

疏水缔合水凝胶性能及链缠结

梁 霏^{1,2,3}, 董必钦¹, 李志英², 刘凤岐^{*2}, 邢 锋¹

(1. 深圳大学 土木工程学院, 广东 深圳 518060;

2. 吉林大学 化学学院, 吉林 长春 130012;

3. 中国科学院化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 为研究凝胶体系的分子链缠结, 通过胶束共聚合成不同单体含量组成的疏水缔合水凝胶(HA-gels). 通过拉伸实验及溶胀实验分别测试 HA-gels 的力学性能及溶胀性能. 通过力学及溶胀性能参数计算分子链缠结相关参数, 进而利用 MATLAB 软件通过迭代法计算缠结分子质量. 结果表明, HA-gels 的力学强度与模量均随单体含量增加而增加, 断裂伸长率相应下降. HA-gels 的溶胀率随单体含量增加而降低, 所有的 HA-gels 均呈现溶胀过冲现象. 将 HA-gels 干燥后, 干凝胶的溶胀率随单体含量增加而下降并出现溶胀过冲现象. HA-gels 在水中的质量损失随单体含量增加而降低. 适用于任意单体含量的 HA-gels 及干凝胶的缠结分子质量为 $M_{em} = 15\ 606\phi_2^{-0.853}$.

关键词: 水凝胶; 疏水缔合; 力学强度; 溶胀过冲; 链缠结; 缠结分子质量

中图分类号: O631.3

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb201902005

0 引言

聚合物的分子链缠结对其力学性质, 尤其是橡胶弹性有较大影响^[1]. 对于线性的聚合物熔体, 其弹性模量与单位体积的缠结点数目成正比, 通过弹性模量可计算聚合物熔体的缠结分子质量^[2]. 对于含高密度交联网络的聚合物如水凝胶体系, 其平台模量不易测试, 缠结分子质量不易计算导致关于链缠结研究的相关报道较少.

Jiang 等^[3]合成了一种新型的物理交联凝胶——疏水缔合水凝胶(HA-gels). HA-gels 是网状结构的高分子聚合物, 以疏水修饰后的亲水链段作为网络骨架, 具有高力学强度, 在水中溶胀而不溶解, 自愈合能力及环境敏感性等优良性能^[4-5].

本文以亲水性的丙烯酰胺(AM)作为主单体, 辛基酚聚氧乙烯(7)醚丙烯酸酯(OP-7-AC)作为疏水单体, 在十二烷基硫酸钠(SDS)水溶液中通过胶束共聚法制备 HA-gels. 在搅拌过程中疏水单体 OP-7-AC 被增溶到 SDS 形成的胶束内形

成具有足够强度的疏水缔合交联点^[6], 使胶束中的 OP-7-AC 连接到两个或更多的聚丙烯酰胺(PAM)分子链上, 促进 PAM 分子链的物理交联, 形成宏观的三维聚合网络结构^[3].

相比于构成 HA-gels 骨架的主单体 AM, 疏水单体 OP-7-AC 微链段的长度很短, 因此在计算有效网链密度时疏水单体形成的疏水缔合交联点的质量可被忽略. 改变 SDS 及 OP-7-AC 的物质的量比可调节交联点数目, 有利于计算缠结分子质量. 因此 HA-gels 是一种较为理想的研究分子链缠结的体系.

本文通过改变 AM 的加入量并相应改变 SDS 及 OP-7-AC 的加入量制备一系列凝胶. 首先对凝胶的力学性能和溶胀性能进行研究. 根据实验求得的数据计算链缠结效应相关参数, 研究链缠结效应对交联密度的影响, 建立数学模型推导 HA-gels 的组分含量与缠结网链的关系, 进而得到适用于任意组分含量的 HA-gels 的缠结分子质量计算公式.

收稿日期: 2018-10-15; 修回日期: 2019-01-25.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21174053, U1301241).

作者简介: 梁 霏(1990-), 男, 博士, E-mail: liangzili443@iccas.ac.cn; 刘凤岐*(1958-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, E-mail: liufengqi@jlu.edu.cn; 邢 锋(1965-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, E-mail: xingf@szu.edu.cn.

