

PVA/CTS/P(AA-AMPS)互穿网络结构 高吸水树脂耐盐性和防潮性能研究

关洪亮¹ 雍定利¹ 余响林^{2*} 王哲² 刘佳俊² 黎俊波¹

(1.武汉工程大学化学与环境工程学院,武汉 430074;

2.武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程教育部重点实验室,武汉 430074)

摘要 以过硫酸钾(KPS)为引发剂, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)为交联剂,丙烯酸(AA)和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)为单体,壳聚糖(CTS)为天然聚合物,聚乙烯醇(PVA)为合成聚合物,采用水溶液聚合法合成了互穿网络结构高吸水性树脂[PVA/CTS/P(AA-AMPS)],并对其进行了表征。考察了引发剂用量、交联剂用量、CTS 用量和 PVA 用量对树脂吸液性能的影响。在最佳反应条件下,PVA/CTS/P(AA-AMPS)对蒸馏水和 0.9%(wt,质量分数)的氯化钠溶液的吸附量分别为 1800g/g 和 110g/g。暴露在空气中 8d 条件下的吸湿性低于单层网络的 87.5%,在不同阳离子盐溶液中(Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Fe^{3+})的吸液性能也明显优于单层网络。

关键词 高吸水树脂,互穿网络结构,耐盐性,防潮性

Salt-tolerating and moisture-resisting property of PVA/CTS/P(AA-AMPS)

Guan Hongliang¹ Yong Dingli¹ Yu Xianglin² Wang Zhe² Liu Jiajun² Li Junbo¹

(1.School of Chemical and Environmental Engineering,Wuhan Institute of Technology,
Wuhan 430074;2.Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education,
School of Chemical Engineering & Pharmacy,Wuhan Institute of Technology,Wuhan 430074)

Abstract The Interpenetrating network superabsorbent resin [PVA/CTS/P(AA-AMPS)] was synthesized by aqueous solution polymerization method, used acrylic acid (AA) and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid as monomers, poly (vinyl alcohol) (PVA) as synthesized polymer, chitosan (CTS) as natural polymer, N,N' -methylenebisacrylamide as crosslinker and potassium persulfate as initiator. The structure and morphology of PVA/CTS/P(AA-AMPS) was characterized, respectively. Meanwhile, the effects of content of crosslinker, initiator, chitosan and PVA on the absorbency of the PVA/CTS/P(AA-AMPS) were investigated in details. The absorbency of the PVA/CTS/P(AA-AMPS) was up to 1800g/g in distilled water and 110g/g in 0.9wt% NaCl solution. Under the condition of exposure to air for 8 days, the moisture absorption of PVA/CTS/P(AA-AMPS) was lower than 87.5% of the single network SAR and PVA/CTS/P(AA-AMPS) had superior absorbency capacity in various saline solutions with different cations (Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+}).

Key words superabsorbent resin, interpenetrating network, salt tolerating, moisture resistance

高吸水性树脂是亲水的交联网状的聚合物并具有超强的吸水能力^[1-3]因其独特的三维网状结构而广泛应用于建筑行业^[4-6]、重金属吸附^[7-9]、农业^[10]和药物载体^[11-13]等领域。

近年来,广泛应用的高吸水树脂多是单层网络结构^[14-16],较低的耐盐性和防潮性限制了在盐溶液环境中和储藏过程中的应用,然而天然聚合物壳聚糖(CTS)和聚乙烯醇(PVA)制备的互穿网络结构

基金项目:国家自然科学基金(51203127);湖北省教育厅优秀中青年项目(20121509);武汉市科技局青年科技晨光计划项目(201050231049);绿色化工过程省部共建教育部重点实验室开放基金项目(GCP201003);武汉工程大学科学研究基金(10092012)

作者简介:关洪亮(1974-),男,博士,副教授,主要研究方向为水污染控制。

联系人:余响林(1980-),女,博士,教授,主要研究方向为功能高分子材料。

高吸水树脂能够更好改善单层网络结构树脂的不足。互穿网络结构是由2个或者多个聚合物形成的共聚物^[17-19],聚合物网络之间通过非共价键的方式相互缠绕形成永久的互穿网络结构以提高其性能。

CTS是天然的亲水性的生物大分子并含有亲水性基团如羟基和氨基^[20]。CTS易于通过物理和化学方法修饰,诸如与亲水性的乙烯基单体共聚、聚合物的混合以及含官能团组分的聚合。PVA是水溶性的合成聚合材料,具有亲水、无毒和易于与其他聚合物相兼容等优良性质^[21]。

