(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2024 年 12 月 19 日 (19.12.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/254965 A1

(51) 国际专利分类号:
C08J 3/075 (2006.01) *C08F 220/34* (2006.01)
C08J 3/09 (2006.01) *C08F 222/20* (2006.01)
C08F 120/34 (2006.01) *C08F 120/38* (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01) *C08F 220/38* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/112030

(22) 国际申请日: 2023 年 8 月 9 日 (09.08.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310715758.2 2023年6月16日 (16.06.2023) CN

(71) 申请人: 清 华 大 学 (**TSINGHUA UNIVERSITY**) [CN/CN]; 中 国 北 京 市 海 淀 区 清 华 园, Beijing 100084 (CN)。

(72) 发明人:王朝(**WANG, Chao**); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。 陈莉莉(**CHEN, Lili**); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。

(74) 代理人: 北 京 清 亦 华 知 识 产 权 代 理 事 务 所（普通合伙）(**TSINGYIHUA INTELLECTUAL PROPERTY LLC**); 中国北京市海淀区悦秀路99号4层2单元417, Beijing 100085 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,

(54) **Title:** POLYELECTROLYTE GEL, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 聚电解质凝胶及其制备方法和应用

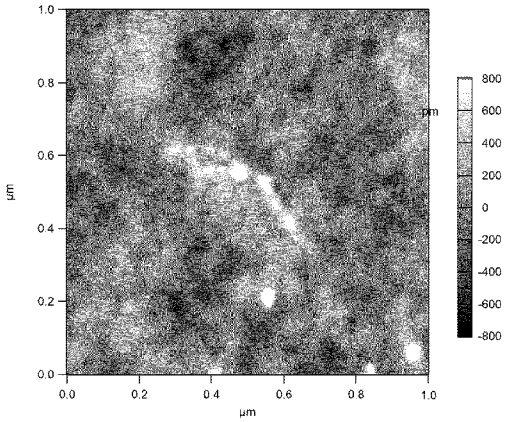


图 2

(57) **Abstract:** The present disclosure provides a polyelectrolyte gel, a preparation method therefor and a use thereof. Raw materials comprise a polyelectrolyte monomer and a solvent; the polyelectrolyte monomer has a solvophilic ionic group and a solvophobic and flexible nonionic group; and by adjusting the polarity of the solvent and the content of the solvent, polyelectrolyte chains undergo inhomogeneous solvation under the antagonism and balance of a long-range electrostatic interaction and a short-range solvophobic interaction, so that the polyelectrolyte forms a beaded structure. The preparation method for the polyelectrolyte gel comprises: curing and molding uniformly dispersed mixed raw materials to obtain the polyelectrolyte gel. The polyelectrolyte gel can be applied to soft robots, biomedicine, medical cosmetology, flexible wearable devices and ultrahigh-resolution printing.

(57) 摘要: 本公开提供了一种聚电解质凝胶及其制备方法和应用，原料包括聚电解质单体和溶剂，所述聚电解质的单体具有亲溶剂的离子基团与疏溶剂且柔性的非离子基团，通过调节溶剂极性与溶剂含量，在远程静电相互作用和短程疏溶剂相互作用的拮抗与平衡下，聚电解质链发生不均匀溶剂化，使所述聚电解质形成串珠结构。所述聚电解质凝胶的制备方法包括将均匀分散的混合原料固化成型得到所述聚电解质凝胶。可将所述聚电解质凝胶应用于软体机器人、生物医药、医疗美容、柔性可穿戴设备和超高分辨率打印中。

WO 2024/254965 A1

[见续页]

PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

聚电解质凝胶及其制备方法和应用

相关申请的交叉引用

本申请基于申请号为202310715758.2、申请日为2023年06月16日的中国专利申请提出，并要求该中国专利申请的优先权，该中国专利申请的全部内容在此引入本申请作为参考。

技术领域

本公开属于功能性凝胶技术领域，具体地涉及一种聚电解质凝胶及其制备方法和应用。

背景技术

凝胶是由交联聚合物网络在溶剂分子中溶胀形成的。凝胶的弹性一般来自于化学交联点之间可逆的聚合物链构象变化。自由连接链模型将化学交联点之间的链段看作是长度相等的N个链接，最大单轴拉伸比λ_{max}遵循 $\lambda_{max} \sim N^{1/2}$（J. Mech. Phys. Solids 41, 389-412 (1993)），由于凝胶网络的不均匀交联，最大可逆变形通常要低于λ_{max}。通常地，受限于凝胶网络中交联点之间的链段数目 N，凝胶的弹性应变范围通常不超过7倍。最近，Ito等人开发了一种非固定交联的滑环交联策略，利用链上可滑动的轮烷，拉取原本横向取向的链段得到更多的纵向拉伸增益，从而将单轴弹性变形极限提高到了 1,000%范围（Science 372, 1078-1081 (2021)）。然而，双轴弹性变形面临着更大的挑战，因为链段沿着两个方向延伸，共价交联严重限制了双轴拉伸下的变形能力。等双轴拉伸断裂下最大的线应变至少比单轴拉伸下低30%（Trans. Soc. Rheol. 15, 91-110 (1971)），更不要提可逆的双轴面应变。迄今为止，具有大于2,500%的可逆双轴面应变的弹性凝胶仍未报道。

串珠结构最早是在低浓度疏水聚电解质水溶液中观察到的链构象，如图1所示。在远程静电相互作用和短程疏水相互作用的拮抗与平衡下，聚电解质链发生不均匀溶剂化，含有亲水和疏水基团的聚电解质可以形成串珠结构，高度水合的“弦”连接着水合程度较低的“珠子”，图1中，l_0是“弦”的长度，D_b是“珠子”的直径。珠子的均方旋转半径 R_g遵循 $R_g \sim m_b^{1/3}$，m_b为珠子内单体数，因此珠子的最大拉伸比 λ_{max}（将该最大拉伸比定义为完全展开的聚合物链和初始珠子的均方旋转半径 R_g之间的比率）遵循 $\lambda_{max} \sim m_b^{2/3}$（Prog. Polym. Sci 30, 1049-1118 (2005)）。因此，在与相同N值下自由连接链模型相比，可逆的串珠链构象能表现出更高程度的收缩和更多可释放的熵，从而可以实现更大的弹性变形。然而，目前还未见将串珠结构引入凝胶网络结构的相关技术报道。

发明内容

本公开旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。

为了克服上面所述的技术问题，本公开提供了一种聚电解质凝胶及其制备方法和应用，并对所述聚电解质凝胶的结构与性能进行了表征。

本公开第一方面提供了一种聚电解质凝胶，所述聚电解质凝胶的原料包含聚电解质单体和溶剂，所述聚电解质单体具有亲溶剂的离子基团与疏溶剂且柔性的非离子基团，通过调节溶剂极性与溶剂含量，在远程静电相互作用和短程疏溶剂相互作用的拮抗与平衡下，聚电解质链发生不均匀溶剂化，使所述聚电解质形成串珠结构。

在一些实施例中，所述溶剂具有亲水性，选用水、乙二醇和丙三醇中的任意一种或多种的混合物。

在一些实施例中，所述聚电解质的单体中，所述亲溶剂的离子基团为易溶于水的离子基团，所述疏溶剂且柔性的非离子基团为聚乙二醇链、碳链或硅氧烷链。

在一些实施例中，所述聚电解质的结构式为-$[CH_2CH(COOR)]_n$-、$[CH_2C(CH_3)(COOR)]_n$-、-$[CH_2CH(CONHR)]_n$-、-$[CH_2C(CH_3)(CONHR)]_n$-、-$[CH_2CHR]_n$-、-$[CH_2CHR\text{-}O]_n$-、-$[CHRCH_2\text{-}O]_n$-、-$[Si(CH_3)(R)\text{-}O\text{-}(B)_b]_n$-、-$[SiR_2\text{-}O\text{-}(B)_b]_n$-、-$[Si(CH_3)(OR)\text{-}O\text{-}(B)_b]_n$-和-$[Si(OR)_2\text{-}O\text{-}(B)_b]_n$-中的任意一种，n 为聚合度，n≧2，$(B)_b$ 为-$[CH_2CH_2O]_b$-，$b \geq 0$，R 为以下任意一种或多种含离子的有机侧链且要求所选的多种含离子的有机侧链之间不发生聚沉：

R 由聚阳离子链段-$(M)_m$-$A1^+$-$(L)_l(CH_3)_k$ 和游离对离子 $B1^-$构成，M 为-CH_2-或-CH_2CH_2O-，L 可为-CH_2-或-CH_2CH_2O-，m、l、k 均为重复单元数，$1 \leq m \leq 5$，$0 \leq l \leq 5$，$0 \leq k \leq 1$；$A1^+$为有机阳离子，包括季铵盐、季鏻盐、咪唑和吡啶鎓阳离子；$B1^-$为阴离子，包括氟、氯、溴、碘、磷酸根、磺酸根、羧酸根和硫酸根；

R 由聚阴离子链段-$(P)_p$-$B2^-$-$(Q)_q(CH_3)_r$ 和游离对离子为 $A2^+$构成，P 可为-CH_2-或-CH_2CH_2O-，Q 可为-CH_2-或-CH_2CH_2O-，p、q、r 均为重复单元数，$1 \leq p \leq 5$，$0 \leq q \leq 5$，$0 \leq r \leq 1$；$A2^+$为金属或有机阳离子，包括锂、钠、钾、镁、钙、钡、锌、银、铁、铝、铜、季铵盐、季鏻盐、咪唑和吡啶鎓阳离子；$B2^-$为阴离子，包括磺酸根、羧酸根、磷酸根和硫酸根；

R 为聚两性离子链段-$(X)_x$-$A3^+$-$(Y)_y$-$B3^-$-$(Z)_z(CH_3)_w$ 或-$(X)_x$-$B3^-$-$(Y)_y$-$A3^+$-$(Z)_z(CH_3)_w$，X 为-CH_2-或-CH_2CH_2O-，Y 为-CH_2-或-CH_2CH_2O-，Z 为-CH_2-或-CH_2CH_2O-，x、y、z、w 均为重复单元数，$1 \leq x \leq 5$，$1 \leq y \leq 5$，$0 \leq z \leq 5$，$0 \leq w \leq 1$；$A3^+$为有机阳离子，包括季铵盐、季鏻盐、咪唑和吡啶鎓阳离子；$B3^-$为阴离子，包括磺酸根、羧酸根、磷酸根和硫酸根。

