



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111430062 B

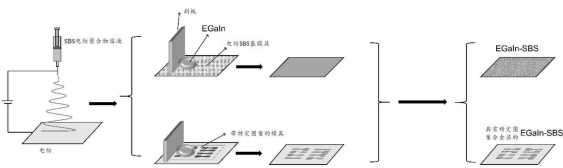
(45) 授权公告日 2024. 04. 30

(21) 申请号 202010257987.0	CN 110657741 A,2020.01.07
(22) 申请日 2020.04.03	CN 108428511 A,2018.08.21
(65) 同一申请的已公布的文献号	CN 109029508 A,2018.12.18
申请公布号 CN 111430062 A	CN 110545626 A,2019.12.06
(43) 申请公布日 2020.07.17	CN 108054171 A,2018.05.18
(73) 专利权人 香港理工大学	CN 108447592 A,2018.08.24
地址 中国香港九龙红磡香港理工大学	CN 108801514 A,2018.11.13
(72) 发明人 马志军 郑子剑	US 2018340847 A1,2018.11.29
(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227	Lingke Yu 等.Enhanced Piezoelectric Performance of Electrospun PVDF Nanofibers with Liquid Metal Electrodes.ECS Journal of Solid State Science and Technology.2018,N128.
专利代理师 郭帅	Lingke Yu 等.Enhanced Piezoelectric Performance of Electrospun PVDF Nanofibers with Liquid Metal Electrodes.ECS Journal of Solid State Science and Technology.2018,N128.
(51) Int.Cl.	
H01B 5/14 (2006.01)	
H01B 13/00 (2006.01)	
(56) 对比文件	
CN 108318162 A,2018.07.24	
CN 109722900 A,2019.05.07	
	审查员 林业伟
	权利要求书2页 说明书8页 附图12页

(54) 发明名称
一种弹性导体复合膜及其制备方法

(57) 摘要

本申请提供了一种弹性导体复合膜及其制备方法,弹性导体复合膜采用可电纺热塑性弹性体和液态金属作为原料,通过电纺技术得到复合膜的基膜层,在基膜层表面涂布液态金属,获得的复合膜拉伸性好,导电能力强,在抗拉伸的同时具备优良的电稳定性;基膜层电纺纤维为网状孔隙结构,使得复合膜还具备良好的透汽性和透气性;用于制备复合膜的热塑性弹性体和液态金属都属于成本较低的材料,使得该复合膜生产成本降低,经济适用性好;电纺和涂布等通用的制备手段有利于大批量工业生产,并且可根据实际应用需求对复合膜进行物理扩展,相比现有的导电材料本发明的弹性导体复合膜更适用于可拉伸电子电路、柔性电池、可拉伸光源器件、穿戴式设备等多个领域。



CN 111430062 B

1. 一种弹性导体复合膜, 其特征在于, 包括: 基膜层和涂布在基膜层表面的液态金属层;

所述基膜层由电纺聚合物溶液直接在基材上电纺形成, 溶液通过电纺形成的电纺纤维在所述基材上随机堆叠, 使得所述基膜层具有网状孔隙结构;

所述电纺聚合物溶液包括可电纺热塑性弹性体;

所述液态金属层采用刮涂、涂刷、迈耶棒涂布法、丝印、喷墨印刷中的一种或多种组合的方式涂布在基膜层表面;

所述弹性导体复合膜为多层结构, 由所述基膜层与所述液态金属层依次交替垂直式堆叠而成, 或, 由所述基膜层、纳米银导电层、所述液态金属层依次交替垂直式堆叠而成。

2. 根据权利要求1所述的弹性导体复合膜, 其特征在于, 在所述弹性导体复合膜与生物体接触面上还覆盖有一层离子导电水凝胶, 所述离子导电水凝胶形成的图案与所覆盖面上涂覆材料形成的图案一致。

3. 根据权利要求1所述的弹性导体复合膜, 其特征在于, 所述可电纺热塑性弹性体为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物, 在所述电纺聚合物溶液中的质量百分比浓度为5wt%-20wt%。

4. 根据权利要求1所述的弹性导体复合膜, 其特征在于, 用于制备所述液态金属层的为室温液态镓基合金。

5. 一种制备如权利要求1-4任一项所述的弹性导体复合膜的方法, 其特征在于, 包括:

步骤S1. 溶解可电纺热塑性弹性体于中间剂以形成电纺聚合物溶液;

步骤S2. 使用所述电纺聚合物溶液进行电纺, 在基材上收集电纺纤维, 所述电纺纤维在所述基材上随机堆叠形成基膜层, 使得所述基膜层具有网状孔隙结构;

步骤S3. 在所述基膜层表面涂布液态金属, 涂布方式采用刮涂、涂刷、迈耶棒涂布法、丝印、喷墨印刷中的一种或多种组合;

在经步骤S3得到的复合膜涂布有液态金属的一面重复步骤S1~S3, 得到由基膜层和液态金属层交替堆叠形成的具有多层结构的弹性导体复合膜。

6. 根据权利要求5所述的弹性导体复合膜的制备方法, 其特征在于, 所述方法还包括:

涂布液态金属层之前在基膜层表面制备纳米银导电层;

所述纳米银导电层的制备包括:

把所述基膜层浸泡于纳米银溶液5min, 取出基膜层置于空气中常温自然风干, 经风干的基膜层被浸泡于还原剂不少于5min, 取经还原剂浸泡的基膜层置于无水乙醇中浸泡不少于10min, 取经无水乙醇浸泡的基膜层置于空气中常温自然风干, 使得所述基膜层表面形成纳米银导电层。

7. 根据权利要求6所述的弹性导体复合膜的制备方法, 其特征在于, 所述纳米银溶液的制备为把三氟乙酸银溶解于乙醇中得到浓度为0.1-1g/mL的溶液。

8. 根据权利要求6所述的弹性导体复合膜的制备方法, 其特征在于, 所述还原剂为水合肼乙醇溶液。

9. 根据权利要求5所述的弹性导体复合膜的制备方法, 其特征在于, 在所述基膜层表面涂布所述液态金属层包括:

在所述基膜层表面放置带有图案的模具, 使得液态金属在所述基膜层的表面涂布时形

成所述图案。

10. 根据权利要求5所述的弹性导体复合膜的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法还包括:

在所述弹性导体复合膜与生物体待接触一面覆盖一层离子导电水凝胶, 所述离子导电水凝胶形成的图案与所覆盖面上涂覆材料形成的图案一致。

11. 根据权利要求5所述的弹性导体复合膜的制备方法, 其特征在于, 所述步骤S1包括:

所述中间剂为二氯乙烷, 溶解苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物于二氯乙烷得到电纺聚合物溶液, 在所形成的电纺聚合物溶液中的质量百分比浓度为5wt%-20wt%。

12. 根据权利要求5所述的弹性导体复合膜的制备方法, 其特征在于, 用于制备所述液态金属层的为室温液态镓基合金。

13. 根据权利要求5所述的弹性导体复合膜的制备方法, 其特征在于, 所述基膜层的厚度与在基材上收集电纺丝的收集时间正相关。

一种弹性导体复合膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于导体材料领域,具体涉及一种弹性导体复合膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 弹性导体对于可穿戴电子产品是不可或缺的组成部分,尤其是例如柔性机器人、生物信息驱动设备、用于健康监控的医用植入物等柔性电子设备。弹性导体的性能除了考虑其导电性和弹性,电稳定性也是极其重要的考虑因素,不少实际应用例如可拉伸电子电路、柔性电池、可拉伸光源器件等都需要导电材料具有高电稳定性来保证器件在变形过程中仍能保持良好的工作性能,然而对于高拉伸性的弹性导体来说同时兼备高电稳定性是相当具有挑战性的。另外,除了高电稳定性,把多孔薄膜的弹性导体应用于可穿戴电子产品中的弹性导体也是迫切需要的,还要求这类导电材料具备良好的透气和透汽性能。随着可穿戴产品的发展,未来的穿戴式电子产品还需要可拉伸的导电材料满足支持多功能、封装体积小、集成度高等条件,以支持更优的产品性能。

