

椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺复合吸水材料的制备及其吸水性能*

苏小育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 中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001)

摘要 以椰糠粉为基体材料, 丙烯酸和丙烯酰胺为单体, N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂, 过硫酸钠为引发剂, 采用水溶液聚合法制备了椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺复合吸水材料。较优的合成条件是: 单体与椰壳粉质量比为 8:1, 丙烯酸的中和度为 70%, 引发剂用量是单体质量的 0.8%, 交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺用量是单体质量的 0.2%, 反应时间 4 h, 温度 50 °C。对最佳条件下制备的吸水材料进行了 FTIR 和 SEM 表征及吸水性、保水性、重润胀性等测试, 并且对该材料在去离子水和 0.9% NaCl 溶液中的吸水性进行对比。此外, 用分子扩散方程及一级、二阶动力学模型对其吸水溶胀过程进行模拟研究。结果表明, 该复合吸水材料在去离子水和盐溶液中的吸水倍率分别是 273.54 g/g 和 44.54 g/g; 吸水动力学表明水分扩散满足 Fickian 扩散, 且一级动力学方程能描述润胀吸水过程; 该材料重润胀 3 次后仍具有很好的吸水性。

关键词 复合吸水材料 椰壳 丙烯酸/丙烯酰胺 接枝共聚

中图分类号: O636.1 文献标识码: A DOI: 10.11896/j.issn.1005-023X.2015.06.012

Preparation and Water Absorption/Retention Properties of Coconut Husk Powders/Poly(Acrylic Acid-co-Acryl Amide) Hybrid Superabsorbent

SU Xiaoyu¹, 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 coconut husk powders/poly(acrylic acid-co-acryl amide) hybrid superabsorbent was prepared by means of solution polymerization reaction using coconut husk powders as matrix material, N,N-methylenebisacrylamide (MBA) as a cross-linker and sodium persulfate as an initiator. The optimum polymerizing conditions were as follows: mass ratio of monomer to cellulose was 8:1, degree of neutralization was 70%, initiator content was 0.8% (referred to the monomers), cross-linker content was 0.2% (referred to the monomers), with reaction time and temperature of 4 h and 50 °C respectively. FT-IR and SEM characterization, and water absorbency, retention, and re-swelling properties of the absorbent prepared under optimum conditions were conducted. In addition, the water absorbencies of as-obtained composite superabsorbent for water and 0.9% NaCl solution were measured with results of about 273 g/g and about 43 g/g, respectively. The first- and second-order swelling kinetic models were used to simulate the kinetic swelling property of the polymers. The results showed that the pervasion of water into the hybrid superabsorbent obeyed Fickian diffusion mechanism, and the kinetic swelling processes coincided with Scott first-order swelling kinetic model. The polymer maintained excellent water retention property after reswelled for 3 times.

Key words hybrid absorption material, coconut shell, poly(acrylic acid-co-acryl amide), graft copolymerization

0 引言

合成超强吸水树脂是一种轻度交联的亲水性网状聚合物^[1]。由于在结构中存在大量的亲水基团, 合成超强吸水性树脂呈现出了良好的吸水能力和持水能力, 因而被广泛应用于医疗卫生^[2]、农林园艺^[3]以及废水处理^[4]等领域。研究表明, 合成超强吸水树脂在规模化应用中存在着生产成本低、

耐盐性差、降解困难^[5-7]等缺点。近年来, 将天然纤维基吸水材料复合进超强吸水树脂骨架为合成超强吸水树脂的规模化应用提供了一条新的解决途径。其主要原因在于聚合反应得到的天然纤维基/超强吸水树脂杂化材料整合了天然纤维素和合成树脂的诸多优点, 从而解决了超强吸水性树脂存在的部分技术瓶颈。例如, 采用环糊精、小麦秆^[8]、玉米秆^[9]等为基体均能够获得具有良好的吸水保水、吸肥保肥性能的

* 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)

苏小育: 女, 1989 年生, 硕士生, 主要从事新型功能材料方面的研究工作 白波: 通讯作者, 男, 1972 年生, 博士生导师, 主要从事纳米复合物的制备及应用 E-mail: baibochina@163.com

