

· 研究论文 ·

膨胀石墨和超临界流体发泡对热塑性聚氨酯弹性体基材料压力传感性能改善作用

肖书平* 孙志刚 列皓珽 黄嘉荣*

(五邑大学 江门市高分子材料智能制造重点实验室 江门 529100)

摘要 通过熔融混炼和超临界流体发泡等步骤制备一系列膨胀石墨(EG)/热塑性聚氨酯弹性体(TPU)复合材料发泡片材,以该发泡片材为介电层组装电容式压力传感器.研究了EG和超临界流体发泡对TPU基材料压力传感性能的影响规律及其机理.结果表明,EG可有效提升该EG/TPU复合材料介电常数及相应传感器灵敏度,这与片状EG和TPU基体之间的界面极化有关.对EG/TPU复合材料进行超临界流体发泡不仅有效构建出三维微孔结构,而且对较高EG含量下EG/TPU复合材料内的EG团聚体起到了良好的解团聚效果.前者可有效增大压缩过程中介电层厚度变化,并引起材料压缩过程中大量低介电常数空气被高介电常数的EG/TPU复合材料实体取代,从而可有效增大介电层压缩过程中的表观介电常数变化幅度;后者有利于在介电层内部形成片状EG-空气-片状EG的微电容结构.上述两方面作用,使得EG/TPU复合材料发泡片材相应传感器的灵敏度显著提升:与1.5 wt% EG含量的EG/TPU复合材料相比,其经发泡后相应传感器中压区灵敏度提升71倍.传感器其它性能及应用测试结果表明,基于该复合材料微孔片材的电容式压力传感器分辨率可低至0.5 N、压力检测下限可达1 kPa,且展现出良好的循环稳定性,在手腕弯曲、手指抓取和坐立等运动监测方面具有良好的应用前景.

关键词 膨胀石墨;热塑性聚氨酯弹性体;超临界流体发泡;电容式压力传感;运动检测

引用: 肖书平,孙志刚,列皓珽,黄嘉荣.膨胀石墨和超临界流体发泡对TPU基材料压力传感性能改善作用.高分子学报,doi:10.11777/j.issn1000-3304.2026.26056.

Citation: Xiao, S. P.; Sun, Z. G.; Lie, H. T.; Huang, J. R. Improvements of pressure sensing performance of thermoplastic polyurethane elastomer-based materials by expanded graphite and supercritical fluid foaming. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi:10.11777/j.issn1000-3304.2026.26056.

随着健康检测和软体机器人等领域的快速发展,高灵敏度、柔性和轻质的压力传感器备受关注^[1-3].其中,聚合物基电容式柔性压力传感器不仅具有低功耗、结构简单和成本低等优点,而且可同时应用于动态和静态压力检测^[4-6],因此应用前景广阔.该类传感器的主要工作单元是其呈“三明治”结构的电极层-聚合物基介电层-电极层.其中的聚合物介电层是该类传感器的核心传

感材料,对其进行改性和结构优化也成为提升该类传感器性能的常用方法之一.

据报道,将导电填料或高介电常数无机填料与聚合物进行混炼,可有效增强聚合物基压力传感材料的电容响应,提升其灵敏度^[7-10].例如,Ke等^[7]将枝状碳纳米管(CNS)和石墨烯纳米片(GNP)与热塑性聚氨酯弹性体(TPU)进行熔融混炼,然后经模压和裁片等步骤制备TPU/CNS/

2026-02-20收稿,2026-04-10录用,网络出版.

基金项目:广东省自然科学基金面上项目(项目号2024A1515011787)和广东省区域联合基金青年基金(基金号2023A1515110321).

*通信联系人, E-mail: xsp@wyu.edu.cn; hjr@wyu.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2026.26056; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7605

GNP压力传感材料,通过优化CNS和GNP配比,所得传感材料介电常数相比于纯TPU显著提升,也因此灵敏度从TPU的 0.18 MPa^{-1} 提升至TPU/CNS/GNP的 2.05 MPa^{-1} ($0\sim 1.2 \text{ MPa}$ 下).此外,Wu等^[8]通过熔融混炼和氧化石墨烯(GO)原位还原等步骤制得柔性还原氧化石墨烯(rGO)/TPU压力传感材料.研究发现,适量初始GO可显著提升传感材料灵敏度.当初始GO质量分数为 $1.0 \text{ wt}\%$ 时,传感材料在 $0.06\sim 2.00 \text{ MPa}$ 压强范围内的灵敏度相较于未掺杂的提高了约50%.综上所述,填料复合可有效提升压力传感材料的灵敏度.然而该类方法往往会降低材料柔韧性.

在聚合物基体中构筑三维多孔结构,不仅可有效降低材料的密度,减少聚合物材料的使用量,达到轻质增韧和降本效果^[11,12],且可有效提升电容式压力传感材料的灵敏度^[13-20].例如Xia等^[14]基于颗粒沥滤法,以一水柠檬酸(CAM)颗粒为孔模板,通过溶液混炼、交联固化、脱模和乙醇沥滤CAM颗粒等步骤制得多孔聚二甲基硅氧烷(PDMS)压力传感材料,该材料在 $0.004\sim 0.014 \text{ MPa}$ 压强范围内的灵敏度高达 49 MPa^{-1} . Chen等^[15]基于化学发泡法,将含有化学发泡剂碳酸氢铵(NH_4HCO_3)的PDMS预聚物浇筑在薄膜基材上,然后加热使PDMS固化、 NH_4HCO_3 反应分解,得多孔PDMS薄膜传感材料,该材料在小于 0.33 kPa 压强范围内的灵敏度为实体PDMS薄膜的约7倍. Xiao等^[16]采用超临界流体发泡技术,以超临界二氧化碳(Sc-CO_2)为发泡剂,将TPU实体片材放置于高压反应釜中,经高温高压饱和后,泄压发泡冷却得微孔TPU压力传感材料,该传感材料在 $140\sim 900 \text{ kPa}$ 压强范围内的灵敏度相比于实体TPU的提升53倍.目前电容式压力传感材料三维孔结构的构筑方法除上述超临界流体发泡、化学发泡和颗粒沥滤外,还有静电纺丝^[17,18].其中,后三者存在制备工艺复杂、刺激性气体残留或有机溶剂大量使用等不足.与它们相比,超临界流体发泡技术不仅操作简单,且其发泡剂多为环保无毒的 Sc-CO_2 或者超临界氮气,所得多孔传感材料无刺激性气体或溶剂残留,具有制备成本低廉和绿色环保的优势,因此在电容式柔性压力传感材料研制领域具有良好的应用前景.且有研究表明,超临界流体可促进熔融混炼过程中片状填料在聚合物基体中的剥离分散^[21,22],这对于

聚合物基压力传感材料灵敏度的提升大有裨益.然而,将超临界流体发泡技术与填料混炼结合,进行聚合物基电容式压力传感材料的研究鲜有报道.

本工作拟采用成本低廉的片状膨胀石墨(EG)为填料,以TPU为基体、 Sc-CO_2 为发泡剂,通过熔融混炼和超临界流体发泡技术,制备三维微孔结构EG/TPU基压力传感材料.探究超临界流体发泡对孔结构和填料分散分布状态的影响、对材料压力传感性能的影响规律及其机理.然后,对三维微孔结构的EG/TPU基压力传感材料的分辨率、压力检测下限、循环稳定性和其在运动监测方面的应用效果进行测试.

1 实验部分

1.1 实验原料及设备

TPU, 牌号WHT1185EC, 万华化学集团股份有限公司, 密度 1.19 g/cm^3 ; 膨胀石墨(EG)粉末, 1000目, 南京格瑞发碳素材料有限公司; 高压二氧化碳气体, 纯度99.9%, 江门市金风气体有限公司; 氧化铟锡/聚对苯二甲酸乙二醇酯(ITO/PET)导电膜, ITO-M0507, 珠海凯为光电科技有限公司; 聚酰亚胺(PI)胶带, 广州盈讯科技有限公司.

电热真空干燥箱, 型号D2F-6090AB, 天津市宏诺仪器有限公司; 双螺杆挤出机, 型号HK26, 南京科亚化工成套装备有限公司; 平板硫化机, 型号BL-6170-B, 东莞市宝轮精密检测仪器有限公司; 釜压发泡设备, 主要由发泡反应装置(型号LB250N, 上海莱北科学仪器有限公司)和高精度柱塞泵(型号500D, TELETYNE ISCO公司)构成.

