http://pmse.scu.edu.cn

纤维素/聚乙烯醇/聚苯胺阻燃气凝胶传感器的制备及性能

伍秋萍，马兑新，方凤莹，石绍宏，孙建平
（广西大学 资源环境与材料学院，广西 南宁 530004）

摘要：为制备一种兼具良好阻燃性能和传感性能的复合材料，文中使用聚乙烯醇（PVA）和微晶纤维素（MCC）制成的水凝胶作为基底（MP），采用原位聚合法制备了纤维素/聚乙烯醇/聚苯胺气凝胶（MPP），并对气凝胶的结构特征、阻燃性能和传感性能进行了测试与分析。结果表明，聚苯胺附着在气凝胶的表面和空隙中，赋予了气凝胶良好的导电性，电导率高达0.34 S/m，比MP提高了约4个数量级。同时，随着聚苯胺的加入，气凝胶的内部结构更加密实，$MPP_{1.25}$可以承受1.7 MPa的拉伸变形。更重要的是，$MPP_{1.25}$具有良好的阻燃效果，极限氧指数高达29.2%，热释放率和总热释放率相比MP分别降低了250%和14%。最后，由于$MPP_{1.25}$的多孔形貌，气凝胶具有良好的传感性能，不仅能够监测人体手指关节运动，还能依据不同质量反馈出不同的电信号，表明$MPP_{1.25}$气凝胶在可穿戴传感器上具有长远的发展潜力。

关键词：聚苯胺；纤维素；气凝胶；阻燃；传感
中图分类号：TQ427.2+6　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2024）07-0145-08

柔性和可拉伸的可穿戴电子产品可以满足应用对象的变形要求，在电子领域越来越受到关注。其产品被广泛应用于医疗、软机器人、电子皮肤和运动行业，丰富了人类健康监测的产品类别[1]。然而市面上诸多的纤维素/聚乙烯醇基可穿戴产品阻燃性较差，无形中增加了电路烧毁的风险，使得此类型的可穿戴设备难以应用在更高的安全领域[2]。为应对这一难题，当前研究多采用熔融共混的方式将阻燃元素引入气凝胶中，但这一措施在提升阻燃效果的同时却破坏了气凝胶原有的导电性和可拉伸性，无法友好地解决3种性能共存的问题[3,4]。因此，为保证气凝胶兼具阻燃性、导电性和可拉伸性，气凝胶材料的应用与制备手段是目前研究的重点之一。

近些年，阻燃气凝胶材料及其应用取得了巨大的进展。由于卤系与磷系阻燃剂对环境污染严重，不符合环境友好型材料发展原则[5]。而膨胀型阻燃则是将炭源、酸源与氮源三源合一，不仅阻燃效率高，制备方法简单，且可选取生物质材料，与其协同发挥各自优点，对环境影响小，倍受研究者青睐[6]。因此，本文采用效率高、单组份的膨胀型阻燃作为阻燃气凝胶，将纤维素/聚乙烯醇作为炭源，以来源广泛，绿色环保的高含磷植酸作为酸源，利用酸源催化炭源在燃烧中快速膨胀成炭，掺杂聚苯胺作为气源降低材料内部传热的同时，还可以有效附着在气凝胶的表面和空隙中，赋予气凝胶良好的导电性[7,8]。如此反应型气凝胶可在最大程度上减少阻燃原料对气凝胶力学性能的影响，使其兼备阻燃、导电与可拉伸性能，为工业化制备多功能性的可穿戴传感器提供了新思路[9,10]。

1　实验部分

1.1　实验原料

微晶纤维素（MCC）、氢氧化纳、尿素、苯胺（ANI）、植酸、过硫酸铵（APS）：均为分析纯；聚乙烯醇（PVA，平均聚合度2400，醇解度≥90%）：上海麦克林生化科技有限公司。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0136
收稿日期：2023-08-24
基金项目：国家自然科学基金资助项目（32260359）
通讯联系人：孙建平，主要从事木质复合材料性能优化设计与无损评价研究，E-mail: jpsun@gxu.edu.cn

1.2 MP和MPP气凝胶的制备

将7 g氢氧化钠、12 g尿素、81 mL水在-12 ℃混合10 min，再加入6 g微晶纤维素继续混合120 min，获得纤维素溶液；再将25 g PVA颗粒和100 mL水于95 ℃下搅拌直至PVA溶解。将50 g PVA溶液与10 g纤维素溶液搅拌，形成PVA/MCC水凝胶前体溶液。

