

快速、高强超吸水凝胶的研究

刘莲英^{1,2}, 王 勤^{1,2}, 孙玉凤^{1,2}, 杨万泰^{1,2*}

(1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室;

2. 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

摘要: 概括介绍了一些在高吸水凝胶基础上提高凝胶吸水速率和膨胀凝胶强度的方法以及近年来的相关研究状况, 展望了制备吸液量大、吸液快且强度高的水凝胶的研究发展前景。

关键词: 高吸水凝胶; 吸水速率; 凝胶强度

引言

水凝胶是一种具有交联网络结构、能吸收并保留大量水、但是不溶于水的亲水聚合物材料。一方面, 水凝胶在宏观上是固体, 有一定形状; 另一方面, 水凝胶在分子级别上又具有溶液性质, 可使水溶性分子扩散进入。水凝胶结构的特殊性, 使其广泛用于卫生、农业、园艺等领域^[1~7]。近年来, 水凝胶更是出现了一些新的用途, 如用于药物的可控载送与缓释、建筑和电缆的密封剂、钻井液填加剂、人工造雪以及水果与花卉的储运、包装等^[4~9]。

一般, 高吸水凝胶应具有三个重要特点, 即:

- (1) 高吸水能力(high absorption capacity)或高膨胀能力(high swelling capacity);
- (2) 高吸水速率(high absorption rate)或高膨胀速率(high swelling rate);
- (3) 膨胀态凝胶具有良好的机械强度(good strength of swollen gel)。

关于水凝胶, 最基础、最广泛的研究是探讨各种反应参数对吸水能力的影响^[6~8]。其中, 交联剂对凝胶的吸水能力影响很大, 它决定了凝胶空间网络的大小。在保证凝胶不溶的前提下, 达到最低程度交联时的吸水倍率最大。但交联密度降低可导致膨胀凝胶强度降低, 故调节交联剂对提高凝胶总体性能的程度有限。一般水凝胶对纯水的吸水倍率约为 800~2000 倍左右, 对 0.9%(wt) 氯化钠(NaCl)盐水的吸水倍率一般不超过 200 倍。中国专利 CN1344756A^[9] 公开了一种采用长链大分子交联剂制备超吸水树脂的方法, 树脂的吸水倍率可达 4000 倍(吸去离子水 1600~4010g/g, 吸 0.9%(wt) NaCl 盐水 92~260g/g)以上, 这种吸水倍率的提高实质上仍是通过降低交联密度来实现的, 并没有突破传统吸水树脂的结构。

水凝胶一般为无定形态, 膨胀态中聚合物所占体积比率较低, 故其机械强度较差、响应速度较慢。通常报道水凝胶的吸水能力都很强, 即具备上述第一特点, 而要同时具备上述三个特点, 即水凝胶不仅能快速吸收大量液体、同时吸湿态又能保持机械强度是非常困难的, 为此, 研究者们做了许多尝试。本文将对近年来的这些尝试性研究进行简单介绍, 主要介绍高吸水率时提高吸水速率和膨胀凝胶强度的研究。

1 高吸水率时提高吸水速率的研究

影响凝胶吸水速率的因素主要是水凝胶的种类及其表面结构和表面积大小。凝胶吸水的主要驱动力源自因凝胶网络内外离子浓度不同而产生的渗透压差, 故一般非离子型凝胶的吸水速率远大于离子型

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50433040)、北京化工大学青年教师科研基金(QN0404);

作者简介: 刘莲英(1969), 女, 湖北省麻城市人, 博士, 主要从事高分子化学合成研究;

* 通讯联系人。

凝胶的吸水速率^[7]。凝胶的表面积越大,吸水速率越快。颗粒状凝胶在适当范围内,粒径越小,吸水速率越快。将水凝胶制成多孔状和纤维状,不仅可以增大表面积,而且由于毛细效应,可以大大提高吸水速率。

