



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113613902 B

(45) 授权公告日 2023.08.18

(21) 申请号 202080020103.8

B32B 27/00 (2006.01)

(22) 申请日 2020.03.12

D06M 11/74 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113613902 A

D06M 15/263 (2006.01)

D06M 15/643 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.11.05

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2019-050790 2019.03.19 JP

2019-050791 2019.03.19 JP

JP 2017086824 A, 2017.05.25

US 5362420 A, 1994.11.08

WO 2018062029 A1, 2018.04.05

JP 2018050990 A, 2018.04.05

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.09.09

WO 2018207586 A1, 2018.11.15

WO 2014157550 A1, 2014.10.02

JP 2018188788 A, 2018.11.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/010726 2020.03.12

JP 2015221947 A, 2015.12.10

WO 2017170929 A1, 2017.10.05

(87) PCT国际申请的公布数据
WO2020/189479 JA 2020.09.24

US 2004014898 A1, 2004.01.22

WO 2018003697 A1, 2018.01.04

(73) 专利权人 东丽株式会社
地址 日本东京都

CN 105592830 A, 2016.05.18

CN 109475509 A, 2019.03.15

(72) 发明人 加藤智博 玉木荣一郎

WO 2014018077 A1, 2014.01.30

CN 109414578 A, 2019.03.01

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

US 5596038 A, 1997.01.21

JP 2019034128 A, 2019.03.07

专利代理师 牛蔚然

审查员 池雪琴

(51) Int. Cl.

B32B 27/30 (2006.01)

权利要求书2页 说明书22页

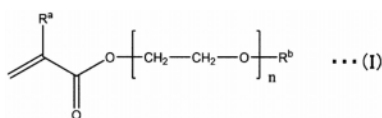
(54) 发明名称

导电性片材

(57) 摘要

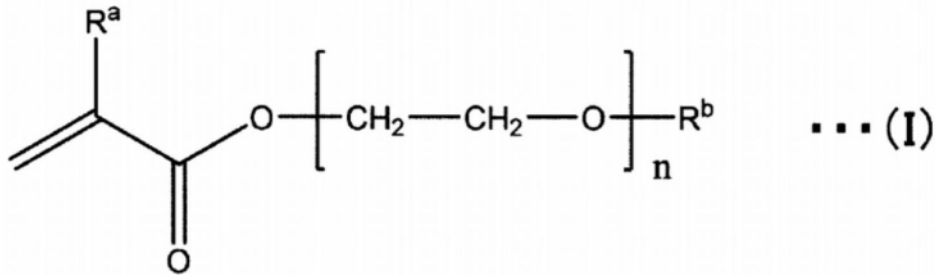
具有导电性基材层和包含有机硅水凝胶的水凝胶层的导电性片材,水凝胶层以包含源自通式(I)表示的单体的重复单元(A)的聚合物为凝胶骨架。提供即使在长时间使用的情况下也能够保持粘接性和柔软性,并且还能够获得高生物相容性的导电性片材。

CN 113613902 B



1. 导电性片材,其具有导电性基材层和包含有机硅水凝胶且表面粘着力为1N以上且30N以下的水凝胶层,所述有机硅水凝胶以包含源自通式(I)表示的单体的重复单元(A)、源自单官能有机硅单体的重复单元(B)及源自含有酰胺结构的单体的重复单元(C)的聚合物为凝胶骨架,

[化学式1]



通式(I)中,R^a表示氢或甲基,R^b表示碳原子数1~15的范围内的有机基团,n表示1~40的范围内的整数,

其中,所述表面粘着力通过以下方式进行测定:

使直径40mm、厚度1mm的导电性片材成为干燥时的状态后,在1分钟以内固定于流变仪的载物台上,以50N的负荷使前端具有不锈钢制的直径10mm的圆盘的探针接触导电性片材的水凝胶层,然后以50mm/分钟的速度移动载物台,对将探针从水凝胶层剥下时的负荷进行测定,使探针与有机硅水凝胶的清洁面接触,连续进行3次测定,算出其平均值作为表面粘着力,

所述有机硅水凝胶在相对于干燥时的总重量而言为10重量%以上且70重量%以下的范围内包含源自所述通式(I)表示的单体的重复单元(A),在相对于干燥时的总重量而言为10重量%以上且70重量%以下的范围内包含源自单官能有机硅单体的重复单元(B),在相对于干燥时的总重量而言为10重量%以上且50重量%以下的范围内包含源自含有酰胺结构的单体的重复单元(C)。

2. 根据权利要求1所述的导电性片材,其中,水凝胶层在干燥时的拉伸弹性模量在0.1MPa以上且3.5MPa以下的范围内。

3. 根据权利要求1或2所述的导电性片材,其中,0.1Hz~1000Hz条件下的导电性基材层的阻抗为 $10^{-3}\Omega$ 以上且 $10^7\Omega$ 以下。

4. 根据权利要求1或2所述的导电性片材,其中,所述导电性基材层被埋设于所述水凝胶层中。

5. 根据权利要求1或2所述的导电性片材,其中,所述导电性基材层具有透气性。

6. 根据权利要求1或2所述的导电性片材,其中,所述导电性基材层包含以导电性材料被覆的纤维结构体,所述纤维结构体选自由机织物、针织物、蕾丝及无纺布组成的组。

7. 根据权利要求1或2所述的导电性片材,其中,所述导电性基材层为包含含有石墨烯的纤维的纤维结构体。

8. 根据权利要求7所述的导电性片材,其中,所述导电性基材层为包含以石墨烯被覆的纤维的纤维结构体。

9. 权利要求1~8中任一项所述的导电性片材的制造方法,所述导电性片材具有导电性基材层和包含有机硅水凝胶的水凝胶层,所述有机硅水凝胶以包含源自通式(I)表示的单

体的重复单元(A)的聚合物为凝胶骨架,

所述制造方法具有以下工序:

工序(ii),使包含通式(I)表示的单体的有机硅水凝胶的聚合原液与导电性基材层接触的工序;以及

工序(iii),使所述有机硅水凝胶聚合的工序。

10.根据权利要求9所述的制造方法,其中,在所述工序(ii)之前具有:

工序(i),以石墨烯被覆纤维结构体而得到导电性基材层的工序。

11.根据权利要求10所述的制造方法,其中,在所述工序(i)中,在利用氧化石墨烯的分散液被覆纤维结构体后,通过进行还原处理而得到导电性基材层。

导电性片材

技术领域

[0001] 本发明涉及被用作电极的导电性片材及其制造方法。

背景技术

[0002] 已知有将导电性片材作为电极粘接于测定对象而以电的方式获取信息的技术。例如,以医疗、促进健康为目的而在以电的形式获取心电图、肌电、脑电波等的装置中的与生物体的接触点上使用包含导电性片材的电极。基于同样的原理,在对混凝土、木材、金属材料、树脂等材料的电化学反应进行测定时,也在测定装置与测定对象的接触点上使用导电性片材。另外,在通过电刺激使肌肉收缩的运动器具中,也在与生物体的接触点上使用导电性片材。进而,作为用于除去来自生物体的静电、防止精密设备的静电等的部件,也使用导电性片材。

[0003] 这样的导电性片材中,有时为了确保与应用对象的粘接性而赋予粘接材料。例如,专利文献1中记载了在电极上配设水凝胶、或者将电极埋设于水凝胶而成的片状的生物体用电极。另外,作为片状电极,例如,专利文献2中记载了能够将重新堆积被抑制了的还原型氧化石墨烯固定于纤维的导电性纤维的制造方法,以及能够将重新堆积被抑制了的还原型氧化石墨烯固定于成型为片状的纤维组的片状电极的制造方法。

[0004] 对于上述用途中使用的导电性片材,期望不易产生闷热、皮疹而能够长时间稳定地粘接于皮肤来使用。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2014/157550号

[0008] 专利文献2:日本特开2015-221947号公报。

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 专利文献1的片状电极中,记载了通过使用含水率高的水凝胶,以期确保柔软性,水凝胶的含水率优选为60重量%以上。但是,这样的含水率高的水凝胶存在长时间使用时干燥而大幅收缩·变硬,容易损害粘接性和柔软性的问题。另外,专利文献2的片状电极由于完全不具有与皮肤的粘接性而存在例如无法粘接于生物体表面来使用的课题。

[0011] 本发明的课题在于,提供即使在长时间使用的情况下也能够保持粘接性和柔软性,并且还能够获得高生物相容性的导电性片材。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 为了解决上述课题,本申请的本发明人反复进行深入研究,发现具有以下构成的导电性片材是有用的。

[0014] 本发明为具有导电性基材层和包含有机硅水凝胶的水凝胶层的导电性片材,所述有机硅水凝胶以包含源自后述通式(I)表示的单体的重复单元(A)的聚合物为凝胶骨架。

[0015] 另外,本发明的制造方法为具有导电性基材层和包含有机硅水凝胶的水凝胶层的导电性片材的制造方法,上述有机硅水凝胶以包含源自通式(I)表示的单体的重复单元(A)的聚合物为凝胶骨架;

[0016] 上述制造方法具有以下工序:

[0017] 工序(ii),使包含通式(I)表示的单体的有机硅水凝胶的聚合原液与导电性基材层接触的工序;以及

[0018] 工序(iii),使上述有机硅水凝胶聚合的工序。

[0019] 发明的效果

[0020] 本发明的导电性片材能够长时间保持粘接性和柔软性,并且生物相容性也优异。

具体实施方式

[0021] <导电性基材层>

[0022] 本发明中,作为导电性基材层,可选择包含其自身具有导电性的导电性材料的结构体,包含通过非导电性的材料中混合碳材料、金属粒子等导电性材料而显示导电性的材料的结构体,用导电性材料被覆包含树脂等非导电性材料的结构体而成的结构体,等等。

[0023] 作为导电性材料,可举出金属或碳。作为金属的具体例,可举出金、银、不锈钢、钛、铜、黄铜、青铜、钽、锆、镍、铝等。从耐腐蚀性和经济性优异的方面考虑,更优选不锈钢或铝,进一步优选铝。

[0024] 作为通过非导电性的材料中混合导电性材料而显示出导电性的材料,可举出将碳材料混炼于树脂而成的材料作为优选例。作为树脂,优选使用选自聚酯、聚酰胺、聚丙烯酸、聚氨酯、聚烯烃、聚乙烯醇、聚酰亚胺、聚偏二氯乙烯、聚芳酯、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚四氟乙烯及聚氯三氟乙烯中的树脂。从柔软性优异的方面考虑,更优选选自聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚乙烯醇及聚酰亚胺中的树脂,进一步优选聚酯或聚酰亚胺。作为碳材料,优选使用选自炭黑、石墨烯、碳纳米管及富勒烯中的材料。从容易获得导电性的方面考虑,更优选选自炭黑、石墨烯及碳纳米管中的材料,进一步优选石墨烯或碳纳米管。

