

研究简报

两性 pH 敏感凝胶溶胀理论的有限元方法

张 博¹, 易成智¹, 颜慧贤², 金 波^{1*}

(1. 同济大学航空航天与力学学院, 上海 200092; 2. 三明学院机电工程学院, 三明 365004)

摘要:两性 pH 敏感凝胶同时拥有可电离的酸性基团和碱性基团, 与普通凝胶相比, 它具有更好的溶胀特性和生物相容性, 从而被广泛应用在生物医学、药物输送系统、微流体控制等领域。因其独特的 pH 敏感特性和非线性溶胀行为, 目前还缺乏用于描述两性 pH 敏感凝胶的有限元方法。据此本文采用修正过的两性 pH 敏感凝胶平衡溶胀理论, 发展了能够描述凝胶溶胀力学行为的有限元计算方法, 计算两性 pH 敏感凝胶在均匀溶胀和非均匀溶胀下的力学行为。结论显示, 该有限元方法可以很好地与凝胶溶胀理论的(半)解析解拟合, 既可以为生物体中某些关键指标提供重要参数和力学上的理论参考, 也可作为以聚合物凝胶为材料的微流体控制阀的设计提供重要参考。

关键词:两性 pH 敏感凝胶; 溶胀理论; 凝胶自由能; 有限元

引言

聚合物凝胶是一种彼此通过共价键、氢键和范德华力等共同作用, 相互交联构成的一种具有三维网状结构的一类高分子聚合物^[1,3]。当它浸入溶液中时, 能够吸收溶剂分子并产生溶胀, 发生变形而不破裂。外力、温度、pH 值、离子强度、电场, 甚至紫外线的变化都会影响聚合物凝胶的溶胀行为^[4,5]。由于这种有趣的特性, 其往往被称为“智能”凝胶。值得关注的是, pH 值的变化是最容易得到和操作的刺激信号之一。能够感应 pH 值变化并产生可逆性响应的凝胶称之为 pH 敏感型凝胶, 其侧基上同时含有可电离的酸性基团和碱性基团的凝胶称之为两性 pH 敏感凝胶^[6]。随着酸碱基团的解离, 带电离子和溶剂分子进出凝胶体, 聚电解质材料到达其溶胀平衡状态。

两性 pH 敏感凝胶与蛋白质具有相似的组织结构, 同时它还具有良好的吸水性、柔软性和生物相容性等特性。因此, 两性 pH 敏感凝胶可以广泛应用在生物医学、药物控制释放系统、微流体控制等多领域^[7]。由于 pH 敏感凝胶的广泛应用, 它也更多地受到了世界各地研究人员的关注。上世纪至今, 关于其本构模型的研究, 归结起来有两种方法: 一种是多相混合理论, 另一种是热力学理论。许多研究人员采用 Flory(弹性)自由能函数^[8]描述聚合物凝胶的变形行为, 然而这种方法忽视了聚合物链之间的拓扑缠结作用, 只是考虑最简单的自由连接链模型, 将在大变形时导致显著的误差。当我们把 pH 敏感凝胶浸入到不同 pH 值的溶液中, 凝胶侧链基团的解离将会控制其溶胀平衡^[9]。Cai^[10]和 Marcombe^[11]考虑到这点, 建立了只考虑酸性阳离子基团的 pH 敏感凝胶溶胀理论。事实上, 许多生物材料都是两性的, 只考虑酸性基团解离的理论显然并不足以满足应用需求。Yan 和 Jin^[12]对这一理论进行了重要的改进, 将碱性基团也考虑在内。但遗憾的是, Yan 和 Jin 只给出了(半)解析解, 戴笠^[13]也只做过单性 pH 敏感凝胶的有限元分析。

因此, 本文在前人的基础上, 结合以上方法, 采用有限元软件分析网络链缠结对两性 pH 敏感凝胶力

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.02.005

收稿: 2016-05-10; 修回: 2016-11-28;

基金项目: 基金项目: 国家自然科学基金(11272237, 11502131), 福建省自然科学基金(2016J05019);

作者简介: 张博(1986—), 男, 吉林白城人, 硕士生, 研究方向为聚合物凝胶的有限元研究;

* 通讯联系人, E-mail: jinbo@tongji.edu.cn.

学行为的影响,考虑两性基团的影响进行分析。因为生命体多数结构都含有双性基团,本文的计算结果有望对生物体中关键指标提供重要参数和力学上的理论参考,也可为以聚合物凝胶为材料的微流体控制阀的设计提供重要参考。

1 溶胀理论及模型

1.1 两性 pH 敏感凝胶自由能密度函数

在实际应用时,我们须给定凝胶自由能函数和外部溶液中各物质电化学势的具体形式。因此,我们根据 Tanaka^[1] 和 Flory^[8] 的弹性凝胶理论,将两性 pH 敏感宏观凝胶的自由能表示为各项加和的形式,即:

$$W = W_{el} + W_{mix} + W_{ion} + W_{dis}, \quad (1)$$

式中, W_{el} 为拉伸聚合物网络产生的弹性自由能, W_{mix} 为溶剂小分子与聚合物网络混合产生的自由能, W_{ion} 为可移动离子与溶剂小分子的混合自由能, W_{dis} 为酸性基团和碱性基团的解离能。

