



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110415889 A

(43)申请公布日 2019.11.05

(21)申请号 201910601882.X

C08K 3/38(2006.01)

(22)申请日 2019.07.05

C08J 5/18(2006.01)

(71)申请人 复旦大学

地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号

(72)发明人 李卓 唐淼

(74)专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 张磊

(51)Int.Cl.

H01B 13/00(2006.01)

C08L 83/04(2006.01)

C08K 3/08(2006.01)

C08K 7/06(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C08K 7/24(2006.01)

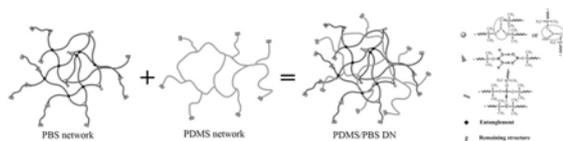
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种基于超分子双网络结构的自修复电极材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种自修复电极材料,具体涉及一种基于超分子双网络结构的自修复电极材料的制备方法。在本发明中,制备自修复电极材料的合成方法简单高效,材料具有生物相容性,不仅具有自修复的机械性质和流变性质,同时能带动导电网络自修复,并且这一过程没有任何限制,不需要外界刺激,可以在任何温度下进行。本方法可以通过改变两种网络的配比,使得材料性能可控,从而使其具有针对性的应用。本方法制得的自修复材料在常温下能够在25分钟内完全恢复电学性能本方法制得的自修复材料同时具备自黏附性,便于和导电材料复合制备贴合皮肤的人体电极材料。



1. 一种基于超分子双网络结构的自修复电极材料的制备方法,其特征在于具体步骤如下:

(1) 称取1-10 mg硼酸和1~10 g羟基封端的聚二甲基硅氧烷加入到反应瓶中,充分搅拌,使硼酸完全分散,得到硼酸混合物;

(2) 称取0.1-1g交联剂和1~10 g商用硅胶加入到反应瓶中,充分搅拌,使交联剂完全分散,得到商用硅胶混合物;

(3) 在保持搅拌的情况下,把步骤(2)得到的商用硅胶混合物逐滴加入到步骤(1)得到的硼酸混合物中,在真空烘箱中于115-125℃反应6-24h,反应结束后将反应瓶冷却至室温,得到无色透明的固体,为弹性体;

(4) 对基底进行疏水化处理,即将1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基三氯硅烷溶解在正己烷中配成2-5mol/mL的溶液,将基底浸泡其中1h,拿出后干燥,然后放在150℃下干燥1小时;

(5) 将导电网络溶液均匀涂在步骤(4)处理后的基底上,形成几微米的薄膜,放在真空烘箱中干燥,得到纳米级厚度的导电薄膜;

(6) 把步骤(4)得到的弹性体覆盖在步骤(5)得到的导电薄膜上,使导电薄膜覆盖在弹性体下表面,然后揭下来,就得到表面覆有导电网络的导电复合材料,或将导电网络与弹性体充分混合后,固化得到各向同性的导电复合材料,所述导电复合材料即为自修复电极材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于步骤(1)和步骤(2)中所述反应瓶为10~100 mL。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述聚二甲基硅氧烷分子量为7.7 kg/mol-117 kg/mol。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于步骤(4)中所述基底为硅片或玻璃板中任一种。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于步骤(5)中所述导电网络溶液为金属颗粒、金属线、金属片、碳纳米材料或导电陶瓷材料中任一种。

## 一种基于超分子双网络结构的自修复电极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚二甲基硅氧烷弹性体基自修复电极材料,具体涉及一种基于超分子双网络结构的自修复电极材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,柔性器件因其具有柔性、轻薄等特性,在生物医学、能量存贮与转换器件、可穿戴设备、医用传感器、便携设备等领域广泛研究。但是现有的柔性器件材料可拉伸性能、电学性能较差,柔性电子器件的失效很多源自机械损伤,一方面严重限制了器件的寿命,另一方面导致越来越多的电子垃圾。为了解决以上问题,自修复材料因具有应用于柔性可拉伸电子装置的潜力,而且能够模拟人类皮肤的自愈合性质而显得至关重要。目前的自修复材料有两大类,一类是外部自修复材料,需要预先植入自修复媒介,然而媒介的添加一方面有可能阻碍导电通路使得导电性能下降,另一方面对愈合的位置有指定性而非随机愈合,并且自修复的循环次数有限;另一类是内部自修复材料,利用体系内可回复的共价键(如二硫键),或动态相互作用(如氢键)完成自修复,但是聚合物基体自修复后无法保证其仍具备可拉伸性,聚合物基体中纳米结构的自修复是保证导电网络自修复的关键。因此进一步研究开发一种具有优异机械性能,同时具有自修复性能的电极材料是目前亟需解决的问题。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于克服现有自修复电极材料的不足,提供一种基于超分子双网络结构的自修复电极材料的制备方法。