[0025] 使用导电性材料被覆包含非导电性材料的结构体而成的结构体的情况下,作为非导电性材料,可举出上述同样的树脂。另外,作为被覆结构体的导电性材料,可举出有机系导电性材料、无机系导电性材料及碳系导电性材料。作为有机系导电性材料,以高分子系导电性材料为代表。具体而言,可举出聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚对亚苯基、聚对亚苯基亚乙烯基等。这些中,从制备的容易度的方面考虑,优选选自聚苯胺、聚吡咯及聚噻吩中的材料,更优选聚苯胺或聚噻吩,最优选聚噻吩。特别是从操作性和导电性优异的方面考虑,作为聚噻吩,优选使用聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸)(简称PEDOT:PSS)。作为无机系导电性材料,可举出金、银、ITO、ATO、氧化钛、铜、镍、铁、铝等。作为碳系导电性材料,可举出石墨、炭黑、石墨烯、碳纳米管等。从被覆性优异的方面考虑,更优选石墨烯或碳纳米管。特别是石墨烯由于分散液的制备容易而优选。

[0026] 在应用于生物体的情况下,导电性基材层为了抑制闷热、防止皮疹而优选具有透气性。此处,在本申请说明书中,所谓“具有透气性”,是指利用弗雷泽法的透气度在 $0.2\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上。透气度是作为JIS L1096(2010年)记载的透气性A法(弗雷泽型法)的透气度 $Q[\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}]$ 而测定、算出的值。导电性基材层的透气度若为 $0.2\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上,则不易感

觉到闷热感,更优选为 $0.5\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上,进一步优选为 $0.8\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上。透气度的上限没有特别限定,但通常而言,优选为 $800\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以下,更优选为 $700\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以下,进一步优选为 $600\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以下。

[0027] 作为构成具有透气性的导电性基材层的结构体,可举出冲孔的膜、纤维结构体及发泡体。从柔软性的方面考虑,优选冲孔的膜或纤维结构体。

[0028] 导电性基材层优选具有可挠性。在本申请说明书中,所谓“具有可挠性”,是指最小弯曲半径为 $12\mu\text{m}$ 以上且 30mm 以下。若最小弯曲半径为 30mm 以下,则例如即使在变形大的关节部周围也具有实用的跟随性。另一方面,若最小弯曲半径为 $12\mu\text{m}$ 以上,则拉伸、弯曲时导电性基材层不易破损。此处,所谓最小弯曲半径,是指将基材弯曲 180° 时,基材能够弯曲而不会发生不可逆破损的最小的曲率半径。此处,所谓不可逆的破损,是指断裂、开裂、翘曲、造成折痕等状态。若导电性基材层的可挠性不足,则导电性片材的变形不会跟随人体可移动部分,不仅成为脱离身体表面的原因,而且会导致由水凝胶层与导电性基材层的剥离引起的破损。在将导电性片材粘接于混凝土制的复杂形状的物体来使用的情况也相同。导电性基材层的最小弯曲半径更优选为 20mm 以下,进一步优选为 10mm 以下。另外,最小弯曲半径更优选为 $20\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $50\mu\text{m}$ 以上。

[0029] 导电性基材层的厚度考虑可挠性和不易破损性来选择。导电性基材层的厚度优选为 10mm 以下,更优选为 5mm 以下,进一步优选为 2mm 以下。另外,导电性基材层的厚度优选为 $1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以上。若导电性基材层的厚度为 10mm 以下,则容易跟随粘接对象;若为 $1\mu\text{m}$ 以上,则拉伸、弯曲时导电性基材层不易破损。

[0030] 作为特别优选的实施方式,从利用优异的透气性而抑制闷热、皮疹,能够获得柔软的导电性基材层的方面考虑,作为导电性基材层,可举出使用混合有导电性材料的纤维结构体或用导电性材料被覆而成的纤维结构体的实施方式。特别是作为导电性基材层,优选使用包含含有石墨烯的纤维的纤维结构体的实施方式。

[0031] 此处,对于包含含有石墨烯的纤维的纤维结构体进行说明。石墨烯可以混合于纤维中,也可以被覆于纤维表面。从导电性更优异的方面考虑,更优选纤维表面被覆石墨烯的纤维结构体。以下,以用石墨烯被覆包含含有石墨烯的纤维结构体而成的纤维结构体的实施方式为中心进行说明。

[0032] 所谓纤维结构体,是指将单纤维高次加工而得的结构体。作为纤维结构体,可优选举出机织物、针织物、蕾丝、无纺布等。从石墨烯的被覆性优异的方面考虑,更优选机织物、针织物或无纺布,从使用中被覆的石墨烯脱落少的方面考虑,进一步优选机织物或无纺布。

[0033] 构成纤维结构体的纤维可以是天然纤维,也可以是化学纤维。作为天然纤维,可举出植物性纤维、动物性纤维、矿物性纤维,从操作性优异的方面考虑,优选植物性纤维或动物性纤维。作为植物性纤维,优选棉、麻或纸浆,更优选棉或纸浆。可优选采用使用了纸浆等而成的纸。作为动物性纤维,优选羊毛、丝、开士米(cashmere),更优选羊毛或丝。特别地,丝由于表面性状与石墨烯的亲合性优异而容易被覆,为优选。作为化学纤维,优选选自聚酯纤维、聚酰胺纤维、聚丙烯酸纤维、聚氨酯纤维、聚烯烃纤维、聚乙烯醇纤维、聚偏二氯乙烯纤维、聚芳酯纤维、聚苯硫醚纤维、聚醚醚酮纤维、聚四氟乙烯纤维及聚三氟氯乙烯纤维中的纤维。从加工性优异的方面考虑,更优选选自聚酯纤维、聚酰胺纤维、聚丙烯酸纤维及聚氨酯纤维中的纤维,更优选聚酯纤维或聚酰胺纤维。

[0034] 构成纤维结构体的单纤维(本申请说明书中,包括构成由短纤维纺织而成的短纤纱(spun yarn)、单丝纱线或复丝纱线的纤维在内地、将构成纤维结构体的各纤维称为“单纤维”)的周长优选为 $30\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。若周长低于 $30\mu\text{m}$,则每单位体积的单纤维数变多,单纤维之间的接触点增多,因此接触电阻增大,倾向于成为高电阻。另一方面,若单纤维的周长高于 $300\mu\text{m}$,则表面积变小,因此纤维的每单位体积的石墨烯的附着量变少,导电性倾向于降低。单纤维的周长优选为 $30\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $45\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $60\mu\text{m}$ 以上。另外,单纤维的周长优选为 $300\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $250\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $200\mu\text{m}$ 以下。需要说明的是,所谓单纤维的周长,是指单纤维的垂直于轴向的截面的周长。

[0035] 构成纤维结构体的单纤维的单纤维直径优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。单纤维直径小于 $2\mu\text{m}$ 时,强度不足,倾向于纤维结构体的耐久性降低。单纤维直径优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $20\mu\text{m}$ 以上。另外,单纤维直径大于 $100\mu\text{m}$ 时,表面积变小,因此纤维的每单位体积的石墨烯附着量变少,倾向于导电性降低。单纤维直径优选为 $80\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $60\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $40\mu\text{m}$ 以下。

[0036] 关于单纤维的周长和纤维直径,可使用扫描型电子显微镜对用超薄切片机等将纤维结构体切断而得的截面进行拍摄,对10根纤维测定垂直于纤维轴向的截面的周长,根据其平均值而求出。

[0037] 将机织物用作纤维结构体的情况下,机织物的开孔(mesh size)优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下。所谓开孔,是作为机织物中被经纱及纬纱包围而形成的孔部的面积的平方根而求出的值。关于机织物的开孔,具体而言,可以通过扫描型电子显微镜在200倍下对机织物表面进行观察,对被经纱及纬纱包围而形成的孔部的面积在不同的20个位置进行测定,将其平方根的平均值作为开孔尺寸而求出。开孔小于 $1\mu\text{m}$ 时,容易相互干扰,倾向于机织物的柔软性降低。另外,开孔大于 $200\mu\text{m}$ 时,纱线容易移动,因此在平面内容易产生纱线偏移,倾向于机织物的耐久性降低。机织物的开孔优选为 $3\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以上。另外,机织物的开孔优选为 $150\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $100\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $50\mu\text{m}$ 以下。

[0038] 关于机织物的织造纱线间距(woven yarn pitch),经纱、纬纱均优选为 $100\mu\text{m}$ 以上且 $1500\mu\text{m}$ 以下。所谓织造纱线间距,是指从某织造纱线的径向中心至相邻的织造纱线的径向中心为止的距离。织造纱线间距过小时,相邻的织造纱线容易相互干扰,倾向于机织物的柔软性降低。织造纱线间距优选为 $200\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $300\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $400\mu\text{m}$ 以上。另外,织造纱线间距过大时,倾向于撕裂强度等机织物的耐久性降低。织造纱线间距优选为 $1200\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $900\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $600\mu\text{m}$ 以下。需要说明的是,机织物可以为经纱的间距与纬纱的间距不同的机织物。

[0039] 需要说明的是,机织物的开孔、间距以及构成机织物的织造纱线的直径(经纱直径、纬纱直径)为“开孔=间距-织造纱线的直径”的关系。

[0040] 在优选的实施方式中,构成导电性基材层的纤维结构体由包含石墨烯的纤维构成。

[0041] 所谓石墨烯,狭义上是指1原子厚度的 sp^2 键合碳原子的片(单层石墨烯),但本申请说明书中,包括具有单层石墨烯层叠而成的薄片状的形态的材料也称为石墨烯。另外,氧化石墨烯也同样的,将包括具有层叠成薄片状的形态的材料在内地也称为氧化石墨烯。

[0042] 另外,本申请说明书中,将利用X射线光电子能谱法(XPS)测定的氧原子相对碳原子的元素比(氧化度(O/C比))超过0.4的材料称为氧化石墨烯,0.4以下的材料称为石墨烯。因此,对于通过对氧化石墨烯进行还原处理而得的还原型氧化石墨烯的情况,将氧化度(O/C比)为0.4以下的材料称为石墨烯。

[0043] 进而,有时以提高分散性为目的而对石墨烯、氧化石墨烯进行表面处理,但本申请说明书中,将附着有这样的表面处理剂的石墨烯或氧化石墨烯也包括在内,称为“石墨烯”或“氧化石墨烯”。

[0044] 被覆纤维表面的情况下,石墨烯为薄片状,因此即使是复杂的形状也容易跟随,能够均匀地被覆各纤维,因此容易获得导电性。另外,石墨烯不溶于水,因此由于因汗等引起溶出而导致信号获取性降低的可能性低。