取8 mL苯胺/植酸溶液（苯胺与植酸的摩尔比为5:1），滴加1 mL APS溶液，苯胺与APS的摩尔比1.5:1（苯胺浓度分别为0.5 mol/L，1 mol/L，1.25 mol/L和1.5 mol/L），将其在2 ℃的冰箱中放置10~20 min形成聚苯胺/植酸溶液，将聚苯胺/植酸溶液滴加到PVA/MCC水凝胶前体溶液中搅拌，在离心机中离心处理至无气泡，倒入模具在-12 ℃放置12 h形成水凝胶，冷冻干燥48 h可得到MCC/PVA/PANI气凝胶。根据苯胺的浓度对气凝胶分别命名为$MPP_{0.5}$，MPP_1，$MPP_{1.25}$和$MPP_{1.5}$，未加入苯胺的对照组气凝胶命名为MP。

1.3 测试与表征

1.3.1 *表面形貌表征*：将气凝胶用液氮淬断，并进行喷金处理，使用扫描电子显微镜（SEM，Sigma 300，德国卡尔蔡司公司）观察淬断的横截面的微观形貌。加速电压为8 KV。

1.3.2 *化学结构分析*：将样品剪碎，与溴化钾按1:100的比例研磨后，放入傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，NicoletiS 5，美国赛默飞世尔公司）分析其化学结构。扫描次数32次，波数范围为400~4000 cm^{-1}。

1.3.3 *电导率测试*：将样品裁剪为5 cm×5 cm×2 mm大小，用LCR数字电桥（HIOKI-IM3536，北京志鸿恒拓科技有限公司）测量其电阻3次，将3次的电阻值取平均值。按照式(1)计算电导率

$$\sigma = L/RS \tag{1}$$

式中：σ——电导率，S/m；L——样品长度，m；R——样品的平均电阻值，Ω；S——样品的横截面积，m^2。

1.3.4 *力学性能测试*：依据国标GB/T 108080-2006把样品制成哑铃状，使用力学试验机（8801，英国INSTRON公司）进行测试。拉伸速度为10 mm/min。

1.3.5 *传感性能检测*：将样品的两端用导线引出，用LCR数字电桥的夹头夹住，再用保鲜膜将样品包裹密实，防止空气湿度影响测试效果。将不同质量的砝码放置在样品上方，纪录电桥的电阻变化，完成压敏传感测试；把样品用胶带固定在志愿者的手指关节上，将手指弯曲30°，60°和90°，实时纪录电桥的电阻变化，完成人体手指运动检测试验。

1.3.6 *阻燃性能分析*：采用极限氧指数测试（JF-3J，南京江宁分析仪器公司），准备3根相同配方的样品条，将样品在不断通入氧气的相对密闭环境中，纪录维持燃烧平衡的最低氧气浓度。将最后的实验结果取平均值；每个配方准备3块样品，在测试前使用铝箔完全包裹住，放置在耐热不锈钢燃烧盒上，将锥形量热仪（TTech-GBT16172，苏州泰思泰克检测仪器科技有限公司）的热通量设置为35 kW/m^2。

2 结果与讨论

2.1 气凝胶的微观形貌

Fig.1示出MP气凝胶和$MPP_{1.25}$气凝胶的表面形貌，两者都具有三维多孔结构。Fig.1(a)观察到气凝胶光滑的表面和较大的孔洞，Fig.1(b)的孔径明显偏小，是因为PANI加入MCC/PVA气凝胶，会使气凝胶的结构更加紧密。Fig.2显示，随着苯胺浓度的增加，附着在样品表面的聚苯胺也在增加，说明可以通过不同苯胺浓度控制聚苯胺的数量。植酸掺杂的聚苯胺呈现为小颗粒堆叠成的气凝胶的表面(Fig.1(c))，

