



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115819798 A

(43) 申请公布日 2023. 03. 21

(21) 申请号 202211465466.X

C08K 5/092 (2006.01)

(22) 申请日 2022.11.22

C08K 3/28 (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 郭平 刘爱萍 程琳 吴化平
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.

C08J 3/075 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

C08L 97/00 (2006.01)

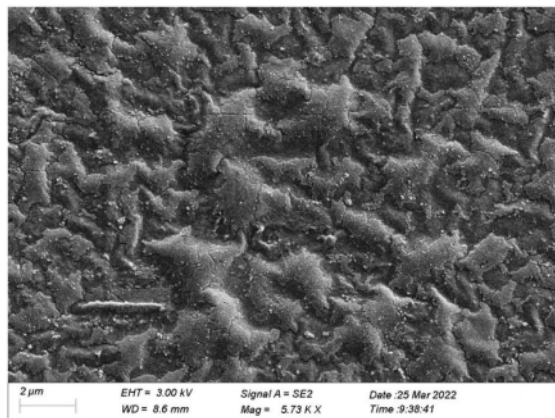
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种复合水凝胶驱动器的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种复合水凝胶驱动器的制备方法,包括如下步骤,将PVA加入水中,在水浴下磁力搅拌一定时间后获得一定浓度的聚乙烯醇溶液;在步骤(1)中的水浴磁力搅拌条件下,将一定浓度的单宁酸溶液添加到步骤(1)中制备的聚乙烯醇溶液中搅拌,获得溶液A,将步骤(2)中制备的溶液A冷却至一定温度,缓慢向溶液A中添加柠檬酸溶液,然后,再将 AgNO_3 溶液滴加至混合溶液中并搅拌,得到溶液B;将步骤(3)中制备的溶液B置于蒸发皿中,在设定温度和湿度下进行交联,得到具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶,材料可以在弹性和塑性行为之间进行切换,通过温度诱导材料弹性和塑性行为的变化。



1. 一种复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) PVA溶液的制备:将PVA加入20ml水中,在水浴下磁力搅拌一定时间后获得一定浓度的聚乙烯醇溶液;

(2) 在步骤(1)中的水浴磁力搅拌条件下,将一定浓度的单宁酸溶液添加到步骤(1)中制备的聚乙烯醇溶液中搅拌,获得溶液A;

(3) 将步骤(2)中制备的溶液A冷却至一定温度,缓慢向溶液A中添加柠檬酸溶液,然后,再将 AgNO_3 溶液滴加至混合溶液中并搅拌,得到溶液B;

(4) 将步骤(3)中制备的溶液B置于蒸发皿中,在设定温度和湿度下进行交联,得到具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶。

2. 根据权利要求1所述的一种复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于:步骤(1)中的所述一定浓度的聚乙烯醇溶液:质量浓度为5~15%的聚乙烯醇溶液。

3. 根据权利要求1所述的一种复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于:步骤(1)中的所述磁力搅拌一定时间为60~120min,所述水浴的温度为90℃。

4. 根据权利要求1所述的一种复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于:步骤(2)中的所述一定浓度的单宁酸溶液的浓度为5~15%,体积为5ml。

5. 根据权利要求1所述的一种复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于:步骤(3)中的所述一定温度为40-65℃。

6. 根据权利要求1所述的一种复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于:步骤(3)中的所述柠檬酸溶液的质量浓度为30~55%,体积为5ml。

7. 根据权利要求1所述的一种复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于:步骤(3)中的所述 AgNO_3 溶液的浓度为2~10%,体积为5ml。

8. 根据权利要求1所述的一种复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于:步骤(4)中的所述在设定温度和湿度下进行交联:温度为30~40℃,湿度为40%~70%,交联时间为12~24h。

一种复合水凝胶驱动器的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及水凝胶驱动器领域,具体涉及到一种复合水凝胶驱动器的制备方法。

背景技术

[0002] 刺激响应型水凝胶具有体积变化大、含水量高(固体/聚合物分数低)的优点,在外界刺激(如温度、光、电压、磁场、pH值等)下可以收缩、膨胀或旋转。与执行器中使用的传统刚性材料相比,水凝胶在可重编程、快速可逆变形等方面具有相当大的优势。此外,水凝胶材料因其优异的柔软性、弹性、可变形性、生物相容性、刺激多样性和渗透性(氧气、营养物质、代谢物和细胞激活的安全扩散)而非常有前景,并具有从软机器人、驱动程序和可展开设备、外骨骼和机械伤口敷料等各种应用潜力。

