

DOI: 10.13475/j.fzxb.20181107406

银纳米线涂层的编链结构纱线拉伸应变传感器

吴荣辉^{1,2,3}, 马丽芸^{1,2}, 张一帆^{1,2,3}, 刘向阳^{2,4}, 于伟东^{1,2,3}

(1. 东华大学 纺织学院, 上海 201620; 2. 厦门大学 生物仿生及软物质研究院, 福建 厦门 361005;
3. 东华大学 纺织面料技术教育部重点实验室, 上海 201620; 4. 新加坡国立大学 物理系, 新加坡 117542)

摘要 为制备柔性纱线拉伸应变传感器, 将蚕丝加捻得到的蚕丝纱编织为闭口编链组织结构; 通过多元醇还原硝酸银的方法制备银纳米线, 在银纳米线的乙醇分散液中通过浸渍方法对基底纱线进行导电修饰, 最终得到银纳米线涂层的编链组织拉伸应变传感器, 研究了该组织结构拉伸应变传感器的应变-电阻传感性能。结果表明: 编链组织结构的传感器具有显著的拉伸应变传感性能, 该纱线传感器的电阻随着应变量的增加而减小; 在拉伸应变小于5%的范围内, 拉伸应变系数高达20.14; 传感器在0.01~1.00 Hz的拉伸频率范围内有稳定的响应, 且传感器具有很好的循环稳定性。

关键词 蚕丝; 银纳米线; 编链组织; 应变传感器; 智能纺织品
中图分类号: TS 141.8 文献标志码: A

Strain sensor based on silver nanowires coated yarn with chain stitch structure

WU Ronghui^{1,2,3}, MA Liyun^{1,2}, ZHANG Yifan^{1,2,3}, LIU Xiangyang^{2,4}, YU Weidong^{1,2,3}

(1. College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Institute for Biomimetics and Soft Matter, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China; 3. Key Laboratory of Textile Science & Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China; 4. Department of Physics, National University of Singapore, Singapore 117542, Singapore)

Abstract In order to prepare yarn-based strain sensor, the twisted silk filaments were woven into a closed chain stitch structure. Silver nanowire was prepared by reducing silver nitrate with polyol, base yarns were impregnated in an ethanol dispersion of the silver nanowires for conductivity modification. The strain-resistance sensing performance of the yarn-based strain sensor was studied. The results show that the yarns with the chain stitch structure have excellent strain sensing performance, the yarn resistance decreases with the increase of the strain. When the tensile strain is less than 5%, the gauge factor of the strain sensor is up to 20.14. The sensor has stable response in the tensile frequency range from 0.01 Hz to 1.00 Hz, and also has good cycle stability.

Keywords silk; silver nanowire; chain stitch; strain sensor; intelligent textile

柔性传感器在智能可穿戴领域中起着至关重要的作用, 其可用于人体肌肉收缩、呼吸等运动和健康数据的检测和采集, 在智慧医疗、养老等领域有重要的应用。目前, 由于市场上的拉伸传感器主要为刚性材料, 缺乏柔性, 从而降低了传感器的使用范围。近年来基于聚合物柔性基底^[1-2]的柔性

拉伸传感器的研究逐渐增多, 但仍无法做成单根纱线的形状, 不能真正应用于可穿戴的智能纺织材料上。

将导电材料集成在纺织品上, 赋予传统纺织品能量存储、传感、监控和信息处理等功能的研究, 对于柔性可穿戴器件的发展有重要的推进作用^[3]。

收稿日期: 2018-11-29 修回日期: 2019-05-26

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0802802)

第一作者: 吴荣辉(1993—), 女, 博士生。主要研究方向为功能与智能纺织材料。

通信作者: 于伟东(1956—), 男, 教授, 博士。主要研究方向为纺织材料结构与性能及纺织成形技术。E-mail: wdyu@dhu.edu.cn。

目前报道的柔性拉伸应变传感器常用材料包括: 纳米粒子、金属纳米线^[4]、炭化布^[5-6]、碳纳米管^[7]、石墨烯^[8-9]和导电聚合物等。其中银纳米线因其优异的导电性和简单的制备方法而被广泛应用^[10-11]。利用纺织品的吸附性及拉伸变形性能, 结合纳米导电材料的性质, 通过合理的制造工艺制备成复合织物, 可有效拓宽智能可穿戴产品的应用领域^[12-13]。

