

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.12.005

还原氧化石墨烯/聚氨酯柔性复合材料制备及性能

花蕾^{1,2}

(1. 同济大学浙江学院嘉兴市土木与环境高性能功能材料重点实验室, 浙江嘉兴 314051;

2. 同济大学浙江学院土木工程系, 浙江嘉兴 314051)

摘要: 为了利用熔融沉积成型(FDM) 3D 打印技术构建热塑性聚氨酯(TPU)基柔性电路,采用工业级氧化石墨烯(GO)为导电填料、TPU为柔性基体制备适用于FDM 3D 打印的柔性导电线材。为了提高GO的导电性能,采用高温对GO进行了热还原制备了还原氧化石墨烯(RGO)。通过溶液共混法,制备了RGO/TPU柔性导电复合材料,探讨了RGO掺入量对RGO/TPU柔性复合材料导电性能、力学性能、力敏性能以及热学性能的影响规律。结果表明,当RGO的质量分数为12%时,复合材料的电学性能显著提高,接近半导体材料电阻范围;同时,RGO的掺入能明显地提高TPU柔性复合材料的拉伸弹性模量,当RGO的质量分数达到12%时,材料的拉伸弹性模量达到56.36 MPa,是纯TPU的近16倍,但随着RGO掺入量的增加,柔性复合材料的断裂伸长率与拉伸断裂强度下降明显。应变为130%时,RGO质量分数为10%和12%的线材电阻变化率分别仅为53.5%和48.4%,灵敏度系数仅为0.41和0.38。在TPU基体中加入RGO,可以使TPU的结晶温度大幅度提升。然而当RGO质量分数达到8%后,TPU结晶温度出现下降趋势。

关键词: 还原氧化石墨烯;聚氨酯;电学性能;力学性能;力敏性能;热学性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)12-0034-07

Preparation and properties of reduced graphene oxide/polyurethane flexible composites

HUA Lei^{1,2}

(1. Jiaxing Key Laboratory of High-Performance and Functional Materials in Civil and Environmental Engineering, Tongji Zhejiang College, Jiaxing 314051, China; 2. Department of Civil Engineering, Tongji Zhejiang College, Jiaxing 314051, China)

Abstract : In order to construct thermoplastic polyurethane (TPU) based flexible circuits using fused deposition modeling (FDM) 3D printing technology. TPU as flexible matrix and industrial grade graphene oxide (GO) as conductive filler were applied to prepare flexible conductive filament used for FDM 3D printing. In order to improve the conductivity of GO, reduced graphene oxide (RGO) was prepared by thermal reduction of GO at high temperature. The RGO/TPU flexible conductive composites were prepared by solvent blending method. The influences of RGO content on the conductivity, mechanical properties, force sensitivity performance, and thermal properties of the RGO/TPU flexible composites were explored. The research results indicate that when the content of RGO is about 12 wt%, the electrical performance of the composite is significantly improved, which is approaching the resistance range of semiconductor materials. RGO can significantly increase the tensile modulus of TPU flexible composite. When the content of RGO reaches 12 wt%, the tensile modulus is about 56.36 MPa, which is nearly 16 times that of pure TPU. But with the increase of RGO content, the elongation at break and breaking strength of the flexible composite decrease significantly. When the strain is 130%, the resistance change rates of filaments with 10 wt% and 12 wt% RGO are only 53.5% and 48.4%, respectively, and the sensitivity coefficients are only 0.41 and 0.38. The addition of RGO can increase the crystallization temperature of the RGO/TPU flexible composite significantly. However, the RGO with excessive content (≥ 8 wt%) can lead to a decrease in crystallization temperature.

Keywords : reduced graphene oxide ; polyurethane ; conductive property ; mechanical property ; force sensitivity performance ; thermal property

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LGF21E030001),嘉兴市科技计划项目(2021AY10076)

通信作者: 花蕾,工学博士,教授,主要研究方向为聚合物基复合材料

收稿日期: 2024-10-07

引用格式: 花蕾. 还原氧化石墨烯/聚氨酯柔性复合材料制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(12): 34-40.

HUA Lei. Preparation and properties of reduced graphene oxide/polyurethane flexible composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(12): 34-40.

