



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114957735 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 30

(21) 申请号 202210416750.1

(22) 申请日 2022.04.20

(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 王若飞 匡中文 苑苗发

(74) 专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所  
(普通合伙) 33296

专利代理师 姜术丹

(51) Int. Cl.

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 3/075 (2006.01)

C08L 89/00 (2006.01)

C08L 5/08 (2006.01)

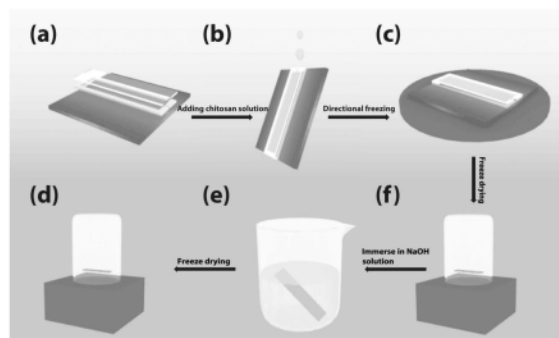
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

### (54) 发明名称

一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法

### (57) 摘要

本发明提供了一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法,属于水凝胶驱动器领域。以各向异性壳聚糖水凝胶为骨架,明胶水凝胶为肌肉,在驱动器框架内协同作用,构建了一种具有优异力学性能和多溶剂响应性的非均相水凝胶驱动器。该复合驱动器具有良好的机械性能和驱动性能,呈现出多溶剂响应性,制备方法简单,成本低。



1. 一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法,具体包括以下步骤:

(1) 原料的制备:将壳聚糖和冰乙酸加入去离子水中,在室温下搅拌得到壳聚糖溶液,之后超声去除水泡待用;将戊二醛加入去离子水中搅拌得到戊二醛溶液作为交联剂待用;将明胶溶液加入去离子水中水浴搅拌并超声得到明胶溶液待用;

(2) 壳聚糖气凝胶骨架的制备:将壳聚糖溶液注入模具,再将模具放置在提前预冷的冷冻装置上,模具底端靠近冷源,温度由底端往上形成定向传导,壳聚糖溶液形成有各向异性结构的冰块;样品完全冷冻后脱模并冷冻干燥,冷冻干燥后的样品浸泡在氢氧化钠的乙醇溶液中去除冰乙酸;再将样品浸泡在去离子水中稀释样品中的氢氧化钠,最后将样品再次冷冻干燥得到各向异性壳聚糖气凝胶骨架;

(3) 壳聚糖-明胶复合水凝胶驱动器的制备:将壳聚糖气凝胶骨架浸泡在明胶溶液中并放入4℃环境中,放入冷冻干燥机中进行真空处理得到壳聚糖-明胶复合水凝胶驱动器。

2. 根据权利要求1所述的一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中的壳聚糖溶液浓度为1~3%,搅拌时间为6~8h。

3. 根据权利要求2所述的一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中的戊二醛溶液浓度为0.5%~1.5%,搅拌时间为20~50min。

4. 根据权利要求3所述的一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中的明胶水凝胶浓度为5~20%,水浴温度为45~60℃,搅拌时间为1~2h。

5. 根据权利要求1所述的一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的模具由铜片、玻片和硅胶组成,长、宽、高分别为40mm、10mm、1mm。

6. 根据权利要求1所述的一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的氢氧化钠的乙醇溶液浓度为0.4%,浸泡时间为30~60min。

7. 根据权利要求2所述的一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中经过氢氧化钠的乙醇溶液浸泡后的样品,在去离子水中浸泡时间为3h,期间需不断更换去离子水稀释去除样品中的氢氧化钠。

8. 根据权利要求7所述的一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的冷冻装置设定温度为-30~-90℃,冷冻时间为1~3h。

9. 根据权利要求1所述的一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中样品在戊二醛中浸泡时间为6~12h。

## 一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于水凝胶驱动器领域,尤其涉及一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法。

### 背景技术

[0002] 水凝胶是一种高含水量的三维交联聚合物材料,广泛用于涂层、粘合剂、植入式电子产品、储能装置、组织工程、药物输送和人工肌肉。响应性水凝胶可以由压力、温度、光、pH、离子、溶剂、电场和磁场以及其他特定的外部刺激触发,并呈现三维可控和可编程的形状变换,因此作为环境响应促动器吸引了许多研究兴趣。然而,在水凝胶驱动器的研究和实际应用中仍然存在一些问题。首先,均质水凝胶通常在均匀的外部刺激下实现宏观膨胀或收缩。为了实现特定的变形,需要为水凝胶驱动器设计和制造各种各向异性结构,包括双层结构、梯度结构、图形结构、定向结构和其他各向异性结构。其次,水凝胶的高含水量和松散的交联作用使其在实际应用中柔软易碎。尽管通过形成双重网络、添加纳米填料和机械训练在增韧水凝胶方面取得了各种进展,但与无水聚合物相比,其机械性能仍然存在显著差异。这些增韧水凝胶的驱动行为尚未引起足够的重视。因此,如何提高响应型水凝胶驱动器的力学性能和变形能力是水凝胶驱动器广泛应用中的一个重要问题。

