



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106377233 A

(43)申请公布日 2017.02.08

(21)申请号 201610813246.X

(22)申请日 2016.09.09

(71)申请人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市江干经济开发
区白杨街道2号大街928号

(72)发明人 刘爱萍 钱巍 王夏华 居乐乐

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务有限公
司 33200

代理人 邱启旺

(51)Int.Cl.

A61B 5/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种基于屈曲结构的柔性CuNWs-rGO-PDMS
复合薄膜的心尖搏动传感器

(57)摘要

本发明提供了一种基于屈曲结构的柔性CuNWs-rGO-PDMS复合薄膜的心尖搏动传感器,本发明通过水热和抽滤成膜的方法制备了CuNWs-rGO复合薄膜,并将其置于已固化的经预拉伸30%的PDMS中,再在CuNWs-rGO复合薄膜的上表面滴浸液态PDMS,固化后恢复到初始态,做成心尖搏动传感器。该传感器具有制备简单,成本低廉,可重复性高的优点。此外,该传感器兼具柔性和高灵敏度,能很好地附着于人体皮肤,且无任何刺激,测出信息完整的心尖搏动波形,对于将来应用于心血管疾病的诊断和临床监控具有重要意义。

1. 一种基于屈曲结构的柔性CuNWs-rGO-PDMS复合薄膜的心尖搏动传感器,其特征在于,包括转换单元、电信号采集单元和恒压单元,所述恒压单元向转换单元输出0.1V的电压信号,电信号采集单元采集转换单元的电阻信号;转换单元采集心尖搏动的机械能量,并转换成电信号;转换单元通过以下方法制备得到:

(1) 向22mL乙二醇溶液中加入5mg CuNWs,分散均匀后加入50mg抗坏血酸,分散均匀后加入3mL 8.1mg/mL氧化石墨烯溶液,移至水热反应釜中,将其置于120℃鼓风干燥箱中反应4h,再冷却至室温,就得到CuNWs-rGO复合水凝胶。

(2) 将制备得到的CuNWs-rGO复合水凝胶用去离子水洗涤3-4次,再取出倒入150mL烧杯中静置洗涤3次,随后用去离子水将CuNWs-rGO复合水凝胶冲碎,搅拌超声,反复多次,直至分散均匀,得到悬浮液,再用砂芯过滤装置抽滤,便得到CuNWs-rGO复合薄膜。

(3) 将CuNWs-rGO薄膜剪出2cm×0.5cm的长条,将两端用银胶粘上铜线作为电极(电信号采集单元和恒压单元均通过铜线电极与CuNWs-rGO薄膜相连)。再固定到经预拉伸30%的聚二甲基硅氧烷(PDMS)上,然后在CuNWs-rGO上表面滴液态PDMS,真空条件下除气泡,置于90℃鼓风干燥箱中1h,取出冷却至室温,将拉伸状态下的CuNWs-rGO-PDMS复合薄膜恢复到初始状态,得到转换单元。

一种基于屈曲结构的柔性CuNWs-rGO-PDMS复合薄膜的心尖搏动传感器

技术领域

[0001] 本发明属于属于可穿戴的医疗技术领域,尤其涉及一种使用CuNWs-rGO-PDMS复合薄膜的心尖搏动传感器。

背景技术

[0002] 早期心血管疾病没有任何临床表现,并且很难检测到一些症状,在日常生活中连续的心脏监测对于预防和早期治疗心脏疾病是非常必要的。近年来,柔性电子皮肤传感器已经出现在医疗保健方面,用于非侵袭式的人体生理信号检测是十分有效的。其中,可穿戴的电子皮肤传感器用于心电图测试已经在实时监测开发中。尽管心悸仍然是心脏疾病体检的基本组成部分,但是用于心脏搏动检测的可穿戴设备很少被研究。具有代表性的心脏搏动是心尖搏动,能检测心脏中体积和压力的变化,因此,心尖搏动测试能有效的补充心电图测试的不足。

