http://pmse.scu.edu.cn

高度缠结聚丙烯酰胺/聚乙二醇相互交联网络水凝胶的制备与力学性能

曾子航，蓝 滨，杨 其

(四川大学 高分子科学与工程学院 先进高分子材料全国重点实验室，四川 成都 610065)

摘要：高度缠结是水凝胶交联密度低，但分子链紧密聚集的状态。在相互交联网络(ICN)水凝胶中，高度缠结状态对水凝胶力学性能的影响机制还未被系统研究过。文中以高度缠结的聚丙烯酰胺(PAAm)为第一网络，选择不同相对分子质量的聚乙二醇(PEG)为第二网络，利用二苯甲酮紫外交联制备了PAAm/PEG高度缠结相互交联网络(HEICN)水凝胶。结果表明，水凝胶网络在高度缠结状态时，水凝胶的拉伸强度和韧性得到提升，并且保持了良好的回复性能。进一步研究发现，相互交联程度和PEG相对分子质量共同作用影响HEICN水凝胶的力学性能。低分子量PEG在低相互交联程度时韧性高，高分子量PEG在高相互交联程度时也能达到同样高的韧性。PEG相对分子质量越高，达到同等程度的高韧性需要的相互交联程度就越高。研究结果说明了高度缠结对ICN水凝胶拉伸强度增强的重要性，拓宽了高度缠结水凝胶的研究领域。

关键词：高度缠结；相互交联网络水凝胶；力学性能；小角X射线散射

中图分类号：TQ427.2+6 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2025)06-0059-10

水凝胶是一种由交联聚合物网络和水组成的材料，由于聚合物链的亲水性，其含水量可以高达99%。由于超高的含水量，水凝胶一般被认为是一种软而湿润的材料，传统水凝胶的力学强度，模量和韧性都较低，因此其应用限制于药物运输[1]、水处理[2]、隐形眼镜[3]等领域。为了提升水凝胶的力学性能，过去20年，具备高强度、高模量、高韧性的新型水凝胶相继出现，例如滑环结构水凝胶[4]、纳米复合水凝胶[5]、微相分离水凝胶[6]、双网络水凝胶[7]等。最近发现，高度缠结能大大提升水凝胶的力学性能。高度缠结水凝胶作为一种新型的强韧水凝胶，逐渐成为研究热点[8,9]。

高度缠结单网络水凝胶的力学性能十分优异，其模量、拉伸强度和韧性远超传统的单网络水凝胶[10]。这是因为在交联聚合物中，解缠结必须要链断裂才能实现，所以水凝胶中的缠结可以作为额外的交联，提升聚合物的硬度。而与交联点不同的是，缠结可以滑移，在受到外力作用时，高度缠结水凝胶的分子链可以沿着链滑移，从而调整至合适的位置，减轻应力集中，实现力学强度的提升[11]。

进一步，将高度缠结状态与双网络、带有牺牲键等不同种类的水凝胶相结合，可大幅度提高水凝胶的物理力学性能[12,13]。Zhu等[12]利用聚丙烯酰胺(PAAm)和聚2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(PAMPS)构建了水凝胶的第一网络，利用PAAm构建了水凝胶的第二网络，制备了高度缠结双网络(HEDN)水凝胶。结果表明，HEDN水凝胶的力学性能十分优异，断裂能高达8340 J/m^2，是传统双网络水凝胶的20倍以上；HEDN水凝胶的回复性能达到了99%，远远大于传统双网络水凝胶。HEDN水凝胶的优异力学性能来自于高的物理缠结，一方面这些可以滑动的缠结点使HEDN水凝胶在拉伸时具有近乎均匀的

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0096
收稿日期：2025-02-10
通讯联系人：杨其，主要从事聚合物共混改性、合金化、功能化研究，E-mail: yangqi@scu.edu.cn

Tab. 1 Formulation of hydrogels

Hydrogel	*m*(AAm)/g	*m*(MBAA)/g	*m*(APS)/mg	*V*(TEMED)[b]/μL	*m*(PEG)/g	*m*(BP)/mg	*V*(H_2O)/mL
HEICN-0.001-y	9.8667	0.0214	1.267	34	0.025	0.1034	5
HEICN-0.004-y[a]	9.8667	0.0214	1.267	34	0.025	0.4137	5
HEICN-0.007-y	9.8667	0.0214	1.267	34	0.025	0.7239	5
HEICN-0.01-y	9.8667	0.0214	1.267	34	0.025	1.0342	5
TICN-0.001-y	9.8667	0.0214	1.267	34	0.025	0.1034	50
TICN-0.004-y	9.8667	0.0214	1.267	34	0.025	0.4137	50
TICN-0.007-y	9.8667	0.0214	1.267	34	0.025	0.7239	50
TICN-0.01-y	9.8667	0.0214	1.267	34	0.025	1.0342	50

[a] y represents the molecular weight of PEG, which is 40×10^4, 200×10^4 and 800×10^4, respectively; [b] for HEICN and HE-0 hydrogels, TEMED solution diluted 1000 times was used; for TICN and T-0 hydrogels, TEMED solution diluted 10 times was used

取向网状结构，给予HEDN水凝胶较高的拉伸强度；同时，这些可以滑动的缠结点能缓解缺口处的应力集中，将应力分布到块体上，从而使水凝胶具有较高的断裂能；另一方面，HEDN水凝胶被拉伸时，能量以熵减的形式储存在取向的聚合物链中，应力释放后能够较好的松弛解取向。水凝胶熵弹性的性质使HEDN水凝胶具有高可逆性和抗疲劳性。然而，现阶段对于双网络高度缠结水凝胶的研究工作还较少，对其增强增韧机制还不太明确，亟需进一步的研究和深化。

