

(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
2022 年 9 月 15 日 (15.09.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/188262 A1

(51) 国际专利分类号:
D06M 15/63 (2006.01) *D06M 101/32* (2006.01)
D06M 13/256 (2006.01) *D06M 101/20* (2006.01)
D06M 11/28 (2006.01) *D06M 101/30* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/094096

(22) 国际申请日: 2021 年 5 月 17 日 (17.05.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202110261961.8 2021年3月10日 (10.03.2021) CN

(71) 申请人: 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。

(72) 发明人: 王萍(WANG, Ping); 中国江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。张佳文(ZHANG, Jiawen); 中国江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。张岩(ZHANG, Yan); 中国江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。李媛媛(LI, Yuanyuan); 中国江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。

(74) 代理人: 苏州隆恒知识产权代理有限公司(普通合伙)(SUZHOU LUNGHENG INTELLECTUAL PROPERTY FIRM (GENERAL PARTNER)); 中国江苏省苏州市苏州工业园区星都街72号宏海大厦1102室孔林, Jiangsu 215000 (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, 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)。

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR FLEXIBLE PIEZORESISTIVE CONDUCTIVE MATERIAL

(54) 发明名称: 柔性压阻导电材料的制备方法

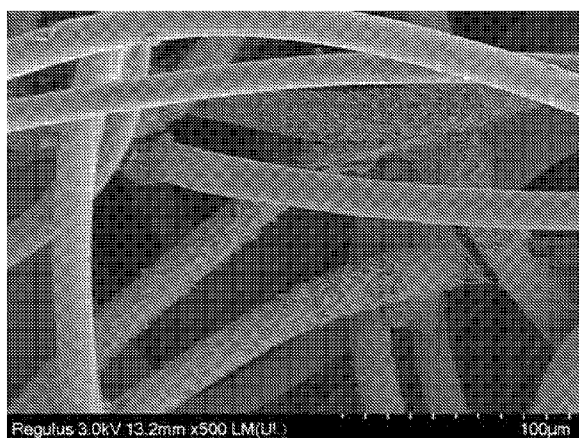


图 2

(57) Abstract: A preparation method for a flexible piezoresistive conductive material, comprising the following steps: placing a non-woven fabric in an oxidant solution for immersion treatment, the non-woven fabric being formed by interweaving and winding a plurality of fibers; removing redundant liquid from the non-woven fabric subjected to immersion treatment, and then performing preheating treatment; placing the preheated non-woven fabric in a 3,4-ethylenedioxythiophene gas atmosphere for polymerization reaction, so as to form poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on the surface of any fiber of the non-woven fabric; and using an ethanol solution to clean the non-woven fabric subjected to the polymerization reaction, and then drying same until the ethanol solution is volatilized. According to the preparation method for the flexible piezoresistive conductive material, the resistance change quantity before and after pressurization is large, and the flexible piezoresistive conductive material has relatively high sensitivity to pressure change and has the potential of preparing a piezoresistive pressure sensor.

根据细则4.17的声明：

- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：一种柔性压阻导电材料的制备方法，包括以下步骤：将非织造布置于氧化剂溶液中浸渍处理，非织造布由多根纤维相互交织缠绕而成；将浸渍处理后的非织造布除去多余液体，再进行预热处理；将预热处理后的非织造布置于3，4-乙烯二氧噻吩气体气氛中进行聚合反应，以在非织造布的任意一根纤维表面形成聚3，4-乙烯二氧噻吩；将经过聚合反应后的非织造布采用乙醇溶液进行清洗后再干燥至乙醇溶液挥发。柔性压阻导电材料的制备方法，在加压前后的电阻变化量大，对压力变化具有较高的敏锐性，具有制备压阻型压力传感器的潜力。

柔性压阻导电材料的制备方法

交叉参考相关引用

5 本申请要求 2021 年 3 月 10 日提交的申请号为 2021102619618、名称为“柔性压阻导电材料的制备方法”的中国专利申请的优先权，上述申请参考并入本文。

技术领域

本发明涉及导电材料加工技术领域，具体的是一种柔性压阻导电材料的制备方法。

10 背景技术

近年来，智能纺织品，可穿戴电子设备和软体机器人已成为研究的热点。可穿戴电子设备的组件之一是柔性传感器。传感器可以感应周围的刺激（如温度、压力、拉力、酸碱度等）并做出响应。由柔性材料制成的柔性传感器具有良好的柔韧性和延展性，甚至可以自由弯曲或折叠，能够满足测量条件的各种需要。目前，柔性传感器在电子皮肤，医疗保健，运动器材，纺织品，航空航天，环境监测等领域均有应用。

15 金属、碳纳米管（CNT），碳纳米纤维（CNF），石墨烯和一系列导电聚合物材料常用于对纺织品修饰处理，而通过导电材料的修饰，能够赋予纺织品出色的导电性，使其可以用作传感器的柔性电极。

现有技术中，多采用针织物、机织物作为柔性传感器的基底材料，而针织物、机织物的密度较高，因此，以用针织物、机织物为基底材料的柔性传感器，其对压力变化的敏感性较差。

20 本申请发明人经过研究发现，采用气相聚合法，在非织造材料中附着导电聚合物，能够制备得到高电导率，且对压力变化的敏感程度更高的柔性传感器用材料。而在非织造材料中附着导电聚合物，常容易出现导电聚合物分布不均，从而影响材料的性能。

