



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114805858 B

(45) 授权公告日 2024.05.28

(21) 申请号 202210581114.4

C08K 3/28 (2006.01)

(22) 申请日 2022.05.25

C08K 9/04 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114805858 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2022.07.29

CN 104140504 A, 2014.11.12

CN 103380153 A, 2013.10.30

(73) 专利权人 浙江农林大学

CN 109400779 A, 2019.03.01

CN 112679755 A, 2021.04.20

地址 311300 浙江省杭州市临安区武肃街
666号

CN 113121759 A, 2021.07.16

CN 113201151 A, 2021.08.03

(72) 发明人 厉世能 曾子凡 姜柏羽 何潇枫
许智超 毛鹏飞

CN 113278188 A, 2021.08.20

WO 2021258725 A1, 2021.12.30

(74) 专利代理机构 北京慕达星云知识产权代理
事务所(特殊普通合伙)
11465

Shi-Neng Li et al..Environmentally stable, mechanically flexible, self-adhesive, and electrically conductive Ti3C2TX MXene hydrogels for wide-temperature strain sensing.《Nano Energy》.2021,摘要、实验部分2.2-2.3节、结果讨论部分、附图1. (续)

专利代理师 符继超

审查员 梁俊实

(51) Int. Cl.

C08J 3/075 (2006.01)

C08L 51/08 (2006.01)

C08F 283/12 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/20 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页 附图3页

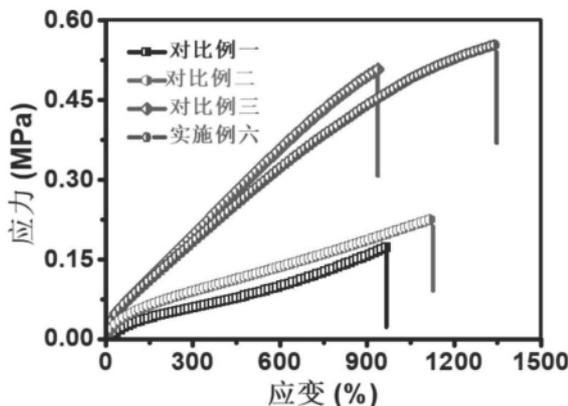
(54) 发明名称

一种宽温强韧导电复合水凝胶及其制备方法与应用

优异的自粘附性、良好的应变-导电响应以及耐
高低温特性,适于市面推广与应用。

(57) 摘要

本发明公开了一种宽温强韧导电复合水凝胶及其制备方法与应用,属于高分子材料领域。通过将单体、引发剂、多元醇、金属离子、硅基交联剂(含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷)与纳米木质素原位修饰过渡金属碳/氮化物(L-MXene)混合均匀,置于室温下利用体系自身的双催化效应引发自由基聚合反应,在较短时间(<900s)内制备得到一种多功能导电复合水凝胶。本发明制备所得的复合水凝胶不仅拥有快速且可调控的凝胶化能力,还具有出色的力学性能、



CN 114805858 B

[接上页]

(56) 对比文件

Guihua Yan et al..Catechol-based all-wood hydrogels with anisotropic, tough,

and flexible properties for highly sensitive pressure sensing.《Chemical Engineering Journal》.2021,摘要、2.3节、结果讨论部分、附图1.

1. 一种宽温强韧导电复合水凝胶的制备方法,其特征在于,所述方法具体步骤包括:

1) 按重量计,在室温下将5~30份丙烯酸类单体、5~25份多元醇、0.2~2份金属离子和0.01~0.5份纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物加入到容器中,随后加入10~150份溶剂混合形成均匀溶液;

2) 在室温条件下,向步骤1)所得溶液中加入0.1~2份同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷和0.01~0.5份引发剂,搅拌均匀,随后将其在室温下静置一段时间,以最终制备得到所述宽温强韧导电复合水凝胶;

所述纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物的制备方法如下:

按质量比,将0.1~2份木质素加入20~400份的有机溶剂中,搅拌形成木质素有机溶液;随后缓慢加入0.05~6份浓度为0.05~5g/ml的二维过渡金属碳/氮化物水溶液并持续搅拌;待滴加完成后,在室温下继续搅拌至有机溶剂挥发完毕,最终得到纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物;

所述多元醇至少为乙二醇、丙三醇、山梨醇、丁二醇、木糖醇中的一种,所述金属离子至少为 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Eu^{3+} 中的一种;

所述丙烯酸类单体为丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯或甲基丙烯酸甲酯;

所述的同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷的制备方法如下:

按摩尔比,将10份含乙烯基的三烷氧基硅烷、10~15份含烷基的三烷氧基硅烷与15~25份蒸馏水混合均匀,并加入20~70份溶剂无水乙醇,再在搅拌条件下缓慢滴加催化剂;待滴加完毕后升温至30~65℃,反应1~8小时,随后真空干燥得到同时含乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷。

2. 根据权利要求1所述的一种宽温强韧导电复合水凝胶的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂至少为四氢呋喃、乙醇、乙腈、氯仿、乙醚、丙酮中的一种;所述木质素至少为紫丁香基木质素、愈疮木基木质素、对-羟基苯基木质素中的一种;且所述过渡金属碳/氮化物按路易斯酸刻蚀法制备得到。

3. 根据权利要求1所述的一种宽温强韧导电复合水凝胶的制备方法,其特征在于,所述引发剂至少为过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠中的一种。

4. 根据权利要求1所述的一种宽温强韧导电复合水凝胶的制备方法,其特征在于,所述催化剂为乙酸、盐酸、硫酸或对甲苯磺酸。

5. 根据权利要求4所述的一种宽温强韧导电复合水凝胶的制备方法,其特征在于,所述含乙烯基的三烷氧基硅烷至少为 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷中的一种;所述含烷基的三烷氧基硅烷至少为甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、*n*-丙基三乙氧基硅烷中的一种。

