

用于柔性传感器的高性能聚氨酯的制备与研究

彭 炯, 岳胜利, 李 昕*

(北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081)

摘要: 聚氨酯材料由于力学性能的限制以及负载其他功能材料时易出现团聚和附着性低的问题, 影响了传感器的灵敏度和检测范围。为解决以上问题, 在发泡过程加入 MXene, 通过两者之间在发泡过程产生相互作用获得具有优越力学性能和热稳定性的柔性 PUF 基材料。将制备的材料应用于柔性压阻式传感器, 可有效改善导电材料 MXene 易脱落的问题。传感器获得了在 0%~83.39% 的宽压缩应变范围内检测外部压力以及非常快速的响应时间 (8.06 ms), 循环 1 000 次后的电信号依然非常稳定且可重复性高, 具有极高的灵敏度。

关键词: 柔性聚氨酯; 柔性传感器; 制备; 性能

中图分类号: TQ12

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)S2-0153-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.030

Preparation and study of high-performance polyurethane for flexible sensor

PENG Jiong, YUE Sheng-li, LI Xin*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The sensitivity and detection range of the polyurethane-based sensor are negatively affected because polyurethane materials own undesirable mechanical properties, and are easy to suffer aggregation and low adhesion when loading other functional materials. In order to address these issues, MXene is added into the polyurethane foaming process to obtain flexible polyurethane-based materials with superior mechanical properties and thermal stability through the interaction between the two during the foaming process. The prepared material is applied to flexible piezoresistive sensor, which can effectively solve the problem that MXene, the conductive material, is prone to detachment. The sensor presents a fast response time of 8.06 ms, a broadened detection range of 0%~83.39%, and extremely high sensitivity. After 1 000 cycles, the electrical signal of the sensor remains very stable and has high repeatability.

Key words: flexible polyurethane; flexible sensor; preparation; performance

柔性聚氨酯泡沫塑料 (PUF) 是一种具有一定弹性的柔软性聚氨酯泡沫塑料, 在聚氨酯制品中用量最大。其具有密度低、弹性恢复好、透气等优点, 在生物医药^[1-2]、建筑防护^[3-4]、航空航天^[5-6]等领域具有广泛的应用, 同样也是用作压力传感器的良好材料^[7]。近年来, 有许多将柔性聚氨酯泡沫作为传感器基材来制备压阻式传感器的研究^[8]。Li 等^[9]使用商用级 PUF 制备柔性传感器, 可以得到较好的响应时间 (19 ms)。Yao 等^[10]采用断裂微结构设计, 利用石墨烯纳米片包裹着商用聚氨酯 (PU) 海绵制备了一种新型压阻式传感器, 该传感器在低压 (<2 kPa) 范围内具有高灵敏度 (0.26 kPa⁻¹), 最小可探测压力为 9 Pa。然而, 目前大部分柔性传感器使用的 PUF 基材力学性能存在一定局限性 (在 60% 压缩应变下应力为 14~16 kPa), 不适合大范围检测。此外, 随着压力的增加, PUF 体积缩小直至密

实化, 等效弹性模量变高, 泡孔和骨架之间的接触面积饱和, 这将很大程度影响传感器的灵敏度和非线性响应, 因此有必要进行软质聚氨酯泡沫的制备研究, 提升商用 PUF 力学性能不足和对外部压力响应灵敏度的问题。

笔者通过选择合适的原材料, 利用常温一步共混自发泡工艺, 在发泡过程中引入添加剂 MXene, 成功制备了一种柔性 PUF, 并研究了其微观形貌、力学性能以及在压力传感器领域的应用潜力。

1 实验

1.1 实验原材料与仪器

甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI), 质量分数为 98%, 麦克林公司生产; 二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI), 质量分数为 98%, 上海迈瑞尔化学技术有限公司生产; 聚醚多元醇 330N, 质量分数为 99.9%,

收稿日期: 2023-03-14; 修回日期: 2023-07-03

基金项目: 北京市自然科学基金 (2202050)