1 实验部分

1.1 原材料

二氯甲烷(DCM)及乙醚购自天津富宇精细化工有限公司,蒸馏后使用. 辛基酚聚氧乙烯醚(OP-7)、十二烷基硫酸钠(SDS)及三乙胺(TEA)购自天津光复精细化工研究所,除 TEA 需进行蒸馏外,其他原料均直接使用. 丙烯酰氯(AC)购自上海凯赛化工有限公司,可直接使用. 丙烯酰胺(AM)与过硫酸钾(KPS)购自天津福晨化学试剂厂,分别用丙酮及蒸馏水重结晶.

1.2 OP-7-AC 的合成

将 51.5 g(0.1 mol)的 OP-7、12.12 g(0.12 mol)的 TEA 依次加入装有 200 mL DCM 的三口烧瓶中,0 °C 搅拌 30 min. 缓慢滴入 11.875 g(0.125 mol)AC 和 60 mL DCM 混合溶液,滴加完毕后,维持 0 °C 搅拌反应 4 h 后在室温下持续搅拌. 反应持续 15 h 后将混合溶液倒入漏斗中过滤移出 TEA 盐酸盐副产物. DCM 溶剂通过旋转蒸发移除后倒入 100 mL 乙醚,再次过滤除去残留的 TEA 盐酸盐,旋转蒸发除去溶剂及未参与反应的 AC. 产物为淡黄色黏稠状液体,产率约为 85.2%.

1.3 疏水缔合水凝胶(HA-gels)的合成

将不同质量的 SDS、AM 及 OP-7-AC 加入水中,搅拌使溶液不再浑浊后加入 KPS(0.01 g/mL). 溶液总量为 20 g. 将溶液倒入带刻度的反应试管中,通 N₂ 10 min 后将塑料管装入试管中并将其浸入液面下封闭. 50 °C 下反应 5 h 后取出塑料管内的样品进行测试. 改变单体配比合成 6 组凝胶样品,AM 的加入量为总质量的 10%~35%. OP-7-AC 加入量为 AM 物质的量的 1%,SDS 与 OP-7-AC 的物质的量比恒定为 3.94,该条件下合成的 HA-gels 具有最好的力学性能^[7]. KPS 加入量为 AM 与 OP-7-AC 总质量的 0.5%.

1.4 HA-gels 的力学性能

用负载为 1 kN 的岛津 AG-1 型万能实验机测试 HA-gels 的力学性能. 将 HA-gels 切成直径 6 mm、长 30 mm 的圆柱形样品,在顶部和底部间距为 20 mm 的两片夹具上固定. 顶部夹具的上升速率为 100 mm/min,测试温度为 25 °C.

1.5 HA-gels 的溶胀性能

将 HA-gels 切成直径 6 mm、高 4 mm 的圆盘

形样品并在室温下浸没于足量二次水中,每天更换二次水并称量样品的质量. HA-gels 的溶胀率计算公式为

$$R_s = \frac{m_s}{m_0 \omega_s} \quad (1)$$

式中: m_s 为凝胶溶胀后的质量, m_0 为凝胶未溶胀时的质量, ω_s 为固体反应物占总反应物的质量分数.

不同单体含量的 HA-gels 被切为直径 6 mm、高 4 mm 的圆盘形样品并浸入足量的二次水中. 每隔一段时间将样品从水中取出并在 50 °C 环境中真空干燥至样品质量不再降低. HA-gels 在水中的质量损失计算公式为

$$L_m = \left(1 - \frac{m_d}{m_0 \omega_s}\right) \times 100\% \quad (2)$$

其中 m_d 为 HA-gels 溶胀 t 时刻后干燥的干凝胶质量.

将 HA-gels 切成直径 6 mm、高 4 mm 的圆盘形样品. 将样品在 50 °C 烘箱中真空干燥 3 d 后放入足量二次水中. 测试方法与 HA-gels 的溶胀率的测试方法一致. 干凝胶的溶胀率 R_{sx} 的计算公式为

$$R_{sx} = \frac{m_{xs} - m_d}{m_d} \quad (3)$$

式中: m_{xs} 为干凝胶溶胀后的质量, m_d 为干凝胶的初始质量.

