

基于高缠结纤维素水凝胶的力学作用机制研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.03.004

林丹琪 周贵寅

湖南工业大学

生命科学与化学学院

湖南 株洲 412007

摘要: 采用丙烯酰胺 (AM) 和羧甲基纤维素 (CMC) 构建高力学性能双网络 (DN) 水凝胶, 探讨第一网络聚丙烯酰胺 (PAM) 的交联与缠结以及第二网络 CMC 的氢键作用, 对水凝胶力学性能的作用机制。研究表明: 对于第一网络, PAM 在 $C=10^{-5}$ ($C=n_{\text{交联剂}}/n_{\text{单体}}$ 为水凝胶的交联度) 下能形成显著的缠结结构, 在应力作用下能通过滑动分子链逐渐形成缠结结构来实现能量耗散; PAM 在 $C=10^{-2}$ 下会形成高交联网络, 在应力作用下通过化学键的断裂来耗散能量。对于第二网络, 当水凝胶中 CMC 的质量分数 $Q=5.0\%$ 时, 通过冻融能形成显著的氢键, 并有效提高网络的作用力, 从而提高水凝胶的力学性能。在 $C=10^{-5}$ 、 $Q=5.0\%$ 时, 水凝胶的应力达到 0.328 MPa。CMC 较大的渗透压会引起凝胶的溶胀, 降低聚合物密度。此外, 引入 CMC 还会影响第一网络 PAM 的缠结结构。

关键词: 水凝胶; 丙烯酰胺; 羧甲基纤维素; 双网络; 缠结; 氢键

中图分类号: TQ427.2⁺6; TB324

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)03-0028-10

引文格式: 林丹琪, 周贵寅. 基于高缠结纤维素水凝胶的力学作用机制研究 [J]. 包装学报, 2024, 16(3): 28-37.

1 研究背景

双网络 (double network, DN) 水凝胶是一种由两种不同性质高分子网络相互穿插交织而成的聚合物。水凝胶网络中通常存在许多可恢复的牺牲键^[1-3], 这些牺牲键在被破坏后承担了网络大部分的能量耗散^[4], 从而提高所构建水凝胶的力学性能^[5-7]。近年来, 高力学性能的双网络水凝胶被广泛应用于特种包装、组织工程、环境工程等^[8-12]。

越来越多的研究表明, 可恢复的牺牲键仅是影响

水凝胶力学性能的一个因素^[13], 而网络结构对力学性能的影响更为重要^[14]。Kim J. 等^[3] 构建了一种单网络聚合物来解决刚性-韧性冲突的问题, 在该聚合物中, 由于交联点极少, 分子链较长, 因此缠结的数量远远超过交联。不同于交联, 缠结并不会使聚合物变得脆弱, 其在水凝胶网络中起到滑动连接作用, 促使聚合物相互缠结。高缠结聚合物在受拉伸应力时, 张力会沿着链传递, 并形成高度均匀的取向结构^[15-16]。而对于 DN 水凝胶, 另一种网络的引入, 使其分子间的网络结构变得更为复杂, 不仅具有缠结

收稿日期: 2024-03-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52070078); 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (23A0451); 湖南省自然科学基金资助项目 (2024JJ7138)

作者简介: 林丹琪 (1999-), 女, 广东汕头人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为高缠结水凝胶的力学作用机制, E-mail: lindanqi0301@163.com

通信作者: 周贵寅 (1987-), 男, 四川攀枝花人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要研究方向为水凝胶的应用, E-mail: gyzhou@hut.edu.cn

或交联结构, 还存在大量的氢键作用^[17-18]。然而双网络水凝胶的具体增韧机制仍不明确, 因此研究双网络凝胶中缠结、交联和氢键作用在受力下的变化机制, 对分析双网络水凝胶增韧机制具有重要意义^[19]。

本研究制备出聚丙烯酰胺/羧甲基纤维素 (polyacrylamide/carboxymethyl cellulose, PAM/CMC) DN 水凝胶, 并通过改变 PAM 链的交联度 (C 值) 和 CMC 的含量 (Q 值), 研究 C 值和 Q 值对网络结构的影响, 分析水凝胶在受应力时缠结结构的滑动调整机制, 探究交联、缠结、氢键对水凝胶力学性能的影响, 揭示两种网络的增韧机制, 以期对超强双网络水凝胶的设计与制备提供参考。

2 实验部分

2.1 实验主要材料及设备

丙烯酰胺, 纯度为 99.0%; N, N-二甲基双丙烯酰胺 (N, N-dimethylmethacrylamide, MBA), 电泳级, 纯度 99.0%; 羧甲基纤维素, DS=0.7, 200~500 mPas; 2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮, I2959 光引发剂, 纯度不低于 98.0%。以上材料均为分析纯, 阿拉丁试剂有限公司。

电子天平, FA1004 型, 宁波市鄞州华丰仪器厂。手提式紫外分析仪, WFH-204B 型, 杭州齐威仪器有限公司。集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S 型, 郑州卓成仪器科技有限公司。电子万能材料试验机, AGS-X 型, 日本岛津制作所。傅里叶红外光谱仪, Nicolet iS10 型, 美国热电公司。

2.2 双网络水凝胶的制备

PAM/CMC DN 水凝胶的制备过程如图 1 所示。分别称取水凝胶质量分数的 0%, 0.3%, 3.0%, 5.0% 的 CMC (即分别为 0, 0.015, 0.150, 0.250 g) 置于反应瓶中; 然后根据 C 值和水凝胶的含水率 W ($W=n_{\text{水}}/n_{\text{单体}}$) 的计算结果, 分别加入相应量的去离子水, 在 65 °C 下搅拌溶解, 得到均匀、稳定的 CMC 溶液。在每组不同质量分数的 CMC 溶液中再加入 AM 单体和 MBA 交联剂 (预先制备成 0.1 mol/L 的 MBA 溶液) 搅拌均匀, 并注射到聚四氟乙烯模具中, 置于 365 nm 紫外光下光引发聚合 2 h 使水凝胶成型。随后, 将这些成型的水凝胶置于 -4 °C 下冷冻 4 h, 再取出解冻 2 h, 通过冻融过程使 CMC 网络的分子链之间形成稳定的氢键, 最终得到 PAM/CMC DN 水凝胶。

