



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110105617 B

(45) 授权公告日 2022. 05. 06

(21) 申请号 201910490087.8

(22) 申请日 2019.06.06

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110105617 A

(43) 申请公布日 2019.08.09

(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 吴化平 邢赞
汪星

(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 9/28 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

C08L 33/26 (2006.01)

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 222/38 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 109349782 A, 2019.02.19

CN 109354091 A, 2019.02.19

KR 20180067991 A, 2018.06.21

审查员 孙潘莉

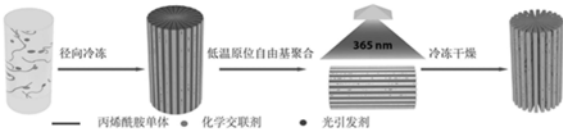
权利要求书1页 说明书11页 附图7页

(54) 发明名称

一种聚丙烯酰胺气凝胶、制备方法及其应用

(57) 摘要

一种聚丙烯酰胺气凝胶、制备方法及其应用,包括以下步骤:配置丙烯酰胺前驱液;注入具有径向温度梯度的径向冷冻装置内形成冰晶,通过控制冰晶成核和生长以及溶质挤出而获得径向排布的冷冻样;低温紫外辐射交联,在未交联的孔壁处完全原位自由基聚合反应;冷冻干燥以及预处理过程,得到径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶。本发明的方法原料易得,操作简单,效率高,重复性好,是一种可规模化制备聚丙烯酰胺气凝胶的方法,同时通过精心设计的径向冷冻装置以控制冰晶的生长方法并以其为模板,从而得到特殊的微观结构,且通过低温紫外辐射交联的方法来固定这种特殊结构。



1. 一种聚丙烯酰胺气凝胶的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酰胺前驱液;其中,所述制备原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述聚合反应单体为丙烯酰胺,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酰胺,所述光引发剂为偶氮二异丁腈盐酸盐,所述分散介质为水;

步骤(2)、将所述步骤(1)中得到的前驱液注入具有径向温度梯度的径向冷冻装置进行径向冷冻形成冰晶,冰晶沿温度梯度方向生长,且冰晶生长过程会将溶液中的溶质挤出得到未交联的溶质孔壁,待所述前驱液完全冰冻后,得到径向冰晶结构的冷冻样,并将冷冻样脱模并置于低温环境;所述冷冻装置为通过铜管垂直浸入低温乙醇浴,其中,所述低温乙醇浴温度在0℃至-120℃范围内可控;

步骤(3)、将所述步骤(2)中得到的冷冻样进行低温紫外辐射交联,待冷冻样交联完全后,将径向结构保留下来;所述低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,其中,紫外灯紫外波长为365nm,循环交替的方式进行紫外光照,所述紫外灯紫外光照时间为6小时以确保交联完全;

步骤(4)、将所述步骤(3)中交联完全的冷冻样进行冷冻干燥,从而获得未处理的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,所述未处理的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶再通过预溶胀和再次冷冻干燥的预处理方法降低吸湿溶胀,从而得到径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,即得到所述聚丙烯酰胺气凝胶;至少将两根径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶缝合成一根径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶。

2. 一种聚丙烯酰胺气凝胶的应用,其特征在于:采用权利要求1步骤(4)所述的至少将两根径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶缝合成一根径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,其中,将所述聚丙烯酰胺气凝胶的具有毫米级别的径向发散通道的一端浸没在水中,以利用所述聚丙烯酰胺气凝胶实现长程定向运输水。

3. 根据权利要求2所述的一种聚丙烯酰胺气凝胶的应用,其特征在于:将多根具有径向分级多孔结构的所述聚丙烯酰胺气凝胶缝合成一根更长的聚丙烯酰胺气凝胶,从而能够远程的定向运输水。

4. 根据权利要求3所述的一种聚丙烯酰胺气凝胶的应用,其特征在于:所述聚丙烯酰胺气凝胶缝合的方法包括:无缝缝合的方法,具体为通过相同的前驱液在所述聚丙烯酰胺气凝胶的接口处冷冻结合,并进行低温辐射交联,然后冷冻干燥;

以及

有缝缝合的方法,具体为通过热熔胶在所述聚丙烯酰胺气凝胶的接口处结合,并进行低温辐射交联,然后冷冻干燥预处理。

一种聚丙烯酰胺气凝胶、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于功能材料及流体控制技术领域,尤其涉及一种聚丙烯酰胺气凝胶、制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 如今随着社会的进步、经济的发展,水资源短缺和水污染问题越发突出,淡水资源稀缺正逐渐被视作一种全球系统性危机。与此同时,地球的储水量是很丰富的,但人类真正能够利用的淡水资源约占地球总水量的0.26%,全球淡水资源不仅短缺而且地区分布极不平衡。此外,工业革命以来,世界上对能源的消费需求不断增多,尤其近些年,石油价格持续攀升,全球能源消费呈现递增趋势,能源问题被越来越多的国家所关注。因此,寻求无能耗的运输水方式是目前亟待解决的最突出的难题。

[0003] 自然界中,一些动植物具有非凡的运输水特性,这得益于它们在微尺度和纳米尺度上独特的表面结构,其驱动力主要来源于表面的能量梯度、拉普拉斯压力梯度、毛细作用力等,如具有周期性纺锤节结构的蜘蛛丝、仙人掌刺上的梯度沟槽结构、沙漠甲虫微纳结构的背部、猪笼草的翼状口缘区、瓶子草绒毛表面的具有特殊高低棱微纳结构等等。然而,自然界中这些自发、定向运输液体的例子很多都是靠其精妙的微观形貌实现的,通常仅能用于微小液体的定向运输,且受限于加工制备技术和成本的限制,很难实现宏观的运输水应用。

[0004] 目前所存在的无能耗的液体运输体系多数基于少数材料体系,如海绵、滤纸等,液体运输速度较慢,上升高度有限;生产生活中应用广泛的水泵等,具有效率高、运输量大等优点,但又需要额外的能量消耗。

[0005] 因此,研发一种制备方法简单、高效快速、可大规模生产、无能耗、自发反重力运输的长程定向运输水材料具有非常重要的意义。

发明内容

[0006] 针对现有技术存在的问题,本发明提供一种聚丙烯酰胺气凝胶、制备方法及其应用。

[0007] 本发明的目的一方面是通过以下技术方案实现的:

[0008] 一种聚丙烯酰胺气凝胶的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酰胺前驱液;其中,所述制备原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述聚合反应单体为丙烯酰胺,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酰胺,所述光引发剂为偶氮二异丁腈盐酸盐;

[0010] 步骤(2)、将所述步骤(1)中得到的前驱液注入具有径向温度梯度的径向冷冻装置进行径向冷冻形成冰晶,冰晶沿温度梯度方向生长,且冰晶生长过程会将溶液中的溶质挤出得到未交联的溶质孔壁,待所述前驱液完全冰冻后,得到径向冰晶结构的冷冻样,并将冷

冻样脱模并置于低温环境；

[0011] 步骤(3)、将所述步骤(2)中得到的冷冻样进行低温紫外辐射交联,待冷冻样交联完全后,将径向结构保留下来；

[0012] 步骤(4)、将所述步骤(3)中交联完全的冷冻样进行冷冻干燥,从而获得未处理的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,所述未处理的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶再通过预溶胀和再次冷冻干燥的预处理方法降低吸湿溶胀,从而得到径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,即得到所述聚丙烯酰胺气凝胶。

[0013] 进一步地,所述步骤(1)中的分散介质为水。

[0014] 进一步地,所述步骤(2)中的冷冻装置为通过铜管垂直浸入低温乙醇浴,其中,所述低温乙醇浴温度在0℃至-120℃范围内可控。

[0015] 进一步地,所述步骤(3)中的低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,其中,紫外灯紫外波长为365nm,循环交替的方式进行紫外光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样。

[0016] 进一步地,所述紫外灯紫外光照时间为6小时以确保交联完全。

[0017] 进一步地,将至少两根步骤(4)得到的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶缝合成一根径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶。

[0018] 本发明的目的又一方面是通过以下技术方案实现的：

[0019] 一种聚丙烯酰胺气凝胶,所述聚丙烯酰胺气凝胶具有毫米级别的径向发散通道、微米级别的褶皱和孔壁处形成的微孔以及纳米级别的分子网络的分级多孔结构,其中,所述毫米级别的径向发散通道的分级多孔结构、所述微米级别的褶皱和孔壁处形成的微孔的分级多孔结构以及纳米级别的分子网络的分级多孔结构组成了毛细通道。