2 结果与讨论

2.1 HA-gels 的力学性能

应力-应变曲线是一种常用的分析材料力学性能的方法^[8]. 图 1(a)为通过单轴拉伸测试法得到的 HA-gels 的应力-应变曲线. 可以看出,HA-gels 的力学强度与单体含量呈正相关,而断裂伸长率与单体含量呈负相关. 凝胶网络的密度随网链交联点数目的增加而增加,反应单体加入量的增加提高了 HA-gels 内部的交联点. 网络密度的增加说明网链的平均长度减小,因此 HA-gels 内部网链主要以短链形式存在,提高了 HA-gels 的力学强度.

借助 Mooney 理论计算 HA-gels 的结构参数. Mooney-Rilvin 理论的单轴拉伸方程为^[9]

$$\sigma = 2(C_1 + C_2 \lambda^{-1})(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (4)$$

式中: C_1 、 C_2 为常数, C_1 为凝胶的模量,代表 HA-gels 的有效交联密度, C_2 为凝胶网络受约束的程

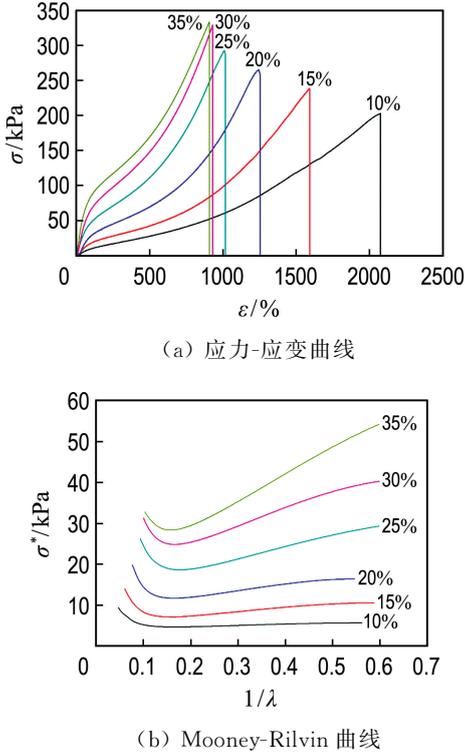


图 1 HA-gels 的应力-应变曲线及 Mooney-Rilvin 曲线

Fig. 1 The stress-strain curves and Mooney-Rilvin curves of HA-gels

度^[10]； σ 为 HA-gels 样条断裂时施加的外力与原始截面积的比； λ 为样条拉伸后的长度与样条初始长度的比值。定义对比应力 $\sigma^* = \sigma / (\lambda - \lambda^{-2})$ ，将 σ^* 代入式(4)中计算得到 Mooney-Rilvin 曲线：

$$\sigma^* = 2(C_1 + C_2\lambda^{-1}) \quad (5)$$

其中 $2C_1$ 为 Mooney-Rilvin 曲线的截距； $2C_2$ 为 Mooney-Rilvin 曲线的直线部分的斜率。图 1(b) 为 HA-gels 的 Mooney-Rilvin 曲线，力学性能参数如表 1 所示。可以看出，随反应单体含量的减少， C_1 及 C_2 均降低。交联点的数目与反应单体的含量呈正相关，因此，HA-gels 的有效交联密度即 C_1 随单体含量减少而降低。交联点的减少会使凝

表 1 HA-gels 的力学性能参数

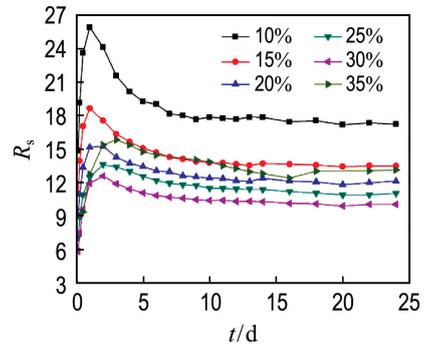
Tab. 1 The mechanical property parameters of HA-gels

编号	$\omega(\text{AM})/\%$	强度/kPa	伸长率/%	C_1/kPa	C_2/kPa
1	10	203.0	2 075	1.21	1.83
2	15	238.6	1 592	2.49	5.63
3	20	265.8	1 252	4.15	8.66
4	25	292.6	1 016	6.06	15.21
5	30	329.2	931	7.77	22.90
6	35	333.8	908	7.44	33.91

