壳聚糖水凝胶折射率特性研究

张荣臻,王志斌*,李克武,陈友华

中北大学理学院,山西省光电信息与仪器工程技术研究中心,山西太原 030051

摘 要 水凝胶是一种具有三维网络结构的新型功能高分子材料。水凝胶因其可注射性、良好的组织相容 性、无毒副作用、在生物体内可降解性、环境敏感性广泛用于药物释控、吸附材料、仿生工程、光纤传感、组 织工程、智能穿戴等方面。水凝胶的传感主要是随着外界环境因素的改变,引起溶胀度的不同,导致水分子 填补凝胶内部孔洞的程度不同,呈现出水凝胶整体折射率变化的过程。为了研究不同的溶胀度对水凝胶折 射率的影响,以壳聚糖为原料,以过硫酸铵,N,N-亚甲基双丙烯酰胺分别作为引发剂和交联剂,与丙烯酸接 枝反应,在氮气的环境中以化学方式制备壳聚糖水凝胶。通过设计测量结构、搭建实验平台,检测了壳聚糖 水凝胶的溶胀特性并对凝胶的溶胀度进行了标定;以卤钨灯作为光源,通过光谱仪检测了壳聚糖水凝胶透 射光谱;运用光在介质面传播特性与光波的偏振性原理,对壳聚糖水凝胶透射光谱进行分析,研究了不同溶 胀度下壳聚糖水凝胶折射率的变化规律,发现了不同溶胀度下凝胶对不同波长光波的折射能力存在差异性; 通过对数据的处理,计算了波长为 400 nm 时,凝胶折射率随溶胀度变化的范围及灵敏度 Q₁。通过对实验数 据的拟合,得出了壳聚糖水凝胶折射率对溶胀度、波长的响应规律且拟合度较高,为壳聚糖水凝胶在光学传 感方面的应用提供了实验基础。通过实验,说明了壳聚糖水凝胶有着优秀的溶胀特性、较宽的折射率变化范 围及较高的灵敏度,在智能穿戴、仿真皮肤、光学传感等领域的应用有一定的优势。

关键词 壳聚糖;水凝胶;溶胀度;透射率;折射率 中图分类号:O433.1 文献标识码:A DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1846-06

引 言

水凝胶一词最早出现于 20 世纪 60 年代,由捷克的 Wicherle 和 Lim 研制出首例水凝胶,凝胶本身是一种较硬的 高聚物,但它吸收水分后就变得具有一定弹性,故称水凝 胶。水凝胶以水作为分散介质,是一种具有三维网络结构的 新型功能分子材料^[1]。凝胶内的亲水基与水分子结合,使水 分子以不同的结合状态存在于凝胶分子的交联网络中^[2-3], 疏水基由于疏水性对水分子产生排斥,因此发生膨胀,使凝 胶呈现吸水溶胀现象,实验中通常以凝胶吸水前后的质量比 来描述凝胶的溶胀特性^[4]。目前,水凝胶以其可注射性、良 好的组织相容性、无毒副作用、在生物体内可降解性广泛用 于药物释控、吸附材料、药剂学、组织工程等方面^[5]。此外, 环境敏感水凝胶能在外界物理或化学因素,如温度、pH、 光、电、磁等条件的刺激下,形状和体积产生可逆的变化^[6]; 由于温度和 pH 是人体重要的生理参数,故在仿生工程、光 纤传感等领域的应用引起了越来越多的关注^[7]。

2016年, Vivek Semwal 等^[8] 通过使用银/硅/水凝胶层 与 ADH/NAD 包封, 成功制备了新型光纤乙醇传感器; 罗彬 彬等^[9] 将光纤光栅结构与智能水凝胶结合, 成功制备出了极 大倾斜角度光纤光栅 pH 值传感器; 2017年, Hasnat Kabir 等^[10] 成功利用水凝胶制备了低成本传感器用于农业监测系 统; 2018年, 陈小娟等^[11] 以聚苯乙烯二维光子晶体为模板, 制备得到能够特异性识别磺胺二甲嘧啶的分子印迹二维光子 晶体水凝胶(MIPH)传感器。随着光纤传感技术的高速发展, 为了适应更复杂、多变的测量环境, 越来越多的学者利用水 凝胶的环境刺激响应特性, 将水凝胶与光纤传感结构相结合 研制出了新型的水凝胶光纤传感器, 但凝胶光谱研究方面的 报道仍然比较少。因此, 本次实验根据壳聚糖水凝胶制备原 理^[12], 以壳聚糖为原料, 与丙烯酸接枝, 恒温反应制成壳聚 糖水凝胶^[13], 并测量了凝胶的溶胀特性和不同溶胀度时凝