在一些实施例中，所述聚电解质选用以下任意一种或多种彼此之间不会发生聚沉的电解质单体：（2-丙烯酰氧基乙基）三甲基氯化铵、（2-丙烯酰氧基乙基）三甲基溴化铵、（2-丙烯酰氧基乙基）三甲基碘化铵、（3-丙烯酰氧基丙基）三甲基氯化铵、（3-丙烯酰氧基丙基）三甲基溴化铵、（3-丙烯酰氧基丙基）三甲基碘化铵、（2-丙烯酰氧基丁基）三甲基氯化铵、（2-丙烯酰氧基丁基）三甲基溴化铵、（2-丙烯酰氧基丁基）三甲基碘化铵、（3-丙烯酰胺丙基）三甲基氯化铵、（3-丙烯酰胺丙基）三甲基溴化铵、（3-丙烯酰胺丙基）三甲基碘化铵、（2-丙烯酰胺丁基）三甲基氯化铵、（2-丙烯酰胺丁基）三甲基溴化铵、（2-丙烯酰胺丁基）三甲基碘化铵、（5-丙烯酰氨基戊基）三甲基氯化铵、（5-丙烯酰氨基戊基）三甲基溴化铵、（5-丙烯酰氨基戊基）三甲基碘化铵、丙烯酸 3-磺丙酯钾盐、丙烯酸 3-磺丙酯钠盐、丙烯酸 3-磺丙酯锂盐、丙烯酸 2-磺乙酯钠盐、丙烯酸 2-磺乙酯钾盐、丙烯酸 2-磺乙酯锂盐、丙烯酸 4-磺丁酯钾盐、丙烯酸 4-磺丁酯钠盐、丙烯酸 4-磺丁酯锂盐、丙烯酰胺 2-磺乙酯钠盐、丙烯酰胺 2-磺乙酯钾盐、丙烯酰胺 2-磺乙酯锂盐、丙烯酰胺 3-磺丙酯钾盐、丙烯酰胺 3-磺丙酯钠盐、丙烯酰胺 3-磺丙酯锂盐、丙烯酰胺 4-磺丁酯钾盐、丙烯酰胺 4-磺丁酯钠盐、丙烯酰胺 4-磺丁酯锂盐、丙烯酰氧乙基磺基甜菜碱、丙烯酰氧乙基二甲基铵丙酸酯、丙烯酰胺丙基二甲基铵乙酸酯和丙烯酰氧乙基磷酸胆碱。

在一些实施例中，聚电解质凝胶通过含有乙烯双键的电解质单体或硅氧烷电解质或聚乙二醇电解质、溶剂、引发剂的均匀混合溶液在紫外光照或加热下发生自由基聚合制备。

在一些实施例中，所述聚电解质凝胶的原料还包括引发剂，所述引发剂为光引发剂，选自 2-羟基-2-甲基丙二酮、2-氧代戊二酸、2-羟基-2-甲基-1-[4-（2-羟基乙氧基）苯基]-1-

丙酮、2,4,6（三甲基苯甲酰基）二苯基氧化膦、三氟甲磺酰酯、三乙磷酸二苯基二唑和二苯基乙烯二胺中的至少一种；或者所述引发剂为热引发剂，选自过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠和过氧化二甲苯酰中的至少一种。

在一些实施例中，所述聚电解质凝胶的原料还包括化学交联剂，所述化学交联剂选用聚乙二醇二丙烯酸酯、（八氢-4,7-亚甲基-1H-茚-1,5-亚基）双（亚甲基）二丙烯酸酯、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、（甲基）丙烯酸乙烯氧基聚乙二醇酯和 6,6'-双氨基-3,3'-甲叉基二苯甲酸中的至少一种。在一些实施例中，所述化学交联剂的含量为相对于所述聚电解质单体 0-0.01 个当量。在一些实施例中，在形成所述凝胶之前的溶液体系中，聚电解质链发生不均匀溶剂化，聚电解质单体与所述溶剂分子的摩尔比在 1:2.5~1:12 之间。

在一些实施例中，所述聚电解质单体与所述溶剂分子的摩尔比在 1:3-1:8 之间。

在一些实施例中，所述聚电解质凝胶具有各向同性，且具有 700%~1500%的可逆单轴应变和 3000%~10,000%的可逆双轴面应变。

在一些实施例中，所述聚电解质凝胶经 5 min 修复后的应变达到初始应变的 20%。由此，本申请提供的聚电解质凝胶具有修复性质。

本公开提供了一种具有亲溶剂的离子基团和疏溶剂且柔性的非离子基团的聚电解质，通过调节溶剂的含量，可以方便地调控链的构象。当溶剂分子不足以完全溶剂化所有聚电解质链时，非离子基团之间的疏溶剂作用开始能与链上的离子基团之间的静电作用竞争，柔性的聚合物链将塌缩成串珠构象，高度溶剂化的“弦”连接着溶剂化程度较低的“珠子”，从而最小化非离子基团与溶剂分子的接触，并最大化离子基团与溶剂分子的接触。

本公开提供的聚电解质凝胶中高含量的聚电解质单体容易形成紧密的链间缠结，构成物理交联网络。在一定范围内无论施加大的单轴或双轴应变，刚性链间纠缠仍然保持完整以提供物理交联；若聚电解质链的含量不足以形成紧密的链间物理缠结，可额外通过加入相对于聚电解质单体 0-0.01 个当量的化学交联剂来提供化学交联。在材料被施加足够的应变时，聚电解质凝胶中的串珠构象可以被连续展开从而增长交联点之间的聚合物链，并增韧聚电解质凝胶，在卸去应力后，链段可以可逆地恢复到初始的串珠构象。此外，可逆拉伸过程不涉及不可逆的化学键的断裂，且无方向性的静电相互作用可以使串珠结构完全恢复，赋予材料在重复拉伸测试后不衰减的机械性质。

本公开第二方面提供一种聚电解质凝胶的制备方法，包括以下步骤：

将聚电解质单体、溶剂、引发剂以及可选的交联剂，在室温下混合搅拌，使其均匀分散以获得均匀分散液。

将所述均匀分散液固化成型，得到所述聚电解质凝胶。

在一些实施例中，所述均匀分散液在温度 25±3℃、湿度 30±15%的条件下通过紫外光照或加热固化成型。

在一些实施例中，所述引发剂为光引发剂，选自2-羟基-2-甲基丙二酮、2-氧代戊二酸、2-羟基-2-甲基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-1-丙酮、2,4,6(三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦、三氟甲磺酰酯、三乙磷酸二苯基二唑和二苯基乙烯二胺中的至少一种；或者引发剂为热引发剂，选自过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠和过氧化二甲苯酰中的至少一种。

在一些实施例中，所述交联剂为聚乙二醇二丙烯酸酯、(八氢-4,7-亚甲基-1H-茚-1,5-亚基)双(亚甲基)二丙烯酸酯、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸

乙二醇酯、(甲基)丙烯酸乙烯氧基聚乙二醇酯和 6,6'-双氨基-3,3'-甲叉基二苯甲酸中的至少一种。

本公开提供的聚电解质凝胶的制备方法采用一步聚合的方法，制备过程简单，原料廉价易得，反应条件温和，制备成本低，容易规模化生产。

本公开第三方面提供一种聚电解质凝胶在软体机器人、生物医药、医疗美容、柔性可穿戴设备和超高分辨率打印中的应用。

本公开提供的聚电解质凝胶具有优异的机械强度、弹性性能、离子导电性、快速修复性能与生物相容性，可将上述聚电解质凝胶应用于软体机器人、生物医药、医疗美容、柔性可穿戴设备和超高分辨率打印的相关领域。

附图说明

图 1 是已公开的串珠结构的示意图；

图 2 是超弹性离子导电凝胶的 AFM 高度图；

图 3 是不同水含量的聚电解质凝胶的真实应力-应变曲线；

图 4 是超弹性离子导电凝胶的循环拉伸真实应力-应变曲线；

图 5 是超弹性离子导电凝胶的循环压缩应力-应变曲线；

图 6 是超弹性离子导电凝胶的储能模量与损耗模量随频率变化的流变测试；

图 7a 是由超弹性离子导电凝胶制成的气动模型的双轴弹性展示图，图 7b 是由超弹性离子导电凝胶制成的气动模型的充气后的有限元模拟图；

图 8 是超弹性离子导电凝胶的快速修复性能测试；

图 9 是超弹性离子导电凝胶快速修复前后的离子导电性能测试；

图 10 是超弹性离子导电凝胶制成的气动模型实现自体体积传感；

图 11 是超弹性离子导电凝胶制成的气动模型的抗冲击测试。

具体实施方式

为了使本申请的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合实施例，对本申请进行进一步详细描述。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用于解释本申请，并不用于限定本申请。相反，本申请涵盖任何由权利要求定义的在本申请精髓和范围上做的替代、修改、等效方法以及方案。进一步，为了使公众对本申请有更好的了解，在下文对本申请的细节描述中，详尽描述了一些特定的细节部分。对本领域技术人员来说没有这些细节部分的描述也可以完全理解本申请。

本公开提供了一种具有超大可逆双轴面应变的超弹性且可快修复的聚电解质凝胶，所述聚电解质凝胶具有串珠结构，包含聚电解质和溶剂，所述聚电解质的单体具有亲溶剂的离子基团与疏溶剂且柔性的非离子基团，通过调节溶剂极性与溶剂含量，在远程静电相互作用和短程疏溶剂相互作用的拮抗与平衡下，聚电解质链发生不均匀溶剂化，使所述聚电解质形成串珠结构，高度溶剂化的“弦”连接着溶剂化程度较低的“珠子”。

本公开第一方面提供的一种聚电解质凝胶，选用具有亲溶剂的离子基团和疏溶剂且柔性的非离子基团的聚电解质，通过调节溶剂的含量，可以方便地调控聚电解质链的构象。当溶剂分子不足以完全溶剂化所有聚电解质链时，非离子基团之间的疏溶剂作用开始能与链上的离子基团之间的静电作用竞争，柔性的聚合物链将塌缩成串珠结构，高度溶剂化（是指在溶

液中，溶质全部被溶剂分子包围，没有游离于分子环绕之外的离子）的“弦”连接着溶剂化程度较低的“珠子”，从而最小化非离子基团与溶剂分子的接触，并最大化离子基团与溶剂分子的接触。

凝胶中高含量的聚电解质容易形成紧密的链间物理缠结，构成弹性网络的交联点，在一定范围内无论施加大的单轴或双轴应变，刚性链间纠缠仍然保持完整以提供物理交联。若聚电解质链的含量不足以形成紧密的链间物理缠结，可额外通过加入相对于聚电解质单体0-0.01个当量的化学交联剂来提供化学交联点，在材料被施加足够的应变时，交联点之间的串珠结构中除了链上被拉直的弦，从珠子中拉出来的聚合物链增长了交联点之间的聚合物链长度，并且得益于串珠结构的低能态和熵驱动，在卸去应力后，链段可以快速可逆地回复到初始的串珠构象，因此可以极大增加材料的可逆应变范围。同时，拉伸过程不涉及化学键的不可逆断裂，而无方向性的静电相互作用可以使串珠结构完全恢复，赋予材料在重复拉伸测试后不衰减的机械性质。此外，柔性的链段与大量的静电相互作用赋予凝胶快速修复的性质，材料本征的离子特性为自传感奠定了基础。

本公开第二方面是提供的一种聚电解质凝胶的制备方法，包括以下步骤：

（1）将一定摩尔量的聚电解质单体，与相当于聚电解质单体2.5-12个当量的溶剂，相当于聚电解质单体0.00002-0.01个当量的引发剂，相当于聚电解质单体0-0.01个当量的化学交联剂，在室温下混合搅拌，得到均匀分散液（该均匀分散液中，聚电解质的单体的摩尔分数在7.7%~28.6%，溶剂分子的摩尔分数在71.4%~92.3%）。