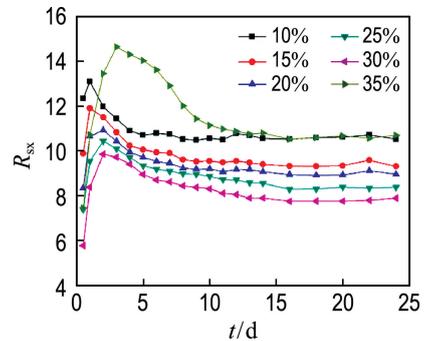
胶网链受约束的程度降低，因此 C_2 随反应单体含量的减少而降低。

2.2 HA-gels 的溶胀性能

凝胶的溶胀性能与网络结构有直接关系，水凝胶的三维聚合物网络结构使其具有优良的吸水 and 保水能力^[11]。图 2 为 HA-gels 及其干燥后的干凝胶的溶胀率随时间的变化。由图 2(a)可以看出，HA-gels 的溶胀率随反应单体含量(10%~30%)的增加而减小，当 AM 的加入量为 10% 时，溶胀率约为 18 g/g，当 AM 的加入量为 30% 时，溶胀率仅为 10 g/g。凝胶吸水的能力与单体加入量呈负相关，反应单体含量的增加提高了 HA-gels 的网链交联密度，使网络孔径减小，降低了 HA-gels 的溶胀率。所有的 HA-gels 在溶胀过程中均出现明显的溶胀过冲现象^[12-13]，即溶胀测试开始时，HA-gels 的溶胀率随时间快速增加至最大值，2 d 后逐渐下降。水分子进入 HA-gels 后，缔合强度较低的交联点被溶胀内力破坏，体系的交联密度降低；另外，HA-gels 中含有少量溶胶及小分子等非凝胶组分，水分子进入凝胶网络的同时非凝胶组分也会溶出到水中，因此 HA-gels 在



(a) HA-gels



(b) 干凝胶

图 2 HA-gels 及干凝胶的溶胀曲线

Fig. 2 The swelling curves of HA-gels and xerogels

2 d 内快速溶胀. 随时间增加, 弱缔合作用的胶束发生解缔合, 形成自由疏水基团并与其他胶束再缔合形成更稳定的缔合胶束; 另外, 少量未形成疏水微区的游离 SDS 溶出增加了表面张力, 使缔合较弱的分子链上的疏水链段发生再缔合, 因此凝胶网链的交联密度增加, 网链结构发生重排引起凝胶体积的收缩, 使 HA-gels 的溶胀率在 2 d 后下降. HA-gels 的溶胀率在测试 10~14 d 后不再随时间有明显的增加, 平衡溶胀率的增长速率随反应单体含量增加而降低.

干凝胶的溶胀实验结果如图 2(b) 所示. 可以看出, 对于 AM 质量分数为 15%~30% 的干凝胶, 其溶胀率随单体含量的增加而减小. 溶胀过冲现象仍存在于干凝胶样品的溶胀过程中, 干凝胶样品的平衡溶胀率低于 HA-gels 样品的平衡溶胀率, 这是由于 HA-gels 干燥失去水分后网链结构更加紧密, 导致干凝胶吸水能力下降.

HA-gels 在溶胀过程中的质量损失如图 3 所示. 可以看出, HA-gels 在溶胀过程中的质量损失随反应单体含量的增加而降低. 这是由于反应单体可提高网链的致密程度, 使凝胶网络更稳定. 根据 HA-gels 的质量损失计算凝胶分数 f . 当溶胀达到平衡时, HA-gels 的溶胀率不再有显著的变化, 此时 HA-gels 可被视为全部由有效网络组成, 计算得到的凝胶分数可被视为初始凝胶分数. 选择溶胀 12、16、20 d 时称量 HA-gels 干燥后的质量. 凝胶分数可由干燥后的凝胶质量的平均值除以 HA-gels 的理论固含量求得, 结果见表 2.

