



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108440772 A

(43)申请公布日 2018.08.24

(21)申请号 201810182232.1 *A61L 27/08*(2006.01)

(22)申请日 2018.03.06 *A61L 27/50*(2006.01)

(71)申请人 长春工业大学 *A61L 27/52*(2006.01)

地址 130012 吉林省长春市朝阳区延安大街2055号

(72)发明人 高光辉 夏珊 宋士新

(51)Int. Cl.

C08J 3/075(2006.01)

C08J 3/24(2006.01)

C08L 33/26(2006.01)

C08L 5/08(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C08F 220/56(2006.01)

C08F 220/18(2006.01)

A61L 27/20(2006.01)

A61L 27/16(2006.01)

权利要求书3页 说明书9页

(54)发明名称

一种自修复导电双网络结构水凝胶及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法。该水凝胶为碳纳米管/壳聚糖双网络结构水凝胶,第一网络由羧基化的碳纳米管与壳聚糖通过静电作用而形成,第二网络由主单体丙烯酰胺或N-异丙基丙烯酰胺和疏水单体甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十六酯或丙烯酸类长链烷基酯通过自由基聚合得到疏水缔合网络水凝胶。碳纳米管的引入为该水凝胶提供了优异的导电性,同时疏水单体能够稳定在乳化剂中形成疏水缔合中心,对水凝胶有明显的补强作用,得到的水凝胶强度明显提高。此外,离子作用和疏水缔合作用的存在为水凝胶提供了快速的自修复性能,从而使得该水凝胶可用在仿生生物学、柔性电子设备、生物传感器等领域。

1. 一种自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法,其步骤和条件如下:

(1) 预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络的制备

(a) 将2g的壳聚糖加入至200mL 2%的乙酸溶液中,磁力搅拌直至形成清澈的溶液,即形成固含量为1%的壳聚糖溶液,保存备用;

(b) 取羧基化的多壁碳纳米管加入(a)中得到的壳聚糖溶液中,并超声分散15分钟,超声功率为1200W;得到的碳纳米管-壳聚糖溶液在室温下磁力搅拌4h;反应结束后,将混合溶液以10000r/min离心30min,弃去上清液,加入1%的乙酸溶液并超声处理是沉淀均匀分散,然后继续以10000r/min离心30min,弃去上清液,重复上述步骤以除去未反应的壳聚糖;最后,将沉淀加入至超纯水中,超声处理使其均匀分散,继续以10000r/min反复离心,直至上清液呈中性,收集沉淀,真空冻干12h后得到黑色的碳纳米管-壳聚糖粉末;取得到的0.3g碳纳米管-壳聚糖粉末加入至30mL的超纯水中,超声分散,即得到预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络;所述的羧基化碳纳米管与壳聚糖的质量比为0.005:1;

(2) 第二网络水凝胶的制备

将主单体、乳化剂、引发剂、疏水单体按质量比为99.15:0.6:0.2:0.05的比例加入至30mL预交联的第一网络水凝胶溶液,搅拌均匀后,60℃下恒温反应6h,即得到第二网络水凝胶;

所述的主单体为丙烯酰胺;

所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠;

所述的引发剂为过硫酸钾;

所述的疏水单体为甲基丙烯酸辛酯。

2. 如权利要求1所述的一种自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法,其步骤和条件如下:

(1) 预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络的制备

(a) 将2g的壳聚糖加入至200mL 2%的乙酸溶液中,磁力搅拌直至形成清澈的溶液,即形成固含量为1%的壳聚糖溶液,保存备用;

(b) 取羧基化的多壁碳纳米管加入(a)中得到的壳聚糖溶液中,并超声分散15分钟,超声功率为1200W;得到的碳纳米管-壳聚糖溶液在室温下磁力搅拌4h;反应结束后,将混合溶液以10000r/min离心30min,弃去上清液,加入1%的乙酸溶液并超声处理是沉淀均匀分散,然后继续以10000r/min离心30min,弃去上清液,重复上述步骤以除去未反应的壳聚糖;最后,将沉淀加入至超纯水中,超声处理使其均匀分散,继续以10000r/min反复离心,直至上清液呈中性,收集沉淀,真空冻干12h后得到黑色的碳纳米管-壳聚糖粉末;取得到的0.3g碳纳米管-壳聚糖粉末加入至30mL的超纯水中,超声分散,即得到预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络;所述的羧基化碳纳米管与壳聚糖的质量比为0.02:1;

(2) 第二网络水凝胶的制备

将主单体、乳化剂、引发剂、疏水单体按质量比为99.05:0.6:0.2:0.15的比例加入至30mL预交联的第一网络水凝胶溶液,搅拌均匀后,60℃下恒温反应6h,即得到第二网络水凝胶;

所述的主单体为丙烯酰胺;

所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠;

所述的引发剂为过硫酸钾；

所述的疏水单体为甲基丙烯酸辛酯。

3. 如权利要求1所述的一种自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法,其步骤和条件如下:

