

• 研究论文 •

声-光-力-热耦合作用下光热敏感水凝胶的溶胀变形行为

颜慧贤^{1,2*}, 苏恒迪³, 郑联慧¹, 刘秉扬¹, 王渤轩¹

(1. 三明学院机电工程学院, 三明 365004; 2. 装备智能控制福建省高校重点实验室, 三明 365004;

3. 河南农业大学信息与管理科学学院, 郑州 450002)

摘要: 超声波在两种介质间传播时, 声动量的转移在界面处产生超声辐射应力引发水凝胶形变。为研究光热敏感水凝胶在超声波、光辐射、机械载荷以及温度耦合作用下的大变形行为, 采用变分法建立了光热敏感水凝胶声-光-力-热耦合本构模型, 研究了声匹配条件下水凝胶单轴预拉伸时超声波强度、光强和温度对其溶胀行为的影响。研究表明: 单轴预拉伸数值越大, 水凝胶的平衡溶胀率越大; 超声波强度越强, 水凝胶的平衡溶胀率越大, 平衡溶胀率随超声波强度增大呈线性递增关系; 而随着温度升高, 水凝胶的平衡溶胀率先减小后增大, 存在一极小值; 平衡溶胀率达到极小值时的温度值随预拉伸和超声波强度的增加而升高, 随光强增加而降低; 当环境温度超过极小值出现时的温度值后, 预拉伸和超声波强度变化对水凝胶溶胀行为几乎没有影响, 但光强变化对水凝胶溶胀行为仍有一定影响。

关键词: 光热敏感水凝胶; 超声波; 超声辐射应力; 多场耦合

Swelling and Deformation Behaviors of Photo-Thermal Sensitive Hydrogels under Acousto-Photo-Mechanical-Thermo Coupling Effect

YAN Hui-xian^{1,2*}, SU Heng-di³, ZHENG Lian-hui¹, LIU Bing-yang¹, WANG Bo-xuan¹

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Sanming University, Sanming 365004, China;

2. Key Laboratory of Equipment Intelligence Control of Fujian Province, Sanming 365004, China;

3. College of Information and Management Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Acoustic wave propagation from external solution into a hydrogel can generate acoustic radiation stress due to acoustic momentum transfer between the two media, which may result in the large deformation of the hydrogel. To analyze the large deformation behavior of photo-thermal sensitive hydrogel under coupling acousto-photo-mechanical-thermo effect, an acousto-photo-mechanical-thermo constitutive model was established through the variational methods. Considering a specified case of photo-thermal sensitive hydrogel with uniaxial constraint, and that the condition of acoustic match was satisfied, the effects of ultrasonic intensity, light intensity and temperature on swelling properties of hydrogel had been analyzed systematically. The results show that the higher the uniaxial pre-stretching value is, the higher the equilibrium swelling ratio of the hydrogel is. The equilibrium swelling ratio of the hydrogel increases linearly with the rise of ultrasonic intensity, but decreases first and then increases with the temperature, and there is a minimum. The temperature at which the equilibrium swelling ratio reaches its minimum increases with the increase of pre-stretching and ultrasonic intensity, but decreases with the increase of light intensity. Once the environment temperature above the critical temperature, the change of pre-stretching and ultrasonic intensity has little effect on the swelling behavior of the hydrogel, but

收稿: 2022-08-19; 修回: 2022-10-12

基金项目: 国家自然科学基金(11502131), 福建省自然科学基金(2021J011130), 福建省教育厅中青年教师教育科研项目(JAT190718), 三明学院自然科学基金(KD22010P)

* 通讯联系人: 颜慧贤, 男, 博士, 教授, 研究方向为智能材料力学性能分析。E-mail: yanhx1982@126.com

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.06.006

the change of light intensity still has a certain effect on the swelling behavior of the hydrogel.

Keywords: Photo-thermal sensitive hydrogel; Ultrasonic; Acoustic radiation stress; Large deformation

