



# 聚电解质@PLA 熔喷非织造材料柔性湿度传感器的制备及其传感性能

俞含琪, 孙 辉, 于 斌

(1. 浙江理工大学纺织科学与工程学院(国际丝绸学院), 杭州 310018; 2. 浙江省现代纺织技术创新中心, 浙江绍兴 312000)

**摘 要:** 为获得高性能、易便携的柔性湿度传感器, 以 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)为交联剂, 将不同摩尔质量比的聚电解质 2-(二甲氨基)甲基丙烯酸乙酯季铵盐(DEB)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)通过紫外光固化交联反应负载在聚乳酸熔喷非织造材料(Poly(lactic acid) melt-blown nonwovens material, PLA MB)表面, 制得聚电解质@PLA 熔喷非织造材料(DEB/MMA@PLA MB)柔性湿度传感器, 并探讨 DEB 和 MMA 的摩尔质量比对柔性湿度传感器的形貌、组成、传感性能和力学性能的影响。结果表明: 经过紫外光固化交联反应后, DEB/MMA 在 PLA MB 表面可均匀成膜; 当 DEB 与 MMA 摩尔质量比为 1:2 时, DEB/MMA@PLA MB 传感器在相对湿度 10%~90% 条件下, 传感性能良好、线性关系良好且响应时间短(10~80 s); 在高湿环境(相对湿度 53%~91%)下, 其响应时间仅为 10 s, 且具有静态稳定性和较好的动态稳定性; 与原 PLA MB 相比, DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的拉伸强度有所下降, 但断裂伸长率显著提高。该文可为生物可降解 PLA MB 在传感器制备方面的应用提供参考。

**关键词:** 聚乳酸; 聚电解质; 熔喷非织造材料; 柔性湿度传感器; 传感性能

**中图分类号:** TB324; TB34

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2023)11-0709-09

**引文格式:** 俞含琪, 孙辉, 于斌. 聚电解质@PLA 熔喷非织造材料柔性湿度传感器的制备及其传感性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2023, 49(6): 709-717.

**Reference Format:** YU Hanqi, SUN Hui, YU Bin. Preparation of a polyelectrolyte @ PLA melt-blown nonwoven material flexible humidity sensor and its sensing performance[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(6): 709-717.

## Preparation of a polyelectrolyte @ PLA melt-blown nonwoven material flexible humidity sensor and its sensing performance

YU Hanqi, SUN Hui, YU Bin

(1. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312000, China)

**Abstract:** To obtain a high-performance and portable flexible humidity sensor, the polyelectrolyte 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate (DEB) and methyl methacrylate (MMA) with different mole mass ratios were loaded on the surface of poly(lactic acid) melt-blown nonwovens material (PLA MB) via UV curable crosslinking reaction by use of the crosslinking agent of 1, 6-hexadiol diacrylate (HDDA). The DEB/MMA@PLA MB flexible humidity sensor was fabricated. The effects of the mole mass ratio of DEB and MMA on the morphology, composition, sensing performance and mechanical properties of the DEB/MMA@PLA MB flexible humidity sensor were studied. It is found that DEB/MMA could form a layer of uniform films on the surface of PLA MB after the UV curing crosslinking reaction. When the mole mass ratio of DEB/MMA is 1:2, the DEB/MMA@PLA MB flexible humidity sensor has good sensing

收稿日期: 2023-02-22 网络出版日期: 2023-06-07

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LTGS23E030005)

作者简介: 俞含琪(1997-), 女, 杭州人, 硕士研究生, 主要从事熔喷非织造材料功能改性方面的研究。

通信作者: 孙 辉, E-mail: wlzxywl@126.com

performance, high linear relationship and fast response (with the response time ranging from 10 s to 80 s). Especially in the high humidity environment (with the humidity ranging from 53% to 91%), the response time of the humidity sensor is only 10 s. Additionally, the DEB/MMA@PLA MB sensor has long-term stability and good cyclic stability. Compared with the original PLA MB, the tensile strength of the DEB/MMA@PLA MB flexible humidity sensor is decreased, but its elongation at break is significantly improved. It is expected that this study may provide reference for the preparation of biodegradable PLA MB based sensors.

**Key words:** PLA; polyelectrolyte; melt-blown nonwoven; flexible humidity sensor; sensing property

## 0 引言

空气湿度是医疗保健<sup>[1-3]</sup>、食品储存<sup>[4-5]</sup>和过程控制<sup>[6-8]</sup>等领域的重要参数和指标。在对空气湿度进行监测时,柔性湿度传感器不但能够实现准确测量、低成本、便携,而且还可以对复杂曲面物体的环境湿度实时监测,因此制备柔性湿度传感器十分重要<sup>[9]</sup>。通常,柔性传感器的基底材料有聚合物膜<sup>[10-12]</sup>、纸质材料<sup>[13]</sup>和纺织品等。然而,聚合物膜透气性较差,纸质材料受潮易破碎,普通机织或针织纺织品制造工艺复杂且成本更高,因此这些材料在柔性湿度传感器的制备应用方面有所不足。熔喷非织造材料作为一种新型纺织材料,不仅具有制造工艺简单、成本低且柔韧性好、透气性高等显著优点,而且其高孔隙率和高渗透率的特性有助于提高湿度传感性能<sup>[14]</sup>。然而,目前关于以熔喷非织造材料为基底材料制备柔性湿度传感器的研究较少报道。

