

研究论文

自振荡凝胶的动力学模型及可控性分析¹⁾王鹏飞^{*,†} 刘少宝^{*,†} 周进雄^{*,†} 卢天健^{*,†,2)} 徐峰^{†,**,3)}^{*}(西安交通大学航天航空学院机械结构强度与振动国家重点实验室, 西安 710049)[†](西安交通大学仿生工程与生物力学中心, 西安 710049)^{**}(西安交通大学生命科学与技术学院生物医学信息工程教育部重点实验室, 西安 710049)

摘要 自振荡凝胶是一类在 Belousov-Zhabotinsky 化学反应 (BZ 反应) 驱动下能够产生周期性收缩和膨胀大变形的智能软材料, 简称为 BZ 凝胶, 在微型激励器、传感器、药物释放、仿生材料等领域有着广泛的应用前景. 基于 BZ 化学反应的 Oregonator 模型以及凝胶变形的力平衡方程, 建立了由二阶微分方程表示的 BZ 凝胶的简化动力学模型, 并通过对 BZ 凝胶的振荡动力学模型的分析, 发现其在动力学相轨迹空间内呈现出稳定的周期性极限环振荡, 进而利用改进的打靶法求得了 BZ 凝胶的振荡周期解, 系统研究了反应物浓度、催化剂效率和链状高分子的亲水性等可控系统参数对其振荡形式、周期和幅值的影响. 结果表明, 只有在特定的系统参数取值下, BZ 凝胶才能发生持续的周期性振荡; 随着这些参数的改变, BZ 凝胶的振荡形式、周期和幅值均产生规律性变化. 证明了对自振荡凝胶实施周期性调控在理论上是可行的.

关键词 智能凝胶, BZ 反应, 非线性振荡, 周期性调控

中图分类号: O0341 文献标识码: A DOI: 10.6052/0459-1879-13-073

引言

凝胶是由团状高分子链网络浸入溶液中而形成的一种特殊分散体系. 智能凝胶能在外界刺激下产生大变形响应^[1], 这些刺激包括力^[2-3]、pH^[4-5]、热^[6-7]、磁场^[8-9]、电场^[10-11]、可见光^[12-13]等. 利用智能凝胶的可控变形特性, 可以设计并制作多种新型智能装置或器件, 如传感器^[14-15]、激励器^[16-17]、智能控制阀^[18]等.

一般而言, 通过节奏性地改变外界环境, 智能凝胶可以产生持续的周期性变形. 然而, 1996 年 Yoshida 等^[19-20]发现了一类基于化学反应的自振荡凝胶, 这种凝胶无需周期性地改变外界环境, 仅需提供恒定浓度的反应物, 便能产生持续溶胀和收缩交替进行的振荡变形. 自振荡凝胶的这种将化学能持续地转化为机械能的特点非常类似于生命体的某些特征, 如心肌细胞的收缩膨胀^[21], 因而引起广泛关注. 自振荡凝胶由 Belousov-Zhabotinsky 化学反应

(BZ 反应) 驱动, 故亦称为 BZ 凝胶: Ru(bpy)₃ 作为该反应的催化剂被单独分离后固化在凝胶的高分子链上 (如图 1(a)); 将含有这种催化剂的凝胶置于不含有催化剂的 BZ 反应溶液中, 溶液中的反应物与高分子链上的 Ru(bpy)₃ 发生反应, 从而形成自振荡凝胶系统. 在 BZ 反应过程中, Ru(bpy)₃ 在 Ru(bpy)₃³⁺ (氧化态) 和 Ru(bpy)₃²⁺ (还原态) 之间周期性地相互转化, 由于含有 Ru(bpy)₃³⁺ 的高分子链具有较强的亲水性, 而含有 Ru(bpy)₃²⁺ 的高分子链具有较强的疏水性, 故 Ru(bpy)₃ 处于氧化态时凝胶亲水膨胀, 处于还原态时凝胶则疏水收缩. 随着 Ru(bpy)₃ 在 BZ 反应中的周期性变化, 凝胶的体积相应产生收缩和膨胀的交替变形, 如图 1(b) 所示. 与此同时, 凝胶的周期性变形也会导致其内部反应物浓度的改变, 从而影响化学反应的进行, 最终形成力学-化学耦合的复杂系统. BZ 凝胶的自治振荡特性在智能结构、仿生材料等领域已经显现出突出的应用潜力, 例如: 这种材料可用于设计仿生机器人, 仿效生物的蠕动前进行为^[22-23].

2013-03-13 收到第 1 稿, 2013-04-17 收到修改稿.

1) 国家自然科学基金 (11072185, 11372243)、高等学校学科创新“111”引智计划项目 (B06024)、新世纪人才计划、中国南方智谷引进创新团队资助项目.

2) 卢天健, 教授, 主要研究方向: 固体力学、软物质力学等. E-mail: tjlu@mail.xjtu.edu.cn

3) 徐峰, 教授, 主要研究方向: 生物力学、组织工程等. E-mail: fengxu@mail.xjtu.edu.cn

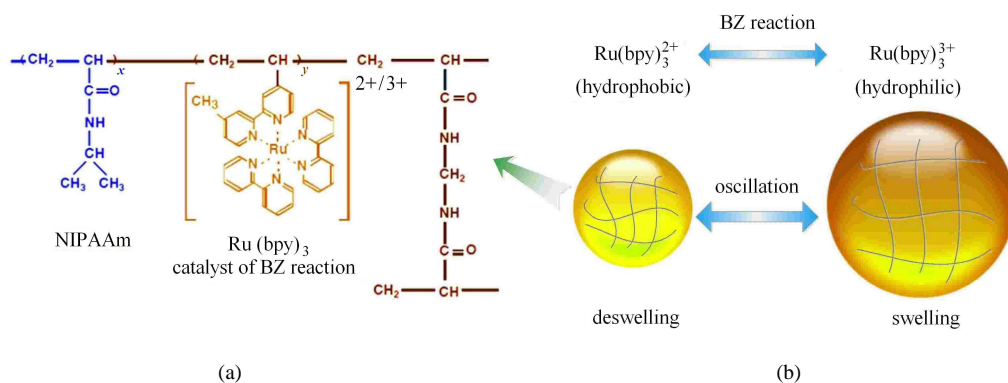


图 1 (a) 自振荡凝胶分子链的化学结构^[19]; (b) BZ 化学反应过程中, 固定在高分子链上的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 基团在 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (还原态, 疏水性) 与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ (氧化态, 亲水性) 两种状态之间循环变化, 由于分子链亲水性的周期性变化, 凝胶单元产生节奏性收缩与膨胀

