

文章编号: 1008-9357(2025)02-0167-10

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250110001

紫外光辅助墨水直写制备基于银的柔性应变传感器

康佳仪, 祁亚婷, 朱 叶

(江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 以光固化硅树脂(Si-350)为低聚物、丙烯酸异冰片酯(IBOA)为单体、气相二氧化硅纳米颗粒(A200)为流变改性剂、片状银粉为导电填料,设计了可打印硅树脂为基底层、导电银浆为功能层,利用紫外光(UV)辅助墨水直写实现柔性基底层和图案化功能层的连续打印,制备一体化电阻式柔性应变传感器。利用旋转流变仪对基底层和功能层墨水的流变性能进行测试,用四探针对功能层的导电性进行测试,用万能试验机和万用表对传感器的力学性能和传感性能进行表征与测试。结果表明,树脂 Si-350 与单体 IBOA 质量比为 2.5:1, A200 添加量($m(A200)/(m(Si-350)+m(IBOA))$)为 9% 的基底层具有最佳的力学性能。功能层中银的质量分数为 70%、线条尺寸为 0.30 mm 的传感器表现出优异的灵敏度和力学性能,能承受 180% 以上的应变。进一步对功能层线形进行优化设计,曲线形结构的传感器综合性能最佳,具备抗扭转和弯曲能力,可实现对人体运动的实时监测,展现出在柔性可穿戴电子设备领域的广阔应用前景。

关键词: 3D 打印; 紫外辅助墨水直写; 导电银浆; 柔性应变传感器; 图案化功能层

中图分类号: TP212

文献标志码: A

Preparation of Flexible Strain Sensor Based on Ag by UV-Assisted Ink Direct Writing

KANG Jiayi, QI Yating, ZHU Ye

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Printable silicone resin is designed as the base layer and conductive silver paste is designed as the functional layer using UV-curing silicone resin (Si-350) as the low polymer, isobornyl acrylate (IBOA) as the monomer, fumed silica (A200) as the rheological modifier and flake silver as the conductive filler. UV-assisted ink direct writing is employed to realize the continuous printing of flexible substrate and patterned conductive functional to fabricate integrated resistance flexible strain sensor. The rheological properties of the base layer and the functional layer inks were characterized by rotational rheometer. The conductivity of the functional layer was tested by four probe tester. The mechanical properties and sensing properties of the sensor were evaluated through universal testing machine and multimeter. The results demonstrate that when the mass ratio of resin Si-350 to monomer IBOA is 2.5:1 and the addition amount of A200 ($m(A200)/(m(Si-350)+m(IBOA))$) is 9%, the substrate ink has good printability and the substrate has the best mechanical properties. The functional layer with 70% silver mass fraction shows good printability and conductivity. The sensor with functional layer containing 70% silver mass fraction and 0.30 mm line width exhibits excellent sensitivity and mechanical properties. It can withstand strain exceeding 180%. By

收稿日期: 2025-01-10

作者简介: 康佳仪(2000—),女,硕士生,研究方向为柔性传感。E-mail: 6220609003@stu.jiangnan.edu.cn

通信联系人: 朱 叶, E-mail: zhuye@jiangnan.edu.cn

引用格式: 康佳仪, 祁亚婷, 朱 叶. 紫外光辅助墨水直写制备基于银的柔性应变传感器 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(2): 167-176.

Citation: KANG Jiayi, QI Yating, ZHU Ye. Preparation of Flexible Strain Sensor Based on Ag by UV-Assisted Ink Direct Writing [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(2): 167-176.

designing the functional layer in linear shape through ink direct writing printing, the sensor with curved structure exhibits optimal comprehensive performances with the ability to resist torsion and bending. This sensor is capable of monitoring human movements and holds significant potential for applications in the field of flexible wearable electronic devices.

Key words: 3D printing; UV assisted ink direct writing; conductive silver paste; flexible strain sensor; patterned functional layer

柔性应变传感器凭借其优异的柔韧性和强大的适形能力已被广泛应用于人体健康监测和智能机器人制造等领域^[1-3]。根据传感机理不同,柔性应变传感器可分为电容式、压电式、摩擦电式和电阻式四大类^[4]。电阻式柔性应变传感器传感功能的实现是基于应变过程中电阻的改变,典型的电阻式柔性应变传感器由基底层、功能层和电极三部分组成。基底层赋予传感器柔软、可拉伸、可回弹的特性,目前应用较为广泛的基底材料有聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[5]、热塑性聚氨酯(TPU)^[6]等。功能层赋予传感器导电性及应变传感特性,一般由大量的导电填料和起黏合功效的聚合物共混^[7]而成,当应变发生时其内部极易出现微裂纹,电阻发生变化从而实现传感,但同时也导致在大应变的情况下导电通路遭到大量破坏使传感失效,致使传感器的整体检测范围较窄。相较而言,构建抗拉伸图案(如蛇形、网格以及花形等)结构的功能层^[8-11],利用结构的缓冲作用可以拓宽传感器的检测范围,满足大应变条件下的传感需求。构建复杂结构功能层的方法主要有丝网印刷^[12]、光刻^[13]以及近些年被大量研究的新型 3D 打印技术^[14]。

墨水直写(Ink Direct Writing, DIW)^[15]是一种基于挤出的 3D 打印技术,依靠墨水的剪切变稀等流变特性在墨水固化前打印出复杂的二维或三维立体结构,后续再通过溶剂挥发、热固化或光固化等来实现器件的制备。可穿戴电子设备通常由多种功能材料制备而成,其结构复杂、成型工艺繁琐,而 DIW 打印材料的多样性及构建多种结构的灵活性为可穿戴电子设备的制备提供了新思路^[16]。为实现器件的复杂性和功能性,多种功能材料的 DIW 打印技术^[17]应运而生,其主要通过调配墨水组分,搭建具有多个通道的打印喷嘴来实现,借助多个打印喷嘴的连续协同工作,将各类体系组件集成到一个单一的结构或设备中^[18]。

DIW 技术适用于打印具有一定自保形能力的墨水,而对于具有一定流动性、保形能力稍差的墨水,当打印程序未执行完毕时,其打印结构容易出现坍塌现象,给打印精度的控制带来困难。因此,现阶段常在 DIW 过程中引入外场辅助手段,在保证材料基本性能的同时实现对打印尺寸精度的有效控制。外场辅助的方式主要有凝固浴、紫外光(UV)、激光等,其中 UV 辅助 DIW 技术^[19]按照打印路径控制打印头进行移动,在打印过程中 UV 灯跟随喷嘴进行移动,实现了墨水的实时固化保形,确保打印器件不会因重力而坍塌或失真,对于多层器件的层层连续打印十分友好。

