

分类号: TB381

单位代码: 10363

密 级: 公 开

学 号: 2220420103

安徽工程大学

题 目 导电聚氨酯纤维复合材料的制备及应变传感性能研究

英文并列

题 目 PREPARATION AND STRAIN SENSING PROPERITIE
OF CONDUCTIVE POLYURETHANE FIBER
COMPOSITES

学生姓名: 史家润

指导教师: 徐文正（副教授）

专 业: 纺织科学与工程

研究方向: 先进纤维材料及应用

论文答辩日期: 2025 年 5 月 16 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：史家洞

日期：2025 年 5 月 16 日

安徽工程大学学位论文版权使用说明书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：史家洞

日期：2025 年 5 月 16 日

指导教师签名：徐斌

日期：2025 年 5 月 16 日

导电聚氨酯纤维复合材料的制备及应变传感性能研究

摘 要

近年来,随着科学技术的发展和人们对可穿戴电子产品的需求不断增加,柔性可穿戴设备的开发和应用,稳步成为材料、电子、信息等领域的新兴趋势。作为可穿戴电子设备的核心组件,柔性应变传感器具有类似于人体皮肤的感知功能,在人体健康监测、电子皮肤、人机交互、软体机器人等领域具有潜在的应用前景。科研人员对离子导电型和电子导电型柔性应变传感器均做出了大量的研究,然而目前报道的大部分柔性应变传感器都在机械性能、灵敏度、响应范围、应用场景等方面有待提高。本课题选用一种具有良好机械柔韧性以及优异拉伸性能的热塑性聚氨酯(TPU)为原材料,采用静电纺丝技术制备 TPU 纤维膜,通过材料改性制备具有优异机械性能和导电性能的纤维复合材料,并应用于高灵敏度、宽响应范围、良好稳定性与抗疲劳的柔性应变传感器中,具体工作如下:

(1) 针对离子导电水凝胶应变传感器机械性能与离子电导率难以兼具的问题,运用静电纺丝制备高机械强度的 TPU 纤维膜作为水凝胶增强体,将聚丙烯酰胺接枝海藻酸钠水凝胶组分浇筑于 TPU 纤维膜中,并采用溶剂置换法引入甘油(GL)和氯化钙(CaCl_2),得到的 TPU 杂化水凝胶具有“根-土”互锁结构,在不影响离子电导率的情况下显著提高了机械性能,有效地解决了机械强度和离子电导率之间的长期权衡。GL 和 CaCl_2 的协同作用使得 TPU 杂化水凝胶具有优异的保水性(超过 14 天)和抗冻性(低至 -80°C)。当作为可穿戴应变传感器,TPU 杂化水凝胶具有良好的粘附性和高灵敏度($\text{GF}=1.93$),能够准确地检测多种人体活动,特别是脉搏监测和语音识别。

(2) 针对柔性应变传感器高灵敏性与宽响应范围难以兼具的问题,以静电纺丝 TPU 纤维膜作为柔性基底,运用磁控溅射技术在其表面沉积银纳米颗粒(AgNPs),随后进一步超声锚定碳纳米管(CNTs),得到一种由 AgNPs 层和 CNTs 层组成的双层导电纤维复合材料(TPU/Ag/CNTs)。在高导电 0 维 AgNPs 和高长径比 1 维 CNTs 的协同效应下,基于 TPU/Ag/CNTs 的柔性应变传感器展现出高灵敏度($\text{GF}=6834$)、宽响应范围(0–604%)、快速响

应和回复（响应时间为 122 ms，回复时间为 164 ms）、超低检测下限（0.1%）的优异传感性能，并在 1000 次重复使用中表现出良好的循环稳定性。此外，所设计的 TPU/Ag/CNTs 柔性应变传感器不仅可用于检测人体的细微活动（脉搏跳动、面部微表情等），还适用于检测大范围的人体运动（手指运动、膝盖弯曲等）。

（3）为了拓宽传感应用场景，实现水下传感，将 TPU/Ag/CNTs 纤维膜浸泡于聚二甲基硅氧烷（PDMS）溶液中，烘干得到 TPU/Ag/CNTs/PDMS 导电纤维复合材料，并应用于柔性应变传感器，PDMS 的引入为柔性应变传感器提供了超疏水性。所得到的 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维复合材料的水接触角为 156° ，在 200 次拉伸循环后或拉伸变形（拉伸至原长度的 2 倍）时仍能保持在 150° 以上。基于 TPU/Ag/CNTs/PDMS 的柔性应变传感器具有高灵敏度（ $GF=4550$ ）、宽响应范围（0–578%）、快速响应和回复（响应时间为 123 ms，回复时间为 165 ms）以及极低检测下限（0.1%）等优异的传感性能。此外，所开发的柔性应变传感器还可以实现在水下环境中生理信号监测、运动检测和通过摩斯密码进行无声通信的实际传感应用。

关键词：静电纺丝，聚氨酯，柔性应变传感器，人体运动检测，高灵敏度

PREPARATION AND STRAIN SENSING PROPERTIES OF CONDUCTIVE POLYURETHANE FIBER COMPOSITES

ABSTRACT

In recent years, with the development of science and technology and the increasing demand for wearable electronic products, the development and application of flexible wearable devices have steadily become an emerging trend in the fields of materials, electronics, and information. As the core component of wearable electronic devices, flexible strain sensors have sensing functions similar to human skin, and have potential application prospects in human health monitoring, electronic skin, human-machine interface, soft robotics and other fields. Researchers have done a lot of research on ionic conductive and electronic conductive flexible strain sensors, but most of the reported flexible strain sensors need to be improved in terms of mechanical properties, sensitivity, response range, and application scenarios. In this article, a thermoplastic polyurethane (TPU) with good mechanical flexibility and excellent tensile properties is selected as raw material, TPU fibrous membranes are prepared by electrospinning technology, and fiber composites with excellent mechanical properties and conductivity are prepared by material modification, and applied to flexible strain sensors with high sensitivity, wide response range, good stability and fatigue resistance.

(1) In order to solve the problem that it is difficult to combine the mechanical properties and ionic conductivity of the ionic conductive hydrogel strain sensor, a high mechanical strength TPU fibrous membrane was prepared by electrospinning as a hydrogel reinforcement, the polyacrylamide grafted sodium alginate hydrogel component was cast into the TPU fibrous membrane, and glycerol (GL) and calcium chloride (CaCl_2) were introduced by solvent displacement. The obtained TPU hybrid hydrogel has a “root-soil” interlock structure, which significantly improves the mechanical properties without compromising the ionic conductivity, and effectively solves the long-term trade-off between mechanical strength and

ionic conductivity. The synergistic effect of GL and CaCl_2 makes TPU hybrid hydrogel have excellent water-retention (Over 14 days) and anti-freezing properties (as low as $-80\text{ }^\circ\text{C}$). As a wearable strain sensor, TPU hybrid hydrogel has good adhesion and high sensitivity ($\text{GF}=1.93$), and can accurately detect a variety of human activities, especially pulse monitoring and speech recognition.

(2) In response to the difficulty of balancing high sensitivity and wide response range of flexible strain sensors. The TPU fibrous membrane was prepared as a flexible substrate by utilizing electrospinning technology. The TPU fibrous membrane was coated with AgNPs by magnetron sputtering technology, while the CNTs were attached by using ultrasonication. A double-layer conductive fiber composite (TPU/Ag/CNTs) composed of AgNPs layer and CNTs layer was obtained. Under the synergistic effect of high conductivity 0D AgNPs and high aspect ratio 1D CNTs, the flexible strain sensor based on TPU/Ag/CNTs exhibits excellent sensing performance with high sensitivity ($\text{GF}=6834$), wide response range (0–604%), fast response and recovery (response time of 122 ms, recovery time of 164 ms), ultra-low detection limit (0.1%), and good cycling stability in 1000 repeated uses. In addition, the designed TPU/Ag/CNTs flexible strain sensors can be applied to monitor subtle human movements (pulse beats, facial micro expressions, etc.) and large-scale human movements (finger movements, knee bending, etc.).

(3) In order to broaden the sensing application scenarios and achieve underwater sensing, TPU/Ag/CNTs fibrous membranes were soaked in polydimethylsiloxane (PDMS) solution, dried to obtain TPU/Ag/CNTs/PDMS conductive fiber composite materials, and applied to flexible strain sensors. The introduction of PDMS provides superhydrophobicity for strain sensors. The water contact angle of the obtained TPU/Ag/CNTs/PDMS fiber composite material is 156° , which can still be maintained above 150° after 200 stretching cycles or stretching deformation (stretching to twice the original length). The strain sensor based on TPU/Ag/CNTs/PDMS has excellent sensing performance, including high sensitivity ($\text{GF}=4550$), wide response range (0–578%), fast response and recovery (response time of 123 ms, recovery time of 165 ms), and extremely low detection limit (0.1%). In addition, the developed flexible strain sensor can also be used for physiological signal monitoring, motion detection, and silent communication via Morse code in the underwater environment.

SHI Jiarun (Textile Science and Engineering)

KEY WORDS: electrospinning, polyurethane, flexible strain sensors, human motion detection, high sensitivity

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
目录	VI
第 1 章 绪论	1
1.1 柔性应变传感器概述	1
1.1.1 柔性应变传感器类型	1
1.1.2 柔性应变传感器的性能参数	2
1.2 柔性应变传感器国内外研究进展	3
1.2.1 柔性应变传感器的研究意义及现状	3
1.2.2 柔性应变传感器的应用	7
1.3 本课题主要研究意义与内容	10
1.4 创新点	11
第 2 章 基于 TPU 杂化水凝胶的柔性应变传感器构筑及性能研究	12
2.1 引言	12
2.2 实验	12
2.2.1 实验材料及仪器	12
2.2.2 TPU 杂化水凝胶的制备	13
2.2.3 形貌与结构表征	13
2.2.4 红外光谱分析 (FT-IR)	14
2.2.5 机械性能测试	14
2.2.6 离子电导率测试	14
2.2.7 环境稳定性能测试	14
2.2.8 粘附性能测试	14
2.2.9 应变传感性能测试	15
2.3 结果与讨论	15
2.3.1 TPU 杂化水凝胶的设计及表征	15
2.3.2 TPU 杂化水凝胶的离子电导率	17
2.3.3 TPU 杂化水凝胶的粘附性能	18

2.3.4 TPU 杂化水凝胶的机械性能	19
2.3.5 TPU 杂化水凝胶的应变传感性能	21
2.3.6 TPU 杂化水凝胶的环境稳定性	23
2.3.7 TPU 杂化水凝胶的应用	24
2.4 本章小结	25
第 3 章 基于 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的柔性应变传感器构筑及性能研究	26
3.1 引言	26
3.2 实验	26
3.2.1 实验试剂及仪器	26
3.2.2 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的制备	27
3.2.3 形貌与结构表征	27
3.2.4 X 射线衍射分析 (XRD)	27
3.2.5 机械性能测试	27
3.2.6 应变传感性能测试	27
3.2.7 透气性测试	27
3.3 结果与讨论	28
3.3.1 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的设计与表征	28
3.3.2 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的机械性能	29
3.3.3 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的耐磨性和透气性	31
3.3.4 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的应变传感性能	31
3.3.5 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的应用	34
3.4 本章小结	35
第 4 章 超疏水 TPU/Ag/CNTs/PDMS 柔性应变传感器的制备及性能研究	36
4.1 引言	36
4.2 实验	36
4.2.1 实验试剂及仪器	36
4.2.2 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的制备	37
4.2.3 形貌与结构表征	37
4.2.4 接触角测试	37

4.2.5 机械性能测试.....	37
4.2.6 应变传感性能测试.....	37
4.3 结果与讨论	37
4.3.1 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的设计与表征	37
4.3.2 PDMS 的修饰时间对纤维膜水接触角和电导率的影响.....	39
4.3.3 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的疏水性能	39
4.3.4 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的机械性能	40
4.3.5 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的应变传感性能	42
4.3.6 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的应用	43
4.4 本章小结	44
第 5 章 结论与展望.....	46
5.1 结论	46
5.2 展望	46
参考文献.....	48
攻读硕士期间取得的成果.....	57
致谢.....	58

随着科学技术的发展,智能可穿戴传感设备在医疗监测、电子皮肤、人机交互和软体机器人等方面具有广泛的应用^[1-4]。这类设备可以检测到应变、压力、温度、湿度或各种形变等外部刺激,并将其转换为电阻、电压、电流或电容等电子信号^[5-8](图 1-1)。其中,柔性应变传感器的工作机理是将应变转化为电阻的变化,包括裂纹扩展^[9]、隧穿效应^[10]和接触电阻^[11],它具有高灵敏度、快速信号响应、低制造成本、稳定性可靠等优势,在可穿戴传感设备中扮演着重要的角色^[12,13]。

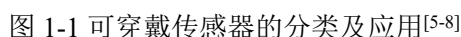


Fig. 1-1 Classification and application of wearable sensors^[5-8]

柔性应变传感器的结构一般包括传感元件、电极和导线，传感元件在应变传感器的性能中具有决定性的作用，科研人员对此进行了广泛的研究。根据传感元件导电性质的不同，可将柔性应变传感器分为离子导电型应变传感器和电子导电型应变传感器，本节展开介绍了这两类柔性应变传感器。

离子导电型应变传感器的应变传感性能是由聚合物中的离子传导所实现的,这一特性确保了应变传感器在反复加载和卸载过程中导电相的连续性,从而对外界信号产生快速的电响应。离子导电凝胶(ICG)由三维聚合物网络骨架和大量游离的离子组成,是聚合物网络在无机盐溶液、有机溶剂、离子液体或共晶溶剂中的膨胀所形成的^[14]。根据

构成凝胶网络的原材料, ICG 可分为天然离子导电凝胶和合成离子导电凝胶。根据凝胶网络交联方法的不同, ICG 可分为物理交联离子导电凝胶和化学交联离子导电凝胶^[15]。根据交联三维聚合物网络中分散相的类型, ICG 还可以分为离子导电水凝胶 (ICH)、离子导电有机凝胶 (ICO)、离子导电离子凝胶 (ICIs) 和共晶凝胶^[16-19]。离子导电材料的柔韧性与生物有机体相似, 是可穿戴电子产品的理想基材^[20-22]。此外还具有制备方法简单、高粘附性、透明度高等优点^[23-25], 可拉伸离子导电材料的蓬勃发展促进了下一代可穿戴柔性应变传感器的开发与应用。

(2) 电子导电型应变传感器

电子导电型应变传感器的应变传感性能是由传感元件之间的分离、裂纹扩展或隧穿效应等机制所实现的。在过去的几十年中, 各种不同结构的导电材料被广泛地用于电子导电型柔性应变传感器的设计中, 例如: 金属材料^[26] (银纳米颗粒、银纳米线、液态金属)、碳质材料^[27] (碳纳米管、石墨烯、炭黑)、导电聚合物^[28] (聚苯胺、聚吡咯)、新型二维过渡金属碳化物或氮化物 (MXene^[29]) 等。为了实现良好的可拉伸性和回弹性, 通常选用聚二甲基硅氧烷 (PDMS^[30,31])、聚氨酯 (PU^[32,33])、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS^[34,35])、共聚酯 (Ecoflex^[36,37])、水凝胶基质^[38,39]等弹性体作为柔性基底。运用共混法^[40]、涂层法^[41]、3D 打印^[42]、气相沉积^[43]等方式将导电材料和柔性基底结合, 再引入电极和电线, 制备出可拉伸柔性应变传感器。电子导电型应变传感器通常具有制备方法简单、高灵敏性、快速响应等优点, 在可穿戴应变传感器的设计与应用中占着举足轻重的地位。

1.1.2 柔性应变传感器的性能参数

可以使用不同的性能参数来评估柔性应变传感器的性能, 包括灵敏度、响应范围、响应时间和耐久性等。在设计柔性应变传感器时, 应当综合考虑上述参数。

(1) 灵敏度

柔性应变传感器的灵敏度一般用 gauge factor (GF) 表示 (GF 越大代表着灵敏度越高), 这可以通过相对电阻变化 ($\Delta R/R_0$) 与应变曲线的斜率来计算, 即下式:

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

式中: R_0 为应变传感器的初始电阻; ε 为应变传感器的拉伸应变; ΔR 为应变传感器的实时电阻和初始电阻之间的差值。

(2) 响应范围

响应范围指应变传感器保持完好的最大应变, 它不仅要求传感器承受高张力, 还要求传感器在大应变下保持稳定的机械性能和传感性能。

(3) 响应时间和回复时间

柔性应变传感器在外界信号输入瞬时变化后改变自身信号输出所需的时间称为响应时间, 回复时间是传感器在外力消除后回复到稳定状态的时间, 两者都决定应变传感器的感应速度。响应/回复时间的大小直接决定了应变传感器可以检测到的频率。由超软弹性体制成的柔性应变传感器通常表现出一定程度的响应延迟, 对于由导电填料和弹性

体组成的柔性应变传感器，潜在的摩擦也可能导致释放周期的回复时间更长。

（4）检测下限

检测下限是指能够被柔性应变传感器感知并发生明显电信号变化的最小应变值，是评估柔性应变传感器检测微小信号能力的重要指标。在对于检测人体脉搏或轻微振动等应用中，要求柔性应变传感器具有更低的检测下限。

（5）循环稳定性

循环稳定性代表了应变传感器在长时间拉伸/释放周期中的耐久性，良好的循环稳定性应当具有稳定的电性能和机械性能。可穿戴柔性应变传感器通常要适应复杂、大规模和动态的应变，因此循环稳定性对于可穿戴应变传感器至关重要。

（6）机械性能

柔性应变传感器的机械性能在确保其可靠性和耐久性方面起着至关重要的作用，如抗拉强度、断裂伸长率、机械滞后、韧性等。开发柔性传感器需要仔细考虑材料的变形和强度，以在不影响其功能的情况下能够忍受反复的拉伸、弯曲和扭曲。

1.2 柔性应变传感器国内外研究进展

1.2.1 柔性应变传感器的研究意义及现状

柔性应变传感器作为柔性可穿戴器件的核心部件之一，近年来，研究人员对柔性应变传感器的开发与应用均做出了深入的研究与探讨。上一节提到，根据传感元件导电性质的不同，可将柔性应变传感器分为离子导电型应变传感器和电子导电型应变传感器，下面对这两类柔性应变传感器的研究现状进行了详细的阐述。

（1）离子导电型应变传感器的研究意义及现状

可拉伸离子导电凝胶因其独特的离子导电性、粘附性和拉伸性等特性而受到人们的广泛关注。由可拉伸离子导电凝胶制成的应变传感器，可附着在皮肤表面，用于监测人类活动。近年来，为了满足柔性应变传感器的各种需求，研究人员已经开发出各种可拉伸离子导电凝胶，并取得了重大进展，包括离子导电水凝胶（ICHs）、离子导电离子凝胶（ICIs）和共晶凝胶（EGs）。

ICHs 是由水和三维聚合物网络组成的系统，聚合物网络中有大量亲水官能团，可以吸收大量的水。导电电解质可以溶解在水凝胶的水中，从而使其具有优异的离子电导率^[44-46]。ICHs 通常是通过将水溶性单体溶解在含盐的蒸馏水中，加入交联剂和引发剂使单体聚合来制备的^[47]。Zhang 等^[48]将纤维素溶解在含有 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的溶液中，然后加入丙烯酸和丙烯酰胺在其中共聚（图 1-2a）。纤维素与丙烯酸、丙烯酰胺之间形成了大量氢键，提高了离子水凝胶的抗溶胀能力。此外，大量的 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 提供了良好的电导率，可用于人体运动检测。此外，还可以通过先制备水凝胶，然后将水凝胶浸没在电解质溶液中来制备 ICHs。Zhou 等^[49]将丙烯酰胺单体、丙烯酸单体以及光引发剂加入到乙烯基杂化二氧化硅纳米颗粒溶液中，在紫外灯下诱导交联得到水凝胶，再将制备的水凝胶浸泡在氯化钙溶液中浸泡，达到平衡后得到离子导电水凝胶（图 1-2b）。ICHs 具有优异的拉伸性、粘附性，特别是其高度组织相似性，然而，ICHs 的主要缺点之一是在干燥或寒

冷的环境中通常会发生脱水或冻结现象, 导致机械性能和导电性能失效, 从而严重限制了其使用寿命。目前有以下几种方法可以用来解决此类问题, 第一种, 封装水凝胶可以有效地抑制水的蒸发^[50]; 第二种, 在水凝胶中添加甘油等有机溶剂, 有机溶剂和水分子通过氢键相互作用, 抑制水的蒸发以及冰晶的形成^[51]; 第三种, 较高的离子水合作用会使离子与水分子之间的结合键更强, 抑制水的蒸发和结晶^[52]。另外一个缺点是, 大多数 ICHs 抗拉强度较弱, 此外水凝胶聚合物网络中的交联点会与水分子中的离子相互作用, 离子的存在会影响这些交联点的稳定性和数量, 进而影响水凝胶的稳定性和抗拉强度。因此水凝胶在抗拉强度和离子导电性之间存在取舍困境, 严重限制了它们的广泛应用^[53,54]。

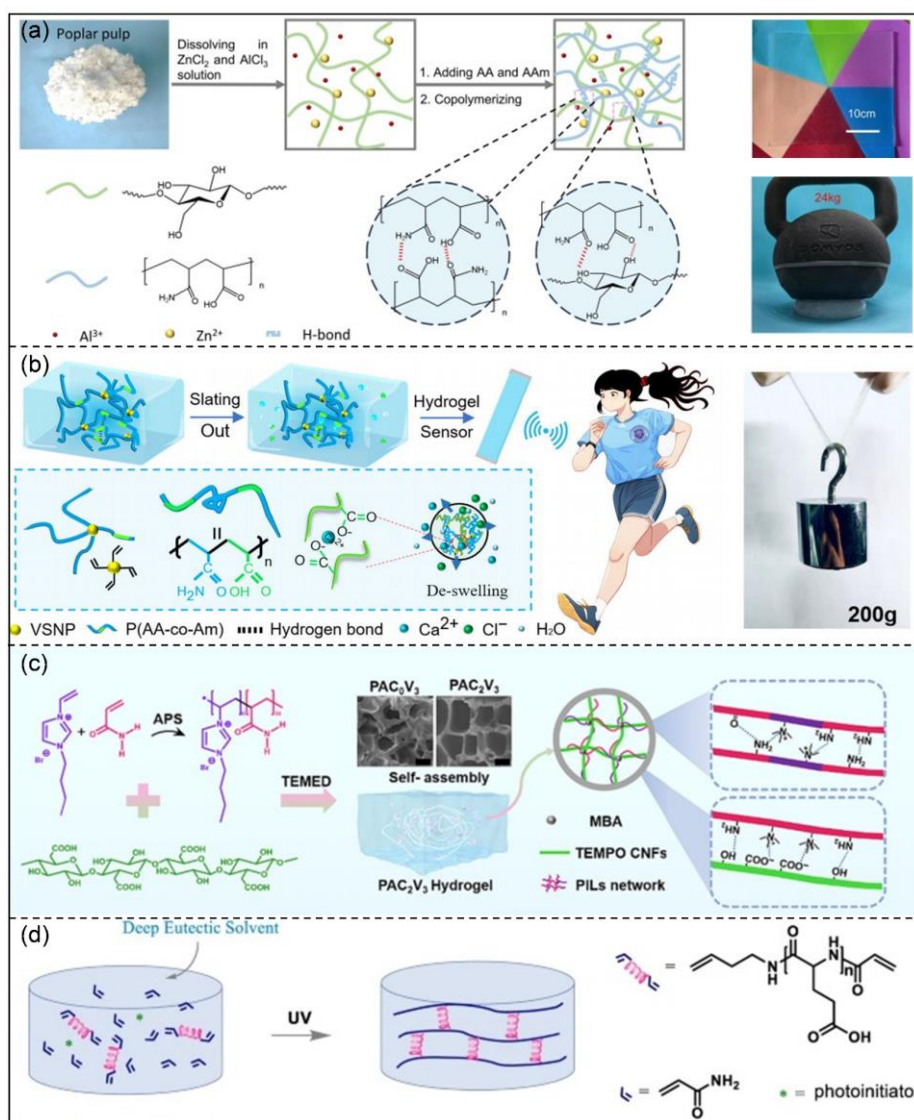


图 1-2 (a) 将聚合物单体溶解在含有离子盐的蒸馏水中, 并加入交联剂和引发剂来制备 ICHs^[48]; (b) 将水凝胶浸泡在离子盐溶液中来制备 ICHs^[49]; (c) 通过聚合物单体在离子液体中聚合得到 ICHs^[57]; (d) 通过聚合物单体直接在 DES 中聚合得到 EGs^[61]

Fig. 1-2 (a) The polymer monomer is dissolved in distilled water containing Ionic salts, and a crosslinker and initiator are added to prepare ICHs^[48]; (b) Immersing the hydrogel in an Ionic salts solution to prepare ICHs^[49]; (c) By polymerization of polymer monomers in ionic liquids to prepare ICHs^[57]; (d) By polymerization of polymer monomers in DES to prepare EGs^[61]

ICIs 是由离子液体 (ILs) 和聚合物网络组成的系统^[55], ILs 是在室温下有机阳离子和有机/无机阴离子组成的有机盐, ILs 具有高离子导电性、良好的热稳定性等特点。ICIs

同时具备了 ILs 的优异性能（包括高离子电导率、优异的透明度和环境稳定性等）和聚合物基体的柔韧性，透明性、可拉伸性、滞后低等优点^[56]。与水凝胶相比，ICIs 几乎不存在脱水现象，可以适应更宽的温度范围。ICIs 的制备与水凝胶相似，可以通过聚合物单体在离子液体中直接聚合得到，例如 Zhu 等^[57]将丙烯酰胺和 1-乙烯基-3-丁基咪唑 ILs 分散于纤维素纳米纤维分散液中，以过硫酸铵为引发剂，N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂，N,N,N',N'-四甲基乙二胺为催化剂，原位共聚并交联得到纤维素增强离子凝胶，并用于感染伤口治疗和实时生物电子技术（图 1-2c）。ICIs 的种类繁多，性能优异，但是现有的大多数 ICIs 容易从空气中吸收水分，会导致 ICIs 膨胀和性能失效^[58]。此外，ILs 通常具有生物毒性，这也限制了它们在生物体中的使用。

EGs 是一种由聚合物网络和深共晶溶剂（DES）组成的新型软材料，DES 是由两种或两种以上组分之间的氢键形成的共晶混合物，其中至少一种组分是氢键供体，其他的是氢键受体^[59]。EGs 可以通过聚合物单体直接在 DES 中聚合得到^[60]，例如 Zhang 等^[61]将丙烯酰胺单体、肽交联剂和光引发剂 3-丁烯-1-胺溶解在以[氯化胆碱-尿素]为氢键受体的 DES 中，然后在紫外光下合成了一种肽增强 EGs（图 1-2d）。该凝胶具有优异的导电性和机械强度，作为应变/压力传感器时，具有良好的信号稳定性和可重复性。EGs 具有良好的可拉伸性、热稳定性、环境友好和低成本等优势，因此被广泛的用于柔性应变传感器的设计中^[24]。但是 DES 的电导率低于其他盐溶液，因此 EGs 的电导率较低，限制了其应用。但是由于 DES 中氢键受体和供体的强亲水性，EGs 容易吸收空气中的水分，会改变 EGs 基应变传感器的形态和离子电导率^[62]。此外，大多数报道的共晶凝胶都使用氯化胆碱作为氢键受体，其它氢键受体也是今后研究人员应当继续探索的。

虽然离子导电型应变传感器具有透明性、生物相容性、粘附性等特点，但通常情况下导电性较差，灵敏度低。因此，探索出高灵敏度并兼具其本身优点的柔性应变传感器，还需研究人员们的持续努力。

（2）电子导电型应变传感器的研究意义及现状

电子导电型应变传感器通常是由弹性体和金属材料、碳质材料、导电聚合物等导电物质相结合而制备的。相较于离子导电应变传感器具有更好的环境稳定性、更高的灵敏度、更简易的制备方法。下面从不同导电物质所制备的电子导电型应变传感器来对其展开详细的阐述。

