



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119078335 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 06

(21) 申请号 202410987184.9
(22) 申请日 2024.07.23
(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 张晗霄 程琳 王若飞
郭平
(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.
B32B 33/00 (2006.01)
G01D 5/16 (2006.01)
G01D 5/18 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/06 (2006.01)
B32B 9/04 (2006.01)
B32B 17/06 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 38/18 (2006.01)
B32B 38/00 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
C08J 3/075 (2006.01)
C08L 33/24 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 27/16 (2006.01)

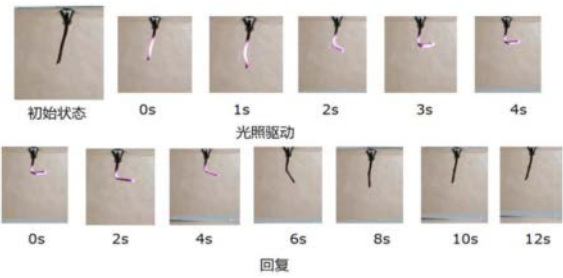
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种压阻/压电双模式传感的光驱水凝胶驱动器及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种集成压阻/压电双模式传感功能的光驱水凝胶驱动器及其制备方法和应用, 该光驱水凝胶驱动器的制备方法包括 (1) (PVA) PNIPAM/PANI水凝胶驱动器的制备; (2) P (VDF-TrFE) 柔性压电薄膜的制备; (3) 压阻/压电双模式传感的双层光驱水凝胶的制备: 将 (PVA) PNIPAM/PANI水凝胶作为基底, 浇铸PVA预聚液并铺设P (VDF-TrFE) 压电薄膜, 反复冻融过程 (低温固化-室温融化) 后经戊二醛溶液浸泡完成化学交联, 得到所述的双层光驱水凝胶驱动器。本发明制备得到的光驱水凝胶驱动器具有压阻/压电双模式传感性能与优异的光驱动能力, 可应用于水下智能机器人、机械手抓取等方面。



1. 一种压阻/压电双模式传感的光驱水凝胶驱动器的制备方法,包括如下步骤:

(1) 配置过硫酸铵溶液 (APS) 备用: 将过硫酸铵加入去离子水中搅拌至完全溶解, 随后再加入去离子水配置成过硫酸铵溶液, 而后预冷待用;

(2) 配置水凝胶前驱液: 将N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (BIS)、N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (1173) 加入二甲基亚砷 (DMSO) 与去离子水混合溶剂中搅拌均匀得到澄清透明的溶液, 随后在冰水浴中依次加入ANI、HCl (37%) 与PVA溶液, 待各组分完全溶解后加入经过预冷的过硫酸铵溶液 (APS) 快速搅拌;

(3) 注模: 将配置好的水凝胶前驱液注入到模具中, 注入过程避免产生气泡;

(4) 交联: 将注模后的模具放置在紫外灯下方的冰水浴中光照固化;

(5) 聚合: 随后将模具置于低温下使苯胺聚合, 反应完成后取出脱模, 用去离子水反复多次冲洗即得到光驱动/压阻传感 (PVA) PNIPAM/PANI水凝胶驱动器;

(6) P (VDF-TrFE) 柔性压电薄膜的制备: 将P (VDF-TrFE) 粉末溶解在N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 然后加热搅拌至完全溶解得到无色透明的均匀溶液, 随后将该均匀溶液滴加在玻璃模具上, 用刮刀刮平后置于烘箱中烘干成薄膜, 随后进行退火处理, 之后冷却至室温后脱模, 而后将薄膜置于硅油浴中, 在电场下极化, 最后多次清洗以去除薄膜表面残留的硅油, 即可得到P (VDF-TrFE) 压电薄膜;

(7) 压阻/压电双模双层光驱动水凝胶的制备: PVA加入去离子水中, 水浴加热搅拌至完全溶解得到PVA溶液, 取步骤(5)获得的 (PVA) PNIPAM/PANI水凝胶与硅胶垫、胶带和玻片制成模具, 将PVA溶液浇铸在模具上, 冷却固化形成凝胶, 待PVA层成型后, 在其上铺设步骤(6)中所制备的P (VDF-TrFE) 压电薄膜, 然后再次浇铸PVA溶液并重复冷却固化-室温融化过程, 冻融过程重复3次得到双层水凝胶, 随后将双层水凝胶放置于戊二醛溶液中浸泡以完成化学交联, 取出后用过量的去离子水进行清洗浸泡得到的压阻/压电双模式传感光驱水凝胶驱动器。

