

· 研究论文 ·

四臂聚乙二醇物理凝胶的线性流变学研究

汤健* 陈全

(中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘要 传统缩合高分子体系中往往存在环状链和悬挂链等缺陷结构, 这些非均匀性显著阻碍了缩合高分子内部结构参数与其物理性质之间构效关系的定量构筑, 并影响了针对这些性质的材料设计开发. 为了解决模型体系缺失的问题, 基于四臂聚乙二醇前驱体和铅离子构筑了物理凝胶模型体系, 该体系的内部凝胶化程度可以通过调控铅离子与四臂聚乙二醇前驱体的摩尔配比精准调控. 线性流变学测试结果显示, 凝胶内部的非均匀性被高度抑制. 本文提出了通过凝胶平台模量和松弛时间分别计算前驱体末端连接率的方法, 2种方法得到的结果定量吻合, 进一步讨论了松弛模式分布变化与超桥结构含量之间的关系, 明确了凝胶网络结构演化过程.

关键词 缩合高分子, 线性黏弹性, 松弛时间, 平台模量, 超桥

引用: 汤健, 陈全. 四臂聚乙二醇物理凝胶的线性流变学研究. 高分子学报, 2025, 56(2), 278–285

Citation: Tang, J.; Chen, Q. Linear rheological study of tetra-poly(ethylene glycol) transient networks. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(2), 278–285

缩合高分子体系是指高分子链间具有相互吸引作用的高分子体系. 其中, 相互吸引作用可能源于多种链间相互作用, 如离子键^[1–3]、氢键^[4,5]和疏水缩合相互作用^[6,7]等. 很多种新兴的高分子材料都利用了缩合相互作用来构筑功能性的基元, 如自愈合材料、刺激响应材料和记忆材料等^[8–10]. 而实现这些材料成型、加工与应用就必须了解这些基元的引入对于材料流变性能的影响.

从离子在分子链上的位置分布看, 缩合高分子主要分为缩合基团无规分布在分子链上的无规缩合高分子和缩合基团连接在链末端的遥爪缩合高分子. 其中遥爪缩合高分子又可以细分为线性遥爪缩合高分子和多臂星型遥爪高分子. 对于上述体系研究表明, 缩合基团的分布位置会显著影响体系的结构演化和流变学行为^[11,12].

对于无规体系, Rubinstein 和 Semenov 提出的平均场理论, 和 Chen 等修正的可逆凝胶理论,

可以描述体系从溶胶向凝胶转变的动力学过程^[13,14]. 随着凝胶化程度增加, 所有的高分子链都连接到凝胶网络中. 此时, 根据前驱体链是否存在缠结, 链段的松弛行为分别符合 sticky-reptation 或 sticky-Rouse 理论模型的预测^[15,16].

在遥爪缩合高分子体系中, 缩合基团位于高分子链的末端, 这一结构差异导致其动力学行为不同于无规缩合高分子体系. 遥爪缩合高分子体系的网络结构高度依赖于前驱体的浓度. 在低浓度时, 缩合高分子主要形成分散的花状胶束, 其中大多数链段呈现环状结构. 随着浓度增加, 花状胶束的密度增加, 一些链段的末端缩合基团可以连接不同胶束, 形成桥型或者超桥型结构. 由超桥结构主导的网络的线性黏弹性通常表现为单一的 Maxwell 松弛行为. 随着浓度的进一步增加, 胶束核间距减小并逐渐接近前驱体链尺寸, 最终形成致密的桥型结构主导的瞬态凝胶网络, 该过

特约论文; 2024-06-25 收稿, 2024-08-07 录用, 2024-11-01 网络出版; 国家自然科学基金(基金号 22173095)资助.

* 通信联系人, E-mail: tangjian@ciac.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24184; CSTR: 32057.14.GFZXB.2024.7288

程中拓扑约束会导致松弛模型分布的拓宽,从而偏离单一Maxwell松弛行为^[17-20].

虽然上述体系的结构演化过程的物理机制已经得到广泛研究,但样品微观网络结构与宏观物理性质之间的构效关系仍有很多细节尚未明确,从而阻碍了从目标物理性质出发确定结构参数,如前驱体浓度、分子量或其与交联剂配比等参数.反之,通过凝胶网络的模量或者松弛时间等宏观性质精准地反推缔合基团的连接率或者网络的凝胶化程度仍有很多困难.例如: Annable等^[20,21]在遥爪缔合高分子体系中发现松弛时间随着前驱体浓度的增加而延长,并基于实验结果构筑理论模型进行预测,模型预测结果仅可半定量地描述实验结果.造成上述问题的一个重要原因在于传统缔合高分子体系的链结构偏离理论模型体系.例如含缔合基团的单体和基质单体的竞聚率会影响缔合点的分布偏离无规分布;遥爪型缔

合高分子的链末端往往存在一定比例的缺陷.