（2）将步骤（1）得到的均匀分散液倒入模具中，在温度25±3℃、湿度30±15%条件下通过紫外光照或加热固化成型，得到聚电解质凝胶。

以下实施例采用的聚电解质的单体为：（2-丙烯酰氧基乙基）三甲基氯化铵（以下简写为AETC, 80wt% in H_2O），丙烯酸3-磺丙酯钾盐（以下简写为PSK，98wt%），丙烯酰氧乙基磺基甜菜碱（以下简写为 BA），光引发剂：2-羟基-2-甲基丙二酮（以下简写为 HMPP，98wt%），热引发剂：过氧化苯甲酰（以下简写为 BPO，98wt%）和化学交联剂：聚乙二醇二丙烯酸酯（以下简写为PEGDA 400，98wt%），溶剂为水、乙二醇、丙三醇；除BA外，其余试剂均可从Energy Chemical购买。

丙烯酰氧乙基磺基甜菜碱（以下简写为BA）是通过以下步骤制得的：

将0.05mol 1,3-丙烷磺酸内酯和10g乙腈混合均匀后，添加到0.05mol丙烯酸二甲氨基乙酯和10g乙腈的混合物中，在25℃下搅拌12h，然后静置36h，得到的白色沉淀物用乙腈、丙酮反复抽滤、离心、冲洗后得到粉末状的丙烯酰氧乙基磺基甜菜碱（BA）。

在本申请中，利用原子力显微镜（AFM）表征聚电解质凝胶的微观结构；利用拉力机表征聚电解质凝胶的机械性能，弹性性能与快速修复性能；利用动态流变仪表征聚电解质凝胶的流变学性质；通过电化学阻抗法（EIS）表征聚电解质凝胶的离子导电与传感性质。这些性能测试过程将在下文给出的各个实施例中详细阐述。

实施例1-13用于说明聚电解质凝胶的制备方法

实施例1、聚电解质AETC水凝胶（20 wt% H_2O, -$[CH_2CH(COO(CH_2)_2N^+(CH_3)_3)]_n$- nCl^-）制备，聚电解质单体与水的摩尔比为1:2.69，包括以下步骤：

（1）将20 mmol AETC（包含53.8 mmol水）和0.0013 mmol光引发剂HMPP 混合搅拌3小时，得到均匀分散液。

（2）对于用于拉伸测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入哑铃状的聚四氟乙

烯模具中，再覆盖透明方形塑料培养皿尽量减少水分挥发。随后，在温度 25±3℃、湿度 30±15%条件下紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为 200nm~420 nm，功率为 36 W，紫外灯灯管距离样品 6 cm）照射 10min~60 min，获得主体尺寸为 20 mm×10 mm×2.5±0.1 mm（长×宽×厚）的杠铃状拉伸试样。

或者，对于用于压缩测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入圆筒模具中，紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为 200nm~420 nm，功率为 36 W，紫外灯灯管距离样品 6 cm）照射 20 min，得到直径 10 mm、高度 10 mm 的圆柱形压缩试样。

实施例 2、聚电解质 AETC 水凝胶（25 wt% H_2O,-$[CH_2CH(COO(CH_2)_2N^+(CH_3)_3)]_n$- nCl^-）的制备，聚电解质单体与水的摩尔比为 1:3.59，包括以下步骤：

（1）将 20 mmol AETC（包含 53.8 mmol 水）、再加入 18 mmol 去离子水和 0.0013 mmol 光引发剂 HMPP 混合搅拌 3 小时，得到均匀分散液。

（2）对于用于拉伸测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入哑铃状的聚四氟乙烯模具中，再覆盖透明方形塑料培养皿尽量减少水分挥发。随后，在温度 25±3℃、湿度 30±15%条件下紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为 200nm~420 nm，功率为 36 W，紫外灯灯管距离样品 6 cm）照射 10min~60 min，获得主体尺寸为 20 mm×10 mm×2.5±0.1 mm（长×宽×厚）的杠铃状拉伸试样。

或者，对于用于压缩测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入圆筒模具中，紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为 200nm~420 nm，功率为 36 W，紫外灯灯管距离样品 6 cm）照射 20 min，得到直径 10 mm、高度 10 mm 的圆柱形压缩试样。

实施例 3、聚电解质 AETC 水凝胶（30 wt% H_2O, -$[CH_2CH(COO(CH_2)_2N^+(CH_3)_3)]_n$- nCl^-）的制备，聚电解质单体与水的摩尔比为 1:4.61，包括以下步骤：

（1）将 20 mmol AETC（包含 53.8 mmol 水）、再加入 38.4 mmol 去离子水和 0.0013 mmol 光引发剂 HMPP 混合搅拌 3 小时，得到均匀分散液。

（2）对于用于拉伸测试的样品，将步骤（1）中得到的均匀分散液倒入哑铃状的聚四氟乙烯模具中，再覆盖透明方形塑料培养皿尽量减少水分挥发。随后，在温度 25±3℃、湿度 30±15%条件下紫外线紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为 200nm~420 nm，功率为 36 W，紫外灯灯管距离样品 6 cm）照射 10min~60 min，获得主体尺寸为 20 mm × 10 mm × 2.5±0.1 mm（长×宽×厚）的杠铃状拉伸试样。

或者，对于用于压缩测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入圆筒模具中，紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为 200nm~420 nm，功率为 36 W，紫外灯灯管距离样品 6 cm）照射 20 min，得到直径 10 mm、高度 10 mm 的圆柱形压缩试样。

实施例 4、聚电解质 AETC 水凝胶（35 wt% H_2O, -$[CH_2CH(COO(CH_2)_2N^+(CH_3)_3)]_n$- nCl^-）的制备，聚电解质单体与水的摩尔比为 1:5.8，包括以下步骤：

（1）将 20 mmol AETC（包含 53.8 mmol 水）、再加入 62.1 mmol 去离子水、0.0013 mmol 光引发剂 HMPP 混合搅拌 3 小时，得到均匀分散液。

（2）对于用于拉伸测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入哑铃状的聚四氟乙烯模具中，再覆盖透明方形塑料培养皿尽量减少水分挥发。随后，在温度 25±3℃、湿度 30

±15%条件下紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为200nm~420 nm，功率为36 W，紫外灯灯管距离样品6 cm）照射10min~60 min，获得主体尺寸为20 mm × 10 mm × 2.5±0.1 mm（长×宽×厚）的杠铃状拉伸试样。

或者，对于用于压缩测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入圆筒模具中，紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为200nm~420 nm，功率为36 W，紫外灯灯管距离样品6 cm）照射20 min，得到直径10 mm、高度10 mm的圆柱形压缩试样。

实施例5、聚电解质AETC水凝胶（30 wt% H_2O, -$[CH_2CH(COO(CH_2)_2N^+(CH_3)_3)]_n$- nCl^-）的制备，聚电解质单体与水的摩尔比为1:4.61，包括以下步骤：

（1）将20 mmol AETC（包含53.8 mmol水）、再加入18 mmol去离子水、0.0066 mmol光引发剂HMPP混合搅拌3小时，得到均匀分散液。

（2）对于用于拉伸测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入哑铃状的聚四氟乙烯模具中，再覆盖透明方形塑料培养皿尽量减少水分挥发。随后，在温度25±3℃、湿度30±15%条件下紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为200nm~420 nm，功率为36 W，紫外灯灯管距离样品6 cm）照射10min~60 min，获得主体尺寸为20 mm × 10 mm × 2.5±0.1 mm（长×宽×厚）的杠铃状拉伸试样。

或者，对于用于压缩测试的样品，将步骤（1）中的溶液倒入圆筒模具中，紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为200nm~420 nm，功率为36 W，紫外灯灯管距离样品6 cm）照射20 min，得到直径10 mm、高度10 mm的圆柱形压缩试样。

实施例6、化学交联聚电解质AETC水凝胶（30 wt% H_2O, -$[CH_2CH(COO(CH_2)_2N^+(CH_3)_3)]_n$- nCl^-）的制备，聚电解质单体与水的摩尔比为1:4.61，包括以下步骤：

（1）将20 mmol AETC（包含53.8 mmol水）、再加入62.1 mmol去离子水、0.0013 mmol光引发剂HMPP、0.00013 mmol交联剂PEGDA400混合搅拌3小时，得到均匀分散液。

（2）对于用于拉伸测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入哑铃状的聚四氟乙烯模具中，再覆盖透明方形塑料培养皿尽量减少水分挥发。随后，在温度25±3℃、湿度30±15%条件下紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为200nm~420 nm，功率为36 W，紫外灯灯管距离样品6 cm）照射10min~60 min,获得主体尺寸为20 mm × 10 mm × 2.5±0.1 mm（长×宽×厚）的杠铃状拉伸试样。

或者，对于用于压缩测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入圆筒模具中，紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为200nm~420 nm，功率为36 W，紫外灯灯管距离样品6 cm）照射20 min，得到直径10 mm、高度10 mm的圆柱形压缩试样。

实施例7、化学交联聚电解质AETC水凝胶（30 wt% H_2O, -$[CH_2CH(COO(CH_2)_2N^+(CH_3)_3)]_n$- nCl^-）的制备，聚电解质单体与水的摩尔比为1:4.61，包括以下步骤：

（1）将20 mmol AETC（包含53.8 mmol水）、62.1 mmol去离子水、0.0018 mmol 光引发剂HMPP、0.0056 mmol 交联剂PEGDA400混合搅拌3小时，得到均匀分散液。

（2）对于用于拉伸测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入哑铃状的聚四氟乙

烯模具中，再覆盖透明方形塑料培养皿尽量减少水分挥发。随后，在温度 25±3℃、湿度 30±15%条件下紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为 200nm~420 nm，功率为 36 W，紫外灯灯管距离样品 6 cm）照射 10min~60 min，获得主体尺寸为 20 mm × 10 mm × 2.5±0.1 mm（长×宽×厚）的杠铃状拉伸试样。

或者，对于用于压缩测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入圆筒模具中，紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为 200nm~420 nm，功率为 36 W，紫外灯灯管距离样品 6 cm）照射 20 min，得到直径 10 mm、高度 10 mm 的圆柱形压缩试样。

实施例 8、聚电解质 PSK 水凝胶（30 wt% H_2O, -$[CH_2CH(COO(CH_2)_3SO_3^-)]_n$- nK^+）的制备，聚电解质单体与水的摩尔比为 1:5.53，包括以下步骤：

（1）将 20 mmol PSK、110.6 mmol 去离子水和 0.0018 mmol 光引发剂 HMPP 混合搅拌 3 小时，得到均匀分散液。

（2）对于用于拉伸测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入哑铃状的聚四氟乙烯模具中，再覆盖透明方形塑料培养皿尽量减少水分挥发。随后，在温度 25±3℃、湿度 30±15%条件下紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为 200nm~420 nm，功率为 36 W，紫外灯灯管距离样品 6 cm）照射 10min~60 min，获得主体尺寸为 20 mm × 10 mm × 2.5±0.1 mm（长×宽×厚）的杠铃状拉伸试样。

