

静电纺 PU/CNT 取向纳米纤维压力传感器的制备

南楠

(中原工学院 纺织学院, 河南 郑州 450007)

摘要: 首先以射频磁控溅射法制备导电涤纶长丝作为芯纱,然后利用静电纺丝技术获得掺杂有碳纳米管(CNT)的聚氨酯(PU)纳米纤维包芯纱,最后在纱线表面涂覆一层带有导电铜丝的PDMS凝胶膜,获得PU/CNT纳米纤维传感器,并测试了其压敏特性,利用扫描电镜和数字源表表征了其形貌结构和性能。结果表明,经射频磁控溅射镀铜30 min后,导电涤纶长丝显示出良好的导电性,其电阻为11.1 mΩ/cm。此外,PU/CNT纳米纤维传感器在常温下对压力有良好的电阻响应输出,显示出较高的压力灵敏度,其值为5.1 N⁻¹。

关键词: 静电纺丝; 碳纳米管; 导电性; 纳米纤维; 包芯纱; 传感器

中图分类号: TS101.922

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)11-0038-03

Preparation and application of PU/CNT oriented nanofiber pressure sensor based on electrospinning

NAN Nan

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

Abstract: Firstly, the conductive polyester filaments are prepared by RF magnetron sputtering as the core yarn, and then PU/CNT nanofiber core-spun yarn is obtained by electrospinning. Finally, the PU/CNT nanofiber sensor is assembled and tested for its pressure sensitive properties. The morphology, and performance of PU/CNT nanofiber yarns are characterized by SEM and 2400 Series Digital Source-meter. The results show that after 30 min of copper plating by RF magnetron sputtering, the conductive polyester filament show good electrical conductivity with resistivity of 11.1 mΩ/cm. In addition, the PU/CNT nanofiber sensor has a good resistance response output to pressure at normal temperature, showing a high pressure sensitivity of 5.1 N⁻¹.

Key words: electrostatic; carbon nanotubes(CNT); electrical conductivity; nanofiber; core-spun yarn; sensor

碳纳米管作为一维纳米材料,质量轻,六边形结构连接完美,具有优良的力学、电磁学和热学等性能。近些年随着碳纳米管及纳米材料研究的深入,其在组织工程支架、药物释放系统、纳米传感器和超级电容器等领域的应用前景也不断地展现出来^[1-5]。

纳米纤维具有传统结构材料所不具备的表面效应与小尺寸效应,可以提高材料反应性能、机械强度、渗透性能、光电质量等,使得纳米纤维被广泛应用于过滤材料、医学、电池和传感器等领域,具有广阔的应用前景^[6-7]。静电纺丝是制备微纳米纤维最简单和有效的方法,由于大部分纳米材料是随机进行排列的,其较差的可加工性和力学性能限制了其在多个领域的应用^[8]。本文设计了一种双重共振静电纺丝装置^[9-10],可以制备有捻度的连续纳米纤维纱,不仅保留了纳米纤维比表面积大、孔隙率高的优势,而且改善了纳米纤维力学性能差、不可二次加工的缺点。

压力传感器可以在特定压力下产生信号并以一种信号传导的方式运转,因此被广泛应用于人体电子设

备、人工智能和工业生产等领域^[11-12]。本文通过射频磁控溅射镀铜法制备导电涤纶长丝作为芯纱,然后利用静电纺丝技术获得掺杂有碳纳米管(CNT)的聚氨酯(PU)纳米纤维包芯纱,最后在纱线表面涂覆一层带有导电铜丝的PDMS凝胶膜,获得PU/CNT纳米纤维传感器,并测试了其压敏特性,表征和测试了PU/CNT纳米纤维包芯纱的形貌结构、力学性能和电学性能。

1 试验

1.1 材料

聚氨酯,分子量16万,密度1.12 g/cm³,购自中国巴斯夫聚氨酯有限公司;碳纳米管,CNTS,购自苏州碳丰科技;二甲基甲酰胺,DMF,分析纯,阿拉丁试剂;四氢呋喃,THF,分析纯,阿拉丁试剂;无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;涤纶长丝,直径0.2 mm,购自南通新蒂克单丝科技股份有限公司,使用Sylgard 184硅氧烷弹性体基料和固化剂制造PDMS。

