

· 研究论文 ·

用于压力传感的多孔皮革/羧基化碳纳米管复合材料及其在血压监测中的应用

潘宇江 姚帝杰 罗艺冰 吴进*

(中山大学 光电材料与技术国家重点实验室 电子与信息工程学院 广州 510275)

摘要 柔性电子技术的发展推进了柔性传感器在人体健康监测和疾病远程诊疗领域的应用. 本研究利用高分子材料皮革内部具备多尺度孔隙的特点, 制备出压力传感器, 并与微控制器和神经网络算法结合, 构建了一个实时、舒适、透气的血压监测系统. 所使用的基于皮革与羧基化碳纳米管复合材料的压力传感器具有高灵敏度(14.83 kPa^{-1})、快速响应(160 ms)和恢复时间(60 ms)以及低检测限(40 Pa). 除此之外, 该传感器还继承了皮革本身柔性和透气的特点, 使其能够在实现高质量传感的同时保证穿戴舒适性, 尤其适用于脉搏检测的使用场景. 该传感器与微处理器和神经网络构建的智能监测系统能够实现人体脉搏信号的处理以及高准确度的实时血压预测, 突破传统血压测量方法的瓶颈, 在人体健康监测和疾病早期诊断领域展现出了巨大的应用潜力.

关键词 柔性电子; 柔性压力传感器; 健康监测; 血压监测; 皮革/碳纳米管复合材料

引用: 潘宇江, 姚帝杰, 罗艺冰, 吴进. 用于压力传感的多孔皮革/羧基化碳纳米管复合材料及其在血压监测中的应用. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26028.

Citation: Pan, Y. J.; Yao, D. J.; Luo, Y. B.; Wu, J. Porous leather/carboxylated carbon nanotube composites: pressure sensing and blood pressure monitoring applications. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26028.

高血压作为心血管疾病最常见且危害最显著的核心危险因素之一, 可诱发脑卒中、心肌梗死、心力衰竭等一系列严重不良事件^[1,2]. 因此, 实时监测血压水平及其动态变化, 对评估心血管疾病进展、指导临床诊疗具有重要意义. 目前, 临床常规采用袖带式血压计开展静态血压测量, 该方法仅能记录孤立的收缩压(SBP)与舒张压(DBP)数值, 难以实现血压的连续动态监测, 且测量过程中袖带加压易给受测者带来不适感. 此外, 临床动态血压测量的“金标准”——动脉插管法, 因需植入侵入性压力传感器, 不仅会引发患者不适, 还存在感染等潜在风险. 基于上述局

限, 开发无创、连续的血压监测技术已成为学术界与临床领域的研究热点.

人体脉搏信号与心脏活动密切相关, 在诸多疾病的诊断与治疗研究中得到广泛应用, 是临床诊疗中重要的技术支撑^[3]. 脉搏波包含多个特征峰与谷, 涵盖前进波、反射波及重搏波等组分, 其形成与心脏搏动及血管内血液反射过程紧密关联^[4]. 随着柔性电子技术与人工智能技术的迅猛发展, 基于脉搏信号实现血压监测已成为研究热点^[5]. 借助人工智能算法对柔性电子设备采集的生理信号进行深度解析, 可显著提升柔性电子设备在疾病诊断与治疗中的应用效能^[6-8]. 目前, 各

多孔聚合物专辑; 2026-02-02 收稿, 2026-02-26 录用, 网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 22475243)、材料复合新技术国家重点实验室(武汉理工大学)开放基金(基金号 2025-KF-10)和广东大学生科技创新培育专项资金(项目号 pdjh2025ak004).

* 通信联系人, E-mail: wujin8@mail.sysu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26028; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7567

类可穿戴柔性脉搏传感器已被广泛研发, 主要分为2大类: 第一类为光电容积传感器, 其核心原理是将心脏搏动引发的血液周期性流动所导致的光反射/吸收动态信号, 转换为光电容积信号^[9,10], 进而实现脉搏波采集; 第二类为柔性压力传感器, 依据工作原理可进一步分为压阻型^[11-13]与电容型^[14-16], 其通过捕获动脉血流波动引发的皮肤表面微小形变, 将机械力信号转化为电信号以完成脉搏监测, 其中压阻型传感器因具备灵敏度高、信号采集便捷等优势, 应用最为广泛. 然而, 当前多数柔性压力传感器以聚合物为基底材料, 如聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[17]、Ecoflex^[18]以及聚氨酯(PU)等, 此类材料透气性较差, 长期穿戴易引发皮肤不适甚至过敏反应. 因此, 研发兼具舒适透气性与优异传感性能的脉搏传感器, 可为构建无创连续智能血压监测系统奠定重要基础. 该类传感器作为用户与智能终端的核心连接载体, 既能保障用户长期穿戴的舒适性, 又能为后端智能终端提供高质量的脉搏原始信号, 为精准血压预测提供可靠支撑.

皮革是一种具有悠久应用历史的穿戴用基材, 人类早期便通过加工皮革制备服装、鞋履等制品以实现身体防护. 作为高分子材料, 皮革由胶原纤维紧密交织组成^[19], 这使得皮革具备优异机械强度、良好透气性以及多尺度的空隙, 其表面及内部还含有丰富的官能团, 为功能材料的复合改性提供了良好的结构与化学基础^[20]. 基于此, 本研究选取皮革作为柔性压力传感器的基底材料, 通过减压抽滤法将功能材料羧基化碳纳米管(CNTs-COOH)引入皮革基底中. 由该复合材料制备的压力传感器, 展现出高灵敏度(14.83 kPa⁻¹)、快速响应(160 ms)与恢复特性(60 ms)、低检测下限(40 Pa)及良好透气性(5.95 g·m⁻²·h⁻¹)等优异性能. 随后, 将该压力传感器与微处理器及神经网络算法相结合, 构建了一套舒适、无创、连续监测的智能血压检测系统, 该系统可实现对人体脉搏信号的实时采集与处理, 并完成血压的实时预测. 性能验证结果表明, 针对本研究采集的血压数据集, 该系统对收缩压和舒张压预测的平均误差(ME)及标准误差(SD)分别为(-1.52±3.37) mmHg和(-0.47±2.94) mmHg (1 mmHg=0.133 kPa), 证实其具备较高的检测精度与可靠性. 该研究成果将为可穿戴柔性电子设备在个人健康管理、远程

诊疗及疾病动态监测等领域的推广应用提供重要支撑.

1 实验部分

1.1 实验试剂

皮革购于德州兴豪皮业有限公司; 羧基化碳纳米管(CNTs-COOH)购于上海麦克林生化科技股份有限公司; *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)购于阿拉丁试剂(上海)有限公司; 碳纳米管NMP分散剂购于江苏先丰纳米材料科技有限公司.

1.2 样品制备

1.2.1 羧基化碳纳米管分散液的制备

首先将1 g 羧基化碳纳米管、1 g *N*-甲基-2-吡咯烷酮和1 g 碳纳米管NMP分散剂一起加入到200 mL 去离子水中, 将混合溶液在超声分散仪中进行超声分散, 每5 min 检查混合溶液温度, 超声分散30 min 得到碳纳米管的分散液.

1.2.2 皮革/羧基化碳纳米管复合材料的制备

裁剪面积大于直径为4 cm 的圆形的皮革作为减压抽滤的滤纸, 以保证皮革能够完全覆盖抽滤瓶的抽滤面积, 用针管分别抽取12、9和6 mL CNTs-COOH 分散液并进一步稀释至100 mL, 随后将稀释液用于减压抽滤, 获得单位面积不同CNT-COOH 负载量的皮革, 根据公式:

$$U = \frac{m}{A} \quad (1)$$

其中, U 为单位面积CNT-COOH 负载量, 单位为mg·cm⁻², m 为CNT质量, 单位为mg, A 为抽滤面积, 单位为cm². 抽滤量12、9和6 mL 得到的皮革单位面积CNT-COOH 负载量分别为1.194, 0.895和0.597 mg·cm⁻².

将抽滤后的皮革放入烘箱, 在40 °C 下干燥6 h. 随后将干燥的抽滤后的皮革与电极和另一层皮革通过医用胶水粘合, 制作出柔性压力传感器.

1.3 脉搏信号处理电路设计

信号处理电路由模拟信号处理电路、微控制器(MCU)和串口通信模块组成. 传感器的电阻信号通过模拟信号处理电路被转换为电压信号, 该信号由STM32F103RET6的模数转换器(ADC)采集. 然后, 该信号通过串口传输至上位机. 脉搏信号处理电路由跨阻放大器(TIA)、带通滤波器(5~15 Hz)、电压放大器和电压加法器组成. 这些电路滤除了脉冲信号中的基线和噪声, 并进行了放大, 从而获得了具有明显特征的高质量脉冲信

号. 整个电路由5 V USB接口供电.

