中国科学: 化学 2020 年 第 50 卷 第 10 期: 1363 ~ 1374
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
评 述 庆祝北京大学化学学科创立110周年专刊

水凝胶的辐射合成及其应用研究进展

石梦妮, 林廷睿, 彭静, 翟茂林*

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871
*通讯作者, E-mail: mlzhai@pku.edu.cn

收稿日期: 2020-06-18; 接受日期: 2020-08-04; 网络版发表日期: 2020-09-14
国家自然科学基金(编号: 11875078)资助项目

摘要 水凝胶由于其独特的三维网络结构和良好的材料兼容性而具有广阔的应用前景. 利用电离辐射引发合成水凝胶因无需添加引发剂、反应可控性高、可在室温下甚至低温下进行等优点而备受关注. 本文按照单体及聚合物在高能射线作用下的反应性, 从聚合物辐射交联、单体辐射聚合交联及单体辐射接枝共聚三方面对水凝胶的辐射合成方法进行了总结, 并介绍了辐射合成水凝胶在日用、工业、农业、生物医学和能源领域的最新应用进展, 最后对该领域的未来发展进行了展望.

关键词 水凝胶, 辐射合成, 应用

1 引言

水凝胶是一种水溶胀的三维网络高分子, 它既能保留大量水, 而又不会溶于水[1]. 这种水溶胀的网络结构和高含水量赋予水凝胶良好的生物相容性、灵敏的刺激响应性等诸多独特的性质, 使其在日用、工业、农业、生物医学和能源等领域都有着广泛的应用.

根据交联方式的不同, 水凝胶可分为物理凝胶和化学凝胶[2]. 物理凝胶主要依靠非共价键作用力(疏水缔合力、氢键、静电相互作用、配位键、范德华力等)进行交联而得到三维网络结构, 是非永久性的, 通过加热可转变为溶液; 化学凝胶是通过共价键交联形成三维网络, 是永久性的交联结构.

通常利用热引发、光引发以及电离辐射引发交联等方法制备水凝胶. 热引发交联法需要在体系中加入引发剂或催化剂, 光引发交联法需要在体系中加入光引发剂, 同时, 紫外光的穿透力有限, 适合表面交联. 反应完成后, 这些催化剂和引发剂残留在水凝胶中, 使水凝胶的成分复杂, 影响水凝胶的性能; 此外如果引发剂或催化剂带有毒性, 则会进一步限制水凝胶在生物医学领域的应用. 与热引发、光引发相比, 电离辐射引发交联法具有独特的优势[3]: (1) 无需添加引发剂, 产物纯净、安全; (2) 剂量和剂量率等反应条件可调, 可控性高; (3) 单体选择范围大, 或可直接从聚合物出发合成; (4) 可在常温或者低温下进行, 运行费用较低等. 采用电离辐射引发交联法合成水凝胶进一步丰富和拓展了水凝胶的制备方法及其应用领域. 本文对近年来水凝胶的辐射合成、性能及其在日用、工业、农业、生物医学及能源领域的应用研究进行了综述, 并对该领域未来的发展进行了总结和展望.

引用格式: Shi M, Lin T, Peng J, Zhai M. Research progress of radiation synthesis and application of hydrogels. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1363–1374, doi: 10.1360/SSC-2020-0102

© 2020 《中国科学》杂志社

2 水凝胶的辐射合成及性能研究进展

水凝胶属于高分子材料领域的研究热点, 当前有关水凝胶的研究方兴未艾, 主要包括提高其力学性能和溶胀性能, 以及赋予其形状记忆、自愈合性、黏合性等新的功能. 水凝胶通常由水溶性高分子构成, 包括聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、聚氧化乙烯(PEO)、聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酰胺(PAAm)、聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)等合成高分子和海藻酸钠、纤维素、淀粉、壳聚糖(CS)等天然高分子及其衍生物[4~14]. 水凝胶的辐射合成方法按单体及聚合物在高能射线作用下是否发生反应分为以下三大类(图1): 聚合物辐射交联、单体辐射聚合及交联和单体辐射接枝共聚.

2.1 聚合物辐射交联

聚合物辐射交联是指水溶性高分子在高能射线辐照下, 线性聚合物主链间通过生成化学键而相互连接形成交联网络, 从而制备得到水凝胶[4~7]. 根据制备过程的不同, 可分为两种方法: (1) 先辐照固态聚合物使其交联, 再加入水使其溶胀形成水凝胶; (2) 直接辐照聚合物水溶液, 使其交联形成水凝胶. 固态聚合物在高能射线作用下, 通常发生抽氢反应形成大分子自由基, 大分子自由基之间进一步反应形成交联网络. 相对于聚合物水溶液, 聚合物固体辐照后生成的自由基迁移困难, 导致辐射交联效率低, 一般需要比辐照聚合物水溶液更大的凝胶剂量(生成凝胶时的最小剂量). 不同于第一种方法中聚合物以固态进行辐射交联, 第二种方法中聚合物是以水溶液状态进行辐射交联的, 水辐解生成的自由基(•OH、•H等)通过夺取高分子链上的氢产生大分子自由基, 从而引发交联反应. 由于水溶液中的大分子自由基活性高, 分子链容易运动, 交联效率普遍高于固态聚合物交联. 可以看出采用辐射法制备水凝胶与热引发法及光引发法的反应机理有很大不同: 辐射法无需加入引发剂, 反应体系更为纯净, 在水溶液体系中水辐解生成的自由基进一步促进了高分子凝胶网络的形成. 因此, 聚合物辐射交联制备水凝胶主要采用第二种方法[4~8].

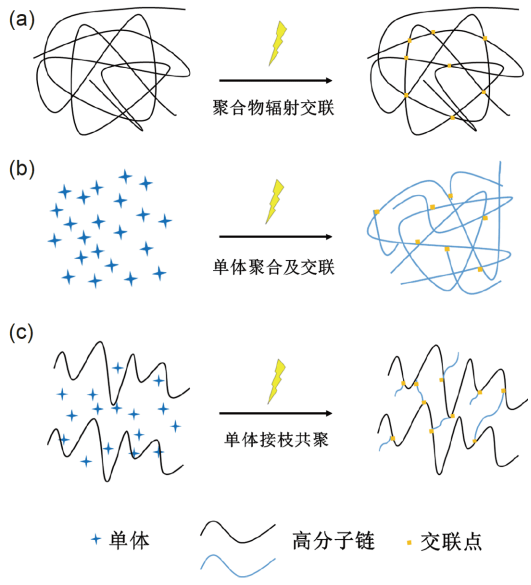


图 1 电离辐射法合成水凝胶的示意图. (a) 聚合物辐射交联; (b) 单体辐射聚合及交联; (c) 单体辐射接枝共聚(网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram of the synthesis of hydrogels by ionizing radiation method. (a) Radiation crosslinking of polymers; (b) radiation polymerization and crosslinking of monomers; (c) radiation grafting copolymerization of monomers (color online).

聚合物辐射交联根据反应体系的组成不同主要分为两类.

