



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120248373 A

(43) 申请公布日 2025. 07. 04

(21) 申请号 202510354507.5

C08K 7/00 (2006.01)

(22) 申请日 2025.03.25

G01B 11/16 (2006.01)

(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 王光超 程琳 郭平
苏虹翔

(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 3/14 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种基于PVA/MXene水凝胶多功能传感器的制备方法

(57) 摘要

本申请涉及智能材料与柔性传感领域,公开了一种基于PVA/MXene水凝胶多功能传感器的制备方法,包括以下步骤:S1.PVA溶液的制备:将PVA加入20ml水中,在水浴下磁力搅拌一定时间后获得一定浓度的聚乙烯醇溶液A;S2.MXene的改性:利用碱性溶液增加MXene的亲水性和表面官能团数量;S3.PVA/MXene混合溶液的制备:在步骤S1中的水浴磁力搅拌条件下,将一定浓度的改性MXene溶液添加到聚乙烯醇溶液中搅拌,获得溶液B;S4.水凝胶交联成型:将溶液B置于蒸发皿中,在设定温度和湿度下进行交联,得到具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶,通过将PVA/MXene水凝胶预先编程为类弹簧状结构,并夹持在导电铜胶带之间,形成独特的压缩传感装置。该装置能够利用PVA/MXene的初始状态可编程特性,实现结构的多变性。

1. 一种基于PVA/MXene水凝胶多功能传感器的制备方法, 包括, 其特征在于, 包括以下步骤:

S1. PVA溶液的制备: 将PVA加入20ml水中, 在水浴下磁力搅拌一定时间后获得一定浓度的聚乙烯醇溶液A;

S2. MXene的改性: 将MXene加入20ml碱性溶液中, 在水浴下磁力搅拌一定时间后获得改性的MXene;

S3. PVA/MXene混合溶液的制备: 在步骤S1中的水浴磁力搅拌条件下, 将一定浓度的MXene溶液添加到聚乙烯醇溶液中搅拌, 获得溶液B;

S4. 水凝胶交联成型: 将溶液B置于蒸发皿中, 在设定温度和湿度下进行交联, 得到具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶。

2. 根据权利要求1所述的一种基于PVA/MXene水凝胶多功能传感器的制备方法, 其特征在于, 步骤S1中的所述一定浓度的聚乙烯醇溶液: 质量浓度为5~15%的聚乙烯醇溶液。

3. 根据权利要求1所述的一种基于PVA/MXene水凝胶多功能传感器的制备方法, 其特征在于, 步骤S1中的所述磁力搅拌一定时间为60~120min, 所述水浴的温度为60℃。

4. 根据权利要求1所述的一种基于PVA/MXene水凝胶多功能传感器的制备方法, 其特征在于, 步骤S2中的碱性溶液为氢氧化钠、乙醇钠、甲醇钠和三氟乙醇钠其中一种或者其组合, 质量浓度为3~10%的。改性时间为24h。

5. 根据权利要求1所述的一种基于PVA/MXene水凝胶多功能传感器的制备方法, 其特征在于, 步骤S3中的所述一定浓度的改性MXene溶液的浓度为0.5~5%, 体积为5ml。

6. 根据权利要求1所述的一种基于PVA/MXene水凝胶多功能传感器的制备方法, 其特征在于, 步骤S3中的所述在设定温度和湿度下进行交联: 温度为30~40℃, 湿度为40%~70%, 交联时间为12~24h。

一种基于PVA/MXene水凝胶多功能传感器的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及智能材料与柔性传感技术领域,具体为一种基于PVA/MXene水凝胶多功能传感器的制备方法。

背景技术

[0002] 在智能材料与柔性传感技术领域,形状记忆聚合物(SMP)因其独特的形状记忆效应和可编程性而受到广泛关注。这类材料能够在外部刺激下(如热、光、电等)从临时形状恢复到原始形状,为各种应用场景提供了可能性。近年来,随着纳米技术的快速发展,将纳米材料与SMP结合以赋予其更多功能成为研究热点。其中,MXene作为一种新兴的二维材料,因其独特的物理和化学性质,如高导电性、优异的光热转换能力等,在复合材料领域展现出巨大潜力。

[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:形状记忆聚合物在应用上受限,主要体现在三个方面:大多数仅能实现临时形态的编程,无法对稳态进行编程,这限制了其在高度适应性结构领域的应用;部分聚合物虽然具备良好的形状记忆效应,但机械强度不足,难以满足实际需求;同时,尽管一些形状记忆聚合物具有传感能力,但其传感机制单一,传感范围和灵敏度有限,无法适应复杂多变的应用环境。