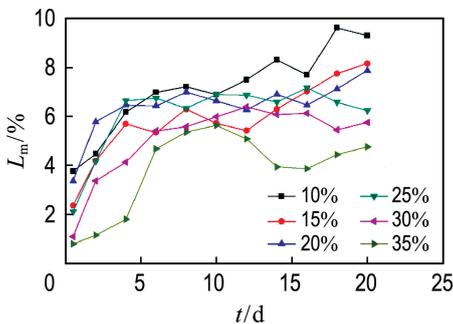


图 3 HA-gels 在水中的质量损失

Fig. 3 The mass loss of HA-gels in water

对于 AM 质量分数为 15%~30% 的 HA-gels, 其力学性能及溶胀曲线随单体含量的变化规律与 AM 质量分数为 30%~35% 的 HA-gels

的变化规律有较大的差别. 这是由于反应单体质量过多降低了水的加入量, 因此在 HA-gels 的合成过程中出现大量气泡, 影响实验结果. AM 加入量为 35% 的 HA-gels 并未应用于链缠结的计算中.

表 2 HA-gels 的凝胶分数

Tab. 2 The gel fractions of HA-gels

编号	$w(\text{AM})/\%$	$f/\%$			
		12 d	16 d	20 d	平均
1	10	93.11	92.30	90.70	92.04
2	15	93.70	92.98	91.83	92.84
3	20	93.54	93.10	92.87	93.17
4	25	93.13	93.41	93.42	93.32
5	30	93.61	93.92	94.41	93.98
6	35	94.49	96.13	95.55	95.39

2.3 HA-gels 的结构参数

研究凝胶的弹性时一般以体积分数 φ_2 作为参数:

$$\varphi_2 = V_d/V \quad (6)$$

式中: V_d 为 HA-gels 干燥后的体积, V 为 HA-gels 的原始体积. 凝胶干燥后其质量可视为凝胶网链的质量, 故式(6)又可写作

$$\varphi_2 = \frac{m_d/\rho_d}{m/\rho} = \frac{\rho}{\rho_d} \quad (7)$$

疏水单体 OP-7-AC 的质量在计算 HA-gels 的网链密度时可被忽略, 因此 ρ_d 可看作是纯 AM 的密度, 为 1.302 g/cm^3 . 聚丙烯酰胺 (PAM) 在原始 HA-gels 中的密度 ρ 可由下式求得:

$$\rho = \frac{m_{\text{AM}}f}{V} \quad (8)$$

式中: m_{AM} 为丙烯酰胺的加入量, f 为 HA-gels 的凝胶分数.

HA-gels 的有效网链密度, 即单位体积内网链的摩尔数 ν_e 可通过 C_1 计算得到^[14]:

$$C_1 = \frac{1}{2} \nu_e k N_A T \quad (9)$$

k 为 Boltzmann 常数, T 为热力学温度. 由 ν_e 计算交联点间的分子链平均质量 M_c ^[15]:

$$\nu_e = \frac{\rho}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M_n} \right) \quad (10)$$

M_n 为主分子链的分子质量, $2M_c/M_n$ 是对自由链端的校正, 由于其数量远小于交联链的数量, 可被认为接近于零^[15]. 上述参数结果列于表 3.

表3 HA-gels 的结构参数

Tab. 3 The structural parameters of HA-gels

$\tau\omega(\text{AM})/\%$	V/cm^3	$f/\%$	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	φ_2	$\nu_e/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	$M_c/(10^4 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
10	19.4	92.04	0.095	0.072 9	0.98	9.71
15	19.2	92.84	0.145	0.111 4	2.01	7.22
20	19.1	93.17	0.195	0.149 9	3.35	5.82
25	18.9	93.32	0.247	0.189 6	4.89	5.05
30	18.7	93.98	0.302	0.231 6	6.27	4.81

