http://pmse.scu.edu.cn

弱溶胀作用制备的模量异质微结构纤维膜应变传感器

魏垲东，柯 凯，尹 波

（四川大学 高分子科学与工程学院 高分子材料工程重点实验室，四川 成都 610065）

摘要：随着柔性可穿戴电子设备的普及，制备具有高力学弹性、优异力电响应性能的电阻型可拉伸应变传感器颇具研究意义。其中，双层结构的电阻型应变传感器因为优异的应变传感性能近年来备受关注。然而，在应用过程中，导电层通常会产生不可逆的贯穿式微裂纹，造成应变作用下电阻的不稳定增长，限制了其在实际场景中的应用。基于“微裂纹”传感机理，通过同轴纺丝的加工方法在低模量的热塑性聚氨酯（TPU）取向电纺纤维膜表面引入高模量的羧基化聚苯乙烯微球（PSNSs）形成模量异质微结构，这种微结构可以在应变过程中有效耗散局部应力，从而有效抑制贯穿式微裂纹的扩展。利用物理/化学作用对复合纤维膜进行界面作用改性处理，通过调控PSNSs分散体系的浓度及溶剂配比来构筑不同表面特性的异质模量微结构，以便调节材料的应变响应行为。所制备的可拉伸导电薄膜能够实现快速应变响应与回复（49.7 ms/62.5 ms），并且在0~30%应变范围内保持线性的相对电阻-应变响应特征（应变敏感因子GF=257）。

关键词：热塑性聚氨酯；可拉伸应变传感器；微裂纹；模量异质特性微结构；界面改性

中图分类号：TP212 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）10-0109-08

近年来，人们在提高可拉伸应变传感器的应变灵敏度方面做了很多努力。例如，通过将弯曲的石墨烯与纤维素耦合[1]、在弹性体界面构建隔离的填充网络结构[2]、使用导电弹性体纤维[3-6]或涂有导电层的弹性体纱线[7]等多种策略来调整基于弹性体的应变传感器的应变灵敏度或应变检测范围。目前，双层结构的薄膜应变传感器因其灵敏度可调使用最广泛[8, 9]。根据微裂纹传感机理，当一个电阻式可拉伸应变传感器在应变过程中产生大量微裂纹时，部分微裂纹会不可避免地贯穿式扩展，这会导致传感器导电层中的导电网络发生部分结构破坏，从而使电阻急剧增加，虽然明显提高了传感器的灵敏度[10]，但难以满足宽的检测范围和较高的电信号线性度。因此，通过现有加工方法很难使应变传感器同时保持高灵敏度和宽线性检测范围[11]。

有研究者提出，通过局部微观结构设计可在弹性体薄膜或纤维薄膜上构筑纳米尺度模量异质微结构[12]，利用这种具有适度模量差的非均质微结构可以对局部应力/应变分布进行调整，从而耗散局部应变能，能够在一定程度上抑制导电层微裂纹的贯穿式扩展。引入模量异质微结构的常见方法是模板转印法[13]，但该方法只能用于制备特定图案化的模量异质微结构。利用聚合物链取向和聚合物溶胀效应在高分子成型加工过程中可以原位生成具有局部应力集中效应的模量异质特性微结构[14,15]，相对而言，这种方法会更加方便、周期更短，且所制备的微结构更易于控制。然而，由于模量异质微结构的界面相容问题难以处理，目前实现宽拉伸应变范围内线性响应的电阻型应变传感材料的可控加工非常困难。这就意味着，探索在宽应变范围内实现线性电阻响应的简单而有效的策略对于可拉伸薄膜应变传感器的制备具有重要意义[16, 17]。

本文在同轴静电纺丝（3000 r/min）形成取向纳米纤维的过程中，使羧基化聚苯乙烯微球（PSNSs）

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0193
收稿日期：2024-05-06
基金项目：四川大学高分子材料工程国家重点实验室项目（sklpme2023-1-07，sklpme-2022-3-06）
通讯联系人：尹波，主要从事高分子材料成型加工、高分子功能化材料及器件加工的研究，E-mail: yinbo@scu.edu.cn

分散液在热塑性聚氨酯（TPU）纤维表面相分离原位形成模量异质微结构，利用分散液的挥发性和极性调控分散体系溶剂挥发过程对纤维表面模量异质微结构形态的影响，实现传感性能的可控调节。该方法提高了复合薄膜材料的灵敏度，纤维上密集分布的PSNSs使应变传感器在应变过程中因应力集中效应而产生微裂纹，能够对信号快速响应。PSNSs表面的AgNPs可以有效弥补导电通路中的缺陷，使GF能够在一定应变内（0~30%）保持稳定。高灵敏度、快速响应的可拉伸应变传感器能够贴附于人体部位对一些微小形变进行检测，例如在声带发声、关节运动、心电监测等方面。该方法为制备具有可调控的应变响应行为的应变传感器提供了新思路。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