基于一般的水凝胶只在同种高分子网络中存在交联点，而相互交联（ICN）水凝胶在不同的高分子网络之间也存在多个交联点的物理特性，本文利用紫外光交联制备了高度缠结相互交联网络（HEICN）水凝胶，并与传统相互交联网络（TICN）水凝胶进行了对比分析。结果表明，高度缠结的HEICN水凝胶具有更高的拉伸强度和韧性，其强度是没有高度缠结的TICN水凝胶的5倍，韧性是TICN水凝胶的2倍。采用小角X射线散射(SAXS)研究了HEICN水凝胶的微观结构，并通过对比分析不同交联程度、不同PEG相对分子质量的HEICN水凝胶，发现相互交联程度和PEG相对分子质量共同影响HEICN水凝胶力学性能的作用机制。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺（AAm，分析纯）、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺（MBAA，99%）、过硫酸铵（APS，分析纯）、四甲基乙二胺（TEMED，99%）、聚乙二醇（PEG，M_v=4×10^5，2×10^6，8×10^6）：上海泰坦试剂有限公司；二苯甲酮（BP）：99%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；去离子水：18.25 MΩ·cm，25 °C。所有原料直接使用，没有进一步纯化。

电子万能材料试验机：Instron 5567型，美国Instron公司；小角X射线散射仪（SAXS）：Xeuss 2.0型，法国Xenocs公司。

1.2 水凝胶的制备

1.2.1 PAAm/PEG相互交联网络水凝胶的制备：PAAm/PEG相互交联网络水凝胶通过自由基聚合一锅法制备，其中AAm，MBAA，APS和TEMED分别用作单体、交联剂、引发剂和催化剂。水凝胶的配方如Tab.1所示。制备高度缠结相互交联网络水凝胶，首先，在烧杯中加入AAm和水，再加入MBAA溶液和APS溶液，在30 °C搅拌直至澄清。然后，向得到的溶液中加入PEG，继续搅拌。待PEG完全溶解之后，加入稀释后的TEMED溶液和BP的乙醇溶液，搅拌均匀后在30 °C超声5 min以去除溶解的气体。将所得溶液倒入模具中，40 °C反应3 h。最后，再用紫外灯照射3 h，得到HEICN水凝胶。用于测试的HEICN水凝胶需要在去离子水中浸泡至少24 h，以达到溶胀平衡。

传统相互交联网络水凝胶的制备方法和HEICN水凝胶一致。HEICN水凝胶和TICN水凝胶分别记为HEICN-x-y和TICN-x-y，其中x代表BP的添加

量,x为0.001,0004,0.007和0.01;y代表添加PEG的相对分子质量,y为4×10^5,2×10^6和8×10^6。

1.2.2 PAAm/PEG半互穿网络水凝胶的制备:PAAm/PEG高度缠结半互穿网络(HE-SIPN)水凝胶的配方与HEICN水凝胶相同,制备过程中不使用紫外灯照射。反应完成的HE-SIPN水凝胶在去离子水中浸泡至少24 h,去除BP的同时达到溶胀平衡。得到的水凝胶记为HE-SIPN-y,y代表添加PEG的相对分子质量,y为4×10^5,2×10^6和8×10^6。

1.3 测试与表征

1.3.1 溶胀率测试:取一小块平衡溶胀的水凝胶,其质量为$m_{w,e}$,在60 °C去除所有水后,干凝胶的质量为m_d。水凝胶的平衡溶胀比(*ESR*)定义为水凝胶平衡溶胀时,其中水的含量和聚合物的质量比,可由式(1)算出

$$ESR = \frac{m_{w,e} - m_d}{m_d} \tag{1}$$

1.3.2 力学性能测试:通过万能力学试验机对水凝胶进行单轴拉伸和循环拉伸测试,使用的传感器为500 N。拉伸测试样品为哑铃型样条,长度为50 mm,宽度为4 mm,厚度在每次测试前使用游标卡尺精确测量。单轴拉伸在室温进行,拉伸速率为100 mm/min。韧性是应力-应变曲线下包围的面积。对于循环拉伸,拉伸速率是100 mm/min。循环拉伸中第1次加载曲线下的面积为U_1,第2次加载曲线下的面积为U_2。水凝胶的回复率(*R*)定义为:

$$R = U_2/U_1 \tag{2}$$

1.3.3 小角X射线散射分析:溶胀平衡的样品切成尺寸为10 mm × 10 mm × 1 mm的正方形,用于SAXS分析。样品垂直于光束,样品到探测器的距离为1800 mm,曝光时间为10 min。散射向量(q)的范围是0.0004~0.0145 nm,其中散射向量与散射角(2θ)的关系为:

$$q = 4\pi/\lambda \sin\theta \tag{3}$$

通过圈积分将二维SAXS数据转换为一维函数,即强度$I(q)$与散射矢量(q)的函数。

基于分形维数和结构不均匀性,分析了水凝胶的散射曲线[14,15]。对于SAXS曲线小q部分,使用Generalized Ornstein – Zernike(GOZ)方程进行拟合[16]

$$I(q) = \frac{I_{GOZ}(0)}{[1+(D+1)(\xi q)^2/3]^{\frac{D}{2}}} \tag{4}$$

式中:$I_{GOZ}(0)$——在q趋于0处的GOZ强度的渐近值;ξ——非均匀区域的相关长度[17,18]。对于非均匀水凝胶的非均匀区域,ξ与非均匀区域的平均半径成比例,因此可以用来评估交联区域的平均大小。D——分形维数,在水凝胶中,分形维数表示区域或聚集体的"开放性"[19],$D=3$代表有粗糙表面的团聚区域,$D=4$代表光滑表面的致密区域[15]。

