

纳米银颗粒-聚氨酯导电纤维的制备 及拉伸传感应用

张宁仪, 王潮霞*

(江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214000)

摘要: 为了提高导电纤维的可拉伸性, 采用湿法纺丝制备聚氨酯纤维 (TPU), 将 TPU 纤维浸渍三氟乙酸银溶液并还原制备了纳米银颗粒/聚氨酯导电纤维(AgNPs-TPU 导电纤维)。探究了不同制备条件下 AgNPs-TPU 导电纤维的导电性和拉伸性, 研究了 AgNPs-TPU 导电纤维拉伸传感性能。结果表明, 以质量分数 25% 的 TPU 纺丝液所制备的 TPU 纤维浸渍 20 g/L 三氟乙酸银溶液还原 4 次后, AgNPs-TPU 导电纤维电阻为 10.79 Ω , 抗拉伸强度为 5.14 MPa, 断裂伸长率为 576.18%。在不同拉伸应变下, AgNPs-TPU 导电纤维可通过自身电阻变化率的变化对不同的拉伸应变信息进行表征, 实现将拉伸应变信号稳定转化为电信号, 并具有良好的拉伸传感性能。

关键词: 纳米银; 聚氨酯; 导电纤维; 拉伸应变传感性; 循环利用性; 功能材料

中图分类号: TQ340.64; TQ323.8

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2022) 06-1170-09

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Preparation of AgNPs-polyurethane conductive fiber and its application in tension sensing

ZHANG Ningyi, WANG Chaoxia*

(Key Laboratory of Eco-textile Science and Technology of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214000, Jiangsu, China)

Abstract: In order to improve the stretchability of conductive fiber, polyurethane fiber (TPU fiber) was prepared by wet spinning method. The TPU fiber was impregnated in silver trifluoroacetate solution and reduced to prepare silver nanoparticles/polyurethane conductive fiber (AgNPs-TPU conductive fiber). The conductivity and stretchability of AgNPs-TPU conductive fibers prepared under different conditions were explored. The tensile sensing properties of AgNPs-TPU conductive fiber were studied. The results showed that the TPU fibers prepared with mass fraction 25% TPU spinning solution were immersed in 20 g/L silver trifluoroacetic acid solution and reduced for 4 times had a resistance per unit length of 10.79 Ω , tensile strength of 5.14 MPa and elongation at break of 576.18%. Under different tensile strains, AgNPs-TPU conductive fiber could characterize different tensile strain information through the change of resistance rate, which could realize the stable conversion of tensile strain signal into electrical signal and had good tensile sensing performance.

Key words: nano silver; polyurethane; conductive fiber; tensile strain sensing performance; recyclability; functional materials

近年来, 智能可穿戴柔性电子设备被广泛用于智能传感、智能加热控温等诸多领域^[1]。其中, 高性能的导电功能纤维的制备与开发推动了智能可穿戴

纤维器件与“物联网”人体智能监测应用的结合^[2-4]。而传统的导电材料因其不可拉伸性极大地限制了柔性智能电子纤维器件的发展^[5]。

收稿日期: 2021-09-29; 定用日期: 2022-02-16; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210994

基金项目: 国家自然科学基金 (21975107)

作者简介: 张宁仪 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 1198218191@qq.com。联系人: 王潮霞 (1969—), 女, 教授, E-mail: wchaoxia@sohu.com。

研究表明, 将柔性高分子基材与新兴导电填料相结合是制备柔性智能电子纤维器件的一种常见策略^[6-10]。其中, 柔性高聚物聚氨酯(PU)是一种常见的柔性高分子材料, 其完美结合了塑料材料的强度与橡胶材料的弹性^[11]。而热塑性聚氨酯(TPUG)的分子链为线性结构, 可通过注塑或挤出等热塑性塑料的加工方法将TPU加工成各种制品^[12], 也可作为湿法纺丝制备柔性导电纤维的理想基材^[13]。文献采用溶剂絮凝法与熔体电纺结合^[14]、湿法纺丝^[15]、热固化成型^[16]及预拉伸涂覆^[17]等方式将石墨烯等碳材料引入柔性基材中, 成功制得TPU柔性导电功能材料。与之相比, 本文将湿法纺丝的方法与在基材表面原位生成纳米银颗粒的方法相结合, 纳米银(AgNPs)作为制备导电功能纤维的理想导电材料^[18-19], 银前驱体可在由湿纺制得的TPU柔性基材上经还原后原位生长纳米银颗粒, 使得纳米银颗粒可在基材上紧密排布, 进而在达到将导电性能与可拉伸性能有机结合的同时, 可拓展该材料在拉伸应变传感方面的应用。

基于以上分析, 将高导电性的纳米银材料与可拉伸的TPU基材进行复合, 以解决柔性可穿戴电子器件拉伸性与导电性无法兼顾的问题。TPU纤维通过湿法纺丝的方式制备得到。然后, 通过浸渍三氟乙酸银溶液并还原的方式制备AgNPs-TPU导电纤维, 并探究浸渍三氟乙酸银浓度、还原时间和浸渍还原次数对其导电性的影响, 以及在不同拉伸应变状态下的传感性能, 拓展其在应变传感与人体监测领域的应用潜力^[16-17]。此外, 纳米银颗粒自身颜色接近于白色, 也使得该材料在彩色或变色柔性智能可穿戴领域的应用上具有独特优势。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

热塑性聚氨酯(TPUG), 工业级, 巴斯夫聚氨酯(中国)有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯)、三氟乙酸银(化学纯)、L-抗坏血酸(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 实验用水均为自制去离子水。

Finnpipette F3 型微量移液器, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司; Su1510 型扫描电子显微镜, 日本 Hitachi Limited 公司; LFY-109A 型多功能纱线耐磨性能测试仪, 北京恒奥德仪器仪表有限公司; Ivium Compactstate 型电化学工作站, 荷兰 Ivium 公司; CTM2500 型微机控制电子万能试验机, 协强仪器制造(上海)有限公司; 8846A 型数字万用表, 美国 Fluke 公司; ESM303 型电动拉伸/压缩试验台, 美国 MARK-10 公司。

