



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111333867 B

(45) 授权公告日 2023. 02. 28

(21) 申请号 202010201801.X

(22) 申请日 2020.03.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111333867 A

(43) 申请公布日 2020.06.26

(73) 专利权人 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 刘舰 常裕鑫
房国庆

(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 3/075 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08L 33/24 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01)

C08F 120/54 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101703805 A, 2010.05.12

CN 106977649 A, 2017.07.25

CN 109912820 A, 2019.06.21

CN 101161689 A, 2008.04.16

CN 103102441 A, 2013.05.15

CN 1477173 A, 2004.02.25

CN 87106270 A, 1988.04.27

审查员 侯尊岩

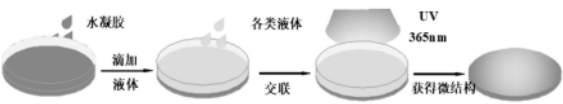
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种较低相转变温度水凝胶、制备方法及其
应用

(57) 摘要

一种较低相转变温度水凝胶、制备方法及其
应用,包括以下步骤:配置N-异丙基丙烯酰胺-黏
土前驱液;注入圆形塑料模具中,在前驱液表面
滴入一定量的正戊醇,静置一段时间后,在低温
紫外灯在进行原位自由基聚合反应;用去离子水
浸泡一段时间后除去未反应的物质就可得到较
低相转变温度的水凝胶。本发明的方法原料易
得,操作简单,效率高,重复性好,是一种可规模
化制备较低相转变温度的水凝胶的方法,同时通
过精心控制戊醇在水凝胶前驱液表面的时间可
以得到不同结构的水凝胶,从而可设计得到特殊
的结构产生不同的应用。



1. 一种较低相转变温度水凝胶的制备方法,其特征在于:所述较低相转变温度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,在避光条件下的磁力搅拌台上搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的前驱液;其中,所述较低相转变温度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,所述造孔剂为正戊醇;

步骤(2):注入模具:

将步骤(1)中得到的前驱液注入圆形模具中,将所述圆形模具置于水平桌面上的低温环境中,用滴管取适量的正戊醇缓慢滴加在前驱液表面且不可移动模具,然后采用两种不同浓度的液体的分层原理和界面渗透原理控制正戊醇在所述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)中扩散处理后的前驱液进行低温紫外辐射交联,待所述扩散处理后的前驱交联完全后,用去离子水洗除未交联物质,然后将其保存在湿润低温环境中,从而得到具有较低的相转变温度水凝胶。

2. 根据权利要求1所述的一种较低相转变温度水凝胶的制备方法,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所述的一种较低相转变温度水凝胶的制备方法,其特征在于:通过控制正戊醇在水凝胶前驱液表面的时间进一步控制水凝胶的微观结构。

4. 根据权利要求1所述的一种较低相转变温度水凝胶的制备方法,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所述的一种较低相转变温度水凝胶的制备方法,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. 一种由权利要求1-5任意一项所述制备方法制备得到的较低相转变温度水凝胶,其特征在于:所述相转变温度水凝胶具有最低相变温度为31-33℃,从而将所述相转变温度水凝胶置于高于最低相变温度的水中,所述相转变温度水凝胶则会失水收缩,将所述相转变温度水凝胶置于低于最低相变温度的水中,所述相转变温度水凝胶则会吸水膨胀;

所述较低相转变温度水凝胶在滴加正戊醇液体后,所述较低相转变温度水凝胶在滴加正戊醇液体的一侧具有疏松的大孔结构,靠近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,进而导致所述较低相转变温度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,且稳定可多次循环。

7. 采用权利要求6所述的一种较低相转变温度水凝胶的应用,其特征在于:将所述较低相转变温度水凝胶制成抓手数字或花朵模型,然后将抓手数字或花朵模型放入高于最低相变温度的水中可实现失水收缩,当放入低于最低相变温度的水中则会吸水膨胀,且可多次循环。

