



(10) 授权公告号 CN 115246263 B

(45) 授权公告日 2024. 06. 07

(21) 申请号 202111575507.6

C08F 120/54 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.22

C08F 2/48 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115246263 A

(43) 申请公布日 2022.10.28

(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 许为中 苑苗发 程琳
王若飞

(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 38/08 (2006.01)

B32B 38/16 (2006.01)

B32B 38/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103467658 A, 2013.12.25

CN 106977649 A, 2017.07.25

CN 108727622 A, 2018.11.02

CN 112457449 A, 2021.03.09

CN 204050035 U, 2014.12.31

JP 2011132345 A, 2011.07.07

US 2009127116 A1, 2009.05.21

常艳娇;侯文华;梁云虹;孙德慧.仿生磁响应4D智能水凝胶制备及其自驱动变形研究.机械工程学报.2020,(第15期),第104-110页.

李海燕;赵志桩;崔业翔.聚N-异丙基丙烯酰胺/黏土纳米复合自修复水凝胶的制备及性能.中国塑料.2015,(第12期),第18-22页.

审查员 肖锦春

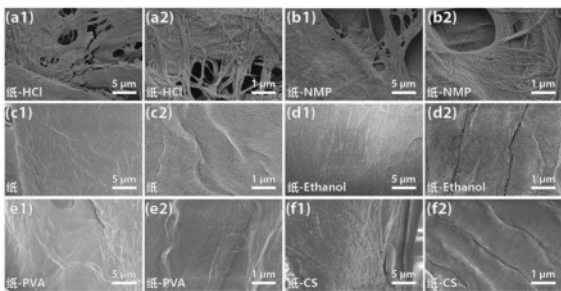
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种无尘纸诱导双层水凝胶驱动器的制备

(57) 摘要

本发明提供了一种无尘纸诱导双层水凝胶驱动器的制备方法,属于水凝胶驱动器领域。将合成硅酸镁锂、N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)、1-羟基环己基苯基甲酮和甲醇的混合液搅拌得到澄清透明的水凝胶前驱液,模具由玻璃板、无尘纸和硅胶垫组成,注模后光引发原位聚合,得到双层水凝胶驱动器,并利用该双层水凝胶驱动器进行弯曲行为设计。该水凝胶驱动器驱动性能优异,力学性能良好,制备方法简单,工艺参数可控,成本低,可重复性高。



1. 一种无尘纸诱导双层水凝胶驱动器的制备方法,所述方法包括:

(1) 原料的制备:纯化N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)单体:将N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)在丙酮/正己烷混合溶剂中重结晶三次,得到白色针状的纯化N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)单体,在室温下真空干燥6~16h备用;合成硅酸镁锂真空干燥备用;

(2) 水凝胶前驱液的制备:将合成硅酸镁锂加入去离子水中磁力搅拌直至完全分散得到澄清液体,然后将NIPAM加入上述澄清液体中搅拌直至完全溶解,最后加入1-羟基环己基苯基甲酮和甲醇的混合液搅拌得到澄清透明的水凝胶前驱液,整个过程保持通氮气避免空气的氧化同时避光搅拌;

(3) 无尘纸的制备:将无尘纸在修饰液中浸泡一定时间,然后在50~70℃下真空干燥6~10h,将无尘纸裁剪成一定形状并使表面条纹和较长的边成一定夹角;

所述无尘纸的修饰液为盐酸(HCl)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、乙醇(Ethanol)、聚乙烯醇溶液(PVA)或壳聚糖溶液(CS)中的一种或多种;

(4) 双层水凝胶基驱动器的制备:将步骤(3)中裁剪好的无尘纸和可变厚且中间掏空的硅胶垫片依次放置在玻璃板上,用另一块玻璃杯密封模具,将步骤(2)中前驱液注入模具内,注入过程应避免产生气泡,然后在紫外光照射下原位聚合制备出双层水凝胶基驱动器;

(5) 双层水凝胶基驱动器的脱模:取下玻璃板和硅胶垫,由于水凝胶自身的粘性,无尘纸可以粘在水凝胶一侧表面,此时水凝胶形成双层结构,下层为PNIPAM水凝胶、上层为表面有条纹结构的无尘纸。