收稿日期: 2018-10-26, 修订日期: 2019-05-19

基金项目:国际科技合作项目(2013DFR10150),山西省自然科学基金青年基金项目(201601D021079),国家自然科学基金青年科学基金项目(61505179)资助

作者简介:张荣臻,1995年生,中北大学理学院硕士研究生 e-mail: 951814062@qq.com * 通讯联系人 e-mail: wangzhibin@nuc.edu.cn

胶的透射率,最后对凝胶在不同溶胀度下折射率的变化进行 了研究。由于制备工序简单,交联网络结构稳定,材料便 宜^[14],壳聚糖水凝胶在仿真皮肤、光学传感等方面有一定的 优势。

1 实验部分

1.1 材料与设备

实验试剂:壳聚糖(CS)、过硫酸铵(APS)、N,N-亚甲基 双丙烯酰胺(MBA)、丙烯酸(AA)、醋酸(AR);实验试剂纯 度均为分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司。

实验仪器: HR4000CG-UV-NIR 光谱仪:海洋光学公司;电子天平:诸暨市超泽衡器设备有限公司;恒温烘箱: 昆山台顺测试科技有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力 搅拌器:天津工兴实验室仪器有限公司。

1.2 原理

在水凝胶内部存在许多缺陷与孔洞,形成空气与水凝胶 介质面,凝胶吸水溶胀后水分子由于氢键的作用会稳定在分 子链周围,填补这些缺陷和孔洞,形成水与水凝胶介质面; 由于光在经过种不同介质的界面时,两种介质物理性质的差 异越大,穿过介质的透射光的光损失也越大^[15]。而水凝胶在 不同溶胀度下,水分子的填充率不同,空气一水凝胶介质界 面与水一水凝胶介质界面的相对数量发生变化,导致了透射 光损失程度的差异性,因此,光经过凝胶后的透射率光谱与 凝胶的溶胀度密切相关。

本次实验中,设计了水凝胶测量结构如图 1。通过夹具, 用两块玻璃片将水凝胶固定,保证每次测量的厚度恒定,左 侧用卤钨灯光源垂直照射结构,右侧用光探测器检测穿过结 构后的透射光,通过光谱仪分析,在计算机端输出透射光光 谱和透射率光谱,最后经过式(5)计算得出水凝胶不同溶胀 度下的折射率光谱,最后用软件对数据进行拟合,得出折射 率的变化规律。





图 1 中, n_k 是空气折射率, n_k 在实验中取值为 1; n_s 是 水凝胶的折射率, n_b 是玻璃折射率; n_b 实验中取值为 1.5。

根据光的偏振特性,在光源垂直入射的条件下,对菲涅 耳公式进行简化得出

$$t_s = t_p = \frac{2n_k}{n_k + n_b} \tag{1}$$

其中, t_s 是光波在s 分量上的透射系数, t_p 是光波在p 分量上的透射系数。

依据光在介质面上的传播特性,推导出空气一玻璃介质 界面和玻璃一水凝胶介质界面的透射率

$$T_1 = \frac{n_b}{n_k} t_s^2 = \frac{4n_k n_b}{(n_k + n_b)^2}$$
(2)

$$T_2 = \frac{4n_b n_s}{(n_b + n_s)^2}$$
(3)

其中, T₁ 是空气一玻璃介质界面的透射率, T₂ 为玻璃一水 凝胶界面透射率。

基于实验设计的测量结构,透射光被光探测器检测到时 已经经过了空气一玻璃、玻璃一凝胶、凝胶一玻璃、玻璃一 空气这四层介质界面,因此,计算机端输出的透射率 T 可表 示为

$$T = T_1^2 T_2^2$$
(4)