1.2 样品制备

TPU及其复合材料片材制备: 将TPU粒料和EG粉末分别放置于电热真空干燥箱中, 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干12 h. 将烘干后的TPU粒料和EG粉末以一定质量比预混后投入双螺杆挤出机中进行熔融混炼、挤出、水冷、切粒和干燥, 得EG/TPU复合材料粒料. 其中, 螺杆转速 100 r/min , 沿挤出方向机筒各段温度为 $170\text{—}175\text{—}180\text{—}185\text{—}185\text{—}185\text{—}190 \text{ }^\circ\text{C}$, 产量约 6.6 kg/h . 采用平板硫化机, 将所得EG/TPU复合材料粒料在 $190 \text{ }^\circ\text{C}$ 的热压温度和 5 MPa 的热压压力下热压成厚度约

1.9 mm的EG/TPU复合材料片材. 为便于热压后EG/TPU复合材料片材的脱模处理, 在热压过程中采用了表面具有编织纹路状的聚四氟乙烯薄膜, 将其铺设于粒料和平板硫化机的金属模板之间. 为了对比, 在不添加EG的情况下, 将烘干后的TPU粒料也在上述相同条件下进行熔融、挤出、切粒、干燥和热压, 得相似厚度的TPU片材. 将上述所得TPU片材及EG/TPU复合材料片材标记为EG x . 其中, x 代表复合材料中的EG含量(0 wt%、0.5 wt%、1.0 wt%和1.5 wt%).

TPU及其复合材料发泡片材制备: 在EG0片材上裁剪出约15 mm × 15 mm的方形小片, 以用于超临界流体发泡研究. 首先采用釜压发泡设备, 以Sc-CO₂为发泡剂, 分别在一定的发泡温度($T_F=90$ 、100、110和120 °C)和14 MPa的饱和压力下饱和1 h, 然后迅速泄压(泄压时间, 即发泡时间小于0.5 s), 使EG0方形小片发泡, 最终得其发泡片材(厚度约2.2~2.3 mm), 并被标记为FEG0- y (y 代表发泡温度). 在EG0.5、EG1.0和EG1.5片材上也裁剪出约15 mm × 15 mm的方形小片, 在110 °C的发泡温度和14 MPa的饱和压力下也分别进行Sc-CO₂发泡, 得到EG/TPU复合材料发泡片材(厚度约2.3~2.4 mm), 并分别标记为FEG0.5、FEG1.0和FEG1.5.

1.3 测试表征

1.3.1 发泡样品膨胀比测试

使用电子天平密度计(型号Labtron LLDMA31, 英国Labtron公司)对EG x 及其发泡片材的密度进行测试. 发泡片材的膨胀比ER可由下式计算得到:

$$ER = \frac{\rho_{\text{solid}}}{\rho_{\text{foam}}} \quad (1)$$

其中, ρ_{foam} 为发泡片材的密度(g/cm³), ρ_{solid} 为用于发泡的相应方形小片(即未发泡片材)的密度(g/cm³).

1.3.2 扫描电子显微镜观察

从EG x 及其发泡片材中, 分别裁剪出约10 mm × 5 mm的小长条, 制备缺口, 放入液氮中浸泡1 h后脆断. 对脆断面进行喷金处理. 采用扫描电子显微镜(SEM, 型号Phenom ProX, 荷兰Phenom)对该脆断面进行观察并拍照, 从而获得EG x 及其发泡片材的SEM照片, 观察EG/TPU复合材料中EG的分散分布状态以及发泡片材的泡孔结构. 采用Image-J图像分析软件对发泡片材的SEM照片进行统计分析, 按照如下公式计算

获得发泡片材的平均泡孔直径 D_{av} (μm)和泡孔密度 N (cells/cm³):

$$D_{\text{av}} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n} \quad (2)$$

$$N = \left(\frac{n}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \times Er \quad (3)$$

其中, A 为统计区域的面积(cm²), D_i 是统计区域内第 i 个泡孔的直径(μm), n 为统计区域内的泡孔个数(cells).

1.3.3 介电常数测试

从TPU及其复合材料片材中裁剪出直径约20 mm的圆形小片, 采用LCR测试仪(Keysight E4980A, 安捷伦科技有限公司)和所配备的测量头, 测试获得这些小圆片的介电常数(偏置电压1 V).

1.3.4 压力传感性能测试

从EG x 及其发泡片材中, 分别裁剪出10 mm × 10 mm的方形小片, 以这些小片为介电层, 以ITO/PET导电膜为电极层, 分别组装得到不同的TPU基电容式压力传感器. 将LCR测试仪和材料试验机联用, 从而测试获得EG x 及其发泡片材相应传感器在不同压强下的实时电容响应(频率1 kHz, 偏置电压1 V), 并进行数据处理得其相对电容变化 $\Delta C/C_0$ -压强 P (MPa)的关系曲线. 则EG x 及其发泡片材相应传感器的灵敏度 S (MPa⁻¹)可由下式计算得到:

$$S = \frac{\delta(\Delta C/C_0)}{\delta P} \quad (4)$$

其中, ΔC 为实时电容 C (pF)与初始电容 C_0 (pF)的差值.

2 结果与讨论

2.1 TPU及其复合材料的微观结构和介电性能

2.1.1 微观结构

图1所示为EG x 样品脆断面SEM照片, 可见EG0脆断面平整. 当添加0.5 wt%的EG后, 所得复合材料(EG0.5)基体中可观察到少量嵌入在TPU基体中的片状EG(红色箭头所指). 随着EG含量增至1.0 wt% (EG1.0), EG片层数量明显增加, 但部分区域出现了小的EG团聚体(红色虚线所圈). 当EG含量进一步增加至1.5 wt% (EG1.5)时, 分散在TPU基体中的片状EG(红色箭头所指)数量减少, 团聚现象显著, 体现为团聚体急剧增大, 且数量增加.

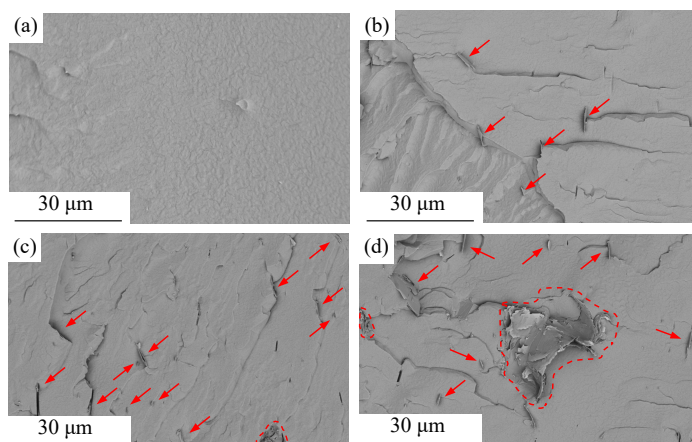


Fig. 1 SEM images of the cryo-fractured surfaces for (a) EG0, (b) EG0.5, (c) EG1.0 and (d) EG1.5 samples.

2.1.2 介电性能

聚合物复合材料的电容式压力传感性能受其介电性能(尤其是介电常数)影响很大,因此对EG x 样品的介电常数进行测试,结果如图2所示.可见随着0.5 wt% EG的添加,所得复合材料介电常数增大,这与所引入的片状EG和TPU基体之间的界面极化效应从而形成微电容有关^[23,24].随着EG含量增加至1.0 wt%,复合材料介电常数显著提升.然而,当EG含量进一步增加至1.5 wt%时,复合材料介电常数反而下降,这可能与过高EG含量所导致的EG显著团聚(图1)有关.

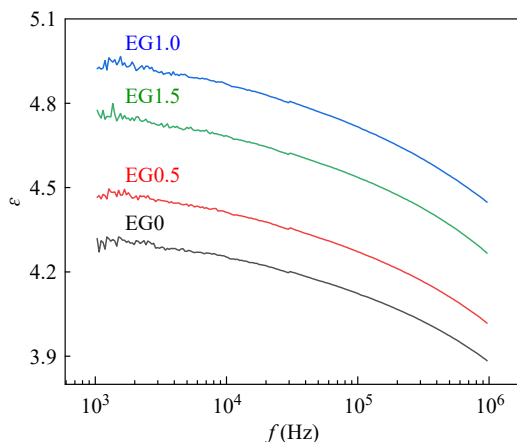


Fig. 2 Permittivity ϵ -frequency f curves of the EG x samples.

2.2 发泡片材的膨胀比和泡孔结构

2.2.1 柔性TPU发泡片材

多孔结构可赋予介电层材料优异的形变能力,进而利于提升其压力传感性能,且较高的膨胀比往往意味着较强的形变能力.因此,首先对TPU进行Sc-CO₂发泡,优化发泡温度,以期制备高膨胀比的TPU多孔材料.

