

明胶水凝胶电刺激响应行为的研究*

刘根起 赵晓鹏** 唐 韬

(西北工业大学电流变技术研究所 141* 西安 710072)

摘 要 制备了戊二醛交联的明胶水凝胶,并研究了其吸水率、力学性能和电刺激响应行为.结果表明,在NaCl溶液中,明胶水凝胶的平衡溶胀比随NaCl溶液的浓度增大而减小,经0.01 mol/L NaCl溶液充分溶胀的明胶水凝胶膜其弹性模量为4.29 kPa,抗张强度为5.11 kPa,断裂伸长率为110%.在NaCl溶液中于非接触的直流电场作用下,明胶水凝胶向电场负极弯曲,凝胶的弯曲速度和弯曲偏转程度随外加电场的增大而增大,随NaCl溶液离子强度的增大出现临界最大值.在周期性电场作用下,其弯曲响应行为具有良好的可逆性.通过聚电解质凝胶弯曲理论初步解释了其弯曲机理.

关键词 明胶水凝胶, 溶胀, 电刺激响应, 弯曲, 离子强度

智能凝胶是一种新型“软、湿”材料,其“软、湿”性与生物体系相似.当外界环境,如温度、pH、溶剂组成、电场、磁场、光或压力等发生微小变化时,智能凝胶可通过自身体积、形状、相、渗透率、光学或力学等性质的变化对此做出敏感的响应.由于其刺激-响应以可逆方式进行,具有自适应性,且可以人为进行调控,因此在微机械、柔性驱动器、人工肌肉等方面有着其它刚性材料所无法比拟的优点,引起了人们极大关注^[1~8].

与其它类型的智能凝胶相比,电刺激响应型智能凝胶的突出优点是电场很容易施加且易于调控.利用智能凝胶在电场作用下的弯曲形变或体积变化,即将电能等温地转化为机械能的特性,可将其设计为柔性电机化学系统,用于人工肌肉、机械手、传感器、驱动器等领域^[9~14];凝胶弯曲形变的同时伴随着凝胶网络孔隙或凝胶内部pH的变化,导致凝胶对物质通透行为的影响,利用这一特性可将其用做电控阀门及药物控制释放材料^[1,15,16].目前用于电刺激响应型智能凝胶的材料主要是人工合成高分子材料,而对天然高分子材料则研究很少.明胶由动物胶原蛋白水解得到,是一种具有蛋白结构的两性高分子聚电解质材料,价廉易得,医学上曾用于血浆膨胀剂、止血剂、创伤处理和药物释放等方面^[17~19].为了寻求新的电刺激响应型智能凝胶,鉴于网络中含有可离子化的基团是高分子聚合物材料具有电刺激响应行为

的重要条件^[20],本文以戊二醛为交联剂制得了交联明胶水凝胶,并研究了其电刺激响应行为,结果表明在NaCl水溶液中该凝胶在电场作用下可发生弯曲、形变,其响应行为可以通过外加电场和离子强度等调控.在周期性电场作用下其电刺激响应行为具有良好的可逆性.

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

明胶,化学纯,等电点4.9,青岛医疗器械与化学试剂玻璃仪器业务部监制;戊二醛,分析纯,1%的水溶液;NaCl,分析纯,SS1791型可跟踪直流稳压电源,石家庄无线电四厂,0~30 V. DL-1000B电子拉力试验机,长春第二材料试验机厂.

1.2 明胶水凝胶的制备

将0.4 g明胶溶于10 mL 45℃蒸馏水中配成4%的水溶液,再向其中加入1%的戊二醛溶液0.7 mL,混合均匀后倒入有机玻璃模具中,室温放置自然干燥,即得明胶水凝胶干胶.将所得干凝胶取出用大量蒸馏水浸泡两天,每12 h换水1次以除去可溶解部分.将浸泡后的凝胶取出在红外灯下烘干(约40℃),再置于真空干燥箱中40℃干燥至恒重,备用.

1.3 明胶水凝胶的吸水率测试

将重约30~40 mg的明胶干凝胶浸泡在不同浓度的NaCl溶液达溶胀平衡后取出,用滤纸迅速

* 2002-07-12 收稿,2002-09-26 修稿;国家自然科学基金重大研究计划(基金号 90101005)和国家杰出青年科学基金(基金号 50025207)资助项目; ** 通讯联系人

吸去表面水分并称重,凝胶的平衡溶胀比 S_w 按下式计算:

$$S_w = [(W_e - W_d)] / W_d$$

其中 W_e 为溶胀平衡时水凝胶质量, W_d 为干凝胶质量.

