



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114957718 A

(43) 申请公布日 2022.08.30

(21) 申请号 202210416680.X

(22) 申请日 2022.04.20

(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 宋泽乾 程琳 匡中文

(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 89/00 (2006.01)

C08K 7/24 (2006.01)

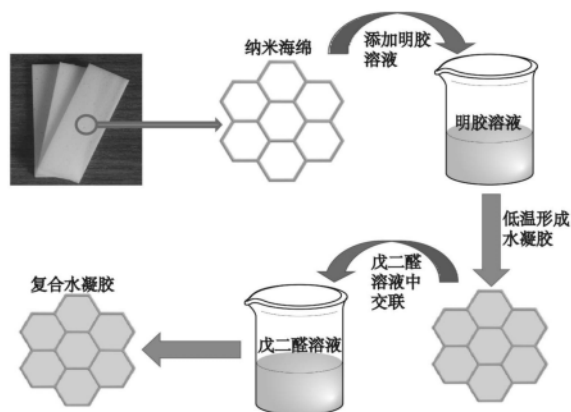
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

一种纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备

(57) 摘要

本发明提供了一种复合水凝胶驱动器的制备方法,属于水凝胶驱动器领域。本发明以纳米海绵为“骨架”,在纳米海绵中添加明胶水凝胶作为“肌肉”,获得了机械性能优异、具有多种溶液响应特性的各向异性复合水凝胶。此外,纳米海绵“骨架”的加入还大大提升了复合水凝胶的力学性能和在离子溶液中的驱动能力。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。该复合水凝胶驱动器在微流控系统、智能控制、人工肌肉和智能人机交互等领域具有广阔的应用前景。



1. 一种纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备方法,所述方法包括:

(1) 原料的制备:将定量明胶加入定量的去离子水中,放在高温的水浴锅中加热搅拌数小时至明胶完全溶解得到明胶溶液备用,将少量的戊二醛溶剂加入一定量的去离子水中,放置在搅拌机上搅拌均匀得到戊二醛溶液备用;

(2) 纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备:将步骤(1)的明胶溶液加入到纳米海绵骨架中,控制海绵层与明胶层的厚度比,然后将样品放置在冰箱中,调节冰箱的温度至低温,使得明胶溶液在低温下形成明胶水凝胶;再将样品浸泡在戊二醛溶液中室温化学交联得到纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器。

2. 如权利要求1所述的一种纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述去离子水的电阻率为 $18.2\text{M}\Omega$,所述试剂明胶为照相级,粘接强度 $\sim 260\text{g Bloom}$ 。

3. 如权利要求2所述的一种纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述明胶溶液的质量分数为 $8\%\sim 15\%$ 。

4. 如权利要求3所述的一种纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述明胶溶液水浴加热温度为 $50\sim 80^\circ\text{C}$,搅拌时间为 $1\sim 3$ 小时。

5. 如权利要求2所述的一种纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述戊二醛溶液的体积分数为 $0.5\%\sim 2\%$,搅拌时间为 $1\sim 2$ 小时。

6. 如权利要求1所述的一种纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述海绵层与明胶层的厚度比为 $1:1\sim 3$ 。

7. 如权利要求6所述的一种纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述冰箱温度为 4°C 。

8. 如权利要求1所述的一种纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述戊二醛交联时间为 $6\sim 12$ 小时。

9. 如权利要求1所述的一种纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,将步骤(2)制备的纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器浸泡在浓度为 $1\sim 5\text{mol/l}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液进行盐析 $2\sim 6$ 小时得到力学性能优异的纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器。

10. 如权利要求1或9所述的一种纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备方法,其特征在于,所述纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器在力学性能测试中表现出优异的机械性能,其双层的各向异性结构使其具有多种溶剂驱动变形能力。

一种纳米海绵/明胶复合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,尤其涉及一种纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备。

背景技术

[0002] 水凝胶是一种高含水量的三维交联聚合物网络材料,具有独特的环境响应特性,能在压力、温度、光、pH、离子、溶剂、电场和磁场等特定的外部环境刺激下发生可控的体积和形状变化,在软体驱动、人工肌肉、智能机器人等领域方面有广阔的应用前景,引起了广大研究人员的兴趣。然而,各向同性的水凝胶体系在外界刺激下通常只表现出宏观体积的膨胀/收缩,要实现特定的弯曲变形就要构筑各向异性结构。目前,许多研究人员已经设计和制作了多种各向异性结构,包括双层结构、梯度结构、图形结构、定向结构等。但大部分的制备过程较为复杂,需要严格控制诸多合成条件。此外,高含水量的水凝胶通常机械性能差,响应速度慢,重复使用率低。尽管目前报道的通过添加纳米填料、机械训练等方法在增韧水凝胶方面取得了一定进展,但这些方法获得的水凝胶依然是各向同性的,无法完成特定、复杂的弯曲变形。

