中图分类号:TB34 文献标志码:A 文章编号:2097-017X(2026)05-0094-06
DOI:10.3969/j.issn.2097-017X.2026.05.010

埃洛石纳米管增强离子凝胶及其传感应用

周秀琪,彭雄奇

(上海交通大学材料科学与工程学院,上海 200240)

摘要:为解决离子凝胶导电性能与力学性能难以兼顾的问题,采用溶剂挥发成膜并诱导纳米颗粒自组装的方法,以热塑性聚氨酯(TPU)为基体、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($BMIMPF_6$)为离子液体(IL)、埃洛石纳米管(HNT)为纳米填料,制备TPU@IL@HNT离子凝胶,并研究其微观结构、热稳定性、力学性能及应变传感性能。结果表明:$BMIMPF_6$可在HNT内外表面发生选择性吸附,自组装形成有序离子传输通道;剪切诱导进一步促进HNT取向排列,提高了离子传输效率。经剪切处理的TPU@IL@HNT离子凝胶具有良好的电学性能,在0~300%应变范围内具有良好的线性响应,可实现人体关节运动和语音信号的实时监测。本研究为高性能柔性离子凝胶传感器的设计与制备提供了新的思路。

关键词:离子凝胶;聚氨酯;电学性能;力学性能;柔性应变传感器

Halloysite nanotube reinforced ionogels for sensing applications

ZHOU Xiuqi, PENG Xiongqi

(*School of Materials Science and Engineering*, *Shanghai Jiao Tong University*, *Shanghai* 200240, *China*)

Abstract: To address the challenge of simultaneously achieving ionic conductivity and mechanical properties in ionogels, a method combining solvent evaporation-induced nanoparticle self-assembly is adopted. Thermoplastic polyurethane (TPU) is used as the matrix, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ($BMIMPF_6$) is used as the ionic liquid (IL), and halloysite nanotubes (HNT) are used as the nanofiller to fabricate TPU@IL@HNT ionogels. Their microstructure, thermal stability, mechanical properties, and strain-sensing performance are investigated. The results show that $BMIMPF_6$ selectively adsorbs onto the inner and outer surfaces of HNT and self-assembles into ordered ion transport channels. Shear-induced treatment further promotes the oriented alignment of HNT, thereby improving ion transport efficiency. The obtained sheared TPU@IL@HNT ionogel exhibits good electrical performance and shows a good linear response over a strain range of 0~300%, enabling real-time monitoring of human joint motion and voice signals. The results provide a new idea for the design and fabrication of high-performance flexible ionogel sensors.

Keywords: ionogel; polyurethane; electrical property; mechanical property; flexible strain sensor

收稿日期:2026-07-07

第一作者简介:周秀琪(1999—),女,博士研究生。研究方向:离子凝胶。

通信作者简介:彭雄奇(1970—),男,博士,研究员。研究方向:复合材料力学,本构建模、成形工艺与仿真。

近年来，随着柔性电子、智能穿戴设备及健康监测技术的快速发展，柔性应变传感器因具有可弯曲、可拉伸及良好的环境适应能力，在人体运动检测、电子皮肤及人机交互等领域得到了广泛关注[1]。与此同时，交通运输装备的智能化发展对轻量化、柔性化和集成化感知技术提出了更高要求。多源传感、车辆状态感知及智能运维已经成为现代交通系统的重要技术基础[2]。柔性应变传感器能够贴附于曲面或不规则结构表面，可用于交通载运工具关键部件的形变监测、驾驶行为感知以及交通基础设施的结构健康监测，在智能交通状态感知和安全运维领域具有潜在的应用价值。例如，将柔性传感器与轮胎集成，可实时感知轮胎变形、轮胎-路面相互作用及车辆运行状态[3-5]；将其布设于钢结构或混凝土结构表面，则可用于结构变形和损伤监测[6-9]。已有研究通过在桥梁缆索内部布设传感器，实现了应变、温度和湿度等多参量同步监测[7]；基于实桥服役感知系统获得的长期监测数据，还可用于分析车辆轴重、行驶速度与钢桥面板变形之间的关系[8]。交通装备及基础设施在服役过程中通常承受重复载荷、振动和局部变形，这对传感材料的柔韧性、循环稳定性及响应可靠性提出了更高要求。离子凝胶兼具离子导电性和柔性聚合物网络特征，是构筑柔性传感器的重要候选材料[10]。其力学性能、导电性能及服役稳定性会直接影响传感器的灵敏度和使用寿命。因此，开发兼具高导电性、优异力学性能和长期稳定性的柔性传感材料，具有重要的研究意义和潜在的交通工程应用价值。