[0003] 虽然左心室的复杂机械运动不能直接通过当前的技术监测,但体格检查是保持心脏诊断的一个重要组成部分。除了感测左心室中体积和压力的变化,心尖搏动与心脏的血流动力学状态有着密不可分的联系,是一个描述心脏状况关键指标,能协助心房颤动,瓣膜疾病,贫血,心肌梗死的检测,而这些病症不能在心电图检测中诊断出来。但自从20世纪70年代,心尖搏动由于不易操作且需要大的隔音房,慢慢失去关注。基于此,可携带的,价格低廉的心尖搏动传感器在心脏诊断中被期待促进真实的,连续血液动力学监测。2008年,便携式心尖搏动固态传感器被设计用于床边检测,但其进一步的发展没有成功。此外,用于日常检测的可拉伸的柔性的电子皮肤传感器受到广泛关注。

发明内容

[0004] 针对现有技术存在的问题,本发明提供一种基于屈曲结构的柔性CuNWs-rGO-PDMS复合薄膜的心尖搏动传感器。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:一种基于屈曲结构的柔性CuNWs-rGO-PDMS复合薄膜的心尖搏动传感器,包括转换单元、电信号采集单元和恒压单元,所述恒压单元向转换单元输出0.1V的电压信号,电信号采集单元采集转换单元的电阻信号;转换单元采集心尖搏动的机械能量,并转换成电信号;转换单元通过以下方法制备得到:

[0006] (1) 向22mL乙二醇溶液中加入5mg CuNWs,分散均匀后加入50mg抗坏血酸,分散均匀后加入3mL 8.1mg/mL氧化石墨烯,移至水热反应釜中,将其置于120℃鼓风干燥箱中反应4h,再冷却至室温,就得到CuNWs-rGO复合水凝胶。

[0007] (2) 将制备得到的CuNWs-rGO复合水凝胶用去离子水洗涤3-4次,再取出倒入150mL烧杯中静置洗涤3次,随后用去离子水将CuNWs-rGO复合水凝胶冲碎,搅拌超声,反复多次,直至分散均匀,得到颗粒很小的悬浮液,再用砂芯过滤装置抽滤,便得到CuNWs-rGO复合薄膜。

[0008] (3) 将CuNWs-rGO薄膜剪出 $2\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ 的长条,将两端用银胶粘上铜线作为电极(电信号采集单元和恒压单元均通过铜线电极与CuNWs-rGO薄膜相连)。再放到经预拉伸30%的聚二甲基硅氧烷(PDMS)上,然后在CuNWs-rGO上表面滴液态PDMS,真空条件下除气泡,置于 90°C 鼓风干燥箱中1h,取出冷却至室温,将拉伸状态下的CuNWs-rGO-PDMS复合薄膜恢复到初始状态,得到转换单元。

[0009] 本发明具有以下优点:将剪裁好的CuNWs-rGO薄膜放到预拉伸30%固化好的PDMS上,再浇注一层液态PDMS后除真空,经鼓风干燥箱干燥后回复到原始状态,能得到平整性且均匀性都较好的CuNWs-rGO屈曲结构。屈曲结构的CuNWs-rGO增大了rGO片层之间的比表面积和粗糙度,同时使得rGO六角形蜂窝状结构片层之间与CuNWs紧密堆叠。施加应变时,rGO片层之间的层间距增大,接触面积减小,导致电阻增大,但由于CuNWs的存在,使得原本“面与面”的接触方式变为“面与面”、“面与线”和“线与线”的接触方式,使其仍具有较好的导电性,也就是说该传感器的灵敏度较高。而预拉伸过小,难以形成均匀的屈曲结构且屈曲结构杂乱出现,降低了传感器的灵敏度;预拉伸过大,可以形成较多较明显的屈曲结构,但由于PDMS需承受更大的应力,PDMS的表面会出现裂纹,影响该传感器的性能。因此,预拉伸值过小或过大,该传感器测试微弱的心尖搏动信号均很难采集到,对灵敏度的提高也均无益处。屈曲结构的CuNWs-rGO薄膜传感器增大了比表面积,具有优良的导电性和机械性能;以PDMS作为柔性衬体,使其在各种变形中性能保持稳定。该屈曲结构的CuNWs-rGO薄膜作为心尖搏动传感器的制备方法条件温和,简单易行,工艺参数可控,成本低廉,可重复性高。该屈曲结构的CuNWs-rGO薄膜心尖搏动传感器具有灵敏度高和能感应微小应变等优点,且可用于可穿戴设备。该心尖搏动传感器将新材料与柔性相结合,携带方便,设备简单,成本低廉,体积小,实时性好,而且利于产业化,具有很好的应用前景。同时,可以很好地解决易受噪声影响,干扰强等缺点。

