

复合传感材料（CNT/PDMS）的直写打印及性能测试

张世波

宣城职业技术学院，安徽省宣城市，242000；

摘要：柔性压力传感器在形变能力、灵敏度、交互性能等方面表现出的优点使其与传统刚性传感器对比中获得越来越多的关注。受限于传统方法制备得到的平面结构柔性传感器无法快速发展，近年来由于直写打印技术（DIW）的快速发展，因此本文提出了一种基于直写打印工艺制造碳纳米管高分子硅基复合材料（CNT/PDMS）的柔性传感器，针对压阻式 CNT/PDMS 复合材料的打印墨水进行配置，发现当 CNT 的含量为 7wt% 时，打印墨水性能最优。最后通过直写打印制造出了多种结构，在测试后发现二维结构在受单轴拉伸和压缩作用时电阻变化基本成线性变化，且材料的最大变形量可以达到 227%。

关键词：柔性传感器；直写打印；墨水配置；性能测试

DOI:10.69979/3041-0673.24.4.018

1 压阻式柔性应变传感器传感机制

针对压阻式材料目前主要集中在刚性材料上，其电阻的变化随外部环境发生变化，主要包括：温度、湿度以及材料自身内部电子量。对于柔性压阻材料研究较少，大部分的柔性压阻材料都是通过向柔性基体中添加导电填料，然后将两者进行充分混合，再使用铸膜等技术制成压阻式柔性应变传感器。而对该种柔性压阻材料的传感机制解释主要包括三种：裂纹扩展、断开机制、隧道效应^[1]。

1.1 裂纹扩展

裂纹扩展机制应用为可伸缩的柔性材料中是指：当材料产生拉伸变形时，材料内部的导电网络会因为变形而出现裂纹，导致内部原有的导电路径被切断，表现为材料的电阻增大，当材料恢复原形后，导电路径会重新连接上，使得材料电阻变小，该机制成立的条件是内部导电路径具有可逆性。

Wang 等^[2]利用在 PDMS 薄膜的表面上滴涂银纳米线，制备出了一款拉伸性能优越的柔性应变传感器，如图 1（a），测试证明该种柔性传感器具有良好的灵敏性。若是直接将导电材料涂覆在柔性基体表面，在监测发现只有在基底材料产生较大的形变时，导电层才会产生微裂纹^[2]。

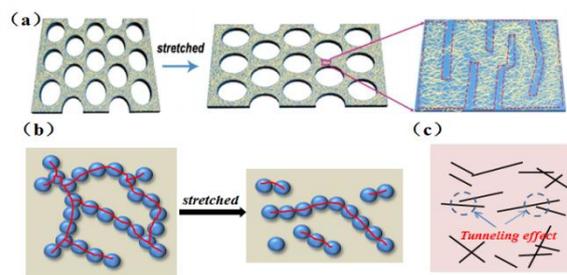
1.2 断开机制

断开机制是指：在复合材料中，微小的导电填料会在材料内部或表面形成导电连接，这种纳米级接通方式是由粒子相互重叠和缠绕形成的，当材料产生拉伸变形

后，本就连接不是很紧密的粒子很容易就会断开，导致材料内部的导电连接减少，进而表现为材料的电阻变大；随着形变恢复，材料的电阻便会随着微观的连接接通而减小^[3]，如图 1（b）所示。

1.3 隧道效应

隧道效应是根据量子力学理论提出的，可以简单理解为：导体中的粒子散布在内部时，由于粒子间的相互作用，往往会在粒子移动的轨迹上形成一道类似“壁垒”的效果，当粒子在单向移动过程中会受阻，当材料受到外力产生变形后，内部类似壁垒一样的隧道距离也会加长和增多，进而导电粒子穿越壁垒的可能性会大大减小，表现为材料的电阻增大；相反当材料恢复原形时，导电粒子穿越壁垒的可能性也会随之增大，表现为材料的电阻减小^[4]，如图 1（c）所示。



（a）裂纹扩展^[2] （b）断开机制 （c）隧道效应

图 1 传感机制原理图

2 打印墨水的配置工艺

目前柔性电极的制备方法主要为将导电填料掺入柔性基体。本文使用直写打印配置合适的打印墨水^[5]，其中选择导电性能优良的碳纳米管（CNT）作为流变改

性添加剂来使用；选择易制备、力学性能优异的硅橡胶（PDMS）作为柔性电极基底材料。Xu等^[6]将直写打印技术应用到CNT/PDMS材料的制造中，验证了该材料的可打印性，解决了目前CNT/PDMS结构在制备过程中大多依赖于模板或铸造方法。