天然蚕丝是一种天然蛋白质纤维, 具有优良的吸湿性、亲肤性和生物相容性等, 因此, 以蚕丝为原料制备柔性可穿戴智能纺织品的研究具有重要意义, 但采用蚕丝直接编织成纱线传感器的研究少有报道。为此, 本文以天然纤维蚕丝为基底纱线, 将通过聚氨酯溶液前处理的蚕丝纱线作为原始纱线, 编织成闭口编链组织的纱线结构。通过浸渍-烘干方法将银纳米线附着在其表面, 得到纱线状的拉伸传感器, 对其结构和性能进行测试与分析。

1 实验部分

1.1 材料及试剂

蚕茧(市售); 聚氨酯、聚乙烯吡咯烷酮(K30)、丙三醇、硝酸银、乙二醇、氯化钠、无水乙醇(上海阿拉丁试剂有限公司), 以上试剂均为分析纯。

1.2 纱线传感器的制备

1.2.1 银纳米线的制备

在 250 mL 三颈烧瓶中加入 2.9 g 聚乙烯吡咯烷酮粉末和 100 mL 丙三醇, 然后在 100 °C 油浴条件下以 200 r/min 的速度持续磁力搅拌 12 h, 均匀混合后待其冷却至室温; 将 0.79 g 硝酸银溶解在 4.65 mL 乙二醇溶液中并搅拌至完全溶解, 加入上述三颈烧瓶中; 将 30 mg 氯化钠溶解在 0.3 mL 去离子水中, 搅拌至完全溶解后逐滴加入至上述三口烧瓶中。将上述混合溶液在 180 °C 油浴条件下反应 3.5 h 冷却至室温, 反应过程需冷凝回流, 得到的反应产物分散在无水乙醇中后, 离心洗涤 10 min 并取下层沉淀, 离心转速为 3 000 r/min, 洗涤 3 次保留下层沉淀, 即得到银纳米线固体。将得到的银纳米线固体分散在 20 mL 无水乙醇溶液中, 得到银纳米线的无水乙醇分散液。

1.2.2 拉伸传感器的制备

将蚕茧的蚕衣剥除, 完全浸没到 95 °C 热水中, 30 s 后取出, 并迅速浸没到室温去离子水中, 使茧腔内空气温度下降吸入水分, 重复此操作 2 次使茧腔内充满水分。再将蚕茧完全浸没在 87 °C 热水中保持 15 min, 使丝胶充分膨润离解, 通过手撕的方法从蚕茧中抽出 1 根完整的蚕丝开始缫丝。采用自制的

缫丝-加捻-上浆一体化蚕丝纱线加工装置从 30 个蚕茧中抽出 30 根蚕丝纤维并加捻上浆形成单股蚕丝纱线。加工装置如图 1 所示。蚕丝长丝束穿过加捻装置的 3 个接口, 绕过滚轴一, 进入一次上浆装置, 一次浸轧装置, 再绕过滚轴二后, 进入二次上浆装置和浸轧装置, 最终将上浆后的蚕丝纱线缠绕在滚轴三上。实验中 3 个滚轴转速均保持在 12 r/min, 用于加捻装置的搅拌器转速为 30 r/min。采用的浆料是质量浓度为 7.5 mg/mL 的聚氨酯溶液。

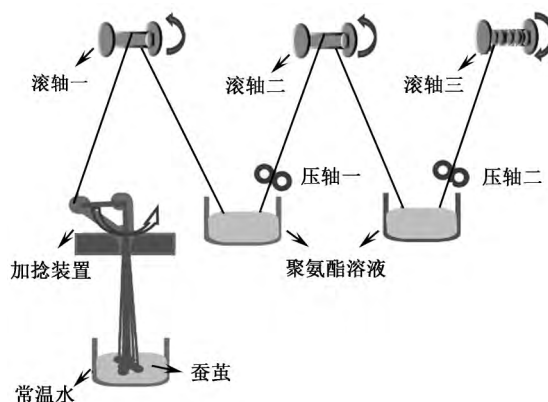


图 1 缫丝-加捻-上浆一体化蚕丝纱线加工装置图
Fig.1 Processing equipment for reeling, twisting and sizing integrated silk yarn