1.1 制备多孔凝胶提高吸水速率

向凝胶中引入多孔结构,孔与孔之间相互串连贯通形成毛细通道,可使凝胶在几分钟内达到膨胀平衡,吸水速率显著提高。制备多孔凝胶的方法主要有相分离技术(phase separation technique)、成孔技术(porosigen technique)、发泡技术(gas blowing or foaming technique)及单个凝胶离子的交联(cross-linking of individual hydrogel particles)等。

1.1.1 相分离技术 反应温度高于聚合物的低临界溶解温度(lower critical solution temperature, LCST)时,体系发生相分离并藉此形成相互连接的孔。凝胶形成过程中发生相分离是制备多孔材料的一个基本条件^[10],通常采用相分离方法合成可快速响应的多孔温敏水凝胶聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)[poly(*N*-isopropylacrylamide), PNIPAM],如 Gehrke^[11]、Hoffman 等^[12]合成了大孔(macroporous)温敏 PNIPAM 凝胶,孔体积大,平均孔径大,吸水/失水速率快,膨胀比高。

Zhuo 等^[13~17]利用相分离技术,以不同方式合成了 PNIPAM 凝胶,如在水/丙酮混和溶剂中^[13]、在蔗糖(sucrose)^[14]和葡萄糖(glucose)^[15]水溶液中进行聚合/交联,通过热诱导溶剂和聚合物发生相分离,合成了多孔、可在几分钟内快速响应的温敏 PNIPAM 凝胶。聚合物链在混和溶剂中能够更充分扩展使凝胶具有很高的膨胀比;聚合和交联过程中,不溶于反应介质的 PNIPAM 链发生聚集,引起相分离,形成不均匀的多孔结构。类似的,在 NaCl 水溶液中,由于盐效应而产生相分离并形成多孔结构^[16]。在酸性条件下,采用乙烯基三乙氧基硅烷(ethylene triethoxy silane, ETEOS)作交联剂^[17],也可合成带有硅氧烷(siloxane)、快速响应的多孔 PNIPAM 凝胶。

Gotoh 等^[18]利用丙烯酰胺衍生物如 *N,N*-二乙基丙烯酰胺(*N,N*-diethylacrylamide, DEAAM)、*N*-异丙基丙烯酰胺(*N*-isopropylacrylamide, NIPAM)等共同具有的温敏相分离现象,合成了温敏的多孔 PDEAAM、PNIPAM 凝胶。扫描电镜观察到凝胶由聚集的微凝胶粒子(几个微米)组成,并由此形成多孔。温度变化时,凝胶可在几分钟内快速膨胀和收缩,膨胀性能和机械性能与微凝胶的粒径和孔的体积有关。

上述快速膨胀和响应凝胶的共同点在于聚合物网络中形成了非均匀的多孔或大孔结构,孔结构相连形成开放的毛细通道^[13]。膨胀过程中水可从这些通道扩散进入聚合物网络,有效提高了凝胶的吸水速率;收缩时水也可经此通道顺利释放,避免了形成不利于网络内部水释出的致密厚表层^[17]。

相分离方法制备多孔凝胶的主要局限在于:能够藉此制备多孔凝胶的种类有限,文献报道的多为具有温敏特性的 PNIPAM 凝胶或其它聚丙烯酰胺衍生物凝胶^[11, 18]。此外,该方法制备所得凝胶孔的大小等难以控制。

1.1.2 成孔技术 凝胶形成过程中,将成孔剂(pore generator, or porogens),如聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)、微化蔗糖(micronized sucrose)或氯化钠(sodium chloride, NaCl)等分散在反应体系中,反应结束后用适当溶剂洗去即可在凝胶中留下孔洞。孔的大小由成孔剂的大小决定,一般要求成孔剂不应与体系中的其它试剂反应且在反应后易于除去。

