

引用格式: 齐巧玉, 罗彬, 陈海良, 等. 导电共价交联聚脲氨酯纤维的连续化制备及应用[J]. 中国材料进展, 2026, 45(3): 239–244.
QI Q Y, LUO B, CHEN H L, *et al.* Preparation and Applications of Conductive Covalent Cross-Linked Polyurethane Fibers[J]. Materials China, 2026, 45(3): 239–244.

导电共价交联聚脲氨酯纤维的连续化制备及应用

齐巧玉¹, 罗彬¹, 陈海良², 刘广臣², 李英乾², 管永², 游正伟¹

(1. 先进纤维材料全国重点实验室 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

(2. 山东一诺威聚脲氨酯股份有限公司, 山东 淄博 255000)

摘要: 导电纤维凭借其一维结构优势(轻质和可编织等特性), 在柔性电子与智能纺织领域展现出巨大潜力。三维的化学交联网络结构可显著提升纤维的力学性能与稳定性。然而, 由于热固性聚合物通常不溶且不熔, 限制了其加工性能, 因此现有共价交联纤维制备技术存在步骤繁琐或需要外场能量辅助等问题。提出一种共价交联导电纤维的制备策略: 利用聚脲氨酯固化前的预聚物溶液与导电填料混合作为纺丝液, 以水为凝固浴, 以湿法纺丝的方式通过预聚物与水的原位反应直接制备出交联的可拉伸导电纤维。该策略在无外场能量辅助的条件下可以直接连续制备交联纤维, 所制备的纤维在 50% 的拉伸伸长率范围内存在稳定的电阻-应变响应。该工作为交联导电纤维的连续制备提供了新方法。

关键词: 交联纤维; 连续化制备; 湿法纺丝; 应变传感; 聚脲氨酯

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674–3962(2026)03–0239–06

Preparation and Applications of Conductive Covalent Cross-Linked Polyurethane Fibers

QI Qiaoyu¹, LUO Bin¹, CHEN Hailiang², LIU Guangchen²,
LI Yingqian², GUAN Yong², YOU Zhengwei¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering,
Donghua University, Shanghai 201620, China)

(2. Shandong Inov Polyurethane Co., Ltd., Zibo 255000, China)

Abstract: Conductive fibers, with advantages such as lightweight and weavability, have shown great potential in flexible electronics and smart textiles. Three-dimensional cross-linked network structures can substantially enhance polymer fibers' mechanical properties and stability. However, due to the insoluble and non-melting nature of thermosetting polymers, which limits their processability, existing covalent cross-linking techniques for fiber preparation often suffer from complicated procedures or the need for external energy input. This study presents an strategy for continuously producing conductive fibers. A polyoxime-urethane prepolymer solution with controlled fluidity is mixed with conductive fillers to form the spinning dope. This dope is then processed into conductive cross-linked polyoxime-urethane fibers (eCPUF) via wet spinning. The continuous fiber formation is attributed to the rapid reaction between water and the polyurethane groups in the spinning solution during wet spinning. This reaction triggers the immediate formation of a layer at the fiber-solvent interface, effectively stabilizing the nascent fiber morphology. Consequently, this method enables direct fiber formation without external energy fields or extra cross-linking agents, reducing chemical waste and energy consumption. By incorporating carbon nanotube composites, the conductive functionality of the fibers is achieved, expanding their applications. The experimental results show that eCPUF exhibits stable resistance-strain responses within 50% tensile strain. This work offers a new method for the continuous manufacturing of cross-linked fibers.

Key words: cross-linked fibers; continuous manufacturing; wet spinning; strain sensing; polyurethane

收稿日期: 2025–04–08 修回日期: 2025–04–24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52473004, 52173117);

泰山产业领军人才工程资助项目(tscx202507143)

第一作者: 齐巧玉, 女, 2000 年生, 硕士研究生

通讯作者: 游正伟, 男, 1978 年生, 教授, 博士生导师,

Email: zyou@dh.u.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674–3962.202504008

1 前言

导电纤维作为一维材料, 兼具优异的力学性能与加

工便利性,同时相较于二维薄膜和三维块体材料,具有轻质化、可编织性及多维结构可设计性(可进一步构筑成一维、二维或三维^[1]形态),使其在柔性电子、智能纺织等领域展现出独特优势^[2]。值得注意的是,通过交联策略可显著提升纤维的结构稳定性与力学性能^[3]。