具有高灵敏度、宽检测范围和强耐久性的柔性应变传感器可以长时间精确检测微应变和大变形,在心脏跳动、声带颤动以及运动过程中关节弯曲等人体基本生理信号的监测领域展现出巨大的应用潜力。然而,同时实现高灵敏度和宽检测范围仍是一个难题,目前通过优化功能层配方和设计功能层图案结构可有效提高传感器的性能。He 课题组^[20]采用双喷头 DIW 打印机,连续打印热固化 Ecoflex 墨水和多壁碳纳米管(MWCNT)/Ecoflex 复合墨水,实现了基底层和功能层的连续制备,但热固化反应时间较长。UV 辅助与多喷嘴相结合的多种功能材料墨水直写打印技术具有显著优势,包括广泛的材料适用性、快速的原位固化、灵活的结构设计以及多层结构的连续构建能力,为快速灵活制备柔性应变传感器提供了新思路。

本文以 UV 辅助 DIW 的打印方式制备柔性应变传感器,通过调配柔性基底层和导电功能层的可打印墨水,实现基底层和图案化功能层的连续制备,并通过功能层图案结构的设计实现柔性应变传感器的检测范围和灵敏度调控。以具有较好柔性的光固化硅树脂(Si-350)为基底层、导电银浆为功能层,通过流变仪对基底层和功能层墨水性能进行分析和研究,并利用传感器对柔性应变传感器的传感性能进行测试。研究结果证明 DIW 技术具有很强的通用性,可以很容易地实现多种功能材料的 3D 打印。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

Si-350: 工业级,江西日越新材料有限公司;丙烯酸异冰片酯(IBOA): 工业级,长兴合成树脂(常熟)有限

公司;气相二氧化硅纳米颗粒(A200):工业级,巴斯夫有限公司;片状银粉(1 μm):工业级,上海巷田纳米材料有限公司;2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯(TPO-L)、硅烷偶联剂(A151):分析纯,上海阿达玛斯试剂有限公司;2-异丙基硫杂蒽酮(ITX):分析纯,上海迈瑞尔生化科技有限公司。

1.2 仪器与表征

傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet670型,美国赛默飞世尔科技有限公司):测试样品均匀涂敷在KBr盐片上,紫外固化灯辐照强度为10 mW/cm²,设置扫描次数4次,图谱分辨率为4 cm⁻¹,根据辐照前后双键特征峰的峰面积变化来量化双键转化率。

旋转流变仪(HAAKE MARS60型,美国赛默飞世尔科技有限公司):测试柔性基底层墨水及功能层墨水的流变行为,温度25 °C;稳态流变测试设定剪切速率为10⁻²~10² s⁻¹,得到墨水黏度与剪切速率的关系;振荡流变测试固定振荡频率为1 Hz,设定剪切应力为10~10⁴ Pa,得到墨水模量与剪切应力的关系;采用阶段性模量测试的方法进行触变性测试。

拉伸试验机(MTS criterion model 43型,美特斯工业系统(中国)有限公司深圳分公司):室温下根据GB/T 528—2009测试标准,对哑铃状打印样条进行拉伸性能测试,拉伸速率为20 mm/min,应力-应变测试设置拉伸直到断裂,循环拉伸设置应变为50%,次数1次。

超景深三维显微镜(KH-8700型,日本hirox公司):观察打印线条的显微图像。

四探针测试仪(RTS-9型,广州四探针科技有限公司):测试1 cm×1 cm的正方形打印样品的方阻。

万用表(B35型,福建利利普光电科技有限公司):与拉伸试验机联用,拉伸速率10 mm/min,实时记录拉伸过程中应变及电阻,直至电阻无限大时结束实验。灵敏度(GF)由公式(1)计算所得:

$$GF = \frac{\Delta R}{R_0 \varepsilon} \quad (1)$$

其中: R_0 是初始电阻, ΔR 是测试电阻(R)与初始电阻的差值($R-R_0$), ε 是传感器失效前的最大应变。

1.3 实验步骤

柔性基底层打印墨水的制备:在避光条件下,将10 g树脂Si-350、4 g活性单体IBOA和0.28 g光引发剂TPO-L混合均匀,然后加入1.26 g流变改性剂A200,将混合物放入高速分散机中以2500 r/min的速率球磨2 min使其混合均匀。打印前,将柔性基底层墨水装入紫外线阻隔注射器筒中,离心脱泡备用。

功能层打印墨水的制备:在避光条件下,将2 g树脂Si-350、4 g单体IBOA、0.12 g光引发剂TPO-L和0.12 g光引发剂ITX混合均匀,再按比例加入相应质量的片状银粉及A151,将混合物放入高速分散机中以3000 r/min的速率球磨2 min使其混合均匀。打印前将功能层墨水装入紫外线阻隔注射器筒中,离心脱泡备用。

柔性应变传感器的制备:使用实验室自制的带有紫外固化灯(OmniCure S2000型,埃赛力达科技(深圳)有限公司)的双喷头墨水直写打印机制备柔性应变传感器。打印路径的预制代码由G代码编译,写入打印机后由计算机程序控制三轴移动,与空压机连接的点胶机在气压的作用下将墨水从注射器筒中挤出,并按照编码的打印路径进行打印。在打印前分别将消泡处理后的装有柔性基底层打印墨水和功能层打印墨水的料筒架在工作台上,首先打印柔性基底,然后切换至导电功能层打印墨水,在基底的上层打印图案化功能层,打印装置见图1。在打印过程中,紫外固化灯跟随打印喷嘴进行移动,以6 mW/cm²的功率强度实时辐照以实现原位固化。打印完成后,将打印的传感器件在紫外辐照下进一步固化5 min,随后用低温导电胶在功能层的两端黏

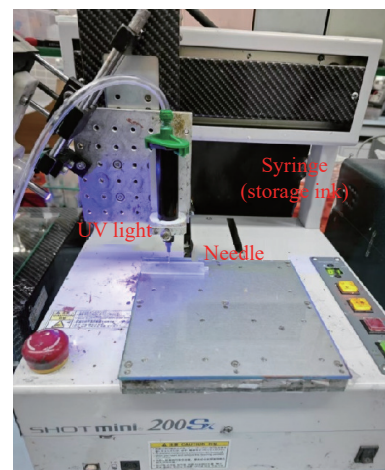


图1 UV辅助墨水直写3D打印实验装置图

Fig. 1 Image of UV-assisted ink direct writing 3D printing experiment device

结上铜导线。待导电胶固化后在其表面浇筑一层光固化封装墨水,使封装完成。UV 辅助墨水直写制备基于银的柔性应变传感器示意图如图 2 所示。

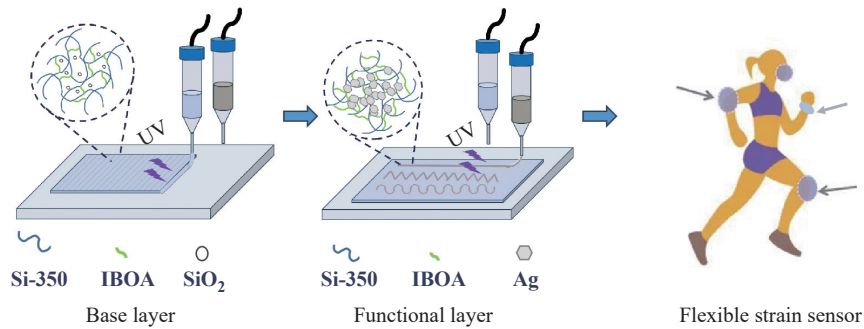


图 2 UV 辅助墨水直写制备基于银的柔性应变传感器示意图

Fig. 2 Schematic diagram of UV-assisted DIW fabrication of Ag-based flexible strain sensor