当水凝胶中 CMC 质量分数 $Q=0\%$, 含水率

$W=2$, 即不加入 CMC 时, 制备水凝胶的具体原料配比如表 1 所示。若加入一定质量分数的 CMC, 制备 PAM/CMC DN 水凝胶, 其原料配比是在表 1 的基础上增加 CMC 的量, 同时减少 H_2O 相应的量。

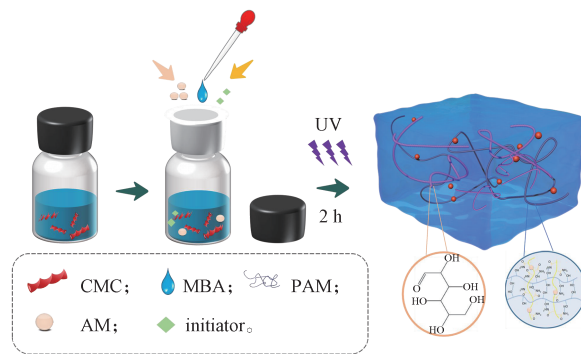


图 1 PAM/CMC 双网络水凝胶的制备流程图

Fig. 1 Preparation flow chart of PAM/CMC double network hydrogel

表 1 制备不同 C 值水凝胶的原料配比

Table 1 Preparation of hydrogels with different C values

C	原 料			
	AM 质量 /g	H_2O 质量 /g	MBA 的量	I2959 质量 /g
10^{-5}	3.330	1.665	5.8 μL	0.02
10^{-4}	3.330	1.592	58.0 μL	0.02
10^{-3}	3.330	1.070	580.0 μL	0.02
10^{-2}	3.264	1.632	0.102 g	0.02

2.3 PAM/CMC DN 水凝胶的性能测试与结构表征

1) 力学性能测试

使用电子万能材料试验机测定水凝胶力学性能。将试样制作成“哑铃型” (长 17 mm、宽 4 mm、厚 0.9 mm), 并以 150 mm/min 的速率拉伸至断裂, 测量出水凝胶的弹性形变和断裂应力。另外对 $Q=3.0\%$ 、 $C=10^{-5}$ 的水凝胶, 进行不同应变程度的循环拉伸实验, 得到相应的应力-应变曲线, 其中设定的循环阈值应变为其相应水凝胶的最大行程应变的 50%。

2) 溶胀性能测试

将水凝胶称重后 (初始质量为 m_0), 置于 25 °C 的去离子水中进行溶胀实验, 浸泡一定时间后取出并用滤纸吸干表面多余水分称重 (质量为 m_t)。再根据式 (1) 计算溶胀比 S_R , 根据式 (2) 计算两个网络的聚合物密度 φ 。

$$S_R = \frac{m_t}{m_0} - 1; \quad (1)$$

$$\varphi = \frac{1}{S_R \left(1 + \frac{M_{\text{水}}}{M_{\text{单体}}} W \right)}, \quad (2)$$

式中： $M_{\text{水}}$ 、 $M_{\text{单体}}$ 分别为水和单体 AM 的相对分子质量； W 为水凝胶的含水率。

3) 化学结构表征

将制备好的 PAM/CMC DN 水凝胶切成片状，经低温烘干后用玛瑙研钵研磨成粉末，采用 KBr 压片法制备样品，使用傅里叶红外光谱仪对水凝胶的化学结构进行表征。

3 结果与讨论

3.1 PAM 网络对水凝胶的作用效果

为了研究 PAM/CMC DN 水凝胶中 PAM 网络的作用效果，制备了 CMC 水凝胶与 PAM/CMC DN 水凝胶，并将其进行对比，如图 2 所示。由图 2 可知，只采用 CMC 制备的水凝胶没有良好形态和力学性能；而加入 PAM 后，PAM 的刚性网络结构使 PAM/CMC DN 水凝胶能更好地成型。因此，构建双网络水凝胶能显著增强其力学性能。

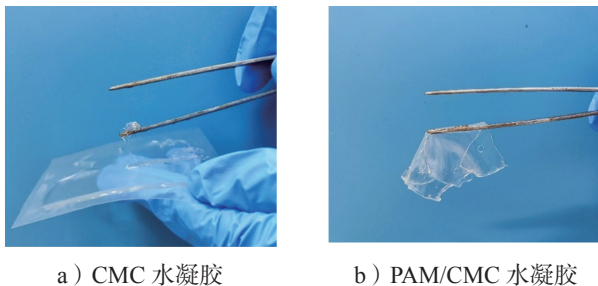


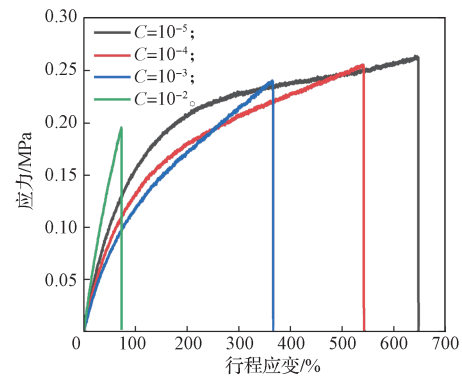
图 2 PAM/CMC 水凝胶与 CMC 水凝胶形态对比

Fig. 2 Comparison of morphology of PAM/CMC hydrogels and CMC hydrogels

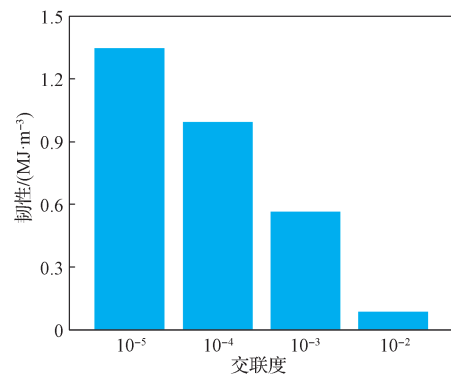
3.2 C 值对水凝胶力学性能影响

为研究交联度 C 对水凝胶网络结构及其力学性能的影响，固定 $Q=3.0\%$ ，对不同 C 值 (10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2}) 的水凝胶进行拉伸实验，结果如图 3 所示。由图 3a 可知， C 值越小，由于链长越长，水凝胶的断裂应力和行程应变越大。当 $C=10^{-5}$ 时，水凝胶行程应变比 $C=10^{-2}$ 时的增大了约 8 倍，但刚度（曲线斜率）有所下降。这表明：当 $C=10^{-2}$ 时，水凝胶具有较大的化学交联度，在受到应力拉伸时可通过牺牲网络中丰富的化学交联键实现能量耗散^[20]；而当 $C=10^{-5}$

