

电阻式柔性应变传感带与人体运动监测

李思明, 胡佳雨, 董曼辰, 张雨琪, 许润欣, 王心怡, 肖学良*

(江南大学纺织科学与工程学院, 江苏无锡 214122)

摘要:以热塑性弹性体苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯和多壁碳纳米管导电浆料为原料,采用熔融涂覆法将混合溶液均匀涂覆在丁苯橡胶弹性布上制备电阻式应变带,探讨基于碳纳米管柔性应变传感器的应用,研究电阻式应变带的力学性能及传感性能。结果表明:在1 000次循环拉伸后,应变带具有较低的不可逆伸长率,且导电成分不影响弹性布的弹性;应变在0~60%时灵敏度为1.5,应变在60%~100%时灵敏度为5;电阻变化率迟滞性小于20%;在不同应变下,应变带具有良好的曲线特征;在40%应变循环下,应变带表现出良好的重复性和稳定性。研究结果有助于准确测量人体肘关节和呼吸运动,在智能服装和运动健身方面具有良好的应用价值。

关键词:热塑性弹性体;多壁碳纳米管;电阻式应变带;力学性能;传感性能;智能服装

中图分类号:TP 212.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-1928(2020)01-0016-05

Resistance Flexible Strain Band Sensor and Human Motion Detection

LI Siming, HU Jiayu, DONG Manchun, ZHANG Yuqi, XU Runxin,

WANG Xinyi, XIAO Xueliang*

(College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In order to explore the research and application of flexible strain sensors based on carbon nanotubes, thermoplastic elastomer styrene-ethylene-butylene-styrene and multi-walled carbon nanotubes conductive paste were used as raw materials. Then a resistive strain band was prepared by uniformly coating the mixed solution on a styrene butadiene rubber elastic cloth by a melt coating method. The mechanical properties and sensing properties of the resistive strain band were studied. The results show that the strain band has a small irreversible elongation after 1 000 cycles of stretching, and the conductive composition does not affect the elasticity of the elastic cloth. The sensitivity is 1.5 between the strain of 0~60% and 5 between the strain of 60%~100%. The resistivity hysteresis is less than 20%. The strain band has good curve characteristics under different strains and shows good repeatability and stability under 40% strain cycle. The results help to accurately measure human elbow joints and respiratory movements, and possess good application value in smart clothing and sports fitness.

Key words: thermoplastic elastomer, multi-walled carbon nanotubes, resistive strain band, mechanical properties, sensing properties, smart clothing

近年来,随着可穿戴电子服装技术和人工智能技术的快速发展,医疗设备逐渐具有了可穿戴性、舒适性等特点,且能够远程操作、及时反馈,促进了可穿戴人体活动监测和个人健康监测技术的兴

起^[1]。柔性可穿戴传感器是可穿戴电子设备的重要组成部分,在各种可穿戴传感器中,柔性应变传感器因其结构简单而成为应用最广泛的传感器之一。柔性应变传感器将外界的刺激变形转化为电阻或

收稿日期:2019-05-21; 修订日期:2020-10-03。

基金项目:国家自然科学基金项目(51703083);江苏省“博士集聚”计划项目(1066010241170090);2019年大学生创新创业计划项目(1068088201191266)。

作者简介:李思明(1995—),男,硕士研究生。

通信作者:肖学良(1984—),男,副教授,硕士生导师。主要研究方向为柔性传感器材料、智能可穿戴电子服装材料、智能高分子聚合物和织物结构力学。Email:xiao_xueliang@jiangnan.edu.cn