聚乳酸熔喷非织造材料(Polylactic acid melt blown nonwoven material, PLA MB)是一种微米纤维材料,通常先由谷物中得到乳酸单体,再通过聚合反应得到可生物降解的脂肪族聚酯材料,最后通过熔喷纺丝法制备而成<sup>[15]</sup>。该材料不但是一种绿色环保材料,而且还具有传统熔喷非织造材料比表面积大、孔隙致密和质地柔软等特性<sup>[16]</sup>,可以满足柔性湿度传感器的基底材料柔软、耐化学腐蚀等需求。除了基底材料之外,湿敏导电材料也是柔性湿度传感器的核心材料。聚电解质是一种常用的湿敏材料,具有湿度测试量程宽、响应速度快、湿滞小、成本低等特点,受到广泛关注;将其负载在柔性基材上,能实现柔性湿度传感器的制备<sup>[17-18]</sup>。聚电解质在高相对湿度下的稳定性较差,因而会影响传感器的稳定性、湿敏特性和使用寿命<sup>[19]</sup>。交联法是一种提高聚电解质材料湿敏性能的有效方法<sup>[20]</sup>,通过在形成聚电解质的单体中交联引入疏水单体,并调节聚合物链中疏水单体的含量,达到调节湿敏涂层亲疏水性平衡的作用<sup>[21]</sup>,从而使柔性湿度传感器的湿

敏导电层达到优异的湿敏传感性能。

本文首先将甲基丙烯酸二甲氨乙酯(2-(Dimethylamino) ethyl methacrylate, DE)季铵化,制得 2-(二甲氨基)甲基丙烯酸乙酯季铵盐(Polyelectrolyte composed of 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate, DEB);然后以 DEB 为湿敏单体,以 1,6-己二醇二丙烯酸酯(1,6-Hexadiol diacrylate, HDDA)为交联剂,将 DEB 与疏水性的甲基丙烯酸甲酯(Methyl methacrylate, MMA)进行紫外固化反应,在 PLA MB 表面形成具有交联网络结构的聚电解质湿敏涂层,得到 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器;最后通过改变聚电解质 DEB 与 MMA 摩尔质量比,研究不同 DEB 与 MMA 摩尔质量比对湿度传感器的组成、结构、传感性能和力学性能的影响。本文的结果可为制备用于监测环境湿度的非织造基材柔性湿度传感器提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及仪器

材料:甲基丙烯酸二甲氨乙酯(DE, 99%)、对苯二酚(AR, 99%)、甲基丙烯酸甲酯(MMA, CP98%, 含 30% MEHQ 稳定剂)、二丙烯酸 1,6-己二醇酯(HDDA, 90%)、光引发剂 369(97%),均购自上海麦克林生化科技有限公司;溴代正丁烷(1-Br, 99%),购自上海易恩化学技术有限公司;丙酮(AR),购自杭州双林化工试剂有限公司;无水乙醚(AR),购自国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇(AR),购自高晶化工;聚乳酸熔喷非织造材料(PLA MB, 30 g/m<sup>2</sup>),购自斯马丁集团有限公司。

仪器:紫外线高压汞灯(GY250,北京天脉恒辉光源电器有限公司);扫描电子显微镜(Ultra55,德国蔡司公司);傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet5770,美国 Nicolet 公司);核磁共振波谱仪(WNR-I 400 M,武汉中科牛津波谱技术有限公司);数字源表(Keithley 2400,美国吉时利仪器公司)和电子强力机(YG026D,温州方圆仪器有限

公司)。

### 1.2 2-(二甲氨基)甲基丙烯酸乙酯季铵盐的制备

将 DE(40 g, 0.254 mol)、1-Br(34.9 g, 0.254 mol)和对苯二酚(0.75 g, 6.8 mmol)溶解在丙酮(80 mL)中,在氮气氛围和 40 °C 条件下磁力搅拌溶液 20 h,得到白色沉淀物;抽滤得到的沉淀物用丙酮和无水乙醚冲洗,得到白色粉末;在室温下真空干燥,得到 2-(二甲氨基)甲基丙烯酸乙酯季铵盐(DEB)。DEB 的合成原理如图 1 所示。