1.4 明胶水凝胶膜的力学性能测试

将在 0.01 mol/L NaCl 溶液中浸泡达溶胀平衡后的明胶水凝胶膜切成 12 mm × 60 mm × 1.1 mm 的条形,用静态法测定其拉伸应力-应变关系曲线,直线部分斜率即其弹性模量;水凝胶膜的抗张强度和断裂伸长率在 DL-1000B 电子拉力试验机上测定,拉伸速率为 300 mm/min.

1.5 明胶水凝胶电刺激响应行为的测量

将明胶水凝胶在一定浓度的 NaCl 溶液中浸

泡达溶胀平衡后,切成 12 mm × 1 mm 的条形(厚 0.5 mm).将此凝胶条置于一盛有相同浓度的 NaCl 溶液的有机玻璃盒中间,盒子两侧装有两平行石墨电极,电极间距 32 mm,电极表面积 23 mm × 25 mm;凝胶一端固定且其轴向与两电极平行,盒底刻有均匀网格.水凝胶的电刺激响应行为,即其在电场中的弯曲运动情况通过测量其可移动端在施加电场前后的位移,即弯曲偏转(Deflection)来考察:凝胶弯向负极,弯曲偏转取正值;凝胶弯向正极,弯曲偏转取负值.凝胶弯曲时的应变(ϵ)由下式计算^[11]:

$$\epsilon = 6DY/L^2$$

其中 Y 为凝胶的弯曲偏转, D 为凝胶厚度, L 为凝胶弯曲前的长度.实验装置如图 1 所示.

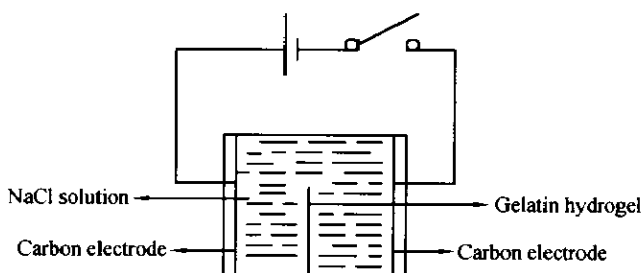


Fig. 1 Schematic illustration of measurement under D.C. field

2 结果与讨论

2.1 明胶水凝胶的吸水率

图 2 是明胶水凝胶平衡溶胀比随 NaCl 溶液浓度变化的关系曲线.由图可知,平衡时 0.01 mol/L NaCl 溶液中水凝胶的含水量最高,达到 91.1%, 0.20 mol/L NaCl 溶液中水凝胶的含水量最小,但也达到 89.2%.随着 NaCl 溶液浓度的增大,水凝胶的平衡溶胀度减小,这主要是由于随着溶液中电解质离子浓度的增大,明胶水凝胶高分子链上聚离子间的静电排斥作用被带有相反电荷的盐离子屏蔽的效应增强,导致凝胶高分子链收缩所致.

2.2 明胶水凝胶膜的力学性能

图 3 是典型试样在弹性形变时的应力-应变关系曲线.实验测得在 0.01 mol/L NaCl 溶液中充分溶胀的明胶水凝胶膜的弹性模量为 4.29 kPa,抗张强度为 5.11 kPa,断裂伸长率为 110%.所得结果均为 4 条试样测定的平均值.

2.3 明胶水凝胶电刺激响应行为

2.3.1 电场强度对明胶水凝胶弯曲行为的影响

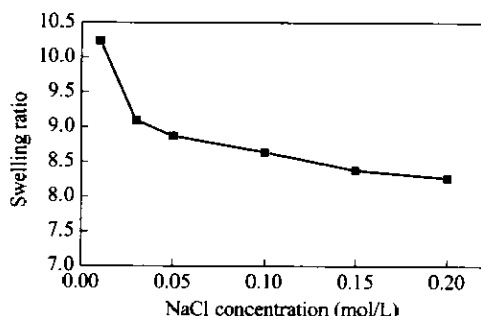


Fig. 2 Swelling ratio of gelatin hydrogel as a function of NaCl concentration

图 4 是明胶水凝胶在 0.01 mol/L NaCl 溶液中,不同电场强度作用下其弯曲应变随时间变化的动力学曲线.由图可知,在直流电场作用下,明胶水凝胶可移动端向电场负极弯曲、偏转.一定电场强度下,其应变随时间的延长而增大,最后趋于平缓而达到一恒定最大值.由图还可看出,随着电场强度的增大,动力学曲线的斜率即明胶水凝胶的弯曲速度加快,明胶水凝胶应变增大;同时,明胶水凝胶的最大应变随电场强度的增加而增大