Fig.1 (a) Chemical structure of self-oscillating polymer chains; (b) A gel presents swelling-deswelling behavior driven by the Belousov-Zhabotinsky (BZ) reaction: the catalyst $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ is covalently bonded on the polymer chains and performs a redox process switching between $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (the reduced state, hydrophobic) and $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ (the oxidized state, hydrophilic)

国内外针对凝胶大变形的理论研究近年来已取得了一定的成果, 例如: 哈佛大学锁志刚等基于热力学理论建立了凝胶的大变形模型^[24-28], 并开发了相应的有限元程序^[29-32]. 但是, 这些模型基本不考虑大变形过程的化学反应, 尤其是动态的化学反应. 虽然 Yashin 等将动态化学反应与凝胶变形理论相互耦合, 在凝胶自振荡的理论建模方面取得了较大进展^[3,33-35], 但该模型由多个化学反应动力学微分方程及变形控制方程组成, 形式较为复杂, 不易求解. 此外, Yashin 等侧重于 BZ 凝胶的化学动力学研究, 未全面系统地分析不同环境参数对其结构振荡变形的影响, 也未深入进行对其实施周期性调控的研究.

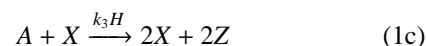
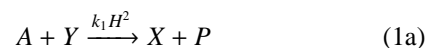
基于 Yashin 等的模型, 结合与 BZ 化学反应相关的 Oregonator 模型以及与凝胶变形相关的力平衡方程, 本文建立了由单个二阶微分方程表示凝胶变形的简化动力学模型, 利用四阶变步长 Runge-Kutta 数值方法求解此方程, 模拟了 BZ 凝胶的自振荡过程; 通过对动力学相轨迹图分析, 发现 BZ 凝胶的振荡过程属于周期振荡, 故进一步利用打靶法求得其自振荡的周期解, 并在此基础上系统研究了 BZ 化学反应中的催化剂效率、反应物浓度和凝胶分子链亲水特性对振荡形式、周期和幅值的影响规律.

1 动力学模型

1.1 BZ 化学反应及扩散动力学

BZ 化学反应是一类远离平衡态的氧化还原反应, 涉及十几种反应物及几十个基元反应^[34]. 针对 BZ 化学反应, Field 等^[36]提出了 FKN (Field-Körös-

Noyes) 机制及 Oregonator 模型, 给出了 BZ 化学反应动力学较为合理的解释. 在 Oregonator 模型中, BZ 反应由以下 5 个反应表示



其中, 反应物分别为 $A = [\text{BrO}_3^-]$, $B = [\text{所有可氧化离子}]$, $H = [\text{H}^+]$, $P = [\text{HOBr}]$, $X = [\text{HBrO}_2]$, $Y = [\text{Br}^-]$, $Z = [M_{ox}]$; k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 为相应基元反应的反应速率常数; 此外, 化学反应 (1a)~(1c) 的反应速率与溶液 pH 值 (H^+ 离子浓度) 有关, 因此, 实际速率系数需修正为: $k_1 H^2, k_2 H, k_3 H$ ^[36]. 反应系数 f 代表在 BZ 反应中两个 M_{ox} 被还原所产生的 Br^- 的离子个数, 而 M_{ox} 代表催化剂, 可以是 Ce^{4+} , $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 等^[15-17] 多种处于氧化态的金属离子; 就 BZ 自振荡凝胶而言, Yashida 等采用的催化剂是 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$, 即 M_{ox} 代表 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$. 换言之, 不同种类的 M_{ox} 具有不同的催化效率. 此外, 作为 Oregonator 模型中最主要的一个可变参数, f 值与 BZ 化学反应中其他基元反应的进行程度、系统温度、pH 值等因素有关^[37], f 值的不同将直接影响化学反应动力学特征, 例如 Field 等^[38] 的理论和实验研究发现, 可发生持续振荡的 BZ 反应参数 f 的取值应在 0.5~2.4 之间.

在 Oregonator 模型中^[39], 反应物 A, B, H 的浓度

值保持恒定, X, Y, Z 为中间产物, 其浓度随时间变化. 由于在化学反应过程中, Y 的变化速率远大于其他反应物的浓度变化速率, 可认为^[34] $dY/dt \equiv 0$, 故仅考虑 X 和 Z 的化学反应动力学变化过程. 设无量纲参数 $u = X/X_0$, $v = Z/Z_0$, 其中 X_0, Z_0 为参考反应物浓度. 根据物质守恒的规律, 凝胶内部反应物浓度的变化主要由两部分组成: (1) 由于化学反应的进行而产生; (2) 在凝胶变形过程中, 随着溶液的扩散而产生 (反应物溶质自身在溶液中的扩散过程忽略不计), 即

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dt}\right)_R + \left(\frac{dx}{dt}\right)_D, \quad x = \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} \quad (2)$$

其中, u, v 分别代表无量纲化的 HBrO_2 和 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 的浓度, $(dx/dt)_R$ 表示化学反应引致的反应物浓度随时间的变化, $(dx/dt)_D$ 表示扩散引致的反应物浓度随时间的变化. 此外, 采用高分子链体积比 (即干状高分子链体积与膨胀后的凝胶总体积的比值) ϕ , 表征凝胶的体积变化. 考虑到凝胶高分子网络对反应物浓度的影响, 凝胶内部化学反应所引起的反应物浓度变化量可表示为^[34,39]

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_R = \begin{bmatrix} F(u, v, \phi) \\ \varepsilon G(u, v, \phi) \end{bmatrix} \quad (3)$$

其中

$$F(u, v, \phi) = (1 - \phi)^2 u - u^2 - (1 - \phi) f v \frac{u - q(1 - \phi)^2}{u + q(1 - \phi)^2} \quad (4)$$

$$G(u, v, \phi) = (1 - \phi)^2 u - (1 - \phi) v \quad (5)$$

式中, 无量纲参数 ε 的取值主要与 BZ 化学反应物浓度有关, 不同的 ε 取值 (即不同的反应物浓度) 对系统的动力学特性有显著影响 (见后文对其进行的可控性研究); 无量纲参数 q 的取值仅与反应速率常数有关. 这 2 个参数的具体表现形式为

$$\varepsilon = \frac{k_5 B}{k_3 H A}, \quad q = \frac{2k_1 k_4}{k_2 k_3} \quad (6)$$

此外, 系统时间也进行了无量纲化处理, 无量纲化过程的时间尺度 $T_0 = (k_3 H A)^{-1}$. 因此, 无量纲时间 $t = \tau/T_0$, 其中 τ 为真实时间.

