

# 智能凝胶

Yoshihito Osada

(日本北海道大学)

Simon B. Ross-Murphy

(英国国王学院)

**[摘要]** 长链分子的软聚体随着外界刺激可以收缩或膨胀,由此形成一种新型机械的基础。

工业产品一般由金属、陶瓷或塑料制成。这些物质本身就是坚韧的、硬的、无水分的并易于加工。大部分工程人员避免使用“湿的”物质(如液体和凝胶)。液体根本就不能保持原形,凝胶保持能力弱,在较小的载荷下就会变形。其实,凝胶化学性能不稳定,脱水时其性能将受到损害。目前,它们只用于一些特殊的用途,如食品,吸水剂以及软接触眼镜。

然而,越来越多的科学工作者从大自然中得到启发,开始认识到这种材料的远大前景。生物体系主要由软的、含水的物质组成。事实上,许多生物根本就没有刚性物架。例如海参,本质上是一种包含原始器管、经水溶胀的胶体。但是它可以进食、繁殖,甚至保护自身不受敌人攻击。当触摸海参软而可变形的身体时,它反应非常敏捷,使身体变硬。如果进一步乱摆弄它,它会将体墙的一部分变成一种粘性的液体物质以阻止被牢牢抓住。

为了建立这样一种生物拟态系统,研究人员使用了一种叫做聚合物凝胶的物质。在研究院和工业实验室里,制成了可以改变尺寸和形状的凝胶,同时将化学能直接转变为机械功。这种物质可用于那些常规装置所需能量不足或难以获得的地方,如水下、空间或人体内。

迄今为止,所制造出的以凝胶为基础的机械显然只是我们在海参中所看到的那种敏感的自动调节系统的一个影子,和高级生物体中肌肉、腱及其他器官所表现出的错综复杂的舞蹈表演似的行为相比,那真是差远了。但我们相信,在不太远的将来,我们会发现一种办法来制造出能够以一种智能的方式对环境做出反应的“软”机械。而且,有关研究人员已经发明了立即用于化学、机械工程学和医学的凝胶。

正如化学家 Dorothy Jordan Lloyd 在近 70 年以前所指出的那样,凝胶易于辨认但不易于下定义。通常,可以这样说:它们由液体和长的聚合物分子网两部分组成,液体充填于后者的空隙之中并使凝胶具有固性。

为了弄明白凝胶的形成,我们来看一看一种含有典型合成聚合物如聚苯乙烯的溶液。每一个分子由大约 1 万个苯乙烯单体连接体组成,其分子量大约为 100 万。如果将其展开,长度约为 3 微米。然而分子实际所占的空间比这个长度所表示的要小得多,因为分子链是软而易弯曲的。根据统计学原理,分子链蜷曲和聚集的状态比它完全展开的状态多得多。因此,分子头尾之间的平均长度约是展开长度的十分之一。

在稀溶液中,每一个聚合物线团彼此之间通常是互不相关的,但当聚合物浓度增大时,这些线团开始重叠。由于聚合分子间的摩擦力阻止其快速流动,溶液开始变得浓而粘。随着浓度继续升高,线团彼此之间缠结,就象面条缠结在一起那样。这种体系是粘弹性的,同时具有粘性溶液和弹性固体的性能。譬如,如果有人要抓住这些缠结体中的一条,慢慢地往外拉,它就会从其他缠结分子链群中流出来。反之,如果抓住单独的一条猛地一拉,这整个缠结分子链群就会

作为一个整体来作出反应。

在这里“慢”和“快”的确定取决于所谓的溶解分子链的驰豫的时间。这个时间,实际上是衡量分子被展开以后(重新)回到线团状态所需时间的尺度,它主要取决于上述的分子质量。每一个分子都有一个驰豫时间区间,真实溶液包含有不同长度的分子,因此他们具有一个驰豫时间的分布。随着推、拉速度的增加,这些溶液的性能渐渐地越来越象固体。聚合物链的长度和韧性也影响其粘弹性能的开始。二者增加了单个链的有效体积,因此也增加了分子链互相干扰的可能性。

在某些情况下,溶液中的聚合物链并不仅仅是缠绕在一起,他们之间还形成永久的键从而生成大的、枝状的链。最后,至少有一个溶解的庞大分子完全覆盖了它所处的容器,就是从粘弹性溶液向凝胶的转变。这种凝胶化的样品不再象聚合物溶液那样具有流动性,而是具有固体的性能,如果用机械的方法扰动样品的一侧,这种扰动就会直接沿着分子链传导到它的另一侧。

在一些凝胶中,使分子网结合在一起的键是典型的共价键,其中两个原子共有一对电子,但在其它的凝胶中,则很复杂。这些交联包括吸引相邻原子的范德华力,把分子疏水部分聚集在一起的疏水相互作用,和由一个氢原子连接两个分子的氢键。

有时,这些联接不象共价键那样是定位的,而是形成扩展的“连接区”。在复杂的层次上,生物聚合物是靠大尺度的分子结构之间的相互作用结合在一起的。例如,胶质甜点,即那种色彩鲜艳的骨胶制的甜方块,从蛋白质的互相盘结的三重螺旋中获得了摇动不稳的机械强度。

