

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 1 月 27 日 (27.01.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/016713 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 29/04 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
C08L 5/08 (2006.01) *C08J 9/28* (2006.01)
C08L 5/04 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/122319

(22) 国际申请日: 2020 年 10 月 21 日 (21.10.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202010712613.3 2020 年 7 月 22 日 (22.07.2020) CN

(71) 申请人: 深圳大学(SHENZHEN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道
3688 号, Guangdong 518000 (CN)。

(72) 发明人: 陈少军(CHEN, Shaojun); 中国广东省深
圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518000

(CN)。 谢家朋(XIE, Jiapeng); 中国广东省深圳
市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518000
(CN)。 王彩(WANG, Cai); 中国广东省深圳市南
山区南海大道 3688 号, Guangdong 518000 (CN)。

(74) 代理人: 北京三聚阳光知识产权代理有
限公司(SUNSHINE INTELLECTUAL PROPERTY
INTERNATIONAL CO., LTD.); 中国北京市海淀区
海淀南路甲 21 号中关村知识产权大厦 A
座 5 层 503, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: SELF-HEALING AEROGEL

(54) 发明名称: 一种可自愈合气凝胶

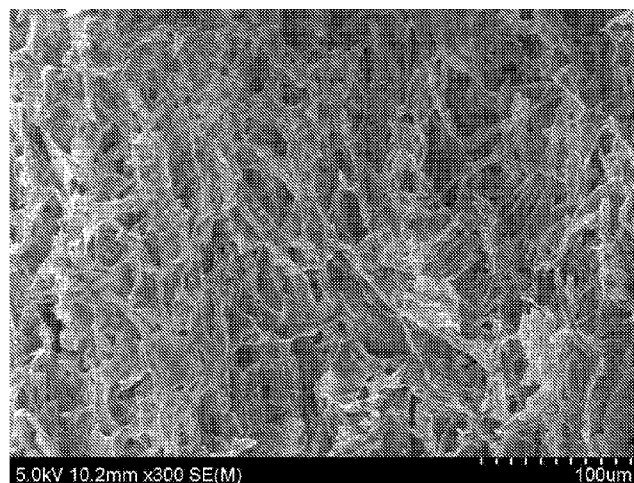


图 1

(57) Abstract: A self-healing aerogel, the self-healing aerogel being prepared according to the following steps: mixing a biomass polysaccharide solution with a mass fraction of ≤ 5 wt% and a polyvinyl alcohol aqueous solution with a mass fraction of 5 wt% -20 wt% according to a mass ratio of 100:(15-35) to form a composite hydrogel material; and freeze drying the composite hydrogel material to obtain the self-healing aerogel; the average degree of polymerisation of the polyvinyl alcohol is 1000-2000. Under the interaction of ionic bonds and hydrogen bonds, the self-healing aerogel can exhibit excellent mechanical properties even at a very low apparent density and has a fast self-healing capability at room temperature, having good mechanical properties both before and after self-healing; the aerogel can be completely dissolved, has good biocompatibility, is environmentally friendly, and is non-toxic to the human body.

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 发明人资格 (细则4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种可自愈合气凝胶, 可自愈合气凝胶按照以下步骤制备而成: 将质量分数 $\leq 5\text{wt}\%$ 的生物
质多糖溶液与质量分数为 $5\text{wt}\%$ - $20\text{wt}\%$ 的聚乙烯醇水溶液按照100: (15-35)的质量比混合制备形成复合
水凝胶材料, 然后将复合水凝胶材料进行冷冻干燥即可自愈合气凝胶; 其中, 聚乙烯醇的平均聚
合度为1000-2000。该自愈合气凝胶在离子键和氢键两种化学键的相互作用下, 在非常低的表观密度
下也能显示出出色的机械性能, 且在室温下具有快速自愈的能力, 自修复前后均具有良好的力学性
能, 且该气凝胶可完全溶解, 具有良好的生物相容性, 对环境友好, 对人体无毒。

一种可自愈合气凝胶

技术领域

本发明涉及气凝胶领域，具体涉及一种可自愈合气凝胶。

5 背景技术

气凝胶，又称干凝胶，是一种固体物质形态，是密度最小的固体，约为 3 千克每立方米。一般常见的气凝胶为硅气凝胶，气凝胶的种类很多，有硅系，碳系，硫系，金属氧化物系，金属系等等，任何物质的凝胶只要可以经干燥除去内部溶剂后，又可基本保持其形状不变，且产物高孔隙率、低密度，则皆可
10 以称之为气凝胶。

气凝胶作为一种结构可控的纳米多孔材料，具有比表面积高、可调孔径、可调骨架和特殊的表面性能等独特的优点，近年来，其在吸附、催化、传感器、热绝缘体、电极、生物技术等诸多高科技领域的应用也越来越受到重视。

但是，正是由于气凝胶具有任意贯通的三维网络结构，因此，与块状固体
15 材料相比，气凝胶的机械强度相对较差且易碎，在实际应用中，气凝胶会不可避免地受到不可弥补的力学损伤，从而导致其结构完整性和固有性能被破坏。

现在，人们越来越多的认识到，延长气凝胶使用寿命的关键在于使其获得自愈合能力。因此，开发具有自修复功能的气凝胶，使其在损伤后能够回复结构完整性和固有性能是非常必要的。

20 发明内容

因此，本发明要解决的技术问题在于克服现有技术中的气凝胶在实际应用中会不可避免地受到不可弥补的力学损伤，从而导致其结构完整性和固有性能被破坏，使用寿命较短的缺陷，从而提供一种可自愈合的气凝胶。

为解决上述技术问题，本发明采用的技术方案为：

一种可自愈合气凝胶，按照以下步骤制备而成：

将质量分数 $\leq 5\text{wt}\%$ 的生物质多糖溶液与质量分数为 $5\text{wt}\%-20\text{wt}\%$ 的聚乙烯醇水溶液按照 100: (15-35) 的质量比混合制备形成复合水凝胶材料，然后将
5 复合水凝胶材料进行冷冻干燥即得可自愈合气凝胶；

其中，所述聚乙烯醇的平均聚合度为 1000-2000。

进一步的，所述生物质多糖为壳聚糖、海藻酸钠中的至少一种。

进一步的，所述生物质多糖溶液为壳聚糖溶液，所述壳聚糖溶液由脱乙酰度为 65%-90%的壳聚糖粉末与稀酸溶液配制而成。

10 进一步的，所述稀酸溶液为乙酸溶液。

进一步的，所述乙酸溶液的质量分数为 1-5%。

进一步的，制备所述复合水凝胶材料的原材料还包括质量分数为 $5\text{wt}\%-20\text{wt}\%$ 的两性离子聚氨酯水溶液。

进一步的，所述生物质多糖溶液、两性离子聚氨酯水溶液、聚乙烯醇水溶
15 液的添加质量比为 100: (1-10): (15-35)。

进一步的，所述两性离子聚氨酯水溶液由 N,N-二羟乙基异烟碱、六亚甲基二异氰酸酯以及 1,3-丙磺酸内酯混合制备而成。

进一步的，所述两性离子聚氨酯水溶液制备包括以下步骤：

将 N,N-二羟乙基异烟碱，六亚甲基二异氰酸酯以及催化剂在有机溶剂中
20 80°C 下反应 3-5 小时，合成形状记忆聚氨酯，再加入 1,3-丙磺酸内酯，在 50°C 下进行开环反应 6 小时以上，得到两性离子聚氨酯与有机溶剂的混合溶液，去

