DOI: 10.3901/JME.2020.15.097

CNT/PDMS 柔性传感材料的打印工艺及性能研究*

徐雪杰^{1,2} 朱子才^{1,2} 罗斌^{1,2} 何青松³

- (1. 西安交通大学机械工程学院 西安 710049;
2. 西安交通大学机械强度与振动国家重点实验室 西安 710049;
3. 南京航空航天大学机电学院 南京 210016)

摘要: 针对复合导电材料 CNT/PDMS 应用于柔性传感以及复杂结构设计的需求, 将直写打印技术与该复合导电材料的成型制备方法结合起来, 研究了 CNT/PDMS 复合材料的打印工艺和电阻传感性能。在试验研究中, 首先配置了不同 CNT 含量的打印墨水, 并对打印墨水的流变性及材料导电性进行测试, 试验结果表明配置的打印墨水均具有粘弹性以及剪切变稀的性质, 其中以 CNT 质量分数为 7% 的墨水用于直写打印时兼具导电性好易挤出且成型好的特点。通过单点成线试验, 设置 3D 打印机参数为: 扫描速度为 10 mm/s, 挤出气压为 0.3 MPa。在此基础上, 进行简单平面条状、二维网状结构以及立体网格结构的打印, 对打印的条状结构进行温度和单轴拉伸试验, 在不同的温度和拉伸率下打印件均表现有电阻传感特性; 对网格状电路进行柔性电路性能测试, 在对其施加 6 V 左右电压时, 无论网格电路处于伸展还是弯曲状态均能表现出良好的导电性能; 对打印的立体网格结构进行压力传感试验, 结果表明复合材料有良好的压敏特性。性能表征结果证明该打印工艺可行, 从而为后续该材料的复杂结构制造以及在柔性传感电子设备中的应用奠定基础。

关键词: 增材制造; 柔性电路; 电阻传感; 直写打印

中图分类号: TP24; TP331

Research on Printing Process and Performance of CNT/PDMS Soft Sensing Material

XU Xuejie^{1,2} ZHU Zicai^{1,2} LUO Bin^{1,2} HE Qingsong³

- (1. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049;
2. State Key Laboratory of Mechanical Structural Strength and Vibration,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049;
3. College of Mechanical & Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,
Nanjing 210016)

Abstract: According to the requirements of the application of CNT/PDMS in soft circuit and complex structure design, the direct writing printing technology is combined with the molding preparation method of the hybrid conductive material, and the printing process of CNT/PDMS is studied. Firstly, the printing ink of mixed materials with different CNT content is configured, and the rheological property and material conductivity are measured. All the printing inks are shear thinned and viscoelastic, among which the printing ink with CNT content of 7% is of good conductivity, easy to extrude and formed. The printer parameters are set as follows: scanning speed is 10 mm/s, extrusion pressure is 0.3 MPa, and the printing process is stable. On this basis, the simple planar strip, two-dimensional mesh structure and three-dimensional grid structure are printed, and the temperature and uniaxial tensile experiments are carried out on the printed strip structure. The printed sample shows resistance sensing characteristics at different temperatures and tensile rates. The flexible circuit performance of the grid-like circuit is tested. When the voltage of about 6 V is applied, the grid-like circuit shows good electrical conductivity in the stretching or bending state. The pressure sensing experiment on the printed 3D grid structure shows that the composite material with good pressure sensitivity. The results of performance characterization proves that the printing process is feasible, which laid a foundation for the subsequent complex structure manufacturing of the material and its application in flexible sensing electronic equipment.

