

聚合物加工中微纳导电网络构筑及其传感器应用研究进展

曹 杰, 卢灿辉, 吴晓东, 张新星*

(四川大学, 高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 成都 610065)

摘要:设计和构筑有序微纳结构导电网络是聚合物基导电复合材料(CPC)加工中的关键问题, 对于降低复合材料的逾渗阈值, 提高其电导率和电阻响应灵敏性具有重要意义。本文综述了近年来 CPC 材料加工中利用双逾渗网络构筑法、隔离结构构筑法、气凝胶模板法、乳液模板法、3D 打印法在聚合物基体中构建微纳导电网络及其在柔性传感器中的应用研究进展, 并对未来 CPC 材料及其柔性传感器制备的加工新方法进行了展望。

关键词:聚合物基导电复合材料(CPC); 柔性传感器; 聚合物加工; 导电网络构筑; 微纳结构

引言

随着谷歌眼镜、苹果手表等智能终端的普及, 柔性传感器及其可穿戴电子设备受到国际学术界和工业界的高度关注, 开发和制备具有优异力学性能和电阻响应灵敏性的柔性可穿戴传感器材料在健康监测、电子皮肤、仿生机器人、人机交互等领域具有极大应用前景。

近年来, 基于柔性基底的表面涂覆技术得到广泛研究^[1~4]。基于图案化以及微纳结构设计概念, 研究者们对柔性基底表面进行了多种图案化微纳结构设计, 并通过层层组装方法将导电碳材料涂覆于柔性基底表面, 极大提高了柔性传感器材料的响应灵敏性。例如, 斯坦福大学鲍哲楠教授团队^[5]将碳纳米管喷涂于聚二甲基硅氧烷(PDMS)薄片表面构筑矩形导电阵列, 制备了透明度良好的柔性传感器, 可实现对微小应变的监测(如人体脉搏、心跳、呼吸监测等), 在人体健康监测领域具有良好的应用前景。首尔大学 Suh 教授团队^[6]在上下两层 PDMS 薄片间构筑了导电纳米银涂覆的聚合物纳米纤维连锁互穿结构, 从而赋予柔性传感器极高的应变响应灵敏度。但是, 这些方法制作工艺要求高、造价昂贵, 阻碍了其规模化应用。此外, 由于无机导电填料与柔性基底间界面结合较弱, 使得柔性传感器在受到较大的拉伸、弯曲、扭曲等应变作用以及汗水、盐渍侵蚀时, 表现出较差的稳定性和可靠性。

与无机导电涂层相比, 聚合物基导电复合材料(CPC)具有力学电学稳定性好、耐水洗、耐盐渍等优异性能, 为其在传感器领域的应用提供了保障。针对传统加工方法难以构建微纳导电网络、材料响应灵敏性低等柔性传感器制备和加工中的共性关键问题, 发展聚合物加工新技术实现微纳导电网络的有序构筑具有重要意义。近年来, 利用聚合物加工新技术在聚合物基体中构筑微纳导电网络, 从而降低逾渗阈值、提高电导率和响应灵敏性的研究受到广泛关注。本文将对几种典型的聚合物加工新技术构建微纳导电网络及其电阻响应行为的研究进行阐述, 主要包括双逾渗网络构筑法、隔离结构导电网络构筑法、气凝胶模板法、乳液模板法以及 3D 打印法等。

1 聚合物基柔性传感器加工中网络结构的构筑方法

1.1 双逾渗网络构筑法

选用两种不相容聚合物共混体系作为基体树脂, 使得导电填料在聚合物基体中形成非均相分布, 构

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.10.009

收稿: 2017-07-01; 修回: 2017-07-25;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51673121);

作者简介: 曹杰(1992—), 男, 硕士, 主要从事功能弹性体及其柔性器件方面的研究。E-mail: 395014159@qq.com;

* 通讯联系人: 张新星, 男, 副研究员, 主要从事橡胶加工、绿色化与功能化方面的研究。E-mail: xxzwwh@scu.edu.cn.

