



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20160420

聚丙烯酸类互穿聚合物网络高吸水性树脂的合成

刘丽君¹, 张 含¹, 张雪莹¹, 蔡荔葵², 范光碧², 郭敏杰¹

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 天津万安康泰医疗科技有限公司, 天津 300457)

摘要: 以丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为单体,以 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,过硫酸钾为引发剂,将改性聚乙烯醇引入聚合体系,采用水溶液聚合法制备聚丙烯酸型吸水性树脂.重点研究了 $n(\text{AM}) : n(\text{AA})$ 、丙烯酸中和度、交联剂和引发剂用量以及聚乙烯醇含量对吸水树脂性能的影响,研究了吸水树脂粒径与吸水速率的关系.实验结果表明:实验范围内 $n(\text{AM}) : n(\text{AA}) = 1 : 2$ 、丙烯酸中和度为 60%、改性聚乙烯醇用量为 AM 质量的 10%、交联剂和引发剂分别占单体总质量的 0.04% 和 2.5% 时,树脂的吸水率和耐盐性都达到最佳效果.此外,产物粒径为 120 目时,前 30 s 内吸水速率最快;但是粒径为 100 目时,吸水树脂最先达到吸水饱和.

关键词: 树脂; 聚乙烯醇; 吸水性; 耐盐性

中图分类号: TQ325.7

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2018)02-0043-06

Synthesis of Interpenetrating Polymer Network Superabsorbent Resin Based on Polyacrylate

LIU Lijun¹, ZHANG Han¹, ZHANG Xueying¹, CAI Likui², FAN Guangbi², GUO Minjie¹

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Tianjin Wanan Kangtai Medical Technology Limited Company, Tianjin 300457, China)

Abstract: Superabsorbent resins with high cross-linking degree based on polyacrylate were prepared with modified poly(vinyl alcohol) (PVA) by using aqueous solution polymerization method. Acrylic acid and acrylamide were used as monomers, N,N'-methylenebisacrylamide as a cross-linker and potassium persulfate as an initiator. The mole ratios of the monomers ($n(\text{AM}) : n(\text{AA})$), the neutralization degree of the acrylic acid, the amounts of the cross-linker and the initiator, as well as the contents of the modified PVA in the reaction system were studied first. The relationship of the particle size of the resin versus water absorption rate was also studied. The results show that the optimum polymerizing conditions are as follows: $n(\text{AM}) : n(\text{AA}) = 1 : 2$, the neutralization degree of the acrylic acid is 60%, the content of modified PVA is 10% of AM, and the contents of cross-linker and initiator are 0.04% and 2.5%, respectively. The water absorption rate of the resin is the fastest in the first 30 s when the resin particle size is 120 meshes, but the water adsorption rate of the resin is saturated first when the resin particle size is 100 meshes.

Key words: resin; polyvinyl alcohol; water absorbency; salt tolerance

高吸水性树脂(super absorbent polymer, SAP)是一种含有羧基和羟基等强亲水性基团、经适度交联而具有三维网状结构的功能高分子材料^[1-2]. 其中聚丙烯酸盐类高吸水树脂因具有吸水能力强、保质期长等优点,在世界高吸水树脂市场中占主导地位;但生产成本较高、生物降解性较差和污染生态环境等问题一

直是聚丙烯酸类高吸水树脂的普遍缺点^[3]. 水溶性的聚乙烯醇(PVA)无毒且具有良好的生物相容性,是唯一的一种可生物降解的合成碳链高分子材料,它含有大量的羟基,与水分子形成氢键后,具有相当强的亲水、吸水能力^[4]. 因此将 PVA 引进丙烯酸类高吸水性树脂结构中可以改善 SAP 的吸水性能^[5]. 在含有

收稿日期: 2016-12-22; 修回日期: 2017-02-26

基金项目: 天津市应用基础与前沿技术研究计划资助项目(15JCTPJC56600); 国家级大学生创新创业训练计划资助项目(201210057023)