2. 根据权利要求1所述一种无尘纸诱导双层水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述盐酸(HCl)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和乙醇(Ethanol)溶液的浓度均为0.2~2mol/L,所述聚乙烯醇溶液(PVA)或壳聚糖溶液(CS)的浓度为5~30g/L。

3. 根据权利要求2所述一种无尘纸诱导双层水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述无尘纸的浸泡时间为2~10h。

4. 根据权利要求3所述一种无尘纸诱导双层水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述无尘纸表面条纹和较长边的夹角为0-90°。

5. 根据权利要求1所述一种无尘纸诱导双层水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中丙酮/正己烷混合溶剂的体积比1:0.5~10。

6. 根据权利要求1所述一种无尘纸诱导双层水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述合成硅酸镁锂真空干燥温度为90~150℃,干燥时间为4~12h。

7. 根据权利要求1-6任意一项所述无尘纸诱导双层水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述无尘纸裁剪成不同形状,制备的双层水凝胶在热水可实现相应形状。

8. 根据权利要求4所述一种无尘纸诱导双层水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述无尘纸裁剪成“Z”、“S”、“T”和“U”字母驱动器,构造双层水凝胶字母驱动器可实现在60℃的水中“Z”、“S”、“T”和“U”的变形。

一种无尘纸诱导双层水凝胶驱动器的制备

技术领域

[0001] 本发明属于水凝胶驱动器领域,尤其涉及一种无尘纸诱导双层水凝胶驱动器的制备。

背景技术

[0002] 水凝胶是具有高含水量的交联亲水聚合物链的三维网络,是高弹性和柔软的材料。如果这些水凝胶包含刺激响应性聚合物,它们会因环境刺激而产生体积急剧变化。随着人工智能和软体机器人技术的不断进步,具有无限自由度的水凝胶驱动器对未来智能设备和生物医疗的发展越来越重要,是当今材料、机械、生物和医学领域的研究热点之一。纵观国内外的研究成果,尽管水凝胶驱动器的研究经过近几年的发展已经取得了较大进步,但水凝胶驱动器的响应速度和机械强度不可兼得以及恢复速度慢等问题仍然是目前亟待解决的最突出的难题。因此,水凝胶驱动器的发展现状还不能满足当前各个领域的实际应用需求。近年来,由于温敏性N-异丙基丙烯酰胺水凝胶驱动器具有良好稳定的刺激相应性能而受到研究者们广泛关注,但是普遍制备方法繁琐,驱动速度慢,循环稳定性差,动作单一。因此,开发研究一种简单的方法制备出响应及恢复速度快,稳定性优良且可以执行复杂运动的水凝胶驱动器依然是一个巨大的挑战。

发明内容

[0003] 为解决上述技术问题,本发明提供一种基于无尘纸诱导的双层水凝胶驱动器的制备方法,该制备方法简单易行,工艺参数可控,水凝胶驱动器可调控,成本低,可重复性高。

[0004] 为实现上述技术目的,本发明提供一种无尘纸诱导双层水凝胶驱动器的制备方法,所述方法包括:

[0005] (1) 原料的制备:纯化N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)单体:将N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)在丙酮/正己烷混合溶剂中重结晶三次,得到白色针状的纯化N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)单体,在室温下真空干燥6~16h待用;硅酸镁锂:合成硅酸镁锂真空干燥待用;

[0006] (2) 水凝胶前驱液的制备:将合成硅酸镁锂加入去离子水中磁力搅拌直至完全分散得到澄清液体,然后将NIPAM加入上述澄清液体中搅拌直至完全溶解,最后加入1-羟基环己基苯基甲酮和甲醇的混合液搅拌得到澄清透明的水凝胶前驱液,整个过程保持通氮气避免空气的氧化同时避光搅拌;

[0007] (3) 无尘纸的制备:将无尘纸在修饰液中浸泡一定时间,然后在50~70℃下真空干燥6~10h,将无尘纸裁剪成一定形状并使表面条纹和较长的边成一定夹角;

[0008] (4) 双层水凝胶基驱动器的制备:将步骤(3)中裁剪好的无尘纸和可变厚且中间掏空面的硅橡胶垫片依次放置在玻璃板上,再用另一块玻璃杯密封模具,将步骤(2)中前驱液注入模具内,注入过程应避免产生气泡,然后在紫外光照射下原位聚合制备出双层水凝胶基驱动器;