[0003] 而目前并不具备一种较为成熟方便的制备上述包括拉伸性好、高导电性和高稳定性等优点的弹性导体的方法。

发明内容

[0004] 基于此,本发明旨在提供一种弹性导体复合膜及其制备方法,以克服以上现有技术存在的缺陷,使其同时满足高拉伸性、高导电性和高电稳定性,还兼具良好的透汽性和透气性。

[0005] 本发明一种弹性导体复合膜,包括:基膜层和涂布在基膜层表面的涂覆材料,其中基膜层为可电纺热塑性弹性体,涂覆材料为熔点低于室温的液态金属。

[0006] 优选地,为了进一步增加复合膜的电导率,在基膜层与涂覆材料之间还形成有一纳米银导电层。

[0007] 优选地,所述弹性导体复合膜为多层结构,由基膜层与涂覆材料依次交替垂直式堆叠而成。

[0008] 优选地,所述弹性导体复合膜为多层结构,由基膜层、纳米银导电层、涂覆材料依次交替垂直式堆叠而成。

[0009] 优选地,涂覆材料经过带有图案的模具在基膜层表面形成所述图案。

[0010] 优选地,为了提升弹性导体复合膜的电接触性能,在该复合膜与生物体接触面上还覆盖有一层离子导电水凝胶,所述离子导电水凝胶形成的图案与所覆盖面上涂覆材料形成的图案一致。

[0011] 优选地,所述可电纺热塑性弹性体为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物,该可电纺热塑性弹性体在所形成的电纺聚合物溶液中的质量百分比浓度为5wt%-20wt%。

[0012] 优选地,所述液态金属为室温液态镓基合金。

[0013] 优选地,所述室温液态镓基合金为共晶镓铟合金,其中镓铟两种元素的质量比为

75:25。

[0014] 另一方面,本发明还提供一种上述弹性导体复合膜的制备方法,包括:

[0015] 步骤S1.溶解可电纺热塑性弹性体于中间剂以形成电纺聚合物溶液;

[0016] 步骤S2.使用所述电纺聚合物溶液进行电纺,在钢板上收集电纺丝以形成弹性导体复合膜的基膜层;

[0017] 步骤S3.在基膜层表面涂布涂覆材料,其中涂覆材料为熔点低于室温的液态金属。

[0018] 优选地,在步骤S3之前还包括:

[0019] 在基膜层表面形成一纳米银导电层,具体为把基膜层依次浸泡于纳米银溶液、还原剂和无水乙醇中。

[0020] 优选地,步骤S3之后还包括:

[0021] 在基膜层已涂布有涂覆材料的所在面使用所述聚合物溶液电纺新的基膜层,在新的基膜层表面涂布涂覆材料,以此类推交替进行电纺与涂覆材料的涂布直至得到所需层数形成多层结构的弹性导体复合膜。

[0022] 优选地,步骤S3之后还包括:

[0023] 在基膜层已涂布有涂覆材料的所在面使用所述聚合物溶液电纺新的基膜层,在新的基膜层表面依次形成纳米银导电层和涂布涂覆材料,以此类推交替进行电纺、纳米银导电层形成和涂覆材料的涂布直至得到所需层数形成多层结构弹性导体复合膜。

[0024] 优选地,在基膜层表面形成一纳米银导电层包括:

[0025] 把基膜层浸泡于纳米银溶液5min,取出基膜层置于空气中常温自然风干,经风干的基膜层被浸泡于还原剂不少于5min,取经还原剂浸泡的基膜层置于无水乙醇中浸泡不少于10min,取经无水乙醇浸泡的基膜层置于空气中常温自然风干,使得基膜层表面形成纳米银导电层。

[0026] 优选地,纳米银溶液的制备为把三氟乙酸银溶解于乙醇中得到浓度为0.1-1g/mL的溶液。

[0027] 优选地,还原剂为水合肼乙醇溶液。

[0028] 优选地,在基膜层表面涂布涂覆材料包括:

[0029] 在基膜层表面放置带有图案的模具使得涂覆材料在基膜层表面涂布时形成所述图案。

[0030] 优选地,弹性导体复合膜的制备还包括:

[0031] 在该复合膜与生物体待接触一面覆盖一层离子导电水凝胶,所述离子导电水凝胶形成的图案与所覆盖面上涂覆材料形成的图案一致。

[0032] 优选地,中间剂为二氯乙烷。

[0033] 优选地,溶解可电纺的热塑性弹性体于中间剂以形成电纺聚合物溶液包括:

[0034] 溶解苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物于二氯乙烷得到电纺聚合物溶液,该热塑性弹性体在所形成的电纺聚合物溶液中的质量百分比浓度为5wt%-20wt%。

[0035] 优选地,所述液态金属为室温液态镓基合金。

[0036] 优选地,所述室温液态镓基合金为共晶镓铟合金,其中镓、铟两种元素的质量比为75:25。

[0037] 优选地,基膜层的厚度与在钢板上收集电纺丝的收集时间正相关。

[0038] 从以上技术方案可以看出,本发明具有以下有益效果:

[0039] 本发明的弹性导体复合膜拉伸性好,导电能力强,在抗拉伸的同时具备优良的电稳定性;采用电纺技术获得的基膜层电纺纤维为网状孔隙结构,因此使得该复合膜还具备良好的透气性和透水性;用于制备复合膜的热塑性弹性体和液态金属都属于成本较低的材料,使得该复合膜生产成本降低,经济适用性好;电纺和涂布等通用的制备手段有利于该复合膜的多领域应用,适用于大批量的工业生产,并且可根据实际应用需求对复合膜进行物理扩展,相比现有的导电材料本发明的弹性导体复合膜更适用于可拉伸电子电路、柔性电池、可拉伸光源器件、穿戴式设备等多个领域。

附图说明

[0040] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

[0041] 图1为本发明实施例一提供的弹性导体复合膜制备流程图;

[0042] 图2为本发明实施例一基膜层SBS电纺纤维扫描电子显微镜 (SEM) 图;

[0043] 图3为本发明实施例一基膜层电纺纤维直径分布统计示意图;

[0044] 图4为本发明实施例一基膜层拉伸应力应变曲线示意图;

[0045] 图5a和图5b为本发明实施例一0.8EGaIn-SBS处于自然状态的扫描电子显微镜 (SEM) 图;

[0046] 图6a和图6b为本发明实施例一0.8EGaIn-SBS处于拉伸状态的扫描电子显微镜 (SEM) 图;

[0047] 图7为本发明实施例一0.8EGaIn-SBS的电阻-拉伸应变曲线示意图;

[0048] 图8为本发明实施例一0.8EGaIn-SBS在不同拉伸应变下的电阻增长率-拉伸次数曲线示意图;

[0049] 图9为本发明实施例一不同EGaIn单位面积载量的复合膜的电阻增长率-拉伸应变曲线示意图;

[0050] 图10为本发明实施例一电导率和品质因子随EGaIn单位面积载量变化的曲线示意图;

[0051] 图11a至图11e为本发明实施例一不同EGaIn单位面积载量的复合膜的扫描电子显微镜 (SEM) 图;