Graham^[19]、Zhuo 等^[20, 21]在合成 PNIPAM 凝胶时使用 PEG 作成孔剂,反应后用水去除,所得多孔凝胶在温度低于 LCST 时具有很高的膨胀比,温度变化时显示出很快的收缩速率。聚合和交联过程中 PEG 的水合作用和排除体积提供了空间位阻,由此造成多孔结构,孔径和孔的数量都对吸水和膨胀速率产生影响。Akashi 等^[22]将硅(silica)粒子分散在反应介质中,反应后用酸处理,制备了具有纳米孔洞的温敏 PNIPAM 凝胶,凝胶的收缩速率比通常的无孔凝胶要快的多且可通过硅含量控制。

聚合物网络在冷冻状态形成时^[23],可用水作成孔剂形成多孔凝胶。Zhuo 等在低温下(−18℃)进行聚合/交联(cold polymerization/cross-linking)^[24]或将膨胀凝胶进行低温(−40℃~−11℃)处理(cold treatment)^[25],获得了具有高膨胀比、可快速膨胀/收缩的温敏 PNIPAM 凝胶。冷聚合/交联时,可形成大孔网络,聚合物链的排布比较规整,网络可同时收缩而快速失水。冷处理时,大分子进行相对规整的排布,

产生塌陷,凝胶网络同时失水,收缩速率加快。

1.1.3 发泡技术 向反应体系中加入发泡剂(foaming agents, or porosity generators, or porogens)可形成孔结构,发泡剂可以是碳酸盐类化合物(carbonate compounds),如二碳酸钠(sodium bicarbonate, SBC)、碳酸钾(potassium carbonate)、碳酸镁(magnesium carbonate)、碳酸钙(calcium carbonate)等,也可以是有机溶剂,如戊烷(pentane)、己烷(hexane)、甲醇(methanol)和丙酮(acetone)等。Zohuriaan-Mehr等^[26, 27]用丙酮和/或SBC作发泡剂,制得了具有较高膨胀能力和吸水速率的多孔凝胶,加入无机组分—细高岭土粒子可提高膨胀凝胶的强度。Park等^[28]利用酸和碳酸氢钠(NaHCO_3)的化学反应产生气泡,合成了可快速膨胀的超吸水多孔凝胶,孔径达几百微米,平衡膨胀时间为几分钟甚至在1min内。

1.1.4 单个凝胶粒子交联 单个凝胶粒子交联形成粒子交联聚集体^[29],粒子之间的间隙即为孔^[18],通过这种方法制得凝胶,胶中的孔一般都很小。

此外,通过接枝聚合(grafting polymerization)合成带有悬挂链(dangling chains)的凝胶,也可大大提高凝胶的膨胀速率。如Okano等^[30~32]将线型PNIPAM^[30]、PEO(聚氧乙烯, poly(ethylene oxide))^[31]接枝到已有PNIPAM凝胶网络上,合成了较低温度下具有较高膨胀比、在10min内可快速响应的接枝型PNIPAM凝胶。悬挂的亲水接枝链容易活动,在接枝薄层内形成水的通道,使膨胀和收缩速率提高。收缩时接枝链迅速脱水且由于疏水分子内作用力而聚集在一起,加速了收缩。

1.2 制备纤维凝胶提高吸水速率

水凝胶由纤维组成,可以增大表面积,提高吸水速率,加快对外界的刺激响应。一般加工合成纤维的方法主要有熔融纺丝、干纺或湿纺等,将超吸水聚合物经适当纺丝和交联可得到纤维凝胶。Ko等^[3]通过对海藻酸(alginate)的湿法纺丝及随后的交联、中和制得了海藻酸钠(sodium alginate)纤维凝胶,该凝胶对盐溶液和合成尿都具有较高的吸收能力,达到吸收平衡所需要时间可在30min内。

