

科学研究

有机/无机复合高吸水树脂耐盐性和防潮性能研究

关洪亮¹ 陈智堃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 以过硫酸钾为引发剂, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 为单体, 聚乙烯醇为有机合成聚合物, 硅藻土为无机黏土, 采用水溶液聚合法合成有机/无机复合高吸水树脂。采用傅里叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜和热重分析仪对有机/无机复合高吸水树脂进行了表征, 考察了引发剂用量、交联剂用量、AMPS 用量及硅藻土用量对复合吸水树脂吸液性能的影响。在最佳反应条件下, 有机/无机复合高吸水树脂吸蒸馏水倍率、吸 0.9% 生理盐水倍率分别为 1574g/g 和 101g/g; 纯有机高吸水树脂暴露在空气中的吸湿性是复合高吸水树脂的 20~30 倍, 说明有机/无机复合高吸水树脂具有优异的防潮性能, 在不同阳离子盐溶液中 (Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Fe^{3+}) 其吸液性能明显优于纯有机高吸水树脂。

关键词 高吸水树脂, 有机/无机型, 丙烯酸, 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸, 硅藻土, 聚乙烯醇, 耐盐性, 防潮性

Salt-tolerating and moisture-resisting properties of organic/inorganic superabsorbent resin

Guan Hongliang¹ Chen Zhikun¹ 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 organic/inorganic superabsorbent resin was synthesized by aqueous solution polymerization method, using acrylic acid (AA) and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid as monomers, poly(vinyl alcohol) (PVA) as synthesized polymer, diatomite (DT) as inorganic clay, *N,N'*-methylenebisacrylamide as crosslinker and potassium persulfate as initiator. The structure and morphology of the resin was characterized by FT-IR, SEM and TGA, respectively. Meanwhile, the effects of content of crosslinker, initiator, AMPS and DT on the absorbency were investigated in details. Under optimum condition, the absorbency was up to 1574g/g in distilled water and 101g/g in 0.9wt % NaCl solution. The moisture absorption of organic superabsorbent resin exposed to air was 20 to 30 times that of the organic/inorganic superabsorbent resin, indicating the excellent moisture resistance of the organic/inorganic composite superabsorbent resin. And organic/inorganic superabsorbent resin had better absorbency capacity in various saline solutions with different cations (Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+}).

Key words superabsorbent resin, organic/inorganic, acrylic acid, 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, diatomite, PVA, salt tolerance, moisture resistance

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。

高吸水树脂是亲水的交联网状聚合物,具有超强的吸水能力^[1-3],独特的三维网状结构使其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。

随着高吸水树脂的不断发展,近年来基于黏土制备的高吸水树脂受到关注。用便宜的黏土制备高吸水树脂,不仅可以降低生产成本,而且可以改善吸水树脂的综合性能。用于制备高吸水树脂的黏土包括高岭土^[14]、蒙脱土^[15]、硅藻土(DT)^[16]和凹凸棒等^[17]。

DT是一种生物成因的黏土矿,具有多孔和高吸水等特性,其表面含有活性基团羟基^[18]。将乙烯基单体通过自由基嫁接到聚乙烯醇(PVA)中形成生物兼容性的吸水树脂备受关注。本研究以PVA、DT、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有机/无机复合高吸水树脂,考察了引发剂用量、交联剂用量、AMPS用量和DT用量对其吸液性能的影响,同时研究了高吸水树脂的防潮性能和耐盐性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

AA、AMPS、DT、过硫酸钾(KPS)、氯化钠(NaCl)、无水乙醇、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA),均购自国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH),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(TG, 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;扫描电子显微镜(SEM, S-2500型),日本日立公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 4700型),美国Nicolet有限公司。

1.2 有机/无机复合高吸水树脂的合成

将0.05g PVA放入三口烧瓶中,加入30mL蒸馏水于80℃水浴锅中加热2~3h,得到均一的黏稠溶液后降温至70℃,加入一定量DT搅拌2h左右,然后加入AA、AMPS和KPS溶液,搅拌10min,再加入交联剂NMBA,得到白色凝胶状聚合物,即有机/无机复合高吸水树脂PVA/DT/P(AA-AMPS)。降温后取出树脂,用无水乙醇洗涤数次,于70℃干燥24h,破碎后保存待用。