(1) 反应物为一种或多种聚合物, 通过高能射线辐照, 线性聚合物主链通过化学键连接制备水凝胶. Wang等[4]研究表明, 当羧甲基壳聚糖(CMCts)水溶液的浓度在12%~22%时, 糊状的CMCts在γ射线辐照下会发生交联得到CMCts水凝胶, 研究表明, 凝胶分数随吸收剂量的增加而增加, 并在20 kGy时趋于平稳. 另外该作者将PVP和羧甲基纤维素(CMC)水溶液混合辐照制备了PVP/CMC互穿网络水凝胶[5], 研究发现PVP与CMC之间的相互作用有效克服了单组分水凝胶力学性质差的缺点. 通过控制辐照条件和反应物浓度等, 在低浓度及高剂量率下可使线性聚合物主链发生分子内交联, 从而制备得到纳米凝胶(尺寸为几到100 nm). 自1998年Ulański和Rosiak的科研团队[15,16]提出该合成方法以来, PVA、PVP、PAAm及其衍生物等多种纳米凝胶[17]已被成功合成. Kadlubowski等[7]通过两步辐射法制备了PVP纳米凝胶(图2). 首先, 采用低于凝胶剂量(D_G)的γ射线辐照高于临界流体力学浓度的聚合物水溶液诱导其分子间交联, 形成支化高分子并使其分子量增加到所需值(图2(b)). 然后将溶液稀释至低于临界流体力学浓度, 并以高剂量率的脉冲电子束进行辐照使其发生分子内交联形成纳米凝胶(图2(d)). 动态光散射测试表明在高剂量脉冲电子束辐照下聚合

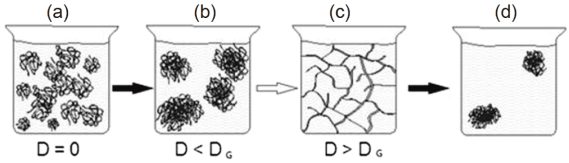


图 2　纳米凝胶的两步合成示意图. (a) 浓度高于临界值的聚合物水溶液(链重叠); (b) 用低于D_G的γ射线辐照(a)得到的聚合物水溶液; (c) 用高于D_G的γ射线辐照(a)得到的水凝胶; (d) 通过脉冲电子束辐照(b)形成纳米凝胶[7]

Figure 2　Schematic representation of two-stage synthesis of nanogels. (a) Polymer solution with concentration higher than the critical one (chains do overlap); (b) polymer solution as in (a) after gamma irradiation below the gelation dose; (c) polymer solution as in (a) irradiated with a dose higher than gelation dose (the lowest dose of formation of a gel); (d) polymer solution as in (b), irradiated by electron pulses formation of nanogels [7].

物平均分子量没有明显变化, 而聚合物线团的尺寸减小了.

(2) 当体系中引入纳米粒子时, 通过高能射线辐照可制备纳米复合水凝胶. 在含有金属离子的聚合物水溶液中, 金属离子被辐射还原形成金属原子, 并逐渐聚集形成纳米粒子. 聚合物作为稳定剂可调控纳米粒子的形貌及尺寸. Krklješ等[18]通过γ射线辐照制备了银纳米粒子-PVA(AgNPs-PVA)水凝胶纳米复合材料, 研究表明, 在γ射线辐照下, PVA链间首先发生了交联, 然后Ag^+离子在溶胀的PVA基体中被水合电子还原, 得到AgNPs-PVA纳米复合水凝胶. 由于聚合物官能团与AgNPs之间的相互作用, 与纯PVA交联的凝胶相比, AgNPs-PVA纳米复合水凝胶表现出较低的热氧化降解起始温度和较高的降解速率.

2.2　单体辐射聚合及交联

从单体出发, 利用电离辐射引发单体聚合、交联制备水凝胶是辐射合成水凝胶最为活跃的领域[19~22]. 与热引发法及光引发法不同, 辐射法不需要加入引发剂, 在高能射线作用下, 单体发生聚合及交联反应形成凝胶网络. 为了提高水凝胶的强度, 从单体出发制备水凝胶时也常加入交联剂. 当单体水溶液被辐照时, 水辐解生成的•OH、•H等自由基会引发单体发生聚合及交联反应. 常用的单体应带有能进行自由基聚合的反应基团, 如碳与碳原子间的不饱和结构、碳与杂原子间的不饱和结构等. 但需要注意的是, 多数单体是有害甚至有毒的(如丙烯酸、丙烯酰胺), 所以需要使单体反应完全或者残留的单体被完全去除. 根据反应体系的组成不同分为以下4类介绍.

(1) 反应物为一元或多元单体, 通过辐射引发单体聚合、交联制备水凝胶. Zhai等[19]通过辐射引发*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)单体在水溶液中聚合、交联合成了聚*N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)水凝胶, 研究表明, 体系只有NIPAAm和水时即可以通过辐射引发聚合交联形成水凝胶, 但是通过添加交联剂*N*,*N*′-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)可以减少凝胶剂量. Li等[20]利用辐射技术, 以甲基丙烯酰氧乙基二甲基烷基溴化铵(MADAB)为两亲性单体, 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)为交联剂在水中合成了两亲性PMADAB水凝胶(图3). Han等[22]以3,3′-二乙烯基-1,1′(1,6-亚己基)二咪唑二溴盐($C_6vim_2Br_2$)为交联剂, 辐射引发1-乙烯基-3-乙基咪唑溴盐单体(C_2vimBr)制备了聚离子液体水凝胶(PC_2vimBr). 考虑到某些反应单体不溶于水, 也可在有机溶剂中通过辐射法制备有机凝胶, 然后再用去离子水浸泡除去有机凝胶得到相应的水凝胶. 例如, Jiao等[23]通过辐射法将亲水性单体*N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP)和疏水性单体对丙烯酰氧基苯乙酮(AAP)在*N*,*N*′-二甲基甲酰胺溶液共聚得到聚(NVP-*co*-AAP)有机凝胶, 然后用去离子水浸泡, 通过溶剂交换得到聚(NVP-*co*-AAP)水凝胶(图4).

(2) 反应物为一元或多元单体, 纳米粒子作为交联剂或增塑剂(常见的纳米粒子有黏土、氧化石墨烯(GO)、碳纳米管等), 辐照引发聚合、交联制备纳米复合水凝胶. 例如, Ma等[24]采用辐射法制备了基于PNIPAAm/黏土的纳米复合水凝胶(图5). 在辐照过程中, 除了聚合物分子链之间形成交联键网络, 聚合物基质与黏土之间形成了化学键, 黏土作为交联剂存在于水凝胶中. 研究表明, 该水凝胶具有很好的光学透明性、高的机械性能、有规律的溶胀行为及热响应性. Feng等[25]通过辐照分散良好的多壁碳纳米管

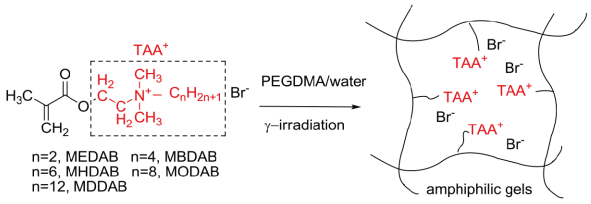


图 3　两亲性PMADAB凝胶的辐射合成路线图[20] (网络版彩图)

Figure 3　Radiation synthesis route of amphiphilic gels [20] (color online).

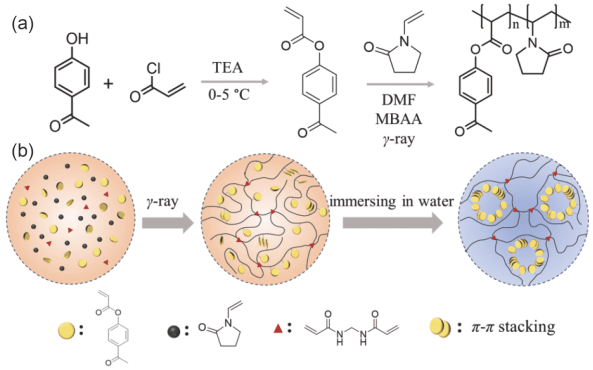


图 4 (a) 单体AAP的合成和单体NVP与AAP的辐射共聚; (b) 聚(NVP-*co*-AAP)有机凝胶和聚(NVP-*co*-AAP)水凝胶的辐射合成方法和形成机理示意图[23] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Synthesis of the monomer AAP and the radiation copolymerization of NVP and AAP. (b) Preparation process and proposed formation mechanism of poly(NVP-*co*-AAP) organogels and hydrogels [23] (color online).

