

水凝胶流变学研究概况

郑学晶,刘芳蓓,裴莹,刘捷,魏丹丹,汤克勇*

(郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450000)

摘要:水凝胶具有良好的生物相容性和生物可降解性,其结构呈三维网状结构,与细胞外基质相似,在药物释放和组织工程等领域具有广阔的应用前景,被广泛地用于生物制药、生物材料和医学等领域。流变学可以描述材料的流动特性和力学性能,水凝胶的粘弹响应对材料内部结构的变化也非常敏感,因此流变行为被视为研究水凝胶的一种重要方法。本文综述了流变学方法在水凝胶研究中的应用,介绍了水凝胶流变学的研究方法,讨论了影响水凝胶流变学特征的因素,并展望了水凝胶流变学的发展前景。

关键词:水凝胶;流变学;动力学;结构

凝胶是一种特殊的材料,它兼有固体和液体的双重性质。Flory^[1]将满足以下条件的物质称为凝胶:在测试和分析体系时间内其宏观体系结构保持不变;流变力学行为类似于固体。其中,用水作为溶剂而形成的凝胶被称为水凝胶。水凝胶是一种经过适度交联形成三维网络结构的新型功能高分子材料,是自然界中普遍存在的一种物质形态。许多生物有机体的某些组成部分,如人的肌肉、血管、眼球等,都由水凝胶组成,再如海参之类的海洋生物体体内的大部分结构也是由水凝胶组成的^[2]。

水凝胶可以通过化学交联或物理交联制备,例如,利用共价交联、离子交联、氢键结合、疏水缔合等方式制备水凝胶^[3]。水凝胶具有良好的生物相容性,在药物缓释和组织工程领域具有广阔的应用前景^[4]。由于水凝胶水含量高,跟软组织相似,所以其生物相容性良好^[5~7]。同时,水凝胶内部是多孔结构,可以承载高分子量的化合物(如活性蛋白质、多肽等),同时保证营养物质顺利进入和代谢产物排出^[9,10],因而广泛用于细胞培养支架、可注射药物释放体系、隐形眼镜、人工支架等^[7,11~18]。近年来,水凝胶的研究成为一个快速发展的研究领域,一系列从自然中获取的材料也被用于复合水凝胶的研究中^[19~21]。

广义来说,流变学是研究变形和在应力作用下材料的流动性质的学科^[22,23]。通过流变学方法可以表征水凝胶的内部结构、力学性能、凝胶点、动力学等。本文综述了近年来有关水凝胶流变学的研究,介绍了水凝胶流变学的研究方法及特性参数,讨论了流变学方法在水凝胶研究中的应用及影响水凝胶流变性质的因素,展望了水凝胶的发展研究方向。本文希望通过对水凝胶流变学的研究探讨,进一步探讨水凝胶的特性和应用,使水凝胶拥有更广阔的发展空间和使用领域。

1 水凝胶流变学的研究方法和特征参数

研究水凝胶流变行为一般用锥板、平行板或转筒流变仪进行表征。通常测试弹性模量(G')(也称储能模量)和黏性模量(G'')(也称损耗模量)随剪切应力、频率、时间、温度等的变化规律。储存模量(G')表示材料存储弹性变形能量的能力,表征的是材料变形后回弹的指标,通常来表征材料的类固体行为。损耗模量(G'')是指当外部力量移除后变形停止时,材料产生形变时能量散失(转变)为热的现象,是能量损

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.05.001

收稿:2016-11-16;修回:2017-02-23;

基金项目:国家自然科学基金项目(51473150, 51603191, U1404509),河南省教育厅科技创新人才支持计划(17HASTIT009);

作者简介:郑学晶(1974—),女,博士,主要从事天然高分子材料的研究;

* 通讯联系人,E-mail: kytang@zzu.edu.cn.

失的量度,表示材料的粘性行为,通常表征材料的类液体行为。由于滞后,在每一循环中有能量消耗,称之为力学损耗或内耗,用损耗因子($\tan\delta$)表示,为损耗模量与储能模量的比值,代表了材料吸收外加能量的能力^[24, 25]。

2 流变学方法在水凝胶研究中的应用

流变学方法在水凝胶的研究中应用广泛,本文主要介绍流变学方法在以下研究方面的应用:表征水凝胶的凝胶点和动力学、表征水凝胶的结构、表征水凝胶的力学性能、表征水凝胶的药物使用性能以及流变学方法代替其它表征手段。