与橡胶相似, pH 敏感凝胶在溶胀变形时会产生弹性回复力,使凝胶体系渗透压和化学势发生变化。Flory-Rehner 自由能函数在预测凝胶小变形时效果较好,但在预测大变形时效果不佳,而且该弹性模型并未考虑聚合物网链间相互缠绕产生的缠结拓扑限制作用的影响,因此须对其进行修正。本文的凝胶网络弹性变形自由能采用 Edwards-Vilgis 等^[14] 提出的 Slip-link 模型进行计算,即^[15]

$$W_{el}(\lambda) = \frac{1}{2} N_s k T \ln(1 - \alpha^2 \sum \lambda_i^2) + \frac{1}{2} N_c k T \left[\frac{(1 - \alpha^2) \sum \lambda_i^2}{1 - \alpha^2 \sum \lambda_i^2} + \ln(1 - \alpha^2 \sum \lambda_i^2) \right] + \frac{1}{2} N_s k T \left[\sum \left\{ \frac{\lambda_i^2 (1 + \eta)(1 - \alpha^2)}{(1 + \eta \lambda_i^2)(1 - \alpha^2 \sum \lambda_i^2)} + \ln(1 + \eta \lambda_i^2) \right\} \right] \quad (2)$$

式中, $\lambda_i (i = 1, 2, 3)$ 为主伸长比; N_c 为交联点数密度; N_s 为滑移环数密度; α 为不可伸展参数; k 为波尔兹曼常数; η 为滑移参数。

为了更好地运用 Abaqus 研究两性 pH 敏感凝胶溶胀的力学行为,需对式(2)进行改造,用变形张量不变量 $I_1 (= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)$ 和 $I_2 (= \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2)$ 以及 $J (= \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)$ 替换主伸长比 λ_i 的函数,即

$$W_{el}(I_1, I_2, J) = \frac{1}{2} N_c k T \left[\frac{(1 - \alpha^2) I_1}{1 - \alpha^2 I_1} + \ln(1 - \alpha^2 I_1) \right] + \frac{1}{2} N_s k T \left[\ln((1 + \eta I_1 + \eta^2 I_2 + \eta^3 J^2)(1 - \alpha^2 I_1)) \right] + \frac{1}{2} N_s k T \left[\left(\frac{I_1 + 2\eta I_2 + 3\eta^2 J^2}{1 + \eta I_1 + \eta^2 I_2 + \eta^3 J^2} \right) \left(\frac{(1 + \eta)(1 - \alpha^2)}{1 - \alpha^2 I_1} \right) \right] \quad (3)$$

凝胶内溶剂小分子与凝胶网络的混合自由能采用 Flory-Huggins 混合理论计算,其形式为^[16,17]:

$$W_{mix} = \frac{kT}{v_s} \frac{1}{\varphi} [(1 - \varphi) \ln(1 - \varphi) + \chi \varphi (1 - \varphi)] \quad (4)$$

式中, v_s 为溶剂分子的体积, c 为聚合物-溶剂相互作用参数, φ 为聚合物体积分数,其满足:

$$\varphi = (1 + v_s C_s)^{-1} = (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)^{-1} = J^{-1} \quad (5)$$

将式(4)表示为 C_s 的函数,即:

$$W_{mix} = \frac{kT}{v_s} \left[v_s C_s \ln \frac{v_s C_s}{1 + v_s C_s} + \chi \frac{v_s C_s}{1 + v_s C_s} \right] \quad (6)$$

凝胶内可移动的离子包括氢离子,氢氧根离子,同名离子及反离子。则凝胶内这四种可移动离子与溶剂分子的混合自由能 W_{ion} 为:

$$W_{ion} = kT \left[C_{H^+} \left(\ln \frac{C_{H^+}}{c_{H^+}^{ref} \det(F)} - 1 \right) + C_+ \left(\ln \frac{C_+}{c_+^{ref} \det(F)} - 1 \right) + C_- \left(\ln \frac{C_-}{c_-^{ref} \det(F)} - 1 \right) \right]. \quad (7)$$

式中 c_+ 为正离子的名义浓度, c_- 为负离子的名义浓度, $\det(F)$ 为变形梯度第三不变量,即为 J ^[15]。

Marcombe 等^[11] 给出了单性 pH 敏感凝胶可电离基团解离能的形式,将其拓展到同时含有可电离的酸性基团和碱性基团的两性 pH 敏感凝胶,得到可电离基团的解离能 W_{dis} 为:

$$W_{dis} = kT \left[C_{A^-} \left(\ln \frac{C_{A^-}}{C_{A^-} + C_{AH}} \right) + C_{AH} \left(\ln \frac{C_{AH}}{C_{A^-} + C_{AH}} \right) \right] + \gamma C_{A^-} + kT \left[C_{B^+} \left(\ln \frac{C_{B^+}}{C_{B^+} + C_{BOH}} \right) + C_{BOH} \left(\ln \frac{C_{BOH}}{C_{B^+} + C_{BOH}} \right) \right] + \beta C_{B^+}. \quad (8)$$

式(8)包含了酸性基团和碱性基团解离时熵和焓的贡献,其中 γ 和 β 分别为酸性基团和碱性基团解离过程中的焓增, C_{A^-} 、 C_{B^+} 分别表示已电离的酸性和碱性基团浓度,带 ref 的表示参考浓度。

1.2 两性 pH 敏感凝胶的本构关系

两性 pH 敏感凝胶的本构关系,即:

$$\sigma_{ij} = \frac{F_{jK}}{\det(F)} \frac{\partial W_{el}}{\partial F_{iK}} + \frac{kT}{\nu_s} \left[\ln \left(1 - \frac{1}{\det(F)} \right) + \frac{1}{\det(F)} + \frac{\chi}{(\det(F))^2} \right] \delta_{ij} - kT (c_{H_{out}^+} + c_{+_{out}} + c_{-_{out}} - c_{H_{in}^+} - c_{+_{in}} - c_{-_{in}}) \delta_{ij}, \quad (9)$$

