



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109912820 A

(43)申请公布日 2019.06.21

(21)申请号 201910237465.1

C08F 222/38(2006.01)

(22)申请日 2019.03.27

C08L 33/24(2006.01)

(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 刘舰 姚游星 吴化平  
许为中

(74)专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所  
(普通合伙) 33296

代理人 姜术丹

(51)Int.Cl.

C08J 3/24(2006.01)

C08J 3/075(2006.01)

C08J 9/30(2006.01)

C08F 220/54(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图3页

### (54)发明名称

一种具有梯度多孔结构的水凝胶制备方法

### (57)摘要

本发明提供了一种具有梯度多孔结构的水凝胶制备方法,步骤如下:往洗涤剂水溶液加入水凝胶进行溶解;搅拌洗涤剂水溶液和水凝胶,然后发泡;发泡后,转移到冷冻浴,冻结定型,随后低温静置交联;交联完成后,在融化后用去离子水洗除,得到梯度多孔结构的水凝胶膜,本发明提供的一种具有梯度多孔结构的水凝胶制备方法,该制备方法简单易行,成本低廉。



1. 一种具有梯度多孔结构的水凝胶制备方法,其特征在于,步骤如下:

- 1) 往洗涤剂水溶液加入水凝胶进行溶解;
- 2) 搅拌所述洗涤剂水溶液和所述水凝胶,然后发泡;
- 3) 发泡后,转移到冷冻浴,冻结定型,随后低温静置交联;
- 4) 交联完成后,在融化后用去离子水洗除,得到梯度多孔结构的水凝胶膜。

2. 根据权利要求1所述的一种具有梯度多孔结构的水凝胶制备方法,其特征在于:所述洗涤剂水溶液是由洗涤剂与去离子水配置而成。

3. 根据权利要求2所述的一种具有梯度多孔结构的水凝胶制备方法,其特征在于:所述洗涤剂与所述去离子水质量比为1:10。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的一种具有梯度多孔结构的水凝胶制备方法,其特征在于:所述水凝胶在洗涤剂溶液中的溶解步骤如下:

- 1) 称取异丙基丙烯酰胺单体和N,N'-亚甲基双丙烯酰胺加入到所述洗涤剂水溶液中,充分搅拌溶解;
- 2) 往溶液中通入高纯氮气鼓泡;
- 3) 向溶液中加入四甲基乙二胺水溶液和过硫酸钾,在所述冷冻浴中搅拌,使其分散均匀。

5. 根据权利要求4所述的一种具有梯度多孔结构的水凝胶制备方法,其特征在于:所述四甲基乙二胺水溶液的浓度为7.75mg/ml,所述过硫酸钾的浓度为10mg/ml。

6. 根据权利要求5所述的一种具有梯度多孔结构的水凝胶制备方法,其特征在于:所述冻结定型的具体操作步骤如下:

- 1) 将所述冷冻浴的铜柱不完全浸入所述冷冻浴中,所述铜柱上底暴露于空气中;
- 2) 将装有起泡好所述水凝胶的容器置于所述铜柱上,热传递从容器底部进行,使气泡由下往上逐层结冰。

7. 根据权利要求6所述的一种具有梯度多孔结构的水凝胶制备方法,其特征在于:所述静置交联的低温冷冻温度为 $-196^{\circ}\text{C}$ 至 $-90^{\circ}\text{C}$ 。

## 一种具有梯度多孔结构的水凝胶制备方法

### 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,尤其涉及一种具有梯度多孔结构的水凝胶制备方法。

### 背景技术

[0002] 水凝胶具有多种刺激响应性质,与生物软组织具有类似的含水量。因此,水凝胶在生物医学和软体机器人领域具有广泛的潜在应用价值。水凝胶在外界刺激下能产生可逆形变,例如失水收缩和吸水膨胀,但这些形变往往是无差别不可控的。因此需要对水凝胶进行结构设计,使其具有各向异性结构,从而变形可控。

[0003] 水凝胶致动器异质结构的设计和控制对于操纵它们的致动行为至关重要。传统策略是被动聚合物水凝胶和主动聚合物水凝胶的逐步聚合,形成双层结构。通常,这种双层结构表现出缓慢的弯曲/伸直变形,并且在大量重复致动之后,特别是在大规模弯曲的情况下,倾向于沿着弱界面分层。并且常规水凝胶致动常常与水的吸收和释放相关,而这种响应是缓慢的、尺度小的,表现出缓慢的宏观响应,大小为几分钟到几小时。

