

特约专栏

# 大形变条件下的导电弹性体研究进展

谢 安<sup>1</sup>, 张亦旻<sup>2</sup>, 张 明<sup>1</sup>

(1. 扬州大学化学化工学院, 江苏 扬州 225002)

(2. 神户大学系统情报研究科, 日本 神户 657-8501)

**摘 要:** 近年来, 智能材料发展迅速, 尤其是一些柔性的电子产品、可穿戴智能设备已经渐渐普及。有别于传统电子器件, 此类器件以其良好的可延展性、便携性、可穿戴性等特点, 给人们的生活带来了极大的便利。然而, 多数柔性电子器件仍存在形变能力差的缺点。综述了近年来导电弹性体, 特别是在大形变条件下使用的导电弹性体的结构设计、控制制备与性能优化等方面的研究进展, 提出了导电弹性体发展面临的困难与挑战, 并展望了导电弹性体及通过其制造的柔性电子器件的应用前景。

**关键词:** 柔性电子; 可穿戴设备; 大形变; 导电结构; 导电弹性体

**中图分类号:** TB332; TP212 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)10-0811-05

## Research Progress in Conductive Elastomers Applied Under the Condition of Large Deformation

XIE An<sup>1</sup>, ZHANG Yiyang<sup>2</sup>, ZHANG Ming<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

(2. Graduate School of System Informatics, Kobe University, Kobe 657-8501, Japan)

**Abstract:** In recent years, smart materials have developed rapidly. Flexible electronics and wearable devices, different from normal electronics, are increasingly popular because of their flexibility, portability and wearability. However, most of the applied flexible electronics are weak in deformation. This review focuses on structure design, control preparation and performance optimization of conductive elastomers, especially under large deformation. The challenges, difficulties and future development of conductive elastomers are also presented.

**Key words:** flexible electronics; wearable devices; large deformation; conducting structure; conductive elastomers

## 1 前 言

可弯曲屏幕、可穿戴电子设备等新产品的出现吸引了大众的眼球, 柔性器件的概念也很早就受到了广泛的关注。如今, 柔性器件已在诸多方面改变着人们的生活。长久以来, 对于柔性电子器件, 科学家及广大研究人员的眼光都集中在如何将传统以硅材料为基底的无机电子器件实现柔性化, 其中, 以美国伊利诺伊大学 Rogers 教授研究组为首的研究者在可延展柔性无机电子器件的

研究上已取得不错的成果<sup>[1, 2]</sup>。近年来, 另一种思路正逐渐成为研究热点: 以弹性体为基体材料, 研制一种柔性电子器件。本文综述了能在大形变条件下使用的导电弹性体材料的研究进展, 以及相关柔性器件在可印刷制造、运动监测等方面的应用内容。

## 2 柔性电子

传统微电子采用较硬的硅基板或平面玻璃, 产品强度高且不易变形。虽然这有利于保护电子元器件, 使其不易损坏, 但产品的延展性、柔韧性较差, 应用范围受到了极大的制约。特别是产品需要发生形变时, 传统电子器件便不能使用。在发生形变的同时保证电子元器件的完整、电路的畅通, 成为了急需解决的关键性问题, 也催生了一个新的名词——柔性电子。柔性电子是建立在可弯曲或可延展基板<sup>[3, 4]</sup>上的新兴电子技术。该技术

收稿日期: 2018-04-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50873085, 51273172)

第一作者: 谢 安, 男, 1988 年生, 讲师

通讯作者: 张 明, 男, 1958 年生, 教授, 博士生导师,

Email: lxyzhangm@yzu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.10.08

要求电子产品在弯曲、压缩或拉伸状态下仍能正常运行。目前,柔性电子在柔性显示器、人造皮肤、传感器、可穿戴设备等诸多领域都有应用<sup>[5-9]</sup>,其便携性、舒适性等优势已为人们的生活带来了极大便利。

柔性(可穿戴)电子器件是前沿科学研究热点之一<sup>[10-13]</sup>。柔性电子技术目前还处于起步阶段,没有统一的定义,不同领域的定义和内涵也不尽相同。特别是对于柔性电子基体材料,没有统一的要求与性能指标。多数具备变形能力的材料都被冠以柔性材料的称号,但在实际应用时变形量往往达不到要求,使得在实际应用中许多“柔性”材料并不能使用,特别是在需要发生大形变的领域,大形变导致的导电通路破坏会最终造成器件失效甚至器件破坏。

