

热分析技术研究疏水缔合微区对含氟丙烯酸酯 共聚物凝胶中水状态的影响*

田 琴¹ 赵喜安¹ 唐小真^{1**} 章云祥²

(¹上海交通大学化学化工学院 上海 200240)(²中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

摘 要 丙烯酸(AA)与不同含量的2-(*N*-乙基全氟辛烷基磺酰胺)乙基甲基丙烯酸酯(FMA)在叔丁醇中进行自由基共聚,合成了一系列疏水改性共聚物凝胶.用示差扫描量热法(DSC),热失重分析(TGA)研究了含氟疏水改性凝胶中水的状态,证明FMA改性凝胶中存在3种状态的水,即不可冻结水,可冻结结合水和自由水.对于未改性凝胶和FMA含量为1 mol%的疏水改性凝胶,在凝胶中水含量分别低于0.609 mol%和0.698 mol%时,DSC升温曲线上观察不到熔融峰,说明凝胶中存在不可冻结水.提出计算凝胶中3种状态的水含量和熔融焓的理论假设.计算出FMA含量为1 mol%的疏水改性凝胶中自由水和可冻结结合水的摩尔熔融焓分别为7589.03和6864.06 J/mol.计算结果表明疏水改性后,单位聚合物单元上结合的可冻结水数目(n_1)和非冻结水的数目(n_0)都增加.

关键词 水凝胶,疏水缔和,水状态

近年来,高分子中水的状态引起了各国学者的浓厚兴趣.研究者们以不同测试手段如示差扫描量热法(DSC)^[1]、核磁共振法(NMR)^[2]、拉曼光谱(Raman)^[3]、介电松弛法^[4]等较为系统地研究测定了聚合物中水的状态,他们认为水在聚合物中以3种状态存在:(1)与高分子网络的极性亲水基团通过氢键的作用结合的水,即非冻结水或简称结合水(Nonfreezing water or bound water),在170~320 K温度范围内无相转变发生;(2)可冻结结合水(Freezing bound water)(亦称中间态水),其明显的特征为相转变温度低于纯水或游离水;(3)完全游离的水(Freezing water or free water),其热力学行为与纯水相似.

许多研究表明^[5,6],凝胶中亦存在3种状态水,高分子中水的状态及其相对含量的不同明显地影响高分子膜材的通透性和选择性^[2].生物体系如蛋白质和酶的活性更依赖于结合水的作用所导致的构象的变化,结合水对酶的催化作用起着十分重要的作用^[3].Sakaki^[3]最近的理论研究表明,凝胶的体积相转变与结合水的量的变化密切相关.

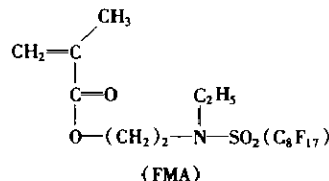
然而,至今为止,有关含氟的疏水改性凝胶的报道很少,对疏水改性凝胶中3种状态水的定量

分析几乎没有报道,为了进一步研究疏水改性凝胶的疏水缔合作用,以及微观的疏水缔合与疏水改性凝胶宏观的性能之间的关系,有必要研究疏水改性凝胶中水的状态以及含氟疏水缔合微区对凝胶中水状态的影响.本文重点研究了含氟疏水改性凝胶中疏水缔合对凝胶中水状态的影响以及凝胶中自由水和可冻结结合水的熔融焓.

1 实验部分

1.1 试剂

丙烯酸(AA)经减压蒸馏.2-(*N*-乙基全氟辛烷基磺酰胺)乙基甲基丙烯酸酯(FMA)为3M公司产品,在甲醇中重结晶两次后真空干燥得到白色粉末.交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为Adrich公司产品.引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)在甲醇中重结晶.疏水单体FMA的结构如下:



Scheme 1 Molecular structures of hydrophobic comonomers

Table 1 Component feed ratio of gels

Sample	hydrophobe	Yield (wt%)	Feed ratio			
			AIBN	EGDMA	AA	Hydrophobe
PAA	-	95	0.05	1	98	0
PAA-FMA0.2%	FMA	97	0.05	1	98	0.2
PAA-FMA0.5%	FMA	95	0.05	1	98	0.5
PAA-FMA1%	FMA	93	0.05	1	98	1.0
PAA-FMA2%	FMA	96	0.05	1	98	2.0

