

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380104821.X

[51] Int. Cl.

C08G 18/02 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

C08G 77/14 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 1 月 11 日

[11] 公开号 CN 1720275A

[22] 申请日 2003.11.7

[21] 申请号 200380104821.X

[30] 优先权

[32] 2002.11.8 [33] US [31] 10/290,739

[86] 国际申请 PCT/US2003/035401 2003.11.7

[87] 国际公布 WO2004/044865 英 2004.5.27

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.2

[71] 申请人 领先技术有限责任公司

地址 美国马里兰

[72] 发明人 M·P·翰纳 R·F·穆尔里干

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 邓毅

权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 6 页

[54] 发明名称

压敏材料

[57] 摘要

一种对压力变化显示出光学可检测响应的聚合物材料。该材料包括选自聚氨酯、聚丙烯酸酯和聚硅氧烷的弹性体，并结合有光化学体系。该光化学体系可以是激基复合物或荧光共振换能器的形式。两种光化学体系都是可逆过程。弹性体与光化学体系的合成产生了一种材料，该材料在经历压力增加时形成受激的电荷转移络合物，在压力降低时形成较少受激的电荷转移络合物。

- 1、一种用于感测压力的聚合物材料，包括：
选自脂族二异氰酸酯，羟基封端多元醇，和被改性成为扩链二醇的光化学体系的聚氨酯弹性体；
异氰酸酯与羟基的摩尔比为约 1~2；和
所述二醇混合物的摩尔比为约 10:1~约 1:2。
- 2、根据权利要求 1 的聚合物材料，其中所述光化学体系选自激基复合物和荧光共振换能器（FRET）。
- 3、根据权利要求 1 的聚合物材料，其中所述弹性体和所述光化学体系的合成适于产生对压力变化产生光学可检测响应的材料。
- 4、根据权利要求 1 的聚合物材料，其中所述脂族二异氰酸酯选自异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）和六亚甲基二异氰酸酯（HDI）。
- 5、根据权利要求 1 的聚合物材料，其中所述羟基封端的多元醇选自聚丙二醇（PPG）和聚丁二醇（PTMO 或 PTMEG）。
- 6、根据权利要求 1 的聚合物材料，其中所述聚氨酯弹性体适于在经历压力增加时产生受激的电荷转移络合物，在压力降低时产生较少受激的电荷转移络合物。
- 7、根据权利要求 6 的聚合物材料，其中所述受激的电荷转移适于提供发光。
- 8、根据权利要求 1 的聚合物材料，其中所述聚氨酯弹性体在所述链中含有探针，该探针适于测量在承受压力时的变形。
- 9、根据权利要求 8 的聚合物材料，其中所述探针通过光谱发射的变化，报告所述聚合物链内的运动。
- 10、根据权利要求 1 的聚合物材料，其中所述聚氨酯弹性体适于被配制成用于涂布到第二表面上的溶液，其中，所述弹性体构成所述溶液的约 3 重量%~约 10 重量%。
- 11、根据权利要求 10 的聚合物材料，其中所述溶液包括选自四氢呋喃、甲苯、异丙醇、甲醇和甲乙酮的溶剂。

12、根据权利要求 10 的聚合物材料，其中所述溶剂进一步包括适于控制涂布性能和传感器响应的增塑剂。

13、根据权利要求 10 的聚合物材料，其中所述溶液适于通过气动喷雾装置涂布到第二表面上，该喷雾装置适于在约 15psi ~ 约 40psi 的压力范围内涂布所述溶液。

14、根据权利要求 2 的聚合物材料，其中激基复合物分子组合可选自蒽和二甲基苯胺，芘和二甲基苯胺，以及芘和芘。

15、根据权利要求 2 的聚合物材料，其中 FRET 供体 - 受体体系为荧光素供体和若丹明 B 受体。

16、一种用于感测压力的聚合物材料，包括：

选自聚丙烯酸酯和聚硅氧烷的弹性体；

被改性用于聚合的光化学体系；和

所述光化学体系有染料分子，其范围为每 10g 聚合物约 1mg ~ 约 100mg 染料。

17、根据权利要求 16 的聚合物材料，其中所述光化学体系选自激基复合物和荧光共振换能器（FRET）。

18、根据权利要求 16 的聚合物材料，其中所述弹性体和所述光化学体系的合成适于产生对压力变化产生光学可检测响应的材料。

19、根据权利要求 16 的聚合物材料，其中所述聚丙烯酸酯弹性体选自丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯。

20、根据权利要求 16 的聚合物材料，其中所述聚硅氧烷弹性体选自 GE silicone TSE-399c 和高粘度聚硅氧烷密封胶。

21、根据权利要求 16 的聚合物材料，其中所述弹性体和所述光化学体系适于被配制成用于涂布到第二表面上的溶液。

22、根据权利要求 16 的聚合物材料，其中丙烯酸丁酯的重量百分比范围为约 20% ~ 约 90%。

23、根据权利要求 16 的聚合物材料，其中所述弹性体构成所述溶液的约 3 重量% ~ 10 重量%。

24、根据权利要求 21 的聚合物材料，其中所述溶液包括选自乙醇、

甲醇、异丙醇、甲乙酮、丙酮和甲苯的溶剂。

25、根据权利要求 24 的聚合物材料，其中对用于所述混合物的所述溶剂的选择适于控制选自蒸发速率、涂布厚度和涂布质量在内的溶液混合物性能。

26、根据权利要求 21 的聚合物材料，其中所述溶液适于通过气动喷雾装置涂布到第二表面上，该喷雾装置适于在约 15psi ~ 约 40psi 的压力范围内涂布所述溶液。