筑“双逾渗”导电网络,是一种降低 CPC 材料逾渗阈值的常用方法。“双逾渗”现象是指逾渗行为由导电填料在一个连续相中的逾渗以及该连续相在另一聚合物中的逾渗两个过程组成^[7]。这种双逾渗导电网络一方面可以带来一些单聚合物体系所不具备的电学特性,如双正温度系数效应;另一方面双逾渗导电网络的逾渗阈值取决于导电填料在富集相中的含量^[8]。这种方法被广泛应用于两相不相容聚合物共混体系。例如,中山大学章明秋教授团队^[9]研究了导电炭黑在聚乙烯(PE)/聚苯乙烯(PS)混合物中的双逾渗导电网络构筑,制备了低逾渗阈值(0.2%(vol))的 CPC 材料。四川大学傅强教授与邓华教授团队^[10~13]研究了热塑性弹性体中导电网络的形态对其电阻-应变特性的影响,通过两种不相容聚合物共混构筑“双逾渗”导电网络以及预拉伸取向等工艺,显著降低了复合材料的逾渗阈值。但是,所制备的材料只有在较大的拉伸应变下(>40%)才表现出高的响应灵敏度,难以应用于微小形变检测,限制了其在可穿戴电子设备方面的应用。

双逾渗导电网络的构筑可有效调节 CPC 材料的逾渗阈值,赋予材料优良的导电性,但是由于采用了不相容的聚合物共混体系,容易导致复合材料的力学性能下降。

1.2 隔离结构导电网络构筑法

设计制备具有隔离结构的 CPC 材料是在聚合物基体中构筑微纳导电网络的另一有效途径^[14~16]。该方法以聚合物粉末为原料,利用聚合物粒子的体积排除效应将导电填料选择性隔离在材料的一相或两相界面上,构筑具有隔离结构的导电网络。该方法采用极少的导电填料即可构建良好的导电通路,能有效降低 CPC 材料的逾渗阈值,被广泛应用于导电聚合物体系。例如,四川大学李忠明教授团队^[17]将石墨烯、碳纳米管(CNT)等导电填料加入 PS^[18,19]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/超高分子量聚乙烯(UHMWPE)^[20]、高密度聚乙烯(HDPE)/UHMWPE^[21]等聚合物体系中,构筑具有隔离结构的导电逾渗网络(如图1所示),实现复合材料良好的力学韧性、极低的导电阈值、良好的电导率,并赋予 CPC 材料快速的溶剂响应性能以及出色的电磁屏蔽性能。郑州大学代坤教授等^[22]通过引入具有高长径比的碳纤维作为“桥梁”,协助导电炭黑在聚丙烯(PP)基体中的分散及其隔离结构导电网络构筑,显著降低了 CPC 材料的逾渗阈值^[23],并赋予材料优良的化学传感特性。进而,通过调节 PP 粘度和颗粒大小,可调控 CPC 材料的正温度系数效应,实现复合材料良好的温度敏感特性^[24,25]。