热塑性聚氨酯：牌号1185A，密度1.12 g/cm^3, 德国巴斯夫公司；羧基化聚苯乙烯微球：水分散液质量分数为10%, 尺寸为300~700 nm，桂林智毅光电纳米科技有限公司；三氟乙酸银：纯度＞99%，上海阿达玛斯试剂有限公司；四氢呋喃（THF）：纯度＞99%，阿拉丁生化科技有限公司；N, N-二甲基甲酰胺（DMF）：纯度＞99%，阿拉丁生化科技有限公司；水合肼：纯度＞99%，阿拉丁生化科技有限公司。

静电纺丝机：型号ET-2535H，永康市乐业科技发展有限公司；扫描电子显微镜（SEM）：型号Nova NanoSEM 450，美国赛默飞科技公司（FEI）；场发射扫描电镜：型号JSM-7500F，北京捷欧路科技有限公司；数字源表：型号Keithley 2400，美国泰克公司（Tektronix）；MRI心电监护仪：型号Tesla M3，美国马门多夫公司（MIPM）。

1.2 模量异质取向纤维膜的制备

将TPU颗粒在DMF/THF体积比1:1的混合溶剂中完全溶解，并在60 ℃机械搅拌6 h，得到TPU溶液（质量分数25%）。将PSNSs（质量分数0.5%）分散在不同比例的混合分散剂中，经过超声波分散处理得到均匀分散的PSNSs分散液。将以上2种混合试剂在15 kV下进行同轴静电纺丝，值得注意的是，PSNSs分散液通过壳层挤出，而TPU溶液于芯层挤出，内外层溶液挤出速度均为0.02 mL/min，采用转速为3000 r/min的收集辊对TPU纤维进行收集。最后，将制备好的TPU@PS取向纤维膜从收集辊上取下，在60 ℃的真空烘箱中干燥得到具有模量异质微结构的纤维薄膜。将加入不同体积分数PSNSs制备的应变传感器记作TPU@PS(a:b)，其中a:b代表分散液中DMF和EtOH的体积比例，例如，V(DMF) :V(EtOH)=4:1的PSNSs分散体系下制得的样品记作TPU@PS(4:1)。

1.3 导电纤维膜的制备

将干燥后的TPU@PS薄膜切成40 mm×0.5 mm的条状样品，在10% $AgCF_3COO$前驱体乙醇溶液中浸渍25 min，室温干燥5 min后，用体积分数50%水合肼在乙醇/水溶液中进行化学还原。最后，获得具有均匀导电银层的导电纤维薄膜用于应变传感。

1.4 测试与表征

将40 mm×0.5 mm的条状导电薄膜样条贴附于样品台上，经过5 min喷金处理，采用扫描电子显微镜分析原材料和复合膜的表面形貌，以及拉伸后表面导电层的形貌变化。利用场发射扫描电镜获得镀银纤维膜的EDS数据，研究纤维膜表面Ag元素分布情况，加速电压为3 kV。

用实验室自制的拉伸装置，通过Keithley 2400数字源计同步记录电阻，分别对不同应变（10%~50%）、不同应变速率（0.1~0.5 mm/s）和不同拉伸循环次数（7000次/4000次）条件下的传感器进行测试分析，同时测试了传感器在一定应变下（ε=10%）的响应/回复时间和最大分辨率，分析并处理以上数据以系统评价其应变传感行为。

使用心电监护仪对应变传感器的健康监测应用进行探究，将6片电极按指示贴附于人体实时监测志愿者的心率。

2 结果与讨论

2.1 制备流程及原理

Fig.1是通过溶剂界面调控制备模量异质弹性体纤维薄膜应变传感器的设计思路。由Fig.1(a)可知，将具有模量差异的2种高聚物TPU和羧基化PSNSs分别于芯层和壳层同轴挤出，在静电纺丝设备的电场力、纤维收集器的拉伸力，以及DMF的溶剂化作用下，最终得到PSNSs球分布于TPU纤维表面的具

