



(21) 申请号 202211473901.3

(22) 申请日 2022.11.22

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经济开发区白杨街道

(72) 发明人 刘爱萍 吴化平 郭平 程琳
季善鹏

(74) 专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所
(普通合伙) 33296

专利代理师 姜术丹

(51) Int. Cl.

G01D 5/16 (2006.01)

G01B 7/16 (2006.01)

G01K 7/22 (2006.01)

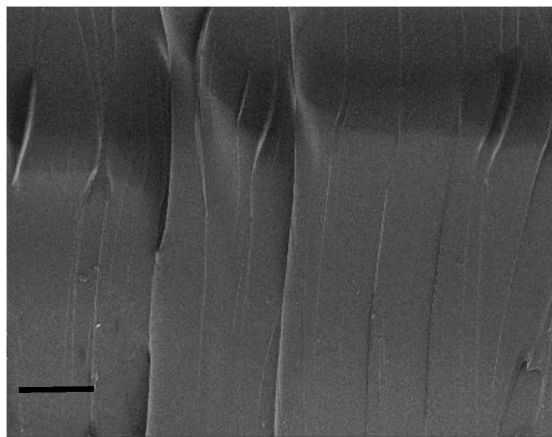
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种多模态皮肤样传感器的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种多模态皮肤样传感器的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:将一定质量的单宁酸固体加入5ml水中溶解,并加入一定质量的柠檬酸固体搅拌均匀,在20~40℃条件下水热反应30~60min,得到TA@CA前驱液;将一定质量的聚乙烯醇固体加入20ml水中溶解,在90~100℃条件下水热反应60~120min,得到聚乙烯醇溶液;将聚乙烯醇溶液冷却至40~60℃,随后加入5ml步骤一中制得的TA@CA前驱液搅拌反应30~60min,制得PVA/CA@TA溶液;将5ml硝酸银溶液缓慢滴加至PVA/CA@TA溶液,搅拌反应60~120min,制得PVA/CA@TA/Ag溶液;将PVA/CA@TA/Ag溶液置于蒸发皿中,在设定温度和湿度下进行交联,得到具有多模态传感性能的水凝胶薄膜,开发了一种具有应变、温度和湿度传感功能的柔性、多模态皮肤样传感器。



1. 一种多模态皮肤样传感器的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤一,将一定质量的单宁酸固体加入5ml水中溶解,并加入一定质量的柠檬酸固体搅拌均匀,在20~40℃条件下水热反应30~60min,得到TA@CA前驱液;

步骤二,将一定质量的聚乙烯醇固体加入20ml水中溶解,在90~100℃条件下水热反应60~120min,得到聚乙烯醇溶液;

步骤三,将步骤二中制得的聚乙烯醇溶液冷却至40-60℃,随后加入5ml步骤一中制得的TA@CA前驱液搅拌反应30~60min,制得PVA/CA@TA溶液;

步骤四,将5ml硝酸银溶液缓慢滴加至步骤三中制得的PVA/CA@TA溶液,搅拌反应60~120min,制得PVA/CA@TA/Ag溶液;

步骤五,将步骤四中制得的PVA/CA@TA/Ag溶液置于蒸发皿中,在设定温度和湿度下进行交联,得到具有多模态传感性能的水凝胶薄膜。

2. 根据权利要求1所述的一种多模态皮肤样传感器的制备方法,其特征在于:步骤一中的所述一定质量的单宁酸:质量为0.1~1g,步骤一中的所述一定质量的柠檬酸:质量为1~4g。

3. 根据权利要求1所述的一种多模态皮肤样传感器的制备方法,其特征在于:步骤二中的所述一定质量的聚乙烯醇:质量为1~3g。

4. 根据权利要求1所述的一种多模态皮肤样传感器的制备方法,其特征在于:步骤三中的所述硝酸银溶液的浓度为10~35%。

5. 根据权利要求1所述的一种多模态皮肤样传感器的制备方法,其特征在于:步骤四中的所述在设定温度和湿度下进行交联:温度为30~40℃,湿度为40%~70%,交联时间为12~24h。