[0004] 本发明提出的一种基于超分子双网络结构的自修复电极材料的制备方法,与其他自修复电极材料制备方法相比其优势是:合成方法简单高效且材料具有生物相容性,电极材料不仅具有优异的自修复机械性质和流变性质,同时基体网络自修复能带动导电网络自修复,并且这一过程没有任何限制,不需要外界刺激,可以在任何温度下进行。

[0005] 本发明提出的一种基于超分子双网络结构的自修复电极材料的制备方法,具体步骤如下:

(1)称取1-10 mg硼酸和1~10 g羟基封端的聚二甲基硅氧烷加入到反应瓶中,充分搅拌,使硼酸完全分散,得到硼酸混合物;

(2)称取0.1-1g交联剂和1~10 g商用硅胶加入到反应瓶中,充分搅拌,使交联剂完全分散,得到商用硅胶混合物;

(3)在保持搅拌的情况下,把步骤(2)得到的商用硅胶混合物逐滴加入到步骤(1)得到的硼酸混合物中,在真空烘箱中于115-125℃反应6-24h,反应结束后将反应瓶冷却至室温,得到无色透明的固体,为弹性体;

(4)对基底进行疏水化处理,即将1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷溶解在正己烷中配成2-5mol/mL的溶液,将基底浸泡其中1h,拿出后干燥,然后放在150℃下干燥1小时;

(5) 将导电网络溶液均匀涂在步骤(4)处理后的基底上,形成几微米的薄膜,放在真空烘箱中干燥,得到纳米级厚度的导电薄膜;

(6) 把步骤(4)得到的弹性体覆盖在步骤(5)得到的导电薄膜上,使导电薄膜覆盖在弹性体下表面,然后揭下来,就得到表面覆有导电网络的导电复合材料,或将导电网络与弹性体充分混合后,固化得到各向同性的导电复合材料,所述导电复合材料即为自修复电极材料。

[0006] 本发明中,步骤(1)和步骤(2)中所述反应瓶为10~100 mL。

[0007] 本发明中,步骤(1)中所述聚二甲基硅氧烷分子量为7.7 kg/mol-117 kg/mol。

[0008] 本发明中,步骤(4)中所述基底为硅片或玻璃板等各种拥有平整平面的材料中任一种。

[0009] 本发明中,步骤(5)中所述导电网络溶液为金属颗粒、金属线、金属片、碳纳米材料(包括炭黑,碳纳米管,石墨烯,还原氧化石墨烯)或导电陶瓷材料等中任一种。

[0010] 本发明与现有的制备自修复电极材料方法相比,具有如下优点:

1、本发明提出的一种基于超分子双网络结构的自修复电极材料的制备方法。合成方法简单高效,材料具有生物相容性,不仅具有自修复的机械性质和流变性质,同时基体网络自修复能带动导电网络自修复,并且这一过程没有任何限制,不需要外界刺激,可以在任何温度下进行。

[0011] 2、本方法可以通过改变两种网络结构的配比,使得材料性能可控,从而使其具有针对性的应用。

[0012] 3、本方法制得的自修复材料在常温下能够在25分钟内完全恢复电学性能

4、本方法制得的自修复材料同时具备自黏附性,便于和导电材料复合制备贴合皮肤的人体电极材料。

## 附图说明

[0013] 图1是制备聚硼硅烷/聚二甲基硅氧烷复合材料的网络结构示意图。

[0014] 图2是PDMS, PBS, PDMS/PBS的红外谱图。

[0015] 图3是实验实施例1制备的自修复复合材料的照片。

[0016] 图4是实施例1中用到的导电材料制备成自修复可拉伸天线,其谐振频率随拉伸应变的变化及其自修复效果。

[0017] 图5是实施例1中得到的导电材料测出的人体心电图。

## 具体实施方式

[0018] 以下结合具体实施例对上述方案做进一步说明。应理解,这些实施例是用于说明本发明而并不限于限制本发明的范围。实施例中采用的实施条件可以根据具体厂家的条件做进一步调整,未注明的实施条件通常为常规实验中的条件。