[0020] 本发明的目的又一方面是通过以下技术方案实现的：

[0021] 一种聚丙烯酰胺气凝胶的应用,采用上述所述的一种聚丙烯酰胺气凝胶,其中,将所述聚丙烯酰胺气凝胶的具有毫米级别的径向发散通道的一端浸没在水中,以利用所述聚丙烯酰胺气凝胶实现长程定向运输水。

[0022] 在一个实施方式中,将多根具有径向分级多孔结构的所述聚丙烯酰胺气凝胶缝合成一根更长的聚丙烯酰胺气凝胶,从而能够远程的定向运输水。

[0023] 在一个实施方式中,所述聚丙烯酰胺气凝胶缝合的方法包括:无缝缝合的方法,具体为通过相同的前驱液在所述聚丙烯酰胺气凝胶的接口处冷冻结合,并进行低温辐射交联,然后冷冻干燥;以及有缝缝合的方法,具体为通过热熔胶在所述聚丙烯酰胺气凝胶的接口处结合,并进行低温辐射交联,然后冷冻干燥预处理。

[0024] 本发明的有益效果：

[0025] 该聚丙烯酰胺气凝胶具有易制备、绿色环保,易于大规模制备等优点,其中,聚丙烯酰胺气凝胶的分级多孔结构为水的长程定向运输提供了异常丰富的毛细管,从而能够很好的反重力运输水。

附图说明

[0026] 图1为本发明-90℃条件下径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的前驱液径向冷冻过程的实物图。

- [0027] 图2为本发明聚丙烯酰胺气凝胶的制备流程示意图。
- [0028] 图3为本发明径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的扫描电镜图。
- [0029] 图4为本发明中其他类型的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的扫描电镜图。
- [0030] 图5为本发明径向分级多孔聚丙烯酰胺气凝胶的运输水性能图。
- [0031] 图6为本发明径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的上升高度-速率-时间的定量关系图。
- [0032] 图7为本发明中其他类型的聚丙烯酰胺气凝胶的运输水性能图。
- [0033] 图8为本发明中其他类型的聚丙烯酰胺气凝胶的上升高度-速率-时间的定量关系图。
- [0034] 图9为径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶预处理前后吸湿溶胀现象的光学照片。
- [0035] 图10为-90℃条件下径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶在不同倾斜角度下的运输水性能图。
- [0036] 图11为-90℃条件下径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶在15/30/45/60°的倾斜角度的上升高度-时间的定量关系图。
- [0037] 图12为-90℃条件下径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶在15/30/45/60°的倾斜角度的速率-时间的定量关系图。
- [0038] 图13为无缝缝合的超长径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的运输水性能图。
- [0039] 图14为无缝缝合的超长径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶相应的上升高度-速率-时间的定量关系图。
- [0040] 图15为有缝缝合的超长PAAm-radial-90℃气凝胶的运输水性能图。
- [0041] 图16为有缝缝合的超长气凝胶相应的上升高度-速率-时间的定量关系图。

具体实施方式

[0042] 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。

[0043] 实施例1

[0044] 一种在-90℃条件下的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的制备方法

[0045] 步骤(1)、在分散介质中加入原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酰胺前驱液;其中,所述分散介质为水,所述原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述聚合反应单体为丙烯酰胺,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酰胺,所述光引发剂为偶氮二异丁腈盐酸盐,具体地,配制浓度为100mg/ml的丙烯酰胺溶液(AAm/H₂O)、浓度为9.72mg/ml的亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、浓度为12.5mg/ml的偶氮二异丁腈盐酸盐(V-50)加入水溶剂内,在避光条件下搅拌1h得到透明前驱液;

[0046] 步骤(2)、创造一个具有径向温度梯度的径向冷冻装置,冷冻装置包括铜管、塑料泡沫以及低温乙醇浴,将一铜管(长15cm,内径0.8cm,外径1cm)一端用塑料泡沫堵塞(隔热

作用),垂直浸入-90℃的乙醇浴中,从而塑料泡沫固定,这样就得到铜管低温(铜导热快,温度与低温乙醇浴相同)、铜管内高温(空气导热慢,温度与环境温度相同)的四周向中间温度逐渐升高的温度梯度。取步骤(1)中的前驱液8ml注入-90℃的径向冷冻装置内径向冷冻形成冰晶,冰晶在铜管内壁成核,并沿温度梯度方向(四周向中心)生长,且冰晶生长过程会将溶液中的溶质挤出得到未交联的溶质孔壁,待冰晶长至铜管圆心处,溶液完全冻住,从而获得径向冰晶结构的冷冻样,小心脱模并转移至低温冷阱中,其中低温冷阱温度为-90℃;

[0047] 步骤(3)、将上述冷冻样进行低温紫外辐射交,待冷冻样交联完全后,将径向结构保留下来,其中,低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,具体地,将上述冷冻样置于低温环境下通过紫外波长为365nm的紫外灯(250W)下进行光照,光照距约15cm,采用开20min、关20min的方法循环交替光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样,总光照时间为6小时以确保完全交联,从而得到交联完全的冷冻样;此外,采用低温辐射交联的方法,可以让冷冻样中的单体、化学交联剂、光引发剂充分反应,从而得到聚丙烯酰胺的高分子网络;

[0048] 步骤(4)、将上述交联完全的冷冻样置于冷冻干燥机进行冷冻干燥,具体地,所述冷冻干燥温度为-90℃,真空度小于1Pa,干燥时间大于48h,从而得到未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶。将未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶进行预处理方法以降低吸湿溶胀,具体地,将未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶通过水中浸泡预溶胀、再次冷冻干燥的方法进行预处理,从而得到-90℃冷冻条件下的径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶。如图1所示,该方法通过创造一个四周温度低、中间温度高的径向温度梯度,诱导冰晶沿温度梯度方向径向生长,从而获得径向结构。如图2所示,径向冷冻过程的冰晶生长将单体、交联剂和光引发剂挤出得到多孔褶皱孔壁,然后低温辐射交联促进孔壁内的单体、交联剂和光引发剂发生原位自由基聚合反应,聚合完全后,冷冻干燥除去冰晶从而留下径向多孔结构。如图3(a)所示,-90℃条件下制备的径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶具有多个层次的微结构:毫米级别的径向发散通道、微米级别的褶皱和孔壁处形成的微孔、纳米级别的分子网络,这些微结构组成了异常丰富的毛细通道,水在毛细通道提供的毛细力作用下,实现了优异的反重力的长程定向运输水目的。进一步地,-90℃条件下制备的径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的长程定向运输水性能如图5(a)和6(d)所示,前1s内上升高度为0.72cm,前1min内上升高度为4.42cm,第9min的上升高度达到了11.37cm。

[0049] 实施例2

[0050] 一种在-60℃条件下的径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的制备方法

[0051] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酸胺前驱液;其中,所述分散介质为水,所述原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述聚合反应单体为丙烯酸胺,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酸胺,所述光引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐,具体地,配制浓度为100mg/ml的丙烯酸胺溶液(AAm/H₂O)、浓度为9.72mg/ml的亚甲基双丙烯酸胺(MBAA)、浓度为12.5mg/ml的偶氮二异丁脒盐酸盐(V-50)加入水溶剂内,在避光条件下搅拌1h得到透明前驱液;

[0052] 步骤(2)、创造一个具有径向温度梯度的径向冷冻装置,冷冻装置包括铜管、塑料泡沫以及低温乙醇浴,将一铜管(长15cm,内径0.8cm,外径1cm)一端用塑料泡沫堵塞(隔热作用),垂直浸入-60℃的乙醇浴中,预冷30分钟以确保铜管温度与低温乙醇浴温度一样,从而塑料泡沫固定,这样就得到铜管低温(铜导热快,温度与低温乙醇浴相同)、铜管内高温

(空气导热慢,温度与环境温度相同)的四周向中间温度逐渐升高的温度梯度。取步骤(1)中的前驱液8ml注入-60℃的径向冷冻装置内径向冷冻形成冰晶,冰晶在铜管内壁成核,并沿温度梯度方向(四周向中心)生长,且冰晶生长过程会将溶液中的溶质挤出得到未交联的溶质孔壁,待冰晶长至铜管圆心处,溶液完全冻住,从而获得径向冰晶结构的冷冻样,小心脱模并转移至低温冷阱中,其中低温冷阱温度为-90℃;

[0053] 步骤(3)、将上述冷冻样进行低温紫外辐射交,待冷冻样交联完全后,将径向结构保留下来,其中,低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,具体地,将上述冷冻样置于低温环境并通过紫外波长为365nm的紫外灯下进行光照,光照距约15cm,采用开20min、关20min的方法循环交替光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样,总光照时间为6小时以确保完全交联,从而得到交联完全的冷冻样;此外,采用低温辐射交联的方法,可以让冷冻样中的单体、化学交联剂、光引发剂充分反应,从而得到聚丙烯酰胺的高分子网络;

