



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115595683 B

(45) 授权公告日 2024.08.16

(21) 申请号 202110771361.6

C08F 292/00 (2006.01)

(22) 申请日 2021.07.08

C08F 220/06 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

A41D 31/04 (2019.01)

申请公布号 CN 115595683 A

D06M 101/26 (2006.01)

(43) 申请公布日 2023.01.13

(56) 对比文件

CN 111058124 A, 2020.04.24

(73) 专利权人 香港理工大学

WO 2019125311 A1, 2019.06.27

地址 中国香港九龙

审查员 姚炜炜

(72) 发明人 郑子剑 荣明明 陈栋栋

(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司

11713

专利代理人 王思琪 王建秀

(51) Int.Cl.

D01F 6/36 (2006.01)

D06M 11/83 (2006.01)

D06M 15/643 (2006.01)

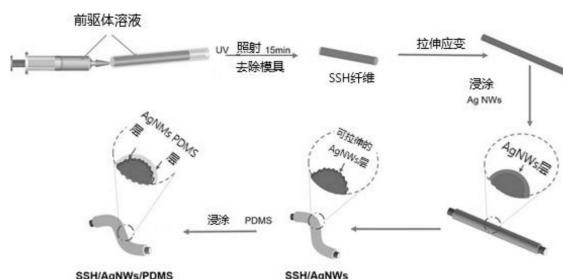
权利要求书2页 说明书12页 附图4页

(54) 发明名称

复合导电纤维及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种水凝胶纤维的制备方法，包括使包含单体、交联剂和光引发剂的原料在模具中接受光照射处理，从而获得水凝胶纤维。本发明还公开了一种复合导电纤维，包括：水凝胶纤维；包覆在所述水凝胶纤维表面的导电层；以及任选地，包覆在所述导电层表面的防水层。所述导电层为可拉伸的导电层。本发明的复合导电纤维可同时具有可愈合性、可拉伸性和多环境耐受性。



1. 一种制备水凝胶纤维的方法,包括使包含单体、交联剂和光引发剂的原料在模具中接受光照射处理,从而获得水凝胶纤维;

其中,所述单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸和N-异丙基丙烯酰胺中的一种或多种;所述交联剂包括表面带多个碳碳双键的二氧化硅纳米粒子、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和聚乙二醇二丙烯酸酯中的一种或多种;所述光引发剂包括2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯和(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦中的一种或多种;

其中,所述单体、交联剂和光引发剂的质量比为500:(0.5-2):(5-15)。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述单体、交联剂和光引发剂的质量比为500:1:10。

3. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其特征在于,所述单体为丙烯酸单体。

4. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其特征在于,所述原料还包括醇。

5. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其特征在于,所述原料还包括一元醇和/或多元醇。

6. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其特征在于,所述原料还包括甘油、乙醇、乙二醇和山梨醇中的一种或多种。

7. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其特征在于,所述光照射处理的时间为10-20min;和/或,所述光照射处理为紫外光照射处理。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法制备得到的水凝胶纤维。

9. 一种复合导电纤维,包括:

根据权利要求8所述的水凝胶纤维;以及

包覆在所述水凝胶纤维表面的导电层;

其中,所述导电层通过在经拉伸的水凝胶纤维的表面包覆导电材料,然后使所述水凝胶纤维缩回而形成。

10. 根据权利要求9所述的复合导电纤维,其特征在于,所述导电层在拉伸后不产生导电层的不连续。

11. 根据权利要求9或10所述的复合导电纤维,其特征在于,所述导电层材料包括纳米金属材料、碳纳米管、MXenes和液态金属中的一种或多种。

12. 根据权利要求9或10所述的复合导电纤维,其特征在于,所述导电层材料包括银纳米线和多臂碳纳米管中的一种或多种。

13. 一种复合导电纤维,包括:

根据权利要求8所述的水凝胶纤维;

包覆在所述水凝胶纤维表面的导电层;以及

包覆在所述导电层表面的防水层;

其中,所述导电层通过在经拉伸的水凝胶纤维的表面包覆导电材料,然后使所述水凝胶纤维缩回而形成。

14. 根据权利要求13所述的复合导电纤维,其特征在于,所述导电层在拉伸后不产生导电层的不连续。

15. 根据权利要求13或14所述的复合导电纤维,其特征在于,所述导电层材料包括纳米金属材料、碳纳米管、MXenes和液态金属中的一种或多种。

16. 根据权利要求13或14所述的复合导电纤维,其特征在于,所述导电层材料包括银纳米线和多臂碳纳米管中的一种或多种。

17. 根据权利要求13或14所述的复合导电纤维,其特征在于,在所述水凝胶纤维处于拉伸状态或非拉伸状态下,在所述导电层的表面形成防水层。

18. 根据权利要求13或14所述的复合导电纤维,其特征在于,所述防水层材料包括聚二甲基硅氧烷、聚氨酯和聚甲基丙烯酸酯中的一种或多种。

19. 一种制备权利要求9-12中任一项所述的复合导电纤维的方法,包括:

提供根据权利要求8所述的水凝胶纤维;以及

在所述水凝胶纤维的表面形成导电层;其中,通过在所述水凝胶纤维的表面包覆导电材料形成导电层;

其中,在所述水凝胶纤维的表面包覆导电材料之前,对所述水凝胶纤维施加拉力进行拉伸处理,以得到经拉伸的水凝胶纤维;

在所述水凝胶纤维的表面包覆所述导电材料之后,释放所施加的拉力,从而在所述水凝胶纤维的表面形成所述导电层。

20. 一种制备权利要求13-18中任一项所述的复合导电纤维的方法,包括:

提供根据权利要求8所述的水凝胶纤维;

在所述水凝胶纤维的表面形成导电层;以及

在所述导电层的表面形成防水层;其中,通过在所述水凝胶纤维的表面包覆导电材料形成导电层;

其中,在所述水凝胶纤维的表面包覆导电材料之前,对所述水凝胶纤维施加拉力进行拉伸处理,以得到经拉伸的水凝胶纤维;

在所述水凝胶纤维的表面包覆所述导电材料之后,释放所施加的拉力,从而在所述水凝胶纤维的表面形成所述导电层。

21. 根据权利要求20所述的方法,其特征在于,通过在所述导电层的表面包覆防水层材料形成所述防水层;在所述水凝胶纤维处于拉伸状态或非拉伸状态下,在所述导电层的表面形成所述防水层。

22. 根据权利要求8所述的水凝胶纤维或根据权利要求9-18中任一项所述的复合导电纤维在纺织品或可穿戴电子产品中的应用。

23. 一种纺织品,其包括权利要求9-18中任一项所述的复合导电纤维,其中,所述纺织品包括抗静电纺织品、防电磁辐射纺织品、传感器纺织品和军工纺织品中的至少一种。

24. 一种可穿戴电子产品,其包括权利要求9-18中任一项所述的复合导电纤维。

复合导电纤维及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水凝胶纤维、包含水凝胶纤维的复合导电纤维及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 导电纤维是可穿戴电子产品开发的重要组成部分。与传统的金属丝相比，金属包覆聚合物导电纤维因其重量轻、高弹性和柔软度等特点而具有广泛的优势和应用；它们还具有较高的成本优势，并且可以容易地集成到纺织品中。然而，重复拉伸、弯曲、磨损或切割等机械损伤将不可避免地导致此类导电纺织品的电阻增加。此外，这些导电纤维还容易受到极端环境(如高相对湿度、极冷和干燥天气)的影响。这些损伤会导致纤维结构的不可逆劣化，引发导电纤维的力学性能和功能性的急剧变化；并最终导致设备故障。

