



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119060374 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 03

(21) 申请号 202410987192.3

C08J 3/075 (2006.01)

(22) 申请日 2024.07.23

C08L 33/24 (2006.01)

(71) 申请人 浙江理工大学

C08L 29/04 (2006.01)

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经
济开发区白杨街道

C08L 79/02 (2006.01)

(72) 发明人 刘爱萍 程琳 张晗霄 钱程南
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 3/28 (2006.01)

G01D 5/16 (2006.01)

G01B 7/30 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

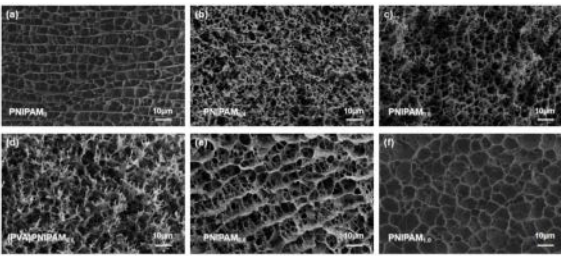
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

一种光驱动集成压阻传感的 (PVA) PNIPAM/
PANI复合水凝胶材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种光驱动集成压阻传感的复合水凝胶材料的制备方法,包括将苯胺单体、氧化剂和盐酸预先埋在水凝胶内部,在0℃下进行水凝胶光聚合,使苯胺在低温下聚合得到复合水凝胶。本发明制备得到的复合水凝胶材料具有优异的机械性能、驱动性能和传感性能。



1. 一种光驱动集成压阻传感的 (PVA) PNIPAM/PANI 复合水凝胶材料的制备方法, 包括如下步骤:

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

(2) 配置水凝胶前驱液: 将交联剂、N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM)、光引发剂加入共溶剂中搅拌均匀得到澄清透明的溶液, 再在冰水浴中依次加入 ANI、HCl 溶液与 PVA 溶液, 待各组分完全溶解后加入经过预冷的 APS 溶液进行搅拌得到水凝胶前驱液;

(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的冰水浴中光照固化, 得到 (PVA) /PNIPAM 复合水凝胶;

(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/压阻传感的 (PVA) PNIPAM/PANI 复合水凝胶材料。

2. 根据权利要求1所述一种光驱动集成压阻传感的 (PVA) PNIPAM/PANI 复合水凝胶材料的制备方法, 其特征在于, 步骤 (1) 所述过硫酸铵溶液浓度为 $1.5 \sim 2.5 \text{ mol/L}$ 。

3. 根据权利要求1所述一种光驱动集成压阻传感的 (PVA) PNIPAM/PANI 复合水凝胶材料的制备方法, 其特征在于, 步骤 (2) 所述共溶剂为 DMSO 与水所形成二元共溶剂。

4. 根据权利要求3所述一种光驱动集成压阻传感的 (PVA) PNIPAM/PANI 复合水凝胶材料的制备方法, 其特征在于, 步骤 (2) 所述 DMSO 的体积分数为 $40 \sim 80\%$ 。

5. 根据权利要求1所述一种光驱动集成压阻传感的 (PVA) PNIPAM/PANI 复合水凝胶材料的制备方法, 其特征在于, 步骤 (2) 所述 PVA 溶液质量浓度为 $1 \sim 10\%$ 。

6. 根据权利要求1所述光驱动集成压阻传感的一种 (PVA) PNIPAM/PANI 复合水凝胶材料的制备方法, 其特征在于, 步骤 (2) 所述交联剂成分为 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (BIS), 质量分数为 $1 \sim 3\% \text{ wt}$ 、光引发剂为 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (1173), 体积分数为 $0.35 \sim 0.65\%$ 。

7. 根据权利要求1所述光驱动集成压阻传感的一种 (PVA) PNIPAM/PANI 复合水凝胶材料的制备方法, 其特征在于, 步骤 (3) 所述模具由两块玻片夹一块中间掏空的硅胶垫片构成。

8. 根据权利要求1所述光驱动集成压阻传感的一种 (PVA) PNIPAM/PANI 复合水凝胶材料的制备方法, 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 $6 \sim 8 \text{ min}$, 冰水浴温度保持在 $0 \sim 4^\circ \text{C}$ 。

9. 根据权利要求1所述一种光驱动集成压阻传感的 (PVA) PNIPAM/PANI 复合水凝胶材料的制备方法, 所述步骤 (5) 苯胺聚合过程保持温度在 $0 \sim 4^\circ \text{C}$ 。

10. 一种如权利要求1-9之一所述一种光驱动集成压阻传感的 (PVA) PNIPAM/PANI 复合水凝胶材料的制备方法制备得到的复合水凝胶材料。

一种光驱动集成压阻传感的(PVA)PNIPAM/PANI复合水凝胶材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于光驱动水凝胶制备领域,尤其涉及一种高效光驱动集成压阻传感的(PVA)PNIPAM/PANI复合水凝胶材料的制备及应用。

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,传统的软驱动器的驱动性能和过程只能通过摄像系统和图像处理技术来获得,这是复杂的,低效的,并且不适合在照明不足的情况下。将传感功能集成到软驱动器中,可以准确获取驱动器的变形程度,并根据实时反馈信号对驱动器进行自动控制。然而,为满足软驱动器在实际应用中所需要的机械性能和快速驱动性能,仍需对驱动传感复合水凝胶的材料成分与制备方法开展研究。