1.2 共聚物水凝胶的合成

改变共聚单体所占比例,配置成总单体浓度为 2.2 mol·L⁻¹ 的 10 mL 叔丁醇溶液.搅拌 10 min 待单体完全溶解后,将混合溶液倒入长玻璃管(内径为 10 mm),用橡皮塞密封,在冰水浴中充氮 30 min 后加入 AIBN,AIBN 含量保持为 0.05 mol% (占总单体),再充氮 5 min 进一步排氧.最后将玻璃管放入 60℃ 油浴中(电磁搅拌条件下)反应 24 h.反应结束后,取出凝胶,用刀片切成约 2 mm 的薄片,在乙醇中浸泡一周以上,每隔 12 h 换一次乙醇,以除去残留单体,除去杂质的凝胶先放在室温下风干,然后在真空烘箱中(40℃)干燥至恒重.凝胶的组成投料比见表 1,凝胶命名以 AA-FMA1.0% 为例,表示 FMA 含量占单体中 mol 百分比为 1%.

1.3 测试

1.3.1 单体组分 用元素分析法测试 FMA 疏水改性凝胶中氟转化率大约为 91%,表明大部分含氟单体已结合到凝胶网络上.

1.3.2 凝胶水含量测试 在给定温度下干凝胶在蒸馏水中膨胀,称出膨胀前后凝胶的重量,凝胶的摩尔水含量用 W_c 来表示.

1.3.3 示差扫描量热分析(DSC) 测试仪器为 Perkin-Elmer Pyris-1 型差热分析仪;测试条件是在氮气气氛下进行,流量 20 mL·min⁻¹.以 10 K·min⁻¹ 的速度冷却到 -60℃,保持 10 min,再缓慢升温到 60℃,升温速度 3 K·min⁻¹.所有样品的熔融焓(ΔH_m)均为第二次升温过程中 DSC 升温曲线图的面积,即凝胶中水的平均熔融焓.

1.3.4 热失重分析(TGA) 仪器为 Perkin-Elmer TGA 7/DX 型热重分析仪.温度范围为 -20 ~ 700℃,升温速率为 3 K·min⁻¹,N₂ 气氛.

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析不同水含量 (W_c) 的凝胶中水的状态

当凝胶中水含量较低时,凝胶处于膨胀的初

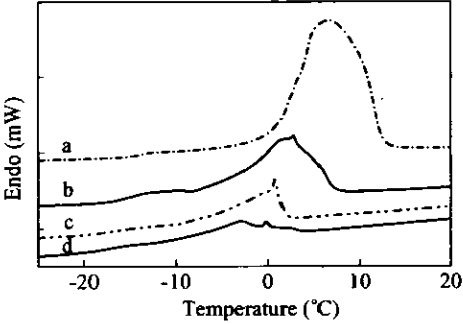


Fig. 1 DSC curves of unmodified PAA gel with different water contents (W_c)
a) $W_c = 0.956$; b) $W_c = 0.814$; c) $W_c = 0.765$; d) $W_c = 0.609$

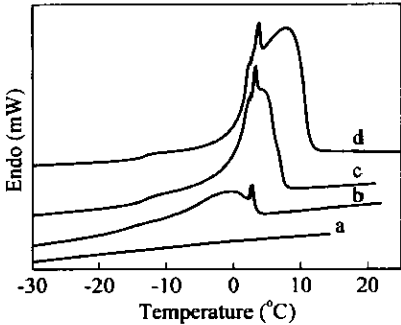


Fig. 2 DSC curves of the gel PAA-FMA1% with different water contents (W_c)
a) $W_c = 0.698$; b) $W_c = 0.765$; c) $W_c = 0.814$; d) $W_c = 0.956$

