

# St-AA-AMPS/PVA 半互穿网络树脂的合成及性能

王海坤, 邱祖民\*, 熊凌亨, 杨统林, 宁峰, 亢敏霞  
(南昌大学资源环境与化工学院, 江西 南昌 330031)

**摘要:**以可溶性淀粉(St)、丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和聚乙烯醇(PVA)为反应物,过硫酸钾(KPS)为引发剂,*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)为交联剂,采用水溶液聚合法制备了St-AA-AMPS/PVA半互穿网络高吸水树脂。聚合反应较优条件为:当丙烯酸中和度为60%、反应温度为70℃时,反应物 $w(\text{AA}):w(\text{St}):w(\text{PVA}):w(\text{KPS}):w(\text{NMBA}):w(\text{AMPS})=100\%:10.67\%:9.33\%:0.67\%:0.05\%:33.33\%$ ,制得试样的吸去离子水率达1 214 g/g,吸生理盐水率达116 g/g。利用红外光谱仪(IR)和扫描电镜(SEM)对其结构形态进行了表征;并对树脂在盐水中的溶胀行为进行了研究,结果表明,树脂扩散溶胀过程符合二级动力学模型。

**关键词:**半互穿网络;高吸水树脂;耐盐;溶胀行为

**中图分类号:** TB320.6

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2018)08-0108-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.08.023

## Preparation and properties of St-AA-AMPS/PVA semi-IPN superabsorbent resin

WANG Hai-kun, QIU Zu-min\*, XIONG Ling-heng, YANG Tong-lin, NING Feng, KANG Min-xia  
(School of Resources Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract:** A new St-AA-AMPS/PVA semi interpenetrating network (IPN) superabsorbent resin is synthesized via aqueous solution polymerization method with soluble starch (St) as substrate, acrylic acid (AA), 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) and polyvinyl alcohol (PVA) as main raw materials, potassium persulfate (KPS) as initiator and *N,N*-methylenebisacrylamide (NMBA) as cross-linking agent. The optimum conditions for synthetic reaction are as follows: the neutralization degree of acrylic acid is 60%, the polymerization temperature is at 70℃ and  $w(\text{AA}):w(\text{St}):w(\text{PVA}):w(\text{KPS}):w(\text{NMBA}):w(\text{AMPS})=100\%:10.67\%:9.33\%:0.67\%:0.05\%:33.33\%$ . Under the optimum conditions, the prepared resin sample can reach an absorb rate of 1,214  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  against distilled water and 116  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  against normal saline. The structure and morphology of samples are characterized by infrared spectrum (IR) and scanning electron microscopy (SEM). Their swelling behavior in salt water is studied, showing that the scattering and swelling process of the resins meets the second-order dynamic model.

**Key words:** semi interpenetrating network; superabsorbent resin; salt resistance; swelling behavior

高吸水树脂(SAP)是一种可以吸收相当于自身质量百倍或千倍水分的功能性高分子材料。由于其优异的性能,高吸水树脂在生理卫生、医疗、农业园林、污水处理、建筑等行业得到广泛应用<sup>[1-3]</sup>。随着我国二胎政策的落实及人口老龄化的不断增加,卫生用品SAP需求量快速增长。传统合成类SAP虽然具有合成工艺简单、吸水率高、成本低廉等优点<sup>[4]</sup>,但也存在着如耐盐性差、难降解、吸水速率慢、水凝胶强度低等诸多缺点,而卫生用品SAP应具备耐盐性好、吸盐速率快、生物相容性好、强度高、保水性好等特点<sup>[5]</sup>。互穿或者半互穿网络技术是2种及以上相容或不相容高聚物通过氢键或分子间作用力构成的混合网络结构,使高聚物的综合性能得

