

磁场诱导梯度水凝胶的制备及其致动性能研究

张伟腾, 郑 奥, 从怀萍*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:采用酸刻蚀和高温热分解法合成了 2D 超顺磁性 Fe_3O_4 -MXene 纳米片, 以 Fe_3O_4 -MXene 纳米片和聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 为原料开发了一种各向异性梯度水凝胶致动器。结果表明, Fe_3O_4 -MXene 纳米片在水凝胶前溶液中垂直向下移动, 产生增量含量梯度, 交联固定后得到各向异性梯度的网络结构。水凝胶在厚度上形成不同尺寸的孔径, 在远离磁体的一侧孔具有相对较大的尺寸, 约有 50 μm , 在靠近磁体附近尺寸逐渐减小到约 5 μm 。 Fe_3O_4 -MXene 纳米片赋予水凝胶优异光热效应, 在近红外光的照射下能够实现多种可逆的形状变化和仿生软机器人的功能。

关键词: Fe_3O_4 -MXene 磁性纳米片; *N*-异丙基丙烯酰胺; 光聚合; 梯度水凝胶; 软机器人

中图分类号: TQ33

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)01-0170-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.01.030

Preparation of magnetic field-induced gradient hydrogel and study on its actuation properties

ZHANG Wei-teng, ZHENG Ao, CONG Huai-ping*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Two-dimensional superparamagnetic Fe_3O_4 -MXene nanosheets are synthesized via acid etching and high temperature thermal decomposition methods, and used together with *N*-isopropylacrylamide as raw materials to develop an anisotropic gradient hydrogel actuator. Results show that Fe_3O_4 -MXene nanosheets move vertically down in the hydrogel precursor solution to generate incremental content gradient, which leads to an anisotropic gradient network structure after cross-linking and fixation. The hydrogels form different sizes of pores along the thickness direction. The pores on the side away from the magnet have a relatively larger size of approximately 50 μm , and the size of the pores near the magnet gradually decrease to about 5 μm . Fe_3O_4 -MXene nanosheets endow the hydrogel with excellent photothermal effect, which can achieve a variety of reversible deformations and bionic soft robot functions under near-infrared light irradiation.

Key words: Fe_3O_4 -MXene magnetic nanosheets; *N*-isopropylacrylamide; photopolymerization; gradient hydrogel; soft robots

水凝胶是一种大分子的三维交联聚合物, 具有富水结构、显著的可塑性和对各种刺激响应特性, 并且与生物组织具有结构相似性和良好的生物相容性^[1-3], 在软致动器和机器人开发领域具有非常大的潜力^[4]。在自然界中能够响应外部施加的刺激并产生主动力和运动行为的智能致动器无处不在^[5], 如骨骼肌的定向收缩驱动人体运动、捕蝇草的叶子捕捉昆虫的行为和豆荚的打开和关闭等^[6-7]。以上例子中的形状转换或运动过程都是源于各向异性结构的开发, 因而人们致力于设计具有各向异性结构的能够响应外部刺激的水凝胶致动器^[8]。

各向异性水凝胶是指在外部环境(光、热、pH等)的刺激下, 聚合物网络中的水分在不同方向上发生不同程度的吸收和释放, 从而带来体积和整体形状的变化^[9], 结构或者组分的各向异性分布是实

现水凝胶各向异性结构的主要机制^[10]。常见的制造策略包括重力^[11-12]、电场^[13-14]、局部图案化^[15]、剪切力^[16-17]、聚合物链排列^[18]和形成分层结构^[19]等。然而, 这些策略存在一些缺点, 如重力作用需要分子质量大的材料^[20]、电场的直接接触可能会带来意想不到的化学反应以及聚合物链排列要求材料能够承受相当大的变形和力^[21]。因此寻找一种简单、有效的制备各向异性水凝胶致动器的方法仍是一种挑战。

磁场是一种非接触式的设计方法, 其装置成本低、非接触前驱液、操作安全, 而且能够结合其他技术, 如光刻、取向冷冻或 3D 打印^[22], 获得更复杂多元的结构设计, 所以磁场在开发各向异性结构上具有极大的吸引力^[23-25]。最近, 二维纳米片因为其高纵横比、结构各向异性、表面丰富的活性位点、导热、

收稿日期: 2024-03-11; 修回日期: 2024-11-11

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (JZ2023YQTD0074)

作者简介: 张伟腾 (1998-), 女, 硕士生, 研究方向为智能响应复合材料, 2179913048@qq.com; 从怀萍 (1982-), 女, 理学博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为超弹性复合材料、智能响应/修复/驱动材料, 通讯联系人, hpcong@hfut.edu.cn。

导电性和优良的光热效应成为实现水凝胶形状可编程软致动器的新兴材料^[26],不仅能赋予水凝胶良好的光热效应还为水凝胶驱动变形增添了其他的性能。

因此,笔者提出了一种磁场诱导制备 PNIPAM/ Fe_3O_4 -MXene 梯度水凝胶致动器的方法。通过将水凝胶前驱液置于磁体上方, Fe_3O_4 -MXene 纳米片在溶液中垂直向下移动,在厚度上形成浓度梯度排布,随后经水凝胶交联后被固定,得到从上到下的不同交联密度的水凝胶网络。在近红外光的刺激下,水凝胶能够弯曲变形,裁切特定形状后可进行水下抓取和类似于划桨驱动的运动等。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