[0019] 下面结合实施例详细说明本发明,应当理解,此处所描述的举例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0020] 实施例1

(1) 称取硼酸和羟基封端的聚二甲基硅氧烷,以1:1的质量比加入到反应瓶中,充分搅

拌,使硼酸完全分散,得到硼酸混合物;

(2)称取0.2g商用硅胶的交联剂和2g 商用硅胶加入到反应瓶中,充分搅拌,使交联剂完全分散,得到商用硅胶混合物;

(3)在保持搅拌的情况下,把步骤(2)得到的商用硅胶混合物以10 wt%比例逐滴加入到步骤(1)得到的硼酸混合物中,在真空烘箱中于120°C反应24 h,反应结束后,将反应瓶冷却至室温,得到无色透明的固体,即为弹性体;

(4)对基底进行疏水处理,即将1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷溶解在正己烷中配成2-5mol/mL的溶液,将基底浸泡其中1 h,拿出后干燥,然后放在150°C下烘烤1小时。

[0021] (5)将导电网络溶液均匀涂在步骤(4)处理后的基底上,形成几微米的薄膜放在真空烘箱中干燥,得到纳米级厚度的导电薄膜;把步骤(3)得到的弹性体覆盖在纳米级的导电薄膜上,使导电薄膜覆盖在弹性体下表面,然后揭下来,就可以得到表面覆有导电网络的导电复合材料;或者将弹性体与导电银片材料以1比3重量比进行复合,得到导电复合材料。

[0022] 实施例2:与实施例1相同,步骤(1)中所述聚二甲基硅氧烷分子量为85 kg/mol。

[0023] 实施例3:步骤(1)中所述硼酸与聚二甲基硅氧烷的化学计量比为1。

[0024] 实施例4:步骤(2)中所述交联剂与商用硅胶质量比为0.1。

[0025] 实施例5:步骤(3)中商用硅胶在硅胶混合物重量百分比为70 wt%。

[0026] 实施例6:与实施例1相同,但是步骤(3)中商用硅胶在硅胶混合物重量百分比为90 wt%。

[0027] 实施例7:与实施例1相同,但是步骤(4)中导电网络溶液碳纳米管等导电一维材料。

[0028] 实施例8:与实施例1相同,但是步骤(5)中导电材料换为石墨烯等导电填料。

[0029] 图1是制备聚硼硅烷/聚二甲基硅氧烷复合材料的反应示意图。图2是PDMS, PBS, PDMS/PBS的红外谱图。从图中可以看出两个网络的反应相互独立,互相不影响。图3是实施例1制备的自修复复合材料的照片,从中可以看到材料愈合过程染料不同程度的扩散,以及光镜下切口逐渐愈合。图4是实施例1中用到的导电材料制备成自修复可拉伸天线,其谐振频率随拉伸应变的变化及其自修复效果。从图中可以看出天线导电性优异,排除信号干扰的能力很强,能准确反应出应变变化导致谐振频率的改变,并且材料断裂后仍然具备功能性。图5是实施例5中得到的导电材料测出的人体心电图。可以看出由本发明制备的电极可以获得稳定的心电信号,特征心电图的峰清晰可见,并且材料断裂后仍然具备功能性。

[0030] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人是能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所做的等效变换或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