27、根据权利要求 17 的聚合物材料，其中激基复合物的分子组合选自蒽和二甲基苯胺，茈和二甲基苯胺，以及芘和茈。

28、根据权利要求 17 的聚合物材料，其中 FRET 供体 - 受体体系为荧光素供体和若丹明 B 受体。

压敏材料

发明背景

技术领域

本发明涉及用于获得定量表面压力测量的聚合物材料。更具体地，本发明涉及合成一种对压力变化显示出光学可检测响应的纳米材料。

现有技术

多年以来一直试图用光学的非侵入方法获得整体的表面压力。用于获得这些数据的技术涵盖了从检测拉曼散射到通常称为压敏涂料的材料。典型地，压敏涂料由主基体构成，该主基体内部囊封了各种发色团中的一种。主基体通常是一种聚合物材料如聚二甲基硅氧烷（PDMS），但也使用其它材料如溶胶-凝胶。所用的典型发色团包括八乙基卟啉铂（PtOEP）和钌基络合物。这些压敏材料的官能度取决于氧引起的发色团发光动态淬灭。为了使这一动态淬灭有效，主基体必须允许氧扩散贯穿通过“涂料”至发色团。要求氧扩散的现有技术申请的一个实例是 Gouterman 的 US5,965,632，其教导使用一种结合了丙烯酸和氟丙烯酸聚合物粘合剂的压敏涂料。压敏染料被溶解或分散在聚合物基体中。该染料说明了分子氧的存在。类似地，在 Kelly 等人的现有非相关申请中，所用压敏材料具有一种主聚合物，和一种依附于该主聚合物的荧光化合物。主聚合物具有“橡胶状”的特性，而不是橡胶态弹性体。此外，Kelly 等人聚焦于用聚苯乙烯代替聚氨酯和橡胶处理的聚甲基丙烯酸酯，这是因为聚苯乙烯不含氧。因此，现有技术压敏涂料的限制之一就是对氧的敏感性。

氧引起的动态淬灭符合一个已知为 Stern-Volmer 关系的关系。此关系是发光强度 I 的变化与氧的局部分压 p_o 之间的关系，它表示为 $I_o/I = A + B(p/p_o)$ ，其中 $A = k_s / (k_s + k_q p_o)$ ， $B = k_q p_o / (k_s + k_q p_o)$ 。这些等式中，

I_0 是入射激发光强度, k_t 是氧不存在时的固有去激发速率, k_q 是由用氧撞击引起的淬灭速率, 和 p 是局部分压。此外, $A+B=1$ 。发光强度的变化与氧局部分压之间关系的典型图示于图 1 中。在高速测试(如超声波)期间通常经历的条件, 符合该 Stern-Volmer 关系的体系对只有很小的压力变化显示出相对大的辐射强度变化。但是, 用于低速(如大气)测试的相同体系对甚至很大的压力变化只显示出极小的辐射强度变化。这图解地示于图 2 中, 该图 2 是显示强度小变化与压力大变化之间 Stern-Volmer 关系的曲线图。此外, 符合 Stern-Volmer 关系的体系显示出随压力增加而减小的辐射强度。因此, 这导致较低的信噪比, 其中最大信噪比发生在真空或近真空条件下。

因为这些体系依赖氧淬灭来随压力变化改变发光强度, 所以对主基体氧渗透率的任何干扰都将改变压敏涂料的性能。例如, 湿度和/或温度的变化影响压敏涂料的性能。不幸的是, 已知甚至通常在人类皮肤上发现的油将影响某些传统压敏涂料配方的性能, 这使喷涂测试制品的处理困难。因此, 需要一种减少对氧敏感性的压敏材料。

发明概述

本发明包括一种适于对压力变化显示出光学可检测响应的纳米材料。

本发明的第一方面提供了一种用于感测压力的聚合物材料。该材料包括选自脂族二异氰酸酯, 羟基封端多元醇, 和被改性成扩链二醇的光化学体系的聚氨酯弹性体。此外, 该材料的异氰酸酯/羟基摩尔比为约 1~2, 二醇混合物摩尔比为约 10:1~约 1:2。该光化学体系可以是一种激基复合物(exciplex)或是荧光共振换能器(fluorescence resonance energy transfer, FRET)。该脂族二异氰酸酯可为异佛尔酮二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯的形式。该羟基封端的多元醇可为聚丙二醇或聚丁二醇的形式。该聚氨酯弹性体优选适于在经历压力增加时形成受激的电荷转移络合物, 在压力降低时形成较少受激的电荷转移络合物。该受激电荷转移优选提供响应于压力变化的光学可检测发光。该聚氨酯弹

性体可在链中含有探针，以测量在承受压力时的变形。探针优选通过光谱发射来报告链的变化。在更进一步的实施方式中，该聚氨酯弹性体可被配制成溶液以涂布在第二表面上，其中该弹性体构成溶液的 3 重量% ~ 约 10 重量%。该溶液优选通过一个喷雾设备而允许材料涂布在第二表面上。