Key words: additive manufacturing; soft circuit; resistance sensor; direct writing printing

* 国家自然科学基金重大研究计划资助项目(91648110)。201907064 收到初稿, 20190928 收到修改稿

0 前言

随着柔性电子以及柔性驱动器的兴起,引起了人们对于可穿戴电子设备的研究兴趣,并致力于开发一种具有可伸缩变形且具有传感功能的材料。在近近年来,一些柔性材料也已经被开发出来,例如灵活的可伸缩电路,柔性能量收集设备、柔性显示器等^[1-7],这些研究展示了可穿戴电子设备巨大的应用潜力。

柔性可穿戴电子设备具有较大的机械灵活性,能够在一定程度上适应不同的工作环境,满足特定的形变要求,但是相应的技术要求同样制约了柔性电子的发展。首先,柔性电子设备需要具有在不损坏本身电子性能基础上的伸展性和弯曲性,这对电路的制作材料是一种挑战;其次,柔性电子的制备条件以及与组成电路的各种电子器件的兼容性,相对于传统的电子器件来说也是限制其发展的一大难题^[8]。在目前的研究中,对于柔性可伸缩电子设备的制作主要有两种方法,一种是结合传统的微制造方法,利用高性能的导电材料在特定的几何图形基底上制作薄的,可伸缩弯曲的结构^[9-10];另一种方法就是利用3D打印技术在柔性基底上打印具有可伸展、弯曲性能的柔性电路结构^[11-13]。

3D打印可以实现个性化制造,目前多种利用3D打印技术制作柔性材料的方法已经被开发出来,例如利用喷墨打印技术制作高柔性的晶体管^[14],利用熔融沉积技术打印三维柔性电子器件等^[15],利用直写打印技术打印柔性电路以及柔性传感器等^[16]。其中以直写打印技术应用于柔性导电材料地研究最为热点^[17-18],但同时现在的研究中也存在着一些问题,例如BOLEY等^[19]将液态金属分散在有机溶剂中,通过直写打印在可拉伸基底表面进行电路的打印,但是对于电路的后期封装以及与其他电子元件的集成问题比较难以解决;VALENTINE等^[20]将导电填料银纳米线分散在弹性聚合物聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)中形成导电复合物,打印成柔性电路,但是对于复合材料中导电填料的分散性和稳定性问题较难解决,并且银纳米线在制作过程中容易发生氧化。基于以上问题,我们提出了一种碳纳米管(Carbon nanotube, CNT)和聚二甲基硅氧烷(PDMS)复合导电传感材料的制备方法。

CNT和PDMS结合能够制备出导电性高,柔韧性好,可拉伸的导电材料,在电阻式传感器方面得到了应用,例如,JUNG等^[21]制造了一种基于CNT/PDMS复合材料的长期可穿戴传感器,该传感器能

够抵抗运动干扰,易于连接到普通心电图设备。Liu等^[22]制作了一种基于CNT/PDMS能够测量机械变形的传感器,LI等^[23]制作了一种基于CNT/PDMS可伸缩式电容传感器;然而,大多数报道的CNT/PDMS结构在制备过程中依赖于模板或铸造方法,工序比较复杂^[24]。本文将直写打印技术应用到该材料地结构设计上来,通过配置合适流变的打印墨水,对打印工艺进行研究,并对将该工艺用于柔性电路与传感器的应用进行了探究。

1 3D打印设备及试验方法

1.1 3D打印系统的组成

课题组开发的3D直写打印设备组成示意图如图1所示,主要由三部分组成:一是计算机控制系统,通过切片软件(Sli3cr)对打印模型进行切片,转化成Gcode代码语言;二是三维运动平台系统,接收计算机系统发出的成型指令,精确运动;三是溶液挤出系统,通过气压阀精确控制挤出气压,经过喷头挤出成型。

图1 3D直写打印系统组成示意图

1.2 打印墨水的配制工艺

本试验中使用的PDMS溶液来自美国道康宁公司生产的SYLGARD 184,由A组分(silicone elastomer liquid base)和B组分(silicon elastomer curing agent)组成。当组分A和B以10:1的质量比充分复合后,能够发生交联反应。碳纳米管来自中国科学院成都有机化学公司生产的多壁碳纳米管TNSM3,其中碳纳米管长度为0.5~2.0 μm 。

打印墨水的配置方法首先是在有机溶剂异丙醇中加入碳纳米管降低体系黏度,然后利用超声波来打散碳纳米管的缠绕并剪切团聚,最后通过磁力搅拌和加热使体系中的异丙醇完全挥发并添加B组分从而得到CNT/PDMS复合材料打印墨水。为了提高碳纳米管的分散效果,试验采用了“两步分散法”,