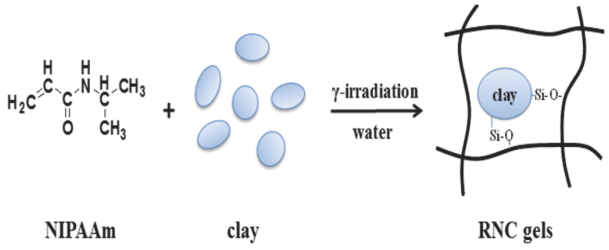


图 5 纳米复合水凝胶的辐射合成示意图[24] (网络版彩图)

Figure 5 Preparation of radiation synthesized nanocomposite hydrogels (RNC hydrogel) *via* gamma irradiation [24] (color online).

(MWNTs)和AAm的水溶液制备了PAAm-MWNT纳米复合水凝胶(图6), 研究表明MWNTs的加入增强了PAAm的力学性能, 纳米复合水凝胶具有极优的压缩和拉伸性能, 在高含水量(>80%)的情况下, 水凝胶可承受高达60 MPa的压缩强度和97%的压缩应变, 断裂伸长率高达2000%.

(3) 反应物为单体与聚合物的混合体系, 辐射引发体系中的单体聚合交联形成双网络水凝胶. Chen等[26]通过两次辐照制备了含疏水交联的双网络聚丙烯酰胺(DN-HPAAm). 第一步辐射引发AAm(亲水性单体)和丙烯酸十八烷基酯(STA, 疏水性单体)聚合、交联制备HPAAm-x单网络凝胶. 第二步通过γ射线引发, 将浸泡溶胀进入HPAAm-x凝胶中的AAm分子交联, 制备得到DN-HPAAm. 研究发现, 该双网络水凝胶具有2 MPa的压缩强度及良好的循环压缩性能.

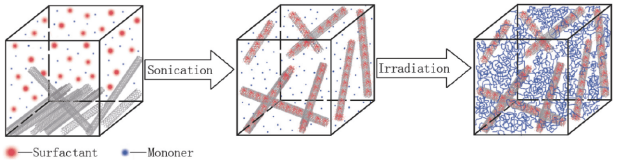


图 6 PAAm-MWNT纳米复合水凝胶的合成示意图[25] (网络版彩图)

Figure 6 The fabrication process for the nanocomposite hydrogels of PAAm-MWNT [25] (color online).

双网络水凝胶中的两种网络结构可以都是化学交联网络, 也可以是物理交联与化学交联网络相结合. Lin等[9]采用一种包含加热-冷却和随后γ射线辐射诱导聚合交联过程的一锅法合成了琼脂糖/聚丙烯酰胺(AG/PAAm)双网络水凝胶(图7): 利用在水溶液中通过氢键相互作用缠绕形成物理交联的AG网络作为第一层网络, 用γ射线辐射引发AAm单体和MBA交联剂聚合交联形成第二层网络. 该方法制备得到的AG/PAAm双网络水凝胶具有1263 kPa拉伸强度、3406%断裂伸长率、140 MPa压缩强度和超过99.9%碎裂压缩应变的优异力学性能. 特别地, 与基于加热-冷却和紫外光引发相结合法制备的相同组成的AG/PAAm双网络水凝胶[27]相比, 采用该加热-冷却和γ射线辐射相结合法制备的水凝胶具有更高的力学性能, 显示出更大的优越性.

(4) 反应物为单体、聚合物及纳米粒子混合体系, 辐射引发体系中的单体聚合制备纳米复合自愈合水凝胶. Wang等[28]设计合成了一种新型纳米复合物理交联水凝胶(GO_3SPNB, 图8), 它由GO、可溶性淀粉、苯乙烯磺酸钠阴离子单体(NaSS)及*N*-(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基)-*N*,*N*′-二甲基丁烷甲基溴盐阳离子单体(MOBAB), 经γ射线辐射引发单体聚合得到. 研究发现, 该水凝胶通过其内部大量的氢键及静电相互作用使其在室温下无需任何外界刺激即可实现自愈合. 水凝胶中的可溶性淀粉及丙烯酸酯衍生物的黏合性, 以及凝胶和基材表面界面间的氢键作用、金属螯合作用及静电相互作用等使GO_3SPNB凝胶对多种基材均具有超高的黏合力, 如对铜片的黏合力高达60.5 MPa.

2.3 单体辐射接枝共聚

在含单体和聚合物以及单体和纳米材料等的反应体系中, 电离辐射引发形成单体自由基, 同时在聚合物大分子链及纳米基材上形成自由基反应活性位点, 单

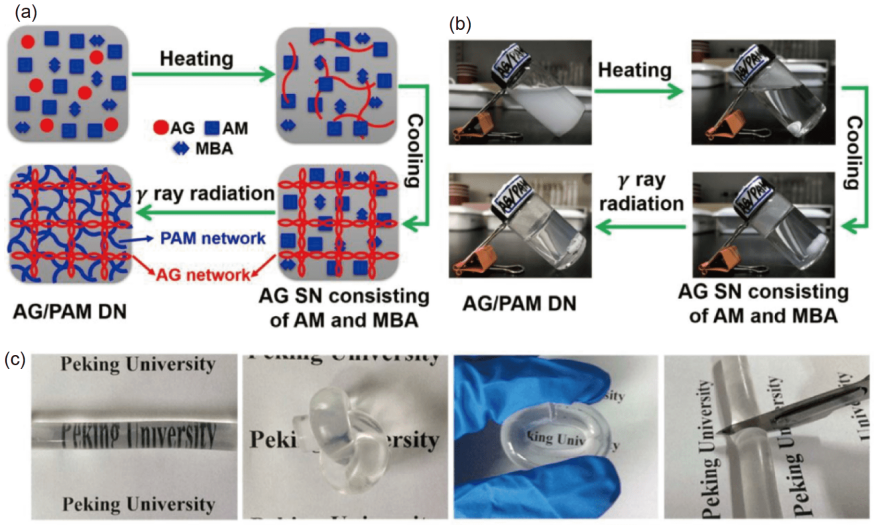


图 7　AG/PAAm双网络水凝胶的制备. 在不同合成步骤中的原理图(a)和光学照片(b); (c) 制备的AG/PAAm双网络水凝胶在不同受力状态下的光学照片[9] (网络版彩图)

Figure 7　(a) Schematic diagram and (b) photographs of the preparation of the AG/PAAm double network hydrogel in different synthetic steps. (c) Photographs of the AG/PAAm double network hydrogels under different force-bearing status [9] (color online).