实验所用的PDMS来自美国道康宁184，分为A和B两种组分，其中A组分与B组分的比例为10:1时，PDMS胶体的联结效果最好。首先按比例称取的PDMS-A组分和4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%的碳纳米管进行混合。为解决A组分与碳纳米管之间无法充分混合，将引入有机溶剂异丙醇来降低体系粘度，让碳纳米管能够与A组分充分混合，具体方法为：按比例称取A组分和碳纳米管后，向其中加入100mL的异丙醇，然后利用超声分散的方法来打散A组分中的碳纳米管，使其能够得到充分的混合。待碳纳米管充分混合后，将混合后的溶液放入磁力搅拌器中，在80℃，800r/min的条件下使异丙醇全部蒸发，最后按比例分别加入PDMS-B组分，常温搅拌30min，即可得到CNT/PDMS复合材料的打印墨水，墨水配置过程如图2所示。



图2 CNT/PDMS 复合材料打印墨水配置流程图

Tang研究提出纯硅橡胶溶液没有剪切变稀的性质，当添加CNT之后出现剪切变稀特性，CNT含量超过2wt%时，打印墨水具备成型能力^[7]。接下来将针对上面配置的得到的CNT含量为4wt%~8wt%的打印墨水进行打印性能的测试，结论如表1。

表1 CNT含量对打印墨水性能的影响

CNT含量 (wt%)	电阻	打印状态
4	\	溢流，无法成型
5	超过20KΩ	轻微溢流
6	约8KΩ	较好
7	约5KΩ	较好
8	\	阻塞针头、无法挤出

通过表1测试结果发现，当基底材料PDMS中掺入CNT含量较低时，打印出来结构电阻过大，在传感性能的测试中导致信号输出太小。掺入CNT含量高时，容易

堵塞打印针头，且打印出的平面无法交联固化，始终呈粘性凝胶态，甚至在制备阶段由于粘度过高而无法混合两种材料。因此在配置柔性电极打印墨水时将添加异丙醇作为分散剂，使CNT与PDMS能够得到充分混合，之后将混合后的溶液用磁力搅拌器加热搅拌使异丙醇溶液完全挥发，在权衡传感性能与打印性能后，选择CNT含量为7wt%的硅橡胶进行柔性电极一体化打印。

3 CNT/PDMS 复合材料的直写打印

本节将通过直写打印制备出不同结构，实现CNT/PDMS复合材料的复杂结构一体化制造，验证打印工艺的可行性。具体打印参数设置如表2所示。

表2 材料与工艺参数

参数名称	参数设置值
CNT含量 (wt%)	7
打印针头尺寸	22G (内径0.42mm, 外径0.72mm)
挤出气压 (KPa)	250
出丝速度 (mm/s)	4.8
扫描速度 (mm/s)	5.0
成型板温度 (℃)	60

尺寸与结构：为了更好的测试和表征CNT/PDMS复合材料的综合性能，同时针对上一章制备的IPMC柔性压力传感器中使用到的平面柔性电极，和接下来所需进行的CNT/PDMS复合材料的力学性能及电学性能测试。因此本文设计了三种不同的结构来满足实验需求，其中具体包括：平面片状结构、二维网状结构、三维立体跨距结构，最后还打印了多条长度为40mm的单线条用来进行材料的单轴拉伸需求。

打印过程：首先打印模型建模，将其转为G代码后导入移动平台控制面板。在打印单线条、片状结构和平面网状结构的过程中不使用加热板，在立体网状结构的打印方式为：先打印三层跨距结构，然后观察线条是否存在塌陷，若没有发生明显的塌陷则继续启动程序进行后续打印；若线条有明显的塌陷痕迹则需要打开加成型板的加热功能，加速底部结构的固化，使其具备支撑能力，再继续顶部结构的打印。通过观察到立体结构的CNT/PDMS复合材料能够实现一定的跨距支撑的能力，采取的固化方式为：调节加热板的温度为60℃，加热30min，再进行常温固化2h，最后将取下后的模型转移置鼓风干燥箱中60℃加热4h，待构件完全固化后即可得到CNT/PDMS复合材料的一体化制造结构。复合材料直写打印的各种结构的实物固化后如图3