其中, $c_{\theta_{in}}$ 和 $c_{\theta_{out}}$ 分别表示凝胶内部和外部溶液中 θ 粒子的真实浓度,它们满足以下关系:

$$\frac{c_{+_{in}}}{c_{+_{out}}} = \frac{c_{H_{in}^+}}{c_{H_{out}^+}}, \quad (10)$$

$$\frac{c_{-_{in}}}{c_{-_{out}}} = \frac{c_{H_{out}^+}}{c_{H_{in}^+}}, \quad (11)$$

$$\frac{c_{H_{in}^+} (c_{H_{in}^+} + c_{+_{in}} + c_{B^+} - c_{-_{in}})}{(f_A/\nu) (\det(F))^{-1} - (c_{H_{in}^+} + c_{+_{in}} + c_{B^+} - c_{-_{in}})} = N_A K_a, \quad (12)$$

$$\frac{c_{B^+} c_{H_{out}^+}^{ref}}{[(f_B/\nu) (\det(F))^{-1} - c_{B^+}]} - \exp[v_s (c_{H_{out}^+} + c_{+_{out}} + c_{-_{out}})] = N_A K_b, \quad (13)$$

式中, N_A 为阿伏伽德罗常数, $K_a = \frac{C_{A^-} C_{H^+}}{C_{AH}}$ 和 $K_b = \frac{C_{BOH} C_{H^+}}{C_{B^+}}$ 分别为酸性基团和碱性基团的解离常数(考虑了氢离子和氢氧根离子的反应),它们之间满足:

$$N_A K_a = c_{H_{out}^+}^{ref} \exp\left(-\frac{\gamma}{kT}\right), \quad (14)$$

$$N_A K_b = c_{H_{out}^+}^{ref} \exp\left(-\frac{\beta}{kT}\right). \quad (15)$$

对于两性 pH 敏感宏观凝胶,可忽略双电层的影响而假设凝胶内外满足电中性近似。电中性近似要求外部溶液内各带电离子的浓度满足:

$$c_{-_{out}} = c_{+_{out}} + c_{H_{out}^+}. \quad (16)$$

式中, $c_{H_{out}^+}$ 与外部溶液的 pH 值直接相关, $c_{H_{out}^+} = N_A 10^{-pH}$ 。因此,确定了外部溶液的 pH 和 $c_{+_{out}}$ 的值,便可确定外部溶液各成分的浓度。

2 两性 pH 敏感凝胶有限元分析

2.1 数值模拟准备及相关参数设置

我们通过运用有限元分析软件 Abaqus,根据 Marcombe 等关于 pH 敏感凝胶溶胀理论方法的研究,编写用户超弹性材料性能子程序 UHYPER,给出材料的(经过勒让德变换的)自由能函数 W ,即关于变形张量不变量 I_1 和 I_2 以及 J 的函数关系式 W ,并分别对 I_1 、 I_2 和 J 求一至三阶偏导以及混合偏导,然后按 Fortran 语言方式将结果导入 UHYPER 头文件中,便可将两性 pH 敏感凝胶自由能函数在有限元软件 Abaqus 中表达。Hongwei^[18]、Marcombe^[11]、戴笠等^[13]已分别利用不同自由函数能研究了中性以及单性 pH 敏感凝胶在在自由溶胀、等双轴限制和等三轴限制三种变形模式下的力学行为。我们将要利用构造的自由能函数研究两性 pH 敏感凝胶在以上几种简单算例下的力学行为。在验证了模型与程序的正确性的基础上,对两性 pH 敏感凝胶的非均匀溶胀变形行为进行分析,我们将化学势和应力标准归一化处理,对于数值模拟中的相关参数设定参考 Marcombe^[11]、戴笠等^[13], $N_s \nu = 0.001$, $\chi = 0.1$, $\nu C_0 = 6.02 \times 10^{-5}$, $pK_a = 4.25$, $f_a = 0.05$,其中 $pK_a = -\lg K_a$, pK_b 的含义同理可得。我们将采用以上数据研究网

络链缠结、滑移、碱性基团浓度等因素对两性 pH 敏感凝胶力学行为的影响。

2.2 均匀溶胀的有限元分析

2.2.1 自由溶胀 我们将一未施加任何机械荷载作用的立方体块两性 pH 敏感凝胶浸入不同 pH 值溶液中,使其自由溶胀。在 Abaqus 软件中采用 3 维 8 节点线性应力减缩积分单元(C3D8R)模拟此凝胶块,允许其自由溶胀,限制该单元的刚性移动,得到具有不同材料参数的两性 pH 敏感凝胶的平衡溶胀率 v/v_0 与外部溶液 pH 值的关系曲线,如图 1 所示。图 a 将两性 pH 敏感凝胶模型退化成单性 pH 敏感凝胶($f_a = 0.05, f_b = 0$),构造的自由能函数预测的结果与戴笠的单性 pH 敏感凝胶对比,在 pH 值取 2 至 7 时,曲线几乎能够重合,证明当 $f_b = 0$ 时,该模型已退化成单性 pH 敏感凝胶,然而在试算时,当 pH 值取 7 至 9 时,该模型曲线呈下降趋势,这就与单性凝胶有明显区别,事实上,这种差异是不难想象到的,因为该理论的重要假定是溶液中含有氢氧根离子,当溶液 $\text{pH} > 7$ 时,溶液呈碱性,不适合用该理论继续计算。