将具有光热转换能力的贵金属纳米粒子(如金、铂、钯)添加到温度敏感聚 *N*-异丙烯酰胺中, 贵金属纳米粒子在特定波长光照射下发生电子跃迁释放出能量使水凝胶温度升高, 而温度的变化导致聚 *N*-异丙烯酰胺水凝胶溶胀或收缩, 因此这类水凝胶具有光热敏感性, 能够感知环境光强和温度变化而发生体积和形状的改变, 其独特的光-热响应性使之在生物传感器、促动器、药物控释和生物医学等领域具有良好的应用前景^[1,2]。多场耦合刺激下, 多因素响应型水凝胶的响应行为复杂多变, 确定水凝胶的刺激响应特征和响应机理对充分发挥其独特的功能和作用具有重要意义。众多学者对光热敏感水凝胶的多场耦合问题展开了理论和实验研究, Toh 等采用变分法在连续介质力学框架下构建理论模型, 研究了光热敏感水凝胶力-光-热耦合大变形行为^[3]; Dehghany 等考虑电化学反应、光电离反应与物质输运和水凝胶网络大变形间的耦合建立动力学模型, 分析了光致电离水凝胶膜的光化学-机电耦合行为^[4]; Xuan 等考虑光致异构化反应与溶剂扩散和水凝胶网络大变形的耦合, 得到光致异构水凝胶动力学模型并分析了多场耦合下水凝胶的瞬态响应行为^[5]; 党文文基于明胶结构转换制备光热敏感水凝胶, 实验分析了水凝胶在温度、pH 和电场刺激下的理化性质、结构和释药行为^[6]; 杨明欣运用实验手段分析了温度和光波长对光热敏感水凝胶载药系统释药行为的影响^[7]; 颜慧贤等利用光热敏感水凝胶大变形理论和冯卡门几何非线性薄板理论分析了光强和温度对光热敏感水凝胶膜起皱行为的影响^[8]。除力、光、热等因素外, 近年来, 研究发现超声波也可以引发水凝胶等软材料形变。这是由于超声波具有动量通量, 在介质间传播时在界面处会产生超声辐射应力。在输入功率相同的情况下, 超声辐射应力大约是光辐射应力的 10^6 倍, 足以引发水凝胶等软材料形变^[9]。Xin 等系统研究了全反射、透射和声力失配三种条件下超声波对中性软材料和热敏水凝胶非线性大变形行为的影响^[10,11]。

对于光热敏感水凝胶力-光-热耦合行为和热敏水凝胶的声-热-力耦合行为, 学者得出了一些结果。然而, 国内外鲜见有关光热敏感水凝胶在声-

光-力-热耦合作用下力学行为的相关研究报道。超声波具有机械效应和热效应, 超声的热效应来自超声空化和介质吸收声能后转化而产生的热。超声波在分子材料中传播时, 超声的压力纵波产生的周期性变化应力会将部分超声波能量转换为热能而使分子材料温度升高。已有研究表明超声致热存在阈值, 当分子材料厚度小于超声波长时, 分子内部应力作用不明显, 发热也不显著^[12]。此外, 当水凝胶和外部溶液的特征阻抗完全匹配时, 超声波全部透射进水凝胶而未形成驻波, 介质分子间相对摩擦产生的热量也最小^[13]。空化作用的产生与超声波强度有关, 只有当超声波强度大于空化阈值声强时, 液体介质才会产生空化作用并产生局部高温高压^[14]。本文研究的光热敏感水凝胶其厚度远小于板面尺寸, 且水凝胶与外部溶液满足声匹配条件, 同时假设超声强度低于空化阈值声强, 因此不考虑超声波的热效应, 以光热敏感水凝胶为研究对象, 采用变分法在连续介质力学的框架下基于光热敏感水凝胶溶胀变形理论和超声辐射应力理论建立光热敏感水凝胶声-光-力-热多场耦合本构模型, 研究声匹配条件下水凝胶受单轴预拉伸时超声波的机械效应、光波的光热转换效应以及温度的耦合作用对光热敏感水凝胶溶胀行为的影响。

1 理论和模型

1.1 声-光-力-热耦合下光热敏感水凝胶非平衡态热力学

以干态光热敏感凝胶为参考态, 浸入溶液后其将吸收溶液而溶胀, 溶胀率受超声波强度、光强、机械载荷强度以及环境温度影响。用坐标表示每个材料点的位置, 参考态时材料点 X 在 t 时刻的位置变为 x , 那么变形梯度为 $\mathbf{F} = \partial x / \partial X$ 。假设水凝胶的面内尺寸远大于其厚度, 可近似认为水凝胶沿其主轴方向发生形变。

以 σ_{ij}^M 表示机械载荷引起的柯西应力, τ_{ij}^A 表示超声辐射应力。假设质量密度为 $\rho(x)$ 的体积元 $dV(x)$ 其受机械载荷 $f^b(x, t)$ 作用, 面积元 $dA(x)$ 受机械载荷 $f^s(x, t)$ 作用, $\mathbf{n}(x)$ 表示垂直于水凝胶界面的单位矢量, 规定向外为正, 向内为负。由力学平衡条件, 可得^[10]:

$$\frac{\partial(\sigma_{ij}^M(x,t) - \tau_{ij}^A(x,t))}{\partial x_j} + f_i^b(x,t) = 0 \quad (1)$$

$$[(\sigma_{ij}^{M-}(x,t) - \sigma_{ij}^{M+}(x,t)) - (\tau_{ij}^{A-}(x,t) - \tau_{ij}^{A+}(x,t))]n_i(x,t) = f_i^s(x,t) \quad (2)$$

式(1)和(2)分别为水凝胶体内和表面的力学平衡条件。

$r(x,t)$ 和 $i(x,t)$ 表示单位时间水凝胶单位体积和单位面积由源产生的分子数,由物质守恒定律,可得^[10]:

$$\frac{\partial c_s(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial j_i(x,t)}{\partial x_i} = r(x,t) \quad (3)$$

$$(j_i^+(x,t) - j_i^-(x,t))n_i(x,t) = i(x,t) \quad (4)$$

其中, $c_s(x,t)$ 和 $j_i(x,t)$ 分别为水凝胶内和表面处小分子的真实浓度和单位面积的通量。

$W(\boldsymbol{\varepsilon}, c_s, c_p)$ 表示水凝胶的亥姆霍兹自由能密度函数,当发生小的扰动时,自由能的变分为:

$$\delta W = \frac{\partial W(\boldsymbol{\varepsilon}, c_s, c_p)}{\partial \varepsilon_{ij}} \delta \varepsilon_{ij} + \frac{\partial W(\boldsymbol{\varepsilon}, c_s, c_p)}{\partial c} \delta c + \frac{\partial W(\boldsymbol{\varepsilon}, c_s, c_p)}{\partial c_p} \delta c_p \quad (5)$$

