合成型两性水凝胶研究进展

赵融芳
（江西科技师范学院材料科学与工程学院，江西 南昌 330013）

摘要：两性水凝胶因其良好的环境响应特性，而成为吸水保水材料领域的研究热点。以阴离子单体与阳离子单体共聚制备两性聚电解质水凝胶和内盐型两性离子单体聚合制备聚甜菜碱型水凝胶为重点，介绍了两性水凝胶的制备、溶胀特性以及性能改进等方面的国内外研究现状及发展趋势。

关键词：两性水凝胶；两性聚电解质；聚甜菜碱；溶胀率
中图分类号：TB39 **文献标识码**：A **文章编号**：0253－4320（2010）04－0021－05

Advances in synthesis of ampholytic hydrogel

ZHAO Rong-fang
（College of Material Science & Engineering，Jiangxi Science & Technology Normal University，Nanchang 330013，China）

Abstract：Ampholytic hydrogel，containing both anionic and cationic functional groups，have received much attention recently because of its environment-sensitive properties. In this paper，the research status and the trends of synthesis，swelling behavior and modification of ampholytic hydrogel are introduced，moreover，special emphases are laid on polyampholyte synthesized via copolymerization of anionic monomer and cationic monomer，and on polybetaine synthesized via polymerization of " zwitterionic monomer" which means a net-neutral and polymerizable molecule containing cationic and anionic charged functionality in equal proportions.

Key words：ampholytic hydrogel；ampholytic polyampholyte；polybetaine；swelling ratio

高吸水性树脂，也称水凝胶，是一类具有交联网络结构的高分子聚合物，因优良的吸水和保水性能而广泛用于农林、日常生活及医疗卫生等领域。不过，水凝胶的使用环境多为极性盐溶液，尤其是用于医疗卫生领域时。此时，环境介质参数（如离子组成及离子强度、不良溶剂含量、pH 等）的微小变化均可能导致水凝胶的分子链构象、溶胀性能的急剧转变[1]，因此耐盐性是水凝胶的主要性能指标之一。与常用的阴离子型水凝胶相比，两性水凝胶的耐盐性相对较好。

两性水凝胶的分子链上同时含有阴、阳离子基团，所以该类水凝胶的“结构－性能”关系取决于其分子链上离子基团的组成、分布以及离子基团间的静电作用等。一方面，因环境介质差异，水凝胶分子链上的电荷密度、离子基团的分布以及离子基团间的静电作用会影响分子链构象[2－6]，进而影响水凝胶的体积相变（溶胀或收缩）[7－9]；另一方面，水凝胶的分子链构象、环境介质也会对水凝胶分子链上的电荷密度、离子基团的分布以及离子基团间的相互作用产生影响[10]。

合成型两性水凝胶的文献报道最早出现于20世纪50年代，当时该类聚合物主要采用传统的自由基聚合法制备。此后，合成型两性水凝胶的制备、性能研究等备受关注，对两性水凝胶的研究仍是现今吸水树脂研究领域的焦点之一。本文旨在介绍两性水凝胶的分类、制备、性能改进等方面的研究成果及发展趋势。

1 两性水凝胶的制备

两性水凝胶分子结构中阴、阳离子基团的引入方式主要有2种：①通过离子型单体的聚合反应而引入；②物理捕获，即采用物理方法将聚离子捕集到中性的、具有交联网络结构的聚合物分子结构内部[11－13]。其中，第一种方式比较常用。

根据阴、阳离子基团在分子结构单元中的分布情况，两性水凝胶可分为2类[14]：①聚甜菜碱水凝胶：阴、阳离子基团在同一结构单元上。该类水凝胶可由内盐型两性离子单体（如羧基甜菜碱、磺基甜

收稿日期：2009－12－14
基金项目：江西省教育厅青年科学基金项目（GJJ09570）
作者简介：赵融芳（1975－），女，博士，副教授，研究方向为环境材料，zhaorfamy@126.com。