[0052] 图12为本发明实施例二提供的弹性导体复合膜制备流程图;

[0053] 图13为本发明实施例二EGaIn-AgNPs-SBS的扫描电子显微镜 (SEM) 图;

[0054] 图14为本发明实施例二电阻增长率和品质因子随拉伸应变变化的曲线示意图;

[0055] 图15为本发明实施例二拉伸应变为0%和60%时的电阻增长率-拉伸次数曲线示意图;

[0056] 图16为本发明实施例三提供的三层结构弹性导体复合膜制备流程图;

[0057] 图17为本发明实施例三提供的三层结构弹性导体复合膜结构示意图;

[0058] 图18为本发明实施例三的顶层复合膜在不同电压下温度变化曲线示意图;

- [0059] 图19为本发明实施例三的顶层复合膜在施加阶跃电压时最高温度变化示意图；
- [0060] 图20为本发明实施例三的顶层复合膜在施加电压为0.15V时的温度-拉伸应变曲线示意图；
- [0061] 图21为本发明实施例三的顶层复合膜在施加电压为0.2V时的加热冷却电稳定性温度变化示意图；
- [0062] 图22为本发明实施例三的中间层复合膜在不同拉伸应变下电容-PBS体积曲线示意图；
- [0063] 图23为本发明实施例三的中间层复合膜在不同拉伸应变下电容-NaCl浓度曲线示意图；
- [0064] 图24为本发明实施例三的底层复合膜自然状态时3个波段的心电信号采集波形示意图；
- [0065] 图25为本发明实施例三的底层复合膜变形状态时3个波段的心电信号采集波形示意图。

具体实施方式

[0066] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0067] 实施例一

[0068] 请参阅图1,本实施例提供一种弹性导体复合膜及其制备方法,该复合膜包括基膜层和涂布在基膜层表面的涂覆材料,其中基膜层为可电纺的热塑性弹性体,涂覆材料为熔点低于室温的液态金属。

[0069] 应被理解的是,所使用的可电纺的热塑性弹性体包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、氢化苯乙烯/异戊二烯嵌段共聚物(SEPS)、聚酯类嵌段共聚物(TPEE)、聚氨酯类嵌段共聚物(TPU)、聚烯烃类共聚物(TPO)、热塑性硫化弹性体(TPV)、双烯类嵌段共聚物(TPB)等一系列可以用于电纺的热塑性弹性体,本发明并不对此进行具体限定。

[0070] 使用的液态金属可以为室温液态镓基合金包括镓铟合金、镓铟铋合金、镓铟锡合金等,也可以选用其他一系列熔点低于室温的液态金属,本发明并不对此进行具体限定。

[0071] 本实施例选取SBS作为基膜层的材料,其中苯乙烯与丁二烯的质量比为40:60;涂覆在基膜层表面的液态金属本实施例选取共晶镓铟合金(eutectic Gallium-Indium alloy,EGaIn),其中镓铟两种元素的质量比为75:25。

[0072] 下面介绍该复合膜的制备方法,其步骤包括:

[0073] 基膜层制备材料的准备,把SBS溶解于中间剂中以制备电纺用的聚合物溶液,其中的中间剂为二氯乙烷,得到的聚合物溶液中SBS的质量百分比浓度为5wt%-20wt%;

[0074] 在一钢板上收集电纺丝,通过控制收集时间以控制基膜层的厚度,收集时间越长基膜层则越厚,达到预设厚度后停止当前电纺过程,从钢板上取下基膜层用于之后涂布EGaIn;

[0075] 涂布方式可以是刮涂、涂刷、迈耶棒涂布法、丝印、喷墨印刷中的一种或多种组合，而应当被理解的是涂布方式并不局限于以上所说明的多种涂布方法，任何没有本质区别的可以在基膜层表面涂布涂覆材料形成合金层的涂布方式都视为本发明所保护的技术方案。

[0076] 本实施例采用刮涂方式，利用刮板使EGaIn在基膜层表面形成合金层，所形成的弹性导体复合膜用EGaIn-SBS表示。

[0077] 通过改变合金层在基膜层表面的单位面积载量可以调整复合膜的电特性例如导电性能和电稳定性，因此为了表示不同的合金层单位面积载量的复合膜，采用xEGaIn-SBS表示，x的数值单位为 mg/cm^2 ，例如0.8EGaIn-SBS、1.4EGaIn-SBS、2.0EGaIn-SBS、2.6EGaIn-SBS、5.0EGaIn-SBS分别表示合金层EGaIn在基膜层上的单位面积载量为 $0.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $1.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $2.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $2.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $5.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0078] 如图1的下半部分所示，在实施例一的基础上为了在基膜层表面形成特定图案的合金层，还可以利用模具协助完成刮涂，具体为在基膜层表面放置一带有特定图案的模具，在模具上刮涂合金材料使得形成在基膜层上的合金层呈现所述特定图案。

[0079] 下面从复合膜的微观结构分析本实施例提供的弹性导体复合膜的性能。

[0080] 请参阅图2至图4，基膜层的SBS电纺纤维呈随机堆叠状态，纤维的直径集中为 $500\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ ，观察基膜层的拉伸应力应变曲线如图4，其拉伸应变可达1200%，具备良好的抗拉伸能力。

[0081] 以0.8EGaIn-SBS为例，其杨氏模量为0.11MPa，自然状态下的显微结构如图5a和图5b所示，拉伸状态下的显微结构如图6a和图6b所示，SBS电纺纤维为网状孔隙结构，图7显示了0.8EGaIn-SBS的电阻随拉伸应变变化的曲线，在拉伸应变为1050%时0.8EGaIn-SBS的电阻也仅增长了2.2%，结合图5a至图6b，本实施例所提供的弹性导体复合膜在拉伸过程中展现出的良好的电稳定性归因于电纺纤维中网状孔隙的变形和次生隙的延伸；图8展示了0.8EGaIn-SBS在不同拉伸应变下电阻随拉伸次数变化的曲线，当拉伸应变为50%时，复合膜可以承受高达20000次的拉伸而电阻不发生明显的变化，即便是当拉伸应变增加到500%时仍能承受超过1600次的拉伸而电阻仅增长8.9倍。

[0082] 分析EGaIn的单位面积载量对复合膜的导电性能和电稳定性的影响，如图9和图10所示，图10中“■”所在曲线表示电导率，“●”所在曲线表示品质因子，随着EGaIn单位面积载量的增加，复合膜的导电性能有所提升，然而电稳定性有所下降，当单位面积增量增加至 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 时，电导率增加至 $2.0 \times 10^6\text{S}/\text{m}$ ，而表示电稳定性的品质因子下降为0.83，上述两个参数呈相反方向的变化可归因于SBS电纺纤维网状孔隙结构随着EGaIn单位面积载量的增加而发生退化如图11a至图11e所示，然而与现有技术的抗拉伸导体复合膜相比较，本实施例提供的弹性导体复合膜在导电性能和电稳定性上都有着明显的优势。

[0083] 实施例二

[0084] 请参阅图12，为了进一步提高复合膜的导电性能，本实施例提供另一种弹性导体复合膜及其制备方法，在实施例一的基础上在基膜层与合金层之间形成纳米银导电层，以此达到显著提升复合膜的导电性能的目的。

[0085] 本实施例中制备基膜层和合金层的方法同实施例一，区别在于涂布合金层前需要先在基膜层上形成一纳米银导电层(silver nanoparticles, AgNPs)，具体步骤为：

