

研究论文

纤维素基柔性压力传感器及其性能表征

张浩 朱明

(河南工程学院材料与化学工程学院, 河南郑州, 450000)

摘要: 利用3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)对多壁碳纳米管(MWCNTs)进行改性,通过水浴成型制备形状可逆的纤维素/MWCNTs空间导电网络并用作柔性压力传感器;利用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、X射线衍射仪(XRD)对压力传感器的性能进行表征,探讨了MPS改性MWCNTs的结合牢度及该压力传感器的力学性能和灵敏度。结果表明,MPS改性MWCNTs可均匀分散在纤维素基材表面,使得传感器结构中羟基和C—H单元增多,但对基材的结晶结构影响不显著;含10 wt% MPS改性MWCNTs的压力传感器经20次洗涤后的电阻值较洗涤前仅提高了7.7%,导电性能略微降低;当应变量为55%、MPS改性MWCNTs含量由1 wt%增至10 wt%时,压力传感器所需应力提高了180.3%,达87.2 kPa;压力传感器的灵敏度总体随着MPS改性MWCNTs含量的增加而提高,当MPS改性MWCNTs含量为10 wt%时,外界压强从0提高至30 kPa会使压力传感器电阻值降低63.2%。

关键词: 压力传感器;纤维素;多壁碳纳米管;性能

中图分类号: TS721

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2020.01.26

近年来,柔性可穿戴设备发展迅速,尤其是在健康监测、电子皮肤等领域呈现出巨大的市场前景^[1-2]。柔性压力传感器作为柔性可穿戴设备的主要组成部分,由于能够实现电信号和机械形变等其他类型信号之间的相互转换而受到了科研工作人员的广泛关注^[3-4]。

柔性压力传感器种类较多,其中较为常见的主要是通过复合材料微结构变化导致电阻变化的电阻型传感器和通过改变电极间距离导致电容变化的电容型传感器^[5-6]。Chun等^[7]利用银纳米粒子涂布碳纳米管制成可拉伸的导电材料,其电导率在无应变时为5710 S/cm;拉伸应变为140%时,电导率降至20 S/cm。Cai等^[8]利用碳纳米管作为基材制得一种透明电容式压力传感器,具有极好的耐久性。Xu等^[9]以氧化石墨烯薄片为导电介质,将其与具有多孔反蛋白石结构的醋酸纤维素结合制得一种可在线检测人体动作的传感器,其主要原理是利用压力敏感涂层将人体的动作转变成电阻值的变化。除上述以碳材料为导电介质的传感器以外,基于导电聚合物的柔性压力传感器也得到了迅速的发展^[10]。王玉娇等^[11]利用静电纺丝技术制得柔性聚氨酯/聚苯胺复合导电

纤维,其电导率可达0.76 S/cm,以其为基材制备的柔性传感器表现出稳定的电学性能。赵兴等^[12]将炭黑和石墨作为导电介质加入到导电橡胶中,并利用该复合材料制备柔性触觉传感器,该传感器在不同压力和温度下均有较高的灵敏度。但是常规聚合物基底在透气性等方面的不足会导致其难以与人体皮肤长时间接触,以其为基底的可穿戴设备在大规模推广的过程中存在瓶颈^[13]。

纤维素作为一种天然的高分子材料,具有反应活性高、生物相容性好、可降解等优点^[14-15]。与传统传感器相比,以纤维素为基材制备的柔性压力传感器不仅孔隙结构发达、透气性好而且生物相容性突出,因此具有广阔的应用前景^[16-18]。本研究以纤维素为基材,将经3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)改性的多壁碳纳米管(MWCNTs)通过氢键作用均匀连接在纤维素的表面,然后在模具中经水浴成型将表面连接有MPS改性MWCNTs的纤维素制备成形状可逆的纤维素基空间导电网络,最后将其用作柔性压力传感器并对其化学结构、力学性能和灵敏度等进行分析。

收稿日期: 2019-01-01

基金项目: 河南工程学院博士基金(D2015016);河南省高等学校重点科研项目(15A430019)。

作者简介: 张浩,男,1986年生;博士,副教授;主要研究方向:功能型纤维素复合材料。

E-mail: zhanghaobjfu@126.com

1 实验

1.1 原料

纤维素原料为棉浆粕，购自加拿大（聚合度约1190）；多壁碳纳米管（MWCNTs），购自东京化工工业株式会社，直径20~40 nm，长度5~15 μm；溴化十六烷基三甲胺、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷（MPS）、氢氧化钠、尿素等其他化学试剂均为分析纯。