菜碱等)聚合得到。②两性聚电解质水凝胶:阴、阳离子基团分别在不同的结构单元上。该类水凝胶可在二乙烯基交联剂存在下,由阴离子单体[如乙烯基羧酸(酯、盐)、乙烯基磺酸(盐)等]与阳离子单体(如乙烯基叔胺、乙烯基季铵等)共聚得到。

两性聚电解质水凝胶可按其对环境介质 pH 的响应行为分为 4 类[14-15]:①阴、阳离子基团对 pH 都敏感;②阴、阳离子基团对 pH 都不敏感;③阴离子基团对 pH 敏感,而阳离子基团对 pH 不敏感;④阴离子基团对 pH 不敏感,而阳离子基团对 pH 敏感。图 1 是 4 种典型的两性聚电解质水凝胶的结构式。

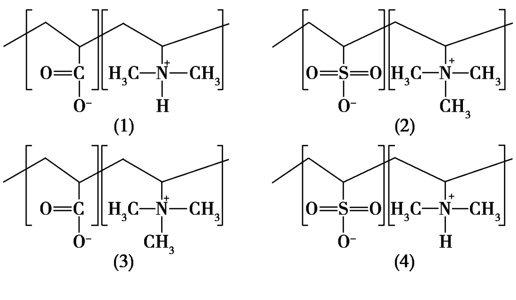

图 1　4 种典型的两性聚电解质水凝胶的结构式[14-15]

1.1　阴离子单体与阳离子单体共聚制备两性聚电解质水凝胶

通常认为,阴、阳离子单体共聚,尤其是弱酸性阴离子单体与弱碱性阳离子单体共聚制得的两性水凝胶,其溶胀率会随环境介质 pH 的变化而变化,并在某一特定 pH 达到最小,该 pH 称为等电点(IEP)。在等电点附近,水凝胶分子链上阴、阳离子基团的数量基本相等,水凝胶呈电中性,其分子结构内异电性基团间的静电引力使得分子链呈紧密排列构象,水凝胶体型结构紧凑,并表现出反聚电解质行为,溶胀率随环境介质离子强度增大而增大;偏离等电点时,水凝胶荷正电或负电,从而表现出聚电解质行为,溶胀率随环境介质离子强度增大而减小。

大量实验研究结果表明,等电点的大小受环境介质 pH、离子强度等外界因素影响,且与水凝胶自身分子结构中离子基团的种类、组成及分布等密切相关。

1.1.1　羧酸-叔胺型两性聚电解质水凝胶

Zhai 等[16]以丙烯酸(AA)为阴离子单体、*N*,*N*-二甲氨基甲基丙烯酸乙酯(DMAEMA)为阳离子单体,经紫外光引发共聚反应,制得羧酸-叔胺型两性水凝胶。该水凝胶的溶胀行为研究结果表明:

(1)水凝胶中阳离子单体比例增大,等电点向高 pH 方向移动。在离子强度为 0.1 的柠檬酸-磷酸盐缓冲溶液中,n(DMAEMA)∶n(AA)由 40∶60 到 70∶30,等电点由 4.0 增大到 8.0。其原因在于:当 pH 低于等电点时,水凝胶分子结构的电荷密度因叔胺基质子化而增大,为促进电性平衡而进入水凝胶分子结构内的游离反离子数目增多,溶胀率随之增大;pH 高于等电点时,电荷密度随羧基解离度增大而增大,溶胀率随之增大[16]。

(2)水凝胶在等电点附近表现出反聚电解质行为,而偏离等电点时具有聚电解质特性。根据 Donnan 平衡理论,在等电点处,离子强度增大而产生的盐屏蔽效应削弱了水凝胶分子链上异电性基团间的静电引力,分子链趋于舒展,溶胀率随之增大;偏离等电点时,离子强度增大使得水凝胶分子网络结构内外的渗透压差减小,溶胀率随之减小。

