



# rGO@PU 柔性泡沫的冻干法制备及其压阻性能

皇甫微微<sup>1a</sup>, 杨 雷<sup>1a,b</sup>, 沈一峰<sup>1a</sup>, 赵强强<sup>1b</sup>, 冯 如<sup>2</sup>

(1. 浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;  
2. 传化智联股份有限公司无纺布项目部, 杭州 311215)

**摘 要:** 具有多孔结构的传感材料因可赋予器件轻质、高柔性以及穿着舒适性等优点, 已成为近年来的研究热点。以聚氨酯(PU)乳胶粒作为皮克林(Pickering)粒子, 引入氧化石墨烯(GO)作为导电填料, 制备“水包油(O/W)”型的高内相乳液(HIPE)液态模板; 将乳液模板经冷冻干燥成型后, 以抗坏血酸(VC)还原成型材料中的 GO, 得到具有压阻响应性的柔性导电聚合物泡沫(rGO@PU)。分别考察了 PU 粒子浓度以及 GO 浓度对 rGO@PU 形貌、力学性能以及压阻性能的影响。结果表明: PU 可用作 Pickering 粒子, 稳定“环己烷/水”HIPE, 同时 PU 低的玻璃化转变温度赋予材料柔性; 随着 PU 粒子浓度的降低, 材料孔径增大, 模量降低; 提高 GO 浓度, 材料孔径变化不大, 但模量增高; 材料的灵敏度、应力量程则可通过改变 PU 和 GO 的浓度进行调控。

**关键词:** 柔性导电聚合物泡沫; 压阻效应; 氧化石墨烯; 高内相乳液; 聚氨酯乳胶粒

中图分类号: O632.52

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)09-0623-08

## Preparation of rGO@PU flexible foam by freeze-drying and its piezoresistive properties

HUANGFU Weiwei<sup>1a</sup>, YANG Lei<sup>1a,b</sup>, SHEN Yifeng<sup>1a</sup>, ZHAO Qiangqiang<sup>1b</sup>, FENG Ru<sup>2</sup>

(1a. College of Materials and Textiles; 1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Non-woven Project Department of Transfar Zhilian Co., Ltd., Hangzhou 311215, China)

**Abstract:** Sensing materials with porous structure have become a research hotspot in recent years because of its advantages such as light weight, high flexibility and wearing comfort. Polyurethane (PU) emulsion particles were used as Pickering particles, and graphene oxide (GO) was introduced as the conductive filler to prepare "water in oil (O/W)" high internal phase emulsion (HIPE) liquid template. After the emulsion template was freeze-dried, the GO in the molding material was reduced with ascorbic acid (VC) to obtain the flexible conductive polymer foam (rGO@PU) with piezoresistive responsiveness. The effects of PU particle concentration and GO concentration on the morphology, mechanical properties and piezoresistive properties of rGO@PU were investigated. The results showed that PU could be used as Pickering particles to stabilize "cyclohexane/water" HIPE, and the low glass-transition temperature of PU gave the material excellent flexibility. With the decrease of PU particle concentration, the pore size of material increased and modulus decreased. With the increase of GO concentration, the pore size of material did not change much, but the modulus increased. Moreover, the sensitivity and stress range of material could be controlled by changing the concentration of PU and GO.

收稿日期: 2019-01-16 网络出版日期: 2019-04-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(201606206); 浙江省自然科学基金项目(LY18E030008)

作者简介: 皇甫微微(1993—), 女, 河南襄城人, 硕士研究生, 主要从事新型染整化学品及绿色合成技术方面的研究。

通信作者: 杨 雷, E-mail: yanglei@zstu.edu.cn

**Key words:** flexible conductive polymer foam; piezoresistive effect; graphene oxide; high internal phase emulsion; polyurethane latex particles

## 0 引言

将压力信号转变为电信号的应力传感器,因可用于工程、健康、军事以及航空航天等领域,而成为近年来复合材料领域的研究热点之一<sup>[1-4]</sup>。根据应力响应机理,传感器可分为电容式<sup>[5-10]</sup>、压电式<sup>[11]</sup>和压阻式<sup>[12-14]</sup>三类。其中,压阻式传感器不仅结构简单、电极布置灵活,而且具有电容式传感器应力量程宽和压电式传感器灵敏度高的优点,因此成为最具应用前景的一类应力传感器。

