

• 研究论文 •

预拉伸处理对聚吡咯弹性长丝导电及传感性能的影响

赵未源, 柴嘉后, 汤伟业, 王飒飒, 李铀, 陈莹*

(北京服装学院材料设计与工程学院, 北京 100029)

摘要:为探究预拉伸处理对聚吡咯弹性导电长丝导电及传感性能的影响,通过在吡咯聚合时对弹性长丝进行不同程度的预拉伸处理,得到具有不同增重率的聚吡咯涂层,通过扫描电镜观察其微观形貌,并进行电学及传感性能的测试分析。研究表明电阻会随着预伸长率增加($>70\%$)而降低,在预伸长率为 10% 时聚吡咯层较为光滑,但具有最好的应变传感性能:在 $0\sim 2$ cN 范围内灵敏度高,可达 $7.68/\text{N}$,超过 2 cN 后灵敏度降低并稳定在 $1/\text{N}$ 左右。稳定性、重复性实验及手指弯曲测试都表明,预拉伸 10% 处理的导电长丝具有良好的灵敏度和传感稳定性,电阻变化率分别为 24.71% 和 11.01% ,因此,具有此结构的聚吡咯复合弹性丝有望应用于人体运动和生理信号的检测中。预伸长率较高的弹性导电纱表面具有褶皱结构,随着拉伸具有稳定的电阻值,可用于导线和电极中。

关键词:预拉伸; 聚吡咯; 导电性; 传感性; 手指运动检测

Effects of Pre-stretching Treatment on Conductive and Sensing Properties of Elastic Polypyrrole Filaments

ZHAO Wei-yuan, CHAI Jia-hou, TANG Wei-ye, WANG Sa-sa, LI You, CHEN Ying*

(School of Material Design and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to explore the effect of pre-stretching treatment on the conductivity and sensing properties of polypyrrole elastic conductive filaments, polypyrrole-coated fibers with different weight gain ratios were obtained by pre-stretching the elastic filaments to different degrees during pyrrole polymerization. Its microscopic morphology was observed by scanning electron microscopy, and the electrical and sensing performances were tested and analyzed. The research results show that the resistance decreases with the increase of pre-stretch ratio ($>70\%$). At 10% pre-stretch ratio, the polypyrrole layer is smoother, but has the best strain sensing performance: in the range of $0\sim 2$ cN, the internal sensitivity is high up to $7.68/\text{N}$, and the sensitivity decreases and stabilizes at about $1/\text{N}$ after exceeding 2 cN. Both the repeatability experiment and the finger bending test show that the conductive filament pre-stretched by 10% has good sensitivity and sensing stability, and the resistance change rates are 24.71% and 11.01% , respectively. Therefore, the polypyrrole composite elastic filament with this structure is expected to be used in the detection of human motion and physiological signals. The elastic conductive yarns with higher pre-stretch ratios have a wrinkled structure on the surface, so they have the stable resistance value as stretched, which can be used in wires and electrodes.

Keywords: Pre-stretching; Polypyrrole; Conductivity; Sensing property; Finger motion detection

收稿:2022-12-20;修回:2023-02-19

基金项目:2022 年大学生创新创业训练计划项目,北京服装学院科学研究项目(2020A-09)

* 通讯联系人:陈莹, E-mail:20150009@bift.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.10.009

随着可穿戴设备的兴起,导电纺织品因其具有优良的柔韧性、延展性、贴合人体的服用性能以及灵活多变的结构迅速成为了研究热点。目前导电纺织品的制备方法多为导电活性材料如聚吡咯、石墨烯等与纺织品进行复合,目前导电材料的镀层牢度及传感功能性能如灵敏度、重复性、稳定性等尚不能同时达到应用要求。如 Li 等^[1]发现在拉伸后纱线上的聚吡咯会出现裂纹,从而影响其作为纱线电阻式传感器的稳定性和灵敏度。因此需要探索新的原理和方法来同时实现镀层牢度及传感性能。