2.1 流变学方法表征水凝胶的凝胶点和动力学

在线性高分子交联反应中,反应进行到一定程度时可能出现凝胶化现象:体系粘度突然急剧增加,难以流动,体系转变为具有弹性的凝胶状物质,这一现象称为凝胶化。开始出现凝胶化时的反应程度(临界反应程度)称为凝胶点。在凝胶点附近,粘度突增,流变学参数弹性模量 G' 激增,因此用流变学方法可以作为测定水凝胶的凝胶点的依据,并且在临界凝胶点附近,水凝胶往往具有一些特殊的性能。流变学参数主要是弹性和黏性(G' 和 G'')模量,还可以表征生成水凝胶反应过程的动力学并提供其它有关反应过程的信息,并且这些由流变学得来的数据具有高度的可靠性。

Adruss 等^[26]用流变学方法对聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)水凝胶的凝胶点进行了测定。通过测定 PNIPAAm 水凝胶原位聚合时的弹性模量和黏性模量的变化(如图 1 所示),发现在迟滞期,体系近似于黏性液体($G' < G''$);在 400min 时模量迅速增加, $G' = G''$,凝胶开始生成,体系由液体转化成类固体胶体($G' > G''$),此时(400min)的反应程度即为凝胶点。此外,他们在这项研究中采用流变学方法测定 PNIPAAm 体系凝胶化过程模量随时间的变化,发现在此期间 G' 加速上升,并且随四甲基二胺(TEMED)/过硫酸铵(APS)的比例不同上升速度不同,因此,这种水凝胶凝胶化过程的动力学主要受 TEMED/APS 的比例不同的影响。随着 TEMED 含量的增加,引发剂分解为初始自由基的速率也变快,致使凝胶化的总速率增加,这种快速的凝胶化现象又称“凝胶效应”。随着单体的转化速率加快,由于粘度的增加,大分子链段运动减慢,这使得不断增长的大分子链段的最终重组的概率降低。另一方面,链的增长受粘度的影响不大,因为单体的移动速率并未受较大影响。最终结果是加速了链的增长,也增加水凝胶的分子量的不均匀分布。流变学还被用来表征紫外线照射强度对 PNIPAAm 凝胶动力学的影响。紫外线强度越高, G' 上升速率越快,在 30mW/cm² 时,达到最快,在前 2min 即达到最大值,并一直保持这一最大值。因此,该反应速率与紫外线强度有关,紫外线强度越高,凝胶化反应速度越快。

2.2 流变学方法表征水凝胶的结构

水凝胶的粘弹响应对材料内部结构的变化非常敏感,因此流变行为被视为表征水凝胶内部结构的一种重要方法,通过测定弹性模量和黏性模量,再经过一些特定的经验公式运算,可以表征水凝胶网络结构致密度、网格大小、分子间主要作用力形式以及水凝胶结构的均匀性等。

Adruss 等^[26]用流变学方法对光聚合的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)水凝胶的微结构进行了研究。在该研究中,合成是在紫外线照射下进行的,且照射时间越长,单体转化率越高。表征水凝胶微结构的一个重要参数称为“网格尺寸(mesh size) ξ ”,网格尺寸 ξ 可以通过测定 G' 由公式(1)算出,在不同紫外线照射下形成的水凝胶的 ξ 如表 1 所示。可以看出,随着单体转化率的增加, ξ 的值减小,水凝胶的网络结构越致密。Adruss 等测定了水凝胶的最高弹性模量 G' 在不同时间的紫外线照射下的变化,如图 2 所示。随着转化率的增加, G' 的值增加,说明的 G' 值越大,水凝胶的网络结构越致密。

Ranjan 等^[27]用流变学方法对辛基苯基聚氧乙烯醚(TX-100)大分子水凝胶的结构进行了表征。 n' 是被用来表征凝胶点的一个参数, n' 的值与弹性模量 G' 的值有关,有研究表明若 n' 的值在 2/3 到 1 之间,则表明材料具有网络结构^[28~30],实验测得样品的 n' 值在 0.7 左右,因此可以说明该种材料已形成网状结

表 1 不同紫外线照射时间下的 PNIPAAm 水凝胶的网格尺寸
Table 1 Calculated mesh size of PNIPAAm hydrogels at varied UV time

