



多相碳粒硅橡胶柔性吸波膜的制备及其性能

孙佳文, 朱曜峰

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为获得具有良好吸波和传感特性的柔性复合膜,以还原氧化石墨烯修饰聚合物衍生碳(CS@rGO)微球,以气相生长碳纳米纤维(Vapor grown carbon fibers, VGCFs)为功能剂、聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)为基体,采用流延法制备 CS@rGO-VGCF/PDMS 复合膜;通过扫描电镜、X 射线衍射仪、红外光谱等设备对复合膜的形貌和结构进行表征,并对复合膜的电磁参数、电阻变化进行了测试,分析功能剂 CS@rGO 微球与 VGCFs 对复合膜吸波性能的影响,以及探究具有最佳吸波性能复合膜的应变传感特性。结果表明:当功能剂质量分数为 7%(CS@rGO 微球与 VGCFs 质量比为 1.5:1),复合膜厚度为 0.90 mm 的最小反射损耗为 -9.80 dB,对应有效吸波频宽为 0.6 GHz;同时,复合膜具有大应变传感范围(50%)和高灵敏度(111.71)。该文制备 CS@rGO-VGCF/PDMS 复合膜具有优异的动态耐久性和稳定性,并能有效检测人体运动。

关键词: 柔性复合膜;流延法;功能剂;聚二甲基硅氧烷;吸波性能;应变传感

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 07-0533-09

Preparation and properties of flexible microwave absorbing film by integrating multiple-phase carbon particles with silicone rubber

SUN Jiarwen, ZHU Yaofeng

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to obtain flexible film with good microwave absorbing property and sensing property, reduced graphene oxide modified polymer-derived carbon microspheres(CS@rGO) were used to prepare CS @ rGO-VGCF/PDMS composite film using vapor grown carbon fiber (VGCFs) as the functional agent and polydimethylsiloxane (PDMS) as matrix through casting method. The morphology and structure of the materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The electromagnetic parameters and resistance variation of the composite film were tested. The influence of functional agent CS@rGO microspheres and VGCFs on the microwave absorption property of the film was analyzed. The strain sensing characteristic of composite film with optimal microwave absorbing property were investigated. The results showed that when the mass fraction of the functional agent was 7% (the mass ratio of CS@rGO microspheres to VGCFs was 1.5:1) and the thickness of the film was 0.90 mm, the maximum reflection loss could reach -9.80 dB and the corresponding effective absorbing bandwidth was 0.60 GHz. Furthermore, the film has a large strain sensing range (50%) and high sensitivity (111.71). The CS@

收稿日期:2022-01-06 网络出版日期:2022-03-18

基金项目:国家自然科学基金项目(51503183)

作者简介:孙佳文(1997—),女,安徽安庆人,硕士研究生,主要从事碳基复合材料制备与性能研究。

通信作者:朱曜峰, E-mail: yfzhu@zstu.edu.cn

rGO-VGCF/PDMS composite film has excellent dynamic durability and stability, which can effectively detect human motion.

Key words: flexible composite film; casting method; functional agent; Polydimethylsiloxane (PDMS); microwave absorbing property; strain sensing

0 引言

21 世纪以来,电磁信息技术的快速发展给人类生活带来极大便利的同时,也带来了严重的电磁污染问题,干扰电子产品的正常运行^[1-2]。电磁吸波材料能够有效吸收和衰减入射电磁波,为解决电磁污染问题提供可能。柔性可穿戴电子设备作为当前新势力电子产品(如智能手表、头戴式传感器等新生智能电子产品)也面临着电磁污染所带来的电磁兼容性问题,传统吸波材料的单一功能特性已无法适用于当前的新势力电子产品^[3-4]。因此,设计制备兼具多功能特性的新型吸波材料已成为当前发展的重要趋势。

碳材料具有轻质、良好化学稳定性及优异介电性能特性,在吸波材料领域备受关注,然而单一碳材料由于产生的导电损耗与极化损耗之间的不平衡,存在阻抗失配问题,难以达到高性能电磁吸波材料要求^[5]。目前,提高单组分碳材料吸波性能最常见的方法是对其进行多组分复合和体系微结构设计,在引入多重损耗机制的同时可以优化阻抗匹配特性,从而获得优异吸波特性的碳基复合材料^[6-8]。Ning 等^[9]采用水热法制备了 MoS_2 包覆中空碳球($\text{HCS}@\text{MoS}_2$)复合吸波材料,核壳结构的引入以及多组分协同作用,能够增强界面极化损耗能力,有效改善材料的阻抗匹配特性。当试样厚度为 0.70 mm 时,有效吸收频宽能够覆盖整个 Ka 波段,反射损耗值低于 -10.00 dB。

新势力电子产品发展迅猛,粉体吸波材料难以满足未来多元应用领域和复杂电磁环境的防电磁干扰需求,亟需拓展吸波材料的呈现形态使其拥有性能可控及其多功能应用的潜力^[10]。因此,薄膜型吸波材料的研究开发越来越多,如梁鹿阳^[11]采用热压法制备了 $\text{Ni}@\text{Cu}$ /还原氧化石墨烯/聚偏氟乙烯薄膜,在频率为 18.85 GHz 时的最小反射损耗值为 -45.07 dB。聚合物基体存在成型工艺复杂、硬度大等缺点,聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)聚合物具有优良的弹性、化学稳定性等特性,且质软、可任意折曲,为吸波薄膜材料的多功能应用提供了可能^[12-13]。

