

多巴胺-沙棘枝条粉/聚丙烯酸复合材料的制备及性能研究*

许晓辉¹, 白波², 丁晨旭², 王洪伦², 索有瑞²

(1 长安大学环境科学与工程学院, 西安 710054; 2 中科院西北高原生物研究所, 西宁 810001)

摘要 以附有多巴胺的废弃沙棘枝条粉(PD-HBP)和丙烯酸(AA)为原料,过硫酸钾(K₂S₂O₈)为引发剂,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,制备了环境友好型 PD-HBP/PAA(聚丙烯酸)高吸水性复合材料。采用红外光谱(FTIR)和场发射电子扫描电镜(FE-SEM)表征产物的结构。考察了盐溶液浓度、离子类型及反复使用次数对 PD-HBP/PAA 吸水能力的影响。结果表明,PD-HBP/PAA 在去离子水、自来水和 0.9%(质量分数)NaCl 溶液的吸水倍率分别可达 251.7 g/g、172.0 g/g 和 42.1 g/g,吸水性能对盐溶液浓度、离子类型及洗水次数较为敏感。反复吸放液 7 次后,去离子水和 0.9%(质量分数)NaCl 溶液的吸水倍率分别保持了最大吸水倍率的 73.3%和 53.0%。

关键词 沙棘枝条粉 多巴胺 聚丙烯酸 高吸水复合材料

中图分类号:S37 文献标识码:A DOI:10.11896/j.issn.1005-023X.2015.22.011

Synthesis and Properties of PD-HBP/PAA Superabsorbent Composites

XU Xiaohui¹, BAI Bo², DING Chenxu², WANG Honglun², SUO Yourui²

(1 College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054; 2 Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001)

Abstract A novel superabsorbent composite was prepared via copolymerization of acrylic acid and dopamine-coated waste *Hippophae rhamnoides* Linn. branch powder (PD-HBP/PAA) using potassium persulfate, and N,N'-methylene-bisacrylamide as an initiator, and a crosslinker, respectively. The structure of obtained products was analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. Effects of salt concentration, various cations and anions, and reswelling times on water absorbency were examined further. The results showed that the superabsorbent composite had a maximum water absorption capacity of 251.7 g/g in distilled water, 172.0 g/g in tap water and 42.1 g/g in 0.9 wt% NaCl solution; the swelling behaviors of the superabsorbent composite were significantly sensitive to the concentration of salt solution, cation and anion type and reswelling times. The absorbencies ability in distilled water and 0.9 wt% NaCl solution via seven cycles remained about 73.3% and 53.0% of the original maximum value.

Key words *Hippophae rhamnoides* Linn. branch powder, dopamine, poly(acrylic acid), superabsorbent composites

0 引言

高吸水性树脂是一种亲水性功能高分子材料。由于含有强亲水性基团,高吸水性树脂可迅速吸收自重几百倍至上千倍的水分,从而具有极强的吸水性能和良好的保水性能,被广泛应用于农林园艺^[1,2]、污水处理^[3]、生物医学^[4,5]等众多领域。研究表明,高吸水树脂在规模化应用中存在着生产成本高、耐盐性差、降解困难等缺点^[6,7]。近年来,将可再生的天然产物复合进高吸水性树脂为石油基树脂的规模化应用提供了一条新的解决途径。其主要原因在于此类复合材料整合了天然资源和高吸水性树脂的诸多优点,从而突破了高吸水性树脂存在的部分技术瓶颈。例如,采用角叉菜

胶^[8]、壳聚糖^[9]、植物秸秆^[10,11]等为基体均可获得具有良好的吸水保水、吸肥保肥性能的复合树脂。

沙棘是一种落叶灌木,具有保持水土、防风固沙、改良土壤的优良特性。在我国西部省份,天然沙棘和人工种植沙棘数量庞大。除了沙棘果可用于传统医药方面外,大量的沙棘枝条并未得到有效利用^[12]。目前,废弃的沙棘枝条或被焚烧造成环境污染,或自然腐烂造成资源浪费。沙棘枝条具有许多优点,包括价格低廉、来源丰富、可完全降解和可再生等。据此,如何有效利用过剩的沙棘枝条仍然是一项严重的挑战。研究表明,沙棘枝条中粗纤维含量为 64.74%~78.96%^[13],大量的纤维含量赋予其可作为高吸水性剂原料的性质。但由于纤维素被活性较低的木质素包裹,在应用于