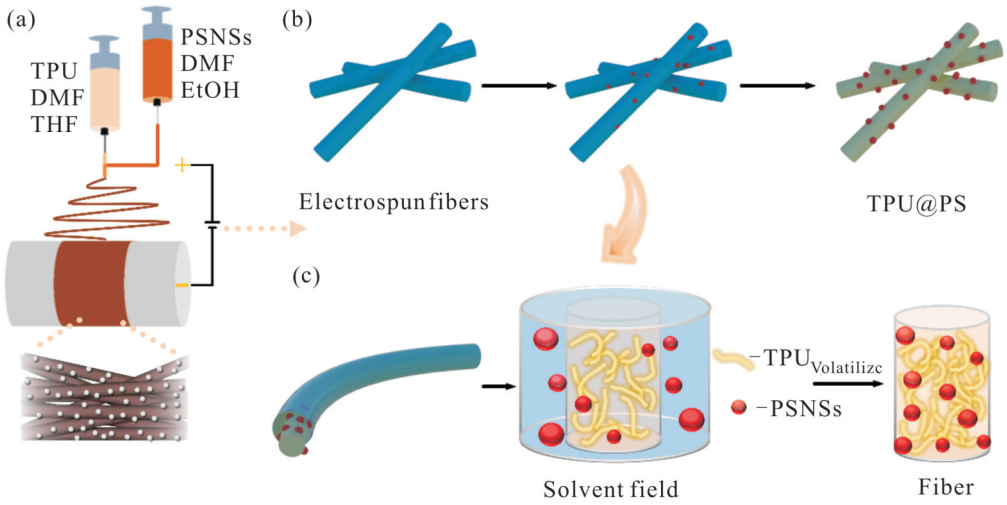


Fig. 1 (a) Preparation of the hetero-modulus fibrous structure obtained by coaxial electrospinning; (b, c) schematic diagram of in-situ growth of PSNSs on TPU fibers

有模量异质特性微结构的弹性纳米纤维膜。

Fig.1(b)和Fig.1(c)展示了具有一定取向结构的模量异质特性纤维的成型原理。芯层中完全溶解的TPU分子链在成型过程中随着溶剂挥发会逐渐缠结成型纳米纤维,而壳层中充分分散的溶胀PSNSs随着溶剂挥发会在TPU分子链完全固化前在纤维表面沉积。由于溶剂的弱溶胀作用,轻微溶胀的PSNSs能嵌入甚至部分包覆于TPU纤维中,形成良好的微球/纤维界面作用。这种原位生长的模量异质特性微结构构筑方法具有可调控性较好、一步成型等优点。通过改变PSNSs浓度和调控分散剂体系的组成,可以实现对应变传感器的电阻响应行为调控。

2.2　基于分散体系溶胀/挥发作用调控纤维膜形貌

由于DMF对PSNSs有一定溶胀作用,因此考虑通过改变分散体系中DMF的比例来调控小球嵌入纤维的程度。而PSNSs表面的极性基团—COOH会影响纳米微球的分散性。当分散剂的极性越强,分散剂与极性基团间的相互作用越强,越不利于纳米微球的分散,导致PSNSs的大量团聚。通过同轴静电纺丝过程高速收集(>3000 r/min)的方法制备纤维呈取向结构的TPU@PS纤维膜。从Fig.2(a~d)中可以看到,随着极性试剂DMF在分散液中比例的降低,PSNSs大量团聚的现象得到改善。此外,分散剂的挥发性同样会影响纳米微球在纤维上的分布情况。当壳层分散剂挥发性较强时,纺丝过程中在纤维成型之前大量壳层分散剂挥发,导致PSNSs过早与TPU分子链间产生相分离,而高速收集辊施加的强牵引力作用会导致大量PSNSs飞出或打在收集辊上,从而降低TPU@PS复合膜上模量异质结构的含量。如SEM结果所示,当EtOH在分散剂中的比例增加,纤维表面PSNSs的含量降低,且存在大量微球被包在纤维内部的现象(Fig.2(d))。随着加入挥发性更强的H_2O至分散剂体系(V(DMF):V(H_2O)=4:1),相比于V(DMF):V(EtOH)=4:1,纤维表面PSNSs的含量更高,但因为H_2O的极性更强导致PSNSs团聚现象更严重(Fig.2(e))。因此,SEM结果表明,通过调节分散剂配比与分散剂浓度可以实现TPU纤维表面PSNSs的分布情况调控。

2.3　导电层微观形貌

Fig.3(a)是在40%拉伸应变作用下TPU@PSNSs纤维膜原位生长银纳米粒子的导电层形貌。很显然,没有小球的纤维上出现了贯穿式微裂纹,而微裂纹在长有小球的纤维部分不再扩展,这有利于传感器的线性响应。此外,从Fig.3(b)可以看到,大量Ag元素分布在复合纤维膜表面,形成了一层致密的银导电层,这是由于复合材料表面大量活性基团能够吸附Ag^+,经过化学还原能够原位形成表面包覆良好的Ag层[18],这会降低传感器的表面电阻,便于后续的应变传感测试。