即先让 CNT 在 IPA 中超声分散,而后再加入 PDMS 的 A 组分分散一段时间。CNT/PDMS 复合材料打印墨水的制备流程如图 2 所示: 首先将称量好的碳纳米管和异丙醇加入烧杯中, 密封后放入超声波振荡机, 以 100 W 的功率超声振荡 30 min; 取出烧杯加入 PDMS 的 A 组分并搅拌至完全混合, 再次超声分散 30 min; 之后将烧杯放置在磁力搅拌机上, 在 70℃、550 r/min 的条件下搅拌至异丙醇完全挥发, 最后加入 PDMS 的 B 组分搅拌均匀, 即可得到 CNT/PDMS 复合材料打印墨水。

图 2 打印墨水配置过程图

1.3 CNT/PDMS 打印墨水配置及流变性能表征

复合导电材料中的 CNT 既是导电填料, 又是增稠剂, 因此 CNT 在复合导电材料中的含量对复合材料的导电性和流变特性有重要影响, 当 CNT 含量太少时, 会使复合物的导电性差, 无法满足电路正常工作需求, 并且黏度较小, 打印时会出现溢流现象; 当 CNT 含量太多时, 会使打印的线条力学性质差, 无法承受拉伸变形, 并且可能会出现黏度太大而使喷头堵塞的现象。因此需要解决导电填料在弹性聚合物中的分散性, 找到两者含量的最佳配比, 实现复合导电材料打印墨水的制备。本文测试了不同碳纳米管含量复合材料打印件的导电性, 验证了复合材料作为柔性电路的可行性并采用流变仪测量不同比例配置的打印墨水的流变性能, 初步表征溶液的可打印性。

1.4 3D 打印机的参数设定

在复合材料的直写打印过程中, 丝线的打印质量是决定整体打印质量的关键因素。因此需要严格控制对打印丝线的粗细、连续性和粘性造成影响的工艺参数。只有充分掌握各项参数的影响范围及作用规律, 并能够根据打印模型需求选取合适的参数以实现令人满意的打印效果, 直写打印的价值才有可能得到充分地发挥, 因而需要对工艺参数进行细致地分析。通过分析国内外的相关研究再结合本试

验的初期探索验证, 影响丝线宽度 d 以及丝线连续性的因素主要包括扫描速度(即喷嘴的移动速度) V 、材料挤出气压 Q 以及喷嘴高度 H 等。在丝线连续均匀的情况下, 由简单的数学原理可知

$$d \propto \frac{Q}{V}$$

式中 Q ——挤出气压;
 V ——喷嘴扫描速度;
 d ——丝线宽度。

由上式可知, 打印的单条线宽 d 与挤出气压 Q 正相关, 而与扫描速度 V 负相关, 故其大小取决于 Q 与 V 的耦合作用。

2 复合材料的可打印性探究

2.1 CNT/PDMS 的导电性和流变性

首先对不同 CNT 含量的复合材料进行导电性和可打印性进行分析, 在图 3 中, 测量了 CNT 质量分数对复合材料导电率的影响, 证明了复合材料的导电率可以随 CNT 质量分数的增加而快速增强。

图 3 不同 CNT 质量分数的复合材料导电率

同时打印墨水的黏度也可以通过对 CNT 质量分数的控制来实现, 如图 4 中所示不同质量分数 CNT 打印墨水的流变性能测试, 结果表示掺杂了一定比例的 CNT 的复合墨水的黏度随着剪切速率的增加均有明显降低, 具有剪切变稀的特性, 可以用于直写打印。

