



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110563969 A

(43)申请公布日 2019.12.13

(21)申请号 201910897805.3

G01N 27/04(2006.01)

(22)申请日 2019.09.23

A61B 5/11(2006.01)

(71)申请人 南京邮电大学

A61B 5/00(2006.01)

地址 225000 江苏省南京市亚东新城区文苑路9号

(72)发明人 杨文静 王文 汪联辉

(74)专利代理机构 南京苏科专利代理有限责任公司 32102

代理人 陈栋智

(51)Int.Cl.

C08J 3/075(2006.01)

C08L 79/02(2006.01)

C08L 29/04(2006.01)

C08G 73/02(2006.01)

G01N 3/08(2006.01)

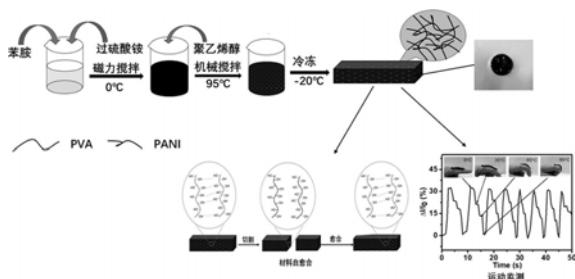
权利要求书2页 说明书4页 附图5页

(54)发明名称

自愈合导电水凝胶、其制备方法及其应用

(57)摘要

本发明公开了高分子材料技术领域一种自愈合导电水凝胶,通过将聚苯胺和聚乙烯醇两种材料采用一锅法制备得到,一锅法是指在低温条件下先合成聚苯胺预聚体,然后升温将聚乙烯醇颗粒进行溶解,再将两者在机械搅拌下混合均匀,最后经过冻融法获得材料,自愈合性能是材料在无外界刺激条件下可发生自修复从而实现材料的愈合,传感方面的应用是指依靠聚苯胺的导电性能以及聚乙烯醇的大孔结构,在受外界刺激发生变形时所引起电信号的变化,捕捉该变化的电信号从而实现运动监测,本发明将聚苯胺和聚乙烯醇两种常规材料应用到自愈合材料领域,实现材料的快速自愈合,并可对人体运动的进行实时监测。



1. 一种自愈合导电水凝胶，其特征在于，所述水凝胶由聚苯胺和聚乙烯醇合成，所述聚苯胺是采用常规低温化学氧化法合成的，即冰水浴条件下加入氧化剂过硫酸铵得到聚苯胺预聚体。

2. 一种自愈合导电水凝胶制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

步骤1：在低温条件下向容器中加入定量的稀盐酸和苯胺溶液，高速磁力搅拌混合溶液15~20 min；

步骤2：在上述步骤1中的混合溶液中加入氧化剂过硫酸铵，搅拌使其完全溶解，然后反应4~6 h；

步骤3：在上述步骤2中的混合溶液置于室温，待其恢复至室温；

步骤4：在上述步骤3中的混合溶液中加入PVA颗粒，再将其放置于油浴锅中在机械外力的搅拌下，将PVA颗粒完全溶解(20~30 min)，最后获得PANI/PVA混合溶液；

步骤5：将制得的混合溶液按照自己所需的形状定型，放入的冰箱中进行冷冻3~4 h，然后置于恒温箱陈化50~60 h，即可得到PANI/PVA自愈合导电水凝胶。

3. 根据权利要求2所述的自愈合导电水凝胶制备方法，其特征在于，所述自愈合水凝胶是采用冷冻-融化的方法制备得到，所述的PVA颗粒的重均分子量 $M_w=145000\text{ g/mol}$ 。

4. 根据权利要求2所述的自愈合导电水凝胶制备方法，其特征在于，上述步骤1中的稀盐酸的浓度可在0.5 ~1.5 mol/L选取，所占至整个体系的质量分数为80%；低温环境是指在冰水浴条件下；磁力搅拌速度为300 rad/min。

5. 根据权利要求2所述的自愈合导电水凝胶制备方法，其特征在于，上述步骤2中过硫酸铵和苯胺的物质的量比可在1:1~2:1选取。

6. 根据权利要求2所述的自愈合导电水凝胶制备方法，其特征在于，上述步骤4中机械搅拌可先低速，防止PVA颗粒部分粘附于反应器上方没法溶解，再中速150 rad/min搅拌溶解即可。

7. 根据权利要求2所述的自愈合导电水凝胶制备方法，其特征在于，上述步骤5中低温冰箱冷冻温度是-18℃，恒温箱温度是25℃。

8. 如权利1要求所述自愈合导电水凝胶的自愈合效率测试方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤1：将规格为长40 mm，宽和厚都是6 mm的长方体形状的水凝胶从最小横截面(6mm*6mm)切开成两部分，然后将两部分水凝胶断裂面接触贴合挤压一下，静止3 min；