针对传统缔合高分子体系中存在的非均匀结构,我们基于带有羧酸末端的四臂聚乙二醇(Tetra-PEG)前驱体和锆盐(Zr^{4+})设计了一种可逆交联的四臂聚乙二醇物理凝胶(Tetra-PEG slime)模型体系,如图1所示.使用四臂聚乙二醇前驱体的分子设计可以从三个方面抑制非均匀性的产生,从而便于实验结果与理论预测的对比:(1)相比于传统的模型网络结构,四臂高分子体系中分子内的连接受限,从而大幅降低对弹性无贡献的无效链结构如环状链的形成;(2)可以通过调节四臂聚乙二醇前驱体的浓度以抑制缠结的形成;(3)四臂聚乙二醇前驱体的末端官能团仅能与锆盐缔合,从而确保了缔合方式的一致,解缔合能的均匀分布;同时缔合点间距较大,运动相对独立,可以有效抑制因运动耦合带来的能量分布^[22].

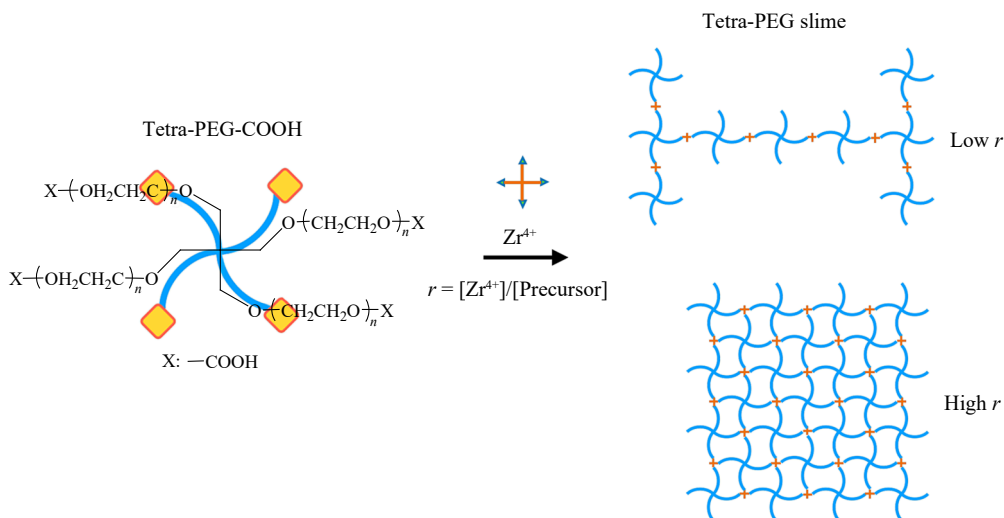


Fig. 1 Schematic illustration of the design of the Tetra-PEG slimes with varied r , where the blue curve and orange symbol represent the PEG units and the zirconium ions, respectively.

基于上述模型体系,本文中从两个方面展开研究:一是通过改变四臂聚乙二醇前驱体与锆离子的浓度调控凝胶化程度,并对比不同凝胶化程度下物理凝胶的线性黏弹性与理论预测的差异;二是通过比较分别由平台模量和松弛时间计算获得的端基连接率的差异,定量地描述该物理凝胶网络结构的演化过程.

1 实验部分

1.1 物理凝胶的制备

末端带有羧酸端基的四臂聚乙二醇前驱体购

于厦门赛诺邦格生物科技股份有限公司,分子量与聚合物分散性指数分别为9.9 kg/mol和1.02. 氯化锆·八水合物($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司. 250 g/L 聚乙二醇前驱体被溶解在纯水中以制备前驱体溶液,后将其与不同浓度的氯化锆溶液等体积混合以制备物理凝胶. 氯化锆的摩尔浓度与聚乙二醇前驱体摩尔浓度的配比定义为 r ,本文中 r 值范围为1.0~4.8. 每个样品至少需要静置24 h以保证反应完全.

1.2 四臂聚乙二醇前驱体溶液的重叠浓度表征

鉴于低浓度四臂聚乙二醇前驱体溶液的黏度

接近纯水黏度,特选用自制的直径为0.6 mm乌氏黏度计,测量浓度范围为2.5~5.0 g/L的四臂聚乙二醇前驱体溶液的黏度,测试温度为25 °C.

1.3 线性流变学测试

使用配备25 mm椎板的MCR-302剪切流变仪对物理凝胶进行频率扫描测试.样品被放置于控制温度的帕尔贴板上.上样过程虽然会破坏网络结构,但是上样完成后网络结构又可重新恢复.为了确认网络结构在测试过程中完全恢复,对本文中的凝胶样品进行了重复测试,发现流变学结果可以复现.随后,样品边缘被覆盖上石蜡油以抑制水分的蒸发.频率扫描测量应变为1% (该应变由应变扫描确定在线性范围内),频率为0.1~100 rad/s,测试温度为5~45 °C,频率扫描温度间隔为10 °C.在每个温度下,样品在测量前平衡5 min以确保样品温度稳定.在所有温度测量结束后,样品从45 °C冷却至5 °C,并进行额外的频率扫描测试以检验初始5 °C结果的重现性,从而确保整个测试过程中样品的稳定性.