到提高<sup>[6]</sup>。引入互穿或半互穿网络结构可以增加吸水树脂的吸水率和耐盐性已成为关注热点之一<sup>[7-8]</sup>。如牛玉华等<sup>[9]</sup>以丙烯酸、魔芋葡甘聚糖、腐殖酸为反应物合成了吸盐速率达112 g/g的半互穿网络高吸水树脂。卢静琼等<sup>[10]</sup>以接枝 $\gamma$ -氨基三乙氧基硅烷的聚琥珀酰亚胺和壳聚糖为原料制备了吸生理盐水率达153 g/g的互穿网络聚合物。

可溶性淀粉来源广泛、环保、易降解,可以作为合成高吸水树脂的基体。聚乙烯醇作为一种非离子亲水剂,具有良好的生物相容性,将其引入吸水树脂形成半互穿网络结构可以增加吸水树脂的耐盐性和吸水速率<sup>[11-13]</sup>。2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸是一种带有碳碳不饱和双键和强阴离子性的亲水性官

收稿日期:2017-12-24;修回日期:2018-06-08

基金项目:国家自然科学基金项目(51568048)

作者简介:王海坤(1991-),男,硕士研究生,研究方向为高分子合成与利用,1844142292@qq.com;邱祖民(1964-),男,博士,教授,研究方向为废物资源回收与利用,通讯联系人,mzqiu@ncu.edu.cn。

能团磺酸基亲水剂,他的引入将会提高高吸水树脂的耐盐性和吸水率<sup>[14]</sup>。为此,笔者采用水溶液聚合法,以可溶性淀粉为基体,丙烯酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、聚乙烯醇为原料,合成了具有半互穿网络结构的 St-AA-AMPS/PVA 高吸水树脂,并对其在生理盐水的溶胀动力学进行了探究,期望可以获得耐盐性好、吸水速率快和生物相容性好的吸水树脂,满足其应用于制备生理卫生用品的要求。

## 1 实验

### 1.1 试剂

可溶性淀粉,分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸,分析纯,上海雷柏生物科技有限公司生产;聚乙烯醇 1788,分析纯,阿拉丁生产;过硫酸钾、丙烯酸、氢氧化钠、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺、氯化钠,均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;去离子水,实验室自制。

### 1.2 半互穿网络树脂的制备

在装有氮气导管、冷凝管、搅拌器的 250 mL 四口烧瓶中加入一定量的可溶性淀粉与去离子水,在 80℃ 下糊化 30 min,将质量分数为 10% 的 PVA 溶液加入其中,继续搅拌 30 min。降温至 70℃,在 N<sub>2</sub> 保护下加入一定量的 KPS(质量分数为 2%)溶液,引发 15 min,依次将中和好的丙烯酸溶液、AMPS 与交联剂 NMBA(质量分数为 0.2%)溶液加入四口烧瓶中,于 70℃ 反应 3 h,然后用镊子取出,再用乙醇浸泡,除去未反应的单体和水。用剪刀剪碎,于 80℃ 鼓风干燥箱烘干,粉碎备用。

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 吸水率测定

吸水率是每 g 树脂吸水的克数,单位是 g/g。测定方法:准确称取 0.1 g 样品于 500 mL 烧杯中,加入 400 mL 去离子水(0.9% 的 NaCl 溶液),在室温下静置 24 h,待其达到吸液饱和后,用 100 目自制过滤袋过滤,后静置 30 min 至无液滴滴落,称取溶胀平衡后高吸水性树脂的质量,计算树脂吸水率:

$$Q_{\text{eq}} = (M_1 - M_2 - M_0) / M_0 \quad (1)$$

式中: $Q_{\text{eq}}$  为吸液量, g/g;  $M_1$  为饱和吸水时凝胶和过滤袋总质量;  $M_2$  为干燥过滤袋质量, g;  $M_0$  为干燥样品质量, g。