聚吡咯 (polypyrrole, PPy) 的各项性能均比较稳定,可以在纤维表面直接进行聚合,具有良好的附着力和成膜效果^[2,3],因此在导电纺织品上具有广泛应用^[4]。很多学者进行了不同聚合方法的探索,如何青青等^[5]探究了吡咯浓度对导电效果的影响;也有研究者先对织物进行表面改性处理,如王昱^[6]在织物上先进行多巴胺自聚合,再进行聚吡咯的原位聚合,结果表明此法对织物传感性能有不同程度的提升;姜珊等^[7]利用亚真空等离子体处理产生的高能活性粒子在涤纶表面轰击产生微小凹坑,可有效增加涤纶表面粗糙度,改善了聚吡咯薄膜的连续性、均匀度以及其与涤纶纱线基材的黏附牢度。

而施加预拉伸是指将长丝预先机械拉伸至某一程度,并将其固定在该拉伸状态下进行聚吡咯复合。已有研究表明具有褶皱结构的可拉伸织物能够满足较大应变幅度(67%)下拉伸电阻的稳定,适用于做织物电极^[8]。董小龙^[9]发现 20% 的预拉伸聚合处理能明显增强重复稳定性,拉伸过程中导电层不易被破坏,不易产生裂纹。但上述研究没有针对预伸长率对褶皱结构微观形貌的影响做具体研究,在不同的拉伸状态下聚合对电学性能和传感性能的影响尚不明确,褶皱结构的生成对拉伸前后的电阻变化规律还需要进一步探索。因此本文在前期对聚吡咯复合纱线和织物制备工艺研究基础上^[10~12],以聚对苯二甲酸乙二酯/聚对苯二甲酸丙二酯(PET/PTT)弹性长丝为基材,通过尝试在不同的拉伸条件下进行聚合,得到带有褶皱的聚吡咯涂层,研究预伸长率对褶皱结构微观形貌的影响,进而探究在不同拉伸状态下聚合对电学性能和传感性能的影响,找到合适的预伸长率,实现既能提高结合牢度,又能在不产

生导电层裂纹的基础上具有良好的传感性能。

1 实验部分

1.1 聚吡咯弹性复合长丝的制备

1.1.1 PET/PTT 纱线的碱减量处理

基材为 83 d/36 f 的 PET/PTT 弹性空气变形复丝,具有一定的空间屈曲结构,如图 1 所示,复丝无捻,因此在无张力下结构松散。碱减量处理的浴比(纱线质量:NaOH 水溶液体系)为 1:50,NaOH 浓度为 40 g/L,温度为 90 °C,时间为 45 min。



图 1 复丝空间结构示意图

Figure 1 Structure schematic diagram of multifilament

1.1.2 PET/PTT 纱线复合工艺

取约 0.5 g 的碱减量后的长丝作为基材。用夹子夹在搪瓷盘的外沿上以控制其拉伸状态,预伸长率设为 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80% 和 200%。聚吡咯聚合具体步骤如下:将 6.709 g 吡咯溶于盛有 74 mL 无水乙醇的烧杯中,然后将溶液倒入搪瓷盘中。用电子天平称量 0.1637 g 甲基橙粉末和 8.1105 g 无水氯化铁,加入盛有 100 mL 去离子水的烧杯中并用玻璃棒搅拌均匀直至形成 FeCl₃-MO 络合物。纱线浸入吡咯溶液后开始计时,每过 10 min 用 JMU505 T 型台式轧车轧一次,然后放入 FeCl₃-MO 络合物中浸润 10 min,再过一次轧车。往复循环 3 次,中间保持拉伸状态不变。最后放入 180 °C 的焙烘机,焙烘 30 s 后取出。取出后先用无水乙醇洗涤再用去离子水进行洗涤,至洗涤液无色后放入 80 °C 的恒温烘箱中进行烘干,再将织物放入密封袋中装袋贴标保存备用。

1.2 性能表征

1.2.1 增重率

分别对聚合前后的纱线称重,通过重量差来表征聚吡咯在纱线上的附着量。

1.2.2 电镜扫描观察(SEM)

采用日立 HITACHI 制造的 S-4700 型扫描电子显微镜对长丝的微观形貌进行分析与表征。首先将纱线贴样,进行喷金制样,随后用日立 HITACHI 制造的 S-4700 型扫描电子显微镜在不