除有机溶剂，得到两性离子聚氨酯，将两性离子聚氨酯溶于水即得两性离子聚氨酯水溶液。

进一步的，所述有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、四氢呋喃、二甲基亚砷中的至少一种，和/或，所述催化剂为二月桂酸二丁基锡催化
5 剂。

进一步的，所述去除有机溶剂包括将所述两性离子聚氨酯与有机溶剂的混合溶液在 80℃ 下干燥 24h 的步骤。

进一步的，所述制备复合水凝胶材料包括以下步骤：

将复合水凝胶材料的原料混合均匀后，超声混合 10-30 分钟去除气泡，得
10 到混合液；

将所述混合液在 -50℃-0℃ 下冷冻 10-20h；

将完成冷冻的混合液在室温下解冻 1-5h；

重复上述冷冻-解冻操作 1-5 次，得到复合水凝胶材料。

进一步的，所述将复合水凝胶材料进行冷冻干燥即得可自愈气凝胶包括
15 将所述复合水凝胶材料进行真空冷冻干燥或超临界干燥。

进一步的，所述真空冷冻干燥包括以下步骤：将复合水凝胶材料置于压强小于 5Pa 的真空环境中，于 -55℃ 下冷冻干燥 12-48h。

进一步的，所述超临界干燥包括以下步骤：以乙醇作为超临界干燥介质，往反应器内预充 2MPa 的氮气，再以 50℃/h 的升温速度加热到 260℃，保温 2h
20 后，再以 2MPa/h 的速度缓慢释放压力直至为零，最后再充入氮气 10~30min 以除去反应器内残留的乙醇，待温度缓慢降至室温，得到气凝胶抽至压强小于 5Pa，时间为 12-48h。

本发明技术方案，具有如下优点：

1. 本发明提供的可自愈合气凝胶，通过对制备自愈合气凝胶的原材料及制备方法进行限定，使得制备得到的气凝胶的切口处的分子链在水的作用下会出现一种溶解的现象，然后气凝胶切口两端的阴阳离子可以在溶解的部分运动，
5 通过离子键的静电作用可以将分子链重新连接，与此同时，氢键也和离子键产生协同作用，使切口愈合，从而实现气凝胶的自愈合，即本发明提供的自愈合气凝胶在离子键和氢键两种化学键的相互作用下，在非常低的表观密度下也能显示出出色的机械性能，且在室温下具有快速自愈的能力，自修复前后均具有良好的力学性能，且该气凝胶可完全溶解，具有良好的生物相容性，对环境友好，对人体无毒，可广泛应用于医疗保健、纺织服装、催化、航空航天、无人
10 驾驶、隔热泡沫、油污吸收或者粉尘颗粒吸收等领域。

2. 本发明提供的可自愈合气凝胶，通过调节聚乙烯醇水溶液，两性离子聚氨酯水溶液以及壳聚糖溶液的不同配比可以控制生成的可自愈合气凝胶的力学性能和自愈合性能以满足不同领域气凝胶的需求。

15 3. 本发明提供的可自愈合气凝胶，通过选用壳聚糖以及聚乙烯醇作为制备原料，其中，壳聚糖来源于废弃的虾壳和蟹壳，具有成本低廉的特点，而乙烯基聚合物是可被细菌作为碳源和能源利用的化合物，具有可生物降解、价格低廉等特点，通过将两种及两种以上的绿色环保的材料配制成溶液并进行混合，然后制备出气凝胶材料，使得气凝胶材料具有良好的绿色环保性能。

20 4. 本发明提供的可自愈合气凝胶，脱乙酰度是指脱去乙酰基的葡萄糖胺单元数占总的葡萄糖胺单元数的比例，其是考察壳聚糖最基本的结构参数之一，脱乙酰度越高，分子链上的游离氨基越多，在酸中的溶解性越好，本申请通过限定壳聚糖的脱乙酰度来控制壳聚糖的吸水率，壳聚糖的吸水率随着脱乙酰度的增大而增大，吸水率的增加有利于自修复效果的提高。

5. 本发明提供的可自愈合气凝胶，通过加入两性离子聚氨酯水溶液，由于两性离子聚氨酯具有超强的抗生物污染性能以及优异的生物相容性，且由于超强的静电作用力，两性离子聚合物能在材料表面形成水合层，从而增强自愈合气凝胶的自愈合性能。

5 6. 本发明提供的可自愈合气凝胶，通过限定两性离子聚氨酯水溶液的制备原料，使得制备得到的两性聚氨酯水溶液的毒性较低，从而使得可自愈合气凝胶满足绿色环保的特性。

附图说明

10 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案，下面将对具体实施方式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，下面描述中的附图是本发明的一些实施方式，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，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 是本发明实施例 1 的可自愈合气凝胶的微观结构图；

图 2 是本发明实施例 2 的可自愈合气凝胶的微观结构图；

15 图 3 是本发明实施例 3 的可自愈合气凝胶的微观结构图；

图 4 是本发明实施例 4 的可自愈合气凝胶的微观结构图；

图 5（左）是本发明实施例 1 的可自愈合气凝胶的隔热效果图；

图 5（右）是本发明实施例 2 的可自愈合气凝胶的隔热效果图；

20 图 6 是本发明实施例 1-4 的可自愈合气凝胶在 70% 压缩应变下的力学强度曲线图；

图 7 是本发明实施例 2 的可自愈合气凝胶的微观自愈合过程示意图；

图 8 是本发明实施例 2 的可自愈合气凝胶的自愈合前后的拉伸应力-应变图。

具体实施方式

提供下述实施例是为了更好地进一步理解本发明，并不局限于所述最佳实施方式，不对本发明的内容和保护范围构成限制，任何人在本发明的启示下或是将本发明与其他现有技术的特征进行组合而得出的任何与本发明相同或相近似的产品，均落在本发明的保护范围之内。

实施例中未注明具体实验步骤或条件者，按照本领域内的文献所描述的常规实验步骤的操作或条件即可进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规试剂产品。

本发明是指一种可自愈合气凝胶，该可自愈合气凝胶按照以下步骤制备得到：

将质量分数 $\leq 5\text{wt}\%$ 的生物物质多糖溶液与质量分数为 $5\text{wt}\%-20\text{wt}\%$ 的聚乙烯醇水溶液按照 100: (15-35) 的质量比混合制备形成复合水凝胶材料，然后将复合水凝胶材料进行冷冻干燥即得可自愈合气凝胶；

其中，所述聚乙烯醇的平均聚合度为 1000-2000。

具体的，聚乙烯醇水溶液按照如下步骤配制：称取一定量的聚乙烯醇，按照最终的质量分数加入去离子水，在 80°C 的水浴锅中加热搅拌 1.5h，让聚乙烯醇颗粒充分溶解，再在 60°C 的水浴锅中静置 0.5h，除去气泡并保温。