### 3 导电弹性体

人体运动过程中,可穿戴电子器件会发生不同程度的形变,这就要求其在具备良好电性能的前提下兼具优异的可拉伸性。目前可穿戴电子设备的制备方法主要有两种:一种是通过引入褶皱、波纹状图案、三维结构<sup>[14-18]</sup>来赋予器件良好的柔性。但是此方法制备过程复杂、成本高昂,难以实现商业化制备。另一种是采用本身具备柔性特征的导电材料进行电子器件构筑,该方法能够显著提高器件力学性能。但是由于缺乏高性能的可拉伸半导体材料,该方法的应用受到一定限制。由此可见,制备一种高性能的导电弹性体材料已成为一个关键问题。

传统橡胶、弹性体制品属于高分子材料,是典型的绝缘体。导电弹性体的制备一般通过物理共混法与化学接枝法实现。物理共混法通常是指将弹性体与导电填料共混制备,导电填料一般为金属材料、碳材料(导电炭黑、石墨烯、碳纳米管等)或共轭聚合物材料(聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺等)<sup>[19-24]</sup>。通过简单的混合,使得导电材料分散在弹性体基体中,在保证弹性体基本性能的同时实现从绝缘体到导体的转变。此制备方法简单易行,受到了广泛关注,但仍存在一些不容忽视的问题。首先,导电填料在弹性体基体中的分散不能保证充分均匀;第二,导电填料可能发生团聚现象;第三,在发生较大形变时,导电填料形成的导电网络会被破坏。近 10 年来,研究者围绕这些问题已开展了较多的相关工作,取得了一定的突破,但目前仍存在一些未解决的问题。导电弹性体的导电性受导电填料填充量的影响,保证高导电性需要相对高的填充量。而导电填料多为刚性粒子,填充在弹性体基体中会导致弹性体的模量迅速上升、断裂伸长率明显下降<sup>[25, 26]</sup>。制备一种兼具高导电

性与高弹性的导电弹性体成为了一个巨大的挑战。

### 4 大形变条件下的导电弹性体

为了避免大形变条件导致的电子器件破坏,柔性电子器件材料需要摒弃传统的可延展基板概念,从材料设计中将基板材料固定在具有优异弹性的弹性体材料上,从根本上解决电子器件中电路破坏的问题。同时,大形变刚性导电填料粒子造成的导电弹性体模量上升、弹性下降的现象极大地制约了导电弹性体的应用范围,尤其是在需要发生大形变的条件下。为了解决上述问题,研究者尝试了各种方法。Guggi Kofod 团队通过化学接枝法将聚苯胺(PANI)中的氨基与接枝了马来酸酐的 SEBS 中的马来酸酐键合,再与纯 SEBS 进行共混,制备了一种导电弹性体材料,在 PANI 体积分数 15% 以内、伸长率 180% 以内,保持了较好的导电率( $100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。<sup>[27]</sup>导电性与伸长率关系如图 1 所示。

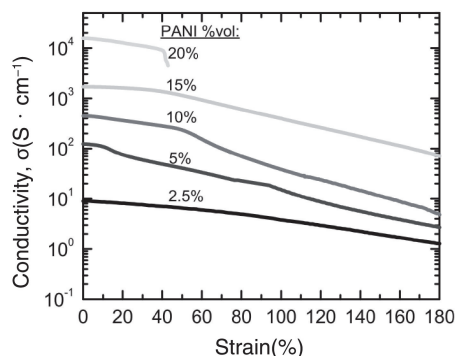


图 1 不同 PANI 含量 20/80 SEBS-g-MA/SEBS 材料的导电性、应变关系曲线<sup>[27]</sup>

Fig. 1 Conductivity versus strain of 20/80 SEBS-g-MA/SEBS for different amounts of PANI<sup>[27]</sup>

显然,有别于传统共混方法,Guggi Kofod 团队制备的导电弹性体大分子链上引入了共轭聚合物的侧链。引入的侧链为刚性链,会导致弹性体弹性下降,为保证良好的弹性,需要将接枝后的材料与相当数量的纯 SEBS 共混方可使用。此法有一定的局限性,但有助于保持弹性体的高导电性与高弹性。