紫外线照射时间/ min	平均网格尺寸 ξ /nm	
	流变学实验	溶胀实验
5	未知	7.2
10	5.6	6.6
15	5.2	6
20	5	5.6

注:5min 时还未形成标准的胶体,因此流变学实验数据未给出。

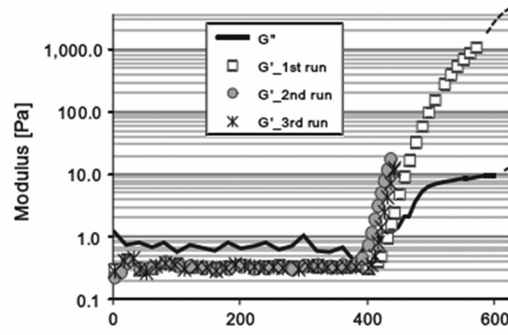


图 1 PNIPAAm 水凝胶原位聚合的流变学表征(凝胶点、 G' 、 G'')

Figure 1 Rheology data (gelation point, G' , G'') in situ polymerization toward PNIPAAm hydrogels

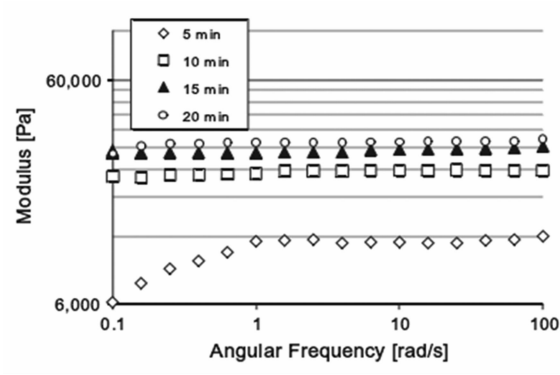


图 2 在不同紫外线照射时间下 20℃ PNIPAAm 水凝胶储存模量随剪切频率的变化图

Figure 2 Storage modulus at 20℃ as a function of shear frequency for PNIPAAm hydrogels prepared at different UV irradiation times

构。凝胶强度 G_0 也可以作为表明水凝胶网络结构的一个参数, G_0 可由公式(2)计算, 凝胶强度 G_0 的值越大, 水凝胶的网络结构越致密。“粘弹长度 ξ_E ”是一种衡量弹性链段尺寸的参数, 计算方法如公式(3), 计算得此种水凝胶的“粘弹长度 ξ_E ”在 8 至 10nm 之间, 并且网络结构的尺寸几乎不受 TX-100 浓度的影响。

$$\xi = \frac{RT}{G'N_A}$$

(1)

式中, ξ 是网格尺寸(mesh size)(nm), R 是气体常数, T 是温度(K), N_A 是 Avogadro 常数, G' 是弹性模量(Pa)。

$$G_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega)$$

(2)

式中 G_0 为材料的凝胶强度(Pa), ω 为流变测试时的角速度(rad/s)。

$$\xi_E = \left(\frac{K_B T}{G_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

式中 ξ_E 为“粘弹长度”(nm), K_B 是一常数, T 是温度(K), G_0 为材料的凝胶强度(Pa)。

2.3 流变学方法表征水凝胶的力学性能

Silva 等^[31]用京尼平对壳聚糖进行了交联,流变学研究发现,京尼平化学交联的壳聚糖水凝胶 G' 的明显大于 G'' ,且两个模量都大于纯物理交联的壳聚糖水凝胶,显示出了类固体的性质。同时还发现损耗因子 $\tan \delta$ 不断减小,说明试样的弹性模量大于黏性模量,能量损耗在不断减小。由此可说明京尼平的加入使水凝胶的结构更稳固,提高了壳聚糖水凝胶的力学性能。

肖萧等^[32]对纳米凝胶水分散体/超分子复合水凝胶的流变学性能进行研究,通过将聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)纳米凝胶分散体加入到 *L*-苯丙氨酸衍生物(TC18Phe Bu)凝胶因子中制备出一种超分子复合水凝胶。通过对样品进行剪切应力扫描(见图 3),发现虽然添加有纳米凝胶分散体 PNIPAM 的复合水凝胶体系的凝胶因子 TC18Phe Bu 的含量小于 3%,但是弹性模量基本上都大于凝胶因子 TC18Phe Bu 含量为 3%的纯水凝胶。这说明纳米凝胶分散体 PNIPAM 的加入大大增加了凝胶的强度和机械性能,但是加入的纳米凝胶分散体 PNIPAM 要适量。