柔性电子材料主要由柔性基体和导电材料两部分组成,可以广泛用于开发各种柔性传感器、柔性驱动器、柔性印刷电路板等^[1]。3D打印柔性电子器件具有复杂的几何形状、精确的微结构和优异的力学性能,可以满足各种个性化需求^[2]。热塑性聚氨酯(TPU)作为一种新型的柔性基体,在3D打印中展现出了良好的应用前景^[3-4]。Li等^[5]对TPU材料在3D打印材料制造方面进行了研究,提出了一种可以直接制造TPU 3D打印耗材的新方法。Kong等^[6]采用TPU为基体研究了一种可应用于3D打印中的柔性传感器,为TPU在个性化机器人、医用打印等领域提供新的思路。利用熔融沉积成型(FDM) 3D打印技术构建柔性电路,解决柔性电子材料制备工艺存在的问题是柔性电子技术发展的新方向^[7]。特别是基于TPU的FDM 3D线材在电学、热学、力学性能方面提升的研究引起了广泛关注^[8-10]。近年来,石墨烯以其优异的导电性能成为制备低逾渗值导电纳米复合材料的理想填料^[11]。与石墨烯相比,氧化石墨烯(GO)含有羟基、羧基、环氧基等官能团,表面比较活泼,但导电性能有所下降,因此通常选用还原氧化石墨烯(RGO)作为聚合物的填料^[12]。RGO表面完全失去活泼的基团后将成为惰性材料,影响其在聚合物基体中的分散,因此在热处理GO时,通常会选择合适的还原温度,使得RGO既可以保留部分含氧官能团从而有助于其在聚合物基体中形成良好相容性的同时,又具有良好的导电性能^[13-14]。因此,笔者采用RGO作为导电填料,TPU作为柔性基体,制备适用于FDM 3D打印的RGO/TPU柔性线材,为实现可工业应用的、基于FDM 3D打印柔性电子产品做好前期的铺垫工作。

1 实验部分

1.1 主要原材料

GO:XFSG01,褐色粉末,片径不大于20 μm ,厚度不大于5 nm,南京先丰纳米材料科技有限公司;

TPU粒子:1195A,德国巴斯夫公司;

三氯甲烷(CHCl_3)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMF):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

十二烷基苯磺酸钠(SDBS):白色粉末,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

1.2 主要仪器及设备

扫描电子显微镜(SEM):JSM-IT500LA,日本电

子株式会社;

场发射透射电子显微镜(TEM):FEI Tecnai G2 F20,美国FEI公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:NICOLET 6700,美国赛默飞世尔科技公司;

X射线衍射仪:DX-2700BH,丹东浩元仪器有限公司;

热重(TG)分析仪:TAQ50,美国TA公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 200F3,美国TA公司;

粉末电阻仪:FT-300I,宁波瑞柯伟业仪器有限公司;

体积/表面电阻测试仪:FT-304,宁波瑞柯伟业仪器有限公司;

双电四探针电阻率测试仪:FT-340,宁波瑞柯伟业仪器有限公司;

6½位数字触摸屏万用表:DMM 6500,美国Keithley仪器公司;

电子万能试验机:UTM 6000,深圳三思纵横科技股份有限公司;

箱式电阻炉: SX2-5-12 N,上海恒科学仪器有限公司;

3D线材制备机器:Wellzoom挤出机生产线(II/E型),深圳米思达科技有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 RGO制备

采用高温还原GO制备RGO^[13]。首先称取一定量的GO粉体放入坩埚内,再将坩埚放入600 $^{\circ}\text{C}$ 的箱式电阻炉内保持5 min后,取出、冷却,得到RGO粉末。

1.3.2 RGO/TPU柔性复合材料的制备

采取溶液共混法制备RGO/TPU柔性复合材料。将一定量的TPU粒子倒入30 mL DMF中,加热至60 $^{\circ}\text{C}$,搅拌2 h使其充分溶解,得到TPU/DMF溶液A;称取一定量的RGO粉体倒入50 mL的DMF溶液,再加入一定量的SDBS后放入超声机超声分散30 min,得到RGO/DMF溶液B。将B溶液倒入A溶液中混合,常温下搅拌6 h后,倒入聚四氟乙烯模具中静置48 h挥发DMF溶剂,将样品放入真空烘箱内40 $^{\circ}\text{C}$ 干燥48 h,最后得到片状的RGO/TPU柔性复合材料以备测试。样品代号以及RGO掺入量见表1。

表1 RGO/TPU 柔性复合材料样品代号以及RGO的质量分数
Tab. 1 Sample code names of RGO/TPU flexible composites and mass fraction of RGO

Samples	Mass fraction of RGO/%
TPU	0
RGO/TPU-1	6
RGO/TPU-2	8
RGO/TPU-3	10
RGO/TPU-4	12