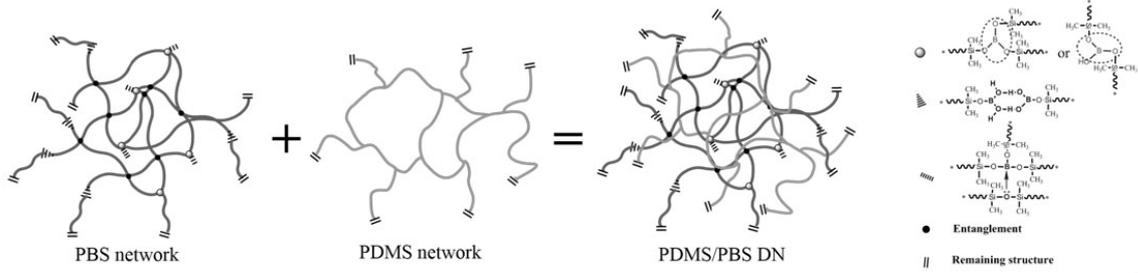


图1

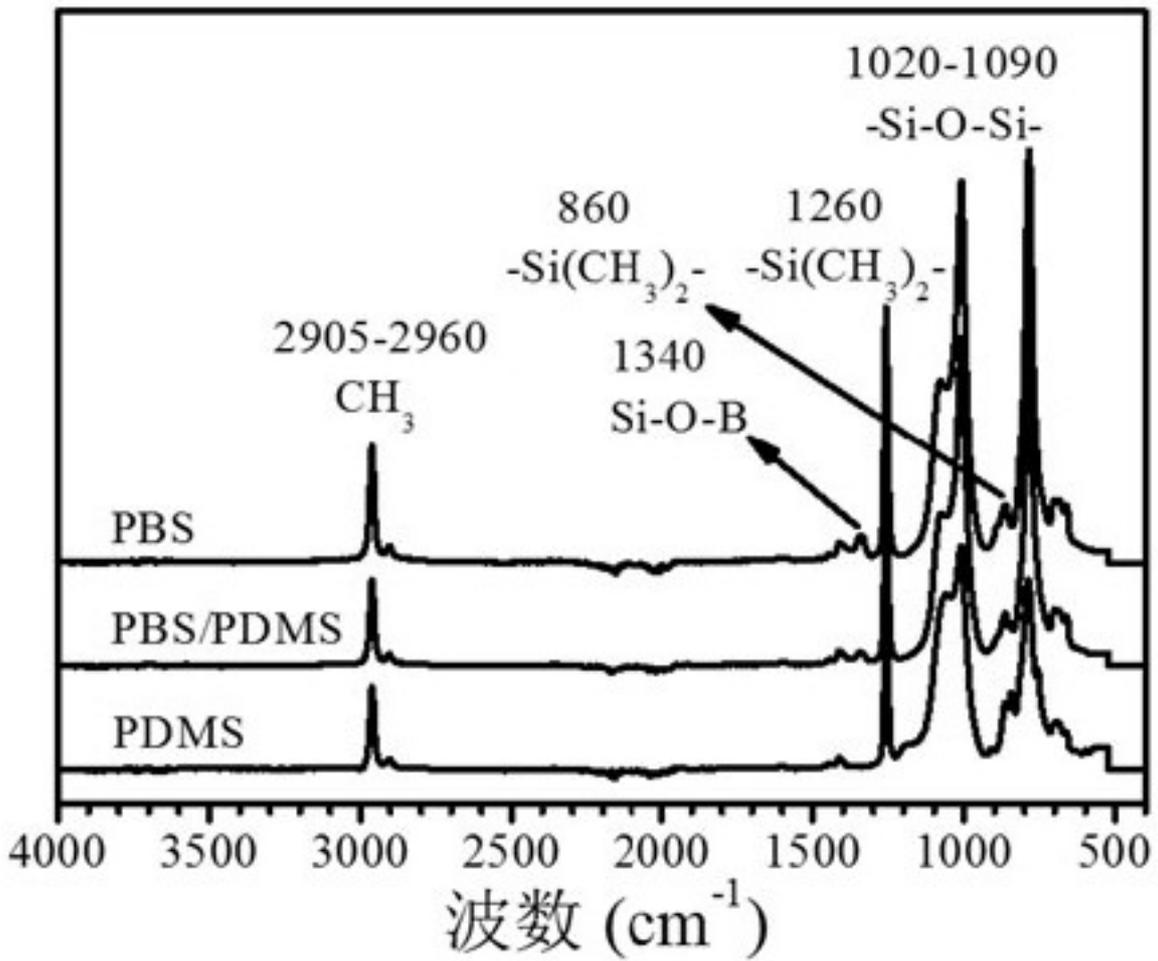