在凝胶收缩/膨胀过程中, 凝胶内部溶液中的反应物 X 将随溶液进行扩散迁移, 凝胶分子链上的固定反应物 Z 的浓度也会随分子链的扩散而变化, 在忽略反应物自身在溶液中自由扩散的情况下, 其扩

散动力学方程可表示为^[39]

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_D = \begin{bmatrix} -u(1 - \phi)^{-1} \frac{d\phi}{dt} \\ v\phi^{-1} \frac{d\phi}{dt} \end{bmatrix} \quad (7)$$

1.2 力学平衡方程

假设凝胶均匀膨胀, 根据 Flory 模型^[34,39] 可知分子链上的弹性张力为

$$\sigma_{el}(\phi) = c_0 k_B T \left[(\phi/\phi_0)^{1/3} - \phi/(2\phi_0) \right] \quad (8)$$

式中, k_B 为波尔兹曼常量, T 代表系统的绝对温度, c_0 表示凝胶的交联密度, ϕ_0 为初始高分子链体积比.

凝胶可等效为含有高分链网络的聚合物溶液, 其与周围的纯溶液之间形成的渗透压可表示为^[39]

$$\pi_{osm}(\phi, v) = -v_0^{-1} k_B T [\phi + \ln(1 - \phi) + \chi^*(\phi)\phi^2 - \chi\phi v] \quad (9)$$

上式中最后一项考虑了分子链上固定反应物 Z (对应无量纲浓度 v) 的影响: 在化学反应进行过程中, 随着 Z 浓度的变化, 式 (9) 表示的渗透压将发生变化, 进而引发凝胶变形, 故该项也是力学与化学的主要耦合项. v_0 为分子链单体体积, $\chi^*(\phi) = \chi_0 + \chi_1 \phi$ 是溶液-分子链之间的相互作用因子 (其中 χ_0, χ_1 是与温度有关的常数), χ 为凝胶对 BZ 反应的响应强度系数, 其取值与系统温度、分子链特性催化剂的固定方式等因素有关, 是凝胶-溶液耦合振荡体系中的关键参数. 一般化学反应驱动的凝胶要求 $\chi \geq 0$, 其中 $\chi = 0$ 表示凝胶对化学反应无溶胀响应 (或分子链上无固定催化剂).

为了进一步简化模型, 主要考虑具有微小尺寸的凝胶, 溶液扩散引起的凝胶膨胀所需要的时间很短, 即在 BZ 化学反应进行过程中, 仅考虑反应快慢对凝胶变形过程的影响, 而忽略溶液扩散所消耗时间的影响. 换言之, 凝胶变形与化学反应同步进行且始终处于力平衡状态, 即溶液的渗透压 π_{osm} 与高分子链的弹性张力 $\sigma_{el}(\phi)$ 在振荡过程中始终相等^[40]

$$\sigma_{el}(\phi) = \pi_{osm}(\phi, v) \quad (10)$$

综上所述, 方程 (2) 和 (10) 构成了 BZ 凝胶自振荡系统的理论模型, 其中涉及化学反应动力学、扩散动力学以及变形平衡条件等控制方程, 为了便于对凝胶振荡变形的动力学分析, 本文对上述理论模型做进一步简化, 获得了由一个微分方程表示的动力学状态方程.

1.3 动力学状态方程

本文假设 BZ 凝胶自振荡的状态变量为 $\mathbf{y} = [\phi \ \dot{\phi}]^T$, 即 ϕ 可看做凝胶变形过程中的广义位移, 而 $\dot{\phi}$ 为广义速度. 将式 (8) 和式 (9) 代入式 (10), 求解可用 ϕ 表示的 v 为

$$V(\phi) = \frac{1}{\chi} \left[c_0 v_0 (\phi_0^{-1/3} \phi^{-2/3} - \frac{1}{2\phi_0}) + 1 + \frac{\ln(1-\phi)}{\phi} + \chi_0 \phi + \chi_1 \phi^2 \right] \quad (11)$$

将式 (3), (7), (11) 代入式 (2), 利用微分推导消除变量 u 和 v , 可得仅与凝胶状态变量相关的状态控制方程

$$\ddot{\phi} = \left(\frac{1}{\phi-1} - \frac{A'(\phi)}{A(\phi)} \right) \dot{\phi}^2 - \frac{v'(\phi)(1-\phi) + 2v(\phi)}{(1-\phi)^2 A(\phi)} \dot{\phi} + \frac{F(\phi, \dot{\phi})}{A(\phi)} \quad (12)$$

其中

$$A(\phi) = \frac{h(\phi)/\chi - v(\phi)/\phi}{\varepsilon(1-\phi)^2} \quad (13)$$

$$h(\phi) = -\frac{2}{3} c_0 v_0 \phi_0^{-1/3} \phi^{-5/3} - \frac{1}{(1-\phi)\phi} - \frac{\ln(1-\phi)}{\phi^2} + \chi_0 + 2\chi_1 \phi \quad (14)$$

$A'(\phi)$ 为式 (13) 对 ϕ 取导数后的表达式, $v'(\phi)$ 为式 (11) 对 ϕ 取导数后的表达式, $F(\phi, \dot{\phi})$ 为 $F(u, v, \phi)$ 中的变量 u 和 v 被取代后由 ϕ 和 $\dot{\phi}$ 表示的函数.

据非线性动力学理论可知, 式 (12) 的等号左侧可等效为凝胶变形的广义加速度, 右侧则代表凝胶单位质量所受的广义力, 其状态方程可表示为

$$\dot{\mathbf{y}} = \mathbf{d} \left[\begin{array}{c} \phi \\ \dot{\phi} \end{array} \right] / dt = \left[\begin{array}{c} \dot{\phi} \\ \left[\frac{1}{\phi-1} - \frac{A'(\phi)}{A(\phi)} \right] \dot{\phi}^2 - \frac{v'(\phi)(1-\phi) + 2v(\phi)}{(1-\phi)^2 A(\phi)} \dot{\phi} + \frac{F(\phi, \dot{\phi})}{A(\phi)} \end{array} \right] \quad (15)$$

上述由状态方程表示的凝胶自振荡模型有助于对凝胶的结构动力学特性进行较为深入的研究.