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的设计与合成

通过控制预聚液中的含水量,可以得到缠结程度不同的高度缠结相互交联网络水凝胶和传统相互交联网络水凝胶。Fig.1(a)为水凝胶合成过程示意图。如图所示,预聚液由三部分组成,一部分是构成第一网络,即构成交联PAAm网络的AAm单体、热引发剂APS和交联剂MBAA;一部分是第二网络线型PEG;最后一部分是负责相互交联的光引发剂BP。ICN水凝胶的合成是通过两步实现的。第1步是通过热引发得到化学交联的PAAm网络。线型PEG分子此时穿插在PAAm网络中。在第2步,用紫外光引发BP实现PEG与PAAm相互交联,进而协同增韧聚合物双网络水凝胶材料。对于HEICN水凝胶,由于预聚液中含水量大大少于TICN水凝胶,导致单体浓度大大增加,拥挤的单体导致HEICN水凝胶的高分子链紧密堆积,分子链之间相互缠结。

PAAm和PEG相互交联是通过二苯甲酮(BP)实现的。BP是一种II型光引发剂,在紫外光的作用下,BP可以从供体分子中夺氢[20]。BP紫外交联的过程如Fig.1(b)所示。首先,供体将1个氢原子转移到激发的BP上,成为1个活泼的供体自由基。2个供体自由基发生反应就实现了交联。BP的添加量用B表示,定义为BP与PEG单体单元的摩尔比。B越大,代表BP的添加量越多,在相同紫外交联时间的条件下,交联程度越高。

水凝胶的溶胀性能能证明水凝胶网络的成功合成,反映聚合物网络的物理结构。水凝胶的平衡溶

胀比与交联程度成反比，交联程度越高，溶胀比越低。Fig.1(c)为HE-SIPN水凝胶和HEICN水凝胶溶胀前后的照片和平衡溶胀比。从Fig.1(c)可以看出，对于3种不同相对分子质量的PEG，HE-SIPN水凝胶的平衡溶胀比都要大于HEICN水凝胶，说明HEICN水凝胶有着更高的交联程度。这是因为HEICN水凝胶是在HE-SIPN水凝胶的基础上，经过紫外交联得到的。紫外交联能够产生更多的化学交联点，进而提高HEICN水凝胶的交联程度，降低聚合物网络的平衡溶胀比。

2.2 小角X射线散射分析

利用小角X射线散射分析HEICN水凝胶的微观结构。水凝胶的SAXS二维曲线如Fig.2(a, b)所示，经过积分后得到的一维曲线如Fig.2(c, d)所示。所有水凝胶都没有明显的散射峰，说明不存在明显的有序结构。对曲线中小q区域($q < 0.002$ nm)使用GOZ方程进行拟合，得到的曲线如Fig.2(c, d)中红线所示，在小q区域拟合的相关系数都大于0.99。拟合得到的相应参数ξ和D与BP含量的关系分别如Fig.3(a, b)所示。

利用水凝胶的特征相关长度(ξ)来评估水凝胶中交联区域的平均尺寸[21]。从Fig.3(a)可以看出，HEICN-x-200水凝胶的ξ小于HEICN- x -40水凝胶和HEICN- x -800水凝胶，说明HEICN-x-200水凝胶

