

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.09.002

聚氨酯/漆酚-铜-炭黑复合膜的制备及其柔性应变传感器应用

李沛泽¹, 林祥德²

(1.上海工程技术大学机械与汽车工程学院,上海 201620; 2.上海健康医学院医疗器械学院,上海 201318)

摘要:为解决柔性应变传感器在高灵敏度、宽线性工作区和长期稳定性之间难以兼顾的问题,本文以静电纺丝制备的热塑性聚氨酯(TPU)纳米纤维膜为柔性基底,通过超声吸附将炭黑(CB)锚定于纤维表面,并引入漆酚(U)作为界面黏附与固化调控组分,进一步构筑纳米铜-CB杂化导电网络,获得TPU/U-Cu-CB复合敏感层。采用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、接触角测量及力学和电学性能测试对复合材料的微观形貌、化学结构、表面润湿性及传感性能进行了表征。结果表明,当漆酚、纳米铜和CB的质量比为2:1:1时,复合体系兼顾了较高强度和良好延展性;所制备传感器在0~100%应变范围内表现出较高的线性响应,灵敏度为18.25,响应/恢复时间约为400 ms,且输出信号在连续循环加载测试中未出现明显波动。此外,该传感器可用于监测手指弯曲、膝关节运动及发声等人体活动。研究表明,漆酚界面改性结合金属-碳杂化导电网络,有助于提高传感器的灵敏度与循环稳定性,为工程塑料基柔性应变传感器的设计提供了新思路。

关键词: 柔性应变传感器;静电纺丝;热塑性聚氨酯;漆酚;纳米铜;炭黑;运动监测

中图分类号: TP212 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)09-0013-10

Preparation of polyurethane/urushiol-Cu-carbon black composite film and its application in flexible strain sensors

LI Peize¹, LIN Xiangde²

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

2. School of Medical Instrument, Shanghai University of Medicine & Health Sciences, Shanghai 201318, China)

Abstract: To address the difficulty of simultaneously achieving high sensitivity, a wide linear working range, and long-term stability in flexible strain sensors, thermoplastic polyurethane (TPU) nanofibrous membranes were prepared by electrospinning and used as flexible substrates. Carbon black (CB) was anchored onto the fiber surfaces by ultrasonic adsorption, and urushiol (U) was introduced as an interfacial adhesion and curing-regulation component. A hybrid conductive network was further constructed to obtain a TPU/U-Cu-CB composite sensing layer. The microstructure, chemical structure, surface wettability, and sensing performance of the composites were characterized by Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), contact angle measurement, as well as mechanical and electrical tests. The results show that, at a urushiol:copper nanoparticle : CB mass ratio of 2 : 1 : 1, the composite exhibits a good balance between relatively high strength and good ductility. Within the strain range of 0 to 100%, the prepared sensor exhibits a high linear response, with a gauge factor of 18.25 and a response/recovery time of approximately 400 ms, and no obvious fluctuation in output signal during continuous cyclic loading. In addition, the sensor can be used to monitor human activities such as finger bending, knee movement, and vocalization. These results indicate that the combination of urushiol interface modification and a metal-carbon hybrid conductive network helps to improve the sensitivity and cyclic stability of the sensor, providing a new approach for the design of engineering-plastic-based flexible strain sensors.

Keywords: flexible strain sensor ; electrospinning ; thermoplastic polyurethane ; urushiol ; Cu nanoparticles ; carbon black ; motion monitoring

基金项目: 国家自然科学基金项目(22008151),上海市曙光计划项目(25SG53)

通信作者: 林祥德,副教授,硕士生导师,主要研究方向为生物医用材料与柔性电子器件

收稿日期: 2026-07-13

引用格式: 李沛泽,林祥德.聚氨酯/漆酚-铜-炭黑复合膜的制备及其柔性应变传感器应用[J].工程塑料应用,2026,54(9):13-22.

LI Peize, LIN Xiangde. Preparation of polyurethane/urushiol-Cu-carbon black composite film and its application in flexible strain sensors[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(9): 13-22.

柔性应变传感器能将机械形变转换为电信号,在可穿戴电子、软体机器人和人机交互等领域应用广泛。如何在保证高灵敏度的同时实现宽线性响应和长期稳定,是当前研究的难点之一^[1]。与传统的刚性金属或半导体传感器相比,基于弹性聚合物基体的电阻式柔性传感器具有拉伸倍率高、灵敏度高、力学适配性好等特点^[2]。静电纺丝导电聚合物应变传感器近年来发展迅速,其中热塑性聚氨酯(TPU)因弹性好、可纺性高而被广泛用作柔性基底^[3-5]。目前,研究人员多采用TPU等弹性聚合物作为柔性基底,通过引入碳纳米管(CNT)、炭黑(CB)、二维过渡金属碳化物/氮化物/碳氮化物(MXene)或金属纳米线等导电填料构建导电网络,实现由机械形变向电信号的转换^[6]。然而,导电网络在大形变过程中的失稳与损伤往往会导致传感性能下降,从而限制其长期稳定应用。

柔性应变传感器的循环寿命很大程度上取决于导电填料与柔性基底之间的界面稳定性。Ren等^[6]研究发现,TPU等弹性基底表面能较低,传统CB等导电填料通常仅依靠微弱的物理吸附沉积于基底表面。在经历反复的大应变循环测试后,导电层易因疲劳应力发生剥落、分层或不可逆的裂纹扩展,引起信号的非线性漂移。因此,引入具有强黏附功能的界面改性剂以强化导电网络与基底之间的化学锚定力,已被证实是一种可行方案。

漆酚(U)是天然生漆中的主要活性组分,属于含有长链侧基的邻苯二酚类化合物,兼具良好的成膜能力和界面黏附性能。Chen等^[7]研究发现,漆酚衍生材料中的酚羟基结构有利于增强界面结合效果,并在柔性电子器件和功能涂层领域表现出较好的应用前景。漆酚分子中的酚羟基能够与极性基底产生氢键等界面作用,同时在氧化固化过程中逐步形成交联网络结构^[8]。类似地,Zhang等^[9]在多巴胺改性TPU体系中发现,邻苯二酚结构能够有效提高界面结合强度。固化后的漆酚层不仅能够改善导电填料在基底表面的附着状态,而且有助于提高复合体系的界面稳定性和环境适应性。另一方面,多尺度导电组分构建的杂化导电网络被认为是改善柔性传感器综合性能的有效途径。李华等^[10]在导电高分子基柔性应变传感材料研究进展中指出,通过不同类型导电填料的协同作用构筑多级导电通路,有利于兼顾传感器的灵敏度、线性度和稳定性。与

