



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120248372 A

(43) 申请公布日 2025. 07. 04

(21) 申请号 202510354076.2

(22) 申请日 2025.03.25

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经
济开发区白杨街道

(72) 发明人 刘爱萍 曹文杰 郭平 程琳
路一鸣

(74) 专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所
(普通合伙) 33296

专利代理师 冯海军

(51) Int. Cl.

C08J 3/075 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

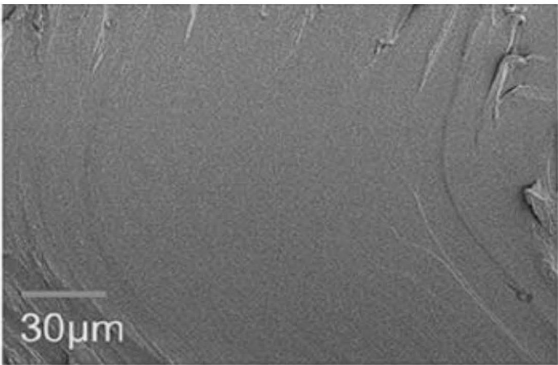
权利要求书1页 说明书4页 附图6页

(54) 发明名称

一种PVA基复合水凝胶的制备方法

(57) 摘要

本申请涉及先进材料制备加工领域,公开了一种PVA基复合水凝胶的制备方法,通过溶液浇铸和溶剂蒸发法制备PVA基复合水凝胶,PVA分子和添加的其他物质在溶液中能够充分混合均匀,体系中的各组分也能较为均匀地分布,最终形成的复合水凝胶内部结构均匀,性能稳定,不存在明显的局部差异。在溶液状态下,PVA分子链与其他添加的功能性物质之间能够充分接触和相互作用,在溶剂蒸发形成水凝胶的过程中,相互作用会进一步增强,使得PVA与添加物之间形成良好的界面结合,从而有效提高复合水凝胶的综合性能。之后,利用氢氧化钠攻击醇羟基,破坏氢键的形成。进一步的用去离子水洗出氢氧化钠,使氢键重新形成来实现控制水凝胶的致动。



1. 一种PVA基复合水凝胶的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. PVA的预处理:将PVA粉末添加到去离子水中,通过水浴加热和磁力搅拌,直到完全溶解;

S2. 交联与还原:将预处理后的PVA溶液冷却后,缓慢加入CA溶液。最后,将AgNO₃溶液滴入PVA/CA溶液中搅拌;

S3. 成膜:将混合物溶液倒入圆形玻璃模具中,并在烘箱中干燥,将成膜的PVA基复合水凝胶从圆形玻璃模具上剥离出来。在此期间AgNO₃原位还原形成AgNPs。

2. 根据权利要求1所述的一种PVA基复合水凝胶的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中使用的PVA粉末质量为2.5g,去离子水质量为20g,水浴加热时温度为90°C。

3. 根据权利要求1所述的一种PVA基复合水凝胶的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中的PVA溶液冷却温度为60°C,使用的CA溶液质量为18g-19g,AgNO₃质量为1.875g-3.125g,磁力搅拌时间为1.5小时。

4. 根据权利要求1所述的一种PVA基复合水凝胶的制备方法,其特征在于,所述步骤S3中的烘箱中干燥时间为12小时,干燥温度为40°C。

5. 根据权利要求1所述的一种PVA基复合水凝胶的制备方法,其特征在于,还包括一种利用质子化—去质子化过程来控制水凝胶的致动的新机制,所述利用质子化—去质子化过程来控制水凝胶的致动的新机制,包括以下步骤:

A1、将PVA基复合水凝胶浸入高浓度强碱性氢氧化物(NaOH)溶液中,利用氢氧化钠攻击醇羟基,破坏氢键的形成,PVA基复合水凝胶中的醇羟基部分去质子化减少了链内氢键,因为氧阴离子在相邻段之间引起了静电排斥,使聚合物链更加延伸;

A2、将拉伸后的PVA基复合水凝胶浸入去离子水中,进一步的用去离子水洗出氢氧化钠,使氢键重新形成,去除钠离子和O⁻将重新质子化,导致先前中断的氢键重新生成。这个过程导致塑性伸长率的恢复实现利用质子化—去质子化过程来控制水凝胶的致动。