贯穿多孔结构的泡沫材料,具有质轻、柔软、透气性高的特点,可赋予可穿戴器件轻质、高柔性以及穿着舒适性等优点。已有研究表明,材料的多孔结构还可提高传感器的灵敏度<sup>[15-16]</sup>。目前制备多孔结构材料的方法主要包括发泡法<sup>[17-19]</sup>、相分离法<sup>[20-22]</sup>、静电纺丝法<sup>[23-24]</sup>、3D打印法<sup>[25]</sup>、固态模板法<sup>[26-29]</sup>和液态模板法<sup>[15-16,30]</sup>等。Li等<sup>[19]</sup>用气体发泡法制备多孔聚合物材料,研究了发泡过程对孔结构的影响;Liu等<sup>[22]</sup>采用热致相分离(TIPS)技术成功制备了轻质导电多孔石墨烯/热塑性聚氨酯(TPU)泡沫,并对其压阻性能进行表征;Jing等<sup>[23]</sup>采用静电纺丝法制备出TPU/GO管状支架结构,拟用于血管组织工程;Guo等<sup>[25]</sup>采用3D打印技术制得高度可拉伸的纯碳气凝胶,通过分级协同组装,可伸缩200%伸长率;Samad等<sup>[26]</sup>以商用的聚氨酯泡沫为骨架,采用浸泡法制备了柔性导电聚合物泡沫并对其压阻性能进行表征;Yang等<sup>[15]</sup>采用液态高内相乳液模板法,通过一步法制备具有压阻效应的导电聚合物泡沫。

在上述方法中,固态模板法<sup>[26-29]</sup>和高内相乳液模板法<sup>[15-16]</sup>既能便捷调控填料与聚合物基体间的连接结构,实现导电填料覆盖基体的骨架表面,又能以填料间“接触电阻”的变化主导材料的压阻效应,提高器件的灵敏度,因而被广泛采用。采用固态模板法制备传感器时,器件的孔结构受制于已成型的商品海绵,因此孔结构难以调控。与固态模板法不同,高内相乳液模板法以液态的液滴为模板,可通过改变乳化剂用量等手段方便地调控材料孔径以及孔径分布等结构参数,因此有望制备性能更加优良的多孔泡沫材料。然而,已报道的高内相乳液模板材

料交联度极高,使得材料柔性大大降低,无法承受弯曲以及扭转等应力。

本文以PU乳胶粒作为Pickering粒子,采用高内相乳液模板法制备柔性导电聚合物泡沫。其中玻璃化转变温度为 $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的PU乳胶粒,一方面可作为Pickering粒子来稳定“油-水”界面,另一方面还可成膜构筑具有三维多孔结构的柔性聚合物泡沫;后经VC还原得到导电聚合物泡沫(rGO@PU)。期间,分别考察了连续相中PU粒子浓度以及GO浓度,对rGO@PU微观形貌、力学性能以及压阻性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验材料与仪器

本实验所用试剂PU和氮丙啶来自于绿源柏穗化工技术有限公司;氧化石墨(GO,  $2\text{ mg/mL}$ )购于南京先锋纳米材料,正十六烷(分析纯)和抗坏血酸(VC,分析纯)购于上海阿拉丁生物有限公司,环己烷(分析纯)购于无锡展望化工试剂有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 柔性聚合物复合泡沫(GO@PU)的制备

复合泡沫的制备流程如图1所示。将称量的PU水分散液和GO水分散液加入三口烧瓶中,在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌10 min;再以微量注射器以 $30\text{ mL/h}$ 的速率将分散相(环己烷和十六烷混合液)逐滴加入PU和GO的水分散液中,此间将搅拌速率从 $400\text{ r/min}$ 逐渐升至 $800\text{ r/min}$ ;滴加完毕后继续搅拌20 min,得到膏状的“水包油(O/W)”HIPE乳液,其中分散相和连续相的体积分数分别为80%和20%;将上述制备HIPE放入 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中,1~2 h后,将冰冻的乳液移入冷冻干燥机,于 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,真空干燥20 h,得到柔性的GO@PU聚合物复合泡沫。实验配方列于图1中。

柔性导电聚合物复合泡沫的制备实验配方如表1所示。

#### 1.2.2 rGO@PU的制备:泡沫材料中的GO还原

首先截取一段GO@PU泡沫,浸入VC水溶液中(VC:GO(g/mL)=10:1),于 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,还原18 h;之后放入 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中1~2 h制成冰模板,以冻干技术冷冻干燥15 h得到rGO@PU。