25 基于上述，本申请发明人提出了一种柔性压阻导电材料的制备方法。

申请内容

为了克服现有技术中的缺陷，本发明提供了一种柔性压阻导电材料的制备方法，其在加压前后的电阻变化量大，对压力变化具有较高的敏锐性，具有制备压阻型压力传感器的潜力。

30 本发明公开了一种柔性压阻导电材料的制备方法，包括以下步骤：

将非织造布置于氧化剂溶液中浸渍处理，所述非织造布由多根纤维相互交织缠绕而成；

35 将浸渍处理后的非织造布除去多余液体，再进行预热处理，以去除过量氧化剂；

将预热处理后的非织造布置于 3, 4-乙烯二氧噻吩气体气氛中进行聚合反应，以在所述非织造布的任意一根纤维表面形成聚 3, 4-乙烯二氧噻吩；

将经过聚合反应后的非织造布采用乙醇溶液进行清洗，将清洗后的非织造布干燥至乙醇溶液挥发。

40 作为优选，所述非织造布的密度范围值在 $0.1 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$ 之间，孔隙率范围值在 75%~95% 之间。

作为优选，所述步骤“将非织造布置于氧化剂溶液中浸渍处理”中，浸渍处理时间为 20~40min。

作为优选，所述预热处理的温度范围值在 $40^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 之间。

作为优选，所述步骤“将预热处理后的非织造布置于 3，4-乙烯二氧噻吩气体气氛中进行聚合反应”中，将盛放有 3，4-乙烯二氧噻吩的敞口反应器置于反应室内，将干燥处理后的非织造布的第一面面向敞口反应器的开口处放置，控制反应室内的温度为 50℃～60℃，反应 2～3h 后，保持反应室内的温度为 50℃～60℃，将所述非织造布的第二面面向敞口反应器的开口处放置，反应 2～3h。

作为优选，所述非织造布为涤纶针刺布、聚酰亚胺针刺布、丙纶针刺布中的一种。

作为优选，所述步骤“将清洗后的非织造布干燥至乙醇溶液挥发”中，干燥温度为 30～50℃，干燥时间为 20～40min。

作为优选，所述步骤“将经过聚合反应后的非织造布采用乙醇溶液进行清洗”中，采用体积分数 98%的乙醇与去离子水按照体积比 1:1 混合而成的乙醇溶液对非织造布进行超声清洗。

作为优选，所述氧化剂为三氯化铁和对甲苯磺酸铁中的一种，所述氧化剂溶液的溶剂为甲醇。

本发明的有益效果如下：

本发明柔性压阻导电材料的制备方法采用非织造布作为柔性压阻导电材料制备的基底材料，利用非织造布固有的蓬松结构特性，非织造布在受到压力时，厚度变化较大，且其纤维结构的变化比针织、机织物更加明显，从而使得制备得到的柔性压阻导电材料在加压前后的电阻变化量较大，对压力变化具有较高的敏锐性，具有制备压阻型压力传感器的潜力。

本发明柔性压阻导电材料的制备方法通过对浸渍后的非织造布进行预热处理后，再进行聚合反应，能够去除非织造布中过量的氧化剂，从而使得非织造布的纤维表面均匀的附着氧化剂，在聚合反应后，聚 3，4-乙烯二氧噻吩对纤维包覆更均匀，包覆后的纤维表面平滑，使得制备得到的柔性压阻导电材料的性能更加稳定。

本发明柔性压阻导电材料的制备方法通过设置预烘温度 40℃～50℃，可以提高预烘效果，并能保持非织造布的柔性性能。

为了让本发明的上述和其他目的、特征和优点能更明显易懂，下文特举较佳实施例，并配合所附图式，作详细说明如下。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 是本发明实施例 3 中柔性压阻导电材料被施加不同大小压力时所释放电流的变化趋势图；

图 2 是本发明实施例 3 中柔性压阻导电材料第一区域的扫描电镜图；

图 3 是本发明实施例 3 中柔性压阻导电材料第二区域的扫描电镜图；

图 4 是本发明实施例 3 中柔性压阻导电材料的纤维截面的扫描电镜图；

图 5 是本发明对比例中柔性压阻导电材料第一区域的扫描电镜图；

图 6 是本发明对比例中柔性压阻导电材料第二区域的扫描电镜图。

具体实施方式

下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基

于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

本发明实施例 1~4 中所采用的非织造布为涤纶针刺布，密度为 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ ，孔隙率为 80%~85% 之间。非织造布的尺寸与敞口反应器的开口尺寸相适配，以使得非织造布的第一面或第二面能够与敞口反应器中流动的气体状的 3, 4-乙烯二氧噻吩充分接触。

实施例 1

步骤一：采用对甲苯磺酸铁为氧化剂，将对甲苯磺酸铁粉末溶解于甲醇溶液中，磁力搅拌均匀，使得对甲苯磺酸铁完全溶解于甲醇溶液中，得到对甲苯磺酸铁含量为 8wt% 的氧化剂溶液。

步骤二：将去离子水和体积分数为 98% 的乙醇按照体积比 1:1 混合，得到乙醇溶液。采用乙醇溶液对非织造布超声清洗 15min，再用体积分数为 98% 的乙醇对所述非织造布进行冲洗 3 次，将冲洗后的非织造布在 40°C 烘箱中进行干燥，直至非织造布的重量在 20min 内不再发生变化。

步骤三：将步骤二中干燥后的非织造布置于氧化剂溶液中浸渍处理 30min，非织造布由多根纤维相互交织缠绕而成，任意一根纤维的直径为 $15\mu\text{m}$ 。

步骤四：将浸渍处理后的非织造布采用轧车轧去多余液体，使得非织造布的带液率为 500%。

步骤五：将轧去多余液体的非织造布置于烘箱内进行预热处理， 40°C 预热处理 30min，使得非织造布中的甲醇完全挥发，从而能够去除过量的氧化剂，预烘后非织造布的增重率为 60%~70%。

其中，预烘后非织造布的增重率的计算方法为：步骤二中干燥后的非织造布的质量为 m_1 ，步骤五中预烘后的非织造布的质量为 m_2 ，预烘后非织造布的增重率为 R_1 ，

$$R_1 = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$
。其中，共做三组平行试验，取三组平行试验的平均值作为最终值。

