

水性聚氨酯基柔性传感材料的研究进展

卢成帅 韩文佳 张志良 甄文超 戎旭辉 陈鲁正 娄江

Research progress of waterborne polyurethane-based flexible sensing materials

LU Chengshuai, HAN Wenjia, ZHANG Zhiliang, ZHEN Wenchao, RONG Xuhui, CHEN Luzheng, LOU Jiang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240422.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

细菌纤维素-ZnO/水性聚氨酯复合薄膜的制备与性能

Preparation and properties of bacterial cellulose-ZnO/waterborne polyurethane composite films
复合材料学报. 2020, 37(12): 3026-3034 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200407.001>

埃洛石纳米管/水性聚氨酯氟化复合膜的制备及性能

Preparation and properties of halloysite nanotubes/waterborne polyurethane fluorinated composite film
复合材料学报. 2020, 37(1): 50-56 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190425.001>

纤维素导电基底及其柔性电子器件的研究进展

Research progress of cellulose conductive substrates and its flexible electronic devices
复合材料学报. 2021, 38(8): 2428-2445 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210425.001>

丝素蛋白柔性电子器件材料的研究进展

Research progress of silk fibroin flexible electronic device materials
复合材料学报. 2021, 38(2): 380-388 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201110.004>

纸基柔性导电复合材料的研究进展

Research progress of paper-based flexible conductive composite materials
复合材料学报. 2021, 38(8): 2446-2458 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210426.004>

电极与介电层褶皱接触对压电式柔性电子皮肤性能的影响

Effect of folded contact between electrode and dielectric layer on the performance of piezoelectric flexible electronic skin
复合材料学报. 2020, 37(12): 3194-3200 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200416.002>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240422.004

水性聚氨酯基柔性传感材料的研究进展

卢成帅, 韩文佳, 张志良, 甄文超, 戎旭辉, 陈鲁正, 娄江*

(齐鲁工业大学(山东省科学院) 生物基材料与绿色造纸国家重点实验室, 济南 250353)



分享本文

摘要: 近年来, 柔性传感器在可穿戴电子设备、医疗保健设备、电子皮肤和软体机器人等方面具有广泛的应用前景。聚氨酯(PU)是一类应用于柔性传感领域的基础材料, 具有类弹性体、柔韧性及相容性等优势, 能满足人们对柔性传感器更好的拉伸性、更高的灵敏度和更宽的工作范围的需求。但随着环保意识的增强, 水性聚氨酯(WPU)凭借环保性、低挥发性、易处理性等特性, 成为柔性传感领域的研究热点。本文对WPU基柔性传感材料的最新进展进行了跟踪和讨论, 包括WPU合成、柔性传感原理、导电填料种类等。最后总结了WPU基柔性传感器独特的多功能性及其广泛应用, 并对WPU基柔性传感材料的未来发展前景进行了展望。

关键词: 水性聚氨酯; 柔性传感; 导电填料; 电子皮肤; 可穿戴电子设备

中图分类号: TP212; TQ317; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2025)01-0133-14

Research progress of waterborne polyurethane-based flexible sensing materials

LU Chengshuai, HAN Wenjia, ZHANG Zhiliang, ZHEN Wenchao, RONG Xuhui,
CHEN Luzheng, LOU Jiang*(State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology
(Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China)

Abstract: In recent years, flexible sensors have a wide range of applications in wearable electronic devices, healthcare devices, electronic skin and soft robots. Polyurethane (PU) is a class of basic materials used in the field of flexible sensing, with the advantages of elastomer-like, flexibility and compatibility, which can meet the demand for better stretchability, higher sensitivity and wider working range of flexible sensors. However, with the increasing awareness of environmental protection, waterborne polyurethane (WPU) has become a research hotspot in the field of flexible sensing by virtue of its environmental friendliness, low volatility, and ease of handling. In this paper, the recent progress of WPU-based flexible sensing materials is tracked and discussed, including WPU synthesis, flexible sensing principles, and conductive filler types. Finally, the unique multifunctionality of WPU-based flexible sensors and their wide range of applications are summarized, and the future development prospects of WPU-based flexible sensing materials are outlooked.

Keywords: waterborne polyurethane; flexible sensing; conductive filler; electronic skin; wearable electronic devices

近年来, 可穿戴电子设备、人机交互、互联生态已成为热点研究领域^[1-3]。传感器件作为万物互联的基础, 引起了广泛的研究关注。其中柔性传感器具有集质轻、透明化、使用便携、信号采

集和变换方便等优点, 成为传感器件中最具发展力的候选者^[4-6]。

聚氨酯(PU)是一种应用十分广泛的人造高分子材料, 与其他高分子材料如聚二甲基硅氧烷

收稿日期: 2024-03-05; 修回日期: 2024-03-28; 录用日期: 2024-04-15; 网络首发时间: 2024-04-23 11:53:18

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240422.004>

基金项目: 国家自然科学基金(22308179); 山东省重点研发计划(2021CXGC011002); 齐鲁工业大学(山东省科学院)揭榜制项目(2022JBZ01-05); 济南市“新高校20条”资助项目科研带头人工作室(20228103); 齐鲁工业大学人才科研项目(2023RCKY175)

National Natural Science Foundation of China (22308179); Shandong Key R&D Program (2021CXGC011002); QUTJBZ Program (2022JBZ01-05); Research Leader Studio of "20 New Universities" Funded Project in Jinan City (20228103); Talent Research Project of Qilu University of Technology (2023RCKY175)

通信作者: 娄江, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为生物基功能材料 E-mail: jlou@qlu.edu.cn

引用格式: 卢成帅, 韩文佳, 张志良, 等. 水性聚氨酯基柔性传感材料的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(1): 133-146.

LU Chengshuai, HAN Wenjia, ZHANG Zhiliang, et al. Research progress of waterborne polyurethane-based flexible sensing materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(1): 133-146(in Chinese).

(PDMS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚乙烯醇 (PVA)、聚丙烯酸 (PAA) 相比具有成本可控、稳定性好、性能可调节等特点^[7], 是柔性传感器件的理想基材^[1]。随着环境保护意识的增强, 传统热塑性聚氨酯 (TPU) 因其在生产过程中大量使用有机溶剂并排放大量挥发性有机物 (VOCs) 气体, 被人们广为诟病。而水性聚氨酯 (WPU) 完美地解决了这个问题, WPU 具备 TPU 的大部分优点^[8], 同时生产过程中大大减少了污染物的产生^[9], 因此以 WPU 为基材制备柔性传感材料是目前的研究热点。

本文从 WPU 的合成机制及传感原理入手, 详细介绍了目前广泛应用于 WPU 基柔性传感材料中导电填料的种类, 如碳质导电材料、导电金属、导电聚合物等, 总结了目前 WPU 基柔性传感材料的应用领域, 并对 WPU 基柔性传感材料面临问题和未来发展进行总结, 为其设计与应用提供参考。

1 WPU 基材的合成及传感原理

1.1 WPU 的合成机制

PU 全称聚氨酯甲酸酯, 1937 年由德国科学家拜尔首次合成, 是一类主链上含有重复氨基甲酸酯基团的高分子化合物^[10], 因其独特的分子结构, 使其既具有类似塑料的高强度, 又具有类似橡胶的弹性和韧性, 并且可以通过改变原料的种类和配比, 调节产品的最终性能, PU 材料具备其他材料无法媲美的高性能区间^[11]。由于聚氨酯键拥有强极性, 在分子链间容易形成氢键, 使 PU 有高强度、耐磨、耐腐蚀、耐低温等优良特性^[7]。PU 材料已成为世界六大合成材料之一, 被广泛地运用于弹性体、泡沫塑料、胶粘剂等领域^[12]。随着聚氨酯工业的发展, WPU 因其优异的性能和环保无毒的特点受到关注, 与传统有机系 PU 相比, WPU 在生产过程中极大减少了有机溶剂的使用, 实现了低 VOCs 排放, 在运输和使用时也更加安全^[13-15], 因此学术界目光聚焦到 WPU 领域。

WPU 的合成机制与 PU 类似, 简单来说就是二异氰酸酯中的 $-NCO$ 和多元醇中的 $-OH$ 在催化作用下逐步聚合成多个重复的 $-NHCOO-$, 进而形成预聚体^[16]。预聚体属于低分子量聚合物, 必须通过扩链或者交联成高分子聚合物才能使 WPU 具有良好的力学性能。通常使用含有活性氢基团的扩链剂进一步扩长碳链^[17]。其中异氰酸酯基和羟基两者的摩尔比例为 R 值, R 值直接决定 WPU 链中软段与硬段的比例, 对 WPU 基材的力

学性能有着决定性的影响。不同二异氰酸酯和多元醇的类型也影响基材的特殊性能, 如基于聚碳酸酯基 WPU 与聚醚基 WPU 相比有着更高的杨氏模量 (YM)^[18], 芳香族二异氰酸酯和直链脂肪族二异氰酸酯相比, 面吸附能力和内部保留能力最低, 导致其玻璃化转变温度 (T_g) 高得多^[19], 而脂肪族二异氰酸酯具有更好的耐候性和抗黄变性。对不同类型的扩链剂也可以影响水性聚氨酯的分子量、交联密度、弹性、硬度、耐磨性等性能^[17]。如乙二胺参与异氰酸酯预聚体的反应, 从而在分子链中引入交联点, 提高 WPU 的网络密度和力学性能。而水合肼在 WPU 的制备过程中起着还原剂的作用, 通过还原异氰酸酯中的羰基, 促进聚氨酯的形成^[20]。因此 WPU 也拥有非常宽广的性能区间^[21](图 1)。

1.2 柔性传感材料的传感原理

柔性传感材料是一种可以在弯曲或拉伸时依然能保持导电性能的材料^[22]。其传感原理基于导电材料的电阻或电容随形变而变化, 大致可分为压阻式、电容式、压电式(表 1、图 2)。

