

淀粉化学品

淀粉-丙烯酸盐-普鲁兰多糖 Semi-IPN 的合成及性能

赵芬, 胡飞*

(华南理工大学 食品科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 以马铃薯淀粉为基本骨架, 小分子丙烯酸 (AA)、弹性直链普鲁兰多糖 (PULL) 为原料, 在过硫酸钾为引发剂、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 为交联剂的条件下, 通过两步水溶液微波法制备了淀粉-丙烯酸盐-普鲁兰多糖半互穿网络聚合材料 (st-AA-PULL); 采用 FTIR、SEM、BET 对材料的结构进行了表征, 并重点考察了产品的水合特性。结果表明: st-AA-PULL 在蒸馏水中的平衡溶胀率高达 1333 g/g, 在自来水和生理盐水中的平衡溶胀率分别为 536、126 g/g; 与传统接枝淀粉聚合材料相比, 半互穿网络聚合材料具有更优良的保水性, 在 60 °C 高温下放置 90 min 仍保有近 30% (质量分数) 的水分, 重复吸水 5 次后, 吸水率仍可达近 52%; 在 NaCl 浓度 0.02~0.10 mol/L 内, 耐盐性也有较大提高, 在 NaCl 浓度为 0.10 mol/L 时平衡溶胀率仍保持在 130 g/g。

关键词: 淀粉; 普鲁兰多糖; 互穿网络; 水合特性

中图分类号: Q814.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 12-2112-06

Synthesis and Characteristics of Starch-AA-PULL Semi-IPN Polymeric Material

ZHAO Fen, HU Fei*

(School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: Starch-acrylate-pullulan semi-interpenetrating network polymer (st-AA-PULL) was prepared by two-step aqueous solution microwave method using potato starch as basic skeleton, small molecule acrylic acid (AA), structurally elastic straight pullulan (PULL) as raw materials, potassium persulfate as initiator, *N,N'*-methylenebisacrylamide as cross-linking agent. FTIR, SEM, and BET were used to characterize the resulting st-AA-PULL, and its hydration characteristics were investigated. The results showed that the equilibrium swelling rate of st-AA-PULL in distilled water was as high as 1333 g/g, and that in tap water and physiological saline were 536 g/g and 126 g/g, respectively. The semi-interpenetrating network material had better water retention compared with traditional polymeric materials, which retained nearly 30% of moisture after standing at 60 °C for 90 min. The water absorption rate could still reach nearly 52% after the repeated water absorption for five times. When the concentration of sodium chloride solution ranged from 0.02 to 0.10 mol/L, the salt tolerance of st-AA-PULL was also greatly improved. The equilibrium swelling in 0.10 mol/L sodium chloride solution maintained at 130 g/g.

Key words: starch; pullulan; interpenetrating network; hydration characteristics

淀粉是一种来源广泛、价格低廉、可生物降解的天然可再生材料^[1], 在很多领域均得到广泛的研究和开发, 由于其具有不溶于冷水、抗剪切性差、耐水性差等缺点, 使其难以单独作为一种高分子材料使用^[2], 需要对其进行分子结构重组来增强机能或形成新的物化特性。

互穿网络聚合物(IPN)是由两种或多种聚合物

相互贯穿缠结而形成的一种特殊结构^[3], 是近年来新兴的一种高聚物加工技术。将 IPN 技术引入淀粉改性, 可使部分相容、甚至不相容的但性能上具有互补性的原料共混, 在性能上产生特异性^[4]。根据结构的不同, IPN 可分为: 完全 IPN、半 IPN (Semi-IPN)、同型 IPN (Homo-IPN)^[5-6]。Vudjung^[7] 等以天然橡胶和交联木薯淀粉为原料制备 IPN 水凝

胶, 改善了聚合材料单一组分的性能, 并且增强了其生物降解性。Ecatarina^[8]等以马铃薯淀粉、丙烯酰胺交联聚合制备了大孔半互穿网络复合水凝胶, 能在短时间内达到溶胀平衡, 且具有快速响应性。

普鲁兰多糖(Pullulan)是由类似于酵母的真菌茁芽短梗霉产生的一种胞外真菌多糖^[9], 分子量高达 250 kDa 左右, 耐酸碱、耐盐、耐高温^[10]。寇丹丹^[11]等以魔芋葡甘聚糖和普鲁兰多糖为原料, 使用两步聚合方法制备 Semi-IPN 水凝胶, 半互穿网络使二者强迫互溶, 界面互穿, 优势互补, 产品在耐盐性以及力学性能上都得到了较大提升。目前鲜有研究使用 IPN 技术将普鲁兰多糖 (PULL) 引入淀粉改性。