(3)溶胀动力学研究结果表明,在等电点附近,水凝胶吸水溶胀过程遵循 Fick 扩散规律;偏离等电点时,主要受叔胺质子化或羧基离子化过程的控制。

1.1.2　磺酸-季铵型两性聚电解质水凝胶

Baker 等[6,17]以苯乙烯磺酸钠为阴离子单体、甲基丙烯酰氧丙基三甲基氯化铵为阳离子单体,以丙烯酰胺为非离子单体,制得磺酸-季铵型两性水凝胶。

(1)蒸馏水中的溶胀特性研究发现:①当 n(阴离子单体)∶n(阳离子单体)趋近 1∶1时,即净电荷[x(阳离子单体)-x(阴离子单体),%]趋近 0 时,水凝胶溶胀率出现最小值[6,17],该现象仍可由 Donnan 平衡理论解释[18]。②不同单体比例条件下制得的水凝胶溶胀率呈“不对称性”,即净电荷绝对值一定时,净电荷为阳离子的水凝胶溶胀率比净电荷为阴离子的水凝胶溶胀率高,如净电荷为 -3.0% 和 +3.0% 的水凝胶溶胀率分别为 60 g/g 和 80 g/g。这种“不对称性”可从 3 方面解释[6,17]:首先,阴、阳离子单体的聚合反应速率不同,导致阴、阳离子单体过量条件下制得水凝胶的交联度不同;其次,聚合物中憎水链间的相互作用会影响憎水链的舒展度,从而影响溶胀率;最后,不同“荷电基团-反离子”间的作用力差异。

(2)盐溶液中的溶胀特性研究发现,当水凝胶净电荷不为 0 时,表现出聚电解质特性,且 n(阴离子单体)∶n(阳离子单体)偏离 1∶1越多,水凝胶自身的电荷不平衡性越强,对聚电解质特性越明显,对盐溶液的敏感度越高;相反,当水凝胶净电荷为 0 时,

溶胀率随盐溶液浓度的变化曲线呈 V 型或 U 型,因为在低离子强度介质中,盐浓度升高,水凝胶网络结构内部的渗透活性反离子对溶胀率的贡献减小,加之盐屏蔽效应,因此溶胀率减小;而在高离子强度介质中,盐屏蔽效应使得水凝胶的分子链舒展,因此溶胀率大[19]。

此外,Baker 等[6,17]的研究结果还表明,对于 n(阴离子单体)∶n(阳离子单体)趋近 1∶1的两性水凝胶,若引入非离子单体,则离子型单体比例较高(如 20%)的水凝胶在盐溶液中的反聚电解质行为比离子型单体比例低(如 4.5%)的更明显。

1.1.3　羧酸-季铵型两性聚电解质水凝胶

Katayama 等[5]以(3-丙烯酰胺丙基)三甲基氯化铵、丙烯酸钠、丙烯酰胺为单体,制得羧酸-季铵型两性水凝胶。溶胀特性研究结果表明,与 Baker 等[6,17]制备的磺酸-季铵型水凝胶类似,溶胀率在 n(阴离子单体)∶n(阳离子单体)为 1∶1时达到最小;不同单体比例条件下制得的水凝胶溶胀率呈相似的"不对称性"。

薛冬桦等[20]以丙烯酸为阴离子单体、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵为阳离子单体,制得羧酸-季铵型两性水凝胶。该水凝胶在盐溶液中的溶胀特性也与 Baker 等[6,17]制备的磺酸-季铵型水凝胶类似:当 n(阴离子单体)∶n(阳离子单体)=1∶1时,外部溶液离子强度对水凝胶溶胀特性影响显著,在高离子强度介质中,溶胀过程主要受外部介质离子向水凝胶内部扩散所控制,满足 Fick 扩散规律。

1.1.4　磺酸-叔胺型两性聚电解质水凝胶

关于磺酸-叔胺型两性聚电解质的研究,较为典型的是 McCormick 等[21-23]以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠为阴离子单体、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基二甲基氯化铵为阳离子单体、丙烯酰胺为非离子单体,经自由基聚合反应制得共聚物和/或三聚物。但是,现有文献多数是关于环境介质对该类聚电解质溶液特性(如黏度)的影响,而对其溶胀特性方面的研究很少。