1.2 方法

1.2.1 TPU 纺丝液与 TPU 纤维的制备

将适量 TPU 加入 DMF 中, 45 °C 下搅拌 5 h。超声处理 2 h 后磁力搅拌 30 min, 得到均匀的质量分数分别为 10%、15%、20%、25% 的 TPU 纺丝液。将配制的 TPU 纺丝液分别吸入 5 mL 注射器中, 以 16.00 mL/h 的速度从喷丝头(内径为 1.26 mm)喷入去离子水的凝固浴(室温)中并形成凝胶态 TPU 纤维, 30 min 后从凝固浴中取出, 置于室温(20 °C)下通风处晾干, 制得 TPU 纤维。

1.2.2 AgNPs-TPU 导电纤维的制备

配制质量浓度分别为 5、10、15、20、50、100 g/L 三氟乙酸银溶液, 将 TPU 纤维置于所配制三氟乙酸银溶液中, 浸渍 30 min 后取出置于室温(20 °C)下通风处晾干, 然后置于 5 g/L 的 L-抗坏血酸溶液中于 90 °C 还原 2~10 h, 制得 AgNPs-TPU 导电纤维。然后将 AgNPs-TPU 导电纤维取出转移到去离子水中洗去残余的 L-抗坏血酸, 最后置于室温(20 °C)下通风处晾至恒重, 重复以上操作 4 次, 得到 AgNPs-TPU 导电纤维。

1.3 结构表征与性能测试

力学性能测试: 采用微机控制电子万能试验机测试得到纤维应力-应变曲线。

导电性测试: 采用数字万用表将接触测量笔放在纤维样品两端读取并记录纤维样品在一段时间内电阻值, 并取其平均值。下文中若无特别说明则纤维电阻值均为纤维在 1 cm 长度下所测定的电阻值。用公式(1)计算 AgNPs-TPU 导电纤维电导率:

$$\delta = L / (R \cdot S) \quad (1)$$

式中: δ 为电导率, S/m; L 为测试的导电纤维长度, m; R 为测试的电阻, Ω ; S 为纤维的截面面积, m^2 。

SEM 测试: 采用扫描电子显微镜对样品进行表征, 加速电压为 5 kV, 发射电流为 10 μ A。

拉伸应变传感测试: 采用电化学工作站测试在拉伸应变下样品电阻变化情况, 电流-时间曲线($I-t$ 曲线)模式, 电压 0.5 V。用电动拉伸/压缩试验台对样品进行拉伸, 拉伸速率 20 mm/min, 最低拉伸极限 0 mm, 最高拉伸极限依据所加持的样品原长进行设定。应变不灵敏系数测试: AgNPs-TPU 导电纤维的应变不灵敏系数用公式(2)计算。

$$Q = (\Delta l / l_0) / (\Delta R / R_0) \quad (2)$$

式中: Q 为应变不灵敏系数; R_0 为导电纤维初始状态的电阻, Ω ; l_0 为导电纤维初始状态的长度, cm; ΔR 为导电纤维拉伸后电阻的变化值, Ω ; Δl 为导电纤维拉伸后长度的变化值, cm。

耐磨性测试: 使用多功能纱线耐磨性能测试仪对 AgNPs-TPU 导电纤维的耐磨性能进行测试。耐磨

实验中选择 35 g 砝码, 使用的砂纸目数为 P1000。

2 结果与讨论

2.1 TPU 纤维及 AgNPs-TPU 导电纤维的微观形貌

TPU 纤维及 AgNPs-TPU 导电纤维纵面及截面的 SEM 图见图 1。TPU 纤维直径为 1.46 mm, 表面光滑且具有细小的孔隙。在凝固浴中, TPU 初生纤维中的 DMF 和去离子水进行逆流扩散, 使得 TPU

纤维表面与内部有孔隙存在, 如图 1a₁ 和 c₁ 所示。而经过浸渍三氟乙酸银溶液并还原后, AgNPs-TPU 导电纤维的直径无明显变化, 且表面有一层致密的纳米银颗粒层(图 1b₁), 放大的 SEM 图上也显示, 在 AgNPs-TPU 导电纤维的表面上铺满了球状的纳米银颗粒, 如图 1b₃ 所示。表明纳米银颗粒成功附着在 TPU 纤维表面。不同纳米银颗粒间接触密集, 为 AgNPs-TPU 导电纤维提供了良好的导电通路。