1.3 纯有机高吸水树脂的制备

将一定量AMPS、NMBA和KPS溶于15mL蒸馏水中,混合均匀后加入到三口瓶中升温至40℃。称取一定量AA,用一定浓度的NaOH中和,将混合液滴加到三颈瓶中,升温至70℃反应2h,得到白色凝胶状聚合物,即纯有机高吸水树脂PVA/P(AA-AMPS)。降温后取出树脂,用无水乙醇洗涤数次,于70℃干燥24h,破碎后保存待用。

1.4 测试与表征

1.4.1 吸液倍率测定

称取一定量干燥的有机/无机复合高吸水树脂PVA/DT/P(AA-AMPS),将其浸泡在过量的蒸馏水或质量分数0.9%的生理盐水中达到溶胀平衡,用100目滤布滤去多余的水后称重。吸液倍率(吸蒸馏水率和吸盐水率)计算方法见式(1):

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

式中, M_0 为干燥的复合高吸水树脂质量,g; M_e 为溶胀平衡时复合高吸水树脂质量,g; Q_{eq} 为溶胀平衡时复合高吸水树脂的吸液倍率,g/g。

1.4.2 耐盐性能测定

将一定量干燥的有机/无机复合高吸水树脂PVA/DT/P(AA-AMPS)浸泡在浓度不同的NaCl, CaCl_2 , FeCl_3 盐溶液中,每种盐溶液配成4种浓度(0.01mol/L、0.03mol/L、0.05mol/L和0.1mol/L),测试过程与1.4.1相同。

1.4.3 防潮性能测定

将称量的干燥有机/无机复合高吸水树脂PVA/DT/P(AA-AMPS)置于室温条件下的培养皿中,每天测试吸湿后复合高吸水树脂的质量,吸湿率计算方法见式(2):

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

式中, M_1 为吸湿后复合高吸水树脂质量,g; Q 为吸湿率,%。

1.4.4 结构表征

采用傅里叶变换红外光谱仪对样品进行分析,溴化钾压片,扫描范围500~4000 cm^{-1} 。采用热重分析仪分析样品的热稳定性能,测试条件:氮气保护,升温速率为20℃/min。采用扫描电子显微镜分析样品的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 吸水树脂结构分析

2.1.1 FT-IR 分析

图1为AA、AMPS、PVA、DT、PVA/P(AA-

AMPS)及PVA/DT/P(AA-AMPS)的FT-IR谱图。由AA的FT-IR谱图可以看出:1704 cm^{-1} 处为羧酸的C=O伸缩振动峰;1635 cm^{-1} 处为C=C伸缩振动峰;1615 cm^{-1} 和1434 cm^{-1} 处分别为COO⁻的不对称和对称收缩振动峰,这些峰除了C=C外,其余特征峰都能在PVA/P(AA-AMPS)和PVA/DT/P(AA-AMPS)谱图中显示。由AMPS的FT-IR谱图看出:1660 cm^{-1} 、1613 cm^{-1} 和1552 cm^{-1} 处分别为酰胺的C=O伸缩振动峰、C=C的伸缩振动峰和N—H的伸缩振动峰,除了C=C特征峰消失外,其余特征峰都能在PVA/P(AA-AMPS)和PVA/DT/P(AA-AMPS)谱图中显示。由PVA的FT-IR谱图可以看出:2940 cm^{-1} 处为—CH₂—的伸缩振动峰;1140 cm^{-1} 处为—CH—OH的伸缩振动峰,该峰在PVA/P(AA-AMPS)和PVA/DT/P(AA-AMPS)谱图中消失^[19];1080 cm^{-1} 处为C—O的伸缩振动峰,仍然出现在PVA/P(AA-AMPS)和PVA/DT/P(AA-AMPS)谱图中^[20]。由DT的FT-IR谱图可以看出:3440 cm^{-1} 处为游离的Si—O—H伸缩振动峰;1093 cm^{-1} 和500 cm^{-1} 处分别为Si—O—Si的伸缩振动峰和弯曲振动峰;619 cm^{-1} 处为Si—O—H的振动峰;792 cm^{-1} 处为Si—O—Al的弯曲振动峰^[21],这些特征峰在PVA/DT/P(AA-AMPS)谱图中都能观察到。由PVA/P(AA-AMPS)、PVA/DT/P(AA-AMPS)的FT-IR谱图可以看出,2922 cm^{-1} 处为—CH₂—的伸缩振动峰,这是由于AA和PVA在此处重叠的结果。由PVA/DT/P(AA-AMPS)的FT-IR谱图可以看出,吸收峰在3300~3600 cm^{-1} 处逐渐变宽,这归因于DT表面的一OH与聚合网络中—OH相互反应^[16]。上述分析表明,成功合成了有机/无机复合高吸水树脂PVA/DT/P(AA-AMPS)。