本文以马铃薯淀粉、丙烯酸 (AA)、普鲁兰多糖 (PULL) 为原料, 过硫酸钾为引发剂, *N, N'*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 在微波辐射下制备淀粉-丙烯酸盐-普鲁兰多糖半互穿网络聚合材料 (st-AA-PULL); 以不添加普鲁兰多糖合成接枝淀粉 (st-AA) 作为对照, 使用 FTIR、SEM、BET 对二者进行结构表征, 并测试其水合特性。本研究将 PULL 引入接枝淀粉网络, 旨在改善传统接枝淀粉

的耐盐性并提升水合性能, 得到一种新型聚合材料。

1 实验部分

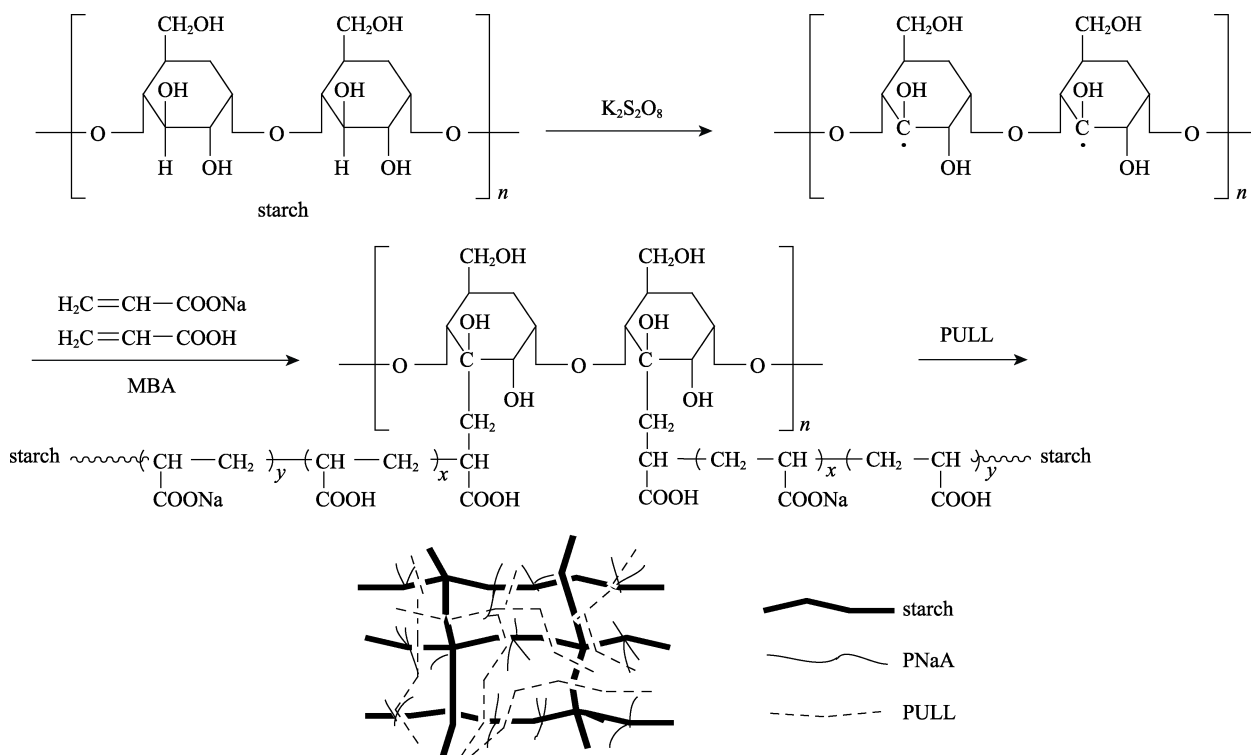
1.1 试剂与仪器

马铃薯淀粉, 食品级, 上海强顺化学试剂有限公司; 丙烯酸、*N, N'*-亚甲基双丙烯酰胺, 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司; 过硫酸钾, 分析纯, 广州化学试剂厂; 无水乙醇, 分析纯, 天津富宇精细化工有限公司; 普鲁兰多糖, 分析纯, 上海麦克林有限公司。