结合式(2),式(3)和式(4),推导得出计算机端输出的透 射率 T、空气一玻璃介质界面的透射率 T₁ 与水凝胶折射率 n,的关系函数

$$n_{s} = \left(2\sqrt{\frac{T_{1}(T_{1}-\sqrt{T})}{T}} + \frac{2T_{1}\sqrt{T}}{T} - 1\right)n_{b}$$
(5)

在空气折射率 n_k 和玻璃折射率 n_b 恒定的条件下,空 气一玻璃介质界面的透射率 T₁ 也保持恒定,为 96%,所以 式(5)可简化为计算机端输出的透射率 T 与水凝胶折射率 n_s 的关系

$$n_s = 0.96 \sqrt{\frac{5.76 - 6\sqrt{T}}{T}} + \frac{2.88\sqrt{T}}{T} - 1.5$$
 (6)

根据水凝胶的吸水溶胀特性,实验中以溶胀度 A 来表征 凝胶的溶胀性能,并对水凝胶的溶胀度 A 进行了标定

$$A = \frac{(M_h - M_g)}{M_g} \tag{7}$$

其中, Mg 是干燥的凝胶质量, Mh 是溶胀后的凝胶质量。

在实验过程中,分析了壳聚糖水凝胶折射率随溶胀度、 光波波长的变化而改变的灵敏度,折射率随溶胀度变化的灵 敏度 Q₁和折射率随波长变化的灵敏度 Q₂的计算方式如式 (8)和式(9)

$$Q_1 = \frac{\Delta n_s}{\Delta A} \tag{8}$$

$$Q_2 = \frac{\Delta n_s}{\Delta \lambda} \tag{9}$$

1.3 实验步骤

1.3.1 壳聚糖水凝胶的制备

用天平称取 0.3 g 的壳聚糖倒入三颈瓶,加入 10 mL 1 Wt%的醋酸溶液,充分搅拌至完全溶解,再加入 7.2 g 的丙 烯酸,搅拌均匀之后加入引发剂 0.1 g 的过硫酸铵和交联剂 0.01 g 的 N,N-亚甲基双丙烯酰胺,再次搅拌均匀,通入氮 气 10 min,之后 55 ℃恒温 4 h,制得半透明的水凝胶,将制 备的水凝胶放在 1 Wt%的氢氧化钠溶液中浸泡 1 h,中和水 凝胶中的醋酸,防止溶胀时发生破裂、溶解。将水凝胶浸泡 在二次蒸馏水中,每 24 h 换一次水,一周后得到溶胀平衡的 水凝胶。最后将溶胀平衡的水凝胶放入无水乙醇中脱水,放 入烘箱干燥^[16]。

1.3.2 水凝胶对蒸馏水的溶胀度检测

称取一定质量的干燥后的水凝胶,记录质量为 *M_s*,将 干燥的水凝胶放入装满蒸馏水的烧杯中,在室温下使其自由 地吸水溶胀,吸水溶胀后的凝胶质量为 *M_b*,根据式(7)计算 出溶胀度 *A*,观察凝胶溶胀情况随时间的变化^[17]。

1.3.3 水凝胶光学透射率测量

搭建好测量用的实验装置如图 2。



Fig. 2 Schematic of the experimental setup 1: Light source; 2: Spectrum analyzer; 3: Optical receiver; 4: Sample table

固定好卤钨灯光源和光探测器,调整光源与探测器位置 与角度,调节光谱仪至适当的积分时间和平均次数,直到探 测器接收到的光强度到达稳定的较大值。将干燥的水凝胶放 入蒸馏水中在室温下自由溶胀,取出吸水溶胀后的凝胶,放 入设计的夹具中,压制成固定厚度。使光源光垂直入射水凝 胶与玻璃片的介质界面上,部分光发生反射,而部分携带有 凝胶光学信息的透射光被光探测器采集,进入光谱仪中进行 分析,最后在计算机端输出凝胶的透射光光谱和透射率光 谱。最后对光谱信息进行处理,推导出水凝胶在不同溶胀度 下的折射率,对折射率数据进行拟合,得出折射率与溶胀 度、波长之间的函数关系。