一种多模态皮肤样传感器的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及多模态皮肤样传感器领域,具体涉及到一种多模态皮肤样传感器的制备方法。

背景技术

[0002] 皮肤是人体最大的器官,它不仅保护内部组织和器官,而且在我们对外部环境的感知中起着至关重要的作用开发可以模仿自然皮肤特性和功能的电子皮肤(e-skins),通过将刺激实时转换为可视化的电子信号,监测各种环境刺激,以监测各种环境刺激,包括压力,湿度,温度,触觉和振动,在智能机器人,接口,健康监控和人机方面显示出巨大的前景。到目前为止,大多数e-skin都是柔性应变传感器和压力传感器,只能检测应变刺激或压力刺激。然而,人体皮肤不仅可以感知机械变形,还可以感知其他环境刺激,例如温度和湿度作为电子皮肤的重要功能之一,温度传感功能可以提供预警,避免高温损坏的风险。另一方面,湿度监测在我们的日常生活中也很重要,这与生活环境、医疗设施和身体健康有关。

[0003] 为了将这些多个传感功能集成到一个电气设备中,最常见的策略是通过逐层技术将不同的功能传感器(如应变传感器、温度传感器、压力传感器和湿度传感器)组装到多感官系统中。然而,这种多层结构不仅增加了电子皮肤的复杂性,而且削弱了器件的应变传感性能,例如检测大应变的限制,更长的响应和恢复时间。此外,由于结构限制,作为大多数多层结构多感官的温度传感器,也很难实现更高的电阻温度系数(TCR),因此,通过简单的方式设计和制造具有优异传感性能的多模态电子皮肤传感器是目前亟待解决的问题。

发明内容

[0004] 为了克服上述现有技术中的缺陷,本发明提供了一种多模态皮肤样传感器的制备方法,通过简单的原位还原和溶剂浇注技术,以聚乙烯醇(PVA)为基底,柠檬酸(CA)和单宁酸(TA)为还原剂,还原银纳米颗粒(AgNPs)为导电组分,开发了一种具有应变、温度和湿度传感功能的柔性、透明、可回收和多模态皮肤样传感器。

[0005] 技术方案

[0006] 一种多模态皮肤样传感器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0007] 步骤一,将一定质量的单宁酸固体加入5ml水中溶解,并加入一定质量的柠檬酸固体搅拌均匀,在20~40℃条件下水热反应30~60min,得到TA@CA前驱液;

[0008] 步骤二,将一定质量的聚乙烯醇固体加入20ml水中溶解,在90~100℃条件下水热反应60~120min,得到聚乙烯醇溶液;

[0009] 步骤三,将步骤二中制得的聚乙烯醇溶液冷却至40-60℃,随后加入5ml步骤一中制得的TA@CA前驱液搅拌反应30~60min,制得PVA/CA@TA溶液;

[0010] 步骤四,将5ml硝酸银溶液缓慢滴加至步骤三中制得的PVA/CA@TA溶液,搅拌反应60~120min,制得PVA/CA@TA/Ag溶液;

[0011] 步骤五,将步骤四中制得的PVA/CA@TA/Ag溶液置于蒸发皿中,在设定温度和湿度下进行交联,得到具有多模态传感性能的水凝胶薄膜。

[0012] 进一步的,步骤一中的所述一定质量的单宁酸:质量为0.1~1g,步骤一中的所述一定质量的柠檬酸:质量为1~4g。

[0013] 进一步的,步骤二中的所述一定质量的聚乙烯醇:质量为1~3g。

[0014] 进一步的,步骤三中的所述硝酸银溶液的浓度为10~35%。

[0015] 进一步的,步骤四中的所述在设定温度和湿度下进行交联:温度为30~40℃,湿度为40%~70%,交联时间为12~24h。

[0016] 有益效果

[0017] 本发明与现有技术相比,具有以下有益效果:应变传感性能优异,如快速响应速度、低电信号滞后、出色的灵敏度和出色的可重复性,使PVA/CA@TA/AgNPs传感器能够监测各种人体运动,包括面部运动和身体运动;由于PVA/CA@TA/AgNPs传感器的电导率随温度而变化,因此可以设计为具有出色热感和高检测精度的温度传感器;得益于PVA和CA的亲水性,PVA/CA/AgNPs传感器可用于在潮湿环境的检测,可以实时检测人体的水分;

