



导电膏纸/BOPP 复合薄膜的驱动性能

杨 俊, 许为中, 刘爱萍
(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 开发多刺激响应、变形速率快、稳定性高的驱动材料需要对材料的成分和结构进行设计。采用旋涂法将导电膏附载在纤维纸上,与双向可拉伸的聚丙烯(BOPP)复合得到导电膏纸/BOPP 复合薄膜,并根据纤维纸纹理不同进行裁剪。结果表明:导电膏纸/BOPP 复合薄膜在光、湿度刺激下均会发生弯曲变形,且尺寸和纹理角度会影响复合薄膜的驱动行为;按 0° 纹理裁剪的尺寸为 $40\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 90\text{ }\mu\text{m}$ 的复合薄膜,在功率密度为 350 mW/cm^2 的近红外光刺激下,2.4 s 内最大偏转角可达到 128.3° ,刺激消失后可在 11.2 s 内能恢复至初始状态;该复合薄膜在 30% 至 90% 的相对湿度刺激下,在 85.6 s 内最大偏转角为 147.8° ,复合薄膜的灵敏度约为 $2.5^\circ/\text{RH}$ 。该复合薄膜在光、湿刺激下均呈现出良好的稳定性和重现性,有望用于软体驱动器或光、湿响应型智能器件。

关键词: 复合薄膜;驱动行为;光刺激;湿度刺激;纹理角度

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)11-0766-08

Study on driving performance of conductive paste paper/BOPP composite films

YANG Jun, XU Weizhong, LIU Aiping

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

Abstract: The development of driving materials with multi-stimulus response, fast deformation rate and high stability requires the design of material composition and structure. In this paper, the conductive paste was loaded on the fiber paper by spin coating method, and compounded with biaxially-oriented polypropylene (BOPP) to obtain conductive paste paper/BOPP composite film which was further cut according to different textures of fiber paper. The experimental results show that the conductive paste paper/BOPP composite film could bend and deform under light and moist stimulation, and the size and texture angle would affect the driving behavior of the composite film. Under the stimulation of near infrared light with a power density of 350 mW/cm^2 , the maximum deflection angle of the composite film with a size of $40\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 90\text{ }\mu\text{m}$ cut according to 0° texture could reach 128.3° in 2.4 s. After the stimulus disappeared, it could return to its initial state within 11.2 s. The composite film reached a maximum deflection angle of 147.8° in 85.6 s under the stimulation of 30% to 90% relative humidity, and the sensitivity of the composite film was about $2.5^\circ/\text{RH}$. The composite film shows good stability and reproducibility under light and moist stimulation, and is expected to be applied in soft drivers or intelligent devices with light and moist response.

Key words: composite film; driving behavior; light stimulation; humidity stimulation; texture angle

收稿日期: 2020-04-25 网络出版日期: 2020-06-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51572242)

作者简介: 杨 俊(1994—),男,安徽安庆人,硕士研究生,主要从事复合薄膜材料驱动行为方面的研究

通信作者: 刘爱萍, E-mail: aipingwz@163.com

0 引言

近年来,传统的刚性机器人因其结构复杂、安全性低、适应性差、灵活性差等问题,无法满足人们对机器人在受限和狭小空间使用的需求^[1-2]。柔性复合薄膜驱动器因其低破坏性、高自由度、高灵活性等特点引起人们的广泛关注^[3-4]。柔性复合薄膜驱动材料通常由两种不同材料或不同浓度的同种材料制备成双层或多层薄膜,利用不同材料或不同浓度材料在导电发热膨胀性、吸湿膨胀性、吸热膨胀性等性能上的差异,使其在受到某一刺激时两侧薄膜发生不同程度的形变,从而产生驱动。要实现成本低廉、结构简单、自由度高、快速响应、多功能的复合薄膜驱动器,其自身的结构设计和材料性能调控是至关重要的。

目前具有良好电学、光学、热学和力学性能的材料,如氧化石墨烯、石墨烯或还原氧化石墨烯、碳纳米管(CNT)等碳材料^[5-6]以及聚二甲基硅氧烷^[7]、聚偏氟乙烯^[8]、聚酰亚胺、双向拉伸聚丙烯薄膜(BOPP)等^[9-12],都已用于制备软体驱动材料,且其在外界刺激下的驱动行为已被广泛研究^[13]。例如,Amjadi等^[14]利用模具法将具有导电性的碳墨水做成U字形状,热固后与自粘性的聚丙烯薄膜(PP)结合制备成碳墨水/PP驱动器。驱动器在30 V电压刺激下驱动变形,偏转角度接近90.0°。Zhou等^[15]将A4纸张浸泡于CNT溶液中,烘干后将其与BOPP复合制备成复合薄膜驱动器,该驱动器在功率密度为200 mW/cm²的近红外光照射10.0 s后,变形曲率达到1.6 cm⁻¹,温度达到71.7 °C^[15]。然而,目前大多数薄膜驱动器在光热刺激或湿度刺激下依然存在响应速度慢、最大偏转角度小、驱动器的驱动行为不能精确控制等问题^[16-18]。因此,开发出一种多刺激响应、响应速率快、稳定性好、驱动行为可控的复合薄膜驱动器依然极具挑战性。