多巴胺等常见邻苯二酚改性剂相比,漆酚的长烷基侧链赋予其疏水特性,与疏水的CB和TPU基底界面相容性更好;同时其侧链含不饱和双键,氧化固化后可形成三维交联网络,将导电填料锁定于纤维表面,而多巴胺仅为线性自聚物,难以形成类似的网络结构。因此,将纳米铜与碳基填料引入同一体系,通过不同尺度导电组分之间的协同效应构筑杂化导电网络,有望改善导电通路在拉伸过程中的连续性,并进一步优化器件的传感性能。

针对柔性应变传感器中界面结合能力不足以及线性响应范围受限等问题,本研究以静电纺丝TPU纳米纤维膜为柔性支撑骨架,设计并构建了一种基于U-Cu-CB三元复合导电层的柔性应变传感体系。采用浸渍-超声辅助方法将漆酚引入导电层,通过其氧化固化形成的界面层提高导电组分在纤维表面的附着稳定性。同时利用纳米铜与CB的协同作用构筑分级导电网络,以降低导电通路在大变形条件下发生失效的风险,从而提高复合体系的电学稳定性。为考察漆酚与纳米铜各自的贡献,设置了TPU/CB(无漆酚、无纳米铜)、TPU/U-CB(含漆酚、无纳米铜)和TPU/U-Cu-CB三组对照。漆酚为绝缘组分,其交联网络兼具界面锚固与力学增强作用,通过邻苯二酚基团与Cu配位、与CB疏水结合,使Cu-CB以络合形式稳定附着于纤维表面^[11]。本研究采用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等对复合纤维膜的微观形貌与化学结构进行了表征,并结合力学和电学性能测试,分析了漆酚界面改性对导电网络稳定性的影响及其在动态应变下的传感机理。重点考察漆酚界面层对导电网络稳定性的调控作用,以及复合材料在动态应变条件下的响应行为。研究结果可为工程塑料基柔性应变传感材料的结构设计与性能优化提供参考。

1 实验材料及方法

1.1 主要原材料

无水乙醇:纯度100%,Sigma-Aldrich(上海)贸易有限公司;

四氢呋喃(THF):186562,纯度99.9%,Sigma-Aldrich(上海)贸易有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):227056,纯度99.8%,Sigma-Aldrich(上海)贸易有限公司;

漆酚:纯度99.9%,武汉华翔科洁生物技术有限公司;

CB:XF115,江苏先丰纳米材料科技有限公司;
TPU:Elastollan 1095A,德国巴斯夫股份公司;
纳米铜胶体:XFJ11,江苏先丰纳米材料科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

扫描电子显微镜(SEM):Regulus8100,日本Hitachi公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum Two DTGS,PerkinElmer Llantrisant UK;

接触角测角仪:SDC-200S,东莞SINDIN晟鼎精密有限公司;

数控超声波清洗器:KQ2200DV,昆山市超声仪器有限公司;

磁力搅拌器:CT-1AT,亚速旺上海商贸有限公司;

高压静电纺丝机:YFSP-T,天津云帆科技有限公司;

磁力加热搅拌器:RSH-1DR,亚速旺上海商贸有限公司;

电子天平:FR124CN,奥豪斯仪器(常州)有限公司;

柔性电子测试仪:FT2000,上海幂方电子科技有限公司;

数字万用表:DMM6500,美国吉时利仪器公司。

1.3 材料制备

本研究采用“静电纺丝构建柔性基底+导电填料复合”的方法制备TPU/U-Cu-CB复合导电材料,TPU/U-Cu-CB纤维膜制备流程如图1所示。

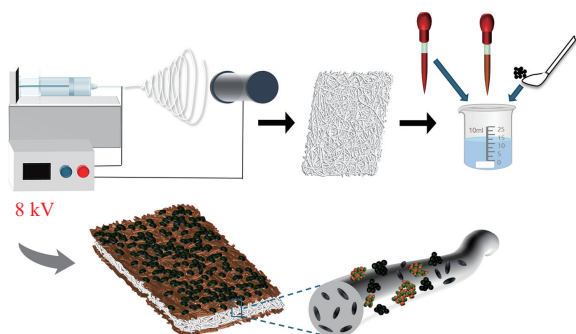


图1 TPU/U-Cu-CB纤维膜制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of TPU/U-Cu-CB

(1)TPU静电纺丝基底制备:将TPU颗粒按质量分数20%溶解于10 mL DMF/THF混合溶剂(体积比1:1)中,在室温下磁力搅拌30 min,直至完全溶解,

得到均一纺丝溶液。将溶液转移至注射器中,采用静电纺丝设备进行纺丝,主要工艺参数如下:针筒规格为21G,TPU溶液的推料速率为0.002 mm/s,施加电压为8 kV,将铝箔放置在滚筒上作为收集装置,滚筒转速300 r/min,相对温度和湿度为35 °C和40%,基底制备时间8 h,得到均匀稳定的TPU纤维膜,将其放入80 °C烘箱6 h,以去除残余溶剂。

(2)导电填料分散液制备:分别称取0.05 g CB和0.05 g 纳米铜胶体加入烧杯中,加入10 mL 无水乙醇以获得稳定均匀的导电填料溶液,在保持纳米铜和CB添加量不变的条件下,使用胶头滴管加入漆酚,使漆酚、纳米铜、CB的质量比($m_U:m_{Cu}:m_{CB}$)分别为1:1:1、2:1:1和4:1:1(对应漆酚在三元导电填料体系中的质量分数分别为33.3%、50.0%和66.7%)。放入磁子并搅拌10 min,可以观察到溶液完全变黑并分散均匀。

(3)导电网络构建:将(1)制备好的TPU纤维膜放入无水乙醇中浸泡20 s以去除表面杂质,之后将TPU纤维膜加入(2)制备好的导电填料溶液中并超声处理45 min,得到TPU/U-Cu-CB复合纤维膜,可以观察到TPU纤维薄膜由白色转变为黑色,表明导电填料被锚定在TPU纤维薄膜的表面。超声处理后,用无水乙醇洗涤TPU纤维膜两次。在烘箱中放入300 mL水以提供75%及以上的湿度环境,70 °C加热6 h。

