

# 自振荡凝胶的力-化耦合行为 调控及其应用研究

王鹏飞<sup>1,2</sup> 赵兴红<sup>2,3</sup> 林敏<sup>2,4</sup> 卢天健<sup>2,3,†</sup> 徐峰<sup>2,4,‡</sup>

<sup>1</sup> 中国空间技术研究院钱学森空间技术实验室, 北京 100094

<sup>2</sup> 西安交通大学仿生工程与生物力学中心, 西安 710049

<sup>3</sup> 西安交通大学航天航空学院, 西安 710049

<sup>4</sup> 西安交通大学生命科学与技术学院, 西安 710049

**摘要** 自振荡凝胶是一类由特殊振荡化学反应驱动而产生周期性变形的新型智能软材料. 自振荡凝胶内部存在复杂的力学与化学的非线性耦合效应, 其动力学行为特征受试样的边界约束情况、外部作用力大小与形式等力学因素和反应物浓度、催化剂类型等化学因素的显著影响, 亦受试样的几何形状、外界光照强度、环境温度等其他物理因素的调控. 自振荡凝胶已在力学与化学信号传播、材料结构自组装、微量物质运输、微型作动器、新型力学传感器等基础和应用领域取得众多突破性研究进展. 基于相关研究, 系统论述了自振荡凝胶的力-化耦合行为调控及其主要应用现状, 为进一步深入研究新型智能软材料及其应用提供参考.

**关键词** 自振荡凝胶, BZ 化学反应, 力-化耦合, 行为调控, 应用研究

中图分类号: O341 文献标识码: A DOI: 10.6052/1000-0992-14-032

收稿日期: 2014-05-07; 录用日期: 2014-09-28; 在线出版日期: 2014-10-15

<sup>†</sup> E-mail: tjlu@mail.xjtu.edu.cn

<sup>‡</sup> E-mail: fengxu@mail.xjtu.edu.cn

引用方式: 王鹏飞, 赵兴红, 林敏, 卢天健, 徐峰. 自振荡凝胶的力-化耦合行为调控及其应用研究. 力学进展, 2014, 44: 201411

Wang P F, Zhao X H, Lin M, Lu T J, Xu F. Regulation of the chemomechanical behaviors of self-oscillating gels and the related application. *Advances in Mechanics*, 2014, 44: 201411

© 2014《力学进展》版权所有

## 1 引言

作为一种典型的软凝聚态物质, 凝胶由网状高分子链和大量小分子溶剂融合而成 (De Gennes 1992), 其在宏观尺度上具有固体的自束缚特征, 在微观尺度上却具有流体的自由流动特性, 故表现出众多与传统材料截然不同的复杂行为与力学性能 (Kouwer et al. 2013). 在自然界和工程技术领域, 一些凝胶可针对外部刺激产生规律性的体积大小、几何形状、力学性能的变化, 故该类凝胶亦称为响应凝胶. 例如, 温度响应凝胶可感知周围环境的温度, 产生显著的膨胀或收缩变形 (Li et al. 2013). 此外, 部分响应凝胶还可对电场 (Otake 2010, Ge et al. 2012)、光照 (Matsumoto et al. 2008)、磁场 (Liu et al. 2013) 等外部激励因素产生变形响应. 当这些外部激励因素发生周期性变化时 (人为调控实现或自然产生), 响应凝胶便可产生节奏性的动态变形 (Marcombe et al. 2010). 该类材料的这种独特响应性质使其在仿生科学、工程技术、生物医学等领域具有十分广阔的应用前景. 因此, 近年来有关响应凝胶的理论、实验和应用研究引起了越来越多学者的关注 (Horvath et al. 2011).

与上述常见响应凝胶不同, 近来有研究者将 Belousov-Zhabotinsky (BZ) 振荡化学反应引进到凝胶高分子网络中, 制成了自振荡响应凝胶 (简称自振荡凝胶或 BZ 凝胶) (Yoshida et al. 1996). 将 BZ 化学反应的催化剂分子固结在凝胶高分子链上以实现力学与化学的耦合, 自振荡凝胶表现出众多新颖的特性: (1) 无需改变外部激励因素, 仅需浸入到恒定反应物浓度的溶液中, 便可产生持续的、自治的周期性变形 (Yashin, Kuksenok, et al. 2012); (2) 通过内部复杂的力学与化学非线性耦合机制, 可持续地将化学能转化为机械能, 其行为非常类似于生命体的部分能量转化特征 (Yoshida 2012a); (3) 可发生较大的振荡变形幅度, 具有较强的工程技术应用前景 (Yoshida 2011); (4) 最新研制的以明胶 (Smith et al. 2013)、分子纳米纤维 (Zhang et al. 2012) 等为原材料的自振荡凝胶, 由于具有较好的生物相容性和可降解性 (Smith et al. 2013), 在生物医学领域具有重要应用价值. 因此, 由于自治振荡、力-化能量转化、大变形等特点, 自振荡凝胶已成为智能软材料领域的重要研究对象之一 (Yoshida 2012b). 然而, 由于自振荡凝胶内部存在复杂的非线性力-化耦合机制, 对其力-化耦合振荡行为的内在机理的研究及可控性分析显得尤为重要, 这不仅有助于该智能材料相关理论模型的建立和某些自然现象、生命机理的揭示, 而且有助于实现其在工程技术、生物医学等领域的广泛应用 (例如力-化信号传播、材料自组装、物质传输、微型作动器、新型传感器等) (Buenger et al. 2012).

目前, 相关研究已发现自振荡凝胶存在诸多显著的力-化耦合特征 (Yashin, Van Vliet, et al. 2009), 其内部高分子链网络的力学变形与振荡化学反应相互影响、相互作

用. 为探究其内在机理, 一些学者从基本热力学理论出发, 结合流体力学中双流体理论 (two-fluid theory) 和 BZ 反应动力学, 建立了自振荡凝胶的力学与化学非线性耦合模型, 较好地揭示了该智能材料存在的部分现象 (Yashin et al. 2007). 最新研究表明, 自振荡凝胶的力-化耦合行为还受到多种外部因素的影响, 进一步促进了人们对自振荡凝胶的理解和应用, 例如, 其振荡变形的形式、周期、幅度会受试样的边界约束情况、外部作用力大小与形式等典型力学因素的显著影响 (Chen et al. 2012), 受反应物浓度、催化剂类型等化学因素的调控 (Yoshida et al. 1999, Hara et al. 2011), 亦会受凝胶几何形状、外界光照强度、环境温度、交联密度等其他物理因素的影响 (Shinohara et al. 2005). 这些基础研究结果为自振荡凝胶的材料结构设计、振荡变形控制等提供了有利参考. 此外, 当多块自振荡凝胶通过一定的非接触方式组合排列后, 凝胶与凝胶之间可实现力-化信号传递, 并在此基础上实现信号传播功能和材料自组装系统 (Dayal et al. 2013). 因此, 关于自振荡凝胶的深入研究和可控性分析进一步促进了该材料在多个领域的广泛应用 (Murase et al. 2011).

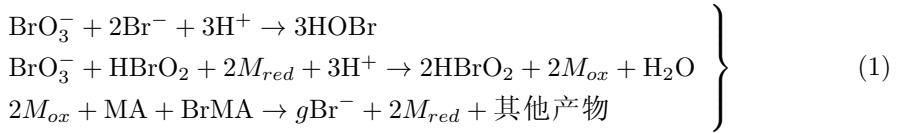
总之, 自振荡凝胶因其独特的力-化耦合特性, 已成为国内外学者分析、研究和应用的重点对象 (周宏伟等 2011, Das et al. 2012), 并得到了大量具有重要意义的研究成果 (Hara et al. 2012). 基于对最新研究进展的归纳总结, 本文系统论述了自振荡凝胶力-化耦合行为的调控和其主要应用研究进展. 首先, 介绍了自振荡凝胶的基本原理、理论模型和基本实验方法; 其次, 详细分析了边界约束情况、外部作用力大小与形式等力学因素, 反应物浓度、催化剂类型等化学因素, 以及凝胶几何形状、光照强度、环境温度等其他物理因素对自振荡凝胶的力-化耦合行为的影响; 最后, 分类介绍了该智能材料在力-化信号传播、材料结构自组装、微量物质传输、微型作动器等方面的典型应用和最新研究进展.

## 2 自振荡凝胶的力-化耦合理论和实验基础

### 2.1 基本原理

作为自振荡凝胶周期性变形行为的“内在驱动力”, BZ 化学反应是前苏联科学家 Belousov 在研究生命系统的柠檬酸循环时首先发现的 (Belousov 1959). 该反应是一种由于在酸性环境中溴酸盐离子与某种金属离子发生持续性的氧化还原反应而引起的复杂反应, 包含数十个基元反应和十几种反应物, 部分中间产物可随着化学反应的进行呈现周期性变化, 并可在反应溶液中产生丰富的扩散化学波 (辛厚文等. 2009). 目前, 针对 BZ 反应较为合理的解释是由 Field 等提出的 FKN 机理 (Field et al. 1972), 将

BZ 反应简化为如下 3 个总反应方程



其中,  $M_{red}$  和  $M_{ox}$  分别代表  $\text{Ce}^{3+/4+}$ ,  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+/3+}$ ,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$  等催化剂的还原态和氧化态物质(目前研究中较多使用  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ ), MA 代表有机基质丙二酸;  $g$  为化学反应系数, 反映了 2 个  $M_{ox}$  分子在被还原过程中产生的  $\text{Br}^-$  的个数, 其取值受催化剂类型、pH 值、系统温度等多种因素影响,  $g$  的不同将直接导致 BZ 化学反应振荡特征的改变. 通常情况下 BZ 化学反应发生在纯溶液环境中, 但 Yoshida 等 (1997) 利用该反应构造了 BZ 响应凝胶(即自振荡凝胶), 使得 BZ 反应在凝胶-溶液体系中进行.

自振荡凝胶对化学反应产生周期性振荡变形响应的基本原理为: BZ 化学反应所需的催化剂 ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ ) 通过化学反应被固结在凝胶高分子链上(该高分子链一般为 N-异丙基丙烯酰胺 NIPAAm), 形成如图 1 中的 NIPAAm-co- $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  凝胶高分子结构, 即常见的自振荡凝胶材料. 最近亦有学者将 BZ 反应所需的其他反应物(包括 pH 控制组分、氧化剂等)固结在凝胶高分子链上, 进而减少 BZ 反应对周围溶液的依赖, 形成更加能够“自给自足”的自振荡凝胶材料 (Hara 2009).

