DOI: 10.3901/JME.2020.15.090

仿生磁响应 4D 智能水凝胶制备及其 自驱动变形研究*

常艳娇^{1,2} 侯文华^{1,2} 梁云虹^{1,2} 孙德慧³

- (1. 吉林大学汽车仿真与控制国家重点实验室 长春 130022;
2. 吉林大学工程仿生教育部重点实验室 长春 130022;
3. 长春工程学院理学院 长春 130012)

摘要: 洋绣球种子芒在湿度条件下,通过弯曲与解弯曲变形特性实现自驱动播种功能。以洋绣球种子芒为生物模本,基于其变形部位的微观结构特性及自驱动变形机理,构建了溶胀度具有各向异性的仿生双层结构模型,指导仿生磁响应 4D 智能水凝胶的设计。以 N,N-二甲基丙烯酰胺为单体,合成硅酸镁锂为交联剂,纳米木浆纤维素为增强相,四氧化三铁为磁响应粒子,由物理交联方法制备聚 N,N-二甲基丙烯酰胺智能水凝胶为基本材料,通过“一步法”模具成型技术成功制备了具有溶胀、磁响应变形特性的仿生磁响应 4D 智能水凝胶,实现了力学强度与多形式智能响应的有效兼顾,为磁响应智能水凝胶瓶颈问题的解决提供了一种有效的仿生学新思路与新方法。

关键词: 仿生结构; 洋绣球种子芒; 智能水凝胶; 力学强度; 形变模式

中图分类号: TB17

Study on the Preparation and Self-driven Deformations of Bionic Magnetism Response 4D Intelligent Hydrogel

CHANG Yanjiao^{1,2} HOU Wenhua^{1,2} LIANG Yunhong^{1,2} SUN Dehui³

- (1. State Key Laboratory of Automotive Simulation and Control, Jilin University, Changchun 130022;
2. Key Laboratory of Bionic Engineering, Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130022;
3. College of Science, Changchun Institute of Technology, Changchun 130012)

Abstract: Hydrangea seed awn can realize self-driven seeding function by twisting spiral deformation and untwisting spiral deformation under the condition of humidity. The hydrangea seed awn is treated as bionic model. Based on the microstructure characteristics and self-driven mechanism of deformation parts, the bionic bilayer structure model with swelling anisotropy is built guide the design of bionic magnetism response 4D intelligent hydrogel. The N,N-dimethylacrylamide, nanosized synthetic hectorite clay, nanofibrillated cellulose and ferroferric oxide are treated as monomer, crosslinking agent, reinforcement and magnetism response particle, respectively. The poly N,N-dimethylacrylamide hydrogel prepared via physical crosslinking is treated as basic material. The bionic bilayer magnetism response 4D intelligent hydrogel prepared via one-step molding technology owned swelling and magnetism deformation properties, which realized the combination of mechanical strength and multiform intelligent responses and provided an effective bionic new thought and method for the solution of bottleneck of magnetism response intelligent hydrogels.

Key words: bionic structure; hydrangea seed awn; intelligent hydrogel; mechanical strength; deformation pattern

0 前言

作为一种典型的 4D 打印智能柔性材料,智能水凝胶具有刺激响应模式丰富、制备方法简单、改

进拓展潜力巨大、生物相容性高等独特的优势及广阔的应用范围^[1-4]。与诸如温度及 pH 等刺激方式相比,磁场刺激具有非接触,便捷高效,无能量损耗及生物无害性的优点。由于良好的力学特性、溶胀特性、生物相容性和绿色环保等优点,聚 N,N-二甲基丙烯酰胺型磁响应智能水凝胶更易应用在医药载体、细胞工程、柔性驱动器等领域^[5-8]。多样化复杂的应用环境要求磁响应智能水凝胶应当具备高负载

* 国家重点研发计划(2018YFA0703300, 2018YFB1105100, 2018YFC2001300)和汽车仿真与控制国家重点实验室开放基金(20171102)资助项目。20191016 收到初稿,20200309 收到修改稿