本文以还原氧化石墨烯修饰聚合物衍生碳($\text{CS}@\text{rGO}$)微球和气相生长碳纳米纤维(Vapor grown carbon fibers, VGCFs)为功能剂、聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)为基体,采用流延法制备 $\text{CS}@\text{rGO}$ -VGCF/PDMS 复合膜,表征复合膜的形貌与结构,并通过矢量网络分析仪和静电计分别对其电磁参数、电阻变化进行测试分析,探究了功能剂 $\text{CS}@\text{rGO}$ 微球与 VGCFs 对复合膜吸波性能的影响,并进一步探究具有最佳吸波性能复合膜的应变传感特性。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

氢氧化钠(98%)、三嵌段共聚物 F127(PEO_{106} - PPO_{70} - PEO_{106} , $M_w = 12600$)、聚乙烯亚胺(PEI, $M_w = 10000$)和苯酚($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, AR)购自上海阿拉丁试剂有限公司;甲醛(37%)和无水乙醇(EtOH , AR)购自杭州高晶精细化工有限公司;氧化石墨烯(GO, 1%)购于昂星新型碳材料常州有限公司;VGCFs 购自昭和电工株式会社;PDMS 购自深圳红叶杰科技有限公司;实验室所用水均为去离子水。

1.1.2 实验仪器

电子天平(YP1201 N, 上海精密科学仪器有限公司);恒温鼓风干燥箱(9023 A, 上海精宏实验设备有限公司);水浴锅(SHJ-2AB, 常州金坛良友仪器有限公司);管式炉(CVD-6-12TFC, XINYOO 公司);高速离心机(YB-TG1W, 杭州耀博生物科技有限公司);刮膜机(SDG12, 天津市西青区博学专用设备厂)。

1.2 实验方法

1.2.1 $\text{CS}@\text{rGO}$ 的制备

将 1 g 苯酚加入到 25 mL 氢氧化钠溶液(0.1 mol/mL)中搅拌溶解,再加入 3 mL 甲醛(37%),在 70 °C 下搅拌 30 min 形成得到酚醛树脂预聚体溶液;将 2 g F127 预先溶解在 25 mL 去离子水后,加至上述酚醛树脂预聚体溶液中,搅拌 8 h,最后将混合溶液转移至 100 mL 不锈钢高压釜中,并在 130 °C 下放置 24 h,反应结束后,将所得溶液进

行离心分离(用乙醇和水各洗 3 次),干燥后得到酚醛树脂微球,备用。

将 150 mg 酚醛树脂微球超声分散于 100 mL 去离子水中,加入 12 mL PEI(3.0 mg/mL)并搅拌 1 h,再加入 15 mL 氧化石墨烯溶液(0.5 mg/mL)并持续搅拌 2 h,将所得溶液进行过滤,并用去离子水和乙醇交替洗涤至 pH 值为 7。重复上述操作 3 次,将所得产物在 60 ℃ 下干燥 12 h。最后,将干燥的产物在氮气氛围下 800 ℃ 热处理 4 h,获得 CS@rGO 微球。

1.2.2 CS@rGO-VGCF/PDMS 复合膜的制备

采用流延法制备 CS@rGO-气相生长碳纳米纤维/聚二甲基硅氧烷(CS@rGO-VGCF/PDMS)复合膜,具体如下:配置聚二甲基硅氧烷基体(8 g PDMS 前驱体 A、8 g 交联剂 B),将质量分数为 7% 的功能吸波剂(CS@rGO 微球和 VGCFs)按照表 1 中的配方添加到聚二甲基硅氧烷基体中,混合搅拌并超声分散均匀,具体配方如表 1 所示。将分散好的溶液脱除气泡后涂覆于流延板上,控制涂膜厚度为 0.90 mm,最后置于 80 ℃ 的烘箱中固化 12 h 得到复合膜。将纯 CS@rGO/PDMS 复合膜命名为 S0,将 CS@rGO 微球与 VGCFs 质量比分别为 4:1、2:1、1.5:1、1.2:1 制备的 CS@rGO-VGCF/PDMS 复合膜分别命名为 S1、S2、S3、S4。

表 1 复合膜配方					mg
样品	复合膜组分				
	CS@rGO 微球	VGCF	前驱体 A	交联剂 B	
S0	1204	—	8000	8000	
S1	963	241	8000	8000	
S2	803	401	8000	8000	
S3	723	481	8000	8000	
S4	657	547	8000	8000	

1.3 测试与表征

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi S-4800)对材料的表面形貌进行观察;采用傅里叶红外光谱(FT-IR)对试样所含基团进行表征分析(ATR 法,波数范围为 4000~500 cm⁻¹);采用 D8 discover 型 X 射线衍射仪(XRD)分析试样的晶体结构(扫描速度为 2 ℃/min,扫描范围为 5°~70°);采用 Mettler Toledo 热重分析仪(TG)测试材料的热稳定性(氮气气氛下,升温速率为 20 ℃/min,温度范围为 30~800 ℃);采用万能试验机对试样的拉伸性能进行测试(拉伸试样规格为 40 mm×5 mm,拉伸速度为 30 mm/min);采用矢量网络分析仪(VNA;N5222 A;Keysight)对试样的电磁参数进行

测试(波导法,测试频段:8.20~18.00 GHz);采用自主改装的静电计分析材料电阻响应特性(试样规格为 20 mm×5 mm,夹具距离为 10 mm,拉伸速度为 10 mm/min)。

2 结果与讨论

2.1 复合膜的结构特性

图 1(a)为 CS@rGO-VGCF/PDMS 复合膜的实物图,复合膜呈现表面光滑、平整,且经过多次折叠后仍能保持原有状态。图 1(b)~(c)分别为代表试样 S0 和 S3 的表面 FE-SEM 图,复合膜表面平滑、规整,且无表面裂纹。图 1(d)~(e)分别为 S0 和 S3 试样的截面 FE-SEM 图,S0 试样中的 CS@rGO 微球较均匀地分散于 PDMS 基体中,呈现典型的类“膜粒结构”。S3 试样中功能剂 CS@rGO 微球和 VGCFs 都较好地分散在 PDMS 基体中。VGCFs 大的长径比及其优异导电性能更有利于材料体系形成良好的导电网络,进而提高复合膜的导电特性,为材料具备良好的吸波损耗、应变传感特性等多功能特性提供了基础条件^[14]。