(4)为便于表述,将上述三种样品按漆酚与纳米铜、CB的质量比分别记为TPU/ U_1 -Cu₁-CB₁($m_U:m_{Cu}:m_{CB}=1:1:1$)、TPU/ U_2 -Cu₁-CB₁($m_U:m_{Cu}:m_{CB}=2:1:1$)和TPU/ U_4 -Cu₁-CB₁($m_U:m_{Cu}:m_{CB}=4:1:1$)。

(5)作为对照,分别制备了TPU/CB和TPU/U-CB样品。TPU/CB制备方法与TPU/U-Cu-CB相同,但不添加漆酚和纳米铜;TPU/U-CB制备方法相同,添加漆酚但不添加纳米铜,漆酚添加量与TPU/ U_2 -Cu₁-CB₁样品保持一致。

1.4 测试与表征

1.4.1 FTIR 测试

采用FTIR 仪对纯纤维膜和复合纤维膜的薄膜特征峰进行分析。将纤维膜样品置于仪器样品台中进行测试,扫描范围为500 ~ 4 000 cm^{-1} ,扫描频数为32次,分辨率为4 cm^{-1} 。

1.4.2 接触角测试

采用接触角测量仪对纯TPU及不同漆酚添加

量复合纤维膜的表面润湿性进行测试。测试过程中采用去离子水作为测试液体,单次液滴体积为10 μL ,将水滴加于纤维膜表面,待液滴稳定后记录水接触角。

1.4.3 SEM测试

采用SEM观察TPU及不同漆酚添加量复合纤维膜的表面形貌。分别取TPU、TPU/ U_1 -Cu $_1$ -CB $_1$ 、TPU/ U_2 -Cu $_1$ -CB $_1$ 和TPU/ U_4 -Cu $_1$ -CB $_1$ 纤维膜样品,固定于SEM样品台并进行喷金处理2 min,在加速电压10 kV下观察,记录纤维形貌及导电填料在纤维表面的分布情况。

1.4.4 力学性能测试

参照GB/T 1040.3—2006,采用材料万能试验机对TPU、TPU/CB、TPU/U-CB及TPU/U-Cu-CB纤维膜进行拉伸性能测试。试样尺寸为40 mm $\times$ 10 mm,夹具间距为15 mm,拉伸速率设定为50 mm/min。

1.4.5 传感器测试

在TPU/U-Cu-CB纤维膜两端分别粘贴铜箔作为电极,并连接导电线,将导电线分别与吉时利数字万用表(DMM6500)的正、负电极夹相连。将制备好的纤维膜安装于柔性电子测试仪(FT2000)上,拉伸速率为10 mm/s。

1.4.6 导电层界面结合性能测试

采用胶带粘贴剥离法评价导电层与TPU纤维基底之间的界面结合性能。将透明胶带平整贴附于纤维膜表面,并采用500 g砝码均匀加压15 min,使胶带与纤维膜充分接触;随后沿180°方向快速撕离胶带,观察剥离后纤维膜表面导电层的脱落情况,并分别测试剥离处理前后的电阻值。

2 结果与分析

2.1 材料形貌分析

图2为纯TPU及不同漆酚添加量下TPU/U-Cu-CB复合纤维膜的SEM照片。纯TPU纤维(图2a)表面光滑、直径均匀,呈随机取向的三维交织网络,纤维间搭接形成连续多孔骨架。如图2b所示,当 $m_U:m_{Cu}:m_{CB}$ 为1:1:1时,纤维表面粗糙度增加,大量颗粒状附着物均匀分布在纤维表面,表明漆酚促进了纳米铜和CB在TPU纤维上的吸附。此时纤维网络基本保持完整,仍保留较大的孔隙结构,为后续材料变形提供了空间基础。当 $m_U:m_{Cu}:m_{CB}$ 为2:1:1时(图2c),纤维表面的导电颗粒进一步增多,相邻纤维之间通过颗粒堆积形成桥接,导电组分在纤维网络

中的分布趋于连续。导电填料均匀附着于纤维表面,并形成较连续的导电包覆层。当 $m_U:m_{Cu}:m_{CB}$ 为4:1:1时,如图2d所示,纤维表面包覆层进一步增厚,但局部开始出现团聚,部分孔隙被填充。过量漆酚可能导致导电组分局部聚集,并对纤维网络原有的多孔结构产生一定影响。

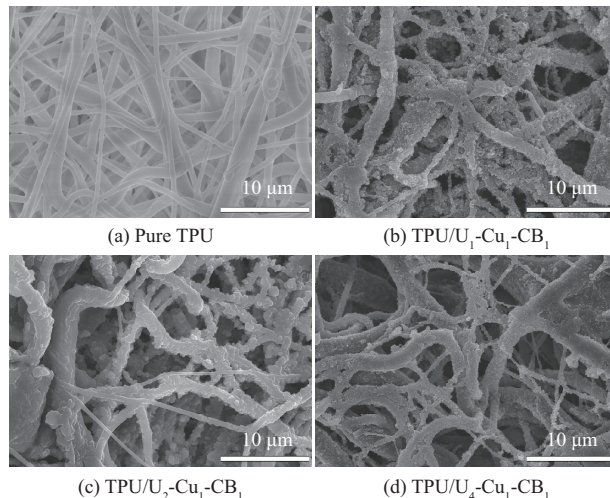


图2 纯TPU和三种不同漆酚含量纤维膜的SEM图像

Fig. 2 SEM images of pure TPU and three fiber membranes with different urushiol contents

综合来看,漆酚的引入改善了导电填料在TPU纤维表面的附着与分布状态。随着漆酚添加量增加,纤维表面的导电颗粒逐渐增多,导电组分在纤维网络中的覆盖程度不断提高。在 $m_U:m_{Cu}:m_{CB}$ 为2:1:1条件下,导电组分分布较均匀、纤维网络较完整,在保持多孔骨架结构的同时形成较连续的表面覆盖层,为后续导电网络的构建提供了结构基础。