[0018] 通过简单的原位还原和溶剂浇注技术,以聚乙烯醇(PVA)为基底,柠檬酸(CA)和单宁酸(TA)为还原剂,还原银纳米颗粒(AgNPs)为导电组分,开发了一种具有应变、温度和湿度传感功能的柔性、透明、可回收和多模态皮肤样传感器。

附图说明

[0019] 图1为本发明一种多模态皮肤样传感器的SEM图;

[0020] 图2为本发明的应变传感性能图;

[0021] 图3为本发明的温度传感性能图;

[0022] 图4为本发明的湿度传感性能图;

[0023] 图5为本发明用于检测人体运动时的电阻相应示意图。

具体实施方式

[0024] 为更好地说明阐述本发明内容,下面结合附图和实施实例进行展开说明:

[0025] 由图1-图5所示,本发明公开了一种多模态皮肤样传感器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0026] 步骤一,将一定质量的单宁酸固体加入5ml水中溶解,并加入一定质量的柠檬酸固体搅拌均匀,在20~40℃条件下水热反应30~60min,得到TA@CA前驱液;

[0027] 步骤二,将一定质量的聚乙烯醇固体加入20ml水中溶解,在90~100℃条件下水热反应60~120min,得到聚乙烯醇溶液;

[0028] 步骤三,将步骤二中制得的聚乙烯醇溶液冷却至40-60℃,随后加入5ml步骤一中制得的TA@CA前驱液搅拌反应30~60min,制得PVA/CA@TA溶液;

[0029] 步骤四,将5ml硝酸银溶液缓慢滴加至步骤三中制得的PVA/CA@TA溶液,搅拌反应60~120min,制得PVA/CA@TA/Ag溶液;

[0030] 步骤五,将步骤四中制得的PVA/CA@TA/Ag溶液置于蒸发皿中,在设定温度和湿度下进行交联,得到具有多模态传感性能的水凝胶薄膜。

[0031] 进一步的,步骤一中的所述一定质量的单宁酸:质量为0.1~1g,步骤一中的所述一定质量的柠檬酸:质量为1~4g。

[0032] 进一步的,步骤二中的所述一定质量的聚乙烯醇:质量为1~3g。

[0033] 进一步的,步骤三中的所述硝酸银溶液的浓度为10~35%。

[0034] 进一步的,步骤四中的所述在设定温度和湿度下进行交联:温度为30~40℃,湿度为40%~70%,交联时间为12~24h。

[0035] 实施例1

[0036] 一种多模态皮肤样传感器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0037] 步骤一,将0.1g单宁酸固体加入5ml水中溶解,并加入1g柠檬酸固体搅拌均匀,在20℃条件下水热反应30min,得到TA@CA前驱液;

[0038] 步骤二,将1g聚乙烯醇固体加入20ml水中溶解,在90℃条件下水热反应60min,得到聚乙烯醇溶液;

[0039] 步骤三,将步骤二中制得的聚乙烯醇溶液冷却至40℃,随后加入5ml步骤一中制得的TA@CA前驱液搅拌反应30min,制得PVA/CA@TA溶液;

[0040] 步骤四,将5ml浓度为10%硝酸银溶液缓慢滴加至步骤三中制得的PVA/CA@TA溶液,搅拌反应60min,制得PVA/CA@TA/Ag溶液;

[0041] 步骤五,将步骤四中制得的PVA/CA@TA/Ag溶液,倒入蒸发皿中,在30℃和相对湿度40%下进行交联12h,得到PVA/CA@TA/AgNPs薄膜;

[0042] 如图1所示,从图中可以看出水凝胶截面有大量褶皱的存在,TA与聚合物之间的强相互作用通常导致在聚合物表面形成缩合层,这种结构可以有效的释放界面应力,扩大比表面积来改善柔性和可拉伸传感器的力学性能和机械变形能力;

[0043] 实施例2

[0044] 一种多模态皮肤样传感器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0045] 步骤一,将0.2g单宁酸固体加入5ml水中溶解,并加入1.5g柠檬酸固体搅拌均匀,在20℃条件下水热反应30min,得到TA@CA前驱液;