2 结果与讨论

2.1 网络均匀性

图2展示了 η_{sp}/c 和 $\ln(\eta_r/c)$ 对四臂聚乙二醇前驱体浓度 c 的关系,这里增比黏度 η_{sp} 表示为 $\eta_{sp} = (\eta_0 - \eta_s)/\eta_s = \eta_r - 1$,其中 η_0 和 η_s 分别表示为前驱体溶液和溶剂水的零剪切黏度.通过将上述两组数据外推到 $c=0$ 可以获得特性黏度 $[\eta]=16.4$ mL/g及相对应的重叠浓度 $c^* = 1/[\eta] = 61.0$ g/L,该结果与Akagi等测得的结果一致^[23].本文中四臂聚乙二醇前驱体浓度固定为250 g/L,在与含有锆离子的溶液等体积混合后,物理凝胶内的

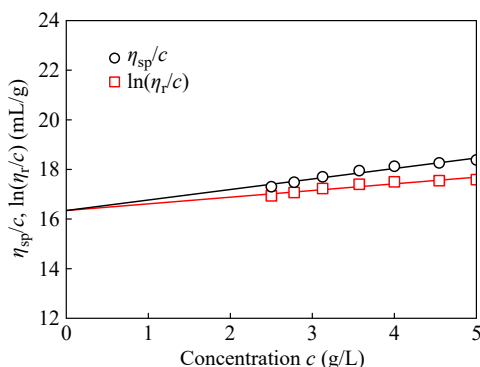


Fig. 2 Plots of η_{sp}/c (black) and $\ln(\eta_r/c)$ (red) against c of Tetra-PEG precursor in the dilute regime, and the lines are extrapolated to $c=0$.

四臂聚乙二醇前驱体浓度为125 g/L,该值仍大于重叠浓度,可以抑制环状链结构的形成,同时该浓度也远低于缠结浓度(Akagi等发现类似的四臂PEG体系的缠结浓度至少8倍于重叠浓度)^[23~25],因而通过该浓度选择,既可有效抑制环状链缺陷结构的形成,又可避免缠结对实验结果的影响.

图3比较了具有不同凝胶化程度的Tetra-PEG物理凝胶在25 °C的线性流变学测试得到的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 的测试结果,其中 r 值表示 Zr^{4+} 离子与Tetra-PEG前驱体的浓度比.在详细讨论实验结果之前,首先基于经典橡胶理论中的phantom模型预测无缺陷的完全凝胶化网络结构的平台模量 G_N .根据Phantom理论模型,交联点的涨落会导致对模量有直接贡献的有效弹性链段数低于实际链段数,其差别等同于交联点数,因此模量可表达为^[26]:

$$G_{ph} = (\nu - \mu) k_B T \quad (1)$$

其中 ν 为有效弹性链数密度, μ 为有效弹性交联点数密度, k_B 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度.根据Betha模型, ν 和 μ 可以通过末端连接率 p 进

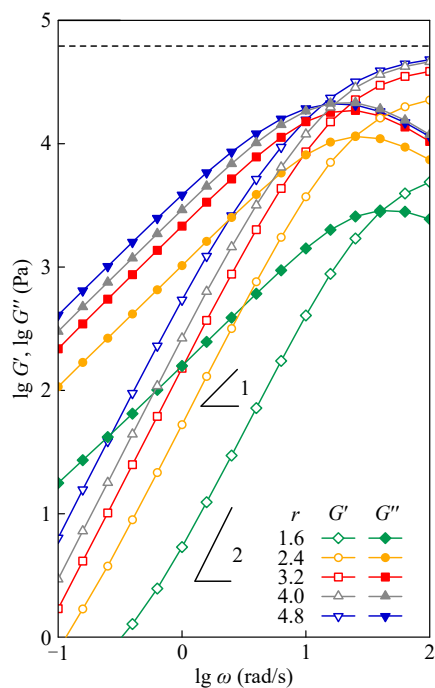


Fig. 3 Comparison of linear viscoelastic storage modulus G' and loss modulus G'' as functions of angular frequency ω for Tetra-PEG slimes with different concentration ratio of Zr^{4+} to Tetra-PEG precursor r , as indicated at $T=25$ °C. The dashed line is the prediction from phantom network model with connectivity $p=1$.