1.2 导电涤纶长丝的制备

首先,通过等离子体修饰技术对涤纶长丝表面进行氧气低温等离子体修饰,使涤纶长丝表面变得粗糙。然后将处理后的涤纶长丝放入高真空多功能磁控溅射设备中进行涤纶长丝表面镀铜处理,获得导电涤纶长丝。

收稿日期: 2018-08-18

基金项目: 河南省科技创新人才计划(编号:174100510013)

作者简介: 南楠(1994—),女,硕士研究生,主要从事智能纳米纤维材料的研究。

1.3 纺丝液的制备

首先,将 CNT 溶于 N-N 二甲基甲酰胺和四氢呋喃混合溶液中(质量比为 1:1)中超声 8 h,然后将聚氨酯(PU)颗粒溶于均匀的 CNT 分散液中,在室温下经磁力搅拌器搅拌溶解后得到质量分数为 12% 的 PU/CNT 纺丝液,搅拌时间为 10 h。

1.4 静电纺 PU/CNT 纳米纤维包芯纱线的制备

制备连续纳米纤维包芯纱的双重共轭静电纺装置见图 1,包括纺丝针头、供液装置、金属喇叭和卷绕装置等。两组针头对称排列在以喇叭为中心的两侧,分别与高压发生器的正负极相连,金属喇叭不接地。

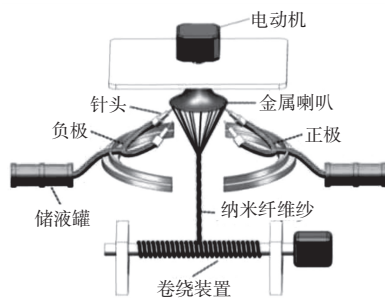


图 1 双重共轭静电纺纳米纤维成纱装置示意图

储液装置中的溶液被匀速地输送到纺丝针头中,经电场力的拉伸形成纳米纤维,纳米纤维在喇叭处聚集成倒锥形纳米纤维网,并进一步牵伸导电涤纶长丝取向成纤维束,经喇叭旋转加捻获得有捻的 PU/CNT 纳米纤维包芯纱,并将其连续地卷绕到卷绕装置上。

聚氨酯溶液质量分数为 12%,碳纳米管占聚氨酯质量的 1%,电压为 18~20 kV,纺丝溶液总流量为 2.0~4.4 mL/h,正负喷头溶液流量比为 1:3~3:1,正负针头间的距离为 14~20 cm,喷头距离喇叭口边缘的垂直距离为 4 cm,针头内径 0.51 mm,喇叭转速 0~180 r/min,卷绕速度 0~50 r/min^[13]。

1.5 PU/CNT 纳米纤维传感器的组装

在获得的 PU/CNT 纳米纤维包芯纱的表面涂覆一层带有导电铜丝的 PDMS 凝胶膜,制备获得 PU/CNT 纳米纤维传感器,其示意图见图 2。

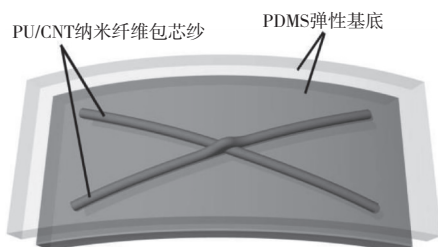


图 2 PU/CNT 纳米纤维包芯纱传感器结构示意图

1.6 扫描电镜分析(SEM)

采用日本 JSM-6360 型扫描显微镜观察所制备纳米纤维纱线的表面形貌。测试条件:恒温 20℃,相对湿度 65%,加速电压 15 kV,测试前样品进行镀金处理。

1.7 力学性能测试

采用美国 Instron365 型电子强力仪进行纱线的拉伸力学性能测试,用于测试的纱线样品长为 25 mm,试样夹持长度 10 mm,拉伸速度 10 mm/min,初始张力为 0.2 cN。每种试样测试 10 次,最后求平均值。测试条件:恒温 20℃,相对湿度 65%。