树脂。

椰糠是椰子外壳纤维粉末,是一种纯天然的有机质介质。研究证实,经加工处理后的椰糠非常适合于各种植物的栽培^[10,11]。这主要归功于椰糠纤维膨胀率高、pH 值适中,不含线虫,糠粉 EC 值低,不烧根,不烂根,天然环保。除此之外,成型后的椰糠砖水和营养组分的吸收性及保持性更加良好,可完全满足营养物质的缓释要求,因此椰糠成为当前广泛流行的无土栽培介质。然而,归因于纯天然椰糠的物化结构,与合成超强吸水树脂相比,椰糠的吸水持水性能相对较小,对于超喜水性农作物、花卉、植物的栽培,天然椰糠的应用受限严重。据此,改性天然椰糠^[12],提高其吸水性和持水性能是扩大天然椰糠使用范围的必然途径。

本研究以椰糠粉为基体材料,丙烯酸和丙烯酰胺为单体,N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,过硫酸钠为引发剂,采用水溶液聚合法制备了椰糠/丙烯酸/丙烯酰胺复合吸水材料。优化了合成条件,表征了椰糠/丙烯酸/丙烯酰胺复合吸水材料的物化结构,测定了其吸水性、保水性、重润胀性等,且对该材料在去离子水和 0.9% NaCl 溶液中的吸水性进行对比。鉴于复合吸水材料整合了聚丙烯酸-丙烯酰胺合成树脂以及天然椰糠吸水材料的优点,因而将在无土栽培、农业种植、医疗卫生等领域有广泛的应用。

1 实验

1.1 原料与试剂

椰糠粉,浸泡数小时后烘干,粉碎 80 目;丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA),化学纯,天津市风船化学品有限公司;过硫酸钠,天津市风船化学品有限公司;N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),分析纯,天津科密欧试剂公司;氢氧化钠、无水乙醇均为化学纯,西安化学试剂厂生产;LWMC-201 型,南京陵江科技开发有限责任公司。

1.2 椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺复合吸水树脂的制备及表征

椰糠粉的预处理:将干燥粉碎后的椰糠粉过 80 目筛子分选,用质量浓度为 3% 的 NaOH 溶液在室温下浸泡 2 h;过滤,再用质量浓度为 9% 的 100 mL NaOH 溶液在 50 °C 水浴下搅拌碱化 4 h,加入 H₂O₂ 氧化漂白,使其在溶液中浓度为 10%;用无水乙醇洗涤提纯物,干燥。

椰糠粉/PAA-AM 复合吸水材料的制备:准确称量定量的椰糠粉加入到盛有一定量去离子水的 250 mL 三口烧瓶中,通氮气保护,水浴加热至 55 °C,加入过硫酸钠水溶液,搅拌分散一段时间,继续加入已用 NaOH 溶液部分中和的 AA 和 AM,反应 0.5 h 后,加入准确量的交联剂 MBA,搅拌,保温反应 4 h 至反应终点,停止加热搅拌,冷却至室温。所得产物用无水乙醇洗涤数次,抽滤,并在 60 °C 真空中烘干。

样品表征:将干燥的椰糠粉、PAA-AM、椰糠粉/PAA-AM 复合吸水材料分别与 KBr 压成薄片,采用 Bio-Rad FTS35 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定。采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜观察椰糠粉、椰糠粉/PAA-AM 复合吸水材料的表面形貌。

1.3 椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺复合吸水树脂的性能测定

吸液倍率测定:准确称量干燥的接枝共聚树脂,放置在 1 L 的烧杯中,加入 500 mL 去离子水或者 500 mL 0.9% NaCl 溶液,在室温下浸泡 24 h,使之充分润胀。用 100 目的筛子小心过滤,至无水滴落下后称重。吸水倍率(g/g)可以用式(1)计算:

$$Q_e = \frac{W_s - W_d}{W_d} \quad (1)$$

式中:W_s 是充分润胀时凝胶的质量,W_d 是干样品的质量,Q_e 是润胀平衡时树脂的吸水倍率。

动力学分析:将 0.5 g 干样品放入有一定量去离子水的烧杯中,测量一定时间间隔时刻的树脂的吸水倍率:

$$Q_t = \frac{W_t - W_d}{W_d} \quad (2)$$

式中:W_t 是在 t 时刻树脂的质量,W_d 是干样品的质量;Q_t 是在 t 时刻树脂的吸水倍率。

重润胀性能的测定:准确称量 0.5 g 树脂样品,放入盛有 500 mL 去离子水的烧杯中 24 h,确保样品充分润胀;将润胀凝胶置于 40 °C 的环境中 40 h,使之失水,期间记录一定时间间隔的持水量。然后将凝胶放置在 100 °C 的烘箱中烘干,称重,继续润胀。重复上述过程 3 次。