1.3.3 RGO/TPU 柔性线材的制备

将通过溶液共混制备的RGO/TPU 柔性复合材料在小型粉碎机中粉碎成颗粒状的物料;将Well-zoom 挤出机生产线中微型挤出机的螺杆温度设置为220 °C。待螺杆温度上升后,调节螺杆转速为15 r/min;再将RGO/TPU 粒子分批加入挤出机的进料槽中,待挤出机头出现复合物丝(直径约为1.75 mm)时,用拉出工具将其拉出并以均匀的速度缠绕在线盘上。通过此过程即可制备出用于FDM 3D打印用的RGO/TPU 柔性线材。

1.4 测试与表征

SEM分析:使用导电胶将研磨好的RGO 粉末试样固定,喷金处理后用于观察,实验加速电压20 kV,真空环境。

FTIR 测试:将一定量的GO,RGO 和KBr 样品置于玛瑙研钵内,研细至2 μm 以下后,压片测试。

TEM分析:将RGO 样品加入乙醇中,配成一定浓度的分散液,超声5 min,滴到铜网上,然后放于灯下烘烤,待溶剂挥发后,上机测试。

广角X射线衍射(WAXD)测试:X射线辐射源为CuKα,λ=0.154 056 nm,管压为40 kV,管流为30mA,在衍射角5°~50°范围内对样品进行扫描,扫描速度为1°/min,步进角度为0.03°,采样时间为2 s。

DSC 测试:取约5~10 mg 的试样放置于坩埚中,以10 °C/min 的速率,在N₂ 气氛下将样品从室温升温至230 °C,恒温3 min 后,再以10 °C/min 的速率降温至室温,记录DSC 曲线。

TG 测试:样品质量范围为6.5~11.0 mg,在N₂ 气氛下将样品从室温升温至600 °C,升温速率为10 °C/min,记录TG 曲线。

拉伸性能测试:根据GB/T 1040.2-2006 进行拉伸性能测试,拉伸速度为50 mm/min。对相同条件下制备的样品,至少取6根样条进行测试,然后求其平均值。

电学性能测试:采用粉末电阻仪,在加压至20

MPa 条件下对GO 和RGO 的粉末进行电阻测试;采用双电四探针电阻率测试仪,根据GB/T 1552-1995 以及ASTM F374-84 方法测试样品的电阻率;利用体积/表面电阻测试仪根据高绝缘电阻标准(JJG 690-2003)对材料的电学性能进行测试,测试量程为10⁶~10¹⁷ Ω,测量电压最高为1 000 V,测量电流最高为10⁻¹⁴ mA,电极直径为49.96 mm,保护电极(环电极)内径为53.63 mm。将电子万能试验机与6½位数字触摸屏万用表相结合,测试样品的力学、电学性能的变化规律。

2 结果与讨论

2.1 RGO 的形貌表征

RGO 的SEM 照片如图1a 和图1b 所示,RGO 呈现片状结构,表面有褶皱,边缘有少部分张开,且发生卷曲。这是由于热解温度升高时,RGO 瞬间膨胀反应加剧,片层剥开,RGO 达到更大程度的剥离。RGO 表面大量官能团脱落,石墨原有共轭结构遭到破坏,表面产生晶格缺陷,层间位阻效应减小,片层表面的褶皱加深^[15]。TEM 照片更清楚地显示RGO 具有明显的褶皱结构,呈薄纱片状,如图1c 和图1d 所示。

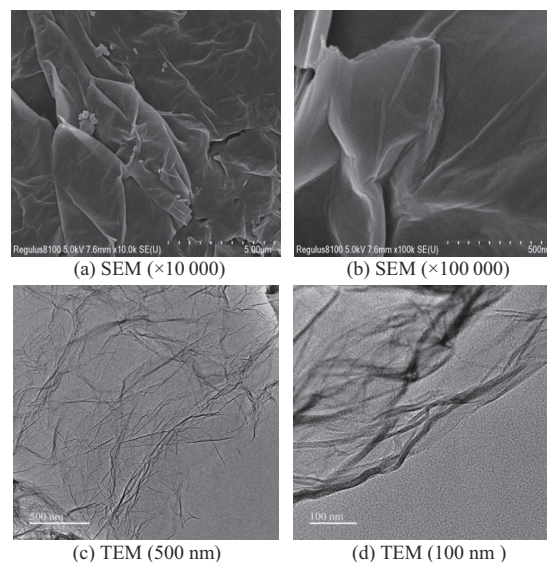


图1 RGO 的SEM 和TEM 照片

Fig. 1 SEM 和TEM photos of RGO

2.2 GO 和RGO 的WAXD 分析

热解还原法是在GO 的基础上,将其迅速加热至高温,使GO 的含氧官能团分解成CO₂ 和水,气体生成时产生巨大的层间压力破坏片层范德华力,从而使得GO 膨胀剥离得到RGO^[13]。图2 为GO 和RGO 的WAXD 谱图,图中GO 在2θ 为20~26° 区间