### 发明内容

[0003] 为解决上述技术问题,本发明提供一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法,制备出的气凝胶/水凝胶复合驱动器具有优异的力学性能及多溶液离子响应性,该方法简单、环保且制备的水凝胶驱动性能优异。

[0004] 为实现上述技术目的,本发明提供一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0005] (1) 原料的制备:将壳聚糖和冰乙酸加入去离子水中,在室温下搅拌得到壳聚糖溶液,之后超声去除水泡待用;将戊二醛加入去离子水中搅拌得到戊二醛溶液作为交联剂待用;将明胶溶液加入去离子水中水浴搅拌并超声得到明胶溶液待用;

[0006] (2) 壳聚糖气凝胶骨架的制备:将壳聚糖溶液注入模具,再将模具放置在提前预冷的冷冻装置上,模具底端靠近冷源,温度由底端往上形成定向传导,壳聚糖溶液形成有各向异性结构的冰块;样品完全冷冻后脱模并冷冻干燥,冷冻干燥后的样品浸泡在氢氧化钠的乙醇溶液中去掉冰乙酸;再将样品浸泡在去离子水中稀释样品中的氢氧化钠,最后将样品再次冷冻干燥得到各向异性壳聚糖气凝胶骨架;

[0007] (3) 壳聚糖-明胶复合水凝胶驱动器的制备:将明胶溶液加入壳聚糖气凝胶骨架中并放入4℃环境中,为使明胶溶液充分加入到气凝胶骨架中,将壳聚糖气凝胶骨架浸泡在明胶溶液中,放入冷冻干燥机中进行真空处理,抽真空过程中,气凝胶骨架中的气体被吸出,在气压的作用下明胶溶液充分进入气凝胶骨架,明胶在低温下形成得到网状结构不稳定,加热会加速分子链运动并使其再次液化;为增加稳定性,待明胶凝胶化后将样品在戊二醛

中浸泡使明胶发生化学交联,分子链形成稳定的网状结构,使明胶水凝胶更加稳定,最后取出样品得到壳聚糖-明胶复合水凝胶驱动器。

[0008] 进一步地,所述步骤(1)中的壳聚糖溶液浓度为1~3%,搅拌时间为6~8h。

[0009] 进一步地,所述步骤(1)中的戊二醛溶液浓度为0.5~1.5%,搅拌时间为20~50min。

[0010] 进一步地,所述步骤(1)中的明胶水凝胶浓度为5~20%,水浴温度为45~60℃,搅拌时间为1~2h。

[0011] 进一步地,所述步骤(2)中的模具由铜片、玻片和硅胶组成,长、宽、高分别为40mm、10mm、1mm。

[0012] 进一步地,所述步骤(2)中的氢氧化钠的乙醇溶液浓度为0.4%,浸泡时间为30~60min。

[0013] 进一步地,所述步骤(2)中经过氢氧化钠的乙醇溶液浸泡后的样品,在去离子水中浸泡时间为3h,期间需不断更换去离子水稀释去除样品中的氢氧化钠。

[0014] 进一步地,所述步骤(2)中的冷冻装置设定温度为-30~-90℃,冷冻时间为1~3h。

[0015] 进一步地,所述步骤(3)中样品在戊二醛中浸泡时间为6~12h。

[0016] 与现有技术相比,本发明的有益效果:

[0017] (1) 本发明基于人体的骨骼和肌肉系统制备出一种气凝胶/水凝胶复合结构作为智能驱动器,将各向异性壳聚糖气凝胶作为骨架,明胶水凝胶作为响应性肌肉填充到气凝胶中,冰模板法制备的各向异性气凝胶骨架不仅有利于驱动器复合材料的驱动,而且改善了驱动器的力学性能。

[0018] (2) 该复合驱动器具有优异的机械性能,拉应力和压应力可达MPa级,并能在各种离子溶液和有机溶剂中响应。

[0019] (3) 该发明为构建响应性水凝胶提供了一种简单、绿色的方法,在智能驱动器、软机器人、微流体和智能人机界面等领域具有广阔的应用前景。

## 附图说明

[0020] 图1为壳聚糖气凝胶的冰模板法制备流程图;

[0021] 图2为不同定向冻结温度下制备的壳聚糖气凝胶的SEM图像;

[0022] 图3为不同定向冻结温度下制备的复合驱动器的驱动和恢复;

[0023] 图4为明胶水凝胶在不同浓度(1mol/L,2mol/L,3mol/L)的硫酸铵溶液中浸泡前后的力学性能表征;

[0024] 图5为复合驱动器与纯明胶水凝胶驱动器的力学性能表征;

[0025] 图6为复合驱动器在不同离子溶液和有机溶液下的驱动和恢复;

[0026] 图7为复合驱动器在不同离子溶液下的弯曲和恢复过程的照片;

[0027] 图8为复合驱动器在不同有机溶剂中的弯曲和恢复过程的照片。

## 具体实施方式

[0028] 为加深对本发明的理解,下面结合实施例对本发明作进一步说明,这些实施案例不能理解为是对技术解决方案的限制。

### [0029] 实施例1

[0030] 一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0031] (1) 原料的制备:将2g壳聚糖和2mL冰乙酸加入98mL去离子水中,在室温下搅拌8h得到壳聚糖溶液,之后超声10min去除水泡待用;将1mL戊二醛加入99mL去离子水中搅拌得到戊二醛溶液作为交联剂待用;将10g明胶溶液加入90mL去离子水中,50℃水浴下搅拌1h并超声得到明胶溶液待用。