[0009] (5) 双层水凝胶基驱动器的脱模:取下玻璃板和硅胶垫,由于水凝胶自身的粘性,

无尘纸可以粘在水凝胶一侧表面,此时水凝胶形成双层结构,下层为PNIPAM水凝胶、上层为表面有条纹结构的无尘纸。

[0010] 进一步地,所述无尘纸的修饰液为盐酸(HCl)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、乙醇(Ethanol)、聚乙烯醇溶液(PVA)或壳聚糖溶液(CS)。

[0011] 进一步地,所述无尘纸的修饰液的盐酸(HCl)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和乙醇(Ethanol)溶液的浓度均为0.2~2mol/L,所述聚乙烯醇溶液(PVA)或壳聚糖溶液(CS)的浓度为5~30g/L。

[0012] 进一步地,所述无尘纸的浸泡时间为2~10h。

[0013] 进一步地,所述步骤(1)中丙酮/正己烷混合溶剂的体积比1:0.5~10。

[0014] 进一步地,所述合成硅酸镁锂真空干燥温度为90~150℃,干燥时间为4~12h。

[0015] 进一步地,所述无尘纸表面条纹和较长边的夹角为0~90°。

[0016] 进一步地,将无尘纸裁剪成不同形状,制备的双层水凝胶在热水可实现相应形状。

[0017] 进一步地,将无尘纸裁剪成“Z”、“S”、“T”和“U”字母驱动器,构造双层水凝胶字母驱动器可实现在60℃的水中“Z”、“S”、“T”和“U”的变形。

[0018] 本发明的有益效果:

[0019] (1)本发明对原料进行进一步处理,提高水凝胶前驱液的质量,使制备的无尘纸诱导双层水凝胶的响应性能更好;

[0020] (2)本发明通过采用不同的修饰液对无尘纸进行处理,得到不同机械性能和驱动性能的无尘纸诱导双层水凝胶,通过无尘纸的修饰实现对无尘纸诱导双层水凝胶驱动性能的调控;

[0021] (3)本发明通过制备不同条纹角度的无尘纸,实现双层水凝胶驱动行为的调控。

[0022] (4)本发明制备双层水凝胶的方法简单易行,成本低,制备的双层水凝胶驱动性能和机械性能较好。

附图说明

[0023] 图1为经不同处理方式修饰后的无尘纸的SEM图;

[0024] 图2为经不同处理方式修饰后的无尘纸的机械性能;

[0025] 图3为经不同处理方式修饰后的无尘纸的驱动性能;

[0026] 图4为不同条纹角度的双层水凝胶驱动器实物图;

[0027] 图5为不同条纹角度的双层水凝胶驱动器的弯曲过程;

[0028] 图6为双层水凝胶驱动器的字母变形具体设计图;

[0029] 图7为双层水凝胶驱动器的字母变形弯曲过程。

具体实施方式

[0030] 实施例1

[0031] (1)原料的制备:将N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)在体积比1:1的丙酮/正己烷混合溶剂中重结晶三次,得到白色针状的纯化N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)单体,在室温下真空干燥12h待用;合成硅酸镁锂在130℃下真空干燥8h待用;

[0032] (2)水凝胶前驱液的制备:将0.2285g的合成硅酸镁锂加入10mL去离子水中磁力搅

拌4h直至完全分散得到澄清液体,然后将1.13g的NIPAM加入上述澄清液体中搅拌30min直至完全溶解,最后加入2.26mg的1-羟基环己基苯基甲酮和100 μ L的甲醇的混合液搅拌得到澄清透明的水凝胶前驱液,整个过程保持通氮气避免空气的氧化同时避光搅拌;

[0033] (3) 无尘纸的制备:将无尘纸在1mol/L的盐酸(HCl)溶液中浸泡中3h,然后在50℃下真空干燥10h,裁剪无尘纸使其尺寸为40mm \times 10mm并使表面条纹和较长的边成90°夹角;

[0034] (4) 双层水凝胶基驱动器的制备:将步骤(3)中裁剪好的无尘纸和可变厚且中间掏空面积为40mm \times 10mm的硅橡胶垫片依次放置在玻璃板上,再用另一块玻璃杯密封模具,将步骤(2)中前驱液注入模具内,注入过程应避免产生气泡,然后在紫外光照射下原位聚合制备出双层水凝胶基驱动器;