P70F23P-G5 型微波反应器, 广东格兰仕电器有限公司; FD-A10N-50 型冷冻干燥机, 上海皓庄有限公司; DHG-9030A 型电热恒温鼓风干燥箱, 巩义市予华仪器有限责任公司; BAS124S 型分析天平, 德国赛多利斯科学仪器有限公司; VERTEX 33 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; LEO1530VP 型场发射扫描电子显微镜, 德国 Zeiss 公司; NOVA4200e 型比表面与孔径分析仪, 美国康塔仪器公司。

1.2 Semi-IPN 聚合材料的合成方法

Semi-IPN 聚合材料合成路线如下所示:



取 12 mL 丙烯酸, 加入等体积的水, 在磁力搅拌下缓慢滴加质量分数 20% 的 NaOH 溶液至中和度 80%。准确称取 2 g 马铃薯淀粉, 加入 10 mL 蒸馏水混匀, 于 70 °C 水浴锅糊化 30 min 后冷却。依次将引发剂 (丙烯酸质量分数 0.15%)、交联剂 (丙烯酸质量分数 0.10%)、中和后的丙烯酸、普鲁兰多糖

加入糊化淀粉中, 继续搅拌均匀。将混合物移入培养皿, 置于 350 W 微波反应器作用 3.5 min。反应结束后, 用 V (无水乙醇) : V (蒸馏水) = 4 : 1 的溶液洗涤产品 3 次, 再用蒸馏水洗涤 3 次^[12], 除去未反应的成分。最后, 将所得产物真空冷冻干燥 24 h, 粉碎过 200 目筛。在相同条件下, 不添加普鲁兰多

糖制备接枝淀粉作为对照。

1.3 结构表征与性能测定

1.3.1 结构表征

扫描电镜分析：将聚合物粉末分散于无水乙醇中制备成悬浮液，滴在载玻片上，待溶液挥发后将基底试样贴附到样品座上，喷金后使用场发射扫描电子显微镜观察样品的表面形貌。

红外光谱分析：将产品与 KBr 粉末压片，使用 VERTEX 33 傅里叶变换红外光谱仪测定其红外光谱，扫描波长范围 400~4000 cm^{-1} 。

比表面积分析：采用 NOVA4200e 比表面与孔径分析仪测定高产品的比表面积，以活性炭为标准物，在液氮气氛中吸附氮气，脱气时间 4 h，脱气温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.2 吸液性能评价

平衡溶胀率的测定：准确称取产品 0.1 g，分别加入 200 mL 蒸馏水、生理盐水、自来水于 25 $^{\circ}\text{C}$ 下静置 10 h 达到溶胀平衡，使用筛网法^[13]测定产品的平衡溶胀率 (Equilibrium swelling ratio, Q_e)。

$$Q_e / \% = \frac{m_e - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

其中： Q_e 为平衡溶胀率，%； m_0 为干燥的产品质量，g； m_e 为溶胀平衡后产品的质量，g。

溶胀动力学测试：准确称取 0.1 g 产品加入 200 mL 蒸馏水，于室温 (25 $^{\circ}\text{C}$) 下吸水溶胀，每隔一段时间取出凝胶块，用筛网沥干表面水分后称重并记录其质量， t 时刻产品溶胀率 (Swelling ratio, Q_{SR}) 如式 (2)，作 Q_{SR} 与时间 t 的关系曲线，即为溶胀动力学曲线^[14]。

$$Q_{\text{SR}} / \% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

式中： Q_{SR} 为 t 时刻产品溶胀率，%； m_t 为 t 时刻产品的质量，g。

1.3.3 耐盐性测试

准确称量 0.1 g 产品，分别加入 0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 mol/L 的氯化钠水溶液 100 mL，于室温 (25 $^{\circ}\text{C}$) 下静置 10 h 达到溶胀平衡，使用筛网法测定产品在不同盐浓度下的平衡溶胀率。

1.3.4 保水性及重复操作性

保水性测试：称取质量为 m_0 的产品，在室温下吸水溶胀至平衡，此时水凝胶质量记为 m_e ，将溶胀平衡的产品放置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内^[15]，每隔一段时间将水凝胶取出，称重记为 m_t ，如此反复实验数次， t 时刻产品的保水率 (R_w) 计算公式如下：