本研究以PVA、CTS、丙烯酸(AA)和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)为原料,采用水溶液聚合法制备出互穿网络结构高吸水性树脂[PVA/CTS/P(AA-AMPS)]。对影响反应的引发剂、交联剂、CTS和PVA进行了讨论,研究了树脂的防潮性和耐盐性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

AA、AMPS、CTS(>90%)、过硫酸钾、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)、氯化钠、无水乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氯化钠(NaCl,分析纯),西陇化工股份有限公司。

集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S型),上海比朗仪器有限公司;电动搅拌器(DJ1C型),常州国宇仪器有限公司;热重分析仪(TGA, DSC700型),美国TA公司;鼓风式恒温干燥箱(HC39型),上海一恒科技仪器有限公司;超纯水机(Prima-S15UVF型),上海和泰仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR27型),德国布鲁克公司;扫描电子显微镜(SEM, S-2500型),日本日立公司。

1.2 树脂的合成

称取一定量的用蒸馏水溶解的AMPS加入到500mL配有回流冷凝管、温度计、搅拌桨和氮气导气管的四口烧瓶中,将中和度为60%的AA、交联剂(NMBA)和冰醋酸溶解的CTS缓慢加入四口烧瓶中,通入氮气,采用集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S型,上海比朗仪器有限公司)搅拌至水浴升温至40℃,然后将事先配置好的引发剂(过硫酸钾)和PVA溶液逐滴加入上述混合物中,控制反应温度为70℃直至树脂生成。将得到的树脂用无水乙醇清洗后,采用鼓风式恒温干燥箱(HC39型,上

海一恒科技仪器有限公司)70℃干燥24h,即制得PVA/CTS/P(AA-AMPS),最后将干燥好的树脂破碎保存待用。

1.3 样品的测试

1.3.1 吸液倍率的测试

称取一定量的干燥的PVA/CTS/P(AA-AMPS),浸泡在过量的蒸馏水(或0.9%的NaCl溶液)达到溶胀平衡,采用100目滤布滤去多余的水后称重。吸液倍率(即吸蒸馏水率和吸盐率)计算见式(1)。

$$Q_{eq} = \frac{M_e - M_0}{M_0} \quad (1)$$

式中, Q_{eq} 是溶胀平衡时的吸液倍率,g/g; M_e 是树脂溶胀平衡时的质量,g; M_0 是干燥树脂的质量,g。

1.3.2 耐盐性能测试

称取干燥的树脂浸泡在不同的盐溶液中(NaCl、CaCl₂、FeCl₃),每个盐溶液配制不同的浓度(0.01mol/L、0.03mol/L、0.05mol/L和0.01mol/L),测试吸液过程与章节1.3.1一致。

1.3.3 防潮性能测试

称取干燥的样品放入培养皿中并置于室温中,每天测1次样品在室温条件下吸收湿度后的质量,吸湿率计算见式(2)。

$$Q = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, Q 为吸湿率,%; M_1 为室温条件下样品吸收湿度后的质量,g; M_0 为干燥的样品的质量,g。

1.4 样品结构的表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR27型,德国布鲁克公司)对样品进行测试,溴化钾压片,扫描范围500~4000cm⁻¹。采用热重分析仪(TGA, DSC700型,美国TA公司)对样品的热性能进行分析。采用扫描电子显微镜(SEM, S-2500型,日本日立公司)对样品的形貌进行分析。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

PVA/CTS/P(AA-AMPS)、CTS、PVA、AMPS、AA的FT-IR谱图见图1。从图1(a)可以看出,PVA/CTS/P(AA-AMPS)在1599cm⁻¹处的—NH₂弯曲振动峰已消失,3300cm⁻¹~3600cm⁻¹处变宽,是由于PVA中的O—H与CTS中的O—H形成氢键的作用。从图1(b)可以看出,CTS的