可选的，生物物质多糖为壳聚糖、海藻酸钠中的至少一种

当生物物质多糖溶液为壳聚糖溶液时，壳聚糖溶液由脱乙酰度为 65%-90% 的壳聚糖粉末与稀酸溶液配制而成。

作为优选，稀酸溶液选择为乙酸溶液。乙酸的加入可以使得壳聚糖质子化，从而促进壳聚糖融溶于水，同时乙酸可以与壳聚糖形成离子键，从而加强气凝胶的自愈合性能。

具体的，乙酸溶液的质量分数为 1-5%。乙酸浓度太低会使壳聚糖溶液溶解不完全，乙酸浓度太高会使壳聚糖溶液中的壳聚糖溶解度变小，使壳聚糖析出导致无法制备出气凝胶。

具体的，壳聚糖溶液按照如下步骤配制：将壳聚糖粉末在常温下加入到稀酸溶液中，搅拌后滤去不溶物，室温存放待用。

优选的，为增强可自愈合气凝胶的自愈合能力，在制备复合水凝胶材料时还可以加入质量分数为 5wt%-20wt%的两性离子聚氨酯水溶液。

具体的，生物质多糖溶液、两性离子聚氨酯水溶液、聚乙烯醇水溶液的添加质量比为 100：(1-10)：(15-35)。

优选的，为减小两性离子聚氨酯水溶液的毒性，将两性离子聚氨酯水溶液设置为由 N,N-二羟乙基异烟碱、六亚甲基二异氰酸酯以及 1,3-丙磺酸内酯混合制备而成。

两性离子聚氨酯水溶液制备具体包括以下步骤：

将 N,N-二羟乙基异烟碱，六亚甲基二异氰酸酯以及催化剂在有机溶剂中 80℃下反应 3-5 小时，合成形状记忆聚氨酯，再加入 1,3-丙磺酸内酯，在 50℃下进行开环反应 6 小时以上，得到两性离子聚氨酯与有机溶剂的混合溶液，去除有机溶剂，得到两性离子聚氨酯，将两性离子聚氨酯溶于水即得两性离子聚氨酯水溶液。

其中，有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、四氢呋喃、二甲基亚砷中的至少一种；所述催化剂优选为二月桂酸二丁基锡催化剂。

去除有机溶剂包括将所述两性离子聚氨酯与有机溶剂的混合溶液在 80℃ 下干燥 24h 的步骤。具体的，去除有机溶剂包括将所述两性离子聚氨酯与有机溶剂的混合溶液倒入聚四氟乙烯盘中，在 80℃ 的鼓风干燥箱中干燥 24h。

5 复合水凝胶的制备包括以下步骤：将聚乙烯醇水溶液，两性离子聚氨酯水溶液以及壳聚糖溶液混合均匀后，超声混合 10-30 分钟去除气泡，得到混合液；将混合液在 -50℃-0℃ 下冷冻 10-20h；将完成冷冻的混合液在室温下解冻 1-5h；重复上述冷冻-解冻操作 1-5 次，得到复合水凝胶材料。

其中，如需要将气凝胶制备成特定的形状，即可在制备复合水凝胶时，将除去气泡后的混合液倒入至特定的模具中，再将模具与混合液一起进行冷冻-10 解冻操作即可。

作为可选的实施例，冷冻干燥为真空冷冻干燥和超临界干燥中的至少一种。

其中，真空冷冻干燥包括以下步骤：将复合水凝胶材料置于压强小于 5Pa 的真空环境中，于 -55℃ 下冷冻干燥 12-48h。

真空冷冻干燥步骤可在真空冷冻干燥机中进行。

15 超临界干燥包括以下步骤：以乙醇作为超临界干燥介质，往反应器内预充 2MPa 的氮气，再以 50℃/h 的升温速度加热到 260℃，保温 2h 后，再以 2MPa/h 的速度缓慢释放压力直至为零，最后再充入氮气 10~30min 以除去反应器内残留的乙醇，待温度缓慢降至室温，得到气凝胶抽至压强小于 5Pa，时间为 12-48h。

反应器可选为超临界高压釜内。

20 按照上述方案制备出的气凝胶，具有离子键以及氢键，从而使得在离子键与氢键的相互作用下，气凝胶具有优异的自愈合性能以及力学性能。

实施例 1

本实施例涉及一种可自愈合气凝胶，按照以下步骤制备得到：

S1、聚乙烯醇水溶液配制：称取 18.25g 聚乙烯醇，加入 131.25g 去离子水，在 40℃的水浴锅中加热搅拌 0.5h，再将水浴锅温度升至 60℃加热搅拌 0.5h，然后将水浴锅温度升至 80℃加热搅拌 1h，最后水浴锅温度升至 96℃加热搅拌 6h 以上，让 PVA 颗粒充分溶解，再在 80℃的水浴锅中静置 0.5h，除去气泡并保温，配制得到质量分数为 12.5%的聚乙烯醇水溶液；

S2、壳聚糖溶液配制：称取脱乙酰度为 85%的壳聚糖粉末 4g，量取质量分数为 1%的乙酸 96g，在常温下降壳聚糖粉末加入至乙酸水溶液中，搅拌后，滤去不溶物，配制得到质量分数为 2%的壳聚糖溶液，室温存放待用；

S3、复合水凝胶材料制备：取 S1 配制得到的聚乙烯醇水溶液 4g，S2 配制得到的壳聚糖溶液 16g，将聚乙烯醇水溶液与壳聚糖溶液混合均匀后，超声 15 分钟，除去溶液中的气泡，得到混合液，然后将混合液倒入至模具中，将模具放进冰箱中，于-30℃下冷冻 5h 后，取出模具放置在室温下解冻 2h，然后重复冷冻-解冻操作 3 次，得到复合水凝胶。

S4、冷冻干燥：将 S3 得到的复合水凝胶放入冷阱温度已经稳定在-55℃的冷冻干燥机中预冷，2 小时后把预冷到的气凝胶放置于冷冻干燥机的铁盘中，启动真空泵抽至压强小于 5Pa 冷冻干燥 24 小时后，得到 CPA-20 可自愈合气凝胶。

本方法得到的气凝胶自愈合 60s 内能拉起自身重量 4000 倍的重物，70%压缩应变下的力学强度为 0.46MPa，空隙较为均匀，导热系数为 0.046W/mk。气凝胶的微观结构图见图 1。

实施例 2

本实施例涉及一种可自愈合气凝胶，按照以下步骤制备得到：

S1、聚乙烯醇水溶液配制：称取 18.25g 聚乙烯醇，加入 131.25g 去离子水，在 40℃的水浴锅中加热搅拌 0.5h，再将水浴锅温度升至 60℃加热搅拌 0.5h，然后将水浴锅温度升至 80℃加热搅拌 1h，最后水浴锅温度升至 96℃加热搅拌 6h 以上，让 PVA 颗粒充分溶解，再在 80℃的水浴锅中静置 0.5h，除去气泡并
5 保温，配制得到质量分数为 12.5%的聚乙烯醇水溶液；

S2、壳聚糖溶液配制：称取脱乙酰度为 85%的壳聚糖粉末 4g，量取质量分数为 1%的乙酸 96g，在常温下降壳聚糖粉末加入至乙酸水溶液中，搅拌后，滤去不溶物，配制得到质量分数为 2%的壳聚糖溶液，室温存放待用；

S3、两性离子聚氨酯水溶液配制：将 N,N-二羟乙基异烟碱（BINA），六亚
10 甲基二异氰酸酯（HDI）以及催化剂在有机溶剂中在 80℃下反应 3-5 小时，合
成形状记忆聚氨酯，再加入 1,3-丙磺酸内酯（1,3-PS）在 50℃下进行开环反应
6 小时以上得到两性离子聚氨酯与有机溶剂的混合溶液，把溶液倒入聚四氟乙
烯盘中，在 80℃的鼓风干燥箱中干燥 24h，除掉有机溶剂，得到两性离子聚氨
酯，最后取部分两性离子聚氨酯溶于水，配制得到质量分数为 10wt%的两性离
15 子聚氨酯水溶液。其中所述有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺，所述催化剂为二月
桂酸二丁基锡催化剂。