发明内容

[0004] 为解决上述技术问题,本发明提供一种光驱动集成压阻传感的(PVA)PNIPAM/PANI复合水凝胶材料的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0005] (1)配置过硫酸铵溶液(APS溶液):将过硫酸铵加入去离子水中搅拌至完全溶解,再加入去离子水将溶液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:将交联剂、N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)、光引发剂加入共溶剂中搅拌均匀得到澄清透明的溶液,再在冰水浴中依次加入ANI、HCl溶液与PVA溶液,待各组分完全溶解后加入经过预冷的APS溶液进行搅拌得到水凝胶前驱液;

[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的冰水浴中光照固化,得到(PVA)/PNIPAM复合水凝胶;

[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/压阻传感的(PVA)PNIPAM/PANI复合水凝胶材料。

[0010] 进一步地,步骤(1)所述过硫酸铵溶液浓度为 $1.5 \sim 2.5 \text{ mol/L}$ 。

[0011] 进一步地,步骤(2)所述共溶剂为DMSO与水所形成二元共溶剂。

[0012] 进一步地,步骤(2)所述DMSO的体积分数为 $40 \sim 80\%$ 。

[0013] 进一步地,步骤(2)所述PVA溶液质量浓度为 $1 \sim 10\%$ 。

[0014] 进一步地,步骤(2)所述交联剂成分为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS),质量分数为1~3%wt、光引发剂为2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(1173),体积分数为0.35~0.65%。

[0015] 进一步地,步骤(3)所述模具由两块玻片夹一块中间掏空的硅胶垫片构成。

[0016] 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,冰水浴温度保持在0~4℃。

[0017] 进一步地,所述步骤(5)苯胺聚合过程保持温度在0~4℃。

[0018] 本发明还提供了一种由上述方法制备得到的光驱动集成压阻传感的(PVA)PNIPAM/PANI复合水凝胶材料。

[0019] 本发明具有以下优点:

[0020] 1.利用共溶剂效应制备的PNIPAM水凝胶具有超快的水传输特性同时大大增强了力学性能,最大应力达到24.93kPa,杨氏模量为13.05kPa,在60℃的热水中能在35s左右收缩到原体积的39%。

[0021] 2.低温冻融抑制了苯胺的过度聚合,使苯胺沿着水凝胶网络结构形成均匀聚苯胺导电网络,为复合水凝胶提供了优异的传感性能,具有高灵敏度、稳定性、可重复性等。

[0022] 3.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。

[0023] 4.当水凝胶在光热驱动下进行弯曲时可以通过压阻传感层实时反馈不同弯曲角度、弯曲速率下的电阻变化,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

[0024] 图1为不同溶剂配比下的(PVA)PNIPAM复合水凝胶SEM图;

[0025] 图2为(PVA)₂PNIPAM水凝胶和(PVA)₂PNIPAM_x水凝胶的力学性能:(a)应力-应变曲线;(b)最大拉伸应力-应变;(c)杨氏模量。

[0026] 图3为PNIPAM_{0.6}水凝胶和的(PVA)YPNIPAM_{0.6}水凝胶的力学性能:(a)应力-应变曲线;(b)最大拉伸应力-应变;(c)杨氏模量。

[0027] 图4为(PVA)₂PNIPAM_{0.6}水凝胶和的(PVA)₂PNIPAM_{0.6}/PANI₂水凝胶的力学性能:(a)应力-应变曲线;(b)最大拉伸应力-应变;(c)杨氏模量。

[0028] 图5为(PVA)₂PNIPAM_{0.6}水凝胶和(PVA)₁PNIPAM_{0.6}/PANI₂水凝胶在60℃热水中面积变化。

[0029] 图6为空气中(PVA)₂PNIPAM_{0.6}/PANI_{0.2}水凝胶在近红光照射下负载提升。

[0030] 图7为近红外光照射下(PVA)₂PNIPAM_{0.6}/PANI_{0.2}水凝胶在水中发生不同角度的弯曲。

[0031] 图8为近红外光照射下(PVA)₂PNIPAM_{0.6}/PANI_{0.2}水凝胶在水中发生发生弯曲的全过程光学图。

[0032] 图9为(a)逐步加载-卸载过程中相对电阻变化规律;(b)水凝胶传感器的重复性。

[0033] 图10为(a)水凝胶传感器的电阻随弯曲角度的变化曲线;(b)水凝胶传感器随着手指弯曲而逐步加载-卸载;(c)不同弯曲角度下传感器的重复性。

[0034] 图11为(a)近红光下水凝胶在水中弯曲变形;(b)弯曲角度与实时自感知电阻变

化。

[0035] 图12为实际弯曲过程与传感器模拟过程：(a) 实际弯曲过程示意图；(b) 弯曲过程中的压阻输出。

[0036] 图13为将水凝胶组装在章鱼手臂并进行抓取物体：(a) 实际抓取过程示意图；(b) 抓取过程中的压阻输出。

具体实施方式

[0037] 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。

[0038] 实施例1

[0039] 基于共溶剂效应的 (PVA) PNIPAM 复合水凝胶的制备：

[0040] (1) 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NIPAM单体,然后在4℃的冰箱中保存待用。将2g聚乙烯醇 (PVA) 加入90mL去离子水中,在95℃水浴锅中加热搅拌5h直至完全溶解,得到澄清透明的2% PVA 溶液待用。