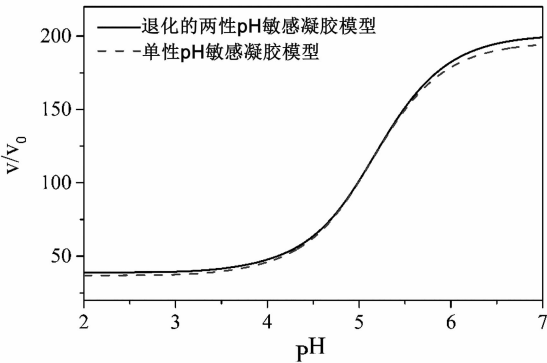


图 1 退化成单性的两性 pH 敏感凝胶与单性 pH 敏感凝胶溶胀率对比图

Figure 1 Contrasting the amphoteric pH sensitive geDegenerated into pH sensitive gel and pH gel's swelling rate

在此基础上,我们讨论不同碱性基团数量所占比例对于凝胶力学性能产生的影响。将酸性基团的数量设为固定值,碱性基团数量从无到有逐渐增加($f_b = 0, 0.01, 0.03, 0.05$),图 2 中四条曲线是本构方程的解析解,用 Abaqus 计算出来的结果与之非常吻合,进一步论证了该有限元方法的正确性。如图所示,随着碱性基团数量的增加,曲线走势出现明显波动。pH 值在 2 至 4 区间时,随着外部溶液 pH 值升高,凝胶的溶胀率也逐渐增大,直到某个 pH 值时溶胀率达到峰值(pH 值在 3 附近)。此后,凝胶的溶胀率又随着 pH 值的增大而逐渐减小,pH 值在 4 至 7 区间时,随着外部溶液 pH 值升高,凝胶的溶胀率由逐渐增大变得趋于平稳,斜率逐渐减小,在 $f_b = 0.05$ 时,斜率趋于 0。

缠结有附加交联的作用,会影响凝胶的力学性能。戴笠等已验证交联点密度和滑动环密度所占比例分数的变化对凝胶溶胀性能的影响,所以我们直接研究不可伸展参数 α 和滑移参数 η 对两性 pH 敏感凝胶力学行为的影响。由于凝胶溶胀比较大,不可伸展参数应该较小,所以我们取 $\alpha = 0.02, 0.05, 0.10$,有限元模拟的结果和解析解同样非常吻合。如图 3 所示,在外部溶液 pH 相同的情况下,聚合物网络的不可伸展参数 α 的值越大,两性 pH 敏感凝胶的平衡溶胀率越小,即: α 越大, v/v_0 越小。取 $\eta = 0.01, 0.08, 0.16$,如图 4 所示,随着外部溶液 pH 值的升高,凝胶的溶胀率逐渐增大,pH=3 附近达到峰值。此后,凝胶的溶胀率又随着 pH 值的增大而逐渐减小,pH=5 以后溶胀率趋于稳定。整体上,聚合物网络的滑移参数 η 的值越大时,其平衡溶胀率越大,即: η 越大, v/v_0 越大。

2.2.2 单轴拉伸 将棱长为 1 的干态立方体两性 pH 敏感凝胶浸入 pH 溶液中,底面一端固定,使其达到自由溶胀平衡,在此基础上,在另一端施加拉力,使得该凝胶在此方向上继续拉长 5 个单位长度,取 $f_a = 0.05, f_b = 0.01, 0.04$ 两组数据,如图 5(a)、5(b)所示,随着凝胶在拉伸方向上伸长比 λ 的增大,应力也随之增大,在拉伸初始阶段,曲线斜率较小,溶胀比达到 7 附近,斜率开始显著增大,这是因为初始阶段,

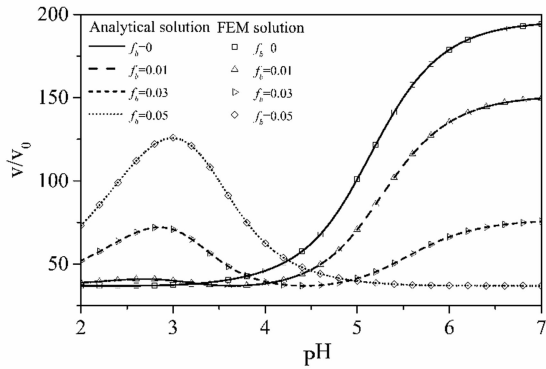


图 2 具有不同碱性基团数量的两性 pH 敏感凝胶溶胀率随外部溶液 pH 值变化曲线

Figure 2 With different number of basic groups of amphoteric pH sensitive gel swelling curve values with external solution pH

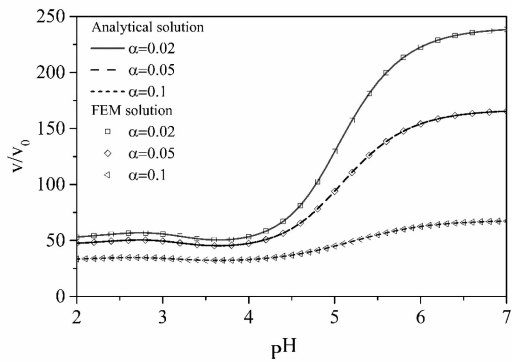


图 3 不可伸展参数 α 对凝胶溶胀率的影响

Figure 3 The effect of the non extension parameters α on the swelling ratio of the gel