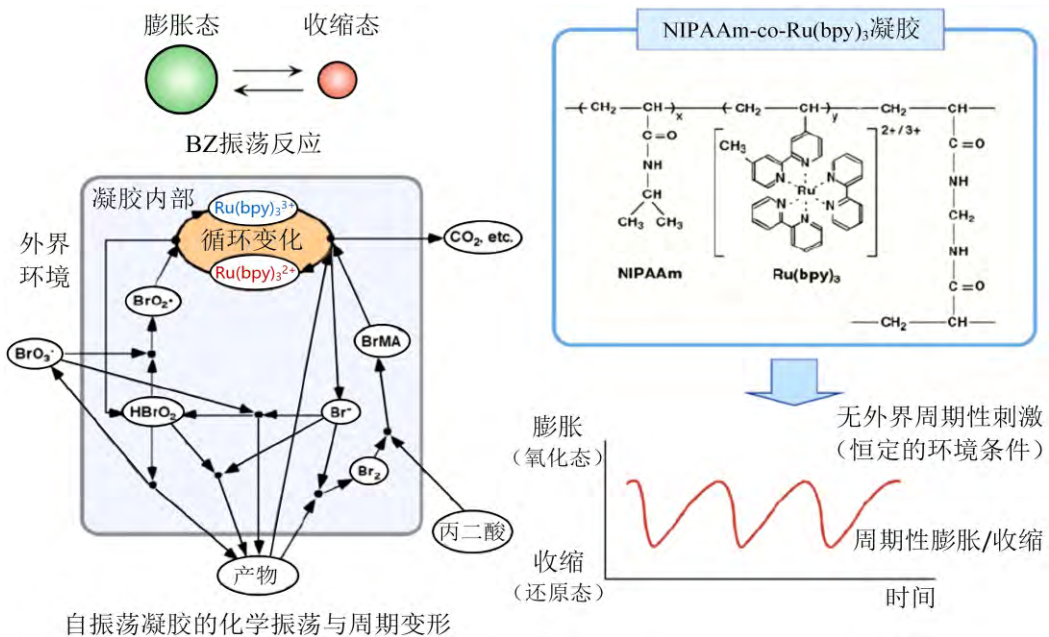


图 1

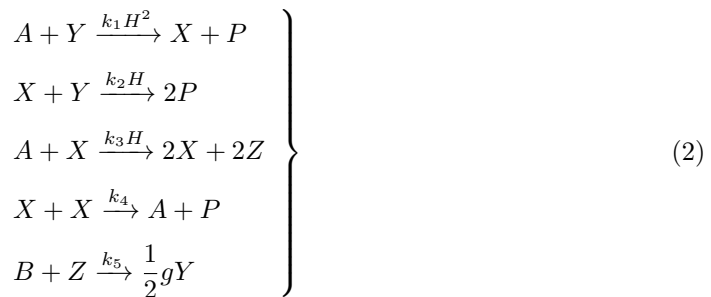
自振荡凝胶的力-化耦合原理图 (Yoshida 2011)

当具有催化剂基团的凝胶高分子网络被浸入到 BZ 原溶液中时, 高分子链上的催化剂便与溶液中的反应物发生 BZ 振荡反应, 并在此过程中产生周期性的化合价态变化. 当  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  处于还原态  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  时, 高分子链表现为疏水性, 凝胶收缩; 当  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  处于氧化态  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  时, 高分子链表现为亲水性, 凝胶膨胀. 伴随着 BZ 振荡反应的进行, 高分子链的亲疏水特性发生周期性的变化, 进而引起凝胶体积的周期性膨胀与收缩, 故可在无外界周期性激励的情况下实现凝胶的自治振荡变形. 实验证明, 凝胶振荡变形的形式、周期、幅度受到反应物浓度、温度、外界作用力、交联密度等因素的影响, 并且当凝胶的尺寸发生变化时, 其内部可以形成特殊的化学波和非均匀变形场 (Yoshida et al. 1997). 换言之, 在自振荡凝胶内部, 化学反应与凝胶变形高度耦合并受多种外在因素的影响.

## 2.2 理论模型

尽管有关凝胶力-化耦合机制的理论模型已获得学者们的广泛关注 (例如对于 pH 响应凝胶的研究) (Yashin et al. 2006, Boissonade 2009), 但是直到最近 Yashin 和 Balazs 才提出了关于自振荡凝胶的较为合理的模型 (Yashin & Balazs 2007). 该模型以与 BZ 振荡化学反应相关的 Oregonator 理论 (Noyes 1976) 以及与凝胶变形相关的双流体理论 (Yamaue et al. 2004) 为基础, 建立了自振荡凝胶内部化学反应与高分子网络变形的力学与化学耦合模型, 获得了学术界的广泛认可, 并在此基础上开展了更加深入的多样化的理论研究. 因此, 本节主要基于 Yashin 和 Balazs 的计算模型及相关理论研究, 介绍自振荡凝胶的力学和化学基础知识, 以便深入理解自振荡凝胶的力-化耦合机制和理论.

首先, 关于 BZ 反应的 Oregonator 模型本质上是基于 FKN 机制的反应动力学模型 (Field 1975). 该模型采用 5 个相互独立的简化基元反应来描述化学反应总方程式 (1) 给出的 BZ 反应具体过程



其中, 反应物  $A, B, P, H$  分别代表  $[\text{BrO}_3^-]$ 、[所有可氧化离子]、 $[\text{HOBr}]$  和  $[\text{H}^+]$ ; 中间反应物  $X, Y, Z$  分别代表  $[\text{HBrO}_2]$ 、 $[\text{Br}^-]$  和  $[M_{ox}]$ ;  $k_1 \sim k_5$  为各基元反应的反应速率常数. Oregonator 模型一般仅针对发生在纯溶液中的 BZ 化学反应, 而不适用于凝胶-溶

液系统中的化学反应, 这是由于凝胶高分子链网络的存在影响了溶液中化学反应的进行 (Wang et al. 2010). 为改进 Oregonator 模型以使其适用于自振荡凝胶体系, Yashin 和 Balazs 引入了凝胶分子链体积比  $\phi$  (即干状高分子链的总体积与膨胀后凝胶总体积的比值, 可表征凝胶的局部膨胀变形程度), 考虑凝胶高分子链网络的存在对局部反应物浓度的影响, 进而提出适用于凝胶网络中 BZ 反应的改进 Oregonator 模型, 即给出了中间反应物  $X$  和  $Z$  随时间变化的反应动力学方程  $F(u, v, \phi)$  和  $\varepsilon G(u, v, \phi)$ , 其中  $u$  和  $v$  分别代表  $X$  和  $Z$  的无量纲浓度,  $\varepsilon$  是与初始反应物浓度和反应速率常数有关的无量纲参数 (由于中间反应物  $Y$  的变化速率远大于  $X$  和  $Z$  的变化速率, 因此, 认为  $Y$  的动力学方程为  $dY/dt \equiv 0$ ), 其具体表达式为

$$F(u, v, \phi) = (1 - \phi)^2 u - u^2 - (1 - \phi) g v \frac{u - q(1 - \phi)^2}{u + q(1 - \phi)^2} \quad (3)$$

$$G(u, v, \phi) = (1 - \phi)^2 u - (1 - \phi)v \quad (4)$$

其中,  $q$  是与反应速率常数有关的无量纲参数.

由于自振荡凝胶中存在凝胶高分子网络和溶液的相互运动, 可借助流体力学中的双流体模型 (Ishii 1975) 描述凝胶内部单元的位移变化. 所谓双流体模型, 即将二相流体中的每种组分分别抽象为充满流场的连续介质, 得出单独的力学方程, 并通过补充各组元间的空间关系形成封闭的方程组. 根据该模型, 可假设局部单元中的凝胶高分子网络和溶液的速度分别设为  $\mathbf{v}^{(p)}$  和  $\mathbf{v}^{(s)}$ , 再综合局部对流-扩散理论以及化学反应, 易知反应物  $X$  (可自由移动) 和  $Z$  (固定在高分子链上) 的浓度、高分子链体积比  $\phi$  分别满足 (Yashin & Balazs 2007)

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= -\nabla \cdot (u \mathbf{v}^{(s)}) - \nabla \cdot \mathbf{j}^{(u)} + F(u, v, \phi) \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= -\nabla \cdot (v \mathbf{v}^{(p)}) + \varepsilon G(u, v, \phi) \\ \frac{\partial \phi}{\partial t} &= -\nabla \cdot (\phi \mathbf{v}^{(p)}) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

上述表达式中, 反应物  $X$  的无量纲浓度  $u$  随时间的变化由对流项、扩散项、化学反应项组成 ( $\mathbf{j}^{(u)}$  为反应物  $X$  在溶液中的扩散量); 然而, 由于催化剂  $Z$  固定在凝胶高分子链上, 其无量纲浓度  $v$  随时间的变化仅由凝胶高分子网络的运动和局部化学反应决定; 凝胶的局部变形 (即  $\phi$  随时间的变化) 可由凝胶高分子网络的运动表征. 根据 Feynman 等的扩散理论可知, 自由反应物  $X$  的局部扩散量  $\mathbf{j}^{(u)}$  可表示为 (Feynman et al. 1963)

$$\mathbf{j}^{(u)} = -(1 - \phi) \nabla (u(1 - \phi)^{-1}) \quad (6)$$

根据双流体理论并假设凝胶-溶液系统整体无刚体运动, 则  $\mathbf{v}^{(p)}$  和  $\mathbf{v}^{(s)}$  应满足

$$\phi \mathbf{v}^{(p)} + (1 - \phi) \mathbf{v}^{(s)} = \mathbf{0} \quad (7)$$

此外, 根据两相之间的力平衡分析, 当凝胶高分子网络与溶液发生相互运动时, 二者之间所产生的摩擦力应与凝胶高分子网络产生的弹性张力平衡, 即

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = \Lambda_0^{-1} (\phi/\phi_0)^{3/2} (\mathbf{v}^{(p)} - \mathbf{v}^{(s)}) \quad (8)$$

式中,  $\boldsymbol{\sigma}$  表示凝胶高分子网络中的无量纲应力张量;  $\Lambda_0$  是相对运动摩擦系数. 基于 Flory 凝胶理论 (Yashin & Balazs 2007), 可进一步得到局部应力张量  $\boldsymbol{\sigma}$  与应变张量  $\mathbf{B}$  的本构关系为

$$\boldsymbol{\sigma} = -\pi_{\text{osm}}(\phi, v) \mathbf{I} + c_0 v_0 \frac{\phi}{\phi_0} \left( \mathbf{B} - \frac{1}{2} \mathbf{I} \right) \quad (9)$$

其中,  $\mathbf{I}$  为单位应变张量,  $c_0 v_0$  为交联密度. 渗透压  $\pi_{\text{osm}}$  的表达式为

$$\pi_{\text{osm}}(\phi, v) = -[\phi + \ln(1 - \phi) + \chi(\phi)\phi^2] + \chi^* v \phi \quad (10)$$

其中,  $\chi(\phi)$  是高分子链与溶液间的相互作用因子, 实验证明其可近似为  $\chi(\phi) = \chi_0 + \chi_1 \phi$  ( $\chi_0$  和  $\chi_1$  是与温度有关的常数);  $\chi^*$  是凝胶高分子网络对 BZ 反应的响应强度系数, 其值与催化剂类型、固定方式、环境温度以及高分子链的特性有关. 一般认为,  $\chi^* > 0$  时才可发生力-化耦合振荡,  $\chi^* = 0$  代表凝胶对化学反应无振荡变形响应 (Yashin & Balazs 2007).

将运动学方程 (7)、力平衡方程 (8) 与材料变形本构方程 (9) 结合, 可得

$$\mathbf{v}^{(p)} = -\Lambda_0(1 - \phi) \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right)^{-3/2} \left[ \frac{\partial P}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial P}{\partial v} \nabla v - c_0 v_0 \nabla \cdot \left( \frac{\phi}{\phi_0} \mathbf{B} \right) \right] \quad (11)$$

其中, 局部压力  $P$  由溶液渗透压、高分子链张力决定, 其形式为  $\pi_{\text{osm}}(\phi, v) + c_0 v_0 \phi / (2\phi_0)$ .

根据质点运动与变形之间的关系可知, 凝胶高分子网络的局部应变张量  $\mathbf{B}$  与其速度  $\mathbf{v}^{(p)}$  之间满足

$$\frac{d_p \mathbf{B}}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B} + \mathbf{v}^{(p)} \cdot \nabla \mathbf{B} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{L}^T \quad (12)$$

其中,  $L_{ij} = \partial v_i^{(p)} / \partial x_j$  为速度梯度张量的分量.

综上所述, 将化学反应动力学方程 (3), (4) 以及凝胶变形和内部物质运动方程 (6)~(12) 代入自振荡凝胶的总控制方程 (5), 便可得到自振荡凝胶的具体理论模型. 不难发现, 该模型将化学反应与凝胶变形耦合的关键之处在于: 引入了耦合参数  $\chi^*$ , 如方程 (10) 中所示, 将化学反应中的催化剂浓度  $v$  的变化与凝胶的应力应变耦合在一起, 使得模型较合理地囊括了化学动力学、扩散动力学、力平衡条件等因素.