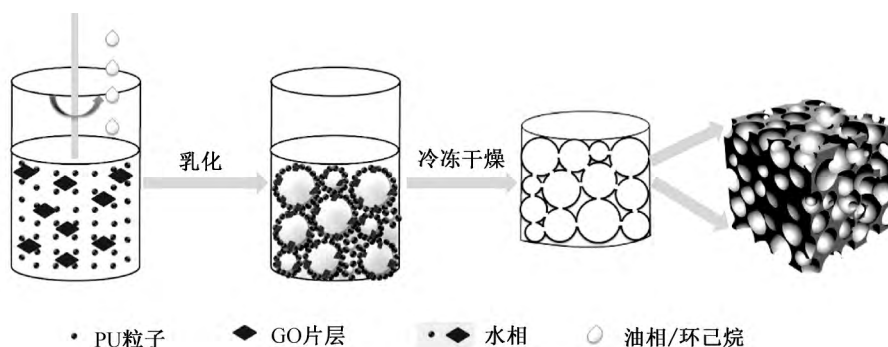


图 1 复合泡沫材料的制备示意

表 1 高内相乳液样品的制备实验配方 %

样品	连续相				分散相	
	PU <sup>a</sup>	氮丙啶 <sup>b</sup>	水	GO <sup>c</sup>	十六烷 <sup>d</sup>	环己烷
1	25	2	75	0.1	2	98
2	25	2	75	0.2	2	98
3	25	2	75	0.3	2	98
4	15	2	85	0.1	2	98
5	15	2	85	0.3	2	98
6	15	2	85	0.5	2	98

注: a 表示 PU 粒子占水相的质量百分比; b 表示交联剂占 PU 粒子的质量百分比; c 表示 GO 颗粒占 PU 粒子的质量百分比; d 表示占油相的质量百分比。

### 1.3 测试与表征

泡沫材料的微观形貌由扫描电子显微镜 (SEM/Phenom Pro, 复纳科学仪器(上海)有限公司) 表征; 材料的力学性能由万能材料测试机 (Instron 3367, 英斯特(上海)朗实验设备贸易有限公司) 测得; rGO@PU 泡沫的压阻性能由台式数字万用表 (Agilent E4980, 美国安捷伦科技有限公司) 测得。

应力灵敏因子  $S$  是衡量材料压敏性能的关键因数之一, 用来评估 rGO @ PU 对所施加应力的敏

感性, 其定义为相对电流变化  $((I - I_0)/I_0)$  与应力的比率, 如式(1)。

$$S = \Delta((I - I_0)/I_0)/\Delta P \quad (1)$$

其中:  $I - I_0$  为电流受应力过程中电流变化量;  $I_0$  为初始的电流值;  $\Delta P$  为应力变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乳液的制备及冻干成型研究

rGO@PU 泡沫成型材料以冻干法制备, 制备流程如图 1 所示。环己烷滴入 PU/GO 水分散液后, PU 以及 GO 颗粒吸附、稳定“油-水”界面, 形成 Pickering 乳液; 随着环己烷加入量的增高, 内相体积分率增大至实验设计值 80 vol% 时, 形成 Pickering-HIPE 乳液 (图 2(a))。乳液经冷冻干燥, 水分升华使得“油-水”界面处的 PU 粒子间相互挤压; 此时, 由于冻干温度高于 PU 的玻璃化转变温度, 相邻粒子中的 PU 链扩散, 形成 PU 胶膜 (即, 泡沫的孔壁), 赋予成型材料多孔结构。

图 2 为 Pickering 乳液 (图 2(a))、GO@PU 材料 (图 2(b), 图 2(c)) 以及 rGO@PU 材料受力形变 (图 2(d) — (g)) 时的照片。对比材料还原前 (图 2(b) 和

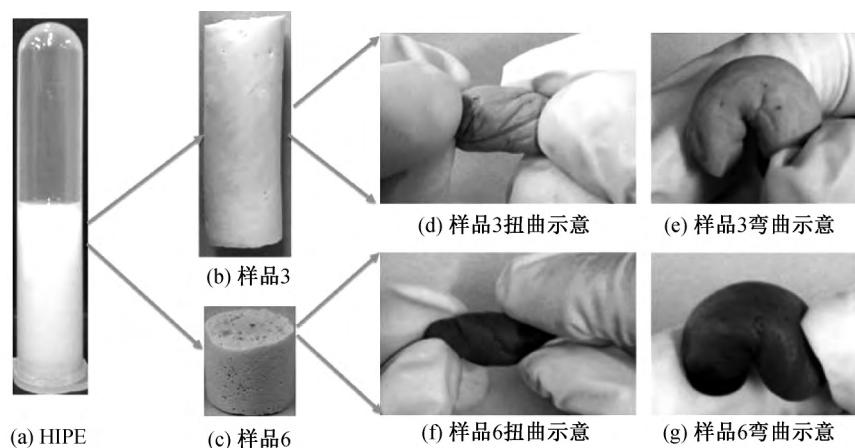


图 2 rGO@PU 的柔性展示

图 2(c))、后(图 2(d)~(g))的照片发现,随着浅棕的 GO 被还原为黑色的 rGO,材料也由浅灰变为深灰/黑色;图 2(d)~(g)的测试表明材料可经受扭转 720°以及弯折 180°,表现出很好的柔性。