[0003] 当前典型(渗透驱动)水凝胶的能量密度和输出功率密度分别为 $\sim 10^{-2} \text{kJ/m}^3$ 和 $\sim 10^{-2} \text{W/m}^3$,明显低于生物肌肉(8kJ/m^3 , $50 \sim 100 \text{W/kg}$)。当前水凝胶的这种低驱动功率密度植根于渗透压驱动的扩散限制体积变化机制。在渗透驱动框架下,驱动速度和传递力是负平衡的,而不是协同作用的,其中通过牺牲另一个来提高一个。例如,高驱动速度要求通过水凝胶的高扩散率,而高扩散率通常与高孔隙率有关,这规定了水凝胶的低弹性模量和弱机械性能。因此,考虑到材料微观结构,驱动力和驱动速度是相互竞争关系,这一直是一个长期存在的困境。

[0004] 当涉及到实际构建大规模致动系统时,水凝胶的机械强度较差,驱动速度较慢,特别是低可传递力(F , 约 10^{-2}N 甚至更低)和弱的驱动速度(例如, cm/h),因此,制备一种机械强度高、驱动速度快的水凝胶是目前亟待解决的问题。

发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术中的缺陷,本发明提供了一种复合水凝胶驱动器的制备方法,材料可以在弹性和塑性行为之间进行切换,通过温度诱导材料弹性和塑性行为的变化,水凝胶可以进行弹性势能的存储与释放,以实现高力($\sim 900 \text{kPa}$)和高速变形($100\%/\text{min}$ 应变率),与高输出能量密度,甚至优于生物肌肉(8kJ/m^3)。

[0006] 技术方案

[0007] 一种复合水凝胶驱动器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0008] (1) PVA溶液的制备:将PVA加入20ml水中,在水浴下磁力搅拌一定时间后获得一定浓度的聚乙烯醇溶液;

[0009] (2) 在步骤(1)中的水浴磁力搅拌条件下,将一定浓度的单宁酸溶液添加到步骤(1)中制备的聚乙烯醇溶液中搅拌,获得溶液A;

[0010] (3) 将步骤(2)中制备的溶液A冷却至一定温度,缓慢向溶液A中添加柠檬酸溶液,然后,再将 AgNO_3 溶液滴加至混合溶液中并搅拌,得到溶液B;

[0011] (4) 将步骤(3)中制备的溶液B置于蒸发皿中,在设定温度和湿度下进行交联,得到具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶。

[0012] 进一步的,步骤(1)中的所述一定浓度的聚乙烯醇溶液:质量浓度为5~15%的聚乙烯醇溶液。

[0013] 进一步的,步骤(1)中的所述磁力搅拌一定时间为60~120min,所述水浴的温度为90℃。

[0014] 进一步的,步骤(2)中的所述一定浓度的单宁酸溶液的浓度为5~15%,体积为5ml。

[0015] 进一步的,步骤(3)中的所述一定温度为40-65℃。

[0016] 进一步的,步骤(3)中的所述柠檬酸溶液的质量浓度为30~55%,体积为5ml。

[0017] 进一步的,步骤(3)中的所述AgNO₃溶液的浓度为2~10%,体积为5ml。

[0018] 进一步的,步骤(4)中的所述在设定温度和湿度下进行交联:温度为30~40℃,湿度为40%~70%,交联时间为12~24h。

[0019] 本发明与现有技术相比,具有以下有益效果:

[0020] 1、与常用的渗透压驱动智能水凝胶相比,基于弹性能量储存和释放方法的PVA/CA@TA/AgNPs弹性驱动可以提供更强更快的收缩(900kPa,100%/min),具有更好的机械性能;

[0021] 2、本发明的PVA/CA@TA/AgNPs水凝胶,在力、速度和弹性模量这三个特性同时增加,从根本上打破了这三者之间的矛盾关系,从而实现高达960kJ/m³的高输出能量密度,其性能优于绝大多数的水凝胶甚至生物肌肉;

