

三维非织造材料基压阻式传感器的制备与性能

李玲, 刘庆生*, 李大伟, 李昊轩, 邓炳耀

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏无锡 214122)

摘要:以聚乙酸乙烯酯(PVAc)为分散剂和黏合剂,将碳纳米管(CNT)均匀地分散在乙酸乙酯溶剂中,制得CNT分散液,同时对三维气流成网非织造材料(NW)进行处理,制得三维非织造材料基压阻式传感器(NW-PVAc-CNT);对NW-PVAc-CNT压阻式传感器的传感性能、透气性能以及潜在应用进行探讨。研究表明:该传感器在0~100 kPa工作范围内的灵敏度为1.077 14,电流-电压曲线呈线性关系,并且在不同水平外力压缩-释放下的电流响应都具有良好的重复性,在200次的压缩-释放循环中的稳定性良好;NW-PVAc-CNT孔隙率为97.40%,透气率高达2 970 mm/s;该传感器对手指按压、手指和手腕弯曲活动均能够响应,并可监测人体活动,在智能服装方面具有良好的应用价值。

关键词: 三维气流成网非织造材料;聚乙酸乙烯酯;碳纳米管;压阻式传感器;透气

中图分类号: TP 212.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-1928(2023)06-0502-06

Preparation and Performance of Piezoresistive Sensors Based on Three-Dimensional Nonwovens

LI Ling, LIU Qingsheng*, LI Dawei, LI Haoxuan, DENG Bingyao

(Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Using polyvinyl acetate (PVAc) as dispersant and binder, carbon nanotubes (CNT) were uniformly dispersed in ethyl acetate solvent to prepare the CNT dispersion. Three-dimensional (3D) air-laid nonwovens (NW) was treated with the CNT dispersion and thus 3D nonwovens-based piezoresistive sensor (NW-PVAc-CNT) was prepared. The sensing performance, air permeability and potential application of the NW-PVAc-CNT piezoresistive sensor were discussed. The results show that the sensitivity of the sensor is 1.077 14 in the sensing range of 0 ~ 100 kPa and the current-voltage curves shows a linear relationship. The current response under different levels of external compression-release is well repeatable, and the stability is good in 200 compression-release cycles. In addition, the porosity of NW-PVAc-CNT is 97.40%, and the air permeability is as high as 2 970 mm/s. The sensor can monitor human activities, responding to finger pressing, finger bending and wrist bending, which has good application value in smart clothing.

Key words: 3D air-laid nonwovens, PVAc, CNT, piezoresistive sensor, breathable

近年来,柔性压力传感器因其灵活性与舒适性广泛应用于人体运动监测、个人健康管理、人机交互等方面^[1-4]。目前,柔性压力传感器主要分为压阻式传感器^[5]、压电式传感器^[3]、电容式传感器^[6]和摩擦电式传感器^[7]。其中,压阻式传感器能够将外界压力信号转换为电阻或电流信号输出,具有制

备与结构简单、信号读出方便等优势,是用于人体活动监测的理想设备^[5,8-9]。压阻式传感器主要由导电材料和柔性基材组成,其中,柔性基材不仅承载着外界压力刺激,而且是导电材料的载体,因此选取合适的柔性基材对传感性能至关重要。

