



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111333866 A

(43)申请公布日 2020.06.26

(21)申请号 202010201112.9

C08L 33/24(2006.01)

(22)申请日 2020.03.20

C08F 120/54(2006.01)

(71)申请人 浙江理工大学

C08F 2/48(2006.01)

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经济开发区白杨街道

C08K 3/34(2006.01)

B25J 15/00(2006.01)

(72)发明人 刘爱萍 董鹏丽 许为中 姚游星 匡中文

(74)专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所 (普通合伙) 33296

代理人 姜术丹

(51)Int.Cl.

C08J 3/075(2006.01)

C08J 3/28(2006.01)

C08J 3/24(2006.01)

C08J 9/00(2006.01)

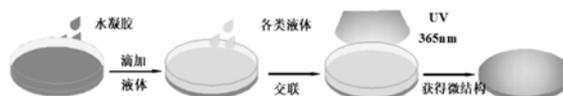
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

一种单层水凝胶、制备方法及用作柔性抓手的应用

(57)摘要

一种单层水凝胶、制备方法及其用作柔性抓手的应用,包括以下步骤:配置前驱液;注入圆形塑料模具中,利用液面分层和界面渗透原理,在前驱液表面滴加不同种类的醇,通过控制醇的种类和渗透的时间,形成上层醇类液体对前驱液不同程度的渗透;然后低温紫外辐射交联,待渗透后的前驱液交联完全后;去离子水浸泡预处理,得到单层水凝胶。本发明单层水凝胶原料易得,制备简单,效率高,重复性好,是一种可规模化制备单层水凝胶的方法,此外,单层水凝胶具有良好的响应性弯曲性能,可实现温度控制的机械抓手。



1. 一种单层水凝胶的制备方法,其特征在于:所述单层水凝胶由造孔剂和前驱液构成,所述单层水凝胶的制备原料包括聚合反应单体、化学交联剂、光引发剂和造孔剂,所述单层水凝胶由以下步骤制备:

步骤(1):制备前驱液:

在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的前驱液;其中,所述聚合反应单体为N-异丙基丙烯酰胺,所述化学交联剂为合成锂蒙脱石,所述光引发剂为1-羟环己基苯酮,所述造孔剂为不同种类的醇;

步骤(2):注入模具:

将步骤(1)中得到的前驱液注入塑料圆形模具中,将所述塑料圆形模具置于水平桌面上的低温环境中,用注射器或滴管取适量造孔剂缓慢滴加在前驱液表面且不可再次移动模具,然后采用两层液体分层和界面渗透原理控制前驱液上层液体的渗透时间;得到扩散处理后的前驱液;

步骤(3):低温紫外辐射交联:

将步骤(2)中得到扩散处理后的前驱液进行低温紫外辐射交联,待扩散处理后的前驱液交联完全后,用去离子水洗除未交联物质,从而得到垂直方向的多层非均匀多孔结构水凝胶,即得到所述单层水凝胶。

2. 根据权利要求1所述的一种单层水凝胶的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的分散介质包括染料和水。

3. 根据权利要求1所述的一种单层水凝胶的制备方法,其特征在于:所述不同种类的醇包括乙醇、甲醇、丙三醇、正戊醇。

4. 根据权利要求1所述的一种单层水凝胶的制备方法,其特征在于:所述低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,其中,紫外灯紫外波长为365nm,通过两次循环交替的方式进行紫外光照,以避免未交联完全。

5. 根据权利要求4所述的一种单层水凝胶的制备方法,其特征在于:所述紫外光照总时间为7分钟以确保交联完全。

6. 根据权利要求1所述的一种单层水凝胶的制备方法,其特征在于:所述多层非均匀多孔结构水凝胶的非均匀多孔结构是采用两层液体分层,界面扩散原理得到。

7. 根据权利要求6所述的一种单层水凝胶的制备方法,其特征在于:所述非均匀多孔结构通过控制两层液体分层和界面渗透的时间从而控制所形成的孔的大小及垂直方向上大孔的数量,同时由于滴加液体的方向和各自的浓度,所以滴加乙醇,甲醇,正戊醇后形成的孔是按照由上而下越来越小的梯度分布,滴加丙三醇后形成的孔是由上而下越来越小。

8. 一种单层水凝胶,其特征在于:所述单层水凝胶由造孔剂和前驱液构成,所述单层水凝胶为温敏水凝胶,所述单层水凝胶具有最低相变温度为31-33℃,从而将所述单层水凝胶置于高于最低相变温度的水中,所述单层水凝胶则会失水收缩,将单层水凝胶置于低于最低相变温度的水中,所述单层水凝胶则会吸水膨胀。

9. 根据权利要求8所述的一种单层水凝胶,其特征在于:所述单层水凝胶在滴加醇类液体后,所述单层水凝胶在滴加醇类液体的一侧具有疏松的大孔结构,靠近塑料模具底部的一侧具有致密的小孔结构,从而两侧孔的差异形成非对称结构,进而导致所述水凝胶在高于最低相变温度的水中或低于最低相变温度的水中形成失水收缩或吸水膨胀的差异,最终