电容信号^[2-3],从而检测各种生理信号,如手指等关节的运动、脉搏、呼吸、发声等,并能记录肌电图和心电图^[4-6]。

一般情况下,应变传感器是通过将导电材料沉积在柔性衬底表面或内部来制备的^[7]。例如, NIE B B 等^[8]将多壁碳纳米管(MWCNTs)嵌入聚二甲基硅氧烷(PDMS)中,制备出一种高透明、高灵敏度和可重复使用的传感器,可检测手腕弯曲、脉搏等信号。WANG Y L 等^[9]基于还原氧化石墨烯(RGO)修饰的柔性热塑性聚氨酯(TPU)电纺纤维毡,研制了一种具有特殊三维导电网络的柔性电阻式应变传感器,具有良好的灵敏度、耐用性和稳定性。这些传感器多为电阻式应变传感器^[10],可将外加应变刺激引起的导电材料结构变形转化为电阻变化,从而实现对应变的检测。然而,高灵敏度和高拉伸性很难同时实现,这是因为高灵敏度要求传感器的导电网络容易断裂,而高拉伸性要求导电网络在变形时更加稳定。尽管应变传感器具有广阔的应用前景,但制造出兼具高拉伸性和高灵敏度的应变传感器仍是一个巨大挑战。

在众多的导电材料和柔性衬底材料中,由于 MWCNTs^[11]具有良好的导电性、导热性和不易损坏性,热塑性弹性体(TPE)^[12]具有高弹性、高强度和高回弹性,因此被广泛应用。文中将热塑性弹性体苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)与 MWCNTs 导电浆料熔融共混,通过模具均匀涂覆在丁苯橡胶(SBR)弹性布表面,制备出一种具有高拉伸性电阻感应的应变带。文中利用自行搭建的测试平台进行应变数据采集,并通过单片机技术和图像处理软件直观呈现应变-电阻的关系。

1 SEBS/MWCNTs 应变带制备

1.1 试剂与材料

1.1.1 试剂 MWCNTs 导电浆料(MWCNTs 质量分数大于 90%,平均直径为 5~10 nm,平均长度为 10~30 μm;浆料溶剂为 N-甲基吡咯烷酮(NMP),质量分数为 93%~98%,堆积密度为 0.08~0.1 g/cm³),深圳市图灵进化科技有限公司制造;N,N-二甲基甲酰胺溶剂,上海维塔化学试剂有限公司提供。

1.1.2 材料 丁苯橡胶(SBR)弹性布(俗称 SBR 潜水料),厚度为 3 mm,面布为纬平织物(上下各一层,所用纱线为 7.8tex/2.2tex 涤纶-氨纶包覆纱,经密为 21 根/cm,纬密为 35 根/cm,厚度为 0.2 mm),

材质为 SBR 内胶(夹层,厚度为 2.6 mm),广州浪杰展现有限公司提供;E010E2(TPE)型 SEBS 母粒(零度),深圳烁塑料科技有限公司提供。

1.2 仪器

VC890C+万用表,胜利仪器有限公司制造;ME204E 型电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司制造;ALJ-50HB 50 kg 手动大行程拉力测试仪实验机,福州艾普仪器有限公司制造;WDW-0.05 型电子拉力实验机,德卡精密量仪有限公司制造;DZF-6020 真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司制造;YG141 数字式织物厚度仪,宁波纺织仪器厂制造。

1.3 制备方法

取 5 g SEBS 母粒,加入到 50 g N,N-二甲基甲酰胺溶剂中,75 ℃下加热溶解,均匀搅拌 40 min;在熔融溶液中加入 5 g 碳纳米管颗粒,60 ℃下充分搅拌 3 h;取一定量的导电溶液,采用丝网印刷法在弹性布上来回涂覆 10 次,制得一定厚度相对均匀的导电涂层;真空去气泡 30 min,常温下固化 3 h 成型,得到具有高拉伸性能的 SEBS/MWCNTs 应变传感带,具体如图 1 所示。通过织物厚度仪测得涂层平均厚度为 0.15 mm。在无拉伸状态下测试应变带电阻值与长度的关系,结果见表 1。



图 1 SEBS/MWCNTs 应变传感带

Fig.1 SEBS/MWCNTs strain sensing band

表 1 无拉伸下应变带电阻值与长度关系

Tab.1 Relationship between resistance value and length of strain band without tension

| 长度/mm | 电阻值/MΩ |
|-------|--------|
| 0 | 0.00 |
| 20 | 0.26 |
| 40 | 0.47 |
| 60 | 0.60 |
| 80 | 0.74 |
| 100 | 0.88 |