金属材料由于其优异的导电性，可以有效地制备出高灵敏度应变传感器。Zhu 等^[63]通过磁控溅射将铜薄膜沉积在具有褶皱结构的 PDMS 薄片上，溅射过程中在 PDMS 基板和铜靶材之间放置一个掩模板，从而形成具有梯度结构的金属薄膜（图 1-3a），基于该复合膜的应变传感器具有 1.9×10^6 的高灵敏度，可以监测从细微的脉搏信号到剧烈的关节运动的全方位人体活动。银纳米线（AgNWs）是一种重要的金属纳米材料，具有优异的导电性和机械灵活性，在应变传感器的制备中也受到广泛的关注。Hu 等^[64]在硅片上结合电流体动力印刷（AgNWs）图案和自还原焊接 AgNWs，并将其转移到 PDMS 基体上制备成应变传感器（图 1-3b）。经过自还原焊接工艺后，应变传感器的方块电阻从

$14.8 \Omega \text{ sq}^{-1}$ 降低至 $2.13 \Omega \text{ sq}^{-1}$, 灵敏度高达 37.9, 在 25% 的应变下超过 5000 次拉伸循环。液态金属以微/纳米液滴的形式存在, 具有独特的耦合流体性和金属性能, 近年来科研人员利用镓基液态金属通过各种策略来制备可拉伸柔性电子, 包括柔性应变传感器^[65,66]。Dong 等^[67]利用液体金属和磁控溅射银纳米颗粒之间的反应合金化, 整体预拉伸后超导镓铟合金 (EGaIn) 紧密均匀地包裹在 SEBS 微纤维膜上 (图 1-3c)。基于高度变形、稳定的三维互联导电网络, 复合纤维膜可用作透气、粘附的生物电极, 对物理信号 (呼吸、发声和关节弯曲)、表面肌电信号表现出卓越的监测性能。金属材料固有的高导电性赋予了应变传感器高灵敏度和快速响应, 但是低拉伸性和易氧化等缺点也限制了其应用。

碳质材料具有良好的导电性、导热性和机械性能^[68]。炭黑 (CB) 是一种低成本的导电碳质材料, 在弹性基体中使用 CB 作为填料可提高复合材料的机械强度、导电性^[69]。Qin 等^[70]将 CB 涂覆在熔融纺丝聚对苯二甲酸乙二醇酯表面上, 随后使用逐层组装技术在外层引入热塑性聚氨酯, 制备了一种三层同轴纤维结构的应变传感器 (图 1-3d)。碳纳米管 (CNTs) 具有高导电性、高表面积和优良的机械性能, 另外其高长径比已被证明可以在大应变下具有机电稳定性^[71]。例如, Hu 等^[72]采用真空过滤制备了 CNT/Ecoflex 薄膜, 开发了一种具有宽线性传感范围的应变传感器并应用于人体运动检测和摩斯密码识别 (图 1-3e)。石墨烯 (GE) 是另一种低成本的碳质材料, 由于其良好的导电性能和机械性能, 也被广泛地应用于柔性应变传感器的设计中^[73]。Yoon 等^[74]通过激光雕刻来合成激光诱导石墨烯嵌入的聚酰亚胺复合膜用于应变传感器 (图 1-3f), 并对各种身体应变进行了监测, 如生理脉搏、声音波形、身体运动以及手语翻译。碳质材料的机电稳定性使得用其制备的应变传感器具有良好的传感范围以及重复使用性能, 但是在灵敏度方面还有很大提升空间。

导电聚合物如 PEDOT:PSS^[75]、聚吡咯 (PPy)^[76]和聚苯胺 (PANI)^[77], 是主链具有共轭主电子体系, 可通过掺杂达到导电态, 电导率达 1000 S cm^{-1} 以上的高分子材料, 也被广泛用于应变传感器的制造中。Liu 等^[78]提出了一种皮层为 D-山梨糖醇电修饰的 PEDOT:PSS, 芯层为聚乙烯醇机械改性的 PEDOT:PSS 的纤维状应变传感器 (图 1-3g), 该传感器的 GF 为 1763.01, 检测范围为 0~10%, 可精确监测人体脉搏, 用于血压检测和心血管疾病的分类。导电聚合物和水凝胶之间会存在化学上的亲和性, 有助于他们形成稳定的复合结构, 因此很多研究人员将水凝胶和导电聚合物结合制备具有水凝胶特性的高导电应变传感器。例如 Ma 等^[79]采用两次冻融法制备了由聚乙烯醇 (PVA)-甘油 (GL) 水凝胶作为非导电层和 PANI 掺杂的 PVA-GL 水凝胶作为导电层所组成的双层水凝胶 (图 1-3h)。PANI 为 PVA-GL-PANI 水凝胶层提供良好的导电性, 同时, PANI 难以穿过双层水凝胶的界面, 因此双层水凝胶可以达到不同的电导率。双层水凝胶表现出快速响应、抗冻和皮肤保护功能, 可以检测手指、手腕、膝盖的关节运动, 还可以检测说话和呼吸等微小行为。导电聚合物具有出色的柔韧性、低杨氏模量以及对弹性体的良好附着力, 但是导电聚合物基复合材料的电导率低于金属材料 and 碳质材料, 有必要进一步

研究其在应变传感器中的应用。

虽然电子导电型应变传感器具有稳定、高灵敏、制备简单等优势,但是其生物相容性、粘附性相比于离子导电应变传感器会在一些应用方面受限,此外,还存在不透明、导电填料脱落、氧化等问题。因此,研究人员还需继续探索、制备具有综合性能的多功能柔性应变传感器。

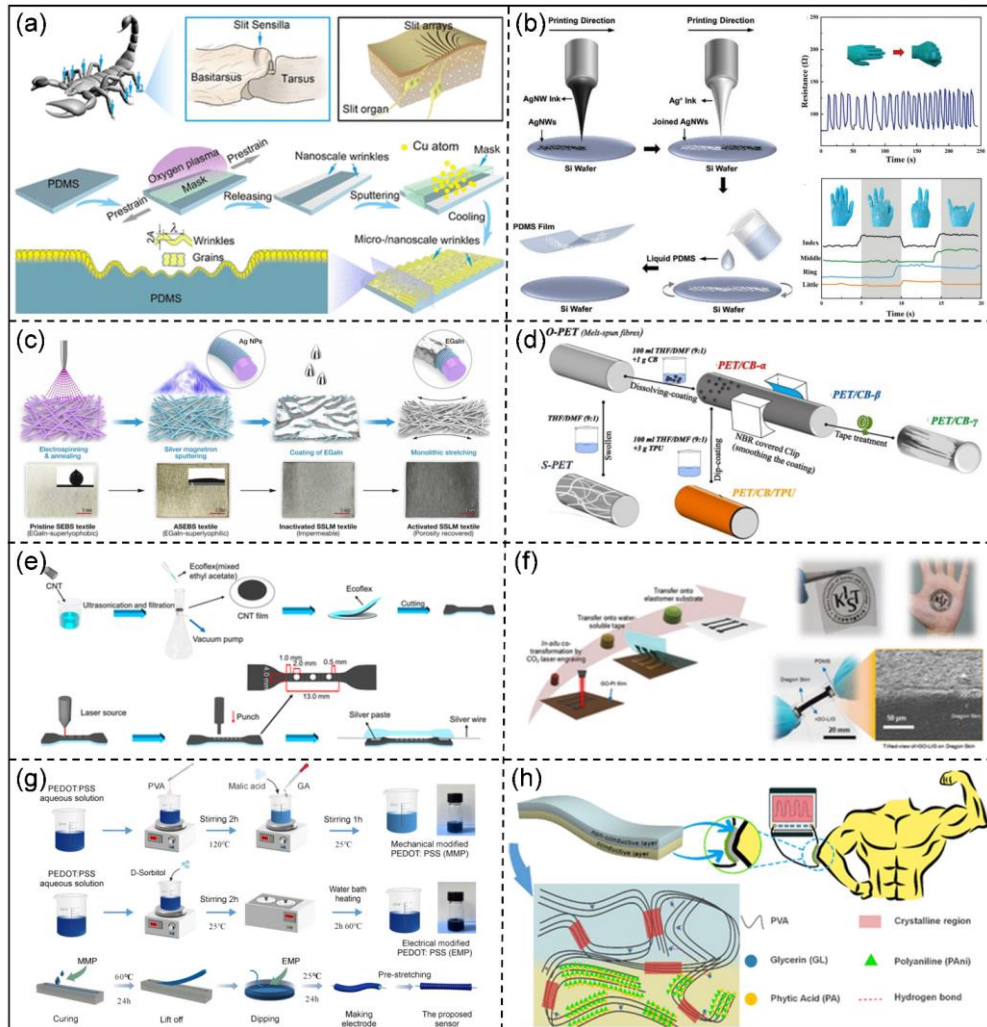


图 1-3 (a) 具有梯度结构的金属薄膜应用于应变传感器^[63]; (b) AgNWs 作为导电材料应用于应变传感器^[64]; (c) 液态金属作为导电材料应用于应变传感器^[67]; (d) CB 作为导电材料应用于应变传感器^[70]; (e) CNTs 作为导电材料应用于应变传感器^[72]; (f) GE 作为导电材料应用于应变传感器^[74]; (g) PEDOT:PSS 作为导电材料应用于应变传感器^[78]; (h) 水凝胶掺杂导电聚合物应用于应变传感器^[79]

Fig. 1-3 (a) Metal films with topological gradients for strain sensors^[63]; (b) AgNWs are used as conductive materials in strain sensors^[64]; (c) Liquid metals are used as conductive materials in strain sensors^[67]; (d) CB are used as conductive materials in strain sensors^[70]; (e) CNTs are used as conductive materials in strain sensors^[72]; (f) GE is used as a conductive material in strain sensors^[74]; (g) PEDOT:PSS is used as a conductive material in strain sensor^[78]; (h) Conductive polymers-doped hydrogels are used in strain sensors^[79]

1.2.2 柔性应变传感器的应用

柔性应变传感器在许多领域都展现出了巨大的应用前景,尤其是对人体各种信号的检测,比如人体关节运动检测、脉搏信号检测、面部识别、声音识别。下面将从这几个方面来详细阐述柔性应变传感器在人体信号检测方面的应用。

(1) 关节运动检测

通过在人体的不同部位贴附可穿戴柔性应变传感器，可以连续捕捉到身体各种部位的运动状态所对应的电阻变化，包括手指、手腕、膝盖等。Gao 等^[80]基于自制的聚氨酯、碳纳米管、Ecoflex 开发了一种纤维状应变传感器，如图 1-4a 所示，该传感器可以检测到不同角度下手臂摆动和弯曲的电阻变化率，髌关节一侧的传感器可以准确记录大腿的弯曲过程。此外还在人体主要关节（肩关节、肘关节、髌关节、膝关节）上建立了 8 个应变传感器，以检测跑步、行走、跳跃、爬楼梯、摔倒等过程中的电阻变化率，可以用于识别动作和姿势。如图 1-4b 所示，Zhou 等^[81]开发了一种由纱线基可拉伸应变传感器阵列和一个无线印刷电路板组成的可穿戴手语翻译系统。传感器阵列具有高灵敏度和快速响应时间，由机器学习辅助，可以准确地将手语的手势翻译成语音，分析了 660 种手语手势，其识别率高达 98.63%，识别时间小于 1s。

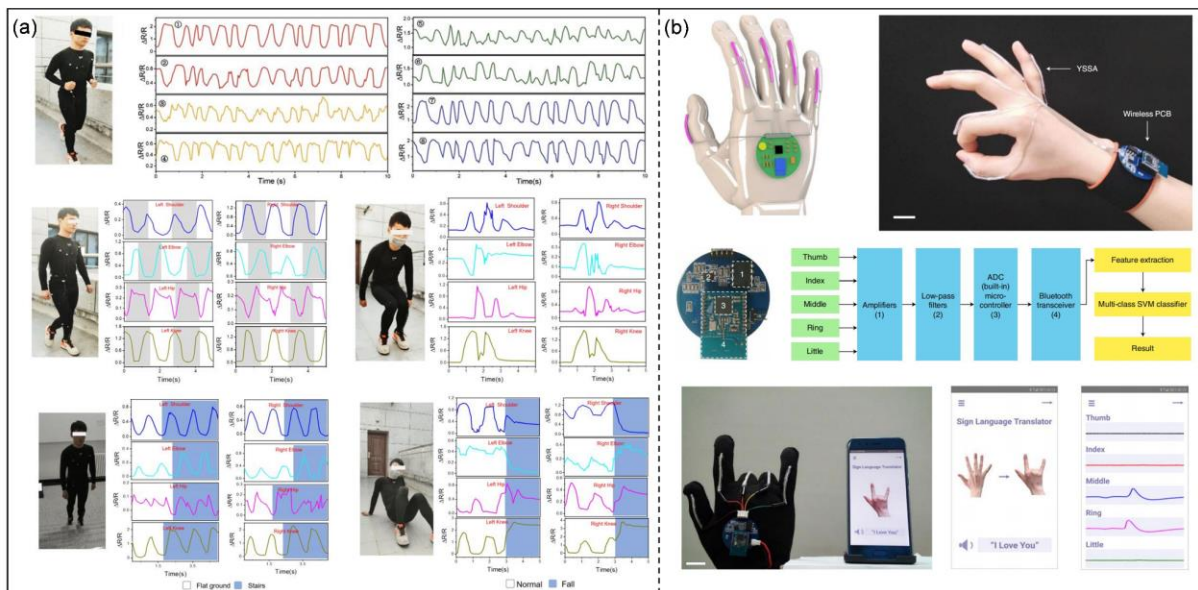


图 1-4 应变传感器应用于 (a) 动作识别^[80]和 (b) 手语翻译^[81]

Fig. 1-4 Strain sensors are used for (a) motion recognition^[80] and (b) sign language interpretation^[81]

(2) 脉搏信号检测

在新冠疫情、流行病盛行的背景下，个人健康管理非常重要。柔性应变传感器的高灵敏度使其能够检测到心跳、脉搏等微小信号，使其以准确、可视化的方式成为理想的健康指标。如图 1-5a 所示，Li 等^[82]采用碳化乔其纱作为活性层、激光切割镍织物作为电极，并用超薄的 Ecoflex 层进行封装。所制备的传感器阵列具有优异的灵活性、良好的生物相容性和化学稳定性。应变传感器阵列可以获取桡动脉的典型波形，并提取出主波 (P)、反射波 (W)、潮波 (T)、降中峡 (V) 和重搏波 (D)。此外，还包括许多衍生特征，包括收缩时间 (UT)、总时间 (TT)、反射波传输时间 (RWTT)、收缩舒张时间 (PPT)、左室射血时间 (LVET) 等。特征丰富的脉搏波为后续分析和预测血压和心血管功能提供了基础。此外作者还开发了智能预处理算法和深度学习模型，实现了血压和心功能参数的关键特征和输出的自动提取。

(3) 面部识别

面部组织是人体皮肤最柔软的部分之一，在说话过程中，面部会出现许多微小、中度的变形（0–20%左右的应变）。基于人面部的应变传感器可以实现面部表情的识别以及无声语言识别等应用。如图 1-5b 所示，Wang 等^[83]开发了一种由聚氨酯，聚二甲基硅氧烷和金组成的超软纳米网应变传感器，将多个传感器贴附在人脸面部，得益于其超轻、柔软、高精度，可以准确反映在发音“a”、“u”、“o”时面部实际的皮肤变形。如图 1-5c 所示，Bi 等^[84]基于碳纳米纤维平行排列和随机排列的设计，制备了一种具有高灵敏度和宽应变响应范围的柔性应变传感器，并展示了它在识别面部表情的应用，当传感器贴附在人脸的嘴角可以识别到微笑、大笑、哭泣的不同信号，贴附在眼角也可以识别到眼睛注视的方向。基于此构建了一个智能唇语识别系统，该系统可以准确地捕捉到唇语的信号，并可能帮助到语言障碍人士。

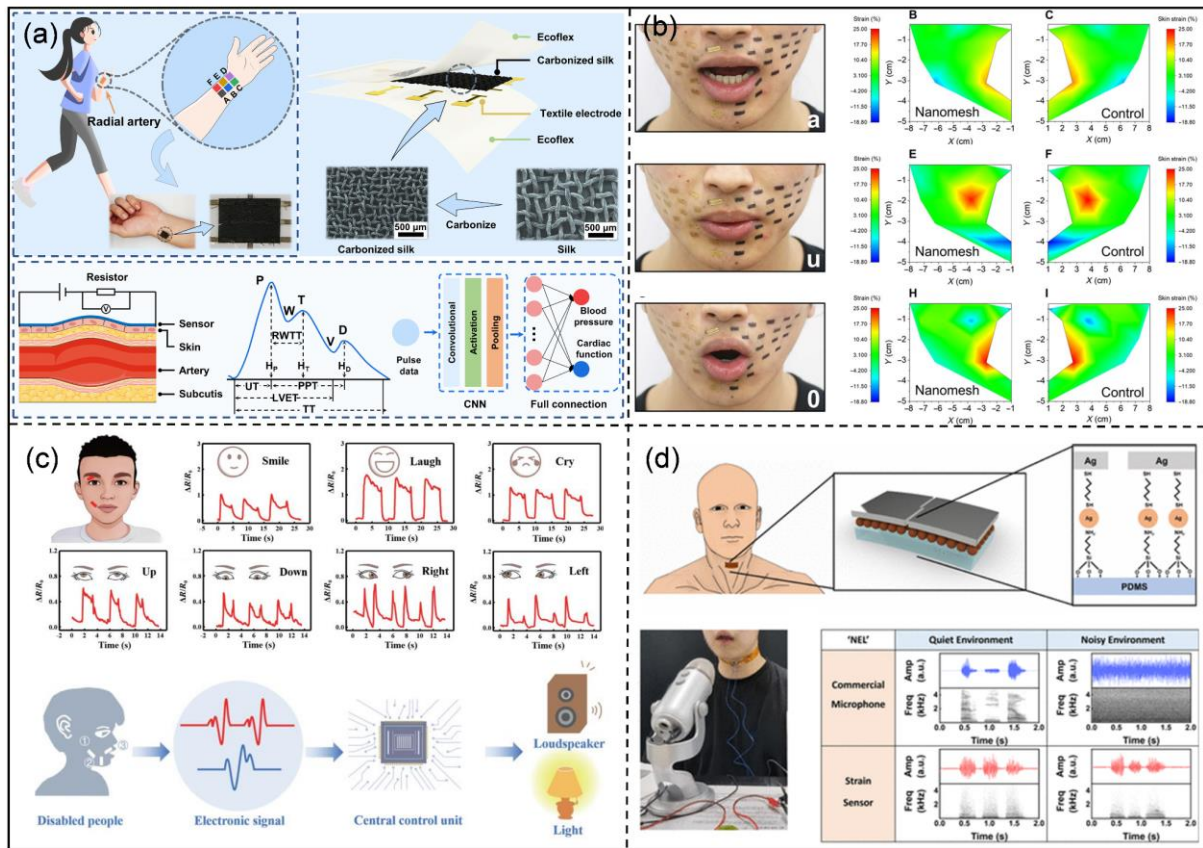


图 1-5 应变传感器应用于 (a) 脉搏信号检测^[82]、(b、c) 面部识别^[83-84]和 (d) 声音识别^[85]
 Fig. 1-5 Strain sensors are used for (a) pulse signal detection^[82], (b, c) facial recognition^[83-84] and (d) sound recognition^[85]

(4) 声音识别

声音是由物体振动而产生的，当人体说话时，空气从肺部排出并经过声带使声带振动而产生声音，不同的声音由声带的振动频率和强度而决定。应变传感器的高灵敏度和快速响应可以精确地将声带振动信号可视化而实现语音识别功能，例如 Jin 等^[85]在聚二甲基硅氧烷表面采用湿化学法合成了 AgNPs 引起通道裂纹，通过热蒸发将 Ag 金属沉积在 AgNPs 层上作为导电层。最后，对双层导电复合材料施加 10 次 1%应变的预拉伸产生预裂纹，而制备出高灵敏双层应变传感器（图 1-5d）。将应变传感器安装在人体喉咙

处，在安静和嘈杂的环境中，使用应变传感器和商用麦克风记录人体发出“NEL”的声音信号，验证它们对声音信号的检测和对背景噪声的干扰，并且对所有收集到的数据实施了高通傅里叶变换处理。结果表明，在安静的环境中商用麦克风和应变传感器均可以清楚地识别给定的声学信号的语音特征。然而在嘈杂的环境中仅有应变传感器能够成功地表征语音数据，突出了可穿戴双层应变传感器抗干扰语音识别功能。

1.3 本课题主要研究意义与内容

可穿戴智能设备的快速发展，使得该领域对柔性应变传感器需求得到巨大的提升。在柔性应变传感器的研究进展中，不同类型的器件已经能够对各种不同的形变做出精准的检测。然而，柔性应变传感器在面对实际应用时，需要具备制作简单、低成本、高灵敏度、稳定性好等方面的综合性能。因此，本课题在离子导电型和电子导电型应变传感器两角度，从材料选取、制备方法、传感性能、应用等方面展开，在提高传感性能的同时，拓宽应用场景。总的来说，本课题选用一种具有良好机械柔韧性以及优异拉伸性能的热塑性 TPU 为原材料，采用静电纺丝技术制备 TPU 纤维膜，通过材料改性制备具有优异机械性能和导电性能的纤维复合材料，并应用于高灵敏度、宽响应范围、良好稳定性与抗疲劳的柔性应变传感器中，具体工作如下：

(1) 针对离子导电水凝胶应变传感器机械性能与离子电导率难以兼具的问题，选用静电纺丝 TPU 纤维膜作为水凝胶增强体，将聚丙烯酰胺接枝海藻酸钠水凝胶组分浇筑于 TPU 纤维膜中，并采用溶剂置换法引入 GL 和 CaCl_2 ，得到具有“根-土”互锁结构的 TPU 杂化水凝胶。通过 SEM、FTIR 对样品的形貌与结构进行表征，通过 DSC 表征样品的抗冻性能。采用电化学工作站测试 TPU 杂化水凝胶的离子电导率，运用拉伸仪和万用表测试 TPU 杂化水凝胶的机械性能和传感性能。最后将其应用于人体运动检测中，如脉搏检测、语音识别等。

(2) 针对柔性应变传感器高灵敏性与宽响应范围难以兼具的问题，选用静电纺丝 TPU 纤维膜作为柔性基底，运用磁控溅射技术在其表面沉积 AgNPs，随后进一步超声锚定 CNTs，得到一种由 AgNPs 层和 CNTs 层组成的双层导电纤维复合材料(TPU/Ag/CNTs)。通过 SEM、EDS、XRD 对样品的形貌与结构进行表征，运用拉伸仪和万用表测试 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的机械性能和传感性能。最后将其应用在人体的细微运动检测（脉搏跳动、面部微表情等）和大范围的人体运动检测（手指运动、膝盖弯曲等）。

(3) 为了拓宽传感应用场景，实现水下传感，将两端固定 Cu 电极 TPU/Ag/CNTs 纤维膜浸泡于 PDMS 溶液中，烘干得到 TPU/Ag/CNTs/PDMS 导电纤维复合材料，并应用于柔性应变传感器，PDMS 的引入可为应变传感器提供超疏水和自清洁性能。通过 SEM、EDS、XRD 对样品的形貌与结构进行表征，运用接触角测试仪测试样品的疏水性，运用拉伸仪和万用表测试 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的机械性能和传感性能。最后将超疏水柔性应变传感器应用于水下环境的人体脉搏信号检测、人体运动检测和摩斯密码无声通信中。

1.4 创新点

(1) 本课题针对离子导电水凝胶基应变传感器机械性能和离子电导率不兼容问题, 通过静电纺丝技术制备优异拉伸性能的 TPU 纤维膜, 在 TPU 纤维膜中浇筑水凝胶, 制备具有“根-土”互锁结构的高灵敏、高强度 TPU 杂化水凝胶基应变传感器。

(2) 本课题针对柔性应变传感器高灵敏度和宽响应范围难以兼具的问题, 选用静电纺丝 TPU 纤维膜为柔性基底, 采用超声锚定和磁控溅射技术设计了一种由 CNTs 桥接 AgNPs 的 TPU/Ag/CNTs 应变传感器, 其具有高灵敏度及宽响应范围。

(3) 本课题为实现水下传感, 拓宽传感应用领域, 将两端固定 Cu 电极的 TPU/Ag/CNTs 纤维膜在 PDMS 溶液中浸泡, 真空固化, 制备超疏水 TPU/Ag/CNTs/PDMS 柔性应变传感器。

第2章 基于 TPU 杂化水凝胶的柔性应变传感器构筑及性能研究

2.1 引言

水凝胶是一种具有三维交联网络结构的水合聚合物，当加入电解质盐时，可以作为理想的离子导体，由于其优良的离子导电性、粘附性和生物相容性等特点，离子导电水凝胶已成为可拉伸离子导电应变传感器的潜在候选者。但是离子导电水凝胶会因为离子盐过多的加入而表现出较弱的抗拉强度，而加入的离子盐太少其离子电导率会太低，因此面临着平衡机械强度和离子导电性方面的挑战，限制了它们的广泛应用。此外，基于水凝胶的可穿戴电子设备在暴露于外界环境或处于寒冷条件下会遇到脱水或冻结的情况，导致其机械性能和传感性能下降，严重影响了它们的使用寿命和应用场景。因此，提高水凝胶的保水性和抗冻性，对于提升其稳定性、延长使用寿命、拓宽应用场景具有重要的意义。

基于此，受树根与土壤间的稳定结构所启发（图 2-1a），本章通过在静电纺丝 TPU 纤维膜中浇筑水凝胶，采用溶剂置换法引入 GL 和 CaCl_2 ，设计了一种具有“根-土”互锁结构的 TPU 杂化水凝胶基柔性应变传感器。并对其设计思路、制备流程、机械性能、传感性能、环境稳定性以及实际应用进行了详细的研究与阐述。

2.2 实验

2.2.1 实验材料及仪器

本章所使用的实验材料见表 2-1。

表 2-1 实验试剂
Tab. 2-1 Experimental materials

试剂名称	规格	厂家
聚氨酯	Elastollan 1185A	中国巴斯夫
N,N-二甲基甲酰胺	99.5%，分析纯	上海麦克林生化有限公司
四氢呋喃	99.5%，分析纯	上海麦克林生化有限公司
丙烯酰胺	99%，分析纯	上海麦克林生化有限公司
海藻酸钠	90%，分析纯	上海麦克林生化有限公司
N,N'-亚甲基双丙烯酰胺	99%，分析纯	上海麦克林生化有限公司
过硫酸铵	98.5%，分析纯	上海麦克林生化有限公司
氯化钙	99.6%，分析纯	上海麦克林生化有限公司
甘油	99%，分析纯	上海麦克林生化有限公司

本章所使用的实验仪器见表 2-2。

表 2-2 实验仪器
Tab. 2-2 Experimental apparatus

实验仪器	型号	生产厂家
磁力搅拌器	SH05-03	上海梅颖浦仪器
超声波处理器	FS-1200	上海生析超声仪器有限公司
分析天平	FA2004	上海恒平科学仪器有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
傅立叶红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津公司
差示扫描量热仪	DSC-2500	美国 TA 公司
电子万能拉伸试验机	Instron 1185	美国英斯特朗公司
数字精密万用表	Keithley 2400	西安安泰测试设备有限公司
电化学工作站	CHI, 660E	上海辰华仪器有限公司

2.2.2 TPU 杂化水凝胶的制备

(1) TPU 纤维膜的制备

首先, 将 3.6 g TPU 颗粒溶解在 16.4 g 的 DMF 和 THF 混合物 (质量比为 1: 1) 中, 得到 TPU 纺丝液 (18 wt%)。随后, 将上述溶液转移到带有规格 20G 金属针头的 10 ml 注射器中。使用铝箔包裹的接地滚筒作为收集器, 以 500 rpm 匀速旋转, 收集器与金属针之间的纺丝距离为 15 cm, 在 20 kV 的电压和 1.0 ml h⁻¹ 的进料速率下进行静电纺丝。10 h 后将 TPU 纤维膜从铝箔上剥离, 在 50 °C 烘箱中干燥 12 h, 以去除残留溶剂。