[0041] (2) 配置水凝胶前驱液：将一定量的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) 加入一定配比的二甲基亚砷 (DMSO) / 去离子水混合溶剂中搅拌均匀得到澄清透明的溶液,之后加入一定量的10% PVA溶液待搅拌均匀得到澄清透明的水凝胶前驱液,整个过程避光搅拌,具体配比见表1；

[0042] (3) 注模：模具由两块玻片夹一块中间掏空的硅胶垫片构成,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；

[0043] (4) 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5min,固化脱模后用去离子水反复多次冲洗以去除水凝胶表面的残余溶液,得到 (PVA) PNIPAM 复合水凝胶。

[0044] 表1不同溶剂配比的 (PVA) PNIPAM 复合水凝胶的成分配比

	复合水凝胶	NIPAM(g)	BIS(mg)	1173	10%PVA	DMSO	H ₂ O
				(μ L)	(mL)	(mL)	(mL)
[0045]	PNIPAM _{0.6}	1	20	25	0	3	2
	(PVA) ₂ PNIPAM	1	20	25	1	0	4
	(PVA) ₂ PNIPAM _{0.4}	1	20	25	1	2	2
	(PVA) ₂ PNIPAM _{0.5}	1	20	25	1	2.5	1.5
	(PVA) ₂ PNIPAM _{0.6}	1	20	25	1	3	1
	(PVA) ₂ PNIPAM _{0.7}	1	20	25	1	3.5	0.5
	(PVA) ₂ PNIPAM _{0.8}	1	20	25	1	4	0

[0046] 我们利用二甲基亚砜(DMSO)-水二元溶剂来代替传统水凝胶制备过程的单一水溶剂,对于PNIPAM来说,DMSO是比水更强的溶剂,因此在聚合过程中,DMSO会沿着聚合物主链竞争吸附位点,使PNIPAM的构相由延伸的线性链向塌陷的球状链转变,而化学交联则会固定这种结构,使其永久保存。我们通过共溶剂效应使水凝胶结构发生变化,同时增强水凝胶的驱动性能和力学性能。

[0047] 此外,通过精心选择溶剂组成,可以进一步调整孔隙结构,从而提高水凝胶驱动器的驱动性能和力学性能。由于单一的PNIPAM网络相对脆弱,在应力加载下容易发生不可逆的损伤,这将严重限制PNIPAM水凝胶在软驱动器中的实际应用,因此在反应体系中添加聚乙烯醇(PVA)作为强度增加成分,用以进一步提升PNIPAM水凝胶的力学性能。

[0048] 为了探究DMSO在溶剂中的比例对制备出的PNIPAM水凝胶微观结构的影响,我们制备了DMSO体积占总溶剂体积分数的0%、40%、50%、60%、70%、80%、100%的PNIPAM水凝胶,并将其定义为(PVA)₂PNIPAM_x(x分别为0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、1),同时对于不含PVA的水凝胶将其定义为PNIPAM_x。通过不断提高溶剂中DMSO的浓度,这种开放孔隙结构慢慢变回封闭孔隙结构,如图1所示。当DMSO在溶剂中占比过高形成主导地位,DMSO与水的竞争被打破,共溶剂效应减弱,PNIPAM分子链由球状重新转变为线圈。

[0049] 为了进一步研究DMSO-水混合溶剂对PNIPAM水凝胶力学性能的影响,控制PVA含量在2%,在相同实验条件下对纯水溶剂制备的(PVA)₂PNIPAM水凝胶和混合溶剂制备的(PVA)₂PNIPAM_x水凝胶进行应力应变测试。如图2所示,PNIPAM含水量高,力学性能较差,纯水溶剂制备的(PVA)₂PNIPAM水凝胶最大应力为6.21kPa,最大应变为82%。DMSO的加入,使得PNIPAM在聚合过程中形成相分离结构,这将导致制备出的水凝胶更加强韧。随着DMSO在溶剂中的占比提高,应力也逐渐增大,其中(PVA)₂PNIPAM_{0.6}的最大应力达到24.93kPa,是相同条件下纯水溶剂制备的(PVA)₂PNIPAM水凝胶的4倍。通过计算得到(PVA)₂PNIPAM水凝胶的杨氏模量为6.89kPa,而(PVA)₂PNIPAM_{0.6}的杨氏模量为13.05kPa,是前者的1.9倍(图2.(c))。当DMSO进一步增加,(PVA)₂PNIPAM_{0.8}的最大应力减小到13.14kPa,杨氏模量减小到6kPa。这是由于此时DMSO在溶剂中占据主导地位,DMSO与水的竞争减弱,使得PNIPAM在聚合

过程中的相分离大大减弱,水凝胶的开放孔隙结构慢慢开始恢复成封闭孔隙结构。

[0050] 实施例2

[0051] (PVA)_xPNIPAM_y复合水凝胶的制备:

[0052] (1) 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NIPAM单体,然后在4℃的冰箱中保存待用。分别将1g、2g、3g聚乙烯醇 (PVA) 加入90mL去离子水中,在95℃水浴锅中加热搅拌5h直至完全溶解,得到澄清透明的1%、2%、3% PVA溶液待用。

[0053] (2) 配置水凝胶前驱液:将一定量的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)/去离子水混合溶剂中 (DMSO体积分数为60%) 搅拌均匀得到澄清透明的溶液,之后加入一定量的PVA溶液待搅拌均匀得到澄清透明的水凝胶前驱液,整个过程避光搅拌,具体配比见表2;

[0054] (3) 注模:模具由两块玻片夹一块中间掏空的硅胶垫片构成,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;

[0055] (4) 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5min,固化脱模后用去离子水反复多次冲洗以去除水凝胶表面的残余溶液,得到 (PVA)PNIPAM复合水凝胶。

[0056] 表2不同PVA含量的 (PVA)PNIPAM复合水凝胶的成分配比

Sample	NIPAM (g)	BIS (mg)	1173 (μL)	10%PVA (mL)	DMSO (mL)	H ₂ O (mL)
PNIPAM _{0.6}	1	20	25	0	3	2
[0057] (PVA) ₁ PNIPAM _{0.6}	1	20	25	0.5	3	1.5
(PVA) ₂ PNIPAM _{0.6}	1	20	25	1	3	1
(PVA) ₃ PNIPAM _{0.6}	1	20	25	1.5	3	0.5

[0058] 由于PVA富含的大量羟基会与PNIPAM的酰胺基产生更强的氢键作用,因此引入PVA会改善 (PVA) PNIPAM水凝胶的力学性能。控制DMSO在溶剂中的比例为60%,制备了不同PVA含量的 (PVA)PNIPAM_{0.6}水凝胶并将其定义为 (PVA)_yPNIPAM_{0.6} ($y=1,2,3$ 对应PVA浓度为1%、2%、3%)。对纯PNIPAM水凝胶和不同PVA含量的 (PVA)_yPNIPAM_{0.6}水凝胶进行力学性能测试。如图3所示,由混合溶剂制备的PNIPAM水凝胶最大应力为18.18kPa,最大应变为249.17%,杨氏模量为8.17kPa。通过加入PVA, (PVA) PNIPAM水凝胶的杨氏模量出现先下降后上升的现象且均大于纯PNIPAM水凝胶。(PVA)₂PNIPAM水凝胶的杨氏模量虽然降低,但是最大应力与最大应变均有提升,这表明水凝胶的韧性增加,能承受更大的应力与形变,且较低的杨氏模量对驱动有利。后续高PVA含量的水凝胶杨氏模量大幅提升,这可能是因为PVA结晶的形成显著提高了水凝胶的强度,导致最大应力增加,应变大幅减少。

[0059] 实施例3

[0060] 光驱动/压阻传感 (PVA)PNIPAM/PANI水凝胶材料的力学性能与驱动性能测试。

[0061] (1) 高效光驱动集成压阻传感的 (PVA)PNIPAM/PANI复合水凝胶材料制备步骤:

[0062] 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。

[0063] b) 配置水凝胶前驱液: 将20mg、40mg、60mg、80mg 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。

[0064] 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, 厚度为1.5mm; 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;

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] (2) 水凝胶力学性能测试: 引入PANI后, 我们进一步研究了不同交联密度对基于共溶剂效应制备的 (PVA) PNIPAM/PANI复合水凝胶的力学性能的影响。保持PVA含量在2%、DMSO占溶液体积为60%, 然后改变BIS用量并将其定义为 $(\text{PVA})_2\text{PNIPAM}_{0.6}/\text{PANI}_z$ (其中 $z=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 对应20mg、40mg、60mg、80mg)。对 $(\text{PVA})_2\text{PNIPAM}_{0.6}/\text{PANI}_z$ 复合水凝胶进行拉伸应力应变测试并与 $(\text{PVA})_2\text{PNIPAM}_{0.6}$ 对比。如图4所示, $(\text{PVA})_2\text{PNIPAM}_{0.6}/\text{PANI}_{0.2}$ 的最大拉伸应力为20.53kPa, 相对应变为220%, 杨氏模量为16kPa, 对比 $(\text{PVA})_2\text{PNIPAM}_{0.6}$ 水凝胶可以发现, 引入PANI后水凝胶的机械强度得到增强。这可能是由于原位聚合形成了均匀的聚苯胺网络结构, 双网络结构使水凝胶机械强度提高。对于不同BIS含量的复合水凝胶, 具有可调的强度和韧性。为了检验 $(\text{PVA})_2\text{PNIPAM}_{0.6}/\text{PANI}_z$ 复合水凝胶的致动能力, 我们分析了水凝胶在60°C热水中的面积变化率。如图5所示, 引入PANI后水凝胶在30s内可以达到42%的面积收缩。