其中, $\boldsymbol{\varepsilon}$ 表示应变张量, c_s 和 c_p 分别表示 t 时刻水凝胶内小分子和光纳米粒子的真实浓度。

δt 时间内,假设系统发生 $\delta \mathbf{u}$ 位移,水凝胶内单位体积由源产生的小分子数为 $\delta R = r(\mathbf{x}, t)\delta t$, 经界面单位面积渗透进水凝胶的小分子数为 $\delta I = i(\mathbf{x}, t)\delta t$ 。以 $P(\mathbf{x}, t)$ 表示单位时间水凝胶单位体积发生电子跃迁的光纳米粒子数,那么单位体积水凝胶 δt 时间内发生电子跃迁的光纳米粒子数为 $\delta Q = P(\mathbf{x}, t)\delta t$ 。因此,力做功 $\int f_i^b \delta u_i dV + \int f_i^s \delta u_i dA$, 化学势为 $\mu_s(x,t)$ 的小分子做功 $\int u_s \delta R dV + \int u_s \delta I dA$, 电子跃迁做功 $\int \mu_p \delta Q dV$, 其中 $\mu_p(x,t)$ 为光纳米粒子化学势。

根据最小势能原理,可得:

$$\int \delta W dV - \int (f_i^b \delta u_i dV) - \int f_i^s \delta u_i dA - \int u_s \delta R dV - \int u_s \delta I dA - \int \mu_p \delta Q dV \leq 0 \quad (6)$$

将式(1)~(5)代入式(6)并利用散度理论,可得:

$$\int \left(\frac{\partial W}{\partial \varepsilon_{ij}} - \sigma_{ij}^M \right) \delta \varepsilon_{ij} dV + \int \left(\frac{\partial W}{\partial \varepsilon_{ij}} + \tau_{ij}^A \right) \delta \varepsilon_{ij} dV + \int \left(\frac{\partial W}{\partial c} - \mu_s \right) \delta R dV + \int \left(\frac{\partial W}{\partial c} - \mu_s \right) \delta I dV +$$

$$\int \left(\frac{\partial W}{\partial c_p} - \mu_p \right) \delta Q dV + \int \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial W}{\partial c_s} \delta J_i dV \leq 0 \quad (7)$$

其中, $\delta J_i = j_i \delta t$ 是通过界面单位面积迁移的小分子数。

式(7)对任意的 $\delta \varepsilon_{ij}, \delta R, \delta I, \delta Q$ 均成立,因此式中 1~5 项被积函数均为零,即:

$$\sigma_{ij}^M = \frac{\partial W}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (8)$$

$$\tau_{ij}^A = -\frac{\partial W}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (9)$$

$$\mu_s = \frac{\partial W}{\partial c_s} \quad (10)$$

$$\mu_p = \frac{\partial W}{\partial c_p} \quad (11)$$

真实应力与名义应力的关系为^[3] $\sigma_{ij} = s_{ik} F_{jk} / \det \mathbf{F}$, 其中,名义应力 $s_{ik} = \partial W / \partial F_{ik}$, 因此式(8)和式(9)可表示为:

$$\sigma_{ij}^M = \frac{\partial W}{\partial \varepsilon_{ij}} = \frac{F_{ik}}{J} \frac{\partial W}{\partial F_{jk}} \quad (12)$$

$$\tau_{ij}^A = -\frac{\partial W}{\partial \varepsilon_{ij}} = -\frac{F_{ik}}{J} \frac{\partial W}{\partial F_{jk}} \quad (13)$$

其中, $J = \det \mathbf{F}$ 是变形梯度第三不变量。

式(7)的第六项引入了动态扩散通量,即^[10]:

$$j_i = -\frac{c_s D}{kT} \frac{\partial \mu_s}{\partial x_i} \quad (14)$$

其中, D 为小分子扩散系数, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度,负号保证了式(7)不等式成立。

1.2 光热敏感水凝胶自由能密度函数

超声作用下光热敏感水凝胶的亥姆霍兹自由能密度函数由四部分构成:聚合物网络弹性变形自由能密度 W_e , 超声引起的自由能密度 W_a , 溶剂与聚合物网络混合自由能密度 W_m 以及光热转换反应引起的自由能密度 W_p , 即^[3,10]:

$$W = W_e + W_m + W_a + W_p \quad (15)$$

聚合物网络弹性变形自由能密度 W_e 为^[9]:

$$W_e = \frac{1}{2} N k T (I_1 - 3 - 2 \ln J) \quad (16)$$

其中, N 为聚合物链数, $I_1 = \text{tr}(\mathbf{F}^T \mathbf{F})$ 为右柯西-格林变形张量第一不变量,上标 T 表示 $\mathbf{F}$ 的转置。

