



PDA@CNTs/EVA 纤维应变传感器的制备及其性能

谢明辉, 董余兵

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为了获得具有高灵敏度、宽传感范围和卓越耐用性等优异特性的柔性应变传感器, 以乙烯-醋酸乙烯酯 (Ethylene-vinyl acetate copolymer, EVA)、碳纳米管 (Carbon nanotubes, CNTs) 和盐酸多巴胺 (3-Hydroxytyramine hydrochloride, PDA) 为主要原料, 通过双螺杆挤出拉伸制备 EVA 纤维, 采用溶胀-超声法和原位聚合法先后制得 CNTs/EVA 纤维和 PDA@CNTs/EVA 纤维。采用 SEM、万能试验机、TGA、电化学工作站和静电计等仪器设备, 表征分析了该纤维的微观结构、力学性能、热稳定性和传感性能, 并探究了该纤维在人体运动监测方面的应用性能。结果表明: CNTs 均匀附着在 EVA 表面, PDA 呈颗粒状黏附在 CNTs 上面; PDA@CNTs 增强了 EVA 纤维的力学性能, 改善了 EVA 纤维的热稳定性; PDA@CNTs/EVA 纤维传感器具有较大应变传感范围 (330%)、高灵敏度 (17.1)、超快响应速度 (257.8 ms); 同时, PDA@CNTs/EVA 纤维传感器具有优异的静态稳定性和动态耐用性 (>3000 次循环); 对人体运动 (包括肘关节的运动、手指的弯曲和嘴巴鼓气/呼气) 的监测表明, PDA@CNTs/EVA 纤维传感器在人工智能领域的人机界面具有广阔的应用前景。

关键词: 应变传感器; CNTs; 乙烯-醋酸乙烯酯; 盐酸多巴胺; 大应变范围

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 07-0512-12

Preparation and performance of PDA@CNTs/EVA fiber strain sensor

XIE Minghui, DONG Yubing

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

Abstract: In order to obtain a flexible strain sensor with excellent characteristics such as high sensitivity, wide sensing range and excellent durability, ethylene-vinyl acetate (Ethylene-vinyl acetate copolymer, EVA), carbon nanotubes (Carbon nanotubes, CNTs) and dopamine hydrochloride (3-Hydroxytyramine hydrochloride, PDA) were adopted as the main raw materials to prepare CNTs/EVA fiber and PDA@CNTs/EVA fiber successively through swelling-ultrasonic method and in-situ polymerization method on the basis of preparing EVA fiber through twin screw extrusion method. The microstructure, mechanical properties, thermal stability and sensing properties of the fiber were characterized and analyzed by SEM, universal testing machine, TGA, electrochemical workstation and electrometer, and the application performance of the fiber in human motion monitoring was explored. The results show that the CNTs adhere to the surface of EVA uniformly, and PDA particles adhere to CNTs in granular form; PDA@CNTs enhance the mechanical properties of EVA fiber and improve the thermal stability of EVA fiber. The PDA@CNTs/EVA fiber sensor has a large strain sensing range (330%), high

收稿日期: 2021-12-28 网络出版日期: 2022-03-18

基金项目: “纺织之光”应用基础研究项目 (J202102)

作者简介: 谢明辉 (1996—), 男, 江西赣州人, 硕士研究生, 主要从事柔性应变传感器方面的研究。

通信作者: 董余兵, E-mail: dyb19831120@zstu.edu.cn

sensitivity (17.1), and ultra-fast response speed (257.8 ms). At the same time, PDA@CNTs/EVA fiber sensor has excellent static stability and dynamic durability (>3000 cycles). The monitoring of human movement (including elbow joint movement, finger bending and mouth bulge/exhale) results show that the PDA@CNTs/EVA fiber sensor has broad application prospects in the human-machine interface of artificial intelligence field.

Key words: strain sensor; CNTs; ethylene-vinyl acetate; dopamine hydrochloride; large strain range

0 引言

近年来,可拉伸和可穿戴应变传感器因具有优异的柔韧性、可折叠性、体积小、质量轻和良好的生物相容性等优点而受到研究人员的极大关注^[1-3]。作为可穿戴设备的核心部件,柔性应变传感器在人机交互^[4-5]、人体运动和健康监测^[6-8]及电子皮肤^[9-11]等领域面临着前所未有的机遇。由聚合物和导电填料组成的导电聚合物复合材料(Conductive polymer composites, CPC)具有良好的柔韧性、易于加工以及优异的机械性能和电性能等优点,在应变传感器等方面显示出巨大的潜力^[12-13]。通常,具有高断裂伸长率的柔性高分子材料被选为制备 CPC 的基材,例如聚二甲基硅氧烷(Dimethyl siloxane, PDMS)^[14-15]、热塑性聚氨酯(Thermoplastic polyurethane, TPU)^[16-17]和天然橡胶^[18-19]等。此外,导电填料有金属纳米颗粒^[20]、一维碳纳米管(CNTs)^[21]、二维石墨烯^[22]和 MXene^[23]和本征导电聚合物(聚苯胺^[24]和聚吡咯^[25])。在聚合物基体中用于构建有效的导电网络,赋予材料优异的导电性能。

对于全方位人体运动检测的柔性应变传感器来说,具有高灵敏度和宽应变传感范围是必不可少的。呼吸和心跳等细微变形需要高灵敏度^[10],而宽的应变感应范围对于检测关节运动引起的身体运动至关重要^[26]。因此,灵敏度(即应变系数 GF)和应变传感范围是用于评估应变传感器传感性能的两个关键参数^[17]。此外,响应时间、检测限和动态耐久性等其他性能参数对其实际应用也至关重要^[9]。然而,大多数应变传感器只能达到高灵敏度^[17]或大应变范围^[8]。例如,Chen 等^[27]采用银纳米线/石墨烯杂化颗粒和聚氨酯制备的传感器的灵敏度高达 4000,但是,该应变传感器的应变检测范围只有 1%,极小的应变检测范围严重限制了其在可穿戴应变传感器方面的应用。Shin 等^[28]基于一种方便且精确的接触转移模式法将垂直排列的 CNT 浸入 PDMS 中,制备出具有 450%应变检测范围的传感器。然而,在 0~450%的应变下,该传感器的灵敏度仅为 0.4,

极低的灵敏度无法满足可穿戴传感器的需求。因此,制备具有大传感范围和灵敏度的柔性应变传感器仍然是一个巨大的挑战^[29]。此外,为了满足柔性应变传感器能长期使用的目的,需要在导电填料和弹性基体之间构建稳定的导电结构。聚多巴胺(PDA)是贻贝和其他海洋生物分泌的贻贝黏附蛋白的关键功能成分,其能够通过自聚合生成一层聚多巴胺膜,可与各种基质形成强黏附相互作用^[30]。并且,PDA 涂层可以作为目标表面上高度稳定和柔韧的聚合物层,在实际应用中表现出良好的生物相容性^[31]。因此,PDA 被广泛用于构建稳定的导电结构^[32]。

本文,采用具有优异的拉伸性、易得性和廉价的弹性体材料乙烯-醋酸乙烯酯(Ethylene-vinyl acetate copolymer, EVA)是作为纤维应变传感器的基材,具有优良导电性能和大长径比的 CNTs 为导电纳米填料,通过溶胀超声处理嵌入将 CNTs 锚定到 EVA 纤维表面;同时,为了提高应变传感器导电性能的稳定性,采用原位聚合法将 PDA 引入到 CNTs/EVA 纤维上,希望制备一种具有高应变范围、高灵敏度和出色耐用性的柔性纤维应变传感器。采用 SEM、万能试验机、TGA、电化学工作站和静电计等仪器设备,表征分析了 PDA@CNTs/EVA 纤维的微观结构、力学性能、热稳定性和传感性能,并探究了该纤维在人体运动监测方面的应用性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

