



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111533925 A

(43)申请公布日 2020.08.14

(21)申请号 202010201123.7

C08L 33/24(2006.01)

(22)申请日 2020.03.20

C08K 3/34(2006.01)

C08F 120/54(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 董鹏丽 程琳 张智钦 房彬

(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 9/28(2006.01)

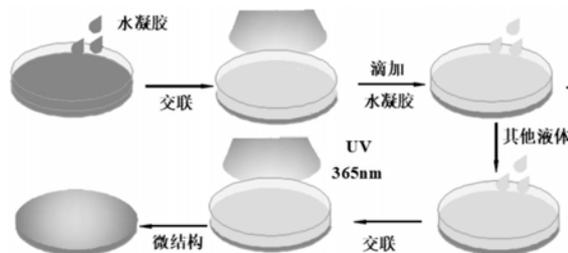
权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

一种双层水凝胶、制备方法及其应用

(57)摘要

一种双层水凝胶、制备方法及其应用,所述水凝胶的制备包括以下步骤:配置N-异丙基丙烯酰胺-黏土前驱液注入模具中交联作为第一层,之后,在其表面加条纹模具且注入同种前驱液作为第二层,利用液面分层和界面渗透原理,前驱液滴加不同种类的醇,控制醇的种类和渗透的时间;然后低温紫外辐射交联聚合,去离子水浸泡预处理,得到垂直方向上不同梯度的双层水凝胶。本发明的方法原料易得,操作简单,重复性好,且可通过低温紫外辐射交联的方法来固定这种特殊结构。此外,由于其特殊的双层孔结构,在高于其最低相变温度的同一环境中可同时实现对物体的抓取和释放行为,从而可在相同环境中实现对物体的位移。



1. 一种双层水凝胶的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

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的桌面上,然后对所述塑料圆形模具中的前驱液进行低温紫外辐射交联,交联的时间为3-5分钟;

步骤(3):添加造孔剂:

将步骤(2)中的低温紫外辐射交联后的前驱液上面加条纹掩模,之后继续在所述条纹掩模内加入所述步骤(1)中制备的前驱液,然后用注射器或滴管取适量的造孔剂缓慢滴加在条纹掩模内的前驱液表面上,且不可再次移动模具,且在加入造孔剂后静置时间为6min或8min;然后采用两层液体分层和界面渗透原理控制条纹掩模上的前驱液上层液体的渗透时间,从而控制孔的直径,形成两层孔的非对称结构;即得到扩散处理后的水凝胶前驱液;

步骤(4):低温紫外辐射交联:

将步骤(3)中的水凝胶前驱液进行低温紫外辐射交联,待渗水凝胶前驱液交联完全后,用去离子水浸泡洗除未交联物质,得到垂直方向的双层非均匀多孔结构水凝胶,即得到所述双层水凝胶。

2. 根据权利要求1所述的一种双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所述的一种双层水凝胶的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中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所述的一种双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,通过三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所述的一种双层水凝胶的制备方法,其特征在于:所述紫外光照总时间为10分钟以确保交联完全。

6. 根据权利要求1所述的一种双层水凝胶的制备方法,其特征在于:所述双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和界面渗透原理得到。

7. 根据权利要求6所述的一种双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,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. 一种双层水凝胶,采用权利要求1至7中任一项所述的一种双层水凝胶的制备方法所制备,其特征在于:所述双层水凝胶具有最低相变温度为31-33℃,从而将所述双层水凝胶置于高于最低相变温度的水中,所述双层水凝胶则会失水收缩,将双层水凝胶置于低于最低相变温度的水中,所述双层水凝胶则会吸水膨胀。

9. 根据权利要求8所述的一种双层水凝胶,其特征在于:所述双层水凝胶在滴加醇类液体后,所述双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,进而导致所述双层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,最终使得所述双层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。

10. 一种双层水凝胶的应用,采用权利要求9所述的一种双层水凝胶,其特征在于:将所述双层水凝胶制成抓手模型,用细线或铁丝与所述抓手水凝胶做成柔性抓手,将所述柔性抓手放入高于最低相变温度的水中可对物体进行抓取,且在同一环境中实现对物体不同程度的位移,另一方面,若将所述柔性抓手放入高于最低相变温度的水中对物体抓取,在放入低于最低相变温度的水中时也可释放物体,且两种抓取都可多次循环。

