

功能高分子学报

JOURNAL OF FUNCTIONAL POLYMERS

部分中和聚丙烯酸钠凝胶交联反应的动态流变分析

孟靖舒 王栋 郝大卫 李冰 杨锐

Dynamic Rheological Analysis of Crosslinking Reaction of Partially Neutralised Sodium Polyacrylate Gels

MENG Jingshu, WANG Dong, HAO Dawei, LI Bing, YANG Rui

在线阅读 View online: <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20241125001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚丙烯酸钠/十水合硫酸钠复合相变材料

Sodium Polyacrylate/Sodium Sulfate Decahydrate Phase Change Composites

功能高分子学报. 2020, 33(2): 157-164 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20190301002>

杂化交联网络水凝胶的制备及表皮传感性能

Preparation and Epidermal Sensing Properties of Hybrid Cross-Linked Network Hydrogel

功能高分子学报. 2022, 35(5): 476-483 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20211116001>

光交联纳米酶葡聚糖水凝胶的制备及应用

Preparation and Application of Photo Cross-Linked Nanase Dextran Hydrogels

功能高分子学报. 2024, 37(5): 433-440 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20240308001>

双重动态化学键交联水凝胶的制备及性能

Preparation and Properties of Dual Dynamic Covalent Bond Crosslinked Hydrogels

功能高分子学报. 2020, 33(3): 305-312 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20190430002>

可黏附的自修复导电水凝胶的制备与性能

Preparation and Properties of Adhesive Self-Healing Conductive Hydrogel

功能高分子学报. 2024, 37(5): 408-415 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20240403001>

清除活性氧用丝素水凝胶

Silk Fibroin Hydrogel for Scavenging Reactive Oxygen Species

功能高分子学报. 2024, 37(2): 102-112 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20240122001>



扫码关注公众号，获取更多信息！

文章编号: 1008-9357(2025)06-0562-09

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20241125001

部分中和聚丙烯酸钠凝胶交联反应的动态流变分析

孟靖舒¹, 王 栋¹, 郝大卫², 李 冰¹, 杨 锐^{3,4}

(1. 华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200237; 2. 上海希森生物医药材料科技有限公司, 上海 100044;
3. 国家药品监督管理局药用辅料质量研究与评价重点实验室, 北京 100050;
4. 中国食品药品检定研究院, 北京 100050)

摘 要: 采用 6 种不同的药用辅料——部分中和聚丙烯酸钠与甘羟铝交联制备了 6 种水凝胶, 通过流变学手段测试了水凝胶交联 60 d 内的流变学特性参数, 讨论了部分中和聚丙烯酸钠的分子量、中和度和 pH 对凝胶交联过程的影响。研究表明: 水凝胶体系的交联反应分为 3 个阶段: 快速反应阶段、慢速反应阶段和终止阶段。对部分中和聚丙烯酸钠与 Al^{3+} 的交联反应动力学曲线进行非线性最小二乘法拟合, 其中慢速反应阶段采用 Exp Assoc 模型拟合的效果较好; 快速反应阶段采用线性模型拟合的效果较好。对比 6 种部分中和聚丙烯酸钠对水凝胶性能的影响规律, 部分中和聚丙烯酸钠的分子量越大, 所制备的水凝胶弹性模量越高; 部分中和聚丙烯酸钠的中和度越小, 所制备的水凝胶成型时间越短; 同等中和度, 部分中和聚丙烯酸钠的 pH 越大, 所制备的水凝胶反应速率越快。

关键词: 部分中和聚丙烯酸钠; 水凝胶; 交联反应; 流变; 动力学; 模型拟合

中图分类号: R318.08

文献标志码: A

Dynamic Rheological Analysis of Crosslinking Reaction of Partially Neutralised Sodium Polyacrylate Gels

MENG Jingshu¹, WANG Dong¹, HAO Dawei², LI Bing¹, YANG Rui^{3,4}

(1. School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Xisen Biomedical Material Technology Co. Ltd., Shanghai 100044, China; 3. State Drug Administration Key Laboratory for Quality Research and Evaluation of Pharmaceutical Excipients, Beijing 100050, China; 4. China Institute for Food and Drug Control (CIFDC), Beijing 100050, China)

Abstract: Six different pharmaceutical excipients, partially neutralised sodium polyacrylates, were used to prepare hydrogels with aluminium glycolate, and the cross-linking reaction was investigated by rheological means. The dynamic rheological parameters of hydrogel cross-linking were studied over a period of 60 d and the effects of molecular weight, degree of neutrality and pH values of partially neutralised sodium polyacrylate on the cross-linking process of the gels were discussed in detail. The results showed that the cross-linking reaction of the hydrogel system could be divided into three distinct phases: a fast reaction phase, a slow reaction phase and a termination phase. Non-linear least squares fitting of the kinetic curves of the partially neutralised sodium polyacrylate/ Al^{3+} cross-linking reaction showed that the slow reaction phase

收稿日期: 2024-11-25

作者简介: 孟靖舒(2000—), 女, 湖北武汉人, 硕士生, 主要研究方向为功能高分子材料。E-mail: meng791571819@163.com

通信联系人: 李 冰, E-mail: bingli@ecust.edu.cn; 杨 锐, E-mail: yangruiinchina@126.com

引用格式: 孟靖舒, 王 栋, 郝大卫, 李 冰, 杨 锐. 部分中和聚丙烯酸钠凝胶交联反应的动态流变分析 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(6): 562-570.

Citation: MENG Jingshu, WANG Dong, HAO Dawei, LI Bing, YANG Rui. Dynamic Rheological Analysis of Crosslinking Reaction of Partially Neutralised Sodium Polyacrylate Gels [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(6): 562-570.

was better fitted by the Exp Assoc model, while the fast reaction phase was better fitted by the linear model. When comparing the effects of the six partially neutralised sodium polyacrylates on the hydrogel properties, the higher the molecular weight of the sodium polyacrylate, the higher the modulus of elasticity of the hydrogels. Conversely, a lower degree of neutrality resulted in shorter gel formation times. In addition, the reaction rate of hydrogels prepared from partially neutralised sodium polyacrylates increased with higher pH values at the same degree of neutrality.