[0035] (5) 双层水凝胶基驱动器的脱模:取下玻璃板和硅胶垫,由于水凝胶自身的粘性,无尘纸可以粘在水凝胶一侧表面,此时水凝胶形成双层结构,下层为PNIPAM水凝胶、上层为表面有条纹结构的无尘纸。

[0036] 实施例2—5与实施例1相比,除步骤(3)中无尘纸的制备方法不同外,其余步骤都与实施例1相同。

[0037] 实施例2

[0038] 无尘纸的制备:将无尘纸在1mol/L的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中浸泡中12h,然后在50℃下真空干燥10h,裁剪无尘纸使其尺寸为40mm \times 10mm并使表面条纹和较长的边成90°夹角。

[0039] 实施例3

[0040] 无尘纸的制备:将无尘纸在1mol/L的乙醇溶液中浸泡中12h,然后在50℃下真空干燥10h,裁剪无尘纸使其尺寸为40mm \times 10mm并使表面条纹和较长的边成90°夹角。

[0041] 实施例4

[0042] 无尘纸的制备:将无尘纸在10mg/mL的聚乙烯醇溶液(PVA)中浸泡中12h,然后在50℃下真空干燥10h,裁剪无尘纸使其尺寸为40mm \times 10mm并使表面条纹和较长的边成90°夹角。

[0043] 实施例5

[0044] 无尘纸的制备:将无尘纸在10mg/mL的壳聚糖溶液(CS)中浸泡中12h,然后在50℃下真空干燥10h,裁剪无尘纸使其尺寸为40mm \times 10mm并使表面条纹和较长的边成90°夹角。

[0045] 对照组

[0046] 无尘纸的制备:将无尘纸在50℃下真空干燥10h,裁剪无尘纸使其尺寸为40mm \times 10mm并使表面条纹和较长的边成90°夹角。

[0047] 实施例1—5和对照组的无尘纸SEM图如图1所示,由图1知,通过对无尘纸进行改性处理,其微观结构发生了改变,主要影响的是纤维素纤维的结构。未经处理的无尘纸呈现粗糙的波浪起伏般的纤维结构,而经过HCl和NMP处理后的无尘纸,因HCl和NMP对纤维素纤维有一定的腐蚀性,导致大的纤维逐渐部分分解为小的纳米纤维,腐蚀作用会降低机械性能,使纸层的变形阻力降低,导致水凝胶驱动器驱动性能增加;经乙醇处理后的无尘纸,因乙醇无腐蚀性,纤维结构未发生改变,修饰后的无尘纸机械性能改变不大;经PVA和CS溶液处理后的无尘纸,高分子链铺展于纤维表面形成一层高分子膜,导致纤维表面存在更多的凹凸起伏,修饰后的无尘纸机械性能增加,使纸层的阻力变大,导致水凝胶驱动器的驱动性能

下降。

[0048] 对具有不同修饰无尘纸的双层水凝胶驱动器进行拉伸应力应变测试和驱动性能测试,结果如图2和图3所示。纯无尘纸、经乙醇修饰、经HCl修饰、经NMP修饰、经PVA修饰和经CS溶液修饰后的最大应力分别为2.48MPa、2.56MPa、1.60MPa、2.07MPa、2.88MPa和3.59MPa,对应的应变分别为186.01%、181.93%、183.99%、190.48%、162.59%和127.70%,杨氏模量分别为4.28MPa、4.62MPa、2.14MPa、3.26MPa、9.2MPa和17.84MPa。

[0049] 如图2和图3所示,无尘纸经过HCl浸泡的水凝胶驱动器在30s内达到最大弯曲振幅,纯无尘纸、经乙醇修饰、经HCl修饰、经NMP修饰的水凝胶驱动器30s弯曲振幅分别为608.6°、433.6°、850.0°和666.1°;无尘纸经PVA和CS溶液修饰的水凝胶驱动器在60s的弯曲振幅分别为355.9°和141.1°。无尘纸经过HCl浸泡的水凝胶驱动器放到冷水中可在2min内回复至平直状态,在5min时反向弯曲至-479.5°;无尘纸经过NMP浸泡的水凝胶驱动器,在冷水中约2.5min回复平直,在9min反向弯曲至-371.5°;纯无尘纸、经乙醇修饰、经PVA修饰和经CS溶液修饰后冷水中反向弯曲振幅分别为902.807°、950.1°、492.0°、和577.3°;纯无尘纸、经乙醇修饰、经PVA修饰和经CS溶液修饰后冷水中反向弯曲速率分别为0.94°/s、0.79°/s、0.27°/s和0.08°/s。