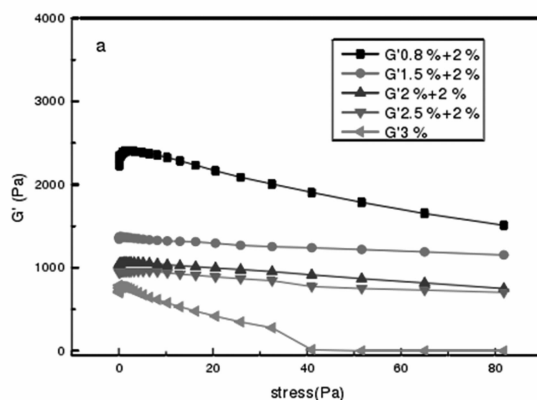


图 3 PNIPAM 和 TC18Phe Bu 复合水凝胶弹性模量随着剪切力的变化情况

固定纳米凝胶分散体 PNIPAM 的浓度为 2%,改变凝胶因子 TC18Phe Bu 的浓度(0.8%、1.5%、2%、2.5%)的复合水凝胶和凝胶因子 TC18Phe Bu 的浓度为 3%的水凝胶的弹性模量(G')随着应力的变化而发生的变化。

Figure 3 The elastic modulus of the composite hydrogel PNPAM and TC18Phe Bu changes with the shear force

Keep the concentration of nanogel dispersion PNIPAM at 2%, change the concentration of gelator TC18Phe Bu(0.8%, 1.5%, 2%, 2.5%) of the composite hydrogel, the figure is about the elastic modulus (G') of the composite hydrogel and the gelator TC18Phe Bu, which concentration is 3% changes with the shear force.

2.4 流变学方法表征水凝胶的药物使用性能

水凝胶内部是多孔结构,且所含有大量水性环境适合极性蛋白质分子的扩散,同时,在苛刻的环境(如胃液中或低 pH)中,水凝胶可保护蛋白质不受损害,使包埋在水凝胶中的生物大分子能够在较长时间内保持活性,同时保证营养物质顺利进入以及代谢产物排出,所以水凝胶非常适合作为大分子药物的控释载体材料。近年来,水凝胶材料被广泛应用于医药领域。流变学研究在医药学研究领域非常重要,尤其在药物制造、药物储藏和运输中的变化、药物服用的特性、药物缓释的研究方面具有突出贡献^[33,34]。

Cheng 等^[35]通过表征流变学性能对一种新型的 pH 和氧化双向响应的可注射的超分子水凝胶的药物释放机理进行了研究,实验结果如图 4 所示。可以看出,随着剪切速率增加,体系的粘度减小,说明此种新型水凝胶具有剪切变稀的性质,这种性质有利于水凝胶被用作可注射水凝胶基质。生物活性大分子(如药物、蛋白质、细胞等)在室温下无需任何有机溶剂就可以被装填入水凝胶的基质中,之后由于切力变稀的性质这些承载药物的水凝胶可以在压力下将药物注射入特定的组织,这样水凝胶就成了一个能控制

药物释放的“仓库”。

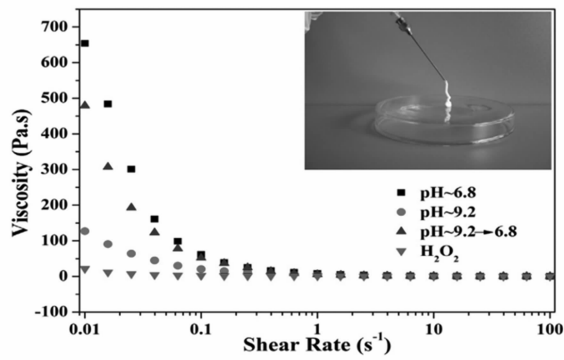


图 4 水凝胶粘度随剪切速率变化图

Figure 4 The viscosity of the hydrogels as a function of shear rate

Ortan 等^[33]用流变学表征了含有脂质体的羧乙烯基水凝胶的药物使用性能。其流变结果表明,这种水凝胶具有触变性。触变性对于胶体来说是一种重要的性质,也是成为典型的半固体系统的一个理想性质。这说明如果该胶体作为一种在皮肤上使用的药品,涂抹过程中在一定的剪切应力下药品能够轻易分散在皮肤表面^[36]。他们还对该种水凝胶的流动指数进行了表征,流动指数小于 1,表明该种水凝胶在任何温度下都具有假塑性。与触变性相似,假塑性也是典型半固体体系的一种理想性质,在高剪切速率作用下材料流动稳定,能够促进药品的吸收和利用。

2.5 用流变学方法代替其它表征手段

在水凝胶的研究与表征中,利用流变学方法还可以代替其它表征手段,即运用流变学方法可以达到与其它表征方法同样的效果,得到相似的结果。且流变学方法容易操作,结果直接可靠,因此可以选择用流变学方法代替其它表征手段。