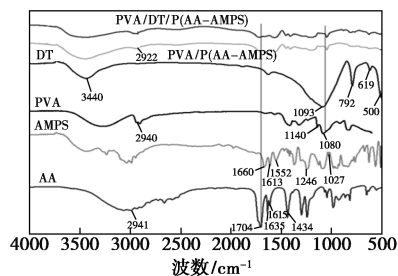


图1 AA、AMPS、PVA、DT、PVA/P(AA-AMPS)及PVA/DT/P(AA-AMPS)的FT-IR谱图

2.1.2 SEM分析

图2为PVA/P(AA-AMPS)和PVA/DT/

P(AA-AMPS)的SEM图。由图2(a)可以看出:纯有机高吸水树脂PVA/P(AA-AMPS)表面相对较平滑、含孔量较少。有机/无机复合高吸水树脂PVA/DT/P(AA-AMPS)中由于添加了DT,其表面含孔量较多,并且相对较粗糙和疏松[见图2(b)],因此这种疏松和多孔的表面能够增加吸水树脂的表面积,从而有助于液体进入聚合网络结构,进而提高树脂的吸水性能^[22]。此外,多孔型无机黏土DT在吸水聚合网络中的分布更有利于提高PVA/DT/P(AA-AMPS)的综合性能^[23]。

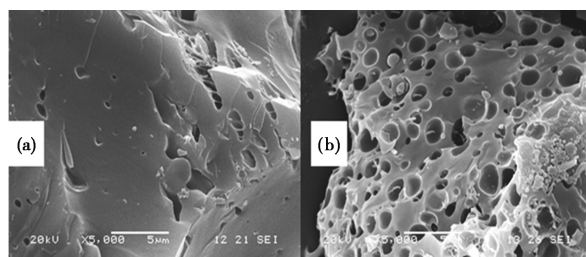


图2 PVA/P(AA-AMPS)(a)和PVA/DT/P(AA-AMPS)(b)的SEM图

2.1.3 TG分析

图3(a)为PVA/DT/P(AA-AMPS)和PVA/P(AA-AMPS)的TG曲线图,图3(b)为PVA/DT/P(AA-AMPS)和PVA/P(AA-AMPS)的热失重速率(DTG)曲线图。将DT用于聚合物的合成,提高聚合物热稳定性的研究已有相关报道^[24-26]。从图3可以看出:2种吸水树脂的热分解均分为5个阶段,有机/无机复合高吸水树脂PVA/DT/P(AA-AMPS)和纯有机高吸水树脂PVA/P(AA-AMPS)

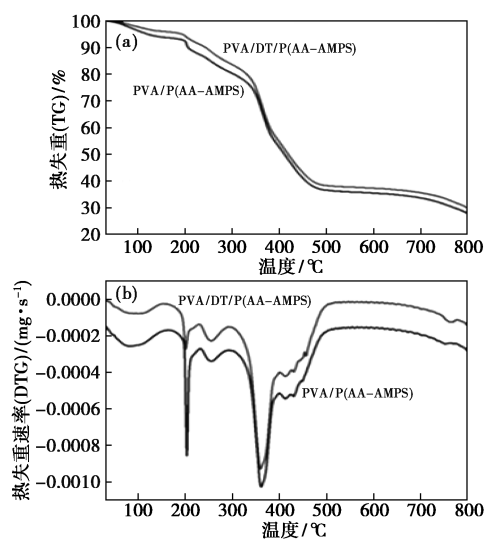


图3 PVA/DT/P(AA-AMPS)及PVA/P(AA-AMPS)的TG、DTG曲线图
[(a)TG曲线图;(b)DTG曲线图]

