

丙烯酸系列化学品

## 丙烯酸酯共聚高吸油树脂的合成及性能

闫峰, 沈一丁\*, 马国艳, 杨凯

(陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 采用悬浮聚合的方法, 以丙烯酸丁酯 (BA) 和甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 为单体、过氧化二苯甲酰 (BPO) 为引发剂、邻苯二甲酸二烯丙酯 (DAP) 为交联剂、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为分散剂, 合成了丙烯酸酯类高吸油性树脂 (POA 树脂)。采用 FTIR 对 POA 树脂进行了表征, 并在不同油品中考察了树脂的饱和吸油率、离心保油率。结果表明: 两种单体悬浮共聚合成了 POA 树脂, 对多种油品均具有一定的吸收性, 但对于不同种类油品的吸收能力并不相同, 其饱和吸油率由大到小排序依次为: 卤代烃>芳香烃>丙酮>脂肪族烃及环烷烃, 进一步的实验发现树脂的饱和吸油率越高, 其离心保油率越低。通过 TG 和重复吸油测试证明了合成的 POA 树脂在较高的环境温度下能够稳定使用, 并能保持较高的饱和吸油 ( $\text{CCl}_4$ ) 率 20.13 g/g, 重复 5 次进行吸油, 依然保持较高的吸油、保油效率。

**关键词:** 高吸油树脂; 吸油能力; 饱和吸油率; 离心保油率; 重复使用; 丙烯酸系列化学品

中图分类号: TQ325.7 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)12-2137-05

## Synthesis and Properties of Polyacrylate High Oil Absorption Resin

YAN Feng, SHEN Yi-ding\*, MA Guo-yan, YANG Kai

(Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

**Abstract:** A polyacrylate high oil absorption resin (POA resin) was prepared by suspension polymerization using butyl acrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA) as monomers, dibenzoyl peroxide (BPO) as evocating agent, diallyl phthalate (DAP) as crosslinking agent, polyvinyl pyrrolidone (PVP) as dispersing agent. The resulting POA resin was characterized by FTIR. The saturated oil absorption rate and centrifugal oil retention rate of PAO resin were studied in different oil products. The results showed that POA resin was successfully synthesized and had certain absorbability to various oil products, but the oil absorption capacity of different kinds of oil was not the same. The order of saturated oil absorption rate was halogenated hydrocarbon > aromatic hydrocarbon > acetone > aliphatic hydrocarbon and cycloalkane. Further experiments found the higher the saturated oil absorption rate of resin, the lower the centrifugal oil retention rate. Thermogravimetric analysis (TG) and repeat oil absorption test proved that the synthesized POA resin could be used stably at high temperature and keep a high saturated oil absorption rate for  $\text{CCl}_4$  about 20.13 g/g. Even if it was repeated 5 times for oil absorption, PAO resin still could maintain a high oil absorption and oil retention rate.

**Key words:** high oil absorption resin; oil absorption capacity; saturated oil absorption rate; centrifugal oil retention rate; reuse; series of acrylic chemicals

**Foundation items:** National Natural Science Foundation of China (51373091); Graduate Innovation Fund of Shaanxi University of Science & Technology

随着现代石油工业的高速发展, 原油泄漏, 各种烷烃、芳香烃, 以及烃类衍生物的排放所造成水

环境污染的问题日趋严重。为了保护生态环境, 实现可持续发展, 急需一种环保高效的吸油材料。高

收稿日期: 2018-03-15; 定用日期: 2018-07-16; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180174

基金项目: 国家自然科学基金(51373091); 陕西科技大学研究生创新基金

作者简介: 闫峰(1990—), 男, 硕士生。联系人: 沈一丁(1957—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, E-mail: ydshen@sust.edu.cn。