#### 1.3.2 吸盐水速率的测定

在 250 mL 烧杯中分别加入 0.1 g 吸水树脂,然后加入 100 mL 生理盐水,各自静置不同时间,用

100 目自制过滤袋过滤,求得吸盐水率与吸盐水时间的关系即为该吸水材料的吸盐水速率。

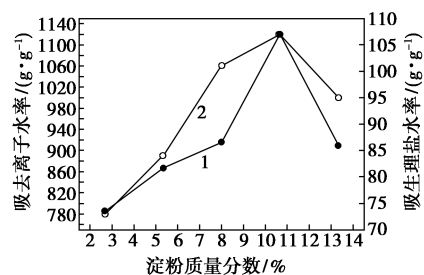
#### 1.3.3 表征

采用 KBr 压片法对吸水树脂的干燥粉末进行红外光谱(FT-IR, Nicolet 5700)表征;电镜(SEM)分析采用环境电子扫描显微镜(日本电子, JSM 6701F)进行表面扫描。

## 2 结果与讨论

### 2.1 可溶性淀粉 St 质量分数对吸水树脂吸水率的影响

当丙烯酸中和度为 65%,反应温度为 70℃,反应物  $w(\text{AA}) : w(\text{PVA}) : w(\text{KPS}) : w(\text{NMBA}) : w(\text{AMPS}) = 100\% : 9.33\% : 0.67\% : 0.05\% : 33.33\%$  时,考查 St 质量分数对高吸水树脂的吸水率的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,随着可溶性淀粉质量分数的增加,吸水树脂吸水率先增加后降低;当淀粉质量分数为 10.67% 时,吸水树脂吸水量最大。这是因为淀粉在形成吸水树脂的过程中起到交联网络骨架的作用。淀粉质量分数过少,形成的活性点少,将不利于形成网络骨架,树脂中残存大量未反应单体和小分子聚合物,聚合物水溶性增加,吸水率降低;淀粉质量分数过多时,由于淀粉大分子中含有大量的羟基,这会造成亲水性更强的一COO<sup>-</sup>与一OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>质量分数降低,同时淀粉中的羟基会形成更多氢键,使树脂交联密度增加,造成吸水率降低。所以只有适宜淀粉质量分数才能形成有效的吸水网络树脂。



1—吸去离子水率;2—吸生理盐水量

图1 淀粉质量分数对吸水树脂吸水率的影响

### 2.2 引发剂质量分数对吸水树脂吸水率的影响

当丙烯酸中和度为 65%,反应温度为 70℃,反应物  $w(\text{AA}) : w(\text{St}) : w(\text{PVA}) : w(\text{NMBA}) : w(\text{AMPS}) = 100\% : 10.67\% : 9.33\% : 0.05\% : 33.33\%$  时,考查引发剂 KPS 质量分数对高吸水树脂的吸水率的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着引发剂质

量分数的增加,吸水树脂吸水率先增加后降低;当引发剂质量分数为 0.67% 时,吸水树脂吸水率最大。这是因为引发剂 KPS 质量分数较少时,产生的初级自由基浓度相对少,反应速率低,单体聚合效率低,不能形成有效的三维结构网络,吸水倍率低。随着引发剂质量分数的增加,反应速率加快,吸水树脂吸水倍率增大。当引发剂 KPS 质量分数过多时,产生更多的自由基,聚合反应剧烈,放出大量的热,合成的树脂相对分子质量较小,树脂溶胀扩散能力降低,因而吸水率降低<sup>[15]</sup>。