[0032] (2) 壳聚糖气凝胶骨架的制备:冰模板法制备壳聚糖气凝胶骨架的工艺流程如图1所示。将壳聚糖溶液注入由铜片、玻片和硅胶组成的模具,模具长、宽、高分别为40mm、10mm、1mm,将模具放置在提前预冷的冷冻装置上,温度设置为-30℃,铜片一侧靠近冷源;温度由铜片往上形成定向传导,壳聚糖溶液形成有各向异性结构的冰块;样品完全冷冻后脱模并冷冻干燥,冷冻干燥后的样品浸泡在0.4%氢氧化钠的乙醇溶液中30min去除冰乙酸;再将样品浸泡在去离子水中3h,期间不断更换去离子水稀释去除样品中的氢氧化钠,最后将样品再次冷冻干燥得到各向异性壳聚糖气凝胶骨架。

[0033] (3) 壳聚糖-明胶复合水凝胶驱动器的制备:将明胶溶液加入壳聚糖气凝胶骨架中并放入4℃环境中。为使明胶溶液充分加入到气凝胶骨架中,将壳聚糖气凝胶骨架浸泡在明胶溶液中,放入冷冻干燥机中进行真空处理;抽真空过程中,气凝胶骨架中的气体被吸出,在气压的作用下明胶溶液充分进入气凝胶骨架;明胶在低温下形成得到网状结构不稳定,加热会加速分子链运动并使其再次液化;为增加稳定性,待明胶凝胶化后将样品在1%戊二醛中浸泡8h使明胶进行化学交联,分子链形成稳定的网状结构,使明胶水凝胶更加稳定,最后取出样品得到壳聚糖-明胶复合水凝胶驱动器。

[0034] 冰模板法制备各向异性壳聚糖气凝胶,通过控制冻结元素(壳聚糖溶液)的温度梯度,使溶液首先在冻结表面结晶成核,然后沿温度梯度生长,形成具有定向结构的冰晶,得到壳聚糖气凝胶骨架的定向梯度结构。如图3a所示,壳聚糖气凝胶骨架呈现出两种不同的结构,即下部致密孔层和上部定向大孔层。底部的密孔隙层厚度为1020μm,大孔层与密孔隙层厚度比为2:1,如图2a所示。具有定向有序结构的壳聚糖气凝胶在3mol/L的硫酸铵溶液中发生明显的弯曲变形,最大弯曲角度为553°,弯曲速率可达3.2°/s,如图5所示。

### [0035] 实施例2

[0036] 一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0037] (1) 原料的制备:将2g壳聚糖和2mL冰乙酸加入98mL去离子水中,在室温下搅拌8h得到壳聚糖溶液,之后超声10min去除水泡待用;将1mL戊二醛加入99mL去离子水中搅拌得到戊二醛溶液作为交联剂待用;将10g明胶溶液加入90mL去离子水中,50℃水浴下搅拌1h并超声得到明胶溶液待用。

[0038] (2) 壳聚糖气凝胶骨架的制备:冰模板法制备壳聚糖气凝胶骨架的工艺流程如图1所示。将壳聚糖溶液注入由铜片、玻片和硅胶组成的模具,模具长、宽、高分别为40mm、10mm、1mm。将模具放置在提前预冷的冷冻装置上,温度设置为-60℃,铜片一侧靠近冷源。温度由铜片往上形成定向传导,壳聚糖溶液形成有各向异性结构的冰块。样品完全冷冻后脱模并冷冻干燥,冷冻干燥后的样品浸泡在0.4%氢氧化钠的乙醇溶液中30min去除冰乙酸。再将样品浸泡在去离子水中3h,期间不断更换去离子水稀释去除样品中的氢氧化钠,最后将样品再次冷冻干燥得到各向异性壳聚糖气凝胶骨架。

[0039] (3) 壳聚糖-明胶复合水凝胶驱动器的制备:将明胶溶液加入壳聚糖气凝胶骨架中并放入4℃环境中。为使明胶溶液充分加入到气凝胶骨架中,将壳聚糖气凝胶骨架浸泡在明胶溶液中,放入冷冻干燥机中进行真空处理。抽真空过程中,气凝胶骨架中的气体被吸出,在气压的作用下明胶溶液充分进入气凝胶骨架。明胶在低温下形成得到网状结构不稳定,加热会加速分子链运动并使其再次液化。为增加稳定性,待明胶凝胶化后将样品在1%戊二醛中浸泡8h使明胶进行化学交联,分子链形成稳定的网状结构,使明胶水凝胶更加稳定,最后取出样品得到壳聚糖-明胶复合水凝胶驱动器。