[0050] 由实施例1-5和对照组实验可知,采用不同的方法处理,可以使双层水凝胶驱动器获得不同的弯曲性能和驱动性能,可通过调整无尘纸的处理方法实现调控双层水凝胶驱动器的驱动性能。

[0051] 实施例6

[0052] (1) 原料的制备:将N-异丙基丙烯酰胺在体积比1:1的丙酮/正己烷混合溶剂中重结晶三次,得到白色针状的纯化N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)单体,在室温下真空干燥12h待用;合成硅酸镁锂在130℃下真空干燥8h待用;

[0053] (2) 水凝胶前驱液的制备:将0.2285g的合成硅酸镁锂加入10mL去离子水中磁力搅拌4h直至完全分散得到澄清液体,然后将1.13g的NIPAM加入上述澄清液体中搅拌30min直至完全溶解,最后加入2.26mg的1-羟基环己基苯基甲酮和100μL的甲醇的混合液搅拌得到澄清透明的水凝胶前驱液,整个过程保持通氮气避免空气的氧化同时避光搅拌;

[0054] (3) 无尘纸的制备:选用未经溶液浸泡的无尘纸,裁剪其尺寸为40mm×10mm,并使表面条纹分别为0°、30°、45°、60°和90°;

[0055] (4) 双层水凝胶基驱动器的制备:将步骤(3)中裁剪好的无尘纸和可变厚且中间掏空面积为40mm×10mm的硅橡胶垫片依次放置在玻璃板上,将步骤(2)中前驱液注入模具内,注入过程应避免产生气泡,再用另一块玻璃杯密封模具,然后在紫外光照射下原位聚合制备出双层水凝胶基驱动器;

[0056] (5) 双层水凝胶基驱动器的脱模:取下玻璃板和硅胶垫,由于水凝胶自身的粘性,无尘纸可以粘在水凝胶一侧表面,此时水凝胶形成双层结构,下层为PNIPAM水凝胶、上层为表面有条纹结构的无尘纸。

[0057] 该实施例6制备出的不同条纹角度的双层水凝胶驱动器如图4所示,将表面条纹分别为0°、30°、45°、60°和90°的双层水凝胶驱动器放置在60℃的热水中,如图5所示,其弯曲行为表现为水凝胶沿着垂直于条纹的方向弯曲,不同条纹角度表现出不同的驱动行为,该水凝胶驱动器可以在10s达到最大弯曲振幅。由实施例6可知,调整无尘纸的条纹角度实现

调控双层水凝胶驱动器的驱动行为。

[0058] 实施例7

[0059] 采用实施例1中的方法制备的双层水凝胶驱动器,将其裁剪成字母驱动器的,构造字母驱动器以实现在60℃的水中“Z”、“S”、“T”和“U”的变形,如图6和7所示。

[0060] 基于无尘纸诱导的双层PNIPAM水凝胶可以通过调节无尘纸的处理方法、条纹角度、位置和长短来有目的的设计温度响应驱动器的受控变形,实现双层水凝胶驱动器的局部弯曲并可以控制弯曲方向。如图6所示,双层水凝胶驱动器可以在45s内实现“Z”、“S”、“T”和“U”的变形。