在 100℃ 时质量损失分别为 2% 和 4%，主要是由于吸水树脂吸收的水分蒸发^[27]；150~220℃ 范围内 2 种吸水树脂质量损失分别为 8% 和 12%，这是由于 AMPS 中磺酸基团、氨基和其他副链的分解；220~280℃ 范围内 2 种吸水树脂质量损失分别为 14% 和 18%，归因于 PVA 链脱水产生多烯结构，随着温度升高，多烯结构被破坏形成碳氢化合物；280~500℃ 范围内 2 种吸水树脂质量损失分别为 62% 和 65%，这是因为与 AA 相邻的羧基中水分子的消失和 AA 主链的分解；500~800℃ 范围内 2 种吸水树脂的质量损失归因于树脂结构链的分解。从图可以看出，引入无机矿物黏土 DT 的有机/无机复合高吸水树脂 PVA/DT/P(AA-AMPS) 具有更好的热稳定性。这是由于 DT 与聚合物基团之间的反应，使得聚合网络的交联密度增加，从而增强了 PVA/DT/P(AA-AMPS) 的热稳定性。

2.2 有机/无机复合高吸水树脂合成条件分析

2.2.1 引发剂用量对吸液倍率的影响

图 4 为引发剂用量对 PVA/DT/P(AA-AMPS) 吸液倍率的影响。由图看出：当引发剂用量为 0.4%~1.2% (wt, 质量分数, 下同) 时，该复合吸水树脂的吸蒸馏水倍率和吸 0.9% 生理盐水倍率随着引发剂用量的增加而提高；引发剂用量为 1.2% 时，复合吸水树脂的吸液倍率均最大，吸蒸馏水倍率和吸 0.9% 生理盐水倍率分别达到了 1580 g/g 和 102 g/g；引发剂用量在 1.2%~1.5% 时，复合吸水树脂的吸液倍率逐渐下降。这是因为当引发剂用量低于最佳值时，在自由基引发区域内，单体不能有效地嫁接到聚合网络中，链传递反应过程受到限制，嫁接链的延伸受到影响，无法形成三维聚合网络，所以吸水树脂的吸液倍率随着引发剂用量的增加而逐渐上升。然而过多的引发剂导致自由基过剩，加速了自由基的终止反应并增加了聚合网络中的交联密度，因此引发剂用量超过最佳值时，复合吸水树脂的吸液倍率逐渐下降。

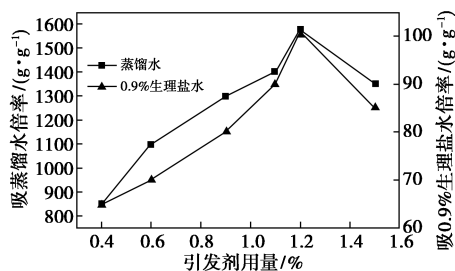


图 4 引发剂用量对 PVA/DT/P(AA-AMPS) 吸液倍率的影响

2.2.2 交联剂用量对吸液倍率的影响

交联剂在阻止亲水性聚合物链在水溶液中溶解和修饰吸水树脂性能方面起着重要作用。

图 5 为交联剂用量对 PVA/DT/P(AA-AMPS) 吸液倍率的影响。由图看出：交联剂用量为 0.4%~1.0% (wt, 质量分数, 下同) 时，复合吸水树脂吸蒸馏水倍率和吸 0.9% 生理盐水倍率呈逐渐上升趋势；交联剂用量为 1.0% 时，复合吸水树脂吸蒸馏水倍率和吸 0.9% 生理盐水倍率均达到最大值，分别为 1593 g/g 和 100 g/g；交联剂用量为 1.0%~1.5% 时，复合吸水树脂的吸液倍率呈下降趋势，这是因为不同用量的交联剂引发的交联密度不同。吸水树脂中交联密度受聚合反应中交联剂和双键转换部分的控制^[28]。高浓度的交联剂使聚合网络产生更多的交联点，使得聚合网络中的自由空间逐渐缩小，这种过度交联形成的僵硬的结构使得储水空间缩小，因此用量不同的交联剂导致吸水树脂的交联程度不同，由此改变了吸水树脂的吸水性能。