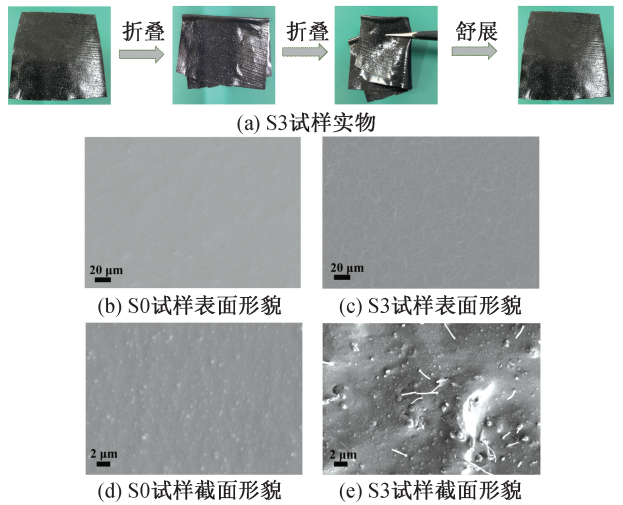


图 1 S3 试样实物图和 S0、S3 试样的 SEM 图

图 2(a)为 VGCFs、CS@rGO 微球、纯 PDMS 膜、S0 及 S3 试样的 XRD 图。图 2(a)可知,VGCFs 试样在 26.5°处的衍射峰为石墨(002)晶面的特征衍射峰;纯 PDMS 膜在 2θ=12°处出现衍射峰,对应 PDMS 材料的微晶结构;S0 和 S3 试样均在 2θ 为 11.8°和 26.5°处出现了衍射峰,这两个衍射宽峰分别为 PDMS 材料的微晶结构和石墨碳的特征衍射峰,表明功能剂 CS@rGO 微球和 VGCFs 的加入并未对 PDMS 的微晶结构产生影响^[15]。S3 试样中并未发现 VGCFs 的特征衍射峰,可能是由于 VGCFs 在复合膜中的相对含量较低而导致其衍射峰被覆

盖。图 2(b)为纯 PDMS 膜、S0 以及 S3 试样的 FT-IR 谱图。由图 2(b)可知,纯 PDMS 膜在 790 cm^{-1} 处出现吸收峰,为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 伸缩振动的特征吸收峰;在 1100 cm^{-1} 和 1020 cm^{-1} 处的吸收峰,主要归因于两个相邻硅氧烷键($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)对称和非对称伸缩振动^[16-17]。在 2960 cm^{-1} 处的吸收峰对应 $-\text{CH}_3$ 非对称伸缩振动。对比纯 PDMS 膜, S0 和 S3 试样均呈现了典型的 PDMS 特征吸收峰,且并未发现其他吸收峰,其原因可能是 CS@rGO 微球和 VGCFs 功能剂分散在 PDMS 基体内部未被有效检测到或被 PDMS 的特征吸收峰所覆盖^[18]。

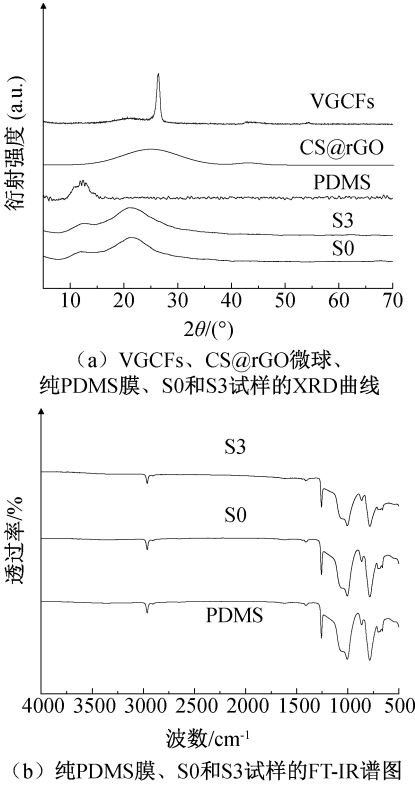


图 2 VGCFs、CS@rGO 微球、纯 PDMS 膜、S0 和 S3 试样的 XRD 曲线及纯 PDMS 膜、S0 和 S3 试样的 FT-IR 谱图

2.2 复合膜的热稳定性

图 3 为纯 PDMS 膜、S0 和 S3 试样的 TG 曲线。由图 3 可知,纯 PDMS 膜、S0 和 S3 试样的热分解过程基本可分为 3 个阶段,在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时,试样的失重率约为 6.00% ,主要是试样中残留的有机溶剂和结合水损失;在 $400\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,3 个试样的失重率均在 53.00% 以上,这主要是由于高温下 PDMS 高分子主链结构分解所致^[19]。当温度升至 $650\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,纯 PDMS 膜、S0 和 S3 试样的失重率均基本维持不变,失重率分别为 1.17% 、 2.64% 和 2.38% 。上述结果表明,试样呈现了良好的热稳定性。