1.8 导电性能测试

在室温条件下,采用 KEITHLEY2400 型数字源表测试单位长度 PPy/PAN/GO 复合纳米纤维纱的电阻。

2 结果分析与讨论

2.1 导电长丝和 PU/CNT 纳米纤维包芯纱的形貌分析

图 3 为导电涤纶长丝和 PU/CNT 纳米纤维包芯纱的典型扫描电子显微镜(SEM)图像。

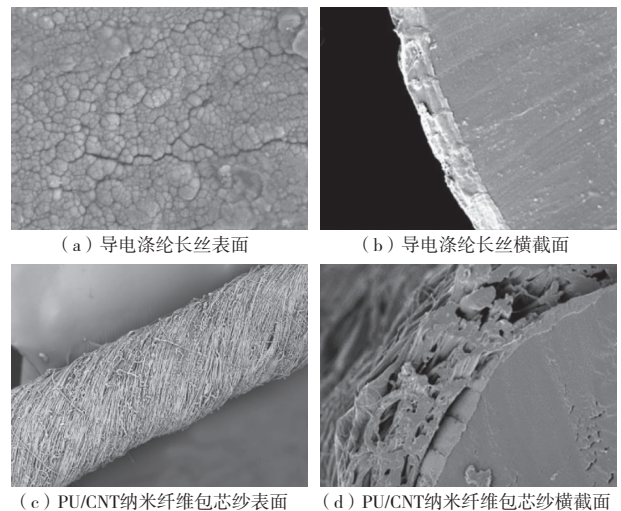


图 3 导电涤纶长丝和 PU/CNT 纳米纤维包芯纱的表面和横截面扫描电镜图

从图 3(a)可以看出,纳米铜膜颗粒均匀覆盖在涤纶长丝表面,团聚比较明显。图 3(b)是导电涤纶长丝横截面的 SEM 图像,显示出纳米铜膜层和纳米纤维层之间的同轴结构和紧密接触的界面。图 3(c)的 PU/CNT 纳米纤维包芯纱具有均匀的捻回分布,纱中纤维沿捻度方向平行取向。图 3(d)是 PU/CNT 纳米纤维包芯纱横截面的 SEM 图像,这种独特的同轴结构使导电涤纶长丝在机械变形下能够与 PU/CNT 纳米纤维层紧密连接,这对于传感器输出稳定和可逆的电信号

非常重要。

2.2 力学性能分析

为了进一步研究镀铜后的涤纶长丝和 PU/CNT 纳米纤维包芯纱的力学性能,对其进行了拉伸试验,结果见图 4。

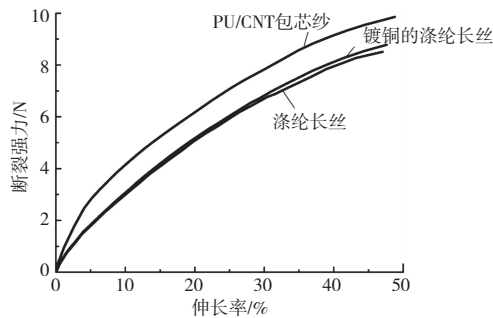


图4 涤纶长丝、镀铜的涤纶长丝和 PU/CNT 包芯纱的应力强度

由图4可以看出,镀铜后的涤纶长丝断裂强力和断裂伸长率得到微小的提高,分别达到了9 N和47%。此外,PU/CNT包芯纱显示出更高的拉伸强度,为10 N。产生这种现象的原因是:覆盖在涤纶长丝表面的纳米铜膜金属层提高了涤纶长丝的断裂强力;纳米铜膜作为中间夹层,连接了PU/CNT纳米纤维与导电涤纶长丝,在拉伸时彼此之间有摩擦;包芯纱表面有排列取向的PU/CNT纳米纤维束,由于PU具有良好的弹性,CNT具有柔韧性,因此增大了包芯纱的断裂强力。

2.3 导电涤纶长丝的导电性分析

涤纶长丝本身不带电,而属于金属的铜导电性能优良,因此镀铜之后的导电涤纶长丝的导电性能明显增强。由于镀铜时间对涤纶长丝表面的镀铜率有重要影响,本文对不同镀铜时间(10、20、30 min)下的导电涤纶长丝进行测试,结果见图5。