2 结果与讨论

2.1 椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺复合吸水树脂形成过程

图 1 为椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺复合吸水树脂的形成过程机理。由图 1 可见,该过程包括以下 3 方面:(1)在引发剂过硫酸钠的作用下,椰糠粉纤维素的羟基失去氢原子形成烷氧自由基^[13],单体丙烯酸和丙烯酰胺在引发剂的作用下,乙烯基中碳碳双键断裂,形成长聚合链;(2)椰糠粉纤维素的烷氧自由基与乙烯基中断裂的碳碳键结合,使丙烯酸和丙烯酰胺形成的长聚合链连接到椰糠粉纤维素的骨架上^[14];(3)作为交联剂,N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)分子链上有高活性的基团,使具有相似结构的椰糠粉纤维素-丙烯酸-丙烯酰胺基团交联,形成稳定的三维网状结构^[15]。

2.2 SEM 分析

表面微观结构与其吸水性密切相关^[16]。图 2 为椰糠粉处理前后椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺的形貌图。由图 2(a) 可以看到,椰糠粉质地较为致密、有序,具有高的比强度。进一步放大观察(见图 2(a)插图),椰糠粉表面局部孔洞被角质层所覆盖,因此可及度较低。经碱处理后的椰糠粉(见图 2(b)),角质层脱落,结晶度降低,表面粗糙,呈现很多有序且清晰的空隙和凹坑结构。观察接枝共聚合成的椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺复合物的不同放大倍数图可见(图 2(c)、(d)),复合材料的表面结构疏松粗糙,呈现出较多的孔洞,这些孔洞为水分子渗入聚合物内提供了较大的空间,使聚合物分子链上的亲水基团与水分子的接触面积更大,这种稳定的网状结构有利于该复合材料吸收大量的水分子^[17]。

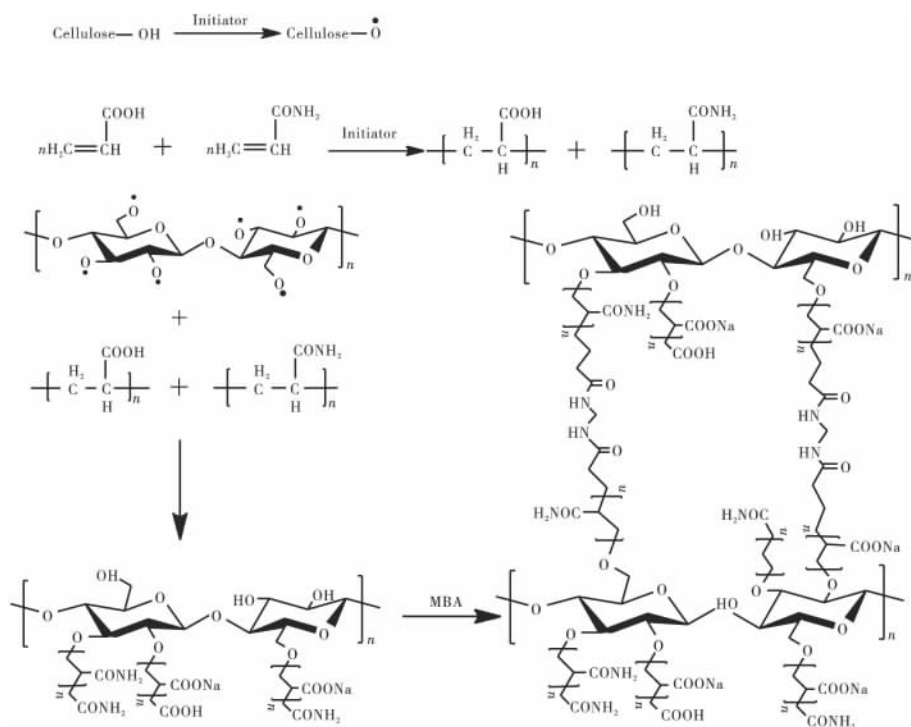


图 1 椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺复合吸水树脂形成过程机理

Fig. 1 The processes of coconut husk powder/poly acrylic acid-acryl amide hybrid superabsorbent