一种较低相转变温度水凝胶、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,尤其涉及一种较低相转变温度水凝胶、制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 水凝胶是一种与生物软组织具有类似的含水量的聚合物。因此,水凝胶在生物医学领域和软体机器人方面具有巨大的潜在应用价值。水凝胶在不同的外界刺激下产生可逆的形变,例如在水中可失水收缩和吸水膨胀,但这些形变往往需要的条件较高且结构较难控制。因此需要探究一种要求较低且可对该水凝胶进行结构设计,使其具有各向异性结构,从而其更加简单且易控制。刺激响应性水凝胶在对外界温度,pH值,湿度,特殊离子或分子,离子强度或电场强度变化作出不同反应时,体积或其他特性发生剧烈变化,近年来引起了广泛的关注。由于具有刺激响应的特性,水凝胶在智能执行器等众多领域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等。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,如外界的刺激环境,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、和爬行者)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。在温度控制控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,探究简单的刺激条件以及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,所需环境较为复杂,温度较高等,这些限制了它们的实际应用。

[0003] 因此,针对较高温度的环境需求,多层水凝胶的复杂操作以及不能实现快速响应,

本发明根据不同浓度的液体分层、界面渗透现象提出一种简单易合成的、成本低廉、快速响应的较低相转变温度水凝胶。

发明内容

[0004] 针对现有技术存在的问题,本发明提供一种较低相转变温度水凝胶、制备方法及其应用。

[0005] 本发明的目的一方面是通过以下技术方案实现的:

[0006] 一种较低相转变温度水凝胶的制备方法,其特征在于:所述较低相转变温度水凝胶由正戊醇和前驱液构成,所述较低相转变温度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,所述较低相转变温度水凝胶由以下步骤制备:

[0007] 步骤(1):制备前驱液:

[0008] 在分散介质中加入制备原料,在避光条件下的磁力搅拌台上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,所述造孔剂为正戊醇;

[0009] 步骤(2):注入模具:

[0010] 将步骤(1)中得到的前驱液注入圆形模具中,将所述圆形模具置于水平桌面上的低温环境中,用滴管取适量的正戊醇缓慢滴加在前驱液表面且不可移动模具,然后采用两种不同浓度的液体的分层原理和界面渗透原理控制正戊醇在所述前驱液上层液体的渗透时间,得到扩散处理后的前驱液:

[0011] 步骤(3):低温紫外辐射交联:

[0012] 将步骤(2)中扩散处理后的前驱液进行低温紫外辐射交联,待所述扩散处理后的前驱交联完全后,用去离子水洗除未交联物质,然后将其保存在湿润低温环境中,从而得到具有较低的相转变温度水凝胶。

[0013] 进一步地,所述步骤(1)中的分散介质包括染料和水。

[0014] 进一步地,所述较低相转变温度水凝胶的结构可通过控制正戊醇在水凝胶前驱液表面的时间进一步控制水凝胶的微观结构。

[0015] 进一步地,所述较低相转变温度水凝胶通过添加正戊醇可以进一步改变相转变温度。

[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] 本发明的目的又一方面是通过以下技术方案实现的:

[0019] 一种较低相转变温度水凝胶,所述较低相转变温度水凝胶由正戊醇和前驱液构成,所述相转变温度水凝胶具有最低相变温度为31-33℃,从而将所述相转变温度水凝胶置于高于最低相变温度的水中,所述相转变温度水凝胶则会失水收缩,将所述相转变温度水凝胶置于低于最低相变温度的水中,所述相转变温度水凝胶则会吸水膨胀。

[0020] 在一个实施方式中,所述较低相转变温度水凝胶在滴加正戊醇液体后,所述较低相转变温度水凝胶在滴加正戊醇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,进而导致所述较低相转变温

度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,且稳定可多次循环。

[0021] 本发明的目的又一方面是通过以下技术方案实现的:

[0022] 一种较低相转变温度水凝胶的应用,采用上述所述的一种较低相转变温度水凝胶,其中,将所述较低相转变温度水凝胶制成抓手数字或花朵模型,然后将抓手数字或花朵模型放入高于最低相变温度的水中可实现失水收缩,当放入低于最低相变温度的水中则会吸水膨胀,且可多次循环。

[0023] 本发明的有益效果:

[0024] 本发明通过将正戊醇滴加在较低相转变温度水凝胶前驱液表面一方面可以降低该水凝胶的相转变温度,另一方面简化了制备较低相转变温度水凝胶的制备过程和节约了成本且实现了快速响应;由于正戊醇与较低相转变温度水凝胶的前驱液的密度以及扩散渗透系数不同,所以通过控制正戊醇在较低相转变温度水凝胶前驱液表面的时间可以控制较低相转变温度水凝胶所形成的结构,在交联后形成不同的结构从而进一步控制较低相转变温度水凝胶的应用。由于滴加正戊醇的方向和各自的浓度原因,所以最后形成的孔在与正戊醇接触面是均匀较大的,而非接触面为致密均匀的小孔结构,从而实现了较低相转变温度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进一步产生不同的形变,在低于其最低相变温度的水中发生恢复。

附图说明

[0025] 图1为本发明较低相转变温度水凝胶的制备原理图;

[0026] 图2为本发明较低相转变温度水凝胶红外测试图;

[0027] 图3为本发明电子显微镜下不加任何物质后的水凝胶前驱液表面的状态图;

[0028] 图4为本发明电子显微镜下加入正戊醇后的水凝胶前驱液表面的状态图;

[0029] 图5为正戊醇诱导的较低相转变温度水凝胶的纵截面扫描电镜图;

[0030] 图6为不同时间段正戊醇诱导的较低相转变温度水凝胶的驱动图;

[0031] 图7为正戊醇诱导的较低相转变温度水凝胶应用驱动图。

具体实施方式

[0032] 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。

[0033] 实施例1

[0034] 一种较低相转变温度水凝胶的制备方法

[0035] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下的磁力搅拌器上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(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;

[0036] 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的低温环境中,然后用滴管取适量的正戊醇缓慢滴加在(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液表面且不要移动模具,同时注意控制正戊醇在所述前驱液表面的渗透时间,从而得到扩散处理后的前驱液,其中,所述渗透时间分别为3分钟、4分钟、6分钟;且通过控制正戊醇在水凝胶前驱液表面的渗透时间可以控制水凝胶的微观结构:

[0037] 步骤(3)、将步骤(2)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,待所述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12小时洗除未交联物质,从而得到较低相转变温度水凝胶,此外,如图2和如图5(在不同纵截面的上部a,中部b,下部c),所述较低相转变温度水凝胶具有大小不同孔结构的较低相转变温度水凝胶,且所述较低相转变温度水凝胶膜厚约1mm,该膜冷冻干燥后纵切面结构如图5放大400倍扫描电镜所示,其具有很好的梯度孔结构。

[0038] 实施例2

[0039] 如图3和图4所示,一种较低相转变温度水凝胶,所述较低相转变温度水凝胶在滴加正戊醇液体后,所述较低相转变温度水凝胶在滴加醇类液体的一侧具有疏松的大孔结构,远离滴加醇类液体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。

[0040] 在一个实施方式中,所述相转变温度水凝胶具有最低相变温度为31-33℃,从而将所述相转变温度水凝胶置于高于最低相变温度的水中,所述相转变温度水凝胶则会失水收缩,将所述相转变温度水凝胶置于低于最低相变温度的水中,所述相转变温度水凝胶则会吸水膨胀。

[0041] 实施例3

[0042] 一种较低相转变温度水凝胶的制备方法及其应用

[0043] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下的磁力搅拌器上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(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;

[0044] 步骤(2)、如图1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,然后用滴管取适量的正戊醇缓慢滴加在(N-异丙基丙烯酰胺)-粘土前驱液表面且不要移动模具,同时注意控制正戊醇在所述前驱液表面的渗透时间,从而得到扩散处理后的前驱液,其中,所述渗透时间分别为3分钟、4分钟、6分钟;从而通过控制正戊醇在水凝胶前驱液表面的渗透时间可以控制水凝胶的微观结构。

[0045] 步骤(3)、将所述步骤(2)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,待所述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12小时洗除未交联物质,得到垂直方向上的较低相转变温度水凝胶,且所述较低相转变温度水凝胶膜厚约1mm。进而将所述较低相转变温度水凝胶制成抓手数字和花朵模型,如图6和图7所示,然后将抓手数字或花朵模型放入高于最低相变温度的水中可呈现出我们所期望的不同的数字,当放入低于最低相变温度的水中则会恢复,且可多次循环。