[0068] (3) 水凝胶驱动性能测试: 为了表征聚苯胺复合水凝胶的驱动性能, 用近红外光 (808nm) 照射 $(\text{PVA})_2\text{PNIPAM}_{0.6}$ 和 $(\text{PVA})_2\text{PNIPAM}_{0.6}/\text{PANI}_{0.2}$ 水凝胶 (15mm×15mm×2mm), 在水凝胶条上悬挂重量高达其干聚合物重量100倍的物体时, 水凝胶条仍然能发生有效的收缩并提起物体, 如图6所示。图7图8展示了复合水凝胶完整的光驱动过程, 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。

[0069] 实施例4

[0070] 光驱动/压阻传感 (PVA) PNIPAM/PANI水凝胶材料的压阻传感性能测试。

[0071] (1) 高效光驱动集成压阻传感的 (PVA) PNIPAM/PANI复合水凝胶材料制备步骤:

[0072] 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。

[0073] 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)、25 μ L 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 138 μ L 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。

[0074] 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 \times 25mm) 夹一块中间掏空面积为 40mm \times 10mm 的硅胶垫片构成, 厚度为 1.5mm; 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;

[0075] 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。

[0076] e) 聚合: 随后将模具置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 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。

[0077] (2) 传感器的拉伸应变检测

[0078] 我们使水凝胶传感器分别拉伸到应变 20%、40%、60%、80%、100% 并保持一定时间, 随后以相同的应变回复和保持。如图 9(a) 所示, 当水凝胶被拉伸到一定应变时, 相对电阻 ($\Delta R/R_0$) 变化随着应变的增大而相应增大; 当应变保持不变时, $\Delta R/R_0$ 保持恒定值; 当应变逐渐恢复时, $\Delta R/R_0$ 开始减小; 这些现象表明水凝胶传感器在拉伸应变下具有良好的电稳定性。

[0079] 为了测试水凝胶传感器的重复性, 通过编程控制力学试验机对水凝胶进行加载-卸载循环拉伸测试。我们使水凝胶传感器分别在 20%、40%、60% 的拉伸应变下进行多次重复测试, 水凝胶传感器的相对电阻变化如图 9(b) 所示, 水凝胶传感器在不同应变下的 10 次重复加载-卸载循环拉伸过程中依然保持稳定的输出信号, 这表明其良好的重复性。

[0080] (3) 传感器的弯曲检测

[0081] 我们将水凝胶传感器贴在手指上, 随后控制手指弯曲到不同角度, 使水凝胶传感器完成 0 \sim 90 $^{\circ}$ 的弯曲。如图 10(a) 所示, 在水凝胶弯曲的过程中, 电阻在不断增大。在弯曲角度小于 60 $^{\circ}$ 时, 传感器的灵敏因子 $GF=0.414$, 弯曲角度在 60 \sim 90 $^{\circ}$ 时, $GF=0.833$ 。由于水凝胶两端被固定在手指上, 因此在弯曲过程中水凝胶随着手指的弯曲被不断拉伸, 这导致了导电网络的破坏, 使电阻增大。图 10(b) 显示了对不连续的手指弯曲和释放动作的响应。当手指逐步弯曲至 30 $^{\circ}$ 、60 $^{\circ}$ 、90 $^{\circ}$ 时, $\Delta R/R_0$ 不断增加, 当弯曲被释放后, 可以观察到对称的电阻逐步减小的信号, 这是因为随着弯曲的回复, 水凝胶内部导电网络随之恢复。进一步的, 我们分别在 30 $^{\circ}$ 、60 $^{\circ}$ 、90 $^{\circ}$ 下进行了多次重复弯曲实验, 如图 10(c) 所示, 水凝胶传感器在弯曲检测中展示了良好的重复性。

[0082] 整体而言, 通过引入 PANI, (PVA) PNIPAM/PANI 复合水凝胶具有了压阻传感能力, 可以通过实时的电信号反馈来识别各种运动。因此, 进一步对其在水下光驱动过程进行了自感知实时监测实验。结果如图 11 所示, 将水凝胶一端固定在水下, 另一端悬浮在水中, 当打开近红外光后, 水凝胶在水下快速弯曲 (图 11(a))。与此同时, 可以观察到电阻随之水凝胶的弯曲发生了实时的对称变化 (图 11(b))。

[0083] 实施例 5

[0084] 高效光驱动集成压阻传感的 (PVA) PNIPAM/PANI 复合水凝胶的应用

[0085] 在弯曲应变检测过程中, 使用压阻传感模式, 图 12(a) 展示了样品的复杂弯曲应变

过程,图12(b)展示了复杂弯曲过程中的压阻信号变化。

[0086] 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。当近红外光照射章鱼手臂时,水凝胶开始弯曲,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,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13为光驱抓取过程情况与的实时压阻信号。

