

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20200306.003

纳米纤维素-碳纳米管/热塑性聚氨酯复合薄膜的制备及应变响应性能

欧华杰, 陈港*, 朱朋辉, 魏渊, 李方

(华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

摘要:采用2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)氧化法制备了不同羧基含量的纳米纤维素(CNF),并将其用作碳纳米管(CNTs)的分散剂,通过超声、离心处理制备出稳定均一的CNF-CNTs分散液,然后通过朗伯-比尔定律测定CNF-CNTs分散液中CNTs的浓度,研究了不同CNF羧基含量对CNTs的分散效果。此外,利用静电纺丝法制备出柔性、多孔的热塑性聚氨酯(TPU)薄膜作为基体,以CNF-CNTs分散液作为导电填料,通过真空抽滤法将CNF-CNTs负载于TPU多孔膜上,制备出CNF-CNTs/TPU复合薄膜,并探究了不同CNF羧基含量对CNF-CNTs/TPU复合薄膜应变响应性能的影响规律。结果表明,羧基含量对CNF的分散性能具有重要影响。随着CNF羧基含量的提高,CNF对CNTs分散效果越好,CNF-CNTs/TPU复合薄膜具有更大的应变响应范围。当CNF羧基含量为1.698 mmol/g时,CNF-CNTs/TPU复合薄膜的应变响应范围高达507%,灵敏度系数为335,表现出优异的应变响应性能。

关键词: 纳米纤维素; 碳纳米管; 热塑性聚氨酯; 复合薄膜; 应变响应性能

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2020)11-2735-08

Preparation and strain sensitive performance of cellulose nanofiber-carbon nanotubes/thermoplastic polyurethane composite films

OU Huajie, CHEN Gang*, ZHU Penghui, WEI Yuan, LI Fang

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxy radical (TEMPO) oxidation was used for preparation of cellulose nanofibers (CNF) with different carboxyl contents. Then the prepared CNF was used as the dispersing agent to disperse carbon nanotubes (CNTs) and the concentration of CNF-CNTs dispersion was measured by Lambert-Beer's law to study the dispersion effect of CNF with different carboxyl contents. In addition, the CNF-CNTs/thermoplastic polyurethanes (TPU) composite film was prepared by pumping CNF-CNTs fillers in the prepared electro-spun TPU film through vacuum filtration. The influence of carboxyl content of CNF on the strain sensitive performance of CNF-CNTs/TPU composite film was investigated. The result shows that, with the increase of the carboxyl content of CNF, the CNF has a better dispersion effect on CNTs, and the prepared CNF-CNTs/TPU composite film possesses a larger workable strain range. When the carboxyl content of CNF achieves 1.698 mmol/g, the CNF-CNTs/TPU composite film displays a large workable strain range of 507% and a high gauge factor of 335, exhibiting excellent strain sensitive performance.

Keywords: cellulose nanofiber; carbon nanotubes; thermoplastic polyurethane; composite films; strain sensitive performance

收稿日期: 2019-12-04; 录用日期: 2020-01-06; 网络首发时间: 2020-03-06 14:02:23

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200306.003>

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1902102); 国家工业和信息化部重点行业绿色制造系统集成项目(Z135060009002); 制浆造纸工程国家重点实验室团队项目(2017ZD01)

通信作者: 陈港, 博士, 教授, 研究方向为造纸技术与特种纸 E-mail: papercg@scut.edu.cn

引用格式: 欧华杰, 陈港, 朱朋辉, 等. 纳米纤维素-碳纳米管/热塑性聚氨酯复合薄膜的制备及应变响应性能 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(11): 2735-2742.

OU Huajie, CHEN Gang, ZHU Penghui, et al. Preparation and strain sensitive performance of cellulose nanofiber-carbon nanotubes/thermoplastic polyurethane composite films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(11): 2735-2742(in Chinese).

近年来，应变传感器因其在健康监测系统^[1]、智能机器人^[2]、人机界面^[3-4]等方面具有巨大的应用潜力而备受关注。由于传统的刚性应变传感器有限的拉伸性(<5%)和灵敏度系数($G_F < 20$)^[5]，已无法满足现今对人体大范围应变监测的需求。因此，制备一种柔性、高灵敏度、大响应范围的应变传感器显得尤为重要。为提高应变传感材料的拉伸性和耐久性，采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[6]、Ecoflex^[7]、硅橡胶^[8]和聚氨酯(PU)^[9]等弹性材料作为基体。同时，由于纳米材料如炭黑(CB)^[10]、碳纳米管(CNTs)^[11]、银纳米线(AgNWs)^[12]、石墨烯^[13]等具有良好的导电性，被广泛作为导电填料用于进一步提高传感器的灵敏度。目前，制备柔性应变传感器常见的工艺有三种^[14]：(1)涂覆法^[15]，即将制备好的纳米填料通过涂布或喷涂的方式在柔性聚合物基体上形成导电层，但经过干燥成膜后，由于其本身的脆性，复合材料的导电层在拉伸过程中容易出现断裂，导致应变响应范围较低；(2)化学合成法^[10,16]，即通过化学气相沉积在SiO₂/Si上直接生成碳纳米材料并利用光刻蚀技术将导电层转移至柔性聚合物基体上，但制备过程较为复杂且难以控制；(3)共混法^[17]，即将导电填料与溶解后的聚合物混合分散，绝缘聚合物基体中通过充分的导电填料来实现绝缘体-导电体的过渡，但由于此方法对导电填料消耗大，导致成本高。另外，对于零维和一维的碳纳米材料，由于自身强烈的范德华力作用，浓度高时易发生团聚现象，导致难以在溶剂中均匀分散^[18]，从而影响传感器的传感性能。

