



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114015080 B

(45) 授权公告日 2024.06.21

(21) 申请号 202111567899.1

C08K 3/36 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.21

C08K 3/34 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08K 3/22 (2006.01)

申请公布号 CN 114015080 A

C08K 3/26 (2006.01)

B25J 15/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.02.08

(56) 对比文件

(73) 专利权人 浙江理工大学

CN 106977649 A, 2017.07.25

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经济开发区白杨街道

Zhen Chen等."Dual-gradient PNIPAM-based hydrogel capable of rapid response and tunable actuation".《Chemical Engineering Journal》.2021,第424卷130562.

(72) 发明人 刘爱萍 樊转转 许为中 吴化平

(74) 专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所 (普通合伙) 33296

审查员 侯尊岩

专利代理师 姜术丹

(51) Int. Cl.

C08J 3/075 (2006.01)

C08L 33/24 (2006.01)

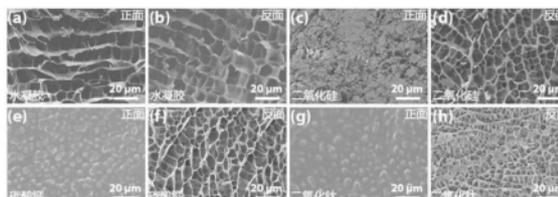
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种无机/有机复合水凝胶驱动器的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明涉及一种无机/有机复合水凝胶驱动器的制备方法及其应用,包括以下步骤:(1)水凝胶预聚液的制备;(2)无机颗粒分散液的制备:配制无机颗粒分散液,通过超声,将无机颗粒均匀分散在分散介质中;(3)无机/有机复合水凝胶驱动器的制备:取一定体积的无机颗粒分散液进行真空抽滤,接着将一定量的水凝胶预聚液浇筑到抽滤得到的无机颗粒层上,然后紫外照射进行原位自由基聚合反应,得到所述的无机/有机复合水凝胶驱动器。本发明的无机/有机复合水凝胶驱动器具有较快的弯曲速率,可以应用于水下智能机器人、微流体阀门、夹持器等方面。



1. 一种无机/有机复合水凝胶驱动器的制备方法,包括如下步骤:

(1) 水凝胶预聚液的制备:将1.14g XLG型合成硅酸镁锂加入50mL去离子水中密封搅拌2小时,得到悬浮液,同时将0.226g 1-羟基环己基苯基甲酮加入10mL甲醇中配制引发剂溶液,然后再将5.65g单体N-异丙基丙烯酰胺和0.5mL引发剂溶液依次加入悬浮液中,室温下避光搅拌2小时,最后往溶液中通入高纯氮气鼓泡,除去溶液中含有的溶解氧,得到透明的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土水凝胶预聚液;

(2) 无机分散液的制备:将无机颗粒加入去离子水中,超声,使无机颗粒均匀分散,配制浓度为5 mg/mL分散液;所述无机颗粒为二氧化硅;所述无机颗粒的粒径为50~500 nm;

(3) 无机/有机复合水凝胶驱动器的制备:取一定体积的步骤(2)无机分散液进行真空抽滤,接着将一定体积的水凝胶预聚液浇筑到抽滤得到的SiO₂颗粒层上,所述水凝胶预聚液与分散液的体积比为5:2~60,待溶液铺满无机颗粒层表面后,采用紫外灯自上而下照射一定时间进行原位自由基聚合反应,接着用去离子水清洗去表面未反应的残留液体和固体颗粒得到所述的无机/有机复合水凝胶驱动器。

2. 根据权利要求1所述一种无机/有机复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中无机分散液的体积为0~30mL,真空抽滤时间为2~10 min。

3. 根据权利要求1所述一种无机/有机复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述的紫外照射使用的紫外灯波长为350~380nm,功率为250W,紫外照射的时间为2~10 min。

4. 一种根据权利要求1-3任一项所述方法制备得到的无机/有机复合水凝胶驱动器的应用,其特征在于:将所述无机/有机复合水凝胶驱动器制成抓手模型,然后将抓手模型放入高于体积相转变温度的水中可实现失水收缩,当放入低于体积相转变温度的水中则会吸水膨胀,实现抓取释放功能。