时，水凝胶具有长链的高缠结网络，在拉伸过程中分子链通过滑动不断调整链间结构，使其实现较高的行程应变。由图 3b 可知，随着交联度增加，水凝胶的韧性逐渐降低。当 $C=10^{-5}$ 时，水凝胶韧性最大为 1.347 MJ/m^3 ；而当 $C=10^{-2}$ 时，水凝胶的韧性仅为 0.079 MJ/m^3 ，二者之间韧性的差异归结于网络交联度的差异。即交联度越低，分子链愈长，通过分子链不断调整直至形成均匀的缠结结构，有效地实现能量耗散，使水凝胶能够承受更大的应力和形变。



a) 应力 - 应变曲线



b) 韧性变化

图 3 不同交联度 (C) 水凝胶的拉伸应力 - 应变曲线及其韧性变化

Fig. 3 Tensile stress-strain curves of hydrogels with different crosslinking degrees (C) and their toughness changes

高交联 ($C=10^{-2}$) 和高缠结 ($C=10^{-5}$) 水凝胶的网络结构如图 4 所示。高交联的水凝胶具有丰富的化学交联点，分子链较短，在受到应力拉伸时这些交联点易发生断裂。高缠结水凝胶由于交联点稀少，聚合形成的分子链弯曲、折叠、缠绕而形成丰富的缠结点，在受到应力拉伸时缠绕的分子链之间可以滑动实现能量耗散。

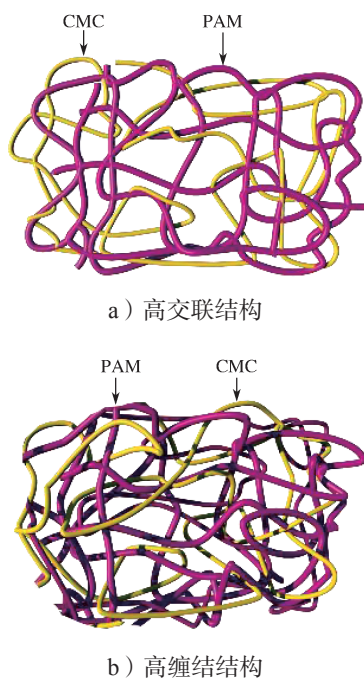


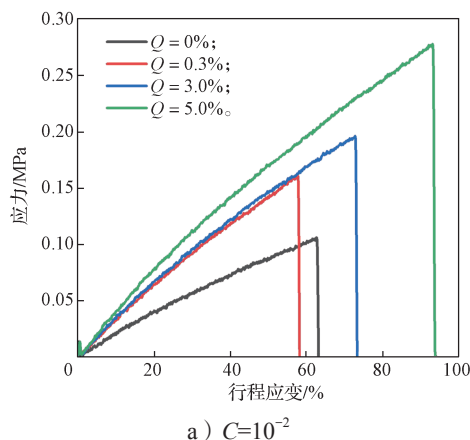
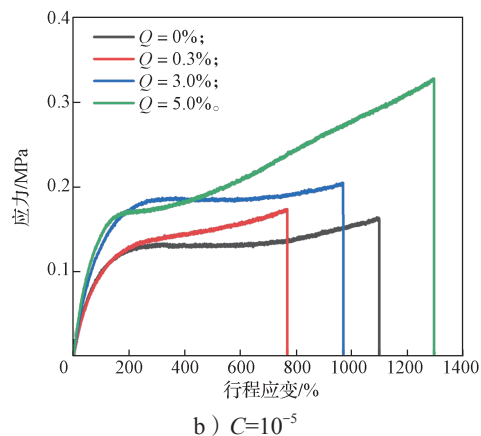
图4 PAM/CMC DN 水凝胶的网络结构示意图

Fig. 4 Network structure diagram of PAM/CMC DN

3.3 Q 值对水凝胶力学性能影响

3.3.1 拉伸性能

为研究不同含量 CMC 对水凝胶力学性能的影响, 制备了不同 Q 值的 PAM/CMC DN 水凝胶, 并对其进行拉伸测试, 结果如图 5 和表 2 所示。由图 5 可知, 随着 CMC 的含量增加 (Q 值增大), 水凝胶的峰值应力增大。高交联度 ($C=10^{-2}$) 水凝胶在 $Q=5.0\%$ 时, 最大应力为 0.278 MPa; 低交联度水凝胶在 $Q=5.0\%$ 时, 最大应力达到 0.328 MPa。这是由于 CMC 具有丰富的羟基, 其含量的增加能有效增加网络间氢键作用。双网络水凝胶在受到外部拉伸时, 可通过破坏氢键而耗散能量^[21], 从而提高其力学性能。

a) $C=10^{-2}$ b) $C=10^{-5}$ 图5 不同 Q 值 PAM/CMC DN 水凝胶的应力 - 应变曲线Fig. 5 Stress-strain curves of PAM/CMC DN hydrogels with different Q values表2 不同 C 值和 Q 值条件下水凝胶的拉伸强度Table 2 Tensile strength of hydrogel under different C and Q values MPa