离子凝胶是以聚合物网络为骨架、离子液体（IL）为导电介质的新型柔性材料，在柔性传感、储能器件等领域具有广阔的应用前景[11]。聚氨酯（TPU）具有优异的弹性、耐磨性及加工性能，其硬段和软段形成的微相分离结构能够兼顾材料强度与大变形能力，因此成为制备柔性离子凝胶的重要基体。然而，为获得较高的导电性能，通常需要引入大量IL，而过高的IL含量容易削弱聚合物分子间相互作用，导致材料力学性能下降；另一方面，聚合物网络对离子迁移的限制又降低了IL的导电性能[12]。因此，实现离子凝胶力学性能与导电性能的协同优化仍是当前研究的重点。

近年来，纳米填料增强成为改善离子凝胶综合性能的有效途径[13]。其中，埃洛石纳米管（HNT）具有天然管状结构、较高的长径比及优异的力学性能，其内外表面存在不同的电荷特性，可选择性吸附IL的阳离子和阴离子，形成稳定的自组装结构。同时，HNT在剪切作用下易发生取向排列，可构建连续、有序的离子传输通道，在增强材料力学性能的同时促进离子迁移[14]。因此，将HNT引入TPU@IL体系，并结合自组装策略，有望实现离子凝胶结构调控及综合性能的提升。

基于此，本文采用溶剂挥发诱导自组装的方法，以TPU为基体，以1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐（$BMIMPF_6$）为离子液体，以HNT为纳米填料制备TPU@IL@HNT离子凝胶，并通过剪切诱导构建HNT有序取向结构。利用傅里叶变换红外光谱（FTIR）、扫描电子显微镜（SEM）、能量色散X射线光谱分析（EDS）、透射电子显微镜（TEM）、偏光显微镜（POM）、电子万能试验机等设备，对离子凝胶的微观结构和力学性能进行了系统表征，并重点研究HNT取向结构对离子传输及应变传感性能的影响。研究结果可为兼具大变形能力、力学稳定性和可靠传感性能的柔性离子凝胶设计提供参考，并为其在交通载运工具状态感知、柔性人机交互及交通基础设施健康监测等领域的进一步应用奠定基础。

1　实验材料与方法

1.1　离子凝胶的制备

首先，将2 g TPU按照质量比1∶10加入四氢呋喃（THF）中，在50 ℃条件下搅拌2 h，使其充分溶解形成均一溶液。随后按照质量比$BMIMPF_6$∶TPU = 2∶1，将4 g $BMIMPF_6$加入TPU溶液中，继续搅拌2 h，使$BMIMPF_6$与TPU充分混合均匀，得到TPU@IL_2溶液。

随后，按照HNT与TPU质量比为0.2∶1的配比，将0.4 g HNT加入THF中，经超声分散后缓慢加入TPU@IL_2溶液，在50 ℃条件下继续搅拌2 h，使HNT均匀分散于体系中。将所得混合溶液浇注于聚四氟乙烯模具中，置于室温自然干燥24 h使THF溶剂挥发，再置于50 ℃真空干燥箱中进一步干燥，得到TPU@IL_2@$HNT_{0.2}$离子凝胶。

