



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110054856 A

(43)申请公布日 2019.07.26

(21)申请号 201910322311.2

A61B 5/00(2006.01)

(22)申请日 2019.04.22

(71)申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号

申请人 江苏大学

(72)发明人 袁宁一 戴胜平 丁建宁

(74)专利代理机构 常州市英诺创信专利代理事务所(普通合伙) 32258

代理人 谢新萍

(51)Int.Cl.

C08L 29/04(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C08J 3/24(2006.01)

G01B 7/16(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

耐低温自愈合水凝胶的制备方法及其应用

(57)摘要

本发明涉及一种水凝胶,公开了一种耐低温自愈合水凝胶的制备方法及其应用,分别将聚乙烯醇粉末和硼砂在去离子水和乙二醇的氧化还原石墨烯混合溶液中加热搅拌至完全溶解形成均匀的PVA混合溶液和硼砂混合溶液;将等质量的硼砂混合溶液加入PVA混合溶液中,90℃下缓慢搅拌使其充分交联凝胶化;将凝胶化产物置于模具中压制成型,形成双重网状PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶。在-10-60℃范围内具有良好的稳定性和高的灵敏系数。本发明制备的耐低温自愈合水凝胶方法简单,原料广泛,具有优异的韧性、耐低温和自愈合的性质,可用于制备高灵敏性的电阻式应变传感器,在柔性机器人和智能穿戴等领域具有更加广阔的应用前景。

1. 一种耐低温自愈合水凝胶的制备方法,其特征在于:所述制备方法具体步骤如下:

步骤一:将PVA粉末在去离子水和乙二醇的氧化还原石墨烯混合溶液中加热搅拌,待PVA完全溶解形成均匀的PVA混合溶液;

步骤二:将硼砂溶解在去离子水和乙二醇的氧化还原石墨烯混合溶液中,加热搅拌使其完全溶解,配制成硼砂混合溶液;

步骤三:取PVA混合溶液于烧杯中,加入等质量的硼砂混合溶液,用玻璃棒缓慢搅拌使其充分交联形成凝胶,置于模具中在重物作用下压制形成PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶。

2. 根据权利要求1所述的耐低温自愈合水凝胶的制备方法,其特征在于,步骤一中所述PVA的分子量为77000-130000。

3. 根据权利要求1所述的耐低温自愈合水凝胶的制备方法,其特征在于,步骤一中所述PVA混合溶液的质量浓度为10wt%~20wt%。

4. 根据权利要求1所述的耐低温自愈合水凝胶的制备方法,其特征在于,步骤一的混合溶液,加入所述PVA后在90℃下加热搅拌3小时。

5. 根据权利要求1所述的耐低温自愈合水凝胶的制备方法,其特征在于,步骤二中所述硼砂混合溶液的质量浓度为0.5-2.5mg/mL。

6. 根据权利要求1所述的耐低温自愈合水凝胶的制备方法,其特征在于,步骤二的混合溶液,加入所述硼砂后在60℃下加热搅拌30分钟。

7. 根据权利要求1所述的耐低温自愈合水凝胶的制备方法,其特征在于,步骤一和步骤二中,所述去离子水和乙二醇混合溶液的体积比为3:1-1:2;氧化还原石墨烯的浓度为0.5mg/mL。

8. 一种根据权利要求1~7任一项所述方法制备的耐低温自愈合水凝胶的应用,其特征在于,将其应用于制作电阻式的应变传感器。

9. 根据权利要求8所述耐低温自愈合水凝胶的应用,其特征在于,所述电阻式的应变传感器的制作方法为:在PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶的两端连上导线,并用VHB胶带进行密封,形成电阻式的应变传感器。

10. 根据权利要求9所述的耐低温自愈合水凝胶的应用,其特征在于,所述电阻式应变传感器应用于电子皮肤、人体健康监测、人机交互系统或软体机器人中。

耐低温自愈合水凝胶的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水凝胶,尤其涉及一种具有韧性、自愈合、耐低温性质水凝胶的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 随着智能终端的普及,可穿戴柔性电子设备呈现出巨大的市场前景。柔性应变传感器作为柔性电子器件的核心部件,在电子皮肤、人体健康监测、植入式设备、人机交互系统等方面有着广阔的应用前景,已成为水凝胶材料领域的重点研究方向。在实际应用中,确保传感信号的灵敏度和可靠性非常重要,这对水凝胶的应变灵敏度和线性响应提出了很高的要求,也是当前大多数水凝胶应力应变传感器面临的重要瓶颈问题。如何在实现高可拉伸性的同时保证线性高灵敏度仍是目前面临的挑战。

[0003] 目前报道的可拉伸自愈合水凝胶的制备方法很多。自愈合水凝胶基于合成原料和合成方法的不同普遍存在机械拉伸强度(CN 109354719A)、自愈合时间和效率的差异(CN 109294133A)。与此同时,水凝胶容易丢失水分,在室温下保存的时间不长,以及温度在零下或者更极端的情况下水凝胶中的水分会发生结冰的情况,极大的限制了水凝胶的应用前景。目前已有的耐低温自愈合水凝胶无法兼顾具有优异的耐低温性质和杰出的自愈合性能(Qinfeng Rong,Wenwei Lei,Lie Chen,et al,Angew.Chem.Int.Ed.10.1002/anie.201708614)。有鉴于上述现有的水凝胶存在的缺陷,本发明人基于从事此类产品设计制造多年丰富的实务经验及专业知识,并配合学理的运用,积极加以研究创新,以期创设一种新型耐低温自愈合水凝胶、制备方法及其应用,使其更具有实用性。

