

Gelatin/BaTiO₃ 核壳复合粒子的制备及电场响应性能研究

杨晓磊¹, 卢亚平¹, 高玫香², 谢遵园¹, 高玲香¹

(1. 陕西师范大学 化学化工学院, 应用表面与胶体化学教育部重点实验室, 西安 710119; 2. 榆林职业技术学院, 榆林 719000)

摘 要: 以平均粒径为 0.7~0.9 μm 的明胶(Gelatin)微球为基核, 通过定向沉积自组装法成功制备了以 Gelatin 为核、BaTiO₃ 为壳的 Gelatin/BaTiO₃ 核壳复合粒子。利用 TEM、XRD、FT-IR、TG 和光学接触角测量等技术对复合粒子的形貌、结构、组成及表面亲水性能进行了研究。结果表明, 复合粒子为球形微粒, 具有良好的表面亲水性和分散稳定性, BaTiO₃ 壳层约占粒子总质量的 18.8%, 具有立方相晶相结构。将粒子分散到水凝胶弹性体中, 测量在有/无电场作用下得到的弹性体的储能模量, 借以考察复合粒子在弹性体中的电场响应性能, 发现 Gelatin/BaTiO₃ 复合粒子的电场响应性能明显强于纯 BaTiO₃ 粒子。说明将 BaTiO₃ 包覆在聚合物上能显著提高 BaTiO₃ 粒子的电场响应性能。

关 键 词: 核壳复合粒子; Gelatin/BaTiO₃; 电场响应

中图分类号: TB333 文献标识码: A

Preparation and Electro Response of Gelatin/BaTiO₃ Core-shell Composite Particles

YANG Xiao-Lei¹, LU Ya-Ping¹, GAO Mei-Xiang², XIE Zun-Yuan¹, GAO Ling-Xiang¹

(1. Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry Ministry of Education, College of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China; 2. Yulin Vocational and Technical College, Yulin 719000, China)

Abstract: The Gelatin/BaTiO₃ core-shell composite particles were prepared by directional sedimentary self-assembly on the gelatin microspheres with an average particle size about 0.7-0.9 μm . Morphology, structure, composition, and surface hydrophile of the particle were characterized by TEM, XRD, FT-IR, TG, and optical contact angle measuring instrument. The results show that the composite particles are spherical with hydrophilic surface and good dispersion, of which cubic BaTiO₃ shell accounts for about 18.8% of the total weight. After BaTiO₃ and Gelatin/BaTiO₃ particles being dispersed into gelatin hydrous elastomers cured with/without an electric field, the difference of storage modulus of the elastomers suggests that Gelatin/BaTiO₃ composite particles have stronger electro response than pure BaTiO₃ particles. These data demonstrate that coating polymer with BaTiO₃ significantly can improve BaTiO₃ particles electro response.

Key words: core-shell composite particles; Gelatin/BaTiO₃; electro response

钛酸钡(BaTiO₃)是一种具有优良耐热性的新型强电体材料, 具有高介电常数、低介质损耗及铁电、压电和正温度系数效应等优异的电学性能^[1-3], 因而被视为较有发展前景的电流变材料。但是纯 BaTiO₃

密度大, 悬浮稳定性差, 易于沉降, 严重影响了其对外加电场作用的响应性能^[4-8]。

近年来, 有研究者将 BaTiO₃ 与高分子聚合物结合形成核壳复合材料, 增强其与基体的相容性、减

小颗粒密度、提高分散性, 以便提高 BaTiO₃ 粒子在电场中的响应性能^[9-12]。Jia 等^[9]通过自聚反应在 BaTiO₃ 表面包覆聚多巴胺形成核壳复合粒子, 改善了粒子的分散性; Jing 等^[10]采用原位聚合法在 BaTiO₃ 表面聚合生成聚苯胺(PAn), 制备出 BaTiO₃/PAn 核壳复合粒子; Li 等^[11-12]通过微乳液聚合制备了 BaTiO₃ 为核的 BaTiO₃/Polymer 无机/有机核壳复合粒子。此类方法虽然明显改善了 BaTiO₃ 粒子的电响应性能, 但同时也由于聚合物的包覆而减弱了其对电场作用的响应能力。然而, 若将核-壳成分互换, 有可能既保留原有核-壳结构的优势, 又可能克服对电场响应能力弱的问题, 值得进一步探索。