[0004] 为了应对以上问题,国内外学者引入多孔结构以实现水的快速转移,引入梯度结构以实现水凝胶交联密度的各向异性。目前常见的制备梯度多孔结构水凝胶的方法主要有两种,一种方法是使用水热法,使水凝胶在反应釜高温高压环境下交联聚合,产生由下而上梯度交联的梯度孔结构,但这种方法受限于反应釜的尺寸,无法大面积制备,并且随后的激光切割也会使制备过程带来新的不确定的问题;另一种方法是掺入Laponite,电场诱导Laponite在水凝胶中产生梯度分布,从而导致水凝胶交联密度的梯度分布,但是Laponite的成本比较高,并且Laponite的过量引入会导致水凝胶致动器的响应性变慢。

### 发明内容

[0005] 针对上述现有技术的现状,本发明所要解决的技术问题在于提供一种具有梯度多孔结构的水凝胶制备方法,该制备方法简单易行,成本低廉。

[0006] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案为:

[0007] 一种具有梯度多孔结构的水凝胶制备方法,步骤如下:

[0008] 1) 往洗涤剂水溶液加入水凝胶进行溶解;

[0009] 2) 搅拌洗涤剂水溶液和水凝胶,然后发泡;

[0010] 3) 发泡后,转移到冷冻浴,冻结定型,随后低温静置交联;

[0011] 4) 交联完成后,在融化后用去离子水洗除,得到梯度多孔结构的水凝胶膜。

[0012] 进一步的,洗涤剂水溶液是由洗涤剂与去离子水配置而成。

[0013] 进一步的,洗涤剂与去离子水质量比为1:10。

[0014] 进一步的,水凝胶在洗涤剂溶液中的溶解步骤如下:

[0015] 1) 称取异丙基丙烯酰胺单体和N,N'-亚甲基双丙烯酰胺加入到洗涤剂水溶液中,充分搅拌溶解;

- [0016] 2) 往溶液中通入高纯氮气鼓泡;
- [0017] 3) 向溶液中加入四甲基乙二胺水溶液和过硫酸钾,在冷冻浴中搅拌,使其分散均匀。
- [0018] 进一步的,四甲基乙二胺水溶液的浓度为7.75mg/ml,过硫酸钾的浓度为10mg/ml。
- [0019] 进一步的,冻结定型的具体操作步骤如下:
- [0020] 1) 将冷冻浴的铜柱不完全浸入冷冻浴中,铜柱上底暴露于空气中;
- [0021] 2) 将装有起泡好水凝胶的容器置于铜柱上,热传递从容器底部进行,使气泡由下往上逐层结冰。
- [0022] 进一步的,静置交联的低温冷冻温度为 $-196^{\circ}\text{C}$ 至 $-90^{\circ}\text{C}$ 。
- [0023] 有益效果:
- [0024] 采用日用洗涤剂发泡和定向冷冻法制备定向多孔水凝胶一方面简化了制备梯度多孔水凝胶的制备过程和节约了成本;另一方面,由于大气泡轻于小气泡,所以气泡是规则按照由下而上越来越大的梯度分布,使用由下而上的定向冷冻技术,避免了环境冷冻所导致的泡沫中部在凝固过程中坍塌的现象,从而很好的保证了气泡表面张力引起的水凝胶整体孔直径由下而上越来越大的梯度结构。

#### 附图说明

- [0025] 图1为自然状态下的洗涤剂起泡;
- [0026] 图2为梯度多孔水凝胶融冰并洗除残留洗涤剂后得到的膜;
- [0027] 图3为梯度多孔水凝胶的纵截面SEM图。

#### 具体实施方式

- [0028] 为使对本发明的结构特征及所达成的功效有更进一步的了解和认识,用以较佳的实施例及附图配合详细的说明,说明如下:
- [0029] 实施例1
- [0030] 1) 取10ml日用洗涤剂与去离子水质量比1:10的溶液于直径约10cm的不锈钢杯中,称取2.03g异丙基丙烯酰胺单体和0.002g N,N'-亚甲基双丙烯酰胺于洗涤剂溶液中,搅拌30min使其充分溶解;
- [0031] 2) 往溶液中通入高纯氮气鼓泡3min,除去溶液中含有的氧气;
- [0032] 3) 向其中加入事先配置好的浓度为7.75mg/ml四甲基乙二胺水溶液1.19ml和浓度为10mg/ml的过硫酸钾1.49ml,在冰水浴中搅拌1min,使其分散均匀;
- [0033] 4) 用手持式搅拌器剧烈搅拌不锈钢杯中的溶液,使之发泡到2-5cm左右的高度,由于表面活性剂的存在可以使水的表面张力大大降低,这就一定程度上保证了泡沫的稳定性,因而这些泡沫轻易不会破裂,而体积较大的气泡密度小于体积小的气泡,所以杯中气泡会呈现如图1所示的由下而上越来越大的梯度分布;
- [0034] 5) 将不锈钢杯转移到 $-90^{\circ}\text{C}$ 冷冻浴的铜柱上3-5min,使气泡迅速自下而上定向冻结定型,随后将其转移到低温冰箱中静置7天以上;
- [0035] 6) 将交联好的水凝胶从冰箱中取出,缓慢融化后用去离子水洗除未交联的水凝胶单体和洗涤剂,原先冻结成块的多孔水凝胶塌下,得到如图2所示的水凝胶膜,膜厚约