3440 cm^{-1} 处为 O—H 和—NH₂ 伸缩振动峰区域, 2870 cm^{-1} 处为—CH 键伸缩振动峰, 1654 cm^{-1} 和 1599 cm^{-1} 是氨基的特征峰^[22]。从图 1(c)可以看出, PVA 的 3286 cm^{-1} 处为 O—H 伸缩振动峰, 2907 cm^{-1} 处为—CH 伸缩振动峰^[23]。从图 1(d)可以看出, AMPS 的 1667 cm^{-1} 、1613 cm^{-1} 、1552 cm^{-1} 和 1242 cm^{-1} 处分别为 C=O、C=C、N—H 和 S=O 的特征峰^[24], 其中 C=C 特征峰在 PVA/CTS/P(AA-AMPS)的谱线中消失。从图 1(e)可以看出, AA 的 1704 cm^{-1} 峰为羧酸的 C=O 伸缩振动峰, 1635 cm^{-1} 处为 C=C 伸缩振动峰, 且在 PVA/CTS/P(AA-AMPS)的谱线中消失, 1615 cm^{-1} 和 1434 cm^{-1} 处分别是 COO⁻的不对称和对称收缩振动峰。由上述结果表明, 互穿网络结构的高吸水树脂已经形成。

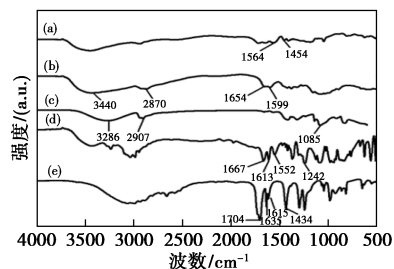


图 1 PVA/CTS/P(AA-AMPS)、CTS、PVA、AMPS、AA 的 FT-IR 谱图
[(a)PVA/CTS/P(AA-AMPS); (b)CTS; (c)PVA; (d)AMPS; (e)AA]

2.2 SEM 分析

P(AA-AMPS)和 PVA/CTS/P(AA-AMPS)的 SEM 图见图 2。从图 2(a)可以看出, P(AA-AMPS)单层网络树脂的孔状结构分布不均匀且孔径较小。从图 2(b)可以看出, PVA/CTS/P(AA-AMPS)的表面有大量均匀分布的孔状结构, 且孔径大小优于 P(AA-AMPS)的孔径。由于孔径的大小对与液体接触的面积有着重要的影响, 因此 PVA/CTS/P(AA-AMPS)更利于对液体的吸收。

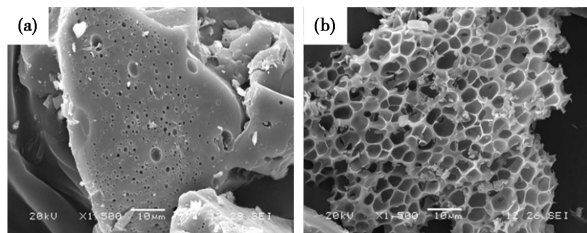


图 2 P(AA-AMPS)和 PVA/CTS/P(AA-AMPS)的 SEM 图
[(a)P(AA-AMPS); (b)PVA/CTS/P(AA-AMPS)]

2.3 TGA 分析

PVA/CTS/P(AA-AMPS)和 P(AA-AMPS)的 TGA 谱图见图 3。从图可以看出, 温度在 220 $^{\circ}\text{C}$ 内, PVA/CTS/P(AA-AMPS)和 P(AA-AMPS)的失重率分别约 15%和约 16%, 主要是结合水与自由水的蒸发, PVA/CTS/P(AA-AMPS)有个陡坡, 主要是 CTS 和 PVA 都有很好的亲水性, 从而含有较高的结合水; 在 220 $^{\circ}\text{C}$ ~350 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 树脂的分解主要是 AA 中低聚物的分解, PVA/CTS/P(AA-AMPS)和 P(AA-AMPS)的失重率分别约 30%和约 36%, PVA/CTS/P(AA-AMPS)中由于聚合了 CTS 和 PVA, 使得交联程度得到增加, 所以热稳定性得到提高; 在 350 $^{\circ}\text{C}$ ~480 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 树脂的分解主要由于酰胺基团的分解以及 CTS 和 PVA 形成的侧基的分解; 温度高于 480 $^{\circ}\text{C}$ 后, PVA/CTS/P(AA-AMPS)的热稳定性优于 P(AA-AMPS), 主要是 CTS 和 PVA 之间形成氢键的缘故。

