

文章编号: 1008-9357(2021)04-0394-07

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20201221001

## PAM/CS/GO 水凝胶的制备及其吸湿行为

吴银秋<sup>1</sup>, 傅涛<sup>1</sup>, 高洪鑫<sup>1</sup>, 曹峥<sup>1,2</sup>, 成骏峰<sup>1</sup>, 刘春林<sup>1,2</sup>, 陶国良<sup>1</sup>, 吴盾<sup>1</sup>

(1. 常州大学材料科学与工程学院, 材料科学与工程国家级实验教学示范中心, 江苏常州 213164;

2. 常州大学怀德学院, 江苏靖江 214500)

**摘要:** 以丙烯酰胺(AM)为单体, 壳聚糖(CS)与氧化石墨烯(GO)为功能组分, *N, N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂, 通过自由基聚合法制备 PAM/CS/GO 水凝胶。采用傅里叶变换红外(FT-IR)光谱、X 射线衍射(XRD)仪、扫描电镜(SEM)和万能试验机对水凝胶的结构与性能进行测试与表征。利用石英晶体微天平(QCM)研究该水凝胶薄膜在不同湿度条件下的吸湿行为。实验结果表明: 相对于 PAM/CS 水凝胶, PAM/CS/GO 水凝胶的力学性能得到显著提升, 最大断裂伸长率为 2 039%, 最大断裂应力达到 237 kPa; 随着空气相对湿度从 33% 增加到 85%, 水凝胶薄膜修饰的 QCM 湿度传感器频率响应变化从 12.2 Hz 增大到 22.3 Hz。

**关键词:** 丙烯酰胺; 壳聚糖; 氧化石墨烯; 石英晶体微天平; 湿度传感器

中图分类号: O63

文献标志码: A

## Preparation and Moisture Absorption Behavior of PAM/CS/GO Hydrogels

WU Yinqiu<sup>1</sup>, FU Tao<sup>1</sup>, GAO Hongxin<sup>1</sup>, CAO Zheng<sup>1,2</sup>, CHENG Junfeng<sup>1</sup>, LIU Chunlin<sup>1,2</sup>, TAO Guoliang<sup>1</sup>, WU Dun<sup>1</sup>

(1. National Experimental Demonstration Center for Materials Science and Engineering, School of Materials

Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China;

2. Changzhou University Huaide College, Jingjiang 214500, Jiangsu, China)

**Abstract:** Using acrylamide (AM) as monomer, chitosan (CS) and graphene oxide (GO) as functional components, *N, N'*-methylene bisacrylamide (MBA) as crosslinking agent, a series of PAM/CS/GO composite hydrogels with three-dimensional network structure were prepared by free radical polymerization. The chemical composition, structure, morphology, and mechanical properties of the composite hydrogels were analyzed using Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), and universal testing machine. The experimental results show that GO is uniformly dispersed in the PAM/CS hydrogel matrix. Compared with PAM/CS hydrogels, PAM/CS/GO hydrogels have a tighter porous structure with an average pore diameter of about 55.7  $\mu\text{m}$ . In addition, the mechanical properties of PAM/CS/GO hydrogels have been significantly improved, the largest elongation at break is 2 039%, and the maximum breaking stress reaches 237 kPa. This is due to the fact that GO acts as a physical crosslinking agent in the PAM/CS hydrogel to form good interface bonds. The hydrogel with cross-linked network structure and plenty of hydrophilic groups can be used as the sensing coating of the quartz crystal microbalance (QCM), and the QCM humidity sensor based on the functional hydrogel film is prepared. The moisture absorption behavior of composite hydrogel films was studied using QCM technology under different humidity conditions. As the air relative humidity (RH) increases from 33% to 85%, the

收稿日期: 2020-12-21

基金项目: 国家自然科学基金(21704008); 江苏省自然科学基金面上项目(BK20201449); 江苏省研究生实践创新项目(KYCX20\_2532)

作者简介: 吴银秋(1995—), 女, 福建福鼎人, 硕士生, 研究方向为功能高分子材料。E-mail: 1030190474@qq.com

通信联系人: 曹 峥, E-mail: zcao@cczu.edu.cn

引用格式: 吴银秋, 傅涛, 高洪鑫, 等. PAM/CS/GO 水凝胶的制备及其吸湿行为 [J]. 功能高分子学报, 2021, 34(4): 394-400.

**Citation:** WU Yinqiu, FU Tao, GAO Hongxin, *et al.* Preparation and Moisture Absorption Behavior of PAM/CS/GO Hydrogels [J]. Journal of Functional Polymers, 2021, 34(4): 394-400.

frequency response of the composite hydrogel film modified QCM sensor increases from 12.2 Hz to 22.3 Hz. This research work provides valuable reference for the application of the hydrogel coating in the field of QCM humidity sensors.