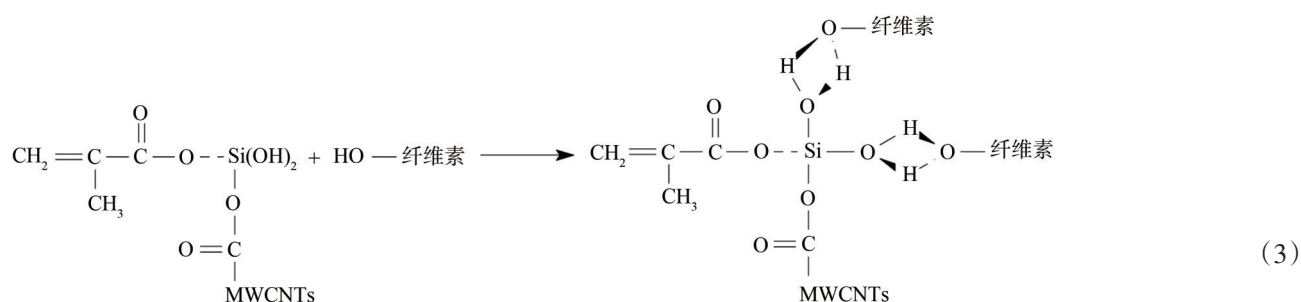
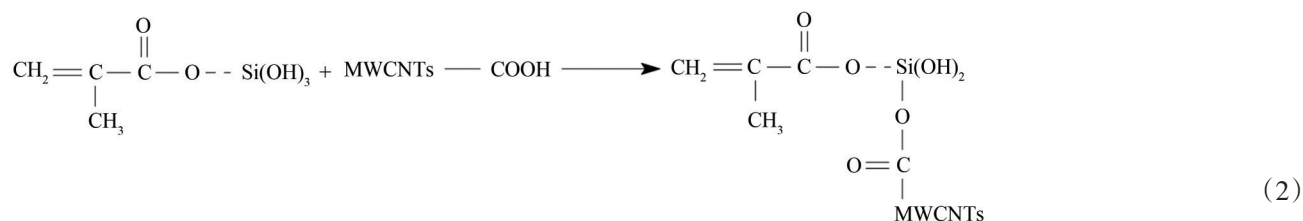
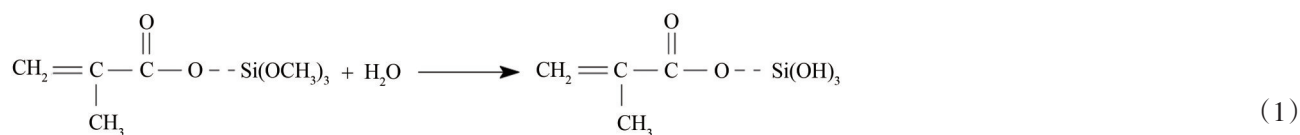
1.2 分析仪器

超声波细胞破碎仪，型号JY98-IIIN，宁波新芝生物科技股份有限公司；扫描电子显微镜（SEM），型号S-3000N，日本Hitachi公司；傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR），型号Tensor-7，德国Bruker公司；X射线衍射仪（XRD），型号XRD-6000，日本Shimadzu公司；万能力学试验机，型号4443，美国Instron公司；数字万用表，型号GDM-8055，固纬电子（苏州）有限公司。

1.3 柔性压力传感器的制备

1.3.1 MWCNTs的表面改性

利用MPS作为改性剂对MWCNTs进行表面改性。首先将MPS与无水乙醇按照体积比7:93配制均匀溶液，然后向该溶液中滴加盐酸使其pH值降至3~4，搅拌均匀后在室温下静置3 h进行MPS的水解，溶液变澄清即表示水解反应完全。每1 g的MWCNTs需分散在100 g水解完全的MPS/无水乙醇体系中进行表面改性，反应条件为65℃下反应2 h。MPS的水解反应



以及MWCNTs的表面改性反应方程式分别见反应式(1)和反应式(2)。

1.3.2 纤维素/MWCNTs复合材料的制备

按照质量比为7:12:81配制氢氧化钠/尿素/水溶液，将其预冷至-12℃后作为溶剂处理纤维素原料，氢氧化钠/尿素/水溶液与纤维素原料的质量比为100:2^[19]。将氢氧化钠/尿素/水溶液与纤维素原料混合后经60 r/min的机械搅拌处理5 min，然后按照纤维素绝干质量的1%、3%、5%、8%和10%分别加入MPS改性MWCNTs，同时加入溴化十六烷基三甲胺作为表面活性剂以改善MPS改性MWCNTs的分散效果，最后通过功率为600 W的超声分散处理10 min以获得结构均匀的纤维素/MWCNTs复合材料，以未添加MPS改性MWCNTs的纤维素基材为对照组。MPS改性MWCNTs与纤维素基材的结合方式如反应式(3)所示。