传统的流变学方法一般在 10^{-2} Hz 至 100Hz 之间进行测定,而瞬时弹性成像技术(TE)则可以在 25Hz 至 800Hz 之间进行测定,超声剪切成像(SSI)可以在 100Hz 至 2000Hz 之间进行测定。Gennisson 等^[37]通过建立流变模型推导出水凝胶样品在高频率下的流变数据储能模量 G' 和损耗模量 G'' ,并用公式(4)计算出剪切波速率,与 TE 和 SSI 实验得到的数据对比,并计算标准偏差,得到的结果如图 5 和图 6 所示。结果显示,TE 和 SSI 实验得到的结果与计算得到的速率具有强相关系数(高于 0.76),因此可以用流变学方法在低频下测试,并用测试得来的数据带入模型推算得到高频下的数值,用此法代替其它表征方法。但是,只有储能模量和损耗模量可以被推算在高频下的数值。除了以上流变学方法在水凝胶的应用,流变学还可以用来表征和测定反应原料最佳比例^[38]、最佳反应时间、温度响应^[26]、形成凝胶的反应浓度和温度^[27]、水凝胶的热稳定性^[39]等。

$$v_{\phi}(G',G'') = \sqrt{\frac{2}{\rho}} \times \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\sqrt{G' \left(1 + \sqrt{1 + \left(\frac{G''}{G'}\right)^2}\right)}} \tag{4}$$

式中 v_{ϕ} 为剪切波速率(m/s), ρ 为质量密度。

3 影响水凝胶流变学性质的因素

影响水凝胶流变学性质的有诸多因素,其中交联度和温度对水凝胶流变学性质影响最为显著。

3.1 交联度对水凝胶流变行为的影响

研究表明,交联度越高,水凝胶的弹性模量越高,弹性形变能力越好,随着交联度的升高,水凝胶化学交联网络结构趋于完善。

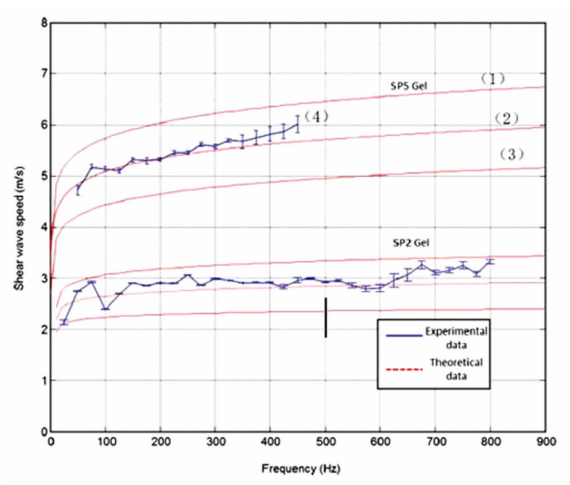


图 5 曲线(2)表示在高频下用传统流变学方法推出的数据;曲线(1)、(3)表示推出数据的标准偏差;
曲线(4)表示用 TE 方法测得的剪切波速率。

Figure 5 (2) Curve represents extrapolated data of classical rheological measurements at high frequency;
(1) and (3) lines represent the standard deviations of the extrapolated data; (4) curve is shear wave speed
measured using the transient elastography (TE) technique.

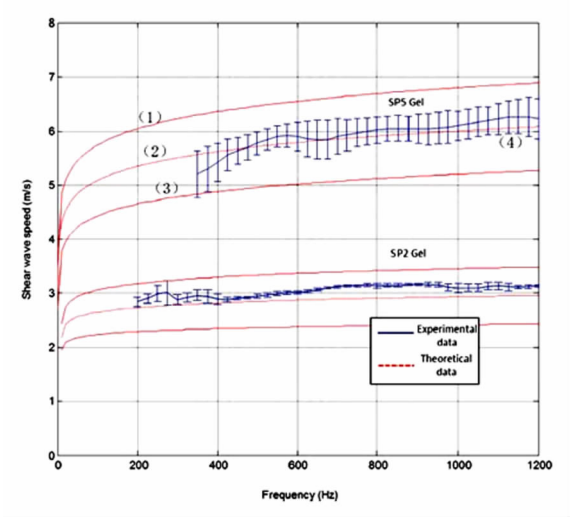


图 6 曲线(2)表示在高频下用传统流变学方法推出的数据;曲线(1)、(3)表示推出数据的标准偏差;
曲线(4)表示用 SSI 方法测得的剪切波速率。

Figure 6 (2) Curve represents extrapolated data of classical rheological measurements at high frequency;
(1) and (3) lines represent the standard deviations of the extrapolated data; (4) curve is shear wave speed
measured using the transient elastography (TE) technique.