吸油树脂是一种以丙烯酸酯类单体为主要原料,通过均聚或共聚制得的具有吸油和保油能力的轻度交联聚合物,具有吸油品种多、吸油时不吸水、体积大小可控、高弹性、受压不漏油、可回收再利用等优点<sup>[1]</sup>,在处理原油开采泄漏和净化含油废水等方面有着不可替代的优越性。

目前,高吸油树脂的合成过程中主要存在两大问题,首先在其合成方法上常采用悬浮聚合的方式,而悬浮体系在热力学上并不稳定,存在分散-凝聚的动态平衡,因此,分散剂的选择是关键。其次,高吸油树脂的合成需要产生适当的交联,使多个线型分子相互键合交联成网状结构,在保证其较大吸油能力的同时提高聚合物的弹性,增强其保油和重复使用性能。文献报道<sup>[2-7]</sup>,高吸油树脂的分散剂大多采用聚乙烯醇,其使用量较难控制,分散效果不理想,对人体有一定伤害。在交联剂的选择上大多采用 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺,其在有机溶剂中溶解度小,对光敏感,遇高温或强光容易产生自交联。

本文以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂,该分散剂是一种非离子型高分子化合物,既溶于水,又溶于大部分有机溶剂,分散效果好,具有优良的生理惰性,安全无毒。邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)作为交联剂,其化学性质较稳定,沸点高不易挥发,在有机溶剂中溶解效果好,本身低毒,无爆炸危险,气味温和。高吸油树脂的合成工艺简单,性能优异,可回收利用,是一种具有推广应用前景的环保型高

分子功能材料<sup>[8]</sup>。

## 1 实验部分

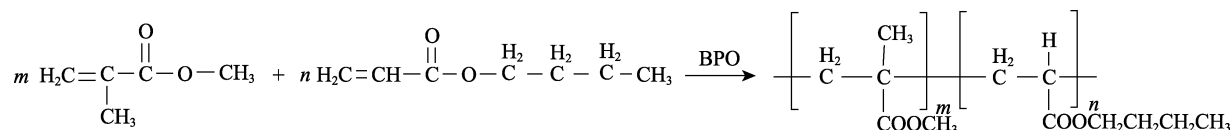
### 1.1 试剂与仪器

丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA),四氢呋喃(THF),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;过氧化二苯甲酰(BPO),化学纯,上海山浦化工有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP),化学纯,广州市仟联化工有限公司;聚乙烯醇(PVA-1788),青岛优索化学科技有限公司。

XMTD-7000 型恒温水浴锅,上海科恒实业发展有限公司;LQ-A6002 型电子天平,五鑫衡器有限公司;101 型电热鼓风干燥箱,上海科恒实业发展有限公司;TG1850-WS 型离心机,上海卢湘仪离心机仪器有限公司;德国 Bruker 公司 VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪;美国 TA 公司 Q500 型热重仪。

### 1.2 高吸油树脂的合成

在恒温水浴锅中,以水为分散介质,PVP 为分散剂(占单体总质量的 3%),搅拌均匀后加入三口烧瓶中,再将 BA 和 MMA 按质量比 6:4,与 DAP、BPO(分别占单体总质量的 4%,0.3%)充分混合后逐滴滴入三口烧瓶中,升温至 75 °C 反应 6 h 后,经冷却、洗涤、干燥,即得到无色、半透明,并具有弹性的吸油树脂颗粒,其合成路线如下所示:



### 1.3 红外光谱测定

取一定量吸油树脂置于 70 °C 烘箱内烘干 12 h,转移至玻璃瓶中并加入足量的四氢呋喃(THF)将其浸泡,再将玻璃瓶放入水浴锅中加热至 50 °C 保持 24 h,取少量浸泡后的溶液均匀涂在溴化钾压片上烘干,采用傅里叶变换红外光谱仪进行结构表征。