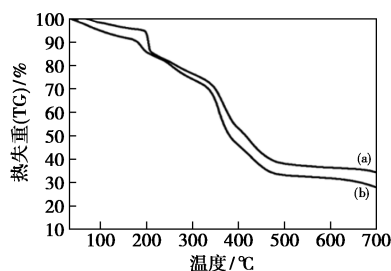


图 3 PVA/CTS/P(AA-AMPS)和 P(AA-AMPS)的 TGA 谱图
[(a)PVA/CTS/P(AA-AMPS); (b)P(AA-AMPS)]

2.4 树脂合成条件对吸水倍率的影响

2.4.1 引发剂用量对吸水倍率的影响

引发剂用量对 PVA/CTS/P(AA-AMPS)吸水倍率的影响见图 4。从图可以看出, 在引发剂(过硫酸钾)用量从 0.4%(wt, 质量分数, 下同)增加至 1.3%条件下, PVA/CTS/P(AA-AMPS)对蒸馏水和 0.9%(wt, 质量分数, 下同)氯化钠溶液的吸水倍率呈增长态势, 在引发剂用量为 1.3%条件下吸水倍率最高分别达到 1800g/g 和 110g/g, 这是由于引发剂持续产生的自由基能够促进树脂三维网络有效的形成; 随着引发剂用量从 >1.3%增加至 1.5%条件下, 吸水倍率呈下降趋势, 根据动力学链长度和引发剂浓度的关系, 随着自由基的含量持续增加, 聚合物分子量不再持续增加, 并且伴随着聚合物链终止的产生, 导致吸水倍率下降。

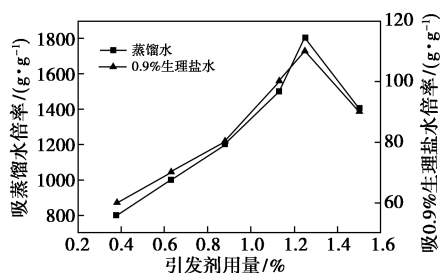


图 4 引发剂用量对 PVA/CTS/P(AA-AMPS) 吸水倍率的影响

2.4.2 交联剂用量对吸水倍率的影响

交联剂用量对 PVA/CTS/P(AA-AMPS) 吸水倍率的影响见图 5。从图可以看出,在交联剂(NMBA)用量从 0.4% 增加至 1.0% 条件下,PVA/CTS/P(AA-AMPS) 对蒸馏水和 0.9% 氯化钠溶液的吸水倍率呈上升态势,在交联剂用量为 1.0% 条件下,吸水倍率最高分别达到 1800g/g 和 110g/g;交联剂用量从 >1.0% 增加至 1.5% 条件下,吸水倍率呈逐渐下降态势。上述现象归因于在交联剂用量较少条件下,树脂不能有效形成三维网络结构储存水分;随着交联剂用量的增加,三维网络结构充分形成并达到最佳储水条件;进一步提高交联剂用量后,聚合网络中产生过多的交联点,使得整个树脂交联密度过高从而导致储水空间减少,这也符合 Flory 理论^[25]。

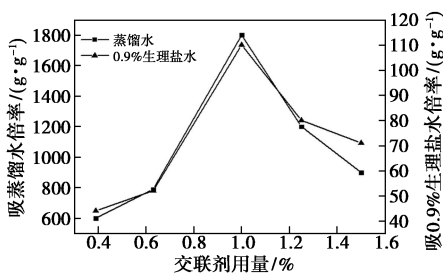


图 5 交联剂用量对 PVA/CTS/P(AA-AMPS) 吸水倍率的影响

2.4.3 CTS 用量对吸水倍率的影响

CTS 呈弱碱性且易于水合作用,从而形成带正电荷的铵盐基团,能够结合更多的羟基基团,从而增加树脂的吸液能力。CTS 用量对 PVA/CTS/P(AA-AMPS) 吸水倍率的影响见图 6。从图可以看出,随着 CTS 用量从 0.4% 增加至 0.9% 条件下,PVA/CTS/P(AA-AMPS) 对蒸馏水和 0.9% 氯化钠溶液的吸水倍率呈上升态势,逐渐达到最佳吸液效果,在 CTS 用量为 0.9% 条件下,吸水倍率最高分别达到 1800g/g 和 110g/g,继续增加 CTS 用量,