(1) 预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络的制备

(a) 将2g的壳聚糖加入至200mL 2%的乙酸溶液中,磁力搅拌直至形成清澈的溶液,即形成固含量为1%的壳聚糖溶液,保存备用;

(b) 取羧基化的多壁碳纳米管加入(a)中得到的壳聚糖溶液中,并超声分散15分钟,超声功率为1200W;得到的碳纳米管-壳聚糖溶液在室温下磁力搅拌4h;反应结束后,将混合溶液以10000r/min离心30min,弃去上清液,加入1%的乙酸溶液并超声处理是沉淀均匀分散,然后继续以10000r/min离心30min,弃去上清液,重复上述步骤以除去未反应的壳聚糖;最后,将沉淀加入至超纯水中,超声处理使其均匀分散,继续以10000r/min反复离心,直至上清液呈中性,收集沉淀,真空冻干12h后得到黑色的碳纳米管-壳聚糖粉末;取得到的0.3g碳纳米管-壳聚糖粉末加入至30mL的超纯水中,超声分散,即得到预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络;所述的羧基化碳纳米管与壳聚糖的质量比为0.005:1;

(2) 第二网络水凝胶的制备

将主单体、乳化剂、引发剂、疏水单体按质量比为99.15:0.6:0.2:0.05的比例加入至30mL预交联的第一网络水凝胶溶液,搅拌均匀后,60℃下恒温反应6h,即得到第二网络水凝胶;

所述的主单体为N-异丙基丙烯酰胺;

所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠;

所述的引发剂为过硫酸钾;

所述的疏水单体为甲基丙烯酸十二烷基酯。

4. 如权利要求1所述的一种自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法,其步骤和条件如下:

(1) 预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络的制备

(a) 将2g的壳聚糖加入至200mL 2%的乙酸溶液中,磁力搅拌直至形成清澈的溶液,即形成固含量为1%的壳聚糖溶液,保存备用;

(b) 取羧基化的多壁碳纳米管加入(a)中得到的壳聚糖溶液中,并超声分散15分钟,超声功率为1200W;得到的碳纳米管-壳聚糖溶液在室温下磁力搅拌4h;反应结束后,将混合溶液以10000r/min离心30min,弃去上清液,加入1%的乙酸溶液并超声处理是沉淀均匀分散,然后继续以10000r/min离心30min,弃去上清液,重复上述步骤以除去未反应的壳聚糖;最后,将沉淀加入至超纯水中,超声处理使其均匀分散,继续以10000r/min反复离心,直至上清液呈中性,收集沉淀,真空冻干12h后得到黑色的碳纳米管-壳聚糖粉末;取得到的0.3g碳纳米管-壳聚糖粉末加入至30mL的超纯水中,超声分散,即得到预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络;所述的羧基化碳纳米管与壳聚糖的质量比为0.01:1;

(2) 第二网络水凝胶的制备

将主单体、乳化剂、引发剂、疏水单体按质量比为99.1:0.6:0.2:0.1的比例加入至30mL预交联的第一网络水凝胶溶液,搅拌均匀后,60℃下恒温反应6h,即得到第二网络水凝胶;

所述的主单体为丙烯酰胺；
所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠；
所述的引发剂为过硫酸铵；
所述的疏水单体为甲基丙烯酸十六酯。

5. 如权利要求1所述的一种自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法，其步骤和条件如下：

(1) 预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络的制备

(a) 将2g的壳聚糖加入至200mL 2%的乙酸溶液中，磁力搅拌直至形成清澈的溶液，即形成固含量为1%的壳聚糖溶液，保存备用；

(b) 取羧基化的多壁碳纳米管加入(a)中得到的壳聚糖溶液中，并超声分散15分钟，超声功率为1200W；得到的碳纳米管-壳聚糖溶液在室温下磁力搅拌4h；反应结束后，将混合溶液以10000r/min离心30min，弃去上清液，加入1%的乙酸溶液并超声处理是沉淀均匀分散，然后继续以10000r/min离心30min，弃去上清液，重复上述步骤以除去未反应的壳聚糖；最后，将沉淀加入至超纯水中，超声处理使其均匀分散，继续以10000r/min反复离心，直至上清液呈中性，收集沉淀，真空冻干12h后得到黑色的碳纳米管-壳聚糖粉末；取得到的0.3g碳纳米管-壳聚糖粉末加入至30mL的超纯水中，超声分散，即得到预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络；所述的羧基化碳纳米管与壳聚糖的质量比为0.005:1；

(2) 第二网络水凝胶的制备

将主单体、乳化剂、引发剂、疏水单体按质量比为99.1:0.6:0.2:0.1的比例加入至30mL预交联的第一网络水凝胶溶液，搅拌均匀后，60℃下恒温反应6h，即得到第二网络水凝胶；

所述的主单体为N-异丙基丙烯酰胺；
所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠；
所述的引发剂为过硫酸铵；
所述的疏水单体为甲基丙烯酸十六酯。

一种自修复导电双网络结构水凝胶及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法,属于合成水凝胶技术领域,具体涉及一种碳纳米管基自修复导电水凝胶的制备方法。