图3(a)左所示为不同发泡温度下所得TPU发泡片材的实物照片.为便于对比,EG0(即TPU实体样品)方形小片也被放置于该图中.显见,EG0小片呈半透明色,且仔细观察可见该小片表面有细微的纹路状结构,该纹路状结构可能与模压过程中编织纹路状聚四氟乙烯薄膜的使用有关.经Sc-CO₂发泡,所得片材FEG0-90变成了柔性不透明白色,且尺寸明显变大,表面细微状纹路结构消失.随着发泡温度的增加,所得发泡片材尺寸也明显变大;在发泡温度为110 °C时,发泡片材(FEG0-110)尺寸达到最大.然而当发泡温度进一步增加至120 °C时,所得发泡片材(FEG0-120)大小相比于FEG0-110无明显变化,且样品出现开裂.FEG0-120样品开裂可能与较高发泡温度下TPU熔体强度较低有关.该开裂样品由于无法用作传感器介电层材料,因此未被应用于后续研究中.图3(a)右为FEG0- y 的膨胀比柱状图.可见,随着发泡温度的增加,所得发泡片材膨胀比逐渐增加,在发泡温度为110 °C时相应发泡样品(FEG0-110)的膨胀比达到最高,为3.46.

图3(b)~3(d)所示为FEG0- y 脆断面SEM照片及其相应的统计结果.可见,发泡温度对泡孔结构有显著影响:在90 °C时,所得发泡片材泡孔尺寸较小较密,泡孔直径主要分布于8.50 μm 以下.当发泡温度升至100 °C时,可观察到泡孔破裂合并现象(图中红色箭头所指),泡孔直径分布范围拓宽至0~10.50 μm .当发泡温度提升至110 °C,泡孔破裂合并现象更加明显,泡孔直径明显变大,泡孔直径分布范围提高至1.50~11.50 μm .随着发泡温度增加,平均泡孔直径 D_{av} 从FEG0-90的2.89 μm 最终增大至FEG0-110的6.30 μm .

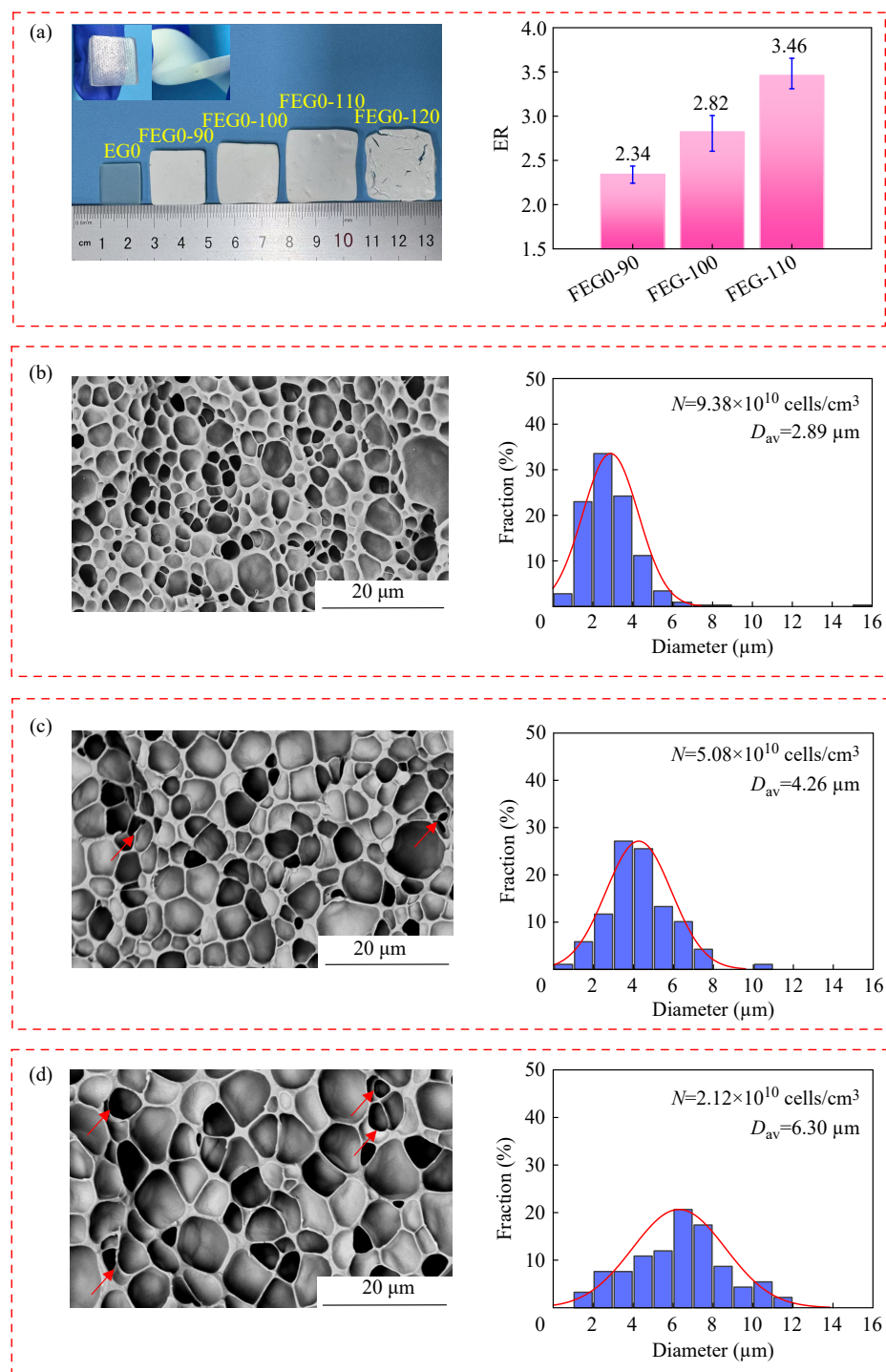


Fig. 3 (a) Photograph and expansion ratio (ER) of the FEG0-y samples. SEM images, cell diameter distribution, cell density N and mean cell diameter D_{av} of (b) FEG0-90, (c) FEG0-100 and (d) FEG0-110 samples.

FEG0-y 的平均泡孔直径随发泡温度提高而增大的这一现象可能与较高发泡温度下 TPU 发泡过程中较小的泡孔长大阻力有关^[6]。同时由于泡孔的破裂和合并，泡孔密度 N 也从 FEG0-90 的 9.38×10^{10} cells/cm³ 最终降低至 FEG0-110 的 2.12×10^{10} cells/cm³。

2.2.2 EG/TPU 复合材料发泡片材

以上 EG0 的 Sc-CO₂ 发泡结果表明，发泡温度为 110 °C 所得发泡片材无开裂且膨胀比较高。因此，将 EG/TPU 复合材料在该发泡温度下进行 Sc-CO₂ 发泡，所得发泡片材照片和膨胀比测试结果如图 4(a) 所示。为便于对比，FEG0-110