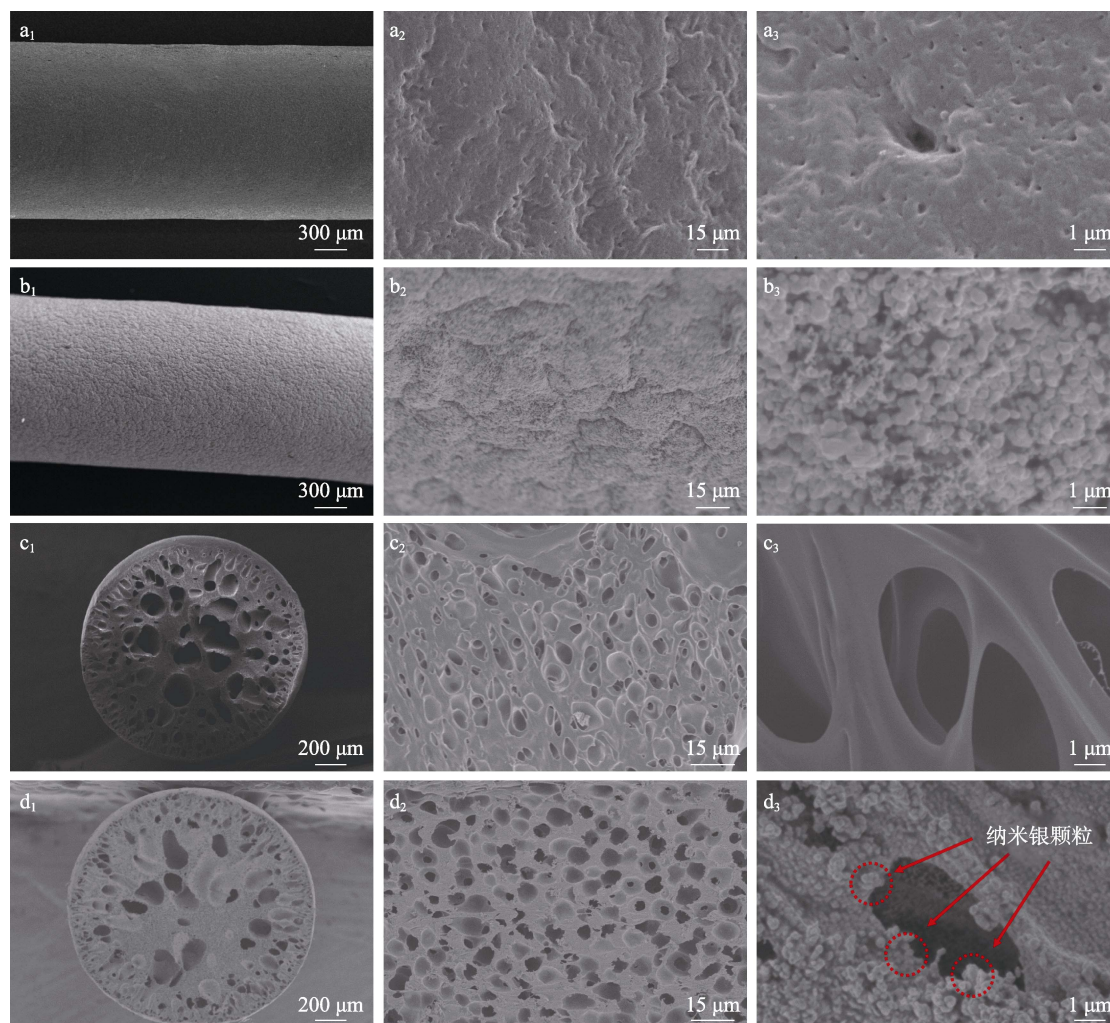


图 1 TPU 纤维的表面 SEM 图 (a₁、a₂、a₃); AgNPs-TPU 导电纤维的表面 SEM 图 (b₁、b₂、b₃); TPU 纤维的截面 SEM 图 (c₁、c₂、c₃); AgNPs-TPU 导电纤维的截面 SEM 图 (d₁、d₂、d₃)

Fig. 1 Surface SEM images of TPU fiber (a₁, a₂, a₃); Surface SEM images of AgNPs-TPU conductive fiber (b₁, b₂, b₃); Cross-sectional SEM images of TPU fiber (c₁, c₂, c₃); Cross-sectional SEM images of AgNPs-TPU conductive fiber (d₁, d₂, d₃)

AgNPs-TPU 导电纤维的截面孔隙处也观察到纳米银颗粒的存在, 如图 1d₃ 所示。这是由于纤维在被浸渍时 Ag⁺通过表面孔隙进入到纤维内部并原位还原生成纳米银颗粒所致。同时, 在 TPU 纤维内外部所沉积的纳米银颗粒导电双通路为材料提供了良好导电性。

2.2 AgNPs-TPU 导电纤维的导电性

纳米银赋予 AgNPs-TPU 纤维良好的导电性。为

了研究 AgNPs-TPU 导电纤维制备时浸渍三氟乙酸银浓度、还原时间及浸渍还原次数对导电性的影响, 对其电阻值进行表征, 浸渍 1 次质量浓度分别为 5、10、20 g/L 的三氟乙酸银溶液 (浸渍时间为 30 min) 并还原 1 次后 AgNPs-TPU 导电纤维的热重曲线见图 2; 浸渍三氟乙酸银质量浓度对 AgNPs-TPU 导电纤维电阻的影响见图 3; 还原时间对 AgNPs-TPU 导电纤维电阻的影响见图 4; 浸渍还原三氟乙酸银溶液

次数对 AgNPs-TPU 导电纤维电阻的影响见图 5。图 2、3、4、5 中 TPU 纺丝液中 TPU 质量分数均为 25%。从图 2 可以看出, 三氟乙酸银质量浓度为 20 g/L 的残炭率高于 5 和 10 g/L 的残炭率, 表明 AgNPs-TPU 导电纤维中纳米银的含量随着浸渍三氟乙酸银质量浓度的增加而增加。随着三氟乙酸银质量浓度的增加, 溶液中 Ag⁺ 的浓度也增加, 浸渍 TPU 纤维时相应吸附在表面和由表面向内部渗透的 Ag⁺ 的含量也增加, 经过还原附着在 TPU 纤维上的纳米银含量也增加, AgNPs-TPU 导电纤维的电阻逐渐降低。所以增加浸渍三氟乙酸银质量浓度, AgNPs-TPU 导电纤维的电阻由 $1.56 \times 10^8 \Omega$ 逐渐降为 $6.92 \times 10^6 \Omega$ (图 3, 浸渍 1 次并还原 1 次, 还原时间 30 min)。

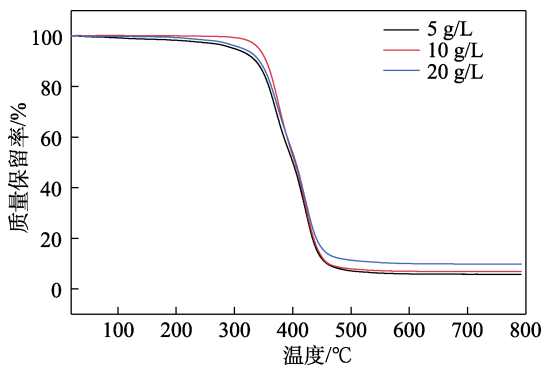


图 2 分别浸渍 1 次 5、10、20 g/L 三氟乙酸银溶液并还原 1 次后 AgNPs-TPU 导电纤维的热重曲线
Fig. 2 TG curves of AgNPs-TPU conductive fibers after immersing once in 5, 10 and 20 g/L silver trifluoroacetate solutions and reducing once, respectively