6. 根据权利要求5所述的利用质子化—去质子化过程来控制水凝胶的致动的新机制,其特征在于,所述步骤A1中,将PVA基复合水凝胶浸入高浓度强碱性氢氧化物(NaOH)溶液中,所使用的NaOH浓度为2~6mol,浸泡时间为10~40min。

一种PVA基复合水凝胶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及先进材料制备加工技术领域,具体为一种PVA基复合水凝胶的制备方法。

背景技术

[0002] 材料的日新月异极大地推动了人类与社会的快速发展。特别是一些高性能的聚合物材料,如聚苯硫醚树脂、聚酰亚胺、芳香族聚酰胺等,表现出优异的耐高温、耐辐射、耐腐蚀、阻燃、绝缘及力学性能等,在航空航天、交通运输、能源动力、工业分离等领域具有举足轻重的地位。PVA是一种水溶性的高分子聚合物,具有耐酸碱性、成膜性、阻隔性及良好的化学稳定性,且生物相容性好,性能介于塑料和橡胶之间,是近一个世纪以来全球用途最广、使用量最大的人工合成高分子之一。相比于传统的硅基材料,PVA基水凝胶具有柔软性好、生物相容性高、可拉伸性能优异等优点。未来有望成为柔性应变传感器制备的候选材料,进而推动柔性电子产品的发展与应用。

[0003] 在实现本发明的过程中,发明人发现现有技术至少存在以下问题:PVA凝胶材料的力学性能一般通过调节晶域结构的形成与尺寸来实现。例如,冻融法是提高PVA水凝胶力学性能的常用方法之一,借助分子间与分子内氢键诱导结晶域形成,从而交联凝胶网络结构。但该方法耗时长,容易受环境因素的影响。PVA作为应用最为广泛的合成高分子,涉及人类生产生活的各个方面。这也意味着寻求更多的调控策略具有重要的战略意义。目前控制水凝胶的致动的策略主要集中在溶剂扩散过程的优化上,这在大多数水凝胶致动器中占主导地位,因此提出了诸如构建溶剂通道等方法并减小材料尺寸。然而,由于其固定的驱动机制,这些策略仍然受到低驱动强度或响应速度和材料尺寸之间的权衡的困扰。因此,发明一种新的调控PVA基复合水凝胶力学性能和致动的新机制迫在眉睫。

发明内容

[0004] 为解决上述技术问题,本发明公开了一种PVA基复合水凝胶的制备方法以及利用质子化-去质子化过程来控制水凝胶的致动的新机制,通过溶液浇铸和溶剂蒸发法制备PVA基复合水凝胶,PVA分子和添加的其他物质在溶液中能够充分混合均匀,体系中的各组分也能较为均匀地分布,最终形成的复合水凝胶内部结构均匀,性能稳定,不存在明显的局部差异。之后,利用氢氧化钠攻击醇羟基,破坏氢键的形成。进一步的用去离子水洗出氢氧化钠,使氢键重新形成来实现控制水凝胶的致动。在PVA基复合水凝胶的制备方法方面展现出独特的优势并提出水凝胶致动的新机制。

[0005] 为实现以上目的,本发明通过以下技术方案予以实现:一种PVA基复合水凝胶的制备方法,包括以下步骤:

[0006] S1、PVA的预处理:将2.5g的PVA粉末添加到20g去离子水中,通过90℃水浴加热和磁力搅拌,直到完全溶解;

[0007] S2、交联与还原:将预处理后的PVA溶液冷却至60℃后,缓慢加入18g-19g CA溶液。

最后,将1.875g-3.125g AgNO₃溶液滴入PVA/CA溶液中搅拌1.5小时;

[0008] S3、成膜:将混合物溶液倒入圆形玻璃模具中,并在烘箱中40℃干燥12小时,将成膜的PVA基复合水凝胶从圆形玻璃模具上剥离出来。在此期间AgNO₃原位还原形成AgNPs。

[0009] 优选的,所述S1中的PVA粉末质量为2.5g,去离子水质量为20g,水浴加热温度为90℃。

[0010] 优选的,所述S2的冷却温度为60℃,CA溶液质量为19g,AgNO₃溶液质量为3.125g,搅拌时间为1.5小时。

[0011] 优选的,所述S3中烘干箱烘干温度为40℃,烘干时间为12小时。

[0012] 优选的,还包括一种利用质子化—去质子化过程来控制水凝胶的致动的新机制,所述利用质子化—去质子化过程来控制水凝胶的致动的新机制,包括以下步骤:

[0013] A1、将PVA基复合水凝胶浸入高浓度强碱性氢氧化物(NaOH)溶液中,利用氢氧化钠攻击醇羟基,破坏氢键的形成,PVA基复合水凝胶中的醇羟基部分去质子化减少了链内氢键,因为氧阴离子在相邻段之间引起了静电排斥,使聚合物链更加延伸;

[0014] A2、将拉伸后的PVA基复合水凝胶浸入去离子水中,进一步的用去离子水洗出氢氧化钠,使氢键重新形成,去除钠离子和O⁻将重新质子化,导致先前中断的氢键重新生成。这个过程导致塑性伸长率的恢复实现利用质子化—去质子化过程来控制水凝胶的致动。

[0015] 优选的,所述A1中的NaOH浓度为6mol,浸泡时间为30min。

[0016] 本发明提供了一种PVA基复合水凝胶的制备方法。具备以下有益效果:

[0017] 1、本发明通过溶液浇铸和溶剂蒸发法,可以通过精确控制溶剂的蒸发速度、溶液浓度等参数,更容易获得孔隙大小均匀、分布规整的PVA基复合水凝胶,生物安全性更高,制备过程更简单,成本更低,对材料性能影响更小,为PVA基复合水凝胶的制备打下了良好的基础。

[0018] 2、本发明使用CA溶液能在相对温和的条件下将AgNO₃中的银离子还原为银纳米颗粒。与一些需要高温、高压或强还原剂的方法相比,该方法操作更简单安全,对设备要求较低,且能有效避免因剧烈反应条件对银纳米颗粒及水凝胶结构和性能产生的不利影响,并且能够控制较为精确地控制银纳米颗粒的粒径大小和分布,对于保证水凝胶的性能稳定性和均一性非常重要。

[0019] 3、本发明利用质子化—去质子化过程来控制水凝胶的致动的新机制,该过程导致塑性伸长率的恢复,释放储存的能量。水凝胶储存—释放弹性势能方法,具有高致动强度、致动速度快和高能量密度。质子化—去质子的策略可以拓宽水凝胶致动器的现有驱动机制,同时显着突破其上限效率。

附图说明

[0020] 图1为本发明中实施例1制备的PVA基复合水凝胶浸泡NaOH前的SEM照片示意图;

[0021] 图2为本发明中实施例1制备的PVA基复合水凝胶浸泡NaOH后的SEM照片示意图;

[0022] 图3为本发明中实施例1制备的PVA基复合水凝胶浸泡去离子水后的SEM照片示意图;

[0023] 图4为本发明中实施例1制备的PVA基复合水凝胶浸泡NaOH前、浸泡NaOH后和浸泡去离子水后的拉伸应力—应变曲线;

[0024] 图5为本发明中实施例1制备的PVA基复合水凝胶浸泡NaOH后在拉伸不同倍数下浸泡去离子水收缩强度随时间变化曲线示意图；

[0025] 图6为本发明中实施例1制备的PVA基复合水凝胶浸泡NaOH前拉伸应变下的相对电阻变化及相应的GF系数示意图；

[0026] 图7为本发明中实施例1制备的PVA基复合水凝胶浸泡NaOH后拉伸应变下的相对电阻变化及相应的GF系数示意图；

[0027] 图8为本发明中实施例1制备的PVA基复合水凝胶浸泡去离子水后拉伸应变下的相对电阻变化及相应的GF系数示意图；

[0028] 图9为本发明中实施例1制备的PVA基复合水凝胶浸泡NaOH前在50%应变下重复拉伸的相对电阻变化示意图；

[0029] 图10为本发明中实施例1制备的PVA基复合水凝胶浸泡NaOH后在50%应变下重复拉伸的相对电阻变化示意图；

[0030] 图11为本发明中实施例1制备的PVA基复合水凝胶浸泡去离子水后在50%应变下重复拉伸的相对电阻变化示意图；

[0031] 图12为本发明制备的PVA基复合水凝胶浸泡NaOH前后拉伸和恢复长度示意图；

[0032] 图13为本发明的一种PVA基复合水凝胶的制备方法流程图；

[0033] 图14为本发明的一种利用质子化-去质子化过程来控制水凝胶的致动的新机制流程图。

具体实施方式

[0034] 下面将结合本发明说明书附图,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。

[0035] 实施例一:

[0036] 请参阅附图1-附图14,本发明实施例提供一种PVA基复合水凝胶的制备方法,包括以下步骤:

[0037] S1、PVA的预处理:将2.5g的PVA粉末添加到20g去离子水中,通过90℃水浴加热和磁力搅拌,直到完全溶解;

[0038] S2、交联与还原:将预处理后的PVA溶液冷却至60℃后,缓慢加入17g CA溶液。最后,将2.125g AgNO₃溶液滴入PVA/CA溶液中搅拌1.5小时;

[0039] S3、成膜:将混合物溶液倒入圆形玻璃模具中,并在烘箱中40℃干燥12小时,将成膜的PVA基复合水凝胶从圆形玻璃模具上剥离出来。在此期间AgNO₃原位还原形成AgNPs。

[0040] 一种PVA基复合水凝胶的制备方法,还包括:一种利用质子化-去质子化过程来控制水凝胶的致动的新机制;

[0041] 一种利用质子化-去质子化过程来控制水凝胶的致动的新机制,包括以下步骤:

[0042] A1、将PVA基复合水凝胶浸入浓度为3mol的NaOH溶液中,浸泡时间为15min,利用氢氧化钠攻击醇羟基,破坏氢键的形成,PVA基复合水凝胶中的醇羟基部分去质子化减少了链内氢键,因为氧阴离子在相邻段之间引起了静电排斥,使聚合物链更加延伸;

[0043] A2、将拉伸后的PVA基复合水凝胶浸入去离子水中,进一步的用去离子水洗出氢氧化钠,使氢键重新形成,去除钠离子和 O^{-} 将重新质子化,导致先前中断的氢键重新生成。这个过程导致塑性伸长率的恢复实现了利用质子化-去质子化过程来控制水凝胶的致动的过程。

[0044] 本实施例1制备的PVA基复合水凝胶的SEM照片如图1、2和3所示,从图1中可以看出制备的PVA基复合水凝胶的表面相对平整,说明制备出的材料具有很好的均匀性和稳定性,晶体结构完成,符合预期效果。图2浸泡NaOH后可以看出表现粗糙度增加,出现明显纹路,说明浸泡NaOH水凝胶内部发生去质子化,官能团发生变化导致表面分子的排列和相互作用发生改变。图3可以看出浸泡去离子水材料表面的平整度部分恢复、一些沟壑变浅,说明材料内化学键部分恢复,分子链回到相对更有序的状态与最初状态相似。

[0045] 本实施例1制备的PVA基复合水凝胶浸泡NaOH前、浸泡NaOH后和浸泡去离子水后的拉伸应力-应变曲线如图4所示,可以看出浸泡NaOH后材料的断裂应力和应变均远高于浸泡NaOH前,浸泡去离子水后材料的断裂应力和应变均减小,但仍高于浸泡NaOH前,证明成功调控氢键断裂和生成以达到增强材料力学性能的目的。

[0046] 本实施例1制备的PVA基复合水凝胶浸泡NaOH后在拉伸不同倍数下浸泡去离子水收缩强度随时间变化曲线图如图5所示。可以清楚的看出随着拉伸倍率的增大,在浸泡去离子水相同时间时,收缩强度随拉伸倍率增大而增大,同时基本在60s时达到最大值。

[0047] 实验中还测试了材料的传感性能,本实施例1制备的PVA基复合水凝胶浸泡NaOH前、浸泡NaOH后以及浸泡去离子水后拉伸应变下的相对电阻变化及相应的GF系数如图6、7和8所示,从图中可以看出GF值保持相对稳定,说明水凝胶的相对电阻或其他物理量与拉伸应变之间具有良好的线性关系,且浸泡NaOH后材料的灵敏度高于浸泡NaOH前,浸泡去离子水后材料的灵敏度虽然减小,但仍高于浸泡NaOH前。