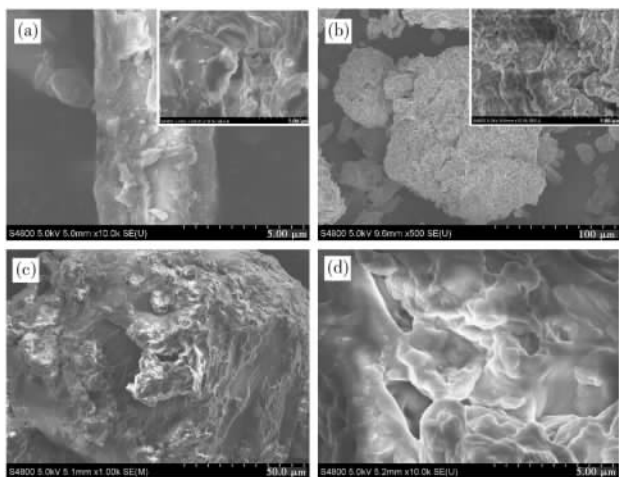


图 2 椰壳粉处理前(a)、处理后(b)和椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺((c)、(d))的 SEM 图

Fig. 2 Micrographs of coconut husk powder before (a) and after (b) treatment, and coconut husk powder/P(AA-AM) ((c),(d))

2.3 FT-IR 表征

图 3 中(a)、(b)、(c)分别是 PAA-AM、椰糠粉纤维及椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺的红外谱图。由图 3(a)可知, PAA-AM 在 3300~3550 cm^{-1} 处出现丙烯酸-OH 的宽强峰及丙烯酰胺的-NH₂ 基团的吸收峰;在 1730.99 cm^{-1} 和 1569.78 cm^{-1} 处出现乙酰羰基-C=O 伸缩振动吸收峰,在 1460.18 cm^{-1} 和 619.18 cm^{-1} 处的吸收峰也证明了 PAA-

AM 的存在^[15]。由图 3(b)可知,在 3493.20 cm^{-1} 处出现羟基的伸缩振动吸收峰,在 1036.11 cm^{-1} 和 890.00 cm^{-1} 处出现 β -1,4-苷键的特征峰;在 2937.30 cm^{-1} 和 2864.24 cm^{-1} 处出现-CH₂的伸缩振动吸收峰。与图 3(a)和(b)相比较,在图 3(c)的椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺的谱图中,由于 AA、AM 与椰糠粉纤维素的基团之间的相互作用或者峰的重叠,在 1160.79 cm^{-1} 处出现了强的吸收峰^[14],表明醚键-O-的生成,说明已经生成接枝共聚产物。

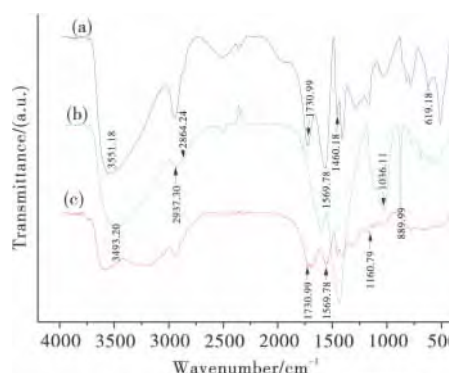


图 3 PAA-AM,椰糠粉纤维及椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺的红外谱图

Fig. 3 Infrared spectra of PAA-AM, coconut husk powder and coconut husk powder/P(AA-AM)