1.3.3 柔性压力传感器的成型

首先，将质量为30 g的纤维素/MWCNTs复合材料置于硅胶模具中成型，然后利用蒸馏水按照液比20:1对成型后的压力传感器进行多次洗涤至pH值为中性，从而除去纤维素/MWCNTs复合材料中的氢氧化钠和尿素，完成纤维素基材的消溶胀过程，然后在45℃条件下低温烘干48 h以获得柔性压力传感器样品，外观尺寸为25 mm×15 mm×10 mm。

1.4 柔性压力传感器性能表征

利用SEM对压力传感器进行外观形貌的观察，喷金时间为50 s，加速电压为20 kV。采用FT-IR分析压

力传感器的化学结构,通过KBr压片法将压力传感器结构中连接了MPS改性MWCNTs的纤维素按照质量比1:80与KBr混合均匀,在12 MPa的压力下进行压片,扫描范围为400~4000 cm^{-1} ,扫描次数为32次。利用XRD对压力传感器的结晶结构进行表征,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$,步幅 0.05° ,扫描范围 $10^\circ\sim 45^\circ$ 。采用ISO 105-C03所述的标准方法对纤维素表面结合的MWCNTs进行耐洗脱测试,分别将未经洗涤的样品和进行了5、10、15和20次洗涤后的样品烘干至含水率小于1%,然后测定电阻值。利用万能力学试验机测定尺寸为 $25\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的压力传感器样品的应力应变曲线,压缩速度为 $1\text{ mm}/\text{min}$,压缩比为55%。利用数字万用表测定含不同量MPS改性MWCNTs的压力传感器电阻值随外界压强的变化规律并以此表征压力传感器的灵敏度(S),计算公式如下:

$$S=(\Delta R/R_0)/\Delta P \quad (4)$$

式中, $\Delta R=R_0-R$, R_0 为未受外界压强作用时压力传感器的电阻值, R 为一定压强下的电阻值, ΔP 为压力传感器电阻值为 R 时所对应的外界压强减去电阻值为 R_0 时所对应的外界压强。

2 结果与讨论

2.1 柔性压力传感器结构分析

2.1.1 SEM分析

以溶胀后的纤维素为基材,然后通过大量的氢键作用使MPS改性MWCNTs均匀连接在纤维素表面,进而制得电学性能均匀的柔性压力传感器。由于棉浆粕的聚合度较高(约1190),经氢氧化钠/尿素/水溶液的

溶胀处理后纤维素仍能保持其原有形态,天然纤维素的扁平带状结构及转曲现象仍清晰可见^[20]。图1(a)和图1(b)所示为未经溶胀处理的纤维素基材,其表面结构致密,鳞片状结构较少。经溶胀处理后纤维素基材的外观尺寸仍能保持稳定,纤维素直径相比未经处理的纤维素变化不大,但由于氢氧化钠/尿素/水溶液的溶胀处理会导致纤维素的表面结构被破坏,鳞片状结构明显增加(见图1(c)和图1(d))。如图1(e)和图1(f)所示,利用溴化十六烷基三甲胺作为表面活性剂可使MPS改性MWCNTs均匀连接在纤维素表面。对比未添加MPS改性MWCNTs的纤维素,MPS改性MWCNTs可在纤维素表面形成一层结构连续且均匀的导电层,使纤维素的导电能力得到显著增强。

2.1.2 FT-IR分析

分别对MPS改性MWCNTs, MPS改性MWCNTs含量为0、1 wt%、3 wt%、5 wt%、8 wt%和10 wt%的压力传感器进行化学结构分析,其FT-IR谱图如图2所示。由图2可知,MPS改性MWCNTs以及MPS改性MWCNTs含量不同的压力传感器的化学结构中的羟基特征吸收峰位于 3420 cm^{-1} 附近,羰基特征吸收峰位于 1750 cm^{-1} 附近,与C—H结构单元有关的特征吸收峰位于 1658 cm^{-1} 和 1375 cm^{-1} 附近,而位于 1160 cm^{-1} 附近的特征吸收峰则代表了C—OH结构单元^[21]。

由图2可知,MPS改性MWCNTs的加入会影响压力传感器的化学结构,其中位于 1658 cm^{-1} 附近和 1375 cm^{-1} 附近的特征吸收峰强度增强较明显,说明将MPS改性MWCNTs作为导电介质引入到纤维素表面时会导致压力传感器体系中C—H结构单元数量增加。