纳米纤维素(CNF)是一种直径为纳米级别的纤维，具有比表面积大、力学性能和热稳定性性能优异、可生物降解等优点^[19-20]。同时，由于CNF本身具有双亲性，其疏水面的C-H基团与碳纳米材料表面的碳原子之间形成的大π键产生相互排斥作用，因此可以作为分散剂有效促进碳纳米材料在水溶液中的分散性^[21-23]。

本文利用2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)氧化法制备了四种不同羧基含量的CNF协助分散CNTs，探究了不同CNF羧基含量对CNTs的分散效果。同时采用静电纺丝法制备热塑性聚氨酯(TPU)多孔膜，并将其作为基体，以CNF-CNTs分散液作为导电填料，采用真空抽滤法制备出CNF-CNTs/TPU复合薄膜，并研究其应变响应性能。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

鹦鹉桉木浆，打浆度为15°SR(肖伯尔度)，珠海红塔仁恒包装股份有限公司；未改性多壁碳纳米管(CNTs)，直径为10~20 nm，南京先丰纳米材料科技有限公司；热塑性聚氨酯(TPU)颗粒，1185A，德国巴斯夫有限公司；次氯酸钠(NaClO，12%水溶液，有效氯浓度为2.98 mol/L)，分析纯，纯度>99%，阿拉丁试剂(上海)有限公司；2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)，Sigma Aldridge(中国)有限公司；溴化钠(NaBr)，分析纯，天津科密欧有限公司；N,N-二甲基甲酰胺(DMF)，分析纯，Sigma Aldridge(中国)有限公司。

1.2 纳米纤维素(CNF)的制备

首先，取40 g绝干浆料加入至一定量的去离子水中，不断搅拌以使浆料纤维在水中充分分散。然后，向均匀分散的浆料中分别加入相对绝干浆料用量为0.1 mmol/g的TEMPO溶液和1 mmol/g的NaBr溶液。搅拌一段时间后，向上述体系中加入65 mL NaClO溶液，并补充超纯水使反应体系的浆料浓度为2.0wt%。TEMPO氧化反应在室温为25°C下进行，反应初期采用0.5 mol/L的HCl溶液调节氧化体系的pH值，反应过程中采用0.5 mol/L的NaOH溶液控制氧化体系的pH值保持在10.0~10.5之间。待pH值保持恒定时，氧化反应结束。将反应后的浆料采用去离子水进行多次洗涤直至反应溶液的电导率与水的电导率相近。然后将氧化浆的浓度稀释至1.0wt%，采用微射流均质机(Mini-中试型，上海诺泽流体科技有限公司)分别以9 MPa、10 MPa、11 MPa各均质2次对得到的氧化浆进行均质处理制备CNF。反应过程中通过改变NaClO溶液的用量分别至130 mL、260 mL、390 mL制备不同羧基含量的CNF。

1.3 CNF-CNTs分散液的制备

首先，将所制备的CNF悬浮液稀释至浓度为1 mg/mL。然后，将CNTs粉末加入到CNF分散液中，加入后CNTs浓度为0.5 mg/mL，利用磁力搅拌器(BLC-A，江苏保利科研器械有限公司)搅拌30 min。采用Tip型超声仪(JY92-IIIN，宁波新芝冻干设备股份有限公司)在冰水浴条件下以650 W、50%振幅对CNF-CNTs悬浮液超声处理30 min。超声结束后，将上述分散液在10 000 r/min转速下离心10 min以去除悬浮液中的CNTs絮聚体，

取出上清液, 得到 CNF-CNTs 分散液。重复以上步骤, 得到四种不同羧基含量的 CNF 制备的 CNF-CNTs 分散液。

1.4 TPU 多孔膜的制备

首先, 在搅拌条件下将 10 g TPU 颗粒加入至 40 g DMF 中。然后, 在 65℃ 条件下高速搅拌 5 h 得到质量分数为 20wt% 的 TPU 溶液。将上述均匀分散的 TPU 溶液作为原料, 采用静电纺丝仪 (Elite, 北京永康乐业科技发展有限公司) 进行静电纺丝制备 TPU 多孔膜。静电纺丝的条件为: 负电压为 -5 kV, 正电压为 10 kV, 供液速度为 2 mL/h, 纺丝时间为 2 h。将制备的 TPU 多孔膜放置在真空干燥箱 (DZF-6020, 上海一恒科学仪器有限公司) 中于 45℃ 条件下干燥 4 h 后备用。

1.5 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的制备

图 1 为 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的制作工艺。首先, 将静电纺丝法制备的 TPU 多孔膜裁剪成半径为 3 cm 的圆片, 作为滤膜覆盖在砂芯漏斗上方。然后, 取 15 mL 未经离心的、CNTs 浓度为 0.5 mg/mL (CNF : CNTs=2 : 1) 的 CNF-CNTs 分散液倒入漏斗中, 通过真空抽滤法将 CNF-CNTs 导电填料负载于 TPU 多孔膜。抽滤结束后, 剥离漏斗上的薄膜并放置于真空干燥箱 (DZF-6020, 上海一恒科学仪器有限公司) 中, 在 45℃ 下干燥 8 h, 得到 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜, 复合薄膜中 CNF、CNTs、TPU 的质量分数分别为 2.4wt%、1.2wt%、96.4wt%。利用不同羧基含量、相同浓度的 CNF-CNTs 分散液作为导电填料, 采用面积相同的 TPU 多孔膜圆片作为基体, 重复上述步骤, 分别制备出四种 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜。表 1 为不同羧基含量