压阻式柔性传感器是柔性传感器发展的重要方向^[23]。压阻式柔性传感器在外界应力/应变作用下, 导电通路的变化引起电阻值的变化, 从而使传感器具有传感功能。引起导电通路变化的主要方式有: 材料几何尺寸的变化、微结构接触电阻变化和导电颗粒间距变化(隧道效应)等^[24]。

隧道效应: 在绝缘体聚合物基传感材料中, 纳米颗粒之间存在着非常薄的绝缘层, 当给材料施加一定压力时, 若绝缘层足够薄并且两导电颗粒间有较高的势能差, 由于量子力学和热能的综合作用, 部分电子可穿过绝缘层并从一个颗粒传递到另一个颗粒, 形成隧穿电流。导电复合材料电阻的大小通常与导电颗粒间距离呈指数关系, 非线性效应较强。但是隧道效应仅发生在距离很近的导电颗粒之间 (10 nm), 故此种理论只能在一定的应变范围内适用^[25]。

微结构接触电阻变化: 通常发生在微结构的柔性传感器中, 在外界刺激作用下, 微结构导电层间接触面积的变化, 导致传感器导电层间接触电阻发生变化。通常情况下, 材料的传感机制并非只有一种, 而是两种及以上共同作用的结果。

电容式柔性传感器基于平行板电容器原理, 通常具有两个平行的电极, 由可变形的介电材料隔开。当施加压力时, 改变电极的间隔距离, 电

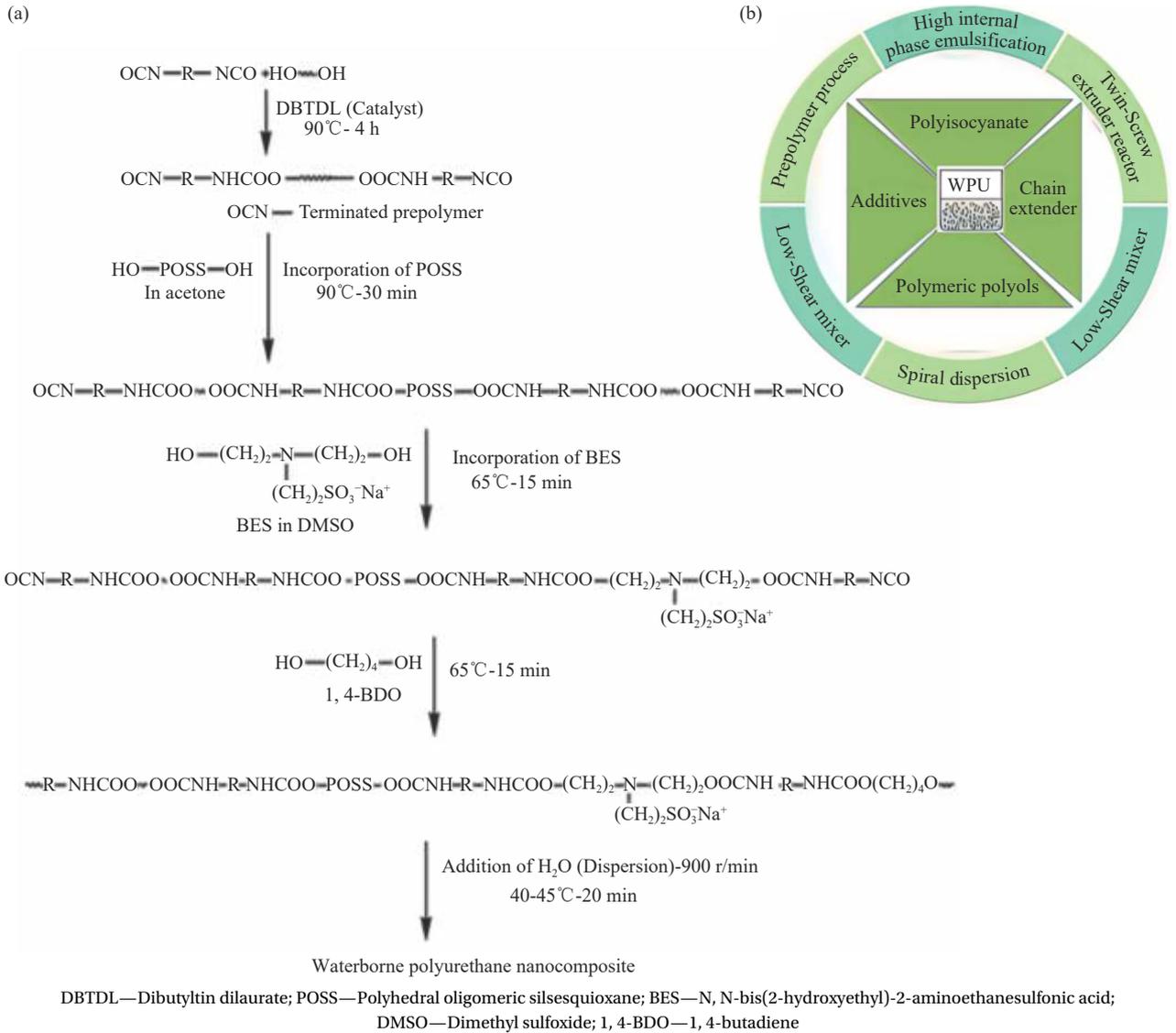


图1 (a) 一种典型的水性聚氨酯 (WPU) 合成流程及主要反应^[14]; (b) WPU 性能主要影响因素和应用场景^[15]

Fig. 1 (a) A typical waterborne polyurethane (WPU) synthesis process and main reactions^[14]; (b) Key factors influencing WPU performance and application scenarios^[15]

容 C 发生相应的变化^[26]。

$$C = \frac{\epsilon^0 A}{d} \quad (1)$$

式中: ϵ^0 为极板间介质的介电常数; A 为两极板

间的面积; d 为两极板间距离。

在材料特性恒定的情况下, 特别是不变的介电常数, 厚度的变化对电容有重大影响。工作原理是介电层厚度的变化会显著影响电容。由于介

表1 不同传感原理的优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of different sensing principles

Principle of sensing	Advantage	Disadvantage	Area of application
Piezoresistive	Simple structure, easy circuit integration and data processing, flexible structure, and large space for performance adjustment	Less stable, more hysteresis, more affected by temperature	Tactile sensors, pressure sensors
Capacitive	Simple structure, low temperature influence, low hysteresis, low cost	Susceptible to electromagnetic interference, complicated data processing, narrow measurement range	Temperature sensors, humidity sensors
Piezoelectric	Good high-frequency performance, fast response, self-supply of energy	Poor static characteristics and small measuring range	Energy harvesters, supercapacitors

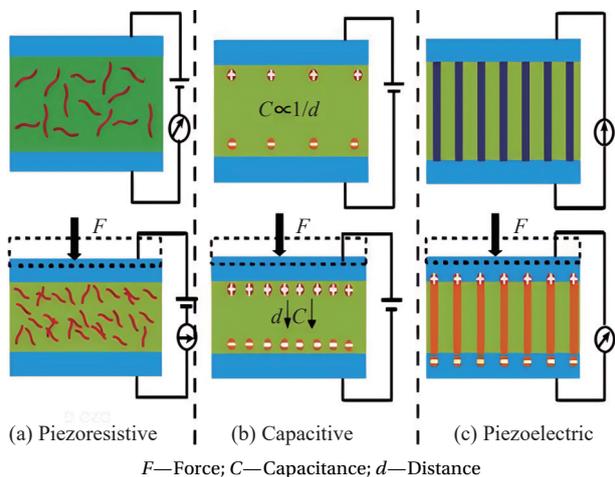


图 2 3 种主要传感原理示意图

Fig. 2 Schematic of the three main sensing principles

电层的可变厚度与电容成正比，因此介电层可变厚度的增加会导致传感器的电容相应增加。提高介电常数和变形能力可增强灵敏度^[27]。新型离子

型电容式传感器正负电极共面，形成超级电容，初始电容大、抗干扰强、稳定性高。

压电式柔性传感器在外部刺激作用下，压电复合材料会产生微小形变，导致内部电偶极子在电场作用下排列发生改变而产生电响应^[28]。即某些晶体在受到外力作用时会产生电荷分布不均匀而引起电压，从而将机械信号转换为电信号。压电效应的基本原理是晶体的内部原子结构会因受力而改变，导致其正负电荷中心发生位移，从而产生电荷极化。

2 WPU 基柔性传感材料中的导电材料

目前研究的 WPU 柔性传感器的制备方法和所得性能多种多样(表 2)，从导电材料入手可分为碳质导电材料、导电金属、导电聚合物等^[29]。这些导电填料与 WPU 基材复合后，可制备导电性能优异、力学性能良好的柔性传感材料。

表 2 WPU 柔性传感器制备方法与性能总结

Table 2 Summary of WPU flexible sensor preparation methods and performance

Sensor mechanism	Preparation process	Conductive filler	Saturation (Physics)	Response time/ms	Special performance	Ref.
Piezoresistive	Screen printing	g-MWCNTs	GF(~2 000)	90	—	[37]
Capacitive	Freeze drying	GO, MWCNTs	GF(~8.37)	—	Self-healing	[39]
Piezoresistive	Freeze drying	GO	GF(~0.2)	—	—	[42]
Capacitive	Dip coating	MXene	GF(~960)	—	—	[44]
Piezoresistive	Casting	AgNW	—	—	Self-healing	[47]
Piezoresistive	Casting	PANI	GF(~168.1)	32	High strength	[52]
Capacitive	Wet spinning	PEDOT:PSS	—	—	Thermoelectric property	[53]
Capacitive	Casting	MXene	GF(~474)	—	—	[55]
Piezoelectric	Vacuum filtration	AgNW, MXene	GF(~1.6×10 ⁷)	344	—	[56]
Piezoresistive	Vacuum filtration	MXene, ILs	GF(~1.8)	185	—	[63]
Piezoresistive	Casting	PEDOT:PSS	GF(~25)	—	—	[61]
Capacitive	Dip coating	rGO, MWCNT	GF(~89)	—	—	[62]

Notes: GO—Graphene oxide; PANI—Polyaniline; ILs—Ionic liquids; rGO—Reduced graphene oxide; GF—Gauge factor.