出现了比较明显的、鼓包状的特征峰,此峰对应的是GO的层状结构。经过高温还原后,RGO在 $2\theta=20.21^\circ$ 依旧保留微弱的、鼓包状的特征峰,且在 $2\theta=9.65^\circ$ 处出现了强的、尖锐的特征峰,证明大部分GO已经被高温还原成RGO。

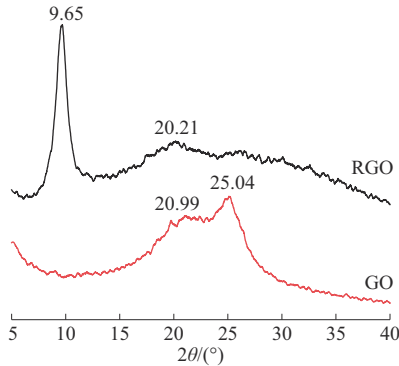


图2 GO和RGO的WAXD谱图
Fig. 2 WAXD spectra of GO and RGO

2.3 GO和RGO的TG分析

GO和RGO的TG曲线如图3所示。GO在40~80 °C以及180~240 °C范围内有两次明显的质量损失。在40~80 °C时,GO的质量损失主要是由于GO中吸附的水分子挥发;而在180~240 °C的质量损失,是由于GO中的含氧基团发生热分解而导致^[16]。在50~150 °C,RGO质量有一定程度的损失,这是由于少量的吸附性水挥发所致,而在50~500 °C范围内,RGO没有出现显著的质量降低,表明大部分的GO已被还原成RGO,说明RGO表面含氧基团显著减少。

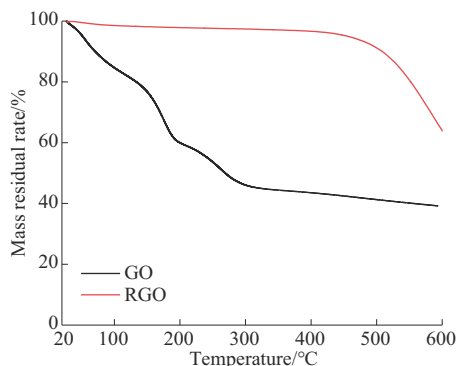


图3 GO和RGO的TG曲线
Fig. 3 TG curves of GO and RGO

2.4 GO和RGO的FTIR分析

GO和RGO的FTIR谱图如图4所示。GO在 $3\ 336\text{ cm}^{-1}$ 处有一个比较强的—OH伸缩振动峰, $1\ 727\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为羧基上的C=O伸缩振动吸收峰, $1\ 617\text{ cm}^{-1}$ 处出现GO骨架C=C伸缩振动吸

收峰。 $1\ 217\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为C—OH伸缩振动吸收峰, $1\ 048\text{ cm}^{-1}$ 处出现环氧键C—O—C的伸缩振动吸收峰。与GO的FTIR谱图相比,RGO的FTIR谱图中含氧基团的吸收峰发生明显减弱,甚至消失。RGO在 $3\ 325\text{ cm}^{-1}$ 处有一个比较弱的—OH伸缩振动峰。 $1\ 210\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为C—OH伸缩振动吸收峰,与GO在此处的特征峰相比强度明显减弱。GO在 $1\ 048\text{ cm}^{-1}$ 处出现环氧键C—O—C的伸缩振动吸收峰,在RGO中却没有出现,因此可以判断RGO失去了大量的含氧基团。