Someya 团队<sup>[28]</sup>将微米级银薄片、氟橡胶与氟表面活性剂混合制备了一种导电性极佳的导电弹性体(制备流程及结构示意图如图 2),在 400% 定伸时导电率仍能达到  $935 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Ag 薄片和扩散的 Ag 离子可以进一步提高复合材料的电性能与力学性能。以此弹性体设计的传感器网络具有良好性能。同时验证了在表面活性剂存在时此导电弹性体具有更好的导电性(如图 3)。且以其制备的传感器器件在发生较大形变时结构保持良好(如图 4)。

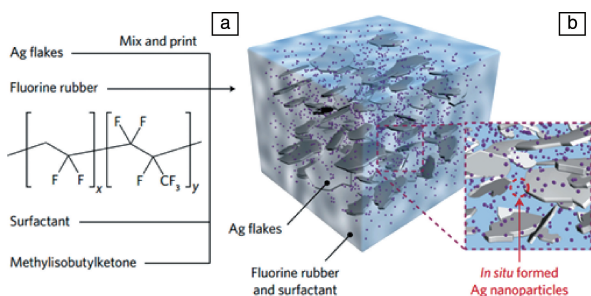


图 2 含有原位形成的银纳米颗粒导电弹性体制备流程(a)及其结构示意图(b), 银纳米颗粒由 4 种原料混合打印原位合成, 导电通路由微米级银薄片形成<sup>[28]</sup>

Fig. 2 Fabrication process of printable elastic conductors by in situ formation of silver nanoparticles from silver flakes(a) and the schematic of elastic conductors' structure (b), AgNPs are in situ synthesized just by mixing 4 components and printing. They form conducting paths with micrometre-sized Ag flakes<sup>[28]</sup>

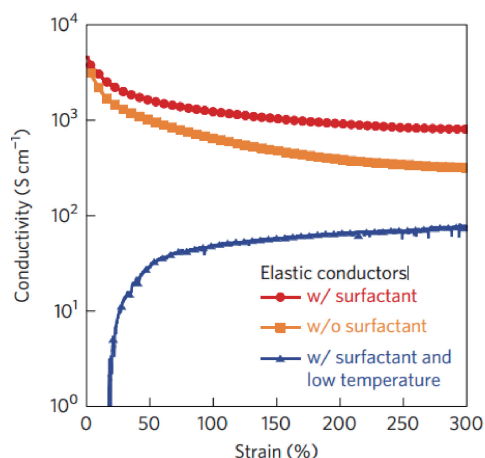


图 3 导电弹性体在有/无表面活性剂情况下电导率与应变关系曲线<sup>[28]</sup>

Fig. 3 Conductivity-strain characteristics of elastic conductors with/without surfactant<sup>[28]</sup>

鲍哲南团队<sup>[29]</sup>采用了一种基于聚合物纳米限域(nanoconfinement)效应的策略来提高聚合物半导体的可拉伸性, 并且不影响电荷迁移速率。在纳米尺度, 基于尺寸效应和界面效应, 能够限制聚合物大尺寸晶体的生成, 增强无定形区域的聚合物分子链动力学, 从而对聚合物的物理性能产生显著影响, 如降低聚合物模量、玻璃化转变温度( $T_g$ ), 提高聚合物的韧性等。基于纳米限域效应, 鲍哲南团队将共轭聚合物 DPPT-TT 与弹性体 SEBS 进行纳米尺度的共混(如图 5 所示), 制备了高电荷迁移速率的柔性有机半导体器件。

研究结果表明, 共轭聚合物与弹性基体产生相分离, 从而将导电高分子限域包裹在弹性基质中, 聚合物分子

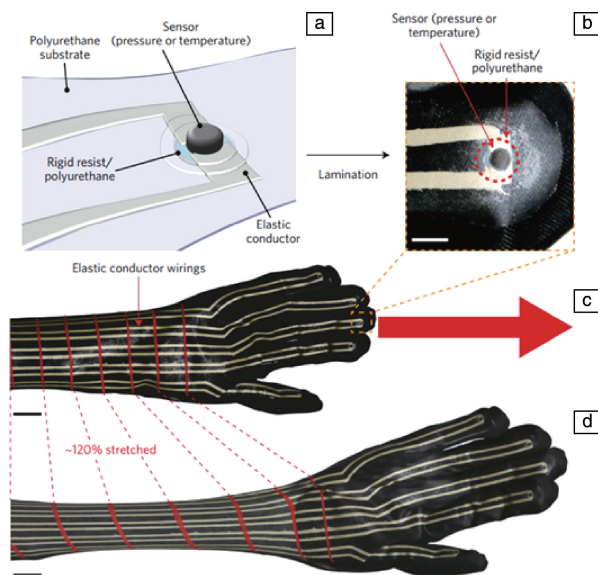


图 4 (a)传感器结构, (b)传感器结构的放大照片, (c)传感器网络在未拉伸条件下的照片, (d)传感器网络在 120% 拉伸条件下的照片<sup>[28]</sup>