本研究采用自组装沉积法将 BaTiO₃ 纳米粉体包覆在明胶(Gelatin)微球表面, 获得以天然高分子聚合物为核, BaTiO₃ 为壳的复合粒子, 并研究了复合粒子在水凝胶弹性体中的电响应性能, 以期在改善 BaTiO₃ 粒子分散性的同时能够最大程度上使其保持高的电场响应能力, 借以进一步拓宽 BaTiO₃ 在电流变材料中的应用。

1 实验方法

1.1 实验原料

50%戊二醛(天津福晨试剂厂), 明胶(国药集团化学试剂有限公司), 液体石蜡(广东光华有限公司); 钛酸丁酯(TBOT)(天津科密欧试剂公司), 八水合氢氧化钡(Ba(OH)₂·8H₂O)(天津市福晨试剂厂); 无水乙醇(国药); 丙酮(国药); 司班 80(Span80)(天津福晨试剂厂), 吐温 20(Tween20)(天津福晨试剂厂); 药品均为分析纯级。二次去离子水。

1.2 微乳液聚合法制备 Gelatin 微球

参照文献[13-14], 70℃水浴条件下, 将 0.348 g 明胶溶于 4 mL 10%醋酸, 再加入 0.1 mL Tween20, 搅拌混合, 即得水相溶液; 将 80 mL 液体石蜡和 3.2 mL Span-80 混合后预热到 70℃, 即为油相体系; 1200 r/min 搅速下将水相溶液逐滴加入油相体系中, 70℃下乳化 30 min, 在 0~5℃条件下冷却固化 30 min。然后降低搅速至 1000 r/min 继续搅拌 30 min, 再加入 1.4 mL 25wt%的戊二醛胶联固化 4 h 后逐滴加入 28 mL 丙酮脱水固形。产物经过滤洗涤, 室温干燥, 得到明胶微球。

1.3 BaTiO₃ 纳米粉体制备

参照文献[15-16], 将 1.5 mmol Ba(OH)₂·8H₂O 加入到 15 mL 的二次去离子水中搅拌至完全溶解, 得到浓度为 0.1 mol/L 的 Ba(OH)₂ 溶液; 移取

0.48 mL TBOT(1.4 mmol)分散于 15 mL 无水乙醇中, 室温下搅拌 30 min; 将 Ba(OH)₂ 溶液逐滴加入到 TBOT 的乙醇溶液中, 继续搅拌 1 h 使其充分混合; 将该混合溶液移入 100 mL 水热反应釜中在 100℃下反应 20 h。得到的产物冷却后分离抽滤, 水洗, 100℃下干燥备用。

1.4 Gelatin/BaTiO₃ 核壳复合粒子的制备

参照文献[17-19], 复合粒子的具体制备过程如下: 称取 0.300 g 的 Gelatin 微球颗粒于 15 mL 水中超声分散。然后, 配制 0.5wt%的 BaTiO₃ 颗粒分散液, 并将其逐滴加入到 Gelatin 微球的悬浮液中, 保持 BaTiO₃ 和 Gelatin 的质量比为 1:4, 室温下组装反应 8 h 后, 用 1 mol/L NaOH 调节体系 pH 值为 9, 加入 0.9 mL 25%戊二醛反应 40 min。产物经过滤洗涤, 室温干燥, 得到 Gelatin/BaTiO₃ 核壳复合粒子。

1.5 组成和结构表征

采用 JEM-2100 透射电子显微镜(TEM)观察复合粒子的形貌。用 D/Max-3c 全自动 X 射线衍射仪(XRD)表征样品物相和结构, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, Cu 靶($\lambda = 0.15406$ nm)。用 TENSOR 27 红外光谱仪对复合粒子进行红外光谱研究。用 OCA20 视频光学接触角测量仪测定样品的表面亲水性。用 TG-Q50 热重分析仪测试复合粒子中 BaTiO₃ 壳层的含量。