Ti_3AlC_2 粉体,吉林省一一科技有限公司生产;聚乙烯吡咯烷酮(PVP,优级纯),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司生产;*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM),梯希爱(上海)化工贸易有限公司生产;氟化锂(LiF,化学纯)、盐酸(HCl,分析纯)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA,化学纯)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$),国药集团化学试剂有限公司生产;2-羟基-2-甲基苯基丙酮(光引发剂 1173)、乙酰丙酮铁 [$\text{Fe}(\text{acac})_3$]、三缩四乙二醇(TEG, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_5$),上海阿拉丁生化科技有限公司生产;实验用水均为 Milli-Q 纯化水。

1.2 仪器

场发射透射电子显微镜(H-7650型)、场发射扫描电子显微镜(SU8020型),日本日立生产;冷冻干燥机(FD-1A型),北京照生行仪器设备有限公司生产;UV LED 便携式手电筒(IFY-01型),柯依努(苏州)精密光电有限公司生产;电子万能材料试验机(Instron5965型),英斯特朗(上海)试验设备贸易有限公司生产;红外成像仪(Fluke Ti480Pro型),上海坚领电子科技有限公司生产;近红外激光器(MDL-III-808-2.5W型),长春新产业光电技术有限公司生产;分析天平,(XA105Du型),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;DZG-303A型纯水仪,合肥柯宁特水处理有限公司生产。

2 实验方法

2.1 Fe_3O_4 -MXene 纳米片的制备

Fe_3O_4 -MXene 纳米片(简称 F-M NSs)的制备分两步完成。

2.1.1 合成单层 MXene

首先称取 0.8 g LiF 添加到 10 mL 稀 HCl 中(9 mol/L)搅拌溶解 2 min,然后在磁棒搅拌的同时将 0.5 g Ti_3AlC_2 粉末缓慢加入其中,加完后用保鲜膜密封放入 35℃ 的恒温环境中刻蚀 24 h。刻蚀结束后加入去离子水进行多次离心循环(3 500 r/min)洗涤混合物产物直至上清液呈黑色,接下来超声 20 min 剥离出单层 MXene 纳米片,最后低温离心 1 h(3 500 r/min),得到的上液即为剥离好的单层 MXene 溶液,放入冰箱中冷冻保存^[27]。

2.1.2 合成 Fe_3O_4 -MXene

将 0.17 g PVP 加入 10 mL 水中,超声搅拌均匀后加入 0.1 g MXene 纳米片,在氮气保护环境下搅拌 24 h,然后高速离心(8 000 r/min)将溶剂替换为乙醇,将沉淀物和 250 mL 三缩四乙二醇添加到三口烧瓶中,同时加入 280 mg $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 。将配置好的溶液超声 5 min,边搅拌边真空抽滤。最后,用程序升温装置将该溶液在氮气的保护和快速搅拌下以 3℃/min 的升温速率升至 278℃,并保持 45 min,随后冷却至室温。将产物用乙醇离心洗涤,随后用去离子水离心洗涤(每次 5 000 r/min,5 min),得到磁性 F-M 纳米片。同时用相同的高温热分解还原法,通过调节 MXene 和 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 的质量比分别为 1:0.75、1:1.5、1:3 合成不同含量的磁性 Fe_3O_4 -MXene 纳米片。

2.2 Fe_3O_4 -MXene 纳米片的形貌表征

利用透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM)对 Fe_3O_4 -MXene NSs 进行测试,可以直观地观察到纳米片的尺寸和微观形貌。TEM 制样方式如下:取一滴原材料放入试管中,加水至分散液颜色呈浅灰透明色,然后滴几滴分散液到超薄碳膜铜网上,放于 50℃ 烘箱中烘干,上样后即可观察。SEM 制样方式如下:取配制好的分散液滴几滴在硅片上,放于 50℃ 烘箱中烘干,然后贴在样品台上。

2.3 磁控梯度水凝胶的合成

分别称取 0.8 g NIPAM、3 mg MBA 加入 4 mL 水中,超声溶解后加入 20 mg F-M NSs 和 50 μL 光引发剂 1173,超声分散均匀后置于冰浴中保存。将配制好的前驱液注入到由 2 个玻璃片夹着的模具中,同时玻璃片下方 1 cm 处放置一块磁铁,待磁体吸引 90 s 后,打开紫外手电筒低温聚合 2 min。最后将凝胶从玻璃片上取下浸泡在水中溶解出多余的杂质。

2.4 梯度水凝胶的形貌表征

对梯度水凝胶进行扫描电镜测试(SEM),可以

直观地观察到水凝胶内部网络结构。制样方式如下:将溶胀平衡的样品切割成 $20\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$ 的水凝胶条,铺平后放入液氮冷冻,然后从截面掰断后放入冷冻干燥机,2 d 后取出冻干水凝胶样品,用导电胶固定在制样台上,喷金处理后即可观察。

2.5 力学性能测试

将水凝胶片用夹具固定在万能试验机上,打开拉伸测试软件后输入其长、宽、厚尺寸并设定拉伸速率为 10 mm/min 进行拉伸测试,拉伸测试环境为恒温恒湿。将所得应力数据对应变数据作图,得到样品的拉伸性能曲线。

2.6 梯度水凝胶致动性能测试

为了测量弯曲角,首先将含有 F-M NSs 的水凝胶致动器从水中取出并切成条状 ($30\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$)。然后,将凝胶条的一端连接到垂直玻璃板上,以产生悬臂结构。在 NIR 照射后,用手机摄像记录红外激光器打开照射时水凝胶的弯曲变化,然后从视频中截取的照片上测量水凝胶的弯曲角度和形状。