2.4 丙烯酸的中度及单体和椰糠粉纤维对吸水率的影响

图 4 为丙烯酸的中度及单体与椰糠粉纤维质量比对

吸水率的影响。由图 4 可见,随着单体与椰糠粉质量比的增加,吸水倍率先增加后呈降低趋势,在 8:1 时达到最大值。这是因为随着单体用量的增加,形成的 AA、AM 自由基的浓度增大,相互碰撞的几率增大,在椰糠粉上接枝的聚合物链增长,伴随着亲水性基团的增多,吸水倍率增大;但是单体用量过多时,接枝位点趋于饱和,游离的 AA、AM 自由基之间发生均聚反应的几率增加,并且考虑到接枝共聚的空间位阻效应,吸水倍率降低。综合考虑到树脂的吸水性和生物降解的因素,选择比例在 8:1。由图 4 也可看到单体中和度对吸水倍率的影响,由于丙烯酸活性较高,若其中和度低,接枝共聚反应不易控制而形成高度交联的均聚物,吸水性能降低;随着其中和度的增加,减缓了均聚反应的速率,增加了接枝共聚反应的速率,降低了交联度,同时增加了亲水性的羧基,吸水倍率增加,因此,选择中和度为 70%。

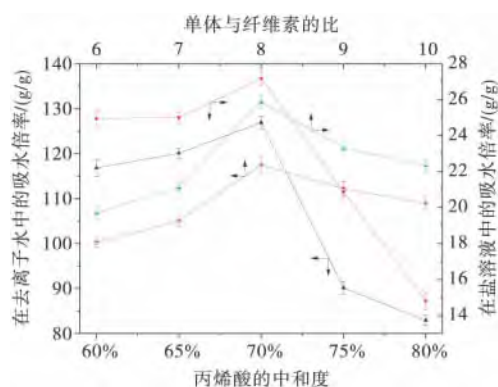


图 4 丙烯酸的中和度及单体与椰糠粉质量比对吸水率的影响

Fig. 4 Effect of the degree of neutralization of acrylic acid and the ratio of monomer to coconut husk powder on the water absorbency

2.5 交联剂用量及引发剂用量对吸水率的影响

图 5 为引发剂和交联剂含量对吸水倍率的影响。由图 5 可知,当引发剂的用量为单体质量的 0.8% 时,吸水倍率最大,这是因为此时椰糠粉纤维大分子上产生了最多的自由基,继而引发更多的单体发生接枝共聚,结果使接枝共聚链增长,吸水倍率达到最大;当引发剂用量过大时,单体自由基之间的终止反应速率增大,椰糠粉纤维自由基之间及椰壳纤维自由基与单体自由基之间的终止反应速率增大,结果对接枝共聚链的增长不利,同时,引发剂用量的增加加快了单体均聚反应的速率,致使吸水倍率下降。由图 5 还可以看出当交联剂相对用量为 0.2% 时,在盐溶液和去离子水中的吸水倍率最大,是因为这时形成稳定的三维网状结构,容纳的水分子最多;交联剂用量过多时,形成交联点的过多,使交联密度增大,网络结构中的微孔变小,润胀时水分子很难进入,吸水倍率降低。由图 4 和图 5 也可看到,椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺复合吸水树脂在盐溶液中的吸水倍率明显低于在去离子水中的吸水倍率,这说明该凝胶对盐溶液非常敏感。因为在盐溶液中反离子 Na^+ 的电荷屏蔽作用降低了静电斥力

的缘故,从而降低了网状结构内部与介质溶液的渗透压,使得吸水倍率明显下降^[18]。

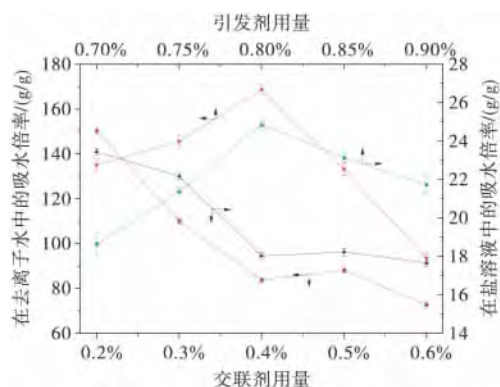


图 5 引发剂和交联剂含量对吸水倍率的影响

Fig. 5 Effect of the content of initiator and cross-linker on water absorbency

2.6 动力学研究

高吸水树脂吸水溶胀过程的动力学过程可用式(3)进行描述^[19]:

$$\frac{Q_t}{Q_e} = k \cdot t^n \quad (3)$$

式中: Q_t 是 t 时刻树脂的吸水倍率; Q_e 是润胀平衡时树脂的吸水倍率; k 是网络结构参数; t 是润胀时间; n 是凝胶润胀特征指数; 当 $n \leq 0.5$ 时,水分扩散满足 Fickian 扩散,当 $0.5 < n < 1$ 时,水的扩散属于 non-Fickian 扩散,当 $n \geq 1$ 时,大分子链松弛扩散过程。对式(3)求对数,得到式(4),则可以通过线性回归得到斜率 n 。

$$\log \frac{Q_t}{Q_e} = \log k + n \log t \quad (4)$$

高吸水树脂凝胶内水分扩散速率可用 Scott 二阶溶胀动力学模型进行描述^[20,21]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k(Q_e - Q_t)^2 \quad (5)$$

式中: k 为速率常数。经积分变换得到:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (6)$$

高吸水树脂凝胶内水分扩散速率可用 Scott 一阶溶胀动力学模型进行描述^[22]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k(Q_e - Q_t) \quad (7)$$

式中: k 为速率常数。经积分变换得到:

$$Q_t = Q_e - \frac{(Q_e - Q_t)}{e^{k \cdot t}} \quad (8)$$

进一步变换得到:

$$\log(Q_e - Q_t) = -\frac{k \cdot t}{2.303} + \log Q_e \quad (9)$$

利用高吸水树脂溶胀动力学模型对高吸水树脂在两种不同类型溶液中的溶胀过程进行分析,结果如表 1 所示。

由表 1 结果得知,相关系数(R^2)都在 0.97 以上,进而证实了利用 Scott 一阶动力学模型和 Scott 二阶动力学模型描

述高吸水树脂吸水溶胀过程的可行性,但 Scott 一阶动力学模拟值与实验值较接近,这说明 Scott 一阶动力学模型描述椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺复合吸水树脂的润胀动力学行为较合适。高吸水树脂的吸水溶胀特征指数 n 都在 $0 \sim 0.5$ 之间,遵循 Fickian 模型。在去离子水中的吸水倍率明显远远大于在氯化钠盐溶液中的吸水倍率,这是 Na^+ 的屏蔽作用导致静电斥力减小,使之容纳的水分子数量变少,吸水倍率降低所致;并且观察到用动力学模型模拟的最大吸水倍率值大

于实验所得的最大吸水倍率值,这主要是由于凝胶在润胀过程中伴随着一定程度的溶解。实验进一步将在去离子水中润胀后的凝胶干燥称量,得到 0.44 g ,第一次在盐溶液中润胀后干燥的凝胶称量,得到 0.47 g ,分别损失了 0.06 g 和 0.03 g ,从而表明了溶解损失现象的确存在。因此,根据模拟方程计算出来的高吸水树脂的平衡溶胀倍率在实际操作中并不存在,实测所得都不是高吸水树脂的最大吸水能力。

表 1 各动力学模拟过程的参数结果

Table 1 Kinetic parameters for the simulation processes

模型	参数	去离子水的吸收参数值	NaCl 盐溶液的吸收参数值
菲克定律	$\log \frac{Q_t}{Q_e} \rightarrow \log t$	n	0.45
		$k/((\text{g/g})^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	0.30
		R^2	0.9715
		$k/((\text{g/g})^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	5.87
二级动力学方程	$\frac{t}{Q_t} \rightarrow t$	$W_{e, \text{the}}/(\text{g/g})$	354.61
		$W_{e, \text{exp}}/(\text{g/g})$	273.54
		R^2	0.9987
		$k/((\text{g/g})^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	0.242
一级动力学方程	$\log(Q_e - Q_t) \rightarrow t$	$W_{e, \text{the}}/(\text{g/g})$	314.05
		$W_{e, \text{exp}}/(\text{g/g})$	273.54
		R^2	0.9882
			0.9766