[0046] 步骤二,将1.5g聚乙烯醇固体加入水中溶解,在90℃条件下水热反应60min,得到聚乙烯醇溶液;

[0047] 步骤三,将步骤二中制得的聚乙烯醇溶液冷却至50℃,随后加入5ml步骤一中制得的TA@CA前驱液搅拌反应60min,制得PVA/CA@TA溶液;

[0048] 步骤四,将5ml浓度为15%的硝酸银溶液缓慢滴加至步骤三中制得的PVA/CA@TA溶液,搅拌反应80min,制得PVA/CA@TA/Ag溶液;

[0049] 步骤五,将步骤四中制得的PVA/CA@TA/Ag溶液,倒入蒸发皿中,在35℃和相对湿度40%下进行交联16h,得到PVA/CA@TA/AgNPs薄膜;

[0050] 如图2(左上)所示,复合薄膜的导电性来自还原的AgNPs,形成导电途径,基于优异的拉伸性和良好的回弹性等可观的机械性能,可以将制备的PVA/CA@TA/AgNPs复合薄膜设计成电阻式应变传感器,如图2(左上)所示,传感器的相对电阻变化随着应变的增加而增加,随着传感器的拉伸,AgNPs网络被破坏,AgNPs之间的隧道距离增加,这会导致电阻的增加,相反,当传感器释放到其初始状态时,AgNPs的导电通路被重建,从而导致电阻降低,也就是说,应变刺激可以转换为可检测的电阻变化,为了进一步评估应变传感器的灵敏度,在

图2(左上)中绘制并线性拟合应变,可以看出,灵敏度数(GF)为2.2,相关系数(R2)为0.998,表现出优异的传感信号线性度,该传感器能够很好地检测不同的应变,并表现出良好的传感稳定性,在0.5%、4%、100%、的固定应变下,在三个周期内循环拉伸PVA/CA@TA/AgNPs传感器,产生可重复且应变相关的电阻响应,分别对应图2(右上)、图2(左下)、图2(右下),表明高传感可辨别性和良好的传感稳定性;

[0051] 实施例3

[0052] 一种多模态皮肤样传感器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0053] 步骤一,将0.5g单宁酸固体加入5ml水中溶解,并加入2g柠檬酸固体搅拌均匀,在30℃条件下水热反应30min,得到TA@CA前驱液;

[0054] 步骤二,将2g聚乙烯醇固体加入水中溶解,在90℃条件下水热反应60min,得到聚乙烯醇溶液;

[0055] 步骤三,将步骤二中制得的聚乙烯醇溶液冷却至50℃,随后加入5ml步骤一中制得的TA@CA前驱液搅拌反应80min,制得PVA/CA@TA溶液;

[0056] 步骤四,将5ml浓度20%硝酸银溶液缓慢滴加至步骤三中制得的PVA/CA@TA溶液,搅拌反应100min,制得PVA/CA@TA/Ag溶液;

[0057] 步骤五,将步骤四中制得的PVA/CA@TA/Ag溶液,导入蒸发皿中,在40℃和相对湿度50%下进行交联18h,得到PVA/CA@TA/AgNPs薄膜;

[0058] 如图3所示,由于AgNPs对环境温度的热响应,所制备的PVA/CA/AgNPs传感器可用作温度传感器来感知热刺激,图3(上)描述了传感器在30至70℃范围内表现出负温度系数效应和单调电阻-温度依赖性,图3(下)描绘了传感器的电阻变化率值在1℃的梯度下从30℃逐渐降低到50℃,然后随着温度的瞬时稳定而保持在一定值,表明传感器可以实时准确地检测温度变化;

[0059] 实施例4

[0060] 一种多模态皮肤样传感器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0061] 步骤一,将0.7g单宁酸固体加入5ml水中溶解,并加入2g柠檬酸固体搅拌均匀,在20℃条件下水热反应30min,得到TA@CA前驱液;

[0062] 步骤二,将2.5g聚乙烯醇固体加入20ml水中溶解,在90℃条件下水热反应60min,得到聚乙烯醇溶液;