6. 一种如权利要求1所述方法制备得到的宽温强韧导电复合水凝胶。

7. 一种如权利要求1所述方法制备或如权利要求6所述的宽温强韧导电复合水凝胶在可穿戴电子设备中的应用。

一种宽温强韧导电复合水凝胶及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,具体涉及一种宽温强韧导电复合水凝胶的制备方法。

背景技术

[0002] 作为一类新型高分子“软材料”,水凝胶材料因其高的机械柔顺性、类软组织结构以及出色的多功能等特点,在生物医药、组织工程、电子皮肤以及可穿戴电子设备等高精尖领域。不过,传统热引发聚合冗长(几小时至几十小时反应时间)且复杂的制备过程严重限制了水凝胶材料在相关领域中的进一步应用。为此,研究人员利用光引发体系或构建聚合物网络内的强相互作用的方法与策略来实现水凝胶的快速制备。Wang等人通过在壳聚糖链上接枝引入双键基团赋予了其光交联能力,使其在短时间紫外光辐照后能够实现快速凝胶(~30s)且具有良好的药物释放能力。公开号为CN112661982A的专利说明书公开了一种透明质酸-氧化石墨烯复合水凝胶的制备方法,其将甲基纤维素和透明质酸混合,并引入氧化石墨烯作为增强填料,在一定温度下能够实现快速凝胶。但复杂的原料制备工艺、加工设备的高要求(紫外或辐照设备)以及额外能量的需求(光能或热能)增加了材料的加工难度与成本且,这不仅影响其性能的提升而且大大限制了应用领域的拓展与开发。

[0003] 为此,研究人员通过在凝胶体系中引入可逆氧化还原反应,在无外加能量场的情况下赋予其以快速凝胶化的能力。Lu等人通过建立儿茶酚类分子/金属离子动态催化体系,诱导大量自由基产生实现了复合材料的室温快速凝胶化(~5s)。同样的,yang等人基于单宁酸/金属离子体系快速制备了纤维素纳米晶增强聚丙烯酰胺复合水凝胶,所得水凝胶展现出优异的导电传感性能及在柔性传感器中的应用潜力。但需要指出的是,上述凝胶依然存在1)凝胶化时间可控性差,应用过程时操作灵活性受限;2)所得材料的性能参数间存在失衡现象,尤其是力学与功能特性如导电性间难以兼顾,这不利于其在传感监测领域中的应用;3)缺乏应对复杂使役环境的能力如高低温,难以满足实际应用中长期使用周期的需求。

[0004] 综上所述,目前水凝胶材料在快速凝胶化及多功能化研究方面虽取得了不俗的进展,但依然存在凝胶化时间可控性弱及性能参数间失衡(力学与功能特性)等问题,这极大地限制其进一步应用与发展。

[0005] 因此,如何同时实现快速凝胶化与多功能一体化是先进水凝胶领域中亟待解决的研究热点和难点之一。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明的目的是针对现有技术中存在的问题,提供一种宽温强韧导电复合水凝胶及其制备方法。

[0007] 为了实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0008] 一种宽温强韧导电复合水凝胶的制备方法,所述方法具体步骤包括:

[0009] 1) 按重量计,在室温下将5~30份丙烯酸类单体、5~25份多元醇、0.2~2份金属离子和0.01~0.5份纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物加入到容器中,随后加入10~150份溶剂混合形成均匀溶液;

[0010] 2) 在室温条件下,向步骤1)所得溶液中加入0.1~2份同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷和0.01~0.5份引发剂,搅拌均匀,随后将其在室温下放置10s~900s,以最终制备得到所述宽温强韧导电复合水凝胶。

[0011] 优选的,所述丙烯酸类单体为丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯或甲基丙烯酸甲酯。本发明所采用的单体反应活性高,价廉易得。

[0012] 进一步优选的,所述的同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷的制备方法为:按摩尔比,将10份含乙烯基的三烷氧基硅烷、10~15份含烷基的三烷氧基硅烷与15~25份蒸馏水混合均匀,并加入20~70份溶剂无水乙醇,再在搅拌条件下缓慢滴加催化剂;待滴加完毕后升温至30~65℃,反应1~8小时,随后真空干燥得到同时含乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷;其中,所述催化剂为乙酸、盐酸、硫酸或对甲苯磺酸。

[0013] 上述制备方法中,利用硅烷偶联剂的酸催化水解缩合反应可以合成双官能团(乙烯基和烷基)的超支化聚硅氧烷,该合成方法反应条件温、简单易行且能调控基团比例;将其作为交联剂能与聚合物链及纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物同时形成多重作用(共价键和氢键),起到增强聚合网络结构的作用。

[0014] 进一步的,所述含乙烯基的三烷氧基硅烷至少为 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷中的一种;所述含烷基的三烷氧基硅烷至少为甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、*n*-丙基三乙氧基硅烷中的一种。

[0015] 优选的,所述纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物的制备方法为:按质量比,将0.1~2份数木质素加入20~400份的有机溶剂中,搅拌形成木质素有机溶液;随后缓慢加入0.05~6份浓度为0.05~5g/ml的二维过渡金属碳/氮化物水溶液并持续搅拌;;待滴加完成后,在室温下继续搅拌至有机溶剂挥发完毕,最终得到纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物;其中,所述有机溶剂至少为四氢呋喃、乙醇、乙腈、氯仿、乙醚、丙酮中的一种;所述木质素至少为紫丁香基木质素、愈疮木基木质素、对-羟基苯基木质素中的一种;且所述过渡金属碳/氮化物按路易斯酸刻蚀法制备得到。