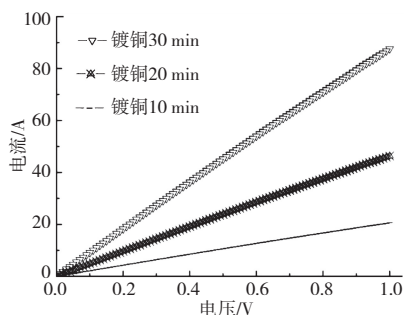


图5 导电涤纶长丝在不同镀铜时间下的I-V曲线

从图5可以看出,镀铜时间越长,电阻越小,电流越大。当镀铜时间为30 min时,电阻最小,为11.1 mΩ/cm。这是由于涤纶长丝表面的铜膜越厚,纳米铜之间的接触越紧密,电流的传递速率越快。

2.4 PU/CNT 纳米纤维传感器的压敏特性

传感器的压力灵敏度 S 受制于相对整体电阻值的变化 $[(R_0-R)/R_0]$, R_0 和 R 是施加机械力前后的整体电阻,其压力灵敏度可以定义为图6曲线的斜率, $S=[(R_0-R)/R_0] \Delta F$ 。

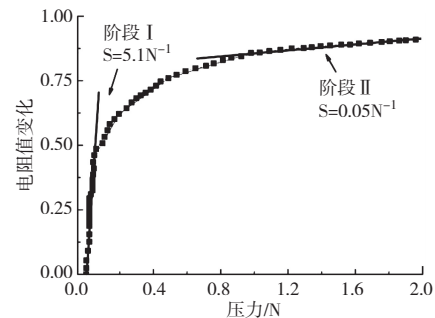


图6 传感器的压力敏感测试结果图

可以看出,在相对较低的压力范围内(称为阶段I),传感器灵敏度高达 5.1 N^{-1} ,远高于在高压力范围内的灵敏度($S=0.05 \text{ N}^{-1}$)(第二阶段)。我们将传感器在低压下的高灵敏度归因为纳米纤维是超薄的并且容易变形,因此,许多纳米纤维的变形累积使接触面积快速增加,这又使接触电阻快速降低。在阶段II中,需要更高的压力以进一步使纳米纤维变形。

3 结语

本文通过射频磁控溅射法和静电纺丝技术制备了PU/CNT纳米纤维压力传感器。研究表明,涤纶长丝经射频磁控溅射铜后,纳米铜膜颗粒均匀覆盖在涤纶长丝表面,显示了优秀的导电性;PU/CNT纳米纤维纱线仍具有均匀的捻回分布,制备的PU/CNT纳米纤维压力传感器显示出较高的压力灵敏度。这种高灵敏度的压力传感器为可穿戴医疗保健系统、电子皮肤和人机交互的智能便携设备提供参考。

参考文献:

- [1] 郭杰,蔡志江.静电纺丝制备碳纳米管复合纳米纤维的研究进展[J].高分子通报,2014(11):1-6.
- [2] 李敏喧,覃小红.静电纺聚氨酯(PU)/单壁碳纳米管复合纤维的性能[J].东华大学学报(自然科学版),2013,39(6):703-709.
- [3] 张悦,吴韶华,张弘楠,等.PAN/SWCNTs复合纳米纤维纱线的制备及其性能[J].东华大学学报(自然科学版),2016,42(3):313-317.
- [4] 汪策,李雄,程诚,等.空气过滤用静电纺聚苯乙烯/碳纳米管复合纤维膜的制备[J].材料科学与工程学报,2016,34(6):960-966.
- [5] 刘永娜.氧化石墨烯/碳纳米管组装及其复合材料性能[D].沈阳:沈阳航空航天大学,2018.

☞(下转第43页)

并条工序采取“重加压、慢速度、大隔距”的工艺原则。为了避免出现并条机纺纱通道挂花、棉条挂毛现象,要求操作人员加强纺纱通道的清洁工作。

末并工序的主要工艺参数为:并条速度 240 m/min,罗拉隔距 10 mm×16 mm,后区牵伸倍数 1.15 倍,并合数 8 根,总牵伸倍数 7.89 倍。质量指标:A 组熟条定量为 24.5 g/5 m,质量不匀率为 1.0%;B 组熟条定量为 24.0 g/5 m,质量不匀率为 0.8%。