将经过上浆的蚕丝纱线编织成均匀闭口编链组织, 保证其单个线圈宽度为 1.27 mm, 单个线圈长度为 1.41 mm。将编链组织纱线在银纳米线的无水乙醇溶液中浸轧 30 min, 随后在 30 °C 烘箱中进行干燥。浸轧-烘干步骤重复 3 次得到编链组织拉伸应变传感器。该传感器可进行任意长度的编织, 本文实验测试的纱线传感器长度为 50 mm, 在传感器两端引入铜细线电极, 采用导电银浆将其固定, 制备过程如图 2 所示。

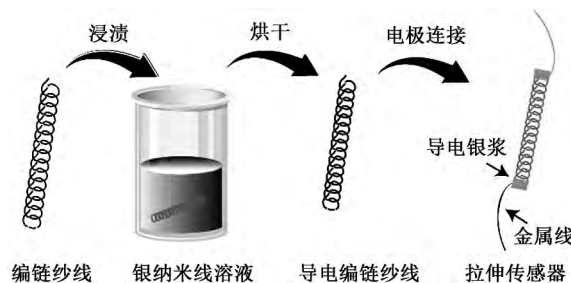


图 2 编链组织拉伸应变传感器制备流程图
Fig.2 Flow chart of preparation of strain sensor with chain stitch structure

1.3 测试方法

1.3.1 银纳米线质量浓度测试

取一定体积的银纳米线乙醇分散液放入 60 °C 烘箱内干燥至质量恒定, 放入干燥器中平衡 24 h 后

称量,按下式计算银纳米线的质量浓度:

$$C = \frac{m_1 - m_2}{V}$$

式中: C 为银纳米线的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; m_1 为烘干前取得溶液质量, g ; m_2 为烘干后质量, g ; V 为称取的溶液体积, μL 。

1.3.2 银纳米线及纱线传感器形貌观察

采用 SU-70 型热场发射扫描电子显微镜(日本日立公司)观察银纳米线及纱线传感器的表面形貌。

1.3.3 纱线传感器传感性能测试

本文实验对纱线应变传感器的灵敏度、响应频率、循环性等进行测试。测试条件为温度 $22\text{ }^\circ\text{C}$ 。利用 5948 microtester 型微小拉力仪(美国英斯特朗公司)的拉伸夹具夹住纱线传感器与电极的黏结处,使电极部分不因为拉伸作用而破坏,微小拉力仪可实现对纱线位移和力的准确控制。采用 TH2829 型电桥仪(常州同惠电子股份有限公司)夹头夹住引入的纱线传感器两端的电极材料,测试纱线电阻。

应变传感器的应变系数为电阻的变化率差值与变化的应变量差值的百分比,其值按下式进行计算:

$$\gamma = \frac{\Delta R/R_0}{\Delta \varepsilon/\varepsilon_0} \times 100\%$$

式中: γ 为应变系数, %; ΔR 为拉伸后电阻与原电阻的差值, Ω ; R_0 为原电阻, Ω ; $\Delta \varepsilon$ 为拉伸后应变与原应变的差值, %; ε_0 为原应变, %。

采用平针法将本文制备的应变传感器用普通涤纶纱线缝制在针织手套食指的关节部位,制备出可检测手指关节运动的智能手套,同样采用电桥仪测试手指关节运动时纱线的电阻变化。

2 结果与讨论

2.1 银纳米线形貌分析

采用多元醇法制备的银纳米线形貌如图 3 所示。

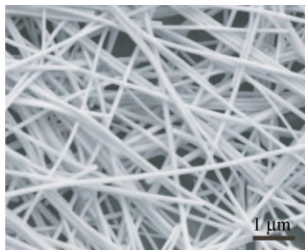


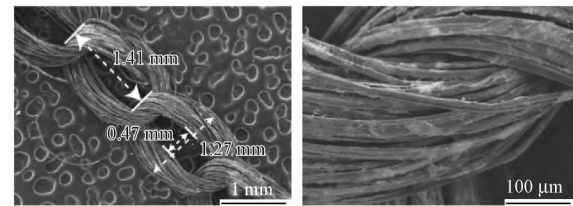
图 3 银纳米线表面形貌

Fig.3 Surface morphology of silver nanowires

由图 3 可知,银纳米线的平均直径约为 45 nm ,平均长度为 $22\text{ }\mu\text{m}$,大的长径比使其具有纳米线优异的导电性能。多元醇法制备得到的银纳米线溶液在乙醇溶液中均匀分散,质量浓度为 $5.2\text{ mg}/\text{mL}$ 。