1.6 电场响应性能测试

采用 Q800DMA 动态粘弹谱仪间接测定样品在水凝胶弹性体中的电响应性能。具体步骤如下: 在 65℃, 将一定量的 BaTiO₃ 粒子或 Gelatin/BaTiO₃ 复合粒子均匀分散于明胶/甘油水溶液中, 快速加入戊二醛混合均匀, 及时转入两个有机玻璃盒(40 mm×20 mm×8 mm)中, 在无/有外加直流电场作用下胶凝 30 min, 再在室温下胶凝 20 min, 撤去电场后继续胶凝 12 h, 得到两种类型的含水弹性体, 分别简称为 A-型弹性体($E=0$ kV/mm)和 B-型弹性体($E=1.0$ kV/mm)。用动态粘弹谱仪在变频(0~10 Hz)恒温模式下, 测试弹性体的储能模量, 通过弹性体的模量变化, 分析粒子对外加电场作用的响应情况^[20-21]。

2 结果与讨论

2.1 粒子的形貌分析

图 1 是 Gelatin 微球、BaTiO₃ 粉体和 Gelatin/BaTiO₃ 核壳复合粒子的 TEM 照片。从图 1(a)可以看出: Gelatin 微球单分散性好, 表面光滑, 粒径均匀, 平均粒径为 0.7~0.9 μm 左右; 从图 1(b)中

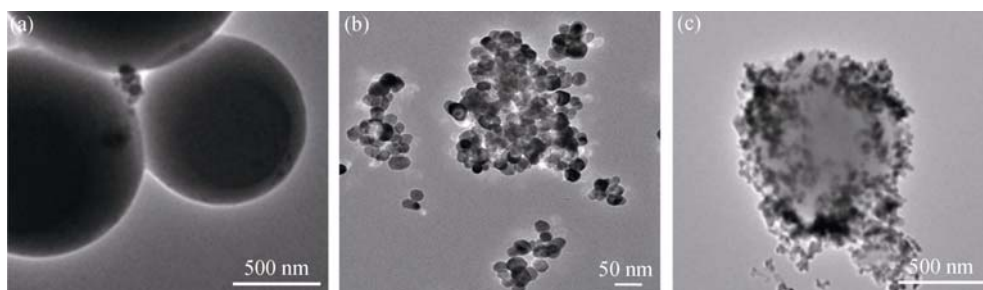


图 1 微球 Gelatin (a)、BaTiO₃ (b) 和 Gelatin/BaTiO₃ (c) 的 TEM 照片
Fig. 1 TEM images of microspheres Gelatin (a), BaTiO₃ (b) and Gelatin/BaTiO₃ (c)

可以看到 BaTiO₃ 粉体为类球形, 平均粒径约为 20 nm 左右; 从图 1(c) 中可以看到明显的核-壳结构, 说明 BaTiO₃ 较好地包覆在 Gelatin 微球表面。

用 OCA20 视频光学接触角测量仪考察 BaTiO₃ 粒子作为壳层材料包覆聚合物前后表面亲水性的变化。测量结果表明, 水滴与 BaTiO₃ 粒子表面的接触角是 $(21.7 \pm 0.1)^\circ$, 表明 BaTiO₃ 粒子表面为超亲水性; 水滴与 Gelatin/BaTiO₃ 复合粒子表面的接触角是 $(68.1 \pm 0.2)^\circ$, 说明 BaTiO₃ 包覆 Gelatin 微球后, 其表面亲水性明显降低, 但依然具有良好的亲水性能。

2.2 粒子的结构及组成分析

图 2 是 BaTiO₃、Gelatin/BaTiO₃ 和 Gelatin 样品的 XRD 图谱。如图 2(a) 所示, BaTiO₃ 粒子图谱基线平稳, 没有杂质峰, 在高角度 $2\theta = 45 \sim 46^\circ$ (200) 处没有衍射峰分裂, 说明实验所制备的 BaTiO₃ 为立方相结构, 而且所有衍射峰都很尖锐, 表明立方相 BaTiO₃ 的晶相比较好^[22]。图 2(b) 中, 对应于 BaTiO₃, 复合粒子 Gelatin/BaTiO₃ 中相应的特征衍射峰的峰位和峰形没有明显的改变, 只是峰的强度有所减弱, 是由于粒子与非晶态 Gelatin (图 2(c)) 的结合所致, 由此表明在制备复合粒子过程中, BaTiO₃ 粒子晶相始终保持立方相结构。