2.1 碳质材料

碳质导电材料凭借其导电性能优异、结构稳定、成本低廉而备受青睐^[30-32]，在 WPU 基柔性传感领域已有广泛应用。

炭黑 (CB) 是一种低纵横比、低比重、成本效益且导电性出色的零维碳质实体^[33]。CB 的高比表面积和低维特性使其在 WPU 基体中分散良好，并与其建立强有力的相互作用。Chen 等^[34]将 WPU 和 CB 共混制备导电复合材料。对比了在乳化前加入 CB 和乳化后加入 CB 对材料导电性的影响，结果表明后者渗透阈值更低仅为 0.7 wt%，原因为部分 CB 在乳化过程中被包裹在 WPU 内部无法形

成通路。在 WPU 基柔性传感材料中，负蒸气系数 (NVC) 与正蒸气系数 (PVC) 效应同时存在，显然降低了复合材料的灵敏度和稳定性，不利于实际使用。为解决这个问题，该团队加入交联剂在复合材料的基体聚合物之间形成分子内交联网络，增加了填料/基体界面的相互作用，降低了 CB 颗粒的迁移率，增强了气体灵敏度和性能重现性^[35]。

炭黑材料导电性受限，性能差且氧气和水蒸气敏感，有较大的安全隐患。一维的碳纳米管具有六边形结构、特殊机械结构和化学特性，适合作为柔性传感材料的导电填料。按其内部石墨烯层的数量，可分为单壁碳纳米管 (SWCNT) 和多壁

碳纳米管 (MWCNT)^[30]。Cao 等^[36] 引入了天然赖氨酸 (Lys) 作为 n 型掺杂剂将 SWCNT 复合到 WPU 中, 通过浇注和真空干燥制备一种柔性电容式传感材料, Lys 和 WPU 之间形成的氢键增强其力学性能和热电性能 (图 3(a))。随着 WPU 含量的增加, 材料表面光滑度提升 (图 3(b))。当 WPU 含量为 50wt% 时, 材料室温下断裂强度达到 40.5 MPa、断裂应变 28.9%、功率因数 $94.3 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。该复合材料具有优异的温度分辨率和响应稳定性。碳纳米管导电性能强, 但表面能高, 易在 WPU 中团聚。表面改性可提升其在 WPU 中的分散和结合性。Xia 等^[37] 将 MWCNT 进行羧基化并用 SOCl_2 氯化 24 h, 然后加入 WPU 中制备成改性复合材料 (g-MWCNTs), 提升了 MWCNTs 与 WPU 之间的结合力且分散更加均匀。结合丝网印刷工艺设计了规则裂纹结构 (图 3(c)、图 3(d))。压阻式传感器拉伸性达 120%, 具有快速响应 (90 ms)、长期稳定 (>1 000 次循环) 和良好滞后特性, 实现了高规格系数 (~2 000)。

与碳纳米管相比石墨烯 (GO) 具有高电导率 ($103\sim 106 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)、高比表面积和二维结构^[38], 在 WPU 中易分散并形成高效导电通路, 并且避免了力学性能的恶化。Tamburrano 等^[27] 通过高速剪切将还原氧化石墨烯 (rGO) 分散于稀释 WPU 中,

添加交联剂后静电喷涂于基材并烘干, 获得柔性压阻式传感材料。该材料有效电导率范围约为 $10^{-4}\sim 3.5 \text{ S/m}$, 最大应变为 1% 时规格系数达 33, 但 rGO 增加导致 WPU 薄膜粘附力下降, 3wt% 添加量时粘附强度降低约 20%。使用多种维度的导电填料或者添加增强填料可以很好地解决这个问题, 多种尺寸导电填料在 WPU 中的分散影响聚集和导电网络, 进而影响复合材料电导率、渗透阈值和拉伸性能。Tu 等^[39] 通过呋喃化改性 GO 和 MWCNT (图 4(a)), 形成三维导电结构, 优化了复合材料的导电性和力学性能。渗透法制备的呋喃化石墨烯 (FGO)/呋喃化碳纳米管 (FMWCNTs)/WPU 复合材料展现了出色的热和力学性能 (图 4(b)), 纳米材料含量 6 mg/mL 时, 拉伸强度达 9.58 MPa, 断裂伸长率为 207%, 电导率 0.0283 S/m 。此外, 该材料具有自愈功能, 延长了使用寿命。纳米导电材料还表现出良好的自愈能力, 极大地提升了复合材料的使用寿命。除此之外, 添加增强剂如具有高长径比、良好的力学性能和分散性的纤维素纳米晶体 (CNC) 可提高 WPU 力学性能^[40-41]。例如, Zhai 等^[42] 采用溶液混合和冷冻干燥法制备了 WPU 和 CNC 为 3D 骨架 (图 4(c)), CNTs 和 GO 为导电填料的多孔网络复合气凝胶压力传感器, 具有优异灵敏度 (0.25 kPa^{-1})、超低检测限度 (0.112 kPa)、

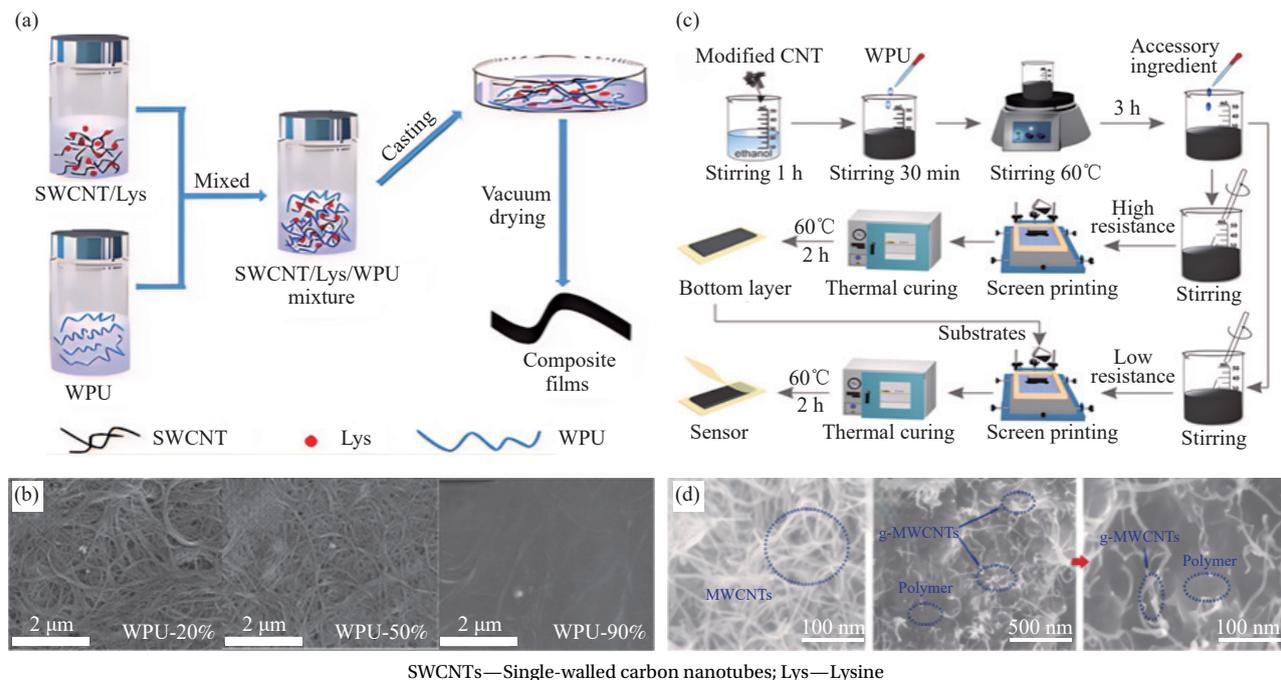
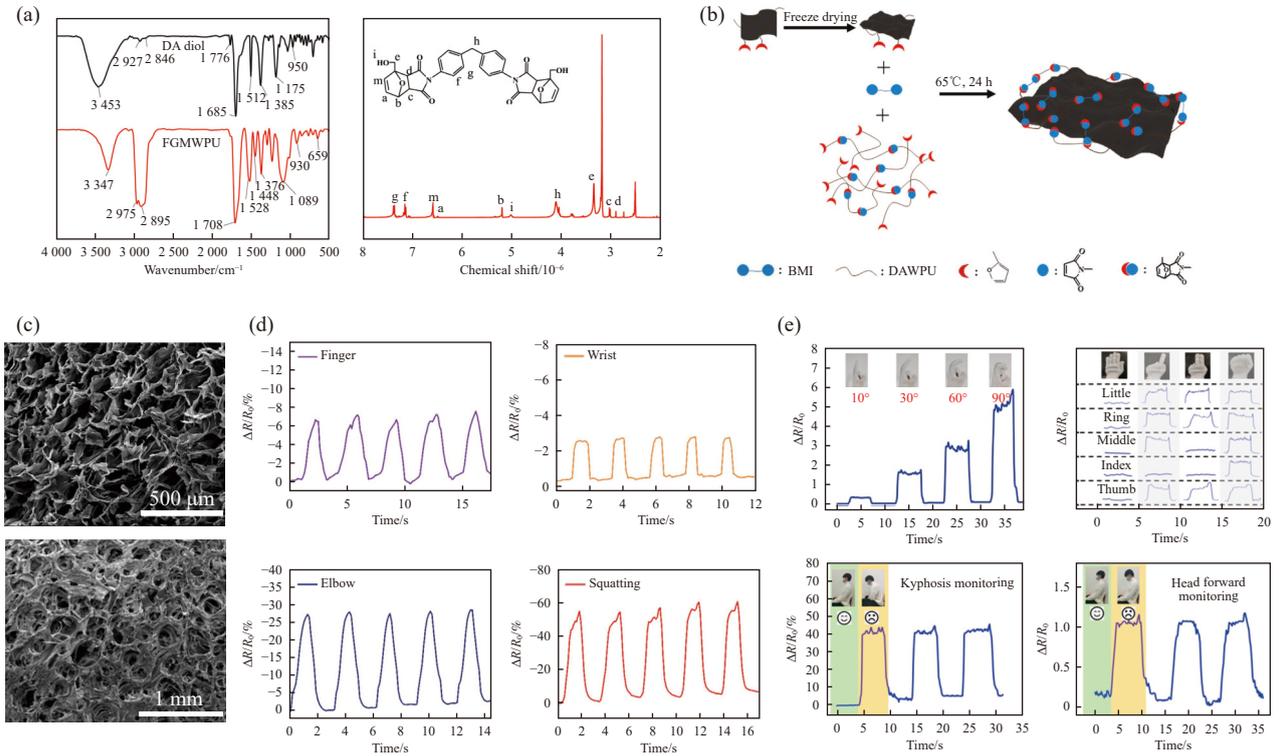