步骤2：对愈合后的水凝胶进行机械性能拉伸测试，计算得到愈合效率；愈合效率计算方法如下：愈合效率=水凝胶愈合后拉伸模量/水凝胶初始拉伸模量×100%。

9. 如权利1要求所述自愈合导电水凝胶的电导率测试方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤1：将规格为长40 mm，宽和厚都是6 mm的长方体的水凝胶按照10 mm的间隔标记成四段，再以10 mm、20 mm、30 mm、40 mm的间隔分别测试材料的电阻，做以统计；

步骤2：对步骤1所统计的数据进行分析，根据不同测试距离下所对应的电阻可绘制得到长度L对电阻R的关系图，然后根据公式 $R/L=1/(\sigma*A)$ 可求得 σ ，其中，A是截面积， σ 电导率，本实验中是6 mm*6 mm。

10. 如权利1要求所述自愈合导电水凝胶的人体运动监测测试方法，其特征在于，包括

以下步骤：

步骤1：将规格为长40 mm，宽和厚都是6 mm的长方体的水凝胶两端外接电路连接于电化学工作站中形成闭合回路，水凝胶充当部分导线作用，然后将水凝胶贴敷于运动关节处；

步骤2：设定电化学工作站的工作电压，以及工作模式I-t曲线进行测试，根据关节运动发生电阻变化，将其转换为电流变化，从而实现对人体的运动监测。

自愈合导电水凝胶、其制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水凝胶,具体的说是一种自愈合导电水凝胶,属于高分子材料技术领域。

背景技术

[0002] 21世纪,最大的两个关注点是环境与健康。环境是赖以生存的基础,健康是赖以生存的资本,就健康而言,我们的身体对于疾病的感知都是发病之后才存在的,我们人本身无法对其进行一个准确的评估,但我们可以借助一些外界的监测设备进行评估,从而然我们对自身健康具有一个很好的掌控。就目前而言,最值得推广的是电子皮肤、运动传感器。

[0003] 而往往电子皮肤、运动传感器在使用过程中容易被磨损,甚至发生一些不可修复的破坏,这致使传感器的使用受到极大的限制,怎样去解决这些不可修复的破坏成为了关键,而自愈合导电水凝胶的出现给予了传感器新的曙光,自愈合水凝胶的自愈合能力可以修复了这些破坏,从而增强了传感器的耐用性。McKee 等(Adv. Funct. Mater. 2014, 24, 2706)通过主客体相互作用制备了一种纳米复合水凝胶并具有优异的自愈合性能(自愈合时间小于10 s)。Mohammad Ali Darabi等(Adv. Mater. 2017, 29, 1700533)制备了一种具备良好自愈合性质同时可实现3D打印的导电水凝胶(自愈合时间约60 s)。

[0004] 聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol) (简称PVA)是一种多羟基聚合物,羟基之间容易形成氢键,其内部可逆氢键的相互作用可以为材料提供自修复的能力,但本身是一种绝缘材料;聚苯胺(Polyaniline) (简称PANI)分子链中的P电子共轭结构,使得材料具备良好的导电性,而且聚苯胺还具有好的光热转换,且反应条件温和的优点,将其掺杂在PVA中,获得一种自愈合导电水凝胶。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种自愈合导电水凝胶、其制备方法及其测试方法,引入了导电高分子聚苯胺,在利用聚乙烯醇水凝胶良好的自愈合性质的同时赋予材料优良的电性能,聚苯胺的掺杂同时也对聚乙烯醇水凝胶的愈合性能得到巨大的提升,本发明愈合效率已然达到60%;同时聚苯胺的掺杂并未改变聚乙烯水凝胶的大孔结构,这为实现运动监测提供了可能,在后续的实验证明确实如此,实现了人体运动的监测。

[0006] 本发明的目的是这样实现的:一种自愈合导电水凝胶,所述水凝胶由聚苯胺和聚乙烯醇合成,所述聚苯胺是采用常规低温化学氧化法合成的,即冰水浴条件下加入氧化剂过硫酸铵得到聚苯胺预聚体。

[0007] 一种自愈合导电水凝胶制备方法,包括如下步骤:

步骤1:在低温条件下向容器中加入定量的稀盐酸和苯胺溶液,高速磁力搅拌混合溶液15~20 min;

步骤2:在上述步骤1中的混合溶液中加入氧化剂过硫酸铵,搅拌使其完全溶解,然后反应4~6 h;

步骤3:在上述步骤2中的混合溶液置于室温,待其恢复至室温;

步骤4:在上述步骤3中的混合溶液中加入PVA颗粒,再将其放置于油浴锅中在机械外力的搅拌下,将PVA颗粒完全溶解(20~30 min),最后获得PANI/PVA混合溶液;