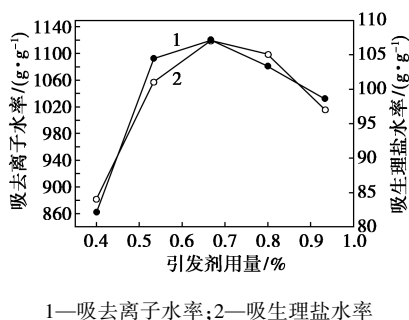


图 2 引发剂 KPS 质量分数对吸水树脂吸水率的影响

### 2.3 中和度对吸水树脂吸水率的影响

当反应温度为 70℃,反应物  $w(\text{AA}) : w(\text{St}) : w(\text{PVA}) : w(\text{KPS}) : w(\text{NMBA}) : w(\text{AMPS}) = 100\% : 10.67\% : 9.33\% : 0.67\% : 0.05\% : 33.33\%$  时,考查中和度对高吸水树脂的吸水率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着中和度增加,吸水树脂吸水率先增加后降低;当中和度为 60% 时,吸水树脂吸水率最大。中和度的高低影响—COOH 与—COONa 的比例。这是因为中和度过低时,反应体系—COOH 的量相对较高,亲水基—COO<sup>-</sup> 与 Na<sup>+</sup> 亲水性能远大于—COOH,所以吸水率低;中和度过大,—COONa 过高,使合成高聚物可溶性部分增加,吸水率降低。

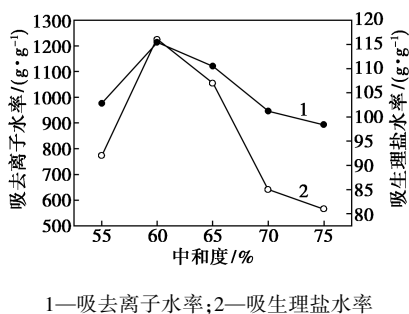


图 3 中和度对吸水树脂吸水率的影响

### 2.4 PVA 质量分数对吸水树脂吸水率的影响

当丙烯酸中和度为 60%,反应温度为 70℃,反应

物  $w(\text{AA}) : w(\text{St}) : w(\text{KPS}) : w(\text{NMBA}) : w(\text{AMPS}) = 100\% : 10.67\% : 0.67\% : 0.05\% : 33.33\%$  时,考查 PVA 质量分数对高吸水树脂的吸水率的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着 PVA 质量分数的增加,吸水树脂吸水率先增加后降低,在 PVA 质量分数为 9.33% 时吸水率最大。这是因为 PVA 是一种侧链含有大量羟基的线性非离子亲水高聚物,其含有的—OH 可以与丙烯酸相互协同作用形成氢键,有助于吸水率的增加;由于—OH 的亲水性弱于丙烯酸,当 PVA 质量分数过量时,造成树脂中形成过多的分子内氢键,不利于水分子的进入,进而吸水率降低。

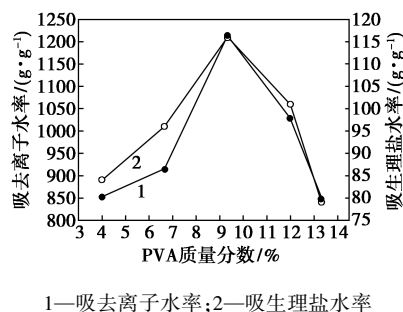


图 4 PVA 质量分数对吸水树脂吸水率的影响

### 2.5 吸水树脂的吸生理盐水速率

吸水树脂的吸生理盐水率与时间的关系如图 5 所示。通常非离子型吸水树脂吸水速率高于离子型吸水树脂,所以加入非离子型单体可增加高吸水性树脂的吸水速率。为此,本实验中加入 PVA 可以增加吸水树脂的吸水速率<sup>[16]</sup>。由图 5 可以看出,试样在 0.5 min 时吸生理盐水率达到 70.6 g/g,达到最大吸盐速率的 60.9%,25 min 就可以达到饱和,由此说明试样具有快速吸生理盐水的性能。

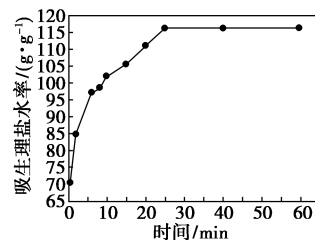


图 5 吸水树脂吸生理盐水率与时间的关系

### 2.6 吸水树脂在生理盐水中的溶胀动力学

树脂在生理盐水溶胀中的动力学拟合曲线如图 6 所示。对树脂在生理盐水中的溶胀动力学进行研究,可得到树脂的溶胀速率信息,并进一步确定树脂的用途。如在医疗生理卫生方面 SAP 特别需求快速溶胀。树脂在生理盐水中溶胀过程可通过一级