[0087] 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。

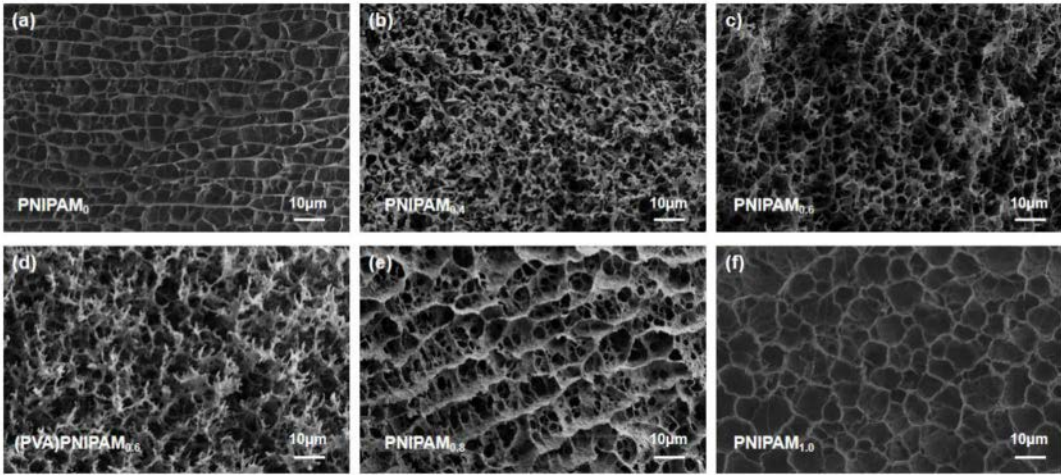


图1

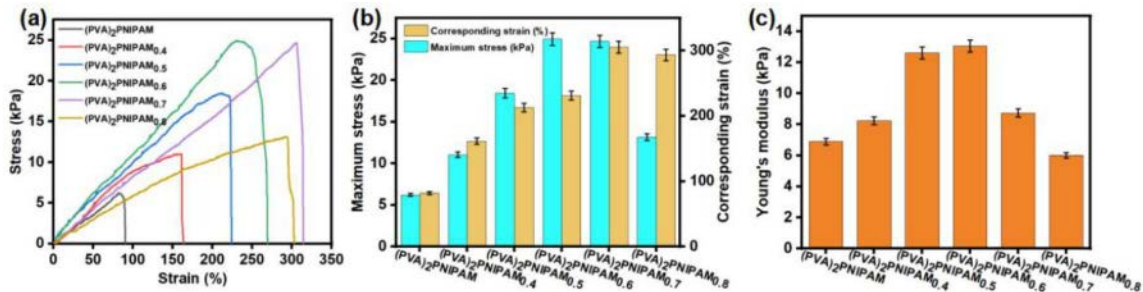


图2

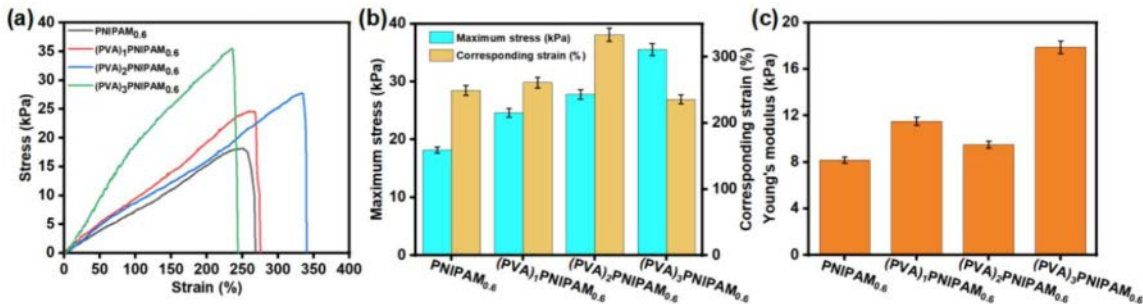


图3