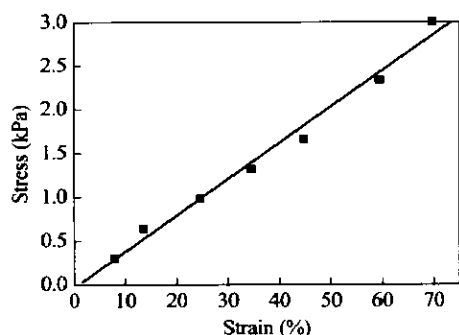


Fig. 3 Stress-strain curve of gelatin hydrogel film in 0.01 mol/L NaCl solution

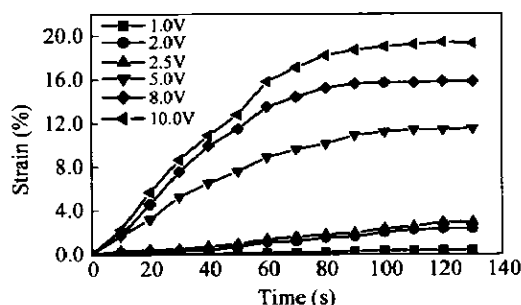


Fig. 4 Strain of gelatin hydrogel as a function of time in 0.01 mol/L NaCl solution

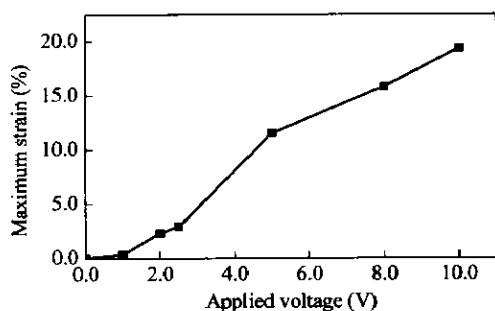


Fig. 5 Effect of applied voltage on the maximum strain of gelatin hydrogel in 0.01 mol/L NaCl solution

(图 5)。

根据 Shiga 的电响应凝胶弯曲理论^[21], 聚电解质水凝胶在直流电场下的弯曲、变形主要是由于聚离子的对离子以及凝胶周围电解质溶液中的阴、阳离子在电场作用下定向迁移, 而聚离子在聚合物网络上保持不动, 各离子由于迁移速率不同而在凝胶内部产生离子的浓度梯度, 即凝胶面向电场正、负极的两侧的离子浓度不同, 从而在凝胶两侧产生一个渗透压差, 正是这个渗透压差使得凝胶发生弯曲、变形。对聚阴离子凝胶而言, 施加

电场后其正极侧的渗透压升高而负极侧的渗透压降低, 且正极侧的渗透压大于负极侧的渗透压, 因此正极侧的凝胶溶胀, 负极侧的凝胶收缩, 使凝胶弯向负极; 相反, 对聚阳离子凝胶而言, 施加电场后其负极侧的渗透压升高而正极侧的渗透压降低, 且负极侧的渗透压大于正极侧的渗透压, 故使凝胶弯向正极。

明胶是一种两性聚电解质, 在其高分子链上带有羧基($-\text{COOH}$)和氨基($-\text{NH}_2$)两类基团。当溶液的 pH 大于其等电点($pI = 4.9$)时, 明胶中羧基解离, 此时明胶水凝胶为聚阴离子凝胶; 当溶液 pH 小于其等电点时, 明胶中羧基的解离受到抑制, 而氨基质子化, 此时明胶以聚阳离子凝胶形式存在。在实验条件下, 电解质为中性的 NaCl 溶液, 此时明胶网络荷负电, 因此在电场作用下明胶水凝胶向电场负极弯曲。随着电场强度的增加, 凝胶内聚离子的对离子向凝胶外的迁移以及环境溶液中的阴、阳离子向凝胶内部的迁移速率加快, 而离子迁移速率的加快使得水凝胶正、负极两侧的渗透压差增大, 结果明胶水凝胶的弯曲速度加快, 最大弯曲偏转值和应变也随之增加。