### 1.4 饱和吸油率测定

用电子天平准确称取一定量干燥的吸油树脂( $m_1$ )放入聚酯无纺布袋中,在室温下(25 °C)将其投入足量的各种不同种类的待测油品中,每隔 1 h 将其取出,滴滴 1 min 之后再称取吸油后的树脂质量,直到吸油树脂的质量( $m_2$ )不再发生变化时停止,得到吸油树脂的饱和吸油率( $Q$ , g/g),由公式(1)来计算:

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

### 1.5 离心保油率测定

用电子天平准确称量一定量干燥的吸油树脂( $m_1$ ),置于各种不同种类的油品中吸油达饱和后称重( $m_2$ ),再迅速转移至离心管中,在 1000 r/min 的转速下离心 5 min,倾出离心出来的油,并重新称量树脂质量( $m_3$ ),得到吸油树脂的离心保油率( $K$ ),由公式(2)来计算:

$$K / \% = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (2)$$

### 1.6 重复吸油性能测定

将充分吸油( $\text{CCl}_4$ )后的吸油树脂浸泡在足量的无水乙醇中 6 h,然后再将浸泡后的树脂置于蒸馏烧瓶中,加入足量的去离子水进行蒸馏,用冷凝器回收蒸馏出的油水混合物,静置一段时间使其分层,然后分离回收得到油。吸油树脂则在 70 °C 下干燥,进行回收,重复进行饱和吸油率和离心保油率的测定。

## 1.7 热稳定性测定

分别取吸油前和回收后的吸油树脂各约 5 mg, 氮气氛围, 升温速率为 20 °C/min, 升温区间 20~600 °C, 采用热重仪进行热稳定性测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

单体及 POA 树脂的红外光谱见图 1。

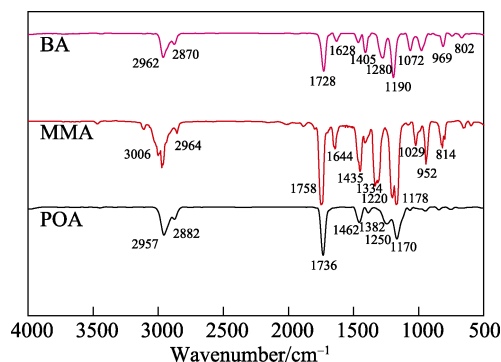


图 1 合成单体及 POA 树脂的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of monomers and POA resin

如图 1 所示, 丙烯酸丁酯单体在 2962 和 2870  $\text{cm}^{-1}$  处的两个峰为  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动吸收峰, 1728  $\text{cm}^{-1}$  处强峰为  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动 (强) 特征峰, 1628  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{C}=\text{C}-$  伸缩振动吸收峰, 1405  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2-$  弯曲振动吸收峰, 1280 和 1190  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  不对称伸缩振动吸收峰, 1072  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  对称伸缩振动吸收峰, 969 和 802  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  面内摇摆吸收峰。甲基丙烯酸甲酯单体在 3006 和 2964  $\text{cm}^{-1}$  处的两个峰为  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动吸收峰, 1758  $\text{cm}^{-1}$  处强峰为  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动 (强) 特征峰, 1644  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{C}=\text{C}-$  伸缩振动吸收峰, 1435  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2-$  弯曲振动吸收峰, 1334  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_3$  的对称变形振动吸收峰, 1220、1178  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  不对称伸缩振动吸收峰, 1029  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  对称伸缩振动吸收峰, 952  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_3$  面内变形吸收峰, 814  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_3$  面外变形吸收峰。聚合物在 2957 和 2882  $\text{cm}^{-1}$  处的两个峰为  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动吸收峰, 1736  $\text{cm}^{-1}$  处强峰为  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动 (强) 特征峰, 1600~1700  $\text{cm}^{-1}$  处无  $-\text{C}=\text{C}-$  伸缩振动吸收峰, 说明聚合物中无碳碳双键, 而在单体中都含有碳碳双键, 这是确定发生共聚反应的重要证据。1462  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2-$  弯曲振动吸收峰, 1382  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_3$  的对称变形振动吸收峰, 1250、1170  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  不对称伸缩振动吸收峰。红外光谱表征结果显示, BA 与 MMA 发生了共聚反应<sup>[9]</sup>, 形成了聚丙烯酸酯化合物。

