

不同分子量下双网络水凝胶的力学性能研究

杨志凡, 王超, 杨朝飞, 张权, 于蓉蓉*, 惠小健

西京学院计算机学院, 陕西 西安

收稿日期: 2022年5月31日; 录用日期: 2022年6月29日; 发布日期: 2022年7月6日

摘要

本文利用能量最小化原则, 使用不同分子量的PEO SN和PAA SN两种单网络水凝胶聚合成最优的PEO-PAA DN水凝胶结构模型, 对双网络水凝胶的力学性能进行研究。通过维里公式对力学性能进行评估, 在600 PS内对双网络水凝胶施加300%的应变, 得到组成双网络水凝胶的PEOSN和PAASN的聚合度和分子量均对双网络水凝胶的力学性能有显著影响。且PEO与PAA单链的聚合度分别为30和80左右、PEO SN和PAASN两层单网络分子比为5:9时, 组成的双网络水凝胶力学性能最强。在此基础上, 极大地推广了双网络水凝胶的应用。

关键词

双网络水凝胶, 力学性能, 拉伸模拟

Study on the Mechanical Properties of Dual-Network Hydrogels under Different Molecular Weights

Zhifan Yang, Chao Wang, Chaofei Yang, Quan Zhang, Rongrong Yu*, Xiaojian Hui

School of Computer Science, Xijing University, Xi'an Shaanxi

Received: May 31st, 2022; accepted: Jun. 29th, 2022; published: Jul. 6th, 2022

Abstract

In this paper, using the principle of energy minimization, two single-network hydrogels with different molecular weights, PEO SN and PAA SN, are used to polymerize the optimal PEO-PAA DN hydrogel structure model to study the mechanical properties of the double-network hydrogel.

*通讯作者。

The mechanical properties are evaluated by the Veri formula, 300% strain is applied to the dual-network hydrogel within 600 PS, and the degree of polymerization and molecular weight of the PEO SN and PAA SN that constitute the dual-network hydrogel are all comparable to those of the dual-network hydrogel. The mechanical properties have a significant impact. And when the degree of polymerization of the single chains of PEO and PAA is about 30 and 80, respectively, and the molecular ratio of the two-layer single network of PEO SN and PAA SN is 5:9, the mechanical properties of the double-network hydrogel formed are the strongest. On this basis, the application of dual-network hydrogels has been greatly promoted.

Keywords

Dual Network Hydrogel, Mechanical Properties, Stretch Simulation

Copyright © 2022 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

聚合物网络可以吸附溶剂分子, 当它被放入溶剂中时会发生很大程度的溶胀。膨胀后, 聚合物网络形成一种称为凝胶的聚集体。当溶剂是水时, 就形成了水凝胶[1]。其高含水量的优点是各个领域不可多得的材料, 然而传统的水凝胶太脆, 极大地限制了水凝胶的发展与应用。近年来, 出现了拓扑凝胶[2]、纳米复合凝胶[3]以及双网络凝胶[4]等新型水凝胶, 在提高水凝胶韧性方面取得了显著成果。

聚环氧乙烷(PEO) [5]和聚丙烯酸(PAA) [6]是两种人工合成材料, 都具有较低的毒性和超强的亲水性, 并且耐细菌侵蚀, 不会轻易造成腐败。因此, 这两种物质在农用薄膜中有着较好的应用前景, 但农用薄膜需要具有较强的韧性。为了解决其太脆的缺点, 将两种物质形成相互交联的双网络结构, 是非常有效的方法。

在这种情况下, 探究双网络水凝胶的力学性能具有重要意义, 然而双网络水凝胶在合成方面至今没有较为标准的配方。因此本文通过对不同分子量的聚环氧乙烷(PEO)和聚丙烯酸(PAA)相互交联形成的双网络水凝胶进行分子动力学模拟, 探究在双网络水凝胶力学性能最佳的条件下, 两层单网络分子量之间的关系。

2. 模型构建

2.1. 单链构建

为了构建 PEO-PAA DN 水凝胶的初始体系, 我们首先在 Material Studio 中分别手动绘制了 PEO 和 PAA 的重复单元模型, 其次用 build polymers 功能构建了不同聚合度的 PEO 均聚物与 PAA 均聚物。最后为了保证单链结构的合理性, 采用能量最小化原理对单链进行结构优化, 得到如图 1 和图 2 所示均聚物结构模型。