[0045] 被覆纤维结构体的情况下,石墨烯在平行于石墨烯层的方向上的大小优选为0.10 μm以上,更优选为0.15 μm以上,进一步优选为0.20 μm以上。另外,同样地,大小优选为10.00 μm以下,更优选为8.00 μm以下,进一步优选为6.00 μm以下。此处所谓的石墨烯的大小,是指石墨烯在平行于石墨烯层的方向上的最长径与最短径的平均。若石墨烯在平行于石墨烯层的方向上的大小的下限为0.10 μm以上,则利用石墨烯的被覆不易变得稀疏,因此容易获得导电性。另一方面,若石墨烯在平行于石墨烯层的方向上的大小的上限为10.00 μm以下,则在溶剂中的分散性提高,倾向于均匀地被覆纤维

[0046] 石墨烯在平行于石墨烯层的方向上的大小可以通过以下方式算出:从导电性片材中采集石墨烯,使用电子显微镜,以石墨烯适当收入视野中的方式,以倍率1,500~50,000倍放大观察,对随机选择的10个石墨烯,对在平行于石墨烯层的方向上的最长部分的长度(长径)和最短部分的长度(短径)分别进行测定,求出以(长径+短径)/2求得的数值的算术平均值,从而算出。

[0047] 需要说明的是,石墨烯在平行于石墨烯层的方向上的大小可以通过将氧化石墨烯或还原后的石墨烯微细化而容易地调整至上述范围。另外,也可以使用所期望大小的市售的氧化石墨烯、石墨烯。

[0048] 另外,石墨烯的平均厚度优选为100nm以下,更优选为50nm以下,进一步优选为20nm以下。另外,同样地,平均厚度优选为1nm以上,更优选为1.5nm以上,进一步优选为2nm以上。若石墨烯的平均厚度为100nm以下,则能够保持石墨烯的柔软性,倾向于容易跟随纤维表面。另一方面,若石墨烯的平均厚度为1nm以上,则倾向于容易提高导电性。

[0049] 关于石墨烯的平均厚度,可以通过以下方式算出:从导电性片材机械剥离并采样石墨烯,使用原子力显微镜,以能够适当观察石墨烯的方式,在视野范围1~10 μm见方左右进行放大观察,对随机选择的10个石墨烯分别测定厚度,求出其算术平均值而算出。需要说明的是,各石墨烯的厚度为在各石墨烯中随机选择的5个位置的厚度的测定值的算术平均值。

[0050] 难以机械采样石墨烯的情况下,可以对于以石墨烯被覆的纤维结构体,使用碱浴等溶解或分散纤维结构体后,分离残留的石墨烯材料,然后同样地进行测定。

[0051] 石墨烯的氧化度(O/C比)优选为0.05以上,更优选为0.07以上,进一步优选为0.09以上,更进一步优选为0.10以上。另外,氧化度优选为0.35以下,更优选为0.30以下,进一步优选为0.20以下,更进一步优选为0.15以下。若氧化度(O/C比)为0.05以上,则石墨烯容易

均匀地分布在纤维上。另一方面,若氧化度(O/C比)为0.35以下,则通过石墨烯的还原, π 电子共轭结构恢复而能够获得导电性。

[0052] 构成纤维结构体的纤维上的石墨烯被覆层的厚度若为1nm以上,则能够获得良好的导电性;若为100nm以下,则不易对导电性基材层的伸缩及弯曲的容易度产生影响。纤维上的石墨烯被覆层的厚度优选为1nm以上,更优选为2nm以上,进一步优选为5nm以上,更进一步优选为10nm以上。另外,石墨烯被覆层的厚度优选为100nm以下,更优选为90nm以下,进一步优选为80nm以下。纤维上的石墨烯被覆层的厚度可以通过用扫描型电子显微镜对用超薄切片机切断的纤维的截面进行观察来调查,可以由10个位置的测定结果的平均值而求出。

[0053] <水凝胶层>

[0054] 本发明的导电性片材除上述导电性基材层外,还具有包含有机硅水凝胶的水凝胶层。需要说明的是,本申请说明书中,原则上,将水等负载在有机硅系聚合物上的状态的物质称为“有机硅水凝胶”,但为了简化说明,作为表示构成有机硅水凝胶的凝胶骨架的聚合物其自身的用语,有时也使用“有机硅水凝胶”。

[0055] 有机硅水凝胶通过含水来显示出导电性。有机硅水凝胶优选含水率在10重量%以上且少于60重量%的范围内。本申请说明书中,所谓含水率,是指对有机硅水凝胶的含水时的重量(W1)及干燥时的重量(W2)进行测定,并利用下式而算出的值。

[0056] 含水率(%) = $(W1 - W2) / W1 \times 100$ 。

[0057] 此处,所谓含水时,是指将有机硅水凝胶在室温(25℃)的蒸馏水中浸渍24小时以上的状态。关于含水时的物性值的测定,将试验片从蒸馏水中取出,用不附着灰尘等污垢的材质的布轻轻擦去试验片表面的蒸馏水,在将试验片从蒸馏水中取出后的1分钟内实施。另外,所谓干燥时,是指用真空干燥机将含水时的状态的有机硅水凝胶于40℃进行16小时以上的干燥后的状态。关于干燥状态下的物性值的测定,在将试验片从干燥装置中取出后的1分钟内实施。

[0058] 若有机硅水凝胶的含水率为10重量%以上,则导电率高;若含水率少于60重量%,则干燥所伴随的形状变化小。含水率更优选为15重量%以上,进一步优选为20重量%以上。另外,含水率更优选为55重量%以下,进一步优选为50重量%以下。

[0059] 水凝胶层优选在干燥时的状态下,包含50重量%以上的构成有机硅水凝胶的凝胶骨架的聚合物,更优选包含60重量%以上,进一步优选包含70重量%以上,更进一步优选包含80重量%以上。此处,所谓“构成有机硅水凝胶的凝胶骨架的聚合物”,是指形成有机硅水凝胶的网眼结构体的聚合物。本发明中,所谓构成有机硅水凝胶的凝胶骨架的聚合物,为包含源自后述的通式(I)表示的单体的重复单元(A)的聚合物。

[0060] 此处,水凝胶层中的干燥时的状态下的构成有机硅水凝胶的凝胶骨架的聚合物的含有率(重量%)如下测定。用真空干燥机将从导电性片材取出的水凝胶层于40℃干燥16小时以上,测定刚干燥结束后的称量值(E1)。然后,将该干燥后的水凝胶层在丙酮中于37℃萃取72小时,除去残留单体、湿润剂等构成凝胶骨架的聚合物以外的成分,然后用真空干燥机于40℃干燥16小时以上,测定刚干燥结束后的称量值(E2)。水凝胶层中的干燥时的状态下的构成有机硅水凝胶的凝胶骨架的聚合物的含有率(重量%)可以根据 $E2/E1 \times 100$ 而求出。

[0061] 在将本发明的导电性片材应用于生物体的情况下,本发明中使用的有机硅水凝胶

中的在干燥时的总重量中硅原子所占的含有率(以下,简称为“硅原子含有率”)优选在5重量%以上且30重量%以下的范围内。若硅原子含有率为5重量%以上,则容易获得氧透过性;若为30重量%以下,则不易损害皮肤粘接性。硅原子含有率更优选为7重量%以上,进一步优选为10重量%以上。另外,硅原子含有率更优选为28重量%以下,进一步优选为25重量%以下。

[0062] 需要说明的是,有机硅水凝胶的形成中使用的有机硅单体(包含聚合性基团和硅氧烷基(siloxanyl)的单体)为m种(m为1以上的整数)的情况下,硅原子含有率是指利用下式算出的值。所谓硅氧烷基,是指至少具有1个Si-O-Si键的基团。

[0063] 有机硅水凝胶的干燥时的总重量中硅原子所占的含有率(%) = $\sum \{Si_m \times C_m\} \times 100$

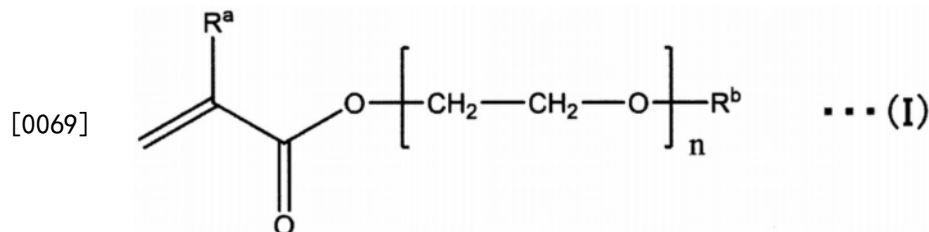
[0064] Si_m 为硅原子相对第m种有机硅单体的分子量的重量比。 C_m 表示第m种有机硅单体相对有机硅水凝胶的干燥重量的重量比。

[0065] 作为例子,使用对包含25重量%的甲基丙烯酸3-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙酯(简称:TRIS)、24重量%的甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯(简称:TMSM)、49重量%的N,N-二甲基丙烯酰胺、2重量%的乙二醇二甲基丙烯酸酯的单体组合物进行聚合而得的有机硅水凝胶进行说明。硅原子的重量计算为28.09(g/mol)。该例子的情况下,有机硅单体为2种,第1种为TRIS,第2种为TMSM,以此示出计算例。TRIS的分子量为422.82,相对于此,其具有4个硅原子,因此可以计算硅原子相对TRIS的分子量的重量比 $Si_1 = 28.09 \times 4 / 422.82 = 0.266$, C_1 为0.25。TMSM的分子量为248.35,相对于此,具有1个硅原子,因此可以计算硅原子相对TMSM的分子量的重量比 $Si_2 = 28.09 \times 1 / 248.35 = 0.113$, C_2 为0.24。其他单体不包含硅原子。因此,可以计算所述有机硅水凝胶的硅原子的含有率(%) = $(0.266 \times 0.25 + 0.113 \times 0.24) \times 100 = 9.362$ 。

[0066] 硅原子含有率在实验中可以通过ICP发射光谱分析法来测定。具体而言,按照下述步骤进行测定。用RO水洗涤有机硅水凝胶的试样而除去盐及污垢,然后将成为干燥时的状态并称量的试样(4~5mg)称取至铂坩埚中,加入硫酸并用加热板及燃烧器加热灰化。将所述灰化物用碳酸钠溶解,加入水进行加热溶解后,加入硝酸并用水定容。关于该溶液,通过ICP发射光谱分析法测定硅原子的量,求出试样中的含量。

[0067] 构成本发明中使用的有机硅水凝胶的凝胶骨架的聚合物包含源自通式(I)表示的单体的重复单元(A)。

[0068] [化学式1]