步骤六：将预热处理后的非织造布置于 3, 4-乙烯二氧噻吩气体气氛中进行聚合反应，以在非织造布的任意一根纤维表面形成聚 3, 4-乙烯二氧噻吩 (PEDOT)，任意一根纤维表面包裹的聚 3, 4-乙烯二氧噻吩膜层的厚度约为 500nm。具体为：

将盛放有 3, 4-乙烯二氧噻吩的敞口反应器放置于反应室内。

非织造布具有相对的第一面和第二面，将干燥处理后的非织造布的第一面面向敞口反应器的开口处放置，控制反应室内的温度为 60°C ，反应 3h 后，保持反应室内的温度为 60°C ，将非织造布的第二面面向敞口反应器的开口处放置，再反应 3h。

控制反应室内的温度为 60°C ，能够使得敞口反应器中的 3, 4-乙烯二氧噻吩 (EDOT) 单体蒸发形成气体，上升到非织造布表面，在非织造布中的氧化剂的作用下，直接非织造布的任意一根纤维的表面生成聚 3, 4-乙烯二氧噻吩 (PEDOT)。而将非织造布的第一面和第二面分别面向敞口反应器的开口处放置反应，能够使得 3, 4-乙烯二氧噻吩单体能够更充分的渗入非织造布中，从而使得氧化反应更充分。

步骤七：将去离子水和体积分数为 98% 的乙醇按照体积比 1:1 混合，得到乙醇溶液。采用所述乙醇溶液对经过聚合反应后的非织造布进行超声清洗 15min，将清洗后的非织造布置于烘箱中，40℃ 干燥 30min，使得乙醇溶液挥发，从而得到柔性压阻导电材料，柔性压阻导电材料的增重率 20%。

- 5 其中，柔性压阻导电材料的增重率的计算方法为：步骤二中干燥后的非织造布的质量为 m_1 ，柔性压阻导电材料的质量为 m_3 ，柔性压阻导电材料的增重率为 R_2 ，

$$R_2 = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \times 100\%。$$

其中，共做三组平行试验，取三组平行试验的平均值作为最终值。

实施例 2

- 10 本实施例与实施例 1 的区别在于氧化剂溶液中的对甲苯磺酸铁含量为 10wt%，其他步骤、工艺参数均与实施例 1 相同。

实施例 3

本实施例与实施例 1 的区别在于氧化剂溶液中的对甲苯磺酸铁含量为 12wt%，其他步骤、工艺参数均与实施例 1 相同。

实施例 4

- 15 本实施例与实施例 1 的区别在于氧化剂溶液中的对甲苯磺酸铁含量为 14wt%，其他步骤、工艺参数均与实施例 1 相同。

对比例

对比例与实施例 1 的区别在于：

- 20 氧化剂溶液中的对甲苯磺酸铁含量为 12wt%，以及，对比例中不进行预热处理，而是将轧去多余液体的非织造布直接进行聚合反应。

分别将实施例 1~4 中制备得到的柔性压阻导电材料与电化学工作站连接，以分别进行电学性能测试，记录测试所得的电学性能数据。

- 25 分别对实施例 1~4 中制备得到的柔性压阻导电材料施加 40KPa 的压力，测试其在受压前后的电阻变化情况，测试结果参见表 1。

	初始电阻 R_0 (Ω)	加压 40kPa 后电阻 R (Ω)	电阻变化率 $\Delta R/R_0$ (%)
实施例 1	2952.45 ± 339.88	350.29 ± 61.23	87.68 ± 2.68
实施例 2	1759.35 ± 303.59	199.48 ± 18.65	88.27 ± 2.05
实施例 3	3525.54 ± 320.41	157.97 ± 10.91	95.44 ± 0.58
实施例 4	4026.28 ± 427.86	354.64 ± 118.23	91.09 ± 1.72

表 1 实施例 1~4 中柔性压阻导电材料电阻变化情况测试结果

对实施例 3 中制备得到的柔性压阻导电材料分别施加不同大小压力：在 10~20s 内施加 40kPa 压力，在 30~40s 内施加 30kPa 压力，在 50~60s 施加 20kPa 压力，在 70~80s 内施加 15kPa 压力，在 90~100s 内施加 5kPa 压力，测试其在受到不同压力时的电流变化情况，测试结果参见下表 2-6 以及附图 1。

表 2 10~20s 内的电流变化情况

时间/s	11	12	13	14	15	16	17	18	19	平均电流/mA
电流/mA	6.40	6.14	6.16	5.79	5.79	5.79	5.82	5.92	5.97	5.93

表 3 30~40s 内的电流变化情况

时间/s	31	32	33	34	35	36	37	38	39	平均电流/mA
电流/mA	4.47	4.35	4.58	4.59	4.57	4.56	4.49	4.58	4.51	4.52

表 4 50~60s 内的电流变化情况

时间/s	51	52	53	54	55	56	57	58	59	平均电流/mA
电流/mA	3.86	3.86	3.70	3.69	3.71	3.62	3.60	3.67	3.69	3.71

表 5 70~80s 内的电流变化情况

时间/s	71	72	73	74	75	76	77	78	79	平均电流/mA
电流/mA	3.00	3.13	2.89	2.99	2.90	2.69	2.49	2.45	2.31	2.76

表 6 90~100s 内的电流变化情况

时间/s	91	92	93	94	95	96	97	98	99	平均电流/mA
电流/mA	0.70	0.85	0.86	0.88	0.87	0.89	0.88	0.88	0.89	0.86