作者简介: 彭炯 (1972-), 男, 博士, 副教授, 主要从事功能材料研究, jiongpeng@bit.edu.cn; 李昕 (1977-), 女, 博士, 副教授, 主要从事功能材料研究, 通讯联系人, klxlx@163.com。

无锡轩巨新材料有限公司生产;聚醚 3630、聚氨酯发泡剂 601、表面活性剂/硅油 8681,无锡轩巨新材料有限公司生产;去离子水,北京瑞丰博尚科技有限公司生产;无水乙醇,质量分数为 99%,北京市通广精细化工公司生产。

电子分析天平,AL204 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;超声波清洗机,F-040S 型,深圳福洋科技集团有限公司生产;真空干燥箱,DZF-6020 型,上海标和仪器有限公司生产;移液枪,F-20 型,德国普兰德公司生产。

1.2 实验过程

1.2.1 柔性 PUF 的合成

采用常温一步共混发泡法制备软质 PUF。将计量的聚醚多元醇、聚醚依次加入到塑料杯中,室温下用玻璃棒搅拌 2 min,使其均匀混合,得到 A 原料。将聚氨酯发泡剂、硅油、去离子水一次加入到玻璃杯中,室温下用玻璃棒搅拌 2 min,使物料均匀混合得到辅料。用移液枪将辅料加入到 A 原料中,并用玻璃棒搅拌,使 A 料和辅料混合均匀。将二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)和甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)按照一定质量比加入到玻璃杯中,在室温下用玻璃棒搅拌,使物料均匀混合,得到 B 原料,并将其加入到 A 原料和辅料混合物中,常温下立即用玻璃棒快速搅拌至发泡后停止搅拌。将塑料杯静置 5 min,待其充分聚合发泡之后放入真空烘箱中干燥固化 24 h 后取出。

1.2.2 以 PUF 为基质的 PUFene 的制备

将 MXene 纳米片加入到去离子水中配置 MXene 水溶液,然后在超声机中超声分散 MXene 纳米片。在 PUF 发泡过程中加入 MXene,用玻璃棒搅拌 5 min,之后在真空烘箱中烘干,得到的样品记为 PUFene。

1.2.3 PUFene 柔性压阻式传感器的组装

利用高纯钛箔、SPI 银导电胶、铜线、PI 胶带对 PUFene 进行封装。裁剪立方体形状的 PUFene,在其两侧放置合适大小的钛箔,用导电银胶进行涂覆,常温下放置 15 min 至导电银胶干燥。在钛箔两侧放置导线,用 PI 胶带对整体进行封装。

1.3 测试与表征

1.3.1 扫描电镜表征

利用日本 JEOL 公司生产的 JSM-7500F 型场发射扫描电子显微镜对样品的截面形貌、表面显微结构、内部的显微结构进行观察,主要利用二次电子信

号成像原理来观察样品的表面形态,其加速电压为 10 kV,分辨率为 1.0 nm(15 kV)/1.4 nm(1 kV),放大倍数为 25~100 万倍。另外,该装置配有 X 射线能谱仪,在 10 kV 的加速电压下,可同时在能谱仪(Energy dispersive spectrometer, EDS)的配合下对样品表面进行显微组织形貌的观察和微区成分分析。

1.3.2 XRD 表征

利用英国 Ultima IV 型组合式多功能 X-射线衍射仪对样品晶型进行表征,测试工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描速度为 5°/min,扫描角度范围为 3~80°。

1.3.3 FT-IR 测试

利用岛津 IRAffinity-1S 红外光谱仪对样品进行结构表征。选择衰减全反射模式,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 20,波长范围 400~4 000 cm⁻¹,测试前需制备尺寸为 10 mm×10 mm 的软质 PUF 样品。

1.3.4 热重分析

利用日本日立公司生产的 TG/DTA7200 测试仪在惰性气体 N₂ 气氛下对样品受热之后的质量变化进行测试,温度范围选择 30~800℃,升温速率为 10℃/min,氮气流速为 200 mL/min。在控温环境中,样品质量随温度或时间变化而变化,根据测试可以得到样品的质量分数随温度或时间的变化曲线,曲线陡降处为样品失重区,平台区为样品的热稳定区。