2.7 驱动行为演示

用手机摄像记录图案化水凝胶在外部刺激下的变形和运动过程。

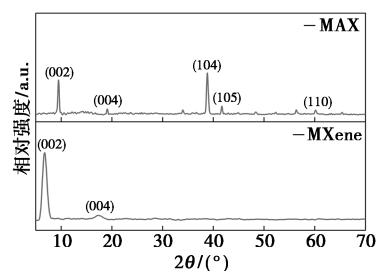
3 结果与分析

3.1 Fe_3O_4 -MXene 纳米片的形貌表征

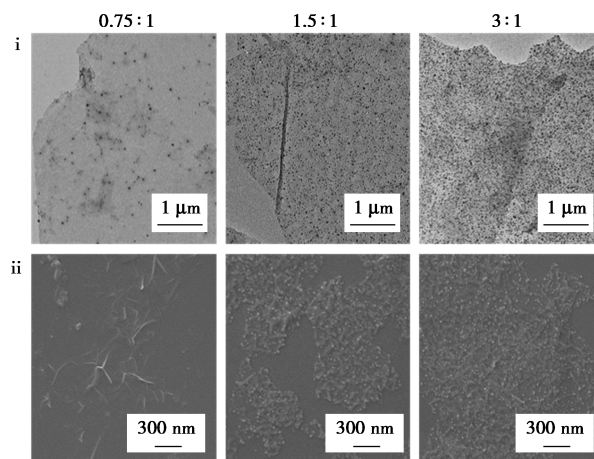
Fe_3O_4 -MXene 纳米片合成步骤:首先通过含氟盐刻蚀剂剥离层结构的 Ti_3AlC_2 MAX 相,得到超薄 MXene。MAX 相和单层 MXene 相的 XRD 谱图如图 1(a) 所示。从图 1(a) 中可以看出,MAX 相的 XRD 谱图所有的晶体峰均存在,而纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜只有位于 6.5° 和 14.5° 处的特征峰,分别对应 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的特征峰 (002) 和 (004),证实成功制备了单层 MXene。然后在液相多元醇中原位高温分解前驱体 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 溶液,合成了磁铁矿颗粒修饰的 MXene。在高温下 Fe 离子被 TEG 部分还原成非常细的 Fe_3O_4 亚颗粒,由于亚粒子具有非常高的表面能,并优先吸附在多元醇溶液中的 MXene 表面,作为“二次粒子”的核。通过磁偶极相互作用和粒子之间的范德华力使亚粒子进行聚集,随着高温时间的延长, Fe_3O_4 亚颗粒负载在 MXene 表面生长。

F-M 显示黑色,可以被磁铁吸引,表明其具有优越的顺磁性。为了探究 Fe_3O_4 颗粒合适的负载量,制备了具有不同质量分数 Fe_3O_4 的 F-M。

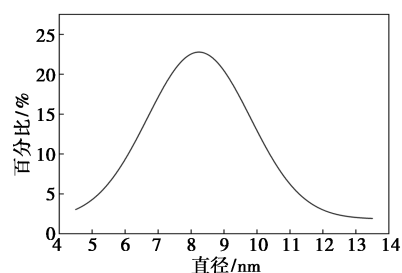
$m[\text{Fe}(\text{acac})_3]:m(\text{MXene})$ 分别等于 $0.75\%:1\%$ 、 $1.5\%:1\%$ 、 $3\%:1\%$,为了简化,将其命名为 0.75 F-M、1.5 F-M、3 F-M。合成的 Fe_3O_4 -MXene 纳米片的透射和扫描图如图 1(b) 所示。从图 1(b) 中可以看出,随着 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 质量分数的增大,纳米片上的颗粒越来越密,1.5 F-M 样品中的 Fe_3O_4 NP 均匀分布在纳米片上,0.75 F-M 样品中 Fe_3O_4 NP 负载量少且生长的不均匀,而 3 F-M 颗粒出现生长数目过多、颗粒团聚的现象。0.75 F-M 样品的外观和纯 MXene 相似,只有少部分生长 Fe_3O_4 NP。相反,对于 3 F-M 样品,许多球形 Fe_3O_4 NP 聚集并暴露在纳米片外,表明颗粒生长的成核位点供过于求。从 1.5 F-M 样品可以清晰地看出颗粒均匀分散的负载。经粒度分析软件计算后 Fe_3O_4 颗粒尺寸约为 9 nm ,如图 1(c) 所示。