[0040] 冻结温度的降低,结晶和成核的时间缩短,与结晶和成核相关的致密孔隙层变薄。-60℃下制备的各向异性壳聚糖气凝胶骨架,底部的密孔隙层厚度为505μm,大孔层与密孔隙层厚度比为5:1,如图2b所示。相比于-30℃下制备的壳聚糖气凝胶,-60℃下制备出的复合驱动器驱动性能进一步提升,在3mol/L的硫酸铵溶液最大弯曲角度为361°,弯曲速率可达5.4°/s,如图5所示。

[0041] 实施例3

[0042] 一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0043] (1) 原料的制备:将2g壳聚糖和2mL冰乙酸加入98mL去离子水中,在室温下搅拌8h得到壳聚糖溶液,之后超声10min去除水泡待用;将1mL戊二醛加入99mL去离子水中搅拌得到戊二醛溶液作为交联剂待用;将10g明胶溶液加入90mL去离子水中,50℃水浴下搅拌1h并超声得到明胶溶液待用。

[0044] (2) 壳聚糖气凝胶骨架的制备:冰模板法制备壳聚糖气凝胶骨架的工艺流程如图1所示。将壳聚糖溶液注入由铜片、玻片和硅胶组成的模具,模具长、宽、高分别为40mm、10mm、1mm。将模具放置在提前预冷的冷冻装置上,温度设置为-90℃,铜片一侧靠近冷源。温度由铜片往上形成定向传导,壳聚糖溶液形成有各向异性结构的冰块。样品完全冷冻后脱模并冷冻干燥,冷冻干燥后的样品浸泡在0.4%氢氧化钠的乙醇溶液中30min去除冰乙酸。再将样品浸泡在去离子水中3h,期间不断更换去离子水稀释去除样品中的氢氧化钠,最后将样品再次冷冻干燥得到各向异性壳聚糖气凝胶骨架。

[0045] (3) 壳聚糖-明胶复合水凝胶驱动器的制备:将明胶溶液加入壳聚糖气凝胶骨架中并放入4℃环境中。为使明胶溶液充分加入到气凝胶骨架中,将壳聚糖气凝胶骨架浸泡在明胶溶液中,放入冷冻干燥机中进行真空处理。抽真空过程中,气凝胶骨架中的气体被吸出,在气压的作用下明胶溶液充分进入气凝胶骨架。明胶在低温下形成得到网状结构不稳定,加热会加速分子链运动并使其再次液化。为增加稳定性,待明胶凝胶化后将样品在1%戊二醛中浸泡8h使明胶进行化学交联,分子链形成稳定的网状结构,使明胶水凝胶更加稳定,最后取出样品得到壳聚糖-明胶复合水凝胶驱动器。

[0046] -90℃下,底部的密孔隙层更薄,厚度为115μm,大孔层与密孔隙层厚度比为29:1,如图2c所示。所有气凝胶骨架的底表面孔径几乎相同,而顶表面的孔径随着冷冻温度的减小而减小。-90℃下制备出的复合驱动器两层厚度差更大,驱动性能也更好,在3mol/L的硫酸铵溶液最大弯曲角度为730°,弯曲速率可达5.6°/s,如图5所示。冰模法制备的气凝胶骨架温度越低,复合驱动器的驱动性能越好。将复合驱动器与纯明胶水凝胶驱动器在3mol/L的硫酸铵溶液中浸泡,明胶水凝胶的最大拉伸应力和压缩应力分别上升至1.6MPa和5.1MPa,变形量增加了几倍,如图4所示。气凝胶骨架在改善复合驱动器的力学性能方面也

起着重要作用。与明胶凝胶相比,复合致动器的最大拉伸应力为1.9MPa,最大压缩应力为3.5MPa,最大拉伸和压缩变形分别达到120%和80%,杨氏模量也有上升,如图5所示。气凝胶骨架的加入在一定程度上限制了明胶水凝胶的拉伸和压缩变形,但增加了复合材料的刚度,使其不易脆性研磨和断裂,整体力学性能的改善仍然明显。

#### [0047] 实施例4

[0048] 一种各向异性气凝胶诱导明胶水凝胶驱动器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0049] (1) 原料的制备:将2g壳聚糖和2mL冰乙酸加入98mL去离子水中,在室温下搅拌8h得到壳聚糖溶液,之后超声10min去除水泡待用;将1mL戊二醛加入99mL去离子水中搅拌得到戊二醛溶液作为交联剂待用;将10g明胶溶液加入90mL去离子水中,50℃水浴下搅拌1h并超声得到明胶溶液待用。

[0050] (2) 壳聚糖气凝胶骨架的制备:冰模板法制备壳聚糖气凝胶骨架的工艺流程如图1所示。将壳聚糖溶液注入由铜片、玻片和硅胶组成的模具,模具长、宽、高分别为40mm、10mm、1mm。将模具放置在提前预冷的冷冻装置上,温度设置为-90℃,铜片一侧靠近冷源。温度由铜片往上形成定向传导,壳聚糖溶液形成有各向异性结构的冰块。样品完全冷冻后脱模并冷冻干燥,冷冻干燥后的样品浸泡在0.4%氢氧化钠的乙醇溶液中30min去除冰乙酸。再将样品浸泡在去离子水中3h,期间不断更换去离子水稀释去除样品中的氢氧化钠,最后将样品再次冷冻干燥得到各向异性壳聚糖气凝胶骨架。