[0086] 纳米银溶液制备，把三氟乙酸银(AgTFA)溶解于乙醇(EtOH)中得到浓度为0.1-1g/

mL的溶液；

[0087] 基膜层依次浸泡于纳米银溶液、还原剂和无水乙醇中：把电纺完成的基膜层浸泡于纳米银溶液中5min，取出基膜层置于空气中常温自然风干，经风干的基膜层浸泡于还原剂不少于5min，使得在基膜层表面还原出纳米银；取出基膜层置于无水乙醇中浸泡不少于10min以去除残余的还原剂；取经无水乙醇浸泡的基膜层置于空气中常温自然风干，此时基膜层表面形成一纳米银导电层，此时的复合膜半成品用Ag-SBS表示。

[0088] 本实施例使用的还原剂为水合肼乙醇溶液。

[0089] 采用实施例一的方法在纳米银导电层表面涂布EGaIn形成合金层，得到的弹性导体复合膜用EGaIn-AgNPs-SBS表示。

[0090] 具有纳米银导电层的弹性导体复合膜的显微结构如图13所示，在已形成纳米银导电层的SBS基膜层上涂布合金层并未对电纺纤维的网状孔隙结构造成影响；请参阅图14和图15，图14中“■”所在曲线表示电阻增长率，“●”所在曲线表示品质因子，纵坐标的 R_s 和 R 均表示拉伸后复合膜的电阻量， R_{s0} 和 R_0 均表示复合膜处于自然状态时的电阻量，EGaIn-AgNPs-SBS的初始电导率可达1658800S/m，在拉伸应变为1950%时其电阻也仅增长了40.8倍，对应地表示电稳定性的品质因子下降为0.48，拉伸应变为100%时品质因子仍有11.9，而在拉伸应变60%时复合膜可承受超过200000次的拉伸而电阻增长仅38%，可见复合膜发生缓慢变形时仍能保持良好的电稳定性。

[0091] 实施例三

[0092] 请参阅图16，本实施例提供一种三层结构的弹性导体复合膜及其制备方法，特别涉及一种应用于可穿戴式热疗设备的弹性导体复合膜。其中基膜层与合金层的制备方法同实施例一，区别在于基膜层与合金层的形成交替进行，基膜层形成在先，合金层形成在后，且每次合金层的刮涂都在基膜层上形成所需的特定图案，因此容易理解的是每层弹性导体复合膜都包含一基膜层和一合金层，按照基膜层的电纺顺序该三层结构弹性导体复合膜依次表示为顶层、中间层、底层，其中顶层用作加热器，中间层用作电容式汗液传感器，底层用作采集人体生物信号的接触电极，本实施例制备得到的三层结构弹性导体复合膜总厚度为320 μ m。

[0093] 为了增强该弹性导体复合膜与人体皮肤接触时的电接触性能，在用作接触电极的底层复合膜上还覆盖有一层离子导电水凝胶，该水凝胶的图案与底层合金层的图案一致，如图16所示，两者均为方格状且大小形状一致。

[0094] 考虑到SBS的疏水性，对该复合膜的中间层进行等离子处理以使其具备亲水性，从而使得作为汗液传感器的中间层在被压缩的状态下仍能通过膜层多孔纤维结构的表面张力使得汗液完成从皮肤表面到传感器的传输。制备完毕的三层结构的弹性导体复合膜如图17所示，

[0095] 不同于层压法的复合膜制备，采用本实施例的电纺和涂布交替进行的制备方法得到的复合膜是一体式复合膜，在重复使用时不会发生分层，大大提高了复合膜的适用性；同样地，通过控制电纺丝的收集时间来控制基膜层的厚度，则对于多层结构的复合膜来说每层的厚度都可灵活调整；简单高效的制备工序有利于集成度高、功能丰富的可穿戴设备的设计和工业生产。

[0096] 结合前三个实施例，容易理解的是在进一步的实施例中对于多层结构的弹性导体

复合膜的制备还可以按照基膜层、纳米银导电层、合金层的制备顺序交替进行形成包含纳米银导电层的多层结构弹性导体复合膜,此处对该种复合膜的制备不再赘述,本领域的技术人员可以无疑义地根据本发明所提供的多个实施例制备得到还有纳米银导电层的多层结构的弹性导体复合膜。

[0097] 性能测试

[0098] 对实施例三中的三层结构弹性导体复合膜的各层分别进行性能测试,

[0099] 对于用作加热器的顶层复合膜,将其分别固定于拉伸设备的两端夹板,一端夹板可移动,一端夹板固定,对顶层复合膜施加直流阶跃电压 $0 \sim 0.45\text{V}$,利用红外热像仪监测复合膜的温度变化,每次电压施加时间至少 60s 以保证复合膜的加热温度可达到稳定状态,当复合膜温度恢复室温时停止红外热像监测,记录在不同电压施加情况下复合膜的温度变化曲线如图18所示,可以看到6次的电压施加中复合膜的温度都能在 30s 内达到稳定;而针对复合膜的加热性能,对该顶层复合膜每 60s 施加一次电压,每次电压递增 $0.07\sim 0.08\text{V}$,不同于前述的恢复室温后再次施加下一次电压,这里电压施加为当复合膜的温度达到稳定值则马上施加下一次电压,同样采用红外热像仪监测复合膜的温度变化,当所有电压值都施加完毕时待复合膜恢复室温才停止红外热像监测,记录不同的施加电压下复合膜所能达到的最大值如图19所示,可以看到温度随着电压阶跃变化,在最后一次施加电压 0.45V 时复合膜最高可达 95°C ,说明所提供的弹性导体复合膜能精确控制温度输出;对于该复合膜的抗拉伸性能,对复合膜施加直流电压 0.15V ,以 3mm/s 的速度匀速拉伸复合膜,记录此时复合膜的温度随拉伸应变变化的曲线如图20所示,复合膜的温度从 0% 应变下的 34.4°C 增长至 100% 应变下的 40.1°C ,只增长了 5.7°C ,意味着当复合膜随着人体皮肤发生变形时仍能保持良好的电稳定性;另外对复合膜在反复加热冷却使用中的电稳定性进行试验,对复合膜施加直流电压 0.2V ,待复合膜温度达到稳定值则恢复室温,以此为一个循环,一共记录10个循环过程的复合膜温度变化如图21所示,在循环使用中该复合膜仍能保持稳定的加热性能。

[0100] 对于用作电容式汗液传感器的中间层复合膜,测试其处于被拉伸状态时汗液传导和离子通透性。同样地把中间层复合膜固定于拉伸设备的两端夹板,一端夹板可移动,一端夹板固定,以磷酸盐缓冲生理盐水(phosphate-buffered saline,PBS)模拟人体汗液,把不同体积的PBS滴在复合膜表面模拟不同的出汗速率对复合膜电容值的改变,记录在不同拉伸程度下复合膜电容值随PBS体积变化的曲线如图22所示;钠离子和氯离子是人体生理状态的重要监测指标,因此采用不同离子浓度的NaCl水溶液来模拟不同阶段的人体生理状态,把复合膜完全浸泡在NaCl水溶液中,监测不同拉伸程度下复合膜电容稳定值随NaCl浓度变化的曲线如图23所示,对于汗液传导和离子通透性分别均测试拉伸应变为 0% 、 50% 、 100% 三种拉伸程度,可以看到复合膜的汗液传导灵敏度和离子通透能力均随着拉伸程度的增加而提升。