同倍数下观察不同材料的微观形貌。

1.2.3 电学性能

利用同惠电子 TH2832 数字电桥测定长丝的电阻值。参照 GB/T 3921-2008《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》测试在 40 ℃、含 5 g/L 皂片和 2 g/L 无水碳酸钠的溶液里洗涤 30 min, 评价聚吡咯复合织物的耐水等级, 并观察洗涤后皂液、贴衬布是否有黑色聚吡咯存在, 测试皂洗后的电阻变化。

1.2.4 传感性能

(1) 灵敏度: 采用同惠 TH2832 数字电桥测试纱线电阻, 从 0 cN 开始对纱线施加逐渐增大的拉力直到纱线的电阻值无明显变化, 记录下不同拉力下电阻的变化并分析拉力和电阻的变化关系。利用拉力-电阻试验所测得数据, 根据公式(1)计算样品的灵敏度:

$$K = \left| \frac{\Delta R/R}{\Delta F} \right| \quad (1)$$

式中: K 为灵敏度的绝对值; ΔR 为电阻的变化量; R 为初始电阻; ΔF 为拉力的变化量。

(2) 重复性: 为研究在大应变下的传感重复性, 利用 FT2000 幂方柔性电子测试仪测试弹性导电纱线在反复拉伸下的电阻变化情况, 从而分析纱线传感器的重复性。往复拉伸 200 次, 加持长度为 5 cm, 纱线初始状态为单丝伸直状态, 即空间屈曲结构消失, 在此基础上测试伸长率 0%~100%

范围内的拉伸变形, 速度为 10 mm/s。

(3) 稳定性(4 h): 对被测纱线施加一定的拉力, 并保持 4 h, 使用数字电桥测试其电阻变化, 分析其电阻稳定性。

(4) 手指运动测试: 取 10 cm 的纱线用胶带固定于手指关节上, 指从 0° 弯曲到 90° 重复 300 次, 期间用数字电桥进行电阻测试。

2 结果与讨论

2.1 电镜照片

图 2 为在不同预拉伸率下吡咯聚合后的 PET/PTT 弹性长丝的电镜照片。图 2(a) 为 PET/PTT 碱减量之前的形貌, 纤维表面比较光滑, 极性基团较少, 不利于聚吡咯沉积。碱减量的目的是使纤维表面产生刻蚀及活性基团, 从而有效地增大聚吡咯与纤维之间的结合能力, 达到改善聚合效果的目的。图 2(b) 为 PET/PTT 长丝碱减量之后的形貌, 从图中可以看出碱减量在长丝表面形成刻蚀, 表面变得粗糙, 形成洼坑, 有利于聚吡咯沉积。图 2(c) 和 2(f) 分别为 PET/PTT 在预伸长率为 10% 和 50% 状态下进行吡咯聚合的电镜照片, 从图中可以看出长丝表面形成了聚吡咯涂层, 在预伸长率为 10% (图 2c) 和 20% (图 2d) 时聚吡咯层较为光滑, 外附有一些聚吡咯片层结构; 从预拉伸率为 30% 开始聚吡咯在长丝表面形成一定的褶皱结构 (图 2e), 50% 时更为明显 (图 2f)。