始阶段,水分子首先使网络中较弱的分子间氢键断裂,然后与凝胶中的亲水基团结合,在凝胶中,这种水分子处于隔离态,均匀有序地分布于整个聚合物中,且水分子的流动性受到很大的限制,被认为是不可冻结结合水,或者称为结合水^[7].图 1 和图 2 分别为未改性 PAA 凝胶和 FMA 疏水改性凝胶的 DSC 升温曲线图.DSC 实验结果表明,对于未改性凝胶和 FMA 改性凝胶 PAA-FMA1%,在凝胶的水含量分别低于 0.609 mol% 和 0.698 mol% 时,DSC 升温曲线上并没有观察到熔融峰出现(图 1 和图 2 中未测出熔融峰的样品没有完全标出).此实验现象说明凝胶中的水含量小于一定值以前,凝胶中的水主要以非冻结水的形式存在;而且,FMA 改性凝胶出现可冻结结合水的临界水含量(0.698 mol%)比未改性丙烯酸凝胶出现可冻结结合水的临界水含量(0.609 mol%)高,说明疏水改性凝胶中的非冻结水含量更高.

当非冻结水(结合水)的含量达到饱和后,多余的水分子以一定的取向优先在结合水和聚合物网络骨架周围分布,排列成次级或者第三级水合层,这种形式通常叫做“聚集体”.这种类似笼状的团簇结构是由于水分子在空间可利用的位置趋向于形成尽可能多的氢键,这种水就是可冻结结合水.此后,进一步增加凝胶中的水含量,将会出现可冻结水,即自由水.如图 2 所示,当 PAA-FMA1% 凝胶中的水含量高于 0.698 mol% 时,凝胶的 DSC 升温曲线上出现两个熔融峰,证明当非冻结水(结合水)的含量达到饱和后,进一步增加凝胶中水的含量,凝胶中会出现另外两种状态的水:可冻结结合水和自由水.在 3 种状态的水模型中,可冻结结合水比自由水的熔融温度低,冻结温度高^[7].所以,低温部分的熔融峰对应于可冻结结合水,高温部分对应自由水.图 2 表明凝胶中水含量较低时,低温峰较宽,随着凝胶水含量的增加,高温部分的的熔融峰(对应于自由水)明显变宽,说明凝胶中自由水的比例逐渐增加.

为了研究疏水缔合对凝胶结合水的影响,以及凝胶中各种水的状态分布,有必要对凝胶中水的状态和 3 种水在凝胶中的比例进行测试,尤其希望测量出疏水基团缔合后疏水基周围的非冻结水和可冻结结合水的量以及它们的解离焓.我们把 Shibayama^[8]的方法改进,提出以下疏水改性凝胶中不同状态的水的熔融焓的计算方法.

设 x 为凝胶中水的总 mol 数, y 为凝胶中聚合物单体单元的总 mol 数, X 为凝胶中水的摩尔含量($X = x/(x + y)$),水凝胶体系中所有水的平均 mol 焓为 $(\Delta H)_{\text{mol}}$; 每 mol 可冻结结合(疏水缔合水)的熔融焓为 ΔH_1 ; 每 mol 自由水(这部分水也可冻结)的熔融焓为 ΔH_2 ; 每 mol 聚合单体单元周围的非冻结水(氢键结合水)和可冻结结合水(疏水缔合水)分子的 mol 数分别为 n_0 和 n_1 . 从前面实验可以看出,非冻结结合水对凝胶中水的平均熔融焓贡献很少(DSC 曲线上几乎看不到水的熔融峰),因此,我们认为 $(\Delta H)_{\text{mol}}$ 主要来自可冻结结合水解离焓和自由水解离焓两方面的贡献.用 X_0 和 X_1 分别为表示凝胶出现可冻结结合水和自由水的临界摩尔水含量.

如果把凝胶的聚合单元摩尔和水分子总摩尔数看作 1,则凝胶中水分子摩尔总数 x 与其摩尔含量 X ($X = x/1$) 相等;而凝胶中聚合单元的摩尔

总数 $y = 1 - x$ 和摩尔含量 $Y = 1 - X$ 也相等.