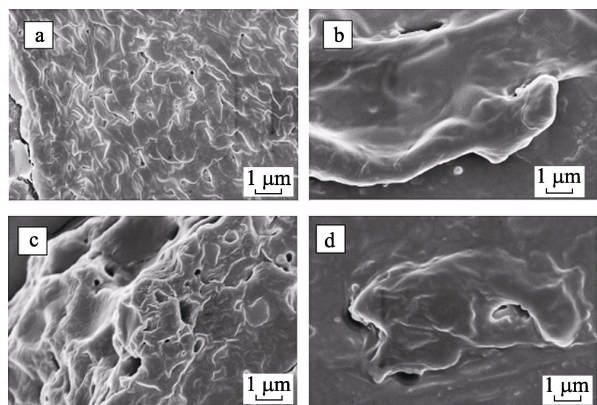
$$R_w / \% = \frac{m_t - m_0}{m_e - m_0} \times 100 \quad (3)$$

重复性测试：准确称取 0.1 g 产品于烧杯中，倒入 200 mL 蒸馏水，在室温下静置 10 h，直至达到溶胀平衡。采用筛网法测试产品的吸水倍率后放入 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内，脱水干燥后再次加入蒸馏水吸水溶胀，重复上述操作数次。

2 结果与讨论

2.1 Semi-IPN 聚合材料的表面形貌

Semi-IPN 聚合材料的扫描电镜图见图 1。



a、c—st-AA-PULL；b、d—st-AA

图 1 Semi-IPN 聚合材料的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of Semi-IPN polymeric material

如图 1 所示，st-AA 表面较为平缓、光滑，偶有孔洞产生；而 st-AA-PULL 表面存在大量褶皱、沟壑，呈相互缠绕的网络，并存在许多孔状结构。这说明 PULL 分子链很好地贯穿于淀粉与丙酸盐接枝共聚形成的第一网络中，形成了良好的穿插结构，这种结构的存在使得 st-AA-PULL 具有较大的比表面积，有利于聚合物的物理吸附作用。

2.2 Semi-IPN 聚合材料的红外光谱

Semi-IPN 聚合材料的红外光谱图见图 2。

由图 2 可知，st-AA-PULL、PULL、st-AA、马铃薯淀粉 (starch) 在 3400 cm^{-1} 附近为 O—H 振动峰，在 2940 cm^{-1} 附近为 C—H 键伸缩振动吸收峰；st-AA-PULL 与 st-AA 的谱图中在 1573 cm^{-1} 附近为 C=O 的反对称伸缩振动峰，1409 cm^{-1} 处为 $-\text{COO}^-$ 的伸缩振动吸收峰，而 PULL 与马铃薯淀粉的谱图没有这两种峰的存在，说明淀粉与丙烯酸发生了接枝共聚反应^[16]。st-AA-PULL 中的 O—H 振动峰峰宽较 st-AA 宽，这是因为线型分子 PULL 通过氢键渗透到聚合物网络中，由氢键的缔合作用造成的；st-AA-PULL 与 PULL 在 1025 cm^{-1} 附近均出现了 C—O—C 反对称伸缩峰，而 st-AA 在 1025 cm^{-1} 附近透过率很高，此峰不明显，综上说明 PULL 已经穿插到接枝淀粉网络中。

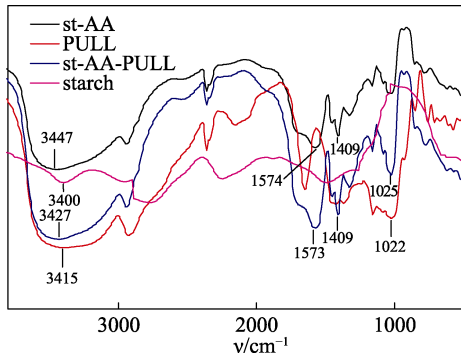


图 2 Semi-IPN 聚合材料的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of Semi-IPN polymeric material