一种双层水凝胶、制备方法及其应用

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,尤其涉及一种双层水凝胶、制备方法及其应用。

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,科研人员在这方面做了大量的尝试,也取得了不错的成果,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,这种不同类型水凝胶的双层结构表现出对不同响应的较为缓慢的弯曲/不弯曲变形,可实现不同环境对物体的抓取与释放,但弯曲角度受一定的限制,且经过一定重复驱动后,特别是在大范围弯曲的情况下,两层之间沿弱界面处有分层的趋势,从而影响驱动的性能,所以在其结构性能方面我们仍然面临一个巨大的挑战,同时,对如何实现同种环境下物体的移动也仍是一个难题。

[0004] 因此,针对多层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,可在同种环境中发生形变的双层水凝胶。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的问题,本发明提供一种双层水凝胶、制备方法及其应用。

[0006] 本发明的目的一方面是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种双层水凝胶的制备方法,包括以下步骤:

[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的桌面上,然后对所述塑料圆形模具中的前驱液进行低温紫外辐射交联,交联的时间为3-5分钟;

[0012] 步骤(3):添加造孔剂:

[0013] 将步骤(2)中的低温紫外辐射交联后的前驱液上面加条纹掩模,之后继续在所述条纹掩模内加入所述步骤(1)中制备的前驱液,然后用注射器或滴管取适量的造孔剂缓慢滴加在条纹掩模内的前驱液表面上,且不可再次移动模具,且在加入造孔剂后静置时间为6min或8min;然后采用两层液体分层和界面渗透原理控制条纹掩模上的前驱液上层液体的渗透时间,从而控制孔的直径,形成两层孔的非对称结构;即得到扩散处理后的水凝胶前驱液;

[0014] 步骤(4):低温紫外辐射交联:

[0015] 将步骤(3)中的水凝胶前驱液进行低温紫外辐射交联,待渗水凝胶前驱液交联完全后,用去离子水浸泡洗除未交联物质,得到垂直方向的双层非均匀多孔结构水凝胶,即得到所述双层水凝胶。

[0016] 进一步地,所述步骤(1)中的分散介质包括染料和水。

[0017] 进一步地,所述步骤(1)中不同种类的醇包括乙醇、甲醇、丙三醇、正戊醇。

[0018] 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,通过三次循环交替的方式进行紫外光照,以避免未交联完全。

[0019] 进一步地,所述紫外光照总时间为10分钟以确保交联完全。

[0020] 进一步地,所述双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和界面渗透原理得到。

[0021] 进一步地,所述非均匀多孔结构通过控制两层液体分层,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。

[0022] 本发明的目的又一方面是通过以下技术方案实现的:

[0023] 一种双层水凝胶,采用上述所述的一种双层水凝胶的制备方法所制备,所述双层水凝胶具有最低相变温度为31-33℃,从而将所述双层水凝胶置于高于最低相变温度的水中,所述双层水凝胶则会失水收缩,将双层水凝胶置于低于最低相变温度的水中,所述双层

水凝胶则会吸水膨胀。

[0024] 在一个实施方式中,所述双层水凝胶在滴加醇类液体后,所述双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,进而导致所述双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,最终使得所述双层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。

[0025] 本发明的目的又一方面是通过以下技术方案实现的:

[0026] 一种双层水凝胶的应用,采用上述所述的一种双层水凝胶,其中,将所述双层水凝胶制成抓手模型,用细线或铁丝与所述抓手模型作为柔性抓手,将所述柔性抓手放入高于最低相变温度的水中可对物体进行抓取,且可在同一环境中实现对物体不同程度的位移,另一方面,若将所述柔性抓手放入高于最低相变温度的水中对物体抓取,在放入低于最低相变温度的水中时也可释放物体,且两种抓取都可多次循环。

[0027] 本发明的有益效果:

[0028] 本发明通过采用液面分层和界面渗透方法制备双层水凝胶,一方面简化了制备双层水凝胶的制备过程和节约了成本且实现了快速响应;同时双层采用同一种水凝胶极大的改善了传统双层水凝胶界面处易撕裂分层的现象;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

[0029] 图1为本发明双层非均匀多孔结构水凝胶制备结构机理图;

[0030] 图2为本发明前驱液表面滴加造孔剂的示意图和滴加后的扩散图示意图;