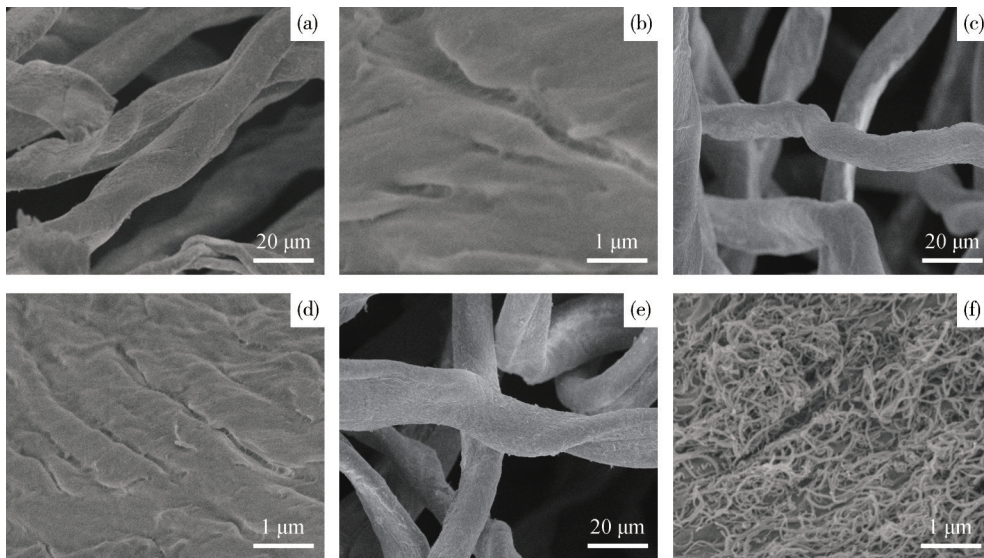


图1 未经溶胀处理的纤维素基材(a和b)、未添加MPS改性MWCNTs的溶胀纤维素基材(c和d)以及MPS改性MWCNTs含量为10 wt%的压力传感器(e和f)的SEM图

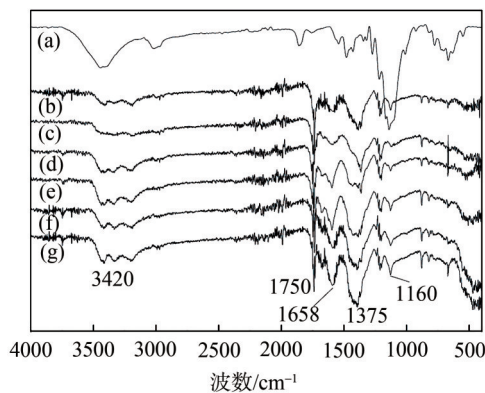
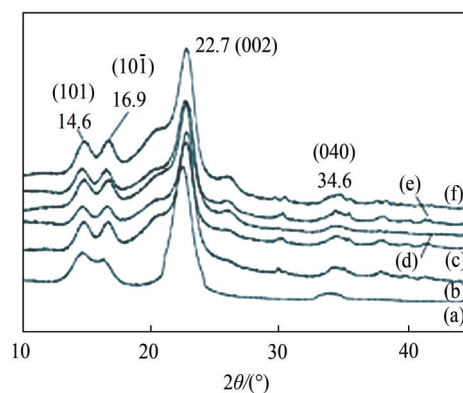


图2 MPS改性MWCNTs (a)及MPS改性MWCNTs含量不同(b) 0%;(c) 1 wt%;(d) 3 wt%;(e) 5 wt%;(f) 8 wt%;(g) 10 wt%)的压力传感器的FT-IR谱图

MPS的改性处理可在MWCNTs表面结构中引入大量羟基,从而导致压力传感器FT-IR谱图中位于 3420 cm^{-1} 附近的羟基特征峰强度增强;但是由于纤维素受氢氧化钠/尿素/水溶液的溶胀处理,FT-IR谱图中位于 3420 cm^{-1} 附近的羟基特征峰出现了轻微的分峰现象^[22]。另外,MPS改性MWCNTs结构中含有的少量羰基结构单元可使压力传感器FT-IR谱图中位于 1750 cm^{-1} 的羰基特征吸收峰有轻微增强;同时位于 1160 cm^{-1} 附近的特征吸收峰强度也表现出了一定程度的增强,说明MPS改性MWCNTs的加入向压力传感器中引入了C—OH结构单元。