(2) PAM/SA 水凝胶的制备

将 0.5 g SA 溶解在 25 ml 去离子 (DI) 水中。随后, 将 4 g AM、30 mg KPS 和 2 mg MBAA 逐渐加入上述溶液中, 并将混合溶液在室温下充分搅拌 1 h。将脱气水凝胶前驱体迅速注入 PTFE 模具中, 并在 50 °C 的水浴条件下交联 4 小时。

(3) TPU 杂化水凝胶的制备

将 TPU 纤维膜采用氧等离子体处理 1 min, 使其表面亲水, 提高与 PAM/SA 水凝胶前驱体的相容性。随后将水凝胶前驱体溶液小心地浇注到氧等离子体处理的 TPU 纤维膜上, 通过毛细管作用和真空脱气填充其多孔结构的内部, 使水凝胶与 TPU 纤维充分接触。随后, 通过在 50 °C 的水浴中交联 4 h 获得 TPU/PAM/SA 水凝胶。最后, 将形成的 TPU/PAM/SA 水凝胶浸入不同质量分数的以 GL/H₂O (体积比: 1: 5) 为溶剂的 CaCl₂ (1 wt%、10 wt%、20 wt%和 30 wt%) 溶液中, 12 h 后达到平衡, 得到 TPU 杂化水凝胶。

2.2.3 形貌与结构表征

采用扫描电子显微镜观察样品的形貌和微观结构, 对于水凝胶样品, 在 SEM 分析之前, 将制备的水凝胶浸入去离子水中 24 h, 以去除 GL 和 CaCl₂, 使用冻断法获得水

凝胶的横截面。

2.2.4 红外光谱分析 (FT-IR)

采用傅里叶变换红外光谱仪分析了 TPU 纤维膜和水凝胶的官能团,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次,测试波数范围为 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 。

2.2.5 机械性能测试

使用电子万能拉伸试验机 (Instron1185, USA) 对样品 ($10\text{ mm}\times 20\text{ mm}$) 进行机械性能测试,记录其断裂伸长率、抗拉强度、韧性、机械滞后以及断裂能等。

使用机械滞后 (H_M) 描述柔性应变传感器在整个拉伸-释放循环过程中的能量变化,机械滞后在数值上等于滞后回路的面积除以拉伸曲线到 X 轴的面积^[86,87]。

$$H_M = \frac{|A_L - A_U|}{A_L} \quad (2-1)$$

式中, H_M 表示 TPU 杂化水凝胶的机械滞后, A_L 表示加载路径曲线下的面积, A_U 表示卸载路径曲线下的面积。

单边缺口拉伸测试使用两个同种样品 (有缺口和无缺口) 进行,以确定断裂能量 Γ ^[88]。用剪刀在样品的一侧中间创建一个缺口作为有缺口样品,采用 20 mm min^{-1} 的拉伸速度,夹具之间的距离为 20 mm , Γ 由以下公式计算:

$$\Gamma = \frac{6Wc}{\sqrt{\lambda_c}} \quad (2-2)$$

式中, λ_c 表示有缺口样品的断裂变形比 ($\lambda_c = \varepsilon_c + 1$), c 表示缺口长度, W 表示通过对相同尺寸的无缺口样品拉伸到 ε_c 应变的应力-应变曲线进行积分获得的应变能。

2.2.6 离子电导率测试

在电化学工作站 (CHI, 660E) 上进行了电化学阻抗谱分析,以此计算 TPU 杂化水凝胶的离子电导率 (σ)。将样品夹在两块不锈钢板之间,施加适当的夹紧压力以确保完全接触,然后进行测试,通过以下公式计算 TPU 杂化水凝胶的离子电导率^[89,90]。

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad (2-3)$$

式中, L 表示杂化水凝胶的厚度, R 表示杂化水凝胶的阻抗值, S 表示不锈钢板与杂化水凝胶的接触面积。

2.2.7 环境稳定性能测试

将 TPU 杂化水凝胶在室温下储存 14 天,并对其质量、电导率以及机械性能进行测试,以此评估样品的保水性能;将水凝胶储存在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 的冰柜中 24 小时,并立即取出进行电导率以及机械性能测试,采用差示扫描量热法对 TPU/PAM/SA 水凝胶、TPU/PAM/SA/GL 水凝胶和 TPU 杂化水凝胶的相变温度进行了表征,以评估样品的抗冻性能。

2.2.8 粘附性能测试

TPU 杂化水凝胶的粘附强度通过 90° 剥离试验、使用电子万能拉伸试验机 (Instron1185, USA) 以 20 mm min^{-1} 的拉伸速度测量,粘附强度由测试过程中的力除

以样品宽度计算得出^[91]。

2.2.9 应变传感性能测试

将两条铜带牢固地固定在 TPU 杂化水凝胶的两端，使用电子万能拉伸试验机和数字精密万用表（Keithley 2400）记录 TPU 杂化水凝胶在拉伸过程中的同步电阻，以此分析水凝胶的应变传感性能。将水凝胶贴附在人体皮肤表面，对人体运动进行检测。GF 是评估柔性应变传感器灵敏度的关键指标。它是通过由相对电阻变化与拉伸应变之间关系的曲线斜率来确定的，通过以下公式计算^[92]。

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon} \quad (2-4)$$

式中 R_0 表示初始电阻， ε 表示拉伸应变， ΔR 表示实时电阻与初始电阻之间的差值。

2.3 结果与讨论

2.3.1 TPU 杂化水凝胶的设计及表征

图 2-1b 为 TPU 杂化水凝胶的制备流程。首先，通过静电纺丝技术制备了 TPU 纤维膜，随后用氧等离子体处理，提高其与水凝胶前驱体的相容性。将 SA 溶于去离子水中，然后逐步加入 AM、KPS、MBAA，并在室温下充分搅拌，得到 PAM/SA 水凝胶前驱体。随后将水凝胶前驱体浇铸在氧等离子体处理后的 TPU 纤维膜上，通过毛细管作用和真空脱气填充其多孔结构，使水凝胶与 TPU 纤维充分接触，然后在水浴加热条件下得到 TPU/PAM/SA 水凝胶。为了实现保水能力、抗冻能力和离子电导率，将 TPU/PAM/SA 水凝胶浸入以 GL/H₂O 为溶剂的 CaCl₂ 溶液中，得到 TPU 杂化水凝胶。

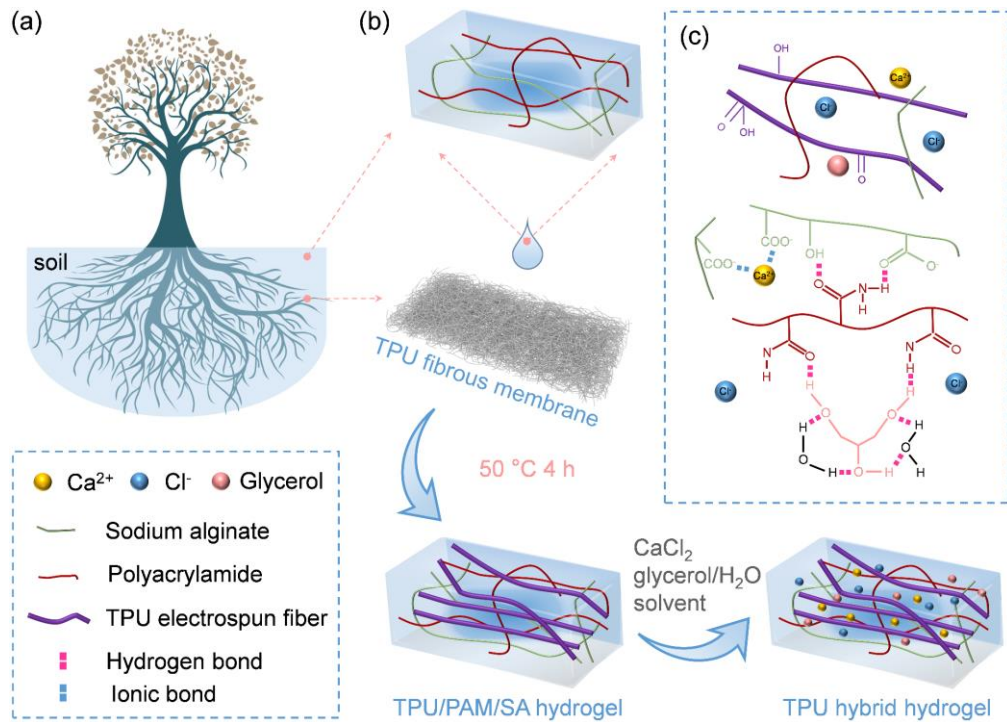


图 2-1 (a) “根-土”互锁结构的概念图；(b) TPU 杂化水凝胶的制备流程；(c) TPU 杂化水凝胶的结构和相互作用

Fig. 2-1 (a) Concept graph of a “root-soil” interlocked structure; (b) The scheme of the fabrication of the TPU hybrid hydrogel; (c) The structures and interactions in the TPU hybrid hydrogel

TPU 杂化水凝胶的结构和相互作用如图 2-1c 所示, 为了提高纤维膜与水凝胶前驱体的相容性, 氧等离子体处理在纤维膜上引入了大量的官能团, 增强了表面亲水性, 促进了与水凝胶基质的结合。在 AM 和 SA 的混合溶液中, 以 MBA 为交联剂, 以 APS 为引发剂, 通过自由基聚合形成共价交联的 PAM 网络、线性 SA 形成半互穿网络。PAM 的 NH_2 基团和 SA 的 OH 基团可以形成氢键来增强分子间的作用力。高浓度的 Ca^{2+} 可以与 SA 链上的脱质子化 COO^- 基团形成离子络合^[93]。共价网络和离子交联网络的结合使 TPU 杂化水凝胶具有优越的韧性和离子电导率。此外, TPU 杂化水凝胶中含有 GL/ H_2O 二元溶剂以及 CaCl_2 , 因此基于离子水合和氢键协同效应的 TPU 杂化水凝胶具有良好的保水能力和抗冻能力。

图 2-2a 为 TPU 静电纺丝纤维膜的 SEM 图像, 纯 TPU 纤维膜的纤维分布均匀, 具有充足的孔隙。TPU 纤维的直径分布在 $0.75\text{--}3.75\ \mu\text{m}$ 之间, 平均直径约为 $2.18\ \mu\text{m}$ (图 2-2a 插图)。图 2-2b 为 TPU 纤维膜的 SEM 横截面图像, TPU 纤维之间形成了高度多孔结构和 3D 微网络, 有利于水凝胶前驱体溶液的渗透以及 TPU 杂化水凝胶整体结构的形成。通过 SEM 观察了冷冻干燥后 TPU 杂化水凝胶的形貌, 如图 2-2c 所示, 杂化水凝胶呈现出“根-土”互锁结构, 水凝胶基质和 TPU 纤维紧密结合在一起并形成整体结构。图 2-2d 为 TPU 杂化水凝胶的 SEM 横截面图像, 杂化水凝胶中的 TPU 纤维保持了良好的初始结构, 水凝胶基质成功锁定在 TPU 纤维膜中。

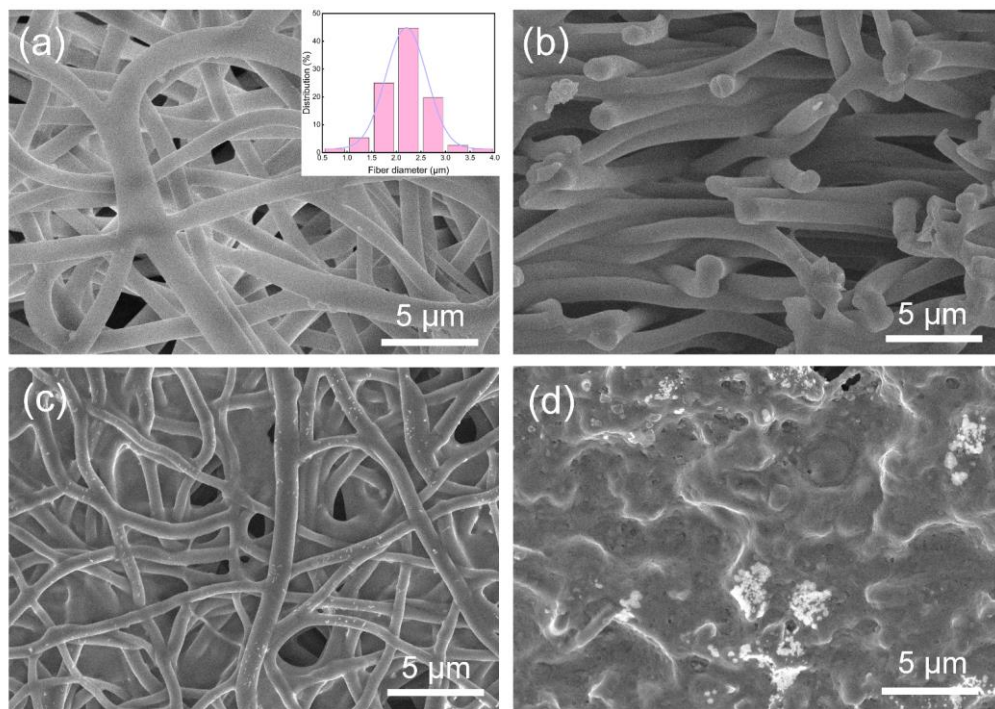


图 2-2 (a) TPU 纤维膜的 SEM 图像 (插图为直径分布); (b) TPU 纤维膜的 SEM 横截面图像;
(c) TPU 杂化水凝胶的 SEM 图像; (e) TPU 杂化水凝胶的 SEM 横截面图像

Fig. 2-2 (a) SEM image of TPU fibrous membrane (inset showing diameter distribution); (b) Cross-section SEM images of TPU fibrous membrane; (c) SEM image of the TPU hybrid hydrogel; (d) Cross-section SEM images of the TPU hybrid hydrogel

如图 2-3 所示, PAM/SA 水凝胶在 3335 cm^{-1} 、 1648 cm^{-1} 和 1414 cm^{-1} 处表现出典型

的吸收峰, 对应于 N-H、酰胺 I C=O 和对称 COO⁻ 的伸缩振动^[94]。TPU 纤维膜的 FT-IR 光谱在 3335 cm⁻¹ (N-H 伸缩振动)、2954 cm⁻¹ (C-H 伸缩振动)、1724 cm⁻¹ (酯, C=O 伸缩振动)、1530 cm⁻¹ (酰胺 II, N-H 弯曲振动) 和 1100 cm⁻¹ (酯, O-C-O 伸缩振动) 处表现出明显的吸收峰, 这些都是 TPU 的典型特征^[95,96]。对于 TPU/PAM/SA, 3327 cm⁻¹ 处的宽峰是 TPU 和 PAM/SA 的 N-H 拉伸峰。1698 cm⁻¹ 处的峰值来自酰胺基团的 C=O 伸缩振动, PAM/SA 水凝胶在此处的峰也是如此。值得注意的是, TPU/PAM/SA 的吸收峰是由 PAM/SA 和 TPU 的重叠所引起的, 证实了 PAM/SA 在 TPU 纤维膜中的成功形成。与纯 TPU 相比, TPU/PAM/SA 杂化水凝胶中 C=O 和 N-H 振动峰向较低波长的偏移, 表明水凝胶基质中的 C=O 和 N-H 基团与 TPU 纤维之间存在氢键, 进一步表明 TPU 纤维和水凝胶基质的良好结合。

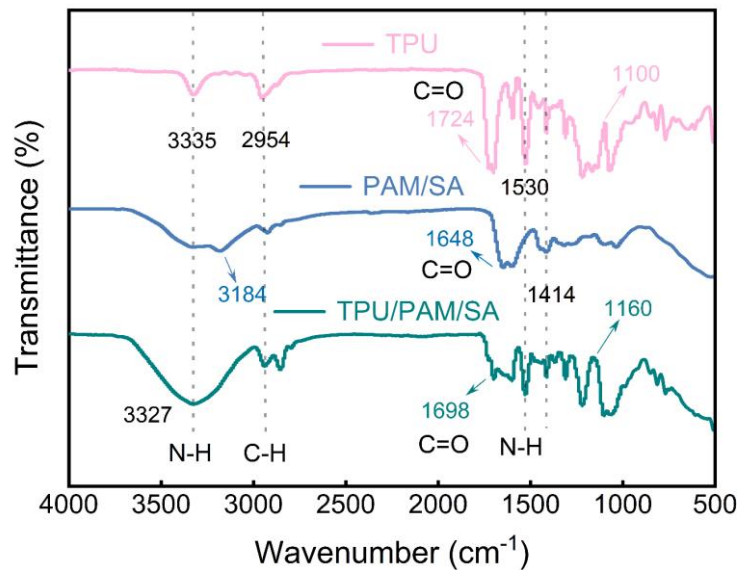


图 2-3 TPU 纤维膜、PAM/SA 水凝胶和 TPU/PAM/SA 水凝胶的 FT-IR 光谱

Fig. 2-3 FT-IR spectra of the TPU fibrous membrane, PAM/SA hydrogel, and TPU/PAM/SA hydrogel

2.3.2 TPU 杂化水凝胶的离子电导率

为了赋予 TPU 杂化水凝胶离子电导率, 将 TPU/PAM/SA 水凝胶浸入不同浓度的 CaCl₂ 溶液中。然后, 采用电化学阻抗谱 (EIS) 评估了浸泡在不同 CaCl₂ 浓度下的 TPU 杂化水凝胶的离子电导率。如图 2-4a 所示, 所有的 EIS 图都显示出线性趋势, 表明 TPU 杂化水凝胶中的离子传导是非法拉第过程, 没有电荷穿过电极-导体界面, EIS 图在 X 轴上的截距可以被确定为 TPU 杂化水凝胶的阻抗值。值得注意的是, 浸泡在 30 wt% CaCl₂ 溶液中的 TPU 杂化水凝胶的阻抗值远低于 1 wt% CaCl₂ 的阻抗值, 这意味着解离的 CaCl₂ 贡献了主要的离子电导率。如图 2-4b 所示, 计算出的离子电导率与 CaCl₂ 溶液的浓度相对应, 离子电导率随 CaCl₂ 溶液的浓度呈上升趋势, 最高为浸泡在浓度为 30 wt% 的 CaCl₂ 溶液中的 TPU 杂化水凝胶, 高达 1.93 S m⁻¹, 表现出 TPU 杂化水凝胶的出色离子电导率。在传统水凝胶中, 过高的离子浓度往往会加强离子之间的相互作用, 导致刚性和脆性增加, 从而影响其机械性能。然而, 在本文开发的 TPU 杂化水凝胶中, 拉伸过程中的主要力来自于坚固的 TPU 纤维, 因此高 CaCl₂ 浓度几乎不会降低杂化水凝胶的机械性能 (图 2-4c)。

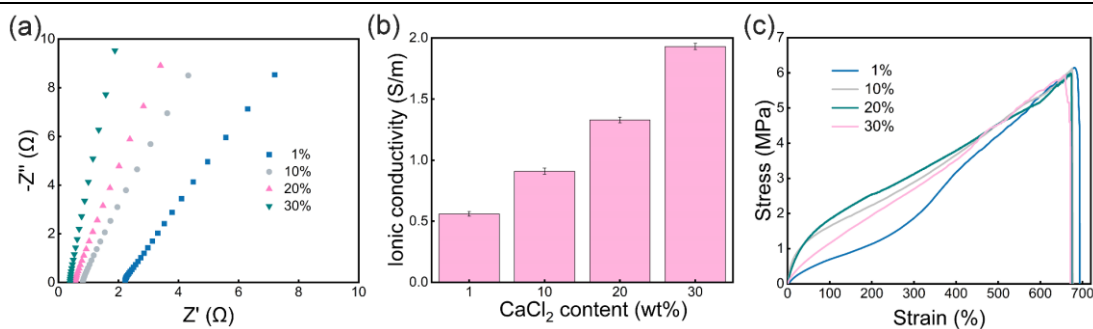


图 2-4 不同 CaCl_2 浓度下 TPU 杂化水凝胶的 (a) Nyquist 曲线、(b) 离子电导率和 (c) 应力-应变曲线

Fig. 2-4 (a) Nyquist curves, (b) ionic conductivity, and (c) stress-strain curves of TPU hybrid hydrogels with different CaCl_2 concentrations

2.3.3 TPU 杂化水凝胶的粘附性能

粘附性对于可穿戴应变传感器能够准确地检测信号来说至关重要^[97,98]。由于 TPU 杂化水凝胶暴露在水凝胶基质中含有丰富的官能团,包括极性酰胺键、 COOHs 、 COO^- 和 Ca^{2+} , 因此与各种材料的强界面相互作用成为可能 (图 2-5a)。如图 2-5b 所示, TPU 杂化水凝胶对各种材料表现出良好的粘附性,包括普通塑料、聚四氟乙烯、丁腈手套、金属、玻璃和人体皮肤。如图 2-5c 所示,通过 90° 剥离测试 TPU 杂化水凝胶从人体皮肤剥离的单位宽度剥离力来评估 TPU 杂化水凝胶与人体皮肤之间的粘合强度,结果表明其数值高达 37.5 N m^{-1} 。这意味着当 TPU 杂化水凝胶用作应变传感器来检测人体运动时,它不会从皮肤表面脱落 (图 2-5d),表现出其在可穿戴电子学中的巨大应用潜力。

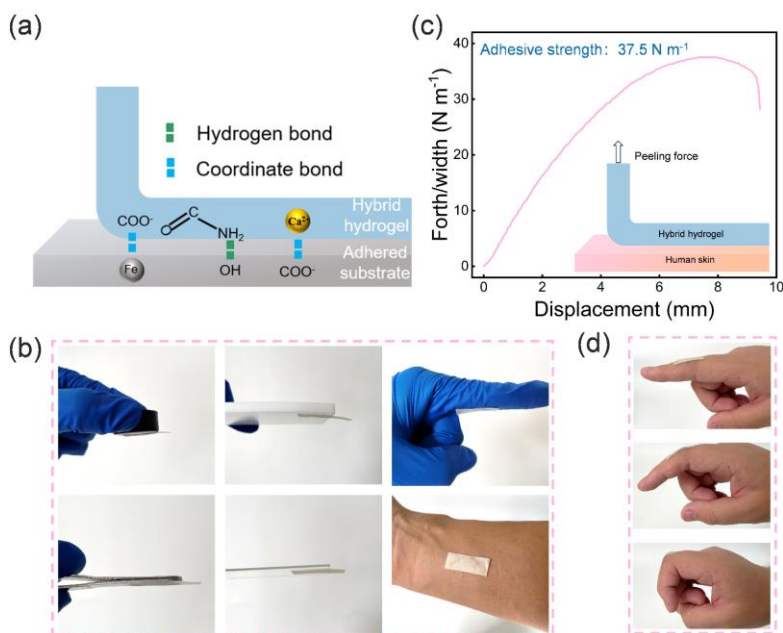


图 2-5 (a) TPU 杂化水凝胶与各种底物之间的粘附机理示意图; (b) TPU 杂化水凝胶粘附在塑料、聚四氟乙烯、丁腈手套、金属、玻璃和人体皮肤上的照片; (c) TPU 杂化水凝胶粘附在人体皮肤上单位宽度的剥离力; (d) TPU 杂化水凝胶适应于手指关节的照片

Fig. 2-5 (a) Schematic illustration of adhesion mechanism between TPU hybrid hydrogels and various substrates; (b) Photos of TPU hybrid hydrogels adhering to plastics, poly(tetrafluoroethylene), nitrile gloves, metals, glass, and human skin; (c) Measured peeling forces per width of the TPU hybrid hydrogel adhered onto human skin; (d) Photos showing the conformal contact effect between TPU hybrid hydrogels and finger joints.

2.3.4 TPU 杂化水凝胶的机械性能

柔性应变传感器的机械性能是实际应用中需要考虑的关键因素，优良的机械性能决定了应变传感器承受外力并长时间保持其功能的能力。图 2-6a 为 TPU 纤维膜、PAM/SA/GL/CaCl₂ 水凝胶和 TPU 杂化水凝胶的应力-应变曲线。如图 2-6b, c 所示，虽然 PAM/SA/GL/CaCl₂ 水凝胶可以达到其原始尺寸将近 10 倍的单轴拉伸应变，但其 1.26 MPa 的最大抗拉强度很低。值得注意的是，“根土”互锁 TPU 杂化水凝胶的抗拉强度可以达到 5.93 MPa，明显高于 PAM/SA/GL/CaCl₂ 水凝胶，这表明了 TPU 纤维在 TPU 杂化水凝胶中对于增强抗拉强度的重要影响。此外，TPU 杂化水凝胶的杨氏模量为 0.77 MPa，可与许多生物组织相媲美^[99]。与纯水凝胶相比，TPU 杂化水凝胶的韧性也从 7.3 到 20.7 MJ m⁻³ 提高了近三倍。此外，在拉伸应力-应变曲线中发现，由于“根-土”互锁结构，TPU 杂化水凝胶相对于纯 TPU 纤维膜的断裂伸长率有所增加。在拉伸过程中，TPU 杂化水凝胶内水凝胶基质的软聚合物链发生了初始断裂，随着进一步加载，杂化水凝胶的受力组分经历了从水凝胶基质到定向和坚固的 TPU 纤维的转变。受力成分的这种转变使 TPU 杂化水凝胶能够有效地吸收大量的断裂能量，从而增强其对应力引起的断裂或失效的抵抗力。为了进行比较，我们在图 2-6d, e 和中列出了文献中报道的一些水凝胶的机械性能和电导率。显然，TPU 杂化水凝胶在保持高离子电导率的同时表现出优异的抗拉强度和断裂伸长率。TPU 杂化水凝胶能够承受高应力和应变，同时保持其结构完整性，使其成为柔性应变传感器和其他需要出色拉伸和回弹性的应用的有前途的材料。

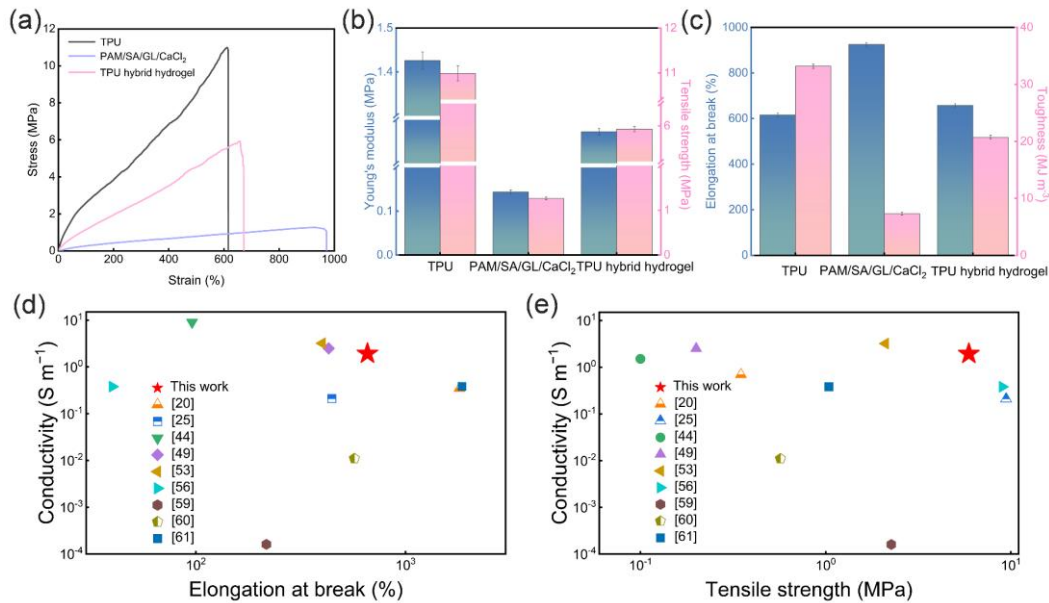


图 2-6 TPU 纤维膜、PAM/SA/GL/CaCl₂ 水凝胶和 TPU 杂化水凝胶的应变-应力曲线 (a)、杨氏模量和抗拉强度 (b)、断裂伸长率和韧性 (c)；TPU 杂化水凝胶与文献报道的一些水凝胶的电导率和抗拉强度的比较 (d) 以及电导率和断裂伸长率的比较 (e)