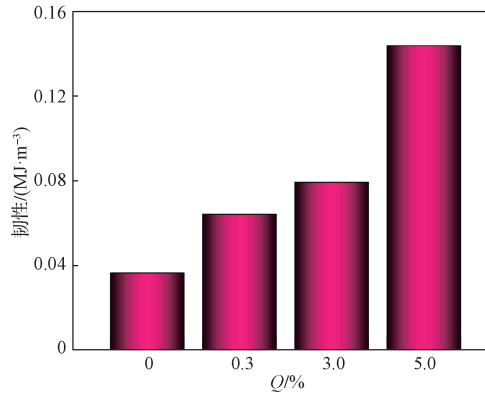
C	Q			
	0%	0.3%	3.0%	5.0%
10^{-2}	0.105	0.161	0.196	0.278
10^{-5}	0.164	0.174	0.205	0.328

由表 2 可知, 在 CMC 含量相同的前提下, 水凝胶交联度 $C=10^{-5}$ 时的峰值应力均高于 $C=10^{-2}$ 时的。说明低交联 PAM 分子链在受力作用下, 能通过滑动形成缠结结构并不断调整逐渐形成均匀的缠结结构, 更有效地分散应力。

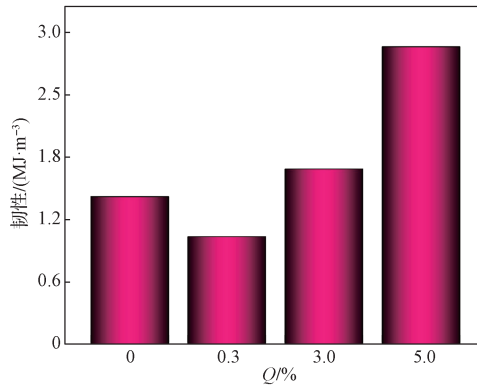
3.3.2 断裂韧性

在 $C=10^{-2}$ 、 $C=10^{-5}$ 下, 不同 Q 值时 PAM/CMC DN 水凝胶的断裂韧性如图 6 所示。由图可知, 当 $C=10^{-2}$ 时, 水凝胶的韧性随着 Q 值增大而增大。此时, 水凝胶具有较短的链长和较密的化学交联; 随着 CMC 含量的增加, 氢键作用增强, 弥补了高交联下 PAM 的可恢复能量耗散单元。当 $C=10^{-5}$ 时, 水凝胶韧性随着 Q 值增大, 出现了先减小后增大的现象。可能的原因是以缠结作用为主的长链分子网络中, CMC 浓度较低时, 不能通过冻融形成有效的氢键, 并且少量 CMC 的引入影响了 PAM 分子链的有效滑动, 因而水凝胶的韧性下降^[22-23]; 此外, 在 CMC 高浓度下氢键作用明显出现, 水凝胶韧性随之增加。值得注意的是, 在每组相同的 Q 值下, $C=10^{-5}$ 时水凝胶的韧性总是大于 $C=10^{-2}$ 时的; 在 $C=10^{-5}$, $Q=5.0\%$ 时 PAM/CMC DN 水凝胶力学性能最好, 表明缠结结

构能有效增加水凝胶的韧性。



a) $C=10^{-2}$



b) $C=10^{-5}$

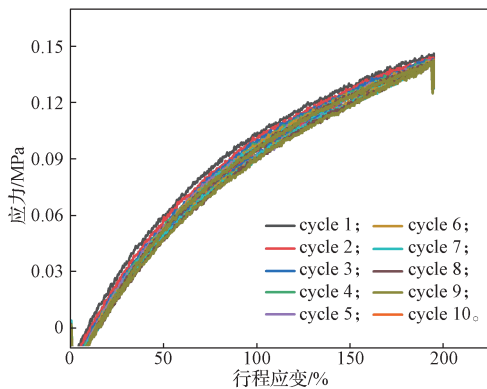
图 6 不同 Q 值 PAM/CMC DN 水凝胶的断裂韧性变化

Fig. 6 Change of fracture toughness of PAM/CMC DN hydrogels with different Q values hydrogel

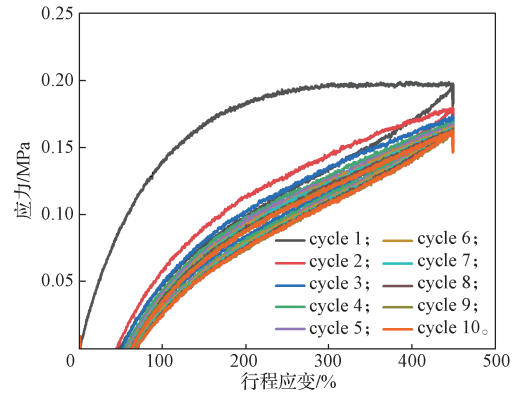
3.4 循环拉伸下水凝胶的力学性能

3.4.1 应变恒定下的循环拉伸

为了研究不同交联度的 PAM/CMC DN 水凝胶在循环拉伸下的抗变形能力, 选取 $Q=3.0\%$, $C=10^{-5}$ 、 $C=10^{-2}$ 的水凝胶分别进行测试, 结果如图 7~8 所示。