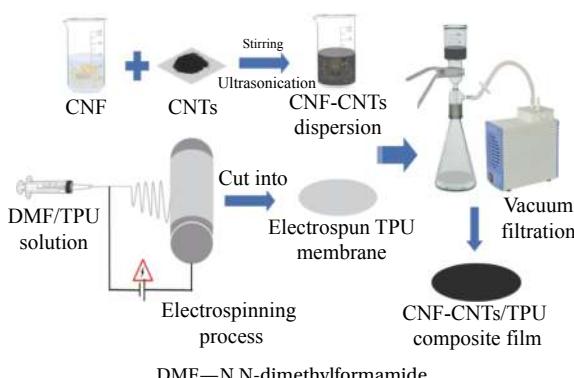


图 1 纳米纤维素-碳纳米管/热塑性聚氨酯 (CNF-CNTs/TPU) 复合薄膜的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of cellulose nanofiber-carbon nanotubes/thermoplastic polyurethane(CNF-CNTs/TPU) composite film

表 1 不同 CNF 羧基含量的 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的编号及成分

Table 1 Serial numbers and component details of CNF-CNTs/TPU composite films with different carboxyl contents of CNF

No.	Carboxyl content of CNF/(mmol·g ⁻¹)	CNF/ wt%	CNTs/ wt%	TPU/ wt%
CNF-CNTs/TPU1	0.663	2.4	1.2	96.4
CNF-CNTs/TPU2	0.947	2.4	1.2	96.4
CNF-CNTs/TPU3	1.348	2.4	1.2	96.4
CNF-CNTs/TPU4	1.698	2.4	1.2	96.4

的 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的编号及成分。

图 2 为 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的光学照片。将干燥后的 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜裁剪成 6 cm×1 cm 长条, 预拉伸至 100% 应变量 (拉伸速度为 5 mm/min), 从而引入裂纹结构。将导电银浆涂覆于长条两端, 并利用铜箔胶带将长条组装, 用于应变响应性能测试。通过插图可以观察到 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的底面呈白色, 说明 CNF-CNTs 填料绝大部分被复合至 TPU 多孔膜的内部或上方。同时, 大角度的弯曲表明 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜具有优异的柔韧性。

1.6 测试与表征

采用电导滴定法测定 CNF 的羧基含量。首先, 取绝干量为 0.3 g 的 TEMPO 氧化浆在磁力搅拌条件下加入到 100 mL 去离子水中。待浆料分散均匀后, 使用浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 溶液调节 pH 值在 2.5~3.0 范围内, 将 0.1 mol/L 的 NaOH 标准溶液以 100 μL/min 的速率加入到浆料中, 并记录电导率值的变化。通过电导率仪 (MP513, 青岛明博环保科技有限公司) 记录的数据作滴定曲线, 由

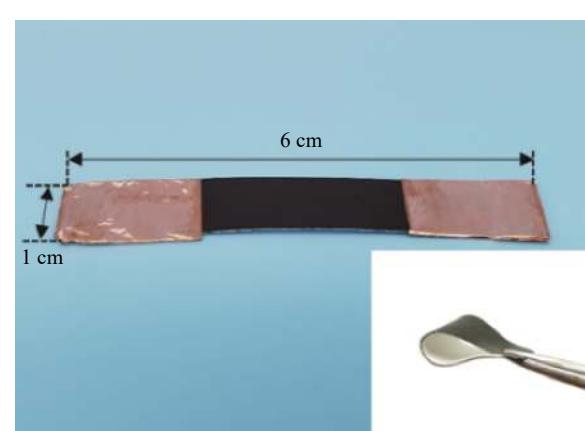


图 2 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的光学照片 (插图为卷曲状态)

Fig. 2 Optical photograph of CNF-CNTs/TPU composite film
(Inset is bending state)

滴定曲线可计算出 CNF 的羧基含量。CNF 的羧基含量 C (mmol/g) 计算如下：

$$C = \frac{(V' - V_0)C_{\text{NaOH}}}{m} \quad (1)$$

式中： C_{NaOH} 为 NaOH 标准溶液的浓度(mol/L)； V_0 为第一个等当点消耗 NaOH 标准溶液的体积(mL)； V' 为第二个等当点消耗 NaOH 标准溶液的体积(mL)； m 为 TEMPO 氧化浆的绝干质量(g)。

重复上述过程测定另外三种 CNF 的羧基含量。本实验制备的四种 CNF 的羧基含量分别为 0.663 mmol/g、0.947 mmol/g、1.348 mmol/g 和 1.698 mmol/g。

采用紫外可见分光光度计(S3100, 上海兴和仪器有限公司)测试不同 TEMPO 氧化反应后制备的 CNF-CNTs 分散液吸光度。按照 10% 的比例稀释 CNF-CNTs 分散液制备待测样品。以去离子水为参照背景扫描，将样品加入石英比色皿中进行透光性扫描，扫描速度为中速，测试波长范围为 200~1 000 nm。