聚合物网络和溶剂小分子混合自由能密度 W_m 为^[3]:

$$W_m = \frac{kT}{\nu} (J - 1) \left[\ln \left(\frac{J - 1}{J} \right) + \frac{\chi}{J} \right] \quad (17)$$

其中, ν 为单个溶剂小分子的体积, $\chi = \chi_0 + \chi_1 \varphi$ 为 Flory 相互作用参数,而 χ_0, χ_1 和聚合物体积分

数 φ 分别为:

$$\chi_0 = A_0 + B_0 T, \chi_1 = A_1 + B_1 T, \varphi = \frac{1}{J} = \frac{1}{\det \mathbf{F}} \quad (18)$$

其中, $A_0 = -12.947, A_1 = 17.92, B_0 = 0.04496$ 和 $B_1 = -0.0569$ 是实验测得的 PNIPAM 水凝胶的四个材料参数;温度 T 来自两部分的贡献:环境温度 T_0 和光热转换导致的温度升高 $\alpha I_0 \varphi$, 即: $T = T_0 + \alpha I_0 \varphi$, 其中 I_0 是入射光强度, α 为比例系数。

水凝胶溶胀变形过程中,应力不足以使聚合物网络和溶剂自身体积发生变化,可以认为水凝胶满足分子不可压缩条件,即水凝胶溶胀后的体积等于聚合物体积与内部溶剂体积之和,即^[3]:

$$1 + \nu C_s = \det \mathbf{F} \quad (19)$$

其中, C_s 为溶剂小分子的名义浓度。

超声作用引起的自由能密度 W_a 为^[11,15]:

$$W_a = -J \ln(\lambda_1^{T_{11}} \lambda_2^{T_{22}} \lambda_3^{T_{33}}) \quad (20)$$

其中, λ_1, λ_2 和 λ_3 是三个主拉伸, T_{11}, T_{22} 和 T_{33} 是水凝胶内时均超声应力张量 $\langle \mathbf{T} \rangle$ 的三个主分量^[11]。

$$\langle \mathbf{T} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \left[\frac{(p^* p)}{2\rho_a \times c_a^2} - \frac{\rho_a (\mathbf{v}^* \cdot \mathbf{v})}{2} \right] \mathbf{I} + \rho_a (\mathbf{v}^* \otimes \mathbf{v}) \right\} \quad (21)$$

其中, p 是声压, $\mathbf{v}$ 是速度张量, ρ_a 为介质密度, c_a 是介质中的声速,上标 * 表示对应量的复共轭; $\otimes$ 表示张量积。

光热转换反应引起的自由能密度 W_p 为^[3]:

$$W_p = C_p \left(hf + kT \ln \left(\frac{C_p}{C_{g.o.}} \right) \right) \quad (22)$$

其中,

$$C_p = \left[\frac{c_w}{J} + \frac{c_n - c_w}{J^2} \right] \frac{\alpha I_0}{hf} \quad (23)$$

C_p 和 $C_{g.o.}$ 是参考态时处于基态和激发态的吸光纳米粒子浓度, c_w 和 c_n 分别是溶剂和聚合物网络的体积比热容, hf 是一个辐射光子的能量。

任意物质 γ 当前态时的真实浓度 c_γ 与参考态时的名义浓度 C_γ 的关系为:

$$c_\gamma = \frac{C_\gamma}{\det \mathbf{F}} \quad (24)$$

1.3 勒让德变换

利用勒让德变换对自由能密度函数 W 进行处理,引入一个新的自由能函数 $\tilde{W}$,

$$\tilde{W} = W - \mu_s C_s - \mu_p C_p \quad (25)$$

当自由能密度函数发生微小扰动时,可得:

$$\delta \tilde{W} = s_{iK} \delta F_{iK} - C_s \delta \mu_s - C_p \delta \mu_p \quad (26)$$

本文考虑平衡态,将式(26)代入式(6),得:

$$\int \delta \tilde{W} dV = \int (f_i^b \delta u_i dV) + \int f_i^s \delta u_i dA \quad (27)$$

式(27)与超弹体平衡方程形式一致,可见,经勒让德变换,声-光-力-热耦合下光热敏感水凝胶可用超弹体模型等效处理。

将自由能密度函数表达式(15)~(17)以及(20)和(22)代入式(26),并结合式(19)和式(24)得到 $\tilde{W}$ 的具体表达式:

$$\begin{aligned} \tilde{W} = & \frac{1}{2} NkT [J^{\frac{2}{3}} I_1 - 3 - 2\ln(J)] + \\ & \frac{kT}{\nu} (J-1) \left[\ln \left(\frac{J-1}{J} \right) + \left(\frac{\chi_0}{J} + \frac{\chi_1}{J^2} \right) \right] - \\ & kT \frac{\alpha I_0}{hf} \left(\frac{c_w}{J} + \frac{c_n - c_w}{J^2} \right) - J \ln(\lambda_1^{T_{11}} \lambda_2^{T_{22}} \lambda_3^{T_{33}}) - \\ & \mu_s \left(\frac{J-1}{\nu} \right) \end{aligned} \quad (28)$$