能力、耐久性与可重复利用性以及驱动方式多元化等特点。如何兼顾高力学属性、高响应速率、大形变量变形和多自由度变形,成为磁响应智能水凝胶设计与制备亟需解决的关键问题。为解决此问题,国内外研究学者分别在磁响应智能水凝胶的交联机理^[9-11]、成型工艺^[12]、响应模式^[13]和力学增强方式^[14-16]等方面进行了大量的研究工作。虽然在上述层面取得了一定的成效,但是仍然存在着诸多不足之处需要改进。例如,常以材料成分改进为出发点,未能将结构因素对力学强度的影响考虑在内,兼顾力学强度和智能变形度的共同提升。所涉及的模具成型过程通常采用“两步法”构建具有各向异性的双层结构,制备过程较为繁琐。这些不足之处是磁响应智能水凝胶发展与应用的瓶颈,亟待进一步研究解决。自然界中,许多植物巧妙利用微观组织结构的差异性,结合水的吸收或释放,形成了具有高力学性能,高响应速率,多样化形变的自驱动系统,为解决磁响应智能水凝胶力学性能不足与变形形式单一等瓶颈问题的提供了重要的仿生学启示。例如,受空气湿度影响,由于分支中纤维素微纤丝角度的分布差异致使纤维内细胞膨胀行为差异,云杉枝呈现向上弯曲状态^[17]。在吸水膨胀时,分支下侧的细胞沿轴向扩展,而上侧的细胞收缩。当湿润程度不同时,云杉枝内细胞膨胀/收缩的程度不同,从而引起弯曲角度不同。再如,含羞草叶柄部位分为上下两层,受到外界触碰时,下层的水分子移动至叶柄上层,此时上层的水含量增加膨胀,下层失水收缩,表现出“含羞”现象^[18]。外界触碰撤除时,上层水分子又重新分布至下层,弯曲的叶柄恢复到原始状态。在具有良好力学强度前提下,虽然上述植物表现出不同的变形形式,但是却有相似的运动机理。在外界刺激下,通过层间微观组织结构差异性耦合水分子吸收/释放,实现了具有高响应速率的、精准形变的、大尺度形变的、丰富多彩的运动形式。其中,洋绣球种子芒在湿度条件下,通过自身螺旋弯曲变形和解螺旋弯曲变形实现自驱动播种。本文以洋绣球种子芒为生物模本,基于其弯曲变形特性,对其形态、结构和自驱动变形机理进行研究,建立相应的仿生结构模型指导仿生磁响应 4D 智能水凝胶的设计,以 N,N-二甲基丙烯酰胺为单体,合成硅酸镁锂为交联剂,纳米木浆纤维素为增强相,四氧化三铁为磁响应粒子,通过“一步法”模具成型技术制备具有溶胀变形的双层结构智能水凝胶,并以此为基础,通过添加磁响应粒子实现磁场响应变形,实现力学性能和多形式智能响应的兼顾,并为磁响应智能水凝胶瓶颈问题的解决提供一种行之有效的仿生学新思路。

1 试验材料与方法

1.1 洋绣球种子芒结构分析

新鲜的带芒洋绣球种子购买于赤峰喀喇沁旗的世杰花卉种子基地。为了保证试验的精确性,选取结构完整,形状大小较为均一的种子。带芒种子的重量、种子长度、芒长、芒宽、芒厚如表 1 所示。

表 1 带芒种子的重量、种子长度、芒长、芒宽、芒厚

样品名称	重量 /mg	种子长度 /mm	芒长 /mm	芒宽 /mm	芒厚 /μm
洋绣球带芒种子	7.5±0.2	4±0.5	14±0.8	0.7	40±5

首先对洋绣球种子芒的吸湿旋转过程进行记录观察,然后对其进行宏观形态分析以及微观结构分析,构建洋绣球种子芒微观结构与其自驱动变形功能的对应关系,并建立简化的仿生结构模型指导仿生磁响应 4D 智能水凝胶的设计。