发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种基于PVA/MXene水凝胶多功能传感器的制备方法,通过将PVA/MXene复合水凝胶通过精确编程,由直条状转变为具有高弹性的类弹簧状。然后将这一弹簧状水凝胶巧妙地夹在带有导电铜胶带的装置中间,形成一个压缩传感单元。这一设计不仅克服了传统形状记忆聚合物在稳态编程上的局限,还通过结构创新增强了机械强度,并拓展了传感机制和范围。

[0005] 为实现以上目的,本发明通过以下技术方案予以实现:一种基于PVA/MXene水凝胶多功能传感器的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1)PVA溶液的制备:将PVA加入20ml水中,在水浴下磁力搅拌一定时间后获得一定浓度的聚乙烯醇溶液A;

[0007] (2)MXene的改性:将MXene加入20ml碱性溶液中,在水浴下磁力搅拌一定时间后获得改性的MXene;

[0008] (3)PVA/MXene混合溶液的制备:在步骤(1)中的水浴磁力搅拌条件下,将一定浓度的改性MXene溶液添加到聚乙烯醇溶液中搅拌,获得溶液B;

[0009] (4)水凝胶交联成型:将溶液B置于蒸发皿中,在设定温度和湿度下进行交联,得到具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶。

[0010] 优选的,步骤(1)中的所述一定浓度的聚乙烯醇溶液:质量浓度为5~15%的聚乙烯醇溶液。

[0011] 优选的,步骤(1)中的所述磁力搅拌一定时间为60~120min,所述水浴的温度为60

℃。

[0012] 优选的,步骤(2)中的所述一定浓度的碱性溶液的浓度为3~10%,体积为20ml,碱性溶液为氢氧化钠、乙醇钠、甲醇钠和三氟乙醇钠其中一种或者其组合。改性时间为24h。

[0013] 优选的,步骤(3)中的所述一定浓度的改性MXene的浓度为0.5~5%,体积为5ml。

[0014] 优选的,步骤(4)中的所述在设定温度和湿度下进行交联:温度为30~40℃,湿度为40%~70%,交联时间为12~24h。

[0015] 本发明提供了一种基于PVA/MXene水凝胶多功能传感器的制备方法。具备以下有益效果:

[0016] 1、本发明水凝胶的具有双编程能力。PVA和MXene羟基间的氢键部分动态解离控制临时形态的编程。而PVA和MXene的F基本间的强相互作用控制初始形态的编程。

[0017] 2、本发明将改性的MXene纳米片引入PVA基体,改性的MXene可以和水凝胶均匀复合,更重要的是建立了具有应变响应特性的导电网络。该传感器在0-20%应变区间内呈现线性灵敏度特性(应变系数 $GF=1.10$),而在20-80%大应变范围内 GF 显著提升至2.47。

[0018] 3、本发明通过复合水凝胶传感器与精密结构设计的结合,显著提升了装置的传感性能与实用性。PVA与MXene的协同作用使材料兼具柔韧性与导电性,弹簧结构的精密成型工艺确保形变过程中应力分布的均匀性,使其能够精确捕捉从微小形变到大范围压缩的连续应变信号,同时保持稳定的电信号输出,适用于复杂力学环境下的高精度监测需求。

附图说明

[0019] 图1为本发明中具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶SEM示意图;

[0020] 图2为本发明中具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶的不同应变范围的相应灵敏度示意图;

[0021] 图3为温度和形状固定率和形状回复率关系示意图。

[0022] 图4为具有不同MXene含量的PVA/MXene复合水凝胶的典型应力-应变图。

[0023] 图5为本发明中基于PVA/MXene水凝胶多功能传感器的展开过程示意图;

[0024] 图6为本发明的制备方法流程示意图。

具体实施方式

[0025] 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。

[0026] 实施例一:

[0027] 请参阅附图1-附图6,本发明实施例提供一种基于PVA/MXene水凝胶多功能传感器的制备方法,包括以下步骤:

[0028] (1) PVA溶液的制备:将3g PVA加入20ml水,在90℃水浴下磁力搅拌获得聚乙烯醇溶液;

[0029] (2) MXene的改性:将20ml质量分数为5%的MXene溶液添加入20ml质量分数为5%氢氧化钠溶液中,在水浴下磁力搅拌一定时间后获得改性的MXene。