使得所述水凝胶在不同的水中发生弯曲和恢复行为,且稳定多次循环。

10. 一种单层水凝胶用作柔性抓手的应用,采用权利要求9所述的一种单层水凝胶,其特征在于:将所述单层水凝胶制成抓手模型,用细线或铁丝与所述抓手模型水凝胶做成柔性抓手,从而将柔性抓手放入高于最低相变温度的水中实现对物体的抓取,放入低于最低相变温度的水中则会释放物体,且多次循环。

一种单层水凝胶、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及水凝胶材料的结构设计与应用技术领域,尤其涉及一种单层水凝胶、制备方法及应用。

背景技术

[0002] 水凝胶具有多种刺激响应性质,与生物软组织具有类似的含水量。因此,水凝胶在生物医学和软体机器人领域具有广泛的潜在应用价值。水凝胶在外界刺激下能产生可逆形变,例如失水收缩和吸水膨胀,但这些形变往往是无差别不可控的。因此需要对水凝胶进行结构设计,使其具有各向异性结构,从而变形可控。

[0003] 智能水凝胶在对外界刺激(如温度,pH值,湿度,特殊离子或分子,离子强度或电场强度变化)作出反应时,体积或其他特性发生剧烈变化,近年来引起了广泛的兴趣。由于具有刺激响应特性,智能水凝胶在智能执行器等众多应用中发挥着越来越重要的作用,用于组织工程的支架,化学反应的开关,药物递送的载体,生物合成的基质,以及人工肌肉和软仿生机器。智能水凝胶的刺激响应变形运动包括膨胀/收缩和弯曲/不弯曲。膨胀/收缩是由于水凝胶在各方面均存在溶胀/收缩引起的;而抗弯/不抗弯则是不同大小的水凝胶在不同方向膨胀/收缩不均匀的结果。智能水凝胶的弯曲/不弯曲运动取决于许多参数,如水凝胶的形状和大小,以及不均匀的结构。刺激响应性水凝胶是一种能够对环境刺激做出弯曲/不弯曲反应的水凝胶,由于其在许多仿生应用领域(如软载体、机械手、和爬行器)中具有很高的应用前景而受到广泛关注。在刺激反应性水凝胶中,温度响应性水凝胶最具吸引力,因为温度变化作为一种外部刺激很容易控制。在温控软式机器人等许多实际应用中,对温度敏感的水凝胶必须具有显著的抗弯性能和良好的机械性能。到目前为止,已经开发出几种具有响应弯曲特性的温度响应型水凝胶。由于水凝胶内部结构不均匀,对温度的不对称响应可以使水凝胶发生明显的弯曲/不弯曲变形。通过在水凝胶或多层结构上建立不对称的交联度分布,制备了结构不均匀的温度-反应性水凝胶。通过控制反应温度的水凝胶的制备条件,可以得到不均匀的交联结构。因此,设计和控制水凝胶致动器的非均质结构是控制其致动行为的关键。传统的方法是将被动聚合物水凝胶和主动聚合物水凝胶逐步聚合,形成双层结构。一般来说,这种双层结构表现出缓慢的弯曲/不弯曲变形,经过大量的重复驱动后,特别是在大范围弯曲的情况下,沿弱界面有分层的趋势。制备非均质水凝胶致动器的其他策略包括:通过离子清洗改变聚电解质水凝胶的交联密度;通过电泳生成带电粒子包裹体浓度梯度;通过旋转磁场对磁性纳米粒子包裹体定向进行位点特异性控制。对于这些非均质水凝胶致动器,由于含有相同的聚合物基体,可以避免形成具有弱相互作用的锐界面。通过控制其局部异构结构,可以在一定程度上对其驱动进行调优。然而,它不能实现快速而复杂的可调驱动。此外,操作局部异构结构的过程非常复杂,这限制了它们的实际应用。

[0004] 因此,针对水凝胶的复杂操作以及不能实现快速响应,根据液面分层、界面渗透原理提出一种简单易合成的、成本低廉、快速响应的水凝胶。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的问题,本发明提供一种单层水凝胶、制备方法及应用作柔性抓手的应用。

[0006] 本发明的目的一方面是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种单层水凝胶的制备方法,其特征在于:所述单层水凝胶由造孔剂和前驱液构成,所述单层水凝胶的制备原料包括聚合反应单体、化学交联剂、光引发剂和造孔剂,所述单层水凝胶由以下步骤制备:

[0008] 步骤(1):制备前驱液:

[0009] 在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的前驱液;其中,所述聚合反应单体为N-异丙基丙烯酰胺,所述化学交联剂为合成锂蒙脱石,所述光引发剂为1-羟环己基苯酮,所述造孔剂为不同种类的醇;

[0010] 步骤(2):注入模具:

[0011] 将步骤(1)中得到的前驱液注入塑料圆形模具中,将所述塑料圆形模具置于水平桌面上的低温环境中,用注射器或滴管取适量造孔剂缓慢滴加在前驱液表面且不可再次移动模具,然后采用两层液体分层和界面渗透原理控制前驱液上层液体的渗透时间;得到扩散处理后的前驱液;

[0012] 步骤(3):低温紫外辐射交联:

[0013] 将步骤(2)中得到扩散处理后的前驱液进行低温紫外辐射交联,待扩散处理后的前驱液交联完全后,用去离子水洗除未交联物质,从而得到垂直方向的多层非均匀多孔结构的水凝胶,即得到所述单层水凝胶。

[0014] 进一步地,所述步骤(1)中的分散介质包括染料和水。

[0015] 进一步地,所述不同种类的醇包括乙醇、甲醇、丙三醇、正戊醇。

[0016] 进一步地,所述低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,其中,紫外灯紫外波长为365nm,通过两次循环交替的方式进行紫外光照,以避免未交联完全。

[0017] 进一步地,所述紫外光照总时间为7分钟以确保交联完全。

[0018] 进一步地,所述多层非均匀多孔结构水凝胶中的非均匀多孔结构是采用两层液体分层,界面扩散原理得到。

[0019] 进一步地,所述非均匀多孔结构通过控制两层液体分层和界面渗透的时间从而控制所形成的孔的大小及垂直方向上大孔的数量,同时由于滴加液体的方向和各自的浓度,所以滴加乙醇,甲醇,正戊醇后形成的孔是按照由上而下越来越小的梯度分布,滴加丙三醇后形成的孔是由上而下越来越小。

[0020] 本发明的目的又一方面是通过以下技术方案实现的:

[0021] 一种单层水凝胶,所述单层水凝胶由造孔剂和前驱液构成,所述单层水凝胶为温敏水凝胶,所述单层水凝胶具有最低相变温度为31-33℃,从而将所述单层水凝胶置于高于最低相变温度的水中,所述单层水凝胶则会失水收缩,将单层水凝胶置于低于最低相变温度的水中,所述单层水凝胶则会吸水膨胀。

[0022] 在一个实施方式中,所述单层水凝胶在滴加醇类液体后,所述单层水凝胶在滴加醇类液体的一侧具有疏松的大孔结构,靠近塑料模具底部的一侧具有致密的小孔结构,从而两侧孔的差异形成非对称结构,进而导致所述水凝胶在高于最低相变温度的水中或低于

最低相变温度的水中形成失水收缩或吸水膨胀的差异,最终使得所述水凝胶在不同的水中发生弯曲和恢复行为,且稳定多次循环。

[0023] 本发明的目的又一方面是通过以下技术方案实现的:

[0024] 一种单层水凝胶用作为柔性抓手的应用,采用上述所述的一种单层水凝胶,其中,将所述单层水凝胶制成抓手模型,用细线或铁丝与所述抓手模型水凝胶做成柔性抓手,从而将柔性抓手放入高于最低相变温度的水中实现对物体的抓取,放入低于最低相变温度的水中则会释放物体,且多次循环。

[0025] 本发明的有益效果:

[0026] 本发明通过采用液面分层和界面渗透方法制备单层水凝胶,一方面简化了制备单层水凝胶的制备过程和节约了成本且实现了快速响应;另一方面,由于不同种类醇的扩散与渗透系数不同,所以通过控制渗透的时间可以控制所形成的孔的大小及垂直方向上大孔的数量,同时由于滴加液体的方向和各自的浓度,所以滴加乙醇,甲醇,正戊醇后形成的孔是按照由上而下越来越小的梯度分布,滴加丙三醇后形成的孔是由上而下越来越小,从而实现了单层水凝胶的非均匀结构,达到在高于其最低相变温度的水中发生不同程度的弯曲且能对物体进行抓取,在低于其最低相变温度的水中发生恢复和对物体的释放的目的。

附图说明

[0027] 图1为本发明自然状态下在前驱液表面滴加不同种类的醇的示意图;

[0028] 图2为本发明交联后得到的单层非均匀多孔结构水凝胶远离结构示意图;

[0029] 图3为本发明乙醇诱导的单层非均匀多孔结构水凝胶的上表面、下表面以及截面扫描电镜图;

[0030] 图4为本发明乙醇诱导的单层非均匀多孔结构水凝胶截面的上部、中部和下部扫描电镜图;

[0031] 图5为本发明甲醇诱导的单层非均匀多孔结构水凝胶的上表面、下表面以及截面扫描电镜图;

[0032] 图6为本发明甲醇诱导的单层非均匀多孔结构水凝胶截面的上部、中部和下部扫描电镜图;

[0033] 图7为本发明丙三醇诱导的单层非均匀多孔结构水凝胶截面的上部,中部和下部扫描电镜图;

[0034] 图8为本发明正戊醇诱导的单层非均匀多孔结构水凝胶的上表面、下表面以及截面扫描电镜图;

[0035] 图9为本发明正戊醇诱导的单层非均匀多孔结构水凝胶截面的上部,中部和下部扫描电镜图;

[0036] 图10为本发明正戊醇诱导的单层非均匀多孔结构的水凝胶在不同时间段的驱动图;

[0037] 图11为本发明的单层水凝胶作为柔性抓手应用的驱动图。

具体实施方式

[0038] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术

人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发现。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0039] 实施例1