1.2 聚 N,N-二甲基丙烯酰胺智能水凝胶制备

以 N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAA,阿拉丁,上海,中国)为单体,合成硅酸镁锂(XLG, Rockwood, 德国)为交联剂,过硫酸钾(KPS, 上海埃彼化学试剂有限公司, 上海, 中国)为引发剂, N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TEMED, 阿拉丁, 上海, 中国)为催化剂, 纳米木浆纤维素(NFC, 桂林奇宏科技有限公司, 广西, 中国)为增强相, 四氧化三铁(Fe_3O_4 , 上海麦克林生化科技有限公司, 上海, 中国)为磁响应粒子, 甲基蓝(阿拉丁, 上海, 中国)作染色剂。单体、引发剂和催化剂的摩尔比为 100:0.37:0.638, 交联剂的质量分数为 3%。表 2 为不同纳米木浆纤维素含量聚 N,N-二甲基丙烯酰胺(PDMAA)智能水凝胶的成分配比。将合成硅酸镁锂加入到去离子水(NFGK-CS-10k 型去离子高纯水机, 江苏南方高科环保科技有限公司, 中国)中搅拌(JB300-SH 型机械搅拌机, 上海标本模型制造厂, 中国)45-60 min, 并超声振荡 10 min。加入纳米木浆纤维素并在冰水浴条件下搅拌 90~120 min 之后, 加入 N,N-二甲基丙烯酰胺并搅拌 15~20 min, 再加入甲基蓝溶液并搅拌 2 min(不含纳米木浆纤维素的水凝胶反应液不加染色剂)。最后加入 0.5 mL 浓度为 40 mg/mL 的过硫酸钾溶液, 和 10 μL 的 N,N,N',N'-四甲基乙二胺, 搅拌 5 min 后迅速将混合均匀的水凝胶反应液注入实验室自制模具中。模具尺寸为 70 mm×20 mm×1 mm(长×宽×高)。完成密封之后, 将模具在室温下静置 24 h 进行原位自由基聚合。根据纳米木浆纤维素含量的不同, 各材料体系依次命名为 PDMAA、

NFC10-PDMAA、NFC11-PDMAA、NFC12-PDMAA、NFC13-PDMAA 和 NFC14-PDMAA。为实现有效的磁场响应,在聚 N,N-二甲基丙烯酰胺智能水凝胶制备过程中加入浓度为 50 mg/mL 的 Fe_3O_4 颗粒作磁响应粒子。

表 2 不同木浆纤维素含量水凝胶成分配比

试样	DMAA /mL	NFC /mg	XLG /g	KPS /mg	TEMED / μL	Methyl blue /mg	H ₂ O /mL
PDMAA	1.96	0	0.56	20	10	0	17.5
NFC10-PDMAA	1.96	200	0.56	20	10	20	17.5
NFC11-PDMAA	1.96	220	0.56	20	10	20	17.5
NFC12-PDMAA	1.96	240	0.56	20	10	20	17.5
NFC13-PDMAA	1.96	260	0.56	20	10	20	17.5
NFC14-PDMAA	1.96	280	0.56	20	10	20	17.5

1.3 仿生磁响应 4D 智能水凝胶制备

加入纳米木浆纤维素之后,水凝胶反应液粘度增大。与不含纳米木浆纤维素的水凝胶反应液相比,密度数值存在明显而直观的定性差异。因此,利用不同纳米木浆纤维素含量的水凝胶反应液在密度上的差异,可以在密度大的水凝胶层之上添加密度小的水凝胶层,实现“一步法”制备双层结构仿生智能水凝胶,如图 1 所示。在蓝色层中添加磁响应粒子,可以实现仿生磁响应 4D 智能水凝胶的“一步法”制备。

图 1 “一步法”制备仿生双层 4D 智能水凝胶的过程

1.4 表征测试

1.4.1 微观结构分析

将制备出的 PDMAA 智能水凝胶置于去离子水中充分溶胀。随后将其进行冷冻干燥,彻底去除内部的水分,并完整的保留内部结构。将断面喷金之后,分别进行不同放大倍数的扫描电镜(XL-30 型场发射扫描电镜,FEI 公司,美国)观察。

1.4.2 红外光谱分析

将在空气条件下充分干燥的水凝胶块研磨成粉末,在室温条件下通过溴化钾压片法进行红外光谱测试(IRAffinity-1 型红外光谱仪,日本岛津公司,

日本)。测量的波数范围是 $500\text{ cm}^{-1}\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.4.3 溶胀性能分析