2.3 Semi-IPN 聚合材料的比表面积

Semi-IPN 聚合材料的比表面积曲线见图 3。

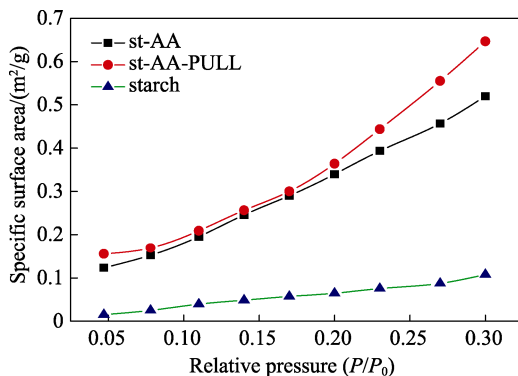


图 3 Semi-IPN 聚合材料的比表面积曲线

Fig. 3 Specific surface area curve of Semi-IPN polymeric material

比表面积是粉体材料的重要特征之一, 比表面积越大, 其表面效应, 如表面活性、表面吸附能力、催化能力等越强^[17]。由图 3 可知, 马铃薯淀粉的比表面积仅为 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$, st-AA 的比表面积为 $0.52 \text{ m}^2/\text{g}$, st-AA-PULL 的比表面积达到 $0.65 \text{ m}^2/\text{g}$, 为马铃薯淀粉比表面积的 6 倍, 将普鲁兰多糖与接枝淀粉网络相互穿插后, 形成的半互穿网络结构提高了比表面积。这与扫描电镜的结果一致, 互穿网络之间相互贯穿永久缠结, 相互缠绕的网络状结构中存在许多孔状结构, 这些孔洞结构为水分运输提供通道^[18], 大大增加了聚合材料的比表面积, 使其吸附性能得到提高。

2.4 Semi-IPN 聚合材料的吸液性能

2.4.1 Semi-IPN 聚合材料对不同液体的溶胀率

Semi-IPN 聚合材料在不同液体中的溶胀率见图 4。

半互穿网络聚合材料与接枝淀粉的溶胀率如图 4 所示, st-AA-PULL 在蒸馏水中的平衡溶胀率高达 1333 g/g , 在自来水中的平衡溶胀率为 536 g/g , 在生理盐水 (质量分数 $0.9\% \text{ NaCl}$) 中为 126 g/g ; 而 st-AA 在 3 种液体中的平衡溶胀率分别为 1014 、 445 、

78 g/g 。显然在各种液体环境中, st-AA-PULL 的溶胀率均高于 st-AA 的溶胀率, 半互穿网络结构的 st-AA-PULL 具有更加优良的吸液性能。PULL 是一种线型非离子型高分子化合物, 具有一定的分散作用, 可以有效的改善网络结构^[19], 在 st-AA-PULL 的半互穿网络中存在多种基团的协同作用, 比单一网络更有利于吸水吸盐倍率的提高。