发明内容

[0003] 为解决上述技术问题,本发明提供了一种简单、绿色和通用的方法来构筑一种纳米海绵/明胶水凝胶复合结构,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,本发明提供一种纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备方法,所述方法包括:

[0005] (1) 原料的制备:将定量明胶加入定量的去离子水中,放在高温的水浴锅中加热搅拌数小时至明胶完全溶解得到明胶溶液备用,将少量的戊二醛溶剂加入一定量的去离子水中,放置在搅拌机上搅拌得到戊二醛溶液备用;

[0006] (2) 纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备:将步骤(1)的明胶溶液加入到纳米海绵骨架中,控制海绵层与明胶层的厚度比,然后将样品放置在冰箱中,调节冰箱的温度至低温,使得明胶溶液在低温下形成明胶水凝胶;再将样品浸泡在戊二醛溶液(化学交联剂)中室温交联一段时间,得到纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器;

[0007] 进一步地,所述去离子水电阻率为 $18.2\text{M}\Omega$,所述试剂明胶为照相级,粘接强度 $\sim 260\text{gBloom}$ 。

[0008] 进一步地,步骤(1)中所述明胶溶液的质量分数为 $8\%\sim 15\%$ 。

[0009] 进一步地,所述水浴加热温度为 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$,搅拌时间为 $1\sim 3$ 小时。

[0010] 进一步地,步骤(1)中所述戊二醛溶液的体积分数为 $0.5\%\sim 2\%$,搅拌时间为 $1\sim 2$ 小时。

[0011] 进一步地,所述步骤(2)中所述海绵层与明胶层的厚度比为 $1:1\sim 3$ 。

[0012] 进一步地,所述冰箱温度为4℃。

[0013] 进一步地,步骤(2)中所述戊二醛交联时间为6~12小时。

[0014] 进一步地,将步骤(2)制备的纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器浸泡在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液进行盐析一定时间得到力学性能优异的纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器。

[0015] 进一步地,步骤(3)中所述 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液的浓度为1~5mol/l;盐析时间为2~6小时。

[0016] 进一步地,所述纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器在力学性能测试中表现出优异的机械性能,其双层的各向异性结构使其具有多种溶剂驱动变形能力。

[0017] 本发明的有益效果:

[0018] (1)本发明中纳米海绵骨架为复合驱动器提供了各向异性结构,使其具备了驱动变形能力,明胶水凝胶作为肌肉使复合驱动器能够在多种溶剂中驱动,复合驱动器的驱动速度和驱动角度可达 $3.5^\circ/\text{s}$ 和 247° 。

[0019] (2)本发明中加入纳米海绵,再加上离子溶液对明胶的盐析作用,提高了明胶水凝胶的机械性能,使复合驱动器能够承受原始水凝胶数百倍以上的拉伸和压缩应力,拉伸应力由8kPa提升到2.3MPa以上,压缩应力由80kPa提升到5.2MPa。

[0020] (3)本发明制备的海绵/明胶复合水凝胶驱动器用作微流控阀门,能识别特定溶液并调控其通过阀门的速度,因此,该复合水凝胶驱动器在微流控系统、智能驱动器、人工肌肉和智能人机交互等领域具有广阔的应用。

附图说明

[0021] 图1为纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备流程;

[0022] 图2为复合驱动器的拉伸和压缩应力-应变曲线;

[0023] 图3为明胶水凝胶在硫酸铵中浸泡前后的光学图片,失水率及光红外光谱;

[0024] 图4为不同厚度比例复合驱动器在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中的驱动图片及驱动性能;

[0025] 图5为不同溶度 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中复合驱动器的驱动图片及驱动性能;

[0026] 图6为纳米海绵、明胶和纳米海绵/明胶复合驱动器结构表征;

[0027] 图7为复合驱动器在不同溶剂里驱动光学照片;

具体实施方式

[0028] 为加深本领域技术人员对本发明的理解,下面将结合实施例和附图对本发明做进一步说明。

[0029] 一、实验所用材料说明:

[0030] (1)实验材料的准备:明胶(照相级,粘接强度、纳米海绵、戊二醛(GA)、硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)均购自上海麦克林生化有限公司(中国),整个实验采用UPT-I-10净水系统的去离子水。所有试剂均为分析级,未进行纯化;