当水相中 PU 浓度分别为 25.0 wt% 和 15.0 wt% 时,通过改变 GO 浓度,考察了 GO 浓度对泡沫材料微观形貌、力学性能以及压阻性能的影响。

2.2 不同质量浓度 PU 粒子下导电复合泡沫的性能

2.2.1 25.0 wt% PU 下导电复合泡沫的性能

图 3 为材料的 SEM 照片。由图 3 可见,当 PU 浓度为 25.0 wt% 时,GO 浓度对泡沫孔径影响不大,0.1、0.2 wt% 和 0.3 wt% 三个 GO 浓度时,泡沫

的平均孔径均为 68 μm 左右。由于 GO 片层的边界处存在大量 -OH 和 -COOH,GO 颗粒的亲水性很高<sup>[31]</sup>,表面活性低,此时,乳液的“油-水”界面主要由 PU 颗粒稳定,因此成型材料的孔径几乎不受 GO 浓度的影响。

由于石墨烯对材料力学性能的增强作用<sup>[32]</sup>,材料冻干成型后,随着 GO 浓度的提高,材料的模量明显增高。如图 4 所示(计算数据见表 2),GO 浓度为 0.1 wt% 时,材料模量为 32 kPa;GO 浓度为 0.3 wt% 时,模量增加至 50 kPa。与此同时,PU 的弹性以及泡沫的高孔隙率赋予了泡沫材料优良的变形性能,其最大应变(ε)可达 80%,并在 0 至 50% 应变区间以及大于 50% 应变区间依次发生弹性形变以及密实化。

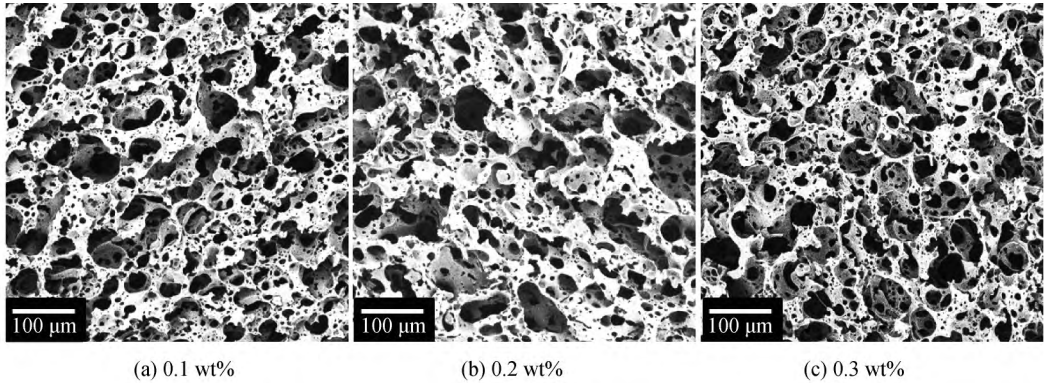


图 3 25.0 wt% PU-不同 GO 浓度材料的微观形貌

表 2 PU 浓度分别为 25.0 wt% 和 15.0 wt% 时所制备 rGO@PU 的电性能及压阻性能类别

编号	GO 浓度/wt%	模量/kPa (20% ε)	电导率 σ / (S·m <sup>-1</sup> × 10 <sup>-6</sup> )	应力灵敏因子 S/kPa <sup>-1</sup>		
				ε < 50%	50% < ε < 75%	ε > 75%
1	0.1	32	1.7	0.017	0.010	0.004
2	0.2	44	1.8	0.018	0.011	0.006
3	0.3	50	2.0	0.017	0.014	0.004
4	0.1	6	1.6	0.044	0.082	
5	0.3	7	1.9	0.085	0.058	
6	0.5	10	2.1	0.058	0.028	