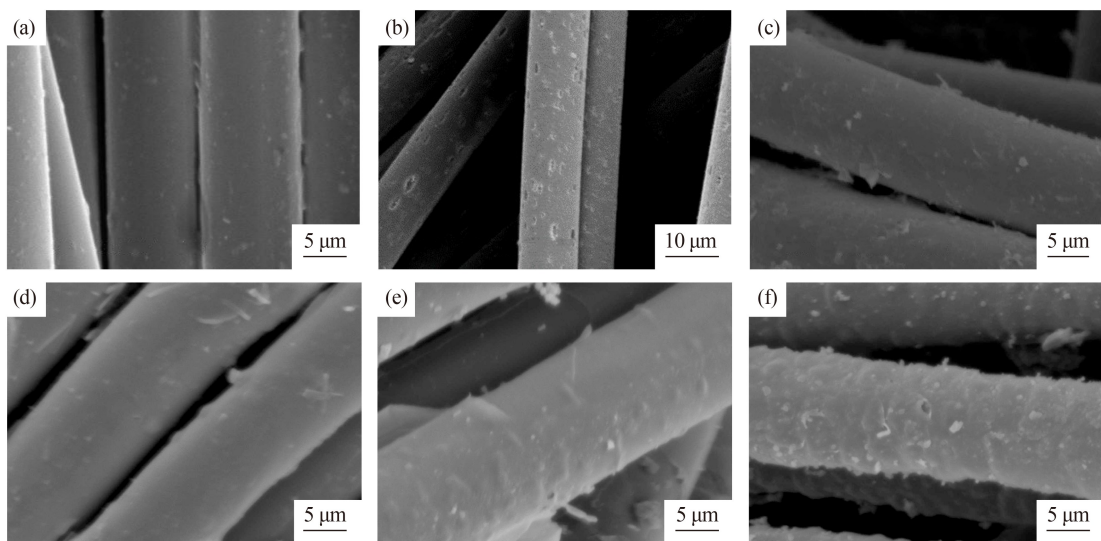


图 2 碱减量前后及不同预拉伸率下的 PPy 复合 PET/PTT 弹性长丝电镜照片: (a) 碱减量之前; (b) 碱减量之后; (c) 预伸长率 10%; (d) 预伸长率 20%; (e) 预伸长率 30%; (f) 预伸长率 50%

Figure 2 SEM photographs of PPy composite PET/PTT elastic filaments at different pre-stretching ratios: (a) before alkali treatment; (b) after alkali treatment; (c) 10% of pre-stretching ratio; (d) 20% of pre-stretching ratio; (e) 30% of pre-stretching ratio; (f) 50% of pre-stretching ratio

这种褶皱结构,一方面表明聚吡咯在长丝表面聚合量增加,导电通路增加,从而电阻降低,另一方面将会使得长丝在拉伸过程中引起聚吡咯褶皱结构的展开和回复,减少涉及长丝本征的拉伸,从而实现拉伸电阻的稳定。

2.2 聚吡咯/PET/PTT 弹性长丝的电学性能

图 3 为聚吡咯复合 PET/PTT 长丝的电阻和增重率。可以看出,在预伸长率小于 70% 范围内随着聚合预伸长率的增加,增重率增大,电阻值减小,说明聚合时预伸长处理可以增加吡咯在长丝上的聚合。随着长丝预伸长率增加,复丝中的单丝被拉伸,具有更大的比表面积,可以接触到吡咯,因此可以增加长丝上的聚合量;预伸长率为 0% 时,电阻最大为 90.5 k Ω /cm,预伸长率为 70% 时电阻值最小为 28.5 k Ω /cm。增重率和电阻值呈明显的负相关关系,聚合到纱线上的聚吡咯越多,形成的导电通路越多,纱线的电阻越小。伸长率超过 70% 时,纱线的电阻开始上升,可能是拉伸的长度太大,导致单丝与单丝之间接触过于紧密,聚吡咯涂层无法均匀覆盖在每根长丝的表面,反而不利于聚吡咯涂层的形成,因此电阻也有所上升。另一方面原因可能是聚吡咯涂层太厚,如图 4(a) 所示,反而使得表层的聚吡咯结构与长丝结合力太弱,在聚合完成后的洗涤过程中容易造成表面聚吡咯的脱落。在预拉伸率 200% 下形成的 PPy 复合 PET/PTT 弹性长丝电镜照片中,如图 4(b) 所示,有一部分外层聚吡咯颗粒脱落。