2 数值方法及凝胶自振荡模拟

本文采用改进的四阶变步长 Runge-Kutta 法求解状态控制方程 (15), 在此基础上模拟了凝胶随时间的振荡变形过程, 如图 2 所示, 图中同时也给出了 u, v 随时间的变化. 由图 2 可以看出, 化学反应与

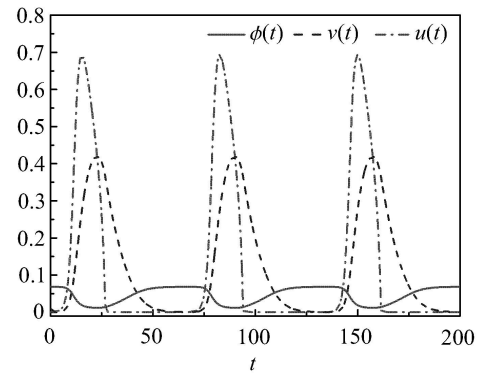


图 2 自振荡凝胶内部的化学振荡及周期性变形过程. 实线代表分子链体积比 $\phi = V_P/V(t)$ 随时间的变化, 其中 V_P 为干状高分子链的体积, $V(t)$ 为凝胶的实时溶胀体积; 虚线和点虚线分别代表 BZ 化学反应过程中 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 和 HBrO_2 的浓度随时间的变化. 模拟中所有变量均进行了无量纲处理: $u(t) = X(t)/X_0$, $v(t) = Z(t)/Z_0$, $t = \tau/T_0$, 其中, X_0 和 Z_0 为参考反应物浓度, τ 为真实时间, 系统时间尺度 $T_0 = (k_3 \text{HA})^{-1}$. 数值模拟采用的初始值为 $\phi(0) = 0.07$, $v(0) = 0.001$, $u(0) = 0.001$. 其他主要无量纲参数为 $f = 0.7$, $\chi = 0.1$, $\varepsilon = 0.12$

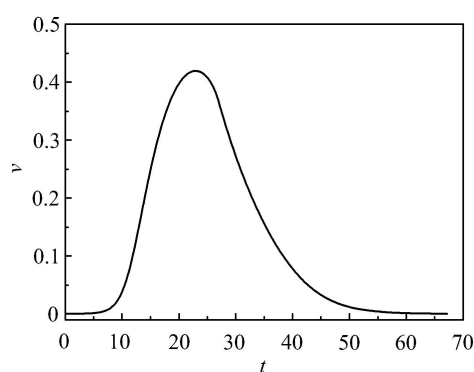
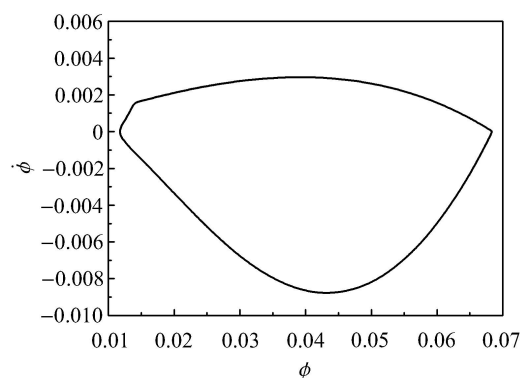
Fig. 2 The chemical oscillation and periodic deformation of a gel. Solid line represents the volume fraction of polymer chains, $\phi = V_P/V(t)$, where V_P is the volume of dry polymer, $V(t)$ is the real-time swelling volume; Dash line and dot dash line represent the concentration of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ and HBrO_2 . In the simulation, the dimensionless variables are $u(t) = X(t)/X_0$, $v(t) = Z(t)/Z_0$, $t = \tau/T_0$, where X_0, Z_0 are reference concentration; τ is the true time and $T_0 = (k_3 \text{HA})^{-1}$ is the time scale. Initial values: $\phi(0) = 0.07$, $v(0) = 0.001$, $u(0) = 0.001$. Other parameters: $f = 0.7$, $\chi = 0.1$, $\varepsilon = 0.12$

凝胶变形耦合进行, 当反应物 v 浓度升高时, 分子链亲水性增强, 凝胶体积膨胀, 分子链体积比 ϕ 减小. 模拟所采用的参数的取值在 Yashin 等^[39] 的数值模拟中的相应取值基础上略有调整. 图 2 结果表明, BZ 凝胶的自振荡应为周期性振荡. 数值模拟中所采用的初始值为: $\phi(0) = 0.07$, $v(0) = 0.001$; $u(0) = 0.001$.

为了验证 BZ 凝胶自振荡周期性的存在, 本文进一步利用打靶法求解状态变量 $\mathbf{y} = [\phi \ \dot{\phi}]^T$ 的周期解, 而求解非线性振荡系统的周期解可看作求解常微分方程 (15) 的两点边值问题^[41], 即

$$\mathbf{y}(0) - \mathbf{y}(T) = \mathbf{0} \quad (16)$$

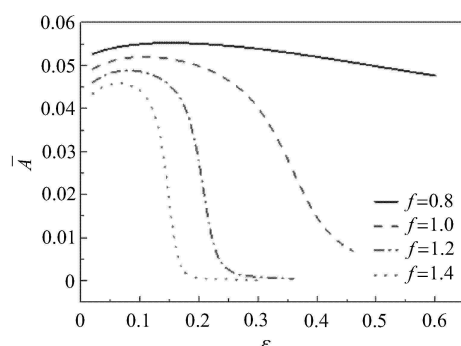
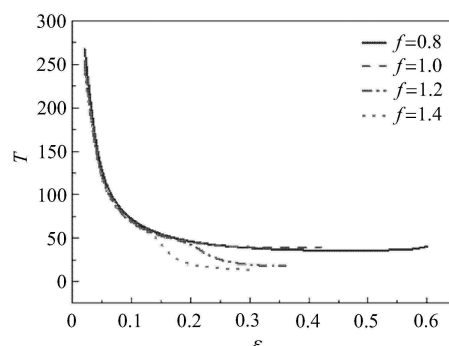
式中, T 为无量纲系统周期. 利用 Newton-Raphson 法求解上述两点边值问题及其周期 T , 即可得 BZ 凝胶自振荡的周期解 (图 3(a)) 及其相空间的单周期极限环 (图 3(b)).