图 3 (a) 传感材料的制备过程^[36]; (b) 复合材料的 SEM 图像^[36]; (c) 改性多壁碳纳米管 (g-MWCNTs) 复合材料的制备过程^[37]; (d) 聚合物中均匀分布的 g-MWCNT 的 SEM 图像^[37]

Fig. 3 (a) Fabrication process of the sensor^[36]; (b) SEM images of the composite material^[36]; (c) Fabrication process of modified multi-walled carbon nanotubes (g-MWCNTs) composite^[37]; (d) SEM images of the g-MWCNTs distributed in the polymer uniformly^[37]



FGMWPU—FGO/FMCNTs/WPU; FGO—Furelated graphene oxide; FMCNTs—Furelated multi-walled carbon nanotubes; DA—Dopamine; BMI—Bismaleimide; DAWPU—Dopamine modified waterborne polyurethane; $\Delta R/R_0$ —Relative change of resistance

图 4 (a) 红外光谱和核磁共振^[39]; (b) 复合材料 FGMWPU 的制备过程^[39]; (c) 气凝胶的 SEM 图像^[42]; (d) 实时监测各种人体的活动^[42]; (e) 对身体各部位的实时监测^[44]

Fig. 4 (a) FTIR spectra and ¹H NMR spectra^[39]; (b) Preparation of FGMWPU composite materials^[39]; (c) SEM images of aerogel^[42]; (d) Real-time monitoring of various human body activities^[42]; (e) Real-time monitoring of all body parts^[44]

高稳定性 (>800 次循环) 和高力学性能 (76.16 kPa), 并展现出良好的热稳定性 (>160°C) (图 4(d)).

与传统碳材料相比, MXene 是一种新的二维 (2D) 过渡金属碳化物或氮化物材料^[43], 具有金属电导率和高比表面积, 在 WPU 基柔性传感有很多应用。Cao 等^[44] 通过浸涂法制备了 MXene/WPU 分散溶液于高拉伸聚氨酯纤维中的高灵敏耐用纤维柔性应变传感器。得益于 WPU 与 MXene 间的静电排斥, 获得了均匀稳定的 MXene/WPU 分散体, 形成了互连导电网络, 实现超过 960 的应变系数、90% 的大传感范围及 0.5% 低应变检测限度 (图 4(e))。纤维与混合溶液的同聚合物构成保证了紧密粘合, 使传感器能承受 2 500 次拉伸-释放循环, 展现出优良耐久性。

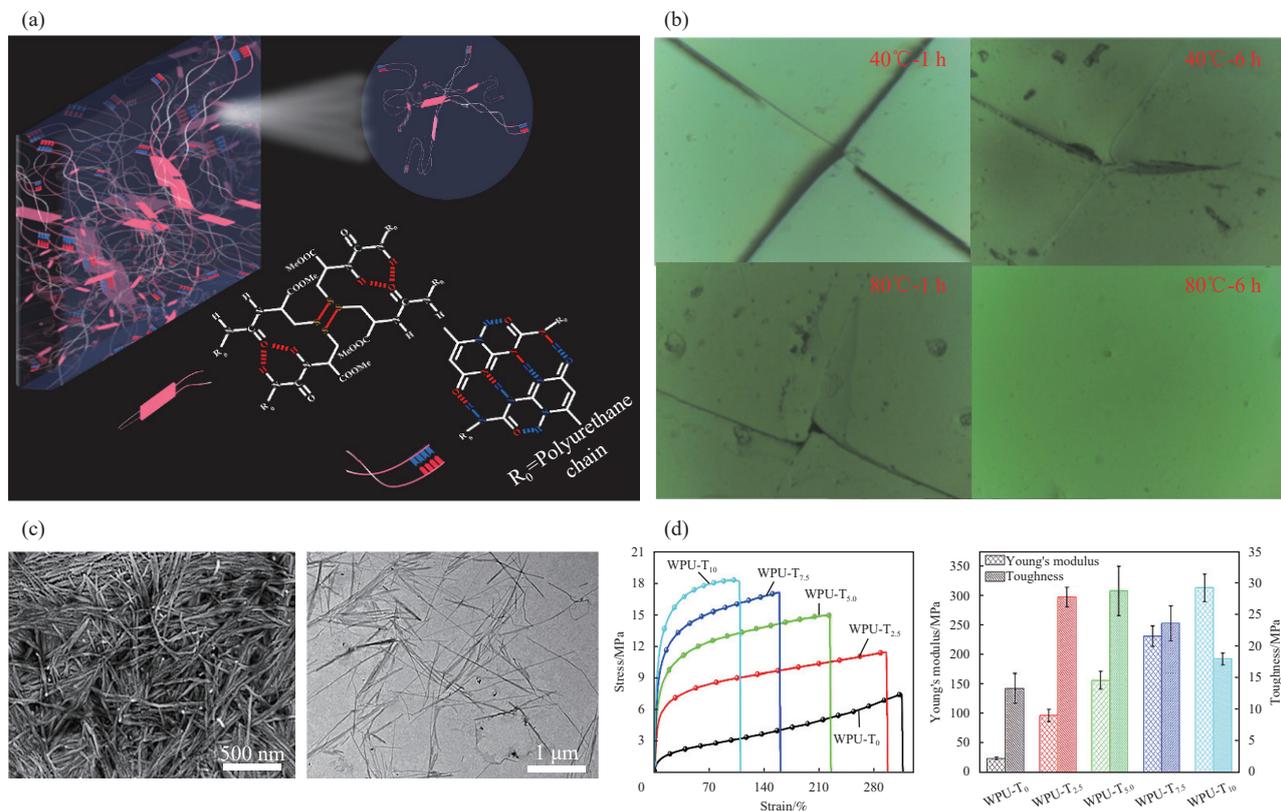
2.2 导电金属

除了碳质填料外, 纳米金属材料 and 导电聚合物因其优异的导电性、良好的稳定性, 被广泛应用。纳米金属材料如银纳米线 (AgNWs) 和银纳米颗粒 (AgNPs), 由于其导电性质, 被用于此类复合导电材料中, 除了提高电导率的有效性外, 银

纳米材料具有优异的导电性、光学透明度和适当的屈服强度^[45], 常被用于制备柔性复合传感材料。

Wu 等^[46] 构建了基于 AgNWs 的具有多氢键和链缠结等物理交联结构的自愈传感材料 (图 5(a)), 在近红外线 (NIR) 和加热条件下, 5 h 内达到 100% 愈合。与之类似, Niu 等^[47] 将聚氨酯主链中引入芳香族二硫键, 构建了可逆多氢键交联网络, 具有高机械强度与自愈性能, 拉伸强度达 28.88 MPa, 断裂伸长率 748.64%, 自修复效率 99.24% (图 5(b))。基于此材料与 AgNWs 复合, 研制的柔性应变传感器灵敏可靠, 电导率为 0.0266 S/m。

与碳质导电填料类似, 通过添加纳米增强材料, 可显著提升导电复合材料的力学性能, 同时生物基水性聚氨酯因其环保和可再生性, 也引起了广泛的关注。对此, Deng 等^[48] 利用溶液共混法将被囊类纤维素纳米晶体 (TCNCs) 掺入蓖麻油基 WPU (图 5(c)), 生成了生物基纳米复合材料。随 TCNCs 含量提升, 形成的氢键与 TCNCs 网络增强了复合膜的抗拉强度、交联密度和杨氏模量。



WPU-T₀, WPU-T_{2.5}, WPU-T_{5.0}, WPU-T_{7.5}, WPU-T₁₀—WPU-T_x is a composite film with different amounts of TCNC added, where x is the mass percentage of TCNC in the total

图5 (a) 由链缠结和多重氢键构建的物理交联网络^[46]; (b) 不同温度下材料的愈合效果^[47]; (c) 被囊类纤维素纳米晶体 (TCNCs) 的 SEM 和 TEM 图像^[48]; (d) 不同 TCNC 比例的 WPU 薄膜的代表性应力-应变曲线和力学数据^[48]

Fig. 5 (a) Physical cross-linking networks constructed by chain entanglements and multiple hydrogen bonds^[46]; (b) Healing effect of materials at different temperatures^[47]; (c) SEM and TEM images of tunicate cellulose nanocrystals (TCNCs)^[48]; (d) Representative stress-strain curves and mechanical data of WPU films with different ratio of TCNCs^[48]