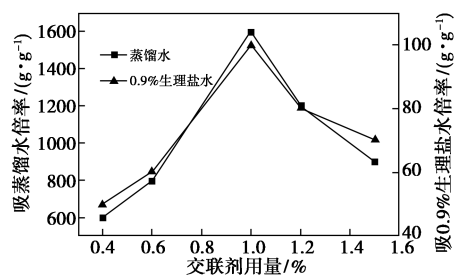


图 5 交联剂用量对 PVA/DT/P(AA-AMPS) 吸液倍率的影响

2.2.3 AMPS 用量对吸液倍率的影响

图 6 为 AMPS 用量对 PVA/DT/P(AA-AMPS) 吸液倍率的影响。由图可知：随着 AMPS 用量的增加，复合吸水树脂的吸蒸馏水倍率和吸 0.9% 生理盐水倍率呈逐渐上升趋势，并在用量为 25% (wt, 质量分数, 下同) 时达到最佳吸液倍率；吸蒸馏水倍率和吸 0.9% 生理盐水倍率分别达到了 1395 g/g 和 95 g/g；AMPS 用量超过 25% 时，复合吸水树脂吸液倍率逐渐下降。作为单体之一的 AMPS 同时含有酰胺基团和磺酸基团这 2 种亲水基团，磺酸基团比羧基具有更强的亲水性，因此更利于对液体的吸收。此外，不同亲水基团的协调作用能够提高吸水树脂的吸液倍率^[29]，所以 AMPS 用量低于 25% 时，复合吸水树脂吸液倍率逐渐上升。进一步增加 AMPS 用量会引起离子的屏蔽效应，从而减少负电荷基团之间的相互排斥力，最终降低吸水树脂的吸液倍率。

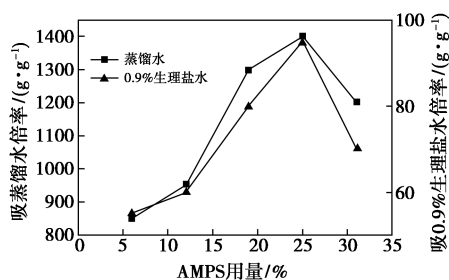


图6 AMPS用量对PVA/DT/P(AA-AMPS)吸液倍率的影响

2.2.4 DT用量对吸液倍率的影响

图7为DT用量对PVA/DT/P(AA-AMPS)吸液倍率的影响。从图可以看出:DT用量从0.4% (wt, 质量分数, 下同)增加到0.6%时,复合吸水树脂的吸蒸馏水倍率和吸0.9%生理盐水倍率呈上升趋势,说明DT的引入能够提高吸水树脂的吸液倍率。这可能是由于DT表面的活性基团—OH能够与聚合网络反应和交联并参与亲水性三维网络结构的构建。进入聚合网络的DT粒子能够缓解聚合链之间的缠绕程度,削弱羧酸基团间的氢键,降低物理交联程度从而改善聚合网络的结构。DT用量为0.6%时,复合吸水树脂吸液倍率均达到最佳,吸蒸馏水倍率和吸0.9%生理盐水倍率分别达到了1574g/g和101g/g。当DT用量为0.6%~1.2%时,复合吸水树脂的吸液倍率呈下降趋势。这是因为过量的DT粒子在聚合网络中形成额外的交联点,使得吸水树脂结构中交联密度增大、储水空间缩小。同时,网络中填充过多的DT降低了单位体积内亲水基团的比例,从而导致吸水树脂吸液性能下降。