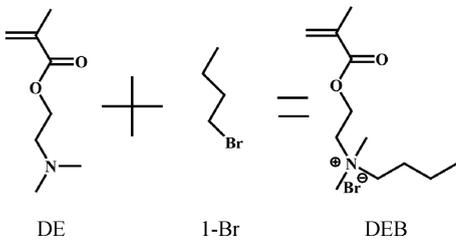


图 1 DEB 的合成原理图

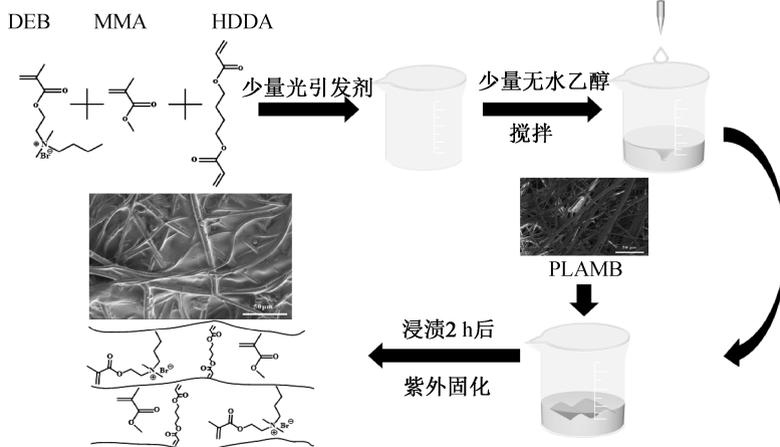


图 2 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器制备流程图

表 1 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的原料配比

试样编号	DEB 与 MMA 摩尔质量比	DEB/g	MMA/g	光引发剂/g	HDDA/g
0 <sup>#</sup>	PLA MB	0.000	0.000	0.000	0.000
1 <sup>#</sup>	2:1	1.490	0.250	0.060	0.113
2 <sup>#</sup>	1:1	1.305	0.435	0.060	0.113
3 <sup>#</sup>	1:2	1.044	0.696	0.060	0.113
4 <sup>#</sup>	1:3	0.870	0.870	0.060	0.113

### 1.4.2 核磁共振氢谱测试

采用核磁共振波谱仪以 500 MHz 的频率测量核磁共振(<sup>1</sup>H NMR)光谱,溶剂为 CDCl<sub>3</sub>,进一步验证 DE 和 DEB 的结构。

### 1.4.3 扫描电子显微镜测试

使用扫描电子显微镜观察 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的表面形貌。从 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器中取 2 mm<sup>2</sup> 的样品用导电胶粘贴在电镜台上镀金,扫描电压为 3 kV。结

### 1.3 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的制备

DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器制备流程见图 2。在室温下,将 DEB 与 MMA 按照表 1 的配比共混,形成不同摩尔质量比的混合物。然后,将 1.740 g 上述混合物、0.113 g HDDA 和 0.060 g 光引发剂 369 溶解于无水乙醇(2 mL)中,形成混合溶液;将 PLA MB 浸渍在混合溶液中,室温下紫外光照射 2 min,诱导 PLA MB 表面的混合物发生紫外光固化交联反应,制得不同摩尔质量比的 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器,具体试样编号及配比列于表 1 中。

### 1.4 样品的性能及表征

#### 1.4.1 傅里叶红外光谱测试

采用傅里叶变换红外光谱仪对 DE 和 DEB 的溴化钾压片和 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器进行化学结构的表征,扫描范围为 4000~500 cm<sup>-1</sup>。

合能谱分析仪对 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的表面元素进行分析。

#### 1.4.4 传感性能测试

采用数字源表测试湿度传感器的各项传感性能参数(响应时间、循环稳定性、静态稳定性和线性度等),在其平衡状态下的饱和盐溶液(相对湿度 11%~91%)作为湿度源。

a) 响应时间测试。将湿度传感器置于相对湿度较低的湿度瓶中,直到传感器的阻抗模量稳定,然后

将传感器转移到相对湿度较高的湿度瓶中,测得所制备的湿度传感器的响应时间。

b)稳定性测试。一般来说,由于湿敏涂层和水分子之间的强烈相互作用,在解吸过程中,水分子很难从涂层中去除,电阻难以恢复到初始数值。通过测量加湿和干燥过程中的电阻,可分析 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的循环稳定性。在相对湿度 75% 条件下测量 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器 30 min 内的电阻,通过电阻变化率 ( $\Delta R/R_0$ ) 表征其静态稳定性,其计算依据式(1):

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} \quad (1)$$

其中: $R$  为处于某一相对湿度下传感器的电阻, $R_0$  为湿度传感器的初始电阻。

c)线性度测试。柔性湿度传感器的输入端与输出端的线性关系称为线性度。线性度越接近 1,表明线性特性越好。在 25 °C 和 75% 相对湿度条件下,测得所制备的湿度传感器的电流-电压 ( $I-V$ ) 特性曲线;在 11%~91% 相对湿度范围内,测得所制备的湿度传感器的电阻随相对湿度相对变化曲线。

#### 1.4.5 拉伸性能测试

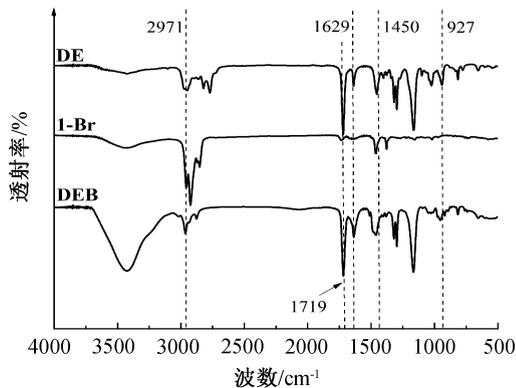
采用电子强力机测试样品的拉伸强力和伸长率。根据《非织造布断裂强力及断裂伸长的测定》(FZ/T 60005—91),将非织造布裁剪成宽度  $(20.0 \pm 0.5)$  mm,长度满足夹持距离 50.0 mm,拉伸速度  $(100.0 \pm 10.0)$  mm/min,预加张力 2 N,记录最大断裂强力及断裂伸长。每个摩尔质量比的 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器各测量 5 次,计算平均值。