[0061] 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。

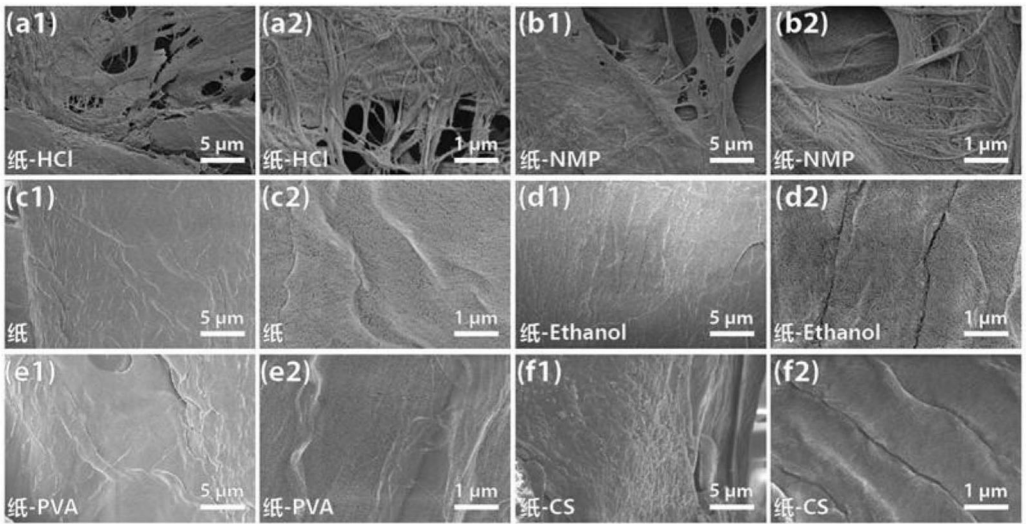


图1