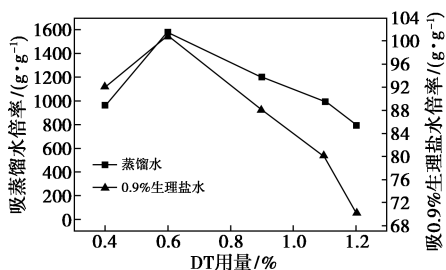


图7 DT用量对PVA/DT/P(AA-AMPS)吸液倍率的影响

2.3 吸水树脂性能研究

2.3.1 防潮性能研究

图8为PVA/DT/P(AA-AMPS)和PVA/P(AA-AMPS)的吸湿性随时间变化的曲线图。由图可以看出:同时暴露在空气中(室温下)时,PVA/DT/P(AA-AMPS)暴露在空气中的吸湿性是PVA/

DT/P(AA-AMPS)的20~30倍。这主要归因于过量的DT粒子在聚合网络中形成了额外的交联点,使得吸水树脂交联密度增大,从而形成致密的保护层,进而减少了空气中水分子渗透到吸水树脂中,从而延长了吸水树脂的储存和使用周期。

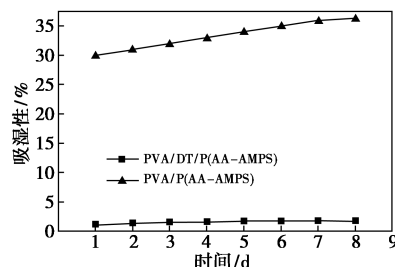


图8 PVA/DT/P(AA-AMPS)和PVA/P(AA-AMPS)的吸湿性随时间变化的曲线图

2.3.2 耐盐性能研究

相比于蒸馏水,吸水树脂在盐溶液中的吸液倍率明显下降,这在离子型树脂中是很普遍的现象^[30]。PVA/DT/P(AA-AMPS)和PVA/P(AA-AMPS)在不同盐溶液中的吸液倍率见图9。由图可知:吸水树脂对含有不同阳离子盐溶液的吸液倍

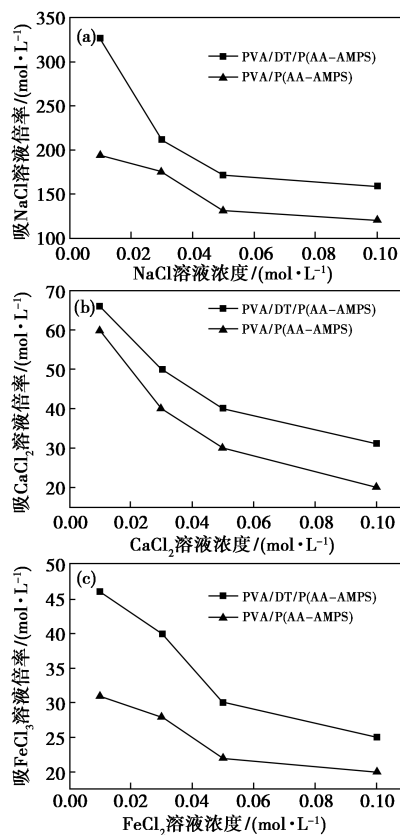


图9 PVA/DT/P(AA-AMPS)及PVA/P(AA-AMPS)在不同盐溶液中的吸液倍率
[(a)NaCl溶液;(b)CaCl₂溶液;(c)FeCl₃溶液]

率从高到底依次为 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ 。吸盐溶液倍率的下降可以从离子强度方面解释,当盐溶液的离子强度增加时,树脂的吸液性能降低。吸水树脂在盐溶液中吸液性能从强到弱依次为单价阳离子 $>$ 二价阳离子 $>$ 三价阳离子,这是由于多价阳离子与吸水树脂中官能团的协同作用生成了额外的络合物,这种离子交联反应主要发生在树脂表面的阴离子上。随着外部盐溶液浓度的增加,吸水树脂的吸液倍率呈下降趋势,这主要是溶液中不同阳离子所致。因为聚合网络与外部溶液之间的渗透压随着盐溶液浓度的增加而降低^[31]。渗透到聚合网络中的阳离子对 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{SO}_3^-$ 基团产生屏蔽效应,从而导致吸水树脂吸液倍率下降。此外,聚合网络中羧酸基团的络合能在分子间生成络合物,导致吸液倍率下降。