2. 根据权利要求1所述一种压阻/压电双模式传感的光驱水凝胶驱动器的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)所述过硫酸铵溶液 (APS) 浓度为 $1.5 \sim 2.5 \text{ mol/L}$, 预冷温度为 $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 。

3. 根据权利要求1所述一种压阻/压电双模式传感的光驱水凝胶驱动器的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)所述DMSO占总体积分数的 $40\% \sim 80\%$ 。

4. 根据权利要求1所述一种压阻/压电双模式传感的光驱水凝胶驱动器的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)所述PVA溶液质量浓度为 $2 \sim 10\%$ 。

5. 根据权利要求1所述一种压阻/压电双模式传感的光驱水凝胶驱动器的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(4)中紫外灯距离模具的距离为 $12 \sim 18 \text{ cm}$, 紫外灯波长为 $350 \sim 380 \text{ nm}$, 功率为 250 W , 紫外灯照射交联时间为 $6 \sim 8 \text{ min}$ 。

6. 根据权利要求1所述一种压阻/压电双模式传感的光驱水凝胶驱动器的制备方法, 其特征在于, 步骤(7)所述戊二醛溶液浓度为 $0.8 \sim 1.2 \text{ wt}\%$, 浸泡交联时间为 $9 \sim 12 \text{ h}$ 。

7. 一种如权利要求1—7所述制备方法制备得到的压阻/压电双模式传感的光驱水凝胶驱动器。

8. 一种如权利要求1所述光驱水凝胶驱动器的应用, 其特征在于: 将所述光驱水凝胶驱动器组装在章鱼触手上进行抓取物体, 在光照下实现快速抓取的同时, 实时反馈压阻和压电信号。

一种压阻/压电双模式传感的光驱水凝胶驱动器及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于水凝胶驱动传感领域,尤其涉及压阻/压电双模式传感的光驱水凝胶驱动器的制备方法及应用。

背景技术

[0002] 生物系统已经进化出各种复杂的调节机制来感知和应对外部环境的变化。以松果为例,由于单个球果鳞片的吸湿特性,它们在干燥时可以打开释放种子,在潮湿状态下可以关闭。含羞草能够根据机械刺激(触摸)改变叶子的方向。头足类动物(如章鱼)表现出分布式的感觉神经运动控制系统,具有非节段的臂,可以感知自己的运动(本体感觉)和外部触觉刺激。这些生物感知外部刺激和管理其运动以适应环境的能力激发了生物感应和驱动设备的下一个范例。然而模仿这种生物体感系统来实现主动运动和感知功能需要将传感器和驱动器进行集成。

[0003] 目前,有几种具有代表性的传感技术有望用于新型软驱动感知集成的开发之中,包括压阻式、电容式、压电式和摩擦电式。在上述传感技术中,基于电阻的传感器用于检测施加的外部刺激和软驱动器的变形最为普遍。然而,电阻式传感器往往存在非线性、迟滞等问题,并且容易受到其周围环境条件(如温度、湿度等)的影响。电容式传感器具有高灵敏度和稳定的传感信号,但其复杂的器件结构和电路限制了其应用。压电和摩擦电传感器具有自供电的优点,但它们只适用于动态机械传感。然而,复杂的信号调理电子器件和有限的拉伸性限制了它们在软驱动器中的进一步应用。因此,开发一种理想的集成驱动/传感技术为一体的水凝胶驱动器以满足要求并权衡各方面,包括合规材料,感官反馈,易于制造和应用场景,将是具有挑战性的。

发明内容

[0004] 为解决上述技术问题,本发明提供一种压阻/压电双模式传感的光驱水凝胶驱动器的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0005] (1) 配置过硫酸铵溶液(APS)备用:将过硫酸铵加入去离子水中搅拌至完全溶解,随后再加入去离子水配置成过硫酸铵溶液,而后预冷待用;