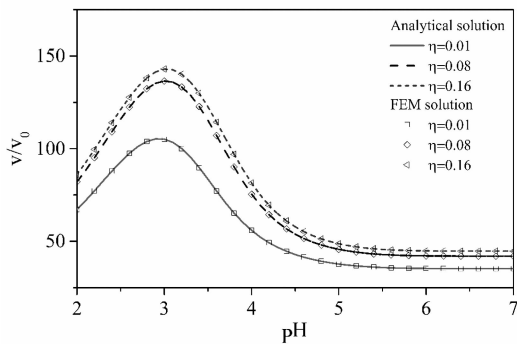


图 4 滑移参数 η 对凝胶溶胀率的影响

Figure 4 Effect of slip parameters η on the swelling ratio of the gel

凝胶变形相对容易,只需施加很少的拉力,变形达到一定程度时,需要加更大的力才能使其达到同样的变形。当 $f_b = 0.01$ 时,产生相同溶胀比,随着 pH 值升高应力变小;当 $f_b = 0.04$ 时,产生相同伸长比,随着 pH 值升高应力是呈现出先变大后变小的趋势。

2.2.3 双轴受限溶胀 将一两性 pH 敏感凝胶立方块浸入 pH 溶液中,对凝胶四周施加刚性壁,上下两面不受限制。由于刚性壁限制,凝胶在刚性壁面内变形受到限制,在此四周面内凝胶的变形是固定值,随之会形成等双轴应力 σ ,在上下两个面,凝胶不受限制作用,将溶胀至新的平衡。其它参数不变,我们对比

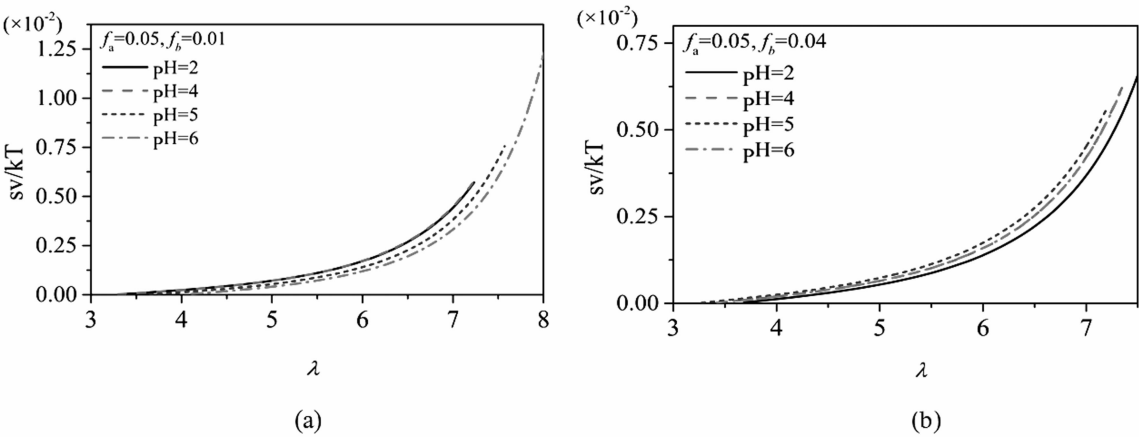


图 5 含有不同碱性基团的两性 pH 敏感凝胶受单轴拉伸作用的应力随 pH 值变化曲线

Figure 5 The stress changes of the amphoteric pH sensitive gel with different basic groups were affected by the uniaxial tensile stress with the change of pH value

$f_a = 0.05, f_b = 0.01$ 时自由溶胀和双轴受限溶胀的曲线,如图 6,在 $2 < \text{pH} < 4$ 时,两种情况溶胀比几乎吻合,当 $4 < \text{pH} < 7$ 时,受限溶胀斜率明显低于自由溶胀,溶胀比的峰值相差一倍左右,这是由于随着 pH 值增加,凝胶受限溶胀,会使自由边界两端变形增大,达到一定值后,类似于单轴拉伸,凝胶变形相对更困难,所以峰值只有自由溶胀的一半左右。

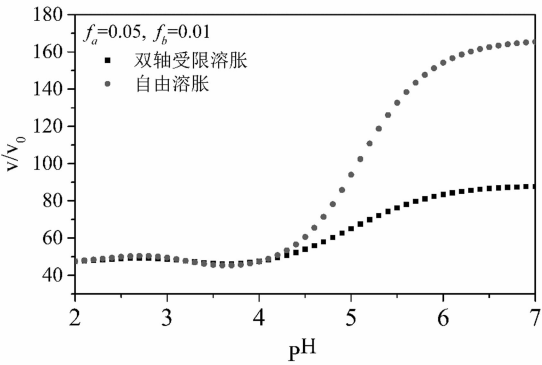


图 6 双轴受限作用与自由溶胀状态下两性 pH 敏感凝胶的溶胀比对比曲线

Figure 6 Comparison of the swelling ratio of the amphoteric pH sensitive gel under biaxial confinement and free swelling