1.3.5 力学性能测试

采用苏州拓博机械设备有限公司生产的 TH-8203A 型电子万能试验机对样品的拉伸性能及压缩强度、应力应变、断裂伸长率进行测试。样品的拉伸性能测试方式选择拉伸测试方法,测试的样品尺寸为 5 mm×20 mm×50 mm 的矩形条状,测试条件:拉伸速率为 2、5、10、15 mm/min,温度为(25±2)℃,断点容错率为±5%。样品压缩回弹性的测试方式选择压缩测试方法,测试的样品尺寸为 20 mm×20 mm×20 mm,测试条件:压缩速率为 2、5、10 mm/min,温度为(25±2)℃。

2 结果与讨论

2.1 柔性 PUF 的结构

材料的 XRD、FT-IR 及 SEM 分析结果如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,所制备的 PUF 和 3 个市场上常用 PUF 的 XRD 表征结果表明,横跨 10~

25°的大鼓包峰属于软质聚氨酯泡沫的非结晶峰^[11]。制备的 PUF 在 15~25°位置峰的存在,表明 PUF 的成功制备。而市场购买的 3 种 PUF 虽然在 15~25°也存在典型的聚氨酯的峰,但在 27、30、52°都明显看到杂峰出现,而制备的 PUF 则没有多余的杂峰出现,曲线非常平滑。可以推测,制备的 PUF 材料泡孔和骨架结构非常均匀。为了进一步验证 PUF 的成功制备,选 2 组制备的 PUF 进行了 FT-IR 测试,结果如图 1(b)、图 1(c)所示。从图 1(b)、图 1(c)中可以看出,在 2 260 cm^{-1} 处的峰为氰基($-\text{NCO}$)的特征吸收峰,该峰极为微弱,基本消失不见,表明 $-\text{NCO}$ 基团已经反应完全。在 1 539 cm^{-1} 处有 1 个明显的特征吸收峰存在,此峰为 C—N 键伸缩振动峰,表明 PUF 的成功合成,同样在 1 711 cm^{-1} 处的 C=O 键的特征峰也证明了 PUF 的成功合成^[12]。从图 1(d)中可以看出,所制备的柔性 PUF 具有丰富的泡孔结构,泡孔呈开孔型,孔径大约在 200~400 nm 之间。

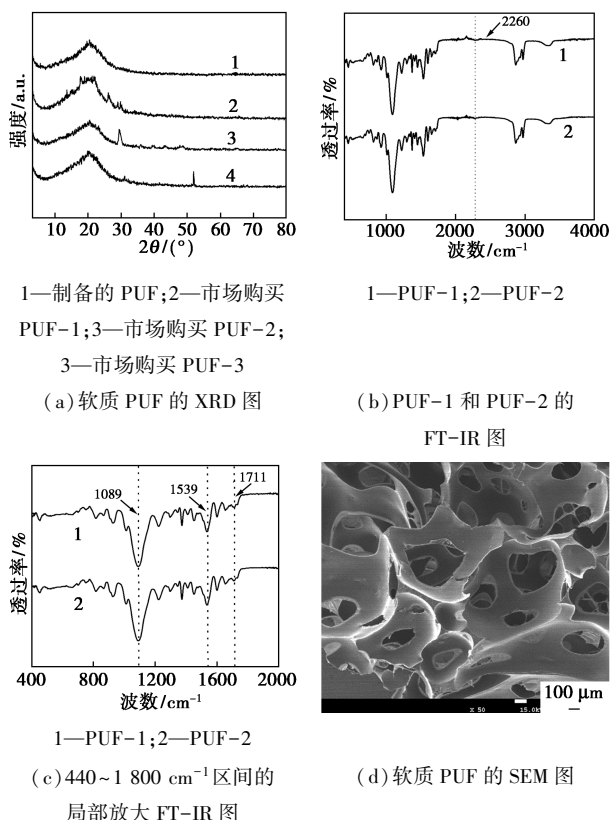
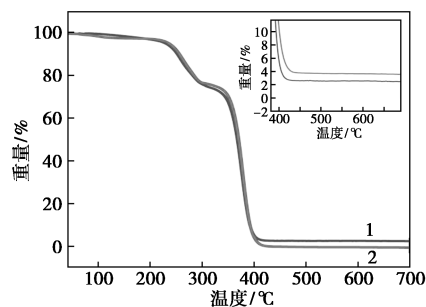