[0006] (2) 配置水凝胶前驱液:将N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)、N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(1173)加入二甲基亚砷(DMSO)与去离子水混合溶剂中搅拌均匀得到澄清透明的溶液,随后在冰水浴中依次加入ANI、HCl(37%)与PVA溶液,待各组分完全溶解后加入经过预冷的过硫酸铵溶液(APS)快速搅拌;

[0007] (3) 注模:将配置好的水凝胶前驱液注入到模具中,注入过程避免产生气泡;

[0008] (4) 交联:将注模后的模具放置在紫外灯下方的冰水浴中光照固化;

[0009] (5) 聚合:随后将模具置于低温下使苯胺聚合,反应完成后取出脱模,用去离子水反复多次冲洗即得到光驱动/压阻传感(PVA)PNIPAM/PANI水凝胶驱动器;

[0010] (6) P(VDF-TrFE) 柔性压电薄膜的制备: 将P(VDF-TrFE) 粉末溶解在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中, 然后加热搅拌至完全溶解得到无色透明的均匀溶液, 随后将该均匀溶液滴加在玻璃模具上, 用刮刀刮平后置于烘箱中烘干成薄膜, 随后进行退火处理, 之后冷却至室温后脱模, 而后将薄膜置于硅油浴中, 在电场下极化, 最后多次清洗以去除薄膜表面残留的硅油, 即可得到P(VDF-TrFE) 压电薄膜;

[0011] (7) 压阻/压电双模双层光驱动水凝胶的制备: PVA加入去离子水中, 水浴加热搅拌至完全溶解得到PVA溶液, 取步骤(5)获得的(PVA)PNIPAM/PANI水凝胶与硅胶垫、胶带和玻片制成模具, 将PVA溶液浇铸在模具上, 冷却固化形成凝胶, 待PVA层成型后, 在其上铺设步骤(6)中所制备的P(VDF-TrFE) 压电薄膜, 然后再次浇铸PVA溶液并重复冷却固化-室温融化过程, 冻融过程重复3次得到双层水凝胶, 随后将双层水凝胶放置于戊二醛溶液中浸泡以完成化学交联, 取出后用过量的去离子水进行清洗浸泡得到的压阻/压电双模式传感光驱水凝胶驱动器。

[0012] 进一步地, 步骤(1)所述过硫酸铵溶液(APS)浓度为1.5~2.5mol/L, 预冷温度为0~4℃。

[0013] 进一步地, 步骤(2)所述DMSO占总体积分数的40%~80%。

[0014] 进一步地, 步骤(2)所述PVA溶液质量浓度为2~10%。

[0015] 进一步地, 所述步骤(4)中紫外灯距离模具的距离为12~18cm, 紫外灯波长为350~380nm, 功率为250W, 紫外灯照射交联时间为6~8min。

[0016] 进一步地, 步骤(7)所述戊二醛溶液浓度为0.8~1.2wt%, 浸泡交联时间为9~12h。

[0017] 本发明还提供一种根据上述制备方法制备得到的压阻/压电双模式传感的光驱水凝胶驱动器。

[0018] 本发明还提供根据一种上述光驱水凝胶驱动器的应用, 将该光驱水凝胶驱动器组装在章鱼触手上进行抓取物体, 在光照下实现快速抓取的同时, 实时反馈压阻和压电信号。

[0019] 本发明具有以下优点:

[0020] 1. 由于聚苯胺的高效光热效应和开孔结构的高响应性, (PVA)PNIPAM/PANI复合水凝胶表现出全方位的光驱动能力, 在紫外光照射下4s内弯曲达到90°以上, 回复时间缩短到10s以内。

[0021] 2. 双模式传感器可以实现在弯曲过程中对弯曲角度、弯曲速率和弯曲方向的信息收集并模拟出实际弯曲过程, 展示了优异的体外感知能力。

[0022] 3. 由于传感和驱动被集成在单个材料中, 因此当水凝胶在光热驱动下进行弯曲时可以通过实时电阻变化进行运动反馈, 从而实现水凝胶系统的远程控制驱动和自感知双重功能。