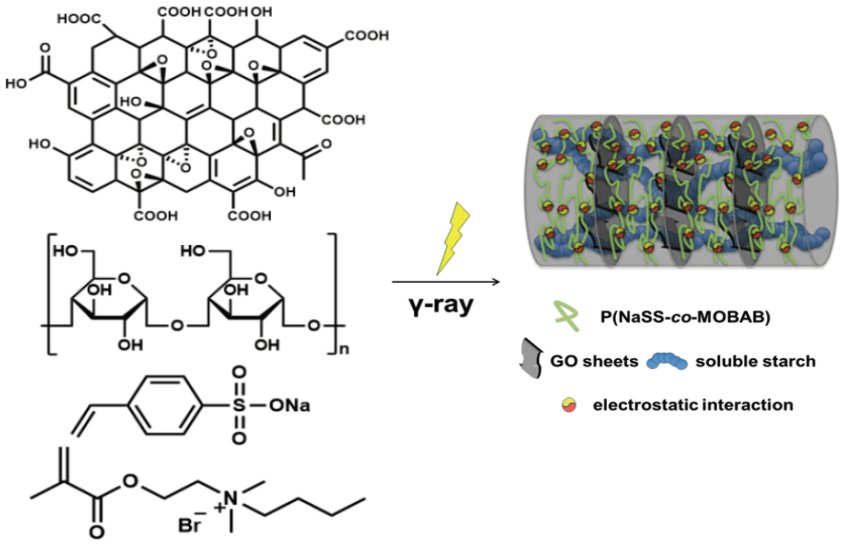


图 8　GO_3SPNB水凝胶的γ射线辐射合成路线[28] (网络版彩图)

Figure 8　Schematic illustration of the radiation preparation of GO_3SPNB hydrogel [28] (color online).

体自由基进一步与聚合物及纳米基材发生接枝共聚反应而形成水凝胶, 水溶液体系中水辐解生成的•OH、•H等自由基将引发反应体系中单体、聚合物及纳米材料形成自由基. 分述如下.

(1) 反应物为单体和聚合物的混合体系, 通过电离辐射引发单体在聚合物主链上接枝共聚制备水凝胶. Zhai等[29]通过γ辐射法在PVA上接枝共聚NIPAAm, 得到PVA-*g*-NIPAAm水凝胶. 研究表明, 该水凝胶具有温度敏感性,可用于药物分子的控制释放. 同样也可通过单体辐射接枝共聚制备纳米凝胶或微米凝胶. Dispenza等[10]利用电子束辐照含有伯氨基单体((3-*N*-氨基丙基)甲基丙烯酰胺盐, APMAM)的PVP水溶液(图9), 在辐照过程中, PVA发生分子内交联, 同时APMAM接枝到PVA链上, 形成了P^*-g-A水凝胶, 通过调控单体的浓度, 可以

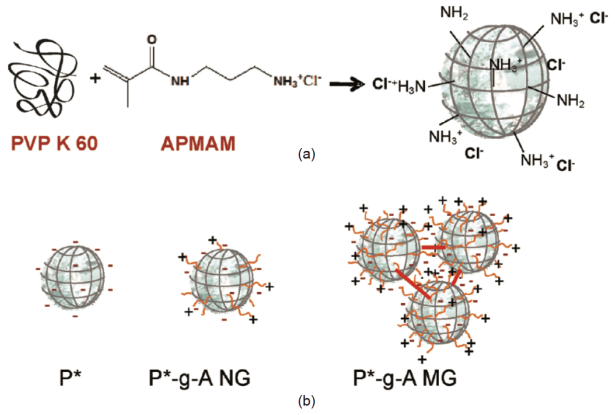


图 9 (a) 通过电子束辐照一步合成氨基官能化的PVP纳米凝胶. PVP和APMAM都存在于水溶液中, 且PVP交联和APMAM单体接枝同时发生. (b) 典型的基于PVP微凝胶的示意图: PVP纳米凝胶(P^*)表面带负电荷, 氨基接枝的PVP (P^*-g-A)纳米凝胶(NG)和微米凝胶(MG)表面带正电荷. 橘黄色的卷曲线表示带有伯氨基的接枝的APMAM. 红色粗线代表桥接交联PVP纳米凝胶的APMAM低聚物[10] (网络版彩图)

Figure 9 (a) One-step synthesis of amino-functionalized PVP nanogel *via* e-beam irradiation. Both PVP and APMAM are presented in the irradiated aqueous solution. PVP cross-linking and grafting of APMAM monomer grafting occur simultaneously. (b) Schematics of a typical hydrogels based on PVP nanogels (P^*): the polymer network and negative surface charge density are demonstrated; amino-grafted PVP (P^*-g-A) nanogels (NG) and microgels (MG). The curly orange lines represent grafted APMAM carrying a primary amino group. Bold red lines represent APMAM oligomers bridging cross-linked PVP coils [10] (color online).

控制生成P^*-g-A纳米凝胶或者P^*-g-A微米凝胶.

(2) 反应物为单体和纳米粒子的混合体系, 通过辐射引发单体和纳米粒子接枝共聚制备水凝胶. Zhu等[30]通过一步辐射法制备了具有优异压缩性能的聚丙烯酰胺修饰GO/聚丙烯酰胺双网络(DNGA)水凝胶(图10): 在γ射线辐照下, AAm接枝到GO上, 同时GO被还原成石墨烯(graphene), 形成了PAAm-Graphene第一种网络, 同时AAm自身也发生聚合交联形成PAAm第二种网络.

3 辐射合成水凝胶的应用研究进展

近年来, 辐射法合成的水凝胶已在日用、工业、农业、生物医学和能源等领域取得了广泛的应用, 以下分别予以介绍.

3.1 日用品

辐射法制备的水凝胶不但具有出色的高吸水性, 而且还无菌无毒无刺激, 具有非常好的生物相容性, 所以被广泛应用于面膜、卫生巾、尿不湿、生理卫生、纸巾等方面, 目前已经有许多相关专利[31]. 如Lim等[32]通过辐射法制备的含胶原蛋白的聚乙烯吡咯烷酮/卡拉胶/黄原胶复合水凝胶面膜, 与未经辐照制备的物理交联的水凝胶相比, 辐射法制备的水凝胶的三维网络结构可以通过辐射条件的改变进行调控, 致密均匀的网络结构可以使面膜更有效地锁住胶原蛋白和水分, 减缓面膜敷用过程中水分的蒸发和流失, 使皮肤更好地吸收胶原蛋白和水分, 以改善皮肤, 尤其是该面膜无菌且不添加任何防腐剂, 使消费者用得安心放心. Yagi等[33]通过辐照羧甲基卡拉胶的糊状水溶液得到保湿的水凝胶可用于口罩或者一次性纸尿裤, 该水凝胶具有生物降解的特性, 对环境友好. Jha等[34]采用辐射引发溶于二甲基亚砜中的苯乙烯马来酸酐共聚、交联制备了一种新型的聚合物水凝胶RISUG, 实验结果表明, 当剂量率在18~24 Gy min^{-1}, 吸收剂量在2.0~2.4 kGy时, 辐射法制备的RISUG可抑制精子, 在体内发挥理想的避孕性能. 最近, Wang等[28]通过辐射法制备的新型纳米复合物理交联水凝胶GO_3SPNB具有可导电、可愈合和可黏合的性质, 可用作电子设备

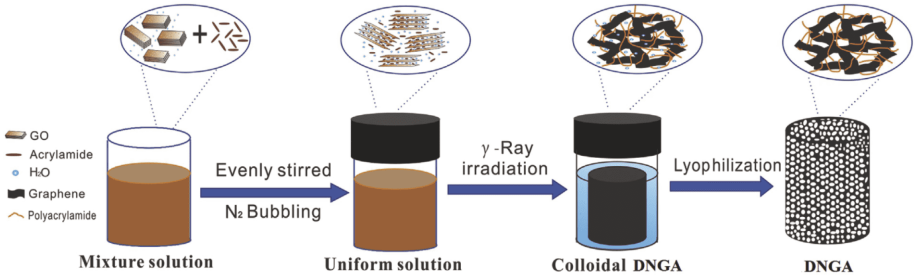


图 10 DNGA的辐射合成方法及形成机理示意图[30] (网络版彩图)

Figure 10 Preparation process and formation mechanism of DNGA by γ-ray irradiation [30] (color online).

黏合剂(图11), 特别是用于人体可穿戴、可植入的电子设备中.