3 结论

(1)在有机单体 AA、AMPS 和 PVA 中引入无机矿物黏土 DT 制备出具有耐盐防潮性能的有机/无机复合高吸水树脂 PVA/DT/P(AA-AMPS)。

(2)利用傅里叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜和热重分析仪,对制备的 PVA/DT/P(AA-AMPS)的结构、微观形貌和热性能进行了分析,结果表明该复合吸水树脂表面呈多孔疏松形态且热稳定性高。

(3)在引发剂用量 1.2%、交联剂用量 1%、AMPS 用量 25%、DT 用量为 0.6% 条件下,PVA/DT/P(AA-AMPS)达到最佳吸水倍率,其吸蒸馏水倍率和吸 0.9% 生理盐水倍率分别为 1574g/g 和 101g/g,比纯有机高吸水树脂 PVA/P(AA-AMPS)的吸蒸馏水、吸盐倍率高[PVA/P(AA-AMPS)吸蒸馏水、吸液倍率分别为 1103g/g 和 71g/g]^[32]。

(4)在防潮性能方面,PVA/P(AA-AMPS)暴露在空气中的吸湿性是 PVA/DT/P(AA-AMPS)的 20~30 倍。对含有不同阳离子盐溶液(NaCl 、 CaCl_2 和 FeCl_3)吸液倍率进行研究,研究表明 PVA/DT/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] 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.
- [5] 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.
- [6] Liu H, Bu Y, 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.
- [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, Wang J, Kang Y, 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, Sun X, Li Q, 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): 15002-15008.
- [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. 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] Jena D K, Sahoo P K. Development of biodegradable cellulose-g-poly(butyl acrylate)/kaolin nanocomposite with improved fire retardancy and mechanical properties [J]. J Appl Polym Sci, 2018, 135(11): 45968-45975.
- [15] Elsherbiny A S, El-Hefnawy M E, Gemeay A H. Linker impact on the adsorption capacity of polyaspartate/montmorillonite composites towards methyl blue removal [J]. Chem Eng J, 2017, 315: 142-151.
- [16] Chen J, Zhang W, Li X. Preparation and characterization of

- konjac glucomannan-acrylic acid-diatomite composites [J]. Polym Composite, 2016, 37(12): 3384-3390.
- [17] Cao J L, Shao G S, Wang Y, et al. CuO catalysts supported on attapulgite clay for low-temperature CO oxidation [J]. Catal Commun, 2008, 9(15): 2555-2559.
- [18] Hu Z, Zheng S, Sun Z, et al. Influence of pore structure on humidity control performance of diatomite [J]. Sci Technol Built En, 2017, 23(8): 1305-1313.
- [19] Ranjha N M, Hanif M, Naz A, et al. Synthesis and characterization of cetirizine-containing, pH-sensitive acrylic acid/poly (vinyl alcohol) hydrogels [J]. J Appl Polym Sci, 2016, 133(19): 43407-43414.
- [20] Khalid I, Ahmad M, Minhas M U, et al. Preparation and characterization of alginate-PVA-based semi-IPN; controlled release pH-responsive composites [J]. Polym Bull, 2017, 75(3): 1075-1099.
- [21] Karaman S, Karaipekli A, Sari A, et al. Polyethylene glycol (PEG)/diatomite composite as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage [J]. Sol Energ Mat Sol C, 2011, 95(7): 1647-1653.
- [22] Liu P S, Li L, Zhou N L, et al. Waste polystyrene foam-graft-acrylic acid/montmorillonite superabsorbent nanocomposite [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 104(4): 2341-2349.
- [23] Pourjavadi A, Ghasemzadeh H, Soleyman R. Synthesis, characterization, and swelling behavior of alginate-g-poly(sodium acrylate)/kaolin superabsorbent hydrogel composites [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 105(5): 2631-2639.
- [24] Golebiewski J, Galeski A. Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA [J]. Compos Sci Technol, 2007, 67(15/16): 3442-3447.
- [25] Zheng Y, Li P, Zhang J, et al. Study on superabsorbent composite XL synthesis, characterization and swelling behaviors of poly(sodium acrylate)/vermiculite superabsorbent composites [J]. Eur Polym J, 2007, 43(5): 1691-1698.
- [26] Kabiri K, Mirzadeh H, Zohuriaan-Mehr M J. Chitosan modified MMT-poly (AMPS) nanocomposite hydrogel: heating effect on swelling and rheological behavior [J]. J Appl Polym Sci, 2010, 116: 2548-2556.
- [27] Yadav M, Rhee K Y. Superabsorbent nanocomposite (alginate-g-PAMPS/MMT): synthesis, characterization and swelling behavior [J]. Carbohydr Polym, 2012, 90(1): 165-173.
- [28] Laftah W A, Hashim S, Ibrahim A N. Polymer hydrogels: a review [J]. Polym-plast Technol, 2011, 50(14): 1475-1486.
- [29] Wu J, Wei Y, Lin J, et al. Preparation of a starch-graft-acrylamide/kaolinite superabsorbent composite and the influence of the hydrophilic group on its water absorbency [J]. Polym Int, 2003, 52(12): 1909-1912.
- [30] Zhao Y, Su H, Fang L, et al. Superabsorbent hydrogels from poly(aspartic acid) with salt-, temperature- and pH-responsiveness properties [J]. Polymer, 2005, 46(14): 5368-5376.
- [31] Murali Mohan Y, Keshava Murthy P S, Mohana Raju K. Synthesis, characterization and effect of reaction parameters on swelling properties of acrylamide-sodium methacrylate superabsorbent copolymers [J]. React Funct Polym, 2005, 63(1): 11-26.
- [32] Xie Jie, Yu Qiaoling, Zhang Yanxia, et al. P (AA-AMPS)/PVA preparation of composite water absorbing resin [J]. Rubber Technology and Equipment, 2016(16): 67-69.