[0101] 请参阅图24和图25,对于用作采集生物信号的接触电极的底层复合膜,测试其在自然状态与变形状态下信号采集的准确度和稳定度,使用带四极心电监护导线的心电监护仪,其中3根线使用普通心电ECG贴片分别接在试验者的左小腿和右小腿的内侧、左手腕部,另外一根线使用本发明的底层复合膜接在右手腕部,信号开始采集时用手挤压底层复合膜模拟变形状态,分别记录自然状态与变形状态下在3个波段I、II、III下所采集的心电信号波形如图24和图25所示,可以看到该复合膜在自然状态和变形状态下都能以低噪比从3个波

段采集得到所需的心电信号波形,变形状态下采集的心电信号波形与自然状态的相比毛刺与噪声都不高,本发明提供的复合膜具备信号采集可靠性高、操作简便、触感舒适的优点。

[0102] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的技术人员应当理解:其依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明实施例技术方案的精神和范围。

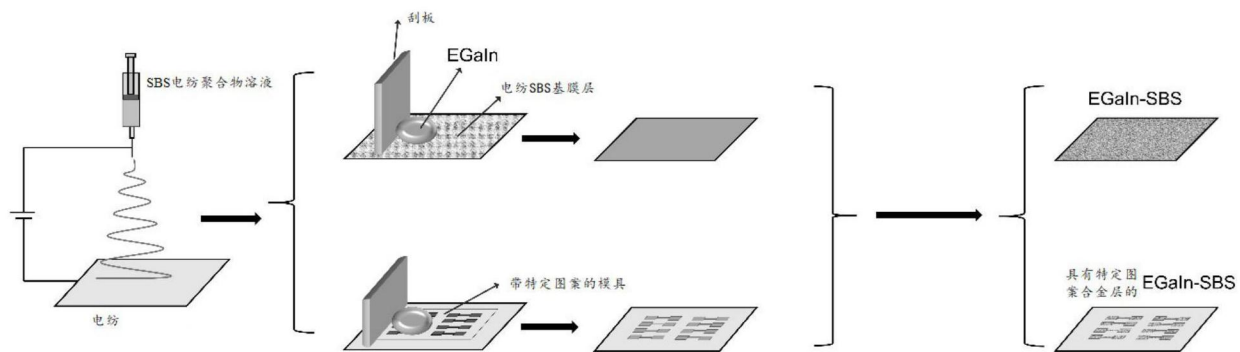


图1

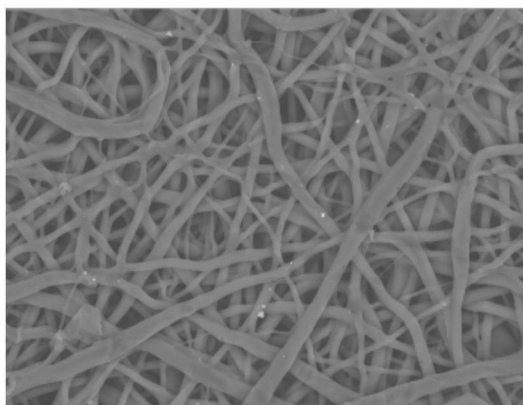