2 结果与讨论

2.1 柔性基底层打印墨水的设计及可打印性研究

Si-350 与 IBOA 的质量比($m(\text{Si-350})/m(\text{IBOA})$)对混合树脂力学性能的影响如图 3(a)所示。随着 IBOA 含量的增大,材料的断裂伸长率和强度整体呈上升趋势,当 $m(\text{Si-350})/m(\text{IBOA})=1.0$ 时,材料的强度显著增加但可承受的应变减小,这主要是由于 IBOA 相较于 Si-350 脆性较大,过多的加入会影响材料的柔韧性和延展性。为探究 $m(\text{Si-350})/m(\text{IBOA})$ 对混合树脂弹性的影响,对材料进行循环拉伸测试,结果如图 3(b)所示。随着 IBOA 含量的增大,循环拉伸的滞后环面积增大,表明材料的弹性变差。因此,最终确定 $m(\text{Si-350})/m(\text{IBOA})=2.5$ 。

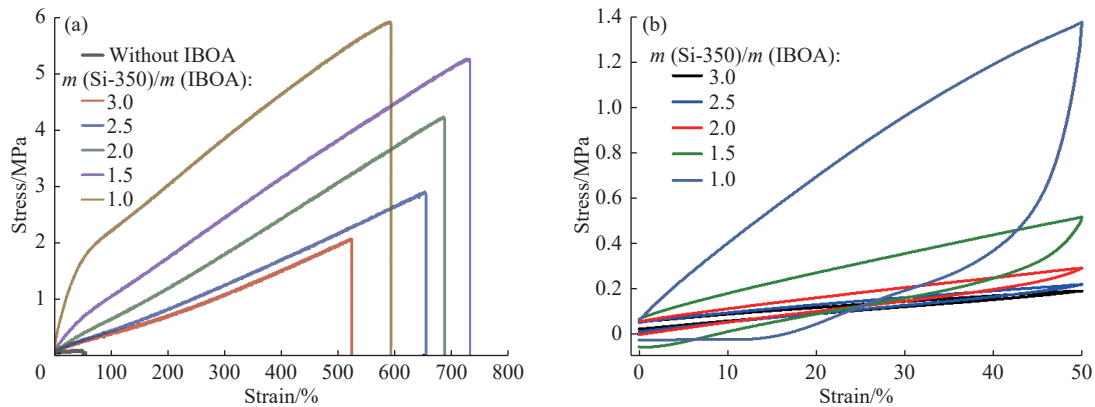


图 3 Si-350 与 IBOA 混合树脂的(a)应力-应变及(b)循环拉伸曲线

Fig. 3 (a) Stress-strain and (b) cyclic tensile curves of resin mixing Si-350 and IBOA

墨水直写技术要求墨水既能顺利从喷嘴中挤出又要在挤出后短暂地保持形状,因此打印墨水需要具备良好的流变性能。Si-350 与 IBOA 的混合物黏度较低,不具备剪切变稀特性,也无法实现自保形。因此,在 Si-350 与 IBOA 中加入气相二氧化硅 A200,并探究了 A200 添加量($m(\text{A200})/(m(\text{Si-350})+m(\text{IBOA}))$)对墨水流变特性的影响。如图 4(a)所示,随着 A200 添加量的增加,墨水的黏度呈上升趋势。这是由于 A200 表面大量的羟基使得二氧化硅之间形成氢键作用,二氧化硅连在一起形成网络,A200 添加量越大,墨水中形成的氢键越多,当 A200 添加量大于 0.07 时,墨水表现出较为明显的剪切变稀特性。通过模量测试(图 4(b))可知,当 A200 添加量小于 0.09 时,墨水在低剪切力下损耗模量(G'')高于储能模量(G'),呈现类液态,在打印过程中无法实现短时间内的自保形。当 A200 添加量为 0.09 和 1.10 时,在低剪切应力下,两种墨水的 G' 始终大于 G'' ;在高剪切应力下,墨水的 G' 与 G'' 迅速下降,并出现屈服点,屈服应力分别为 90 Pa 和 266 Pa。当打印时施加

的剪切力小于屈服点时, $G' > G''$, 墨水呈现类固态, 从而保证墨水从喷嘴中挤出后能够实现自保形。因此, A200 添加量为 0.09 和 1.10 的墨水具备良好的可挤出性和自保形性。A200 作为无机填料加入到树脂中会增强材料力学强度, 同时降低材料的延展性和弹性。综合考虑力学性能与流变特性之间的平衡, 确定 A200 添加量最佳为 0.09。

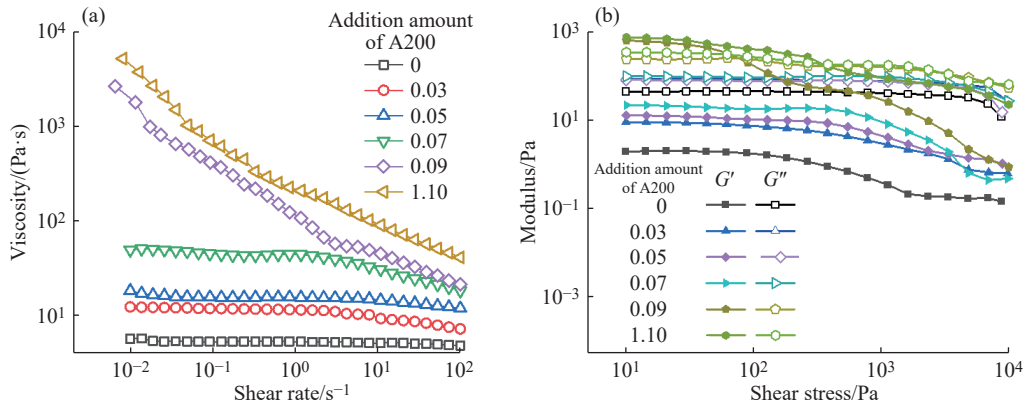


图 4 不同 A200 添加量下, 基层墨水的(a)黏度曲线及(b)模量曲线

Fig. 4 (a) Viscosity curves and (b) modulus curves of underlayer inks with different addition amounts of A200