2.4　传感性能

Fig.4(a)和Fig.4(b)是复合材料的相对电阻变化-应变曲线,由该曲线求一阶偏微分得到Fig.4(c)的灵

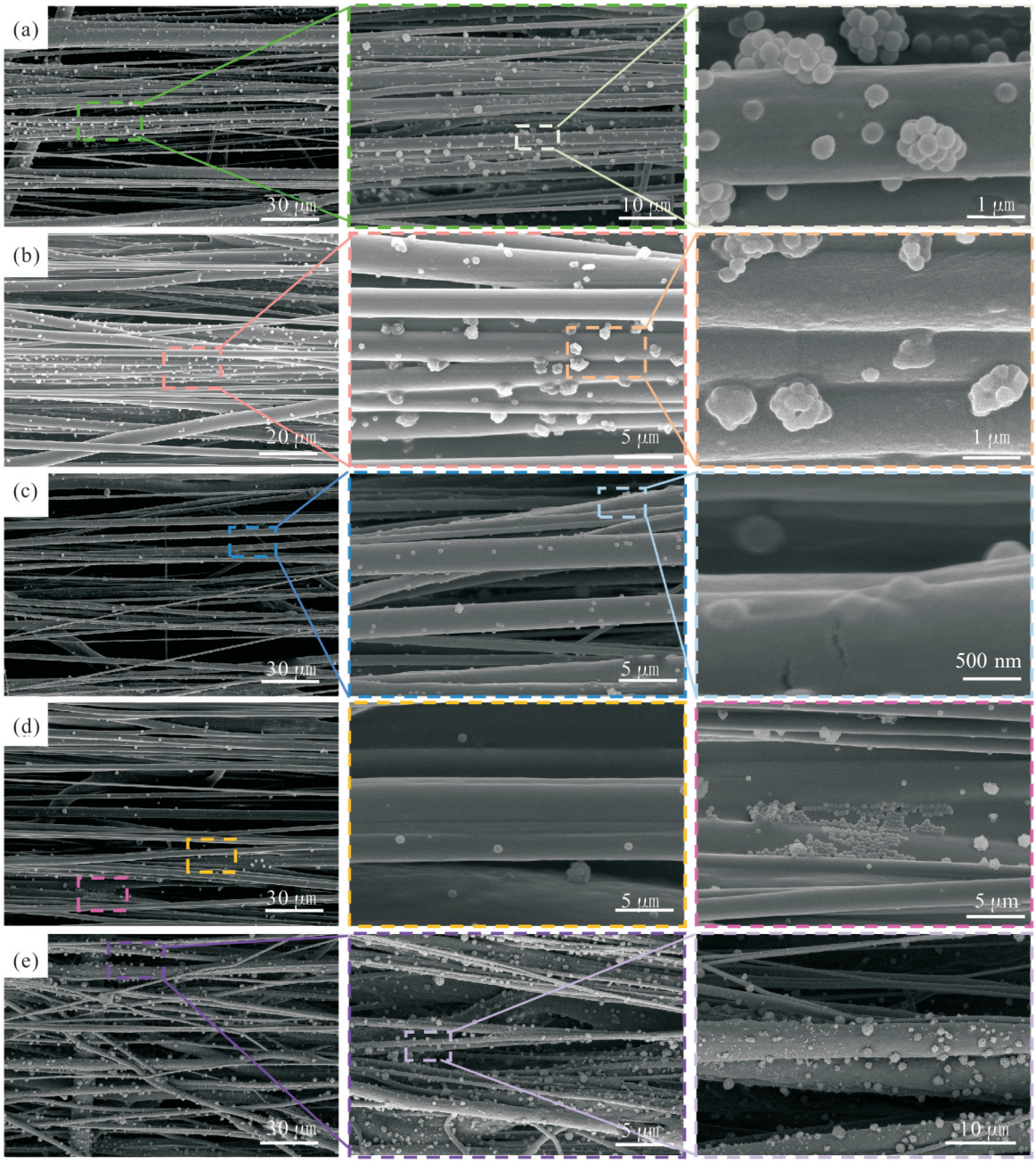


Fig. 2 SEM images of TPU@PS fibers coaxial electrospun with different "shell" dispersions: (a~d) *V*(DMF):*V*(EtOH) of 4:1, 3:1, 2:1 and 3:2, respectively; (e) *V*(DMF):*V*(H_2O)=4:1

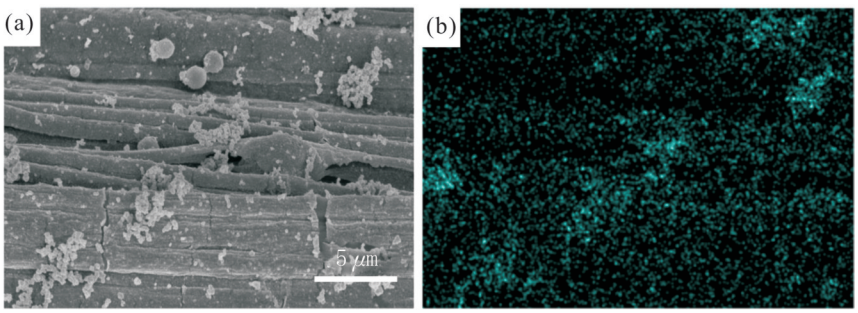


Fig. 3 (a) SEM image of TPU@PSNSs coated with AgNPs at ε=40%; (b) EDS images of Ag distribution on TPU@PSNSs