和二级动力学模型来表达<sup>[17]</sup>。

一级动力学模型:

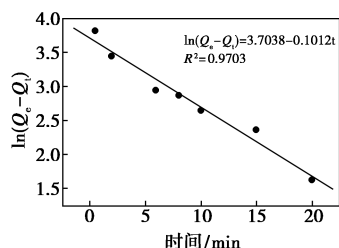
$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_a t$$

二级动力学模型:

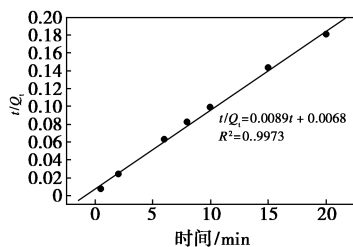
$$t/Q_t = 1/k_b Q_e^2 + t/Q_e$$

其中: $Q_t$  为  $t$  时刻水凝胶质量,  $g$ ;  $Q_e$  为吸水平衡时的水凝胶质量,  $g$ ;  $k_a$ 、 $k_b$  为速率常数。

树脂在生理盐水中溶胀一级动力学拟合曲线[以  $\ln(Q_e - Q_t)$  对  $t$  作图]如图 6(a) 所示。通过一级拟合动力学拟合曲线计算理论吸生理盐水率  $Q_{理}$  为 40.4 g/g, 与实际吸生理盐水率  $Q_{实}$  为 116 g/g 相差很多。树脂在生理盐水溶胀二级动力学拟合曲线(以  $t/Q_t$  对  $t$  作图)如图 6(b) 所示。通过二级动力学拟合曲线得到  $Q_{理}$  为 112.6 g/g, 稍低于  $Q_{实}$ 。所以树脂在生理盐水中的溶胀行为符合二级动力学模型。



(a) 一级动力学拟合曲线



(b) 二级动力学拟合曲线

图 6 树脂在生理盐水溶胀动力学拟合曲线

## 2.7 IR 分析

较优条件下所制备的 St-AA-AMPS/PVA 红外谱图如图 7 所示。由图 7 可以看出,  $3447\text{ cm}^{-1}$  处为 N—H 伸缩振动吸收峰,  $2927\text{ cm}^{-1}$  处为 PVA 的 C—H 反对称伸缩振动吸收峰, 说明有聚乙烯醇参与反应。  $525\text{ cm}^{-1}$  处为淀粉—OH 的特征吸收峰,  $1048\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{COO}^-$  的对称伸缩振动吸收峰, 说明淀粉成功接枝丙烯酸;  $1284\text{ cm}^{-1}$  处为 AMPS 酰胺基团中—CN 的特征吸收峰,  $1041\text{ cm}^{-1}$  处为磺酸基对称伸缩振动吸收峰,  $626\text{ cm}^{-1}$  处为磺酸基 O=S 的伸缩振动吸收峰, 说明淀粉成功接枝 AMPS。由以上特征谱带的出现可知, 成功合成了 St-AA-AMPS/

PVA 吸水树脂。

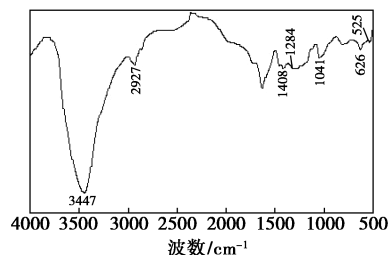


图 7 St-AA-AMPS/PVA 红外谱图

## 2.8 SEM 分析

较优条件下所制备的高吸水树脂的 SEM 图如图 8 所示。由图 8 可以看出, 合成树脂表面粗糙, 存在大量皱褶与沟壑, 呈无规则交联状态, 说明 PVA 顺利穿插于高聚物中形成半互穿网络结构<sup>[7,18]</sup>, 此外树脂表面有大量微孔, 更有利于水分子渗入 SAP 网络中。