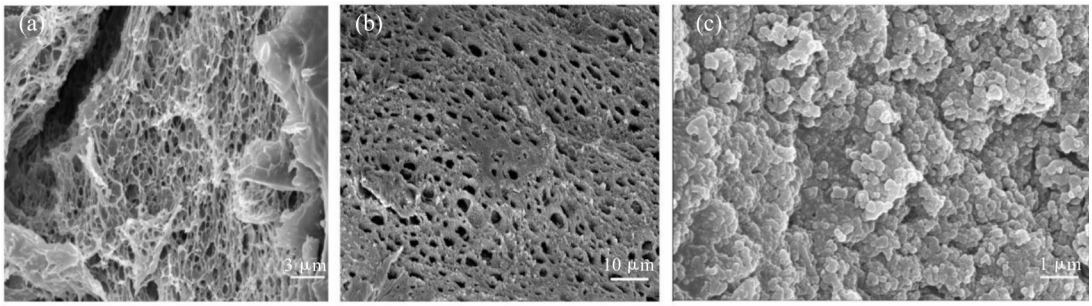


Fig. 1 Surface morphologies of (a) MP, (b) $MPP_{1.25}$ and (c) polyaniline

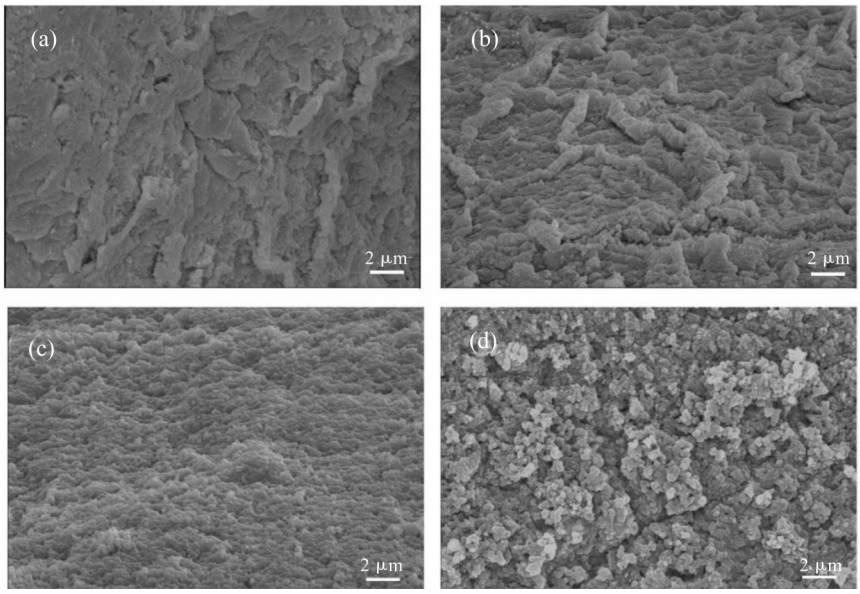


Fig. 2 Surface topography of MPP: (a) microtopography of $MPP_{0.5}$; (b) microtopography of MPP_1; (c) microtopography of $MPP_{1.25}$; (d) micromorphology of $MPP_{1.5}$

这种结构有利于获得高面积的PANI,可提高气凝胶的导电性。

2.2 傅里叶变换红外光谱分析

Fig.3为气凝胶的红外图谱,图中1648 cm^{-1}处的特征峰对应醌式结构N=Q=N的伸缩振动,1457 cm^{-1}处的特征峰是苯式结构N—B—N的伸缩振动,1115 cm^{-1}处的特征峰对应苯环的面内弯曲振动,证明成功合成了聚苯胺,且聚苯胺已经引入到气凝胶中。

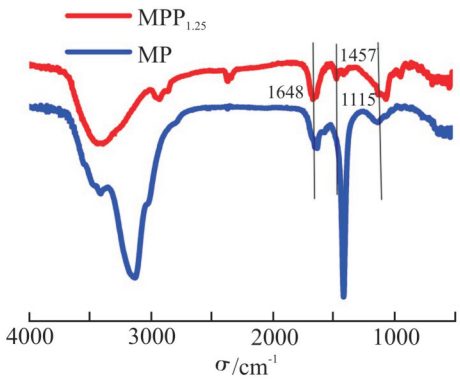


Fig. 3 Infrared spectra of $MPP_{1.25}$ and MP

2.3 力学性能

Fig.4为气凝胶的应力-应变曲线图。随着苯胺的浓度升高,气凝胶的拉伸强度有着先提高后降低的趋势,浓度为1.5 mol/L时,气凝胶的拉伸强度达到最大值1.7 MPa,证明了适当的聚苯胺加入到气凝胶之后,和MCC会有静电作用力,使得结构更加紧密,从而提高了气凝胶的拉伸强度。苯胺是一种刚性物质,浓度太高,会影响到PVA和MCC的聚合,从而会让气凝胶呈现强度降低的趋势。

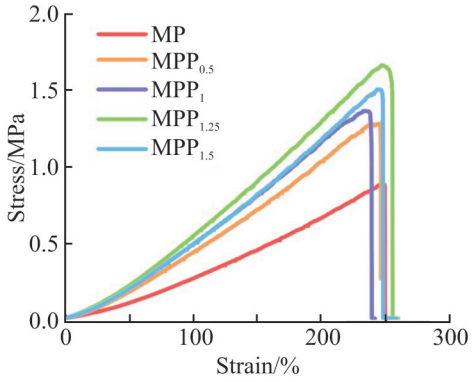


Fig. 4 Stress-strain diagrams for MP and MPP

2.4 电导率

Fig.5为电导率柱状图。从图中可以看出,$MPP_{1.25}$导电率高达0.34 S/m,而MP导电率为2.2×10^{-5} S/m,电导率提高了约4个数量级。PAIN链上的共轭大π键使得气凝胶具有导电性,PAIN均匀分布在气凝胶中,形成相互连接的导电路径,能够大大地提高电导率。过高的AIN浓度,对导电率没有促进作用,反而促使其降低,是因为AIN浓度太高,抑制了PVA和MCC的聚合,不能形成良好的导电路径。