图2

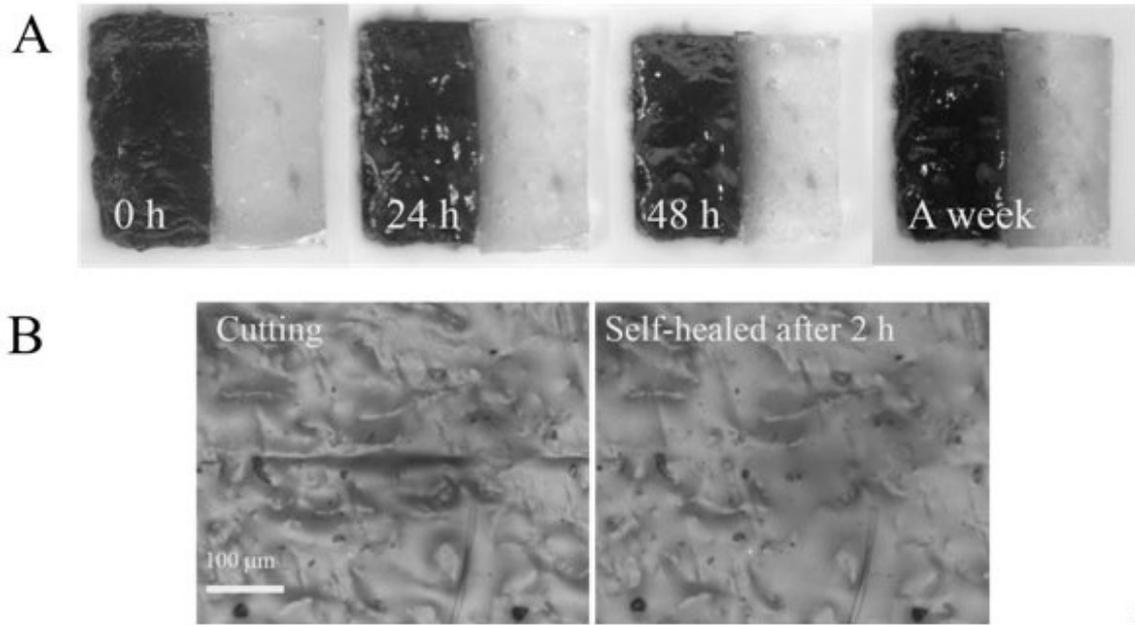


图3