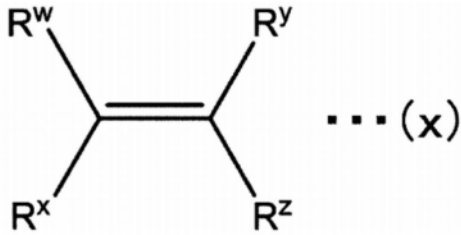


[0070] 通式(I)中, R^a 表示氢原子或甲基, R^b 表示碳原子数1~15的范围内的有机基团。 n 表示1至40的范围内的整数。

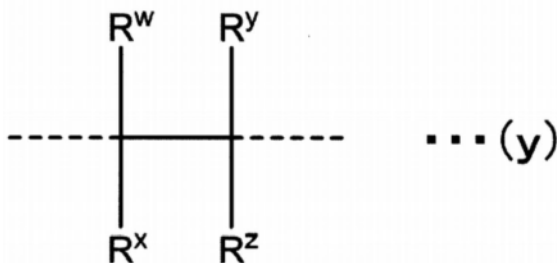
[0071] 此处,对于“源自单体的重复单元”进行说明。本发明中“源自单体的重复单元”是指对自由基聚合性单体进行聚合时,通过聚合反应,自由基聚合性的官能团变化而生成的与该单体的结构对应的聚合物中的结构单元。即,所谓“源自单体的重复单元”,是指对下述

通式(x)表示的自由基聚合性单体进行聚合时,通过聚合反应,自由基聚合性官能团变化而生成的、下述式(y)表示的结构单元。

[0072] [化学式2]



[0073]



[0074] 上述通式(x)及(y)中, R^w 、 R^x 、 R^y 、 R^z 各自独立地只要是上述通式(x)表示的单体能够成为具有自由基聚合性的单体的基团即可。

[0075] 所述重复单元(A)为亲水性,但不具有能够相互形成氢键的官能团,因此利用氢键的官能团间的相互作用少,低含水时,具有不易变硬的性能。特别是由于包含具有(聚)乙二醇链的结构,因此使低含水时的弹性模量降低的效果高,因而有用。对于所述重复单元(A)而言,在对通式(I)表示的单体的均聚物的玻璃化转变温度进行测定时,其玻璃化转变温度在室温以下,因此能够较低地抑制干燥时的拉伸弹性模量。

[0076] 从聚合性优异且获取容易的方面考虑,通式(I)中的 R^a 为氢原子或甲基,由于倾向于能够获得优异的柔软性,因而更优选氢原子。

[0077] 通式(I)中的n为1至40的范围内的整数。若n为40以下,则与其他单体的相容性不易恶化,另外,有机硅水凝胶整体的交联密度降低,因此不易轻易撕裂。n更优选为25以下,进一步优选为12以下,更进一步优选为10以下。需要说明的是,n可以具有分布。所谓具有分布,是指表示某结构单元的重复的数(此处为n)不同的分子混合存在的状态。在n具有分布的情况下,基于通式(I)表示的单体的数均分子量求出n。

[0078] 通式(I)中的 R^b 为碳原子数1~15的有机基团。从不易产生氢键等相互作用、不易增加干燥时的拉伸弹性模量的方面考虑, R^b 优选碳原子数1~15的烷基,更优选选自乙基己基、丁基、丙基、乙基及甲基中的任一基团,进一步优选选自丙基、乙基及甲基中的任一基团,更进一步优选乙基或甲基。

[0079] 另外, R^b 可以为例如糠基、冠醚这样的具有环状结构的基团。

[0080] R^b 可以为氟取代的氨基。通式(I)表示的单体中,作为这样的单体,例如可举出丙烯酸2-(2,2,2-三氟乙氧基)乙酯、丙烯酸2-(2,2,3,3,4,4-七氟丁氧基)乙酯等。

[0081] 将本发明的导电性片材应用于生物体的情况下,有机硅水凝胶优选在相对于有机硅水凝胶的干燥时的总重量而言为10重量%以上且70重量%以下的范围内包含重复单元(A)。若重复单元(A)的含有率为10重量%以上,则干燥时的拉伸弹性模量不会变得过高。若含有率为70重量%以下,则对皮肤的粘结性不易不足。重复单元(A)的含有率更优选为10重量%以上,进一步优选为20重量%以上,更进一步优选为30重量%以上。另外,重复单元(A)的含有率更优选为70重量%以下,进一步优选为60重量%以下,更进一步优选为50重量%以下。

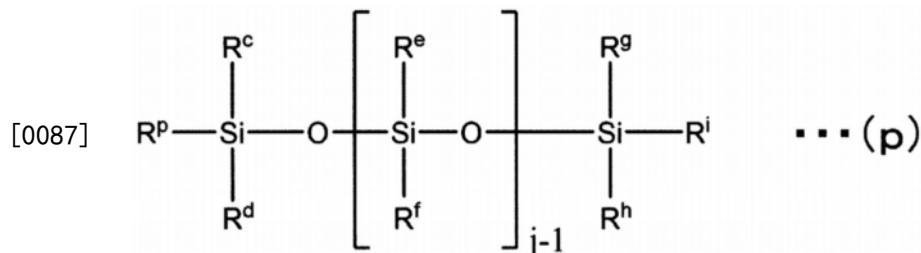
[0082] 作为有机硅单体,可优选使用有机硅(甲基)丙烯酸酯或有机硅(甲基)丙烯酰胺。从相对而言容易获取的方面考虑,优选使用有机硅(甲基)丙烯酸酯。此处,所谓有机硅(甲基)丙烯酸酯,是指包含(甲基)丙烯酰氧基和硅氧烷基的单体。所谓有机硅(甲基)丙烯酰胺,是指包含(甲基)丙烯酰胺基和硅氧烷基的单体。需要说明的是,在本申请说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”的用语表示甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯这两者。“(甲基)丙烯酰胺”和“(甲基)丙烯酰基”等用语也同样。另外,本申请说明书中使用的“(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylate)”的用语表示(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylic acid ester)。

[0083] 本发明中使用的有机硅单体可以为直链状,也可以为支链状。所谓直链状有机硅单体,在将与具有聚合性基团的有机基团键合的硅原子作为起点的情况下,在画出沿有机硅的硅氧烷键(通过-Si-O-的重复而形成的键)的线的情况下,是指该线形成没有分支的1根线状的结构。另一方面,所谓支链状有机硅单体,是指在以与具有聚合性基团的有机基团键合的硅原子为起点,画出沿硅氧烷键的线的情况下,该线向两个以上方向延伸的结构,和/或该线至少具有1个分支、不能表示为1根线的结构。作为所述支链状有机硅单体的代表例,已知有甲基丙烯酸3-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙酯(简称:TRIS)。

[0084] 将本发明的导电性片材应用于生物体的情况下,构成有机硅水凝胶骨架的聚合物优选还包含源自单官能有机硅单体的重复单元(B)。所谓单官能,表示分子内仅有1个自由基聚合性的官能团(例如,(甲基)丙烯酰氧基)。通过包含所述的重复单元(B),能够赋予优异的氧透过性、柔软性及弯曲性。

[0085] 特别地,作为单官能有机硅单体,优选以下通式(p)表示的单体。

[0086] [化学式3]



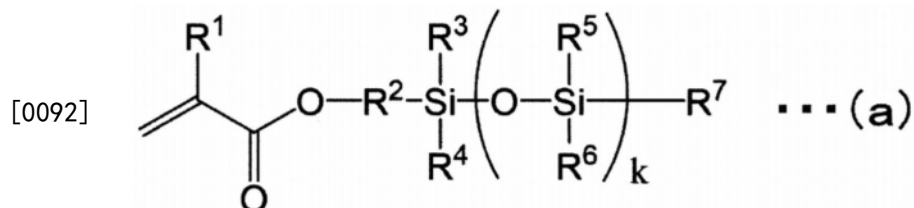
[0088] 式(p)中, R^{p} 表示具有(甲基)丙烯酰氧基或(甲基)丙烯酰胺基的烷基。 $\text{R}^{\text{c}} \sim \text{R}^{\text{i}}$ 表示不含硅原子的基团, j 表示1以上的整数。

[0089] 构成本发明中使用的有机硅水凝胶的凝胶骨架的聚合物优选在相对于上述有机硅水凝胶的干燥时的总重量而言为10重量%以上且70重量%以下的范围内包含源自单官能有机硅单体的重复单元(B)。若所述重复单元(B)的含有率为10重量%以上,则氧透过性和柔软性变高。另外,若含有率为70重量%以下,则对皮肤的粘接性变高。重复单元(B)的含

有率同样更优选为20重量%以上,进一步优选为30重量%以上。另外,重复单元(B)的含有率更优选为60重量%以下,进一步优选为50重量%以下。

[0090] 作为单官能有机硅单体,优选使用具有直链状的硅氧烷基的有机硅(甲基)丙烯酸酯或有机硅(甲基)丙烯酰胺。作为特别优选的例子,可举出下述通式(a)表示的单体。

[0091] [化学式4]



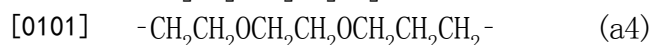
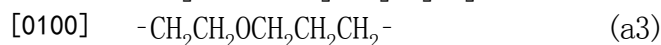
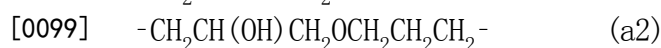
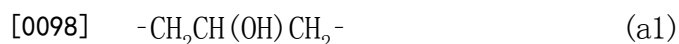
[0093] 通式(a)中, R^1 表示氢原子或甲基。 X 表示氧原子或NH。 R^2 表示碳原子数1~20的2价的有机基团。 R^3 ~ R^6 各自独立地表示碳原子数1~20的烷基、或碳原子数6~20的芳基。 R^7 表示碳原子数1~20的烷基、或碳原子数6~20的芳基。 k 表示可以具有分布的1~200的整数。

[0094] 通式(a)中, R^1 为氢原子或甲基,但其中,从单体容易获取的方面考虑,更优选甲基。

[0095] 通式(a)中, X 为氧原子或NH,但从单体容易获取的方面考虑,优选氧原子,从能够提高聚合速度的方面考虑,优选NH。

[0096] 通式(a)中, R^2 为碳原子数1~20的2价的有机基团,作为例子,可举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚辛基、亚癸基、亚十二烷基、亚十八烷基等亚烷基;以及亚苯基、亚萘基等亚芳基。这些亚烷基及亚芳基可以为直链状,也可以为支链状。上述2价的有机基团的碳原子数若为20以下,则与其他单体的相容性不易降低,若为1以上,则获得的有机硅水凝胶的柔软性不易降低。 R^2 的碳原子数更优选为1~12的范围,进一步优选为2~8的范围。上述2价的有机基团中,亚烷基单元可以被氧原子、硫原子取代,碳相邻的氢原子可以被羟基、氨基、卤原子取代。作为上述2价的有机基团被取代的情况下的合适的取代基的例子,可举出羟基、羧基、磺酸基、磷酸基、酯、醚、酰胺等取代基及它们的组合。这些中,从不易引起有机硅部位的分解的方面考虑,优选羟基、酯、醚、酰胺,从提高获得的有机硅水凝胶的稳定性的方面考虑,进一步优选醚。