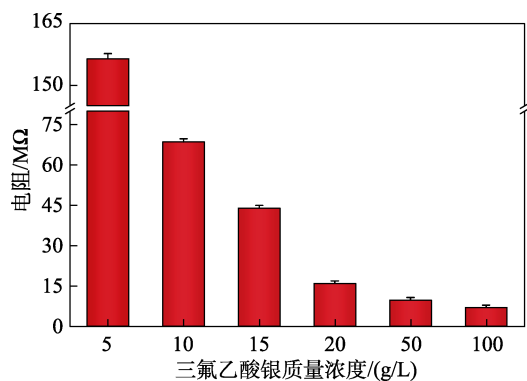


图 3 三氟乙酸银质量浓度对 AgNPs-TPU 导电纤维电阻的影响
Fig. 3 Effect of mass concentration of silver trifluoroacetate solution on resistance of AgNPs-TPU conductive fiber

在 L-抗坏血酸还原溶液中, 附着于 TPU 纤维上的 Ag⁺ 渐渐被还原为 AgNPs。增加纤维被浸渍后的还原时间, 将 Ag⁺ 还原为 AgNPs 的含量也随之增加。所以增加还原时间, AgNPs-TPU 导电纤维的电阻由 $9.68 \times 10^6 \Omega$ 降至 $5.81 \times 10^4 \Omega$ (图 4, 20 g/L 三氟乙酸银

溶液, 1 次浸渍并还原 1 次)。在还原 6 h 后吸附在该纤维上的 Ag⁺ 被充分还原, 导致随着还原时间的进一步增加电阻未明显下降。

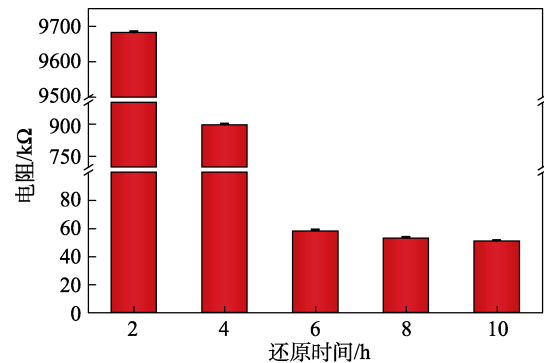


图 4 还原时间对 AgNPs-TPU 导电纤维电阻的影响
Fig. 4 Effect of reduction time on resistance of AgNPs-TPU conductive fiber

增加纤维浸渍三氟乙酸银溶液并还原的次数, AgNPs-TPU 导电纤维电阻由 $5.29 \times 10^4 \Omega$ 下降至 10.79Ω (图 5, 20 g/L 三氟乙酸银溶液, 还原时间 6 h)。浸渍还原多次后 AgNPs-TPU 导电纤维电阻迅速降低。这可归因于在多次浸渍还原之后纳米银颗粒数目变多, 不同纳米银颗粒之间接触更加紧密, 所以导电网络更加完善, 载流子的通道更加顺畅, 出现了电阻迅速降低的现象。而在多次浸渍并还原后, AgNPs-TPU 导电纤维的导电网络趋于相对完善的状态, 所以在浸渍还原 4 次后, AgNPs-TPU 导电纤维的电阻值基本保持不变。

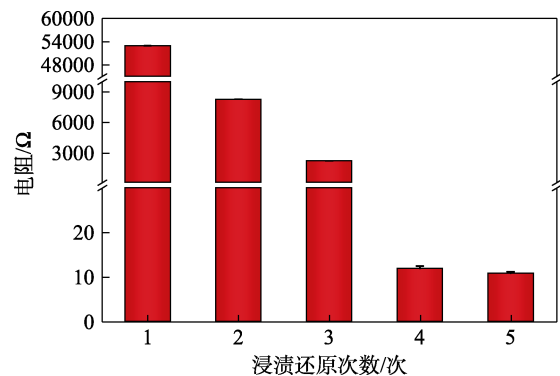


图 5 浸渍还原次数对 AgNPs-TPU 导电纤维电阻的影响
Fig. 5 Effect of immersion and reduction times of on resistance of AgNPs-TPU conductive fiber

从图 3~5 综合看出, 采用 20 g/L 三氟乙酸银溶液, 还原时间 6 h, 4 次浸渍并还原, AgNPs-TPU 导电纤维具备良好的导电性, 电阻为 10.79Ω 。下文中所用导电纤维除特殊说明外, 其余均采用此最佳条件 (TPU 纺丝液中 TPU 质量分数为 25%, 浸渍 20 g/L 的三氟乙酸银溶液并还原。重复以上操作 4 次, 还

原时间为 6 h) 下制得导电纤维进行表征与测试。AgNPs-TPU 导电纤维表面 EDS 谱图见图 6; AgNPs-TPU 导电纤维长度对电阻的影响见图 7。

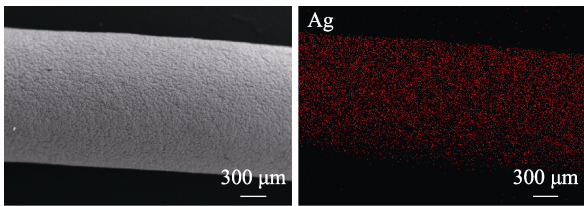


图 6 AgNPs-TPU 导电纤维表面 EDS 谱图

Fig. 6 EDS spectra of AgNPs-TPU conductive fiber surface

纳米银颗粒在 AgNPs-TPU 导电纤维表面的均匀分布影响纤维导电性, 从图 6 可以看出, 红色为纤维表面 Ag 元素的分布情况, 可以观察到纳米银颗粒密集且均匀分布在纤维表面上。如图 7 所示, 随着该纤维测量长度的增加, 所测量电阻也基本呈现线性增加的趋势。