Gelatin 和 Gelatin/BaTiO₃ 的红外光谱图如图 3

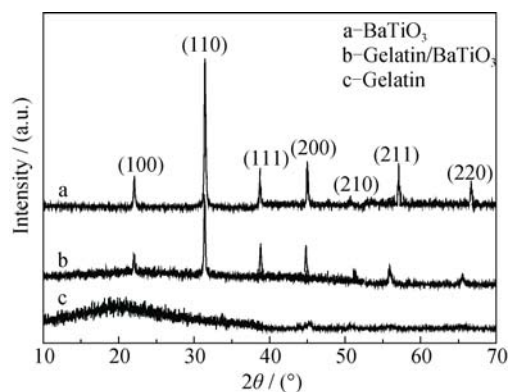


图 2 BaTiO₃/Gelatin/BaTiO₃ 和 Gelatin 颗粒的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of BaTiO₃, Gelatin/BaTiO₃ and Gelatin particles

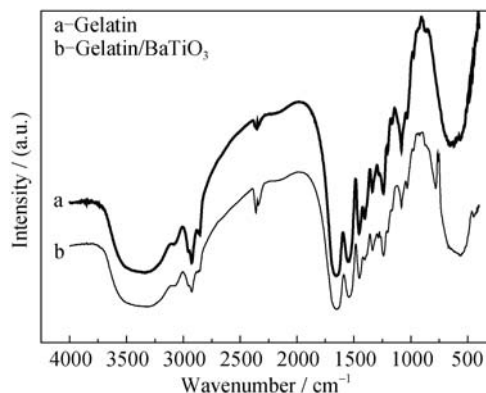
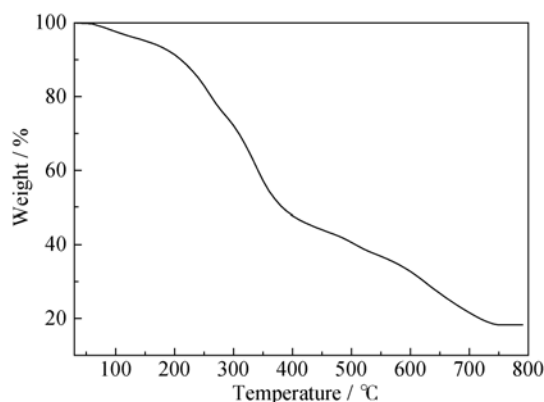


图 3 Gelatin 和 Gelatin/BaTiO₃ 粒子的红外光谱图
Fig. 3 FT-IR spectra of Gelatin and Gelatin/BaTiO₃ particles

所示。图 3(a) 为在 1663、1546 和 1236 cm⁻¹ 处出现了明胶酰胺带的特征吸收峰, 其中 1663 cm⁻¹ 为 C=O 的伸缩振动, 1546 cm⁻¹ 为 N-H 的弯曲振动, 1236 cm⁻¹ 处为 C-N 的伸缩振动^[23-25]。图 3(b) 中依然出现了明胶的特征吸收峰, 不过各吸收峰强度都减弱, 同样是因为明胶微球被包覆的缘故。此外, 图 3(b) 在 760 cm⁻¹ 处出现的新峰属于 Ti-O 键的特征吸收峰, 表明 BaTiO₃ 粒子的存在。对比两条曲线可以发现, 当加入 BaTiO₃ 后, C=O、N-H、C-N 的峰值稍有红移, 说明这些键的强度有所减弱, 可能是因为 BaTiO₃ 中 Ba²⁺ 与酰胺键中氧原子之间形成了弱的配合键所致, 影响了明胶原结构中酰胺键的强度, 从而导致相关吸收峰发生红移。综合以上信息可以得知: Gelatin 与 BaTiO₃ 通过配位作用形成复合粒子^[26-28]。

Gelatin/BaTiO₃ 复合粒子的热重(TG)曲线如图 4 所示, 加热温度范围为 25~800℃, 升温速率为 20.0℃/min。从 TG 曲线可以看出复合粒子从 25~230℃ 曲线略有下降, 失去的主要是物理吸附水及溶剂分子, 而复合粒子在 230~480℃ 失重很大, 主要是由于复合粒子中有机核物质, 即 Gelatin 的热分解引起的。480℃ 后失重比较缓慢, 到 750℃ TG 曲线逐渐趋于平稳, 说明热分解反应接近完全, 最

图 4 Gelatin/BaTiO₃ 复合粒子的 TG 曲线Fig. 4 TG curves of Gelatin/BaTiO₃ composite particles