智能水凝胶的溶胀性能通过溶胀率(SR)进行分析。首先将具有相同重量且干燥的水凝胶块放入 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的去离子水中。每隔 0.5 h 将水凝胶块取出,用滤纸擦干表面水分之后称重。溶胀率通过式(1)计算获得

$$SR = \frac{W_t - W_d}{W_d} \quad (1)$$

式中, W_t 代表水凝胶块在对应时间下的重量; W_d 代表完全干燥状态下水凝胶块的重量。

1.4.4 力学强度分析

通过拉伸试验(C43 型万能试验机,MTS 系统公司,美国)测得的抗拉强度表征智能水凝胶的力学强度。尺寸为 $\Phi 6\text{ mm}\times 60\text{ mm}$ 的拉伸试样由试验室自制的管状橡胶模具制备而来。万能力学试验机的加载速率为 100 mm/min 。抗拉强度与断裂伸长率分别通过式(2)和(3)计算获得。相应的平均值通过独立的 3 组平行试验获得

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (2)$$

$$S = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, σ 代表拉伸应力; F 代表拉伸载荷; S_0 代表初始截面积。 S 为断裂伸长率, l 与 l_0 分别是拉伸长度与初始长度。

1.4.5 自驱动变形分析

为了测试纳米木浆纤维素含量对智能水凝胶溶胀变形的影响,本文将等尺寸的样品放置于 $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ 去离子水中,每 0.5 h 进行一次记录,并计算弯曲度。

将仿生磁响应 4D 智能水凝胶裁切成 $20\text{ mm}\times 8\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的一字形,重量为 0.25 g。其中心固定在长棒的一端,制成一个简易的磁响应抓取装置,抓取对象为钕铁硼磁方块,尺寸为 $4\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 4\text{ mm}$,重量为 0.5 g。

2 洋绣球种子芒结构及自驱动机理

2.1 洋绣球种子芒宏观结构特征

洋绣球种子芒整体为灰褐色,主要由长卵圆形的种子部分和螺旋状的吸湿芒部分组成,如图 2a 所示。如图 2b 所示,吸湿芒整体分为芒基部、芒螺旋部和芒尾部。芒基部主要位于芒螺旋部与种子之间,呈圆柱形,表面是线状—沟状条纹的复合纹饰。芒螺旋部主要是指吸湿芒中间螺旋部位,一般有

3~4 个螺旋, 这是吸湿芒螺旋弯曲变形的主要部分。芒尾部位于芒螺旋部之外, 表面为线状条纹纹饰, 对于吸湿芒的螺旋弯曲变形起着调控作用。

图 2 洋绣球种子芒的整体和芒部结构

通过观察洋绣球种子芒在脱水时的螺旋过程可以发现, 吸湿芒在完全吸收水后呈现出伸直的状态, 如图 3 中的 $t=0$ s 所示。随着水分的减少, 吸湿芒出现螺旋弯曲变形。当 $t=140$ s 时, 洋绣球种子芒呈现出 360° 螺旋弯曲。当 $t=300$ s 时, 吸湿芒已经由最初的伸直状态变形至 720° 的螺旋状态, 并且吸湿芒的螺旋弯曲变形速率与水分挥发速率正相关。

图 3 洋绣球种子芒螺旋弯曲过程

2.2 洋绣球种子芒微观结构特征

吸湿芒螺旋弯曲形主要由芒螺旋部控制。芒螺旋部内外两层的微观组织结构如图 4a 所示。芒螺旋部由两个均质的组织层所构成, 分别是螺旋内侧层和螺旋外侧层, 两层组织呈并行排列的关系。芒螺旋部横断面结构如图 4b 所示。芒螺旋部内侧层由一组互相平行排列的空心纤维管所构成, 螺旋外侧层由多层规则排列较细的纤维条层组成。吸湿芒的芒螺旋部主要由具有差异性的内外两层组织所构成, 内层组织由具有良好吸水性的空心纤维管组成。外