Key words: partially neutralised sodium polyacrylate; hydrogel; crosslinking reaction; rheology; dynamics; model fitting

部分中和聚丙烯酸钠作为一类亲水性高分子材料^[1,2],其分子链中含有不同共聚比例的丙烯酸与聚丙烯酸钠,可通过大量羧基($-\text{COOH}$)与交联剂中的金属离子发生配位交联^[3,4],形成具有三维网状结构的弹性水凝胶基质^[5-8]。部分中和聚丙烯酸钠因具备优异的水溶性与分散性^[9,10]、高溶液黏度^[11,12]及良好的生物安全性^[13,14],能够显著提升药物载量与释放性能^[15,16],目前已作为关键药用辅料被广泛应用于水凝胶贴剂^[17]和小儿退热贴等产品中^[18]。

日本昭和公司研发的 Viscomate™系列部分中和聚丙烯酸钠辅料,以其突出的水溶性、高黏度特性及安全性,作为水凝胶贴剂的核心骨架材料被广泛使用^[19,20]。例如, Wang 等^[21]通过流变学方法研究水凝胶黏弹性,研究表明,部分中和聚丙烯酸钠中丙烯酸含量越高,所制备水凝胶的弹性模量(G')显著增加,而黏性模量(G'')相应降低;杨光等^[22]以不同用量的 Viscomate™为骨架材料制备凝胶膏体,证实其弹性模量、黏性模量及蠕变柔量恢复率均随 Viscomate™用量的增加呈上升趋势。

尽管部分中和聚丙烯酸钠在水凝胶贴剂中展现出良好的应用前景^[23],但其市场长期被少数国外企业垄断^[24]。目前,关于不同厂商产品对水凝胶交联过程影响的研究仍较为有限,特别是部分中和聚丙烯酸钠的性能参数(如分子量、中和度等)对凝胶化动力学过程的影响尚未明确^[25]。因此,亟需对比不同供应商、不同性能参数的部分中和聚丙烯酸钠对水凝胶贴剂凝胶化过程的影响规律。

本文选取国际市场应用最广泛的4种代表性产品(AH-105X、AH-106X、NP-700、NP-800)及2种国内产品(PA-N70、PA-N80),通过流变学手段系统探究部分中和聚丙烯酸钠与 Al^{3+} 的交联过程,重点分析材料的分子量、中和度及pH对水凝胶交联动力学的影响,通过测试 G' 、 G'' 、损耗角正切($\tan \delta$)及黏均分子量等参数,揭示部分中和聚丙烯酸钠对凝胶化过程的调控机制,以期国内该类材料的质量控制及水凝胶贴剂骨架材料的选型提供理论参考。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

AH-105X、AH-106X、聚丙烯酸(AC-10H):日本东亚合成株式会社;NP-700、NP-800:日本昭和电工株式会社;PA-N70、PA-N80:上海希森生物医药材料科技有限公司;羧甲基纤维素钠(CMC-Na):亚什兰公司;甘羟铝(DAAA):日本京和工业株式会社;依地酸二钠(EDTA)、酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)、山梨酸钾:湖南尔康制药股份有限公司;甘油:浙江遂昌惠康药业有限公司;二氧化钛:湖南九典宏阳制药有限公司;药用聚丙烯压纹膜、贴膏剂用无纺布:南通华凯新材料科技有限公司。

1.2 测试与表征

衰减全反射傅里叶红外光谱仪(美国安捷伦 Cary630型):扫描波段为 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

台式pH计(美国奥豪斯公司 ST 5000型):室温下测6种部分中和聚丙烯酸钠水溶液(0.2 g/L)的pH,每个样品测3次取平均值。

同步热分析仪(德国耐驰公司 TG 209F3Tarsus®型):氮气气氛(50 mL/min),加热速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$,测试温度为 $30\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 。

动态剪切流变仪(德国 NETZSCH 公司 Kinexus DSR 型):采用 Oscillation 模式测试6种水凝胶的 G' 、 G'' 和 $\tan \delta$ 。频率扫描:圆形平行板夹具直径为 8 mm ,间距为 $1\,000\text{ }\mu\text{m}$,角频率(ω)为 $0.1\sim 100\text{ rad/s}$,应变控制为 1% ,实验温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。应变扫描:圆形平行板夹具直径为 8 mm ,间距为 $1\,000\text{ }\mu\text{m}$,应变(γ)为 $1\%\sim 100\%$, ω 为 10 rad/s ,实验温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。采用 Viscosity 模式测试6种部分中和聚丙烯酸钠的特性黏度(η),圆形平板夹

具直径为 40 mm, 间距为 1 000 μm , 剪切速率为 $0.1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ 。分别配制 AH-105X、AH-106X、NP-700、NP-800、PA-N70、PA-N80 溶液, 质量浓度为 1 mg/mL, 溶剂为 NaOH 溶液 (2 mol/L), 根据“一点法”公式^[26] 计算 6 种部分中和聚丙烯酸钠的特性黏度, 然后根据 Mark-Houwink 方程计算其黏均分子量 (M_v)^[27]。

1.3 实验步骤

取 0.5 g 山梨酸钾和 50 g 聚丙烯酸钠至 250 g 去离子水中, 作为 A 相。取 0.5 g 甘羟铝、5 g 二氧化钛、15 g 羧甲基纤维素钠、25 g 部分中和聚丙烯酸钠和 0.25 g 依地酸二钠至 150 g 甘油中, 作为 B 相。取 1.5 g 酒石酸至 2 g 水中, 搅拌至溶解。将 B 相倒入 A 相内, 再加入溶解好的酒石酸溶液, 用搅拌机以 20 r/min 的速率搅拌 2 min, 再以 50 r/min 的速率继续搅拌 3 min, 待混合完全取出一部分膏体, 用于流变学测试, 其余膏体移至涂布机上涂布成水凝胶贴剂, 并裁切成 7 cm $\times$ 5 cm、厚度 1 mm 规格的贴片, 以铝塑袋密封, 室温下放置, 此后 2 h 内, 每隔 30 min 取样检测, 之后 7 d, 每隔 24 h 取样检测, 最后测试间隔为 7、15 d。

