

文章编号:1671-6833(2019)02-0072-05

石墨烯/TPU/PDMS 导电复合材料的拉伸敏感性能研究

代 坤^{1,2}, 孔威威¹, 展鹏飞¹, 宗继友¹, 翟 威², 刘春太^{1,2}

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学 橡塑模具国家工程研究中心, 河南 郑州 450001)

摘 要: 通过静电纺丝和喷涂工艺制备了含导电纤维网络的石墨烯(G)/热塑性聚氨酯(TPU)/聚二甲基硅氧烷(PDMS)导电复合材料, 并对其拉伸敏感性能进行了研究. 在拉伸应力场中, 该导电复合材料断裂伸长率大(165%). 随拉伸应变增加, 复合材料拉敏响应度先缓慢上升, 当应变大于 50% 时, 发生突变, 整体表现出正的应变电阻响应行为. 基于 PDMS 的封装作用, 材料在循环应力场中表现出较弱的滞后效应和稳定的电阻响应行为. 在电阻响应循环曲线中, 复合材料在不同的应变幅度下均表现出良好的响应稳定性, 在柔性可穿戴电子设备领域具有良好的应用前景.

关键词: 聚二甲基硅氧烷; 导电网络; 导电高分子复合材料; 封装; 拉伸敏感性能; 滞后效应

中图分类号: TQ320. 6 **文献标志码:** A **doi:**10. 13705/j. issn. 1671-6833. 2019. 02. 012

0 引言

导电高分子复合材料(CPCs)是由高分子基体和导电填料[石墨烯(G)、碳纳米管、金属粉末等]复合制备而成的一类功能型高分子复合材料, 在电子电工、运动器材、航空航天、环境监测等领域具有广泛的应用前景^[1-3].

CPCs 在应力场刺激下(拉伸、压缩、弯曲和扭转等)表现出明显的电阻-应变响应行为, 这是由于 CPCs 内部导电网络发生变化引起的. 一般而言, 在应力场刺激下, CPCs 的内部导电网络同时存在着破坏与重建两种机制. 当导电网络的破坏占主导地位时, 体系电阻增大; 当导电网络重建占主导地位时, 体系电阻减小^[4]. 这两种机制为 CPCs 作为柔性应变传感器的应用提供了理论基础, 相关的研究受到了学术界和产业界的广泛关注.

然而, 传统 CPCs 的拉伸敏感性能在稳定性和可重复性等方面仍存在不足, 表现出严重的滞后效应, 甚至伴有明显的“肩峰”现象, 这限制了其应用. 因此, 本论文采用静电纺丝和喷涂工艺制备出 G/热塑性聚氨酯(TPU)导电纤维膜, 然后利用聚二甲基硅氧烷(PDMS)进行封装处理, 制备

出具有“三明治”结构的 G/TPU/PDMS 导电复合材料, 并对其应力-应变行为和应变-电阻行为进行了研究.

1 实验部分

1.1 实验原料及化学试剂

热塑性聚氨酯(TPU), 聚醚型, 型号 1185A, 德国巴斯夫股份公司; 石墨烯油墨, 苏州恒球石墨烯科技有限公司; 聚二甲基硅氧烷(PDMS), 型号 Sylgard 184, 美国道康宁(Dow Corning)公司; 双组分液体硅橡胶, A 组分(预聚体, 1 kg)和 B 组分(固化剂, 100 g); 四氢呋喃(THF), 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 乙醇, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限责任公司; 去离子水, 明澈-D24UV, 上海默克密理博有限公司.