2.2 材料红外光谱分析

采用FTIR对复合纤维膜的化学结构进行表征,结果如图3所示,其中红色谱线为纯TPU纤维膜,黑色谱线为TPU/U-Cu-CB复合纤维膜。与纯TPU相比,TPU/U-Cu-CB复合纤维膜在1 595.4 cm^{-1} 处出现明显吸收峰,可归属于漆酚芳环结构中的C=C骨架振动^[12]。此外,在2 978.8 cm^{-1} 和2 889.4 cm^{-1} 附近观察到较明显的C—H伸缩振动吸收峰,对应于漆酚分子长链烷基结构中的C—H振动特征。与此同时,1 021.9 cm^{-1} 附近的吸收峰可归属于C—O—C相关振动。上述特征峰的出现表明漆酚已成功引入TPU/U-Cu-CB复合体系。引入漆酚后,TPU主要吸收峰位置未发生明显变化,说明TPU主体结构保持稳定,漆酚的引入未导致明显的新官能团产生。

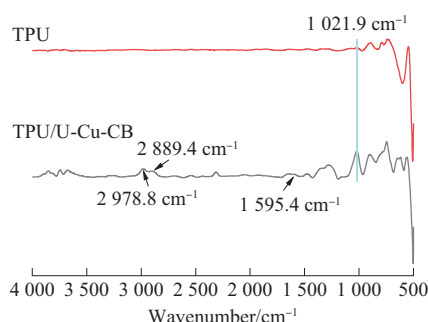


图3 TPU和TPU/U-Cu-CB的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of TPU and TPU/U-Cu-CB

2.3 材料表面润湿性能分析

为进一步考察漆酚改性对纤维膜表面润湿性的影响,对纯TPU及不同漆酚添加量的TPU/U-Cu-CB复合纤维膜进行水接触角(WCA)测试,结果如图4所示。纯TPU纤维膜的接触角为 97.1° (图4a),表明其表面呈疏水特性。引入漆酚和导电填料后,纤维膜表面接触角明显增大:当 $m_U:m_{Cu}:m_{CB}$ 为1:1:1时,接触角升高至 139.6° (图4b);当 $m_U:m_{Cu}:m_{CB}$ 为2:1:1和4:1:1时,接触角分别达到 141.3° 和 141.1° (图4c和图4d),均保持在 140° 以上。

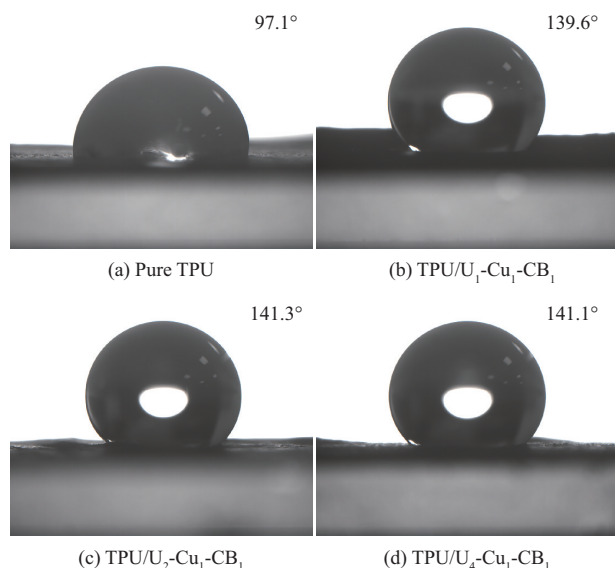


图4 纯TPU和三种不同漆酚含量纤维膜的WCA图像

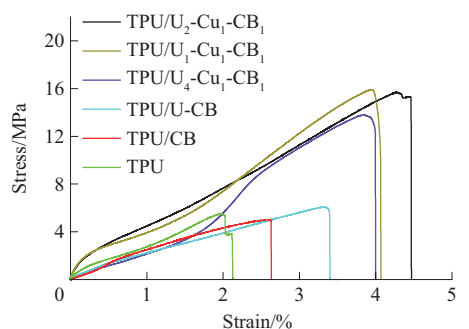
Fig. 4 WCA images of pure TPU and three fiber membranes with different urushiol contents

接触角的增大主要与两方面有关:一是漆酚分子含有的长烷基侧链($C-C_{17}$)具有低表面能特性^[13],其引入显著降低了纤维膜的表面自由能;二是结合SEM形貌分析可知,漆酚的加入使纤维表面被导电颗粒和漆酚包覆层覆盖,表面粗糙度明显增加。根据Cassie-Baxter模型^[14],表面粗糙度增加有利于空

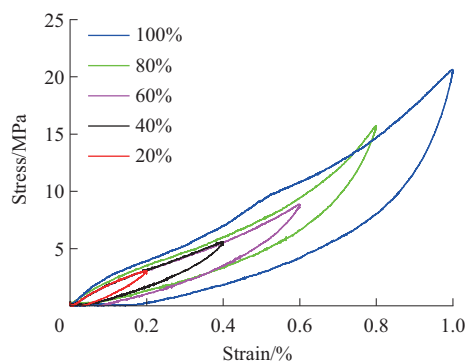
气在液滴与固体表面之间的滞留,从而提高表观接触角。因此,漆酚改性显著提高了TPU纤维膜的疏水性能,使其接触角由 97.1° 提高至 140° 以上。这种较高的疏水性有助于降低环境湿度对材料表面状态的影响。为考察漆酚改性对材料综合性能的影响,进一步对复合纤维膜进行了力学性能测试。

2.4 材料力学性能表征

图5为不同材料的力学性能对比测试。如图5a所示,通过对比TPU/CB与TPU/U-CB可知,加入漆酚后拉伸强度与断裂伸长率均有明显提高,验证了漆酚的界面锚固与增强相作用;TPU/U-CB与TPU/U-Cu-CB相比,引入纳米铜后断裂伸长率进一步提升,体现了纳米铜的应力桥接效果。对比不同含量的漆酚体系可以发现,过低或过高的漆酚浓度均不利于力学性能的进一步优化。 $m_U:m_{Cu}:m_{CB}$ 为1:1:1时,虽然拉伸强度与 $m_U:m_{Cu}:m_{CB}$ 为2:1:1体系相近,但其模量略低,反映出界面处的应力传递效率尚不充分;而当 $m_U:m_{Cu}:m_{CB}$ 为4:1:1时,曲线表现出明显的脆性特征,其最大拉伸强度下降至13.8 MPa,且断裂伸长率也出现了显著回落。这可能与过量漆酚导致导电组分局部聚集有关,从而对基体中的应力传递产生一定影响。