2.1.3 XRD分析

将经过预冷处理的氢氧化钠/尿素/水溶液作为溶剂,在室温下对纤维素原料进行溶胀处理,然后将溶胀后的纤维素作为基材与MPS改性MWCNTs混合制备压力传感器。图3所示为MPS改性MWCNTs含量不同的压力传感器的XRD谱图。由图3可知,压力传感器样品的XRD谱图在 $2\theta=14.6^\circ$ 、 16.9° 、 22.7° 和 34.6° 处有明显的天然纤维素I晶型的特征衍射峰,而再生纤维素所对应的纤维素II晶型的特征衍射峰则未被观察到,由此可知,经过氢氧化钠/尿素/水溶液处理所得的纤维素原料仅发生了溶胀而没有被溶解,并保留了天然纤维素的结晶结构,该现象的主要原因是纤维素原料的聚合度过高且氢氧化钠/尿素/水溶液对纤维素原料的处理时间较短^[19]。由图3还可知,随着MPS改性MWCNTs的加入,压力传感器XRD谱图中位于 $2\theta=22.7^\circ$ 以及 34.6° 的特征衍射峰强度略有下降,其主要原因是均匀分布在溶胀纤维素表面的MPS改性MWCNTs会影响纤维素分子链的消溶胀过程,破坏了纤维素自身致密的结晶结构,进而导致压力传感器结



注 MPS改性MWCNTs含量:(a) 0%;(b) 1 wt%;(c) 3 wt%;(d) 5 wt%;(e) 8 wt%;(f) 10 wt%。

图3 MPS改性MWCNTs含量不同的压力传感器的XRD谱图

构中(002)晶面和(040)晶面的含量出现轻微降低^[23]。但是XRD谱图中位于 $2\theta=14.6^\circ$ 和 16.9° 的2个特征衍射峰受MPS改性MWCNTs含量的影响则相对较小,其衍射峰强度变化不明显。

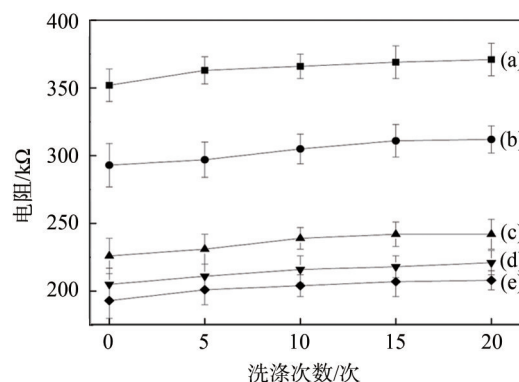
2.2 柔性压力传感器性能分析

基于纤维素的柔性压力传感器是将通过氢键作用连接了MPS改性MWCNTs的纤维素经水浴成型后制得的空间导电网络,其结构中MPS改性MWCNTs的连接牢固度、力学性能以及电阻与压强的关系等均是影响该传感器适用范围以及灵敏度的重要因素。

2.2.1 压力传感器耐洗脱分析

MPS改性MWCNTs通过氢键作用均匀连接在纤维素的表面,进而形成电导率稳定的导电纤维素,成为压力传感器的主要组成部分。通过比较多次洗涤后压力传感器电阻值的变化来表征MPS改性MWCNTs在纤维素表面的结合牢固度,结果如图4所示。

由图4可知,与未洗涤的压力传感器相比,洗涤次数的增加会使压力传感器电阻略微增大。当MPS改



注 (a) 1 wt%;(b) 3 wt%;(c) 5 wt%;(d) 8 wt%;(e) 10 wt%。

图4 MPS改性MWCNTs含量不同的压力传感器经不同次数洗涤后的电阻

性MWCNTs含量为1 wt%时,未洗涤压力传感器的电阻值为352 k Ω ,洗涤20次后的压力传感器的电阻值增至371 k Ω ,增大了5.4%。随着MPS改性MWCNTs含量的增加,多次洗涤对压力传感器电阻值的影响逐渐增大,当MPS改性MWCNTs含量达8 wt%时,洗涤20次后的压力传感器的电阻值相比未洗涤样品增大了7.8%。但是,MPS改性MWCNTs含量的进一步提高可使多次洗涤对压力传感器电阻值的影响趋于稳定,与未洗涤样品相比,含10 wt% MPS改性MWCNTs压力传感器经20次洗涤后的电阻值提高了7.7%。