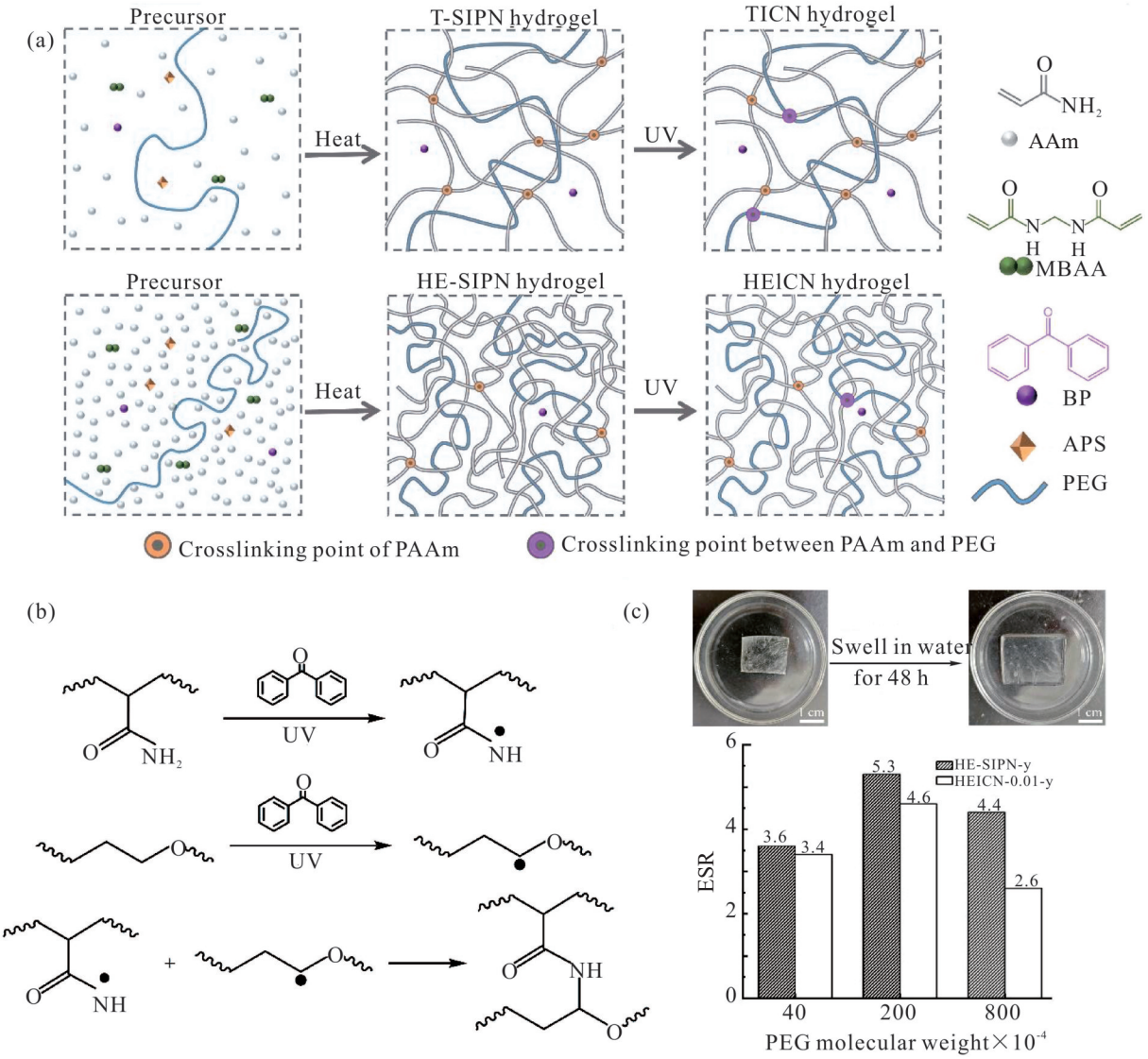


Fig. 1 (a) Schematic design of TICN hydrogel and HEICN hydrogel; (b) UV cross-linking process by BP; (c) photos of HEICN hydrogel before and after swelling and equilibrium swelling ratio (ESR) of HE-SIPN-y hydrogels and HEICN-0.01-y hydrogels

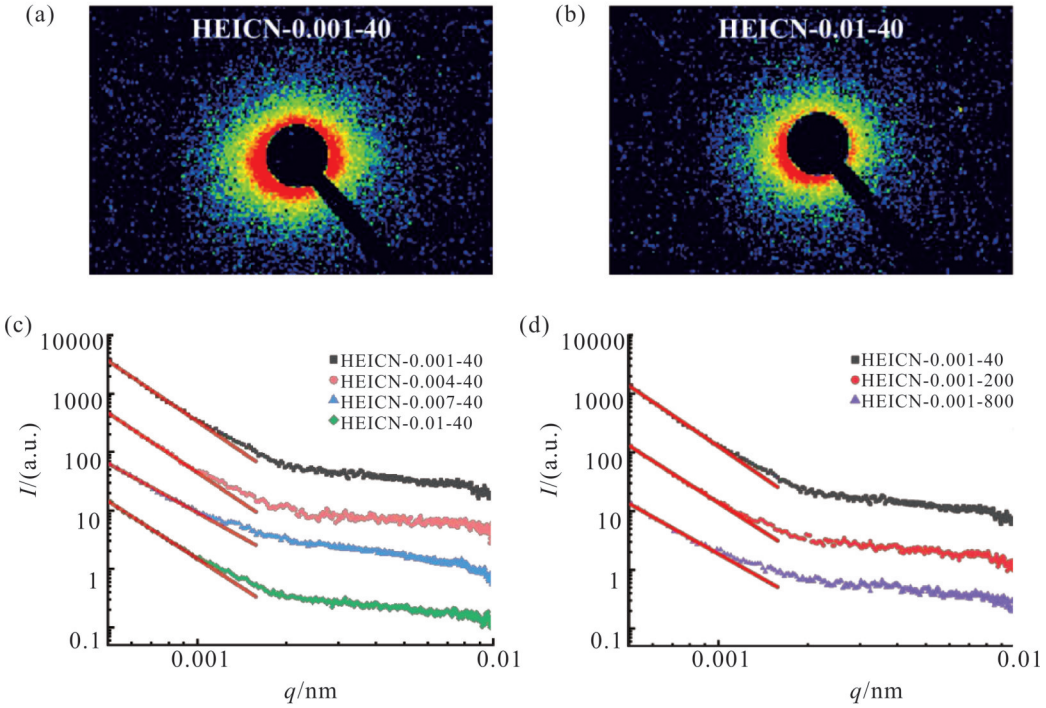


Fig. 2　2D SAXS pattern of (a) HEICN-0.001-40 hydrogel and (b) HEICN-0.01-40 hydrogel; SAXS profiles of (c) HEICN-x-40 hydrogels and (d) HEICN-0.001-y hydrogels. The red solid lines indicate the fits by generalized Ornstein-Zernike equation in the low-*q* region. Double-logarithmic coordinates are employed