熔融纺丝、干纺或湿纺等得到纤维的直径一般为10~500 μm ,而静电纺丝所得纤维的直径可达到亚微米或纳米级,纳米纤维最突出的特点是具有很高的表面积/体积比。水溶性聚合物或聚电解质通过静电纺丝制备纳米-微米纤维为获得具有纳米和微米结构的凝胶提供了一条很好的途径,这样的凝胶不仅具有很高的比表面积,而且纤维的堆积可产生多孔结构,非常有利于提高凝胶的吸水膨胀速率和刺激响应速率。Hsieh等通过对混和物聚丙烯酸/ β -环糊精(PAA/ β -cyclodextrin)^[33]、聚丙烯酸/聚-(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PAA/PNIPAAm)^[34]和聚丙烯酸/聚乙烯醇(PAA/PVA)^[35~37]的静电纺丝及加热诱导酯化交联制备了由270nm~1.2 μm 超细纤维组成的凝胶膜,这些凝胶能在十几分钟内达到膨胀平衡并具有快速的刺激响应性。

Smith等^[38]将超吸水聚合物加入到含有弹性体的共聚物溶液中进行电纺丝,得到了超吸水聚合物粒子与纳米弹性纤维结合在一起的超吸水纳米纤维。吸水 and 吸合成尿的试验表明,这种结构的凝胶具有很高的吸水 and 保水能力(吸水倍率达到400%~5000%),而且吸水速率很快,5s~30s内即可达到吸水平衡,同时湿态凝胶具有很高的机械强度和弹性,这些优良性能可使该凝胶具有广泛用途。

2 高吸水率时提高膨胀凝胶强度的研究

提高膨胀态凝胶强度的方法主要是提高交联度和向凝胶中引入疏水组分。提高交联度不利于吸水能力的提高,同时使膨胀态凝胶网络的弹性下降,脆性上升,故这种方法增强凝胶的程度有限。与疏水单体共聚,在水溶液中形成非极性疏水微区,疏水区紧密排列,起物理交联作用^[39],有利于提高膨胀凝胶的拉伸强度,增加韧性,降低脆性^[40]。

由于成本的优势,近年来添加无机材料形成复合增强凝胶逐渐引起了人们的兴趣。添加纤维的增强凝胶由“干”组分(疏水组分)和“湿”组分(亲水凝胶)机械组成,其机械性能主要由“干”组分决定,而“湿”组分起吸水剂的作用。添加无机纳米和/或微米粒子增强凝胶时,常用的无机填料主要有蒙脱土(montmorillonite)、高岭土(kaolin)、云母(mica)和膨润土(bentonite)等^[26, 41]。使用无机材料增强凝胶可大大降低成本,但同时也降低了凝胶的吸水膨胀能力和膨胀速率。

从凝胶结构设计角度出发, 研究者们做了许多尝试以提高膨胀凝胶的强度, 如形成互穿网络和双聚合物网络凝胶、向凝胶中引入有序结构以及合成星型聚合物凝胶等。

(1) 形成互穿聚合物网络(interpenetrating polymeric networks, IPN)

由于凝胶的溶液性质, 吸水膨胀时聚合物链的密度较低, 机械强度较差就不可避免。膨胀凝胶的机械强度受两种因素影响^[4]: 网络的交联密度(cross-linking density)和聚合物所占的体积分数(volume fraction)。形成互穿结构网络的凝胶, 两种相同或不同聚合物链相互贯穿使聚合物的交联密度和膨胀态时聚合物所占的体积分数都得到提高, 从而使膨胀凝胶的强度提高, 如 Zhuo 等^[4]采用顺序聚合法制备了 PNIPAM/PNIPAM 互穿网络凝胶, Okano^[42, 43]等制备了聚(氧乙烯-二甲硅烷-氧乙烯)/聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)[poly(ethylene oxide-dimethylsiloxane-ethylene oxide)/poly(*N*-isopropylacrylamide)]互穿网络凝胶, Peppas 等^[44]采用顺序 UV 引发聚合法合成了具有 pH/温度双敏聚甲基丙烯酸/聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)[poly(methacrylic acid)/poly(*N*-isopropylacrylamide)]互穿网络凝胶。与通常单一网络结构的凝胶相比, 这些互穿网络凝胶都具有较好的机械性能。

(2) 形成双聚合物网络(double-network, DN)