为了提高传感器灵敏度,人们通常会在聚合物

收稿日期:2023-03-06; 修订日期:2023-05-29。

基金项目:中国纺织工业联合会应用基础研究项目(J202008);宿迁市产业前瞻与共性关键技术项目(H202212)。

作者简介:李玲(1999—),女,硕士研究生。

*通信作者:刘庆生(1980—),男,教授,博士生导师。主要研究方向为环境友好纤维、功能纤维和非织造材料。

Email: qslu@jiangnan.edu.cn

薄膜表面构造微/纳结构,然而,由于聚合物薄膜^[10-11]、纸^[12-13]、织物^[14-15]作为常用的二维(2D)柔性基材,自身具有纤维结构和孔隙结构,以其作为柔性基材时,无须特意构造微/纳结构,从而缩短了制备流程。此外,与聚合物薄膜和纸相比,织物更加透气与舒适,而且更容易集成于服装上,从而监测人体运动^[16]。聚合物薄膜、纸和织物等二维(2D)柔性基材由于厚度限制而不能承受大的压缩形变,而海绵、气凝胶以及立体织物等三维(3D)材料具有较大压缩变形空间与高孔隙率,是压阻式传感器良好的柔性基材^[17]。相较于海绵^[18-19]和气凝胶^[20-21],3D 立体织物的制备简单、成本较低,而且透气性与舒适性更好。

3D 非织造材料因其独特的纤维排列构造而引发人们关注。LU Y J 等^[22]将 3D 聚酯非织造材料浸入氧化石墨烯溶液中,并经还原以及包覆聚二甲基硅氧烷(PDMS)制备了压阻式传感器,但是为了增强导电层与基材之间的结合力,研究者在导电层外包覆一层 PDMS 膜,增加了制备复杂性。TIAN G L 等^[23]通过梳理成网、层铺纤维网以及热黏合的方式制备了 3D 双组分非织造材料,并且采用热辅助涂层的方式将多壁碳纳米管负载于非织造材料上,增强了导电层与基材之间的牢固性。然而,采用梳理成网与层铺纤维网方式制备的 3D 非织造材料,其纤维大部分排列在平面内,厚度方向的连接主要依赖层与层之间的黏合,因此,可以从结构的角度提高非织造材料的压缩性能。

碳纳米管(CNT)因其高导电率、稳定的化学性质以及较低的价格广泛应用于传感领域,但是 CNT 之间强烈的范德华力与 $\pi-\pi$ 相互作用使得 CNT 在溶液中难以分散均匀^[24]。因此,为了促进 CNT 均匀分散,通常会对其进行功能改性^[25-26],但也增加了制备的复杂性。此外,CNT 与基材之间弱的结合力不利于传感性能的稳定,故需要提高二者之间的相互作用。因此,有必要开发一种简单的方法,不仅能够均匀地分散 CNT,而且能够将 CNT 牢固地黏附于基材上。

文中以 3D 气流成网非织造材料为基材,采用聚乙酸乙酯(PVAc)为分散剂和黏合剂,将碳纳米管(CNT)均匀地分散在溶剂中,并将 CNT 黏附于基材上,制得了三维非织造材料基压阻式传感器。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料 3D 气流成网非织造材料(NW,厚度为 12 mm),无锡旺绿鸿纺织品公司提供;碳纳米管

(CNT),深圳纳米港有限公司生产;聚乙酸乙酯(PVAc,数均分子量为 3×10^5),烟台诺达化工有限公司生产;乙酸乙酯、无水乙醇,均为分析纯,皆由国药集团化学试剂有限公司提供。

1.1.2 仪器 SU1510 型扫描电子显微镜,日本日立公司制造;HP500 型推拉力计,乐清艾德堡仪器有限公司制造;CME-660E 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司制造;YG461E-Ⅲ型全自动透气量测试仪,宁波纺织仪器厂制造;85-2 型恒温磁力搅拌器,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司制造;SK3200H 型超声波清洗器,上海科导超声仪器有限公司制造;DGG-9070B 型电热恒温鼓风干燥箱,上海森信实验仪器有限公司制造。

1.2 制备方法

NW-PVAc-CNT 导电复合材料的制备流程如图 1 所示。将 NW 浸入无水乙醇中超声 15 min 以去除纤维表面的杂质,随后取出置于烘箱中烘干待用;将 PVAc 溶解于乙酸乙酯溶剂中,在常温下搅拌 3 h 后添加 CNT,继续搅拌 30 min,超声 2 h 后获得 PVAc/CNT 导电分散液(PVAc 的质量分数为 2%,CNT 的质量分数为 1%);将烘干后的 NW 浸入 PVAc/CNT 导电分散液中,并超声 5 min,随后取出置于通风橱中,待溶剂完全挥发,得到 NW-PVAc-CNT 导电复合材料;以铜箔作为电极,使用导电胶将 NW-PVAc-CNT 导电复合材料固定于两片铜箔之间,以制备 NW-PVAc-CNT 压阻式传感器。