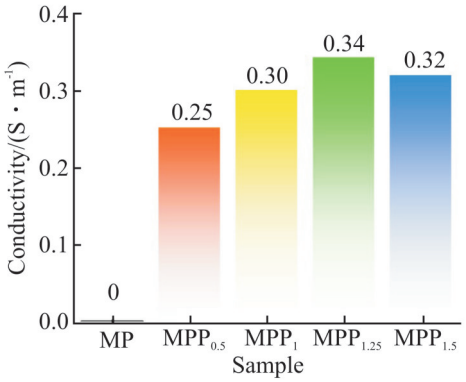


Fig. 5 Conductivity of MP and $MPP_{0.5}$~$MPP_{1.25}$

2.5 热稳定性分析

气凝胶材料在N_2气氛中的热降解行为对产品的应用和加工具有重要意义。MP和$MPP_{1.25}$的TGA和DTG曲线如Fig.6所示，纯样MP的$T_{5\%}$值为126 ℃，在800 ℃时炭残留较少。而$MPP_{1.25}$材料的$T_{5\%}$值达到187 ℃，这说明$MPP_{1.25}$材料具备更好的热稳定性。此外，与MP相比，$MPP_{1.25}$气凝胶材料的T_{max}值更低，说明材料中的阻燃元素分解快，有利于提高材料整体热稳定性。值得注意的是，$MPP_{1.25}$残碳率提高到38.2%，具有优异的成碳能力。总的来说，该气凝胶材料遇火可以催化炭源与基体形成致密的炭层，抑制材料内部传热，具有高效的防火能力，有望实现应用于更高安全领域。

2.6 阻燃性能分析

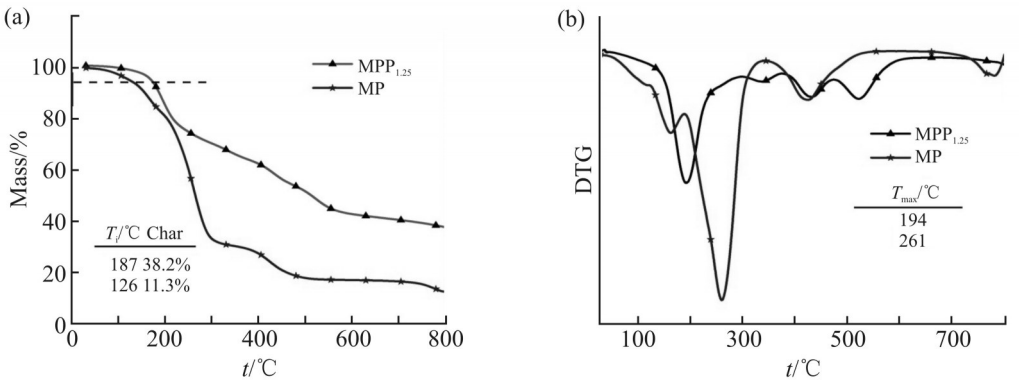


Fig. 6 (a) TGA and (b) DTG curves for MP and $MPP_{1.25}$

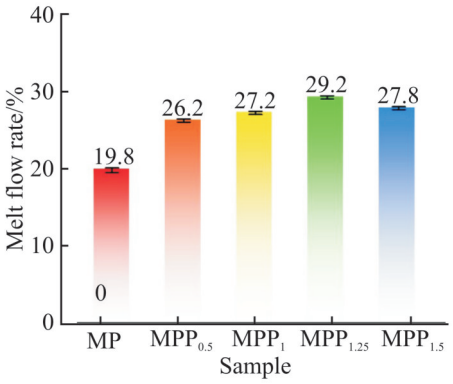


Fig. 7 Limiting oxygen index for MP and MPP

2.6.1 极限氧指数和垂直燃烧测试：为了评价MP与不同配方MPP材料的阻燃效应，对材料进行了极限氧指数（LOI）和垂直燃烧（UL-94）实验，实验结果如Fig.7与Fig.8所示。结果表明，MP材料LOI仅有19.8%，垂直燃烧反应剧烈，10 s后仍保持燃烧现象，未达到阻燃要求，存在安全隐患。然而，改性后的MPP复合材料随着聚苯胺/植酸掺杂量的增加，LOI值由26.2%提升至29.2%，在$MPP_{1.25}$达到添加阈值，说明材料中的C，N和P阻燃元素存在一定的接枝反应比。同时，$MPP_{1.25}$在垂直燃烧时具有快速的自熄效应，无任何熔滴现象，UL-94等级为V-0级，$MPP_{1.25}$阻燃效果明显。