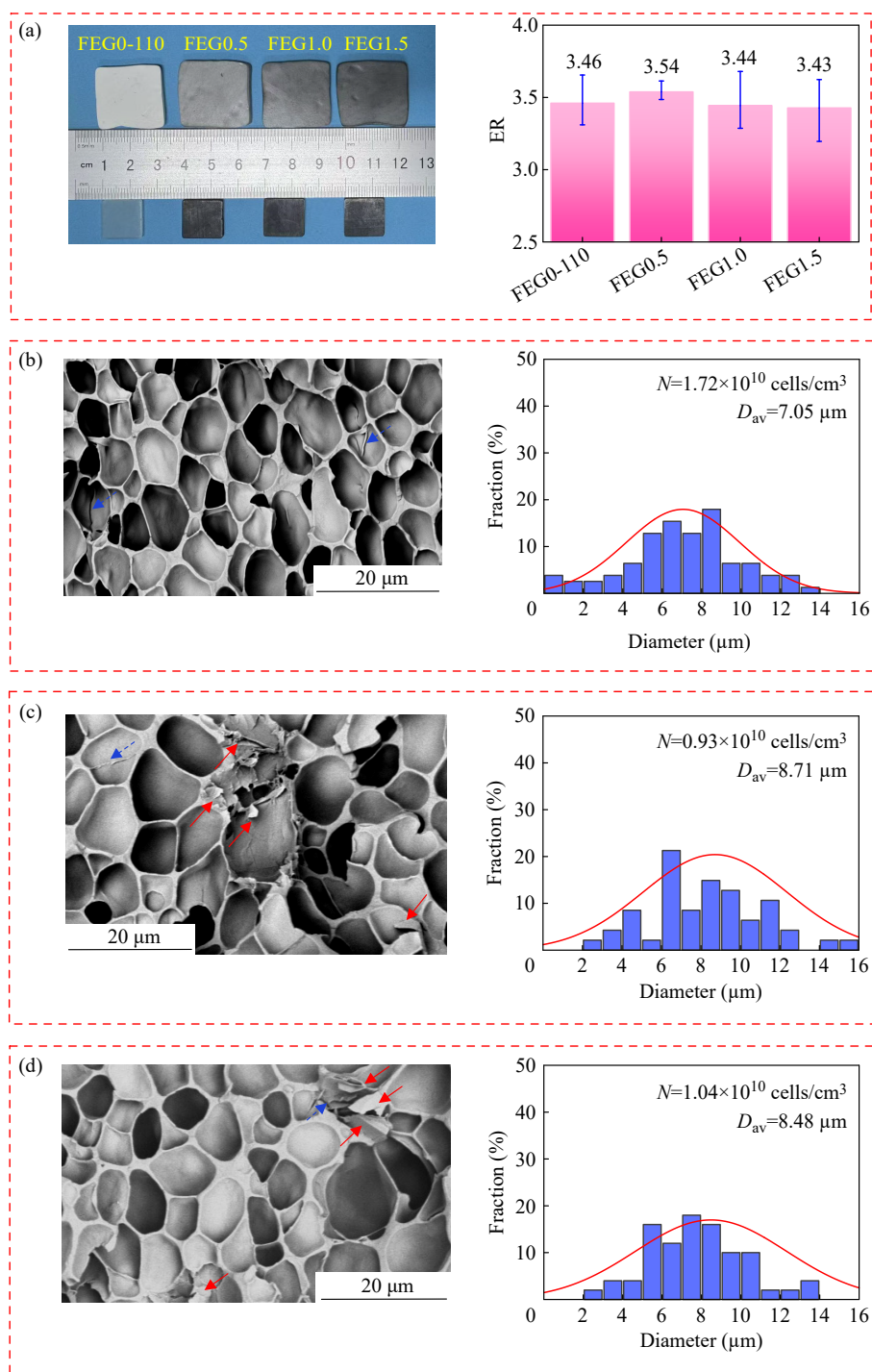


Fig. 4 (a) Photograph and expansion ratio Er of the FEG0-110 and foamed EG/TPU composite samples. SEM images, cell diameter distribution, cell density N and mean cell diameter D_{av} of (b) FEG0.5, (c) FEG1.0 and (d) FEG1.5 samples (foaming temperature: 110 $^{\circ}\text{C}$).

的相关结果也被放置于该图中. 可见, EG/TPU 复合材料发泡样品(钢尺上方)大小与 FEG0-110 的相近, 且明显大于其实体片材(钢尺下方). 膨胀比测试结果显示, FEG0.5 的膨胀比略高于 FEG0-110 的, FEG1.0 和 FEG1.5 的膨胀比仅略低于 FEG0-110 的.

图 4(b)~4(d)所示为 EG/TPU 复合材料发泡样品的 SEM 照片及其统计结果. 观察其 SEM 照片可见, FEG0.5 的泡孔壁出现褶皱, 如图 4(b)中蓝色虚线箭头所指, 这可能与 FEG0.5 中的片状 EG 有关. FEG1.0 和 FEG1.5 样品中依然存在泡孔壁褶皱现象, 但同时可观察到单独存在的 EG 片

层以及被泡孔撑开的EG簇，如图4(c)和4(d)中红色箭头所指。这些EG簇内的片层间隙明显大于其相应的实体样品中EG团聚体的。这表明，超临界流体发泡过程对EG1.0和EG1.5样品中EG团聚体起到了良好的解团聚作用。对比EG/TPU复合材料发泡样品泡孔结构统计结果可知，与FEG0-110相比，FEG0.5的泡孔密度略微减小、平均泡孔直径略微增大，这可能与发泡过程中片状EG对泡孔壁的刺穿效应增强了泡孔破裂合并现象有关。随着EG含量增加，相应发泡样品(FEG1.0和FEG1.5)的泡孔密度和平均泡孔直径变化不大。

2.3 压力传感性能

2.3.1 TPU及其复合材料

为了探索EG的添加及其含量对TPU基材料压力传感性能的影响，以EGx为介电层、ITO/PET导电膜为电极层组装得到TPU基电容式压力传感器，并对其电容响应性能进行测试，所得传感器结构示意图及其相对电容变化 $\Delta C/C_0$ -压强 P 关系曲线如图5(a)所示。

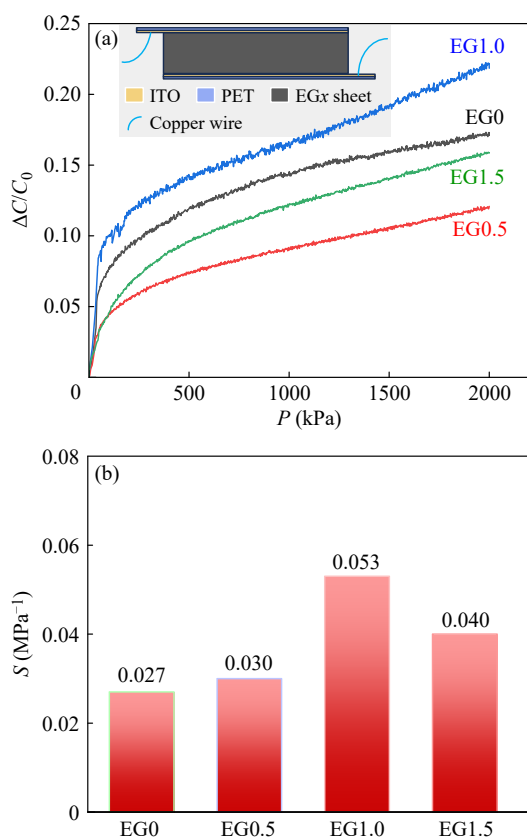


Fig. 5 (a) Relative capacitance change $\Delta C/C_0$ -pressure P curves, schematic structure and (b) sensitivity S in higher pressure region for the EGx sensors.

在较高压强范围内(约500~2000 kPa)，EG0相应传感器的 $\Delta C/C_0$ - P 曲线走势明显较缓，相对电容变化随压强的增加略微增加；与EG0相比，EGx(尤其是EG1.0)的曲线走势明显较陡，相对电容变化随压强的增加而明显增加。将EG0和EGx相应传感器在较高压强区间内的 $\Delta C/C_0$ - P 数据点进行线性拟合，所得拟合直线的斜率可作为传感器较高压强范围内的灵敏度值，结果如图5(b)所示。随着EG的加入及其含量的提升，传感器灵敏度呈现出先增后降的趋势，这与其介电层材料介电常数随EG含量的变化趋势(图2)一致。这表明该类传感器的传感性能主要依赖于其介电层材料的介电性能。当向TPU基体中添加0.5 wt% EG后，片状EG和TPU基体之间的界面极化可使得介电层材料内部形成许多微电容，从而可有效放大压缩过程中传感器的电容变化，使传感器展现出较高灵敏度。随着EG含量增加至1.0 wt%，所得EG1.0内部的片状EG数量明显增加，也因此微电容数量会大幅提升，使传感器灵敏度显著增加。EG1.0相应传感器灵敏度相比于EG0的提升了0.026 MPa⁻¹。当EG含量进一步增加至1.5 wt%时，所得EG1.5内部大量EG团聚、片状EG数量反而减少，这会引发微电容数量减少，因此传感器灵敏度反而下降。

需要指出的是，EGx相应传感器的相对电容变化 $\Delta C/C_0$ -压强 P 关系曲线在低压阶段(约0~200 kPa)走势较陡，呈现出较强的压强电容响应性能。该段的出现可能与图3(a)中所见的EGx片材表面纹路状微小结构的存在有关：据报道，介电层样品的表面微结构可显著提升传感材料低压下的压强电容响应^[25,26]。本工作主要探究导电填料以及超临界流体发泡对聚合物材料压强电容响应性能的影响，因此对于该段的电容响应特性不做重点分析。

2.3.2 TPU发泡片材

图6(a)所示为FEG0-y相应传感器的相对电容变化 $\Delta C/C_0$ -压强(P)关系曲线。显见，在0~2000 kPa的压强范围内，FEG0-y相应传感器均展现出良好的压强电容响应特性，相对电容变化随压强的增加而明显增加(尤其是在中压和高压区)，这表明其在整个测试压强范围内(尤其是中压和高压区)展现出良好的传感性能。根据FEG0-y相应传感器的相对电容变化 $\Delta C/C_0$ -压强 P 关系曲