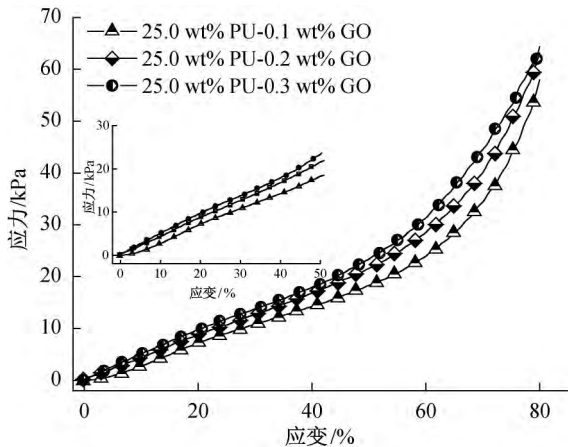


图 4 25.0 wt% PU-不同 GO 浓度材料的应力-应变

三个 GO 浓度制备的材料受到压缩时,测试电路中电流的变化率如图 5 所示。由图 5 可见,随着 GO 浓度的增加,材料的电导率逐渐增高(详见表 2),且三个材料均具有明显的压阻响应性能。随着压缩应力的增大,材料内导电填料间以“隧道效应”<sup>[33]</sup>导通或相互接触,因此材料的电阻值降低,测试电路中电流增大。图 5 中,曲线大致分为两个区间:0~20 kPa 的线性区间和 20~45 kPa 的非线性区间。结合图 4 中的应力-应变曲线发现,压阻响应的“线性-非线性”区间的分界点与应力-应变曲线中“弹性区-密实化区”分界点吻合,线性区间为应变小于 50%,非线性区间为应变大于 50%。根据课题

组前期研究成果<sup>[15]</sup>, 泡沫材料弹性形变时, 填料颗粒间接触使电阻降低, 是电流变化的主要机制。

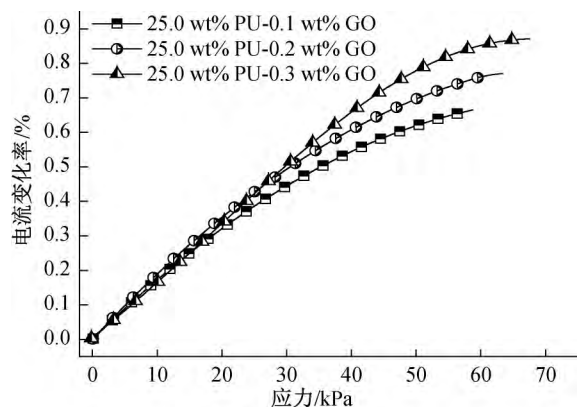


图5 25.0 wt% PU-不同GO浓度材料的电流变化率与压缩应力关系

由式(1)计算得到线性区间内材料的灵敏度(应变小于50%), 列于表2。由表2可见, 灵敏度随GO浓度的增高变化不大, 依次为 $0.017$ 、 $0.018 \text{ kPa}^{-1}$ 和 $0.017 \text{ kPa}^{-1}$ 。因材料内部的填料颗粒已连接为导电通路(图9(b)), 因此当应力和应变继续增高时, 电阻

值难以随应力和应变发生大的改变(图9(c)), 灵敏度逐渐减小; 应变大于50%时, 三个材料的灵敏度分别降至 $0.010$ 、 $0.011 \text{ kPa}^{-1}$ 和 $0.014 \text{ kPa}^{-1}$ 。

## 2.2.2 15 wt% PU 下导电复合泡沫的性能

将连续相内PU粒子浓度降为15 wt%, 在0.1、0.3 wt%和0.5 wt%三个GO浓度下, 考察了GO浓度对材料的微观形貌、力学性能以及压阻性能的影响。

图6为所制材料的微观形貌。由图6看出, 随着GO浓度的增加, 材料孔径略有增加, 从 $120 \mu\text{m}$ 增加至 $135 \mu\text{m}$ 。在0.1 wt%和0.3 wt%两个GO浓度下, 对比15 wt% PU和25 wt% PU所制备的材料后发现, 前者的孔径为后者的2倍, 这进一步表明乳液的“油-水”界面主要由PU粒子稳定, 随着PU浓度的降低, 可被稳定的“油-水”界面面积减小, 因此材料的孔径增大。低PU用量时, GO浓度的增高, 驱使GO向油水界面迁移, 阻碍了PU成膜, 致使高GO浓度时, 材料孔结构发生变化, 出现更多的贯穿孔道。