聚合物链缠结网是凝胶本质的一个方面,原则上同样重要的另一方面,且在体积上占绝对优势的,是那种能够充满网状结构并使其体积膨胀的溶剂。任一特定凝胶中所含有的溶剂的数量取决于聚合物网的弹力和网中原子与那些溶剂原子的亲和力之间的复杂相互作用。

如果一个聚合物分子放入溶剂中,分子或者伸开,或者集聚到一起。如果聚合物的链段和溶剂原子之间是相互吸引的,则平均线团尺寸趋于增大以使得聚合物链段和溶剂分子间的相互作用达到最大。聚合物溶胀了,这种溶剂是热力学良溶剂。相反,在不良溶剂中聚合物链段趋于避开溶剂分子,则聚合物表现出收缩。

如果把凝胶置于良溶剂中,它的体积将增大,直到聚合物网伸展到足以使用此产生的弹性力阻止溶剂分子的流入。弹性力取决于交联度(它限制聚合物链的最大伸展量),因此,高交联凝胶比低交联凝胶溶胀得少。

如果构成凝胶的聚合物含有带电基团(易于接收或放出电子的分子)分布在其主链上,则产生更多的效应。第一个就是所谓的聚电解质作用。在纯水中,含有带电基团的聚合物将趋于增大其尺寸,以使他们之间的排斥力达到最小。如果一种简单的电解质如食盐溶于水,带有和聚合物所带电荷极性相反的电荷的离子则可以中和聚合物的电荷。因此,当离子强度增加时,聚合物回到成团形状,聚电解质凝胶在纯水或低离子强度电解质溶液中将大大地溶胀。在高电解质浓度下,它则缩小。这种作用可以通过调整离子种类的“配比”使这种屏蔽达到最大来得以加强。

大多数凝胶相当严格地按照充满凝胶的溶剂的热力学性质按比例膨胀或收缩。而有一些凝胶在溶剂性质较小的变化下却能发生尺寸的突变。例如,如果部分带电荷的聚丙烯酰胺凝胶浸入乙醇和水的混合液中,随着溶液中加入乙醇,它将略微收缩,直到达到一个临界点,此刻极小的乙醇量的加入可引起凝胶一下收缩到原来体积的百分之几。这种现象类似于“临界流体”

即接近发生液-气相变如高压二氧化碳的情况。在那种情况下,一个很小的温度或压力变化就可以使液体转变成气体或气体转变成液体(参阅“凝胶”,Toyoichi Tanaka 著《Scientific American》,1981年1月)。

聚丙烯酰胺凝胶的突然收缩依赖于聚合物网对溶剂分子的亲和力和把它结合在一起的弹性力之间的相互作用。这种相互作用象滚雪球似地不可思议地迅速增长。起先,凝胶慢慢地收缩,但是当它排出较多的溶剂后,其分子链之间可非常强烈地互相作用;这种相互作用导致排出更多的溶剂,使相互作用又进一步加强,直到网络缩成紧密聚集的状态。如果加入较多的水,从而减少乙醇浓度,则反过来按同样的反馈回路重复(一遍),恢复凝胶的原来尺寸。

基于凝胶的精确结构,这种情况可能会因一些因素而变得复杂化,在一些情况下,凝胶充当一种半透膜,溶剂离子和凝胶上带电部分间的相互作用控制着收缩和膨胀间的转变。此外,这种转变的锐度还取决于凝胶中聚合物链的刚性。柔性分子通常产生连续的转变,而那些刚性分子则象上面所讲的那样。

在过去的十年里,世界各地的研究人员开发出了新的凝胶,它们随着许多不同的刺激——温度、pH 值或电场等而膨胀或收缩,而这些因素又取决于凝胶和溶剂的化学成分。

聚(N-异丙基丙烯酰胺)凝胶在加热到临界温度以上时,可收缩到原来体积的30%。一种类似的由聚(甲基、乙烯基醚)水溶液交联形成的热敏凝胶,在摄氏37℃时能发生快速、可逆的膨胀和收缩。这种凝胶体的微丝的粗细从20℃的400微米收缩到40℃的200微米。

一个每厘米只有半伏特的电场将对浸入丙酮和水的溶液中的聚丙烯酰胺凝胶引起一个相似的收缩量。凝胶微粒收缩或膨胀的速度依赖于流过他们的电流大小和他们自身尺寸的平方。理论上,一个每毫米5伏特的电场可以使一批直径是1微米的凝胶微粒在1毫秒之内缩小到原来体积的4%。这么快速的响应使凝胶适于用作机器人或其他机械装置的“肌肉”,乃至人类用的假肢。

智能凝胶的第一个广泛的用途,可能不是用作肌肉的代替物,而是用作新一代高度精密的芥末硬膏和其他涂抹剂。在任意给定的时候按照所需的剂量将药物输送给需要用药的器官,这是很久以来,一直困扰医学界的一大难题。在最近几年里,药品制造商使用半透膜来以恒定的速度释放药物。以智能凝胶为基础制成的装置,可以改进这种体系:这种凝胶可以传感体内状况,并相应地改变输送速度以保持血液中的药物在一个恰当的水平。