当凝胶中水含量超过出现可冻结结合水临界值(X_0)但小于出现自由水的临界值(X_1)时,凝胶中的水分为两部分(不可冻结水和可冻结结合水),而凝胶水的平均摩尔熔融焓 $(\Delta H)_{\text{mol}}$ 为主要来自可冻结结合水.总水分子摩尔数($x = X$)扣除不可冻结水摩尔数(用聚合单元总摩尔数($y = 1 - x = 1 - X$)乘以每摩尔聚合单元对应的不可冻结水摩尔数 n_0 ,即 $n_0(1 - X)$ 来表示),可以得到可冻结结合水的总摩尔数($X - n_0(1 - X)$).因此凝胶水的平均摩尔熔融焓 $(\Delta H)_{\text{mol}}$ 用以下公式表示:

$$\begin{aligned} (\Delta H)_{\text{mol}} &= \Delta H_1 [X - n_0(1 - X)] \\ &= \Delta H_1 [(1 + n_0)X - n_0] \\ X_0 &\leq X < X_1 \end{aligned} \quad (1)$$

当凝胶中水含量大于出现自由水的临界值(X_1)时,凝胶中的水分为 3 部分(不可冻结水,可冻结结合水和自由水),凝胶水的平均摩尔熔融焓 $(\Delta H)_{\text{mol}}$ 来自可冻结结合水和自由水两方面的贡献.可冻结结合水总摩尔数用聚合单元总摩尔数($y = 1 - x = 1 - X$)乘以每摩尔聚合单元对应的可冻结结合水摩尔数 n_1 ,即 $n_1(1 - X)$ 来表示.自由水总摩尔数用总水分子摩尔数($x = X$)扣除不可冻结水和可冻结结合水总摩尔数(用聚合单元总摩尔数($y = 1 - x = 1 - X$)乘以每摩尔聚合单元对应的可冻结结合水和不可冻结水摩尔总数($n_0 + n_1$),即 $X - (n_0 + n_1)(1 - X)$ 来表示.因此凝胶水的平均摩尔熔融焓 $(\Delta H)_{\text{mol}}$ 用以下公式表示:

$$\begin{aligned} (\Delta H)_{\text{mol}} &= n_1 \Delta H_1 (1 - X) + \\ &\quad \Delta H_2 [X - (n_0 + n_1)(1 - X)] \\ &= [n_1 \Delta H_1 - (n_0 + n_1) \Delta H_2] + \\ &\quad [\Delta H_2 (1 + n_0 + n_1) - n_1 \Delta H_1] X \\ X_1 &\leq X < 1 \end{aligned} \quad (2)$$

从以上分析,通过作出 $(\Delta H)_{\text{mol}}$ 和凝胶水摩尔含量(X)的关系图,求出两个区域直线的斜率,可以按以下方法求得各个参数,而凝胶在不同水含量的平均摩尔熔融焓 $(\Delta H)_{\text{mol}}$ 可以用 DSC 进行测量.

方程(1)和(2)得出的直线斜率, $X_0 \leq X < X_1$ 区域直线在 X 轴上的截距,以及两条直线点对应的横坐标分别用 k_1 , k_2 , X_0 和 X_1 表示,它们分别遵循以下公式:

$$K_1 = \Delta H_1(1 + n_0) \tag{3}$$

$$K_2 = \Delta H_2(1 + n_0 + n_1) - n_1\Delta H_1 \tag{4}$$

$$X_0 = n_0/(1 + n_0) \tag{5}$$

$$X_1 = (n_0 + n_1)/(1 + n_0 + n_1) \tag{6}$$

表 2 和表 3 分别为不同含水量的未疏水改性 PAA 凝胶和 FMA 改性凝胶 PAA-FMA1% 相应的 DSC 分析数据. 以表 2 和表 3 中 $(\Delta H)_{\text{mol}}$ 和水的摩尔百分比 X 作函数, 结果见图 3 和图 4, 从图中的线形回归数据结果来看, DSC 实验数据点与前面的理论分析得到的方程 1 和方程 2 的结果十分符合.