图 1 制备的 PUF 材料的 XRD、FT-IR 及 SEM 图

2.2 柔性 PUF 热稳定性

利用 TGA 测试评估 PUF 和 PUFene 的热失重和热稳定性,柔性 PUF 和 PUFene 材料在 50~700℃ 下的样品质量分数随温度的变化曲线如图 2 所示。

从图 2 中可以看出,曲线分为陡降区和平台区,陡降处为样品失重区($<400^\circ\text{C}$),平台区为样品的热稳定区($>400^\circ\text{C}$),柔性 PUF 和 PUFene 在临界处失重最快,失重 95% 时的温度为 400℃,表明合成的 PUF 和 PUFene 具有非常好的热稳定性。



1—PUF;2—PUFene

图 2 软质 PUF 和 PUFene 的 TGA 曲线

2.3 柔性 PUF 的力学性能

为了验证柔性 PUF 的柔性和回弹性,用手指进行按压,样品被明显地压缩至密实,放开手指后材料回弹到原来的尺寸,如图 3(a)、图 3(b)所示。压片后的 PUF 放置到 SEM 样品台上进行观测,结果如图 3(c)所示。从图 3(c)中可以看出,PUF 依然可以恢复立体结构,没有出现塌陷以及破损等塑性形变,表明材料具有非常好的柔性。PUF 压片后仍旧保持了丰富的泡孔和骨架结构,表明材料具有优异的弹性模量和力学稳定性,可作为制备柔性传感器的好基材。

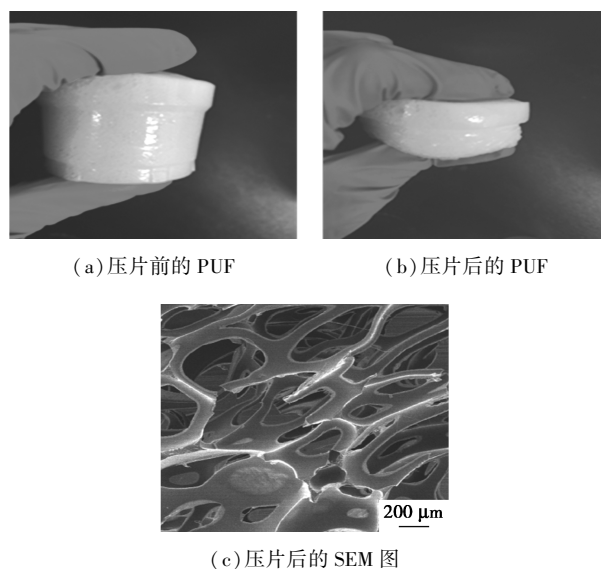


图 3 压片前后的 PUF 及其压片后的 SEM 图

将样品裁剪成 25 mm×8 mm×5 mm 的长方体形状,考察制备的 PUF 的拉伸、弯曲、扭转特性,结果

如图 4 所示。从图 4 中可以看到,样品被明显地拉伸、弯曲、扭转而不产生任何断裂或者破损,表明制备的 PUF 材料具有非常优异的柔性和稳定性。

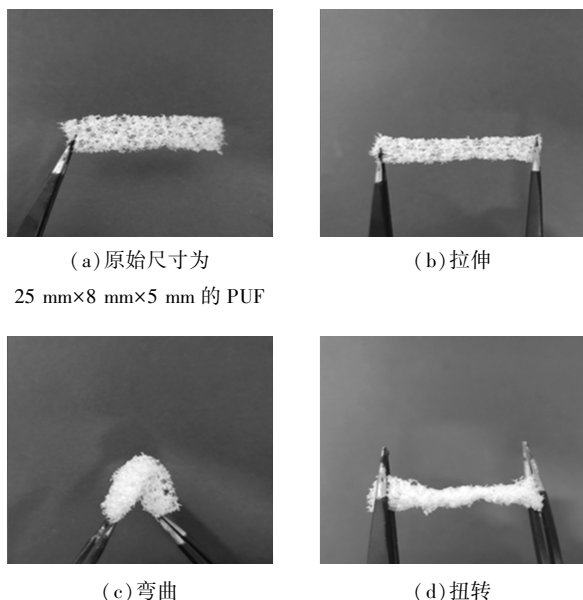
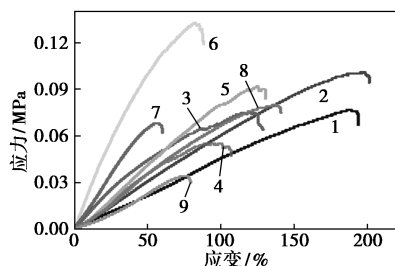