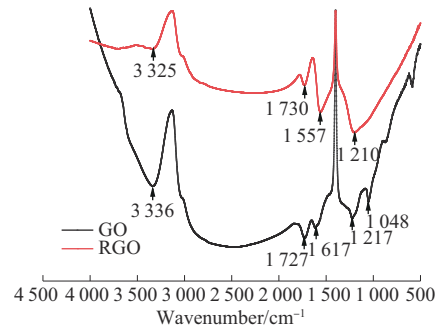


图4 GO和RGO的FTIR谱图
Fig. 4 FTIR spectra of GO and RGO

2.5 GO和RGO的粉末电阻分析

利用粉末电阻仪对GO以及RGO的粉末电阻进行测试,结果见表2。可以发现经过高温处理5 min后,RGO的电阻率下降为 $5\ 207.45\text{ k}\Omega\cdot\text{mm}$,电学性能明显优于GO(电阻率为 $6\ 838.02\text{ k}\Omega\cdot\text{mm}$)。

表2 GO和RGO的粉末电阻与电阻率

Tab. 2 Powder resistance and resistivity of GO and RGO

Samples	Resistance/ $\text{k}\Omega$	Resistivity/ $(\text{k}\Omega\cdot\text{mm})$
GO	100.78	6 838.02
RGO	64.35	5 207.45

2.6 RGO/TPU柔性复合材料的性能分析

2.6.1 电学性能

RGO/TPU柔性复合材料电学性能数据见表3。从体积/表面电阻测试仪测试结果可以发现,随着RGO掺入量的增加,样品电阻率出现明显的下降趋势。当RGO质量分数为6%时,柔性复合材料电阻较大,其表面电阻率、体积电阻率分别为 $2.90\times 10^5\text{ M}\Omega$ 和 $1.28\times 10^6\text{ M}\Omega\cdot\text{mm}$ 。当RGO质量分数达到8%后,材料的电阻率降低明显,进入了四探针电阻率测试仪的量程范围,RGO/TPU-2的四探针电阻率为 $22.21\text{ k}\Omega\cdot\text{mm}$ 。当RGO质量分数为12%时,RGO/TPU-4的表面电阻率、体积电阻率降低为

表3 RGO/TPU 柔性复合材料的电学性能

Tab. 3 Electrical properties of RGO/TPU flexible composites

Samples	Surface resistivity ¹⁾ /MΩ	Volume resistivity ¹⁾ /(MΩ·mm)	Resistance ²⁾ /kΩ	Resistivity ²⁾ /(kΩ·mm)
TPU	1.85×10^{10}	2.56×10^{11}	—	—
RGO/TPU-1	2.90×10^5	1.28×10^6	—	—
RGO/TPU-2	8.22×10^4	6.38×10^4	99.81	22.21
RGO/TPU-3	3.65×10^1	7.43×10^1	21.29	4.82
RGO/TPU-4	1.89×10^{-1}	3.55×10^{-1}	7.08	1.87

Notes: 1) is measured by volume/surface resistance meter; 2) is measured by four-probe resistivity meter.

1.89×10^{-1} MΩ 和 3.55×10^{-1} MΩ·mm, 其四探针电阻率降低为 1.87 kΩ·mm, 接近了半导体材料的电阻率范围($10^{-5} \sim 10^6$ Ω·m)。RGO/TPU 柔性复合材料电学性能的提高主要归功于 RGO 良好的电学性能, 以及其在 TPU 基体中形成的导电网络^[17]。

2.6.2 力学性能

RGO/TPU 柔性复合材料力学性能数据见表 4。由表 4 看出, TPU 的拉伸弹性模量为 3.56 MPa, 拉伸断裂强度为 13.37 MPa, 断裂伸长率为 764%。掺入质量分数 6% 的 RGO 后, TPU 的拉伸弹性模量增加为 19.81 MPa, 与纯 TPU 相比增加了 456.46%, 继续增加 RGO 掺入量, 柔性材料模量继续增大, 当 RGO 的质量分数达到 12% 时, 材料的拉伸弹性模量达到 56.36 MPa, 是纯 TPU 模量的近 16 倍。但是随着 RGO 掺入量的增加, 柔性材料的断裂伸长率与拉伸断裂强度下降明显, 当 RGO 质量分数为 6% 时, 断裂伸长率下降为 473%, 拉伸断裂强度下降为 11.66 MPa。当添加 RGO 的质量分数增加到 12% 时, TPU 基柔性复合材料的断裂伸长率与拉伸断裂强度下降显著, 为 142% 和 7.28 MPa。当 RGO 的质量分数不高于 12% 时, 柔性复合材料的拉伸弹性模量随着 RGO 的掺入量增加呈现线性增大的趋势, 而断裂伸长率以及拉伸断裂强度则呈现线性下降的趋势, 样品的拉伸力-位移曲线对比如图 5 所示。TPU 分子链中存在大量的极性基团(C=O 和 N—H), 因此 TPU 分子链易与 RGO 表面产生氢键作用, 这将有利于柔性复合材料拉伸弹性模量的提升^[18]。同时为了提高 RGO 与 TPU 之间的界面相容性选用 SDBS 来提高 RGO 在 TPU 中的分散效果, 但是由于 SDBS 在 TPU 中仅为物理分散, 导致了 RGO 与 TPU 界面结合强度低, 因此当在 TPU 中掺入一定量的 RGO 时, 除了柔性复合材料模量提高外, 断裂伸长率、拉伸断裂强度均出现了降低的趋势, 说明 RGO 粒子在 TPU 中出现了团聚的现象难以分散均匀, TPU 在受到拉伸等载荷时相当于应力集中反而加速了复合