Table 2 DSC data of unmodified PAA gel with different water contents

Sample	ΔH_m (J/mol)	W_c (mol %)	Peak ($^{\circ}\text{C}$)	Onset ($^{\circ}\text{C}$)	End ($^{\circ}\text{C}$)
PAA	1576.28	0.610	-2.96	-9.77	-1.64
PAA	1920.34	0.765	0.76	-0.80	1.93
PAA	4062.35	0.814	2.76	-4.56	7.24
PAA	5424.06	0.888	2.78	-0.83	4.92
PAA	6214.59	0.956	6.49	1.60	12.49
PAA	9275.64	0.972	3.83	1.18	5.45
PAA	7041.51	0.980	5.15	2.36	15.62

Table 3 DSC data of FMA-modified gel with different water contents

Sample	ΔH_m (J/mol)	W_c (mol %)	Peak ($^{\circ}\text{C}$)	Onset ($^{\circ}\text{C}$)	End ($^{\circ}\text{C}$)
PAA-FMA1%	0	0	-	-	-
PAA-FMA1%	0	0.301	-	-	-
PAA-FMA1%	0	0.513	-	-	-
PAA-FMA1%	2498.79	0.698	2.77	1.65	3.56
PAA-FMA1%	2720.48	0.753	3.61	-1.22	4.67
PAA-FMA1%	4186.86	0.850	3.28	1.34	7.16
PAA-FMA1%	5436.93	0.924	8.18	0.29	-
PAA-FMA1%	5757.39	0.929	3.62	1.11	-
PAA-FMA1%	6004.76	0.940	8.38	1.21	-
PAA-FMA1%	6110.17	0.950	8.38	1.71	-
PAA-FMA1%	6361.00	0.961	9.81	2.17	15.05
PAA-FMA1%	6802.73	1	4.92	3.55	7.65

图 3 得出未改性凝胶 PAA 的 DSC 数据回归直线 $Y_1 = -11268.96 + 18704.64X$ 与横坐标上的交点为 $X_0 = 0.602$, 由 $X_0 = n_0/(1 + n_0) = 0.602$, 推出 $n_0 = 1.513$.

再由此方程的斜率 $k_1 = 18704.64 = \Delta H_1(1 + n_0)$, 推出 $\Delta H_1 = 7443.15$.

图 4 得出疏水改性凝胶 PAA-FMA1% 的 DSC 数据回归直线为:

$$Y_1 = -11938.405 + 19526.574X$$

$(k_1 = 19526.574, X_0 = 0.6114)$

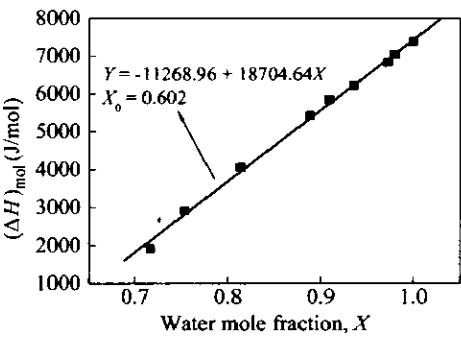


Fig. 3 Dependence of $(\Delta H)_{\text{mol}}$ on the water content of the unmodified PAA gel

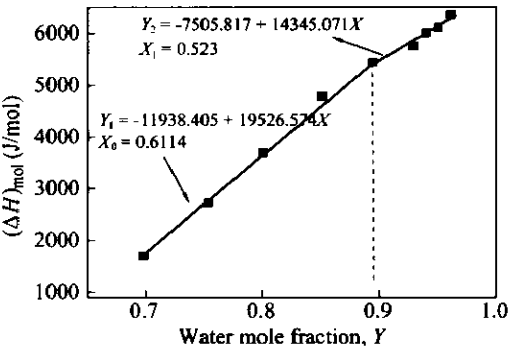


Fig. 4 Dependence of $(\Delta H)_{\text{mol}}$ on the water content of PAA-FMA1% gel

$$Y_2 = -7505.817 + 14345.071X$$

$(k_2 = 14345.071)$

两线交点: $X_1 = 0.8555$.

用类似的方法, 由 $X_0 = n_0/(1 + n_0)$ 推出 $n_0 = 1.573$,

$X_1 = (n_0 + n_1)/(1 + n_0 + n_1)$ 推出 $n_1 = 4.347$,

由斜率 $K_1 = \Delta H_1(1 + n_0)$ 和 $K_2 = \Delta H_2(1 + n_0 + n_1) - n_1\Delta H_1$, 解方程得出 $\Delta H_1 = 7589.03$, $\Delta H_2 = 6864.06$. 以上分析得到的数据列在表 4 中.