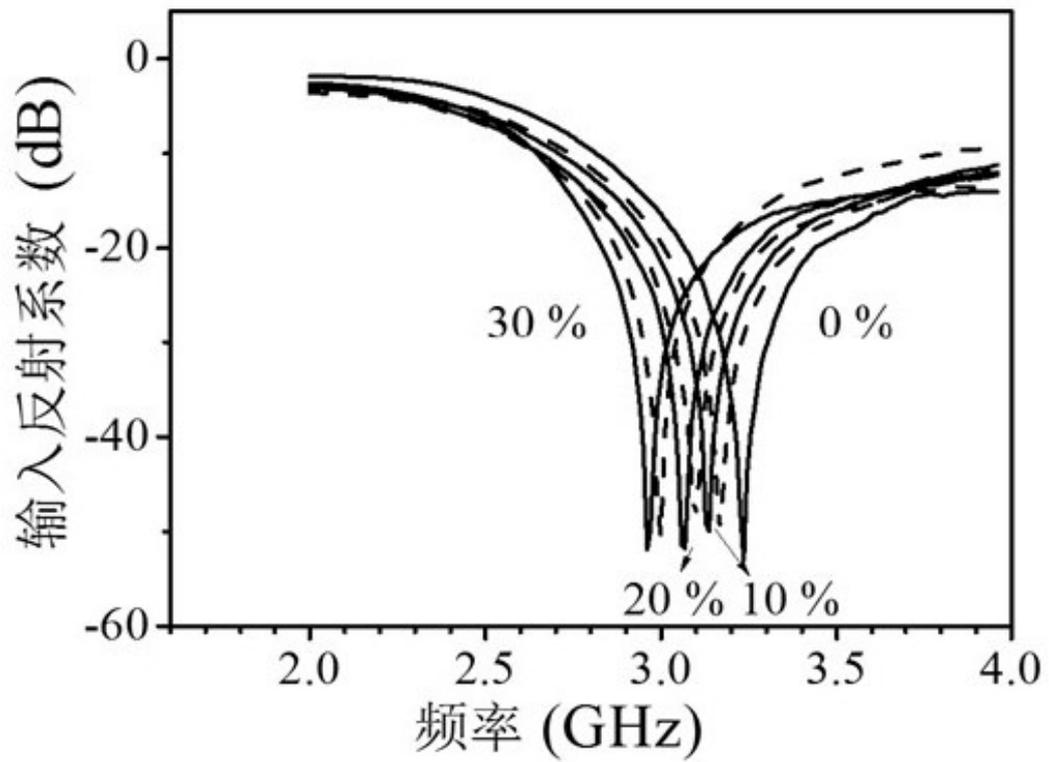


图4

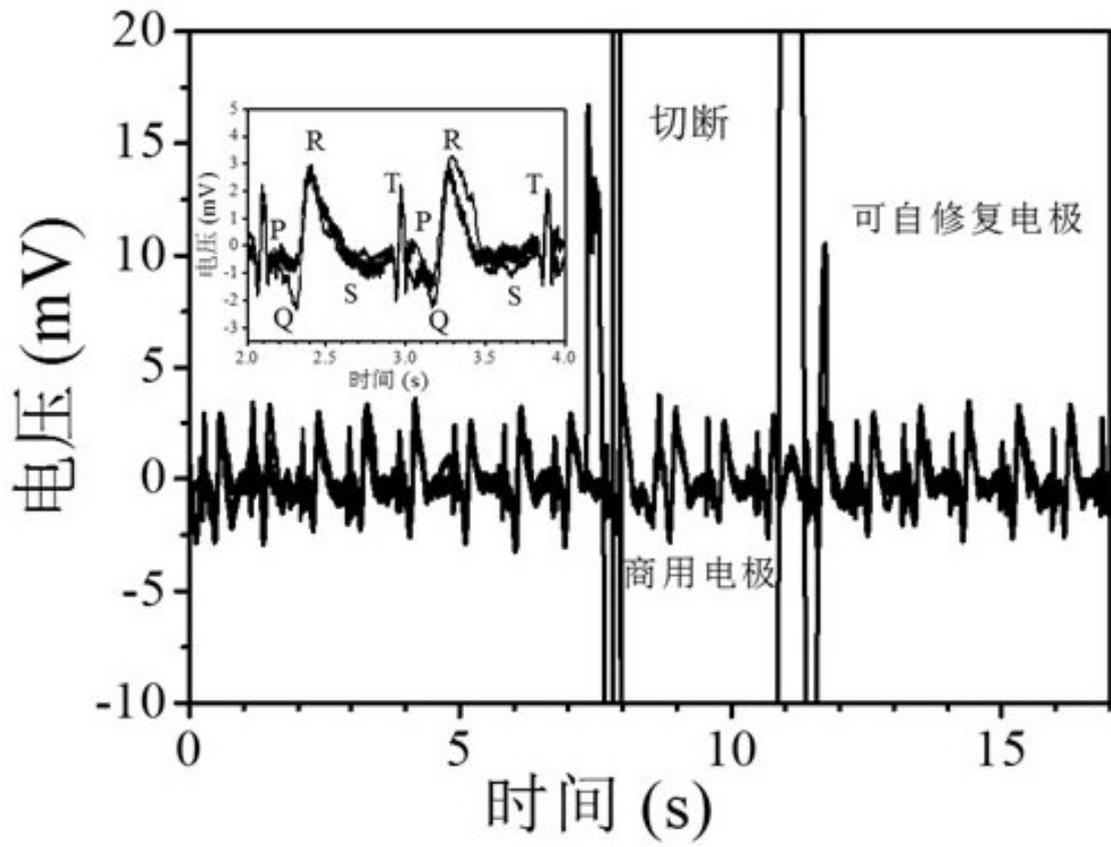


图5