

双网络水凝胶的机械性能研究

王超, 弓莹, 于蓉蓉*, 惠小健

西京学院理学院, 陕西 西安

Email: *yrr2009@126.com

收稿日期: 2020年8月13日; 录用日期: 2020年8月25日; 发布日期: 2020年9月1日

摘要

本文在分子动力学和蒙特卡洛模拟的分子模拟基础上, 利用PEO SN和PAA SN两种单网络水凝胶聚合成PEO-PAA DN水凝胶进行水凝胶的性能研究。通过给出机械性能评估模型, 利用单轴模拟拉伸的方法将DN水凝胶沿 x 轴拉伸, 绘制了DN水凝胶的应力应变曲线, 发现应变大于100%时, DN水凝胶的应力开始发生突变, 同时模拟得出两种SN水凝胶网络呈现协同效应。为了进一步探究这一现象, 从能量的角度分析, 发现PEO-PAA DN水凝胶应力变化的主要原因在于键拉伸能和角弯曲能这两个因素。此外, 分子量较小的PEO网络在DN水凝胶中以100%应变就可以达到了完全伸展, 即分子量值较小的组分对DN水凝胶的机械强度起主导作用。因此, 综上所述可以通过控制每层网络的分子量来提高双网络水凝胶的机械强度。

关键词

双网络水凝胶, 机械性能, 分子模拟

Research of Study on Mechanical Properties of Dual Network Hydrogels

Chao Wang, Ying Gong, Rongrong Yu*, Xiaojian Hui

School of Science, Xijing University, Xi'an Shaanxi

Email: *yrr2009@126.com

Received: Aug. 13th, 2020; accepted: Aug. 25th, 2020; published: Sep. 1st, 2020

Abstract

In this paper, the PEO-PAA DN hydrogels polymerized by the two single network hydrogels PEO SN and PAA SN are discussed for hydrogel performance, based on molecular dynamics and monte

*通讯作者。

carlo simulated molecular simulation. First of all, the mechanical performance evaluation model is provided. According to uniaxial simulated tensile method, the stress-strain curves of DN hydrogels are drawn by stretching the DN hydrogel along the x axis. In addition, it is found that the stress of DN hydrogel begins to change when the strain is greater than 100%. In the same time, a synergistic effect of two SN hydrogel networks is obtained. Furthermore, to further explore this phenomenon, it is researched that the main reasons for the change of stress in PEO-PAA DN hydrogels are bond stretching energy and angular bending energy from the point of view of energy. And the PEO network with smaller molecular weight can reach full extension at 100% strain in DN hydrogels. In other words, the components with small molecular values dominate the mechanical strength of DN hydrogels. Thus, in summary, the mechanical strength of the double network hydrogel can be improved by controlling the molecular weight of each layer network.

Keywords

Dual Network Hydrogel, Mechanical Properties, Molecular Simulation

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

水凝胶是一种具有亲水性的三维网络交联结构的高分子网络体系[1]。水凝胶性质柔软,能保持一定的形状,在一定条件下吸收或者释放大量的水分,同时自身对环境友好,不会造成大气环境、水环境、土壤环境的污染,因此,近年来它作为一种环保型的功能材料,越来越多的被应用于工农生活等各个领域。研究水凝胶这个领域是一个多学科交叉课题,将涉及力学,物理,化学,材料,生命科学等,是当今最具有挑战的高技术前沿研究领域之一。

水凝胶是水膨胀的亲水聚合物网络,含有大量的水。然而传统的水凝胶太脆,在比较低的应力或应变下会发生断裂,在一定程度上限制了水凝胶的应用。因此,研究者们开展了大量研究工作,开发出了由两层单网络凝胶合成的双网络水凝胶[2],极大的提升了水凝胶的机械性能。龚剑萍和他的同事等[3][4]就报告了其构成的双 DN 水凝胶比单个 DN 凝胶的断裂能力大 20 倍。双网络水凝胶优异的机械性能和韧性是用于农用薄膜的好材料,同时超强的吸水能力在土壤固水方面也有较好前景。

在单网络凝胶中,聚环氧乙烷(PEO)和聚丙烯酸(PAA)水凝胶都具有较低的毒性和超强的亲水性,正是农业中稀缺的材料,但其机械脆性阻碍了其应用。本文利用分子动力学模拟软件 LAMMPS 构建了 PEO 和 PAA 两种 SN 水凝胶,并且利用这两种单网络水凝胶聚合了 PEO-PAA DN 水凝胶,在原子级别模拟的基础上,针对这两种单网络水凝胶和双网络水凝胶(PEO-PAA DN)的机械性能做了探究,为我们进一步研究水凝胶材料应用于农业生产打下了坚实的基础。