图 4 PUF 柔性行为展示

为了分析 PUF 的力学性能,将样品裁剪成 5 mm×20 mm×50 mm 的条状进行拉伸测试。将 PUF 夹在拉力试验机的夹具上,拉伸后有明显的伸长但未出现断裂或破损现象。选择目前市场上常用的 3 种 PUF 与制备的 PUF 进行力学性能对比,结果如图 5 所示。由图 5 可知,商用 PUF 中力学性能最好的一组为商用 PUF-2,拉伸强度为 0.078 MPa,断裂伸长率为 141.5%;制备的 PUF 拉伸强度为 0.076 MPa,与商用 PUF 基本一致,断裂伸长率达到了 252.3%,比商用提高了 78.3%,表明制备的 PUF 具有优异的拉伸性能和断裂伸长率。而断裂伸长率对于柔性基材性能发挥起着更重要的作用。由此可见,相比于商用软质聚氨酯泡沫,制备的 PUF 力学性能优异,应用范围广。



1—PUF-1;2—PUF-2;3—PUF-3;4—PUF-4;5—PUF-5;
6—PUF-6;7—COM PUF-1;8—COM PUF-2;9—COM PUF-3

图 5 制备的 PUF 与商用 PUF 力学性能对比

将所制备 PUF 拉伸应变设置为 50%、100%、150%、200%,分析 PUF 在循环拉伸-回弹测试中的循环力学性能,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,PUF 在每次循环中的拉伸强度都比上一次拉伸循环中同样的拉伸应变下得到的强度有所降低,当拉伸应变为 200%时,PUF 依然可以很好地完成拉伸-回弹的循环测试,表明 PUF 的循环力学性能也十分优异。

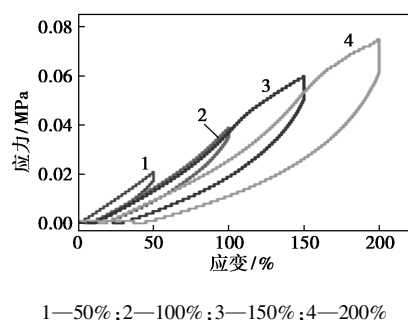
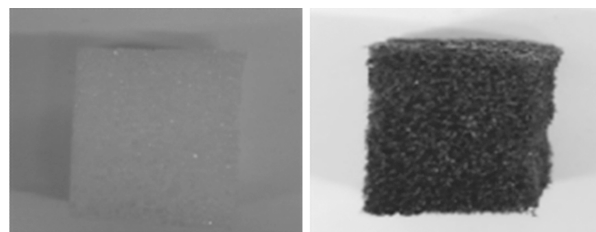