在众多的碳材料中,导电膏(Conductive paste,主要成分为石墨纳米颗粒)具有非常优异的吸热性、吸湿性和高光热转换率。纤维纸具有很好的吸湿性和非常低的热膨胀系数(6.00×10^{-6} /K),容易与导电膏复合成导电膏纸,呈现出优异的光热、湿度响应性。当与高热膨胀系数(1.37×10^{-4} /K)的BOPP复合,构筑导电膏纸/BOPP复合薄膜后,可以利用不同材料之间吸热膨胀系数与吸湿性的强烈差异,调控复合薄膜在光、湿刺激下的驱动行为。为此,本文采用旋涂法将导电膏附载在纤维纸上,与双向可

拉伸的聚丙烯(BOPP)复合得到导电膏纸/BOPP复合薄膜,对制备所得复合薄膜的驱动性能进行系统研究,还利用纤维纸清晰的定向纹理结构,调整复合薄膜的尺寸与纹理角度,以提高其在外刺激下的最大偏转角以及响应速度。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

实验材料:G-956B型导电膏,购于深圳市艾塞克润滑材料有限公司;纤维纸,面密度55 g/m²,厚度50 μm,购于上海精细文化用品有限公司;33497型BOPP,厚度50 μm,购于得力集团有限公司;无水乙醇,分析纯,购于杭州高晶精细化工有限公司;去离子水是实验室自制水(电阻率18.2 MΩ·cm)。

实验仪器:S-4800场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi公司),D8 X射线衍射仪(XRD,德国布鲁克AXS有限公司),DHG-9035 A电热烘箱(上海一恒科学仪器有限公司),NscingES217-111螺旋测微器(南京苏测计量仪器有限公司),LH-129光强功率计(联辉诚科技有限公司),SC250-M040加湿器(亚都公司),CHI660E匀胶机(上海辰华仪器有限公司),BR125近红外光灯(荷兰皇家飞利浦电子公司),1500红外光谱仪(Hitachi公司),FDR-AX60索尼摄像机(索尼中国有限公司)。

1.2 导电膏纸的制备

取5.0 mg的导电膏均匀分散在10.0 mL无水乙醇溶液中,选取一张10 mm × 10 mm的纤维纸,固定在匀胶机上,将导电膏溶液滴加在纤维纸上,匀胶机先以200 r/min速度旋转2 min,再以2000 r/min转速继续旋转10 min,再将旋涂均匀的导电膏纸放置在电热烘箱中烘烤0.5 h。

1.3 导电膏纸/BOPP复合薄膜的制备

将烘干的导电膏纸与粘性的BOPP薄膜放在压片机下压实,制得导电膏纸/BOPP复合薄膜,其流程如图1(a)所示。然后将导电膏纸/BOPP复合薄膜剪切成长度分别为25、30、35、40、45 mm,宽度范围设置为4~12 mm的条状,用螺旋测微器测得复合薄膜的厚度为90 μm。因为纤维纸表面有可见纹理,本文沿着与纤维纸纹理呈0°、45.0°和90.0°方向进行剪切,如图1(b)所示。