图2

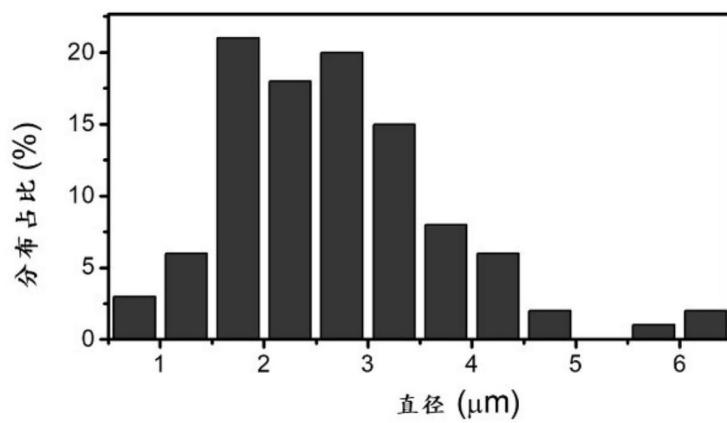


图3

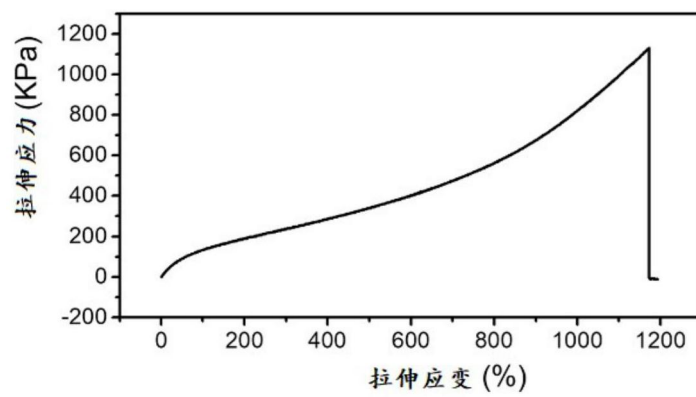


图4

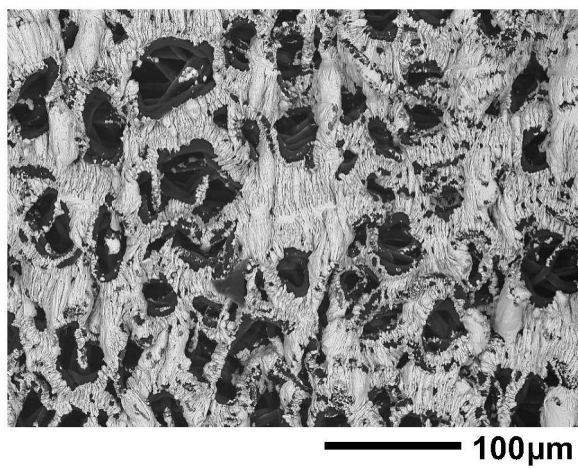


图5a

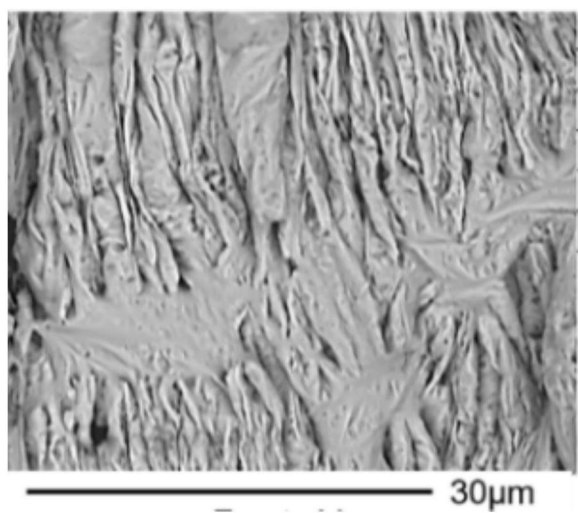


图5b

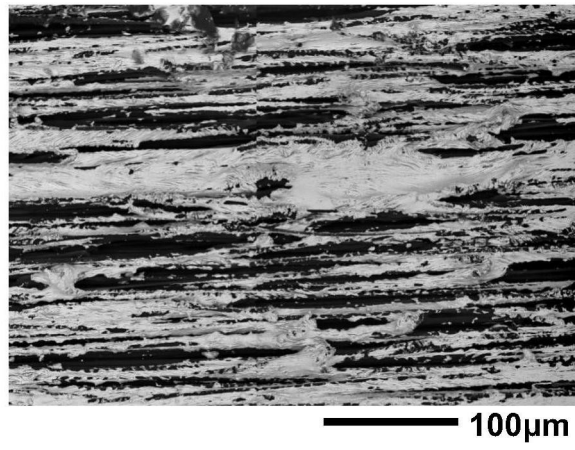


图6a

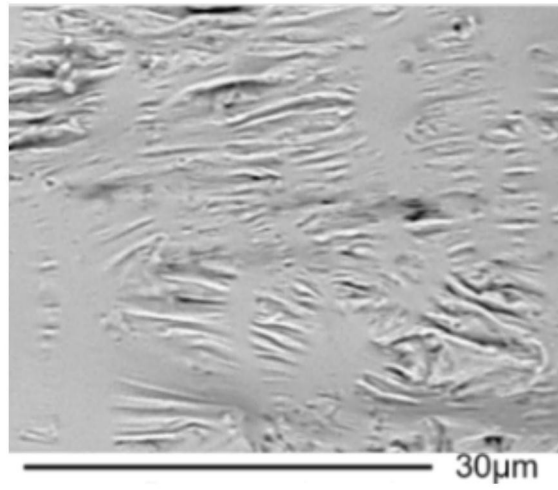


图6b

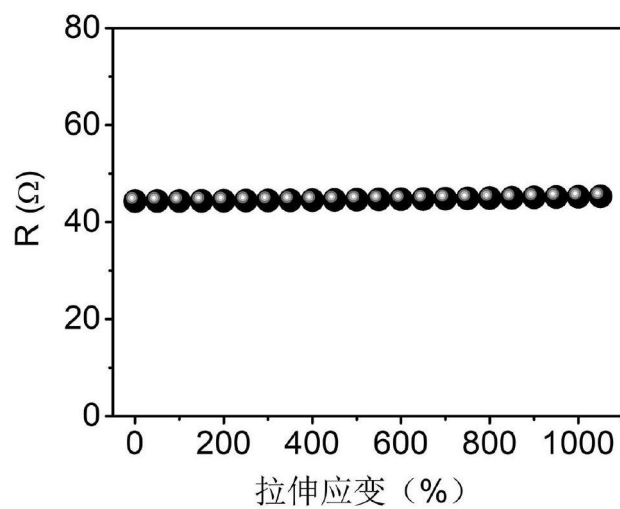


图7

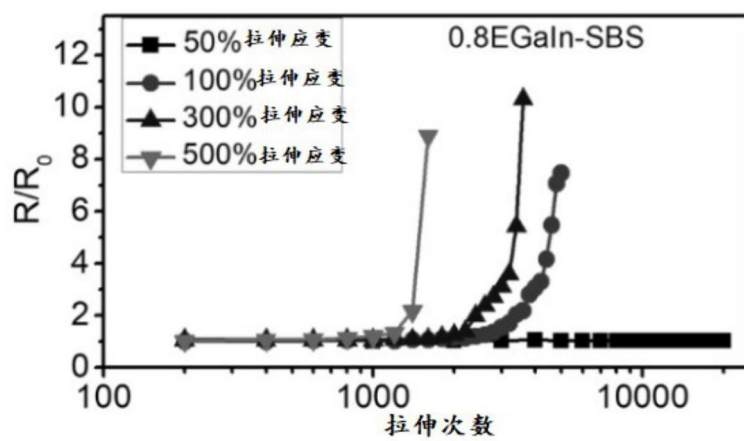


图8

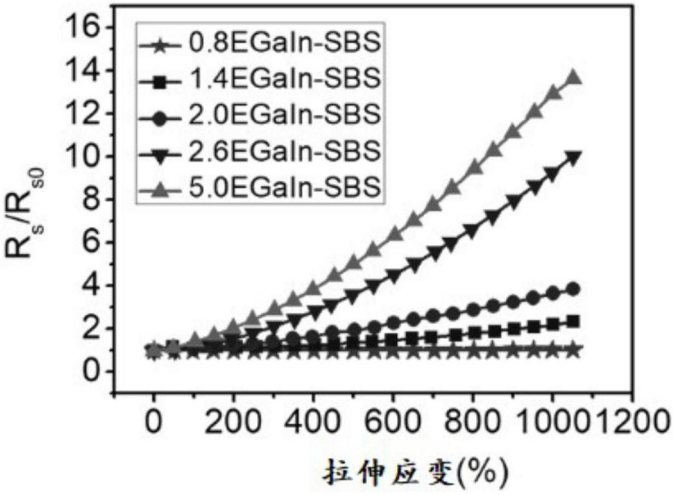


图9

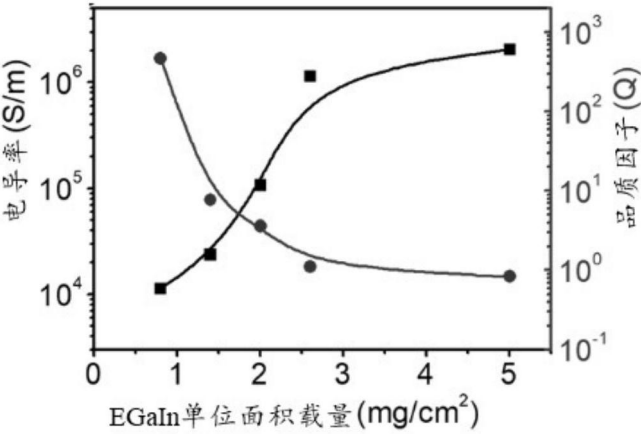
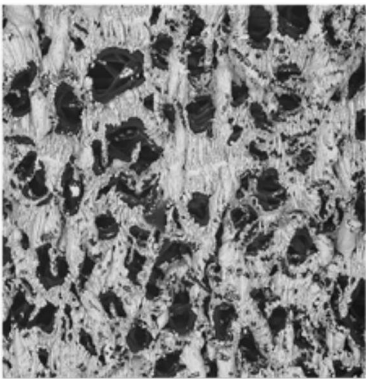
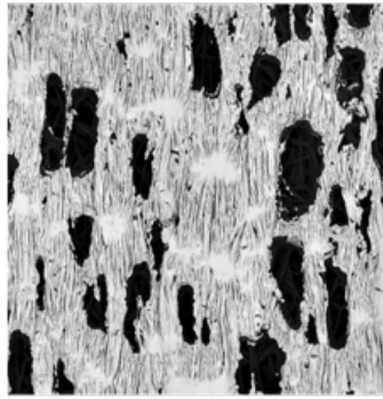