1.4 声-光-力-热耦合下光热敏感水凝胶本构方程

总应力 σ_{ij} 等于 σ_{ij}^M 与 τ_{ij}^A 之和,即:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^M + \tau_{ij}^A \quad (29)$$

将式(28)代入式(12)和式(13)并结合式(29),得:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} = & \frac{NkT}{J} (F_{iK} F_{jK} - \delta_{ij}) + \frac{kT}{\nu} \left[\ln \left(1 - \frac{1}{J} \right) + \right. \\ & \left. \frac{1}{J} + \frac{\chi_0 - \chi_1}{J^2} + \frac{2\chi_1}{J^3} \right] \delta_{ij} + kT \frac{\alpha I_0}{hf} \times \\ & \left[\frac{2(c_n - c_w)}{J^3} + \frac{c_w}{J^2} \right] \delta_{ij} - T_{ij} \delta_{ij} - \frac{\mu_s}{\nu} \delta_{ij} \end{aligned} \quad (30)$$

如图1所示,当超声波仅沿 z 轴方向入射时,只有主声应力存在,即^[9]:

$$T_{11} = T_{22} = \frac{1}{2} \text{Re} \left[\frac{(p^* p)}{2\rho_a c_a^2} \right] - \frac{1}{4} \text{Re} [\rho_a (v_z^* v_z)] \quad (31)$$

$$T_{33} = \frac{1}{2} \text{Re} \left[\frac{(p^* p)}{2\rho_a c_a^2} \right] + \frac{1}{4} \text{Re} [\rho_a (v_z^* v_z)] \quad (32)$$

当水凝胶密度与外部溶液密度相近且超声波在水凝胶内、外的传播速度也接近时,水凝胶内外声阻抗满足声学匹配条件,超声波将穿透水凝胶而无任何反射^[15],因此,

$$T_{11} = T_{22} = 0 \quad (33)$$

$$T_{33}=\frac{p^2}{2\rho_{\text{a}}c_{\text{a}}^2}\tag{34}$$

将式(33)和(34)代入式(30),可得满足声学匹配条件时光热敏感水凝胶在声-光-力-热耦合作用下的本构方程:

$$\sigma_1=\frac{NkT}{J}(\lambda_1^2-1)+\frac{kT}{\nu}\left[\ln\left(1-\frac{1}{J}\right)+\frac{1}{J}+\frac{\chi_0-\chi_1}{J^2}+\frac{2\chi_1}{J^3}\right]+kT\frac{\alpha I_0}{hf}\left[\frac{2(c_{\text{n}}-c_{\text{w}})}{J^3}+\frac{c_{\text{w}}}{J^2}\right]-\frac{\mu_{\text{s}}}{\nu}\tag{35}$$

$$\sigma_2=\frac{NkT}{J}(\lambda_2^2-1)+\frac{kT}{\nu}\left[\ln\left(1-\frac{1}{J}\right)+\frac{1}{J}+\frac{\chi_0-\chi_1}{J^2}+\frac{2\chi_1}{J^3}\right]+kT\frac{\alpha I_0}{hf}\left[\frac{2(c_{\text{n}}-c_{\text{w}})}{J^3}+\frac{c_{\text{w}}}{J^2}\right]-\frac{\mu_{\text{s}}}{\nu}\tag{36}$$

$$\sigma_3=\frac{NkT}{J}(\lambda_3^2-1)+\frac{kT}{\nu}\left[\ln\left(1-\frac{1}{J}\right)+\frac{1}{J}+\frac{\chi_0-\chi_1}{J^2}+\frac{2\chi_1}{J^3}\right]+kT\frac{\alpha I_0}{hf}\left[\frac{2(c_{\text{n}}-c_{\text{w}})}{J^3}+\frac{c_{\text{w}}}{J^2}\right]-\frac{\mu_{\text{s}}}{\nu}-\frac{p^2}{2\rho_{\text{a}}c_{\text{a}}^2}\tag{37}$$

2 结果与讨论

本文考虑单轴约束情况。如图 1 所示,干态凝胶浸入溶液使其自由溶胀至某一状态($\lambda_1=\lambda_2=\lambda_3=\lambda_{\text{p}}$)后黏附于两个刚性基板间。随后,沿水凝胶厚度方向(z 轴方向)施加超声波,并同时施以光照并改变环境温度。由于刚性基板的约束, x 轴方向拉伸保持不变,即: $\lambda_1=\lambda_{\text{p}}$,而 y 轴和 z 轴方向将在声-光-力-热共同作用下继续溶胀或收缩直至平衡。

y 轴和 z 轴方向无机械载荷作用, $\sigma_2=\sigma_3=0$,由式(36)和(37)得:

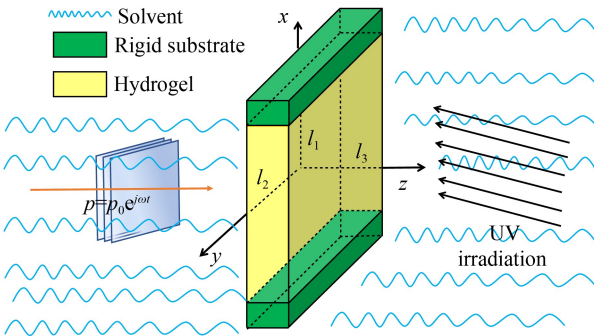


图 1 水凝胶单轴约束示意图
Figure 1 Schematic diagram of the hydrogel under uniaxial constraint

$$\frac{NkT}{J}(\lambda_2^2-1)+\frac{kT}{\nu}\left[\ln\left(1-\frac{1}{J}\right)+\frac{1}{J}+\frac{\chi_0-\chi_1}{J^2}+\frac{2\chi_1}{J^3}\right]+kT\frac{\alpha I_0}{hf}\left[\frac{2(c_{\text{n}}-c_{\text{w}})}{J^3}+\frac{c_{\text{w}}}{J^2}\right]-\frac{\mu_{\text{s}}}{\nu}=0\tag{38}$$

$$\frac{NkT}{J}(\lambda_3^2-1)+\frac{kT}{\nu}\left[\ln\left(1-\frac{1}{J}\right)+\frac{1}{J}+\frac{\chi_0-\chi_1}{J^2}+\frac{2\chi_1}{J^3}\right]+kT\frac{\alpha I_0}{hf}\left[\frac{2(c_{\text{n}}-c_{\text{w}})}{J^3}+\frac{c_{\text{w}}}{J^2}\right]-\frac{\mu_{\text{s}}}{\nu}-\frac{p^2}{2\rho_{\text{a}}c_{\text{a}}^2}=0\tag{39}$$

联立式(38)和式(39)得:

$$\frac{NkT}{J}(\lambda_2^2-\lambda_3^2)+\frac{p^2}{2\rho_{\text{a}}c_{\text{a}}^2}=0\tag{40}$$

式(40)给出了不同超声强度下 λ_2 与 λ_3 间的关系,将式(40)和式(35)联立,即可求出各种预拉伸、超声波强度、入射光强度以及温度条件下水凝胶的主伸长比。为便于分析,在后面的计算中超声波强度用温度 $T_0=T^*=300\text{ K}$ 时的 $p^2\nu/(\rho_{\text{a}}c_{\text{a}}^2kT^*)$ 标准归一化处理。计算中用到的其他材料参数和物理常数见表 1。

表 1 材料参数与物理常数

Table 1 Material parameters and physical constants

材料参数与物理常数 ^[3]			
热敏凝胶网络参数 A_0	-12.947	入射光波长 f/nm	488
热敏凝胶网络参数 B_0/K^{-1}	0.04496	普兰克常数 $h/(\text{m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-1})$	6.626×10^{-34}
热敏凝胶网络参数 A_1	17.92	单个溶剂分子体积 v/m^3	10^{-28}
热敏凝胶网络参数 B_1/K^{-1}	-0.0569	聚合物网络体积比热容 $c_{\text{n}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	4.18×10^6
光热转化系数 $\alpha/(\text{km}^2\cdot\text{W}^{-1})$	0.6	水的体积比热容 $c_{\text{w}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	2.4×10^7

图2和图3分别给出了预拉伸 $\lambda_1 = \lambda_p$ 分别为1, 2和3时, 光热敏感水凝胶平衡溶胀率随超声波强度和温度变化的关系曲线。图2和图3表明: 预拉伸 λ_1 越大, 水凝胶的平衡溶胀率越大; 超声波强度越强, 水凝胶的平衡溶胀率越大, 其平衡溶胀率随超声波强度的增强近似呈线性递增关系, 这是因为预拉伸应力和超声应力可以帮助克服渗透压, 在预拉伸和超声应力的作用下, 水凝胶将吸收更多的溶剂并溶胀到更大的体积, 直到超声应力和预拉伸应力与渗透压平衡, 水凝胶达到稳态; 而水凝胶的平衡溶胀率随环境温度的升高先减小后增大, 存在一极小值, 极小值的数值以及极小值出现时的温度值(极值点温度)均与预拉伸 λ_1 的数值有关, λ_1 越大, 平衡溶胀率的极小值越大, 极值点温度也越高。由图3还可以看出, 当环境温度高于水凝胶平衡溶胀率极小值出现时的极值点温度后, 不同预拉伸情况下水凝胶的平衡溶胀率变化情况几乎相同。可见, 一旦环境温度高于水凝胶平衡溶胀率极小值出现时的极值点温度, 通过调节预拉伸无法实现对水凝胶溶胀行为的调控。