1.2　内盐型两性离子单体聚合制备聚甜菜碱类水凝胶

典型的内盐型两性离子单体,阳离子部分为季铵基,阴离子部分为羧基、磺酸基、膦酸基或亚膦酸基等[14]。聚羧酸甜菜碱最早于 1957 年由 Ladenheim 和 Morawetz 合成[24],而聚磺酸甜菜碱最早于 1958 年由 Hart 和 Timmerman 合成[25]。之后,内盐型两性离子单体聚合物的研究日渐增多。

Baker 等[6]分别将 2 种磺酸甜菜碱与非离子单体丙烯酰胺(AAm)共聚,制得 2 种聚甜菜碱类两性水凝胶 AAm/SB1 和 AAm/SB2。其中,SB1 为 N-(3-磺酸丙基)-N-甲基丙烯酰胺基丙基-N,N-二甲基甜菜碱;SB2 为 N-(3-磺酸丙基)-N-甲基丙烯酰氧乙基-N,N-二甲基甜菜碱。溶胀特性研究发现:在低浓度盐溶液中,二者的溶胀率对盐浓度敏感性都较低,因为净电荷为零的水凝胶保持自身电中性的能力强,因此溶胀率不受渗透活性反离子的影响;此外,AAm/SB1 表现出一定程度的聚电解质行为。当盐浓度升高并超过某一"阈值"(比如 NaCl 浓度为 0.01 mol/L)后,二者均随盐浓度的升高而溶胀,且均表现出反聚电解质行为,表明盐屏蔽效应削弱了其分子结构中异电性基团间的静电引力,从而使得溶胀率随盐浓度升高而增大。

1.3　2 种方法所制得凝胶溶胀特性比较

由阴、与阳离子单体共聚制得的水凝胶,主要考虑分子结构单元之间的静电作用,而由内盐型两性离子单体聚合制得的水凝胶,分子结构单元内部存在静电作用,所以二者的溶胀性能会有所差异。比如,Baker 等[6]比较聚甜菜碱类水凝胶(AAm/SB2)与磺酸-季铵型两性聚电解质水凝胶(AAm/MAPTAC/SSS)的溶胀特性发现,尽管在中等浓度的盐溶液(NaCl 浓度为 0.1～1.0 mol/L)中,2 种水凝胶均因盐屏蔽效应而表现出反聚电解质行为,但 AAm/SB2 的溶胀率仅为 AAm/MAPTAC/SSS 的 57%。原因可能在于:NaCl 溶液会破坏水凝胶网络结构中的离子缔合作用,使得离子基团得以解离释放,但与 AAm/MAPTAC/SSS 相比,AAm/SB2 分子结构单元中同时含有阴、阳离子基团,分子结构单元内部的缔合作用不能完全破坏,残存的缔合作用削弱了离子基团的增溶效应,致使 AAm/SB2 的亲水性更弱,溶胀率更低。

2　两性水凝胶的性能改进

2.1　与天然多聚糖及其衍生物接枝共聚

目前,化学合成两性水凝胶的生物降解性欠佳,而且原料多数为石化衍生产品。为此,通过接枝共聚法,在水凝胶中引入天然多聚糖(如淀粉、壳聚糖、纤维素等)或其衍生物,可改善水凝胶的生物相容性及可降解性,同时可减轻对石化原材料的依赖性。上述天然多聚糖中,淀粉和壳聚糖最常用。其中,淀粉需经一定温度(通常为 95℃)的预凝胶化,以提高单体在淀粉上的接枝率。常用的方法是将淀

粉磷酸化或硫酸化,制得溶解性更好的淀粉磷酸盐或淀粉硫酸盐。壳聚糖源于甲壳素,其分子结构上的—NH_2、—OH 等官能团易与乙烯基单体接枝聚合[26-27]。

Peng 等[28]以丙烯酰胺(AAm)、二烯丙基二甲基氯化铵(DMDAAC)为单体,与淀粉硫酸钠(SSS)接枝共聚,制得两性聚电解质水凝胶。溶胀特性研究发现,当 m(AAm)∶m(DMDAAC)∶m(SSS)为10∶2∶1时,与淀粉硫酸钠接枝共聚后,水凝胶在去离子水和 NaCl 水溶液(NaCl 质量分数 0.9%)中的溶胀率分别可达 1 493.1 g/g 和 91.0 g/g;季铵基与羧基、磺酸基之间可形成离子键(或称盐键),起到类似交联的作用,有利于水凝胶分子网络结构的构筑,进而提高水凝胶的溶胀率。