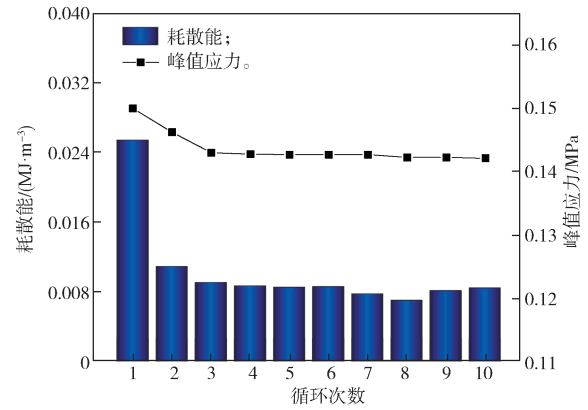
a) $C=10^{-5}$



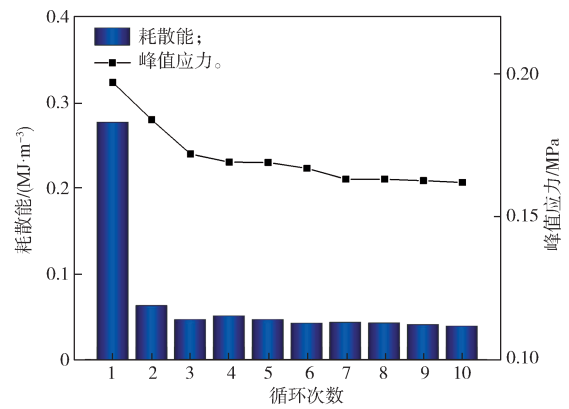
b) $C=10^{-2}$

图 7 循环拉伸下 PAM/CMC DN 的水凝胶
应力 - 应变曲线

Fig. 7 Stress-strain curves of PAM/CMC DN hydrogel under cyclic tensile



a) $C=10^{-5}$



b) $C=10^{-2}$

图 8 循环拉伸下 PAM/CMC DN 水凝胶的
耗散能和峰值应力

Fig. 8 The dissipated energy and peak stress of PAM/CMC DN hydrogel under cyclic stretching

由图 7a 可知, 经过 10 次循环拉伸后, 水凝胶的

拉伸应力并没有明显降低。这表明这种具有高缠结网络结构的水凝胶可以通过不断调整分子链以实现应力耗散; 缠结作用机制能有效避免分子链的破损, 从而使水凝胶具有较强的抗变形能力。

由图 7b 可知, 水凝胶在第一次拉伸形变后, 其力学性能大幅度下降, 其主要原因是该水凝胶以高化学交联网络作为能量耗散结构, 在应力作用下网络极易由于化学交联点的断裂而遭到破损^[24]。

由图 8 可知, 在每一次拉伸循环后, 水凝胶的峰值应力和耗散能整体呈现下降趋势。在第 1 次循环和第 2 次循环之间耗散能呈现大幅度下降, 在第 2 次循环以后, 随着循环次数的增大改变不再显著。这表明, PAM/CMC DN 水凝胶中化学交联作用已经逐渐损失, 此时能量耗散方式由化学交联断裂过渡到氢键断裂^[25-26]。经过 10 次循环拉伸后, 交联度低的水凝胶 ($C=10^{-5}$) 的耗散能与峰值应力比交联度高的水凝胶 ($C=10^{-2}$) 下降幅度更小。当 $C=10^{-5}$ 时, 循环 10 次后水凝胶的耗散能仍有第 1 次循环的 32.09%, 峰值应力为第 1 次循环的 94.78%; 但当 $C=10^{-2}$ 时, 循环 10 次后水凝胶的耗散能仅为第 1 次循环的 14.01%, 峰值应力仅为第 1 次循环的 82.23%。表明高缠结的水凝胶具有较好的能量耗散结构及恢复性能。

3.4.2 应变递增下的循环拉伸

为了进一步研究高缠结水凝胶 ($Q=3.0\%$ 、 $C=10^{-5}$) 的力学性能, 对其进行应变递增的循环拉伸测试。设置第 1 个循环的行程应变为 200%, 每增加一个循环行程应变增加 100%, 测试结果如图 9~10 所示。

由图 9~10 可知, 水凝胶在不同应变的循环拉伸中都出现了明显的滞后环, 这表明在拉伸过程中水凝胶内部网络遭到破坏。随着循环次数和行程应变的递增, 水凝胶的耗散能和峰值应力均持续增大, 表明随着拉伸程度的增大, 水凝胶网络中更多的结构被破坏以实现能量耗散。当拉伸至第 9 个循环时水凝胶断裂, 最大行程应变为 937.5%, 峰值应力为 0.249 MPa。水凝胶在第 9 次循环拉伸时的耗散能与峰值应力达到最大, 与第一次循环相比, 耗散能从 0.042 MJ/m^3 增大到 1.122 MJ/m^3 , 峰值应力从 0.197 MPa 增大到 0.249 MPa。此外, 每次循环至拉伸应变达到 200% 时, 其所对应的应力均有所下降。这是由于在进行每次拉伸时, 水凝胶网络中均存在能量耗散, 即水凝胶在每次循环拉伸过程中除了大量

可恢复的氢键作为牺牲键断裂以外, 也存在少量的化学交联断裂。网络中存在的能量耗散单元随着循环次数增加而逐渐减少, 说明发生断裂的化学交联作为能量耗散具有不可恢复性。

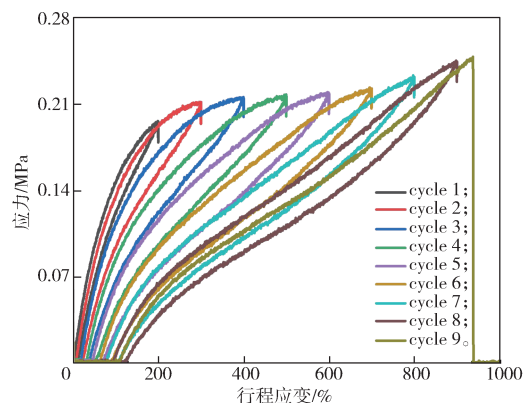


图 9 应变递增循环拉伸下 PAM/CMC DN 水凝胶的应力 - 应变曲线

Fig. 9 Stress-strain curves of PAM/CMC DN hydrogel under cyclic strain increasing tension

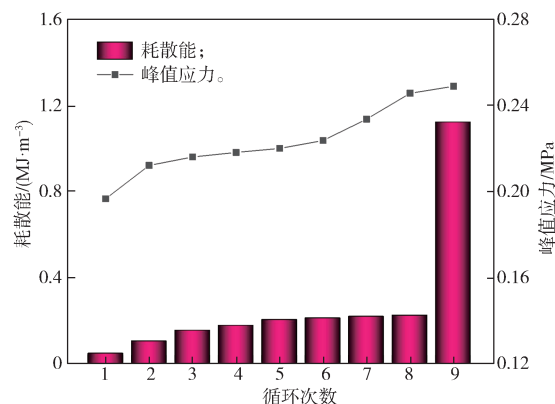


图 10 应变递增循环拉伸下 PAM/CMC DN 水凝胶的耗散能和峰值应力

Fig. 10 Dissipative energy and peak stress of PAM/CMC DN hydrogels under cyclic strain increasing tension