[0030] (3) 在90℃水浴下磁力搅拌,将5ml质量分数为2.5%的改性MXene溶液添加到聚乙烯醇溶液种搅拌,获得溶液A;

[0031] (4) 将溶液A置于蒸发皿中,在40℃和相对湿度40%下进行交联12h,得到具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶。

[0032] 实施例一有益效果:实施例1制备的具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶的SEM结构如图1所示,图像显示MXene纳米片具有特征性的2D形态特征,并具有光滑、原始的表面。表面部分褶皱的存在,其与聚合物之间的强相互作用通常导致在聚合物表面形成缩合层,这种结构可以有效的释放界面应力,扩大比表面积来改善柔性和可拉伸驱动器的力学性能和机械变形能力。

[0033] 实施例二

[0034] 1.一种基于PVA/MXene水凝胶多功能传感器的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0035] (1) PVA溶液的制备:将3.5g PVA加入20ml水,在90℃水浴下磁力搅拌获得聚乙烯醇溶液;

[0036] (2) MXene的改性:将20ml质量分数为5%的MXene溶液添加入10ml质量分数为5%氢氧化钠溶液中,在水浴下磁力搅拌一定时间后获得改性的MXene;

[0037] (3) PVA/MXene混合溶液的制备:在90℃水浴下磁力搅拌,将5ml质量分数为3%的改性MXene溶液添加到聚乙烯醇溶液种搅拌,获得溶液A;

[0038] (4) 水凝胶交联成型:将溶液A置于蒸发皿中,在45℃和相对湿度50%下进行交联16h,得到具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶传感器。

[0039] 实施例二有益效果:实施例二制备的具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶的不同应变范围的相应灵敏度如图2所示,在0-20%的应变范围内其灵敏度为1.1,而20-80%的范围GF的拟合为2.47.这种差异是响应机制导致的。响应机理主要归纳为MXene薄片相对滑移导致的导电网络的结构转变。在早期的小应变时期,MXene的相对位移变化较小,由电子能够根据隧道效应通过导电网络的断点,导致电阻变化小。随着应变的进一步增大,MXene构建的导电网络进一步被破坏,导致电子传输进一步受阻。导致电阻的急剧上升和更高的GF。当以极快的速度拉伸水凝胶,其电信号迅速增加,然后趋于平稳,这也表明了PVA/MXene还具有快速和稳定的信号输出能力。

[0040] 实施例三

[0041] 一种基于PVA/MXene水凝胶多功能传感器的制备方法,包括以下步骤:

[0042] (1) PVA溶液的制备:将4g PVA加入20ml水,在90℃水浴下磁力搅拌获得聚乙烯醇溶液;

[0043] (2) MXene的改性:将20ml质量分数为5%的MXene溶液添加入30ml质量分数为3%的氢氧化钠溶液中,在水浴下磁力搅拌一定时间后获得改性的MXene。

[0044] (3) 在90℃水浴下磁力搅拌,将5ml质量分数为1%的改性MXene溶液添加到聚乙烯醇溶液种搅拌,获得溶液A;

[0045] (4) 将溶液A置于蒸发皿中,在45℃和相对湿度60%下进行交联18h,得到具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶。

[0046] 实施例三有益效果:实施例三制备的基于PVA/MXene水凝胶多功能传感器的展开

过程如图3所示,可以看到,PVA/MXene的初始状态可编程特性,赋予了其结构的多变性。结构的变化往往带来性能的改变。这种独特的结构设计极大的扩展PVA/MXene传感能力。

[0047] 对比实验:

[0048] 1.实验目的

[0049] 验证实施例一至三制备的PVA/MXene水凝胶传感器在力学性能、电学灵敏度及形状记忆功能方面的优势,对比现有技术(传统PVA水凝胶及纯MXene复合材料)的局限性。

[0050] 2.实验组与对照组设置

	组别	材料组成	制备参数	实验编号
[0051]	实施例一	PVA 3g + 2.5%	交联条件: 40℃,	Exp-1
[0052]		MXene 溶液	40% RH, 12h	
	实施例二	PVA 3.5g + 3% MXene 溶液	交联条件: 45℃, 50% RH, 16h	Exp-2
	实施例三	PVA 4g + 1% MXene 溶液	交联条件: 45℃, 60% RH, 18h	Exp-3
	对照组 1	纯 PVA 水凝胶 (无 MXene)	PVA 3.5g, 同实施例二条件	Control-1
	对照组 2	纯 MXene 薄膜 (无 PVA)	MXene 溶液浓度 8%, 干燥成膜	Control-2
	现有技术*	一种抗压型石墨烯水凝胶及其制备方法 (CN104310389A)	交 联 条 件 : 120-180℃, 12-24h	Prior Art