1.2 实验设备及仪器

DF-101S 型恒温加热磁力搅拌器(河南省予华仪器有限公司); UTM2203 型电子万能试验机(深圳三思纵横科技股份有限公司); FEES-4800 型扫描电子显微镜(日本日立高新技术公司); JEM-2100F 型透射电子显微镜(日本电子株式会

社公司);HD-130 型气动喷笔(锐壹科技有限公司);Model KH-2 型静电纺丝机(济南良睿科技有限公司);FA1004B 型电子分析天平(上海越平教学仪器公司);ZKXF 型电热真空干燥箱(上海树立仪器仪表有限责任公司);DMM4050 型数字万用表(美国泰克公司)。

1.3 G/TPU/PDMS 导电复合材料的制备

首先将未经稀释的石墨烯油墨(rGO ink)放置于超声清洗机中超声 50 min,使其达到均匀分散的状态.利用喷涂的方法将石墨烯油墨喷涂在静电纺丝膜上^[5-6](纺丝电压为 25 kV,针头与接收辊距离为 20 cm,滚筒转速为 600 r/min),得到 G/TPU 导电纤维膜.然后,将 PDMS 预聚体和固化剂利用搅拌器搅拌均匀,放入 80 ℃烘箱中保温 10 min,使其达到半固化的状态.再将导电纤维膜覆盖在半固化的 PDMS 上,同时在膜的两端涂上导电银胶,连接铜胶带作为电极.最后在上边旋涂上一层 PDMS,并将其置于 80 ℃的烘箱中进行固化处理,得到 G/TPU/PDMS 导电复合材料。

1.4 G/TPU/PDMS 导电复合材料的表征与测试

透射电镜观察(TEM):在透射电子显微镜下观察实验所用的石墨烯油墨的表面微观结构。

扫描电镜观察(SEM):将 G/TPU 导电纤维膜、G/TPU/PDMS 导电复合材料放置于液氮中淬断,并分别对其表面和断面进行喷金处理,在扫描电子显微镜下观察它们的表面和断面形貌。

拉伸敏感性能测试:采用实验室自行组装的电阻-力-时间综合分析系统对该导电复合材料进行拉伸敏感性能测试.该装置主要由 DMM4050 型数字万用表、SUNS-UTM2203 型单轴拉伸测试仪、电脑等组成.如图 1 所示.在测试过程中,将试样两端的电极固定在单轴拉伸测试仪(最大拉伸载荷为 100 N)的两个绝缘夹板上,铜带电极之间的距离为 20 mm,拉伸速率为 10 mm/min.单轴拉伸测试仪开始工作后,试样的电阻(R)、应力(σ)和应变(ε)数据可通过台式万用表 DMM4050 和电脑采集。

2 结果与讨论

2.1 G/TPU/PDMS 导电复合材料的微观形态

图 2(a)为石墨烯油墨的 TEM 照片.从图中可以看出石墨烯具有二维片状结构,比表面积大,表面有褶皱结构,这些特征对导电复合材料在应

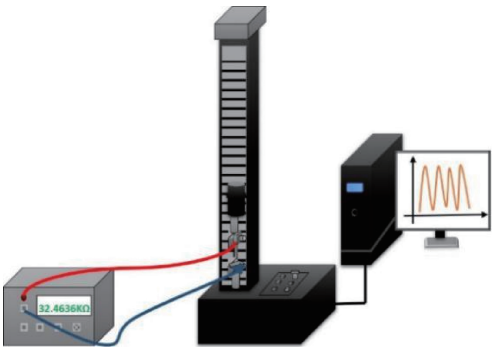
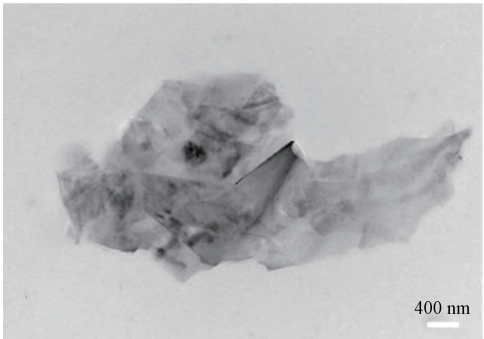
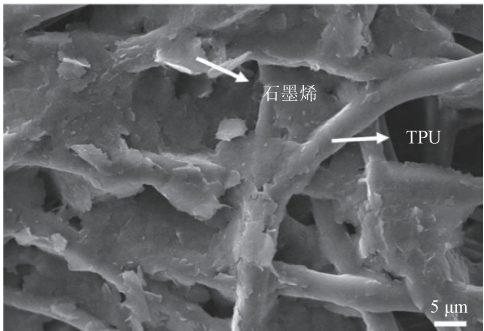