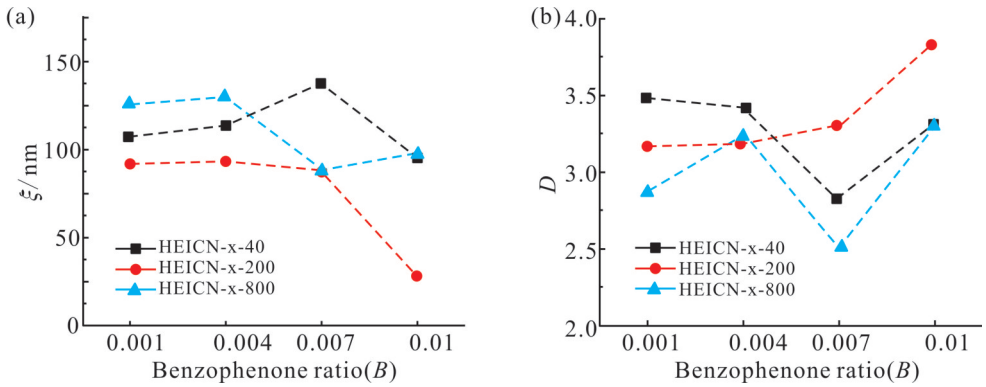


Fig. 3　Effect of benzophenone ratio, (*B*) on parameters, (a) *ξ* and (b) *D*, obtained by fitting the SAXS profiles of HEICN hydrogels with the GOZ equation in the low-*q* region

的交联区域尺寸小于另外2种水凝胶。在PAAm交联网络中加入线型PEG,线型PEG分子链会吸收或溶胀在网络的交联区域,使水凝胶的交联区域尺寸增大[22]。HEICN-x-200水凝胶的ξ小,这意味着200万相对分子质量的PEG对PAAm网络交联区域溶胀效果最小。由于所有HEICN水凝胶中PAAm的量是一样的,HEICN-x-200的交联区域尺寸小,反映出其交联区域内的分子链密集。

利用分形维数(D)来评估水凝胶网络的紧密程度[21],D越大,网络越紧密。在PAAm交联网络中加入PEG,PEG作为间隔剂隔开PAAm分子链,让交联网络更松散,间隔更大[23]。从Fig.3(b)可以看出,HEICN-x-800水凝胶的D最小,这可能是由于PEG相对分子质量很大,出现了微相分离,导致HEICN-x-800水凝胶的网络紧密程度下降。整体来看,HEICN-x-200水凝胶的交联区域尺寸较小,网络较

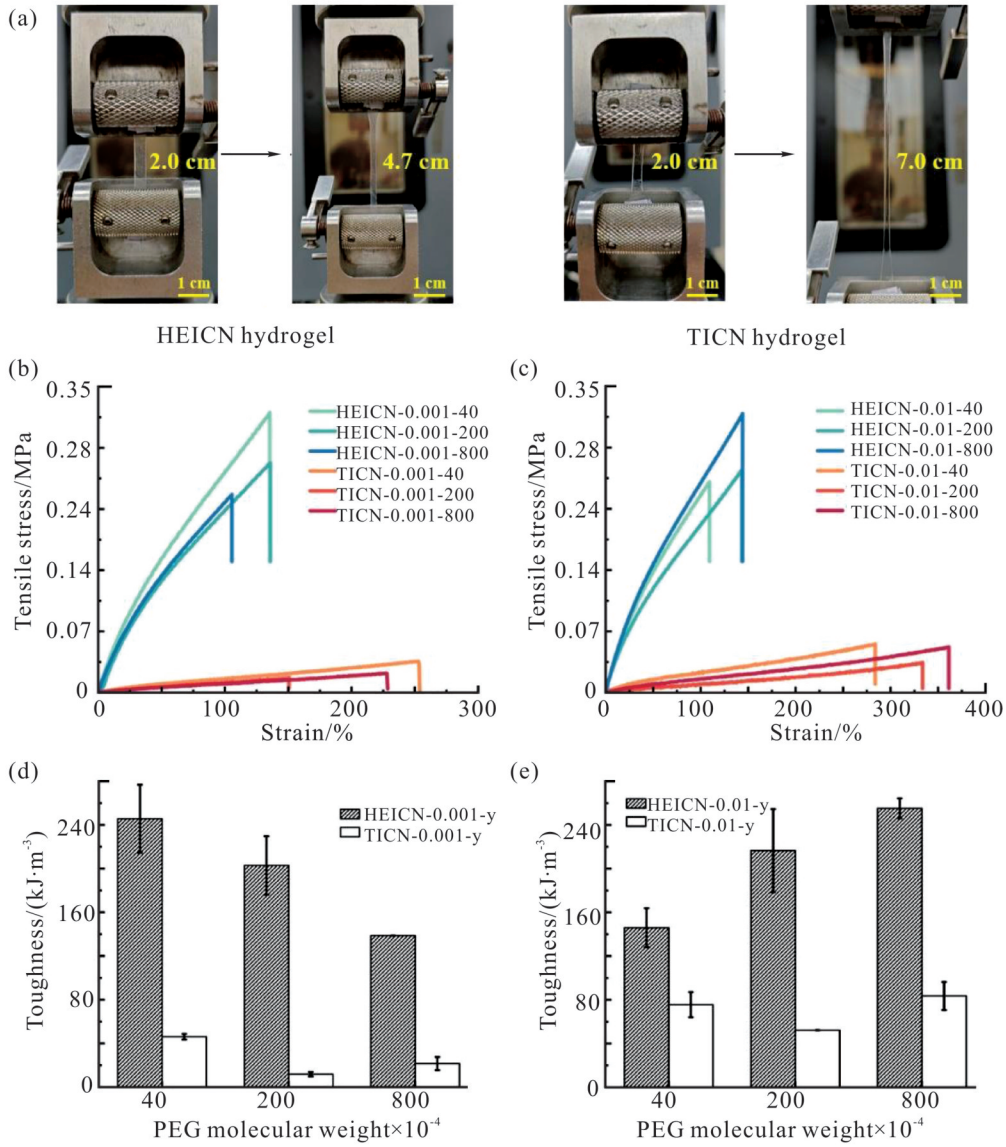


Fig. 4 (a) Photos of HEICN hydrogel and TICN hydrogel before and after tensile test; tensile stress-strain curves of (b) HEICN- 0.001- y hydrogels and TICN- 0.001- y hydrogels, (c) HEICN- 0.01- y hydrogels and TICN- 0.01- y hydrogels; toughness of (d) HEICN-0.001-y hydrogels and TICN-0.001-y hydrogels, (e) HEICN-0.01-y hydrogels and TICN-0.01-y hydrogels with different molecular weight of PEG