本发明的第二方面中，用一种聚合物材料感测压力，该聚合物材料具有选自聚丙烯酸酯和聚硅氧烷的弹性体形式，而且与光化学体系结合。该聚丙烯酸酯弹性体选自丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯。丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯和硅的重量百分比优选为约 20% ~ 约 90%，而且，光化学体系包括一种染料分子，其范围为每 10 克聚合物约 1mg ~ 约 100mg 的染料。该光化学体系优选为激基复合物或荧光共振换能器。激基复合物分子组合可包括蒽和二甲苯胺，茈和二甲苯胺，或者茈和茈。FRET 供体 - 受体体系优选为荧光素供体和若丹明受体。聚丙烯酸酯弹性体优选构成溶液的约 3 重量% ~ 约 10 重量%。溶液可包括溶剂如乙醇、甲醇、异丙醇、甲乙酮、丙酮和/或甲苯。溶剂的目的是优选地控制诸如蒸发速率、涂布厚度、涂布质量和光谱响应的性能。溶液可通过一个喷雾装置涂布在第二表面上。

结合附图，将从下面对本发明目前优选实施方式的详细描述中，显而易见本发明的其它特征和优点。

附图简述

图 1 是图解示出发光强度变化和氧局部分压之间关系的现有技术曲线图。

图 2 是图解示出小强度变化与大压力变化之间 Stern-Volmer 关系的现有技术曲线图。

图 3 是图解示出激基复合物形成体系的一个典型光谱响应的曲线图。

图 4 是图解示出随压力变化的光谱响应变化的曲线图。

图 5 是示出响应于压力变化的比例 (ratio metric) 压敏涂料的现

有技术曲线图。

图 6 是图解示出根据此发明优选实施方式的 FRET 发射光谱的曲线图，建议将该图印制在所提交专利的首页上。

优选实施方式的描述

概述

此发明的主要实施方式与纳米级大分子的设计、合成和组装有关。荧光距离探针分子在聚合物合成期间共聚到聚合物链上。对探针、探针比例、聚合物浓度、沿聚合物链的布置、和所用溶剂类型的选择都是材料性能必要的参数。距离探针用在本发明中，以便在其被置于载荷（压力）下时，测量聚合物材料的纳米级变形。当材料纳米级地压缩或膨胀时，聚合物链响应于载荷而自身重组，并且探针报告该运动。因此，通过改变聚合物的发射光谱可以报告和检测运动。

技术细节

1. 光化学体系

有两种形式的光化学体系用于本发明，即激发态复合物（激基复合物）和荧光共振换能器（FRET）。两种光化学体系都是可逆的。激基复合物（激发态复合物）是激发态荧光团和淬灭剂之间形成电荷转移络合物的结果。图 3 是激基复合物形成体系的一个典型光谱响应的图解说明。在激基复合物的形成中，激发态荧光团如蒽或芘被脂族或芳族胺（如二甲基苯胺）淬灭。图 4 是芘发射数据和激基复合物发射数据的图解说明。激发态荧光团从供体胺接受电子，来自该激基复合物的荧光可观察到是从荧光团发生红移的一个宽的、无特征的峰。因此，该激基复合物有着不同于供体或受体的荧光发射光谱。

激基复合物的形成方法与距离有关。为了发生复合物的发射，必须达到临界的分子间供体与受体距离（ $\sim 2\text{\AA}$ ）。该方法在溶液和固体复合物中与浓度有关。因此，供体浓度、受体浓度和供体与受体的比例都是影响发射光谱的参数。

FRET 是不同于激基复合物的一种可选的、与距离有关的体系。FRET

中发生激态能量从初始激发供体(D)到受体(A)的转移。供体和受体的命名是参照能量,不同于命名参照电子的激基复合物。为发生FRET,要求受体的吸收光谱必须与供体的荧光发射光谱重叠。FRET所需的分子间距离约为 $20\sim 60\text{\AA}$,这对探测大分子的运动有利。FRET中的能量转移发生时没有光子发射和重吸收,而且该能量转移仅仅是供体和受体之间偶极-偶极相互作用的结果。FRET中最常见的供体-受体体系之一就是荧光素(F1,供体)和若丹明B(Rh,受体)。FRET发射光谱的一个实例示于图6中。

荧光素和若丹明B体系具有作为与距离有关的能量转移体系而用于压敏涂料的潜力。通常用于荧光素和若丹明B体系的激发波长为 470nm ,这与现有压敏涂料系统兼容。荧光素和若丹明B的发射波长差别足够大,从而在信号检测期间能光学地区分开它们。FRET中,组成分子的浓度远小于激基复合物体系所需浓度。在材料设计期间,发光体能以低重量百分比共聚,从而不致于有害地改变材料性能。因此,FRET有着优于激基复合物的某些附加材料性能。

2. 材料

这里描述的发光压力传感器是基于聚合物如聚氨酯、聚丙烯酸酯、和聚硅氧烷的一种涂层。聚合物合成期间,专用于激基复合物或FRET体系的专门单体与该涂层共聚。选择用于此发明的材料是弹性的,意指它们具有橡胶状的性能,而且能承受大且可逆的弹性变形。因此,材料的弹性性能和可逆的光化学工艺一起,在该材料承受压力增加时形成受激的电荷转移络合物或FRET,在压力降低时形成较少受激的电荷转移络合物或FRET。