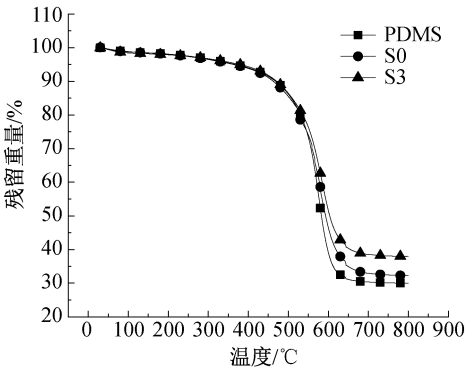


图 3 纯 PDMS 膜、S0 和 S3 试样的 TG 曲线

2.3 复合膜的力学特性

图 4 为各试样的拉伸应力—应变曲线图,从图 4 中可以看出, S0、S1、S2、S3 和 S4 试样的拉伸强度和断裂伸长率分别为 1.9 MPa 和 260% 、 1.4 MPa 和 240% 、 1.7 MPa 和 280% 、 2.2 MPa 和 298% 、 2.6 MPa 和 330% ;复合膜中 VGCFs 功能剂的添加,其拉伸强度和断裂伸长率均略有降低,但随着 CS@rGO 微球-VGCFs 功能剂含量的增加,复合膜的拉伸强度和断裂伸长率均逐渐提高,其原因可能是由于少量功能剂 VGCFs 在复合材料中相当于缺陷,随着 VGCFs 功能剂含量增加,CS@rGO 微球与 VGCFs 之间构成了良好的力学传导通道,形成协同作用^[20-21]。

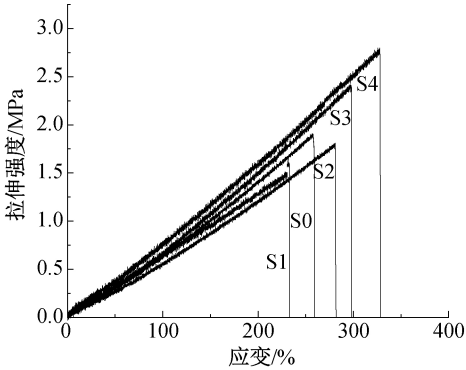


图 4 S0、S1、S2、S3 和 S4 试样的拉伸应力—应变曲线

2.4 复合膜的吸波性能

基于传输线理论,复合膜的反射损耗(RL)可由以下公式^[22]计算获得:

$$Z_{in}=Z_0\sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}}\tanh\left[j\frac{2\pi fd}{c}\sqrt{\mu_r\epsilon_r}\right]\tag{1}$$

$$RL\text{ (dB)}=20\log\left|\frac{Z_{in}-Z_0}{Z_{in}+Z_0}\right|\tag{2}$$

其中: Z_0 、 Z_{in} 分别为自由空间阻抗和复合膜的输入阻抗, f 为电磁波频率,Hz; d 为复合膜的厚度, c 为自由空间中的光速,m/s; ϵ_r 与 μ_r 分别为复介电常数和复磁导率。

图 5 为厚度为 0.90 mm 时,各试样在 8.20~18.00 GHz 内的反射损耗曲线图。由图 5 可知,S0 和 S1 试样的最小反射损耗几乎为 0,而 S2、S3 和 S4 试样对应的最小反射损耗分别为-1.83、-9.80、-4.90 dB,其中 S3 试样在频率为 18.00 GHz 时对应反射损耗值为-9.80 dB,吸波频宽为 0.60 GHz,具备作为吸波贴片实际使用的可能性。

图 6 为 S0、S1、S2、S3 和 S4 试样在不同厚度下(0.50~2.50 mm)的反射损耗曲线图。由图 6 可知,在 8.20~18.00 GHz 频率内,S0 和 S1 试样在不同厚度下对应的吸波性能相对较差,而 S2、S3 和 S4 试样的吸波性能整体上有提升,S3 试样厚度为 2.10 mm,对应频率为 8.70 GHz 时,其最小反射损

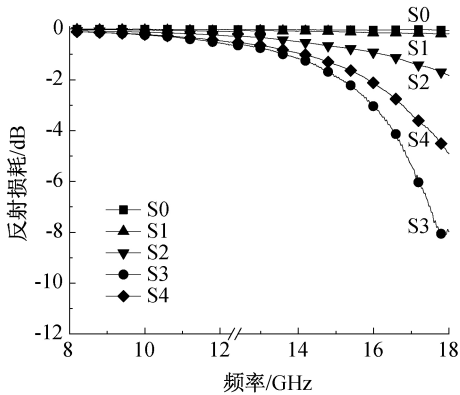
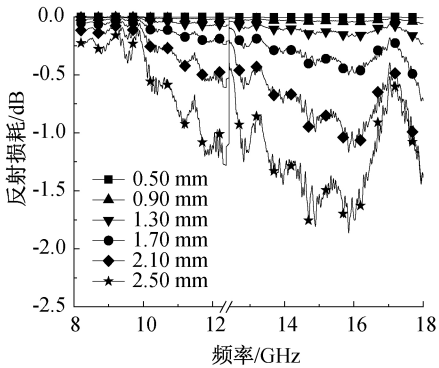
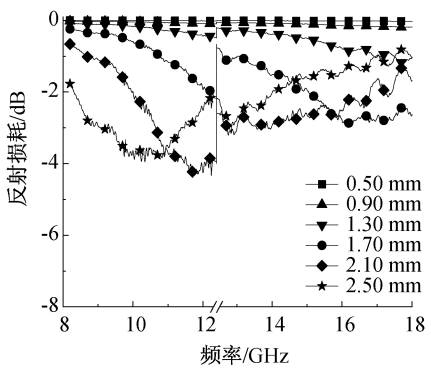