2.2 编链组织拉伸传感器形貌分析

在银纳米线溶液中浸轧-晾干处理后的编链组织纱线表面形貌及其线圈交界处电镜照片如图 4 所示。由图 4(a)可以看出,线圈为椭圆形结构,宽度为 1.27 mm ,长度为 1.41 mm 。线圈在拉伸作用下的滑移导致纱线传感器电阻发生变化。从图 4(b)可以看出,银纳米线附着在蚕丝纤维的表面及线圈交界处。



(a) 编链结构纱线传感器

(b) 线圈交界处

图 4 编链结构纱线传感器及线圈交界处扫描电镜照片

Fig.4 SEM images of yarn-based strain sensor (a) and its enlarge view of connecting point (b)

2.3 纱线传感器拉伸性能分析

由于编链组织纱线在拉伸过程中线圈的滑移,线圈接触电阻及长度电阻会随着应变量的增加而减少,从而使编链组织的纱线电阻减小。图 5 示出纱线传感器的应变-电阻变化率曲线。

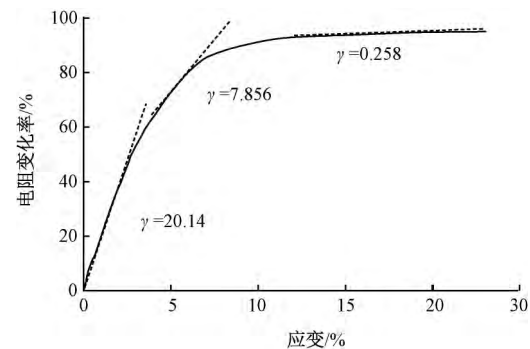


图 5 纱线传感器的应变-电阻变化率曲线

Fig.5 Strain-resistance change rate curve of yarn-based sensor

由图 5 可知,纱线在拉伸应变为 5% 的范围内,应变系数高达 20.14 。这是因为在拉伸过程中,编链组织纱线受到牵伸,线圈由椭圆形向条形变化,线圈内部纤维之间接触面积增大,椭圆形线圈之间接触更为紧密,导致电子传输通道增加,纱线电阻显著降低。随着拉伸应变的增加,纱线传感器的应变系

数逐渐降低,这个阶段的电阻减小主要是由于蚕丝纤维束之间在拉伸过程中的不断靠近使其有效接触面积增加导致的。当应变达到 10% 时,椭圆形线圈结构已被拉伸为条状结构,纤维之间接触面积达到最大值,纱线两端电阻值逐步趋于稳定,电阻值不再发生较大变化。

图 6 示出编链组织结构纱线等效电阻模型。可以看出,单个闭口编链线圈由 5 个长度电阻 R_L 与 2 个接触电阻 R_C 串并联组成。传感器在拉伸过程中,长度电阻由于纤维束之间的相互挤压而减小,接触电阻由于有效接触面积的增加而减小,共同造成了拉伸作用下纱线电阻的减小。

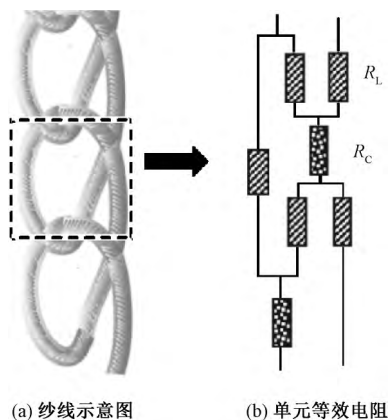


图 6 闭口编链组织的等效电阻模型

Fig.6 Chain stitch structure strain sensor (a) and its equivalent resistance model unit (b)

由于编链组织结构纱线在拉伸和回复过程中线圈的快速滑移和回复,传感器可有效应用于不同拉伸频率范围内电阻对应变的响应。图 7 示出在 0.01、0.10、0.50、1.00 Hz 4 种拉伸频率下,应变为 2% 时的电阻变化率响应。