## 2 结果与讨论

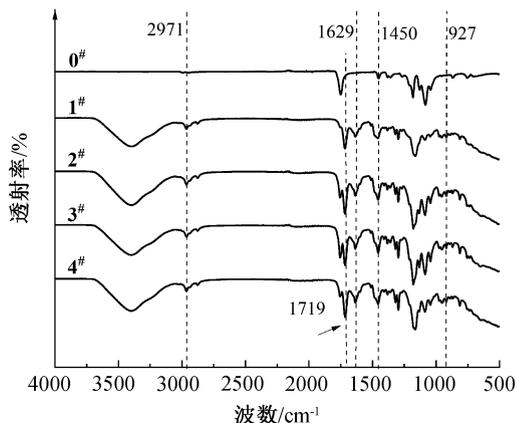
### 2.1 FT-IR 分析

图 3(a)为 DE、1-Br 和 DEB 的 FT-IR 谱图,从图中可以看出:所有样品的谱图在  $2971 \text{ cm}^{-1}$  附近都有多重峰,对应于样品中甲基、亚甲基的 C—H 伸缩振动,在  $1450 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于样品中末端双键的 C—H 平面内弯曲振动。在 DE 和 DEB 的谱图中, $1719 \text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰对应于 C=O 的伸缩振动; $1629 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰对应于 C=C 的伸缩振动; $927 \text{ cm}^{-1}$  处的特征吸收峰对应于末端双键的 C—H 面外弯曲振动。当季铵化后,单体 DEB 的谱图中出现了对应于在  $1719 \text{ cm}^{-1}$  处羧酸酯的 C=O,而在  $1629 \text{ cm}^{-1}$  处属于 DE 的双键特征峰未发生明显变化,说明季铵化未改变 DE 的羧酸酯

和双键处的化学结构,成功合成了 DEB 单体。PLA MB 和不同摩尔质量比的 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的 FT-IR 谱图如图 3(b)所示,从图中可以看出: $870 \text{ cm}^{-1}$  对应酯的特征峰, $757 \text{ cm}^{-1}$  对应甲基的特征峰<sup>[22]</sup>,表明基底材料为 PLA MB;图 3(b)中所示的特征峰可以与图 3(a)一一对应,说明 DEB/MMA 已成功负载在 PLA MB 表面。



(a) DE、1-Br和DEB



(b) PLA MB和DEB/MMA@PLA MB柔性湿度传感器

图 3 DE、1-Br、DEB 以及 PLA MB 和 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的 FT-IR 谱图

### 2.2 $^1\text{H}$ NMR 分析

DE 和季铵化后 DEB 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图如图 4 所示。图 4(a)显示:DE 共有 6 种不同化学环境的质子,化学位移为  $6.0 \times 10^{-6}$  和  $5.5 \times 10^{-6}$  的峰对应于 DE 双键上的质子 a 和 b,化学位移  $1.92 \times 10^{-6}$  处峰为归属于  $-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}=\text{O}-$  的甲基基团质子;对于  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  的甲基基团质子,由于  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  中 N 离子的电负性较大,化学位移向低场位移至  $2.28 \times 10^{-6}$ ;化学位移为  $4.23 \times 10^{-6}$  和  $2.60 \times 10^{-6}$  峰分别对应于 DE 中 2 个亚甲基的质子 c 和 d。

季铵化的 DEB 共有 10 种不同化学环境的质子,多出的 4 种质子归属于季铵化后引入的 4 种碳上质子;由于季铵化后形成的  $\text{N}^+$  具有很强的吸电

子效应,使得分子上 c、d、e、g 的质子的信号均向低场移动,化学位移增大(图 4(b))。由于质子 d、g 对应的碳有两个取代基,而 e 对应的碳只有一个取代基,d、g 的化学位移值要高于 e。以上结果说明,DEB 单体已制备成功。

### 2.3 SEM 分析

PLA MB 和不同摩尔质量比的 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的 SEM 图如图 5(a)—(e)所示。从图 5(a)—(e)中可以看出:原 PLA MB 的纤网中纤维随机交错,孔隙率大,负载湿敏涂层后,PLA MB 的表面出现由 DEB/MMA 形成的均匀致密结构;随着 MMA 含量的逐渐增加,涂层逐渐呈现出孔洞,这可能是由于 MMA 的固化收缩率大<sup>[10]</sup>,当 MMA 含量过高(DEB 与 MMA 摩尔质量比为 1:3)时,DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器表面涂层固化收缩形成孔洞,表面不再连续均匀。DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的 EDS 谱图如图 5(f)所示,可以看出:在 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器中出现大量的 Br 元素,说明聚电解质湿敏涂层 DEB/MMA 已经成功负载在 PLA MB 上,与图 3(b)FT-IR 谱图的结果一致。