[0054] 步骤(4)、将上述交联完全的冷冻样置于冷冻干燥机进行冷冻干燥,所述冷冻干燥温度为-90℃,真空度小于1Pa,干燥时间大于48h,从而得到未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶。将未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶进行预处理方法以降低吸湿溶胀,具体地,将未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶通过水中浸泡预溶胀、再次冷冻干燥的方法进行预处理,从而得到-60℃条件下的径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶。如图3(b)所示,-60℃条件下制备的径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶具有多个层次的微结构,这些微结构组成了异常丰富的毛细通道,水在毛细通道提供的毛细力作用下,实现了反重力的长程定向运输水目的,但径向孔夹角相对较大,故运输水性能有所下降。进一步地,-60℃条件下制备的径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的长程定向运输水性能如图5(b)和6(e)所示,前1s内上升高度为1.08cm,前1min内上升高度为4.31cm,9min内上升高度达到了10.49cm。

[0055] 实施例3

[0056] 一种在-30℃条件下的径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的制备方法

[0057] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酸前驱液;其中,所述分散介质为水,所述原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述聚合反应单体为丙烯酸,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酸,所述光引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐,具体地,配制浓度为100mg/ml的丙烯酸溶液(AAm/H₂O)、浓度为9.72mg/ml的亚甲基双丙烯酸(MBAA)、浓度为12.5mg/ml的偶氮二异丁脒盐酸盐(V-50)加入水溶剂内,在避光条件下搅拌1h得到透明前驱液;

[0058] 步骤(2)、创建一个具有径向温度梯度的径向冷冻装置,冷冻装置包括铜管、塑料泡沫以及低温乙醇浴,将一铜管(长15cm,内径0.8cm,外径1cm)一端用塑料泡沫堵塞(隔热作用),垂直浸入-60℃的乙醇浴中,从而塑料泡沫固定,这样就得到铜管低温(铜导热快,温度与低温乙醇浴相同)、铜管内高温(空气导热慢,温度与环境温度相同)的四周向中间温度逐渐升高的温度梯度。取步骤(1)中前驱液8ml注入-30℃的径向冷冻装置内径向冷冻形成冰晶,冰晶在铜管内壁成核,并沿温度梯度方向(四周向中心)生长,且冰晶生长过程会将溶液中的溶质挤出得到未交联的溶质孔壁,待冰晶长至铜管圆心处,溶液完全冻住,从而获得径向冰晶结构的冷冻样,小心脱模并转移至低温冷阱中,其中低温冷阱温度为-90℃;

[0059] 步骤(3)、将上述冷冻样进行低温紫外辐射交,待冷冻样交联完全后,将径向结构

保留下来,其中,低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,具体地,将上述冷冻样置于低温环境并通过紫外波长为365nm的紫外灯下进行光照,光照距约15cm,采用开20min、关20min的方法循环交替光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样,总光照时间为6小时以确保完全交联,从而得到交联完全的冷冻样;此外,采用低温辐射交联的方法,可以让冷冻样中的单体、化学交联剂、光引发剂充分反应,从而得到聚丙烯酰胺的高分子网络;

[0060] 步骤(4)、将上述交联完全的冷冻样置于冷冻干燥机进行冷冻干燥,具体地,所述冷冻干燥温度为-90℃,真空度小于1Pa,干燥时间大于48h,从而得到未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶。将未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶进行预处理方法以降低吸湿溶胀,具体地,将未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶通过水中浸泡预溶胀、再次冷冻干燥的方法进行预处理,得到-30℃条件下的径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶。如图3(c)所示,-30℃条件下制备的径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶具有多个层次的微结构,这些微结构组成了异常丰富的毛细通道,水在毛细通道提供的毛细力作用下,实现了反重力的长程定向运输水目的,但径向孔夹角相对较大,故运输水性能有了较大下降。进一步地,-30℃条件下制备的径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的长程定向运输水性能如图5(c)和6(f)所示,前1s内上升高度为0.82cm,前1min内上升高度为3.60cm,9min内上升高度达到了9.38cm。

[0061] 实施例4

[0062] 一种超长的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的制备方法

[0063] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酰胺前驱液;其中,所述分散介质为水溶剂,所述原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述聚合反应单体为丙烯酰胺,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酰胺,所述光引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐,具体地,配制浓度为100mg/ml的丙烯酰胺溶液(AAm/H₂O)、浓度为9.72mg/ml的亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、浓度为12.5mg/ml的偶氮二异丁脒盐酸盐(V-50)加入水溶剂内,在避光条件下搅拌1h得到透明前驱液;

[0064] 步骤(2)、创造一个具有径向温度梯度的径向冷冻装置,冷冻装置包括铜管、塑料泡沫以及低温乙醇浴,将一铜管(长15cm,内径0.8cm,外径1cm)一端用塑料泡沫堵塞(隔热作用),垂直浸入-90℃乙醇浴中,预冷30分钟以确保铜管温度与低温乙醇浴温度一样,从而塑料泡沫固定,这样就得到铜管低温(铜导热快,温度与低温乙醇浴相同)、铜管内高温(空气导热慢,温度与环境温度相同)的四周向中间温度逐渐升高的温度梯度。取步骤(1)中前驱液8ml注入-90℃的径向冷冻装置内径向冷冻形成冰晶,冰晶在铜管内壁成核,并沿温度梯度方向(四周向中心)生长,且冰晶生长过程会将溶液中的溶质挤出得到未交联的溶质孔壁,待冰晶长至圆心处,溶液完全冻住,从而获得径向冰晶结构的冷冻样,小心脱模并转移至低温冷阱中,其中低温冷阱温度为-90℃;

[0065] 步骤(3)、将上述冷冻样进行低温紫外辐射交,待冷冻样交联完全后,将径向结构保留下来,其中,低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,具体地,将上述冷冻样置于低温环境并通过紫外波长为365nm的紫外灯下进行光照,光照距约15cm,采用开20min、关20min的方法循环交替光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样,光照时间为6小时以确保完全交联,从而得到交联完全的冷冻样;此外,采用低温辐射交联的方法,可以让冷冻样中的单体、化学交联剂、光引发剂充分反应,从而得到聚丙烯酰胺的高分子网络;

[0066] 步骤(4)、将上述交联完全的冷冻样置于冷冻干燥机进行冷冻干燥,具体地,所述冷冻干燥温度为 -90°C ,真空度小于 1Pa ,干燥时间大于 48h ,从而得到未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶。将上述未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶进行预处理以降低吸湿溶胀,具体地,未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶通过水中浸泡预溶胀、再次冷冻干燥的方法进行预处理,得到 -90°C 冷冻条件下的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶;

[0067] 步骤(5)、将多根上述 -90°C 条件下制备的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶缝合成一根超长的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,从而超长的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶能够远程的定向运输水,此外,超长的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶具体有两种缝合的方式。

[0068] 方法一

[0069] 采用无缝缝合的方法,即通过相同的前驱液在接口处冷冻结合,因前驱液充满接口,没有空隙,故称为无缝缝合,并进行低温辐射交联,光照距约 15cm ,采用开 20min 、关 20min 的方法循环交替光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样,光照时间为 6h 以确保完全交联;然后冷冻干燥,即得到无缝缝合的超长气凝胶。如图13和图14所示,前 1min 的上升高度为 6.08cm ,在 190min 达到了最大距离 28.5cm 。

[0070] 方法二

[0071] 采用有缝缝合的方法,即通过热熔胶在接口处结合,因材料两端或多或少的存在凹凸起伏,存在空隙,故称为有缝缝合,并进行低温辐射交联,光照距约 15cm ,采用开 20min 、关 20min 的方法循环交替光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样,光照时间为 6h 以确保完全交联;然后冷冻干燥预处理,即得到有缝缝合的超长气凝胶。如图15和图16所示,前 1min 的上升高度为 3.01cm ,在 770min 达到了最大距离 32.86cm 。

[0072] 实施例5

[0073] 一种聚丙烯酰胺气凝胶

[0074] 如图3所示,所述聚丙烯酰胺气凝胶具有毫米级别的径向发散通道、微米级别的褶皱和孔壁处形成的微孔以及纳米级别的分子网络的分级多孔结构,其中,所述毫米级别的径向发散通道的分级多孔结构、所述微米级别的褶皱和孔壁处形成的微孔的分级多孔结构以及纳米级别的分子网络的分级多孔结构组成了毛细通道,从而在使用聚丙烯酰胺气凝胶进行长程定向运输水时,可利用该聚丙烯酰胺气凝胶内异常丰富的毛细通道为水的传输提供动力。