水凝胶的化学交联机制如图 1 所示。甘羟铝在酒石酸作用下解离出的 Al^{3+} 与酒石酸反应成络合物 $\text{Al}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 由于该络合物很不稳定, Al^{3+} 从中解离, 并与水结合形成水合铝离子 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。部分中和聚丙烯酸钠中的 $-\text{COOH}$ 能够与 Al^{3+} 形成比水更强的配位键, 从而交联形成水凝胶。

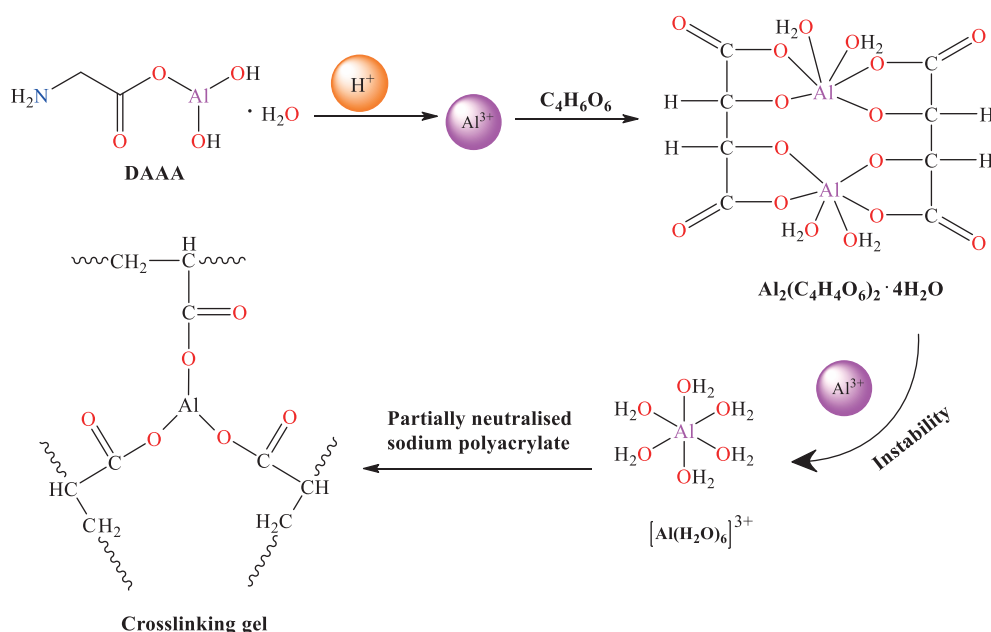


图 1 水凝胶的化学交联机制

Fig. 1 Chemical cross-linking mechanism of the hydrogel

以 AH-105X、AH-106X、NP-700、NP-800、PA-N70、PA-N80 为骨架材料制备的水凝胶贴剂分别命名为 GAH-105X、GAH-106X、GNP-700、GNP-800、GPA-N70、GPA-N80, 除了骨架材料不同外, 水凝胶贴剂的其余配方及组成均一致。6 种部分中和聚丙烯酸钠的性能测试表征结果如表 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 交联聚合物的结构分析

在 6 种部分中和聚丙烯酸钠的衰减全反射傅里叶红外光谱 (ATR-FTIR) 谱图 (图 2(a)) 中, 部分中和聚丙烯酸钠中与羟基相连的 $\text{C}=\text{O}$ 键红外吸收特征峰位于 1712 cm^{-1} 处, 与钠相连的 $\text{C}=\text{O}$ 键红外吸收特征峰位于 1540 cm^{-1} 处。在 6 种水凝胶的 ATR-FTIR 谱图 (图 2(b)) 中, 3550 cm^{-1} 处的大峰归因于水凝胶所吸附水分子或残余水分的 $-\text{OH}$ 伸缩振动, 1639 cm^{-1} 处的小峰与 $\text{COO}-$ 的不对称伸缩振动有关, 1080 cm^{-1} 处的小峰来自聚合物骨架的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 或 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动。

由图 2 可知, 在部分中和聚丙烯酸钠中的 $-\text{COO}^-$ 与 Al^{3+} 交联过程中, $-\text{COO}^-$ 与 Al^{3+} 形成新的配位键, 改变了羧酸盐基团的电子结构和振动模式, 从而导致 6 种水凝胶中均出现了酮基 $\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}$ 的红外吸收

表 1 部分中和聚丙烯酸钠的性能

Table 1 Properties of partially neutralised sodium polyacrylates

Sample	Neutralisation	pH	$[\eta]$	$M_v/(10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$	Reaction rate	Gelation time/h
AH-105X	50%	5.99	549.55	2.99	9314.2	168.32
AH-106X	35%	5.55	792.38	3.08	10831.4	157.09
NP-700	50%	6.23	515.75	2.43	9801.1	128.85
NP-800	35%	5.66	682.64	2.76	13834.3	74.57
PA-N70	50%	6.45	487.85	2.36	10226.8	141.37
PA-N80	35%	6.03	673.80	2.66	17874.4	90.51

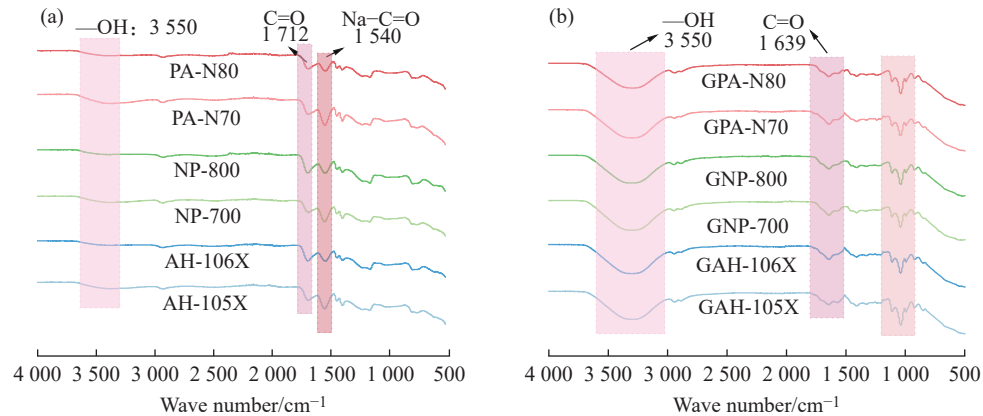


图 2 (a) 部分中和聚丙烯酸钠与 (b) 水凝胶的 ATR-FTIR 谱图

Fig. 2 ATR-FTIR spectra of (a) partially neutralised sodium polyacrylate and (b) hydrogel