行估算^[27,28]. 在等摩尔配比混合的条件下, 可以认为2种不同的四官能度前驱体间的反应等同于相同的前驱体间的反应^[29]. 这里定义事件 F 为四臂前驱体一个臂不连接到逾渗网络, 此时该事件发生的概率 $P(F)$ 可以表示为

$$P(F) = \left(\frac{1}{p} - \frac{3}{4} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \quad (2)$$

基于方程(2), 四臂前驱体具有 X 官能度($X=0, 1, 2, 3$ 和 4)的概率为

$$P(X) = C_4^X P(F)^{4-X} [1 - P(F)]^X \quad (3)$$

图4展示了四臂前驱体 X 官能度($X=0, 1, 2, 3$ 和 4)的概率对前驱体末端连接率 p 的依存性. 可以看到, 当 p 值较低, 网络中存在大量的0~2官能度的四臂前驱体, 此时网络较为稀疏, 存在大量包含2官能度的架桥结构, 凝胶平台模量较低. 随着 p 值的增加, 对弹性有贡献的3或4官能度的四臂前驱体数量增加, 凝胶网络逐渐完善, 平台模量逐渐接近理论模型的预测.

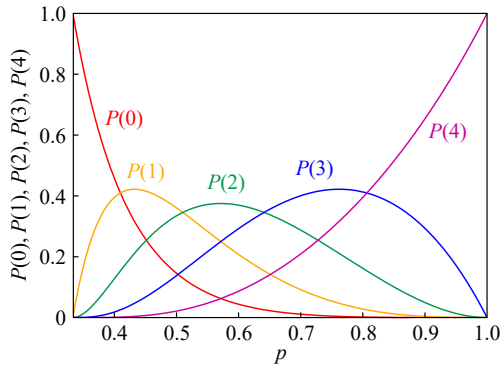


Fig. 4 Connectivity p dependence of the probabilities $P(X)$ ($X=0, 1, 2, 3$ and 4) that the tetra-armed prepolymer becomes a X -functional crosslink.

考虑到仅具有3或4官能度的前驱体对凝胶弹性有贡献, ν 和 μ 可以写为

$$\mu = n[P(3) + P(4)] \quad (4)$$

$$\nu = n \left[\frac{3}{2} \cdot P(3) + 2 \cdot P(4) \right] \quad (5)$$

其中 n 为前驱体的数密度. 根据式(1)、(4)和(5)可以估算出不同 p 条件下的凝胶模量, 也可以通过测试获得的平台模量反推末端连接率, 估算网络凝胶化程度. 对于前驱体末端均完全连接到逾渗网络的情况(即 $p=1$), phantom理论模型预测值 $G_{ph}=10^{4.79}$ Pa, 如图3中虚线所示.

一方面, 我们发现随着 r 值的增加, 凝胶的

平台模量逐渐增加并接近理论预测值, 该趋势表明凝胶网络随着铝离子浓度增加逐渐完善. 对于 $r=4.8$ 的凝胶样品, 可以基于式(1)、(4)和(5), 估算样品平台模量对应的末端连接率 $p=0.942$. 该结果表明 Tetra-PEG 前驱体末端几乎都连接到网络上, 凝胶内部环状链及悬挂链等非均匀结构被高度抑制. 另一方面, 我们观察到所有样品的 G'' 均存在峰值, 这意味着样品的线性黏弹性反映了缔合点的解离激活了链的松弛. 因此, 缔合点的寿命 τ_s 可以通过 G'' 峰对应频率的倒数来估算. 与此同时, 我们发现随着 r 值的增加, G'' 峰的位置向低频移动且松弛模式的分布更宽. 这可能是因为低 r 值时形成的稀疏网络中存在大量超桥结构, 此时网络链段长度远大于前驱体链尺寸. 超桥主链上任何缔合点解离都会导致超桥的松弛, 因此松弛时间随着超桥结构尺寸的增加(r 的减小)而缩短.

2.2 流变行为的温度依赖性

在确定凝胶网络中非均匀结构被高度抑制后, 我们尝试通过测量不同交联程度下凝胶的平台模量 G_N 和松弛时间 τ 定量地描述凝胶网络的演化过程. 为了确定不同 r 值条件下凝胶的 G_N 和 τ , 基于时间温度叠加(time temperature superposition, tTs)原理叠加不同温度下测试的模量.

图5展示了经过强度因子 $b_T = T_r/T$ 归一化后的 G' 和 G'' 的时间温度叠加曲线, 这里参考温度 T_r 设定为25 °C. 以 T_r 温度下样品的低频率末端(低于 G' 和 G'' 交点处的频率)为基准, 将 $b_T G'$ 和 $b_T G''$ 经过横坐标平移进行叠加. 选择强度因子 $b_T = T_r/T$ 是考虑到凝胶样品模量主要源于熵弹性, 即模量与 T 成正比(测试温度范围内密度变化可以忽略). 如果网络结构不随温度改变, 描述解离过程的 $b_T G'$ 和 $b_T G''$ 应该重合. 然而实验结果与预期相反, tTs随着 r 值的增加失效愈加明显, 这表明网络结构随着温度发生了一定变化.