1.4 导电膏纸/BOPP复合薄膜的结构表征

采用SEM观察复合薄膜的表面形貌和横截面,样品预先喷金40.0 s;采用XRD对导电膏进行物相分析,在40 kV电压与40 mA电流下进行,材

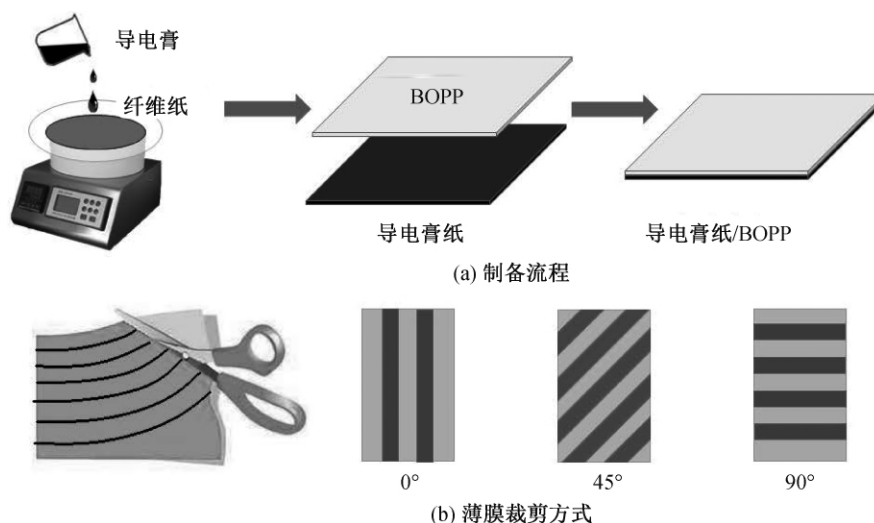


图1 导电膏纸/BOPP复合薄膜的制备流程和裁剪方式

料在 $5.0^{\circ} \sim 70.0^{\circ}$ 范围进行扫描;采用红外光谱仪测定不同薄膜的红外光谱。

1.5 驱动行为测定

1.5.1 光刺激下复合薄膜的驱动行为

将复合薄膜置于近红外光源下,利用光强功率计测试距离光源不同距离下的近红外光功率密度。使用镊子夹住复合薄膜一端,使薄膜在光刺激下发生偏转。使用 iPhone 8 手机拍摄薄膜变形过程,记录复合薄膜在不同光功率密度下的最大偏转角与响应时间。

1.5.2 湿度刺激下复合薄膜的驱动行为

外环境湿度为 60%,利用加湿器调节密闭环境的相对湿度并控制在 30%~90% 范围内。采用智能蓝牙湿度计对空气湿度进行测试。使用镊子夹住

复合薄膜一端,使薄膜在湿度刺激下发生偏转,采用 FDR-AX60 摄像机拍摄记录薄膜变形过程。

2 结果与讨论

2.1 导电膏纸/BOPP复合薄膜的微观结构分析

图 2(a)是导电膏纸/BOPP 复合薄膜的实物图,可以看出复合薄膜表面光滑且容易裁剪成所需要的形状。纤维纸表面有明显的纹理(图 2(a)中左下方插图),原始厚度为 $50 \mu\text{m}$ 。当导电膏旋涂到纤维纸上,导电膏纸厚度增加至 $70 \mu\text{m}$ 。BOPP 与导电膏纸粘结紧密,导电膏纸/BOPP 复合薄膜整体的厚度达到 $90 \mu\text{m}$ (图 2(b))。此外,从导电膏纸 SEM 图(图 2(c))与局部放大 SEM 图(图 2(d))可以看出,导电膏的碳纳米颗粒分别较为均匀。