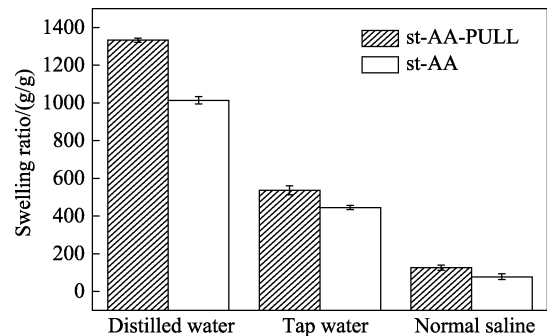


图 4 Semi-IPN 聚合材料在不同液体中的溶胀率

Fig. 4 Absorption rate of different liquids of Semi-IPN polymeric material

2.4.2 Semi-IPN 聚合材料在蒸馏水中的溶胀速率

Semi-IPN 聚合材料的溶胀速率曲线见图 5。

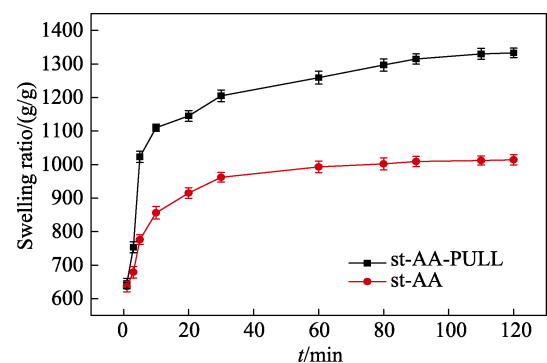


图 5 Semi-IPN 聚合材料的溶胀速率曲线

Fig. 5 Swelling rate curve for Semi-IPN polymeric material

由图 5 可见, 在前 10 min 内, st-AA-PULL 的溶胀率直线上升, 在 $10 \sim 60 \text{ min}$ 内溶胀率上升缓慢, 60 min 后溶胀速率逐渐趋于平缓并最终达到溶胀平衡; st-AA 在前 30 min 内溶胀速率较快, 30 min 后便趋于平缓最终达到溶胀平衡。st-AA-PULL 在蒸馏水中的溶胀率始终高于 st-AA 的溶胀率, 在 $30 \sim 90 \text{ min}$ 的这一阶段 st-AA 的溶胀率已趋于稳定, 而 st-AA-PULL 的溶胀率仍保持一定的涨幅。聚合材料最初阶段的吸水是通过毛细管吸附和分散作用实现的, 之后水分子通过氢键与聚合物的亲水基团作用^[20], 亲水基团的多少及亲水性强弱对溶胀率有很大影响。由 Flory 理论^[21]可知, 聚合物的溶胀行为取决于其网络性质, 包括亲水基团的存在、交联密度、聚合物网络的弹性等, 普鲁兰多糖中含有大量亲水

性羟基,大大提高了 st-AA-PULL 的溶胀度,而且互穿网络结构比单一网络的交联密度更大,同时网络具有弹性,可容纳大量水分子,故 st-AA-PULL 的溶胀性能远远优于 st-AA。

2.5 Semi-IPN 聚合材料的耐盐性

Semi-IPN 聚合材料在不同盐浓度下的溶胀率见图 6。

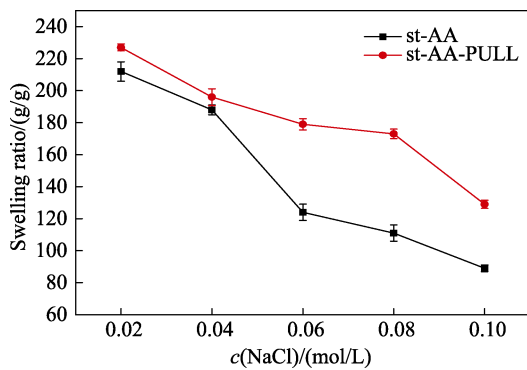


图 6 Semi-IPN 聚合材料在不同盐浓度下的溶胀率

Fig. 6 Swelling rate of semi-IPN polymeric material at different NaCl concentrations

由图 6 可知,随着盐浓度的升高,聚合物的溶胀率逐渐降低,这是由于盐溶液浓度升高使聚合物内外渗透压降低,聚合物网络收缩,水分子难以向聚合材料内部扩散。在不同盐浓度下, st-AA-PULL 的溶胀率均高于 st-AA 的溶胀率。在较低盐浓度时,两者的溶胀率下降速率都较缓,进一步提高盐浓度时 st-AA 的溶胀率发生突降,反观 st-AA-PULL 的溶胀率仍保持缓慢降低,直至盐浓度提高至 0.08 mol/L 时其溶胀率才发生突降。由此可以看出,与原产物 st-AA 相比, st-AA-PULL 具有优良的耐盐性,普鲁兰多糖的加入使聚合材料的耐盐性能提升了,佐证了互穿网络聚合物兼具两种聚合物的优点,性能得到提升。

2.6 保水性及重复操作性

2.6.1 Semi-IPN 聚合材料的保水性

Semi-IPN 聚合材料的保水率曲线见图 7。

图 7 为 st-AA 与 st-AA-PULL 在 60 °C 高温下的保水率曲线,随着时间的推移,溶胀平衡的产品内部水分逐渐流失,含水率降低。前 10 min 内产品的水分流失速率较快,此时流失的水分主要为外部的自由水,后期结合水因结合于聚合物内部,因此水分流失速率变缓;经过 90 min 后, st-AA 的保水率降低至 15%,内部水分严重流失,而 st-AA-PULL 仍然保留了近 30%的水分,与 st-AA 相比保水率提升了 1 倍,锁水性能远高于单网络聚合材料。这是因为互穿网络结构增大了聚合材料内部结构的严密