为了获得沿统一方向取向排布的HNT纳米管结构，采用刮刀式自动涂膜机对离子凝胶进行定向刮涂，使HNT沿剪切方向发生有序排列，从而构建连续的离子传输通道，提高材料的离子传输效率。

1.2　离子凝胶的表征

采用FTIR分析离子凝胶的化学结构及官能团变化；采用TEM观察HNT在离子凝胶中的分散及取向情况；采用POM分析剪切后HNT的液晶取向行为；采用电子万能试验机测试材料拉伸性能，包括

杨氏模量、断裂强度及断裂伸长率；采用柔性电子测试仪测量离子凝胶电阻变化，并计算相对电阻变化率（$\Delta R/R_0$）及灵敏系数（GF）。

2 结果与分析

2.1 界面作用及结构演化

为了进一步揭示TPU@IL@HNT离子凝胶的形成机制，对材料进行了FTIR、SEM、TEM及POM表征，分析IL与HNT之间的界面作用及网络结构演化过程。

图1为不同样品的FTIR谱图。纯TPU在3324 cm^{-1}处出现明显的N-H伸缩振动吸收峰，引入$BMIMPF_6$后，该吸收峰强度明显降低，说明IL与TPU分子链之间形成了新的氢键作用，削弱了TPU链段间原有的氢键缔合作用。

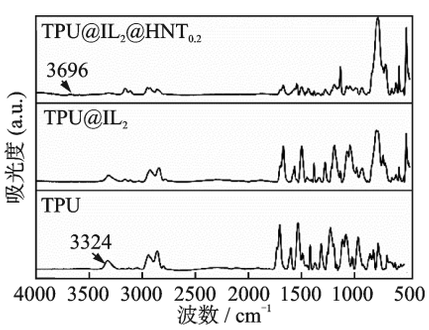

图1 不同样品的FTIR谱图

Fig.1 FTIR spectra of different samples

$BMIMPF_6$作为离子液体均匀分散于TPU体系中，为离子凝胶提供自由迁移离子。由于HNT内外表面具有不同的化学组成，其内腔富含Al-OH基团，外壁主要由Si-O-Si组成，在静电作用下能够分别吸附$BMIMPF_6$中的阳离子（$BMIM^+$）和阴离子（PF_6^-）。当进一步加入HNT后，3696 cm^{-1}和3621 cm^{-1}附近属于HNT内腔Al-OH基团的特征吸收峰基本消失，同时3324 cm^{-1}附近吸收峰进一步减弱[15]。这表明IL已成功负载于HNT表面，并通过静电作用建立起稳定的界面结构，为后续离子传输通道的形成提供了基础。图2为$TPU@IL_2@HNT_{0.2}$的SEM图像及对应的EDS图像。EDS图像显示HNT富集区域（HNT特征元素Al、Si、O富集区域）同时存有$BMIMPF_6$的特征元素P、F，进一步验证了IL成功负载于HNT表面。

为了进一步观察剪切处理对离子凝胶的影响，对剪切处理前后的$TPU@IL_2@HNT_{0.2}$样品进行了液氮脆断处理，并对断面进行了SEM分析，结果如图3所示。从图3可以看出，未经过剪切处理的

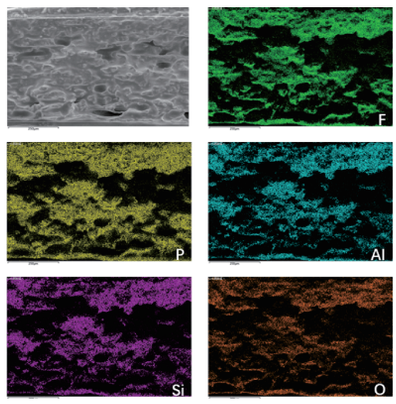

图2 $TPU@IL_2@HNT_{0.2}$的SEM图像及其对应的EDS图像

Fig.2 SEM image and corresponding EDS elemental mappings of $TPU@IL_2@HNT_{0.2}$

$TPU@IL_2@HNT_{0.2}$样品断面有明显的蜂窝状孔洞，且表面粗糙不均；而经过剪切处理后的$TPU@IL_2@HNT_{0.2}$样品断面平整均一，无明显孔洞结构。