为紧密。

2.3 拉伸性能分析

实验通过紫外光交联制备了PAAm/PEG相互交联网络水凝胶，为了探究高度缠结对ICN水凝胶力学性能的影响，对不同PEG相对分子质量和BP含量的水凝胶制备了2种水凝胶，分别为高度缠结水凝胶和传统水凝胶，进行单轴拉伸实验。

Fig.4(a)为HEICN水凝胶和TICN水凝胶拉伸前后的照片。Fig.4(b)为HEICN-0.001-y水凝胶和TICN-0.001-y水凝胶的应力-应变曲线。从图中可以看出，TICN-0.001-y水凝胶表现为低强度高伸长率的韧性材料，与不含高度交联的传统单网络水凝胶类似[10]，而HEICN-0.001-y水凝胶的拉伸强度明显更高。其中HEICN-0.001-40水凝胶的拉伸强度达到了0.32 MPa，约为相同参数下TICN水凝胶的5倍。提高ICN水凝胶中BP含量，Fig.4(c)为HEICN-0.01-y水凝胶和TICN-0.01-y水凝胶的应力-应变曲线。结果表明，BP含量提高10倍后，HEICN-0.01-y水凝胶仍然表现为高拉伸强度，HEICN-0.01-800水凝胶的强度也达到了0.32 MPa，是相同参数下TICN水凝胶

的4.3倍。

Fig.4(d, e)为HEICN水凝胶和TICN水凝胶的韧性。从图中可以看出,HEICN-0.001-y水凝胶的韧性明显高于TICN-0.001-y水凝胶。对于B值为0.01的水凝胶,HEICN-0.01-y水凝胶的韧性明显高于TIC-0.01-y水凝胶。其中HEICN-0.01-800水凝胶的韧性达到了255 kJ/m^3。同等参数下,高度缠结的HEICN水凝胶的韧性是没有高度缠结的TICN水凝胶的2倍左右。这说明水凝胶网络的高度缠结对ICN水凝胶的拉伸性能有明显影响,表现为拉伸强度大幅提高,同时伴随着韧性的提高。

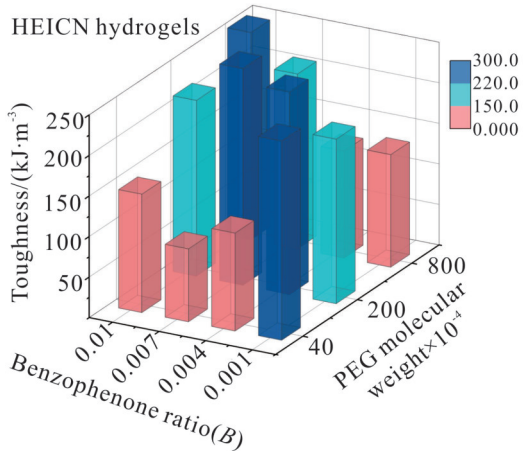


Fig. 5 Toughness of HEICN hydrogels with different benzophenone ratio (*B*) and different molecular weight of PEG

为了探究HEICN水凝胶力学性能的变化规律,制备了4个不同BP含量(0.001,0.004,0.007,0.01)和3种不同PEG相对分子质量(40万、200万、800万)的HEICN水凝胶,并进行了拉伸试验。Fig.5为HEICN的韧性与BP含量和PEG相对分子质量关系的三维直方图。从图中可以看出,12种HEICN水凝胶的韧性各不相同。添加PEG相对分子质量为200万的HEICN水凝胶的韧性普遍较高,而添加其他PEG相对分子质量的HEICN水凝胶在合适的BP含量下也能达到高韧性。HEICN水凝胶的韧性可能与水凝胶的ξ和D有关,HEICN-x-200水凝胶的ξ小,D大,其韧性较高。图中深蓝色柱状为韧性高于220 kJ/m^{3}的HEICN水凝胶,这些高韧性的HEICN水凝胶处于图中的对角线上。低分子量PEG在低相互交联的条件下韧性高,高分子量PEG在高相互交联的条件下韧性高。因此,HEICN受到BP含量和PEG相对分子质量的影响规律可以描述为:PEG相对分子质量越高,达到同等程度的高韧性需要的相互交联越多。

2.4　循环拉伸性能分析

ICN水凝胶的拉伸强度和韧性等受到高度缠结、BP含量和PEG相对分子质量的共同影响,为了探究ICN水凝胶的循环拉伸性能与这些参数的关系,对ICN水凝胶进行了循环拉伸,拉伸应变为100%,循环5次。Fig.6(a, b)分别为第1次循环和第5次循环的曲线。结果表明,HEICN第1次循环有一定的滞后,而在5次循环中几乎没有滞后。经过5次循环,HEICN-0.001-40水凝胶的拉伸强度从0.215 MPa下降到0.208 MPa,仅下降了3%。

水凝胶的回复性能可以用回复率来表征,回复率为第2次加载曲线下的面积与第1次加载曲线下的面积的比值。回复性能越好,回复率越接近1。ICN水凝胶的回复性能如Fig.7(a~c)所示,高度缠结引入后,HEICN水凝胶的回复性能略微下降,但也表