为了探究墨水在挤出后的固化过程, 通过红外与流变仪联用装置来实时监测不同光照时间下墨水的双键转化率(图 5(a))和模量(图 5(b))。如图 5(a)所示, 前 30 s 为稳态测试, 第 30 s 打开紫外灯后, 墨水的双键转化率在 10 s 内迅速增加至 80%。同时, 如图 5(b)所示, 储能模量也在 10 s 内迅速增加至 10^6 Pa。这表明在紫外光的辐照下墨水可以迅速固化, 从而保证了打印精度, 避免了后续打印过程中基底结构的坍塌变形。图 5(a)中的插图对比了有、无 UV 辅助的打印器件, 可以看出, UV 辅助不仅保证了线条在挤出后可迅速固化, 避免墨水因流动而导致的失真, 同时也确保了立体结构不会坍塌。

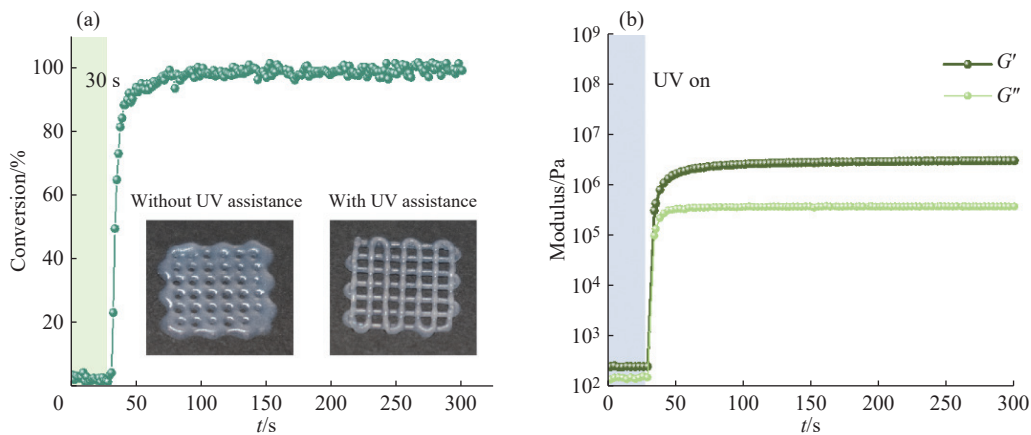


图 5 基层墨水的实时 UV 固化: (a)双键转化率及(b)模量(插图为墨水在有无 UV 辅助下的打印件图)

Fig. 5 Real-time UV curing of underlayer inks: (a) double bond conversion and (b) modulus (Inset: digital photo of ink with or without UV-assisted print samples)

2.2 功能层墨水的设计和可打印性能研究

为了保证基层与功能层之间具有良好的界面结合力, 功能层墨水同样以 Si-350 为主体树脂, IBOA 为单体, TPO-L 和 ITX 为引发剂, 并通过加入 $1 \mu\text{m}$ 的片状 Ag 来实现墨水的导电性。由于重力影响, Ag 墨水在长时间放置后会发生沉降, 导致储存稳定性较差, 不利于打印的进行。高比例银粉的加入可增大墨水黏度, 从而抑制银的沉降行为, 当 Ag 质量分数($w(\text{Ag})$)为 60%~80% 时, 墨水具有长期稳定性, 此时墨水的导电性能结果如图 6(a)所示。随着 $w(\text{Ag})$ 的增大, 电导率呈上升趋势, 当 $w(\text{Ag})$ 为 70% 时, 电导率达到 2000 S/cm , 这表明随着 $w(\text{Ag})$ 的增大, 片状 Ag 之间的搭接更紧密, 形成的导电通路更多, 因此电导率增大。当 $w(\text{Ag})=80\%$ 时, 电导率略有下降, 这可能是由于 $w(\text{Ag})$ 较大导致 Ag 之间出现团聚, 从而影响材料整体的电导率。

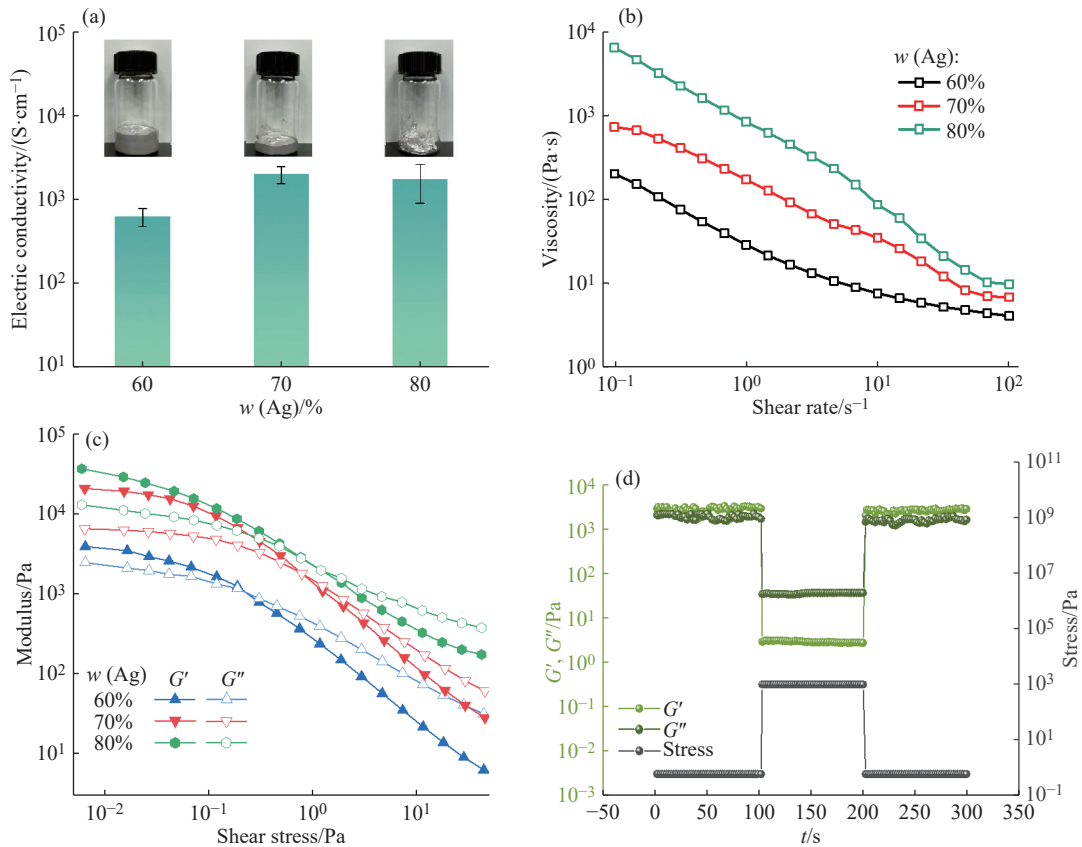


图 6 功能层墨水的(a)电导率(插图为墨水的数码照片)、(b)黏度和(c)模量;(d) $w(\text{Ag})$ 为 70% 的墨水触变性曲线

Fig. 6 (a) Conductivity(Inset: digital photos of inks); (b) viscosity and (c) modulus of functional layer ink; (d) Ink thixotropy curves with $w(\text{Ag})$ is 70%