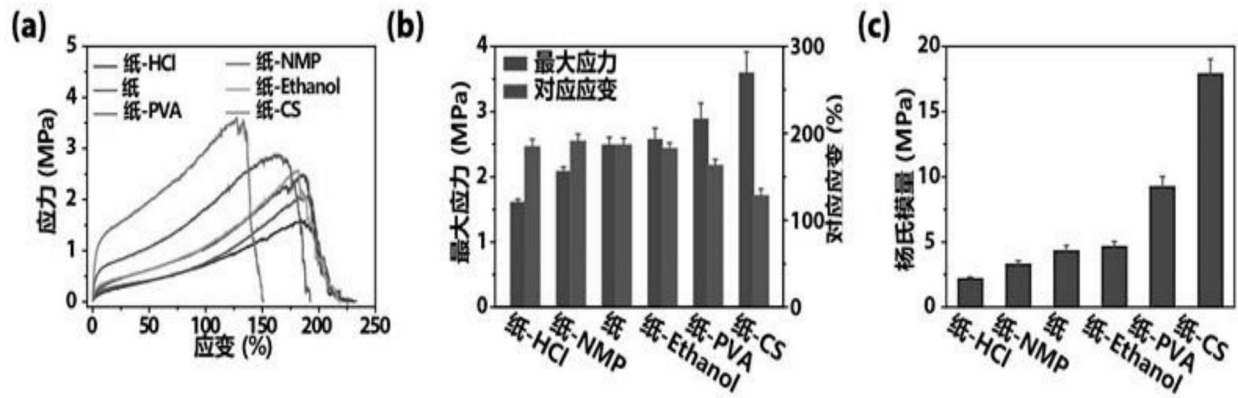


图2

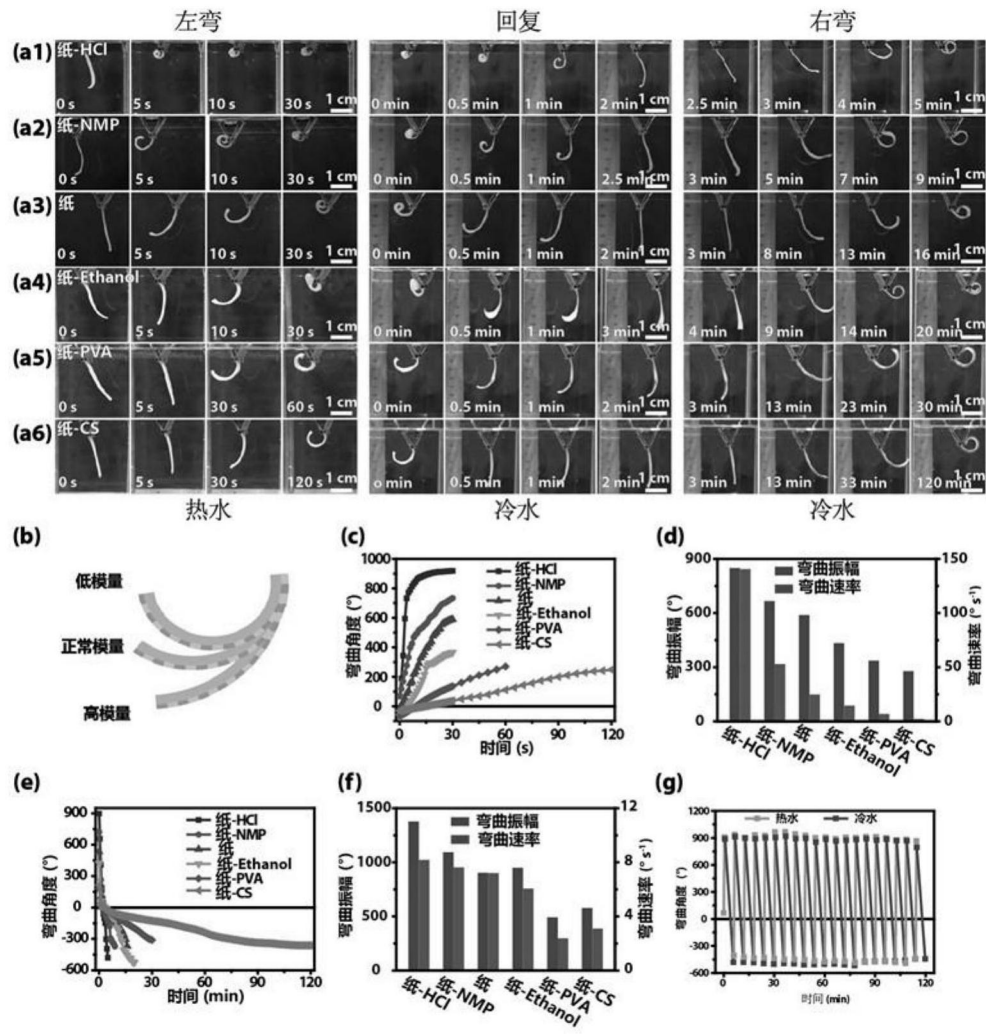


图3

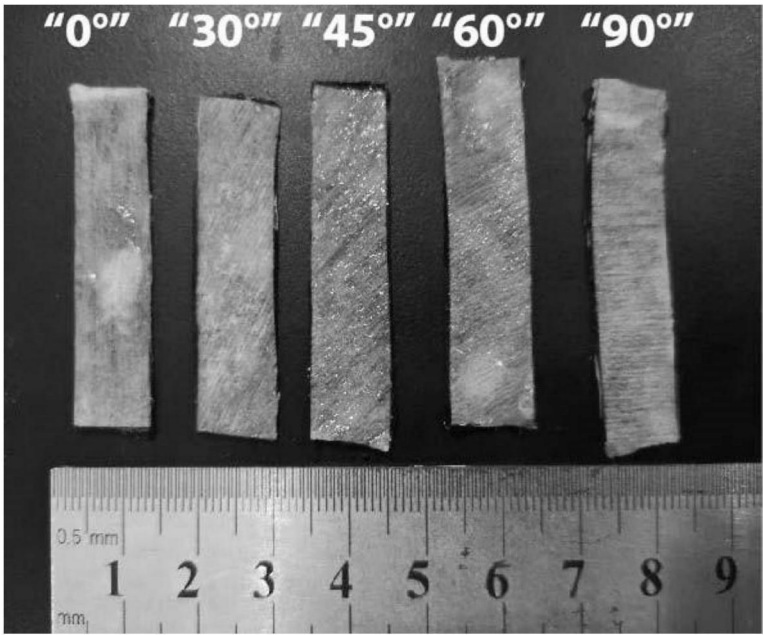


图4