2 性能测试

2.1 弹性回复性能测试

经涂敷工艺后,制备了 SEBS/MWCNTs 应变传

感带,长 140 mm,宽 40 mm,厚 3 mm,导电涂覆层在中间部位(长 100 mm,宽 10 mm)。使用无导电成分弹性布进行对比实验,按 GB/ T 1040—2006 采用电子拉力实验机进行测试,设置夹具初始间距为 100 mm,拉伸速率为 500 mm/min,考虑到实际情况,设置最大应变量为 100%,拉伸 1 000 次后按下式计算弹性回复率:

$$\varepsilon_0 = (L_n - L_0) / L_0 \times 100\%$$

(1)

式中: ε_0 为弹性回复率; n 为拉伸次数; L_0 为应变带原始长度; L_n 为拉伸 n 次后自然状态下长度。

2.2 灵敏度测试

传感器的灵敏度是传感性能的重要指标之一^[13],指温态时传感器的输出量与输入量之比,可以从动态传感测试中电阻的变化率反映出:

$$K = \Delta R / R_0$$

(2)

式中: K 为电阻的变化率; R_0 为应变带拉伸前对应的电阻; R 为应变带拉伸后对应的电阻; $\Delta R = R - R_0$ 。故文中应变传感器带的灵敏度为

$$S = K / \varepsilon$$

(3)

式中: S 为灵敏度; ε 为应变。

在众多碳纳米管基薄膜式应变传感器中^[1,14],灵敏度随着拉伸长度增加呈上升趋势,这是因为在拉伸过程中,传感器的电阻变化主要有 3 个过程^[15],即传感器面内伸长、导电连接处断裂以及导电连接处断裂伸长。当拉伸传感器时,导电连接处的断裂和伸长使得电阻 R_0 突增,从而增加了电阻变化率 K ,促进灵敏度 S 上升。

2.3 迟滞性测试

迟滞性指检测系统在正向(输入量增大)和反向(输入量减小)行程期间,输入与输出特性曲线不一致的程度^[16]。文中采用拉力仪对应变带进行拉伸及回复实验,在两个过程中使用万能表记录相同应变程度时的电阻值(再转化为相对电阻值)和应力值,可以分别得到电阻迟滞性、应力迟滞性与应变之间的关系图。

2.4 重复性测试

重复性是指传感器在检测同一物理量时每次测量的不一致程度,也叫稳定性^[17]。重复性能优异的传感器才能重复使用。文中采用涂抹导电材料的应变带进行循环拉伸测试,使用自行搭建的测试平台对不同应变(20%,40%,60%,80%和 100%)的电阻值进行记录分析;在 40% 的应变下,研究应变带重复拉伸 500 次后的电阻变化。

3 测试结果与分析

3.1 弹性回复性能测试结果

表 2 列出了制备的 SEBS/MWCNTs 应变传感带与无导电成分的弹性布拉伸循环测试结果,拉伸初始距离为 100 mm,重复拉伸 1 000 次,每次均拉伸至 200 mm 处。结果表明,有导电成分和没有导电成分的弹性布均具有较小的不可逆伸长率,分别为 3.0% 和 2.8%。因此,所用的 SBR 弹性布具有良好的弹性性能,并且涂覆的导电成分几乎不会影响其弹性性能。

表 2 应变带弹性回复性能测试结果

Tab. 2 Results of strain band elastic recovery performance test

| 样 品 | 初始 长度/mm | 1 000 次循环 后长度/mm | 不可逆 伸长率/% |
|------------|-------------|---------------------|--------------|
| 具有导电成分弹性布 | 100 | 103.0 | 3.0 |
| 不具有导电成分弹性布 | 100 | 102.8 | 2.8 |

3.2 灵敏度分析

图 2 为应变带的应变与电阻变化率关系。由式(3)可知,灵敏度即为应变-电阻变化率曲线上点的斜率。由图 2 可以看出,应变在 0~60% 时灵敏度为 1.5,应变在 60%~100% 时灵敏度为 5,即随着应变的增大,灵敏度增大。