材料的破坏过程, 使得拉伸断裂强度以及断裂伸长率不升反降^[19]。

表4 RGO/TPU 柔性复合材料的力学性能

Tab. 4 Mechanical properties of RGO/TPU flexible composites

Samples	Tensile modulus/MPa	Elongation at break/%	Breaking strength/MPa
TPU	3.56	764	13.37
RGO/TPU-1	19.81	473	11.66
RGO/TPU-2	34.45	355	7.28
RGO/TPU-3	42.85	196	3.57
RGO/TPU-4	56.36	142	3.22

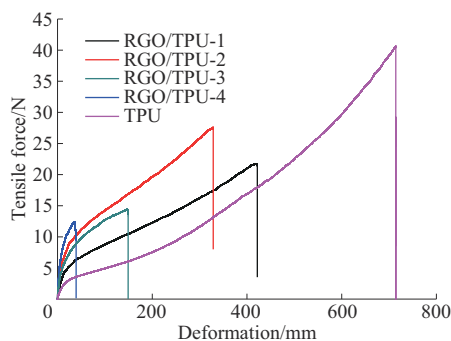


图5 RGO/TPU 柔性复合材料的拉伸力-位移曲线

Fig. 5 Tensile force-deformation curves of RGO/TPU flexible composites

2.6.3 力敏性能

导电填料和柔性基体材料组装而成的拉伸型电阻传感器, 其应变的灵敏度系数用应变系数(电阻率变化/应变)来定量表示^[20]。选用电学性能较为优异的 RGO/TPU-3 和 RGO/TPU-4 样品制备 FDM 3D 打印线材, RGO/TPU-3 线材如图 6a 所示, 并对其力敏性能进行测试, 如图 6b 和图 6c 所示。应变值在 130% 时, RGO/TPU-3 和 RGO/TPU-4 的电阻变化率分别仅为 53.5% 和 48.4%, 灵敏度系数分别为 0.41 和 0.38。此结果说明, TPU 基体中掺入 RGO 达到一定含量以后, 柔性复合材料电阻下降显著接近了半导体材料的电阻范围, 但样品在拉伸状态时电阻随着受力的拉伸过程变化较小。其原因主要为 RGO 粒子达到一定含量以后, 其在 TPU 基体中已经形成连续的导电网络, 因此在受力拉伸过程中, 柔性材料的力敏性能并不优异。

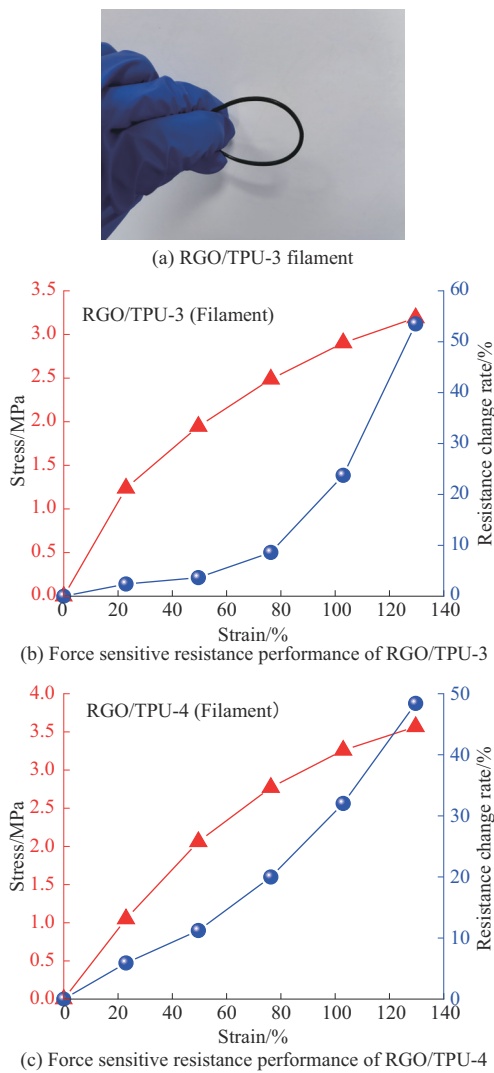


图6 RGO/TPU-3线材及RGO/TPU-3与RGO/TPU-4的力敏性能
Fig. 6 RGO/TPU-3 filament, force sensitive resistance performances of RGO/TPU-3 and RGO/TPU-4