[0031] (2)实验仪器的准备:精密电子天平(AUW220,上海方瑞仪器厂)、应力应变测试仪(HY-0230,上海衡翼精密仪器有限公司),去离子水机(UPT-I-10,上海杲森仪器设备有限公司)、恒温磁力搅拌器(JBZ-14B,上海志威电气有限公司)。

[0032] 实施例1

[0033] (1) 明胶溶液和戊二醛交联剂的制备:将10g明胶加入90mL的去离子水中,放在60℃的水浴锅中加热搅拌3小时至明胶完全溶解,将1mL的戊二醛溶剂加入99mL的去离子水中,放置在搅拌机上搅拌1小时;

[0034] (2) 纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备:将10wt.%的明胶溶液加入到40mm×10mm×1mm(长度×宽度×厚度)的纳米海绵骨架中,控制海绵层与明胶层的厚度比为1:1,然后将样品放置在冰箱中,调节冰箱的温度为4℃,使得明胶溶液在低温下形成明胶水凝胶;再将样品浸泡在1%的戊二醛溶液(化学交联剂)中室温交联8小时,得到纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器,其制备方法流程如图1所示。

[0035] 对实施例1中的复合水凝胶驱动器的结构表征:对纳米海绵、明胶进行SEM电镜扫描,对纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器进行光学显微镜观察,比较其结构表征,如图6所示,纳米海绵是一种均匀多孔的气凝胶,由无数个六边形结构连接而成(图6a),纳米海绵的吸水能力强,结构轻盈,有形状记忆功能,恢复形变的能力极强;图6b为孔分布均匀致密的明胶水凝胶结构,孔径大小分布在10~30μm,当明胶溶液注入到纳米海绵中,由于纳米海绵超强的吸水能力,明胶溶液很容易进入其中;正如图6(c)所示,复合驱动器显示出明显的双层结构,明胶在纳米海绵里分布均匀,成胶后明胶没有任何杂质。

[0036] 对实施例1中的复合水凝胶驱动器的溶液响应测试:选取了NaCl、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaH_2PO_4 、 NaHSO_4 、 Na_2CO_3 五种离子溶液进行盐析作用测试,观察驱动情况,如图7所示,在图7中明显可以看出越靠近霍夫迈斯特序列左边的离子溶液的驱动速度和最大弯曲角度比右边的要大,符合霍夫迈斯特序列规律的,并且发现不在序列里的 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液也能使驱动器驱动,而且驱动效果很好。

[0037] 实施例2

[0038] (1) 明胶溶液和戊二醛交联剂的制备:将10g明胶加入90mL的去离子水中,放在60℃的水浴锅中加热搅拌3小时至明胶完全溶解,将1mL的戊二醛溶剂加入99mL的去离子水中,放置在搅拌机上搅拌1小时;

[0039] (2) 纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备:将10wt.%的明胶溶液加入到40mm×10mm×1mm(长度×宽度×厚度)的纳米海绵骨架中,分别制备控制海绵层与明胶层的厚度比为1:1,然后将样品放置在冰箱中,调节冰箱的温度为4℃,使得明胶溶液在低温下形成明胶水凝胶;再将样品浸泡在1%的戊二醛溶液(化学交联剂)中室温交联8小时,得到纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器,其制备方法流程如图1所示。

[0040] (3) 将步骤(2)制备的纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器分成尺寸相同的4份,其中3份分别浸泡在浓度为1mol/L、2mol/L和3mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液进行盐析3小时。

[0041] (4) 力学性能测试:在力学试验机上进行拉伸和压缩实验,拉伸试样尺寸为40mm×10mm×1mm,拉伸速度为50mm/min;压缩试样的尺寸为10mm×10mm×10mm,压缩速度为10mm/min。

[0042] 实施例2中复合驱动器的力学性能测试如图2所示,纯明胶水凝胶含水量高并且明胶分子链通过氢键连接,力学性能较差,拉伸应力和压缩应力只有几千帕和几十千帕,当纳米海绵加入后,由于纳米海绵极好的韧性使得复合驱动器的拉伸应力和压缩应力明显增大,如图2(a)和2(c)所示;当复合驱动器在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中浸泡后,由于明胶水凝胶发生盐析作用使得明胶分子链聚集,分子链之间的作用加强,进一步提升了复合驱动器的力学性

能。随着 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液浓度从1mol/L增加到3mol/L,复合驱动器-1、复合驱动器-2和复合驱动器-3的拉伸和压缩应力增大;相比于未在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中浸泡的复合驱动器,浸泡后的复合驱动器的拉伸应力和压缩应力最大分别达到2.3MPa和5.2MPa,盐析作用极大地提高了复合驱动器的力学性能(图2b和图2d)。