背景技术

[0002] 水凝胶具有与生物体软组织有很多相似性,因此其在生命科学、食品科学、药物控释、生物传感器以及组织工程等方面具有广阔的应用前景。然而,传统水凝胶力学性能较差,在使用过程中受到外力挤压或液体侵蚀会受到损伤产生微观裂纹,这些微观裂纹逐渐扩展和传播而破坏水凝胶的完整性,并且这种破坏通常是不可逆的,很难被修复,这严重限制了其实际应用。因此,自修复水凝胶,能够对自身产生微裂纹进行自我修复,近年来引起了国内外研究人员的广泛关注,如Zhang等利用天然高分子壳聚糖上丰富的氨基与两端缩合有苯甲醛基的遥爪聚乙二醇,通过芳香族席夫碱反应在室温下快速形成以动态亚胺键为交联点,具有一定力学强度的自愈合水凝胶(Zhang Y, Tao L, Li S, Wei Y. *Biomacromolecules*, 2011, 12(8): 2894-2901);Nakahata等利用6-氨基-环糊精(6-amino-CD,6-CD)作为主体分子和二茂铁(ferrocene,Fc)作为客体组分,合成了一种具有氧化还原响应的自愈合水凝胶(Nakahata M, Takashima Y, Yamaguchi H, Harada A. *Nat Commun*, 2011, 2(3): 487-502);Tuncaboylu等通过胶束聚合法,利用氯化钠调节十二烷基硫酸钠胶束生长成蠕虫状,使得长链疏水性单体甲基丙烯酸十八酯能够更多地增溶到胶束中,继而与亲水性单体丙烯酰胺发生共聚,最终获得具有良好力学性能和自愈合性能的强韧水凝胶(Tuncaboylu D C, Sari M, Oppermann W, Okay O. *Macromolecules*, 2011, 44(12): 4997-5005)。

[0003] 尽管,水凝胶的机械强度、延展性、和自修复等性能得到了显著的提高,但是对水凝胶的电学性能的研究却很少,这将制约其在仿生生物学、柔性电子设备、生物传感器等领域的应用。因此,近年来越来越多的科研人员致力于开发导电水凝胶。中国专利(CN106893120A)将纤维素纳米晶引入到聚乙烯吡咯烷酮/聚乙烯醇水凝胶中,并利用其与铁离子的络合作用作为动态交联点制备了一种应变响应导电水凝胶;中国专利(CN106866994A)利用盐酸多巴胺与甲基丙烯酸酐在碱性条件下制得多巴胺修饰的聚甲基丙烯酰胺,并以此为自修复链段与丙烯酰胺、N,N-亚甲基双丙烯酰胺制得水凝胶,在苯胺与植酸的混合溶液中溶胀,使苯胺原位聚合,以聚苯胺为导电凝胶组分,制得自修复导电水凝胶;此外,Lin等人提出通过阳离子调和均一网络结构,使水凝胶在具有高机械强度的同时还拥有耐疲劳性,并且阳离子添加使水凝胶具有导电性能(Lin P, Ma S, Wang X, Zhou F. *Adv. Mater*, 2015, 27(12): 2054-2059)。

[0004] 迄今为止,未见有关采用碳纳米管作为导电网络制备可自修复双网络结构水凝胶的报道。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于通过开发一种自修复导电双网络结构水凝胶,将碳纳米管与水凝胶相结合,赋予碳纳米管-壳聚糖双网络结构水凝胶自修复性能和导电性能,从而进一步扩大水凝胶的应用范围。

[0006] 本发明的发明点在于,该水凝胶为双网络结构水凝胶,其中第一网络为碳纳米管/壳聚糖水凝胶,所述水凝胶由碳纳米管和壳聚糖通过静电作用形成的水凝胶,第二网络穿插在第一网络内部,第二网络是由主单体和疏水单体通过自由基聚合形成的疏水缔合水凝胶。

[0007] 本发明所述的一种自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法,其步骤和条件如下:

(1) 预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络的制备

(a) 将2g的壳聚糖加入至200mL 2%的乙酸溶液中,磁力搅拌直至形成清澈的溶液,即形成固含量为1%的壳聚糖溶液,保存备用;

(b) 取羧基化的多壁碳纳米管加入(a)中得到的壳聚糖溶液中,并超声分散15分钟,超声功率为1200W。得到的碳纳米管-壳聚糖溶液在室温下磁力搅拌4h。反应结束后,将混合溶液以10000r/min离心30min,弃去上清液,加入1%的乙酸溶液并超声处理是沉淀均匀分散,然后继续以10000r/min离心30min,弃去上清液,重复上述步骤以除去未反应的壳聚糖。最后,将沉淀加入至超纯水中,超声处理使其均匀分散,继续以10000r/min反复离心,直至上清液呈中性,收集沉淀,真空冻干12h后得到黑色的碳纳米管-壳聚糖粉末。取得到的0.3g碳纳米管-壳聚糖粉末加入至30mL的超纯水中,超声分散,即得到预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络。所述的羧基化碳纳米管与壳聚糖的质量比为0.005~0.02:1;