发明内容

[0004] 本发明的主要目的在于,为了克服现有的水凝胶制备方法及其应用存在的缺陷,而提供一种新型耐低温自愈合水凝胶、制备方法及其应用,所要解决的技术问题是提高水凝胶耐低温性能和高可拉伸性下的线性灵敏度;从而更加适于实用,且具有产业上的利用价值。

[0005] 本发明的目的及解决其技术问题是采用以下技术方案来实现的。依据本发明提出的耐低温自愈合水凝胶、制备方法及其应用,设计思路是:首先利用聚乙烯醇和硼砂进行配位形成双层三维网状结构,使其具有很强的自愈合能力;然后再通过调节混合溶剂中水和乙二醇溶剂的比例降低溶剂的蒸气压使得水凝胶具有耐低温的能力;最后利用氧化还原石墨烯的导电性,制备得到具有韧性,自愈合,耐低温的性质,双重网状结构的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶。充分利用水凝胶的良好导电性,机械性能和耐低温的能力,在水凝胶的两端连接导线制作成为电阻式应变传感器,采用本发明方法制备的水凝胶传感器在-10-60℃之间具有高于普通应变传感器的灵敏系数。

[0006] 耐低温自愈合水凝胶的制备方法,包括如下操作步骤,分别将聚乙烯醇(PVA)粉末和硼砂在去离子水和乙二醇的氧化还原石墨烯混合溶液中加热搅拌至完全溶解形成均匀

的PVA混合溶液和硼砂混合溶液;将等质量的硼砂混合溶液加入到PVA混合溶液中,在90℃下玻璃棒缓慢搅拌使其充分交联凝胶化;将凝胶化产物置于模具中重物压制成型,形成双重网状PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶。

[0007] 优选的,(1)将聚乙烯醇(PVA)粉末在90℃去离子水和乙二醇的氧化还原石墨烯混合溶液中加热搅拌3小时,待PVA完全溶解形成均匀的PVA混合溶液;(2)将硼砂溶解在去离子水和乙二醇的氧化还原石墨烯混合溶液中,60℃加热搅拌30分钟使其完全溶解,配制成硼砂混合溶液;(3)取适量PVA混合溶液于烧杯中,加入等量的硼砂混合溶液,在90℃下用玻璃棒缓慢搅拌2小时使其充分交联形成凝胶,取适量于模具中在3kg重物作用下压制3小时形成PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶。

[0008] 优选的,PVA的分子量为77000-130000之间均可实现。

[0009] 优选的,步骤一中所述PVA混合溶液的质量浓度为10wt%~20wt%;更进一步的,PVA混合溶液中PVA的质量浓度为10wt%、15wt%和20wt%。

[0010] 优选的,步骤二中所述硼砂混合溶液的质量浓度为0.5-2.5mg/mL;更进一步的,硼砂混合溶液的浓度优选为0.5mg/mL、1.0mg/mL、1.5mg/mL、2.0mg/mL和2.5mg/mL。

[0011] 优选的,步骤一和二中所述水和乙二醇混合溶液的体积比为3:1-1:2;更进一步的,去离子水和乙二醇的比例分别为3:1、2:1、1:1和1:2;氧化还原石墨烯的浓度为0.5mg/mL。

[0012] 优选的,步骤(3)在3kg重物作用下压制3小时成型,同样也可以施加更大的压力作用,使凝胶成型不收缩即可。

[0013] 优选的,为了测定水凝胶的性能,取固定的硼砂混合溶液浓度、去离子水和乙二醇比例和氧化还原石墨烯浓度,制备不同PVA混合溶液浓度的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶,测试不同PVA混合溶液浓度下的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶断裂伸长率和最大应力。当硼砂混合溶液浓度为1.5mg/mL,去离子水和乙二醇比例为2:1,氧化还原石墨烯的浓度为0.5mg/mL时制备的不同PVA混合溶液浓度的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶,当PVA混合溶液浓度为10wt%时其断裂伸长率和最大应力分别为:1628%,0.93kPa;当PVA混合溶液浓度为15wt%时其断裂伸长率和最大应力分别为:496%,15.5kPa;当PVA混合溶液浓度为20wt%时其断裂伸长率和最大应力分别为:367%,64.4kPa。