为了进一步理解网络结构随温度的变化, 采用另外一种方法来叠加 G' 和 G'' ^[30]. 考虑到高频率处(高于 G' 和 G'' 交点处的频率)的模量反映缔合点的解离, 以 T_r 温度下样品的高频率处为基准对 G' 和 G'' 进行平移叠加. 在平移的过程中, 我们发现随着温度的增加平台模量在减小, 这表明凝胶化程度也在降低. 因此, 引入额外的垂直位移因子 δ 对实验获得的 G' 和 G'' 进行修正. $\delta b_T G'$ 和 $\delta b_T G''$ 通过水平位移因子 a_T' (不同于图5中的 a_T)进行水

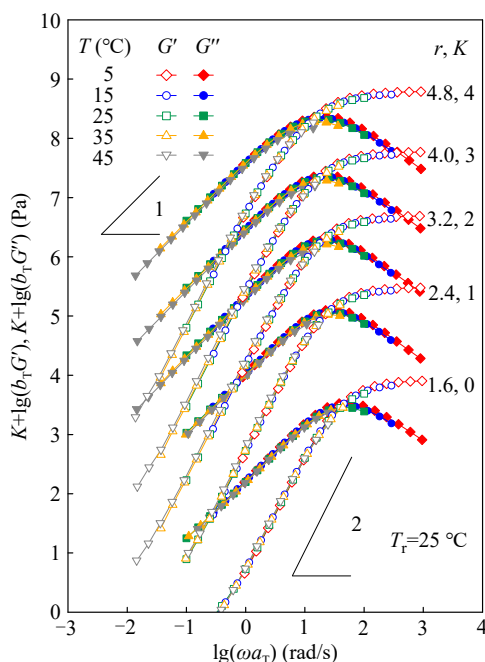


Fig. 5 Test of time temperature superposition for the Tetra-PEG slimes with different r . Raw G' and G'' are normalized by an intensity factor $b_T = T_r/T$ and shifted by a factor a_T to superpose the low frequency G' and G'' tails. Plots of the $r = 2.4, 3.2, 4.0$ and 4.8 samples are further shifted vertically by a factor of $K = 1, 2, 3$ and 4 in the logarithmic scale to avoid strong overlap.

平移动, 直到于高频率处实现最优叠加. 这里 b_T 表示对单链模量随温度变化的修正, 而 δ 则表示对网络链段数密度的修正. 图6中展示了经过上述平移方法叠加后的主曲线, 模量在高频和低频处均实现了良好的重叠, 证实了该平移方法的有效性.

2.3 凝胶网络的演化过程

为了确定平台模量和松弛时间, 首先检验了通过单一 Maxwell 模式直接拟合出凝胶样品对应的 G_N 和 τ 的可行性. 我们发现, 随着 r 值的增加, 松弛模式变宽, 通过单一 Maxwell 模式拟合的方法存在不确定性. 因此, 将图6中不同 r 值下凝胶样品对应的主曲线通过额外的位移因子 α 和 β 进行横纵坐标平移来叠加主曲线的高频部分, 以确保获得更自洽更准确的 G_N 和 τ . 这里, 以 $r = 4.8$ 凝胶样品高频率处为基准对 G' 和 G'' 进行平移叠加. 选择 $r = 4.8$ 的样品为基准的主要原因是此时凝胶网络基本完善 ($p = 0.942$), 非均匀性结构被高度抑制. 图7展示了经过平移后的结果, 可以发现高频处实现了最优叠加. 同时, 随着 r 值的增加, G'' 峰的位置向低频移动且松弛模式的分布明显

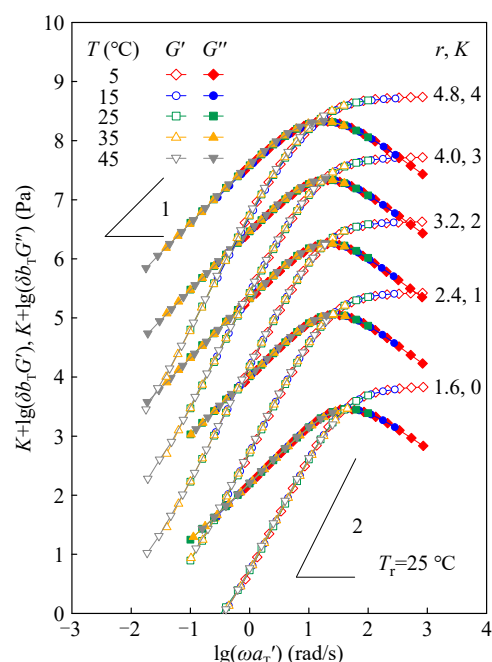


Fig. 6 Test of time temperature superposition for the Tetra-PEG slimes with different r . Raw G' and G'' are normalized by an intensity factor $\delta b_T = \delta T_r/T$ and shifted by a factor a_T' to superpose the high frequency G' and G'' . Plots of the $r = 2.4, 3.2, 4.0$ and 4.8 samples are further shifted vertically by a factor of $K = 1, 2, 3$ and 4 in the logarithmic scale to avoid strong overlap.