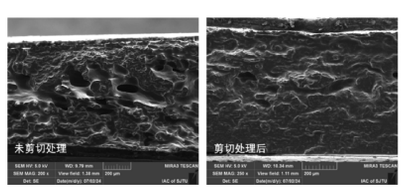

图3 剪切处理前后$TPU@IL_2@HNT_{0.2}$的SEM图像

Fig.3 SEM image of $TPU@IL_2@HNT_{0.2}$ before and after shearing process

为进一步观察HNT在离子凝胶基体中的分布与取向状态，对样品进行了TEM表征，结果如图4所示。HNT本征具有较大的长径比，在未剪切样品中，HNT呈随机取向分布，局部区域仍存在一定程度的团聚；经剪切处理后，大部分HNT沿剪切方向（图4中箭头方向为剪切方向）排列，形成较为连续的取向结构，纳米管之间的排列更加规整。剪切处理后的HNT有利于构筑连续、有序的离子传输通道，相比随机分散结构，有序排列的HNT可以缩短离子迁移路径，降低离子传输阻力，进而提高$BMIMPF_6$的迁移效率，从而改善离子凝胶的导电性能。

结合如图5所示的POM结果，可以发现，HNT

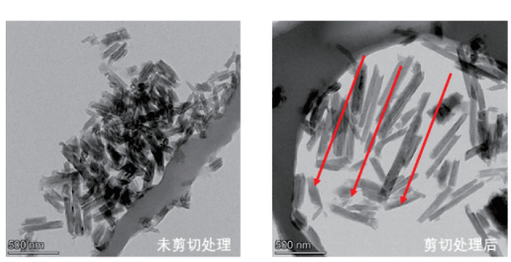

图4 剪切处理前后$TPU@IL_2@HNT_{0.2}$的TEM图像

Fig.4 TEM image of $TPU@IL_2@HNT_{0.2}$ before and after shearing process

在$BMIMPF_6$作用下能够形成液晶相结构。剪切后的样品出现明显的双折射现象，表现出液晶取向特征，而未剪切样品未观察到明显的取向结构。这说明外部剪切能够有效诱导HNT由无序分散逐渐转变为有序排列，并稳定保持取向状态。

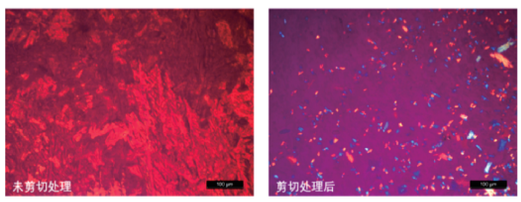

图5　剪切处理前后$TPU@IL_2@HNT_{0.2}$的POM图像

Fig.5　POM image of $TPU@IL_2@HNT_{0.2}$ before and after shearing process

综合FTIR、TEM及POM的分析结果，可以得到以下结论：在TPU/IL体系中，HNT不仅作为纳米增强相均匀分散于聚合物网络中，而且依靠内外表面的异质电荷结构诱导IL发生选择性吸附，在剪切作用下进一步形成连续有序的取向网络。该网络既增强了填料与基体之间的界面结合能力，又为离子迁移提供了低阻、高效的传输路径，是后续材料力学性能和传感性能提升的关键结构基础。

2.2　网络结构对力学性能的影响

柔性应变传感器在实际应用过程中需承受反复拉伸、弯曲及压缩等复杂变形，因此基体材料不仅应具有较高的强度，还应具备良好的柔韧性和形变恢复能力。为评价$TPU@IL_2@HNT_{0.2}$离子凝胶的力学性能，对不同样品进行了单轴拉伸测试，结果如图6所示。