(a) MAX 相和单层 MXene 相的 XRD 谱图



(b) 合成的 Fe_3O_4 -MXene 纳米片的透射 (i) 和扫描 (ii) 图像



(c) 生长在 MXene 纳米片上的 Fe_3O_4 颗粒尺寸分布

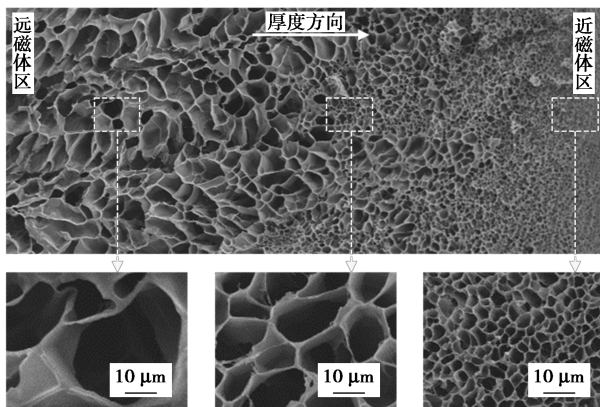
图 1 Fe_3O_4 -MXene 纳米片的制备和表征

3.2 磁控梯度水凝胶的设计

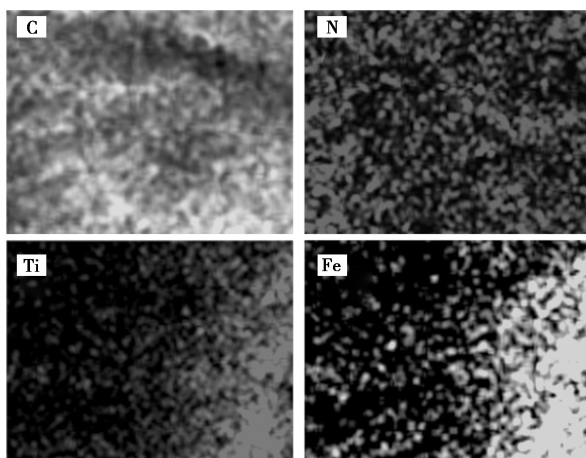
磁控梯度水凝胶的设计原理: 水凝胶各向异性结构的形成主要是由于 F-M 纳米片在磁力吸引下的沉淀与 NIPAM 单体的共聚。梯度水凝胶的制备分为 3 个步骤: 第 1 步分别将单体、交联剂、光引发剂、纳米片加入水中, 再超声分散均匀得到水凝胶前驱液, 随后用滴管注入模具中; 第 2 步将磁体放置在玻璃片下方 1 cm 处, 由于磁场作用, 距离磁体近的一侧受到磁力大, 顺磁性的 F-M 纳米片迁移速度快, 远的一侧迁移速度慢, 并且纳米片在移动的过程中由于物理作用会带动 NIPAM 单体移动, 从而形成了纳米片的垂直梯度分布; 第 3 步, 去除磁铁, 用紫外手电筒在冰浴环境下照射前驱液, 自由基引发聚合后得到垂直厚度方向上的 F-M 纳米片组分梯度和交联密度梯度的水凝胶。

3.3 磁控梯度水凝胶的结构表征

磁控 PNIPAM/F-M 梯度水凝胶的结构和形貌表征如图 2 所示。从图 2(a) 冷冻干燥的 PNIPAM/



(a) 截面 SEM 图像



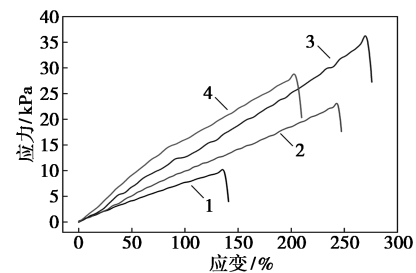
(b) PNIPAM/Fe₃O₄-MXene 梯度水凝胶 (C、N、Ti 和 Fe 元素) 的元素映射图像

图 2 磁控 PNIPAM/F-M 梯度水凝胶的结构和形貌表征

1.5 F-M 水凝胶样品的扫描电镜图中可以观察到在厚度上形成不同的孔径而表现出梯度网络结构。水凝胶网络的孔隙在远离磁铁一侧具有相对较大的尺寸(约 50 μm), 并且在靠近磁铁的区域逐渐减小到约 5 μm。从图 2(b) 的元素谱图中可以观察到梯度组分分布, 底层的 Fe 和 Ti 质量分数高于顶层。这种特殊的梯度结构表明温度敏感的复合水凝胶在外部热刺激下会有不同程度的收缩和变形。

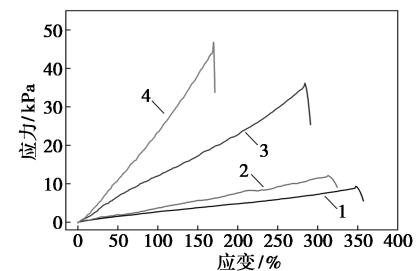
3.4 梯度水凝胶力学性能测试

稳定的机械性能和显著的致动性之间的平衡在设计各向异性水凝胶致动器中起着重要作用。F-M 纳米片含量和交联剂对水凝胶力学性能的影响如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出, 随着水凝胶中 F-M 纳米片的质量分数增加, 水凝胶的机械性能逐渐增加, 抗拉强度从 10 kPa 增加到 38 kPa, 应变从 137% 增加 270%。机械性能最好的是加入 0.4% 的水凝胶, 说明其水凝胶聚合过程发生的交联反应大部分为有规交联, 形成的网络结构也最均匀、最紧密, 使水凝胶的机械性能达到最高。但随着纳米片质量分数继续增加到 0.4% 时, 水凝胶中纳米片的含量较多, 此时凝胶内部受到 F-M 增强相的约束形成的支化网络减少, 交联不均匀, 导致水凝胶的机械性能变差。从图 3(b) 中可以看出, 随着交联剂质量分数的



1—0.2% F-M; 2—0.3% F-M; 3—0.4% F-M; 4—0.5% F-M

(a) F-M 水凝胶的拉伸应变-应力曲线



1—0.02% MBA; 2—0.04% MBA; 3—0.06% MBA;

4—0.08% MBA

(b) MBA 水凝胶的拉伸应变-应力曲线

图 3 不同交联剂质量分数的 Fe₃O₄-MXene 水凝胶的机械性能

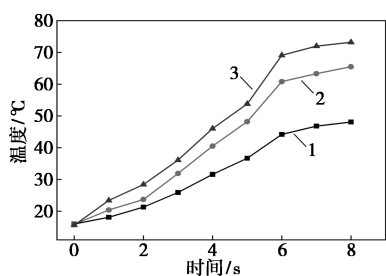
增加,凝胶的应变逐渐降低而应力显著提高,当加入质量分数为 0.06% 时,机械性能最佳,应力达到 38 kPa,应变为 292%。这是由于交联剂质量分数增加使得凝胶内部交联位点增加,网络会越来越致密,链与链之间的作用力会增强,从而提升凝胶的拉伸应力,这也使得凝胶容易脆断,应变略下降。当交联剂质量分数过多时,聚合物链长度变短,交联位点过多且不均匀,所以凝胶的机械性能会降低。