对预伸长率 10% 和 70% 的 PET/PTT 长丝

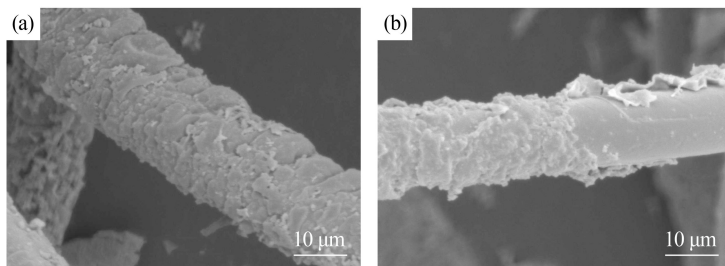


图 4 预拉伸率 200% 下的 PPy 复合 PET/PTT 弹性长丝电镜照片:(a) 未发生脱落,(b) 部分脱落

Figure 4 SEM photographs of PPy composite PET/PTT elastic filaments at 200% pre-stretching ratios: (a) no shedding occurred and (b) partial shedding

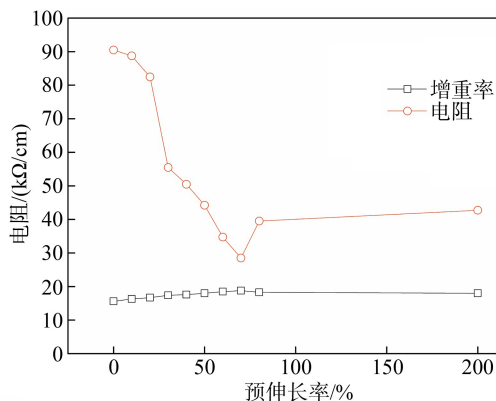


图 3 不同预伸长率下的聚吡咯复合 PET/PTT 长丝的电阻和增重率

Figure 3 The resistance and weight gain rate of PPy composite PET/PTT filaments at different pre-stretching ratios

进行耐皂洗牢度测试,测试结果如表 1 所示。从表中可以看出测试前后电阻变化率分别为 1.07% 和 1.75%。发现聚合后的褪色和沾色耐水渍牢度均为 5 级,也就是长丝本身没有变化,白色的贴衬织物上也无黑色聚吡咯脱落,皂洗液中也无脱离,说明聚吡咯复合 PET/PTT 长丝可耐一定程度的皂洗和水洗,不易产生脱落。

2.3 聚吡咯复合 PET/PTT 导电弹性纱线的应变传感性能

图 5 为在不同预伸长下制备的聚吡咯复合 PET/PTT 导电弹性纱线的电阻-拉力的关系图。从图中可以看出预拉伸率为 0%、10%、20% 时,电阻有波动变化,特别是在 0~2 cN 小应变范围内,

表 1 聚吡咯复合长丝耐皂洗牢度等级

Table 1 Soaping fastness of polypyrrole composite filaments

纱线种类	褪色牢度等级	沾色牢度等级	电阻(k Ω /cm)	电阻(k Ω /cm)	电阻变化率
预伸长率 10%	5	5	88.75	89.67	1.07%
预伸长率 70%	5	5	28.5	29	1.75%

而在预拉伸率 30%~200%之间,除了 60%时,电阻基本无变化。这是因为聚合时的预拉伸,使得在拉伸过程中每一层的展开都有稳定的聚吡咯结构,并没有造成聚吡咯膜的断裂,因此能够保证拉伸电阻稳定,可以用在可拉伸电路系统中作为电极和电线,从而保证整个电路在拉伸过程中的信号稳定性。

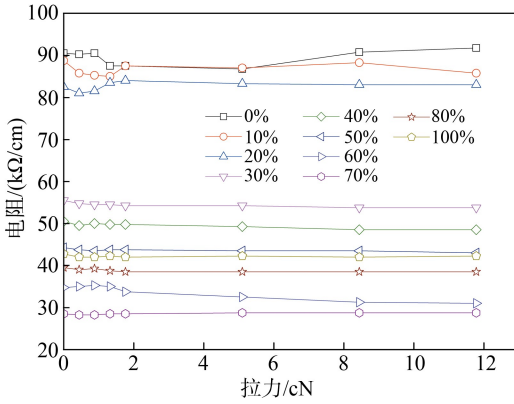


图 5 聚吡咯复合 PET/PTT 导电弹性纱线的电阻-拉力的关系

Figure 5 Resistance-tension relationship of PPy composite PET/PTT conductive elastic yarn