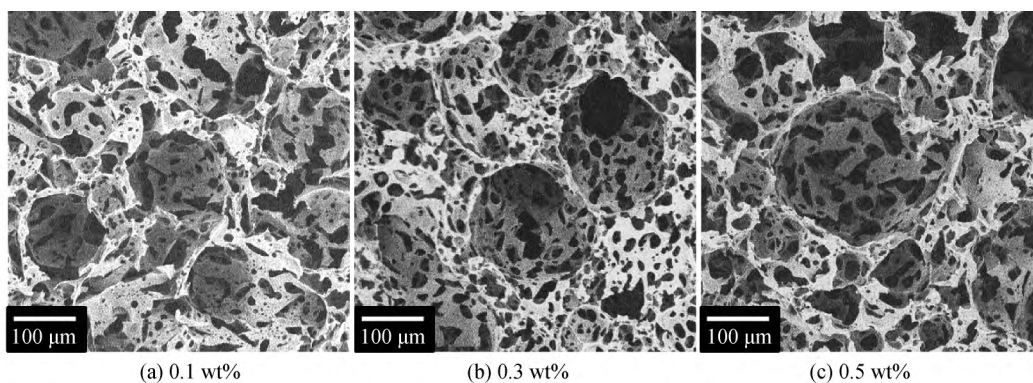


图6 15.0 wt% PU-不同GO浓度材料的微观形貌

在15.0 wt%的PU粒子浓度下, GO浓度对材料模量的影响如图7所示。由图7可见, 随着GO浓度的提高, 材料的模量依次增大, 这与PU浓度为25.0 wt%规律相同。PU浓度为15.0 wt%时, 泡沫材料压缩曲线依然呈现弹性形变和密实化两个形变区间。

PU浓度为15.0 wt%时, 材料的压阻响应曲线如图8所示。图8中, 线性响应区间的上限依然与材料的弹性形变的界点吻合, 但与25.0 wt% PU浓度的样品相比, 由于前者材料模量的减小, 线性响应区间的上限降至4 kPa, 但灵敏度提高, 最高可达 $0.085 \text{ kPa}^{-1}$ 。由此表明, 通过调节PU粒子浓度和GO浓度可方便调节该材料的应力响应区间及应力灵敏因子。

如图8所示, 应力和应变的增高时, GO浓度为

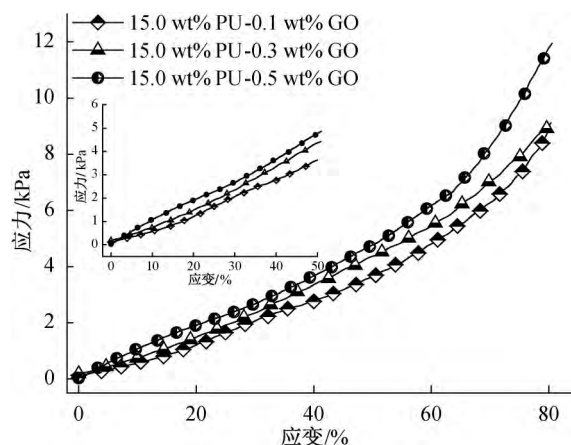


图7 15.0 wt% PU-不同GO浓度材料的应力-应变

0.3 wt%和0.5 wt%样品的灵敏度减小, 但0.1 wt% GO浓度样品却出现了灵敏度增高的现象。

原因分析如下:当泡沫材料受到压缩时,在应力的传递方向上,泡孔发生压缩形变,泡孔内填料间的连接降低了材料的电阻,当若干这样的泡孔内填料连接形成新的导电通路时,电流值改变(图9(a)~(c))。与高GO用量(0.3 wt%和0.5 wt%)时相比,GO浓度的减小使得泡孔内填料密度降低,相邻填料间的距离增大,材料发生小应变时,相邻填料难以连接形成导电通路,致使材料只能低灵敏地响应小应力;但随着应变的增大,填料的间距显著减小,并相互连接后形成导电通路,引起材料电阻率的明显改变,即表现为大应力时的高灵敏度(详见图9(d)~(f))。