[0040] 一种滴加乙醇的单层水凝胶的制备方法

[0041] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液;其中,所述分散介质包括水、染料,所述原料包括聚合反应单体、化学交联剂、光引发剂和造孔剂,所述聚合反应单体为N-异丙基丙烯酰胺,所述化学交联剂为合成锂蒙脱石(Laponite XLG),所述光引发剂为1-羟环己基苯酮(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketone),所述造孔剂为乙醇;具体地,将浓度为0.2g/L染料(亚甲蓝或罗丹明B)分散在水中搅拌10分钟,得到染料溶液,然后将浓度为 5×10^{-2} mol/L合成锂蒙脱石(Laponite XLG)加入染料溶液中搅拌4小时,得到悬浮液,然后再将浓度为1.0mol/L单体N-异丙基丙烯酰胺和浓度是单体N-异丙基丙烯酰胺浓度的0.2wt%的1-羟环己基苯酮(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketone)加入悬浮液中,然后放置在冰水中连续剧烈搅拌2h,再往溶液中通入高纯氮气鼓泡,除去溶液中含有的溶解氧;即得到透明的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液;

[0042] 步骤(2)、如图1和图2所示,将所述步骤(1)中得到的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液注入塑料圆形模具中,将模具置于水平的桌面上的低温环境中,用注射器或滴管取1ml乙醇缓慢滴加在(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液表面且不可再次移动模具,然后采用两层液体分层和界面渗透原理控制(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液上层液体的渗透时间从而控制孔的大小和梯度,其中,所述渗透时间分别为0分钟、1分钟、3分钟;得到渗透后的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液;

[0043] 步骤(3)、将所述步骤(2)中得到渗透后的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液进行低温紫外辐射交联,所述低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,其中,紫外灯紫外波长为365nm,每次交联时间为3分钟30秒,两次循环交替的方式进行紫外光照,光照总时间为7分钟,以避免未交联完全,待渗透后的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液交联完全后,将滴加乙醇的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液浸泡在去离子水中4小时洗除未交联物质,从而得到如图3(上表面a、下表面b、截面c)所示的垂直方向的单层多孔非均匀结构水凝胶,即所述单层水凝胶,进一步地,所述单层水凝胶膜厚约1mm,该膜冷冻干燥后纵切面结构如图4(上部a、中部b、下部c)放大1000倍共聚焦扫描电镜所示,所述单层水凝胶具有很好的梯度孔结构。

[0044] 实施例2

[0045] 一种滴加甲醇的单层水凝胶的制备方法

[0046] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液;其中,所述分散介质包括水、染料,所述原料包括聚合反应单体、化学交联剂、光引发剂和造孔剂,所述聚合反应单体为N-异丙基丙烯酰胺,所述化学交联剂为合成锂蒙脱石(Laponite XLG),所述光引发剂为1-羟环己基苯酮(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketone),所述造孔剂为甲醇;具体地,将浓度为0.2g/L染料(亚甲蓝或罗丹明B)分散在水中搅拌10分钟,得到染料溶液,然后将浓度为 5×10^{-2}

2mol/L 合成锂蒙脱石(Laponite XLG)加入染料溶液中搅拌4小时,得到悬浮液,然后再将浓度为 1.0mol/L 单体N-异丙基丙烯酰胺和浓度是单体N-异丙基丙烯酰胺浓度的 $0.2\text{wt}\%$ 的1-羟环己基苯酮(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketone)加入悬浮液中,然后放置在冰水中连续剧烈搅拌2h,再往溶液中通入高纯氮气鼓泡,除去溶液中含有的溶解氧;即得到透明的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液;

[0047] 步骤(2)、如图1和图2所示,将所述步骤(1)中得到的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液注入塑料圆形模具中,将模具置于水平的桌面上的低温环境中,用注射器或滴管取 1ml 甲醇缓慢滴加在(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液表面且不可再次移动模具,然后采用两层液体分层和界面渗透原理控制(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液上层液体的渗透时间从而控制孔的大小和梯度,其中,所述渗透时间分别为0分钟、1分钟、3分钟;得到渗透后的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液;

[0048] 步骤(3)、将所述步骤(2)中得到渗透后的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液进行低温紫外辐射交联,所述低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,其中,紫外灯紫外波长为 365nm ,每次交联时间为3分钟30秒,两次循环交替的方式进行紫外光照,光照总时间为7分钟,以避免未交联完全,待滴加乙醇的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液交联完全后,将滴加乙醇的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液浸泡在去离子水中4小时洗除未交联物质,从而得到如图5(上表面a、下表面b、截面c)所示的垂直方向的单层多孔非均匀结构水凝胶,即得到所述单层水凝胶,进一步地,所述单层水凝胶膜厚约 1mm ,该膜冷冻干燥后纵切面结构如图6(上部a、中部b、下部c)放大1000倍共聚焦扫描电镜所示,所述单层水凝胶具有很好的梯度孔结构。