[0016] 上述制备方法中,利用木质素溶剂自组装形成纳米颗粒对过渡金属碳/氮化物进行原位表面改性,目的如下:

[0017] 一) 是为了提高过渡金属碳/氮化物在水溶液中的分散稳定性从而获得均匀的混合体系,保证其二维纳米材料的增强作用得以充分发挥;

[0018] 二) 是将邻苯二酚基团引入到纳米材料表面,与金属离子间形成可逆氧化还原,配合过渡金属碳/氮化物特有的催化效应构筑双催化体系,实现快速凝胶化;

[0019] 三) 是邻苯二酚结构的存在还能与各种基材表面的活性基团发生化学键合作用,在无胶带辅助条件下实现出色的自粘接性能。

[0020] 优选的,所述引发剂至少为过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠中的一种;所述多元醇至少为乙二醇、丙三醇、山梨醇、丁二醇、木糖醇中的一种,所述金属离子至少为 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、

Sn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Eu^{3+} 中的一种。

[0021] 上述制备方法中,多元醇的引入一方面能在聚合物链间及聚合物链与过渡金属碳/氮化物间形成氢键作用,加强聚合物网络整体性,从而提升其力学性质;另一方面,多元醇还能增强水分子间的相互关联,赋予水凝胶以出色的耐高低温性;而金属离子的引入不仅能够与聚合物网络形成强的离子配位作用,还能实现导电性能的大幅提升,以此获得高导电性能的复合水凝胶。

[0022] 本发明公开制备的多功能复合水凝胶不仅具备快速且可控的凝胶化能力(5s~900s)、力学性能优异且均衡(拉伸强度:0.55MPa,断裂能: $4.5\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$)还具有宽的应变导电响应性能(响应形变范围0-1200%)、宽温适用(-25℃~80℃)和自粘附性能,适于市面推广与应用。

[0023] 且,本发明还同时保护由上述方法制备的宽温强韧导电复合水凝胶,所述导电复合水凝胶是一种宽温强韧导电复合水凝胶。

[0024] 本发明的另一目的是提供一种由上述方法制备的宽温强韧导电复合水凝胶在可穿戴电子设备领域中具有潜在的应用,如监测人体肢体运动。

[0025] 经由上述的技术方案可知,与现有技术相比,本发明提供了一种宽温强韧导电复合水凝胶及其制备方法与应用,具有如下优异效果:

[0026] 1) 本发明通过将单体、引发剂、多元醇、金属离子、硅基交联剂(含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷)与纳米木质素原位修饰过渡金属碳/氮化物(L-MXene)混合均匀,置于室温下利用体系自身的双催化效应引发自由基聚合反应,在较短时间(<900s)内制备得到一种多功能导电复合水凝胶。

[0027] 2) 本发明通过金属离子与木质素所带邻苯二酚间形成的可逆氧化还原反应结合MXene特有的自催化热效应诱导引发剂分子分解形成大量自由基,实现自由基聚合的快速发生从而形成三维聚合物网络结构。金属离子与MXene能赋予水凝胶导电特性,多元醇的保水功能使其具备耐高低温性,木质素中的邻苯二酚能与不同基材形成强的相互作用赋予水凝胶材料以自粘附性能。同时,多重相互作用结合纳米增强效应能增强聚合网络结构从而提升力学性能,最终得到多功能一体化复合水凝胶。

[0028] 3) 本发明制备所得的复合水凝胶不仅拥有快速且可调控的凝胶化能力,还具有出色的力学性能、优异的自粘附性、良好的应变-导电响应以及耐高低温特性,适于市面推广与应用。

附图说明

[0029] 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,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

[0030] 图1为实施例六合成的宽温强韧导电复合水凝胶的快速凝胶化过程照片。

[0031] 图2为对比例一、对比例二、对比例三和实施例六合成水凝胶的应力-应变曲线。

[0032] 图3为实施例六合成的宽温强韧导电复合水凝胶拉伸、压缩、弯曲和打结照片。

[0033] 图4为实施例六合成的宽温强韧导电复合水凝胶监测肢体关节的应用示意图。

[0034] 图5为实施例六合成的宽温强韧导电复合水凝胶在高低温条件下的宏观形貌照片。

[0035] 图6为实施例六合成的宽温强韧导电复合水凝胶循环拉伸形变下LED灯泡亮度变化演示照片。

具体实施方式

[0036] 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。

[0037] 本发明实施例公开了一种宽温强韧导电复合水凝胶的制备方法。

[0038] 为更好地理解本发明,下面通过以下实施例对本发明作进一步具体的阐述,但不可理解为对本发明的限定,对于本领域的技术人员根据上述发明内容所作的一些非本质的改进与调整,也视为落在本发明的保护范围内。

[0039] 实施例一

[0040] 一种宽温强韧导电复合水凝胶的制备方法,具有如下步骤:

[0041] 1) 制备同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷

[0042] 按摩尔比,2mol的 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、1mol丙基三甲氧基硅烷与2.6mol的蒸馏水混合均匀,加入5mol的无水乙醇,再在搅拌条件下缓慢滴加盐酸;滴加完毕后升温至35℃,氮气保护下反应2小时;待反应完毕,经真空干燥,得到同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷。

[0043] 2) 制备L-MXene

[0044] 按质量比,将0.2份数木质素加入45份的有机溶剂中,搅拌形成木质素有机溶液;随后缓慢加入0.08份浓度为0.2g/ml的二维过渡金属碳/氮化物水溶液并持续搅拌;待滴加完成后,在室温下继续搅拌至有机溶剂挥发完毕,最终得到纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物;