3.5 水凝胶的溶胀比和聚合物密度

由于水凝胶在渗透压作用下会吸水溶胀, PAM 分子链会不断调整, 形成缠结结构并最终与溶胀作用实现平衡^[27-29]。为了研究高缠结网络在渗透压作用下分子链的滑动情况, 通过溶胀实验分析水凝胶的聚合物密度, 来反映缠结网络的滑动规律。双网络水凝胶 ($Q=3.0\%$ 、 $C=10^{-5}$) 的溶胀比与溶胀时间的关系曲线如图 11 所示。

由图 11 可知, 在浸泡 10 h 内水凝胶溶胀比增长快, 是由于较大的渗透压使水凝胶快速吸水溶胀。浸

泡 10~24 h 水凝胶溶胀比增速放缓; 24 h 后溶胀比几乎不再增加, 水凝胶达到溶胀平衡状态, 其最大溶胀比为 11.726。

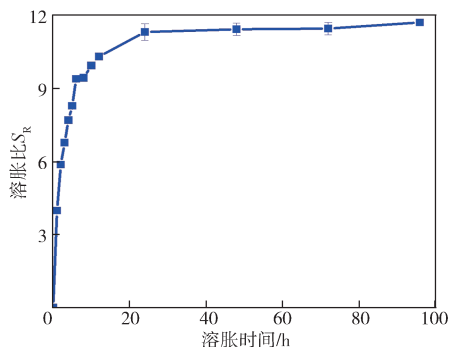


图 11 水凝胶的溶胀比与溶胀时间的关系曲线

Fig. 11 The relationship between swelling ratio and swelling time of hydrogel

交联度 C 对水凝胶 ($Q=3.0\%$) 聚合物密度 ρ 的影响如图 12 所示。由图可知, C 值从 10^{-5} 增大到 10^{-2} 时, 聚合物密度 ρ 从 0.044 增大到 0.174。说明高缠结网络具有更大的网络调整空间, 可以在渗透压作用下调整以耗散应力, 最终形成缠结结构并与渗透压实现平衡; 而高交联网络由于交联点的固定和限制, 溶胀过程中分子链难以调整, 表现出较小的溶胀性能因此具有较高的聚合物密度。

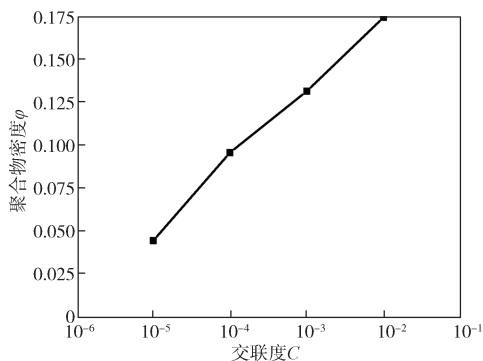


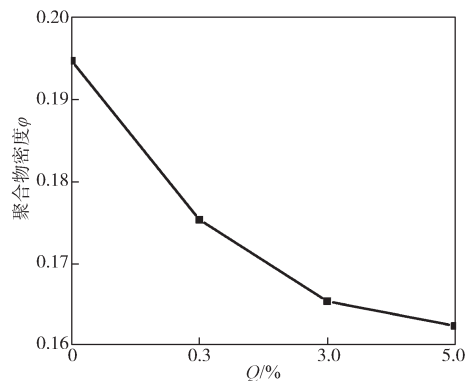
图 12 不同 C 值时水凝胶的聚合物密度

Fig. 12 Polymer density of hydrogels with different C values

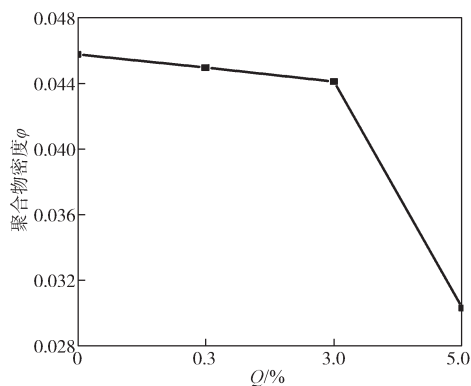
在双网络水凝胶溶胀过程中, 分子链的调整不仅与 PAM 交联度有关, 还与 CMC 网络有关。在 $C=10^{-2}$ 和 $C=10^{-5}$ 条件下不同 Q 值时, 水凝胶聚合物密度 ρ 的变化情况如图 13 所示。

由图 13 可知, 随着 Q 值的增大, 聚合物密度 ρ 均呈逐渐减小的趋势。CMC 中含有丰富的羟基, Q

值的增大使水凝胶具有较强的亲水性, 水凝胶的溶胀比增大, 因此聚合物密度 ρ 降低。从整体上看, $C=10^{-2}$ 时的水凝胶比 $C=10^{-5}$ 的聚合物密度更大。这是由于 C 值越大, 水凝胶内部网络交联点更多, 交联点的存在限制了网络溶胀过程分子链的自由滑动。



a) $C=10^{-2}$



b) $C=10^{-5}$

图 13 不同 Q 值时水凝胶的聚合物密度

Fig. 13 Polymer density of hydrogels with different Q values

3.6 水凝胶的红外表征

为了验证 PAM/CMC DN 水凝胶网络中存在氢键物理交联, 对 $C=10^{-5}$ 、 $Q=3.0\%$ 的 PAM/CMC DN 水凝胶和 $C=10^{-5}$ 、 $Q=0\%$ 的 PAM 水凝胶进行红外光谱表征, 结果如图 14 所示。