本文将研究聚吡咯复合 PET/PTT 导电弹性纱线的应变传感性能,因此后续选择预拉伸率为 0%、10%、20%和 60%分析其电阻变化率及灵敏度。

图 6 为 0%、10%、20%和 60%预伸长下的电阻变化率。从图中可以看出在 0~2 cN 的变化范围内,电阻变化率多为负值,这是因为原本因具有卷曲率而蓬松的复丝,由于拉伸作用卷曲消失,复丝中单丝和单丝之间相互接触,从而产生了更多的导电通道,电阻降低,因此电阻变化率为负值。在更大拉力范围内,拉力使得单丝本身开始伸长,根据电阻公式,电阻随着长度增加,横截面积的减小而变大。因此在上述两种因素作用下在预拉伸 0%、10%和 20%形成的长丝电阻变化率范围先变大又减小。但在 60%预伸长下的电阻变化率随着拉力的增加一直变大,在拉力 12 cN 时达到最大,为 10.79%,原因可能是在测试时没加预加张力,导致纱线本身卷曲率消失起主导作用,而长丝本身没有产生的伸长由于褶皱的存在电阻没有太大变化。

图 7 为聚吡咯涤纶 PET/PTT 导电弹性纱线的电阻灵敏度与拉力的关系。可以看出在不同伸

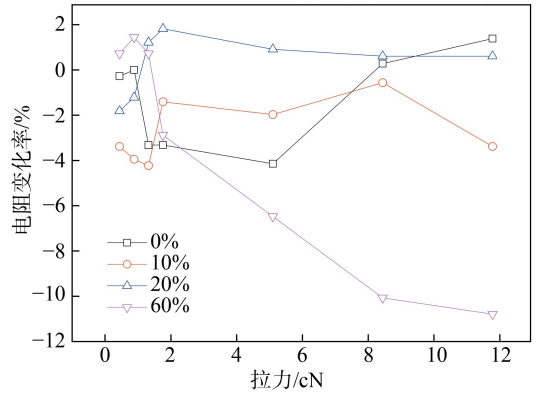


图 6 不同预伸长下的电阻变化率

Figure 6 The rate of resistance change at different pre-stretching ratios

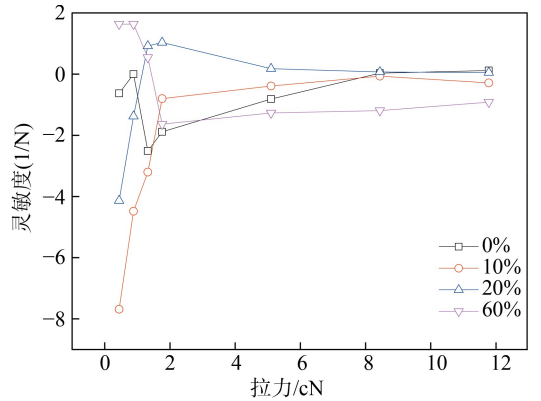


图 7 不同预伸长下的电阻灵敏度

Figure 7 Resistance sensitivity at different pre-stretching ratios

长率下进行聚合的聚吡咯涤纶 PET/PTT 导电弹性纱线的电阻灵敏度在 0~2 cN 灵敏度随着拉力基本呈现线性关系,在拉力为 0.44 cN、伸长率为 10%时灵敏度达到最大值,为 7.68/N;在 2~12 cN 时灵敏度基本稳定在 1/N 左右。在 60%预伸长下的导电长丝在较高拉力下的电阻变化率虽然较大,但是在较大拉力下产生的,因此灵敏度反而比较低,维持在 2/N。

2.4 稳定性及重复性测试

传感器的稳定性是指传感器在使用一段时间后保持原有性能的能力,在这里考察的是传感器在某一固定伸长率下的电阻随时间变化的情况;而重复性是指在输入量按照同一方向作全量程的连续多次重复变化时,测量结果之间的差异程度。图 8 为伸长率 10%进行聚合的聚吡咯 PET/PTT 长丝(4 cm)稳定性的测试结果。图中可以看出伸长率为 10%时聚合得到的 PET/PTT 聚吡咯导电