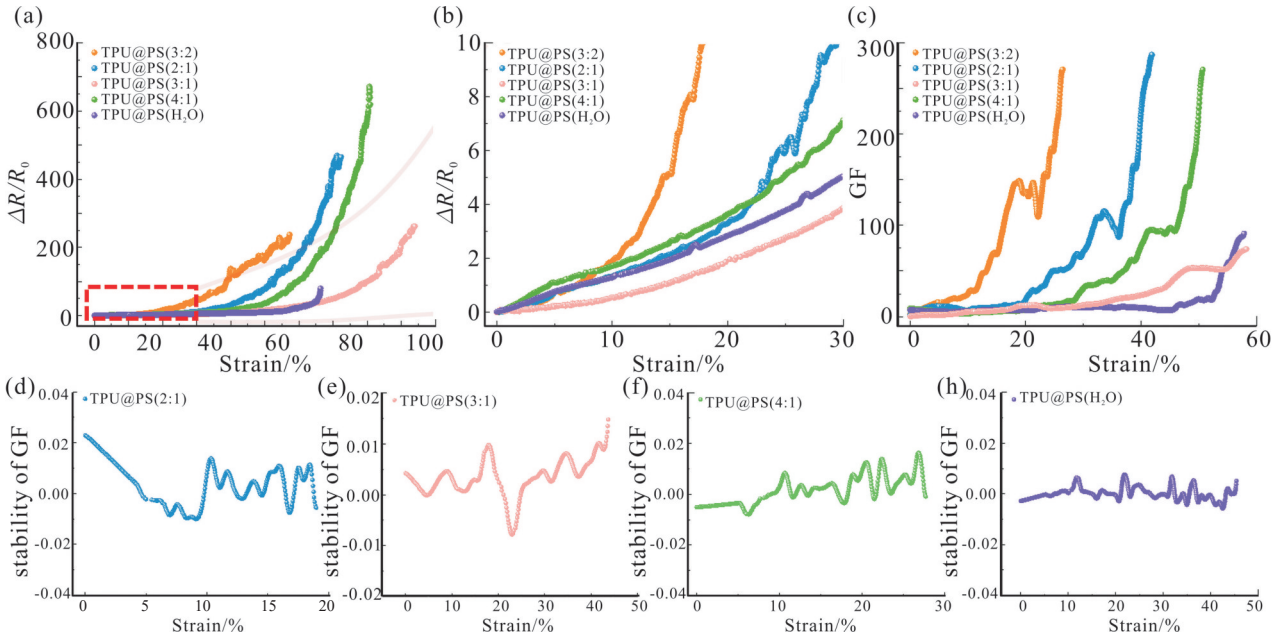


Fig. 4 (a) Relative resistance change-strain curves of the TPU@PS strain sensors electrospun at different dispersions; (b) detailed part of relative resistance change-strain curves of the TPU@PS strain sensors; (c) sensitivity (GF)-strain curves of the TPU@PS strain sensors; (d~g) stability of GF-strain curves of TPU@PS(2:1), TPU@PS(3:1), TPU@PS(4:1) and TPU@PS(H_2O), respectively