或者，对于用于压缩测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入圆筒模具中，紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为 200nm~420 nm，功率为 36 W，紫外灯灯管距离样品 6 cm）照射 20 min，得到直径 10 mm、高度 10 mm 的圆柱形压缩试样。

实施例 9、化学交联聚电解质 PSK 水凝胶（40 wt% H_2O, -$[CH_2CH(COO(CH_2)_3SO_3^-)]_n$- nK^+）的制备，聚电解质单体与水的摩尔比为 1:8.6，包括以下步骤：

（1）将 20 mmol PSK、172.1 mmol 去离子水、0.0018 mmol 光引发剂 HMPP 和 0.0013 mmol 交联剂 PEGDA400 混合搅拌 3 小时，得到均匀分散液。

（2）对于用于拉伸测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入哑铃状的聚四氟乙烯模具中，再覆盖透明方形塑料培养皿尽量减少水分挥发。随后，在温度 25±3℃、湿度 30±15%条件下紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为 200nm~420 nm，功率为 36 W，紫外灯灯管距离样品 6 cm）照射 10min~60 min，获得主体尺寸为 20 mm × 10 mm × 2.5±0.1 mm（长×宽×厚）的杠铃状拉伸试样。

或者，对于用于压缩测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入圆筒模具中，紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为 200nm~420 nm，功率为 36 W，紫外灯灯管距离样品 6 cm）照射 20 min，得到直径 10 mm、高度 10 mm 的圆柱形压缩试样。

实施例 10、聚电解质 BA 水凝胶（30 wt% H_2O, -$[CH_2CH(COO(CH_2)_2\ N^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-)]_n$- nK^+）的制备，聚电解质单体与水的摩尔比为 1:6.36，包括以下步骤：

（1）将 20 mmol BA、127.3 mmol 去离子水，0.002 mmol 光引发剂 HMPP 和 0.002 mmol 交联剂 PEGDA400 混合搅拌 3 小时，得到均匀分散液。

（2）对于用于拉伸测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入哑铃状的聚四氟乙烯模具中，再覆盖透明方形塑料培养皿尽量减少水分挥发。随后，在温度 25±3℃、湿度 30

±15%条件下紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为200nm~420 nm，功率为36 W，紫外灯灯管距离样品6 cm）照射10min~60 min，获得主体尺寸为20 mm × 10 mm × 2.5±0.1 mm（长×宽×厚）的杠铃状拉伸试样。

或者，对于用于压缩测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入圆筒模具中，紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为200nm~420 nm，功率为36 W，紫外灯灯管距离样品6 cm）照射20 min，得到直径10 mm、高度10 mm的圆柱形压缩试样。

实施例11、化学交联聚电解质BA乙二醇凝胶（70wt% CH_2OHCH_2OH, -[$CH_2CH(COO(CH_2)_2N^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-)]_n$- nK^+）的制备，聚电解质单体与乙二醇的摩尔比为1:10.05，包括以下步骤：

（1）将20 mmol BA、201 mmol 乙二醇，0.003 mmol 热引发剂BPO和0.002 mmol 交联剂PEGDA400混合搅拌3小时，得到均匀分散液。

（2）对于用于拉伸测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入哑铃状的聚四氟乙烯模具中，再覆盖透明方形塑料培养皿尽量减少挥发。随后，在温度60±20℃下加热10min-24 h，获得主体尺寸为20 mm × 10 mm × 2.5±0.1 mm (长×宽×厚)的杠铃状拉伸试样。

或者，对于用于压缩测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入圆筒模具中，紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为200nm~420 nm，功率为36 W，紫外灯灯管距离样品6 cm）照射20 min，得到直径10 mm、高度10 mm的圆柱形压缩试样。

实施例12、化学交联聚电解质BA乙二醇凝胶（70wt% CH_2OHCH_2OH, -[$CH_2CH(COO(CH_2)_2N^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-)]_n$- nK^+）的制备，聚电解质单体与乙二醇的摩尔比为1:10.05，包括以下步骤：

（1）将20 mmol BA、201 mmol 乙二醇，0.003 mmol 光引发剂HMPP， 0.001 mmol 交联剂PEGDA400混合搅拌3小时，得到均匀分散液。

（2）对于用于拉伸测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入哑铃状的聚四氟乙烯模具中，再覆盖透明方形塑料培养皿尽量减少挥发。随后，在温度25±3℃、湿度30±15%条件下紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为200nm~420 nm，功率为36 W，紫外灯灯管距离样品6 cm）照射10min~60 min，获得主体尺寸为20 mm × 10 mm × 2.5±0.1 mm（长×宽×厚）的杠铃状拉伸试样。

或者，对于用于压缩测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入圆筒模具中，紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为200nm~420 nm，功率为36 W，紫外灯灯管距离样品6 cm）照射20 min，得到直径10 mm、高度10 mm的圆柱形压缩试样。

实施例13、化学交联聚电解质BA丙三醇凝胶（80wt% $CH_2OHCHOHCH_2OH$, -[$CH_2CH(COO(CH_2)_2N^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-)]_n$- nK^+）的制备，聚电解质单体与丙三醇的摩尔比为1:11.6，包括以下步骤：

（1）将20 mmol BA、232 mmol 丙三醇和0.003 mmol 光引发剂HMPP和0.002 mmol 交联剂PEGDA400 混合搅拌3小时，得到均匀分散液。

（2）对于用于拉伸测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入哑铃状的聚四氟乙烯模具中，再覆盖透明方形塑料培养皿尽量减少挥发。随后，在温度25±3℃、湿度30±15%

条件下紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为 200nm~420 nm，功率为 36 W，紫外灯灯管距离样品 6 cm）照射 10min~60 min，获得主体尺寸为 20 mm × 10 mm × 2.5 ±0.1 mm（长×宽×厚）的杠铃状拉伸试样。

或者，对于用于压缩测试的样品，将步骤（1）得到的均匀分散液倒入圆筒模具中，紫外线（由紫外灯产生该紫外线，紫外灯的灯管波长为 200nm~420 nm，功率为 36 W，紫外灯灯管距离样品 6 cm）照射 20 min，得到直径 10 mm、高度 10 mm 的圆柱形压缩试样。

以下对本公开实施例的有效性进行验证：

1．聚电解质凝胶的结构表征

分析例 1

（1）用双面胶布将云母片粘在铁片上，然后用磨砂胶布将云母片剥离，得到干净而平整的表面。

（2）将实施例 2 中的样品（含 25wt%水分）切割 2mg 浸入 1ml 去离子水中，充分搅拌。

（3）接下来，用移液管取出 10 μL（2）中的聚电解质水溶液（1.5 mg/mL），滴到云母片上。

（4）等待 10 分钟至水分蒸发到肉眼看不到明显的水分时，拍摄 AFM 高度图像，如图 2 所示。在 AFM 高度图像中，如字母 A 所指示的亮色的球形对应着串珠结构中的珠子，字母 B 所指示的窄而细的亮线对应着串珠结构中的弦。串珠结构就是由弦将珠子连接起来，对应着高分子链在静电作用与疏水作用的平衡下局部塌缩成球状构象，球状构象之间由线性的高分子链连接起来。

2．聚电解质凝胶的机械性能表征

分析例 2

（1）在温度为 25±3℃，湿度为 30±15%的条件下对实施例 2 中主体尺寸为 20 mm × 10 mm × 2.5±0.1 mm (长×宽×厚)的杠铃状拉伸试样进行单轴拉伸测试。

（2）样品两端再用一片厚的材料粘接，用拉力机夹紧以减少滑移，夹具之间的初始长度为 10±1 mm。

（3）除非另有说明，所有拉伸试验均以 100 mm min^{-1} 的加载速率进行。循环拉伸测试的两次加载之间松开夹具，让试样受力为零，松弛时间为 1min。每条曲线至少重复三个独立样品。

（4）不同制备条件下的聚电解质凝胶的拉伸曲线如图 3 所示（水在聚电解质凝胶中的质量分数分别为 20wt%、25wt%、30wt%、35wt%），分别对应实施例 1，实施例 2，实施例 3，实施例 4 中的样品。需要说明的是，名义应力等于力除以材料初始的横截面积，由于本公开实施例的材料拉伸性较高，横截面积变化极大，势必与加载过程产生的名义应力产生一定的数据偏差；而真实应力假定材料体积守恒，将横截面积的变化考虑进来，满足以下关系：真实应力=名义应力×(应变/100+1)，应变单位为%，拉伸 1 倍应变则为 100%，因此采用真实应力能更好地反映材料的拉伸情况。

（5）在水的质量分数为 25 wt%的情况下，所得到的聚电解质凝胶同时具有较好的拉伸性能，力学强度与弹性性能。在断裂前可以单轴拉伸到原长的 3000%，可承受最大单轴真实应力约为 11.5 MPa，四次单轴应变为 1500%的循环应力-应变拉伸曲线可以基本完全重合，

展现了材料高达 15 倍的完全可逆的单轴弹性形变，参见图 4。

分析例 3

（1）在温度为 25±3℃，湿度为 30±15%的条件下对实施例 2 中直径为 10mm、高度为 10mm 的圆柱体试样进行压缩应力-应变测试。

（2）除另有说明外，循环压缩应力-应变曲线均以加载速率为 500mm min^{-1} 进行，两次循环之间的松弛时间为 1s。每条曲线至少重复三个独立样品。

（3）所得到的聚电解质凝胶具有优异的压缩弹性性能，1000 圈压缩应变为 60%的压缩应力-应变曲线与第一圈基本重合，参见图 5。

分析例 4

（1）用动态流变仪测定实施例 2 中聚电解质凝胶的储存模量（G'）和损耗模量(G")。

（2）制备厚度为 1.2 mm，直径为 20 mm 的聚电解质凝胶圆片。

（3）施加的轴向力为 1 N，角频率扫频范围为 0.1 ~ 100 rad s^{-1}，剪切应变恒定为 1%。

（4）从附图 6 的结果可以看出，储能模量远大于损耗模量，说明聚电解质凝胶在 0.1 ~ 100 rad s^{-1} 角频率范围内均处于橡胶平台。

分析例 5

（1）用实施例 2 中步骤（1）中得到的均匀分散液制备成特定形状的样品，再通过光固化拼接得到一个具有 V_0=0.54 mL 的内部空腔的长方体的气动模型，其外部轮廓为长×宽×高为 23 mm × 17 mm × 6 mm，其内部空腔为长×宽×高为 15 mm × 9 mm × 4 mm。

（2)使用针筒在气动模型中的空腔内充入 550 mL 空气（内部空腔体积变化约 1000 倍），再用针筒将空气抽出，材料形状可以完全恢复（图 7a 所示）。

（3）通过 Abaqus 有限元模拟分析例 5 步骤（2）中的过程，如图 7b 所示，可逆的最大线应变达到了 1377%，展现了大于 10,000%的可恢复的双轴弹性面应变。