[0097] 作为 R^2 的更合适的例子,可举出亚乙基、亚丙基、亚丁基及下述式(a1)~(a4)表示的2价的有机基团。



[0102] 其中,优选亚丙基或式(a1)~(a4)表示的2价的有机基团,更优选亚丙基或式(a2)表示的2价的有机基团。

[0103] 通式(a)中, R^3 ~ R^6 各自独立地表示可以被取代的碳原子数1以上且20以下的烷基,或可以被取代的碳原子数6以上且20以下的芳基。作为其例子,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、二十烷基、苯基、萘基等。这些烷基及芳基可以为直链状,也可以为支链状。

若为碳原子数1以上且20以下的烷基、或可以被取代的碳原子数6以上且20以下的芳基,则有机硅含量相对减少,能够抑制获得的有机硅水凝胶的氧透过性的降低。 $R^3 \sim R^6$ 的碳原子数更优选为1~12,进一步优选为碳原子数1~6。

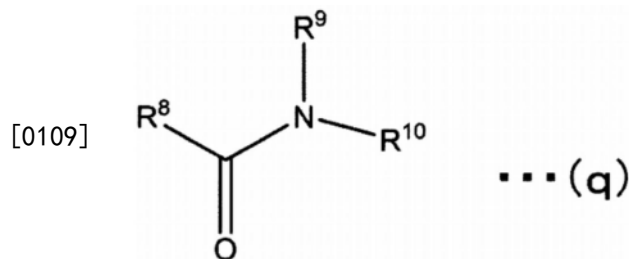
[0104] 通式(a)中, R^7 表示可以被取代的碳原子数1~20的烷基、或可以被取代的碳原子数6~20的芳基。若 R^7 的碳原子数为1以上,则能够抑制聚硅氧烷链轻易地水解;若为20以下,则能够防止有机硅水凝胶的氧透过性降低。更优选碳原子数1~10的烷基或碳原子数6~10的芳基,进一步优选碳原子数1~6的烷基,更进一步优选碳原子数1~4的烷基。作为碳原子数1~20的烷基及碳原子数6~20的芳基的合适的例子,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、二十烷基、苯基、萘基等。这些烷基及芳基可以为直链状,也可以为支链状。

[0105] 通式(a)中, k 表示可以具有分布的1以上且200以下的整数。若 k 为200以下,则与其他单体的相容性不易降低;若 k 为1以上,则能够获得氧透过性、柔软性。 k 优选为2以上,进一步优选为3以上。另外, k 优选为200以下,更优选为100以下,进一步优选为50以下,更进一步优选为20以下。其中, k 具有分布的情况下,基于单官能有机硅单体的数均分子量求出 k 。

[0106] 构成本发明中使用的有机硅水凝胶的凝胶骨架的聚合物优选还包含源自含有酰胺结构的单体重复单元(C)。所述重复单元(C)是为了对有机硅水凝胶赋予优选的含水率和粘接性而使用的。

[0107] 本发明中,所谓含有酰胺结构的单体,是指下述式(q)表示的结构上键合有自由基聚合性官能团的化合物。例如,可举出酰胺化合物、酰亚胺化合物、尿素化合物及它们的衍生物等。

[0108] [化学式5]



[0110] 通式(q)中,对于自由基聚合性官能团而言,在 $R^8 \sim R^{10}$ 的任一位置上直接或介由碳原子数1~20的2价的有机基团而键合有自由基聚合性官能团。没有键合自由基聚合性官能团的情况下, $R^8 \sim R^{10}$ 各自独立地表示氢原子、羟基或可以被取代的碳原子数1~20的有机基团,可以为直链状,也可以为支链状。另外, R^8 及 R^9 或 R^{10} 可以相互连接形成环。若上述有机基团为碳原子数20以下,则倾向于容易获得与有机硅单体的相容性。上述有机基团的碳原子数更优选为1~12,进一步优选为碳原子数2~8。

[0111] 相比于酯键等,酰胺结构不易水解,能够显示出优异的耐久性。通过包含酰胺结构,例如,即使在蒸汽灭菌时的高温高湿这样严酷环境下,也能够期待对聚合物结构的局部的分解、脱离、变质等的抑制。另外,由于其为赋予优异的含水性及粘接性的结构而优选。

[0112] 重复单元(C)优选不含离子性官能团。若包含离子性官能团,则有时因汗等而有机硅水凝胶的pH变化,成为引起皮疹的主要原因,或者成为凝胶劣化的主要原因。

[0113] 构成本发明中使用的有机硅水凝胶的凝胶骨架的聚合物优选在相对于上述有机

硅水凝胶的干燥时的总重量而言为10重量%以上50重量%以下的范围内包含重复单元(C)。所述重复单元(C)的含有率若为10重量%以上,则有机硅水凝胶的含水率变高;若为50重量%以下,则不易引起因过度溶胀导致的凝胶的强度降低、干燥所伴随的尺寸变化。重复单元(C)的含有率更优选为20重量%以上,进一步优选为30重量%以上。另外,重复单元(C)的含有率更优选为45重量%以下,进一步优选为40重量%以下。

[0114] 作为用于形成上述重复单元(C)的合适的单体,可举出(甲基)丙烯酸酰胺、N-乙烯基羧酸酰胺、环状N-乙烯基内酰胺、环状N-乙烯基吡啶、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基脒及它们的衍生物。从亲水性优异的方面考虑,更优选(甲基)丙烯酸酰胺及其衍生物。

[0115] 作为能够获得上述重复单元(C)的单体的合适的具体例,可举出丙烯酸酰胺、N-甲基丙烯酸酰胺、N-乙基丙烯酸酰胺、N-异丙基丙烯酸酰胺、N,N-二甲基丙烯酸酰胺、N,N-二乙基丙烯酸酰胺、N,N-二异丙基丙烯酸酰胺、丙烯酰吗啉、双丙酮丙烯酸酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基-N-甲基乙酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基-2-哌啶酮、N-乙烯基-2-己内酰胺、N-乙烯基-3-甲基-2-己内酰胺、N-乙烯基-4-甲基-2-己内酰胺,2-乙基噁唑啉,N-(2-羟丙基)(甲基)丙烯酸酰胺、N-(2-羟乙基)(甲基)丙烯酸酰胺、N-乙烯基-2-甲基丙酰胺、N-乙烯基-N,N'-二甲基脒、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸酰胺、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酰胺、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯等。

[0116] 这些中,从与其他单体的相容性优异的方面考虑,进一步优选选自N-甲基丙烯酸酰胺、N,N-二甲基丙烯酸酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基乙酰胺及N-乙烯基-N-甲基乙酰胺中的单体。这些可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0117] 构成本发明中使用的有机硅水凝胶的凝胶骨架的聚合物还可以包含源自具有2个以上聚合性基团的多官能单体(交联单体)的重复单元。作为具有2个以上聚合性基团的多官能单体的优选例,可举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基-二硅氧烷、1,3-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,1,3,3-四(三甲基甲硅烷氧基)二硅氧烷、信越化学株式会社制X-22-164A、JNC株式会社制“Silaplane”(注册商标)FM7711等两末端具有(甲基)丙烯酰氧基的聚二甲基硅氧烷、三(甲基)丙烯酸甘油酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等二官能或多官能(甲基)丙烯酸酯;以及N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N,N'-亚乙基双丙烯酰胺、N,N'-丙基双丙烯酰胺等双丙烯酰胺等。

[0118] 这些中,从容易获得柔软性优异的有机硅水凝胶的方面考虑,更优选二官能(甲基)丙烯酸酯,特别优选1,3-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基-二硅氧烷、1,3-双(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)-1,1,3,3-四(三甲基甲硅烷氧基)二硅氧烷、信越化学工业株式会社制X-22-164A、X-22-164B、X-22-164C、JNC株式会社制“Silaplane”(注册商标)FM7711、FM7721等这样在两末端具有(甲基)丙烯酰氧基的聚二甲基硅氧烷等有机硅系二(甲基)丙烯酸酯。

[0119] 对于源自具有2个以上聚合性基团的多官能单体的重复单元的含有率而言,若相对于有机硅水凝胶的干燥时的总重量而言为25重量%以下,则有机硅水凝胶不易变脆;若为1重量%以上,则拉伸强度变高。该源自多官能单体的重复单元的含有率更优选为5重量%以上,进一步优选为10重量%以上。另外,更优选为20重量%以下,进一步优选为15重

量%以下。

[0120] 本发明中使用的有机硅水凝胶层可以包含用于辅助导电性的电解质。作为这样的电解质,例如可使用以下举出的无机或有机的酸碱类。作为碱的例子,可举出碱金属、碱土类金属、铵、吡啶鎓。作为酸的例子,可举出硼酸、卤素、次氯酸、亚氯酸、氯酸、高氯酸、硫酸、硝酸、磷酸等无机酸;乙酸、苯甲酸、乳酸、邻苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、柠檬酸、酒石酸、磺酸、氨基酸等。进而,作为高分子酸,可举出聚(甲基)丙烯酸、聚苯乙烯磺酸,作为高分子碱,可举出聚烯丙胺、聚乙烯亚胺。这些化合物可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0121] 本发明的导电性片材具有导电性基材层和水凝胶层。在导电性片材中,导电性基材层可以层叠于水凝胶层上,导电性基材层也可以埋设于水凝胶层中。通过导电性基材层与有机硅水凝胶缠结,导电性基材层与水凝胶层不易剥离,并且导电性片材的机械强度能够提高,因此更优选导电性基材层埋设于水凝胶层中的形态。另外,水凝胶层可以仅形成于导电性基材层的一部分,相反,导电性基材层可以仅形成于水凝胶层的一部分。另外,特别是导电性基材层具有透气性的情况下,有机硅水凝胶与基材层的缠结更紧密,因此能够更加提高导电性片材的机械强度。

[0122] 关于本发明的导电性片材,在依照实施例中记载的方法进行测定时,导电性基材层的阻抗在0.1Hz~1000Hz的整个范围内,优选为 $10^{-3}\Omega$ 以上且 $10^7\Omega$ 以下。若阻抗为 $10^{-3}\Omega$ 以上,则不易受到噪声的影响,因而优选;若为 $10^7\Omega$ 以下,则容易获得电信号,因而优选。阻抗更优选为 $10^{-2}\Omega$ 以上,进一步优选为 $10^{-1}\Omega$ 以上。另外,阻抗优选为 $10^6\Omega$ 以下,进一步优选为 $10^5\Omega$ 以下。