[0014] 优选的,为了测定水凝胶性能,取固定的PVA混合溶液浓度、去离子水和乙二醇比例和氧化还原石墨烯浓度,制备不同硼砂混合溶液浓度的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶,测试不同硼砂混合溶液浓度下的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶断裂伸长率和最大应力。当PVA混合溶液浓度为20wt%,去离子水和乙二醇比例为2:1,氧化还原石墨烯的浓度为0.5mg/mL时制备的不同硼砂浓度的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶,当硼砂混合溶液浓度为0.5mg/mL时其断裂伸长率和最大应力分别为:177.1%,29.2kPa;当硼砂混合溶液浓度为1.0mg/mL时其断裂伸长率和最大应力分别为:287.1%,53.1kPa;当硼砂混合溶液浓度为1.5mg/mL时其断裂伸长率和最大应力分别为:367%,64.4kPa;当硼砂混合溶液浓度为2.0mg/mL时其断裂伸长率和最大应力分别为:319.5%,69.8kPa;当硼砂混合溶液浓度为2.5mg/mL时其断裂伸长率和最大应力分别为:222.2%,78.1kPa。

[0015] 优选的,为了测定水凝胶性能,取固定的PVA混合溶液浓度、硼砂混合溶液浓度和氧化还原石墨烯浓度,制备不同去离子水和乙二醇比例的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶,测试不

同去离子水和乙二醇比例下的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶断裂伸长率和最大应力。当PVA混合溶液浓度为20wt%，硼砂混合溶液浓度为1.5mg/mL，氧化还原石墨烯的浓度为0.5mg/mL时制备的不同去离子水和乙二醇混合溶剂比例的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶，当去离子水和乙二醇溶剂比为3:1时其断裂伸长率和最大应力分别为:529.4%，28.7kPa；当去离子水和乙二醇溶剂比为2:1时其断裂伸长率和最大应力分别为:367%，64.4kPa；当去离子水和乙二醇溶剂比为1:1时其断裂伸长率和最大应力分别为:193.4%，131.1kPa；当去离子水和乙二醇溶剂比为1:2时其断裂伸长率和最大应力分别为:84.3%，225.6kPa。

[0016] 优选的，为了测定水凝胶性能，取固定的PVA混合溶液浓度和氧化还原石墨烯浓度，制备不同硼砂混合溶液浓度和去离子水和乙二醇比例的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶，测试PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶自愈前后的自愈效率。当PVA浓度为20wt%时制备的不同硼砂浓度和混合溶剂比例的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶自愈前后的自愈效率，当硼砂浓度为0.5mg/mL时自愈效率为:93.8%；1.0mg/mL时为:95.5%；1.5mg/mL时为100.05%；2.0mg/mL时为:49.2%；2.5mg/mL时为46.6%。当水和乙二醇溶剂比为3:1时其自愈效率为:95.8%；2:1时为:100.05%；1:1时为62.7%；1:2时为:16.7%。

[0017] 优选的，为了测定水凝胶性能，取固定的PVA混合溶液浓度、硼砂混合溶液浓度、去离子水和乙二醇比例和氧化还原石墨烯浓度，制备PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶，做250%范围内的拉伸循环。当PVA浓度为20wt%，硼砂浓度为1.5mg/mL，水和乙二醇的溶剂比为2:1时制备的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶用来测试250%范围内的拉伸循环测试，发现在连续拉伸过程中最大应力由64.4降到62.1kPa，休息20分钟后发现水凝胶的最大应力恢复到67.5kPa。

[0018] 优选的，为了测定水凝胶性能，取固定的PVA混合溶液浓度、硼砂混合溶液浓度、去离子水和乙二醇比例和氧化还原石墨烯浓度，制备PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶，将所述PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶切断后，根据切断部位重新放在一起的不同时间测试自愈效率。当PVA浓度为20wt%，硼砂浓度为1.5mg/mL，水和乙二醇的溶剂比为2:1时制备的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶，其断裂伸长率为367%，64.4kPa。上述凝胶用来进一步研究不同时间下的自愈情况，当被切断两部分后重新放在一起20秒后拉伸性能能达到:206.5%，22.3kPa，自愈效率为56.1%；2分钟后拉伸性能能达到:322.4%，51.9kPa，自愈效率为88.0%；5分钟后拉伸性能能达到:366.6%，64.4kPa，自愈效率为100.05%。

[0019] 优选的，为了测定水凝胶性能，将其应用于制作电阻式的应变传感器。利用PVA混合溶液浓度为20wt%，硼砂混合溶液浓度为1.5mg/mL，去离子水和乙二醇的比为2:1时制备的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶来制作电阻式的应变传感器，利用VHB (3M4920) 胶带对传感器进行密封处理。

[0020] 采用本发明耐低温自愈水凝胶的制备方法制备的水凝胶，将其应用于制作电阻式的应变传感器。

[0021] 优选的，电阻式的应变传感器的制作方法为:在PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶的两端连上导线，并用VHB胶带进行密封，形成电阻式的应变传感器。

[0022] 优选的，电阻式应变传感器在-10、0、20、40和60℃时的灵敏系数分别为:3.26、3.39、3.78、4.15和4.20，均高于目前公开的相关材料的灵敏度，同时针对此种电阻式应变传感器，提高其灵敏度在技术上存在较大的难度。

[0023] 优选的，电阻式应变传感器应用于电子皮肤、人体健康监测、人机交互系统或软体

机器人。

[0024] 借由上述技术方案,本发明耐低温自愈合水凝胶、制备方法及其应用至少具有下列优点:

[0025] 与现有的水凝胶制备方法相比,(1)本发明主要是以氧化还原石墨烯作为导电材料,利用PVA和硼砂之间配位形成水凝胶的快速自愈合能力,将水和乙二醇作为二元混合溶剂,利用乙二醇来降低水的蒸气压,抑制水分子在零下温度结冰的能力;(2)与此同时乙二醇还可以和PVA链形成氢键的作用,增强分子间作用力,从而提高了水凝胶机械性能。(3)通过改变水和乙二醇的溶剂比例,不仅提高了水凝胶的韧性和机械性能,而且还赋予了耐低温的能力。(4)将水凝胶应用在电阻式的应变传感器方面,在-10-60℃范围内具有高灵敏度的同时还可以用来检测人体运动。

[0026] 上述说明仅是本发明技术方案的概述,为了能够更清楚了解本发明的技术手段,并可依照说明书的内容予以实施,以下以本发明的较佳实施例详细说明如后。

附图说明

[0027] 图1为根据实施例1和4制备的PVA-rGO/H₂O-Eg和PVA-rGO/H₂O水凝胶在-10℃下的柔性拉伸试验图;

[0028] 图2为根据实施例1制备PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶的红外光谱图;

[0029] 图3为根据实施例1制备PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶的XRD图;

[0030] 图4为根据实施例1制备的不同PVA浓度PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶的应力-应变曲线图;

[0031] 图5为根据实施例2制备的不同硼砂浓度PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶的应力-应变曲线图;

[0032] 图6为根据实施例3制备的不同水和乙二醇溶剂比例PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶的应力-应变曲线图;

[0033] 图7为根据实施例1制备的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶拉伸至250%应变休息不同时间的循环应力-应变曲线图;

[0034] 图8为根据实施例2,3制备的水凝胶自愈合前后断裂伸长率的柱状图;

[0035] 图9为根据实施例1制备的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶自愈合不同时间的应力应变曲线图;

[0036] 图10为根据实施例5制备的水凝胶电阻式应变传感器在不同温度下应变与电阻变化率曲线图。

具体实施方式

[0037] 为更进一步阐述本发明为达成预定发明目的所采取的技术手段及功效,对依据本发明提出的耐低温自愈合水凝胶、制备方法及其应用其具体实施方式、特征及其功效,详细说明如后。

[0038] 实施例1~3是采用本发明方法制备PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶的具体操作,实施例4是采用水为溶剂的对比实施例,实施例5是制备电阻式应变传感器的具体操作。

[0039] 实施例1

[0040] (1) 将10克、15克和20克的聚乙烯醇(分子量为95000,水解度为95%)分别加入到90克、85克和80克分散有氧化还原石墨烯的去离子水和乙二醇的溶剂中(去离子水和乙二醇的溶剂比为2:1,氧化还原石墨烯浓度为0.5mg/mL),在加热90℃下搅拌3小时,待PVA完全溶解形成均匀的质量浓度分别为10wt%、15wt%和20wt%的PVA混合溶液。

[0041] (2) 将1.5克硼砂溶解在98.5mL分散有氧化还原石墨烯的去离子水和乙二醇的混合溶剂中(去离子水和乙二醇的溶剂比为2:1,氧化还原石墨烯浓度为0.5mg/mL),60℃加热搅拌30分钟使其完全溶解,配制成1.5mg/mL的硼砂混合溶液。

[0042] (3) 取不同质量浓度的PVA混合溶液于烧杯中,加入等量的硼砂混合溶液,在90℃下用玻璃棒缓慢搅拌2小时使其充分交联形成凝胶,倒入模具中,在3kg重物作用下压制3小时成型,即得到目标产物PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶。

[0043] 实施例2

[0044] (1) 取20克的聚乙烯醇(分子量为95000,水解度为95%)加入到80克分散有氧化还原石墨烯的去离子水和乙二醇的混合溶液中(去离子水和乙二醇的比为2:1,氧化还原石墨烯浓度为0.5mg/mL),在加热90℃下搅拌3小时,待PVA完全溶解形成均匀的20wt%的PVA混合溶液。

[0045] (2) 分别将0.5克、1.0克、1.5克、2.0克和2.5克的硼砂溶解在99.5mL、99.0mL、98.5mL、98.0mL和97.5mL分散有氧化还原石墨烯的去离子水和乙二醇的混合溶剂中(去离子水和乙二醇比为2:1,氧化还原石墨烯浓度为0.5mg/mL),60℃加热搅拌30分钟使其完全溶解,配制成0.5mg/mL、1.0mg/mL、1.5mg/mL、2.0mg/mL和2.5mg/mL的硼砂混合溶液。

[0046] (3) 取PVA混合溶液于烧杯中,加入等量的不同质量浓度的硼砂混合溶液,在90℃下用玻璃棒缓慢搅拌2小时使其充分交联形成凝胶,倒入模具中,在3kg重物作用下压制3小时成型,即得到目标产物PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶。