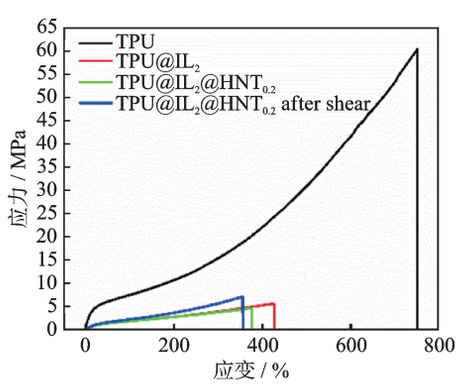

图6　不同样品的应力-应变曲线

Fig.6　Stress-strain curves of different samples

图6给出了不同样品单轴拉伸性能结果。TPU是具有微相分离结构的材料，由软硬段两部分组成，其中硬段为材料提供必要的强度和承载能力，软段则赋予材料良好的柔韧性和可拉伸性能。如图6所示，纯TPU展现出较高的拉伸强度和断裂伸长率，表现出典型弹性体的大变形特征。加入IL后，材料拉伸强度明显降低，而断裂伸长率变化较小。这主要是由于IL进入TPU链段之间，削弱了聚合物分子间的氢键作用，使链段间结合力下降，在外力作用下更容易发生滑移和断裂，因此材料的承载能力有所降低[16]。

TPU、$TPU@IL_2$、$TPU@IL_2@HNT_{0.2}$未剪切、$TPU@IL_2@HNT_{0.2}$剪切四种样品单轴拉伸测试下的断裂强度、断裂伸长率如表1所示。结果表明进一步引入HNT后，材料断裂伸长率有所降低，这是由于未经过任何处理的HNT加入$TPU@IL_2$体系中出现了明显的团聚效应。这说明HNT对TPU分子链的运动产生一定限制作用，使材料塑性变形能力降低，因此断裂伸长率出现一定程度下降。这种变化符合刚性纳米填料增强弹性体材料的一般规律。

表1　不同样品的拉伸强度及断裂伸长率

Tab.1 Tensile strength and elongation at break of different samples

材料	断裂强度/MPa	断裂伸长率/%
TPU	60.44	750
$TPU@IL_2$	5.44	427
$TPU@IL_2@HNT_{0.2}$未剪切	4.70	375
$TPU@IL_2@HNT_{0.2}$剪切	7.13	356

相比未剪切样品，剪切处理后的$TPU@IL_2@HNT_{0.2}$在损失小部分断裂伸长率的情况下，拉伸强度明显提升，超过$TPU@IL_2$样品。这主要归因于HNT由随机分散逐渐转变为沿剪切方向有序排列。当材料受到拉伸载荷时，取向排列的HNT能够更加有效地传递应力，降低局部应力集中现象，提高填料与TPU基体之间的协同变形能力，从而实现强度与韧性的同步提升。此外，有序结构还提高了网络整体完整性，使裂纹扩展路径更加曲折，延缓了材料失效过程，因此剪切样品表现出更优异的综合力学性能[17]。

综合拉伸测试结果可以看出，IL主要改善了材料柔韧性，而HNT则通过界面增强、应力传递及取向增强等作用显著提高了网络稳定性；剪切诱导形成的有序结构进一步增强了纳米填料的增强效率，实现了力学强度、刚度及形变恢复能力的协同提升，为后续高稳定性应变传感提供了可靠的结构支撑。

2.3　离子传输及应变响应机制

柔性应变传感器的性能主要取决于材料内部导电网络在外力作用下的动态响应能力。对于离子凝胶而言，离子迁移效率及导电通道稳定性直接决定

了传感器的灵敏度、响应速度和循环稳定性。因此，对 TPU@IL_2、未剪切处理的 TPU@IL_2@$HNT_{0.2}$、剪切处理后的 TPU@IL_2@$HNT_{0.2}$离子凝胶的应变传感性能进行了系统测试。