[0031] 图3为本发明前驱液交联之后所得水凝胶正面和反面示意图;

[0032] 图4为本发明正戊醇诱导的双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;

[0033] 图5为本发明正戊醇诱导的双层非均匀多孔结构水凝胶截面的上部、中部以及下部扫描电镜图;

[0034] 图6为本发明甲醇诱导的双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7为本发明甲醇诱导的双层非均匀多孔结构水凝胶截面的上部、中部以及下部扫描电镜图;

[0036] 图8为本发明不同时间段正戊醇诱导双层非均匀多孔结构水凝胶的截面扫描电镜图;

[0037] 图9为本发明双层非均匀多孔结构水凝胶的拉伸性能图;

[0038] 图10为本发明双层非均匀多孔结构水凝胶的曲率统计图;

[0039] 图11为本发明双层非均匀多孔结构水凝胶上层液体在不同扩散时间后整条水凝

胶(不加条纹)的实物驱动图:

[0040] 图12为本发明双层非均匀多孔结构水凝胶在不同角度条纹之后水凝胶的实物弯曲图:

[0041] 图13为本发明双层非均匀多孔结构水凝胶作为柔性抓手在同种环境中抓取动作驱动器;

[0042] 图14为本发明双层非均匀多孔结构水凝胶作为柔性抓手在不同种环境下的抓取动作驱动器。

具体实施方式

[0043] 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明。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。

[0044] 实施例1

[0045] 一种滴加正戊醇的双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;即得到如图1所示的透明的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液;

[0047] 步骤(2)、如图1所示,将步骤(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,然后对所述塑料圆形模具中的前驱液进行低温紫外辐射交联,交联的时间为3-5分钟,如图3所示,图中(a)为交联前的示意图、(b)为交联后的示意图;

[0048] 步骤(3)、将步骤(2)中的低温紫外辐射交联后的前驱液上面加条纹掩模,之后继续在所述条纹掩模内加入所述步骤(1)中制备的前驱液,然后用注射器或滴管取0.8ml正戊醇缓慢滴加在条纹掩模上的低温紫外辐射交联后的前驱液表面上,如图2所示,图中2(a)为正戊醇滴加在条纹掩模上的低温紫外辐射交联后的前驱液表面上示意图,且不可再次移动模具,且在加入造孔剂后静置时间为6min或8min;然后采用两层液体分层和界面渗透原理控制条纹掩模上的低温紫外辐射交联后的前驱液上层液体的渗透时间,如图2所示,图中2(a)为正戊醇渗透条纹掩模内的低温紫外辐射交联后的前驱液表面示意图,其中,所述渗透时间分别为0分钟、3分钟、5分钟;通过控制两层液体分层,界面渗透的时间从而控制孔的直径,形成两层孔的梯度;即得到扩散处理后的水凝胶前驱液;

[0049] 步骤(4)、将步骤(3)中扩散处理后的水凝胶前驱液进行低温紫外辐射交联,紫外灯紫外波长为365nm,每次交联时间为3分钟40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,待扩散处理后的水凝胶前驱液交联完全后,将扩散处理后的水凝胶前驱液浸泡在去离子水中4小时洗除未交联物质,得到如图4(上表面a、下表面 b、截面c)所示的不同垂直方向的双层非均匀多孔结构水凝胶,即得到所述双层水凝胶,且所述双层水凝胶膜厚约1mm,该膜冷冻干燥后纵切面结构如图5(上部a、中部b、下部c) 放大扫描电镜所示,所述双层水凝胶具有很好的梯度孔结构,同时经测试如图9和图10所示也具有较好的力学性能和很好地弯曲性能,如图12所示,但当加条纹之后会出现一种有趣的现象,通过控制条纹的方向和宽度,可以控制不同弯曲方向和弯曲后解旋的时间。进一步地如图13和图14所示,将所述双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,然后利用该柔性抓手在热水中即可以抓取物体又可以释放物体。

[0050] 实施例2

[0051] 一种滴加甲醇的双层水凝胶的制备方法

[0052] 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} 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;

[0053] 步骤(2)、将步骤(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,然后对所述塑料圆形模具中的前驱液进行低温紫外辐射交联,交联的时间为3-5分钟;

