



(21) 申请号 202111567896.8

C08L 89/00 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.21

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 109796619 A, 2019.05.24

申请公布号 CN 113999426 A

CN 105854078 A, 2016.08.17

(43) 申请公布日 2022.02.01

CN 104800886 A, 2015.07.29

(73) 专利权人 浙江理工大学

CN 110078945 A, 2019.08.02

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经济开发区白杨街道

CN 111533925 A, 2020.08.14

(72) 发明人 刘爱萍 郭平 季善鹏 许为中  
武小岗

Hanzly LE et al.. "Biologically controlled gelatin actuators". 《Green Materials》. 2021, 第9卷 (第4期), 157-166.

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

Jian Liu et al.. "Gradient porous PNIPAM-based hydrogel actuators with rapid response and flexibly controllable deformation". 《J. Mater. Chem. C》. 2020, 第8卷12092.

专利代理师 姜术丹

审查员 杜倩

(51) Int. Cl.

C08J 9/40 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)

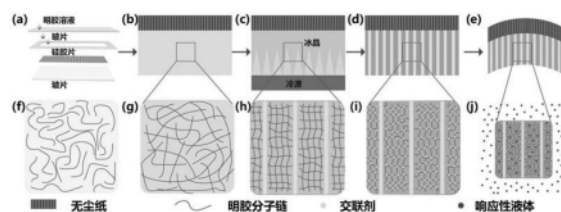
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

## (54) 发明名称

一种多孔结构双层明胶水凝胶驱动器的制备方法

## (57) 摘要

本发明属于功能性水凝胶的智能驱动器材料领域,具体公开了一种多孔结构双层明胶水凝胶驱动器的制备方法,具体包括以下步骤:(1)明胶溶液的制备:按比例将明胶加入水,在水浴下磁力搅拌获得明胶溶液;(2)固态明胶的制备:明胶溶液注入模具中,冷藏获得无尘纸-固态明胶;(3)构建多孔结构:将预成型后的固态明胶放入冰箱中冷冻构建出多孔结构;(4)交联:将步骤(3)中得到多孔结构的明胶水凝胶置于交联剂中浸泡得到无序多孔结构明胶水凝胶,该方法制备出无序和有序多孔结构明胶水凝胶,大大的拓展了水凝胶的应用范围。



1. 一种多孔结构双层明胶水凝胶驱动器的制备方法,具体包括以下步骤:

(1) 明胶溶液的制备:按比例将明胶加入水,在水浴下磁力搅拌获得明胶溶液;

(2) 双层固态明胶的制备:用针管将步骤(1)制备的明胶溶液注入模具中,在2~6℃下冷藏1~3 h获得无尘纸-固态明胶双层结构固态明胶,即预成型;

(3) 构建多孔结构:所述多孔结构为无序多孔结构或有序多孔结构;

无序多孔结构:将(2)中预成型后的固态明胶放入设定温度的冰箱中冷冻一定时间,构建出无序多孔结构;

有序多孔结构:将(2)中预成型后的固态明胶置于底部采用高导热性的材料、侧面填充低导热性的材料构成的容器内,采用单向冷冻法构建出有序多孔结构;

(4) 交联:将步骤(3)中得到的多孔结构双层明胶水凝胶置于交联剂中,在设定温度下浸泡一定时间,取出反复冲洗浸泡液,得到多孔结构双层明胶水凝胶,所述多孔结构双层明胶水凝胶为无序多孔结构双层明胶水凝胶或有序多孔结构双层明胶水凝胶,所述有序多孔结构双层明胶水凝胶靠近冷源的部分相对有序,远离冷源的部分为无序结构。

2. 根据权利要求1所述多孔结构双层明胶水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中的明胶溶液的质量浓度为5~15%。

3. 根据权利要求2所述多孔结构双层明胶水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中配置明胶溶液的温度为40~80℃,磁力搅拌时间10~210 min。

4. 根据权利要求1所述多孔结构双层明胶水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中模具由上下两片玻璃片和中间层的硅胶垫片组成,所述硅胶垫片与下玻璃片之间衬无尘纸。