作者简介: 刘丽君(1992—), 女, 山东人, 硕士研究生; 通信作者: 郭敏杰, 教授, guomj@tust.edu.cn

PVA 的 SAP 制备方法中,多数采用的是将 PVA 作为吸水树脂的主链大分子进行接枝共聚^[6],少数方法是在丙烯酸类单体聚合时,将 PVA 与聚合单体(如丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM))进行简单的共混来制备 SAP^[7]. 接枝聚合操作较为繁琐,且接枝率不易控制;而简单的单体组分共混方法则增加了聚合过程中的不确定性,不利于 SAP 批量生产过程中稳定性的控制.

已有研究表明,SAP 的结构和组成对其性能有很大的影响,单一网络的树脂受聚合单体结构的影响更大,通常单一网络的树脂性能较差^[8]. 而吸水树脂的耐盐性通常是依靠渗透压吸水,依靠三维网络将水封闭在树脂内,吸水树脂中的非离子型亲水官能团能与水分子形成氢键,这种吸水方式可以提高耐盐性^[9-10]. 因此互穿网络吸水聚合物(IPNAP)结构的高吸水性树脂越来越引起研究工作者们的兴趣^[11-12]. IPNAP 是由两种或多种各自交联和相互穿透的聚合物网络组成的混合体系,它们之间不存在化学键合,能保留每个网络结构的特征并且使聚合物的综合性能得到改善^[13]. Lim 等^[14]以磺化聚乙烯醇和丙烯酰胺合成了具有 IPNAP 结构的高吸水性树脂,产物具有很高的吸水性和耐盐性. 这是因为互穿网络结构一方面提高了吸水树脂网络中的离子电荷密度和离子的电离度,另一方面也降低了树脂对盐水的敏感程度^[15-16].

本文采用水溶液聚合法,将用氢氧化钠部分中和的丙烯酸单体与带有双键的 PVA 溶液及丙烯酰胺混合均匀,在引发剂的作用下引发各组分的双键发生聚合反应,制备绿色环保的、具有互穿聚合物网络结构的高吸水性树脂. 水溶液聚合方法避免了反相乳液聚合、悬浮聚合时溶剂的使用、回收及产品的洗涤、过滤和干燥等过程;同时引入无毒且具有生物降解性的聚乙烯醇制备树脂,也为高吸水性树脂未来作为医用水凝胶进行了初步探索性研究.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA),天津市百世化工有限公司,AM 用蒸馏水重结晶提纯,AA 使用前进行减压蒸馏提纯;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),分析纯,天津市博迪化工有限公司,使用前用甲醇重结晶提纯;二甲基亚砜(DMSO)、过硫酸钾(KPS),分

析纯,天津市永大化学试剂开发中心,DMSO 用分子筛干燥,KPS 用蒸馏水重结晶提纯;聚乙烯醇 103(PVA103),食用级,Kuraray Poval 公司;丙烯酰氯(Ac)、氯化钠、氢氧化钠、无水乙醇,分析纯,天津市元立化工有限公司,使用前均未经过纯化处理.

DF-101S 型恒温加热磁力搅拌器,上海豫康科教仪器设备有限公司;DZF-6020 型真空干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司;Vector22 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司.

1.2 制备方法

1.2.1 不同中和度的丙烯酸溶液配制

将盛有丙烯酸的烧瓶置于冰水浴中,在搅拌情况下缓慢滴加 10 mol/L 氢氧化钠溶液至丙烯酸溶液,制备不同中和度的丙烯酸溶液,所得产物溶液备用. 根据所需丙烯酸的中和度,按照式(1)计算加入氢氧化钠溶液的体积(mL).

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{m \times w \times a \times 1000}{72 \times 10} \quad (1)$$

式中: m 为丙烯酸溶液的质量; w 为丙烯酸溶液的质量分数; a 为丙烯酸的中和度.