2.7 重新润胀性能和持水性能研究

图 6 为椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺的重润胀性能和持水性能。

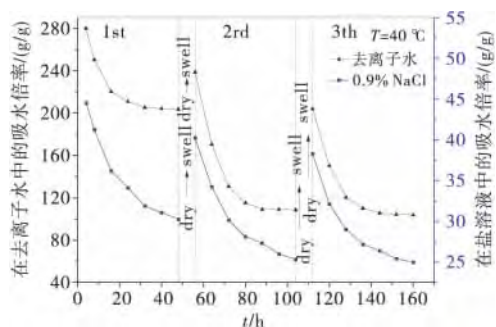


图 6 椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺的重润胀性能和持水性能
Fig. 6 Reswelling and holding-water ability of coconut husk powder/P(AA-AM)

由图 6 可以看到,在去离子水中,平衡吸水倍率由第一次润胀时的 273.54 g/g 降低到第二次润胀时的 238.63 g/g ,减少了 14.81% ,再降低到第三次润胀时的 203.87 g/g ,减少了 14.57% ;在盐溶液中,平衡吸水倍率由第一次润胀时的 44.54 g/g 降低到第二次润胀时的 40.26 g/g ,减少了 9.61% ,再降低到第三次润胀时的 38.29 g/g ,减少了 4.89% 。这是因为样品经过润胀,干燥,再润胀,干燥这样重复的过程,使网状结构的交联密度降低,根据 Flory 网状理论^[23],高吸水树脂的吸水倍率随着交联密度的减小而增大,但是由于存在润胀凝胶的强度降低的作用和润胀时吸水树

脂部分溶解的现象,使得平衡润胀时的吸水倍率稍有降低。由图 6 还可以看到,将润胀凝胶放置在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 的环境中使之失水,在开始阶段失去的是微孔中容纳的自由水,这些自由水分子与椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺分子链之间的作用力较弱,蒸发速率较快;随着自由水的减少,在椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺分子链上以氢键作用力结合得较弱的部分结合水分子也会失去,最后趋于水平。在去离子水中,最终的吸水倍率值能达到 100 g/g 以上;在盐溶液中,最终的吸水倍率能达到 25 g/g 以上。由此可以看出,经过 3 次重复润胀后,椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺具有良好的重润胀性能和持水性能。

3 结论

(1)以椰糠粉为基体材料,丙烯酸和丙烯酰胺为主要原料,N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,过硫酸钠为引发剂,采用水溶液聚合法制备了椰糠粉/丙烯酸-丙烯酰胺复合吸水材料。较优的合成条件:单体与椰壳粉质量比为 $8 : 1$,丙烯酸的中和度为 70% ,引发剂用量为单体质量的 0.8% ,交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺用量为单体质量的 0.2% ,反应时间 4 h ,温度 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

(2)椰糠粉/聚丙烯酸-丙烯酰胺复合吸水材料在去离子水中的最大吸水倍率为 273.54 g/g ,在 $0.9\% \text{ NaCl}$ 溶液中的最大吸水倍率为 44.54 g/g 。其吸水润胀过程遵循 Fickian 模型,Scott 一阶动力学模型所得到最大吸水倍率的模拟值较接近实验值。重复润胀 3 次后,复合材料的最大吸水倍率值还能达到 200 g/g 以上,放置在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 的环境 48 h 后,持水量还能达到 100 g/g 以上,说明该材料具有良好的重润胀性

能和持水性能。

(3)复合吸水性材料整合了聚丙烯酸-丙烯酰胺合成树脂以及天然椰糠吸水材料的优点,预计可在无土栽培、农业种植、医疗卫生等领域有广泛的应用。该技术路线对于其他相似结构的天然生物资源利用以及开发新型的复合吸水性材料也具有较好的借鉴。