表 4 结果可以看出 FMA 疏水改性凝胶的 ΔH_1 值明显高于其 ΔH_2 值, 证明可冻结结合水的熔融焓比自由水高. 对于未改性凝胶 PAA, 由于凝胶中的可冻结结合水含量非常少, 相比自由水而言, 可冻结结合水对熔融焓的贡献可以忽略, 所以图 3 中对应的两个水含量区, 两直线的斜率很难区分, 看不到明显的拐点, 可以认为这种凝胶中可冻结结合水含量很少, 甚至没有. PAA-FMA1% 凝胶的可冻结结合水数目 n_1 大约为 4.35, 说明这种疏水改性凝胶中可冻结结合水的含量明显高于

未改性凝胶中的可冻结结合水含量.此外,从表 4 中的计算结果来看,疏水改性凝胶中的不可冻结水含量 ($n_0 = 1.573$) 也比未改性凝胶中 ($n_0 = 1.513$) 稍微高一些,这与前面分析吻合.

Table 4 The results of linear fit of unmodified and FMA-modified hydrogels

Sample	k_1	k_2	n_0	n_1	X_1	X_2	ΔH_1 (J/mol)	ΔH_2 (J/mol)
PAA	18704.64	18704.64	1.513	—	0.602	—	7443.1	—
PAA-FMA1%	19526.57	14345.07	1.573	4.347	0.611	0.855	7589.0	6864.0

综合分析,相比未改性凝胶 PAA 而言,经过疏水改性的 PAA-FM1%凝胶中单位聚合单元对应的非冻结水数目 (n_0) 和可冻结结合水数目 (n_1) 都增加.

2.2 热失重分析(TGA)

图 5 为不同 FMA 含量的疏水改性凝胶的微分热分析(DTA)曲线,用于热失重分析的样品湿态的水凝胶.图中的 DTA 失重曲线分为明显的 4 个失重区域,第一失重区在 0~200℃之间,DTA 曲线上对应有两个吸热峰,其一个峰发生在温度低于 100℃,对应自由水的失重,当温度升高到 100℃以后,凝胶仍然持续失重,直到 200℃附近才出现失重平台,这一吸热峰主要来自于可冻结结合水.

第二失重区在 200~350℃之间,DTA 曲线上出现两个吸热峰,温度在 200~285℃之间对应的吸热峰,主要来自结合水(即不可冻结水)和丙烯酸酯共聚物本身的分解.由于聚丙烯酸水凝胶的交网络上含有大量的亲水性羧基—COOH,所谓结合水,即靠氢键的形成与羧基结合较强的水,因而一般的干燥方法很难将其除去,这部分结合水只有在高于 200℃以上才可能脱去.另一个较大的吸热峰出现在 285~350℃范围内,吸热峰温度大约为 320℃,我们认为在此温度范围内,这一吸热峰主要对应于聚合物侧链上的羧基脱水降解.随着凝胶中 FMA 含量增加,此吸热峰温度趋向于向低温方向移动,说明用 FMA 对凝胶进行疏水改性后,由于 FMA 基团彼此之间疏水缔合,使凝胶网链拉近,聚合物链上的羧基之间的间距减小,促进了羧基和羧基之间缩合降解,因而降解温度下降.

第三失重区在 350~500℃之间,DTA 曲线上对应的吸热峰温度大约为 410℃,表明样品在 350℃后开始裂解,且不同 FMA 含量的凝胶在这一失重区的吸热峰温度几乎不变,说明在此温度

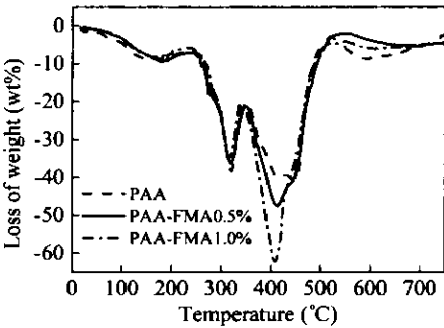


Fig. 5 DTA curves of gels with different FMA contents

区域,主链的分解占主导,FMA 占聚合物中很少的一部分,FMA 含量差异几乎可以忽略.第四失重峰为聚合物的碳化失重.

各种凝胶中水的平均蒸发温度数据列在表 5 中.由于在 0~200℃范围内,自由水和可冻结结合水的失重为连续过程,表 5 中把此范围内的失重放在一起考虑.