采用上述模型, Yashin 等利用自主开发的晶格弹簧模型 (gLSM) 方法求解高度非线性刚性的偏微分方程组 (Yashin, Kuksenok, et al. 2009), 最终通过数值模拟再现了自

振荡凝胶的力-化耦合振荡行为, 与实验中所观察的部分现象较好地吻合. 例如, 他们模拟了不同尺寸的矩形凝胶的振荡变形及其内部化学波的变化 (Kuksenok et al. 2014), 其结果定性地证实了凝胶形状和尺寸对凝胶内部化学斑图分布的影响.

此外, 研究者们通过数值模拟和理论分析, 获得了 BZ 凝胶发生持续自振荡行为所需满足的系统参数范围 (Yashin, Suzuki, et al. 2012), 并详细分析了化学反应系数、凝胶交联密度等可控系统参数对自振荡凝胶振荡形式、周期和幅值的影响 (Wang et al. 2010). 结果表明: 仅在特定参数范围内, BZ 凝胶才能发生周期性的持续振荡变形; 若改变这些参数, 则 BZ 凝胶的周期、幅值、振荡形式均将发生规律性的变化, 该定性结论与实验现象一致.

在上述理论研究基础上, 近来有学者对自振荡凝胶的理论模型进行了适当的改进 (Pullela, Cristancho, et al. 2009). 例如, Kuksenok 等提出的改进模型考虑了凝胶的内部交联与自强化效应 (Kuksenok et al. 2010), 即凝胶在受压状态下会因内部高分子链产生“交联效应”而使凝胶模量增大, 即表现出自强化行为; 针对自振荡凝胶对外部作用力、空间约束、光照等刺激的响应, 亦对相关模型进行了修改, 不仅可描述凝胶的振荡变形, 而且可描述块状凝胶的自主移动、旋转等 (Kuksenok et al. 2007, Dayal et al. 2009). 此外, 基于对凝胶多尺度扩散动力学的研究结果, Metens 等提出了针对球形自振荡凝胶的理论模型 (Metens et al. 2010), 从理论上探讨了凝胶球的半径对振荡特性的影响. 而王鹏飞等则将  $\phi$  视为广义位移, 借助 Yashin 与 Balazs 的理论模型构建了小型凝胶的动力学方程, 并深入分析了多个关键材料参数和化学参数对凝胶动力学特征的影响 (Wang et al. 2013, 王鹏飞等 2013). 这些理论研究不仅有助于对该类新型智能软材料的深入理解, 而且为其开发和利用提供了较好的理论基础.

### 2.3 基本实验方法

作为自振荡凝胶的重要研究内容, 国内外学者对其材料的实验制备技术及力-化耦合行为的表征方法也进行了相关研究. 自振荡凝胶的制备最初多采用 NIPAAm(N-异丙基丙烯酰胺) 做为基底材料 (Sakamoto et al. 2003), 其基本制备过程为: 在甲醇溶液中加入可用于聚合的 BZ 反应催化剂组分 (即  $\text{Ru}(\text{vmbpy})_3(\text{bpy})_2(\text{PF}_6)_2$ )、IPAAm 单体、交联剂 (常用 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺)、引发剂 (常用 N, N'-偶氮二异丁腈) 等反应物, 然后注入由聚四氟乙烯做底衬、聚酯薄膜做隔离层的玻璃模具中, 在  $60^\circ\text{C}$  下反应 18 小时即可得到 NIPAAm-co-Ru(bpy)<sub>3</sub> 自振荡凝胶原材料; 随后, 将制备完成的原材料浸泡到甲醇溶液中一周左右以去除未反应的原料, 最终可得较纯净的自振荡凝胶. 然而, 上述过程仅为制备自振荡凝胶材料的基本方法, 采用这种方法得到的自振荡凝胶材料变形幅度较小, 且对环境温度要求比较苛刻, 故研究者们尝试在上述基本实验方法的基础上改进化学工艺并修饰相关高分子材料 (Hara et al. 2010, Hara et al.



2011), 以获得更优良振荡特性的自振荡凝胶. 例如, 将 AMPS (2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸) 固结于 NIPAAm 分子链上, 可制成具有微相分离结构 (Maeda et al. 2013) 和较大振幅的凝胶 (Hara et al. 2013); 以 EMAAm (N, N'- 乙基甲基丙烯酰胺) 为分子链则可使凝胶在人体体温下发生显著变形 (Hidaka et al. 2010). 这些新式的自振荡凝胶大大拓宽了该智能材料的应用范围.

此外, 作为自振荡凝胶相关实验研究的关键要素, 力-化耦合行为的表征过程涉及多种方式. 首先, 由于 BZ 反应催化剂在不同价态时具有不同颜色, 在氧化态 ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ ) 时为绿色, 在还原态 ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ) 时为橙色, 故自振荡凝胶亦表现出周期性的颜色变化 (Yoshida et al. 2000). 因此, 可利用凝胶在振荡化学反应过程中的颜色变化对其行为进行表征 (Chen et al. 2012). 当凝胶尺寸较小时, 其内部颜色变化均匀一致 (Borckmans et al. 2004), 相应地, 该凝胶同步发生均匀变形; 当凝胶尺寸较大时, 其内部会因化学波的非均匀传播而产生色彩丰富的化学斑图, 同时伴随有非均匀变形进而形成独特的力-化耦合波纹 (Yashin et al. 2006). 因此, 材料颜色和内部斑图的演变是表征自振荡凝胶力-化耦合行为的重要参数. 其次, 可借助凝胶自振荡过程中的形状、大小等几何特征以及变形幅度、频率等动力学特征 (Yashin et al. 2010), 对自振荡凝胶的力-化耦合进程进行表征 (Maeda et al. 2008). 再次, 对一些特殊的凝胶结构而言, 如微凝胶分散系, 其透光度、溶液黏性亦可作为跟踪凝胶动态振荡过程的重要检测对象 (Ueki, Takasaki, et al. 2013).

总之, 上述基本方法为进一步深入理解自振荡凝胶的相关实验现象, 进而研究其力-化耦合行为提供了一定参考.

### 3 自振荡凝胶力-化耦合特征的调控分析

自振荡凝胶具有独特的力-化耦合特性, 在工程技术和生物医学领域具有广泛的应用前景. 因此, 有关自振荡凝胶力-化耦合特征的可控性分析成为众多学者的研究重点. 结果表明, 自振荡凝胶的力-化耦合行为主要通过边界约束条件、外部作用力等力学因素以及反应物浓度、催化剂类型等化学因素进行调控; 此外, 其行为亦受到凝胶几何形状、外界光照强度、环境温度等因素的影响. 根据具体应用情况, 可对上述不同因素进行选择性的调控以达到预期目的. 例如, 将自振荡凝胶材料应用于微型阀门、力学传感器等工程技术领域, 可主要通过凝胶几何形状、边界约束条件、外部作用力等因素进行调控; 在生物医学领域, 可通过改变反应物浓度、催化剂类型等途径满足特殊生物或医学要求; 同样, 亦可通过外界光照强度、环境温度等方式, 实现自振荡凝胶相应的响应功能.

### 3.1 力学因素的影响

作为凝胶力-化耦合特征重要的调控因素, 边界约束条件、外部作用力大小、加载形式等力学调控因素得到了广泛关注. 例如, 针对边界位移约束、表面施加均匀压力、局部施加冲击载荷等具体情况, 国内外学者开展了相关理论与实验研究, 获得了大量具有重要参考意义的结论.

基于 Yashin 和 Balazs 理论模型, Kuksenok 小组研究了边界受约束凝胶的振荡特性 (Kuksenok et al. 2007), 如图 2(a) 所示: 一块层状凝胶的上下表面受平行刚板约束, 其纵向伸长率保持为  $\lambda_{\perp}$ , 而凝胶在水平方向上可自由变形, 故该凝胶可在水平面内产生二维的振荡力-化耦合行为, 即二维的周期性化学波和形状变化. 随着上下平行刚板之间距离的改变 (即伸长率  $\lambda_{\perp}$  改变), 凝胶的形状和内部化学波分布可产生显著的变化, 甚至使凝胶发生一定程度的旋转变形. 该理论研究初步揭示了边界约束条件对自振荡凝胶力-化耦合行为的影响规律, 并预测了一些独特的动力学现象 (Kuksenok et al. 2009). 类似地, 另一研究分析了柱形凝胶上下表面被固定在平板上, 而其他表面可自由变形的情况 (Kuksenok et al. 2009), 如图 2(b). 结果表明: 当凝胶柱高度远小于其横截面边长时, 由于边界约束的影响, 凝胶内部几乎无振荡变形; 当其高度远大于边长时, 凝胶中段的振荡行为几乎与凝胶的自由振荡相同, 仅在接近上下表面附近的区域发生变化. 与上述对称边界约束条件不同, 自振荡凝胶受到非对称边界约束时, 凝胶内部可产生螺旋波、环状波等特殊现象 (Yashin, Kuksenok, et al. 2012).

Shiota 等通过实验研究了边界约束对凝胶振荡行为的影响: 凝胶被置于 2 个刚板之间 (Shiota et al. 2013), 如图 2(c) 所示, 当无纵向变形约束时, 凝胶可自由振荡, 当通过改变刚板间的距离压缩并限制凝胶的纵向变形时, 其振荡周期明显变长. 当按照矩形波变化形式周期性改变凝胶的边界约束条件 (即在一个周期  $T$  内, 一段时间内为无约束状态, 另一段时间内为恒定约束状态) 时, 矩形波的波峰和波谷的时长比均对凝胶振荡规律性产生显著影响.

除了边界约束条件对凝胶振荡特征有显著影响外, 最新实验研究表明, 外部作用力可“唤醒”凝胶内部的振荡化学反应, 使其从静态转变为振荡状态 (Chen et al. 2012). 在初始状态无外界作用力的情况下, 由于初始反应物的浓度超出振荡化学反应所要求的范围, 其反应无法进行且凝胶无振荡变形. 当对凝胶施加外部压力时, 由于凝胶体积变化造成其内部催化剂等反应物浓度的改变 (凝胶的收缩变形会引起高分子链密度的增大, 固定在分子链上的催化剂浓度增大, 而溶液中自由反应物的等效浓度会降低), 进而使各反应物浓度达到化学反应所要求的范围, 化学反应开始进行并形成周期性的化学波, 如图 2(d) 所示. 此外, 上述研究还发现, 仅当外部压力大于某个阈值时, 上述振荡行为才可被“唤醒”. 事实上, 这是一种特殊的信号转化机制, 利用这种特性,