S4、复合水凝胶制备：取 S1 配制得到的聚乙烯醇水溶液 4g，S2 配制得到的
壳聚糖溶液 16g，S3 配制得到的两性离子聚氨酯水溶液 1g，将聚乙烯醇水溶
液，壳聚糖溶液以及两性离子聚氨酯水溶液混合均匀后，超声 15 分钟，除去溶
20 液中的气泡，得到混合液，然后将混合液倒入至模具中，将模具放进冰箱中，
于-30℃下冷冻 5h 后，取出模具放置在室温下解冻 2h，然后重复冷冻-解冻操
作 3 次，得到复合水凝胶。

S5、冷冻干燥：将 S4 得到的复合水凝胶放入冷阱温度已经稳定在-55℃的
冷冻干燥机中预冷，2 小时后把预冷到的气凝胶放置于冷冻干燥机的铁盘中，

启动真空泵抽至压强小于 5Pa 冷冻干燥 24 小时后, 得到 ZCPA-20 可自愈合气凝胶。

本方法得到的气凝胶自愈合 60s 内能拉起自身重量 6000 倍的重物, 70% 压缩应变下的力学强度为 0.6MPa, 空隙较为均匀, 导热系数为 0.049W/mk。气凝胶的微观结构图见图 2。

实施例 3

本实施例涉及一种可自愈合气凝胶, 按照以下步骤制备得到:

S1、聚乙烯醇水溶液配制: 称取 18.25g 聚乙烯醇, 加入 131.25g 去离子水, 在 40°C 的水浴锅中加热搅拌 0.5h, 再将水浴锅温度升至 60°C 加热搅拌 0.5h, 然后将水浴锅温度升至 80°C 加热搅拌 1h, 最后水浴锅温度升至 96°C 加热搅拌 6h 以上, 让 PVA 颗粒充分溶解, 再在 80°C 的水浴锅中静置 0.5h, 除去气泡并保温, 配制得到质量分数为 12.5% 的聚乙烯醇水溶液;

S2、壳聚糖溶液配制: 称取脱乙酰度为 85% 的壳聚糖粉末 4g, 量取质量分数为 1% 的乙酸 96g, 在常温下降壳聚糖粉末加入至乙酸水溶液中, 搅拌后, 滤去不溶物, 配制得到质量分数为 2% 的壳聚糖溶液, 室温存放待用;

S3、两性离子聚氨酯水溶液配制: 将 N,N-二羟乙基异烟碱 (BINA), 六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 以及催化剂在有机溶剂中在 80°C 下反应 3-5 小时, 合成为形状记忆聚氨酯, 再加入 1,3-丙磺酸内酯 (1,3-PS) 在 50°C 下进行开环反应 6 小时以上得到两性离子聚氨酯与有机溶剂的混合溶液, 把溶液倒入聚四氟乙烯盘中, 在 80°C 的鼓风干燥箱中干燥 24h, 除掉有机溶剂, 得到两性离子聚氨酯, 最后取部分两性离子聚氨酯溶于水, 配制得到质量分数为 10wt% 的两性离子聚氨酯水溶液。其中所述有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺, 所述催化剂为二月桂酸二丁基锡催化剂。

S4、复合水凝胶制备：取 S1 配制得到的聚乙烯醇水溶液 5g，S2 配制得到的壳聚糖溶液 15g，S3 配制得到的两性离子聚氨酯水溶液 1g，将聚乙烯醇水溶液，壳聚糖溶液以及两性离子聚氨酯水溶液混合均匀后，超声 15 分钟，除去溶液中的气泡，得到混合液，然后将混合液倒入至模具中，将模具放进冰箱中，
5 于-30℃下冷冻 5h 后，取出模具放置在室温下解冻 2h，然后重复冷冻-解冻操作 3 次，得到复合水凝胶。

S5、冷冻干燥：将 S4 得到的复合水凝胶放入冷阱温度已经稳定在-55℃的冷冻干燥机中预冷，2 小时后把预冷到的气凝胶放置于冷冻干燥机的铁盘中，启动真空泵抽至压强小于 5Pa 冷冻干燥 24 小时后，得到 ZCPA-25 可自愈合气凝胶。
10 胶。

本方法得到的气凝胶自愈合 60s 内能拉起自身重量 5000 倍的重物，70%压缩应变下的力学强度为 0.75MPa，空隙较为均匀，导热系数为 0.053W/mk。气凝胶的微观结构图见图 3。

实施例 4

15 本实施例涉及一种可自愈合气凝胶，按照以下步骤制备得到：

S1、聚乙烯醇水溶液配制：称取 18.25g 聚乙烯醇，加入 131.25g 去离子水，在 40℃的水浴锅中加热搅拌 0.5h，再将水浴锅温度升至 60℃加热搅拌 0.5h，然后将水浴锅温度升至 80℃加热搅拌 1h，最后水浴锅温度升至 96℃加热搅拌 6h 以上，让 PVA 颗粒充分溶解，再在 80℃的水浴锅中静置 0.5h，除去气泡并
20 保温，配制得到质量分数为 12.5%的聚乙烯醇水溶液；

S2、壳聚糖溶液配制：称取脱乙酰度为 85%的壳聚糖粉末 4g，量取质量分数为 1%的乙酸 96g，在常温下降壳聚糖粉末加入至乙酸水溶液中，搅拌后，滤去不溶物，配制得到质量分数为 2%的壳聚糖溶液，室温存放待用；

S3、两性离子聚氨酯水溶液配制：将 N,N-二羟乙基异烟碱 (BINA)，六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 以及催化剂在有机溶剂中在 80℃ 下反应 3-5 小时，合

5 成形状记忆聚氨酯，再加入 1,3-丙磺酸内酯 (1,3-PS) 在 50℃ 下进行开环反应 6 小时以上得到两性离子聚氨酯与有机溶剂的混合溶液，把溶液倒入聚四氟乙

烯盘中，在 80℃ 的鼓风干燥箱中干燥 24h，除掉有机溶剂，得到两性离子聚氨酯，最后取部分两性离子聚氨酯溶于水，配制得到质量分数为 10wt% 的两性离子聚氨酯水溶液。其中所述有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺，所述催化剂为二月桂酸二丁基锡催化剂。

S4、复合水凝胶制备：取 S1 配制得到的聚乙烯醇水溶液 6g，S2 配制得到

10 的壳聚糖溶液 14g，S3 配制得到的两性离子聚氨酯水溶液 1g，将聚乙烯醇水溶液，壳聚糖溶液以及两性离子聚氨酯水溶液混合均匀后，超声 15 分钟，除去溶液中的气泡，得到混合液，然后将混合液倒入至模具中，将模具放进冰箱中，于 -30℃ 下冷冻 5h 后，取出模具放置在室温下解冻 2h，然后重复冷冻-解冻操作 3 次，得到复合水凝胶。

15 S5、冷冻干燥：将 S4 得到的复合水凝胶放入冷阱温度已经稳定在 -55℃ 的冷冻干燥机中预冷，2 小时后把预冷到的气凝胶放置于冷冻干燥机的铁盘中，启动真空泵抽至压强小于 5Pa 冷冻干燥 24 小时后，得到 ZCPA-30 可自愈合气凝胶。

20 本方法得到的气凝胶自愈合 60s 内能拉起自身重量 5000 倍的重物，70% 压缩应变下的力学强度为 1.3MPa，空隙较为均匀，导热系数为 0.068W/mk。气凝胶的微观结构图见图 4。

试验例 1：

采用 IKA RCT Basic 搅拌热台对实施例 1-2 提供的可自愈合气凝胶的隔热效果进行检测，首先将热台加热至 120℃，然后将实施例 1 以及实施例 2 提供