由于化学交联的网络通常是不溶且不熔的,限制了材料的加工性。因此,难以获得化学交联的纤维。目前已有一些共价交联纤维的报道。Guo 等^[4]通过将熔融纺丝得到的线性结构纤维浸泡在后交联剂里,再用溶剂洗涤,干燥后得到交联偶氮聚合物纤维。该方法步骤繁琐,不能直接实现交联纤维的连续化制备。Jiang 等^[5]通过混合丙烯酸酯单体、交联剂和光引发剂制备了用于 UV 聚合的打印原料,通过 3D 打印结合紫外光固化制备出交联纤维。Tan 等^[6]基于共价适应网络聚合物在高温下动态键的可逆性,使聚合物的粘度下降,从而赋予热固性材料可加工性,以熔融纺丝的策略制备出共价交联纤维。这些制备策略包含了高温、紫外光等外场能源消耗。随着绿色环保概念的深入人心,纤维产业正在向绿色低碳转型^[7],因此探寻更加节能的制备工艺具有必要性。

与此同时,随着导电纤维在医疗健康、智能可穿戴等领域的应用拓展,可拉伸导电纤维已经成为纤维材料的前沿方向^[8,9]。为了赋予弹性体导电性能,传统的方法多通过对纤维表面涂覆导电层实现,但这类方法易面临涂层脱落、稳定性差等问题^[10]。相比之下,在弹性体内掺入导电填料制备可拉伸导电弹性体的策略由于各部分具有更好的力学兼容性,因此更加稳定,已广泛应用^[11],但是该方法尚难以应用于热固性基体。与其他导体相比,一维导体如碳纳米管和银纳米线由于具有更大的长径比和较低的渗流阈值,是作为可拉伸纤维导电填料的优异候选材料,可在较低的掺杂浓度下实现更多且高效的导电路径,因此有利于获得更高的拉伸性^[12,13]。

针对上述挑战,本研究提出一种导电交联纤维的制备策略:将聚脲氨酯预聚物^[14]与一维导电填料混合作为纺丝液,以水为凝固浴,通过湿法纺丝直接制备交联纤维,该方法具有以下特点:① 无需外场能量辅助可自发形成交联网络,且无需繁琐的后处理步骤;② 可连续制备出交联的可拉伸导电纤维,所制备的纤维在循环拉伸下呈现稳定的电阻-应变响应,展现出作为应变传感器的应用潜力。

2 实验

2.1 原料与试剂

异佛尔酮二异氰酸酯(100 g, Adamas),氯化铜(99%,上海国药集团化学试剂有限公司),甘油(99%,

Sigma-Aldrich),聚己内酯二醇($M_n = \sim 2000$ g/mol, Adamas),二月桂酸二丁基锡(DBTDL, 95%, Adamas),聚乙二醇($M_n = \sim 2000$ g/mol, Adamas),丁二酮肟(98%,上海国药集团化学试剂有限公司),丙酮(500 mL,上海国药集团化学试剂有限公司),复壁碳纳米管($\geq 95\%$,上海玻尔化学试剂有限公司),超干四氢呋喃(500 mL,百灵威)。

2.2 实验步骤

纺丝液的合成与制备:称取 1 g 聚乙二醇、3 g 聚己内酯二醇和 0.046 g 甘油加入 50 mL 反应瓶中,将其置于 110 °C 的油浴锅中真空除水 2 h。继续称取 0.232 g 丁二酮肟、0.02 g DBTDL 和 0.013 g 氯化铜并溶于 6 mL 丙酮中,另称取 1.27 g 异佛尔酮二异氰酸酯备用。将以上原料加入反应瓶中,设置反应温度为 55 °C、转速为 1000 r/min,在氮气氛围中反应。观察磁子在反应液中的转动状态,保持转速 300 r/min,当转子不能稳定转动时停止反应,所得预聚物溶液即为交联聚脲氨酯纤维(CPUF)纺丝液。该反应化学方程式如图 1a 所示。