附图说明

[0023] 图1为近红外光照射下水凝胶水下驱动及回复过程及角度变化图。

[0024] 图2为近红光下水凝胶在水中弯曲变形已经同步反馈弯曲角度与实时自感知电阻变化图。

[0025] 图3为压电传感动态识别水凝胶不同方向弯曲的信号图。

[0026] 图4为水凝胶组装在章鱼手臂并实现抓取物体同步反馈压阻/压电信号过程。

[0027] 图5为光驱抓取过程的实时传感信号。

具体实施方式

[0028] 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。

[0029] 实施例1

[0030] (1) 压阻/压电双模式传感的光驱水凝胶驱动器制备步骤:

[0031] a) 配置过硫酸铵溶液 (APS) 备用: 将4.564g过硫酸铵加入一定量去离子水中搅拌至完全溶解, 随后继续加入去离子水将溶液定容到10mL, 配置成浓度为2mol/L的过硫酸铵溶液, 然后放在冰箱上层 (4°C) 预冷待用。

[0032] b) 配置水凝胶前驱液: 将20mg N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (BIS)、1g N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM)、25μL 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (1173) 加入3mL的二甲基亚砷 (DMSO)/去离子水混合溶剂中搅拌均匀得到澄清透明的溶液, 随后在冰水浴中依次加入138μL ANI、0.42mL HCl (37%)、1mL PVA (10%), 待各组分完全溶解后加入经过预冷的0.5mL APS溶液快速搅拌1min。

[0033] c) 注模: 将配置好的水凝胶前驱液注入到模具中, 模具由两块玻片 (60mm×25mm) 夹一块中间掏空面积为40mm×10mm的硅胶垫片构成, 硅胶垫片的厚度可控, 不做特殊说明均为1.5mm厚; 小心将水凝胶前驱液注入到上述模具中, 注入过程避免产生气泡;

[0034] d) 交联: 将注模后的模具放置在距离紫外灯 ($\lambda=365\text{nm}$, 250W) 下方15cm处的冰水浴中光照6min, 固化后脱模得到 (PVA) PNIPAM复合水凝胶。

[0035] e) 聚合: 随后将模具置于4°C下使苯胺聚合, 等待72h后取出脱模, 用去离子水反复多次冲洗即得到光驱动/压阻传感 (PVA) PNIPAM/PANI水凝胶驱动器。

[0036] f) P(VDF-TrFE) 柔性压电薄膜的制备: 将P(VDF-TrFE) 粉末以质量比1:20溶解在N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 然后将混合溶液置于60°C水浴加热搅拌3h至完全溶解得到无色透明的均匀溶液。随后将溶液滴加在玻璃模具上, 用刮刀刮平后置于80°C烘箱中干燥30min烘干成膜。随后在120°C下进行退火处理2h以提高薄膜的结晶度, 之后冷却至室温后脱模。将经退火处理后的薄膜置于硅油浴中, 在1kV高压电场下极化2h后取出, 最后进行多次清洗以去除薄膜表面残留的硅油, 即可得到P(VDF-TrFE) 压电薄膜;

[0037] g) 压阻/压电双模双层光驱动水凝胶的制备: 10g PVA加入90mL去离子水中, 在95°C下搅拌5h至完全溶解得到10% PVA溶液。取步骤(5)获得的 (PVA) PNIPAM/PANI水凝胶与硅胶垫、胶带和玻片制成模具, 将10% PVA溶液浇铸在模具上, -20°C下冷却30min固化形成凝胶。待PVA层成型后, 在其上放置步骤(6)中所制备的P(VDF-TrFE) 压电薄膜, 然后再次浇铸10%PVA溶液并低温固化30min。待PVA层固化后, 将其取出在室温下融化30min, 然后继续放入冰箱低温固化, 冻融过程重复3次得到双层水凝胶。随后将双层水凝胶放置在1wt%的戊二醛溶液中浸泡10h完成化学交联, 取出后用过量的去离子水进行清洗浸泡得到最终的压阻/压电双模式传感光驱水凝胶驱动器。

[0038] (2) 驱动性能测试: 当近红外光以任意角度照射在水凝胶条上时, 水凝胶向入射光的方向弯曲, 并能够定向精确地保持对光源的追踪。打开光源时水凝胶在4s内快速的弯曲到90°以上, 维持光源输出则水凝胶的弯曲保持在指向光源的方向, 关闭光源水凝胶在10s内迅速恢复其原始的未变形结构。图1显示了所述水凝胶的水下光驱-回复过程, 由此可见复合水凝胶的光驱性能优良。