乙烯-醋酸乙烯酯(EVA, VA 的质量分数 30%)、三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC, 质量分数 98%)、二苯甲酮(BP, 质量分数 99%)、二甲苯(体积分数 99%)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 体积分数 99.8%)、CNTs(石墨化多壁 CNTs, 内径为 3~5 nm, 外径为 8~15 nm, 长度为 50 μm)、盐酸多巴胺(相对分子质量 189.6),购自上海阿拉丁试剂有限公司;乙醇(AR)、氨水(AR),杭州高晶精细化工有限公司;去离子水(实验室自制)。

1.2 PDA@CNTs/EVA 纤维应变传感器的制备

1.2.1 EVA 纤维的制备

EVA 纤维的制备流程如图 1(a) 所示。先将 TAIC、BP 和 EVA 以 5:5:90 的质量比混合均匀, 采用微型双螺杆挤出机将混合物熔融挤出(挤出机四个区段温度分别为 85、90、95 ℃和 100 ℃), 卷绕收集 EVA 纤维, 最后, 将所制备的 EVA 纤维在紫外灯下照射 2 h。

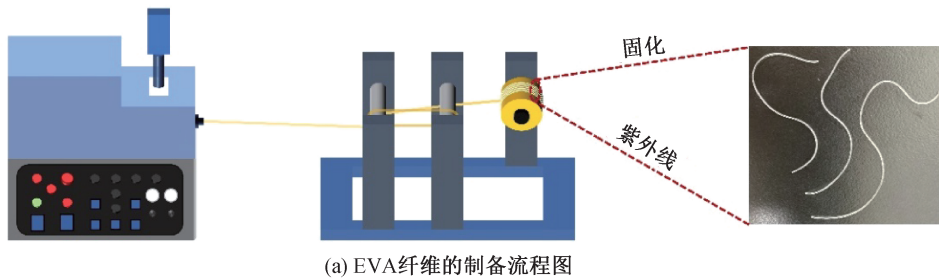
1.2.2 CNTs/EVA 纤维的制备

CNTs/EVA 纤维的制备流程图如图 1(b) 所示。首先, 将 EVA 纤维在 40 ℃、100 mL 的二甲苯中浸泡 30 min 使其溶胀。随后, 将 100 mg CNTs 在零摄氏度下分散在 20 mL DMF 和 80 mL 去离子水的混合溶液中, 并使用细胞粉碎机超声处理 10 min, 得到均匀的 CNTs 溶液。将溶胀的 EVA 纤维浸入均匀的 CNTs 溶液中, 超声处理 10 min。然后, 用去离子水漂洗 CNTs/EVA 纤维

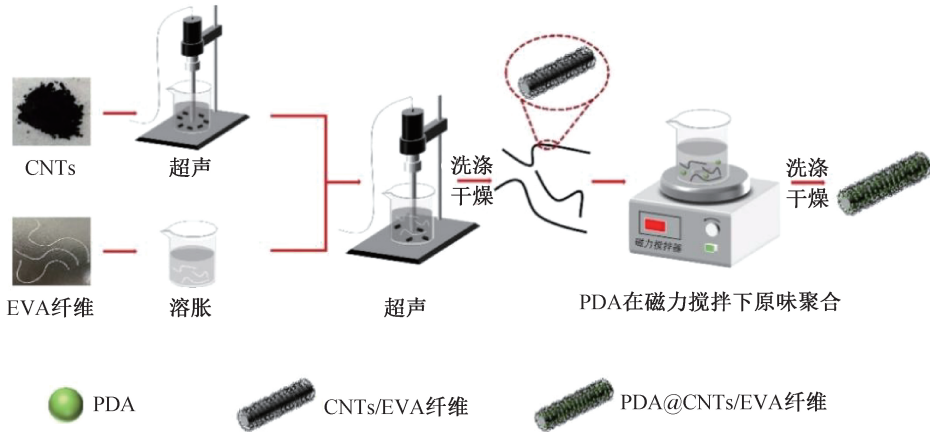
数次以去除黏附不良的 CNTs。最后, 在室温下空气干燥 24 h 后恢复到其原始尺寸, 得到 CNTs/EVA 纤维。

1.2.3 PDA@CNTs/EVA 纤维应变传感器的制备

PDA@CNTs/EVA 纤维应变传感器的制备如图 1(b) 所示。首先, 将 90 mL 去离子水、40 mL 乙醇和 3 mL 氨水倒入烧杯中并搅拌 30 min。随后, 将 0.5 g 的盐酸多巴胺溶解于 10 mL 的去离子水中, 并添加到上述混合物溶液中。最后, 将 CNTs/EVA 纤维置于上述溶液中并磁力搅拌 3 h, 用去离子水洗涤 3 次, 在室温下干燥 24 h, 获得 PDA@CNTs/EVA 纤维。将干燥的 PDA@CNTs/EVA 纤维两端用铜胶带黏贴固定, 并控制电极两端之间的距离为 20 mm。将导电银胶涂覆在铜胶与导电纤维之间确保导电纤维与电极之间接触紧密, 获得 PDA@CNTs/EVA 纤维柔性应变传感器。



(a) EVA纤维的制备流程图



(b) PDA@CNTs/EVA纤维的制备流程图

图 1 纯 EVA 纤维和 PDA@CNTs/EVA 纤维制备流程图

1.3 PDA@CNTs/EVA 纤维应变传感器的表征与测试

1.3.1 微观形态分析

将制备出的 EVA 纤维和 PDA@CNTs/EVA 纤维放入液氮中浸泡 30 min 后进行脆断, 得到纤维的截面, 对其进行喷金处理, 然后, 采用 SEM 对导电纤维的截面进行分析观察, 通过调整倍率观察

EVA 纤维基体中 CNTs 和 PDA 的分布及结合情况。对制得纤维表面进行喷金处理, 使用 SEM 对其表面形貌进行分析观察。

1.3.2 力学性能分析

使用多功能拉伸试验机(KES-G1, 日本加多技术有限公司)以 10 mm/min 的拉伸速度将 EVA 纤维和 PDA@CNTs/EVA 纤维拉伸至断裂, 测试其

力学性能。

1.3.3 热失重分析

使用热重分析仪(TGA Pyris 1, 美国 Perkin Elmer 公司), 在氮气氛围保护下, 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速度将 EVA 纤维 CNTs/EVA 纤维和 PDA@CNTs/EVA 纤维从室温加热至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 进行热分解分析。

1.3.4 电学性能分析

将静电计(Keithley 6514, 美国吉时利仪器公司)与多功能拉伸测试仪结合使用, 实时记录 PDA@CNTs/EVA 纤维在拉伸状态下的电阻值, PDA@CNTs/EVA 纤维的电导率(σ)通过式(1)进行计算:

$$\sigma = \frac{L}{R_1 \times S} \quad (1)$$

其中: S 为导电纤维的截面积, m^2 ; L 为导电纤维的长度, m ; R_1 为导电纤维的电阻, Ω 。

PDA@CNTs/EVA 纤维应变传感器的灵敏度通过应变系数(GF)进行评估, 如式(2)所示:

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\epsilon} = \frac{(R - R_0)/R_0}{\epsilon} \quad (2)$$

其中: R 为拉伸时的电阻, Ω ; R_0 是初始电阻, Ω ; ϵ 是施加的应变。

1.3.5 伏安特性分析

使用电化学工作站(RST5200, 巩义市科瑞仪器有限公司)研究电流(I)—电压(V)关系。测试条件: 起始电位 -1 V , 终止电位 1 V , 扫描速度 0.5 V/s , 采样间隔 0.001 V 。

1.3.6 响应时间分析

将 PDA@CNTs/EVA 导电纤维置于多功能拉伸测试仪的夹具之间, 外接静电计对其电阻响应进行记录, 选择 $500\text{ mm}/\text{min}$ 的拉伸速度将 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器拉伸至 1% 应变并保持 30 s , 然后以 $500\text{ mm}/\text{min}$ 的拉伸速度回复至原长保持 30 s , 进行 5 次循环得到响应时间曲线。