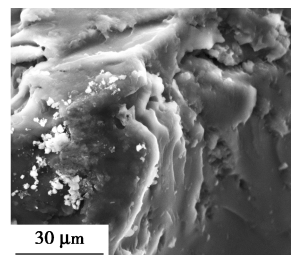


图 8 高吸水树脂的 SEM 图(3 000×)

## 3 结论

(1) 通过水溶液聚合法成功制备了新型 St-g-AA-AMPS/PVA 半互穿网络高吸水树脂, 在聚合温度为  $70^\circ\text{C}$ , 中和度为 60%, 反应物之比  $w(\text{AA}) : w(\text{St}) : w(\text{PVA}) : w(\text{KPS}) : w(\text{NMBA}) : w(\text{AMPS}) = 100\% : 10.67\% : 9.33\% : 0.67\% : 0.05\% : 33.33\%$ , 制备的树脂吸去离子水率高达  $1214\text{ g/g}$ , 吸生理盐水率高达  $116\text{ g/g}$ , 说明此吸水树脂具有很好的耐盐性能; IR 分析表明, 成功制备了 St-AA-AMPS/PVA 吸水树脂; SEM 分析表明, 吸水树脂表面具有大量褶皱和孔洞, 呈无规则交联状态, 进一步证明 PVA 穿插于高聚物中形成半互穿网络结构。

(2) 运用二级动力学模型对高吸水树脂在生理盐水中溶胀进行模拟, 结果表明, 高吸水树脂在生理盐水中的溶胀扩散符合二级动力学模型。

## 参考文献

- [1] Wei Q. Fast-swelling porous starch-g-poly(acrylic acid) superabsorbents[J]. Iranian Polymer Journal, 2014, 23(8): 637-643.

(下转第 113 页)

均为分析纯;H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 为工业级。

仪器:Philips 公司生产的 X'Pert 型 X-射线仪;Micromeritics ASAP 2020 物理吸附仪;Renishaw Invia Raman 光谱仪;Bruker Vector 22 红外光谱仪;TPR 测定自行组装装置;Tian-Calvet C-80 型(Setaram 公司生产)热流式量热仪;固定床微反评价装置。

### 1.2 催化剂制备

锐钛型 TiO<sub>2</sub> 载体以钛酸丁酯和乙醇为原料,滴加 HNO<sub>3</sub> 水溶液形成溶胶,经 353 K 干燥成凝胶,而在空气中经 773 K 焙烧 3 h,记为 TiO<sub>2</sub>-A。

金红石型 TiO<sub>2</sub> 的制备参考文献[15],样品记为 TiO<sub>2</sub>-R。

TiO<sub>2</sub> 负载的钒氧催化剂采用等量浸渍法制备。硫酸根的浸渍是将未焙烧的负载钒物种的样品按硫酸根质量分数为 5%的比例浸渍于 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 水溶液中。将负载钒物种以及同时负载钒和硫酸根的 2 种类型的样品分别在空气中 673 K 焙烧 1 h,所制备催化剂分别记作 5V/TiO<sub>2</sub>-A、5V-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>-A、5V/TiO<sub>2</sub>-R 和 5V-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>-R,其中 5 代表催化剂中的钒的质量分数为 5%(以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 计)。

### 1.3 催化剂表征

XRD 采用 X'Pert 型 X-射线仪进行测定;比表面在 ASAP 2020 上完成;Raman 光谱在 Renishaw Invia Raman 上进行;粉末 FT-IR 光谱测定在

Bruker Vector 22 红外光谱仪上进行;TPR 采用体积分数为 5.15% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气(40 mL/min)。

异丙醇探针反应在固定床反应器中进行。常压下,异丙醇以鼓泡方式进入,鼓泡用气体为 V(O<sub>2</sub>)/V(N<sub>2</sub>)=1/4 的混合气,流量为 60 mL/min,鼓泡器水浴温度控制在 295 K,用配有 FID 的气相色谱(102G,上分厂)进行在线分析。