步骤5:将制得的混合溶液按照自己所需的形状定型,放入的冰箱中进行冷冻3~4 h,然后置于恒温箱陈化50~60 h,即可得到PANI/PVA自愈合导电水凝胶。

[0008] 作为本发明的进一步限定,所述自愈合水凝胶是采用冷冻-融化的方法制备得到,所述的PVA颗粒的重均分子量 $M_w=145000$ g/mol。

[0009] 作为本发明的进一步限定,上述步骤1中的稀盐酸的浓度可在0.5 ~1.5 mol/L选取,所占至整个体系的质量分数为80%;低温环境是指在冰水浴条件下;磁力搅拌速度为300 rad/min。

[0010] 作为本发明的进一步限定,上述步骤2中过硫酸铵和苯胺的物质的量比可在1:1~2:1选取。

[0011] 作为本发明的进一步限定,上述步骤4中机械搅拌可先低速,防止PVA颗粒部分粘附于反应器上方没法溶解,再中速150 rad/min搅拌溶解即可。

[0012] 作为本发明的进一步限定,上述步骤5中低温冰箱冷冻温度是-18℃,恒温箱温度是25℃。

[0013] 一种自愈合导电水凝胶的自愈合效率测试方法,包括以下步骤:

步骤1:将规格为长40 mm,宽和厚都是6 mm的长方体形状的水凝胶从最小横截面(6mm*6mm)切开成两部分,然后将两部分水凝胶断裂面接触贴合挤压一下,静止3 min;

步骤2:对愈合后的水凝胶进行机械性能拉伸测试,计算得到愈合效率;愈合效率计算方法如下:愈合效率=水凝胶愈合后拉伸模量/水凝胶初始拉伸模量×100%。

[0014] 一种自愈合导电水凝胶的电导率测试方法,包括以下步骤:

步骤1:将规格为长40 mm,宽和厚都是6 mm的长方体的水凝胶按照10 mm的间隔标记成四段,再以10 mm、20 mm、30 mm、40 mm的间隔分别测试材料的电阻,做以统计;

步骤2:对步骤1所统计的数据进行分析,根据不同测试距离下所对应的电阻可绘制得到长度L对电阻R的关系图,然后根据公式 $R/L=1/(\sigma \cdot A)$ 可求得 σ ,其中,A是截面积, σ 电导率,本实验中是6 mm*6 mm。

[0015] 一种自愈合导电水凝胶的人体运动监测测试方法,包括以下步骤:

步骤1:将规格为长40 mm,宽和厚都是6 mm的长方体的水凝胶两端外接电路连接于电化学工作站中形成闭合回路,水凝胶充当部分导线作用,然后将水凝胶贴敷于运动关节处;

步骤2:设定电化学工作站的工作电压,以及工作模式I-t曲线进行测试,根据关节运动发生电阻变化,将其转换为电流变化,从而实现对人体的运动监测。

[0016] 本发明采用以上技术方案与现有技术相比,具有以下技术效果:本发明具备良好的导电性能和自愈合性质;通过简单的机械搅拌将聚苯胺预聚体和聚乙烯醇均匀混合在一起,让材料在维持聚乙烯醇良好愈合性质不变的基础上使得材料具备聚苯胺的导电性能,同时所制备的材料可以实现人体运动监测;聚苯胺的导电性能源于分子链中的P电子共轭结构,随分子链中P电子体系的扩大,P成键态和P*反键态分别形成价带和导带,非定域的P电子共轭结构经过掺杂可形成P型和N型导电态,从而使聚苯胺具有良好的导电性;而聚乙烯醇内部存在大量羟基,羟基之间易形成氢键,聚乙烯醇在氢键作用下发生交联最终获得

PANI/PVA导电水凝胶,这些可逆的氢键为材料提供了自修复的能力,而材料本身又是大孔状结构,受外界刺激易发生变形,从而致使材料电性能发生变化,最终实现人体运动的监测;同时,本发明具有很好的愈合效率,高达82.3%;本发明材料结构设计简单,制备简单易操作,来源广泛、成本低廉;本发明所运用的材料具备良好的电性能,可实现人体运动监测,为人类的健康检测提供一种方法,在传感领域具有很好的应用前景。

附图说明

- [0017] 图1为本发明的结构和合成示意图。
- [0018] 图2为本发明的实施例1中纯PVA水凝胶和PANI/PVA水凝胶的扫描电子显微镜图片。
- [0019] 图3为本发明的实例例1中苯胺掺杂对于材料机械性能的影响。
- [0020] 图4为本发明的实施例1中苯胺浓度对于材料导电性能的影响测试。
- [0021] 图5为本发明的实施例1中材料愈合图和愈合效率测试数据。
- [0022] 图6为本发明的实施例1中PANI/PVA自愈合导电水凝胶所实现的人体运动监测。

具体实施方式

- [0023] 下面结合附图对本发明的技术方案做进一步的详细说明:

本实施例提供一种自愈合导电水凝胶,所述高分子水凝胶由最常见的聚乙烯醇和聚苯胺通过一锅法制备,采用常见聚乙烯醇水凝胶制备所使用的冻融法而获得最终的愈合导电水凝胶。附图1为本发明所述自愈合导电水凝胶的结构和合成示意图。