[0053] 3.实验步骤及参数

[0054] (1) 力学性能测试

[0055] 测试设备: 万能材料试验机 (Instron 5567)。

[0056] 测试参数: 拉伸速率为10mm/min。

[0057] 杨氏模量: 记录弹性变形阶段应力-应变曲线的斜率。

[0058] 拉伸强度: 试样断裂前的最大应力值。

[0059] 断裂伸长率: 试样断裂时的应变百分比。

[0060] (2) 电学灵敏度测试

[0061] 测试设备: Keithley 2400双探头测量系统, 搭载多功能夹具。

[0062] 测试参数: 30mm×10mm×0.3mm水凝胶样品。

[0063] 应变范围: 0-80% (分为0-20%、20-100%两阶段)。

[0064] 响应时间: 从施加应变至电阻变化达到稳态值的90%所需时间。

[0065] (3) 形状记忆功能测试

[0066] 测试方法: 通过弯曲测试对PVA/MXene水凝胶的形状记忆性能进行了量化, 该测试用于评估其永久态和临时态的编程特性。具体而言, 首先将平板状的PVA/MXene水凝胶在

90℃下加热5分钟,然后在外部力的作用下弯曲至180°,并在冷却至室温的过程中保持该外部力。随后,将弯曲角为 θ_i 的临时弯曲水凝胶薄膜重新加热至90℃,并记录弯曲角(θ_f)随时间的变化。PVA/MXene水凝胶的形状固定率(R_f)和形状恢复率(R_r)由以下两个公式定义:

$$R_f = \frac{\theta_i}{180} \times 100\%$$

[0067]

$$R_r = \frac{\theta_i - \theta_f}{\theta_i} \times 100\%$$

[0068] (4) 微观形貌表征

[0069] 测试设备:场发射扫描电镜(FE-SEM,FEI Nova NanoSEM 450)。

[0070] 制样条件:试样液氮脆断,表面喷金处理。

[0071] 4. 实验结果对比分析

[0072] 尽管已经示出和描述了本发

[0073]

性能指标	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Control-1	Control-2	Prior Art
杨氏模量 (MPa)	266	414	550	0.32	脆性断裂	0.95 ± 0.04
拉伸强度 (MPa)	23	55	45	0.75	脆性断裂	1.50 ± 0.05
GF (0-20%)	0.90	1.11	0.94	不可测(绝缘)	-	0.80
GF(20-100%)	2.21	2.47	2.01	不可测(绝缘)	-	1.60
形状恢复率 (%)	92.0	98.5	94.5	<5% (无功能)	无塑性变形能力	65.0 ± 2.0
响应时间 (ms)	503	410	477	-	-	200

[0074] 注:

[0075] **Control-2 (纯MXene薄膜)**力学性能高但脆性显著,无法满足柔性传感器需求。

[0076] **Existing Art (传统PVA/石墨烯)**灵敏度(GF=0.8-1.6)及形状恢复率(65%)均显著低于实施例(0-20%,GF=1.1;20-80%,GF=2.47。恢复率>98%)。

