



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110922612 A

(43)申请公布日 2020.03.27

(21)申请号 201911211101.2

(22)申请日 2019.12.02

(71)申请人 哈尔滨工程大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区南
通大街145号哈尔滨工程大学科技处
知识产权办公室

(72)发明人 张馨月 马宁 李博 魏浩

王国军 欧阳肖 张智嘉 李瑞

高闪 王强

(51)Int.Cl.

C08J 3/075(2006.01)

C08G 83/00(2006.01)

C08L 87/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种离子型导电抗冻超分子水凝胶的制备
方法

(57)摘要

本发明属于功能型水凝胶材料领域,具体涉及基于四重氢键超分子聚合物的具有温敏和压敏特性的一种离子型导电抗冻超分子水凝胶的制备方法。本方法包括如下步骤:聚乙二醇PEG1000(10g)在100℃下真空干燥1h,干燥环境下冷却,加入100mL氯仿中搅拌加热至60℃;将4.5gIPDI溶解于50mL氯仿中,加入微量的二月桂酸二丁基锡催化剂,在氩气氛围下恒温60℃搅拌反应2h;加入0.17g 2-氨基-5-(2-羟乙基)-6-甲基嘧啶酮单体和1.8g PEG200,继续加热回流2h。本发明开发了一种电阻为80~150kΩ(-20℃)、3000~3500kΩ(-20℃),可在室温或低温环境中使用的离子型导电水凝胶,拓宽了导电水凝胶的应用温度范围,所得产品可应用于制备寒冷环境下使用的传感器或电极等器件,以满足多种环境需求。

1. 一种离子型导电抗冻超分子水凝胶的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1:聚乙二醇PEG1000 (10g) 在100℃下真空干燥1h,干燥环境下冷却,加入100mL氯仿中搅拌加热至60℃;

步骤2:将4.5g IPDI溶解于50mL氯仿中,缓慢滴加至体系中;

步骤3:滴加完毕后加入微量的二月桂酸二丁基锡催化剂,在氩气氛围下恒温60℃搅拌反应2h;

步骤4:加入0.17g 2-氨基-5-(2-羟乙基)-6-甲基嘧啶酮单体和1.8g PEG200,继续加热回流2h;

步骤5:待反应完成后,冷却至室温,加入乙醚得到白色沉淀;

步骤6:用乙醚洗涤,真空干燥,得到白色半结晶状的超分子聚合物材料。

一种离子型导电抗冻超分子水凝胶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于功能型水凝胶材料领域,具体涉及基于四重氢键超分子聚合物的具有温敏和压敏特性的一种离子型导电抗冻超分子水凝胶的制备方法。

背景技术

[0002] 随着全球气候变暖,原本的气候分布已被打破,极端天气将有可能更加频繁的发生,导致北极圈放大效应越发明显,因此亟需研究开发出能够在极端寒冷的环境下工作的智能设备。水凝胶由聚合物网络和水组成。聚合物网络为水凝胶提供优异的力学性能,使得其能够抗拉伸压缩和剪切等外力;水作为填充物,能够溶解多种功能型物质,从而赋予水凝胶光学、电学、化学和生物学特性。因其具有与人体器官相似的力学和生物学特性,是最理想的人机界面材料之一。但由于网络中水的存在,使其在零下温度就会丧失功能性,应用受到限制,这也使得制备具有抗冻性能的水凝胶成为一个巨大的挑战。

[0003] 离子液体作为一种室温熔盐,大部分可与水按一定比例互溶,其溶液比普通的无机盐水溶液具有更宽的电化学窗口。一般来讲,离子液体的电导率会随着温度的升高而增大,电导率与温度的关系可用VTF方程来描述,即离子液体具有温度响应性。受盐能降低水的冰点的启发,将离子液体的水溶液填充入水凝胶的网络结构中,不仅能够赋予水凝胶优异的导电性和温度响应性,还能使其工作温度远低于水的冰点,从而保证它在低温环境下的传感特性。这类抗冻温敏水凝胶将在极端环境条件下得到广泛的应用。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种离子型导电抗冻超分子水凝胶的制备方法。

[0005] 本发明的目的是这样实现的:

[0006] 一种离子型导电抗冻超分子水凝胶的制备方法,包括如下步骤:

[0007] 步骤1:聚乙二醇PEG1000 (10g) 在100℃下真空干燥1h,干燥环境下冷却,加入100mL氯仿中搅拌加热至60℃;

[0008] 步骤2:将4.5gIPDI溶解于50mL氯仿中,缓慢滴加至体系中;