Fig. 4 (a) Structure of sensors. sensors for pressure or temperature are placed on printed resist and polyurethane islands and wired using elastic conductors; (b) magnified image of a sensor; (c, d) sensor networks in the unstretched and 120% stretched conditions, respectively<sup>[28]</sup>

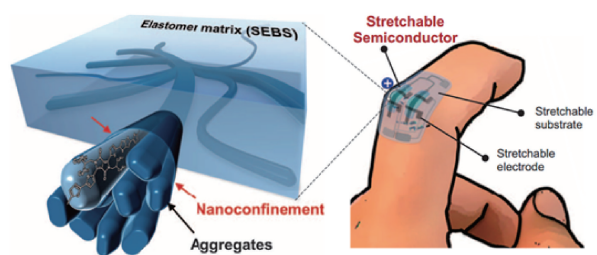


图 5 柔性可穿戴设备的聚合物半导体纳米尺寸网络结构 3D 示意图<sup>[29]</sup>

Fig. 5 3D schematic of the desired morphology composed of embedded nanoscale networks of polymer semiconductor to achieve high stretchability, which can be used to construct a highly stretchable and wearable thin-film transistor (TFT)<sup>[29]</sup>

通过自组装团聚形成纳米纤维状结构(如图 6, 当体系中 SEBS 质量分数为 70% 时, 所制备的聚合物纤维直径小于 50 nm); 纳米限域效应使得 DPPT-TT 的  $T_g$  和结晶率显著降低, 分子链的运动能力增强, 保证了器件的优异导电性。

同时, 纳米纤维与弹性基体的界面效应避免了器件中应变产生裂纹的蔓延。当以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为柔性基底时, 100% 的拉伸应变条件下, 基本无裂纹产生, 电荷迁移速率基本未产生明显的降低, 保持与非晶硅相当的导电性(如图 7)。

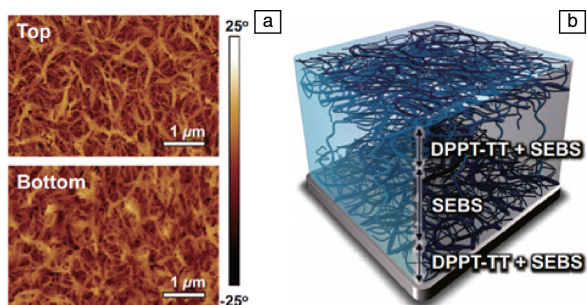


图 6 弹性体薄膜: (a) SEBS 质量分数 70% 时, 柔性薄膜上表面与下表面原子力显微镜 (AFM) 照片, (b) 薄膜的 3D 示意图<sup>[29]</sup>

Fig. 6 (a) AFM phase images of the top and bottom interfaces of the CONPHINE-1 film with 70wt% SEBS, (b) 3D illustration of the morphology of the CONPHINE-1 film<sup>[29]</sup>