利用 Material Studio 对均聚物结构优化, 导出能量变化的数据, 绘制如图 3 所示的能量变化曲线。从图 3 中明显可以看出, 随着每一步的进行能量逐渐降低, 最终趋于稳定, 即能量趋于最小值, 均聚物最终达到稳定结构, 为后续分子模拟工作提供了坚实的基础。

从图 3(a)中可以看到, 在第 0 步到第 50 步之间, 能量迅速下降, 表明此时正在迅速对模型的物理结

构进行优化；在 50 步之后，能量稳定，此时的均聚物已经可以进行进一步的分子模拟。从图 3(b)中也可以明显看出，在短期内能量迅速下降直到趋于稳定，与图 3(a)保持一致的结果。

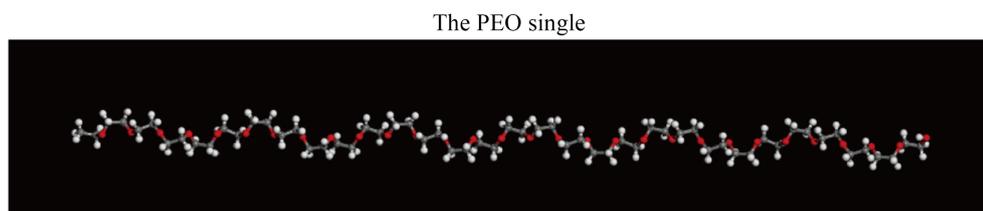


Figure 1. A PEO single chain with a polymerization degree of 30

图 1. 聚合度为 30 的 PEO 单链

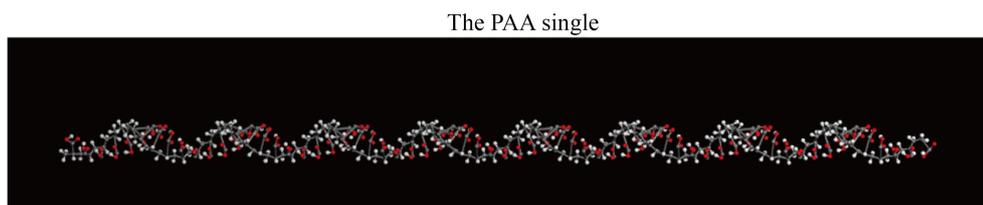


Figure 2. A PAA single chain with a polymerization degree of 80

图 2. 聚合度为 80 的 PAA 单链

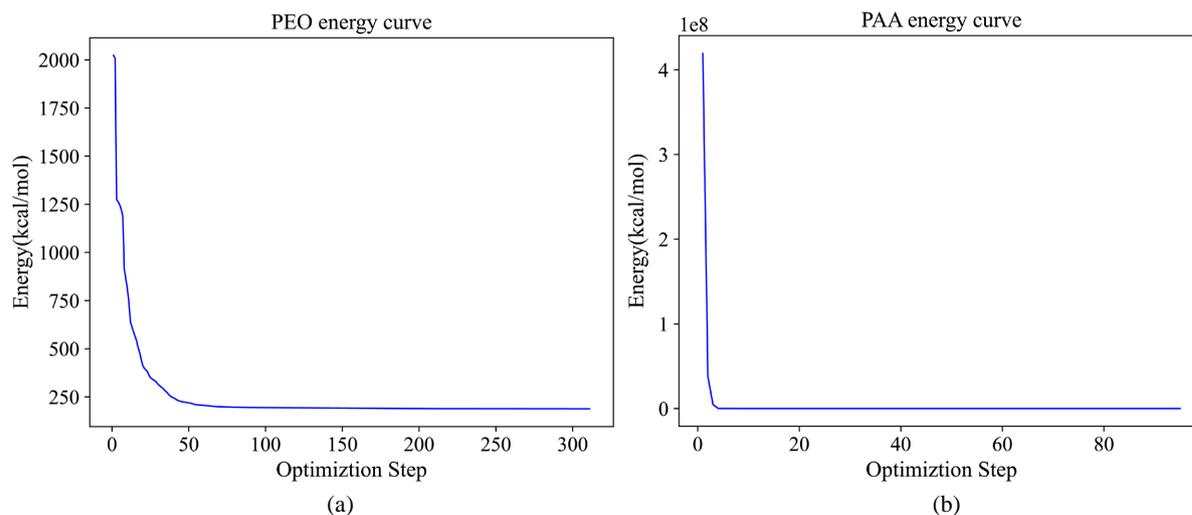


Figure 3. Energy change curve of the homopolymer material between PEO (a) and PAA (b)