1.2.2 PVA103 的改性反应

称取 5.0 g PVA103 溶于 30 mL DMSO 中,在 20 °C 且搅拌的条件下向该溶液中缓慢滴加 2.0 mL 丙烯酰氯,滴加完毕后在冷水浴中反应 2 h. 反应结束后,将溶液滴加到 100 mL 乙醇中析出沉淀,离心分离. 用乙醚洗涤沉淀 3 次,将得到的改性 PVA 固体 PVA-Ac 真空干燥至质量恒定,备用.

1.2.3 高吸水性树脂的合成

将一定中和度的 AA 溶液加入装有回流冷凝管的三口瓶中,依次加入 PVA-Ac 溶液、AM、MBA,充分溶解并搅拌均匀,通 N₂ 30 min; 然后加入 KPS,反应体系在室温下磁力搅拌 10 min. 随后将反应体系放入 60 °C 水浴中进行交联聚合 3 h. 产物在 70 °C 烘箱中干燥 8 h 后进行粉碎,过筛后得到聚合物颗粒.

1.3 性能测试

1.3.1 吸水率和吸盐率测试

精确称取粒径为 100 目、0.200 0 g 干燥树脂粉末放入尼龙布袋,将布袋置于盛有去离子水或质量分数为 0.9% 的 NaCl 溶液的烧杯中,常温下放置一定时间,使其充分吸收液体、膨胀. 吸液达平衡后,将装有样品的布袋静置悬挂 10 min 以除去树脂表面多余液体,称量,按式(2)计算吸水树脂的吸水率或吸盐率.

$$Q = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (2)$$

式中: Q 为吸水率或吸盐水率, g/g ; m_1 为吸液体前干树脂的质量, g ; m_2 为吸液体后树脂的质量, g .

1.3.2 保水率测试

称取一定量吸水饱和的 SAP 置于烧杯中, 在室温下放置, 每隔一定时间测定树脂和烧杯质量, 按照式(3)计算保水率.

$$R = \frac{m_0 - (m_1 - m_2)}{m_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: R 为保水率, %; m_0 为饱和吸水树脂初始质量, g ; m_1 为饱和吸水树脂与烧杯的质量和, g ; m_2 为水分蒸发后吸水树脂与烧杯质量和, g .

2 结果与讨论

2.1 高吸水性树脂的结构分析

2.1.1 PVA 改性前后的结构分析

PVA 用丙烯酰氯改性后 (PVA-Ac) 的红外光谱如图 1 所示. 图 1 中 3400 cm^{-1} 处为 PVA 的羟基吸收峰, 2940 cm^{-1} 处对应的是 PVA 亚甲基的 C—H 键伸缩振动峰, 接枝丙烯酰氯后的 PVA-Ac 在 1610 cm^{-1} 处多出了碳碳双键吸收峰, 表明 PVA 与丙烯酰氯进行了脱酸反应, 引入了碳碳双键.

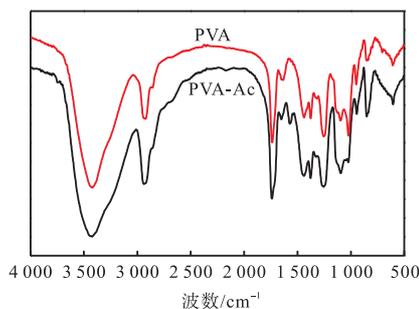


图 1 PVA 和 PVA-Ac 的红外光谱图
Fig. 1 FTIR of PVA and PVA-Ac

2.1.2 引入 PVA-Ac 前后的高吸水性树脂结构分析

引入 PVA-Ac 前后吸水树脂的红外光谱如图 2 所示. 其中 3400 cm^{-1} 吸收峰为羟基吸收峰, 峰宽表明吸水树脂中的羟基有缔合特征. 引入 PVA-Ac 的高吸水性树脂在 3400 cm^{-1} 处的羟基吸收峰更宽, 这是由于引入更多的羟基使得羟基的缔合作用更加明显的缘故. 这也证明了 PVA 的引入确实能够与丙烯酸及丙烯酰胺形成聚合物互穿网络结构, 对 SAP 的各种性能提高会有一些的作用.