图 5 0.90 mm 厚度下不同试样的吸波性能

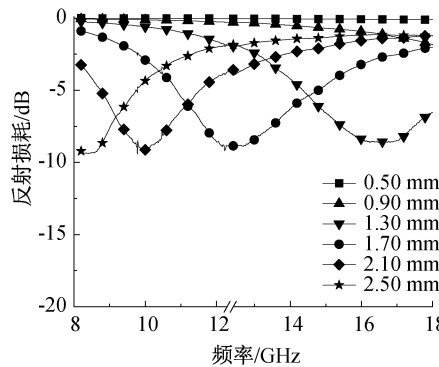
耗值达到-14.80 dB,有效吸收频宽为 1.90 GHz (9.80~11.70 GHz),表现为良好的吸波性能。



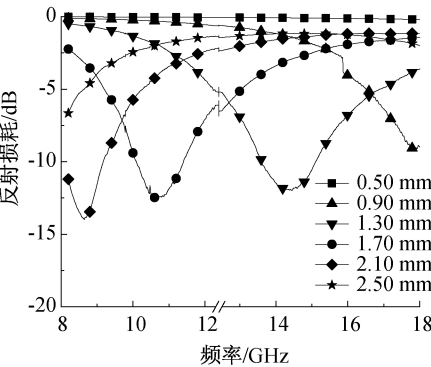
(a) S0试样在不同厚度下的反射损耗图



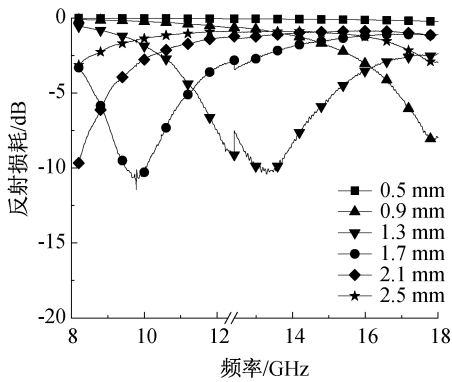
(b) S1试样在不同厚度下的反射损耗图



(c) S2试样在不同厚度下的反射损耗图



(d) S3试样在不同厚度下的反射损耗图



(e) S4试样在不同厚度下的反射损耗图

图 6 S0、S1、S2、S3 和 S4 试样在不同厚度下的吸波性能曲线

介电损耗型材料的介电常数($\epsilon_r=\epsilon'-j\epsilon''$)是影响电磁吸波性能的重要参数^[23]。图 7(a)—(b)分别为各试样在 8.2~18.0 GHz 频率范围内的介电常数的实部、虚部曲线图。实部(ϵ')代表试样对能量的存储能力,而虚部(ϵ'')代表试样对能量的损耗能力^[24]。由图 7(a)—(b)可知,试样的 ϵ' 和 ϵ'' 值随着频率的增加而减小,是由于电磁场变化引起介质极化滞后所致^[25]。S2、S3 和 S4 试样的介电常数明显高于 S0 和 S1 试样,表明 VGCFs 的加入有利于提

高复合膜的 ϵ' 和 ϵ'' 值。试样的介电损耗值($\tan \delta_E=\epsilon''/\epsilon'$)在 8.2~18.0 GHz 频率范围内表现出与介电常数相同的变化趋势。S1、S2、S3 和 S4 试样的介电损耗值均高于 S0 试样,其中,S3 试样具有最高的介电损耗值(见图 7(c)),表明适量的 VGCFs 添加有利于复合膜体系实现良好的阻抗匹配特性,且形成的导电网络通路有利于材料的介电损耗能力,最终实现对电磁波的损耗。

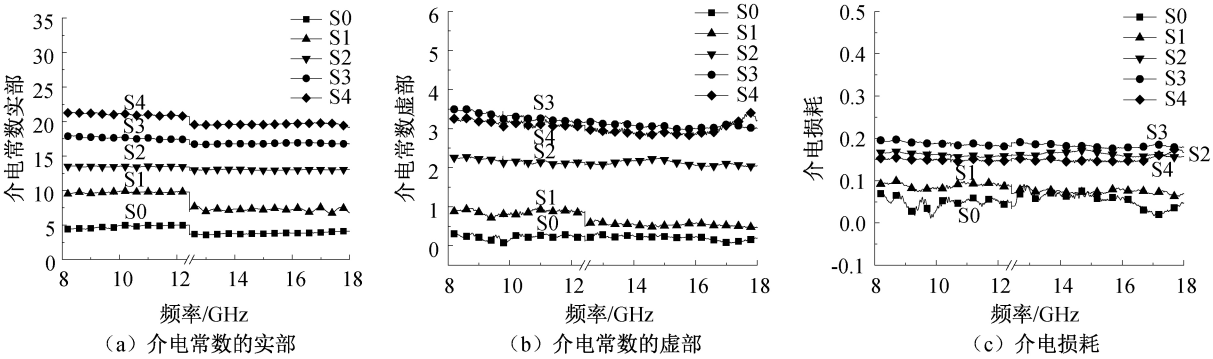


图 7 S0、S1、S2、S3 和 S4 试样的介电常数实部、虚部及介电损耗

为了进一步探究电磁吸波机理以及不同功能剂 CS@rGO 微球与 VGCFs 质量比对复合膜吸波性能的影响,分别计算了 S0、S1、S2、S3 和 S4 试样在 0.90 mm 下的阻抗匹配 $Z(|Z_{in}/Z_0|)$ 和衰减常数(α),结果图 8 图所示。由图 8(a)可知,S3 试样的阻抗匹配系数更接近于 1,表明 S3 试样具有最佳阻抗匹配特性,有利于电磁波进入材料内部,为其良好的电磁波吸收性能提供前提条件。衰减常数也是影响电磁吸波特性的关键因素之一,可由以下公式^[26]计算:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}}{c} \pi f \sqrt{(\epsilon''_{\mu} - \epsilon'_{\mu'}) + \sqrt{(\epsilon''_{\mu} - \epsilon'_{\mu'})^2 + (\epsilon''_{\mu} - \epsilon'_{\mu'})^2}}$$