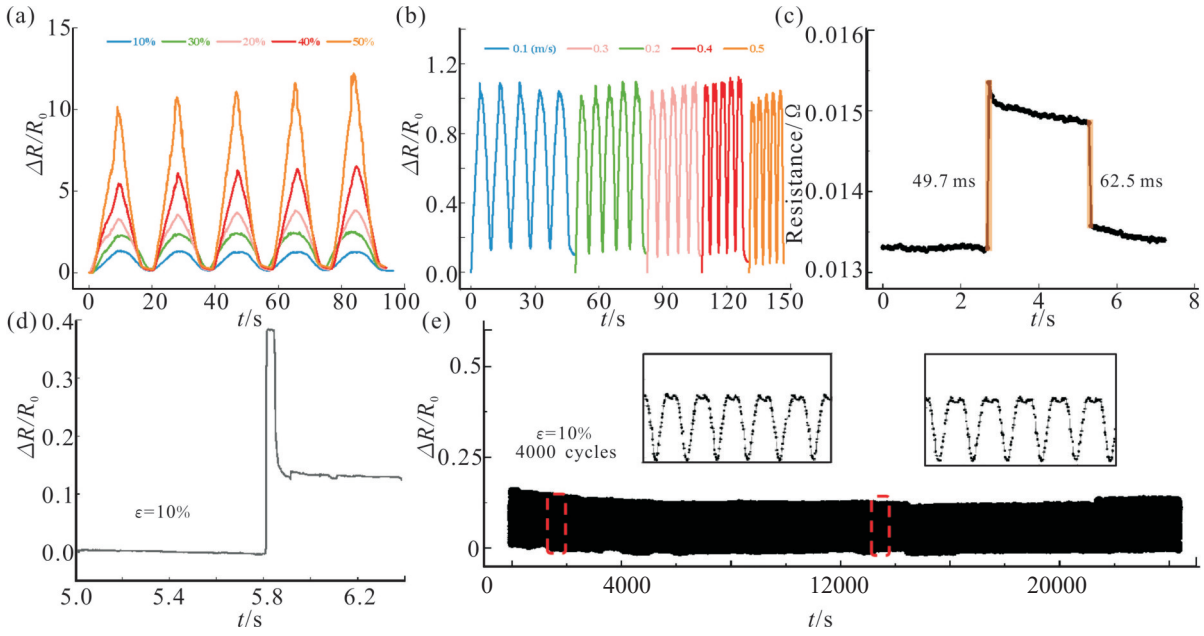


Fig. 5 Relative resistance variations of the TPU@PS(3:1) strain sensor at (a) strain ranging from 10% to 50% and (b) strain rate from 0.1 mm/s to 0.5 mm/s; (c) response and recovery time of TPU@PS(3:1) strain sensor; (d) the maximum resolution of TPU@PS(3:1) strain sensor; (e) durability test under the maximum 10% strain for 4000 loading and unloading cycles

敏度-应变曲线。由Fig.4(c)可知,分散剂极性增强同时挥发性减弱会导致应变灵敏度先下降后升高。结合SEM图(Fig.2(a~d))可以理解其原因。随着分散剂极性的增强,其挥发性减弱,PSNSs在表面的覆盖面积增大且表面团聚现象明显,模量异质位点的增加与灵敏度的增长呈正相关、与信号稳定性的变化呈负相关。对Fig.4(a)求二阶偏微分得到Fig.4(d~g)灵敏度稳定性-应变曲线,可以得到复合材料的线性检测范围。其中,TPU@PS(4:1)具有较高的应变灵敏度(GF=257),且在0~30%范围内保持线性增长。然

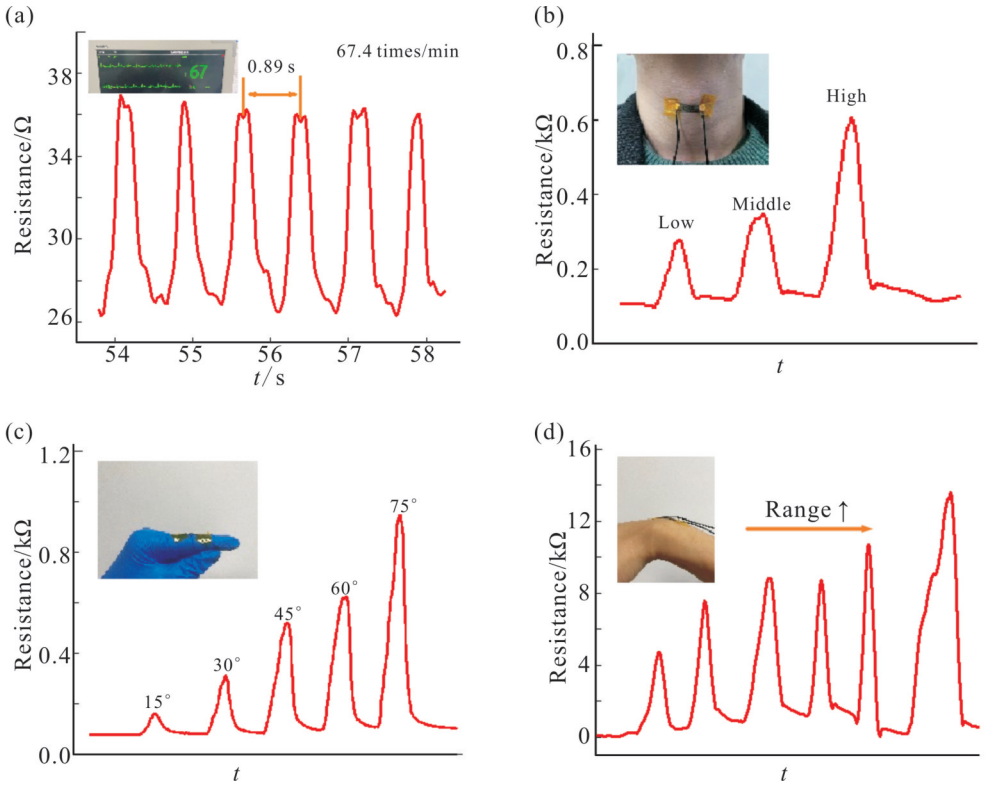


Fig. 6 Schematic diagram of physiological signal monitoring in different parts of human body: (a) heartbeat; (b) different tones of voice; (c) different bending angles of finger joints; (d) different bending angles of wrist