2.3.2 离子强度的影响 图 6 和图 7 分别是外加电压为 5 V 时, 不同离子强度的 NaCl 溶液中明胶水凝胶的弯曲应变-时间曲线和 NaCl 溶液离子强度对明胶水凝胶最大弯曲应变的影响曲线。

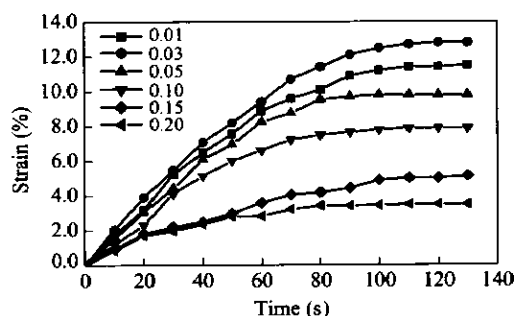


Fig. 6 Strain of gelatin hydrogel versus time under 5 V voltage in NaCl solution of different ionic strength

由图 7 知, 凝胶最大弯曲应变并不随溶液离子强度的增加而单调递增, 而是存在一个临界离子强度 0.03。当溶液离子强度小于 0.03 时, 凝胶最大弯曲应变随离子强度的增加而增加; 当溶液离子强度大于 0.03 时, 凝胶最大弯曲应变随离子强度的增加而减少。这主要是因为随着周围溶液中电解质浓度的增加, 外加电场将诱使溶液中更

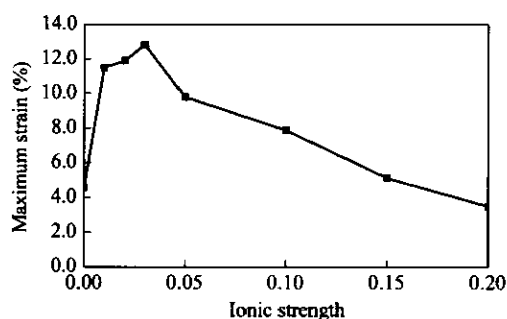


Fig. 7 Effect of ionic strength of NaCl solution on the maximum strain of gelatin hydrogel under 5 V voltage

多的自由离子向其对电极迁移并进入凝胶内部, 结果导致凝胶弯曲速度和最大弯曲偏转增加, 最大应变增大. 然而, 当离子强度超过其临界值时, 由于大量的自由离子迁移进入凝胶内部对聚离子产生屏蔽效应, 使得聚离子间的静电排斥作用减弱从而导致凝胶弯曲速度和最大弯曲偏转值减小^[22], 最大应变减小.

2.3.3 凝胶运动的可逆性研究 图 8 是明胶水凝胶在 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液中, 于 5 ~ -5 V 的周期性电场作用下的运动情况(每 100 s 改变电场的方向). 由图可知, 改变电场方向后, 明胶水凝胶随之反向弯曲偏转, 其电刺激响应行为具有良好的可逆性.

综上所述, 明胶水凝胶作为一种聚电解质凝

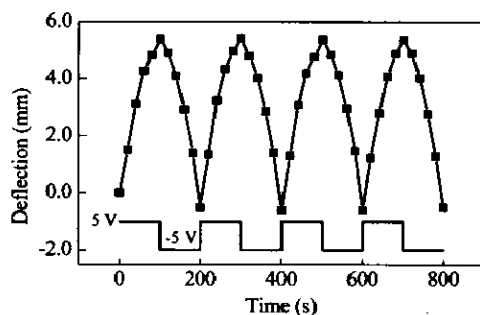


Fig. 8 Response of bending under a cyclically varying electric field from 5 V to -5 V every 100 s

胶, 在电解质溶液中于非接触直流电场作用下会发生弯曲、形变, 即具有电刺激响应性. 其主要原因是在电场作用下离子迁移所造成的凝胶两侧的渗透压的不同所引起的. 明胶水凝胶的电刺激响应行为受外加电场和溶液离子强度影响, 即其运动可通过外加电场和溶液离子强度来调控. 随着电场强度的增加, 明胶水凝胶的弯曲速度、最大弯曲偏转和应变增加. 存在一个阈值离子强度 ($I = 0.03$), 使凝胶的弯曲速度、最大弯曲偏转和应变出现临界最大值. 在循环电场作用下, 明胶水凝胶的电刺激响应行为具有良好的可逆性. 由于明胶具有良好的生物相容性且明胶水凝胶制备条件温和, 因而电刺激响应的明胶水凝胶可能在植入人体材料、电场控制药物释放领域以及电机械化学系统等方面具有潜在的应用价值.