[0045] 3) 按重量计,在室温下将5.2份丙烯酸、5.6份乙二醇、0.2份 Fe^{3+} 和0.03份纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物加入到容器中,随后加入18份去离子水混合形成均匀溶液;

[0046] 4) 在室温条件下,向步骤3)所得溶液中加入0.2份同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷和0.02份过硫酸钾,搅拌均匀,随后将其在室温下静置一段时间,以最终制备得到所述宽温强韧导电复合水凝胶。

[0047] 实施例二

[0048] 一种宽温强韧导电复合水凝胶的制备方法,具有如下步骤:

[0049] 1) 制备同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷

[0050] 按摩尔比,2mol的乙烯基三甲氧基硅烷、1mol甲基三甲氧基硅烷与3mol的蒸馏水混合均匀,加入8mol的无水乙醇,再在搅拌条件下缓慢滴加乙酸;滴加完毕后升温至35℃,氮气保护下反应2小时;待反应完毕,经真空干燥,得到同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷。

[0051] 2) 制备L-MXene

[0052] 按质量比,将0.25份数木质素加入60份的有机溶剂中,搅拌形成木质素有机溶液;随后缓慢加入0.18份浓度为0.3g/ml的二维过渡金属碳/氮化物水溶液并持续搅拌;待滴加完成后,在室温下继续搅拌至有机溶剂挥发完毕,最终得到纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物;

[0053] 3) 按重量计,在室温下将6.5份丙烯酸甲酯、7份丙三醇、0.4份 Ag^+ 和0.1份纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物加入到容器中,随后加入30份去离子水混合形成均匀溶液;

[0054] 4) 在室温条件下,向步骤3)所得溶液中加入0.4份同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷和0.03份过硫酸铵,搅拌均匀,随后将其在室温下静置一段时间,以最终制备得到所述宽温强韧导电复合水凝胶。

[0055] 实施例三

[0056] 一种宽温强韧导电复合水凝胶的制备方法,具有如下步骤:

[0057] 1) 制备同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷

[0058] 按摩尔比,1mol的乙烯基三乙氧基硅烷、1mol乙基三甲氧基硅烷与2.8mol的蒸馏水混合均匀,加入4.5mol的无水乙醇,再在搅拌条件下缓慢滴加硫酸;滴加完毕后升温至35 $^{\circ}\text{C}$,氮气保护下反应2小时;待反应完毕,经真空干燥,得到同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷。

[0059] 2) 制备L-MXene

[0060] 按质量比,将0.35份数木质素加入70份的有机溶剂中,搅拌形成木质素有机溶液;随后缓慢加入0.2份浓度为0.25g/ml的二维过渡金属碳/氮化物水溶液并持续搅拌;待滴加完成后,在室温下继续搅拌至有机溶剂挥发完毕,最终得到纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物;

[0061] 3) 按重量计,在室温下将8份丙烯酸月桂酯、9份山梨醇、0.5份 Zn^{2+} 和0.04份纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物加入到容器中,随后加入20份去离子水混合形成均匀溶液;

[0062] 4) 在室温条件下,向步骤3)所得溶液中加入0.5份同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷和0.06份引发剂,搅拌均匀,随后将其在室温下静置一段时间,以最终制备得到所述宽温强韧导电复合水凝胶。

[0063] 实施例四

[0064] 一种宽温强韧导电复合水凝胶的制备方法,具有如下步骤:

[0065] 1) 制备同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷

[0066] 按摩尔比,1mol的 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、1mol甲基三乙氧基硅烷与2.7mol的蒸馏水混合均匀,加入4.8mol的无水乙醇,再在搅拌条件下缓慢滴加对甲苯磺酸;滴加完毕后升温至35 $^{\circ}\text{C}$,氮气保护下反应2小时;待反应完毕,经真空干燥,得到同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷。

[0067] 2) 制备L-MXene

[0068] 按质量比,将0.3份数木质素加入80份的有机溶剂中,搅拌形成木质素有机溶液;随后缓慢加入0.21份浓度为0.5g/ml的二维过渡金属碳/氮化物水溶液并持续搅拌;待滴加完成后,在室温下继续搅拌至有机溶剂挥发完毕,最终得到纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物;

[0069] 3) 按重量计,在室温下将9份甲基丙烯酸羟乙酯、9.4份丁二醇、0.45份 Sn^{2+} 和0.055

份纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物加入到容器中,随后加入40份去离子水混合形成均匀溶液;

[0070] 4) 在室温条件下,向步骤3)所得溶液中加入0.6份同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷和0.09份引发剂,搅拌均匀,随后将其在室温下静置一段时间,以最终制备得到所述宽温强韧导电复合水凝胶。

[0071] 实施例五

[0072] 一种宽温强韧导电复合水凝胶的制备方法,具有如下步骤:

[0073] 1) 制备同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷

[0074] 按摩尔比,1mol的乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷、2mol乙基三乙氧基硅烷与3.2mol的蒸馏水混合均匀,加入5mol的无水乙醇,再在搅拌条件下缓慢滴加硫酸;滴加完毕后升温至35℃,氮气保护下反应2小时;待反应完毕,经真空干燥,得到同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷。

[0075] 2) 制备L-MXene

[0076] 按质量比,将0.4份数木质素加入150份的有机溶剂中,搅拌形成木质素有机溶液;随后缓慢加入0.6份浓度为0.8g/ml的二维过渡金属碳/氮化物水溶液并持续搅拌;待滴加完成后,在室温下继续搅拌至有机溶剂挥发完毕,最终得到纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物;