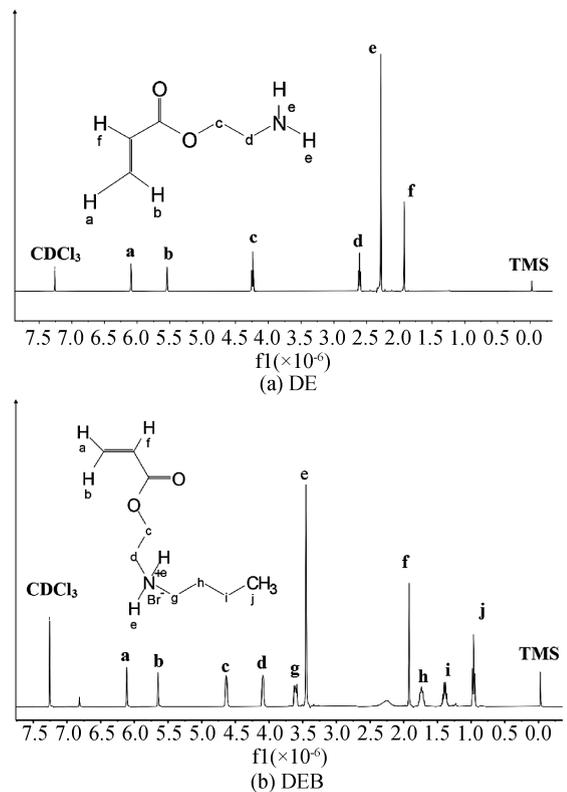


图 4 DE 和季铵化后的 DEB 的<sup>1</sup>H NMR 谱图

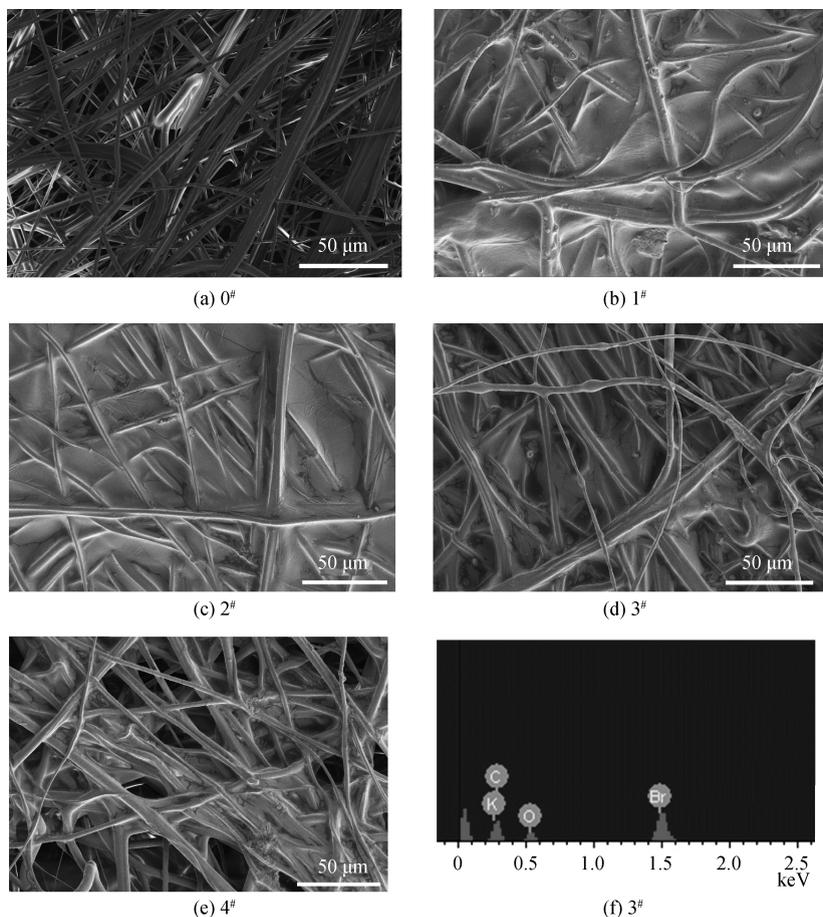


图 5 PLA MB 和 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的 SEM 图以及 3# 样品的 EDS 谱图

## 2.4 传感性能分析

### 2.4.1 响应时间分析

不同摩尔质量比的 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器在 11%~91% 相对湿度条件下的响应曲线如图 6 所示。从图 6 中可以看出:当相对湿度较低(11%~53%)时, MMA 含量越低,传感器的响应时间越短,约 30 s;当相对湿度增加至 53%~91%,传感器的响应时间进一步降低,对于 3<sup>#</sup> 样品,

当 DEB 与 MMA 摩尔质量比为 1:2 时,响应时间可达 10 s;然而,对于 4<sup>#</sup> 样品,当 DEB 与 MMA 摩尔质量比为 1:3 的传感器,响应时间又有增加,在所研究的相对湿度范围内,响应时间一直保持为 60 s,响应时间较长。因此,对于 3<sup>#</sup> 样品,当聚电解质涂层 DEB 与 MMA 摩尔质量比为 1:2 时,DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的响应时间较短,响应较为灵敏。