[0051] (3) 壳聚糖-明胶复合水凝胶驱动器的制备:将明胶溶液加入壳聚糖气凝胶骨架中并放入4℃环境中。为使明胶溶液充分加入到气凝胶骨架中,将壳聚糖气凝胶骨架浸泡在明胶溶液中,放入冷冻干燥机中进行真空处理。抽真空过程中,气凝胶骨架中的气体被吸出,在气压的作用下明胶溶液充分进入气凝胶骨架。明胶在低温下形成得到网状结构不稳定,加热会加速分子链运动并使其再次液化。为增加稳定性,待明胶凝胶化后将样品在1%戊二醛中浸泡8h使明胶进行化学交联,分子链形成稳定的网状结构,使明胶水凝胶更加稳定,最后取出样品得到壳聚糖-明胶复合水凝胶驱动器。

[0052] (4) 多离子溶液响应:使用碳酸钠溶液、硫代硫酸钠溶液、磷酸二氢钠溶液和氯化钠溶液进行多离子溶液响应。如图6a-c及图7所示,复合执行器在不同离子溶液中的驱动速度和最大弯曲角符合霍夫迈斯特序列定律。此外,乙醇、丙酮和一些含有大量羟基和碳基的有机溶剂,也可以通过与蛋白质形成氢键,降低溶剂介电常数,增加相反电荷的吸引力,使蛋白质发生盐析和变性。如图6d-f和图8所示,复合执行器具有在二甲亚砜(DMSO)、异丙烷(IPA)、乙二醇(EG)、丙酮(TATP)、乙醇(ETOH)溶剂中的响应性,并完成相应的弯曲和恢复变形。该复合执行器对不断变化的环境具有良好的适应性。