的可自愈合气凝胶放置在热台上，加热 5min 后，利用 FLUKE Ti110 红外热成像仪对可自愈合气凝胶进行拍摄，检测结果如图 5 所示，其中，图 5 左侧为实施例 1 提供的可自愈合气凝胶的隔热效果图，图 5 右侧为实施例 2 提供的可自愈合气凝胶的隔热效果图，根据检测显示，实施例 1 提供的可自愈合气凝胶隔热效果要优于实施例 2。

试验例 2:

根据 GB/T 1041-1992 压缩实验凝胶对实施例 1-4 提供的可自愈合气凝胶的力学性能进行检测，检测结果如图 6 所示，实施例 1 在 70% 压缩应变下的力学强度为 0.46MPa；实施例 2 在 70% 压缩应变下的力学强度为 0.6MPa，实施例 3 在 70% 压缩应变下的力学强度为 0.75MPa；实施例 4 在 70% 压缩应变下的力学强度为 1.3MPa。

试验例 3:

采用日本日立公司 NGB4-DXS-10AC 型号的热场发射扫描电镜对实施例 2 提供的自愈合气凝胶的自愈合效果进行检测。

首先在实施例 2 提供的可自愈合气凝胶上形成缺口（图中黑色框线所示部分），然后在切口处均匀地喷少量的水，观察可自愈合气凝胶的愈合情况，检测结果如图 7 所示，从微观结构可以看出，实施例 2 提供的自愈合气凝胶愈合效果明显。

试验例 4:

根据 GB 13022-1991 塑料-薄膜拉伸性能试验对实施例 2 提供的可自愈合气凝胶自愈前后的力学性能进行检测，检测结果图 8 所示，初始样品在应变为 210% 时断裂，此时的应力为 0.27MPa；自愈合后的样品在应变为 340% 时断裂，此时的应力为 0.36MPa。

试验例 5:

根据 GB 3399-82 塑料导热系数试验方法对实施例 1-4 提供的可自愈合气凝胶的隔热性能进行检测，检测结果显示，实施例 1 的导热系数为 0.046W/mk；

实施例 2 的导热系数为 0.049W/mk；实施例 3 的导热系数为 0.053W/mk；实施例
5 4 的导热系数为 0.068W/mk。

显然，上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例，而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种可自愈合气凝胶，其特征在于，按照以下步骤制备而成：

将质量分数 $\leq 5\text{wt}\%$ 的生物质多糖溶液与质量分数为 $5\text{wt}\%-20\text{wt}\%$ 的聚乙烯醇水溶液按照 100: (15-35) 的质量比混合制备形成复合水凝胶材料，然后将
5 复合水凝胶材料进行冷冻干燥即得可自愈合气凝胶；

其中，所述聚乙烯醇的平均聚合度为 1000-2000。

2. 根据权利要求 1 所述的可自愈合气凝胶，其特征在于，所述生物质多糖为壳聚糖、海藻酸钠中的至少一种。

3. 根据权利要求 2 所述的可自愈合气凝胶，其特征在于，所述生物质多糖
10 溶液为壳聚糖溶液，所述壳聚糖溶液由脱乙酰度为 65%-90%的壳聚糖粉末与质量分数为 1-5%的乙酸溶液配制而成。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的可自愈合气凝胶，其特征在于，制备所述复合水凝胶材料的原材料还包括质量分数为 $5\text{wt}\%-20\text{wt}\%$ 的两性离子聚氨酯水溶液。

15 5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的可自愈合气凝胶，其特征在于，所述生物质多糖溶液、两性离子聚氨酯水溶液、聚乙烯醇水溶液的添加质量比为 100: (1-10): (15-35)。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的可自愈合气凝胶，其特征在于，所述两性离子聚氨酯水溶液由 N,N-二羟乙基异烟碱、六亚甲基二异氰酸酯以及 1,3-丙磺酸
20 内酯混合制备而成。

7. 根据权利要求 6 所述的可自愈合气凝胶，其特征在于，所述两性离子聚氨酯水溶液制备包括以下步骤：

将 N,N-二羟乙基异烟碱，六亚甲基二异氰酸酯以及催化剂在有机溶剂中 80°C 下反应 3-5 小时，合成功形状记忆聚氨酯，再加入 1,3-丙磺酸内酯，在 50°C 下进行开环反应 6 小时以上，得到两性离子聚氨酯与有机溶剂的混合溶液，去除有机溶剂，得到两性离子聚氨酯，将两性离子聚氨酯溶于水即得两性离子聚氨酯水溶液。

8. 根据权利要求 7 所述的可自愈合气凝胶，其特征在于，所述有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、四氢呋喃、二甲基亚砷中的至少一种，和/或，所述催化剂为二月桂酸二丁基锡催化剂。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的可自愈合气凝胶，其特征在于，所述制备复合水凝胶材料包括以下步骤：

将复合水凝胶材料的原料混合均匀后，超声混合 10-30 分钟去除气泡，得到混合液；

将所述混合液在 -50°C-0°C 下冷冻 10-20h；

将完成冷冻的混合液在室温下解冻 1-5h；

15 重复上述冷冻-解冻操作 1-5 次，得到复合水凝胶材料。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的可自愈合气凝胶，其特征在于，所述将复合水凝胶材料进行冷冻干燥即得可自愈合气凝胶包括将所述复合水凝胶材料置于压强小于 5Pa 的真空环境中，于 -55°C 下冷冻干燥 12-48h 的步骤。