参考文献

- Kabiri K, Omidian H, Zohuriaan-Mehr M, et al. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A review [J]. *Polym Compos*, 2011, 32(2): 277
- 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
- Guo M, Liu M, Zhan F, et al. Preparation and properties of a slow release membrane-encapsulated urea fertilizer with superabsorbent and moisture preservation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44(12): 4206
- Hashem A, Ahmad F, Fahad R. Application of some starch hydrogels for the removal of mercury(II) ions from aqueous solutions [J]. *Adsorpt Sci Techn*, 2008, 26(8): 563
- Farag S, Al-Afaleq E I. Preparation and characterization of saponified delignified cellulose polyacrylonitrile-graft copolymer [J]. *Carbohydr Polym*, 2002, 48(1): 1
- Shogren R L, Willett J L, Biswas A. HRP-mediated synthesis of starch-polyacrylamide graft copolymers [J]. *Carbohydr 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/attapulgit superabsorbent composite [J]. *Polym Adv Techn*, 2005, 16(11-12): 813
- Guo Yan, Li Xiaoyan, Li Cunben, et al. Preparation of agricultural superabsorbent resin by wheat straw [J]. *Fine Chem*, 2006, 23(4): 322 (in Chinese)
郭焱, 李小燕, 李存本, 等. 小麦秸秆制备农用高吸水性树脂 [J]. *精细化工*, 2006, 23(4): 322
- Peng Nana, et al. Synthesis and characterization of an ovel-amphoteric superabsorbent resin based on corn straw [J]. *J Funct Mater*, 2013, 44(1): 159 (in Chinese)
彭娜娜, 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
- Li Qiansheng, Guo Shirong, Li Shijun. Utilization of organic wastes for manufacturing soilless media [J]. *J Nat Res*, 2002, 17(4): 515 (in Chinese)
李谦盛, 郭世荣, 李式军. 利用工农业有机废弃物生产优质无土栽培基质 [J]. *自然资源学报*, 2002, 17(4): 515
- Chen Yanping, Liu Bo, Xia Jiangping, et al. Physicochemical properties and feeding effects of fermentation bed formulated with varied amounts of powdered coconut shells and edible fungi waste [J]. *Fujian J Agricultural Sci*, 2012, 27(12): 1369 (in Chinese)
陈燕萍, 刘波, 夏江平, 等. 不同配比椰子壳粉和菌糠制作微生物发酵床养猪垫料的理化性质及养殖效果研究 [J]. *福建农业学报*, 2012, 27(12): 1369
- Li Xinxin, Pu Sana. Coir and its intensified composite material [J]. *Shanghai Chem Ind*, 1999, 24(14): 28 (in Chinese)
李欣欣, 普萨那. 天然椰壳纤维及其增强复合材料 [J]. *上海化工*, 1999, 24(14): 28
- Wang W B, Wang A Q. Synthesis and swelling properties of guar gum-g-poly (sodium acrylate)/Na-montmorillonite superabsorbent nanocomposite [J]. *J Compos Mater*, 2009, 43(23): 2905
- 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]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(10): 3855
- Chu M, Huang Z B, Xu B, et al. Preparation, characterization and salt-resistance of a coal based super absorbent composite [J]. *Min Sci Techn*, 2010, 20(6): 0864
- Saunders J R, Abu-Salih S, Khaleque T, et al. Modeling theories of intelligent hydrogel polymers [J]. *Comput Theor Nanosci*, 2008, 5(10): 1942
- Bao Y, Ma J, Li N. Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly (AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel [J]. *Carbohydr Polym*, 2011, 84(1): 76
- Zhang J, Wang L, Wang A. Preparation and properties of chitosan-g-poly (acrylic acid)/montmorillonite superabsorbent nanocomposite via in situ intercalative polymerization [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46(8): 2497
- Franson N M, Peppas N A. Influence of copolymer composition on non-Fickian water transport through glassy copolymers [J]. *J Appl Polym Sci*, 1983, 28(4): 1299
- Wang W, Wang A. Nanocomposite of carboxymethyl cellulose and attapulgit as a novel pH-sensitive superabsorbent: Synthesis, characterization and properties [J]. *Carbohydr Polym*, 2010, 82(1): 83
- Xu S, Fan L, Zeng M, et al. Swelling properties and kinetics of CaCl₂/polyacrylamide hygroscopic hybrid hydrogels [J]. *Colloid Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2010, 371(1): 59
- Cheng Fangfang, Kong Qingshan, Ji Quan, et al. Adsorption kinetic studies of Fe³⁺ onto alginic acid fiber from aqueous solution [J]. *China Synthetic Fiber Ind*, 2010, 33(2): 1 (in Chinese)
成芳芳, 孔庆山, 纪全, 等. 海藻酸钠纤维对水溶液中的吸附动力学研究 [J]. *合成纤维工业*, 2010, 33(2): 1
- Flory P J. Principles of polymer chemistry [M]. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1953

(责任编辑 周媛媛)