(a) 单周期内 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 的浓度 v 的变化(a) Concentration changes of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ in a period(b) 单周期内 ϕ 的状态空间曲线成极限环状

(b) Limit circle in the state space

图 3 自振荡凝胶系统的单周期解

Fig. 3 Periodic solution of self-oscillating gels

(a) 不同 f 值 (代表催化剂效率) 情况下, ϵ 对振荡幅值 \bar{A} 的影响(a) ϵ vs. \bar{A} with different values of f (b) 不同 f 值情况下, ϵ 对振荡周期 T 的影响(b) ϵ vs. T with different values of f 图 4 化学反应物浓度 ϵ 对振荡幅值及周期的影响.

图中无量纲振荡幅值 $\bar{A} = \phi_{\max} - \phi_{\min}$; 无量纲振荡周期 $T = \bar{T}/T_0$, 其中, \bar{T} 为真实周期时间; 无量纲参数 $\epsilon = k_5 B/k_3 HA$;

其他主要无量纲参数: (a) 和 (b) 中 $\chi = 0.1$, (c) 和 (d) 中 $f = 0.7$

Fig 4 The influence of reactants concentration (ϵ) on the amplitude (\bar{A}) and period (T).

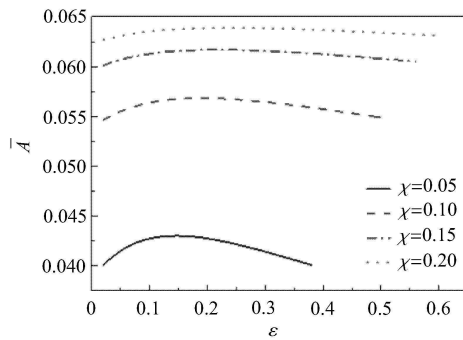
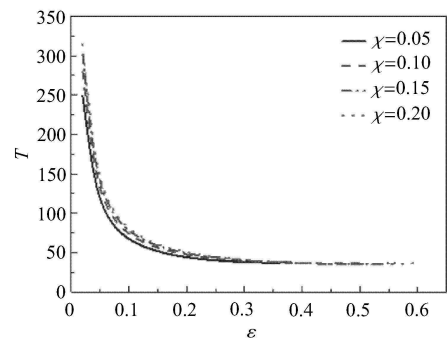
The amplitude is defined as $\bar{A} = \phi_{\max} - \phi_{\min}$; the dimensionless period $T = \bar{T}/T_0$, and \bar{T} is the true period;

dimensionless concentration $\epsilon = k_5 B/k_3 HA$; other parameters: $\chi = 0.1$ in (a) and (b), $f = 0.7$ in (c) and (d)

3 自振荡凝胶的可控性分析

前文已经提到, 影响 BZ 凝胶自振荡过程的因素主要有催化剂效率 f , 反应物浓度 ϵ 及凝胶响应系数 χ , 其取值的变化将直接影响凝胶的自振荡形式、周期和幅值, 其中 f 代表催化剂的不同种类、温度、pH 值等因素, ϵ 代表初始反应物浓度, χ 代表凝胶高分子链的种类、固定催化剂的分布等因素. 为了在实际应用过程中更好地控制 BZ 凝胶, 采用凝胶自振荡简化模型详细研究了这 3 个物理化学参数对凝胶振荡特性的影响规律. 其中, 系统振荡幅值定义为振荡过程中 ϕ 的最大值与最小值的差值, 即 $\phi_{\max} - \phi_{\min}$.

首先, 在自振荡凝胶的可控因素中, 最易调控的当属反应物浓度, 即调节与无量纲参数 ϵ 相关的反应物浓度 (A, H, B), 改变 ϵ 的取值进而实现对振荡特性的控制. 图 4 给出了 ϵ 对振荡幅值和周期的影响. 由图 4(a) 可知, 催化剂效率参数 f 较小时 (以 $f = 0.8$ 为例), ϵ 可在较大范围内 ($0.01 < \epsilon < 0.6$) 维持系统的较大振荡幅值, 且 ϵ 取值的改变对振荡幅值的影响不大; 当 ϵ 接近某一临界值 0.6 时 ($f = 0.8$), 系统将骤然衰减为无振荡状态, 即无振荡幅值和周期可言, 故图中未给出 $\epsilon > 0.6$ ($f = 0.8$) 的数据. 当 f 值增大时, 为了维持系统的周期性振荡, ϵ 的可调范围减小但 ϵ 的改变可明显调节振荡幅值的大小. 由图 4(c) 可知, 当催化剂效率参数 f 确定时 ($f = 0.7$), 分子链特性参数 χ 的不同取值可明显改变反应物浓度参数 ϵ 对振荡幅值的影响, 但对可以维持周期振荡的 ϵ 取

(c) 不同 χ 值 (代表不同分子链特性) 情况下, ε 对振荡幅值 \bar{A} 的影响(c) ε vs. \bar{A} with different values of χ (d) 不同 χ 值情况下, ε 对振荡周期 T 的影响(d) ε vs. T with different values of χ 图 4 化学反应物浓度 ε 对振荡幅值及周期的影响.

图中无量纲振荡幅值 $\bar{A} = \phi_{\max} - \phi_{\min}$; 无量纲振荡周期 $T = \bar{T}/T_0$, 其中, \bar{T} 为真实周期时间; 无量纲参数 $\varepsilon = k_5 B/k_3 HA$;

其他主要无量纲参数: (a) 和 (b) 中 $\chi = 0.1$, (c) 和 (d) 中 $f = 0.7$ (续)

Fig 4 The influence of reactants concentration (ε) on the amplitude (\bar{A}) and period (T).