[0024] 人体运动监测主要依靠聚苯胺的导电性能以及聚乙烯醇的大孔结构,在受外界刺激发生变形时所引起电信号的变化,捕捉该变化的电信号从而实现运动监测,附图2为本发明所述自愈合导电水凝胶与纯聚乙烯醇水凝胶的扫描电子显微镜图(SEM),从图中可以看出,聚苯胺的掺杂并没有改变原本聚乙烯醇水凝胶的大孔结构。

[0025] 本实施例提供一种自愈合导电水凝胶的制备及验证自愈合性能的方法,另外还有有关运动监测的测试。

- [0026] 自愈合导电水凝胶制备包含以下步骤:

步骤1:在冰水浴条件下向容器中加入定量的稀盐酸(0.5~1.5 mol/L,所占至整个体系的质量分数为80%)和苯胺溶液,高速磁力(300 rad/min,中高速即可)搅拌混合溶液15~20 min;

步骤2:在上述步骤1中的混合溶液中加入氧化剂过硫酸铵(硫酸铵和苯胺的物质的量比是1:1~2:1),搅拌使其完全溶解,然后反应4~6 h;

步骤3:在上述步骤2中的混合溶液置于室温,待其恢复至室温;

步骤4:在上述步骤3中的混合溶液中加入PVA颗粒($M_w=145000 \text{ g/mol}$),再将其放置于95℃的油浴锅中在机械外力的搅拌下(150 rad/min,中低速即可),将PVA颗粒完全溶解(20~30 min),最后获得PANI/PVA混合溶液;

步骤5:将制得的混合溶液按照自己所需的形状定型,放入的-18℃的冰箱中进行冷冻4~6 h,然后置于25℃恒温箱成化50~60 h,即可得到PANI/PVA自愈合导电水凝胶。

- [0027] 电导率测试,包含以下步骤:

步骤1: 将规格为长40 mm, 宽和厚都是6 mm的长方体的水凝胶按照10 mm的间隔标记成四段, 再以10 mm、20 mm、30 mm、40 mm的间隔分别测试材料的电阻, 做以统计;

步骤2: 对步骤1所统计的数据进行分析, 根据不同测试距离下所对应的电阻可绘制得到长度L对电阻R的关系图, 然后根据公式 $R/L=1/(\sigma*A)$ (其中A是截面积, σ 电导率, 本实验中是6 mm*6 mm) 可求得 σ 。

[0028] 自愈合效率的测试, 包含以下步骤:

步骤1: 将规格为长40 mm, 宽和厚都是6 mm的长方体形状的水凝胶从最小横截面

(6 mm*6 mm) 切开成两部分, 然后将两部分水凝胶断裂面接触贴合挤压一下, 静止3 min;

步骤2: 对愈合后的水凝胶进行机械性能拉伸测试, 计算得到愈合效率; 愈合效率计算方法如下: 愈合效率=水凝胶愈合后拉伸模量/水凝胶初始拉伸模量×100%。

[0029] 另外, 自愈合时间的选取视自身情况而定, 本发明中分别做了3 min(最佳), 1 h, 6 h。

[0030] 实现的人体运动监测测试, 包含以下步骤:

步骤1: 将规格为长40 mm, 宽和厚都是6 mm的长方体的水凝胶两端外接电路连接于电化学工作站中形成闭合回路, 水凝胶充当部分导线作用, 然后将水凝胶贴敷于运动关节处(例如手指);

步骤2: 设定电化学工作站的工作电压2V(按自身需要而定), 以及工作模式I-t曲线进行测试, 根据关节运动发生电阻变化, 将其转换为电流变化, 从而实现对人体的运动监测。

[0031] 所有的测试结果表明, 本发明所涉及的自愈合导电水凝胶具备良好的导电性能(图4), 好的自愈合性质(图5)以及可以实现人体的运动监测(图6)。材料制备过程操作简便, 成本低廉, 节约能源, 利于大规模推广研究。此外, 对于研究自愈合导电水凝胶在传感器领域有着重要意义。

[0032] 以上所述, 仅为本发明中的具体实施方式, 但本发明的保护范围并不局限于此, 任何熟悉该技术的人在本发明所揭露的技术范围内, 可理解想到的变换或替换, 都应涵盖在本发明的包含范围之内, 因此, 本发明的保护范围应该以权利要求书的保护范围为准。