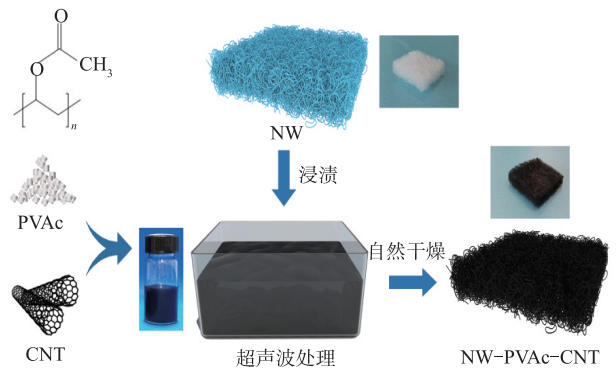


图 1 NW-PVAc-CNT 导电复合材料的制备流程
Fig.1 Preparation process of NW-PVAc-CNT conductive composites

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌表征 采用扫描电子显微镜(SEM),在 100 倍和 5 000 倍下对 NW 和 NW-PVAc-CNT 的形貌进行观察。

1.3.2 传感性能测试 采用推拉力计和电化学工作站对材料进行传感性能测试。通常,将相对电流

变化率-压强曲线的斜率定义为传感器的灵敏度, 计算公式为

$$S = \frac{\delta(\Delta I/I_0)}{\delta p}。$$

式中: S 为灵敏度; δ 为增量; ΔI 为某一压强下电流的变化值, I_0 为压强为 0 时的初始电流值; $\Delta I/I_0$ 为某一压强下的相对电流变化率; p 为某一压强, 单位为 kPa。

1.3.3 孔隙率计算 孔隙率指材料的孔隙体积与总体积的比值, 计算公式为

$$n = 1 - \frac{m}{\rho \times d}。$$

式中: n 为孔隙率; ρ 为纤维密度, 单位为 g/m^3 ; m 为材料的面密度, 单位为 g/m^2 ; d 为材料厚度, 单位为 m 。结果以 3 块试样的平均值表示。

1.3.4 透气性能测试 按照 GB/T 24218.15—2018《纺织品 非织造布试验方法 第 15 部分: 透气性的测定》^[27] 方法, 采用全自动透气量测试仪对材料进行透气率的测试。

2 结果与讨论

2.1 NW-PVAc-CNT 导电复合材料形貌观察

NW 和 NW-PVAc-CNT 在不同放大倍数下的 SEM 图如图 2 所示。

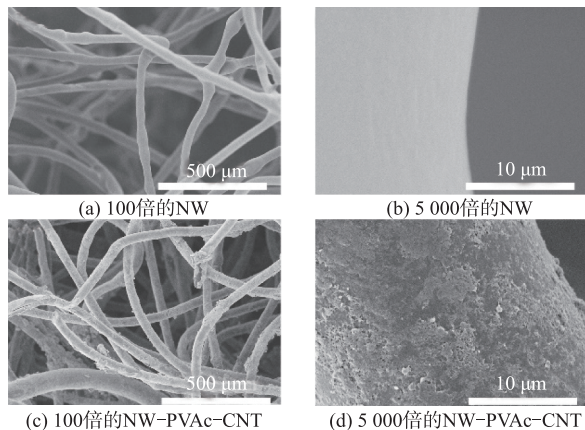


图 2 NW 和 NW-PVAc-CNT 在不同放大倍数下的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of NW and NW-PVAc-CNT at different magnifications