[0022] 3、弹性能量储存和释放方法赋予水凝胶材料独特的弹塑性可切换性和复杂的变形可编程性,从而实现各向异性或各向同性收缩以及多级变形能力。

附图说明

[0023] 图1为本发明中具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶SEM图;

[0024] 图2为具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶的驱动性能图;

[0025] 图3为具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶变形示意图;

[0026] 图4为具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶的能量储存图;

[0027] 图5为具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶的能量转化效率图。

具体实施方式

[0028] 为更好地说明阐述本发明内容,下面结合附图和实施实例进行展开说明:

[0029] 有图1-图5所示,本发明公开了一种复合水凝胶驱动器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0030] (1) PVA溶液的制备:将PVA加入20ml水中,在水浴下磁力搅拌一定时间后获得一定浓度的聚乙烯醇溶液;

[0031] (2) 在步骤(1)中的水浴磁力搅拌条件下,将5ml一定浓度的单宁酸溶液添加到步骤(1)中制备的聚乙烯醇溶液中搅拌,获得溶液A;

[0032] (3) 将步骤(2)中制备的溶液A冷却至一定温度,缓慢向溶液A中添加5ml柠檬酸溶液,然后,再将5mlAgNO₃溶液滴加至混合溶液中并搅拌,得到溶液B;

[0033] (4) 将步骤(3)中制备的溶液B置于蒸发皿中,在设定温度和湿度下进行交联,得到

具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶。

[0034] 进一步的,步骤(1)中的所述一定浓度的聚乙烯醇溶液:质量浓度为5~15%的聚乙烯醇溶液。

[0035] 进一步的,步骤(1)中的所述磁力搅拌一定时间为60~120min,所述水浴的温度为90℃。

[0036] 进一步的,步骤(2)中的所述一定浓度的单宁酸溶液的浓度为5~15%。

[0037] 进一步的,步骤(3)中的所述一定温度为40-65℃。

[0038] 进一步的,步骤(3)中的所述柠檬酸溶液的质量浓度为30~55%。

[0039] 进一步的,步骤(3)中的所述AgNO₃溶液的浓度为2~10%。

[0040] 进一步的,步骤(4)中的所述在设定温度和湿度下进行交联:温度为30~40℃,湿度为40%~70%,交联时间为12~24h。

[0041] 实施例1

[0042] 一种复合水凝胶驱动器的制备方法,包括以下步骤:

[0043] (1) PVA溶液的制备:将3g PVA加入20ml水,在90℃水浴下磁力搅拌获得聚乙烯醇溶液;

[0044] (2) 在90℃水浴下磁力搅拌,将5ml浓度为5%的单宁酸溶液添加到步骤(1)中制备的聚乙烯醇溶液种搅拌,获得溶液A;

[0045] (3) 将步骤(2)中制备的溶液A冷却至40℃,缓慢添加5ml浓度为30%的柠檬酸溶液,然后再将5ml浓度为2%的AgNO₃溶液滴加至混合溶液中并搅拌,得到溶液B;

[0046] (4) 将步骤(3)中制备的溶液B置于蒸发皿中,在40℃和相对湿度40%下进行交联12h,得到具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶。

[0047] 从图中可以水凝胶表面有大量褶皱的存在,TA与聚合物之间的强相互作用通常导致在聚合物表面形成缩合层,这种结构可以有效的释放界面应力,扩大比表面积来改善柔性和可拉伸驱动器的力学性能和机械变形能力。

[0048] 实施例2

[0049] 一种复合水凝胶驱动器的制备方法,包括以下步骤:

[0050] (1) PVA溶液的制备:将3.5g PVA加入20ml水,在90℃水浴下磁力搅拌获得聚乙烯醇溶液;

[0051] (2) 在90℃水浴下磁力搅拌下,将5ml浓度为8%的单宁酸溶液添加到步骤(1)中制备的聚乙烯醇溶液种搅拌,获得溶液A;

[0052] (3) 随后,将步骤(2)中制备的溶液A冷却至45℃,缓慢添加5ml浓度为35%柠檬酸溶液,然后再将5ml浓度为4%AgNO₃溶液滴加至混合溶液中并搅拌得到溶液B;

[0053] (4) 将步骤(3)中得到的溶液B置于蒸发皿中,在45℃和相对湿度50%下进行交联16h,得到具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶。