后分解遗留下的是复合粒子中的 BaTiO₃, 约占粒子总重量的 18.8%。

2.3 粒子的分散稳定性分析

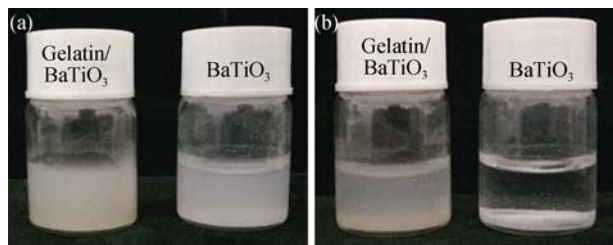
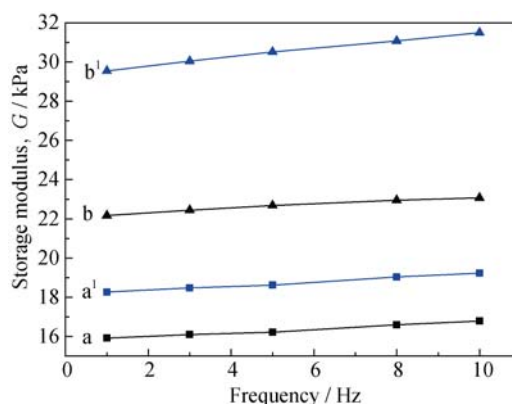
将一定量的 BaTiO₃、Gelatin/BaTiO₃ 超声分散于水中, 配置得到相同浓度的分散液, 静置一段时间, 观察粒子的沉降情况。结果如图 5 所示。

从图中可以看到, 超声后的粒子在静置的前 5 min 分散性都较好, 然而当静置 3 h 后, BaTiO₃ 已几乎完全沉降, 而 Gelatin/BaTiO₃ 则略有沉降, 相比之下, 分散性有非常明显的改善。因此, 将 BaTiO₃ 与聚合物组装形成 Polymer/BaTiO₃ 复合粒子可很好地改善 BaTiO₃ 粒子的分散性。

2.4 电场响应性能分析

图 6 为分别分散在含 1.0wt% 的 BaTiO₃、Gelatin/BaTiO₃ 复合粒子弹性体的储能模量在频率(0~10 Hz)范围内的变化。其中线 a、a'是分散有纯 BaTiO₃ 的 A、B-型弹性体的储能模量, 线 b、b'是分散有 Gelatin/BaTiO₃ 复合粒子的 A、B-型弹性体的储能模量。

从图中可以看出, 随着测试频率的增大, 弹性体的储能模量均略有升高, 但基本保持平稳。线 a'和 b'均处于对应线 a 和 b 的上方, 表明在相同频率下, B-弹性体的储能模量均大于相对应的 A-弹性体,

图 5 BaTiO₃ 和 Gelatin/BaTiO₃ 粒子在水中的分散情况Fig. 5 Photographs of BaTiO₃ and Gelatin/BaTiO₃ particles dispersed in water, which settled for 5 min (a) and 3 h (b)图 6 含 BaTiO₃ (a)、Gelatin/BaTiO₃ (b)复合粒子弹性体的储能模量与频率的关系图Fig. 6 The storage modulus/frequency curves of elastomers with a a': BaTiO₃; b b': Gelatin/BaTiO₃ composite particles a, b: A-elastomers; a', b': B-elastomers