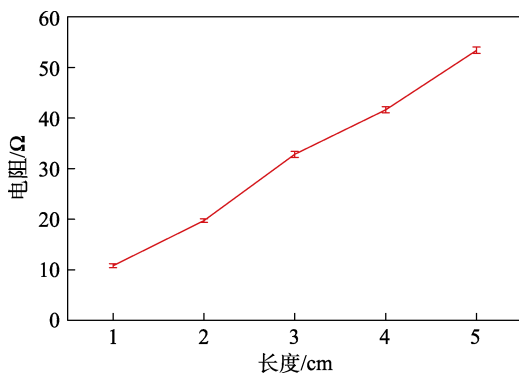


图 7 AgNPs-TPU 导电纤维长度对电阻的影响

Fig. 7 Effect of AgNPs-TPU conductive fiber length on resistance

2.3 AgNPs-TPU 导电纤维的力学性能

在浸渍三氟乙酸银质量浓度为 20 g/L, 浸渍时间为 30 min, 浸渍次数为 1 次并还原 1 次, 还原时间为 6 h 条件下不同质量分数的 TPU 纺丝液所制备的 AgNPs-TPU 导电纤维应力-应变曲线见图 8, TPU 质量分数对 AgNPs-TPU 导电纤维的抗拉伸强度与断裂伸长率的影响见图 9。

由图 8、9 可知, 随着 TPU 质量分数的增加, AgNPs-TPU 导电纤维的抗拉伸强度和断裂伸长率分别由 TPU 质量分数 10% 时的 3.38 MPa、578.01% 增加至 TPU 质量分数 25% 时的 13.72 MPa、755.84%, AgNPs-TPU 导电纤维的力学性能明显提高。这是由于 TPU 质量分数的增加, TPU 纤维在凝固浴中凝固成凝胶态的初生纤维时, 存在更多的 TPU 大分子链排在凝胶态纤维中, 同一截面上排列 TPU 大分子链段数量增加。在受到外力拉伸作用时, 单一 TPU 大分子链承受的作用力降低, 抗拉伸

强力相应增强, 增强了纤维的力学性能。

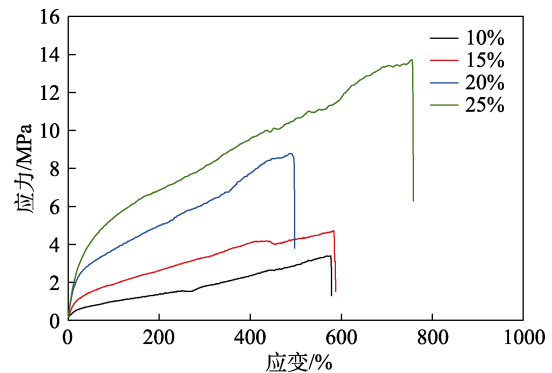


图 8 不同质量分数的 TPU 纺丝液所制备的 AgNPs-TPU 导电纤维应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of AgNPs-TPU conductive fibers prepared by TPU spinning solutions with different mass fractions

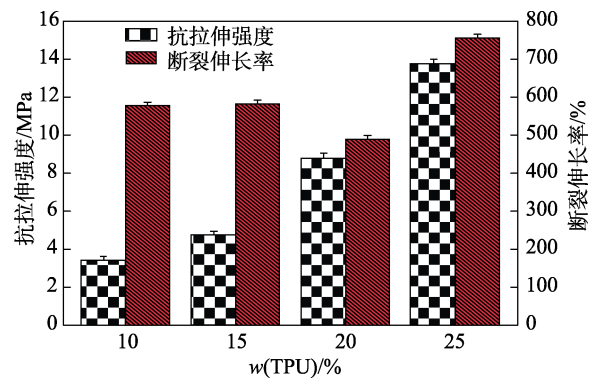


图 9 TPU 质量分数对 AgNPs-TPU 导电纤维的抗拉伸强度与断裂伸长率的影响

Fig. 9 Effect of mass fraction of TPU on tensile strength and elongation at break of AgNPs-TPU conductive fiber

在凝固浴中形成初生纤维时, 质量分数为 10% 的 TPU 纺丝液所制备的 AgNPs-TPU 导电纤维在凝固浴中可以成型但力学性能不佳; 而质量分数为 20% 的 TPU 纺丝液所制备的 AgNPs-TPU 导电纤维断裂伸长率略低于质量分数为 15% 的 TPU 纺丝液所制备的 AgNPs-TPU 导电纤维断裂伸长率, 这是由于质量分数为 20% 的 TPU 纺丝液在纺丝成型时, 纤维内部存在少部分 TPU 大分子链段未完成良好取向, 导致在受到外力时, 纤维中少数 TPU 大分子链段未完成良好取向的部分更容易被拉断, 影响纤维力学性能。所以, 质量分数为 25% 的 TPU 纺丝液所制备的 AgNPs-TPU 导电纤维力学性能最佳。下文中除特殊说明外, 均采用质量分数为 25% 的 TPU 纺丝液所制备的 AgNPs-TPU 导电纤维进行表征与测试。

除了 TPU 质量分数, 多次的浸渍还原同样可以影响 AgNPs-TPU 导电纤维的力学性能。经过浸渍三氟乙酸银溶液并还原会对基材本身造成损伤, 使得材料变硬。浸渍还原多次 AgNPs-TPU 导电纤维应力-

应变曲线见图 10。

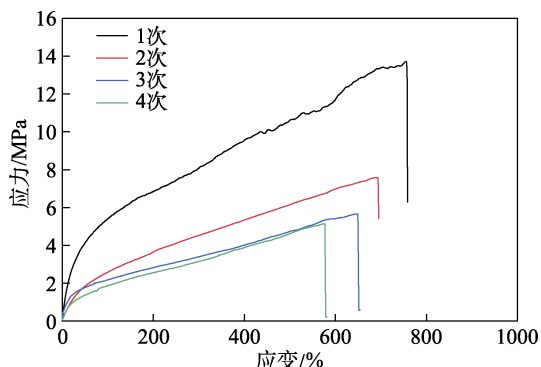


图 10 不同浸渍还原次数对 AgNPs-TPU 导电纤维应力-应变的影响

Fig. 10 Effect of different immersion reduction times on stress-strain of AgNPs-TPU conductive fiber