[0043] 明胶盐析试验:

[0044] (1) 明胶溶液的制备:将10g明胶加入90mL的去离子水中,放在60℃的水浴锅中加热搅拌3小时至明胶完全溶解;

[0045] (2) 将10wt.%的明胶溶液加入到40mm×10mm×1mm(长度×宽度×厚度)的纳米海绵骨架中,控制海绵层与明胶层的厚度比为1:1,然后将样品放置在冰箱中,调节冰箱的温度为4℃,使得明胶溶液在低温下形成明胶水凝胶。

[0046] 对该明胶进行失水率测试:将明胶分别浸泡在1mol/L、2mol/L和3mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中,每隔一段时间用天平测量样品重量,计算明胶的失水率($F_{\text{失水}}$),即 $F_{\text{失水}} = [(M_{\text{前}} - M_{\text{后}}) / M_{\text{前}}] \times 100\%$ 。其中 $M_{\text{前}}$ 和 $M_{\text{后}}$ 分别为浸泡前后明胶水凝胶的质量,明胶失水率测试如图3所示。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液的浓度会影响盐析发生的程度,将低温交联的明胶水凝胶浸入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中,由于盐析作用发生,明胶分子链不断聚集并将水分排出,导致明胶体积收缩(图3a、图3b),并且 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液的浓度越大明胶水凝胶体积收缩越大,失水率越高(图3c);通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)探究明胶分子链之间的相互作用,从图3(d)可以看到,在 3415cm^{-1} 处的宽特征峰为明胶水凝胶的O-H伸缩振动,在 1395cm^{-1} 处的特征峰为 CH_3 对称变形和C-H弯曲变形;随着 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液浓度从1mol/L增加到3mol/L,这两个峰的强度都有所增加,表明氢键增强(与O-H伸缩振动),明胶链之间的相互作用增强,明胶分子链的折叠捆绑程度增大(与C-H弯曲变形和 CH_3 对称变形有关)。

[0047] 实施例3

[0048] (1) 明胶溶液和戊二醛交联剂的制备:将10g明胶加入90mL的去离子水中,放在60℃的水浴锅中加热搅拌3小时至明胶完全溶解。将1mL的戊二醛溶剂加入99mL的去离子水中,放置在搅拌机上搅拌1小时;

[0049] (2) 纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器的制备:将10wt.%的明胶溶液加入到40mm×10mm×1mm(长度×宽度×厚度)的纳米海绵骨架中,分别制备海绵层与明胶层的厚度比为1:1、1:2和1:3的复合水凝胶;然后将样品放置在冰箱中,调节冰箱的温度为4℃,使得明胶溶液在低温下形成明胶水凝胶。再将样品浸泡在1%的戊二醛溶液(化学交联剂)中室温交联8小时,得到纳米海绵/明胶复合水凝胶驱动器;

[0050] (3) 驱动变形行为测试:将复合材料的一端用夹子固定,另一端自由悬浮在空气中,随后将复合材料置于不同离子溶液中,待样品弯曲至最大位移处后放入去离子水中回复恢复,整个过程用摄像机记录,利用Adobe Premiere Pro软件截取不同时间点的图片,通过Image J软件对截图中复合水凝胶驱动器的弯曲角度(通过Image J软件测量复合驱动器两端切线的夹角 θ ,将圆心角 $\alpha = 2\theta$ 定义为复合水凝胶驱动器的实际弯曲角度)进行测量,研究弯曲角度随时间的变化规律。

[0051] 该实施例3中的复合水凝胶的驱动变形行为测试如图4、图5所示,纳米海绵/明胶复合水凝胶具有各向异性结构,当浸泡于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中时将产生不对称的体积收缩,这是由于纳米海绵阻碍水凝胶的收缩,有纳米海绵一侧的收缩比纯明胶一侧的收缩要小导致

驱动器向明胶一侧弯曲。

[0052] 为了研究纳米海绵层与纯明胶层厚度比和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液浓度对复合驱动器驱动能力的影响,控制纳米海绵的厚度为1mm,调控复合驱动器两层的厚度比和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液浓度,观察其驱动角度和驱动速度,如图4(a)和图4(b)可以看出在3mol/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液下,随着纳米海绵层与纯明胶层厚度比减小,驱动速度以及最大弯曲角度越小,因为在相同离子溶度相同条件下,由于厚度比减小整体的厚度增加导致驱动器的重力成倍增加,驱动力需要克服的重力增大。控制复合驱动器两层的厚度比为1:1,分别在1mol/L、2mol/L、3mol/L的硫酸铵溶液中进行驱动,显而易见离子溶度越大,驱动速度以及最大弯曲角度就越大。这是因为离子溶度越大导致明胶水凝胶收缩更大(图5a和图5b)。通过实验得出在3mol/L的硫酸铵溶液中,驱动器两层的厚度比为1:1时驱动性能最好,复合驱动器的最大驱动速度和最大驱动角度可达 $3.5^\circ/\text{s}$ 和 247° (图5b)。