1.4 脉搏信号处理算法设计

脉搏信号处理算法由3个部分组成: 小波降噪算法、波形分割算法和脉搏特征提取算法. 小波降噪算法旨在进一步去噪脉搏信号. 采用六阶小波(sym8)滤波器对脉搏信号进行滤波. 由于脉搏波是周期性信号, 其波形分割算法使用Python峰值查找函数定位波形中的峰值波数据点. 随后, 基于2个峰值之间的数据点, 利用Python最小值函数确定与主动脉瓣开启相对应的数据点. 然后, 根据主动脉瓣开启数据点将脉搏波划分为单个周期. 随后, 从分割后的脉搏信号周期中提取脉搏特征. 提取的特征包括脉搏波的时域特征和波形特征. 使用Python峰值查找函数识别单个脉搏周期内的各个特征点, 然后通过将数据索引差异转换为实际信号采样率来计算特征点之间的时间差. 对于波形特征, 根据特征点的索引值进行相应的峰值比计算, 并使用Python积分函数计算相应的面积比.

1.5 脉搏-血压数据集采集以及神经网络训练

传感器被佩戴在手腕桡动脉附近, 通过电线连接到脉搏信号采集电路, 并通过串口传输至计算机. 同时, 使用袖带式血压计(欧姆龙, U724J)采集血压值. 从单个志愿者一共采集200组脉搏-血压数据集, 每组数据提取出19个特征, 其中80%用于神经网络模型训练, 20%用于验证. 用于训练的数据通过脉搏信号处理后, 被输入至一个神经网络模型中, 本工作采用的神经网络模型框架基于Pytorch, 包含3个隐藏层, 神经元数量分别为512、256和128, 输出层包含2个输出, 分别是SBP和DBP. 每个隐藏层后都有1个Dropout层, Dropout的概率为0.2, 以提高泛化能力并减少过拟合. 修正线性单元(ReLu)被设置为隐藏层的激活函数, 均方误差(MSE)是损失函数. 优化器为Adam算法, 学习率为0.001. 最终收缩压和舒张压的预测准确度由平均误差和标准差评估, 计算公式如下:

$$ME = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [BP_{est}(i) - BP_{ref}(i)] \quad (2)$$

$$SD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (BP_{est}(i) - BP_{ref}(i) - ME)^2} \quad (3)$$

其中, $BP_{ref}(i)$ 表示一组中的第*i*个参考血压值, 单位为mmHg, $BP_{est}(i)$ 表示一组中的第*i*个预估血压值, 单位为mmHg. ME为平均误差, 单位为

mmHg, SD为标准误差, 单位为mmHg.

1.6 测试与表征

1.6.1 压力灵敏度测试

向传感器施加0.3 V直流电压, 通过编程垂直位移平台(Zolix, SC300)使压力计实现不同程度垂直位移, 从而施加不同大小压力给传感器, 并使用LCR计(同惠, TH2832)实时记录电阻变化. 压力灵敏度可以通过以下公式计算:

$$\Delta R = R_0 - R \quad (4)$$

$$S = \delta(\Delta R/R_0)/\delta p \quad (5)$$

其中, R 和 R_0 分别代表受压后以及原始的电阻值, 单位为 Ω , p 代表传感器受到的压强, 单位为kPa, S 为灵敏度, 单位为 kPa^{-1} .

1.6.2 响应/恢复时间测试

向传感器施加0.3 V直流电压, 通过编程垂直位移平台(Zolix, SC300)使压力计实现一定程度的垂直位移, 并在1 s后恢复. 同时使用LCR计(同惠, TH2832)实时记录电阻变化, 从而记录传感器响应和恢复时间.

1.6.3 透气性测试

使用皮革、皮革/羧基化碳纳米管复合材料和保鲜膜分别对装有相同质量水的水瓶进行密封, 并在20 °C和60%相对湿度(RH)下测量相同时期内水质量的变化. 水汽透过率(WVTR)可以通过以下公式计算:

$$WVTR = m_{loss}/(t \times s) \quad (6)$$

其中, m_{loss} 为水瓶内水的质量变化, 单位为g, t 为时间, 单位为h, s 为瓶口面积, 单位为 m^2 .

1.6.4 最低检测限测试

选择购自蓬莱市水玲砝码厂的F2等级砝码中的200 g金属片, 使用镊子将其夹放在传感器上方, 同时使用LCR计(同惠, TH2832)实时记录电阻变化. 根据计算公式:

$$p = \frac{m \times g}{A} \quad (7)$$

其中, p 为压强, 单位为kPa, m 为施加砝码的质量, 单位为kg, g 为重力加速度, 单位为 $m \cdot s^{-2}$, A 为传感器受力面积, 单位为 m^2 . 根据公式验算, 200 g的金属片施加在该压力传感器约等于产生40 Pa的压强.

1.6.5 复合材料的结构与光谱表征

使用TESCAN MAGNA热场发射扫描电镜对皮革/羧基化碳纳米管复合材料进行观察. 使用

Renishaw inVia Qontor 激光拉曼光谱仪对皮革、羧基化碳纳米管和皮革/羧基化碳纳米管复合材料进行拉曼光谱表征. 使用 Bruker VERTEX 70 傅里叶红外光谱仪对皮革、羧基化碳纳米管和皮革/羧基化碳纳米管复合材料进行傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 表征. 使用光学显微镜 (Zeiss, Scope. A1) 获取皮革表面光学显微镜图像.

2 结果与讨论

皮革作为天然的高分子材料, 其骨架由胶原纤维交织形成, 该骨架不仅具备从纳米尺度到亚毫米尺度的空隙, 同时还包含大量活性基团为功能材料的负载提供环境基础. 基于皮革的压力传感器采用减压抽滤法制备而成 (图 1(a)). 减压抽滤作为一种简便高效的材料功能化改性策略^[21], 其核心是通过构建低压环境在过滤层两端形成压力差, 进而实现功能材料的负载. 在此制备过程

中, 皮革基底作为过滤层, 其内部贯穿的纳米~毫米级孔道结构, 为羧基化碳纳米管等纳米材料的负载与结合提供了良好的结构基础. 抽滤后的羧基化碳纳米管与皮革的复合不仅仅只是简单的物理混合, 其羧基与皮革中的活性基团产生氢键, 从而紧密结合. 将制备的复合传感材料与电极通过医用胶水组装后, 进一步与皮革材质手环集成, 最终形成可用于脉搏监测的传感手环. 该传感器为压阻型压力传感器, 凭借其优异的灵敏度, 可将动脉搏动引发的皮肤微小形变精准转换为自身电阻的变化信号, 从而实现脉搏信号的高效检测 (图 1(b)). 基于 STM32 微处理器与神经网络算法, 对传感器采集的高质量脉搏信号进行实时处理与血压计算, 并通过终端设备实时显示监测结果, 最终实现无创、连续、舒适的血压检测, 充分彰显了该系统在血压远程监测及远程诊疗领域的广阔应用潜力 (图 1(c)).

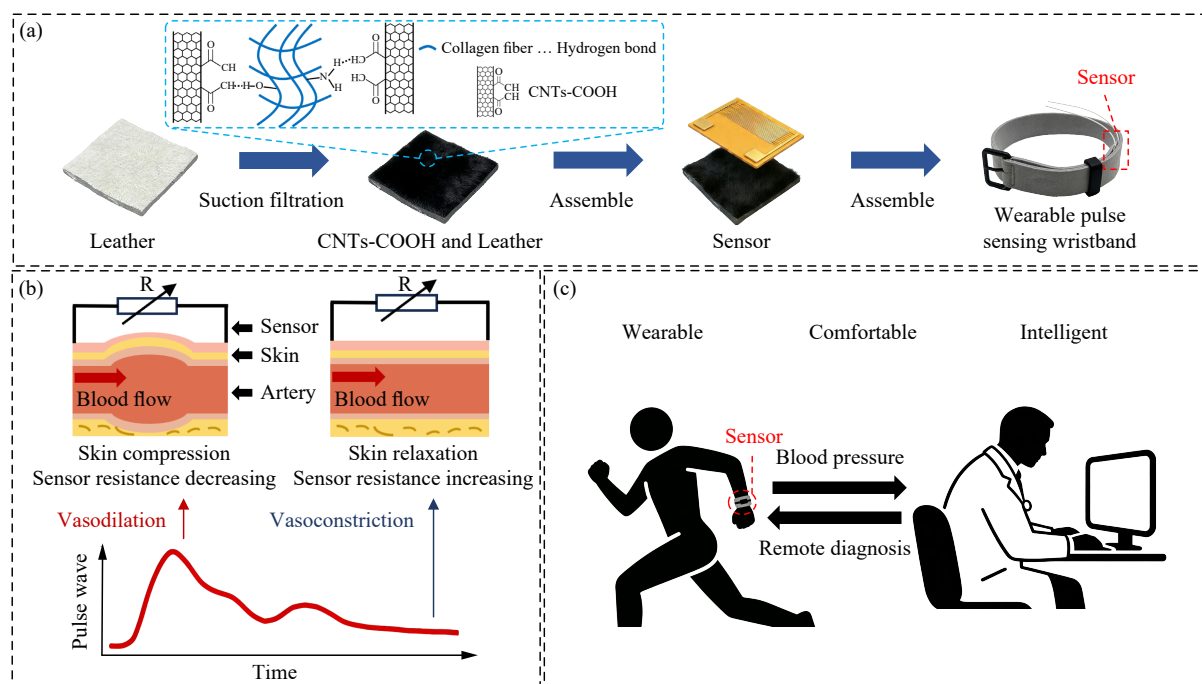


Fig. 1 Schematic diagram of a pressure sensor based on leather/CNTs-COOH for blood pressure monitoring. (a) Schematic diagram of the preparation of leather/CNTs-COOH composite material; (b) Schematic diagram of pulse sensing mechanism; (c) Schematic diagram of a system utilizing a leather/CNTs-COOH composite pressure sensor for blood pressure monitoring.