3.2　工业用品

水凝胶可用于废水处理、金属离子浓集、油水分离、催化、密封材料等诸多方面. 由于水凝胶在吸附水的过程中, 同时可吸附水中的污染物, 但它又不会溶于水, 可极大地简化吸附操作, 便于回收后处理. 所以水凝胶作为吸附剂在废水处理领域有很大的应用潜力[8,35~39].

辐射法制备的水凝胶可用于无机金属离子的吸附分离, 为了高效地络合吸附金属离子, 此类水凝胶一般都含有羧基、氨基、羟基、磺酸基等螯合官能团. 聚多糖衍生物表面具有大量的氨基、羧基、羟基等, 是一种很好的吸附剂选择. Wang等[4]通过辐射法合成的CMCt水凝胶可用于去除水中的Fe^{3+}, 富集金属离子, 净化水体. 随后该作者又系统地研究了辐射法制备的CMC水凝胶、CMCts水凝胶、羟丙基甲基纤维素邻苯二甲酸酯水凝胶(HPMCP水凝胶)对Sr^{2+}的吸附能力[40], 研究表明, 吸附速率顺序为CMCts>CMC>HPMCP, 而吸附量顺序为CMC>CMCts>HPMCP, 吸附量随pH的增加和离子强度的降低而增加. 另外, 可通过辐射法制备混合水凝胶以优化吸附剂的吸附量及选择性. 如通过γ射线辐照果胶、AAm和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)的混合溶液制备得到果胶-AAm-AMPS水凝胶[36]. 研究发现, 该水凝胶对三价离子特别是Al^{3+}、Cr^{3+}、Fe^{3+}、Ga^{3+}和In^{3+}具有良好的吸附性能. 这是由于水凝胶中AMPS含有的磺酸基是一种很强的螯合基团, 其可以与三价金属离子形成配位键. 除了通过形成配位键, 水凝胶还可通过离子交换机理吸附金属离子, Han等[22]合成的聚离子液体水凝胶PC_2vimBr可通过离子交换机理吸附废水中的ReO_4^-(图12), 吸附容量高达8.6×10^2 mg g^{-1}, 实验表明, 该吸附剂可用于洗衣废水等低放废水的处理. 该作者进一步以疏水性离子液体(1-乙烯基-3-十二烷基咪唑溴盐)为主要单体, 加入少量亲水单体C_2vimBr, 以$C_6vim_2Br_2$为交联剂, 辐照合成了对Re/Tc具有高选择性的聚离子液体水凝胶PC_2-C_{12}vimBr[21].

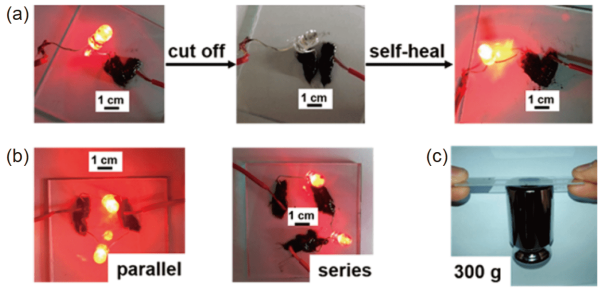


图 11　GO_3SPNB水凝胶的表观电学性能. (a) 切断-接触愈合实验展示图; (b) 并联、串联导电示意图; (c) 凝胶针对玻璃基底的表观黏合性[28] (网络版彩图)

Figure 11　(a) Conductive behavior and conductive function self-healing behavior of the GO_3SPNB hydrogel at room temperature: original hydrogel→broken hydrogel→self-healed hydrogel. (b) Parallel circuit and series circuit connected by GO_3SPNB hydrogel. (c) Photograph showing the adhesion properties of GO_3SPNB hydrogels on glass slides [28] (color online).

辐射法制备的水凝胶不仅可用于吸附无机物, 也常用于吸附有机物. Taleb等[8]利用辐射法合成的PVA/CMC共聚水凝胶可通过静电相互作用吸附废水中的染料(基尼绿B、仿紫2R、直接粉3B). 研究表明, 随着CMC含量的增加, 水凝胶的吸附能力不断提高, 对染料的吸附能力排序为直接粉3B>基尼绿B>仿紫2R, 该水凝胶将来可应用于处理废水中的有机染料. 通过辐射接枝制备的CS-*g*-PAAm水凝胶可以吸附废水中的石油[35], 结果表明, 在最优条件下辐射制备的水凝胶对海水中原油的吸附能力为1.8 g g^{-1}, 此水凝胶在实际处理含油废水中有着巨大的应用潜力.

水凝胶在催化领域也有着重要的应用. Mao等[41]使用叔丁醇作为溶剂, 通过定向冻结和γ射线辐照制备高比表面的定向纳米线PHEMA/AgNPs水凝胶, 研究表明, 该水凝胶不仅具有优异的压缩性能, 还可催化邻硝基苯胺向1,2-苯二胺的转化, 该催化剂显示出优异的催化活性和可重复使用性.

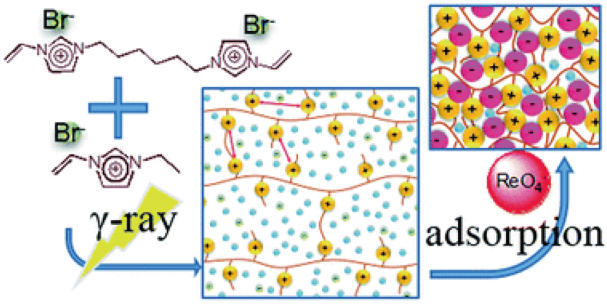


图 12　聚离子液体水凝胶PC_2vimBr的辐射合成及吸附ReO_4^-的示意图[22] (网络版彩图)

Figure 12　Schematic illustration of the preparation, adsorption of PC_2vimBr [22] (color online).

3.3 农业用品

由于水凝胶可以吸收储存大量的水, 且能缓慢地释放出来, 所以水凝胶具有保水抗旱的性能, 这使其在农业领域中发挥着重要的作用. 水凝胶可用作土壤改良剂, 增强土壤的保土保水能力, 减少水分蒸发; 使土壤变得透气, 有利于植物的生长发育; 吸附和缓慢释放化肥饲料, 使其充分发挥药效; 保护树苗根部, 降低幼苗死亡率, 用于远距离运输等. 辐射合成的水凝胶可用作肥料载体和土壤改良剂, 如Ghobashy等[11]通过辐射合成溶胀度达到720 g g^{-1}的超吸水水凝胶(PAAM-COOK/明胶, SAH). 研究表明, 该水凝胶具有良好的缓慢释放营养素的性能, 添加此水凝胶的土壤保水性大大提高, 植物生长得更快、更旺盛(图13), 此水凝胶在农业以及干旱和沙漠环境具有巨大的应用潜力. 另外, Elbarbary等[42]通过γ辐射制备了基于PVP/CMC的超吸水水凝胶, 将肥料(如尿素、磷酸一钾和磷酸氢钾)负载到该水凝胶中为植物提供氮、钾和磷的养分. 实验发现, PVP/CMC水凝胶在72 h后肥料仍保留28%~36%, 且保留时间长达9天. 在掺有PVP/CMC水凝胶的肥料中, 玉米的生长快于未处理土壤中的玉米.

水凝胶在水培技术中也有很好的应用[43]. 通过对含有营养素和海藻酸低聚糖的CMC和PAAm溶液进行γ射线辐照制备得到水凝胶. 研究发现, 在吸收剂量为15 kGy、20% CMC、20% PAAm、1%海藻酸低聚糖和营养素制备的水凝胶最适合植物的生长. 含海藻酸低聚糖的水凝胶促进了种子的发芽和幼苗的生长. 在水耕栽培中, 含海藻酸低聚糖的水凝胶上的植物的生长和发育比在椰壳粉尘上生长的植物要好得多. 营养素和海藻酸低聚糖固定化水凝胶在水培技术上显示出广阔的应用前景, 可作为一种高产、高品质安全蔬菜生产的新技术.