(3)

其中: ϵ' 、 ϵ'' 、 μ' 和 μ'' 分别为介电常数的实部、介电常数虚部、磁导率实部和磁导率虚部。

衰减常数越大表明材料对入射到复合膜内部的电磁波的损耗能力越强。图 8(b)为衰减常数曲线图。由图 8(b)可知,S3 试样具有最大的衰减常数,说明 VGCFs 的加入有利于提高复合膜的衰减能力,但较高 VGCFs 含量的复合膜具有良好的导电性,不利于电磁波的衰减。因此,综合阻抗匹配程度和衰减特性两个方面,S3 试样电磁波吸收性能最优。

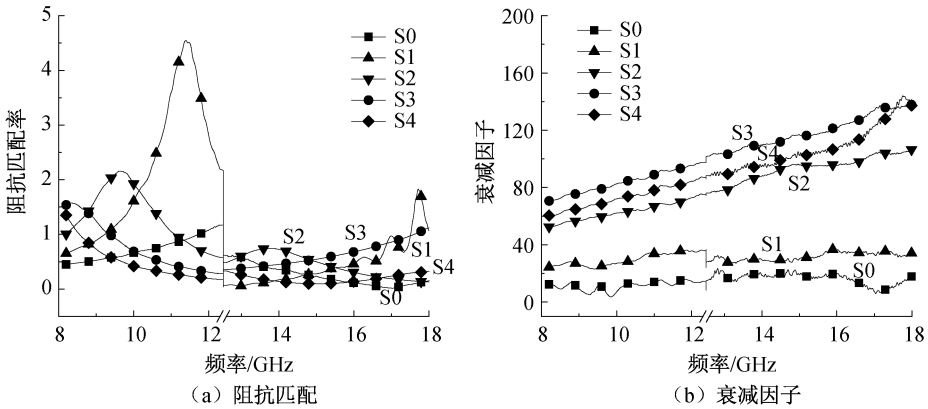


图 8 S0、S1、S2、S3 和 S4 试样的阻抗匹配和衰减因子

2.5 复合膜应变传感性能

基于 PDMS 基体良好的柔韧性、可伸展性、耐用性以及功能剂 CS@rGO 微球和 VGCFs 的添加为构建复合膜导电网络结构,实现应变传感功能特性提供了基础条件^[27-28]。因此,以 S3 试样为代表研究对象,探究其作为应变传感器的可能。

为评估 S3 试样的传感性能,采用 150%/min 速度拉伸试样,得到相对电阻变化—应变($\Delta R/R_0-\epsilon$)曲线,结果图 9 所示。由图 9 可知,S3 试样的 $\Delta R/R_0$ 值随着拉伸应变的增加逐渐增加,是由于试样在拉伸变化过程中会改变材料内部的导电网络结构。为探究复合膜的传感性能,采用 GF 来评估 S3 试样的灵敏度^[29]。

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\epsilon},$$

其中: ϵ 为应变; $\Delta R=R-R_0$, R 表示特定应变下的电阻, R_0 表示原始电阻。整个拉伸应变过程可分为 3 个阶段,第一阶段应变为 0~25%, $GF=3.49$,表明此拉伸过程中,试样的导电网络结构变化对相对电阻变化影响不大,且此过程中相对电阻和应变之间的关系呈现理想的线性关系($R^2>99\%$)。第二阶段应变为 25%~35%, $GF=34.33$ 。第三个阶段应变为 35%~50%, $GF=111.71$,相比第一阶段、第二阶段具有相对较大的 GF ,表明该复合膜具有高灵敏度($GF=111.71$)和宽线性应变检测范围(50%)。

为评估 S3 试样的动态电阻稳定性和快速信号响应能力,将复合膜在不同的应变(5%、10%、20%和 30%)下进行循环拉伸/松弛测试,结果如图 10 所示。由图 10 可知,在相同应变条件下进行的循环拉伸/松弛,电阻变化峰值保持相对稳定,并且电阻变化随着时间呈现周期性变化;在一定的应变范围内,S3 试样在拉伸/松弛循环过程中保持着稳定的导电网络结构,同时也呈现出相对电阻对拉伸应变