3.5 梯度水凝胶致动性能探究

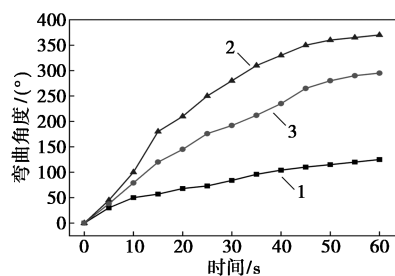
水凝胶致动器的弯曲变形是由于在磁体的辅助下设计了非对称水凝胶结构,其上下层交联密度和网络孔隙大小不同,导致在受到外界刺激时两侧的不对称收缩,从而产生弯曲行为。PNIPAM/F-M 水凝胶致动器的致动行为主要受无机纳米片质量分数、水凝胶的厚度、近红外光照射功率、磁吸时间等因素的影响,因此研究了其对 PNIPAM/F-M 水凝胶驱动器弯曲速度和幅度的影响。

3.5.1 不同 F-M 纳米片质量分数对水凝胶致动性能影响

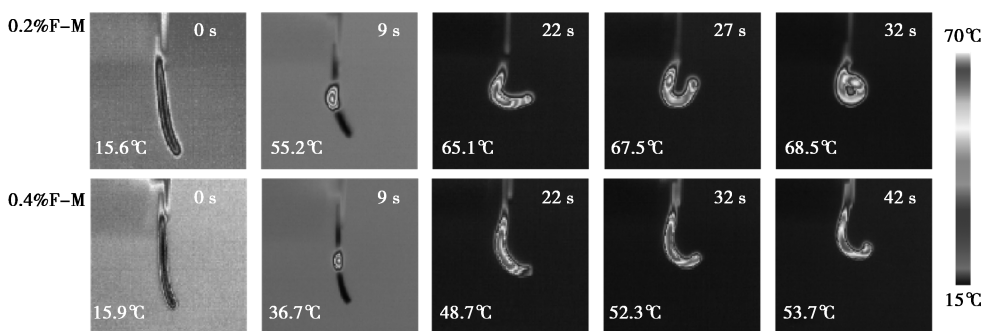
水凝胶中 F-M 纳米片质量分数对水凝胶致动性能影响如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,在光照射(波长为 808 nm;强度为 2.5 W/cm^2)下,凝胶的局部温度在 8 s 内从 15°C 升高至 74°C 。当温度高于较低的临界溶液温度(LCST)时,基于 PNIPAM 的水凝胶会排水,从而表现出收缩驱动。由于近磁体侧有较高的交联密度,与相反侧相比,PNIPAM 链的动力学受到极大限制。所以近红外光加热时,水凝胶中的水分损失导致远磁铁区域附近 PNIPAM 链的收缩程度更大,产生朝向远磁铁侧的弯曲变形。从图 4(b)和图 4(c)中可以看出,在中等 F-M 质量分数(0.4%)的样品中发现最大弯曲角(360°),这是因为少量的 F-M 上下层交联梯度差异小,产生较小的驱动力;而过量的 F-M 会在相变过程中阻碍聚合物链的移动。



1—0.2% F-M; 2—0.4% F-M; 3—0.6% F-M
(a) 功率强度为 2.5 W/cm^2 的激光照射下的温度变化



1—0.2% F-M; 2—0.4% F-M; 3—0.6% F-M
(b) 在功率强度为 2.5 W/cm^2 的激光照射下的弯曲角度的变化



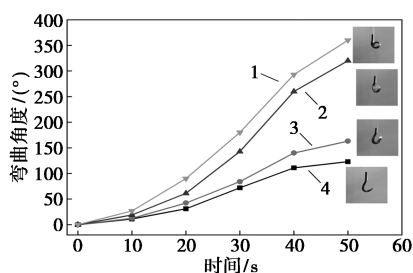
(c) 在功率强度为 2.5 W/cm^2 的激光照射下的弯曲过程的热成像照片

图 4 F-M 纳米片质量分数对水凝胶致动性能影响

3.5.2 激光强度对水凝胶致动性能影响

在 808 nm 处增加近红外功率可以促进更快的响应和更大的弯曲变形角,如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在 2.5 W/cm^2 的 808 nm 近红外辐射下,在 50 s 内可以获得 360° 的最大弯曲角,这是因为更高的激光功率在相同的时间内能使凝胶温度上升的更快。同时 NIR 光驱动的致动过程是可逆的,PNIPAM/F-M 水凝胶致动器在 2.5 W/cm^2 的 808 nm 近红外辐射下的可逆致动行为如图 6 所示。从图 6 中可以看出,水凝胶在 NIR 照射和关闭状态可重复至少 10 个致动循环,而不会显著降低性能,这是由于 F-M 纳米单元原位交联到水凝胶聚合物网络中能够大大增强含 F-M 的各向异性水凝胶致动器的稳定性。

PNIPAM/F-M 水凝胶致动器在 2.5 W/cm^2 的 808 nm 近红外辐射下的可逆致动行为如图 6 所示。从图 6 中可以看出,水凝胶在 NIR 照射和关闭状态可重复至少 10 个致动循环,而不会显著降低性能,这是由于 F-M 纳米单元原位交联到水凝胶聚合物网络中能够大大增强含 F-M 的各向异性水凝胶致动器的稳定性。