吸水倍率呈下降态势,这是因为 CTS 大分子自由基产生过多,聚合后侧链分子量逐渐变大,使得树脂缠绕过程交联度增加从而阻碍了对水分子的吸收。

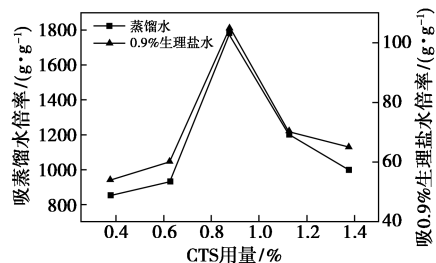


图 6 CTS 用量对 PVA/CTS/P(AA-AMPS) 吸水倍率的影响

2.4.4 PVA 用量对吸水倍率的影响

PVA 用量对 PVA/CTS/P(AA-AMPS) 吸水倍率的影响见图 7。从图可以看出,在 PVA 用量从 0.4% 增加至 0.6% 条件下,PVA/CTS/P(AA-AMPS) 的吸水倍率呈上升趋势,这归因于 PVA 含有亲水基团羟基,随着聚合物链增长,亲水基团随之增多^[26],从而增加了吸液倍率,在 PVA 用量为 0.6% 条件下,PVA/CTS/P(AA-AMPS) 对蒸馏水和 0.9% 氯化钠溶液的吸水倍率最高分别达到 1800g/g 和 110g/g;进一步增加 PVA 用量,从 0.6% 增加至 1.4% 条件下,吸水倍率呈下降态势,这是由于随着 PVA 用量的增加,互穿网络中 PVA 和 CTS 形成的氢键成分增多,从而使结晶化区域增加,从而影响了水分子的渗透,导致吸水倍率下降。

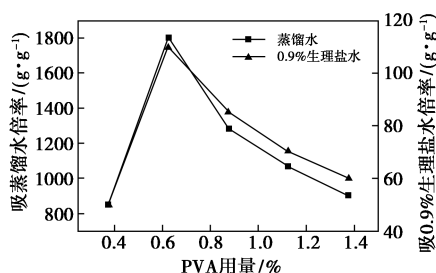


图 7 PVA 用量对 PVA/CTS/P(AA-AMPS) 吸水倍率的影响

2.5 树脂的防潮性能和耐盐性能性能分析

2.5.1 防潮性能分析

在空气环境条件下,P(AA-AMPS) 和 PVA/CTS/P(AA-AMPS) 的吸湿性曲线见图 8。从图可以看出,在暴露在空气环境中 8d 条件下,PVA/CTS/P(AA-AMPS) 的吸湿性为 1%,P(AA-AMPS) 的吸湿性为 17%,PVA/CTS/P(AA-AMPS) 的吸湿性比 P(AA-AMPS) 低 87.5%,这主

要归因于在互穿网络结构中分布了结晶区域,主要由于强有力的氢键的作用,从而减少了空气的水分子渗透到树脂中,从而导致 PVA/CTS/P(AA-AMPS)的吸湿性较低,有益于树脂在储存和应用的周期。

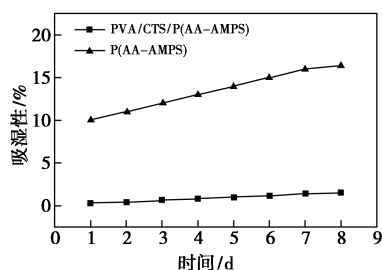


图 8 P(AA-AMPS)和 PVA/CTS/P(AA-AMPS)的吸湿性曲线图

2.5.2 耐盐性能分析

PVA/CTS/P(AA-AMPS)和 P(AA-AMPS)对不同盐溶液及浓度的吸水倍率曲线见图 9。从图可以看出, PVA/CTS/P(AA-AMPS)和 P(AA-AMPS)在氯化钠(NaCl)、氯化钙(CaCl_2)、氯化铁(FeCl_3)盐溶液浓度为 0.1mol/L 条件下的吸水倍率分别为 127.0g/g 、 75.0g/g 、 25.5g/g 、 21.0g/g 、 17.0g/g 、 10.5g/g , PVA/CTS/P(AA-AMPS)的吸