2.6.2 锥形量热仪分析：Fig.9为MPP和MP的热释放率（HRR）和总热释放率（THR）。从曲线可以看到，MP遇火释放热量高，HRR和THR分别为300 kW/m² 和18 MJ/m²，燃烧十分剧烈并且伴有浓烟，无任何阻燃效果。然而改性后的MPP随着聚苯胺/植酸掺杂量的增加，热释放均发生了明显下降。特别之处在于热释放规律与极限氧指数规律相对应，均在$MPP_{1.25}$达到阈值水平，符合预期阻燃效果。其中，$MPP_{1.25}$的HRR和THR分别仅有50 kW/m² 和4 MJ/m²，比MP分别降低了250%和14%。以上数据充分说明，加入植酸掺杂的聚苯胺与MP复合的材料形成了富含C，N和P膨胀阻燃元素的新阻燃材料，使

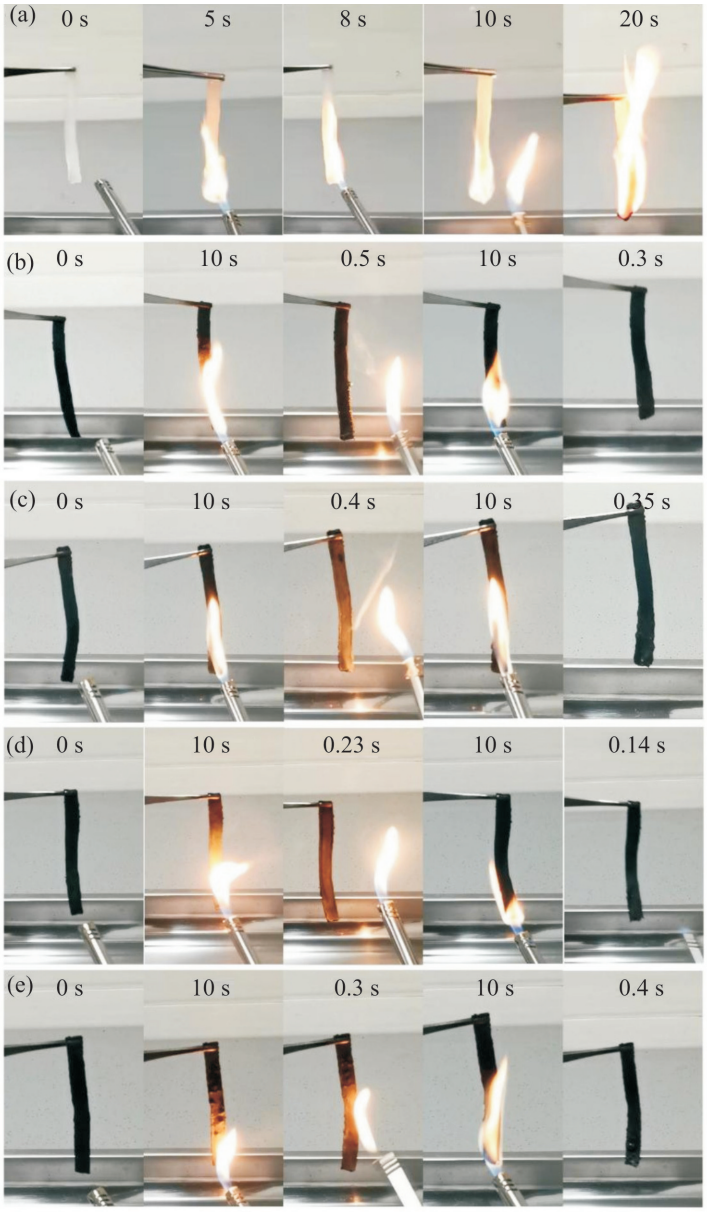


Fig. 8 Vertical combustion digital diagram of (a)MP, (b) $MPP_{0.5}$, (c) MPP_{1}, (d) $MPP_{1.25}$ and (e) $MPP_{1.5}$

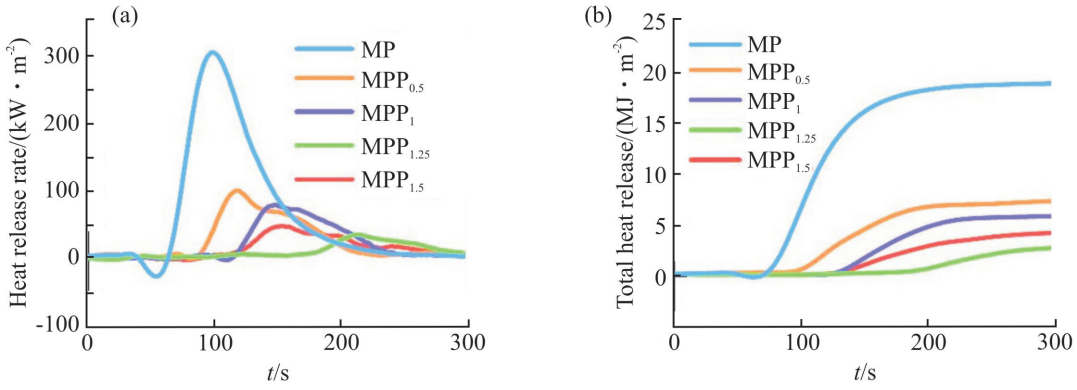


Fig. 9 (a) Heat release rate (HRR) and (b) total heat release rate (THR) of MPP and MP