**Key words:** acrylamide; chitosan; graphene oxide; quartz crystal microbalance; humidity sensor

常规水凝胶因力学性能差、响应速率慢等缺陷限制了其作为新型智能材料的应用。纳米材料的微观尺度结构和性质使其在电学、光学、力学、生物医学等领域展现出巨大潜力。通过简单的方法将无机纳米材料加入水凝胶中不但有利于提高水凝胶的力学性能,还能赋予水凝胶环境响应性<sup>[1-4]</sup>和导电性<sup>[5,6]</sup>等。研究表明石墨烯通过刺激响应的聚合物和小分子化合物的修饰,其智能响应特性可以广泛应用于制动器、传感器等领域<sup>[7-10]</sup>。

Liu<sup>[11]</sup>和Hu等<sup>[12]</sup>研究表明由于氧化石墨烯(GO)纳米片的表面和边缘有很多含氧官能团,因此其在聚丙烯酰胺(PAM)水凝胶网络中起到了物理交联的作用,可以有效耗散能量并保持水凝胶网络的弹性,从而提高水凝胶的力学性能和催化性能。Yang等<sup>[13]</sup>制备了基于聚(2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸)(PAMP)聚合物的还原氧化石墨烯(rGO)纳米复合水凝胶,该水凝胶具有优异的电性能和力学性能,且在制动器应用上显示出巨大潜力。Fan等<sup>[14]</sup>使用简便方法合成了GO/壳聚糖(CS)纳米复合材料,并将其用作石英晶体微天平(QCM)传感器的传感材料以检测氨气。该传感器对脂族胺包括甲胺、二甲胺和三甲胺的灵敏度分别达到 $1.9 \times 10^{-3}$ 、 $1.1 \times 10^{-3}$ 、 $1.8 \times 10^{-3}$  Hz/(mg·L<sup>-1</sup>),它们的检出限均低于3 mg/L。Qi等<sup>[15]</sup>制备了一种基于石墨烯量子点壳聚糖(GQDs-CS)敏感膜的QCM湿度传感器,结果表明,该传感器具有较高的响应灵敏度(相对湿度(RH)95%下频率变化达-3291 Hz)、响应/恢复时间短(36 s/3 s)、微小的湿度滞后(1.6%)、良好的重现性、可逆性和长期稳定性。Zhang等<sup>[16]</sup>报道了一种具有高性能湿度特性的rGO/聚二烯丙基甲基氯化铵(PDDA)纳米复合薄膜传感器,并探讨了其作用机制,即湿度响应与GO的p型半导体行为和湿度诱导的PDDA/rGO薄膜的层间溶胀效应有关。QCM传感器的长期稳定性和良好重复性有赖于其敏感薄膜的机械强度与结构上的功能性作用基团,PAM/CS/GO复合水凝胶具有上述敏感薄膜的优异特性,但以该复合水凝胶薄膜作为QCM传感涂层探索湿度检测的研究在文献中鲜见报道探讨。

本文将CS/GO复合材料引入到PAM水凝胶体系中,采用热引发自由基聚合方法制备了一系列PAM基水凝胶。无机材料GO与PAM/CS水凝胶之间的静电作用和氢键作用使得两者能有效结合,显著提高了PAM基水凝胶的力学性能。由于CS的分子结构中含有丰富的氨基基团,GO在表面及边缘上存在大量含氧基团,使得PAM/CS/GO具有亲水性。QCM利用了石英晶体的压电效应,将石英晶体电极表面质量变化转化为石英晶体振荡电路输出电信号的频率变化,具有非常高的灵敏性,广泛应用于自组装、高分子链构象、酶和蛋白质的吸附以及传感器等领域<sup>[17-19]</sup>。本文在QCM传感器的石英晶片表面制备水凝胶薄膜,研究了PAM/CS/GO水凝胶在不同相对湿度环境下的吸湿行为,有望应用于湿度传感领域。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

AM: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; CS: 脱乙酰度大于95%, 黏度为100~200 MPa·s, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; GO: 按照文献<sup>[20]</sup>合成; *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA,  $w \geq 98\%$ )、过硫酸钾(KPS,  $w \geq 99\%$ ): 北京百灵威科技有限公司; 石墨: 粒径150 μm, 青岛恒利石墨有限公司; 氢氧化钠(NaOH)、浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、乙醇、氯化镁(MgCl<sub>2</sub>)、氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 测试与表征

美国赛默飞世尔科技公司 NICOLET IS 10 型傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪: 将冷冻干燥的水凝胶样品与溴化钾按1:100的质量比共混压片, 扫描范围400~4 000 cm<sup>-1</sup>; 日本理学株式会社 D/MAX 2500pc 型 X 射线衍射(XRD)仪: 扫描范围5°~70°, 扫描速率为0.02(°)/s; 日本 JEOL 公司 JSM-6360LA 型扫描电子显微镜(SEM): 将样品冷冻干燥处理, 在加速电压为10 kV的条件下观察样品形貌; 日本 JEOL 公司 JEM-2100F 型透