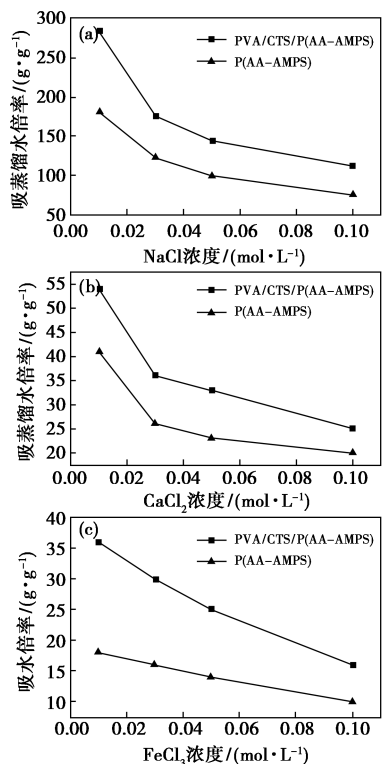


图 9 PVA/CTS/P(AA-AMPS)和 P(AA-AMPS)对不同盐溶液及浓度的吸水倍率曲线图

水倍率优于单层网络结构树脂 P(AA-AMPS)。上述现象,一方面,归因于聚合物网络内外的渗透压不同,基团的亲水作用以及基团间的斥力,CTS 和 PVA 的引入能够增加聚合网络的电荷密度,通过改变聚合网络与外界溶液的渗透压以达到增加吸液性能;另一方面,随着盐溶液浓度的增高,树脂的吸水倍率呈下降趋势,这种现象有 2 个因素:首先,树脂对单价阳离子的敏感性受到渗透压减少的影响,由于阳离子增加引起的电荷屏蔽效应导致吸液降低;其次,树脂与多价态阳离子形成的络合物具有更加紧凑的空间结构,从而使储存水分的空间减少,导致树脂吸水倍率下降。

3 结论

在 P(AA-AMPS)单层网络的高吸水树脂基础上,引入天然聚合物(CTS)和合成聚合物(PVA),成功制得 PVA/CTS/P(AA-AMPS)。分析研究确定了互穿网络结构吸水树脂的形成机理,制得的 PVA/CTS/P(AA-AMPS)为蜂窝状态,且具有网孔密集的表面和很好的热稳定性,在引发剂用量为 1.3% ,交联剂用量为 1.0% ,CTS 用量为 0.9% ,PVA 用量为 0.6% ,反应温度为 70°C 条件下,PVA/CTS/P(AA-AMPS)达到最佳吸水倍率,吸蒸馏水和 0.9% 的 NaCl 溶液分别为 1800g/g 和 110g/g 。在防潮性能方面,在暴露在空气环境中 8d 条件下,PVA/CTS/P(AA-AMPS)的吸湿性低于 P(AA-AMPS)单层网络的 87.5% 。通过对不同阳离子盐溶液吸倍率的考察(NaCl、 CaCl_2 、 FeCl_3),与 P(AA-AMPS)相比,PVA/CTS/P(AA-AMPS)具有更好的耐盐性能。

参考文献

- [1] Sweijen T, Van Duijn C J, Hassanizadeh S M. A model for diffusion of water into a swelling particle with a free boundary: application to a super absorbent polymer particle[J]. Chem Eng Sci, 2017, 172: 407-413.
- [2] Mignon A, Vermeulen J, Snoeck D, et al. Mechanical and self-healing properties of cementitious materials with pH-responsive semi-synthetic superabsorbent polymers [J]. Mater Struct, 2017, 50(6): 238-250.
- [3] Adair A, Kaesaman A, Klinpituksa P. Superabsorbent materials derived from hydroxyethyl cellulose and bentonite: preparation, characterization and swelling capacities [J]. Polym Test, 2017, 64: 321-329.