* 中国博士后特别资助项目(201104615);中央高校基本科研业务费专项资金(2013G2291015)

许晓辉:女,1989年生,硕士生,主要从事新型功能材料的研究 E-mail:1204119126@qq.com 白波:通讯作者,男,1972年生,博士,教授,主要从事纳米复合物的制备及应用 E-mail:baibochna@163.com

吸水材料过程中需要对沙棘枝条原材料进行预处理。传统的预处理方式包括酸或碱蒸煮、蒸汽爆破等^[14,15],这些方式易产生二次污染,且反应过程复杂、耗时较长。为解决这类问题,需要开发一种更为经济高效、操作简便的方法来实现纤维素原材料的预处理。

多巴胺是一种具有生物粘性的物质,弱碱性溶液条件下,能在溶解氧的作用下发生氧化-自聚合反应,形成强力附着于固体材料表面的聚多巴胺层(Polydopamine, PD)^[16,17]。由于PD含有大量的邻二酚和氨基官能团,附着聚多巴胺层的物质具有二次反应性,能够进一步与多种官能团反应,赋予其多种特性。基于多巴胺具有以上性质,大量的基体已经用多巴胺来进行表面改性^[18,19]。然而,将多巴胺应用于高吸水性材料方面鲜有报道。

基于上述考虑,本工作采用多巴胺溶液浸泡沙棘枝条粉(*Hippophae rhamnoides* Linn. branch powder, HBP)代替传统的预处理方式,使HBP表面附着富含多种官能团的聚多巴胺层,再选用反应活性大的丙烯酸为单体,以过硫酸钾为引发剂,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,制得了一种吸水倍率高、反复使用性能好的PD-HBP/PAA高吸水性复合材料。

1 实验

1.1 试剂与仪器

沙棘枝条,青海产;丙烯酸(AA),化学纯,天津市风船化学有限公司;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),天津市福晨化学试剂厂;盐酸多巴胺,过硫酸钾($K_2S_2O_8$),天津市风船化学有限公司;氯化钠、无水氯化钙、氢氧化钠、三氯化铁等常用试剂均为化学纯,西安化学试剂厂生产。粉碎机,LWMC-201型,南京陵江科技开发有限责任公司。

1.2 PD-HBP/PAA高吸水性复合材料的制备及表征

聚多巴胺-沙棘枝条粉的制备:先将沙棘枝条水洗后烘干,并用粉碎机粉碎。将粉碎后的沙棘枝条粉浸入多巴胺缓冲溶液中(pH=8.5),磁力搅拌4h后水洗,即得到覆盖聚多巴胺层的沙棘枝条粉(PD-HBP)。

PD-HBP/PAA高吸水性复合材料的合成:将PD-HBP(1.0g)加入装有机械搅拌器、温度计、氮气导管的250mL三口烧瓶中,加入20mL去离子水,水浴加热至60℃。通氮气10min后,加入8.0g中和度为65%的AA,恒温下反应15min后,冷却至50℃。不断搅拌下缓慢加入0.11g $K_2S_2O_8$ 和0.008g交联剂MBA,在70℃条件下反应3h。反应结束后,将产物水洗、无水乙醇洗涤后,在室温下与丙酮萃取24h,除去产物中的均聚物,得到PD-HBP/PAA高吸水性复合材料,烘干、粉碎后备用。按照上述实验装置与步骤,不添加沙棘枝条粉末,可制得空白对照的PAA高吸水性树脂,烘干、粉碎后,过60目筛备用。

产品表征:将干燥的HBP、PD-HBP、PAA、PD-HBP/PAA分别与KBr压成薄片,采用Bio-Rad FTSI35型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定其红外光谱图。利用Hitachi S-4800扫描电子显微镜,在5kV加速电压下,观察上述产品

的表面形貌。

1.3 PD-HBP/PAA接枝率的测定

沙棘枝条粉接枝率(GP)和单体接枝率(GE)分别按照式(1)、式(2)计算^[20]:

$$GP = \frac{m_2 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$GE = \frac{m_2 - m_0}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_0 为PD-HBP的质量(g); m_1 为AA单体质量(g); m_2 为PD-HBP/PAA洗去均聚物后的质量(g)。