[0063] 步骤三,将步骤二中制得的聚乙烯醇溶液冷却至50℃,随后加入5ml步骤一中制得的TA@CA前驱液搅拌反应60min,制得PVA/CA@TA溶液;

[0064] 步骤四,将5ml浓度为20%的硝酸银溶液缓慢滴加至步骤三中制得的PVA/CA@TA溶液,搅拌反应80min,制得PVA/CA@TA/Ag溶液;

[0065] 步骤五,将步骤四中制得的PVA/CA@TA/Ag溶液,倒入蒸发皿中,在50℃和相对湿度70%下进行交联16h,得到PVA/CA@TA/AgNPs薄膜;

[0066] 如图4所示,由于CA和PVA的吸湿性,PVA/CA/AgNPs复合薄膜的耐湿性对湿度变化也很敏感,使其成为湿度传感器的潜力,PVA/CA/AgNPs湿度传感器的机理可以解释为CA和PVA由于其丰富的亲水基团而容易吸收水分并保持水分,图4(上)中用标准的饱和盐溶液对传感器的精度进行标定,显示出对环境湿度精准的测量,图4(下)显示检查了相对湿度范围为50-90%的吸湿/解吸循环测试,以评估湿度传感器的可靠性,观察到电阻响应没有明显

的滞后行为;这表明传感器具有良好的湿度传感再现性;

[0067] 实施例5

[0068] 一种多模态皮肤样传感器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0069] 步骤一,将1g单宁酸固体加入5ml水中溶解,并加入4g柠檬酸固体搅拌均匀,在20℃条件下水热反应30min,得到TA@CA前驱液;

[0070] 步骤二,将3g聚乙烯醇固体加入20ml水中溶解,在90℃条件下水热反应60min,得到聚乙烯醇溶液;

[0071] 步骤三,将步骤二中制得的聚乙烯醇溶液冷却至50℃,随后加入5ml步骤一中制得的TA@CA前驱液搅拌反应60min,制得PVA/CA@TA溶液;

[0072] 步骤四,将5ml浓度为35%的硝酸银溶液缓慢滴加至步骤三中制得的PVA/CA@TA溶液,搅拌反应80min,制得PVA/CA@TA/Ag溶液;

[0073] 步骤五,将步骤四中制得的PVA/CA@TA/Ag溶液,倒入蒸发皿中,在30℃和相对湿度60%下进行交联20h,得到PVA/CA@TA/AgNPs薄膜;

[0074] 用于人体运动检测时,如图5所示,凭借PVA/CA@TA/AgNPs复合薄膜的导电性、柔韧性、拉伸性、温度调节性能、湿度传感性能和长期稳定性等优点,该传感器用于模拟皮肤对可变刺激的反应功能,薄膜的高灵敏度和低应变检测极限使其可用作应变传感器,以精确识别实时人体细微或大规模运动,图5(上)记录了传感器在不同刺激下集成到手指、脸颊时相应的电阻响应,当手指以固定角度弯曲时,可以产生具有良好重复性和稳定性的电阻响应如图5(上),还可以检测到微小的面部情绪,例如脸颊凸出,如图5(下)所示。

[0075] 最后应说明的是: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技术方案进行了详细的说明,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同等替换;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各实施例技术方案的精神与范围。

