2018 年 11 月・第 46 卷・第 11 期 Vol.46 No.11,2018

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.11.008 基于纳米纤维包芯纱的压力传感器的制备及性能表征

佑晓露1,2

(1.中原工学院 纺织学院, 河南 郑州 450007; 2. 纺织服装河南省协同创新中心, 河南 郑州 450007)

摘 要:利用化学镀镍法制备一种柔性的导电棉纱电极,通过静电纺丝技术将纳米纤维包覆在镀镍棉纱表面作为介电层,设 计得到了一种基于 PU 纳米纤维包芯纱的柔性电容式压力传感器。利用扫描电子显微镜对纳米纤维以及棉纤维的形 貌进行表征,并通过数字源表和 LCR 电桥仪对纱线以及传感器的性能进行表征。结果表明:镀镍棉纱的电导率随着 镀镍时间的延长而增大,当镀镍时间为8h时,其电导率为25 S/cm,时间超过8h后,电导率变化不大;镀镍后的棉纱 显示出良好的力学性能;另外,基于纳米纤维包芯纱的压力传感器具有良好的传感性能,其灵敏度平均可达到 0.375 N。

Preparation and properties characterization of pressure sensor based on nanofiber core-spun yarn

YOU Xiaolu^{1,2}

(1. School of Textiles, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

(2.Henan Collaborative Innovation Center for Textile and Clothing, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: A flexible conductive cotton yarn electrode is prepared by electroless nickel plating. Nanofibers are coated on the surface of nickel-plated cotton yarns as a dielectric layer by electrospinning technology and a flexible capacitive pressure sensor based on PU nanofiber core-spun yarn is designed. The morphology of nanofibers and cotton fibers is characterized by SEM, and the properties of yarns and sensors are characterized by Digital Source-meter and LCR meter. The results show that cotton yarn has the highest conductivity. When the nickel plating time is 8 h, the electrical conductivity of the nickel-plated is 25 S/cm. The Ni-coated cotton yarn shows good mechanical properties. In addition, the pressure sensor based on the nanofiber core-spun yarn has good sensing performance and its sensitivity could reach up to 0.375 N.

Key words: nano fiber; electrostatic spinning; core-spun yarn; specific conductance; pressure sensor

静电纺丝技术是制备微纳米纤维的常用方法之 一,通过静电纺丝技术制备的纳米纤维具有尺度小、比 表面积大、孔隙率高等优点,在服装、仿生、智能材料等 领域具有广阔的应用前景^[1-3]。通常,由静电纺丝制 得的纳米纤维呈现出无序的、杂乱分布的无纺毡形式, 由于其强力低、再加工困难等缺点,限制了纳米纤维的 应用。所以,将纳米纤维加捻包覆在常规纺织纱线的 表面形成包芯纱,不仅能提高纳米纤维的力学性能,解 决二次加工的难题[4-5],还能使纳米纤维与常规纺织 品的优势相结合。这样,纳米纤维就可以借助常规纺 织品构建各种具有功能性的材料结构[6]。刘呈坤等 人^[7]提出了一种利用接地平行铝片作为接收装置,使 芯纱绕自身纱轴旋转,将取向的纳米纤维卷绕在其表 面获得纳米纤维包芯纱的方法。何建新、王鹏等 人[8-9]提出了一种多针头静电纺纳米纤维包芯纱的方 法,通过多针头静电纺原理集聚纳米纤维,用旋转的金

基金项目:河南省科技创新人才计划(174100510013)

属喇叭对纳米纤维进行加捻并包覆在芯纱表面得到纳 米纤维包芯纱。在材料表面进行特别的处理,使其表 面沉积金属层,也是制备复合材料的常用方法。化学 镀工艺有别于电镀工艺,其不需要利用外加电场,而是 依靠自催化效应和化学还原反应在材料表面沉积一层 均匀的金属镀层。另外,化学镀镍工艺设备简单并且 在常规条件下可以大规模生产,这些优势使其在聚对 苯二甲酸类塑料(PET)等非金属材料表面的应用越来 越广泛^[10-13]。压力传感器在新一代的人工智能产品 上有非常重要的地位,如电子皮肤、医疗监测、机器人 等方面。压力传感器可以将来自于外界的刺激转化为 电学信号(如电阻、电流、电容、电压等),从而达到模 拟人类皮肤的目的^[14-15]。