分别按预聚物溶液质量的 10%、15% 和 20% 的比例添加碳纳米管,经丙酮稀释后超声处理 2 h 获得均匀分散液,然后将分散液与预聚物溶液混合,搅拌均匀后得到用于制备导电交联聚脲氨酯纤维(eCPUF)的纺丝液。

eCPUF 的制备:将上述纺丝液置于 10 mL 针管中,排去针管内空气,装配 19G 不锈钢针头作为出丝口。将微量注射泵的参数调为 10 mL 模式、推速 0.2 mL/min。使用自来水作为纺丝凝固浴,将出丝口伸入液面下方 1 cm,出液后将纤维手动牵伸至收集轴,纤维收集轴的转速为 20 r/min,由此制备得 eCPUF。该制备流程如图 1b 所示。

2.3 测试方法

结构分析:采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱(FTIR-ATR, Nicolet iS50)表征纤维化学结构,测试参数为 32 次扫描、分辨率 4 cm^{-1} ,波数范围 4000~500 cm^{-1} 。

形貌表征:采用扫描电子显微镜(SU8600)观察纤维表面形貌。扫描电压为 1.0 kV,测试前对样品进行喷金处理,电流为 15 mA,溅射时间为 60 s。

流变行为测试:使用安东帕旋转流变仪(Anton Paar MCR702)进行剪切流变学测量,得到液体的粘流曲线,剪切速率范围为 0.1~100 s^{-1} ,温度为 25 °C。

力学性能测试:用配备了 100 N 传感器的 MTS 万能材料试验机对纤维力学性能进行测试。循环拉伸设置拉伸终点为 200%,拉伸速率为 20 mm/min,循环次数为 20 次。单轴拉伸设置拉伸速率为 50 mm/min。

溶胀实验:分别取一段 CPUF 及 eCPUF,置于 10 mL

样品瓶中, 加入 6 mL 超干四氢呋喃溶剂。然后通过对比 0 和 30 d 的纤维形貌, 以评价纤维的耐溶剂性能以及是否存在交联网络。

电阻测试: 取 2 cm eCPUF 作为测试样品, 使用万用表 (Keithley DAQ6500) 测量并读取纤维的表面电阻。

电-力耦合测试: 搭建电阻-应变同步测试系统, 将万用表和万能材料试验机联用。为了防止金属夹具对测试的影响, 需将夹具用聚酰亚胺胶带包覆。试样标距为 10 mm, 设置不同的拉伸伸长率 (5%, 10%, 15%, 20%, 30%, 40%, 50%), 拉伸及回程速率为 10 mm/min, 实时记录不同

轴向拉伸率和手指弯曲程度下电阻的变化数据。

3 结果与讨论

基于水和异氰酸酯基团能够发生反应生成聚脲, 将聚脲氨酯预聚物作为纺丝液进行湿法纺丝。当纺丝液由出丝口进入凝固浴中, 可以迅速地发生溶剂和水的交换, 同时由于挤出细流表面发生水和部分异氰酸酯的反应 (图 1b), 在其表面快速生成一层聚脲薄膜, 因而辅助纤维顺利成型, 再通过后续持续的溶剂交换与反应, 完成纤维的湿固化。