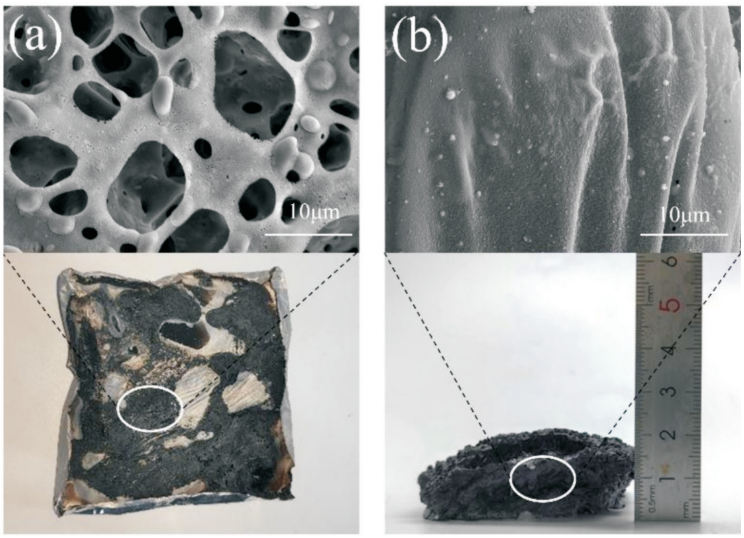


Fig. 10 Combustion carbon residue and SEM diagram: (a) MP combustion carbon residue and SEM diagram; (b) carbon residue diagram and SEM diagram of $MPP_{1.25}$

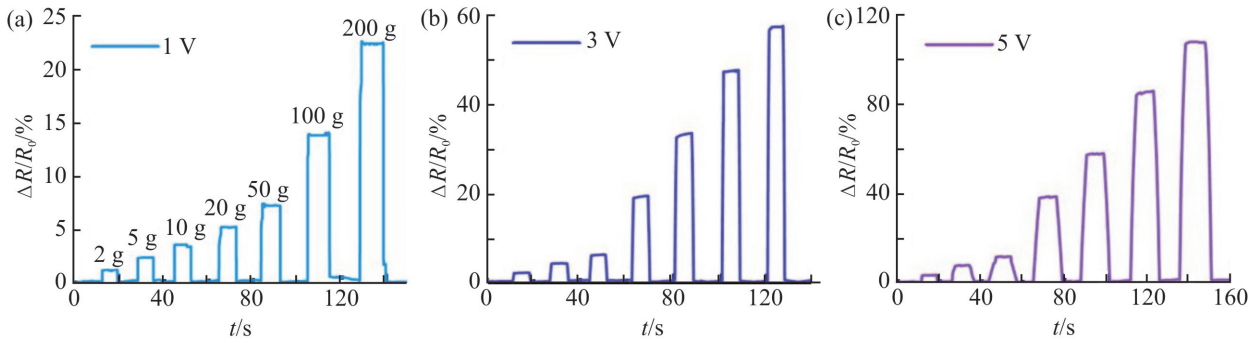


Fig. 11 Pressure sensitive performance of $MPP_{1.25}$ at different voltages

MPP具有良好的阻燃效果。为进一步分析$MPP_{1.25}$复合材料的阻燃机理，拍摄了燃烧残炭图和SEM图（如Fig.10所示）。从Fig.10(a)可以看出，燃烧之后的PM残炭表面充满了孔洞，结构稀疏；相较之下$PM_{1.25}$显示出连续致密平整的表面(Fig.10(b))，结合燃烧后的残炭图可以说明，$MPP_{1.25}$样品燃烧之后可以促进优质膨胀炭渣的形成，植酸能够催化纤维素和聚苯胺燃烧时快速脱水成碳，形成致密的碳屏障，该屏障可以有效地防止有毒气体的释放，稀释内部的热浓度，抑制材料层之间的热交换率，从而实现阻燃效果。

2.7 压敏传感性能

Fig.11显示出不同质量下$MPP_{1.25}$气凝胶的电阻变化情况。未负载砝码时，样品的电阻变化值保持在相对稳定的数值范围内，$MPP_{1.25}$气凝胶电阻值随着负载的质量增大而增大，在卸载砝码重力的瞬间，电阻数值瞬时回弹且平稳保持于原范围内，其稳定性得到证明。$MPP_{1.25}$气凝胶的导电能力取决于其中PANI分子链中存在的极化子以及链之间的电荷运动。$MPP_{1.25}$气凝胶在松弛和压缩状态下的导电路径不同（Fig.12），施加负载时，气凝胶被压缩，增大了极化子的表面密度，缩短了导电路径，最终导致了电阻的降低，引起电阻变化。因此负载质量越重，压缩量越大，则电阻的变化量越大，去除负载后电阻得到恢复。除此之外，通过Fig.11可以看出，施加不同电压的情况下，负载2~200 g砝码反馈不同的电信号，说明$MPP_{1.25}$气凝胶为传感器可以在多电压的环境下使用，可以增强在生活中的适用性。