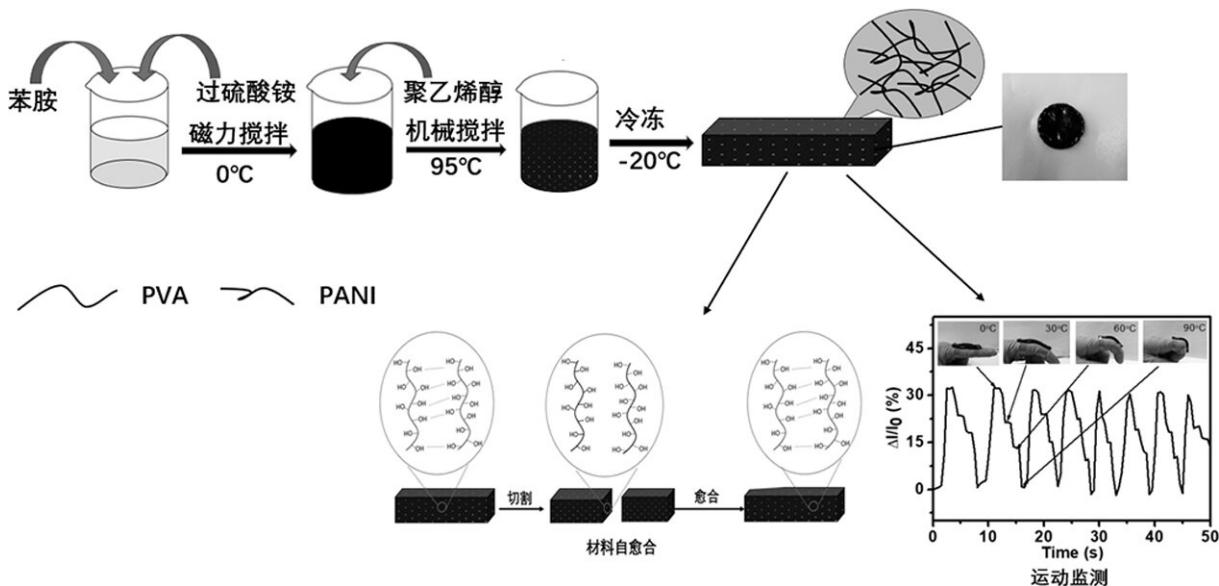


图 1

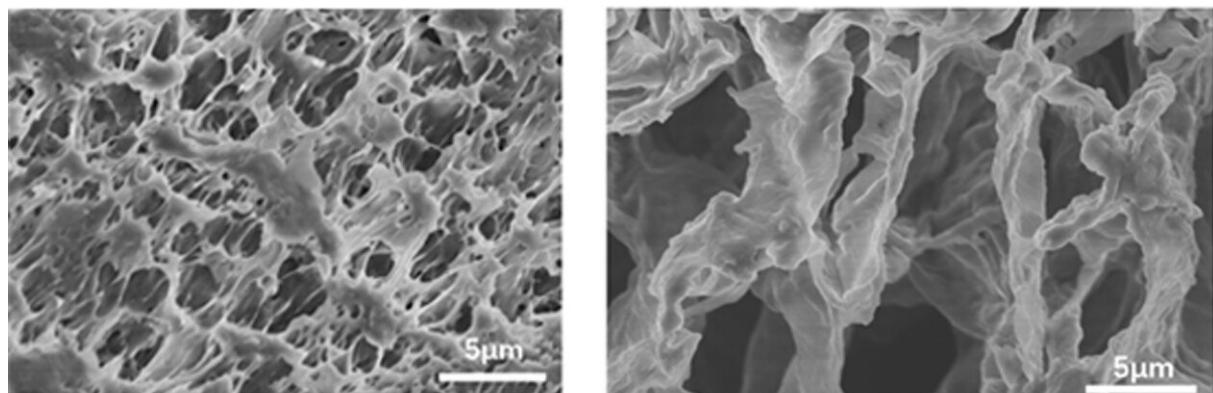