附图说明

[0010] 图1为本发明制备一种CuNWs-rGO复合薄膜的XRD图;

[0011] 图2为本发明制备一种CuNWs-rGO复合薄膜的SEM图;

[0012] 图3为本发明制备一种具有屈曲结构的PDMS示意图;

[0013] 图4为本发明制备一种屈曲结构的柔性CuNWs-rGO-PDMS复合薄膜作为心尖搏动传感器的测试图。

具体实施方式

[0014] 实施例1:

[0015] 一种屈曲结构的CuNWs-rGO-PDMS薄膜作为采集模块的心尖搏动传感器,包括转换单元、电信号采集单元和恒压单元,所述恒压单元向转换单元输出0.1V的电压信号,电信号采集单元采集转换单元的电阻信号;转换单元采集心尖搏动的机械能量,并转换成电信号。

[0016] 电信号采集单元为柔性CuNWs-rGO-PDMS薄膜,通过医用胶带将无毒、无害、无刺激的柔性CuNWs-rGO-PDMS薄膜粘附于成人的左侧第4根和第5根肋骨的间隙靠近中线0.5-1cm处心尖撞击心前区胸壁,使相应部位肋间组织向外搏动的信号。

[0017] 转化单元包括吉时利2400表,将柔性CuNWs-rGO-PDMS薄膜两侧的铜引线 with 吉时利

2400表的探针相接触,打开吉时利2400表的开关和显示屏上的软件,通过给定恒定的0.1V的电压信号,采集频率和保存路径,将心尖搏动的机械信号转化成相对电阻变化的信号。

[0018] 数据采集过程中,测试者需保持坐姿,放松身体,平稳呼吸,以获得具有诊断和监测意义的数据。

[0019] 其中,信号采集模块通过以下方法制备得到:

[0020] (1) 氧化石墨烯的制备方法为:在冰水浴中缓慢将270mL浓硫酸/磷酸混酸($H_2SO_4:H_3PO_3=9:1$,V/V)滴加至装有2g天然石墨粉烧杯中并保持搅拌,随后缓慢加入12g高锰酸钾,混合均匀后,将烧杯转移至50℃水浴锅中反应12h。反应完毕后,将300mL冰水加入烧杯中,冷却至室温后,再滴加5mL 30%双氧水,得到亮黄色产物。最后将产物分别用盐酸、去离子水离心洗涤,直至pH=6,转速为8000rpm/min,最后得到氧化石墨烯,并对其进行标定。

[0021] (2) 铜纳米线的制备方法为:制备方法按照Y.Chang等人在Langmuir上公开的方法进行的(Y.Chang;M.L.Lye;H.C.Zeng;Large-Scale Synthesis of High-Quality Ultralong Copper Nanowires.Langmuir,2005,21,3746-3748.)。具体为:配置15M的NaOH溶液,取20mL加入至单口烧瓶中并水浴加热至60℃,滴加1mL 0.1M $Cu(NO_3)_2$ 至NaOH溶液中并剧烈搅拌,再依次加入0.17mL无水乙二胺、29 μ L质量分数为35%的 N_2H_4 水溶液,搅45s后,静置反应90min。反应完毕后,将烧瓶放置在冰水浴中,冷却至10℃后,在溶液上方悬浮一层红棕色的产物,用滴管吸掉溶液,保留上层的红棕色产物,最后用水和乙醇混合溶液离心洗涤红棕色产物,离心转速6000rpm/min,离心时间10min,重复洗涤5次,真空干燥后得到CuNWs粉末。