[0075] 实施例6

[0076] 一种 -90°C 条件下径向分级多孔的聚丙烯酰胺气凝胶的制备方法及其多角度运输水

[0077] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酰胺前驱液;其中,所述分散介质为水,所述原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述聚合反应单体为丙烯酰胺,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酰胺,所述光引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐,具体地,配制浓度为 100mg/ml 的丙烯酰胺溶液(AAm/ H_2O)、浓度为 9.72mg/ml 的亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、浓度为 12.5mg/ml 的偶氮二异丁脒盐酸盐(V-50)加入水溶剂内,在避光条件下搅拌 1h 得到透明前驱液;

[0078] 步骤(2)、创建一个具有径向温度梯度的径向冷冻装置,冷冻装置包括铜管、塑料泡沫以及低温乙醇浴,将一铜管(长15cm,内径0.8cm,外径1cm)一端用塑料泡沫堵塞(隔热作用),垂直浸入-90℃的乙醇浴中预冷30分钟以确保铜管温度与低温乙醇浴温度一样,从而塑料泡沫固定,这样就得到铜管低温(铜导热快,温度与低温乙醇浴相同)、铜管内高温(空气导热慢,温度与环境温度相同)的四周向中间温度逐渐升高的温度梯度。取步骤(1)中的前驱液8ml注入-90℃的径向冷冻装置内径向冷冻形成冰晶,冰晶在铜管内壁成核,并沿温度梯度方向(四周向中心)生长,且冰晶生长过程会将溶液中的溶质挤出得到未交联的溶质孔壁,待冰晶长至铜管圆心处,溶液完全冻住,从而获得径向冰晶结构的冷冻样,小心脱模并转移至低温冷阱中,其中低温冷阱温度为-90℃;

[0079] 步骤(3)、将上述冷冻样进行低温紫外辐射交,待冷冻样交联完全后,将径向结构保留下来,其中,低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,具体地,将上述冷冻样置于低温环境下通过紫外波长为365nm的紫外灯(250W)下进行光照,光照距约15cm,采用开20min、关20min的方法循环交替光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样,总光照时间为6小时以确保完全交联,从而得到交联完全的冷冻样;此外,采用低温辐射交联的方法,可以让冷冻样中的单体、化学交联剂、光引发剂充分反应,从而得到聚丙烯酰胺的高分子网络;

[0080] 步骤(4)、将上述交联完全的冷冻样置于冷冻干燥机进行冷冻干燥,具体地,所述冷冻干燥温度为-90℃,真空度小于1Pa,干燥时间大于48h,从而得到未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶。将未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶进行预处理方法以降低吸湿溶胀,具体地,将未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶通过水中浸泡预溶胀、再次冷冻干燥的方法进行预处理,从而得到-90℃冷冻条件下的径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶;

[0081] 步骤(5)将-90℃条件下制备的径向分级多孔的聚丙烯酰胺气凝胶,置于按不同倾斜角度(15°/30°/45°/60°)放置钢尺上,进行运输水性能测试。如图11和图12所示,可以看到所有角度都可以实现比较快的长程定向运输水,且角度越小,水上升过程中克服的重力就越小,故上升速率就越大。

[0082] 对比实施例1

[0083] 一种在-90℃条件下随机分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的制备方法

[0084] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酰胺前驱液;其中,所述分散介质为水,所述原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述聚合反应单体为丙烯酰胺,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酰胺,所述光引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐,具体地,配制浓度为100mg/ml的丙烯酰胺溶液(AAm/H₂O)、浓度为9.72mg/ml的亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、浓度为12.5mg/ml的偶氮二异丁脒盐酸盐(V-50)加入水溶剂内,在避光条件下搅拌1h得到透明前驱液;

[0085] 步骤(2)、创建一个具有无序温度梯度的无序冷冻装置,将一透明塑料管长15cm,内径0.8cm,外径1cm)一端用塑料泡沫堵塞(隔热作用),置于-90℃冷阱环境下。取步骤(1)中前驱液8ml注入-90℃的无序冷冻装置内径向冷冻形成冰晶,冰晶在塑料管内壁成核,并沿任意方向自由随机生长,且冰晶生长过程会将溶液中的溶质挤出得到未交联的溶质孔壁,待前驱液完全冻住,从而获得无序冰晶结构的冷冻样,小心脱模并转移至低温冷阱(-90℃)中;

[0086] 步骤(3)、将上述冷冻样进行低温紫外辐射交,待冷冻样交联完全后,将径向结构保留下来,其中,低温紫外辐射交联包括紫外灯(250w)光照和低温环境,具体地,将上述冷冻样置于低温环境并通过紫外波长为365nm的紫外灯下进行光照,光照距约15cm,采用开20min、关20min的方法循环交替光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样,总光照时间为6小时以确保完全交联,从而得到交联完全的冷冻样;此外,采用低温辐射交联的方法,可以让冷冻样中的单体、化学交联剂、光引发剂充分反应,从而得到聚丙烯酰胺的高分子网络;

[0087] 步骤(4)、将上述交联完全的冷冻样置于冷冻干燥机进行冷冻干燥,具体地,所述冷冻干燥温度为-90℃,真空度小于1Pa,干燥时间大于48h,从而得到未处理的无序多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶。将未处理的无序多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶进行预处理方法以降低吸湿溶胀,具体地,将未处理的无序多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶通过水中浸泡预溶胀、再次冷冻干燥的方法进行预处理,得到-90℃条件下的随机分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶。如图4(a)所示,-90℃条件下制备的随机分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶具有多个层次的微结构,毫米级别的随机孔、微米级别的褶皱和孔壁处形成的微孔、纳米级别的分子网络,这些微结构组成了异常丰富的毛细通道,水在毛细通道提供的毛细力作用下,实现了反重力的长程定向运输水目的,但缺乏径向孔的存在,故运输水性能有了较大下降。进一步地,-90℃条件下制备的随机分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的长程定向运输水性能如图7(a)和8(a)所示,前1s内上升高度为0.80cm,前1min内上升高度为3.03cm,9min内上升高度达到了7.91cm,直到25min才达到了12.10cm,相对于径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,-90℃条件下制备的随机分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶运输水性能有所下降。

[0088] 对比实施例2

[0089] 一种在-90℃条件下径向非分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的制备方法

[0090] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酰胺前驱液;其中,所述分散介质为水,所述原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述聚合反应单体为丙烯酰胺,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酰胺,所述光引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐,具体地,配制浓度为100mg/ml的丙烯酰胺溶液(AAm/H₂O)、浓度为9.72mg/ml的亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、浓度为12.5mg/ml的偶氮二异丁脒盐酸盐(V-50)加入水溶剂内,在避光条件下搅拌1h得到透明前驱液;

[0091] 步骤(2)、取步骤(1)中前驱液8ml注入透明塑料管模具(长15cm,内径0.8cm,外径1cm)中,置于365nm紫外灯(250w)下光照5min,光照距约15cm,进行原位自由基聚合反应,待其完全交联,即先得到聚丙烯酰胺水凝胶;

[0092] 步骤(3)、将上述水凝胶转移至-90℃的径向冷冻装置内(铜管),进行径向冷冻并形成冰晶,冰晶在铜管内壁成核,并沿温度梯度生长,但因固体水凝胶相较于水溶液,粘度呈几何倍数上升,故冰晶生长受到的阻力也呈几何倍数上升,依靠冰晶挤出溶胀形成的孔壁也呈现光滑和较厚状态,且越靠近中心,冰晶生长所需的空间越小,故冰晶呈现四周大中间小的生长状态,待溶液完全冻住,从而获得四周大中间小冰晶结构的冷冻样;

[0093] 步骤(4)、将上述冷冻样置于冷冻干燥机冷冻干燥,具体地,所述冷冻干燥温度为-90℃,真空度小于1Pa,干燥时间大于48h,从而得到-90℃条件下径向非分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,因该气凝胶遇水回复到水凝胶状态,故不进行溶胀预处理。如图4(b)所示,-90℃条件下制备径向非分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶具有四周大孔中间小孔的