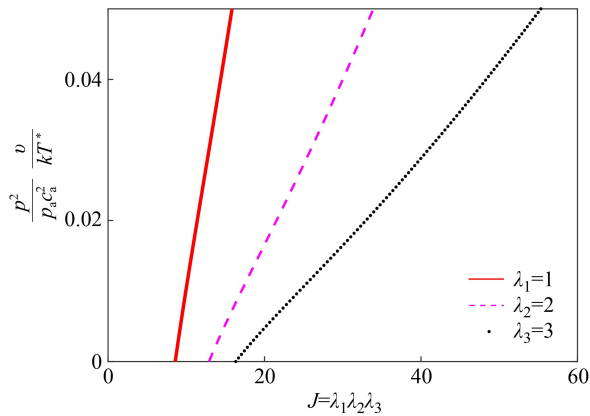


图2 给定预拉伸下水凝胶平衡溶胀率随归一化超声输入变化关系 ($T_0 = 300 \text{ K}$, $I_0 = 200 \text{ mW}$)

Figure 2 Variations of equilibrium swelling ratio with normalized acoustic input for selected pre-stretching ($T_0 = 300 \text{ K}$, $I_0 = 200 \text{ mW}$)

图4和图5分别给出了不同超声强度和光强下水凝胶平衡溶胀率随温度变化的关系曲线。对比图3、图4和图5可以发现不同预拉伸、超声强度和温度条件下, 水凝胶的平衡溶胀率随环境温度变化的规律具有相似性又有显著不同。相似之处在于虽然预拉伸、超声强度或温度不同, 水凝胶的平衡溶胀率随环境温度升高均先减小后又急剧

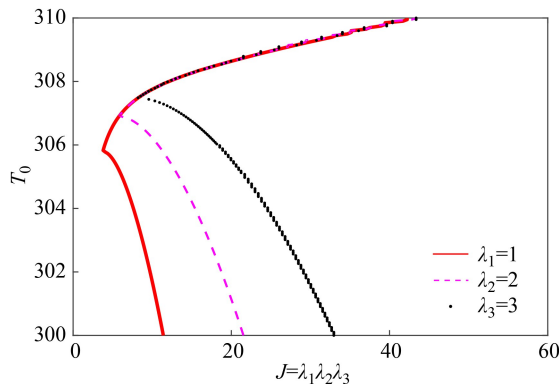


图3 给定预拉伸下水凝胶平衡溶胀率随温度变化关系 ($p^2 v / (\rho_a c_a^2 k T^*) = 0.02$, $I_0 = 200 \text{ mW}$)

Figure 3 Variations of equilibrium swelling ratio with temperature for selected pre-stretching ($p^2 v / (\rho_a c_a^2 k T^*) = 0.02$, $I_0 = 200 \text{ mW}$)

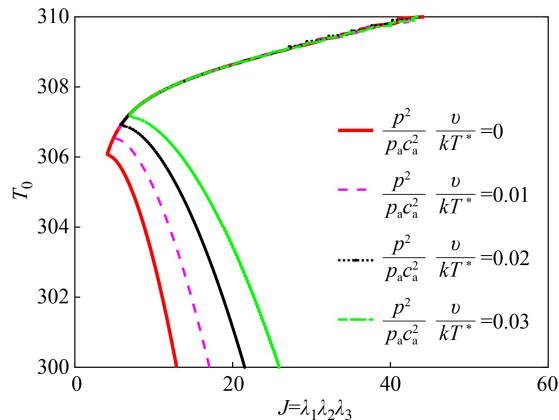


图4 不同归一化超声输入条件下, 水凝胶平衡溶胀率随环境温度变化关系 ($\lambda_1 = 2$, $I_0 = 200 \text{ mW}$)

Figure 4 Variations of equilibrium swelling ratio with temperature for selected normalized acoustic input ($\lambda_1 = 2$, $I_0 = 200 \text{ mW}$)

增大, 都存在一极小值, 极小值出现时的极值点温度受预拉伸、超声强度和光强变化影响。这是由于温度变化时, 聚 N-异丙烯酰胺链发生显著的水合-去水合转变, 当温度低于低临界溶解温度 (LCST) 时, 聚 N-异丙烯酰胺链在水中水合形成扩张的链结构, 亲水性增强体积溶胀, 而当温度高于 LCST 时, 聚 N-异丙烯酰胺链去水合作用, 疏水性增强发生收缩。不同之处在于超声强度和预拉伸越大时, 平衡溶胀率极小值出现时对应的极值点温度越高, 而光强越强, 极值点温度越低。此外, 环境温度低于极值点温度时, 预拉伸和超声强度的变化对水凝胶平衡溶胀率的影响较显著, 当环境温度高于极值点温度后, 预拉伸和超声强度

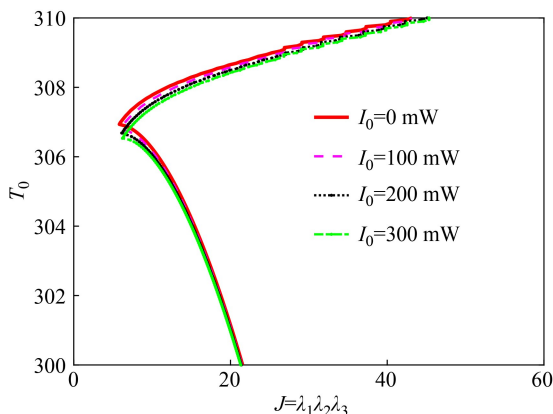


图5 不同光强条件下,水凝胶平衡溶胀率随环境温度变化曲线 ($\lambda_1 = 2, p^2 \nu / (\rho_a c_a^2 k T^*) = 0.02$)