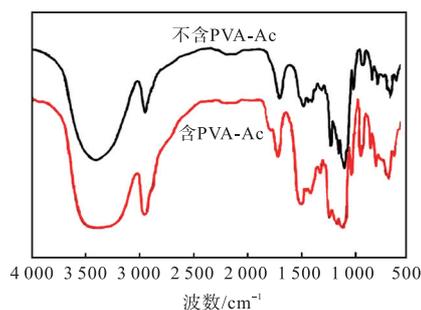


图 2 高吸水性树脂的红外光谱图
Fig. 2 FTIR of SAPs

2.2 高吸水性树脂吸水性能和耐盐性的影响因素

2.2.1 改性 PVA 用量对树脂吸水性和吸盐水性能的影响

以 5 g AM 为基准, AA 中和度为 60% 、单体 $n(\text{AM}) : n(\text{AA}) = 1 : 2$ 时, KPS 为单体总质量的 2.5% , MBA 为单体总质量的 0.04% , 反应温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 3 h , 分别加入 0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.4 、 0.5 、 0.6 g 的 PVA-Ac, 考察 PVA-Ac 用量对树脂吸水性能的影响. 当少量 PVA 作为长链分子贯穿于 AA-AM 共聚物的交联网络中形成半互穿聚合物网络时, 存在羧基、酰胺基和羟基 3 种亲水基团的协同作用, 使得吸水树脂的吸水率随着 PVA-Ac 用量的增加而增加. 但当 PVA 含量达到一定程度时, PVA 上的羟基氢更易与亲水性的羧基形成网络内氢键, 从而导致树脂的亲水性降低, 吸水率下降 (图 3). 因此从图 3 上可以看出: PVA-Ac 加入量小于 0.5 g 时, 树脂的吸水率比没添加 PVA 时有所提高; 但随着 PVA 含量的继续升高, 树脂的吸水率呈下降的趋势.

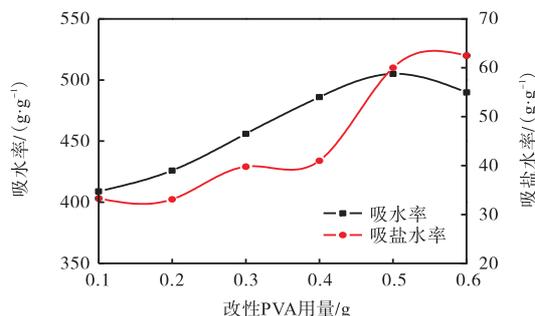


图 3 改性 PVA 用量对树脂吸水性和吸盐水性能的影响
Fig. 3 Effect of contents of modified PVA on SAP's water and salt absorbency

此外, PVA 的引入对于 SAP 的耐盐性有明显的改善作用. 当 PVA-Ac 加入量小于 0.4 g 时, SAP 的吸盐水率随着 PVA 增加而逐渐增加, 但增速平缓; 而当 PVA-Ac 加入量大于 0.4 g 时, SAP 吸盐水率突

然增加,之后吸盐水率增速放缓.如前所述,吸水树脂的耐盐性通常是依靠三维网络将水封闭在树脂内,而具有合适长度的PVA分子链在体系聚合时会有助于体系形成较为理想的三维网络结构,这应该是改性PVA制备的树脂耐盐性提高的主要原因.

2.2.2 $n(\text{AM}) : n(\text{AA})$ 对树脂吸水和吸盐性能的影响

以5g AM为基准,PVA-Ac加入0.5g,AA中和度为60%,KPS为单体总质量的2.5%,MBA为单体总质量的0.04%,反应温度为60℃,反应时间为3h,考察不同 $n(\text{AM}) : n(\text{AA})$ 对高吸水性树脂吸水性能的影响.