特征峰从 $1\,712\text{ cm}^{-1}$ 处向低波数移至 $1\,639\text{ cm}^{-1}$ 处。该现象说明 6 个水凝胶都发生了交联反应, 形成了稳定的三齿配位结构, 即形成交联网络。

2.2 水凝胶的动态流变学特性分析

2.2.1 应变扫描 图 3 为水凝胶交联反应 30 min 时的应变扫描曲线。结果显示, 6 种水凝胶的线性黏弹区 (LVR) 范围在不同时间点基本一致, 0、30 min 时的 LVR 范围分别为 1%~75%、1%~79%, 表明凝胶骨架的中和度未对体系稳定性产生显著影响。在 LVR 范围内, $t=0$ 时的弹性模量表现为: G' (中和度 50%) $> G'$ (中和度 35%), 即 $\text{GAH-105X} > \text{GAH-106X}$ 、 $\text{GNP-700} > \text{GNP-800}$ 、 $\text{GPA-N70} > \text{GPA-N80}$; 而当 $t=30\text{ min}$ 时, G' (中和度 50%) $< G'$ (中和度 35%), 对应关系为 $\text{GAH-105X} < \text{GAH-106X}$ 、 $\text{GNP-700} < \text{GNP-800}$ 、 $\text{GPA-N70} < \text{GPA-N80}$ 。这说明当 $t=0$ 时, 中和度 50% 的部分中和聚丙烯酸钠交联速率比中和度 35% 的更大, 而当 $t=30\text{ min}$ 时, 中和度 50% 的部分中和聚丙烯酸钠交联速率比中和度 35% 的小。

从反应机理看, Al^{3+} 优先与未中和的丙烯酸根阴离子 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}^-$) 发生交联反应。当 $t=0$ 时, 溶液中游离的 $-\text{COO}^-$ 结合位点不足, 最终导致 G' 偏低。当 $t=30\text{ min}$ 时, 体系中 H^+ 浓度下降, 更多 $-\text{COOH}$ 解离为 $-\text{COO}^-$, 与 Al^{3+} 的结合位点增多, 进而驱

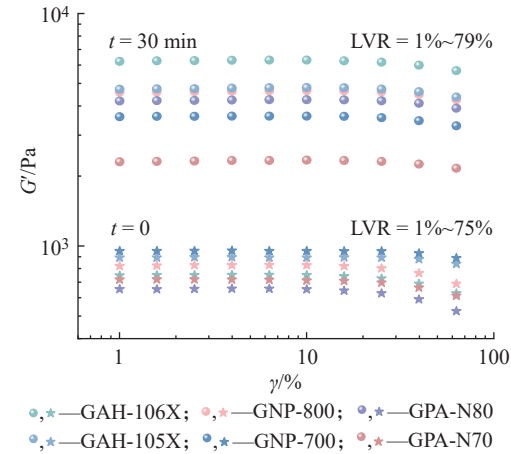


图 3 水凝胶交联反应 30 min 时的应变扫描曲线

Fig. 3 Strain sweep curve of hydrogel crosslinking reaction within 30 min

动 G' 快速增大。

2.2.2 频率扫描 6种聚合物水凝胶交联 60 d 内的频率扫描曲线如图 4 所示。经过 60 d 的频率扫描, G' 均呈现上升趋势, 这表明凝胶网络的内聚力在逐渐增强。结合动力学特征分析, 水凝胶的凝胶化过程主要分为以下 3 个阶段: (1) 快速反应阶段: 交联反应前 2 h 内, G' 快速增大, 显示水凝胶的交联反应剧烈; (2) 慢速反应阶段: 在凝胶化反应进行 1~7 d 时, G' 持续增加, 但上升速率逐渐减缓, 此阶段表明水凝胶的交联反应逐渐趋于完成, 体系的弹性与黏性特征逐渐趋向稳定; (3) 终止阶段: 交联反应 7 d 时, G' 达到峰值后基本保持恒定, 交联反应完成, 此时 G' 不再发生显著变化。这表明该水凝胶在常温下具有良好的稳定性, 长期存过程中网络结构不会发生明显变化。