2.4 HA-gels 的链缠结效应及缠结分子质量

链缠结效应是影响凝胶网络交联密度的重要因素. 链缠结效应主要来自于分子链间的物理缠结. 在交联网络形成前, 线性分子链通常是缠绕在一起的, 当缔合交联点出现后, 缠结点会在网链之间形成, 因此, HA-gels 的 ν_e 应为永久物理缠结的网链数 ν_{en} 及疏水缔合交联的网链数 ν_{ha} 之和:

$$\nu_e = \nu_{\text{en}} + \nu_{\text{ha}} \quad (11)$$

HA-gels 交联点的个数与反应单体的加入量呈正相关. 如果物理缠结效应不存在, 则不同单体含量的 HA-gels 的 M_c 是一致的, 定义此时的分子链质量为 M_c^* . 由于物理缠结效应的存在, 实际的 M_c 小于 M_c^* , 单体含量增加提高了短链的比例, 因此 M_c 随单体含量增加而降低. 假定 AM 加入量为 10% 的 HA-gels 的 M_c 作为理想情况下的 M_c^* , 此时 ν_{en} 可视为零. 由式(10)、(11)可推导出 ν_{ha} 的计算公式:

$$\nu_{\text{ha}} = \rho/M_c^* \quad (12)$$

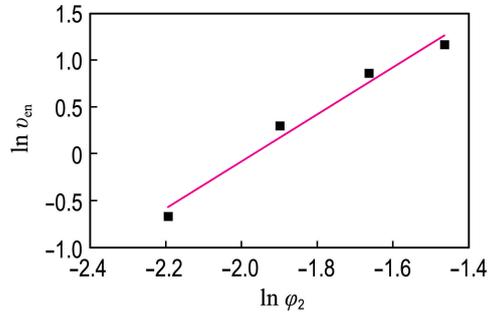
利用式(11)求出其他单体含量的 HA-gels 的 ν_{en} . 分别对 AM 质量分数为 15%~30% 的 HA-gels 样品的 ν_{en} 与 φ_2 取对数, 拟合得到一个线性方程:

$$\ln \nu_{\text{en}} = 2.503 \ln \varphi_2 + 4.927; R = 0.965 9 \quad (13)$$

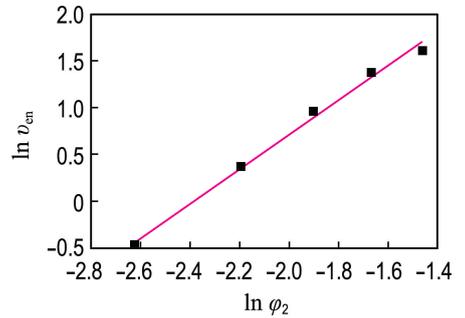
其中 R 为线性拟合度, R 越接近于 1 说明拟合程度越高, 拟合曲线如图 4(a) 所示.

实际上, 物理缠结效应是一定存在的, 因此 HA-gels 的实际 M_c 不等于该假定值. 采用迭代的计算方法反复推导得到拟合度更高的拟合曲线及更精确的 M_c . 将 AM 加入量为 10% 的 HA-gels 的 φ_2 代入到式(13)求得新的 ν_{en} , 对应的 M_c' 可由式(11)、(12)计算, 进而求出其他单体含量的 HA-gels 的 ν_{en} . 将 5 个 HA-gels 样品的 ν_{en} 的对数与对应的 φ_2 的对数进行线性拟合得到新的拟合方程:

$$\ln \nu_{\text{en}} = 2.581 \ln \varphi_2 + 5.3; R = 0.972 2 \quad (14)$$



(a) 首次拟合曲线



(b) 最佳拟合曲线

图4 ν_{en} 的对数与 φ_2 的对数的拟合曲线Fig. 4 The fitting curves of logarithm of ν_{en} with logarithm of φ_2

与式(13)相比, 式(14)的拟合程度更高. $M_c' = 12.16 \times 10^4 \text{g/mol}$, 与理想情况的 M_c^* 相差较大.

通过重复上述迭代过程得到线性拟合度最高的拟合曲线及最小的 M_c' 与 M_c 差值. 为方便计算, 使用 MATLAB 软件中的梯度下降法进行迭代. 最佳拟合方程为

$$\ln \nu_{\text{en}} = 1.853 \ln \varphi_2 + 4.424; R = 0.994 \quad (15)$$

此时, $M_c = 26.84 \times 10^4 \text{g/mol}$. 将得到的 M_c 和 AM 加入量为 10% 的 HA-gels 的体积分数 φ_2 代入式(15)后计算得到新的 M_c' 求差值, 结果约为 $0.15 \times 10^4 \text{g/mol}$, 在所有的拟合结果中最小. 最佳拟合曲线如图 4(b) 所示. 可以看出, 随单体含量的增加, HA-gels 的有效网链密度有明显的