采用全自动泡压法滤膜孔径分析仪(3H-2000 PB, 北京贝士德仪器科技有限公司)测试 TPU 纺丝膜的孔径大小。首先，将 TPU 纺丝膜裁剪成直径为 3 cm 的圆片试样，将试样浸入润湿剂中，然后放入试样室内固定，加压使气体分别通过干燥状态和润湿状态时的空隙，计算此时通过孔径的气体压力和气流的变化，统计 TPU 纺丝膜孔径大小。

采用重量分析法测定 TPU 纺丝膜的孔隙率。测试过程中，将正己烷渗透到 TPU 纺丝膜的孔隙中，称量润湿前后 TPU 纺丝膜的质量。TPU 纺丝膜的孔隙率 η (%) 计算如下：

$$\eta = \frac{m_d / \rho_{\text{TPU}}}{(m_w - m_d) / \rho_a + m_d / \rho_{\text{TPU}}} \quad (2)$$

式中： m_d 、 m_w 分别为润湿前和润湿后 TPU 纺丝膜的质量(g)； ρ_{TPU} 、 ρ_a 分别为 TPU 和正己烷的密度(g/cm³)。

将经过预拉伸后的 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜裁剪成合适尺寸，覆盖在贴有导电胶的铜板上，经过喷金处理后采用场发射扫描电镜(LEO1530VP, 德国卡尔蔡司公司)观察其表面形貌。分别拍摄并对比了四种不同羧基含量的 CNF 制备的 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的表面形貌。

将 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜裁成尺寸为 6 cm×1 cm 的试样，两端涂上导电银浆，使用铜箔胶带、

铜线组装，利用拉伸压缩材料试验机(Instron 5565, 英斯特朗有限公司)对 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜进行拉伸(拉伸速度为 20 mm/min)，同时采用电化学工作站(CHI660D, 上海辰华仪器有限公司)测试 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的电信号变化。测试四种不同羧基含量的 CNF 制备的 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的应变响应性能。

2 结果与讨论

2.1 不同 CNF 羧基含量对 CNTs 分散效果的影响

图 3 为不同羧基含量的 CNF 分散液(1 mg/mL)的光学照片。可以看出，不同羧基含量的 CNF 均能稳定分散在水中，且随着羧基含量的增加，CNF 分散液由浑浊逐渐变成澄清状态。这是由于 TEMPO 氧化过程中，纤维会发生润胀和鼓泡现象，氧化程度与纤维润胀程度呈正相关关系，氧化程度大的 TEMPO 氧化浆经过均质后得到的 CNF 长度更短，有效地减少了自身机械缠绕作用导致的絮聚。因此，低羧基含量的 CNF 主要以纤维束聚集的形态分散在水中，而高羧基含量的 CNF 则以单根纳米纤丝的形态存在。

图 4 为 CNF-CNTs 分散液(稀释 10 倍)的紫外-可见吸收光图谱。可以发现，在相同波长下，对于 CNF 羧基含量更高的 CNF-CNTs 分散液，其吸光度更高。CNF 羧基含量分别为 0.663 mmol/g、0.947 mmol/g、1.348 mmol/g 和 1.698 mmol/g 的 CNF-CNTs 分散液在波长为 500 nm 处的吸光度分别为 0.219、0.484、0.702、0.875。CNF-CNTs 分散液中 CNTs 的浓度利用朗伯-比尔定律进行计算，如下：

$$A = Kbc \quad (3)$$

式中： K 为消光系数(L(mg·cm)⁻¹)； b 为吸收层厚



图 3 不同羧基含量的 CNF 分散液(1 mg/mL)的光学照片

Fig. 3 Optical photograph of CNF dispersions (1 mg/mL) with different carboxyl contents

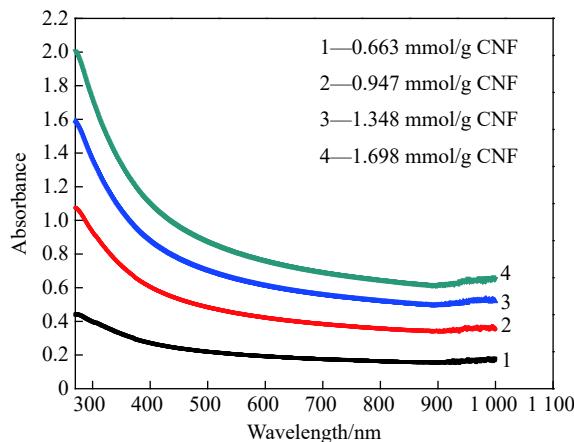


图 4 不同 CNF 羧基含量的 CNF-CNTs 分散液的紫外-可见吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of CNF-CNTs dispersion with different carboxyl contents of CNF