径向多孔结构,孔壁光滑且较厚,缺乏足够的毛细通道,且遇水回复到水凝胶状态,水的运输形式也由毛细上升转变为扩散,故不能实现水的反重力运输。进一步地,-90℃条件下制备的径向非分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的长程定向运输水性能如图7(b)和8(b)所示,前1min内上升高度为0.81cm,前10min内上升高度为1.01cm,直到50min也仅为1.58cm,相对于径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,-90℃条件下制备的径向非分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶运输水性能有所下降,进一步地,相对于-90℃条件下制备的随机分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,-90℃条件下制备的随机分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶运输水性能没-90℃条件下制备的随机分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶好。

[0094] 对比实施例3

[0095] 一种在-90℃条件下的径向多孔结构的聚N-异丙基丙烯酰胺气凝胶的制备方法

[0096] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酰胺前驱液;其中,所述分散介质为水,所述原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述聚合反应单体为丙烯酰胺,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酰胺,所述光引发剂为偶氮二异丁腈盐酸盐,具体地,配制浓度为100mg/ml的丙烯酰胺溶液(AAm/H₂O)、浓度为9.72mg/ml的亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、浓度为12.5mg/ml的偶氮二异丁腈盐酸盐(V-50)加入水溶剂内,在避光条件下搅拌1h得到透明前驱液;

[0097] 步骤(2)、创造一个具有径向温度梯度的径向冷冻装置,冷冻装置包括铜管、塑料泡沫以及低温乙醇浴,将一铜管(长15cm,内径0.8cm,外径1cm)一端用塑料泡沫堵塞(隔热作用),垂直浸入-90℃乙醇浴中,预冷30分钟以确保铜管温度与低温乙醇浴温度一样,从而塑料泡沫固定,这样就得到铜管低温(铜导热快,温度与低温乙醇浴相同)、铜管内高温(空气导热慢,温度与环境温度相同)的四周向中间温度逐渐升高的温度梯度。取步骤(1)中前驱液8ml注入-90℃的径向冷冻装置内径向冷冻形成冰晶,冰晶在铜管内壁成核,并沿温度梯度方向(四周向中心)生长,且冰晶生长过程会将溶液中的溶质挤出得到未交联的溶质孔壁,待冰晶长至圆心处,溶液完全冻住,从而获得径向冰晶结构的冷冻样,小心脱模并转移至低温冷阱中,其中低温冷阱温度为-90℃;

[0098] 步骤(3)、将上述冷冻样进行低温紫外辐射交,待冷冻样交联完全后,将径向结构保留下来,其中,低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,具体地,将上述冷冻样置于低温环境并通过紫外波长为365nm的紫外灯(250w)下进行光照,光照距约15cm,采用开20min、关20min的方法循环交替光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样,总光照时间为6小时以确保完全交联,从而得到交联完全的冷冻样;此外,采用低温辐射交联的方法,可以让冷冻样中的单体、化学交联剂、光引发剂充分反应,从而得到聚N-异丙基丙烯酰胺的高分子网络;

[0099] 步骤(4)、将上述交联完全的冷冻样置于冷冻干燥机进行冷冻干燥,具体地,所述冷冻干燥温度为-90℃,真空度小于1Pa,干燥时间大于48h,从而得到未处理的径向多孔结构聚N-异丙基丙烯酰胺气凝胶。将上述未处理的径向多孔结构聚N-异丙基丙烯酰胺气凝胶进行预处理以降低吸湿溶胀,具体地,将未处理的径向多孔结构聚N-异丙基丙烯酰胺气凝胶通过水中浸泡预溶胀、再次冷冻干燥的方法进行预处理,得到-90℃冷冻条件下的径向多孔结构的聚N-异丙基丙烯酰胺气凝胶。如图4(C)所示,-90℃冷冻条件下制备的径向多孔结构的聚N-异丙基丙烯酰胺气凝胶具有多个层次的微结构:毫米级别的径向发散通道、微米

级别孔壁处的褶皱、纳米级别的分子网络,这些微结构组成了相对丰富的毛细通道,水在毛细通道提供的毛细力作用下,实现了较差的反重力的长程定向运输水目的。进一步地,-90℃冷冻条件下制备径向多孔结构的聚N-异丙基丙烯酰胺气凝胶的长程定向运输水性能如图7(c)和8(c)所示,前1min内上升高度为1.00cm,前1h内上升高度为5.35cm,直到4h才达到了9.35cm。相对于径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,-90℃冷冻条件下制备径向多孔结构的聚N-异丙基丙烯酰胺气凝胶运输水性能有所下降,进一步地,相对于-90℃条件下制备的随机分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝,-90℃冷冻条件下制备径向多孔结构的聚N-异丙基丙烯酰胺气凝胶运输水性能没-90℃条件下径向非分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶好。

[0100] 对比实施例4

[0101] 一种在-90℃条件下无预处理的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的制备方法

[0102] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酰胺前驱液;其中,所述分散介质为水,所述原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述聚合反应单体为丙烯酰胺,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酰胺,所述光引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐,具体地,配制浓度为100mg/ml的丙烯酰胺溶液(AAm/H₂O)、浓度为9.72mg/ml的亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、浓度为12.5mg/ml的偶氮二异丁脒盐酸盐(V-50)加入水溶剂内,在避光条件下搅拌1h得到透明前驱液;

[0103] 步骤(2)、创造一个具有径向温度梯度的径向冷冻装置,冷冻装置包括铜管、塑料泡沫以及低温乙醇浴,将一铜管(长15cm,内径0.8cm,外径1cm)一端用塑料泡沫堵塞(隔热作用),垂直浸入-90℃乙醇浴中预冷30分钟以确保铜管温度与低温乙醇浴温度一样,从而塑料泡沫固定,这样就得到铜管低温、铜管内高温的四周向中间温度逐渐升高的温度梯度。取步骤(1)中前驱液8ml注入-90℃的径向冷冻装置内径向冷冻形成冰晶,冰晶在铜管内壁成核,并沿温度梯度方向(四周向中心)生长,且冰晶生长过程会将溶液中的溶质挤出得到未交联的溶质孔壁,待冰晶长至圆心处,溶液完全冻住,从而获得径向冰晶结构的冷冻样,小心脱模并转移至低温冷阱中,其中低温冷阱温度为-90℃;

[0104] 步骤(3)、将上述冷冻样进行低温紫外辐射交,待冷冻样交联完全后,将径向结构保留下来,其中,低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,具体地,将上述冷冻样置于低温环境并通过紫外波长为365nm的紫外灯(250w)下进行光照,光照距约15cm,采用开20min、关20min的方法循环交替光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样,总光照时间为6小时以确保完全交联,从而得到交联完全的冷冻样;此外,采用低温辐射交联的方法,可以让冷冻样中的单体、化学交联剂、光引发剂充分反应,从而得到聚丙烯酰胺的高分子网络;

[0105] 步骤(4)、将上述交联完全的冷冻样置于冷冻干燥机进行冷冻干燥,具体地,所述冷冻干燥温度为-90℃,真空度小于1Pa,干燥时间大于48h,从而得-90℃条件下无预处理的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶。如图9所示,-90℃条件下无预处理的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶存在较大的吸湿溶胀(约20%),经预处理后的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶存在可以忽略的吸湿溶胀(小于5%)。