3．聚电解质凝胶的离子导电与传感性能表征

分析例 6

（1）在本实施例中，采用实施例 2 制备的聚电解质凝胶进行电化学阻抗测试（EIS），如图 8 所示。

（2）修复 1 s 后与未损伤时的聚电解质凝胶具有相同的电化学阻抗性质，其离子电导率约为 4.9 mS/cm。

分析例 7

（1）用实施例 2 中步骤（1）中得到的均匀分散液制备成特定形状的样品，再通过光固化拼接得到一个抓手模型。

（2）对抓手模型通入不同体积的气体，测量 R-t 曲线，计算电阻随通入气体体积的变化，参见图 9，电阻随体积变化明显，本实施例的聚电解质凝胶可以作为优异的传感材料。

4．聚电解质凝胶的快修复性能表征

分析例 8

（1）使用新鲜刀片将实施例 2 中的杠铃状拉伸试样切成两半，在环境温度(24±1°C)下用手按压不同时间。

（2）将（1）中修复不同时间的样品以 100 mm min^{-1} 的加载速率进行拉伸测试，发现修复 1min 的样品就可以被拉伸 2 倍，修复 5min 的样品可以被拉伸 6 倍，测试结果参见图 10。

分析例 9

（1）用实施例 2 中步骤（1）中得到的均匀分散液制备成特定形状的样品，再通过光固化拼接得到一个长方体的气动模型，其外部轮廓为长×宽×高为 23 mm × 17 mm × 6 mm，其内部空腔为长×宽×高为 15 mm × 9 mm × 4 mm。

（2）使用针筒在（1）中的空腔内充入 50 mL 空气，拔出针头后该模型可快速修复密封。

（3）使用针头扎破（2）中充气后的气动模型，仅经过修复几秒后，该气动模型又可以充入 50 mL 空气且保持密封。

5．聚电解质凝胶气球的抗冲击性

分析例 10

（1）用实施例 2 中步骤（1）中得到的均匀分散液制备成特定形状的样品，再通过光固化拼接得到一个长方体的气动模型，其外部轮廓为长×宽×高为 23 mm× 17 mm × 6 mm，其内部空腔为长×宽×高为 15 mm× 9 mm × 4 mm。

（2）使用针筒在（1）中的空腔内充入 50 mL 空气，拔出针头后该模型可快速修复密封。

（3）将（2）中充气后的气动模型放在拉力机下进行压缩应力-应变测试，模型高度可被压缩 80%并承受大于 100 N 的压力而不发生破裂，参见图 11，并且在移除外力后迅速反弹到原状。

分析例 11

（1）用实施例 2 中步骤（1）中得到的均匀分散液制备成特定形状的样品，再通过光固化拼接得到一个立方体的气动模型，其外部轮廓为长×宽×高为 40 mm × 40 mm × 40 mm，其内部空腔为长×宽×高为 30 mm × 30 mm × 30 mm。

（2）使用针筒在（1）中的空腔内充入 2700 mL 空气，拔出针头后该模型可快速修复密封。

（3）将（2）中充气后的气动模型（体积变化约 100 倍）可承受成年人的重量而不破裂，并在移除外力后立即反弹。

工业可适用性

本公开实施例提供的聚电解质凝胶的制备方法简单，制得的聚电解质凝胶具有优异的拉伸性能与弹性性能；同时本公开实施例的聚电解质凝胶具有优异的快修复性能，可以迅速修复各种小的机械损伤，包括针刺、切割等；本公开实施例的聚电解质凝胶还具有优异的离子导电性，为自体体积传感与外界感知打下基础；基于本公开实施例的聚电解质凝胶得到的气球还有优异的抗冲击性能。综上所述，本公开实施例的聚电解质凝胶以及其设计思路在软体机器人，超弹性电极，药物输送载体，组织工程支架，生物电子，伤口敷料，隐形眼镜，电

池和超级电容器，光学设备，声学设备，能量转换器，生物粘合剂，涂层，医疗美容、超高分辨率打印等领域有着广泛的应用前景。

此外，在本说明书的描述中，参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、 “示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不必须针对的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外，在不相互矛盾的情况下，本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例，可以理解的是，上述实施例是示例性的，不能理解为对本发明的限制，本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

权利要求书

1、一种聚电解质凝胶，其中，所述聚电解质凝胶的原料包含聚电解质单体和溶剂，所述聚电解质单体具有亲溶剂的离子基团与疏溶剂且柔性的非离子基团，通过调节溶剂极性与溶剂含量，在远程静电相互作用和短程疏溶剂相互作用的拮抗与平衡下，聚电解质链发生不均匀溶剂化，使所述聚电解质形成串珠结构。

2、根据权利要求 1 所述的聚电解质凝胶，其中，所述溶剂具有亲水性，选用水、乙二醇和丙三醇中的任意一种或多种的混合物。

3、根据权利要求 1 所述的聚电解质凝胶，其中，所述聚电解质的单体中，所述亲溶剂的离子基团为易溶于水的离子基团，所述疏溶剂且柔性的非离子基团为聚乙二醇链、碳链或硅氧烷链。

4、根据权利要求 1 所述的聚电解质凝胶，其中，所述聚电解质的结构式为 $-[CH_2CH(COOR)]_n-$、$[CH_2C(CH_3)(COOR)]_n-$、$-[CH_2CH(CONHR)]_n-$、$-[CH_2C(CH_3)(CONHR)]_n-$、$-[CH_2CHR]_n-$、$-[CH_2CHR-O]_n-$、$-[CHRCH_2-O]_n-$、$-[Si(CH_3)(R)-O-(B)_b]_n-$、$-[SiR_2-O-(B)_b]_n-$、$-[Si(CH_3)(OR)-O-(B)_b]_n-$和$-[Si(OR)_2-O-(B)_b]_n-$中的任意一种，n 为聚合度，$n\geqq 2$，$(B)_b$ 为 $-[CH_2CH_2O]_b-$，$b \geq 0$，R 为以下任意一种或多种含离子的有机侧链且要求所选的多种含离子的有机侧链之间不发生聚沉：

R 由聚阳离子链段 $-(M)_m-A1^+-(L)_l(CH_3)_k$ 和游离对离子 $B1^-$ 构成，M 可为 $-CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2O-$，L 可为 $-CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2O-$，m、l、k 均为重复单元数，$1 \leq m \leq 5$，$0 \leq l \leq 5$，$0 \leq k \leq 1$；$A1^+$ 为有机阳离子，包括季铵盐、季鏻盐、咪唑和吡啶鎓阳离子；$B1^-$ 为阴离子，包括氟、氯、溴、碘、磷酸根、磺酸根、羧酸根和硫酸根；

R 由聚阴离子链段 $-(P)_p-B2^-(Q)_q(CH_3)_r$ 和游离对离子为 $A2^+$ 构成，P 可为 $-CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2O-$，Q 可为 $-CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2O-$，p、q、r 均为重复单元数，$1 \leq p \leq 5$，$0 \leq q \leq 5$，$0 \leq r \leq 1$；$A2^+$ 为金属或有机阳离子，包括锂、钠、钾、镁、钙、钡、锌、银、铁、铝、铜、季铵盐、季鏻盐、咪唑和吡啶鎓阳离子；$B2^-$ 为阴离子，包括磺酸根、羧酸根、磷酸根和硫酸根；

R 为聚两性离子链段 $-(X)_x-A3^+-(Y)_y-B3^-(Z)_z(CH_3)_w$ 或 $-(X)_x-B3^-(Y)_y-A3^+-(Z)_z(CH_3)_w$，X 为 $-CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2O-$，Y 为 $-CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2O-$，Z 为 $-CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2O-$，x、y、z、w 均为重复单元数，$1 \leq x \leq 5$，$1 \leq y \leq 5$，$0 \leq z \leq 5$，$0 \leq w \leq 1$；$A3^+$ 为有机阳离子，包括季铵盐、季鏻盐、咪唑和吡啶鎓阳离子；$B3^-$ 为阴离子，包括磺酸根、羧酸根、磷酸根和硫酸根。

5、根据权利要求 1 所述的聚电解质凝胶，其中，所述聚电解质选用以下任意一种或多种彼此之间不会发生聚沉的电解质单体：（2-丙烯酰氧基乙基）三甲基氯化铵、（2-丙烯酰氧基乙基）三甲基溴化铵、（2-丙烯酰氧基乙基）三甲基碘化铵、（3-丙烯酰氧基丙基）三甲基氯化铵、（3-丙烯酰氧基丙基）三甲基溴化铵、（3-丙烯酰氧基丙基）三甲基碘化铵、（2-丙烯酰氧基丁基）三甲基氯化铵、（2-丙烯酰氧基丁基）三甲基溴化铵、（2-丙烯酰氧基丁基）三甲基碘化铵、（3-丙烯酰胺丙基）三甲基氯化铵、（3-丙烯酰胺丙基）三甲基溴化铵、（3-丙烯酰胺丙基）三甲基碘化铵、（2-丙烯酰胺丁基）三甲基氯化铵、（2-丙烯酰胺丁基）三甲基溴化铵、（2-丙烯酰胺丁基）三甲基碘化铵、（5-丙烯酰氨基戊基）三甲基氯化铵、（5-丙烯酰氨基戊基）三甲基溴化铵、（5-丙烯酰氨基戊基）三甲基碘化铵、丙烯酸 3-磺丙酯钾盐、丙烯酸 3-磺丙酯钠盐、丙烯酸 3-磺丙酯锂盐、丙烯酸 2-磺乙酯钠盐、丙烯酸 2-磺乙酯钾盐、丙烯酸 2-磺乙酯锂盐、丙烯酸 4-磺丁酯钾盐、丙烯酸 4-磺丁酯钠盐、丙烯酸 4-磺丁酯锂盐、丙烯酰胺 2-磺乙酯钠盐、丙烯酰胺 2-磺乙酯钾盐、丙烯酰胺 2-磺乙酯锂盐、丙烯酰胺 3-磺

丙酯钾盐、丙烯酰胺 3-磺丙酯钠盐、丙烯酰胺 3-磺丙酯锂盐、丙烯酰胺 4-磺丁酯钾盐、丙烯酰胺 4-磺丁酯钠盐、丙烯酰胺 4-磺丁酯锂盐、丙烯酰氧乙基磺基甜菜碱、丙烯酰氧乙基二甲基铵丙酸酯、丙烯酰胺丙基二甲基铵乙酸酯和丙烯酰氧乙基磷酸胆碱。

6、根据权利要求 1 所述的聚电解质凝胶，其中，所述聚电解质凝胶通过含有乙烯双键的电解质单体或硅氧烷电解质或聚乙二醇电解质、溶剂、引发剂的均匀混合溶液在紫外光照或加热下发生自由基聚合制备。

7、根据权利要求 1 所述的聚电解质凝胶，其中，所述聚电解质凝胶的原料还包括引发剂，所述引发剂为光引发剂，选自 2-羟基-2-甲基丙二酮、2-氧代戊二酸、2-羟基-2-甲基-1-[4-（2-羟基乙氧基）苯基]-1-丙酮、2,4,6（三甲基苯甲酰基）二苯基氧化膦、三氟甲磺酰酯、三乙磷酸二苯基二唑和二苯基乙烯二胺中的至少一种；或者所述引发剂为热引发剂，选自过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠和过氧化二甲苯酰中的至少一种。