刘水莲等^[21]研究了 3 种不同交联度的羧甲基壳聚糖水凝胶,并对它们进行频率扫描,结果显示交联度越高,高频区域储存模量 G' 上升幅度越小(见图 7),这主要由于水凝胶体系中,交联度越高,非交联的羧甲基壳聚糖越少,分子链缠结发生的几率很少,并且随着交联度的增加,水凝胶的 G' 增加,弹性形变能力越好。

Wu 等^[3]对 N -乙酰半胱氨酸(NAC)化学改性的壳聚糖水凝胶进行频率扫描流变测试,得到结果如图 8 所示。 G' 值随着交联度的增加而增大,交联度越高,弹性形变能力越好。但在高频区域,水凝胶的弹性模量随着频率的增大而增大,并且交联度大的水凝胶增长速度更快,这可能是高交联度的水凝胶因为

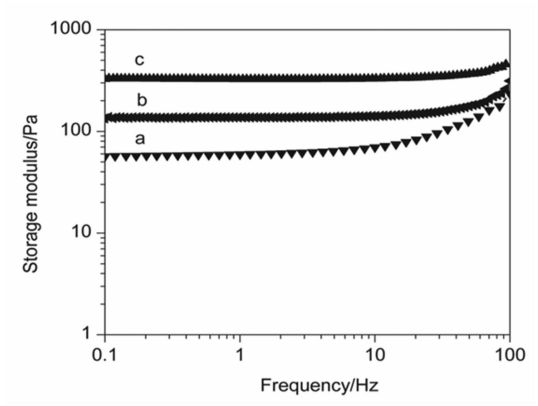


图 7 羧甲基壳聚糖水凝胶储存模量 G' 随频率变化图

Figure 7 Storage modulus G' of CMCS hydrogels as a function of frequency

不能在有限的时间内进行重排而导致硬化,网络结构的刚性增加^[40]随着 G' 的显著增加而更具有类固体的性质。

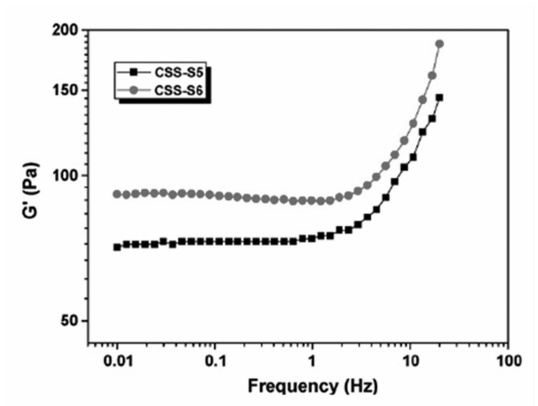


图 8 CSS-S5(交联度较小)和 CSS-S6(交联度较大)水凝胶样品的流变特性

Figure 8 Rheological behaviors of CSS-S5 and CSS-S6 hydrogel samples

3.2 温度对水凝胶流变行为的影响

温度对水凝胶的流变行为也有一定影响。在较高温度下,水凝胶的网络结构能够在短时间内形成,有利于水凝胶网络结构的形成,但如果温度过高,水凝胶的粘弹模量会极速下降,水凝胶的网络结构遭到破坏,但是经过复合改性的水凝胶即使在高温下弹性模量也保持不变,显示出了良好的热稳定性。

Zhang 等^[41]对氧化葡聚糖交联胶原水凝胶的温度对水凝胶的影响进行了研究。他们对水凝胶在不同温度下进行了时间扫描,结果如图 9 所示。在相对较高的温度下(37℃和 40℃), G' 增大的速度较快,在 3h 时就升高到 2500Pa;而 25℃时在大约 12.5h 才达到 2500Pa。可见,较高的温度有利于水凝胶网状结构的形成。24h 之后,无论是 25℃还是 40℃, G' 值没有太大的差异,大约为 20kPa。

Dash 等^[39]对纳米纤维素交联明胶水凝胶进行了研究,进行温度扫描后发现,纯明胶水凝胶的 G' 值在熔点(35℃)之前下降,可能是由于物理交联键的断裂;但是在熔点之后, G' 急剧升高(见图 10)。在交联度较低时(0.14%),样品表现出的热学性能同纯明胶相同;但是交联度为 4%和 13%的样品的弹性模量在熔点之后都保持稳定,直到 45℃时才开始下降;当交联度达到 17%时,样品在 50℃前都保持较高的弹性模量。这表明随着交联度的增加,水凝胶的热稳定性增强。