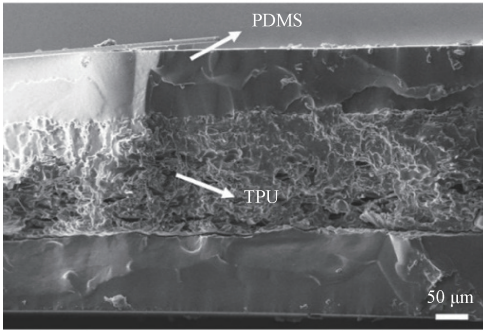
图 1 电阻-力-时间综合分析系统示意图
Fig.1 Schematic diagram of resistance-stress-time comprehensive analysis system



(a) 石墨烯油墨的TEM照片



(b) G/TPU导电纤维膜的表面SEM照片



(c) G/TPU/PDMS导电复合材料的断面SEM照片

图 2 G/TPU/PDMS 导电复合材料的微观形貌

Fig.2 Morphology of G/TPU/PDMS CPCs

力场中的电阻响应是有利的^[7-8].图 2(b)为 G/TPU导电纤维膜的表面 SEM 照片.石墨烯呈鳞片状,均匀地覆盖在相互交错的 TPU 纤维表面,相互搭接构成良好的导电网络.图 2(c)为

G/TPU/PDMS 导电复合材料的断面 SEM 照片. 从中可以清楚地观察到 G/TPU/PDMS 导电复合材料呈“三明治”结构, 即 PDMS 包裹在石墨烯和 TPU 形成的导电纤维膜表面. 少量的 PDMS 已经进入 TPU 纤维的缝隙中, 这是因为 PDMS 具有较低的黏度和表面张力^[9]. 这样有助于石墨烯在 TPU 纤维上固定, 防止石墨烯片在拉伸过程中发生滑移甚至脱落.

2.2 G/TPU/PDMS 导电复合材料在单轴拉伸过程中的力学性能和电学性能研究

图 3 为 G/TPU/PDMS 导电复合材料的应力和响应度($\Delta R/R_0$, 其中 $\Delta R = R - R_0$, ΔR 为试样在拉伸过程中电阻的变化值, R_0 为试样的初始电阻值)随应变变化的曲线. 从图 3 可以看出, 随着应变的增加, 复合材料响应度的变化分为两个阶段. 在初始阶段, 响应度随应变增长缓慢; 当应变大于 50% 时, 响应度随应变急剧上升. 这是因为 G/TPU/PDMS 导电复合材料在拉伸过程中, 内部导电层存在两种机制: ①分布在 TPU 纤维上的石墨烯网络会沿拉伸方向发生断裂; ②TPU 纤维沿拉伸方向排列, 使得相邻 TPU 纤维表面包覆的石墨烯片间的距离减小^[10]. 小应变下, 两种机制激烈竞争, 复合材料的电阻随应变缓慢增长. 当应变继续增大时(>50%), 机制①逐渐成为主导, 电阻急剧增大. 大的拉伸应变也会导致部分 TPU 纤维断裂, 进一步加剧了复合材料中石墨烯导电网络的破坏. 除此之外, G/TPU/PDMS 导电复合材料的断裂伸长率可达 165%, 表现出优异的可拉伸性能, 这为其作为柔性应变传感器奠定了基础. G/TPU/PDMS 导电复合材料的应力-应变曲线中出现了两个明显的应力断裂峰. 这主要和 TPU 纺丝膜和 PDMS