图 4 不同质量分数 CNT 聚合物流变特性

在试验中发现,用高质量分数 CNT(7%)的墨水挤压出的细丝能够保持它们的挤压形状,但当 CNT 的含量高于 7% 时,打印墨水的黏度会比较大从而难以从喷头中挤出,用较低质量分数 CNT(5% 以下)的墨水挤出来的纤维会有外溢现象的发生。综合考虑墨水的导电能力与 3D 挤出成型能力,本研究中选用了 CNT 含量为 7% 的打印墨水。利用断口扫描电镜(SEM)观察了 CNT/PDMS 复合材料的内部构成。从图 5 可以看出, CNT 在 PDMS 基体中分布良好, CNT 在 PDMS 基体中形成导电网络。

图 5 复合材料的横截面 SEM 图像

2.2 CNT/PDMS 丝线打印控制工艺

在试验中发现,当扫描速度过低时,会发生丝线堆积或由于喷口处剪切应力分布不均出现线圈状缠绕现象;当扫描速度过高时,丝线表现为断断续续的虚线,只有在扫描速度适中时,才能得到粗细均匀的平直线条。经过多次的试验后发现,扫描速度在 8~20 mm/s 之间时可以得到合适的线条效果。从图 6 可见,在固定挤出气压下为 0.3 MPa 时,当扫描速度从 8 mm/s 逐渐上升至 20 mm/s,丝线宽度也从 0.78 mm 下降至 0.32 mm,可见丝线宽度与扫描速度基本成反相关关系。

图 6 线宽与扫描速度的关系

挤出流量对丝线的影响与扫描速度的影响类似,当挤出流量由小变大时,丝线同样会经历断续或者堆积等状态。在固定喷嘴高度,设定扫描速度为 10 mm/s 的基础上,调试不同的挤出气压,观察

打印的丝线状态。测量结果如图 7 所示,试验数据表明当挤出气压从 0.25 MPa 上升至 0.4 MPa 时,打印的线条均为连续直线,基本未出现断续或堆积的丝线,并且线宽与流量基本呈正相关关系。

图 7 线宽与挤出气压的关系

在之后的打印中,为了兼顾打印的稳定性,应选择较小的挤出流量以及较慢的扫描速度,选定扫描速度定为 10 mm/s,挤出气压定为 0.3 MPa,试验证明打印过程能够保持稳定。在上述打印工艺下,打印了如图 8 所示的各种不同结构。

图 8 不同结构的打印件

3 性能研究

对于导电复合材料的导电理论,可以用隧道效应理论来解释,当相邻导电粒子在不导电基体材料中的距离比较大时,会形成不导电材料隔离层,使得相邻导电粒子之间形成一定势能的势垒,当不导电隔离层的厚度减小时,导电粒子中的电子穿越隔离层的几率就会增大,由于电子的迁移使得相邻导电粒子之间的绝缘层变成导电层。同时在复合材料体系中虽然存在着有导电粒子相互搭接所形成的导电通道,但也存在由于热振动时电子相互迁移所存在的导电网络,并且导电粒子的数量以及几何形状

等因素都对隧道效应理论有影响。有研究学者基于隧道效应理论提出以导电材料填充硅橡胶的假设模型,并提出一个普适性方程

$$J = \frac{3(2m\lambda)^{\frac{1}{2}}}{2d} \cdot \left(\frac{e}{h}\right)^{\frac{1}{2}} V \exp\left[-\left(\frac{4\pi d}{h}\right)(2m\lambda)^{\frac{1}{2}}\right]$$

式中 J ——电流密度;

m ——一个电子的质量;

e ——一个电子的电荷量;

h ——普朗克常数;

d ——间隙宽度;

V ——电压;

λ ——势垒高度。

由上述方程可以看出。当相邻导电粒子之间距离较小时就会产生隧道电流,这可以用来分析复合材料在拉伸或者压缩状态下的电阻变化。

试验中对打印的尺寸为 $40\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的条状结构进行伏安特性、温度变化以及单轴拉伸情况下的阻值变化进行测试,对打印的立体网格结构进行压力传感测试。

3.1 复合材料伏安特性曲线

首先研究了室温条件下,条状平面 CNT/PDMS 复合材料的伏安特性曲线。从图 9 可以看出,在 $0 \sim 8\text{ V}$ 范围内, CNT/PDMS 复合材料的伏安曲线线性较好,能近似的适应欧姆定律。