[0049] 实施例3

[0050] 一种滴加丙三醇的单层水凝胶的制备方法

[0051] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液;其中,所述分散介质包括水、染料,所述原料包括聚合反应单体、化学交联剂、光引发剂和造孔剂,所述聚合反应单体为N-异丙基丙烯酰胺,所述化学交联剂为合成锂蒙脱石(Laponite XLG),所述光引发剂为1-羟环己基苯酮(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketone),所述造孔剂为丙三醇;具体地,将浓度为 0.2g/L 染料(亚甲蓝或罗丹明B)分散在水中搅拌10分钟,得到染料溶液,然后将浓度为 $5 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ 合成锂蒙脱石(Laponite XLG)加入染料溶液中搅拌4小时,得到悬浮液,然后再将浓度为 1.0mol/L 单体N-异丙基丙烯酰胺和浓度是单体N-异丙基丙烯酰胺浓度的 $0.2\text{wt}\%$ 的1-羟环己基苯酮(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketone)加入悬浮液中,然后放置在冰水中连续剧烈搅拌2h,再往溶液中通入高纯氮气鼓泡,除去溶液中含有的溶解氧;即得到透明的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液;

[0052] 步骤(2)、如图1和图2所示,将所述步骤(1)中得到的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液注入塑料圆形模具中,将模具置于水平的桌面上的低温环境中,用注射器或滴管取 1ml 丙三醇缓慢滴加在(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液表面且不可再次移动模具,然后采用两层液体分层和界面渗透原理控制(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液上层液体的渗透时间从而控制孔的大小和梯度,其中,所述渗透时间分别为0分钟、1分钟、3分钟;得到渗透后的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液;

[0053] 步骤(3)、将所述步骤(2)中得到渗透后的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液进行低温紫外辐射交联,所述低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,其中,紫外灯紫外波长为365nm,每次交联时间为3分钟30秒,两次循环交替的方式进行紫外光照,光照总时间为7分钟,以避免未交联完全,待滴加乙醇的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液交联完全后,将滴加乙醇的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液浸泡在去离子水中4小时洗除未交联物质,从而得到不同垂直方向的单层多孔非均匀结构水凝胶,即得到所述单层水凝胶,进一步地,所述单层水凝胶膜厚约1mm,该膜冷冻干燥后纵切面结构如图7(上部a、中部b、下部c)放大1000倍共聚焦扫描电镜所示,所述单层水凝胶具有很好的梯度孔结构。

[0054] 实施例4

[0055] 一种滴加正戊醇的单层水凝胶的制备方法

[0056] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液;其中,所述分散介质包括水、染料,所述原料包括聚合反应单体、化学交联剂、光引发剂和造孔剂,所述聚合反应单体为N-异丙基丙烯酰胺,所述化学交联剂为合成锂蒙脱石(Laponite XLG),所述光引发剂为1-羟环己基苯酮(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketone),所述造孔剂为正戊醇;具体地,将浓度为0.2g/L染料(亚甲蓝或罗丹明B)分散在水中搅拌10分钟,得到染料溶液,然后将浓度为 5×10^{-2} mol/L合成锂蒙脱石(Laponite XLG)加入染料溶液中搅拌4小时,得到悬浮液,然后再将浓度为1.0mol/L单体N-异丙基丙烯酰胺和浓度是单体N-异丙基丙烯酰胺浓度的0.2wt%的1-羟环己基苯酮(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketone)加入悬浮液中,然后放置在冰水中连续剧烈搅拌2h,再往溶液中通入高纯氮气鼓泡,除去溶液中含有的溶解氧;即得到透明的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液;

[0057] 步骤(2)、如图1和图2所示,将所述步骤(1)中得到的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液注入塑料圆形模具中,将模具置于水平的桌面上的低温环境中,用注射器或滴管取1ml正戊醇缓慢滴加在(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液表面且不可再次移动模具,然后采用两层液体分层和界面渗透原理控制(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液上层液体的渗透时间从而控制孔的大小和梯度,其中,所述渗透时间分别为0分钟、1分钟、3分钟;得到渗透后的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液;

[0058] 步骤(3)、将所述步骤(2)中得到渗透后的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液进行低温紫外辐射交联,所述低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,其中,紫外灯紫外波长为365nm,每次交联时间为3分钟30秒,两次循环交替的方式进行紫外光照,光照总时间为7分钟,以避免未交联完全,待滴加乙醇的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液交联完全后,将滴加乙醇的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液浸泡在去离子水中4小时洗除未交联物质,从而得到如图8(上表面a、下表面b、截面c)所示的垂直方向的单层多孔非均匀结构水凝胶,即得到所述单层水凝胶,进一步地,所述单层水凝胶膜厚约1mm,该膜冷冻干燥后纵切面结构如图9(上部a、中部b、下部c)放大1000倍共聚焦扫描电镜所示,具有很好的梯度孔结构。进一步地如图10所示,为该单层水凝胶在水中不同时间段的驱动过程图。

[0059] 实施例5

[0060] 一种单层水凝胶,所述单层水凝胶由造孔剂和前驱液构成,所述单层水凝胶为温敏水凝胶,所述单层水凝胶具有最低相变温度为31-33℃,从而将所述单层水凝胶置于高于

最低相变温度的水中,所述单层水凝胶则会失水收缩,将单层水凝胶置于低于最低相变温度的水中,所述单层水凝胶则会吸水膨胀。

[0061] 在一个实施方式中,所述单层水凝胶在滴加醇类液体后,所述单层水凝胶在滴加醇类液体的一侧具有疏松的大孔结构,靠近塑料模具底部的一侧具有致密的小孔结构,从而两侧孔的差异形成非对称结构,进而导致所述水凝胶在高于最低相变温度的水中或低于最低相变温度的水中形成失水收缩或吸水膨胀的差异,最终使得所述水凝胶在不同的水中可发生弯曲和恢复行为,且稳定可多次循环。