[0046] 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。

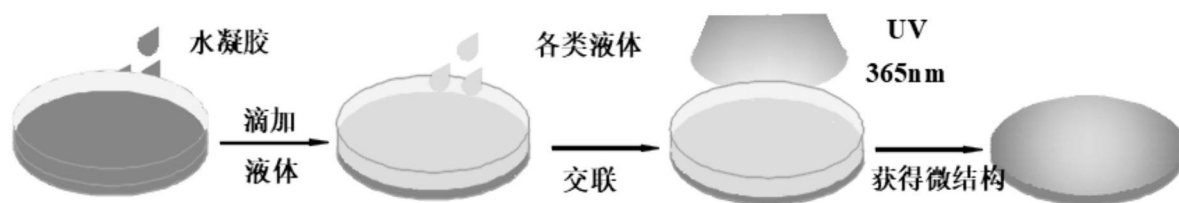


图1

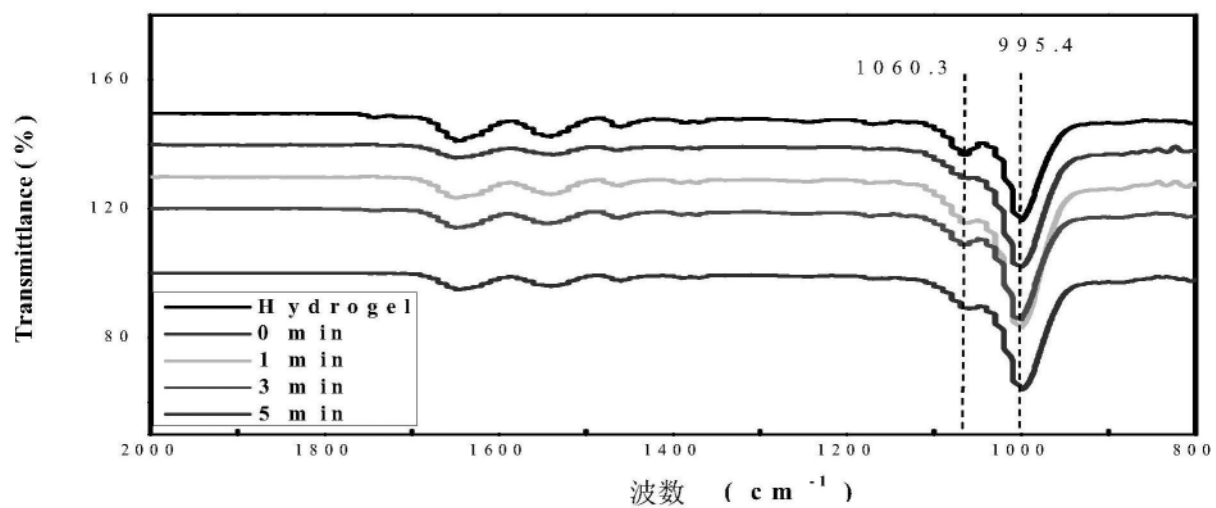


图2

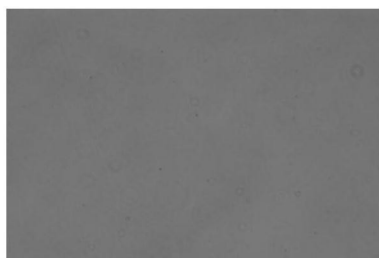