[0022] (3) 向22mL乙二醇溶液中加入5mg CuNWs,分散均匀后加入50mg抗坏血酸,分散均匀后加入3mL 8.1mg/mL氧化石墨烯,移至水热反应釜中,将其置于120℃鼓风干燥箱中反应4h,再冷却至室温,就得到CuNWs-rGO复合水凝胶。

[0023] (4) 将制备得到的CuNWs-rGO复合水凝胶用去离子水洗涤3-4次,再取出倒入150mL烧杯中静置洗涤3次,随后用去离子水将CuNWs-rGO复合水凝胶冲碎,搅拌超声,反复多次,直至分散均匀,得到颗粒很小的悬浮液,再用砂芯过滤装置抽滤,便得到CuNWs-rGO复合薄膜,并进行冷冻干燥处理。

[0024] (5) 按照10:1的比例称取8g液态PDMS和0.8g交联剂,机械搅拌20min,真空条件下除气泡,缓慢倒入4g到培养皿中,静置5min,通过匀胶机300rpm/min旋涂15s,静置10min,置于80℃鼓风干燥箱中70min,再冷却至室温。剪出长条状,在长度方向上预拉伸30%待用。

[0025] (6) 将干燥处理的Cu纳米线-石墨烯薄膜从滤膜上剥离,CuNWs-rGO剪出2cm \times 0.5cm的长条,将两端用银胶粘上铜线作为电极,再固定到经预拉伸30%的聚二甲基硅氧烷(PDMS)上,然后在CuNWs-rGO上表面滴液态PDMS,真空条件下除气泡,置于90℃鼓风干燥箱中1h,取出冷却至室温,将拉伸状态下的CuNWs-rGO-PDMS复合薄膜恢复到初始状态,制成柔性的、具有屈曲结构的薄膜传感器。该屈曲结构的柔性CuNWs-rGO-PDMS复合薄膜心尖搏动传感器对人体无毒,无害,无刺激,通过医用无痕胶就能很好的与人体皮肤接触,感受人体微弱的信号变化。

[0026] (7) 通过医用胶带将屈曲结构的柔性CuNWs-rGO-PDMS复合薄膜粘附于成人的左侧第4根和第5根肋骨的间隙靠近中线0.5-1cm处,用于检测心尖搏动信号的变化。

[0027] 图一为本发明制备一种CuNWs-rGO复合薄膜材料的XRD图。Cu的峰与PDF卡片吻合,

且为出现其他的杂峰;24.5°处的峰为还原氧化石墨烯的衍射峰,说明氧化石墨烯被还原了。

[0028] 图二为本发明制备一种CuNWs-rGO复合薄膜材料的SEM图。由于一维Cu纳米线的存在,使得三维多孔还原氧化石墨烯具有更大的比表面积,更优的导电和机械性能。

[0029] 图三为本发明一种固化的PDMS 3D激光镭射图。由于30%的预拉伸使得PDMS具有屈曲结构,增大了CuNWs-rGO的比表面积。

[0030] 图四为本发明制备一种屈曲结构的柔性CuNWs-rGO-PDMS复合薄膜材料作为心尖搏动传感器用于心尖搏动测试的波形图。利用该心尖搏动传感器测量了一次心尖搏动时的机械信号转化为电信号的过程,能精确地反映正常成年男性心尖搏动的信号变化。其中,A-C段对应着心电图中QRS复合波的开始到心电图收缩波的开始;O-E-ESS代表着心脏收缩,O-E段是预喷射区,E点对应着最大的心脏收缩峰,E-ESS段是喷射区,ESS对应着收缩末期肩峰;ESS-O-F代表着心脏舒张,ESS-O段为等距舒张期,O点对应着快速充盈波的顶点,O-F段是快速充盈波段。综上所述,一次完整的心尖搏动波就形成了。

[0031] 实施例2

[0032] 本实施例旨在研究不同预拉伸度对于传感器性能的影响。

[0033]

预拉伸(%)	0	10	20	25	30	35	40	50	60
屈曲结构	无	少 杂乱	略少	适量	适量 均匀	多	多 杂乱	有裂 纹	裂纹 多
rGO片层结构	无堆 叠	少许 堆叠	堆叠, 不够 致密	堆叠, 致密 度好	堆叠, 致密 度好	堆叠, 致密 度好	紧密 堆叠, 太致 密	紧密 堆叠, 太致 密	紧密 堆叠, 太致 密