[0047] 实施例3

[0048] (1) 取20克的聚乙烯醇(分子量为95000,水解度为95%)加入80克分散有氧化还原石墨烯的去离子水和乙二醇的混合溶液中(去离子水和乙二醇的比分别为3:1、2:1、1:1和1:2,氧化还原石墨烯浓度为0.5mg/mL),在加热90℃下搅拌3小时,待PVA完全溶解后形成均匀的不同溶剂比的PVA混合溶液。

[0049] (2) 将1.5克的硼砂溶解在98.5mL分散有氧化还原石墨烯的去离子水和乙二醇的混合溶液中(去离子水和乙二醇的溶剂比分别为3:1、2:1、1:1和1:2,氧化还原石墨烯浓度为0.5mg/mL),60℃加热搅拌30分钟使其完全溶解,配制成不同溶剂比的硼砂混合溶液。

[0050] (3) 取不同溶剂比的PVA混合溶液于烧杯中,加入等量的不同溶剂比的硼砂混合溶液,在90℃下用玻璃棒缓慢搅拌2小时使其充分交联形成凝胶,倒入模具中,在3kg重物作用下压制3小时成型,即得到目标产物PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶。

[0051] 实施例4(对比例)

[0052] (1) 取20克的聚乙烯醇(分子量为95000,水解度为95%)加入80克分散有氧化还原石墨烯的去离子水溶液中(氧化还原石墨烯浓度为0.5mg/mL),在加热90℃下搅拌3小时,待PVA完全溶解后形成均匀的PVA混合水溶液。

[0053] (2) 将1.5克的硼砂溶解在98.5mL分散有氧化还原石墨烯的去离子水溶液中(氧化还原石墨烯浓度为0.5mg/mL)。

[0054] (3) 取PVA混合水溶液于烧杯中,加入等量的硼砂混合水溶液,用玻璃棒缓慢搅拌并静置使其充分交联形成凝胶,倒入模具中,在3kg重物作用下压制3小时成型,即得到目标产物PVA-rGO/H₂O水凝胶。

[0055] 实施例5

[0056] (1) 取实施例1中PVA浓度为20wt%,硼砂浓度为1.5mg/mL的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶为研究对象。

[0057] (2) 将上述水凝胶两端直接连上导线,并用VHB (3M4920) 胶带对器件进行密封,形成一种电阻式的应变传感器。

[0058] 检测

[0059] 水凝胶柔性拉伸试验分析:

[0060] 分别取实施例1和4中相同PVA浓度为20wt%和硼砂浓度为1.5mg/mL的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶和PVA-rGO/H₂O水凝胶,在-10℃下冷冻2h,发现PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶在低温下表面仍然为黑色,而PVA-rGO/H₂O水凝胶经过冷冻之后表面为白色的冻霜,后在-10℃下进行扭转拉伸试验,发现PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶仍然可以拉伸,而PVA-rGO/H₂O水凝胶已经被冻住变僵硬不能够拉伸,如图1所示。试验结果表明以水为溶剂的水凝胶不具有抗冻能力,而以水和乙二醇为二元溶剂的水凝胶具有较好的抗冻能力。

[0061] 红外光谱分析:

[0062] 采用红外分光光度计对PVA浓度为20wt%,硼砂浓度为1.5mg/mL的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶的吸收光谱进行测试。如图2所示,发现PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶在3252、2940、1645和1089cm⁻¹处具有强的吸收,可以归结于水凝胶中-OH的伸缩振动峰,-CH₂-或-CH₃上伸缩振动峰,-C=O上的伸缩振动峰和苯环上的C=C的伸缩振动峰。

[0063] 在具有CuK α 辐射($\lambda=0.15406\text{nm}$)的Rigaku D/MAX-2500/PC X射线粉末衍射仪上记录广角X射线衍射(XRD)图,其中在6°/分钟⁻¹的扫描速度下,衍射角(2 θ)的范围为5-80°。从图3中可以看出PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶上具有三处明显的特征峰,分别为:23.2,24.9和39.3。

[0064] 机械性能测试:

[0065] 采用万能试验机对实施例1中不同PVA质量浓度PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶进行机械性能研究。拉伸试验使用的样品大小为:5*1*0.2cm³的长方体,拉伸加载速率为:20mm/分钟,测试结果为五次测试的平均值。如图4所示为不同PVA浓度的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶的应力应变曲线图,当PVA浓度为10wt%时其断裂伸长率和最大应力分别为:1628%,0.93kPa;15wt%时分别为:496%,15.5kPa;20wt%时分别为367%,64.4kPa,发现随着PVA质量浓度的增加应力逐渐增大,而拉力应变逐渐减小。

[0066] 图5所示为不同硼砂浓度的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶的应力应变曲线图,当硼砂浓度为0.5mg/mL时其断裂伸长率和最大应力分别为:177.1%,29.2kPa;1.0mg/mL时分别为:287.1%,53.1kPa;1.5mg/mL时分别为367%,64.4kPa;2.0mg/mL时分别为,319.5%,69.8kPa;2.5mg/mL时分别为222.2%,78.1kPa。发现随着硼砂浓度的增加应力逐渐增大,但断裂伸长率出现先增大后减小的趋势,而在1.5mg/mL时断裂伸长率达到最大为367%。