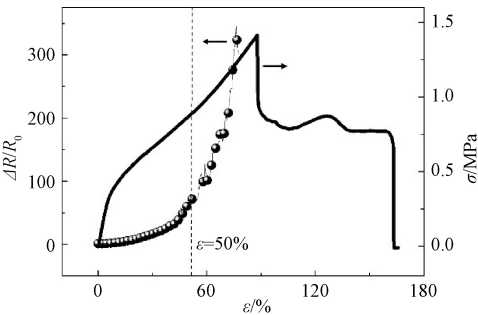


图 3 G/TPU/PDMS 导电复合材料响应度和应力随应变变化曲线

Fig.3 The sensitivity-stress and strain-stress curves of G/TPU/PDMS CPCs

膜之间形态结构和力学性能的差异有关. 由于 TPU 纺丝膜特殊的纤维网络结构, 在拉伸过程中, PDMS 膜会先于 TPU 纺丝膜断裂(对应第一个应力断裂峰); 随着拉伸应变继续增大, TPU 纺丝膜的纤维网络结构被逐渐破坏, 直至完全断裂(对应平台和第二个应力断裂峰).

Kim 等^[11]研究证明, 通过调节 PDMS 与固化剂的比例, 改变上下封装层的弹性模量, 可以有效改善这种导电复合材料的延展性, 这对提高该导电复合材料的可拉伸性能具有重要意义.

2.3 G/TPU/PDMS 导电复合材料在循环拉伸应力场下的力学性能研究

图 4 为 G/TPU/PDMS 导电复合材料在 10%、20%、30%、40% 应变下循环 50 次的应力-应变曲线. 从图 4 可以看出, 在每个循环中, G/TPU/PDMS 导电复合材料都展现出较弱的滞后效应, 应力恢复到 0 时应变还不能恢复到 0, 施加应变越大, 材料产生的残余应变越大. 这是因为高分子材料具有黏弹性, 高分子链段间具有内摩擦力. 在循环拉伸过程中, TPU 分子链段发生重排, 外力所做的功一部分会用于克服链段间内摩擦阻力转化为热, 使应变跟不上应力的变化, 产生残余应变. 同时, 固化后的 PDMS 具有高的拉伸强度, 这使得复合材料的滞后效应相应减弱^[12]. 且经历多次的循环拉伸后该导电复合材料的力学性能未发生较大的改变.

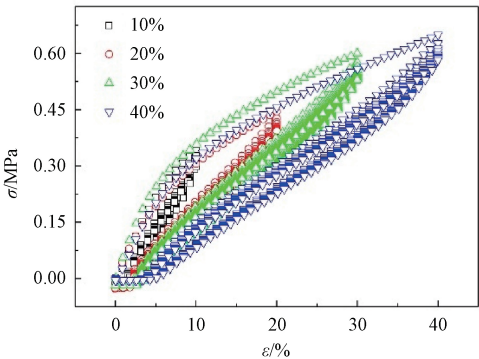


图 4 G/TPU/PDMS 导电复合材料在不同应变下循环 50 次的应力-应变曲线

Fig.4 The stress-strain curves of the G/TPU/PDMS CPCs circularly stretched for 50 times under different strains

2.4 G/TPU/PDMS 导电复合材料在循环拉伸应力场下的应变敏感性能研究

图 5 为 G/TPU/PDMS 导电复合材料在应变分别为 5%、10%、20%、40% 时的循环电阻-应变响应行为. 笔者选取 1-10 和 41-50 循环对其循环

电阻-应变响应行为进行分析.由图 5 可得,当定应变为 5% 时,该导电复合材料的响应度为 0.91;当定应变增加到 10%、20%、40% 时,响应度依次增加到 3.69、7.24、44.25.即响应度随拉伸应变的增加而增加,这与前面单轴拉伸结果一致.在循环拉伸过程中,响应度峰值和响应度谷值基本保持恒定,与之前文献中所报道的 G/TPU 导电复合

材料相比,电阻响应峰初始上升的现象明显减弱^[13],这表明 G/TPU/PDMS 导电复合材料具有良好的稳定性和可重复性.同时,在应变回复过程中,电阻响应循环曲线中未出现“肩峰”.肩峰的形成往往与导电网络破坏和重建的竞争有关^[14],我们认为这种现象与 TPU 和 PDMS 的黏弹性及二者的差异性有关.