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的溶胀度检测

取 0.10 g 的干燥水凝胶放入蒸馏水中,在室温下使其自 由溶胀,接着取出吸水溶胀后的凝胶并记录质量,通过式 (7)得出溶胀度 A。

从图 3 中可以看出,刚开始吸水时,壳聚糖水凝胶的溶 胀度随着时间的增长而快速增加,之后溶胀的速率却明显随 时间的增长而减缓,在 16 h 附近溶胀度呈现最大值,为 168 g•g⁻¹,溶胀性良好。16 h 后随着时间的增加,溶胀度有微 弱下降,这种现象由水凝胶本身的性质和吸水溶胀特性决定 的。因为水凝胶作为新型功能高分子材料,本身是一种能够 溶胀、吸收大量的水份却不溶于水中的高分子交联聚合物, 内部通过共价键、氢键或范德华力等作用相互交联而形成了 立体的三维网状结构,这种网络结构上附着亲水基和疏水 基,因此,网络结构中可容纳本身重量的数倍至数百倍的 水。而且,绝大多数的水凝胶吸水溶胀与消溶胀过程是可逆 的,刚开始吸水时,由于本身结构中交联骨架对水的吸收, 凝胶会快速溶胀,一段时间后凝胶接近饱和,但仍有水份向 凝胶内扩散,此时凝胶溶胀速率开始减缓,溶胀度达到最大 值后,水凝胶的网状结构因过度溶胀对水会产生一定的压 力,此时,凝胶开始把多余的水份排除,直到凝胶内达到受 力平衡的状态。



Fig. 3 Swelling properties of hydrogels

2.2 水凝胶的透射率和折射率

2.2.1 透射光光谱

光源光波通过测量结构后,经光谱仪分析得到的透射光 光谱如图 4。





图 4 中,不同颜色的谱线分别代表溶胀度 A 为 165, 137,110,82 和 30 g • g⁻¹时检测得到的透射光强度曲线。可 以看出水凝胶的透射光强度随着溶胀度的增大而增大,但图 谱曲线与光源光谱大致相同,光强度在波长为 400~800 nm 内随着波长的增加先增大后减小,波峰出现在 654 nm 附近, 此时透射光光谱的变化主要取决于光源光谱。

2.2.2 透射率光谱

光源光波通过测量结构后,经光谱仪分析得到的透射率

光谱如图 5。

图 5 中,不同颜色的谱线分别代表溶胀度 A 为 165, 137,110,82 和 30 g·g⁻¹时样品结构的透射率曲线,图 5 中 看出溶胀度越高,透射率也越高。这是因为随着溶胀度的升 高,大量的水分填补了水凝胶内的孔洞和缺陷,水一凝胶介 质界面相对增多;与空气相比,水与水凝胶的性质差异性更 小,光在经过水一凝胶介质界面时所产生光能损失更小,因 此水凝胶的透射率随着溶胀程度的增大而升高。随着波长的 增加,透射率选有大后减小,增加的趋势随溶胀度的增大而 减弱,透射率减小的趋势随溶胀度的减小而减弱。



Fig. 5 Transmission spectrum of hydrogel samples

2.2.3 折射率光谱

通过式(6)的分析,得出了壳聚糖水凝胶的折射率变化 如图 6。





图 6 中,不同颜色的谱线分别代表溶胀度 A 为 165, 137,110,82 和 30 g · g⁻¹时壳聚糖水凝胶的折射率变化曲 线。图中显示随着溶胀率的降低,壳聚糖水凝胶的折射率逐 渐升高,随着波长的增加,折射率先减小后增加,减小的趋 势随溶胀度的减小而增强,增加的趋势随着溶胀度的减小而 减弱。壳聚糖水凝胶折射率光谱的变化与图 5 中的透射率光 谱变化情况相反,这是由于式(6)中水凝胶折射率 n,和透射 率 T 的函数关系所导致。