弹性长丝,在 3.34 g 的拉力下,随着时间的增加电阻有所增加,这是因为长丝在恒定拉力作用下产生蠕变,应变随时间延长而增加,根据电阻计算公式,电阻增大。在 4 h 后电阻增大了 7 k Ω 。电阻最大变化率仅为 3.5%,且每改变 1 k Ω 都需要 30 min 左右。因此可以说明预伸长率 10% 的聚吡咯复合 PET/PTT 导电弹性纱线具有良好的稳定性。

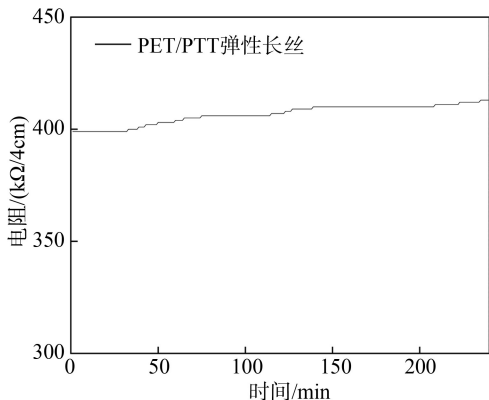


图 8 预伸长率为 10% 时聚吡咯复合 PET/PTT 长丝稳定性测试结果

Figure 8 Stability of PPy composite PET/PTT filament at 10% pre-stretching ratio

为表征更大拉伸范围内的导电弹性纱线的电阻变化情况,采用柔性电子测试系统测试了伸长率在 0%~100% 范围,往复拉伸 160 次的电阻变化率,如图 9 所示。从图中可以看出预伸长率 10% 时聚吡咯复合 PET/PTT 长丝具有较好的电阻稳定性。在伸长率为 0%~100% 范围内电阻在 83.85~104.57 k Ω /cm 之间波动,电阻变化率为 24.71%,具有良好的传感重复性。

2.5 手指弯曲测试

图 10 为伸长率 10% 时进行聚合的聚吡咯 PET/PTT 长丝电阻随着手指弯曲的变化。从图中可以看出在 300 次的从 0° 到 90° 的手指弯曲变化过程中,电阻变化显著,电阻平均变化率为 11.01%,因此电阻变化和手指弯曲状态具有良好的对应性,可说明该纱线具有良好的可检测性;并且在从 0° 到 90° 的弯曲过程中,电阻变小,这是因为在弯曲的过程中,弹性导电长丝受到拉力,使得长丝内单丝之间相互靠近。在 300 次的测试过程中,在 0° 时电阻范围为 86.36~92.71 k Ω /cm,在 90° 时电阻变化范围为 76.84~81.92 k Ω /cm,显示了在同一伸长下良好的电阻稳定性和传感重复性能。

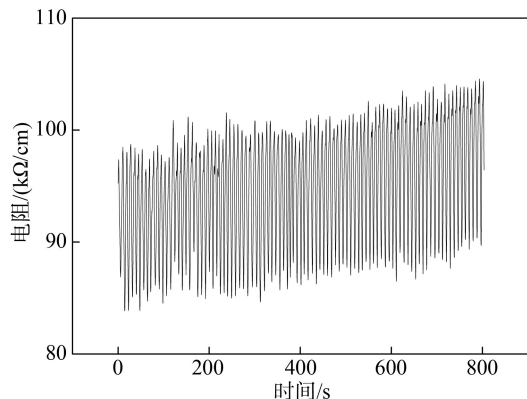


图 9 预伸长率 10% 时聚吡咯复合 PET/PTT 长丝重复性测试结果

Figure 9 Repeatability of PPy composite PET/PTT filament at 10% pre-stretching ratio