本文利用静电纺丝法获得聚氨酯纳米纤维包芯 纱,以纳米纤维层为介电层,以镀镍棉纱为传导电极, 设计了一种股线结构的电容式压力传感器。

聚氨脂(PU,相对分子质量160000),购自巴斯夫

收稿日期: 2018-06-25

作者简介: 佑晓露(1993—), 女, 硕士研究生, 主要从事功能性纳米材料的研究。

¹ 试验

^{1.1} 材料

聚氨脂特种产品(中国)有限公司;N-N 二甲基甲酰胺 (DMF,99.9%)、四氢呋喃(THF,99.9%)、99.9% 硫酸 镍、96.0% 氢氧化钠、98% 硼氢化钠、36.0% ~ 38.0% 盐 酸、99.0% 次亚磷酸钠、99.5% 氯化铵、99.5% 柠檬酸三 钠,均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 纺丝溶液的制备

将 PU 颗粒溶解在 N-N 二甲基甲酰胺和四氢呋 喃溶液的混合溶液中(DMF:THF=1:1),在磁力搅 拌器上常温搅拌 12 h,得到质量分数为 14%的 PU 纺 丝溶液。

1.3 镀镍棉纱的制备

将 16.3 tex (36^{s})的棉单纱放入 10 g/L 的 NaOH 水溶液中处理 1 h,温度 80℃;烘干后放入质量浓度为 0.05 g/mL 硫酸镍和 0.02 g/mL 盐酸水溶液中浸泡 10 min,取出后直接放置在 0.01 g/mL 硼氢化钠和 0.01 g/mL氢氧化钠水溶液中反应 10 min;之后用去离 子水清洗后放置在化学镀镍液中浸泡 4 h,清洗烘干得 到镀镍棉单纱。其中化学镀镍液采用 30 g/L 硫酸镍、 12 g/L 次亚磷酸钠、45 g/L 氯化铵和 25 g/L 柠檬酸三 钠以及 2.5 mL 氨水混合配制而成。

1.4 静电纺纳米纤维包芯纱的制备

制备连续的纳米纤维包芯纱的共轭纺纱装置见图 1^[16]。



图 1 共轭静电纺纳米纤维成纱装置示意图

如图 1 所示,两组针头对称分布在金属喇叭口的 两侧,分别与高压发生器的正负极相连接。金属喇叭 不接地。液体运输管里的纺丝液经过两组对称配置的 针头,在电场力的作用下被拉伸成纳米纤维,在芯纱的 牵引下,形成一端在芯纱表面,一端在金属喇叭口边缘 的中空纤维网,最后经卷绕装置输出纳米纤维包芯纱。 试验条件如下:纺丝溶液 PU质量分数为 14%,纺丝电 压为 19~21 kV,针头与金属喇叭口的距离为 10~ 17 cm,正极射流量与负极射流量之比为 3:1。

1.5 基于股线结构的电容式压力传感器的制备

将两根通过上述方法获得的 PU 纳米纤维包芯纱加捻制成股线,形成以纳米纤维为介电层,以两根镀镍棉纱为上、下电极的电容式柔性压力传感器,捻回数为3个/cm,见图 2。



图 2 基于股线结构的电容式压力传感器实物图

1.6 扫描电镜分析(SEM)

采用 JSM-6360 型场发射扫描电子显微镜(SEM) 来表征 PU 纳米纤维的表面形貌以及棉纱线镀镍前后 的表面形貌。测试条件:温度 20℃,加速电压 15 kV。

1.7 力学性能分析

利用美国 Instron365 型电子强力仪对样品进行拉伸力学性能测试,样品夹持长度 15 cm,拉伸速度 150 mm/min,初始张力 0.2 cN,每种试样测试 10 次,结果取平均值。