图 2

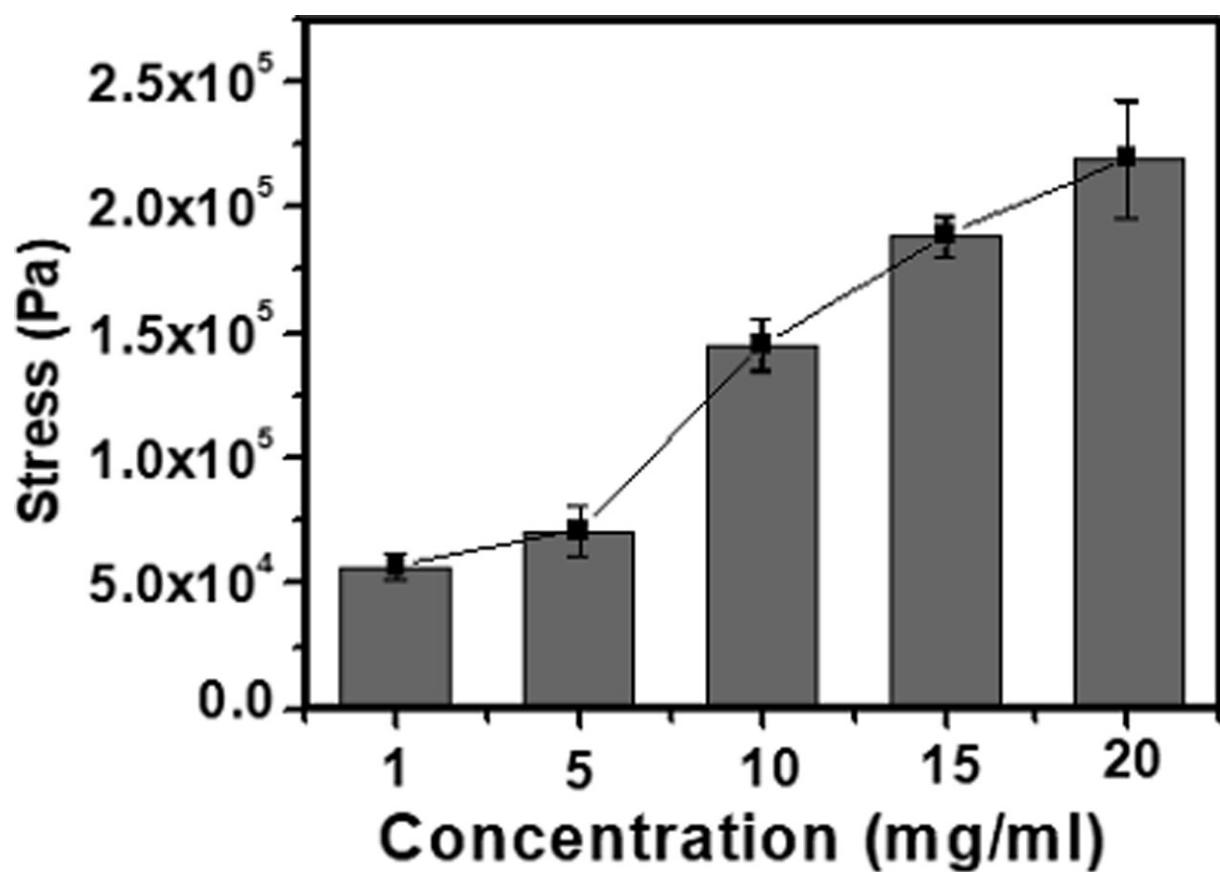


图 3

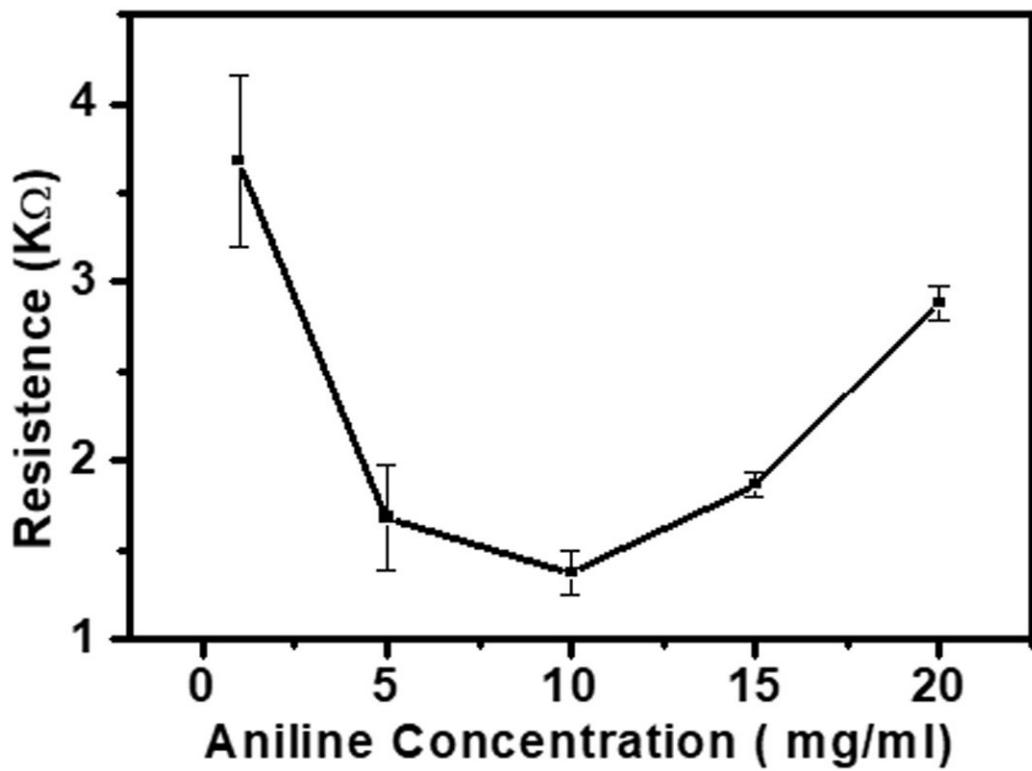