2.1 皮革/羧基化碳纳米管复合材料表征

皮革作为具有独特性能的天然穿戴基材, 具备优异的抗撕裂性、拉伸性能、耐老化性及穿戴舒适性等核心特性. 然而, 未进行功能材料复合改性的纯皮革仅为惰性基材, 不具备传感功能 (图 2(a)). 得益于其承袭的动物皮精细多级

结构, 皮革内部存在数十纳米至亚毫米级的孔隙结构 (图 2(b)), 该结构为纳米级功能材料的高效渗入提供了天然空间基础. 采用减压抽滤法时, 分散液中的羧基化碳纳米管可顺利进入皮革内部孔隙, 实现良好渗透 (图 2(a)). 扫描电镜 (SEM) 表征结果进一步证实, 羧基化碳纳米管

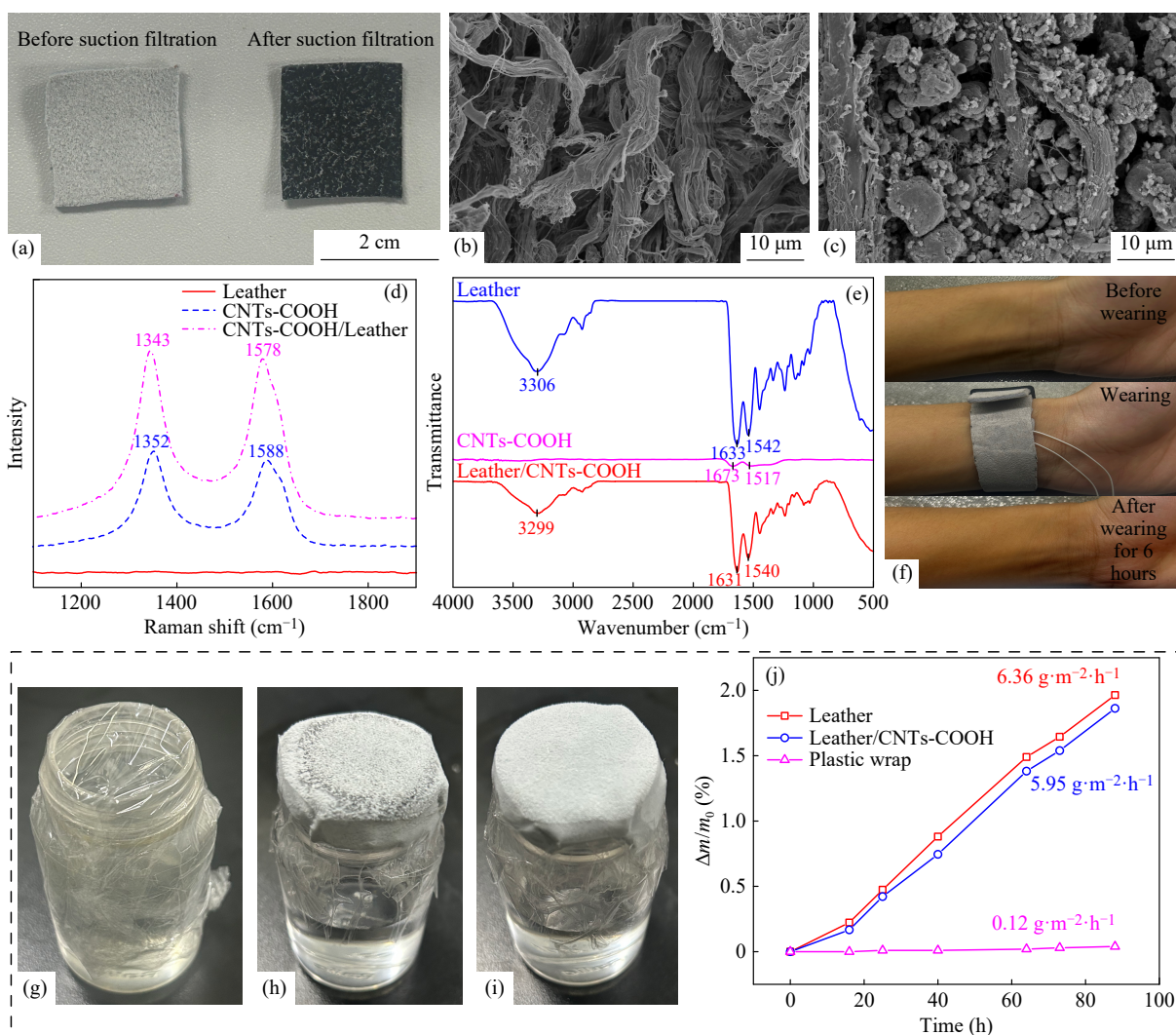


Fig. 2 Characterization of leather/CNTs-COOH composite material. (a) Photograph of leather before and after suction filtration; (b) SEM image of leather before suction filtration; (c) SEM image of leather after suction filtration; (d) Raman spectra of leather, CNTs-COOH, and CNTs-modified leather; (e) FTIR spectra of leather, CNTs-COOH, and CNTs-modified leather; (f) Skin appearance after wearing wristband for 6 h; Photographs of (g) water bottles sealed with leather, (h) CNTs-modified leather and (i) plastic wrap; (j) Mass change curves of water bottles sealed with leather, CNTs-modified leather and plastic wrap.

能够成功渗入皮革基体并形成均匀稳定的分布(图2(c)).

羧基化碳纳米管在皮革中实现稳定渗透, 还与其表面丰富的官能团及皮革基体的化学特性密切相关. 皮革的多级结构主要由胶原纤维构成, 胶原纤维表面富含羧基、氨基、羟基等活性官能团残基, 这些官能团可与羧基化碳纳米管表面的羧基发生氢键相互作用, 从而使羧基化碳纳米管牢固锚定于皮革多级结构内. 拉曼光谱测试结果显示, 氢键的形成会削弱羧基化碳纳米管拉曼光谱中G带与D带对应振动模式的力常数, 导致特征峰出现红移现象(图2(d)), 为二者间的相互作用提供了直接光谱佐证. 除此之外, 我们使用红

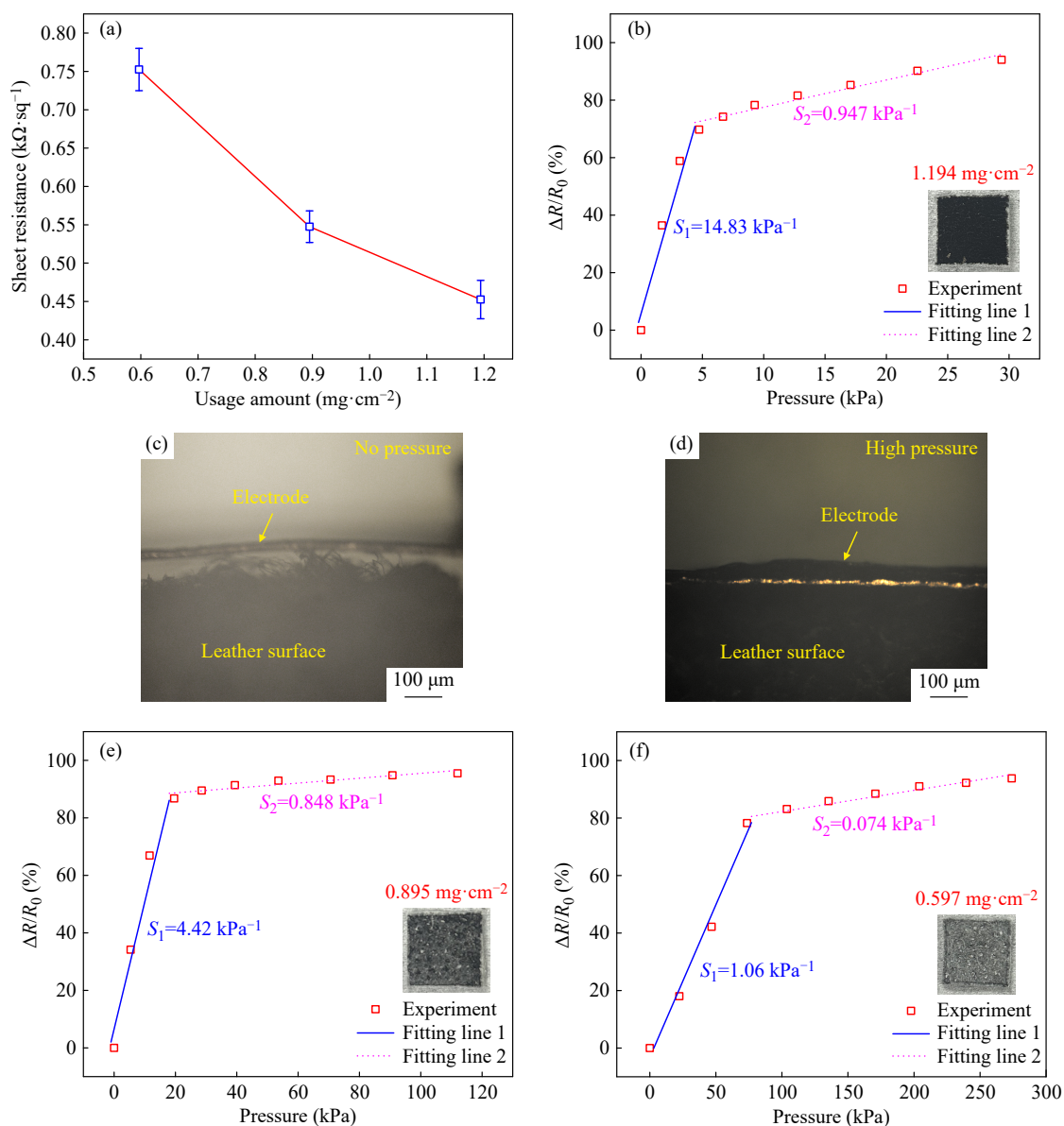
外光谱来佐证氢键的形成, 相较于与羧基化碳纳米管复合前的皮革, 复合后的皮革其红外光谱中—OH/—NH的伸缩振动峰从3306 cm⁻¹红移至3299 cm⁻¹, —OH/—NH可作为氢键供体. 此外其C=O伸缩峰也从1663 cm⁻¹红移至1631 cm⁻¹(图2(e)), C=O可作为氢键受体^[22]. 这些红移源于胶原的—OH/—NH/—COOH与羧基化碳纳米管的—COOH形成了氢键^[23], 氢键削弱了化学键的振动能量, 导致峰位向低波数偏移, 这2种材料的复合并非简单物理混合, 而是有相互作用的结合.