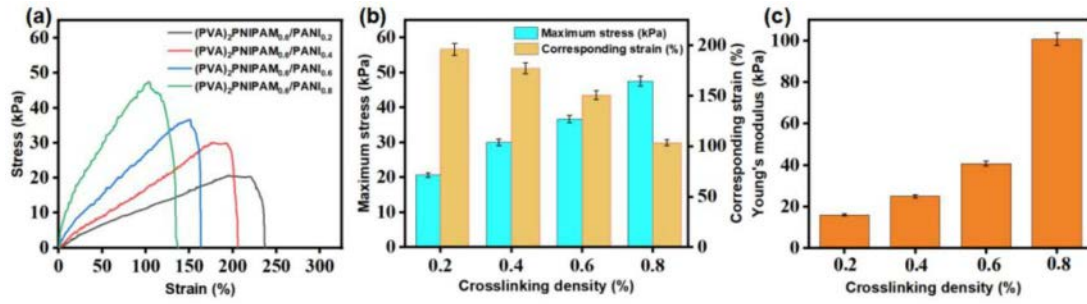


图4

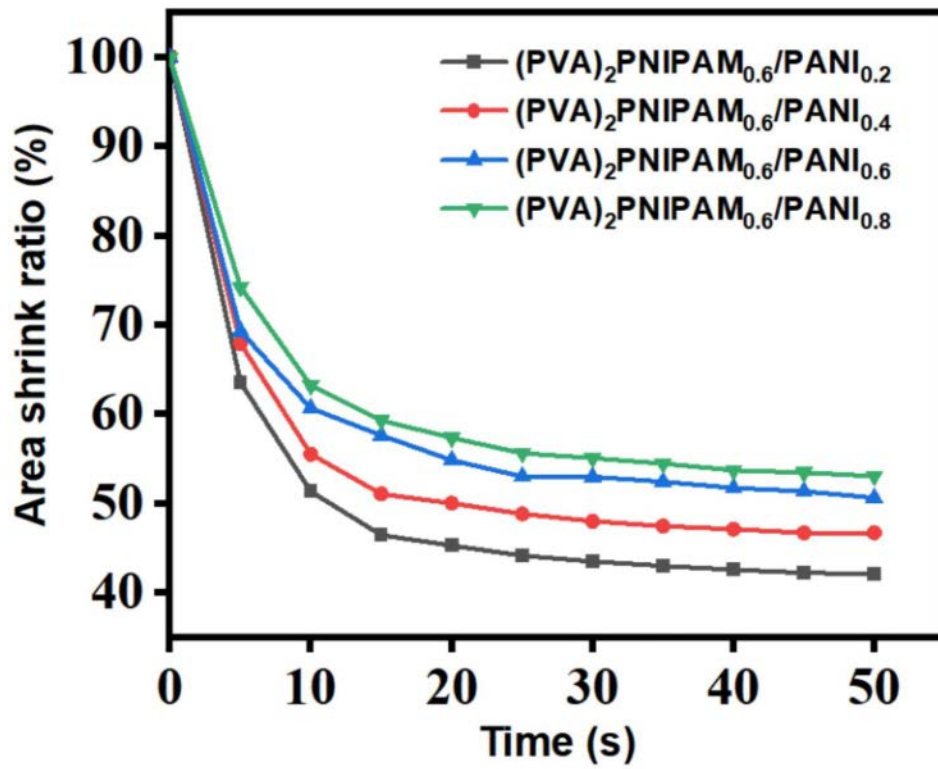


图5

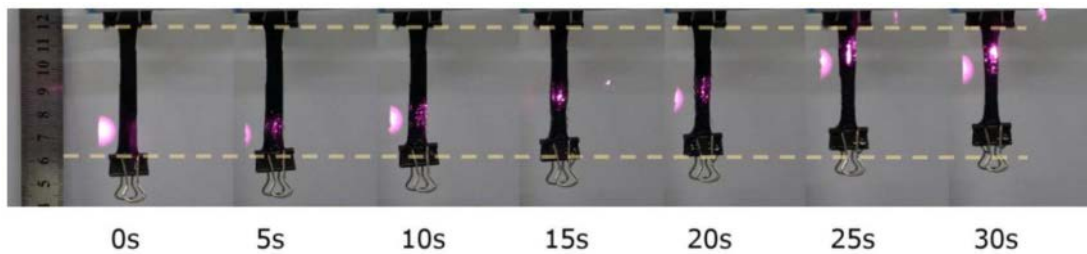


图6

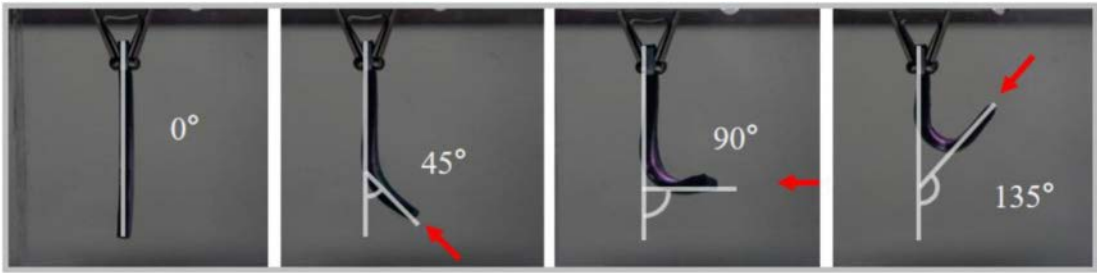


图7



图8

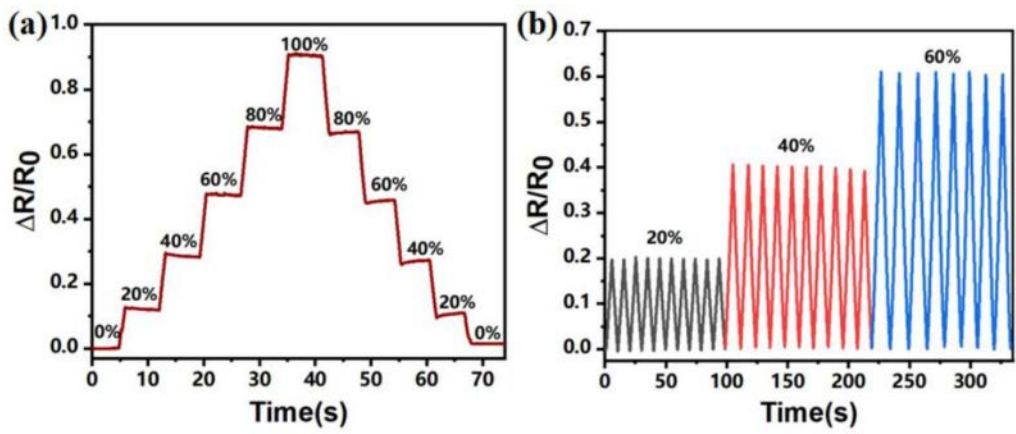