射电子显微镜(TEM):在200 kV的加速电压下对GO的形貌进行观察;美国安捷伦科技有限公司5500型原子力显微镜(AFM):将GO分散液滴在新剥离的云母片上,用AFM对GO的形貌进行表征;中国美斯特工业系统有限公司CMT-4502型万能试验机:测试水凝胶的拉伸强度和断裂伸长率,样品的标距为20 mm,宽度为10 mm,厚度为5 mm,拉伸速率为100 mm/min;杭州龙勤新材料科技有限公司QCM-A DBY-17型石英晶体微天平:以空白晶片(基频5 MHz)在空气中振动时的共振频率变化( $\Delta f$ )以及半峰宽变化( $\Delta\Gamma$ )为参考基准,温度设置为25 °C,将水凝胶薄膜修饰的QCM传感器置于不同相对湿度环境中,实时监测记录石英晶片共振频率以及半峰宽随时间变化的曲线,QCM信号 $\Delta f$ 和 $\Delta\Gamma$ 皆为归一化的数据,即分别为 $\Delta f_n/n$ 与 $\Delta\Gamma_n/n$ ,其中 $n$ 为谐频数1、3、5、7,对应的共振频率为5、15、25、35 MHz。

### 1.3 PAM/CS/GO水凝胶的合成

首先称取2 g CS溶于100 mL乙酸溶液(体积分数为2.5%)中,配制成CS水溶液( $w=2\%$ );然后称取250 mg GO配制成25 mg/mL的水溶液,经超声处理后形成稳定的GO水溶液;接着用移液管分别吸取不等量的GO水溶液(375, 750, 1 500, 2 000  $\mu\text{L}$ ),再分别加入适量的去离子水(1 625, 1 250, 500, 0  $\mu\text{L}$ )以及1 mL NaOH溶液;最后将混合液倒入5 mL CS水溶液中进行超声处理以制备CS/GO分散液。

待超声结束后,首先,将1 mL的MBA交联剂和2.132 g的AM单体添加到CS/GO分散液中,震荡均匀;然后,在0 °C搅拌下加入1 mL的KPS溶液(21 mg/mL);最后,将混合溶液倒入聚四氟乙烯(PTFE)模具中,设置反应温度为70 °C,反应时间为6 h,制得PAM/CS/GO纳米复合水凝胶。当 $m_{\text{GO}}/m_{\text{AM}}$ 分别为0.5%, 1.0%, 2.0%和2.5%时,相应的PAM/CS/GO水凝胶分别标记为PAM/CS/GO-0.5%, PAM/CS/GO-1.0%, PAM/CS/GO-2.0%和PAM/CS/GO-2.5%。为了比较,以相同的制备方法合成未添加GO的PAM/CS水凝胶。

### 1.4 PAM/CS/GO水凝胶薄膜的制备与湿度检测

首先将镀金的QCM石英晶片浸泡在食人鱼液( $\text{H}_2\text{O}_2$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的体积比为3:7)中10~15 min,然后用大量的去离子水冲洗晶片表面,氮气吹干备用。PAM/CS/GO水凝胶修饰的QCM传感器的制备以及吸湿过程如图1所示。镀金的QCM石英晶片上制备水凝胶薄膜的操作步骤如下:将石英晶片吸在旋涂机上,用移液管移取100  $\mu\text{L}$ 的PAM/CS/GO前驱液滴在石英晶片的金电极上,旋涂成膜(低转速300 r/min旋涂30 s,高转速1 000 r/min旋涂20 s)。将表面含有水凝胶前驱体溶液的镀金石英晶片在70 °C反应6 h,引发聚合与交联反应以形成PAM/CS/GO水凝胶薄膜。将水凝胶薄膜修饰的QCM传感器置于不同相对湿度环境中(通过将LiCl、 $\text{MgCl}_2$ 、NaCl、KCl分别配制饱和盐溶液,控制实验相对湿度分别为11%、33%、75%和85%),再利用QCM实时监测得到石英晶片的共振频率随时间变化的曲线。