[0039] (3) 传感性能测试: 在应变检测中, 压阻层和压电层的传感模式各有不足。压阻传感模式具有良好的静态传感特性, 可以感知具体的弯曲应变大小, 但是却无法检测出弯曲的方向。图2为水凝胶在光驱过程中的实时压阻层信号反馈, 水凝胶在水下光照驱动过程中, 由于光照部位发生局部收缩使得水凝胶弯曲, 此时水凝胶弯曲部位处于压缩状态, 导致PANI网络随之发生收缩, 增强了导电性。在水下自感知驱动过程中, 电阻随弯曲角度的增大而减小。图3为水凝胶压电层的弯曲信号反馈, 这里定义向左弯曲角度为正, 向右弯曲角度为负。在弯曲回复和反向弯曲时, 压电传感器输出的电压均为负值, 由于压电峰值只与形变瞬间时的应变速率有关, 所以在两种应变过程中的压电输出信号无法区分弯曲方向, 需要采用双模式传感的方式解决这个问题。

[0040] (4) 双模式传感: 在弯曲应变检测过程中, 同时使用压阻和压电传感模式, 利用不同传感模式特定进行互补, 可以获取更全面的弯曲应变信息。在实际测试中, 双模式传感器能同时感知样品的弯曲角度、应变速率及弯曲方向。图4展示了双模式传感的实时反馈信号: 压电信号为正同时电阻增大, 表面向左弯曲。压电信号为负同时电阻增大, 表面向右弯曲。压电信号为负同时电阻减小, 表面向右回复弯曲。

[0041] 实施例2

[0042] 为了进一步展示在自主驱动过程中的实时信号反馈, 我们将水凝胶组装在章鱼模型手臂上, 作为柔软的本体感知手臂来模仿章鱼在水中抓取物体的运动过程。章鱼手臂从笔直的非运动状态开始, 在近红外光照射下开始弯曲, 并缠绕在圆柱体上, 一段时间后关闭光照, 章鱼手臂放开圆柱体并回复原状。在该过程中, 我们实时采集其电阻信号和电压信号。当近红外光照射章鱼手臂时, 水凝胶开始弯曲, 此时会产生一次正向电压脉冲, 同时相对电阻减小; 当电阻趋于平稳时, 表明章鱼手臂已经抓紧物体; 当关闭光照时, 此时会产生一次负向电压信号, 同时电阻升高, 表面章鱼手臂放开物体并开始回复。一段时间后, 电阻开始稳定, 表面水凝胶的弯曲基本回复。图5为光驱抓取过程的实时传感信号。