2.2.2 应力应变曲线

分别对MPS改性MWCNTs含量不同的压力传感器及对照组样品进行应力应变测试,建立压力传感器所受外力作用与形变之间的关联,结果如图5所示。由图5可知,MPS改性MWCNTs含量不同的压力传感器的应力应变曲线表现出了不同的变化趋势。未添加MPS改性MWCNTs的对照组压力传感器力学强度较差,所受应力为28.1 kPa时即可达到55%的应变量。随着MPS改性MWCNTs的加入,压力传感器达到相同程度的应变量所需的应力明显提高。当MPS改性MWCNTs含量为1 wt%时,传感器实现20%的应变量需4.9 kPa的应力;当MPS改性MWCNTs含量增至10 wt%时,实现相同应变量所需的应力则达12.8 kPa。应变量的进一步增加,会导致应力的迅速上升。当应变量为40%时,含1 wt% MPS改性MWCNTs的压力传感器所需应力达18.7 kPa,而含10 wt% MPS改性MWCNTs的压力传感器所需的应力提高至42.1 kPa。当应变量继续增大时,含10 wt% MPS改性MWCNTs的压力传感器所需应力的提高速度明显高于其他样品。当应变量达到55%时,含10 wt% MPS改性MWCNTs的压力传感器所需应力高达87.2 kPa,比同等条件下含1 wt% MPS改性MWCNTs的压力传感器所需应力高出了180.3%。

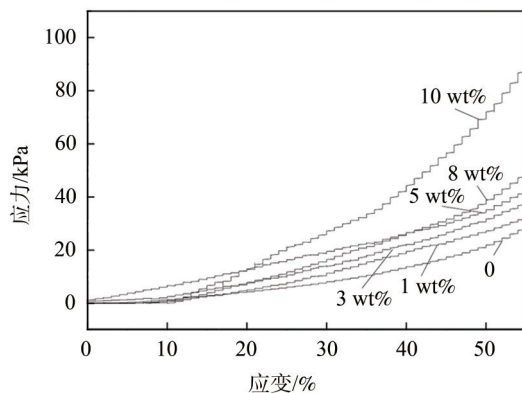


图5 MPS改性MWCNTs含量不同的压力传感器的应力应变曲线

2.2.3 灵敏度分析

压力传感器内部的空间导电网络结构在受到外界压力作用时,其结构中所含的外层均匀分布的MPS改性MWCNTs纤维素会相互靠近,导致接触点增加且接触面积增大,从而使压力传感器的电阻明显下降,电阻与所受压强之间的关系可用于表征压力传感器的灵敏度。

MPS改性MWCNTs含量不同的压力传感器电阻与所受压强的关系如图6所示。由图6可知,当MPS改性MWCNTs含量为1 wt%时,未经压缩的压力传感器导电能力较差,但随着压强从0增至30 kPa,其电阻值从352 k Ω 降至211 k Ω ,下降幅度达40.1%。MPS改性MWCNTs含量增至5 wt%时,压力传感器的电阻值从226 k Ω (压强为0)降至96 k Ω (压强为30 kPa),降幅达57.5%。MPS改性MWCNTs含量进一步增加,压力传感器的电阻值变化更加明显。当MPS改性MWCNTs含量达10 wt%时,未受外力作用的传感器电阻值为193 k Ω ,随着外界压强增大至30 kPa,其电阻值降至71 k Ω ,降幅达63.2%。虽然外力的增强可导致MPS改性MWCNTs含量不同的压力传感器的电阻值均出现下降,但是由于压力传感器结构中的孔隙率有限,当压强>20 kPa,其电阻值的下降速度会明显减慢。MPS改性MWCNTs含量不同的压力传感器在不同压强下表现出的灵敏度如表1所示。

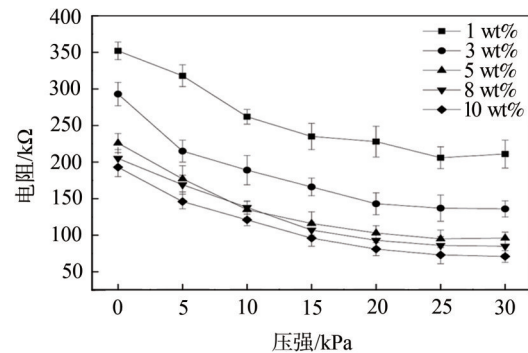


图6 MPS改性MWCNTs含量不同的压力传感器电阻与所受压强的关系

表1 MPS改性MWCNTs含量不同压力传感器在不同压强下的灵敏度

$\Delta P/\text{kPa}$	灵敏度/ kPa^{-1}				
	1 wt%	3 wt%	5 wt%	8 wt%	10 wt%
5	0.019	0.053	0.043	0.035	0.049
10	0.026	0.035	0.040	0.033	0.037
15	0.022	0.029	0.032	0.032	0.034
20	0.018	0.026	0.027	0.027	0.029
25	0.017	0.021	0.023	0.023	0.025
30	0.013	0.018	0.019	0.019	0.021