2.2.4 结果分析

在波长 400 nm、溶胀度 A 在 30~165 g • g⁻¹的条件下, 壳聚糖水凝胶的折射率与溶胀度的变化关系如图 7。



图 7 中,黑色曲线描述的是实验测量得到的壳聚糖水凝 胶折射率与溶胀度的变化关系,红色曲线是通过对数据拟合 得到的拟合曲线,拟合度为 98.40%;在波长 400 nm、溶胀 度在 30~165 g・g⁻¹的条件下,壳聚糖水凝胶的折射率变化 范围为 2.54~4.80,凝胶折射率与溶胀度呈良好的线性变 化,折射率随溶胀度变化的灵敏度 Q₁ 为 0.017,说明壳聚糖 水凝胶在仿真皮肤、光学传感等方面有一定的应用价值。

在溶胀度 A 为 110 g · g⁻¹、波长范围在 400~800 nm 之 间的条件下, 壳聚糖水凝胶的折射率与波长的变化如图 8。



图 8 中,黑色曲线描述的是实验测量得到的壳聚糖水凝 胶折射率与波长的变化关系,红色曲线是通过对数据拟合得 到的拟合曲线,拟合度为 93.56%;在溶胀度 A 为 110 g • g^{-1} ,波长范围在 400~800 nm 之间的条件下,凝胶折射率 与波长满足二次函数变化关系,折射率随波长变化的灵敏度 Q_2 为 0.001 3。

图 9 中可以看出,在溶胀度在 $30 \sim 165 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的条件

下,随着溶胀度的增加,折射率随波长变化的灵敏度逐渐减 小,说明溶胀度越大,壳聚糖水凝胶对不同波长折射能力的 差异性越小。



通过数据拟合,我们得到折射率对波长、溶胀度的响应 规律

References

- [1] Mariam Mir, Murtaza Najabat Ali, Umar Ansari, et al. Sensor Review, 2019, 39(2): 178.
- [2] Wang Yifei, Xie Tengsheng, Yang Ji, et al. Analytica Chimica Acta, 2019, 1070: 97.
- [3] Guo Hui, Cécile Mussault, Alba Marcellan. Macromolecular Rapid Communications, 2017, 38(17): 1700287.
- [4] DUAN Jiang-jiang, ZHANG Li-na(张俐娜). Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35(10): 1165.
- [5] Su Hao, Wang Yuzhu, Caleb F Anderson. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35(10): 1194.
- [6] Sakthivel M, Franklin D S, Sudarsan S, et al. Reactive and Functional Polymers, 2018, 122, 9.
- [7] ZHANG Jun, ZENG Jie, WANG Bo, et al(张 俊, 曾 捷, 王 博, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(3): 853.
- [8] Vivek Semwal, Anand M Shrivastav, Roli Verma, et al. Sensors & Actuators: B. Chemical, 2016, 230: 485.
- [9] LUO Bin-bin, ZOU Wen-gen, ZHAO Ming-fu, et al (罗彬彬, 邹文根, 赵明富, 等). Acta Optica Sinica (光学学报), 2017, 37(1): 0106009.
- [10] Hasnat Kabir M, Kumkum Ahmed, Hidemitsu Furukawa. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(5): B3107.
- [11] CHEN Xiao-juan, LIU Gen-qi, REN Chen-rui(陈小娟, 刘根起, 任宸锐). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2018, 39(2): 212.
- [12] Li Hui, Yang Peng, Parasmani Pageni, et al. Macromolecular Rapid Communications, 2017, 38(14): 1700109.
- [13] Miao Shiding, Chen Dechao, Madani Abbas. Advanced Optical Materials, 2015, 3(2): 187.
- [14] Rueben J Mendelsberg, Patrick M McBride, Jennifer T Duong. Advanced Optical Materials, 2015, 3(9): 1293.
- [15] Zhao Zhengbai, An Shuangshuang, Xie Haijiao. Chinese Journal of Polymer Science, 2015, 33(1): 173.
- [16] Lisa Racine, Isabelle Texier, Rachel Auzély-Velty. Polymer International, 2017, 66(7): 981.
- [17] Tulika Khanikar, Vinod Kumar Singh. Optical Materials, 2019, 88: 244.