[0009] 步骤3:滴加完毕后加入微量的二月桂酸二丁基锡催化剂,在氩气氛围下恒温60℃搅拌反应2h;

[0010] 步骤4:加入0.17g 2-氨基-5-(2-羟乙基)-6-甲基嘧啶酮单体和1.8g PEG200,继续加热回流2h;

[0011] 步骤5:待反应完成后,冷却至室温,加入乙醚得到白色沉淀;

[0012] 步骤6:用乙醚洗涤,真空干燥,得到白色半结晶状的超分子聚合物材料。

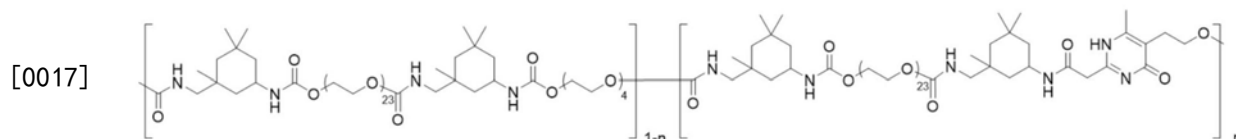
[0013] 本发明的有益效果是:开发了一种电阻为80~150k Ω (-20℃)、3000~3500k Ω (-20℃),可在室温或低温环境中使用的离子型导电水凝胶,拓宽了导电水凝胶的应用温度范围,所得产品可应用于制备寒冷环境下使用的传感器或电极等器件,以满足多种环境需求。

具体实施方式

[0014] 针对抗冻型多功能水凝胶材料的需求,本发明旨在提供一种基于四重氢键超分子聚合物的具有温敏和压敏特性的离子型导电抗冻水凝胶材料,可用于制备抗冻型多功能离子导电型凝胶器件。本发明中材料配方采用超分子聚合物、离子液体等原料。

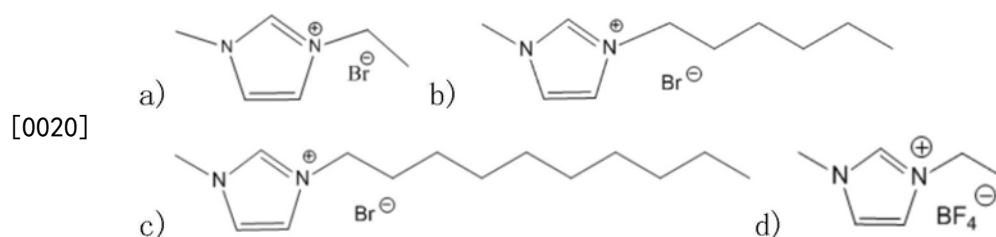
[0015] 本发明的技术方案是:离子型导电水凝胶,由超分子聚合物由超分子聚合物基体,离子液体,去离子水等原料组成。其制备过程包括超分子聚合物的合成、浇筑,离子液体水溶液的配置、填充等过程。超分子聚合物基体是基于2-氨基-5-(2-羟乙基)-6-甲基嘧啶酮四重氢键结构的超分子聚合物,离子液体选用不同阳离子和阴离子的咪唑离子液体,制备出离子型导电水凝胶。

[0016] 所述的离子型导电水凝胶,网络结构是通过聚合的方法制得的基于2-氨基-5-(2-羟乙基)-6-甲基嘧啶酮四重氢键结构的超分子聚合物,其结构如下所示:(其中 $n=1$)



[0018] 所述的咪唑离子液体水溶液为0.5-1g咪唑离子液体与10mL去离子水,搅拌摇匀后,用万用表测量其电阻为80~150k Ω 。

[0019] 所述的咪唑离子液体为1-乙基-3-甲基咪唑溴盐(a)、1-己基-3-甲基咪唑溴盐(b)、1-癸基-3-甲基咪唑溴盐(c)、1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(d)中的一种,分别如下所示:



[0021] 所述的导电水凝胶制备方法,是将已除去溶剂的聚合物薄膜浸泡至上述离子液体水溶液中,1-2小时后取出,吸水率为300~700%,体积膨胀率为300~650%。

[0022] 本发明基本实验方法:聚乙二醇PEG1000(10g)在100℃下真空干燥1h(温度不能过高,时间不能过长以防止PEG长时间加热分解),干燥环境下冷却,加入100mL氯仿中搅拌加热至60℃。4.5g IPDI溶解于50mL氯仿中,缓慢滴加至体系中。滴加完毕后加入微量的二月桂酸二丁基锡催化剂,在氩气氛围下恒温60℃搅拌反应2h。加入0.17g 2-氨基-5-(2-羟乙基)-6-甲基嘧啶酮单体和1.8g PEG200,继续加热回流2h。待反应完成后,冷却至室温,加入乙醚得到白色沉淀。用乙醚洗涤,真空干燥,得到白色半结晶状的超分子聚合物材料。

[0023] $^1\text{H NMR}$ (500MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$): δ 4.1, 3.6, 2.8, 2.2, 1.8-1.4, 1.2-0.8.