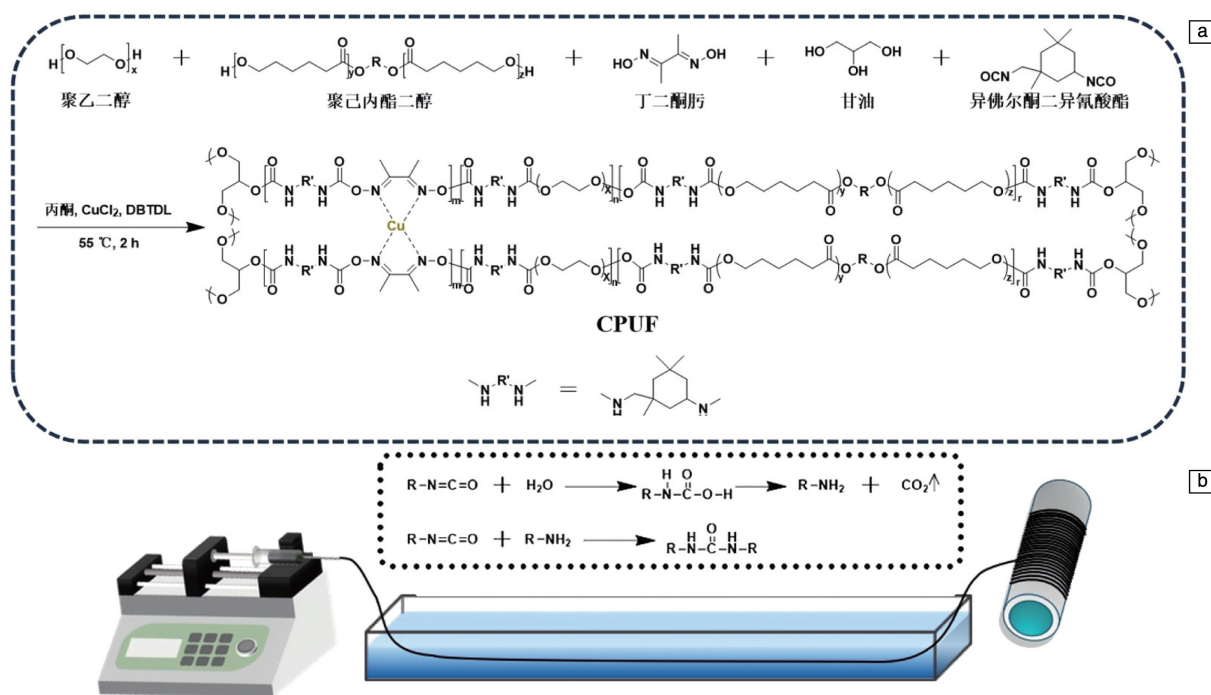


图1 聚脲氨酯预聚物的合成方程式(a), 湿法纺丝制备工艺示意图(b)

Fig. 1 Synthetic equation of the polyurethane prepolymer (a), schematic diagram of the wet spinning preparation process (b)

在本纤维的成型因素中, 异氰酸酯基团 (—NCO) 在纺丝液组分中的占比十分重要。选用了 1.0 倍—NCO (相比—OH)、1.2 倍—NCO 和 1.4 倍—NCO 来进行对比, 选出最佳—NCO 基团的比例。纤维成型方面, 1.0 倍和 1.2 倍的纺丝成型较好, 能够进行连续纺丝, 1.4 倍的纺丝成型性差, 纤维在牵引过程中容易断开, 无法进行连续纺丝。力学性能方面, 统一取用水中浸泡 24 h 的冻干的纤维作为测试样品。如图 2 所示, 基于 1.0 倍—NCO 的纤维表现出最高的拉伸断裂伸长率, 但是强度较低。这是由于纺丝过程消耗了体系中理论上用于形成交联网络的部分—NCO 基团, 使得其强度相对较低。基于 1.4 倍—NCO 制备纤维时, 在纺丝过程中由于—NCO 基团含量高, 易形成大量聚脲结构, 阻碍了溶剂与凝固浴的交换

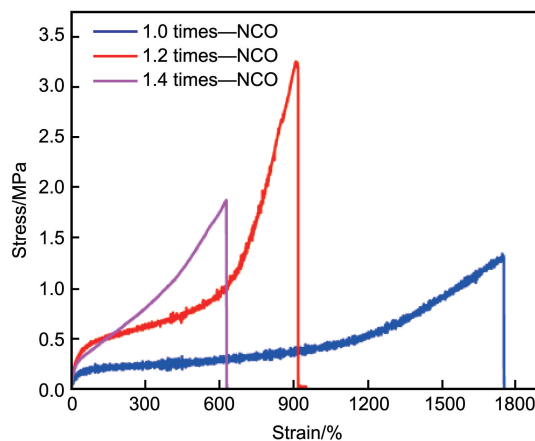


图2 不同—NCO 含量时所得 CPUF 的应力-应变曲线

Fig. 2 Stress-strain curve of CPUF under different —NCO contents

扩散,从而导致其成型和力学性能差。在水中浸泡 24 h 后,基于 1.2 倍—NCO 所得纤维表现出最优的综合力学性能。因此,后续实验主要采用基于 1.2 倍—NCO 制备的纤维作为研究对象。

由于在制备流程中使用了过量的—NCO 基团辅助纤维成型,为了验证—NCO 是否消耗完全以及表征纤维的化学结构,采用 FTIR 对固化后的纤维进行分析。如图 3a 所示,FTIR 谱图中 3346 和 1721 cm^{-1} 处的特征峰分别对应了—N—H 键和 C=O 键的伸缩振动,这表明了氨基甲酸酯基团的形成。在未反应的异氰酸酯单体中,—NCO