由表 1 中的测试结果可知，实施例 3 中制备的柔性压阻导电材料，在加压前后的电阻变化率最高，对压力变化具有更高的敏锐性，能达到最佳的使用效果。

由表 2-6 和附图 1 可知，向实施例 3 中制备的柔性压阻导电材料施加压力时，施加的压力值越大，柔性压阻导电材料的电阻越小，其输出的电流越大。

对实施例 3 中制备得到的柔性压阻导电材料分别施加不同大小压力，在 10~20s 内施加 40kPa 压力，柔性压阻导电材料的输出的平均电流为 5.93mA。在 30~40s 内施加 30kPa 压力，柔性压阻导电材料的输出的平均电流为 4.52mA。在 50~60s 施加 20kPa 压力，柔性压阻导电材料的输出的平均电流为 3.71mA。在 70~80s 内施加 15kPa 压力，柔性压阻导电材料的输出的平均电流为 2.76mA。在 90~100s 内施加 5kPa 压力，柔性压阻导电材料的输出的平均电流为 0.86mA。随着所施加压力值的变化，柔性压阻导电材料的输出电流是呈明显变化的，表明柔性压阻导电材料对压力的变化具有高敏感性，具有制备压阻型压力传感器的潜力。

图 1 中柔性压阻导电材料的输出电流呈阶梯式变化，由此也可反推出所施加压力的阶梯式变化趋势，表征了所制备的柔性压阻导电材料具有制备压阻型压力传感器的潜力。

由附图 2~4 可知，实施例 3 中制备得到的柔性压阻导电材料，其任意一根纤维的表面均形成了聚 3, 4-乙烯二氧噻吩，且聚 3, 4-乙烯二氧噻吩对纤维的包覆均匀，包覆后的纤维表面平滑，由此使得柔性压阻导电材料性能更佳稳定。

由附图 5~6 可知，对比例中制备得到的柔性压阻导电材料，其在非织造布的任意一根纤维表面也形成了聚 3, 4-乙烯二氧噻吩，但在纤维上出现了聚 3, 4-乙烯二氧噻吩团聚颗粒的堆积，且聚 3, 4-乙烯二氧噻吩对纤维的包覆不均匀，表面不光滑，由此会影响柔性压阻导电材料的性能。

由于本发明采用了非织造布为基材，非织造布的纤维之间的空隙和间隔比针织物、机织物大很多，在经过氧化剂溶液浸渍后，填充在纤维间隔空隙内的氧化剂的量比较多，尤其在纤维的堆叠交叉区域，会过多的囤积氧化剂溶液，若不经预处理，直接进行聚合反应，则会在这些区域优先发生聚 3, 4-乙烯二氧噻吩团聚颗粒过量堆积，而通过预处理，在氧化剂溶液中溶剂挥发的同时能够带走过量的氧化剂，使得纤维表面所依附的氧化剂更加均匀，从而在聚合反应后，聚 3, 4-乙烯二氧噻吩对纤维包覆更加均匀，包覆后的纤维表面平滑。

综上，本发明制备方法工艺流程简单、无需真空、高温环境，易于操作，对操作装置的要求低，所用基材为普通的涤纶针刺非织造布，易于获得且成本低廉，制备的柔性压阻导电材料具有较好的压阻性能，可用于制备压阻型柔性压力传感器。

本发明在非织造物的纤维表面包覆了聚 3, 4-乙烯二氧噻吩，聚 3, 4-乙烯二氧噻吩是一种高度稳定的导电聚合物，其相对于其他聚合物而言具有较高的电导率，且其导电性能在各种环境条件下都表现出显著的稳定性，因此使得制备得到的柔性压阻导电材料具有较佳的综合性能。

本发明中应用了具体实施例对本发明的原理及实施方式进行了阐述，以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想；同时，对于本领域的一般技术人员，依据本发明的思想，在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处，综上所述，本说明书内容不应理解为对本发明的限制。

权利要求书

1. 一种柔性压阻导电材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

将非织造布置于氧化剂溶液中浸渍处理，所述非织造布由多根纤维相互交织缠绕而成；

5 将浸渍处理后的非织造布除去多余液体，再进行预热处理，以去除过量氧化剂；

将预热处理后的非织造布置于 3, 4-乙烯二氧噻吩气体气氛中进行聚合反应，以在所述非织造布的任意一根纤维表面形成聚 3, 4-乙烯二氧噻吩；

将经过聚合反应后的非织造布采用乙醇溶液进行清洗，将清洗后的非织造布干燥至乙醇溶液挥发。

10 2. 根据权利要求 1 所述的柔性压阻导电材料的制备方法，其特征在于，所述非织造布的密度范围值在 $0.1 \sim 0.4 \text{g/cm}^3$ 之间，孔隙率范围值在 75%~95% 之间。

3. 根据权利要求 1 所述的柔性压阻导电材料的制备方法，其特征在于，所述步骤“将非织造布置于氧化剂溶液中浸渍处理”中，浸渍处理时间为 20~40min。

15 4. 根据权利要求 1 所述的柔性压阻导电材料的制备方法，其特征在于，所述预热处理的温度范围值在 $40^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 之间。

5. 根据权利要求 1 所述的柔性压阻导电材料的制备方法，其特征在于，所述步骤“将预热处理后的非织造布置于 3, 4-乙烯二氧噻吩气体气氛中进行聚合反应”中，将盛放有 3, 4-乙烯二氧噻吩的敞口反应器置于反应室内，将干燥处理后的非织造布的第一面面向敞口反应器的开口处放置，控制反应室内的温度为 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ ，反应 2~3h 后，保持反应室内的温度为 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ ，将所述非织造布的第二面面向敞口反应器的开口处放置，反应 2~3h。

6. 根据权利要求 1 所述的柔性压阻导电材料的制备方法，其特征在于，所述非织造布为涤纶针刺布、聚酰亚胺针刺布、丙纶针刺布中的一种。

25 7. 根据权利要求 1 所述的柔性压阻导电材料的制备方法，其特征在于，所述步骤“将清洗后的非织造布干燥至乙醇溶液挥发”中，干燥温度为 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ ，干燥时间为 20~40min。