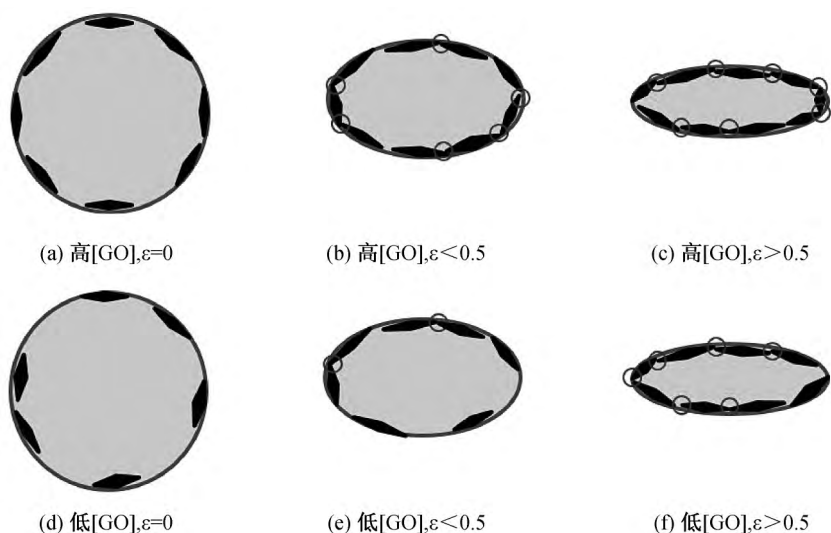


图9 材料发生不同形变时泡沫内部结构变化模拟

### 3 结 论

PU粒子可以用作 Pickering 粒子,稳定水包油的 Pickering-HIPE,所得乳液经冻干后形成的材料具有优良柔性,可发生弯折及扭转变形。其中,所得材料的平均孔径随PU粒子浓度的降低而增大,压缩模量随PU粒子浓度的降低而减小;当材料受压时,内部rGO填料连接形成导电通路,其数目的增加引起材料电阻值减小,材料表现出明显的压阻效应;相同GO颗粒质量占比,材料的灵敏度随PU粒子浓度的降低而增高。GO不仅可以提高材料模量,而且可用于调控材料的灵敏度,其对应力灵敏度的影响可能与GO在材料中的分布状态密切相关。

#### 参考文献:

[1] Zhang J, Hao L, Yang F, et al. Biomimic hairy skin tactile sensor based on ferromagnetic microwires [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(49):

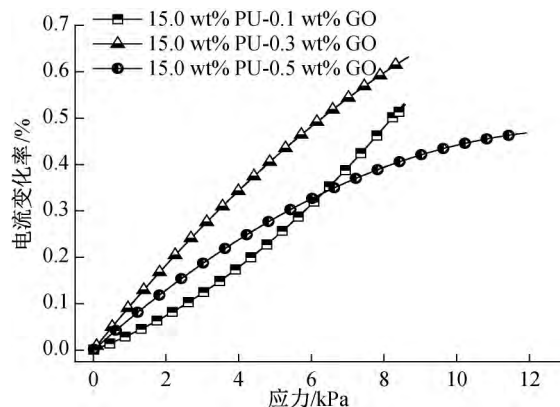


图8 15wt% PU-不同GO浓度材料的电流变化率与压缩应力关系

33848-33855.

- [2] Almassri A M, Wan Hasan W Z, Ahmad S A, et al. Pressure sensor: State of the art, design, and application for robotic hand [J]. Journal of Sensors, 2015, 2015:1-12.
- [3] Lee J I, Shin H, Shikida M, et al. Structural design of a polymer-based tactile sensor with a table-shaped sensing pad [J]. Microelectronic Engineering, 2014, 127:1-6.
- [4] 赵学峰, 崔建利, 高飞, 等. 基于CNTs/PDMS介电层的柔性压力传感特性研究[J]. 传感技术学报, 2017, 30(7): 996-1000.
- [5] Schwartz G, Tee B C, Mei J, et al. Flexible polymer transistors with high pressure sensitivity for application in electronic skin and health monitoring [J]. Nature Communications, 2013, 4(5):1859.
- [6] Viry L, Levi A, Totaro M, et al. Sensor: Flexible three-axial force sensor for soft and highly sensitive artificial touch[J]. Advanced materials, 2014, 26(17):