已有研究表明:丙烯酰胺类非离子型树脂虽然耐盐性好,但吸水能力较低;而丙烯酸类阴离子型树脂的吸水率较高但耐盐性较差.为解决这一矛盾,可以将AM和AA进行共聚以改善吸水树脂的产品性能.由图4可以看出:实验范围内, $n(\text{AM}) : n(\text{AA})$ 为1:2时,吸水率和吸盐水率均最大.随着AM用量增加,当 $n(\text{AM}) : n(\text{AA})$ 高于1:2时,体系中—CONH₂含量较多.—CONH₂为非离子基团,吸水能力较低,而羧基的引入使得树脂在具有亲水性的同时,也令树脂的阴离子特性更加明显,大分子链上的—COO—和—CONH₂会产生协同作用^[17],因此产品的吸水率和吸盐水率得到改善.但随着羧基数量的增加,非离子基团酰胺基不足以对—COO—间的静电排斥起足够的惰性间隔作用,羧基之间的相互作用增强,吸水率和吸盐水率则会有所下降.

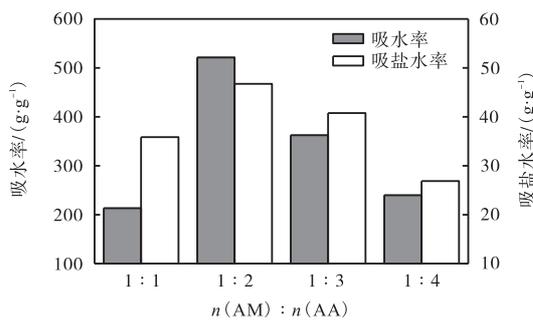


图4 $n(\text{AM}) : n(\text{AA})$ 对树脂吸水和吸盐性能的影响
Fig. 4 Effect of $n(\text{AM}) : n(\text{AA})$ on SAP's water and salt absorbcency

2.2.3 丙烯酸中和度对树脂吸水和吸盐性能的影响

AM加入5g,PVA-Ac加入0.5g,KPS为单体总质量的2.5%,MBA为单体总质量的0.04%,单体 $n(\text{AM}) : n(\text{AA}) = 1 : 2$,反应温度为60℃,反应时间为3h,改变丙烯酸中和度,研究中

水率和耐盐性的影响,结果如图5所示.

由图5可知:随着AA中和度的增加,聚合物互穿网络的离子强度增加,聚合物吸水率上升;当AA中和度过高时,网络结构上的离子浓度较大,相邻的带羧基基团相互排斥,限制了链的自由运动,使聚合物的微孔不能充分发挥其贮水能力,因此聚合物的吸水率出现下降趋势^[18].此外,SAP的耐盐性随着AA中和度的增加呈现出先增加而后减少的趋势.当AA的中和度为60%时,SAP的吸水率和耐盐性均达到最佳.

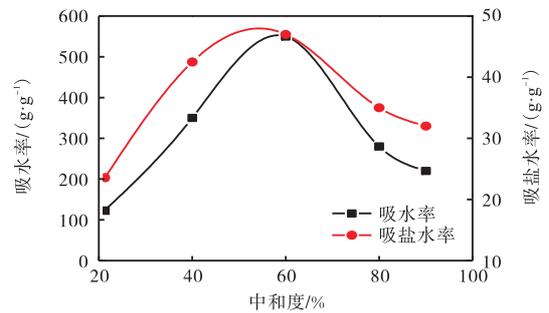


图5 AA中和度对树脂吸水和吸盐性能的影响
Fig. 5 Effect of AA neutralization degree on SAP's water and salt absorbcency

2.2.4 交联剂用量对树脂吸水和吸盐性能的影响

聚合条件对高吸水树脂性能影响很大,特别是交联剂的用量.本组实验加入5g AM,PVA-Ac加入0.5g,AA中和度为60%,KPS为单体总质量的2.5%,单体 $n(\text{AM}) : n(\text{AA}) = 1 : 2$,反应温度为60℃,反应时间为3h,改变交联剂用量,研究交联剂对树脂吸水率和耐盐性的影响,结果如图6所示.