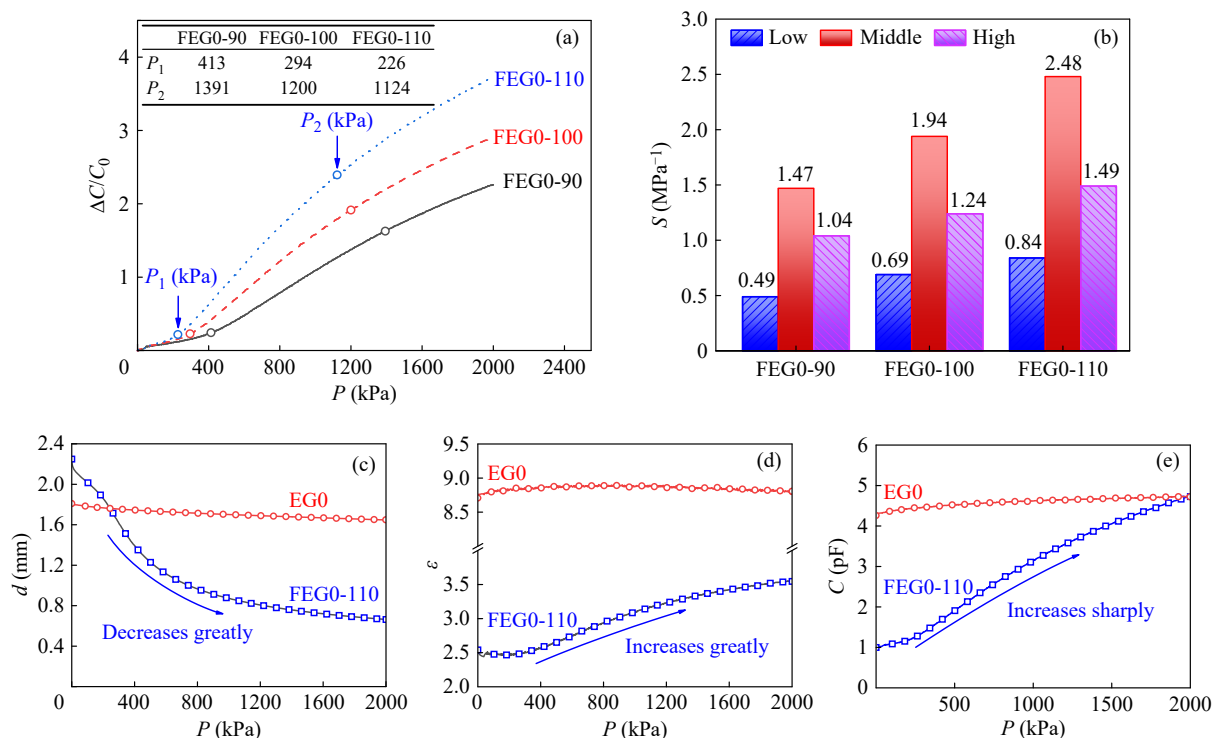


Fig. 6 (a) Relative capacitance change ($\Delta C/C_0$)-pressure (P) curves for the FEG0- y sensors, and pressure values (unit: kPa) of demarcation points between the three pressure regions for these sensors; (b) Sensitivity S in different pressure regions for the FEG0- y sensors; Changes of (c) dielectric layer thickness d , (d) apparent permittivity ϵ and (e) sensor capacitance C with pressure P for the EG0 and FEG0-110.

线走势的变化, 可将 FEG0- y 的压强电容响应明显地划分为低(约 0~300 kPa)、中(约 300~1200 kPa)和高(约 1200~2000 kPa)三个压强区间, 可能分别对应着其内泡孔结构的线性弹性变形、屈曲变形和致密变形^[6]. 相邻压强区间分界点处的压强值见图 6(a), 对比可见, 随着发泡温度增加, 低压和中压区分界点处压强值 P_1 逐渐降低, 这表明其高灵敏度检测区间逐渐向低压区拓展. 对 FEG0- y 的这三个压强区间内的 $\Delta C/C_0$ - P 数据点分别进行线性拟合, 得传感器在不同压强区间内的灵敏度值, 并绘制成柱状图, 如图 6(b)所示. 显见, FEG0-90 在不同压强区间内的灵敏度均显著高于 EG0 传感器的 (0.027 MPa^{-1}). 随着发泡温度的增加, 传感器在三个压强区间内的灵敏度均显著提高. 当发泡温度提高至 110°C , FEG0-110 相应传感器的灵敏度达到最高: 其中压区的灵敏度达到了 2.48 MPa^{-1} , 与 EG0 的相比提升了约 2.45 MPa^{-1} .

FEG0-110 相应传感器高灵敏度形成原因与介电层材料 FEG0-110 的高膨胀比有关: 通常多孔材料的高膨胀比意味着高孔隙率, 而较高孔隙率不仅可赋予材料压缩过程中较强的形变能力,

而且会引起材料压缩过程中大量的低介电常数空气被高介电常数的 TPU 基体取代, 这两者可分别增强多孔介电层压缩过程中厚度和表观介电常数的变化, 如图 6(c)和 6(d)所示, 从而有效增强相应传感器压缩过程中的电容变化, 如图 6(e)所示, 最终提升灵敏度.

2.3.3 EG/TPU 复合材料发泡片材

由以上分析可知, 通过对 TPU 介电层材料进行超临界流体发泡引入多孔结构, 可显著改善相应传感器的压强电容响应性能. 为研制更高灵敏度的 TPU 基压力传感材料, 对 EG0.5、EG1.0 和 EG1.5 也分别进行发泡, 以所得发泡片材(FEG0.5、FEG1.0 和 FEG1.5)为介电层组装得到不同的电容式压力传感器, 它们的相对电容变化 $\Delta C/C_0$ -压强 P 曲线如图 7(a)所示. 为便于对比, FEG0-110 相应传感器的相对电容变化 $\Delta C/C_0$ -压强 P 曲线也被放置于该图中.

显见, FEG0.5、FEG1.0 和 FEG1.5 相应传感器的相对电容变化 $\Delta C/C_0$ -压强 P 关系曲线也呈现出三个不同的压强区间, 每个区间内曲线走势均较 FEG0-110 的陡. 且对比发现, FEG x 的低压和

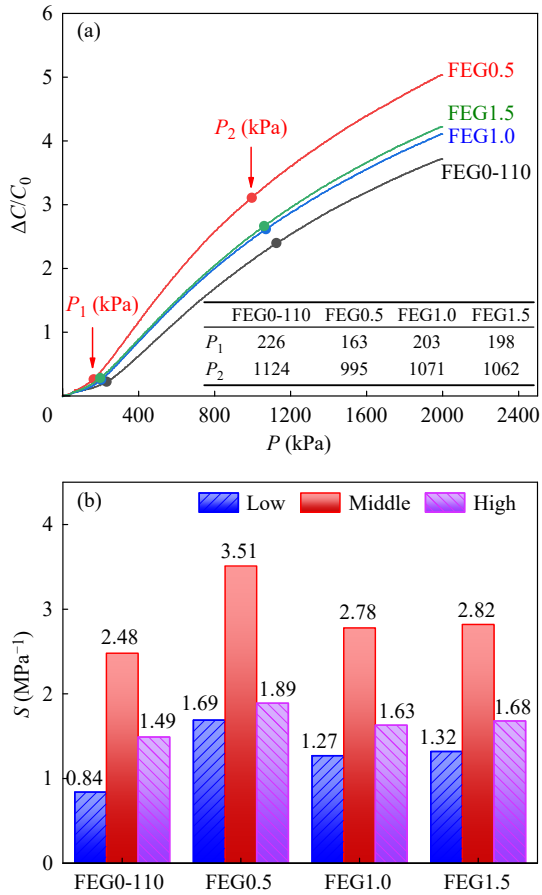


Fig. 7 (a) $\Delta C/C_0$ - P curves of the FEG0-110 and FEGx sensors, and the pressure values (unit: kPa) of demarcation points between the three pressure regions for these sensors. (b) Sensitivity S in different pressure regions for the FEG0-110 and FEGx sensors.

中压区分界点处压强值 P_1 均比FEG0-110的低, 这表明前者的高灵敏度检测区间较宽. 对FEG0.5、FEG1.0和FEG1.5相应传感器3个压强区间内的 $\Delta C/C_0$ - P 数据点分别进行线性拟合, 得其灵敏度, 如图7(b)所示. 与FEG0-110相比, FEGx (尤其是FEG0.5) 3个压强区间内的灵敏度均较高. 这与后者内部EG片层的存在有关. 需要指出的是, FEG0.5相应传感器的灵敏度最高, 这与其略高的膨胀比有关.

此外, 与图5(b)对比可知, FEGx 3个压强区间内的灵敏度均明显高于其相应实体样品的. 且与EG0相比, EGx经发泡其灵敏度的提升幅度明显较高: FEG0.5相应传感器中压区灵敏度相较于EG0.5提升了约 3.48 MPa^{-1} , 显著大于FEG0-110相比于EG0的提升值(约 2.45 MPa^{-1}); 与EG1.0和EG1.5相比, FEG1.0和FEG1.5相应传感器中压区灵敏度分别提升约 2.73 和 2.78 MPa^{-1} , 亦大于FEG0-110相比于EG0的提升值.

2.3.4 超临界流体发泡改善EGx传感性能机理

综上, 对EGx进行超临界流体发泡可有效改善其压力传感性能. 例如, 与EG1.0和EG1.5相比, 其发泡后中压区灵敏度分别提升了约51和71倍. 灵敏度的提升不仅仅与多孔结构的引入有关, 还与发泡改善了EG片层的分散状态有关(图8).