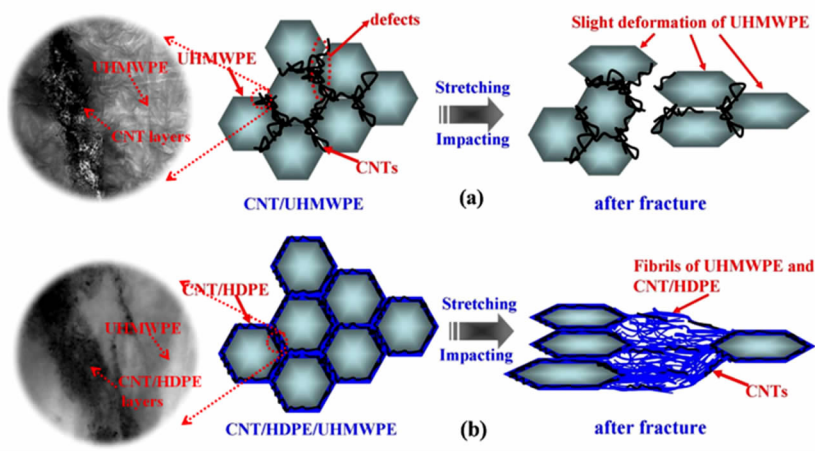


图1 CNT/HDPE 导电复合材料(a)和 CNT/HDPE/UHMWPE 导电复合材料(b)在拉伸过程中三维导电网络变化机理示意图^[17]。

Figure 1 Schematic mechanism of deformation in CNT/UHMWPE (a), and CNT/HDPE/UHMWPE (b) upon tensile testing, and the inset transmission electron micrographs in (a) and (b) show the conducting CNT and CNT/HDPE layers, respectively^[17].

隔离结构导电网络的构筑能有效降低 CPC 材料的逾渗阈值,仅用极少量的导电填料即可构筑响应

灵敏的隔离导电网络,并赋予复合材料优良的电导率。但是,由于导电粒子仅分布于聚合物粒子的界面间,可能阻碍聚合物基体间的熔接,导致隔离结构导电材料的物理机械性能下降。

1.3 气凝胶模板法

采用导电性能优良的碳基气凝胶材料,如碳纳米管或石墨烯气凝胶作为模板,通过浇铸成型方法,在硅橡胶或环氧树脂等基体中构筑具有有序结构的三维导电网络是近年来发展的一种新方法^[26]。这种方法由于导电网络骨架是三维连通的多孔网络结构,能为电子和离子的传导提供有效通路,从而赋予复合材料高的电导率和电阻响应灵敏度。Cheng 等^[27]报道了采用化学气相沉积(CVD)的方法在镍泡沫表面沉积石墨烯三维网络骨架,并进一步浇铸 PDMS,得到具有连通三维网络结构的导电复合材料,实现了极低导电填料填充下材料的高电导率,产品可用于柔性可拉伸、可折叠导体。Islam 等^[28]以单壁碳纳米管气凝胶为模板,用 PDMS 浇灌制备了力学性能优良的柔性导体。近年来,重庆大学李元庆教授等^[29~31]以棉花、棉线等为原料,经碳化处理得到导电性能优良的碳气凝胶,并将其作为模板浇灌 PDMS,制备了一系列可穿戴应变传感器用于人体健康与运动监测。

气凝胶模板法由于导电填料良好的三维网络骨架作用,能够实现 CPC 材料良好的导电性能和响应灵敏性,是制备柔性传感器的一种有效方法。但该方法由于受到加工方式的限制,存在碳气凝胶骨架的成型与聚合物浇铸工艺较复杂、加工成本高、结构可控性差等缺点,阻碍了其规模化应用。

1.4 乳液模板法

乳液模板法是近年来发展的一种以聚碳酸酯(PC)、PS、天然橡胶(NR)等聚合物乳胶粒为模板,石墨烯、碳纳米管等导电填料为导电介质,基于导电填料与乳胶粒子间的自组装作用,使导电填料包覆在聚合物粒子表面,经破乳凝聚后选择性分布在聚合物粒子界面间,形成有序微纳结构导电网络的新方法^[32~37]。这种简便的方法为在高粘度的聚合物体系中构建有序的导电填料微结构提供了新思路,所制备的 CPC 材料表现出极低逾渗阈值和高电导率,可被广泛应用于聚合物乳液体系中。通过在橡胶基体中构筑有序的三维导电网络,在保持材料导电性能的同时降低导电填料含量,可以提高材料对拉伸应变和化学溶剂等外场响应的灵敏性,在高性能橡胶传感器方面具有重要的应用前景。研究这类结构独特的微纳导电网络及其复合材料电阻在外场作用下的响应行为,是设计和制备高性能力敏和化学敏感功能弹性体材料值得深入研究的课题。