此外, 皮革/羧基化碳纳米管复合材料还很好地承袭了皮革优异的透气性能, 且具备良好的生

物相容性. 志愿者穿戴传感手环6 h后, 传感器贴合区域的皮肤未出现发红、瘙痒等任何不良应激反应(图2(f)). 为定量表征复合材料的透气性能, 采用纯皮革、皮革/羧基化碳纳米管复合材料及保鲜膜分别对盛水样品瓶进行封口处理(图2(g)~2(i)), 通过监测瓶内水质量变化计算水气透过率(WVTR) (图2(j)). 测试结果表明, 纯皮革的水气透过率为 $6.36 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 复合材料的水气透过率为 $5.95 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 继承了纯皮革的透气特性; 与之形成鲜明对比的是, 保鲜膜的水气透过率仅为 $0.12 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. 优异的透气性能可保障用户长期穿戴的舒适性, 这也是皮革基压力传感器相较于传统聚合物基底(如PDMS、Ecoflex等)传感器的核心优势之一.

2.2 复合材料压力传感性能表征

本研究所制备的复合材料随着羧基化碳纳米管负载量的变化, 会表现出不同的特性, 图3(a)为本研究制备的3种不同单位面积羧基化碳纳米管负载量的皮革, 可见随着羧基化碳纳米管负载量的提高, 其表面的方块电阻降低. 本研究制备的皮革/羧基化碳纳米管复合压力传感器为压阻型传感器, 其核心传感机制为压力诱导的电阻响应特性: 当传感器受到外部压力作用时, 其电阻值会发生显著变化. 具体而言, 得益于皮革基体的多孔结构, 负载于皮革内部大部分的羧基化碳纳米管在初始状态下未形成连续接触, 导致传感器初始电阻值较高; 当外力作用于传感器表面时, 皮革内部孔隙被压缩, 原本分散且未接触的



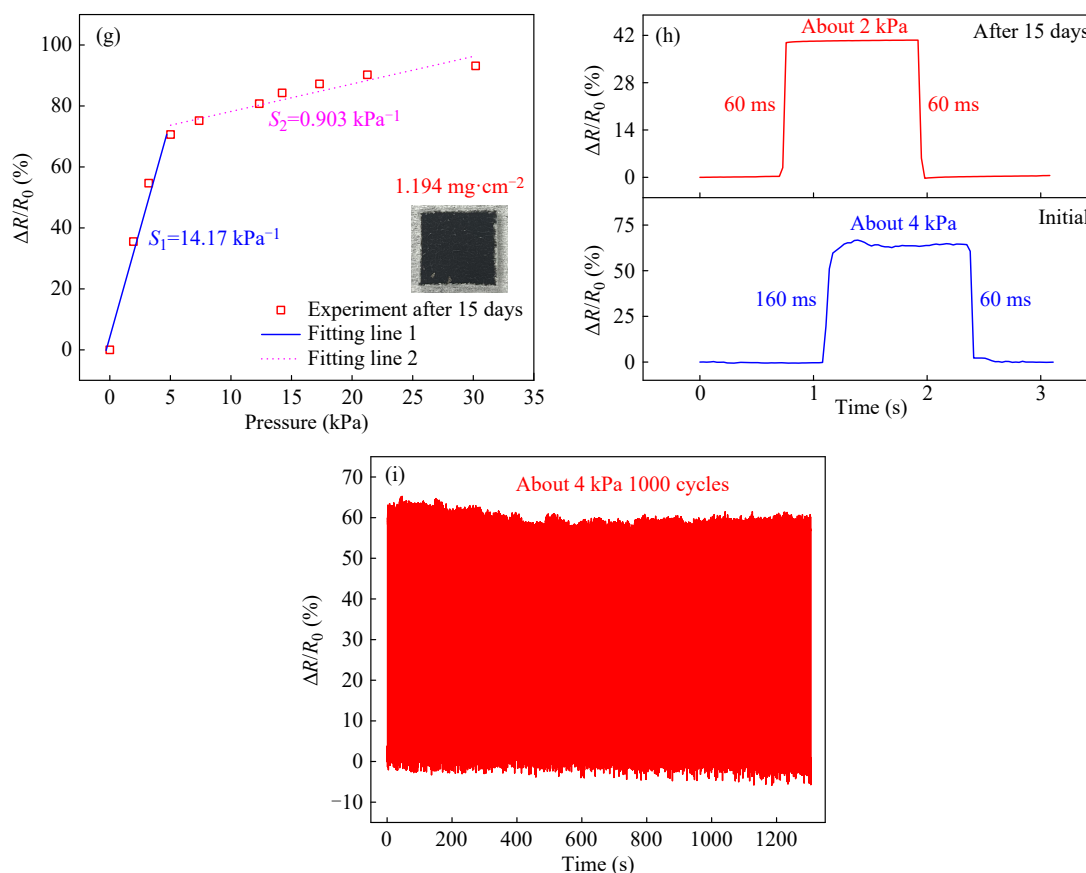


Fig. 3 Pressure sensing performance of pressure sensor of leather/CNTs-COOH composite material. (a) Square resistance curve diagram of the loading capacity of carboxylated carbon nanotubes per unit area for three types; (b) Sensitivity curve of the sensor with a CNT loading per unit area of $1.194 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) Cross-sectional optical microscope image of leather surface and electrode without applied pressure; (d) Cross-sectional optical microscope image showing the complete contact of leather surface with electrodes under high pressure; (e) Sensitivity curve of the sensor with a CNT loading per unit area of $0.895 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$; (f) Sensitivity curve of the sensor with a CNT loading per unit area of $0.597 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$; (g) Sensitivity curve of the sensor with a CNT loading per unit area of $1.194 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ after 15 days; (h) Analysis of the sensor's response and recovery time under a pressure of 4 kPa, as well as the sensor's response and recovery time under a pressure of 2 kPa after 15 days; (i) 1000 Cycles test curve of the pressure sensor under 4 kPa.

羧基化碳纳米管发生接触并形成新的导电路径, 进而使传感器电阻值显著降低. 图3(b)为抽滤了12 mL 羧基化碳纳米管分散液的传感器的灵敏度图, 在低压力区间内灵敏度高达 14.83 kPa^{-1} , 这是由于该区间内皮革内部孔隙率较高, 较小压力即可引发碳纳米管接触状态的显著改变, 进而产生明显的电阻变化; 除此之外, 皮革本身表面非平坦, 在如此结构下, 电极装配后并未与表面所有复合了羧基化碳纳米管的纤维完全接触, 而是由于结构上的起伏产生部分接触(图3(c)), 当向传感器施加压力后, 电极将表面结构压平, 此时电极与表面导电纤维完全接触, 接触面积增大导致电阻减小(图3(d)). 这将进一步提高传感器在低压时的灵敏度. 进入高压区间后, 随着皮革内部孔

隙结构被充分压缩, 碳纳米管接触状态的变化幅度减小, 灵敏度随之降至 0.947 kPa^{-1} (图3(a)). 为了探究不同单位面积羧基化碳纳米管负载量对该传感器性能的影响, 还测量了抽滤9和6 mL分散液的皮革复合材料所制备的器件的灵敏度(图3(e)和3(f)). 可见单位面积CNT负载量越多的皮革复合材料, 其制备的传感器灵敏度越高, 这是由于单位面积羧基化碳纳米管负载量越高的器件相对于负载量低的器件在相同压力下由于更密集的功能材料分布, 能够增加更多新的导电路径, 从而提高灵敏度. 而单位面积羧基化碳纳米管负载量更低的复合材料所制备的器件相较于高负载量器件具有更宽的压力监测范围, 这是由于更低负载量的器件中功能材料分布更加分散, 需要更大外

部压力下才能让这些分散的羧基化碳纳米管之间形成接触,产生导电路径.由于脉搏监测需要较高的灵敏度,本工作选择抽滤12 mL的皮革复合材料制备的器件进行后续血压监测的研究.作为脉搏传感器,其长期使用的后器件性能的稳定性也值得关注,为此我们测试了使用15天后的器件灵敏度(图3(g)),与器件制备后相比,灵敏度并未出现较大异变,证明了其稳定性.此外,该传感器具备快速响应与恢复特性,响应时间与恢复时间均为100 ms左右,并且在长期佩戴后也未出现性能的突变(图3(h)).循环稳定性测试结果表明,在4 kPa压力条件下对传感器进行1000次循环按压后,其响应信号未出现明显衰减或畸变,表现出优异的循环稳定性(图3(i)).