(2) 第二网络水凝胶的制备

将主单体、乳化剂、引发剂、疏水单体按质量比为99.15~99.05:0.6:0.2:0.05~0.15的比例加入至30mL预交联的第一网络水凝胶溶液,搅拌均匀后,60℃下恒温反应6h,即得到第二网络水凝胶。

[0008] 所述的主单体为丙烯酰胺或N-异丙基丙烯酰胺;

所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠;

所述的引发剂为过硫酸钾、过硫酸铵中的一种或两种;

所述的疏水单体为甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十六酯或丙烯酸类长链烷基酯。

[0009] 有益效果:本发明提供的一种新型自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法。其中网络是通过羧基化碳纳米管与壳聚糖通过静电作用交联形成第一网络结构水凝胶,第二网络由主单体和疏水单体共聚形成的疏水缔合结构水凝胶,第二网络互穿在第一网络中形成双网络结构水凝胶。碳纳米管具有优异的导电性能,为水凝胶提供了优异的导电性能。同时,由于乳化剂的存在,使得疏水单体能够稳定在乳化剂中形成疏水缔合的中心,对水凝胶有明显的补强作用,因此,杂化乳液粒子交联的水凝胶强度明显提高。得到的水凝胶的离子电导率和拉伸强度分别为32.3S/Cm和34.6kPa。由于静电作用和疏水缔合作用的存在,使得水凝胶具有快速自愈合性,在20分钟内力学性能恢复到81.7%。解决了水凝胶导电和增强的关键技术问题,所制备的水凝胶可以广泛地应用在人造软骨、组织支架、药物缓释等诸多领域。

具体实施方式

[0010] 实施例1 一种自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法,其步骤和条件如下:

(1) 预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络的制备

(a) 将2g的壳聚糖加入至200mL 2%的乙酸溶液中,磁力搅拌直至形成清澈的溶液,即形成固含量为1%的壳聚糖溶液,保存备用;

(b) 取羧基化的多壁碳纳米管加入(a)中得到的壳聚糖溶液中,并超声分散15分钟,超声功率为1200W。得到的碳纳米管-壳聚糖溶液在室温下磁力搅拌4h。反应结束后,将混合溶液以10000r/min离心30min,弃去上清液,加入1%的乙酸溶液并超声处理是沉淀均匀分散,然后继续以10000r/min离心30min,弃去上清液,重复上述步骤以除去未反应的壳聚糖。最后,将沉淀加入至超纯水中,超声处理使其均匀分散,继续以10000r/min反复离心,直至上清液呈中性,收集沉淀,真空冻干12h后得到黑色的碳纳米管-壳聚糖粉末。取得到的0.3g碳纳米管-壳聚糖粉末加入至30mL的超纯水中,超声分散,即得到预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络。所述的羧基化碳纳米管与壳聚糖的质量比为0.005:1;

(2) 第二网络水凝胶的制备

将主单体、乳化剂、引发剂、疏水单体按质量比为99.15:0.6:0.2:0.05的比例加入至30mL预交联的第一网络水凝胶溶液,搅拌均匀后,60℃下恒温反应6h,即得到第二网络水凝胶。

[0011] 所述的主单体为丙烯酰胺;

所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠;

所述的引发剂为过硫酸钾;

所述的疏水单体为甲基丙烯酸辛酯。

[0012] 制备的自修复导电双网络结构水凝胶的拉伸性能测定方法:在每个实施例条件下,制备3个水凝胶样品,样品为宽度为4cm,厚度为2cm,长度为15cm的哑铃状,在Instron6022万能材料试验机上进行力学拉伸实验,标距为10mm,拉伸速率为50mm/min,测定其力学性能。

[0013] 实施例1制备的自修复导电双网络结构水凝胶的拉伸强度平均值为20kPa。

[0014] 制备的自修复导电双网络结构水凝胶的自修复能力测定方法:在每个实施例条件下,制备样品尺寸为直径1cm、长度5cm的圆柱形水凝胶样条。将水凝胶样条切断,并将两个断裂面相连接,室温放置,每隔两分钟对水凝胶的拉伸性能进行测试,观察水凝胶的自修复能力。

[0015] 实施例1制备的自修复导电双网络水凝胶在拉伸测试中的应力与应变行为在20分钟内恢复到70.2%,表明了所制备的高分子水凝胶具有良好的自修复性能。

[0016] 制备的自修复导电双网络结构水凝胶的导电性能测定方法:在每个实施例条件下,制备尺寸为直径1cm、长度5cm的圆柱形水凝胶样条。并利用电化学工作站对水凝胶进行循环伏安测试,实施例1制备的自修复导电双网络水凝胶的循环伏安曲线成规则的矩形,证明水凝胶具有良好的导电性能。得到的水凝胶的电导率为20 S/Cm。

[0017] 实施例2 一种自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法,其步骤和条件如下:

(1) 预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络的制备

(a) 将2g的壳聚糖加入至200mL 2%的乙酸溶液中,磁力搅拌直至形成清澈的溶液,即形成固含量为1%的壳聚糖溶液,保存备用;

(b) 取羧基化的多壁碳纳米管加入(a)中得到的壳聚糖溶液中,并超声分散15分钟,超声功率为1200W。得到的碳纳米管-壳聚糖溶液在室温下磁力搅拌4h。反应结束后,将混合溶液以10000r/min离心30min,弃去上清液,加入1%的乙酸溶液并超声处理是沉淀均匀分散,然后继续以10000r/min离心30min,弃去上清液,重复上述步骤以除去未反应的壳聚糖。最后,将沉淀加入至超纯水中,超声处理使其均匀分散,继续以10000r/min反复离心,直至上清液呈中性,收集沉淀,真空冻干12h后得到黑色的碳纳米管-壳聚糖粉末。取得到的0.3g碳纳米管-壳聚糖粉末加入至30mL的超纯水中,超声分散,即得到预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络。所述的羧基化碳纳米管与壳聚糖的质量比为0.01:1;

(2) 第二网络水凝胶的制备

将主单体、乳化剂、引发剂、疏水单体按质量比为99.1:0.6:0.2:0.1的比例加入至30mL预交联的第一网络水凝胶溶液,搅拌均匀后,60℃下恒温反应6h,即得到第二网络水凝胶。

[0018] 所述的主单体为丙烯酰胺;

所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠;

所述的引发剂为过硫酸钾;

所述的疏水单体为甲基丙烯酸辛酯。

[0019] 用实施例1的测定方法,实施例2制备的自修复导电双网络结构水凝胶的拉伸强度平均值为23.5kPa。

[0020] 用实施例1的测定方法,实施例2制备的自修复导电双网络水凝胶在拉伸测试中的应力与应变行为在20分钟内恢复到77.2%。

[0021] 用实施例1的测定方法,实施例2制备的自修复导电双网络水凝胶的循环伏安曲线成规则的矩形,证明水凝胶具有良好的导电性能。得到的水凝胶的电导率为25S/Cm。

[0022] 实施例3 一种自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法,其步骤和条件如下:

(1) 预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络的制备

(a) 将2g的壳聚糖加入至200mL 2%的乙酸溶液中,磁力搅拌直至形成清澈的溶液,即形成固含量为1%的壳聚糖溶液,保存备用;

(b) 取羧基化的多壁碳纳米管加入(a)中得到的壳聚糖溶液中,并超声分散15分钟,超声功率为1200W。得到的碳纳米管-壳聚糖溶液在室温下磁力搅拌4h。反应结束后,将混合溶液以10000r/min离心30min,弃去上清液,加入1%的乙酸溶液并超声处理是沉淀均匀分散,然后继续以10000r/min离心30min,弃去上清液,重复上述步骤以除去未反应的壳聚糖。最后,将沉淀加入至超纯水中,超声处理使其均匀分散,继续以10000r/min反复离心,直至上清液呈中性,收集沉淀,真空冻干12h后得到黑色的碳纳米管-壳聚糖粉末。取得到的0.3g碳纳米管-壳聚糖粉末加入至30mL的超纯水中,超声分散,即得到预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络。所述的羧基化碳纳米管与壳聚糖的质量比为0.02:1;

(2) 第二网络水凝胶的制备

将主单体、乳化剂、引发剂、疏水单体按质量比为99.05:0.6:0.2:0.15的比例加入至30mL预交联的第一网络水凝胶溶液,搅拌均匀后,60℃下恒温反应6h,即得到第二网络水凝胶。

[0023] 所述的主单体为丙烯酰胺；

所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠；

所述的引发剂为过硫酸钾；

所述的疏水单体为甲基丙烯酸辛酯。

[0024] 用实施例1的测定方法,实施例3制备的自修复导电双网络结构水凝胶的拉伸强度平均值为24.3kPa。

[0025] 用实施例1的测定方法,实施例3制备的自修复导电双网络水凝胶在拉伸测试中的应力与应变行为在20分钟内恢复到80.5%。

[0026] 用实施例1的测定方法,实施例3制备的自修复导电双网络水凝胶的循环伏安曲线成规则的矩形,证明水凝胶具有良好的导电性能。得到的水凝胶的电导率为32S/Cm。

[0027] 实施例4 一种自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法,其步骤和条件如下:

(1) 预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络的制备

(a) 将2g的壳聚糖加入至200mL 2%的乙酸溶液中,磁力搅拌直至形成清澈的溶液,即形成固含量为1%的壳聚糖溶液,保存备用;