2.3 非均匀溶胀的有限元分析

2.3.1 刚性球心的球形两性 pH 敏感凝胶 将具有刚性球心的球形两性 pH 敏感凝胶浸入 pH 溶液中,随着外部溶液 pH 变化,刚性球心不发生变形,球形凝胶会产生相应的溶胀或收缩。数值模拟中, $\alpha = 0.05, \eta = 0.16$, 凝胶的外径与刚性球心的半径比值定为 $B/A=1.5$, 对比不同碱性基团数量对凝胶应力的影响, $f_b = 0.01, 0.03, 0.05$ 。以 $\text{pH}=2$ 时的两性凝胶作为初始态,此时凝胶各处应力均为 0;当 $\text{pH}=7$ 时达到平衡状态,由于刚性球心的限制,两性 pH 敏感凝胶的变形是不均匀的。有限元分析结果如图 7、8、9 所示。可知,由于受到刚性球心的作用,凝胶的最大应力都出现在球心附近,离球心越远,受限作用越不明显,近似于自由溶胀,所以产生的应力也越小(Abaqus 软件取实际数值最大的为最大值)。当 $f_b = 0.01, 0.03$ 时,凝胶的轴向应力都为拉应力,表示凝胶在溶胀;当 $f_b = 0.05$ 时,凝胶的轴向应力为压应力,表示凝胶在收缩。环向应力方向与轴向应力相反。

2.3.2 两性 pH 敏感凝胶微流体控制阀 由于两性 pH 敏感凝胶根据外界 pH 溶液的变化可以吸收或

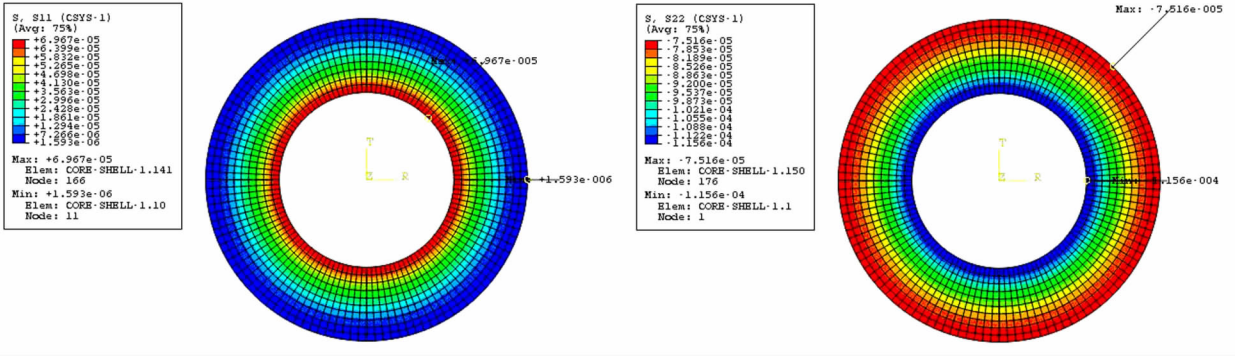


图 7 $f_b = 0.01$, $\text{pH} = 7$ 时两性 pH 敏感凝胶轴向应力 σ_r 与环向应力 σ_θ 云图

Figure 7 When $f_b = 0.01$, $\text{pH} = 7$ Axial stress σ_r and circumferential stress σ_θ of the amphoteric pH sensitive gel

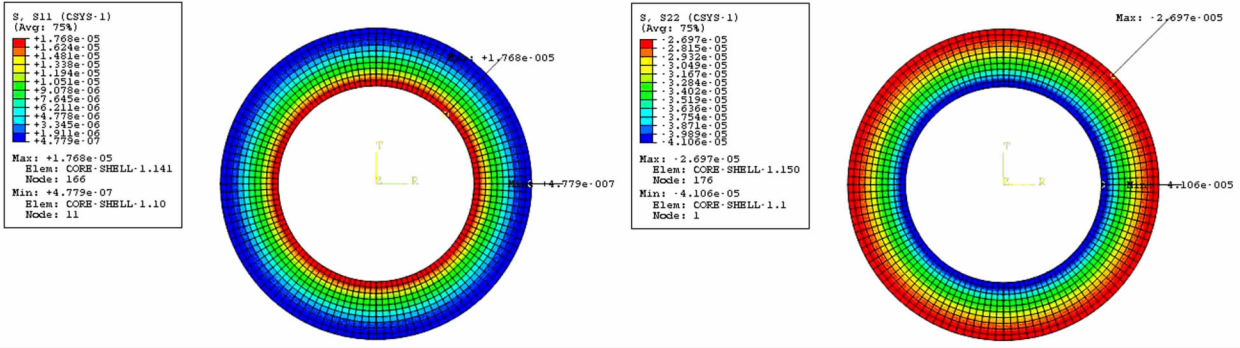


图 8 $f_b = 0.03$, $\text{pH} = 7$ 时两性 pH 敏感凝胶轴向应力 σ_r 与环向应力 σ_θ 云图

Figure 8 When $f_b = 0.03$, $\text{pH} = 7$ Axial stress σ_r and circumferential stress σ_θ of the amphoteric pH sensitive gel