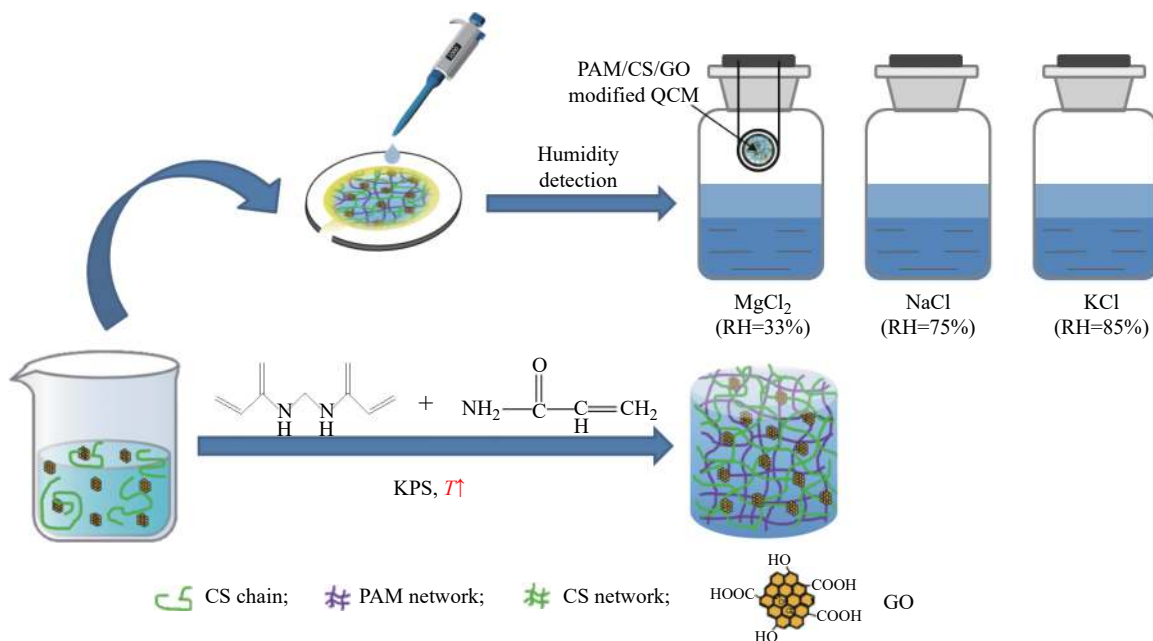


图1 PAM/CS/GO水凝胶修饰的QCM传感器的制备以及吸湿过程

Fig. 1 Preparation and moisture absorption process of PAM/CS/GO hydrogel modified QCM sensor



## 2 结果与讨论

### 2.1 PAM/CS/GO 水凝胶的组成与结构

从 GO 及 PAM/CS/GO 纳米复合水凝胶的红外谱图(图 2)可以看出, GO 含有一OH、—COOH、—C=O 和 —C—O—C 等含氧基团。其中  $1\ 384\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$  处是 —COOH 上的一OH 和 —C=O 基团的特征峰,  $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$  处为一OH 基团的伸缩振动峰, —C—O 的特征峰出现在  $1\ 069\ \text{cm}^{-1}$  处。在水凝胶中加入 GO 后, PAM/CS 水凝胶的酰胺基峰从  $1\ 638\ \text{cm}^{-1}$  处向长波长方向移动。峰的偏移是由于 GO 表面的含氧基团与 PAM/CS 水凝胶之间存在氢键作用, 以及 GO 表面的负电荷与水凝胶表面的正电荷之间存在静电相互作用。为进一步确定水凝胶的组分与结构, 对一系列样品做了 XRD 测试(图 3)。

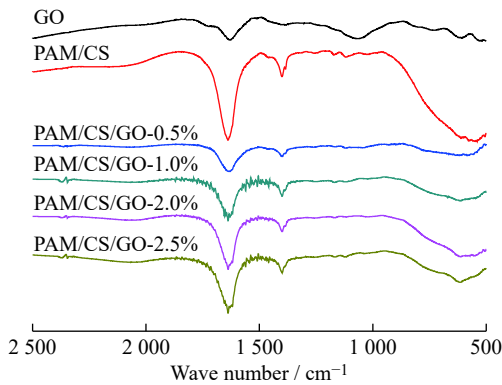


图 2 样品的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of samples

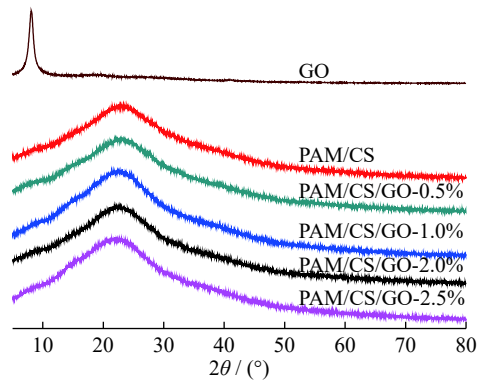


图 3 样品的 X 射线衍射谱图

Fig. 3 XRD patterns of samples

GO 在  $10.98^\circ$  处出现特征衍射峰。PAM/CS/GO 纳米复合水凝胶的 XRD 谱图显示 GO 的特征衍射峰完全消失, 说明 GO 确实均匀分散在水凝胶基体中; 衍射峰较宽, 表明水凝胶具有无定形结构, 且随着 GO 含量的不断增加, 水凝胶的无定形峰几乎没有变化。