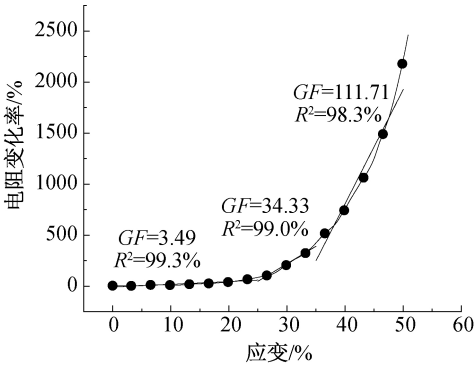


图 9 S3 试样在拉伸速度为 150%/min 条件下的拉伸敏感行为曲线

的良好同步响应特性,为可穿戴电子设备实时获取数据提供了保证。

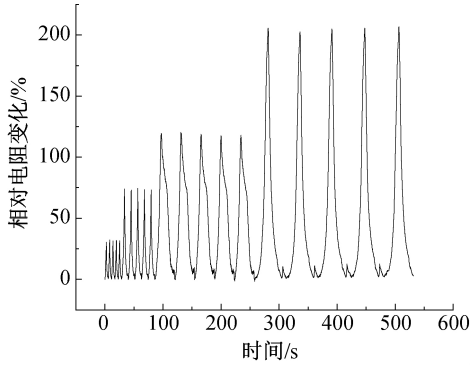
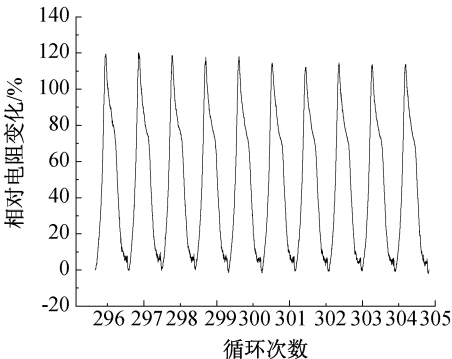
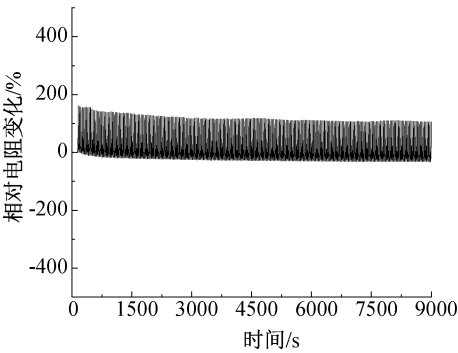


图 10 不同拉伸应变下 S3 试样的相对电阻响应

动态耐久性是柔性应变传感器的重要指标,图 11 为 S3 试样在 30%应变下拉伸/松弛循环相对电阻变化曲线图。由图 11(a)可知,进行 1000 次拉伸/松弛循环的 S3 试样具有优异动态稳定性。在第 296~305 个拉伸/松弛循环过程中,S3 试样的相对电阻随着时间呈现周期性变化,并且变化过程基本保持平稳,得益于 PDMS 基体优异的弹性特性和功能剂在基体内部形成的良好导电网络(见图 11(b))。上述结果表明,S3 试样在拉伸/松弛循环周期中保持良好的动态耐久性和稳定性。



(a) 1000次拉伸/松弛循环 (b) 第296~305个循环
图 11 S3 试样在 30%应变下 1000 次拉伸/松弛循环相对电阻变化曲线

采用 S3 试样作为应变传感器,探索其在人体健康检测中的应用,结果如图 12 所示。S3 试样固定在手指关节上,随着手指弯曲程度增加,其相对电阻逐渐增加,而手指恢复至伸直状态时,相对电阻恢复到原始值(见图 12(a))。图 12(b)表明 S3 试样黏附在颈部监测循环点头活动的相对电阻变化,该动作幅度相对较大,具有更为明显的相对电阻变化;S3

试样固定在肘上监测肘肘循环弯曲活动的相对电阻变化,肘肘在弯曲过程产生的位移形变能引起相对电阻发生变化(见图 12(c))。以上结果表明:复合膜的应变传感特性可实现对应人体部位微小活动的同步监测,在可穿戴电子设备、健康监测等领域有广阔的应用前景。

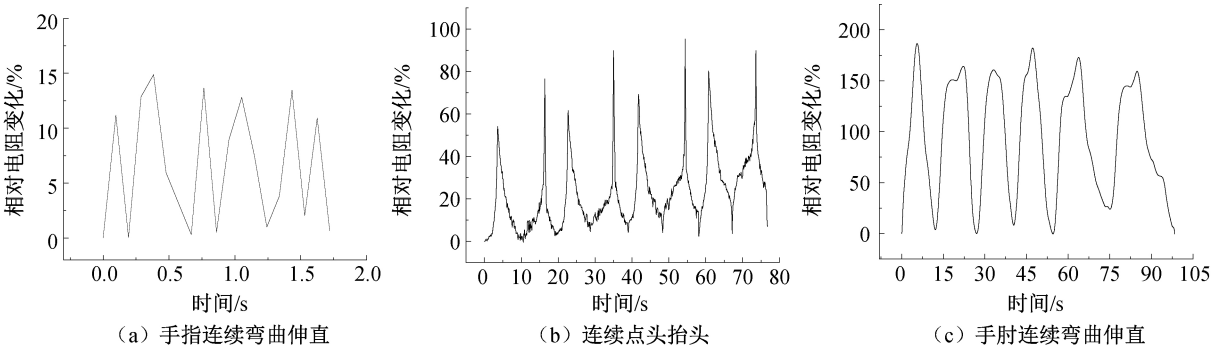


图 12 S3 试样在人体健康监测中的应用

3 结 论

本文以 CS@rGO 微球和 VGCFs 为功能剂、PDMS 为基体,采用流延法制备兼具柔性和轻薄特性的 CS@rGO-VGCF/PDMS 复合膜,着重探究了功能剂 CS@rGO 微球与 VGCFs 质量比对复合膜吸波性能的影响,并进一步探究具有最佳吸波性能的复合膜的应变传感特性,主要结果如下:

a)CS@rGO-VGCF/PDMS 复合膜表面光滑、平整,多次折曲仍能保持原有状态,且功能剂 CS@rGO 微球与 VGCFs 能够较均匀地分布在复合膜内;

b)CS@rGO-VGCF/PDMS 复合膜(CS@rGO 微球与 VGCFs 质量比为 1.5:1)厚度为 0.90 mm 时,频率为 18.00 GHz 处的最小反射损耗为 -9.80 dB,对应吸波频宽为 0.60 GHz,满足实际吸波应用要求,且调节厚度能有效调控复合膜的吸波性能;

c)CS@rGO-VGCF/PDMS 复合膜具有大应变传感范围(50%)和高灵敏度(125.59),且该复合膜具有优异的动态耐久性和稳定性,并能有效检测人体运动。

参考文献:

[1] Wang Y Y, Zhou Z H, Zhou C G, et al. Lightweight and robust carbon nanotube/polyimide foam for efficient and heat-resistant electromagnetic interference shielding

and microwave absorption[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(7): 8704-8712.