图 4

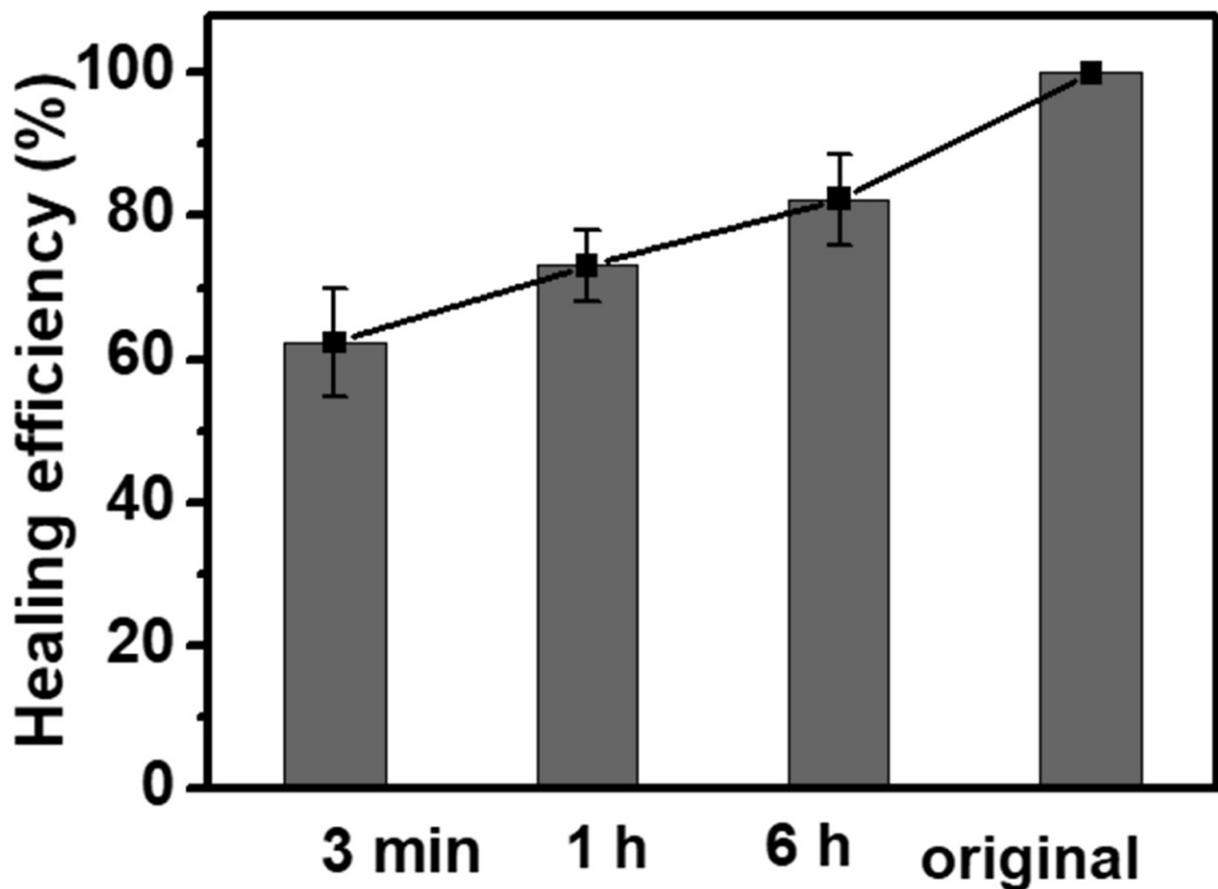
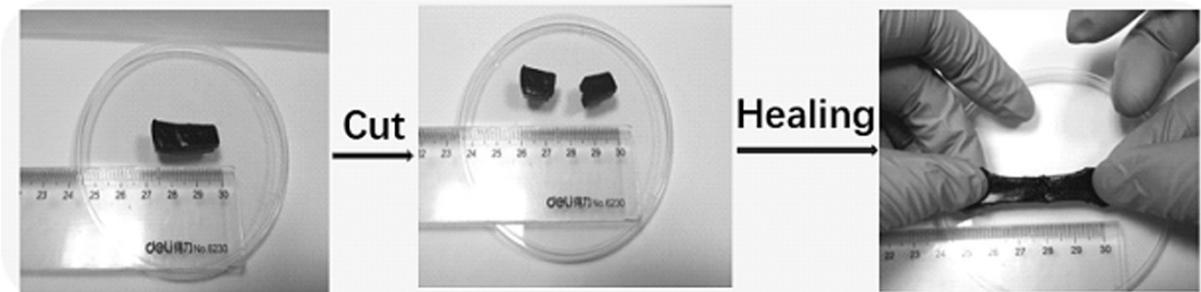