度 (cm^{-1})； c 为所测分散液浓度 (mg/L)； A 为吸光度。

本文参照文献 [24] 中羧基化 CNTs 吸光度与其浓度之间的标准曲线，假设同等尺度的羧基化 CNTs 与未改性 CNTs 具有相同的消光系数，即 $K=0.0513 \text{ L}(\text{mg}\cdot\text{cm})^{-1}$ 。由于在 200~1 000 nm 波长范围内，纯 CNF 分散液的吸光度为 0，说明此波长范围内 CNF-CNTs 分散液中只有 CNTs 能够对光产生吸收^[23-24]。吸收层厚度 $b=1 \text{ cm}$ ，代入四种不同羧基含量的 CNF-CNTs 分散液在波长为 500 nm 处的吸光度，计算得出四种不同羧基含量的 CNF-CNTs 分散液中 CNTs 的浓度。羧基含量分别为 0.663 mmol/g、0.947 mmol/g、1.348 mmol/g 和 1.698 mmol/g 的 CNF-CNTs 分散液中 CNTs 最终浓度分别为 42.7 mg/L、94.3 mg/L、136.8 mg/L、170.6 mg/L。结果表明，随着 CNF 羧基含量的增加，CNTs 分散浓度增大。这是由于 TEMPO 氧化反应过程中纤维表面的-OH 基团被氧化成-COO⁻基团，-COO⁻基团的电离作用可使纤维间形成双电层的排斥，TEMPO 氧化程度的提高会使均质后得到的 CNF 表面-COO⁻基团增多，CNF 之间的静电斥力变大，在水中的分散性更好。同时，CNF 本身具有疏水的 C-H 基团和亲水的-OH 基团，具有双亲性。当 CNTs 加入到 CNF 分散液中，CNF 的亲水面发生重排扭转，并露出疏水面与 CNTs 表面的疏水基团产生相互斥力，从而克服 CNTs 之间强烈的范德华力，使 CNTs 能够很好地分散在水中。

2.2 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的表面微观形貌

图 5(a) 为静电纺丝 TPU 多孔膜的 SEM 图像。

可以看出，TPU 纺丝纤维之间相互交织，形成多孔性网络结构，TPU 多孔膜的平均孔径为 1.34 μm ，孔隙率为 52.5%。图 5(b) 为 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜预拉伸前的 SEM 图像。可以看到，在真空抽滤作用下，CNF-CNTs 填料一部分吸附于 TPU 多孔网络中，另一部分负载于 TPU 多孔膜表面形成致密的 CNF-CNTs 导电层。图 5(c) 为 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜横截面的 SEM 图像。可以发现，在抽滤过程中，CNF-CNTs 填料均匀地分散在 TPU 多孔膜表面，堆积形成一层平整的 CNF-CNTs 导电层。相反，TPU 多孔膜的底部则没有填料堆积，说明 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜具有显著的两面性，其厚度约为 200 μm 。Park 等^[25] 受蜘蛛腿关节旁裂隙器官的启发，通过弯曲应变材料引入裂纹结构，材料在拉伸过程中裂纹垂直于应力方向扩大，使原有的导电通路发生断裂，材料的电阻迅速增加，因此材料灵敏度系数显著增大。图 5(d) 为 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜预拉伸后的 SEM 图像。可以发现，CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的 CNF-CNTs 导电层沿拉伸应力的垂直方向发生断裂，形成裂纹结构。这是由于 TPU 基体具有优异的拉伸性能，在拉伸-释放过程中对其产生的影响较小。而 CNF-CNTs 导电层在拉伸过程中由于刚性会产生不可逆形变，因此通过预拉伸操作同样能够在 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜表面引入裂纹结构。

2.3 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的应变响应性能及拉伸-释放后的微观形貌

图 6 为不同应变下 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的电阻相对变化曲线。可以发现，CNF 羧基含量越高，CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的应变响应范围越大。当 CNF 羧基含量为 1.698 mmol/g 时，CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的应变响应范围高达 507%。拉伸应变传感器的灵敏度系数 (G_F) 计算如下：

$$G_F = (\Delta R/R_0)/\varepsilon \quad (4)$$

式中： $\Delta R/R_0$ 为应变过程中传感器电阻的相对变化， ΔR 为应变过程中传感器电阻的变化量 (Ω)， R_0 为应变前的原始电阻值 (Ω)； ε 为应变量 (%)。

可知，在相同应变量下，CNF 羧基含量越低，CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的灵敏度系数越大。当 CNF 羧基含量为 1.698 mmol/g，应变范围为 507% 时，CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的灵敏度系数达到 335。

图 7 为四种 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜拉伸至 400% 时的光学照片。可以看到，CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的裂纹形貌清晰可见。对比不同应变系