[0106] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

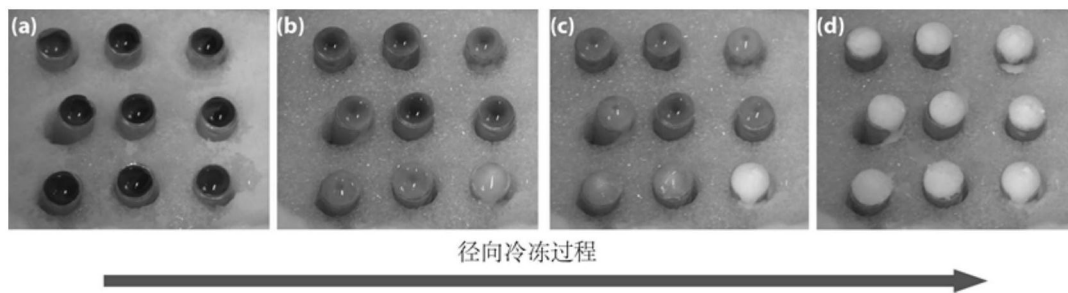


图1

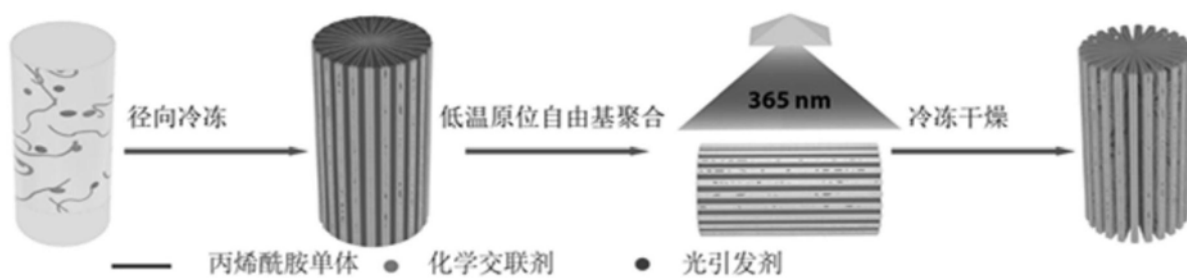


图2

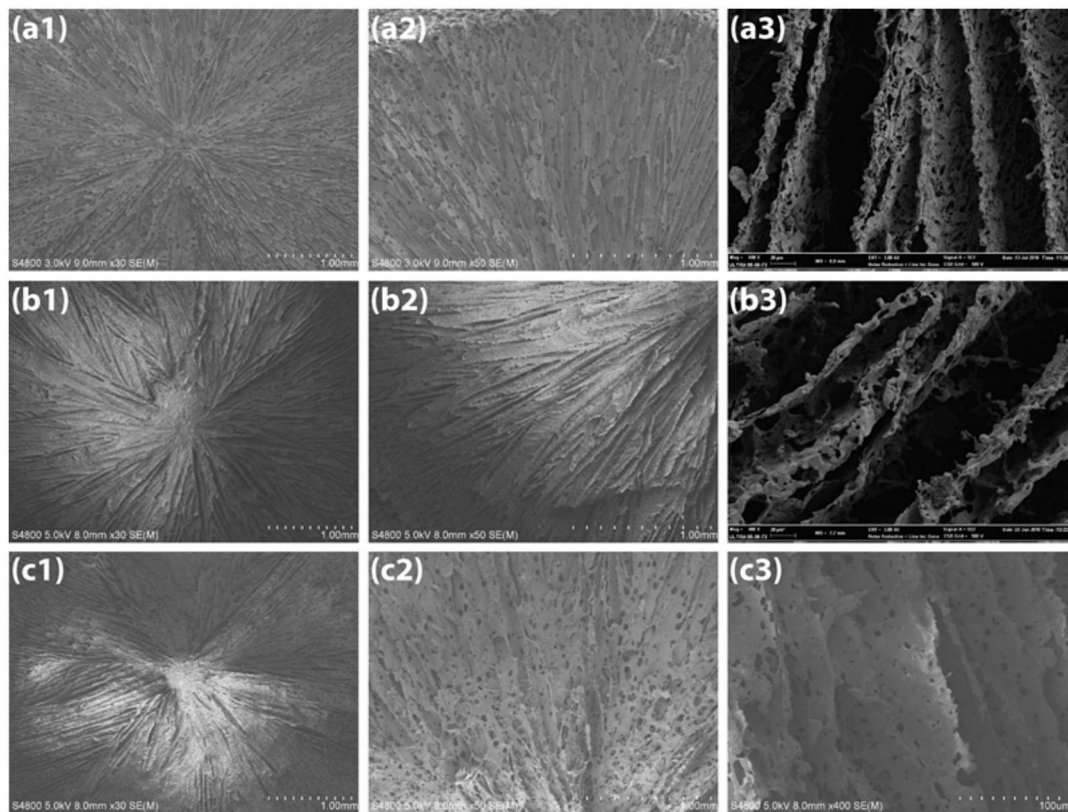


图3

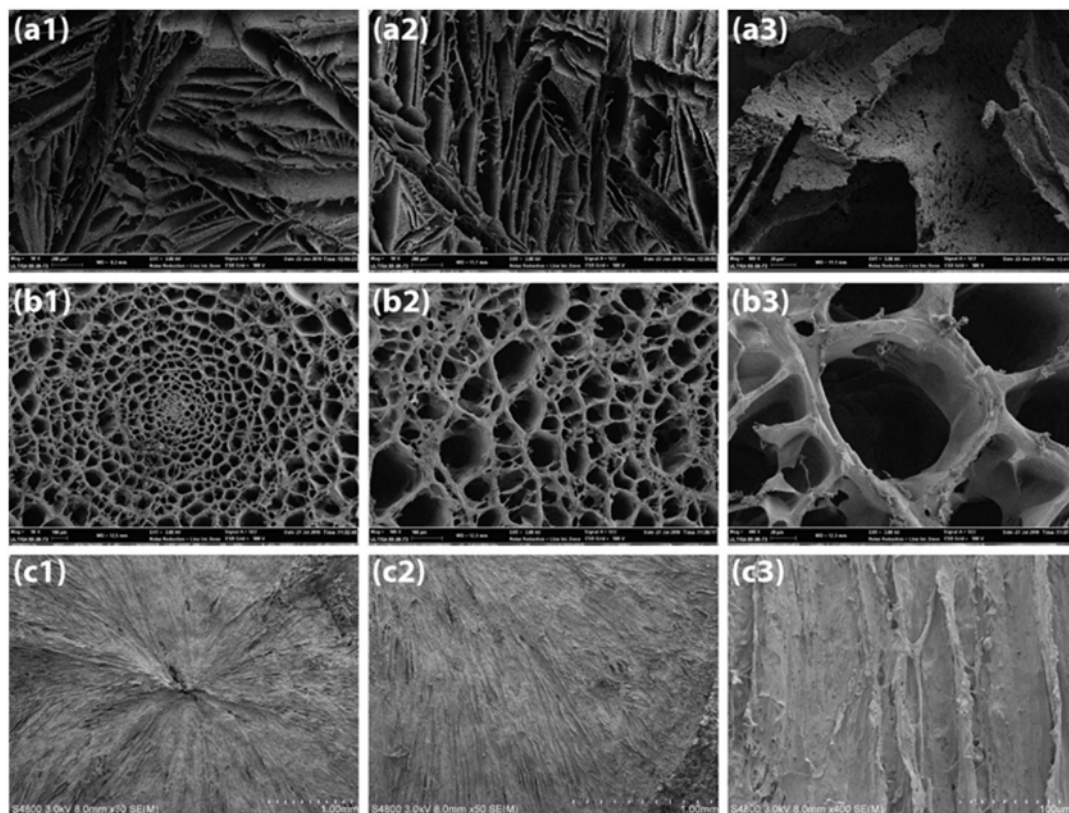


图4

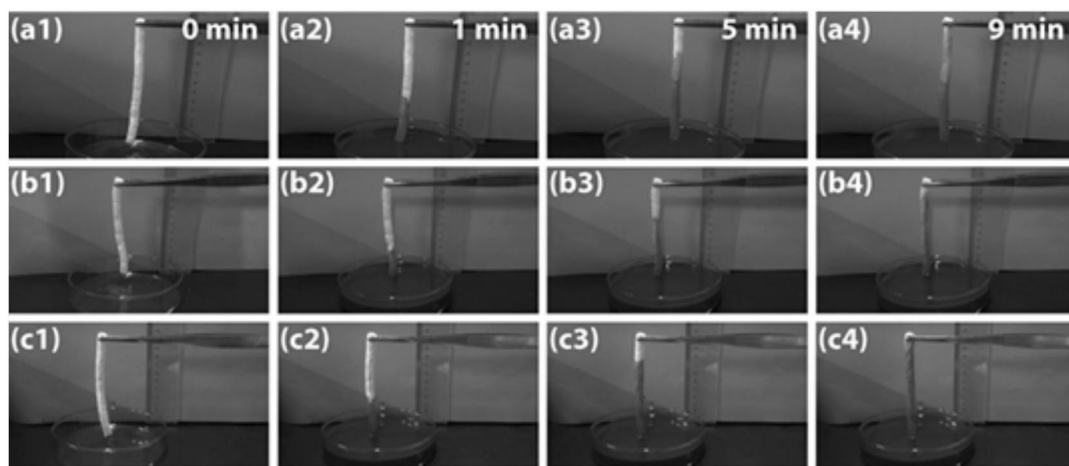