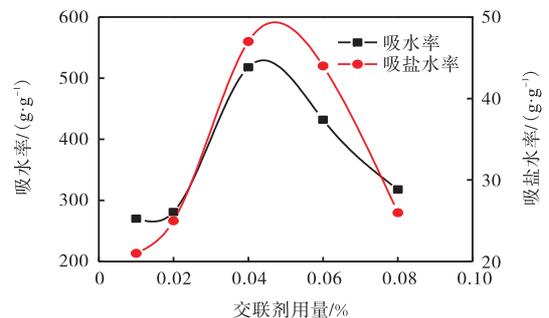


图6 交联剂用量对树脂吸水和吸盐性能的影响
Fig. 6 Effect of contents of cross-linker on SAP's water and salt absorbcency

由图6可知:随着交联剂用量的增加,聚合物吸水率增加,当交联剂用量达到0.04%时,吸水率达到最大;此后,随着交联剂用量的增加,聚合物吸水率降低.这是由于交联剂用量过低时,树脂不能形成三

维网络结构,部分溶解,吸水率低;随着交联剂用量的增加,产品交联度不断增大,所能保有的液体量也逐渐增加^[19].但当交联剂浓度过大时,共聚物形成紧密收缩结构,溶胀受限制,吸水率下降.同样,交联剂用量为单体总质量的0.04%时,SAP的耐盐性达到最好.

2.2.5 引发剂用量对树脂吸水和吸盐水性能的影响

引发剂用量不但影响聚合反应的单体转化率、速率、产物相对分子质量大小,而且还会影响反应是否发生爆聚.本组实验加入5g AM,单体 $n(\text{AM}) : n(\text{AA}) = 1 : 2$,PVA-Ac加入0.5g,AA中和度为60%,MBA为单体总质量的0.04%,反应温度为60℃,反应时间为3h,考察引发剂用量对树脂吸水和耐盐性能的影响,结果如图7所示.

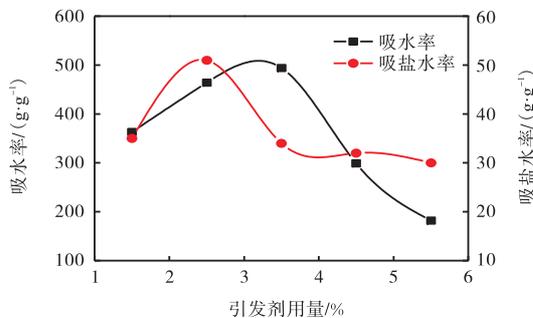


图7 引发剂用量对树脂吸水和吸盐水性能的影响

Fig. 7 Effect of contents of initiator on SAP's water and salt absorbency

由图7可知:随着引发剂用量增加,树脂吸水率呈现增加后减小的趋势,在引发剂用量为3.5%时树脂吸水率达到最大.当引发剂用量小于3.5%时,随着引发剂用量的增多,反应活性中心逐渐增多,聚合速率逐渐增快,高分子链可以接枝更多亲水的丙烯酸单体,导致吸水树脂的吸水能力增强;当引发剂用量继续增加超过3.5%时,由于引发剂用量过多,导致双分子自由基发生耦合和均聚反应,消耗部分原料,使聚合物相对分子质量变小,最终导致吸水树脂吸水率下降^[20].SAP的吸盐率曲线随着引发剂用量的增加先增加而后减小,当引发剂用量为2.5%时,SAP的耐盐性达到最佳.