一种无机/有机复合水凝胶驱动器的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于柔性智能驱动领域,尤其涉及一种无机/有机复合水凝胶驱动器的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 在自然界中,响应外部刺激的形状变形(爬行、游泳、飞行)无处不在,并协调生物体在复杂环境中生存。例如,尺蠖通过弯曲/不弯曲的形状变化进行爬行,以实现身体的径向收缩和轴向伸长耦合,从而向前行走。受生物的形状变形的启发,基于软体材料的多种软体驱动器已经被广泛开发和设计。其中,水凝胶被认为是很有前途的软体驱动器候选材料。高分子水凝胶驱动器能够在外界刺激(温度、湿度、pH、电场或磁场等)下产生体积变化的软体驱动器,在软体机器人、人工肌肉、人造阀门等领域存在巨大的潜在应用价值。

[0003] 水凝胶驱动器一般通过暴露于外部刺激时三维网络内的水的释放和吸收来进行驱动。然而,水凝胶的各向同性结构以及由此产生的各个方向的均匀膨胀/收缩不足以满足需要复杂运动的应用。最近,各向异性水凝胶结构得到了广泛的发展。一些平面外变形,如弯曲、折叠、扭曲或更复杂的变形,可通过在外部刺激下消除所设计水凝胶驱动器中各向异性结构对应的非均匀应变域产生的内部非平衡应力来实现。通过设计合适的各向异性水凝胶结构来控制其驱动行为至关重要。

[0004] 目前,水凝胶驱动器的各向异性结构主要为双层结构和单层非对称结构。双层结构的水凝胶驱动器在实际使用过程中往往会产生分层,从而限制了循环使用和更大的变形。而单层非对称结构的设计通常需要借助电场、磁场等复杂的实验条件,操作复杂,难以精确控制。因此,如何简单、快速地制备具有优异性能的水凝胶驱动器是非常有挑战性的。

发明内容

[0005] 为解决上述技术问题,本发明通过在有机水凝胶中加入无机水凝胶颗粒,提高水凝胶的驱动性能,并且制备方法简单易操作。

[0006] 为实现上述技术目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种无机/有机复合水凝胶驱动器的制备方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 水凝胶预聚液的制备:将1.14g XLG型合成硅酸镁锂加入50mL去离子水中密封搅拌2小时,得到悬浮液,同时将0.226g 1-羟基环己基苯基甲酮加入10mL甲醇中配制引发剂溶液,然后再将5.65g单体N-异丙基丙烯酰胺和0.5mL引发剂溶液依次加入悬浮液中,室温下避光搅拌2小时,最后往溶液中通入高纯氮气鼓泡,除去溶液中含有的溶解氧,得到透明的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土水凝胶预聚液;

[0009] (2) 无机分散液的制备:将无机颗粒加入去离子水中,超声,使无机颗粒均匀分散,配制成浓度为5mg/mL分散液;

[0010] (3) 无机/有机复合水凝胶驱动器的制备:取一定体积的步骤(2)无机分散液进行真空抽滤,接着将一定体积的水凝胶预聚液浇筑到抽滤得到的SiO₂颗粒层上,待溶液铺满

无机颗粒层表面后,采用紫外灯自上而下照射一定时间进行原位自由基聚合反应,接着用去离子水清洗去表面未反应的残留液体和固体颗粒得到所述的无机/有机复合水凝胶驱动器。

[0011] 进一步地,所述无机颗粒为二氧化硅、二氧化钛或碳酸钙中的一种或多种。

[0012] 进一步地,所述无机颗粒的粒径为50~500nm。

[0013] 进一步地,所述步骤(3)中无机分散液的体积为0~30mL,真空抽滤时间为2~10min。

[0014] 进一步地,所述水凝胶预聚液与分散剂的体积比为5:2~60。

[0015] 进一步地,所述的紫外照射使用的紫外灯波长为350~380nm,功率为250W,紫外照射的时间为2~10min。

[0016] 进一步地:所述无机/有机复合水凝胶驱动器的弯曲幅度为0~330°,弯曲速率为5°~20°/s。

[0017] 一种如上述所述无机/有机复合水凝胶驱动器的应用,其特征在于:将所述无机/有机复合水凝胶驱动器制成抓手模型,然后将抓手模型放入高于体积相转变温度的水中可实现失水收缩,当放入低于体积相转变温度的水中则会吸水膨胀,实现抓取释放功能。

[0018] 本发明的有益效果:

[0019] 本发明通过采用真空抽滤和原位自由基聚合制备无机/有机复合水凝胶驱动器,一方面简化了水凝胶驱动器的制备过程和节约了成本,并且水凝胶驱动器具有较快的弯曲速率,实现了快速响应;另一方面,无机/有机复合水凝胶驱动器通过选择合适的无机颗粒以及控制抽滤所需的无机颗粒分散液的体积来调控水凝胶驱动器的厚度,进而调控弯曲角度和弯曲速率,从而实现了水凝胶的非对称结构的控制,达到在高于其体积相转变温度的水中发生不同程度的弯曲且能对物体进行抓取,在低于其体积相转变温度的水中发生恢复和对物体的释放的目的。

附图说明

[0020] 图1为纯水凝胶以及表面一侧含不同种类固体颗粒的PNIPAM水凝胶的SEM图;

[0021] 图2为纯水凝胶以及表面一侧含不同SiO₂固体颗粒量的PNIPAM水凝胶驱动过程及角度变化图;

[0022] 图3为表面一侧含不同种类固体颗粒的PNIPAM水凝胶驱动过程及角度变化图;

[0023] 图4为软体夹爪驱动器在热水中的响应闭合过程;

具体实施方式

[0024] 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。

[0025] 实施例1

[0026] 无机/有机复合水凝胶驱动器PNIPAM-SiO₂的制备:

[0027] 步骤(1)、水凝胶预聚液的制备:将1.14g XLG型合成硅酸镁锂加入50mL去离子水

中密封搅拌2小时,得到悬浮液,同时将0.226g 1-羟基环己基苯基甲酮加入10mL甲醇中配制引发剂溶液,然后再将5.65g单体N-异丙基丙烯酰胺和0.5mL引发剂溶液依次加入悬浮液中,室温下避光搅拌2小时,,最后往溶液中通入高纯氮气鼓泡,除去溶液中含有的溶解氧,得到透明的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土水凝胶预聚液;

[0028] 步骤(2)、无机分散液的制备:将1g的SiO₂加入去离子水中,超声,使无机颗粒均匀分散,配制成200mL浓度为5mg/mL分散液;

[0029] 步骤(3)、PNIPAM-SiO₂的制备:分别取1,3,5,10,15,20,30mL的SiO₂颗粒分散液进行真空抽滤5min,接着将2.5mL水凝胶预聚液浇筑到抽滤得到的SiO₂颗粒层上,待溶液铺满无机颗粒层表面后,采用功率为250W,波长为365nm的紫外灯自上而下照射4min进行原位自由基聚合反应,接着用去离子水清洗去表面未反应的残留液体和固体颗粒得到所述的无机/有机复合水凝胶驱动器,记为“PNIPAM-x SiO₂”,其中x为抽滤SiO₂颗粒分散液的体积,x=1,3,5,10,15,20或30。

[0030] 图1为该水凝胶驱动器的SEM图,固体颗粒与水凝胶的结合使得其正面为颗粒状,反面为多孔状,形成各向异性结构。图2、图3为该水凝胶的驱动性能图,可以发现随着SiO₂颗粒含量的增加,水凝胶最大弯曲角度先增大后减小,在抽滤10mL SiO₂颗粒分散液时水凝胶弯曲幅度最大,约为328.1°。

[0031] 实施例2

[0032] 无机/有机复合水凝胶驱动器PNIPAM-TiO₂的制备:

[0033] 步骤(1)、水凝胶预聚液的制备:将1.14g XLG型合成硅酸镁锂加入50mL去离子水中密封搅拌2小时,得到悬浮液,同时将0.226g 1-羟基环己基苯基甲酮加入10mL甲醇中配制引发剂溶液,然后再将5.65g单体N-异丙基丙烯酰胺和0.5mL引发剂溶液依次加入悬浮液中,室温下避光搅拌2小时,最后往溶液中通入高纯氮气鼓泡,除去溶液中含有的溶解氧,得到透明的(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土水凝胶预聚液;

[0034] 步骤(2)、无机分散液的制备:将1g的TiO₂加入去离子水中,超声,使无机颗粒均匀分散,配制成200mL浓度为5mg/mL分散液;