在不同压力下,该压力传感器能够产生相应的响应(图4(a)).基于皮革的压力传感器可以对0.50~5.00 Hz频率的压力产生响应,这覆盖了脉搏信号可能出现的频率(图4(b)).该传感器检测下

限低至40 Pa(图3(c)),可精准捕获人体脉搏等微弱生理信号,为后续脉搏信号分析及血压精准计算奠定了可靠的数据基础.基于皮革复合材料的压力传感器表现出了优异的传感性能,这得益于皮革本身的优异的机械强度和独特结构,同时羧基化碳纳米管与皮革之间的相互作用也保证了器件的稳定性.我们比较了本工作中的传感器与已发表的压阻型压力传感器,基于皮革的压力传感器在灵敏度、响应和恢复时间、检测限和透气性都具有优势(图4(d))^[24-29].

2.3 复合材料压力传感器脉搏采集与分析

本研究制备的皮革/羧基化碳纳米管复合压力传感器具备优异的微弱信号捕获能力,可实现人体体表脉搏信号的采集,但单一传感器难以直接获取高质量脉搏信号.为此,设计了适配该压力传感器的脉搏信号采集电路(图5(a)).该采集电路以STM32F103RET6芯片作为主控单元,集成了针对脉搏信号的0.5~15.0 Hz带通滤波模块,可

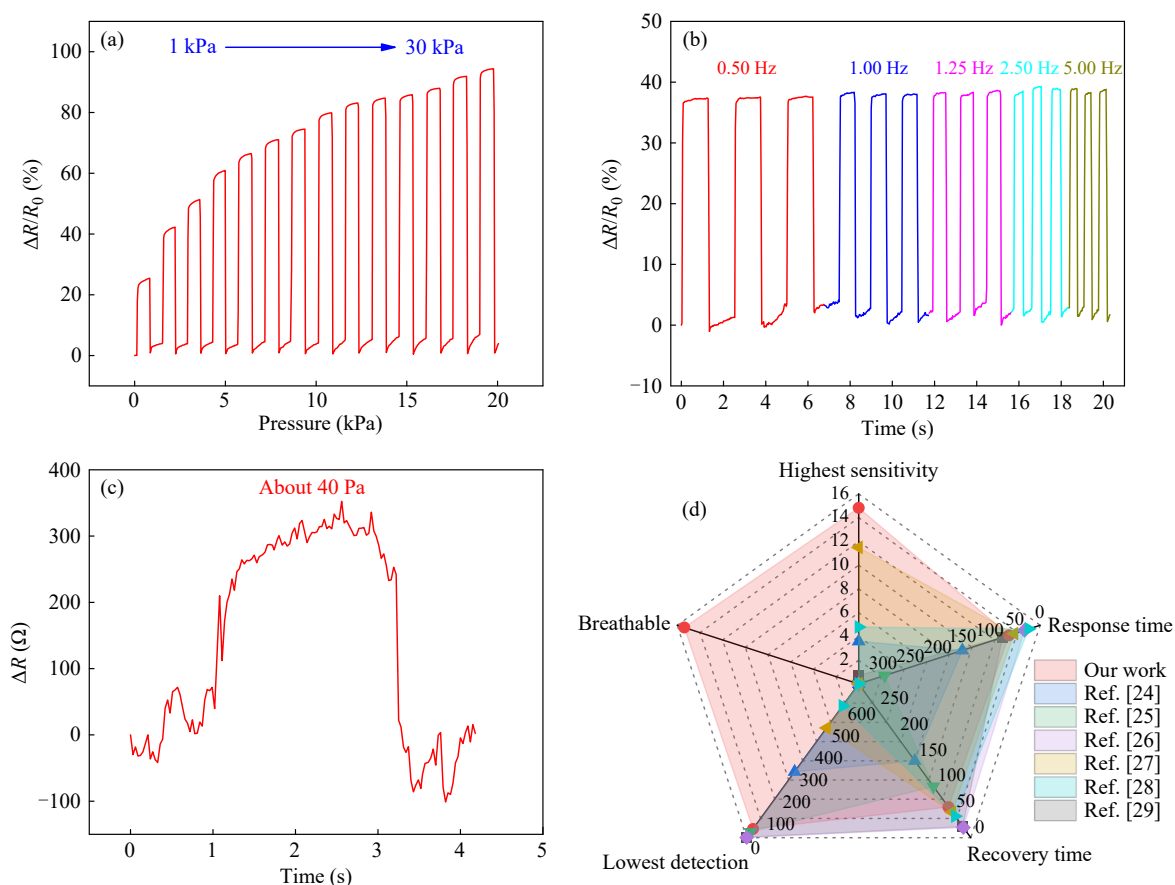


Fig. 4 Pressure sensing performance of pressure sensor of leather/CNTs-COOH composite material. (a) Dynamic response curves of the pressure sensor under different pressures; (b) Response curves of the sensor under different frequency pressures of 3 kPa; (c) Dynamic resistance variation in response to 40 Pa load, indicating the low detection limit; (d) Performance comparison chart between the sensor in this work and previously reported pressure sensors.

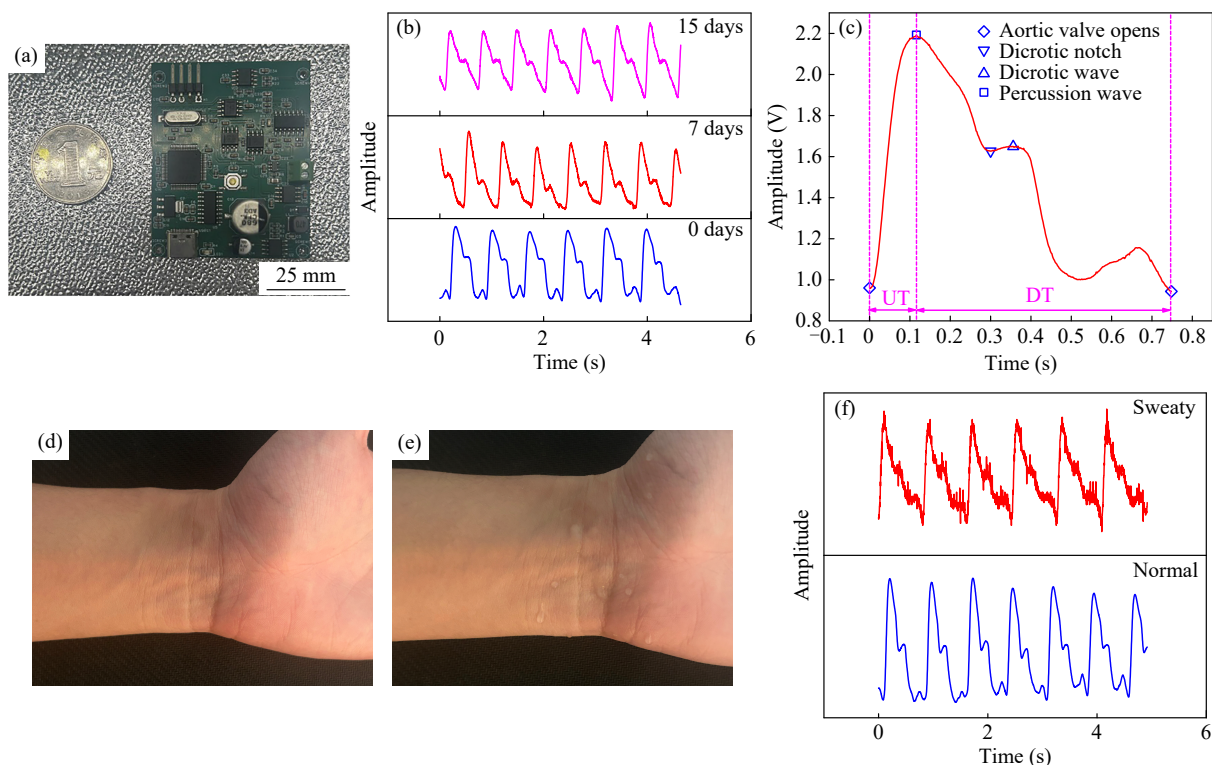


Fig. 5 Signal processing circuit and pulse analysis. (a) Photograph of pulse signal processing circuit; (b) Pulse signal curves collected using pressure sensors made of leather/CNTs-COOH composite material on Day 0, Day 7, and Day 15; (c) Curve of detailed pulse signals collected by pressure sensor of leather/CNTs-COOH composite material; (d) Photograph of a dried wrist; (e) Photograph of a wet wrist; (f) Pulse signal curves of the radial artery collected from dry and wet wrists.