近年来,四川大学张新星副教授与卢灿辉教授团队在国际上首次报道了利用具有独特两亲性和纳米尺寸结构的纤维素纳米晶(CNC)的结构导向作用,诱导碳纳米管、石墨烯、导电炭黑等导电填料自组装实现在 NR 胶乳基体中的有序排列和定构加工,获得力学、电学性能优异,对应变、化学溶剂等外场作用响应灵敏的有序多层次结构导电橡胶复合材料^[38~45]。进而,通过层层组装加工方法将微结构可控的聚合物基导电胶乳涂覆于聚氨酯纱线、海绵等弹性基材表面,制备了具有超高灵敏度的拉伸应变以及化学溶剂传感材料^[46~48],在智能服装、输油管道渗漏监测与智能堵漏等领域具有重要的应用价值。

北京化工大学张立群教授与吴友平教授研究团队^[49, 50]将氧化石墨烯加入 NR 胶乳中,通过乳液模板法原位还原制得了力学性能良好的石墨烯/NR 导电复合材料,并实现其在应变传感器与化学溶剂传感领域的应用。华南理工大学刘岚教授研究团队^[51]基于类似的低温冷冻乳液模板法,制备了具有良好三维导电网络结构的石墨烯/NR 复合材料,由于该材料良好的电导率和响应灵敏度,可用于人体运动(手指弯曲、膝盖弯曲等)监测。

目前大部分柔性传感器只能做到信号采集,而无法实现下一步的信号识别、处理,这主要受限于传感器遭受不可避免的外力破坏时较差的力学电学可靠性以及较低的响应灵敏性。基于此,张新星副教授团队进一步开发了具有仿生自愈合功能的自修复柔性传感器材料及其可穿戴电子设备。该团队从设计和构建具有自修复性能的有机应变敏感材料出发,通过对 CNC 进行表面接枝或化学修饰,在填料导电网络与橡胶基体间构建具有自修复功能的动态离子键、配位键、多重氢键等超分子可逆交联网络,在室温下实现材料的实时(≤ 30 s)、多次自修复(自修复 3 次后的修复效率为 93%),利用层层组装加工方法制备了具

有超高灵敏度(对拉伸应变的检测下限低至 0.1%)、可监测微小生理活动(如喉结发音、面部表情、咀嚼、咳嗽、吞咽等)的自修复有机柔性传感材料。通过将所检测到的电流信号传送给计算机,并采用专用软件进行识别,可实现电子喉同步发音、面部表情控制机器人等人机交互应用^[52~54],如图 2 所示。