此材料展现了卓越的热物理 (储能模量: 62.06~903.32 MPa) 和力学性能 (拉伸强度: 7.36~18.29 MPa, 断裂伸长率: 110%~315%) (图 5(d))。通过在膜表面滴涂 AgNWs, 成功构建了具备快速响应、高灵敏度及良好循环稳定性的生物基 WPU 纳米复合传感材料。除银纳米材料外, 液态金属 (LM) 为特殊高变形金属, 室温下呈液态, 导热导电性能优越, 安全无害。因其低熔点与良好流动性, 形变响应迅速, 有望替代传统无机填料, 成为柔性导电材料的首选^[49]。为此, Zhang 等^[50] 采用分子自组装设计, 制备了具有六重氢键结构的新型水性聚氨酯弹性体 (WPU-FM), 该材料动态交联网络可消耗应变能, 快速恢复断裂, 展现卓越自愈能力和力学性能 (抗拉强度 22.19 MPa, 断裂伸长率 493.98%)。进一步, 通过物理沉积法将 WPU 与 LM 结合, 制备了快速响应、可循环的柔性传感复合膜 (LM/WPU)。

2.3 导电聚合物

导电聚合物是一类导电性优良的聚合物材料, 相比传统导电填料, 其导电性可调、稳定、成本低、易合成且环保^[51]。如聚噻吩 (PT)、聚吡咯 (PPy) 和聚苯胺 (PANI) 和聚 (3, 4-乙撑二氧噻吩): 聚 (苯乙烯磺酸) (PEDOT:PSS), 在 WPU 基柔性复合传感材料领域也有很多尝试。聚苯胺因其卓越的导电性能、加工便利性以及成本效益而备受关注。尽管其弹性不理想, 但与 WPU 结合可以弥补这些缺点。例如, Yu 等^[52] 采用 PANI/WPU 制备了柔性压阻式传感器, 通过 PANI 在 WPU 表面的原位接枝聚合制备 (图 6(a))。WPU 设计玻璃化转变温度范围为 -60~0°C, 引入二季戊四醇 (Di-PE) 和脲基嘧啶酮 (UPy) 基团, 增强拉伸强度 (14.2 MPa)、韧性 (62 MJ·m⁻³) 和弹性 (低永久变形: 2%)。Di-PE 和 UPy 提高 WPU 交联密度和结晶度, 提升力学性能。结合 WPU 韧性与热压印技术衍生

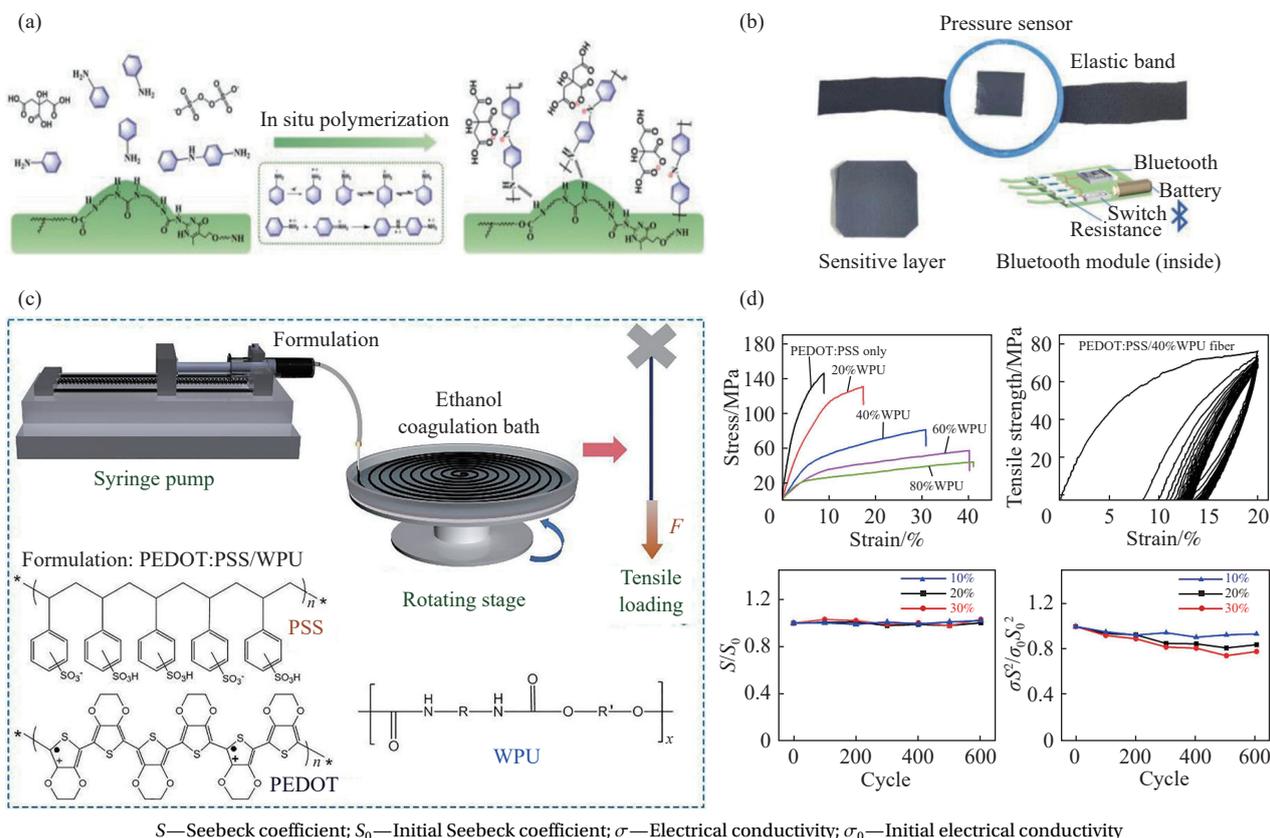


图6 (a) 聚苯胺接枝到WPU表面的过程^[52]；(b) 传感器结构及工作原理^[52]；(c) 聚(3,4-乙撑二噻吩):聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)和WPU的化学结构以及生产PEDOT:PSS/WPU复合纤维的湿法纺丝装置示意图^[53]；(d) 拉伸应变曲线及循环曲线^[53]

Fig. 6 (a) Process of grafting polyaniline on the WPU surface^[52]；(b) Sensor structure and working principle^[52]；(c) Chemical structures of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonic acid) (PEDOT:PSS) and WPU and schematic illustration of the wet-spinning set-up for producing PEDOT:PSS/WPU composite fibers^[53]；(d) Tensile strain curves and cycle curves^[53]

的高密度微结构，与蓝牙模块集成后(图6(b))，具有高灵敏度(168.1 kPa⁻¹)、快速响应(32 ms)和稳定性(10 000次循环，衰减3.5%)。WPU基材除制备导电薄膜外，还可通过湿法纺织、静电纺丝等技术制成导电纤维。导电纤维相比导电薄膜，具有柔性、弯曲性、强度高、耐久性好、导电性能均匀、可编织和可织造等优势，适用于需柔性、耐用和结合纺织品特性的场合，具有广阔的应用潜力。Wen等^[53]通过一步湿纺法成功地制备了PEDOT:PSS/WPU高性能可拉伸热电(TE)纤维(图6(c))。WPU不仅充当弹性基体，而且在湿纺过程中对改善堆积顺序和增加PEDOT链的线性度具有模板效应。因此，PEDOT:PSS/WPU复合纤维表现出理想的耐磨性能，包括高功率因数(26.1 μW·m⁻¹·K⁻²)、良好的拉伸性(>30%)和循环拉伸下优异的热电性能稳定性(图6(d))。但导电聚合物强度不够、材料形变后性能损耗较大，且不可恢复，大大提升生产成本，通过多种导电填料

相互作用，可大大提升传感材料的重复性能。

2.4 多种导电材料复合

单一导电填料存在有一些缺陷^[54]，如碳质填料易受环境影响，氧化致性能差、寿命短；金属填料虽稳定但成本高。复合多种导电填料可优化导电性能，提高稳定性和创新功能，如传感、自修复等，为WPU基柔性导电材料应用提供新可能。Wu等^[55]设计并制备了一种新型的Ti₃C₂/CNCs/WPU柔性电容式应变传感器，通过以大长径比的CNCs为骨架，连接易碎的Ti₃C₂-MXene纳米片层(图7(a))，同时螺旋的CNCs的存在可以在Ti₃C₂-MXene纳米片之间形成导电桥，使传感器能够在灵敏度和工作范围之间保持最佳平衡(图7(b))。WPU封装传感器具有高灵敏度(474 GF)和宽感应距离(220%)。1 000次循环后性能稳定，展现长期可维护性和抗疲劳性。与之类似，Pu等^[56]制备了一种结合AgNWs/WPU和MXene层的柔性传感材料(图7(c))，兼顾滑移和裂纹扩展机制。AgNWs/