[0054] 将步骤(4)中得到具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶,先通过机械拉伸一定的长度,然后在-40℃下固定形状和储存能量,然后再调节温度可控释放产生驱动力;

[0055] 300%PVA/CA@TA/AgNPs水凝胶的收缩强度(在能量储存期间拉伸并固定在原始长度的300%)约900kPa正如预期的那样,200%拉伸的样品显示出较低的收缩强度,另外,与传统的刺激响应水凝胶相比,PVA/CA/AgNPs水凝胶允许通过调整环境温度来按需控制材料

的反应,包括比率和速率,例如,在图2中,我们证明了不同温度刺激下材料可以产生不同的收缩速度,PVA/CA/AgNPs水凝胶的响应速度可以从200kPa/20s(每次收缩强度)调节到800kPa/20s。

[0056] 实施例3

[0057] 一种复合水凝胶驱动器的制备方法,包括以下步骤:

[0058] (1) PVA溶液的制备:将4g PVA加入20ml水,在90℃水浴下磁力搅拌获得聚乙烯醇溶液;

[0059] (2) 在90℃水浴下磁力搅拌下,将5ml浓度为10%的单宁酸溶液添加到步骤(1)中制备的聚乙烯醇溶液种搅拌,获得溶液A;

[0060] (3) 将步骤(2)中制备的溶液A冷却至50℃,缓慢添加5ml浓度为38%柠檬酸溶液,然后再将5ml浓度为6%AgNO₃溶液滴加至混合溶液中并搅拌,得到溶液B;

[0061] (4) 将步骤(3)中得到的溶液B置于蒸发皿中,在45℃和相对湿度60%下进行交联18h,得到具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶。

[0062] 为了更直观的展示PVA/CA@/TA/AgNPs的弹性行为和塑性行为的转变,如图3所示,PVA/CA/TA/AgNPs水凝胶条可以固定成各种形状,例如螺旋状和ZSTU,此外,成形过程是可逆的,这些形状可以通过调控温度后任意相互转化,证明了温度诱弹性-塑性转变的可重复性,利用这种形状记忆的特性,可以将水凝胶预先机械拉伸存储机械能,然后调节温度进行可控的释放,从而释放能量并且伴随着产生巨大的驱动力。

[0063] 实施例4

[0064] 一种复合水凝胶驱动器的制备方法,包括以下步骤:

[0065] (1) PVA溶液的制备:将4.5g PVA加入20ml水,在90℃水浴下磁力搅拌获得聚乙烯醇溶液;

[0066] (2) 在90℃水浴下磁力搅拌下,将5ml浓度为10%的单宁酸溶液添加到步骤(1)中制备的聚乙烯醇溶液种搅拌,获得溶液A;

[0067] (3) 将步骤(2)中制备的溶液A冷却至55℃,缓慢添加5ml浓度为40%柠檬酸溶液,然后再将5ml浓度为8%AgNO₃溶液滴加至混合溶液中并搅拌,得到溶液B;

[0068] (4) 将步骤(3)中得到的溶液B置于蒸发皿中,在45℃和相对湿度70%下进行交联20h,得到具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶。

[0069] 将步骤(4)中得到具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶,先通过机械拉伸一定的长度,然后在-40℃下进行固定形状和储存能量,然后在调节温度可控释放产生驱动力;

[0070] 为了量化机械拉伸PVA/CA/AgNPs转化的弹性势能,在拉伸过程中记录了力和长度,将水凝胶拉伸到不同的长度(300%),并通过积分力-位移曲线来计算功,正如预期的那样,存储的弹性势能量从260kJ/m³增加到920kJ/m³最大可达1890kJ/m³,可以预见的,材料储存的能量越多,在释放的时候产生的收缩力也就越大。

[0071] 实施例5

[0072] 一种复合水凝胶驱动器的制备方法,包括以下步骤:

[0073] (1) PVA溶液的制备:将6g PVA加入20ml水,在90℃水浴下磁力搅拌获得聚乙烯醇溶液;

[0074] (2) 在90℃水浴下磁力搅拌下,将5ml浓度为13%的单宁酸溶液添加到步骤(1)中

制备的聚乙烯醇溶液种搅拌,获得溶液A;

[0075] (3) 随后,将步骤(2)中制备的溶液A冷却至65℃,缓慢添加5ml浓度为50%柠檬酸溶液,然后再将5ml浓度为10%AgNO₃溶液滴加至混合溶液中并搅拌,得到溶液B;