[0123] 关于本发明的导电性片材,为了显示出对粘接对象的粘接性,干燥时的导电性片材中的水凝胶层的表面粘着力优选为1N以上且30N以下。若表面粘着力为1N以上,则导电性片材不易从粘接对象表面脱离;若为30N以下,则能够减少脱粘时对凝胶自身的损坏。表面粘着力在依照实施例中记载的方法进行测定时,优选为1N以上,更优选为1.5N以上,进一步优选为2N以上。另外,表面粘着力优选为30N以下,更优选为25N以下,进一步优选为20N以下。

[0124] 干燥时的导电性片材的表面粘着力若在上述优选的范围内,则导电性片材即使干燥也能够保持粘接性。即,即使在长时间使用导电性片材的情况下,也能够保持粘接性。

[0125] 本发明的导电性片材可以在与粘接对象不接触的面上,实施利用非导电性材料的被覆。在进行所述利用非导电性材料的被覆时,例如,在用作电极时,能够防止在大量出汗、雨水的环境下多个电极彼此短路而无法正常获取信号。非导电性材料优选不损害本发明的导电性片材具有的水分和气体的透过性的材质。作为非导电性材料的合适的例子,可举出树脂膜、树脂发泡体、纤维结构体、使用有机硅弹性体的防水透湿材料。所述非导电性材料可以介由粘接层而被覆。

[0126] 本发明的另一侧面为具有导电性基材层和包含有机硅水凝胶的水凝胶层的导电性片材,该水凝胶层的干燥时的拉伸弹性模量为0.1MPa以上且3.5MPa以下的范围内。有机硅水凝胶的干燥时拉伸弹性模量若为0.1MPa以上,则水凝胶不易破损;若为3.5MPa以下,则即使干燥,凝胶也不易变硬,容易获得粘接性。干燥时的拉伸弹性模量优选为0.1MPa以上,更优选为0.3MPa以上,进一步优选为0.4MPa以上,更进一步优选为0.5MPa以上。另外,干燥时拉伸弹性模量优选为3.5MPa以下,更优选为3.0MPa以下,进一步优选为2.5MPa以下。干燥

时的拉伸弹性模量可以在将有机硅水凝胶从结构体取出后,依照后述的实施例中记载的方法来测定。这样的优选的拉伸弹性模量可以通过使本发明的有机硅水凝胶具有上述的优选组成来实现。

[0127] 水凝胶层的干燥时的拉伸弹性模量若在上述的优选范围内,则导电性片材即使干燥也能够保持柔软性。即,即使在长时间使用导电性片材的情况下,也能够保持柔软性。

[0128] 需要说明的是,导电性基材层与上述相同。

[0129] <导电性片材的制造方法>

[0130] 以下,对本发明的导电性片材的制造方法进行说明。

[0131] 本发明的导电性片材可以通过具有以下工序的制造方法制造。

[0132] 工序(ii),使包含通式(I)表示的单体的有机硅水凝胶的聚合原液与导电性基材层接触的工序;以及

[0133] 工序(iii),使上述聚合原液聚合的工序。

[0134] 如上所述,作为导电性基材层,优选纤维表面被石墨烯被覆的纤维结构体。

[0135] 对于包含石墨烯的纤维结构体而言,可以对经石墨烯被覆的单纤维进行高次加工来制成纤维结构体,也可以在对单纤维进行高次加工而制作纤维结构体后被覆石墨烯,从操作容易性的方面考虑,优选在制作纤维结构体后被覆石墨烯。

[0136] 即,在上述工序(ii)之前优选具有:

[0137] 工序(i),以石墨烯被覆纤维结构体而得到导电性基材层的工序。

[0138] 工序(i)中,可以使用石墨烯的分散液被覆纤维结构体,也可以通过使用氧化石墨烯的分散液被覆纤维结构体后进行还原处理,将氧化石墨烯转换为石墨烯,从而得到导电性基材层。氧化石墨烯在溶剂中的分散性更优异,对纤维结构体的被覆性更良好,因此优选利用氧化石墨烯的分散液进行被覆后,通过还原处理,从而得到包含经石墨烯被覆的纤维的纤维结构体。

[0139] 作为被覆时的分散液而使用氧化石墨烯分散液时,所使用的氧化石墨烯的氧化度(O/C比)优选为0.5以上,更优选为0.52以上,进一步优选为0.55以上。另外,氧化度(O/C比)优选为0.8以下,更优选为0.78以下,进一步优选为0.75以下。若氧化石墨烯的氧化度(O/C比)为0.5以上,则由于极性溶剂中的官能团彼此之间电荷排斥而在极性溶剂中的分散性提高,凝集变少,倾向于均匀地被覆。另一方面,若氧化石墨烯的氧化度(O/C比)为0.8以下,则还原所得的石墨烯的导电性不易变差。

[0140] 另外,对于氧化石墨烯而言,若石墨的内部没有被氧化,则还原时难以得到薄片状的石墨烯。因此,将氧化石墨烯干燥并进行X射线衍射测定时,期望没有检测出石墨特有的峰。

[0141] 作为被覆时的分散液而使用石墨烯分散液时,使用的石墨烯的氧化度(O/C比)优选为0.05以上,更优选为0.07以上,进一步优选为0.09以上,更进一步优选为0.10以上。另外,氧化度(O/C比)优选为0.35以下,更优选为0.30以下,进一步优选为0.20以下,更进一步优选为0.15以下。若氧化度(O/C比)为0.05以上,则溶剂中石墨烯能够带电,倾向于在溶剂中的分散性得到改善。另一方面,若氧化度(O/C比)为0.35以下,则通过石墨烯的还原, π 电子共轭结构恢复而能够获得导电性。

[0142] 通过将这样的石墨烯材料分散在溶剂中,能够获得石墨烯材料的分散液。作为溶

剂,优选极性溶剂,可使用水、乙醇、甲醇、1-丙醇、2-丙醇、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、 γ -丁内酯或它们的混合物等。特别优选使用水。关于用于将石墨烯材料分散在溶剂中的装置,优选使用珠磨机、均质机、FILMIX(注册商标)(PRIMIX公司)、湿式喷射磨机、干式气流粉碎机、超声波等剪切力强的装置。

[0143] 从向纤维结构体内部的渗透性的方面考虑,石墨烯材料分散液的浓度优选为2重量%以下,更优选为1重量%以下,进一步优选为0.5重量%以下。另外,为了提高纤维结构体与石墨烯材料的碰撞概率,石墨烯材料分散液的浓度优选为0.001重量%以上,更优选为0.01重量%以上,进一步优选为0.1重量%以上。

[0144] 另外,工序(i)中,在利用石墨烯材料进行被覆前,还优选对纤维结构体表面进行处理以与石墨烯材料所具有的电荷配对。由于石墨烯材料具有负电荷,若将纤维结构体表面阳离子化,则通过静电吸附,能够容易地被覆石墨烯。

[0145] 作为将纤维结构体表面阳离子化的方法,可举出使纤维结构体表面接触包含阳离子化剂的溶液的方法。作为使纤维结构体表面与包含阳离子化剂的溶液接触的方法,可举出在包含阳离子化剂的溶液中浸渍纤维结构体的方法等。

[0146] 作为阳离子化剂,可使用季铵盐、吡啶盐等阳离子性低分子化合物,阳离子性高分子化合物。由于能够使导电性材料的被覆均匀,优选使用阳离子性高分子化合物。

[0147] 在工序(ii)中,使包含通式(I)表示的单体的有机硅水凝胶的聚合原液与如上所述得到的导电性基材层接触。作为聚合原液中包含的单体,可以以上述优选组成含有上述优选单体。作为使有机硅水凝胶的聚合原液与导电性基材层接触的方法的例子,可举出将导电性基材层浸渍于聚合原液中的方法、在模具内设置导电性基材层并注入聚合原液的方法等。

[0148] 聚合原液中优选包含聚合引发剂。作为合适的引发剂,可举出过氧化物、偶氮化合物等热聚合引发剂、光聚合引发剂(包括UV光、可见光或组合的情况)或它们的混合物。进行热聚合的情况下,选择并使用对于所期望的反应温度具有最佳分解特性的热聚合引发剂。通常而言,优选10小时半衰期温度为40℃以上且120℃以下的偶氮系引发剂或过氧化物系引发剂。作为光聚合引发剂,可举出羰基化合物、过氧化物、偶氮化合物、硫化合物、卤素化合物、金属盐等。

[0149] 作为光聚合引发剂的更具体的例子,可举出芳香族 α -羟基酮、烷氧基氧基苯偶姻、苯乙酮、酰基氧化膦、双酰基氧化膦及它们的混合物等。作为光聚合引发剂的进一步具体的例子,可举出1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦(DMBAPO)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(“IRGACURE”(注册商标)819)、2,4,6-三甲基苄基二苯基氧化膦及2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、苯偶姻甲基醚。

[0150] 作为市售的可见光聚合引发剂体系,可举出“IRGACURE”(注册商标)819、“IRGACURE”(注册商标)1700、“IRGACURE”(注册商标)1800、“IRGACURE”(注册商标)1850(以上,BASF制)、以及Lucirin TPO引发剂(BASF制)。作为市售的UV光聚合引发剂,可举出“DAROCUR”(注册商标)1173及“DAROCUR”(注册商标)2959(BASF制)。这些聚合引发剂可以单独使用或混合使用。相对于所有单体成分的总重量而言,聚合引发剂的使用量优选在0.1重量%以上且1重量%以下的范围内。

[0151] 聚合原液中,优选包含聚合溶剂。作为聚合溶剂,可应用有机溶剂、无机溶剂的各种溶剂。举例而言,有水、甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇、丁醇、叔丁醇、叔戊醇、3,7-二甲基-3-辛醇、四氢芳樟醇等各种醇系溶剂;苯、甲苯、二甲苯等各种芳香族烃系溶剂;己烷、庚烷、辛烷、癸烷、石油醚、煤油、石油醚、石蜡等各种脂肪族烃系溶剂;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等各种酮系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、苯甲酸甲酯、邻苯二甲酸二辛酯、乙二醇二乙酸酯等各种酯系溶剂;二乙醚、四氢呋喃、二噁烷、乙二醇二烷基醚、二乙二醇二烷基醚、三乙二醇二烷基醚、四乙二醇二烷基醚、聚乙二醇二烷基醚、聚乙二醇-聚丙二醇嵌段共聚物、聚乙二醇-聚丙二醇无规共聚物等各种乙二醇醚系溶剂,这些可以单独或混合使用。这些中,从不易阻碍自由基聚合的方面考虑,优选选自水、叔丁醇、叔戊醇及3,7-二甲基-3-辛醇中的溶剂。

[0152] 接着,在工序(iii)中,将聚合原液聚合并形成有机硅水凝胶层,得到具有导电性基材层及有机硅水凝胶层的导电性片材。

[0153] 聚合原液的聚合可以通过已知技术进行。具体而言,可举出对聚合原液照射紫外线、可见光线或它们的组合等活性光线的光聚合,将聚合原液放入烘箱、液槽中进行加热而聚合的加热聚合。也可以是在光聚合后进行加热聚合、或者在加热聚合后进行光聚合等并用两者的方法。光聚合的情况下,例如,通常短时间(通常1小时以内)照射来自汞灯、荧光灯等光源的光。从加工性优异的方面考虑,优选使用光聚合。