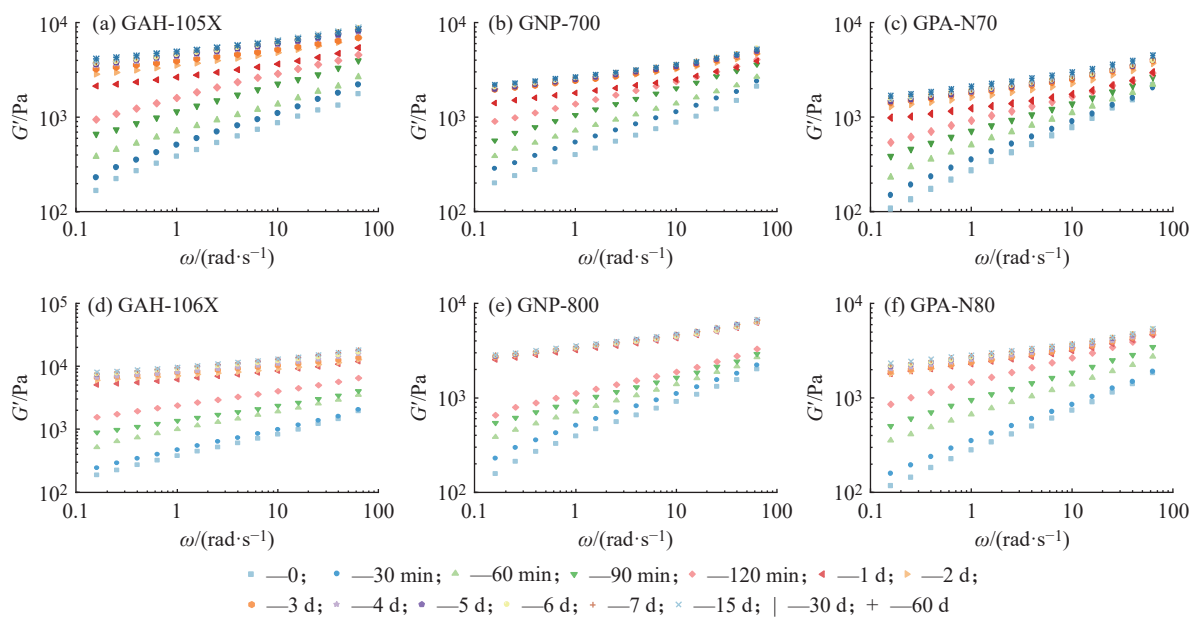


图 4 水凝胶交联反应 60 d 内的频率扫描曲线

Fig. 4 Frequency sweep curves of hydrogel crosslinking reaction within 60 d

2.3 交联时间对水凝胶流变性能的影响

当应变为 1% 时, 水凝胶交联反应 2 h 和 24 h 的 G' 、 G'' 和 $\tan \delta$ 变化趋势如图 5 所示。水凝胶交联反应 24 h 的 G' 和 G'' 显著高于交联 2 h 的对应值, 这表明随着交联时间的延长, 水凝胶的内聚力增强, 结构更趋于稳固, 表现出更高的弹性和更低的黏性。

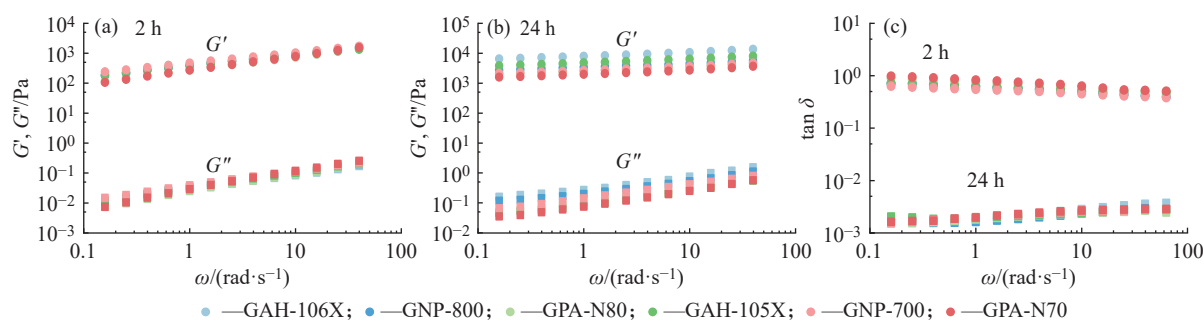


图 5 水凝胶交联反应 2 h 和 24 h 的 G' 、 G'' 和 $\tan \delta$

Fig. 5 G' , G'' , and $\tan \delta$ of the hydrogel crosslinking reaction after 2 h and 24 h

交联 24 h 时, GAH-106X、GNP-800、GPA-N80(中和度为 35%) 的 G' 均相应略高于 GAH-105X、GNP-700、GPA-N70(中和度为 50%)。这表明较低中和度的样品在延长交联时间后, 会形成更紧密的交联网络, 表现出更高的内聚力。以 NP-700 在 $\omega=10$ rad/s 时的数据为例, 交联 24 h 的 $\tan \delta$ (0.16) 显著低于交联 2 h 的 $\tan \delta$ (0.98)。通常, $\tan \delta$ 越低, 说明凝胶的结构更为紧密稳定, 黏弹性更偏向弹性。这是因为随着交联时间的增加,

凝胶的交联程度进一步增大,分子链运动受限,黏性耗散能力降低,表现为更强的弹性储能能力。与此同时,经过长时间交联,凝胶水分也会轻微流失,这也促使体系更偏向弹性储能特征。此外, $\tan \delta$ 可直接反映材料黏弹性的转变:当 $\tan \delta$ 随时间延长逐渐降低至小于 1 时,表明材料从黏性主导转为弹性主导,凝胶呈现类固体特征,流动性显著减弱,导致涂布过程中难以形成均匀涂层。结合本实验结果,可涂布时间应控制在 2 h 内,以避免因胶体涂布性能下降导致的物料浪费与产品质量波动。

2.4 部分中和聚丙烯酸钠分子量对水凝胶弹性模量的影响

不同 M_n 的部分中和聚丙烯酸钠与水凝胶 $G'(\gamma = 1\%, \omega = 10 \text{ rad/s})$ 之间的关系如图 6 所示。随着 M_n 的增大, G' 总体呈上升趋势。其中 GAH-106X 的 G' 最高,在 6 个样品中机械强度最优;GPA-N70 的 G' 最低,机械强度较弱。这一差异的原因在于部分中和聚丙烯酸钠的 M_n 越大,其分子链越长,形成的交联网络越致密,进而使水凝胶的内聚力更强。

2.5 水凝胶交联反应速率的影响因素

图 7(a) 为 6 种聚合物水凝胶在交联反应 60 d 内的 $G'(\gamma = 1\%, \omega = 10 \text{ rad/s})$ 随交联时间的变化示意图。同时,对交联反应 2 h 内的 $G'-t$ 的数据进行线性拟合,结果如图 7(b) 所示。

将图 7(b) 中的直线斜率作为交联反应 2 h 的反应速率常数,具体数值列于表 1 中。当中和度相同时,交联反应速率常数随部分中和聚丙烯酸钠的 M_n 增加而变小,随 pH 的增加逐渐变大,并且 pH = 6.03 时最高。这是因为 M_n 越大则分子链段更长,分子间的运动性相对较低,使得交联反应所需的分子碰撞几率下降,且由于分子体积增大,空间位阻更大,交联反应发生的机会减少,从而降低了交联速率。随着 M_n 的增加,溶液的黏度也会增加。这会导致聚合物链之间的扩散受阻,进而限制 Al^{3+} 与部分中和聚丙烯酸钠链的接触及反应,最终造成交联速率下降。当中和度相同时,反应速率常数随部分中和聚丙烯酸钠 pH 的升高逐渐增大。当 pH > 6 时,部分中和聚丙烯酸钠中的 $-\text{COOH}$ 发生部分解离, $-\text{COONa}$ 中会有更多 Na^+ 从大分子链上电离释放,使体系负电荷密度增加;同时,阴离子 $-\text{COO}^-$ 之间的相互排斥作用促使原本卷曲的大分子链逐渐伸展,这不仅便于 Al^{3+} 渗透,还能促进其与链段结合形成交联点,从而加快交联反应速率。