2.6.4 热学性能

TPU与RGO/TPU柔性复合材料的DSC降温曲线如图7所示。由图7可以看出,在TPU基体中加入RGO,可以使TPU的结晶温度大幅度上升。与纯

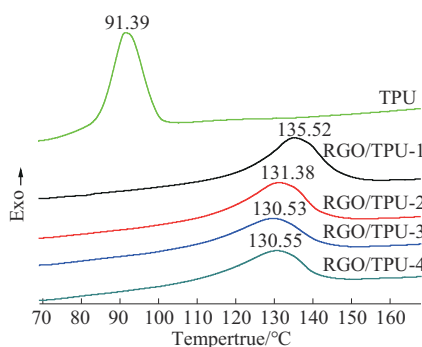


图7 RGO/TPU柔性复合材料的DSC降温曲线
Fig. 7 DSC cooling curves of RGO/TPU flexible composites

TPU的91.39 °C相比,掺入质量分数为6%的RGO, RGO/TPU-1结晶温度提高到135.52 °C。但随着RGO掺入量的增加,特别是其质量分数达到8%后,TPU结晶温度出现下降趋势,柔性复合材料的结晶温度下降为131.38,130.53,130.55 °C。其原因可能为过量的RGO与TPU分子链缠绕在一起,使得界面能增加,阻碍分子链的作用,导致了TPU基柔性复合材料的结晶温度出现下降的趋势^[1]。

3 结论

(1)当RGO的质量分数为12%时,RGO/TPU柔性复合材料的电阻率接近半导体材料电阻率范围,电学性能显著提高。

(2)RGO的掺入能明显地提高TPU基柔性材料的拉伸弹性模量。掺入质量分数6%的RGO后,TPU的拉伸弹性模量增加为19.81 MPa,与纯TPU相比增加了456.46%,继续增加RGO掺入量,柔性复合材料模量继续增大,当RGO的质量分数达到12%时,材料的拉伸弹性模量达到56.36 MPa,是纯TPU的近16倍。但是随着RGO掺入量的增加,柔性复合材料的断裂伸长率与拉伸断裂强度下降明显。

(3)在一定的应变下,TPU基柔性线材具有力敏性能,但是性能不佳。

(4)在TPU基体中加入RGO,可以使TPU的结晶温度大幅度上升。与纯TPU的91.39 °C相比,掺入质量分数6%的RGO,TPU结晶温度提高到135.52 °C。但随着RGO掺入量的增加,特别是质量分数达到8%后,TPU结晶温度出现下降趋势。

综上,RGO掺入TPU基体能显著提高TPU基柔性复合材料的力学、电学与热学性能。此柔性复合材料可以制备成适合FDM 3D打印挤出线材,但其力敏性能并不优异。

参考文献

- [1] CHEN T J, XIE Y T, WANG Z Y, et al. Recent advances of flexible strain sensors based on conductive fillers and thermoplastic polyurethane matrixes[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3: 5 317-5 338.
- [2] OTA H, EMAMINEJAD S, GAO Y, et al. Application of 3D printing for smart objects with embedded electronic sensors and systems [J]. Advanced Materials Technologies, 2016, 1(1). DOI: 10.1002/admt.201600013.
- [3] 陈绍军,叶旋,钟燕辉. 3D打印技术在生物医用高分子材料制备领域的应用进展[J]. 广东化工, 2018, 45(4):123-124.
CHEN Shaojun, YE Xuan, ZHONG Yanhui. The application of 3D