[0048] 本实施例1制备的PVA基复合水凝胶浸泡NaOH前、浸泡NaOH后以及浸泡去离子水后在50%应变下重复拉伸的相对电阻变化如图9、10和11所示。在相同应变下, $\Delta R/R_0$ 值保持不变,反映了材料输出稳定、性能可靠、可重复性高和灵敏度稳定的传感性能。

[0049] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。

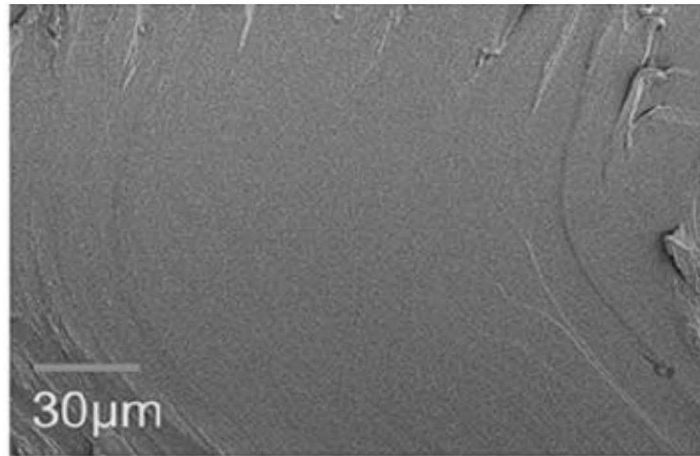


图1

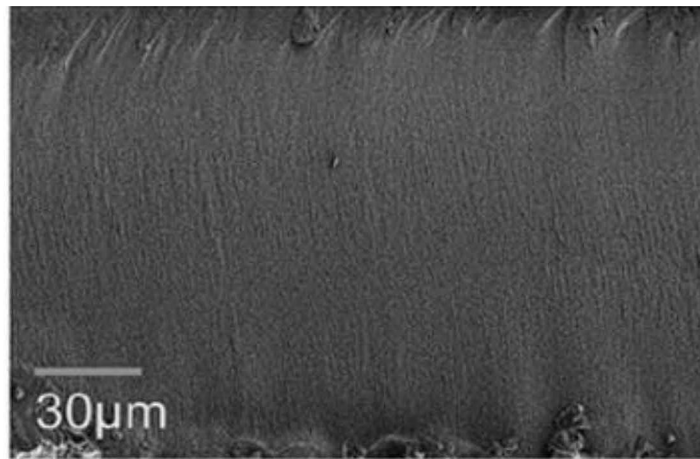


图2

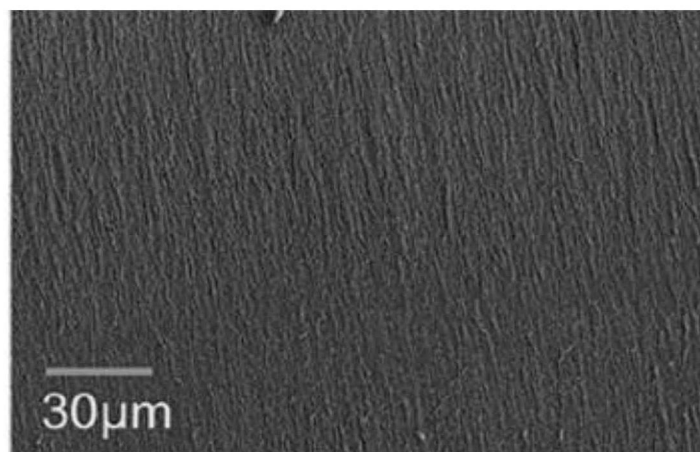


图3

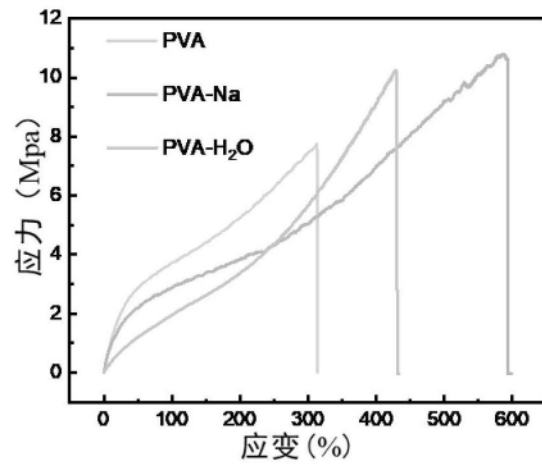


图4

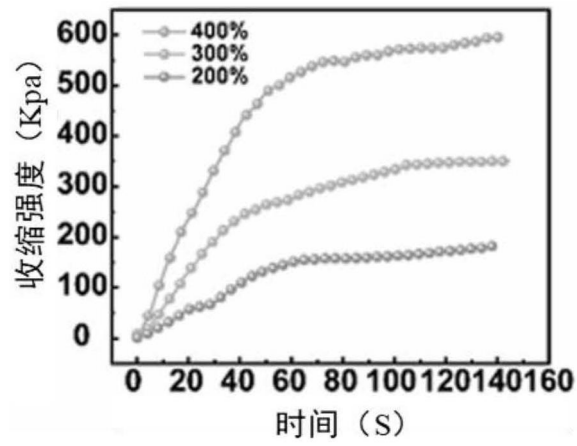