(a) Mechanical property testing of different materials



(b) Cyclic tensile test of TPU/U₂-Cu₁-CB₁

图5 不同材料的力学性能对比测试

Fig. 5 Comparison test of mechanical properties of different materials

综上所述,使用 $m_U:m_{Cu}:m_{CB}$ 为 2:1:1 的三元复合体系纤维膜表现出较好的强度—延展性平衡特征。与 TPU/CB 及 TPU/U-CB 体系相比, $m_U:m_{Cu}:m_{CB}$ 为 2:1:1 的改性样品表现出更优的综合力学性能,为后续循环变形测试提供了良好的力学基础。因此选择使用 TPU/ U_2 - Cu_1 - CB_1 纤维膜进行力学循环测试,测试其在 20%、40%、60%、80% 和 100% 不同梯度应变下的循环拉伸-卸载曲线。

如图 5b 所示,随着应变的增加,材料的滞后环面积逐渐增大,表现出典型的黏弹性特征^[15]。然而,各级曲线在卸载后均能较好地返回原点,说明该复合体系具有较好的机械回复性和结构稳定性,为后续稳定的应变响应提供了结构支撑。

3 传感器的传感性能

3.1 传感原理与灵敏度定义

柔性应变传感器的性能通常采用灵敏度 (Gauge Factor) 表征,计算公式见式(1)。

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

式中: K_{GF} 为灵敏度; R_0 为传感器在初始状态下的电阻值; ΔR 为应变作用下电阻的变化量; ε 为应变,即应变作用下试样长度变化量与试样的初始长度之比($\Delta L/L_0$)。

对于以百分比(%)表示的应变,拟合曲线斜率与灵敏度之间存在直接对应关系。通过线性拟合,可以获得该材料在特定变形区间内的电学响应特性,这种线性关系不仅反映了导电网络对形变的跟随能力,也为后续信号解调提供了物理基础。

3.2 导电网络响应分析

结合 SEM 形貌及电学性能测试结果推测,漆酚界面改性及 Cu-CB 杂化导电网络的协同作用可能是该复合体系获得较好传感性能的重要原因。在柔性导电复合材料中,导电填料与柔性基体之间的界面稳定性被认为是影响柔性应变传感器循环稳定性与信号可靠性的重要因素之一^[16]。漆酚分子富含酚羟基结构,在固化过程中能够形成具有一定界面黏附作用的包覆层,有助于提高导电填料在 TPU 纤维表面的附着稳定性。结合 SEM 结果可以发现,加入漆酚后导电颗粒在纤维表面的分布更加均匀,导电层连续性有所改善,这可能有利于维持拉伸过程中导电网络的稳定性。

对于该复合体系而言,电学响应主要来源于 Cu-CB 杂化导电网络(漆酚为绝缘组分,不参与导

电)。当外加应变作用于传感器时,纤维网络发生形变,导电颗粒之间的接触状态随之改变,局部颗粒间距逐渐增大,使导电通路发生动态变化,从而引起电阻增加。这种响应行为通常认为与导电颗粒接触电阻变化及电子隧穿效应共同有关^[17-18],这一规律在导电复合材料柔性应变传感器中已有广泛报道。

结合 SEM、力学及电学测试结果可以发现,漆酚添加量对导电层形貌及复合体系性能具有明显影响。当漆酚添加量较低时,导电颗粒在纤维表面的覆盖程度有限;随着漆酚含量增加,导电层连续性得到改善,复合材料表现出较好的力学性能和稳定的电学响应;继续增加漆酚用量后,导电颗粒出现局部团聚(与 SEM 结果一致),材料力学性能随之下降,表明过量的漆酚反而破坏导电网络的结构。因此,将漆酚添加量控制在适中水平,能最大程度发挥其界面锚固作用以及与 Cu-CB 杂化网络的协同效应,从而提升复合体系的综合性能^[19],能够为宽量程应变监测提供结构基础^[20]。

进一步结合 TPU/CNT/CB^[21]、TPU/CNT/银纳米线(Silver Nanowires, AgNWs)^[22] 及 TPU/MXene/CNT^[23]等柔性导电复合体系的相关研究可以发现,优化导电填料的分布状态并提高导电层与柔性基体之间的界面稳定性,是改善柔性应变传感器综合性能的重要途径。本研究所得结果与已有研究报道的规律基本一致^[24]。表明漆酚界面改性结合 Cu-CB 杂化导电网络有助于改善 TPU 基柔性应变传感器的综合性能。

需要说明的是,本文关于导电网络响应过程的分析主要依据 SEM 形貌、电学性能测试结果及相关文献进行讨论,尚缺少原位拉伸表征等直接证据,相关微观演变过程仍有待进一步研究。

3.3 柔性应变传感器的性能测试

针对 $m_U:m_{Cu}:m_{CB}$ 为 2:1:1 的优化样本,对其进行了机电转换行为与长期服役稳定性测试。如图 6a 所示,在 0~100% 的应变范围内,相对电阻变化率表现出明确的线性增长趋势,其线性相关系数为 0.985。Kotrotsos 等^[25]在 SWCNT/TPU 静电纺丝体系中同样获得了 0.98 以上的线性相关系数。经拟合计算,该传感器的灵敏度为 18.25,且在 0~100% 应变范围内表现出较好的线性响应特征,有利于后续应变信号的识别与处理^[26]。

该传感器在不同应变梯度条件下表现出较好的响应重复性,与已有Ni/CB柔性导电复合体系报道的梯度响应规律一致^[27-28]。如图6b所示,当施加10%~100%的阶梯循环应变时,输出信号具有显著的梯度区分度。在各级应变循环中, $\Delta R/R_0$ 的峰值高度保持一致且波形规整,表明由漆酚、纳米铜和CB构成的导电网络在不同应变条件下能够保持较稳定的响应行为。