8、根据权利要求 1 所述的聚电解质凝胶，其中，所述聚电解质凝胶的原料还包括化学交联剂，所述化学交联剂选用聚乙二醇二丙烯酸酯、（八氢-4,7-亚甲基-1H-茚-1,5-亚基）双（亚甲基）二丙烯酸酯、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、（甲基）丙烯酸乙烯氧基聚乙二醇酯和 6,6'-双氨基-3,3'-甲叉基二苯甲酸中的至少一种。

9、根据权利要求 8 所述的聚电解质凝胶，其中，所述化学交联剂的含量为相对于所述聚电解质单体 0-0.01 个当量。

10、根据权利要求 1~9 中任一项所述的聚电解质凝胶，其中，所述聚电解质与溶剂分子的摩尔比为 1:2.5~1:12。

11、根据权利要求 10 所述的聚电解质凝胶，其中，所述聚电解质单体与所述溶剂分子的摩尔比优选在 1:3-1:8 之间。

12、根据权利要求 10 所述的聚电解质凝胶，其中，所述聚电解质凝胶具有各向同性，且具有 700%~1500%的可逆单轴应变和 3000%~10,000%的可逆双轴面应变。

13、根据权利要求 10 所述的聚电解质凝胶，其中，所述聚电解质凝胶经 5 min 修复后的应变可达到初始应变的 20%。

14、一种根据权利要求 1~13 中任一项所述聚电解质凝胶的制备方法，包括：

将聚电解质单体、溶剂、引发剂以及可选的交联剂，在室温下混合搅拌，使其均匀分散以获得均匀分散液；

所述均匀分散液固化成型，得到所述聚电解质凝胶。

15、根据权利要求 14 所述的方法，其中，所述均匀分散液在温度 25±3℃、湿度 30±15%的条件下通过紫外光照或加热固化成型。

16、根据权利要求 15 所述的方法，其中，所述引发剂为光引发剂，选自 2-羟基-2-甲基丙二酮、2-氧代戊二酸、2-羟基-2-甲基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-1-丙酮、2,4,6(三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦、三氟甲磺酰酯、三乙磷酸二苯基二唑和二苯基乙烯二胺中的至少一种；或者引发剂为热引发剂，选自过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠和过氧化二甲苯酰中的至少一种。

17、根据权利要求 14~15 中任一项所述的方法，其中，所述交联剂为聚乙二醇二丙烯酸酯、(八氢-4,7-亚甲基-1H-茚-1,5-亚基)双(亚甲基)二丙烯酸酯、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、(甲基)丙烯酸乙烯氧基聚乙二醇酯和 6,6'

-双氨基-3,3'-甲叉基二苯甲酸中的至少一种。

18、一种根据权利要求 1~13 中任一项所述的聚电解质凝胶和/或权利要求 14~17 中任一项所述的方法制得的聚电解质凝胶在软体机器人、生物医药、医疗美容、柔性可穿戴设备和超高分辨率打印中的应用。

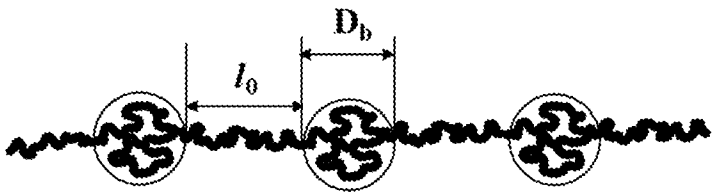

D_b
l_0

图 1

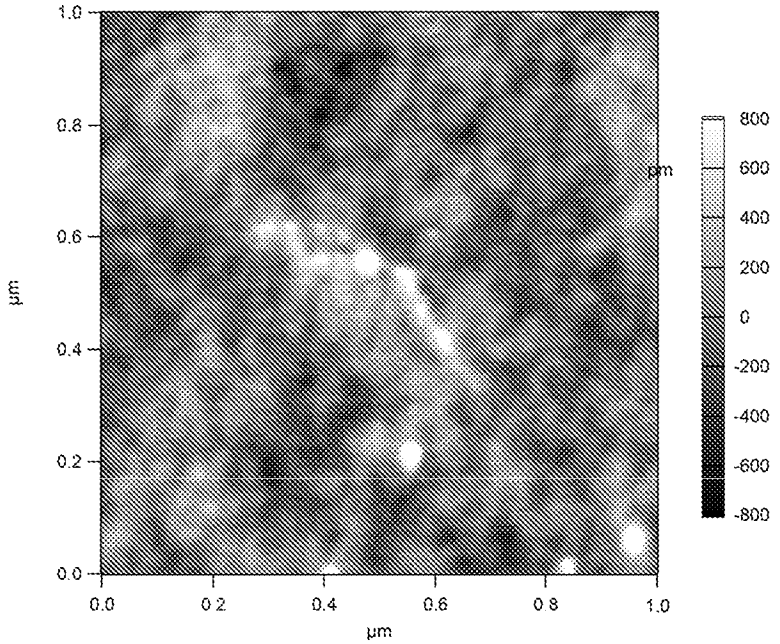

1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
μm
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
μm
800
600
400
200
0
-200
-400
-600
-800
nm

图 2

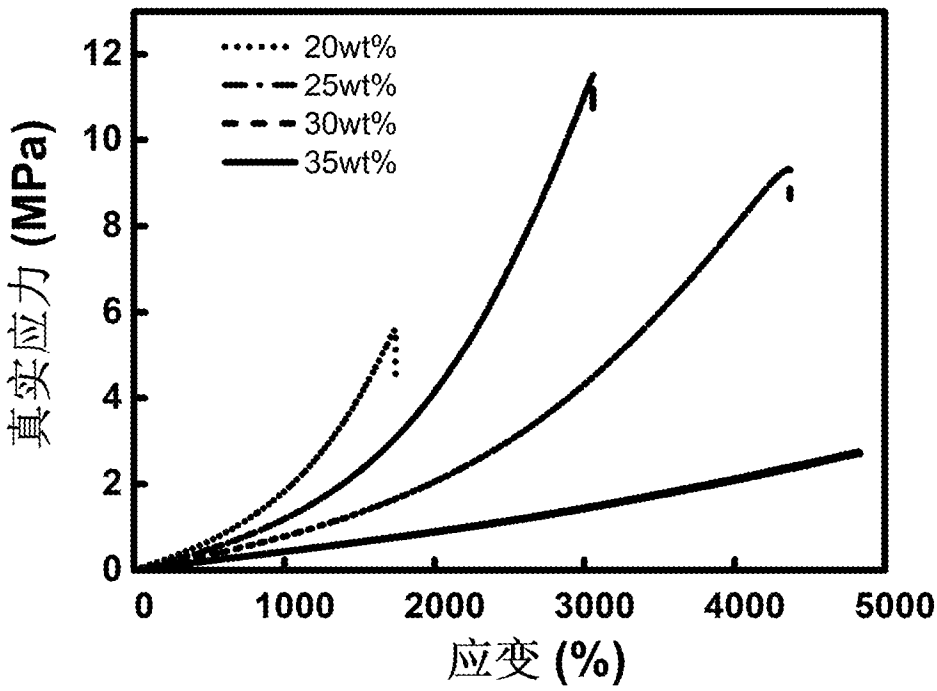

20wt%
25wt%
30wt%
35wt%
真实应力 (MPa)
0
2
4
6
8
10
12
0
1000
2000
3000
4000
5000
应变 (%)

图 3

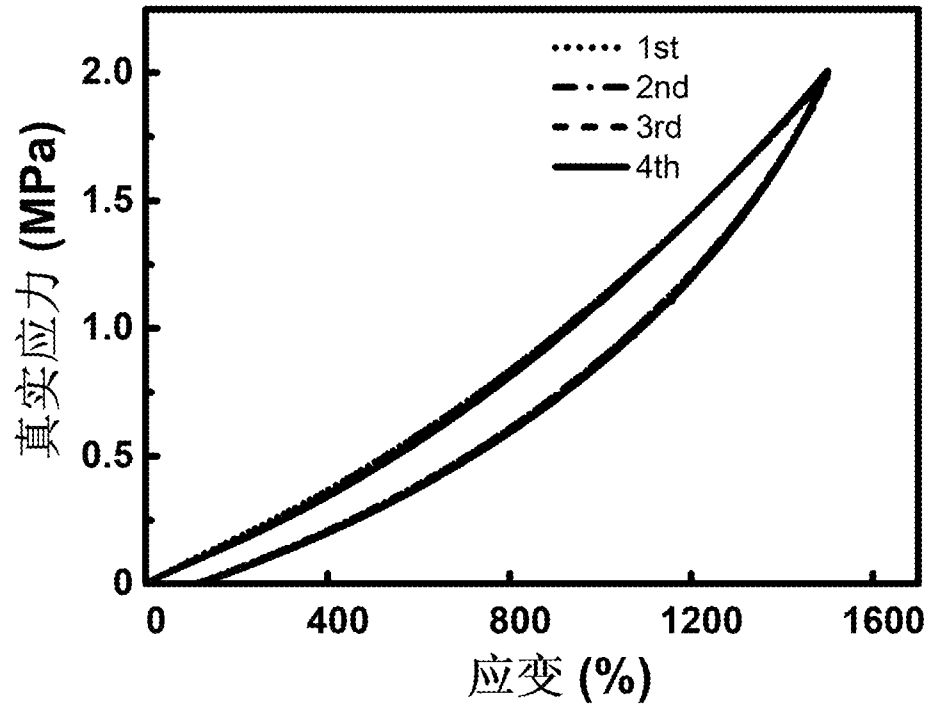

1st
2nd
3rd
4th
2.0
1.5
1.0
0.5
0
真实应力 (MPa)
0
400
800
1200
1600
应变 (%)