1—1.0 W/cm²; 2—1.5 W/cm²; 3—2.0 W/cm²; 4—2.5 W/cm²

图 5 PNIPAM/F-M 水凝胶致动器在 808 nm 不同功率的近红外光照射下的弯曲角度

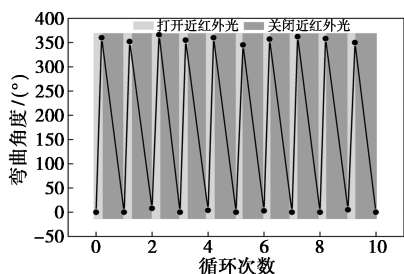
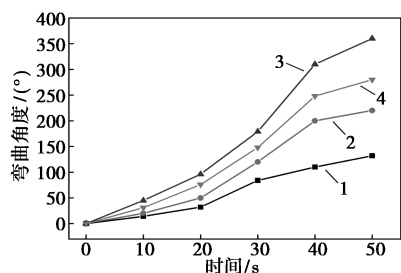


图 6 PNIPAM/F-M 水凝胶致动器在 2.5 W/cm² 的 808 nm 近红外辐射下的可逆致动行为

3.5.3 磁吸时间对水凝胶致动性能影响

磁体吸引前驱液的时间影响纳米片在垂直方向上的分布梯度高低, 进而对梯度水凝胶的致动性能产生影响, 不同磁吸时间的水凝胶致动器在功率强度为 2.5 W/cm² 的激光照射下弯曲角度变化情况如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 在相同的 F-M 质量分数下, 增加磁体吸引时间能够增强形状变形和更快的响应速度。当磁吸时间增加到 90 s 时, 水凝胶致动效果最好。



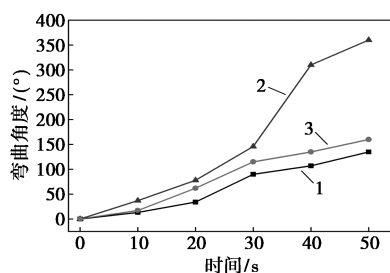
1—磁吸时间为 30 s; 2—磁吸时间为 60 s; 3—磁吸时间为 90 s; 4—磁吸时间为 120 s

图 7 不同磁吸时间的水凝胶致动器在功率强度为 2.5 W/cm² 的激光照射下弯曲角度变化

3.5.4 水凝胶厚度对水凝胶致动性能影响

为了研究水凝胶厚度对水凝胶致动性能的影响, 分别制备了 0.6、0.8、1 mm 3 种厚度的水凝胶。

不同厚度的水凝胶致动器在功率强度为 2.5 W/cm² 的激光照射下弯曲角度变化情况如图 8 所示。从图 8 中可以看出, 厚度为 0.6 mm 和 1 mm 的水凝胶样品在激光照射 50 s 后最大弯曲角度都低于 150°, 而厚度为 0.8 mm 的样品弯曲角度达到了 360°, 这是因为较薄的水凝胶致动器不能产生足够的能量来弯曲, 而较厚的水凝胶致动器重力相对较大, 在弯曲变形过程需要克服更大的阻力, 因而需要更长的时间收缩变形, 弯曲角度最小。基于以上分析, 厚度为 0.8 mm 的水凝胶致动器具有较快的致动速度和较大的弯曲角度。



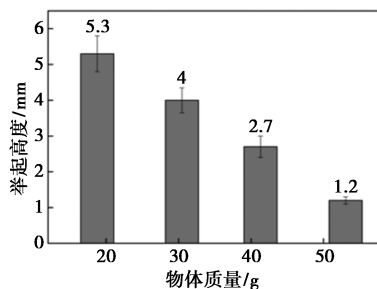
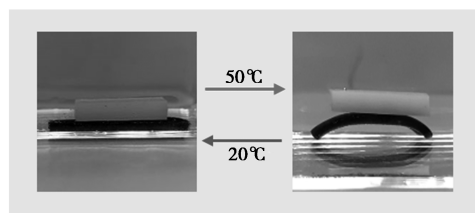
1—0.6 mm; 2—0.8 mm; 3—1 mm

图 8 不同厚度的水凝胶致动器在功率强度为 2.5 W/cm² 的激光照射下弯曲角度变化

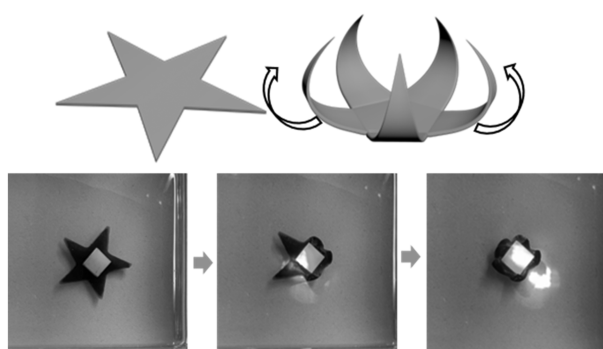
综上, 考虑到机械和响应行为后, 选择 NS 质量分数为 0.4%、交联剂质量分数为 0.06%、光照强度为 2.5 W/cm²、磁吸时间为 90 s、水凝胶厚度为 0.8 mm 的凝胶来设计软机器人。

3.6 梯度水凝胶仿生软致动器的应用

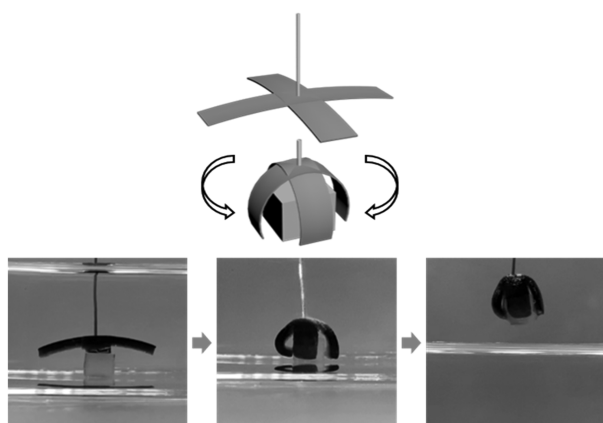
水凝胶具有优异的机械性能和致动效果, 通过裁剪设计出复杂图案化的水凝胶实现各种水下运动, 包括仿千斤顶、可逆形状变化、行走等 (见图 9)。