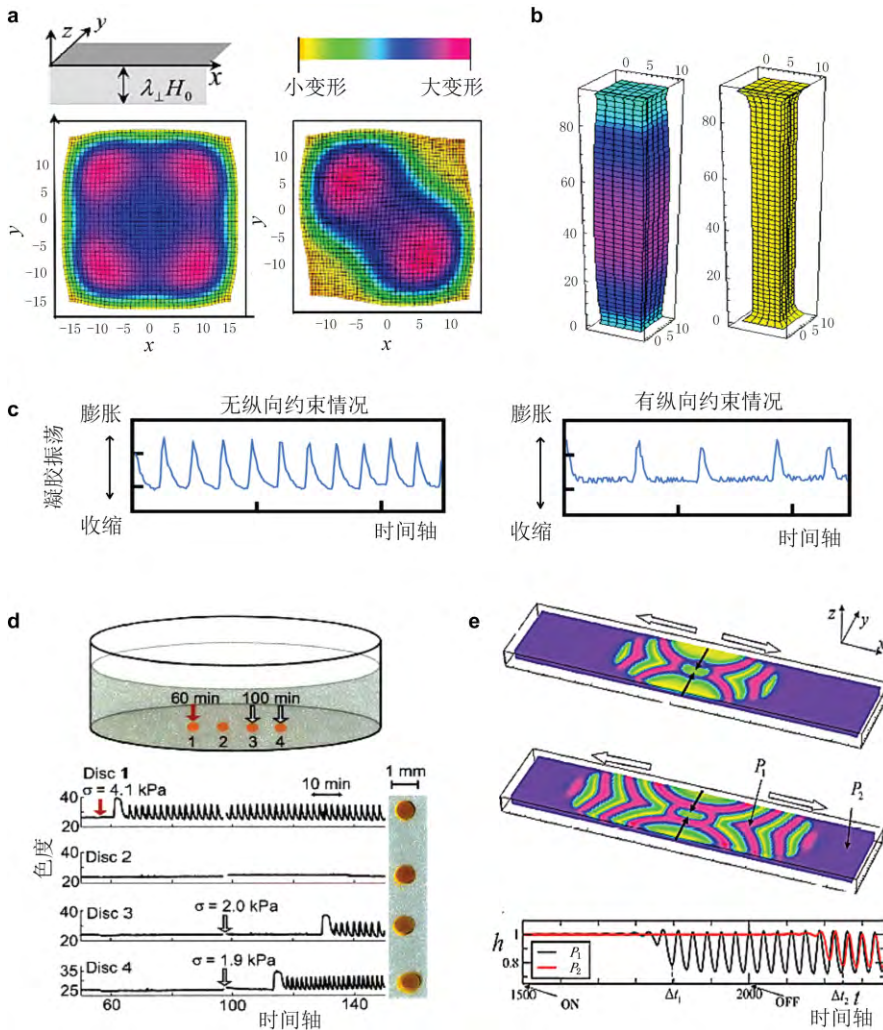


图 2

力学因素对自振荡凝胶力-化耦合特征的影响。(a) 层状凝胶的纵向变形受约束情况下的力学与化学特征; (b) 柱状凝胶的上下表面被固定情况下的力学与化学特征; (c) 实验中层状凝胶在无约束和有约束情况下的振荡周期对比; (d) 外部均匀作用力对凝胶自振荡行为的影响; (e) 凝胶局部受冲击载荷时, 力-化信号的传播 (Kuksenok et al. 2007, Kuksenok et al. 2009, Chen 2013, Shiota et al. 2013)

可实现从力学到化学的信号和能量转化。类似地, 理论研究亦证实了随着外部载荷大小的变化 (其他环境因素保持不变), 凝胶可实现从静态到动态的可逆转变, 为相关的实验现象提供了较好的理论支持并对可能存在而未被发现的其他现象进行了理论预测 (Wang et al. 2013)。

不仅均匀恒定的外部作用力可引起凝胶内部化学反应的变化, 局部冲击载荷同样

可以激起振荡化学反应. 图 2(e) 展示了薄层凝胶在局部冲击作用力下所产生的振荡化学波 (Kuksenok et al. 2009): 足够大的外部冲击力可在原本处于静止态的凝胶中启动 BZ 反应, 形成的化学波从施力点向外扩散, 同时, 伴随着化学波的传播, 薄层凝胶表面会发生翘曲. 该研究表明, 自振荡凝胶不仅可“感知”局部冲击, 亦可将该信号转化为化学信号向其他范围传递. 该特征进一步拓宽了自振荡凝胶在传感器、自修复材料等方面的应用 (Balazs 2007).

### 3.2 化学因素的影响

大量实验和理论分析发现, 改变反应物浓度、催化剂类型是调节自振荡凝胶力-化耦合行为特征的重要手段, 其对凝胶振荡形式、周期和幅值皆具有显著影响 (Cai et al. 2011). 图 3(a) 描述了初始反应物  $\text{NaBrO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  和 MA 的浓度与凝胶振荡幅度的关系.

在此基础上, 亦有研究表明存在凝胶振荡的临界浓度, 即仅当反应物浓度在特定范围内, BZ 凝胶才能发生持续的周期性振荡. 图 3(b) 给出了 MA 浓度对凝胶振荡状态的影响: 在初始阶段, 由于反应物浓度未达到临界浓度, 凝胶处于静止状态; 当 MA 浓度改变并超过临界浓度后, 振荡化学反应和周期性变形被同时启动 (Yoshida et al. 1999). 然而, 随着化学反应的进行, 振荡幅值不断衰减, 其原因在于其他反应物被不断消耗从而减弱了化学反应的强度. 若这些反应物无法得到补给, 最终其浓度将降至临界浓度之下, 凝胶停止振荡 (Suzuki & Yoshida 2008). 此外, 研究表明, 当用于 BZ 反应的催化剂不同时, 由于其催化效率的不同亦可造成凝胶力-化振荡特征的显著变化 (Wang et al. 2010).

此外, 从传统结构动力学方面出发, 可将表示凝胶当前变形程度的变量  $\phi$  视作广义位移,  $\dot{\phi}$  为广义速度, 通过王鹏飞等构建的凝胶简化动力学模型及相关模拟分析, 发现这种自振荡凝胶在其动力学相轨迹空间中, 呈现出稳定的极限环振荡 (王鹏飞等 2013). 基于该动力学模型, 多个无量纲物理、化学参数 ( $\epsilon$ ,  $g$ ,  $\chi$  等) 对凝胶力化耦合性能的影响规律亦得到全面分析. 其结果显示, 凝胶动力学相轨迹会因这些参数不同而发生规律性改变, 如图 3(c); 且仅当一些参数处于适当范围时, 周期性振荡才可发生, 并且其振荡幅度随着这些参数变化而变化, 如图 3(d). 这从理论上进一步验证了各种物理、化学因素可显著影响凝胶的动力学特征, 亦证明了利用这些因素对凝胶进行周期性调控的可行性.

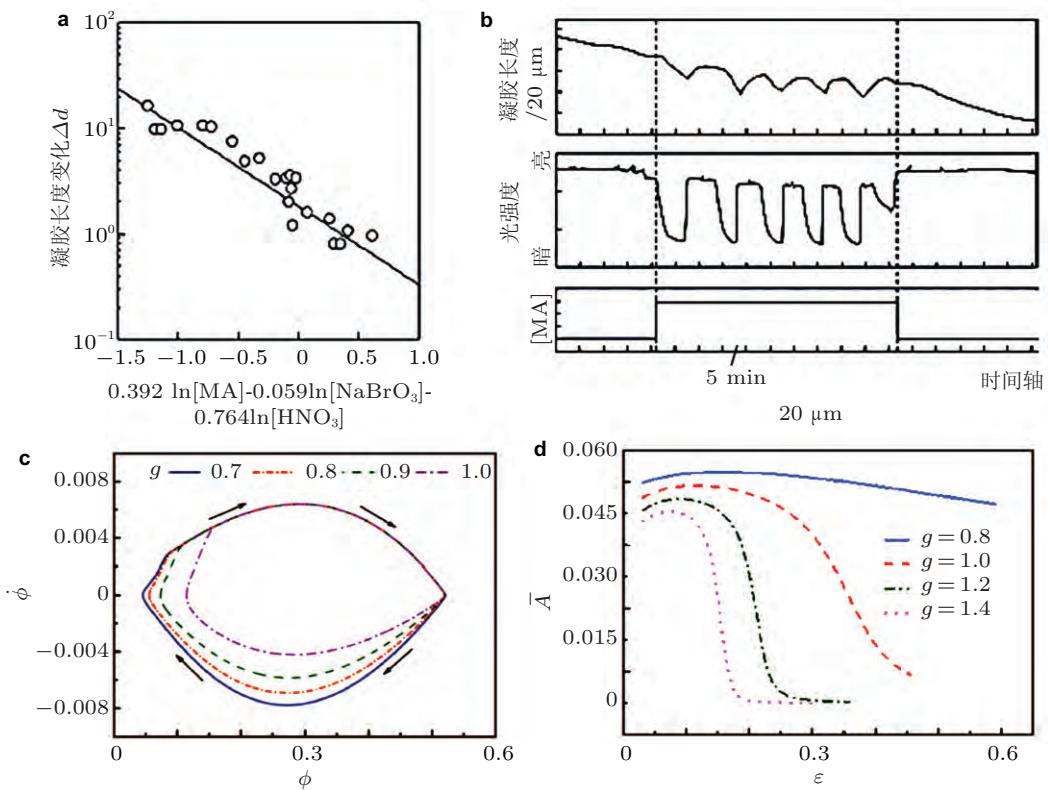


图 3

初始反应物浓度对 BZ 凝胶振荡特征的影响. (a) 反应物浓度与凝胶振荡幅值的关系; (b) 反应物浓度对凝胶振荡状态的影响 (Yoshida 2010); (c) 与化学反应有关的无量纲参数  $g$  对动力学相图的影响; (d) 不同  $g$  值情况下, 与反应物浓度有关的无量纲参数  $\varepsilon$  对振荡变形幅度  $\bar{A}$  的影响, 其中  $\bar{A} = \phi_{\max} - \phi_{\min}$

### 3.3 其他因素

#### 3.3.1 凝胶尺寸与几何形状的影响

实验证明, 凝胶的尺寸和几何形状对其力-化耦合特征产生重要影响. 当凝胶特征尺寸小于 BZ 化学反应波长 (即化学反应在一个周期时间里向前传播的距离) 时 (Dewel et al. 2002), 凝胶内部会形成均匀一致的化学场, 凝胶亦随之产生较明显的均匀膨胀和收缩; 反之, 当凝胶特征尺寸大于 BZ 化学反应波长时, 凝胶内部将形成非均匀的化学场, 即随着反应物的对流和扩散形成明显的动态化学波, 并引发凝胶的非均匀变形, 进而形成各具特色的力-化耦合斑图. 该斑图不仅受凝胶尺寸的影响, 同时受凝胶几何形状的影响. 如图 4 所示, 随着凝胶几何形状的改变, 凝胶内部形成的化学波传播形式发生显著变化 (Tateyama et al. 2008, Chen et al. 2011), 最终形成各式各样的斑图,

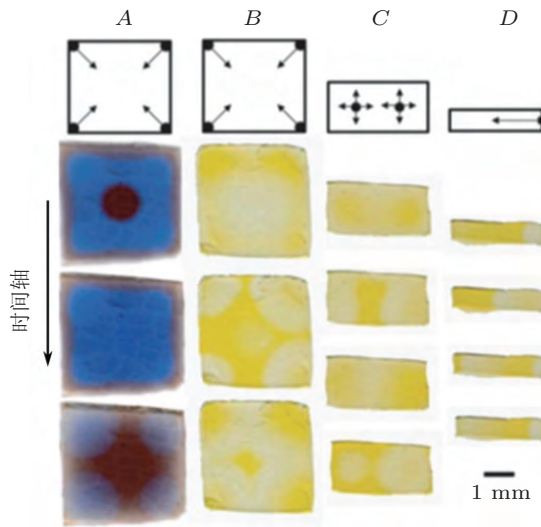


图 4

凝胶几何尺寸与形状对化学波的影响 (Chen et al. 2011)

而且随着时间的进行这些斑图还可展现出复杂的动态演变特征. 与此同时, 凝胶局部单元会随化学波的传播而形成膨胀/收缩交替出现的蠕动现象, 凝胶边缘亦出现微弱的波纹状动态变形 (Maeda et al. 2008).

实验结果表明, 若凝胶的几何形状经过特殊设计, 可形成蠕动前进现象 (Tsukuru et al. 2012), 例如圆柱形凝胶在 BZ 反应溶液中的蠕动行为 (Yoshida et al. 2012): 由于凝胶在长度方向上的尺度远大于另外两个方向, 其内部化学波沿着长度方向的传播较为明显, 进而使其沿着长度方向的变形更为显著, 其特征类似于自然界蠕虫的运动. 该实验还精确测量了圆柱形凝胶中局部应变的动态变化. 结合上述实验研究, 通过三维仿真模拟, 可再现实验中的化学斑图演化和振荡变形 (Dayal et al. 2009).