关于传感器的响应时间,图6c表明该传感器具有较快的响应与恢复能力。在瞬时应力刺激下,传

感器的响应时间与恢复时间均在400 ms左右。这可能与TPU纳米纤维基底良好的弹性回复能力以及漆酚界面层增强导电填料附着稳定性有关^[29]。

为进一步评估传感器在不同应变水平下的响应稳定性,对 $m_U:m_{Cu}:m_{CB}$ 为2:1:1的加载体系开展了20%~100%阶梯应变持载测试(每级1 min)。如图6d所示,随着应变逐级增加,电阻变化率($\Delta R/R_0$)呈现清晰的分段式上升特征,且各持载阶段信号保持高度稳定,无明显漂移,表明Cu-CB协同导电网络在静态加载条件下的机电响应稳定性较好。

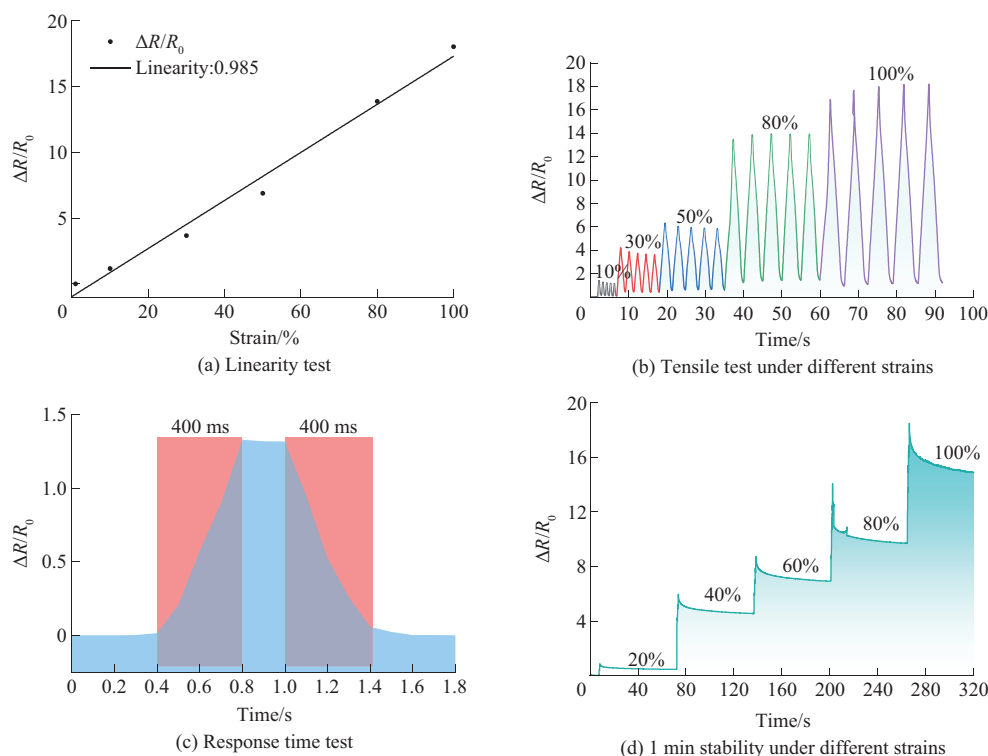


图6 TPU/U₂-Cu₁-CB₁传感器传感性能测试

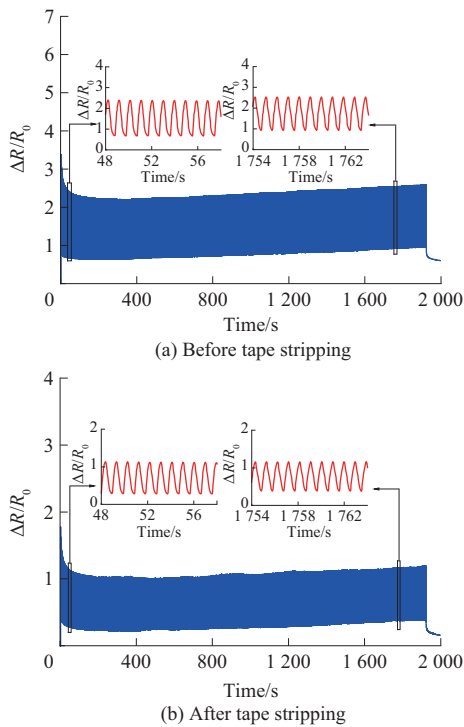
Fig. 6 Sensor performance test of TPU/U₂-Cu₁-CB₁ sensor

上述阶梯应变持载测试验证了传感器在静态加载条件下具有良好的响应稳定性。在此基础上,进一步对同一纤维膜进行了两次各2 000次的循环拉伸-卸载测试。首次循环用于判断传感器在动态载荷作用下的长期服役稳定性;完成第一次测试后,对样品进行胶带粘贴-剥离处理(500 g砝码加压15 min后以180°方向撕离)以模拟表面摩擦磨损,随后再次进行2 000次循环测试,以考察表面损伤对传感器电学性能的影响。

图7a和图7b分别为胶带剥离前后传感器2 000次循环测试过程中相对电阻变化率($\Delta R/R_0$)随时间的变化曲线。可以看出,两种状态下传感器均能够保持稳定的周期性响应,整个循环过程中未出现明

显的基线漂移或信号衰减现象。对两组曲线的局部放大结果进行比较可以发现,其峰值幅度及波形形貌均保持较好的一致性,说明胶带剥离模拟机械损伤未对传感器的应变响应行为产生明显影响。

结合两次循环测试结果可以看出,导电层在反复拉伸及胶带剥离处理后仍能够保持稳定的导电状态,这可能与漆酚界面层提高导电填料在纤维表面的附着稳定性有关。长期服役稳定性是评价柔性应变传感器实际应用价值的重要指标之一^[30]。此外,Ahmed等^[31]指出,柔性应变传感器的发展趋势已逐渐由单一性能提升转向灵敏度、检测范围、响应速度及使用寿命等多性能协同优化。综合上述测试结果可知,漆酚界面改性提高了导电网络在长期