[0003] 金属包覆聚合物导电纤维通常分为导电层包覆的柔性芯，或介电弹性体包覆的导电纤维。基于先前的研究，在纤维的芯或鞘中引入自修复聚合物可以修复纤维受损的机械性能和功能，大大提高了材料的可靠性和使用寿命。例如，通过用聚吡咯和碳纳米管(CNTs)等导电材料包裹自修复聚合物纤维，导电纤维的创面在被切割后会自我修复；这种过程仅由纤维的动态氢键或离子键驱动。但这些纤维由于拉伸性有限，并未广泛应用于可穿戴电子行业。

[0004] 因此，研究和考察了将水凝胶用于制备可拉伸导电纤维。它们不仅在大应变(>其原始长度的20倍)下表现出优异的韧性和弹性，而且在与导电材料(例如碳基材料、导电聚合物或金属材料)混合或涂覆后还具有导电性。然而，传统的水凝胶由于含水量高，在干燥条件下脱水和在寒冷环境下变硬的缺点明显，导致在极端环境下尺寸发生变化和功能丧失。

[0005] 为了解决这些缺点，研究人员曾尝试在水凝胶网络的溶剂中加入大量的钠离子或醇类试剂，以降低水凝胶中水的冰点；以及提高所得导电纤维的保水能力。此外，疏水弹性体涂层还可以赋予纤维防水能力。但由于缺乏合适的材料和结构设计，这些纤维在现阶段的自愈合性还不足。

发明内容

[0006] 本发明的目的是针对现有技术存在的一个或多个问题，提供一种水凝胶纤维的制备方法，包含水凝胶纤维的复合导电纤维，及其制备方法和应用。本发明的复合导电纤维具有可愈合性、可拉伸性和多环境耐受性中的一种或两种或全部。

[0007] 根据本发明的第一个方面，提供了制备水凝胶纤维的方法，包括使包含单体、交联剂和光引发剂的原料在模具中接受光照射处理，从而获得水凝胶纤维。

[0008] 根据本发明的第二个方面，提供了根据本发明的第一个方面的办法制备得到的水凝胶纤维。

[0009] 根据本发明的第三个方面，提供了一种复合导电纤维，包括：

- [0010] 水凝胶纤维；
- [0011] 包覆在所述水凝胶纤维表面的导电层；以及任选地，
- [0012] 包覆在所述导电层表面的防水层。
- [0013] 根据本发明的第四个方面，提供了制备根据本发明的第三个方面所述的复合导电纤维的方法，包括：
 - [0014] 提供水凝胶纤维；
 - [0015] 在所述水凝胶纤维的表面形成导电层；以及任选地，
 - [0016] 在所述导电层的表面形成防水层。
- [0017] 根据本发明的第五个方面，提供了根据本发明第二个方面所述的水凝胶纤维或根据本发明第三个方面所述的复合导电纤维在纺织品或可穿戴电子产品中的应用。
- [0018] 根据本发明的第六个方面，提供了一种纺织品，其包括根据本发明第三个方面所述的复合导电纤维。
- [0019] 根据本发明第七个方面，提供了一种可穿戴电子产品，其包括根据本发明第三个方面所述的复合导电纤维。

附图说明

- [0020] 图1为根据本发明的一些实施方式制备复合导电纤维的流程示意图。
- [0021] 图2示出了实施例1制备的水凝胶纤维在切割前，以及在切割愈合10min、30min、1h、4h和12h后的纤维应力-应变曲线。
- [0022] 图3示出了实施例1制备的SSH纤维(a)、以及实施例2中的SSH/Ag NWs纤维(b)和SH/Ag NWs/PDMS纤维(c)的照片和横截面SEM图像。
- [0023] 图4显示了实施例2制备的SSH/AgNWs/PDMS纤维的电性能和机械性能的自愈合情况。图4(a)显示了SSH/AgNWs/PDMS纤维在切割前和愈合后的电阻变化；图4(b)显示了在不同的切割/愈合循环后纤维电阻的变化；图4(c)显示了在切割前和在不同的切割/愈合循环后纤维的应力-应变曲线；图4(d)显示了在不同的拉伸(拉伸应变为50%)/释放循环周期后，切割前和愈合后的纤维的相对电阻变化；图4(e)显示了在不同的拉伸(拉伸应变为100%)/释放循环周期后，切割前和愈合后的纤维的相对电阻变化。
- [0024] 图5显示了实施例2制备的SSH/AgNWs/PDMS纤维的防水性能。图5(a)显示了在滴水的情况下以实施例2制备的复合纤维作为连接器为LED供电的照片；图5(b)显示了在水中切割前和愈合后的纤维的相对电阻变化。
- [0025] 图6显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维的拉伸性和自愈能力。图6(a)显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维的应力-应变曲线；图6(b)显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维在切割前和愈合12h后的应力-应变曲线，其中曲线0和0'表示实施例3的G0-PAA纤维切割前的应力-应变曲线，曲线1和1'表示实施例4的G1-PAA纤维切割前的应力-应变曲线，曲线3和3'表示实施例5的G3-PAA纤维切割前的应力-应变曲线，曲线5和5'表示实施例6的G5-PAA纤维切割前的应力-应变曲线。
- [0026] 图7显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维的抗冻性能。图7(a)显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维在-20°C放置12h的照片；图7(b)显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维在-40°C放置12h的照片；图7(c)显示了实施例6

的水凝胶纤维在不同温度下随着愈合时间变化的应力愈合效率。图7(d)显示了实施例3的水凝胶纤维在不同温度下随着愈合时间变化的应力愈合效率;图7(e)显示了实施例6的水凝胶纤维在不同温度下随着愈合时间变化的应变愈合效率;图7(f)显示了实施例3的水凝胶纤维在不同温度下随着愈合时间变化的应变愈合效率。

[0027] 图8显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维的抗干燥性能。图8(a)显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维在室温和干燥条件下随时间的重量比变化;图8(b)显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维在室温下分别放置12h和7天后的模量变化;图8(c)显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维在干燥条件下放置12h和7天后的模量变化;图8(d)显示了实施例6制备的水凝胶纤维分别在原始和弯曲状态下7天后的照片;图8(e)显示了实施例3制备的水凝胶纤维分别在原始和弯曲状态下7天后的照片。

[0028] 图9显示了实施例8的G5-PAA/AgNWs纤维的导电性、抗冻性和自愈能力。图9(a)显示了实施例7的G0-PAA/AgNWs纤维和实施例8的G5-PAA/AgNWs纤维在室温下在25%和50%应变下,相对电阻随着拉伸/释放循环的变化;图9(b)显示了实施例7的G0-PAA/AgNWs纤维和实施例8的G5-PAA/AgNWs纤维在-20℃下在25%和50%应变下,相对电阻随着拉伸/释放循环的变化;图9(c)显示了实施例8的G5-PAA/AgNWs纤维在切割前和愈合后的电阻变化;图9(d)显示了实施例8的G5-PAA/AgNWs纤维在切割前和在室温及-40℃愈合后的应力-应变曲线;图9(e)显示了在室温下在25%应变下,切割愈合后的实施例8的G5-PAA/AgNWs纤维的相对电阻随着拉伸/释放循环的变化。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图和实施例对本发明做更详细的描述,应当理解,此处所描述的优选实施例仅用于说明和解释本发明,而不应当被理解为对本发明的限定。

定义

[0031] 在本发明中提到“一个实施方案”、“优选的实施方案”,“示例性实施方案”等是指,所描述的实施方案可以包括具体特征、结构或特性,但是并非每个实施方案都可以包括具体特征、结构或特性。而且,这类短语不一定是指相同的实施方案。另外,当结合某个实施方案描述具体特征、结构或特性时,无论其是否被明确描述,都视为将该特征、结构或特性应用于其他实施例的效果在本领域技术人员的知识范围内。