[0053] 上述实例用来解释说明本发明,然而并非限定本发明。在本发明的精神和权利要求的保护范围内,对本发明作出的任何修改和改变,都落入本发明的保护范围。



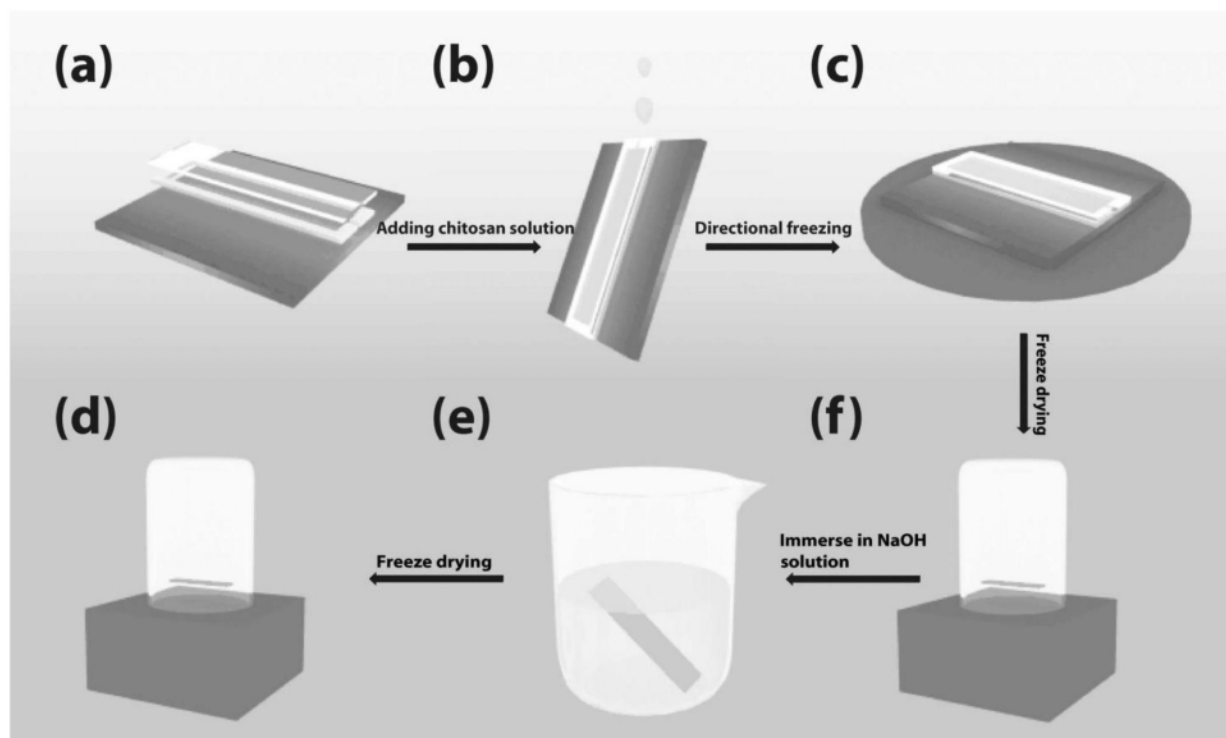


图1

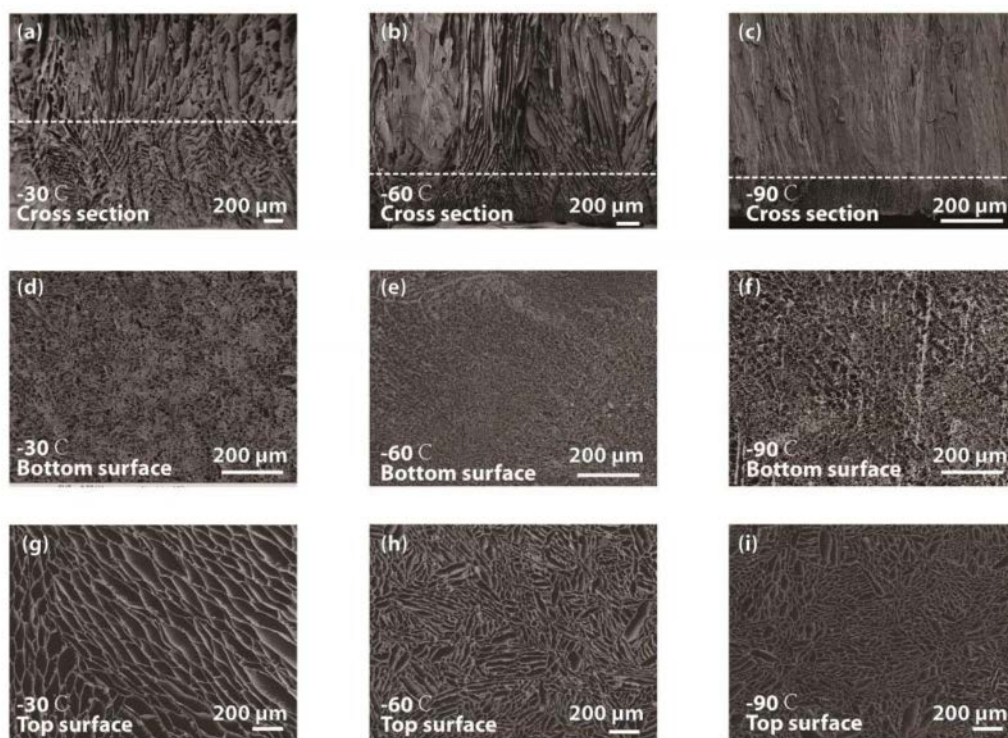