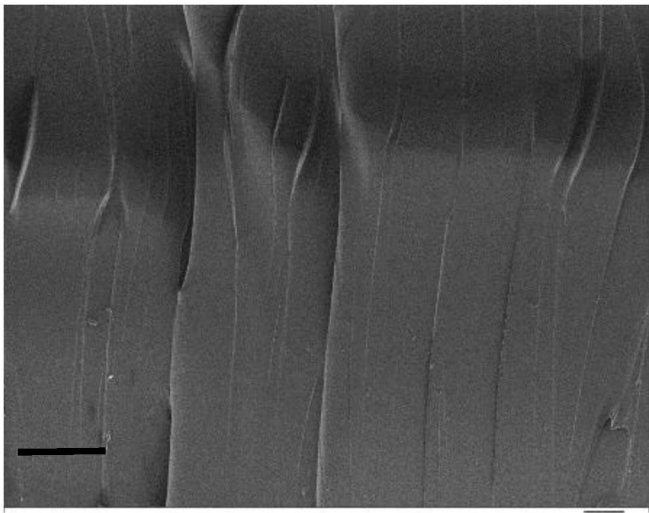


图1

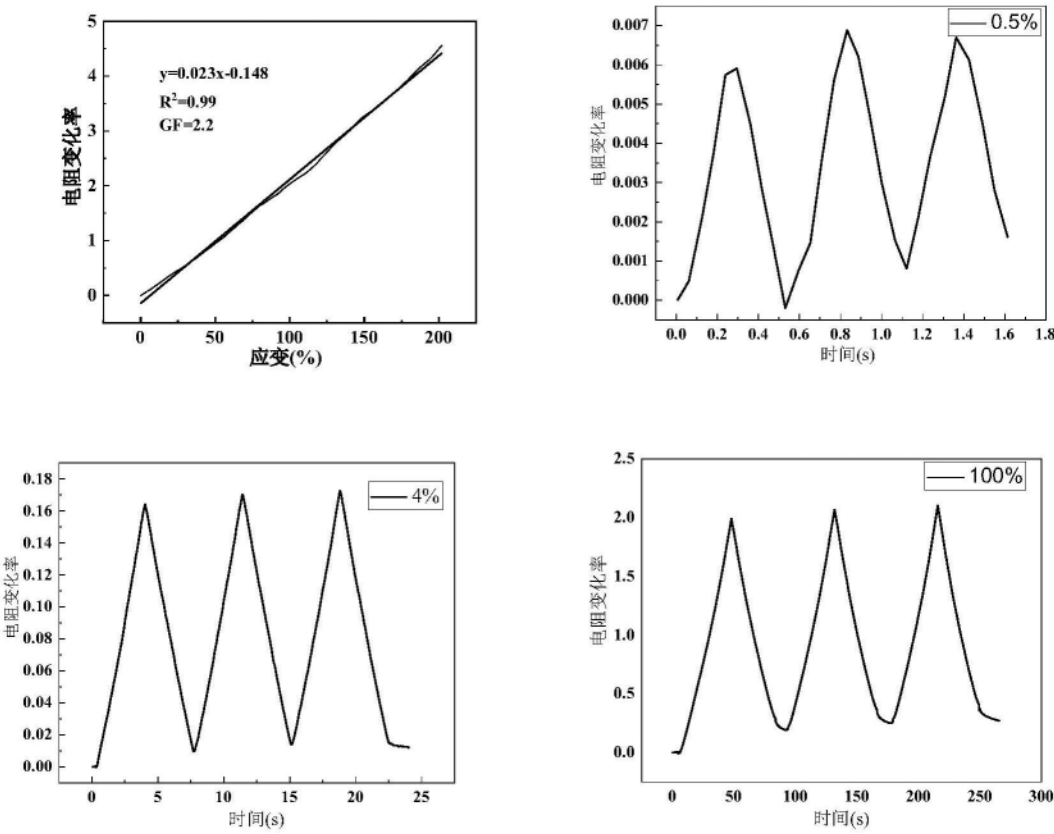