图3

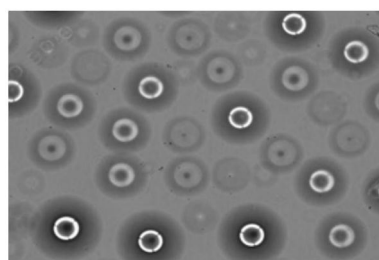


图4

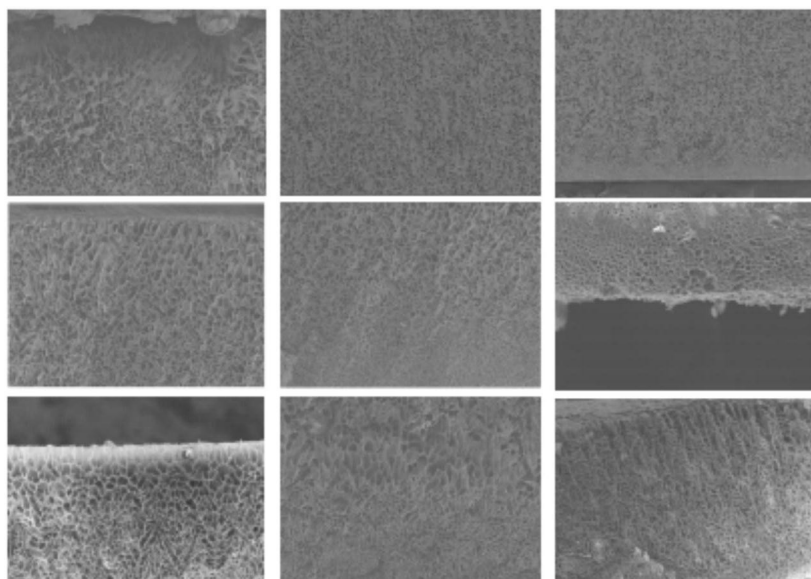


图5

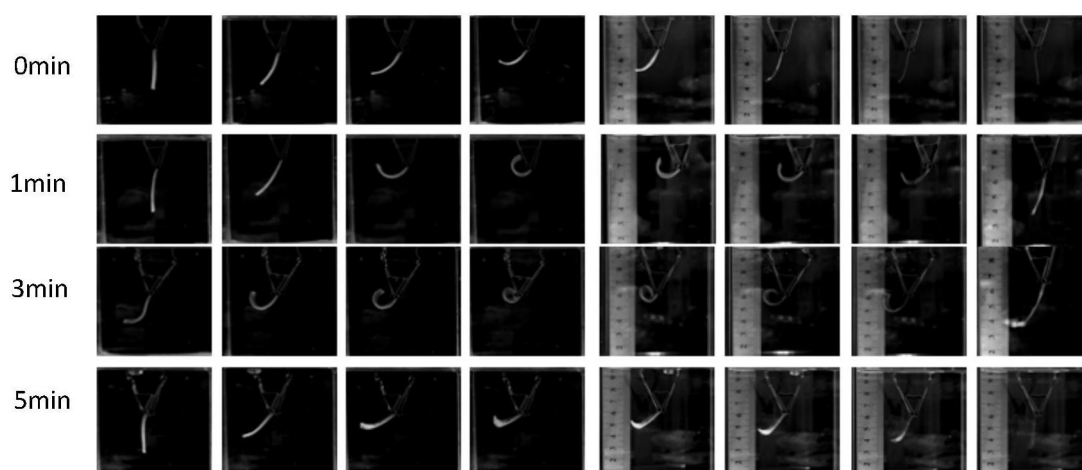


图6

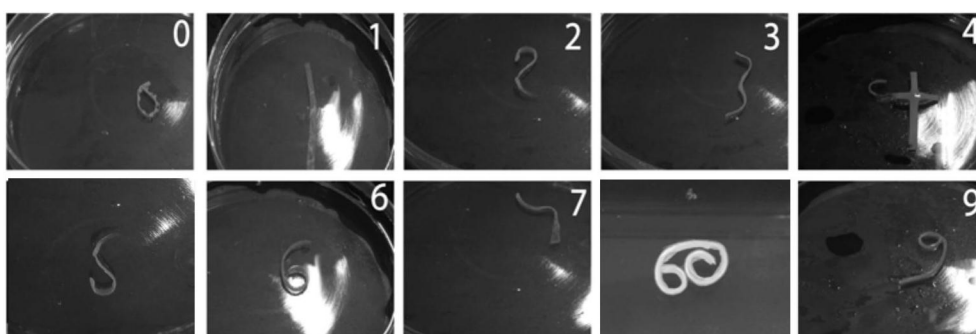


图7