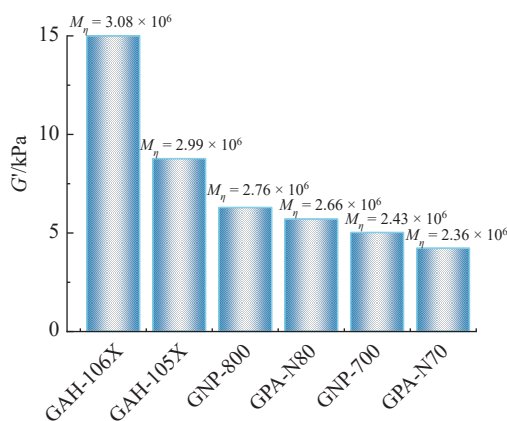


图 6 部分中和聚丙烯酸钠的 M_n 与水凝胶 G' 的关系

Fig. 6 Relationship between the M_n of partially neutralised sodium polyacrylate and the G' of hydrogels

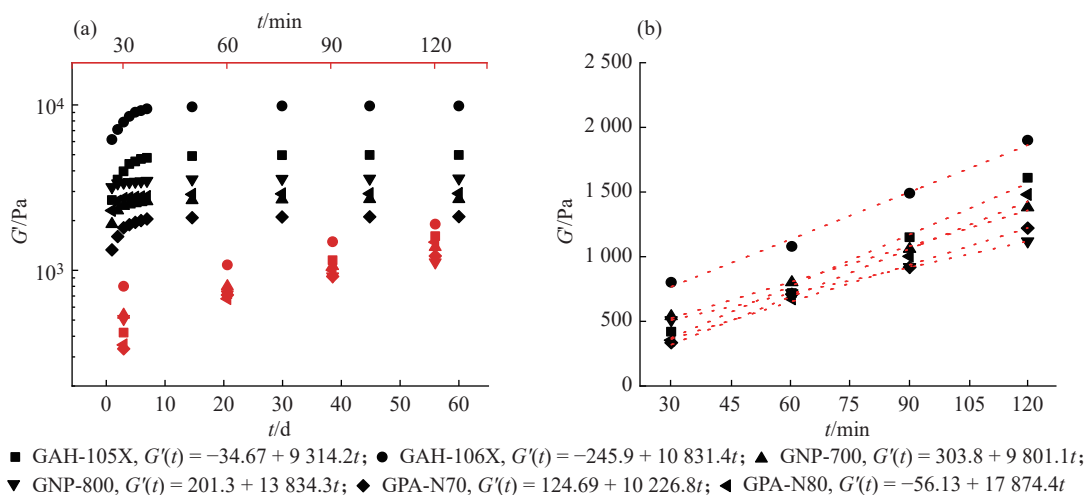


图 7 (a) 60 d 内,水凝胶 G' 随交联时间变化示意图; (b) 交联反应 2 h 内动力学曲线拟合结果

Fig. 7 (a) Schematic plot of G' of hydrogel as a function of crosslinking time within 60 d; (b) Knetic curves fitting results of the crosslinking reaction within 2 h

2.6 中和度对水凝胶成型时间的影响规律

对图 7(a) 中交联反应 1~60 d 的 $G'-t$ 曲线进行非线性最小二乘法 (Nonlinear Least Squares Fitting, NLSF)

拟合获得交联反应动力学信息,该 Exp Assoc 模型($R^2=0.993\ 99$)表现出了较好的拟合效果(图 8(a))。由于水凝胶达到终止状态(即 G' 几乎不变)需要一定天数,故实验中对 Exp Assoc 模型拟合曲线进行一阶导数分析,当一阶导数稳定时,可定义为交联反应完成,此时的反应时间即为凝胶成型时间,其结果如图 8(b)所示。成型时间排序为 GAH-105X>GAH-106X; GNP-700>GNP-800; GPA-N70>GPA-N80。当部分中和聚丙烯酸钠的中和度从 35% 提高到 50% 时,凝胶的成型时间增加了 11~54 h,这是因为交联反应时未被中和的 $-\text{COOH}$ 具有较高的反应活性,在与 Al^{3+} 的交联过程中,形成交联点的速率较快,因此水凝胶的交联时间较短。当部分中和聚丙烯酸钠的中和度较大时,达到稳定状态需要更长时间。

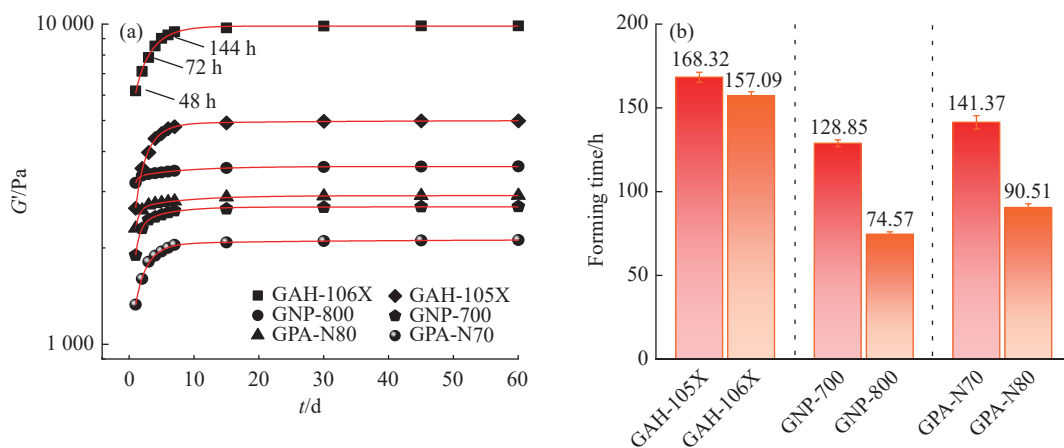


图 8 (a) 交联反应 1~60 d 的动力学曲线拟合结果; (b) 水凝胶的成型时间

Fig. 8 (a) Fitting results of kinetic curves for the crosslinking reaction within 1—60 d; (b) Setting time of the hydrogel