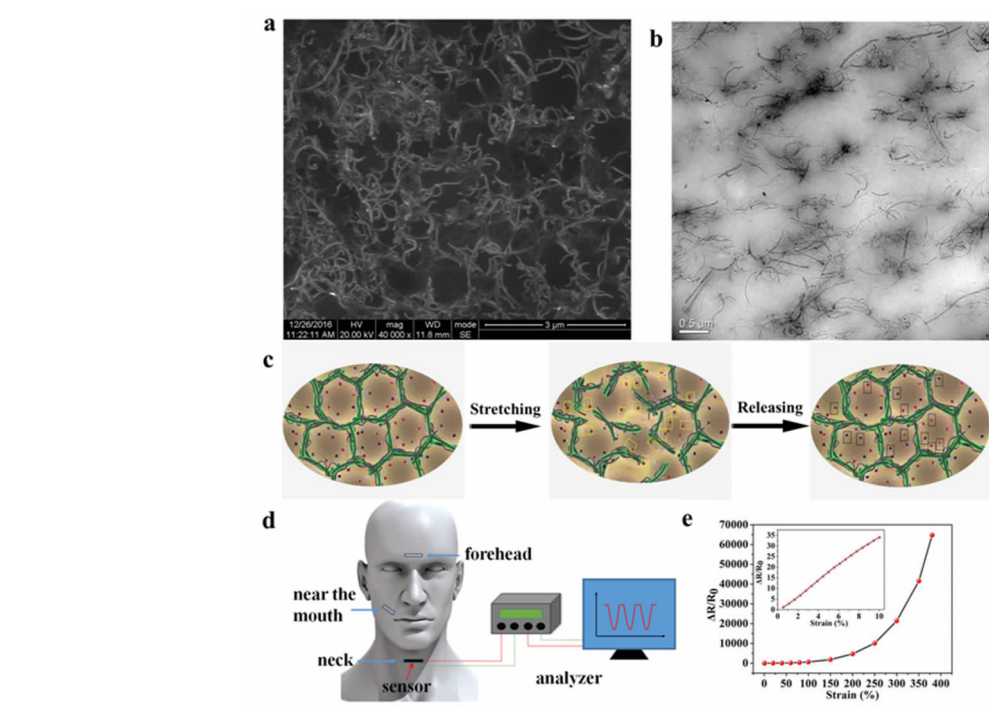


图 2 导电橡胶复合材料三维导电网络结构的(a)SEM 图和(b)TEM 图;(c)导电网络结构在拉伸过程中的变化示意图;(d)柔性传感器用于人体面部表情识别和语音识别;(e)柔性传感器的电阻变化率随应变的变化曲线^[43, 52, 54]。
Figure 2 (a) SEM and (b) TEM images of nanostructured conductive composites. (c) Schematic illustration of the evolution of nanostructured conductive network during stretching-releasing cycles. (d) Schematic illustration of the speech and expression recognition based on our nanostructured sensor. (e) The relative resistance variation as a function of strains^[43, 52, 54].

聚合物乳液模板法可有效构筑微纳导电网络,在保持材料导电性能的同时极大降低导电填料含量,从而显著提高材料对拉伸应变和化学溶剂等外场作用的响应灵敏性,为设计和制备高性能力敏和化学敏感的聚合物柔性传感器材料提供了一种有效途径。但是,该方法仅适用于聚合物乳液体系,难以扩展至聚合物固相加工。

1.5 3D 打印

由于传统的加工方式难以实现复杂三维微纳结构的构筑及其传感器制备,3D 打印技术在柔性传感器领域的应用近年来得到快速发展。3D 打印技术具有成型快速、加工便捷、制备精度高、无需模具直接成型、结构可定制化以及可制备复杂结构等优点。Leigh 等^[55]利用炭黑/聚己内酯共混物(PCL)作为 3D 打印原料,通过小型 3D 打印机快速制备了低成本的导电复合材料,并用于电子传感器应用。Wood 和 Lewis 等^[56]利用嵌入式 3D 打印方式,以导电墨水和弹性原料混合物作为 3D 打印原料,制备了具有高拉伸性的柔性应变传感器(如图 3 所示)。Therriault 等^[57]以聚乳酸(PLA)/多壁碳纳米管复合材料为原料,通过溶剂浇铸 3D 打印方式制备了多功能的三维化学传感器,对有机溶剂具有出色的响应灵敏性和选择性。

3D 打印技术为结构复杂 CPC 材料的制备提供了良好的途径,但现有的 3D 打印技术大都采用一体化成型,因此打印速度较慢,且通常需要承受长时间、高强度的负荷,设备的维护成本较高。目前基于 3D