Fig. 2-6 (a) Strain-stress curves of the TPU fibrous membrane, PAM/SA/GL/CaCl₂ hydrogel, and TPU hybrid hydrogel; (b) Young's modulus and tensile strength of the TPU, PAM/SA/GL/CaCl₂ hydrogel, and TPU hybrid hydrogel; (c) The elongation at break and toughness of TPU, PAM/SA/GL/CaCl₂ hydrogel and TPU hybrid hydrogel; (d) Comparison of the conductivity and tensile strength of TPU hybrid hydrogel with some hydrogels reported in the literature; (e) Comparison of the conductivity and elongation at break of TPU hybrid hydrogel with some hydrogels reported in the literature

如图 2-7a 所示, 对 TPU 杂化水凝胶进行了不同应变下的拉伸-释放循环测试。毫无疑问, 随着应变从 100% 提高到 500%, 滞后回路也会增加。如图 2-7b 所示, TPU 杂化水凝胶在一系列应变 (100%、200%、300%、400% 和 500%) 下表现出一致的机械滞后。值得注意的是, 抗拉强度随着应变的增加而持续增加, 表明 TPU 杂化水凝胶具有良好的机械稳定性。为了进一步评估其循环稳定性, 在 100% 应变下对 TPU 杂化水凝胶进行了抗疲劳性测试 (2-7c)。循环应力-应变曲线表明了前两个循环具有一定初始偏差, 但随后的曲线几乎完全重叠, 展现了 TPU 杂化水凝胶出色的抗拉强度、弹性和抗疲劳性。最初在第一个周期中观察到较大的机械滞后, 可能因为 TPU 分子链滑移^[100]。从第二个周期开始, 应力-应变曲线几乎保持不变, 表现出一致的行为。图 2-7d 进一步表明, 在第二个循环之后, TPU 杂化水凝胶的机械滞后变化很小。此外, 经过 100 次循环后, 100% 应变下的抗拉强度几乎保持不变, 进一步验证了 TPU 杂化水凝胶出色的循环稳定性。

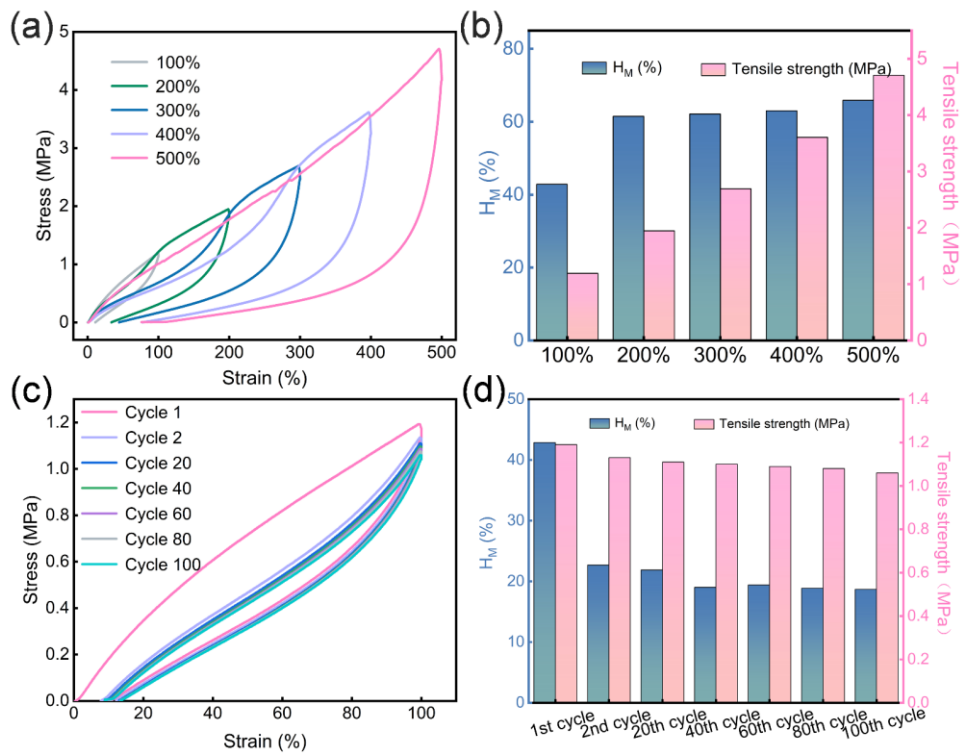


图 2-7 (a) TPU 杂化水凝胶在 100–500% 应变范围内的循环应力-应变曲线; (b) TPU 杂化水凝胶在 100–500% 应变范围内的机械滞后和抗拉强度; (c) 100% 应变下 TPU 杂化水凝胶的循环应力-应变曲线; (d) TPU 杂化水凝胶在 100% 应变下的机械滞后和抗拉强度

Fig. 2-7 (a) Cyclic stress-strain curves of the TPU hybrid hydrogel at the strain range of 100–500%; (b) Mechanical hysteresis and tensile strength of the TPU hybrid hydrogel at the strain range of 100–500%; (c) Cyclic stress-strain curves of the TPU hybrid hydrogel under 100% strain; (d) Mechanical hysteresis and tensile strength of the TPU hybrid hydrogel under 100% strain

水凝胶材料经常面临抗机械损伤方面的挑战^[101], TPU 杂化水凝胶通过将柔性水凝胶聚合物网络和刚性 TPU 纤维网络结合, 构造了坚固的“根-土”互锁结构, 显著增强了水凝胶的抗机械损伤能力。如图 2-8a 所示, 通过单边缺口拉伸试验评估 TPU 杂化水凝胶的抗裂纹扩展性。通过图 2-8b 计算出的断裂能可达到 19.5 kJ m^{-2} , 是 PAM/SA/GL/ CaCl_2 水凝胶 (3.9 kJ m^{-2}) 的 5 倍 (图 2-8c)。采用梁撕裂法^[102,103]测量撕裂所需的力来评估

TPU 杂化水凝胶的抗撕裂性。图 2-8d, e 所示的力-位移曲线表明了 TPU 杂化水凝胶的高撕裂强度, 远高于 PAM/SA/GL/CaCl₂ 水凝胶。撕裂过程中在裂纹附近区域显示出明显的变形, 表明 TPU 杂化水凝胶中的 TPU 纤维和水凝胶基质都耗散了能量 (图 2-8d 插图)。由于其出色的能量耗散能力, 预损坏的 TPU 杂化水凝胶表现出很高的抗撕裂性。此外, TPU 杂化水凝胶还具有出色的抗穿刺性, 不会被镊子轻易刺穿 (图 2-8f)。

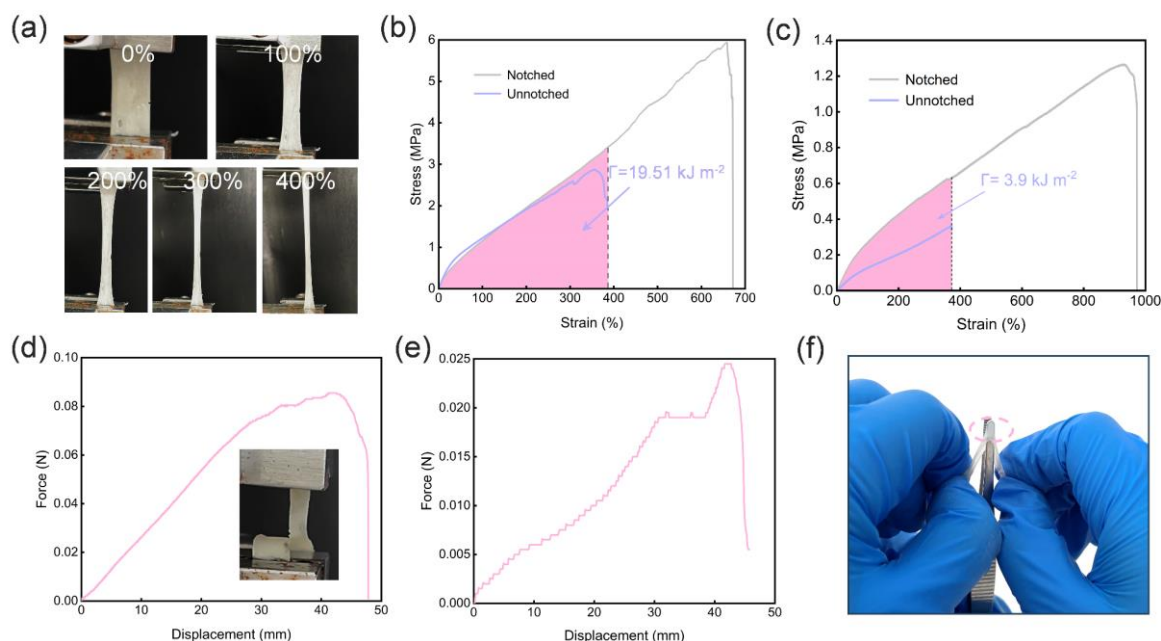


图 2-8 (a) 有缺口的 TPU 杂化水凝胶拉伸到不同应变的照片; (b) 有缺口和无缺口 TPU 杂化水凝胶的应力-应变曲线; (c) 有缺口和无缺口的 PAM/SA/GL/CaCl₂ 水凝胶的应力-应变曲线; (d) TPU 杂化水凝胶梁撕裂法实验; (e) PAM/SA/GL/CaCl₂ 水凝胶的梁撕裂法实验; (f) TPU 杂化水凝胶抗镊子刺穿的照片

Fig. 2-8 (a) Photos of the notched TPU hybrid hydrogel stretched to different strains; (b) Nominal stress-strain curves of the notched and unnotched TPU hybrid hydrogel; (c) Nominal stress-strain curves of notched and unnotched PAM/SA/GL/CaCl₂ hydrogel; (d) Trouser tearing experiments on the TPU hybrid hydrogel; (e) Trouser tearing experiments on the PAM/SA/GL/CaCl₂ hydrogel; (f) Photos of TPU hybrid hydrogel subjected puncture by tweezers

2.3.5 TPU 杂化水凝胶的应变传感性能

TPU 杂化水凝胶的应变传感特性得益于其出色的离子电导率和机械性能。图 2-9a 显示了 TPU 杂化水凝胶的相对电阻变化随着应变的增加而升高, 这是因为离子迁移路径的增长和离子运动通道的变窄而表现出来的现象。这种趋势表现在两个不同的应变区域, 对应的 GF 值分别为 1.09 (0%–400%应变) 和 1.95 (400%–658.32%应变)。为了进一步研究 TPU 杂化水凝胶的灵敏度, 测试了其在 1%应变、拉伸速度为 100 mm min⁻¹ 下的响应时间和回复时间, 结果如图 2-9b, c 所示, 分别为 173 ms 和 191 ms, 快速响应时间和回复时间确保了 TPU 杂化水凝胶快速捕获信号的能力。

为了全面评估 TPU 杂化水凝胶的应变传感特性, 对其系统地进行了一系列拉伸测试, 这对于其能够捕获缺乏明确轨迹或频率不稳定的信号来说至关重要。如图 2-9d 所示为 TPU 杂化水凝胶在五次小应变 (1%、2%、5%) 拉伸-释放循环下的传感特性。TPU 杂化水凝胶的相对电阻变化 ($\Delta R/R_0$) 随着拉伸应变的增大而增大, 随着外加应变的释

放而减小,这是现象由于导电路径的伸长和缩短所导致的。值得注意的是,TPU 杂化水凝胶可以准确地检测到细微的变形,甚至是 0.2 mm 的拉伸变形,相当于其 1%的应变,展现出超低的检测下限,在识别人体微小生理信号方面具有巨大潜力。如图 2-9e, f 所示,TPU 杂化水凝胶在大应变下也表现出出色的应变传感稳定性。基于上述结果,可以得出 TPU 杂化水凝胶在相对电阻变化和拉伸应变之间表现出一致的正相关关系,这些特性证实了 TPU 杂化水凝胶作为可穿戴应变传感器的高度信号精度和可靠性。

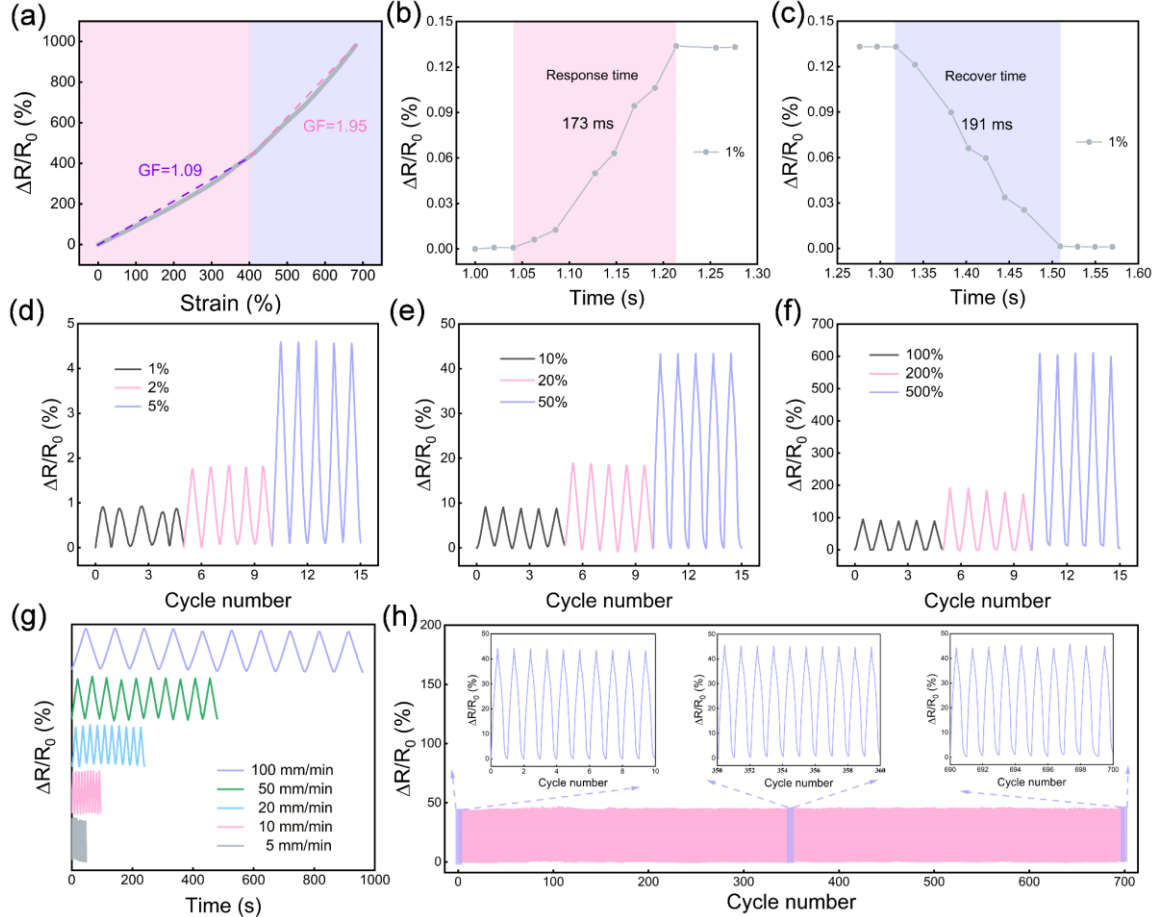


图 2-9 (a) TPU 杂化水凝胶两个应变区域的灵敏度; (b、c) 响应时间和回复时间; (d-f) TPU 杂化水凝胶在循环拉伸-释放条件下的 $\Delta R/R_0$; (g) TPU 杂化水凝胶在 20%应变、不同频率下的 $\Delta R/R_0$; (h) 在 700 个拉伸-释放循环下的长期耐久性 (50%应变)

Fig. 2-9 (a) Sensitivity of two strain regions of TPU hybrid hydrogel; (b, c) The response time and recovery time; (d-f) $\Delta R/R_0$ of the TPU hybrid hydrogel under cyclic stretching-releasing; (g) $\Delta R/R_0$ of the TPU hybrid hydrogel under various frequencies under the strain of 20%; (h) Long-term durability at 700 stretching-releasing cycles (50% strain)

TPU 杂化水凝胶在 20%应变、不同拉伸速率 (5 mm min^{-1} 、 10 mm min^{-1} 、 20 mm min^{-1} 、 50 mm min^{-1} 和 100 mm min^{-1}) 下的拉伸-释放循环应变传感特性如图 2-9g 所示。TPU 杂化水凝胶的 $\Delta R/R_0$ 响应在一系列拉伸速率下表现出高度的一致性,表明了其在各种频率下能够保持一致的应变传感特性。为了进一步评估其长期耐久性和循环稳定性,对 TPU 杂化水凝胶在 50%应变下进行了 700 次拉伸-释放循环测试。结果如图 2-9h 所示,即使在 700 次循环后,TPU 杂化水凝胶的 $\Delta R/R_0$ 也没有表现出减弱和明显的电滞后,表明其具有良好的长期耐久性和循环稳定性。这些结果表明,TPU 杂化水凝胶能够

在长期使用中保持精确的传感性能，可以成为各种应用的可靠选择。

2.3.6 TPU 杂化水凝胶的环境稳定性

TPU 杂化水凝胶的保水性能和抗冻性能如图 2-10 所示。在室温下储存 14 天后的 TPU 杂化水凝胶仍能够在 591.5% 应变下达到 5.3 MPa 的高抗拉强度（图 2-10a）。如图 2-10b 所示，根据 EIS 计算出储存 14 天后的 TPU 杂化水凝胶的电导率仍保持在 1.64 S m^{-1} 。如图 2-8c, d 所示，TPU 杂化水凝胶在 -20°C 储存下也能保持稳定的机械性能和离子电导率，表现出良好的抗冻能力。如图 2-10e 所示，TPU/PAM/SA 水凝胶和 TPU 杂化水凝胶在室温下均具有良好的柔韧性，而 TPU/PAM/SA 水凝胶在 -20°C 下储存 24 h 后变硬并失去了柔韧性，说明 TPU/PAM/SA 水凝胶内部形成了冰晶。反观 TPU 杂化水凝胶，即使在 -20°C 下仍能保持其原有的柔韧性，表现出出色的抗冻能力。此外，采用 DSC 测试了 TPU/PAM/SA 水凝胶、TPU/PAM/SA/GL 水凝胶和 TPU 杂化水凝胶的凝固点。如图 2-8f 所示，TPU/PAM/SA 水凝胶的凝固点为 -0.9°C ，说明 TPU/PAM/SA 水凝胶中的大部分水在 -0.9°C 左右被冻结。相比之下，TPU/PAM/SA/GL 水凝胶的凝固点为 -50°C ，表明添加 GL 可以显著降低水凝胶中水的凝固点。此外，即使在 -80°C 下，在 TPU 杂化水凝胶的 DSC 曲线中没有水冻结现象，这表明电解质盐也能够一定程度上降低水相的冰点。这些结果表明 GL 和 CaCl_2 牢固地结合了 TPU 杂化水凝胶中的水分子，减少了水蒸发并阻止了冰晶的形成，因此 TPU 杂化水凝胶具有出色的环境稳定性。

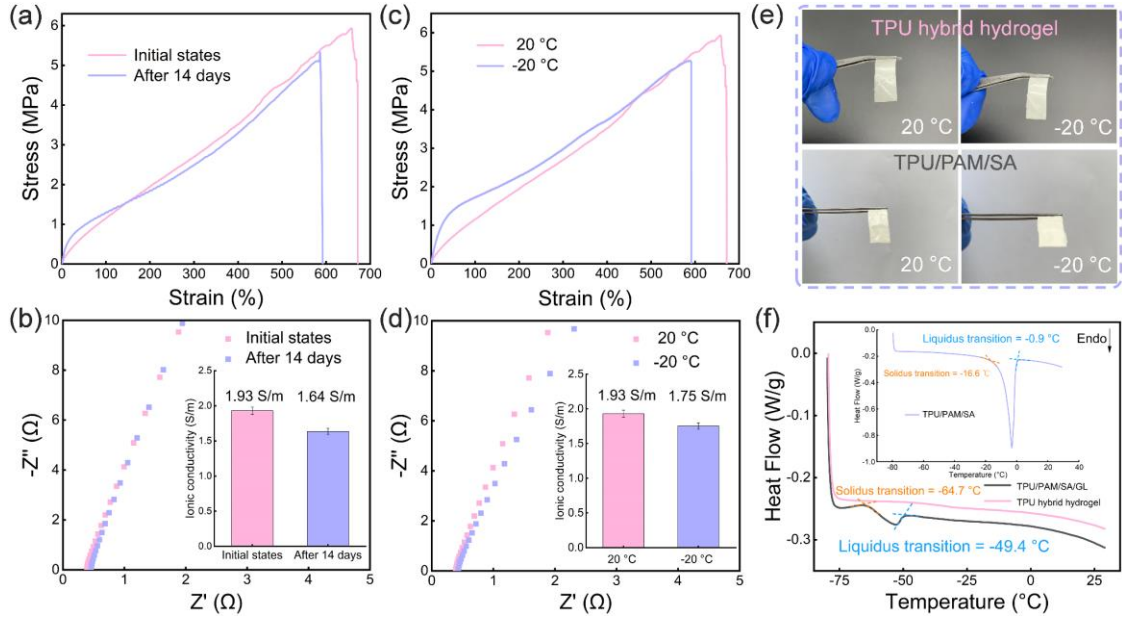


图 2-10 (a) TPU 杂化水凝胶在不同储存时间后的应力-应变曲线；(b) TPU 杂化水凝胶在不同储存时间下的 Nyquist 图和离子电导率；(c) TPU 杂化水凝胶在 20°C 和 -20°C 下的应力-应变曲线；(d) TPU 杂化水凝胶在 20°C 和 -20°C 下的 Nyquist 图和离子电导率；(e) TPU 杂化水凝胶和 TPU/PAM/SA 水凝胶在 -20°C 和 -20°C 下的照片；(f) TPU/PAM/SA 水凝胶、TPU/PAM/SA/GL 水凝胶和 TPU 杂化水凝胶的 DSC 曲线

Fig. 2-10 (a) Stress-strain curves of the TPU hybrid hydrogel with different storage times; (b) Nyquist plots and the ionic conductivity of the TPU hybrid hydrogel with different storage times; (c) Stress-strain curves of the TPU hybrid hydrogel at 20°C and -20°C ; (d) Nyquist plots and the ionic conductivity of the TPU hybrid hydrogel at 20°C and -20°C ; (e) Photos of the TPU hybrid hydrogel and TPU/PAM/SA hydrogel at -20°C and -20°C ; (f) DSC curves of the TPU/PAM/SA hydrogel, TPU/PAM/SA/GL hydrogel, and TPU hybrid hydrogel

2.3.7 TPU 杂化水凝胶的应用

由于其优异的粘附性，TPU 杂化水凝胶可以很容易地附着到人体或橡胶手套上。将 TPU 杂化水凝胶附着在手指上以检测其运动，弯曲手指会拉伸 TPU 杂化水凝胶并增加其电阻，当手指的弯曲角度增加时， $\Delta R/R_0$ 值也会增加（图 2-11a）。TPU 杂化水凝胶对肘部和手腕的运动也表现出一致和精确的响应（图 2-11b, c）。此外，TPU 杂化水凝胶传感器的高灵敏度允许检测脉搏跳动、面部微表情和语音等细微变形。图 2-11d 显示了从人体脉搏获得的信号，显示了三种不同的特征波，分别为主波（P）、潮波（T）、重搏波（D）。当实验者微笑时，TPU 杂化水凝胶可以准确地检测相应的波形（图 2-11e）。将 TPU 杂化水凝胶附着在人的喉咙（图 2-11f），杂化水凝胶可以准确识别实验者说出的三次“sensor”（图 2-11g）。TPU 杂化水凝胶可以识别出不同单词和字母的电阻响应，展示了每个单词和字母独特的波形和强度（图 2-11h, i）。根据这些结果，TPU 杂化水凝胶作为人体运动检测、医疗诊断和信息传输的可穿戴应变传感器表现出巨大的潜力。

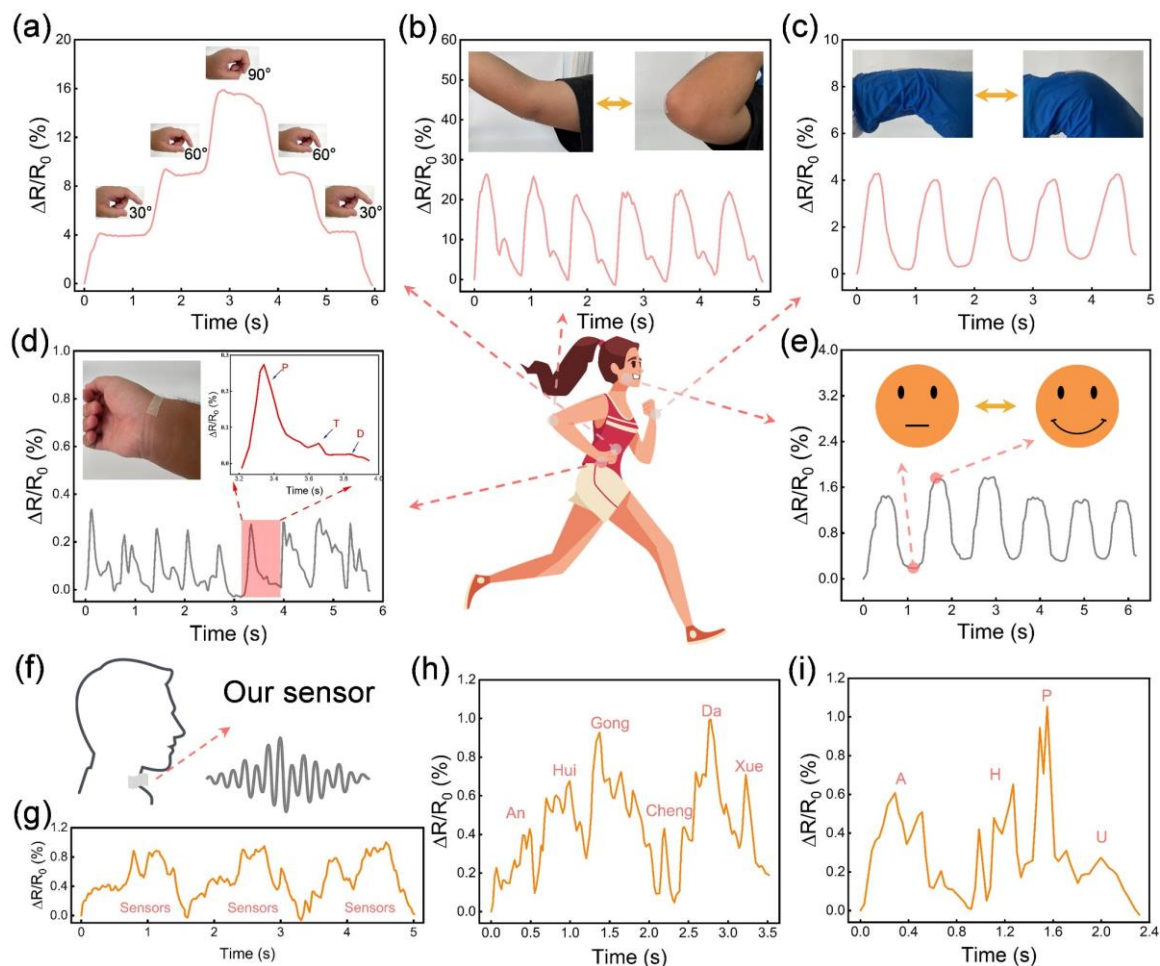


图 2-11 TPU 杂化水凝胶传感器的应用：(a) 手指弯曲；(b) 肘部运动；(c) 手腕运动；(d) 脉搏跳动；(e) 面部微笑；(f) 杂化水凝胶传感器的语音识别示意图；(g) 杂化水凝胶传感器对单词“SENSOR”的重复响应；(h, i) 对不同音节的单词和字母的相对电阻响应

Fig. 2-11 Applications of TPU hybrid hydrogel sensors: (a) Finger bending; (b) Elbow movement; (c) Wrist movement; (d) Pulse beat; (e) Smile; (f) Schematic diagram of voice recognition of the hybrid hydrogel sensor; (g) The repetitive response of the hybrid hydrogel sensor to the word sensor; (h, i) Relative resistance response of the words and letters of varying syllables