本发明具有直接连接到弹性体链上的荧光单体,这有着下列显著优点:1)传感器使用期间不会因为向环境的蒸发、升华或迁移而引起染料损失,2)防止染料聚集,和3)由材料性能和供体-受体比例共同确定对压力的敏感度和对发光压力传感器的响应。

用于压敏涂层的聚氨酯弹性体组合物包括但不限于,脂族二异氰酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或六亚甲基二异氰酸酯(HDI),羧

基封端多元醇如聚丙二醇 (PPG) 或聚丁二醇 (PTMO 或 PTMEG), 和被改性成为扩链二醇的激基复合物或 FRET 参与分子。其它的扩链剂如丁二醇可为聚氨酯组合物的一部分。能通过调节组分类型、组分量 and 组分在聚合物合成中的重量比例, 改变聚氨酯涂层的性能 (如模量、粘合力、溶液粘度等)。

本发明中, 总的异氰酸酯与羟基的摩尔比 (NCO: OH) 为 1~2。接近 1 的比值产生线型弹性体, 接近 2 的比值产生能够湿固化成为交联涂层的预聚物。本发明中, 二醇混合物 (扩链剂与多元醇) 摩尔比为 10:1~1:2。

用于压敏涂层的聚丙烯酸酯组合物包括但不限于丙烯酸丁酯 (BA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和被改性用于丙烯酸酯聚合的激基复合物或 FRET 参与分子。通过调节聚合物合成中丙烯酸丁酯与甲基丙烯酸甲酯或激基复合物的重量比, 能调节聚丙烯酸酯的物理性能。本发明丙烯酸丁酯的典型丙烯酸丁酯重量百分比为 20%~90%。剩余的重量部分可由甲基丙烯酸甲酯或形成激基复合物的丙烯酸酯单体构成。在用 FRET 代替激基复合物的聚丙烯酸酯组合物中, 丙烯酸酯合成中仅需要微量的形成 FRET 的丙烯酸酯染料 (约每 10g 聚合物 1mg~约 100mg)。

用于压敏涂层的硅氧烷组合物包括但不限于 GE silicone TSE-399c 和高粘度聚硅氧烷密封胶, 以及被改性用于硅氧烷聚合的激基复合物或 FRET 参与分子。通过调节聚硅氧烷和光化学体系的重量比, 能调节聚硅氧烷涂层的物理性能。

实施例:

聚氨酯压敏材料合成实施例:

将 PPG (分子量: 2000 克/摩尔; 8 克, 0.004 摩尔) 和二甲基苯胺 (DMAD) (分子量: 209.29 克/摩尔; 1.672 克, 0.008 摩尔) 的单体混合物, 以及作为催化剂的 40 μ L 二月桂酸二丁基锡 (DBTDL) 催化剂加入一个 125ml 的三口烧瓶中。烧瓶配有冷凝器、用于干燥氮气的入口和附加漏斗。将烧瓶浸入油浴中, 使内容物置于干燥氮气笼罩下。通过附加漏斗加入无水四氢呋喃 (THF, 20ml), 将烧瓶缓慢加热到 70℃。

70℃反应温度下,通过附加漏斗加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)(分子量:222.29克/摩尔;2.67克,0.0012摩尔)和5ml无水四氢呋喃(THF)。搅拌反应混合物共5小时,然后冷却。称重固体弹性产品为约12克,该产品是通过在减压下去除溶剂获得的。

聚丙烯酸酯压敏材料合成实施例:

将70:30重量比的丙烯酸丁酯(BA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)(7克BA,3克MMA),和过氧化二苯甲酰(BPO,0.5重量%,50毫克)、若丹明B丙烯酸酯单体(0.8毫克)和38毫升乙醇一起置于一个125ml的三口烧瓶中。烧瓶配有冷凝器和干燥氮气入口,然后将烧瓶置于油浴中。将反应内容物缓慢加热到90℃,在反应期间保持该温度。总反应时间为48小时。称重固体弹性产品为约10克,该产品是通过在减压下去除溶剂获得的。

3. 材料加工

本发明基于聚氨酯的压敏材料被配制成能喷涂的溶液。用包括四氢呋喃、甲苯、异丙醇、甲醇和甲乙酮的溶剂,将反应混合物稀释成固含量为3%~10%(重量/体积)的溶液。该溶液可在配方中含有各种比例的某些或全部上述溶剂,以控制蒸发速率、涂布厚度和涂布质量。配方可含有附加的增塑剂,以控制涂布性能和传感器响应。

本发明基于丙烯酸酯或硅氧烷的压敏材料配方与聚氨酯类似。用包括乙醇、异丙醇、甲乙酮、丙酮和甲苯的溶剂,将反应混合物稀释成固含量为5%~10%(重量/体积)的溶液。本发明可含有(在配方中,以各种比例)某些或全部上述溶剂,以控制蒸发速率和涂布质量。另外,本发明的配方能用范围为15~40psi的常规气动喷雾设备进行喷雾。