图9

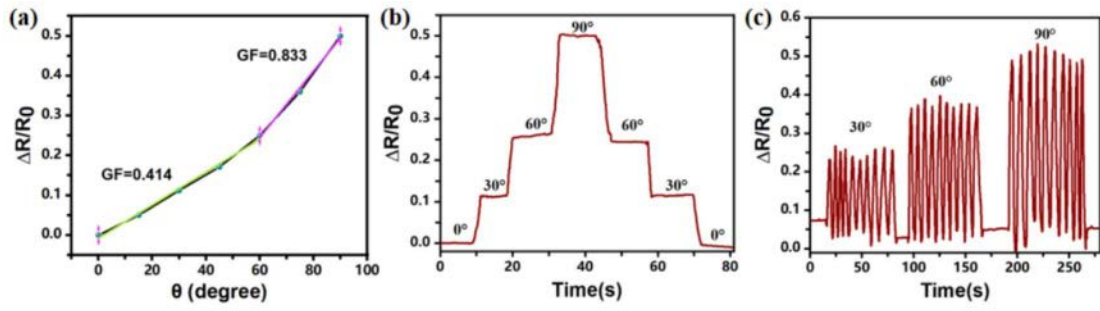


图10

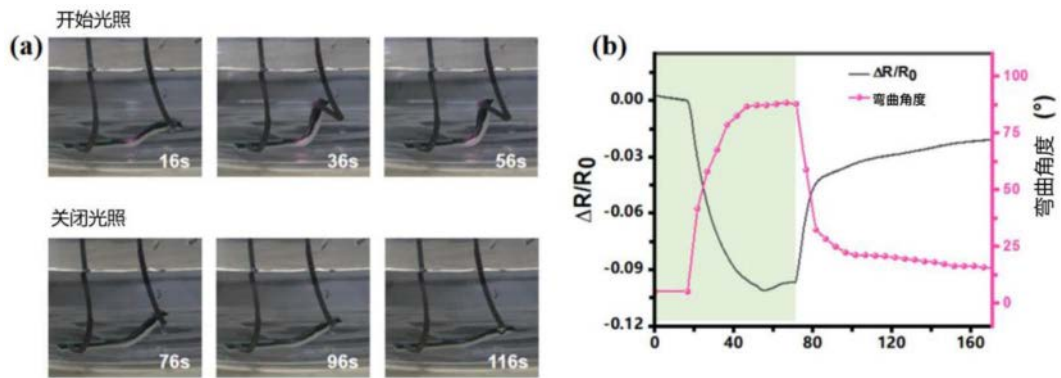


图11

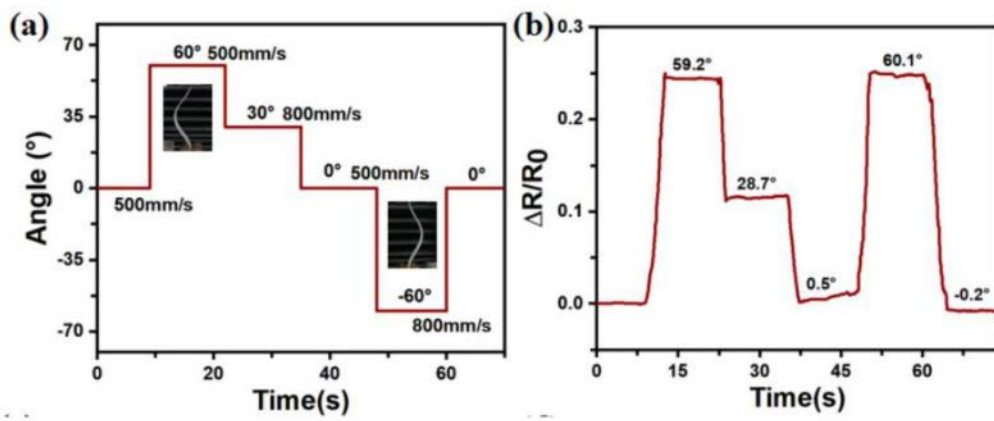


图12

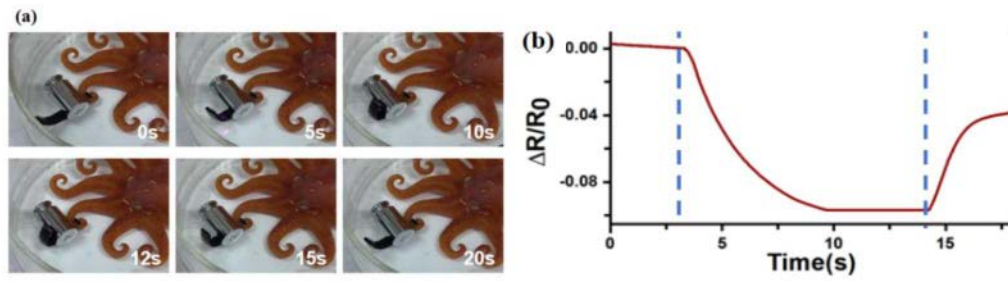


图13