2.4 本章小结

在本章中,针对离子导电水凝胶应变传感器机械性能与离子电导率难以兼具的问题,受树根抓握土壤的稳定结构的启发,通过将 PAM/SA 水凝胶前体浸润到 TPU 纤维膜中,然后引入 GL 和 CaCl_2 开发了一种“根-土”互锁 TPU 杂化水凝胶。

(1) 利用 TPU 纤维膜的多孔结构和纤维之间的 3D 微网络,得到的 TPU 杂化水凝胶表现出“根-土”互锁结构。SEM 和 FTIR 表明水凝胶基质和 TPU 纤维紧密结合在一起,形成了一个整体结构。

(2) TPU 杂化水凝胶具有优异的力学性能,应变为 658.32%,抗拉强度和杨氏模量分别达到 5.93 MPa 和 0.77 MPa。TPU 杂化水凝胶具有高离子电导率(高达 1.93 S m^{-1}),出色的保水性、抗冻性以及粘附性。

(3) 当用作可穿戴柔性应变传感器时,TPU 杂化水凝胶可用于检测脉搏跳动、关节活动以及语音识别。

第3章 基于 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的柔性应变传感器构筑及性能研究

3.1 引言

在上一章的研究中，显著增强了离子导电水凝胶的机械性能，但灵敏度仍然有限，且不具备透气性。在可穿戴应变传感器的开发与设计中，灵敏度和响应范围是最重要的两个性能参数。电子导电型柔性应变传感器具有更高的灵敏度，然而同时实现高灵敏度和宽响应范围仍然是一个巨大的挑战，因为这往往需要在这两个参数之间进行权衡。静电纺丝 TPU 纤维膜作为一种弹性体基底，不仅具有优良的机械灵活性，而且还为可穿戴电子纺织品提供透气性。此外，TPU 纤维膜的大比表面积和高孔隙率可以促进大量导电材料的加载，从而提高器件的性能。金属纳米颗粒（MNPs）是一种具有高导电性的 0 维导电材料，被认为是制造高性能应变传感器的候选导电材料。磁控溅射是一种简单、经济、可控的技术，磁控溅射制备的金属纳米颗粒具有结合强度高、性能稳定、成膜均匀等特点。然而，金属纳米颗粒的 0 维结构使得应变传感器的响应范围有限。纳米级的 1 维 CNTs 具有优异的机械性能、高比表面积和良好的导电性，使其成为制备应变传感器的理想导电填料之一。但是，由于其高长径比的特点，以 CNTs 为导电填料的应变传感器虽然具有很宽的响应范围，但是灵敏度有限。

因此，本章选用具有优异拉伸性能的 TPU 为原材料，通过静电纺丝技术制备 TPU 纤维膜，运用磁控溅射技术在其表面沉积 AgNPs，随后超声锚定 CNTs，得到一种由 AgNPs 和 CNTs 组成的双层导电纤维复合材料（TPU/Ag/CNTs）。并对其设计思路、制备流程、机械性能、传感性能以及实际应用进行了详细的研究与阐述。

3.2 实验

3.2.1 实验试剂及仪器

本章所使用的实验材料见表 3-1。

表 3-1 实验试剂
Tab. 3-1 Experimental materials

试剂名称	规格	厂家
聚氨酯（TPU）	Elastollan 1185A	中国巴斯夫
N,N-二甲基甲酰胺（DMF）	99.5%，分析纯	上海麦克林生化有限公司
四氢呋喃（THF）	99.5%，分析纯	上海麦克林生化有限公司
多壁碳纳米管（CNTs）	14wt%	江苏先丰纳米材料技术有限公司

本章所使用的实验仪器见表 3-2。

表 3-2 实验仪器
Tab. 3-2 Experimental apparatus

实验仪器	型号	生产厂家
磁控溅射镀膜仪	JGP-450	中国科学院沈阳仪器制造厂
磁力搅拌器	SH05-03	上海梅颖浦仪器
超声波处理器	FS-1200	上海生析超声仪器有限公司
分析天平	FA2004	上海恒平科学仪器有限公司
扫描电子显微镜 (SEM)	S-4800	日本日立公司
X 射线衍射仪 (XRD)	D8 ADVANCE	德国布鲁克
电子万能拉伸试验机	Instron 1185	美国英斯特朗公司
透气性分析仪	YG461E-II	温州际高检测仪器公司
数字精密万用表	Keithley 2400	西安安泰测试设备有限公司
电化学工作站	CHI, 660E	上海辰华仪器有限公司

3.2.2 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的制备

TPU 纤维膜的制备如 2.2.2 (1) 所示。

使用磁控溅射镀膜仪将 AgNPs 溅射到 TPU 纤维膜上。采用直流电溅射法，TPU 纤维膜与 Ag 靶材的距离设置为 15 cm，本底真空调整至 2×10^{-3} Pa，以氩气作为工作气体（流速为 20 mL min^{-1} ），工作压力设置为 0.5 Pa，溅射功率设置为 30 W，溅射时间为 20 min。

将 TPU 纤维膜和 TPU/Ag 纤维膜浸入 CNTs 分散液中，在室温下以频率 20 kHz、功率 200 W 超声处理 1 h。随后用去离子水仔细清洗样品，目的是为了去除样品表面未锚定的 CNTs，然后在 50 °C 烘箱中干燥 10 h，得到 TPU/CNTs 纤维膜和 TPU/Ag/CNTs 纤维膜。

3.2.3 形貌与结构表征

采用扫描电子显微镜观察 TPU、TPU/Ag、TPU/CNTs 和 TPU/Ag/CNTs 的形貌和微观结构，在 SEM 分析之前，对样品进行喷金处理，加速电压设置为 10 kV。

3.2.4 X 射线衍射分析 (XRD)

利用 X 射线衍射仪对纤维复合材料的晶体结构进行了表征，扫描速率为 $10^\circ \text{ min}^{-1}$ 。

3.2.5 机械性能测试

具体操作见 2.2.5 小节。

3.2.6 应变传感性能测试

具体操作见 2.2.9 小节。

3.2.7 透气性测试

纯 TPU 纤维膜和 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的透气性采用 YG461E-II 透气性分析仪测

定,符合 GB5453-1997 标准。

3.3 结果与讨论

3.3.1 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的设计与表征

图 3-1 为 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的制备过程。首先,通过静电纺丝技术制备了 TPU 纤维膜,随后,使用磁控溅射装置将 AgNPs 溅射在 TPU 纤维膜表面上。然后,利用超声浸渍的方式将 CNTs 锚定在 TPU/Ag 纤维膜上,在 TPU 纤维膜表面形成双层导电网络。然后用去离子水洗去纤维膜上未锚定的 CNTs,放入烘箱中干燥后得到 TPU/Ag/CNTs 纤维膜。

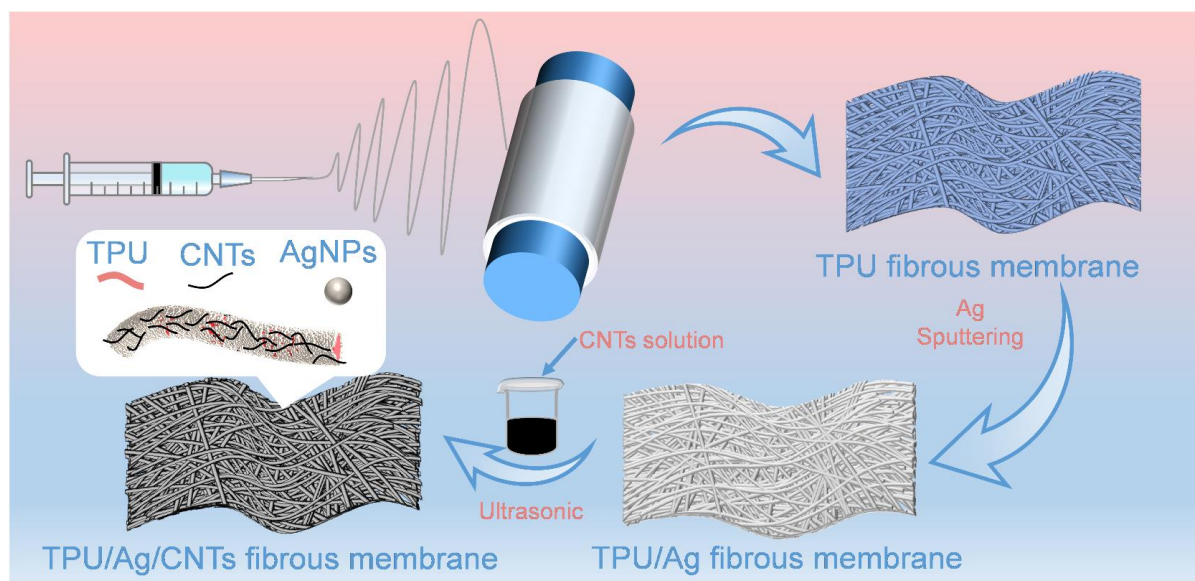


图 3-1 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的制备流程

Fig. 3-1 Scheme of the fabrication of TPU/Ag/CNTs fibrous membrane

图 3-2a-d 为 TPU 纤维膜、TPU/Ag 纤维膜、TPU/CNTs 纤维膜和 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的微观形态。如图 3-2a 所示,纯 TPU 纤维膜的纤维分布均匀,具有充足的孔隙。TPU 纤维的光滑和交叉纤维之间的孔隙有利于 AgNPs 的附着和 CNTs 的吸附。如图 3-2b 所示,通过磁控溅射技术沉积 AgNPs 后,TPU 纤维膜被一层薄薄的 AgNPs 附着,在纤维表面建立了良好的导电通路。值得注意的是,AgNPs 在 TPU 纤维膜表面分布均匀,在纤维表面没有出现团聚现象。此外,纯 TPU 纤维膜在水浴中超声处理 60 min 后,TPU 纤维膜的表面被 CNTs 紧密包裹(3-2c)。如图 3-2d 所示,大量的 CNTs 也可以被锚定在 TPU/Ag 纤维膜的表面和 TPU 纤维之间。经过多次洗涤,AgNPs 没有出现脱落的现象,并与 CNTs 在 TPU 纤维膜上形成了良好的双导电通路。图 3-2e-g 为 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的 EDS 映射图,表明了 TPU/Ag/CNTs 纤维膜上存在 Ag 元素,证实了 AgNPs 在 TPU 纤维膜上的成功沉积。此外,还可以观察到 C、O、Ag 在 TPU/Ag/CNTs 纤维膜表面均匀的分布,这是由于使用了磁控溅射技术和超声锚定技术,确保了整个纤维膜表面的均匀性。

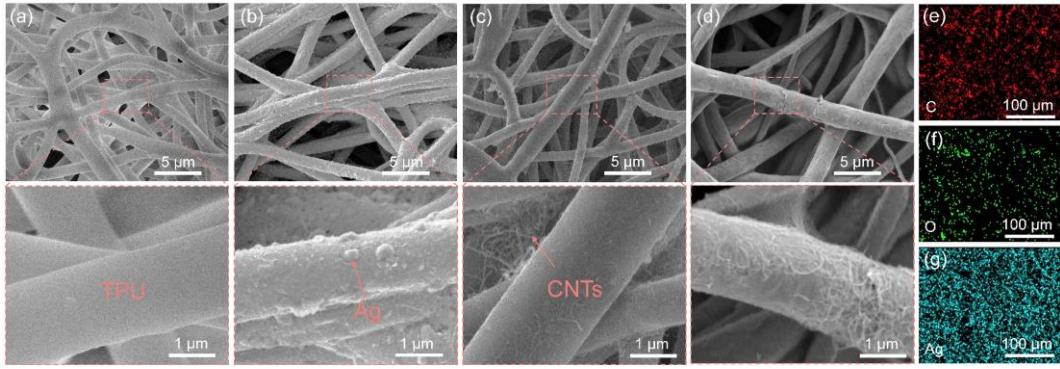


图 3-2 TPU 纤维膜 (a)、TPU/Ag 纤维膜 (b)、TPU/CNTs 纤维膜 (c)、和 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的 SEM 图像; (e-g) TPU/Ag/CNTs 纤维膜的元素能谱图

Fig. 3-2 SEM images of the surface for TPU fibrous membrane (a), TPU/Ag fibrous membrane (b), TPU/CNTs fibrous membrane (c) and TPU/Ag/CNTs fibrous membrane (d); (e-g) Elemental mapping of TPU/Ag/CNTs fibrous membrane

图 3-3 为 TPU、TPU/Ag、TPU/CNTs 和 TPU/Ag/CNTs 纤维膜在 $5 \sim 90^\circ$ (2θ) 之间的 XRD 图谱。纯 TPU 纤维膜的 XRD 图谱在 20° 左右处有一个明显的衍射峰, 该峰对应于 TPU 分子链上硬段和软段的短程有序排列和非晶相的无序结构, 该现象与先前的研究结果一致^[104,105]。TPU/Ag 纤维膜的 XRD 谱图在 $2\theta = 38.3^\circ$ 、 44.4° 、 64.6° 、 77.6° 和 81.6° 处表现出 5 个特征峰, 分别与 AgNPs 的晶体面 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 相对应^[106,107], 这表明了 AgNPs 的成功沉积。此外, 在 TPU/CNTs 和 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的 XRD 谱图中没有 25.6° 左右的衍射峰, 表明 CNTs 在聚合物上有良好的分散^[108,109]。

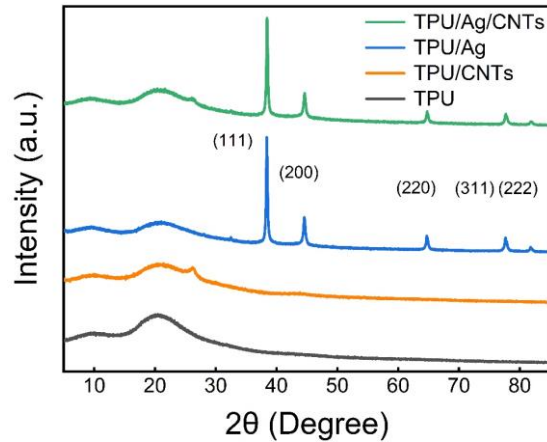


图 3-3 TPU 纤维膜、TPU/Ag 纤维膜、TPU/CNTs 纤维膜、和 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的 XRD 谱图

Fig. 3-3 XRD patterns of TPU/Ag/CNTs fibrous membrane, TPU/Ag fibrous membrane, TPU/CNTs fibrous membrane and TPU fibrous membranes

3.3.2 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的机械性能

图 3-4a 显示了 TPU 纤维膜、TPU/Ag 纤维膜、TPU/CNTs 纤维膜和 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的应力-应变曲线。TPU、TPU/Ag、TPU/CNTs 和 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的最大应力分别为 10.98 MPa、10.51 MPa、10.03 MPa、10.44 MPa, 杨氏模量分别达到 1.43 MPa、1.62 MPa、1.36 MPa 和 1.49 MPa, 断裂伸长率分别为 616.4%、578.1%、590.9%和 606.7% (图 3-4b)。随着 AgNPs 和 CNTs 的引入, 纤维膜的最大应力、杨氏模量和断裂伸长率的变化可以忽略不计, 这说明磁控溅射和超声处理对 TPU 纤维膜没有明显的损伤。如图 3-4c 所示为 TPU/Ag/CNTs 纤维膜在不同应变下的循环应力-应变曲线, 随着应变从

10%提高到 200%，滞后线增大。如图 3-4d 所示，TPU/Ag/CNTs 纤维膜在不同应变下的最大应力随应变稳步增大，在 10%–200%应变下的力学滞后无显著差异，表明 TPU/Ag/CNTs 纤维膜具有良好的力学稳定性。为了进一步研究循环稳定性，在 50%应变下，采用循环拉伸–释放试验评估了 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的抗疲劳性。如图 3-4e 所示为 TPU/Ag/CNTs 纤维膜在 50%应变下的循环应力–应变曲线，除了前两个循环之外，随后的曲线几乎完全重叠，这表明 TPU/Ag/CNTs 纤维膜具有良好的弹性和抗疲劳性。从图 3-4f 进一步看出，TPU/Ag/CNTs 纤维膜的力学滞后与第二个周期相比几乎没有变化。此外，经过 100 个循环后，TPU/Ag/CNTs 纤维膜在 50%应变下的最大应力几乎没有变化，进一步表明 TPU/Ag/CNTs 纤维膜具有良好的循环稳定性。

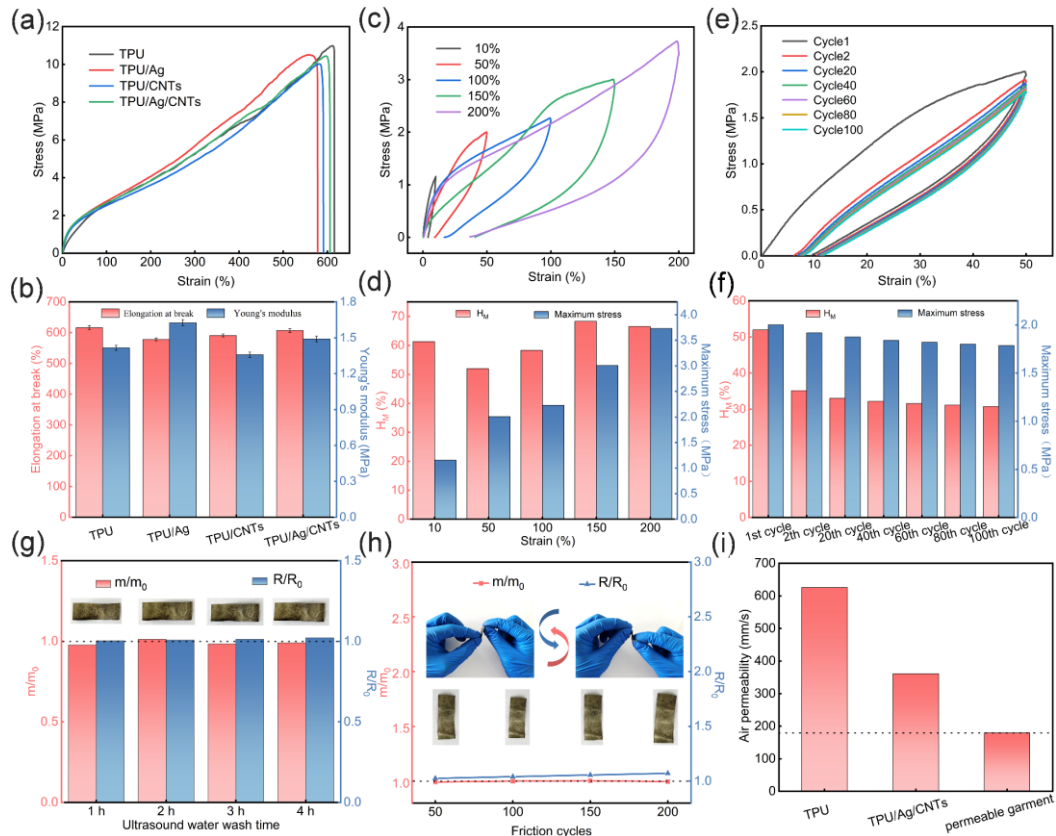


图 3-4 (a) TPU、TPU/Ag、TPU/CNTs 和 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的应变–应力曲线；(b) TPU、TPU/Ag、TPU/CNTs 和 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的断裂伸长率和杨氏模量；(c) TPU/Ag/CNTs 纤维膜在 10%–200%应变范围下的循环应力–应变曲线；(d) TPU/Ag/CNTs 纤维膜在 10%–200%应变范围下的机械滞后和最大应力；(e) TPU/Ag/CNTs 纤维膜在 50%应变下的循环应力–应变曲线；(f) TPU/Ag/CNTs 纤维膜在 50%应变下的机械滞后和最大应力；(g) 超声波水洗 4 h 后 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的相对质量和相对电阻的变化；(h) TPU/Ag/CNTs 纤维膜在经过 200 次摩擦循环后的相对质量和相对电阻的变化；(i) TPU/Ag/CNTs 纤维膜的透气性

Fig. 3-4 (a) Strain–stress curves of TPU, TPU/Ag, TPU/CNTs, and TPU/Ag/CNTs fibrous membranes; (b) Elongation at break and Young’s modulus of TPU, TPU/Ag, TPU/CNTs, and TPU/Ag/CNTs fibrous membranes; (c) Cyclic stress–strain curves of the TPU/Ag/CNTs fibrous membranes at the strain range of 10%–200%; (d) Mechanical hysteresis and maximum stress of TPU/Ag/CNTs fibrous membranes at the strain range of 10%–200%; (e) Cyclic stress–strain curves of TPU/Ag/CNTs fibrous membranes under 50% strain; (f) Mechanical hysteresis and maximum stress of TPU/Ag/CNTs fibrous membranes under 50% strain; (g) Relative mass and relative resistance changes of TPU/Ag/CNTs fibrous membranes after 4 h of ultrasonic water washing; (h) Relative mass and relative resistance changes of the TPU/Ag/CNTs fibrous membrane after 200 friction cycles; (i) Air permeability of TPU/Ag/CNTs fibrous membrane

3.3.3 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的耐磨性和透气性

将 TPU/Ag/CNTs 纤维膜以 20 kHz 和 200 W 的功率超声洗涤 4 h, 检测其抗水洗性能, 结果如图 3-4g 所示。洗涤后, TPU/Ag/CNTs 纤维膜的重量几乎没有变化, 其电阻仅增加了 2%。可以看出, AgNPs 和 CNTs 与 TPU 纤维膜有良好的相互作用, 在洗涤过程中不易脱落。此外, 经过 200 次摩擦循环后, TPU/Ag/CNTs 纤维膜的质量和电阻也没有明显的变化 (图 3-4h), 进一步表明 AgNPs 和 CNTs 与 TPU 纤维膜良好的紧密结合。在磁控溅射过程中, Ag 原子通过离子轰击, 从 Ag 靶材上剥离并沉积在 TPU 纤维膜的表面形成薄膜。由于层间的范德华力, AgNPs 与 TPU 纤维紧密结合, 不易脱落。在 TPU/Ag/CNTs 纤维膜干燥之前, 冲洗掉了未锚定的 CNTs, 剩下的 CNTs 由于范德华力, 与 TPU 纤维和 AgNPs 紧密锚定。此外, CNTs 表面的碳原子与聚氨酯中的苯环发生 $\pi-\pi$ 堆叠作用^[110], 在这种相互作用下, 苯环会和 CNTs 形成分子间作用力, 进一步加强了 CNTs 与 TPU 纤维膜的结合。可穿戴电子设备的透气性直接决定了佩戴者的舒适性, 因此对 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的透气性进行了定量测试, 结果如图 3-4i 所示, 361 mm s^{-1} 的透气率略低于纯 TPU 纤维膜, 因为 AgNPs 和 CNTs 填充了纤维之间的空隙。尽管如此, TPU/Ag/CNTs 纤维膜仍然符合透气率大于 180 mm s^{-1} 的服装标准, 确保了使用者的可穿戴舒适性。

3.3.4 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的应变传感性能

柔性应变传感器的导电性对于其应变传感性能具有决定性作用, 因此测量了 TPU/Ag 纤维膜、TPU/CNTs 纤维膜、TPU/Ag/CNTs 纤维膜的电导率, 结果如图 3-5 所示, TPU/Ag/CNTs 纤维膜的电导率高达 1427 S m^{-1} , 与 TPU/Ag 纤维膜的电导率 (1445 S m^{-1}) 几乎没有任何差异, 但比 TPU/CNTs 纤维膜的电导率高了约 30 倍, 说明超声浸渍 CNTs 的过程不会影响 AgNPs 层的优良导电性, 并会与其在 TPU 纤维膜表面形成良好的双导电通路。

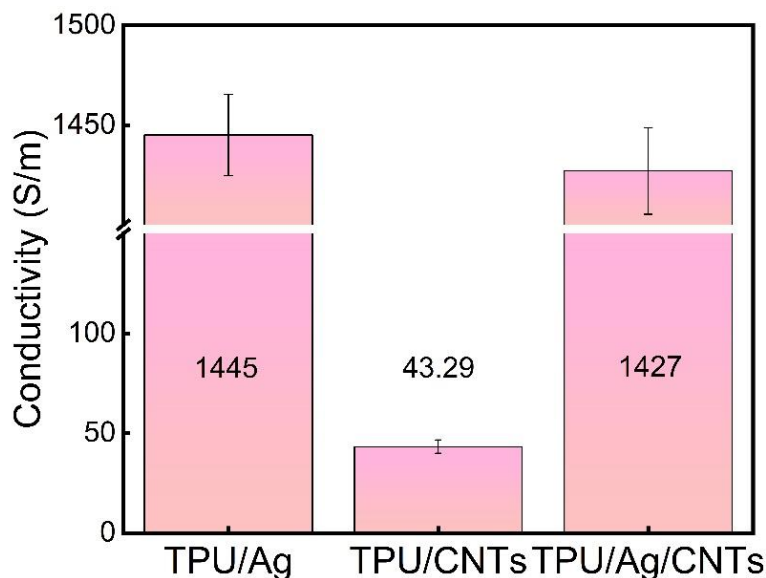


图 3-5 TPU/Ag 应变传感器、TPU/CNTs 应变传感器和 TPU/Ag/CNTs 应变传感器的电导率
Fig. 3-5 The conductivity of TPU/Ag strain sensor, TPU/CNTs strain sensor and TPU/Ag/CNTs strain sensor

详细考察了 TPU/Ag 纤维膜、TPU/CNTs 纤维膜、TPU/Ag/CNTs 纤维膜的传感性能，结果如图 3-6a 所示。TPU/Ag 纤维膜具有很窄的响应范围和高灵敏度，这是因为 TPU 纤维膜上高导电性的脆性 AgNPs 在拉伸过程中导致导电路径急剧断裂，因此 TPU/Ag 纤维膜具有高灵敏度，但在高应变条件下，导电路径会完全断开，TPU/Ag 应变传感器就不再导电，导致其响应范围很窄。相反，TPU/CNTs 应变传感器具有很宽的响应范围和很低的灵敏度，这是因为通过超声锚定技术将高长径比 CNTs 引入 TPU 纤维膜中，形成了致密的导电通道，在拉伸过程中电阻变化微弱，以降低灵敏度为代价，扩大了应变传感器的响应范围。而 AgNPs 和 CNTs 的协同作用可以显著提高 TPU/Ag/CNTs 应变传感器的应变传感性能，因为它们不仅能提高灵敏度，还能有效地扩大响应范围。如图 3-6b 所示为 TPU/Ag/CNTs 应变传感器的传感行为曲线，随着拉伸应变的增加，TPU/Ag/CNTs 应变传感曲线表现出四个不同的区域：其 GF 值分别为 167（0%–250%应变）、631（250%–450%应变）、1876（450%–580%应变）、6834（580%–604%应变）。如图 3-6c 所示，TPU/Ag/CNTs 应变传感器的响应范围和灵敏度均优于最近文献中报道的大多数应变传感器。

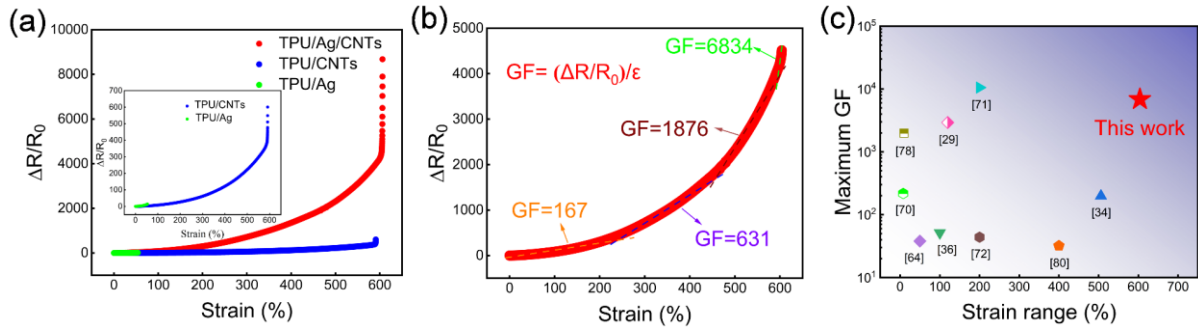


图 3-6 (a) TPU/Ag/CNTs 应变传感器、TPU/CNTs 应变传感器和 TPU/Ag 应变传感器的应变传感行为的比较；(b) TPU/Ag/CNTs 应变传感器在 0–604% 应变的四个区域的灵敏度；(c) TPU/Ag/CNTs 应变传感器的 GF 和传感范围与近期文献的比较