The amplitude is defined as $\bar{A} = \phi_{\max} - \phi_{\min}$; the dimensionless period $T = \bar{T}/T_0$, and \bar{T} is the true period;

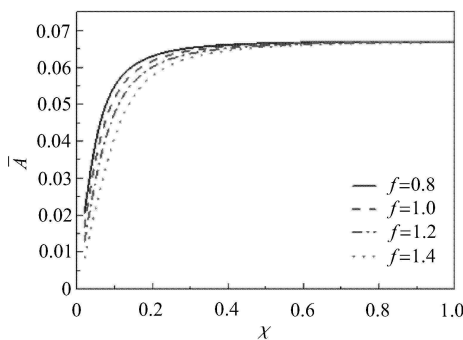
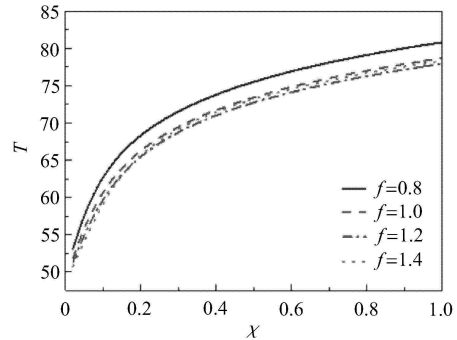
dimensionless concentration $\varepsilon = k_5 B/k_3 HA$; other parameters: $\chi = 0.1$ in (a) and (b), $f = 0.7$ in (c) and (d) (continued)

值范围影响不大, 该特点在 χ 取值较大时尤为突出. 由图 4(b) 和图 4(d) 给出的结果可知, 随着 ε 取值的增大, 振荡周期很快减小为 0, 且仅当 f 取值较大时 ($f > 1.0$) 才能稍微改变 ε 取值对系统的作用规律 (如图 4(b)), 其他情形下 ε 取值对系统周期的作用规律几乎不随 f 和 χ 的取值变化而发生任何变化.

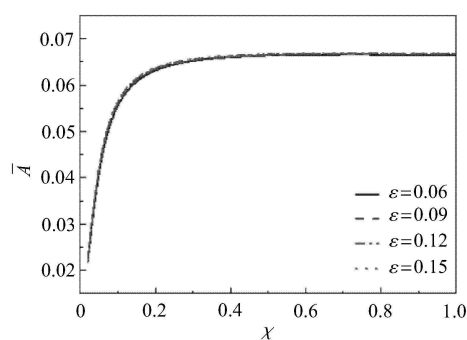
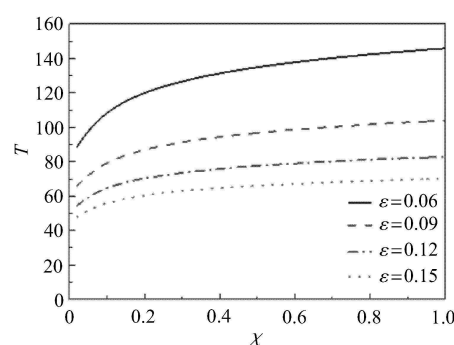
其次, 由于凝胶亲水特性参数 χ 受温度的影响明显, 故可通过调节温度改变 χ 的取值进而实现对凝胶振荡的调控. 图 5 给出了凝胶亲水特性 χ 对振荡幅值和周期的影响规律. 由图 5(a) 和图 5(c) 可知, 随

着 χ 值的增大, 相应的系统振荡幅值逐渐增大, 当 χ 达到某一临界值之后 ($\chi = 0.2$), χ 的继续增大对振荡幅值的影响不大; 同时可以看出, ε 和 f 取值的改变对 χ 与振幅之间的变化关系影响很小. 由图 5(b) 和图 5(d) 可知, 随着 χ 取值的增大, 振荡周期缓慢增大, 而当 ε 和 f 的取值增大时, 振荡周期逐渐减小.

再次, 一旦选定催化剂的具体种类, 其效率参数 f 的可变性不大, 而 f 对系统振荡特性 (周期和幅值) 的影响在前文的讨论中已经涉及, 这里不再单独讨论.

(a) 不同 f 值情况下, χ 对振荡幅值 \bar{A} 的影响(a) χ vs. \bar{A} with different values of f (b) 不同 f 值情况下, χ 对振荡周期 T 的影响(b) χ vs. T with different values of f 图 5 凝胶分子链亲水性参数 χ 对变形幅值及周期的影响. 主要无量纲参数: (a) 和 (b) 中 $\varepsilon = 0.12$, (c) 和 (d) 中 $f = 0.7$ Fig. 5 The influence of polymer hydrophobicity (χ) on the amplitude (\bar{A}) and period (T). The dimensionless parameters are defined as Fig. 5,

and, $\varepsilon = 0.12$ in (a) and (b), $f = 0.7$ in (c) and (d)

(c) 不同 ε 值情况下, χ 对振荡幅值 \bar{A} 的影响(c) χ vs. \bar{A} with different values of ε (d) 不同 ε 值情况下, χ 对振荡周期 T 的影响(d) χ vs. T with different values of ε 图 5 凝胶分子链亲水性参数 χ 对变形幅值及周期的影响. 主要无量纲参数: (a) 和 (b) 中 $\varepsilon = 0.12$, (c) 和 (d) 中 $f = 0.7$ (续)Fig. 5 The influence of polymer hydrophobicity (χ) on the amplitude (\bar{A}) and period (T). The dimensionless parameters are defined as Fig.5,and, $\varepsilon = 0.12$ in (a) and (b), $f = 0.7$ in (c) and (d) (continued)

最后讨论 BZ 凝胶在其相空间的动力学特性如何受其环境参数变化的影响, 尤其是反应物浓度 ε 的影响. 图 6 给出了不同反应物浓度下 BZ 凝胶的振荡相图. 以 $\varepsilon = 0.06$ 对应的相图为例, 广义位移 ϕ 的变化区间为 $[0.013, 0.067]$, 广义速度 $\dot{\phi}$ 的变化区间为 $[-0.07, 0.01]$; 随着 ε 值的增大, ϕ 的最大值逐渐增大, 极限环也相应增大; 与此相反, ε 值的改变并不能改变 $\dot{\phi}$ 的最大值 (即不能改变凝胶的最小体积), 因为凝胶分子链上的催化剂 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 的总数量不变, 一旦所有的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 转化为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, 凝胶的疏水性达到极值, 即无法继续收缩. 但是, 增加初始反应物的浓度可提高 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 转化为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 的比例, 故可不断提高凝胶的最大体积 (最小分子链体积比). 当然, 凝胶的最大体积也存在极限, 当所有的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 转化为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 后即不再增加.