[0053] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前叙述实施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。

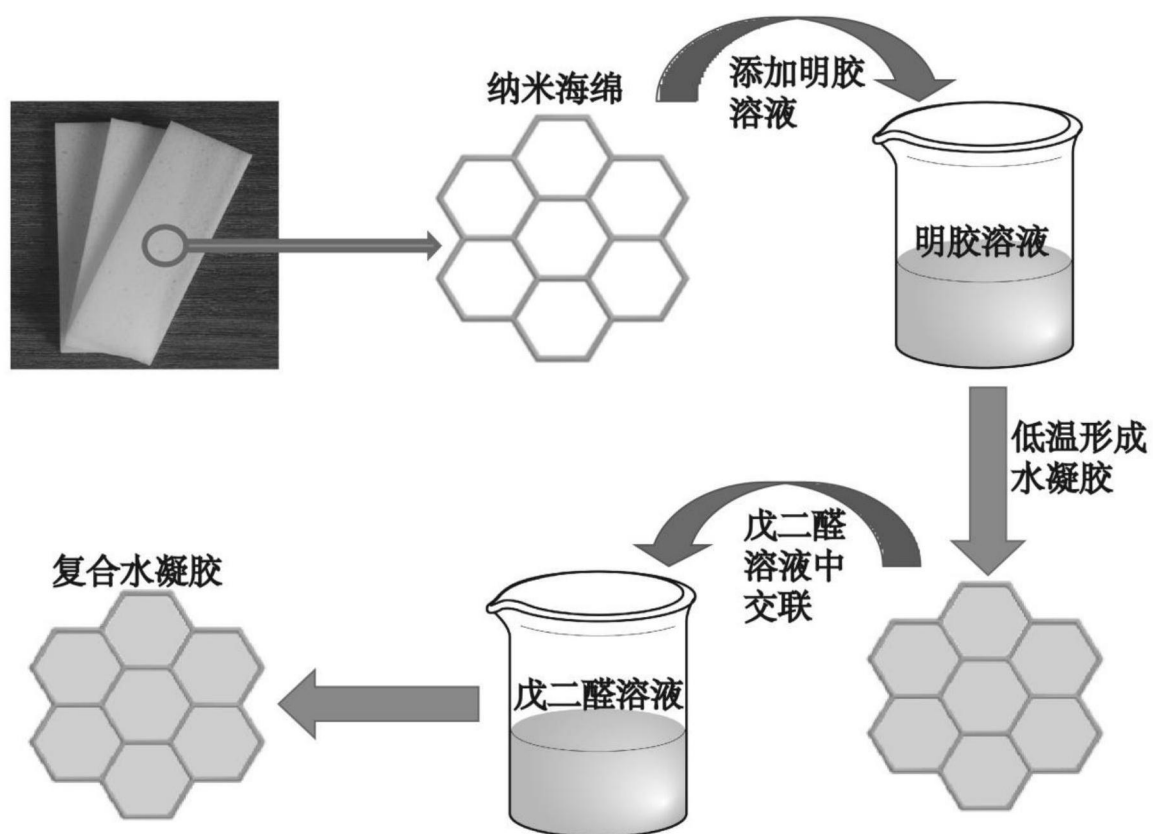


图1

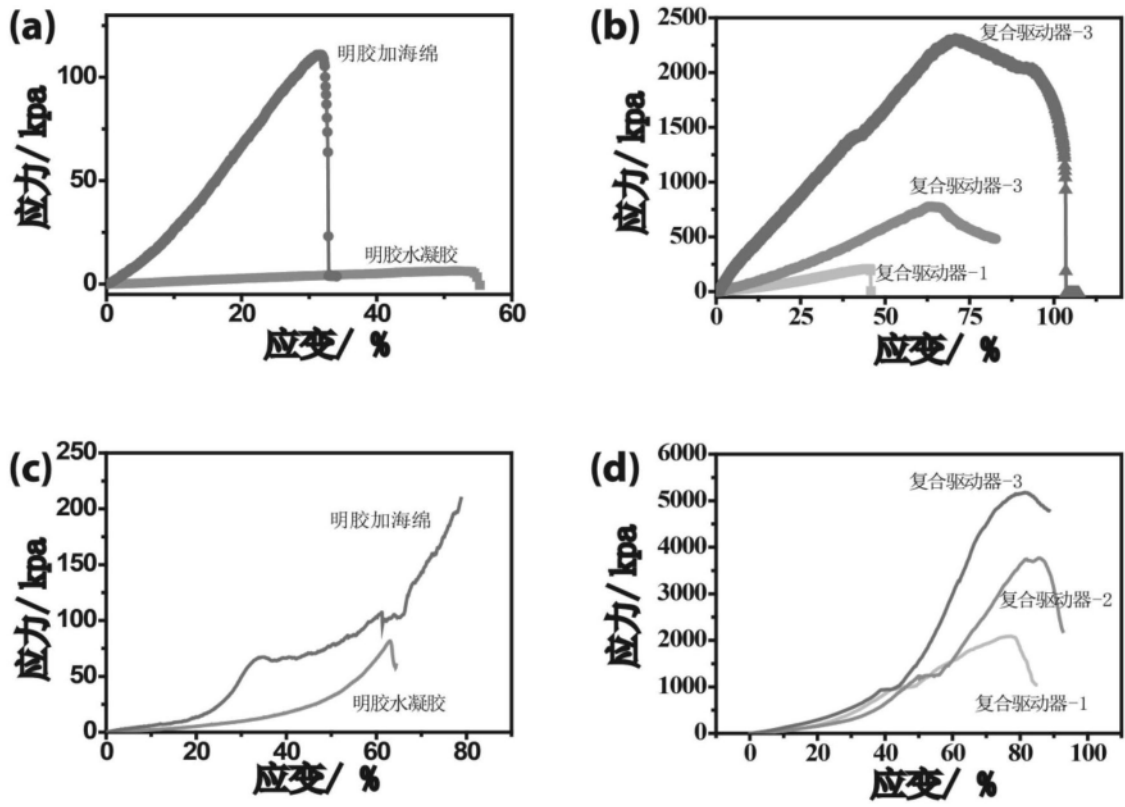


图2