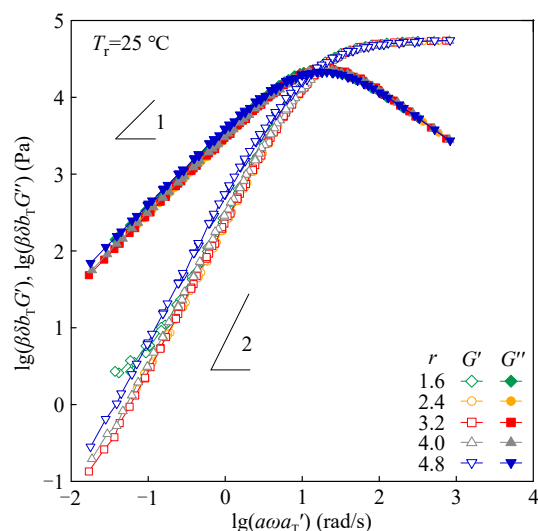


Fig. 7 Test of time temperature superposition for the Tetra-PEG slimes with different r . Raw G' and G'' are normalized by an intensity factor $\beta \delta b_T$ and shifted by a horizontal factor $a a_T'$ to superpose the high frequency part of modulus.

变宽, 该趋势与此前 Suzuki 等在遥爪型 PEG 体系中观测到的趋势一致^[17].

下面分别通过平台模量和松弛时间计算前驱体末端连接率 p 并验证 2 种方法的一致性. 通过

平台模量计算 p 值的方法在2.1节已经有过详细介绍. 这里我们发展了通过松弛时间计算 p 值的新方法. 当组成超桥结构的 n 条链中任何一条链的缔合点解缔合时, 桥接就会断裂, 使松弛时间比完全凝胶化网络中链松弛要快. 此时, 任意 r 值时链的松弛时间可以表示为^[20]

$$\tau = \frac{\tau_s}{1 + P(2)/[P(3) + P(4)]} \quad (6)$$

其中 τ_s 表示 $p=1$ 时凝胶网络的松弛时间. 式(6)中分母里的 $P(2)$ 代表超桥结构中2官能度前驱体的分率. $P(2)$ 越低, 意味超桥尺寸越小, 凝胶网络更为完善, 因此松弛时间更接近于 τ_s . 这里, 利用图5中 $r=4.8$ 样品的松弛时间计算 τ_s . $r=4.8$ 样品的松弛时间可以通过 G'' 峰对应频率的倒数估算为 $\tau=0.0575$ s, 此时假设该样品通过平台模量推算的 p 值与松弛时间推算的一致, 即 $p=0.942$. 通过将 $\tau=0.0575$ s和 $p=0.942$ 代入公式(6)估算 $\tau_s=0.0585$ s. 使用平台模量推算的 p 值代替松弛时间推算的 p 值前提是在 $r=4.8$ 时凝胶网络近乎完善. 基于此, 只需要对比剩余 r 值下分别由平台模量和松弛时间推算的 p 值.

图8比较了通过平台模量 G_N 和松弛时间 τ 计算的前驱体末端连接率 p . 不同 r 值下的 p_G 和 p_τ 几乎完美重合, 该结果表明松弛模式的变化是由超桥结构所主导. 至此, 我们可以明确基于四臂前驱体构筑的物理凝胶网络的结构演化过程. 在低 p 值时, 凝胶网络中存在大量对弹性无贡献的2官能度四臂前驱体, 其与少量3官能度或4官能度四臂前驱体桥接形成超桥结构, 此时链的松弛主要由超桥结构中2官能度四臂前驱体的分率所主导, 2官能度的前驱体有利于形成超桥的结构. 随着 p 值的增加, 3官能度和4官能度的四臂前驱体占主导, 此时网络链段长度逐渐接近前驱

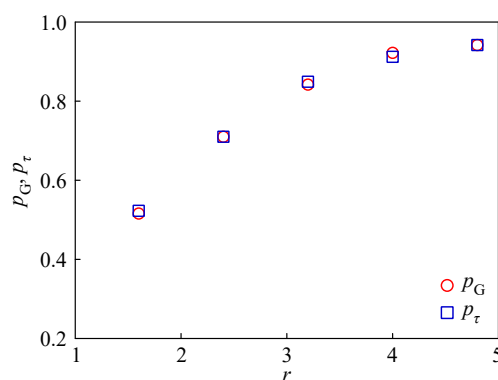


Fig. 8 r dependences of connectivity estimated from plateau modulus p_G and relaxation time p_τ .

体链长, 使得桥型结构主导了网络结构.