图2



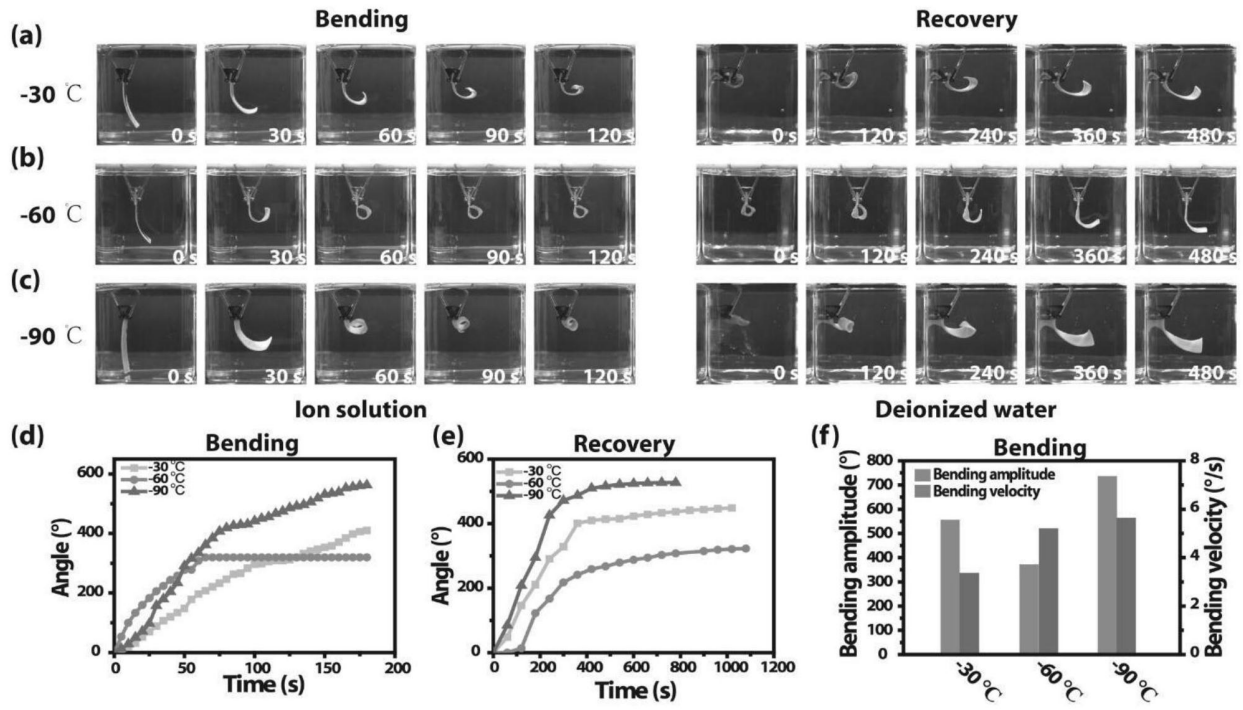


图3

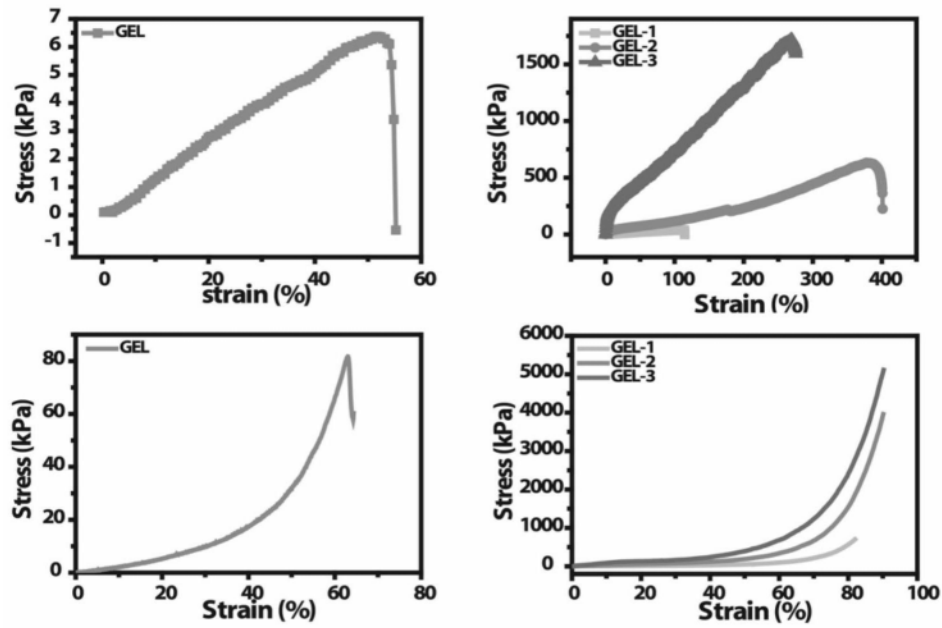


图4

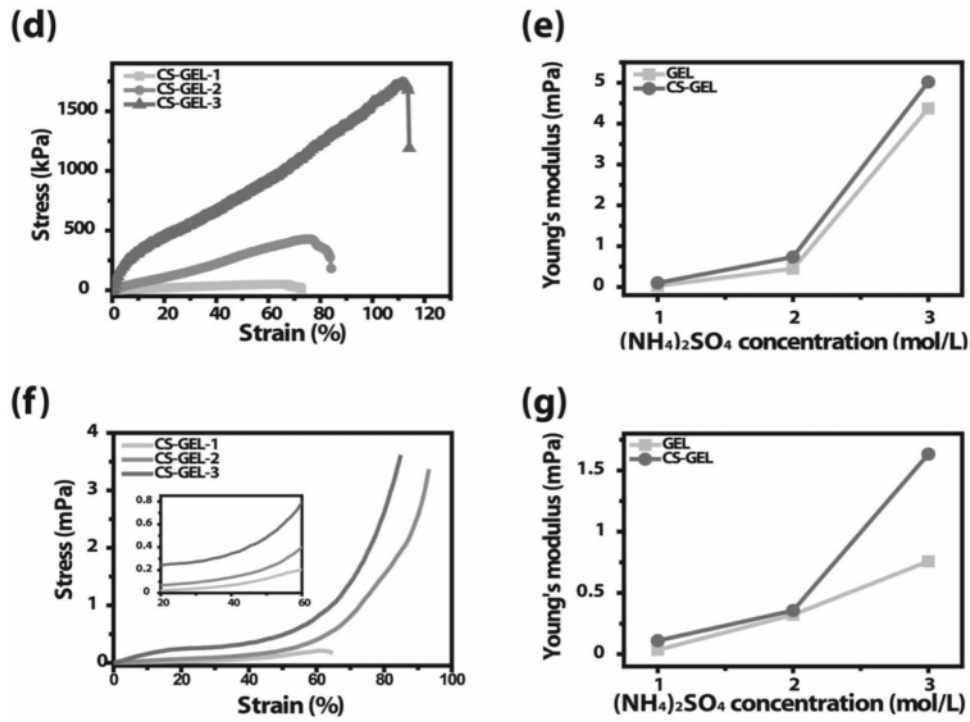