2. 机械性能评估模型[5]

为了评估 DN 水凝胶的机械性能,我们对水凝胶进行拉伸变形。在模拟中,沿 x 轴均匀施加应变,利用蒙特卡洛方法使每个原子随机运动,同时根据水凝胶的形变,选择性的确定每个原子新的坐标位置。因此我们可以通过维里公式计算应力:

$$\sigma_{xx} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N r_{x,ij} f_{x,ij}$$

其中 V , $r_{x,ij}$ 和 $f_{x,ij}$ 分别表示水凝胶体积, 原子 i 和 j 之间的矢量位置以及在 x 分量上原子 i 受到的力。考虑到水凝胶是交联的网络结构, 我们在模拟拉伸过程中降低了 y 轴与 z 轴的维数, 使得泊松比为 0.5, 在同一个方向上保持了恒定体积。通过对每个原子的力学计算, 进行求和计算整个模拟盒的应力, 我们绘制了水凝胶在拉伸过程中的应力变化曲线如图 1。

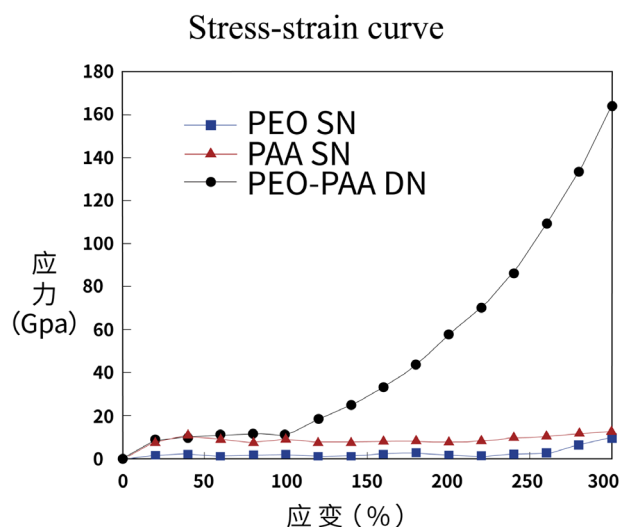


Figure 1. Stress variation curve
图 1. 应力变化曲线

通过应力应变曲线可得, 在小于 100% 应变时, PEO-PAA DN 水凝胶的应力近似于 PEO 水凝胶与 PAA 水凝胶应力之和。因此, 我们认为此时 DN 凝胶中的两个单网络水凝胶是相互独立的, 没有产生交联。当应变程度大于 100% 时, DN 水凝胶所展现的机械性能并不是两个单网络凝胶的简单相加, 而是协同效应, 表明交联在此时有效。但应变达到 250% 时, PEO SN 的应力也开始急剧增加, 为了解释这一现象, 我们将从能量学的角度研究水凝胶的变化。

通过对水凝胶的分析, 给定以下力场形式[6]:

$$E_{total} = E_{vdW} + E_Q + E_{bond} + E_{angle} + E_{torsion} + E_{inversion}$$

其中 E_{total} , E_{vdW} , E_Q , E_{bond} , E_{angle} , $E_{torsion}$, $E_{inversion}$ 分别表示总能量, 范德华分量, 静电分量, 键拉伸分量, 角弯曲分量, 扭转分量和反转分量。模拟过程中, 原子的运动方程采用 velocity-Verlet 算法[7]进行积分, 在一定的精度上获得了原子的位置及速度量, 并且每步积分中只需要存储一个时刻的状态变量, 保证了在模拟过程中的稳定性。聚合物的原子电荷采用电荷平衡[8]方法计算, 同时利用 PPPM 方法[9]计算静电的相互作用。使用 LAMMPS 模拟[10][11]绘制出总能量与应变的变化曲线, 如下图 2。

从图 2 中可以看出, 随着应变逐渐增加, 两种 SN 水凝胶的势能没有发生明显变化, 而 DN 水凝胶在 100% 应变后, 其伸长率逐渐增大, 且分子量较小的 PEO 网络比 PAA 网络更早达到完全伸展。依据橡胶弹性处理网络结构的理论[12][13][14], 我们认为在水凝胶变形产生的应力是由构象熵引起的, 即交联网络中能量不是应变的函数。

我们对其他分量的能量分析发现, 随着应变逐渐增加, PEO-PAA DN 水凝胶的角弯能和键拉伸能表现出显著增加, 其他能量均无显著变化, 因此可以认为这两个能量是引起 DN 水凝胶应力变化的主要原因。在 LAMMPS 中均可利用胡克定律描述键角弯曲势能函数和键拉伸势能函数, 绘制其角弯能和键拉伸能的变化曲线, 如下图 3 和图 4。