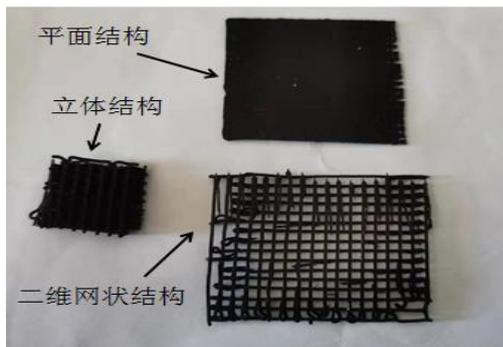


图3 CNT/PDMS 打印实物固化

4 CNT/PDMS 复合材料性能研究

4.1 力学性能测试

对于柔性材料的力学性能测试方法为：在保证材料的形变范围内进行拉伸测试，进而找出该材料的应力应变曲线，计算出材料的拉伸模量。本文在测试时使用的是通过直写打印制造出 CNT/PDMS 复合材料的单线条，长度为 40mm，直径为 $0.5 \pm 0.1\text{mm}$ 的圆柱形线条。拉伸测试至少都需要测试 3 个试样后求平均值来计算出 CNT 含量为 7wt% 应力应变曲线和材料的拉伸模量。

拟合后的拉伸曲线如图 4，拟合后的直线斜率即为 CNT 含量为 7wt% 的 CNT/PDMS 复合材料的拉伸模量，计算得到该含量下的复合材料的拉伸模量为 2.03MPa。通过图像可以看出，单线条样品的拉伸模量的大小符合曲线中不同形变情况下，样品拉伸应力的大小排列，进一步地，线性拟合后计算得出的拉伸模量可作为材料在拉伸应变下的弹性模量。

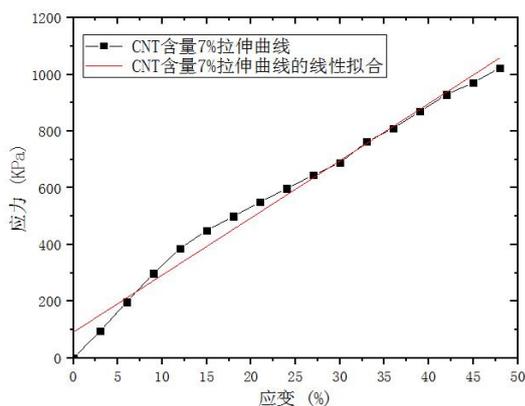


图4 单线条样品拉伸曲线及线性拟合曲线

分别对网状结构进行纵向受力拉伸和交叉受力拉伸，观察两种情况下材料的最大变形量。测试方法同单线条的拉伸测试方法相同，为了更准确的得出数据，设置拉伸试验机的拉伸速度为 2mm/min，每组测试重复三次实验，取各组的平均值来计算最大变形量。最终得到

网状结构在受到纵向单侧拉伸力的作用下，变形量为 126% 时，就会出现线条断裂的情况。而网状结构在交叉受力，即外力沿着对角线拉伸时，最大变形量可达到 227%，才会出现部分线条断裂。

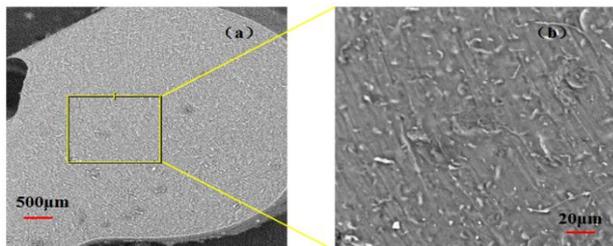


图5 SEM 断面观测图

取网状结构样品在拉伸实验中线条被拉断的线条断面进行观测，如图 5，其中 (a) 中的比例尺为 $500\ \mu\text{m}$ ，

(b) 中的比例尺为 $20\ \mu\text{m}$ ，通过观察可以发现线条的断面较为平整，其中线条内部的碳纳米管颗粒分布均匀，这一结果不仅证明了在打印墨水配置过程中使用异丙醇来分散碳纳米管的方式是可行的，且效果较好，也进一步的表明了 CNT/PDMS 复合材料无论是被应用为压阻型柔性传感器还是柔性电极都具有一定的可行性。

4.2 电学性能测试

选择力学性能较好的二维网状结构来进行拉敏实验，样品尺寸为：长宽为 $40\text{mm} \times 40\text{mm}$ ，厚度为 $0.1 \pm 0.2\text{mm}$ ，为了测试样品在产生不同程度的形变情况下以材料自身的电阻变化情况。拉敏实验测试方法为：将 Keithley2450 数字源表的探测头分别夹紧网状结构的两侧，并将其中的一侧固定，拉伸样件至形变量为自身尺寸的 5%、10%、20%、30%、40%、50%，分别测量出各自的电阻，并计算出与不发生形变时电阻之间的变化率，所得电阻变化率如图 6 所示。