5. 根据权利要求1所述多孔结构双层明胶水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述高导热性材料为铜、铝、铁、银或其合金,所述低导热性材料为尼龙、纤维素无纺布或涤纶。

6. 根据权利要求1所述多孔结构双层明胶水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中冰箱的设定温度为-10 ~ -230 ℃,冷冻时间为1~3 h。

7. 根据权利要求1所述多孔结构双层明胶水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中的交联剂为甲醛、戊二醛或苯甲醛,所述交联剂的质量浓度为1~5%。

8. 根据权利要求7所述多孔结构双层明胶水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中浸泡设定温度为2~10℃,浸泡时间为6~30 h。

## 一种多孔结构双层明胶水凝胶驱动器的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及功能性水凝胶的智能驱动器材料领域,具体涉及一种多孔结构双层明胶水凝胶驱动器制备方法。

### 背景技术

[0002] 目前,人工智能功能性高分子材料的研究动态已成为世界上几种高新科技动态之一,水凝胶可用做人工智能功能性高分子材料,其研究与开发工作也日益活跃。一些水凝胶能对外界刺激或环境,如 pH、电场、相变、温度、离子强度等变化作出响应,引起高分子凝胶体积的明显的溶胀或收缩。这种不连续的体积变化可作为传感器、执行元件、开关、显示器件和记忆材料,在航空航天、桥梁、建筑、医疗保险及仿生工程方面有广泛的应用前景。

[0003] 水凝胶由于含有大量的水,并且具有完善的三维网络结构赋予其软物质的特性,具有弱刺激-强响应、少添加-大效果、驱动条件温和等优点;而软物质驱动器特别是水凝胶驱动器在智能器件领域的发展日益受到关注。在凝胶驱动器的研究中,形状记忆凝胶驱动器可以从临时形状回复到原始形状,为目前研究颇为广泛的一种水凝胶驱动器。但目前报道的形状记忆水凝胶驱动器的每一个驱动周期都需要先用外力将凝胶固定为一个临时形状,而无法实现凝胶自发的在临时形状与原始形状之间转换,因此凝胶驱动器的操作方式比较复杂,大大制约了水凝胶在驱动器领域的应用。

### 发明内容

[0004] 针对上述现有技术存在的问题及不足,本发明提供一种多孔双层明胶水凝胶驱动器的制备方法,制备的双层明胶水凝胶驱动器实现循环自动驱动,该方法制备工艺简单、并且制备的水凝胶弯曲性能和驱动性能优异。

[0005] 为实现上述技术目的,本发明通过以下技术方案实现:

[0006] 一种多孔结构双层明胶水凝胶驱动器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0007] (1) 明胶溶液的制备:按比例将明胶加入水,在水浴下磁力搅拌获得明胶溶液;

[0008] (2) 固态明胶的制备:用针管将步骤(1)制备的明胶溶液注入模具中,在2~6℃下冷藏1~3 h获得无尘纸-固态明胶,即预成型;

[0009] (3) 构建多孔结构:将预成型后的固态明胶放入设定温度的冰箱中冷冻一定时间,构建出多孔结构;

[0010] (4) 交联:将步骤(3)中得到的多孔结构的明胶水凝胶置于交联剂中,在设定温度下浸泡一定时间,取出反复冲洗浸泡液,得到无序多孔结构明胶水凝胶。

[0011] 进一步地,所述步骤(1)中的明胶溶液的质量浓度为5~15%。

[0012] 进一步地,所述步骤(1)中配置明胶溶液的温度为40~80℃,磁力搅拌时间10~210 min。

[0013] 进一步地,所述步骤(2)中模具由上下两片玻璃片和中间层的硅胶垫片组成,所述硅胶垫片与下玻璃片之间衬无尘纸。

[0014] 进一步地,所述多孔结构明胶水凝胶为无序多孔结构明胶水凝胶或有序多孔结构明胶水凝胶。

[0015] 进一步地,所述有序多孔结构明胶水凝胶将固态明胶采用单向冷冻法,将其置于底部采用高导热性的材料、侧面充填低导热性的材料构成的容器内进行有序结构构。

[0016] 进一步地,所述高导热性材料为铜、铝、铁、银或其合金,所述低导热性材料为尼龙、纤维素无纺布或涤纶。

[0017] 进一步地,所述步骤(3)中冰箱的设定温度为 $-10 \sim -230^{\circ}\text{C}$ ,冷冻时间为 $1 \sim 3 \text{ h}$ 。