[0035] 步骤(3)、PNIPAM-10TiO₂的制备:分别取10mL的TiO₂颗粒分散液进行真空抽滤5min,接着将2.5mL水凝胶预聚液浇筑到抽滤得到的TiO₂颗粒层上,待溶液铺满无机颗粒层表面后,然后采用功率为250W,波长为365nm的紫外灯自上而下照射4min进行原位自由基聚合反应,接着用去离子水清洗去表面未反应的残留液体和固体颗粒得到所述的无机/有机复合水凝胶驱动器,记为“PNIPAM-10TiO₂”。

[0036] 图1为该水凝胶驱动器的SEM图,固体颗粒与水凝胶的结合使得其正面为颗粒状,反面为多孔状,形成各向异性结构。而图3为表面一侧含不同种类固体颗粒的水凝胶的驱动性能图,由于颗粒大小不一,导致了水分散失速度的不一致,所以当抽滤10mL TiO₂颗粒分散液时PNIPAM-10TiO₂水凝胶最大弯曲幅度减小,为151.5°。

[0037] 实施例3

[0038] 无机/有机复合水凝胶驱动器PNIPAM-CaCO₃的制备方法

[0039] 步骤(1)、水凝胶预聚液的制备:将1.14g XLG型合成硅酸镁锂加入50mL去离子水中密封搅拌2小时,得到悬浮液,同时将0.226g 1-羟基环己基苯基甲酮加入10mL甲醇中配制引发剂溶液,然后再将5.65g单体N-异丙基丙烯酰胺和0.5mL引发剂溶液依次加入悬浮液

中,室温下避光搅拌2小时,,最后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)-粘土水凝胶预聚液;

[0040] 步骤(2)、无机分散液的制备:将1g的CaCO₃加入去离子水中,超声,使无机颗粒均匀分散,配制成200mL浓度为5mg/mL分散液;

[0041] 步骤(3)、PNIPAM-10 CaCO₃的制备:分别取10mL的CaCO₃颗粒分散液进行真空抽滤5min,接着将2.5mL水凝胶预聚液浇筑到抽滤得到的CaCO₃颗粒层上,待溶液铺满无机颗粒层表面后,然后采用功率为250W,波长为365nm的紫外灯自上而下照射4min进行原位自由基聚合反应,接着用去离子水清洗去表面未反应的残留液体和固体颗粒得到所述的无机/有机复合水凝胶驱动器,,记为“PNIPAM-10 CaCO₃”。

[0042] 图1为该水凝胶驱动器的SEM图,固体颗粒与水凝胶的结合使得其正面为颗粒状,反面为多孔状,形成各向异性结构。而图3为表面一侧含不同种类固体颗粒的水凝胶的驱动性能图,由于颗粒大小不一,导致了水分散失速度的不一致,当抽滤10mL CaCO₃颗粒分散液时PNIPAM-10 CaCO₃水凝胶最大弯曲幅度也有一定程度的减小,约为228.1°。

[0043] 由实施例1可知,无机的添加量不同,制备的无机/有机复合水凝胶驱动器的驱动性能不同,水凝胶的驱动性能随着SiO₂颗粒含量的增加,最大弯曲角度先增大后减小;由实施例1—3可知,不同种类的无机添加剂制备的无机/有机复合水凝胶驱动器的驱动性能不同,可根据实际应用需求选择合适的无机颗粒种类和无机颗粒添加量。

[0044] 实施例4

[0045] 采用实施1中制备方法获得的无机/有机复合水凝胶驱动器PNIPAM-10SiO₂制作成不同形状的抓手模型(如图4所示),然后将抓手模型放入高于体积相转变温度的水中可实现快速地失水收缩闭合,整体抓取过程均在10秒内迅速完成。

[0046] 对比例

[0047] 一种纯水凝胶的制备方法

[0048] 步骤(1)、水凝胶预聚液的制备:将1.14g XLG型合成硅酸镁锂加入50mL去离子水中密封搅拌2小时,得到悬浮液,同时将0.226g 1-羟基环己基苯基甲酮加入10mL甲醇中配制引发剂溶液,然后再将5.65g单体N-异丙基丙烯酰胺和0.5mL引发剂溶液依次加入悬浮液中,室温下避光搅拌2小时,,最后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)-粘土水凝胶预聚液;

[0049] 步骤(2)、纯水凝胶的制备:将2.5mL水凝胶预聚液直接浇筑到滤膜上,待溶液铺满滤膜表面后,然后采用功率为250W,波长为365nm的紫外灯自上而下照射4min进行原位自由基聚合反应,接着用去离子水清洗去表面未反应的残留液体得到所述的纯水凝胶。如图1所示,纯水凝胶正反面均为多孔状,为各向同性结构。图2中纯水凝胶因为各向同性结构所以基本没有发生变形。