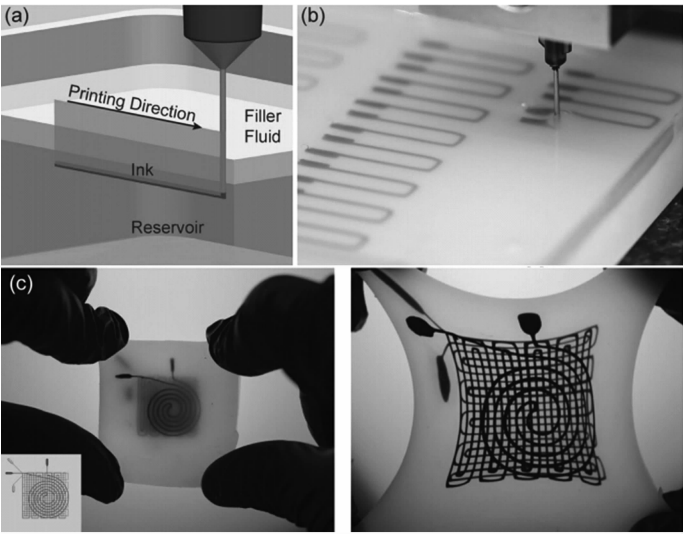


图 3 (a)3D 打印加工示意图;(b)柔性应变传感器均匀排列图片;(c)3D 打印柔性传感器成品图片^[56]。
Figure 3 (a) Schematic illustration of the embedded 3D printing (e-3DP) process. A conductive ink is printed into an uncured elastomeric reservoir, which is capped by filler fluid. (b) Photograph of e-3DP for a planar array of soft strain sensors. (c) Photograph of a three-layer strain and pressure sensor in the unstrained state (left) and stretched state (right)^[56].

打印的原料大都采用导电填料与弹性基体简单共混制备,因此,如何增强导电填料与弹性基体间界面结合力,并有效调控微纳结构导电网络是 3D 打印技术制备 CPC 材料及其柔性传感器需要解决的关键问题。

2 结论与展望

高性能 CPC 材料及其柔性传感器的发展与聚合物加工技术的进步紧密相连。近年来聚合物加工中微纳导电网络构筑新技术新原理的研究取得了较大进展,实现了多种微纳导电网络在聚合物基体中的有效构筑及可控加工,不仅赋予了 CPC 材料优良的导电性能,而且实现了复合材料电阻对应变、化学溶剂、温度等外场刺激作用的高响应灵敏性。但是目前的加工手段仍然存在不足之处,例如,在聚合物基体中构筑有序微纳导电网络的同时,如何提高导电填料与聚合物基体间的界面相互作用,使得所制备的 CPC 材料兼具优良的力学性能、导电性能和响应灵敏性是聚合物基柔性传感器材料加工中的共性关键问题。随着研究的不断深入,聚合物加工技术的不断发展革新,CPC 材料加工中微纳导电网络的有序构筑与宏量制备等技术难题将会逐步解决,并有望在高性能、多功能柔性传感器及其可穿戴电子设备中获得广泛应用。

参考文献:

[1] Xu S, Zhang Y H, Jia L, Mathewson K E, Jang K, Kim J, Fu H R, Huang X, Chava P, Wang R H, Bhole S, Wang L Z, Na Y J, Guan Y, Flavin M, Han Z S, Huang Y G, Rogers J A. Science, 2014, 344(6179): 70~74.
[2] Mannsfeld S C B, Tee B C K, Stoltenberg R M, Chen C V H H, Barman S, Bui B V O, Sovolov A N, Reese C, Bao Z N. Nat Mater, 2010, 9(10): 859~864.
[3] Chou H H, Nguyen A, Chortos A, John W F T, Lu C, Mei J G, Kurosawa T, Bae W G, Tok J B H, Bao Z N. Nat Commun, 2015, 6: 8011~8020.
[4] Schwartz G, Tee B C K, Mei J G, Appleton A L, Kim D H, Wang H, Bao Z N. Nat Commun, 2013, 4: 1859~1866.
[5] Lipomi D J, Vosgueritchian M, Tee B C K, Hellstrom S L, Lee J A, Fox C H, Bao Z N. Nat Nanotechnol, 2011, 6(12): 788~792.