(b) 取羧基化的多壁碳纳米管加入(a)中得到的壳聚糖溶液中,并超声分散15分钟,超声功率为1200W。得到的碳纳米管-壳聚糖溶液在室温下磁力搅拌4h。反应结束后,将混合溶液以10000r/min离心30min,弃去上清液,加入1%的乙酸溶液并超声处理是沉淀均匀分散,然后继续以10000r/min离心30min,弃去上清液,重复上述步骤以除去未反应的壳聚糖。最后,将沉淀加入至超纯水中,超声处理使其均匀分散,继续以10000r/min反复离心,直至上清液呈中性,收集沉淀,真空冻干12h后得到黑色的碳纳米管-壳聚糖粉末。取得到的0.3g碳纳米管-壳聚糖粉末加入至30mL的超纯水中,超声分散,即得到预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络。所述的羧基化碳纳米管与壳聚糖的质量比为0.005:1;

(2) 第二网络水凝胶的制备

将主单体、乳化剂、引发剂、疏水单体按质量比为99.15:0.6:0.2:0.05的比例加入至30mL预交联的第一网络水凝胶溶液,搅拌均匀后,60℃下恒温反应6h,即得到第二网络水凝胶。

[0028] 所述的主单体为N-异丙基丙烯酰胺;

所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠;

所述的引发剂为过硫酸钾;

所述的疏水单体为甲基丙烯酸十二烷基酯。

[0029] 用实施例1的测定方法,实施例4制备的自修复导电双网络结构水凝胶的拉伸强度平均值为30kPa。

[0030] 用实施例1的测定方法,实施例4制备的自修复导电双网络水凝胶在拉伸测试中的应力与应变行为在20分钟内恢复到78.3%。

[0031] 用实施例1的测定方法,实施例4制备的自修复导电双网络水凝胶的循环伏安曲线成规则的矩形,证明水凝胶具有良好的导电性能。得到的水凝胶的电导率为19.3S/Cm。

[0032] 实施例5本发明所述的一种自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法,其步骤和条件如下:

(1) 预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络的制备

(a) 将2g的壳聚糖加入至200mL 2%的乙酸溶液中,磁力搅拌直至形成清澈的溶液,即形成固含量为1%的壳聚糖溶液,保存备用;

(b) 取羧基化的多壁碳纳米管加入(a)中得到的壳聚糖溶液中,并超声分散15分钟,超声功率为1200W。得到的碳纳米管-壳聚糖溶液在室温下磁力搅拌4h。反应结束后,将混合溶液以10000r/min离心30min,弃去上清液,加入1%的乙酸溶液并超声处理是沉淀均匀分散,然后继续以10000r/min离心30min,弃去上清液,重复上述步骤以除去未反应的壳聚糖。最后,将沉淀加入至超纯水中,超声处理使其均匀分散,继续以10000r/min反复离心,直至上清液呈中性,收集沉淀,真空冻干12h后得到黑色的碳纳米管-壳聚糖粉末。取得到的0.3g碳纳米管-壳聚糖粉末加入至30mL的超纯水中,超声分散,即得到预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络。所述的羧基化碳纳米管与壳聚糖的质量比为0.01:1;

(2) 第二网络水凝胶的制备

将主单体、乳化剂、引发剂、疏水单体按质量比为99.1:0.6:0.2:0.1的比例加入至30mL预交联的第一网络水凝胶溶液,搅拌均匀后,60℃下恒温反应6h,即得到第二网络水凝胶。

[0033] 所述的主单体为N-异丙基丙烯酰胺;

所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠;

所述的引发剂为过硫酸钾;

所述的疏水单体为甲基丙烯酸十二烷基酯。

[0034] 用实施例1的测定方法,实施例5制备的自修复导电双网络结构水凝胶的拉伸强度平均值为32.7kPa。

[0035] 用实施例1的测定方法,实施例5制备的自修复导电双网络水凝胶在拉伸测试中的应力与应变行为在20分钟内恢复到81.4%。

[0036] 用实施例1的测定方法,实施例5制备的自修复导电双网络水凝胶的循环伏安曲线成规则的矩形,证明水凝胶具有良好的导电性能。得到的水凝胶的电导率为26.5S/Cm。

[0037] 实施例6 一种自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法,其步骤和条件如下:

(1) 预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络的制备

(a) 将2g的壳聚糖加入至200mL 2%的乙酸溶液中,磁力搅拌直至形成清澈的溶液,即形成固含量为1%的壳聚糖溶液,保存备用;

(b) 取羧基化的多壁碳纳米管加入(a)中得到的壳聚糖溶液中,并超声分散15分钟,超声功率为1200W。得到的碳纳米管-壳聚糖溶液在室温下磁力搅拌4h。反应结束后,将混合溶液以10000r/min离心30min,弃去上清液,加入1%的乙酸溶液并超声处理是沉淀均匀分散,然后继续以10000r/min离心30min,弃去上清液,重复上述步骤以除去未反应的壳聚糖。最后,将沉淀加入至超纯水中,超声处理使其均匀分散,继续以10000r/min反复离心,直至上清液呈中性,收集沉淀,真空冻干12h后得到黑色的碳纳米管-壳聚糖粉末。取得到的0.3g碳纳米管-壳聚糖粉末加入至30mL的超纯水中,超声分散,即得到预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络。所述的羧基化碳纳米管与壳聚糖的质量比为0.005:1;