图 4

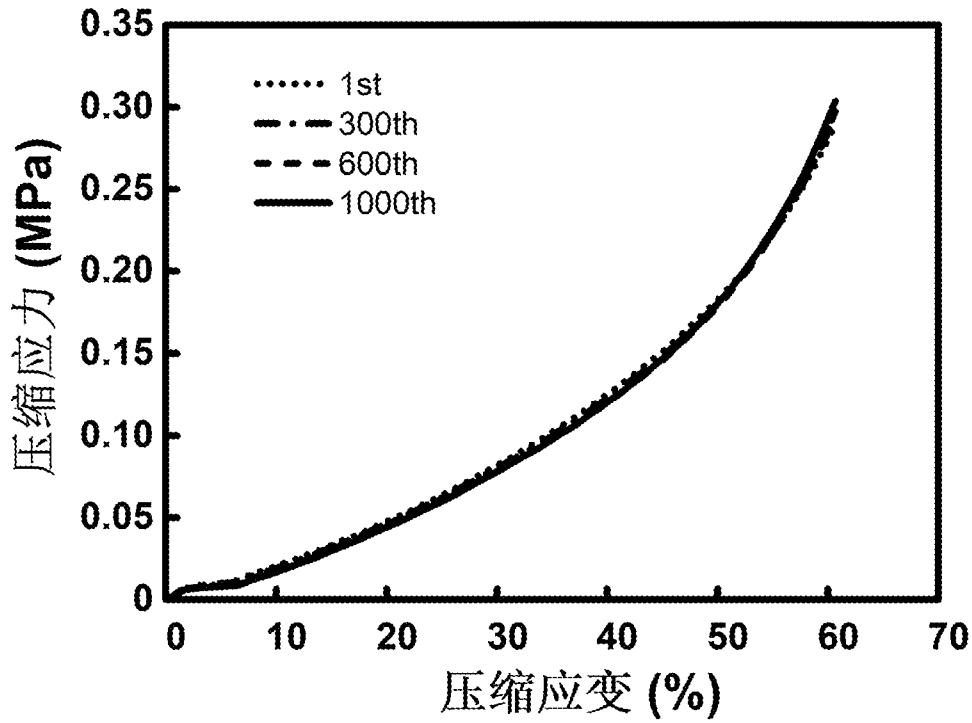

1st
300th
600th
1000th
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0
压缩应力 (MPa)
0
10
20
30
40
50
60
70
压缩应变 (%)

图 5

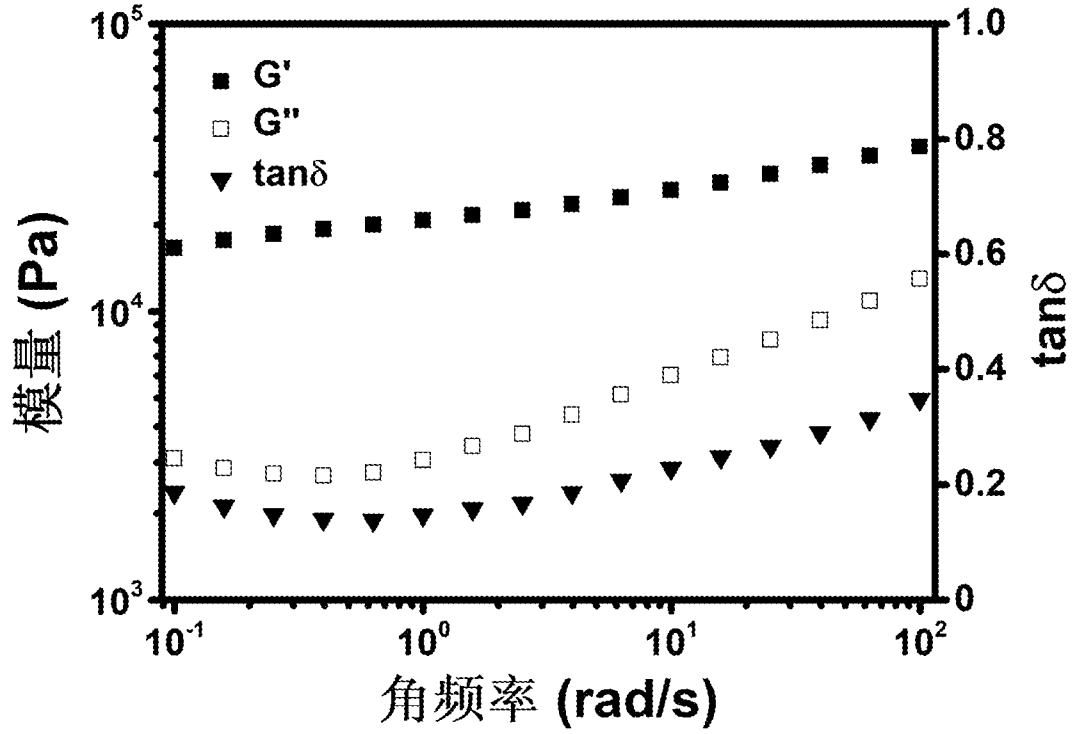

G'
G''
tanδ
模量 (Pa)
tanδ
角频率 (rad/s)
10^5
10^4
10^3
10^-1
10^0
10^1
10^2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0

图 6

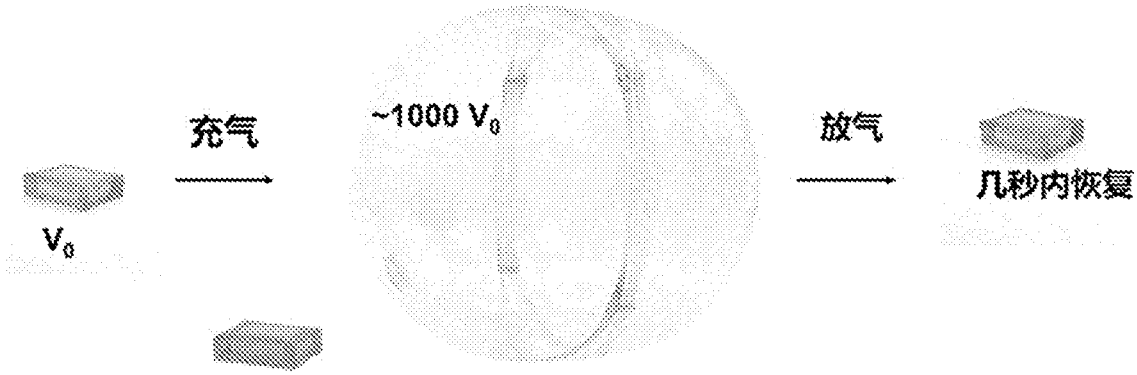

充气
~1000 V0
放气
几秒内恢复
V0

图 7a

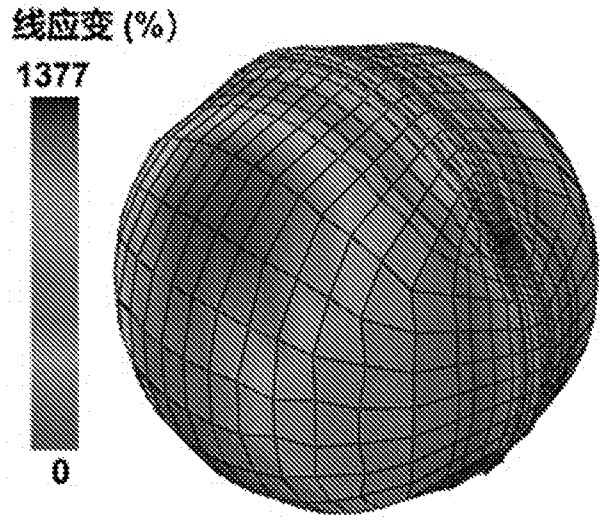

线应变 (%)
1377
0

图 7b

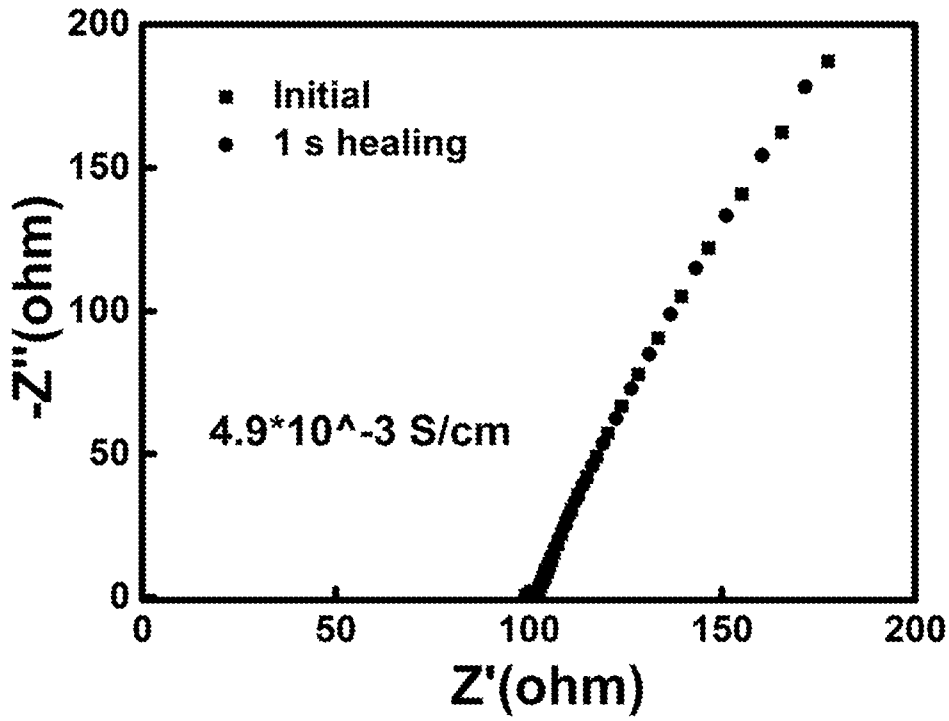

Initial
1 s healing
4.9*10^-3 S/cm
-Z''(ohm)
Z'(ohm)
0
50
100
150
200

图 8

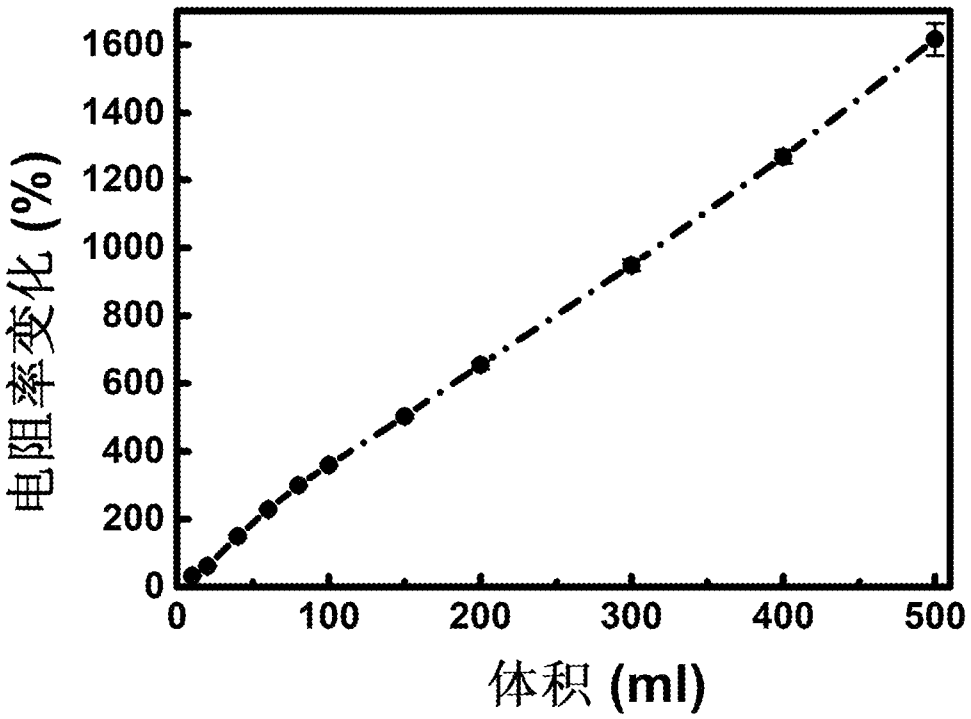

电阻率变化 (%)
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
100
200
300
400
500
体积 (ml)