图2

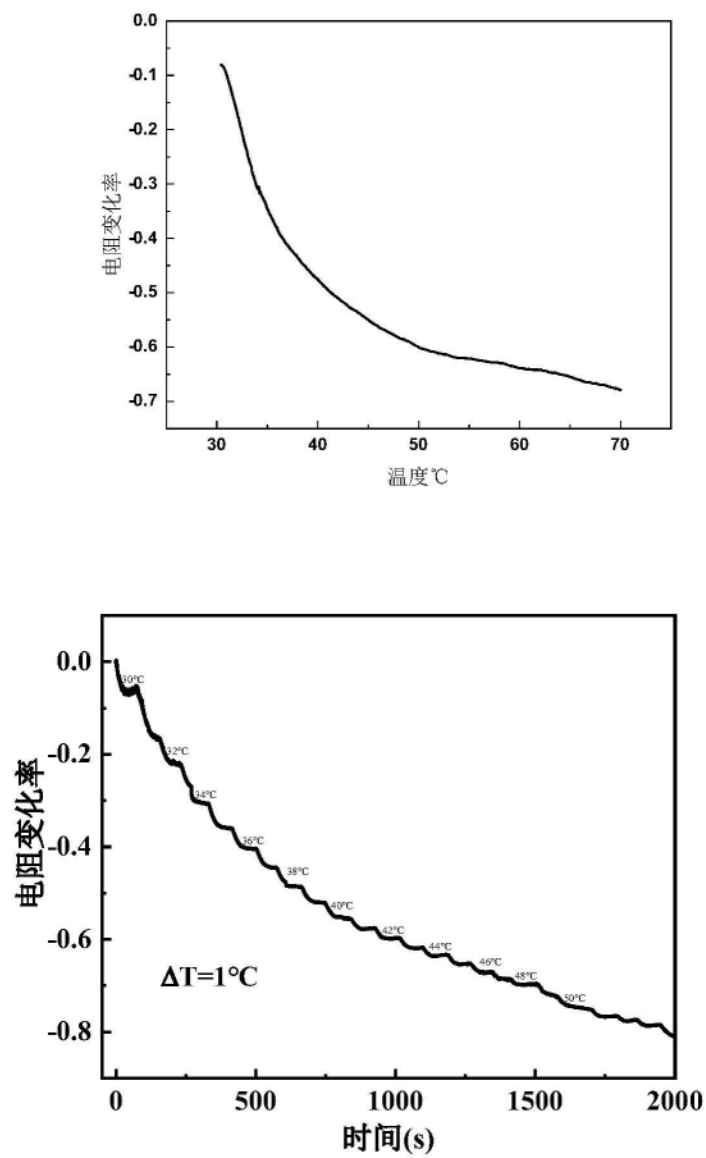


图3