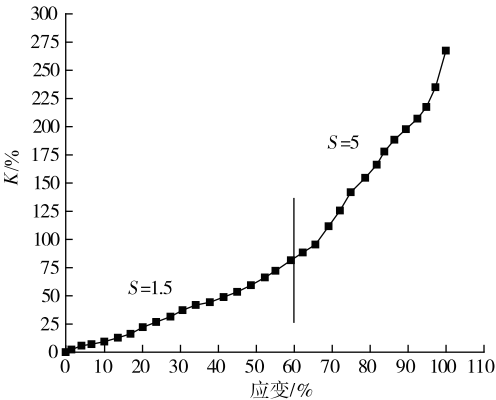


图 2 拉伸条件下应变-电阻关系

Fig. 2 Strain-resistance relationship under tensile

通过分析可知,热塑性弹性体 SEBS 限制了 MWCNTs 的滑动,在相对较低的应力下,所涂覆的导电薄膜面内伸长,MWCNTs 产生滑移,但并未断裂;当应力增加时,MWCNTs 之间的接触点断裂而导致电阻快速增加。图 3 为同一部位在不同应变下的表面形貌。由图 3 可以看出,在应变增加的

过程中,导电薄膜所产生的缝隙逐渐变大,从而导致电阻的增加。

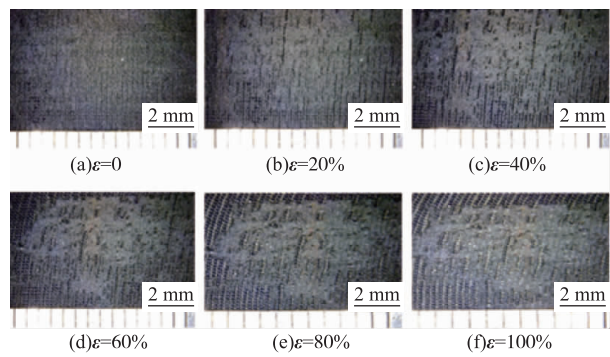
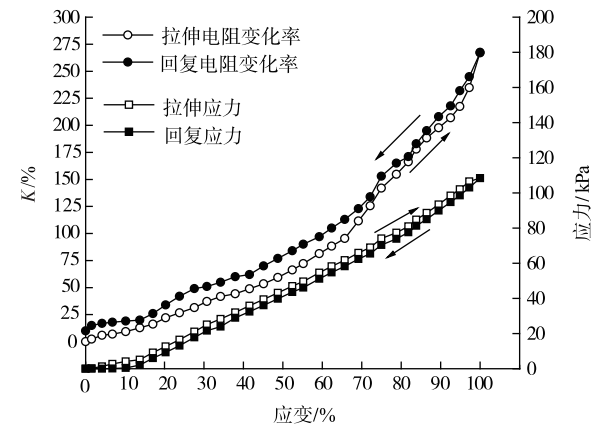


图 3 同一部位不同应变下的表面形貌

Fig.3 Surface topography at different strains in the same part

3.3 迟滞性分析

理想状态下,传感器的迟滞性曲线是一条重复的曲线,但是由于传感器本身的响应以及织造过程中材料的缺陷,导致正行程和反行程之间存在差异。图 4 为应变带迟滞性曲线。由图 4 可以看出,同一应变下,回复过程中的电阻变化率要比拉伸过程中的电阻变化率大,通过数据计算可得最大变化率差为 20% 左右;而拉伸过程中所需应力比回复时大,最大应力变化值为 4 kPa 左右。这是因为在回复过程中,弹性布会产生蠕变现象,需要一定时间回复到原始长度,蠕变会使应力偏小。对于性能优异的柔性传感器而言,应变带的电阻变化率迟滞性能需要进一步提高。



注:箭头表示应变带拉伸和回复的方向,向上为拉伸,向下为回复。

图 4 应变带迟滞性曲线

Fig.4 Strain band hysteresis curve

3.4 重复性分析

重复性能够反映出传感器保持其性能参数的能力。文中将所制作的应变带在不同应变下各重复 5 次拉伸,得到电阻变化率曲线,具体如图 5 所示。由图 5 可知,不同应变(20% ,40% ,60% ,80%