有效滤除干扰噪声，提升脉搏信号的信噪比(SNR). 经滤波处理后的信号送入主控芯片内置的模数转换器(ADC)完成模数转换，再通过串口与上位机(如个人计算机)实现数据通信. 该压力传感器与采集电路协同工作，可在器件连续使用的15天内采集到高信噪比的脉搏信号(图5(b))，所获脉搏信号周期性显著、波形连续且无明显噪声干扰，证明了该器件长期使用的稳定性. 脉搏信号与心脏活动紧密相关，图5(c)为皮革压力传感器采集的单周期脉搏波，当脉搏波处于最低值时，此时为主动脉瓣开始打开的压力转折点，随后从主动脉瓣打开到前进波的波峰为心脏收缩将血液射入主动脉的阶段，此时主动脉压力达到最大，而紧贴动脉的传感器也将感受到最大的压力，在此压力下压力传感器产生最大的响应. 随后，脉搏波出现一个波谷，此为重搏波波谷，此时房室瓣开始打开，左心室开始充盈，在脉搏波中形成一个波谷. 紧接着的波峰为重搏波波峰，是在重搏波波谷后的动脉内压力二次上升而产生的一个峰值，该压力上升也会导致紧贴动脉的压力传感器发生压缩形变，从而产生相应的响应.

基于该传感器采集的单周期脉搏信号包含清晰的特征点位，这些特征点位与血压水平存在高度相关性. 从脉搏信号中提取19个特征参数作为神经网络的输入变量，具体特征参数见表1. 依托皮革/羧基化碳纳米管复合压力传感器的优异传感性能，可从脉搏信号中提取丰富的特征参数，为后续神经网络的深度分析及血压精准计算奠定了坚实的数据基础.

在脉搏监测时，皮肤出汗是不可避免会出现的现象，这也要求脉搏传感器在潮湿环境下能够保持传感能力. 为此，我们分别进行干燥手腕桡动脉脉搏测量和模拟出汗的潮湿手腕桡动脉脉搏测量(图5(d)和5(e)). 结果显示在在潮湿环境下，脉搏信号的信噪比下降，出现较明显的噪声，但仍具有明显的脉搏特征(图5(f)). 这得益于皮革自身的多尺度的多孔结构，其内部不同尺度的空隙能够让羧基化碳纳米管很好地嵌入其中，抽滤时留在皮革内部的羧基化碳纳米管经历过气压驱动下水流的冲击，仍能够留在这些空隙当中，因此仅外部的水气湿润很难很大程度破坏其内部的碳纳米管分布，其次羧基化碳纳米管与其并非简单

Table 1 The name of different features and the corresponding definition.

Feature name	Definition
UT	The time from aortic valve open to percussion wave peak
UT10	UT with an amplitude greater than 10% of the percussion wave peak
UT25	UT with an amplitude greater than 25% of the percussion wave peak
UT33	UT with an amplitude greater than 33% of the percussion wave peak
UT50	UT with an amplitude greater than 50% of the percussion wave peak
UT66	UT with an amplitude greater than 66% of the percussion wave peak
UT75	UT with an amplitude greater than 75% of the percussion wave peak
DT	The time from percussion wave peak to next aortic valve open
DT10	DT with an amplitude greater than 10% of the percussion wave peak
DT25	DT with an amplitude greater than 25% of the percussion wave peak
DT33	DT with an amplitude greater than 33% of the percussion wave peak
DT50	DT with an amplitude greater than 50% of the percussion wave peak
DT66	DT with an amplitude greater than 66% of the percussion wave peak
DT75	DT with an amplitude greater than 75% of the percussion wave peak
TT	Total time
DWNT	The time from aortic valve opening to dicrotic notch
DWTT	The time from aortic valve opening to dicrotic wave peak
H_P/H_D	Peak ratio of percussion wave peak and dicrotic wave peak
Area_UT/Area_DT	Area ratio of UT and DT

物理混合而是具备一定的相互作用, 这加强了它们之间的结合, 使其在潮湿环境下也能够保持不错的传感性能. 此外, 在湿润情况下信噪比下降的脉搏信号能够在后端系统中通过更完备的数字信号处理方法来进一步降噪, 从而提高脉搏信号的信噪比并用于血压分析.

2.4 复合材料压力传感器血压监测应用

基于皮革/羧基化碳纳米管复合压力传感器与脉搏信号处理电路, 可从人体桡动脉处采集高信噪比、特征明晰的脉搏信号, 为提取与血压高度相关的脉搏特征参数提供了可靠数据源. 为此, 本研究构建了专用于脉搏特征-血压值转换的神经网络模型. 模型训练与验证所用数据集的采集流程如下: 从单一志愿者处采集200组脉搏-血压匹配数据, 采集过程中, 将传感手环佩戴于手腕桡动脉区域, 同步采用袖带式血压计记录对应血压数值. 该数据集按8:2比例划分为训练集(80%)与验证集(20%), 分别用于模型训练与性能验证. 验证结果显示, 验证集上SBP预测的平均误差与标准差为 (-1.52 ± 3.37) mmHg (图6(a)), DBP预测的平均误差与标准差为 (-0.47 ± 2.94) mmHg (图6(b)). 该结果显著优于美国医疗器械协会(AAMI)对血压测量设备设定的“平均误差与标

准差小于 (5.00 ± 8.00) mmHg”标准, 表明本研究构建的血压监测系统具备优异的检测准确度.

为进一步验证神经网络预测血压值与袖带式电子血压计实测值的一致性, 本研究开展了Bland-Altman一致性分析(图6(c)和6(d)). 结果显示, SBP的一致性限(LOA)为 $[-8.12, 5.08]$ mmHg, DBP的一致性限(LOA)为 $[-6.23, 5.29]$ mmHg, 仅少量异常值分布于LOA区间之外, 证实二者具有良好的一致性. 将复合压力传感器、脉搏信号处理电路、信号预处理算法及神经网络预测算法整合, 构建了完整的血压监测系统(图6(e)), 该系统可实现无创、舒适、连续且实时的血压监测. 用户佩戴传感手环后, 可在终端界面实时观测脉搏波形及血压监测结果(图6(f)). 相较于传统袖带式血压计, 该系统无需袖带加压操作, 可避免加压过程带来的人体不适感, 且能快速输出血压检测结果; 相较于动脉插管法, 该系统无需植入侵入性传感器, 有效降低了感染等潜在风险. 未来, 将该系统与物联网技术深度融合, 可实现血压远程监测功能, 用户居家即可将个人血压动态数据远程传输至医护终端, 医护人员基于监测数据进行精准诊断, 为远程诊疗模式的落地提供重要技术支撑.