图 3. PEO (a)与 PAA (b)均聚物能量变化曲线

2.2. 水凝胶模型构建

由于凝胶三维网络结构的复杂性，而双网络水凝胶通过两层网络相互交联形成。因此首先分别在 PEO 和 PAA 链端放置交联剂，使其形成大分子单体。其次是构建每种聚合物的 SN 结构。假设两种 SN 结构都有一个完美的网络结构，因此，通过周期边界条件，系统中的所有链都参与了网络结构的形成，并且没有自由纠缠的链端或形成环状结构，从而链端交联形成网状结构[7]。然后将构建好的 PEO SN 与 PAA SN 放入模拟盒中，利用自回避无规行走的方法[8]，使两层网络之间形成交联结构，以形成 DN 结构。最后向 DN 结构中加入水分子，形成 PEO-PAADN 水凝胶，如图 4 所示。

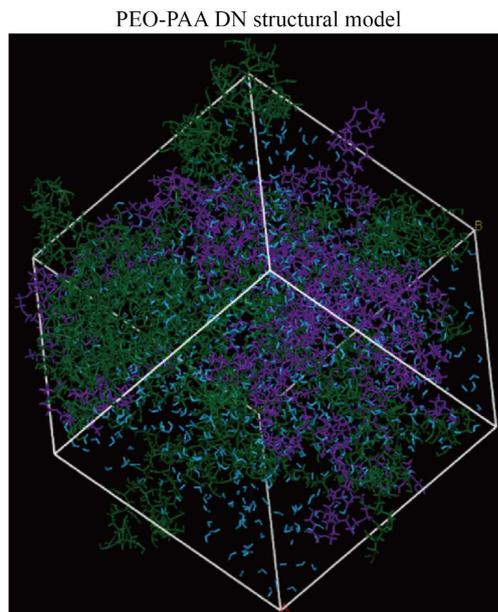


Figure 4. The PEO-PAA DN hydrogel structure formed by crosslinking

图 4. 交联形成的 PEO-PAA DN 水凝胶结构

从图 4 中明显可以看出 PEO 网络层与 PAA 网络层之间已经形成交联结构,由于交联过程极为复杂,伴随着化学键的断裂与连接。为了保证两层网络间形成最大交联度,在同一标准下多次对 PEOSN 与 PAASN 进行交联,形成多组样本,从中选取最佳模型进行进一步模拟分析。

3. 模拟分析

为了评估 DN 水凝胶的力学性能,本文所有计算利用 lammmps 软件进行,利用多个样本进行拉伸模拟进行对比来验证结果的合理性。我们在 600 ps 内,每步 0.25 fs,对样本沿 z 轴均匀施加应变,利用维里公式计算应力[9]:

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

其中 V , $r_{z,ij}$ 和 $f_{z,ij}$ 分别表示水凝胶体积,原子 i 和 j 之间的矢量位置以及在 z 分量上原子 i 受到的力。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,得到样本的应力应变数据。

首先模拟不同聚合度下的 PEO 与 PAA 单链组成的双网络水凝胶的力学性能,我们根据 1 中的方法构建了多组不同聚合度的样本进行比较分析,样本体系组成如表 1 所示:

Table 1. Dual-network hydrogel ingredients with different degrees of polymerization
表 1. 不同聚合度的双网络水凝胶配料