[0034] 从上表可以看出,预拉伸30%的PDMS能得到平整性和均匀性都较好的CuNWs-rGO薄膜屈曲结构,且能使rGO的六角形呈蜂巢晶格的二维层片状结构能够紧密堆叠。施加应变时,rGO片层之间的层间距增大,接触面积减小,导致电阻增大,但由于CuNWs的存在,使得原本“面与面”的接触方式变为“面与面”、“面与线”和“线与线”的接触方式,使其仍具有较好的导电性,也就是说该传感器的灵敏度较高。而预拉伸过小,难以形成均匀的屈曲结构且屈曲结构杂乱出现,同时PDMS上的CuNWs-rGO片层之间松散且堆叠不够紧密,同时CuNWs-rGO片层之间的孔隙率过大,很难感应微弱应变信号的变化,只有当应变大到rGO六角形片层之间能相互接触时,才能感应出信号的变化,因此,预拉伸过小会降低该传感器的灵敏度;预拉伸过大,可以形成较多较明显的屈曲结构,但由于PDMS需承受更大的应力,PDMS的表面会出现裂纹,同时,大的回复力将rGO六角形片层结构压缩的过于紧密,片层间过分堆叠,导致蜂窝状的rGO结构是扁长形的,CuNWs-rGO薄膜过于致密,片层间的空隙很窄,当感受应变时,信号变化也很微弱,从而影响该传感器的性能。因此,预拉伸值过小或过大,该传感器测试微弱的心尖搏动信号均很难采集到,对灵敏度的提高也均无益处。