Figure 5 Variations of equilibrium swelling ratio with temperature for selected light intensity

($\lambda_1 = 2, p^2 \nu / (\rho_a c_a^2 k T^*) = 0.02$)

的变化对水凝胶的平衡溶胀率则几乎没有影响,而光强变化对平衡溶胀率仍有一定影响。因此,当环境温度低于极值点温度时,可通过调节预拉伸和超声强度实现对水凝胶溶胀行为的调控,而当环境温度高于极值点温度时,可尝试用改变光强去调控水凝胶的溶胀。

3 结论

(1)单轴约束情况下,预拉伸 λ_1 数值越大,光热敏感水凝胶平衡溶胀率越大;

(2)超声作用下,水凝胶平衡溶胀率随超声波强度的增强近似呈线性递增关系,超声波强度越强,水凝胶的平衡溶胀率越大;

(3)水凝胶平衡溶胀率随温度升高先减小后增大,存在一极小值,预拉伸和超声强度越大,极小值出现时所对应的温度值越高,而光强越强,极小值出现时所对应的温度值越低;

(4)环境温度低于极值点温度时,预拉伸和超声强度变化对水凝胶平衡溶胀率的影响较为显著,而一旦环境温度高于极值点温度后,预拉伸和超声强度变化对水凝胶平衡溶胀率几乎没有影响,但此时光强变化对水凝胶溶胀行为仍有一定影响,因此,可以根据环境温度范围选择适当的方式调控水凝胶的溶胀行为。

本文研究的是水凝胶厚度远小于板面尺寸、水凝胶与外部溶液特征阻抗完全匹配以及超声强度低于空化阈值声强的特殊情况,因此未考虑超声波热效应的影响。而当这些条件不再满足时,

超声波的热效应将不可忽略,这将在后续的研究中加以分析。尽管如此,本研究对于用于肿瘤光热治疗的高性能水凝胶体系的设计与制备仍具有一定的借鉴意义。

参考文献:

- [1] 万江山. 用于瘤内光热化疗协同的温度/pH敏感金纳米笼水凝胶载药系统的研究. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- [2] 胥海婷, 吴亿晗, 石金凤, 李佳鑫, 章津铭, 傅超美. 基于纳米共载策略的光热治疗联合化疗抗肿瘤研究进展. 药学学报, 2020, 55(8), 1774-1783.
- [3] Toh, W.; Ng, T. Y.; Hu, J. Y.; Liu, Z. S. Mechanics of inhomogeneous large deformation of photo-thermal sensitive hydrogels. *Int. J. Solids Struct.*, 2014, 51(25-26), 4440-4451.
- [4] Dehghany, M.; Zhang, H. H.; Naghdabadi, R.; Hu, Y. H. A thermodynamically-consistent large deformation theory coupling photochemical reaction and electrochemistry for light-responsive gels. *J. Mech. Phys. Solids*, 2018, 116, 239-266.
- [5] Xuan, C.; Jin, L. H. Concurrent reaction and diffusion in photo-responsive hydrogels. *J. Mech. Phys. Solids*, 2019, 124, 599-611.
- [6] 党文文. 基于明胶结构转化的光热响应型凝胶制备及其在农药缓释上的应用. 西安: 长安大学, 2021.
- [7] 杨明欣. 包含 α -CD 的光热双重刺激响应水凝胶的制备及控释性能研究. 镇江: 江苏大学, 2020.
- [8] 颜慧贤, 魏茂金, 姚豪杰. 膜-基结构光热敏感凝胶膜起皱临界波长与临界应力分析. 高分子通报, 2019, (5), 51-58.
- [9] Xin, F. X.; Lu, T. J. Acoustomechanical constitutive theory for soft materials. *Acta Mech. Sin.*, 2016, 32(5), 828-840.
- [10] Xin, F. X.; Lu, T. J. A nonlinear acoustomechanical field theory of polymeric gels. *Int. J. Solids Struct.*, 2017, 112, 133-142.
- [11] Xin, F. X.; Lu, T. J. Acousto-thermo-mechanical deformation of hydrogels coupled with chemical diffusion. *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.*, 2018, 474 (2217), 20180293.
- [12] 王平尧, 张溪. 高分子材料在超声作用下的热效应. 中国声学学会 2002 年全国声学学术会议论文集. 桂林, 2002, 281-282.
- [13] 陈锋, 汪凤泉, 舒光冀. 超声波在声导杆中传递时的发热效应. 工程力学, 1995, 12(4), 102-108.
- [14] 李盼盼. 超声波对纤维多孔介质内热湿迁移过程的影响研究. 南京: 东南大学, 2018.
- [15] Huang, Q. Y.; Pan, Y. H.; Zhong, Z. An acoustomechanical constitutive model of gel considering cavitation effect in exposure to ultrasound. *J. Appl. Mech.*, 2018, 85(11), 111005.