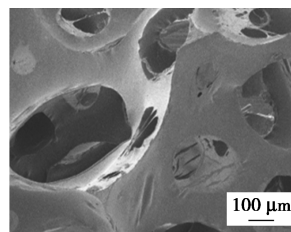
图 6 PUF 在不同阶梯应变下的应力-应变曲线

2.4 柔性 PUF 作为基质在传感器中的应用

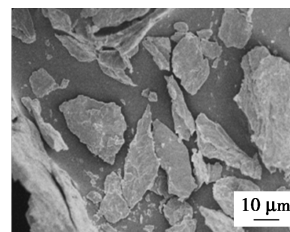
MXenes 作为一种具有高电导性、优良亲水性的二维层状纳米材料,近几年逐渐被用作添加材料构建基于 3D 气凝胶或海绵的高性能压阻传感器,但存在基材上分布不均匀和容易堆积的问题^[13-15]。将制备的 PUF 与 3 种商用 PUF 分别负载 MXene 后的 SEM 图进行对比,结果如图 7 所示。从图 7(a)~7(c)中可以看出,商用 PUF 骨架上有 MXene 纳米片,而 MXene 纳米片分布较为独立,片层相互接触不紧密,且有许多裸露出来的 PUF 骨架没有被包裹完全,表明 MXene 负载量和均匀性是不够的,不利



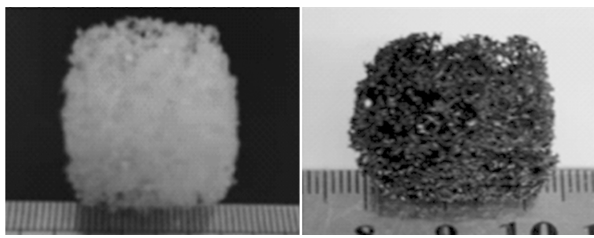
(a) 商用 PUF 浸渍 MXene 后的光学图



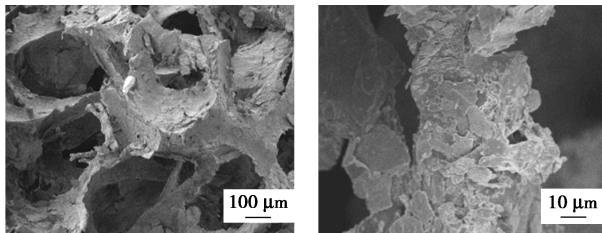
(b) 商用 PUF 浸渍 MXene 后的 SEM 图



(c) 商用 PUF 浸渍 MXene 后的 SEM 图



(d) 制备的 PUF 浸渍 MXene 后的光学图



(e) 制备的 PUF 浸渍 MXene 后的 SEM 图

(f) 制备的 PUF 浸渍 MXene 后的 SEM 图

图 7 商用 PUF 及制备得到的 PUF 浸渍 MXene 后的光学图和 SEM 图

于传感器的导电性和传感性能的发挥。而从图 7 (d)~7(f) 中可以看出,制备的 PUF 骨架上 MXene 分布均匀且连续, MXene 片十分紧密地交错连接,几乎完全将骨架包覆起来,形成了连续完整的导电通路。表明制备的 PUF 对 MXene 负载效果更好,更易形成连续的导电通路,同时这种交错包覆的形貌有利于提升传感器的传感性能。

利用小灯泡实验测试 PUFene 压阻式传感器的压力敏感性。通过一个 LED 二极管与传感器相连接,将不同外力产生的形变转化为 LED 二极管的亮

度来间接反映形变对传感器的作用。结果表明,LED 二极管初始时不亮,手指按压之后产生了微弱亮度,高质量砝码按压时 LED 亮度增大。表明 PUFene 传感器可以很好地识别外部压力,进而产生电阻变化致使二极管变亮。这是因为对传感器施加外力,材料发生形变,内部网络骨架接触紧密,内部导电通路增多,使传感器电阻降低,导电性增加;外力增大,导电性增加也更显著。

传感器的响应时间 (Response time) 由电化学工作站测试。通过将传感器连接到电化学工作站中,快速放置砝码到传感器上一段时间并移走来确定传感器的响应时间,结果如图 8 所示。低平台区表明传感器无负载,电流较低,在 $0.01 \mu\text{A}$ 左右曲线平稳且光滑,表明电信号稳定。高平台区表明砝码负载到传感器上,电流迅速升高到 $10.1 \mu\text{A}$ 左右并维持一段时间的恒定。当把砝码迅速取下后,电流又产生回落,几个加载-释放循环后,平台区高度基本一致,可见传感器具有很好的循环稳定性,且对于外部压力的响应非常迅速,为 8.06 ms ,快于大多数基于 PUFene 的柔性压阻式传感器。同时,传感器在 $0\% \sim 83.39\%$ 的宽压缩应变范围内,检测外部压力的传感器灵敏度最高为 22.243 kPa^{-1} ,灵敏度因数 GF 最高为 4.448 ,明显优于 MXene 或 PUF 为基材的其他传感器,如表 1 所示。通过电化学工作站测试了传感器连续按压 1 000 次的信号输出仍具有很好的循环稳定性。