[0018] 进一步地,所述步骤(4)中的交联剂为甲醛、戊二醛或苯甲醛,所述交联剂的质量浓度为 $1 \sim 5\%$ 。

[0019] 进一步地,所述步骤(4)中浸泡设定温度为 $2 \sim 10^{\circ}\text{C}$ ,浸泡时间为 $6 \sim 30 \text{ h}$ 。

[0020] 本发明的有益效果:

[0021] 1、现有技术中无多孔水凝胶结构,本发明中通过冷冻法构建出多孔明胶水凝胶,该水凝胶的结构变形能力强,驱动性能有益。

[0022] 2、本发明通过对冷冻工艺和冷冻方式的处理,制备出不同弯曲和驱动性能的明胶水凝胶,所以可以根据实际用途,通过控制制备多孔结构的工艺调控明胶水凝胶的性能,实现功能可控。

[0023] 3、本发明构建了不同结构的双层明胶水凝胶大大的拓展了水凝胶的应用范围,可实现变形和循环驱动。

## 附图说明

[0024] 图 1 为多孔结构双层明胶水凝胶制备过程示意图;

[0025] 图 2 为多孔结构双层明胶水凝胶 SEM 图;

[0026] 图 3 为多孔结构双层明胶水凝胶的驱动性能图;

[0027] 图 4 为多孔结构的双层明胶水凝胶的变形示意图;

[0028] 图 5 为多孔结构双层明胶水凝胶的循环驱动性示意图。

## 具体实施方式

[0029] 下面是具体实施方式,对本发明作进一步说明,但本发明的保护范围并不限于所述内容。

[0030] 实施例1

[0031] 一种无序多孔结构双层明胶水凝胶驱动器的制备方法,制备工艺流程如图1所示,具体包括以下步骤:

[0032] (1)明胶溶液的制备:将10g明胶加入90g水中,在 $60^{\circ}\text{C}$ 水浴下磁力搅拌60min获得质量浓度为10%的明胶溶液;

[0033] (2)固态明胶的制备:将明胶溶液注入模具,模具的构成如果图1(a)所示,有上下两片玻璃片和中间层的硅胶垫片组成,在硅胶垫片与下玻璃片之间垫无尘纸,随后用针管将步骤(1)制备明胶溶液注入模具中, $4^{\circ}\text{C}$ 下冷藏1h即可获得无尘纸-固态明胶(如图1(b)(g)所示),明胶分子链相互贯穿固化,使液态变成固态;

[0034] (3)构建无序多孔结构:将预成型后的固态明胶放入 $-20^{\circ}\text{C}$ 冰箱中 $5 \text{ h}$ ,得到无序

孔道结构的水凝胶；

[0035] (4) 交联：将步骤(3)中得到的明胶置于1%质量浓度的戊二醛溶液中，4℃下浸泡24h，取出反复冲洗浸泡，即可得到无序多孔结构明胶水凝胶。

[0036] 实施例1制备的无序多孔结构明胶水凝胶的结构如图2(b1, b2)所示，预成型后的固态明胶未经冷冻制备的水凝胶如图2(a1, a2)，从图中可以看到经过冷冻的水凝胶具有无序多孔结构，而未经冷冻处理的水凝胶表面无孔。从图3中可以看出水凝胶的驱动性能受到不同结构的影响，未经冷冻处理的水凝胶的最大弯曲角度为270°弯曲速率可以达到12°S<sup>-1</sup>（前10s），经过冷冻的水凝胶的驱动性能提升，其最大弯曲角度为285°，前10秒的弯曲速率可以达到13°S<sup>-1</sup>。