(2) 第二网络水凝胶的制备

将主单体、乳化剂、引发剂、疏水单体按质量比为99.15:0.6:0.2:0.05的比例加入至30mL预交联的第一网络水凝胶溶液,搅拌均匀后,60℃下恒温反应6h,即得到第二网络水凝胶。

[0038] 所述的主单体为丙烯酰胺；

所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠；

所述的引发剂为过硫酸铵；

所述的疏水单体为甲基丙烯酸十六酯。

[0039] 用实施例1的测定方法,实施例6制备的自修复导电双网络结构水凝胶的拉伸强度平均值为31.6kPa。

[0040] 用实施例1的测定方法,实施例6制备的自修复导电双网络水凝胶在拉伸测试中的应力与应变行为在20分钟内恢复到80.3%。

[0041] 用实施例1的测定方法,实施例6制备的自修复导电双网络水凝胶的循环伏安曲线成规则的矩形,证明水凝胶具有良好的导电性能。得到的水凝胶的电导率为20.4S/Cm。

[0042] 实施例7 一种自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法,其步骤和条件如下:

(1) 预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络的制备

(a) 将2g的壳聚糖加入至200mL 2%的乙酸溶液中,磁力搅拌直至形成清澈的溶液,即形成固含量为1%的壳聚糖溶液,保存备用;

(b) 取羧基化的多壁碳纳米管加入(a)中得到的壳聚糖溶液中,并超声分散15分钟,超声功率为1200W。得到的碳纳米管-壳聚糖溶液在室温下磁力搅拌4h。反应结束后,将混合溶液以10000r/min离心30min,弃去上清液,加入1%的乙酸溶液并超声处理是沉淀均匀分散,然后继续以10000r/min离心30min,弃去上清液,重复上述步骤以除去未反应的壳聚糖。最后,将沉淀加入至超纯水中,超声处理使其均匀分散,继续以10000r/min反复离心,直至上清液呈中性,收集沉淀,真空冻干12h后得到黑色的碳纳米管-壳聚糖粉末。取得到的0.3g碳纳米管-壳聚糖粉末加入至30mL的超纯水中,超声分散,即得到预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络。所述的羧基化碳纳米管与壳聚糖的质量比为0.01:1;

(2) 第二网络水凝胶的制备

将主单体、乳化剂、引发剂、疏水单体按质量比为99.1:0.6:0.2:0.1的比例加入至30mL预交联的第一网络水凝胶溶液,搅拌均匀后,60℃下恒温反应6h,即得到第二网络水凝胶。

[0043] 所述的主单体为丙烯酰胺；

所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠；

所述的引发剂为过硫酸铵；

所述的疏水单体为甲基丙烯酸十六酯。

[0044] 用实施例1的测定方法,实施例7制备的自修复导电双网络结构水凝胶的拉伸强度平均值为33.6kPa。

[0045] 用实施例1的测定方法,实施例7制备的自修复导电双网络水凝胶在拉伸测试中的应力与应变行为在20分钟内恢复到81.7%。

[0046] 用实施例1的测定方法,实施例7制备的自修复导电双网络水凝胶的循环伏安曲线成规则的矩形,证明水凝胶具有良好的导电性能。得到的水凝胶的电导率为26.2S/Cm。

[0047] 实施例8 一种自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法,其步骤和条件如下:

(1) 预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络的制备

(a) 将2g的壳聚糖加入至200mL 2%的乙酸溶液中,磁力搅拌直至形成清澈的溶液,即形成固含量为1%的壳聚糖溶液,保存备用;

(b) 取羧基化的多壁碳纳米管加入(a)中得到的壳聚糖溶液中,并超声分散15分钟,超声功率为1200W。得到的碳纳米管-壳聚糖溶液在室温下磁力搅拌4h。反应结束后,将混合溶液以10000r/min离心30min,弃去上清液,加入1%的乙酸溶液并超声处理是沉淀均匀分散,然后继续以10000r/min离心30min,弃去上清液,重复上述步骤以除去未反应的壳聚糖。最后,将沉淀加入至超纯水中,超声处理使其均匀分散,继续以10000r/min反复离心,直至上清液呈中性,收集沉淀,真空冻干12h后得到黑色的碳纳米管-壳聚糖粉末。取得到的0.3g碳纳米管-壳聚糖粉末加入至30mL的超纯水中,超声分散,即得到预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络。所述的羧基化碳纳米管与壳聚糖的质量比为0.02:1;

(2) 第二网络水凝胶的制备

将主单体、乳化剂、引发剂、疏水单体按质量比为99.05:0.6:0.2:0.15的比例加入至30mL预交联的第一网络水凝胶溶液,搅拌均匀后,60℃下恒温反应6h,即得到第二网络水凝胶。

[0048] 所述的主单体为丙烯酰胺;

所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠;

所述的引发剂为过硫酸铵;