- [4] Liu H J, Bu Y H, Sanjayan J G, et al. The application of coated superabsorbent polymer in well cement for plugging the microcrack[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 104: 72-84.
- [5] Schroebl C, Mechtcherine V, Vontobel P, et al. Sorption kinetics of superabsorbent polymers (SAPs) in fresh portland cement-based pastes visualized and quantified by neutron radiography and correlated to the progress of cement hydration[J]. *Cement Concrete Res*, 2015, 75: 1-13.
- [6] Snoeck D, Jensen O M, De Belie N. The influence of superabsorbent polymers on the autogenous shrinkage properties of cement pastes with supplementary cementitious materials[J]. *Cement Concrete Res*, 2015, 74: 59-67.
- [7] Kandile N G, Nasr A S. Environment friendly modified chitosan hydrogels as a matrix for adsorption of metal ions, synthesis and characterization[J]. *Carbohydr Polym*, 2009, 78(4): 753-759.
- [8] Wang W B, Wang J, Kang Y R, et al. Synthesis, swelling and responsive properties of a new composite hydrogel based on hydroxyethyl cellulose and medicinal stone[J]. *Composites Part B*, 2011, 42(4): 809-818.
- [9] Tang Q W, Sun X M, Li Q H, et al. Synthesis of polyacrylate/polyethylene glycol interpenetrating network hydrogel and its sorption of heavy-metal ions[J]. *Sci Technol Adv Mat*, 2009, 10(1): 015002-015008.
- [10] Jagur-Grodzinski J. Polymeric gels and hydrogels for biomedical and pharmaceutical applications[J]. *Polym Advan Technol*, 2009, 21(1): 27-47.
- [11] Blum A P, Kammeyer J K, Rush A M, et al. Stimuli-responsive nanomaterials for biomedical applications[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(6): 2140-2154.
- [12] Bhattarai N, Gunn J, Zhang M Q. Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery[J]. *Adv Drug Deliv Rev*, 2010, 62(1): 83-99.
- [13] Rasoulzadeh M, Namazi H. Carboxymethyl cellulose/graphene oxide bio-nanocomposite hydrogel beads as anticancer drug carrier agent[J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 168: 320-326.
- [14] Qiao D L, Yu L, Bao X Y, et al. Understanding the microstructure and absorption rate of starch-based superabsorbent polymers prepared under high starch concentration[J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 175: 141-148.
- [15] Zhao Y, Chen Y, Zhao J, et al. Preparation of SA-g-(PAA-co-PDMC) polyampholytic superabsorbent polymer and its application to the anionic dye adsorption removal from effluents[J]. *Sep Purif Technol*, 2017, 188: 329-340.
- [16] Fekete T, Borsa J, Takacs E, et al. Synthesis and characterization of superabsorbent hydrogels based on hydroxyethylcellulose and acrylic acid[J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 166: 300-308.
- [17] Elbarbary A M, Ghobashy M M. Phosphorylation of chitosan/HEMA interpenetrating polymer network prepared by gamma-radiation for metal ions removal from aqueous solutions[J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 162: 16-27.
- [18] Shukla P, Bajpai A K, Bajpai R. Structural, morphological, thermal and mechanical characterization of cellulose acetate-poly (acrylonitrile) semi interpenetrating polymer network (IPN) membranes and study of their swelling behavior[J]. *Polym Bull*, 2016, 73(8): 2245-2264.
- [19] Singha N R, Karmakar M, Mahapatra M, et al. Systematic synthesis of pectin-g-(sodium acrylate-co-N-isopropylacrylamide) interpenetrating polymer network for superadsorption of dyes/M(ii); determination of physicochemical changes in loaded hydrogels[J]. *Polym Chem*, 2017, 8(20): 3211-3237.
- [20] Lim H L, Kim H J, Jun J. Development of hydrogel lenses functionalized with an interpenetrating chitosan network for reduction of protein adsorption[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2016, 16(11): 11952-11956.
- [21] Fan L H, Yang H, Yang J, et al. Preparation and characterization of chitosan/gelatin/PVA hydrogel for wound dressings[J]. *Carbohydr Polym*, 2016, 146: 427-434.
- [22] Elena Udrea L, Hritcu D, Popa M I, et al. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-chitosan biocompatible magnetic microparticles[J]. *J Magn Magn Mater*, 2011, 323(1): 7-13.
- [23] Wang J, Zhang W Y, Li W X, et al. Preparation and characterization of chitosan-poly (vinyl alcohol)/polyvinylidene fluoride hollow fiber composite membranes for pervaporation dehydration of isopropanol[J]. *Korean J Chem Eng*, 2015, 32(7): 1369-1376.
- [24] Awadallah-F A, Abd El-Wahab S Y, Al-Shafey H I. Controlled synthesis and characterization of nanohydrogels formed from copolymer (2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid/acrylamide)[J]. *E-Polym*, 2016, 16(3): 207-215.
- [25] Zhu H, Yao X. Synthesis and Characterization of poly(Acrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid)/Kaolin superabsorbent composite[J]. *J Macromol Sci A*, 2013, 50(2): 175-184.
- [26] 陈嘉恒, 吴国杰, 廖宗祺, 等. 溶液聚合法制备壳聚糖-聚乙烯醇-聚丙烯酸高吸水树脂及其性能研究[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(6): 74-79.

收稿日期: 2018-02-02

修稿日期: 2019-04-17