由图 2 可以看出, NW 中的纤维排列杂乱, 纤维表面光滑, 孔隙结构明显。与 NW 相比, NW-PVAc-CNT 的孔隙结构没有明显变化, 但纤维表面变得粗糙。NW-PVAc-CNT 的孔隙结构可以确保在压缩状态下纤维之间的接触面积增加而形成新的导电通路。纤维表面变得粗糙表明 PVAc 和 CNT 成功地黏附于纤维表面, 这是由于刚性体 CNT 的加入使 PVAc

层变得凹凸不平。纤维表面没有出现明显的 CNT 团聚现象, 这缘于 PVAc 对 CNT 的分散作用(见图 1 中的 CNT 分散液照片)。因此, NW-PVAc-CNT 形成了稳定的 3D 导电网络结构, 为压阻式传感器压阻效应的实现奠定了基础。

2.2 NW-PVAc-CNT 传感器的传感性能

2.2.1 灵敏度与传感机理分析 NW-PVAc-CNT 压阻式传感器的相对电流变化率-压强曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出, 在 0 ~ 100 kPa 的传感范围内, 灵敏度(即曲线的斜率)几乎不随压强的改变而改变。经线性拟合后得到的灵敏度为 1.077 14, 拟合优度 $r^2 = 0.994 7$, 具有良好的线性度。可见, 此传感器在 0 ~ 100 kPa 的宽工作范围内进行线性传感, 有利于降低传感系统的复杂性并且减少功耗^[28]。

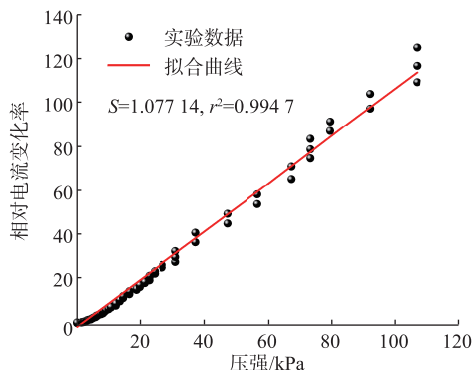


图 3 NW-PVAc-CNT 压阻式传感器的相对电流变化率-压强曲线

Fig. 3 Relative current change-pressure curve of NW-PVAc-CNT piezoresistive sensor

NW-PVAc-CNT 压阻式传感器的压阻传感机理如图 4 所示。

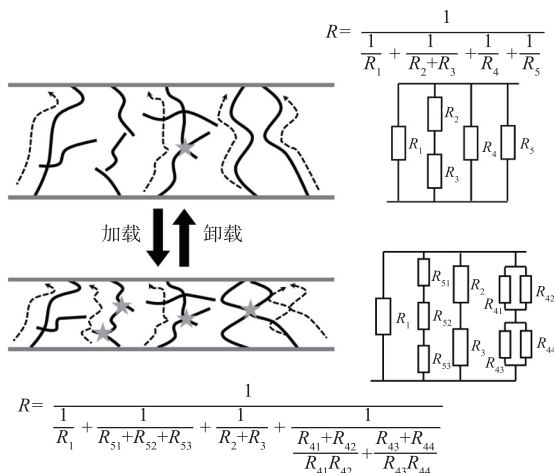


图 4 NW-PVAc-CNT 压阻式传感器的压阻传感机理
Fig. 4 Piezoresistive sensing mechanism of NW-PVAc-CNT piezoresistive sensor

压阻传感机理基于压阻效应,其源于基材的变形和碳纳米管之间的相互接触。纤维在 3D 气流成网非织造材料中呈三维分布,纤维网的结构比较杂乱,具有较大的可压缩空间。碳纳米管包覆的纤维构成了 3D 导电网络,其中纤维等效为电阻,整体的纤维网络可构成一个并联电阻。当没有压力加载时,电流沿纤维网络由一个电极流向另一个电极;当外界施加压力时,内部空间被压缩,相邻纤维之间开始接触,建立了新的导电通路,且新的导电通路数量会随压力的增加而增多。因此,在压力加载过程中,并联电路增多,总电阻(R)减小,总电流增加;当压力逐渐卸载,相互接触的纤维逐渐分离,新建立的导电通路逐渐断开,并联电阻数量减少,总电阻(R)增加,电流减小;当压力完全卸载,最终恢复到初始状态。