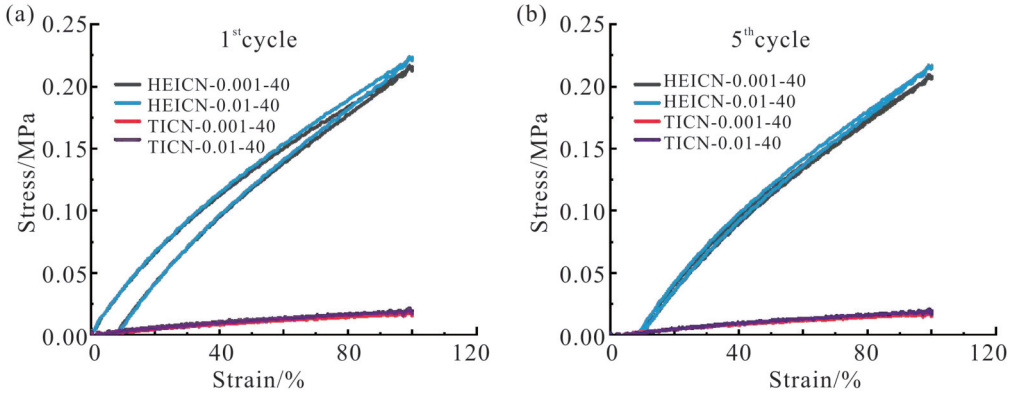


Fig. 6 Loading-unloading curves of hydrogels on (a) 1st cycle and (b) 5th cycle

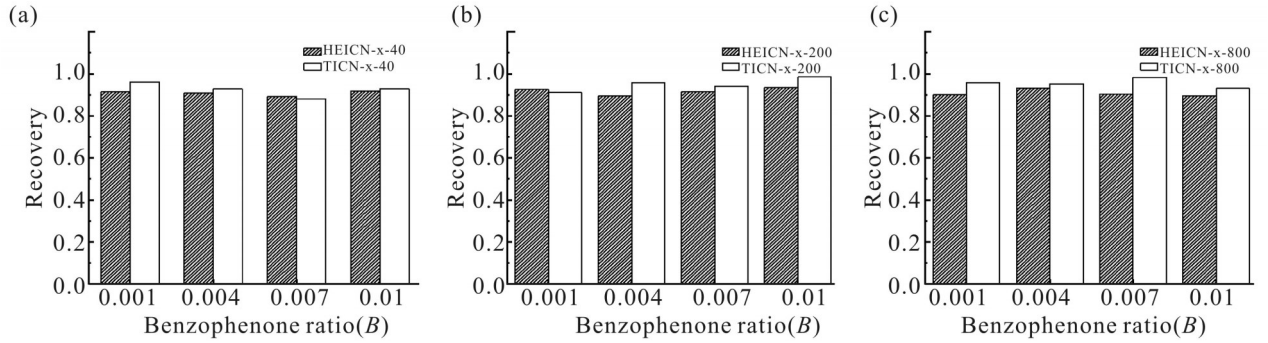


Fig. 7 Recovery of (a) HEICN-x-40 hydrogels and TICN-x-40 hydrogels, (b) HEICN-x-200 hydrogels and TICN-x-200 hydrogels, (c) HEICN-x-800 hydrogels and TICN-x-800 hydrogels with different benzophenone ratio (*B*)

现出良好的回复性，回复率高于88%。说明HEICN水凝胶在循环拉伸过程中，能量耗散少，没有明显的结构破坏。

TICN水凝胶的回复率略高于HEICN水凝胶，这是因为TICN水凝胶是高断裂伸长率的韧性材料，拉伸应变为100%对TICN水凝胶来说还处于比较小的应变，很少有分子链的断裂。另一方面，由于HEICN在聚合前的AAm单体浓度是TICN水凝胶的10倍，聚合得到的HEICN中含有紧密堆积的分子链，而TICN水凝胶的分子链相对稀疏。在受到同等程度的循环拉伸时，HEICN水凝胶的分子链紧密堆积导致分子链的运动能力比TICN水凝胶差，因此恢复过程中HEICN水凝胶有更多的能量损耗，回复率也略低于TICN水凝胶。

3 结论

以二苯甲酮为交联剂，通过紫外交联的方式制备了聚丙烯酰胺/聚乙二醇高度缠结相互交联网络（HEICN）水凝胶。引入高度缠结大幅提高了水凝胶的拉伸强度和韧性。处于高度缠结状态的HEICN水凝胶的拉伸强度能达到0.32 MPa，是未高度缠结TICN水凝胶的5倍。HEICN水凝胶的韧性达到了240 kJ/m^3，相比TICN水凝胶提升了100%。并且HEICN水凝胶表现出优良的回复性能，其回复率大于88%。实验发现，HEICN水凝胶的微观结构和力学性能受到BP含量和PEG相对分子质量的共同影响。HEICN水凝胶中PEG相对分子质量越高，达到同等程度的高韧性需要的BP含量越多，也就是说，由高分子量PEG构成的HEICN水凝胶需要更多的相互交联实现高韧性。本文的研究为强韧水凝胶的制备提供了新的方法，有助于理解缠结在水凝胶力学性能中的作用。

参考文献：

[1] Hameed H, Faheem S, Paiva-Santos A C, *et al*. A comprehensive review of hydrogel-based drug delivery systems: classification, properties, recent trends, and applications[J]. AAPS PharmSciTech, 2024, 25: 64.

[2] Van Tran V, Park D, Lee Y C. Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25: 24569-24599.

[3] Kopecek J. Hydrogels: from soft contact lenses and implants to self-assembled nanomaterials[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2009, 47: 5929-5946.