和 100%)下,电阻变化率的最大值不同,稳定的电阻变化率 K 能够准确表达应变程度。图 6 为所制作的应变带在应变 40% 下重复 500 次的曲线。由图 6 可知,当拉伸应变 $\varepsilon=40\%$ 时,应变带的电阻变化率保持在 45% 左右。当重复次数增加时,电阻变化率略微增加,这是因为拉伸次数的增加破坏了 MWCNTs 之间的连接,产生了不可逆的断裂,使得电阻变化率增加。因此,应变带能够满足对人体关节等大应变的测量,但重复性性能有待进一步提高。

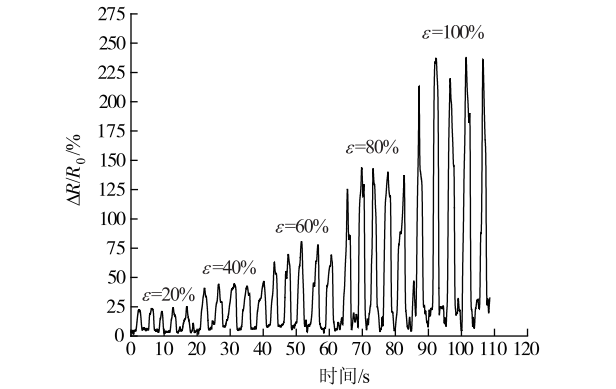


图 5 不同应变下电阻变化率曲线

Fig.5 Resistivity change curve under different strains

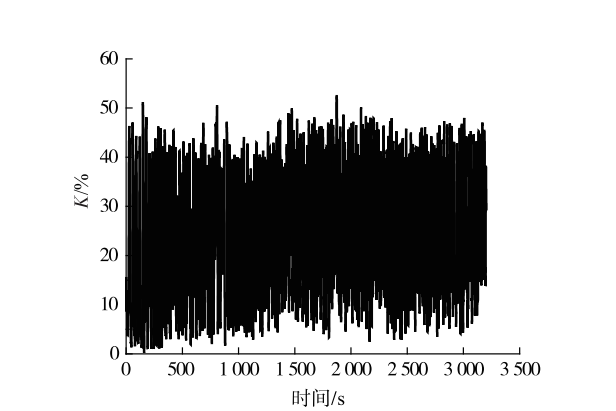


图 6 40%应变下应变带拉伸 500 次电阻变化率曲线

Fig.6 Resistance change curve of 500 stretches of strain band under the strain at 40%

4 应用

将制作的薄膜应变传感器运用于人体关节监测的研究已有很多,如 COSTA P 等^[18]采用挤压和喷印法制得 SBS 及碳纳米管薄膜的压阻传感器,并用于手套上,以银丝为导线,通过电子网络技术实时采集手指弯曲运动的情况。该项技术在智能机器人领域具有很大的潜在应用价值。为进一步研究文中制作的应变带的实用性,将应变带分别缝合

在紧身运动衣的膝关节和腹部(膝关节运动频率为 0.3 Hz,腹部运动频率为 0.4 Hz),通过测试软件实时记录两个部位运动周期的电阻变化。

图 7 为腹部测试结果。当呼吸时腹部进行收缩循环,电阻变化率在 20% 左右,对应图 2 可知其循环应变约为 20%。图 8 为肘部测试结果。当肘部进行伸直弯曲循环时,电阻变化率在 35% 左右,对应图 2 可知其循环应变约为 40%。图 7、图 8 中实验数据有所波动,是由于材料本身的缺点以及固定不稳。总体而言,不同部位由于运动幅度不同,对应的电阻变化率不同。未来可将导电材料涂覆在运动衣上,通过数据采集和无线蓝牙等技术实时监测人体关节的运动。实验结果表明,文中制备的弹性应变带能准确测量不同部位的应变变化,在智能服装和运动健身方面具有良好的应用价值。