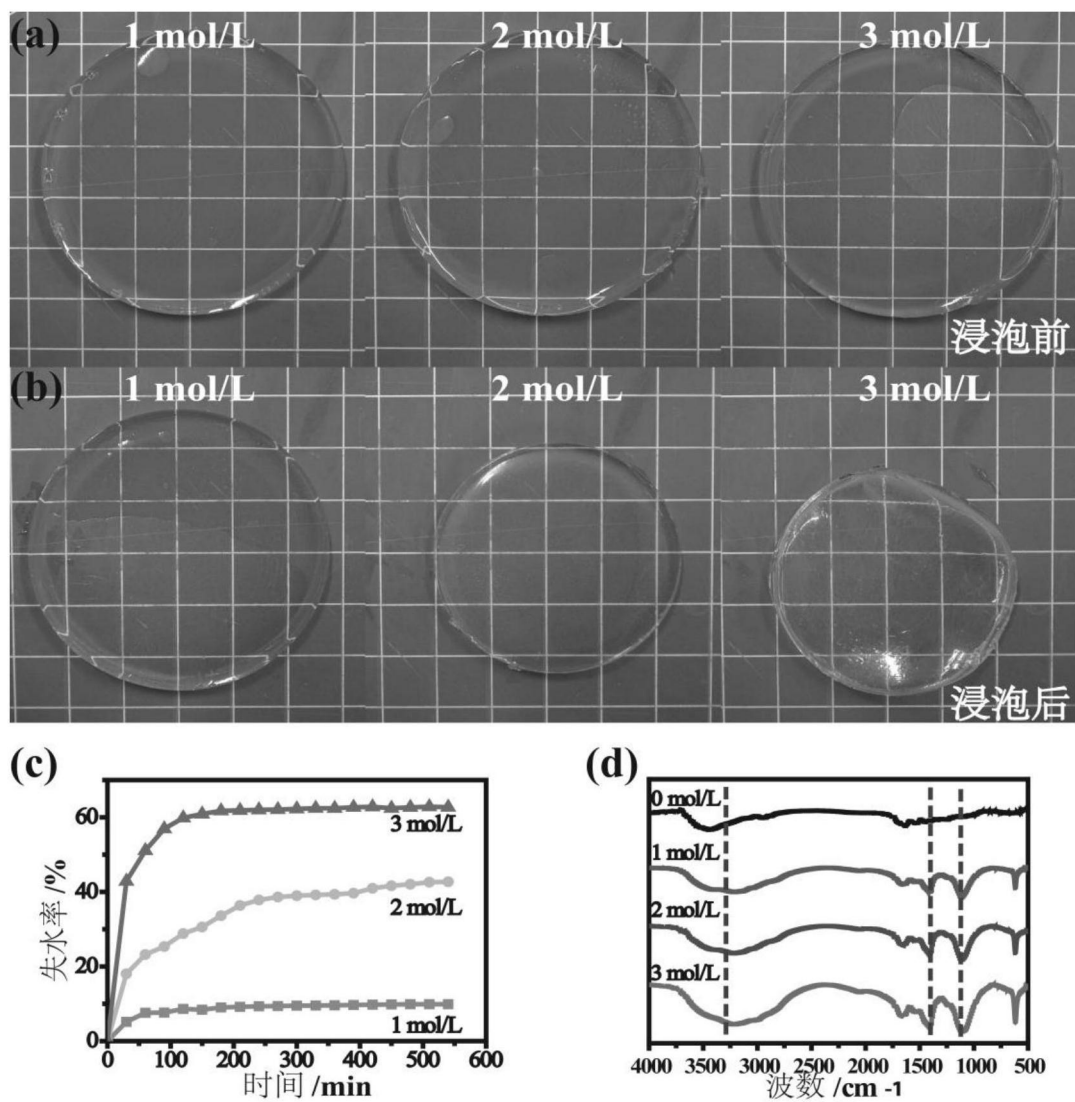


图3

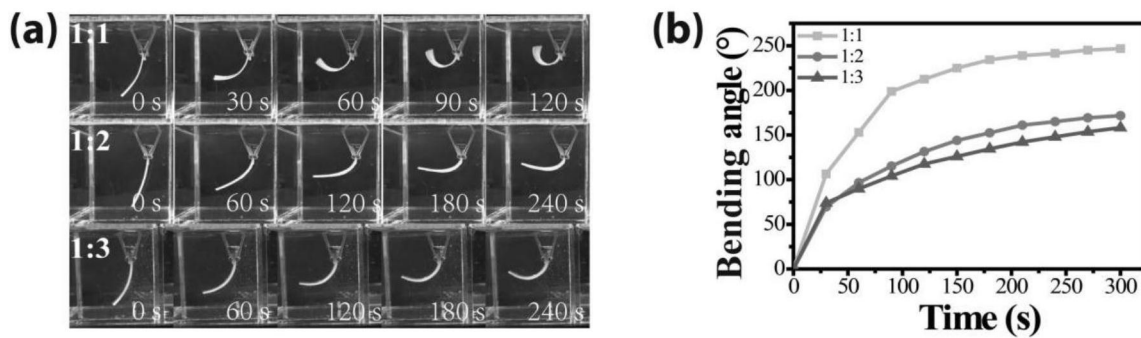


图4

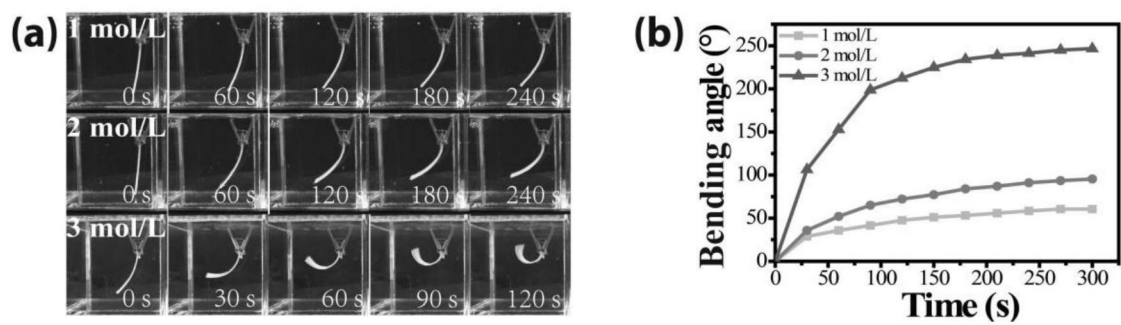