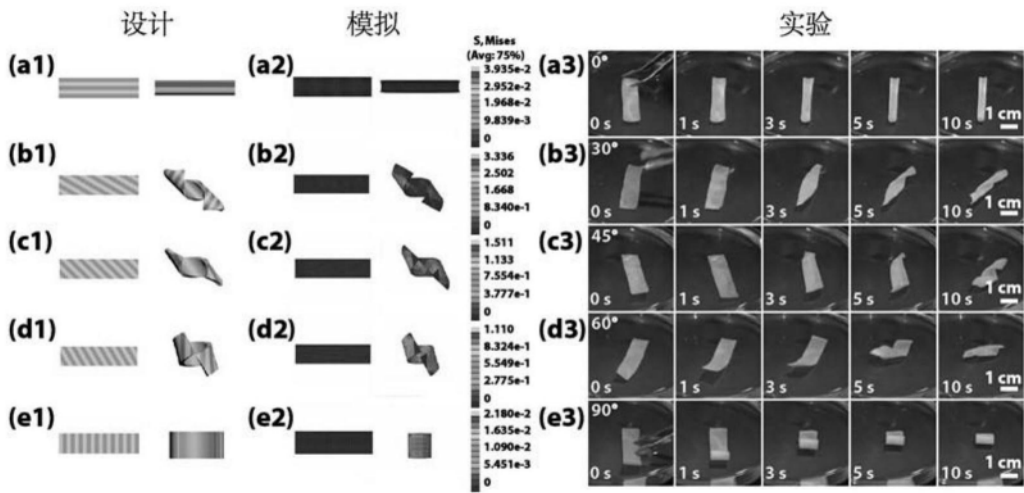


图5

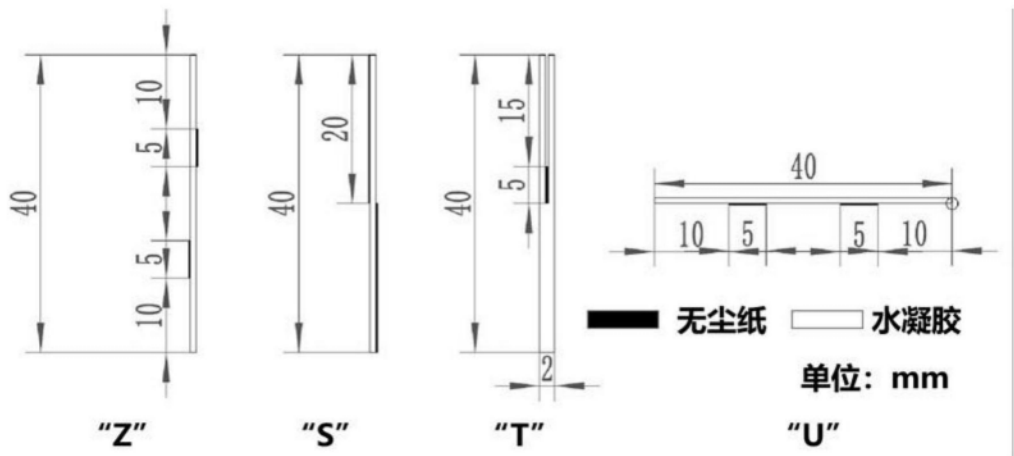


图6

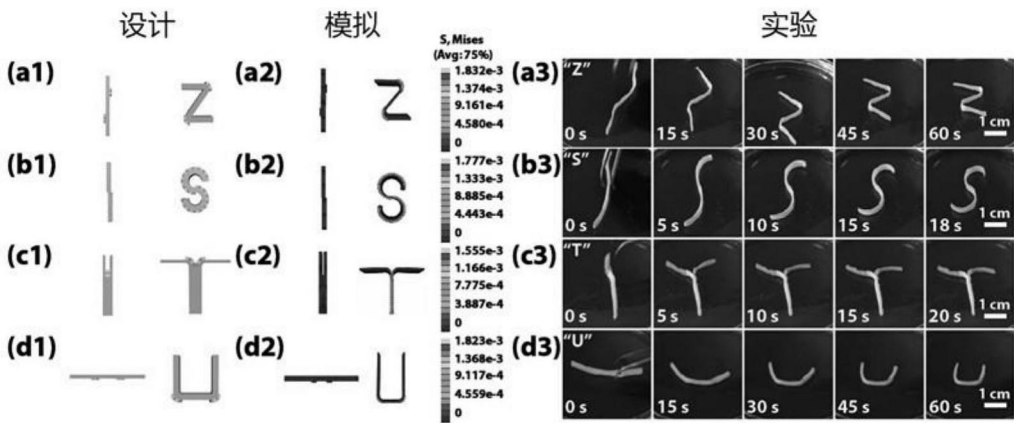


图7