基团的尖锐不对称伸缩振动峰通常位于 2270 cm^{-1} 附近,而在该 FTIR 谱图中,2270 cm^{-1} 区域未检测到任何显著吸收峰,证明了一NCO 基团基本反应完全^[15]。

为评估纤维的交联网络的完整性及耐溶剂性能,本研究采用溶剂浸泡法在室温条件下对 CPUF 和 eCPUF 进行溶胀测试。实验选用极性较强的超干四氢呋喃为溶剂,将纤维浸泡后观察纤维的形貌变化。如图 3b 所示,在浸入溶剂中后,纤维在 10 s 内迅速达到溶胀平衡,并在持续 1 个月中保持了形态的稳定,表明该纤维存在着化学交联网络结构,证实了其良好的耐溶剂性和结构稳定性。

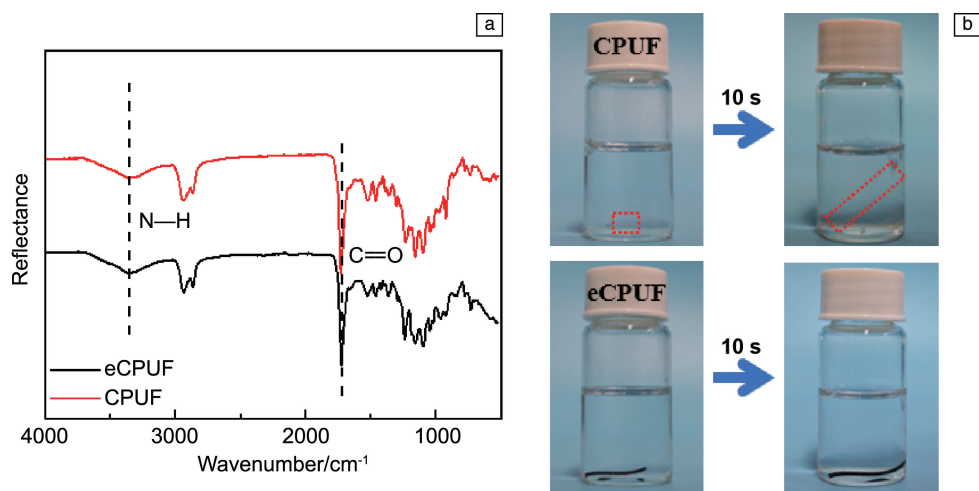


图 3 CPUF 和 eCPUF 的 FTIR 谱图(a), 纤维溶胀行为(b)

Fig. 3 FTIR spectra of CPUF and eCPUF (a), swelling behavior of the fiber(b)

通过湿法纺丝制备的 CPUF 与 eCPUF 纤维展现出良好的连续性和均匀性(图 4a)。CPUF 纤维呈透明无色状态,eCPUF 因引入碳纳米管呈现深黑色,且沿纤维轴向颜色分布均匀。扫描电镜下的表面形貌(图 4b)表明:CPUF(0% 填料)表面呈现典型的光滑流线形貌,而 eCPUF 因导电填料复合产生表面粗糙化现象,且随着填料含量增加,表面粗糙度显著上升。当填料含量达 20% 时,纤维表面形成明显的微米级孔洞缺陷。

如表 1 所示,不同填料含量(10%, 15%, 20%)的 eCPUF 纤维展现出显著的导电特性差异,其电阻变化规律符合导电高分子复合材料的逾渗现象^[16]。含 10% 填料的 eCPUF 因填料分散不足,未能形成相互连通的导电网络,表现出超出量程的电阻($>100 \text{ M}\Omega$)。而含 15% 填料的 eCPUF 的电阻为 $(2.67 \pm 0.21) \text{ M}\Omega$, 含 20% 填料的 eCPUF 的电阻相较于含 15% 填料的没有较大变化,证实体系已跨越逾渗阈值。因此,基于导电性与结构完整性的综合考量,最终选择 15% 填料含量的 eCPUF 作为后续研究对象。