### 2.2 PAM/CS/GO 水凝胶的形貌分析

从 GO 的 AFM 图(图 4(a))可以看出, GO 为 2D 薄片状结构, 且 GO 薄片呈现出褶皱状的形貌(图 4(b)), 部分 2D 薄片层叠在一起, 平均面积约为  $0.04\ \mu\text{m}^2$ 。

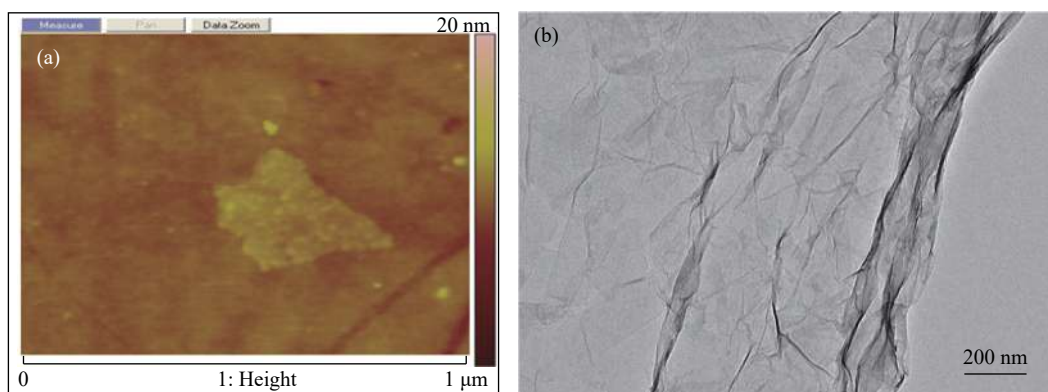
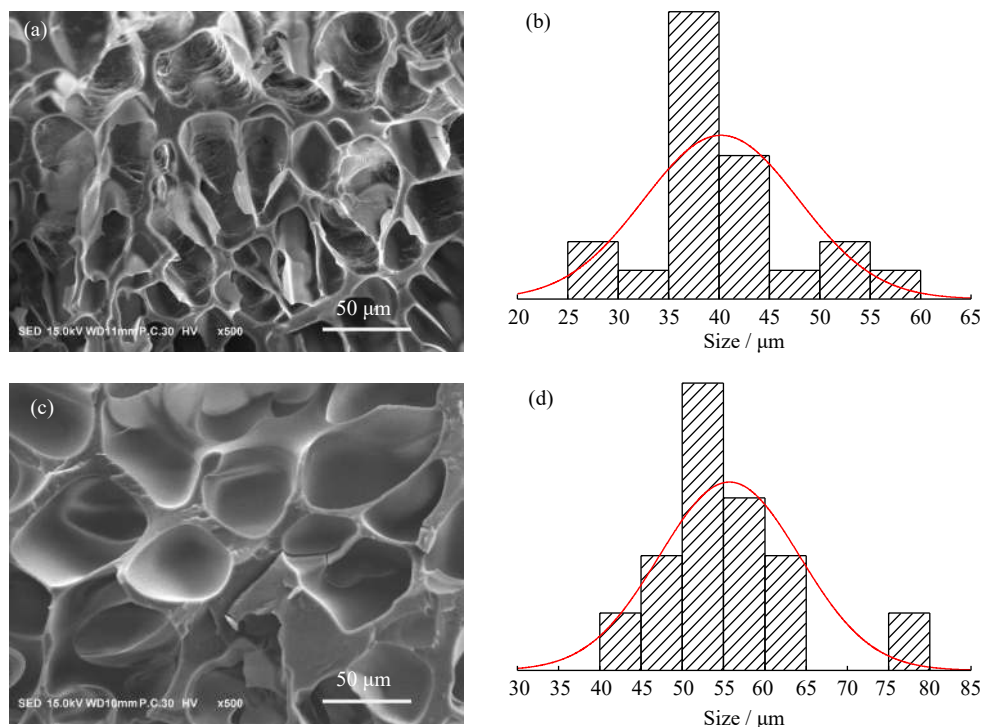