而，PSNSs分散液的溶剂挥发性过强时，PSNSs会渗入纤维膜内部或在其他纤维密集处大量堆积，这种结构类似于高模量PS纳米球分布在纤维基体内，会造成不均匀的局部应力集中效应，从而使传感器在应变过程中灵敏度大幅度增加（GF=274）、线性范围大幅度减少（0~8%）。这种影响随着PSNSs分散液的挥发性降低而减弱，即灵敏度呈下降趋势。有趣的是，体系中加入强极性且难挥发的试剂H_2O导致纤维表面包覆大量PSNSs与PSNSs团聚体，此时的模量异质点在原位形成Ag导电层后转变为导电单元连接导电网络，从而具有较好的GF稳定性（±0.01）和较宽的线性范围（0~50%）。

Fig.5展示的是TPU@PS(4:1)在不同测试条件下的应变响应行为。Fig.5(a, b, e)可以看到，通过溶剂化作用调控的模量异质微结构应变传感器在不同最大应变(10%~50%)、不同应变速率(ε=10%，0.1~0.5 mm/s)和长时间循环测试(ε=10%，4000次)下均表现出较好的循环稳定性。此外，如Fig.5(b)和Fig.5(d)所示，该传感器能够快速响应/恢复 (49.7 ms/62.5 ms)，且具有相对较低的应变分辨率（0.01 mm，ε=1%）。

综上所述，通过对分散体系溶液性质的调控可以有效地调节传感器的灵敏度和线性度。采用同轴共纺的方法制备了具有更高灵敏度和一定线性检测范围的应变传感器，其中TPU@PS(4:1)传感器（GF=257, 0~30%）和TPU@PS(3:1)传感器（GF=74, 0~50%）表现出较好的应变响应行为。根据传感器的高灵敏度特点，采用TPU@PS(4:1)对人体的生理信号进行检测，特别是一些微弱应变部位的信号检测。

2.5 应用探索

由于制备的TPU@PS(4:1)应变传感材料在灵敏度和快速响应方面具有优势，能在一定范围内保持线性响应，可将TPU@PS(4:1)应变传感器在需要高灵敏度、快速响应、低应变下信号稳定性等场景下应用。

如Fig.6所示，该传感器在人体生理活动信号监测方面具有很好的应用前景。例如，将传感器与心电监测仪的电极同时贴附于左胸检测心跳次数时，实验结果显示，传感器测得的实时心率为67.4次/min，与实际心率67次/min十分接近(Fig.6(a))，这就表明，该传感材料能在人体皮肤表面检测微小应变，

具有心电监测方面应用的潜力。并且,将其贴在人体的喉部、手指和腕部可分别监测到发声与关节运动的情况(Fig.6(c~e)),说明传感器可以辨别不同声调、不同程度的关节弯曲情况,其响应信号相对稳定,且电阻能够快速响应回复,能在发声检测和运动检测等方面得到应用。

3　结论

采用同轴纺丝的加工成型方法,利用相分离将PSNSs作为高模量异质位点引入低模量取向TPU柔性薄膜表面构筑模量异质微结构,通过改变PSNSs分散体系的浓度与分散剂配比对模量异质微结构分布和界面相互作用进行设计和优化,以实现传感材料灵敏度、线性范围、响应时间等综合力电响应行为的可控调节。当*V*(DMF):*V*(EtOH)=4:1时,所制备的纤维膜表现出的综合应变传感性能最佳。并且,这种薄膜应变传感器在检测声带发声、关节运动、心电监测等应用方面具有重要潜力。因此,本文提供了一种简单的新策略用于制备高灵敏度、快速响应的可拉伸薄膜应变传感器。

参考文献:

[1] Ampaiwong J, Rattanawaleedirojn P, Saengkiettiyut K, *et al*. Reduced graphene oxide/carboxymethyl cellulose nanocomposites: novel conductive films[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2019, 19: 3544-3550.

[2] Zuruzi A S, Haffiz T M, Affidah D, *et al*. Towards wearable pressure sensors using multiwall carbon nanotube/polydimethylsiloxane nanocomposite foams[J]. Materials & Design, 2017, 132: 449-458.