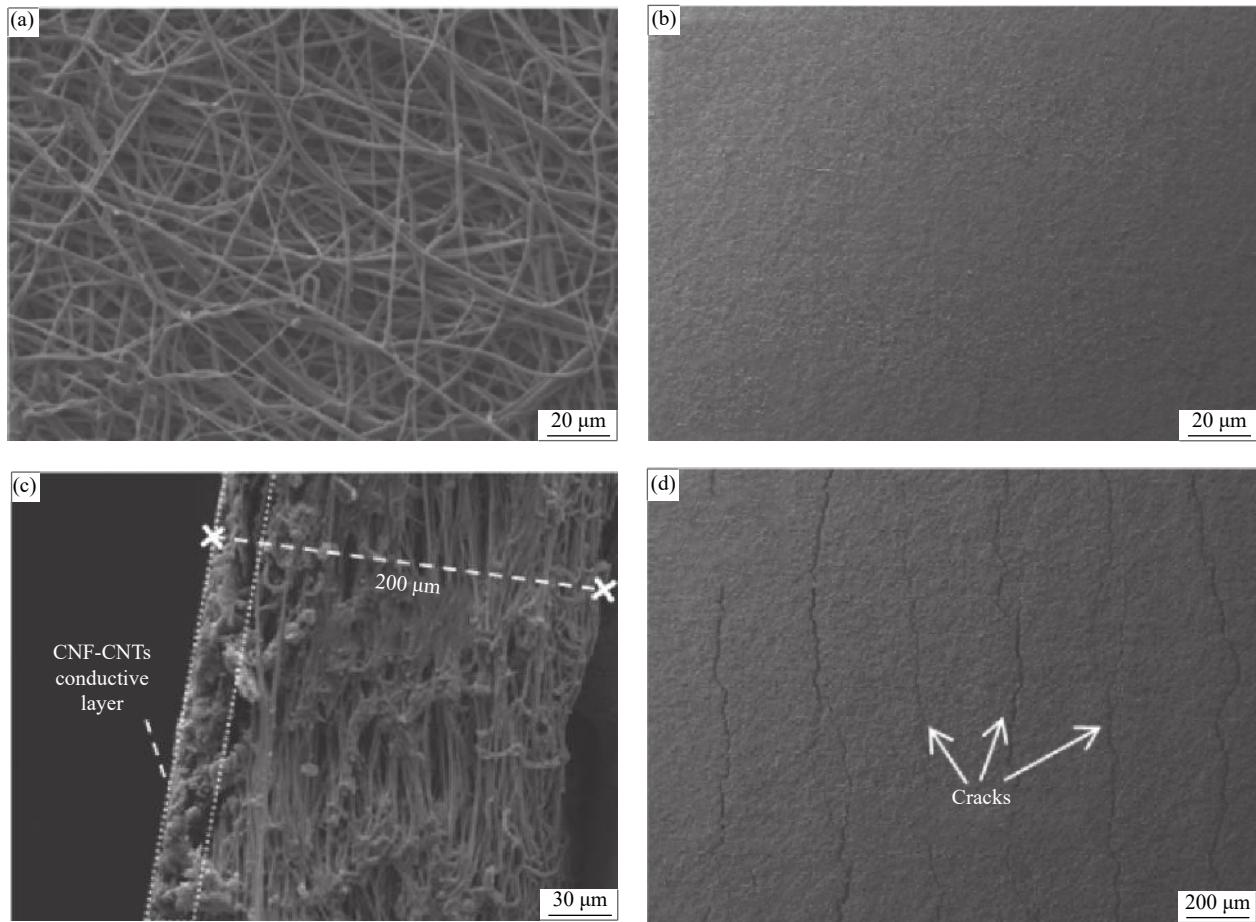


图5 静电纺丝 TPU 多孔膜 (a) 和 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜预拉伸前 (b)、横截面 (c)、预拉伸后 (d) 的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of electrospun TPU porous film (a) and before pre-stretching (b), cross section (c) and after pre-stretching (d) of CNF-CNTs/TPU composite film

下 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜电阻相对变化曲线可知，此时拉伸的应变量已超过 CNF-CNTs/TPU1、CNF-CNTs/TPU2、CNF-CNTs/TPU3 复合薄膜的应变响应范围，说明 CNF-CNTs/TPU1、CNF-CNTs/

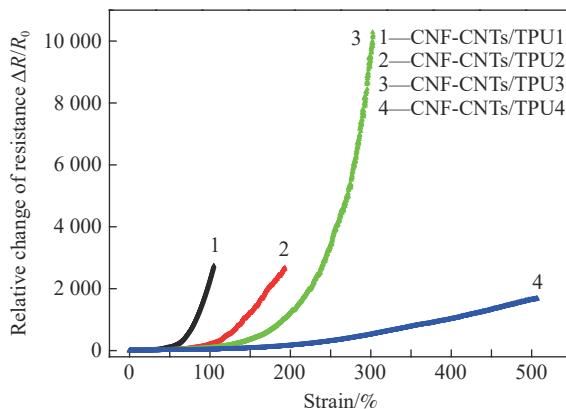


图 6 不同应变下 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜电阻相对变化曲线

Fig. 6 Relative change of resistance curves of CNF-CNTs/TPU composite films under different strains

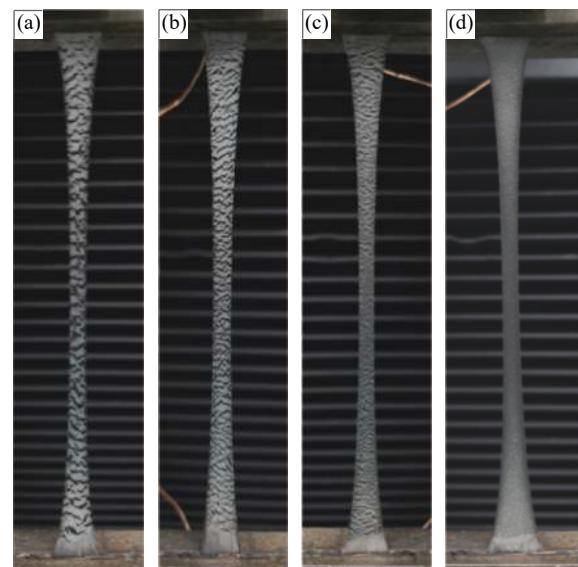


图 7 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜拉伸至 400% 时的光学照片

Fig. 7 Optical photographs of CNF-CNTs/TPU composite films under strain of 400% ((a) CNF-CNTs/TPU1; (b) CNF-CNTs/TPU2; (c) CNF-CNTs/TPU3; (d) CNF-CNTs/TPU4)

TPU2、CNF-CNTs/TPU3 复合薄膜裂纹之间的连接已断开，导电通路被破坏，导致应变响应失效。相反，CNF-CNTs/TPU4 复合薄膜仍可在 400% 应变量下保持响应性，其裂纹形貌无法清晰辨认。可知，相同应变下，CNF 的羧基含量越少，CNF-CNTs/TPU 复合薄膜产生的裂纹宽度越大。这是由于羧基含量小的 CNF-CNTs 分散性较差，絮聚体更多，导致 CNF-CNTs 填料无法有效地通过真空抽滤负载于 TPU 多孔网络中。因此，CNF-CNTs 导电层在拉伸过程中产生宽度更大的裂纹。