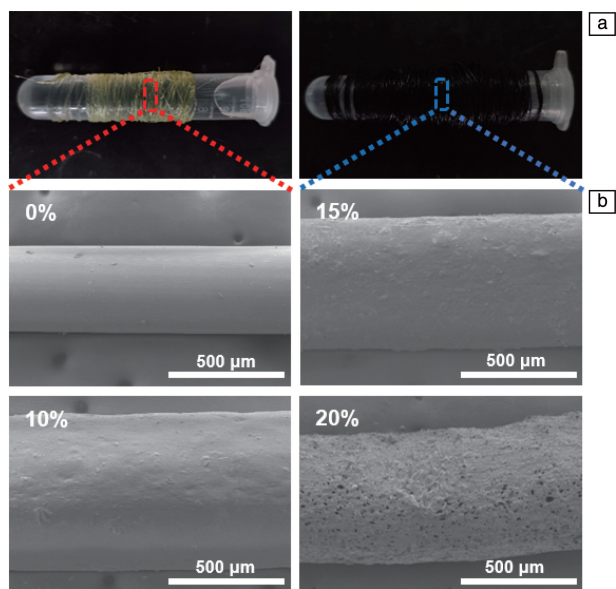


图 4 CPUF 和 eCPUF 的照片(a); 不同导电填料含量的纤维的 SEM 照片(b)

Fig. 4 Photos of CPUF and eCPUF (a); SEM images of fibers with different conductive filler contents

表1 不同导电填料含量的 eCPUF 纤维的表面电阻

Table 1 Surface resistance of eCPUF fibers with different conductive filler contents

Filler content/%	10	15	20
Resistance/ $M\Omega$	>100	2.67 ± 0.21	2.42 ± 0.17

如图5所示, eCPUF 的纺丝液呈均质黑色流体状。其表观粘度约为 $810 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。剪切流变测试表明, 该体系呈现典型的剪切变稀行为。这种非牛顿流体特性确保了湿法纺丝过程中纺丝液的稳定挤出成型。

如图6a的 eCPUF 的应力-应变曲线所示, eCPUF 纤维展现出良好的延伸性, 具有 $(21.0 \pm 0.8) \text{ MPa}$ 的拉伸断裂强度, $650\% \pm 32\%$ 的断裂伸长率。为了进一步评估这种材料在可穿戴器件应用中的机械耐久性, 以200%为拉伸回程点进行了20次拉伸循环测试, 测试结果(图6b)显示: 在第一个力学循环时, 材料展现出最大的能量耗散。随着循环次数的增加, 滞后面积逐渐减小, 曲线趋

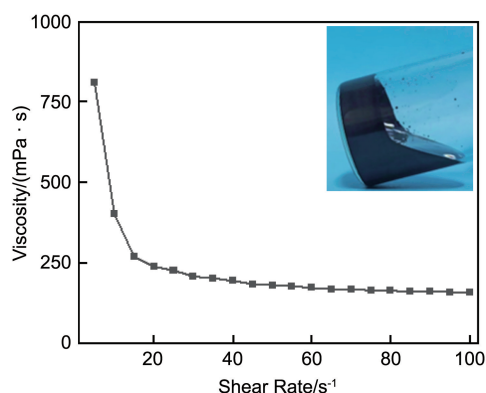


图5 eCPUF 纺丝液的照片及粘流曲线

Fig. 5 Photo and viscosity flow curve of the eCPUF spinning solution

于重叠。证实该材料具备良好的弹性, 即使在多次拉伸循环后, 仍能保持相对稳定的力学性能。这一特性使得 eCPUF 纤维在可穿戴器件领域具有广阔的应用前景, 为开发高性能、长寿命的可穿戴设备提供了新材料。