- [6] Pang C, Lee G Y, Kim T, Kim S M, Kim H N, Ahn S H, Suh K Y. *Nat Mater*, 2012, 11(9): 795~801.
- [7] Zhang M Q, Yu G, Zeng H M, Zhang H B, Hou H H. *Macromolecules*, 1998, 31(19): 6724~6726.
- [8] Gubbels F, Blacher S, Vanlathem E, Jerome R, Deltour R, Brouers F, Teyssie P. *Macromolecules*, 1995, 28(5): 1559~1566.
- [9] Hu J W, Li M W, Zhang M Q, Xiao D S, Cheng G S, Rong M Z. *Macromol Rapid Comm*, 2003, 24(15): 889~893.
- [10] Lin L, Liu S Y, Fu S R, Zhang S M, Deng H, Fu Q. *Small*, 2013, 9(21): 3620~3629.
- [11] Duan L Y, Fu S R, Deng H, Zhang Q, Wang K, Chen F, Fu Q. *J Mater Chem A*, 2014, 2(40): 17085~17098.
- [12] Bilotti E, Zhang R, Deng H, Baxendale M, Peijs T. *J Mater Chem*, 2010, 20(42): 9449~9455.
- [13] Duan L Y, Fu S R, Deng H, Zhang Q, Wang K, Chen F, Fu Q. *J Mater Chem A*, 2014, 2(40): 17085~17098.
- [14] Kusy R P, Turner D T. *Nature*, 1971, 229(2): 58~59.
- [15] Capozzi C J, Gerhardt R A. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(14): 2515~2521.
- [16] Hu H L, Zhang G, Xiao L G, Wang W J, Zhang Q S, Zhao Z D. *Carbon*, 2012, 50(12): 4596~4599.
- [17] Pang H, Xu L, Yan D X, Li Z M. *Prog Polym Sci*, 2014, 39(11): 1908~1933.
- [18] Yan D X, Pang H, Li B, Vajtai R, Xu L, Ren P G, Wang J H, Li Z M. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(4): 559~566.
- [19] Pang H, Chen C, Zhang Y C, Ren P G, Yan D X, Li Z M. *Carbon*, 2011, 49(6): 1980~1988.
- [20] Pang H, Bao Y, Xu L, Yan D X, Zhang W Q, Wang J H, Li Z M. *J Mater Chem A*, 2013, 1(13): 4177~4181.
- [21] Pang H, Yan D X, Bao Y, Chen J B, Chen C, Li Z M. *J Mater Chem*, 2012, 22(44): 23568~23575.
- [22] Dai K, Zhao S G, Zhai W, Zheng G Q, Liu C T, Chen J B, Shen C Y. *Compos Part A-Appl S*, 2013, 55: 11~18.
- [23] Zhao S G, Zhao H J, Li G J, Dai K, Zheng G Q, Liu C T, Shen C Y. *Mater Lett*, 2014, 129: 72~75.
- [24] Li G J, Hu C, Zhai W, Zhao S G, Zheng G Q, Dai K, Liu C T, Shen C Y. *Mater Lett*, 2016, 182: 314~317.
- [25] Zhao S G, Li G J, Liu H, Dai K, Zheng G Q, Yan X R, Liu C T, Chen J B, Shen C Y, Guo Z H. *Adv Mater Interfaces*, 2017, DOI: 10.1002/admi.201700265.
- [26] Jia J J, Sun X Y, Lin X Y, Shen X, Mai Y W, Kim J K. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 5774~5783.
- [27] Chen Z P, Ren W C, Gao L B, Liu B L, Pei S F, Cheng H M. *Nat Mater*, 2011, 10(6): 424~428.
- [28] Kim K H, Vural M, Islam M F. *Adv Mater*, 2011, 23(25): 2865~2869.
- [29] Li Y Q, Zhu W B, Yu X G, Huang P, Fu S Y, Hu N, Liao K. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(48): 33189~33196.
- [30] Li Y, Samad Y A, Liao K. *J Mater Chem A*, 2015, 3(5): 2181~2187.
- [31] Li Y Q, Huang P, Zhu W B, Fu S Y, Hu N, Liao K. *SCI Rep-UK*, 2017, 7:45013~45020.
- [32] Yoonessi M, Gaier J R. *ACS Nano*, 2010, 4(12): 7211~7220.
- [33] Potts J R, Shankar O, Du L, Ruoff R S. *Macromolecules*, 2012, 45(15): 6045~6055.
- [34] Zhan Y H, Lavorgna M, Buonocore G, Xia S H. *J Mater Chem*, 2012, 22(21): 10464~10468.
- [35] Wu C, Huang X Y, Wang G L, Lv L B, Chen G, Li G Y, Jiang P K. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(4): 506~513.
- [36] Yang L, Wang Z Q, Ji Y C, Wang J N, Xue G. *Macromolecules*, 2014, 47(5): 1749~1756.
- [37] Tang C Y, Long G C, Hu X, Wong K W, Lau W M, Fan M K, Jun M, Xu T, Wang B, Hui D. *Nanoscale*, 2014, 6(14): 7877~7888.
- [38] Wu X D, Lu C H, Zhang X X, Zhou Z H. *J Mater Chem A*, 2015, 3(25): 13317~13323.
- [39] Zhang X X, Wu X D, Lu C H, Zhou Z H. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3(4): 675~682.
- [40] Wang S M, Zhang X X, Wu X D, Lu C H. *Soft Matter*, 2016, 12(3): 845~852.
- [41] Wu X D, Lu C H, Han Y Y, Zhou Z H, Yuan G P, Zhang X X. *Compos Sci Technol*, 2016, 124: 44~51.
- [42] Zhou Z H, Zhang X X, Wu X D, Lu C H. *Compos Sci Technol*, 2016, 125: 1~8.
- [43] Guo Q Q, Cao J, Han Y Y, Tang Y M, Zhang X X, Lu C H. *Green Chem*, 2017, 19(14): 3418~3427.
- [44] Cao J, Zhang X X, Wu X D, Wang S M, Lu C H. *Carbohydr Polym*, 2016, 140: 88~95.
- [45] Wu X D, Lu C H, Xu H Y, Zhang X X, Zhou Z H. *ACS Appl Mater Inter*, 2014, 6(23): 21078~21085.
- [46] Wu X D, Han Y Y, Zhang X X, Lu C H. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(15): 9936~9945.
- [47] Wu X D, Han Y Y, Zhou Z, Zhang X X, Lu C H. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9(15): 13657~13665.
- [48] Wu X D, Han Y Y, Zhang X X, Lu C H. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(24): 16198~16205.
- [49] Dong B, Wu S Z, Zhang L Q, Wu Y P. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(17): 4919~4929.
- [50] Dong B, Zhang L Q, Wu Y P. *J Mater Sci-Mater El*, 2016, 51(23): 10561~10573.
- [51] Lin Y, Dong X C, Liu S Q, Chen S, Wei Y, Liu L. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(36): 24143~24151.
- [52] Liu X H, Lu C H, Wu X D, Zhang X. *J Mater Chem A*, 2017, 5(20): 9824~9832.
- [53] Han Y Y, Wu X D, Zhang X X, Lu C H. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9(23): 20106~20114.