层由不吸水的纤维条所组成。两层组织吸水性的各向异性特点导致了吸湿芒的螺旋弯曲形变。

图 4 芒螺旋部内外两层组织结构图与横断面结构图

2.3 仿生结构模型

基于洋绣球种子芒的微观结构特点, 本文建立了具有良好溶胀特性的仿生双层结构模型指导仿生磁响应 4D 智能水凝胶的设计, 如图 5 所示。该模型上层具有较高的溶胀特性, 材料具有较低的交联密度, 三维网络结构尺寸较大; 下层具有较低的溶胀特性, 材料具有较高的交联密度, 三维网络结构尺寸较小。将具有不同交联密度的水凝胶按照仿生双层结构模型进行整合, 便能实现微孔结构尺寸(即溶胀特性)呈各向异性的双层结构仿生磁响应 4D 智能水凝胶的制备。

图 5 仿生双层结构模型

3 PDMAA 智能水凝胶设计与制备

3.1 微观结构分析

完成原位自由基聚合之后, 不同纳米木浆纤维素含量的 PDMAA 智能水凝胶微观结构如图 6 所示。所有智能水凝胶均呈现出典型的类蜂窝状的三维网络结构。各个样品中的孔径大小均匀, 排布密集。与不含纳米木浆纤维素的智能水凝胶相比, 随着纳米木浆纤维素含量的逐渐增加, 各个网络结构的孔径尺寸逐渐减小。这表明, 纳米木浆纤维素有效地提高了智能水凝胶的交联密度。图 6 从微观形貌角度确定了纳米木浆纤维素在智能水凝胶材料体系中的有效作用。

图6 不同 NFC 含量的 PDMAA 智能水凝胶微观结构

3.2 红外光谱分析

从图7中可以发现,纳米木浆纤维素含量的变化对红外光谱曲线峰位的影响很小。 $3\,452\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰是N-H的伸缩振动峰, $2\,938\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,379\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动吸收峰, $1\,631\text{ cm}^{-1}$ 处为C=O振动吸收峰, $1\,502\text{ cm}^{-1}$ 处是-C-N-的伸缩振动吸收峰。红外光谱的结果表明,具有亲水性的酰胺基存在于智能水凝胶中,这为其实现溶胀条件下的智能响应提供了材料基础。同时也证明,纳米木浆纤维素的添加并未破坏智能水凝胶的智能特性基础。

图7 不同 NFC 含量的 PDMAA 智能水凝胶红外光谱

3.3 溶胀特性分析

不同纳米木浆纤维素含量智能水凝胶的溶胀曲线如图8所示。从图8中可以发现,智能水凝胶的溶胀速率先快后慢。10 h后,溶胀速率逐渐趋于平稳。NFC0型智能水凝胶的溶胀率最大。与之相比,添加纳米木浆纤维素的智能水凝胶溶胀率会下降,并且随着纳米木浆纤维素含量的增大而逐渐降低。加入纳米木浆纤维素提高了智能水凝胶的交联密度,降低了三维网络结构尺寸,使其难以吸收与保持更多的水分子,这与用微观结构分析结果相一致。

图8 不同 NFC 含量的 PDMAA 智能水凝胶溶胀曲线

3.4 力学强度分析

如图9所示,随着纳米木浆纤维素含量的增加,各型智能水凝胶的应力和应变逐渐增加。不同纳米木浆纤维素含量的智能水凝胶拉伸最大应力分别为 $1\,729\text{ kPa}$ 、 $2\,027\text{ kPa}$ 、 $2\,135\text{ kPa}$ 、 $2\,226\text{ kPa}$ 、 $2\,394\text{ kPa}$ 和 $2\,586\text{ kPa}$,断裂应变依次分别为 746% 、 869% 、 892% 、 926% 和 $1\,009\%$ 。添加纳米木浆纤维素有效提高了智能水凝胶的力学强度。纳米木浆纤维素含量的变化引起智能水凝胶交联密度的变化。交联密度越高,智能水凝胶微观结构越致密,单位面积能承受的载荷也逐渐增加。

含有纳米木浆纤维素的智能水凝胶不但具有良好的微观形貌、完整的官能团结构和智能特性,而且还具有良好的力学特性。在保证良好溶胀特性前提下,兼顾力学强度,为通过“一步法”模具成型制备仿生磁响应4D智能水凝胶提供了材料基础。