图 4 GO 的(a)AFM 与(b)TEM 图

Fig. 4 (a) AFM and (b) TEM images of GO

图 5(a)和图 5(b)分别为 PAM/CS 水凝胶的 SEM 图及其孔径分布图。可以看出该水凝胶为薄壁多孔的网络结构且较为疏松, 这是由于其表面存在少量的 CS 纤维结构, 平均孔径在  $40.2\ \mu\text{m}$  左右。图 5(c)是 PAM/CS/GO-2.0% 水凝胶的 SEM 图, 多孔网络结构被完整保留, 但是其壁厚增加且 CS 的纤维结构消失, 孔径较 PAM/CS 水凝胶的要大, 约为  $55.7\ \mu\text{m}$ (图 5(d)), 这也有利于增加水分子的吸附位点。



a, b—PAM/CS hydrogel; c, d—PAM/CS/GO-2.0% hydrogel

图5 水凝胶的(a, c)扫描电镜图及(b, d)孔径分布图

Fig. 5 (a, c) SEM images and (b, d) pore size distribution of hydrogels

### 2.3 PAM/CS/GO 水凝胶的力学性能

水凝胶的力学性能(图6)与水凝胶的含水量密切相关,本文中PAM/CS及PAM/CS/GO复合水凝胶的含水量在81.6%~81.3%,样品具有可比性。2D GO纳米片平均面积较小(约为 $0.04 \mu\text{m}^2$ ),分散性好,嵌入到PAM/CS交联网络结构内有利于提高PAM/CS网络的力学性能。随着 $m_{\text{GO}}/m_{\text{AM}}$ 从0.5%增加到2.0%,水凝胶的断裂伸长率和断裂应力分别从1107%和74 kPa增加到2039%和237 kPa。这是因为在拉伸过程中,GO纳米片可以与聚合物网络中的应变轴平行旋转,导致应变的消散。同时,由于GO纳米片与水凝胶之间的氢键和静电相互作用形成了GO与水凝胶之间良好的界面结合,在拉伸时可通过这些可逆交联点的断裂提高纳米复合水凝胶的力学性能。但是,当 $m_{\text{GO}}/m_{\text{AM}}$ 从2.0%增加到2.5%时,纳米复合水凝胶的断裂应力及断裂伸长率均下降,其原因是随着GO纳米片含量继续增加,GO易发生团聚,与水凝胶发生相分离。考虑到作为QCM传感材料要保证良好的力学性能,后文选择PAM/CS/GO-2.0%水凝胶用于吸湿行为和湿度传感的研究。

### 2.4 PAM/CS/GO 水凝胶的吸湿行为

将水凝胶薄膜修饰的QCM传感器置于33%RH环境下(图7(a)),由于水凝胶薄膜对水分的吸收,石英晶片表面质量增加,导致QCM石英晶片的共振频率变化逐渐下降,最后吸附饱和和趋于稳定。水凝胶的多孔结构和大比表面积,以及PAM/CS/GO复合水凝胶结构上氨基与含氧基团的存在,使其吸湿作用明显。当 $n=3$ 、共振频率为15 MHz时,水凝胶薄膜修饰的QCM传感器从开始到吸湿平衡的时间约为1988 s,达到吸附平衡时的 $\Delta f$ 约为12.2 Hz。当谐频数 $n$ 分别为1、3、5、7时, $\Delta f$ 曲线彼此分离,证明水凝胶薄膜吸水后变得湿柔,导致结构黏弹性更加明显。如果在石英晶片表面吸附的是一层非常薄的刚性薄膜,则不同共振频率下传感

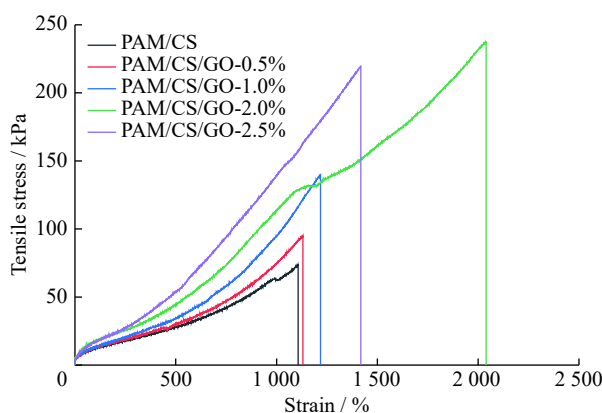


图6 水凝胶的应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of hydrogels

器的  $\Delta f$  变化曲线彼此重合。QCM 的  $\Delta f$  与薄膜的黏弹性密切相关。如果石英晶片表面负载一层刚性的薄膜, 则  $\Delta f$  很小; 反之, 如果石英晶片表面负载一层湿柔和结构黏弹性的薄膜, 则  $\Delta f$  增大。从图 7(b) 可以看出, 水凝胶薄膜修饰的 QCM 传感器置于 33%RH 环境下, QCM 的  $\Delta f$  逐渐增大。同时, 当  $n=1、3、5、7$  时, 传感器的  $\Delta f$  变化曲线彼此分离, 也验证了该水凝胶薄膜在吸水后变得更加湿柔, 结构黏弹性能更明显。由更高相对湿度环境下(75% 以及 85%)水凝胶薄膜修饰的传感器的频率响应变化(如图 7(c) 所示, 取  $n=3$ ) 可知,  $\Delta f$  同样下降, 最终达到吸附平衡。在 75%RH 环境下达到吸附平衡时的最大  $\Delta f$  为 21.7 Hz, 而在 85%RH 的环境下达到吸附平衡时的最大  $\Delta f$  为 22.3 Hz。将不同相对湿度条件下传感器的  $\Delta f$  进行比较(图 7(d)), 随着相对湿度的增加, 涂覆有水凝胶薄膜的 QCM 传感器的  $\Delta f$  也依次增大。由此可见, 水凝胶薄膜涂覆在 QCM 晶片上, 提高了 QCM 传感器的灵敏度, 且水凝胶与水分子之间是物理吸附, 将水凝胶修饰的 QCM 传感器通过加热干燥解吸附可重复使用, 使得 QCM 在湿度传感器应用领域显示出巨大的潜力。