[0067] 图6所示为不同去离子水:乙二醇溶剂比例的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶的应力应变曲线图,当水和乙二醇溶剂比为3:1时其断裂伸长率和最大应力分别为:529.4%,28.7kPa;

2:1时分别为:367%,64.4kPa;1:1时分别为193.4%,131.1kPa;1:2时分别为,84.3%,225.6kPa。发现随着硼砂浓度的增加应力逐渐增大,但断裂伸长率出现先增大后减小的趋势,当溶剂比为2:1时断裂伸长率达到最大为367%。

[0068] 图7为PVA浓度为20wt%,硼砂浓度为1.5mg/mL,去离子水和乙二醇溶剂比为2:1时的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶在在250%大形变拉伸循环作用下,不给与休息时间直接拉伸发现水凝胶的应力明显下降,最大应力由64.4降到62.1kPa,存在拉伸迟滞的现象。休息20分钟后发现水凝胶的最大应力恢复到67.5kPa,已经恢复到水凝胶原来的应力大小。

[0069] 自愈合性能测试:

[0070] 图8为根据实施例2,3制备的不同硼砂浓度和溶剂比的水凝胶自愈合前后的断裂伸长率的柱状图。分别对制备的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶的自愈合效率进行计算发现:当硼砂浓度为0.5mg/mL时自愈合效率为:93.8%;1.0mg/mL时为:95.5%;1.5mg/mL时为100.05%;2.0mg/mL时为,49.2%;2.5mg/mL时为46.6%。当水和乙二醇溶剂比为3:1时其自愈合效率为:95.8%;2:1时为:100.05%;1:1时为62.7%;1:2时为,16.7%。从图中可以发现当硼砂浓度为1.5mg/mL,水和乙二醇溶剂比为2:1时达到最大。

[0071] 图9为根据实施例1制备的PVA浓度为20wt%,硼砂浓度为1.5mg/mL,水和乙二醇溶剂比为2:1时的PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶切断后在不同时间下的自愈合情况。这里用自愈合前后水凝胶的断裂伸长率的百分比来定义自愈合效率。当被切断两部分后重新放在一起20秒后拉伸性能能达到:206.5%,22.3kPa,自愈合效率为56.1%;2分钟后拉伸性能能达到:322.4%,51.9kPa,自愈合效率为88.0%;5分钟后拉伸性能能达到:366.6%,64.4kPa,自愈合效率为100.05%。

[0072] 传感器灵敏度测试:

[0073] 图10为制作的电阻式应变传感器在-10、0、20、40和60℃下拉伸至140%的过程中应变与电阻率的变化情况。从图中可以发现水凝胶在拉伸过程中呈现了良好的重复性和线性关系。为了更好的规范电阻式应变传感器的性能,灵敏度为单位应变下电阻变化率的变化情况。通过对曲线拟合发现水凝胶在在-10、0、20、40和60℃下拉伸过程中的灵敏系数分别为:3.26,3.39,3.78,4.15和4.20;均远高于现有方法制备的传感器灵敏度。

[0074] 通过上述的检测数据可以看出,采用本申请方法制备的水凝胶具有较高的韧性和机械性能,同时耐低温的能力优异。将水凝胶应用在电阻式应变传感器方面,在-10-60℃范围内具有高灵敏度的同时还可以用来检测人体运动。

[0075] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,虽然本发明已以较佳实施例揭露如上,然而并非用以限定本发明,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围内,当可利用上述揭示的技术内容做出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例,但凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。