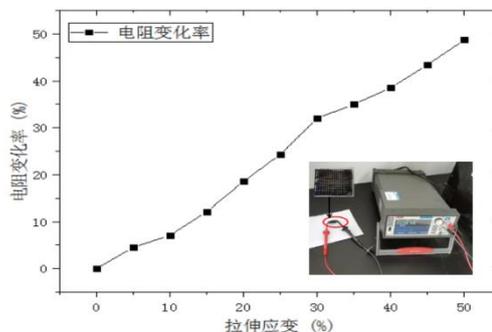


图6 拉敏实验结果图

在样件受到拉伸作用时，二维网状结构的电阻会发生明显的变化，证明 CNT/PDMS 复合材料在受到拉伸作用时，材料内部的碳纳米管之间的间隙增大，表现为材

料的电阻增大。通过图6可以看出随拉伸作用电阻变化率接近线性变化。

选择多层叠加立体悬空结构进行压敏实验,样品尺寸为:长宽高为20mm×20mm×10mm,为了测试在材料在受到不同压力时自身电阻的变化情况。压敏实验测试方法为:将Keithley2450数字源表的探测头分别夹紧立体结构的顶部和底部,并将结构底部进行固定。分别取重量为50g、100g、150g、200g、250g、300g的砝码置于立体结构的顶部,分别测量出各个重量下的样件电阻,并计算出样件在不同压力下的电阻变化率,具体结果如图7。

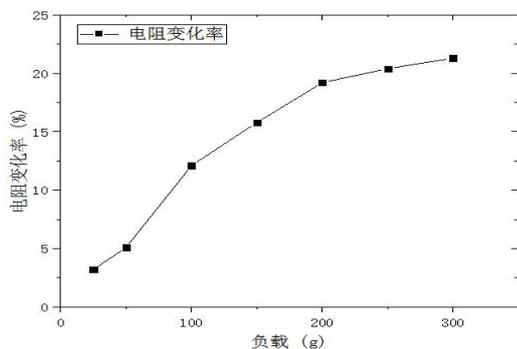


图7 不同负载下的电阻变化率

通过图像可以看出,当样品上表面受压与电阻呈正相关关系,其原因在于在受到压力作用时,材料内部的碳纳米管间距被压缩,表现为样品的电阻慢慢变小。

结论

本文对CNT/PDMS复合材料的直写打印墨水配置工艺进行了研究,得到适用于直写打印的CNT含量,然后对打印线条影响因素做了相关测试,得出了线宽与扫描速度和挤出气压之间的关系,找到了各个因素之间相互匹配适合CNT/PDMS复合材料打印时的相关参数设置,完成了复合材料的不同结构打印,最后针对打印出的不同结构进行了相关性能测试。研究结论如下:当CNT/PDMS复合材料中的CNT含量为7wt%时,此时材料打印性能最优且相关电学性能也能满足需求,当CNT的含量高于7wt%时,材料粘度过大,无法从针管中正常挤出;通过拉伸实验得出,单线条的CNT/PDMS复合材料

的拉伸模量为2.03MPa,对网状结构沿对角线拉伸即交叉受力时,材料的变形程度最大可达到自身尺寸的227%,此时才会出现部分线条被拉断;在单轴拉伸以及压缩条件下,CNT/PDMS复合材料表现出了较好的拉敏和压敏特性。

参考文献

- [1]张蕾,李博,高阳.压阻式柔性应变传感器研究进展[J].材料导报,2022,(19):1-20.
 - [2]Zhi H, Wang, Ling, et al. Highly Stretchable, Sensitive and Transparent Strain Sensors with Controllable In-Plane Mesh Structure [J]. ACS applied materials & interfaces, 2018.
 - [3]Duan L, Fu S, Deng H, et al. The resistivity-strain behavior of conductive polymer composites: stability and sensitivity [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(40): 17085-98.
 - [4]Luo Q, Ma H, Hou Q, et al. All-Carbon-Electrode-Based Endurable Flexible Perovskite Solar Cells [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(11): 1706777. 1-8.
 - [5]李琦,李勃,周济,等.自动注浆成型技术:一种新型三维复杂结构成型方法[J].无机材料学报,2005,20(1):13-20.
 - [6]徐雪杰,朱子才,罗斌,等.CNT/PDMS柔性传感材料的打印工艺及性能研究[J].机械工程学报,2020,56(15):97-103.
 - [7]Tang Z, Jia S, Shi S, et al. Coaxial carbon nanotube/polymer fibers as wearable piezoresistive sensors [J]. Sensors Actuators, A: Physical, 2018.
- 2024年宣城职业技术学院院级质量工程项目(项目编号:2024jpkc03)、安徽省高等学校科学研究项目(自然科学类重点项目)(项目编号:2024AH052037)、2023年宣城职业技术学院校级振兴计划(项目编号:ZXPY202319)