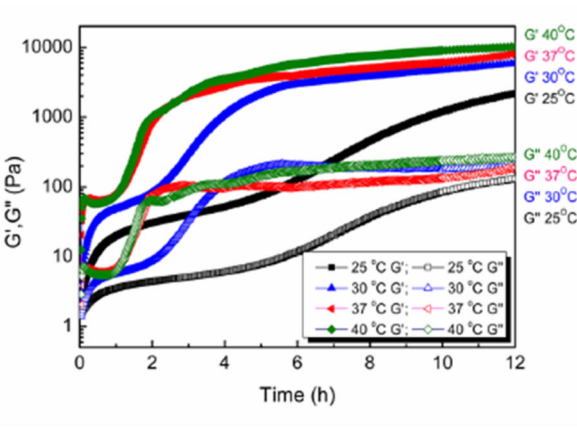


图 9 不同温度下 Col/DAD(Col/DAD=50/50)水凝胶的储存模量(G')和损耗模量(G'')随时间的变化曲线
Figure 9 Change of storage modulus(G') and loss modulus(G'') of the Col/DAD hydrogel (Col/DAD=50/50) as a function of time under different incubation temperatures

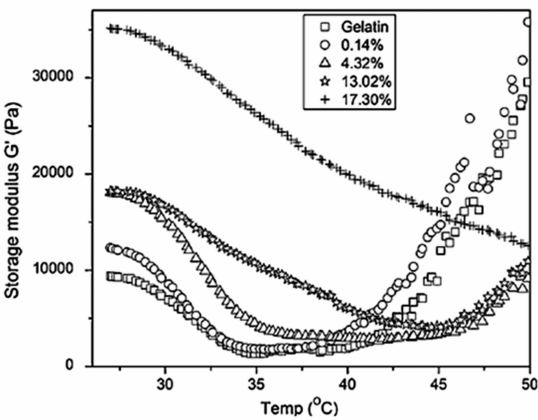


图 10 温度对化学交联的明胶水凝胶储能模量的影响
Figure 10 Effect of temperature on storage modulus of chemically cross-linked gelatin gels

4 水凝胶流变学的发展前景

水凝胶是一种三维网状的亲水性聚合物,不溶于水,但在水中溶胀,表现出与天然细胞外基质相似的机械性能和化学性质,并且还显现出对氧气、营养物质以及水溶性代谢产物的良好渗透性,是一类有前景的生物材料。流变行为可以描述材料的流动特性和物质结构,水凝胶的粘弹响应对材料内部结构的变化非常敏感,因此流变行为被视为表征水凝胶内部结构的一种重要方法。流变学还可以表征水凝胶的动力学、凝胶点、力学特性、药物性能等,在水凝胶的研究中具有十分重要的作用,具有广阔的发展前景。

参考文献:

[1] Flory P J. Faraday Discuss, 1974, 57: 7~18.
[2] Ahmed E M. Hydrogel: preparation, characterization, and applications: a review. J Adv Res, 2015, 6(2): 105~S121.
[3] Wu Z M, Zhang X G, Zheng C, Li C X, Zhang S M, Dong R N, Yu D M. Eur J Pharm Sci, 2009, 37: 198~206.
[4] Caló E, Khtoryanskiy V V. Euro Polym J, 2015, 65: 252~267.
[5] Hu Y F, Liu Y F, Qi X, Liu P, Fan Z Y, Li S M. Polym Int, 2012, 61: 74~81.
[6] Malinen M M, Kanninen L K, Corlu A, Isoniemi H M, Lou Y R, Yliperttula M L, Urtti A O. Biomaterials, 2014, 35: 5110~5121.