[0032] 在本发明中提到“多个”是指,包括至少两个,例如三个、四个、五个、六个……等。

[0033] 在本发明中的提到的任何数值,如果在任何最低值和任何最高值之间只是有两个单位的间隔,则包括从最低值到最高值的每次增加一个单位的所有值。例如,如果声明一种组分的量,或诸如温度、压力、时间等工艺变量的值为50-90,在本说明书中它的意思是具体列举了51-89、52-88……以及69-71以及70-71等数值。对于非整数的值,可以适当考虑以0.1、0.01、0.001或0.0001为一单位。这仅是一些特殊指明的例子。在本申请中,以相似方式,所列举的最低值和最高值之间的数值的所有可能组合都被认为已经公开。

[0034] 如本文所述,除非另有说明,否则术语“一个/种”用于包括一个/种或多个/种,并且术语“或”用于表示非排他性的“或”。另外,当本文所用的术语没有另外定义时,应将它们理解为仅用于描述的目的而非限制的目的。另外,说明书提及的所有出版物、专利和专利文

件均通过引用全文并入本文,如同通过引用单独并入一样。如果本文档与通过引用并入的那些文档之间的用法不一致,则应将引用的参考文献中的用法视为对本文档的补充。出于不可调和的不一致之处,以本文中的用法为准。

[0035] 在说明书所述的制造方法中,除了明确说明时间或操作顺序之外,可以以任何顺序实施步骤,而不脱离本发明的原理。权利要求指出,首先实施一个步骤,然后实施几个其他步骤。应该认为第一步是在任何其他步骤之前实施的,并且可以在任何其他步骤中执行其他步骤,除非在其他步骤中该步骤中进一步列出了该顺序。例如,陈述了“步骤A、步骤B、步骤C、步骤D和步骤E”的权利要求应解释为意味着首先实施步骤A,最后实施步骤E,并且步骤B、C和D在步骤A和E中实施。它们可以以任何顺序执行,并且这些顺序仍然落入权利要求要求保护的过程的字面范围内。同样,可以重复给定的步骤或子步骤。

[0036] 水凝胶纤维的制备方法

[0037] 根据本发明的一些实施方式,提供了一种制备水凝胶纤维的方法,包括使包含单体、交联剂和光引发剂的原料在模具中接受光照射处理,从而获得水凝胶纤维。

[0038] 在一些实施方式中,所述单体、交联剂和光引发剂的质量比为500:(0.5-2):(5-15),例如为500:(0.8-1.5):(8-12)、500:(1-1.2):(10-11)或为500:1:10以及它们之间的任意值。

[0039] 在一些实施方式中,所述单体和光引发剂的摩尔比为(100-200):1,例如为(120-180):1、(140-160):1或(145-155):1以及它们之间的任意值。

[0040] 在一些实施方式中,所述单体为可聚合成弹性体的单体,其分子中具有-C(O)C=C-结构。

[0041] 在一些实施方式中,所述单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸和N-异丙基丙烯酰胺中的一种或多种。

[0042] 在一些实施方式中,所述单体为丙烯酸单体。

[0043] 在一些实施方式中,适用于本发明的交联剂可为本领域常见的交联剂,只要能满足使单体交联成具有网络结构的聚合物即可,例如所述交联剂包括表面带有多个碳碳双键的二氧化硅纳米粒子、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和聚乙二醇二丙烯酸酯中的一种或多种。

[0044] 在一些实施方式中,所述表面带有多个碳碳双键的二氧化硅粒子为乙烯基接枝的纳米二氧化硅颗粒,其由乙烯基三乙氧基硅烷水解得到。其制备方法例如将乙烯基三乙氧基硅烷加入去离子水中,搅拌一段时间,得到透明的乙烯基接枝的纳米二氧化硅颗粒的分散液。在一些实施方式中,可以分散液的形式使用交联剂,例如将上述制得的分散液与溶剂、单体和光引发剂混合。

[0045] 在一些实施方式中,所述光引发剂可为本领域常见的光引发剂,例如包括2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯和(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦中的一种或多种。

[0046] 在一些实施方式中,所述原料还包括溶剂。

[0047] 在一些实施方式中,将单体、交联剂和光引发剂与溶剂混合,制成用于制备水凝胶纤维的前驱体溶液。

[0048] 在一些实施方式中,单体、交联剂和光引发剂的总质量与溶剂的质量比为(5-8):(5-2),例如为5:5、6:4、7:3、8:2以及它们之间的任意值,例如为6.5:4.5。

- [0049] 在一些实施方式中,所述溶剂为水。
- [0050] 在一些实施方式中,所述溶剂还包括醇,可为一元醇或多元醇,例如包括甘油、乙醇、乙二醇、丙三醇和山梨醇中的一种或多种。
- [0051] 在一些实施方式中,所述醇占溶剂总质量的百分比为5-60%,例如为10%、20%、30%、40%、50%以及它们之间的任意值。
- [0052] 在一些实施方式中,所述溶剂为水和甘油的混合物。
- [0053] 甘油的引入不仅可以提高材料的抗冻性能和抗干燥性能,提高其在极端天气下的耐受性,还可以进一步改善材料的机械性能和拉伸性。
- [0054] 在一些实施方式中,所述模具的管径为1.5mm以下,优选为1mm以下。
- [0055] 在一些实施方式中,所述模具为透明的聚四氟乙烯管,管内径为1mm。
- [0056] 在一些实施方式中,所述光照射处理的时间为10-20min。
- [0057] 在一些实施方式中,所述光照射处理为紫外光照射处理。
- [0058] 在一些实施方式中,所述水凝胶纤维通过如下方法制备:
- [0059] 将包含单体、交联剂、光引发剂和任选的甘油的原料混合得到前驱体溶液;
- [0060] 将前驱体溶液注入模具中,并置于紫外光下照射处理10-20min;
- [0061] 照射结束后,去除模具,获得所述水凝胶纤维。
- [0062] 在目前的技术中,大多采用湿法纺丝法制备水凝胶纤维,这种方法对溶液粘度的要求较高。而对于本发明提出的模具辅助光聚合法,无论前体的粘度如何,都能适用,从而摆脱了粘度的限制,因此更加通用和简单,进一步扩展了用于制造导电纤维的材料组合范围,这对于制造纤维状水凝胶和有机水凝胶材料很重要。通过设计材料的成分,可以赋予水凝胶纤维不同的特性。例如,可以将单体、交联剂和光引发剂的混合物注入管状模具中,在紫外光下进行光聚合,然后可以获得高度可拉伸和自修复的水凝胶纤维。通过在溶液中加入适量的甘油,还可以实现具备可拉伸、自愈、抗冻、抗干燥性能的水凝胶纤维。此外,由于纤维的直径和长度取决于管状模具,因此可以精确控制纤维的尺寸。
- [0063] 水凝胶纤维
- [0064] 在一些实施方式中,还提供了根据本发明第一个方面所述的方法制备的水凝胶纤维。
- [0065] 本发明的水凝胶纤维尺寸可控,且可兼具可拉伸、自愈、抗冻、抗干燥性能中的一种或多种或全部。
- [0066] 复合导电纤维
- [0067] 在一些实施方式中,本发明提供了一种复合导电纤维,包括:
- [0068] 水凝胶纤维;
- [0069] 包覆在所述水凝胶纤维表面的导电层;以及任选地,
- [0070] 包覆在所述导电层表面的防水层。
- [0071] 在一些实施方式中,所述水凝胶纤维可以为根据本发明第一个方面所述的方法制备的水凝胶纤维、本发明第二个方面所述的水凝胶纤维、采用本领域中已知的方法制备的水凝胶纤维、或其它可获得的例如商购可得的水凝胶纤维。
- [0072] 在一些实施方式中,包覆在水凝胶纤维的表面的导电层可为完全包覆或不完全包覆,只要能实现导电功能即可。

[0073] 在一些实施方式中,所述导电层为可拉伸的导电层。

[0074] 在一些实施方式中,所述导电层在拉伸后不产生导电层的不连续。在一些实施方式中,所述导电层的连续不必须要求导电层物理形态上的连续完整,而是涉及导电层导电功能的保持。因此,“导电层在拉伸后不产生导电层的不连续”是指所述导电层在拉伸后不会失去导电功能,依然能够保持电流的流通。例如,在一些实施方式中,在拉伸后导电层可存在部分断裂,但能具有导电功能。