图 7 结果表明，HNT 的加入提升了 TPU@IL_2材料的电阻响应，且剪切处理后的 TPU@IL_2@$HNT_{0.2}$传感器在 0～300% 应变范围内表现出更加优异的电阻响应，相对电阻变化率($\Delta R/R_0$)随应变增加近似线性增长。当材料受到拉伸时，TPU 基体发生形变，原本连续的离子传输通道逐渐被拉长，离子迁移路径增加，导致材料电阻持续增大。由于 HNT 沿剪切方向形成了较为连续的取向网络，在拉伸过程中导电通道能够保持较好的连续性，使电阻变化更加均匀，因此获得了良好的线性响应特性。这种稳定的线性关系有利于实现应变信号的精确识别，为柔性传感器的定量监测提供了基础。

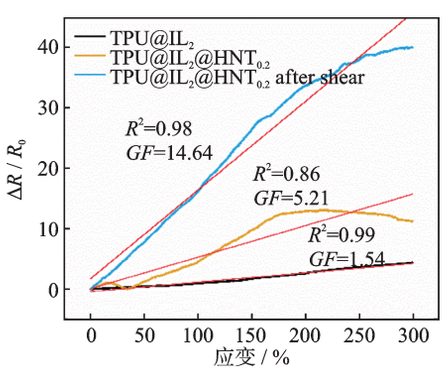

图 7　不同样品在 0～300% 应变下的 GF 值

Fig.7　GF of different samples under 0～300% strains

为了进一步评价材料对应变变化的动态响应能力，对剪切处理后 TPU@IL_2@$HNT_{0.2}$离子凝胶进行了不同应变下的循环拉伸测试，结果如图 8 所示。随着外加应变由小逐渐增大，TPU@IL_2@$HNT_{0.2}$离子凝胶输出信号同步增加，且不同应变条件下均能够保持稳定、可重复的响应特征。加载和卸载过程中电阻变化能够快速恢复至初始状态，各循环曲线基本保持一致，说明材料内部导电网络具有良好的可逆调节能力。在拉伸过程中，离子迁移通道受到形变发生可逆改变；当外力解除后，依托 TPU 弹性网络和 HNT 增强结构，导电网络能够迅速恢复原有状态，从而保证 TPU@IL_2@$HNT_{0.2}$离子凝胶输出信号具有较好的重复性和稳定性。

结合前述微观结构及力学性能分析可以认为，剪切处理后的 TPU@IL_2@$HNT_{0.2}$离子凝胶优异的传感性能来源于多尺度结构协同作用：TPU 微相分离结构提供柔性支撑网络，保证材料具有较大的可拉伸变形能力；IL 提供连续的离子导电介质，提高

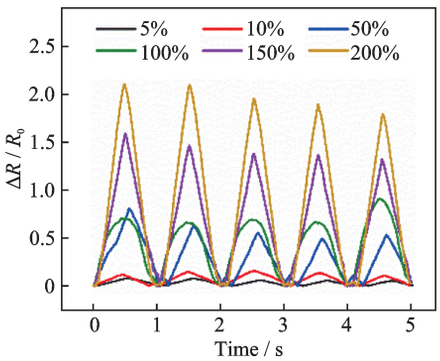

图 8　剪切处理后的 TPU@IL_2@$HNT_{0.2}$在不同应变下循环拉伸的电阻变化

Fig.8　Resistance variation of shear-treated TPU@IL_2@$HNT_{0.2}$ under cyclic tensile loading at different strains

体系导电性能；HNT 通过自组装和剪切取向构建有序离子传输通道，降低离子迁移阻力，同时增强导电网络稳定性。在外力作用下，离子迁移路径随网络形变发生可逆调节，从而实现了高灵敏度、快速响应的应变传感性能。