Table 5 Evaporation temperature of water inside gels measured by TGA

Sample	PAA	PAA-FMA0.2%	PAA-FMA0.5%	PAA-FMA1%	PAA-FMA2%
T_{max} (0~200℃)	93.67	97.70	109.87	129.52	131.24

用 TGA 测凝胶中水的蒸发温度所用的凝胶样品水含量大致相同,表 5 中 TGA 结果表明 FMA 疏水改性凝胶中水的平均蒸发温度比未改性凝胶中水的平均蒸发温度高 10~30℃.说明疏水改性后疏水基团彼此之间的缔合导致凝胶中水的有序排列增加,即非自由水的增加导致凝胶中水的平均蒸发温度上升;而且,凝胶中 FMA 含量越高,凝胶中水对应的平均蒸发温度越高,即凝胶中非自由水的含量越高,TGA 的结果与前面 DSC 测凝胶中水的状态结果完全一致.

REFERENCES

- 1 Guan Y L, Shao L, Yao K D. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61: 2325 ~ 2335
- 2 Vollav V I, Korotchkova S A, Nesterov I A, Ohya H, Guo Q, Huang J, Chen J. *J Membrane Sci*, 1996, 110: 1 ~ 11
- 3 Sakaki S, Maeda H. *Physical Review E*, 1996, 54: 2761 ~ 2765
- 4 Lele A K, Hirve M M, Badiger M V, Mashelkar R A. *Macromolecules*, 1997, 30: 157 ~ 159
- 5 Yamada-Nosaka A, Ishikinyama K, Todoki M, Tanzawa H. *J Appl Polym Sci* 1990, 39: 2443 ~ 2452
- 6 Nakamura K, Hatakeyama T, Hatakeyama H. *Polymer*, 1983, 24: 871 ~ 876
- 7 Liu Y, Huglin M B. *Polym Int*, 1995, 37: 63
- 8 Shibayama M, Morimoto M, Nomura S. *Macromolecules*, 1994, 27: 5060 ~ 5066

THERMAL ANALYSIS OF THE EFFECT OF HYDROPHOBIC MICRODOMAINS ON THE WATER STATE OF 2-(*N*-ETHYLPERFLUOROOCANE-SULFOAMIDO)ETHYL METHACRYLATE MODIFIED GELS

TIAN Qin¹, ZHAO Xi'an¹, TANG Xiaozhen¹, ZHANG Yunxiang²

(¹ School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

(² Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract Recently, some attention has been paid to hydrophobically modified gels (HM-gels) with a small number of hydrocarbon side groups in their chain backbones. However, few papers can be retrieved for fluorocarbon-modified gels although fluorocarbon groups show the strong ability of hydrophobic association than hydrocarbon ones. In HM-gels, the association of hydrophobic side groups affects directly the state and amount of water. Therefore it is necessary to investigate the states of water in fluorocarbon-modified gels in order to understand the relationship between their hydrophobic microstructure and macroscopic properties. In this paper, a series of hydrophobically modified poly(acrylic acid) (HM-PAA) gels were prepared by radical copolymerization of acrylic acid (AA) and a small amount of hydrophobic comonomers, 2-(*N*-ethylperfluorooctanesulfoamido)ethyl methacrylate (FMA) in *tert*-butanol. The effects of hydrophobic modification on water states of gels were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). For HM-PAA gel with FMA content of 1%, no melting peaks were observed with water content (W_c) lower than 0.698 mol% and two melting peaks appeared with W_c higher than 0.698 mol% in DSC heating curves, which proved the existence of three states of water molecules, that is, free water, non-freezing water and freezing bound water in FMA-modified gels. A method for calculating the melting enthalpy of different states of water in gels the numbers of non-freezing and freezing bound water molecules associated with a polymer unit, n_0 and n_1 was brought forward. The numbers of non-freezing and freezing bound water molecules associated with a polymer unit, n_0 and n_1 , increased after hydrophobic modification. For the gel sample PAA-FMA1%, the melting enthalpies of freezing bound water and free water were measured to be 7589.03 and 6864.06 J/mol, respectively.

Key words Hydrogel, Hydrophobic association, DSC, Water state