图7 TPU/U₂-Cu₁-CB₁的循环稳定性测试Fig. 7 Cyclic stability test of TPU/U₂-Cu₁-CB₁

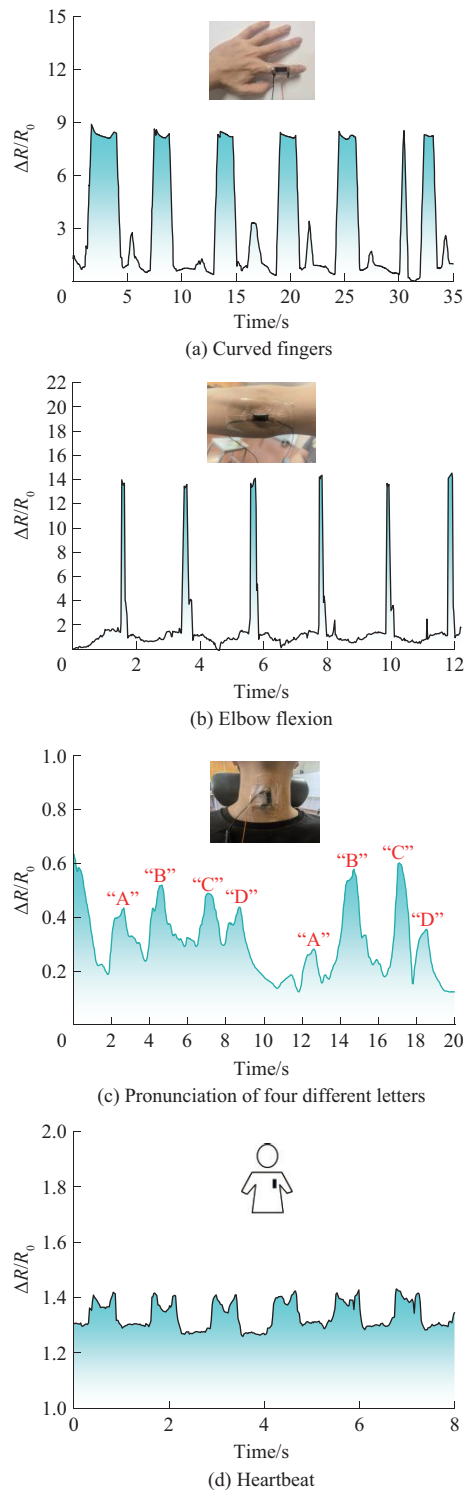
循环变形及表面摩擦条件下的稳定性,为柔性应变传感器的长期可靠工作提供了实验依据。

4 传感器的应用测试

在前文结果基础上,进一步将优化样品封装后用于人体运动监测,以考察其实际穿戴性能。将传感器贴附于食指远指端关节(Distal fingertip joint, DIP)上方,随着手指在0°~90°周期性弯曲与伸展,器件输出信号能够稳定跟随运动变化。由图8a可知,多个循环之间波形一致性较好,能够跟随细小关节动作变化^[32]。

如图8b所示,随手臂弯曲—伸展动作进行,输出信号随关节弯曲程度增加而明显变化,能够反映大幅度关节运动产生的应变变化。结合前述力学测试结果可以看出,传感器在较大形变下仍能保持连续稳定工作,未出现信号中断或明显基线漂移。

进一步将其用于喉部发声检测^[33],结果如图8c所示,器件能够对不同音节发声过程中的细微肌肉振动产生清晰响应。为进一步验证传感器对周期性微小形变的响应能力,将其贴附于模拟起搏装置表面进行体外测试,结果如图8d所示,传感器能够规律地捕获模拟起搏产生的周期性微小形变,输出波形特征明显、基线平稳。综合来看,该传感器既能够响应大幅度关节运动产生的形变,也能够识别

图8 TPU/U₂-Cu₁-CB₁在不同场景下的应用测试Fig. 8 Application tests of TPU/U₂-Cu₁-CB₁ in different applications

较小幅度的动态应变信号,显示出在人体运动监测、辅助康复及人机交互等领域的应用潜力^[34]。

5 结论

(1)本文以静电纺丝TPU纳米纤维膜为柔性基底,通过漆酚界面改性引入纳米铜/CB杂化导电网

络,制备了TPU/U-Cu-CB柔性应变传感材料。其中漆酚与Cu-CB形成络合体将填料锁定于纤维表面并充当增强相,纳米铜在交联层中发挥应力桥接作用。

(2)当 $m_U:m_{Cu}:m_{CB}$ 为2:1:1时,复合体系在强度和延展性之间表现出较好的平衡特征;所制备传感器在0~100%应变范围内保持较稳定的线性响应,灵敏度为18.25,响应/恢复时间约400 ms,且经过2 000次以上循环加载后输出信号无明显漂移。