唐焕林等[29]以丙烯酸、二甲基二烯丙基氯化铵为单体,与羧甲基壳聚糖接枝共聚,制得两性聚电解质水凝胶。溶胀特性研究结果表明,与羧甲基壳聚糖接枝共聚后,水凝胶的溶胀率对环境介质的 pH 或离子强度仍表现出特殊响应行为,且溶胀特性的变化规律与接枝共聚前类似。

Chen 等[30]以丙烯酸钠、N-乙烯基吡咯烷酮为离子单体,与 N,O-羧甲基壳聚糖接枝共聚,制得两性聚电解质水凝胶。溶胀行为研究结果表明,水凝胶的对 pH 敏感;优化工艺条件下制得的水凝胶在蒸馏水中的吸水率为 1 268 g/g,生理盐水中 165 g/g,人造血液中 112 g/g,人工尿液中 121 g/g;溶胀过程符合一级动力学方程。

陈丽琼等[31]以硝酸铈铵/四乙酸二胺二钠盐为引发体系,磺酸甜菜碱两性单体[N-(3-磺丙基)-N-甲基丙烯氧乙基-N,N-二甲基季铵盐]与羟乙基纤维素接枝共聚,制得聚甜菜碱两性水凝胶。研究结果表明,与羟乙基纤维素接枝共聚后,溶胀特性随外部介质的变化规律与接枝共聚前类似。

2.2 与无机矿物,尤其是层柱状黏土复合

在水凝胶中引入黏土粒子(如蒙脱土、云母、蛭石、海泡石等)作为增强组分,可在不影响水凝胶吸水能力的前提下,显著改善溶胀后水凝胶的机械性能。该方法引入的层片状黏土粒子与水凝胶分子并未化学键合,但可作为活性填充物,使得水凝胶分子网络结构在另一维度具有刚性,从而增大水凝胶溶胀后的弹性模量[32]。

Xu 等[33]以丙烯酸(AA)、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(AETAC)为单体、蒙脱土(MMT)为无机组分,制得有机-无机复合羧酸-季铵型两性聚电解质水凝胶。溶胀特性研究发现:①与蒙脱土复合不影响水凝胶的环境影响行为;②分散于水凝胶基质中的层状蒙脱土粒子有利于提高水凝胶溶胀后的强度,当 n(AETAC)∶n(AA)为 1∶1时,与蒙脱土复合后的水凝胶在蒸馏水和 NaCl 溶液(NaCl 质量分数 0.9%)中溶胀后,强度最高可分别达 198.85 mJ/g(MMT 质量分数 9.0%)和 204.3 mJ/g(MMT 质量分数 7.5%),大约为与蒙脱土复合前的 13 倍;相应条件下的溶胀率分别为 50 g/g 和 63 g/g,比与蒙脱土复合前的溶胀率(95 g/g 和 98 g/g)有所降低。

王轶等[34]以丙烯酸和二甲基丙烯酸酯乙基季铵丙磺酸内盐为单体、Laponite 黏土为无机组分,制得有机-无机复合聚甜菜碱型两性水凝胶。溶胀特性研究发现:①与 Laponite 黏土复合不影响水凝胶溶胀特性对环境介质 pH 的敏感性;②溶胀率在 pH 为 10~12 时发生突跃,且复合后的水凝胶在突跃区域的溶胀率比复合前更大。因为环境介质从酸性向碱性过渡时,水凝胶分子中的—COOH 解离度增大,加之带有大量负电荷的 Laponite 黏土分散于其中,水凝胶分子网络内的静电斥力增强,从而使得溶胀率增大,pH 响应性增强。

3 结语

本文综述了两性水凝胶的制备、性能以及改进方面的最新研究成果。两性水凝胶的制备方面,目前由阴、阳离子单体共聚制备两性聚电解质水凝胶和由内盐型两性离子单体聚合制备聚甜菜碱类两性水凝胶的文献比较丰富。