2.2.2 电流-电压曲线 NW-PVAc-CNT 压阻式传感器在 0,5,10,20,50,100 kPa 下的电流-电压曲线如图 5 所示。

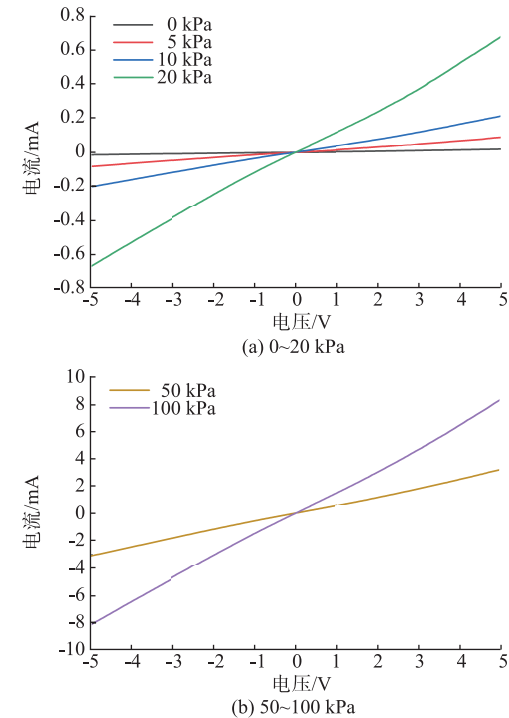


图 5 NW-PVAc-CNT 压阻式传感器在 0 ~ 100 kPa 下的电流-电压曲线

Fig. 5 Current-voltage curves of NW-PVAc-CNT piezoresistive sensor at 0 ~ 100 kPa

由图 5 可以看出,NW-PVAc-CNT 传感器在不同压强下的电流随电压变化曲线均呈线性关系,表明该传感器遵循欧姆定律,从而保证了传感性能测试的可信度。在 5 V 电压下,压强为 0 时,电流大小为 0.015 mA,随着压强增大,电流逐渐增加,当压强增加至 100 kPa 时,电流增大至 8.14 mA。电流-电

压曲线的斜率为电导,随着压强的增大,曲线斜率逐渐增大,即电导增加,电阻逐渐减小。这两种现象主要是由于压阻效应而引起的电流增大、电阻减小。

2.2.3 重复性分析 NW-PVAc-CNT 压阻式传感器在 1,2,10,20,40 kPa 下的电流响应如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着压强的增大,相对电流变化率峰值逐渐增大,在一个压缩-释放循环中,相对电流变化率随压力的加载而增大,随压力的释放而减小;并且在重复的压缩-释放循环下,曲线基线没有出现明显的漂移,同一压强水平对应的峰值基本相同,NW-PVAc-CNT 传感器显示出清晰、稳定且可回复的电流变化,表明该传感器具有稳定性好、重复性佳等良好传感性能。

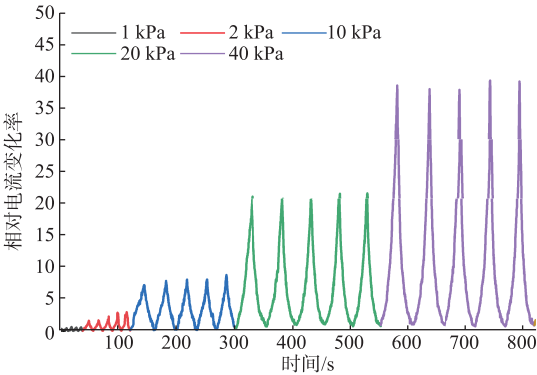


图 6 NW-PVAc-CNT 压阻式传感器在不同压强下的电流响应

Fig. 6 Current response of NW-PVAc-CNT piezoresistive sensors under different pressures