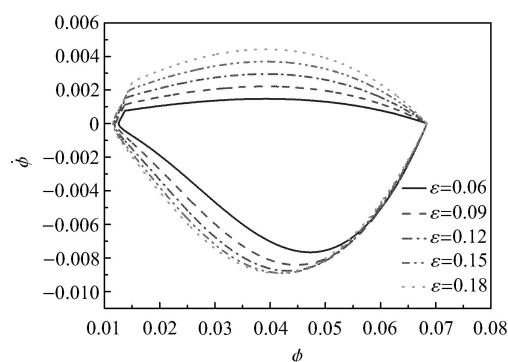


图 6 不同反应物浓度对 BZ 凝胶振荡相图的影响.

主要无量纲参数: $f = 0.7, \chi = 0.1$

Fig. 6 The phase diagram with different reactants concentration.

The dimensionless parameters are $f = 0.7, \chi = 0.1$

4 结 论

基于扩散化学反应以及凝胶的变形和力平衡理论, 建立了由一个二阶微分方程表示的 BZ 凝胶自振荡动力学简化模型, 并利用此模型分析了这种智能材料的非线性动力学特性, 发现在其动力学相轨迹空间内, BZ 凝胶呈现稳定的周期性极限环振荡, 进而求得了 BZ 凝胶自振荡的周期解, 量化了催化剂效率、反应物浓度、凝胶响应系数等环境参数对系统特征 (周期、幅值、极限环等) 的影响. 结果表明, 只有当这些参数满足特定条件时, BZ 凝胶才能发生持续稳定的周期性振荡, 从而为自振荡凝胶的周期性调控提供了理论基础.

由于假设凝胶内部溶液的扩散在瞬时完成以及渗透压与分子链的弹性张力始终保持平衡, 本文提出的凝胶自振荡动力学简化模型仅适用于尺寸足够小的微凝胶. 对大尺寸凝胶而言, 其内部溶液的分布不再均匀, 渗透压与分子链的弹性张力也非处处平衡, 从而在凝胶中产生更加复杂的物质扩散, 这些问题的解决将在后续研究中涉及.

致谢 本文第一作者于哈佛大学访学期间 (2010 年 10 月—2012 年 11 月), 与锁志刚教授和金丽华博士就相关问题开展了深入讨论并得到了非常有价值的建议.

参 考 文 献

- 1 Ahn S, Kasi R, Kim S, et al. Stimuli-responsive polymer gels. *Soft Matter*, 2008, 4(1): 1151-1157
- 2 MacKintosh F, Levine A. Nonequilibrium mechanics and dynamics of motor-activated gels. *Physical Review Letters*, 2008, 100(1):

- 018104-4
- 3 Yashin VV, Kuksenok O, Dayal P, et al. Mechano-chemical oscillations and waves in reactive gels. *Reports on Progress in Physics: Physical Society*, 2012, 75(6): 066601-4
 - 4 申迎华, 刘慧敏, 李国卿等. pH 响应型 P(HEMA/MAA) 纳米微凝胶分散液的凝胶化行为和流变性能. *物理化学学报*, 2011, 27(8): 1919-1925 (Shen Yinghua, Liu Huimin, Li Guoqing, et al. Rheological properties and gelation of pH-responsive P(HEMA/MAA) nano-microgel dispersions. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(8): 1919-1925 (in Chinese))
 - 5 Wang R, Xiang T, Yue W, et al. Preparation and characterization of pH-sensitive polyethersulfone hollow fiber membranes modified by poly(methyl methacrylate-co-4-vinyl pyridine) copolymer. *Journal of Membrane Science*, 2012, 423: 275-283
 - 6 赵义平, 陈莉, 张玉欣等. 光-温度双重响应凝胶的制备及温敏性能研究. *功能材料*, 2011, 42(1): 161-170 (Zhao Yiping, Chen Li, Zhang Yuxin, et al. Fabrication and wettability studies of ZnO nano material modified paint coating. *Journal of Functional Materials*, 2011, 42(1): 161-170 (in Chinese))
 - 7 Chen D, Sun K, Mu H, et al. pH and temperature dual-sensitive liposome gel based on novel cleavable mPEG-Hz-CHEMS polymeric vaginal delivery system. *International Journal of Nanomedicine*, 2012, 7: 2621-2630
 - 8 Depaoli V, Lacerda S, Spinu L, et al. Effect of an oscillating magnetic field on the release properties of magnetic collagen gels. *Langmuir*, 2006, 22(13): 5894-5899
 - 9 Szabo D, Szeghy G, Zrinyi M. Shape transition of magnetic field sensitive polymer gels. *Macromolecules*, 1998, 31(19): 6541-6548
 - 10 Ge J, Neofytou E, Cahill T, et al. Drug release from electric field responsive nanoparticles. *ACS Nano*, 2012, 6(1): 227-233
 - 11 Hikmet R, Kemperman H. Electrically switchable mirrors and optical components made from liquid-crystal gels. *Nature*, 1998, 392(6675): 476-479
 - 12 Techawanitchai P, Ebara M, Idota N, et al. Light-induced spatial control of pH-jump reaction at smart gel interface. *Colloids and Surfaces B-biointerfaces*, 2012, 99(1): 53-59
 - 13 Okeyoshi K, Yoshida R. Hydrogen generating gel systems induced by visible light. *Soft Matter*, 2009, 5(21): 4118-4123
 - 14 Lin G, Chang S, Kuo C, et al. Free swelling and confined smart hydrogels for applications in chemomechanical sensors for physiological monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 136(1): 186-195
 - 15 Hu Z, Chen Y, Wang C, et al. Polymer gels with engineered environmentally responsive surface patterns. *Nature*, 1998, 393(6681): 149-152
 - 16 Yoshida R. Design of self-oscillating gels and application to biomimetic actuators. *Sensors*, 2010, 10(3): 1810-1822
 - 17 Santulli C. Mechanical characterisation of N-isopropylacrylamide (NIPA) gels for use in smart actuators. *Malaysian Polymer Journal*, 2011, 6(1): 39-50
 - 18 Beebe D, Moore J, Bauer J, et al. Functional hydrogel structures for autonomous flow control inside microfluidic channels. *Nature*, 2000, 404(6778): 588-590
 - 19 Yoshida R, Takahashi T, Yamaguchi T, et al. Self-oscillating gel. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(21): 5134-5135
 - 20 Yoshida R, Takahashi T, Yamaguchi T, et al. Self-oscillating gels. *Advanced Materials*, 1997, 9(2): 175-178
 - 21 Wenk J, Sun K, Zhang Z, et al. Regional left ventricular myocardial contractility and stress in a finite element model of posterobasal myocardial infarction. *Journal of Biomechanical Engineering*, 2011, 133(4): 044501
 - 22 Maeda S, Hara Y, Yoshida R, et al. Active polymer gel actuators. *International Journal of Molecular Sciences*, 2010, 11(1): 52-66
 - 23 Maeda S, Hara Y, Yoshida R, et al. Design of self-oscillating gel actuators for aiming at chemical robot. *Kobunshi Ronbunshu*, 2008, 65(10): 634-640
 - 24 Hong W, Zhao X, Zhou J, et al. A theory of coupled diffusion and large deformation in polymeric gels. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2008, 56(5): 1779-1793
 - 25 Sun J, Zhao X, Illeperuma WR, et al. Highly stretchable and tough hydrogels. *Nature*, 2012, 489(7414): 133-136
 - 26 Hong W, Zhao X, Suo Z. Large deformation and electrochemistry of polyelectrolyte gels. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2010, 58(4): 558-577
 - 27 Hong W, Zhao X, Suo Z. Formation of creases on the surfaces of elastomers and gels. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(11): 111901
 - 28 Hu Y, Suo Z. Viscoelasticity and poroelasticity in elastomeric gels. *Acta Mechanica Solida Sinica*, 2012, 25(5): 441-458
 - 29 Zhang J, Zhao X, Suo Z, et al. A finite element method for transient analysis of concurrent large deformation and mass transport in gels. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(9): 093522
 - 30 Park H, Suo Z, Zhou J, et al. A dynamic finite element method for inhomogeneous deformation and electromechanical instability of dielectric elastomer transducers. *International Journal of Solids and Structures*, 2012, 49(15): 2187-2194
 - 31 Lu T, Suo Z. Large conversion of energy in dielectric elastomers by electromechanical phase transition. *Acta Mechanica Sinica*, 2012, 28(4): 1106-1114
 - 32 Qu S, Suo Z. A finite element method for dielectric elastomer transducers. *Acta Mechanica Solida Sinica*, 2012, 25(5): 459-466
 - 33 Yashin VV, Balazs AC. Pattern formation and shape changes in self-oscillating polymer gels. *Science*, 2006, 314(5800): 798-801
 - 34 Yashin VV, Balazs AC. Theoretical and computational modeling of self-oscillating polymer gels. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 126(12): 124707-124723
 - 35 Yashin VV, Balazs AC. Modeling active materials based on self-oscillating gels. *Bulletin of the American Physical Society*, 2011
 - 36 Field R, Koros E, Noyes R. Oscillations in chemical systems. *Journal of the American Chemical Society*, 1972, 94(25): 8649-8664
 - 37 Nath M, Ganaie N, Rastogi R, et al. Effect of temperature on oscillatory behaviour of the system containing isomers of hydroxybenzoic acid in batch reactor. *E-Journal of Chemistry*, 2008, 5(4): 832-837
 - 38 Field R, Noyes R. Oscillations in chemical systems. IV. limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction. *Journal of Chemical Physics*, 1974, 60(5): 2001-2006
 - 39 Yashin VV, Balazs CA. Modeling polymer gels exhibiting self-oscillations due to the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Macromolecules*, 2006, 39(6): 2024-2026