[0077] 3) 按重量计,在室温下将12份甲基丙烯酸羟丙酯、17份木糖醇、0.75份 Al^{3+} 和0.2份纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物加入到容器中,随后加入50份去离子水混合形成均匀溶液;

[0078] 4) 在室温条件下,向步骤3)所得溶液中加入1份同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷和0.13份引发剂,搅拌均匀,随后将其在室温下静置一段时间,以最终制备得到所述宽温强韧导电复合水凝胶。

[0079] 实施例六

[0080] 一种宽温强韧导电复合水凝胶的制备方法,具有如下步骤:

[0081] 1) 制备同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷

[0082] 按摩尔比,1mol的乙烯基三乙氧基硅烷、2moln-丙基三乙氧基硅烷与3.3mol的蒸馏水混合均匀,加入4.8mol的无水乙醇,再在搅拌条件下缓慢滴加对甲苯磺酸;滴加完毕后升温至35℃,氮气保护下反应2小时;待反应完毕,经真空干燥,得到同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷。

[0083] 2) 制备L-MXene

[0084] 按质量比,将0.6份数木质素加入200份的有机溶剂中,搅拌形成木质素有机溶液;随后缓慢加入1.5份浓度为2g/ml的二维过渡金属碳/氮化物水溶液并持续搅拌;待滴加完成后,在室温下继续搅拌至有机溶剂挥发完毕,最终得到纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物;

[0085] 3) 按重量计,在室温下将18份甲基丙烯酸甲酯、15份丁二醇、0.9份 Fe^{3+} 和0.3份纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物加入到容器中,随后加入75份去离子水混合形成均匀溶液;

[0086] 4) 在室温条件下,向步骤3)所得溶液中加入1.1份同时含有乙烯基和烷基的超支

化聚硅氧烷和0.19份引发剂,搅拌均匀,随后将其在室温下静置一段时间,以最终制备得到所述宽温强韧导电复合水凝胶。

[0087] 实施例七

[0088] 一种宽温强韧导电复合水凝胶的制备方法,具有如下步骤:

[0089] 1) 制备同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷

[0090] 按摩尔比,0.5mol的 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、1mol乙烯基三甲氧基硅烷、1mol丙基三甲氧基硅烷与2.8mol的蒸馏水混合均匀,加入5.5mol的无水乙醇,再在搅拌条件下缓慢滴加盐酸;滴加完毕后升温至35℃,氮气保护下反应2小时;待反应完毕,经真空干燥,得到同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷。

[0091] 2) 制备L-MXene

[0092] 按质量比,将0.9份数木质素加入240份的有机溶剂中,搅拌形成木质素有机溶液;随后缓慢加入2.7份浓度为3g/ml的二维过渡金属碳/氮化物水溶液并持续搅拌;待滴加完成后,在室温下继续搅拌至有机溶剂挥发完毕,最终得到纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物;

[0093] 3) 按重量计,在室温下将5份丙烯酸甲酯、8份丙烯酸月桂酯、9份丙三醇、10份丁二醇、1.4份 Eu^{3+} 和0.35份纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物加入到容器中,随后加入115份去离子水混合形成均匀溶液;

[0094] 4) 在室温条件下,向步骤3)所得溶液中加入1.4份同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷和0.27份引发剂,搅拌均匀,随后将其在室温下静置一段时间,以最终制备得到所述宽温强韧导电复合水凝胶。

[0095] 实施例八

[0096] 一种宽温强韧导电复合水凝胶的制备方法,具有如下步骤:

[0097] 1) 制备同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷

[0098] 按摩尔比,1mol的 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、1mol γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、1mol丙基三甲氧基硅烷与3mol的蒸馏水混合均匀,加入4.8mol的无水乙醇,再在搅拌条件下缓慢滴加对甲苯磺酸;滴加完毕后升温至35℃,氮气保护下反应2小时;待反应完毕,经真空干燥,得到同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷。

[0099] 2) 制备L-MXene

[0100] 按质量比,将1.6份数木质素加入300份的有机溶剂中,搅拌形成木质素有机溶液;随后缓慢加入4.4份浓度为4g/ml的二维过渡金属碳/氮化物水溶液并持续搅拌;待滴加完成后,在室温下继续搅拌至有机溶剂挥发完毕,最终得到纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物;

[0101] 3) 按重量计,在室温下将15份甲基丙烯酸羟乙酯、8份甲基丙烯酸羟丙酯丙烯酸类单体、20份山梨醇、1.65份 Zn^{2+} 和0.4份纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物加入到容器中,随后加入128份去离子水混合形成均匀溶液;

[0102] 4) 在室温条件下,向步骤3)所得溶液中加入1.5份同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷和0.35份引发剂,搅拌均匀,随后将其在室温下静置一段时间,以最终制备得到所述宽温强韧导电复合水凝胶。

[0103] 实施例九

[0104] 一种宽温强韧导电复合水凝胶的制备方法,具有如下步骤:

[0105] 1) 制备同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷

[0106] 按摩尔比,2mol的乙烯基三乙氧基硅烷、0.5mol乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷、2mol乙基三乙氧基硅烷与3mol的蒸馏水混合均匀,加入5mol的无水乙醇,再在搅拌条件下缓慢滴加硫酸;滴加完毕后升温至35℃,氮气保护下反应2小时;待反应完毕,经真空干燥,得到同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷。

[0107] 2) 制备L-MXene

[0108] 按质量比,将1.7份数木质素加入350份的有机溶剂中,搅拌形成木质素有机溶液;随后缓慢加入5.3份浓度为4.5g/ml的二维过渡金属碳/氮化物水溶液并持续搅拌;待滴加完成后,在室温下继续搅拌至有机溶剂挥发完毕,最终得到纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物;