[0037] 实施例2

[0038] 一种有序多孔结构的双层明胶水凝胶驱动器制备方法，制备工艺流程及结构变化如图1所示，具体包括以下步骤：

[0039] (1) 明胶溶液的制备：将10g明胶加入90g水中，在60℃水浴下磁力搅拌60min获得质量浓度为10%的明胶溶液；

[0040] (2) 固态明胶的制备：将明胶溶液注入模具，模具的构成如果图1(a)所示，有上下两片玻璃片和中间层的硅胶垫片组成，在硅胶垫片与下玻璃片之间垫无尘纸，随后用针管将步骤(1)制备明胶溶液注入模具中，4℃下冷藏1h即可获得无尘纸-固态明胶(如图1(b)(g)所示)，明胶分子链相互贯穿固化，使液态变成固态；

[0041] (3) 冰模板法构建有序多孔结构：采用单向冷冻法，其底部由高导热性的纯铜制成，侧面充填导热性差的尼龙，将底部浸于-30℃的冷冻液中，顶部敞开，使水凝胶在垂直温度梯度作用下产生定向凝固(如图1(c)(h)所示)，在整个冷冻过程中，底部温度随时间不发生变化，但顶部温度随时间减小使得凝固速率下降，得到特定结构的水凝胶；

[0042] (4) 交联：将步骤(3)中制备的明胶水凝胶置于1%浓度的戊二醛溶液中，4℃下浸泡24h，取出反复冲洗浸泡，即可得到有序特定结构的明胶水凝胶(如图1(d)(i)所示)，其微观结构如图2(c1, c2)，水凝胶靠近冷源的部分相对有序，远离冷源的部分则呈现出无序的结构。有序的结构可以有效的改善水凝胶的驱动性能，从图3中可以看出通过冰模板法构建有序多孔结构使水凝胶的弯曲速率，弯曲角度都有很大的提高经过构建有序多孔结构使水凝胶的驱动性进一步有提升，其60秒的最大弯曲角度为320°前10秒的弯曲速率可以达到14°S<sup>-1</sup>。

[0043] 实施例3

[0044] 一种有序多孔结构的双层明胶水凝胶驱动器制备方法，制备工艺流程及结构变化如图1所示，具体包括以下步骤：

[0045] (1) 明胶溶液的制备：将5g明胶加入95g水中，在60℃水浴下磁力搅拌30min获得质量浓度为5%的明胶溶液；

[0046] (2) 固态明胶的制备：将明胶溶液注入模具，模具的构成如果图1(a)所示，有上下两片玻璃片和中间层的硅胶垫片组成，在硅胶垫片与下玻璃片之间垫无尘纸，随后用针管将步骤(1)制备明胶溶液注入模具中，4℃下冷藏1h即可获得无尘纸-固态明胶(如图1(b)(g)所示)，明胶分子链相互贯穿固化，使液态变成固态；

[0047] (3) 冰模板法构建有序多孔结构：采用单向冷冻法，其底部由高导热性的纯铜制

成,侧面充填导热性差的尼龙,将底部浸于-60℃的冷冻液中,顶部敞开,使水凝胶在垂直温度梯度作用下产生定向凝固(如图1(c)(h)所示),在整个冷冻过程中,底部温度随时间不发生变化,但顶部温度随时间减小使得凝固速率下降,得到特定结构的水凝胶;

[0048] (4) 交联:将步骤(3)中制备的明胶水凝胶置于1%浓度的戊二醛溶液中,4℃下浸泡12h,取出反复冲洗浸泡,即可得到有序特定结构的明胶水凝胶(如图1(d)(i)所示),其微观结构如图2(d1,d2),水凝胶靠近冷源的部分相对有序,远离冷源的部分则呈现出无序的结构,有序的结构可以有效的改善水凝胶的驱动性能,该水凝胶前10秒的弯曲速率是 $17^{\circ}\text{S}^{-1}$ ,经过60秒弯曲角度为 $448^{\circ}$ 。