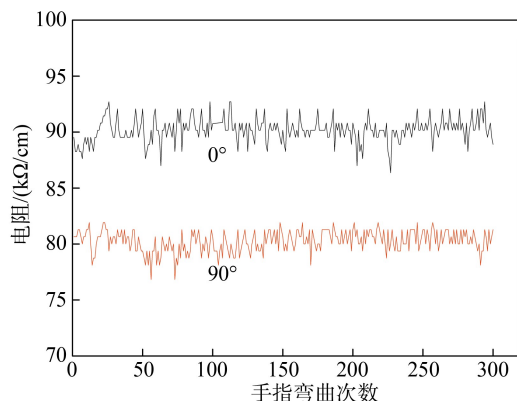


图 10 手指弯曲实验测试结果

Figure 10 The results of finger bending test

3 结论

聚吡咯在 PET/PTT 弹性长丝上进行预拉伸聚合时,电阻会随着预伸长率增加 (>70%) 而降低,在预伸长率为 70% 时的电阻最小,为 28.25 k Ω /cm;在预伸长率为 10% 和 20% 时聚吡咯层较为光滑,从预拉伸率为 30% 开始聚吡咯在长丝表面形成一定的褶皱结构。拉力-电阻曲线表明褶皱结构有利于在拉伸过程中电阻的稳定,原因在于褶皱结构每一层的展开都有稳定的聚吡咯结构,能够保证拉伸时电阻的稳定。作为传感器而言,预伸长率在 10% 时在 0~2 cN 范围内灵敏度高,可达 7.68/N,超过 2 cN 后灵敏度降低并稳定在 1/N 左右。伸长率在 0%~100% 范围时往复拉伸 160 次的电阻变化率平均为 24.71%,并且纱线具有良好的传感稳定性。手指弯曲测试也表明电阻的平均变化率为 11.01%,能够检测出手指的弯曲

状态,并且 300 次弯曲测试具有良好的重复性。因此本文为柔性电极、导线、传感器等的制备提供了新的工艺参考方法,并且其传感性能和应用测试表明最优化的聚吡咯复合纱线可以用于人体运动及健康检测等方面。

参考文献:

- [1] Li, T.; Wang, X.; Jiang, S.; Ding, X.; Li, Q. Study on electromechanical property of polypyrrole-coated strain sensors based on polyurethane and its hybrid covered yarns. *Sens. Actuat. A Phys.*, **2020**, 306, 111958.
- [2] 齐钰,王花娥,许黛芳,周雅玲,胡啟美. 涤纶导电纤维研究进展. *山东纺织科技*, **2021**, 62(6), 11-14.
- [3] 纪辉. 纱线应力传感器的制备与性能研究. 武汉: 武汉纺织大学, **2020**.
- [4] 聂文琪,许帅,孙江东,储长流,徐珍珍. 聚吡咯包缠纱应变传感器的制备及性能. *高分子通报*, **2022**, (12), 99-106.
- [5] 何青青,徐红,毛志平,张琳萍,钟毅,吕景春. 高导电性聚吡咯涂层织物的制备. *纺织学报*, **2019**, 40(10), 113-119.
- [6] 王昱. 基于聚吡咯涂层织物的柔性压阻传感器和电加热元件的研究. 天津: 天津工业大学, **2021**.
- [7] 姜珊,万爱兰,缪旭红,蒋高明,马丕波,陈晴. 等离子体处理对聚吡咯/涤纶复合导电纱线性能的影响. *纺织学报*, **2019**, 40(8), 95-100.
- [8] 易聰,王佳仪,袁伟,张东煜,苏文明,崔铮,孙立涛. 基于褶皱结构可拉伸织物电极的制备与应用. *材料导报*, **2022**, 36(S1), 9-14.
- [9] 董小龙. 包覆度对包缠纱应变传感器机电性能的影响及优化. 上海: 东华大学, **2020**.
- [10] 陈莹,方浩霞. 疏水性导电聚吡咯整理棉织物的制备及其性能. *纺织学报*, **2021**, 42(10), 115-119.
- [11] 陈莹,周爽,韦恬静,方浩霞,李宇菲. 聚吡咯复合织物的软模板法制备及其性能. *纺织学报*, **2019**, 40(12), 93-97.
- [12] Chen, Y.; Li, Y. F. Conductive and sensing performance of polypyrrole composited elastic filaments by template synthesis. *J. Text. Inst.*, **2022**, 113(6), 1114-1122.