对不同 $w(\text{Ag})$ 下墨水的流变性能进行测试, 结果如图 6(b) 所示, 3 种墨水均出现剪切变稀现象。在较小的剪切速率下, 片状 Ag 无序的排列阻碍了墨水的流动, 导致墨水黏度较大, 当剪切力增大时, 片状的银粉倾向于规整排列, 因此黏度降低, 出现剪切变稀现象。随着 $w(\text{Ag})$ 的增大, 墨水黏度也呈现增大趋势。

3 种墨水的振荡流变测试结果如图 6(c) 所示。3 种墨水均具有屈服点, 即 G' 与 G'' 的曲线交点 ($G'=G''$) 所对应的应力为屈服应力, 当应力小于屈服应力时 ($G'>G''$), 墨水呈现类固态; 当应力大于屈服应力时 ($G'<G''$), 墨水呈现类液态, 这保证了墨水的顺利挤出和形状的保持。随着 $w(\text{Ag})$ 的增大, 屈服应力也呈现增大趋势, 这是因为 $w(\text{Ag})$ 越大墨水的黏度越大, 挤出所需的应力越大, 因此不易达到屈服点, 这也使得墨水保持类固态的应力范围更大。综合考虑, 确定 $w(\text{Ag})$ 为 70% 的墨水用于后续功能层的制备。

触变性测试是通过低剪切力-高剪切力-低剪切力三段流变测试模拟墨水在针筒中、挤出过程中以及沉积到基板上的过程, 良好的触变性使得墨水在快速的打印过程中能够快速响应, 从而保证了打印结构的精度。对 $w(\text{Ag})$ 为 70% 功能层墨水进行触变性测试, 结果如图 6(d) 所示。在 0.6 Pa 的低剪切力下, 墨水的储能模量大于损耗模量且保持恒定, 这保证了墨水能够稳定储存在打印针筒中。在 1000 Pa 的高剪切力下, 墨水的模量迅速降低, 当储能模量小于损耗模量时, 墨水呈现类液态, 有助于墨水的迅速挤出。当切换至低剪切力后, 模量又迅速升高, 且储能模量恒大于损耗模量, 墨水呈现类固态, 打印后结构的形状能够得到保持, 表明 $w(\text{Ag})$ 为 70% 的墨水具备较好的触变性。

为了探究墨水在挤出后的固化过程, 通过红外与流变仪联用装置实时监测不同光照时间下 $w(\text{Ag})$ 为 70% 的墨水的双键转化率(图 7(a)) 和模量(图 7(b))。由图 7(a) 可知, 墨水在辐照 300 s 后双键转化率可达到 80% 以上。图 7(b) 显示, 模量随着辐照时间的增加而逐渐增加, 且储能模量始终大于损耗模量。由于打印过程中实时辐照时间较短, 因此需要依靠墨水的自保形能力来支撑线条精度, 随后通过后固化来保证打印线条的完全固化。虽然 Ag 的加入对光固化墨水的固化进程有一定影响, 但 $w(\text{Ag})$ 为 70% 的墨水具有较好的自保形性, 可以满足 UV 辅助墨水直写的打印要求。根据超景深显微镜对打印线条的观察(图 7(c)), 证明通过

调节打印速率可实现 $w(\text{Ag})$ 为 70% 的功能层墨水打印出直径 0.41、0.30 mm 和 0.25 mm 的线条, 且打印线条平整, 边缘无锯齿状。

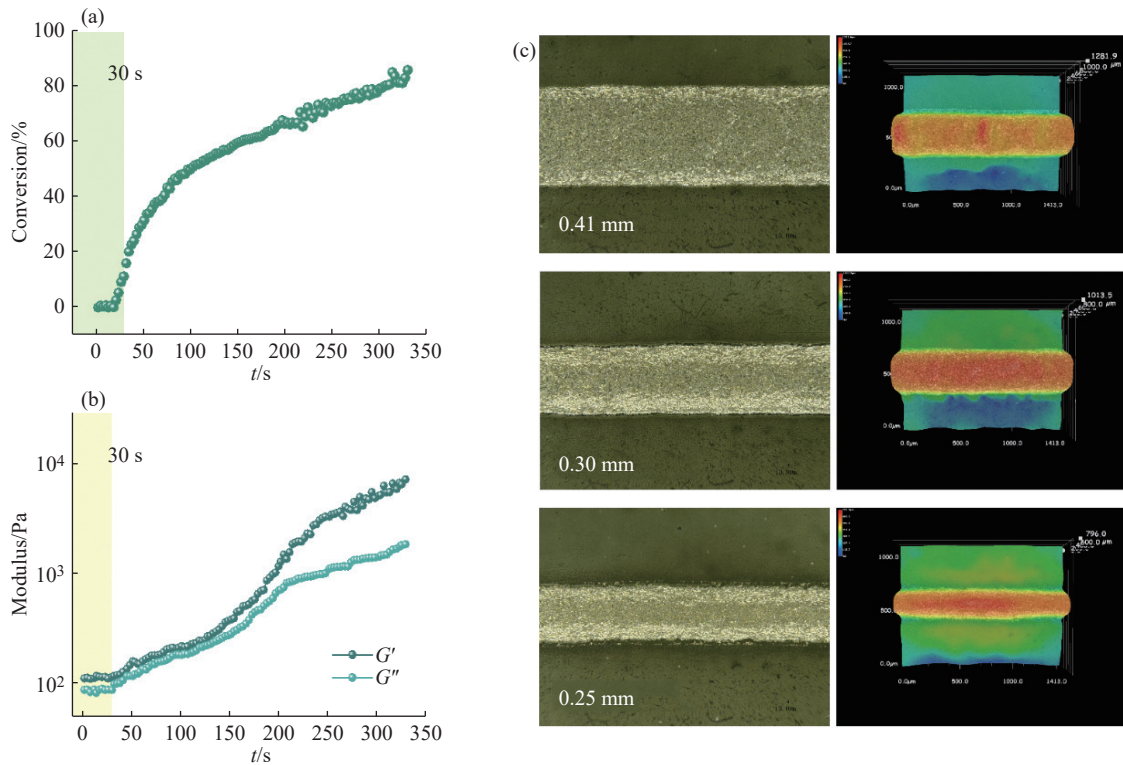


图 7 $w(\text{Ag})$ 为 70% 的墨水的 (a) 双键转化率、(b) 模量和 (c) 打印线条超景深图片

Fig. 7 (a) Double bond conversion, (b) modulus and (c) hyper-depth-of-field images of print line in ink while $w(\text{Ag})$ is 70%