由图 14 可知, 在 3428 cm^{-1} 左右出现了较大较宽的吸收峰, 该吸收峰归于聚丙烯酰胺中 $-\text{NH}_2$ 和 CMC 网络中 $-\text{OH}$ 的拉伸振动, 且在引入 CMC 网络后峰略有变宽。在 1670 cm^{-1} 左右出现的吸收峰, 其归于聚丙烯酰胺中的 $\text{C}=\text{O}$ 的拉伸振动, 且在引入 CMC 网络后峰显示出减小的趋势。在 1322 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动吸收峰, 且在引入 CMC 网

络后, 峰显著减小。这些结果均表明, 引入的 CMC 网络使双网络水凝胶分子链间形成了丰富的氢键。

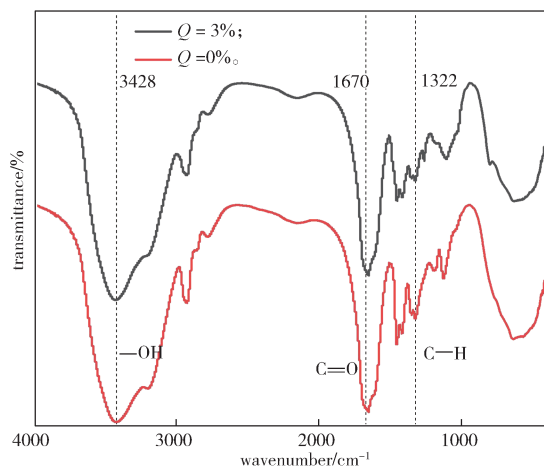


图 14 水凝胶的红外光谱

Fig. 14 Infrared spectra of hydrogels

4 结论

综上所述可得如下结论:

1) 当 $C=10^{-5}$ 时, 由于 PAM 分子链较长, 能通过滑动形成缠结结构, 这种缠结结构可有效地耗散应力, 避免局部受力过大、受力不均导致的网络断裂, 使水凝胶在宏观上显示出较好的力学性能。

2) 当 $C=10^{-5}$ 时, 水凝胶由于具有丰富的缠结结构使其在经过多次循环拉伸后仍具有较好的网络结构和力学性能。而当 C 值为 10^{-2} 时, 水凝胶由于化学交联点较多, 这些化学交联在受应力时较易发生断裂, 因此水凝胶显示出较差的力学性能, 且在经过循环载荷后无法很好地维持网络结构和力学性能。

3) CMC 含量的变化直接影响了水凝胶第二网络的氢键作用。 Q 值越高, 水凝胶中的氢键作用越强, 这些可逆氢键能有效实现能量耗散, 因此水凝胶的力学性能越好。

4) CMC 丰富的羟基也显著影响了水凝胶的聚合物密度, 随着羟基的增多, 水凝胶的聚合物密度显示下降趋势。

因此, 水凝胶网络中具有物理作用的缠结结构和氢键, 能在拉伸过程中有效地实现能量耗散, 使水凝胶具有良好的力学性能且网络结构稳定。

参考文献:

[1] 陈小芳, 郑国爽, 李茂源, 等. 可注射海藻酸钠水

凝胶的制备及应用[J]. 中国组织工程研究, 2024, 28(5): 789-794.

CHEN Xiaofang, ZHENG Guoshuang, LI Maoyuan, et al. Preparation and Application of Injectable Sodium Alginate Hydrogels[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2024, 28(5): 789-794.

[2] LI C H, WANG Z J, WANG Y, et al. Effects of Network Structures on the Fracture of Hydrogel[J]. Extreme Mechanics Letters, 2021, 49: 101495.

[3] KIM J, ZHANG G G, SHI M, et al. Fracture, Fatigue, and Friction of Polymers in Which Entanglements Greatly Outnumber Cross-Links[J]. Science, 2021, 374(6564): 212-216.

[4] TAKAHASHI R, IKAI T, KUROKAWA T, et al. Double Network Hydrogels Based on Semi-Rigid Polyelectrolyte Physical Networks[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2019, 7(41): 6347-6354.

[5] 宋亚婷, 牛力, 马培林, 等. 室温下羧甲基纤维素导电水凝胶的快速制备及在柔性应变传感器的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(1): 134-144.

SONG Yating, NIU Li, MA Peilin, et al. Rapid Preparation of Carboxymethyl Cellulose Conductive Hydrogel at Room Temperature and Its Application in Flexible Strain Sensors[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(1): 134-144.

[6] SANTOS L F, SILVA A S, MANO J F. Magnetic-Based Strategies for Regenerative Medicine and Tissue Engineering[J]. Advanced Healthcare Materials, 2023, 12(25): e2300605.

[7] 许世超, 刘宇凡, 杨伟静, 等. 透明质酸基双网络水凝胶的制备及性能[J]. 天津工业大学学报, 2023, 42(4): 36-43.

XU Shichao, LIU Yufan, YANG Weijing, et al. Preparation and Performance of Hyaluronic Acid-Based Double Network Hydrogels[J]. Journal of Tiangong University, 2023, 42(4): 36-43.

[8] LEYVA-JIMÉNEZ F J, OLIVER-SIMANCAS R, CASTANGIA I, et al. Comprehensive Review of Natural Based Hydrogels as an Upcoming Trend for Food Packing[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 135: 108124.

[9] FUKAO K, NONOYAMA T, KIYAMA R, et al. Anisotropic Growth of Hydroxyapatite in Stretched Double Network Hydrogel[J]. ACS Nano, 2017, 11(12): 12103-12110.