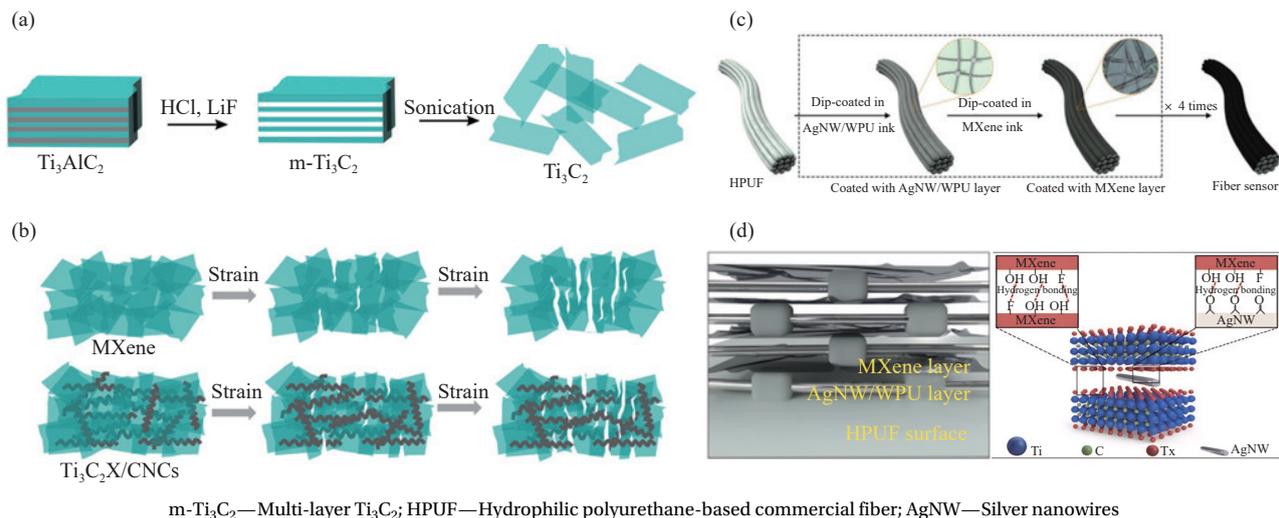


图7 (a) Ti₃C₂-MXene 纳米片的制备^[55]; (b) 纯 Ti₃C₂-MXene 沉积层和 Ti₃C₂/碳纳米线圈 (CNCs) 复合沉积层的断裂机制^[55]; (c) 复合材料制备过程^[56]; (d) 银纳米线和 MXene 的分布示意图^[56]

Fig. 7 (a) Preparation of Ti₃C₂-MXene nanosheets^[55]; (b) Fracture mechanism of pure Ti₃C₂-MXene deposition layer and Ti₃C₂/carbon nanocoils (CNCs) composite deposition layer^[55]; (c) Composite material preparation process^[56]; (d) Schematic distribution of silver nanowires and MXene^[56]

WPU 层保持传感层完整性, MXene 层促进裂纹产生(图 7(d)), 提高灵敏度。传感器具超高灵敏度(GF=1.6×10⁷)、宽工作范围(100%)、出色稳定性(1 000 周期)和快速响应/松弛(344 ms)。导电聚合物与其他导电填料共作用也能获得优异性能和独特效果。Zhou 等^[57]利用 PEDOT:PSS、WPU 和 rGO 制备柔性复合传感材料。rGO 混合到 PEDOT:PSS/WPU 中提高温度均匀性, 因 rGO 高导热, 聚合物导热性低。rGO 板材掺入聚合物改善热传导, 实现电加热器温度均匀性和高电导率(0.0182 S/m)。5wt%PEDOT:PSS 和 1wt%rGO 时, 复合材料断裂伸长率 530%。预拉伸 PEDOT:PSS/rGO/WPU 薄膜在 30% 拉伸应变下温度稳定。

3 WPU 基柔性传感材料的应用

一般来说, 基于水性聚氨酯的柔性传感器具有超高的灵敏度、宽广的应变感应范围和出色的拉伸性, 可应用于生理信号监测、人体运动检测、面部表情和语音识别、可穿戴电子设备、人工电子皮肤、人机界面等领域^[2]。

3.1 人体运动检测

用于运动健康监测的 WPU 基柔性传感器要求对呼吸、脉冲和喉咙运动等细微生理信号高度敏感^[58]。同时, 这些集成到可穿戴产品中的传感器大多与皮肤接触, 因此应考虑其透气性和接触舒适性。Deng 等^[48]选用 WPU 薄膜材料, 涂覆纳米银线制造柔性压阻式传感器, 展现出优异的热物

理性能(储能模量: 62.06~903.32 MPa)和力学性能(拉伸强度: 7.36~18.29 MPa; 断裂伸长率: 110%~315%)。用于监测人体多部位的运动, 如手指、吞咽、腕屈曲和肘关节屈等, 具备快速响应、高灵敏度、稳定循环等特点, 广泛适用于生物监测(图 8(a))。Wen 等^[59]引入咪唑烷基脲(IU)为 WPU 提供高机械和自修复性能。MXene/离子液体协同导电网络增强 WPU 导电性, 同时保持力学性能。离子凝胶机械强度达 1.81~2.24 MPa, 断裂伸长率 570%~624%。具有出色电导率(0.227~0.375 S/m)、应变系数(GF=1.8)、灵敏度(29.8 kPa⁻¹)和快速响应(185 ms)。该传感材料适用于人体运动监测的应变传感器和压力传感器阵列(图 8(b))。WPU 基柔性传感器在人体运动检测方面依然存在很多问题与挑战, 如佩戴舒适度有待提高, 对微小运动的检测灵敏度不够等。因此越来越多的研究专注于轻量化、高精度、可回收方向。

3.2 电子皮肤

电子皮肤是一种柔性材料, 集成传感器和电子元件, 类似人体皮肤, 可交互传感。监测健康、环境参数, 控制设备。需柔软、伸缩、透明等特性, WPU 基柔性传感器满足这些条件^[60]。Xu 等^[61]报道了一种基于 CNCs/PEDOT:PSS/WPU 复合薄膜的柔性可拉伸自供电温度应变双功能传感器, 用于电子皮肤(图 8(c))。该传感器在 0%~50% 宽应变范围内具有高灵敏度(GF=25)。得益于复合材料中的导电触点和 WPU、CNC 的螺旋结构, 材料有

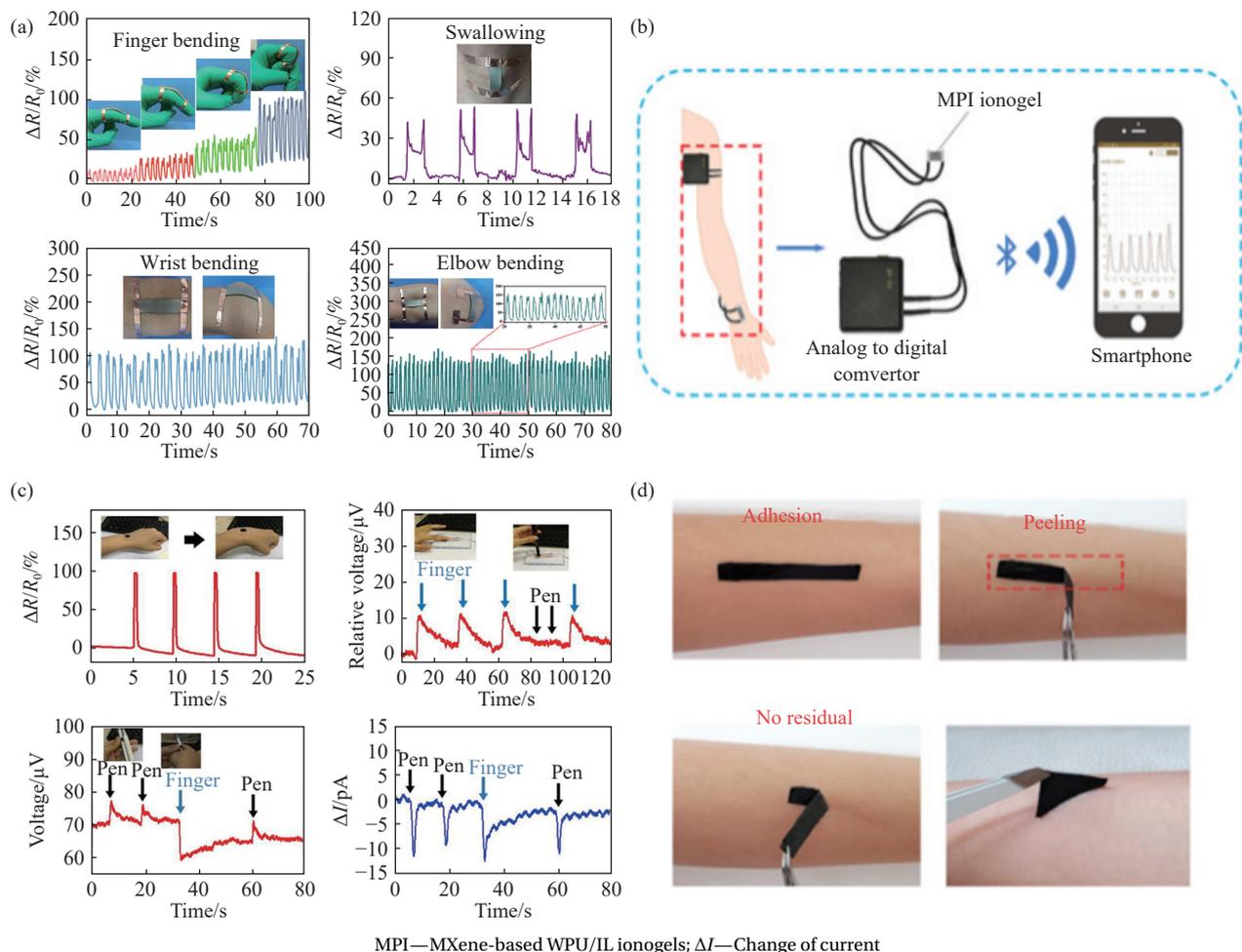


图 8 (a) 实时监测身体部位和响应速度^[48]; (b) 由蓝牙模块和智能手机组装而成的人体运动传感系统示意图^[59]; (c) 复合材料在电子皮肤上的应用^[61]; (d) 长时间下与皮肤的粘附测试^[62]