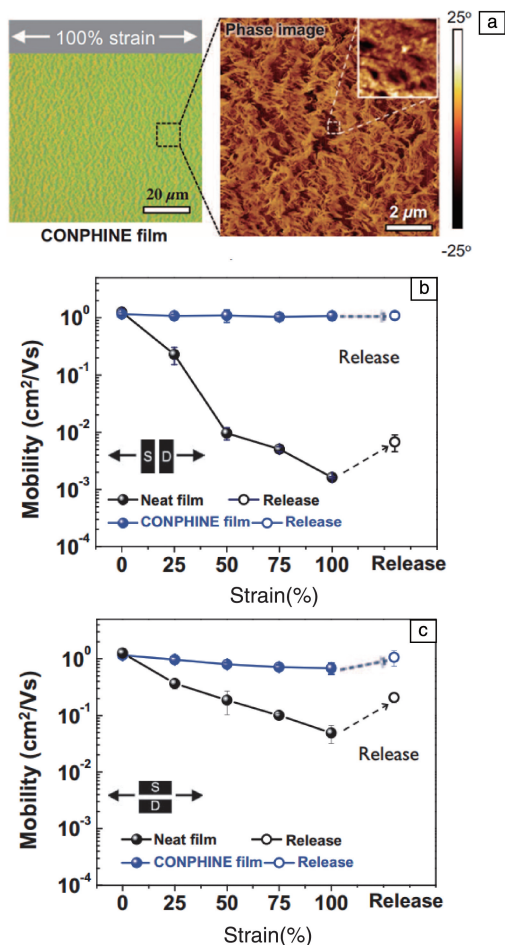


图 7 100% 定伸下弹性体薄膜光学显微照片 (a); 平行于电荷传输方向 (b) 与垂直于电荷传输方向 (c) 电荷迁移速率图<sup>[29]</sup>

Fig. 7 Optical microscope images of a CONPHINE-1 film under 100% strain with an AFM phase image (a), mobilities from the CONPHINE-1 film at different strains parallel (b) and perpendicular (c) to the charge transport direction<sup>[29]</sup>

显然, 基于纳米限域这一新的设计思路所制备的导

电弹性体 (柔性导电器件) 与之前报道的大部分导电弹性体相比具有与众不同的性能, 也具有在大形变条件下应用的前景。这种精巧的结构所制备的柔性电子器件方便应用于敏感小巧的生物体部位。对于超大形变和承受较大力量的器件则不妨考虑另一种思路。

作者课题组在大形变介电和导电弹性体研究方面也做过一系列工作<sup>[30-32]</sup>。作者团队通过采用可溶性的十二烷基苯磺酸掺杂聚苯胺与热塑性弹性体 SEBS 在甲苯中共溶的方法获得了大形变导电弹性体。这种导电弹性体在较大量 PANI 填充时, 能够保持良好的弹性体力学特征, 同时保持良好的导电性 (如图 8)。其导电性随着形变量的增加呈现有趣的规律性变化, 该导电机理尚需进一步的深入研究。可以考虑将这种导电弹性体应用到大形变大受力工作环境的机器人传感器器件中。

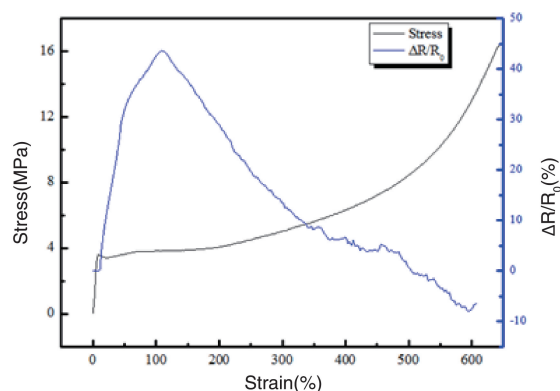


图 8 25phrPANI/SEBS 导电橡胶的应变-应力-相对电阻曲线

Fig. 8 Strain-stress-relative resistance curve of 25phrPANI/SEBS

## 5 结 语

柔性电子技术在过去的 10 年得到了较好的发展。目前, 在传感器、假体技术、健康监测等诸多领域均有应用。但在一些需要发生大形变的领域, 相关器件仍然存在一定的缺陷。研究者虽已取得了一定的研究成果, 一些导电弹性体在大形变条件下保持了较高的电导率, 但所设计的材料结构较为精细, 距离实际应用有一定距离。导电弹性体中导电相与基体材料的性质差距极大。以硅为例, 其具有普通弹性体 10 000 倍以上的模量、1000 倍的导热性以及 1/100 的热膨胀系数, 这样的巨大差异使得导电弹性体的设计与制备始终存在较大的挑战。可以预见, 在很长一段时间内, 导电弹性体的应用所面临的巨大挑战仍将是高导电性与高弹性不可兼得的问题。

同时, 本文中综述的一些最新研究内容也让人们看到了导电弹性体同时具备高导电性与良好弹性的希望。目前, 大形变下的导电弹性体并未出现商业化产品, 相关研究仍停留在实验室阶段。本领域今后的研究中, 应