### 3.3.2 光照与温度的影响

除了力学、化学、几何尺寸等因素的影响, 外界光照强度、环境温度亦可显著影响自振荡凝胶的力-化耦合特征 (Kuksenok & Balazs 2013). 首先, 外界光照对凝胶自振荡行为的影响主要通过改变催化剂的催化效率实现 (Yamamoto et al. 2013). 实际上, 由  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  催化的 BZ 振荡反应具有光敏特性, 即特定波长的光可影响化学反应的进程, 故可通过光照调控凝胶的自振荡行为. 研究表明, 光照主要影响 BZ 化学反应催化剂  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  的催化效率, 从而改变相关基元反应的反应速率, 进而影响自振荡凝胶的力-化耦合特征. 例如, 采用激光局部照射自振荡凝胶可得具有周期性振荡变形特征的“凝胶光照起搏器”(Yoshida 2010). 然而, 由于 BZ 化学反应是一个涉及众多基

元反应和反应物的复杂体系,在光照 BZ 化学反应实验中定量描述光照对各基元反应的具体影响较为困难.为此,研究者们试图通过改进理论模型,利用仿真模拟的方式对相关实验进行验证并提供合理的理论预测.例如,Dayal 等对 Yashin 和 Balazs 理论模型进行了改进 (Dayal et al. 2009),引入了无量纲参数  $\phi$  以表征光照对反应动力学的影响,越大则影响越大, $\phi = 0$  时,光照对化学反应无影响,即可还原基本的 Yashin 和 Balazs 理论模型.利用此改进模型,通过仿真模拟的方式,可以设计出产生定向运动并自发远离光照区的毫米级“蠕虫凝胶”,如图 5 所示:通过调整光照区和黑暗区的分布,使凝胶沿复杂路径移动,并发生弯曲、转向、扭曲等行为 (Dayal et al. 2010).上述实验和理论研究表明,通过光照的调节可以实现凝胶的智能化变形和移动,为光敏仿生结构的设计和制作提供了重要参考.

此外,环境温度可影响高分子链的特性,进而改变凝胶的振荡特征 (Pullela, Shen, et al. 2009).一般认为,凝胶的自振荡系统存在一个适振范围,仅当环境温度位于该范围内时,凝胶才可发生持续振荡;若环境温度超出该范围,凝胶将保持稳定的无振荡状态 (Suzuki et al. 2012).对高分子材料进行改进,可显著增加该适振范围 (Pullela et al. 2013).

综上所述,边界约束条件、外部作用力等力学因素,反应物浓度、催化剂类型等化学因素,以及外界光照强度、环境温度等其他物理因素均可直接或间接影响自振荡凝胶的力-化耦合行为特征,这些研究结果对自振荡凝胶的调控和应用具有重要参考价值.

## 4 自振荡凝胶的主要应用

### 4.1 力-化信号传播及自组装系统

自振荡凝胶在工程技术、生物医学等领域具有重要的应用前景.其中,自振荡凝胶在力-化信号传播系统以及自组装系统方面的应用引起了学者们的广泛关注.例如, Yashin 等构造了由一系列固定于底面的方形自振荡凝胶块组成的系统 (Yashin et al.

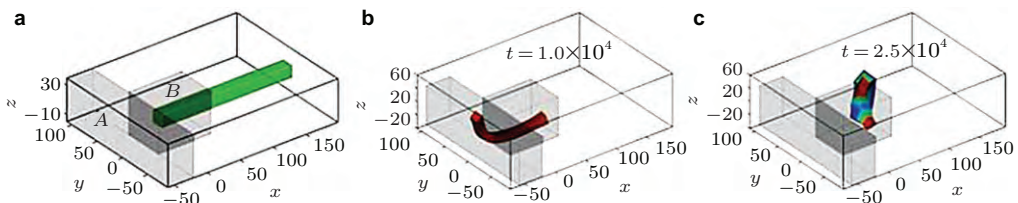


图 5

光诱导下的凝胶蠕变 (Dayal et al. 2010)

2008), 如图 6(a) 所示, 并借助其理论模型详细研究了该系统的力-化耦合特征及凝胶块之间的力-化信号传播现象. 首先, 该研究以邻近的 2 个凝胶块作为基本研究对象, 经模拟发现其振荡频率相同, 而振荡相位则因中间距离的不同出现同相、异相甚至反相的现象. 此外, 凝胶块之间的距离亦可影响其共振频率. 基于上述发现, 该研究进一步探索了由多个自振荡凝胶块所组成的系统的振荡特性, 发现通过调节凝胶块之间的间距, 该系统既可出现单向传播的行波, 亦可展现出均匀一致的膨胀和收缩. 这些研究结果为基于自振荡凝胶材料的非接触式力-化信号传播系统的设计和调控提供了参考.

除了对矩形凝胶块阵列的力-化信号传播特征的研究, Kuksenok 等实验研究了对称三角形和五边形凝胶块阵列的动态变形及其之间的通讯特征 (Kuksenok, Dayal, et al. 2013). 如图 6(b) 所示, 在该实验中, 三角形凝胶块的体积、形状均相同 (类似地, 五边形凝胶块的几何参数亦相同), 且其底面被固结于玻璃基底上不可移动. 当该凝胶体系被浸入 BZ 反应溶液中时, 随着凝胶块之间距离的接近并达到某一阈值时, 在凝

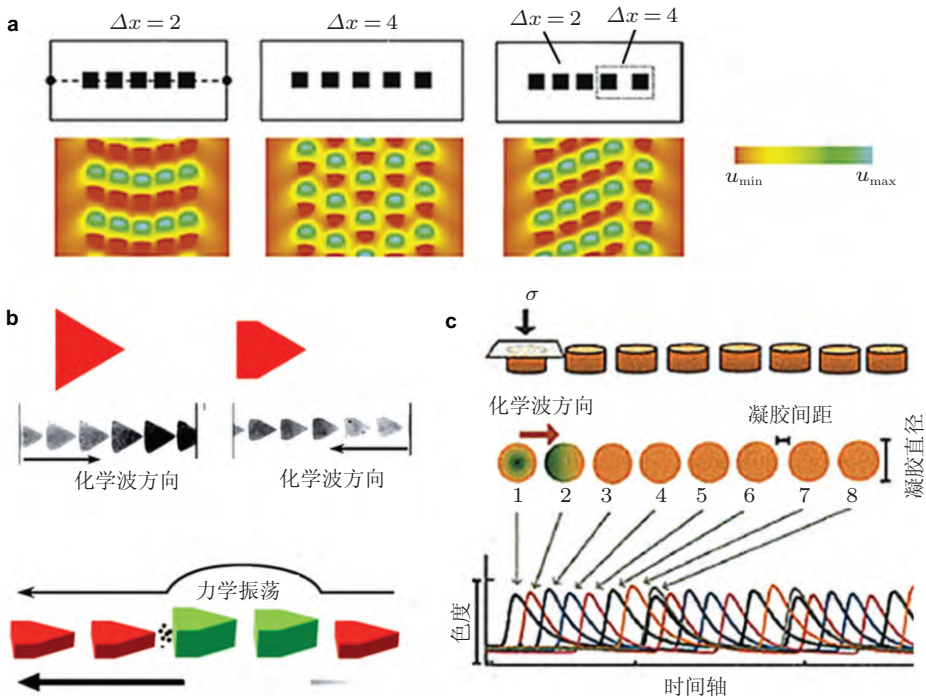


图 6

基于自振荡凝胶的力-化信号传播系统. (a) 不同间距情况下, 凝胶阵列的化学波分布及传播; (b) 三角形、五边形凝胶阵列中的力-化信号传播; (c) 凝胶阵列对局部作用力信号的传播作用 (Tateyama et al. 2008, Yashin et al. 2010, Chen 2013)



胶阵列中可产生规律性传播的化学波,且化学波传播的方向取决于凝胶的形状:当凝胶块的截面形状为三角形时,波的方向将从三角形的底边端指向顶角端并向前传播;当其截面形状为五边形时,则出现反向化学波,即从五边形的顶角端指向底边端并向前传播.伴随着化学波的定向传播,凝胶阵列亦发生相应的变形波传播. Tateyama 等提出了对这种现象的一种可能解释 (Tateyama et al. 2008): 由于三角形凝胶顶角处单元与外界溶液的相对接触面积较大,其物质交换较快,故该处的化学反应较快. 对单个正三角形凝胶块而言,其内部的化学波从 3 个顶角对称地向中间传播;然而,由于正三角形凝胶块阵列中的某个顶角与另一凝胶块接近,从而影响该顶角单元的对外物质扩散,故该顶角处的化学反应慢于另外 2 个顶角单元的化学反应速率,即化学波从底面向顶角扩散并向前传播. 对图 6(b) 中所示的五边形单元而言,由于右侧顶角处单元与外界溶液的相对接触面积远大于左侧矩形顶角处单元的相对接触面积,因此其右侧化学反应远快于左侧化学反应,即化学波由右向左传播. 此外,相关研究进一步证明 (Kuksenok, Dayal, et al. 2013), 这种以反应物扩散为媒介的通信方式受到凝胶块之间距离的影响: 当凝胶块彼此之间的距离超过某个阈值时,各凝胶块的力-化振荡将杂乱无章,不存在规律性的传播特点.

前文中提到,外部作用力可在静态的单凝胶层中激起化学振荡. 与此不同,Chen 等考虑了多凝胶阵列对局部作用力的响应和传播特征 (Chen 2013), 如图 6(c) 所示,并定量地研究了凝胶块之间距离与信号传播速度的关系. 结果表明: 振荡可沿复杂路径传播,甚至在交叉排列的 2 组凝胶阵列中发生分流或合并等现象.

除了块状凝胶组合而成的力-化信号传播系统,由“纤毛”状凝胶组成的仿生系统亦可“感知”局部微小的环境变化,并通过力-化信号耦合传播方式将“信息”传递给相邻的“纤毛”,从而产生仿生性的集体响应 (Dayal et al. 2012). 为了深入研究该“纤毛”信号传播系统的具体特征,Dayal 等对“双纤毛”和“多纤毛”体系进行了深入研究 (Kuksenok, Dayal, et al. 2013), 指出其力-化信号响应受“纤毛”排列密度和反应物浓度分布的影响,而且“纤毛”的振荡运动受外界光照的非接触式控制: 通过选择性地对“纤毛”单体进行照射,可像敲击琴键一样调整其高度变化规律. 该力-化信号传播系统的研究有助于相关仿生结构的开发 (Tabata et al. 2001).

基于自振荡凝胶体系的力-化信号传播特征,可设计凝胶自组装系统 (Kuksenok et al. 2014). 通过理论分析和数值模拟,Dayal 等发现: 自振荡凝胶块不仅可产生或感知局部力-化信号并与临近凝胶块实现“通讯”,亦可伴随着时间推移和信号传递自发地出现规律性聚集现象 (Dayal et al. 2013), 即凝胶阵列可表现出某种趋向性运动,如图 7 所示: 经过特殊的边界处理使得凝胶块不受基底的黏附作用,从而可发生几乎无摩擦的自由移动. 此外,研究表明这种自聚集运动受外界光照的诱导和控制,例如,将众多自振荡凝胶块暴露于特定的光照环境下,可引导这些分散的小凝胶块按指定路线

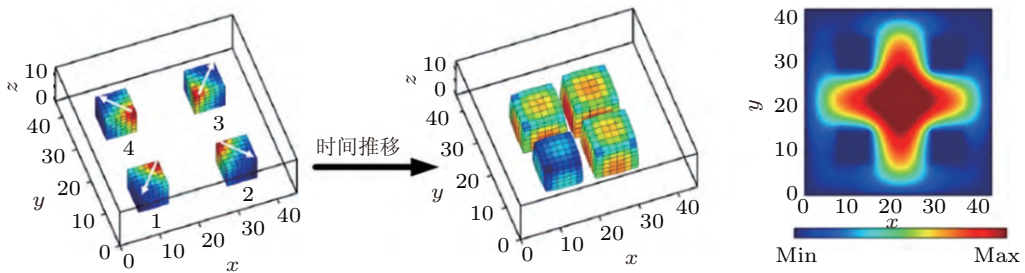


图 7

基于力-化信号传播的凝胶自组装系统 (Dayal et al. 2013)

运动, 进而设计出“凝胶火车”系统 (Dayal et al. 2014).