2.7 水凝胶交联过程的热稳定性能分析

图 9 所示为样品的热重分析(TGA)曲线和热重微分(DTG)曲线。GAH-106X 的 TGA 曲线下降较慢,残余质量较大,表明其热分解较慢,具有更好的热稳定性。GPA-N70 的 TGA 曲线较早开始下降,残余质量较小,DTG 曲线的分解峰更高更尖,说明失重速率更快、过程更集中。6 个凝胶样品的热稳定性排序为 GAH-106X>GAH-105X>GNP-800>GPA-N80>GNP-700>GPA-N70,这与它们的骨架材料部分中和聚丙烯酸钠的 M_n 排序一致。部分中和聚丙烯酸钠 M_n 越大,对应凝胶的热稳定性越高。这种现象可以归因于分子量大的聚合物,分子间的交联和缠结效应更明显,这种分子结构具有更强的分子间作用力和链间缠绕,使得其在高温下的分解或热解更困难, M_n 小的部分中和聚丙烯酸钠分子链短,分子间作用力弱,凝胶受热时失重较快。

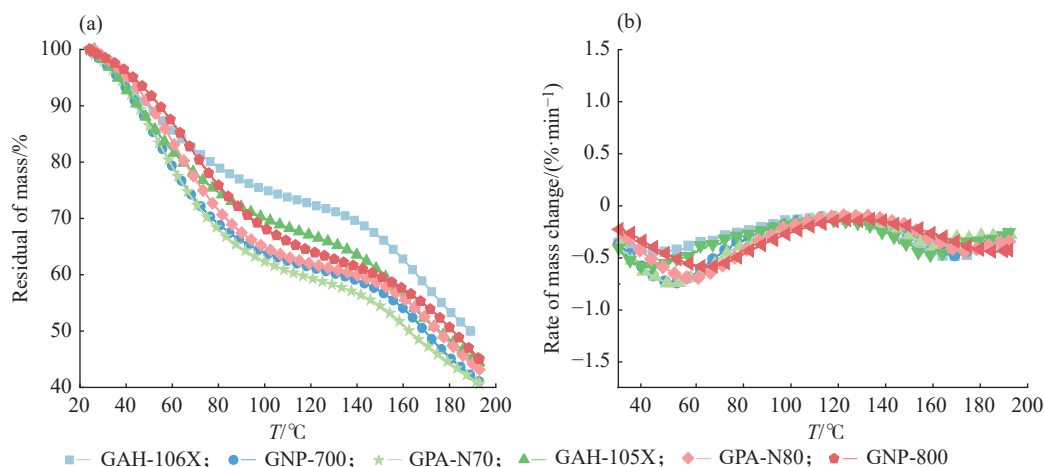


图 9 水凝胶的 (a)TGA 和 (b)DTG 曲线

Fig. 9 (a) TGA and (b) DTG curves of hydrogels

3 结 论

(1) 采用部分中和聚丙烯酸钠与甘羟铝交联反应制备了水凝胶,该交联反应分3个阶段:快速反应阶段、慢速反应阶段、终止阶段。

(2) 对部分中和聚丙烯酸钠与甘羟铝的交联反应动力学曲线进行拟合,慢速反应阶段与 Exp Assoc 模型拟合的效果较好;快速反应阶段与线性模型拟合的效果较好。

(3) 中和度相同时,部分中和聚丙烯酸钠的 M_n 与水凝胶的 G' 和热稳定性成正比,且交联反应速率常数随部分中和聚丙烯酸钠的 M_n 增加而变小,随部分中和聚丙烯酸钠的 pH 的增加而变大;当部分中和聚丙烯酸钠的中和度从 35% 提高到 50% 时,凝胶的成型时间增加 11~54 h。

参考文献:

- [1] YANG J, ZHU Y S, DIAO Y Q, YIN C Y. Rheological and mechanical analyses of felbinac cataplasms by using box-behnken design [J]. *Pharmaceutics*, 2018, 10(3): 88.
- [2] TIWARI S, GOLDMANN L, LÜBKE J, PRUCKER O, MARTIN G, SCHLUNCK G, RÜHE J. Attachment of hydrogel patches to eye tissue through gel transfer using flexible foils [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 11(8): 789-802.
- [3] BAI J, LU Y, LI P Y, LIU C M, WU H C, WEN R, DU S Y. Development and *in vitro* evaluation of a transdermal hydrogel patch for ferulic acid [J]. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2014, 27(2): 369-375.
- [4] SHAO Z Y, DI K Z, WEI J, FAN C H, FENG X J, HENG H D, WANG K. Integrated wearable flexible hydrogel patch sensing system for the detection of physiological markers [J]. *Analytical Chemistry*, 2025, 97(1): 60-64.
- [5] CAO X Y, JIANG H Y, HUANG X Y, SUN D, QI G H. Hydrogel patch doped with nano-enzyme for SERS detection of hydrogen peroxide in complex body fluids [J]. *Talanta*, 2025, 285: 127328.
- [6] HUANG R Y, SUN W J, LI W Z, HU R, MENG R, PENG Z, YANG R B, HUANG T Y, DU J H, SHANG L R, XIE C Y. Immunomodulatory hydrogel patches loaded with curcumin and tannic acid assembled nanoparticles for radiation dermatitis repair and radioprotection [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500: 156869.
- [7] XIAO Z X, HE S B, HUANG X J, HU L F, ZHU H D, GUO H L, SUN H M, LIU M X. Preparation and transdermal performance study of a new *S*-(-)-nicotine-loaded nano flexible liposome hydrogel patch with long-lasting and sustained drug-release effects [J]. *Chemistry Select*, 2024, 9(37): 1440.
- [8] MAIMAITI A, ZHU K, YAN B. Intelligent luminescent microneedle and hydrogel patches for visual monitoring of lactic acid and dopamine [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155715.
- [9] SONG W, CHOI H Y, MOON G Y, LEE C, SUNDARAM M N, HWANG N S. Mussel-inspired sulfated hyaluronan cryogel patch with antioxidant, anti-inflammatory, and drug-loading properties for multifunctional wound adhesives [J]. *Bioactive Materials*, 2024, 40: 582-596.
- [10] WU Y Y, WU J Y, LI L Z, YANG H O, WU L J, YANG C, YUAN X Z Y, HU H L, WANG Z G. A gel plaster in the form of nipple cover: A comfortable and safe transdermal delivery method for mammary hyperplasia [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2024, 662: 124500.
- [11] LI M F, CHEN X H, SU X X, GAO W Y. The preparation and evaluation of a hydrochloride hydrogel patch with an iontophoresis-assisted release of terbinafine for transdermal delivery [J]. *Gels*, 2024, 10(7): 456.
- [12] CAO G Q, ZHU Z L, YANG D Y, WU W Y, YANG F F, LIU Y, XU J, ZHANG Y P. Fu'cupping physical permeation-enhancing techniques enhances the therapeutic efficacy of corydalis yanhusuo gel plaster [J]. *Planta Medica*, 2024, 90(11): 876-884.
- [13] KIM A, KELLY P F, TURNER M A, REYNOLDS J C. A direct analysis method using sheath flow probe electrospray ionisation-mass spectrometry (sfPESI-MS) to detect drug residues from fingerprint forensic gel lifts [J]. *Drug Testing and Analysis*, 2024, 17(1): 152-162.
- [14] 董伟森, 杨海虹, 梅雷霞, 韩军. 水凝胶在经皮给药中的应用及研究进展 [J]. 聊城大学学报 (自然科学版), 2022, 35(5): 48-55.
DONG W M, YANG H H, MEI L X, HAN J. Application and research progress of hydrogel in transdermal drug delivery [J]. *Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition)*, 2022, 35(5): 48-55.
- [15] SAHA I, ROY S, DAS D, SUKHEN D, KARMAKAR P. Topical effect of polyherbal flowers extract on xanthan gum hydrogel patch-induced wound healing activity in human cell lines and male BALB/c mice [J]. *Biomedical Materials*, 2023, 18(3): 786-791.

- [16] KONGKWAMCHAROEN C, ITHARAT A, KETJINDA W, LEE H, MOON G, DAVIES N M. Formulation design and physicochemical evaluation of an anti-inflammatory hydrogel patch containing *Crinum asiaticum* L. extract [J]. [Research in Pharmaceutical Sciences](#), 2023, 18(3): 244-261.
- [17] CAO X Y, WANG Y, WU X Y, WANG J L, REN H Z, ZHAO Y J. Multifunctional structural color Chinese herb hydrogel patches for wound management [J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2024, 485: 149957.
- [18] 陈倩倩, 刘杰, 张建强, 陈建英. 交联玻璃酸钠凝胶的制备及流变学研究 [J]. [中国药理学杂志](#), 2017, 52(15): 1342-1346.
CHEN Q Q, LIU J, ZHANG J Q, CHEN J Y. Preparation and rheological study of cross-linked sodium vitrate gels [J]. [Chinese Journal of Pharmacy](#), 2017, 52(15): 1342-1346.
- [19] AKAL C. Rheological properties of cross-linked inulin solutions as a function of cross-linker concentration and temperature [J]. [Journal of Dispersion Science and Technology](#), 2023, 44(12): 2219-2230.
- [20] DROZDOV A D, CHRISTIANSEN J D. Structure-property relations in rheology of cellulose nanofibrils-based hydrogels [J]. [Journal of Colloid and Interface Science: Part A](#), 2025, 678: 1-19.
- [21] WANG J, ZHANG H Q, AN D Y, YU J, LI W, SHEN T, WANG J X. Rheological characterization of cataplasms bases composed of cross-linked partially neutralized polyacrylate hydrogel [J]. [AAPS PharmSciTech](#), 2014, 15(5): 1149-1154.
- [22] 杨光, 朱森发, 李文杰, 王优杰, 王建英, 赵立杰, 张宝军, 洪燕龙. 基于流变学性质的辅料用量对中药凝胶贴膏成型质量影响的研究 [J]. [上海中医药大学学报](#), 2022, 36(1): 75-84.
YANG G, ZHU S F, LI W J, WANG Y J, WANG J Y, ZHAO L J, ZHANG B J, HONG Y L. Study on the effect of excipient dosage on the forming quality of traditional Chinese medicine gel paste based on rheological properties [J]. [Journal of Shanghai University of Traditional Chinese Medicine](#), 2022, 36(1): 75-84.
- [23] MEHDI-SEFIANI H, CHICARDI E, ROMERO A, PEREZ-PUYANA V M. Unveiling the impact of gelation temperature on the rheological and microstructural properties of type A gelatin hydrogels [J]. [Polymers](#), 2024, 16(13): 1842.
- [24] 王志凯, 朱友志, 朱芸, 王贵友. 氧化铝/聚氨酯导热胶的动态流变行为与性能 [J]. [功能高分子学报](#), 2024, 37(6): 481-490.
WANG Z K, ZHU Y Z, ZHU Y, WANG G Y. Dynamic rheological behaviour and properties of alumina/polyurethane thermally conductive adhesives [J]. [Journal of Functional Polymer](#), 2024, 37(6): 481-490.
- [25] KIM Y E, CHOI S W, KIM M K, NGUYEN T L, KIM J. Therapeutic hydrogel patch to treat atopic dermatitis by regulating oxidative stress [J]. [Nano Letters](#), 2022, 22(5): 2038-2047.
- [26] YE Y C, DAN W H, ZENG R, LIN H, DAN N H, GUAN L B, MI Z J. Miscibility studies on the blends of collagen/chitosan by dilute solution viscometry [J]. [European Polymer Journal](#), 2006, 43(5): 2066-2071.
- [27] XU N K, CAO J P, LIU X S. Preparation and properties of water-soluble sodium polyacrylates [J]. [Journal of Macromolecular Science: Part B](#), 2015, 54(10): 1153-1168.

(责任编辑: 王吉晶)