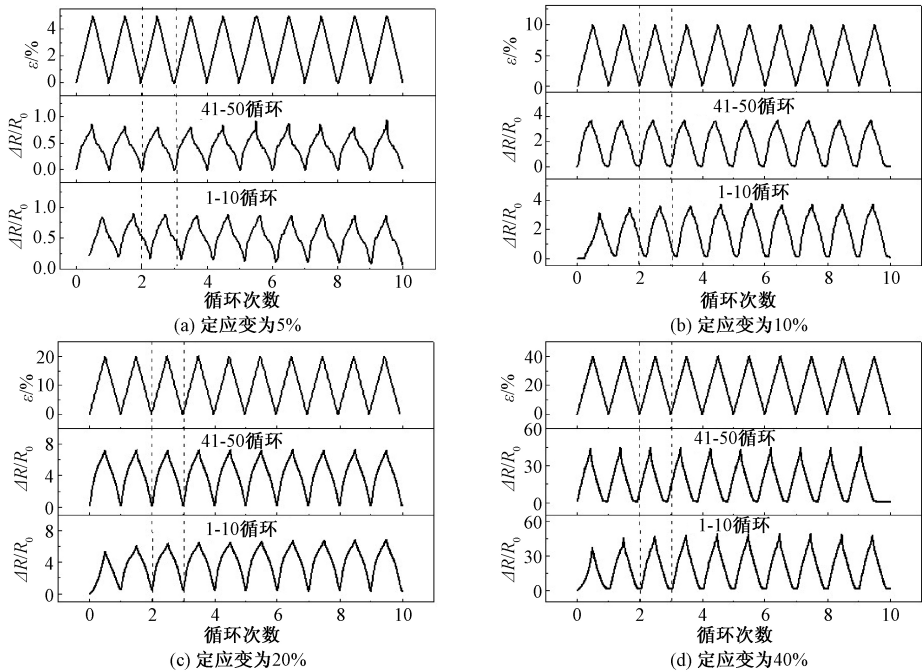


图 5 G/TPU/PDMS 导电复合材料在不同应变下循环应变电阻响应行为

Fig.5 The cyclic strain sensing behaviors of G/TPU/PDMS CPCs under different strains

3 结论

通过静电纺丝和喷涂工艺制备了具有“三明治”结构的 G/TPU/PDMS 导电复合材料,系统地研究了该材料在不同应变和不同应力场下的力学性能和电学性能.研究表明,G/TPU/PDMS 导电复合材料具有完善的石墨烯导电网络和稳定的“三明治”结构;在拉伸应力场中,该复合材料具有高的断裂伸长率(165%);随着拉伸应变的增加,复合材料的响应度先缓慢上升,当到达 50% 应变时响应度快速上升,整体为正的应变电阻响应行为;在循环拉伸过程中,该导电复合材料具有较好的可重复性和较弱的滞后效应,且电阻响应循环曲线中响应度峰值和谷值稳定,未出现“肩峰”现象,表明该导电复合材料具有较好的稳定性,能够有效地将拉伸应变信号转化为稳定的电信号,在柔性可穿戴电子设备领域有巨大的应用潜力.

参考文献:

[1] MA R, LEE J, CHOI D, et al. Knitted fabrics made

from highly conductive stretchable fibers [J]. Nano letters, 2014, 14(4): 1944 – 1951.