[0154] 实施例

[0155] 通过实施例具体说明本发明。

[0156] 以下,举出石墨烯的各种物性的测定方法。

[0157] (纤维结构体上的石墨烯的平均尺寸及平均厚度的测定)

[0158] 将经石墨烯被覆的纤维结构体在水中以浴比成为1:50的方式浸渍。使用热搅拌器 REXIM RSH-6DN(AS ONE公司)于40℃、转速450rpm的条件下进行24小时搅拌处理,从而从纤维结构体中游离出石墨烯。对于得到的混合物,采用抽滤,通过在具有仅纤维或石墨烯中较小的任一者能够通过孔径的滤纸上抽滤数次,将纤维结构体和石墨烯分离。然后,用N-甲基吡咯烷酮稀释获得的石墨烯,使用Philmix(注册商标)30-30型(Primix公司)作为稀释液,在转速40m/s(剪切速度:每秒20000)的条件下处理60秒后,滴至云母基板上并干燥,从而使石墨烯附着于基板上。用Keyence公司制激光显微镜VK-X250对基板上的石墨烯进行观察,随机测定50个石墨烯小片的最长部分的长度(长径)和最短部分的长度(短径),将(长径+短径)/2求出的数值取50个的平均而求出。

[0159] 另外,用原子力显微镜(Dimension Icon;Bruker公司)对基板上的石墨烯进行观察,随机测定50个石墨烯的厚度,求出平均值。在一小片上厚度存在不均时,求出厚度的面积平均。

[0160] (石墨烯被覆层的厚度的测定)

[0161] 使用离子研磨仪(Arblade 5000;Hitachi High-Technologies制)制作石墨烯被覆纤维结构体的截面,并用场发射型电子显微镜(JEM-2100F;JEOL制)对该截面进行观察,从而测定石墨烯被覆层的厚度。测定10个位置的厚度,求出其平均。

[0162] (石墨烯的氧化度(O/C比)的测定)

[0163] 通过X射线光电子能谱法对从实施例中制作的石墨烯被覆纤维结构体中分离出的

石墨烯进行分析,测定石墨烯的氧化度(O/C比)。

[0164] 使用Quantera SXM (PHI公司制) 进行测定。激发X射线为单色Al K α 1, 2射线(1486.6eV), X射线直径为200 μ m, 光电子逸出角为45°。将284.3eV附近的峰归属于基于碳原子的C1s峰, 将533eV附近的峰归属于基于氧原子的O1s峰, 根据各峰的面积比求出O/C比。

[0165] 从石墨烯被覆纤维结构体分离石墨烯的方法按照以下步骤进行。将石墨烯被覆结构体在水中以浴比成为1:50的方式浸渍。使用热搅拌器REXIM RSH-6DN (AS ONE公司) 于40℃、转速450rpm的条件下进行24小时搅拌处理, 从而使石墨烯游离。对于得到的混合物, 采用抽滤, 通过在具有仅纤维或石墨烯中较小的任一者能够通过孔径的滤纸上抽滤数次, 将纤维结构体和石墨烯分离。然后, 用N-甲基吡咯烷酮稀释获得的石墨烯, 使用Philmix (注册商标) 30-30型 (Primix公司) 作为稀释液, 在转速40m/s (剪切速度: 每秒20000) 的条件下处理60秒后, 用抽滤器过滤, 进而冷冻干燥以得到石墨烯。

[0166] (导电性基材层的厚度的测定)

[0167] 关于导电性基材层的厚度, 使用数显千分尺 (Mitutoyo制), 根据5个位置的测定值的平均而求出。

[0168] 各种物性的测定方法如下所述。

[0169] (有机硅水凝胶的含水率的测定)

[0170] 从导电型片材取出有机硅水凝胶。将取出的有机硅水凝胶于25℃的蒸馏水中浸渍24小时, 从蒸馏水中取出试验片, 然后, 在1分钟内用干净的布将表面的蒸馏水轻轻擦去, 紧接着称重有机硅水凝胶的含水时的重量(W1)。接着, 用真空干燥机对含水时的状态的有机硅水凝胶于40℃进行16小时干燥, 然后, 从真空干燥机中取出, 在1分钟以内称重干燥时的重量(W2), 利用下式算出含水率。

[0171] 含水率(%) = $(W1 - W2) / W1 \times 100$

[0172] (粘接性的评价)

[0173] 使用株式会社Sun Scientific制流变仪CR-500DX, 测定干燥时的导电性片材的表面粘着力。使实施例中获得的直径40mm、厚度1mm的导电性片材成为干燥时的状态后, 在1分钟以内固定于流变仪的载物台上, 以50N的负荷使前端具有不锈钢制的圆盘(直径10mm)的探针接触导电性片材的水凝胶层, 然后以50mm/分钟的速度移动载物台, 对将探针从水凝胶层剥下时的负荷进行测定。使探针与有机硅水凝胶的清洁面接触。连续进行3次测定, 算出其平均值作为表面粘着力。

[0174] (导电性基材层的透气度的测定)

[0175] 与各实施例同样地, 以100mm \times 100mm的大小制作导电性基材层, 使用Kato Tech株式会社制KES-F8-AP1测定透气阻力R (kPa \cdot s/m)。根据获得的结果, 基于JISL1096 (2010) 透气性A法, 利用 $Q = 12.5 / R$, 算出透气度Q (cm³/cm²/s)。

[0176] (导电性基材层的最小弯曲半径的测定)

[0177] 将实施例中得到的导电性基材层以与直径0.5mm粗的钢琴线 (ESCO公司EA951AP-105) 紧密接触的方式缠绕, 此时, 对基材是否产生破裂、折痕这样不可逆的破损进行观察。此时, 没有观察到破损的情况下, 判断最小弯曲半径小于0.25mm, 标记为“<0.25mm”。

[0178] (导电性基材层的阻抗的测定)

[0179] 将以与各实施例同样的方式制作的导电性基材层切割成宽10mm、长110mm的矩形

形状,将银浆(藤仓化成株式会社制DOTITE(注册商标)D-500)涂布在长度方向的两端5mm并干燥。在涂布有银浆的端部安装鳄鱼夹(Alligator clip),使用MultiStat(Solartron公司制Model11480A)及频率分析仪(Solartron公司制Model11255B)在已将导电性基板层平坦化的状态下进行阻抗的测定。测定条件为振幅=10mV、频率=0.1Hz~1kHz。对于本发明的导电性片材而言,由于没有观察到阻抗的频率依赖性,因此将1Hz条件下的阻抗值作为代表值记入表1。

[0180] (导电性片材的心电图测量的评价)

[0181] 将AD8232 Heart Rate Monitor(心率监测仪)(SparkFun公司制)和Sensor Cable-Electro Pads(SparkFun公司制)连接到Arduino Pro Mini328(SparkFun公司制),将FTDI Basic Breakout(SparkFun公司制)作为USB接口连接到计算机。将本发明的导电性片材分别连接到Sensor Cable-Electro Pads(传感器电缆-电极垫)的三个前端,粘贴在左右上臂及侧腹的共三个位置,判断是否能够进行心电图测量。能够进行心电图测量的情况为“可”,不能进行的情况为“否”。

[0182] (生物相容性的评价)

[0183] 让5名二十几岁~五十几岁的男性佩戴由实施例获得的导电性片材6小时,并要求报告有无不适感。回答“没有不适感”的人为半数以上的情况作为不适感“无”,少于半数的情况作为不适感“有”。本发明中,在这样的评价中,将没有不适感的情况评价为生物相容性高,有不适感的情况评价为生物相容性低。

[0184] (干燥时的有机硅水凝胶的拉伸弹性模量的测定)

[0185] 通过从含水时的状态的导电性片材中切除水凝胶而取出,制作最窄部分宽5mm的阵列型样品。将该样品在真空干燥机中于40℃进行16小时以上的干燥而制成干燥时的状态。用游标卡尺测定干燥状态的样品的最窄部分的宽度。另外,使用ABC Digimatic Indicator(ID-C 112,株式会社Mitutoyo制)测定厚度,计算截面积。接着,使用Tensilon(东洋Baldwin公司制RTM-100,十字头速度100mm/分钟)进行该样品的拉伸试验,使用样品的最窄部分的截面积计算拉伸弹性模量。

[0186] [简称]

[0187] 实施例中使用的单体等简称如下。

[0188] MEA:丙烯酸2-甲氧基乙酯

[0189] mPDMS:单官能直链有机硅单体(平均分子量1000,Gelest公司制MCR-M11)

[0190] DMA:东京化成工业株式会社制N,N-二甲基丙烯酰胺

[0191] 164A:2官能性有机硅单体,信越化学工业株式会社制X-22-164A,官能团当量860

[0192] IC:汽巴精化制光聚合引发剂“IRGACURE”(注册商标)819

[0193] TAA:东京化成工业株式会社制叔戊醇

[0194] [实施例1]

[0195] (氧化石墨烯水分散液的制备)

[0196] 将1500目的天然石墨粉(上海一帆石墨有限公司)用作原料。在冰浴中的10g天然石墨粉中加入220ml的98%浓硫酸、5g的硝酸钠及30g的高锰酸钾,机械搅拌1小时。混合液的温度保持在20℃以下。从冰浴中取出该混合液,在35℃的水浴中搅拌4小时使其反应。然后,将加入500ml离子交换水获得的悬浮液于90℃进一步反应15分钟。然后,加入600ml的离

子交换水和50ml的过氧化氢,反应5分钟,得到氧化石墨烯分散液。趁热将其过滤,得到的氧化石墨烯用稀盐酸溶液洗涤,除去金属离子。进一步用离子交换水反复洗涤以除去酸直至pH达到7,制备氧化石墨烯凝胶。制备的氧化石墨烯凝胶的、利用X射线光电子能谱法测定的氧原子相对碳原子的元素比(O/C比)为0.53。将离子交换水加入到所得氧化石墨烯凝胶中,使其浓度为0.5重量%,使用超声波装置UP400S(hielscher公司)以300W的功率施加超声波5分钟,制备0.5重量%氧化石墨烯水分散液。获得的氧化石墨烯在平行于石墨烯层的方向上的平均尺寸为3 μ m,平均厚度为3nm,O/C比为0.7。

[0197] (PET无纺布的阳离子化处理)