8. 根据权利要求 1 所述的柔性压阻导电材料的制备方法，其特征在于，所述步骤“将经过聚合反应后的非织造布采用乙醇溶液进行清洗”中，采用体积分数 98% 的乙醇与去离子水按照体积比 1:1 混合而成的乙醇溶液对非织造布进行超声清洗。

30 9. 根据权利要求 1 所述的柔性压阻导电材料的制备方法，其特征在于，所述氧化剂

为三氯化铁和对甲苯磺酸铁中的一种，所述氧化剂溶液的溶剂为甲醇。

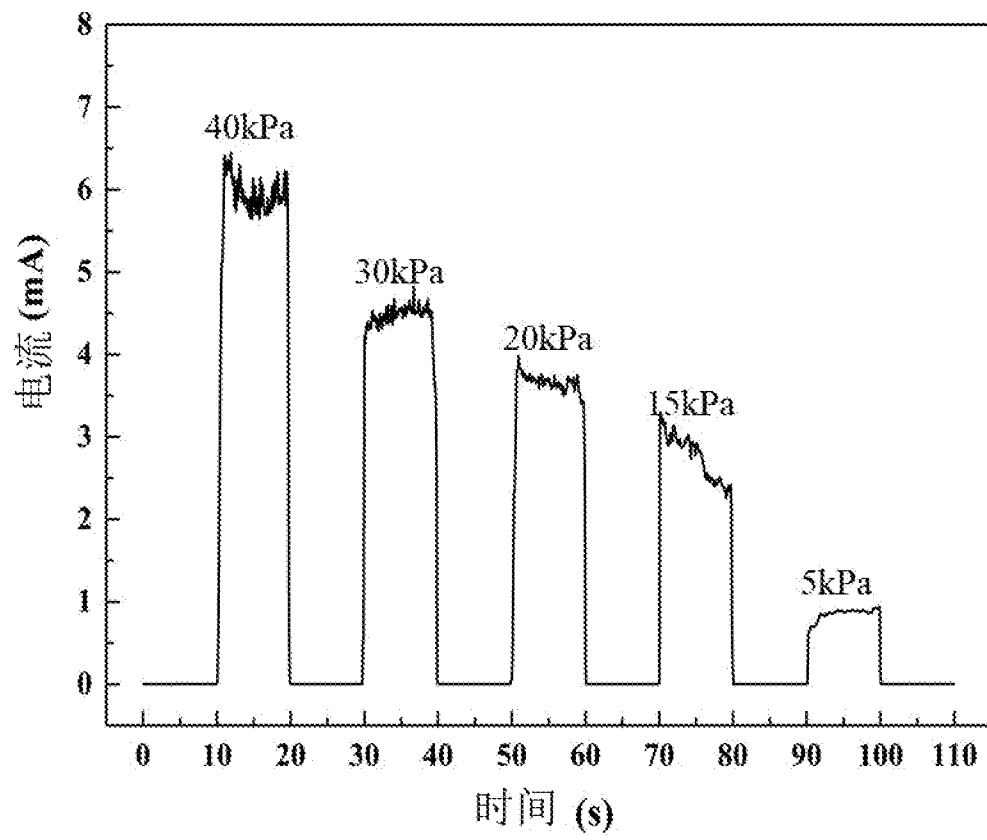


图 1

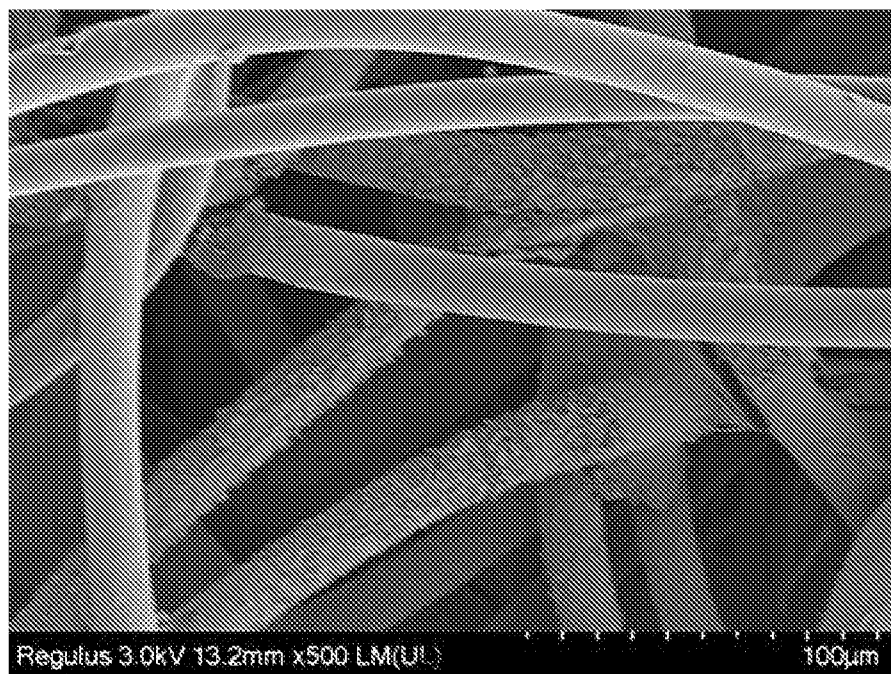


图 2

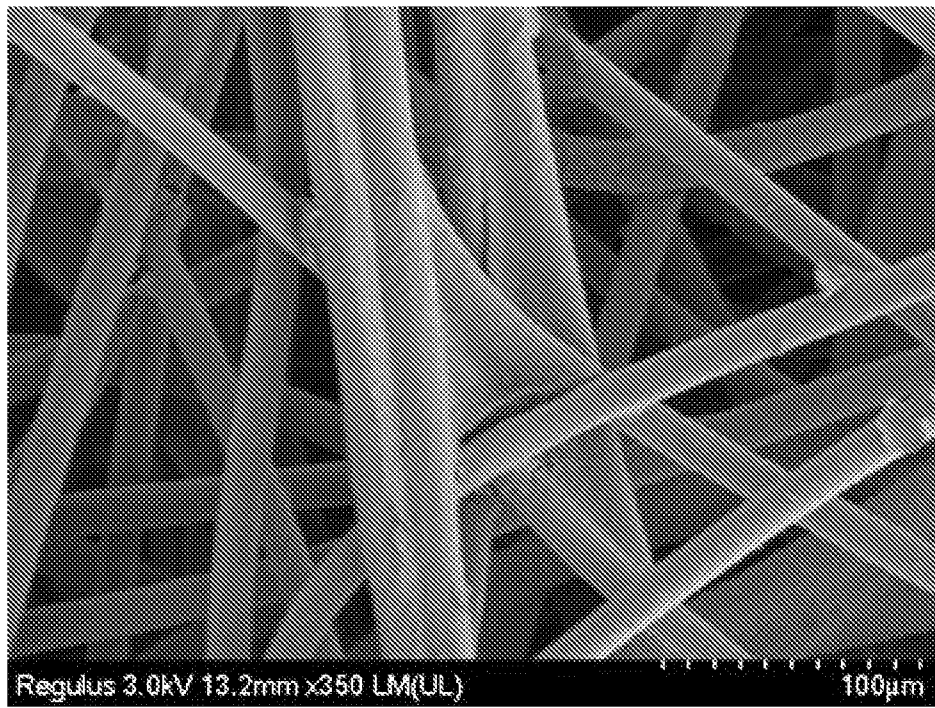


图 3

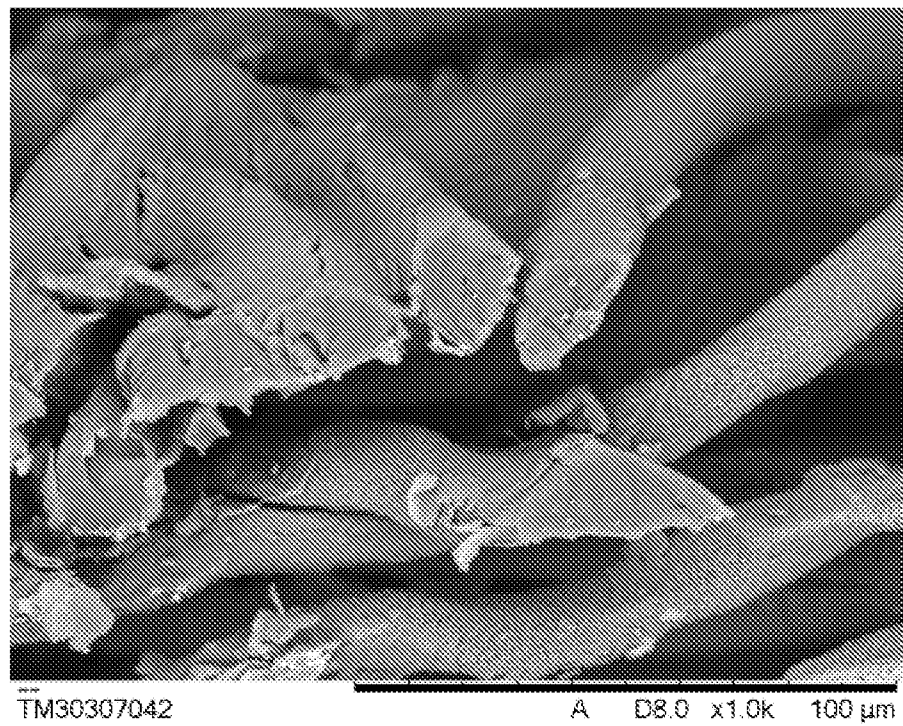


图 4

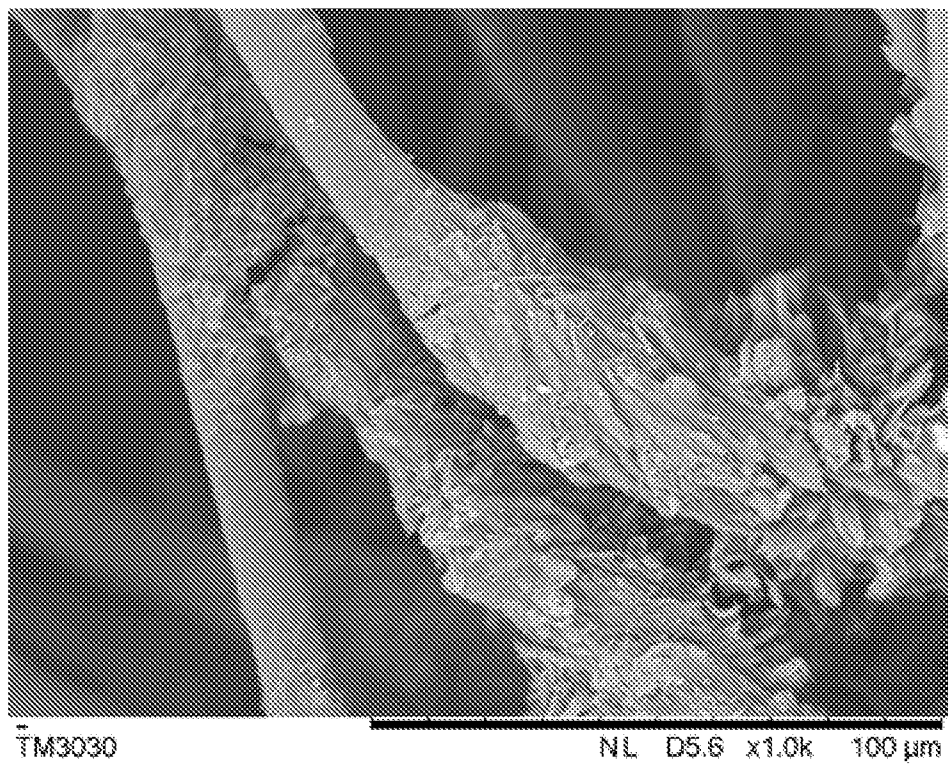


图 5

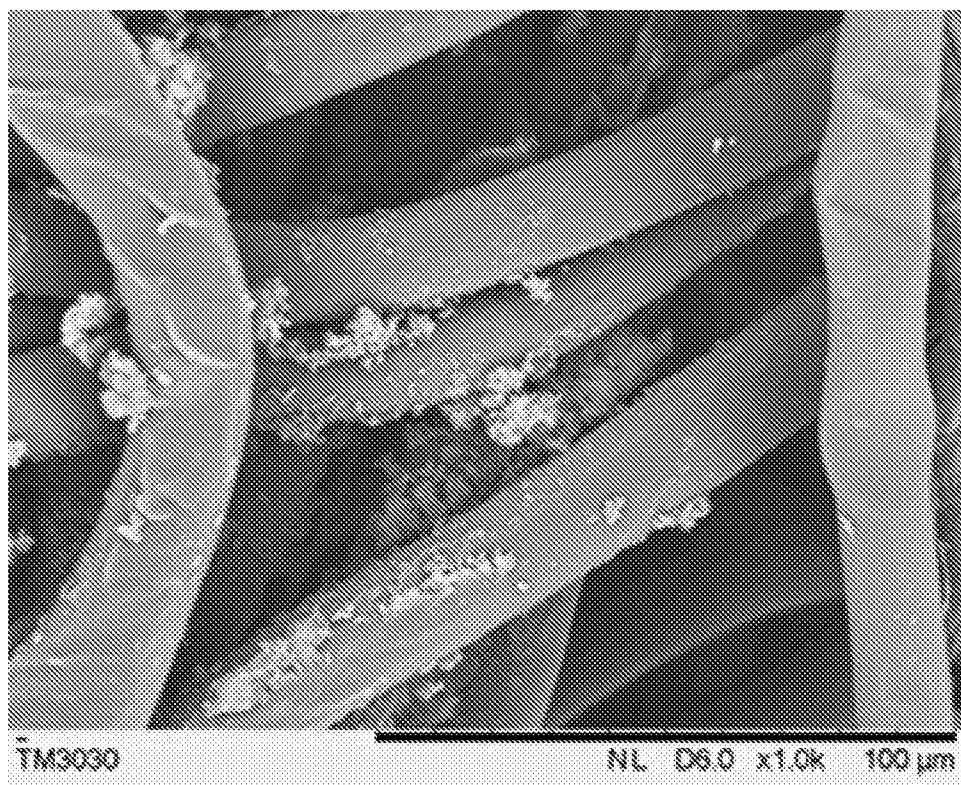


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/094096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER D06M 15/63(2006.01)i; D06M 13/256(2006.01)n; D06M 11/28(2006.01)n; D06M 101/32(2006.01)n; D06M 101/20(2006.01)n; D06M 101/30(2006.01)n 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) D06M15; D06M13; D06M11; D06M101 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, CPRSABS, CNTXT, CNKI, VEN: 预热, 加热, 氧化剂, 三氯化铁, 甲苯磺酸铁, 导电, 噻吩, 乙烯二氧噻吩, prepar+, flexible, piezoresistiv+, conduct+, material, immers+, fabric+, oxidiz+, agent, solution, pre heat, preheat, ethylenedionythiophene, polymeriz+, ethanel																							
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110130096 A (SHANGHAI INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 16 August 2019 (2019-08-16) description paragraphs [0027], [0036]-[0041]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110628060 A (XI'AN UNIVERSITY OF ARCHITECTURE AND TECHNOLOGY) 31 December 2019 (2019-12-31) description paragraphs [0025]-[0028], [0043]-[0052]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 