1.4 PD-HBP/PAA的性能测定

吸液倍率测定:称取0.5g PD-HBP/PAA于100目尼龙袋中,置于500mL去离子水(自来水或0.9%(质量分数)NaCl溶液)中,静置12h后,取出尼龙袋悬挂15min至无水滴落下后称重,用式(3)计算HBP/PAA的吸液倍率:

$$WA = \frac{m_2 - m_1 - 0.5}{0.5} \quad (3)$$

式中:WA为吸液倍率(g/g); m_2 为饱和吸水后的质量(g); m_1 为尼龙袋质量(g)。

反复吸液性能测定:称取0.5g PD-HBP/PAA,吸水饱和后测定其吸水倍率,然后将吸水后的凝胶置于100℃烘箱中烘干,重新吸水至饱和后再次测定吸水倍率,重复7次。

2 结果与讨论

2.1 PD-HBP/PAA的合成机理

多巴胺在水溶液中很容易被溶解氧所氧化,继而引发自聚反应,在几乎任何一种固体材料表面形成致密的聚多巴胺层。如图1中步骤1所示,将沙棘枝条粉浸入新配制的多巴胺水溶液(pH=8.5)中,一段时间后取出,即可得到表面附着聚多巴胺层的沙棘枝条粉(PD-HBP)。在此过程中,多巴胺溶液的颜色由淡棕色变为黑色,表明发生了多巴胺聚合反应。PD-HBP表面的PD层中含有丰富的邻苯二酚基团和氨基官能团,这些官能团能够进行二次反应,将功能分子引入材料表面,实现材料表面的进一步功能化。如图1中步骤2所示,聚多巴胺层中的氨基先与AA的羧基发生脱水反应,将丙烯酸分子固定在PD-HBP的表面^[21];紧接着,AA单体在硫酸根阴离子自由基的作用下聚合成带有自由基的长链;在自由基作用下,PD-HBP中碳碳双键断裂并与上述聚合长链反应,使聚合长链连接到PD-HBP骨架上。在图1中步骤3中,加入交联剂N,N'-亚甲基双丙烯酰胺后,带有聚合长链的PD-HBP分别与交联剂的乙烯基作用,形成交联的三维网络结构^[22]。通过上述反应,将更多的亲水基团引入到PD-HBP上,制得PD-HBP/PAA复合材料,可提高其吸水性能。

2.2 FT-IR分析

图2分别为HBP、PD-HBP、PAA和PD-HBP/PAA的红外光谱图。在图2(b)中,3458 cm^{-1} 为-OH的伸缩振动峰,1094 cm^{-1} 、880 cm^{-1} 为HBP的 β -1,4糖苷键的特征吸收峰^[23]。与HBP相比,PD-HBP在1400 cm^{-1} 出现较强的吸收峰,1300 cm^{-1} 出现苯酚的伸缩振动吸收峰(见图2(c)),进一步表明聚多巴胺附着在沙棘枝条粉表面。图2(d)为PAA的

红外谱图, 1723 cm^{-1} 处为羧基的 C=O 伸缩振动吸收峰, 1569 cm^{-1} 、1410 cm^{-1} 为 $-\text{COO}^-$ 反对称和对称吸收峰。在 PD-HBP/PAA 的红外谱图曲线(c)中, 1628 cm^{-1} 为酰胺 I 中 C=O 伸缩振动吸收峰, 1480 cm^{-1} 为酰胺 II 中 N-H 弯曲振动吸收峰, 1245 cm^{-1} 为酰胺 III 中 C-N 伸缩振动吸收峰, 证

明 PD-HBP 表面的 $-\text{NH}_2$ 与 AA 的 $-\text{COOH}$ 发生了反应^[24]。此外, 1660 cm^{-1} 出现羧基中 C=O 伸缩振动吸收峰, 1330 cm^{-1} 出现 C=O 反对称吸收峰, 表明存在 $-\text{COONa}$ 基团^[25,26]。以上分析说明 AA 单体引入到了 PD-HBP 中, 制备的 PD-HBP/PAA 是 PAA 与 PD-HBP 的复合产物。