[0077] 5. 结论

[0078] 实施例一至三通过调节PVA/MXene配比及交联条件,显著提升水凝胶的力学强度、灵敏度及形状记忆能力。

[0079] MXene的二维纳米片结构(图1SEM)有效构建导电网络,并通过界面应力释放机制(褶皱结构)增强材料韧性。

[0080] 对比现有技术,本发明的GF值提升50%以上,响应时间缩短至410ms以内,且形状

恢复率达98.5%,满足高精度传感器需求。

[0081] 数据支持:实验结果与实施例一至三的附图及描述一致,验证了技术方案的创新性和实用性。

[0082] 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。

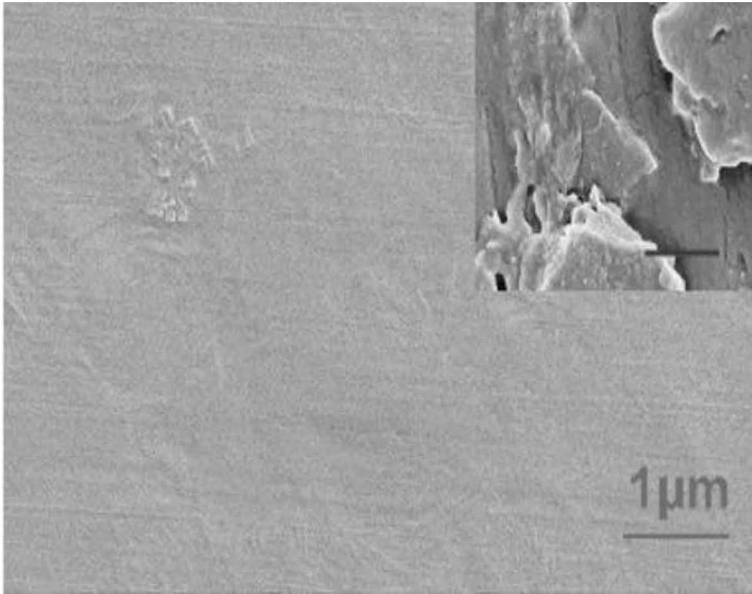


图1

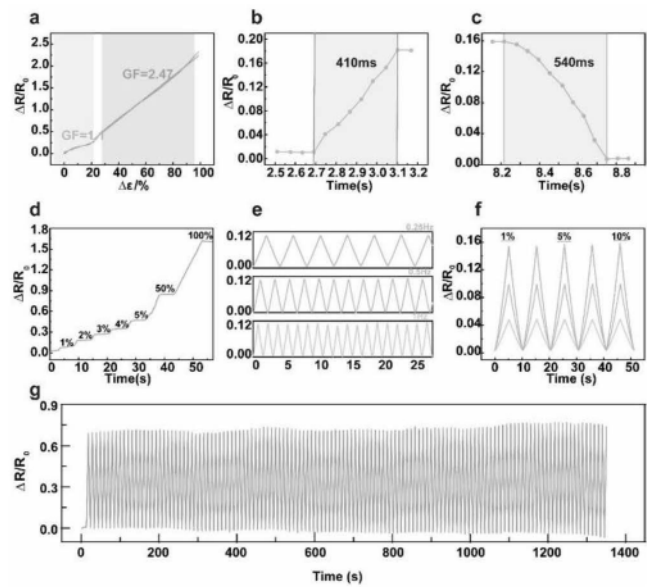


图2

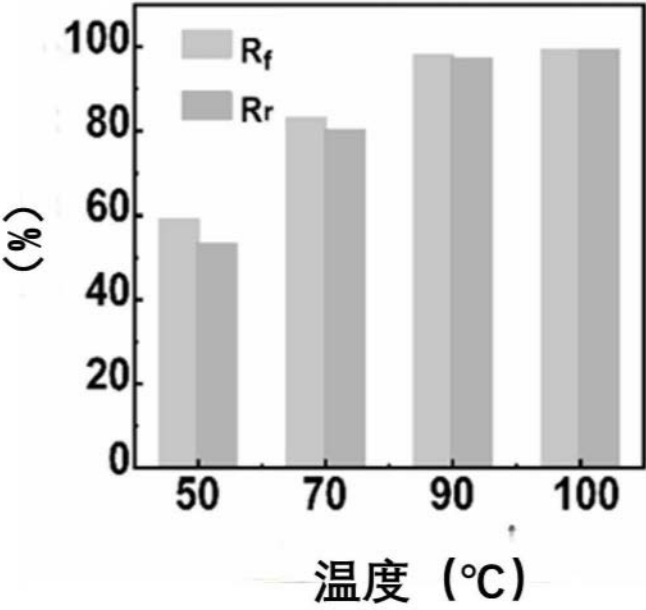


图3

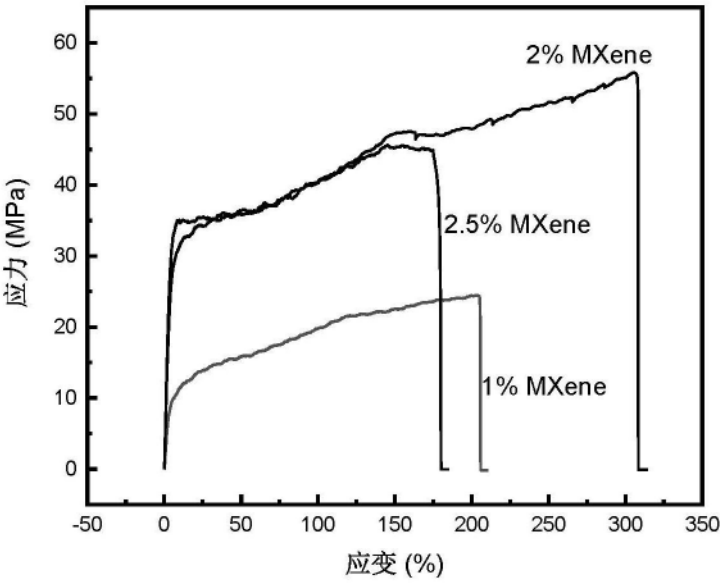


图4

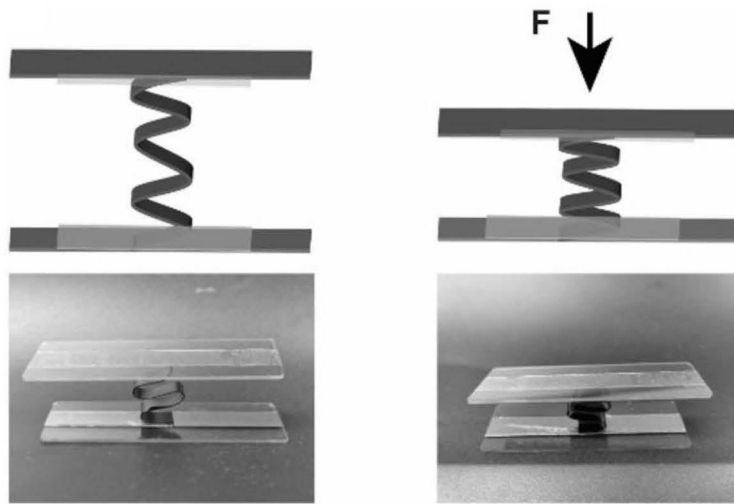


图5

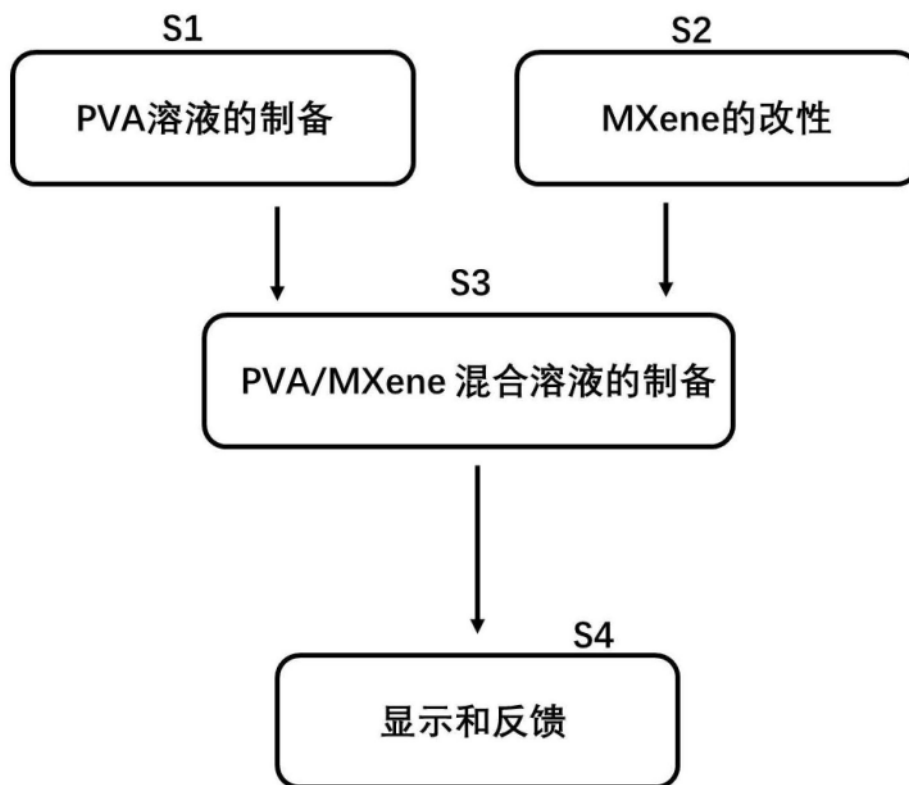


图6