110387743 A (WUHAN TEXTILE UNIVERSITY) 29 October 2019 (2019-10-29) entire document</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 110656497 A (ZHEJIANG ACADEMY OF SCIENCE & TECHNOLOGY FOR INSPECTION & QUARANTINE) 07 January 2020 (2020-01-07) entire document</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107033332 A (ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY) 11 August 2017 (2017-08-11) entire document</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106752384 A (WUHAN TEXTILE UNIVERSITY) 31 May 2017 (2017-05-31) entire document</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	CN 110130096 A (SHANGHAI INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 16 August 2019 (2019-08-16) description paragraphs [0027], [0036]-[0041]	1-9	Y	CN 110628060 A (XI'AN UNIVERSITY OF ARCHITECTURE AND TECHNOLOGY) 31 December 2019 (2019-12-31) description paragraphs [0025]-[0028], [0043]-[0052]	1-9	A	CN 110387743 A (WUHAN TEXTILE UNIVERSITY) 29 October 2019 (2019-10-29) entire document	1-9	A	CN 110656497 A (ZHEJIANG ACADEMY OF SCIENCE & TECHNOLOGY FOR INSPECTION & QUARANTINE) 07 January 2020 (2020-01-07) entire document	1-9	A	CN 107033332 A (ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY) 11 August 2017 (2017-08-11) entire document	1-9	A	CN 106752384 A (WUHAN TEXTILE UNIVERSITY) 31 May 2017 (2017-05-31) entire document	1-9
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
Y	CN 110130096 A (SHANGHAI INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 16 August 2019 (2019-08-16) description paragraphs [0027], [0036]-[0041]	1-9																					