图 5

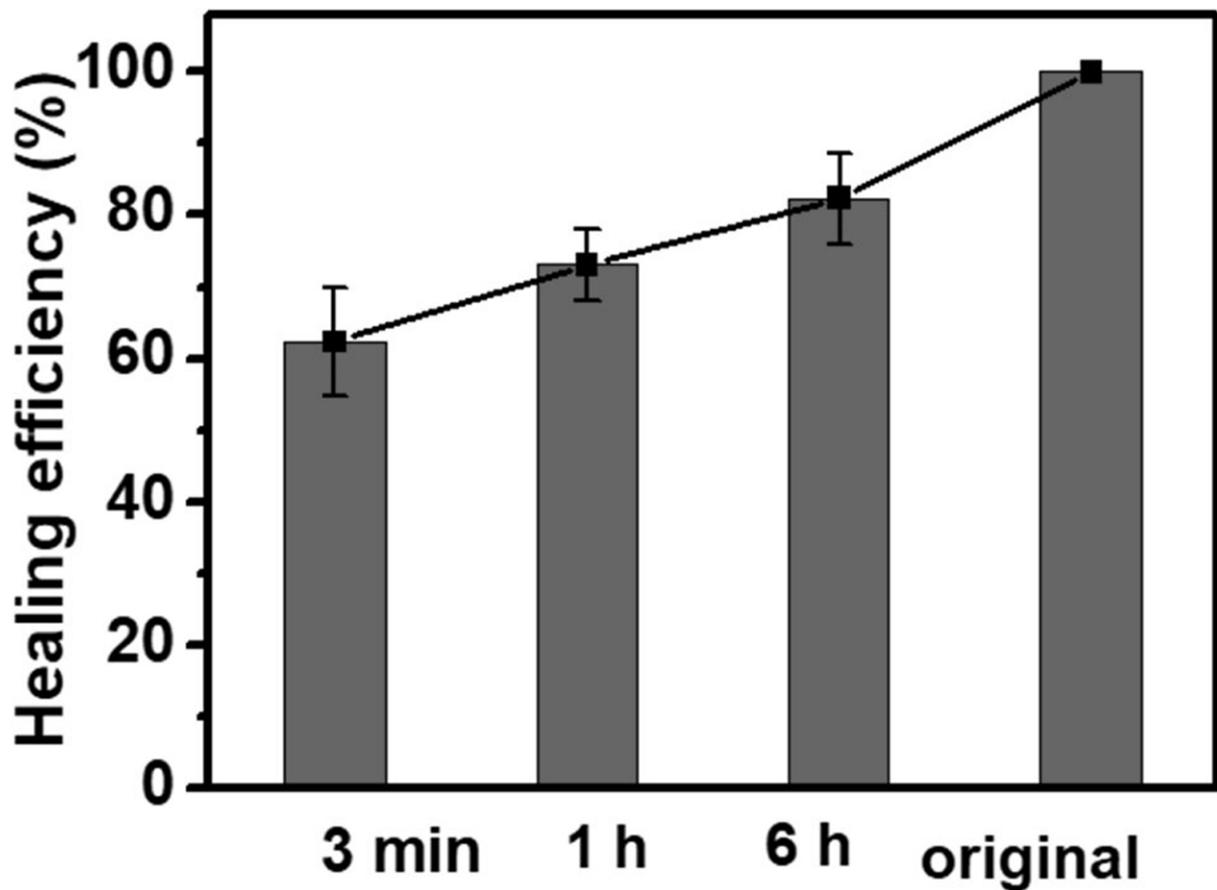


图 6

专利名称(译)	自愈合导电水凝胶、其制备方法及其应用		
公开(公告)号	CN110563969A	公开(公告)日	2019-12-13
申请号	CN201910897805.3	申请日	2019-09-23
[标]申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
当前申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
[标]发明人	杨文静 王文 汪联辉		
发明人	杨文静 王文 汪联辉		
IPC分类号	C08J3/075 C08L79/02 C08L29/04 C08G73/02 G01N3/08 G01N27/04 A61B5/11 A61B5/00		
CPC分类号	A61B5/1118 A61B5/6802 C08G73/0266 C08J3/075 C08J2329/04 C08J2379/02 G01N3/08 G01N27/041 G01N2203/0017		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明公开了一种自愈合导电水凝胶，通过将聚苯胺和聚乙烯醇两种材料采用一锅法制备得到，一锅法是指在低温条件下先合成聚苯胺预聚体，然后升温将聚乙烯醇颗粒进行溶解，再将两者在机械搅拌下混合均匀，最后经过冻融法获得材料，自愈合性能是材料在无外界刺激条件下可发生自修复从而实现材料的愈合，传感方面的应用是指依靠聚苯胺的导电性能以及聚乙烯醇的大孔结构，在受外界刺激发生变形时所引起电信号的变化，捕捉该变化的电信号从而实现运动监测，本发明将聚苯胺和聚乙烯醇两种常规材料应用到自愈合材料领域，实现材料的快速自愈合，并可对人体运动的进行实时监测。