两性水凝胶的性能研究方面,水凝胶的溶胀行为与环境介质 pH、离子强度的关系主要取决于两方面因素:①不同环境介质中,阴离子基团(如羧基、磺酸基)的解离度或阳离子基团(如季铵基)的质子化程度、环境介质对水凝胶分子结构中同电性离子基团间的静电斥力和/或异电性离子基团间的静电引力的屏蔽作用;②不同环境介质中,水凝胶分子网络结构内外的渗透压差。

两性水凝胶的性能改进方面,目前主要是与天然多聚糖及其衍生物接枝共聚,提高生物相容性和可降解性,同时减少对石化原料的依赖性;或与层柱状黏土复合,提高水凝胶溶胀后的强度,但性能改进机理方面的研究仍有待深入。

参考文献

[1] Starodoubtsev S G, Churochikina N A, Khokhlov A R. Hydorgel

composites of neutral and slightly charged poly(acrylamide) gels with incorporated bentonite. Interaction with salt and ionic surfactants[J]. Langmuir,2000,16(4):1529 -1534.

[2] Sarkyt E K,Vladimir B S. Swelling,shrinking,deformation,and oscillation of polyampholyte gels based on vinyl 2-aminoethyl ether and sodium acrylate[J]. Langmuir,1999,15(12):4230 -4235.

[3] Hooper H H,Baker J P,Blanch H W,*et al*. Swelling equilibria for positively ionized polyacrylamide hydrogels[J]. Macromolecules,1990,23(4):1096 -1104.

[4] Baker J P,Stephens D R,Blanch H W,*et al*. Swelling equilibria for acrylamide-based polyampholyte hydrogels[J]. Macromolecules,1992,25(7):1955 -1958.

[5] Katayama S,Myoga A,Akahori Y. Swelling behavior of amphoteric gel and the volume phase transition[J]. J Phys Chem A,1992,96(11):4698 -4701.

[6] Baker J P,Blanch H W,Prausnitz J M. Swelling properties of acrylamide-based ampholytic hydrogels:Comparison of experiment with theory[J]. Polymer,1995,36(5):1061 -1069.

[7] Ogawa Y,Ogawa K,Kokufuta E. Swelling-shrinking behavior of a polyampholyte gel composed of positively charged networks with immobilized polyanions[J]. Langmuir,2004,20(7):2546 -2552.

[8] 董玉莲,肖锦. 两性高分子水处理剂的研究现状与发[J]. 化工进展,1999,18(6):16 -18.

[9] Zhanar E I,Mathias H,Werner J,*et al*. Solution properties and complexation of polyampholytes based on *N*,*N*-dimethyldiallylammonium chloride and maleic acid or alkyl(aryl) derivatives of maleamic acids[J]. Macromol Chem Phys,2004,205(18):2464 -2472.

[10] Mohan Y M,Geckeler K E. Polyampholytic hydrogels:Poly(*N*-isopropylacrylamide)-based stimuli-responsive networks with poly(ethyleneimine)[J]. React Funct Polym,2007,67(2):144 -155.

[11] Kokufuta E,Wang B L,Yoshida R,*et al*. Volume phase transition of polyeletrolyte gels with different charge distributions[J]. Macromolecules,1998,31(20):6878 -6884.

[12] Kokufuta E,Nakaizumi S. Uptake of sodium dodecylbenzenesulfonate by poly(*N*-isopropylacrylamide) gel and effect of surfactant uptake on the volum-phase transition[J]. Macromolecules,1995,28(5):1704 -1708.

[13] Kokufuta E,Suzuki H,Samakoto D. On the local binding of ionic surfactants to poly(*N*-isopropylacrylamide) gels[J]. Langmuir,1997,13(10):2627 -2632.

[14] Lowe A B,McCormick C L. Synthesis and solution properties of zwitterionic polymer[J]. Chem Rev,2002,102(11):4177 -4190.

[15] McCormick C L,Kathmann E E. Polymepholytes[C]//Salamone J C. Polymeric Materials Encyclopedia. Boca Raton:CRC Press,1996:7:5462 -5476.