Y	CN 110628060 A (XI'AN UNIVERSITY OF ARCHITECTURE AND TECHNOLOGY) 31 December 2019 (2019-12-31) description paragraphs [0025]-[0028], [0043]-[0052]	1-9																					
A	CN 110387743 A (WUHAN TEXTILE UNIVERSITY) 29 October 2019 (2019-10-29) entire document	1-9																					
A	CN 110656497 A (ZHEJIANG ACADEMY OF SCIENCE & TECHNOLOGY FOR INSPECTION & QUARANTINE) 07 January 2020 (2020-01-07) entire document	1-9																					
A	CN 107033332 A (ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY) 11 August 2017 (2017-08-11) entire document	1-9																					
A	CN 106752384 A (WUHAN TEXTILE UNIVERSITY) 31 May 2017 (2017-05-31) entire document	1-9																					
☒ 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 “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 18 November 2021		Date of mailing of the international search report 25 November 2021																					
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.																					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/094096**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102619093 A (BEIJING INSTITUTE OF FASHION TECHNOLOGY) 01 August 2012 (2012-08-01) entire document	1-9
A	CN 113026368 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 25 June 2021 (2021-06-25) entire document	1-9
A	JP 2005197313 A (NIPPON CHEMICON) 21 July 2005 (2005-07-21) entire document	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/094096