[0054] 步骤(3)、将步骤(2)中的低温紫外辐射交联后的前驱液上面加条纹掩模,之后继续在所述条纹掩模内加入所述步骤(1)中制备的前驱液,然后用注射器或滴管取0.8ml甲醇缓慢滴加在条纹掩模上的低温紫外辐射交联后的前驱液表面上,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条纹掩模上的低温紫外辐射交联后的前驱液上层液体的渗透时间,其中,所述渗透时间分别为0分钟、3分钟、5分钟;从而控制孔的直径,形成两层孔的梯度;即得到渗透后的前驱液;

[0055] 步骤(4)、将步骤(3)中渗透后的前驱液进行低温紫外辐射交联,紫外灯紫外波长为 365nm,每次交联时间为3分钟40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,待渗透后的前驱液交联完全后,将渗透后的前驱液浸泡在去离子水中4小时洗除未交联物质,得到如图6(上表面a、下表面b、截面c)所示的不同垂直方向的双层非均匀多孔结构水凝胶,即得到所述双层水凝胶,且所述双层水凝胶膜厚约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)放大扫描电镜所示,所述双层水凝胶具

有很好的梯度孔结构,同时经测试如图9和图10所示也具有较好的力学性能和很好地弯曲性能,但当加条纹之后会出现一种有趣的现象,通过控制条纹的方向和宽度,可以控制不同弯曲方向和弯曲后解旋的时间。且进一步地如图13和图14所示,将所述双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,然后利用该柔性抓手在热水中即可以抓取物体又可以释放物体。

[0056] 实施例3

[0057] 一种滴加丙三醇的双层水凝胶的制备方法

[0058] 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 5×10^{-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;

[0059] 步骤(2)、将步骤(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,然后对所述塑料圆形模具中的前驱液进行低温紫外辐射交联,交联的时间为3-5分钟;

[0060] 步骤(3)、将步骤(2)中的低温紫外辐射交联后的前驱液上面加条纹掩模,之后继续在所述条纹掩模内加入所述步骤(1)中制备的前驱液,然后用注射器或滴管取0.8ml丙三醇缓慢滴加在条纹掩模上的低温紫外辐射交联后的前驱液表面上,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条纹掩模上的低温紫外辐射交联后的前驱液上层液体的渗透时间,其中,所述渗透时间分别为0分钟、3分钟、5分钟;从而控制孔的直径,形成两层孔的梯度;即得到渗透后的前驱液;

[0061] 步骤(4)、将步骤(3)中渗透后的前驱液进行低温紫外辐射交联,紫外灯紫外波长为365nm,每次交联时间为3分钟40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,待渗透后的前驱液交联完全后,将渗透后的前驱液浸泡在去离子水中4小时洗除未交联物质,得到不同垂直方向的双层非均匀多孔结构水凝胶,即得到所述双层水凝胶,其中,所述双层水凝胶膜厚约1mm,且所述双层水凝胶具有很好的梯度孔结构,同时经测试如图9和图10所示也具有较好的力学性能和很好地弯曲性能,但当加条纹之后会出现一种有趣的现象,通过控制条纹的方向和宽度,可以控制不同弯曲方向和弯曲后解旋的时间,之后将所述双层水凝胶制成抓手模型,如图13所示用细线或铁丝与抓手模型做成柔性抓手,然后利用该柔性抓手在热水中即可以抓取又可以释放的水凝胶抓手。

[0062] 实施例4

[0063] 一种滴加乙醇的双层水凝胶的制备方法

[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;

[0065] 步骤(2)、将步骤(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,然后对所述塑料圆形模具中的前驱液进行低温紫外辐射交联,交联的时间为3-5分钟;

[0066] 步骤(3)、将步骤(2)中的低温紫外辐射交联后的前驱液上面加条纹掩模,之后继续在所述条纹掩模内加入所述步骤(1)中制备的前驱液,然后用注射器或滴管取0.8ml乙醇缓慢滴加在条纹掩模上的低温紫外辐射交联后的前驱液表面上,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条纹掩模上的低温紫外辐射交联后的前驱液上层液体的渗透时间,其中,所述渗透时间分别为0分钟、3分钟、5分钟;从而控制孔的直径,形成两层孔的梯度;即得到渗透后的前驱液;