[0075] 在一些实施方式中,所述导电层通过在经拉伸的水凝胶纤维的表面包覆导电材料,然后使所述水凝胶纤维缩回而形成。

[0076] 在一些实施方式中,所述导电层材料包括纳米金属材料、碳纳米管、MXenes、液态金属中的一种或多种,优选包括银纳米线和多臂碳纳米管中的一种或多种。

[0077] 在一些实施方式中,在所述水凝胶纤维处于拉伸状态或非拉伸状态下,在所述导电层的表面形成防水层。

[0078] 在一些实施方式中,在经拉伸的水凝胶纤维的表面包覆导电材料后,可在使所述水凝胶纤维缩回之前或之后,使防水层材料包覆在导电层之外,形成所述防水层。

[0079] 在一些实施方式中,所述防水层材料包括聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚氨酯(PU)和聚甲基丙烯酸酯(PMA)中的一种或多种。

[0080] 在一些实施方式中,所述防水层材料包括聚二甲基硅氧烷(PDMS)。

[0081] 本发明通过在经拉伸的水凝胶纤维表面形成导电层,在水凝胶纤维缩回后可得到具有可拉伸性的导电层,所述可拉伸的导电层具有屈曲结构,确保了导电路径的可拉伸性,当复合导电纤维被拉伸时,导电层不会轻易断裂,仍然能够实现其功能性。

[0082] 本发明通过在导电层的表面形成防水层,防水层材料的疏水性可有效防止水分进入聚合物网络,确保纤维即使在潮湿环境下也能良好发挥作用。此外,防水层也是自修复的,因此可以实现整个导电纤维的机械自修复过程。此外,在防水层的保护下,还可以进一步增强导电纤维的电稳定性。

[0083] 复合导电纤维的制备方法

[0084] 在一些实施方式中,提供了一种复合导电纤维的方法,包括:

[0085] 提供水凝胶纤维;

[0086] 在所述水凝胶纤维的表面形成导电层;以及任选地,

[0087] 在所述导电层的表面形成防水层。

[0088] 在一些实施方式中,所述水凝胶纤维为商购的水凝胶纤维,或根据本发明第一个方面所述的方法制备。

[0089] 在一些实施方式中,通过在所述水凝胶纤维的表面包覆导电材料形成所述导电层。

[0090] 在一些实施方式中,通过将包含导电材料的溶液涂覆在所述水凝胶纤维的表面,或将所述水凝胶纤维浸入到包含导电材料的溶液中,从而在所述水凝胶纤维的表面包覆导电材料。

[0091] 在一些实施方式中,对表面包覆了导电材料的水凝胶纤维进行干燥处理。干燥处理的时间例如为30s-3min,干燥处理的温度例如为50-80°C。

[0092] 在一些实施方式中,所述方法还包括:

- [0093] 在所述水凝胶纤维的表面包覆导电材料之前,对所述水凝胶纤维施加拉力进行拉伸处理,以得到经拉伸的水凝胶纤维;
- [0094] 在所述水凝胶纤维的表面包覆导电材料之后,释放所施加的拉力,在水凝胶纤维的表面形成可拉伸的导电层。
- [0095] 在一些实施方式中,在所述水凝胶纤维的表面形成导电层包括:
- [0096] 对所述水凝胶纤维施加拉力进行拉伸处理,以得到经拉伸的水凝胶纤维;
- [0097] 在经拉伸的水凝胶纤维表面包覆导电材料;
- [0098] 释放所施加的拉力,在水凝胶纤维的表面形成可拉伸的导电层。
- [0099] 在一些实施方式中,通过在导电层的表面包覆防水层材料形成所述防水层。
- [0100] 在一些实施方式中,通过将包含防水层材料的溶液涂覆在所述导电层的表面,或将所述包含导电层的水凝胶纤维浸入到包含防水层材料的溶液中,从而在所述导电层的表面包覆防水层材料。
- [0101] 在一些实施方式中,对表面包覆了防水层材料的纤维进行干燥处理。干燥处理的时间例如为50~80°C,干燥处理的温度例如为5-10min。
- [0102] 在一些实施方式中,在所述水凝胶纤维处于拉伸状态或非拉伸状态下,在所述导电层的表面形成防水层。
- [0103] 在一些实施方式中,在经拉伸的水凝胶纤维的表面包覆导电材料后,可在使所述水凝胶纤维缩回之前或之后,使防水层材料包覆在导电层之外,形成所述防水层,可得到可拉伸或不可拉伸的防水层。
- [0104] 在一些实施方式中,提供了一种制备所述复合导电纤维的方法,包括:
- [0105] 使包含单体、交联剂、光引发剂和任选的甘油的原料在模具中接受光照处理,得到水凝胶纤维;
- [0106] 在所述水凝胶纤维的表面形成导电层;以及任选地,
- [0107] 在所述导电层的表面形成防水层。
- [0108] 在一些实施方式中,提供了一种制备所述复合导电纤维的方法,包括:
- [0109] 将包含单体、交联剂、光引发剂和任选的甘油的原料混合得到前驱体溶液;
- [0110] 将前驱体溶液注入模具中,并置于紫外光下照射处理10-20min;
- [0111] 照射结束后,去除模具,得到水凝胶纤维;
- [0112] 在所述水凝胶纤维的表面形成导电层;
- [0113] 在所述导电层的表面形成防水层。
- [0114] 在一些实施方式中,提供了一种制备所述复合导电纤维的方法,包括:
- [0115] 使包含单体、交联剂、光引发剂和任选的甘油的原料在模具中接受光照处理,得到水凝胶纤维;
- [0116] 对所述水凝胶纤维施加拉力进行拉伸处理,以得到经拉伸的水凝胶纤维;
- [0117] 在经拉伸的水凝胶纤维表面包覆导电材料;
- [0118] 释放所施加的拉力,在水凝胶纤维的表面形成可拉伸的导电层;
- [0119] 在所述导电层的表面包覆防水层材料形成防水层。
- [0120] 在一些实施方式中,提供了一种制备所述复合导电纤维的方法,包括:
- [0121] 使包含单体、交联剂、光引发剂和任选的甘油的原料在模具中接受光照处理,得到

水凝胶纤维；

[0122] 对所述水凝胶纤维施加拉力进行拉伸处理,以得到经拉伸的水凝胶纤维;

[0123] 在经拉伸的水凝胶纤维表面包覆导电材料;

[0124] 在所述导电层的表面包覆防水层材料形成防水层;

[0125] 释放所施加的拉力,在水凝胶纤维的表面形成可拉伸的导电层及防水层。

[0126] 图1示出了根据本发明的一些实施方式制备复合导电纤维的过程:

[0127] 将包含单体、交联剂、光引发剂和任选的甘油的原料混合得到前驱体溶液;

[0128] 将前驱体溶液注入模具中,并置于紫外光下照射处理15min;

[0129] 照射结束后,去除模具,得到水凝胶纤维(SSH);

[0130] 对所述水凝胶纤维施加拉力使其发生拉伸应变,以得到经拉伸的水凝胶纤维;

[0131] 通过浸涂的方法在经拉伸的水凝胶纤维的表面形成包含银纳米线(AgNWs)的导电层(AgNWs层);

[0132] 释放所施加的拉力,在水凝胶纤维的表面形成可拉伸的导电层;