图5

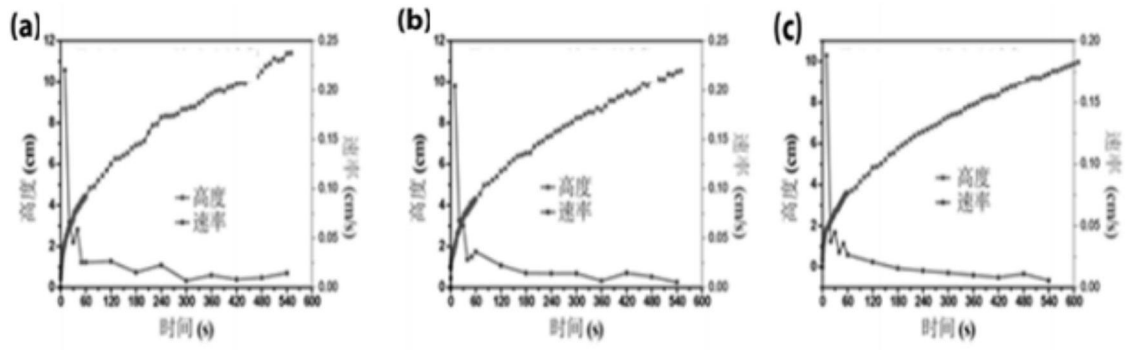


图6

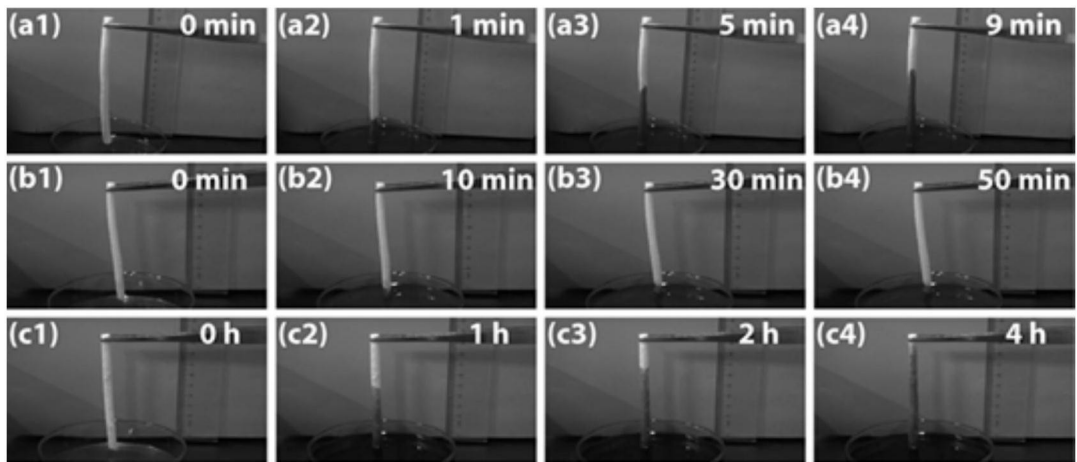


图7

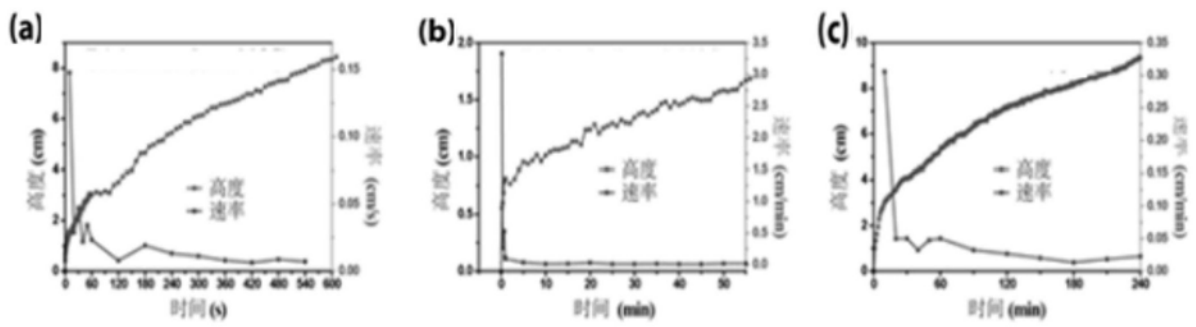


图8

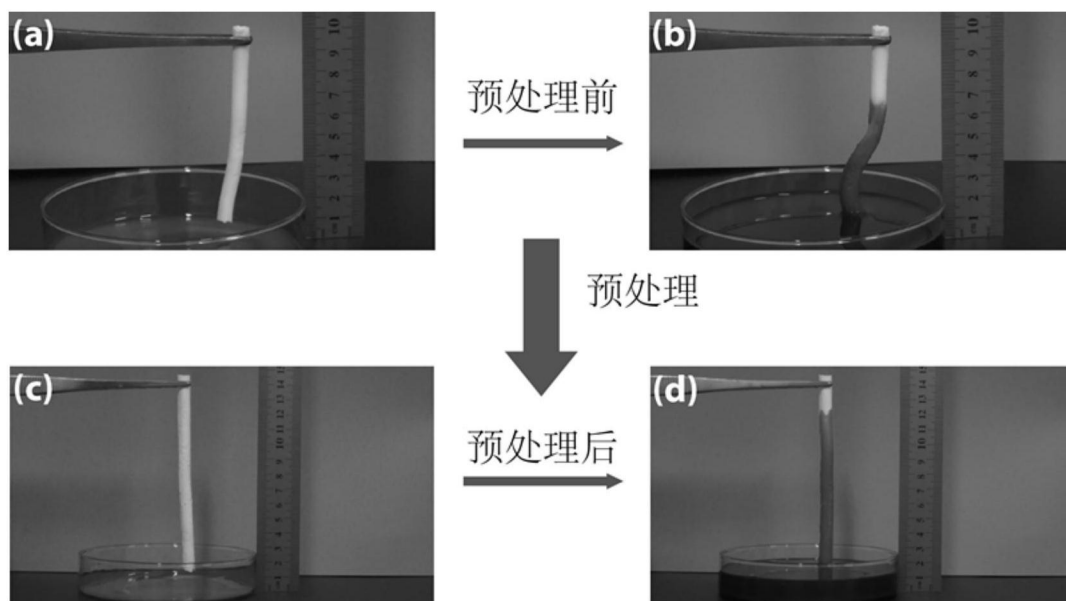


图9

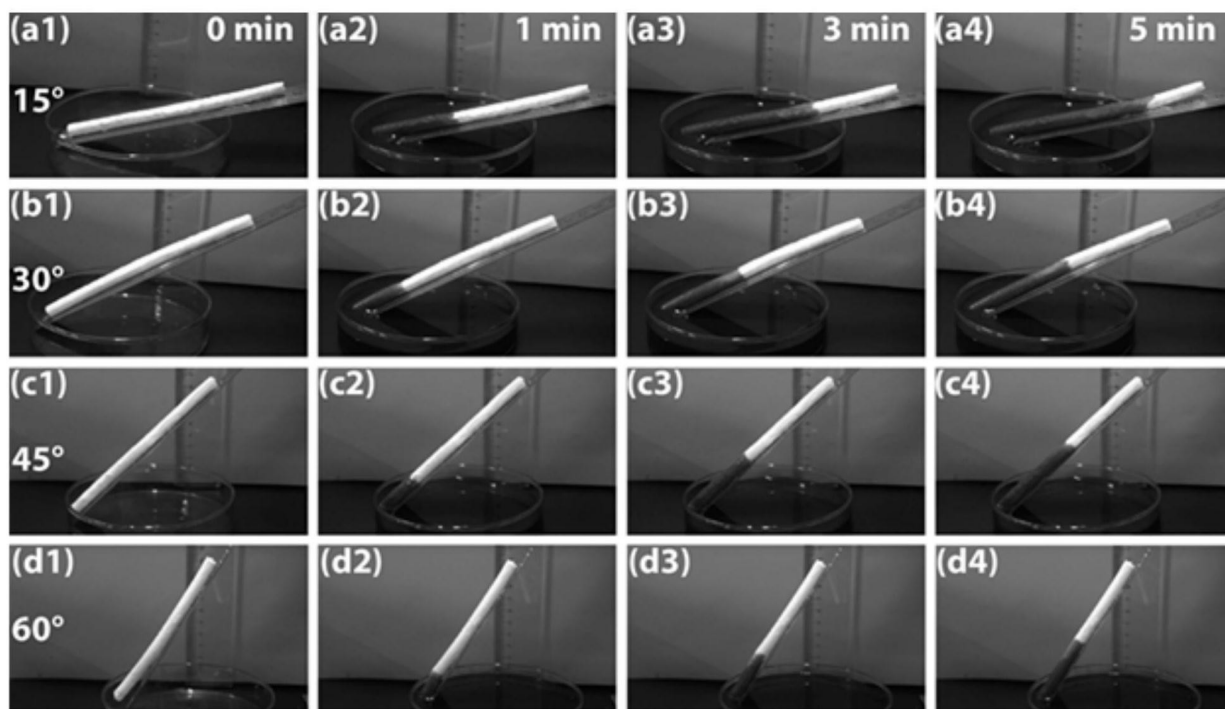


图10