[0076] (4) 将步骤(3)中得到的溶液B置于蒸发皿中,在40℃和相对湿度70%下进行交联24h,得到具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶。

[0077] 将步骤(4)中得到具有能量快速转化和形状记忆的水凝胶,先通过机械拉伸300

[0078] %的长度,然后在-40℃下进行固定形状和储存能量,然后在调节温度可控释放产生驱动力;

[0079] 将300%储能的样品通过调节温度彻底释放并产生~6N收缩力,其能量密度高达0.96MJ/m³和50.79%的高能量转换率,当存在空间(或质量)限制时,高输出功(能量)密度特别有益,例如机器人,植入式设备和微机电系统。

[0080] 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技术方案进行了详细的说明,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。

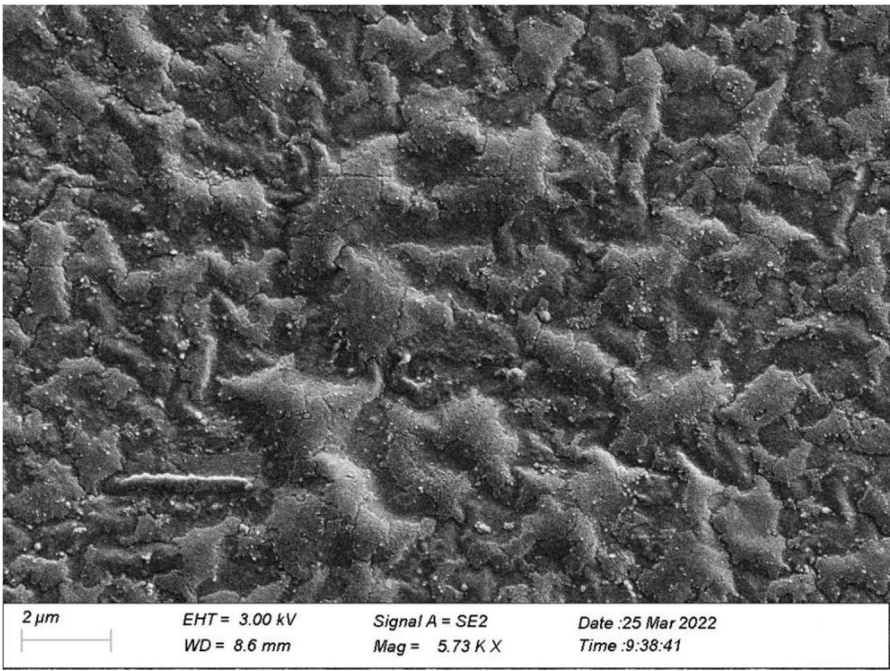


图1

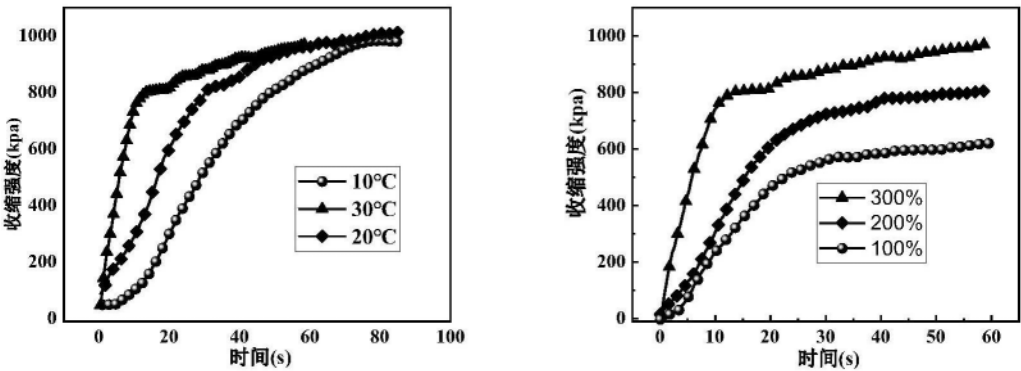


图2

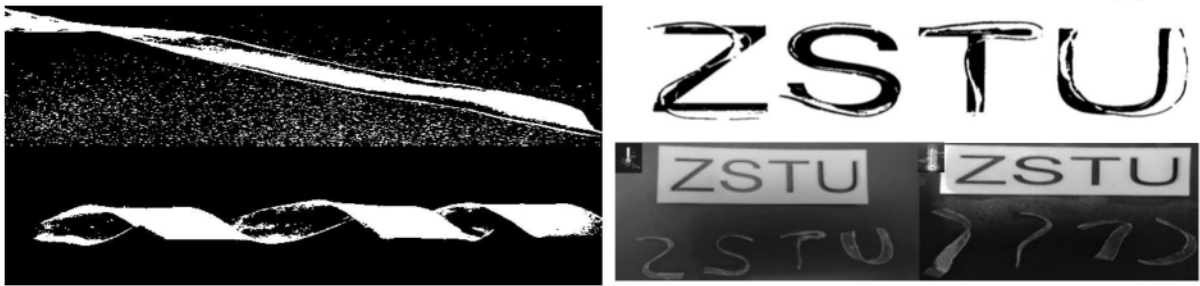


图3

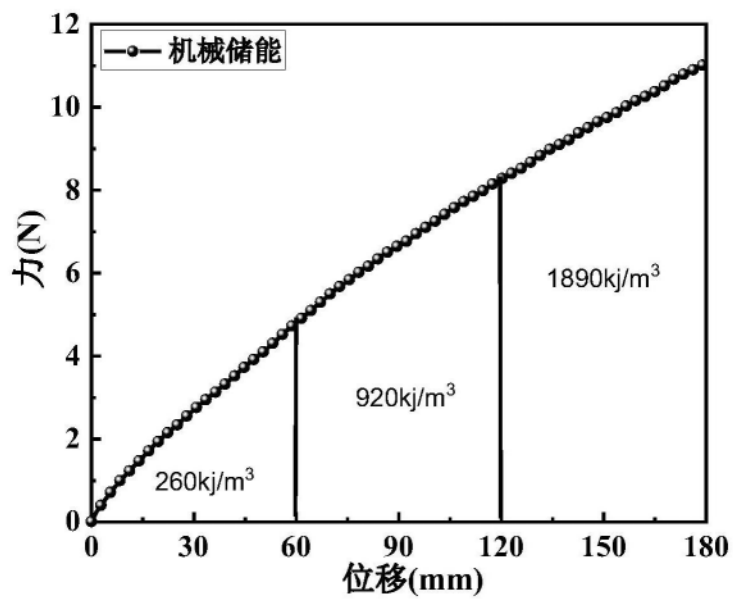


图4

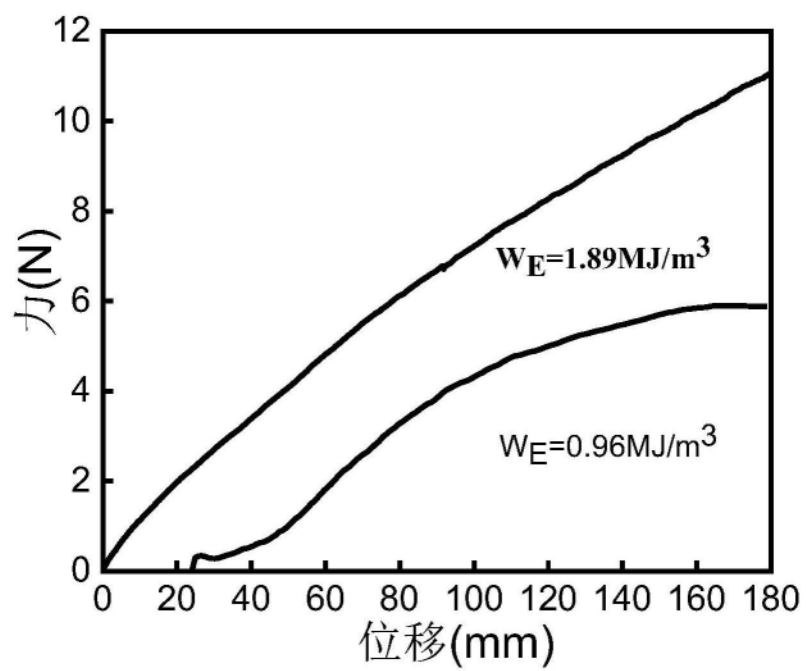


图5