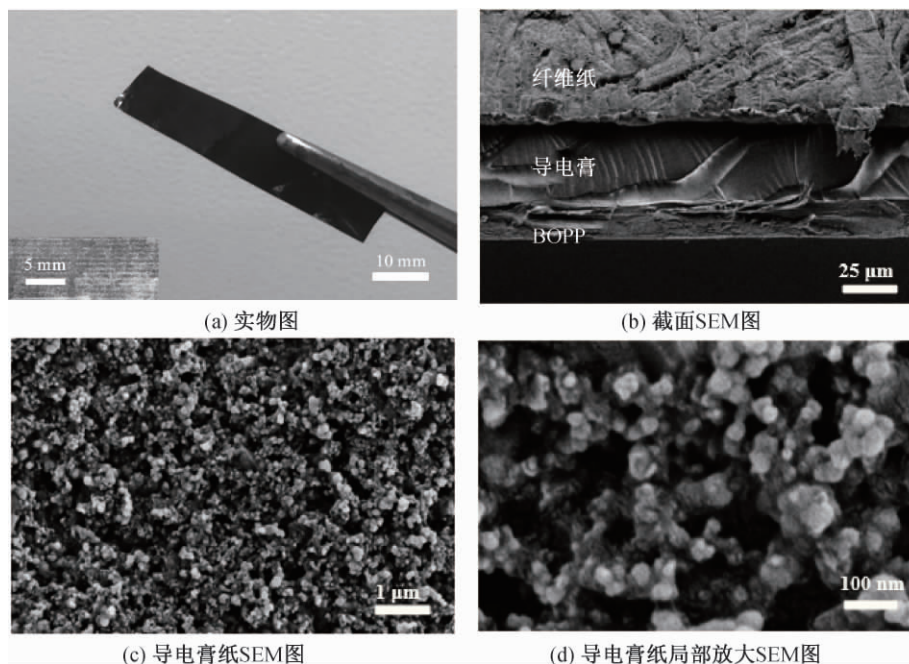


图2 导电膏纸/BOPP复合薄膜的实物图和 SEM 图

图 3(a) 为导电膏的 XRD 图谱, 特征峰位于 $2\theta = 26.1^\circ$ 附近, 为碳纳米颗粒在 (002) 晶面衍射峰。图 3(b) 为 BOPP、纤维纸和导电膏纸/BOPP 复合薄膜在红外光下的吸光度, 可以看出, 单纯 BOPP 薄膜对红外光的吸光度基本为零; 纤维纸

对红外光具有一定的吸收; 导电膏纸/BOPP 复合薄膜在 $700 \sim 2400 \text{ nm}$ 区域内具有很好的吸光度, 说明导电膏的加入使复合薄膜对红外光的吸收明显增强, 有利于提高复合薄膜的光热响应性能。