2.2.6 粒径对树脂吸水性能的影响

树脂粒径的大小与吸水速率的快慢有很大的关系:粒径过大,水分子不能快速地进入树脂的内部网络结构,树脂吸水速率很慢;粒径过小,树脂在浸入水中后容易造成粘结,吸水速率反而下降^[21].取5g的AM, $n(\text{AM}) : n(\text{AA}) = 1 : 2$,PVA-Ac加入

0.5g,AA中和度为60%,KPS用量为单体总质量2.5%,MBA用量为单体总质量的0.04%,聚合温度为60℃,反应时间为3h,在此条件下考察粒径大小对树脂吸水性能的影响,结果如图8所示.由图8可以看出:在40目到120目粒径范围内,粒径越小,初期吸水速率越快,树脂吸水达到饱和的时间越短;120目和100目粒径的树脂在4min时几乎达到了吸水饱和,尤其是120目粒径的树脂,在30s时吸水率就已经达到了282g/g,吸水率约为100目和40目树脂在此时间段内的3倍;40目的树脂在吸水10min后方才达到饱和.

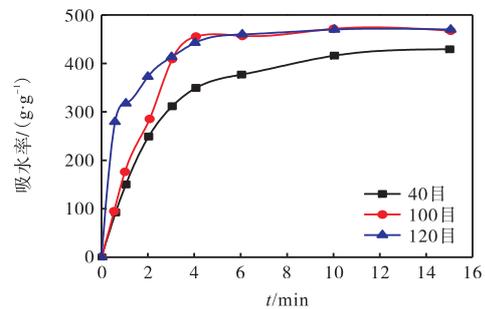


图8 粒径对树脂吸水性能的影响

Fig. 8 Effect of SAP particle size on its water absorbency

2.3 保水性能的分析

保水能力也是树脂的一个非常重要的性能.树脂实际保水能力的优良与否,直接关系着SAP材料能否在农业、林业和园艺等领域进行应用.在2.2.6节的制备条件下,选用120目树脂进行保水率实验,结果如图9所示.

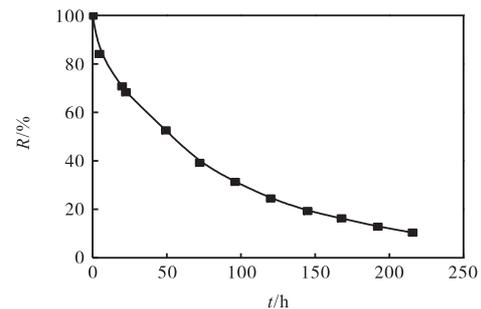


图9 树脂的保水率与保留时间的关系

Fig. 9 Relationship between the water retention quality and time of SAP

由图9可知:SAP在吸水饱和后,随着放置时间的增加,吸收的水分在慢慢释放,然而,仍有很大的一部分水保存于树脂结构中.在凝胶吸水饱和后,放置的前72h中,树脂快速释放水分,曲线斜率呈直线形式;在放置72h到168h期间,释放水分的速率明

显变慢;在 168 h 之后,树脂仍然在释放水分,但释放速率已经很慢,在放置 216 h 时,树脂的保水率为 7.96%.

3 结 语

以丙烯酰胺、丙烯酸和改性聚乙烯醇为原料制备了复合型高吸水性树脂,红外光谱证明各组分均参与聚合反应. 在 $n(\text{AM}) : n(\text{AA}) = 1 : 2$, AA 中和度为 60%,交联剂 MBA 占单体总质量的 0.04%,引发剂 KPS 占单体总质量的 2.5%,PVA-Ac 加入量为 10% (以 AM 质量为准),反应温度为 60 °C 反应 3 h 的条件下所制备的树脂的综合吸液能力较为理想. SAP 吸水饱和后,前 72 h 释放去离子水的速率最快;在 216 h 时,树脂的保水率为 7.96%. 当树脂粒径为 120 目时,前 30 s 内 SAP 吸水速率很快;但当 SAP 粒径为 100 目时,SAP 最先达到吸水饱和.