(3)通过测试,该传感器能够较好响应手指弯曲、膝关节运动及发声等人体活动产生的应变变化,表明其在人体运动监测及可穿戴柔性电子器件方面具有一定应用价值。

(4)后续可通过调控导电层厚度、Cu-CB比例及纤维微结构,进一步优化器件的传感性能与循环稳定性,并对界面结合性能开展更深入的评价。

参考文献

- [1] WANG X, GAO Q S, SCHUBERT D W, et al. Review on electrosponed conductive polymer composites strain sensors[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2023, 8(16). DOI: 10.1002/admt.202300293.
- [2] 胡锦健,李龙,蔡涛.碳基柔性电阻式应变传感器的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(3):52-57.
HU Jinjian, LI Long, CAI Tao. Research progress of carbon-based flexible resistive strain sensor[J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(3):52-57.
- [3] ZHOU Z Y, TANG W R, XU T E, et al. Flexible strain sensors based on thermoplastic polyurethane fabricated by electrospinning: A review[J]. *Sensors*, 2024, 24(15). DOI:10.3390/s24154793.
- [4] CHAO M Y, WANG Y G, MA D, et al. Wearable MXene nanocomposites-based strain sensor with tile-like stacked hierarchical microstructure for broad-range ultrasensitive sensing[J]. *Nano Energy*, 2020, 78. DOI:10.1016/j.nanoen.2020.105187.
- [5] PEI L, HE L N, YANG Z R, et al. Highly flexible and stretchable TPU/PDA/MWCNTs/GO flexible strain sensors for human motion detection[J]. *Fibers and Polymers*, 2025, 26(7):2 729-2 739.
- [6] REN M N, ZHOU Y J, WANG Y, et al. Highly stretchable and durable strain sensor based on carbon nanotubes decorated thermoplastic polyurethane fibrous network with aligned wave-like structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360:762-777.
- [7] CHEN S C, WANG L Y, LIN X J, et al. Catechol derivative urushiol's reactivity and applications beyond traditional coating[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 197. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.116598.
- [8] FAN X M, ZHOU W K, CHEN Y M, et al. An antifreezing/antiheating hydrogel containing catechol derivative urushiol for strong wet adhesion to various substrates[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(28):32 031-32 040.
- [9] ZHANG C J, LI J C, CHEN Y W, et al. Stretchable, flexible, and breathable MXene/dopamine/thermoplastic polyurethane nanofiber membrane with outstanding strain sensing and electromagnetic interference shielding performances[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 38. DOI:10.1016/j.mtcomm.2023.107968.
- [10] 李华,朱雨田,赵桂艳.导电高分子基柔性应变传感材料研究进展[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2022, 42(2):44-49.
LI Hua, ZHU Yutian, ZHAO Guiyan. Research progress of conductive polymer flexible strain sensing materials[J]. *Journal of Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology*, 2022, 42(2):44-49.
- [11] SAIZ-POSEU J, MANCEBO-ARACIL J, NADOR F, et al. The chemistry behind catechol-based adhesion[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(3):696-714.
- [12] RUPPEL S S, LIANG J F. Tunable properties of polydopamine nanoparticles and coated surfaces[J]. *Langmuir*, 2022, 38(16): 5 020-5 029.
- [13] WANG B, LIU X G, MIAO X R, et al. Fabrication of polydopamine-boehmite modified superhydrophobic coating for self-cleaning, oil-water separation, oil sorption and flame retardancy[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 38. DOI: 10.1016/j.surf.2023.102775.
- [14] ZHANG Y, LI Y F, HUANG Y Q, et al. A facile and strategic approach to superhydrophobic fibrous structure with biaxially aligned electrospun porous fibers[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(34). DOI:10.1002/admi.202300507.
- [15] YE W J, MENG L C, XI J F, et al. Anisotropic carbon aerogels with XYZ three-direction superelasticity for piezoresistive sensing applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500. DOI: 10.1016/j.cej.2024.157290.
- [16] LIU H, LI Q M, ZHANG S D, et al. Electrically conductive polymer composites for smart flexible strain sensors: A critical review[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(45):12 121-12 141.
- [17] LIAO X Q, WANG W S, WANG L, et al. Controllably enhancing stretchability of highly sensitive fiber-based strain sensors for intelligent monitoring[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(2):2 431-2 440.
- [18] HE Y X, WU D Y, ZHOU M Y, et al. Wearable strain sensors based on a porous polydimethylsiloxane hybrid with carbon nanotubes and graphene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(13):15 572-15 583.
- [19] WANG X, LIU X H, SCHUBERT D W. Highly sensitive ultrathin flexible thermoplastic polyurethane/carbon black fibrous film strain sensor with adjustable scaffold networks[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1). DOI:10.1007/s40820-021-00592-9.
- [20] WANG Q F, LIU J H, RAN X, et al. High-performance flexible self-powered strain sensor based on carbon nanotube/ZnSe/CoSe₂

- nanocomposite film electrodes[J]. *Nano Research*, 2022, 15(1): 170–178.
- [21] ZHAO X X, LI J N, JIANG M S, et al. Flexible strain sensor based on CNTs/CB/TPU conductive fibrous film with wide sensing range and high sensitivity for human biological signal acquisition[J]. *Polymer*, 2024, 302. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127049.
- [22] DONG H, SUN J C, LIU X M, et al. Highly sensitive and stretchable MXene/CNTs/TPU composite strain sensor with bilayer conductive structure for human motion detection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(13):15 504–15 516.
- [23] SEYEDIN S, UZUN S, LEVITT A, et al. MXene composite and coaxial fibers with high stretchability and conductivity for wearable strain sensing textiles[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(12). DOI:10.1002/adfm.201910504.
- [24] WEI Q, SUN Z H, LI X D, et al. High sensitivity and wide strain range flexible strain sensor based on CB/CNT/PDA/TPU conductive fiber membrane[J]. *Applied Sciences*, 2025, 15(3). DOI: 10.3390/app15031461.
- [25] KOTROTSOS A, SYRMPOPOULOS N, GAVATHAS P, et al. Development of high-sensitivity thermoplastic polyurethane/single-walled carbon nanotube strain sensors through solution electrospinning process technique[J]. *Journal of Composites Science*, 2024, 8(6). DOI:10.3390/jcs8060213.
- [26] CAO G T, ZHANG C, ZHOU J, et al. Highly sensitive and wide-range flexible strain sensors based on dual conductive networks and multilayer bending structures for multi-deformation detection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 509. DOI: 10.1016/j.cej.2025.161324.
- [27] HONG W Q, GUO X H, ZHANG T X, et al. Flexible strain sensor based on nickel microparticles/carbon black microspheres/polydimethylsiloxane conductive composites for human motion detection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(25): 32 702–32 712.
- [28] PAN K L, WANG J, LI Y, et al. Sandwich-like flexible breathable strain sensor with tunable thermal regulation capability for human motion monitoring[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(8):10 633–10 645.
- [29] PENG S H, YU Y Y, WU S Y, et al. Conductive polymer nanocomposites for stretchable electronics: Material selection, design, and applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13 (37):43 831–43 854.
- [30] 翟磊莉, 余善成, 刘瑞清, 等. 基于微裂纹的柔性应变传感器[J]. *传感器与微系统*, 2022, 41(5):6–9, 17.
- ZHAI Leili, YU Shancheng, LIU Ruiqing, et al. Flexible strain sensor based on microcracks[J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2022, 41(5):6–9, 17.
- [31] ALQADERI A I J, RAMAKRISHNAN N. Carbon-based flexible strain sensors: Recent advances and performance insights in human motion detection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 513. DOI:10.1016/j.cej.2025.162609.
- [32] GAO Z Y, WANG Y X, MAO X H, et al. Polydopamine/carbon black/carbon nanofiber/thermoplastic polyurethane composite nanofiber strain sensor with ultrahigh loading rate for human activity monitoring[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(10): 11 690–11 703.
- [33] MA J C, QING Y Q, SONG H Y, et al. Integrated wearable anti-wetting strain sensor with the ability of achieving human joints bending recognition and electricity generation simultaneously[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2024, 365. DOI: 10.1016/j.sna.2023.114908.
- [34] YU A X, ZHU M Y, CHEN C K, et al. Implantable flexible sensors for health monitoring[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2024, 13(2). DOI:10.1002/adhm.202302460.