一方面, 超临界流体发泡所形成的多孔结构不仅可赋予所得FEGx较强的压缩形变能力, 从

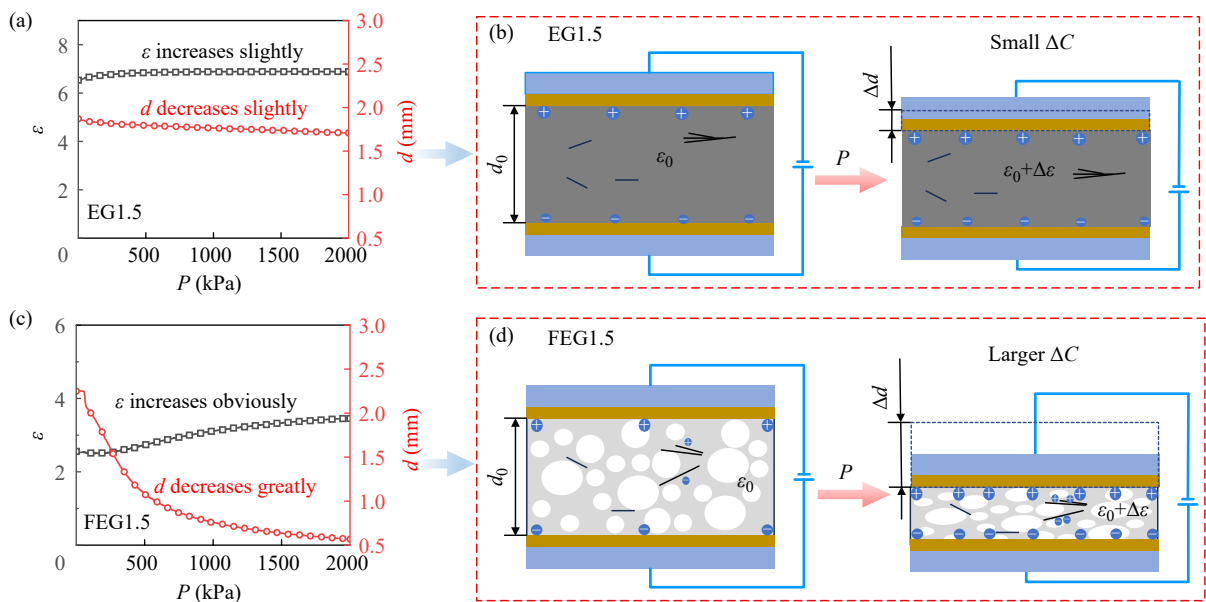


Fig. 8 Changes of thickness d and apparent permittivity ε with pressure P for the (a) EG1.5 and (c) FEG1.5; Schematic diagram of the sensing mechanisms for (b) EG1.5 and (d) FEG1.5 sensors.

而有效增大压缩过程中介电层厚度 d 的变化幅度 Δd ; 而且可引起材料压缩过程中大量的低介电常数空气被较高介电常数的EGx实体取代, 从而可有效增大介电层压缩过程中的表观介电常数的变化幅度 $\Delta\epsilon$. 而EGx经发泡灵敏度的提升幅度明显较EG0高的原因与EGx实体较高介电常数有关. 另一方面, 超临界流体发泡过程对EG1.0和EG1.5样品中EG团聚体起到了良好的解团聚作用, 使得团聚体内的EG片层被撑开, 如图4(c)和(d)所示, 从而有利于形成片状EG-空气-片状EG的微电容结构, 这以及FEGx压缩过程中厚度和表观介电常数的较大变化幅度, 有效地增强传感器压缩过程中的电容变化. 以上两方面因素使得FEG1.0和FEG1.5展现出较高的灵敏度.

2.4 TPU基压力传感材料的其他性能及应用

选取FEG1.0样品, 以其为介电层组装电容

式压力传感器, 以检测TPU基压力传感材料的分辨率、压力检测下限和循环稳定性, 并对其在手腕弯曲、手指抓取和坐立运动检测方面的应用情况进行测试.

2.4.1 其他性能

如图9(a)所示, 随着压力的逐级降低, 相对电容变化量 $\Delta C/C_0$ 也明显下降, 且当压力降低幅度低至0.5 N时候, 依然可观察到显著的相对电容变化, 这表明所研制的TPU基压力传感材料相应传感器的分辨率可低至0.5 N. 为了检测传感器的压力检测下限, 进行了如图9(b)所示的电容响应测试. 可见, 随着施加载荷的逐渐减小, 相对电容变化也逐渐变小, 当载荷低至10 g (约1 kPa), 依然可观察到明显的电容响应, 即所研制的该类传感器的压力检测范围下限可低至1 kPa. 循环稳定性是评估传感器在重复使用下可靠性的核心手段. 如图9(c)所示, 随循环次数增加, 传感器响

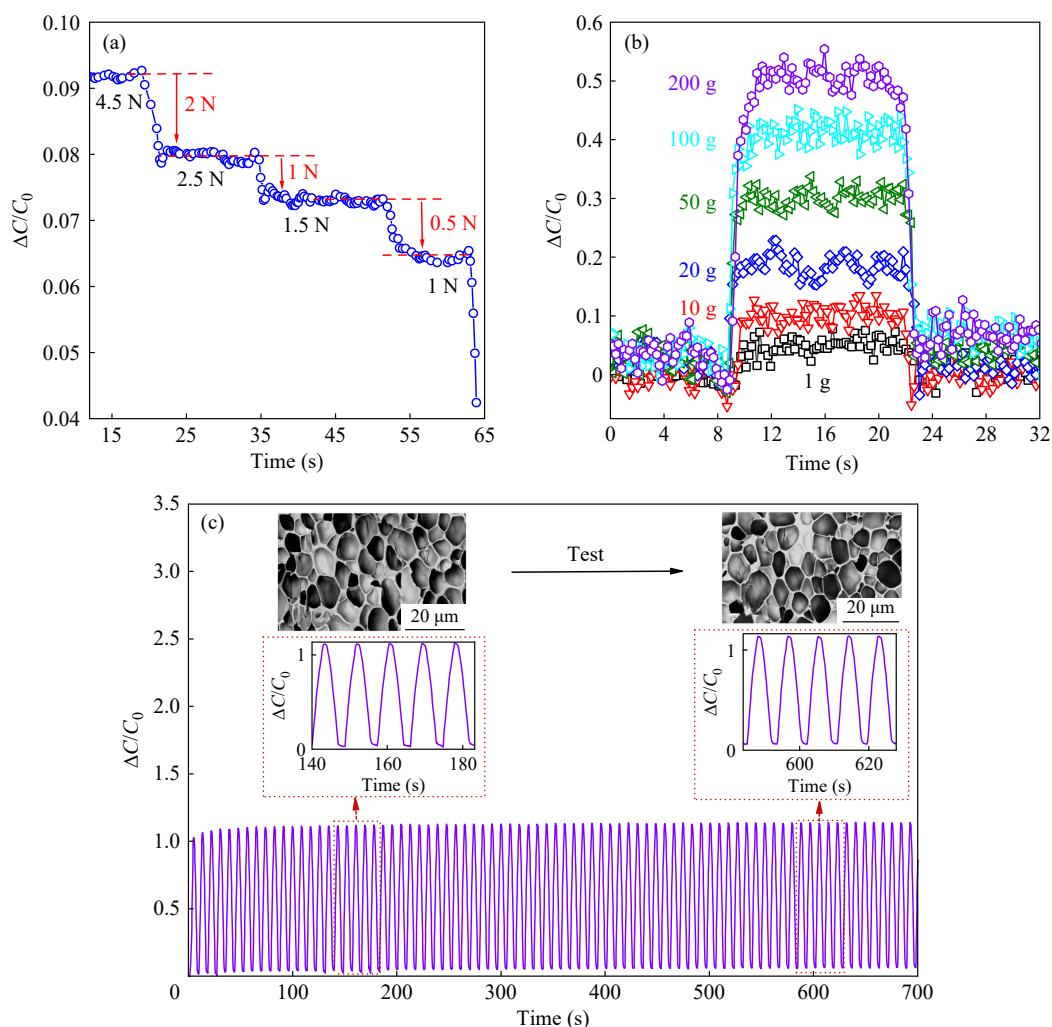


Fig. 9 (a) Resolution, (b) lower limit of pressure detection and (c) cyclic stability tests of the FEG1.0 sensor.

应曲线峰值无明显变化. 对比循环初期和后期, 曲线形状和峰值几乎一致. 这表明该传感器具有良好的循环稳定性, 这与EG/TPU复合材料发泡片材内部稳定的泡孔结构有关: 循环测试前后FEG1.0样品的泡孔结构无明显变化. 以上测试结果表明, 所研制的TPU基压力传感材料相应传感器展现出低分辨率、低压力检测下限和良好的循环稳定性.