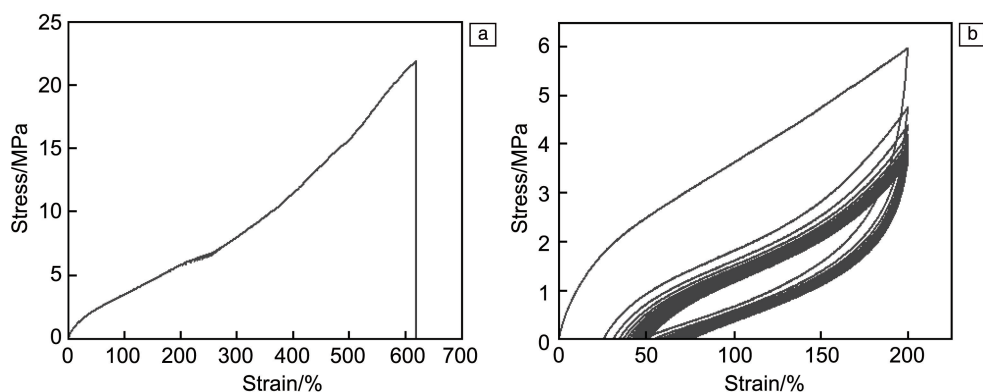


图6 eCPUF 的拉伸应力-应变曲线(a)和循环拉伸应力-应变曲线(20次)(b)

Fig. 6 Stress-strain curve of eCPUF (a), cyclic stretching stress-strain curves (20 times) (b)

如图7a所示, 将 eCPUF 固定在食指关节处, 监测 45° 与 90° 弯曲动作的电流信号, 每组重复匀速弯曲10次, 以评估信号稳定性。结果表明, eCPUF 可实时区分两种弯曲状态并表现出稳定且明显的电阻响应差异。进一步地, 取1 cm长的纤维做电阻应变传感性能的测试, 分别设置5%, 10%, 15%, 20%, 30%, 40%以及50%的拉伸应变。测试结果如图7b所示, 纤维呈现显著的电阻响应特性, 从拉伸循环曲线可以看出, 电阻变化波动稳定, 可以通过电阻变化率 $(\Delta R/R_0)$ 的强度来识别不同的应变水平。这表明 eCPUF 具有作为高性能可穿戴传感器的潜力。

4 结论

本研究开发了一种导电交联纤维 (conductive cross-linked polyoxime-urethane fibers, eCPUF) 的连续化制备策

略。该策略通过聚合物与凝固浴水的原位反应实现纤维交联成型, 不仅避免了繁琐的后交联处理, 还无需依赖外部能量辅助。并通过引入碳纳米管复合, 成功实现了交联纤维的导电功能化, 拓展了其应用领域。

eCPUF 在5%~50%的拉伸伸长率范围内表现出稳定的电阻-应变响应特性, 并能够对手指不同弯曲程度进行检测, 可制备单纤维电阻式应变传感。同时, eCPUF 展现出良好的延展性, 并在拉伸循环测试中保持良好的弹性, 在可穿戴传感与智能医疗纺织品等领域具有应用前景。

该纤维制备策略具有普适性, 可以推广到更多聚氨酯体系交联纤维的制备。未来, 通过引入银纳米线、MXene、液态金属等不同的功能填料, 有望进一步调控纤维抗菌、导热、电磁屏蔽等多重特性^[17], 从而拓展其应用范围。