[0035] 上述实例用来解释说明本发明,然而并非限定本发明。在本发明的精神和权利要

求的保护范围内,对本发明作出的任何修改和改变,都落入本发明的保护范围。

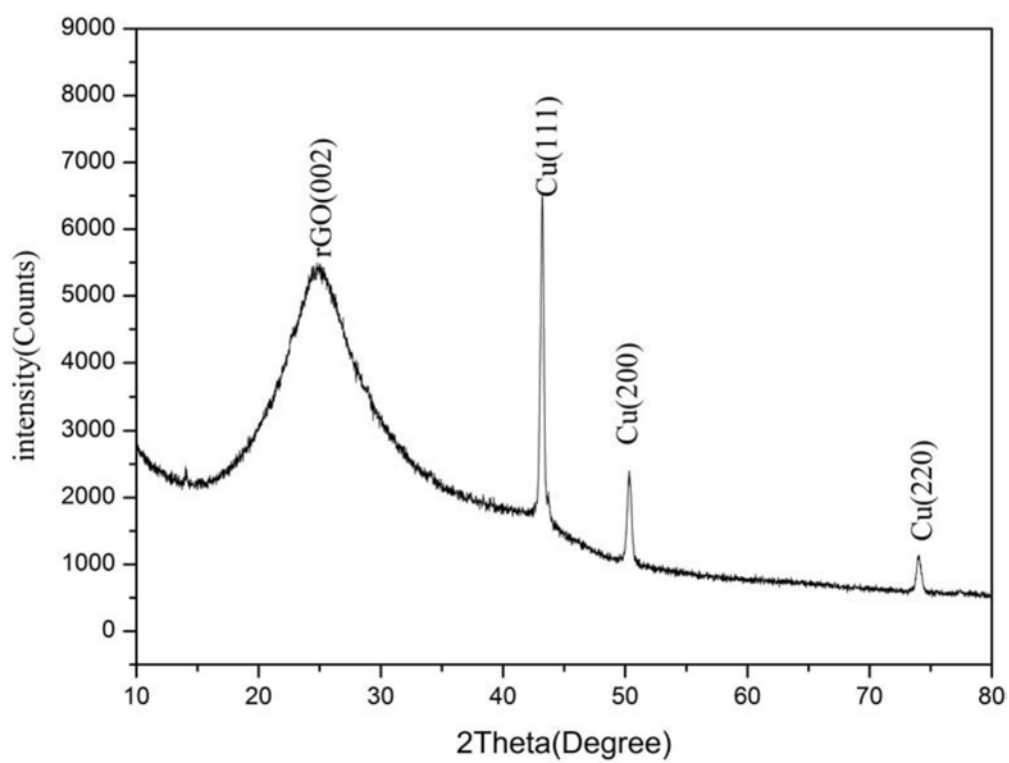


图1