3 结论

基于四臂聚乙二醇前驱体和铅离子构筑了具有规整网络的物理凝胶模型体系. 通过线性流变学测试研究了凝胶网络的均匀性及凝胶网络结构的演化过程. 当铅离子浓度足够高时, 凝胶网络完善, 平台模量接近phantom理论模型的预测值, 环状链和悬挂链等缺陷结构被高度抑制. 之后分析不同 r 值样品的流变温度依赖行为, 发现凝胶化程度会随着温度升高而降低, 因而引入额外的位移因子以修正网络链段数密度, 并实现各温度下流变曲线的良好叠加, 表明随温度升高, 交联网络的密度逐渐降低. 最后, 通过比较分别由平台模量和松弛时间推算的前驱体末端连接率, 明晰了凝胶网络由超桥结构主导向完全凝胶化网络转变的结构演化过程. 本研究设计的物理凝胶模型体系具有高度规整结构, 其中非均匀性被高度抑制, 因而可以作为模型体系来支撑缔合高分子体系的线性和非线性流变学行为研究.

REFERENCES

- 1 Liu, S.; Zhang, Z. J.; Chen, Q.; Matsumiya, Y.; Watanabe, H. Nonlinear rheology of telechelic ionomers based on sodium sulfonate and carboxylate. *Macromolecules*, **2021**, 54(20), 9724–9738.
- 2 Chen, Q.; Liang, S. W.; Shiao, H. S.; Colby, R. H. Linear viscoelastic and dielectric properties of phosphonium siloxane ionomers. *ACS Macro Lett.*, **2013**, 2(11), 970–974.
- 3 Colby, R. H.; Zheng, X.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J.; Peiffer, D. G.; Schwarz, S. A.; Strzhemechny, Y.; Nguyen, D. Dynamics of lightly sulfonated polystyrene ionomers. *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 81(18), 3876–3879.
- 4 Zhang, Z. J.; Liu, C.; Cao, X.; Gao, L. C.; Chen, Q. Linear viscoelastic and dielectric properties of strongly hydrogen-bonded polymers near the sol-gel transition. *Macromolecules*, **2016**, 49(23), 9192–9202.

- 5 Hu, X. B.; Vatankhah-Varnoosfaderani, M.; Zhou, J.; Li, Q. X.; Sheiko, S. S. Weak hydrogen bonding enables hard, strong, tough, and elastic hydrogels. *Adv. Mater.*, **2015**, 27(43), 6899–6905.
- 6 Parisi, D.; Dittillo, C. D.; Han, A. J.; Lindberg, S.; Hamersky, M. W.; Colby, R. H. Rheological investigation on the associative properties of poly(vinyl alcohol) solutions. *J. Rheol.*, **2022**, 66(6), 1141–1150.
- 7 Cui, K. P.; Gong, J. P. How double dynamics affects the large deformation and fracture behaviors of soft materials. *J. Rheol.*, **2022**, 66(6), 1093–1111.
- 8 Webber, M. J.; Appel, E. A.; Meijer, E. W.; Langer, R. Supramolecular biomaterials. *Nat. Mater.*, **2016**, 15, 13–26.
- 9 Zhao, Q.; Qi, H. J.; Xie, T. Recent progress in shape memory polymer: new behavior, enabling materials, and mechanistic understanding. *Prog. Polym. Sci.*, **2015**, 49, 79–120.
- 10 Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature*, **2008**, 451(7181), 977–980.
- 11 Yu, X. Y.; Cao, X.; Chen, Q. Rheological properties of sulfonated polystyrene ionomers at high-ion contents. *Rheol. Acta*, **2021**, 60(5), 241–249.
- 12 Liu, S.; Wu, S. L.; Chen, Q. Using coupling motion of connecting ions in designing telechelic ionomers. *ACS Macro Lett.*, **2020**, 9(7), 917–923.
- 13 Rubinstein, M.; Semenov, A. N. Thermoreversible gelation in solutions of associating polymers. 2. Linear dynamics. *Macromolecules*, **1998**, 31, 1386–1397.
- 14 Chen, Q.; Huang, C. W.; Weiss, R. A.; Colby, R. H. Viscoelasticity of reversible gelation for ionomers. *Macromolecules*, **2015**, 48(4), 1221–1230.
- 15 Chen, Q.; Tudryn, G. J.; Colby, R. H. Ionomer dynamics and the sticky Rouse model. *J. Rheol.*, **2013**, 57(5), 1441–1462.
- 16 Cao, X.; Yu, X. Y.; Qin, J.; Chen, Q. Reversible gelation of entangled ionomers. *Macromolecules*, **2019**, 52(22), 8771–8780.
- 17 Suzuki, S.; Uneyama, T.; Inoue, T.; Watanabe, H. Nonlinear rheology of telechelic associative polymer networks: shear thickening and thinning behavior of hydrophobically modified ethoxylated urethane (HEUR) in aqueous solution. *Macromolecules*, **2012**, 45(2), 888–898.
- 18 Koga, T.; Tanaka, F. Theoretical predictions on normal stresses under shear flow in transient networks of telechelic associating polymers. *Macromolecules*, **2010**, 43(6), 3052–3060.
- 19 Uneyama, T.; Suzuki, S.; Watanabe, H. Concentration dependence of rheological properties of telechelic associative polymer solutions. *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.*, **2012**, 86(3 Pt 1), 031802.
- 20 Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, R.; Whittlestone, D. The rheology of solutions of associating polymers: comparison of experimental behavior with transient network theory. *J. Rheol.*, **1993**, 37(4), 695–726.
- 21 Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, R. Network formation and its consequences for the physical behaviour of associating polymers in solution. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **1996**, 112(2-3), 97–116.
- 22 Sakai, T.; Matsunaga, T.; Yamamoto, Y.; Ito, C.; Yoshida, R.; Suzuki, S.; Sasaki, N.; Shibayama, M.; Chung, U. I. Design and fabrication of a high-strength hydrogel with ideally homogeneous network structure from tetrahedron-like macromonomers. *Macromolecules*, **2008**, 41(14), 5379–5384.
- 23 Akagi, Y.; Gong, J. P.; Chung, U. I.; Sakai, T. Transition between phantom and affine network model observed in polymer gels with controlled network structure. *Macromolecules*, **2013**, 46(3), 1035–1040.
- 24 Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, **1980**.
- 25 Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Richter, D.; Witten, T. A.; Zirkel, A. Connection between polymer molecular weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties. *Macromolecules*, **1994**, 27(17), 4639–4647.
- 26 James, H. M.; Guth, E. Statistical thermodynamics of rubber elasticity. *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21(6), 1039–1049.
- 27 Macosko, C. W.; Miller, D. R. A new derivation of average molecular weights of nonlinear polymers. *Macromolecules*, **1976**, 9(2), 199–206.
- 28 Miller, D. R.; Macosko, C. W. A new derivation of post gel properties of network polymers. *Macromolecules*, **1976**, 9(2), 206–211.
- 29 Akagi, Y.; Matsunaga, T.; Shibayama, M.; Chung, U. I.; Sakai, T. Evaluation of topological defects in tetra-PEG gels. *Macromolecules*, **2010**, 43(1), 488–493.
- 30 Li, J. J.; Cao, X.; Liu, Y. G.; Chen, Q. Thermorheological complexity of poly(vinyl alcohol)/borax aqueous solutions. *J. Rheol.*, **2020**, 64(4), 991–1002.