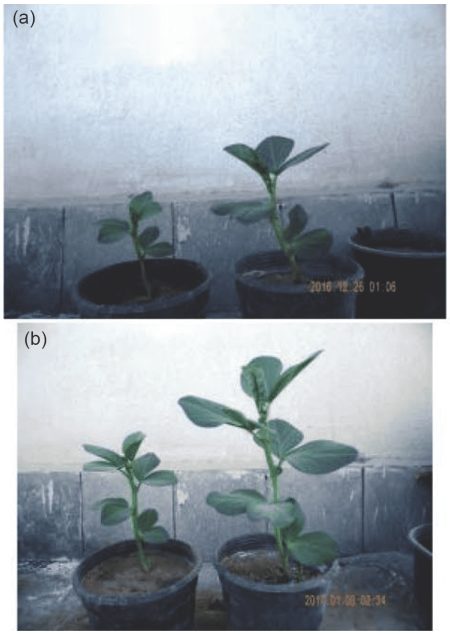


图 13 豆苗在不含SAH水凝胶(a)及含SAH水凝胶(b)情况下的生长情况[11] (网络版彩图)

Figure 13 The growth of bean seedlings without SAH hydrogel (a) and with SAH hydrogel (b) [11] (color online).

3.4 生物医学领域

由于对生理环境高度灵敏、亲水、类软组织含水量、足够柔软, 水凝胶在生物医疗领域有着广泛的应用前景, 又由于辐射法制备水凝胶的过程中无需加入引发剂或催化剂, 辐照过程杀菌消毒, 所以辐射法制备的水凝胶在无菌生物医疗领域受到了越来越多的关注.

辐射法合成的水凝胶用于治疗皮肤损伤, 如烧伤、褥疮、皮肤溃疡以及常规的术后伤口, 具有以下优点: (1) 水凝胶敷料可为伤口提供湿润的环境, 吸收体液并同时防止其过多流失; (2) 可渗透氧气; (3) 使伤口与外部环境隔离(防止其他污染); (4) 不会黏附在伤口上, 减少病人的不适感; (5) 透明的水凝胶有利于直接观察伤口的愈合情况; (6) 柔软的水凝胶辅料可应用在身体的各个部位; (7) 无菌的水凝胶可减少伤口感染. 自从Rosiak等[44]于1989年利用辐射法制备水凝胶伤口敷料后, 有关研究层出不穷[5,45~48]. Wang等[5]采用辐照制备了PVP/CMC水凝胶伤口敷料. 为了更好地促进伤口愈合, 一些具有抗菌性的AgNPs或CS被加入到水凝胶中[49]. 如通过辐射法制备包含溶解于乳酸的CS的PVP-AG水凝胶[47], 在辐射过程中, CS发生降解, 相对分子质量较低的CS可以与细菌细胞壁形成有效的相互作用, 进而起到抗菌效果[50,51]. 初步的微生物学研究表明, 与常规水凝胶敷料相比, 该水凝胶敷料可有效抑制革兰氏阳性细菌的生长. Yang等[12]通过辐射诱导交联制备了明胶/CMCts水凝胶, 该水凝胶可促进细胞附着及成纤维细胞的生长. 另外, 由于AgNPs在伤口敷料中具有抗炎杀菌的作用, Alcântara等[46]通过辐射法制备了两种含有AgNPs的水凝胶(PVP/AgNPs和PVA/AgNPs), 在辐照过程中, Ag^{+}还原形成纳米粒子,

PVP、PVA分别交联形成水凝胶，体系同时还进行了灭菌. 研究表明，这两种敷料均可用于感染革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌的伤口和烧伤的治疗. 另外，Fan等[48]通过辐射法制备的CS/明胶/PVA水凝胶，相比于不加CS的明胶/PVA水凝胶, 其不但力学性能得到了提高, 还有止血的功效.

水凝胶无毒性、良好的生物相容性和易降解性的特性使其在药物释放领域有着很大的潜力[52~55]. 当水凝胶被移植或注射到生物体后，它能够维持或向体内控制释放负载在水凝胶中的药物，从而发挥疗效. Liu等[56]利用辐射引发合成的PEO/PDMAEMA半互穿网络阳离子型智能水凝胶，在电场作用下会发生体积变化，利用这种性质实现了该凝胶对中药总皂甙的智能释控. Ghaffar等[57]辐射合成了具有pH敏感性的淀粉/PAAm水凝胶，载有芦丁的水凝胶在结肠中被触发可实现对芦丁的控制释放，研究表明这比口服游离芦丁溶液更有效. 通过添加GO等纳米粒子可增强水凝胶在药物释放领域的应用性能，Singh等[58]研究了GO对固醇-PAAm水凝胶在释放抗癌药物“吉西他滨”过程中的影响，研究表明，将GO浸渍到固醇-PAAm水凝胶中虽然会减少水凝胶的溶胀，但可以改善水凝胶的机械性能，提高载药量和药物释放性能. 由于与聚合物基质及药物之间的各种亲水和疏水相互作用, GO的加入增加了凝胶的药物负载能力并通过消除初始爆发式释放进而控制释放速率.

辐射法制备的水凝胶还被用于外科手术固定支撑材料，Jiao等[23]制备的聚(NVP-*co*-AAP)水凝胶表现出良好的热响应形状记忆行为，且具有高的拉伸强度和弹性模量，其拉伸强度高达8.41 MPa，杨氏模量可达94.2 MPa，可作为形状记忆水凝胶应用在外科固定装置，用于包裹和支撑各种形状的肢体结构(图14). 在70℃的去离子水中软化后转移至室温环境，只需数秒内即可固定临时形状，形状固定率达到100%. 根据水凝胶组分的不同其展现出74%~89%的形状恢复率. 由于透氧性好, 佩戴舒适, 水凝胶还可用于隐形眼镜的制备[13,14]. 以HEMA和聚甲基丙烯酸乙二醇酯(PEG-MA)为反应单体，二甲基丙烯酸乙烯酯(EDMA)为交联剂，辐射制备的共聚水凝胶可用于隐形眼镜的制备. 研究表明，与仅使用HEMA单体交联聚合的水凝胶相比，蛋白质在此共聚水凝胶表面的吸附量和细菌在样品表面的附着力显著降低. 另外, 辐射法合成的水凝胶还可用于移植[59]、人造皮肤[60,61]、生物分子、细胞的固定