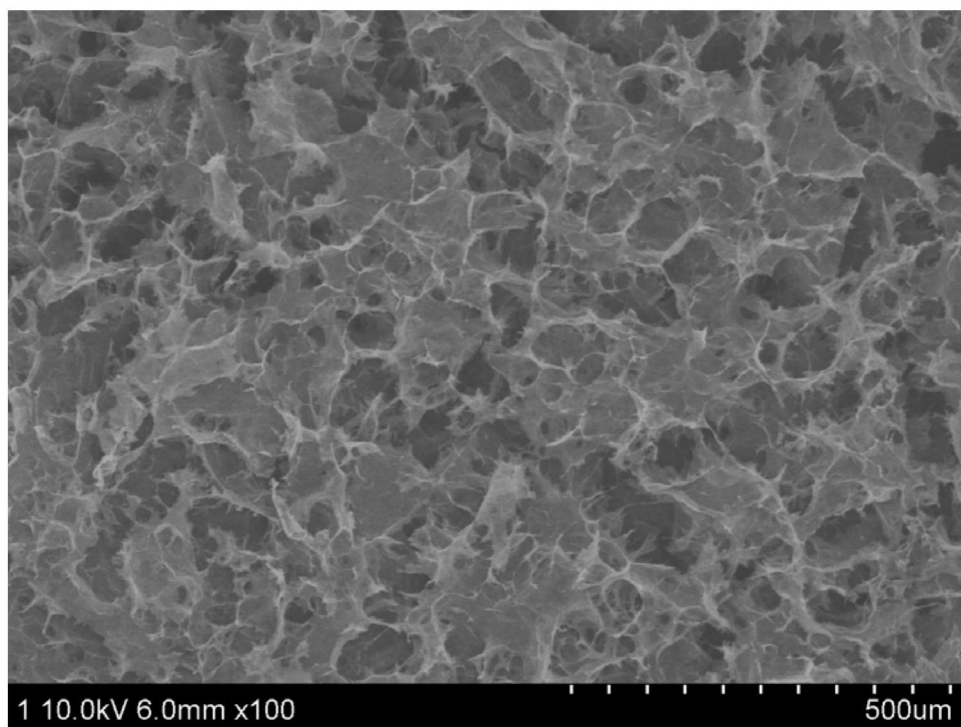


图2

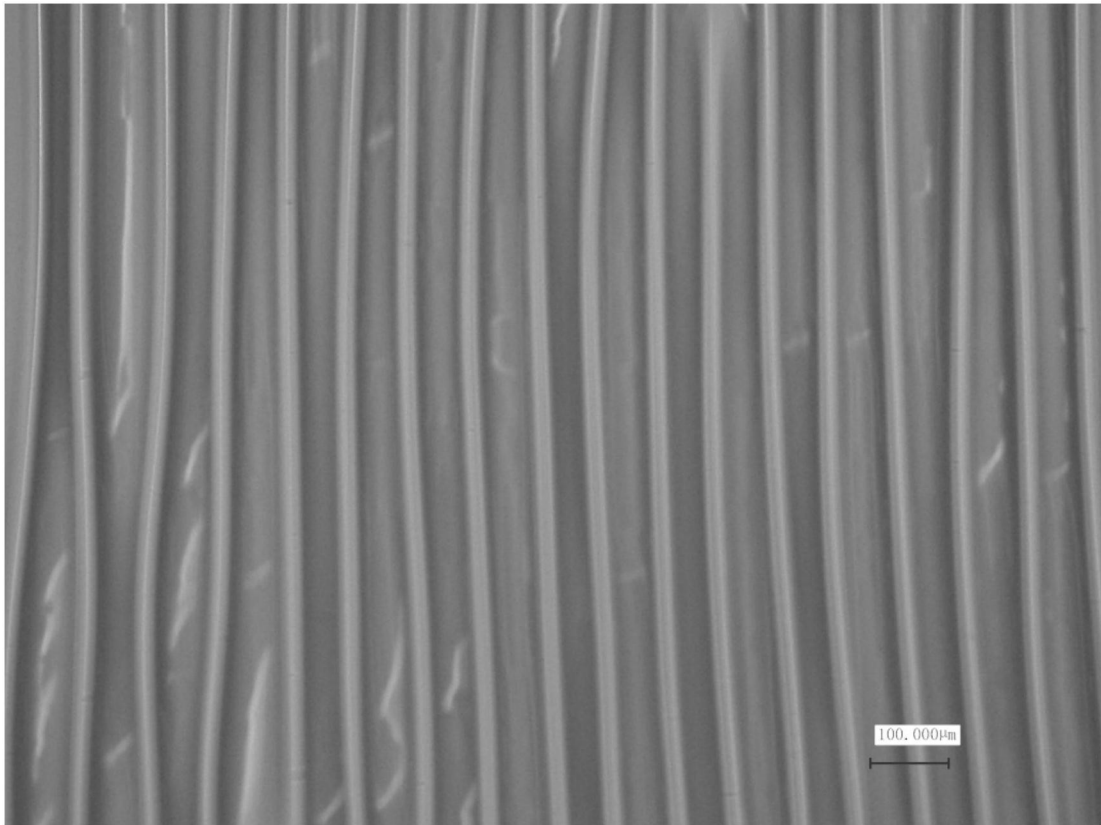


图3

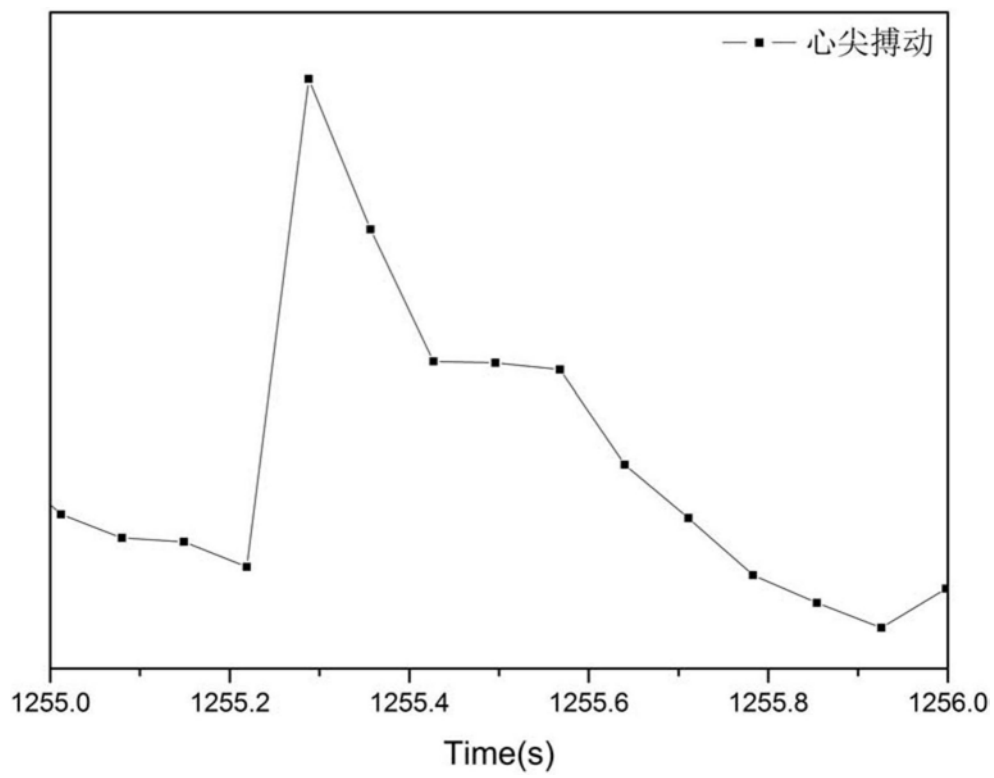


图4