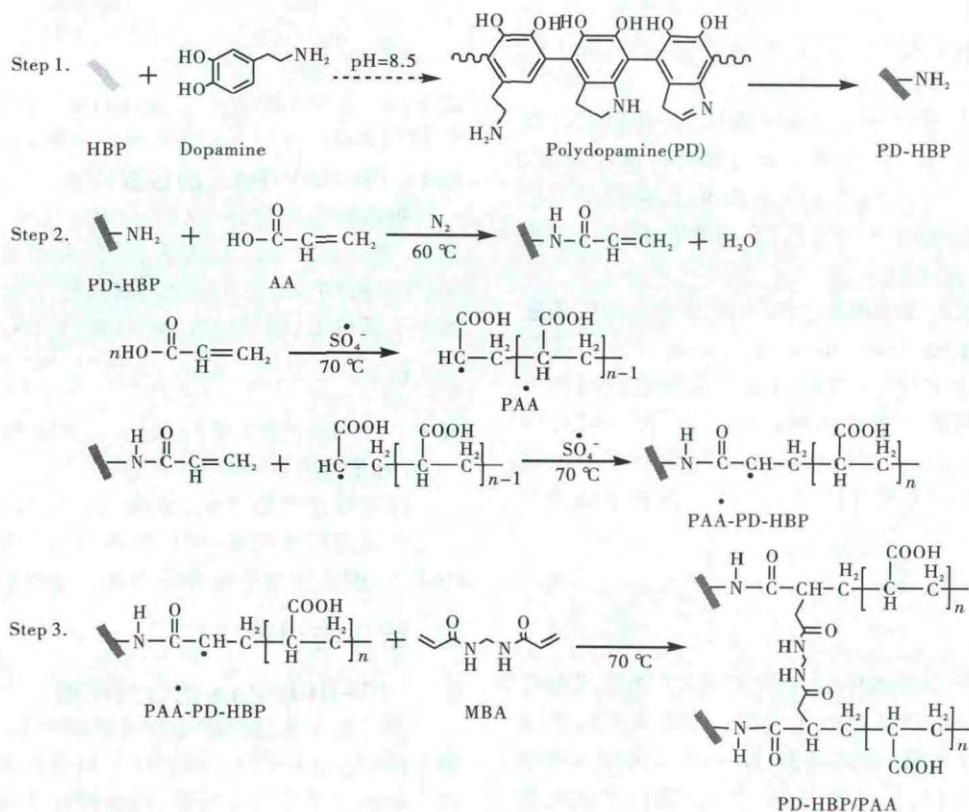


图 1 PD-HBP/PAA 高吸水性复合材料的反应机理图

Fig. 1 Proposed reaction mechanism for the synthesis of PD-HBP/PAA composite

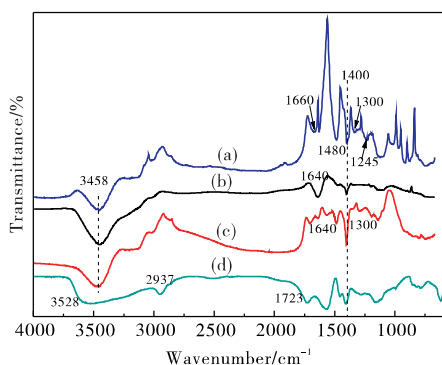


图 2 PD-HBP/PAA(a)、HBP(b)、PD-HBP(c)和 PAA(d) 的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of PD-HBP/PAA (a), HBP (b), PD-HBP (c) and PAA (d)

2.3 FE-SEM 分析

采用 FE-SEM 分别对 HBP、PD-HBP、PAA 和 PD-HBP/PAA 的表面形貌进行观察, 结果如图 3 所示。

由图 3(a) 和(b) 可见, 经粉碎后的沙棘枝条粉(HBP)呈

棒状或颗粒状, 表面较为平整光滑, 而 PD-HBP 表面则较为粗糙, 这是由多巴胺聚合并逐渐沉积在沙棘枝条粉的表面造成的。由图 3(c) 和(d) 可见, 复合材料的表面形貌与空白对照的 PAA 有明显区别, PD-HBP/PAA 表面凹凸不平, 而 PAA 表面平整光滑。这进一步证明了所制备的 PD-HBP/PAA 是 PD-HBP 与 PAA 的复合产物, 细小的 PD-HBP 已经作为起支撑作用的分子骨架, 被包裹在 PAA 的体内。在引入 PD-HBP 之后, PAA 平滑的表面发生改变, 形成含有较多凸起的微观形貌。这种粗糙的表面结构可有效增加水分子与 PD-HBP/PAA 的接触位点, 增加水分子向凝胶网内扩散的通道, 从而提高复合材料的吸水倍率。