Fig. 3-6 (a) Strain sensing behaviors' comparison of the TPU/Ag/CNTs strain sensor, TPU/CNTs strain sensor and TPU/Ag strain sensor; (b) Sensitivity of the TPU/Ag/CNTs strain sensors in four regions from a 0 to 604% strain; (c) Comparison of GF and sensing range for TPU/Ag/CNTs strain sensors with those in recent literature

TPU/Ag/CNTs 应变传感器的应变传感机理如图 3-7 所示。TPU/Ag/CNTs 应变传感器最初具有由 AgNPs 和 CNTs 组成的双导电通路，当对其进行拉伸时，0 维 AgNPs 的刚性导电层出现裂纹，1 维 CNTs 导电网络也沿着施加的应力方向进行拉伸，电阻略有增加。随着拉伸变形的不断加大，由 AgNPs 构成的导电层转变为“岛状结构”，进一步减少了导电路径的数量，导致电阻的急剧增加。此外，高长径比的 CNTs 有助于桥接 AgNPs 导电层中的裂缝，从而延续了 TPU/Ag/CNTs 应变传感器导电性，扩大了其响应范围。当施加在 TPU/Ag/CNTs 应变传感器上的应力释放后，“岛状结构”间的裂纹变窄，随之合并，重建了导电路径，电阻最终回复到初始值。综上所述，AgNPs 和 CNTs 的协同效应保证了 TPU/Ag/CNTs 应变传感器在拉伸过程中导电通道的连接和断开，使其兼具高灵敏度和宽响应范围。

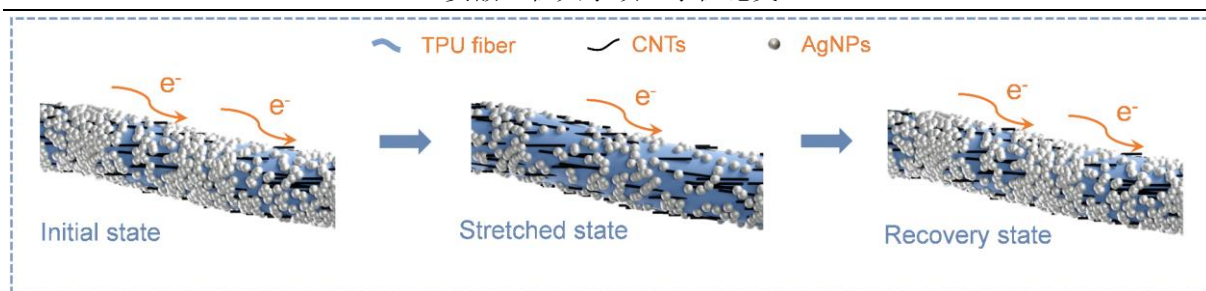


图 3-7 TPU/Ag/CNTs 应变传感器的应变传感机理

Fig. 3-7 The strain sensing mechanism of the TPU/Ag/CNTs strain sensor

为了进一步研究其灵敏度，考察了 TPU/Ag/CNTs 应变传感器在 1%应变、100 mm min⁻¹ 的拉伸速度下的响应时间和回复时间，结果如图 3-8a 所示，分别为 122 ms 和 164 ms，表明其具有快速信号捕获能力。如图 3-8b, c 为 TPU/Ag/CNTs 应变传感器在不同应变下的电流-电压 (I-V) 特性曲线，无论在小应变 (0~50%) 还是大应变 (100~400%) 下，TPU/Ag/CNTs 应变传感器的 I-V 曲线始终符合欧姆定律。随着电压从 -400 mV 增长到 400 mV，I-V 曲线也非常符合欧姆定律，表明了 TPU/Ag/CNTs 应变传感器的广泛适用性。

为了考察 TPU/Ag/CNTs 应变传感器的综合应变传感性能，系统地对 TPU/Ag/CNTs 应变传感器进行了一系列的拉伸试验。如图 3-8d, e 为 TPU/Ag/CNTs 应变传感器在小应变 (0.1%、0.2%、0.5%、1%、2%、5%) 下的传感性能，TPU/Ag/CNTs 应变传感器的相对电阻变化随着拉伸应变的增加而增加，并随着施加应变的释放而减小，这种现象是由于应变传感器导电路径的破坏和形成而表现出来的。值得注意的是，TPU/Ag/CNTs 应变传感器可以准确检测到低至 0.02 mm 的细微变形，相当于 0.1% 的应变，表现出其超低的检测下限。此外，TPU/Ag/CNTs 应变传感器在大变形条件下的应变传感特性如图 3-8f 所示，也表现出良好的传感稳定性，这表明 TPU/Ag/CNTs 应变传感器能够检测到人体运动中的显著变形。根据上述结果可以得出结论，TPU/Ag/CNTs 应变传感器的相对电阻变化与拉伸应变呈正相关，且不受任何干扰因素的影响，这一特性确保了 TPU/Ag/CNTs 应变传感器的高水平信号精度和可靠性。TPU/Ag/CNTs 应变传感器在 5 种不同应变速率 (5、10、20、50、100 mm min⁻¹) 下循环拉伸的应变传感性能如图 3-8g 所示，相对电阻变化响应在不同的频率范围内表现出高度的一致性，表明了 TPU/Ag/CNTs 应变传感器能够在不同的应变速率下保持稳定的应变传感行为。为了进一步评估 TPU/Ag/CNTs 应变传感器的稳定性和可重复性，在 50% 应变下对其进行了 1000 次循环的循环拉伸-释放试验，结果如图 3-8h 所示，即使经过 1000 次循环拉伸-释放，TPU/Ag/CNTs 应变传感器的相对电阻变化也没有出现衰减和明显的电滞后现象，表现出良好的稳定性和长期耐久性。这表明，TPU/Ag/CNTs 应变传感器可以在长时间的工作内保持良好的性能稳定性和准确性，使其成为各种应用的可靠选择。

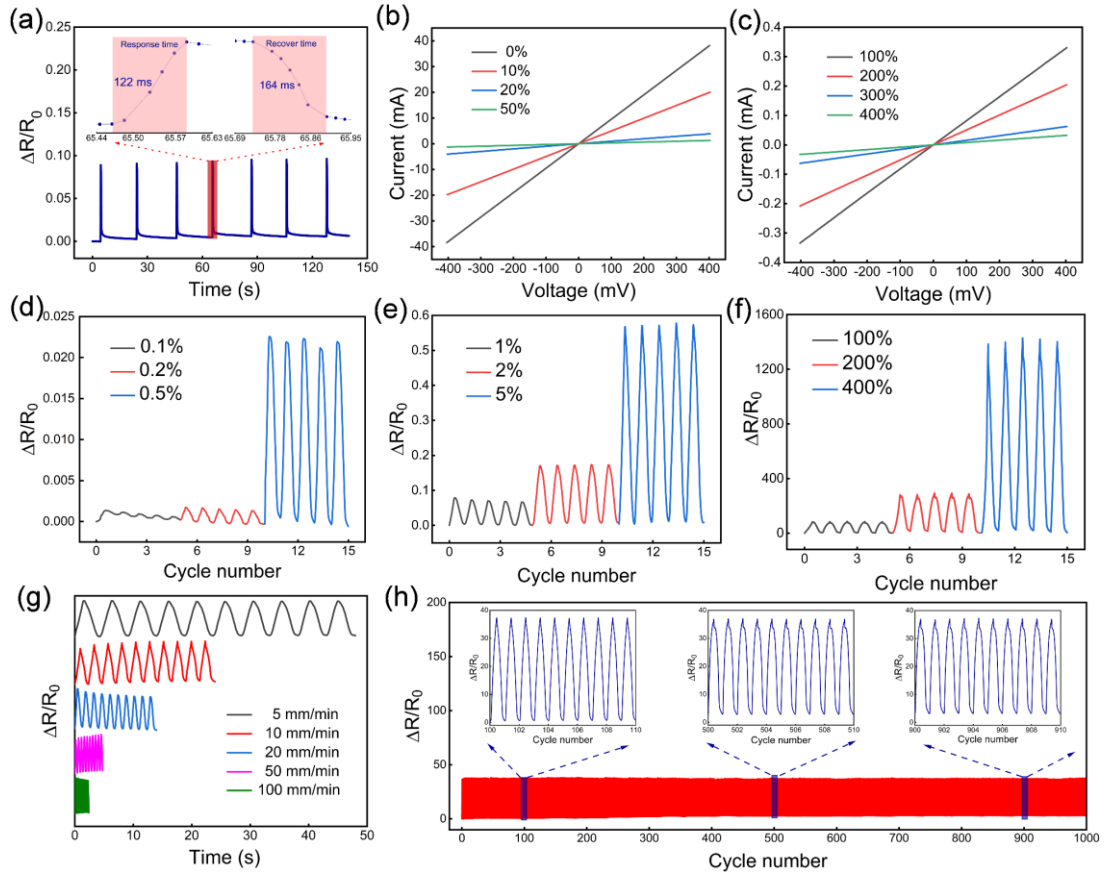


图 3-8 (a) 响应时间和回复时间 (1%应变); (b, c) TPU/Ag/CNTs 应变传感器在不同应变下的 I-V 曲线; (d-f) TPU/Ag/CNTs 应变传感器在循环拉伸-释放条件下的 $\Delta R/R_0$; (g) TPU/Ag/CNTs 应变传感器在 1%应变、不同频率下的 $\Delta R/R_0$; (h) 在 1000 个拉伸-释放循环下的长期耐久性 (50%的应变)

Fig. 3-8 (a) Response time and recovery time (1% strain); (b, c) I-V curves of the TPU/Ag/CNTs strain sensor at different strains; (d-f) $\Delta R/R_0$ of the TPU/Ag/CNTs strain sensors under cyclic stretching-releasing; (g) $\Delta R/R_0$ of the TPU/Ag/CNTs strain sensors under various frequencies under the strain of 1%; (h) Long-term durability at 1000 stretching-releasing cycles (50% strain)

3.3.5 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的应用

TPU/Ag/CNTs 应变传感器具有良好的应变传感性能和透气性, 因此, 可以将 TPU/Ag/CNTs 应变传感器贴合到人体的不同部位, 包括手指、手臂、膝盖、脉搏等, 作为检测人体运动的可穿戴设备。如图 3-9a, g 所示, 当 TPU/Ag/CNTs 应变传感器粘贴在手指的不同关节时, 应变传感器的相对电阻变化响应与实验者握紧拳头或弯曲手指时的运动变化一致。如图 3-9e 所示, TPU/Ag/CNTs 应变传感器也可以被固定在人体手腕上, 以检测实验者的关节弯曲动作。如图 3-9c, f 所示, TPU/Ag/CNTs 应变传感器对实验者手臂和膝关节的运动也表现出规律和准确的相对电阻变化响应。如图 3-9b 所示, 当实验者的眼睛重复执行睁开-闭合的动作时, 相对电阻变化输出曲线以与其动作相同的频率变化。如图 3-9d 所示为从实验者手腕脉搏获得的信号, 图中显示了实验者三种不同的特征波, 分别为主波(P)、潮波(T)、重搏波(D)。这些实验结果表明, 所设计的 TPU/Ag/CNTs 应变传感器在实际应用中, 不仅可以准确地检测到显著的大应变, 还可以检测到细微的小应变。因此, TPU/Ag/CNTs 应变传感器作为检测人体运动的可穿戴设备表现出了巨大的潜力。

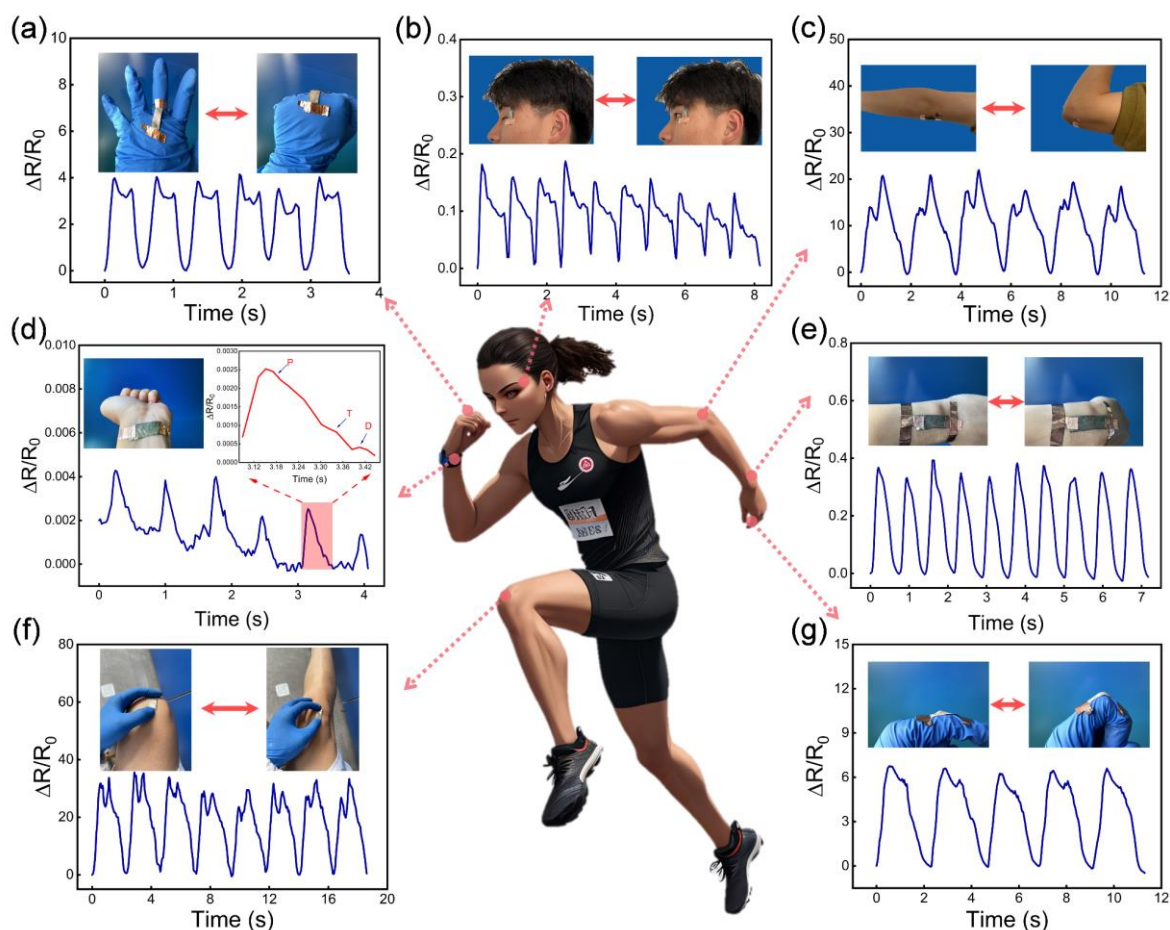


图 3-9 通过 TPU/Ag/CNTs 应变传感器相应的 $\Delta R/R_0$ 信号检测人体运动：(a) 握拳；(b) 面部微表情；(c) 肘部运动；(d) 脉搏跳动；(e) 手腕运动；(f) 膝盖弯曲；(g) 手指运动

Fig. 3-9 Monitoring human body movement via a corresponding $\Delta R/R_0$ signal of the TPU/Ag/CNTs strain sensors: (a) clench fists; (b) Facial microexpressions; (c) Elbow movement; (d) Pulse beat; (e) Wrist movement; (f) Knee bending; (g) Finger movement

3.4 本章小结

在本章中，针对柔性应变传感器高灵敏度与宽响应范围难以兼具的问题，通过静电纺丝 TPU、磁控溅射 AgNPs 和超声锚定 CNTs，开发了一种在 TPU 纤维膜上 CNTs 桥接 AgNPs 的柔性应变传感器。

(1) TPU/Ag/CNTs 应变传感器具有优异的机械性能，断裂伸长率可达到 606.7%，最大应力和杨氏模量分别达到 10.44 MPa 和 1.49 MPa。

(2) TPU/Ag/CNTs 应变传感器具有高灵敏度 (GF 高达 6834)，宽响应范围 (604% 应变)，超低检测限 (0.1% 应变)，快速响应和回复时间 (响应时间为 122 ms，回复时间为 164 ms)，良好的稳定性和耐久性 (1000 次拉伸-释放循环)。

(3) TPU/Ag/CNTs 应变传感器可以检测到细微和大规模的人体运动，包括脉搏跳动、面部微表情和关节运动。

第 4 章 超疏水 TPU/Ag/CNTs/PDMS 柔性应变传感器的制备及性能研究

4.1 引言

在上一章中，通过在 TPU 纤维膜上构建 CNTs 桥接 AgNPs 的双层导电结构，显著实现了应变传感器的高灵敏度和宽响应范围。尽管柔性应变传感器的传感性能在过去也已经逐步提高，但佩戴在人体不同部位的实际各种传感应用中，关于如何防止导电填料脱落和保护传感器设备免受人体皮肤分泌汗液和外部水溅的影响等关键问题还有待解决，此外应变传感器如何在水下环境等恶劣环境中应用也存在挑战。众所周知，荷叶的疏水性和自清洁性的特性归功于其表面存在的许多微凸结构。事实证明，模仿自然界中的生物结构是开发具有独特性能柔性传感器的有效策略。

本章采用静电纺丝技术制备了 TPU 纤维膜作为柔性基底，采用磁控溅射技术在 TPU 纤维膜表面沉积 AgNPs，随后超声锚定 CNTs，最后浸泡在 PDMS 分散液中、随之烘干得到 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维复合材料。AgNPs 贡献的微凸性和 PDMS 贡献的低表面能成功地赋予了 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维复合材料超疏水性、抗恶劣环境和自清洁性能，从而实现水下传感应用。

4.2 实验

4.2.1 实验试剂及仪器

本章所使用的实验材料见表 4-1。

表 4-1 实验试剂
Tab. 4-1 Experimental material

试剂名称	规格	厂家
聚氨酯（TPU）	Elastollan 1185A	中国巴斯夫
N,N-二甲基甲酰胺（DMF）	99.5%，分析纯	上海麦克林生化有限公司
四氢呋喃（THF）	99.5%，分析纯	上海麦克林生化有限公司
多壁碳纳米管（CNTs）	14wt%	江苏先丰纳米材料技术有限公司
聚二甲基硅氧烷（PDMS）	Sylgard 184	道康宁公司
正己烷	99%	上海麦克林生化有限公司

本章所使用的实验仪器见表 4-2。

表 4-2 实验仪器

Tab. 4-2 Experimental apparatus

实验仪器	型号	生产厂家
磁控溅射镀膜仪	JGP-450	中国科学院沈阳仪器制造厂
磁力搅拌器	SH05-03	上海梅颖浦仪器
超声波处理器	FS-1200	上海生析超声仪器有限公司
分析天平	FA2004	上海恒平科学仪器有限公司
扫描电子显微镜 (SEM)	S-4800	日本日立公司
X 射线衍射仪 (XRD)	D8 ADVANCE	德国布鲁克
接触角测试仪	Phoenix-150	上海辰诚贸易有限公司
电子万能拉伸试验机	Instron 1185	美国英斯特朗公司
数字精密万用表	Keithley 2400	西安安泰测试设备有限公司
电化学工作站	CHI, 660E	上海辰华仪器有限公司

4.2.2 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的制备

TPU 纤维膜的制备如 2.2.2 (1) 所示。

TPU/Ag 纤维膜、TPU/CNTs 纤维膜和 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的制备如 3.2.2 所示。

在室温下，将 PDMS 主剂和固化剂以 10: 1 的质量比与正己烷混合，磁力搅拌 30 min，最终形成 1wt% 的 PDMS 溶液。然后将两端贴有铜胶带的 TPU/Ag/CNTs 纤维膜在 PDMS 溶液中浸泡不同时间后，在 50 °C 真空烘箱中固化 4 h，得到 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维复合材料。

4.2.3 形貌与结构表征

具体操作见 3.2.3 小节。

4.2.4 接触角测试

用接触角测量仪测量 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的静态溶液接触角，对 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜表面 5 个不同位置的 5 次测量值进行平均，得到接触角 (CA)。

4.2.5 机械性能测试

具体操作见 2.2.5 小节。

4.2.6 应变传感性能测试

具体操作见 2.2.9 小节。

4.3 结果与讨论

4.3.1 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的设计与表征

TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的制备流程如图 4-1a 所示，首先通过静电纺丝制备了 TPU 纤维膜，随后使用磁控溅射装置将 AgNPs 溅射在 TPU 纤维膜上。然后，利用超声浸渍的方式将 CNTs 锚定在 TPU/Ag 纤维膜上，在 TPU 纤维膜表面形成双层导电网络。

用去离子水洗去纤维膜上未锚定的 CNTs，然后放入烘箱中干燥，得到 TPU/Ag/CNTs 纤维膜。将两端贴有铜胶带的 TPU/Ag/CNTs 纤维膜在 PDMS 溶液中浸泡后，在真空烘箱中固化，得到 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜。此外 AgNPs 的微凸性和 PDMS 的低表面能赋予 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜超疏水性和自清洁性能，有望实现水下传感(图 4-1b)。

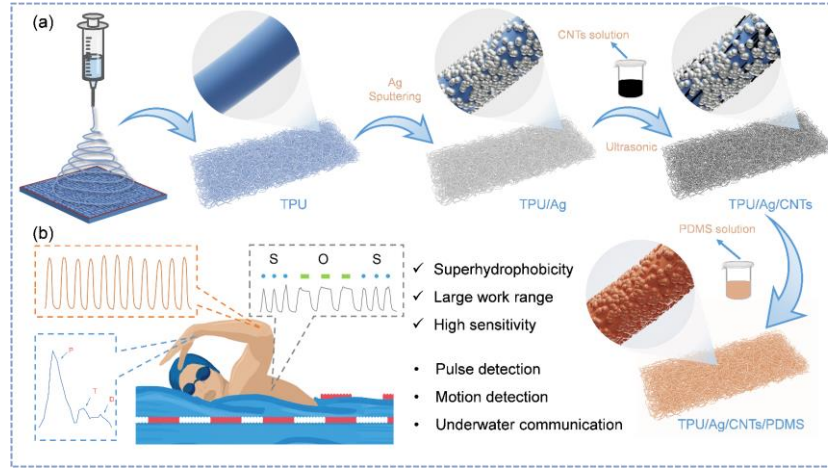


图 4-1 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的制备流程

Fig. 4-1 Scheme of the fabrication of TPU/Ag/CNTs/PDMS fibrous membrane

图 4-2a、b 显示了 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的表面形貌，大量的 CNTs 锚定在 TPU/Ag 纤维膜表面和交叉纤维之间，在 TPU 纤维膜上与 CNTs 形成了良好的双导电通路。图 4-2c、d 所示为 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的 SEM 图，可以看出纤维膜表面由一层透明的 PDMS 所包裹，证实了 PDMS 的成功引入。图 4-2e-g 中 TPU/Ag/CNTs 纤维膜的 EDX 映射图像显示了 C、O、N、Si、Ag 元素在 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜表面均匀分布，再次证实了 Ag 和 PDMS 的成功修饰。

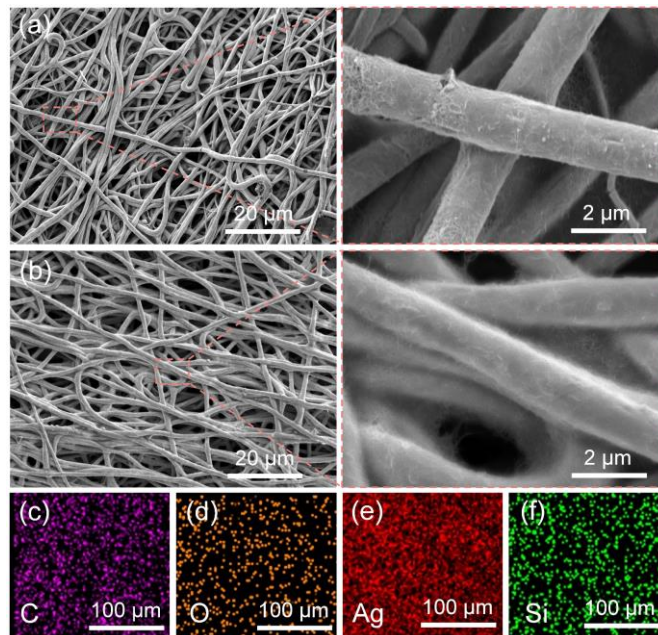


图 4-2 TPU/Ag/CNTs 纤维膜 (a) 和 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜 (b) 的 SEM 图像; (c-f)

TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的元素能谱图

Fig. 4-2 SEM images of the surface for TPU/Ag/CNTs fibrous membrane (a) and TPU/Ag/CNTs/PDMS fibrous membrane; (c-f) Elemental mapping of TPU/Ag/CNTs/PDMS fibrous membrane

4.3.2 PDMS 的修饰时间对纤维膜水接触角和电导率的影响

为了防止大量的 PDMS 浸入纤维膜内部,降低其导电性。研究了纤维膜浸泡在 PDMS 中不同时间后的电导率和 CA。如图 4-3 所示,随着在 PDMS 中浸泡时间的增加,TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的 CA 呈现明显的上升趋势,从 129° (0 min) 上升到 153° (50 min),此后几乎保持不变。相反,在前 50 min 内,TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的电导率几乎保持在 1400 S/m 左右。但是,50 min 后,电导率开始有明显的下降趋势,从 1395 S/m (50 min) 下降到 1258 S/m (70 min)。因此,选择了在 PDMS 中浸泡 50 min 的纤维膜作为最终样品。

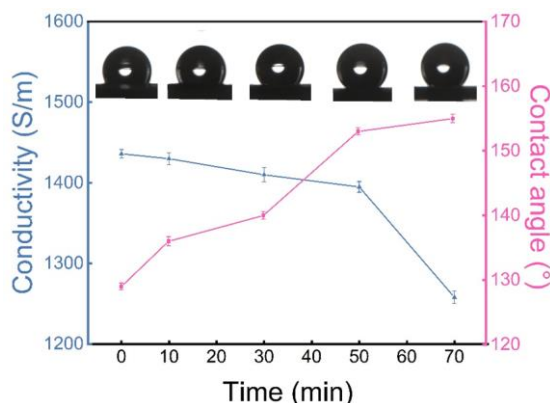


图 4-3 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜浸泡在 PDMS 溶液中不同时间后的电导率

Fig. 4-3 Conductivity and contact angle of the TPU/Ag/CNTs/PDMS fibrous membrane after immersion in PDMS solution for different periods of time

4.3.3 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的疏水性能

可穿戴设备容易受到潮湿环境的干扰,影响其性能稳定性和应用场景。因此,可穿戴设备在实际应用中具备疏水能力是必不可少的。如图 4-4a 所示,将金属针头上的水滴逐渐靠近 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜并接触表面,水滴保持静止状态,没有被纤维膜表面吸收。此外,当提起针头时,水滴会迅速离开纤维膜的表面,表现出优异的疏水性。如图 4-4b 所示,将 CNTs 粉末作为污染物置于 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜表面,随后将少量水缓慢滴到 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜表面,水滴可以轻松地在表面上滚动,所有 CNTs 粉末都被滚动的水滴带离纤维膜表面。因此可以得出结论,TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜具有优异的自清洁性能。

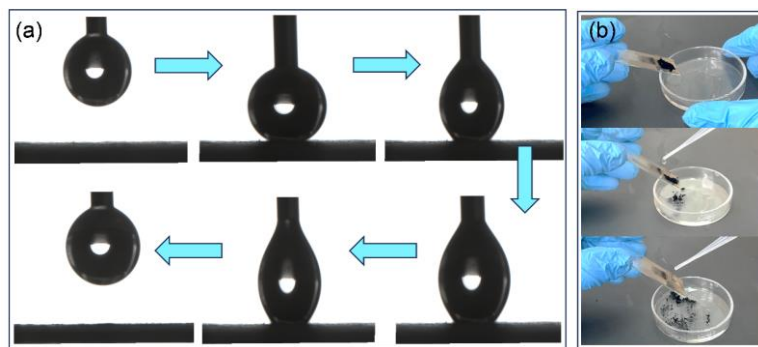


图 4-4 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜表面的水接触动态测试照片 (a) 和自清洁过程 (b)