3 结 论

本研究利用经 NaOH/尿素/水溶液溶胀的纤维素作为基材,通过氢键作用将3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)改性多壁碳纳米管(MWCNTs)作为导电介质均匀连接在纤维素纤维表面,然后经水浴成型制得形状可逆、结构均匀的纤维素基空间导电网络并将其用作柔性压力传感器,然后对其结构进行表征,并探讨其力学性能和灵敏度的变化,主要结论如下。

3.1 MPS改性MWCNTs可均匀分散在纤维素基材表面,使纤维素基压力传感器结构中羟基和C—H单元增多,但对其结晶结构无明显影响。

3.2 多次洗涤会使压力传感器的导电能力轻微下降,含10 wt% MPS改性MWCNTs的压力传感器经20次洗涤后的电阻值较洗涤前仅提高了7.7%,导电性能略微降低。

3.3 随着MPS改性MWCNTs含量的增加,压力传感器的力学性能得到明显增强。含10 wt%的MPS改性MWCNTs的压力传感器应变变量达到55%时所需的应力为87.2 kPa,而含1 wt%的MPS改性MWCNTs的压力传感器要达到相同的应变变量则仅需31.1 kPa的应力。

3.4 总体上,压力传感器的灵敏度会随着MPS改性MWCNTs含量的增加而提高。外界压强从0提高至30 kPa可使含有1 wt%的MWCNTs的传感器样品的电阻下降40.1%;当传感器中MPS改性MWCNTs的含量增至10 wt%时,同样的压强变化则会导致其电阻下降63.2%。

参 考 文 献

- [1] You I, Choi S E, Hwang H, et al. E-skin tactile sensor matrix pixelated by position-registered conductive microparticles creating pressure-sensitive selectors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(31): 1801858.
- [2] Li G J, Dai K, Ren M N, et al. Aligned flexible conductive fibrous networks for highly sensitive, ultrastretchable and wearable strain sensors [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(24): 6575.
- [3] Wang Q, Jian M, Wang C, et al. Carbonized silk nanofiber membrane for transparent and sensitive electronic skin [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(9): 1605657.
- [4] Lee J, Kwon H, Seo J, et al. Conductive fiber-based ultrasensitive textile pressure sensor for wearable electronics [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(15): 2433.
- [5] Alamusi, Hu N, Fukunaga H, et al. Piezoresistive strain sensors made from carbonnanotubes based polymer nanocomposites [J]. *Sensors*, 2011, 11(11): 10691.
- [6] Li R Z, Hu A, Zhang T, et al. Direct writing on paper of foldable capacitive touch pads with silver nanowire inks [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(23): 21721.
- [7] Chun K Y, Oh Y, Rho J, et al. Highly conductive, printable and stretchable composite films of carbon nanotubes and silver [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 12(5): 853.
- [8] Cai L, Song L, Luan P S, et al. Super-stretchable, transparent carbon nanotube-based capacitive strain sensors for human motion detection [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(1): 3048.
- [9] Xu H, Lu Y F, Xiang J X, et al. A multifunctional wearable sensor based on a graphene/inverse opal cellulose film for simultaneous, in situ monitoring of human motion and sweat [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(4): 2090.
- [10] Xia K L, Jian M Q, Zhang Y Y. Advances in wearable and flexible conductors based on nanocarbon materials [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(10): 2427.
夏凯伦, 蹇木强, 张莹莹. 纳米碳材料在可穿戴柔性导电材料中的应用研究进展[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(10): 2427.
- [11] Wang Y J, Tian M W, Qu L J. Flexible and intelligent polyaniline/polyurethane composite nanofibers with conductive properties [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2016, 32(4): 137.
王玉娇, 田明伟, 曲丽君. 柔性智能聚苯胺/聚氨酯导电纳米纤维的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(4): 137.
- [12] Zhao X, Huang Y, Qiu H L, et al. Investigation on conductive composites materials for multi-function flexible tactile sensors [J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(2): 189.
赵兴, 黄英, 仇怀利, 等. 用于复合式柔性触觉传感器的导电复合材料研究[J]. *功能材料*, 2010, 41(2): 189.
- [13] Cao X X, Liu X H, He X F, et al. Preparation of graphene and graphene/polymer conductive composites [J]. *New Chemical Materials*, 2014, 42(5): 219.
曹新鑫, 刘新浩, 何小芳, 等. 石墨烯的制备及其聚合物导电复合材料[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(5): 219.
- [14] Hubbe M A, Rojas O J, Lucia L A, et al. Cellulosic Nanocomposites: A review [J]. *Bioresources*, 2008, 3(3): 929.
- [15] Yuan T F, Ma J X. Preparation and application of nano-sized zinc oxide/cellulose composites: a review [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2017, 32(4): 53.
苑腾飞, 马金霞. 纳米氧化锌-纤维素复合材料研究进展[J]. *中国造纸学报*, 2017, 32(4): 53.
- [16] Chen G, Hu W, Zhu P H, et al. Preparation and mechanical properties of highly transparent carboxymethyl cellulose/cellulose fiber composite films [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(6): 1574.
陈港, 胡稳, 朱朋辉, 等. 高透明羧甲基纤维素/纤维素纤维复合薄膜的制备及其力学性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(6): 1574.
- [17] Wu Z Z, Zhang L P, Xu H, et al. Study on cellulose microfibril aerogel reinforced polymer composite [J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46(5): 177.
吴珍珍, 张琳萍, 徐红, 等. 纤维素微纤气凝胶增强聚合物复合材料研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(5): 177.