由上可见, 人们可以自由控制凝胶块的聚集过程和最终形状, 从而为材料重组提供了一种可行的途径 (所谓材料重组, 亦称材料自组装, 是指将小型材料元素按照一定的方式组合出具有特定功能或形状的大型材料结构), 在生物医学乃至工程领域具有重要应用价值 (Kuksenok, Dayal, et al. 2013).

## 4.2 物质运输装置

尺寸较大的自振荡凝胶可形成非均匀的动态变形场, 其膨胀部分随化学波的传播而向前推进. 基于此现象, Murase 等设计了用于物质运输的凝胶结构 (Murase et al. 2009), 发现只要凝胶的膨胀变形部分足够明显, 且与底面形成的接触角足够大, 置于表面上的物体便可随着膨胀部分的传播而向前移动, 如图 8(a) 所示. 为尽可能地增大接触角, 该研究采用膨胀率较大的 AMPS 凝胶构造层状表面运输结构: 目前, 该装置已经实现了微柱体的运输并逐渐趋于实用化.

除了层状表面运输结构, 亦可设计其他凝胶结构以实现质量运输功能 (Murase et al. 2010). 例如, 可采用密集自振荡凝胶球阵列 (类似单分子层) 作为运输表面 (Sakai et al. 2007), 随着化学波的传播, 凝胶球发生节奏性的收缩/膨胀, 从而推动表面物质的移动. Shiraki 等则构造了像肠道一样蠕动的自振荡凝胶管 (Shiraki & Yoshida 2012), 可将微型球体从管道一端传送到另一端, 如图 8(b) 所示: 这种结构不仅可传送固体, 而且还可通过简单的改进实现气体等特殊物质的传送.

此外, 可将上节中提到“纤毛”凝胶体系作为力-化信号传播系统加以应用和开发. 事实上, 对基底材料略加改进, 该系统亦可用于物质传输 (Kuksenok, Dayal, et al. 2013): 随着化学波的传播, 表面纤毛可发生规律性的伸缩变形并形成向前推进的变形波, 从而达到推动表面物质运动的目的. 与用于力-化信号传播的“纤毛”凝胶体系不同, 还可基于微成型技术制造以玻璃为基底的“刷子”形凝胶运输结构 (Tsukuru et al.

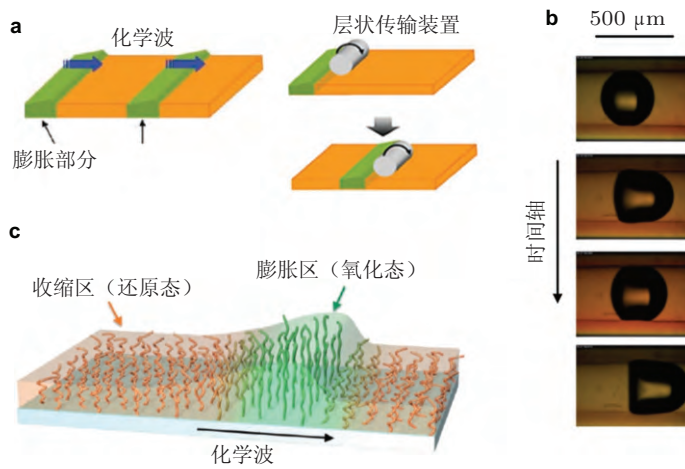


图 8

基于自振荡凝胶的物质传输装置: (a) 层状凝胶运输结构, (b) 管状凝胶运输结构, (c) “刷子”状凝胶运输结构 (Shiraki et al. 2012, Tsukuru et al. 2013, Yoshida 2013)

2013), 如图 8(c) 所示: 与其他质量运输结构相比, 该结构具有更加显著的变形和运输能力.

### 4.3 凝胶激励器

利用自振荡凝胶制备过程中形成的催化剂浓度的不均匀性, 可设计出自行走凝胶机器人 (Maeda et al. 2008), 如图 9. 其制备原理为: 在凝胶制备过程中, 夹具的上表面采用具有较强亲水性的玻璃面板, 下表面则采用疏水性较强的聚四氟乙烯面板, 由于催化剂分子  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的疏水特性, 在聚合物形成过程中,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  分子向聚四氟乙烯面板一侧扩散较多, 促使层状凝胶内部的  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  浓度沿厚度方向呈梯度分布 (Nakamaru et al. 2009), 而局部  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  分子的浓度直接决定了该处凝胶变形时的溶胀程度. 因此, 将该层状凝胶置入 BZ 化学反应溶液中时, 由于上下表面溶胀程度的不同, 该结构可产生节奏性的自弯曲现象: 将该结构置于棘齿形的底座上, 便可形成一种简单的自行走凝胶机器人, 其运动行为与某些软体昆虫的蠕动十分相似.

另一种经过特殊设计的凝胶激励器可在水溶液表面实现自滑行功能 (Nakata et al. 2014), 原理如下: 处于膨胀或收缩状态的凝胶与液体表面可形成不同的接触角, 当凝胶前后边缘处于不同状态时, 其前后接触角不同并形成不同的液体表面张力, 该张力差异推动凝胶向前移动, 其实质与昆虫的水上行走类似. 此外, 利用自振荡凝胶还可设计微型泵 (Koki et al. 2013)、微型蠕动棒 (Lu et al. 2013) 以及其他功能奇特的微作动器 (Deb et al. 2013, 2014).

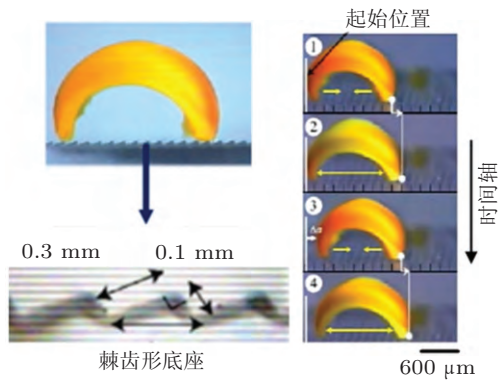


图 9

自行走凝胶机器人

#### 4.4 其他应用

除了上述应用, 还可将自振荡凝胶应用于力学传感器、光照传感器等领域 (Jiang et al. 2012). 例如, 基于自振荡凝胶对外部均匀压力具有响应特性而制作的力学传感器 (Chen 2013): 无外力作用时, 其保持静止状态, 当外力出现时, 则可呈现显著的体积响应. 基于自振荡凝胶对局部冲击载荷的响应特性, 可设计出定量描述外力大小和位置的智能传感结构 (Yoshida 2012). 基于自振荡凝胶对外界光照亦有响应的特点, 可将其应用于光照传感器的开发, 通过凝胶体积变化定量描述外界光照强度 (Yuan et al. 2013).

微凝胶分散体系是有关自振荡凝胶应用的最新探索方向之一. 例如, Ueki 等将微型自振荡凝胶颗粒分散于溶剂中制成凝胶溶液 (Ueki, Shibayama, et al. 2013), 由于 BZ 反应的发生, 该体系中的微凝胶可发生膨胀/收缩, 即溶质颗粒的大小发生周期性变化, 从而改变该溶液对光照的透光度, 而透光度的变化可基于丁达尔原理进行定量化测量. Yamamoto 等在微凝胶中引入光敏组分螺吡喃 (Yamamoto & Yoshida 2013), 实现了通过光照控制凝胶颗粒的可溶性. 此外, 还有研究者发现了微自振荡凝胶球在溶液中的絮集效应 (Suzuki, Sakai, et al. 2008)、微凝胶分散系的黏度振荡效应等 (Taniguchi et al. 2010), 并指出微凝胶浓度、离子浓度、温度等条件的变化皆可对这些效应产生影响.

## 5 结论和展望

近些年, 关于软材料的理论、实验和应用研究引起了国内外越来越多的知名机构和学者的重点关注. 这是由于这种材料具有大变形、可响应、种类多、适用广等特性,

具有传统的钢铁、塑料等硬材料所不具备的优点,因此蕴含着很高的研究价值和意义。然而,作为一个新兴的领域,软材料科学(亦称软物质科学)涉及材料、力学、化学、电学、热学、磁学等众多学科的交叉内容,因此,面对软材料的众多研究盲区,交叉学科研究显得尤为重要并且存在巨大的发展空间。此外,由于软材料同时具有固体和流体的耦合特性,在外部刺激因素下,能够发生显著的变形,传统的力学理论已经无法描述这类材料的本构关系及其多物理场特征,众多学者尝试探索新的理论模型,然而却存在过多假设与不足,造成理论与实验不能较好地吻合,阻碍了这类智能材料的应用进程。因此,发展软物质力学理论及相关交叉学科体系是当前力学领域的重要研究方向之一。

具体而言,本文中涉及的自振荡凝胶作为一种典型的智能软材料,其可在化学反应的驱动下产生自治的动态变形,持续地将化学能转化为机械能,而其能量转化过程的关键在于将 BZ 反应的催化剂通过化学方式固结在凝胶的高分子链上。随着振荡化学反应的进行,催化剂在氧化态与还原态之间发生循环变化,由于这两种状态的催化剂对高分子链亲水特性影响的差异,导致凝胶产生周期性膨胀和收缩。与传统响应性凝胶不同,自振荡凝胶无需通过调节外界刺激便可自发产生振荡变形,其行为与某些生命体特征相似,在仿生工程、生物医学及工程技术领域具有广阔的应用前景。近年来,国内外有关自振荡凝胶的理论和实验研究日益增多:一方面,基于化学反应动力学、双流体模型、凝胶大变形理论而建立的自振荡凝胶的力-化耦合理论模型可较好地定性解释一些实验现象,在此基础上的一系列改进理论模型亦可考虑外部作用力、光照、温度等因素的影响;另一方面,通过改进化学工艺、修饰高分子结构等途径,可显著提高自振荡凝胶的变形特性、生物相容性、自给性等特性。此外,基于相关理论和实验研究,众多学者亦针对自振荡凝胶在力-化信号传播、自组装、物质运输、微型作动器、新型力学传感器等方面的应用开展了大量探索性研究。

然而,关于自振荡凝胶相关的理论和实验研究仍存在以下两方面的主要问题:(1)理论模型有待进一步完善。目前,自振荡凝胶的基本理论模型主要考虑了 BZ 化学应对凝胶高分子链亲疏水特性的影响,但忽略了聚电解质效应、内外离子浓度差异造成的渗透压差的影响等重要因素,因此无法定量地准确描述自振荡凝胶的力-化耦合特征。此外,理论研究中涉及的部分参数仍无有效的测定方法,导致理论和实验结果无法很好地吻合。(2)实验和应用研究有待进一步深化,尤其对自振荡凝胶的力-化耦合特征(例如振荡形式、周期、幅值等)与具体力学、化学、物理等可调控因素之间的定量化关系知之甚少。力-化能量转化效率较低,部分元素存在一定的毒性等局限性,在一定程度上限制了自振荡凝胶的有效控制和实际应用。因此,该新型智能材料有待进一步改进以满足更加苛刻的应用要求。此外,有关自振荡凝胶的应用研究仍停留在基础探索阶段,今后应着眼于该智能材料在工程技术、生物医学中的实际应用,在具

体实践中发现问题并有针对性地开展研究工作, 从而使基础理论和实验研究更加具有创新性和指导意义.

**致谢** 国际重大合作专项 (11120101002)、国家自然科学基金项目 (11372243, 51206128)、国际科技合作项目 (2013DFG02930)、高等学校学科创新“111”引智计划项目 (B06024)、留学人员科技活动项目择优资助基金和中国南方智谷引进创新团队项目资助.