所述的疏水单体为甲基丙烯酸十六酯。

[0049] 用实施例1的测定方法,实施例8制备的自修复导电双网络结构水凝胶的拉伸强度平均值为30.5kPa。

[0050] 用实施例1的测定方法,实施例8制备的自修复导电双网络水凝胶在拉伸测试中的应力与应变行为在20分钟内恢复到78.4%。

[0051] 用实施例1的测定方法,实施例8制备的自修复导电双网络水凝胶的循环伏安曲线成规则的矩形,证明水凝胶具有良好的导电性能。得到的水凝胶的电导率为30.3S/Cm。

[0052] 实施例9 一种自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法,其步骤和条件如下:

(1) 预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络的制备

(a) 将2g的壳聚糖加入至200mL 2%的乙酸溶液中,磁力搅拌直至形成清澈的溶液,即形成固含量为1%的壳聚糖溶液,保存备用;

(b) 取羧基化的多壁碳纳米管加入(a)中得到的壳聚糖溶液中,并超声分散15分钟,超声功率为1200W。得到的碳纳米管-壳聚糖溶液在室温下磁力搅拌4h。反应结束后,将混合溶液以10000r/min离心30min,弃去上清液,加入1%的乙酸溶液并超声处理是沉淀均匀分散,然后继续以10000r/min离心30min,弃去上清液,重复上述步骤以除去未反应的壳聚糖。最后,将沉淀加入至超纯水中,超声处理使其均匀分散,继续以10000r/min反复离心,直至上清液呈中性,收集沉淀,真空冻干12h后得到黑色的碳纳米管-壳聚糖粉末。取得到的0.3g碳纳米管-壳聚糖粉末加入至30mL的超纯水中,超声分散,即得到预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络。所述的羧基化碳纳米管与壳聚糖的质量比为0.005:1;

(2) 第二网络水凝胶的制备

将主单体、乳化剂、引发剂、疏水单体按质量比为99.1:0.6:0.2:0.1的比例加入至30mL预交联的第一网络水凝胶溶液,搅拌均匀后,60℃下恒温反应6h,即得到第二网络水凝胶。

[0053] 所述的主单体为N-异丙基丙烯酰胺;

所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠;

所述的引发剂为过硫酸铵；

所述的疏水单体为甲基丙烯酸十六酯。

[0054] 用实施例1的测定方法,实施例9制备的自修复导电双网络结构水凝胶的拉伸强度平均值为32.5kPa。

[0055] 用实施例1的测定方法,实施例9制备的自修复导电双网络水凝胶在拉伸测试中的应力与应变行为在20分钟内恢复到78.3%。

[0056] 用实施例1的测定方法,实施例9制备的自修复导电双网络水凝胶的循环伏安曲线成规则的矩形,证明水凝胶具有良好的导电性能。得到的水凝胶的电导率为20.9S/Cm。

[0057] 实施例10 一种自修复导电双网络结构水凝胶的制备方法,其步骤和条件如下:

(1) 预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络的制备

(a) 将2g的壳聚糖加入至200mL 2%的乙酸溶液中,磁力搅拌直至形成清澈的溶液,即形成固含量为1%的壳聚糖溶液,保存备用;

(b) 取羧基化的多壁碳纳米管加入(a)中得到的壳聚糖溶液中,并超声分散15分钟,超声功率为1200W。得到的碳纳米管-壳聚糖溶液在室温下磁力搅拌4h。反应结束后,将混合溶液以10000r/min离心30min,弃去上清液,加入1%的乙酸溶液并超声处理是沉淀均匀分散,然后继续以10000r/min离心30min,弃去上清液,重复上述步骤以除去未反应的壳聚糖。最后,将沉淀加入至超纯水中,超声处理使其均匀分散,继续以10000r/min反复离心,直至上清液呈中性,收集沉淀,真空冻干12h后得到黑色的碳纳米管-壳聚糖粉末。取得到的0.3g碳纳米管-壳聚糖粉末加入至30mL的超纯水中,超声分散,即得到预交联的碳纳米管-壳聚糖第一网络。所述的羧基化碳纳米管与壳聚糖的质量比为0.02:1;

(2) 第二网络水凝胶的制备

将主单体、乳化剂、引发剂、疏水单体按质量比为99.05:0.6:0.2: 0.15的比例加入至30mL预交联的第一网络水凝胶溶液,搅拌均匀后,60℃下恒温反应6h,即得到第二网络水凝胶。

[0058] 所述的主单体为N-异丙基丙烯酰胺;

所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠;

所述的引发剂为过硫酸铵;

所述的疏水单体为甲基丙烯酸十六酯。

[0059] 用实施例1的测定方法,实施例10制备的自修复导电双网络结构水凝胶的拉伸强度平均值为34.6kPa。

[0060] 用实施例1的测定方法,实施例10制备的自修复导电双网络水凝胶在拉伸测试中的应力与应变行为在20分钟内恢复到76.3%。

[0061] 用实施例1的测定方法,实施例10制备的自修复导电双网络水凝胶的循环伏安曲线成规则的矩形,证明水凝胶具有良好的导电性能。得到的水凝胶的电导率为32.3S/Cm。