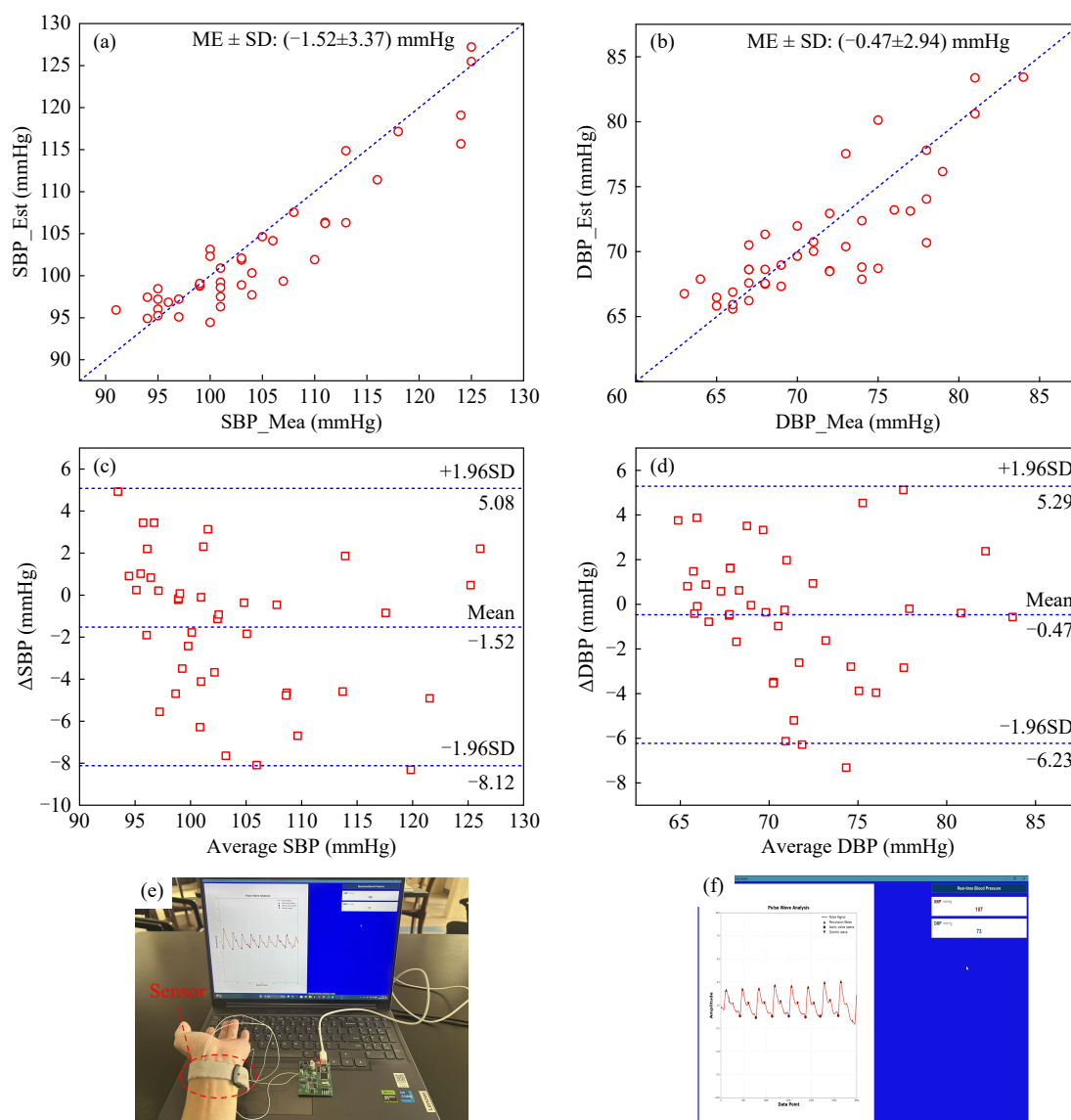


Fig. 6 Analysis of blood pressure estimation results. (a) Scatter plot of SBP estimation results from our blood pressure estimation system versus SBP measurements from cuff sphygmomanometer; (b) Scatter plot of DBP estimation results from our blood pressure estimation system versus DBP measurements from cuff sphygmomanometer; (c, d) Bland-Altman plots of SBP and DBP estimation results from our BP estimation system, respectively; (e) Photograph of the blood estimation system; (f) Blood pressure estimation system interface.

3 结论

皮革作为天然高分子材料且为优异的穿戴基材，由胶原纤维紧密交织构成，天然兼具多孔性、柔性与透气性能，其表面丰富的活性官能团残基，更为功能材料的复合改性提供了良好的化学基础。本研究采用减压抽滤法将羧基化碳纳米管负载于皮革基体中，所制备的复合体系兼具优异的压力传感性能与皮革固有的透气特性，为脉搏信号检测场景提供了理想的传感载体。在此基

础上，本研究设计了适配的脉搏信号处理电路，与复合压力传感器协同工作，可采集高信噪比、特征明晰的脉搏信号。同时，构建了专用于血压预测的神经网络模型，将复合压力传感器、信号处理电路与神经网络模型集成，最终形成可实现实时、舒适、无创血压监测的完整系统。该系统有效突破了传统血压监测方法的技术局限，在疾病早期诊断、远程诊疗等领域具有重要的应用价值与广阔的发展前景。

REFERENCES

- 1 Ezzati, M.; Obermeyer, Z.; Tzoulaki, I.; Mayosi, B. M.; Elliott, P.; Leon, D. A. Contributions of risk factors and medical care to cardiovascular mortality trends. *Nat. Rev. Cardiol.*, **2015**, 12(9), 508–530.
- 2 Zhou, B.; Danaei, G.; Stevens, G. A.; Bixby, H.; Taddei, C.; Carrillo-Larco, R. M.; Solomon, B.; Riley, L. M.; Di Cesare, M.; Iurilli, M. L. C.; Rodriguez-Martinez, A.; Zhu, A.; Hajifathalian, K.; Amuzu, A.; Banegas, J. R.; Bennett, J. E.; Cameron, C.; Cho, Y.; Clarke, J.; Craig, C. L.; Cruz, J. J.; Gates, L.; Giampaoli, S.; Gregg, E. W.; Hardy, R.; Hayes, A. J.; Ikeda, N.; Jackson, R. T.; Jennings, G.; Joffres, M.; Khang, Y. H.; Koskinen, S.; Kuh, D.; Kujala, U. M.; Laatikainen, T.; Lehtimäki, T.; Lopez-Garcia, E.; Lundqvist, A.; Maggi, S.; Magliano, D. J.; Mann, J. I.; McLean, R. M.; McLean, S. B.; Miller, J. C.; Morgan, K.; Neuhauser, H. K.; Niiranen, T. J.; Noale, M.; Oh, K.; Palmieri, L.; Panza, F.; Parnell, W. R.; Peltonen, M.; Raitakari, O.; Rodríguez-Artalejo, F.; Roy, J. G.; Salomaa, V.; Sarganas, G.; Servais, J.; Shaw, J. E.; Shibuya, K.; Solfrizzi, V.; Stavreski, B.; Tan, E. J.; Turley, M. L.; Vanuzzo, D.; Viikari-Juntura, E.; Weerasekera, D.; Ezzati, M. Long-term and recent trends in hypertension awareness, treatment, and control in 12 countries high-income: an analysis of 123 nationally representative surveys. *Lancet*, **2019**, 394(10199), 639–651.
- 3 Allen, J. Photoplethysmography and its application in clinical physiological measurement. *Physiol. Meas.*, **2007**, 28(3), R1.
- 4 O'Rourke, M. F.; Pauca, A.; Jiang, X. J. Pulse wave analysis. *Br. J. Clin. Pharmacol.*, **2001**, 51(6), 507–522.
- 5 Chowdhury, A. H.; Jafarizadeh, B.; Baboukani, A. R.; Pala, N.; Wang, C. L. Monitoring and analysis of cardiovascular pulse waveforms using flexible capacitive and piezoresistive pressure sensors and machine learning perspective. *Biosens. Bioelectron.*, **2023**, 237, 115449.
- 6 Ding, Q. L.; Wang, H.; Zhou, Y. B.; Zhang, Z. C.; Luo, Y. B.; Wu, Z. X.; Yang, L.; Xie, R. J.; Yang, B. R.; Tao, K.; Pan, S. W.; Liu, F.; Fu, J.; Huo, F. W.; Wu, J. Self-powered switchable gas-humidity difunctional flexible chemosensors based on smart adaptable hydrogel. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(24), 2502369.
- 7 Lee, S.; Franklin, S.; Hassani, F. A.; Yokota, T.; Nayeem, M. O. G.; Wang, Y.; Leib, R.; Cheng, G.; Franklin, D. W.; Someya, T. Nanomesh pressure sensor for monitoring finger manipulation without sensory interference. *Science*, **2020**, 370(6519), 966–970.
- 8 Wang, H. M.; Zhang, Y.; Liang, X. P.; Zhang, Y. Y. Smart fibers and textiles for personal health management. *ACS Nano*, **2021**, 15(8), 12497–12508.
- 9 Li, H. C.; Ma, Y. J.; Liang, Z. W.; Wang, Z. H.; Cao, Y.; Xu, Y.; Zhou, H.; Lu, B. W.; Chen, Y.; Han, Z. Y.; Cai, S. S.; Feng, X. Wearable skin-like optoelectronic systems with suppression of motion artifacts for cuff-less continuous blood pressure monitor. *Natl. Sci. Rev.*, **2020**, 7(5), 849–862.
- 10 Wang, L. Q.; Tian, S.; Zhu, R. A new method of continuous blood pressure monitoring using multichannel sensing signals on the wrist. *Microsyst. Nanoeng.*, **2023**, 9, 117.
- 11 Wang, H.; Ding, Q. L.; Luo, Y. B.; Wu, Z. X.; Yu, J. H.; Chen, H. Z.; Zhou, Y. B.; Zhang, H.; Tao, K.; Chen, X. L.; Fu, J.; Wu, J. High-performance hydrogel sensors enabled multimodal and accurate human-machine interaction system for active rehabilitation. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(11), 2309868.
- 12 Chen, J. M.; Zhang, J.; Hu, J. L.; Luo, N. Q.; Sun, F. X.; Venkatesan, H.; Zhao, N.; Zhang, Y. T. Ultrafast-response/recovery flexible piezoresistive sensors with DNA-like double helix yarns for epidermal pulse monitoring. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(2), 2104313.
- 13 Zhao, Y. L.; Sun, Q. X.; Mei, S. X.; Gao, L. B.; Zhang, X. K.; Yang, Z. K.; Nan, X. L.; Zhang, H. Y.; Xue, C. Y.; Li, J. Y. Wearable multichannel-active pressurized pulse sensing platform. *Microsyst. Nanoeng.*, **2024**, 10, 77.
- 14 Li, J. Y.; Wang, H.; Luo, Y. B.; Zhou, Z. J.; Zhang, H.; Chen, H. Z.; Tao, K.; Liu, C.; Zeng, L. X.; Huo, F. W.; Wu, J. Design of AI-enhanced and hardware-supported multimodal E-skin for environmental object recognition and wireless toxic gas alarm. *Nano Micro Lett.*, **2024**, 16(1), 256.
- 15 Bai, N. N.; Wang, L.; Wang, Q.; Deng, J.; Wang, Y.; Lu, P.; Huang, J.; Li, G.; Zhang, Y.; Yang, J. L.; Xie, K. W.; Zhao, X. H.; Guo, C. F. Graded intrafillable architecture-based iontronic pressure sensor with ultra-broad-range high sensitivity. *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 209.
- 16 Jian, M. Q.; Xia, K. L.; Wang, Q.; Yin, Z.; Wang, H. M.; Wang, C. Y.; Xie, H. H.; Zhang, M. C.; Zhang, Y. Y. Flexible and highly sensitive pressure sensors based on bionic hierarchical structures. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27(9), 1606066.
- 17 Yang, J.; Luo, S.; Zhou, X.; Li, J. L.; Fu, J. T.; Yang, W. D.; Wei, D. P. Flexible, tunable, and ultrasensitive capacitive pressure sensor with microconformal graphene electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(16), 14997–15006.