上升趋势. 拟合曲线上包含所有单体含量的 HA-gels 的数据点, 线性拟合度为 0.994. 因此式 (15) 可被看作最佳拟合方程, 此时 ν_{en} 与 φ_2 的关系式为

$$\nu_{\text{en}} = 83.43\varphi_2^{1.853} \quad (16)$$

通过下面的公式, 可求得凝胶的缠结分子质量:

$$M_{\text{en}} = \rho/\nu_{\text{en}} \quad (17)$$

由于干凝胶的体积分数 $\varphi_2 = 1$, 通过式 (16) 可计算得到干凝胶的 $\nu'_{\text{en}} = 83.43 \text{ mol/m}^3$. 结合式 (7)、(17), 计算得到干凝胶的缠结分子质量 M'_{en} :

$$M'_{\text{en}} = \frac{\rho_d}{\nu'_{\text{en}}} = \frac{1.302 \times 10^6 \text{ g/m}^3}{83.43 \text{ mol/m}^3} = 15\,606 \text{ g/mol} \quad (18)$$

大部分聚合物熔体缠结分子质量的数量级为 10^4 g/mol ^[16], 与计算得到的 M'_{en} 一致, 说明上述推导是合理的. 结合前述式 (7)、(16)、(17), HA-gels 的缠结分子质量 M_{en} 的计算公式可写成:

$$M_{\text{en}} = \frac{\rho_d \varphi_2}{83.43\varphi_2^{1.853}} = M'_{\text{en}} \varphi_2^{-0.853} = 15\,606\varphi_2^{-0.853} \quad (19)$$

通过式 (19) 可求出任意单体含量的 HA-gels 的缠结分子质量.

3 结 论

(1) 随反应单体含量增加, HA-gels 的断裂伸长率呈指数下降趋势, 力学强度呈线性增加趋势. 借助 Mooney 理论计算发现 HA-gels 的模量随反应单体含量的增加而增加, 说明 HA-gels 的交联点数目及交联密度均随单体含量的增加呈现增加的趋势.

(2) 随反应单体含量增加, HA-gels 及干凝胶的溶胀率均下降. 平衡溶胀率的增长速率随单体含量的增加而降低. 所有的 HA-gels 及干凝胶在溶胀过程中均存在明显的溶胀过冲现象, 增加反应单体含量会使溶胀过冲现象减弱. 加入更多的反应单体可降低 HA-gels 在溶胀过程中的质量损失.

(3) HA-gels 的体积分数、有效网链密度及交联点间分子链的平均分子量可通过溶胀性能参数及力学性能参数计算得到, 进而求得物理缠结及疏水缔合交联的网链数. 利用 MATLAB 软件的梯度下降法迭代计算得到物理缠结网链数与凝

胶的体积分数的最佳拟合方程并推导出 HA-gels 的缠结分子质量的计算公式: $M_{\text{en}} = 15\,606\varphi_2^{-0.853}$. 计算得到的缠结分子质量与大部分聚合物熔体的缠结分子质量为同一数量级, 证明了计算方法的正确性及合理性.

参 考 文 献:

- [1] GRAESSLEY W W. Entangled linear, branched and network polymer systems-molecular theories [J]. **Advanced Polymer Science**, 1982, **47**: 67-117.
- [2] QIAN Zhiyuan, MCKENNA G B. Expanding the application of the van Gurp-Palmen plot: New insights into polymer melt rheology [J]. **Polymer**, 2018, **155**:208-217.
- [3] JIANG G Q, LIU C, LIU X L, *et al.* Construction and properties of hydrophobic association hydrogels with high mechanical strength and reforming capability [J]. **Macromolecular Materials and Engineering**, 2009, **294**(12):815-820.
- [4] YANG Meng, LIU Chang, LI Zhiying, *et al.* Temperature-responsive properties of poly (acrylic acid-co-acrylamide) hydrophobic association hydrogels with high mechanical strength [J]. **Macromolecules**, 2010, **43**(24):10645-10651.
- [5] LI Wenbo, AN Huiyong, TAN Ying, *et al.* Hydrophobically associated hydrogels based on acrylamide and anionic surface active monomer with high mechanical strength [J]. **Soft Matter**, 2012, **8**(18):5078-5086.
- [6] DUALEH A J, STEINER C A. Hydrophobic microphase formation in surfactant solutions containing an amphiphilic graft copolymer [J]. **Macromolecules**, 1990, **23**(1):251-255.
- [7] LIANG Zi, GAO Tingting, XU Jianan, *et al.* Mechanical properties and network structure of hydrophobic association hydrogels prepared from octylphenolpolyoxyethylene (7) acrylate and sodium dodecyl sulfate [J]. **Chemical Research in Chinese Universities**, 2015, **31**(4):633-639.
- [8] URUSHIHARA Y, NISHINO T. Surface properties of O-2-plasma-treated thermoplastic fluoroelastomers under mechanical stretching [J]. **Polymer**, 2009, **50**(14):3245-3249.
- [9] RAVI N, WAN K T, SWINDLE K, *et al.* Development of techniques to compare mechanical properties of reversible hydrogels with spherical,