[0133] 通过浸涂的方法在导电层的表面形成包含聚二甲基硅氧烷(PDMS)的防水层,制备得到复合导电纤维(SSH/AgNWs/PDMS)。

[0134] 应用

[0135] 在一些实施方式中,提供了根据本发明所述的水凝胶纤维或根据本发明所述的复合导电纤维在纺织品或可穿戴电子产品中的应用。

[0136] 纺织品

[0137] 在一些实施方式中,提供了一种纺织品,其通过本发明所述的复合导电纤维制备而成。

[0138] 在一些实施方式中,所述纺织品包括抗静电纺织品、防电磁辐射纺织品、传感器纺织品和军工纺织品中的至少一种。

[0139] 可穿戴电子产品

[0140] 在一些实施方式中,提供了一种可穿戴电子产品,其通过本发明所述的复合导电纤维制备而成。

[0141] 本发明的复合导电纤维可具有超高拉伸性、优异的自修复能力、良好的电稳定性和多环境耐受性等中的一种或多种或全部,特别适合用于制备抗静电纺织品、防电磁辐射纺织品、智能纺织品、军工纺织品等纺织品以及可穿戴电子产品。

[0142] 实施例

[0143] 在本发明的实施例中,通过将切割后的纤维断面重新拼接到一起后放置一段时间来使其自愈合,进而对愈合后的纤维进行测试。

[0144] 实施例1

[0145] 制备水凝胶纤维

[0146] 将水4mL、丙烯酸单体6g、乙烯基接枝的纳米二氧化硅颗粒的分散液(将0.253g乙烯基三乙氧基硅烷加入2mL去离子水中,搅拌12h后,从得到的溶液中取出95μL使用)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮0.12g混合得到前驱体溶液,其中溶剂:单体:交联剂:光引发剂的质量比=333:500:1:10。

[0147] 将前驱体溶液注入模具(透明聚四氟乙烯管,内径为1mm,外径为2mm)中,并置于紫

外光下照射处理15min(紫外光波长为365nm,光强为2mW/cm²)；

[0148] 照射结束后,去除模具,得到水凝胶(SSH)纤维(长度约6cm,直径0.95mm)。

[0149] 以该实施例制备的SSH纤维为样本,分别测定原始SSH纤维,以及在常温下切割愈合10min、30min、1h、4h和12h后的SSH纤维的应力-应变曲线,结果如图2所示。由图2可以看出,水凝胶(SSH)纤维表现出优异的拉伸性(最大应变超过1100%)和自愈能力。在常温切割愈合12h后,愈合后的SSH纤维可以达到较高的断裂强度和应变愈合效率(强度为88.2%,应变为98.8%)。

[0150] 实施例2

[0151] 制备复合导电纤维

[0152] 将实施例1制备的SSH纤维拉伸至发生100%的拉伸应变,在经拉伸的SSH纤维表面浸涂Ag NWs,然后缩回,形成包含导电层的水凝胶纤维(SSH/AgNWs纤维)；

[0153] 在SSH/AgNWs纤维的表面浸涂PDMS,获得包含防水层的复合导电纤维(SSH/AgNWs/PDMS纤维)。

[0154] 实施例1制备的SSH纤维、以及该实施例中的SSH/AgNWs纤维和SSH/AgNWs/PDMS纤维的照片和横截面SEM图像如图3所示。

[0155] 图4显示了本实施例制备的SSH/AgNWs/PDMS纤维的电性能和机械性能的自愈合情况。

[0156] 图4(a)显示了SSH/AgNWs/PDMS纤维在切割前和愈合后的电阻变化。由图可以看出,所制备的SSH/AgNWs/PDMS纤维显示出低至0.77Ω/cm的电阻,经计算纤维的电导率为 4.7×10^6 S/m。纤维被切断后(20min处),立即失去导电性。将断裂的两段纤维重新连接后(50min处),由于导电AgNWs层的重建,电阻瞬间降低,电导率在1秒内恢复到 4.4×10^6 S/m,表明本发明的复合纤维具有优异的电自愈合能力。

[0157] 图4(b)显示了在不同的切割/愈合循环(愈合时间12h)后纤维电阻的变化。即使经过五个切割/愈合循环,纤维的电导率仍然能保持原始值的30%。表明本发明的纤维具有优异的电自愈合能力。

[0158] 图4(c)显示了在切割前和在不同的切割/愈合循环(愈合时间12h)后纤维的应力-应变曲线。原始纤维(切割前)的断裂强度为1.2MPa,足以用于最重要的电子纺织品应用。将断裂的两段纤维重新连接12h后,断裂应变恢复到原来应变的66%,而断裂强度恢复到原来的73%。经过五次切割/修复循环后,断裂强度和应变保持其原始值的54%和23%。表明本发明的纤维具有优异的机械自愈合能力。

[0159] 图4(d)显示了在不同的拉伸(拉伸应变为50%)/释放循环周期后,切割前和愈合后的纤维的相对电阻变化。图4(e)显示了在不同的拉伸(拉伸应变为100%)/释放循环周期后,切割前和愈合后的纤维的相对电阻变化。由图可以看出,原始纤维导体可以在50%应变下重复拉伸/释放测试100次循环中保持较低的相对电阻变化(图4d)。随着应变从50%增加到100%,相对电阻变化更大。愈合后,尽管在100次循环后,在100%应变下,愈合后的光纤导体的相对电阻增加了近一个数量级,但电阻仍保持低于10Ω/cm(图4e)。拉伸状态下稳定的电性能对于应用于可拉伸电子产品的电导体至关重要。本发明所制备的SSH/AgNWs/PDMS纤维导体在从零拉伸到其预应变100%时仍然可以保持稳定的导电性。更重要的是,在实现结构损伤的愈合后,稳定的电性能也可以恢复。

[0160] 图5显示了实施例2制备的SSH/AgNWs/PDMS纤维的防水性能。图5(a)显示了在滴水的情况下以实施例2制备的复合纤维作为连接器为LED供电的照片。由图可以看出,即使有几滴水滴落在光纤表面,LED灯也能保持相同的亮度。图5(b)显示了切割前和愈合后(愈合时间12h)的纤维在水中随着时间的相对电阻变化。由图可以看出,将纤维浸入水中6小时后,切割前的纤维和愈合后的纤维的电阻分别仅增加了2.0%和6.5%。但如果沒有PDMS护套,纤维会急剧膨胀并失去导电性。在涂上可修复和疏水的PDMS后,SSH/AgNWs/PDMS纤维的表面也变得疏水。本发明的复合导电纤维具有优异的防水性能,可在潮湿环境下使用。

[0161] 实施例3

[0162] 按照与实施例1类似的方法制备水凝胶纤维,不同之处在于:交联剂为N,N-二甲基双丙烯酰胺,单体、交联剂和光引发剂的总质量与溶剂的质量之比(单体+交联剂+光引发剂):溶剂=6:4,其中单体:交联剂:光引发剂的摩尔比=1×10⁴:1:100。制备得到水凝胶纤维G0-PAA。

[0163] 实施例4

[0164] 按照与实施例3类似的方法制备水凝胶纤维,不同之处在于溶剂为水和甘油的混合物,溶剂中甘油的质量含量为10%。制备得到含甘油的水凝胶纤维G1-PAA。

[0165] 实施例5

[0166] 按照与实施例4类似的方法制备水凝胶纤维,不同之处在于溶剂中甘油的质量含量为30%。制备得到含甘油的水凝胶纤维G3-PAA。

[0167] 实施例6

[0168] 按照与实施例4类似的方法制备水凝胶纤维,不同之处在于溶剂中甘油的质量含量为50%。制备得到含甘油的水凝胶纤维G5-PAA。

[0169] 图6显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维的拉伸性和自愈能力。图6(a)显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维的应力-应变曲线,由图可以看出,随着甘油含量的增加,纤维的机械强度从0.21MPa的断裂应力显著提高0.49MPa,同时最大应变从770%增加到2450%。图6(b)显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维在切割前和愈合12h后的应力-应变曲线,其中曲线0和0'表示实施例3的G0-PAA纤维切割前的应力-应变曲线,曲线1和1'表示实施例4的G1-PAA纤维切割前的应力-应变曲线,曲线3和3'表示实施例5的G3-PAA纤维切割前的应力-应变曲线,曲线5和5'表示实施例6的G5-PAA纤维切割前的应力-应变曲线。由图可以看出,所有含甘油的水凝胶纤维在被切割并重新愈合12h后均表现出很高的愈合效率,愈合后表现出超过95%的原始应力以及超过85%原始应变。然而,我们应该注意到,愈合后的实施例3的纤维的应力-应变曲线显示出异常高的断裂应力。这应该归因于该纤维在12小时的愈合期间脱水,导致聚合物网络收缩和交联密度增加。