图5

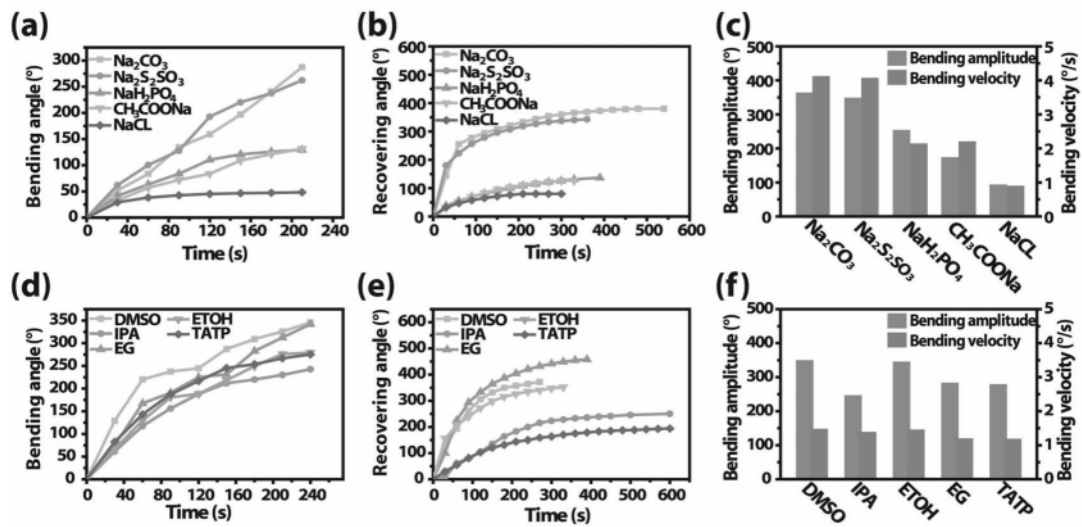


图6

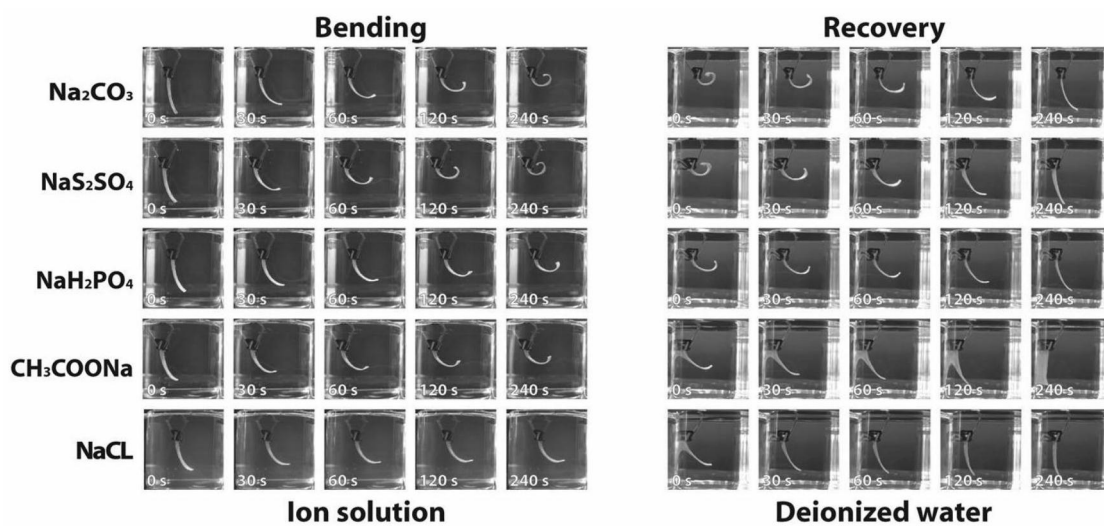


图7

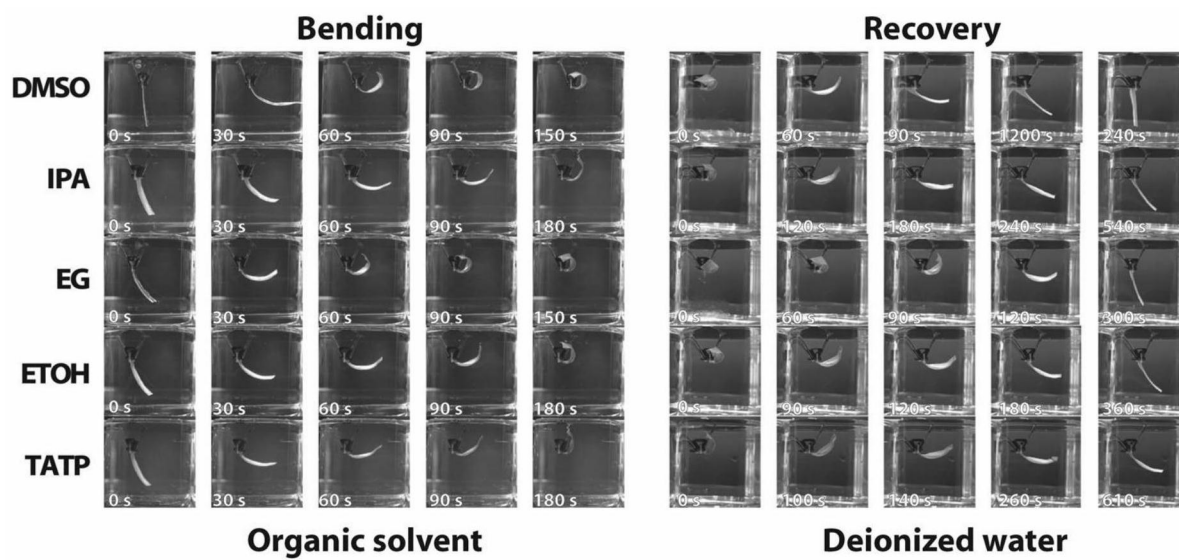


图8