1.3.7 人体运动检测

在人体运动监测方面, 将 PDA@CNTs/EVA 纤维应变传感器通过医用胶带直接贴在皮肤表面, 监测肘关节、手指和嘴巴等部位在不同运动状态下的相对电阻。

2 结果与讨论

2.1 PDA@CNTs/EVA 纤维的形貌结构

图 2 显示了 EVA 纤维和 PDA@CNTs/EVA

纤维的表面和横截面 SEM 图像。如图 2(a)—(c)所示, EVA 纤维的表面和横截面是光滑的。从图 2(d)—(e)可得, 经过溶胀超声处理后, EVA 表面形成褶皱, CNTs 在 EVA 纤维表面上均匀分布。这是由于 EVA 纤维经过溶胀后体积膨胀从而分子间隙增大, 在超声过程中, 液体中形成空化气泡, 气泡破裂后在 CNTs 表面附近产生微射流和冲击波, 从而以极高的速度将 CNTs 推向 EVA 纤维表面; 当快速移动的 CNTs 撞击 EVA 纤维表面时, CNTs 与 EVA 纤维发生界面碰撞, CNTs 随机地嵌入在 EVA 纤维表面间隙处; 当温度降低时, EVA 纤维体积回缩, 从而 CNTs 可以均匀地锚定在 EVA 纤维上。从图 2(f)可以看出, 许多 PDA 颗粒通过原位聚合反应在 CNTs 间生长, 从而增强了 CNTs 与 CNTs 之间的黏附性, 并且将 CNTs 牢固地黏附到 EVA 纤维上。从 PDA@CNTs/EVA 纤维的横截面 SEM 图(图 2(g)—(i))可以发现, EVA 纤维被一层 CNTs 紧密覆盖, 而且 CNTs 与 EVA 纤维紧密结合, CNTs 的一端嵌入 EVA 纤维中, 另一端与其他 CNTs 通过 PDA 的附着紧密缠绕。上述结果说明: PDA@CNTs/EVA 纤维的导电网络由两部分组成, 第一种由彼此重叠的 EVA 纤维表面上的 CNTs 组成, 第二种由嵌入 EVA 纤维中的 CNTs 组成; 嵌入式结构的锚固效果和 PDA 颗粒的黏附使 CNTs 网络具有与 EVA 纤维基材相同的变形。

2.2 PDA@CNTs/EVA 纤维的力学性能

图 3 为 PDA@CNTs/EVA 纤维的力学性能测试结果。从图 3 可得, PDA@CNTs/EVA 纤维具有优异的力学性能, EVA 纤维和 PDA@CNTs/EVA 纤维两者都具有较大的断裂伸长率($>300\%$)和较高的拉伸强度($>25\text{ MPa}$)。与 EVA 纤维相比, PDA@CNTs/EVA 纤维的断裂伸长率和拉伸强度都略有提高。这主要归因于 CNTs 的机械增强和 PDA 层的强附着力。CNTs 具有优异的力学性能和大的纵横比, 这对于负载转移都是有效的^[33]。PDA 层通过交联自聚合牢固黏附在 CNTs/EVA 表面, 使 CNTs 和 EVA 之间形成良好的界面接触, 这有利于界面应力转移, 从而导致模量和强度的增强。在 Tian 等^[34]的研究中也报道了类似的现象。PDA/CNTs/EVA 断裂伸长率的小幅增加主要与基于物理和化学相互作用的 PDA 与 CNTs/EVA 表面的紧密黏附有关^[35]。

2.3 PDA@CNTs/EVA 纤维的热稳定性

通过 TGA 研究了 PDA@CNTs/EVA 纤维的

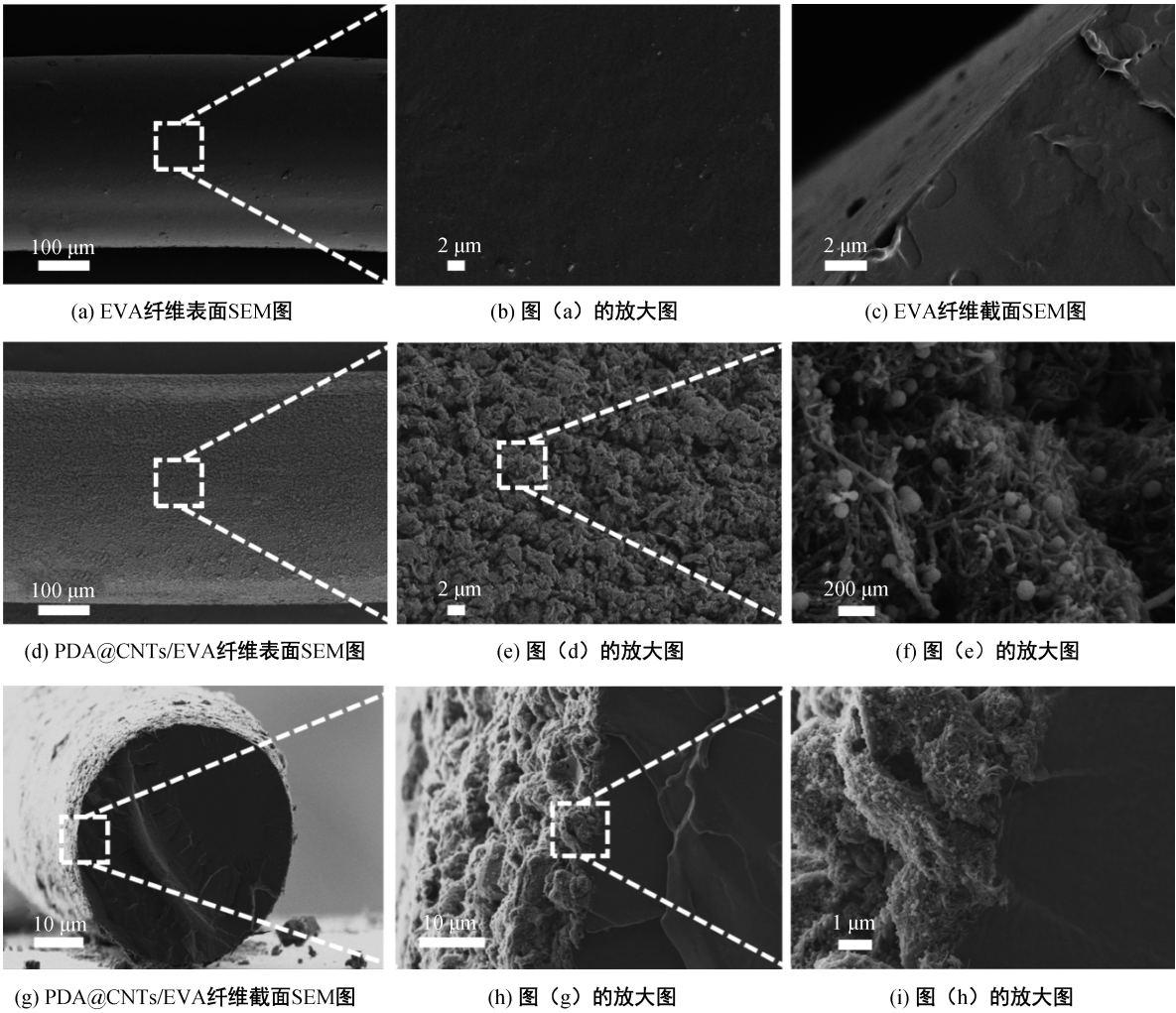


图2 EVA纤维和PDA@CNTs/EVA纤维的SEM图

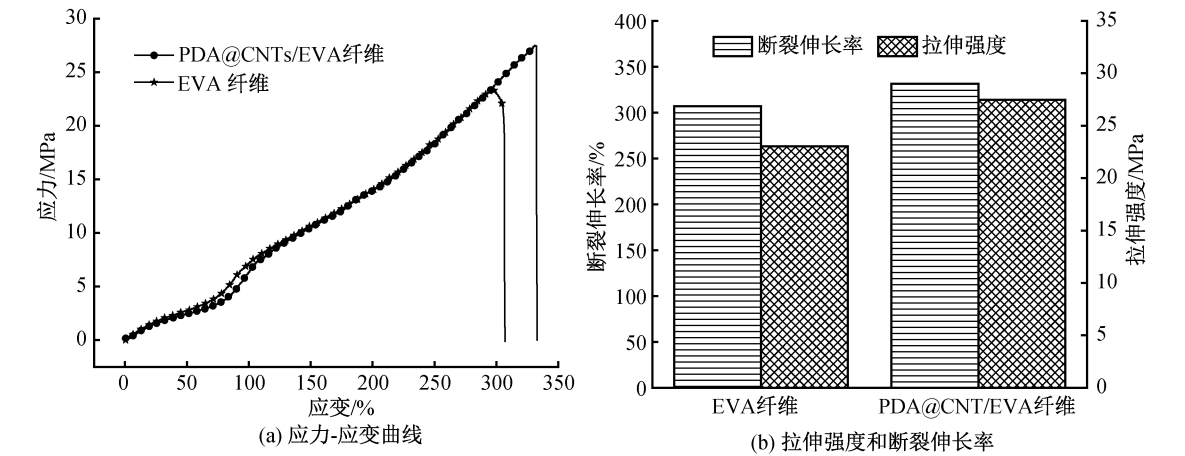


图3 EVA纤维和PDA@CNTs/EVA纤维的力学性能

CNTs 含量和热稳定性。在热分解过程中,各组分存在以下关系:

$$m_g + m_p = m_t \tag{3}$$

$$m_g + a \cdot m_p = b \cdot m_t \tag{4}$$

$$\omega_g = \frac{m_g}{m_t} = \frac{b-a}{1-a} \tag{5}$$

其中: m_g 和 m_p 分别表示 CNTs/EVA 纤维中 CNTs 和 EVA 的质量, g ; m_t 为 CNTs/EVA 纤维的总质量, g ; a 和 b 分别代表热分解后,EVA 纤维和 CNTs/EVA 纤维的残余质量分数,%。 ω_g 为 CNTs/EVA 纤维中 CNTs 的质量分数,%。

图4为EVA纤维、CNTs/EVA纤维和PDA@

CNTs/EVA 纤维的热稳定性分析。从图 4(a)中可得,在温度为 750 °C 时,EVA 纤维和 CNTs/EVA 纤维的残余重量百分比分别为 0.56% 和 7.11%。将所得 m_g 和 m_p 的值代入式(5)可得 w_g 的值约为 6.59%。从图 4(b)可得,与 EVA 纤维相比,CNTs/EVA 纤维和 PDA@CNTs/EVA 纤维的 DTG 曲线向高温区偏移,开始分解温度由 200 °C 提高到

380 °C,最大热失重率温度由 497 °C 提高到 500 °C,这表明 CNTs 的嵌入提高了 EVA 纤维的热稳定性,而原位聚合的 PDA 对于 CNTs/EVA 纤维的热稳定性没有明显影响。CNTs 的均匀分布以及 CNTs 与 EVA 纤维之间的强相互作用对于 EVA 纤维热稳定性的提高至关重要。

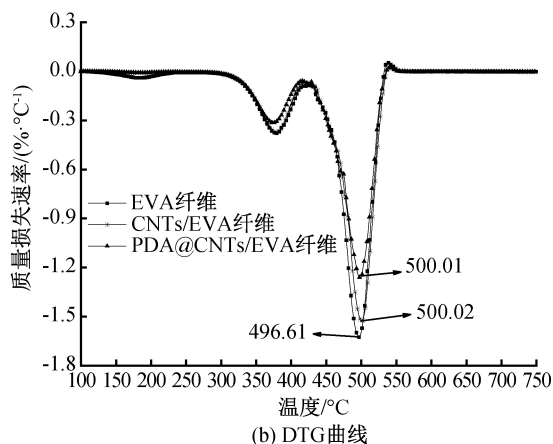
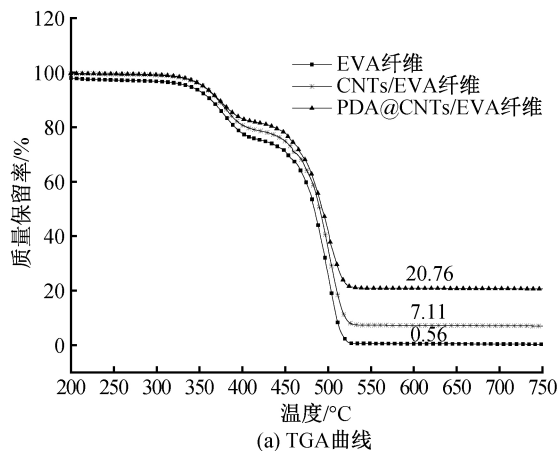


图 4 EVA 纤维、CNTs/EVA 纤维和 PDA@CNTs/EVA 纤维的热稳定性

2.4 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器应变传感性能

为了评估 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器的传感性能,采用 30 mm/min 速度拉伸 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器,得到 $\Delta R/R_0$ —应变曲线(图 5)。从图 5 可以看出,由于外部应变引起的导电网络破坏,纤维传感器的 $\Delta R/R_0$ 值随着拉伸应变的增加呈指数增加,并且可以分为三个阶段。为了研究 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器的传感性能,采用 GF 来评估应变传感器的灵敏度。在第一阶段(应变:0~75%)GF 为 3.7,这表明当开始施加应变时,导电网络开始破坏。在第二阶段(应变:75%~170%),GF 增加到 8.1,这表明传感器的导电网络在受到更严重的破坏。在第三阶段(应变:170%~330%),导电网络进一步破坏,GF 增加到 17.1。当应变大于 330%时,导电网络彻底击穿而绝缘。在导电网络破坏的三个阶段过程中,相对电阻与应变之间的关系呈现理想的线性关系($R^2 > 99\%$);这对整个传感系统的校准过程和电路设计有很大地帮助。与目前所报道的柔性应变传感器相比较^[36-38],PDA@CNTs/EVA 纤维传感器兼具有较宽的检测范围和较高的灵敏度,这归因于 EVA 优异的拉伸性能和 PDA 对保护的完整的 CNTs 导电网络。

2.5 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器传感机制

为研究传感机制,采用 SEM 观察了 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器在 0~200%拉伸应变下的

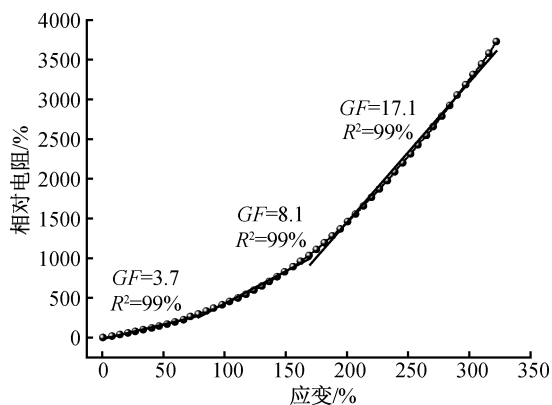


图 5 PDA@CNTs/EVA 应变传感器
相对电阻变化与应变的关系

形态变化,如图 6 所示。在未拉伸状态下,PDA 包裹的 CNTs 像岛屿一样紧密连接,形成完美的导电网络(图 6(a))。随着纤维被拉伸,其直径会收缩。PDA 包裹的 CNTs 不仅在横向收缩,而且沿拉伸方向取向。然而,其在拉伸方向的取向程度大于横向收缩。从整体效果来看,PDA 包裹的 CNTs 岛在垂直拉伸方向上出现分离且在沿拉伸方向产生明显取向。因此,导电网络的破坏程度主要取决于 CNTs 岛分离和取向程度。CNTs 岛分离和取向的增加使得其分别在垂直拉伸方向上和沿拉伸方向上的接触面积减少,从而 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器的电阻增加。在很小应变下(50%),如图 6(b)所示,PDA 包裹的 CNTs 岛分离和取向程度较低,体现出

较小的灵敏度。当应变增加至 100%，PDA 包裹的 CNTs 岛分离和取向程度增加，CNTs 岛在垂直拉伸方向上和每个岛内的 CNTs 之间的接触面积减小，导电网络的破坏程度增加，从而在图 6(c) 中形成清晰可见的沟槽线，这使得 PDA@CNTs/EVA