- 2659-2664.
- [7] Yeom C, Chen K, Kiriya D, et al. Large - area compliant tactile sensors using printed carbon nanotube active-matrix backplanes[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(9): 1561-1566.
- [8] Kim S Y, Park S, Park H W, et al. Highly Sensitive and multimodal all - carbon skin sensors capable of simultaneously detecting tactile and biological Stimuli [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(28): 4178-4185.
- [9] Mannsfeld S C B, Tee C K, Stoltenberg R M, et al. Highly sensitive flexible pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(10):859-864.
- [10] 翟庆彬, 莫黎昕, 杨威, 等. 电容式柔性压力传感器性能影响因素研究[J]. *信息记录材料*, 2015, 16(5): 3-8.
- [11] Wang X, Zhang H, Yu R, et al. Dynamic pressure mapping of personalized handwriting by a flexible sensor matrix based on the mechanoluminescence process [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27 (14): 2324-2331.
- [12] Boland C S, Khan U, Ryan G, et al. Sensitive electromechanical sensors using viscoelastic graphene - polymer nanocomposites [J]. *Science*, 2016, 354 (6317): 1257-1260.
- [13] Lee W J, Han S W, You I, et al. Conductive magnetic - patchy colloidal microparticles for a high performance pressure sensor [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(83): 12334-12337.
- [14] 卢韵静, 于星元, 田明伟, 等. 石墨烯/聚二甲基硅氧烷三维非织造结构压阻柔性压力传感器[J]. *传感技术学报*, 2018, 31(9): 1337-1340.
- [15] Yang L, Liu Y, Filipe C D M, et al. The development of a highly sensitive, broad-range hierarchically structured reduced graphene oxide/PolyHIPE foam for pressure Sensing [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(4): 4318-4327.
- [16] Yang L, Wang R, Song Q, et al. One - pot preparation of porous piezoresistive sensor with high strain sensitivity via emulsion-templated polymerization [J]. *Composites Part A - applied Science and Manufacturing*, 2017, 101: 195-198.
- [17] Nam Y S, Yoon J J, Park T G. A novel fabrication method of macroporous biodegradable polymer scaffolds using gas foaming salt as a porogen additive [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2015, 53(1):1-7.
- [18] Park C B, Baldwin D F, Suh N P. Effect of the pressure drop rate on cell nucleation in continuous processing of microcellular polymers [J]. *Polymer Engineering & Science*, 1995, 35(5): 432-440.
- [19] Li Q, Matuana L M. Foam extrusion of high density polyethylene/wood-flour composites using chemical foaming agents [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88(14): 3139-3150.
- [20] Schugens C, Maquet V, Grandfils C, et al. Biodegradable and macroporous polylactide implants for cell transplantation; 1. Preparation of macroporous polylactide supports by solid - liquid phase separation [J]. *Polymer*, 1996, 37(6): 1027-1038.
- [21] Liu Q, Hedberg E L, Liu Z, et al. Preparation of macroporous poly (2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels by enhanced phase separation [J]. *Biomaterials*, 2000, 21(21): 2163-2169.
- [22] Liu H, Dong M, Huang W, et al. Lightweight conductive graphene/thermoplastic polyurethane foams with ultrahigh compressibility for piezoresistive sensing [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(1): 73-83.
- [23] Jing X, Mi H, Salick M R, et al. Electrospinning thermoplastic polyurethane/graphene oxide scaffolds for small diameter vascular graft applications [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2015, 49: 40-50.
- [24] 张国权, 王宇, 周栋, 等. 聚己内酯/聚三亚甲基碳酸酯静电纺丝支架材料的制备与组织相容性研究[J]. *山西医科大学学报*, 2018, 49(3): 251-257.
- [25] Guo F, Jiang Y, Xu Z, et al. Highly stretchable carbon aerogels[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1):881.
- [26] Samad Y A, Li Y, Schiffer A, et al. Graphene foam developed with a novel two-step technique for low and high strains and pressure-sensing applications [J]. *Small*, 2015, 11(20): 2380-2385.
- [27] Yao H, Ge J, Wang C, et al. A Flexible and highly pressure - sensitive graphene-polyurethane sponge based on fractured microstructure design[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(46): 6692-6698.
- [28] Wu C, Huang X, Wu X, et al. Mechanically flexible and multifunctional polymer - based graphene foams for elastic conductors and oil-water separators [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(39): 5658-5662.
- [29] Wu X, Han Y, Zhang X, et al. Large - area compliant, low-cost, and ersatile pressure-sensing platform based on microcrack-designed Carbon Black@ Polyurethane sponge for human-machine interfacing [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(34): 6246-6256.

- [30] 师昂, 常海涛. 乳液模板法制备酚醛树脂基多孔碳材料的研究[J]. 山东化工, 2017, 46(7): 7-10.
- [31] Wang Z, Liu C J. Preparation and application of iron oxide/graphene based composites for electrochemical energy storage and energy conversion devices: Current status and perspective[J]. Nano Energy, 2014, 11: 277-293.
- [32] Liang J, Huang Y, Zhang L, et al. Molecular-level dispersion of graphene into poly (vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites [J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19 (14): 2297-2302.
- [33] Zhao H, Tian M, Li Z, et al. Enhanced electrical conductivity of silver nanoparticles decorated fabrics with sandwich micro-structure coating layer based on "silver colloid effect" [J]. Materials Letters, 2019, 240: 5-8.
- (责任编辑:刘国金)