[0170] 图7显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维的抗冻性能。图7(a)显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维在-20℃放置12h的照片;图7(b)显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维在-40℃放置12h的照片;所有的水凝胶纤维在初始时都是高度透明的。但实施例3的纤维在-20℃放置12h后会变成白色不透明,说明甘油的存在可以阻止纤芯内部冰晶的形成,起到抗冻效果。而在-40℃下放置12h后,只有G5-PAA纤维可以保持透明,说明甘油越多,抗冻效果越好。

[0171] 图7(c)显示了实施例6的水凝胶纤维在不同温度(室温(RT)20°C、-20°C、-40°C)下随着愈合时间变化的应力愈合效率。图7(d)显示了实施例3的水凝胶纤维在不同温度下随着愈合时间变化的应力愈合效率;图7(e)显示了实施例6的水凝胶纤维在不同温度下随着愈合时间变化的应变愈合效率。图7(f)显示了实施例3的水凝胶纤维在不同温度下随着愈合时间变化的应变愈合效率。在室温、-20°C和-40°C下,愈合后的G5-PAA纤维的断裂应力随着愈合时间的延长而不断增加,12h后应力愈合效率分别达到96%、71%和57%。同样,愈合后的G5-PAA纤维的断裂应变在室温下的前1小时显示出更快的愈合速度,愈合效率为68%。12h后,G5-PAA纤维在室温、-20°C和-40°C下的愈合效率分别为80%、78%和78%左右。对于G0-PAA纤维,在低于零度时应变的愈合效率86%显着降低到-20°C时的63%, -40°C时为54%。上述结果表明G5-PAA纤维在零度以下的低温表现出比G0-PAA纤维更好的愈合性能,这是由于G5-PAA纤维在零度以下的愈合过程中形成的冰晶较少,使得聚合物链将自由移动以重建氢键。

[0172] 图8显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维的抗干燥性能。图8(a)显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维在室温(湿度64%)和干燥条件(湿度8%)下随时间的重量比变化,其中W₀为初始状态水凝胶纤维的重量,W_t为测试时间为t时的水凝胶纤维的重量。G0-PAA纤维的重量比在前10个小时迅速下降,而G5-PAA纤维仅显示轻微下降。7天(168小时)后,G5-PAA纤维在室温下仅损失约5%的重量比,在干燥条件下损失<15%。但对于G0-PAA纤维,在室温和干燥条件下的重量比分别为61%和64%。

[0173] 图8(b)显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维在室温(湿度64%)下分别放置12h和7天后的模量变化。7天后,G0-PAA纤维的弹性模量在室温下变为其原始值的12.5倍,而G5-PAA的弹性模量在室温条件下仅增加其原始值的80%。

[0174] 图8(c)显示了实施例3、4、5、6的不同甘油含量的水凝胶纤维在干燥条件下放置12h和7天后的模量变化。在湿度为8%的极端干燥条件下,G0-PAA纤维变硬变脆,模量高达其原始值的247倍,而G5-PAA的弹性模量仅增加了7倍。

[0175] 图8(d)显示了实施例6制备的水凝胶纤维分别在原始和弯曲状态在干燥条件下放置7天后的照片。图8(e)显示了实施例3制备的水凝胶纤维分别在原始和弯曲状态在干燥条件下放置7天后的照片。一旦纤维在干燥条件下弯曲7天后,G0-PAA纤维很容易断裂,而G5-PAA纤维仍然柔韧且弯曲后无任何裂纹。

[0176] 上图表明,G5-PAA纤维在室温和干燥条件下具有良好的抗干燥性能。

[0177] 实施例7

[0178] 将实施例3制备的G0-PAA纤维拉伸至发生100%的拉伸应变,在经拉伸的G0-PAA纤维表面浸涂AgNWs,形成包含导电层的纤维(G0-PAA/AgNWs纤维)。

[0179] 实施例8

[0180] 将实施例6制备的G5-PAA纤维拉伸至发生100%的拉伸应变,在经拉伸的G5-PAA纤维表面浸涂AgNWs,形成包含导电层的纤维(G5-PAA/AgNWs纤维)。

[0181] 图9显示了实施例8的G5-PAA/AgNWs纤维的导电性、抗冻性和自愈能力。图9(a)显示了实施例7的G0-PAA/AgNWs纤维和实施例8的G5-PAA/AgNWs纤维在室温下在25%和50%应变下,相对电阻随着拉伸/释放循环的变化。其中,ΔR为测试状态下电阻变化值。ΔR=R_t-R₀,其中R_t为t循环次数下相应拉伸状态下的电阻值,R₀为初始时未拉伸状态下的电阻

值。经测实施例8制备的G5-PAA/AgNWs纤维显示出低至 $2.27\Omega/cm$ 电阻。重要的是,即使没有PDMS防水层,G5-PAA/AgNWs纤维也可以保持稳定的导电路径,当纤维以25%和50%的应变在室温下进行拉伸/释放循环时,相对电阻变化小于0.5。表明了含甘油的导电纤维具有良好的导电性能。

[0182] 图9(b)显示了实施例7的G0-PAA/AgNWs纤维和实施例8的G5-PAA/AgNWs纤维在-20°C下在25%和50%应变下,相对电阻随着拉伸/释放循环的变化。在应变为50%时,不含甘油的G0-PAA/AgNWs纤维的电导率在前20次循环内迅速下降。一旦导电纤维被拉伸25%或50%,不含甘油的G0-PAA/AgNWs纤维的导电路径就会被破坏。然而,在-20°C的低温下,G5-PAA/AgNWs纤维在25%和50%应变的拉伸/释放循环中仍表现出稳定的相对电阻<0.5。这一结果也证明了含甘油的导电纤维具有良好的抗冻性能。

[0183] 图9(c)显示了实施例8的G5-PAA/AgNWs纤维在切割前和愈合后的电阻变化。一旦纤维被切割,电阻会显著增加,当切割界面重新接触时,电阻会在1秒内下降到与原始值相同的数据级。图9(d)显示了实施例8的G5-PAA/AgNWs纤维在切割前和在室温及-60°C愈合后的应力-应变曲线。愈合12h后,导电纤维的拉伸性可恢复其原始应变的80%,而应力可恢复58%。此外,导电纤维的机械强度可以在低于零的温度下自愈,拉伸性的愈合效率超过80%。

[0184] 图9(e)显示了在室温下在25%应变下,切割愈合12后的实施例8的G5-PAA/AgNWs纤维的相对电阻随着拉伸/释放循环的变化。愈合后的纤维的相对电阻在25%应变下的前10次循环中快速增加,在其他90次循环中略有增加。尽管电阻不断增加,但愈合后的纤维的相对电阻变化仍小于1,表明在25%应变下,愈合后导体的导电路径是稳定的。

[0185] 由此,表明含甘油的导电纤维还具有良好的电自愈能力。

[0186] 应当注意的是,以上所述的实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述,但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇,而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改,以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例,但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例,相反,本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。