图 9

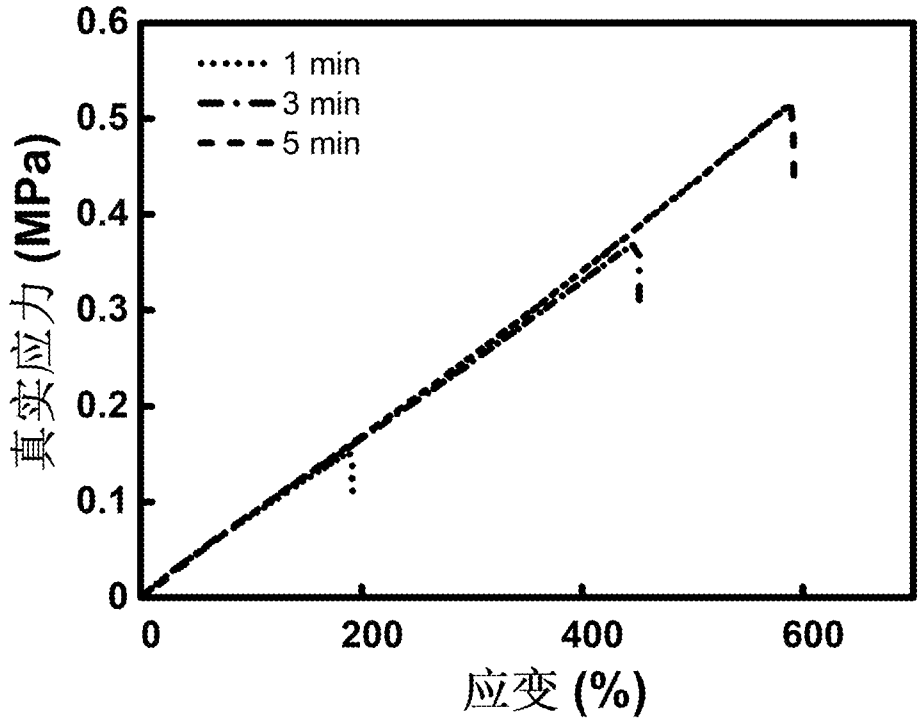

真实应力 (MPa)
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
1 min
3 min
5 min
0
200
400
600
应变 (%)

图 10

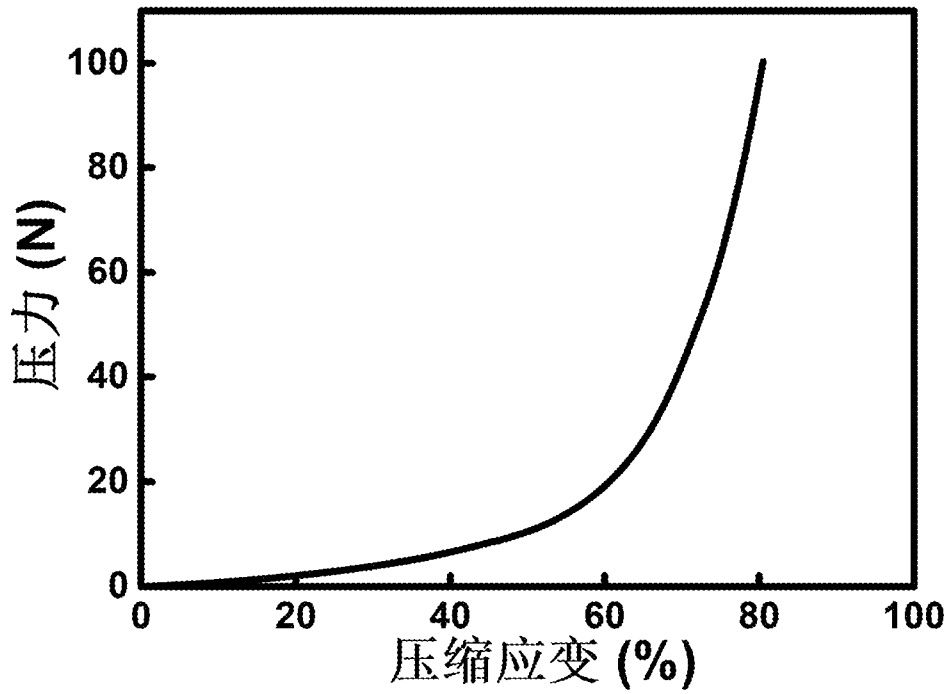


图 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/112030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/075(2006.01)i; C08J3/09(2006.01)i; C08F120/34(2006.01)i; C08F2/48(2006.01)i; C08F220/34(2006.01)i; C08F222/20(2006.01)i; C08F120/38(2006.01)i; C08F220/38(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:C08J,C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; DWPI; WPABS; WPABSC; ENTXTC; ENTXT; CNKI; Web of science: 凝胶, 电解质, 离子聚合物, 串珠结构, 阳离子, 阴离子, 铵, 丙烯酰氧基, 丙烯酰胺, 氯化铵, 溴化铵, 碘化铵, 锂, 钠, 磺丙酯, 磺基甜菜碱, 磷酸胆碱, gel, electrolyte, ionic polymer, bead, string, cation, anion, ammonium, acryloxy, acrylamide, ammonium chloride, ammonium bromide, ammonium iodide, lithium, sodium, sulfopropyl, sulfobetaine, phosphocholine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 114456308 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 10 May 2022 (2022-05-10) description, paragraphs 5-12	1-18
X	CN 114349899 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 15 April 2022 (2022-04-15) description, paragraphs 7-16	1-18
X	CN 115819684 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIAL TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CAS et al.) 21 March 2023 (2023-03-21) description, paragraphs 23, 38-40, 67-68 and 71	1-18
A	CN 104262880 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 07 January 2015 (2015-01-07) entire document	1-18
A	CN 108257785 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 06 July 2018 (2018-07-06) entire document	1-18

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 March 2024	**18 March 2024**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 114736393 A (INSTITUTE OF FLEXIBLE ELECTRONICS TECHNOLOGY OF TSINGHUA, ZHEJIANG) 12 July 2022 (2022-07-12) entire document	1-18
A	CN 115678049 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 03 February 2023 (2023-02-03) entire document	1-18
A	KR 20180000195 A (UNIST (ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 02 January 2018 (2018-01-02) entire document	1-18
A	US 2022396672 A1 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION et al.) 15 December 2022 (2022-12-15) entire document	1-18
A	WO 2021107437 A1 (KOREA INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE) 03 June 2021 (2021-06-03) entire document	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/112030

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 114456308 A	10 May 2022	CN 114456308 B	17 March 2023
CN 114349899 A	15 April 2022	CN 114349899 B	09 April 2023
CN 115819684 A	21 March 2023	None	
CN 104262880 A	07 January 2015	CN 104262880 B	03 February 2016
CN 108257785 A	06 July 2018	None	
CN 114736393 A	12 July 2022	None	
CN 115678049 A	03 February 2023	None	
KR 20180000195 A	02 January 2018	KR 101878337 B1	13 July 2018
US 2022396672 A1	15 December 2022	WO 2021080159 A1	29 April 2021
		EP 4032940 A1	27 July 2022
		EP 4032940 A4	27 September 2023
		KR 20210048112 A	03 May 2021
		KR 102292189 B1	24 August 2021
		CN 115038742 A	09 September 2022
WO 2021107437 A1	03 June 2021	KR 20210067885 A	08 June 2021
		KR 102444310 B1	20 September 2022

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2023/112030

A. 主题的分类

C08J3/075(2006.01)i；C08J3/09(2006.01)i；C08F120/34(2006.01)i；C08F2/48(2006.01)i；C08F220/34(2006.01)i；C08F222/20(2006.01)i；C08F120/38(2006.01)i；C08F220/38(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:C08J,C08F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS；CNTXT；DWPI；WPABS；WPABSC；ENTXTC；ENTXT；CNKI；Web of science:凝胶，电解质，离子聚合物，串珠结构，阳离子、阴离子，铵，丙烯酰氧基，丙烯酰胺，氯化铵，溴化铵，碘化铵，锂，钠，磺丙酯，磺基甜菜碱，磷酸胆碱，gel, electrolyte, ionic polymer, bead，string, cation, anion, ammonium, acryloxy, acrylamide, ammonium chloride, ammonium bromide, ammonium iodide, lithium, sodium, sulfopropyl, sulfobetaine, phosphocholine

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 114456308 A (华中科技大学) 2022年5月10日 (2022 - 05 - 10) 说明书第5-12段	1-18
X	CN 114349899 A (深圳大学) 2022年4月15日 (2022 - 04 - 15) 说明书第7-16段	1-18
X	CN 115819684 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所等) 2023年3月21日 (2023 - 03 - 21) 说明书第23，38-40，67-68，71段	1-18
A	CN 104262880 A (江南大学) 2015年1月7日 (2015 - 01 - 07) 全文	1-18
A	CN 108257785 A (中南大学) 2018年7月6日 (2018 - 07 - 06) 全文	1-18
A	CN 114736393 A (浙江清华柔性电子技术研究院) 2022年7月12日 (2022 - 07 - 12) 全文	1-18

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。　　☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件
“D” 申请人在国际申请中引证的文件
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件
“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件
“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性
“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2024年3月7日	2024年3月18日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 陈曦 电话号码 (+86) 010-62084459

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 115678049 A (江南大学) 2023年2月3日 (2023 - 02 - 03) 全文	1-18
A	KR 20180000195 A (ULSAN NAT INST SCIENCE & TECH UNIST) 2018年1月2日 (2018 - 01 - 02) 全文	1-18
A	US 2022396672 A1 (UNIV KOREA RES & BUS FOUND等) 2022年12月15日 (2022 - 12 - 15) 全文	1-18
A	WO 2021107437 A1 (KOREA INSTITUTE OF MAT SCIENCE) 2021年6月3日 (2021 - 06 - 03) 全文	1-18

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/112030

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	114456308	A	2022年5月10日	CN	114456308	B	2023年3月17日
CN	114349899	A	2022年4月15日	CN	114349899	B	2023年4月9日
CN	115819684	A	2023年3月21日		无		
CN	104262880	A	2015年1月7日	CN	104262880	B	2016年2月3日
CN	108257785	A	2018年7月6日		无		
CN	114736393	A	2022年7月12日		无		
CN	115678049	A	2023年2月3日		无		
KR	20180000195	A	2018年1月2日	KR	101878337	B1	2018年7月13日
US	2022396672	A1	2022年12月15日	WO	2021080159	A1	2021年4月29日
				EP	4032940	A1	2022年7月27日
				EP	4032940	A4	2023年9月27日
				KR	20210048112	A	2021年5月3日
				KR	102292189	B1	2021年8月24日
				CN	115038742	A	2022年9月9日
WO	2021107437	A1	2021年6月3日	KR	20210067885	A	2021年6月8日
				KR	102444310	B1	2022年9月20日