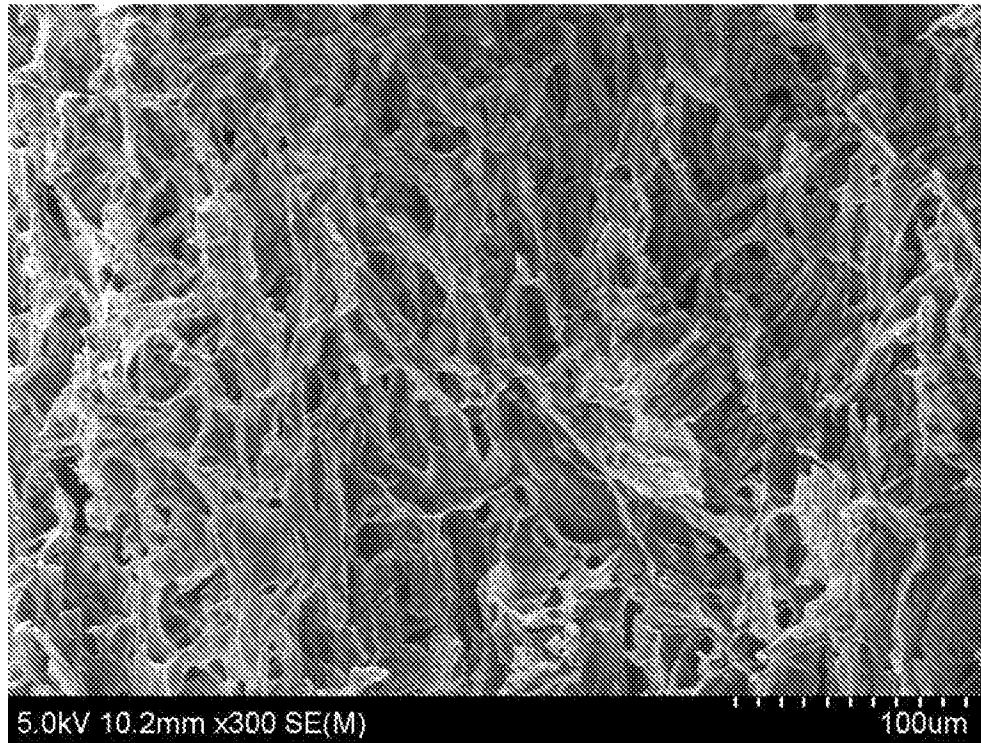


图 1

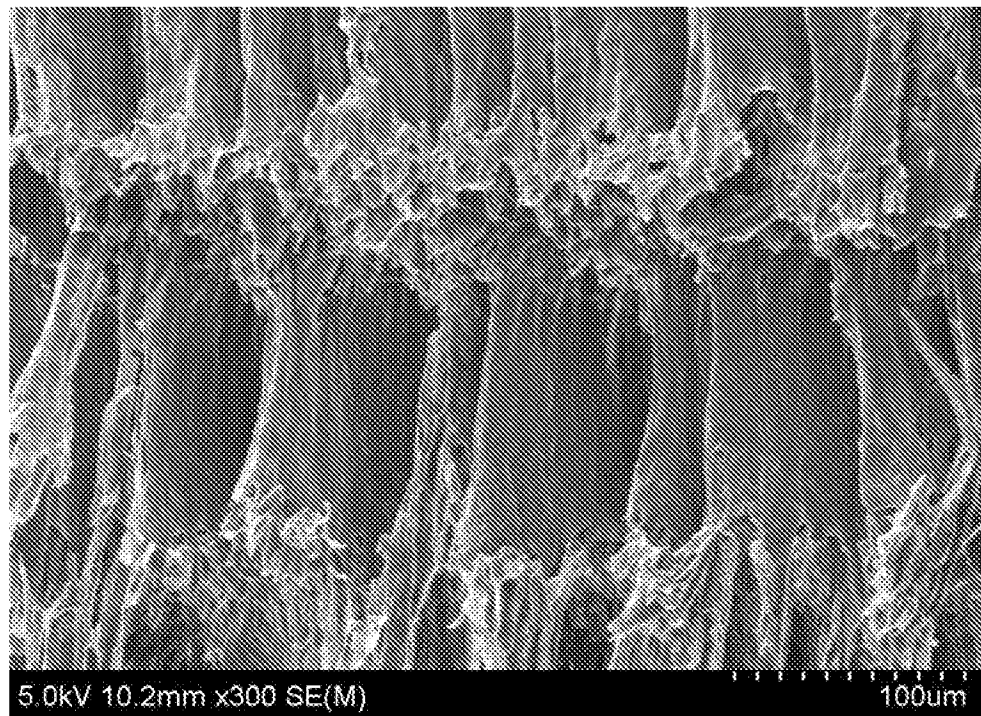


图 2

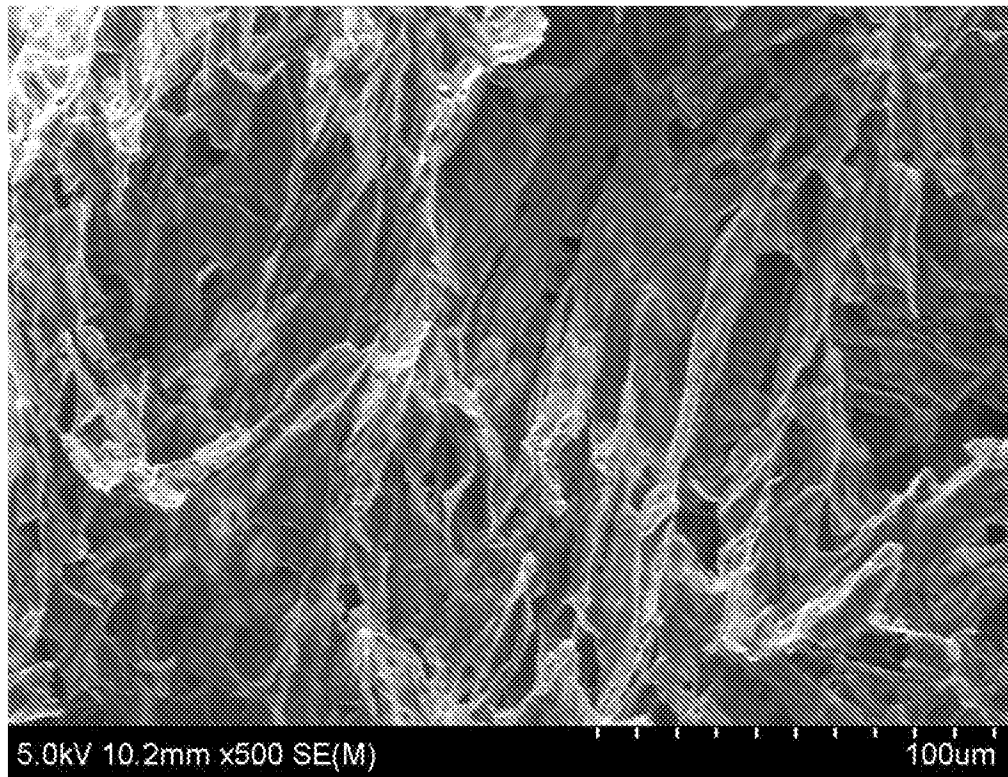


图 3

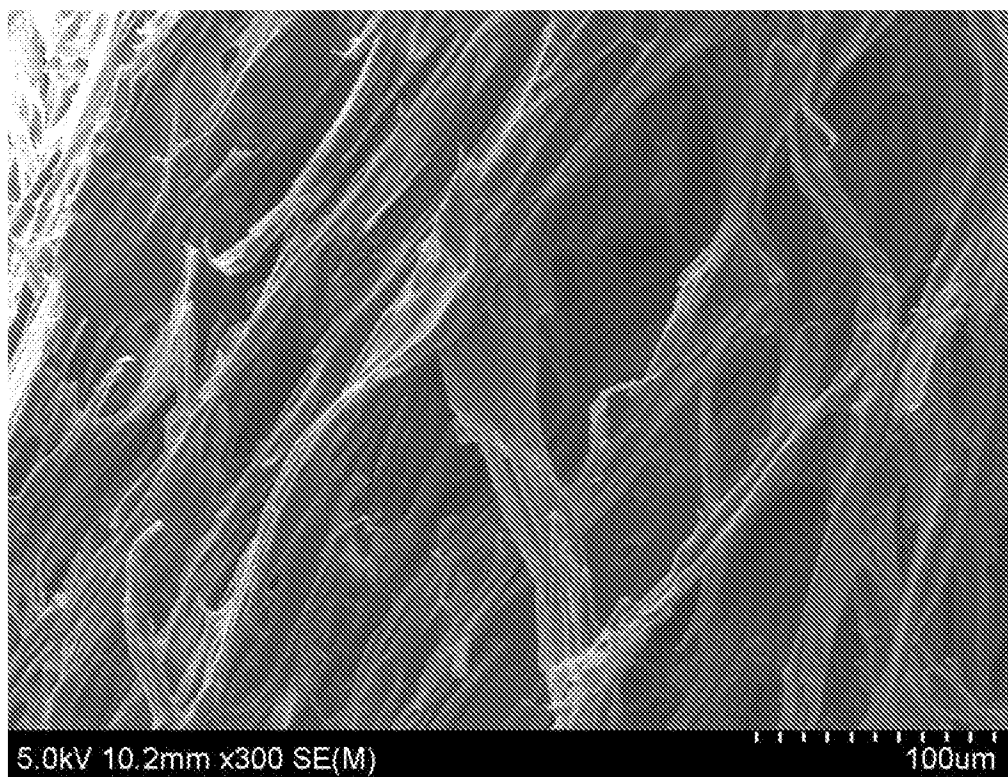


图 4

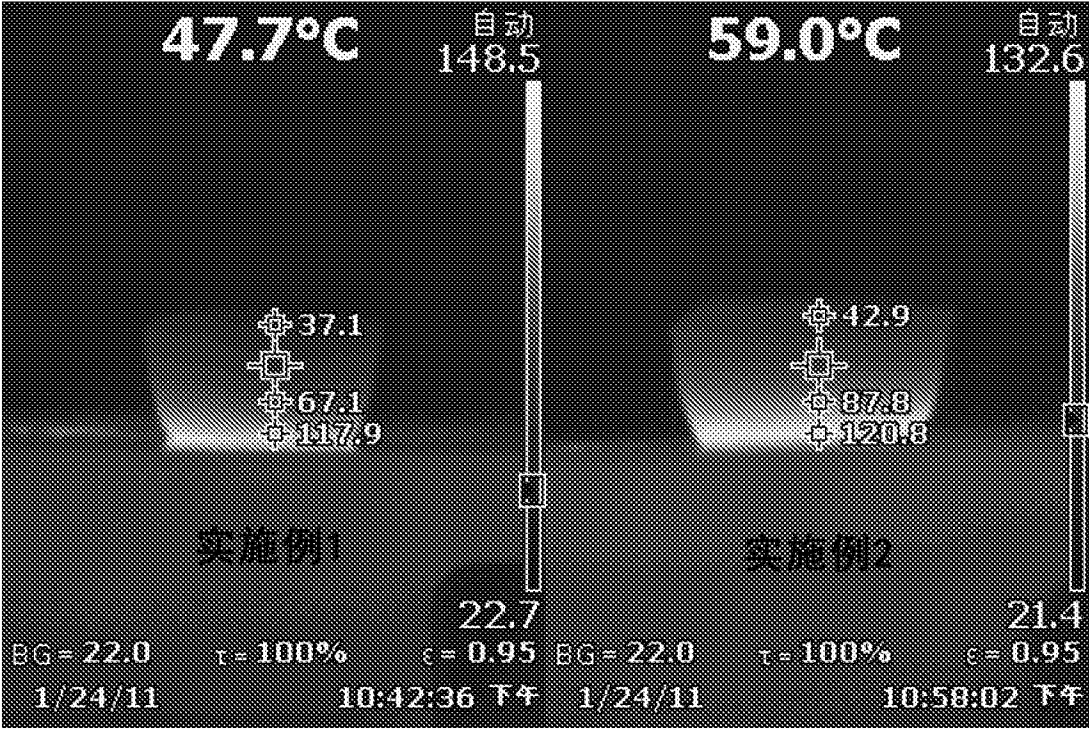


图 5

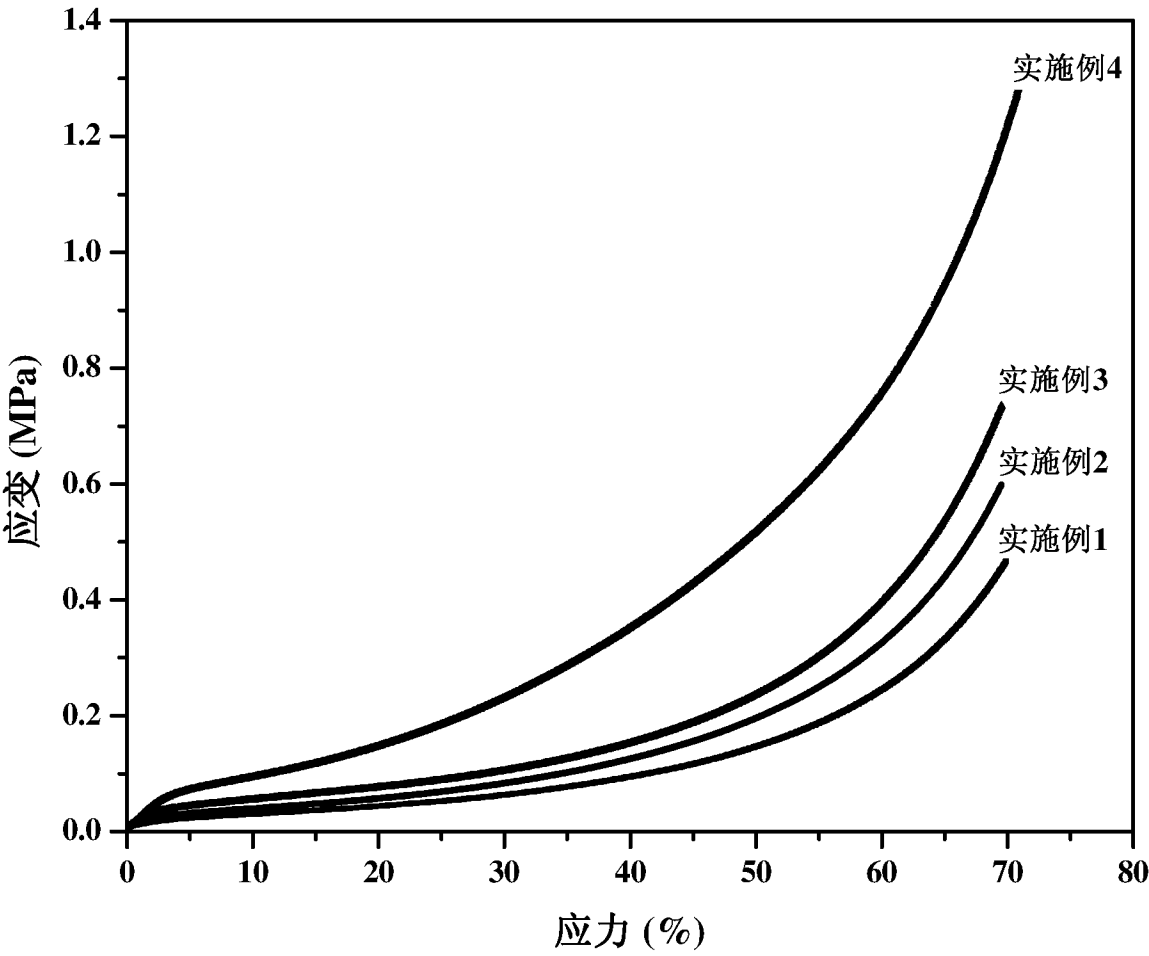


图 6

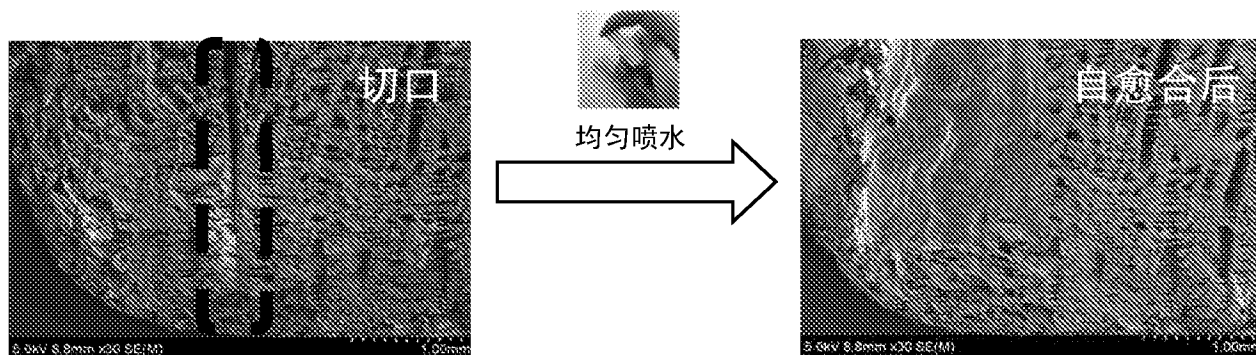


图 7

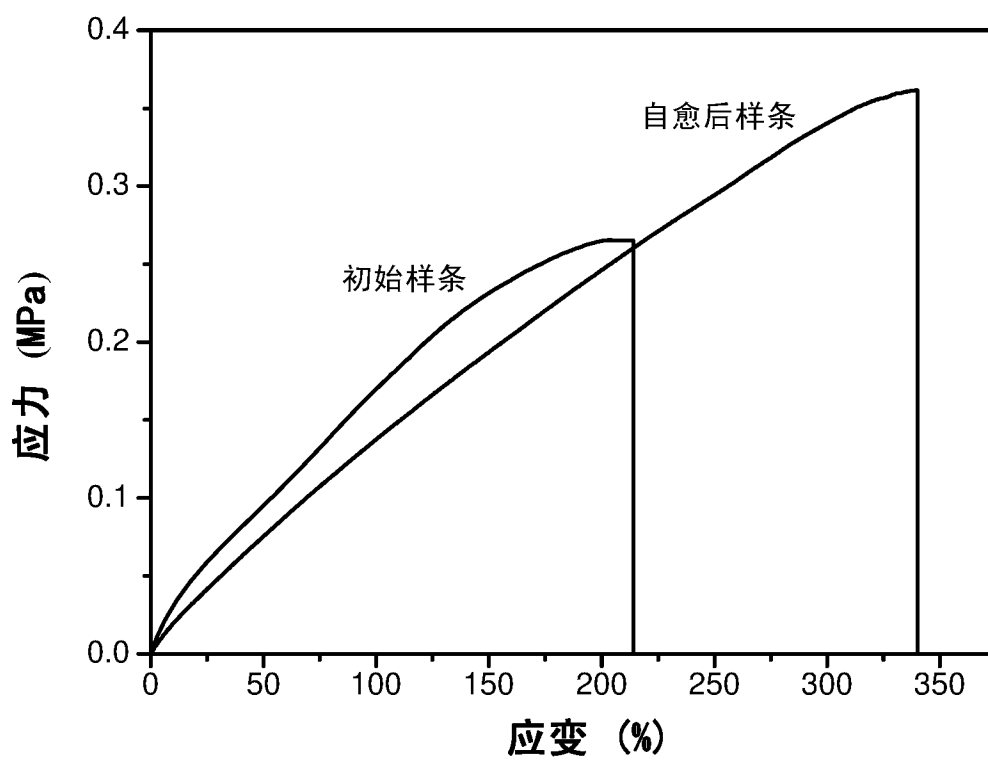


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/122319

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 29/04(2006.01)i; C08L 5/08(2006.01)i; C08L 5/04(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i; C08J 9/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L; C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, DWPI, CNABS, EPODOC: 深圳大学, 陈少军, 可愈合, 气凝胶, 聚乙烯醇, 多糖, 壳聚糖, 海藻酸钠, 形状记忆, 聚氨酯, Self healing, aerogel, polyvinyl alcohol, polysaccharide, chitosan, sodium alginate, shape memory, polyurethane, shenzhen university, chen shaojun

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	耿银雪 (GENG, Yinxue). "医用壳聚糖基海绵的制备和性能研究 (Study on Preparation and Properties of Medical Chitosan-based Sponge)" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 (China Master's Theses Full-text Database), No. 05, 15 May 2019 (2019-05-15), pp. 16-17	1-3
Y	耿银雪 (GENG, Yinxue). "医用壳聚糖基海绵的制备和性能研究 (Study on Preparation and Properties of Medical Chitosan-based Sponge)" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 (China Master's Theses Full-text Database), No. 05, 15 May 2019 (2019-05-15), pp. 16-17	4-10