1.8 导电性能分析

在室温条件下,利用 KEITHLEY2400 型数字源表 对镀镍后的棉纱进行电学性能测试,测试长度 1 cm。

电导率计算式见式(1):

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S} \tag{1}$$

式中:*σ*——电导率,S/cm;

R------纱线电阻,Ω;

S-----纱线横截面积, cm²

1.9 传感器的压敏性能分析

在室温条件下,利用压力测试机对受测器件施加不同的压力,利用 TH2829CLCR 型电桥仪收集受测器件产生的电容信号,电桥仪的测试条件为频率1 MHz,电压1 V。

电容计算式见式(2):

$$C = \varepsilon(A/d) \tag{2}$$

式中:*C*→→交织点电容,F; *ε*→→介电常数; *A*→→-有效接触面积,m²; *d*→→电极之间的距离,m

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

PU 纳米纤维包芯纱以及镀镍棉纱的电镜图见图 3。



图 3 PU 纳米纤维包芯纱以及镀镍棉纱的 SEM 图

图 3(a)显示了 PU 纳米纤维包芯纱的 SEM 图片, 表明 PU 纳米纤维包芯纱具有明显的取向和捻度;图 3 (b)显示了纳米纤维在镀镍棉芯纱表面的取向排列, 纤维平均直径在 500~600 nm;图 3(c)显示了 PU 纳米 纤维表面光滑,纤维成丝性能好;图 3(d)显示了镀镍 后的棉纱表面形貌,可以看出,经过化学镀镍的棉纤维 内外表面均匀地沉积一层金属镍层。

2.2 力学性能分析

纯棉纱、镀镍棉纱和 PU 纳米纤维包芯纱的力学性能测试结果见图 4。



图 4 3 种纱线的应力-应变图

如图 4 所示,纯棉纱线的应变和应力分别为 9% 和 2 000 kPa;纯棉纱线经过化学镀镍处理后,其应力增 大到 2 500 kPa,但应变相对有所减小;镀镍棉纱包覆 PU 纳米纤维后,包芯纱的应力和应变均有所提高,这 是因为包覆纳米纤维后,芯纱变得紧密,在拉伸过程中 不易滑脱,增大了纤维间的摩擦力。

2.3 镀镍棉纱的导电性能分析

棉纱经过化学镀镍工艺得到导电镀镍棉纱,镀镍 时间对镍在棉纱上的沉积率有很大的影响。在不同镀 镍时间(2、4、6、8、10 h)下镀镍棉纱的导电性能测试结 果见图 5。



图 5 不同镀镍时间对镀镍棉纱电导率的影响

如图 5 所示,当镀镍时间为 2、4、6、8 h 时,镀镍棉 纱导电率随时间的延长而增加,分别为 11.57、19.11、 22.94、25 S/cm;但是当镀镍时间超过 6 h,导电率的增 加趋势变缓。当镀镍时间为 8 h 时,镀镍棉纱电导率 为 25 S/cm。这是因为当镀镍时间过短时,镀镍液中 的镍离子不能充分地沉积在棉纤维表面,但是当镀镍 时间充分时,镍离子已经紧密地分布在棉纤维表面,其 余镍离子无法继续沉积,因此电导率几乎不变。

2.4 压敏性能分析

由两根包芯纱加捻形成的基于股线结构的电容式 压力传感器的传感机理图见图 6。



图 6 基于股线结构的电容式压力传感机理示意图

如图 6 所示,与平板电容器类似,镀镍棉纱外的纳 米纤维充当绝缘的介电层,两根镀镍棉纱分别充当上 下电极。当施加压力到交织点时,外力使股线压缩,上 下电极之间的距离 d 变小,接触面积 A 变大,最终使交 织点电容 C 变化。