[0109] 3) 按重量计,在室温下将28份丙烯酸、10份丙三醇、10份木糖醇、1.8份 Al^{3+} 和0.45份纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物加入到容器中,随后加入140份去离子水混合形成均匀溶液;

[0110] 4) 在室温条件下,向步骤3)所得溶液中加入1.8份同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷和0.43份引发剂,搅拌均匀,随后将其在室温下静置一段时间,以最终制备得到所述宽温强韧导电复合水凝胶。

[0111] 实施例十

[0112] 一种宽温强韧导电复合水凝胶的制备方法,具有如下步骤:

[0113] 1) 制备同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷

[0114] 按摩尔比,1mol的 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、2mol丙基三甲氧基硅烷与2.8mol的蒸馏水混合均匀,加入4.8mol的无水乙醇,再在搅拌条件下缓慢滴加盐酸;滴加完毕后升温至35℃,氮气保护下反应2小时;待反应完毕,经真空干燥,得到同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷。

[0115] 2) 制备L-MXene

[0116] 按质量比,将2份数木质素加入390份的有机溶剂中,搅拌形成木质素有机溶液;随后缓慢加入5.9份浓度为5g/ml的二维过渡金属碳/氮化物水溶液并持续搅拌;待滴加完成后,在室温下继续搅拌至有机溶剂挥发完毕,最终得到纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物;

[0117] 3) 按重量计,在室温下将14份甲基丙烯酸甲酯、16份丙烯酸月桂酯、13份丙三醇、11份丁二醇、1份 Sn^{2+} 、0.8份 Eu^{3+} 和0.5份纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物加入到容器中,随后加入150份去离子水混合形成均匀溶液;

[0118] 4) 在室温条件下,向步骤3)所得溶液中加入2份同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷和0.5份引发剂,搅拌均匀,随后将其在室温下静置一段时间,以最终制备得到所述宽温强韧导电复合水凝胶。

[0119] 需要说明的是,本说明书中各个实施例采用递进的方式描述,每个实施例重点说明的都是与其他实施例的不同之处,各个实施例之间相同相似部分互相参见即可。对于实施例公开的方法而言,由于其与实施例公开的方法相对应,所以描述的比较简单,相关之处参见方法部分说明即可。

[0120] 为进一步说明本发明耐高低温、自粘附、快速凝胶化的强韧导电复合水凝胶具备的优异性能,发明人还进行了如下对比实验:

[0121] 对比例一

[0122] 1) 制备同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷

[0123] 按摩尔比,1mol的乙烯基三乙氧基硅烷、2moln-丙基三乙氧基硅烷与3.3mol的蒸馏水混合均匀,加入4.8mol的无水乙醇,再在搅拌条件下缓慢滴加对甲苯磺酸;滴加完毕后升温至35℃,氮气保护下反应2小时;待反应完毕,经真空干燥,得到同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷。

[0124] 2) 按重量计,在室温下将18份甲基丙烯酸甲酯和0.9份 Fe^{3+} 加入到容器中,随后加入75份去离子水混合形成均匀溶液;

[0125] 3) 在室温条件下,向步骤2)所得溶液中加入1.1份同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷和0.19份引发剂,搅拌均匀,在45℃下反应15小时,得到超支化聚硅氧烷交联的复合水凝胶。

[0126] 对比例二

[0127] 1) 制备同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷按摩尔比,1mol的乙烯基三乙氧基硅烷、2moln-丙基三乙氧基硅烷与3.3mol的蒸馏水混合均匀,加入4.8mol的无水乙醇,再在搅拌条件下缓慢滴加对甲苯磺酸;滴加完毕后升温至35℃,氮气保护下反应2小时;待反应完毕,经真空干燥,得到同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷。

[0128] 2) 按重量计,在室温下将18份甲基丙烯酸甲酯、15份丁二醇和0.9份 Fe^{3+} 加入到容器中,随后加入75份去离子水混合形成均匀溶液;

[0129] 3) 在室温条件下,向步骤2)所得溶液中加入1.1份同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷和0.19份引发剂,搅拌均匀,在45℃下反应15小时,得到超支化聚硅氧烷交联的复合水凝胶。

[0130] 对比例三

[0131] 1) 制备同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷

[0132] 按摩尔比,1mol的乙烯基三乙氧基硅烷、2moln-丙基三乙氧基硅烷与3.3mol的蒸馏水混合均匀,加入4.8mol的无水乙醇,再在搅拌条件下缓慢滴加对甲苯磺酸;滴加完毕后升温至35℃,氮气保护下反应2小时;待反应完毕,经真空干燥,得到同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷。

[0133] 2) 制备L-MXene

[0134] 按质量比,将0.6份数木质素加入200份的有机溶剂中,搅拌形成木质素有机溶液;随后缓慢加入1.5份浓度为2g/ml的二维过渡金属碳/氮化物水溶液并持续搅拌;待滴加完成后,在室温下继续搅拌至有机溶剂挥发完毕,最终得到纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物;

[0135] 3) 按重量计,在室温下将18份甲基丙烯酸甲酯、0.9份 Fe^{3+} 和0.3份纳米木质素修饰过渡金属碳/氮化物加入到容器中,随后加入75份去离子水混合形成均匀溶液;

[0136] 4) 在室温条件下,向步骤3)所得溶液中加入1.1份同时含有乙烯基和烷基的超支化聚硅氧烷和0.19份引发剂,搅拌均匀,随后将其在室温下静置一段时间,以最终制备得到所述宽温强韧导电复合水凝胶。