2.3 柔性应变传感器的性能测试

通过 UV 辅助 DIW 制备了功能层为单根线条的柔性应变传感器, 测定了不同线条直径下传感器的性能 (图 8)。传感器的灵敏度随线条直径的减小而增大, 这主要是由于线条直径越小, 拉伸过程中应力越集中, 越容易产生缺陷, 从而产生较大的电阻变化。线条直径为 0.41、0.30 mm 的传感器应变均能达到 180%, 而直径为 0.25 mm 的传感器应变仅能达到 160%。综合考虑, 线条直径为 0.30 mm 的传感器综合性能较好。

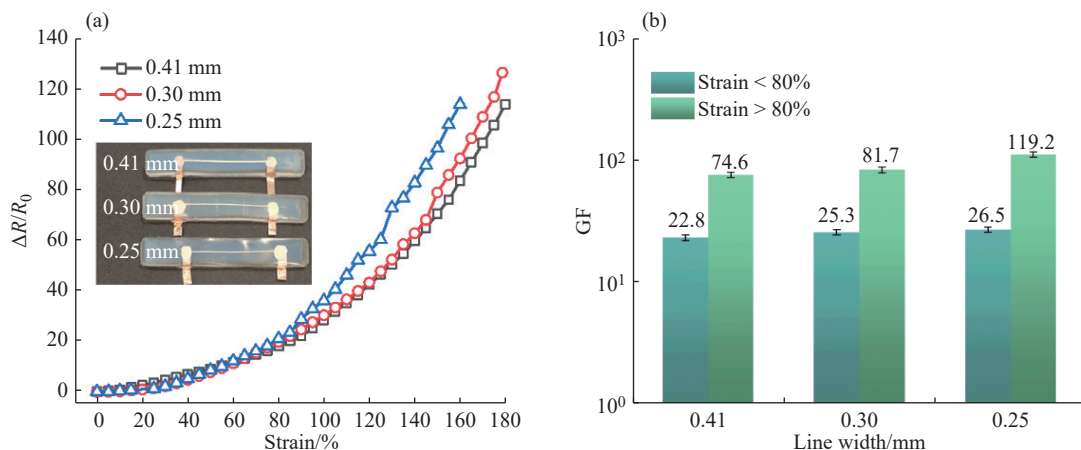


图 8 不同线宽的柔性应变传感器的 (a) 拉伸灵敏度和 (b) 灵敏度柱状图

Fig. 8 (a) Tensile sensitivity and (b) sensitivity bar charts of flexible strain transducer with different line widths

柔性应变传感器在初始状态下, 功能层表面平整无裂纹, Ag 片紧密堆叠排列; 在小应变下, 功能层表面有细小的微裂纹产生, 但仍保留大量的导电通路; 随着应变增加, 功能层表面产生更多尺寸更大的微裂纹; 当应变进一步增大时, 功能层表面的微裂纹扩展开。在应变增大的过程中, 功能层表面的微裂纹^[21-23]不断扩展,

使得 Ag 之间不能紧密搭接, 导电通路被破坏, 从而导致电阻的变化, 实现应变传感。

以 A200 添加量为 9% 的硅树脂为基层打印墨水, $w(\text{Ag})$ 为 70% 的银浆为功能层打印墨水, 通过 UV 辅助墨水直写制备了功能层线宽为 0.30 mm、形状为曲线的柔性应变传感器(图 9)。该传感器具备一定的抗扭转和弯曲性能, 且应变传感性能良好。为进一步探究该传感器的传感稳定性、耐久性及其运动传感特性, 对其进行循环拉伸测试及人体关节运动的传感测试。

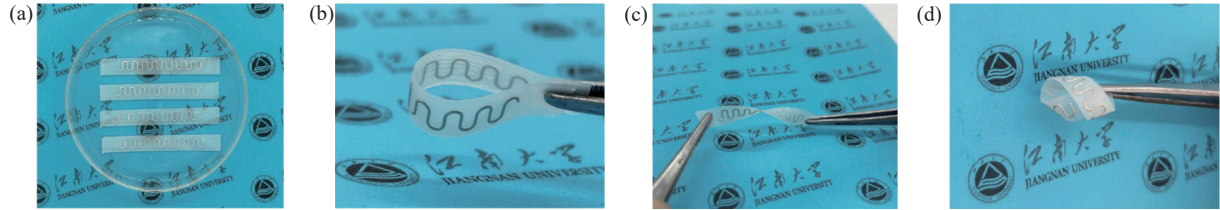


图 9 (a)曲线形柔性应变传感器及其(b)弯折、(c)扭转和(d)卷曲的数码照片

Fig. 9 (a) Curved flexible strain transducer and its (b) bending, (c) twisted and (d) curled digital photographs

对制备的曲线形柔性应变传感器进行不同应变、频率以及长时间的循环加载-卸载测试。设定加载-卸载速率为 50 mm/min, 应变为 10%、30% 和 50%, 各循环 5 次, 结果如图 10(a)所示, 电阻随施加应变的增加而增加, 且在循环加载-卸载过程中信号保持稳定。固定应变为 45%, 对传感器进行不同频率的循环加载-卸载测试(图 10(b)), 相对电阻变化峰值平稳且信号响应随频率的增加而规律性加快, 表明应变频率对传感器应变程度的响应无影响。在梯度循环拉伸(图 10(c))过程中, 该传感器也能保持较好的信号响应性, 进一步验证了传感器的可拉伸性和稳定性。在 50 mm/min 的拉伸速率和 50% 的应变条件下, 对传感器进行耐久性测试(图 10(d)), 在 3000 s 后电阻信号呈现较佳的可重复性和稳定性, 表明该应变传感器具有一定的耐疲劳性能。