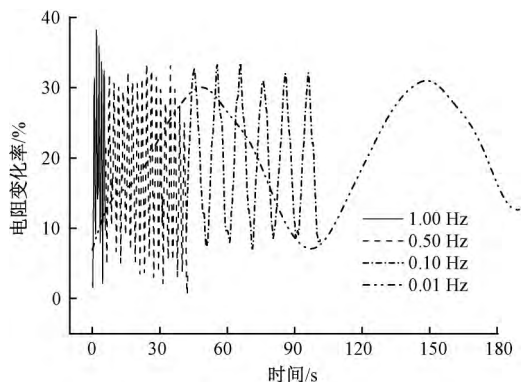


图 7 纱线传感器在不同频率下的电阻响应

Fig.7 Response of yarn-based strain sensor on different frequency

由图 7 可以看出,4 种频率下传感器均能对外界拉伸做出稳定的响应。在 1.00 Hz 作用下,电阻

变化率会稍大于其他频率下的电阻,这是因为拉伸速度过快,一方面会导致微小力拉力仪的拉伸位移精确度降低,另一方面纱线上附着的银纳米线会产生自身调节和反应弛豫。

纱线传感器对应变有非常快速的响应,且在不变的拉伸应变作用下能保持电阻恒定。图 8(a) 示出快速施加和释放 5% 的应变,并持续保持 5 s 时传感器的应变随时间的变化,其纱线电阻随时间的变化曲线如图 8(b) 所示。可以看出,纱线在未拉伸状态下的初始电阻值为 1 600 Ω ,在拉伸 5% 应变下能保持很稳定的电阻值 450 Ω ,且响应即时,无明显迟豫。在迅速松弛过程中,由于纱线的惯性作用及银纳米线的取向调整,导致纱线电阻值在迅速增加后缓慢恢复到初始电阻。

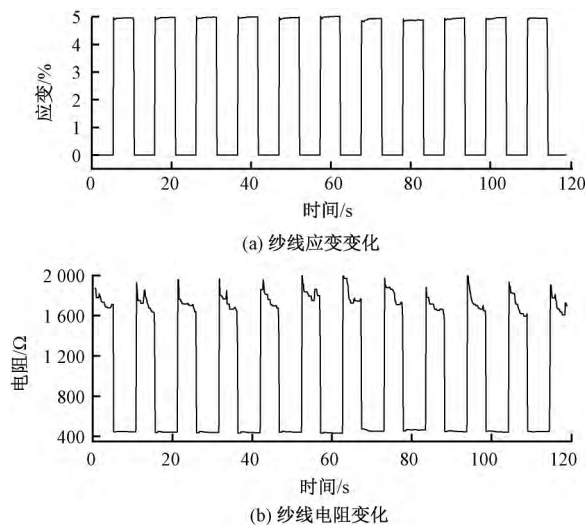


图 8 纱线传感器在快速施加和释放应变时应变和电阻变化

Fig.8 Strain (a) and resistance (b) change of yarn sensor in rapid strain application and release

2.4 纱线传感器的循环拉伸稳定性分析

纱线传感器在 0.10 Hz 的频率下应变为 5% 时,循环拉伸-回复 50 次得到的电阻变化率随循环次数的变化如图 9 所示。

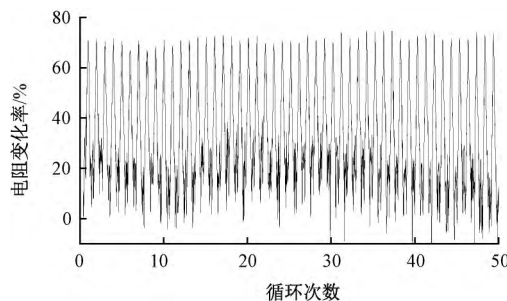


图 9 纱线传感器拉伸-电阻变化率的循环性测试曲线

Fig.9 Cycling test curves for electronic performance of yarn-based strain sensor when stretching

由图 9 可以看出, 纱线传感器在循环拉伸 50 次后, 在拉伸同样的应变下电阻变化率均能稳定在 72%, 表明银纳米线可稳定涂层在蚕丝纤维表面, 且在拉伸过程中不会产生脱落和断裂, 传感器具有良好的循环电学响应性。传感器拉伸回复时的初始电阻在循环过程中会有所变化, 是由于编链组织结构在拉伸松弛后线圈的滑移回复迟滞造成的。图 10 示出拉伸传感器的载荷-伸长曲线。可以看出, 纱线能保持良好的循环力学稳定性。