2.8 可穿戴传感性能

$MPP_{1.25}$气凝胶可以被组装成可穿戴柔性传感器

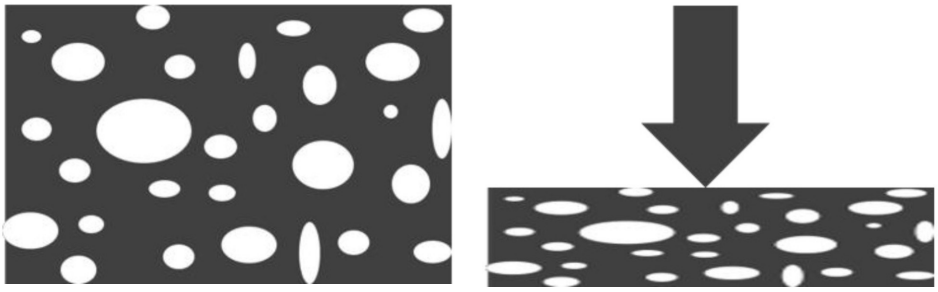


Fig. 12 Schematic diagram of $MPP_{1.25}$ relaxation and compression

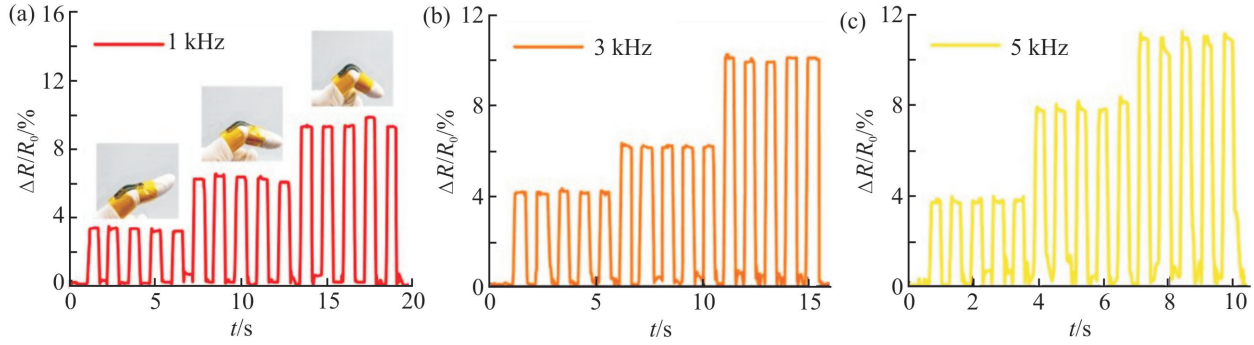


Fig. 13 Wearable sensing performance of $MPP_{1.25}$

用于实时监测复杂的人体手指关节运动,在研究方向具有相当强的应用潜能。将$MPP_{1.25}$气凝胶紧贴于手指的关节处,检测实时运动,传感曲线如Fig.13所示。经过同一角度循环5个周期的测试,$MPP_{1.25}$随关节的弯曲(30°,60°和90°)产生对应其角度大小的应变,维持在特定角度的状态时,传输的电阻信号保持不变,从而显示出周期规律性的阻值变化曲线,证实其在监测人体运动柔性传感运用中能够精确区分各体态。阻值可以在结束运动的瞬间就恢复到形变前的原始状态,感应同一角度下的电信号曲线的升降起伏也基本保持一致,这表明了该气凝胶用作人体可穿戴运动传感器的电信号循环稳定性。$MPP_{1.25}$气凝胶的传感性能还可以通过改变频率来适应具体应用的需求。在1 kHz,3 kHz和5 kHz频率下,手指弯曲角度分别为30°,60°和90°时,不同角度间阻值依次按增量大小递增变化,但监测时间随着频率的增大而缩短,在生活中可以根据不同的需求设置不同的频率大小,扩大其应用范围。

3　结论

本文通过原位聚合法合成了聚苯胺,掺杂植酸加入到MP中,使气凝胶具有良好的导电性、阻燃性和传感性能,分别进行了各项测试分析,得到了以下结论。

(1)原位聚合法合成的聚苯胺加入MP气凝胶中,能够形成闭合的导电路径,增强了导电性,相较MP电导率高出4个数量级。

(2)将植酸掺杂在苯胺溶液中,赋予了气凝胶优良的阻燃性,$MPP_{1.25}$极限氧指数可达到29.2%,UL-94等级为V-0级,$MPP_{1.25}$的HRR和THR比MP分别降低了250%和14%。阻燃效果明显,给阻燃类可穿戴电子器件提供了新思路。

(3)以$MPP_{1.25}$为传感器,可以根据不同电信号区分其质量,压敏效果明显;还可以将其作为可穿戴传感器监测人体手指关节的活动,在可穿戴传感器领域显示出无限的潜力。

参考文献:

[1] Zhu C, Wu J, Yan J, *et al*. Advanced fiber materials for wearable electronics[J]. Advanced Fiber Materials, 2023, 5: 12-35.