[0067] 步骤(4)、将步骤(3)中渗透后的前驱液进行低温紫外辐射交联,紫外灯紫外波长为365nm,每次交联时间为3分钟40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,待渗透后的前驱液交联完全后,将渗透后的前驱液浸泡在去离子水中4小时洗除未交联物质,得到不同垂直方向的双层非均匀多孔结构水凝胶,即得到所述双层水凝胶,其中,所述双层水凝胶膜厚约1mm,且所述双层水凝胶具有很好的梯度孔结构,同时经测试如图9和图10所示也具有较好的力学性能和很好地弯曲性能,但当加条纹之后会出现一种有趣的现象,通过控制条纹的方向和宽度,可以控制不同弯曲方向和弯曲后解旋的时间,之后将所述双层水凝胶制成抓手模型,然后用细线或铁丝与抓手模型做成柔性抓手,然后利用该柔性抓手在热水中即可以抓取又可以释放的水凝胶抓手。

[0068] 实施例5

[0069] 一种双层水凝胶,所述双层水凝胶在滴加醇类液体后,所述双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,进而导致所述双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,最终使得所述双层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。

[0070] 在一个实施方式中,所述双层水凝胶具有最低相变温度为31-33°C,从而将所述双层水凝胶置于高于最低相变温度的水中,所述双层水凝胶则会失水收缩,将双层水凝胶置于低于最低相变温度的水中,所述双层水凝胶则会吸水膨胀。

[0071] 实施例6

[0072] 一种双层水凝胶的制备方法及其作为柔性抓手在同环境中的应用

[0073] 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;

[0074] 步骤(2)、将步骤(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,然后对所述塑料圆形模具中的前驱液进行低温紫外辐射交联,交联的时间为3-5分钟;

[0075] 步骤(3)、将步骤(2)中的低温紫外辐射交联后的前驱液上面加条纹掩模,之后继续在所述条纹掩模内加入所述步骤(1)中制备的前驱液,然后用注射器或滴管取0.8ml醇类缓慢滴加在条纹掩模上的低温紫外辐射交联后的前驱液表面上,且不可再次移动模具,其中,所述醇类包括乙醇、甲醇、丙三醇、正戊醇,然后采用两层液体分层和界面渗透原理控制条纹掩模上的低温紫外辐射交联后的前驱液上层液体的渗透时间,其中,所述渗透时间分别为0分钟、3分钟、5分钟;从而控制孔的直径,形成两层孔的梯度;即得到渗透后的前驱液;

[0076] 步骤(4)、将步骤(3)中渗透后的前驱液进行低温紫外辐射交联,紫外灯紫外波长为365nm,每次交联时间为3分钟40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,待渗透后的前驱液交联完全后,将渗透后的前驱液浸泡在去离子水中4小时洗除未交联物质,得到不同垂直方向的双层非均匀多孔结构水凝胶,即得到所述双层水凝胶,且所述双层水凝胶膜厚约1mm,然后将所述双层水凝胶制成抓手模型,用细线或铁丝与抓手模型做成机柔性抓手,然后将柔性抓手在同环境中应用,如图14所示,将柔性抓手放入高于最低相变温度的水中可对物体进行抓取,同时可在同一环境中实现对物体不同程度的位移。

[0077] 实施例7

[0078] 一种双层水凝胶的制备方法及其作为柔性抓手在不同种环境中的应用

[0079] 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;

[0080] 步骤(2)、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,然后对所述塑料圆形模具中的前驱液进行低温紫外辐射交联,交联的时间为3-5分钟;

[0081] 步骤(3)、将所述步骤(2)中的低温紫外辐射交联后的前驱液上面加条纹掩模,之后继续在所述条纹掩模内加入所述步骤(1)中制备的前驱液,然后用注射器或滴管取0.8ml醇类缓慢滴加在条纹掩模上的低温紫外辐射交联后的前驱液表面上,且不可再次移动模具,其中,所述醇类包括乙醇、甲醇、丙三醇、正戊醇,然后采用两层液体分层和界面渗透原理控制条纹掩模上的低温紫外辐射交联后的前驱液上层液体的渗透时间,其中,所述渗透时间分别为0分钟、3分钟、5分钟;从而控制孔的直径,形成两层孔的梯度;即得到扩散处理后的前驱液;