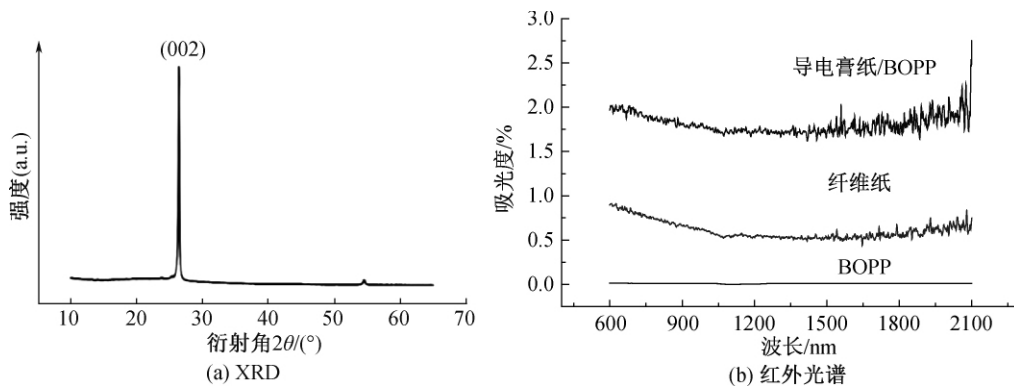


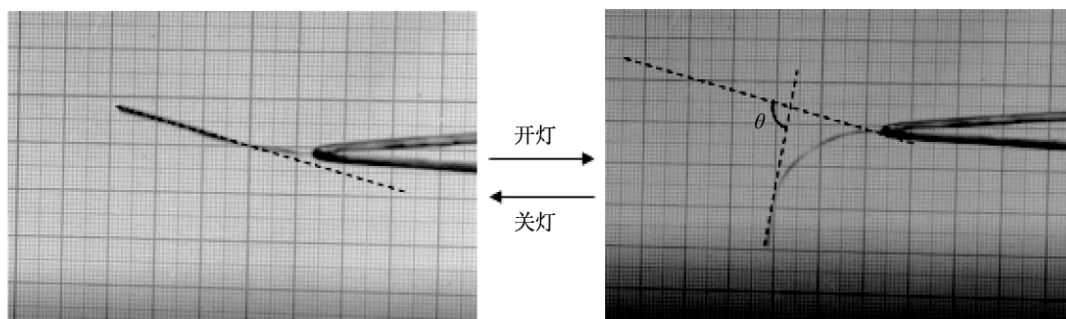
图 3 导电膏的 XRD 曲线和三种材料的红外光谱图

2.2 导电膏纸/BOPP 复合薄膜的驱动行为

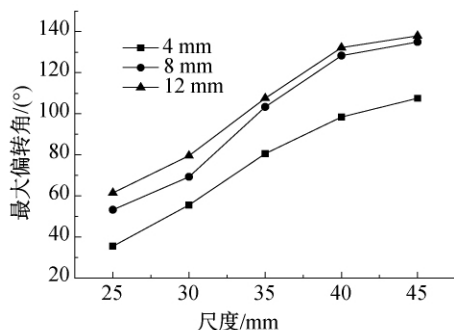
2.2.1 尺寸对光驱动性能的影响

图 4(a) 为导电膏纸/BOPP 复合薄膜的光驱动行为。通过旋涂法获得的导电膏纸与 BOPP 结合后, 用镊子夹住薄膜一端, BOPP 层朝上。当红外光直接照射在 BOPP 层时, BOPP 可以将热量传递给下层的导电膏。因为 BOPP 的吸热膨胀系数远大于纤维纸, 故复合薄膜会向纤维纸一侧弯曲, 即复合薄膜朝下偏转。当红外光刺激消失时, 纤维纸会从周围环境中吸收水分子, 使复合薄膜缓慢恢复至原始状态。复合薄膜的响应弯曲角度 θ 如图 4(a) 中所示, 为复合薄膜初始处切线与形变最大处切线的夹角。图 4(b) 为不同尺寸的纹理为 0° 的导电膏纸/BOPP 复合薄膜在 350 mW/cm^2 近红外光强度刺激下的最大偏转角, 可以看到, 对于不同宽度的复合薄膜, 其最大偏转角均随着薄膜长度的增加而增大。但是薄膜宽度为 8 mm 时, 复合薄膜达到最大偏转

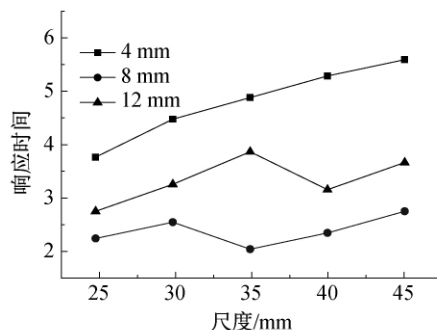
角所需的时间最短(图 4(c))。当导电膏纸/BOPP 复合薄膜的纵横比值较小时, 复合薄膜在受到光热刺激时, 其纵向拉伸应力与横向拉伸应力比较接近, 复合薄膜在尺寸较小时达到最大偏转角所需时间较长。而随着复合薄膜尺寸增大, 受热面积增加, 有更多的光热能转换为机械能, 使复合薄膜的响应速率增大。随着复合薄膜长宽比的增大, 复合薄膜纵向拉伸应力大于横向拉伸应力, 驱动弯曲速率增大, 达到最大偏转角所需的时间变短^[19]。研究结果表明: 在 350 mW/cm^2 近红外光照射下, 规格为 $40 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的复合薄膜在 2.4 s 内达到最大偏转角 128.3° 。尽管这个偏转角度比宽度为 12 mm 的复合薄膜略小, 但响应速率是最快的。当光热刺激消失时, 该复合薄膜在 11.2 s 内可恢复至最初位置。故从响应速率、恢复效果等角度考虑, 选择该尺寸的导电膏纸/BOPP 复合薄膜做光刺激与湿度刺激下的响应实验。



(a) 近红外光刺激下的弯曲变形及偏转角度



(b) 不同尺寸薄膜的最大偏转角



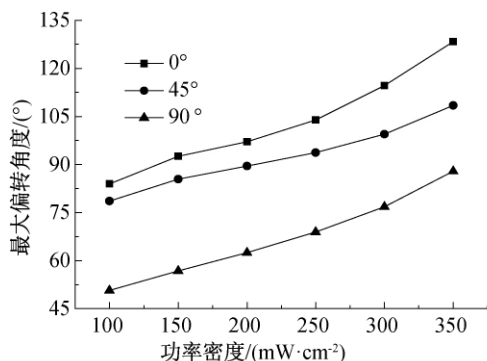
(c) 不同尺寸薄膜达到最大偏转角的响应时间

图4 导电膏纸/BOPP复合薄膜的光驱动性能

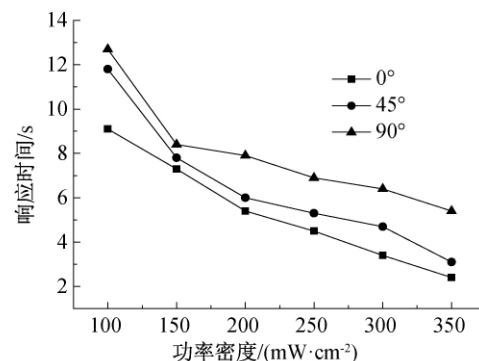
2.2.2 纹理角度对光驱动性能的影响

图5(a)为不同纹理的导电膏纸/BOPP复合薄膜在光能量密度为 $100\sim 350\text{ mW/cm}^2$ 近红外光照下的最大偏转角。可以看到,光能量密度越大,复合薄膜的偏转角度越大。由图5(b)可知,纹理角度为 0° 的复合薄膜在 350 mW/cm^2 光强刺激下,2.4 s内达到最大偏转角 128.3° ;同样刺激下,纹理为 45.0° 的复合薄膜可在3.1 s内偏转 102.4° ;纹理为 90.0° 的复合薄膜在5.4 s内偏转 81.9° 。由于复合薄膜的纹理角度不同,复合薄膜需要克服的横向收