[0024] 本发明的具体实例如下:

[0025] 实施例1

[0026] 1按如下组分配比

[0027] 超分子聚合物薄膜 0.6g

[0028] 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐 1g

[0029] 去离子水 10g

[0030] 制备方法

[0031] 2室温下将1-乙基-3-甲基咪唑溴盐离子液体与水搅拌摇匀后,放入超分子聚合物薄膜,浸泡1-2小时后取出。

[0032] 3该水凝胶吸水率为600~700%,体积膨胀率为600~650%,电阻为80~100k Ω (20℃),3000~3500k Ω (-20℃)。

[0033] 4所得的水凝胶作为应力传感芯片通过在两端粘贴铜电极,连接至电化学工作站,进行传感信号采集,该材料在拉伸与压缩形变过程中的电阻会发生显著变化从而实现应力感应。

[0034] 5将所制水凝胶放置在陶瓷制冷片上,两端粘贴通胶带及导电,连接电化学工作站测试温度变化,温度的升高与降低会使其电阻发生明显变化,从而观测到温度变化。

[0035] 实施例2

[0036] 1按如下组分配比

[0037] 超分子聚合物薄膜 0.6g

[0038] 1-己基-3-甲基咪唑溴盐 1g

[0039] 去离子水 10g

[0040] 2制备方法

[0041] 室温下将1-己基-3-甲基咪唑溴盐离子液体与水搅拌摇匀后,放入超分子聚合物薄膜,浸泡1-2小时后取出。

[0042] 3该水凝胶吸水率为450~600%,体积膨胀率为450~550%,电阻为90~110k Ω (20℃),3000~3500k Ω (-20℃)。

[0043] 4所得的水凝胶作为应力传感芯片通过在两端粘贴铜电极,连接至电化学工作站,进行传感信号采集,该材料在拉伸与压缩形变过程中的电阻会发生显著变化从而实现应力感应。

[0044] 5将所制水凝胶放置在陶瓷制冷片上,两端粘贴通胶带及导电,连接电化学工作站测试温度变化,温度的升高与降低会使其电阻发生明显变化,从而观测到温度变化。

[0045] 实施例3

[0046] 1按如下组分配比

[0047] 超分子聚合物薄膜 0.6g

[0048] 1-癸基-3-甲基咪唑溴盐 0.5g

[0049] 去离子水 10g

[0050] 2制备方法

[0051] 室温下将1-癸基-3-甲基咪唑溴盐离子液体与水搅拌摇匀后,放入超分子聚合物薄膜,浸泡1-2小时后取出。

[0052] 3该水凝胶吸水率为300~450%,体积膨胀率为300~400%,电阻为110~130k Ω (20℃),3000~3500k Ω (-20℃)。

[0053] 4所得的水凝胶作为应力传感芯片通过在两端粘贴铜电极,连接至电化学工作站,进行传感信号采集,该材料在拉伸与压缩形变过程中的电阻会发生显著变化从而实现应力感应。

[0054] 5将所制水凝胶放置在陶瓷制冷片上,两端粘贴通胶带及导电,连接电化学工作站测试温度变化,温度的升高与降低会使其电阻发生明显变化,从而观测到温度变化。

[0055] 实施例4

[0056] 1按如下组分配比

[0057] 超分子聚合物薄膜 0.6g

[0058] 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 0.5g

[0059] 去离子水 10g

[0060] 2制备方法

[0061] 室温下将1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体与水搅拌摇匀后,放入超分子聚合物薄膜,浸泡1-2小时后取出。

[0062] 3该水凝胶吸水率为300~450%,体积膨胀率为300~400%,电阻为130~150k Ω (20℃), 3000~3500k Ω (-20℃)。

[0063] 4所得的水凝胶作为应力传感芯片通过在两端粘贴铜电极,连接至电化学工作站,进行传感信号采集,该材料在拉伸与压缩形变过程中的电阻会发生显著变化从而实现应力感应。

[0064] 5将所制水凝胶放置在陶瓷制冷片上,两端粘贴通胶带及导电,连接电化学工作站测试温度变化,温度的升高与降低会使其电阻发生明显变化,从而观测到温度变化。