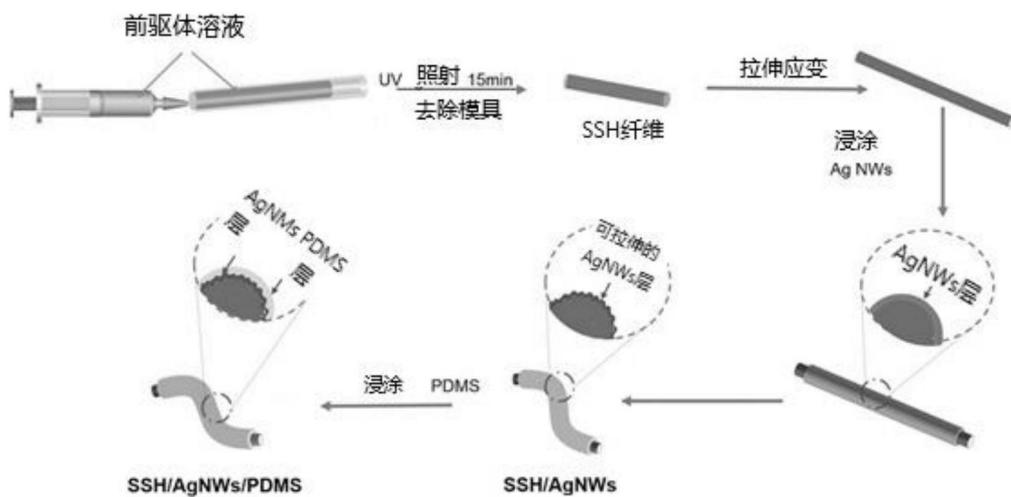


图1

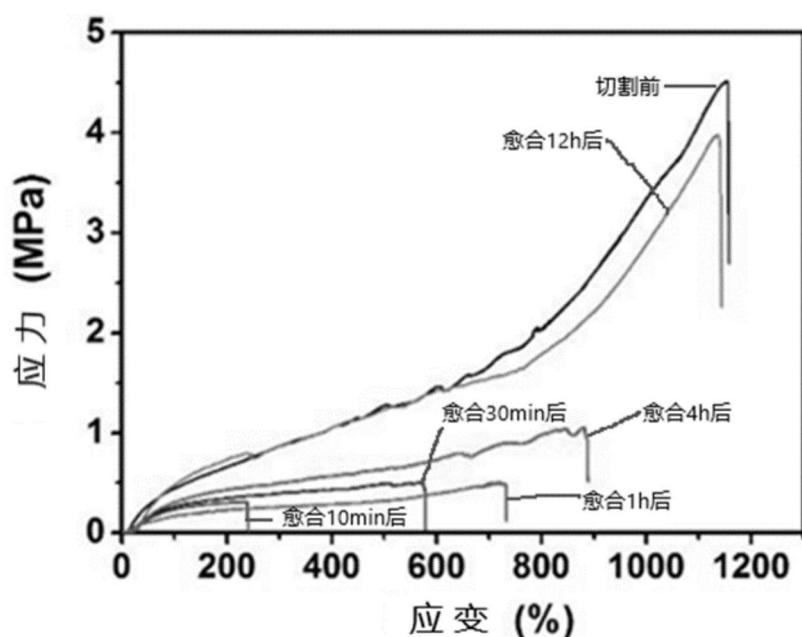


图2

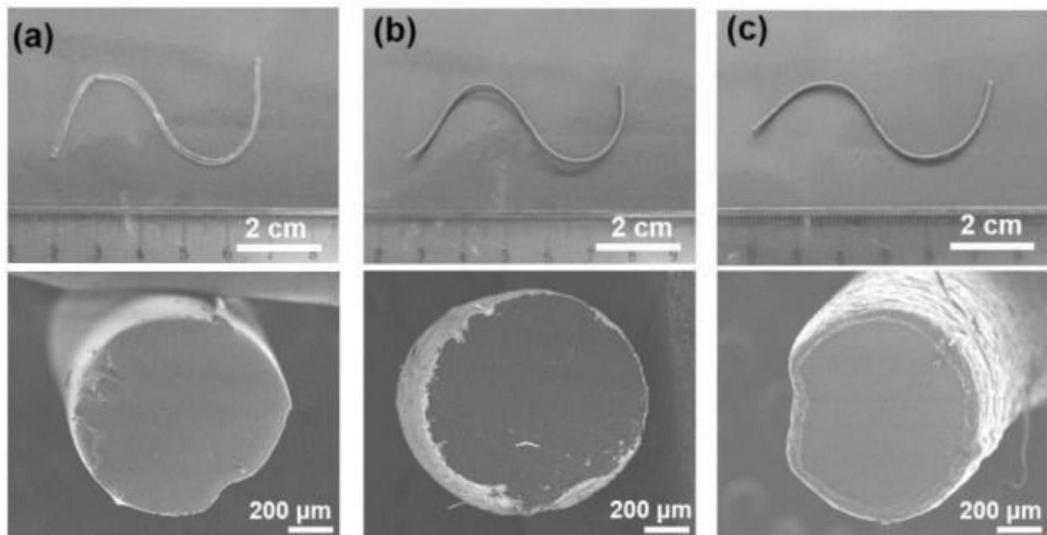


图3

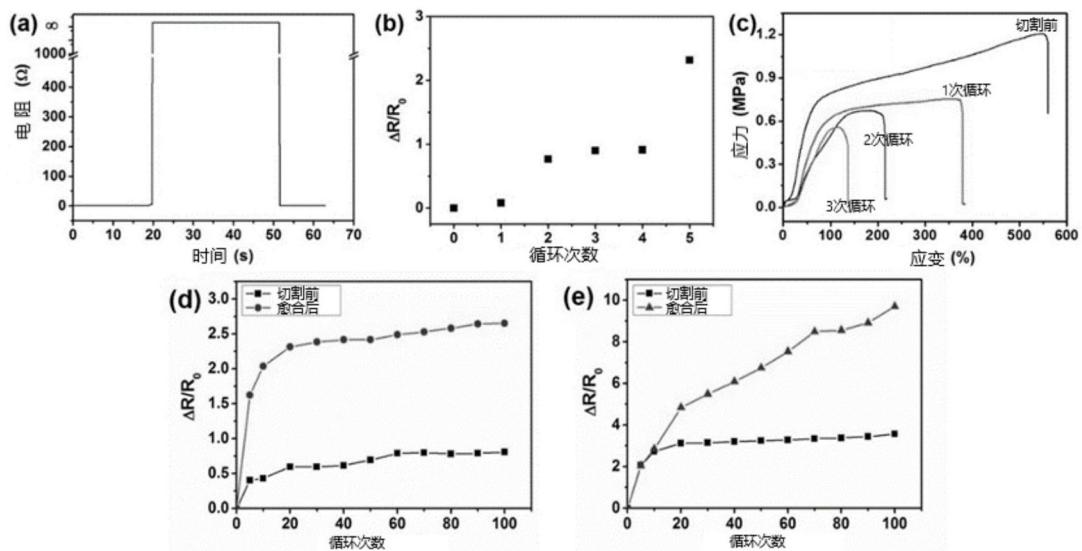


图4

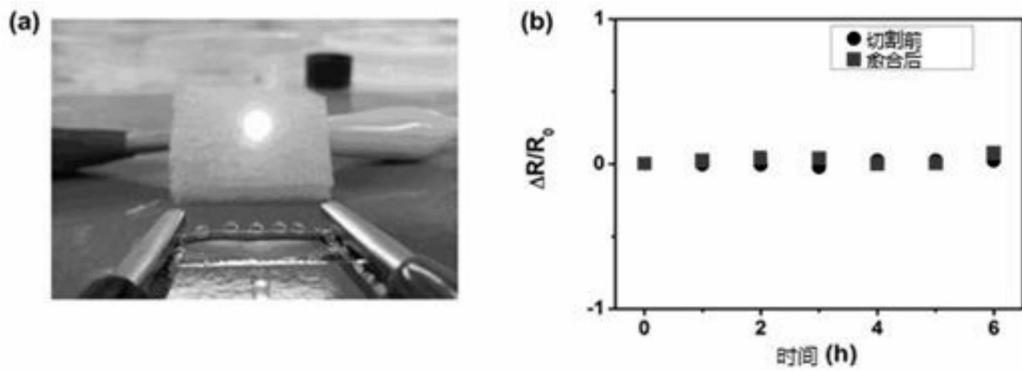