[2] CHENG Y, WANG R, SUN J, et al. Highly conductive and ultra-stretchable electric circuits from covered yarns and silver nanowires [J]. ACS Nano, 2015, 9(4): 3887 – 3895.

[3] ZHANG B C, WANG H, ZHAO Y, et al. Large-scale assembly of highly sensitive Si-based flexible strain sensors for human motion monitoring [J]. Nanoscale, 2016, 8(4): 2123 – 2128.

[4] 赵俊慧, 代坤, 郑国强, 等. CPCs 在应力场下的性能演变及机理研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2012(3): 80 – 84.

[5] LI D, XIA Y. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel [J]. Advanced materials, 2004, 16(14): 1151 – 1170.

[6] 冯秋霞, 于鹏, 王斌, 等. 静电纺丝法制备钇掺杂的 ZnO 及其对丙酮的气敏特性研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2016, 37(2): 54 – 57.

[7] MEYER J C, GEIM A K, KATSNELSON M I, et al. The structure of suspended graphene sheets [J]. Nature, 2007, 446(7131): 60 – 63.

[8] 叶宗标, 郑伟健, 太惠玲, 等. 石墨烯 – 氧化钛复

- 合氨敏感材料的制备与特性研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2016, 37(4):49–52.
- [9] LAMNAWAR K, BOUSMINA M, MAAZOUZ A. 2D encapsulation in multiphase polymers: role of viscoelastic, geometrical and interfacial properties [J]. *Macromolecules*, 2011, 45(1): 441–454.
- [10] DU D, LI P, OUYANG J. Graphene coated nonwoven fabrics as wearable sensors [J]. *Journal of materials chemistry C*, 2016, 4(15):3224–3230.
- [11] KIM D H, LIU Z, KIM Y S, et al. Optimized structural designs for stretchable silicon integrated circuits [J]. *Small*, 2009, 5(24): 2841–2847.
- [12] YILGOR I, EYNUR T, BILGIN S, et al. Influence of soft segment molecular weight on the mechanical hysteresis and set behavior of silicone-urea copolymers with low hard segment contents [J]. *Polymer*, 2011, 52(2): 266–274.
- [13] GUO Z, LIU H, LI Y, et al. Electrically conductive thermoplastic elastomer nanocomposites at ultralow graphene loading levels for strain sensor applications [J]. *Journal of materials chemistry C*, 2015, 4(1): 157–166.
- [14] ZHANG R, DENG H, VALENCA R, et al. Strain sensing behaviour of elastomeric composite films containing carbon nanotubes under cyclic loading [J]. *Composites science & technology*, 2013, 74(4): 1–5.

A Study on Tensile Sensitive Behaviors of Graphene/Thermoplastic Polyurethane/ Polydimethylsiloxane Conductive Polymer Composites

DAI Kun^{1,2}, KONG Weiwei¹, ZHAN Pengfei¹, ZONG Jiyu¹, ZHAI Wei², LIU Chuntai^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. National Engineering Research Center for Advanced Polymer Processing Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The graphene (G)/thermoplastic polyurethane (TPU)/polydimethylsiloxane (PDMS) conductive polymer composites (CPCs) containing conductive fibrous networks were prepared by electrospinning-spraying technology, their strain sensing behaviors were studied in detail. The CPCs have a large elongation at break (165%). With the increasing of the strain, the sensitivity increases gently at first, and when the applied strain is beyond 50%, the sensitivity increases sharply, showing a positive response between strain and the sensitivity. Meanwhile, the CPCs exhibit weak hysteresis effect and stable resistance-strain sensing response behavior during the cyclic stretching, and these sensing properties are attributed to the encapsulation of PDMS. For the cyclic resistance-strain sensing curves, the CPCs show good response stability towards different strain amplitudes. The G/TPU/PDMS CPCs reported in this paper have brilliant application prospects in the field of flexible wearable electronics.

Key words: polydimethylsiloxane; conductive network; conductive polymer composites; encapsulation; strain sensing behaviors; hysteresis effect