优于现有技术的优点

关于Gouterman的现有技术材料开发了用氧动态淬灭的光化学方法,以改变随压力变化的发射光强度。其对氧组分的依赖有助于材料的敏感性。关于Kelley等人的现有技术材料开发了光化学体系,并聚焦于将这些体系专用于聚苯乙烯中,这限制了用途的应用范围。通过采用

这里公开的材料，申请人已经克服了与聚苯乙烯相关的限制，同时不会导致与氧有关的损害。在本发明的优选实施方案中，光化学体系，即激基复合物或荧光共振换能器(FRET)被用于去除压力敏感性对氧的依赖。该激基复合物和 FRET 体系都提供了对压力变化的快速响应。此外，含激基复合物和 FRET 体系的材料压缩性是可逆的。因此，除去对作为贡献者以检测压力变化的氧的依赖性，提供了改进的响应时间，并提高了在材料应用中的敏感性。

可选实施方案

应当理解，尽管已经为了举例说明的目的而描述了本发明的具体实施方案，但仍可作出各种变型而不背离本发明的精神和范围。特别地，其它类型与距离有关的光化学体系，或者用作主基体或主基体组分材料，都可被实施成压敏材料。因此，本发明的保护范围仅受下面的权利要求书及其等价物的限制。

利用在GP197中的PtOEP 得到的校准数据

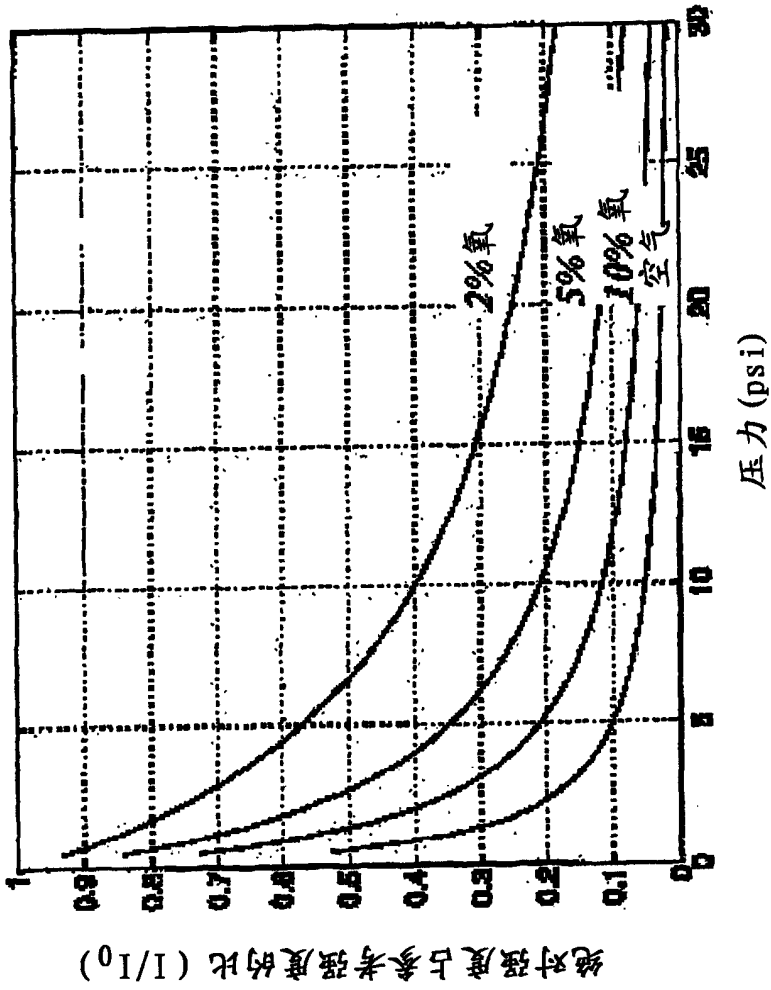


图1 (现有技术)