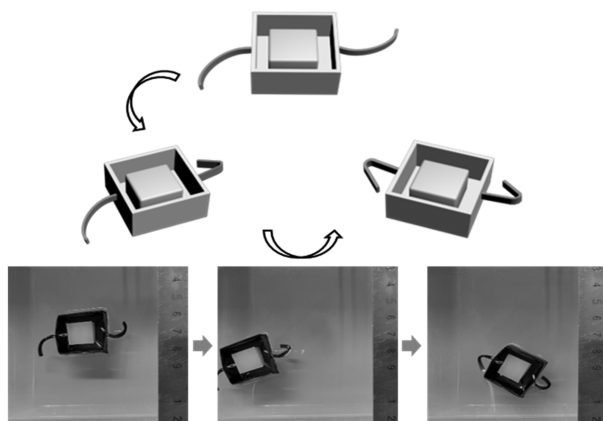
(a) 水凝胶千斤顶将橡胶从 50°C 的水中提升并在 20°C 水中下降的过程 (左) 和水凝胶千斤顶能够提升不同重量物体的最大提升高度的图像 (右)



(b) 水凝胶花瓣闭合过程的图像



(c) 水凝胶四臂夹具, 可在水下抓取、移动和提升货物的图像



(d) 水凝胶桨致动器在连续 NIR 照明下推动船状结构运输货物的图像

图 9 梯度水凝胶仿生软致动器的应用实例

PNIPAM/F-M 水凝胶可以用作千斤顶。将一定质量的橡胶材质的块体放置在水凝胶上,在 50℃ 水中可以快速移动到一定高度。当物体的质量增加时,举起的高度逐渐减小,并且可以被举起的最大质量大约是水凝胶干重的 60 倍。接着,制作了一种仿生末端效应器,该末端效应器模拟近红外光照射下花朵在水中的打开和关闭。以此为灵感设计了光驱动的软夹具,实现目标物体的快速抓取和释放。当将夹具放入 25℃ 水中时,使用近红外光照射抓取

器,其会弯曲并包裹在立方体周围,水凝胶优异的机械性能允许提升货物,并在关闭激光时夹具会逐渐恢复到初始形状,货物被释放。最后,将水凝胶致动器连接到船状结构两侧。通过打开和关闭 NIR,水凝胶致动器会经历连续的弯曲和松弛,可以控制船状结构移动的方向和速度,类似于划桨驱动的行为,船状结构移动的方向和两侧的水凝胶片弯曲的方向一致。因此,船在水-空气界面的行走运动主要是由于水凝胶的连续弯曲和松弛带来的,激光照射某一侧的水凝胶片时,会产生一种弯曲的驱动力,这种力传递到船状结构上使得船体发生移动。

4 结论

利用磁场辅助和原位聚合成功开发了一种具有梯度结构的新型近红外光驱动的 PNIPAM/Fe₃O₄-MXene 水凝胶致动器。考察了纳米片质量分数、功率强度、磁吸时间、水凝胶厚度等因素对水凝胶弯曲速度和幅度的影响,最终选择 NS 质量分数为 0.4%、光强为 2.5 W/cm²、磁吸时间为 90 s、水凝胶厚度为 0.8 mm。该实验条件下水凝胶致动器具有更快的弯曲速率,实现了在 2.5 W/cm² 近红外光照射下 50 s 内弯曲 360°。水凝胶网络中原位交联 Fe₃O₄-MXene 纳米片,显著地提高了水凝胶的机械性能并且赋予梯度水凝胶近红外光响应特性,利用这些性能将复合水凝胶致动器用于设计具有各种功能的软机器人,如千斤顶、四臂夹具和货物运输等多种应用。

参考文献

- [1] 刘晓暄,张永涛,崔艳艳,等.NIPAM 共聚物多孔水凝胶的光引发 RAFT 合成及其溶胀性能[J].高分子学报,2011,(6):672-678.
- [2] Ionov L.Hydrogel-based actuators;Possibilities and limitations[J].Materials Today,2014,17(10):494-503.
- [3] Kumar R,Parashar A.Atomistic simulations of pristine and nanoparticle reinforced hydrogels: A review [J].WIREs Computational Molecular Science,2023,13(4):e1655.
- [4] Ko H,Javey A.Smart actuators and adhesives for reconfigurable matter[J].Accounts of Chemical Research,2017,50(4):691-702.
- [5] Tang L,Wang L,Yang X,et al.Poly(N-isopropylacrylamide)-based smart hydrogels:Design,properties and applications[J].Progress in Materials Science,2021,115:100702.
- [6] Erb R M,Sander J S,Grish R,et al.Self-shaping composites with programmable bioinspired microstructures[J].Nature Communications,2013,4(1):1712.
- [7] Li C Y,Hao X P,Wu Z L,et al.Photolithographically patterned hy-