[16] Zhai M L,Chen Y F,Yi M,*et al*. Swelling behaviour of a new kind of polyampholyte hydrogel composed of dimethylaminoethyl methacrylate and acrylic acid[J]. Polym Int,2004,53(1):33 -36.

[17] Baker J P,Stephens D R,Blanch H W,*et al*. Swelling equilibria for acrylamide-based polyampholyte hydrogels[J]. Macromolecules,1992,25(7):1955 -1958.

[18] Kudaibergenov S E. Recent advances in the study of synthetic polyampholytes in solutions[J]. Adv Polym Sci,1999,144:115 -197.

[19] Nisato G,Munch J P,Candau S J. Swelling,structure,and elasticity of polyampholyte hydrogels[J]. Langmuir,1999,15(12):4236 -4244.

[20] 薛冬桦,王记华,苏雪峰,等. P(AA -DAC)两性聚电解质水凝胶的合成及性质[J]. 高等学校化学学报,2008,29(1):212 -216.

[21] McCormick C L,Johnson B C. Ampholytic copolymer of sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate with (2-acrylamido-2-methylpropyl) dimethyl ammonium chloride:Synthesis and characterization[J]. Macromolecules,1988,21(3):686 -693.

[22] McCormick C L,Johnson B C. Ampholytic copolymer of sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate with (2-acrylamido-2-methylpropyl) dimethyl ammonium chloride:Solution properties[J]. Macromolecules,1988,21(3):694 -699.

[23] McCormick C L,Johnson B C. Ampholytic terpolymers of sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulphonate with 2-acrylamido-2-methylpropane dimethyl ammonium chloride and acrylamide:Synthesis and aqueous-solution behaviour[J]. Polymer,1990,31(6):1100 -1107.

[24] Ladenheim H,Morawetz H. A new type of polyampholyte:Poly(4-vinyl pyridine betaine[J]. J Polym Sci,1957,26(113):251 -254.

[25] Hart R,Timmerman D. New polyampholytes:The polysulfobetaines[J]. J Polym Sci,1958,28(118):638 -640.

[26] Zhang J P,Wang L,Wang A Q. Preparation and properties of chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superabsorbent nanocomposite via in situ intercalative polymerization[J]. Ind Eng Chem Res,2007,46(8):2497 -2502.

[27] Zhang J P,Li A,Wang A Q. Study on superabsorbent composite:Ⅵ. Preparation,characterization and swelling behaviors of starch phosphate-graft-acrylamide/attapulgite superabsorbent composite[J]. Carbohydr Polym,2006,65(2):150 -158.

[28] Peng G,Xu S M,Peng Y,*et al*. A new amphoteric superaborbent hydrogel based on sodium starch sulfate[J]. Bioresour Technol,2008,99(2):444 -447.

[29] 唐焕林,陈煜,谭惠民. CMCTS -g -(PAA -co -PDMDAAC)两性聚电解质高吸水树脂的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程,2006,22(2):115 -118.

[30] Chen Y,Liu Y F,Tan H M,*et al*. Synthesis and characterization of a novel superabsorbent polymer of *N*,*O*-carboxymethyl chitosan graft copolymerization with vinyl monomers[J]. Carbohydr Polym,2009,75(2):287 -292.

[31] 陈丽琼,张黎明. 含磺酸甜菜碱侧基羟乙基纤维素接枝共聚物的合成与表征[J]. 中山大学学报:自然科学版,2002,41(2):108 -110.

[32] Zhang J P,Wang Q,Wang A Q. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic aicd)/attapulgite superabsorbent composites[J]. Carbohydr Polym,2007,68(2):367 -374.

[33] Xu K,Wang J H,Xiang S,*et al*. Polyampholytes superabsorbent nanocomposites with excellent gel strength[J]. Compos Sci Technol,2007,67(15/16):3480 -3486.

[34] 王轶,张黎明. 聚电解质/黏土杂化水凝胶的溶胀性能[J]. 中山大学学报:自然科学版,2004,43(3):52 -54. ■