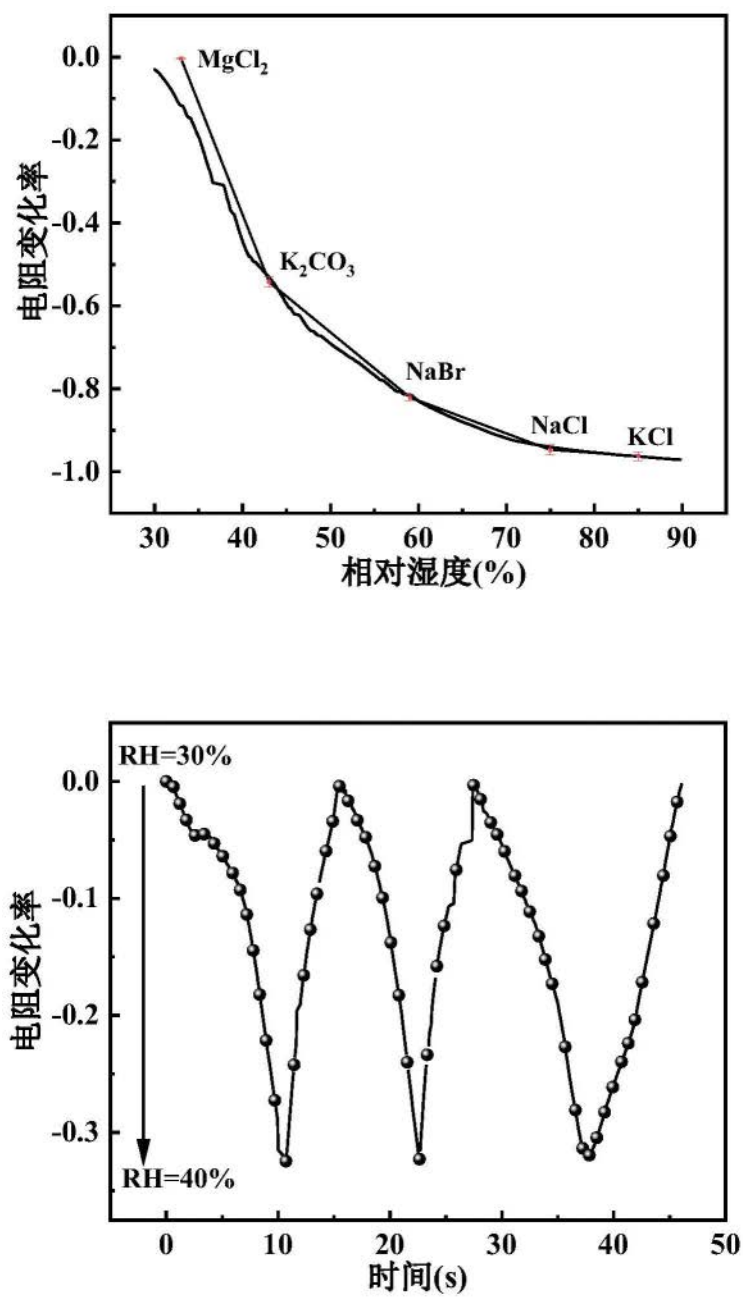


图4

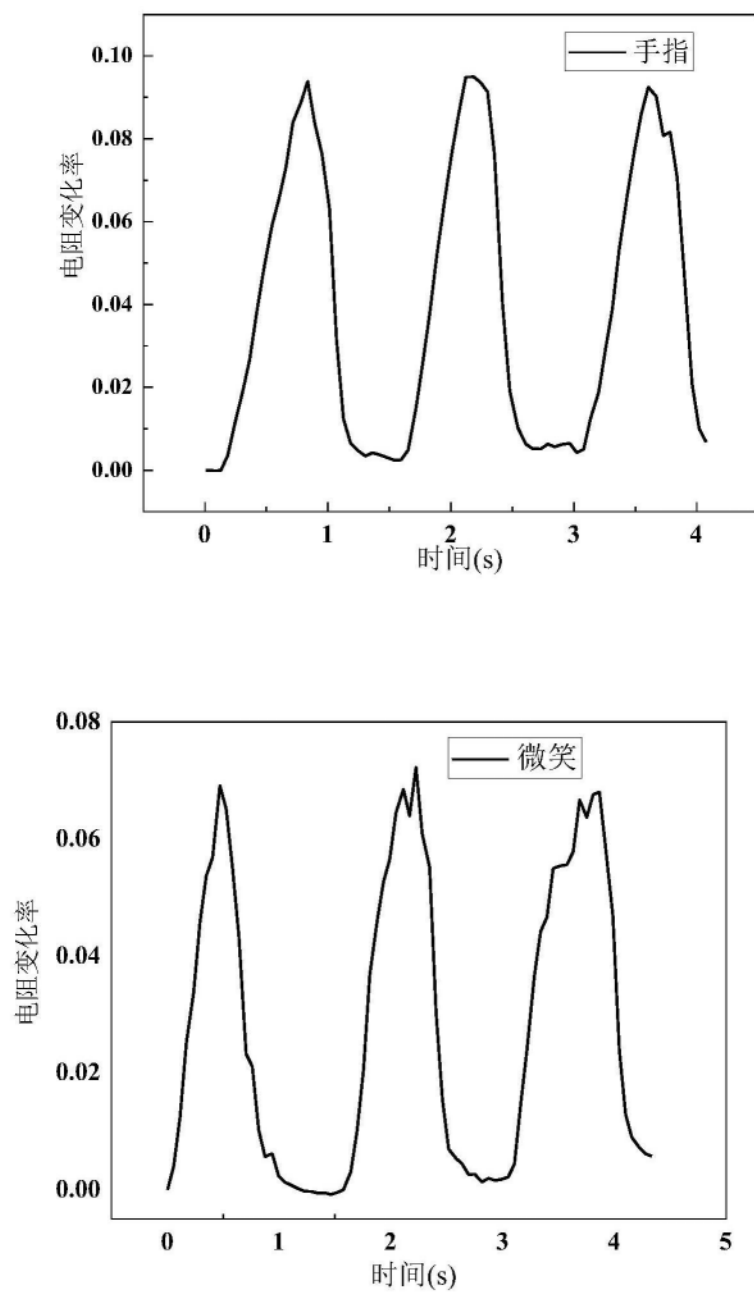


图5