2.4.2 运动检测应用

招募一体重80 kg且身体健康的青年志愿者, 将所制备的多个FEG1.0相应传感器分别粘附或固定于志愿者腕关节、水瓶外壁面和椅子表面, 通过导线与LCR测试仪相连, 分别进行手腕弯

曲、物品抓取、坐立和行走检测.

如图10(a)所示, 当志愿者手腕重复弯曲动作时, 黏附于腕关节处的传感器因受到周期性压力作用, 而展现出周期性电容响应. 如图10(b)所示, 将传感器黏附于装满水的水瓶外壁面, 手指握住同样位置, 以进行放下一抓取重复动作, 传感器也展现出重复性的电容响应. 将FEG1.0传感器固定于椅子上表面, 如图10(c)所示, 当志愿者进行重复的坐立动作时, 传感器也展现出重复的电容响应, 且峰值相近; 当志愿者坐下保持不动, 相应的电容响应也维持恒定不变. 以上测试结果表明, 所研制的TPU基压力传感材料在运动监测等方面具有良好的应用效果.

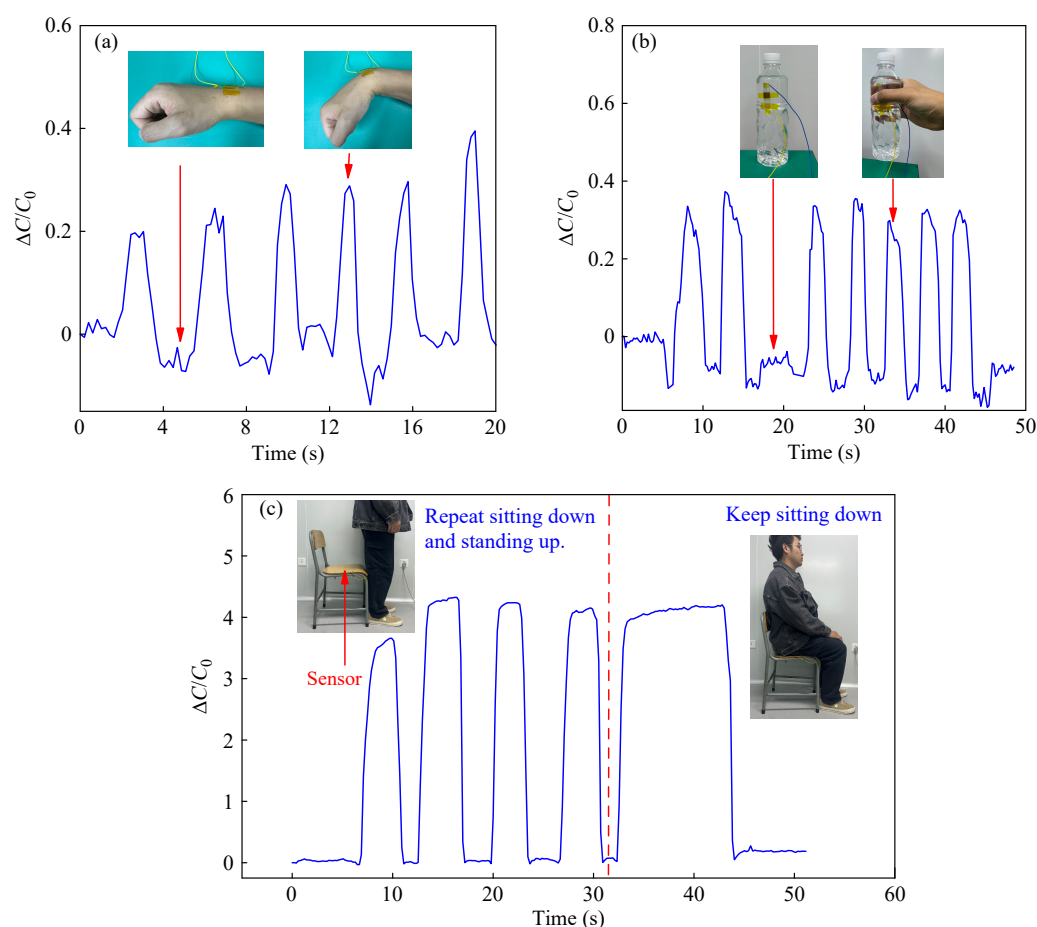


Fig. 10 The applications of the FEG1.0 sensor in movement monitoring: (a) wrist bending, (b) finger grasping and (c) sitting/standing.

3 结论

通过熔融混炼技术制备了EG0.5、EG1.0和EG1.5 3种EG/TPU复合材料, 并以Sc-CO₂为发泡剂, 利用超临界流体发泡技术制备了TPU及

其复合材料发泡片材, 并分别以该复合材料和发泡样品为介电层, 组装得到TPU基电容式压力传感器.

与纯TPU (EG0)相比, 加入0.5 wt% EG后, 片状EG和TPU基体之间所形成的微电容可有效放

大压缩过程中传感器的电容变化,使传感器展现出较高灵敏度.随EG含量增加至1.0 wt%,相应传感器灵敏度进一步提升,从EG0的0.027 MPa⁻¹提升至该含量下的0.053 MPa⁻¹.然而,当EG含量进一步提升至1.5 wt%,所得复合材料EG1.5内EG显著团聚,也因此灵敏度反而降低.

TPU发泡样品的膨胀比测试结果表明,较高发泡温度下所得发泡样品膨胀比较高.高膨胀比意味着高孔隙率,这可增强多孔介电层压缩过程中厚度和表观介电常数的变化,使得相应传感器

灵敏度显著提升.与EG0相比,发泡温度为110 °C下所得TPU发泡样品中压区灵敏度提升了约2.45 MPa⁻¹.对较高EG含量的EG/TPU复合材料进行超临界流体发泡,相应传感器的压力传感性能也显著提升,这不仅仅与多孔结构的引入有关,还与发泡改善了EG片层的分散状态有关.所研制的EG/TPU复合材料发泡样品相应的传感器展现出低分辨率、低压力检测下限和良好的循环稳定性,且在运动监测方面展现出良好的应用前景.

REFERENCES

- 1 Guo, D. D.; Li, Y. L.; Zhou, Q. H.; Yu, Z. X.; Liu, X. Q.; Dong, S. H.; Zhang, S. P.; Sung, H. K.; Yao, Z.; Li, Y.; Li, Y. Y. Degradable, biocompatible, and flexible capacitive pressure sensor for intelligent gait recognition and rehabilitation training. *Nano Energy*, **2024**, 127, 109750.
- 2 Cheng, A. J.; Chang, W. K.; Qiao, Y. S.; Huang, F.; Sha, Z.; He, S.; Wu, L.; Chu, D. W.; Peng, S. H. High-performance supercapacitive pressure sensors via height-grading micro-domes of ionic conductive elastomer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16(43), 59614–59625.
- 3 张虎诚, 黄汉雄. 微褶皱吡咯层的聚合及提高互锁微柱阵列柔性压阻传感器的性能. *高分子学报*, **2025**, 56(5), 800–809.
- 4 Yang, H. L.; Liu, F. M.; Chen, X. Y.; Zhang, C. Y. Multifunctional laser-engineered flexible capacitive sensor for robust human motion posture tracking and underwater sensing. *Sens. Actuat. A Phys.*, **2025**, 396, 117224.
- 5 Feng, Z. P.; He, Q.; Qiu, J.; Wang, X.; Lin, Y. G.; Wu, Y. F.; Yang, J. Iontronic textile-based capacitive pressure sensor for unconstrained respiration and heartbeat monitoring. *Adv. Mater. Technol.*, **2023**, 8(22), 2300949.
- 6 Meng, Q. S.; Tian, W. T.; Yin, W. G.; Han, S. S.; Peng, S. H. Polyurea-kevlar-protected capacitive pressure sensor with a porous dielectric layer for pressure monitoring in extreme environments. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, 7(20), 13673–13684.
- 7 Ke, K.; McMaster, M.; Christopherson, W.; Singer, K. D.; Manas-Zloczower, I. Highly sensitive capacitive pressure sensors based on elastomer composites with carbon filler hybrids. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2019**, 126, 105614.
- 8 吴焕东, 肖书平, 徐百平, 黄嘉荣, 徐文华. 熔融混炼制备柔性TPU/rGO介电层及其压力传感性能. *工程塑料应用*, **2023**, 51(5), 8–13.
- 9 Ma, Z. Y.; Zhang, K. Y.; Yang, S. D.; Zhang, Y.; Chen, X. C.; Fu, Q.; Deng, H. High-performance capacitive pressure sensors fabricated by introducing dielectric filler and conductive filler into a porous dielectric layer through a biomimic strategy. *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 227, 109595.
- 10 Zhao, Y. N.; Wen, Q. Q.; Hu, B.; Yu, X. Y.; Wan, X. Y.; Han, Z. Y.; Wang, P. X.; Lin, Z. H.; Zhu, X. W.; Ruan, X. S.; Wu, F.; Hong, W. Q.; Hong, Q.; Guo, X. H. Fast-response and broad-detection-range flexible capacitive pressure sensor based on origami-structured barium titanate nanoparticles/graphene/silicone rubber nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2025**, 17(30), 43716–43729.
- 11 Peng, S. Q.; Zheng, X. X.; Liu, C.; Yang, J. X.; Lin, E. L.; Huang, X. M.; Weng, Z. X.; Zheng, L. H.; Chen, W. Q.; Peng, X. F.; Wu, L. X. Dynamically crosslinked-interpenetrating networks for sustainable 3D-printed elastomeric foams. *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 10456.
- 12 Yang, J. C.; Kim, J. O.; Oh, J.; Kwon, S. Y.; Sim, J. Y.; Kim, D. W.; Choi, H. B.; Park, S. Microstructured porous pyramid-based ultrahigh sensitive pressure sensor insensitive to strain and temperature. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(21), 19472–19480.
- 13 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, 1700237.
- 14 Xia, Y.; Gu, H.; Xu, L.; Chen, X. D.; Kirk, T. V. Extending porous silicone capacitive pressure sensor applications into athletic and physiological monitoring. *Sensors*, **2021**, 21(4), 1119.