3　人体运动监测应用

为验证 TPU@IL_2@$HNT_{0.2}$离子凝胶在可穿戴柔性传感器中的应用潜力，将其固定于人体不同部位，对人体运动信号进行了实时监测，结果如图 9 所示。

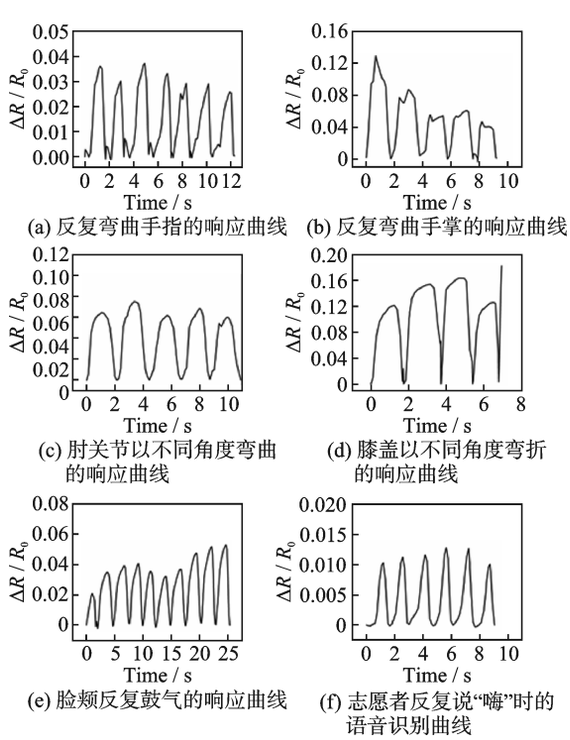

图 9　剪切处理后的 TPU@IL_2@$HNT_{0.2}$离子凝胶用于监测各种人体运动的监测结果

Fig.9　The monitoring results of various human motions detected by shear-treated TPU@IL_2@$HNT_{0.2}$ ionogel

当传感器分别贴附于手指、手掌、肘关节及膝关节时，随着关节弯曲角度变化，输出电阻信号均发生稳定变化，并能够准确反映不同运动状态。其中，大幅度关节弯曲产生的电阻变化明显高于小幅度运动，说明传感器具有较高的应变分辨能力，可实现不同运动幅度的有效区分。同时，在连续重复弯曲过程中，各循环信号保持良好的一致性，未出现明显的信号衰减，表明传感器具有较好的重复性和可靠性。

除大尺度人体运动外，传感器对微小形变同样具有较高的响应灵敏度。当其贴附于面部时，可准确检测鼓腮等表情变化；固定于喉部后，在志愿者重复发出“嗨”语音过程中能够获得稳定且具有规律性的电阻响应曲线，不同发音周期对应的信号峰值具有良好一致性，说明传感器能够准确识别由发声引起的微小肌肉形变。

综合人体运动监测结果可以看出，剪切处理后的TPU@IL_2@$HNT_{0.2}$离子凝胶不仅能够实现大幅度关节运动的实时检测，同时对面部表情及语音等微小形变也具有较高的响应能力，表现出优异的灵敏度、稳定性和可靠性，说明其在可穿戴健康监测、人机交互及智能柔性电子等领域具有良好的应用前景。

4　结束语

（1）采用溶剂挥发诱导自组装策略成功制备了TPU@IL_2@$HNT_{0.2}$离子凝胶。离子液体在HNT内外表面发生选择性吸附，并在剪切作用下诱导HNT形成有序取向结构，构建了连续稳定的离子传输网络。

（2）HNT的引入改善了离子凝胶的微观结构和网络稳定性。纳米管与TPU基体形成了良好的界面结合，且剪切诱导形成的取向结构进一步提高了应力传递效率，在小幅损失断裂伸长率的基础上，大幅提升了拉伸强度。