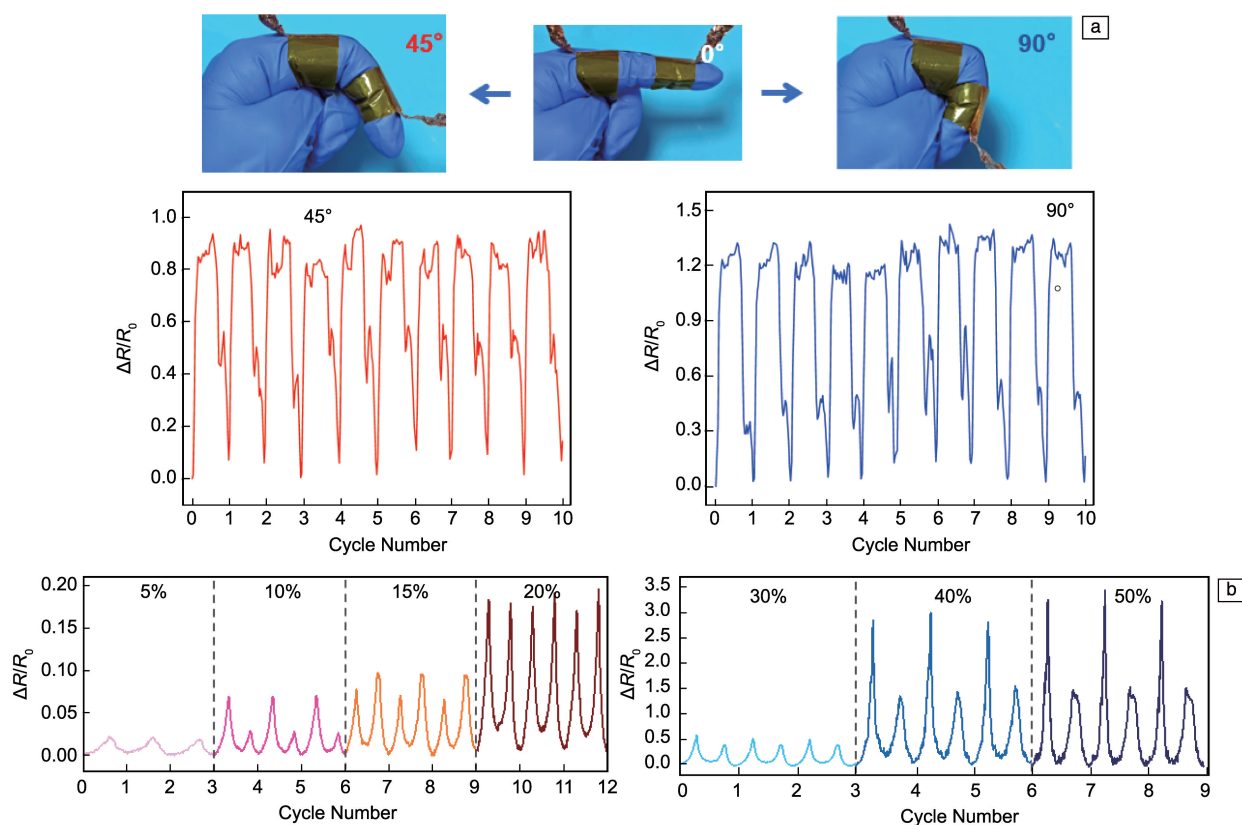


图 7 eCPUF 弯曲(a)及轴向拉伸(b)时的电阻-应变响应

Fig. 7 Resistance-strain response of eCPUF during bending (a) and axial tensile behavior (b)

参考文献 References

- [1] LI W, ZHANG K, PEI R, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2024, 273: 111265.
- [2] SONG X, JI J, ZHOU N, *et al.* Progress in Materials Science[J], 2024, 144: 101288.
- [3] DU M, HOUCK H A, YIN Q, *et al.* Nature Communications[J], 2022, 13(1): 3231.
- [4] GUO C, GAO J, MA S, *et al.* European Polymer Journal[J], 2020, 139: 109998.
- [5] JIANG H, ABDULLAH A M, DING Y, *et al.* Materials Horizons[J], 2023, 10(12): 5508-5520.
- [6] TAN H, ZHANG L, MA X, *et al.* Nature Communications[J], 2023, 14(1): 2218.
- [7] 秦悦. 纺织科学研究[J], 2022(Z1): 43-45.
QIN Y. Textile Science Research[J], 2022(Z1): 43-45.
- [8] CHEN C, FENG J, LI J, *et al.* Chemical Reviews[J], 2023, 123(2): 613-662.
- [9] GAO X, SU J, XU C, *et al.* ACS Nano[J], 2024, 18(27): 17913-17923.
- [10] MA Z, HUANG Q, ZHOU N, *et al.* Cell Reports Physical Science[J], 2023, 4(3): 101300.
- [11] YIMING B, HUBERT S, CARTIER A, *et al.* Nature Communications[J], 2025, 16(1): 431.
- [12] NIU B, YANG S, TIAN X, *et al.* Applied Materials Today[J], 2021, 25: 101221.
- [13] CHANG S, LOU H, MENG W, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2022, 32(24): 2112231.
- [14] 吴琪琳, 陈闻一, 游正伟. 中国材料进展[J], 2023, 42(4): 314-319.
WU Q L, CHEN W Y, YOU Z W. Materials China[J], 2023, 42(4): 314-319.
- [15] ZHANG L, GUAN Q, SHEN A, *et al.* Science China Chemistry[J], 2022, 65(2): 363-372.
- [16] HA D Y, KANG J H, KIM T, *et al.* ACS Applied Electronic Materials[J], 2022, 4(12): 5809-5815.
- [17] WANG T, SONG J, LIU R, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2022, 14(12): 14596-14606.