由图 10 可知, AgNPs-TPU 导电纤维的抗拉伸强度和断裂伸长率分别由浸渍还原 1 次时的 13.72 MPa、755.84%减少至浸渍还原 4 次时的 5.14 MPa、576.18%。随着浸渍还原次数的增多, AgNPs-TPU 导电纤维的拉伸性能有所下降, 但仍然保持了基本的抗拉伸强度与断裂伸长率。

2.4 AgNPs-TPU 导电纤维的拉伸传感性能

对可拉伸的 AgNPs-TPU 导电纤维进行了不同拉伸比例的循环拉伸实验, 观察循环拉伸后纤维电阻值及纤维长度的变化, 如表 1 所示。AgNPs-TPU 导电纤维经过 0、10%及 60%循环拉伸后表面 SEM 图见图 11。从表 1 可以看出, 相比纤维原样 (电阻值为 11.58 Ω), 10%循环拉伸-恢复后电阻值变化不大, 为 11.82 Ω。这是由于 10%循环拉伸-恢复后纤维表面出现细微裂痕, 裂痕之间的间隙较小并未对该纤维中纳米银颗粒层整体造成较大影响, 在纤维表面仍保持基本完整的导电通路^[9]。所以, AgNPs-TPU 导电纤维 10%循环拉伸-恢复前后电阻值变化不大。60%循环拉伸-恢复后电阻值突变为 84.62 Ω, 是原样的 7.3 倍, 无法恢复到初始电阻值。这是由于在 60%循环拉伸-恢复后 AgNPs-TPU 导电纤维上纳米银颗粒层发生断裂, 如图 11c₁、c₂ 所示, 部分导电通路发生中断, 载流子通道发生断裂。而从表 1 可以观察到, 当纤维在 60%与 70%的循环拉伸应变结束后, 其自身长度增加至 2.54 与 2.71 cm, 难以恢复至原长度; 相比之下, 当纤维在 50%及以下的循环拉伸应变结束后其自身长度变化不大。所以, AgNPs-TPU 导电纤维在经过循环拉伸-恢复后自身电阻值发生突变的原因是: (1) 纤维表面纳米银导电通路被破坏; (2) 基材 TPU 纤维自身回弹性不佳无法恢复至原长。另外, 循环拉伸-恢复对导电通路的破坏与基材 TPU 纤维的回弹性的损伤存在累

积性, 即 AgNPs-TPU 导电纤维进行拉伸应变的比例越大, 对导电通路的破坏与基材 TPU 纤维的回弹性的损伤则越多, 循环拉伸-恢复后电阻值变化率越大, 恢复到原始电阻值就越困难。

表 1 AgNPs-TPU 导电纤维原样及循环拉伸后纤维的电阻值与纤维长度

Table 1 Resistance value and fiber length of AgNPs-TPU conductive fiber original sample and the samples after cyclic stretching

| 拉伸应变/% | 电阻/Ω | 长度/cm |
|--------|--------|-------|
| 0 | 11.58 | 2.00 |
| 10 | 11.82 | 2.02 |
| 20 | 12.18 | 2.05 |
| 30 | 12.34 | 2.10 |
| 40 | 12.74 | 2.17 |
| 50 | 13.03 | 2.25 |
| 60 | 84.62 | 2.54 |
| 70 | 201.89 | 2.71 |

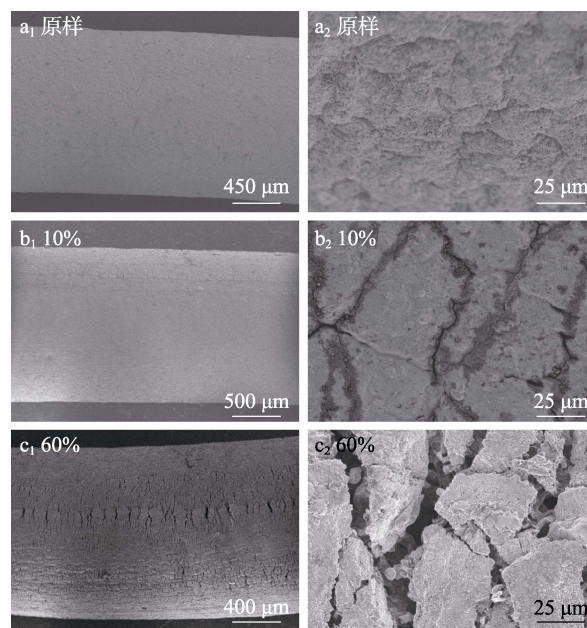


图 11 AgNPs-TPU 导电纤维经过 0、10%及 60%循环拉伸后的表面 SEM 图

Fig. 11 Surface SEM images of AgNPs-TPU conductive fiber after 0, 10% and 60% cyclic stretching

在适当拉伸应变范围内 (10%~50%), 循环拉伸-恢复对纤维表面导电通路破坏程度较小, 可将拉伸应变信号转变为电阻变化的电信号, 测试该纤维在不同拉伸应变下的电阻变化率, AgNPs-TPU 导电纤维在 10%、20%、30%、40%及 50%拉伸应变下的电阻变化率见图 12。

由图 12 可知, AgNPs-TPU 导电纤维的电阻变化率与施加的拉伸应变呈正相关性。随着拉伸应变由 10%增加至 50%, 电阻变化率相应由 1.55 增加至 87.24, 与电阻随着拉伸比例的增大而增加的结论相

一致。而随着拉伸应变由 10% 增加至 50%，应变不灵敏系数分别为 0.065、0.058、0.022、0.013 及 0.006。AgNPs-TPU 导电纤维的应变不灵敏性能用应变不灵敏系数 (Q) 来表示， Q 值越小，表明导电纤维在进行拉伸应变时电阻的响应越灵敏，这一结果也可侧面说明电阻变化率随拉伸应变的增大而增大，与前面结论一致。