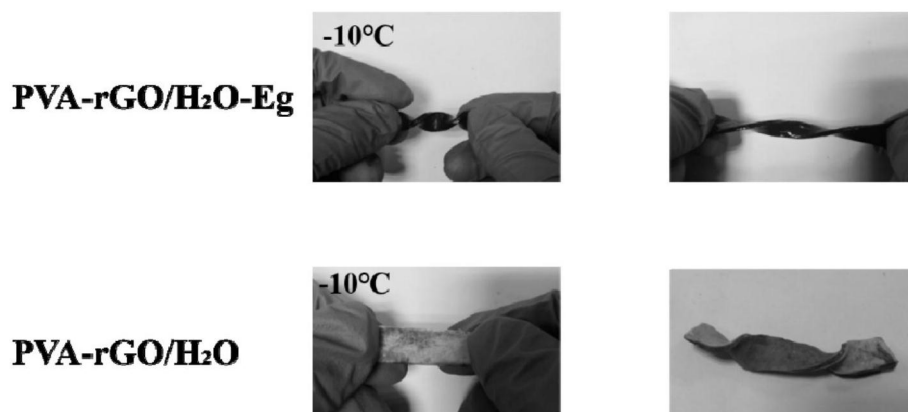


图1

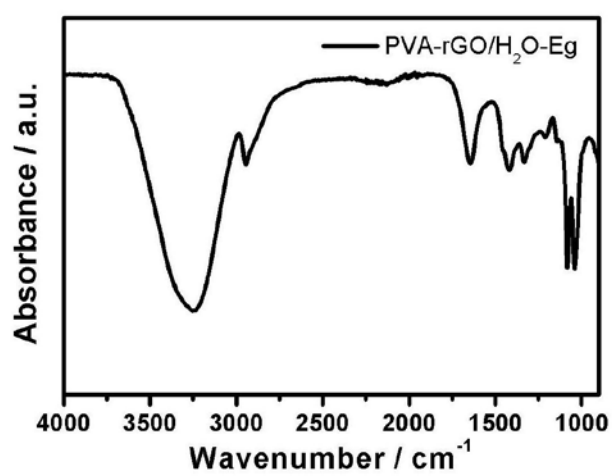


图2

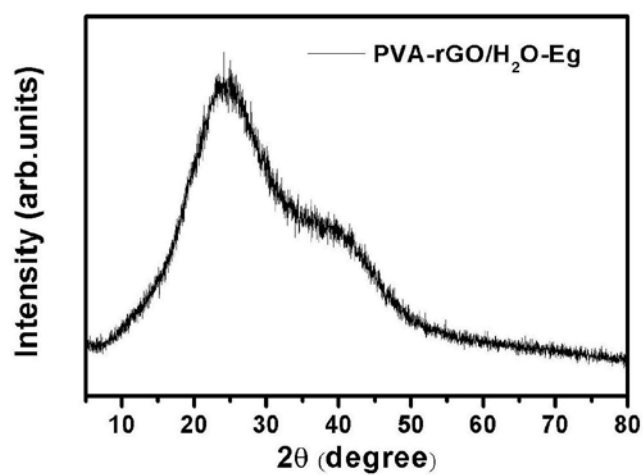


图3

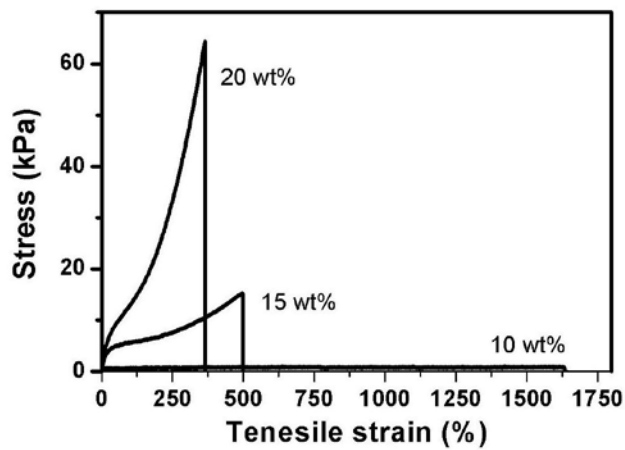


图4

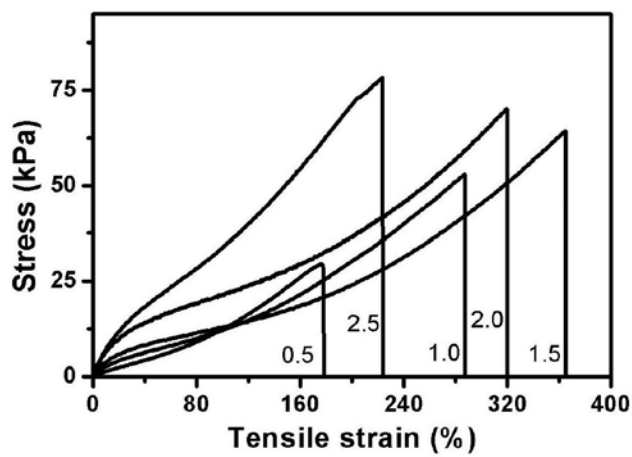


图5

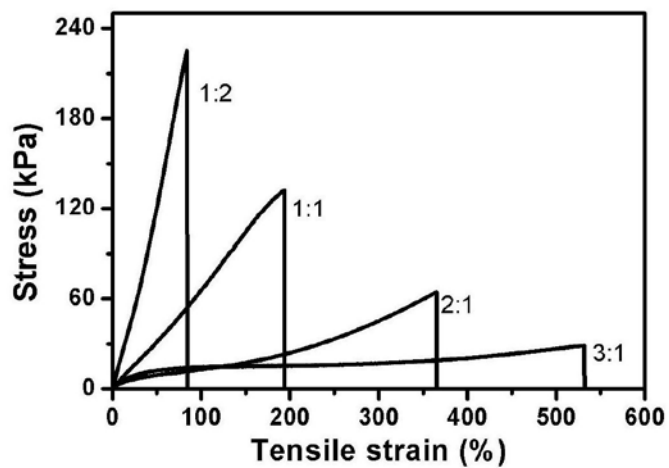


图6

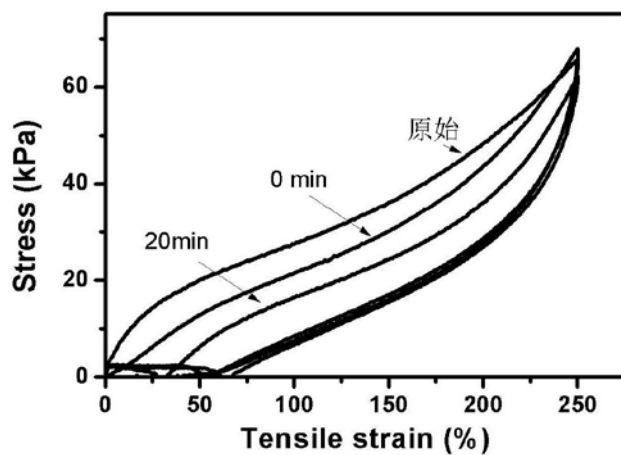


图7

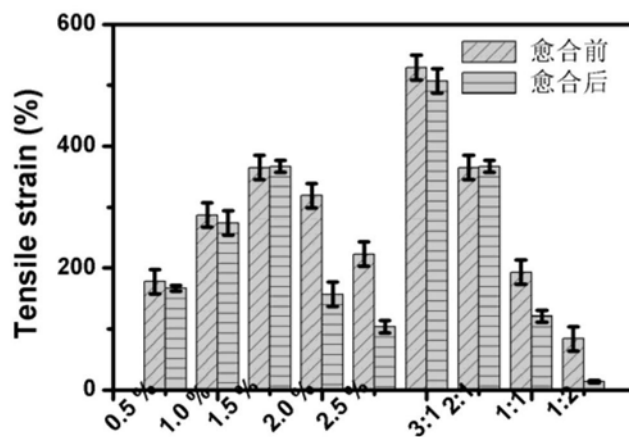


图8

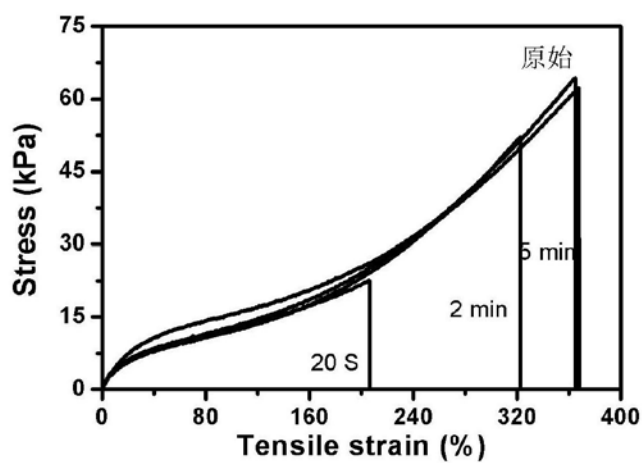


图9

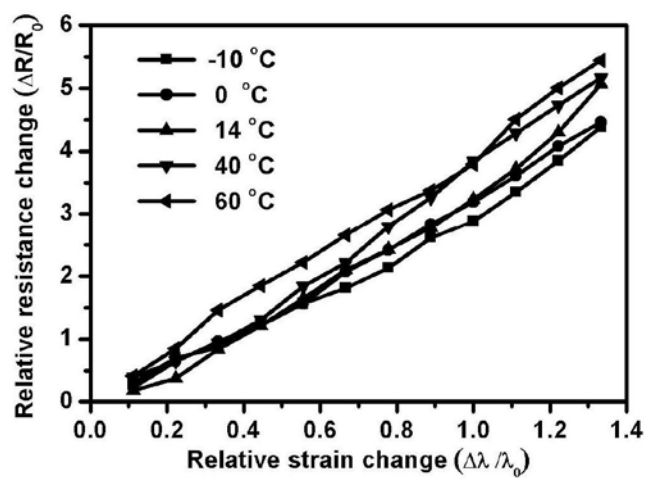


图10

专利名称(译)	耐低温自愈合水凝胶的制备方法及其应用		
公开(公告)号	CN110054856A	公开(公告)日	2019-07-26
申请号	CN201910322311.2	申请日	2019-04-22