- 18 Atalay, O.; Atalay, A.; Gafford, J.; Walsh, C. A highly sensitive capacitive-based soft pressure sensor based on a conductive fabric and a microporous dielectric layer. *Adv. Mater. Technol.*, **2018**, 3(1), 1700237.
- 19 Liu, C.; Huang, X.; Zhou, J. F.; Chen, Z. R.; Liao, X. P.; Wang, X. L.; Shi, B. Lightweight and high-performance electromagnetic radiation shielding composites based on a surface coating of Cu@Ag nanoflakes on a leather matrix. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4(5), 914–920.
- 20 Wang, X. L.; Liao, X. P.; Zhang, W. H.; Shi, B. Bio-inspired fabrication of hierarchical Ni-Fe-P coated skin collagen fibers for high-performance microwave absorption. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17(3), 2113–2120.
- 21 Dong, Z. Y.; Liu, H.; Yang, X.; Fan, J. C.; Bi, H. C.; Wang, C. L.; Zhang, Y. H.; Luo, C.; Chen, X. Q.; Wu, X. Facile fabrication of paper-based flexible thermoelectric generator. *npj Flex. Electron.*, **2021**, 5, 6.
- 22 Zeng, W. J.; Li, C.; Feng, Y.; Zeng, S. H.; Fu, B. X.; Zhang, X. L. Carboxylated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs-COOH)-intercalated graphene oxide membranes for highly efficient treatment of organic wastewater. *J. Water Process. Eng.*, **2021**, 40, 101901.
- 23 Wang, Y. J.; Zhang, X. N.; Song, Y. H.; Zhao, Y. P.; Chen, L.; Su, F. M.; Li, L. B.; Wu, Z. L.; Zheng, Q. Ultrastiff and tough supramolecular hydrogels with a dense and robust hydrogen bond network. *Chem. Mater.*, **2019**, 31(4), 1430–1440.
- 24 Lee, G.; Son, J.; Kim, D.; Ko, H. J.; Lee, S. G.; Cho, K. Crocodile-skin-inspired omnidirectionally stretchable pressure sensor. *Small*, **2022**, 18(52), 2205643.
- 25 Song, Y.; Chen, H. T.; Su, Z. M.; Chen, X. X.; Miao, L. M.; Zhang, J. X.; Cheng, X. L.; Zhang, H. X. Highly compressible integrated supercapacitor-piezoresistance-sensor system with CNT-PDMS sponge for health monitoring. *Small*, **2017**, 13(39), 1702091.
- 26 Zeng, M. Z.; Ding, J.; Tian, Y.; Zhang, Y. S.; Liu, X. Y.; Chen, Z. H.; Sun, J.; Wu, C. H.; Yin, H. B.; Wei, D.; Fan, H. S. Phase separation manipulated gradient conductivity for a high-precision flexible pressure sensor. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(52), 2411390.
- 27 Ge, C. Y.; Li, R. Z.; Zhou, L. J.; An, X. Y.; Duan, Z.; Chen, J. T.; Li, Y.; Zhang, S. Y.; Hu, P. G.; Wang, Z. L.; Zhang, J. Dual-function tactile sensor with linear pressure and temperature perception at low degree of coupling. *Adv. Intell. Syst.*, **2023**, 5(5), 2370019.
- 28 Zhao, P. F.; Zhang, R. M.; Tong, Y. H.; Zhao, X. L.; Tang, Q. X.; Liu, Y. C. All-paper, all-organic, cuttable, and foldable pressure sensor with tuneable conductivity polypyrrole. *Adv. Electron. Mater.*, **2020**, 6(8), 1901426.
- 29 Song, Z. Q.; Li, W. Y.; Bao, Y.; Wang, W.; Liu, Z. B.; Han, F. J.; Han, D. X.; Niu, L. Bioinspired microstructured pressure sensor based on a Janus graphene film for monitoring vital signs and cardiovascular assessment. *Adv. Electron. Mater.*, **2018**, 4(11), 1800252.

Research Article

Porous Leather/Carboxylated Carbon Nanotube Composites: Pressure Sensing and Blood Pressure Monitoring Applications

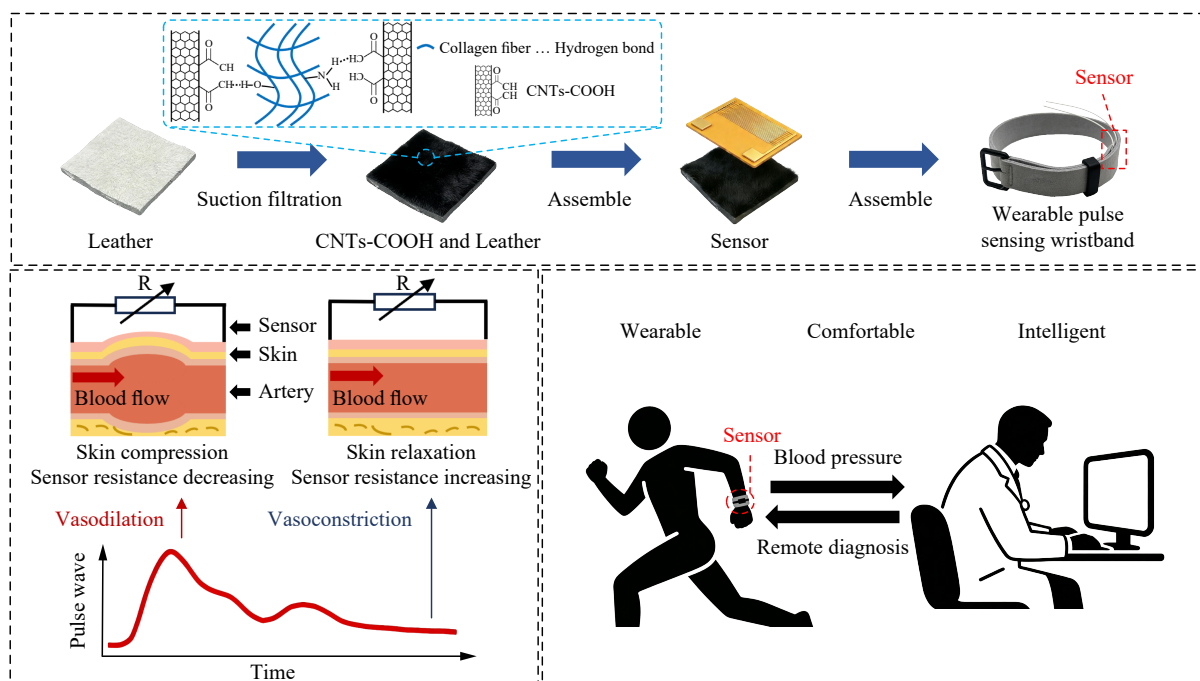
Yu-jiang Pan, Di-jie Yao, Yi-bing Luo, Jin Wu*

(State Key Laboratory of Optoelectronic Material and Technologies, School of Electronics and Information Technology, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275)

Abstract The development of flexible electronic technology drives the application of flexible sensors in the fields of human health monitoring and remote diagnosis and treatment of diseases. In this study, a pressure sensor was fabricated by taking advantage of the inherent multi-scale pore structure in leather, a polymeric material. The sensor was then combined with a microcontroller and a neural network algorithm to construct a real-time, comfortable and breathable blood pressure monitoring system. The pressure sensor based on the leather/carboxylated carbon nanotube composite exhibited high sensitivity (14.83 kPa^{-1}), fast response (160 ms), short recovery time (60 ms) and a low detection limit (40 Pa). In addition, this sensor inherited the intrinsic flexibility and breathability

* Corresponding author: Jin Wu, E-mail: wujin8@mail.sysu.edu.cn

of leather, which enabled it to ensure wearing comfort while achieving high-quality sensing performance, making it particularly suitable for pulse detection scenarios. The intelligent monitoring system constructed by integrating this sensor with a microprocessor and a neural network could process human pulse signals and realize high-accuracy real-time blood pressure prediction. It breaks through the bottlenecks of traditional blood pressure measurement methods and demonstrates great application potential in the fields of human health monitoring and early diagnosis of diseases.



Keywords Flexible electronics; Flexible pressure sensors; Health monitoring; Blood pressure monitoring; Leather/carbon nanotube composite material