[0062] 实施例6

[0063] 一种单层水凝胶的制备方法及应用

[0064] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液;其中,所述分散介质包括水、染料,所述原料包括聚合反应单体、化学交联剂、光引发剂和造孔剂,所述聚合反应单体为N-异丙基丙烯酰胺,所述化学交联剂为合成锂蒙脱石(Laponite XLG),所述光引发剂为1-羟环己基苯酮(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketone),所述造孔剂为不同种类的醇,所述不同种类的醇包括乙醇、甲醇、丙三醇、正戊醇;具体地,将浓度为0.2g/L染料(亚甲蓝或罗丹明B)分散在水中搅拌10分钟,得到染料溶液,然后将浓度为 5×10^{-2} mol/L合成锂蒙脱石(Laponite XLG)加入染料溶液中搅拌4小时,得到悬浮液,然后再将浓度为1.0mol/L单体N-异丙基丙烯酰胺和浓度是单体N-异丙基丙烯酰胺浓度的0.2wt%的1-羟环己基苯酮(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketone)加入悬浮液中,然后放置在冰水中连续剧烈搅拌2h,再往溶液中通入高纯氮气鼓泡,除去溶液中含有的溶解氧;即得到透明的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液;

[0065] 步骤(2)、如图1和图2所示,将所述步骤(1)中得到的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液注入塑料圆形模具中,将模具置于水平的桌面上的低温环境中,用注射器或滴管取1ml造孔剂缓慢滴加在(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液表面且不可再次移动模具,然后采用两层液体分层和界面渗透原理控制(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液上层液体的渗透时间从而控制孔的大小和梯度,其中,所述渗透时间分别为0分钟、1分钟、3分钟;得到渗透后的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液;

[0066] 步骤(3)、将所述步骤(2)中得到渗透后的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液进行低温紫外辐射交联,所述低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,其中,紫外灯紫外波长为365nm,每次交联时间为3分钟30秒,两次循环交替的方式进行紫外光照,光照总时间为7分钟,以避免未交联完全,待滴加乙醇的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液交联完全后,将滴加乙醇的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液浸泡在去离子水中4小时洗除未交联物质,从而得到如图3(上表面a、下表面,b、截面c)、图5(上表面a、下表面,b、截面c)、图8(上表面a、下表面,b、截面c)所示垂直方向的单层多孔非均匀结构水凝胶,即得到所述单层水凝胶,且所述单层水凝胶膜厚约1mm,从而将所述单层水凝胶制成抓手模型,用细线或铁丝与抓手模型做成柔性抓手,如图11所示,将其放入高于最低相变温度的水中可实现对物体的抓取,当放入低于最低相变温度的水中则会释放物体,且可多次循环。

[0067] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的技术人员应当理解,其依然可以对

前述实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行同等替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神与范围。