收稿日期: 2018-04-09

修稿日期: 2019-05-10

化学所开发新型聚乙二醇基水凝胶用于创伤性脏器损伤的止血封闭

医用止血密封剂已普遍应用于创伤外科中,它可以极大减少术中的出血量和术后并发症,从而提升手术效果。但对于口服抗凝剂患者,医用密封剂必须有更高要求,其在抗凝血条件下能止血,止血材料安全并易清除,此外还应具有一定的价格优势。目前临床上用于创伤性脏器止血主要是纤维蛋白胶,止血原理主要依靠凝血酶原和纤维蛋白原,而肝素等抗凝剂易干扰或淬灭凝血酶,使纤维蛋白胶不能满足抗凝患者的止血。

基于氨解反应的四臂聚乙二醇基水凝胶是一种很优秀的止血密封剂,其强度高,具有一定的组织粘附性,能通过物理封堵完成止血,不受抗凝药物的影响,其也有价格优势。然而,目前基于氨解反应的四臂聚乙二醇水凝胶不能够快速降解,在脏器止血中会长期停留而导致异物反应,延缓伤口愈合,甚至阻塞人体循环系统。

鉴于此,中国科学院化学研究所吴德成研究员课题组和中国人民解放军总医院骨科主任唐佩福教授课题组合

作开发了一种基于琥珀酰酯结构的四臂聚乙二醇医用密封剂,用于解决骨科或介入术后口服抗凝剂患者的止血问题。

该水凝胶具有快速成胶、强组织粘附性和高机械强度,优于目前已报道的聚乙二醇类水凝胶和纤维蛋白胶。更重要的是,与传统的基于戊二酰酯的四臂聚乙二醇凝胶相比,该密封剂能够快速的降解,通过模拟的手段证明了其发生的机理是分子内的亲核进攻导致了琥珀酰酯的环化。密封剂在半胱胺溶液中 30min 可以完成溶解。

使用棉签浸润的擦除液,位于组织孔隙中的密封剂可以在 5min 内被移除。皮下和肌肉埋植实验证明了密封剂具有优异的生物相容性,不会引起长期的异物反应。这种新型的密封剂能够在肝素化的巴马猪脾脏大出血模型中快速的原位止血。止血完成后,由于其优异的可降解性和生物相容性,相比于传统的凝胶和纱布,封闭剂能够更快地促进伤口的愈合而不引起副反应。(新型)