2.4 PD-HBP/PAA 的吸液速率

由图 4 可见, 在去离子水、自来水和生理盐水中, PD-HBP/PAA 吸水速率曲线相似: 在初始阶段, 吸液速率迅速增加, 然后趋于平稳, 最后达到了吸水平衡。这种吸水趋势可以用式(4)来解释^[27]:

$$S_t = S_e [1 - \exp(-\frac{t}{\tau})] \tag{4}$$

式中: S_t 为 t 时刻的吸液倍率 (g/g), S_e 是平衡吸水倍率

(g/g), τ 为吸水速率参数(h)。

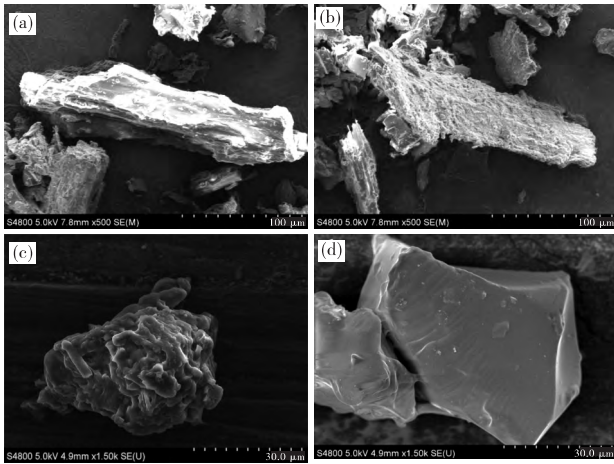


图3 原料 HBP (a)、PD-HBP(b)、PD-HBP/PAA(c)和 PAA(d)的 FE-SEM 图

Fig. 3 SEM of HBP (a), PD-HBP (b), PD-HBP/PAA (c) and PAA (d)

在 PD-HBP/PAA 网络结构中含有的大量亲水基团与水分子接触后电离为许多阴离子基团,增强了网络结构的静电斥力,使网络结构充分伸展,促进水分子渗入网络结构中。同时,增大了复合材料内部与外界溶液之间的渗透压,而渗透压差越大,水渗透到复合材料内部的速率越快^[28]。随着越来越多的水分子进入,网络结构内外渗透压差逐渐减小,水分子渗透速率变得缓慢,最终达到吸水平衡。PD-HBP/PAA 在去离子水、自来水和生理盐水中的平衡吸水倍率分别为 251.7 g/g、172.0 g/g 和 42.1 g/g,而未经处理的沙棘枝条粉在去离子水中的吸水倍率仅为 7.1 g/g。可见,该复合材料不仅能充分利用废弃生物资源,降低生产成本,并且能大幅度提高沙棘枝条粉的吸水性能。此外,上述样品中沙棘枝条粉和单体的接枝率分别为 248.8% 和 31.1%。

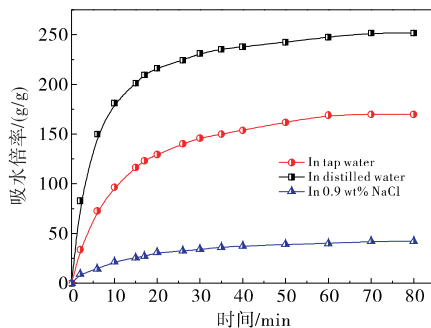


图4 复合材料 PD-HBP/PAA 的吸水倍率与时间的关系曲线

Fig. 4 Water absorption rate of PD-HBP/PAA composite as a function of time

2.5 PD-HBP/PAA 在不同价态金属阳离子盐溶液中的吸水性能

图 5 是复合材料在不同盐溶液中吸水倍率与溶液浓度

(质量分数)的关系曲线。由图 5 可见,随着外界金属阳离子盐溶液浓度的增加,复合材料吸水倍率逐渐下降。这是因为盐溶液浓度的增加会减小凝胶网络与外部溶液之间的渗透压差,从而使网络结构收缩。此外,当盐溶液浓度相同时,复合材料吸水倍率顺序为 $\text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{FeCl}_3$,说明吸水倍率的降低不仅与盐溶液浓度有关,也会受到金属阳离子的影响。金属阳离子会屏蔽凝胶网络上的羧基阴离子,削弱阴离子之间的静电斥力,阻碍网络结构进一步伸展,形成较为紧密的网络结构,不利于水分子渗透进入,从而降低了该复合材料的吸水倍率^[29]。与 Na^+ 相比, Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 除了屏蔽作用外,还能与网络结构上的亲水基团形成络合物,形成更多交联点,增大交联密度,因此,该复合材料在高价阳离子盐溶液中的吸水倍率较低^[30]。从图 5 还可以看出,溶液中的阴离子对吸水倍率也会产生一定影响,复合材料吸水倍率顺序为 $\text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4$ 。这是因为溶液中离子强度大小为 $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$,增大离子强度会降低凝胶内外自由离子的浓度差异,渗透压差相应减小,所以吸水倍率降低。