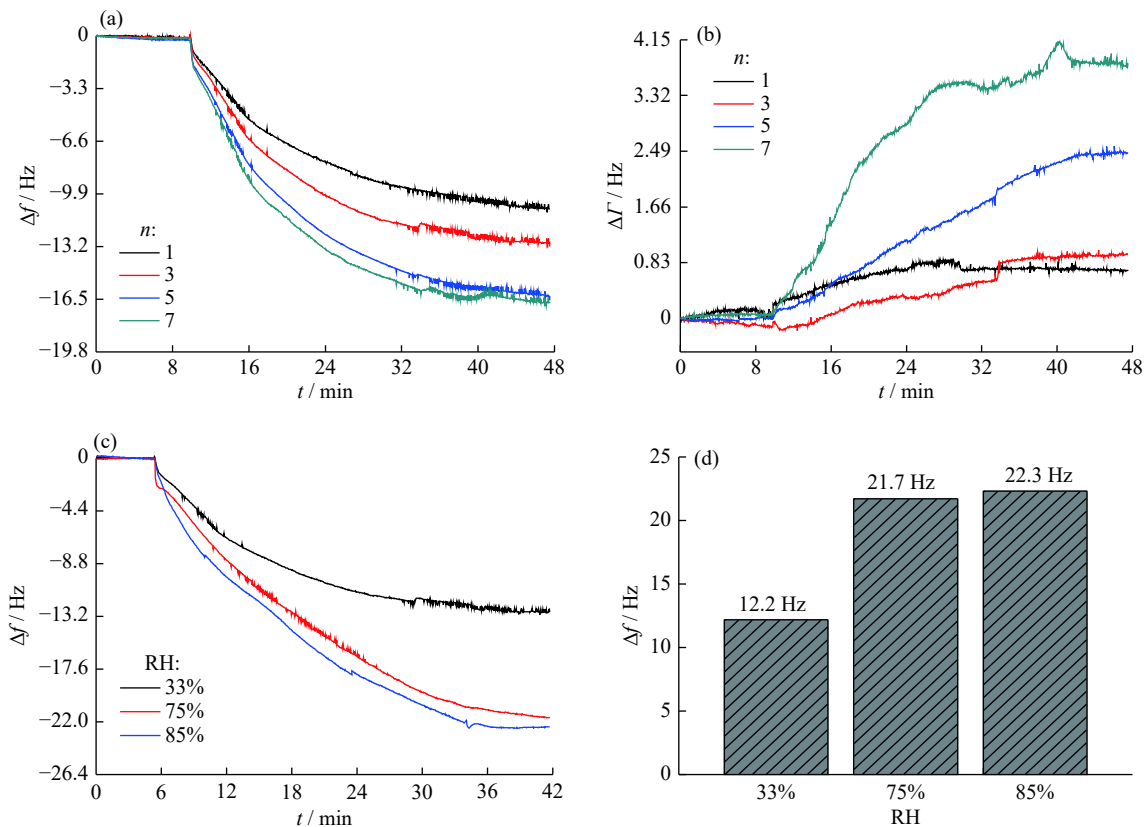


图7 PAM/CS/GO水凝胶修饰的QCM传感器在33%RH条件下的(a) $\Delta f$ 与(b) $\Delta \Gamma$ 曲线; QCM传感器在(c)不同相对湿度下 $\Delta f$ 曲线以及(d)吸附平衡时的 $\Delta f$

Fig. 7 (a)  $\Delta f$  and (b)  $\Delta \Gamma$  curves of the PAM/CS/GO hydrogel modified QCM sensor at 33% RH; (c)  $\Delta f$  curves of the QCM sensor with different relative humidities and (d)  $\Delta f$  at adsorption balance

### 3 结论

(1)通过热引发自由基聚合合成了一系列 PAM/CS/GO 纳米复合水凝胶, 并制备了基于该水凝胶的 QCM 湿度传感器。

(2)GO 的加入, 使得 PAM/CS 水凝胶的交联度增加, GO 与水凝胶之间的界面结合良好, PAM/CS/GO 水凝胶的断裂应力和断裂伸长率均较 PAM/CS 得到有效提升。