图9 不同 NFC 含量的 PDMAA 智能水凝胶应力应变图

4 仿生磁响应4D智能水凝胶的变形特性分析

4.1 仿生双层4D智能水凝胶微观结构分析

图10是NFC10-PDMAA型仿生双层结构智能水凝胶的微观结构。上下两层均为典型的三维网络结构。两层结构之间无分层现象具有很高的结合强度。这主要是由于两层结构均属于同一水凝胶体系,

界面处同样具有高效的原位自由基聚合, 从而形成了牢固的层间结合状态。不含纳米木浆纤维素的水凝胶层具有低交联度, 高溶胀性能, NFC10-PDMAA 层具有高交联度, 低溶胀性能, 这与仿生结构模型设计形式相一致, 为其溶胀性能提供了结构基础。

图 10 NFC10-PDMAA 型仿生双层 4D 智能水凝胶微观结构

4.2 仿生双层 4D 智能水凝胶溶胀变形分析

不同纳米木浆纤维素含量的仿生双层 4D 智能水凝胶的溶胀弯曲变形过程如图 11 所示。随着溶胀时间的增加, 溶胀弯曲度逐渐增加。在同一溶胀时间条件下, NFC 含量高的仿生双层 4D 智能水凝胶具有更高的变形度。2.5 h 后各个仿生双层 4D 智能水凝胶的弯曲度分别为 242° 、 263° 、 287° 、 312° 和 346° 。PDMAA 层溶胀率高, 吸水溶胀后尺寸变化较大, NFC-PDMAA 层溶胀率低, 吸水溶胀后尺寸变化较小。基于两层结构间溶胀性能的各向异性, 仿生双层 4D 智能水凝胶呈现出典型的弯曲变形。通过调控纳米木浆纤维素的含量, 可以

图 11 不同 NFC 含量的仿生双层 4D 智能水凝胶溶胀变形过程

有效影响变形度的大小。仿生双层 4D 智能水凝胶的弯曲变形结果表明, 基于生物模本—洋绣球种子芒的微观结构而构建的仿生双层结构模型具有有效性。

4.3 仿生磁响应 4D 智能水凝胶微观形貌分析

以仿生双层 4D 智能水凝胶为基础, 添加磁响应粒子之后的仿生磁响应 4D 智能水凝胶微观结构如图 12 所示。从图 12a 可以看出上下两层均为典型的三维网络结构。每一层均具有良好的交联度与层间结合强度。层间交联密度的差异符合仿生结构模型。磁响应粒子牢固的吸附在三维网络结构表面。与图 10 相比, 添加 Fe_3O_4 颗粒未改变智能水凝胶的交联密度, 为磁响应抓取功能提供了基础。

图 12 NFC10- Fe_3O_4 -PDMAA 型仿生磁响应 4D 智能水凝胶微观结构

4.4 仿生磁响应 4D 智能水凝胶磁响应变形分析

基于纳米木浆纤维素对交联密度的有效调控, 仿生双层 4D 智能水凝胶在兼顾良好力学强度和溶胀弯曲变形的前提下, 具备优良的改进性。在仿生双层 4D 智能水凝胶中的蓝色层中加入 50 mg/mL 的纳米 Fe_3O_4 粉末, 可以实现仿生磁响应 4D 智能水凝胶的制备。由于 Fe_3O_4 的存在, 通过“一步法”模具成型制备的仿生磁响应 4D 智能水凝胶具有良好的磁响应特性。将仿生磁响应 4D 智能水凝胶设计为抓取装置, 可以实现如图 13 所示的磁响应抓取与运输过程。在该过程中, 磁体重物可被抓取并从起点位置运输至终点位置, 实现功能化应用。

图 13 仿生磁响应 4D 智能水凝胶抓取与运输过程

5 结论

(1) 洋绣球种子芒在湿度条件下能够实现自驱动螺旋变形。洋绣球种子芒的变形部位主要集中在芒螺旋部。芒螺旋部由各向异性的两层结构组成,其变形主要是通过两层组织吸水性的各向异性导致。

(2) 以洋绣球种子芒螺旋变形部位的微观结构为模型,建立仿生双层结构模型,用于指导磁响应 4D 智能水凝胶的设计。该模型分上下两层,主要通过两层结构的溶胀度差异性变化实现类似于生物模本的自驱动变形功能特性。