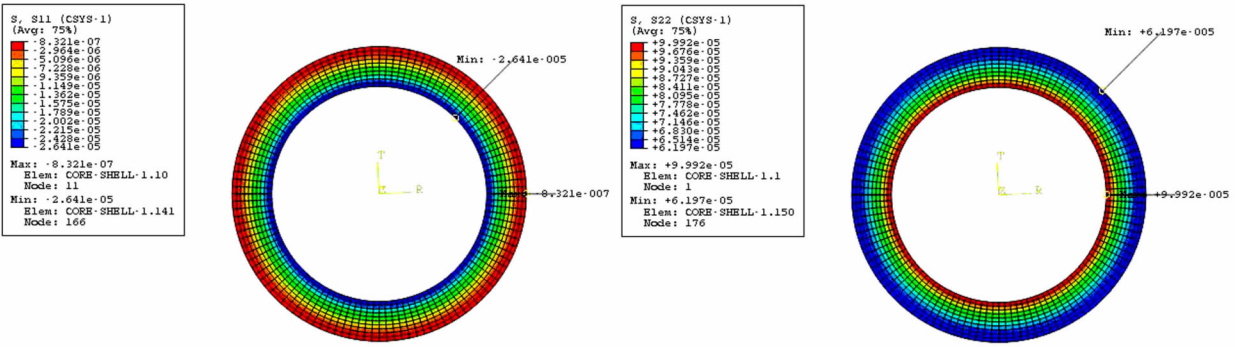


图 9 $f_b = 0.05$, $\text{pH} = 7$ 时两性 pH 敏感凝胶轴向应力 σ_r 与环向应力 σ_θ 云图

Figure 9 When $f_b = 0.05$, $\text{pH} = 7$ Axial stress σ_r and circumferential stress σ_θ of the amphoteric pH sensitive gel

释放水分子,使之产生很大的变形,因此,两性 pH 敏感凝胶可以用来制作微流体控制阀。在微流体管道内放置两性 pH 敏感凝胶,随着微流体 pH 值的变化,凝胶发生溶胀或收缩,与管道发生接触或分离,可以控制微流体的流动。戴笠、Marcombe 等已通过不同模型模拟了单性 pH 敏感凝胶在微流体控制方面的应用。实际中,凝胶多数含有双性基团,我们通过有限元方法对基于两性 pH 敏感凝胶的微流体控制阀进行分析。参数取值与之前相同,凝胶内部刚性球心的半径与流体通道的款比值设为 $A/D = 1.5$,凝胶的外径与内径的比值定为 $B/A = 3$,以 $\text{pH} = 2$ 时的凝胶作为初始态,此时凝胶无应力。取 $f_b = 0.01, 0.03$,模拟结果如图 10 所示,当 $f_b = 0.01$ 时,随着 pH 值的增大,凝胶不断溶胀,在 $\text{pH} = 7$ 附近时,已与上下刚性平面发生接触。但若取 $f_b = 0.03$ 时,计算显示随着 pH 值的增大,凝胶先是收缩后溶胀,至始

至终没有与刚性壁发生接触。我们可以发现,当 $f_b=0.03$ 时微流体控制阀出现了先体积胀大再收缩的这一现象,虽然本文中所述数值模拟未出现先接触再脱离的现象,但是不难看出,只要参数选取得当,这一现象必定会出现。然而,对比参考文献 Cai^[10] 和 Marcombe^[11] 中所记载数据,单性凝胶在 pH 值发生变化时,体积只是单调增大,并未出现先膨胀再收缩这一现象。这说明,双性凝胶制成的微流体控制阀相比起单性凝胶有更准确的应用,当需要 pH 值在某一狭小范围内控制阀关闭时,必须使用双性凝胶而不能采用单性凝胶制成。