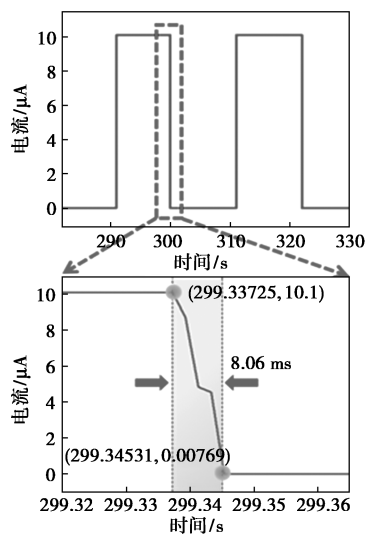
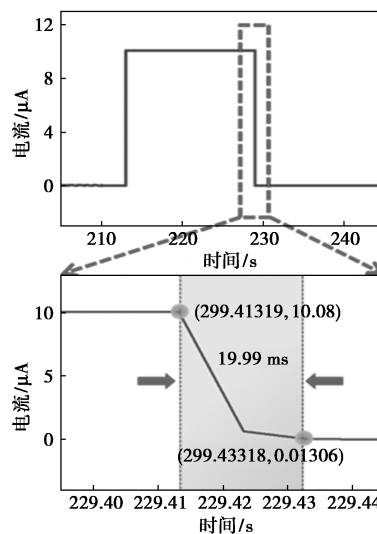
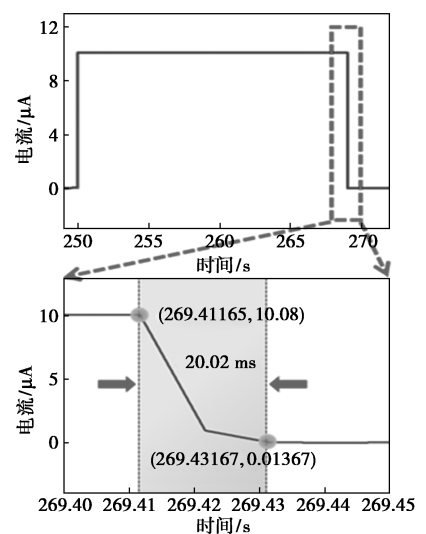
(a) 放置 400 g 砝码的电流-时间曲线图和
在 300 s 的局部放大图(b) 放置 350 g 砝码的电流-时间曲线图和
在 230 s 的局部放大图(c) 放置 350 g 砝码的电流-时间曲线图和
在 270 s 的局部放大图

图 8 PUFene 传感器响应时间曲线

表 1 各种柔性传感器的传感性能以及响应时间的比较

材料	灵敏度/(kPa ⁻¹)	反应时间/ ms	参考 文献
MXene and 面巾纸	2.52	11	[16]
MXene 装饰纸	5.78	30~40	[17]
MXene-sponge@CS	1.52	226	[18]
MXene@CS@PU	3	19	[19]
Ti ₃ C ₂ T _x @PU	34.24	316	[20]
RGO@TPU	GF=11~79	200	[21]
PUFene	22.243 kPa ⁻¹ , GF=4.448	8.06	本项目

3 结论

制备了具有优越性能的软质 PUF 柔性基底材料,其断裂伸长率和拉伸强度综合性能优于市场上常用的 PUF,进行拉伸、弯曲、扭转、压缩等多种力学行为而不会出现断裂、破损或坍塌,同时具有非常好的热稳定性。将其负载导电材料 MXene 的结果表明,提高了 MXene 的附着性和均匀性,有效解决了 MXene 作为传感器导电材料负载时常常出现的团聚和附着性低的问题,为提高导电材料的附着性、提高压阻式传感器的传感性能提供参考。该软质 PUF 基材制备方法,除了在柔性传感器领域展现出良好的应用前景外,有望广泛应用于柔性储能器件的电极基材领域。