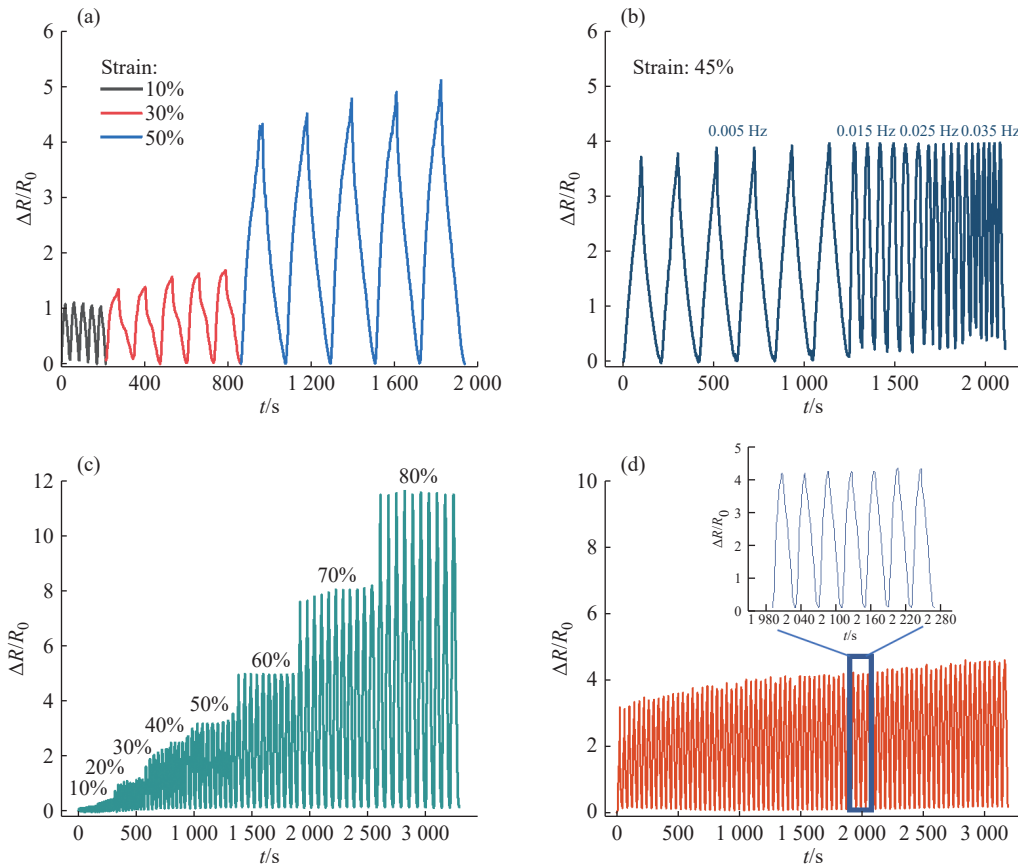


图 10 传感器在(a)10%~50%应变; (b)0.005~0.035 Hz应变频率; (c)10%~80%梯度应变和(d)50%应变情况下的循环加载-卸载测试

Fig. 10 Cyclic loading-unloading test of the sensor under the conditions of (a) 10%—50% strain, (b) 0.005—0.035 Hz strain frequency, (c) 10%—80% gradient strain and (d) 50% strain

将传感器与万用表连接, 随后将其贴在人体关节处, 记录关节弯曲过程中的电阻变化, 结果如图 11 所示。在手指、手腕、手肘和膝盖反复弯曲和伸直过程中, 该传感器能够根据应变的增大和减小呈现出电阻响应增大或减小的规律变化, 产生稳定的电阻响应, 从而实现人体关节运动的监测。该传感器在不同拉伸应变下具有规律、稳定、可重复的电阻信号, 因此可作为穿戴式应变传感器用于监测人体不同身体部位的运动。

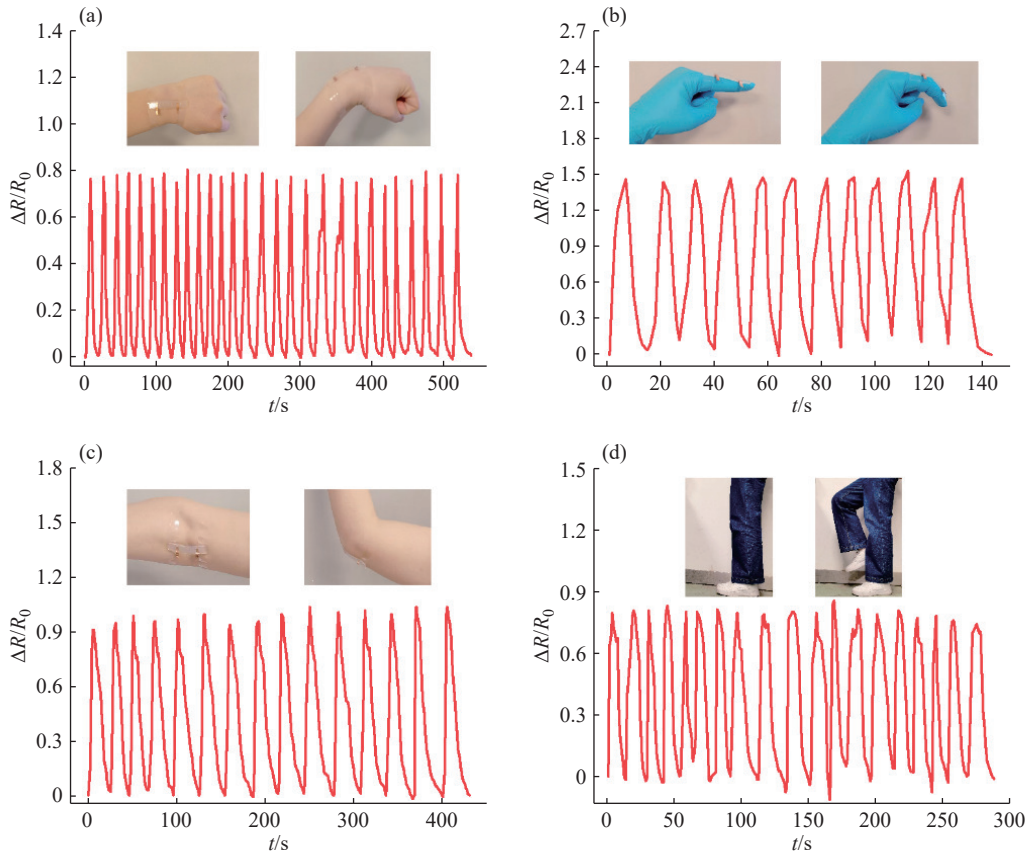


图 11 传感器对(a)手指、(b)手腕、(c)手肘和(d)膝盖弯曲的响应曲线

Fig. 11 Response curves of the sensor to (a) finger, (b) wrists, (c) elbows and (d) knee flexion