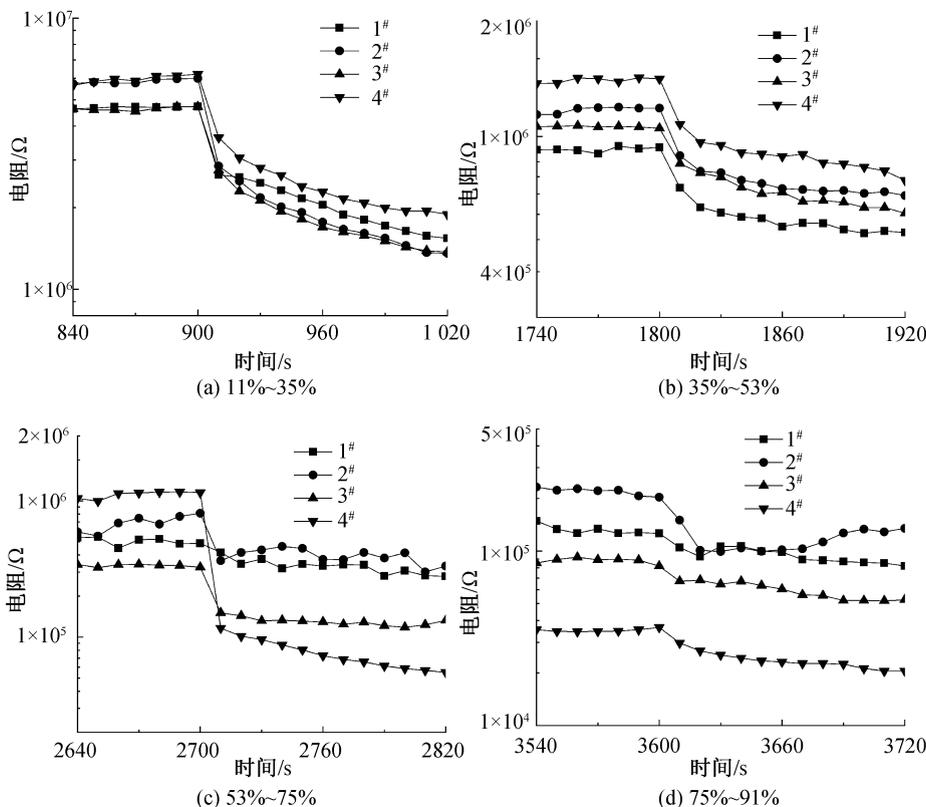


图 6 不同相对湿度下 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的响应曲线

### 2.4.2 稳定性分析

不同摩尔质量比的 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器在 11% 和 91% 相对湿度条件下的动态循环稳定曲线如图 7(a) 所示。从图 7(a) 中可以看出:对于 2<sup>#</sup> 样品,当 DEB 与 MMA 摩尔质量比为 1:1 且 MMA 含量较低时,DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的电阻在高相对湿度和低相对湿度之间不断循环后未能恢复到其原始值;对于 3<sup>#</sup> 样品,当 DEB 与 MMA 摩尔质量比为 1:2 时,传感器的电阻在相对湿度高低循环变化 4 次后基本恢复到初始值,稳定性最好;而对于 4<sup>#</sup> 样品,当 DEB 与 MMA 摩尔质量比为 1:3 时,传感器电阻循环稳定性又变差。DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器在 75% 相对湿度条件下的静态稳定曲线如图 7(b) 所示,从图中可以看出:在所监测的 30 min 中

内,所制备不同摩尔质量比的湿度传感器电阻变化率基本是恒定的,这也验证该湿度传感器的确有良好的静态稳定性。

### 2.4.3 线性度分析

不同摩尔质量比的 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器在 25 °C 和 75% 相对湿度条件下的电流-电压( $I-V$ )特性曲线如图 8 所示。从图 8 中可以看出:当电压从 -5 V 逐渐增加到 5 V 时,湿度传感器的电流随之增加,并且电流与电压之间的线性相关性较好,对于 3<sup>#</sup> 样品,当 DEB 与 MMA 摩尔质量比为 1:2 时, $R^2$  最接近 1,线性相关性最好,传感性能最佳。

不同摩尔质量比的 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器在 11%~91% 相对湿度范围内电阻随相对湿度相对变化曲线如图 9 所示。图 9 表明:

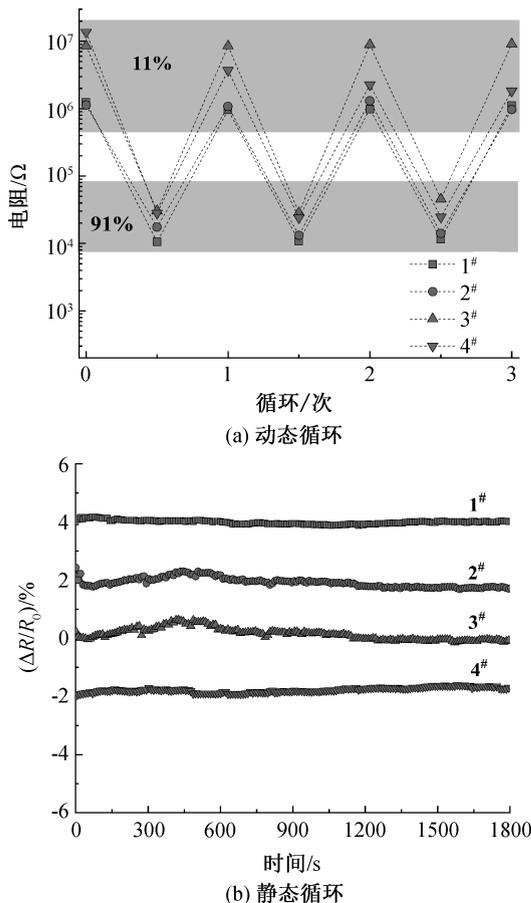


图 7 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的动态循环曲线和静态稳定曲线图

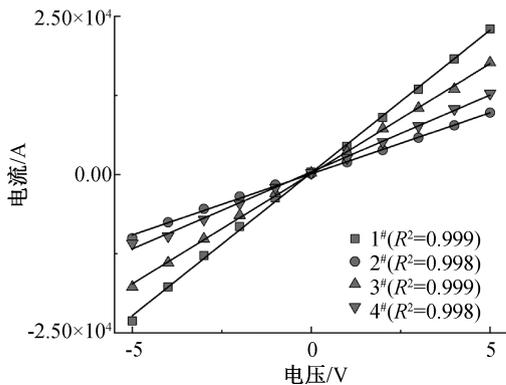


图 8 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的电流-电压曲线图

在测试范围内,所制备的湿敏传感器的电阻随着相对湿度的增加而逐渐降低,其原因可能与不同相对湿度下季铵盐的离解度不同有关;在较低的相对湿度(小于 53%)下,只有少量的水分子吸附在涂层中。由于水分子含量有限,只有部分聚电解质季铵盐被电离,因而产生较高的涂层电阻。随着相对湿度的增加,更多的季铵盐被电离并参与季铵盐的传导,导致电阻迅速下降。但随着相对湿度的进一步增加,电离度趋于饱和,对电阻变化的贡献变小,导

致电阻变化很小<sup>[10]</sup>。另外,从图 9 中可以看出,随着 MMA 含量的提升, $R^2$  越接近 1 线性度越高。根据上文的响应时间和循环稳定分析,当 DEB 与 MMA 摩尔质量比为 1:2 时,3# 样品的湿度传感器具有较好的传感性能。

## 2.5 拉伸性能分析

PLA MB 和不同摩尔质量比的 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的力学拉伸性能如图 10 所示。从图 10 可知:原 PLA MB 的纵向拉伸强度约为 0.17 MPa,断裂伸长率约为 5%,负载湿敏涂层后,DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的拉伸强度有所下降,断裂伸长率显著提高;负载湿敏涂层后,与原 PLA MB 相比,制得的 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器吸湿性能提升,其原因可能是大分子链之间所含水分增多,相互作用力减弱,在外力作用下容易产生滑移,导致 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的拉伸强度降低、断裂伸长率增加;随着 MMA 含量的增加,DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的拉伸强度和断裂伸长率均有所降低,这是由于 MMA 含量增加,湿敏涂层在 PLA MB 表面难以均匀成膜,导致其力学性能恶化。

## 3 结论

本文将聚电解质 DEB 与 MMA 交联在 PLA MB 表面,制备成 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器,并探究 PLA MB 作为柔性湿度传感器基底材料的可行性。主要结论如下:

a) 经过季铵化反应,得到的产物中保留了 DE 中羧酸酯和双键结构,并出现了大量溴离子,这表明 DEB 制备成功。

b) 对于制备的 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器,当聚电解质层中 DEB 与 MMA 摩尔质量比不超过 1:2 时,其在 PLA MB 表面可均匀成膜。

c) 在 11%~91% 的相对湿度条件下,当 DEB 与 MMA 摩尔质量比为 1:2 时,DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器响应时间较短,在高湿环境(相对湿度 53%~91%)下仅为 10 s;动态和静态循环稳定性较好,线性度最接近于 1,所制备的柔性湿度传感器的传感性能最佳。相比于原 PLA MB,湿度传感器的拉伸强度有所下降,但其断裂伸长率显著提高。