[0049] 实施例4

[0050] 一种有序多孔结构的双层明胶水凝胶驱动器制备方法,制备工艺流程及结构变化如图1所示,具体包括以下步骤:

[0051] (1) 明胶溶液的制备:将15g明胶加入85g水中,在80℃水浴下磁力搅拌120min获得质量浓度为15%的明胶溶液;

[0052] (2) 固态明胶的制备:将明胶溶液注入模具,模具的构成如果图1(a)所示,有上下两片玻璃片和中间层的硅胶垫片组成,在硅胶垫片与下玻璃片之间垫无尘纸,随后用针管将步骤(1)制备明胶溶液注入模具中,4℃下冷藏1h即可获得无尘纸-固态明胶(如图1(b)(g)所示),明胶分子链相互贯穿固化,使液态变成固态;

[0053] (3) 冰模板法构建有序多孔结构:采用单向冷冻法,其底部由高导热性的纯铜制成,侧面充填导热性差的尼龙,将底部浸于-90℃的冷冻液中,顶部敞开,使水凝胶在垂直温度梯度作用下产生定向凝固(如图1(c)(h)所示),在整个冷冻过程中,底部温度随时间不发生变化,但顶部温度随时间减小使得凝固速率下降,得到特定结构的水凝胶;

[0054] (4) 交联:将步骤(3)中制备的明胶水凝胶置于1%浓度的戊二醛溶液中,4℃下浸泡12h,取出反复冲洗浸泡,即可得到有序特定结构的明胶水凝胶(如图1(d)(i)所示),其微观结构如图2(e1,e2),水凝胶靠近冷源的部分相对有序,远离冷源的部分则呈现出无序的结构,有序的结构可以有效的改善水凝胶的驱动性能,该水凝胶前10秒的弯曲速率是 $20^{\circ}\text{S}^{-1}$ ,经过60秒弯曲角度为 $492^{\circ}$

[0055] (5) 变形:将明胶剪裁成边长为3cm的等边三角形,厚度为1mm,人工去除明胶上层部分的无尘纸(图4),浸泡在1M的柠檬酸钠中经过10min的变形过程,三角形的水凝胶结构变成了花形,由于驱动器的双层结构,无尘纸和明胶在柠檬酸钠中有不同的响应程度,无尘纸的存在抑制了部分明胶的驱动,最终导致水凝胶沿着无尘纸的方向不断弯曲成了花形。

[0056] 实施例5

[0057] 一种有序多孔结构的双层明胶水凝胶驱动器制备方法,制备工艺流程及结构变化如图1所示,具体包括以下步骤:

[0058] (1) 明胶溶液的制备:将15g明胶加入85g水中,在80℃水浴下磁力搅拌120min获得质量浓度为15%的明胶溶液;

[0059] (2) 固态明胶的制备:将明胶溶液注入模具,模具的构成如果图1(a)所示,有上下两片玻璃片和中间层的硅胶垫片组成,在硅胶垫片与下玻璃片之间垫无尘纸,随后用针管将步骤(1)制备明胶溶液注入模具中,4℃下冷藏1h即可获得无尘纸-固态明胶(如图1(b)(g)所示),明胶分子链相互贯穿固化,使液态变成固态;

[0060] (3)冰模板法构建有序多孔结构:采用单向冷冻法,其底部由高导热性的纯铜制成,侧面充填导热性差的尼龙,将底部浸于-196℃的冷冻液中,顶部敞开,使水凝胶在垂直温度梯度作用下产生定向凝固(如图1(c)(h)所示),在整个冷冻过程中,底部温度随时间不发生变化,但顶部温度随时间减小使得凝固速率下降,得到特定结构的水凝胶;