Gong 等^[45~47]将两种相互独立的亲水性聚合物交联网络(double-network, DN)结合在一起, 得到了具有很高机械强度的水凝胶: 含水达 90% 时, 凝胶的弹性模量仍可达 0.4~0.9 MPa, 压缩断裂强度高至几十 MPa, 接近天然关节软骨。两种网络的结构和交联密度不同, 一种为硬而脆的聚电解质, 另一种为软而韧的中性聚合物。第一种网络高度交联而第二种网络只是轻度交联时, 可以通过松散交联网络的构型变形和/或分子链物理缠结点的滑动使局部应力有效松弛, 吸收裂纹能量, 防止裂纹继续增长, 从而提高凝胶的机械强度, 使凝胶硬而不脆、韧而不软。

上述高强 DN 凝胶在制备方法上与互穿聚合物网络(IPN)有些类似, 但在概念上与 IPN 凝胶或纤维增强凝胶不同^[46]。IPN 结构通常可结合各组分原料的性质, 但与原来的单网络结构凝胶相比, IPN 凝胶在机械强度上的提高并不十分显著。DN 凝胶的高强度并不是两种网络的线性结合, 而是两种结构的非线性结合。尽管两种单独网络的机械性能较弱, 但它们的结合可有效分散断裂能, 显著提高机械强度。

(3) 向凝胶中引入有序结构

合成水凝胶在分子水平上没有特定的有序结构, 机械强度较差, 响应速率较慢。而生物凝胶具有有序的聚集态结构, 尤其是关节部位的凝胶, 它使生物组织具有足够的机械强度、韧性和一些智能功能。为缩短人工合成凝胶和生物凝胶在性能上的差距, 提高合成凝胶的机械强度和响应速率, 可以设法向其中引入有序结构。

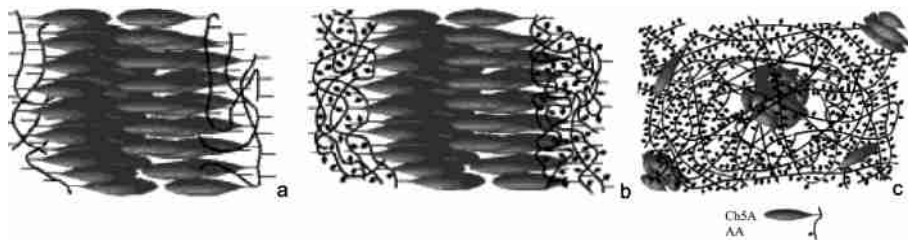


图 1 poly(Ch5A)和 poly(Ch5A-co-AA)的中间相结构^[57]

Figure 1 Schematic illustration of mesophase structures of poly(Ch5A) and poly(Ch5A-co-AA):

a. poly(Ch5A), b. copolymer composition, $F = [\text{Ch5A}] / ([\text{Ch5A}] + [\text{AA}]) = 0.50 - 0.20$, c. $F = 0.15 - 0.01$

分子间的相互作用和协调可以形成有序结构, 如聚电解质凝胶和带有相反电荷的表面活性剂之间通过络合作用可形成有序结构^[48, 49]。通过化学反应将可自组装的结构共价结合到水凝胶上也能形成有序结构^[50], 如亲水性单体丙烯酸与带有较长烷基侧基、可形成结晶或液晶结构的疏水单体十八烷基丙烯酸酯(*n*-stearyl acrylate, SA)^[51]和/或丙烯酰十六烷酸(acyloylhexadecanoic acid, AHA)^[52~55]、或 11-(4'-氰基二苯氧基十一烷基丙烯酸酯)[11-(4'-cyanobiphenyloxy)undecyl acrylate, 11CBA]^[56]、或 5-丙烯酰氧戊烷基胆甾醇酯(5-acryloyloxy-pentyl cholesterol, Ch5A)^[57]等共聚, 可向水凝胶中引入分子有序结构(见图 1)。实际

上这是一种由网络结构和液晶结合形成的液晶聚合物网络(liquid crystalline (LC) polymer networks), LC 共聚物形成近晶结构, 其侧链垂直排列于主链^[58]。由于疏水部分的疏水性, 共聚物不溶于水但能在水中膨胀形成 LC 凝胶。