图5

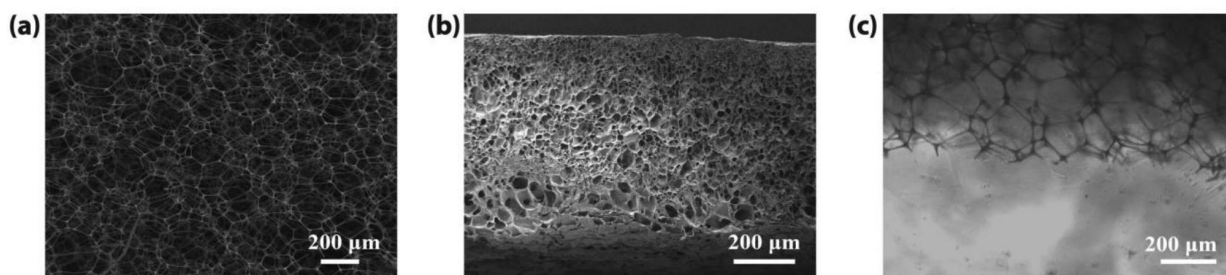


图6

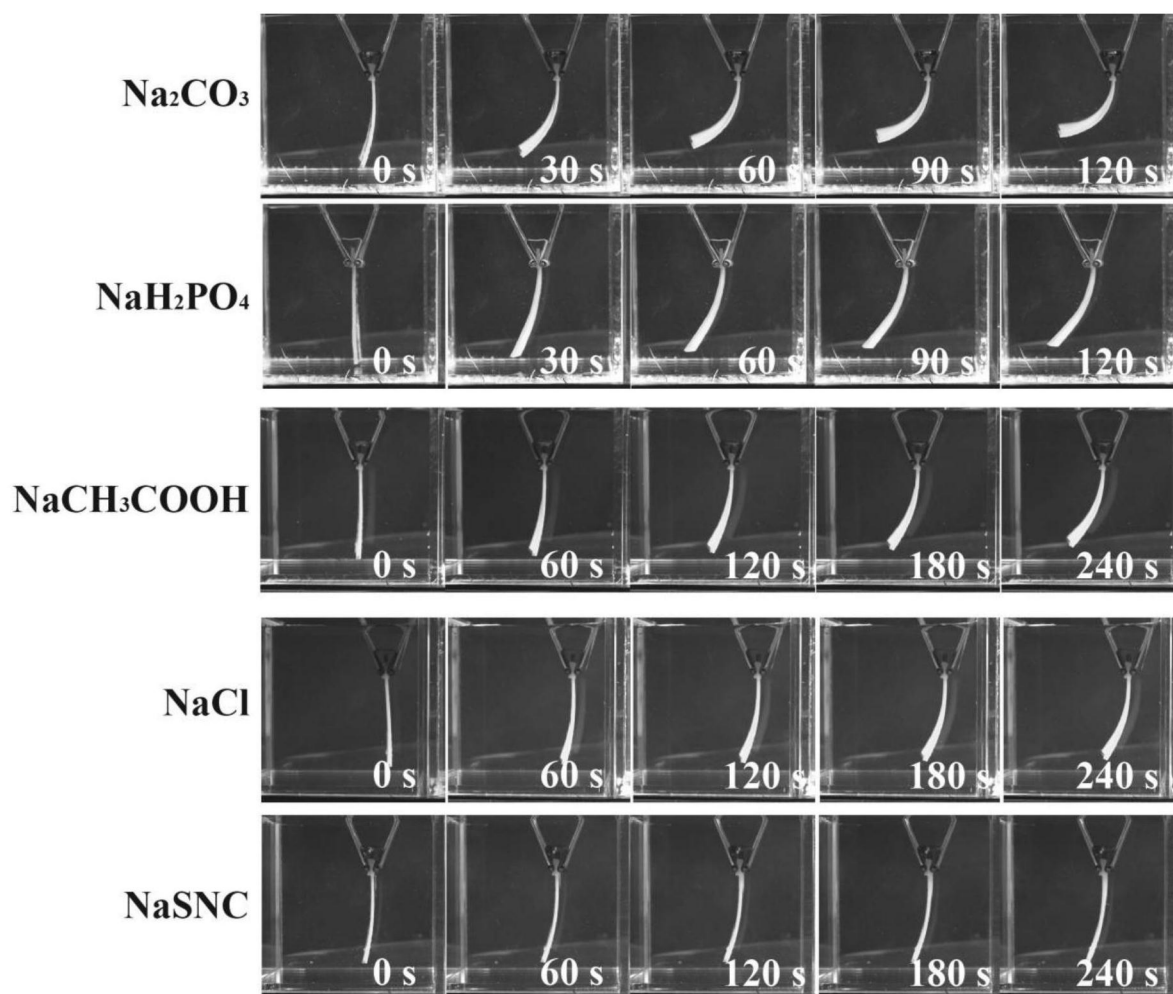


图7