缩应力不同,使复合薄膜发生弯曲时响应时间和弯曲角度均有不同^[19]。当纹理为 90.0° 时,复合薄膜需要受到足够的刺激,产生更大的横向应力来抑制复合薄膜向两侧扩张。因而复合薄膜的最大偏转角与响应速率随纹理角度的增大而降低。我们也考察了复合薄膜在光刺激下的稳定性。图6为纹理角度为 0° 的导电膏纸/BOPP复合薄膜在 350 mW/cm^2 光强刺激下的重复实验,在50次光照循环下复合薄膜显示出很好的响应性与恢复性。

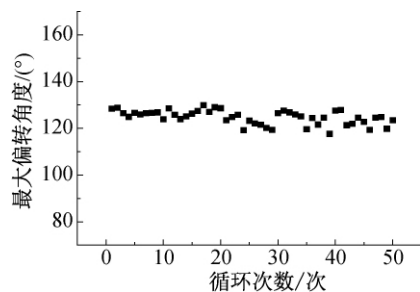


(a) 不同光功率密度下的最大偏转角度



(b) 达到最大偏转角度的响应时间

图5 不同纹理角度的导电膏纸/BOPP复合薄膜的光驱动性能

图6 纹理角度为 0° 的导电膏纸/BOPP复合薄膜在光刺激下的循环稳定性

2.2.3 导电膏纸/BOPP复合薄膜的湿度驱动行为

用镊子夹住复合薄膜的一端,复合薄膜的左侧为导电膏纸,右侧为BOPP。图7为导电膏纸/BOPP复合薄膜在湿度刺激下的实物图。单纯的

BOPP薄膜没有吸湿膨胀性,而导电膏纸具有较高的吸湿膨胀性。在湿度变化时,两侧材料因膨胀程度不同会产生弯曲,响应弯曲角度 θ 为复合薄膜初始处切线与形变最大处切线的夹角。本文的研究结果显示,复合薄膜处于外环境(相对湿度60%)下薄膜无明显弯曲,即原始状态下弯曲角度为 0° (图7(b));当复合薄膜处于低湿度下,因导电膏纸中水分子流失使复合薄膜向导电膏纸一侧收缩变形,即向左发生偏转,偏转角度定为负值(图7(a));当复合薄膜处于高湿度下,因过多水分子进入导电膏纸中,使导电膏纸膨胀变形,向右发生偏转,偏转角度定为正值(图7(c))。图8(a)为不同纹理角度的导电膏纸/BOPP复合薄膜在不同相对湿度下的偏转

角度。由图 8(a)可知,复合薄膜在相对湿度 30%到 90%的范围内对湿度刺激均有响应。纹理角度为 0°的复合薄膜在 85.6 s 内达到最大偏转角 147.8°,灵敏度约为 2.5°/RH;纹理角度为 45.0°的复合薄膜在 92.4 s 内达到最大偏转角 123.7°,灵敏度为

2.1°/RH;纹理角度为 90.0°的复合薄膜在 103.5 s 内达到最大偏转角 93.1°,灵敏度为 1.6°/RH。纹理角度为 0°的复合薄膜在 50 次湿度刺激下显示出很好的弯曲变形和恢复特性,证明其稳定性良好(图 8(b))。