八乙基叶琳铂 (PtOEP) 在 Genessee Polymers' GP-197
(一种硅氧烷聚合物树脂溶液) 中
的 Stem-Velmer 曲线图

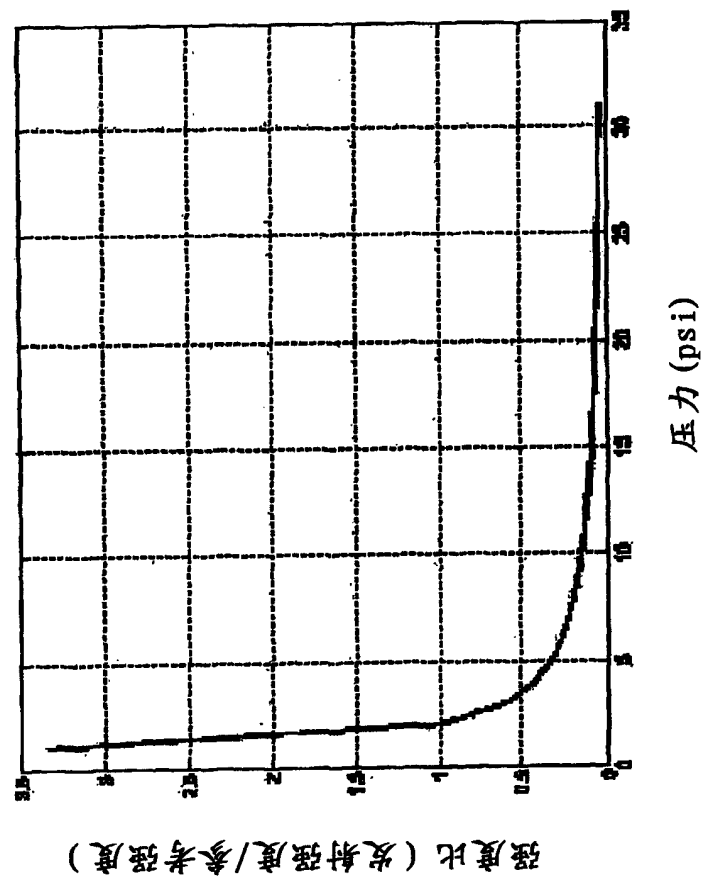


图 2 (现有技术)