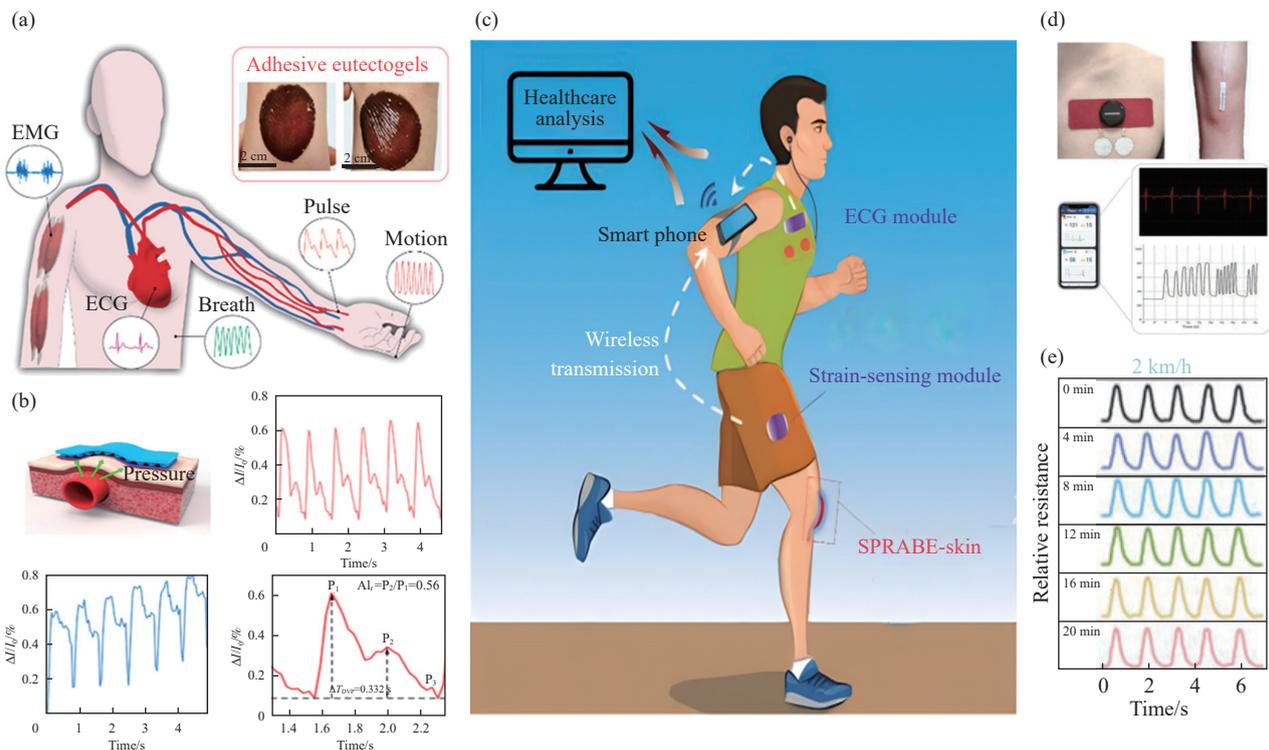
均匀裂纹的形成。此外，利用 PEDOT:PSS 的塞贝克效应 ($13 \mu\text{V}/\text{K}$)，传感器可在自供电模式下检测应变和温度变化。Wang 等^[62]通过溶液处理法制备了干式自粘应变传感器，传感层包含 rGO、CNTs 和非粘性 WPU，具有高测量系数和宽传感范围，断裂伸长率达 1537%，GF 值 7.2~89。传感层涂有粘性 WPU，实现与皮肤保形接触 (图 8(d))。此传感器可监测多部位身体运动，如手指、手腕、膝盖、脚踝和肌肉，信号质量优于非粘性传感器，尤其适用于曲面和不规则皮肤变形。其粘附性使其能监测两个方向的运动并输出高质量信号，在电子皮肤领域具有广阔应用前景。电子皮肤在实际中的应用并不广泛，主要是电子元件的集成较为困难，可能涉及复杂且耗时的手动组装，阻碍了大面积设备制造和大规模生产。因此，电子皮肤正朝着微电子元件和高效集成化发展。

3.3 医疗健康

WPU 基柔性传感器在医疗健康领域应用广泛，可实时监测生理参数和活动状态，为医生和患者提供精准健康信息和医疗数据，用于健康监测、睡眠检测、康复辅助等。随着技术不断成熟，WPU 基柔性传感器在医疗健康领域的应用前景愈发广阔^[60]。Wang 等^[63]将 WPU、低共熔溶剂 (DES) 和单宁酸 (TA) 组合制成导电、自粘、非挥发、生物相容和可拉伸的共晶凝胶，适用于医疗健康监测。最佳配比下，凝胶断裂伸长率达 178%，离子导电率 $0.22 \text{ S}/\text{m}$ ，皮肤粘附力 $12.5 \text{ N}/\text{m}$ 。电阻随应变变化，可作保形应变传感器，精准监测大动作如手指弯曲和呼吸。同时，能精确检测细微的动脉搏动。此外，凝胶还可作为非易失性保形电极，长期连续监测表皮生理信号如心电图 (ECG) 和肌电图 (EMG) (图 9(a)、图 9(b))。Hao 等^[64]由

MXene/CNT/WPU 组成的柔性传感材料, 在较宽的传感范围内表现出超高的灵敏度 (485%), 应变时的应变系数达到 63~494。可以采集生物电, 例如 ECG、EMG、脑电图 (EEG), 即使在各种动态

干扰下也能提高保真度(图 9(c)~9(e))。对于医疗健康领域, 柔性传感器的实时反馈和长期监测格外重要, 因此, WPU 基柔性传感器可进行植入式设计, 对人体血糖、汗液、尿液进行高灵敏实时监测。



EMG—Electromyograph; AI_r —Radial artery augmentation index (Intensity ratio of peak 2 (P2) to peak 1 (P1)); ΔT_{DVP} —Interval between P1 and P2
 图 9 (a) 柔性传感器健康监测示意图^[63]; (b) 实时监测脉搏的反应速度^[63]; (c) 基于 SPRABE 的无线监测系统收集心电图 (ECG) 和跑步信号的示意图^[64]; (d) 用于心电图 (上) 和应变传感 (下) 模块的皮肤照片^[64]; (e) 以 $2\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速度运行 0 min、4 min、8 min、12 min、16 min、20 min 时的相对阻力变化情况^[64]

Fig. 9 (a) Flexible sensor health monitoring schematic^[63]; (b) Real-time monitoring of pulse response rate^[63]; (c) Schematic diagram of the SPRABE-skin based wireless monitoring system to collect electrocardiograph (ECG) and running signals^[64]; (d) Photographs of skin used for ECG (top) and strain sensing (bottom) modules^[64]; (e) Relative resistance variation at 0 min, 4 min, 8 min, 12 min, 16 min, 20 min of $2\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ running speed^[64]

4 总结和展望

近年来, 水性聚氨酯 (WPU) 基柔性复合传感材料在可穿戴电子设备、软体机器人、生物医药等领域得到广泛应用。本文综述了 WPU 基柔性传感器在导电材料、结构设计及其应用的最新进展。一方面, WPU 基质的结构设计对复合材料的传感性能、力学性能、热稳定性等具有重要的影响; 另一方面, 导电材料的结构设计及其与 WPU 复合方式极大影响复合材料的导电性、使用稳定性、兼容性等。然而, 尽管 WPU 基柔性传感材料得到了广泛的研究, 但 WPU 基质和导电材料的种类、结构及功能及应用场景等仍较为单一, 在实际应用时存在许多挑战。因此, 需要开发新型的 WPU 基质、导电材料及其复合方式, 并赋予复合材料

自愈、抗菌、水下粘附、超拉伸、抗疲劳等多功能, 实现高导电、灵敏、拉伸、可重复和线性度且无迟滞的多功能 WPU 基柔性传感器的精准构筑, 拓展其在生物传感、电化学传感等领域的应用。

参考文献:

[1] RIM Y S, BAE S H, CHEN H, et al. Recent progress in materials and devices toward printable and flexible sensors[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(22): 4415-4440.
 [2] PENG W, WU H. Flexible and stretchable photonic sensors based on modulation of light transmission[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(12): 1900329.
 [3] MENG K, XIAO X, WEI W, et al. Wearable pressure sensors for pulse wave monitoring[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(21): 2109357.