(4) 合成星型聚合物凝胶(star polymer hydrogel)

通过功能星型聚合物的交联可以制得星型聚合物凝胶^[59, 60]: 先由阴离子聚合得到带有大量功能基团的核(core-first), 如聚二乙烯基苯(polydivinylbenzene, Poly-DVB) 核, 进一步聚合得到功能星型聚合物(见图 2a、b); 以此星型聚合物为构造凝胶的基元(building blocks), 通过双官能或多官能偶连剂的交联即可形成网络(见图 2c、d)。星型聚合物基元的核或具有不同链段、不同性质的臂如含聚苯乙烯(polystyrene, PS)嵌段的聚合物臂等(见图 2b), 都有利于凝胶的增强。少量长臂的星型聚合物交联所得凝胶网络较松散, 具有较高的膨胀程度; 而大量短臂的星型聚合物交联形成的交联点较多, 网络紧密不易膨胀。

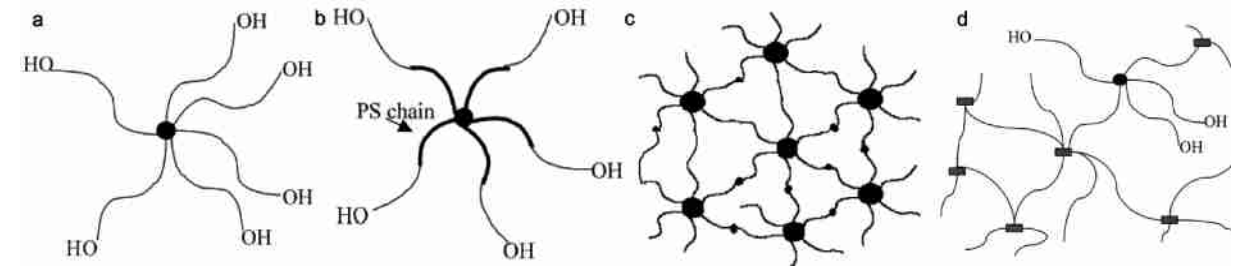


图 2 星型聚合物和星型聚合物凝胶的结构^[59]

Figure 2 Schematic representation for the structures of star-shaped polymers and hydrogels;
a, b- star-shaped structures based on PEO; c, d- hydrogels derived from star-shaped PEO, •, — nodule

此外, 在水凝胶的制备过程中, 采用反应性交联聚合物微球作多官能度交联剂^[61], 凝胶网络由分散的微球连接线性链而成, 这种独特的结构也可赋予凝胶较强的机械性能。改变微球的性质、结构和浓度等, 可以调节网络的性质。

3 结束语

制备高吸水、快吸水同时膨胀凝胶强度又好的水凝胶虽然有一定困难, 但是采用各种方法相互组合是可以获得良好效果的。从形态、结构设计角度出发, 更易获得理想的水凝胶, 如近期较为关注的高吸水性多孔纳米纤维凝胶。形态、结构设计是从根本上改善水凝胶性能的有效方法, 只有从形态、结构设计上模拟生物凝胶, 才能缩短合成凝胶和天然生物凝胶的性能差距。对凝胶结构的设计更有利于研制具有特殊功能或智能的先进凝胶材料, 满足凝胶在生物、医药等方面的应用要求。

另一方面, 鉴于目前水凝胶最大的应用在卫生用品方面, 如一次性尿布、妇女用卫生巾等, 用量占到水凝胶的 80% 以上^[2], 而广泛应用的合成水凝胶, 如交联的聚丙烯酸、聚丙烯酰胺以及水解淀粉接枝聚丙烯腈等, 一般都很难被微生物分解。因此, 为保护环境, 应大力发展可生物降解的水凝胶材料。

参考文献:

[1] Hansen L M, Smith D J, Reneker D H, et al. J Appl Polym Sci, 2005, 95: 427~434.
[2] Kim Y J, Yoon K J, Ko S W. J Appli Polym Sci, 2000, 78: 1797~1804.
[3] Raju M P, Raju K M. J Appli Polym Sci, 2001, 80: 2635~2639.
[4] Zhang J T, Huang S W, Cheng S X, et al. J Polym Sci: Part A, Polym Chem, 2004, 42: 1249~1254.
[5] Zhuo R X, Li W. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41: 152~159.
[6] 杨本宏. 合肥联合大学学报, 2002, 12 (3): 97~102.
[7] 尹国强, 崔英德, 黎新明. 河南化工, 2004, (11): 1~4.
[8] 柳明珠, 江洪申. 兰州大学学报(自然科学版), 2002, 38 (2): 106~110.
[9] 张健, 孙民伟, 张乐, 等. CN 1344756A, 2002, 4.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

- [10] Okay O. *Prog Poly Sci*, 2000, 25: 711 ~ 779.
- [11] Kabra B G, Gehrke S H. *Polym Comm*, 1991, 32: 322 ~ 323.
- [12] Wu X S, Hoffman A S, Yager P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1992, 30: 2121 ~ 2129.
- [13] Zhang X Z, Zhuo R X, Yang Y Y. *Biomaterials*, 2002, 23: 1313 ~ 1318.
- [14] Zhang J T, Cheng S X, Zhuo R X, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 24: 447 ~ 451.
- [15] Zhang J T, Cheng S X, Zhuo R X. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 2390 ~ 2392.
- [16] Cheng S X, Zhang J T, Zhuo R X. *J Biomed Mater Res*, 2003, 67A: 96 ~ 103.
- [17] Zhang X Z, Zhuo R X. *Langmuir*, 2001, 17: 12 ~ 16.
- [18] Gotoh T, Nakatani Y, Sakohara S. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69: 895 ~ 906.
- [19] Badiger M V, McNeill M E, Graham N B. *Biomaterials*, 1993, 14: 1059 ~ 1063.
- [20] Zhang X Z, Zhuo R X. *Eur Polym J*, 2000, 36: 2301 ~ 2303.
- [21] Zhang X Z, Zhuo R X, Yang Y Y. *Biomaterials*, 2002, 23: 1313 ~ 1318.
- [22] Serizawa T, Uemura M, Akashi M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40: 3542 ~ 3547.
- [23] Oxley H R, Corkhill P H, Fitton J H, et al. *Biomaterials*, 1993, 14: 1064 ~ 1072.
- [24] Zhang X Z, Zhuo R X. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200: 2602 ~ 2605.
- [25] Zhang X Z, Zhuo R X. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20(4): 229 ~ 231.
- [26] Kabiri K, Zohuriaan-Mehr M J. *Macromol Mater Eng*, 2004, 289: 653 ~ 661.
- [27] Kabiri K, Omidian H, Zohuriaan-Mehr M J. *Polym Int*, 2003, 52: 1158 ~ 1164.
- [28] Chen J, Park H, Park K. *J Biomed Mater Res*, 1999, 44: 53 ~ 62.
- [29] Rezaei E, Lahman F H, Iwasaki T. *USP*, 5, 324, 561, 1994.
- [30] Kaneko Y, Sakai K, Okano T, et al. *Macromolecules*, 1995, 28: 7717 ~ 7723.
- [31] Kaneko Y, Nakamura S, Okano T, et al. *Macromolecules*, 1998, 31 (18): 6099 ~ 6105.
- [32] Yoshida R, Uchida K, Okano T, et al. *Nature*, 1995, 374: 240 ~ 242.
- [33] Li L, Hsieh Y L. *Polymer*, 2005, 46: 5133 ~ 5139.
- [34] Chen H, Hsieh Y L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42: 6331 ~ 6339.
- [35] Li L, Hsieh Y L. *Nanotechnology*, 2005, 16: 2852 ~ 2860.
- [36] Li L, Hsieh Y L. *Polym Mater Sci Eng*, 2004, 90: 639 ~ 640.
- [37] Jin X, Hsieh Y L. *Polymer*, 2005, 46: 5149 ~ 5160.