[0082] 步骤(4)、将所述步骤(3)中扩散处理后的前驱液进行低温紫外辐射交联,紫外灯紫外波长为365nm,每次交联时间为3分钟40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,待扩散处理后的前驱液交联完全后,将扩散处理后的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双层非均匀多孔结构水凝胶,即得到所述双层水凝胶,且所述双层水凝胶膜厚约1mm,然后将所述双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,然后将柔性抓手在不同环境中应用,如图14所示,将所述双层水凝胶放入高于最低相变温度的水中可对物体进行抓取,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。

[0083] 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。

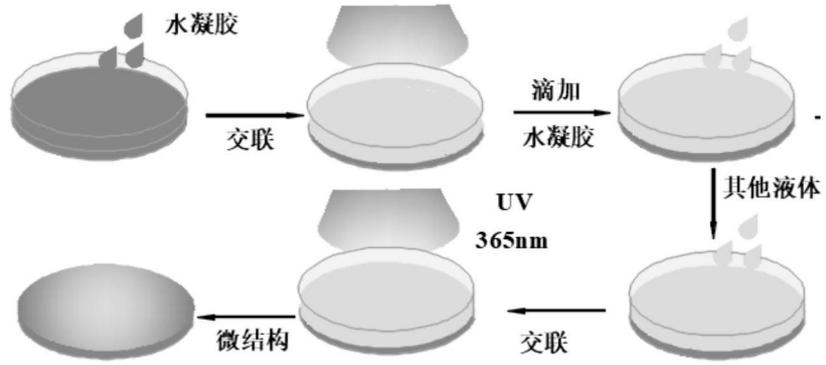


图1

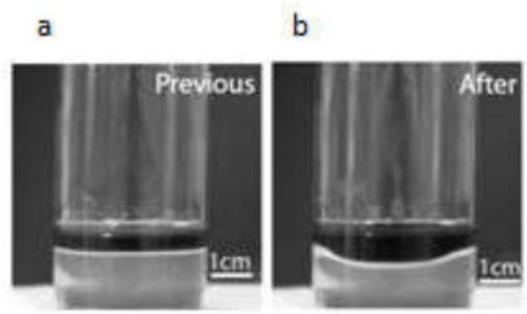


图2

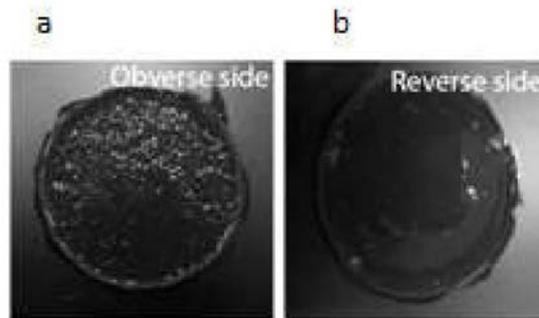


图3

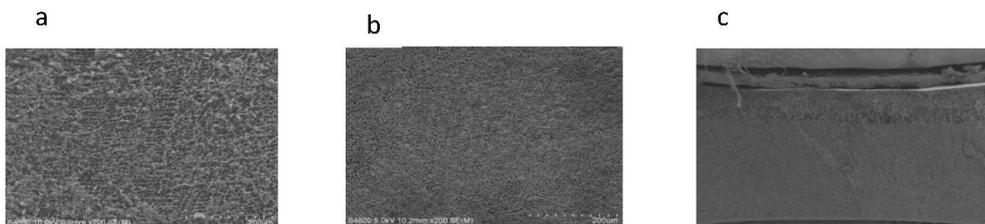


图4

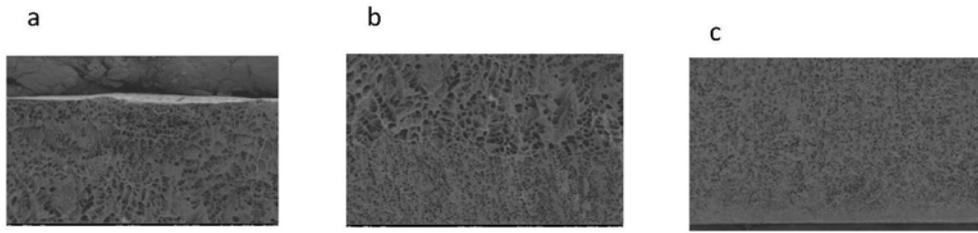