纤维传感器的灵敏度增加。当应变较大时(200%)，CNTs 岛在垂直拉伸方向上的接触面积进一步减小，并在沿拉伸方向上出现断裂(图 6(d))，导电网络破坏程度进一步加大，使得 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器的灵敏度进一步加大。

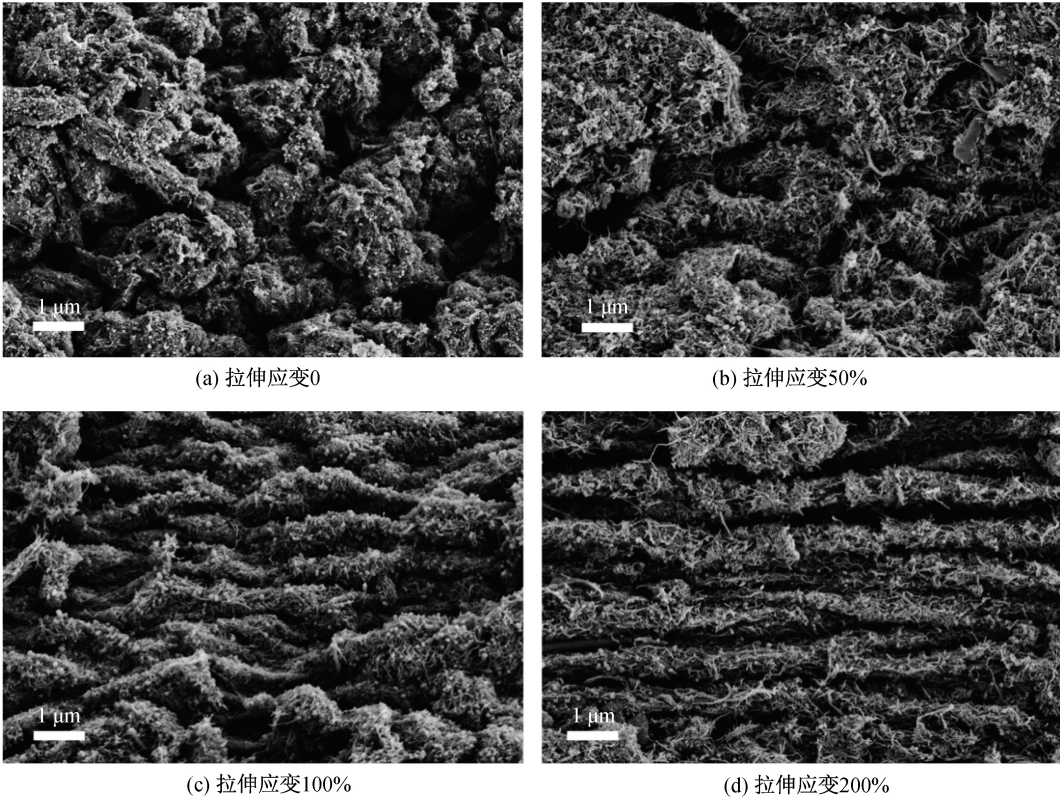


图 6 不同应变条件下 PDA@CNTs/EVA 纤维的 SEM 图片

2.6 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器应变传感性能分析

为保证 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器在不同的外部刺激下获得可靠的响应信号，研究不同拉伸速度对相对电阻变化的影响(图 7)。在拉伸应变为 30% 时，分别以 5、10、20、40、80 mm/min 和 100 mm/min 的拉伸速度对纤维传感器进行循环拉伸—释放测试。从图 7 可得，相对电阻的最大值在不同拉伸速率下几乎保持一致。这表明，PDA@CNTs/EVA 纤维传感器的相对电阻变化几乎不受拉伸速率的影响。

为更好地评估制备的应变传感器在循环拉伸过程中的应变传感行为，在 30 mm/min 的拉伸速度下对纤维传感器进行不同应变(5%、10%、20%、30%、40%和 50%)循环拉伸—释放测试。图 8 显示了 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器在循环拉伸—释放不同最大应变下的 $\Delta R/R_0$ 变化。应变传感器的相对电阻的最大值随着应变的增加而增加，在相

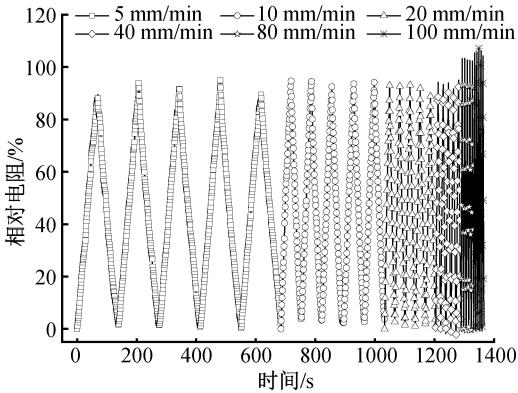


图 7 在拉伸应变为 30% 时,不同拉伸速度下 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器的相对电阻变化

同应变下,相对电阻的最大值是一致的。这是因为在相同应变下,纤维传感器导电网络的破坏程度是一致的,当应变增加时导电网络破坏加剧,则产生更大的相对电阻值。在释放过程中,观察到残余相对电阻值,即 $\Delta R/R_0$ 很难完全恢复到原始状态,这归因于 EVA 基体的黏弹性特征^[39]。

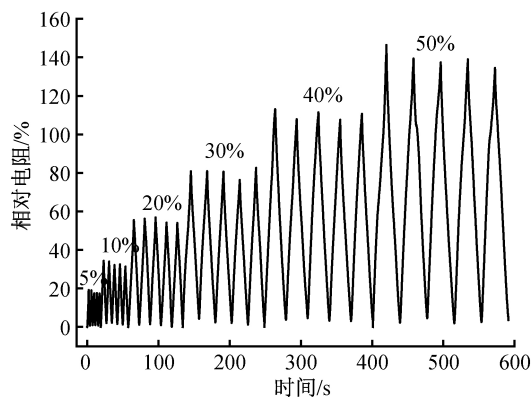


图 8 在拉伸速度为 30 mm/min 时,不同拉伸应变下 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器的相对电阻变化曲线

此外,如图 9 所示,将 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器以 5%应变为增量拉伸至应变为 40%,再以同样的速率释放回应变为 0,在每次拉伸和释放结束后停留 30 s。当施加的应变增加时,PDA@CNTs/EVA 纤维传感器的 $\Delta R/R_0$ 迅速增加,在随后的停留时间中, $\Delta R/R_0$ 有小幅减小。这是因为应变传感器的导电网络无时无刻不在自发地进行破坏和重建。在拉伸过程中,由于外力的加入,PDA@CNTs/EVA 纤维传感器导电网络的破坏起主导作用, $\Delta R/R_0$ 迅速增加^[39]。当撤去应力时,PDA@CNTs/EVA 纤维传感器维持特定的应变,此时,导电网络破坏减弱,而导电网络的重建起着主导作用,使得 $\Delta R/R_0$ 有所衰减。随着时间的推移,导电网络的破坏和重建之间的竞争趋于稳定,PDA@CNTs/EVA 纤维传感器的 $\Delta R/R_0$ 由下降趋于稳定。这在其他柔性应变传感器中也有类似报道^[40]。由于 EVA 基体良好的弹性和嵌入式的导电网络结构,当应变从 40%释放回到 0%时,CNTs 之间重新接触,导电网络的重建起着主导作用。然而,由于 EVA 基体具有黏弹性,导电网络无法完全恢复,从而产生残留的相对电阻。

具有不同应变的 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器的电流—电压特性曲线如图 10 所示。在不同的应变下(0~100%)下,电流—电压曲线严格符合欧姆定律。当电压从 -1 V 逐渐增加到 1 V 时,电流线性增加。当拉伸应变为 0 时,通过式(1)计算得该导电纤维电导率为 4.79 S/m。此外,电阻随着拉伸应变的增加而单调增加,进一步证明了外加应变下的电响应行为^[41]。这表明 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器具有出色的可靠性和广泛的应用范围。