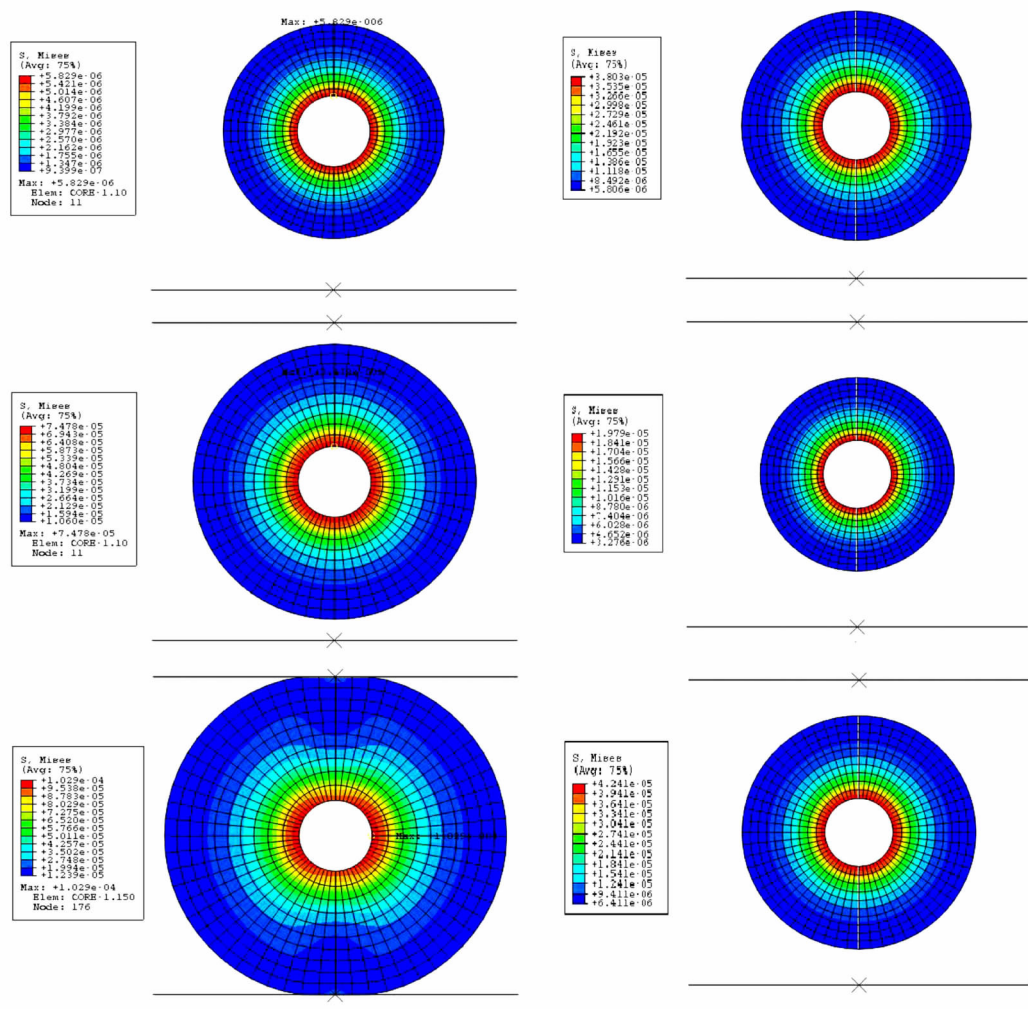


图 10 两性 pH 敏感凝胶微流体控制阀在不同 pH 值时的变形的分布云图
Figure 10 The distribution of the deformation of the amphoteric pH sensitive gel micro fluid control valve at different pH values

3 结论

本文基于平衡态热力学、连续介质力学基本框架,采用能够反映网络缠结拓扑作用的 Slip-link 修正两性 pH 敏感凝胶平衡溶胀理论,发展了能够描述凝胶溶胀力学行为的有限元计算方法,在此基础上,利用有限元方法计算两性 pH 敏感凝胶在自由溶胀、单轴拉伸和等双轴限制等均匀变形模式下的力学行为以及具有刚性球心的球状凝胶和微流体控制阀的非均匀溶胀变形,并与单性 pH 敏感凝胶以及两性 pH 敏感凝胶在各种状态下的(半)解析解进行比较。结果表明,在自由溶胀状态下,有限元模拟结果与解析

解几乎完全吻合,与单性 pH 敏感凝胶相比,随着凝胶碱性基团的增加,各项力学行为都有明显变化。该理论模型能够更真实客观地反映实际凝胶网络,也可以在不同变形模式下对两性 pH 敏感凝胶在不同 pH 溶液中进行定性和半定量分析。

参考文献:

- [1] Tanaka T, Gels. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 1987, (7): 514~531.
- [2] Peppas N A, Bures P, Leobandung W. Eur J Pharmac Biopharmac, 2000, 50(1):27~46.
- [3] Peppas N A, Hilt J Z, Khademhosseini A. Adv Mater, 2006, 18(11):1345~1360.
- [4] 杨振, 杨连利. 化工中间体, 2007(1):5~10.
- [5] Dai S, Ravi P, Tam K C. Soft Matter, 2008, 4 (1):435~449.
- [6] Kim B S, Gao H, Argun A A, Matyjaszewski K, Hammond P T. Macromolecules, 2009, 42 (1): 368~375.
- [7] David T, Eddington David J, Beebe. Advanced Drug Deliv Rev, 2004, 56 (2):199~210.
- [8] Flory P J, Rehner J. J Chem Phys, 1943, 11(11):512~520.
- [9] Jahren S L, Butler M F, Adams S, Cameron R E. Carbohydr Polym, 2011, 86 (2): 769~773.
- [10] Cai W S, Gupta R B. J Appl Polym Sci, 2003, 88 (8): 2032~2037.
- [11] Marcombe R, Cai S Q, Suo Z G. Soft Matter, 2010(6):784~793.
- [12] Yan H X, Jin B. Eur Phys J E, 2013, 36(3):1~7.
- [13] 戴笠, 颜慧贤, 金波. 力学季刊, 2015(2):221~231.
- [14] Edwards S F, Vilgis T A. Polymer, 1986, 27(4):483~492.
- [15] Yan H X, Jin B. Eur Phys J E, 2013(36): 27.
- [16] Huggins M L. J Am Chem Soc, 1942, 64(7):1712~1719.
- [17] Flory P J. New York: Cornell University Press, 1953.
- [18] Hong W, Liu Z S, Suo Z G. Int J Solids Struct, 2009, 46(17):3282~3289.

A Finite Element Method for Equilibrium Swelling Analysis of Amphoteric pH-Sensitive Hydrogel

ZHANG Bo¹, YI Cheng-zhi¹, YAN Hui-xian², JIN Bo^{1*}

(1. School of Aerospace Engineering and Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. School of Physics and Mechanical & Electrical Technology, Sanming University, Sanming 365004, China)

Abstract: The amphoteric pH sensitive gel possesses both the ionized acidic group and the basic group. Compared with the conventional gel, it has better swelling properties and biocompatibility. It is widely used in many aspects such as biomedical science, drug delivery systems, micro-fluid control and so forth. However, there is still a lack of the FEM method for the amphoteric pH sensitive gel. Therefore, we use the equilibrium swelling theory of amphoteric pH sensitive gel, and FEM method which is developed to describe the mechanical behavior of gel swelling, to calculate mechanical behavior of pH sensitive gel in homogeneous and inhomogeneous swelling. The results shows a very good agreement between results of FEM calculation and the analytical solution of the gel swelling theory. It can provide important parameters and mechanical theoretical guidance for some key indexes in biology, and also provide an important reference for the design of micro fluid control valve.

Key words: Amphoteric pH sensitive gel; Swelling theory; Free energy of gel; FEM