图 8 为 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜拉伸-释放后的 SEM 图像。可见，CNF 羧基含量越少，CNF-CNTs/TPU 复合薄膜裂纹间隙的宽度越大。CNF 羧基含量较小的 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的裂纹间隙较大，当应变量达到一定程度时，裂纹间隙的不断增大导致相邻 CNF-CNTs 导电层之间的连接处断开，导电通路受到破坏，电子传输受阻，因此在大的应变量下无法有效监测电信号。CNF 羧基含量最大的 CNF-CNTs/TPU4 复合薄膜的裂纹间隙最小。由图 8(e) 可以看出，原本在拉伸过程中断开的导电层在 CNF-CNTs/TPU4 复合薄膜恢复形变后会发生重叠现象，从而产生轻微褶皱。由图 8(f) 可见，在裂纹间隙处相邻的导电层边缘延伸出一定数量的 CNTs，这部分 CNTs 可以通过相互搭接

形成导电通路。此外，相邻的 CNTs 之间具有隧道效应，电子迅速穿越势垒进行传输，形成有效的导电通路。因此，CNF 羧基含量的提高有助于 CNTs 的分散，CNF-CNTs/TPU 复合薄膜在拉伸过程中产生的裂纹间隙更小，有效的导电通路更多，从而保证 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜在大应变范围内稳定的响应性。

3 结论

(1) 采用 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO) 氧化法制备的纳米纤维素(CNF) 羧基含量越高，碳纳米管(CNTs) 的分散效果越好。制备了最终浓度依次为 42.7 mg/L、94.3 mg/L、136.8 mg/L、170.6 mg/L 的 CNF-CNTs 分散液。

(2) 采用静电纺丝结合真空抽滤法制备的 CNF-CNTs/热塑性聚氨酯(TPU) 复合薄膜随着 CNF 羧基含量的提高，其应变响应范围逐渐扩大。当 CNF 羧基含量为 1.698 mmol/g 时，CNF-CNTs/TPU 复合薄膜的应变响应范围为 507%，同时灵敏度系数达到 335，综合应变响应性能最佳。

(3) 相同应变量下，CNF 羧基含量越高，CNF-CNTs/TPU 复合薄膜拉伸过程中产生的裂纹宽度及裂纹间隙越小，有效导电通路更多，保证了 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜在大应变范围内稳定的响应性。

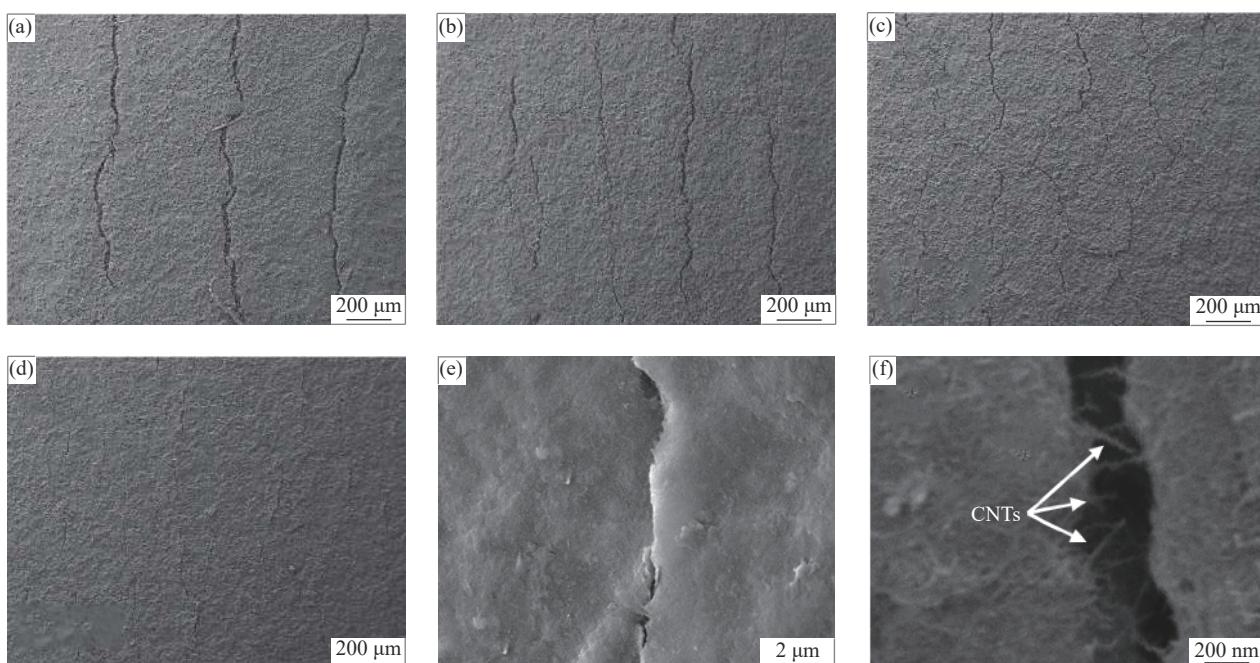


图 8 CNF-CNTs/TPU 复合薄膜拉伸-释放后的 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of CNF-CNTs/TPU composite films ((a) CNF-CNTs/TPU1, (b) CNF-CNTs/TPU2, (c) CNF-CNTs/TPU3, (d) CNF-CNTs/TPU4, (e) CNF-CNTs/TPU4's crack, (f) Magnification of CNF-CNTs/TPU4's crack)