- 15 Chen, S. J.; Zhuo, B. G.; Guo, X. J. Large area one-step facile processing of microstructured elastomeric dielectric film for high sensitivity and durable sensing over wide pressure range. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(31), 20364–20370.
- 16 Wu, H. D.; Xiao, S. P.; Zeng, P. C.; Yang, L.; Huang, J. R.; Tan, L. C.; Xu, B. P. Capacitive pressure sensor with high sensitivity and wide pressure detection range based on a micro-porous elastomer dielectric layer fabricated *via* supercritical carbon dioxide foaming. *Polymer*, **2025**, 323, 128177.
- 17 Wang, X.; Li, Y.; Wang, Y.; Huang, W. C.; Zhao, X. M.; Chen, K. D.; Luo, F. C.; Qin, Y. F. Fabrication method and various application scenarios of flexible capacitive pressure sensor based on direct formation of conical structure. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 496, 153957.
- 18 Ren, M. N.; Li, J. M.; Lv, L. Y.; Zhang, M. Q.; Yang, X. J.; Zhou, Q. H.; Wang, D. Y.; Dhakal, R.; Yao, Z.; Li, Y. Y.; Kim, N. Y. A wearable and high-performance capacitive pressure sensor based on a biocompatible PVP nanofiber membrane *via* electrospinning and UV treatment. *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10(29), 10491–10499.
- 19 Wu, G. Z.; Panahi-Sarmad, M.; Xiao, X. L.; Ding, F. C.; Dong, K.; Hou, X. L. Fabrication of capacitive pressure sensor with extraordinary sensitivity and wide sensing range using PAM/BIS/GO nanocomposite hydrogel and conductive fabric. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2021**, 145, 106373.
- 20 曾鹏程, 肖书平, 吴焕东, 徐百平. 较强形变能力的聚丙烯基多孔材料的制备及其压力传感性能研究. *高分子学报*, **2024**, 55(10), 1381–1392.
- 21 Morales Ibarra, R.; Goto, M.; García-Serna, J.; García Montes, S. M. Graphene exfoliation with supercritical fluids. *Carbon Lett.*, **2021**, 31(1), 99–105.
- 22 Sun, Z. Y.; Fan, Q.; Zhang, M. L.; Liu, S. Z.; Tao, H. C.; Texter, J. Supercritical fluid-facilitated exfoliation and processing of 2D materials. *Adv. Sci.*, **2019**, 6(18), 1901084.
- 23 Xiao, S. P.; Huang, H. X. Generation of nanocellular TPU/reduced graphene oxide nanocomposite foams with high cell density by manipulating viscoelasticity. *Polymer*, **2019**, 183, 121879.
- 24 Xia, L. T.; Xiao, W.; Li, L. X.; Liu, X.; Zhuang, Q. B.; Huang, Y.; Lan, T. H.; Du, X. H.; Zhao, Y.; Wu, D. Z. High-performance flexible capacitive pressure sensor based on a spiked nickel/polyimide composite nanofiber membrane. *ACS Sens.*, **2025**, 10(2), 1450–1460.
- 25 Wu, Q. R.; Zhou, C. H.; Xu, Y. D.; Han, S. J.; Chen, A. B.; Zhang, J. Y.; Chen, Y. J.; Yang, X. X.; Huang, J. R.; Guan, L. H. Bimodal intelligent electronic skin based on proximity and tactile interaction for pressure and configuration perception. *ACS Sens.*, **2024**, 9(4), 2091–2100.
- 26 Chen, J.; Peng, K.; Yang, Y.; Dai, Y.; Huang, B.; Chen, X. Hierarchical iontronic flexible sensor with high sensitivity over ultrabroad range enabled by equilibration of microstructural compressibility and stability, *ACS Sens.*, **2025**, 10: 921–931.

Research Article

Improvements of Pressure Sensing Performance of Thermoplastic Polyurethane Elastomer-based Materials by Expanded Graphite and Supercritical Fluid Foaming

Shu-ping Xiao*, Zhi-gang Sun, Hao-ting Lie, Jia-rong Huang*

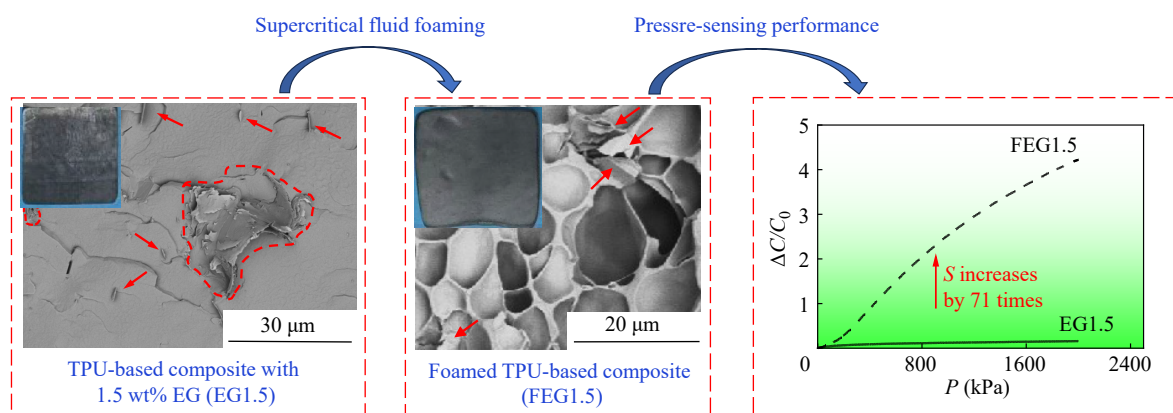
(Jiangmen Key Laboratory of Polymer Intelligent Manufacturing, Wuyi University, Jiangmen 529100)

Abstract Foamed expanded graphite (EG)/thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) composite sheets were prepared using melt blending, supercritical fluid foaming, and other processes. Capacitive pressure sensors were assembled by adopting these foamed sheets as the dielectric layer. Thus, the influence of EG and supercritical fluid on the pressure-sensing performance was studied, and the influence mechanism was revealed. The results showed that EG could effectively increase the permittivity of the EG/TPU composites and the sensitivity of the

* Corresponding authors: Shu-ping Xiao, E-mail: xsp@wyu.edu.cn

Jia-rong Huang, E-mail: hjr@wyu.edu.cn

corresponding sensor, which was related to the interfacial polarization between the introduced EG layers and the TPU matrix. By conducting supercritical fluid foaming on the EG/TPU composites, three-dimensional microcellular structures were effectively constructed, and the foaming process enhanced the deaggregation of the EG aggregates in the composites with higher EG content. The former could effectively increase the thickness variation of the dielectric layer during the compression process and cause a large amount of low-permittivity air to be replaced by high-permittivity EG/TPU solids during compression, thereby effectively increasing the apparent permittivity change of the dielectric layer during the compression process. The latter was favorable for forming the micro-capacitance structure of the EG layer-air-EG layer within the dielectric. The functions of the above two aspects could significantly improve the sensitivity values of the micro-cellular EG/TPU sensors: compared with the 1.5 wt% EG composite, the sensitivity in the medium-pressure region was increased by approximately 71 times after foaming. The test results of other performances and applications of the sensor showed that the capacitive pressure sensor based on the foamed EG/TPU sheets exhibited low resolution (as low as 0.5 N), low pressure detection limit (as low as 1 kPa), and good cyclic stability. It had a good application prospect in movement monitoring for wrist bending, finger grasping and sitting/standing.



Keywords Expanded graphite; Thermoplastic polyurethane elastomer; Supercritical fluid foaming; Capacitive pressure sensing; Motion monitoring