[4] Liu C, Morimoto N, Jiang L, *et al*. Tough hydrogels with rapid self-reinforcement[J]. Science, 2021, 372: 1078-1081.

[5] Zhu H, Zheng J, Oh X Y, *et al*. Nanoarchitecture-integrated hydrogel systems toward therapeutic applications[J]. ACS Nano, 2023, 17: 7953-7978.

[6] Wang R, Xu T, Yang Y, *et al*. Tough polyurethane hydrogels with a multiple hydrogen-bond interlocked bicontinuous phase structure prepared by in situ water-induced microphase separation[J]. Advanced Materials, 2025, 37: 2412083.

[7] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, *et al*. Double-network

hydrogels with extremely high mechanical strength[J]. Advanced Materials, 2003, 15: 1155-1158.

[8] Wang X Q, Xie A Q, Cao P, *et al*. Structuring and shaping of mechanically robust and functional hydrogels toward wearable and implantable applications[J]. Advanced Materials, 2024, 36: 2309952.

[9] Li X, Gong J P. Design principles for strong and tough hydrogels [J]. Nature Reviews Materials, 2024, 9: 380-398.

[10] Kim J, Zhang G, Shi M, *et al*. Fracture, fatigue, and friction of polymers in which entanglements greatly outnumber cross-links [J]. Science, 2021, 374: 212-216.

[11] Nian G, Kim J, Bao X, *et al*. Making highly elastic and tough hydrogels from doughs[J]. Advanced Materials, 2022, 34: 2206577.

[12] Zhu R, Zhu D, Zheng Z, *et al*. Tough double network hydrogels with rapid self-reinforcement and low hysteresis based on highly entangled networks[J]. Nature Communications, 2024, 15: 1344.

[13] Zhu R, Zheng Z, Zhu D, *et al*. Hydrogels with high sacrifice efficiency of sacrificial bonds and with high strength and toughness due to dense entanglements of polymer chains[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 677: 687-696.

[14] Shibayama M, Tanaka T, Han C C. Small angle neutron scattering study on poly(N-isopropyl acrylamide) gels near their volume-phase transition temperature[J]. The Journal of Chemical Physics, 1992, 97: 6829-6841.

[15] Tirumala V R, Ilavsky J, Ilavsky M. Effect of chemical structure on the volume-phase transition in neutral and weakly charged poly(N-alkyl(meth)acrylamide) hydrogels studied by ultrasmall-angle X-ray scattering[J]. The Journal of Chemical Physics, 2006, 124: 234911.

[16] Shibayama M, Kurokawa H, Nomura S, *et al*. Small-angle neutron scattering from poly(vinyl alcohol)-borate gels[J]. Polymer, 1992, 33: 2883-2890.

[17] Hudson S D, Hutter J L, Nieh M P, *et al*. Characterization of anisotropic poly(vinyl alcohol) hydrogel by small- and ultra-small-angle neutron scattering[J]. The Journal of Chemical Physics, 2009, 130: 034903.

[18] Emmerling A, Petricevic R, Beck A, *et al*. Relationship between optical transparency and nanostructural features of silica aerogels [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 185: 240-248.

[19] Pizzorusso G, Fratini E, Eiblmeier J, *et al*. Physicochemical characterization of acrylamide/bisacrylamide hydrogels and their application for the conservation of easel paintings[J]. Langmuir, 2012, 28: 3952-3961.

[20] Teixeira R S P, Correa R J, Belvino A, *et al*. UV Irradiation-induced crosslinking of aqueous solution of poly(ethylene oxide) with benzophenone as initiator[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130: 2458-2467.

[21] Zhao X, Liang J, Shan G, *et al*. High strength of hybrid double-network hydrogels imparted by inter-network ionic bonds[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2019, 7: 324-333.

[22] Wang L, Shan G, Pan P. Highly enhanced toughness of interpenetrating network hydrogel by incorporating poly (ethylene glycol) in first network[J]. RSC Advances, 2014, 4: 63513-63519.

[23] Mo F, Hang L, Xu M, *et al*. Rational design of dynamically super-tough and super-stretchable hydrogels for deformable energy storage devices[J]. Small, 2024, 20: 2305557.

Preparation and Mechanical Properties of Highly Entangled Polyacrylamide/ Polyethylene Glycol Inter-Crosslinking Network Hydrogels

Zihang Zeng, Bin Lan, Qi Yang

(*College of Polymer Science and Engineering, National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: Dense entanglement is a state of hydrogels with low crosslink density and tight aggregation of long molecular chains. In inter cross- linking network (ICN) hydrogels, the effect of dense entanglements on the mechanical properties has not been systematically studied. In this study, polyacrylamide (PAAm)/polyethylene glycol (PEG) highly entangled inter- crosslinking network (HEICN) hydrogels were prepared by using benzophenone to inter- crosslink PAAm and PEG. Due to the dense entanglements, HEICN hydrogels exhibit enhanced tensile strength and toughness. It is discovered that the degree of inter- crosslinking and the molecular weight of PEG jointly affect the mechanical properties of HEICN hydrogels. Low molecular weight PEG with a low degree of inter- crosslinking exhibits high toughness, and high molecular weight PEG with a high degree of inter- crosslinking achieves high toughness as well. The higher the molecular weight of PEG is, the more inter-crosslinking is required to achieve the same degree of high toughness. This study illustrates the significance of dense entanglements for enhancing tensile strength of ICN hydrogels and broadens the research field of highly entangled network hydrogels.

Keywords: entanglement; inter cross-linking network hydrogel; mechanical property; small-angle X-ray scattering