(3) 经“一步法”模具成型技术制备的双层结构智能水凝胶具备良好的力学强度和溶胀变形特性。以此为基础,通过添加四氧化三铁,制备的仿生磁响应 4D 智能水凝胶在具有良好的力学强度和溶胀变形的同时兼顾磁响应智能变形。

参 考 文 献

- [1] SUN J Y, KEPLINGER C, WHITESIDES G M, et al. Ionic skin[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(45): 7608-7614.
- [2] ZHANG X, PINT C L, MIN H L, et al. Optically-and thermally-responsive programmable materials based on carbon nanotube-hydrogel polymer composites[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(8): 3239-3244.
- [3] KEPLINGER C, SUN J Y, FOO C C, et al. Stretchable, transparent, ionic conductors[J]. *Science*, 2013, 341(6149): 984-987.
- [4] LEE S C, KWON I K, PARK K. Hydrogels for delivery of bioactive agents: A historical perspective[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2013, 65(1): 17-20.
- [5] BANIK S J, FERNANDES N J, THOMAS P C, et al. A new approach for creating polymer hydrogels with regions of distinct chemical, mechanical, and optical properties[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(14): 5712-5717.
- [6] 刘壮, 谢锐, 巨晓洁, 等. 环境刺激响应型高强度智能水凝胶研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 35(6): 1812-1819.
- [7] 杨猛, 周树柏, 刘凤岐. 智能水凝胶的研究进展[J]. *化工科技*, 2015, 23(1): 66-71.
- YANG Meng, ZHOU Shubai, LIU Fengqi Research progress on intelligent hydrogel [J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2015, 23(1): 66-71.
- [8] CALVERT P. Hydrogels for soft machines[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(7): 743-756.
- [9] HARAGUCHI K, TORU TAKEHISA A, FAN S. Effects of clay content on the properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(N-isopropylacrylamide) and clay[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(27): 10162-10171.
- [10] HARAGUCHI K, FARNWORTH R, AKIRA OHBAYASHI A, et al. Compositional effects on mechanical properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(N, N-dimethylacrylamide) and clay[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(15): 5732-5741.
- [11] HU W, LUM G Z, MASTRANGELI M, et al. Small-scale soft-bodied robot with multimodal locomotion[J]. *Nature*, 2018, 554(7690): 81-86.
- [12] AO C, LIU Z, YANG C, et al. Poly (N-isopropylacrylamide)-clay nanocomposite hydrogels with responsive bending property as temperature-controlled manipulators [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(20): 2980-2991.
- [13] UO R, WU J, DINH N D, et al. Gradient porous elastic hydrogels with shape-memory property and anisotropic responses for programmable locomotion[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(47): 7272-7279.
- [14] YDENY G A, MATSUMOTO E A, NUZZO R G, et al. Biomimetic 4D printing[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(4): 413-418.
- [15] UEKAMA T C, HU J, KUROKAWA T, et al. Double-network strategy improves fracture properties of chondroitin sulfate networks[J]. *ACS Macro Letters*, 2013, 2(2): 137-140.
- [16] UPTA P, SINGH B, AGRAWAL A K, et al. Low density and high strength nanofibrillated cellulose aerogel for thermal insulation application[J]. *Materials & Design*, 2018, 158: 224-236.
- [17] RATZL P, BARTH F G. Biomaterial systems for mechanosensing and actuation [J]. *Nature*, 2009, 462(7272): 442-448.
- [18] HENG J, XIAO P, LE X, et al. Mimosa inspired bilayer hydrogel actuator functioning in multi-environments [J]. *Materials Chemistry C*, 2018, 6(6): 1320-1327.

作者简介: 常艳娇, 女, 1990 年出生, 博士后。主要研究方向为仿生智能柔性材料设计与制备。

E-mail: changyj15@mails.jlu.edu.cn

梁云虹(通信作者), 女, 1979 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为仿生机械结构设计与功能材料开发、仿生自驱动机器人设计与智能材料开发。

E-mail: liangyunhong@jlu.edu.cn