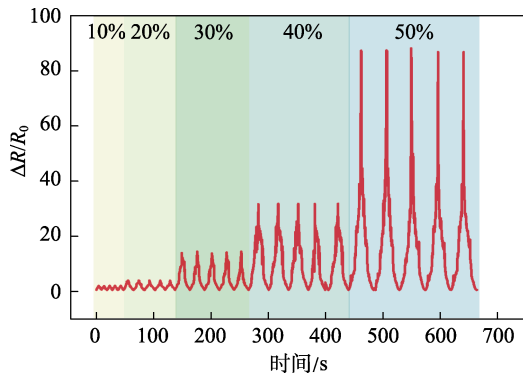


图 12 AgNPs-TPU 导电纤维在 10%、20%、30%、40% 及 50% 拉伸应变下的电阻变化率
Fig. 12 Resistance change rate of AgNPs-TPU conductive fiber under 10%, 20%, 30%, 40% and 50% tensile strain

在不同拉伸应变时，电阻变化率基本稳定在某一特定值，可以将拉伸应变信号稳定转换为电阻变化的电信号。同时，在拉伸应变-恢复后可以恢复到拉伸前初始的电阻状态，具备回复性。探究了将 AgNPs-TPU 导电纤维应用于拉伸传感器的可能性。将 AgNPs-TPU 导电纤维固定在手指上以检测对手指弯曲的响应，结果如图 13 所示。在手指进行同幅度弯曲与恢复时，可以观察到，随着手指的弯曲与恢复，电阻的变化率呈现出先增加再降低的“陡峭山峰型”曲线，且每次手指弯曲与恢复所对应的电阻的变化率曲线也基本相同，说明 AgNPs-TPU 导电纤维可通过电阻变化率的不同来对手指弯曲的应变信号进行响应，在应变传感与人体监测领域具有应用潜力。

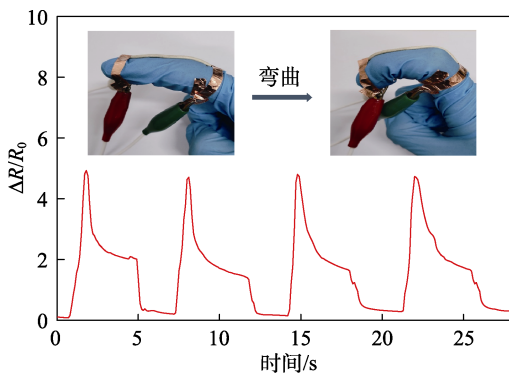


图 13 AgNPs-TPU 导电纤维手指弯曲的传感信号监测
Fig. 13 AgNPs-TPU conductive fiber finger bending sensor signal monitoring

2.5 AgNPs-TPU 导电纤维的可靠性与耐磨性

拉伸应变可靠性与耐久性评估拉伸应变传感应用的重要因素，对 1000 次 10% 循环拉伸-恢复电阻率变化情况进行了测试，结果如图 14 所示。

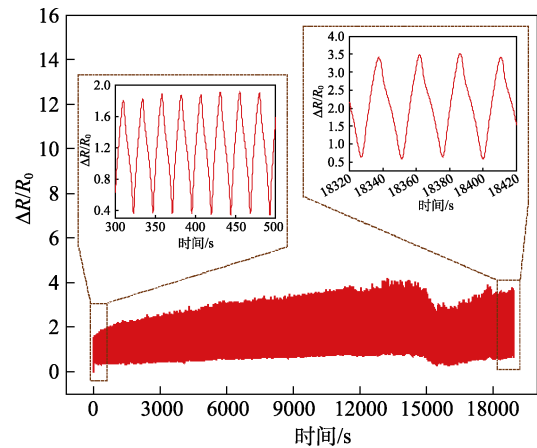
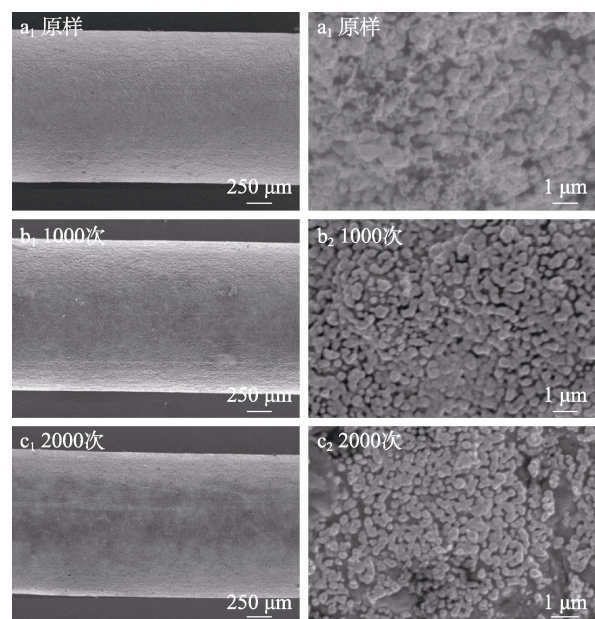


图 14 AgNPs-TPU 导电纤维在 600 次 10% 循环拉伸下的循环稳定性
Fig. 14 Cyclic stability of AgNPs-TPU conductive fiber under 600 cycles of 10% stretching

由图 14 可知，随着循环次数的增加，AgNPs-TPU 导电纤维在循环拉伸-恢复的前期电阻变化率差异不大，而随着拉伸次数的增加，拉伸至 10% 的电阻变化率由 1.80 不断增加至 3.40。这是由于 AgNPs-TPU 导电纤维在多次机械应变的情况下，TPU 芯材存在拉伸疲劳现象，自身恢复性变差导致原始导电通路不连续，AgNPs-TPU 导电纤维电阻增加，电阻呈现增加趋势。