图 9 复合材料的伏安特性曲线

对网格结构串联发光二极管进行测试,如图 10 所示,在网格电路伸展或者弯曲状态下,施加 6 V 左右的电压时,就能点亮二极管,表明了打印材料良好的导电性,展现了其作为柔性电子设备电路的良好潜质。

3.2 复合材料的温敏特性

温度同时也对该复合材料的电阻有着影响,随着外界环境温度的变化,复合材料的电阻值也会发生变化,本试验研究了在 $20 \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内复合导电材料电阻的变化率,试验结果如下图 11 所示。随着

图 10 网格结构电路点亮二极管

外界温度的升高,复合材料中电子迁移速率加快使材料的电导率增加,导致复合材料的阻值降低,在 $20 \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的过程中, CNT/PDMS 复合材料的电阻值降低了 18.32% 。

图 11 不同外界温度下的电阻变化率

3.3 复合材料的拉敏特性

分别在不同拉伸应变下测量条状样片的电阻,得出不同应变下复合材料的电阻变化率如图 12 所示,在拉伸的情况下,打印的复合材料的电阻会发生明显的变化。CNT/PDMS 复合材料在被逐渐拉伸的过程中,材料内部碳纳米管之间的距离变大,表现为材料电导率的降低。

图 12 不同拉伸应变下的电阻变化率

3.4 复合材料的压敏特性

对打印的立体网格结构进行压力传感试验,如图 13 所示分别在立体网格结构上施加不同重量的砝码,随着砝码重量的增加,立体网格结构被不断压缩,使内部碳纳米管之间的距离减小,表现为材料电导率的不断增加。

图 13 不同负载下的电阻变化率

4 结 论

(1) 配置出了满足直写打印要求的 CNT/PDMS 导电墨水；采用两步分散法将 CNT 和 PDMS 放入异丙醇中进行复合，对混合体系进行一定时间的超声分散，能够达到很好的分散效果。

(2) 通过调节 3D 打印机的扫描速度和挤出气压，可以实现具有不同丝宽的 CNT/PDMS 复合材料的打印，并能实现复合材料复杂结构的增材制造。

(3) 利用 CNT/PDMS 复合材料在 PDMS 基底上打印柔性电路，并对其进行了相应的性能测试。结果发现：在 0~8 V 的外加电压范围内，CNT/PDMS 复合材料的伏安曲线近似线性；在 20~80 °C 的环境温度范围内，CNT/PDMS 复合材料的电阻近似呈线性变化，且随着环境温度的升高，此复合材料的电阻逐渐减小；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。

本文将 CNT/PDMS 复合材料与直写打印技术相结合成功打印出了各种复杂结构，并对其进行性能验证，从原理上证明了 CNT/PDMS 复合材料用于柔性可穿戴设备电路以及作为柔性传感的可行性。

参 考 文 献

- [1] XU S, ZHANG L, JIA L, et al. Soft microfluidic assemblies of sensors, circuits, and radios for the skin[J]. Science, 2014, 344 (6179): 70-74.
- [2] YAMADA T, HAYAMIZU Y, YAMAMOTO Y, et al. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection[J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6 (5): 296-301.
- [3] PANG C, LEE G Y, KIM T, et al. A flexible and highly sensitive strain-gauge sensor using reversible interlocking of nanofibres[J]. Nature Materials, 2012,

11(9): 795-801.