- square columnar and ocular lens geometry [J]. *Polymer*, 2006, **47**(11):4203-4209.
- [10] LIU Chang, LIU Xiaoli, YU Jingfeng, *et al.* Network structure and mechanical properties of hydrophobic association hydrogels: surfactant effect I [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, **132**(1):41222-41229.
- [11] ZHU Congcong, BETTINGER C J. Photoreconfigurable physically cross-linked triblock copolymer hydrogels: photodisintegration kinetics and structure-property relationships [J]. *Macromolecules*, 2015, **48**(5):1563-1572.
- [12] DIEZ-PEÑA E, QUIJADA-GARRIDO I, BARRALES-RIENDA J M. Analysis of the swelling dynamics of cross-linked *p*(N-iPAAm-co-MAA) copolymers and their homopolymers under acidic medium. A kinetics interpretation of the overshooting effect [J]. *Macromolecules*, 2003, **36**(7):2475-2483.
- [13] JIANG Guoqing, LIU Chang, LIU Xiaoli, *et al.* Swelling behavior of hydrophobic association hydrogels with high mechanical strength [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2010, **47**(7):663-670.
- [14] JIANG Guoqing, LIU Chang, LIU Xiaoli, *et al.* Network structure and compositional effects on tensile mechanical properties of hydrophobic association hydrogels with high mechanical strength [J]. *Polymer*, 2010, **51**(6):1507-1515.
- [15] HARAGUCHI K, TAKEHISA T, FAN S. Effects of clay content on the properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(N-isopropylacrylamide) and clay [J]. *Macromolecules*, 2002, **35**(27):10162-10171.
- [16] FETTERS L J, LOHSE D J, RICHTER D, *et al.* Connection between polymer molecular weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties [J]. *Macromolecules*, 1994, **27**(17):4639-4647.
- [13] JIANG Guoqing, LIU Chang, LIU Xiaoli, *et al.*

Performance and chain entanglement of hydrophobic association hydrogels

LIANG Zi^{1,2,3}, DONG Biqin¹, LI Zhiying², LIU Fengqi^{*2}, XING Feng¹

(1. College of Civil Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;

2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

3. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: In order to study the molecular chain entanglement of hydrogel system, hydrophobic association hydrogels (HA-gels) with different contents of monomers are synthesized by micellar copolymerization. The mechanical performance and swelling performance of HA-gels are tested by tensile test and swelling test respectively. The molecular chain entanglement parameters are calculated by the mechanical and swelling property parameters, and then the entanglement molecular mass is calculated by an iterative method using the MATLAB software. The results show that the mechanical strength and modulus increase and the elongation at break of HA-gels decreases with the increase of the monomer content. The swelling ratio of HA-gels decreases with the increase of the monomer content. All HA-gels present a swelling overshoot appearance. After HA-gels are dried, the swelling ratio of the xerogels decreases with the increase of monomer content and the swelling overshoot phenomenon can also occurs. The mass loss of hydrogels in water decreases with the increase of the monomer content. The entanglement molecular mass of HA-gels and xerogels for any monomer content is $M_{en} = 15\ 606\varphi_2^{-0.853}$.

Key words: hydrogel; hydrophobic association; mechanical strength; swelling overshoot; chain entanglement; entangled molecular mass