（3）剪切处理后的TPU@IL_2@$HNT_{0.2}$离子凝胶表现出优异的应变传感性能，在0～300％应变范围内具有良好的线性响应特性。

（4）人体运动监测结果表明，剪切处理后的TPU@IL_2@$HNT_{0.2}$离子凝胶能够准确识别人体关节运动、面部表情及语音信号，具有良好的灵敏度、重复性和长期稳定性，在可穿戴健康监测、智能柔性电子及人机交互等领域具有广阔的应用前景。

参考文献：

[1] AMJADI M, KYUNG K U, PARK I, et al. Stretchable, skin-mountable, and wearable strain sensors and their potential applications: a review [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(11): 1678-1698.

[2] 王文博，朱世豪，陈泽宇，等. 毫米波雷达与视觉融合在现代智慧交通目标检测中的研究综述[J]. 现代交通与冶金材料，2023，3(4)：2-14.

[3] MAURYA D, KHALEGHIAN S, SRIRAMDAS R, et al. 3D printed graphene-based self-powered strain sensors for smart tires in autonomous vehicles[J]. Nature Communications, 2020, 11: 5392.

[4] YUE Y, LI X Y, ZHAO Z F, et al. Stretchable flexible sensors for smart tires based on laser-induced graphene technology[J]. Soft Science, 2023, 3(2): 13.

[5] MATSUZAKI R, TODOROKI A. Wireless flexible capacitive sensor based on ultra-flexible epoxy resin for strain measurement of automobile tires[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2007, 140(1): 32-42.

[6] GAO K, ZHANG Z Y, WENG S, et al. Review of flexible piezoresistive strain sensors in civil structural health monitoring[J]. Applied Sciences, 2022, 12(19): 9750.

[7] 张东昱，刘高，张晓宇，等. 桥梁缆索智能监测多参量光纤传感器及其封装保护技术[J]. 现代交通与冶金材料，2024，4(5)：69-74.

[8] 王强，罗瑞林，张辉，等. 基于实桥服役感知的钢桥面板肋间挠度特性分析[J]. 现代交通与冶金材料，2025，5(S)：121-125.

[9] KHARROUB S, LAFLAMME S, MADBOULY S, et al. Bio-based soft elastomeric capacitor for structural health monitoring applications [J]. Structural Health Monitoring, 2015, 14(2): 158-167.

[10] KAWASAKI M, IWASA Y. ‘Cut and stick’ ion gels [J]. Nature, 2012, 489(7417): 510-511.

[11] CHEN N, ZHANG H Q, LI L, et al. Ionogel electrolytes for high-performance lithium batteries: a review[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(12): 1702675.

[12] ZHANG M W, YU R, TAO X L, et al. Mechanically robust and highly conductive ionogels for soft ionotronics[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(10): 2208083.

[13] WANG Y, CHEN Y, GAO J W, et al. Highly conductive and thermally stable ion gels with tunable anisotropy and modulus [J]. Advanced Materials, 2016, 28(13): 2571-2578.

[14] ZHOU X Q, CHEN J J, ZHANG W W, et al. Flexible sensor based on self-assembly of halloysite nanotubes in ionic liquids/thermoplastic polyurethane composites[J]. Polymer Testing, 2025, 150: 108931.

[15] WANG C H, DONG W B, LI P Q, et al. Reversible ion-conducting switch by azobenzene molecule with light-controlled sol-gel transitions of the PNIPAm ion gel [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(37): 42202-42209.

[16] KATO T. Self-assembly of phase-segregated liquid crystal structures[J]. Science, 2002, 295(5564): 2414-2418.

[17] NUGROHO W T, DONG Y, PRAMANIK A, et al. Co-influence of nanofiller content and 3D printing parameters on mechanical properties of thermoplastic polyurethane (TPU)/halloysite nanotube (HNT) nanocomposites[J]. Nanomaterials, 2023, 13(13): 1975.