Y	Hao Wen, et al. "Development of humidity-responsive self-healing zwitterionic polyurethanes for renewable shape memory applications" RSC Advances, No. 7, 21 June 2017 (2017-06-21), pp. 31525-31534	4-10
A	CN 106215228 A (SOUTHEAST UNIVERSITY) 14 December 2016 (2016-12-14) embodiments 1-5	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 April 2021

Date of mailing of the international search report

22 April 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/122319**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 10329376 B2 (UNIV. SHENZHEN) 25 June 2019 (2019-06-25) embodiments 1-6	1-10
A	CN 109265729 A (YANSHAN UNIVERSITY) 25 January 2019 (2019-01-25) embodiments 1-7	1-10
A	CN 111363116 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY) 03 July 2020 (2020-07-03) claims 1-5	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/122319

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106215228	A	14 December 2016	None			
US	10329376	B2	25 June 2019	WO	2016086585	A1	09 June 2016
				US	2017096520	A1	06 April 2017
				CN	104403086	A	11 March 2015
				CN	104403086	B	03 May 2017
CN	109265729	A	25 January 2019	CN	109265729	B	07 April 2020
CN	111363116	A	03 July 2020	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/122319

A. 主题的分类 C08L 29/04(2006.01)i; C08L 5/08(2006.01)i; C08L 5/04(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i; C08J 9/28(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08L; C08J 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNKI, DWPI, CNABS, EPDOC: 深圳大学, 陈少军, 可愈合, 气凝胶, 聚乙烯醇, 多糖, 壳聚糖, 海藻酸钠, 