[0043] 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。

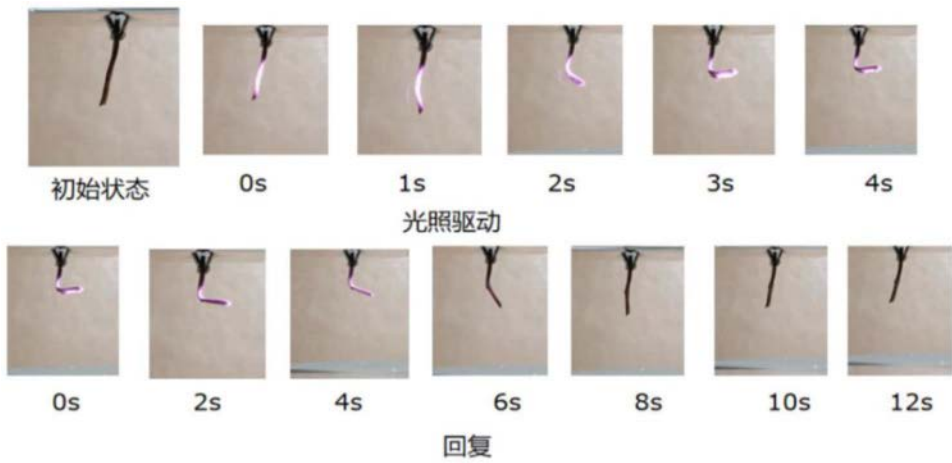


图1

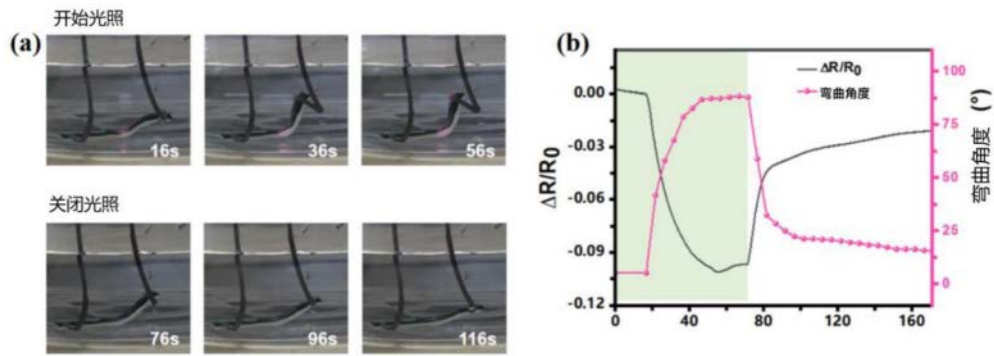