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	110130096	A	16 August 2019	None	
CN	110628060	A	31 December 2019	None	
CN	110387743	A	29 October 2019	None	
CN	110656497	A	07 January 2020	None	
CN	107033332	A	11 August 2017	None	
CN	106752384	A	31 May 2017	CN 106752384	B 21 July 2020
CN	102619093	A	01 August 2012	CN 102619093	B 21 May 2014
CN	113026368	A	25 June 2021	None	
JP	2005197313	A	21 July 2005	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/094096

A. 主题的分类 D06M 15/63(2006.01)i; D06M 13/256(2006.01)n; D06M 11/28(2006.01)n; D06M 101/32(2006.01)n; D06M 101/20(2006.01)n; D06M 101/30(2006.01)n 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) D06M15; D06M13; D06M11; D06M101 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, CPRSABS, CNTXT, CNKI, VEN:预热, 加热, 氧化剂, 三氯化铁, 甲苯磺酸铁, 导电, 噻吩, 乙烯二氧噻吩, prepar+, flexible, piezoresistiv+, conduct+, material, immers+, fabric+, oxidiz+, agent, solution, pre heat, preheat, ethylenedionythiophene, polymeriz+, ethanel																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110130096 A (上海应用技术大学) 2019年 8月 16日 (2019 - 08 - 16) 说明书第【0027】, 【0036】-【0041】段</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110628060 A (西安建筑科技大学) 2019年 12月 31日 (2019 - 12 - 31) 说明书第【0025】-【0028】, 【0043】-【0052】段</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 110387743 A (武汉纺织大学) 2019年 10月 29日 (2019 - 10 - 29) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 110656497 A (浙江省检验检疫科学技术研究院) 2020年 1月 7日 (2020 - 01 - 07) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107033332 A (浙江理工大学) 2017年 8月 11日 (2017 - 08 - 11) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106752384 A (武汉纺织大学) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102619093 A (北京服装学院) 2012年 8月 1日 (2012 - 08 - 01) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 110130096 A (上海应用技术大学) 2019年 8月 16日 (2019 - 08 - 16) 说明书第【0027】, 【0036】-【0041】段	1-9	Y	CN 110628060 A (西安建筑科技大学) 2019年 12月 31日 (2019 - 12 - 31) 说明书第【0025】-【0028】, 【0043】-【0052】段	1-9	A	CN 110387743 A (武汉纺织大学) 2019年 10月 29日 (2019 - 10 - 29) 全文	1-9	A	CN 110656497 A (浙江省检验检疫科学技术研究院) 2020年 1月 7日 (2020 - 01 - 07) 全文	1-9	A	CN 107033332 A (浙江理工大学) 2017年 8月 11日 (2017 - 08 - 11) 全文	1-9	A	CN 106752384 A (武汉纺织大学) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 全文	1-9	A	CN 102619093 A (北京服装学院) 2012年 8月 1日 (2012 - 08 - 01) 全文	1-9
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
Y	CN 110130096 A (上海应用技术大学) 2019年 8月 16日 (2019 - 08 - 16) 说明书第【0027】, 【0036】-【0041】段	1-9																								
Y	CN 110628060 A (西安建筑科技大学) 2019年 12月 31日 (2019 - 12 - 31) 说明书第【0025】-【0028】, 【0043】-【0052】段	1-9																								
A	CN 110387743 A (武汉纺织大学) 2019年 10月 29日 (2019 - 10 - 29) 全文	1-9																								
A	CN 110656497 A (浙江省检验检疫科学技术研究院) 2020年 1月 7日 (2020 - 01 - 07) 全文	1-9																								
A	CN 107033332 A (浙江理工大学) 2017年 8月 11日 (2017 - 08 - 11) 全文	1-9																								
A	CN 106752384 A (武汉纺织大学) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 全文	1-9																								
A	CN 102619093 A (北京服装学院) 2012年 8月 1日 (2012 - 08 - 01) 全文	1-9																								
☒ 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 “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 2021年 11月 18日		国际检索报告邮寄日期 2021年 11月 25日																								
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 彭志萍 电话号码 86-(010)-62085741																								

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 113026368 A (苏州大学) 2021年 6月 25日 (2021 - 06 - 25) 全文	1-9
A	JP 2005197313 A (NIPPON CHEMICON) 2005年 7月 21日 (2005 - 07 - 21) 全文	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/094096

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	110130096	A	2019年 8月 16日	无	
CN	110628060	A	2019年 12月 31日	无	
CN	110387743	A	2019年 10月 29日	无	
CN	110656497	A	2020年 1月 7日	无	
CN	107033332	A	2017年 8月 11日	无	
CN	106752384	A	2017年 5月 31日	CN 106752384	B 2020年 7月 21日
CN	102619093	A	2012年 8月 1日	CN 102619093	B 2014年 5月 21日
CN	113026368	A	2021年 6月 25日	无	
JP	2005197313	A	2005年 7月 21日	无	