传感器在不同压力下的电容响应见图 7。如图 7 (a)所示,随着传感器所受的外部压力越来越大,电容 不断增大。当压力 < 0.25 N 时,其平均灵敏度达到 0.375 N。这是因为随着外部压力的增加,镀镍棉纱电 极间的距离不断减小,纳米纤维介电层的接触面积不 断增大,使电容不断增大。图 7(b)显示了压力传感器 在压力 0.5 N 下的静态电容响应,表明其电容具有良 好的稳定性。该压力传感器在不同压力下的动态电容 变化见图 7(c),压力分别为 0.02、0.1、0.2、0.5、1、2 N, 可见压力越大,电容越高。 Vol.46 No.11,2018



图 7 基于股线结构的电容式压力传感器电容响应曲线

3 结 语

本文采用化学镀镍法制备了镀镍棉纱作为导电芯 纱,通过共轭静电纺丝技术,制备出基于 PU 纳米纤维 包芯纱的电容式压力传感器,研究了棉纱镀镍前后以 及包芯纱的表面形貌、力学性能,并对镀镍棉纱的导电 性和传感器的传感性能进行探究。研究表明,镀镍棉 纱具有优异的电导率,传感器对压力具有良好的响应 性能,其在人工智能产品领域的应用具有一定价值。

GrST

参考文献:

[1] 钟智丽,王训该.纳米纤维的应用前景[J].纺织学报,2006,27
 (1):107-110.

- [2] SUNDARRAJAN S, RAMAKRISHNA S. Fabrication of nanocomposite membranes from nanofibers and nanoparticles for protection against chemical warfare stimulants[J].Journal of Materials Science, 2007, 42 (20):8400-8407.
- [3] 乜广弟,力尚昆,卢晓峰,等.静电纺丝技术制备无机纳米纤维材料的应用[J].高等学校化学学报,2013,34(1):15-29.
- [4] FAKHRALI A, EBADI S V, GHAREHAGHAII A A, et al. Analysis of twist level and take - up speed impact on the tensile properties of PVA/PA6 hybrid nanofiber yarns[J].E-Polymers,2016,16(2):125 -135.
- [5] ZHOU Y M, HE J X, WANG H B, et al.Carbon nanofiber yarns fabricated from co-electrospun nanofibers [J]. Materials & Design, 2016 (95):591-598.
- [6] Greiner,刘呈坤,金立国.静电纺纳米纤维的应用[J].合成纤维, 2008,37(3):45-51.
- [7] 刘呈坤,贺海军,孙润军,等.纺丝工艺对静电纺纳米纤维包芯纱
 包覆性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2016,32(12):82-86.
- [8] 何建新,张明军,崔世忠,等.纳米纤维包芯纱的制备与表征[J].
 上海纺织科技,2014(8):54-56.
- [9] 王鹏,周玉嫚,管声启,等.多喷头喷气静电纺纳米纤维包芯纱制 备[J].西安工程大学学报,2015(4):467-470.
- [10] PARIPOVIC D, KLOK H A.Polymer brush guided formation of thin gold and palladium/gold bimetallic films[J].Acs Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(3):910-917.
- [11] YU Y,ZENG J,CHEN C, et al. Three-dimensional compressible and stretchable conductive composites [J]. Advanced Materials, 2014, 26 (5):810-815.
- [12] 曾林,李宁,黎德育.PET 表面低温碱性化学镀镍工艺[J].材料 保护,2009,42(6):36-38.
- [13] 张颖,王晓轩,李涛,等.钨合金表面化学镀镍工艺[J].电镀与涂 饰,2006,25(3):8-12.
- [14] YOON S G, PARK B J, CHANG S T. Highly sensitive piezocapacitive sensor for detecting static and dynamic pressure using ion-gel thin films and conductive elastomeric composites [J]. Acs Appl Mater Interfaces, 2017(9):36206-36219.
- [15] LOU Z, CHEN S, WANG L, et al. An ultra-sensitive and rapid response speed graphene pressure sensors for electronic skin and health monitoring[J].Nano Energy, 2016(23):7-14.
- [16] 齐琨,何建新,周玉嫚,等.多重共轭静电纺纳米纤维的成纱工艺[J].东华大学学报(自然科学版),2013,39(6):710-715.