- [4] SOMEYA T, KATO Y, SEKITANI T, et al. Conformable, flexible, large-area networks of pressure and thermal sensors with organic transistor active matrixes[J]. Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America, 2005, 102 (35): 12321-12325.
- [5] TAKEI K, TAKAHASHI T, HO J C, et al. Nanowire active-matrix circuitry for low-voltage macroscale artificial skin[J]. Nature Materials, 2010, 9 (10): 821-826.
- [6] LIPOMI D J, VOSGUERITCHIAN M, TEE B C, et al. Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes[J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(12): 788-792.
- [7] KIM J, LEE M, SHIM H J, et al. Stretchable silicon nanoribbon electronics for skin prosthesis[J]. Nature Communications, 2013, 5(5): 3773-3778.
- [8] GAO W S, EMAMINEJAD H Y, NYEIN Y, et al. Fully integrated wearable sensor arrays for multiplexed in situ perspiration analysis[J]. Nature, 2016, 529 (7587): 509-514.
- [9] XU S, ZHANG Y, CHJ O, et al. Stretchable batteries with self-similar serpentine interconnects and integrated wireless recharging systems[J]. Nature Communications, 2013, 4(2): 836-839.
- [10] KALTENBRUNNER M, SEKITANI T, REEDER J, et al. An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics[J]. Nature, 2013, 499(7459): 458-463.
- [11] SO J H, THELEN J, QUSBA A, et al. Reversibly deformable and mechanically tunable fluidic antennas[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 19(22): 3632-3637.
- [12] OTA H, CHEN K, LIN Y, et al. Highly deformable liquid-state heterojunction sensors[J]. Nature Communications, 2014, 5(1): 494-499.
- [13] CHEN L Z, LIU C H, HU C H, et al. Electrothermal actuation based on carbon nanotube network in silicone elastomer[J]. Appl. Phys. Lett., 2008, 92(26): 263104.
- [14] PIERRE A, SADEGHI M, PAYNE M M, et al. All-printed flexible organic transistors enabled by surface tension-guided blade coating[J]. Advanced Materials, 2014, 26 (32): 5722-5727.
- [15] ZHANG D, CHI B, LI B, et al. Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D printing[J]. Synthetic Metals, 2016, 217: 79-86.
- [16] JUNG H C, MOON J H, BAEK D H, et al. CNT/PDMS composite flexible dry electrodes for long-term ECG Monitoring[J]. IEEE Trans. Biomed Eng., 2012, 59(5): 1472-1479.
- [17] 徐雪杰, 罗斌, 陈花玲. 光驱动软体结构增材制造工艺研究[J]. 西安交通大学学报, 2018 (8): 54-59.

- XU Xuejie, LUO Bin, CHEN Hualing. Research on additive manufacturing technology of optical drive software structure[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2018 (8): 54-59.
- [18] 罗斌, 夏华翅, 陈花玲. 离子凝胶材料的三维打印工艺[J]. 机械工程学报, 2018, 54(17): 157-164.
- LUO Bin, XIA Huachi, CHEN Hualing. Study on 3D printing technology of ionic gel materials[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2018, 54(17): 157-164.
- [19] BOLEY J W, WHITE E L, KRAMER R K. Mechanically sintered gallium-indium nanoparticles[J]. Advanced Materials, 2015, 27: 2355-2360.
- [20] VALENTINE A D, BUSBEE T A, BOLEY J W, et al. Hybrid 3D printing of soft electronics[J]. Advanced Materials, 2017, 29 (40): 1703817.
- [21] JUNG H C, MOON J H, BAEK D H, et al. CNT/PDMS composite flexible dry electrodes for long-term ECG monitoring[J]. IEEE Transactions on Biomedical Engineering, 2012, 59(5): 1472-1479.
- [22] LIU C X, CHOI J W. Strain-dependent resistance of PDMS and carbon nanotubes composite microstructures[J]. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2010, 9(5): 590-595.
- [23] LI K, WEI H, LIU W, et al. 3D printed stretchable capacitive sensors for highly sensitive tactile and electrochemical sensing[J]. Nanotechnology, 2018, 29(18), 185501.
- [24] KIM J H, HWANG J Y, HWANG H R, et al. Simple and cost-effective method of highly conductive and elastic carbon nanotube/polydimethylsiloxane composite for wearable electronics[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 1-11.

作者简介: 徐雪杰, 男, 1993 年出生。主要研究方向为智能材料与结构的增材制造技术。

E-mail: xxjzzz@stu.xjtu.edu.cn

朱子才(通信作者), 男, 1984 年生, 博士, 副教授, 硕士研究生导师。主要研究方向为智能材料的驱动/传感一体化。

E-mail: 649018251@qq.com