图10



0.8EGaIn-SBS

图11a



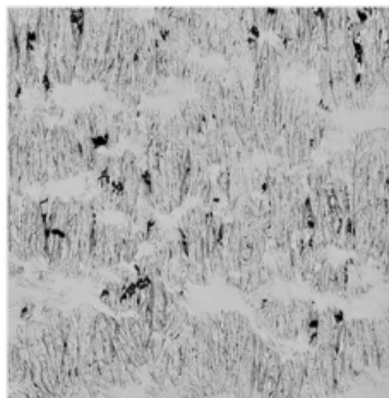
1.4EGaln-SBS

图11b



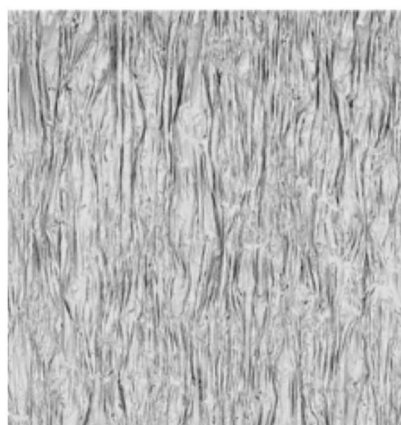
2.0EGaln-SBS

图11c



2.6EGaln-SBS

图11d



5.0EGaln-SBS

图11e

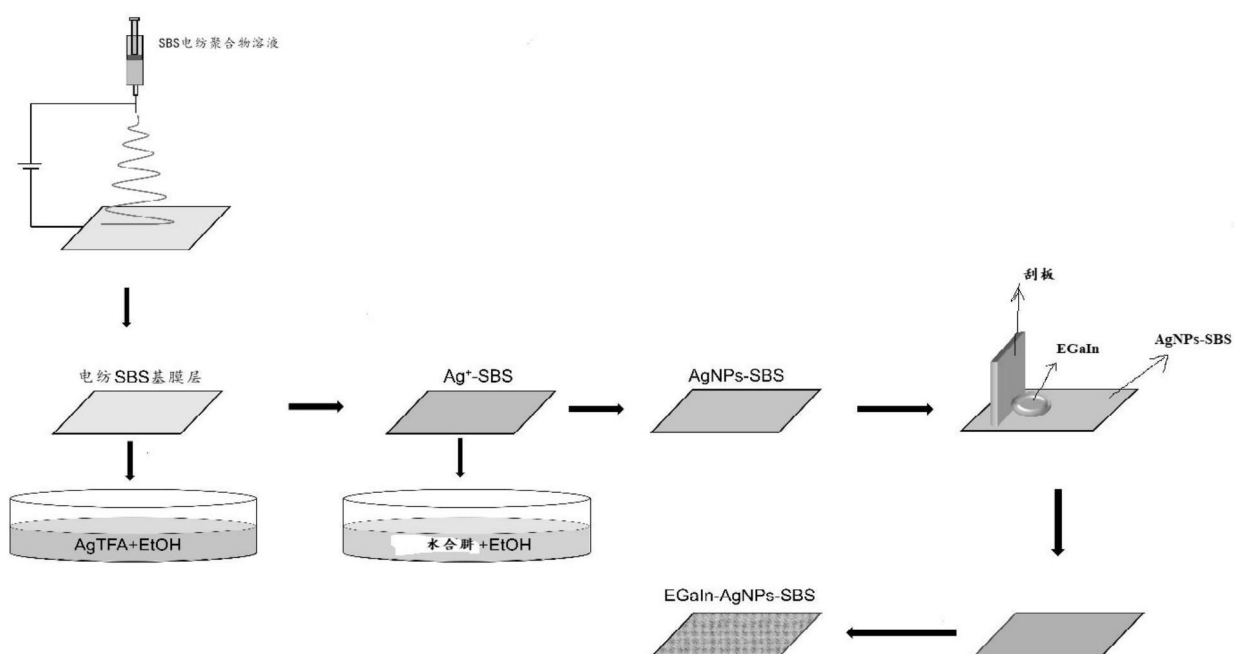


图12

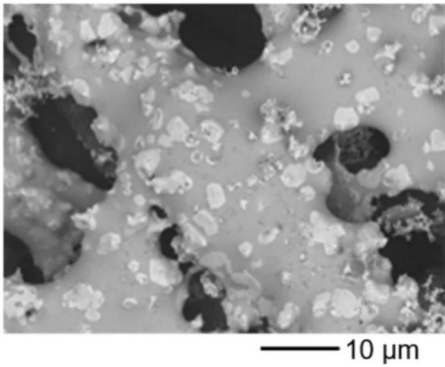


图13

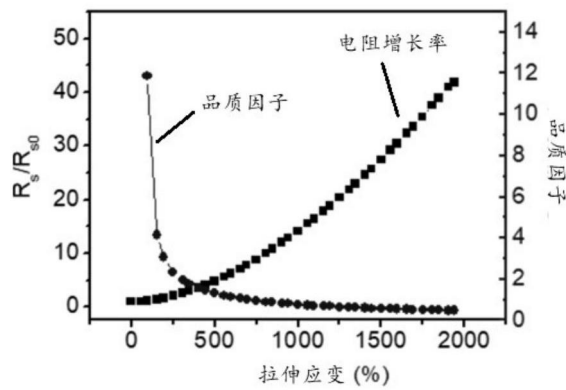


图14

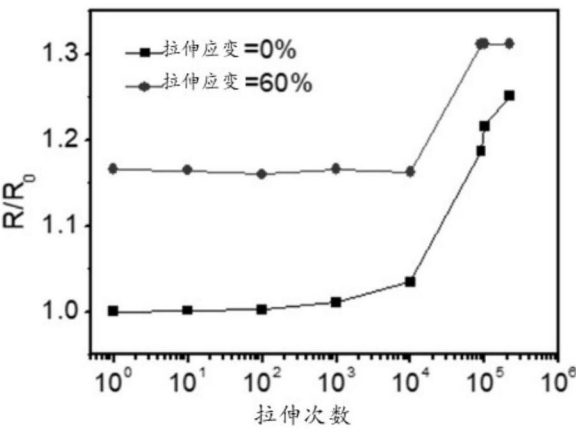


图15

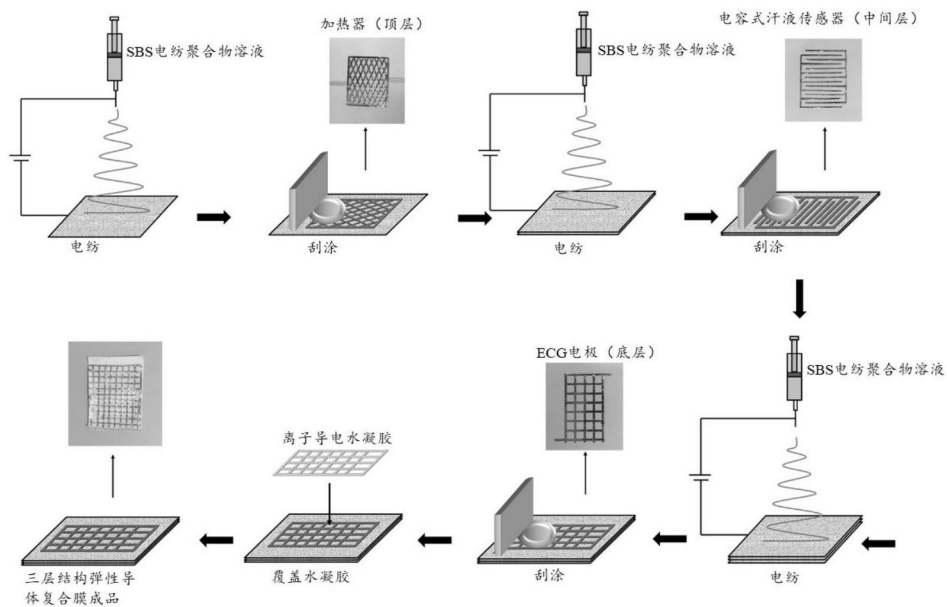