40 Wang P, Zhou J, Li M, et al. Nonlinear dynamics of self-oscillating polymer gels. *Science China E: Technological Sciences*, 2010, 53(7): 1862-1868

41 凌复华. 非线性振动系统周期运动及其稳定性的数值研究. 力

学进展, 1986, 16(1): 14-27 (Ling Fuhua. Numerical treatments of a periodic motion and its stability of nonlinear oscillation systems. *Advances in Mechanics*, 1986, 16(1): 14-27 (in Chinese))

(责任编辑: 周冬冬)

DYNAMIC MODEL OF SELF-OSCILLATING GELS AND THE CONTROLLABILITY ANALYSIS¹⁾

Wang Pengfei^{*,†} Liu Shaobao^{*,†} Zhou Jinxiong^{*,†} Lu Tianjian^{*,†,2)} Xu Feng^{†,**,3)}

^{*}(State Key Laboratory for Strength and Vibration of Mechanical Structures, School of Aerospace, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

[†](Bioinspired Engineering and Biomechanics Center, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

^{**}(Key Laboratory of Biomedical Information Engineering of Education Ministry, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract Self-oscillating gels, i.e., BZ gels, are a typical branch of soft smart materials with a large periodic deformation of shrinking and swelling driven by the Belousov-Zhabotinsky chemical reaction (BZ reaction). BZ gels could be widely applied in the fields of actuators, sensors, drug release and bionic system. Based on the Oregonator model of the BZ reaction and the mechanical equilibrium of the gel deformation, a simplified dynamic model, only consisting of a second order differential equation, is given to reformulate the complicated process of the oscillatory deformation. It is demonstrated that the phase space trajectory of BZ gels presents a limit-cycle oscillation (i.e., steady-state periodic oscillation). Subsequently, the periodic solution of oscillation is obtained by adopting an improved shooting method and the influence of some adjustable system parameters on the mechanical characters of the oscillatory deformation (i.e., pattern, period, amplitude) is systematically investigated, where the system parameters are dependent on the concentration of reactants, catalyst efficiency and hydrophobicity of polymers. The conclusion demonstrates that the system maintains a limit-cycle oscillation in the case of certain selected values of the system parameters and the mechanical characters of the system appear predictable changes while the parameters are changed. This study theoretically supports the controllability of self-oscillating gels and their potential applications.

Key words smart gels, BZ reaction, nonlinear oscillation, controllability analysis

Received 13 March 2013, revised 17 April 2013.

1) The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (11072185, 11372243), National 111 Project of China (B06024), New Century Talents Program and "Zhi Gu" Innovation program of Southern China.

2) Lu Tianjian, professor, research interests: solid mechanics, mechanics of soft materials, etc. E-mail: tjlu@mail.xjtu.edu.cn

3) Xu Feng, professor, research interests: biomechanics, tissue engineering, etc. E-mail: fengxu@mail.xjtu.edu.cn