图5

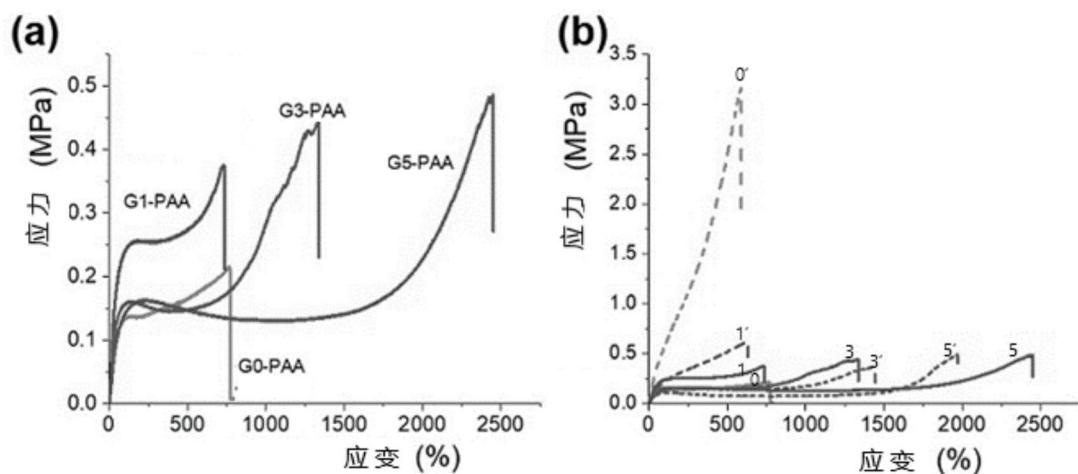


图6

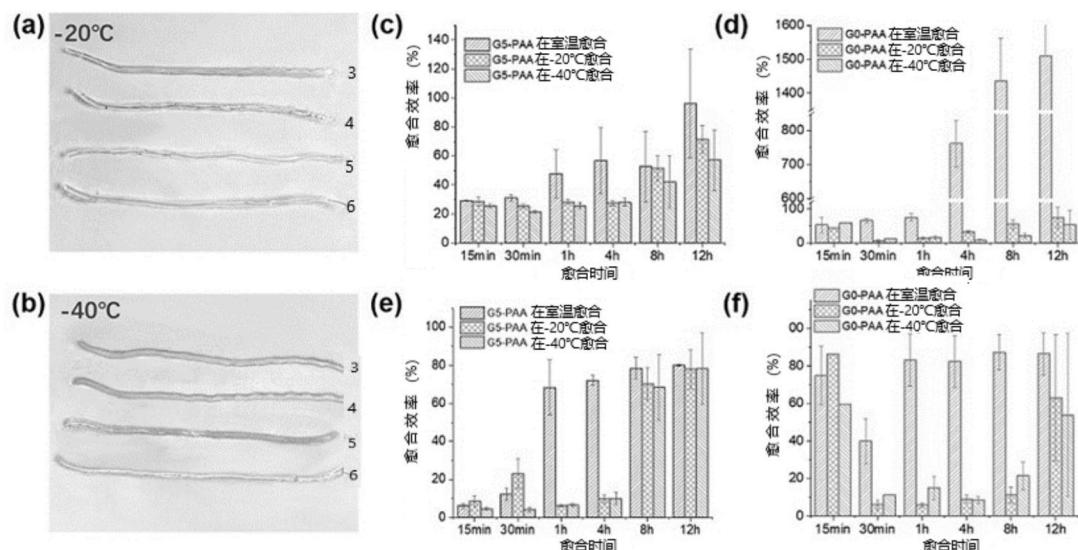


图7

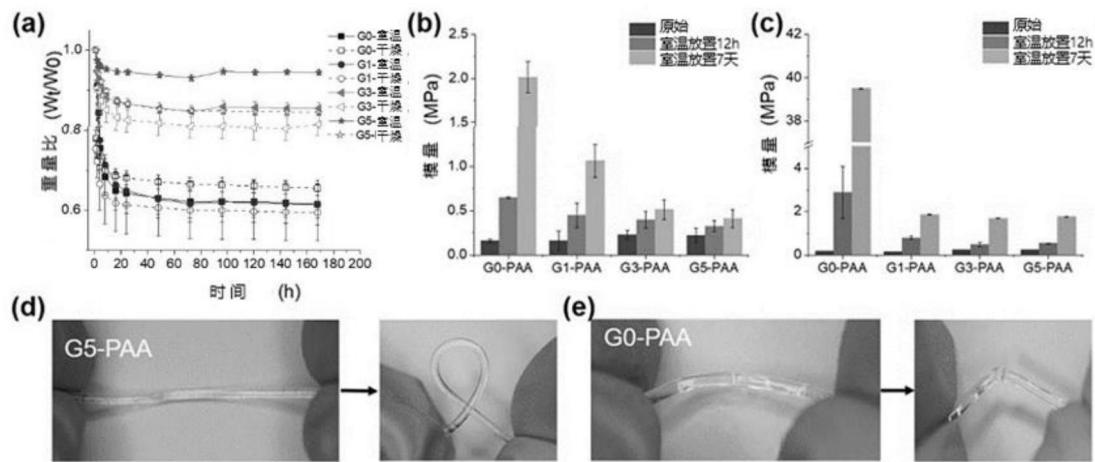


图8

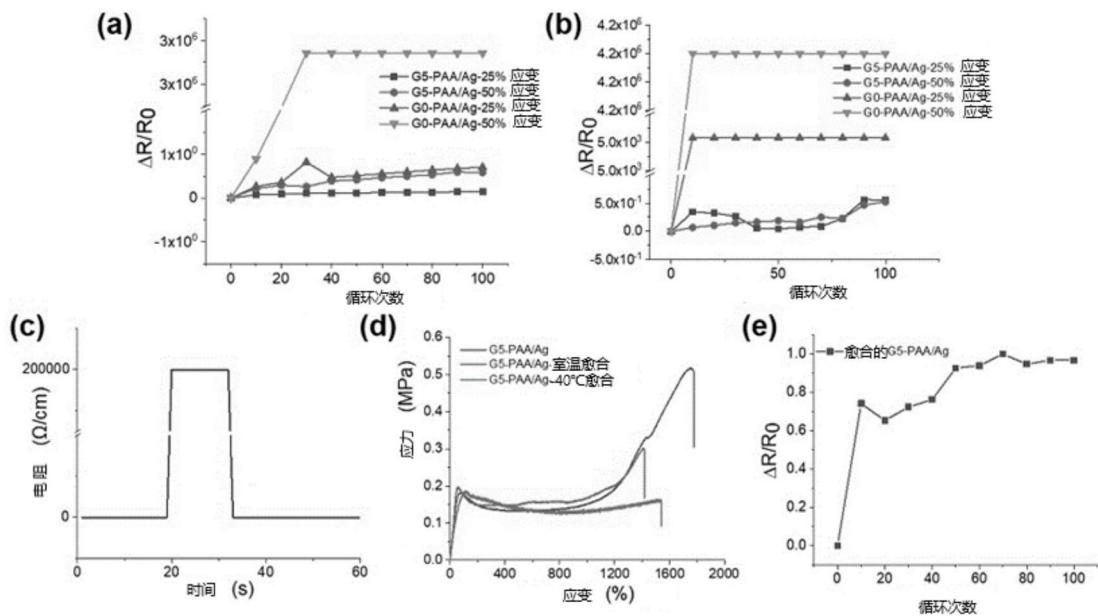


图9