参考文献

- [1] Liu F, Liu Y, Zhao X, *et al.* Pursuit of a high-capacity and long-life Mg-storage cathode by tailoring sandwich-structured MXene @ carbon nanosphere composites [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(28): 16712-16719.
- [2] Yu L, Hu L, Anasori B, *et al.* MXene-bonded activated carbon as a flexible electrode for high-performance supercapacitors [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(7): 1597-1603.
- [3] Wang Y, Wang X, Li X, *et al.* Engineering 3D ion transport channels for flexible MXene films with superior capacitive performance [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(14): 1900326.
- [4] Deng Y, Shang T, Wu Z, *et al.* Fast gelation of Ti₃C₂TX MXene initiated by metal ions [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(43): 1902432.
- [5] Shang T, Lin Z, Qi C, *et al.* 3D macroscopic architectures from self-assembled MXene hydrogels [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(33): 1903960.
- [6] Xu M, Lei S, Qi J, *et al.* Opening magnesium storage capability of two-dimensional MXene by intercalation of cationic surfactant [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3733-3740.
- [7] Shang T, Lin Z, Qi C, *et al.* 3D macroscopic architectures from self-assembled MXene hydrogels [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(33): 1903960.
- [8] Wang Y, Wang X, Li X, *et al.* Engineering 3D ion transport channels for flexible MXene films with superior capacitive performance [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(14): 1900326.
- [9] Tao L Q, Zhang K N, Tian H, *et al.* Graphene-paper pressure sensor for detecting human motions [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 8790-8795.
- [10] Liu J, Zhang H B, Xie X, *et al.* Multifunctional, superelastic, and lightweight MXene/polyimide aerogels [J]. *Small*, 2018, 14(45): 1802479.
- [11] Li X P, Li Y, Li X, *et al.* Highly sensitive, reliable and flexible piezoresistive pressure sensors featuring polyurethane sponge coated with MXene sheets [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 542: 54-62.
- [12] Huang Y, Jiang S, Liang R, *et al.* A green highly-effective surface flame-retardant strategy for rigid polyurethane foam: Transforming UV-cured coating into intumescent self-extinguishing layer [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 125: 105534.
- [13] Ma Y, Yue Y, Zhang H, *et al.* 3D synergistical MXene/reduced graphene oxide aerogel for a piezoresistive sensor [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3209-3216.
- [14] Yang C, Liu W J, Liu N, *et al.* Graphene aerogel broken to fragments for a piezoresistive pressure sensor with a higher sensitivity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(36): 33165-33172.
- [15] Cao X, Zhang J, Chen S, *et al.* 1D/2D nanomaterials synergistic, compressible, and response rapidly 3D graphene aerogel for piezoresistive sensor [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(35): 2003618.
- [16] Guo Y, Zhong M, Fang Z, *et al.* A wearable transient pressure sensor made with MXene nanosheets for sensitive broad-range human-machine interfacing [J]. *Nano Letters*, 2019, 19(2): 1143-1150.
- [17] Ma C, Yuan Q, Du H, *et al.* Multiresponsive MXene (Ti₃C₂T_x)-decorated textiles for Wearable thermal management and human motion monitoring [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(30): 34226-34234.
- [18] Wei Q, Chen G, Pan H, *et al.* MXene-sponge based high-performance piezoresistive sensor for wearable biomonitoring and real-time tactile sensing [J]. *Small Methods*, 2022, 6(2): 2101051.
- [19] 李晓鹏. 基于二维过渡金属碳氮化物柔性传感器的制备及其性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [20] Adepu V, Mattela V, Sahatiya P. A remarkably ultra-sensitive large area matrix of MXene based multifunctional physical sensors (pressure, strain, and temperature) for mimicking human skin [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, 9(22): 4523-4534.
- [21] Wang Y, Hao J, Huang Z, *et al.* Flexible electrically resistive-type strain sensors based on reduced graphene oxide-decorated electrospun polymer fibrous mats for human motion monitoring [J]. *Carbon*, 2018, 126: 360-371. ■