[0198] 将包含纱线直径为12.4 μ m的PET纤维的PET无纺布切割成具有宽10mm、长15mm的突出的矩形部分的、直径40mm的圆形。为了对该PET无纺布进行阳离子化处理,以浴比成为1:50的方式将其浸渍于1重量%的聚乙烯亚胺(数均分子量:70000)水溶液中,使用热搅拌器REXIM RSH-6DN(AS ONE公司),在温度60 $^{\circ}$ C、转速450rpm的条件下处理30分钟。然后,使用搅拌器,在浴比1:1000、室温、转速200rpm的条件下在离子交换水中对经阳离子化处理过的PET无纺布重复2次洗涤1分钟的操作。

[0199] 接着,为了被覆石墨烯,将如上所述经阳离子化处理过的PET无纺布以浴比成为1:50的方式浸渍于如上所述制备的0.5重量%的氧化石墨烯水分散液中,使用热搅拌器,在温度60 $^{\circ}$ C、转速450rpm的条件下处理30分钟。然后,使用搅拌器,在浴比1:1000、室温、转速600rpm的条件下在离子交换水中重复3次洗涤1分钟的操作。

[0200] 然后,将上述得到的圆形PET无纺布以浴比成为1:50的方式浸渍于5重量%的连二亚硫酸钠水溶液中,使用热搅拌器,在温度40 $^{\circ}$ C、转速450rpm的条件下搅拌5分钟,进行还原处理。然后,使用搅拌器在浴比1:1000、室温、转速600rpm的条件下,在离子交换水中,重复3次洗涤1分钟的操作。然后,用60 $^{\circ}$ C的热风干燥机干燥,得到圆形的石墨烯被覆PET无纺布。对于得到的石墨烯被覆PET无纺布,对石墨烯被覆层的厚度、石墨烯的平均尺寸及平均厚度、石墨烯的O/C比、厚度、透气度、最小弯曲半径及阻抗进行测定,示于表1中。

[0201] 将100mg(10重量%)MEA、500mg(50重量%)mPDMS、300mg(30重量%)DMA、100mg(10重量%)164A、2mg(0.2重量%)IC及400mg(40重量%)TAA进行均匀混合,得到单体组合物。各成分的重量%是将除溶剂和聚合引发剂以外的将形成有机硅水凝胶的单体成分的总和作为100重量%而得到的。将该单体组合物以液高成为1mm的方式注入有机硅树脂制直径40mm的圆形模具中,将如上所述获得的圆形石墨烯被覆PET无纺布浸渍于该单体组合物中。使用荧光灯(东芝,FL-6D,日光色,6W,4灯)进行光照射(1.01mW/cm²,30分钟),从而使单体组合物聚合。聚合后,连同模具一起浸渍于异丙醇:水=1:1的混合溶液中,室温下静置1小时,然后从模具上剥离有机硅水凝胶成型体。将得到的成型体在新的异丙醇:水=1:1的混合溶液中于60 $^{\circ}$ C浸渍1小时后,浸渍于蒸馏水中静置一晚保存。从蒸馏水中取出成型体,充分水洗,得到石墨烯被覆PET无纺布埋设于有机硅水凝胶中的导电性片材。在成型体的突出的矩形部分涂布银浆并干燥后,安装鳄鱼夹,连接心电图测量用装置实施心电图测量。结果示于表2中。

[0202] [实施例2~7]

[0203] 依照表2中记载的组成比制作单体组合物,与实施例1同样地,制作导电性片材。获得的样品均具有良好的表面粘着性,能够无不适感地进行心电图测量。

[0204] [实施例8]

[0205] 将铝箔(宝泉株式会社制,50 μm 厚)切出具有宽10mm、长15mm的突出的矩形部分的直径40mm的圆形,在圆形状部位上的6个位置实施直径6mm的冲孔处理。将实施例7的石墨烯被覆PET无纺布变更为上述实施了冲孔处理的铝箔,除此以外,与实施例7同样地实施。

[0206] [实施例9]

[0207] 使用PET膜代替铝箔,与实施例8同样地切取PET膜并进行冲孔。将该膜浸渍于0.5重量%的氧化石墨烯水分散液中后,进行干燥,然后浸渍于1重量%浓度的胍水溶液中30分钟进行还原。用离子交换水进行水洗后干燥,制作具有透气性的导电性基材层。将其与实施例7同样地埋设于有机硅水凝胶中,进行同样的萃取、洗涤处理,然后实施心电图测量。

[0208] [实施例10]

[0209] 将实施例7的PET无纺布变更为PET机织物(包含单纤维直径为15 μm 、复丝直径为243 μm 的84T-36F的聚酯长丝,且经纱间距为520 μm 、纬纱间距为520 μm 的机织物),除此以外,进行与实施例7同样的操作。

[0210] [实施例11]

[0211] 将实施例7的PET无纺布变更为PET针织物(纱线直径为15 μm 、周长为47 μm),除此以外,进行与实施例7同样的操作。

[0212] [实施例12]

[0213] 将PET无纺布切成与实施例1同样的形状,浸渍于1.3重量%的PEDOT:PSS水溶液(Sigma-Aldrich公司制)后干燥,制作具有透气性的导电性基材层。将其与实施例7同样地埋设于有机硅水凝胶中,进行同样的萃取、洗涤处理,然后实施心电图测量。

[0214] [实施例13]

[0215] 将实施例12的PEDOT:PSS变更为碳纳米管(Sigma-Aldrich公司制),除此以外,进行与实施例12同样的操作。

[0216] [实施例14]

[0217] 除了将实施例12的PEDOT:PSS变更为用甲苯稀释100倍的藤仓化成株式会社制DOTITE(注册商标)D-500,除此以外,与实施例12进行同样的操作。

[0218] [实施例15]

[0219] 针对实施例8的铝箔,除不进行冲孔以外,实施同样的操作。该导电性片材在30%的低含水率的情况下能够进行心电图测量,表面粘着力也良好,但由于没有透气性而有闷热感、不适感。

[0220] [比较例1]

[0221] 将实施例1的有机硅水凝胶的单体组合物变更为10重量%丙烯酸、18重量%DMA、2重量%亚甲基双丙烯酰胺、40重量%TAA、0.2重量%IC,除此以外,与实施例1同样地实施。该导电性片材由于不具有包含有机硅水凝胶的层,因此粘接性不充分,容易从皮肤上脱落而难以进行心电图测量。

[0222] [比较例2]

[0223] 将实施例1的有机硅水凝胶的单体组合物变更为60重量% mPDMS 、30重量%DMA、10重量%164A、40重量%TAA、0.2重量%IC,除此以外,与实施例1同样地实施。该导电性片材的水凝胶层不包含源自通式(I)表示的单体的重复单元(A),因此粘接性不充分,容易从皮

肤脱落而难以进行心电图测量。

[0224] [表1]

[0225]

【表 1】

	导电性基材层	导电性材料	石墨烯被覆层的厚度 (mm)	石墨烯在平行于石墨烯层的方向上的大小 (μm)	O/C 比	导电性基材层的厚度 (mm)	透气度 Q (cm ³ /cm ² ·s)	最小弯曲半径 (mm)	阻抗 (Ω)
实施例 1	PET 无纺布	石墨烯	13	3	0.10	0.14	300	<0.25	3.0 × 10 ⁴
实施例 2	PET 无纺布	石墨烯	13	3	0.10	0.14	300	<0.25	3.0 × 10 ⁴
实施例 3	PET 无纺布	石墨烯	13	3	0.10	0.14	300	<0.25	3.0 × 10 ⁴
实施例 4	PET 无纺布	石墨烯	13	3	0.10	0.14	300	<0.25	3.0 × 10 ⁴
实施例 5	PET 无纺布	石墨烯	13	3	0.10	0.14	300	<0.25	3.0 × 10 ⁴
实施例 6	PET 无纺布	石墨烯	13	3	0.10	0.14	300	<0.25	3.0 × 10 ⁴
实施例 7	PET 无纺布	石墨烯	13	3	0.10	0.14	300	<0.25	3.0 × 10 ⁴
实施例 8	铝箔	无	—	—	—	0.05	431	<0.25	5.6 × 10 ⁻²
实施例 9	PET 膜	石墨烯	21	3	0.09	0.15	418	<0.25	6.4 × 10 ³
实施例 10	PET 机织物	石墨烯	8	3	0.11	0.09	128	<0.25	2.4 × 10 ⁴
实施例 11	PET 针织物	石墨烯	10	3	0.13	0.38	87	<0.25	1.6 × 10 ⁴
实施例 12	PET 无纺布	PEDOT: PSS	—	—	—	0.14	300	<0.25	3.5 × 10 ⁶
实施例 13	PET 无纺布	CNT	—	—	—	0.14	300	<0.25	4.6 × 10 ⁻¹
实施例 14	PET 无纺布	银粒子	—	—	—	0.14	300	<0.25	1.7 × 10 ¹
实施例 15	铝箔 (不冲孔)	无	—	—	—	0.05	0	<0.25	5.6 × 10 ⁻²
比较例 1	PET 无纺布	石墨烯	13	3	0.10	0.14	300	<0.25	3.0 × 10 ⁴
比较例 2	PET 无纺布	石墨烯	13	3	0.10	0.14	300	<0.25	3.0 × 10 ⁴

[0226] [表2]

[0227]

【表 2】

	MEA (重复 单元(A)) (重量%)	mPDMS (重复 单元(B)) (重量%)	DMA (重复 单元(C)) (重量%)	X-22-164A (交联成 分) (重量%)	硅原子含有 率 (重量%)	含水率 (重量%)	表面粘 着力 (N)	不适感	心电图测量	干燥时的拉伸弹 性模量 (MPa)
实施例 1	10	50	30	10	18.9	60	7.7	有/无	可/否	2.2
实施例 2	10	70	10	10	25.1	35	3.4	无	可	1.6
实施例 3	30	30	30	10	12.7	55	15.2	无	可	0.9
实施例 4	30	50	10	10	18.9	48	6.8	无	可	0.8
实施例 5	50	10	30	10	6.6	34	14.9	无	可	0.7
实施例 6	70	10	10	10	6.6	18	1.6	无	可	0.5
实施例 7	20	45	25	10	17.4	30	13.1	无	可	1.3
实施例 8	20	45	25	10	17.4	30	13.1	无	可	1.3
实施例 9	20	45	25	10	17.4	30	13.1	无	可	1.3
实施例 10	20	45	25	10	17.4	30	13.1	无	可	1.3
实施例 11	20	45	25	10	17.4	30	13.1	无	可	1.3
实施例 12	20	45	25	10	17.4	30	13.1	无	可	1.3
实施例 13	20	45	25	10	17.4	30	13.1	无	可	1.3
实施例 14	20	45	25	10	17.4	30	13.1	无	可	1.3
实施例 15	20	45	25	10	17.4	30	13.1	有	可	1.3
比较例 1	丙烯酸 10 重量%、DMA18 重量%、 亚甲基双丙烯酰胺 2 重量%				0.0	67	0	无	否	12.2
比较例 2	0	60	30	10	22.0	56	0	无	否	9.6