Fig. 4-4 Photograph of water contact dynamic test (a) and self-cleaning process (b) on the surface of the TPU/Ag/CNTs/PDMS fibrous membrane

众所周知,在应变传感器的实际使用中经常发生机械变形。因此,超疏水性和导电性的稳定性和耐久性对于基于 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的可穿戴应变传感器具有重要意义。如图 4-5a 所示,当将 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜拉伸至 100%应变时,其接触角(CA)仍保持在 152° 。在不同应变下 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜表面附有水滴的照片如图 4-5b 所示,即使在 100%应变下,水滴仍以球形存在于材料表面,直观地表现出出色的超疏水性。由图 4-5c 可以看出,TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜在经历 100 次拉伸-释放循环后仍保持超疏水性,TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的电导率也没有明显的衰减,表明了 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜具有稳定的导电性和超疏水性。此外,如图 4-5d 所示,经过 200 次摩擦循环后,TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的 CA 和电导率也没有出现明显变化,进一步表明了其稳定和耐久的超疏水性和导电性。此外,应变传感器希望在湿度、酸、碱等腐蚀性环境中工作,如图 4-5e 所示,TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜对各种液体(水、酸、碱、盐溶液)均具有超疏水行为。以 20 kHz 的频率和 200 W 的功率对 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜进行超声洗涤 4 h,检查其耐洗性,结果如图 4-5f 所示,TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜仍保持超疏水性,其电阻较初始状态仅提高了 2%。如图 4-5g, h 所示,TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的 CA 保持在 150° 以上,TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜在酸碱溶液中浸泡 5 h 后表现出轻微的变化,表明 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜在极端液体环境中具有优异的化学稳定性。

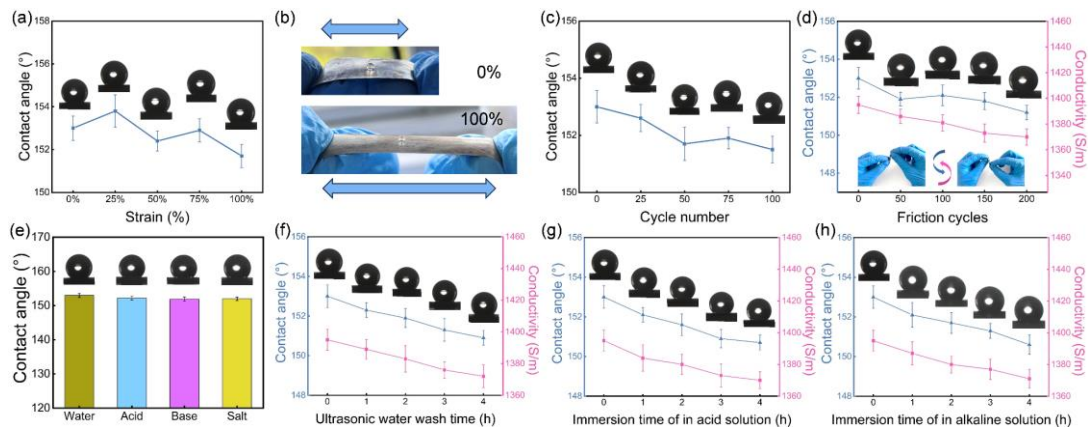


图 4-5 (a) TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜在不同拉伸应变下的 CA; (b) 水滴在 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜上的照片; (c) TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜在拉伸-释放后的 CA; (d) TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜在经过摩擦循环后的 CA 和电导率; (e) TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜对于不同溶液的 CA; (f) 超声水洗后 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的 CA 和电导率; (g-h) TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜浸泡在碱性和酸性溶液后的 CA 和电导率

Fig. 4-5 (a) CA of the TPU/Ag/CNTs/PDMS fibrous membrane under different stretching strain; (b) Photograph of water droplets on TPU/Ag/CNTs/PDMS fibrous membranes; (c) CA of the TPU/Ag/CNTs/PDMS fibrous membrane after the stretching-releasing cycles; (d) CA and conductivity of the TPU/Ag/CNTs/PDMS fibrous membrane after friction cycles; (e) CA of the TPU/Ag/CNTs/PDMS fibrous membrane for different solutions; (f) CA and conductivity of the TPU/Ag/CNTs/PDMS fibrous membranes after ultrasonic water washing; (g-h) The CA and conductivity of the TPU/Ag/CNTs/PDMS fibrous membrane after being immersed in alkaline and acid solutions

4.3.4 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的机械性能

在柔性应变传感器的实际应用中,机械性能是关键因素。良好的拉伸性能和抗疲劳

性能是应变传感器可长期稳定使用的必要条件。图 4-6a 为 TPU、TPU/Ag、TPU/Ag/CNTs、TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的典型应力-应变曲线。TPU、TPU/Ag、TPU/Ag/CNTs、TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的抗拉强度分别为 10.98、10.51、10.44、10.18 MPa。此外，TPU、TPU/Ag、TPU/Ag/CNTs、TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的杨氏模量分别为 1.43、1.62、1.49、1.5 MPa，断裂伸长率分别为 616.4%、578.1%、606.7%、578.2%（图 4-6b）。随着 AgNPs、CNTs、PDMS 的引入，纤维膜的抗拉强度、杨氏模量和断裂伸长率的变化可以忽略不计。图 4-6c 所示为 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜在不同应变下的循环应力-应变曲线，随着应变从 100%提升到 500%，滞后回路也会增加。图 4-6d 表明了 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜在一系列应变（100%、200%、300%、400%和 500%）下表现出一致的机械滞后，抗拉强度随着应变的增加而持续增加，表明 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜具有良好的机械稳定性。为了进一步评估其循环稳定性，在 100%应变下对 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜进行了抗疲劳性测试，结果如图 4-6e 所示，前两个循环具有一定初始偏差，但随后的曲线几乎完全重叠，突出了 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜出色的抗拉强度、弹性和出色的抗疲劳性。从图 4-6f 可以进一步看出，TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的力学滞后与第二个周期相比几乎没有变化。此外，经过 100 个循环后，TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜在 50%应变下的抗拉强度几乎没有变化，进一步表明 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜具有良好的循环稳定性。

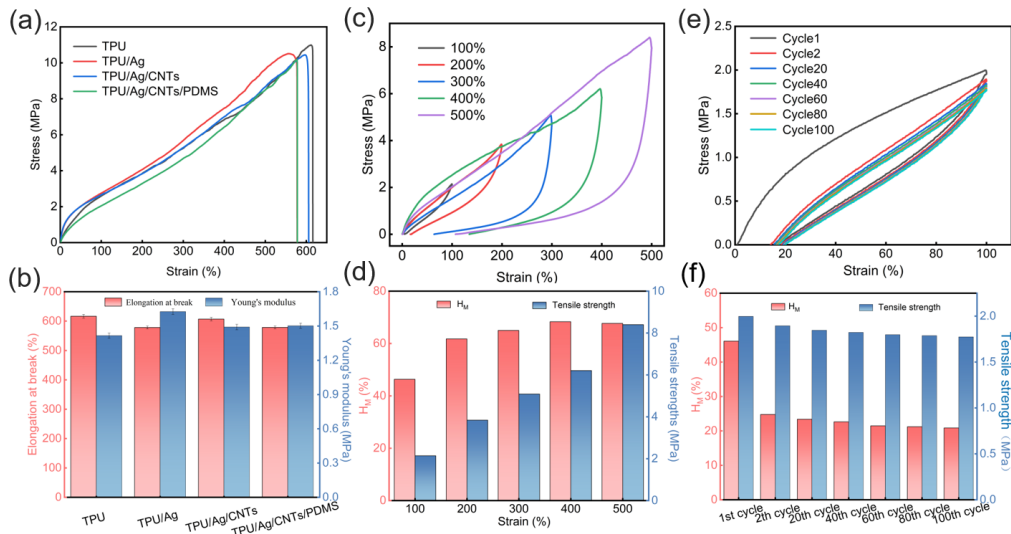


图 4-6 (a) TPU、TPU/Ag、TPU/Ag/CNTs 和 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的应变-应力曲线；(b) TPU、TPU/Ag、TPU/Ag/CNTs 和 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的断裂伸长率和杨氏模量；(c) TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜在 100%–500%应变范围下的循环应力-应变曲线；(d) TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜在 100%–500%应变范围下的机械滞后和抗拉强度；(e) TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜在 50%应变下的循环应力-应变曲线；(f) TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜在 50%应变下的机械滞后和抗拉强度

Fig. 4-6 (a) Strain-stress curves of TPU, TPU/Ag, TPU/Ag/CNTs and TPU/Ag/CNTs/PDMS fibrous membranes; (b) Elongation at break and Young's modulus of TPU, TPU/Ag, TPU/Ag/CNTs and TPU/Ag/CNTs/PDMS fibrous membranes; (c) Cyclic stress-strain curves of the TPU/Ag/CNTs/PDMS fibrous membranes at the strain range of 100%–500%; (d) Mechanical hysteresis and tensile strength of TPU/Ag/CNTs/PDMS fibrous membranes at the strain range of 100%–500%; (e) Cyclic stress-strain curves of TPU/Ag/CNTs/PDMS fibrous membranes under 50% strain; (f) Mechanical hysteresis and tensile strength of TPU/Ag/CNTs/PDMS fibrous membranes under 50% strain

4.3.5 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的应变传感性能

对 TPU/Ag 应变传感器、TPU/CNTs 应变传感器、TPU/Ag/CNTs 应变传感器、TPU/Ag/CNTs 应变传感器的应变传感性能进行了详细的研究。图 4-7a 显示了 TPU/Ag 应变传感器、TPU/CNTs 应变传感器、TPU/Ag/CNTs 应变传感器、TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器的应变传感性能。TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器几乎维持了 TPU/Ag/CNTs 应变传感器的高灵敏度和宽响应范围。如图 4-7b 所示，随着应变的增加，TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器的应变传感曲线呈现出四个不同的区域，对应的 GF 值分别为 134 (0-250%应变)、608 (250-450%应变)、1574 (450-560%应变) 和 4550 (560-578%应变)。

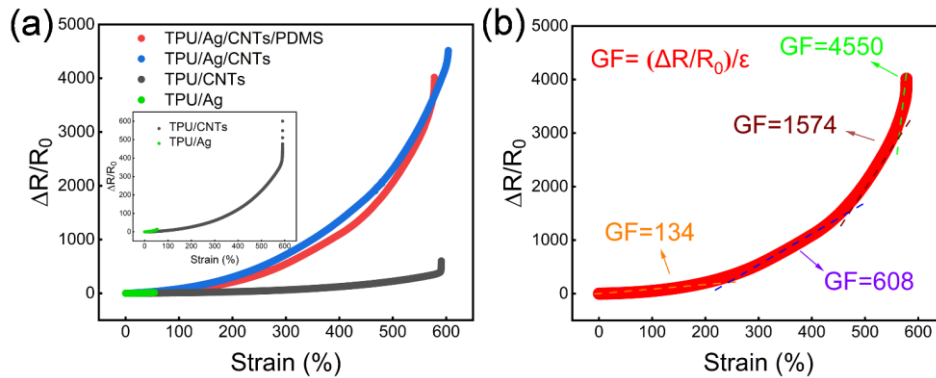


图 4-7 (a) TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器、TPU/Ag/CNTs 应变传感器、TPU/CNTs 应变传感器和 TPU/Ag 应变传感器的应变传感行为的比较；(b) TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器在 0-578% 应变的四个区域的灵敏度

Fig. 4-7 (a) Strain sensing behaviors' comparison of the TPU/Ag/CNTs/PDMS strain sensor, TPU/Ag/CNTs strain sensor, TPU/CNTs strain sensor and TPU/Ag strain sensor; (b) Sensitivity of the TPU/Ag/CNTs/PDMS strain sensor in four regions from a 0 to 604% strain

进一步研究了 TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器的应变传感性能，如图 4-8a 为 TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器在 1% 应变、应变速度为 100 mm min^{-1} 下的响应时间和回复时间，分别为 123 ms 和 165 ms，表明了其 TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器有快速信号捕获的能力。TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器在不同应变下的电流-电压 (I-V) 特性如图 4-7b, c 所示，无论在小应变 (0-50%) 还是大应变 (100-400%) 下，I-V 曲线始终遵循欧姆定律，随着电压从 -400 mV 稳步增长到 400 mV，I-V 曲线表现出优异的欧姆定律，表明了 TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器的广泛适用性。图 4-8d, e 显示了 TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器在小变形 (0.1%、0.2%、0.5%、1%、2%、5%) 下的传感特性，TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器的相对电阻变化随着拉伸变形的增加而增大，而随着外加应变的释放而减小，这种现象是由于应变传感器导电路径的破坏和形成而表现出来的。TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器检测到低至 0.1% 的应变，表现出超低的检测下限。如图 4-8f 所示为 TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器在大变形下的传感特性图，仍然表现出良好的传感回复性。根据上述结果，可以得出结论，TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器的相对电阻变化与拉伸应变呈正相关关系，不受任何干扰因素的影响。这一特性确保了 TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器的高信号精度和可靠性。TPU/Ag/CNTs/PDMS

应变传感器在 1% 应变、以 5 种不同的拉伸速率（5、10、20、50 和 100 mm min^{-1} ）循环拉伸下的应变传感性能如图 4-8g 所示，电阻信号响应在一系列拉伸频率上表现出高度的一致性，表明了 TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器能够在各种应变速率下保持稳定的应变传感能力。为了进一步评估 TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器的稳定性和可重复性，在 50% 的应变下进行了 1000 次循环拉伸-释放测试，结果如图 4-8h 所示，即使在 1000 次循环后，相对电阻变化也没有出现衰减和明显的电滞后，表现出其出色的稳定性和长期耐久性。

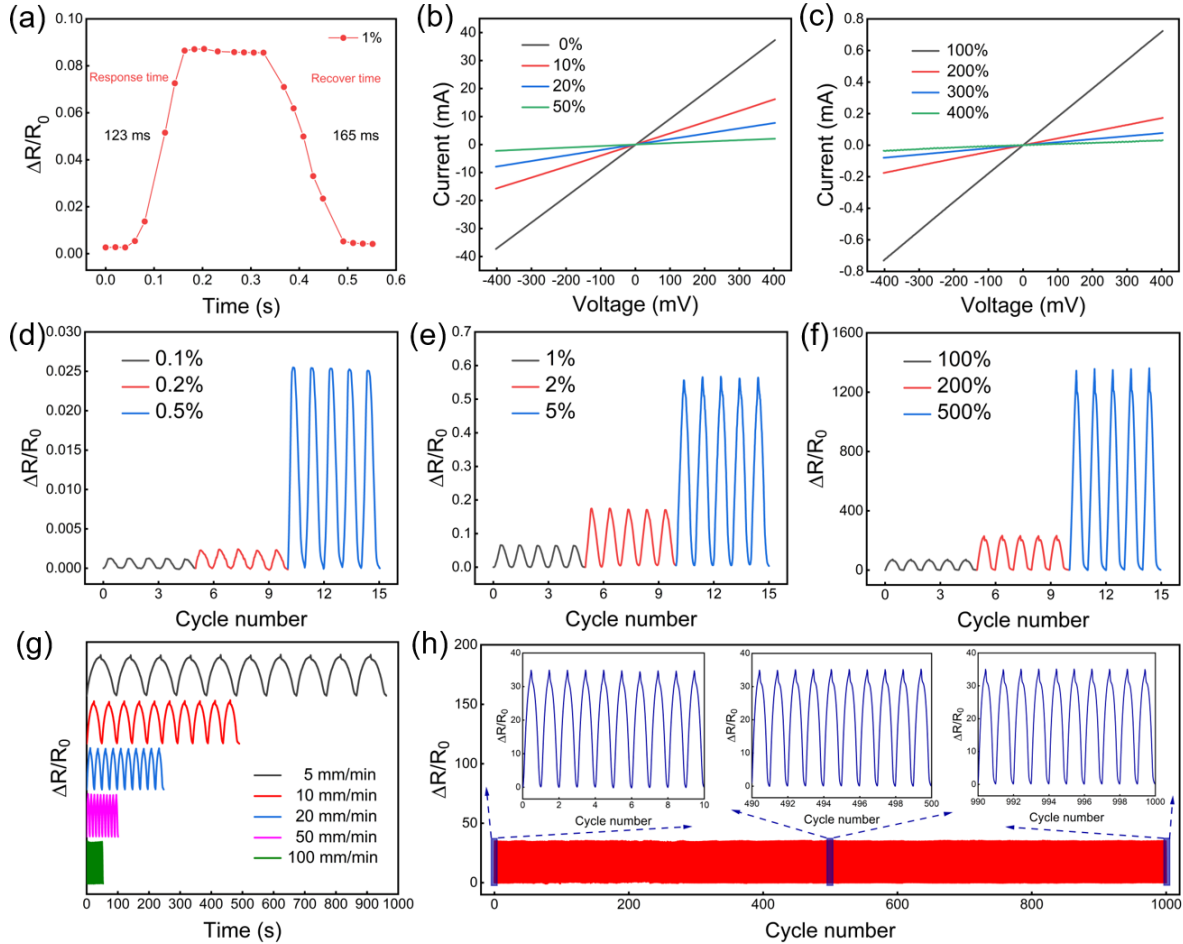


图 4-8 (a) 响应时间和回复时间 (1% 应变); (b, c) TPU/Ag/CNTs 应变传感器在不同应变下的 I-V 曲线; (d-f) TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器在循环拉伸-释放条件下的 $\Delta R/R_0$; (g) TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器在 1% 应变、不同频率下的 $\Delta R/R_0$; (h) 在 1000 个拉伸-释放循环下的长期耐久性 (50% 的应变)

Fig. 4-8 (a) Response time and recovery time (1% strain); (b, c) I-V curves of the TPU/Ag/CNTs/PDMS strain sensor at different strains; (d-f) $\Delta R/R_0$ of the TPU/Ag/CNTs/PDMS strain sensors under cyclic stretching-releasing; (g) $\Delta R/R_0$ of the TPU/Ag/CNTs/PDMS strain sensors under various frequencies under the strain of 1%; (h) Long-term durability at 1000 stretching-releasing cycles (50% strain)

4.3.6 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维膜的应用

鉴于 TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器在应变传感和超疏水性方面的优异性能，本节研究了其水下传感性能。TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器可以捕获水下测试对象的脉搏信号，图 4-9a 显示了三种不同的特征波，分别为主波 (P)、潮波 (T)、重搏波 (D)。如图 4-9b 所示，将 TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器固定在手指或手腕上，然后浸入水

下，电阻信号显示的变化与测试对象弯曲手指时的运动一致。超疏水应变传感器还可以作为一种有效的电子工具，以一种特殊的无声方式进行水下通信。如图 4-9c, d 所示，将短时间拉伸和长时间拉伸的组合方式作为摩斯密码的点（“.”）和线（“—”），在水下进行无声通信。通过这种方法，可以简单地在水下生成“SOS”信号以进行紧急救援（图 4-9e）。此外，“AHPU”（图 4-9f）和“SENSOR”（图 4-9g）的摩斯密码也可以有效地生成。这些结果表明，该传感器不仅是一种水下运动记录可穿戴设备，还可以作为一种高效可靠的水下通信工具。

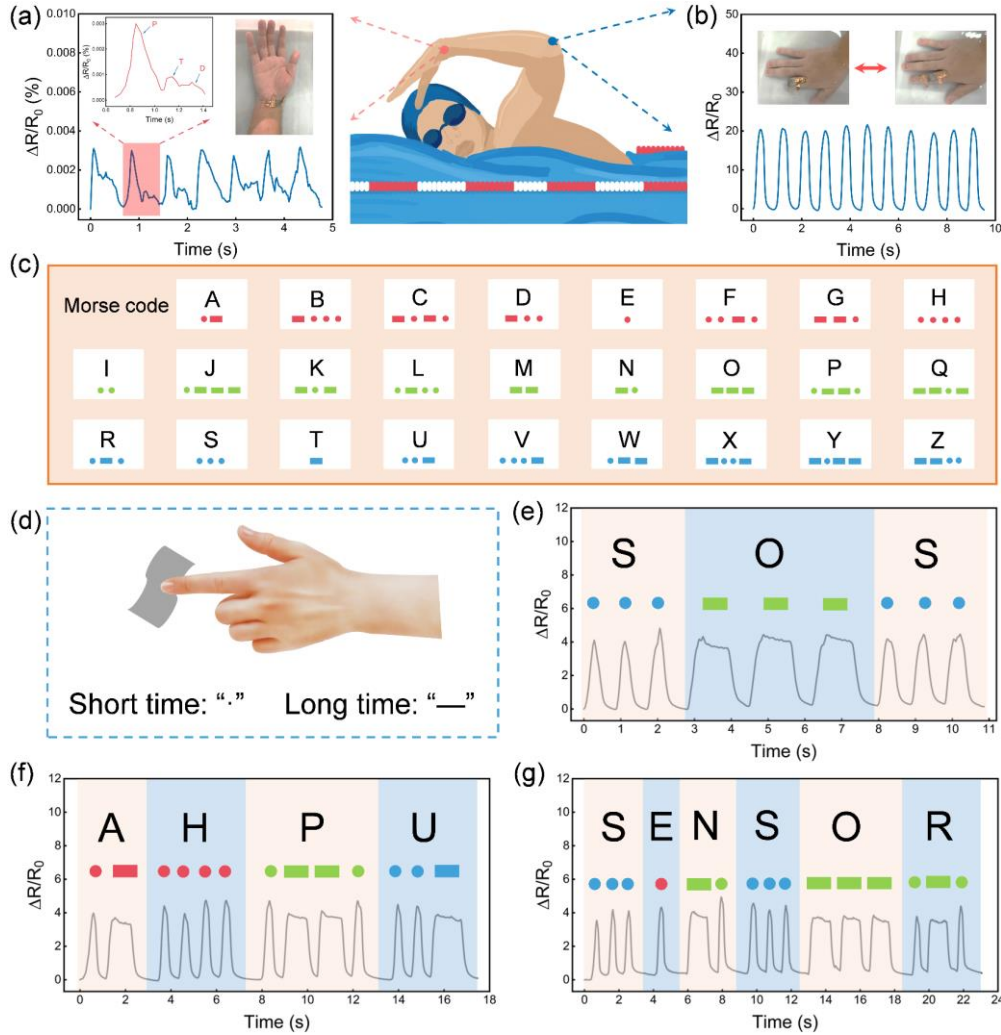


图 4-9 TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器在水下的应用：(a) 脉搏跳动；(b) 手指运动；(c) 摩斯密码信息表；(d) 摩斯密码水下通讯示意图；(e-g) 通过水下传感器发送的不同摩斯密码信号

Fig. 4-9 Underwater application of the TPU/Ag/CNTs/PDMS strain sensor: (a) Pulse beat; (b) Finger movement; (c) Morse code information table; (d) Schematic diagram of underwater communication based on morse code; (e-g) Different morse code signals sent through underwater sensors

4.4 本章小结

在本章中，为了拓宽传感应用场景，实现水下传感，将 TPU/Ag/CNTs 纤维膜浸泡于 PDMS 溶液中，烘干得到 TPU/Ag/CNTs/PDMS 导电纤维复合材料，并应用于柔性应变传感器。

(1) TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器具有优异的超疏水性和自清洁性能，接触角

可高达 156° ，在多次使用或多种环境下时仍能保持在 150° 以上。

(2) TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器具有高灵敏度 (GF 高达 4550)，宽响应范围 (578%应变)，超低检测限 (0.1%应变)，快速响应和回复时间 (响应时间为 123 ms，回复时间为 165 ms)，良好的稳定性和耐久性 (1000 次拉伸-释放循环)。

(3) TPU/Ag/CNTs/PDMS 应变传感器不仅可以应用于一种水下运动记录可穿戴设备，还可以作为一种高效可靠的水下通信工具。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

本文选用了一种具有良好机械柔韧性以及优异拉伸性能的热塑性聚氨酯为原材料,通过静电纺丝技术制备了 TPU 纤维膜,通过材料改性制备具有优异机械性能和导电性能的纤维复合材料,并应用于高灵敏度、宽响应范围、良好稳定性与抗疲劳的柔性应变传感器中。首先运用 TPU 纤维膜的高强度作为水凝胶增强体,构筑了高强度、高导电性的 TPU 杂化水凝胶基柔性应变传感器。其次为提高应变传感器的灵敏性与响应范围,以 TPU 纤维膜作为柔性基底,构筑了一种具有双层导电结构的柔性应变传感器。最后,为拓宽应变传感器的应用场景,构筑了具有超疏水性能的柔性应变传感器。具体的工作内容和结论如下:

(1) 采用静电纺丝制备 TPU 纤维膜,利用其高机械强度三维网络结构将其作为离子导电水凝胶增强体,将聚丙烯酰胺接枝海藻酸钠水凝胶前驱体浇筑于 TPU 纤维膜中,并采用溶剂置换法引入 GL 和 CaCl_2 ,得到具有“根-土”互锁结构 TPU 杂化水凝胶。结果表明,TPU 杂化水凝胶的机械强度和离子电导率分别高达 5.93 MPa 和 1.93 S m^{-1} ,在不影响离子电导率的情况下显著提高了机械性能,有效地解决了机械强度和离子电导率之间的长期权衡。在 GL 和 CaCl_2 的协同作用下,TPU 杂化水凝胶具有优异的保水性(超过 14 天)和抗冻性(低至 -80°C)。当作为可穿戴应变传感器时,TPU 杂化水凝胶具有良好的粘附性、循环稳定性和高灵敏度,能够准确地检测各种人体运动,例如关节活动、脉搏监测和语音识别等。

(2) 选用静电纺丝 TPU 纤维膜作为柔性基底,运用磁控溅射技术在其表面沉积 AgNPs,随后运用超声锚定的方式引入 CNTs,得到一种由 AgNPs 和 CNTs 组成的双层导电 TPU/Ag/CNTs 纤维膜。结果表明,在高导电 0 维 AgNPs 和高长径比 1 维 CNTs 的协同效应下,基于 TPU/Ag/CNTs 的柔性应变传感器展现出 $\text{GF}=6834$ 的高灵敏度和 0–604% 的宽响应范围,有效地解决了高灵敏度和响应范围难以兼具的问题。TPU/Ag/CNTs 柔性应变传感器还具有快速响应和回复(响应时间为 122 ms,回复时间为 164 ms)和超低的检测下限(0.1%),并在 1000 次重复使用中表现出良好的循环稳定性。此外,所设计的 TPU/Ag/CNTs 柔性应变传感器不仅可用于检测脉搏跳动、面部微表情等人体的细微活动,还适用于检测手指运动、膝盖弯曲等大范围的人体运动。

(3) 为了实现水下传感,将 TPU/Ag/CNTs 纤维膜浸泡于 PDMS 溶液中,烘干得到 TPU/Ag/CNTs/PDMS 导电纤维复合材料,并应用于柔性应变传感器,AgNPs 的微凸性和 PDMS 的低表面可为应变传感器提供超疏水性和自清洁性能。结果表明,所设计的 TPU/Ag/CNTs/PDMS 纤维复合材料的水接触角为 153° ,在多次使用或多种环境下仍能

保持水接触角在 150° 以上的超疏水性。基于 TPU/Ag/CNTs/PDMS 的柔性应变传感器具有高灵敏度 ($GF=4550$)、宽响应范围 ($0-578\%$)、快速响应和回复 (响应时间为 123 ms , 回复时间为 165 ms) 以及极低检测下限 (0.1%) 等优异的传感性能。此外, 所设计的超疏水柔性应变传感器还可实现水下环境中生理信号监测、人体运动检测和通过摩斯密码进行无声通信的传感应用。

5.2 展望

本文基于静电纺丝 TPU 纤维膜, 开发了一系列兼具机械性能和导电性能的纤维复合材料, 并应用可穿戴柔性应变传感器中。为离子导电型和电子导电型可穿戴传感器的开发提供了理论基础和实验依据。但是柔性应变传感器在实际应用中仍然还有一些问题亟待解决:

(1) 单一的柔性应变传感器元件难以独立地实现实际应用功能, 需要与无线信号发射模块、柔性供能元件等外围功能模块协同整合, 才能构建完整的柔性传感系统。这要求通过纺织科学、材料科学、微电子工程、能源技术等多学科协同创新, 重点突破柔性射频器件、超薄柔性电池等高性能柔性电子器件的技术瓶颈, 最终实现传感、传输、供能模块的全柔性集成, 构建真正具备工程实用价值的全柔性可穿戴传感体系。

(2) 柔性应变传感器的开发与应用目前仍然处于初步阶段, 虽然已经有大量高性能柔性应变传感器相继被开发, 并且能够检测人体的各种生理信号, 但是应变传感器的输出信号与人体运动或疾病等信息的对应关系仍然无法精准匹配。因此, 为了推动柔性应变传感器在人体运动检测, 医疗健康诊断等方面的应用, 还需采集大量信息数据, 结合机器学习与无线传输技术, 建立柔性应变传感器的输出信号与输入信息之间的关系。

参考文献

- [1] Peng Wenwu, Han Lu, Huang Hailong, et al. A direction-aware and ultrafast self-healing dual network hydrogel for a flexible electronic skin strain sensor[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(48): 26109-26118.
- [2] 林修竹. 面向人体生命体征信号监测的柔性压力传感器的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2022.
- [3] Wang Hao, Ding Qionglin, Luo Yibing, et al. High-performance hydrogel sensors enabled multimodal and accurate human-machine interaction system for active rehabilitation[J]. *Advanced Materials*, 2023, 36(11): 2309868.
- [4] Huang Weicheng, Huang Xiaonan, Majidi Carmel, et al. Dynamic simulation of articulated soft robots[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2233.
- [5] Zhang Jing, Yan Ke, Huang Jinrong, et al. Mechanically robust, flexible, fast responding temperature sensor and high-resolution array with ionically conductive double cross-linked hydrogel[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(21): 2314433.
- [6] Zhang Mingxiang, Duan Zaihua, Zhang Boyu, et al. Electrochemical humidity sensor enabled self-powered wireless humidity detection system[J]. *Nano Energy*, 2023, 115: 108745.
- [7] Qu Xiangyang, Wu Yuchen, Ji Peng, et al. Crack-based core-sheath fiber strain sensors with an ultralow detection limit and an ultrawide working range[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(25): 29167-29175.
- [8] Wang Guoqing, Duan Jingle, Sun Guifen, et al. Biomimetic breathable nanofiber electronic skins with temperature-controlled self-adhesive and directional moisture-wicking properties for bifunctional pressure and non-contact sensing[J]. *Nano Energy*, 2024, 128: 109779.
- [9] Araromi Oluwaseun A, Graule Moritz A, Dorsey Kristen L, et al. Ultra-sensitive and resilient compliant strain gauges for soft machines[J]. *Nature*, 2020, 587(7833): 219-224.
- [10] Mei Shuxing, Yi Haokun, Zhao Jun, et al. High-density, highly sensitive sensor array of spiky carbon nanospheres for strain field mapping[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 3752.
- [11] Lee Jun Ho, Kim Seong Hyun, Heo Jae Sang, et al. Heterogeneous structure omnidirectional strain sensor arrays with cognitively learned neural networks[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(13): 2208184.
- [12] 谢明辉. 高性能 EVA 基可修复应变传感器的制备及其性能[D]. 浙江: 浙江理工大学, 2022.