- printing technology in the preparation of biomedical polymer materials[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2018, 45(4):123–124.
- [4] XU Y D, YANG Y Q, YAN D X, et al. Flexible and conductive polyurethane composites for electromagnetic shielding and printable circuit[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 1 427–1 436.
- [5] LI L, SUN Q, BELLEHUMEUR C, et al. Composite modeling and analysis for fabrication of FDM prototypes with locally controlled properties[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2002, 2: 129–141.
- [6] KONG B A W, HUA Y C. A Novel fold-based design approach toward printable soft robotics using flexible 3D printing materials [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2017, 3. DOI: 10.1002/admt.201700172.
- [7] WANG J, YANG B, LIN X, et al. Research of TPU materials for 3D printing aiming at non-pneumatic tires by FDM method[J]. *Polymers*, 2020, 12(11). DOI:10.3390/polym12112492.
- [8] YANG Y J, YI T, LIU Y, et al. Design of a highly sensitive reduced graphene oxide/graphene oxide@cellulose acetate/thermoplastic polyurethane flexible sensor[J]. *Sensors*, 2022, 22(9). DOI:10.3390/s22093281.
- [9] TZOUNIS L, PETOUSIS M, GRAMMATIKOS S, et al. 3D printed thermoelectric polyurethane/multiwalled carbon nanotube nanocomposites: A novel approach towards the fabrication of flexible and stretchable organic thermoelectrics[J]. *Materials*, 2020, 13. DOI:10.3390/ma13122879.
- [10] CHRIST J F, ALIHEIDARI N, AMELI A, et al. 3D printed highly elastic strain sensors of multiwalled carbon Nanotube/thermoplastic polyurethane nanocomposites[J]. *Materials and Design*, 2017, 131:394–401.
- [11] 姚辉, 石琳, 周新军. 还原氧化石墨烯的应用研究进展[J]. *煤炭与化工*, 2023, 46(11):145–152.
YAO Hui, SHI Lin, ZHOU Xinjun. Research progress in application of reduced graphite oxide[J]. *Coal and Chemical Industry*, 2023, 46(11):145–152.
- [12] 曹蔚琦, 魏致强, 刘川, 等. 氧化石墨烯/热还原氧化石墨烯改性砂浆的力学/电学性能研究[J]. *功能材料*, 2024, 55(1):1 111–1 116.
CAO Weiqi, WEI Zhiqiang, LIU Chuan, et al. Study on mechanical/electrical properties of cement mortar modified by graphene oxide/thermal reduction graphene oxide[J]. *Journal of Functional Materials*, 2024, 55(1):1 111–1 116.
- [13] 宋静雅, 李贺, 曹景超, 等. 热处理对还原氧化石墨烯结构和电性能的影响[J]. *炭素技术*, 2023, 6(42):21–45.
SONG Jingya, LI He, CAO Jingchao, et al. Influence of thermal exfoliation on structure and electrical properties of reduced graphene oxide[J]. *Carbon Techniques*, 2023, 6(42):21–45.
- [14] ANAGNOSTOPOULOS G, ANDROULIDAKIS C, KOUKARAS E N, et al. Stress transfer mechanisms at the submicron level for graphene/polymer systems[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(7):4 216–4 223.
- [15] WU Z S, REN W, GAO L B, et al. Synthesis of high-quality graphene with a predetermined number of layers[J]. *Carbon*, 2009, 47(2):493–499.
- [16] SHARMA N, SHARMA V, JAIN Y, et al. Synthesis and characterization of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) for gas sensing application[J]. *Macromolecular Symposia*, 2017, 376(1). DOI:10.1002/masy.201700006.
- [17] 郑舒方, 王玉印, 张泽楷, 等. 石墨烯/聚氨酯复合材料制备及性能研究进展[J]. *功能材料*, 2024, 55(1):1 048–1 059.
ZHENG Shufang, WANG Yuyin, ZHANG Zekai, et al. Recent progress of preparation and properties of graphene/polyurethane nanocomposites[J]. *Journal of Functional Materials*, 2024, 55(1): 1 048–1 059.
- [18] 肖书平. PLA 和 rGO 改善 TPU 及其发泡材料性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
XIAO Shuping. Research on improving properties of TPU and its foams by adding PLA and rGO[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [19] ACHABY M E, ARRAKHIZ F Z, VAUDREUIL S, et al. Preparation and characterization of melt-blended graphene nanosheets-poly (vinylidene fluoride) nanocomposites with enhanced properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127: 4 697–4 707.
- [20] 王志峰. 碳纳米管/聚合物复合材料力敏特性及柔性传感器研究[D]. 北京: 清华大学, 2013.
WANG Zhifeng. Research on piezoresistivity of carbon nanotube/polymer composites and a piezoresistive flexible sensor array[D]. Beijing: Tsinghua University, 2013.