表 1 PD-HBP/PAA 在去离子水和生理盐水中的反复吸放性能

Table 1 Reswelling capability of PD-HBP/PAA in distilled water and 0.9% NaCl solution

循环次数	吸水倍率/(g/g)	
	吸去离子水	吸 0.9%(质量分数)NaCl 溶液
1	251.7	42.1
2	238.3	37.6
3	230.3	32.5
4	219.1	29.2
5	208.5	26.4
6	196.8	24.2
7	184.6	22.3

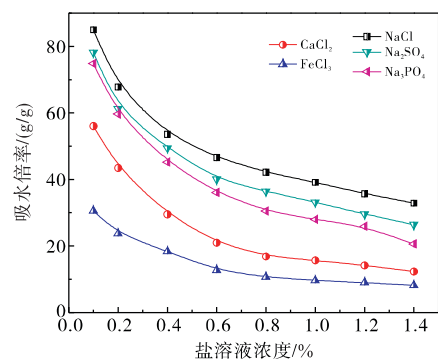


图5 不同盐溶液对 PD-HBP/PAA 复合材料吸水倍率的影响

Fig. 5 Effect of saline solution on the water absorbency of PD-HBP/PAA composite

2.6 PD-HBP/PAA 的反复吸液性能

正如吸水、保水性能一样,反复吸液性能也是高吸水性复合材料在实际应用中的一项重要性质^[31]。表 1 为 PD-HBP/PAA 在去离子水和生理盐水中经 7 次循环使用后的

吸水倍率变化。

由表 1 可见,经过 7 次反复吸水后,PD-HBP/PAA 在去离子水和 0.9% (质量分数) NaCl 溶液的吸水倍率为 184.6 g/g、22.3 g/g,分别为初始吸水倍率的 73.3%、53.0%。可见,随着循环次数的增加,PD-HBP/PAA 仍然保持一定程度的吸水能力,其吸液倍率变化幅度并不大。这是因为 PD-HBP 作为分子骨架分散,在凝胶网络结构中起到支撑作用,阻止了网络结构在加热过程中发生严重破坏。因此,PD-HBP/PAA 具备良好的反复吸放液性能,是一种重复利用性能好的高吸水性复合材料。

3 结论

以废弃沙棘枝条粉(HBP)为原料,采用操作简便的预处理,在沙棘枝条表面形成聚多巴胺薄层,再与丙烯酸(AA)单体反应,制备 PD-HBP/PAA 高吸水性复合材料。利用 FT-IR、FE-SEM 表征了复合材料的结构。结果表明 PD-HBP 已成功引入到 PAA 中,所制备的 PD-HBP/PAA 是 PD-HBP 与 PAA 的复合产物。该吸水材料还具有较高的吸水倍率、良好的耐盐性和反复使用性。本研究中沙棘枝条的引入,不仅大大降低了高吸水性材料的生产成本,且有效利用了过剩农业废物,缓解其带来的环境负担;而多巴胺的使用则大幅度简化了纤维原材料的预处理过程,且处理过程不会产生二次污染。