吸附量热于 423 K 下采用 C-80 型热流式微量量热仪进行测定。

### 1.4 甲醇氧化活性测定

甲醇氧化活性在 U 型玻璃反应器中测定。每次测定催化剂的装填量为 0.2 g。反应气组成为甲醇 2.0 mL/min、O<sub>2</sub> 6.0 mL/min、N<sub>2</sub> 30.0 mL/min。甲醇通过鼓泡带入反应器。反应进气和尾气采用配有 Porapak N 填充柱的 FID 以及配有 TDX-01 的 TCD 检测器进行分析。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 S<sub>BET</sub> 和 XRD 分析

各样品的比表面积如表 1 所示。TiO<sub>2</sub>-A 和 TiO<sub>2</sub>-R 样品的比表面积分别为 49 m<sup>2</sup>/g 和 58 m<sup>2</sup>/g,负载 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 之后样品的比表面积有所降低,硫酸根的引入进一步降低催化剂的表面积,这是因为硫酸根促使表面钒物种聚集,从而降低了表面积<sup>[16]</sup>。

(上接第 111 页)

- [2] Zeinab M, Khalil F, Abolfazl B, *et al.* Synthesis and characterization of fast-swelling porous superabsorbent hydrogel based on starch as a hemostatic agent [J]. *Journal of Biomaterials Science*, 2015, 26(18): 1439-51.
- [3] Zdanowicz M, Schmidt B, Spychaj T. Starch graft copolymers as superabsorbents obtained via reactive extrusion processing [J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2010, 12(2): 14-17.
- [4] Ge H, Wang S. Thermal preparation of chitosan-acrylic acid superabsorbent: Optimization, characteristic and water absorbency [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 113(113): 296-303.
- [5] 朱友良, 余燕. 日用型高吸水性树脂的改性进展 [J]. *天津化工*, 2006, 20(1): 14-16.
- [6] Cui L, Jia J, 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): 31-38.
- [7] 王翠玲, 侯宝龙, 刘书林, 等. 聚(丙烯酸-醋酸乙烯酯)-聚乙烯醇互穿网络高吸水性树脂的合成 [J]. *精细化工*, 2015, 32(3): 245-249.
- [8] 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.
- [9] 牛育华, 骆筱, 廉玉起, 等. KGM/HA/AA 复合高吸水性树脂的制备及其性能 [J]. *现代化工*, 2017(3): 125-128.
- [10] 卢静琼, 李银辉, 胡灯, 等. 耐盐型聚天冬氨酸/壳聚糖互穿网络吸水树脂制备 [J]. *化工新型材料*, 2016(4): 53-56.
- [11] 刘佳. 羽毛蛋白基半互穿网络高吸水性树脂的制备及其性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2014.
- [12] 郭永超, 郑玉刚, 赵彦生. 淀粉/丙烯酸/PVA 互穿网络高吸水性树脂的合成 [J]. *山西化工*, 2011, 31(3): 4-6.
- [13] Liu J, Li Q, Su Y, *et al.* Synthesis of wheat straw cellulose-g-poly (potassium acrylate)/PVA semi-IPNs superabsorbent resin [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 94(1): 539-46.
- [14] 张辉, 孙举. AA/AMPS 高吸水树脂的合成 [J]. *河南化工*, 1996(1): 11-13.
- [15] 张太亮, 范开鑫, 刘婉琴, 等. P(AA/AM/APEG)/纳米二氧化硅复合高吸水树脂的合成及性能 [J]. *精细化工*, 2017, 34(2): 145-151.
- [16] 韩玉红. 丙烯酸互穿网络高吸水性树脂的制备及性能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2011.
- [17] 程志强, 杨鸿嘉, 康立娟, 等. 木耳菌糠基农用复合保水剂制备与吸水保水性能研究 [J]. *灌溉排水学报*, 2016, 35(1): 83-88.
- [18] 江照洋, 蔡会武, 王瑾璐. 丙烯酸/淀粉/SPS 互穿网络高吸水树脂的合成研究 [J]. *化工新型材料*, 2009, 37(9): 79-82. ■