由此说明 BaTiO₃ 和 Gelatin/BaTiO₃ 粒子对电场作用都有明显的响应。

在图 6 中, b、b'线之间的间距明显比线 a、a'之间的间距大,表明分散有 Gelatin/BaTiO₃ 粒子的弹性体在电场作用下储能模量增加较多。究其原因,可能在没有电场作用时(a, b 线),分散粒子在弹性体中无序均匀分布,粒子对弹性体只起填充作用。当有电场作用时,分散粒子被电场极化,其两端分别带部分正负电荷,成为诱导偶极子。偶极子间的静电作用,使粒子沿电场方向相互吸引,聚集成链,此时分散粒子对胶体既有填充作用也有因在电场方向成链的支撑作用,从而使弹性体储能模量增大^[29]。所以,由于 BaTiO₃ 和 Gelatin/BaTiO₃ 粒子对电场作用都有明显的响应,各自在弹性体中均有成链,可以看到 B-弹性体的储能模量均大于相对应的 A-弹性体。b、b'线之间的间距明显比线 a、a'之间的间距大,则表明 Gelatin/BaTiO₃ 粒子在电场作用下成链效应更强,对电场作用的响应大于 BaTiO₃ 粒子。分析认为主要是由于将 BaTiO₃ 包覆在 Gelatin 表面形成的复合粒子其粒子密度小于 BaTiO₃ 粒子,且具有亲水性,粒子在弹性体分散相中有很好的相容性和分散稳定性,从而使 Gelatin/BaTiO₃ 粒子在电场作用下有序聚集程度增强,弹性体在电场作用下模量增加较大。通过 TG 分析知道,在复合粒子 Gelatin/BaTiO₃ 中 BaTiO₃ 所占的比例仅约为 18.8%,然而其分散所得的弹性体在电场作用下储能模量增加值(约 7 kPa)却远大于纯 BaTiO₃ 分散所得的弹性体的储能模量增加值(约 2.2 kPa),说明通过制备 Polymer/BaTiO₃ 核壳复合粒子,能够极大地改善 BaTiO₃ 粒子电场响应性能。

3 结论

采用定向沉积自组装法成功地将立方相 BaTiO₃ 粒子包覆在 Gelatin 微球表面, 获得表面仍保持较强的亲水性、BaTiO₃ 含量约为 18.8% 的 Gelatin/BaTiO₃ 核壳复合粒子。动态粘弹谱仪测试结果表明: Gelatin/BaTiO₃ 复合粒子在水凝胶弹性体中的电场响应性能显著优于纯 BaTiO₃ 粒子, 说明制备 Polymer/BaTiO₃ 核壳复合粒子是一种良好的提高 BaTiO₃ 粒子电场响应性能的新方法和新途径。本研究结果为核壳复合材料在提高电流变材料性能方面提供了新的研究思路。

参考文献:

- [1] ZHU X N, RAHMAN M S, WU Y J, *et al.* Enhanced ferroelectricity, piezoelectricity and ferromagnetism in (Ba_{0.75}Ca_{0.25})TiO₃ modified BiFeO₃ multiferroic ceramics. *J. Alloys Compd.*, 2016, **658**: 973–980.
- [2] ZHANG S Y, JIANG F S, GANG Q, *et al.* Synthesis of single-crystalline perovskite barium titanate nanorods by a combined route based on Sol-Gel and surfactant-templated methods. *Mater. Lett.*, 2008, **62**: 2225–2228.
- [3] SHARMA P, KUMAR P, KUNDU R S, *et al.* Structural and dielectric properties of substituted barium titanate ceramics for capacitor applications. *Ceram. Int.*, 2015, **41**: 13425–13432.
- [4] PREIS W, HOFER J, SITTE W. Characterization of electrical properties of n-conducting barium titanate as a function of dc-bias and ac-voltage amplitude by application of impedance spectroscopy. *J. Solid. State. Electrochem.*, 2015, **19**: 2439–2444.
- [5] JIANG W Q, JIANG C X, GONG X L, *et al.* Structure and electrorheological properties of nanoporous BaTiO₃ crystalline powders prepared by Sol-Gel method. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, 2009, **52**: 8–14.
- [6] MISONO Y, YAMAGUCHI T, NEGITA K. Electrorheological effects in carbon, barium titanate, and nickel coated with barium titanate suspensions. *J. Mol. Liq.*, 2001, **90**: 333–341.
- [7] WANG B X, YIN Y C, LIU C J, *et al.* Synthesis of flower-like BaTiO₃/Fe₃O₄ hierarchically structured particles and their electrorheological and magnetic properties. *Dalton. Trans.*, 2013, **42**: 10042–10055.
- [8] MITSUMATA T, SUGITANI K, KOYAMA K. Electrorheological response of swollen silicone gels containing barium titanate. *Polymer*, 2004, **45**: 3811–3817.
- [9] JIA N, XING Q, XIA G M, *et al.* Enhanced β -crystalline phase in poly(vinylidene fluoride) films by polydopamine-coated BaTiO₃ nanoparticles. *Mater. Lett.*, 2015, **139**: 212–215.
- [10] JING H X, LI Q L, YE Y, *et al.* Preparation and microwave adsorption properties of core-shell structured barium titanate/polyaniline composite. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2013, **332**: 10–14.
- [11] GAO L X, LI L, QI X R, *et al.* Enhancement on electric responses of BaTiO₃ particles with polymer-coating. *Polym. Composites*, 2013, **34**(6): 897–903.
- [12] LI L, HAI J L, XIE C, *et al.* Preparation and electro response of BaTiO₃/gelatin core-shell composite particles. *Functional Materials*, 2013, **11**(44): 1570–1574.
- [13] PHADKE K V, MANJESHWAR L S, AMINABHAVI T M. Microspheres of gelatin and poly(ethylene glycol) coated with ethyl cellulose for controlled release of metronidazole. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**: 6575–6584.
- [14] PENG Z Y, SHEN Y Q, LI Z P. Control of size and morphology of gelatin microspheres. *J. Macromol. Sci. B*, 2012, **51**: 12–21.
- [15] CAI W, RAO T K, WANG A W, *et al.* A simple and controllable hydrothermal route for the synthesis of monodispersed cube-like barium titanate nanocrystals. *Ceram. Int.*, 2015, **41**: 4514–4522.
- [16] SHI E W, XIA C T, ZHONG W Z, *et al.* Properties of hydrothermal BaTiO₃ micro-crystal. *Journal of Inorganic Materials*, 1995, **10**(4): 385–390.
- [17] WANG H N, BONGIO M, FARBOD K, *et al.* Development of injectable organic/inorganic colloidal composite gels made of self-assembling gelatin nanospheres and calcium phosphate nanocrystals. *Acta. Bio. Materialia*, 2014, **10**: 508–519.
- [18] SIVAKUMAR M, RAO K P. Preparation, characterization and *in vitro* release of gentamicin from coralline hydroxyapatite-gelatin composite microspheres. *Biomaterials*, 2002, **23**: 3175–3181.
- [19] TENG S H, WANG P. One-pot synthesis of HA-coated gelatin microspheres by an emulsion method. *Mater. Lett.*, 2011, **65**: 1348–1350.
- [20] GAO L X, ZHAO X P. Electrorheological behaviors of barium titanate/gelatin composite hydrogel elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **94**: 2517–2521.
- [21] TSENG W J, LIN C L. Effect of dispersants on rheological behavior of BaTiO₃ powders in ethanol-isopropanol mixtures. *Mater. Chem. Phys.*, 2003, **80**: 232–238.
- [22] ADIREDDY S, LIN C K, CAO B B, *et al.* Solution-based growth of monodisperse cube-like BaTiO₃ colloidal nanocrystals. *Chem. Mater.*, 2010, **22**: 1946–1948.
- [23] SZABÓ T, MIHÁLY J, SAJÓ I, *et al.* One-pot synthesis of gelatin-based, slow-release polymer microparticles containing silver nanoparticles and their application in anti-fouling paint. *Prog. Org. Coat.*, 2014, **77**: 1226–1232.
- [24] ZHOU Z H, ZHOU J N, LIU L H, *et al.* Fabrication and characterization of gelatin/chitosan microspheres for drug release. *J. Macromol. Sci. B*, 2012, **51**: 777–785.
- [25] HOQUE M S, BENJAKUL S, PRODPRAN T. Effects of partial hydrolysis and plasticizer content on the properties of film from cuttlefish (*Sepia pharaonis*) skin gelatin. *Food Hydrocolloids*, 2011, **25**: 82–90.
- [26] GASHTI M P, BURGNER M, STIR M, *et al.* Barium hydrogen phosphate/ gelatin composites versus gelatin-free barium hydrogen phosphate: Synthesis and characterization of properties. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2014, **431**: 149–156.
- [27] WANG B Y, XIAO X G, TANG S H, *et al.* The thermodynamics of gelatin/Fe₂S₃ bionanocomposites formation and gelatin conformational change. *Imaging Science and Photochemistry*, 2014, **32**(6): 505–513.
- [28] TANG S H, HUANG Z Y, HUANG J B. Synthesis and spectral properties of broom-like CdS nanoparticles in gelatin solution. *Acta. Chimica. Sinica.*, 2007, **65**(15): 1432–1436.
- [29] KRAUSE S, BOHON K. Electromechanical response of electrorheological fluids and poly(dimethylsiloxane) networks. *Macromolecules*, 2001, **34**: 7179–7189.