- drogels with programmed deformations [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, 14(1): 94–104.
- [8] Yao X, Chen H, Qin H, *et al.* Nanocomposite hydrogel actuators with ordered structures: From nanoscale control to macroscale deformations [J]. *Small Methods*, 2024, 8(4): 2300414.
- [9] Yang D. Recent advances in hydrogels [J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(5): 1987–1989.
- [10] Sano K, Ishida Y, Aida T. Synthesis of anisotropic hydrogels and their applications [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(10): 2532–2543.
- [11] Liu H, Jia X, Liu R, *et al.* Multifunctional gradient hydrogel with ultrafast thermo-responsive actuation and ultrahigh conductivity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(41): 21874–21883.
- [12] Liu J, Xu W, Kuang Z, *et al.* Gradient porous PNIPAM-based hydrogel actuators with rapid response and flexibly controllable deformation [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(35): 12092–12099.
- [13] Chen P, Ruan Q, Nasseri R, *et al.* Light-fueled hydrogel actuators with controlled deformation and photocatalytic activity [J]. *Advanced Science*, 2022, 9(34): 2204730.
- [14] Zhu Q L, Dai C F, Wagner D, *et al.* Distributed electric field induces orientations of nanosheets to prepare hydrogels with elaborate ordered structures and programmed deformations [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(47): 2005567.
- [15] Zhu Q L, Dai C F, Wagner D, *et al.* Patterned electrode assisted one-step fabrication of biomimetic morphing hydrogels with sophisticated anisotropic structures [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(24): 2102353.
- [16] Puza F, Lienkamp K. 3D printing of polymer hydrogels—from basic techniques to programmable actuation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(39): 2205345.
- [17] Zhang A, Wang F, Chen L, *et al.* 3D printing hydrogels for actuators: A review [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(10): 2923–2932.
- [18] Zhao Y, Lo C Y, Ruan L, *et al.* Somatosensory actuator based on stretchable conductive photothermally responsive hydrogel [J]. *Science Robotics*, 2021, 6(53): eabd5483.
- [19] He X, Wang S, Zhou J, *et al.* Versatile and simple strategy for preparing bilayer hydrogels with janus characteristics [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(3): 4579–4587.
- [20] Chen Z, Chen Y, Chen C, *et al.* Dual-gradient PNIPAM-based hydrogel capable of rapid response and tunable actuation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130562.
- [21] Kim S H, Im S K, Oh S J, *et al.* Anisotropically organized three-dimensional culture platform for reconstruction of a hippocampal neural network [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 14346.
- [22] Shi W, Huang J, Fang R, *et al.* Imparting functionality to the hydrogel by magnetic-field-induced nano-assembly and macro-response [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(5): 5177–5194.
- [23] Dai C F, Khoruzhenko O, Zhang C, *et al.* Magneto-orientation of magnetic double stacks for patterned anisotropic hydrogels with multiple responses and modulable motions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(35): e202207272.
- [24] Chen W, Zhang Z, Kouwer P H J. Magnetically driven hierarchical alignment in biomimetic fibrous hydrogels [J]. *Small*, 2022, 18(27): 2203033.
- [25] Zlotnick H M, Clark A T, Gullbrand S E, *et al.* Magneto-driven gradients of diamagnetic objects for engineering complex tissues [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(48): 2005030.
- [26] Zhao X, Vashisth A, Prehn E, *et al.* Antioxidants unlock shelf-stable $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) nanosheet dispersions [J]. *Matter*, 2019, 1(2): 513–526.
- [27] Alhabeib M, Maleski K, Anasori B, *et al.* Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene) [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(18): 7633–7644. ■
-
- (上接第 169 页)
- [14] Zhan X, Lv B, Yang K, *et al.* Dual-functionalized ionic liquid biphasic solvent for carbon dioxide capture: High-efficiency and energy saving [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(10): 6281–6288.
- [15] 张宇驰. 新型氨基酸离子液体相变吸收剂捕集 CO_2 的传质-反应机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [16] 陈玮琪. 离子液体非水相变吸收体系 CO_2 捕集性能及其反应机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2023.
- [17] 陈志标. AMP/PZ/DME 新型三元非水固-液相变吸收体系的构建及其捕集 CO_2 研究 [D]. 泉州: 华侨大学, 2021.
- [18] 周晨杰. 氨基功能化离子液体-胺-水复合相变吸收体系在 CO_2 捕集中的应用研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [19] 刘凡. 氨基功能化离子液体/有机溶剂复合体系捕集 CO_2 的传质-反应机理及动力学 [D]. 杭州: 浙江大学, 2022.
- [20] Jessop P G, Jessop D A, Fu D, *et al.* Solvatochromic parameters for solvents of interest in green chemistry [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(5): 1245–1259.
- [21] Qi J, Ge Y, Li Q, *et al.* Sustainable and cleaner approach for paraffin wax treatment via CO_2 -induced polarity transformation of switchable solvents [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 396: 136500.
- [22] Huang Q, Jing G, Zhou X, *et al.* A novel biphasic solvent of amino-functionalized ionic liquid for CO_2 capture: High efficiency and regenerability [J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2018, 25: 22–30.
- [23] Zhou H, Xu X, Chen X, *et al.* Novel ionic liquids phase change solvents for CO_2 capture [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2020, 98: 103068.
- [24] Han W, Yue W, Yuan M, *et al.* A functionalized ionic liquid phase change absorbent ([DETAH][Py]-DEDM-water) for reversible carbon dioxide capture [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 392: 123480.
- [25] Song T, Chen W, Zhang Y, *et al.* Mass transfer and reaction mechanism of CO_2 capture into a novel amino acid ionic liquid phase-change absorbent [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125538.
- [26] Wang R, Qi C, Jian Z, *et al.* Development of dual-functionalized ionic liquids for biphasic solvents: Enhancing the CO_2 absorption through two-stage reaction and promoting the energy-saving regeneration [J]. *Fuel*, 2024, 359: 130382.
- [27] 宋智博, 叶榕伟, 邹港, 等. 车轮钢 ER8 在中性 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为 [J]. *材料保护*, 2024, 57(2): 76–83, 91. ■