旧金山加利福尼亚大学的 Ronald A. Siegel 和他的同事们开发出一种简单的基于凝胶的装置,用于保护酸敏药物免受胃内不利环境的损害。这种凝胶置于低 pH 值介质之中时将收缩,而在肠内偏碱性的环境下,则展开并变成可透性的,从而使被凝胶包着的药物在适当的条件下扩散出来。

研究人员还研制出一种随着场的变化而释放药物或生物分子的凝胶。当电流接通时,胰岛素从由弱交联聚电解质凝胶中渗出;而当电流断开时,这种流动立即停止。这种凝胶可以做为一种不带活动部件的可植入的胰岛素泵的基础。事实上,来自挪威特隆赫姆大学和洛杉矶退伍军人管理机构胰岛素移植中心的研究人员已经通过把胰岛素产生细胞装入一种藻朊酸盐凝胶中而简化了泵的机理。他们希望今年下半年开始人类临床试验。

那种在电的控制下伸展和收缩的凝胶还可用作通用“化学阀门。”把凝胶做成多孔的薄膜,并将其边缘固定在适当的位置。当凝胶收缩时,薄膜的孔必然增大,允许液体和溶解的分子流

过薄膜。当凝胶伸展开时,孔收缩,流动停止。通过把电流保持在中等水平,研究人员可以控制孔的准确尺寸,从而确定什么样的分子可以通过膜。可控制膜如今已用于分离含有不同尺寸大小的分子的溶剂混合体。

凝胶还可用于从稀的水溶液中回收大分子,这是对制造业有用的。明尼苏达大学的 Edward L. Cussler, Jr. 及其同事们发现,溶胀的凝胶可优先吸收水而排除溶于水中的其他物质。他们只要将凝胶浸入(容器),让它们吸饱液体,而留下我们所需的产品。然后,凝胶中大部分液体可被挤出,再返回到溶胀状态继续其分离过程。

尽管凝胶的膨胀和收缩迄今已证明是非常有用的,但 40 多年以来,研究者们却一直被利用凝胶产生原动力的想法深深吸引着。1950 年,以色列约和(Rehovot)的威兹曼(Weizmann)科学研究院的 Aharon Katchalsky 和巴塞尔大学的 Werner Kuhn 建立了第一个“化学机械”系统,通过改变凝胶酸性环境的 pH 值来控制伸展和收缩。(参看 A. Katchalsky 和 S. Lifson 著“肌肉用作机器”,《Scientific American》,1954 年 3 月)。

最近,Osada 和他的协作者开发出一种新的化学机械体系,我们称其为“凝胶活套”。我们于 1991 年 9 月在第二届聚合物凝胶讨论会上和日本 Tsukuba 自动电键竞赛会上展示了该活套的早期模型,同时 8 个其他的日本研究机构也展出了化学机械的活动装置。

该活套由一条胶体组成,在交变电场的作用下,活套象尺蠖似地沿着一根支撑杆移动。凝胶通过金属钩挂在支撑杆上,并浸入一种含有表面活性剂分子(实质上是一种非常复杂的肥皂水)的水溶液中。活套的上、下方有平行的电极来控制其运动。

当在电极间加上一个电压时,带正电的表面活性剂分子向负极移动。在移动路程中他们遇到了带负电的凝胶表面,并吸附在上面,从而使凝胶收缩。表面活性剂分子就先落到凝胶朝向正极的一侧;因此,凝胶主要在那一侧收缩而卷起来。当电场极性反过来时,表面活性剂分子被释放出来,凝胶重新伸直。支撑杆上部的锯齿确保了每次弯曲和伸直活套都向前移动。

尽管凝胶活套很简单,但它显示出了“软”化学机械系统的主要特征不同于刚性材料制成的机械装置。和普通的马达或泵相反,凝胶是温和而柔性的,他们的动作更多地使人想起肌肉而不是金属制机器。这种柔软的动作通常只能在生物系统中看到,如鸟的翼,可以连续不断地改变其形状来使其浮力最大。

由于凝胶是软的,他们可以处理易损伤的材料而不会损坏它们。更重要的是绝大多数凝胶对于其环境来说都能协调的。由金属或硅制成的机器以封闭式系统来工作的。它们不能适应于其工作条件的变化,除非一个独立传感器系统或操作人员来控制。正相反,凝胶从热力学上讲是“开放的”:他们和周围的溶剂交换化学物质,并在做功的过程中改变其分子状态。如果自由能以新的化学物质的形式加入溶剂中,化学机械系统无需进一步控制即可恢复其原来形态。我们相信最终有可能利用这些性能来制造出自动传感的、自动调节的机器,这种机器可以机智地对其周围情况的变化作出反应。尽管软机器可能永远不会取代硬机器,但“湿件”可能很快会紧跟在硬件和软件之后出现在设计师的词典中。

(李继红译自美国《Scientific American》,施良和审校)

## INTELLIGENT GELS