[10] XU X W, JERCA V V, HOOGENBOOM R. Bioinspired Double Network Hydrogels: From Covalent

- Double Network Hydrogels via Hybrid Double Network Hydrogels to Physical Double Network Hydrogels[J]. *Materials Horizons*, 2021, 8(4): 1173–1188.
- [11] 许利剑, 王增生, 唐曾民, 等. 自愈合水凝胶的制备及其在食品包装中的应用[J]. *包装学报*, 2024, 16(2): 46–55.
XU Lijian, WANG Zengsheng, TANG Zengmin, et al. Preparation of Self-Healing Hydrogels and Application in Food Packaging[J]. *Packaging Journal*, 2024, 16(2): 46–55.
- [12] 孙天琦, 唐会程, 赵增典, 等. 基于硼酸酯动态共价键双网络水凝胶在柔性传感器中的应用研究[J]. *化学与生物工程*, 2023, 40(7): 52–60.
SUN Tianqi, TANG Huicheng, ZHAO Zengdian, et al. Application of Double-Network Hydrogel Based on Dynamic Borate Covalent Bond in Flexible Sensor[J]. *Chemistry and Bioengineering*, 2023, 40(7): 52–60.
- [13] CHEUK L W, NICHOLS M A, LAWRENCE K R, et al. Observation of Spatial Charge and Spin Correlations in the 2D Fermi-Hubbard Model[J]. *Science*, 2016, 353(6305): 1260–1264.
- [14] SEIFFERT S. Origin of Nanostructural Inhomogeneity in Polymer-Network Gels[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(31): 4472–4487.
- [15] LIU P Y, ZHANG Y, GUAN Y, et al. Peptide-Crosslinked, Highly Entangled Hydrogels with Excellent Mechanical Properties but Ultra-Low Solid Content[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(13): 2210021.
- [16] FU L L, LI L, BIAN Q Y, et al. Cartilage-Like Protein Hydrogels Engineered via Entanglement[J]. *Nature*, 2023, 618(7966): 740–747.
- [17] 汤建新, 李有为, 伍绍吉, 等. 高强度水凝胶的制备及其研究进展[J]. *包装学报*, 2023, 15(4): 39–50.
TANG Jianxin, LI Youwei, WU Shaoji, et al. Preparation and Research Progress of High-Strength Hydrogels[J]. *Packaging Journal*, 2023, 15(4): 39–50.
- [18] RAPP P B, OMAR A K, SHEN J J, et al. Analysis and Control of Chain Mobility in Protein Hydrogels[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(10): 3796–3804.
- [19] LI H, CHOI Y S, RUTLAND M W, et al. Nanotribology of Hydrogels with Similar Stiffness but Different Polymer and Crosslinker Concentrations[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 563: 347–353.
- [20] LIN S T, LIU J, LIU X Y, et al. Muscle-Like Fatigue-Resistant Hydrogels by Mechanical Training[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(21): 10244–10249.
- [21] LI D K, ZHAN W, ZUO W, et al. Elastic, Tough and Switchable Swelling Hydrogels with High Entanglements and Low Crosslinks for Water Remediation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138417.
- [22] LI X Y, GONG J P. Design Principles for Strong and Tough Hydrogels[J/OL]. *Nature Reviews Materials*, 2024. [2024–05–07]. <https://www.nature.com/articles/s41578-024-00672-3>.
- [23] ZHAO Y G, ZHENG J C, XIONG Y, et al. Hierarchically Engineered Artificial Lamellar Bone with High Strength and Toughness[J]. *Small Structures*, 2023, 4(3): 2200256.
- [24] 楼永坚, 罗光彦, 赵 阳, 等. 具有三重交联结构导电水凝胶的制备及其性能[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2018, 39/40(6): 709–714.
LOU Yongjian, LUO Guangyan, ZHAO Yang, et al. Preparation and Properties of Conductive Hydrogel with Triple-Crosslinking Structure[J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Natural Sciences)*, 2018, 39/40(6): 709–714.
- [25] 周贵寅, 肖 芬, 杨 纯, 等. 双网络微球水凝胶对 Cu^{2+} 的吸附行为研究[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(1): 227–232, 237.
ZHOU Guiyin, XIAO Fen, YANG Chun, et al. Adsorption of Cu^{2+} on Dual Network Microsphere Hydrogel[J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(1): 227–232, 237.
- [26] HAO X Y, YU B, LI L, et al. Semi-Interpenetrating Polyurethane Network with Fatigue Elimination and Upcycled Mechanical Performance[J/OL]. *Macromolecules*, 2024. [2024–05–01]. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.4c00389>.
- [27] ALVARES E, TANTORO S, WIJAYA C J, et al. Preparation of MIL100/MIL101-Alginate Composite Beads for Selective Phosphate Removal from Aqueous Solution[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 231: 123322.
- [28] LI C, ZHU J X, ZHANG R, et al. Hydrogels with Amphiphilic Chains and Targeted Adhesion for High-Areal-Capacity Zinc Batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 60: 102858.
- [29] HOSSEINZADEH H, BARGHI A. Synthesis of

Poly(AN)/Poly(AA-co-AM) Hydrogel Nanocomposite with Electrical Conductivity and Antibacterial Properties[J]. Polymer Composites, 2019, 40(7):

2724–2733.

(责任编辑: 邓光辉)

Mechanical Action Mechanism Study of High Entangled Cellulose Hydrogel

LIN Danqi, ZHOU Guiyin

(College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Double network (DN) hydrogels with high mechanical properties were constructed by acrylamide (AM) and carboxymethyl cellulose (CMC). The mechanism of crosslinking and entangling of the first network polyacrylamide (PAM) and hydrogen bonding of the second network CMC on the mechanical properties of the hydrogel was investigated. The results show that, for the first network, PAM can form a significant entanglement structure at $C=10^{-5}$ ($C=n_{\text{crosslinking agent}}/n_{\text{monomer}}$ is the crosslinking degree of hydrogel), and can gradually form entanglement structure by sliding molecular chains under stress to achieve energy dissipation. PAM forms a highly crosslinked network at $C=10^{-2}$, dissipating energy through the breaking of chemical bonds under stress. For the second network, with the mass fraction of CMC in the hydrogel $Q=5.0\%$, significant hydrogen bonds can be formed through freeze-thaw, and the force of the network can be effectively improved, thus improving the mechanical properties of the hydrogel. With $C=10^{-5}$ and $Q=5.0\%$, the hydrogel stress reaches 0.328 MPa. The high osmotic pressure of CMC will cause the gel to swell and reduce the polymer density. In addition, the introduction of CMC will also affect the entanglement structure of the first network PAM.

Keywords: hydrogel; acrylamide; carboxymethyl cellulose; double network; entanglement; hydrogen bond