图5

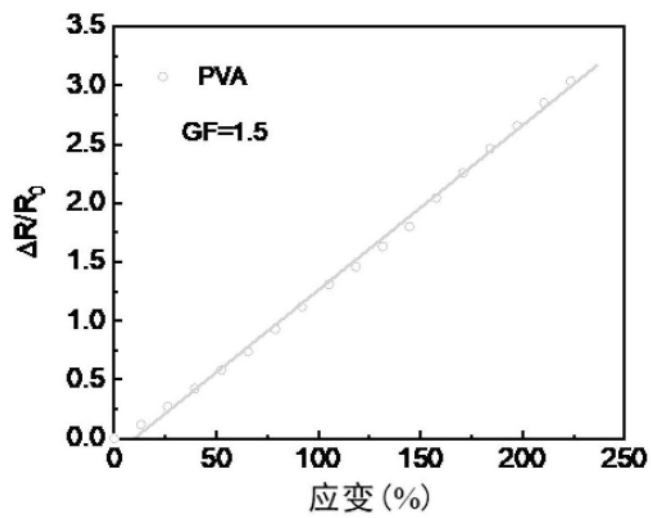


图6

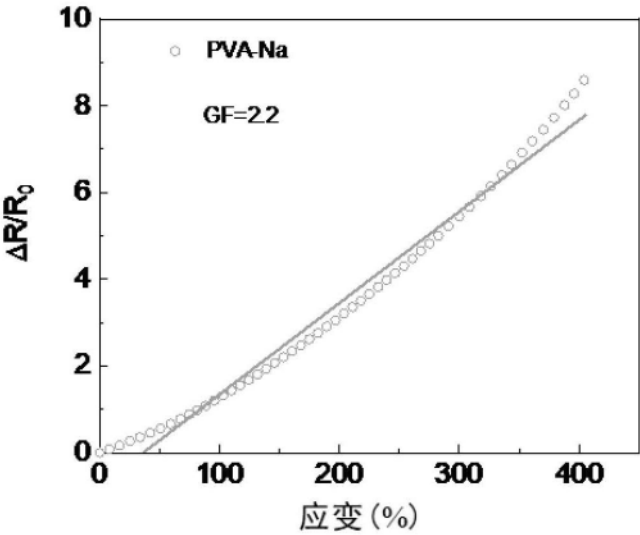


图7

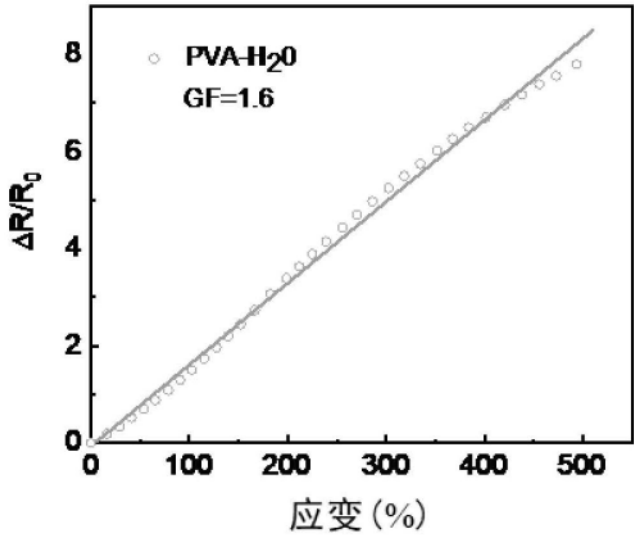


图8

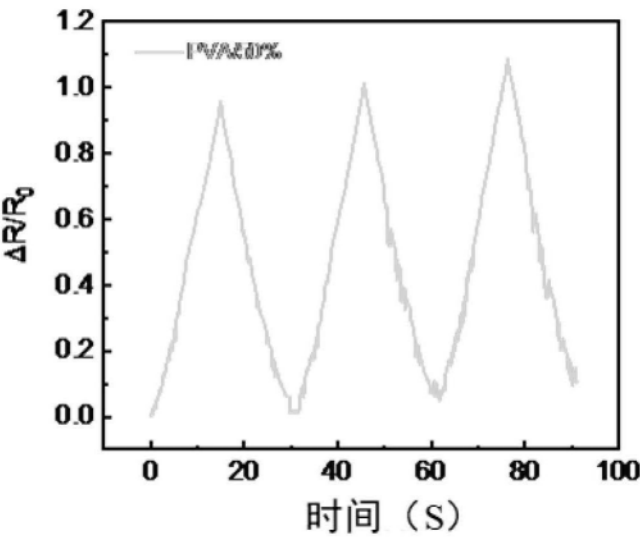


图9

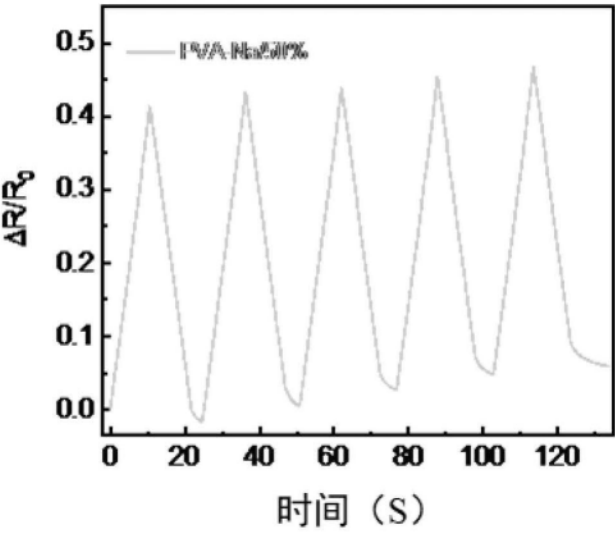