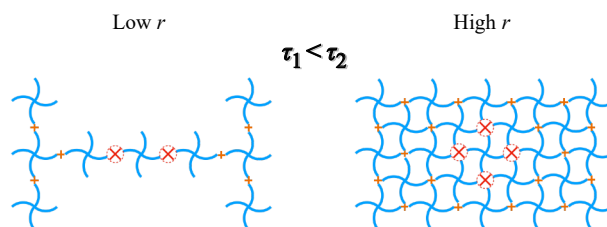
Research Article

Linear Rheological Study of Tetra-poly(ethylene glycol) Transient Networks

Jian Tang*, Quan Chen

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Transient networks are three-dimensional networks formed by reversible crosslinks. The reversibility is critical to realize functions of novel materials including self-healing, stimuli-responsive and shape memory materials. The design, development, and application of these materials are all dependent on a precise understanding of molecular mechanisms of viscoelasticity. However, defects such as loops and dangling chains are common in conventional associative polymer systems, which significantly impedes the quantitative establishment of relationship between structural parameters and physical properties of associative polymers, thereby hindering the target performance-oriented material design. To address the lack of model systems, this study designs and fabricates a model physical gel system utilizing tetra-poly(ethylene glycol) precursors and zirconium ions. The degree of gelation within this system can be precisely controlled by adjusting the molar ratio of zirconium ions to tetra-poly(ethylene glycol) precursors. By selecting a precursor concentration between the overlap concentration and the entanglement concentration, defects such as loop and entanglement structures are significantly suppressed. This suppression is verified by the correspondence between the experimental plateau modulus and the predictions from phantom network model. By analyzing the thermos-rheological behavior of the transient network, the evolution on the temperature-dependent structure is revealed. Specifically, examining the high-frequency moduli related to the ion dissociation process reveals that the failure of time temperature superposition is due to a decrease in the degree of gelation as the temperature increases. Agreement has been achieved in the degree of association calculated from the plateau modulus and that from the relaxation time. Further discussion is given on a relationship between a content of superbridges and the relaxation mode distribution.



Keywords Associative polymer, Linear viscoelasticity, Relaxation time, Plateau modulus, Superbridge

* Corresponding author: Jian Tang, E-mail: tangjian@ciac.ac.cn