[2] 刘顺华,郭辉进.电磁屏蔽与吸波材料[J].功能材料与器件学报,2002,8(3):49-66.

[3] Lin T, Yu H, Wang L, et al. A review of recent advances in the preparation of polyaniline-based composites and their electromagnetic absorption properties[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(9): 1-30.

[4] Zhu R Q, Li Z Y, Deng G, et al. Anisotropic magnetic liquid metal film for wearable wireless electromagnetic sensing and smart electromagnetic interference shielding [J]. Nano Energy, 2022, 92(3): 106700-106710.

[5] Wu Z C, Pei K, Xing L S, et al. Enhanced microwave absorption performance from magnetic coupling of magnetic nanoparticles suspended within hierarchically tubular composite[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(28): 1901448-1901457.

[6] Zhao H Q, Cheng Y, Liu W, et al. Biomass-derived porous carbon-based nanostructures for microwave absorption[J]. Nano-Micro Letters, 2019, 11(1): 1-17.

[7] Duan Y L, Xiao Z H, Yan X Y, et al. Enhanced electromagnetic microwave absorption property of peapod-like MnO@ carbon nanowires[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(46): 40078-40087.

[8] Fu J F, Yang W, Hou L Q, et al. Enhanced electromagnetic microwave absorption performance of lightweight bowl-like carbon nanoparticles[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(40): 11460-11466.

- [9] Ning M Q, Man Q K, Tan G G, et al. Ultrathin MoS₂ nanosheets encapsulated in hollow carbon spheres: A case of a dielectric absorber with optimized impedance for efficient microwave absorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(18): 20785-20796.
- [10] Gu W H, Tan J, Chen J W, et al. Multifunctional bulk hybrid foam for infrared stealth, thermal insulation, and microwave absorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(25): 28727-28737.
- [11] 梁鹿阳. Ni@Cu/rGO/PVDF 柔性吸波薄膜的制备及其吸波性能研究[D]. 郑州: 郑州航空工业管理学院, 2018: 35-78.
- [12] Zhang X S, Wang X F, Lei Z W, et al. Flexible MXene-decorated fabric with interwoven conductive networks for integrated joule heating, electromagnetic interference shielding, and strain sensing performances [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 14459-67.
- [13] 王怡仁, 周彤, 王露臻, 等. 木基柔性电子复合膜的制备及其在传感器中的应用[J]. *复合材料学报*, 2021, 22(1): 1-8.
- [14] Li X, Zhu Y F, Liu X Q, et al. A broadband and tunable microwave absorption technology enabled by VGCFs/PDMS-EP shape memory composites [J]. *Composite Structures*, 2020, 31(15): 12830-12841.
- [15] Ma Y, Chen Y, Tian Y R, et al. Contrastive study of in situ sensing and swabbing detection based on SERS-active gold nanobush-PDMS hybrid film[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(6): 1975-1983.
- [16] Wang L, Chen Y, Lin L W, et al. Highly stretchable, anti-corrosive and wearable strain sensors based on the PDMS/CNTs decorated elastomer nanofiber composite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362(1): 89-98.
- [17] Sun K, Dong J N, Wang Z X, et al. Tunable negative permittivity in flexible graphene/PDMS metacomposites [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(38): 23635-23642.
- [18] Li Z W, Lin Z J, Han M S, et al. Vertical graphene nanosheet/polyimide composite films for electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(7): 7461-7470.
- [19] 魏俞涌, 张庆法, 李凯, 等. 基于生物炭增强的竹纤维/玉米醇溶蛋白复合膜的拉伸性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 8(1): 1-10.
- [20] Wang Z X, Li X F, Wang L Y, et al. Flexible multi-walled carbon nanotubes/polydimethylsiloxane membranous composites toward high-permittivity performance[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2020, 3(1): 1-7.
- [21] 熊杰. 复合材料中纤维体积分数取值范围的理论分析[J]. *浙江丝绸工学院学报*, 1997, 14(1): 17-20.
- [22] Tao J Q, Zhou J T, Yao Z J, et al. Multi-shell hollow porous carbon nanoparticles with excellent microwave absorption properties[J]. *Carbon*, 2021, 172: 542-555.
- [23] Kang S, Qiao S Y, Cao Y T, et al. Hyper-cross-linked polymers-derived porous tubular carbon nanofibers @ TiO₂ toward a wide-band and lightweight microwave absorbent at a low loading content[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(41): 46455-46465.
- [24] 杨汶童, 朱曜峰. 导电聚苯胺修饰结构碳材料的制备及吸波性能[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 43(2): 182-188.
- [25] Cheng Y, Zhao H Q, Lv H L, et al. Lightweight and flexible cotton aerogel composites for electromagnetic absorption and shielding applications [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2020, 6(1): 1900796-1900805.
- [26] Wang S J, Li D S, Zhou Y, et al. Hierarchical Ti₃C₂T_x MXene/Ni chain/ZnO array hybrid nanostructures on cotton fabric for durable self-cleaning and enhanced microwave absorption[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(7): 8634-8645.
- [27] Wang S, Xiao P, Liang Y, et al. Network cracks-based wearable strain sensors for subtle and large strain detection of human motions[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(19): 5140-5147.
- [28] Luo J C, Gao S J, Luo H, et al. Superhydrophobic and breathable smart MXene-based textile for multifunctional wearable sensing electronics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126898-126708.
- [29] Wang H C, Zhou R C, Li D H, et al. High-performance foam-shaped strain sensor based on carbon nanotubes and Ti₃C₂T_x MXene for the monitoring of human activities[J]. *ACS Nano* 2021, 15(6): 9690-9700.