- [4] HAN S T, PENG H, SUN Q, et al. An overview of the development of flexible sensors[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(33): 1700375.
- [5] LIAO C, ZHANG M, YAO M Y, et al. Flexible organic electronics in biology: Materials and devices[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(46): 7493-7527.
- [6] CHOI S, LEE H, GHAFFARI R, et al. Recent advances in flexible and stretchable bio-electronic devices integrated with nanomaterials[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(22): 4203-4218.
- [7] BAYER O. Das di-isocyanat-polyadditionsverfahren (polyurethane)[J]. *Angewandte Chemie*, 1947, 59(9): 257-272.
- [8] 吴景, 曾威, 邝美霞, 等. 细菌纤维素-ZnO/水性聚氨酯复合薄膜的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(12): 3026-3034. WU Jing, ZENG Wei, KUANG Meixia, et al. Preparation and properties of bacterial cellulose-ZnO/waterborne polyurethane composite films[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(12): 3026-3034(in Chinese).
- [9] KANG S Y, JI Z, TSENG L F, et al. Design and synthesis of waterborne polyurethanes[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(18): 1706237.
- [10] EPTON R, MCLAREN J. Developments in polymer characterization[M]. London: Applied Science Publishers Ltd., 1978: 283.
- [11] AKINDOYO J O, BEG M, GHAZALI S, et al. Polyurethane types, synthesis and applications—A review[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(115): 114453-114482.
- [12] DAS A, MAHANWAR P. A brief discussion on advances in polyurethane applications[J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, 3(3): 93-101.
- [13] HU Z, YUAN Q, WANG D. Morphology of waterborne polyurethane/phenolic resin dispersion and the properties of its hybrid film with SiO₂[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2003(2): 195-200.
- [14] HONARKAR H. Waterborne polyurethanes: A review[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2018, 39(4): 507-516.
- [15] LIU X, HONG W, CHEN X. Continuous production of waterborne polyurethanes: A review[J]. *Polymers*, 2020, 12(12): 2875.
- [16] 杜峰, 方显力, 项尚林. 内交联型淀粉改性水性聚氨酯固沙剂的制备[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(12): 165-168, 174. DU Feng, FANG Xianli, XIANG Shanglin. Preparation of starch modified ecological sand-fixing agent[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 35(12): 165-168, 174(in Chinese).
- [17] XIA G, HU J, SUN Q, et al. Waterborne polyurethanes with novel chain extenders bearing multiple sulfonate groups[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 478: 147537.
- [18] TANAKA H, KUNIMURA M. Mechanical properties of thermoplastic polyurethanes containing aliphatic polycarbonate soft segments with different chemical structures[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2002, 42(6): 1333-1349.
- [19] SINGH A, KUMAR R, SONI P K, et al. Investigation of the effect of diisocyanate on the thermal degradation behavior and degradation kinetics of polyether-based polyurethanes[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2020, 59(12): 775-795.
- [20] RAHMAN M M. Synthesis and properties of waterborne polyurethane adhesives: Effect of chain extender of ethylene diamine, butanediol, and fluoro-butanediol[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2013, 27(23): 2592-2602.
- [21] YEN M S, KUO S C. Effects of mixing procedure on the structure and physical properties of ester-ether-type soft segment waterborne polyurethane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 61(10): 1639-1647.
- [22] TEE B C, OUYANG J. Soft electronically functional polymeric composite materials for a flexible and stretchable digital future[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(47): 1802560.
- [23] LIU X, TANG C, DU X, et al. A highly sensitive graphene woven fabric strain sensor for wearable wireless musical instruments[J]. *Materials Horizons*, 2017, 4(3): 477-486.
- [24] BOLAND C S, KHAN U, RYAN G, et al. Sensitive electromechanical sensors using viscoelastic graphene-polymer nanocomposites[J]. *Science*, 2016, 354(6317): 1257-1260.
- [25] XU S, FAN Z, LI C, et al. Investigation of strain sensing mechanisms on ultra-thin carbon nanotube networks with different densities[J]. *Carbon*, 2019, 155: 421-431.
- [26] LEE J, KWON H, SEO J, et al. Conductive fiber-based ultrasensitive textile pressure sensor for wearable electronics[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(15): 2433-2439.
- [27] TAMBURRANO A, PROIETTI A, FORTUNATO M, et al. Exploring the capabilities of a piezoresistive graphene-loaded waterborne paint for discrete strain and spatial sensing[J]. *Sensors*, 2022, 22(11): 4241.
- [28] YING S, LI J, HUANG J, et al. A flexible piezocapacitive pressure sensor with microsphere-array electrodes[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(11): 1702.
- [29] LI Y, SHI L, CHENG Y, et al. Development of conductive materials and conductive networks for flexible force sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140763.
- [30] YAO Z, FENG H, SHANG K, et al. Skin-like strain sensors based on multiwalled carbon nanotube/polydimethyl-

- siloxane composite films[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(8): 6550-6558.
- [31] WANG C, XIA K, WANG H, et al. Advanced carbon for flexible and wearable electronics[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(9): 1801072.
- [32] BURMISTROV I, GORSHKOV N, ILINYKH I, et al. Improvement of carbon black based polymer composite electrical conductivity with additions of MWCNT[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 129: 79-85.
- [33] HE H, ZHONG M, KONKOLEWICZ D, et al. Carbon black functionalized with hyperbranched polymers: Synthesis, characterization, and application in reversible CO₂ capture[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(23): 6810-6821.
- [34] CHEN S G, HU J W, ZHANG M Q, et al. Gas sensitivity of carbon black/waterborne polyurethane composites[J]. *Carbon*, 2004, 42(3): 645-651.
- [35] CHEN S G, HU J W, ZHANG M Q, et al. Improvement of gas sensing performance of carbon black/waterborne polyurethane composites: Effect of crosslinking treatment[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, 113(1): 361-369.
- [36] CAO G, HE G, LU L, et al. Hydrogen-bonded n-type waterborne polyurethane/lysine/single-walled carbon nanotube ternary composite: Combining excellent thermoelectric and stretchable properties toward self-powered temperature and strain sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145664.
- [37] XIA P, LIU P, WU S, et al. Highly stretchable and sensitive flexible resistive strain sensor based on waterborne polyurethane polymer for wearable electronics[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 221: 109355.
- [38] LIU M, LI Z, ZHAO X, et al. Fundamental insights into graphene strain sensing[J]. *Nano Letters*, 2020, 21(1): 833-839.
- [39] TU H, ZHOU M, GU Y, et al. Conductive, self-healing, and repeatable graphene/carbon nanotube/polyurethane flexible sensor based on Diels-Alder chemothermal drive[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 225: 109476.
- [40] 马鸿梁, 韩文佳, 鑫鑫, 等. 纸基柔性导电复合材料的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(8): 2446-2458.
MA Hongliang, HAN Wenjia, JING Xin, et al. Research progress of paper-based flexible conductive composite materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(8): 2446-2458(in Chinese).
- [41] KIM M S, RYU K M, LEE S H, et al. Influences of cellulose nanofibril on microstructures and physical properties of waterborne polyurethane-based nanocomposite films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 225: 115233.
- [42] ZHAI J, ZHANG Y, CUI C, et al. Flexible waterborne polyurethane/cellulose nanocrystal composite aerogels by integrating graphene and carbon nanotubes for a highly sensitive pressure sensor[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(42): 14029-14039.
- [43] JASIM S A, HADI J M, OPULENCIA M J C, et al. Nanocomposite electrocatalysts flame retardancy energy materials EMI shielding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 917(7): 456-472.
- [44] CAO J, JIANG Y, LI X, et al. A flexible and stretchable MXene/waterborne polyurethane composite-coated fiber strain sensor for wearable motion and healthcare monitoring[J]. *Sensors*, 2024, 24(1): 271.
- [45] KANG H, BUCHMAN J T, RODRIGUEZ R S, et al. Stabilization of silver and gold nanoparticles: Preservation and improvement of plasmonic functionalities[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 119(1): 664-699.
- [46] WU G, LI J, ZHANG Q. Synergistic effect of multiple hydrogen bond and disulfide bond on healing waterborne conductive polyurethane composite[J]. *Polymer*, 2022, 258: 125240.
- [47] NIU H, LI J, SONG X, et al. Multifunctional aqueous polyurethanes with high strength and self-healing efficiency based on silver nanowires for flexible strain sensors[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, 26(3): 2175-2189.
- [48] DENG H, CHEN Q, XIE F, et al. Castor oil-based waterborne polyurethane/tunicate cellulose nanocrystals nanocomposites for wearable strain sensors[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 302: 120313.
- [49] BAHARFAR M, KALANTAR-ZADEH K. Emerging role of liquid metals in sensing[J]. *ACS Sensors*, 2022, 7(2): 386-408.
- [50] ZHANG E, LIU X, LIU Y, et al. Highly stretchable, bionic self-healing waterborne polyurethane elastic film enabled by multiple hydrogen bonds for flexible strain sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(40): 23055-23071.
- [51] ZANARDI C, TERZI F, SEEBER R. Polythiophenes and polythiophene-based composites in amperometric sensing[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405: 509-531.
- [52] YU X, YANG H, YE Z, et al. Ultra-tough waterborne polyurethane-based graft-copolymerized piezoresistive composite designed for rehabilitation training monitoring pressure sensors[J]. *Small*, 2023, 19(42): 2303095.
- [53] WEN N, FAN Z, YANG S, et al. High-performance stretchable thermoelectric fibers for wearable electronics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 130816.
- [54] HOFMANN A I, CLOUTET E, HADZIIOANNOU G. Materials for transparent electrodes: From metal oxides to organic alternatives[J]. *Advanced Electronic Materials*,

- 2018, 4(10): 1700412.
- [55] WU L, XU C, FAN M, et al. Lotus root structure-inspired Ti_3C_2 -MXene-based flexible and wearable strain sensor with ultra-high sensitivity and wide sensing range[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 152: 106702.
- [56] PU J H, ZHAO X, ZHA X J, et al. Multilayer structured AgNW/WPU-MXene fiber strain sensors with ultrahigh sensitivity and a wide operating range for wearable monitoring and healthcare[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(26): 15913-15923.
- [57] ZHOU R, LI P, FAN Z, et al. Stretchable heaters with composites of an intrinsically conductive polymer, reduced graphene oxide and an elastomer for wearable thermotherapy[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(6): 1544-1551.
- [58] LIN M, ZHENG Z, YANG L, et al. A high-performance, sensitive, wearable multifunctional sensor based on rubber/CNT for human motion and skin temperature detection[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(1): 2107309.
- [59] WEN X, DENG Z, WANG H, et al. High strength, self-healing sensitive ionogel sensor based on MXene/ionic liquid synergistic conductive network for human-motion detection[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2023, 11(47): 11251-11264.
- [60] HEIDARI H. Electronic skins with a global attraction[J]. *Nature Electronics*, 2018, 1(11): 578-579.
- [61] XU S, FAN Z, YANG S, et al. Flexible, self-powered and multi-functional strain sensors comprising a hybrid of carbon nanocoils and conducting polymers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126064.
- [62] WANG S, FANG Y, HE H, et al. Wearable stretchable dry and self-adhesive strain sensors with conformal contact to skin for high-quality motion monitoring[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(5): 2007495.
- [63] WANG S, CHENG H, YAO B, et al. Self-adhesive, stretchable, biocompatible, and conductive nonvolatile eutectogels as wearable conformal strain and pressure sensors and biopotential electrodes for precise health monitoring[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(17): 20735-20745.
- [64] HAO Y, YAN Q, LIU H, et al. A stretchable, breathable, and self-adhesive electronic skin with multimodal sensing capabilities for human-centered healthcare[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(44): 2303881.