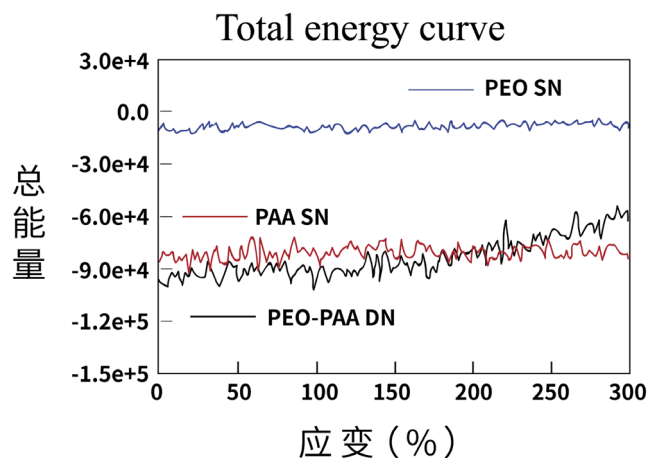


Figure 2. Total energy variation curve

图 2. 总能量变化曲线

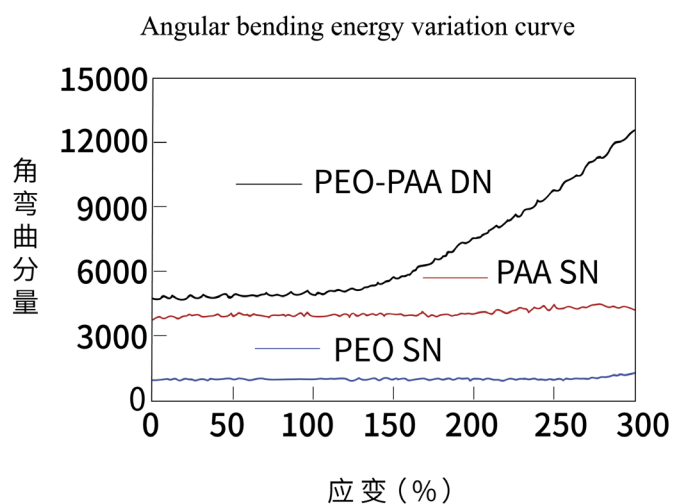


Figure 3. Angular bending energy variation curve

图 3. 角弯曲分量变化曲线

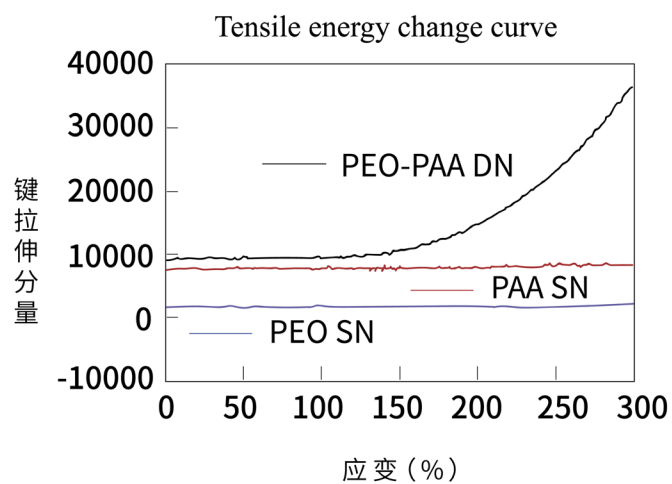


Figure 4. Tensile energy change curve

图 4. 键拉伸分量变化曲线

从图 3 中显示, 当 DN 水凝胶的角弯能随着应变的增加, 也表现出增加的趋势, 尤其是 150% 应变之后, 变化趋势非常明显, 而两种 SN 水凝胶没有显著变化。与图 1 所示的结果联系起来分析, 此时 DN 水凝胶的应力也开始增加, 因此可以认定 DN 水凝胶的角弯能与图 1 所示实质性应力变化相关。

从图 4 中也可以明显看出, 应变达到 150% 时, DN 水凝胶的键拉伸能随着应变的逐渐增加也表现上升的变化趋势, 而两种 SN 水凝胶没有显著变化, 与图 3 的结果保持一致的结论。综上所述, 这些结果可以证实 DN 水凝胶的应力变化主要受到角弯曲能和键拉伸能的影响, 主要原因是使用了两个分子量不同的 SN 水凝胶, 从图 2 中也可以明显看出因为 DN 水凝胶中具有较小分子量的 PEO 链比 PAA 链更早达到其完全伸展。