REFERENCES

- Osada Y, Ross-Murphy S B. *Scientific American*, 1993, 268: 82 ~ 87
- Hoffman A S, Stayton P S, Shimoboji T, Chen G, Ding Z, Chilkoti A, Long C, Miura M, Chen J, Park T. *Macromol Symp*, 1997, 118: 553 ~ 564
- Fang Yu (房喻), Hu Daodao (胡道道), Cui Yali (崔亚丽). *High Technology Letters (高技术通讯)*, 2001, 11(3): 107 ~ 110
- Brannon-Peppas L, Peppas N A. *Chem Eng Sci*, 1991, 46: 715 ~ 722
- Qu X, Wirsén A, Aibertsson A C. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74: 3186 ~ 3192
- Yoshida R, Uchida K, Kaneko Y, Sakai K, Kikuchi A, Sakurai Y, Okano T. *Nature*, 1995, 374: 240 ~ 242
- Chem J, Park K. *J Macromolecular Sci*, 1999, A36(7&8): 917 ~ 930
- Zhuo Renxi (卓仁禧), Zhang Xianzheng (张先正). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1998, (1): 39 ~ 42
- Tanaka T, Nishio I, Sun S-T, Ueno-Nishio S. *Science*, 1982, 218: 467 ~ 469
- Osada Y, Okuzaki H, Hori H. *Nature*, 1992, 355: 242 ~ 244
- Shiga T, Hirose Y, Okada A, Kurauchi T. *J Appl Polym Sci*, 1992, 44: 249 ~ 253
- Hirai T, Nemoto H, Hirai M, Hayashi S. *J Appl Polym Sci*, 1994, 53: 79 ~ 84
- James V L. *Poptronics*, 2002, 3(3): 29 ~ 33
- Kudibergenov S E. *Langmuir*, 1999, 15(12): 4230 ~ 4235
- Kwon I C, Bae Y H, Kim S W. *Nature*, 1991, 354: 291 ~ 293
- Kim S Y, Lee Y M. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74: 1752 ~ 1761
- Draye J P, Delaey B, Schacht E. *Biomaterials*, 1998, 19: 1677 ~ 1687
- Schacht E, Van Den Bulcke A, Bogdanov B. *Polym Mater Sci Eng*, 1998, 79: 222 ~ 223

- 19 Welz M, Ofner III C M. *J Pharm Sci*, 1992, 28(1): 85 ~ 90
- 20 Osada Y, Kishi R, Hasebe M. *J Polym Sci, Part C*, 1987, 25: 481 ~ 485
- 21 Shiga T, Kurauchi T. *J Appl Polym Sci*, 1990, 39: 2305 ~ 2320
- 22 Kim S Y, Shin H S, Lee Y M, Jeong C N. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73: 1675 ~ 1683

STIMULI-RESPONSE OF GELATIN HYDROGEL UNDER DIRECT CURRENT ELECTRIC FIELD

LIU Genqi, ZHAO Xiaopeng, TANG Tao

(*Institute of Electrorheological Technology 141^{*}, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072*)

Abstract A gelatin hydrogel crosslinked with glutaraldehyde has been prepared, and its swelling ratio at equilibrium, mechanical properties and stimuli-response behavior were studied. The results indicated that the water take-up of the gelatin hydrogel decreased as the concentration of NaCl solutions increased, and the mechanical properties of gelatin hydrogel films swollen in 0.01 mol/L NaCl solution are shown as follows: 4.29 kPa of Young's modulus, 5.11 kPa of tensile strength and 110% of elongation at break. The hydrogel sheets bended toward the cathode under a non-contact D.C. electric field in NaCl aqueous solutions. The bending speed and deflection of the hydrogel sheets increased with increasing of the applied voltage. The electroresponsive behavior of the hydrogel was also affected by the electrolyte concentration of the external NaCl solution, and there is a critical ionic strength of 0.03. Under a cyclically varying electric field, the hydrogel sheets exhibited a good reversible bending behavior. The bending of gelatin hydrogels was initially explained by a bending theory of polyelectrolyte hydrogels based on the change of osmotic pressure due to the ion concentration difference between the inside and the outside of the hydrogel.

Key words Gelatin hydrogel, Swelling, Electro-stimulate response, Bending, Ionic strength