[0050] 由实施例1~4和对比例可知,无机颗粒的加入,使无机/有机复合水凝胶驱动器具有良好的驱动功能。

[0051] 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。

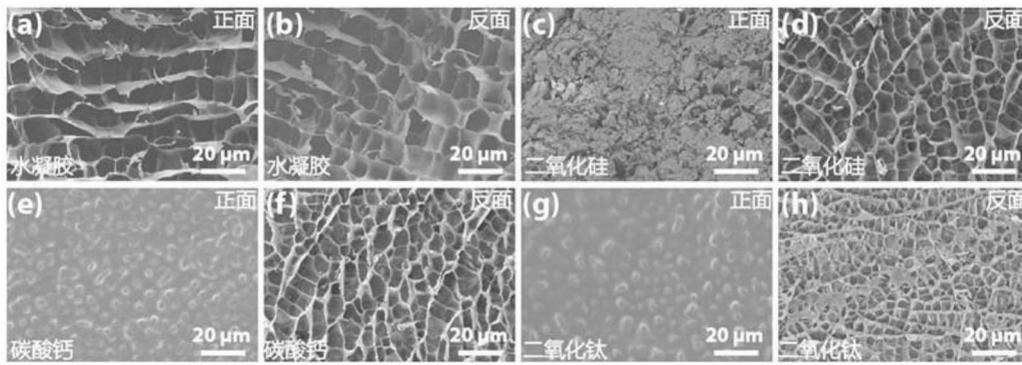