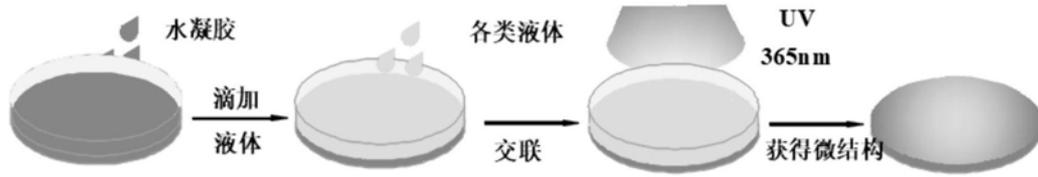


图1

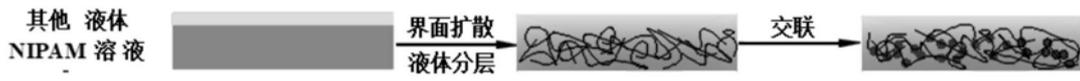


图2

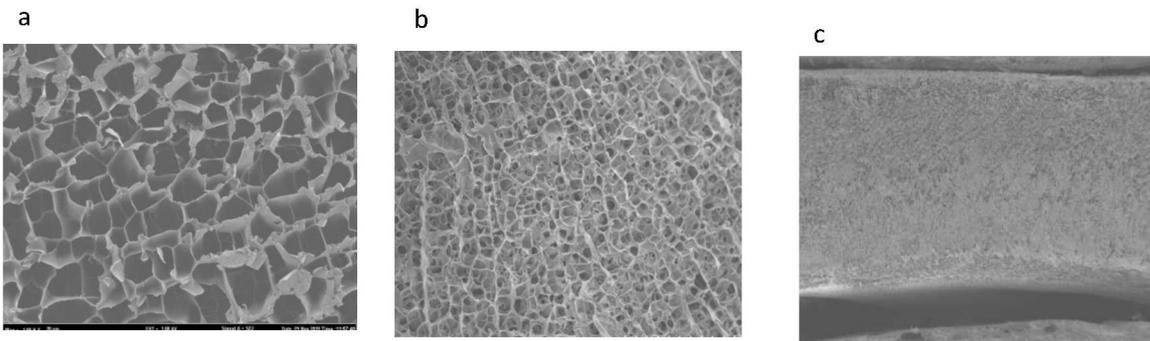


图3

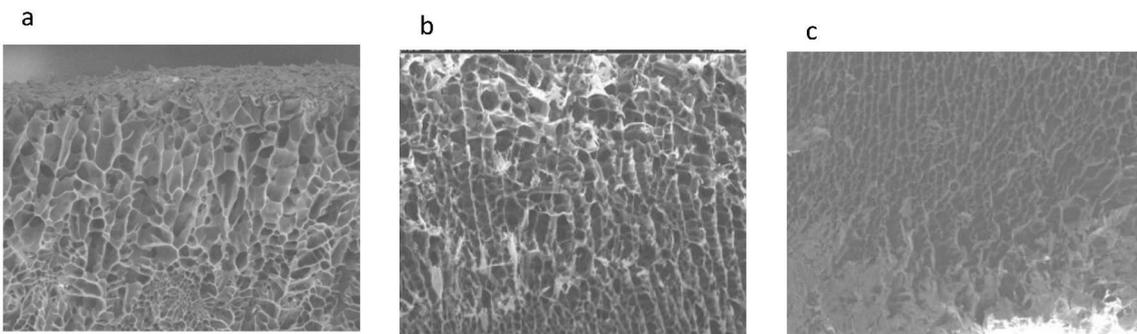


图4

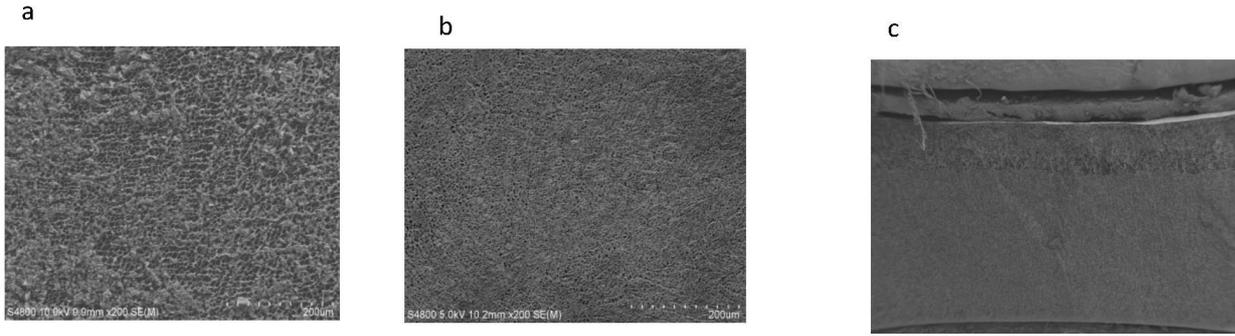


图5

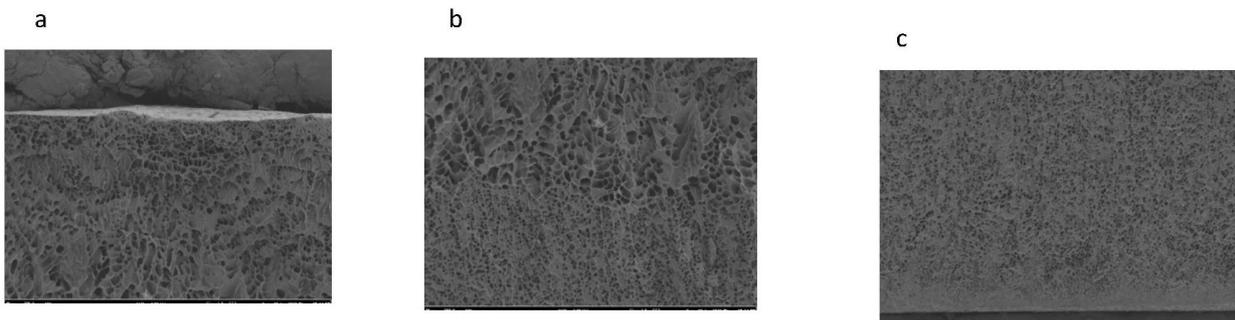