- [38] Hansen L M, Smith D J, Reneker D H, et al. *J Appl Polym Sci*, 2005, 95: 427 ~ 434.
- [39] 邹新禧. 超强吸水剂. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2002, 1, 375 ~ 380.
- [40] 葛红江, 刘希君, 雷齐玲. 胶体与聚合物. 2003, 21 (4): 18 ~ 21.
- [41] 林建明, 杨正方, 普敏丽, 等. 矿物学报, 2001, 21 (3): 427 ~ 430.
- [42] Mukae K, Bae Y H, Okano T, et al. *Polym J*, 1990, 22: 206 ~ 217.
- [43] Mukae K, Bae Y H, Okano T, et al. *Polym J*, 1990, 22: 250 ~ 265.
- [44] Zhang J, Peppas N A. *Macromolecules*, 2000, 33: 102 ~ 107.
- [45] Tanaka Y, Kuwahara R, Gong J P, et al. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 11559 ~ 11562.
- [46] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, et al. *Adv. Mater*, 2003, 15(14): 1155 ~ 1158.
- [47] Nakayama A, Kakugo A, Gong J P, et al. *Adv Funct Mater*, 2004, 14(11): 1124 ~ 1128.
- [48] Chen L, Kagami Y, Osada, Y et al. *Macromolecules*, 1998, 31: 787 ~ 794.
- [49] Osada Y, Gong J P. *Adv Mater*, 1998, 10: 827 ~ 837.
- [50] Miyazaki T, Yamaoka K, Osada Y, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23: 447 ~ 455.
- [51] Mitsumata T, Gong J P, Osada Y. *Polym Adv Technol*, 2001, 12: 136 ~ 150.
- [52] Matsuda A, Katayama Y, Osada Y, et al. *J Molecul Struct*, 2000, 554: 91 ~ 97.
- [53] Matsuda A, Kaneko T, Osada Y, et al. *Macromolecules*, 2000, 33: 2535 ~ 2538.
- [54] Miyazaki T, Kaneko T, Osada Y, et al. *Langmuir*, 2002, 18: 965 ~ 967.
- [55] Mitsumata T, Ikeda K, Osada Y, et al. *Langmuir*, 2000, 16: 307 ~ 312.
- [56] Yamaoka K, Kaneko T, Osada Y, et al. *Macromolecules*, 2001, 34: 1470 ~ 1476.
- [57] Kaneko T, Nagasawa H, Gong J P, et al. *Macromolecules*, 2004, 37: 187 ~ 191.
- [58] Kaneko T, Yamaoka K, Gong J P, et al. *Macromolecules*, 2000, 33: 412 ~ 418.
- [59] Pierre J Lutz, *Macromol Symp*, 2001, 164: 277 ~ 292.
- [60] Keys K B, Andreopoulos F M, Peppas N A. *Macromolecules*, 1998, 31: 8149 ~ 8156.
- [61] Valette L, Pascault J P, Magny B. *Macromol Mater Eng*, 2003, 288: 642 ~ 657.

Studies on Superabsorbent Hydrogels with Fast Swelling Rate and High Mechanical Strength

LIU Lian-ying^{1,2}, WANG-qin^{1,2}, SUN Yu-feng^{1,2}, YANG Wan-tai^{1,2*}

(1. *State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering*; 2. *Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*)

Abstract: To achieve a superabsorbent polymer possessing high absorption capacity, high absorption rate and desired strength of swollen gel simultaneously, a great deal of efforts have been made in recent years. In this article, the latest investigations on the superabsorbent hydrogels with fast swelling rate and high mechanical strength are presented. Special attention is paid to the preparation techniques used to improve the swelling and responding rates as well as the strength of swollen gel. Also, the research work need to be done later is mentioned.

Key words: Superabsorbent hydrogels; Absorption rate; Mechanical strength