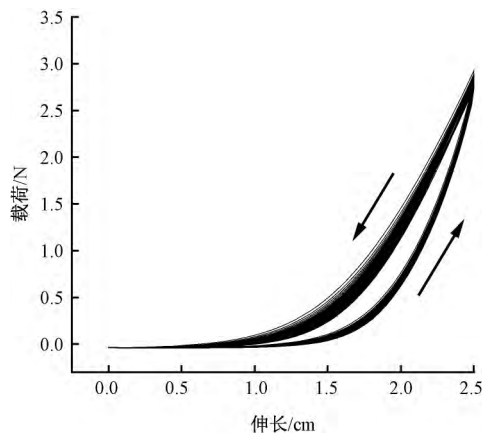


图 10 纱线传感器循环 50 次的载荷-伸长曲线

Fig.10 Load-elongation curve of yarn-based strain sensor when cycling for 50 times

传感器智能手套手指弯曲和伸直时的电阻变化如图 11 所示。可以看出, 手指在弯曲状态时传感器的电阻变小, 伸直时电阻增大, 因此, 纱线拉伸应变传感器可通过缝制或织造的方法复合在手套等纺织品中, 用于监测人体运动信号, 在智能可穿戴领域具有广泛的应用前景。

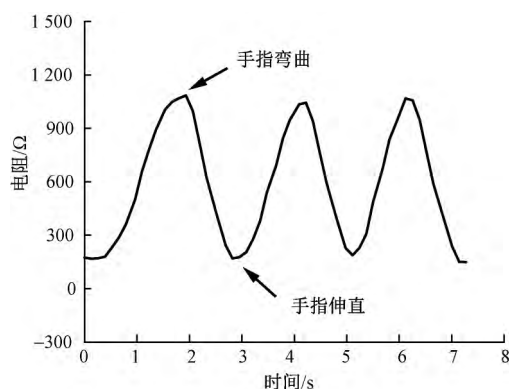


图 11 传感器智能手套手指弯曲和伸直时的电阻变化

Fig.11 Load-elongation curve of intelligent glove imbedded with strain sensitive yarn when cycling for 50 times

3 结 论

通过对闭口编链组织结构的蚕丝纱线进行银纳

米线涂层, 得到高灵敏度天然蚕丝纤维基拉伸应变传感器, 通过结构与性能分析得到如下结论。

1) 采用多元醇法制备的银纳米线的平均直径为 45 nm, 长度约为 22 μm , 具有高长径比。所得银纳米线质量浓度为 5.2 mg/mL。

2) 将所制备的银纳米线涂覆在编链组织结构的蚕丝纱线上, 通过 3 次浸轧-烘干后得到拉伸传感器。该传感器在拉伸过程中由于纤维间接触部分的增加和线圈的调整导致电阻值减小, 在 5% 的应变范围内, 拉伸传感因子最高可达到 20.14, 电阻值从 1 600 Ω 降低至 450 Ω 。

3) 纱线拉伸应变传感器对外界作用力有快速和稳定的响应, 可在 0.01 ~ 1.00 Hz 的拉伸频率范围内稳定工作; 且在拉伸-回复循环 50 次后传感器没有受到破坏, 具有良好的循环稳定性。该纱线拉伸应变传感器可应用于智能纺织品中, 监测人体关节活动、肌肉收缩等运动信号。

FZXB

参考文献:

- [1] AMJADI M, PICHITPAJONGKIT A, LEE S, et al. Highly stretchable and sensitive strain sensor based on silver nanowire - elastomer nanocomposite [J]. ACS Nano, 2014, 8(5): 5154-5163.
- [2] ATALAY O. Textile - based, interdigital, capacitive, soft-strain sensor for wearable applications [J]. Materials, 2018, 11(5): 768.
- [3] YETISEN A K, QU H, MANBACHI A, et al. Nanotechnology in textiles [J]. Acs Nano, 2016, 10(3): 3042-3068.
- [4] GE J, SUN L, ZHANG F R, et al. A stretchable electronic fabric artificial skin with pressure-, lateral strain-, and flexion-sensitive properties [J]. Advanced Materials, 2016, 28(4): 722-728.
- [5] ZHANG M, WANG C, WANG H, et al. Carbonized cotton fabric for high - performance wearable strain sensors [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 27. DOI: org/10.1002/adfm.201604795.
- [6] WANG C, LI X, GAO E, et al. Carbonized silk fabric for ultrastretchable, highly sensitive, and wearable strain sensors [J]. Advanced Materials, 2016, 28(31): 6640-6648.
- [7] WAJAHAT M, LEE S, KIM J H, et al. Flexible strain sensors fabricated by meniscus - guided printing of carbon nanotube-polymer composites [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(23): 19999-20005.
- [8] CHENG Y, WANG R R, SUN J, et al. A stretchable and highly sensitive graphene - based fiber for sensing tensile strain, bending, and torsion [J]. Advanced Materials, 2015, 27(45): 7365-7371.