编号	PEO 单链聚合度	PAA 单链聚合度
1	30	50
2	30	60
3	30	70
4	30	80
5	30	90

再利用拉伸脚本对样本进行拉伸模拟，得到每组样本的应力应变数据，绘制应力应变曲线如下图 5：

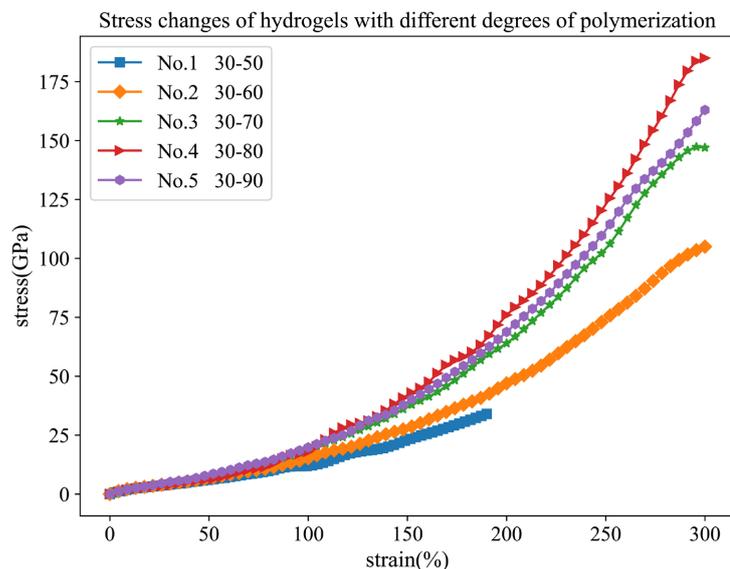


Figure 5. Stress and strain curves at different degrees of polymerization
图 5. 不同聚合度下的应力应变曲线

从图 5 中可以明显看出，1、2、3 和 4 号水凝胶的应力随着 PEO 与 PAA 单链的聚合度的比值越小，PEO-PAASN 双网络水凝胶的相对应力越强；而 5 号水凝胶聚合度比值最小，在达到 100% 应变后，应力均小于 4 号水凝胶。因此可以得到在 PEO 与 PAA 单链的聚合度比达到 30:80 时，相对应力达到峰值，随后开始下降。且编号为 1 的双网络水凝胶在 190% 应变下发生了断裂，其原因是没有形成稳定结构，水凝胶强度不够，与双网络水凝胶合成机理一致[10]。因此可以认为 PEO 与 PAA 单链的聚合度分别为 30 和 80 左右时组成的双网络水凝胶力学性能最强。

找到构成双网络水凝胶最佳的单链聚合度，接下来需要探索不同分子量下力学性能最强的组合。同样根据 1 中的方法构建多组不同分子量配比的双网络水凝胶样本进行比较分析，样本体系组成如表 2 所示：

Table 2. Dual-network hydrogel ingredients with different molecular weights

表 2. 不同分子量的双网络水凝胶配料

编号	PEO 单链数	PAA 单链数	分子比
1	50	40	5:4
2	50	50	5:5
3	50	60	5:6
4	50	70	5:7
5	50	80	5:8
6	50	90	5:9
7	50	100	5:10

利用拉伸脚本对各组模型进行拉伸模拟，得到各组应力应变数据，进行可视化如下图 6 所示：

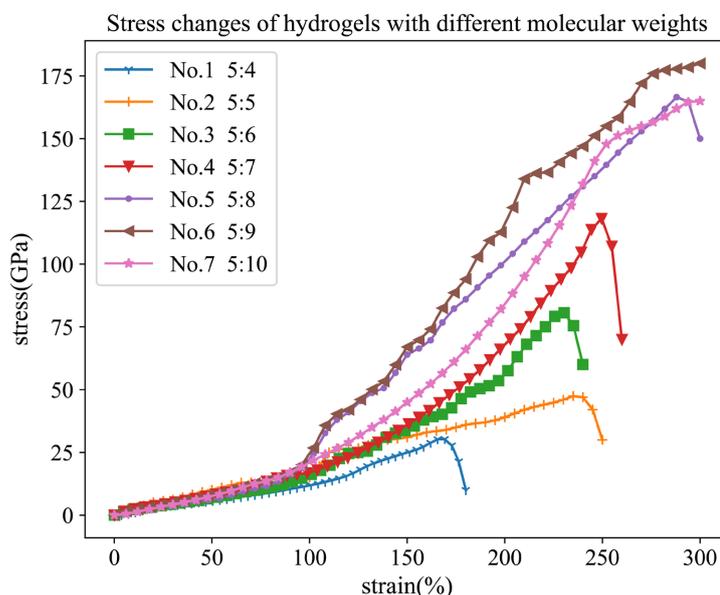


Figure 6. Stress and strain curves for different molecular weights
图 6. 不同分子量的应力应变曲线