- [13] Li Haicheng, Ma Yinji, Liang Ziwei, et al. Wearable skin-like optoelectronic systems with suppression of motion artifacts for cuff-less continuous blood pressure monitor[J]. National Science Review, 2020, 7(5): 849-862.
- [14] Gao Xiaoxiao, Guo Changjia, Xu Shoufang, et al. Stretchable ionic conductive gels for wearable human-activity detection[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 489: 151231.
- [15] Zhang Yu Shrike, Khademhosseini Ali. Advances in engineering hydrogels[J]. Science, 2017, 356(6337): eaaf3627.
- [16] Wang Jingwen, Zheng Yapeng, Cui Tianyang, et al. Bioinspired ultra-robust ionogels constructed with soft-rigid confinement space for multimodal monitoring electronics[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(6): 2312383.
- [17] 赵庭煜, 邵亮, 姬占有, 等. 高灵敏、强粘附性导电水凝胶的制备及在柔性传感中的应用[J]. 材料导报, 2025, 39(04): 212-222.
- [18] Yan ChangCun, Li Weizheng, Liu Ziyang et al. Ionogels: preparation, properties and applications[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(17): 2314408.
- [19] Gu Chaonan, Wang Mengke, Zhang Kaihuang, et al. A full-device autonomous self-healing stretchable soft battery from self-bonded eutectogels[J]. Advanced Materials, 2023 35(6): 2208392.
- [20] Yao Xue, Zhang Sufeng, Qian Liwei, et al. Super stretchable, self-healing, adhesive ionic conductive hydrogels based on tailor-made ionic liquid for high-performance strain sensors[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(33): 2204565.
- [21] 周冰, 范精国, 周严, 等. 采用离子导电水凝胶电极的触觉传感电子皮肤[J]. 微纳电子技术, 2024, 61(09): 60-70.
- [22] Gao Yang, Gu Song, Jia Fei, et al. A skin-matchable, recyclable and biofriendly strain sensor based on a hydrolyzed keratin-containing hydrogel[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(45): 24175-24183.
- [23] Zhou Yang, Wang Lulu, Liu Yinping, et al. Transparent, stretchable, self-healing, and self-adhesive ionogels for flexible multifunctional sensors and encryption systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 484: 149632.
- [24] Liang Quanfeng, Zhang Hongtian, Cao Yuchen, et al. Transparent, stretchable, underwater self-healing, self-adhesive, and recyclable eutectogels enabled by poly(ionic liquid)/eutectic networks[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(7): 3966-3974.
- [25] Wu Jianming, Ma Qian, Pang Qingkai, et al. Constructing triple-network cellulose nanofiber hydrogels with excellent strength, toughness and conductivity for real-time monitoring of human movements[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 321: 121282.
- [26] Zhou Weixin, Li Yi, Li Pan, et al. Metal mesh as a transparent omnidirectional strain sensor[J]. Advanced Materials Technologies, 2019, 4(4): 1800698.

- [27] 于鑫. 基于 CNTs/TPU 静电纺丝复合膜应变传感器的制备及性能研究[D]. 黑龙江: 哈尔滨理工大学, 2023.
- [28] Zhou Kangkang, Dai Kun, Liu Chuntai, et al. Flexible conductive polymer composites for smart wearable strain sensors[J]. *SmartMat*, 2020, 1(1): e1010.
- [29] 宋理阳, 韩玮屹, 彭军, 等. 高灵敏度 MXene 基纤维传感器的制备及性能[J]. *精细化工*, 2024, 41(10): 2158-2163.
- [30] 陈良仁. 柔性生物基多功能传感材料的制备及其传感行为研究[D]. 浙江: 杭州师范大学, 2023.
- [31] Guo Yu, Zhao Haibin, Zhao Guoqun. Laser-induced superhydrophobic polymer surface for droplet manipulation, controllable light-driven actuator, and underwater motion monitoring[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 12(8): 12707-12719
- [32] Nayeem Md Osman Goni, Lee Sunghoon, Jin Hanbit, et al. All-nanofiber-based, ultrasensitive, gas-permeable mechanoacoustic sensors for continuous long-term heart monitoring[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020, 117(13): 7063-7070.
- [33] Lee Sunghoon, Franklin Sae, Hassani Faezeh Arab, et al. Nanomesh pressure sensor for monitoring finger manipulation without sensory interference[J]. *Science*, 2020, 370(6519): 966-970.
- [34] Li Lele, Du Zikai, Sun Baojie, et al. Fabrication of electrically conductive poly (styrene-b-ethylene-ran-butylene-b-styrene)/multi-walled carbon nanotubes composite fiber and its application in ultra-stretchable strain sensor[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 169: 111121.
- [35] Dong Jiancheng, Wang Dan, Peng Yidong, et al. Ultra-stretchable and superhydrophobic textile-based bioelectrodes for robust self-cleaning and personal health monitoring[J]. *Nano Energy*, 2022, 97: 107160.
- [36] Xia Jianfang, He Lei, Lu Zhilai, et al. High performance strain sensor based on carbon black/graphene/ecoflex for human health monitoring and vibration signal detection[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(20): 19279-19289.
- [37] Zou Jixu, Chen Xueye, Song Bao, et al. Bionic spider web flexible strain sensor based on CF-L and machine learning[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(18): 23761-23770.
- [38] He Peng, Wu Junying, Pan Xiaofeng, et al. Anti-freezing and moisturizing conductive hydrogels for strain sensing and moist-electric generation applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(6): 3109-3118.
- [39] Peng Wenwu, Pan Xinrong, Liu Xinjuan, et al. A moisture self-regenerative, ultra-low temperature anti-freezing and self-adhesive polyvinyl alcohol/polyacrylamide/CaCl₂/MXene ionotronics hydrogel for bionic skin strain sensor[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 634: 782-792.

- [40] 万帮伟, 杨洋. 硅橡胶/多壁碳纳米管复合材料应变感知性能研究[J]. 中国塑料, 2024, 38(02): 1-6.
- [41] Tang Chenyu, Xu Muzi, Yi Wentian, et al. Ultrasensitive textile strain sensors redefine wearable silent speech interfaces with high machine learning efficiency[J]. npj Flexible Electronics, 2024, 8(1): 27.
- [42] Zhu Zuochao, Zhao Yadan, Zhang Yongjian, et al. Self-healing, highly stretchable, and 3D printable thiol-functionalized cellulose nanofibers/waterborne polyurethane composites for flexible electronic monitoring[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 506: 159835.
- [43] Xu Shihong, Fan Zeng, Li Chengwei, et al. Investigation of strain sensing mechanisms on ultra-thin carbon nanotube networks with different densities[J]. Carbon, 2019, 155: 421-431.
- [44] Wang Siheng, Yu Le, Wang Shanshan, et al. Strong, tough, ionic conductive, and freezing-tolerant all-natural hydrogel enabled by cellulose-bentonite coordination interactions[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 3408.
- [45] Gao Qiang, Sun Fuqin, Li Yue, et al. Biological tissue-inspired ultrasoft, ultrathin, and mechanically enhanced microfiber composite hydrogel for flexible bioelectronics[J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15(1): 139.
- [46] Li Yongji, Yang Dan, Wu Zhiyi, et al. Self-adhesive, self-healing, biocompatible and conductive polyacrylamide nanocomposite hydrogels for reliable strain and pressure sensors[J]. Nano Energy, 2023, 109: 108324.
- [47] 黄庭雅. 阻燃聚氨酯离子凝胶的设计制备和性能研究[D]. 安徽: 中国科学技术大学, 2024.
- [48] Zhang Yuting, Lin Xiangyu, Wang Zhuomin, et al. Multiple hydrogen bonds enable high strength and anti-swelling cellulose-based ionic conductive hydrogels for flexible sensors[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 480: 148318.
- [49] Zhou Lijuan, Zhao Bin, Liang Jingye, et al. Low hysteresis, water retention, anti-freeze multifunctional hydrogel strain sensor for human-machine interfacing and real-time sign language translation[J]. Materials Horizons, 2024, 11(16): 3856-3866.
- [50] 宋慧. 可拉伸离子导电凝胶复合材料的可控制备及其柔性力学传感/超级电容器性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.
- [51] 杜海燕, 朱凯, 游峰, 等. 用于应变传感器的自愈合抗冻离子水凝胶[J]. 化工学报, 2024, 75(07), 2709-2722.
- [52] Zhao Lianjia, Xu Hao, Liu Lingchen, et al. MXene-induced flexible, water-retention, semi-interpenetrating network hydrogel for ultra-stable strain sensors with real-time gesture recognition[J]. Advanced Science, 2023, 10(30): 2303922.
- [53] Ye Yuhang, Zhang Yifan, Chen Yuan, et al. Cellulose nanofibrils enhanced, strong, stretchable, freezing-tolerant ionic conductive organohydrogel for multi-functional sensors[J].

Advanced Functional Materials, 2020, 30(35): 2003430.

[54] Wang Di, Zhang Jin, Fan Chonghui, et al. A strong, ultrastretchable, antifreezing and high sensitive strain sensor based on ionic conductive fiber reinforced organohydrogel[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 243: 110116.

[55] Cui Xihua, Xi Yangbin, Tu Shiwen, et al. An overview of flexible sensors from ionic liquid-based gels[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2024, 174: 117662.

[56] Liu Xueying, Hu Yi, Wang Qingxiang, et al. Top-down approach making anisotropic, stable and flexible wood-based ionogels for wearable sensors[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 487: 150472.

[57] Zhu Mengni, Gong Dianjingfeng, Ji Zhengxiao, et al. Cellulose-reinforced poly (ionic liquids) composite hydrogel for infected wounds therapy and real-time reliable bioelectronic[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146816.

[58] Shi Lei, Jia Kun, Gao Yiyang, et al. Highly stretchable and transparent ionic conductor with novel hydrophobicity and extreme-temperature tolerance[J]. Research, 2020, 2020: 2505619.

[59] Li Tengfei, Yao Rui, Ma Zhihui, et al. A universal solvent-replacement strategy to convert alginate hydrogels into mechanically strong and transparent alginate eutectogels for sensitive strain sensors[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 271, 132789.

[60] Zhang Xiaojing, Liu Sen, Wang Xiaobo, et al. Hydrophobic deep eutectic solvent-based eutectogels for underwater sensing[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 654: 1348-1355.

[61] Zhang Yan, Wang Yafei, Guan Ying, et al. Peptide-enhanced tough, resilient and adhesive eutectogels for highly reliable strain/pressure sensing under extreme conditions[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 6671.

[62] Liu Yang, Zhang Xing, Li Bingrui, et al. Super stable, highly ion-conductive and transparent eutecto-/hydro-gel promotes wearable electronic and visual strain sensing[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 461: 141965.

[63] Zhu Ting, Wu Kai, Xia Yun, et al. Topological gradients for metal film-based strain sensors[J]. Nano Letters, 2022, 22(16): 6637-6646.

[64] Hu Xuanyi, Feng Jiayun, Zhang He, et al. Electrohydrodynamic printing of high-resolution self-reduced soldered silver nanowire pattern for wearable flexible strain sensors[J]. Advanced Materials Technologies, 2023, 8(19): 2300759.

[65] Hou Yanbei, Zhang Hancen, Zhou Kun. Ultraflexible sensor development via 4D printing: enhanced sensitivity to strain, temperature, and magnetic fields[J]. Advanced Science, 2025, 12(7): 2411584.

[66] 齐琨, 苏宇, 宋玉堂, 等. 液态金属导电传感纱线的制备及其传感性能[J]. 棉纺织

技术, 2025: 1-10.

[67] Dong Jiancheng, Tang Xinwei, Peng Yidong, et al. Highly permeable and ultrastretchable E-textiles with EGaIn-superlyophilicity for on-skin health monitoring, joule heating, and electromagnetic shielding[J]. *Nano Energy*, 2023, 108: 108194.

[68] Yan Tao, Wang Zhe, Pan Zhijuan. Flexible strain sensors fabricated using carbon-based nanomaterials: A review[J]. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2018, 22(6): 213-228.

[69] Dong Jiancheng, Tang Xinwei, Peng Yidong, et al. Multifunctional fiber-shaped flexible wearable strain sensor with high sensitivity and wide sensing range for detecting autonomous driving technology in automobiles[J]. *Nano Energy*, 2024, 48: 101909.

[70] Qin Yijing, Qu Muchao, Pan Yamin, et al. Manufacturing, fabrication, characterization and modelling of triple hierarchic PET/CB/TPU composite fibres for strain sensing[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 129: 105724.

[71] Yu Xin, Wu Zijian, Weng Ling, et al. Flexible strain sensor enabled by carbon nanotubes-decorated electrospun TPU membrane for human motion monitoring[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(11): 2202292.

[72] Hu Tao, Sheng Bin. A highly sensitive strain sensor with wide linear sensing range prepared on a hybrid-structured CNT/Ecoflex film via local regulation of strain distribution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(16): 21061-21072.

[73] Chen Hui, Zhuo Fengling, Zhou Jian, et al. Advances in graphene-based flexible and wearable strain sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464: 142576.

[74] Yoon Hyosang, Lee Kyoungryul, Shin Hanho, et al. In situ co-transformation of reduced graphene oxide embedded in laser-induced graphene and full-range on-body strain sensor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(38): 2300322.

[75] 朱文虎, 孙奉琳, 王蓉, 等. 基于丝网印刷制备的导电水凝胶基可拉伸应变传感器[J]. *材料导报*, 2024: 1-13.

[76] Zhu Tianxue, Liu Lexin, Huang Jianying, et al. Technology, multifunctional hydrophobic fabric-based strain sensor for human motion detection and personal thermal management[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 138: 108-116.

[77] Han Yuhang, Liu Yuanyuan, Liu Yande, et al. High-performance PVA-based hydrogels for ultra-sensitive and durable flexible sensors[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2025, 8(1): 154.

[78] Liu Ping, Tong Wei, Hu Ruohai, et al. Ultra-sensitive flexible resistive sensor based on modified PEDOT: PSS inspired by earthworm[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 494: 152984.

[79] Ma Yuan, Gao Yang, Liu Li, et al. Skin-contactable and antifreezing strain sensors based

on bilayer hydrogels[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(20): 8938-8946.

[80] Gao Jiuwei, Fan Yubo, Zhang Qingtian, et al. Ultra-robust and extensible fibrous mechanical sensors for wearable smart healthcare[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(20): 2107511.

[81] Zhou Zhihao, Chen Kyle, Li Xiaoshi, et al. Sign-to-speech translation using machine-learning-assisted stretchable sensor arrays[J]. *Nature Electronics*, 2020, 3(9): 571-578.

[82] Li Shuo, Wang Haomin, Ma Wei, et al. Monitoring blood pressure and cardiac function without positioning via a deep learning-assisted strain sensor array[J]. *Science Advances*, 2023, 9(32): eadh0615.

[83] Wang Yan, Lee Sunghoon, Yokota Tomoyuki, et al. A durable nanomesh on-skin strain gauge for natural skin motion monitoring with minimum mechanical constraints[J]. *Science Advances*, 2020, 6(33): eabb7043.

[84] Bi Peng, Zhang Mingchao, Li Shuo, et al. Ultra-sensitive and wide applicable strain sensor enabled by carbon nanofibers with dual alignment for human machine interfaces[J]. *Nano Research*, 2023, 16(3): 4093-4099.

[85] Choi Hyung Jin, Ahn Junhyuk, Jung Byung Ku, et al. Highly conductive and sensitive wearable strain sensors with metal/nanoparticle double layer for noninterference voice detection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(36): 42836-42844.

[86] C. Lozano-Pérez, J. Cauich-Rodríguez, F. Avilés, et al. Influence of rigid segment and carbon nanotube concentration on the cyclic piezoresistive and hysteretic behavior of multiwall carbon nanotube/segmented polyurethane composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 128: 25-32.

[87] Wang Yalong, Jia Yanyan, Zhou Yujie, et al. Ultra-stretchable, sensitive and durable strain sensors based on polydopamine encapsulated carbon nanotubes/elastic bands[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(30): 8160-8170.

[88] Li Rui, Xu Zhenyu, Li Long, et al. Breakage-resistant hydrogel electrode enables ultrahigh mechanical reliability for triboelectric nanogenerators[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140261.

[89] 赵榕榕, 赵军杰, 宋沙沙. 可拉伸的黏附性导电水凝胶柔性应变传感器在人体运动监测中的应用研究[J]. *化学与生物工程*, 2024, 41(08): 25-31.

[90] Wang Yuqing, Wu Yongchuan, Liu Yuntao, et al. Strong, antifatigue, and ionically conductive organogels for high-performance strain sensors[J]. *ACS Materials Letters*, 2024, 6(4): 1140-1150.

[91] Wang Jiqiang, Wu Baohu, Wei Peng, et al. Fatigue-free artificial ionic skin toughened by self-healable elastic nanomesh[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 4411.

[92] 朱凯, 杜海燕, 游峰, 等. 用于应变传感器的自愈合抗冻离子水凝胶[J]. *化工学报*,

2024, 75(07): 2709-2722.

[93] Huang Jianren, Chen Anbang, Han Songjiu, et al. Tough and robust mechanically interlocked gel-elastomer hybrid electrode for soft strain gauge[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(21): 2301116.

[94] Yang Qin, Li Mingzi, Chen Rong, et al. Enhanced mechanical strength of metal ion-doped MXene-based double-network hydrogels for highly sensitive and durable flexible sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(44): 1774-51784.

[95] Fan Xu, Zhang Lei, Dong Fuhao, et al. Room-temperature self-healing polyurethane-cellulose nanocrystal composites with strong strength and toughness based on dynamic bonds[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 308: 120654.

[96] Zhu Xueling, Han Kai, Li Chao, et al. Tough, photoluminescent, self-healing waterborne polyurethane elastomers resulting from synergistic action of multiple dynamic bonds[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(15): 19414-19426.

[97] Yang Ganguang, Zhu Kanhao, Guo Wei, et al. Adhesive and hydrophobic bilayer hydrogel enabled on-skin biosensors for high-fidelity classification of human emotion[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(29): 2200457.

[98] Zhou Lingtong, Li Yuanchang, Xiao Jingcheng, et al. Liquid metal-doped conductive hydrogel for construction of multifunctional sensors[J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(7): 3811-3820.

[99] Feig Vivian R, Tran Helen, Lee Minah, et al. Mechanically tunable conductive interpenetrating network hydrogels that mimic the elastic moduli of biological tissue[J]. *Nature communications*, 2018, 9(1): 2740.

[100] Meng Yunying, Cheng Jiang, Zhou Cailong. Superhydrophobic and stretchable carbon nanotube/thermoplastic urethane-based strain sensor for human motion detection[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(7): 5871-5878.

[101] Huang Yufan, Zhang Xu, Zhu Tianyi, et al. Aligned porous and anisotropic nanocomposite hydrogel with high mechanical strength and superior puncture resistance by reactive freeze-casting[J]. *Chemistry of Materials*, 2023, 35(15): 5809-5821.

[102] Zhang Lei, Wang Kai, Weng Sen, et al. Super strong and tough anisotropic hydrogels through synergy of directional freeze-casting, metal complexation and salting out[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 463: 142414.

[103] Zhang Hao, Tang Ning, Yu Xia, et al. Strong and tough physical eutectogels regulated by the spatiotemporal expression of non-covalent interactions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(41): 2206305.

[104] Lin Liwei, Choi Yejung, Chen Tianyu, et al. Superhydrophobic and wearable TPU based nanofiber strain sensor with outstanding sensitivity for high-quality body motion monitoring[J].

Chemical Engineering Journal, 2021, 419: 129513.

[105] Li Yahong, Zhou Bing, Zheng Guoqiang, et al. Continuously prepared highly conductive and stretchable SWNT/MWNT synergistically composited electrospun thermoplastic polyurethane yarns for wearable sensing[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(9): 2258-2269.

[106] Zhao Songfang, Gao Yongju, Zhang Guoping, et al. Covalently bonded nitrogen-doped carbon-nanotube-supported Ag hybrid sponges: Synthesis, structure manipulation, and its application for flexible conductors and strain-gauge sensors[J]. Carbon, 2015, 86: 225-234.

[107] Zhao Songfang, Guo Lingzhi, Li Jinhui, et al. Binary synergistic sensitivity strengthening of bioinspired hierarchical architectures based on fragmentized reduced graphene oxide sponge and silver nanoparticles for strain sensors and beyond[J]. Small, 2017, 13(28): 1700944.

[108] Wang Hong, Ma Xiaohua, Hao Yue, et al. Electronic devices for human-machine interfaces[J]. Advanced Materials Interfaces, 2017, 4(4): 1600709.

[109] Chen Xiaoyu, Xiang Dong, Li Jiayi, et al. Flexible strain sensors with enhanced sensing performance prepared from biaxially stretched carbon nanotube/thermoplastic polyurethane nanocomposites[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2022, 4(6): 3071-3079.

[110] Kim Hongdeok, Choi Joonmyung. Manufacturing, theoretical analysis of phase transition behavior of ALCP/CNT nanocomposites interface by photo and thermal stimulation[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2023, 175: 107824.

攻读硕士期间取得的成果

1、发表论文

- [1] Shi Jiarun, Feng Quan, Xu Wenzheng, et al. Strain sensors for human movement detection based on fibrous membranes comprising thermoplastic polyurethane, Ag nanoparticles, and carbon nanotubes[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7 (2): 2051-2061.
- [2] Shi Jiarun, Feng Quan, Xu Wenzheng, et al. Bioinspired “root-soil” interlocked micro/nanostructure enhanced hybrid hydrogels for robust and highly sensitive strain sensors[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6 (16): 9673-9684.

2、申请专利

- [1] 徐文正, 史家润, 汪帝, 武丁胜, 毛泽, 刘祖一, 凤权. 一种兼具高灵敏度和宽响应范围的超疏水柔性应变传感器的制备方法; (2023.实审)
- [2] 徐文正, 刘祖一, 汪贤智, 史家润, 宋炅晟, 方冰颖, 李志豪, 许之涵. 一种电磁屏蔽自清洁结构色面料及其制备方法。(2023.实审)

3、竞赛获奖

- [1] 2022 年 史家润. 获得“安徽工程大学第二届科研软件技能竞赛”一等奖;
- [2] 2023 年 史家润. 获得第十三届纺织年会优秀墙报奖;
- [3] 2024 年 史家润, 陶云, 毛泽, 孙紫薇. 获得“第五届全国大学生绿色染整大赛”三等奖;
- [4] 2024 年 史家润, 李志豪, 林韩蕾, 陈缘. 获得“安徽工程大学第十三届专利发明与创新大赛暨 2024 年校研究生专利创新大赛”三等奖;
- [5] 2024 年 史家润. 获得安徽工程大学一等奖学金;
- [6] 2025 年 史家润. 获校优秀毕业研究生。

4、参与项目

- [1] 凤权, 魏安静, 武丁胜, 徐文正, 张瑾, 汪帝, 刘祖一, 史家润. 航空航天显示电容触摸屏用高聚物基透明导电膜设计开发;
- [2] 徐文正, 凤权, 魏安静, 武丁胜, 张瑾, 汪帝, 刘祖一, 史家润. 基于磁控溅射技术 PET 基柔性低阻触控显示薄膜研发。

致谢

行文至此，才知此处最难下笔，三载悠悠，研途漫漫，此时此刻思绪万千。

首先，我由衷地感谢我的导师凤权教授和徐文正教授对我的悉心指导与无私帮助，从论文的选题、写作思路和方法、到论文的完成，两位老师都运用他们的学术智慧和丰富经验为我提供了许多宝贵的意见与建议，让我在研究过程中少走了许多弯路。同时两位老师严谨的教学态度、严密的思维逻辑，以及一丝不苟的工作态度让我在做人做事方面都受益匪浅。

我还要感谢我的家人，感谢你们对我二十多年来的悉心照顾，让我衣食无忧、快乐成长，感谢你们一直以来对我的默默支持，感谢你们对我所有选择的尊重，无论是开心还是难过都可以与你们分享与承担，你们永远是我坚强的后盾。

此外，还要感谢武丁胜老师、汪帝老师、毕马克博士，赵玲玲老师，感谢他们在我的实验过程、论文写作过程中的指导与帮助。同时感谢刘祖一师兄、杨旭师兄、汪邓兵师兄、毛泽同学、孙紫薇同学、陶云同学、宋炅晟师弟、高俊师弟、林韩蕾师妹、陈缘师妹等实验室的小伙伴在我硕士期间对我的科研与生活上的帮助，感谢在我实验探索、论文撰写过程中帮助过我、陪伴过我的所有人。

道阻且长，行则将至，最后感谢那个不曾言弃的自己，希望未来的自己能够永远充满激情，坚定前行。