图10

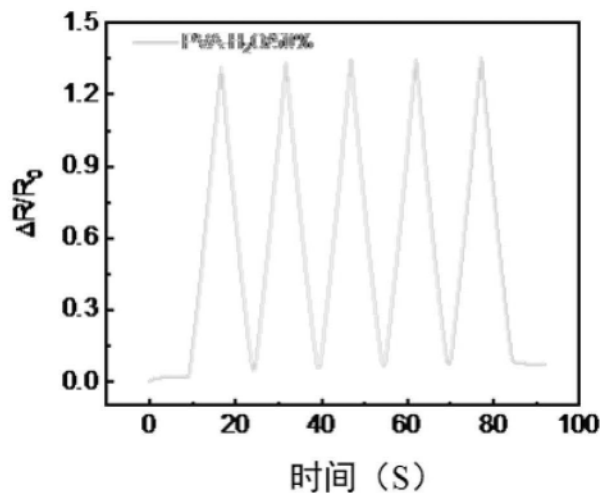


图11

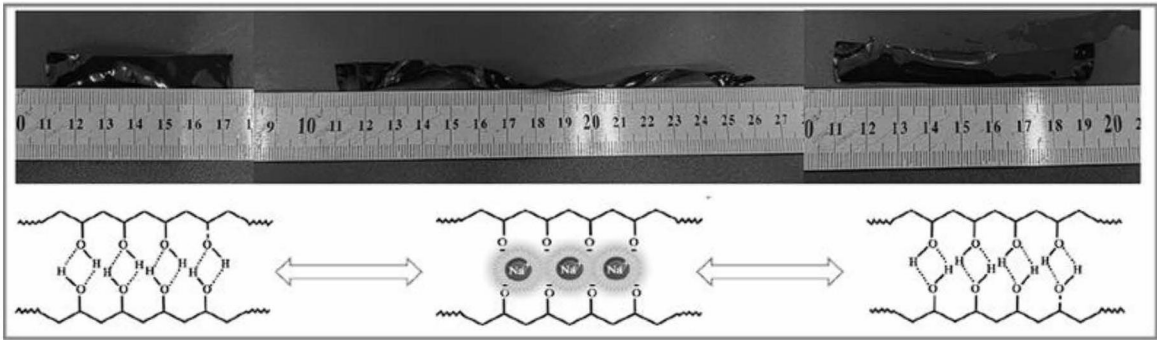


图12

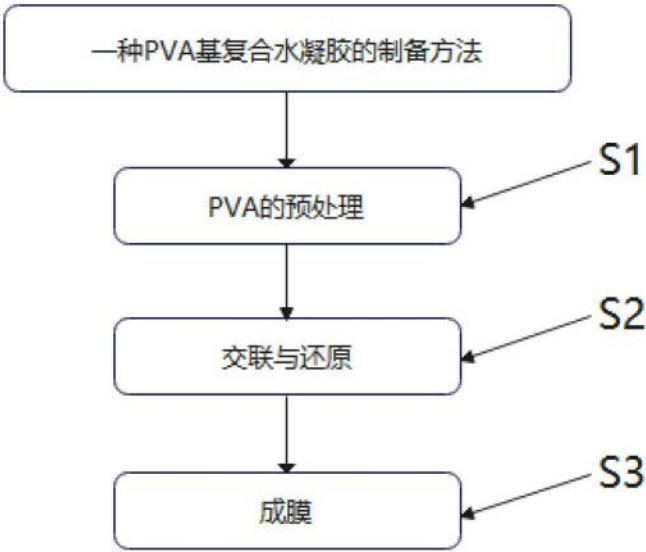


图13

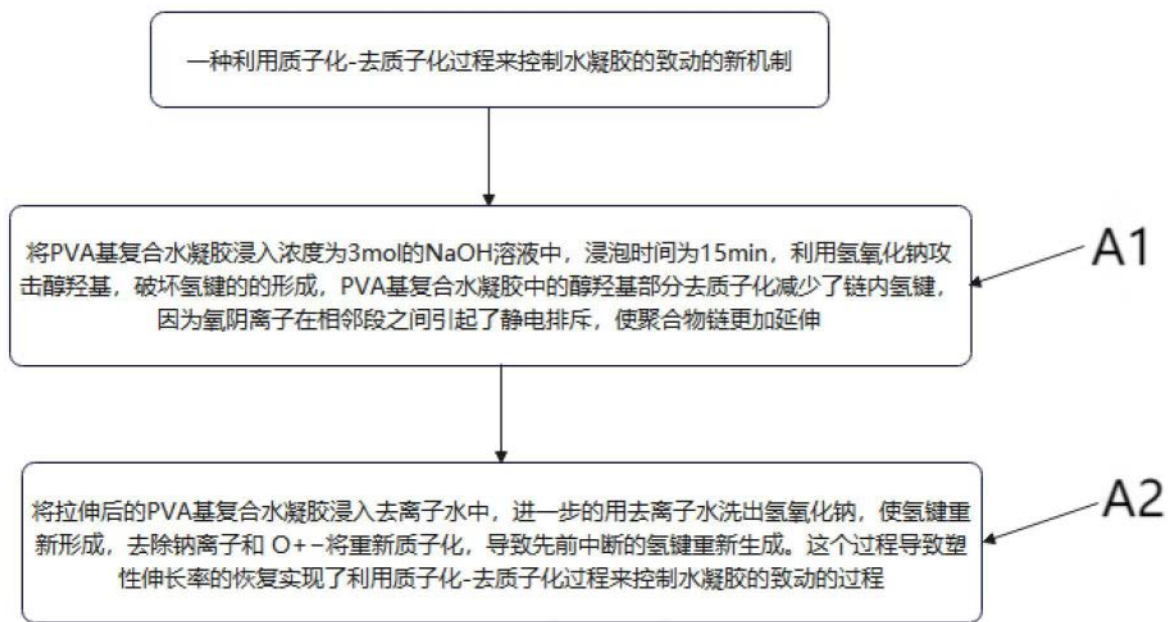


图14