[标]申请(专利权)人(译)	常州大学 江苏大学		
申请(专利权)人(译)	常州大学 江苏大学		
当前申请(专利权)人(译)	常州大学 江苏大学		
[标]发明人	袁宁一 戴胜平 丁建宁		
发明人	袁宁一 戴胜平 丁建宁		
IPC分类号	C08L29/04 C08K3/04 C08J3/24 G01B7/16 A61B5/00		
CPC分类号	A61B5/683 A61B2562/0261 C08J3/24 C08J2329/04 C08K3/042 C08K2201/001 G01B7/16		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种水凝胶，公开了一种耐低温自愈合水凝胶的制备方法及其应用，分别将聚乙烯醇粉末和硼砂在去离子水和乙二醇的氧化还原石墨烯混合溶液中加热搅拌至完全溶解形成均匀的PVA混合溶液和硼砂混合溶液；将等质量的硼砂混合溶液加入PVA混合溶液中，90℃下缓慢搅拌使其充分交联凝胶化；将凝胶化产物置于模具中压制成型，形成双重网状PVA-rGO/H₂O-Eg水凝胶。在-10-60℃范围内具有良好的稳定性和高的灵敏系数。本发明制备的耐低温自愈合水凝胶方法简单，原料广泛，具有优异的韧性、耐低温和自愈合的性质，可用于制备高灵敏性的电阻式应变传感器，在柔性机器人和智能穿戴等领域具有更加广阔的应用前景。