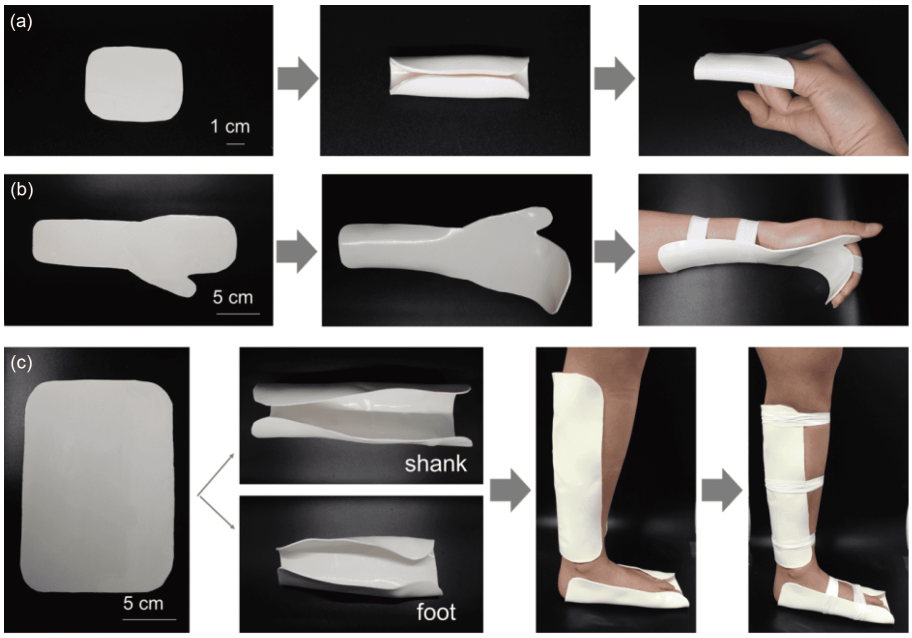


图 14　聚(NVP-*co*-AAP)水凝胶作为指关节(a)、手腕(b)、腿和脚(c)的固定支撑材料[23] (网络版彩图)

Figure 14　Demonstration of the application of poly(NVP-*co*-AAP) hydrogels as gypsum substitutes to wrap around and support different limbs, including (a) knuckle, (b) wrist, and (c) shank and foot [23] (color online).

化[62]等.

3.5 能源领域

由于水凝胶电解质可以防止液体泄漏, 安全环保, 还能起到液体电解质离子导电和隔膜的双重作用, 使电池不再需要隔膜, 大大节约制造成本. 另外, 其离子电导率高达到10^{-1}~10^{2} mS cm^{-1}, 比固态电解质高3~7个数量级, 这大大提高了电池的实际应用范围.

相比于热引发法和紫外光引发法, 辐射法制备水凝胶电解质无需引发剂, 干净省时. 通过辐照PVA溶液发生交联反应制备水凝胶薄膜, 然后将这些膜浸入KOH碱性溶液中得到的膜电解质可用于制备燃料电池[63], 通过循环伏安法发现, PVA水凝胶对镍和不锈钢电极表现出相对较宽的电化学稳定窗口. 由于高离子电导率和电化学稳定性, 该PVA水凝胶电解质可用于碱性水电解槽、燃料电池和其他电化学装置中. Stoševski等[64]通过γ射线辐照混有CS的PVA水溶液得到水凝胶, 然后将其浸泡在饱和$LiNO_3$溶液中获得掺杂$LiNO_3$的高电导率的水凝胶, 该水凝胶可用于制备水系的可充电锂离子电池.

为了控制离子导电介质的浓度, 简化实验操作, Lin等[65]利用一步法γ辐射引发聚合交联合成了高力学性能和高离子电导率的Li_2SO_4-AG/PAM双网络水凝胶电解质, 并将该水凝胶电解质和活性炭电极组成性能优异的柔性水凝胶电解质超级电容器(图15). 研究表明, 相比于采用硫酸锂水溶液作为电解质的超级电容器, 采用Li_2SO_4-AG/PAM双网络水凝胶电解质的超级电容器具有更好的电化学性能. 此外, 该柔性水凝胶电解质超级电容器具有良好的安全性、可压缩性和可弯折性.

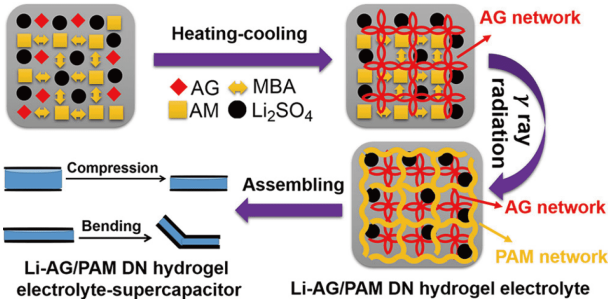


图 15 Li_2SO_4-AG/PAM 双网络水凝胶的辐射合成及在超级电容器中的应用[65] (网络版彩图)

Figure 15 Radiation synthesis process of the Li_2SO_4-AG/PAM double network hydrogel electrolytes and its application in supercapacitors [65] (color online).

4 总结与展望

采用电离辐射引发合成水凝胶具有体系纯净、不需要加热、无需添加化学引发剂、单体及聚合物选择范围宽, 且在辐射合成水凝胶过程中可对水凝胶进行辐射消毒等一系列优点, 近年来人们对辐射法合成水凝胶及应用进行了许多有益的探索和研究, 已被成功应用于纳米复合水凝胶、双网络水凝胶及自愈合水凝胶等多种新型高性能水凝胶的合成, 并在日用、工业、农业、生物医学及能源等领域取得了广泛的应用. 预期未来辐射技术将在新型智能水凝胶、高强度多功能水凝胶、自愈合水凝胶、高黏合性水凝胶、医用无菌水凝胶等的合成及改性方面得到更为广泛的应用.

参考文献

1 Ahmed EM. *J Adv Res*, 2015, 6: 105–121
2 Zhai ML, Ha HF. *Univ Chem*, 2001, 5: 22–27 (in Chinese) [翟茂林, 哈鸿飞. 大学化学, 2001, 5: 22–27]
3 Lin TR, Peng J, Zhai ML. *Univ Chem*, 2019, 34: 13–20 (in Chinese) [林廷睿, 彭静, 翟茂林. 大学化学, 2019, 34: 13–20]
4 Wang M, Xu L, Zhai M, Peng J, Li J, Wei G. *Carbohydr Polyms*, 2008, 74: 498–503
5 Wang M, Xu L, Hu H, Zhai M, Peng J, Nho Y, Li J, Wei G. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B*, 2007, 265: 385–389
6 Zhai M, Yoshii F, Kume T, Hashim K. *Carbohyd Polyms*, 2002, 50: 295–303
7 Kadlubowski S, Ulanski P, Rosiak JM. *Polymer*, 2012, 53: 1985–1991
8 Taleb MFA, El-Mohdy HLA, El-Rehim HAA. *J Hazard Mater*, 2009, 168: 68–75
9 Lin T, Bai Q, Peng J, Xu L, Li J, Zhai M. *Carbohyd Polyms*, 2018, 200: 72–81
10 Dispenza C, Sabatino MA, Grimaldi N, Bulone D, Bondì ML, Casaletto MP, Rigogliuso S, Adamo G, Ghersi G. *Biomacromolecules*, 2012, 13:

1805–1817
11 Ghobashy MM, El-Damhougy BK, Nady N, El-Wahab HA, Naser AM, Abdelhai F. *J Polym Environ*, 2018, 26: 3981–3994
12 Yang C, Xu L, Zhou Y, Zhang X, Huang X, Wang M, Han Y, Zhai M, Wei S, Li J. *Carbohyd Polyms*, 2010, 82: 1297–1305
13 Kwon OH, Nho YC, Lee YM. *J Ind Eng Chem*, 2003, 9: 138–145
14 Ashtiani MK, Zandi M, Shokrollahi P, Ehsani M, Baharvand H. *Polym Adv Technol*, 2018, 29: 1227–1233
15 Ulański P, Janik I, Rosiak JM. *Radiat Phys Chem*, 1998, 52: 289–294
16 Ulanski P, Rosiak JM. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B*, 1999, 151: 356–360
17 Matusiak M, Kadlubowski S, Rosiak JM. *Radiat Phys Chem*, 2020, 169: 108099
18 Krklješ A, Nedeljković JM, Kačarević-Popović ZM. *Polym Bull*, 2007, 58: 271–279
19 Zhai M L, Yi M, Shu J, Wei J S, Ha H F. *Radiat Phys Chem*, 1998, 52: 313–317
20 Li C, Xu L, Zhai M, Peng J, Yang C, Li J, Wei G. *Polymer*, 2009, 50: 4888–4894
21 Han D, Li X, Cui Y, Yang X, Chen X, Xu L, Peng J, Li J, Zhai M. *RSC Adv*, 2018, 8: 9311–9319
22 Han D, Li X, Peng J, Xu L, Li J, Li H, Zhai M. *RSC Adv*, 2016, 6: 69052–69059
23 Jiao C, Chen Y, Liu T, Peng X, Zhao Y, Zhang J, Wu Y, Wang H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 32707–32716
24 Ma RF, Yuan J, Li CC, Peng J, Dung Z, Xu L, Li JQ, Zhai ML. *Nucl Sci Tech,* 2014, 25: 40–47
25 Feng H, Zheng T, Wang X, Wang H. *Open Chem*, 2016, 14: 150–157
26 Chen J, Ao Y, Lin T, Yang X, Peng J, Huang W, Li J, Zhai M. *Polymer*, 2016, 87: 73–80
27 Chen Q, Zhu L, Zhao C, Wang Q, Zheng J. *Adv Mater*, 2013, 25: 4171–4176
28 Wang Y, Huang F, Chen X, Wang XW, Zhang WB, Peng J, Li J, Zhai M. *Chem Mater*, 2018, 30: 4289–4297
29 Zhai M L, Liu N, Li J, Yi M, Li J Q, Ha H F. *Radiat Phys Chem*, 2000, 57: 481–484
30 Zhu T, Teng K, Shi J, Chen L, Xu Z. *Compos Sci Tech*, 2016, 123: 276–285
31 Caló E, Khutoryanskiy VV. *Eur Polym J*, 2015, 65: 252–267
32 Lim YM, Gwon HJ, Jeong SI, Park JS, Nho YC. Collagen-containing hydrogel useful in mask pack for beautifying skin, and dressing for e.g. wound healing, comprises e.g. biocompatible polymer including e.g. polyvinylpyrrolidone, natural polymer including e.g. carrageenan, and collagen. KR Patent, 1582 660-B1, 2016
33 Yagi T, Nagasawa N, Hiroki A, Tamada M, Aranilla CT. Manufacture of hydrogel used as moisture retention materials and hygienic articles, e.g., disposable diaper, by mixing water and carboxymethyl carrageenan, and irradiating ionizing radiation. US Patent, 8481718-B2, 2008
34 Jha PK, Jha R, Gupta BL, Guha SK. *Radiat Phys Chem*, 2010, 79: 663–671
35 Sokker HH, El-Sawy NM, Hassan MA, El-Anadouli BE. *J Hazard Mater*, 2011, 190: 359–365
36 Bhuyan MM, Adala OB, Okabe H, Hidaka Y, Hara K. *J Environ Chem Eng,* 2019, 7
37 Gad YH. *Radiat Phys Chem*, 2008, 77: 1101–1107
38 El-Hag Ali A, Shawky HA, Abd El Rehim HA, Hegazy EA. *Eur Polym J*, 2003, 39: 2337–2344
39 Khozemy EE, Nasef SM, Mohamed TM. *J Inorg Organomet Polym*, 2020, 30: 1669–1685
40 Wang M, Xu L, Peng J, Zhai M, Li J, Wei G. *J Hazard Mater*, 2009, 171: 820–826
41 Mao Q, Shi S, Wang H. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3: 1915–1924
42 Elbarbary AM, Ghobashy MM. *Radiochim Acta*, 2017, 105: 865–876
43 Luan LQ, Xo DH. *Radioisotopes*, 2017, 66: 171–179
44 Rosiak J, Rucindka-Rybus, A, Pekala, W. Method of manufacturing hydrogel dressings. US Patent, 4871490, 1989
45 Jeong JO, Park JS, Kim EJ, Jeong SI, Lee JY, Lim YM. *Int J Mol Sci,* 2020, 21
46 Alcântara MTS, Lincopan N, Santos PM, Ramirez PA, Brant AJC, Riella HG, Lugão AB. *Radiat Phys Chem*, 2020, 169: 108777
47 Mozalewska W, Czechowska-Biskup R, Olejnik AK, Wach RA, Ulański P, Rosiak JM. *Radiat Phys Chem*, 2017, 134: 1–7
48 Fan L, Yang H, Yang J, Peng M, Hu J. *Carbohyd Polyms*, 2016, 146: 427–434
49 Nasef SM, Khozemy EE, Kamoun EA, El-Gendi H. *Int J Biol Macromol*, 2019, 137: 878–885
50 Croisier F, Jérôme C. *Eur Polym J*, 2013, 49: 780–792
51 Goy RC, Britto D, Assis OBG. *Polímeros*, 2009, 19: 241–247
52 Singh B, Varshney L, Francis S, Rajneesh S. *Int J Biol Macromol*, 2016, 88: 586–602

53 Hafeez S, Islam A, Gull N, Ali A, Khan SM, Zia S, Anwar K, Khan SU, Jamil T. *Int J Biol Macromol*, 2018, 114: 890–897
54 Park JS, Lim YM, Baik J, Jeong JO, An SJ, Jeong SI, Gwon HJ, Khil MS. *Int J Biol Macromol*, 2018, 118: 333–339
55 Caliceti P, Salmaso S, Lante A, Yoshida M, Katakai R, Martellini F, Mei LHI, Carenza M. *J Control Release*, 2001, 75: 173–181
56 Liu ZG, Yi M, Zhai ML, Ha HF. *Acta Polym Sin,* 2004, 4: 585–589
57 Ghaffar AMA, Radwan RR, Ali HE. *Int J Biol Macromol*, 2016, 92: 957–964
58 Singh B, Singh B. *Int J Biol Macromol*, 2017, 99: 699–712
59 Zaage F, Dau M, Ganz C, Frerich B, Gerber T. *Key Eng Mater*, 2014, 631: 414–419
60 Zhao L, Gwon HJ, Lim YM, Nho YC, Kim SY. *Radiat Phys Chem*, 2015, 106: 404–412
61 Zhao L, Gwon HJ, Lim YM, Nho YC, Kim SY. *Carbohyd Polyms*, 2014, 102: 598–605
62 Raafat AI, Araby E, Lotfy S. *Carbohyd Polyms*, 2012, 87: 1369–1374
63 Nikolic VM, Krkljes A, Popovic ZK, Lausevic ZV, Miljanic SS. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 2661–2665
64 Stoševski I, Krstić J, Vokić N, Radosavljević M, Popović ZK, Miljanić Š. *Energy*, 2015, 90: 595–604
65 Lin T, Shi M, Huang F, Peng J, Bai Q, Li J, Zhai M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 29684–29693

Research progress of radiation synthesis and application of hydrogels

Mengni Shi, Tingrui Lin, Jing Peng, Maolin Zhai*

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China
**Corresponding author (email: mlzhai@pku.edu.cn)*

Abstract: Hydrogels have wide prospects for application due to their unique three-dimensional network structures and good material compatibility. With the advantages such as no initiators and high controllability, the synthesis of hydrogels by ionizing radiation initiation method has attracted much attention. What is more, it can be carried out at room temperature or even at low temperatures. This review introduces the radiation synthesis methods of hydrogels, including the radiation crosslinking of polymers, the radiation polymerization and crosslinking of monomers and the radiation grafting copolymerization of monomers according to the reactivity of monomers and polymers exposed to the high-energy rays. And the hydrogels' current application progress in the fields of daily use, industrial and agricultural, biomedical and energy fields has been summarized in details. Finally the future development direction of this field is prospected.

Keywords: hydrogel, radiation technology, application

doi: 10.1360/SSC-2020-0102