- [18] Zhang H, Zhu M. Research progress of flexible conductive materials based on nanocellulose [J]. *China Pulp & Paper*, 2019, 38(1): 66.
张浩, 朱明. 基于纳米纤维素的柔性导电材料研究进展[J]. *中国造纸*, 2019, 38(1): 66.
- [19] Cai J, Zhang L N. Unique gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous solution [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(1): 183.
- [20] Gao J, Zhao T, Chen J B. Composition, structure and property analysis of calotropis gigantea, kapok and cotton fibers [J]. *Journal of Donghua University (Natural Science Edition)*, 2012, 38(2): 151.
高静, 赵涛, 陈建波. 牛角瓜、木棉和棉纤维的成分、结构和性能分析[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2012, 38(2): 151.
- [21] Zhang H, Hong L, Lyu J Y, et al. Preparation and characterization of conductive films based on nanocrystalline cellulose [J]. *China Pulp & Paper*, 2018, 37(11): 1.
张浩, 洪亮, 吕金燕, 等. 纳米微晶纤维素导电薄膜的制备及性能表征[J]. *中国造纸*, 2018, 37(11): 1.
- [22] Zhang Y P, Huang R, Peng S, et al. MWCNTs/cellulose hydrogels prepared from NaOH/Urea aqueous solution with improved mechanical properties [J]. *Journal of Chemistry*, 2015(2015): 1.
- [23] Jin Z W, Wang S, Wang J Q, et al. Effects of plasticization condition on the structures and properties of cellulose packaging films from ionic liquid [BMIM]Cl [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(1): 704.

Preparations and Characterization of Flexible Pressures Sensors Based on Cellulosic Substrate

ZHANG Hao* ZHU Ming

(College of Materials and Chemical Engineering, He'nan University of Engineering, Zhengzhou, He'nan Province, 450000)

(* E-mail: zhanghaobjfu@126.com)

Abstract: Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were modified by 3-methacryloxy-propyltrimethoxysilane (MPS). The volumetric reversible pressure sensors based on cellulosic substrate and conductive MPS-modified MWCNTs were fabricated in a water bath. The scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), and X-ray diffractometer (XRD) were used to test the morphology and chemical structure of pressure sensors. Besides, the structural stability of modified MWCNTs, physical and electrical properties of the pressure sensors were characterized. The results showed that the dispersion state of MPS-modified MWCNTs on the surface of the cellulose substrate was uniform. The hydroxyl and C—H groups were introduced into the pressure sensors by the MPS-modified MWCNTs, while the crystal structure of sensors was stable. The resistance of pressure sensor containing 10 wt% MPS-modified MWCNTs only increased by 7.7% after 20 times washing. When the concentration of MWCNTs was 10 wt%, the 55% strain of pressure sensors corresponded to the stress of 87.2 kPa, which was 180.3% higher than that of the pressure sensors containing 1 wt% MWCNTs. Besides this, the increase of the contents of MWCNTs resulted in the improvement of sensitivity of the pressure sensors. With the increase of stress from 0 to 30 kPa, the resistance of pressure sensors containing 10 wt% MPS-modified MWCNTs was decreased by 63.2%.

Keywords: pressure sensor; cellulose; MWCNTs; property

(责任编辑:陈丽卿)