从图 6 中可以明显看出, 不同分子量组成的双网络水凝胶的力学性能存在显著差异, 其中 1、2、3 和 4 号双网络水凝胶由于 PEO 与 PAA 分子量相差较小, 在未达到 300% 应变之前就发生了断裂, 具有较差的力学性能; 而 5、6 和 7 号双水凝胶的组成单体分子量相差较大, 但在拉伸过程中表现出较强的力学性能, 且 PEO 和 PAA 分子比为 5:9 时, 其表现出来的力学性能最强。因此可以断定, 单体网络的分子量不同, 组成的双网络水凝胶的力学性能也会不同, 且分子量之比值较小时, 其力学性能更强。

4. 结论

利用能量最小化原理, 在 MS 中制得最优的双网络水凝胶模型, 对双网络水凝胶进行单轴拉伸模拟, 测定其力学性能。首先对不同聚合度的 PEO 和 PAA 组成的双网络水凝胶进行拉伸, 得到单体的聚合度不同, 双网络水凝胶的力学性能也具有显著差异, 且 PEO 与 PAA 单链的聚合度分别为 30 和 80 左右时组成的双网络水凝胶力学性能最强; 其次制备多组单体分子量不同, 但聚合度均为 30:80 的双网络水凝胶进行拉伸测试, 得到双水凝胶的组成单体分子量相差较大的情况下, 双网络水凝胶的力学性能更强, 且 PEO 和 PAA 单体分子量在 30:90 左右时, 其力学性能最强。

我们可以得出, 组成双网络水凝胶单体的聚合度以及分子量都会显著影响双网络水凝胶的力学性能, 通过对聚合度和分子量的控制, 可以改变双网络水凝胶的力学性能。在此基础上, 可以极大地推广双网络水凝胶的应用。

基金项目

陕西省自然科学基金基础研究计划青年项目(2021JQ-868); B/S 模式农业新技术管理信息平台设计与开发(项目编号: 2022610002002614)。

参考文献

- [1] Li, P., Liu, Y., Wang, Z., Xiao, X.M., Meng, G.Z., Wang, X.L., Guo, H.L. and Guo, H. (2022) Dry-Regulated Hydrogels with Anisotropic Mechanical Performance and Ionic Conductivity. *Chinese Chemical Letters*, **33**, 871-876.

- <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.08.010>
- [2] Bouzid, M. and Del Gado, E. (2018) Network Topology in Soft Gels: Hardening and Softening Materials. *Langmuir*, **34**, 773-781. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02944>
- [3] 王华煜. 石墨烯基纳米复合材料的制备及其对 TKX-50 催化作用的研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 中北大学, 2020.
- [4] Lyu, Z., Rao, J., Qi, X.M., *et al.* (2022) Facile Approach for Preparation of Xylan-Based Double-Network Hydrogels. *Paper and Biomaterials*, **7**, 19-27.
- [5] Zhou, X.S., Lv, P.Y., Li, M.X., *et al.* (2022) Graphene Oxide Aerogel Foam Constructed All-Solid Electrolyte Membranes for Lithium Batteries. *Langmuir*, **38**, 3257-3264. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c03432>
- [6] Dai, T., Qing, X., Lu, Y. and Xia, Y. (2009) Conducting Hydrogels with Enhanced Mechanical Strength. *Polymer*, **50**, 5236-5241. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.09.025>
- [7] 潘高峰, 高嵩, 王雨溪, 等. 聚丙烯酰胺-海藻酸盐双网络水凝胶的制备与力学性能[J]. 广东化工, 2022, 49(1): 44-47.
- [8] Sun, J., Liu, H.X. and Liu, T.F. (2021) Synthesis, Crystal Structure and Characterization of a New Hydrogen-Bonded Organic Framework. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2021, **40**, 1082-1087.
- [9] Moradi, H., Azizpour, H., Bahmanyar, H., *et al.* (2020) Molecular Dynamics Simulation of H₂S Adsorption Behavior on the Surface of Activated Carbon. *Inorganic Chemistry Communications*, **118**, Article ID: 108048. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108048>
- [10] Nonoyama, T. and Gong, J.P. (2015) Double-Network Hydrogel and Its Potential Biomedical Application: A Review. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, **229**, 853-863. <https://doi.org/10.1177/0954411915606935>