图1

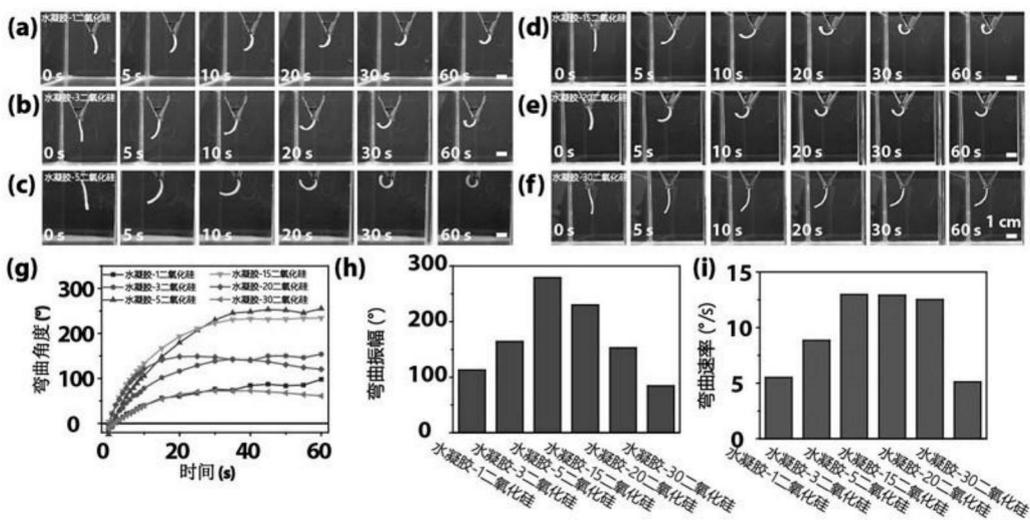


图2

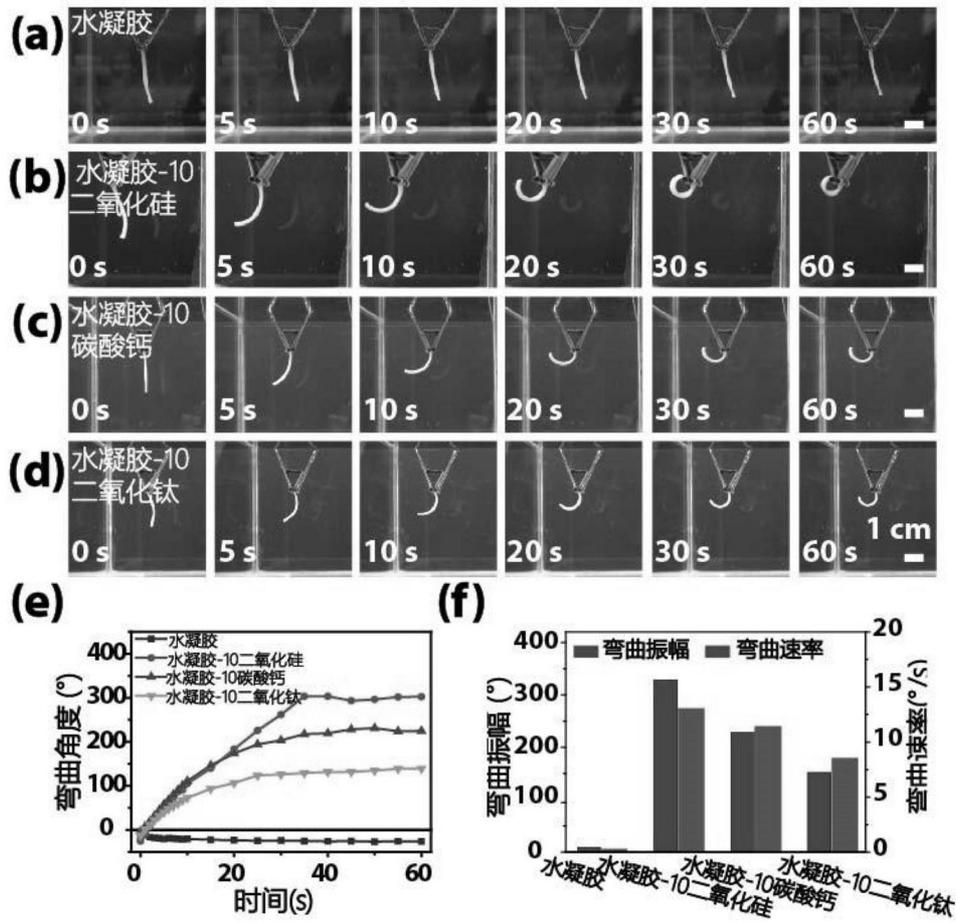


图3

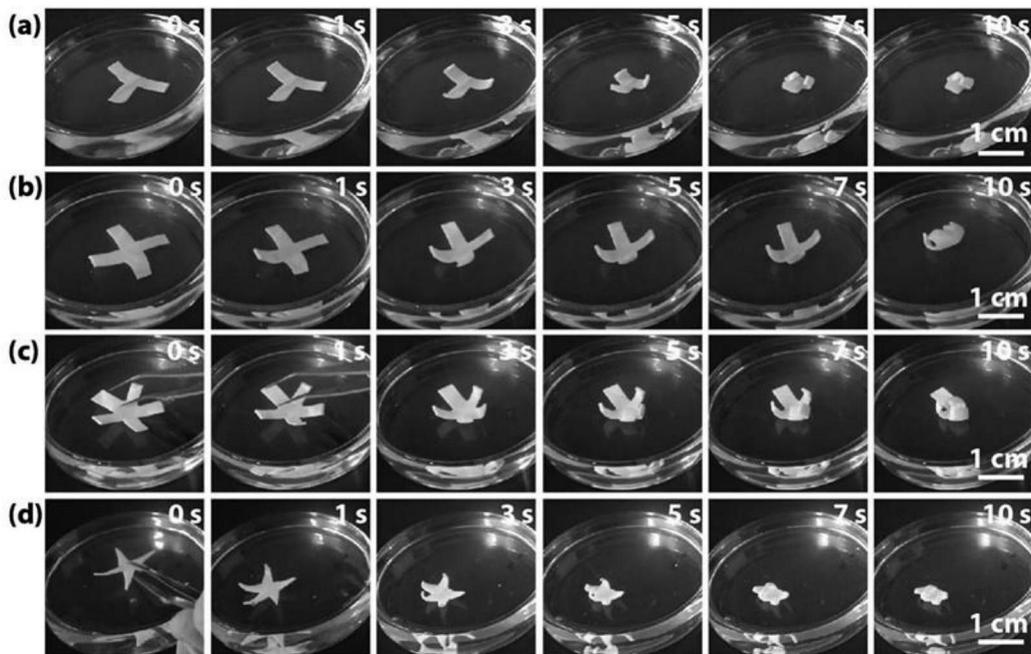


图4