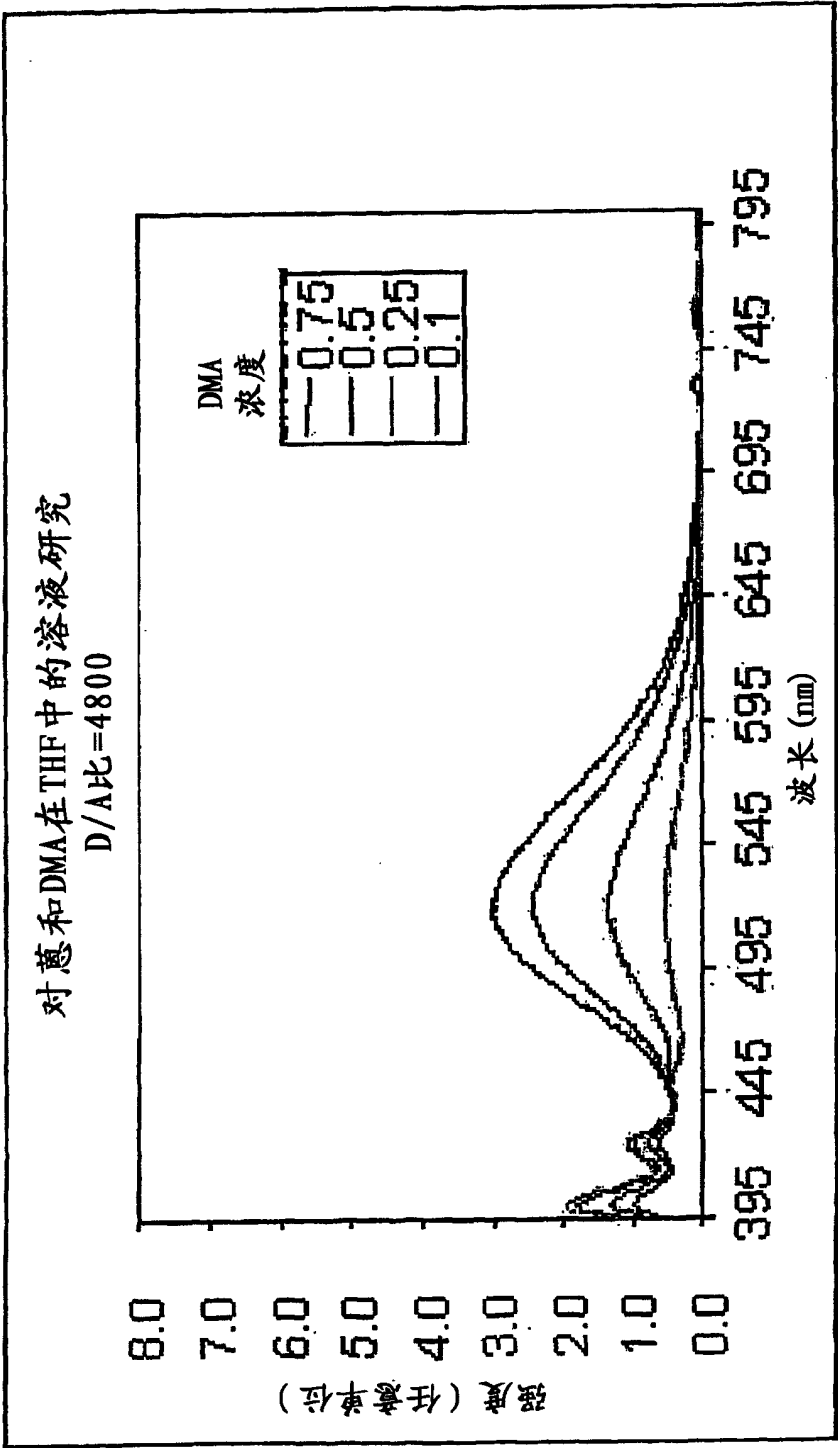


图 3

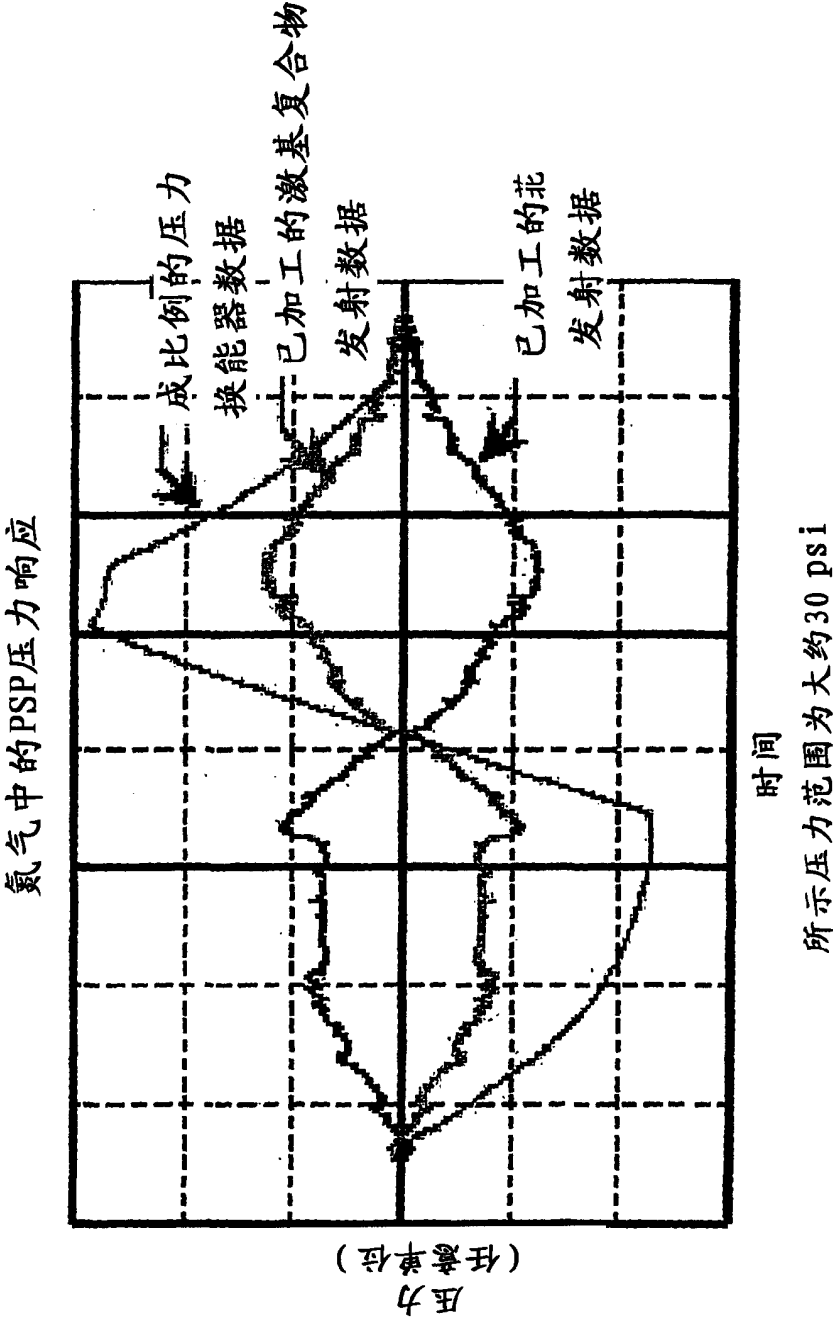
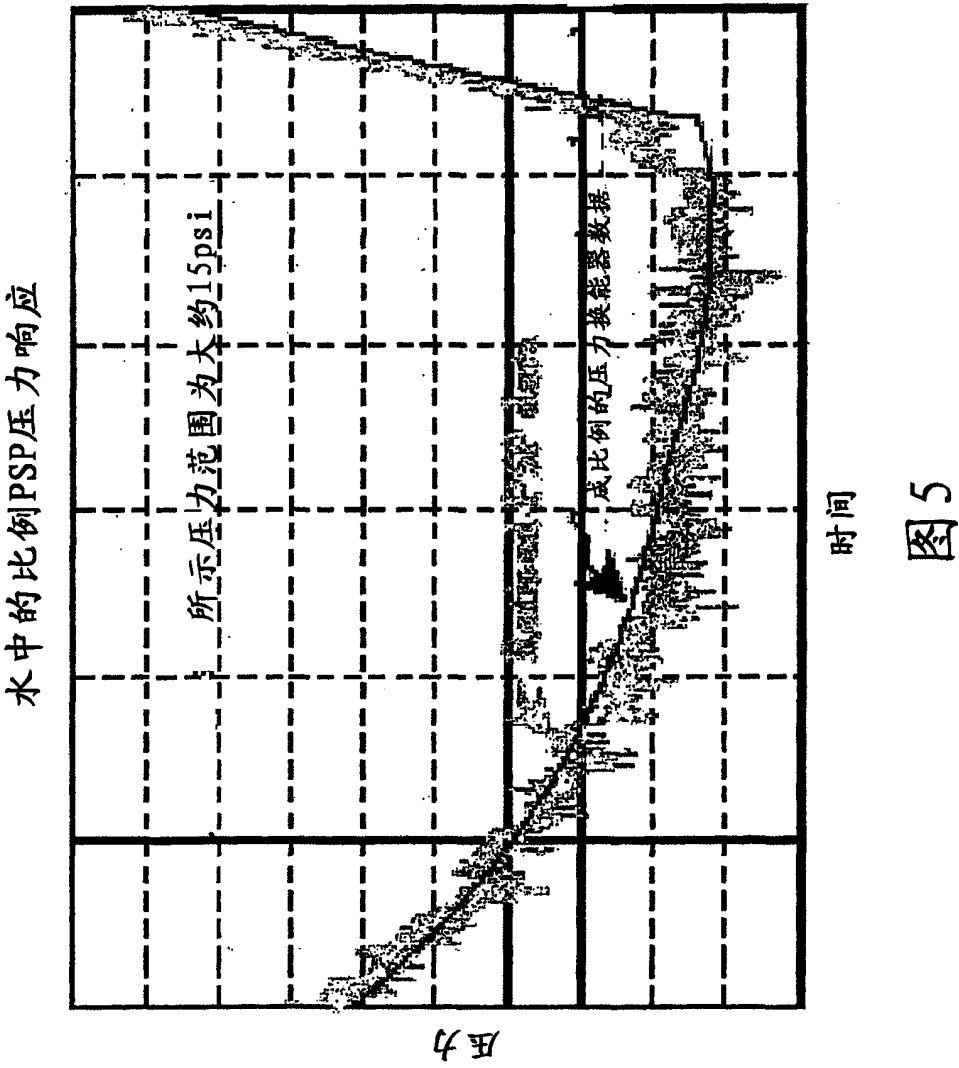