## 参考文献

- Balazs A C. 2007. Modeling self-healing materials. *Materials Today*, **10**: 18-23
- Belousov B. 1959. A periodic chemical reaction and its mechanism. In: Sb Ref Radiats Med Medgiz Moscow, 145.
- Boissonade J. 2009. Oscillatory dynamics induced in polyelectrolyte gels by a non-oscillatory reaction: A model. *The European Physical Journal E*, **28**: 337-346
- Borckmans P, Benyaich K, De Wit A, Dewel G. 2004. A model for self-oscillating miniaturized gels. *Non-linear Dynamics in Polymeric Systems*, **869**: 58-70
- Buenger D, Topuz F, Groll J. 2012. Hydrogels in sensing applications. *Progress in Polymer Science*, **37**: 1678-1719.
- Cai S, Breid D, Crosby A J, Suo Z, Hutchinson J W. 2011. Periodic patterns and energy states of buckled films on compliant substrates. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **59**: 1094-1114.
- Chen I C. 2013. Chemomechanics of self-oscillating gels. [PhD Thesis]. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology.
- Chen I C, Kuksenok O, Yashin V V, Balazs A C, Van Vliet K J. 2012. Mechanical resuscitation of chemical oscillations in Belousov-Zhabotinsky gels. *Advanced Functional Materials*, **22**: 2535-2541.
- Chen I C, Kuksenok O, Yashin V V, Moslin R M, Balazs A C, Van Vliet K J. 2011. Shape- and size-dependent patterns in self-oscillating polymer gels. *Soft Matter*, **7**: 3141-3146.
- Das D, Das M, Ray D S. 2012. Dynamical hysteresis in a self-oscillating polymer gel. *The Journal of Chemical Physics*, **137**: 064103.
- Dayal P, Kuksenok O, Balazs A C. 2009. Using light to guide the self-sustained motion of active gels. *Langmuir*, **25**: 4298-4301.
- Dayal P, Kuksenok O, Balazs A C. 2010. Designing autonomously motile gels that follow complex paths. *Soft Matter*, **6**: 768-773.
- Dayal P, Kuksenok O, Balazs A C. 2013. Reconfigurable assemblies of active, autochemotactic gels. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **110**: 431-436.
- Dayal P, Kuksenok O, Balazs A C. 2014. Directing the behavior of active, self-oscillating gels with light. *Macromolecules*, doi: 10.1021/ma402430b.
- Dayal P, Kuksenok O, Bhattacharya A, Balazs A C. 2012. Chemically-mediated communication in self-oscillating, biomimetic cilia. *Journal of Materials Chemistry*, **22**: 241-250.
- De Gennes P G. 1992. Soft matter (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, **31**: 842-845.
- Deb D, Dayal P, Kuksenok O, Balazs A C. 2013. Forming self-rotating pinwheels from assemblies of oscil-

- lating gels. *American Physical Society Meeting* (March), **1**: 31003
- Deb D, Kuksenok O, Dayal P, Balazs A C. 2014. Forming self-rotating pinwheels from assemblies of oscillating polymer gels. *Materials Horizons*, **1**: 125-132.
- Dewel G, Benyaich K, De Wit A, Borckmans P. 2002. A model for self-oscillating miniaturized gels. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **224**: 427.
- Feynman R P, Vernon Jr F. 1963. The theory of a general quantum system interacting with a linear dissipative system. *Annals of physics*, **24**: 118-173.
- Field R J. 1975. Limit cycle oscillations in the reversible Oregonator. *The Journal of Chemical Physics*, **63**: 2289.
- Field R J, Koros E, Noyes R M. 1972. Oscillations in chemical systems. *Journal of the American Chemical Society*, **94**: 8649-8664.
- Ge J, Neofytou E, Cahill T J, Beygui R E, Zare R N. 2012. Drug release from electric field responsive nanoparticles. *ACS Nano*, **6**: 227-233.
- Hara Y. 2009. Molecular design and functional control of a novel self-oscillating polymer chain and analysis of viscosity self-oscillation. *Kobunshi Ronbunshu*, **66**: 289-297.
- Hara Y, Jahan R A. 2011. Influence of temperature and the bz substrate on aggregation-disaggregation self-oscillation of a polymer chain. *Key Engineering Materials*, **467**: 1472-1477.
- Hara Y, Jahan R A. 2011. Self-oscillating behaviors of negatively charged polymer chain induced by the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Advanced Materials Research*, **181**: 206-211.
- Hara Y, Jahan R A. 2012. Activation energy of aggregation-disaggregation self-oscillation of polymer chain. *International Journal of Molecular Sciences*, **13**: 16281-16290.
- Hara Y, Maeda S, Hashimoto S, Yoshida R. 2010. Molecular design and functional control of novel self-oscillating polymers. *International Journal of Molecular Sciences*, **11**: 704-718.
- Hara Y, Takenaka Y. 2013. Autonomous oscillation of polymer chains induced by the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Sensors (Basel)*, **14**: 1497-1510.
- Hidaka M, Yoshida R. 2010. Self-oscillating gel composed of thermosensitive polymer exhibiting higher lcst. *Journal of Controlled Release*, **150**: 171-176.
- Horvath J, Szalai I, Boissonade J, De Kepper P. 2011. Oscillatory dynamics induced in a responsive gel by a non-oscillatory chemical reaction: Experimental evidence. *Soft Matter*, **7**: 8462-8472.
- Ishii M. 1975. Thermo-fluid dynamic theory of two-phase flow. *NASA STI/Recon Technical Report A*, **75**: 29657.
- Jiang H, Zhu Y, Chen C, Shen J, Bao H, Peng L, Yang X, Li C. 2012. Photonic crystal pH and metal cation sensors based on poly(vinyl alcohol) hydrogel. *New Journal of Chemistry*, **36**: 1051-1056.
- Koki T, Sumito N, Shingo M. 2013. Self-beating gel pump powered by chemical energy. In: Proceeding of 2013 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS), 4040-4045.
- Kouwer P H, Koepf M, Le Sage V A, Jaspers M, Van Buul A M, Eksteen-Akeroyd Z H, Woltinge T, Schwartz E, Kitto H J, Hoogenboom R. 2013. Responsive biomimetic networks from polyisocyanopeptide hydrogels. *Nature*, **493**: 651-655.
- Kuksenok O, Balazs A C. 2013. Modeling the photoinduced reconfiguration and directed motion of polymer gels. *Advanced Functional Materials*, **23**: 4601-4610.
- Kuksenok O, Dayal P, Bhattacharya A, Yashin V V, Deb D, Chen I C, Van Vliet K J, Balazs A C. 2013. Chemo-responsive, self-oscillating gels that undergo biomimetic communication. *Chemical Society Re-*

views, doi: 10.1039/c1033cs35497k.

- Kuksenok O, Dayal P, Bhattacharya A, Yashin V V, Deb D, Chen I C, Van Vliet K J, Balazs A C. 2013. Chemo-responsive, self-oscillating gels that undergo biomimetic communication. *Chemical Society Reviews*, **42**: 7257-7277.
- Kuksenok O, Deb D, Dayal P, Balazs A C. 2014. Modeling chemoresponsive polymer gels. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, doi: 10.1146/annurev-chembioeng-060713-035949.
- Kuksenok O, Yashin V V, Balazs A C. 2007. Mechanically induced chemical oscillations and motion in responsive gels. *Soft Matter*, **3**: 1138-1144.
- Kuksenok O, Yashin V V, Balazs A C. 2009. Global signaling of localized impact in chemo-responsive gels. *Soft Matter*, **5**: 1835-1839.
- Kuksenok O, Yashin V V, Balazs A C. 2009. Spatial confinement controls self-oscillations in polymer gels undergoing the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Physical Review E*, **80**: 56208.
- Kuksenok O, Yashin V V, Balazs A C. 2010. Computational design of active, self-reinforcing gels. *The Journal of Physical Chemistry B*, **114**: 6316-6322.
- Li L, Che L M, Liang Q, Mercade-Prieto R, Wu X E, Chen X D. 2013. Study on the dissolution of heat-induced ovalbumin gel in alkaline solutions relevant to the removal of fouling deposits. *Journal of Food Engineering*, **114**: 550-557.
- Liu D, Chen H, Deng J, Yang W. 2013. Optically active, magnetic gels consisting of helical substituted polyacetylene and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Preparation and chiral recognition ability. *Journal of Materials Chemistry C*, **1**: 8066-8074.
- Lu X, Ren L, Gao Q, Zhao Y, Wang S, Yang J, Epstein I R. 2013. Photophobic and phototropic movement of a self-oscillating gel. *Chemical Communications*, **49**: 7690-7692.
- Maeda S, Hara Y, Yoshida R, Hashimoto S. 2008. Control of the dynamic motion of a gel actuator driven by the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Macromolecular Rapid Communications*, **29**: 401-405.
- Maeda S, Hara Y, Yoshida R, Hashimoto S. 2008. Peristaltic motion of polymer gels. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**: 6690-6693.
- Maeda S, Hara Y, Yoshida R, Hashimoto S. 2008. Self-oscillating gel actuator for chemical robotics. *Advanced Robotics*, **22**: 1329-1342.
- Maeda S, Hashimoto S. 2013. Volume oscillation of microphase-separated gel. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **214**: 343-349.
- Marcombe R, Cai S, Hong W, Zhao X, Lapusta Y, Suo Z. 2010. A theory of constrained swelling of a pH-sensitive hydrogel. *Soft Matter*, **6**: 784.
- Matsumoto S, Yamaguchi S, Wada A, Matsui T, Ikeda M, Hamachi I. 2008. Photo-responsive gel droplet as a nano- or pico-litre container comprising a supramolecular hydrogel. *Chemical Communication* **13**: 1545-1547.
- Metens S, Villain S, Borckmans P. 2010. Mechano-chemical oscillations of a gel bead. *Physica D-Nonlinear Phenomena*, **239**: 857-865.
- Murase Y, Hidaka M, Yoshida R. 2010. Self-driven gel conveyor: Autonomous transportation by peristaltic motion of self-oscillating gel. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **149**: 272-283.
- Murase Y, Maeda S, Hashimoto S, Yoshida R. 2009. Design of a mass transport surface utilizing peristaltic motion of a self-oscillating gel. *Langmuir*, **25**: 483-489.
- Murase Y, Takeshima R, Yoshida R. 2011. Self-driven gel conveyor: Effect of interactions between loaded