- [7] Mishra D, Bhunia B, Banerjee I, Datta P, Dhara S, Maiti T K. *Mater Sci Eng*, 2011, 31: 1295~1304.
- [8] Hennink W E, Van Nostrum C F. *Adv. Drug Delivery Rev*, 2002, 54: 13~36.
- [9] Rowley J A, Madlambayan G, Mooney D J. *Biomaterials*, 1999, 20: 45~53.
- [10] Langer R, Peppas N A. *AICHE J*, 2003, 49: 2990~3006.
- [11] Cheung H K, Han T T Y, Marecak D M, Watkins J F, Amsden B G, Flynn L E. *Biomaterials*, 2014, 35:1914~1923.
- [12] Vaghani S S, Patel M M, Satish C S. *Carbohydr Res*, 2012, 347: 76~82.
- [13] Drury J L, Mooney D J. *Biomaterials*, 2003, 24: 4337~4351.
- [14] Van Vlierberghe S, Dubruel P, Schacht E. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 1387~1408.
- [15] Langer R, Vacanti J P. *Science*, 1993, 260: 920~926.
- [16] Peppas N, Hilt J Z, Khademhosseini A, Langer R. *Adv Mater*, 2006, 18: 1345~1360.
- [17] Stevens M M, George J H. *Science*, 2005, 310: 1135~1138.
- [18] Place E S, George J H, Williams C K, Stevens M M. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1139~1151.
- [19] Mishra S B, Mishra, A K. *Polymeric hydrogels: a review of recent development*. Springer International Publishing, 2016.
- [20] Jagur-Grodzinski J. *Polym Adv Technol*, 2010, 21: 27~47.
- [21] 刘水莲, 周洋, 陈福花, 朱寿进, 宿烽, 李速明. *化学学报*, 2015, 73: 47~52.
- [22] Cowie J M G, Arrighi V. *Polymers; Chemistry and Physics of Modern Materials*. Third Edition. Britain: CRC Press, 2012, 351.
- [23] Chen D T N, Janmey P A, Crocker J C, Yodh A G. *Annu Rev Condens Ma P*, 2010, 1: 301~322.
- [24] Silva S S, Motta A, Rodrigues M T, Pinheiro A F M, Gomes M E, Mano J F, Reis R L, Migliares C. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 2764~2774.
- [25] El-Hefian E A, Yahaya A H. *Maejo Int J Sci Tech*, 2010, 4: 210~220.
- [26] Adrus N, Ulbricht M. *React Funct Polym*, 2013, 73: 141~148.
- [27] Ranjan R, Rawat K, Bohidar H B. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Asp*, 2016, 499: 113~122.
- [28] H. A. Barnes. *A Handbook of Elementary Rheology*. Britain: University of Wales, 2000,102.
- [29] Martin J E, Adolf D, Wilcoxon J P. *Phys Rev Lett*, 1998, 61: 2620~2623.
- [30] Martin J E, Adolf D. *Annu Rev Phys Chem*, 1991, 42: 311~339.
- [31] Silva S S, Motta A, Rodrigues M T, Pinheiro A F M, Gomes M E, Mano J F, Reis R L, Migliares C. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 2764~2774.
- [32] 肖萧. 纳米凝胶水分散体/超分子复合水凝胶的制备及流变学性能研究. 武汉: 华中科技大学硕士学位论文, 2011.
- [33] Ortan A, Parvu C D, Ghica M V, Popescu L M, Ionita L. *Rom Biotech Lett*, 2011, 16: 47~54.
- [34] Bindu S M, Ashok V, Arkendu C. *Int J Pharm Chem Sci*, 2012, 1(2): 642~662.
- [35] Cheng X F, Jin Y, Sun T B, Qi R, Li H P, Fan W Z. *Colloid Surface B*, 2016, 141: 44~52.
- [36] Mohamed M I. *AAPS Journal*, 2004, 6(3): 81~87.
- [37] Gennisson J L, Marcellan A, Dizeux A, Tanter M. *IEEE T Ultrason Ferr*, 2014, 61: 946~954.
- [38] Wei Y X, Xie R, Lin Y B, Xu Y F, Wang F X, Liang W F, Zhang J. *Int J Biol Macromol*, 2016, 89: 353~359.
- [39] Dash R, Foston M, Ragauskas A J. *Carbohydr Polym*, 2013, 91: 638~645.
- [40] Gosal W S, Clark A H, Ross-Murphy S B. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 2420~2429.
- [41] Zhang X, Yang Y H, Yao J R, Shao Z Z, Chen X. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2014, 2: 1318~1324.

Research Progress on Hydrogel Rheology

ZHENG Xue-jing, Liu Fang-bei, PEI Ying, LIU Jie, WEI Dan-dan, TANG Ke-yong*

(College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: Due to the good biocompatibility and biodegradability of hydrogel, as well as its three-dimensional network structure which is similar to the extracellular matrix, the hydrogels have promising potential applications in various fields, such as biomaterial, pharmaceuticals, and biomedical. Rheology describes the flow and mechanical properties of material. The viscoelastic response of hydrogel is sensitive to the change of structure. Therefore, rheology is an important way of analyzing hydrogels. In this review, we summarize the applications of rheology in hydrogels research, introduce the methods of studying rheology of hydrogels, discuss the factors that influence the rheology behaviors of hydrogels, and look forward to the future of hydrogel rheology.

Key words: Hydrogel; Rheology; Dynamics; Structure