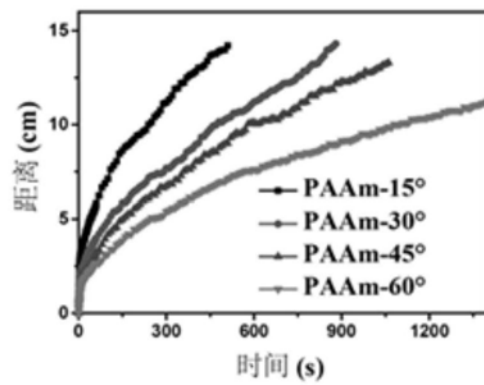


图11

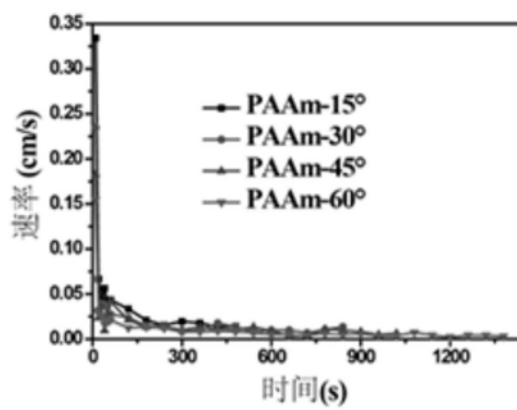


图12

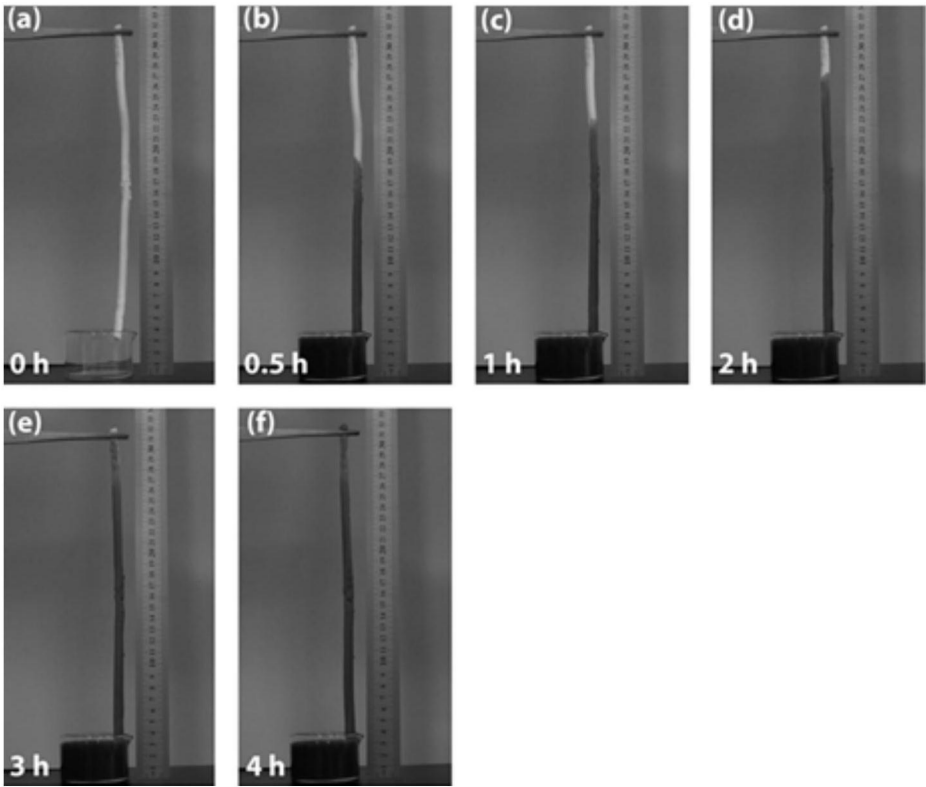


图13

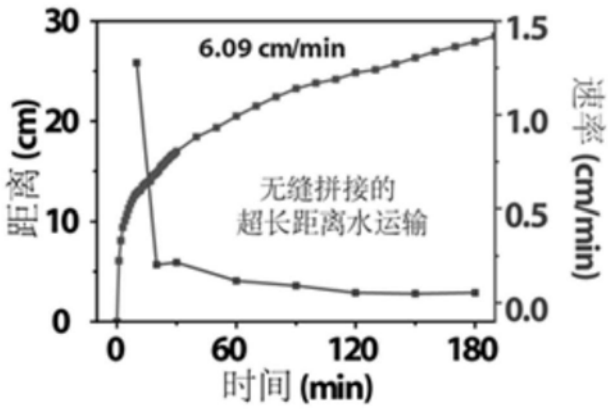


图14

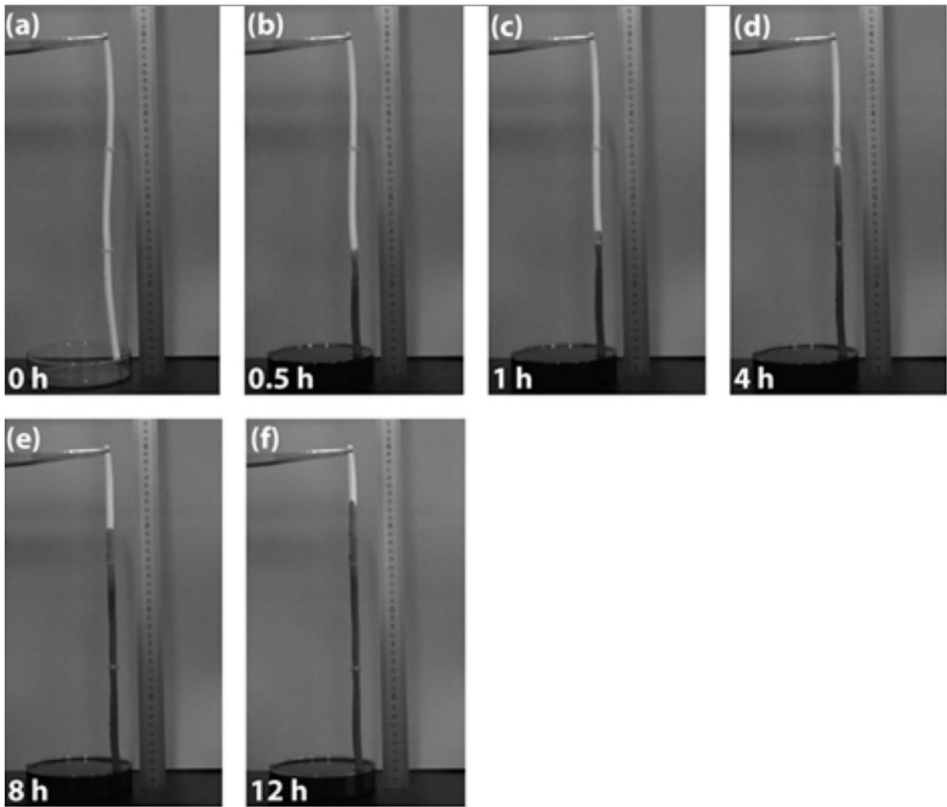


图15

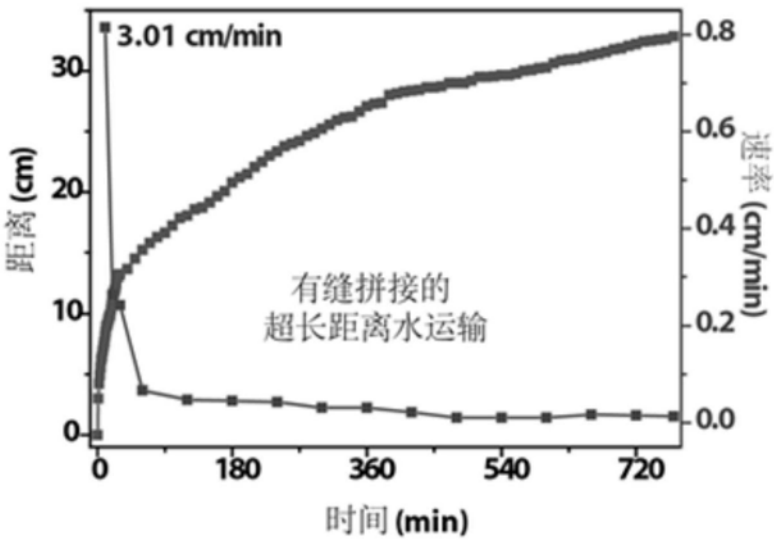


图16