3 结 论

(1)通过紫外辅助墨水直写 3D 打印实现了柔性应变传感器的柔性基底层及图案化功能层的连续制备。

(2)以片状银粉为功能层的导电填料, 当功能层银质量分数为 70%, 线条直径为 0.30 mm 的直线形结构时, 所制备的柔性应变传感器综合性能较好, 其检测范围可达 180%, 小应变 ($<80\%$) 下灵敏度为 25.3, 大应变 ($>80\%$) 下灵敏度为 81.7。对传感器功能层结构进行优化设计, 曲线结构功能层的传感器综合性能最佳。

(3)该传感器可实现手指、手腕、手肘及膝盖弯曲信号的监测, 在人体运动监测方面具有一定潜力。

参考文献:

- [1] HENG W Z, SOLOMON S, GAO W. Flexible electronics and devices as human-machine interfaces for medical robotics [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(16): 2107902.
- [2] 孟兰, 杨春卿, 刘希臣, 张冬至. 可穿戴柔性电子应变传感器进展及其应用研究 [J]. *电子元件与材料*, 2024, 43(1): 14-22.
MENG L, YANG C Q, LIU X C, ZHANG D Z. Progress and application of wearable flexible electronic strain sensors [J]. *Electronic Components And Materials*, 2024, 43(1): 14-22.
- [3] KIM C C, LEE H H, OH K H, SUN J Y. Highly stretchable, transparent ionic touch panel [J]. *Science*, 2016, 353: 6300.

- [4] SHEN Z R, LIU F M, HUANG S, WANG H, YANG C, HANG T, TAO J, XIA W H, XIE X. Progress of flexible strain sensors for physiological signal monitoring [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2022, 211: 114298.
- [5] LIU L B, ZHANG X Z, XIANG D, WU Y P, SUN D, SHEN J B, WANG M H, ZHAO C X, LI H, LI Z Y, WANG P, LI Y T. Highly stretchable, sensitive and wide linear responsive fabric-based strain sensors with a self-segregated carbon nanotube (CNT)/polydimethylsiloxane (PDMS) coating [J]. *Progress in Natural Science-Materials International*, 2022, 32(1): 34-42.
- [6] PATTON S T, CHEN C G, HU J J, GRAZULIS L, SCHRAND A M, ROY A K. Characterization of thermoplastic polyurethane (TPU) and Ag-carbon black TPU nanocomposite for potential application in additive manufacturing [J]. *Polymers*, 2017, 9(1): 6-23.
- [7] OSMAN A, LU J. 3D printing of polymer composites to fabricate wearable sensors: A comprehensive review [J]. *Materials Science & Engineering R: Reports*, 2023, 154: 100734.
- [8] HOU S H, CHEN C, BAI L B, YU J S, CHENG Y H, HUANG W. Stretchable electronics with strain-resistive performance [J]. *Small*, 2024, 20(11): 2306749.
- [9] GUO R, ZHANG H L, CAO S L, CUI X J, YAN Z C, SANG S B. A self-powered stretchable sensor fabricated by serpentine PVDF film for multiple dynamic monitoring [J]. *Materials & Design*, 2019, 182: 108025.
- [10] 许利强, 孙权, 詹政, 杨润洪, 唐智杰, 鹿业波. 网格柔性应变传感器的制备及应用 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(2): 970-977.
XU L Q, SUN Q, ZHAN Z, YANG R H, TANG Z J, LU Y B. Fabrication and application of mesh flexible strain sensor [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(2): 970-977.
- [11] YANG Y P, WANG H J, HOU Y Y, NAN S Q, DI Y Y, DAI Y, LI F, ZHANG J. MWCNTs/PDMS composite enabled printed flexible omnidirectional strain sensors for wearable electronics [J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 226: 109518.
- [12] PAIMARD G, GHASALI EHSAN, BAEZA M. Screen-printed electrodes: Fabrication, modification and biosensing applications [J]. *Chemosensors*, 2023, 11(2): 113.
- [13] WANG Y Y, FEDIN I, ZHANG H, TALAPIN D. Direct optical lithography of functional inorganic nanomaterials [J]. *Science*, 2017, 357(6349): 385-388.
- [14] TAN H W, CHOONG Y Y C, KUO C N, LOW H Y, CHUA C K. 3D printed electronics: Processes, materials and future trends [J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 127: 100945.
- [15] SAADI M, MAGUIRE A, POTTACKAL N T, THAKUR M S H, LKRAM M, HART A J, AJAYAN P M, RAHMAN M M. Direct ink writing: A 3D printing technology for diverse materials [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(28): 2108855.
- [16] ZHANG Y B, SHI G, QIN J D, LOWE S E, ZHANG S Q, ZHAO H J, ZHONG Y L. Recent progress of direct ink writing of electronic components for advanced wearable devices [J]. *Acs Applied Electronic Materials*, 2019, 1(9): 1718-1734.
- [17] TRUBY R L, LEWIS J A. Printing soft matter in three dimensions [J]. *Nature*, 2016, 540(7633): 371-378.
- [18] ZHANG P, LEI I M, CHEN G D, LIN J S, ZHANG J J, CAI C C, LIANG X Y, LIU J. Integrated 3D printing of flexible electroluminescent devices and soft robots [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 4775.
- [19] LI H, JIN S W, LIM J H, LIM S. Solvent-assisted precipitation direct-write printing toward in-suit oriented β -phase polyvinylidene fluoride with tunable microarchitectures for energy harvesting and self-powered sensing [J]. *Applied Materials Today*, 2022, 29: 101633.
- [20] ZHONG F, CHEN S Q, CHEN S Y, ZHANG Y, YIN X Y, HE B W. Dual-nozzle extrusion printing of highly sensitive and durable strain sensor based on MWCNT/ecoflex composites [J]. *Ieee Sensors Journal*, 2023, 23(7): 6563-6570.
- [21] SUN H, FANG X D, FANG Z Y, ZHAO L B, TIAN B, VERMA P, MAEDA R, JIANG Z D. An ultrasensitive and stretchable strain sensor based on a microcrack structure for motion monitoring [J]. *Microsyst Nanoeng*, 2022, 8(1): 111.
- [22] REN X Y, ZHOU Y F, LU F Z, ZHAI L L, WU H, CHEN Z D, WANG C X, ZHU X F, XIE Y D, CAI P Q, XU J, TANG X L, LI J Q, YAO J, JIANG Q, HU B H. Contact lens sensor with anti-jamming capability and high sensitivity for intraocular pressure monitoring [J]. *ACS Sensors*, 2023, 8(7): 2691-2701.
- [23] PU J H, ZHAO X, ZHA X J, LI W D, KE K, BAO R Y, LIU Z Y, YANG M B, YANG W. A strain localization directed crack control strategy for designing MXene-based customizable sensitivity and sensing range strain sensors for full-range human motion monitoring [J]. *Nano Energy*, 2020, 74: 104814.

(责任编辑: 王吉晶)