 $n_{s} = p_{1} + p_{2}\lambda + p_{3}\lambda^{2}$ (10) 其中,系数 p₁, p₂ 和 p₃ 与溶胀度 A 有关, p₁ = 9.24 + 0.43A; p₂ = -0.01+4.59×10⁻⁵A; p₃ = 9.10×10⁻⁶-2.25 ×10⁻⁸A; g 拟合度较高,达到了 93.36%。

3 结 论

实验中检测了壳聚糖水凝胶的溶胀特性并对凝胶的溶胀 度进行了标定,研究了在不同溶胀程度下水凝胶的折射率的 变化规律。通过实验发现,壳聚糖水凝胶只需要 16 h 溶胀度 就能达到最大,为 168 g · g⁻¹,壳聚糖水凝胶溶胀性良好。 不同溶胀度下的壳聚糖水凝胶对于不同波长光波的折射能力 存在差异性,并且这种差异性随溶胀度的增大而减弱;壳聚 糖水凝胶的折射率与溶胀度呈线性变化,随着溶胀度的增 加,凝胶折射率也逐渐减小;在溶胀度为 30~165 g · g⁻¹的 范围内,凝胶折射率的变化范围较大,变化范围为 2.54~ 4.80,凝胶折射率对溶胀度变化的响应较为灵敏,其灵敏度 Q₁为 0.017,说明壳聚糖水凝胶因优秀的溶胀特性和高灵敏 度的折射率变化,非常适合应用于仿真皮肤、光学传感等领 域。实验中还拟合出了壳聚糖水凝胶的折射率对波长和溶胀 度的响应规律,拟合度较高,达到了 93.36%。

Study on Refractive Index Characteristics of Chitosan Hydrogel

ZHANG Rong-zhen, WANG Zhi-bin*, LI Ke-wu, CHEN You-hua

College of Science, North University of China, Shanxi Research Center for Optoelectronic Information and Instrumentation Technology, Taiyuan 030051, China

Abstract Hydrogel is a new functional polymer material with a three-dimensional network structure. Hydrogels are widely used in drug release control, adsorption materials, biomimetic engineering, fiber optic sensing, tissue engineering, smart wear and other aspects, due to its injectability, good histocompatibility, non-toxic side effects, biodegradability in vivo, and environmental sensitivity. The sensing of the hydrogel is mainly caused by the change of external environment factors, causing the difference of swelling degree, which causes the water molecules to fill the inner pores of the gel to different extents, showing the process of the change of the overall refractive index of the hydrogel. In order to study the effect of different swelling degree on refraction index of the hydrogel, in this paper, chitosan was used as raw material, ammonium persulfate, N and N-methylenediacrylamide were used as an initiator and crosslinking agent respectively, and grafted with acrylic acid, and chitosan hydrogel was prepared chemically in a nitrogen environment. By designing the measurement structure and building the experimental platform, the swelling properties of chitosan hydrogel were tested, and the swelling degree of the gel was calibrated; the transmission spectrum of chitosan hydrogel was detected by spectrograph with halogen lamp as the light source; using the principle of light propagation on the surface of the medium and the principle of the polarization of light waves, the transmission spectrum of chitosan hydrogel is analyzed; the variation of the refractive index of chitosan hydrogel under different swelling degrees was studied, and it was found that the refractive power of gels with different wavelengths was different under different swelling degrees; through data processing, the range of gel refractive index change with the swelling degree and the sensitivity Q_1 were calculated when the wavelength was 400 nm. By fitting the experimental data, the response law of refraction index of chitosan hydrogel to swelling degree and wavelength was obtained, and the fitting degree was higher, and it provides the experimental basis for the application of chitosan hydrogel in optical sensing. Through experiments, it is demonstrated that chitosan hydrogel has excellent swelling properties, wide range of refractive index variation and high sensitivity, it has certain advantages in intelligent wear, skin simulation, optical sensing and other fields.

Keywords Chitosan; Hydrogel; Swelling degree; Transmittance; Refractive index

(Received Oct. 26, 2018; accepted May 19, 2019)

* Corresponding author