参考文献

- Liang X Y, Zhang Y, Liu L, et al. Synthesis and urea-loading of an eco-friendly superabsorbent composite based on mulberry branches [J]. *Bioresources*, 2012, 8(1): 130
- Meena R, Chhatbar M, Prasad K, et al. Development of a robust hydrogel system based on agar and sodium alginate blend [J]. *Polym Int*, 2008, 57(2): 329
- Yi J Z, Zhang L M. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption onto sodium humate/polyacrylamide/clay hybrid hydrogels [J]. *Bioresource Technol*, 2008, 99(7): 2182
- Sadeghi M, Hosseinzadeh H. Synthesis of starch-poly (sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogel with salt and pH-responsiveness properties as a drug delivery system [J]. *J Bioactive Compatible Polym*, 2008, 23(4): 381
- Wu D Q, Wang T, Lu B, et al. Fabrication of supramolecular hydrogels for drug delivery and stem cell encapsulation [J]. *Langmuir*, 2008, 24(18): 10306
- Shogren R L, Willett J L, Biswas A. HRP-mediated synthesis of starch-polyacrylamide graft copolymers [J]. *Carbohydrate Polym*, 2009, 75(1): 189
- Zhang J P, Li A, Wang A Q. Study on superabsorbent composite. V. Synthesis, swelling behaviors and application of poly (acrylic acid-co-acrylamide)/sodium humate/attapulgite superabsorbent composite [J]. *Polym Adv Technol*, 2005, 16(11-12): 813
- Salimi H, Pourjavadi A, Seidi F, et al. New smart carrageenan-based superabsorbent hydrogel hybrid: Investigation of swelling rate and environmental responsiveness [J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117(6): 3228
- Rodrigues F H A, Fajardo A R, Pereira A G B, et al. Chitosan-graft-poly (acrylic acid)/rice husk ash based superabsorbent hydrogel composite: Preparation and characterization [J]. *J Polym Res*, 2012, 19(12): 1
- Wan T, et al. Synthesis of wheat straw composite superabsorbent [J]. *J Appl Polym Sci*, 2013, 130(5): 3404
- Peng N N, Li Q, Gao B Y, et al. Synthesis and characterization of an ovelamphoteric superabsorbent resin based on corn straw [J]. *J Funct Mater*, 2013, 44(1): 159 (in Chinese)
- 彭娜娜, 李倩, 高宝玉, 等. 玉米秸秆基高吸水性树脂的合成及其性能的研究 [J]. *功能材料*, 2013, 44(1): 159
- Yasukawa K, Kitanaka S, Kawata K, et al. Anti-tumor promoters phenolics and triterpenoid from *Hippophae rhamnoides* [J]. *Fitoterapia*, 2009, 80(3): 164
- Liang J P, Mu H C, Yang H S. Discussion on desert shrubs industry and stumping technology equipment [J]. *J Inner Mongolia Forestry*, 2010, 36(2): 43 (in Chinese)
- 梁建平, 慕厚春, 杨浩生. 沙生灌木产业及平茬技术装备探讨 [J]. *内蒙古林业科技*, 2010, 36(2): 43
- Zhang Y, Wu F, Liu L, et al. Synthesis and urea sustained-release behavior of an eco-friendly superabsorbent based on flax yarn wastes [J]. *Carbohydrate Polym*, 2013, 91(1): 277
- Baiardo M, Frisoni G, Scandola M, et al. Surface chemical modification of natural cellulose fibers [J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83(1): 38
- Lee H, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multi-functional coatings [J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426
- Cheng C, Li S, Zhao J, et al. Biomimetic assembly of polydopamine-layer on graphene: Mechanisms, versatile 2D and 3D architectures and pollutant disposal [J]. *Chem Eng J*, 2013, 228: 468
- Zhang R X, et al. Novel binding procedure of TiO₂ nanoparticles to thin film composite membranes via self-polymerized polydopamine [J]. *J Membrane Sci*, 2013, 437: 179
- Huang S, Yang L, Liu M, et al. Complexes of polydopamine-modified clay and ferric ions as the framework for pollutant-absorbing supramolecular hydrogels [J]. *Langmuir*, 2013, 29(4): 1238
- Wu F, Zhang Y, Liu L, et al. Synthesis and characterization of a novel cellulose-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent composite based on flax yarn waste [J]. *Carbohydrate Polym*, 2012, 87(4): 2519
- Hu M, Mi B. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(8): 3715

(下转第 71 页)