当会注重向结构简单、易于工业化的方向努力。此外, 由于高分子材料的柔性, 以导电高分子材料充当导电弹性体的导电相成为必然趋势, 研究方向也将主要集中在导电高分子材料的导电性提高方面。相信具备高导电性、高弹性并具有简单结构、低成本的导电弹性体一定会被成功制备, 以此设计的柔性电子器件也必将服务于人类社会。

## 参考文献 References

- [1] Kim D H, Lu N, Rogers J A, *et al. Science*[J], 2011, 333: 838–843.
- [2] Cao Q, Rogers J A. *Advanced Materials*[J], 2009, 21(1): 29–53.
- [3] Yao S, Zhu Y. *Advanced Materials*[J], 2015, 27(9): 1480–1511.
- [4] Xu F, Zhu Y. *Advanced Materials*[J], 2012, 24(37): 5117–5122.
- [5] Tee B C K, Wang C, Bao Z, *et al. Nature Nanotechnology*[J], 2012, 7: 825–832.
- [6] Fan Z, Razavi H, Javey A, *et al. Nature Materials*[J], 2009, 8: 648–653.
- [7] Kim J, Lee M, Kim D H, *et al. Nature Communications*[J], 2014, 5: 5747.
- [8] Huang L, Bai G, Hao J, *et al. Advanced Materials*[J], 2016, 28: 2744–2751.
- [9] Xu W, Huang L, Hao J, *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2017, 7: 1601529.
- [10] Rogers J A, Someya T, Huang Y. *Science*[J], 2010, 327: 1603–1607.
- [11] Reuss R H, Chalamala B R, Mousessian A, *et al. Proceedings of the IEEE*[J], 2005, 93: 1239–1256.
- [12] Yuan Wei(袁 伟), Lin Jian(林 剑), Cui Zhen(崔 铮), *et al. SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica*(中国科学: 物理学 力学 天文学)[J], 2016, 46(4): 044611.
- [13] Ur R M H, Sun L C, Babak D, *et al. Sensors*[J], 2015, 15 (2): 4430–4469.
- [14] Choi W M, Song J, Rogers J A, *et al. Nano Letters*[J], 2007, 7: 1655–1663.
- [15] Liu Q, Chen J, Shi G, *et al. ACS Nano*[J], 2016, 10: 7901–7906.
- [16] Lipomi D J, Vosgueritchian M, Bao Z, *et al. Nature Nanotechnology* [J], 2011, 6: 788–792.
- [17] Wang R, Jiang N, Liu Z, *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2017: 1702134.
- [18] Xu S, Yan Z, Rogers J A, *et al. Science*[J], 2015, 347: 154–159.
- [19] Wang Y, Zhu C, Bao Z, *et al. Science Advances* [J], 2017, 3: e1602076.
- [20] Kaempgen M, Chan C K, Gruner G, *et al. Nano Letters*[J], 2009, 9: 1872.
- [21] Hu N, Karube Y, Fukunaga H, *et al. Carbon*[J], 2010, 48: 680–687.
- [22] Amjadi M, Pichitpajongkit A, Park I, *et al. ACS Nano*[J], 2014, 8: 5154.
- [23] Park J J, Hyun W J, Park O O, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2015, 7: 6317.
- [24] Hrehorova E, Bliznyuk V N, Fatyeyeva K Y, *et al. Polymer*[J], 2007, 48(15): 4429–4437.
- [25] Liu S, Tian M, Ning N, *et al. Polymer*[J], 2015, 56: 375–384.
- [26] Zhao H, Dang Z, Hu G, *et al. Journal of Applied Polymer Science*[J], 2013, 127: 4440–4445.
- [27] Stoyanov H, Kollosche M, Kofod G, *et al. Advanced Materials*[J], 2013, 25: 578–583.
- [28] Matsuhisa N, Inoue D, Someya T, *et al. Nature Materials*[J], 2017, DOI: 10.1038/nmat4904.
- [29] Xu J, Wang S, Bao Z, *et al. Science*[J], 2017, 355: aah4496.
- [30] Wang G, Zhang Y, Duan L, *et al. Material Letters*[J], 2016, 169: 157–159.
- [31] Wang G, Zhang Y, Duan L, *et al. Journal of Applied Polymer Science* [J], 2015, 132(39): 42613–42618.
- [32] Duan L, Wang G, Zhang Y, *et al. Polymer Composites*[J], 2016, DOI: 10.1002/pc.23986.

(编辑 张雨明)