参考文献:

- [1] Azarijafari H, Kazemian A, Rahimi M, et al. Effects of pre-soaked super absorbent polymers on fresh and hardened properties of self-consolidating lightweight concrete [J]. *Construction & Building Materials*, 2016, 113: 215–220.
- [2] Liu H Y, Zhang Y, Yao J M. Preparation and properties of an eco-friendly superabsorbent based on flax yarn waste for sanitary napkin applications [J]. *Fibers and Polymers*, 2014, 15 (1) : 145–152.
- [3] Mittal H, Maity A, Ray S S. Gum ghatti and poly (acrylamide-co-acrylic acid) based biodegradable hydrogel-evaluation of the flocculation and adsorption properties [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2015, 120: 42–52.
- [4] Guo M J, Xia J J, Fan Z, et al. Preparation and characterization of ultra-low molecular weight poly (vinyl alcohol) graft copolymer [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113 (6) : 3954–3962.
- [5] 王孝华. PVA 类高吸水性树脂的制备 [J]. *化工新型材料*, 2009, 37 (11) : 103–104.
- [6] 陈嘉恒, 吴国杰, 廖宗祺, 等. 溶液聚合法制备壳聚糖-聚乙烯醇-聚丙烯酸高吸水树脂及其性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2015, 43 (6) : 74–76.
- [7] 乔丽坤, 杨荣杰. 聚丙烯酸类半互穿聚合物网络吸水树脂的合成 [J]. *合成树脂及塑料*, 2004, 21 (2) : 21–24.
- [8] 褚建云, 刘晓东, 刘若冰, 等. 半互穿网络聚丙烯酸高吸水树脂的合成及性能 [J]. *四川大学学报: 工程科学版*, 2004, 36 (2) : 62–64.
- [9] 鲍艳, 马建中, 李娜. 丙烯酸类高吸水树脂的制备及性能研究 [J]. *功能材料*, 2011, 42 (4) : 693–695.
- [10] Zohuriaan-Mehr M J, Kabiri K. Superabsorbent polymer materials: A review [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2008, 17 (6) : 451–477.
- [11] 胡灯, 李琼, 赵彦生, 等. 改性聚天冬氨酸/聚 (丙烯酸-丙烯酰胺) 互穿网络吸水性树脂的制备及表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32 (10) : 30–35.
- [12] Lim D W, Yoon K J, Ko S W. Synthesis of AA-based superabsorbent interpenetrated with sodium PVA sulfate [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 78 (14) : 2525–2532.
- [13] Cui L, Jia J F, Guo Y, et al. Preparation and characterization of IPN hydrogels composed of chitosan and gelatin cross-linked by genipin [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 99 (1) : 31.
- [14] Lim D W, Song K G, Yoon K J. Synthesis of acrylic acid-based superabsorbent interpenetrated with sodium PVA sulfate using inverse-emulsion polymerization [J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38 (3) : 579–586.
- [15] 余响林, 曾艳, 李兵, 等. 新型功能化高吸水性树脂的研究进展 [J]. *化学与生物工程*, 2011, 28 (3) : 8–12.
- [16] Kabiri K, Omidian H, Zohuriaan-Mehr M J, et al. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A review [J]. *Polymer Composites*, 2011, 32 (2) : 277–289.
- [17] 张昊越, 虞振飞, 陈煜, 等. 高耐盐性高吸水性树脂研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2011, 39 (7) : 29–30.
- [18] Choudhary M S. Inverse suspension polymerization of partially neutralized and lightly cross-linked acrylic acid: Effect of reaction parameters [J]. *Macromolecular Symposia*, 2010, 277 (1) : 171–176.
- [19] Kesenci K, Say R, Denizli A. Removal of heavy metal ions from water by using poly (ethyleneglycol dimethacrylate-co-acrylamide) beads [J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38 (7) : 1443–1448.
- [20] Li A, Zhang J P, Wang A Q. Utilization of starch and clay for the preparation of superabsorbent composite [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98 (2) : 327–332.
- [21] Xie L H, Liu M Z, Ni B L, et al. New environment-friendly use of wheat straw in slow-release fertilizer formulations with the function of superabsorbent [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51 (10) : 3855–3862.

责任编辑: 周建军