[0137] 参见附图1,为实施例六所对应复合水凝胶的快速凝胶化过程数码照片。由图1可知,无额外能量辅助条件下(光、热等),该反应体系在较短时间内(375s)能形成凝胶,较传统工艺(热引发几小时至几十小时)能大幅缩短制备周期,减少能量消耗。

[0138] 附图2是实施例六与对比例一、对比例二、对比例三的应力-应变曲线。由图2可知,相对于对比例一,加入纳米木质素原位修饰过渡金属碳/氮化物水凝胶(对比例三)的力学性能更加优异。说明纳米木质素原位修饰过渡金属碳/氮化物诱导的网络结构对于水凝胶力学性能的提升起关键作用。而同时加入纳米木质素原位修饰过渡金属碳/氮化物和多元醇的水凝胶(实施例六),其力学性能与柔韧性(拉伸强度和断裂伸长率分别可达为0.55MPa和1346%)相对于对比例一都得到了大幅提升。

[0139] 附图3是本发明中合成的导电复合水凝胶的机械形变的照片,由图3可知,该复合水凝胶可进行大的机械形变(拉伸、弯曲、压缩和打结行为),说明本发明公布的复合水凝胶不仅拥有出色的机械形变能力,同时还体现出其力学性能优异。

[0140] 附图4是本发明中合成的水凝胶的拉伸循环所对应的电阻实时相对变化。由图4可知,当水凝胶发生拉伸形变时,其电阻会迅速发生变化,而当拉伸形变固定时,其电阻依旧能够保持良好的稳定性。说明本发明公布的复合水凝胶具备出色的应变响应性。

[0141] 附图5是本发明中合成的导电水凝胶在高低温条件下的宏观形貌照片,由图5可知,水凝胶即使长时间处于极端环境下(高温或低温),依旧能够保持良好的力学弹性,说明本发明公布的复合水凝胶拥有卓越的高低温耐受性能。

[0142] 附图6为本发明中合成的导电复合水凝胶在循环拉伸作用下小灯泡亮度变化的数码照片。由图6可知,该水凝胶不仅能作为“导线”实现亮灯,且LED灯亮度会随着水凝胶拉伸-回复过程而发生明显变化,说明本发明公布的导电复合水凝胶还拥有优异的电阻应变响应性。