- cargo and self-oscillating gel surface. *Macromolecular Bioscience*, **11**: 1713-1721.
- Nakamaru S, Maeda S, Hara Y, Hashimoto S. 2009. Development of novel self-oscillating gel actuator for achievement of chemical robot. In: Proceeding of 2009 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS 2009), 4319-4324.
- Nakata S Y M, Suzuki S, Yoshida R. 2014. Periodic reciprocating motion of a polymer gel on an aqueous phase synchronized with the Belousov–Zhabotinsky reaction. *Langmuir*, **30**: 517-521.
- Noyes R M. 1976. Oscillations in chemical systems. Xiv. Corrected stoichiometry of the oregonator. *Journal of Chemical Physics*, **65**: 848.
- Otake M. 2010. Adsorption-induced deformation model of electroactive polymer gel. *Electroactive Polymer Gel Robots*, **59**: 19-33.
- Pullela S R, Cristancho D, He P, Luo D, Hall K R, Cheng Z. 2009. Temperature dependence of the oregonator model for the Belousov–Zhabotinsky reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**: 4236-4243.
- Pullela S R, Shen J, Marquez M, Cheng Z. 2009. A comparative study of temperature dependence of induction time and oscillatory frequency in polymer immobilized and free catalyst belousov zhabotinsky reactions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **47**: 847-854.
- Pullela S R, Wang Q, Cheng Z. 2013. Self-oscillating structural polymer gels. *Advances in Nanoparticles*, **2**: 94-98.
- Sakai T, Takeoka Y, Seki T, Yoshida R. 2007. Organized monolayer of thermosensitive microgel beads prepared by double-template polymerization. *Langmuir*, **23**: 8651-8654.
- Sakamoto F, Miyakawa K. 2003. Synchronization of chemical waves in diffusively coupled self-oscillating gels. *Journal of the Physical Society of Japan*, **72**: 2173-2176.
- Shinohara S, Takeoka Y, Yoshida R, Nagano S, Seki T. 2005. Photo-control of spatio-temporal oscillation in a gel system with light-sensitive belousov-zhabotinsky reaction. *Nippon Kagakkai Koen Yokoshu*, **85**: 1032.
- Shiota T, Ikura Y S, Nakata S. 2013. Oscillation of a polymer gel entrained with a periodic force. *The Journal of Physical Chemistry B*, **117**: 2215-2220.
- Shiraki Y, Yoshida R. 2012. Autonomous intestine-like motion of tubular self-oscillating gel. *Angewandte Chemie-International Edition*, **51**: 6112-6116.
- Smith M L, Slone C, Heitfeld K, Vaia R A. 2013. Designed autonomic motion in heterogeneous Belousov–Zhabotinsky (bz)-gelatin composites by synchronicity. *Advanced Functional Materials*, **23**: 2835-2842.
- Smith M L, Kevin Heitfeldb, Maxim Tchoula, Vaia R A. 2013. Chemical wave characterization of self-oscillating gelatin and polyacrylamide gels. *Proceedings of SPIE*, **7975**: 79750A.
- Suzuki D, Kobayashi T, Yoshida R, Hirai T. 2012. Soft actuators of organized self-oscillating microgels. *Soft Matter*, **8**: 11447-11449.
- Suzuki D, Sakai T, Yoshida R. 2008. Self-flocculating/self-dispersing oscillation of microgels. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**: 917-920.
- Suzuki D, Yoshida R. 2008. Effect of initial substrate concentration of the Belousov–Zhabotinsky reaction on self-oscillation for microgel system. *The Journal of Physical Chemistry B*, **112**: 12618-12624.
- Taniguchi H, Suzuki D, Yoshida R. 2010. Characterization of autonomously oscillating viscosity induced by swelling/deswelling oscillation of the microgels. *The Journal of Physical Chemistry B*, **114**: 2405-2410.
- Tateyama S, Shibuta Y, Yoshida R. 2008. Direction control of chemical wave propagation in self-oscillating gel array. *The Journal of Physical Chemistry B*, **112**: 1777-1782.

- Tsukuru M, Mio H, Yoko M, Aya M A, Kenichi N, Teruo O, Yoshida R. 2012. Novel self-oscillating polymer actuators for soft robot. *In Tech*, **13**: 312-344.
- Tsukuru M, Mio H, Yoko M, Aya M A, Kenichi N, Teruo O, Yoshida M R. 2013. Self-oscillating polymer brushes. *Angewandte Chemie*, **125**: 7616-7619.
- Ueki T, Shibayama M, Yoshida R. 2013. Self-oscillating micelles. *Chemical Communications*, **49**: 6947-6949.
- Ueki T, Takasaki Y, Bundo K, Ueno T, Sakai T, Akagi Y, Yoshida R. 2013. Autonomous viscosity oscillation via metallo-supramolecular terpyridine chemistry of branched poly(ethylene glycol) driven by the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Soft Matter*, **10**: 1349-1355.
- 王鹏飞, 刘少宝, 周进雄, 卢天健, 徐峰. 2013. 自振荡凝胶的动力学模型及可控性分析. *力学学报*, **45**: 888-896 (Wang P F, Liu S B, Zhou J X, Lu T J, Xu F. 2013. Dynamic model of self-oscillating gels and the controllability analysis. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, **45**: 888-896)
- Wang P F, Zhou J X, Li M E, Xu F, Lu T J. 2010. Nonlinear dynamics of self-oscillating polymer gels. *Science China Technological Sciences*, **53**: 1862-1868.
- Wang P F, Liu S B, Zhou J X, Xu F, Lu T J. 2013. Kinetic modelling and bifurcation analysis of chemo-mechanically miniaturized gels under mechanical load. *The European Physical Journal E*, **36**: 108.
- 辛厚文, 侯怀中. 2009. 非线性化学 (第二版). 合肥: 中国科学技术大学出版社 (Xin H W, Hou Z H. 2009. *Nonlinear Chemistry* (2ed edn). Hefei: University of Science and Technology of China Press).
- Yamamoto T, Yoshida R. 2013. Self-oscillation of polymer and photo-regulation by introducing photochromic site to induce lcst changes. *Reactive and Functional Polymers*, **73**: 945-950.
- Yamaue T, Masao D. 2004. Theory of one-dimensional swelling dynamics of polymer gels under mechanical constraint. *Physical Review E*, **69**: 41402.
- Yashin V V, Balazs A C. 2006. Modeling the chemo-mechanical behavior of reactive polymer gels. *Electroresponsive Polymers and Their Applications*, **889**: 155-160.
- Yashin V V, Balazs A C. 2006. Pattern formation and shape changes in self-oscillating polymer gels. *Science*, **314**: 798-801.
- Yashin V V, Balazs A C. 2007. Theoretical and computational modeling of self-oscillating polymer gels. *Journal of Chemical Physics*, **126**: 124707.
- Yashin V V, Balazs A C. 2008. Chemomechanical synchronization in heterogeneous self-oscillating gels. *Physical Review E*, **77**: 046210.
- Yashin V V, Kuksenok O, Balazs A C. 2010. Modeling autonomously oscillating chemo-responsive gels. *Progress in Polymer Science*, **35**: 155-173.
- Yashin V V, Kuksenok O, Dayal P, Balazs A C. 2012. Mechano-chemical oscillations and waves in reactive gels. *Reports on Progress in Physics*, **75**: 066601.
- Yashin V V, Suzuki S, Yoshida R, Balazs A C. 2012. Controlling the dynamic behavior of heterogeneous self-oscillating gels. *Journal of Materials Chemistry*, **22**: 13625-13636.
- Yashin V V, Van Vliet K J, Balazs A C. 2009. Controlling chemical oscillations in heterogeneous Belousov-Zhabotinsky gels via mechanical strain. *Physical Review E*, **79**: 046214.
- Yoshida R. 2010. Self-oscillating gels driven by the Belousov-Zhabotinsky reaction as novel smart materials. *Advanced Materials*, **22**: 3463-3483.
- Yoshida R. 2011. Self-oscillating polymer gel as novel biomimetic materials exhibiting spatiotemporal structure. *Colloid and Polymer Science*, **289**: 475-487.
- Yoshida R. 2012a. Novel biomimetic polymer gels exhibiting self-oscillation. In: *Responsive Membranes*

- and Materials, New York: John Wildy & Sons, 301-314.
- Yoshida R. 2012b. Self-oscillating gels beating like a heart muscle. *Biophysics*, **8**: 163-172.
- Yoshida R. 2013. Self-oscillating polymer gels as novel biomimetic materials. In: Engineering in Medicine and Biology Society(EMBC), 35th Annual International Conference of the IEEE. 318-321.
- Yoshida R, Murase Y. 2012. Self-oscillating surface of gel for autonomous mass transport. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, **99**: 60-66.
- Yoshida R, Onodera S, Yamaguchi T, Kokufuta E. 1999. Aspects of the Belousov–Zhabotinsky reaction in polymer gels. *The Journal of Physical Chemistry A*, **103**: 8573-8578.
- Yoshida R, Takahashi T, Yamaguchi T, Ichijo H. 1996. Self-oscillating gel. *Journal of The American Chemical Society*, **118**: 5134-5135.
- Yoshida R, Takahashi T, Yamaguchi T, Ichijo H. 1997. Self-oscillating gels. *Advanced Materials*, **9**: 175-178.
- Yoshida R, Tanaka M, Onodera S, Yamaguchi T, Kokufuta E. 2000. In-phase synchronization of chemical and mechanical oscillations in self-oscillating gels. *Journal of Physical Chemistry A*, **104**: 7549-7555.
- Yuan P, Kuksenok O, Gross D E, Balazs A C, Moore J S, Nuzzo R G. 2013. Uv patternable thin film chemistry for shape and functionally versatile self-oscillating gels. *Soft Matter*, **9**: 1231-1243.
- Zhang Y, Li N, Delgado J, Gao Y, Kuang Y, Fraden S, Epstein I R, Xu B. 2012. Post-self-assembly cross-linking of molecular nanofibers for oscillatory hydrogels. *Langmuir*, **28**: 3063-3066.
- 周宏伟, 梁恩湘, 郑朝晖, 丁小斌, 彭宇行. 2011. 基于 Belousov–Zhabotinsky 自振荡反应的智能高分子. *化学进展*, **23**: 2368-2376 (Zhou H W, Liang E X, Zheng Z H, Ding X B, Peng Y X. 2011. Smart polymers based on Belousov–Zhabotinsky reaction. *Progress In Chemistry*, **23**: 2368-2376).

(责任编辑: 孙庆平)

## Regulation of the chemomechanical behaviors of self-oscillating gels and the related application

WANG Pengfei<sup>1,2</sup>    ZHAO Xinghong<sup>2,3</sup>    LIN Min<sup>2,4</sup>  
LU Tianjian<sup>2,3,†</sup>    XU Feng<sup>2,4,‡</sup>

<sup>1</sup> Qian Xuesen Laboratory of Space Technology, China Academy of Space Technology, Beijing 100094, China

<sup>2</sup> Bioinspired Engineering and Biomechanics Center (BEBC), Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

<sup>3</sup> School of Aerospace, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

<sup>4</sup> The Key Laboratory of Biomedical Information Engineering of Ministry of Education, School of Life Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

**Abstract** Self-oscillating gels are a novel branch of functional soft materials that exhibit periodic deformation driven by certain oscillating chemical reaction. Chemomechanically coupling behaviors of self-oscillating gels involve a series of complicated nonlinear processes and are not only significantly affected by mechanical factors (i.e., mechanical boundary conditions, external force) and the chemical factors (i.e., concentration of reactants, type of catalyst), but also controlled by other physical factors including geometric shape of gels, light intensity, temperature, etc. So far, a number of groundbreaking researches on the application of self-oscillating gels have been well investigated in the aspects of signal delivery system, self-assembly system, mass transportation, micro actuators and novel sensors. Based on the broad investigation of related literatures and years of our researches, this paper systematically reviewed the regulation of the chemomechanical behaviors of self-oscillating gels and their latest application, which may contribute to the further study of self-oscillating gels.

**Keywords** self-oscillating gel, Belousov-Zhabotinsky chemical reaction, chemomechanics, regulation, application

Received: 7 May 2014; accepted: 28 September 2014; online: 15 October 2014

<sup>†</sup> E-mail: tjlu@mail.xjtu.edu.cn

<sup>‡</sup> E-mail: fengxu@mail.xjtu.edu.cn

Cite as: Wang P F, Zhao X H, Lin M, Lu T J, Xu F. Regulation of the chemomechanical behaviors of self-oscillating gels and the related application. *Advances in Mechanics*, 2014, 44: 201411

© 2014 *Advances in Mechanics*.



卢天健, 1964 年生, 教授, 博士生导师. 国家“千人计划”学者、杰出青年基金获得者、“973”项目首席科学家. 担任 IUTAM 大会委员会委员、中国力学学会副理事长等. 长期从事力学、材料、声学、热学、生物、医学等交叉学科研究.



徐峰, 男, 1980 年生, 教授, 博士生导师. 国家青年“千人计划”学者、陕西省“百人计划”学者、教育部“新世纪优秀人才支持计划”学者. 担任 *J Mech Med Biol*、*J Med Imaging Health Inform* 等期刊副主编、编委. 长期从事力学、生物、医学等交叉学科研究.