[0061] (4)交联:将步骤(3)中制备的明胶水凝胶置于1%浓度的戊二醛溶液中,4℃下浸泡12h,取出反复冲洗浸泡,即可得到有序特定结构的明胶水凝胶(如图1(d)(i)所示),其微观结构如图2(f1,f2),水凝胶靠近冷源的部分相对有序,远离冷源的部分则呈现出无序的结构,有序的结构可以有效的改善水凝胶的驱动性能,该水凝胶前10秒的弯曲速率是 $26^{\circ}\text{S}^{-1}$ ,最大弯曲角度为 $630^{\circ}$ ;

[0062] (5)驱动,将明胶剪裁成长为3cm,厚度为1mm的等边长条形,浸泡在1M的柠檬酸钠中水凝胶会收缩弯曲,而重新将水凝胶浸泡在水中水凝胶会恢复原来的形状。从(图5)中可以看出经过多次的驱动行为后,其驱动能力基本保持不变,仍然具有高效的驱动能力,较大的弯曲角度和快速的弯曲速率。

[0063] 以上是对本发明的具体实施方式作了详细说明,但是本发明并不限于上述实施方式,在本领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下做出各种变化。

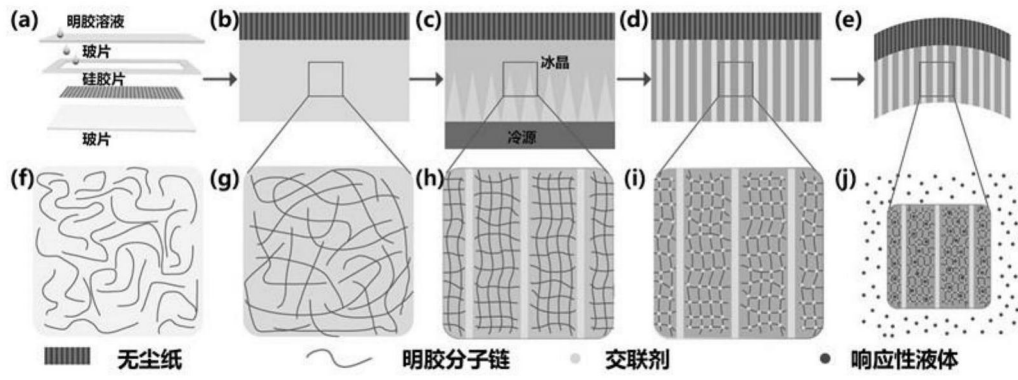


图1

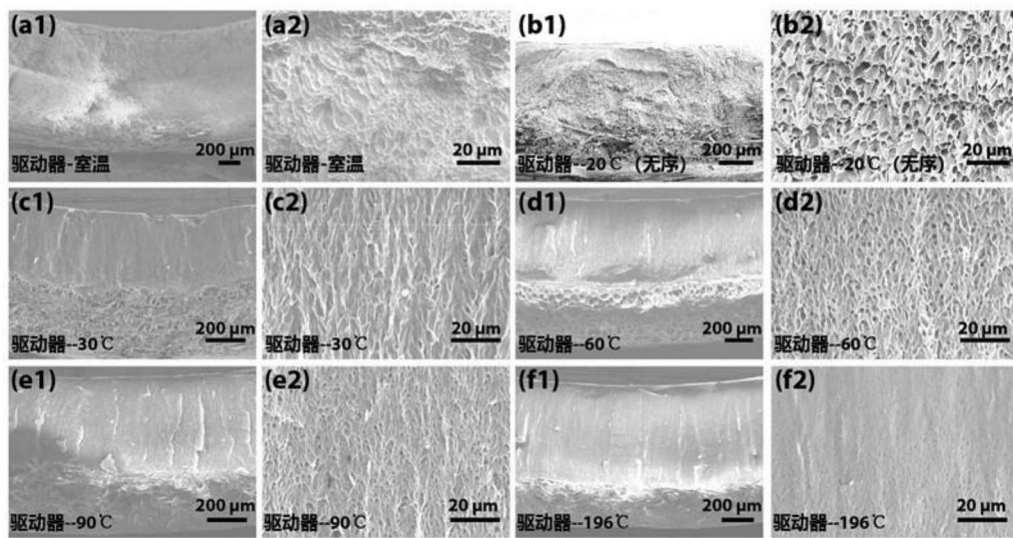


图2



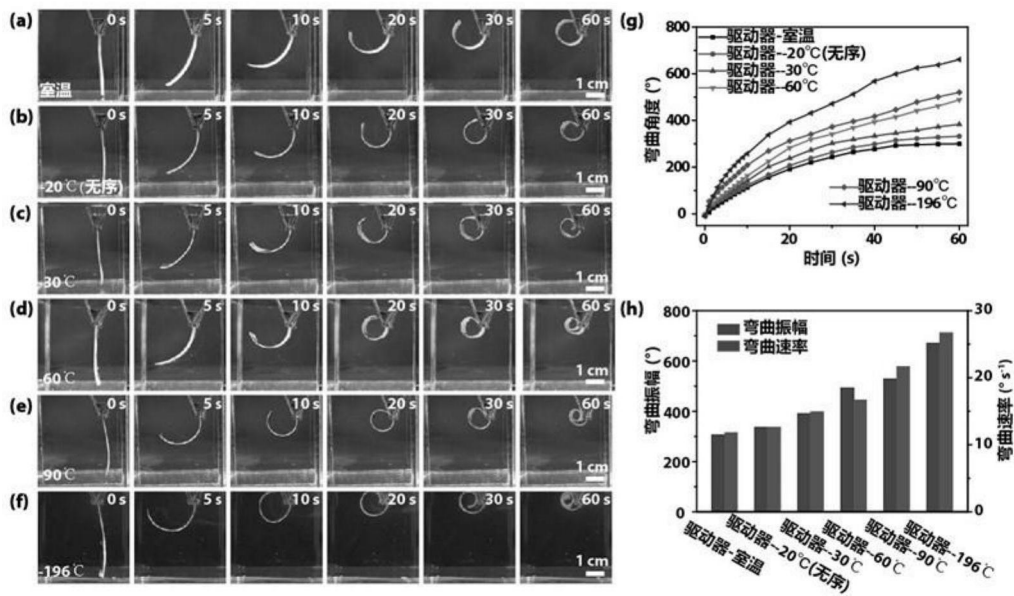


图3

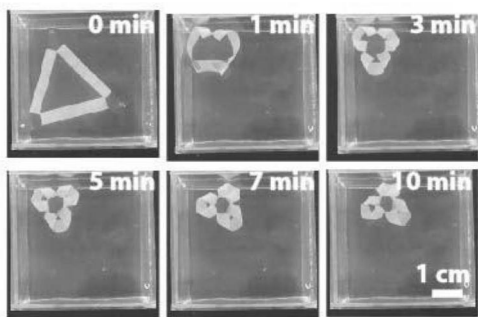


图4

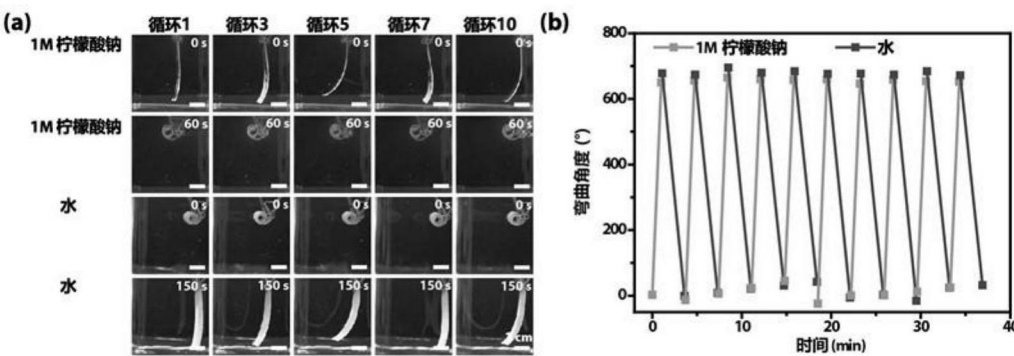


图5