NW-PVAc-CNT 压阻式传感器在 20 kPa 下的 200 次循环压缩-释放中的相对电流变化率曲线如图 7 所示。

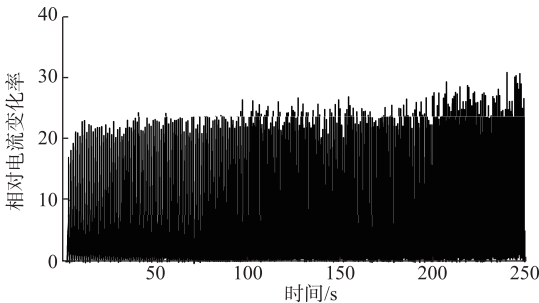


图 7 NW-PVAc-CNT 压阻式传感器在 200 次循环压缩-释放中的相对电流变化曲线

Fig. 7 Relative current change curve of NW-PVAc-CNT piezoresistive sensor during 200 cycles of compression-release

由图 7 可以看出,当压强为 20 kPa 时,相对电流变化率维持在 20 左右。NW-PVAc-CNT 传感器输出的电信号稳定性、可重复性良好,具有较好的

耐久性。由于气流成网的独特性,3D 网络结构具有良好的压缩回弹性,加之 PVAc 的强黏附性使 CNT 牢固地负载于基材上,所以循环的压缩-释放行为对传感性能影响较小。

2.3 NW-PVAc-CNT 导电复合材料的透气性能

NW 和 NW-PVAc-CNT 的孔隙率和透气率见表 1。由表 1 可知,NW 和 NW-PVAc-CNT 的孔隙率较高,分别为 97.67%,97.40%。一方面,孔隙率高表明材料具有轻质的优势;另一方面,孔隙率高可使材料具有优异的透气性,NW 和 NW-PVAc-CNT 的透气率分别为 3 243 mm/s 和 2 970 mm/s。NW-PVAc-CNT 的孔隙率和透气率与 NW 差异较小,表明 PVAc 和 CNT 导电层对基材的孔隙结构几乎没有影响。因此,当 NW-PVAc-CNT 应用于人体活动监测时,优异的透气性有利于皮肤汗液的蒸发,从而提高人体舒适性。

表 1 NW 和 NW-PVAc-CNT 孔隙率与透气性能
Tab.1 Porosity and permeability of NW and NW-PVAc-CNT

样品	孔隙率/%	透气率/(mm/s)
NW	97.67 ± 0.06	3 243 ± 132
NW-PVAc-CNT	97.40 ± 0.15	2 970 ± 134

2.4 NW-PVAc-CNT 传感器在人体活动监测中的应用

NW-PVAc-CNT 压阻式传感器在人体活动监测中的应用如图 8 所示。由图 8(a)可以看出,当手指对传感器施加一定的压力时,相对电流变化率会随手指按压瞬间增大,峰值保持在 15 上下;当手指压力撤去时,相对电流变化率减小,电信号恢复到初始值。为了测试传感器对人体关节活动的响应行为,使用医用绷带将 NW-PVAc-CNT 传感器固定于人体关节处,以监测关节活动。由图 8(b)和图 8(c)可以看出,在手指弯曲-伸直以及手腕弯曲-伸直过程中,传感器会分别输出相应的电信号,手指弯曲时,相对电流变化率逐渐增加,直至手指弯曲到最大程度(约 90°),相对电流变化率达到峰值,约 0.7;手指伸直时,相对电流变化率逐渐减小,直至为 0。在手腕弯曲-伸直过程中,电流响应也产生了类似的变化,但是波形与幅度不同。在手部活动关节重复的弯曲-伸直运动中,传感器产生可重复的、稳定的电信号。不同部位的运动,对应的相对电流变化率曲线的波形和幅度不同。这些结果表明,NW-PVAc-CNT 压阻式传感器可以监测包括关节活动在内的多种人体活动,在人体运动监测领域具有广泛的应用前景。