图4



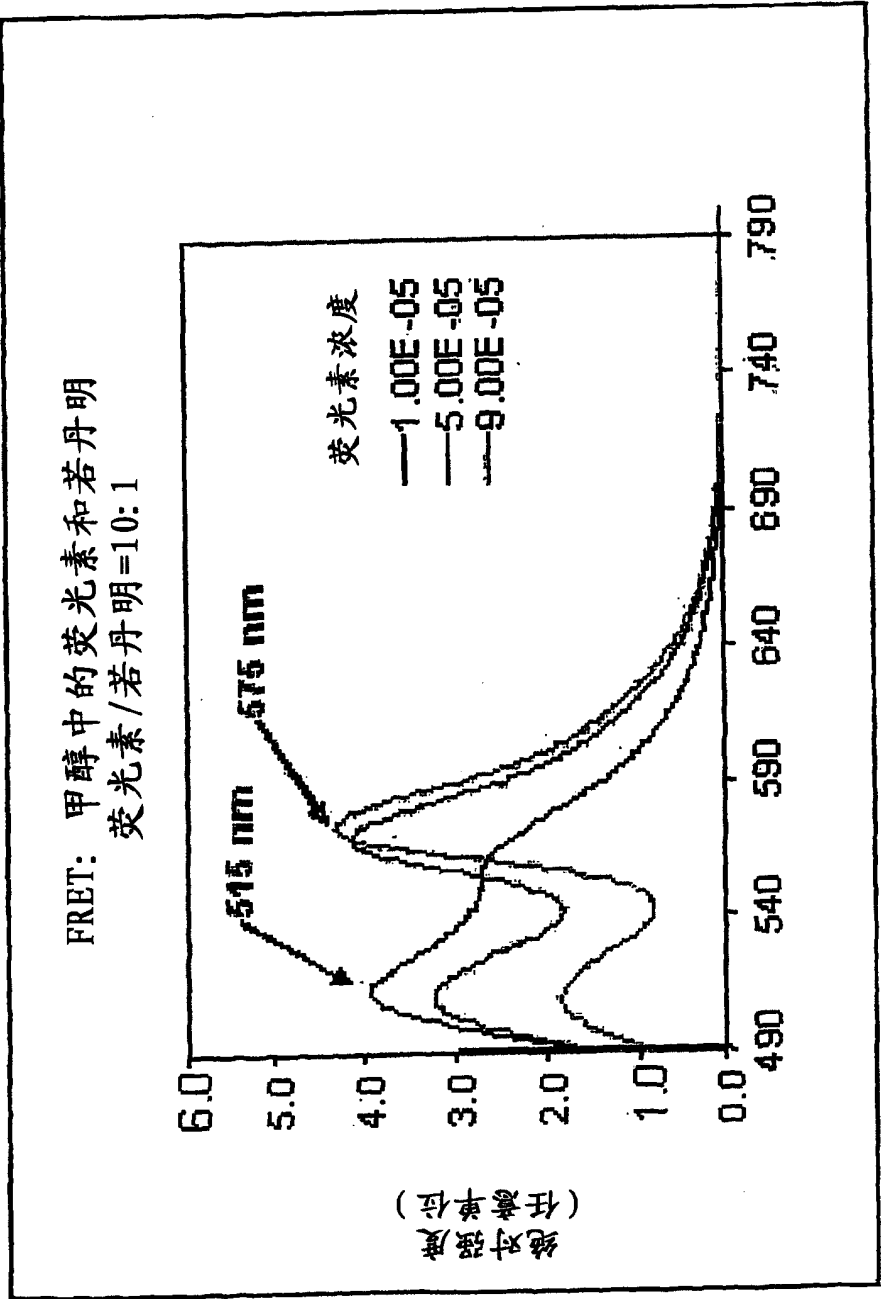


图6