图16

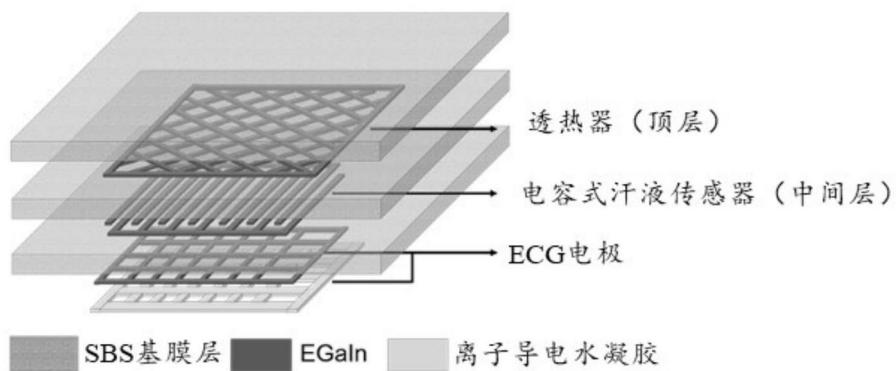


图17

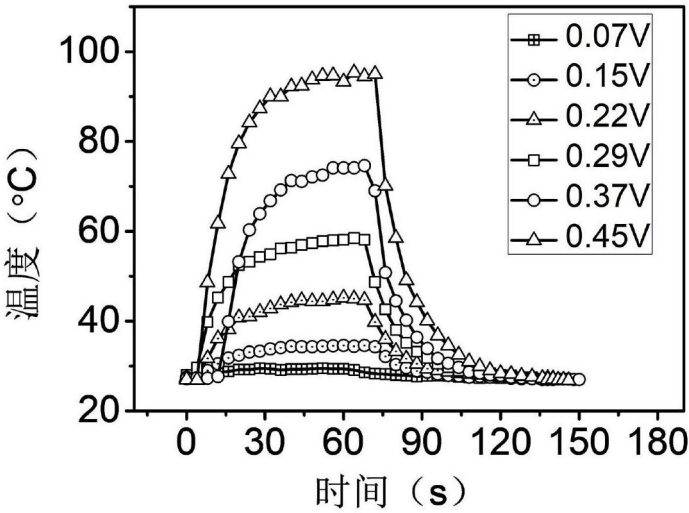


图18

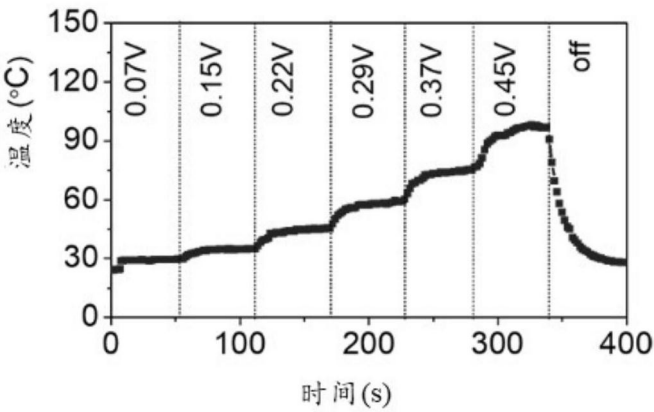


图19

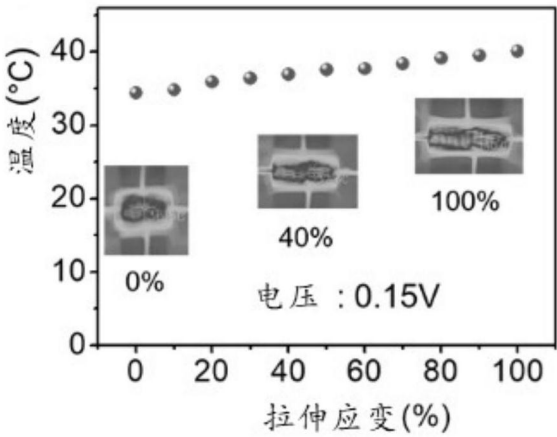


图20

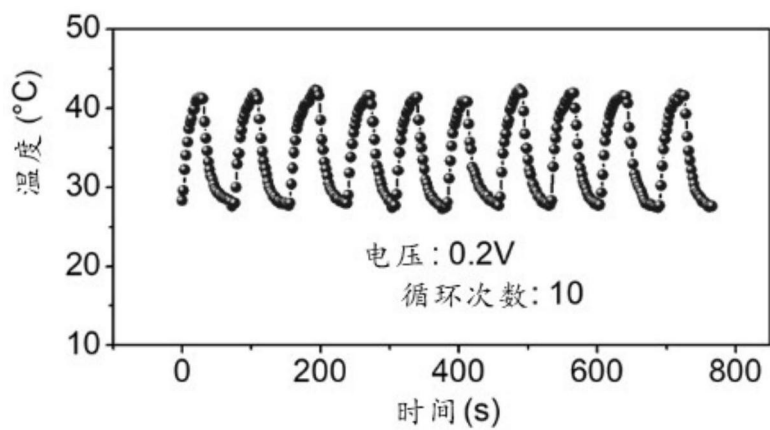


图21

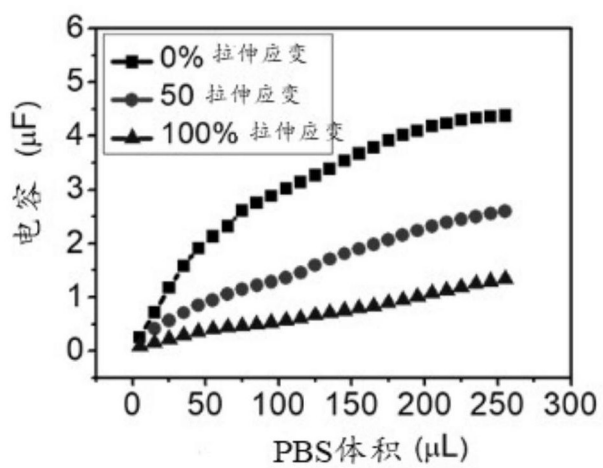


图22

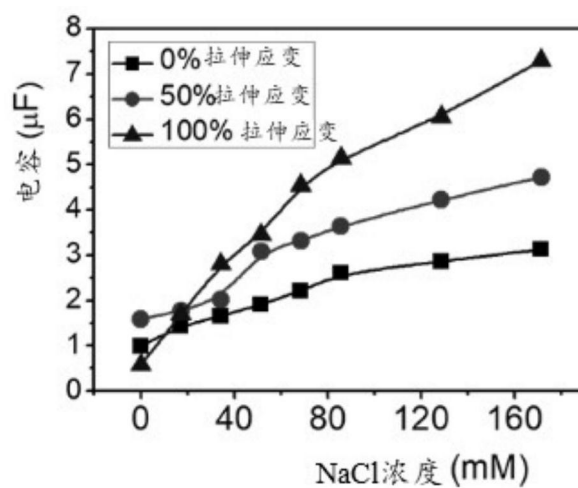


图23

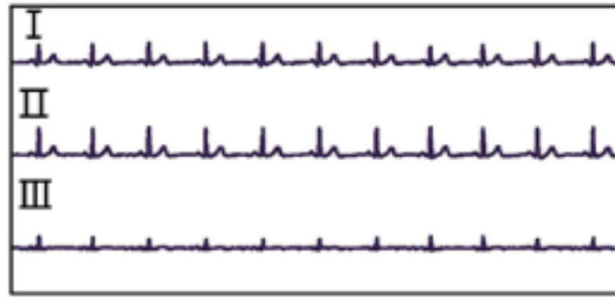


图24

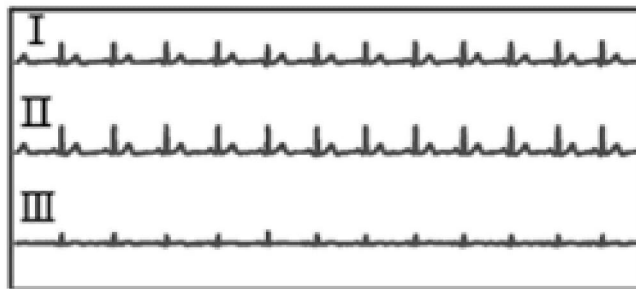


图25