[3] Kim Y, Faseela K P, Yang S Y, *et al*. Excellent reversibility of resistive nanocomposite strain sensor composed of silver nanoflowers, polyurethane, and polyester rubber band[J]. Composites Science and Technology, 2022, 221: 109305.

[4] Jia J, Liu J H, Wang S, *et al*. In-situ construction of high-modulus nanospheres on elastomer fibers for linearity- tunable strain sensing[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 133488.

[5] Su Y, Chen C, Pan H, *et al*. Muscle fibers inspired high - performance piezoelectric textiles for wearable physiological monitoring[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2010962.

[6] Cheng H, Wang B, Yang K, *et al*. A high- performance piezoresistive sensor based on poly (styrene-co-methacrylic acid) @polypyrrole microspheres/graphene-decorated TPU electrospun membrane for human motion detection[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 131152.

[7] 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: 1678-1698.

[8] Fang Y, Xu J, Gao F, *et al*. Self- healable and recyclable polyurethane- polyaniline hydrogel toward flexible strain sensor [J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 219: 108965.

[9] Li X, Zhang R, Yu W, *et al*. Stretchable and highly sensitive graphene- on- polymer strain sensors[J]. Scientific Reports, 2012, 2: 870.

[10] Pan S, Zhang F, Cai P, *et al*. Mechanically interlocked hydrogel – elastomer hybrids for on - skin electronics[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 1909540.

[11] 韩利硕, 罗森, 吴少微, 等. 基于聚二甲基硅氧烷柔性传感器的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(8): 182-190.
Han L S, Luo S, Wu S W, *et al*. Development of flexible sensors based on polydimethylsiloxane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(8): 182-190.

[12] Pan S, Liu Z, Wang M, *et al*. Mechanocombinatorially screening sensitivity of stretchable strain sensors[J]. Advanced Materials, 2019, 31: 1903130.

[13] Hwang J, Kim Y, Yang H, *et al*. Fabrication of hierarchically porous structured PDMS composites and their application as a flexible capacitive pressure sensor[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 211: 108607.

[14] Cao M, Su J, Fan S, *et al*. Wearable piezoresistive pressure sensors based on 3D graphene[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126777.

[15] Zhao S, Li J, Cao D, *et al*. Recent advancements in flexible and stretchable electrodes for electromechanical sensors: strategies, materials, and features[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 12147-12164.

[16] 董涧锟, 师文钊, 刘瑾姝, 等. 柔性相变复合材料及其应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(1): 179-190.
Dong J K, Shi W Z, Liu J S, *et al*. Progress in flexible phase

change composites and the applications[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(1): 179-190.

[17] 范春峰, 何鉴峰, 王建. 异形纤维及其制造技术进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(3): 172-179.
Fan C F, He J F, Wang J. Progress in shaped fibers and their manufacturing techniques: a review[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(3): 172-179.

[18] Wang L, Wang H, Huang X W, *et al*. Superhydrophobic and superelastic conductive rubber composite for wearable strain sensors with ultrahigh sensitivity and excellent anti- corrosion property[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 24523-24533.

Stretchable Fiber Mat Strain Sensor with Surface Hetero-Modulus Microstructure Fabricated by Weak Solvent Swelling Effect

Kaidong Wei, Kai Ke, Bo Yin

(*College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: With the increasing demand of flexible wearable electronic devices, it is of great significance to fabricate strain sensors with high mechanical elasticity and excellent electro- mechanical response. Among them, bilayer structured resistive strain sensors have recently aroused more attention thanks to their superior strain sensing performance. However, in the practical application, the conductive layer will induce the generation of irreversible penetrating micro- cracks, resulting in the exponential increase of resistance under strain to limit its application in practical scenarios. Based on the "microcrack" sensing mechanism, high- modulus carboxylated polystyrene microspheres (PSNSs) were introduced into the surface of electrospun thermoplastic polyurethane (TPU) fiber mats with aligned nanofibers by coaxial electrospinning to form hetero-modulus microstructures. Such a hetero-modulus microstructure on the fiber surface can effectively dissipate local strain during stretching, cutting off the propagation of penetrating microcracks during strain loading. The strain sensing behavior of the hetero-modulus materials could be adjusted by adjusting the concentration and ratio of solvents for the PSNSs suspensions, as well as the physical/chemical interactions among fibers, PSNSs, and silver nanoparticles. The as-prepared conductive composite films can achieve a fast response and recovery (49.7 ms/62.5 ms), maintain a linear response with high strain sensitivity (gauge factor, GF=257) over a relatively wide strain range (0~30%).

Keywords: thermoplastic polyurethane; stretchable strain sensor; microcrack; hetero- modulus microstructures; interfacial modification