- [54] Cao J, Lu C H, Zhuang J, Liu M X, Zhang X X, Yu Y M, Tao Q C. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(30): 8795~8800.
- [55] Leigh S J, Bradley R J, Purcell C P, Billson D R, Hutchins D A. *Plos One*, 2012, 7(11): 49365~49370.
- [56] Muth J T, Vogt D M, Truby R L, Mengüç Y, Kolesky D B, Wood R J, Lewis J A. *Adv Mater*, 2014, 26(36): 6307~6312.
- [57] Espalin D, Muse D, MacDonald E, Wicker R. *Int J Adv Manuf Tech*, 2014, 72(5/8): 963~978.

Recent Progress in Micro/Nanostructured Conductive Network Construction during Polymer Processing and Its Sensing Applications

CAO Jie, LU Can-hui, WU Xiao-dong, ZHANG Xin-xing*

(*State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

Abstract: Designing and constructing orderly micro/nanostructured conductive network is essential in the preparation of conductive polymer composites (CPC). The construction of efficient conductive network can simultaneously reduce the percolation threshold of CPC, and improve its conductivity and resistance response sensitivity. This article reviews different polymer processing methods for the construction of micro/nanostructured conductive network in CPC and its application in various sensors. These methods include double-percolation network method, isolated structural network method, aerogel template method, emulsion template method and 3D printing method, etc. Meanwhile, the future improvement directions of polymer processing methods for the development of next generation flexible sensors are proposed.

Key words: Conductive polymer nanocomposites (CPC); Flexible sensors; Polymer processing; Conductive network construction; Micro/nanostructure