此外，对 AgNPs-TPU 导电纤维的耐磨性进行测试，结果如图 15 所示。



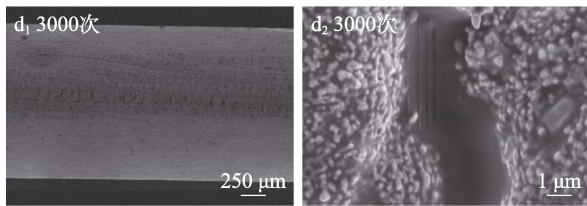


图 15 AgNPs-TPU 导电纤维的耐磨性

Fig. 15 Abrasion resistance of AgNPs-TPU conductive fiber

从图 15 可以发现, 与原样相比, 经过 1000 次耐磨实验的表面纳米银颗粒形态有少许变化, 存在少许磨损, 基本导电通路完整。经过 2000 次摩擦实验后表面除了纳米银颗粒形态有少许变化外, 也存在少许导电通路的断开。经 3000 次摩擦实验后, 表面导电通路被严重破坏, 严重损坏了表面纳米银颗粒导电层。对 AgNPs-TPU 导电纤维在进行上述耐磨性测试后所测得的电阻进行表征, 如表 4 所示。由表 4 可知, 3000 次摩擦后表面导电通路被严重破坏, 摩擦对纤维电阻影响较大, 而经过 1000 次摩擦对纤维导电通路破坏较小, 对电阻的影响较小。这种程度的耐磨性对一般纺织品来说是适用的。

表 4 AgNPs-TPU 导电纤维经过摩擦后的电阻值

Table 4 Resistance of AgNPs-TPU conductive fiber after friction

| 摩擦次数/次 | 电阻/ Ω |
|--------|--------------|
| 原样 | 10.79 |
| 1000 | 19.39 |
| 2000 | 35.97 |
| 3000 | 209.96 |

将经过 3000 次摩擦后的 AgNPs-TPU 导电纤维纵向切成两半 (均匀切成两个“半圆柱体”), 然后将两个半圆柱的“曲面”对齐, 如图 16a~c 所示。使数字万用表的电笔夹在两个半圆柱“矩形面”的两端来表征经 3000 次摩擦后 AgNPs-TPU 导电纤维内部导电通路的导电性, 即通过将 AgNPs-TPU 导电纤维切开并将原本位于内部的位置倒转到外部的的方式测试其内部导电通路的导电情况, 测得电阻值为 195.55 Ω 。而经过 3000 次摩擦, AgNPs-TPU 导电纤维的电阻值为 209.96 Ω , 内部导电通路所测的电阻值为 195.55 Ω , 低于 209.96 Ω 。这说明经过 3000 次的摩擦, AgNPs-TPU 导电纤维内部导电通路的导电性要优于整体的导电性。同时采用上述相同方法对未经摩擦的 AgNPs-TPU 导电纤维内部导电通路的导电情况进行测试, 测得电阻值为 182.32 Ω , 略低于 3000 次摩擦后纤维电阻值。这是因为将纤维切开内外部翻转, 使得纤维的导电通路的结构发生了运动, 原内部的导电通路现在变为了外部, 而外部的

导电通路变为了内部, 载流子在导电通路中移动时也会与未切开的纤维有所不同且电阻值略低于经过 3000 次摩擦后纤维的电阻值。通过上述现象可从侧面说明 3000 次的摩擦虽然破坏了表面的导电通路, 但内部导电通路并未被破坏, 内部的纳米银颗粒依然可以提供相对良好的导电性, 从而能够体现内外部电路结合为导电纤维提供良好导电性的优点。

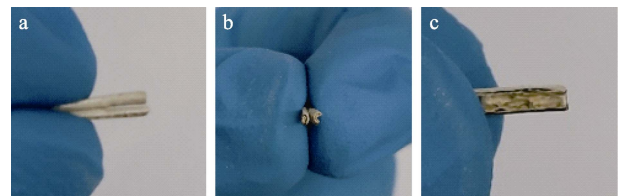


图 16 两个“半圆柱体”“曲面”对齐的实物图

Fig. 16 Images of aligning the “curved surfaces” of two “half cylinders”

3 结论

(1) TPU 纺丝液选用质量分数为 25% 的 TPU 纺丝液, 浸渍 20 g/L 的三氟乙酸银溶液并还原。重复以上操作 4 次, 还原时间为 6 h, 制得 AgNPs-TPU 导电纤维。该制备工艺对设备要求低, 可执行性强, 操作简单; 所制得的 AgNPs-TPU 导电纤维具备良好的可拉伸性与导电性。

(2) 最佳条件下制得的 AgNPs-TPU 导电纤维电阻为 10.79 Ω , 抗拉伸强度为 5.14 MPa, 断裂伸长率为 576.18%, 成功将 TPU 的可拉伸性与 AgNPs 的导电性结合。

(3) AgNPs-TPU 导电纤维在拉伸时电阻可产生变化, 在 10%、20%、30%、40% 及 50% 拉伸应变时该纤维电阻变化率分别为 1.81%、3.28%、13.62%、31.26% 及 87.02%。实现了将拉伸应变信号稳定转化为电阻变化的电信号, 并且具有一定的可恢复性与耐磨性, 可应用于应变传感领域。

参考文献:

- [1] PAN X J (潘晓君), BAO R R (鲍容容), PAN C F (潘曹峰). Research progress of wearable flexible tactile sensors[J]. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2021, 42(8): 2359-2373.
- [2] LIU Y H (刘银花), LI L (李莉), OUYANG X P (欧阳新平), et al. Influence of nano silver wire-graphene composite on the properties of conductive adhesive[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(9): 1466-1471.
- [3] LU Y X (陆银霞). Research on application progress of conductive fiber in smart wearable field[J]. Printing and Dyeing Auxiliaries (印染助剂), 2021, 38(5): 11-15.
- [4] TANG J (汤健), YAN T (闫涛), PAN Z J (潘志娟). Research progress of conductive composite fiber based flexible strain sensor[J]. Journal of Textile Research (纺织学报), 2021, 42(5): 168-177.

(下转第 1189 页)