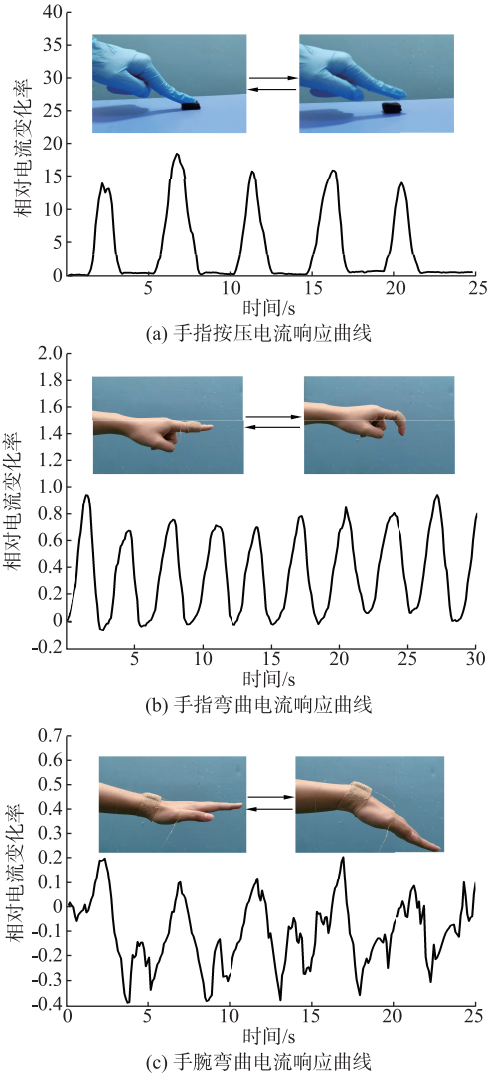


图 8 NW-PVAc-CNT 传感器在人体活动监测中的应用
Fig. 8 Application of NW - PVAc - CNT sensor in human activities monitoring

3 结 语

- 文中以 3D 气流成网非织造材料为基材,采用 PVAc 分散 CNT 并将其黏附于 NW 上,制备了 NW-PVAc-CNT 压阻式传感器。实验结果表明:
- 1) PVAc 能够使 CNT 均匀地分散在溶剂中,而且能够将 CNT 黏附于基材上。
 - 2) NW-PVAc-CNT 传感器在 0 ~ 100 kPa 工作范围内的灵敏度为 1.077 14,电流-电压曲线呈线性关系,并且传感器具有良好的重复性,在 200 次压缩-释放循环中的稳定性较好。
 - 3) NW-PVAc-CNT 的孔隙率为 97.40%,透气率高达 2 970.50 mm/s,具有轻质和优异的透气性能特点。
 - 4) NW-PVAc-CNT 传感器能够监测手指按压、手指弯曲和手腕弯曲等活动,在智能服装领域具有

潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] BOUTRY C M, BEKER L, KAIZAWA Y, et al. Biodegradable and flexible arterial-pulse sensor for the wireless monitoring of blood flow[J]. *Nature Biomedical Engineering*, 2019, 3(1): 47-57.
- [2] ZHONG J W, MA Y, SONG Y, et al. A flexible piezoelectret actuator/sensor patch for mechanical human-machine interfaces[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(6): 7107-7116.
- [3] GAO L B, ZHAO N J, XU H C, et al. Flexible pressure sensor with wide linear sensing range for human-machine interaction[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2022, 69(7): 3901-3907.
- [4] ZHENG Y J, YIN R, ZHAO Y, et al. Conductive MXene/cotton fabric based pressure sensor with both high sensitivity and wide sensing range for human motion detection and e-skin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 127720.
- [5] CHENG Y F, MA Y N, LI L Y, et al. Bioinspired microspines for a high-performance spray $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene-based piezoresistive sensor[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(2): 2145-2155.
- [6] XIONG Y X, SHEN Y K, TIAN L, et al. A flexible, ultra-highly sensitive and stable capacitive pressure sensor with convex microarrays for motion and health monitoring[J]. *Nano Energy*, 2020, 70: 104436.
- [7] FANG Y S, ZOU Y J, XU J, et al. Ambulatory cardiovascular monitoring via a machine-learning-assisted textile triboelectric sensor[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(41): e2104178.
- [8] LIU H, CHEN X Y, ZHENG Y J, et al. Lightweight, superelastic, and hydrophobic polyimide nanofiber/MXene composite aerogel for wearable piezoresistive sensor and oil/water separation applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(13): 2008006.
- [9] ZANG Y P, ZHANG F J, DI C A, et al. Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications[J]. *Materials Horizons*, 2015, 2(2): 140-156.
- [10] YAN J F, MA Y N, JIA G, et al. Bionic MXene based hybrid film design for an ultrasensitive piezoresistive pressure sensor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133458.
- [11] 李伊梦, 侯晓娟, 张辽原, 等. 石墨烯/PDMS 仿生银杏叶微结构柔性压阻式压力传感器[J]. *微纳电子技术*, 2020, 57(3): 198-203.
- LI Yimeng, HOU Xiaojuan, ZHANG Liaoyuan, et al. Graphene/PDMS biomimetic ginkgo leaf microstructure flexible piezoresistive pressure sensor[J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2020, 57(3): 198-203. (in Chinese)
- [12] LIU L P, MENG X C, ZHANG C C, et al. A multifunctional flexible sensor with coupling bionic microstructures inspired by nature[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(31): 11296-11306.
- [13] TAO L Q, ZHANG K N, TIAN H, et al. Graphene-paper pressure sensor for detecting human motions[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 8790-8795.
- [14] YANG L Y, MA J, ZHONG W B, et al. Highly accurate fabric piezoresistive sensor with anti-interference from both high humidity and sweat based on hydrophobic non-fluoride titanium dioxide nanoparticles[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(15): 5217-5226.
- [15] 曹少杰, 杨奥林, 肖学良. 棉织物/PVA/CNTs 复合柔性压阻式压力传感器的制备与性能研究[J]. *传感技术学报*, 2021, 34(6): 728-732.
- CAO Shaojie, YANG Aolin, XIAO Xueliang. Preparation and properties study of cotton fabric/PVA/CNTs composite flexible piezoresistive pressure sensor[J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2021, 34(6): 728-732. (in Chinese)
- [16] 陈凤琴, 魏娟. 柔性可穿戴纺织传感器的研究进展[J]. *上海纺织科技*, 2021, 49(6): 13-18, 42.
- CHEN Fengqin, WEI Juan. Research progress of flexible wearable textile sensors[J]. *Shanghai Textile Science and Technology*, 2021, 49(6): 13-18, 42. (in Chinese)
- [17] 张啸梅, 杨凯, 焦明立, 等. 纺织材料基可穿戴柔性应力/应变传感器的发展及应用[J]. *上海纺织科技*, 2020, 48(8): 17-21.
- ZHANG Xiaomei, YANG Kai, JIAO Mingli, et al. Development and application of fiber-based wearable flexible stress/strain sensors[J]. *Shanghai Textile Science and Technology*, 2020, 48(8): 17-21. (in Chinese)
- [18] HUANG W, LI H Q, ZHENG L Z, et al. Superhydrophobic and high-performance wood-based piezoresistive pressure sensors for detecting human motions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 130837.
- [19] QIAN K P, ZHOU J Y, MIAO M, et al. Highly ordered thermoplastic polyurethane/aramid nanofiber conductive foams modulated by kevlar polyanion for piezoresistive sensing and electromagnetic interference shielding[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 88.