3. 结论

通过水凝胶的机械强度评估模型, 采用单轴拉伸模拟的方法对水凝胶的力学性能做了探究。绘制双网络水凝胶的应力应变曲线, 得出在应变小于 100% 时, DN 水凝胶的应力相当于两个 SN 水凝胶的应力之和; 应变大于 100% 时, DN 水凝胶的应力开始突变, 两层单网络水凝胶表现出协同效应。而这种突变是由于 PEO 的分子量较小, 使得 PEO 网络在 DN 水凝胶中提前达到了完全伸展。进一步从能量的角度进行分析, 发现应变超过 150% 时, DN 水凝胶中角弯曲能和键拉伸能开始显著增加, 可以判定 DN 水凝胶应力突变的主要原因是键拉伸能和角弯能引起的。

我们可以得出, 双网络水凝胶的机械强度明显高于两个单网络水凝胶之和, 是由于使用了两个分子量不同的 SN 水凝胶, 且分子量值较小的组分对提高 DN 水凝胶的机械强度起主导作用。通过控制 SN 网络的分子量可以提高 DN 水凝胶的机械性能。在此的讨论, 让我们更好地了解双网络水凝胶的机械强度, 也为进一步的研究水凝胶在农用薄膜上的研究打下基础。

参考文献

- [1] Rowland, M.J., *et al.* (2015) Preparation and Supramolecular Recognition of Multivalent Peptide-Polysaccharide Conjugates by Cucurbit Uril in Hydrogel Formation. *Biomacromolecules*, **16**, 2436-2443. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00680>
- [2] Nakajima, T., *et al.* (2009) True Chemical Structure of Double Network Hydrogels. *Macromolecules*, **42**, 2184-2189. <https://doi.org/10.1021/ma802148p>
- [3] Gong, J.P., *et al.* (2003) Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength. *Advanced Materials*, **15**, 1155-1158. <https://doi.org/10.1002/adma.200304907>
- [4] Tanaka, Y., Gong, J.P. and Osada, Y. (2005) Novel Hydrogels with Excellent Mechanical Performance. *Progress in Polymer Science*, **30**, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.003>
- [5] Jang, S.S., Goddard, W.A. and Kalani, M.Y.S. (2007) Mechanical and Transport Properties of the Poly(Ethylene Oxide)-Poly(Acrylic Acid) Double Network Hydrogel from Molecular Dynamic Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 1729-1737. <https://doi.org/10.1021/jp0656330>
- [6] Levitt, M., *et al.* (1997) Calibration and Testing of a Water Model for Simulation of the Molecular Dynamics of Proteins and Nucleic Acids in Solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 5051-5061. <https://doi.org/10.1021/jp964020s>
- [7] Marry, V. and Ciccotti, G. (2007) Trotter Derived Algorithms for Molecular Dynamics with Constraints: Velocity Verlet Revisited. *Journal of Computational Physics*, **222**, 428-440. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2006.07.033>
- [8] Calisti, A. and Talin, B. (2011) Classical Molecular Dynamics Model for Coupled Two-Component Plasmas-Ionization Balance and Time Considerations. *Contributions to Plasma Physics*, **51**, 524-528. <https://doi.org/10.1002/ctpp.201010113>
- [9] Ibergay, C., Malfreyt, P. and Tildesley, D.J. (2009) Electrostatic Interactions in Dissipative Particle Dynamics: Toward a Mesoscale Modeling of the Polyelectrolyte Brushes. *Journal of Chemical Theory and Computation*, **5**, 3245-3259. <https://doi.org/10.1021/ct900296s>
- [10] Pavia, F. and Curtin, W.A. (2015) Parallel Algorithm for Multiscale Atomistic/Continuum Simulations Using

LAMMPS. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **23**, Article ID: 055002.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/23/5/055002>

- [11] Gissinger, J.R., Jensen, B.D. and Wise, K.E. (2017) Modeling Chemical Reactions in Classical Molecular Dynamics Simulations. *Polymer*, **128**, 211-217. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.038>
- [12] Mergell, B. and Everaers, R. (2001) Tube Models for Rubber-Elastic System. *Macromolecules*, **34**, 5675-5686.
<https://doi.org/10.1021/ma002228c>
- [13] Treloar, L.R.G. (1975) *The Physics of Rubber Elasticity*. Oxford University Press, USA.
- [14] Sperling, L.H. (1992) Chapter 6: Introduction to Physical Polymer Science. 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 198-278.