(下转第 62 页)

- Science Edition), 2014, 40(5): 522-526 36.
- [4] 于陈陈, 瞿畅, 邓婕, 等. T形截面三维编织复合材料微观结构分析及弯曲性能预测[J]. 纺织学报, 2015, 36(6): 42-49.
YU Chenchen, QU Chang, DENG Jie, et al. Micro-structure analysis and bending property prediction of three-dimensional braided composites with T section[J]. Journal of Textile Research, 2015, 36(6): 42-49.
- [5] YAN J, LIU K, ZHOU H, et al. The bending fatigue comparison between 3D braided rectangular composites and T-beam composites [J]. Fibers and Polymers, 2015, 16(3): 634-639.
- [6] OUYANG Y, WANG H, GU B, et al. Experimental study on the bending fatigue behaviors of 3D five directional braided T-shaped composites [J]. Journal of The Textile Institute, 2018, 109(5): 603-613.
- [7] OUYANG Y, SUN B, GU B. Finite element analyses on bending fatigue of three-dimensional five-directional braided composite T-beam with mixed unit-cell model [J]. Journal of Composite Materials, 2018, 52(9): 1139-1154.
- [8] 欧阳屹伟, 王海楼, 顾伯洪, 等. 三维五向编织复合材料 T型梁弯曲疲劳应力分布 [J]. 东华大学学报(自然科学版), 2018, 44(3): 347-353.
OUYANG Yiwei, WANG Hailou, GU Bohong, et al. Stress distribution of 3-D five-directional braided composite T-beam under bending fatigue load [J]. Journal of Donghua University (Natural Science Edition), 2018, 44(3): 347-353.
- [9] 王欢, 李嘉禄, 樊威. 纤维体积分数对三维编织复合材料 T型梁模态性能的影响 [J]. 材料工程, 2015, 43(9): 80-86.
WANG Huan, LI Jialu, FAN Wei. Effect of fiber volume fraction on modal properties of three-dimension braided composite T-beams [J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(9): 80-86.
- [10] ZHANG W, GU B, SUN B. Transverse impact behaviors of 3D braided composites T-beam at elevated temperatures [J]. Journal of Composite Materials, 2016, 50(28): 3961-3971.

(上接第 49 页)

- [9] YIN B, WEN Y, HONG T, et al. Highly stretchable, ultrasensitive, and wearable strain sensors based on facilely prepared reduced graphene oxide woven fabrics in an ethanol flame [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(37): 32054-32064.
- [10] JIU J, ARIKI T, WANG J, et al. Facile synthesis of very-long silver nanowires for transparent electrodes [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(18): 6326-6330.
- [11] LEE S, SHIN S, LEE S, et al. Ag nanowire reinforced highly stretchable conductive fibers for wearable electronics [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(21): 3114-3121.
- [12] 王金凤, 龙海如. 线圈转移对导电弹性针织柔性传感器的电-力学性能影响 [J]. 纺织学报, 2013, 34(1): 62-68.
WANG Jinfeng, LONG Hairu. Effect of loop transfer on electro-mechanical properties of conductive elastic wearable knitted sensors [J]. Journal of Textile Research, 2013, 34(7): 62-68.
- [13] 蔡倩文, 王金凤, 陈慰来. 纬编针织柔性传感器结构及其导电性能 [J]. 纺织学报, 2016, 37(6): 48-53.
CAI Qianwen, WANG Jinfeng, CHEN Weilai. Structures and electrical properties of weft-knitted flexible sensors [J]. Journal of Textile Research, 2016, 37(6): 48-53.