图6

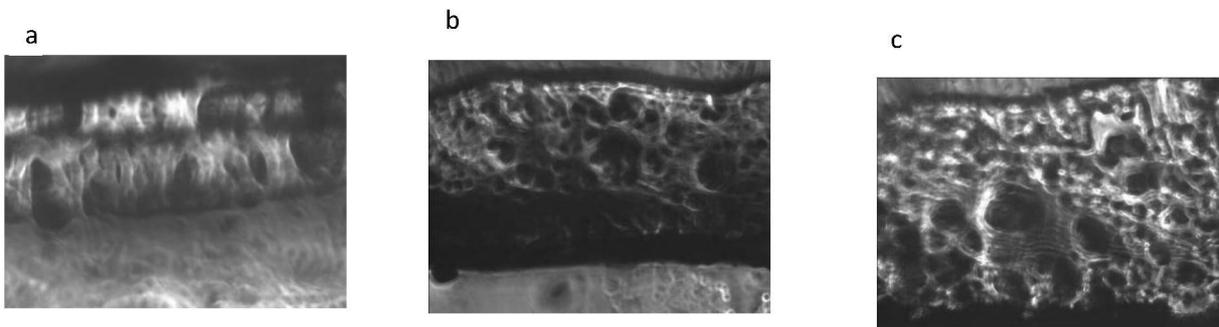


图7

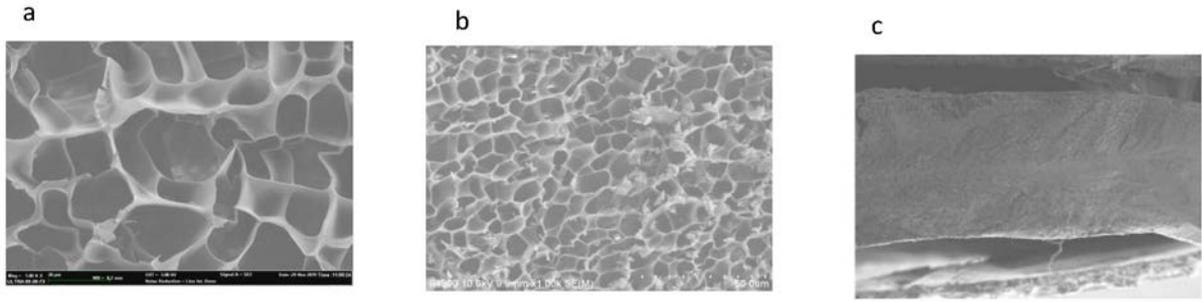


图8

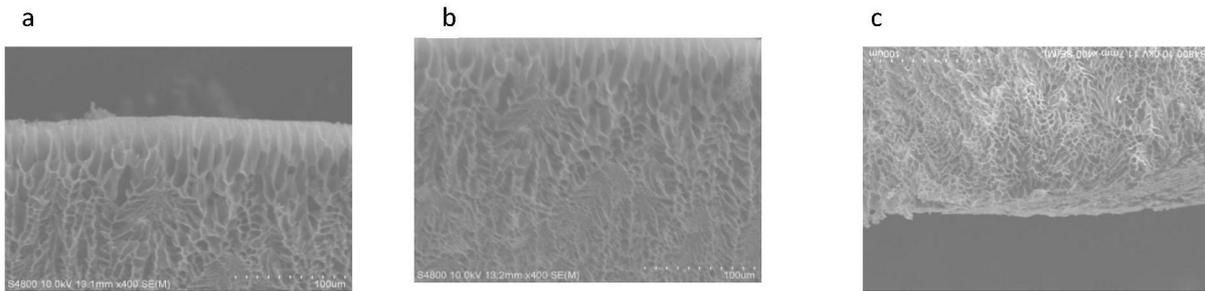


图9

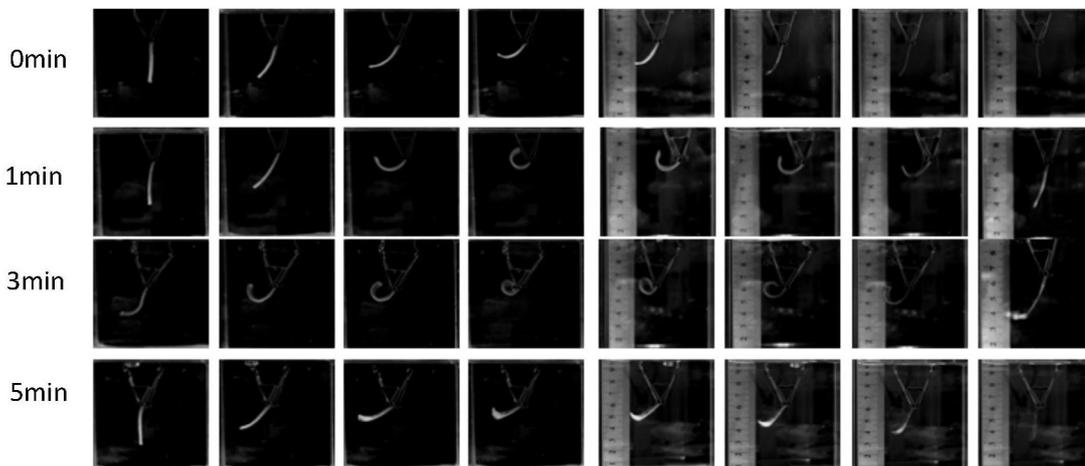


图10

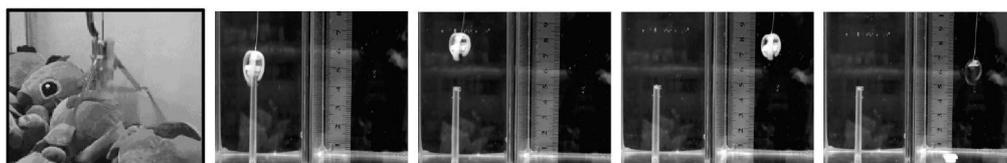


图11