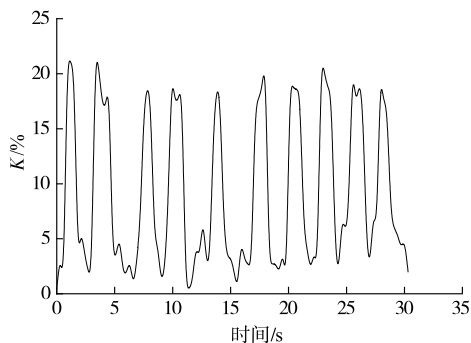


图 7 呼吸时腹部电阻变化率曲线

Fig. 7 Abdominal resistivity change curve during breathing

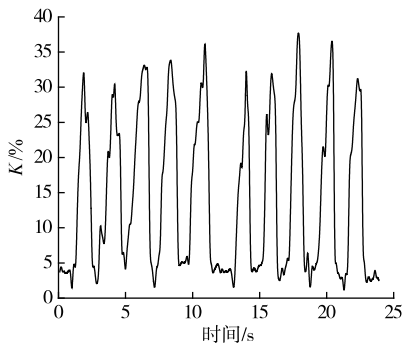


图 8 肘关节弯曲电阻变化率曲线

Fig. 8 Elbow joint bending resistivity change curve

5 结 语

文中以 SEBS 和 MWCNTs 导电浆料为原料,采用熔融涂覆法将混合溶液均匀涂覆在 SBR 弹性布上制备电阻式应变带,研究应变带的弹性回复性能及拉伸应变与电阻间的关系。实验得出:在 1 000 次循环拉伸后,应变带的不可逆伸长率为 2.8%,数值较低,且导电成分不影响弹性布的弹性;应变带的

灵敏度随着应变增加而增加,应变在 0 ~ 60% 时灵敏度为 1.5,应变在 60% ~ 100% 时灵敏度为 5;应变带电阻变化率迟滞性最大差值约为 20%,需要进一步提高;所制备的碳纳米管基柔性电阻式应变带在不同的应变和 500 次循环下展现出良好的重复性和稳定性,满足了柔性传感器的要求。制备的碳纳米管基柔性电阻式应变带可应用于智能服装和运动健身领域,为人体健康监测服的研究奠定一定基础。

参考文献:

- [1] WANG C Y, XIA K L, WANG H M, et al. Advanced carbon for flexible and wearable electronics[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(9): 1072-1082.
- [2] CHEN S, LOU Z, CHEN D, et al. Highly flexible strain sensor based on ZnO nanowires and P(VDF-TrFE) fibers for wearable electronic device[J]. *Science China Materials*, 2016, 59(3): 128-136.
- [3] PANG C Y, KOO J H, NGUYEN A, et al. Highly skin-conformal microhairy sensor for pulse signal amplification [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(4): 634-640.
- [4] SUZUKI K, YATAKA K, OKUMIYA Y, et al. Rapid-response, widely stretchable sensor of aligned MWCNT/elastomer composites for human motion detection[J]. *ACS Sensors*, 2016(5): 817-825.
- [5] LI Y Q, SAMAD Y A, TAHA T, et al. Highly flexible strain sensor from tissue paper for wearable electronics [J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2016, 4(8): 4288-4295.
- [6] QI K, HE J X, WANG H B, et al. A highly stretchable nanofiber-based electronic skin with pressure-, strain-, and flexion-sensitive properties for health and motion monitoring [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(49): 42951-42960.
- [7] PARK M, PARK J, JEONG U. Design of conductive composite elastomers for stretchable electronics [J]. *Nano Today*, 2014, 9(2): 244-260.
- [8] NIE B B, LI X M, SHAO J Y, et al. Flexible and transparent strain sensors with embedded multiwalled-carbon-nanotubes meshes[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(46): 40681-40689.
- [9] WANG Y L, HAO J, HUANG Z Q, et al. Flexible electrically resistive-type strain sensors based on reduced graphene oxide-decorated electrospun polymer fibrous mats for human motion monitoring[J]. *Carbon*, 2018(126): 360-371.
- [10] ZHAO J, WANG G L, YANG R, et al. Tunable piezoresistivity of nanographene films for strain sensing [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(2): 1622-1629.

(下转第 39 页)