[2] Yang W J, Wei C X, Yuen A C Y, *et al*. Fire- retarded nanocomposite aerogels for multifunctional applications: a review [J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 237: 109866.

[3] Zuo B, Yuan B. Flame - retardant cellulose nanofiber aerogel modified with graphene oxide and sodium montmorillonite and

its fire - alarm application[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32: 1877-1887.

[4] Huang Y, Zhou P, Zhang X. Green synthesis of Ag-doped cellulose aerogel for highly sensitive, flame retardant strain sensors[J]. Cellulose, 2022, 29: 8719-8731.

[5] Zhao Y, Zeng Q, Lai X, *et al.* Multifunctional cellulose- based aerogel for intelligent firefighting[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 316: 121060.

[6] Guo Q, Cao J, HAN Y, *et al*. Biological phytic acid as a multifunctional curing agent for elastomers: towards skin-touchable and flame retardant electronic sensors[J]. Green Chemistry, 2017, 19: 3418-3427.

[7] 李昱锋, 孔明洁, 李斌, 等. 二次掺杂制备聚苯胺/石墨烯/碳纳米管复合材料及其防腐性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 38(9): 81-90.

Li Y F, Kong M J, Li B, *et al*. Preparation and anti- corrosion properties of polyaniline/graphene/carbon nanotube composites by secondary doping[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 38(9): 81-90..

[8] 周歆如, 周筱雅, 马咏健, 等. 导电聚苯胺/聚氨酯泡沫的制备及其压力传感性能[J]. 纺织学报, 2021, 42(4): 62-68.

Zhou X R, Zhou X Y, Ma Y J, *et al*. Preparation and pressure sensitivity of conductive polyaniline /polyurethane foam[J]. Journal of Textile Research, 2021, 42(4): 62-68.

[9] 王晨露, 马金星, 杨雅晴, 等. 聚苯胺涂层经编织物的应变传感性能及其在呼吸监测中的应用[J]. 纺织学报, 2022, 43(8): 113-118.

Wang C L, Ma J X, Yang Y Q, *et al.* Strain sensing property and respiration monitoring of polyaniline-coated warp-knitted fabrics [J]. Journal of Textile Research, 2022, 43(8): 113-118.

[10] 吴颖欣, 胡铖烨, 周筱雅, 等. 柔性可穿戴氨纶/聚苯胺/聚氨酯复合材料的应变传感性能[J]. 纺织学报, 2020, 41(4): 21-25.

Wu Y X, Hu C Y, Zhou X Y, *et al*, Strain sensing property of flexible wearable spandex/polyaniline /polyurethane composites [J]. Journal of Textile Research, 2020, 41(4): 21-25.

Preparation and Properties of Cellulose/Polyvinyl Alcohol/Polyaniline Flame Retardant Aerogel Sensor

Qiuping Wu, Duixin Ma, Fengying Fang, Shaohong Shi, Jianping Sun

(*School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China*)

ABSTRACT: In order to prepare a new composite material with good flame retardant and sensing properties, the hydrogel made of polyvinyl alcohol (PVA) and microcrystalline cellulose (MCC) was used as substrate (MP), and the cellulose/polyvinyl alcohol/polyaniline aerogel (MPP) was prepared by in-situ polymerization method. Then, the structural characteristics, flame retardancy and sensing properties of aerogel were analyzed comprehensively. The results show that the adhesion of polyaniline to the surface and void of the aerogel gives the aerogel a good conductivity of 0.34 S/m, which is about 4 orders of magnitude higher than that of MP. At the same time, with the addition of polyaniline, the internal structure of the aerogel is more dense, and $MPP_{1.25}$ can withstand the tensile deformation of 1.7 MPa. More importantly, $MPP_{1.25}$ has a good flame retardant effect, the limiting oxygen index is as high as 29.2%, and the heat release rate and total heat release rate are reduced by 250% and 14% compared with MP, respectively. Finally, due to the porous morphology of $MPP_{1.25}$, the aerogel has good sensing performance, which can not only monitor the movement of human finger joints, but also feedback different electrical signals according to different weights, indicating that $MPP_{1.25}$ aerogel has long-term development potential in wearable sensors.

Keywords: polyaniline; cellulose; aerogel; flame retardant; sense