图5

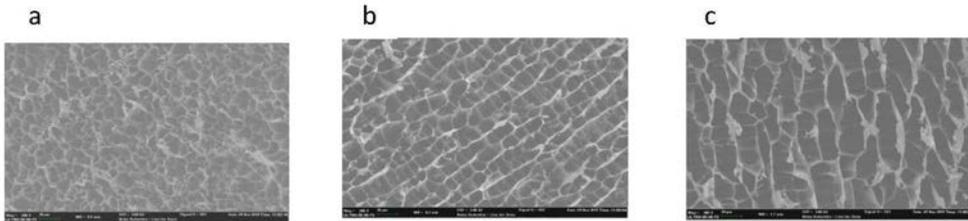


图6

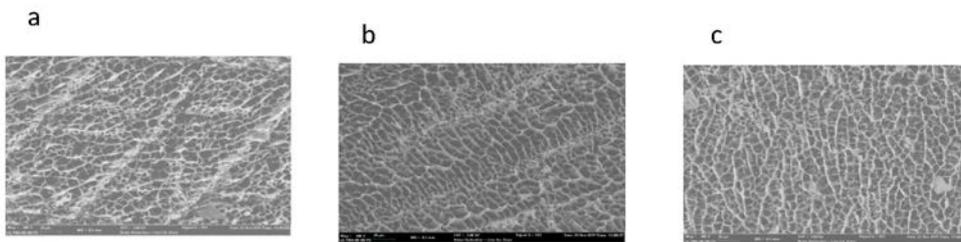


图7

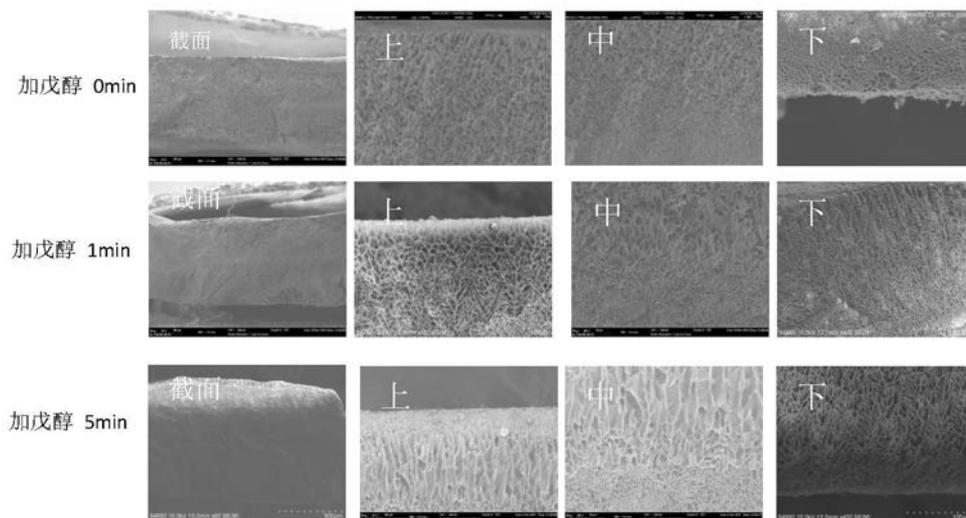


图8

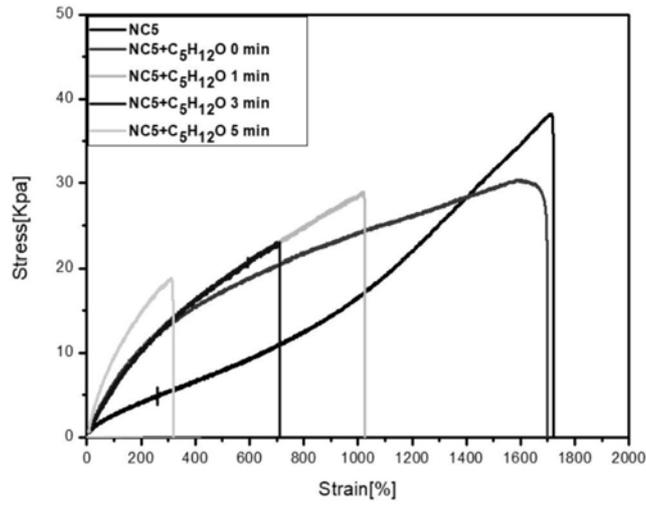


图9

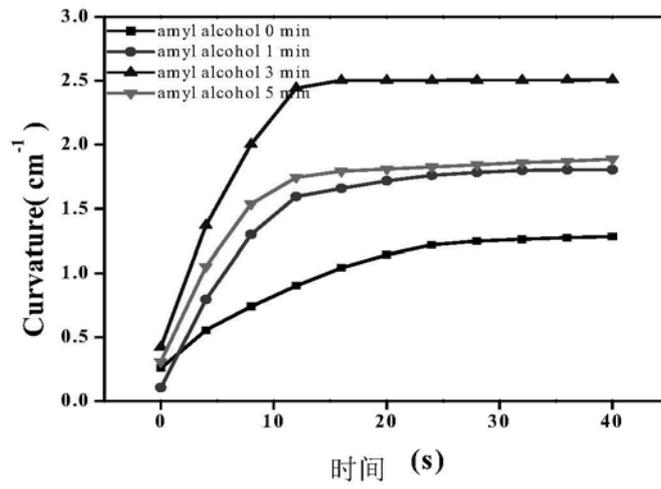


图10

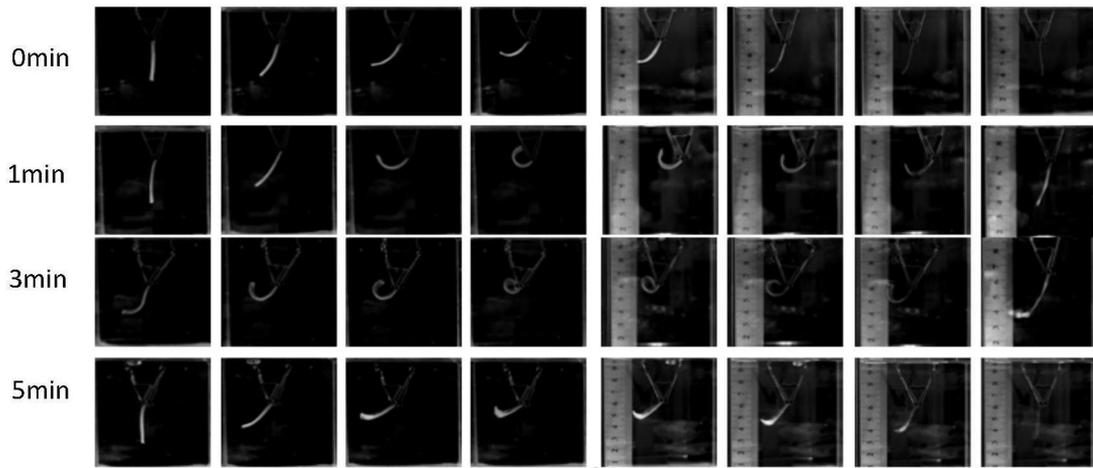


图11

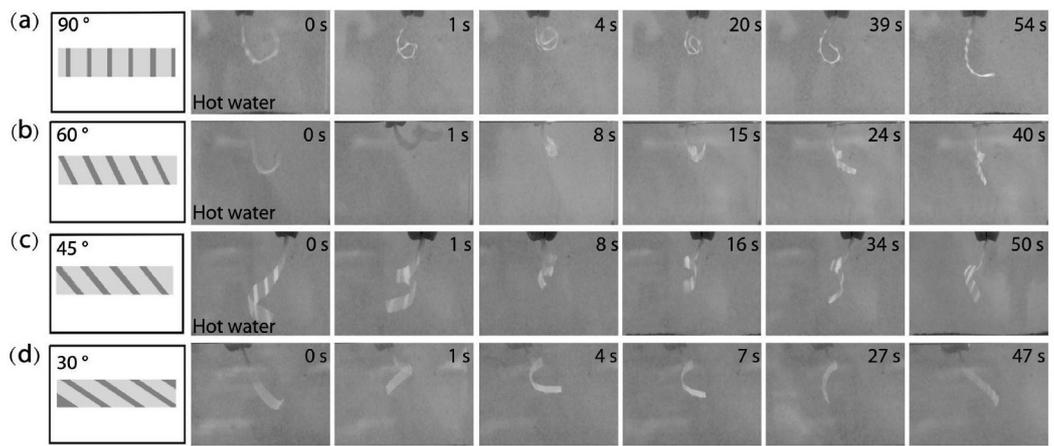


图12



图13



图14