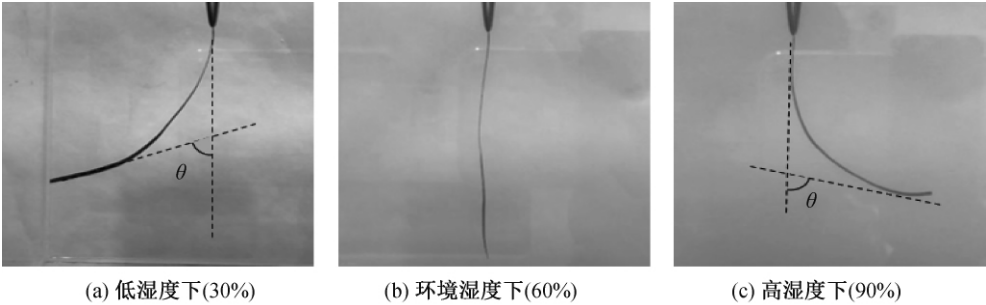


图 7 导电膏纸/BOPP 复合薄膜在不同相对湿度下的实物图

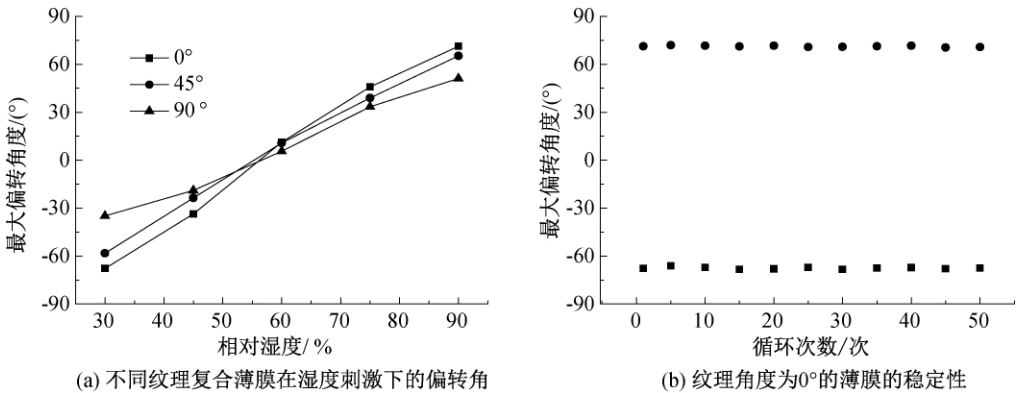


图 8 导电膏纸/BOPP 复合薄膜在湿度刺激下的驱动行为

2.3 导电膏纸/BOPP 复合薄膜的应用

利用导电膏纸/BOPP 复合薄膜制备了仿生机械臂,仿生机械臂的自重为 27.6 mg,如图 9 所示。在功率密度为 350 mW/cm² 的近红外光刺激下,

机械臂可以提升质量为 446.6 mg 的物体,约为自重的 16 倍。当刺激消失时,机械臂可恢复至原状,并将物体在狭小的空间内移动至另一个地方放下。

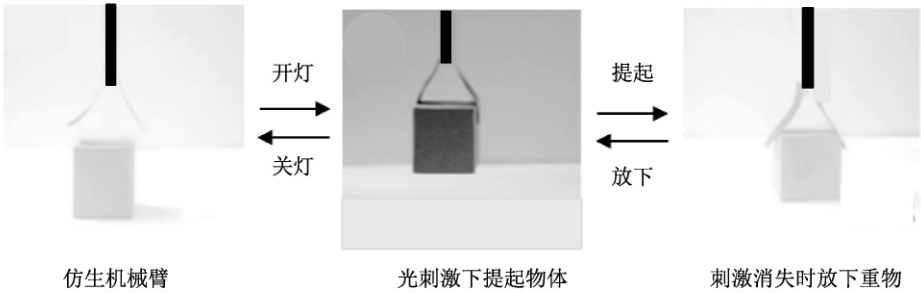


图 9 导电膏纸/BOPP 复合薄膜制备的仿生机械臂

另外,本文制备了多花瓣的仿生花,仿生花用夹子竖直夹住,BOPP 层朝外。如图 10 所示,在光刺激下,复合薄膜向导电膏纸一侧弯曲,仿生花会模仿花苞开花的过程;在无光刺激下或者高湿度刺激下,

复合薄膜向 BOPP 一侧发生弯曲,仿生花会模仿花朵闭合行为;在低湿度下仿生花模仿开花行为。因此,可以通过控制外界光或湿度刺激,控制仿生花的绽放与闭合。

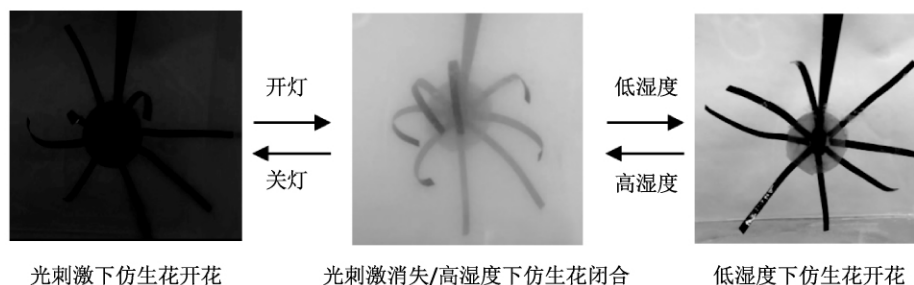


图10 仿生花在近红外光和湿度刺激下的绽放与闭合行为

3 结 论

本文通过旋涂法制备导电膏纸,并与 BOPP 组成复合薄膜,将薄膜剪切成不同尺寸、不同纹理角度的导电膏纸/BOPP 复合薄膜,并研究其在光、湿度刺激下的驱动行为,主要有以下几个结论:

a) 导电膏的加入提高了复合薄膜的光吸收度,增强了复合薄膜的光热刺激响应。

b) 尺寸为 $40\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 90\text{ }\mu\text{m}$ 的纹理角度为 0° 的导电膏纸/BOPP 复合薄膜表现出最优异的光、湿度刺激响应,在 350 mW/cm^2 近红外光刺激下,在 2.4 s 内最大偏转角可达到 128.3° ,刺激消失后,在 11.2 s 内能恢复至初始状态;在 30%至 90%的相对湿度刺激下,在 85.6 s 内最大偏转角为 147.8° ,复合薄膜的灵敏度约为 $2.5^\circ/\text{RH}$;复合薄膜有良好的光、湿度刺激响应稳定性和重现性。

c) 基于导电膏纸/BOPP 复合薄膜制备的仿生机机械臂可以在光刺激下抓取自重 16 倍的物体,并在光、湿度交替刺激下可控的实现仿生花的绽放和闭合。

参考文献:

- [1] Wang X L, Bai H, Yao Z Y, et al. Electrically conductive and mechanically strong biomimetic chitosan/reduced graphene oxide composite films[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(41): 9032-9039.
- [2] 赵连城, 郑玉峰. 形状记忆与超弹性镍钛合金的发展和应[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(Z1): 323-326.
- [3] Chen X, Zhu J, Xi Q, et al. A high performance electrochemical sensor for acetaminophen based on single-walled carbon nanotube-graphene nanosheet hybrid films[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2012, 161(1): 648-654.
- [4] Lu L, Liu J, Hu Y, et al. Highly stable air working bimorph actuator based on a graphene nanosheet/carbon nanotube hybrid electrode[J]. Advanced Materials, 2012, 24(31): 4317-4321.
- [5] Liu Y, Ai F, Feng C, et al. A new kind of multi-task

materials processing facility for space applications[J]. Space Technology, 2006, 26(1/2): 87-90.

- [6] Zivarian H, Zarifkar A. Compact electro-optical programmable logic device based on graphene-silicon switches[J]. Photonic Network Communications, 2019, 38(2): 219-230.
- [7] Wen W, Chen X, Qing Z, et al. Multi-stimulus responsive actuator with GO and carbon nanotube/PDMS bilayer structure for flexible and smart devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 26(8): 7244-7253.
- [8] Xiao P, Yi N, Zhang T, et al. Construction of a fish-like robot based on high performance graphene/PVDF bimorph actuation materials[J]. Advanced Science, 2016, 3(6): 1500438.
- [9] Zhu S E, Shabani R, Rho J, et al. Graphene-based bimorph microactuators[J]. Nano Letters, 2011, 11(3): 977-981.
- [10] Xu S C, Man B Y, Jiang S Z, et al. Flexible and transparent graphene-based loudspeakers[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(15): 151902.
- [11] Wang T, Huang J, Yang Y, et al. Bioinspired smart actuator based on graphene oxide-polymer hybrid hydrogels[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(42): 1510-1516.
- [12] Paek K, Yang H, Lee J, et al. Efficient colorimetric pH sensor based on responsive polymer-quantum dot integrated graphene oxide[J]. ACS Nano, 2014, 8(3): 2848-2856.
- [13] Yang Y, Zhang M, Li D, et al. Graphene-based light-driven soft robot with snake-inspired concertina and serpentine locomotion[J]. Advanced Materials Technologies, 2018, 4(366): 145-151.
- [14] Amjadi M, Sitti M. High-performance multiresponsive paper actuators[J]. ACS Nano, 2016, 10(11): 10202-10210.
- [15] Zhou P, Chen L, Yao L, et al. Humidity- and light-driven actuators based on carbon nanotube-coated paper and polymer composite[J]. Nanoscale, 2018, 10(18):

- 8422-8427.
- [16] Yao Z, Yang M. A fast response resistance-type humidity sensor based on organic silicon containing cross-linked copolymer [J]. Sensors and Actuators B-chemical, 2006, 117(1): 93-98.
- [17] 曹法明. 导电膏的应用[J]. 农村电工, 2011, 19(5): 35.
- [18] Weng M, Zhou P, Chen L, et al. Actuators: Multiresponsive bidirectional bending actuators fabricated by a pencil-on-paper method[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(40): 7368-7368.
- [19] Deng J, Li J F, Chen P N, et al. Tunable photothermal actuators based on a pre-programmed aligned nanostructure [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(1): 225-230.

(责任编辑:刘国金)