参考文献：

- [1] ZHU B W, WANG H, LIU Y Q, et al. Skin-inspired haptic memory arrays with an electrically reconfigurable architecture[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(8): 1559-1566.
- [2] TRUNG T Q, LEE N E. Recent progress on stretchable electronic devices with intrinsically stretchable components[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(3): 1603167.
- [3] LIM S, SON D, KIM J, et al. Transparent and stretchable interactive human machine interface based on patterned graphene heterostructures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 25(3): 375-383.
- [4] LEE J, KWON H, SEO J, et al. Conductive fiber-based ultra-sensitive textile pressure sensor for wearable electronics[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(15): 2433-2439.
- [5] HEMPEL M, NEZICH D, KONG J, et al. A novel class of strain gauges based on layered percolative films of 2D materials[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5714-5718.
- [6] ZHENG Y, LI Y, LI Z, et al. The effect of filler dimensionality on the electromechanical performance of polydimethylsiloxane based conductive nanocomposites for flexible strain sensors[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 139: 64-73.
- [7] ZHANG M, WANG C, WANG H, et al. Carbonized cotton fabric for high-performance wearable strain sensors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 27(2): 1604795.
- [8] HWANG B U, LEE J H, TRUNG T Q, et al. Transparent stretchable self-powered patchable sensor platform with ultrasensitive recognition of human activities[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(9): 8801-8810.
- [9] SHI G, ZHAO Z, PAI J H, et al. Highly sensitive, wearable, durable strain sensors, and stretchable conductors using graphene/silicon rubber composites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(42): 7614-7625.
- [10] LU N S, LU C, YANG S X, et al. Highly sensitive skin mountable strain gauges based entirely on elastomers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(19): 4044-4050.
- [11] ZHU H F, WANG X W, LIANG J, et al. Versatile electronic skins for motion detection of joints enabled by aligned few-walled carbon nanotubes in flexible polymer composites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(21): 1606604.
- [12] KIM B S, SHIN K Y, PYO J B, et al. Reversibly stretchable, optically transparent radio-frequency antennas based on wavy Ag nanowire networks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(4): 2582-2590.
- [13] LI X M, YANG T T, YANG Y, et al. Large-area ultrathin graphene films by single-step Marangoni self-assembly for highly sensitive strain sensing application[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(9): 1322-1329.
- [14] ZHUL L, ZHOU X, LIU Y, et al. Highly sensitive, ultrastretchable strain sensors prepared by pumping hybrid fillers of carbon nanotubes/cellulose nanocrystal into electrospun polyurethane membranes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(13): 12968-12977.
- [15] HU W, NIU X, ZHAO R, et al. Elastomeric transparent capacitive sensors based on an interpenetrating composite of silver nanowires and polyurethane[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(8): 083303.
- [16] BAE S H, LEE Y, SHARMA B K, et al. Graphene-based transparent strain sensor[J]. *Carbon*, 2013, 51: 236-242.
- [17] KONG J H, JANG N S, KIM S H, et al. Simple and rapid micropatterning of conductive carbon composites and its application to elastic strain sensors[J]. *Carbon*, 2014, 77: 199-207.
- [18] HAJIAN A, LINDSTROM S B, PETTERSON T, et al. Understanding the dispersive action of cellulose nanofiber for carbon nanomaterials[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(3): 1439-1447.
- [19] 方志强. 高透明纸的制备及其在电子器件中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- FANG Z Q. Highly transparent paper for electronic devices[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014(in Chinese).
- [20] 何文, 李吉平, 金辉, 等. 毛竹纳米纤维素的烷基化改性[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2016, 40(2): 144-148.
- HE W, LI J P, JIN H, et al. Alkylated modification of bamboo cellulose nanofiber[J]. *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Science Edition)*, 2016, 40(2): 144-148(in Chinese).
- [21] HAMED M M, HAJIAN A, FALL A B, et al. Highly conducting, strong nanocomposites based on cellulose nanofiber-assisted aqueous dispersions of single-wall carbon nanotubes[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3): 2467-2476.
- [22] LI Y, ZHU H, SHEN F, et al. Cellulose nanofiber as green dispersant for two-dimensional energy materials[J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 346-354.
- [23] 吴波, 邵发宁, 何文, 等. TEMPO氧化纤维素纳米纤丝对多壁碳纳米管分散性的影响[J]. 复合材料学报, 2019, 36(9): 2212-2219.
- WU B, SHAO F N, HE W, et al. Dispersion effect of TEMPO oxidized cellulose nanofibrils on multi-walled carbon nanotubes[J]. *Acta Materia Composita Sinica*, 2019, 36(9): 2212-2219 (in Chinese).
- [24] 朱朋辉, 陈港, 欧华杰, 等. 纳米纤维素/碳纳米管复合薄膜的制备及湿敏性能[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2019, 47(8): 129-135.
- ZHU P H, CHEN G, OU H J, et al. Preparation and humidity sensitive performance of nanocellulose/carbon nanotube composite films[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2019, 47(8): 129-135(in Chinese).
- [25] PARK B, KIM J, KANG D, et al. Dramatically enhanced mechanosensitivity and signal-to-noise ratio of nanoscale crack-based sensors: Effect of crack depth[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(37): 8130-8137.