性,交织的网络将内部水分牢牢锁住,使水分不易流失保水性得到提高。

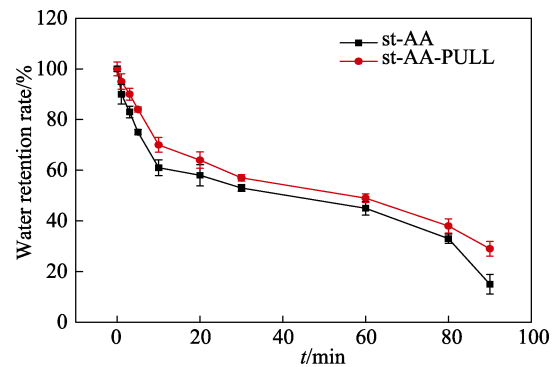


图 7 Semi-IPN 聚合材料的保水率曲线

Fig. 7 Water retention rate curve of Semi-IPN polymer material

2.6.2 Semi-IPN 聚合材料的重复操作性

Semi-IPN 聚合材料的重复操作性见图 8。

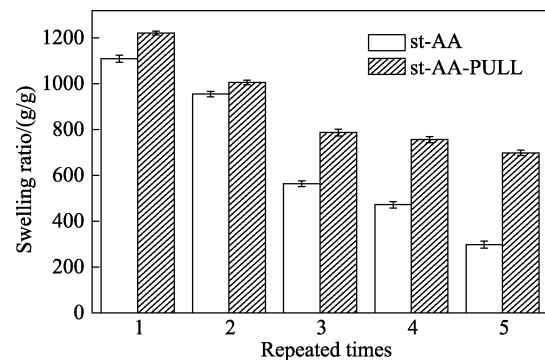


图 8 Semi-IPN 聚合材料的重复操作性

Fig. 8 Repetitive operation of Semi-IPN polymeric material

由图 8 可知,产品在重复吸水的过程中,溶胀率均在一定程度上降低了,其中 st-AA 的溶胀率降低得更为明显,在重复吸水 3 次后溶胀率便下降了约 50%,而此时 st-AA-PULL 还保留了较强的吸水能力达 787 g/g。在重复吸水 5 次后, st-AA 的溶胀率降低至 298 g/g,与初始溶胀率 1109 g/g 相比下降了 73%;而 st-AA-PULL 在重复吸水 5 次后保留了 698 g/g 的溶胀率,与初始值 1333 g/g 相比吸水溶胀率仅下降了 48%。互穿网络结构特有的强迫互容作用使两种具有不同功能的聚合物形成稳定的结合^[22],其稳定性远高于单一网络聚合物,大大提升了聚合材料的重复操作性。

3 结论

(1) 本文采用两步水溶液微波法合成了淀粉-丙烯酸盐-普鲁兰多糖半互穿网络聚合材料 (st-AA-PULL),研究对比 st-AA-PULL 与 st-AA 两

种聚合材料的结构性质差异。由扫描电镜结果可知, st-AA-PULL 表面形成了网络交织的结构, 与 st-AA 光滑平整的表面截然不同, 此外 BET 的结果也进一步证实 st-AA-PULL 具有较大的比表面积; 红外光谱分析表明, 线型高分子 PULL 成功引入了接枝淀粉网络中。

(2) 与传统的接枝共聚物相比, 本研究合成的 st-AA-PULL 具更加优良的吸液溶胀性能, 在蒸馏水、自来水、生理盐水中的平衡溶胀率分别为 1333、536、126g/g; 由于 PULL 的引入, 半互穿网络结构的 st-AA-PULL 在耐盐性方面得到了较大提升, 保水性、重复操作性也大大的提高了, 高温放置 90 min 后仍保有近 30% 的水分, 重复吸水 5 次后吸水溶胀率仅下降了 48%。

(3) 本文合成的新型 st-AA-PULL 聚合材料兼具了接枝淀粉与普鲁兰多糖两者的优良性能, 耐盐性强, 水合性能优良, 可作为生物医学、制药技术中的新型生物材料或作为农业领域中的保湿材料。此外, st-AA-PULL 聚合材料具有很好的保水性与重复操作性, 重复操作数次也能保持性能, 大大节约了应用成本。

参考文献:

- [1] Wang Xiuli (汪秀丽), Zhang Yurong (张玉荣), Wang Yuzhong (王玉忠). Research progress of starch-based polymer materials[J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2011, (1): 24-37.
- [2] Zhu Baodong (祝宝东), Wang Jian (王鉴), Dong Qun (董群), *et al.* Synthesis and properties of starch superabsorbents[J]. *Chemical Industry and Engineering* (化学工业与工程), 2010, 27(4): 329-333.
- [3] Zhang Min (张敏), Li Bichan (李碧婵), Chen Liangbi (陈良璧). Progress in preparation of interpenetrating polymer network hydrogels and their application in adsorption[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2015, (4): 1043-1049, 1087.
- [4] Hu Xin, Lu Lingling, Chen Xu, *et al.* Mechanically tough biomacromolecular IPN hydrogel fibers by enzymatic and ionic crosslinking[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 72: 403-409.
- [5] Ganesh C I, Stevin H G, Michael S D. The bioactivity of agarose-PEGDA interpenetrating network hydrogels with covalently immobilized RGD peptides and physically entrapped aggrecan[J]. *Biomaterials*, 2014, 35 (11): 3558-3570.
- [6] Cui Li, Jia Junfang, Guo Yi, *et al.* Preparation and characterization of IPN hydrogels composed of chitosan and gelatin cross-linked by genipin[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 99(1): 31-38.
- [7] Vudjung C, Chaisuwan U, Pangan U, *et al.* Effect of natural rubber contents on biodegradation and water absorption of interpenetrating polymer network (IPN) hydrogel from natural rubber and cassava starch[J]. *Energy Procedia*. 2014, 56: 255-263.
- [8] Ecaterina S D, Diana F A. Multiresponsive macroporous semi-IPN composite hydrogels based on native or anionically modified potato starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(1): 23-32.
- [9] Liu Guojun (刘国军), Sheng Long (盛龙), Tong Qunyi (童群义). Effects of pullulan on gelation and rheological properties of κ -carrageenan[J]. *Science and Technology of Food Industry* (食品工业科技), 2014, (4): 148-152.
- [10] Teng Lirong (滕利荣), Hong Shuisheng (洪水声), Meng Qingfan (孟庆繁), *et al.* Study on viscosity properties of pullulan[J]. *Food Science* (食品科学), 2003, 24(10): 32-35.
- [11] Kou Dandan (寇丹丹), Lan Run (兰润), Ye Weijian (叶伟建). Study on the semi-interpenetrating polymer network hydrogel springiness of konjac glucomannan and pullulan[J]. *Journal of Southwest University (Natural Science Edition)* (西南大学学报), 2014, 36(4): 205-212.
- [12] Tang Gen (唐根). Study on synthesis and properties of SA/P (AA/AM) interpenetrating polymer networks superabsorbents[D]. *An Hui University* (安徽大学), 2011.
- [13] García J, Ruiz-Durántez E, Valderruten N E. Interpenetrating polymer networks hydrogels of chitosan and poly(2-hydroxyethyl methacrylate) for controlled release of quetiapine[J]. *Reactive and Functional Polymers*. 2017, 117: 52-59.
- [14] Ecaterina S D. Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 243(5): 572-590.
- [15] Cui Li (崔莉), Jia Junfang (贾军芳), Xiong Zihao (熊子豪). Preparation and properties of carboxymethyl chitosan and sodium alginate semi-interpenetrating hydrogels[J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2014, (3): 361-368.
- [16] Dragan E S, Loghin D F A. Enhanced sorption of methylene blue from aqueous solutions by semi-IPN composite cryogels with anionically modified potato starch entrapped in PAAm matrix[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234(1): 211-222.
- [17] Liu Yan (刘艳). Preparation and properties study of starch grafted acrylic acid/tourmaline superabsorbent[D]. *Harbin Institute of Technology* (哈尔滨工业大学), 2008.
- [18] Zhang Ming (张明). Synthesis and surface modification of P(AA-AM)/layered mineral composite superabsorbent[D]. *East China University of Science and Technology* (华东理工大学), 2015.
- [19] Jiang Zhaoyang (江照洋), Cai Huiwu (蔡会武), Wang Jinglu (王瑾璐). Study on synthesis of super absorbent resin of acrylic acid/starch/SPS interpenetrating network[J]. *New Chemical Materials* (化工新型材料), 2009, 37(9): 79-82.
- [20] Mehlika P, Nur T, Fatma K O. Swelling dynamics of IPN hydrogels including acrylamide-acrylic acid-chitosan and evaluation of their potential for controlled release of piperacillin-tazobactam[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120(1): 441-450.
- [21] Gu Xuerong (顾雪蓉). Gel chemistry[M]. *Chemical Industry Press* (化学工业出版社), 2005: 167-179.
- [22] Wang J J, Hu H K, Yang Z L, *et al.* IPN hydrogel nanocomposites based on agarose and ZnO with antifouling and bactericidal properties[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2016, 61: 376-386.