形状记忆, 聚氨酯, Self healing, aerogel, polyvinyl alcohol, polysaccharide, chitosan, sodium alginate, shape memory, polyurethane, shenzhen university, chen shaojun		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	耿银雪. "医用壳聚糖基海绵的制备和性能研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库, 第05期, 2019年 5月 15日(2019 - 05 - 15), 第16-17页	1-3
Y	耿银雪. "医用壳聚糖基海绵的制备和性能研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库, 第05期, 2019年 5月 15日(2019 - 05 - 15), 第16-17页	4-10
Y	Hao Wen, et al. "Development of humidity-responsive self-healing zwitterionic polyurethanes for renewable shape memory applications" RSC Advances, 第7期, 2017年 6月 21日(2017 - 06 - 21), 第31525-31534页	4-10
A	CN 106215228 A (东南大学) 2016年 12月 14日(2016 - 12 - 14) 实施例1-5	1-10
A	US 10329376 B2 (UNIV. SHENZHEN) 2019年 6月 25日(2019 - 06 - 25) 实施例1-6	1-10
A	CN 109265729 A (燕山大学) 2019年 1月 25日(2019 - 01 - 25) 实施例1-7	1-10
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2021年 4月 9日		国际检索报告邮寄日期 2021年 4月 22日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 刘宇雄 电话号码 86-(10)-53962216

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 111363116 A (广东石油化工学院) 2020年 7月 3日 (2020 - 07 - 03) 权利要求1-5	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/122319

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106215228	A	2016年 12月 14日	无			
US	10329376	B2	2019年 6月 25日	W0	2016086585	A1	2016年 6月 9日
				US	2017096520	A1	2017年 4月 6日
				CN	104403086	A	2015年 3月 11日
				CN	104403086	B	2017年 5月 3日
CN	109265729	A	2019年 1月 25日	CN	109265729	B	2020年 4月 7日
CN	111363116	A	2020年 7月 3日	无			