[0143] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

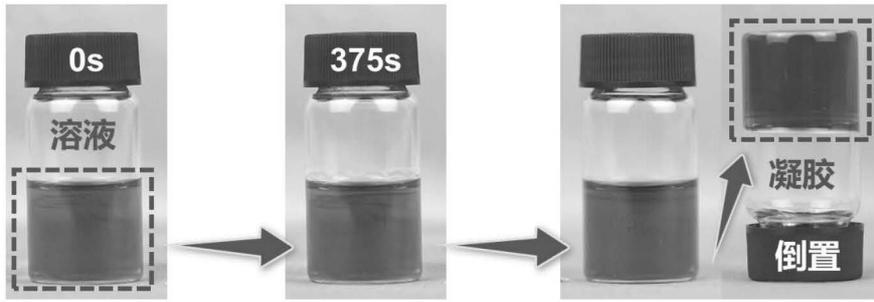


图1

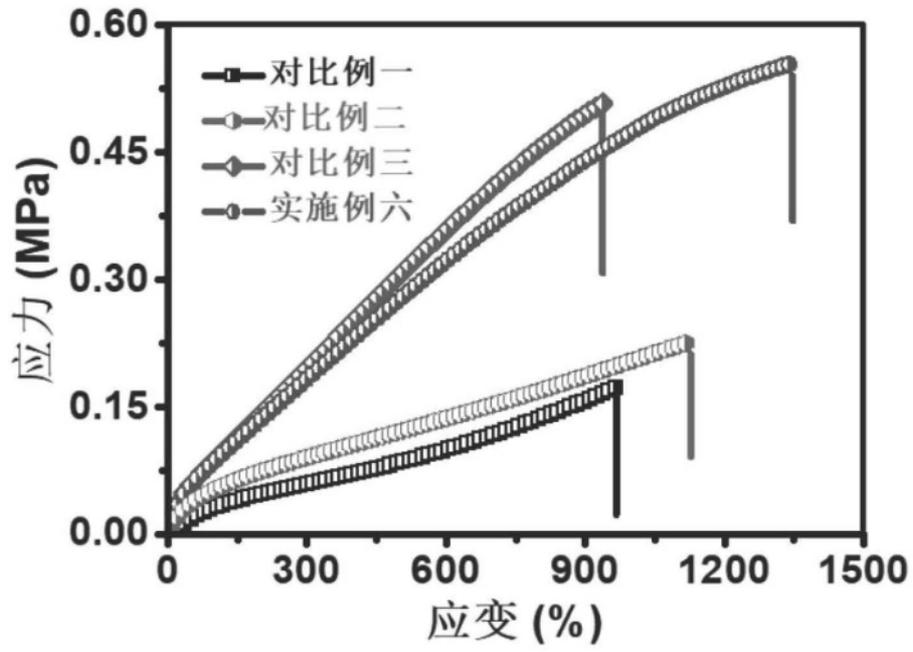


图2

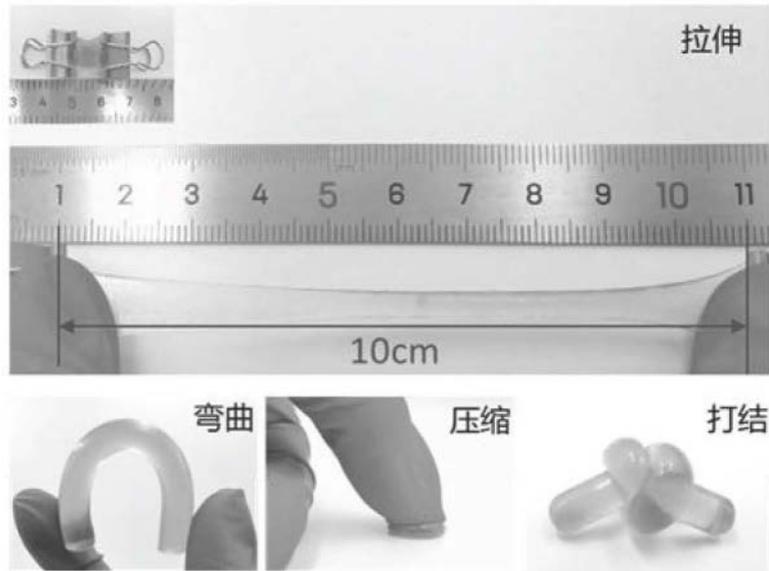


图3

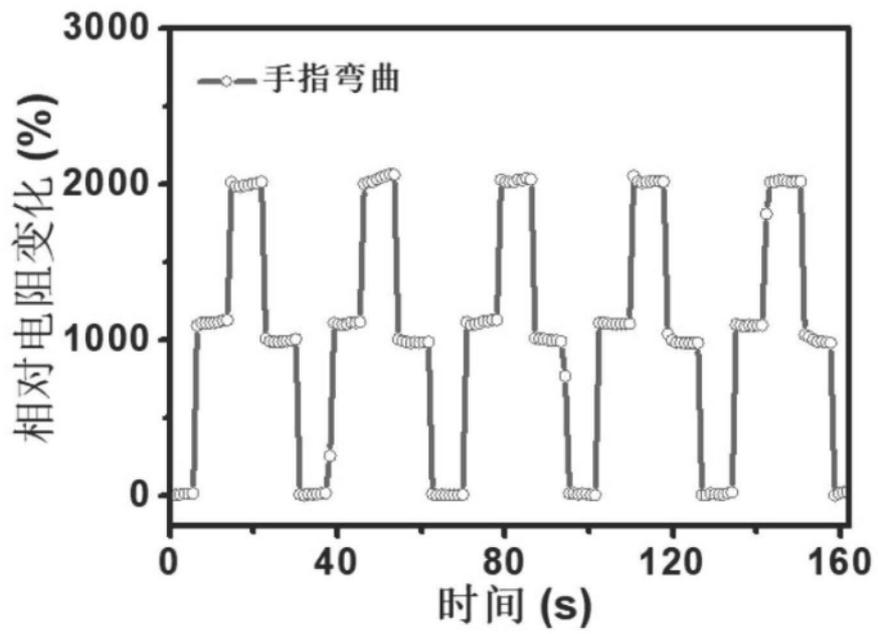


图4

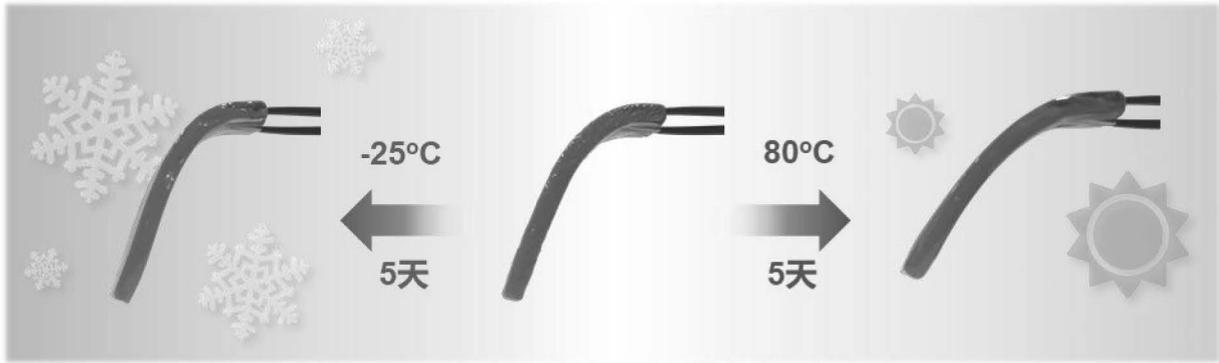


图5

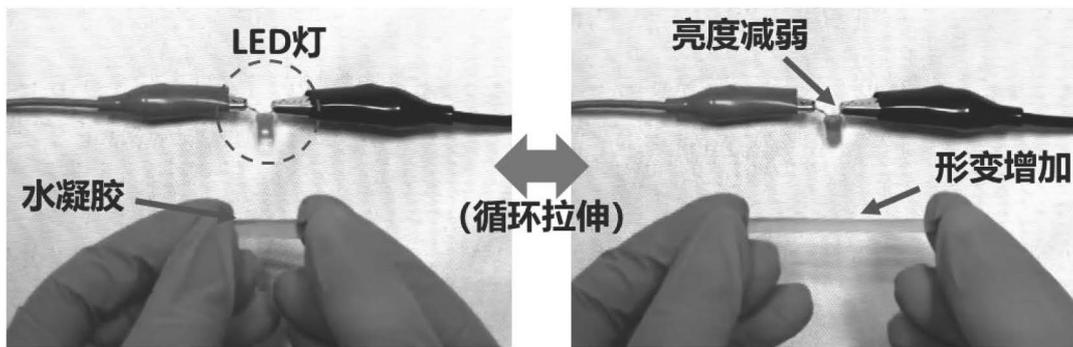


图6