4.4 粗纱工序

由于细纱工序采用单区牵伸,粗纱工序的捻系数应该较小设计。粗纱机为三罗拉双短皮圈牵伸,粗纱工艺设计原则为“重加压、较小捻系数、慢速度”。粗纱工序的主要工艺参数为:罗拉隔距 26 mm×35 mm,后区牵伸 1.30 倍,锭子转速 900 r/min,钳口隔距 6.5 mm。主要质量指标为:A 组定量 7.65 g/10 m,捻系数 75,质量不匀率 1.5%,条干 CV 值 5.6%;B 组定量 6.5 g/10 m,捻系数为 65,质量不匀率为 1.4%,条干 CV 值 4.7%。

4.5 细纱工序

细纱机采用 JC-SF 型多功能渐变段彩纺纱装置,该装置主要由双伺服电动机传动,控制系统采用 PLC 技术。在细纱机的牵伸传动系统中,前罗拉与中、后罗拉分别由不同的电动机控制,相互独立运行,同时进行异型管、网格圈式的紧密纺改造。细纱机的中、后罗拉分别采用长短两对皮圈与前罗拉分别形成两个牵伸区,喂入中、后罗拉的两根粗纱实际上仅单区牵伸后再并合加捻成纱,没有后区牵伸,因此,为了避免出现粗纱牵伸不开导致“下粗纱”现象,必须降低粗纱捻系数,适当加大细纱机前区隔距^[4]。

细纱机的主要工艺参数为:细纱机钳口隔距块 3.5 mm,锭速 12 200 r/min,设计捻系数 393,罗拉隔距

22 mm×28 mm,钢领选择 PG2-4254。细纱质量指标为:单纱断裂强度 14.7 cN/tex,单纱强力 CV 11.8%,纱线质量 CV 2.7%,千锭纱断头率 47 根。

4.6 络筒工序

络筒工序选用 Muratec No.21C 型自动络筒机,电子清纱器型号为 Uster quantum2。络筒速度为 1 000 m/min,电清工艺参数设计为:N 400%,S 300%×5.0 cm,L 80%×50 cm,T -50%×60 cm。

5 结 语

本次纺纱采用的原料性质差异大、工艺复杂,因此在纺纱生产过程中对各主要工序的工艺参数选择要适应不同的纤维性能。另外,为了保证生产顺利,对半精纺中原料预处理要充分,同时对车间的温湿度进行严格控制,将半成品回潮率控制在合理的区间,以提高生产效率。其次是细纱中、后罗拉的皮圈容易歪斜,导致粗纱走偏,甚至滑出牵伸区,因此需要加强设备检查;最后要提高两种粗纱质量不匀率水平,避免纱号偏差较大。

由于半精纺竹节段彩纱为一种复合结构的新型纱线,生产难度大,工艺调试复杂,经过多次纺纱试验与技术改进,最终成功开发出竹节段彩纱线。半精纺竹节段彩纱风格独特,形成的针织面料别具一格,可为企业创造效益。



参考文献:

- [1] 刘梅城.35.7 tex×2 JC/W/N60/30/10 半精纺竹节线生产实践[J].上海纺织科技,2015,43(4):59-60.
- [2] 刘梅城,张雨蒙.一种竹节包芯彩点纱:2016 2 0186578.5[P].2016-7-27.
- [3] 刘天佑.等线密度段彩纱的成纱机理及纺纱工艺研究[D].上海:东华大学,2014.
- [4] 刘梅城,陈志华,蔡剑波.粘胶/涤纶赛络紧密纺双竹节纱的研发[J].毛纺科技,2017(12):16-18.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 孙凡,王沧,施陈飞,等.电纺 PANI/PEO 纳米纤维传感器制备与应用[J].传感器与微系统,2015(8):121-123.
- [12] 何崑,周艺颖,刘皓,等.基于碳材料的柔性压力传感器研究进展[J].化工进展,2018(7):2664-2671.

(上接第 40 页)

- [6] 彭孟娜,马建伟.静电纺纳米纤维材料的发展现状与应用[J].产业用纺织品,2018(1):1-5.
- [7] BHARDWAJ N,KUNDU S C.Electrospinning:A fascinating fiber fabrication technique[J].Biotechnology Advances,2010,28(3):325-347.
- [8] AFIFI A M,NAKANO S,YAMANE H,et al.Electrospinning of continuous aligning yarns with a “funnel” target[J].Macromolecular Materials & Engineering,2010,295(7):660-665.