响应时间是评价应变传感器性能的另一个重要的指标,传感器快速响应速度有利于监测一系列生

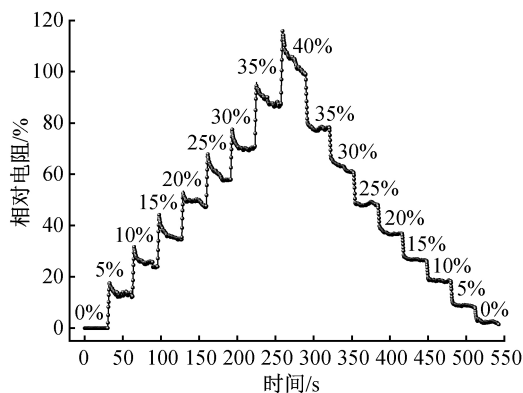


图 9 以 5%的应变为增量,PDA@CNTs/EVA 纤维传感器相对电阻与应变阶梯变化的关系曲线

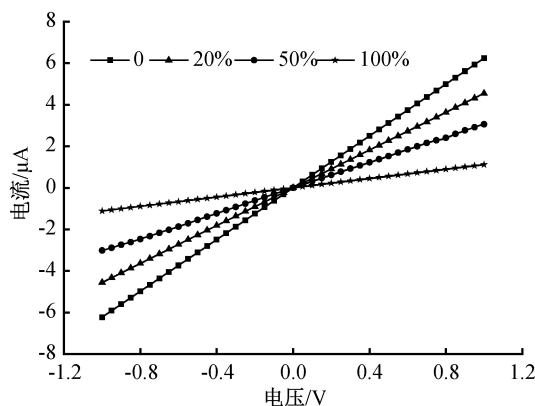


图 10 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器在不同应变下的电流—电压特性曲线

理信号,如微小的肌肉运动、呼吸和脉搏^[10,42]。以高拉伸速率(500 mm/min)将 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器拉伸至一个微小应变(1%),保持 30 s,然后以相同的速率恢复到原来的位置并保持 30 s,重复数个循环,如图 11(a)所示。从图 11(b)~(c)可得,PDA@CNTs/EVA 纤维传感器响应时间和回复时间分别为 257.8 ms 和 287.5 ms。结果表明,PDA@CNTs/EVA 纤维传感器具有超快的响应速度和回复速度,并且重复使用后性能不变。

耐用性是应变传感器在实际应用中一个非常重要的指标,它可以显著降低使用成本并扩大普及^[44-46]。为了评估 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器的长期动态耐久性,在拉伸应变为 30%下,将 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器以 100 mm/min 的拉伸速率循环拉伸—释放 3000 次,如图 12(a)所示。从图 12(a)中可得,PDA@CNTs/EVA 纤维可以持续输出稳定的相对电阻响应。图 12(b)~(c)中显示了 $\Delta R/R_0$ 变化的前 10 个循环、1495~1505 个循环和 2995~3000 个循环。从图 12(b)中可得,在循环拉伸—释放过程中,由于 EVA 基体具有黏弹性,所

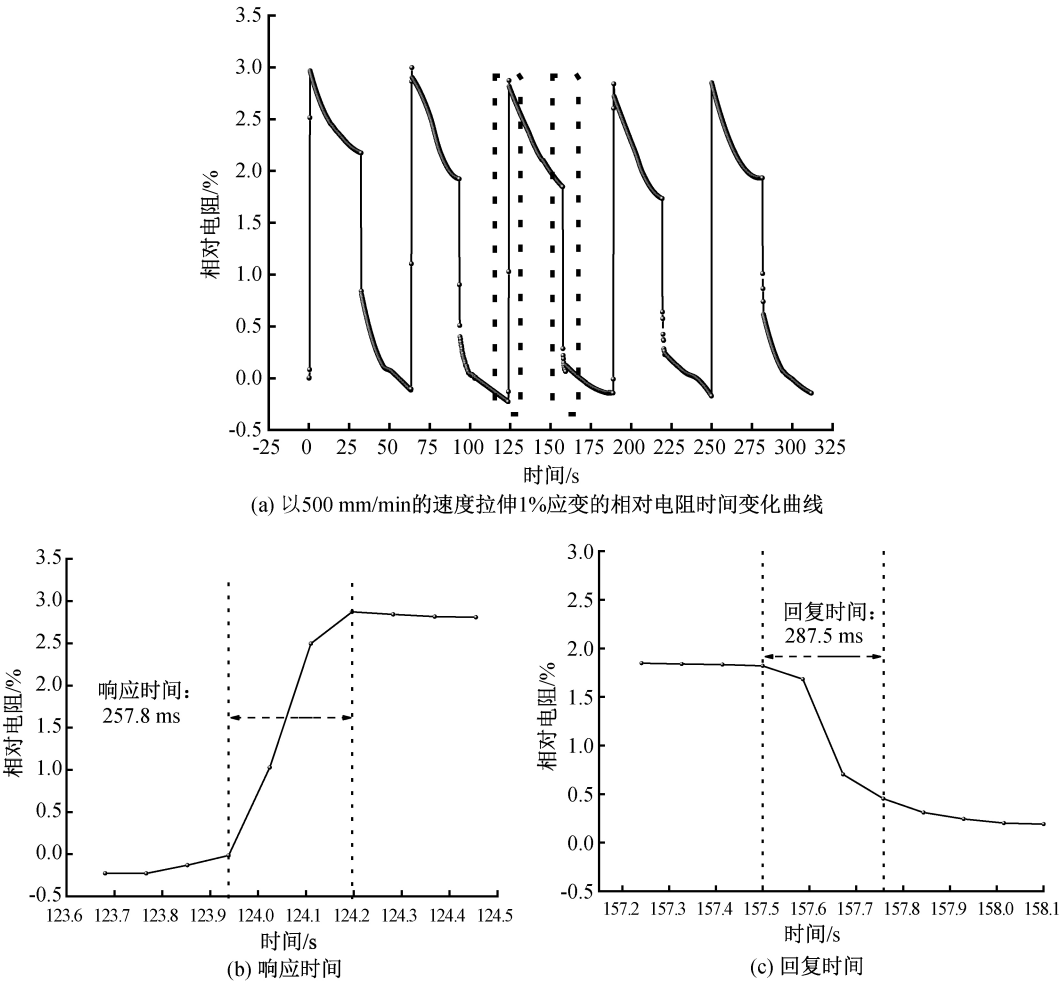


图 11 PDA@CNTs/EVA 纤维的响应时间和回复时间曲线

以 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器的 $\Delta R/R_0$ 在第一次拉伸之后无法恢复到初始值。然而,得益于 PDA 包裹的 CNTs 在 EVA 表面形成的稳定的嵌入式的导电网络和 EVA 基体优异的弹性,在之后的循环中 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器的 $\Delta R/R_0$ 的值趋于稳定(1495~1505 个循环和 2995~3000 个循环)。上述结果表明 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器具有优异的稳定性和可重复性。

2.7 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器人体运动监测性能

为了探究 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器在人体运动监测方面的应用,可以通过医用胶带将传感器连接到人体不同部位来检测大小尺度不同的人体运动。首先,将传感器连接到手臂上,如图 13(a)所示,随着手臂弯曲一伸直动作的反复变化,相对电阻曲线展现出峰值和峰谷变化,展现了 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器在监测人体的大应变运动的能力。除了大应变运动外,还检测了 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器捕获微弱生理信号的能力。如 13(b)所示,PDA@CNTs/EVA 纤维传感器监测了嘴巴鼓气和呼气的状

态,在嘴巴循环鼓气和呼气期间,PDA@CNTs/EVA 纤维传感器的 $\Delta R/R_0$ 反复变化,通过判断峰值可以区分嘴巴不同的状态;同时,PDA@CNTs/EVA 纤维传感器还能监测手指弯曲状态,如图 13(c)所示,不同程度的手指弯曲展现出相应的信号;展现出 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器在监测微弱生理信号的能力。以上结果表明,PDA@CNTs/EVA 纤维传感器在人体运动检测方面具有良好的应用。