图2

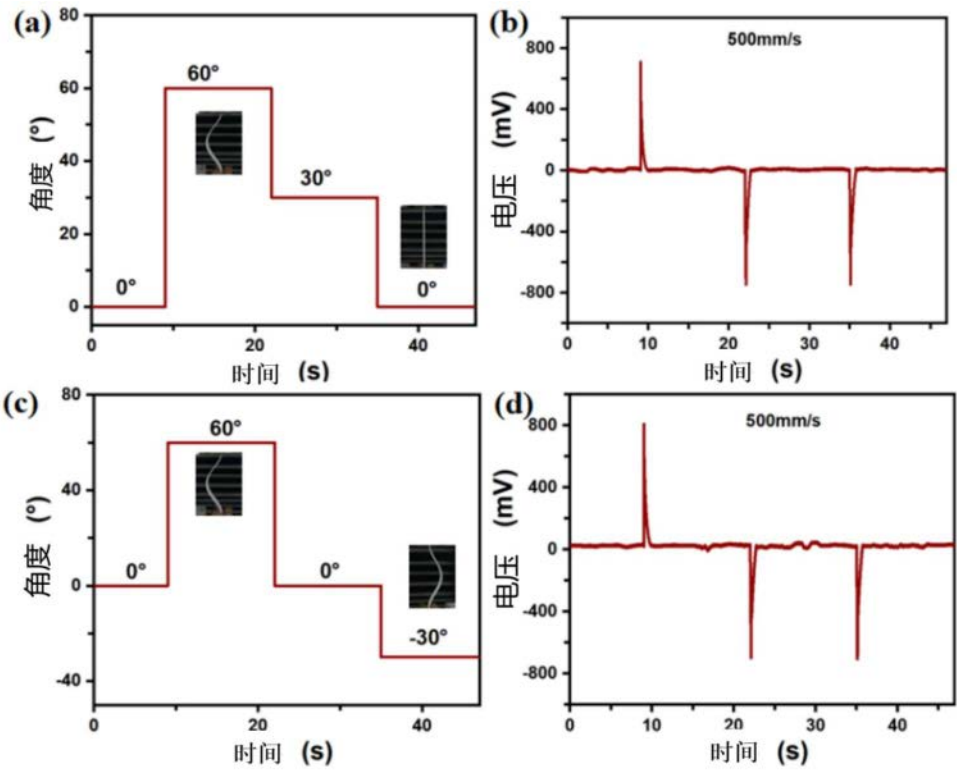


图3

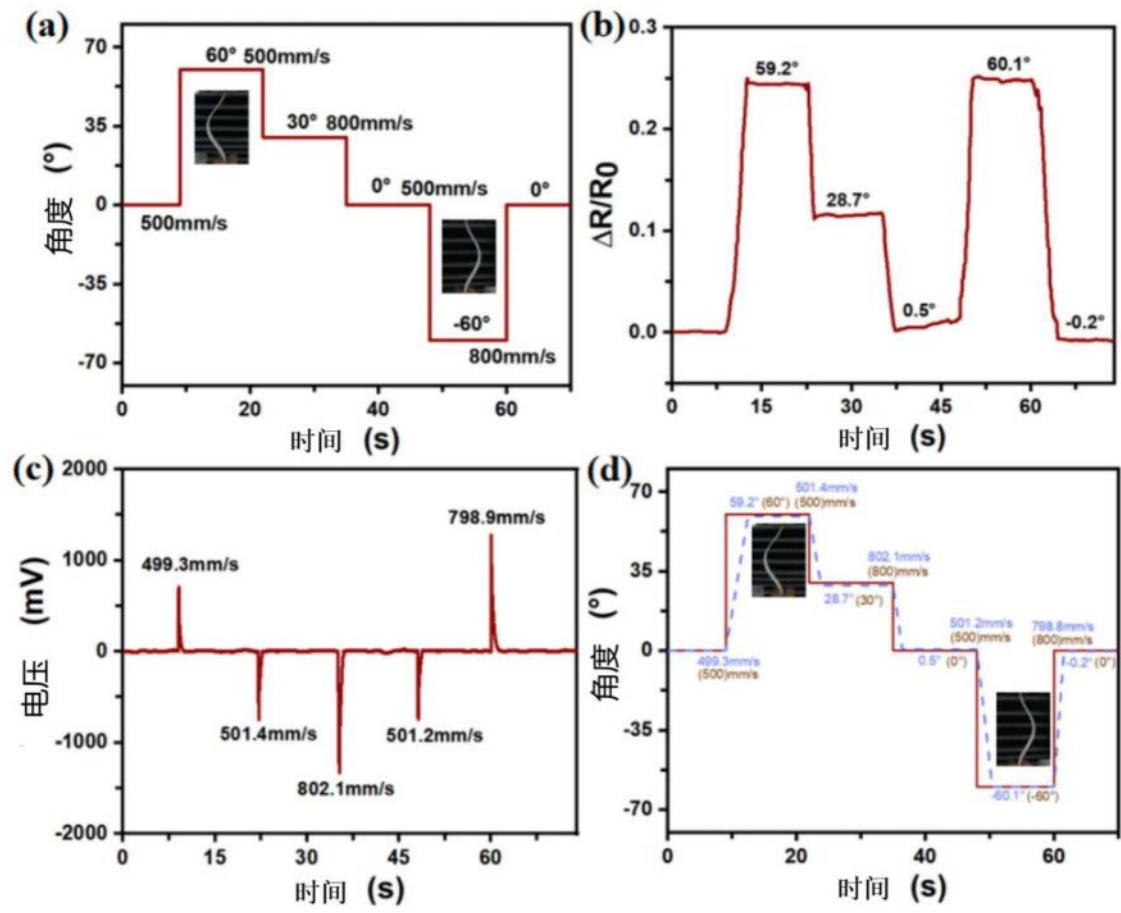


图4

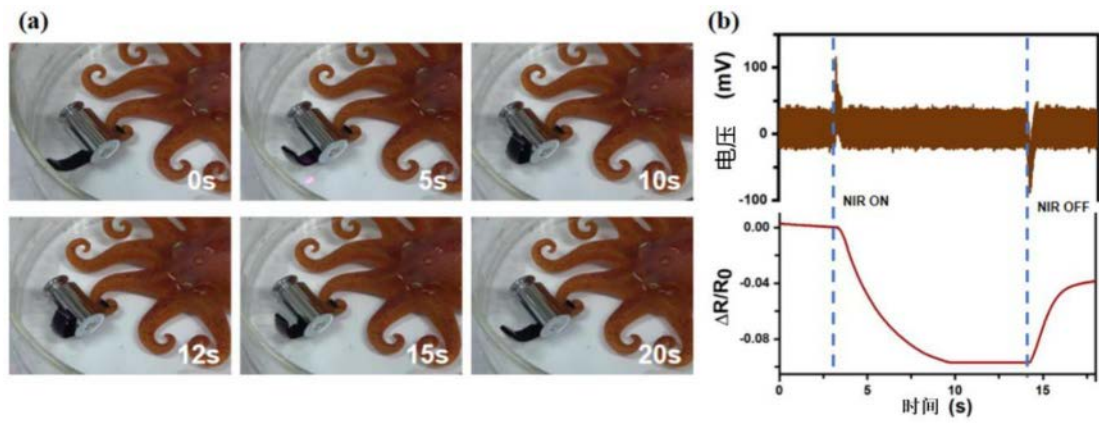


图5