- 苏荣锦. 高性能超高分子量聚乙烯复合材料的制备与性能研究[D]. 株洲:湖南工业大学,2012
- 10 Han Y G. The preparation of the UHMWPE/CNTs composite fiber and its anti-creep property study[D]. Beijing: Beijing Institute of Clothing,2012(in Chinese)
韩亚刚. UHMWPE/CNTs 复合纤维的制备及抗蠕变性能的研究[D]. 北京:北京服装学院,2012
- 11 Ma Tian, Zhang Tao, Gao Penggang. Synthesis and properties of ultrahigh molecular weight polyethylene/WS2 nanoparticle fiber for bullet-proof materials[J]. Chinese Sci Bull, 2013,8:945
- 12 Zhang Y D, Wang Y L. Preparation and properties of three-dimensional braided UHMWPE fiber reinforced PMMA composites[J]. J Reinforced Plastics Compos,2006,15:1601
- 13 Cao S F, Liu H T. Mechanical and tribological behaviors of UHMWPE composites filled with basalt fibers [J]. J Reinforced Plastics Compos,2011,30(4):347
- 14 付廷明, 来庆发. 超高分子量聚乙烯纤维的发展与应用现状浅析[J]. 硅谷,2011(5):184
- 15 Wang W Y, Jiang Y M, Liu L S. Bending properties of multi-layered biaxial weft knitted fabric reinforced composite [J]. FRP/Composites,2009(1):51(in Chinese)
王文燕,姜亚明,刘良森. 纬编双轴向多层衬纱织物增强复合材料的弯曲性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2009(1):51
- 16 Feng Y N. Preparation and mechanical properties of UHMWPE fiber weft knitted composites [D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University,2014(in Chinese)
冯亚男. UHMWPE 纤维纬编针织复合材料的制备及其力学性能研究[D]. 天津:天津工业大学,2014
- 17 Xu Y H. A study of manufacturing process and tensile properties of co-woven-knitted fabric reinforced composites [D]. Shanghai: Donghua University,2011(in Chinese)
徐艳华. 双轴向交织纬编针织复合材料加工制造及其拉伸性能研究[D]. 上海:东华大学,2011
- 18 Xie C. Discussion of molding process methods of composites [J]. Hunan Agricultural Machinery,2014,41(9):8(in Chinese)
谢超. 复合材料成型工艺方法的研讨[J]. 湖南农机,2014,41(9):8
- 19 He Y F, Jiao W C. The development of polymer composites forming process[J]. Fiber Compos,2011(2):62(in Chinese)
何亚飞,矫维成. 树脂基复合材料成型工艺的发展[J]. 纤维复合材料,2011(2):62
- 20 He Y Y. Study on the preparation of ultra high molecular weight polyethylene/low density polyethylene blending fiber [D]. Dalian:Dalian University of Technology,2013(in Chinese)
何颖源. 超高分子量聚乙烯/低密度聚乙烯共混纤维制备研究[D]. 大连:大连理工大学,2013
- 21 Zhang X Y, Ma L. Analysis of boron fiber/epoxy laminated composite fiber volume content [C]//Mechanics and Engineering Applications,2010:279(in Chinese)
张晓燕,马琳. 分析硼纤维/环氧叠层复合材料的纤维体积含量[C]//力学与工程应用,2010:279

(责任编辑 余波)

(上接第 52 页)

- 22 Liang X, Huang Z, Zhang Y, et al. Synthesis and properties of novel superabsorbent hydrogels with mechanically activated sugarcane bagasse and acrylic acid[J]. Polym Bull, 2013,70(6):1781
- 23 Wu L, Liu M, Liang R. Preparation and properties of a double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water-retention[J]. Bioresource Technol,2008,99(3):547
- 24 Beekes M, Lasch P, Naumann D. Analytical applications of Fourier transform-infrared (FT-IR) spectroscopy in microbiology and prion research [J]. Veterinary Microbiology, 2007,123(4):305
- 25 McSweeny J D, Rowell R M, Min S H. Effect of citric acid modification of aspen wood on sorption of copper ion[J]. J Natural Fibers,2006,3(1):43
- 26 Li W Y, Jin A X, Liu C F, et al. Homogeneous modification of cellulose with succinic anhydride in ionic liquid using 4-dimethylaminopyridine as a catalyst [J]. Carbohydrate Polym,2009,78(3):389
- 27 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
- 28 Pourjavadi A, Salimi H. New protein-based hydrogel with superabsorbing properties: Effect of monomer ratio on swelling behavior and kinetics [J]. Ind Eng Chem Res, 2008,47(23):9206
- 29 Spagnol C, Rodrigues F H A, Neto A G V C, et al. Nanocomposites based on poly (acrylamide-co-acrylate) and cellulose nanowhiskers[J]. Eur Polym J,2012,48(3):454
- 30 Hua S B, Wang A Q. Synthesis, characterization and swelling behaviors of sodium alginate-g-poly (acrylic acid)/sodium humate superabsorbent [J]. Carbohydrate Polym, 2009,75(1):79
- 31 Li Q, Ma Z H, Yue Q Y, et al. Synthesis, characterization and swelling behavior of superabsorbent wheat straw graft copolymers[J]. Bioresource Technol,2012,118:204

(责任编辑 周媛媛)