3 结 论

本文通过双螺杆挤出法制备 EVA 纤维,采用溶胀一超声法和原位聚合法,先后制得 CNTs/EVA 纤维和 PDA@CNTs/EVA 纤维,并构建了应变传感器,所得主要研究结论如下:

- a)制备所得的 PDA@CNTs/EVA 纤维具有超高断裂伸长率(330%)和拉伸强度(27 MPa);
- b)PDA@CNTs/EVA 纤维传感器具有大应变传感范围(330%)、高灵敏度(17.1)、超快响应速度(257.8 ms);同时,该应变传感器具有优异的静态

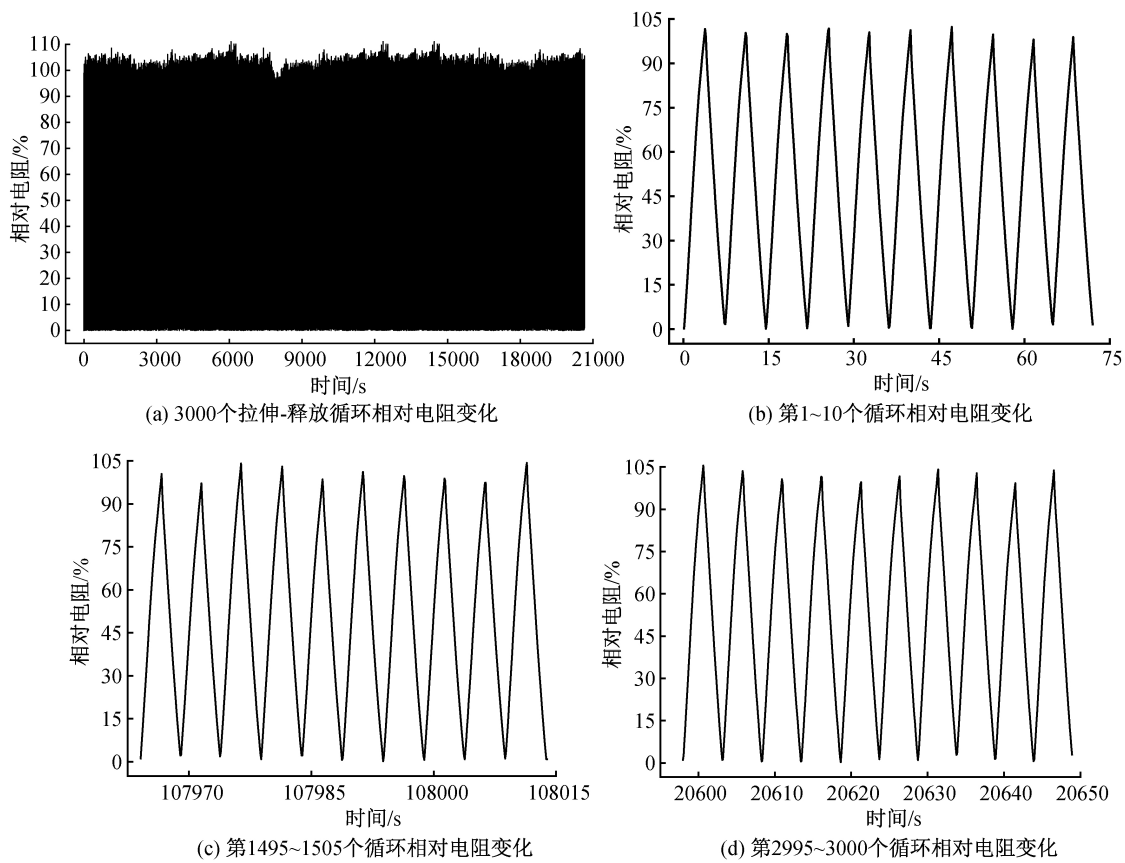


图 12 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器在 30%应变下以 100 mm/min 的速度循环拉—释放 3000 次循环

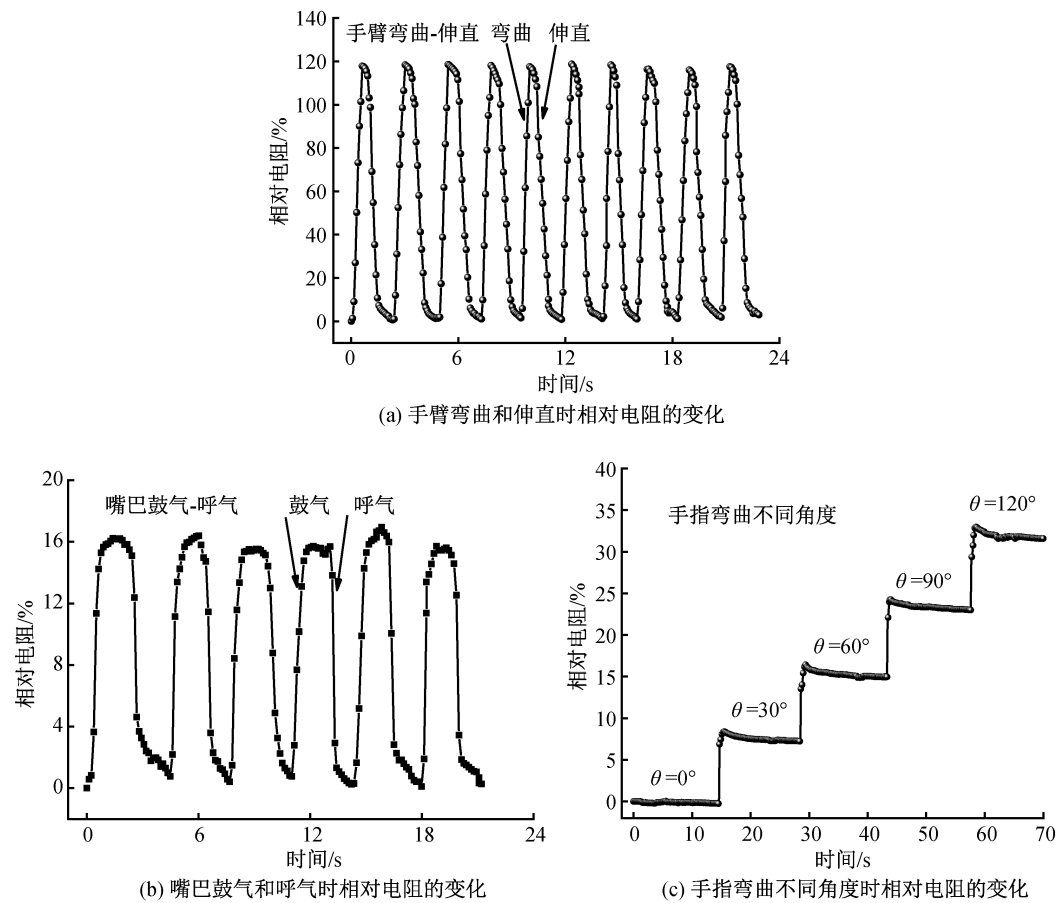


图 13 PDA@CNTs/EVA 纤维传感器的人体运动监测

稳定性和动态耐用性(>3000次循环);

本文制备的传感器能有效监测人体运动(包括肘关节的运动、手指的弯曲和嘴巴鼓气/呼气等)。与传统的刚性传感器相比,该传感器更能适应皮肤的变形要求,有望应用于新型柔性应变可穿戴设备传感器件的开发和应用。

参考文献:

- [1] Pang C, Lee C, Suh K Y. Recent advances in flexible sensors for wearable and implantable devices[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(3): 1429-1441.
- [2] Trung T Q, Lee N E. Flexible and stretchable physical sensor integrated platforms for wearable human-activity monitoring and personal healthcare [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(22): 4338-4372.
- [3] Wu X D, Han Y Y, Zhang X X, et al. Highly sensitive, stretchable, and wash-durable strain sensor based on ultrathin conductive Layer@Polyurethane yarn for tiny motion monitoring [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(15): 9936-9945.
- [4] Lu L J, Jiang C P, Hu G S, et al. Flexible noncontact sensing for human-machine interaction [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(16): 2100218.
- [5] Gao F M, Wang L H, Lin T. Intelligent wearable rehabilitation robot control system based on mobile communication network [J]. *Computer Communications*, 2020, 153: 286-293.
- [6] Cheng B C, Wu P Y. Recycled iontronic from discarded chewed gum for personalized healthcare monitoring and intelligent information encryption [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(5): 6731-6738.
- [7] Han L, Cui S B, Yu H Y, et al. Self-healable conductive nanocellulose nanocomposites for biocompatible electronic skin sensor systems [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(47): 44642-44651.
- [8] Wang C Y, Li X, Gao E L, et al. Carbonized silk fabric for ultrastretchable, highly sensitive, and wearable strain sensors [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(31): 6640-6648.
- [9] Park J J, Hyun W J, Mun S C, et al. Highly stretchable and wearable graphene strain sensors with controllable sensitivity for human motion monitoring[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(11): 6317-6324.
- [10] Zhao Y, Gao W C, Dai K, et al. Bioinspired multifunctional photonic-electronic smart skin for ultrasensitive health monitoring, for visual and self-powered sensing [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(45): 2102332.
- [11] Pan X F, Wang Q H, He P, et al. A bionic tactile plastic hydrogel-based electronic skin constructed by a nerve-like nanonetwork combining stretchable, compliant, and self-healing properties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122271.
- [12] Liu H, Huang W J, Yang X R, et al. Organic vapor sensing behaviors of conductive thermoplastic polyurethane-graphene nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(20): 4459-4469.
- [13] Chen J W, Zhu Y T, Guo Z H, et al. Recent progress on thermo-electrical properties of conductive polymer composites and their application in temperature sensors [J]. *Engineered Science*, 2020: 12:13-22.
- [14] Zhang K M, Sun J W, Song J Y, et al. Self-healing Ti_3C_2 MXene/PDMS supramolecular elastomers based on small biomolecules modification for wearable sensors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(40): 45306-45314.
- [15] Shi L, Li Z, Chen M, et al. Quantum effect-based flexible and transparent pressure sensors with ultrahigh sensitivity and sensing density[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3529.
- [16] Wang H C, Zhou R C, Li D H, et al. High-performance foam-shaped strain sensor based on carbon nanotubes and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for the monitoring of human activities[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(6): 9690-9700.
- [17] Lin Y, Liu S Q, Chen S, et al. A highly stretchable and sensitive strain sensor based on graphene-elastomer composites with a novel double-interconnected network[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(26): 6345-6352.
- [18] Zhang W Q, Yin B, Wang J, et al. Ultrasensitive and wearable strain sensors based on natural rubber/graphene foam[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 785: 1001-1008.
- [19] Sattar M A, Gangadharan S, Patnaik A. Design of dual hybrid network natural rubber- SiO_2 elastomers with tailored mechanical and self-healing properties[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(6): 10939-10949.
- [20] Zhai W, Wang C F, Wang S, et al. Ultra-stretchable and multifunctional wearable electronics for superior electromagnetic interference shielding, electrical therapy and biomotion monitoring [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(11): 7238-7247.
- [21] Kumar S, Gupta T K, Varadarajan K M. Strong, stretchable and ultrasensitive MWCNT/TPU nanocomposites for piezoresistive strain sensing [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 177: 107285.
- [22] Yan C Y, Wang J X, Kang W B, et al. Highly stretchable piezoresistive graphene-nanocellulose nanopaper for strain

- sensors[J]. *Advanced Materials* (Deerfield Beach, Fla), 2014, 26(13): 2022-2027.
- [23] Yang W, Liu J J, Wang L L, et al. Multifunctional MXene/natural rubber composite films with exceptional flexibility and durability [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 188: 107875.
- [24] Yue B B, Wang C Y, Ding X, et al. Polypyrrole coated nylon Lycra fabric as stretchable electrode for supercapacitor applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 68: 18-24.
- [25] Xiang Z, Shi Y Y, Zhu X J, et al. Flexible and waterproof 2D/1D/0D construction of MXene-based nanocomposites for electromagnetic wave absorption, EMI shielding, and photothermal conversion[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 150.
- [26] Wang Y L, Hao J, Huang Z Q, et al. Flexible electrically resistive-type strain sensors based on reduced graphene oxide-decorated electrospun polymer fibrous mats for human motion monitoring [J]. *Carbon*, 2018, 126: 360-371.
- [27] Chen S, Wei Y, Wei S M, et al. Ultrasensitive cracking-assisted strain sensors based on silver nanowires/graphene hybrid particles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(38): 25563-25570.
- [28] Shin U H, Jeong D W, Park S M, et al. Highly stretchable conductors and piezocapacitive strain gauges based on simple contact-transfer patterning of carbon nanotube forests[J]. *Carbon*, 2014, 80: 396-404.
- [29] Amjadi M, Kyung K U, Park I, et al. Stretchable, skin-mountable, and wearable strain sensors and their potential applications: a review[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(11): 1678-1698.
- [30] Liu X S, Cao J M, Li H, et al. Mussel-inspired polydopamine: a biocompatible and ultrastable coating for nanoparticles in vivo[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10): 9384-9395.
- [31] Yu Y F, Zheng G C, Dai K, et al. Hollow-porous fibers for intrinsically thermally insulating textiles and wearable electronics with ultrahigh working sensitivity [J]. *Materials Horizons*, 2021, 8(3): 1037-1046.
- [32] Wang Y L, Jia Y Y, Zhou Y J, et al. Ultra-stretchable, sensitive and durable strain sensors based on polydopamine encapsulated carbon nanotubes/elastic bands[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(30): 8160-8170.
- [33] Coleman J N, Khan U, Gun'ko Y K. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes[J]. *Advanced Materials* 2006, 18(6): 689-706.
- [34] Tian Y, Cao Y W, Wang Y, et al. Realizing ultrahigh modulus and high strength of macroscopic graphene oxide papers through crosslinking of mussel-inspired polymers[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(21): 2980-2983.
- [35] Liu Y L, Ai K L, Lu L H. Polydopamine and its derivative materials: synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(9): 5057-5115.
- [36] Kim J Y, Ji S, Jung S, Ryu B H, et al. 3D printable composite dough for stretchable, ultrasensitive and body-patchable strain sensors[J]. *Nanoscale* 2017, 9(31): 11035-11046.
- [37] Suzuki K, Yataka K, Okumiyu Y, et al. Rapid-response, widely stretchable sensor of aligned MWCNT/elastomer composites for human motion detection[J]. *ACS Sensors* 2016, 1(6): 817-825.
- [38] Sun S B, Guo L, Chang X T, et al. A wearable strain sensor based on the ZnO/graphene nanoplatelets nanocomposite with large linear working range [J]. *Journal of Materials Science* 2019, 54(9): 7048-7061.
- [39] Liu H, Gao J C, Huang W J, et al. Electrically conductive strain sensing polyurethane nanocomposites with synergistic carbon nanotubes and graphene bifillers[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(26): 12977-12989.
- [40] Zhang R, Deng H, Valenca R, et al. Carbon nanotube polymer coatings for textile yarns with good strain sensing capability [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2012, 179: 83-91.
- [41] Zheng Y J, Li Y L, Li Z Y, et al. The effect of filler dimensionality on the electromechanical performance of polydimethylsiloxane based conductive nanocomposites for flexible strain sensors[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 139: 64-73.
- [42] Wei Y, Chen S, Lin Y, et al. Cu-Ag core-shell nanowires for electronic skin with a petal molded microstructure[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(37): 9594-9602.
- [43] Liao X Q, Liao Q L, Yan X Q, et al. Flexible and highly sensitive strain sensors fabricated by pencil drawn for wearable monitor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(16): 2395-2401.
- [44] Li Y Q, Zhu W B, Yu X G, et al. Multifunctional wearable device based on flexible and conductive carbon sponge/polydimethylsiloxane composite [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(48): 33189-33196.
- [45] Shi G, Zhao Z H, Pai J H, et al. Highly sensitive, wearable, durable strain sensors and stretchable conductors using graphene/silicon rubber composites [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(42): 7614-7625.