(3)在不同相对湿度条件下, 基于 PAM/CS/GO 水凝胶的 QCM 传感器具有较高的灵敏度和响应性。

参考文献:

[1] CAO Z, CHEN Y, ZHANG C, *et al.* Preparation of near-infrared laser responsive hydrogels with enhanced laser marking performance

- [J]. *Soft Matter*, 2019, 15(14): 2950-2959.
- [2] CAO Z, HU Y, YU Q, *et al.* Facile fabrication, structures, and properties of laser-marked polyacrylamide/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrogels [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2017, 19(5): 1600826.
- [3] MA X, LI Y, WANG W, *et al.* Temperature-sensitive poly(*N*-isopropylacrylamide)/graphene oxide nanocomposite hydrogels by *in situ* polymerization with improved swelling capability and mechanical behavior [J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(2): 389-396.
- [4] ZHANG E, WANG T, LIAN C, *et al.* Robust and thermo-response graphene-PNIPAm hybrid hydrogels reinforced by hectorite clay [J]. *Carbon*, 2013, 62: 117-126.
- [5] JOO H, HAN H, CHO S. Fabrication of poly(vinyl alcohol)-polyaniline nanofiber/graphene hydrogel for high-performance coin cell supercapacitor [J]. *Polymers*, 2020, 12(4): 928.
- [6] HSU-CHIANG K, ALAM J, ZHAO A, *et al.* Novel polyacrylamide hydrogels by highly conductive, water-processable graphene [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 93: 1-9.
- [7] 汪利娜, 张弛道, 王新灵, 等. 超弹性石墨烯气凝胶的制备及其性能 [J]. 功能高分子学报, 2018, 31(5): 462-467.  
WANG L N, ZHANG C D, WANG X L, *et al.* Preparation and properties of superelastic graphene aerogel [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2018, 31(5): 462-467.
- [8] 韩军凯, 冯奕钰, 李瑀, 等. 刺激响应型石墨烯材料的研究新进展 [J]. 功能高分子学报, 2019, 32(4): 411-420.  
HAN J K, FENG Y Y, LI Y, *et al.* New progress in the research of stimulus-responsive graphene materials [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2019, 32(4): 411-420.
- [9] YUAN W, LIU A, LIANG H, *et al.* High-performance NO<sub>2</sub> sensors based on chemically modified graphene [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(5): 766-771.
- [10] WU C, FENG J, PENG L, *et al.* Large-area graphene realizing ultrasensitive photothermal actuator with high transparency: New prototype robotic motions under infrared-light stimuli [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(46): 18584-18591.
- [11] LIU R, LIANG S, TANG X Z, *et al.* Tough and highly stretchable graphene oxide/polyacrylamide nanocomposite hydrogels [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(28): 14160-14167.
- [12] HU H, XIN J H, HU H. PAM/graphene/Ag ternary hydrogel: Synthesis, characterization and catalytic application [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(29): 11319-11333.
- [13] YANG C, LIU Z, CHEN C, *et al.* Reduced graphene oxide-containing smart hydrogels with excellent electro-response and mechanical properties for soft actuators [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(18): 15758-15767.
- [14] FAN R, ZHANG G, GUANG K. Graphene oxide/chitosan nanocomposite coated quartz crystal microbalance sensor for detection of amine vapors [J]. *Sensors Actuators B: Chemical*, 2017, 243: 721-730.
- [15] QI P, ZHANG T, SHAO J, *et al.* A QCM humidity sensor constructed by graphene quantum dots and chitosan composites [J]. *Sensors Actuators A: Physical*, 2019, 287: 93-101.
- [16] ZHANG D, TONG J, XIA B. Humidity-sensing properties of chemically reduced graphene oxide/polymer nanocomposite film sensor based on layer-by-layer nano self-assembly [J]. *Sensors Actuators B: Chemical*, 2014, 197: 66-72.
- [17] ZHANG G Z, WU C. Quartz crystal microbalance studies on conformational change of polymer chains at interface [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2009, 30: 328-335.
- [18] DU B, JOHANNSMANN D. Operation of the quartz crystal microbalance in liquids: Derivation of the elastic compliance of a film from the ratio of bandwidth shift and frequency shift [J]. *Langmuir*, 2004, 20: 2809-2812.
- [19] 杜滨阳, 范潇, 曹峥, 等. 石英晶体微天平在聚合物薄膜研究中的应用与展望 [J]. 分析化学, 2010(5): 752-759.  
DU B Y, FAN X, CAO Z, *et al.* Application and prospect of quartz crystal microbalance in polymer film research [J]. *Analytical Chemistry*, 2010(5): 752-759.
- [20] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.