1.5mm,该膜冷冻干燥后纵切面结构如图3放大100倍扫描电镜所示,其具有很好的定向梯度孔结构。

[0036] 典型地,日用洗涤剂可以采用市售“白猫”洗涤剂。

[0037] 实施例2

[0038] 1) 取10ml日用洗涤剂与去离子水质量比1:10的溶液于直径约10cm的不锈钢杯中,称取2.03g异丙基丙烯酰胺单体和0.002g N,N'-亚甲基双丙烯酰胺于洗涤剂溶液中,搅拌30min使其充分溶解;

[0039] 2) 往溶液中通入高纯氮气鼓泡3min,除去溶液中含有的氧气;

[0040] 3) 向其中加入事先配置好的浓度为7.75mg/ml的四甲基乙二胺水溶液1.19ml和浓度为10mg/ml的过硫酸钾1.49ml,在冰水浴中搅拌1min,使其分散均匀;

[0041] 4) 用手持式搅拌器剧烈搅拌不锈钢杯中的溶液,使之发泡到2-5cm左右的高度,由于表面活性剂的存在可以使水的表面张力大大降低,这就一定程度上保证了泡沫的稳定性,因而这些泡沫轻易不会破裂,而体积较大的气泡密度小于体积小的气泡,所以杯中气泡会呈现如图1所示的由下而上越来越大的梯度分布;

[0042] 5) 将不锈钢杯转移到液氮冷冻浴的铜柱上3-5min,液氮冷冻浴温度为-196℃,使气泡迅速自下而上定向冻结定型,随后将其转移到低温冰箱中静置7天以上;

[0043] 6) 将交联好的水凝胶从冰箱中取出,缓慢融化后用去离子水洗除未交联的水凝胶单体和洗涤剂,原先冻结成块的多孔水凝胶塌下,得到水凝胶膜,膜厚约1.5mm,该膜冷冻干燥后纵切面结构亦具有很好的梯度孔结构。

[0044] 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

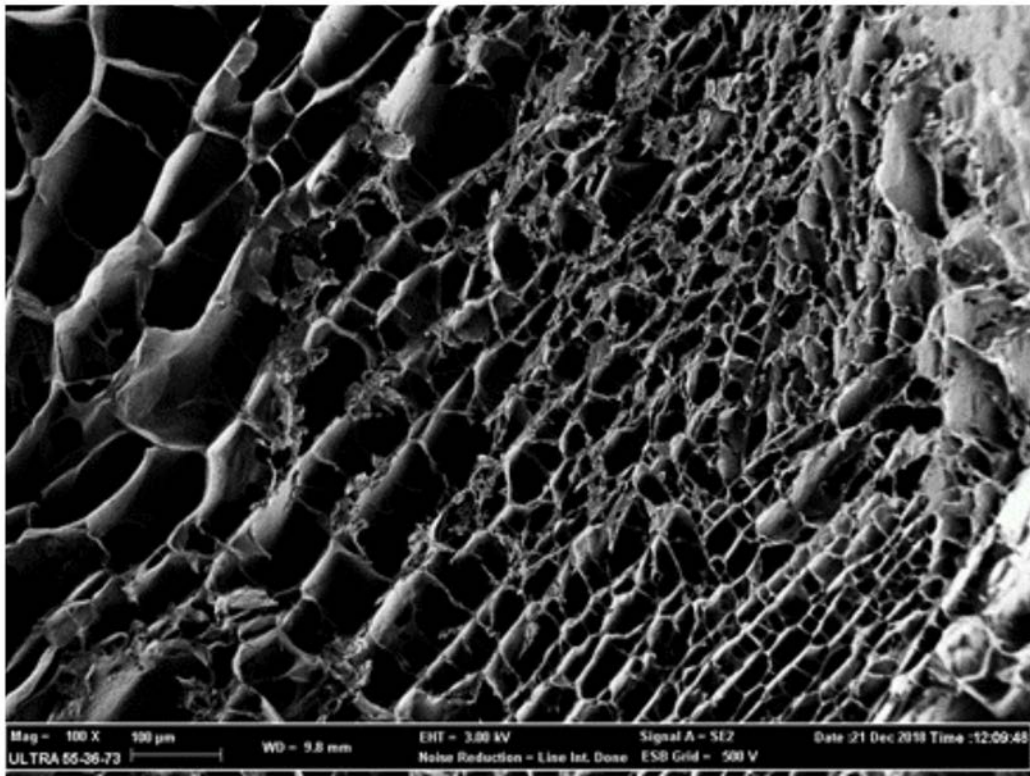


图3