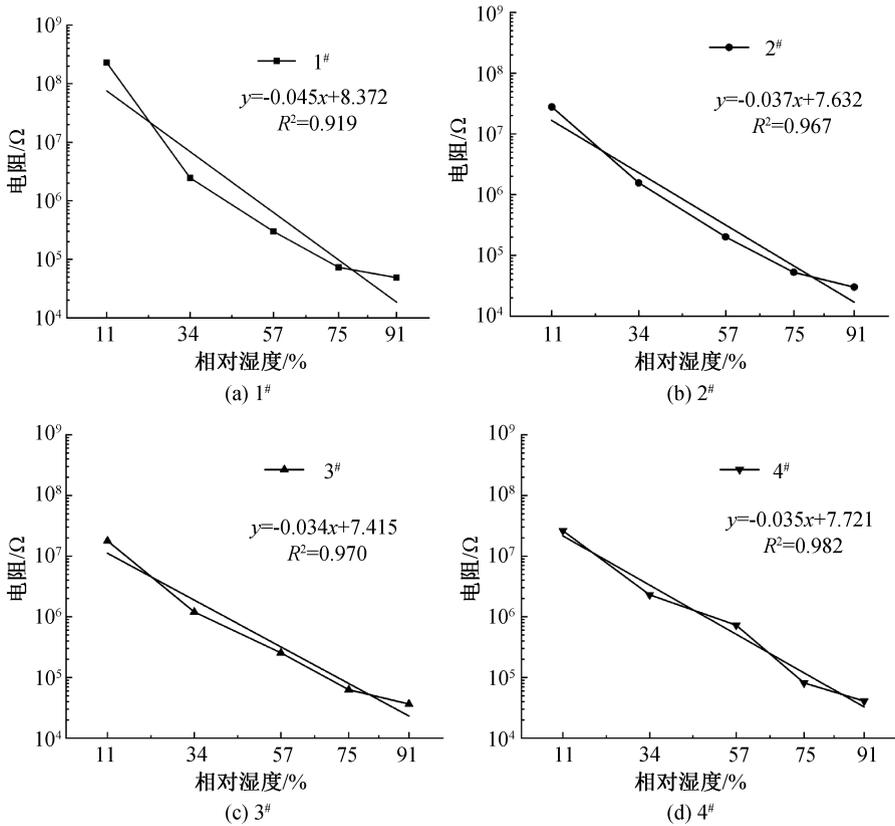


图9 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的电阻随相对湿度相对变化曲线

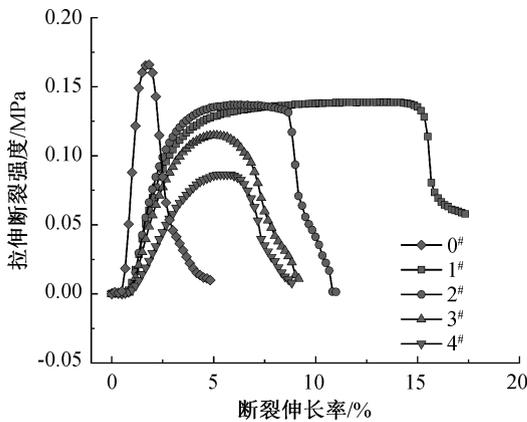


图10 PLA MB 和 DEB/MMA@PLA MB 柔性湿度传感器的拉伸性能曲线

## 参考文献:

[1] Davis R E, McGregor G R, Enfield K B. Humidity: A review and primer on atmospheric moisture and human health[J]. *Environmental Research*, 2016, 144: 106-116.

[2] Dai J X, Zhao H R, Lin X Z, et al. Ultrafast response polyelectrolyte humidity sensor for respiration monitoring[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(6): 6483-6490.

[3] Cao Q, Yu C, Cheng X F, et al. Polysquaramides: Rapid and stable humidity sensing for breath monitoring and morse code communication [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 320: 128390.

[4] Moratalla-López N, Lorenzo C, Chaouqi S, et al. Kinetics of polyphenol content of dry flowers and floral bio-residues of saffron at different temperatures and relative humidity conditions[J]. *Food Chemistry*, 2019, 290: 87-94.

[5] Cheng Y H, Wang J G, Qiu Z J, et al. Multiscale humidity visualization by environmentally sensitive fluorescent molecular rotors[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(46): 1703900.

[6] Zafar Q, Abdullah S M, Azmer M I, et al. Influence of relative humidity on the electrical response of PEDOT: PSS based organic field-effect transistor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 255: 2652-2656.

[7] Liu M Y, Guo S B, Xu P C, et al. Revealing humidity-enhanced NH<sub>3</sub> sensing effect by using resonant microcantilever[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 257: 488-495.

[8] Palaparthi V S, Kalita H, Surya S G, et al. Graphene oxide based soil moisture microsensor for in situ agriculture applications[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 273: 1660-1669.

[9] 李承臻. 柔性湿度传感器的制备与湿敏性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2019: 4-7.

[10] 倪旭. 高分子湿敏涂层的构筑及其性能研究[D]. 无

锡: 江南大学, 2020: 13-14.

- [11] 张巍, 王洋洋, 秦浩, 等. 柔性湿度传感器制作技术研究[J]. 传感器与微系统, 2020, 39(5): 45-47.
- [12] 刘睿. 基于聚四氟乙烯微孔滤膜的柔性湿度传感器研究[D]. 南京: 东南大学, 2018: 8-13.
- [13] Duan Z H, Jiang Y D, Yan M G, et al. Facile, flexible, cost-saving, and environment-friendly paper-based humidity sensor for multifunctional applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11 (24): 21840-21849.
- [14] Wang F, Jiang J J, Sun F Q, et al. Flexible wearable graphene/alginate composite non-woven fabric temperature sensor with high sensitivity and anti-interference[J]. Cellulose, 2020, 27(4): 2369-2380.
- [15] 黄逸伦. 可生物降解的熔喷非织造材料研究现状[J]. 合成技术及应用, 2021, 36(3): 17-21.
- [16] 孙焕惟, 张恒, 甄琪, 等. 聚乳酸熔喷法非织造材料的应用及改性研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(5): 146-153.
- [17] Wang L L, Duan X C, Xie W Y, et al. Highly chemoresistive humidity sensing using poly (ionic liquid) S [J]. Chemical Communications, 2016, 52 (54): 8417-8419.
- [18] Fei T, Dai J X, Jiang K, et al. Stable cross-linked amphiphilic polymers from a one-pot reaction for application in humidity sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 227: 649-654.
- [19] Fei T, Jiang K, Liu S, et al. Humidity sensors based on Li-loaded nanoporous polymers [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 190:523-528.
- [20] Zhao H R, Zhang T, Qi R R, et al. Organic-inorganic hybrid materials based on mesoporous silica derivatives for humidity sensing [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 248: 803-811.
- [21] Li Y, Zhang L F, Yang M J, et al. Improving humidity sensing properties of copolymer-based polyelectrolytes by modifying the chemical structure and content of the comonomers [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 301: 127061.
- [22] 盛沈俊, 王昉, 牛玉芳. 微孔聚 L-乳酸(PLLA)的扫描电镜分析与红外光谱分析[J]. 化学世界, 2013, 54 (12): 710-713.

(责任编辑:张会巍)