### 2.2 吸油性能分析

POA 树脂的吸油机理主要是利用吸油树脂的亲油基与油分子的相互作用为推动力而吸油, 也就是说亲油基的亲油能力与吸油树脂的饱和吸油率紧密相关<sup>[10]</sup>, POA 树脂对不同种类油品的饱和吸油率见图 2。

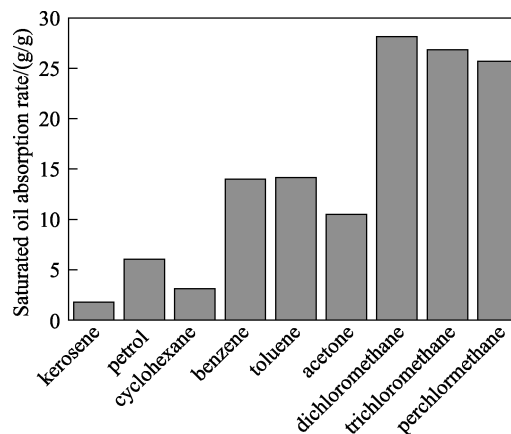


图 2 POA 树脂的饱和吸油率

Fig. 2 Saturated oil absorption rate of POA resin

如图 2 所示, POA 树脂对于各种油品均具有一定的吸收性, 但对于不同种类油品的吸收能力并不相同。其中, POA 树脂能够较好地吸收卤代烃、芳香烃, 对于二氯甲烷的饱和吸油率最高可达到 28.17 g/g, 但对丙酮、脂肪族烃及环烷烃的吸收性较差, 对于煤油的饱和吸油率最低只有 1.79 g/g。这主要是因为 POA 树脂属于弱极性、弱给电子聚合物, 卤代烃、芳香烃油品为弱极性、亲电子溶剂, 而丙酮、脂肪族烃及环烷烃油品几乎没有极性且溶剂本身不亲电子<sup>[11]</sup>。其次, 不同油品的黏度有所不同, 煤油, 环己烷, 汽油的黏度较大, 树脂对其吸收性较小, 一般而言, 黏度越小的油品越容易被树脂吸收, 并渗透进入高分子的聚合网络之中。这也与聚合物-油品间的相似相溶及溶剂化原则相吻合<sup>[12]</sup>。

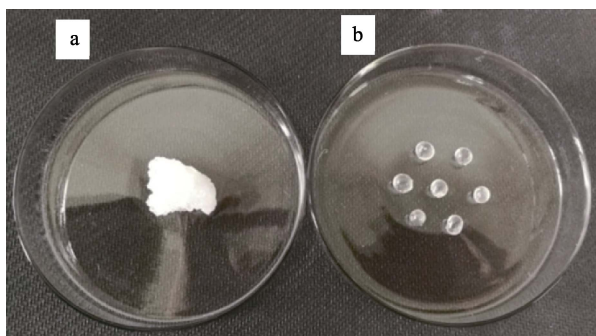
除此之外, 分散剂的选择也对于 POA 树脂的饱和吸油率有较大影响。固定其他反应条件及分散剂用量, 仅改变其种类, 考察两种不同分散剂对 POA 树脂饱和吸油率的影响。两种不同分散剂制备的 POA 树脂的饱和吸油率见表 1。

由表 1 可知, 相同实验条件下, 以 PVA 为分散剂制备的 POA 树脂, 其饱和吸油率明显低于以 PVP 为分散剂制备的 POA 树脂。这是因为高分子分散剂是通过将亲油端吸附在油溶性单液滴表面, 而将亲水端暴露在外形成一层保护膜, 阻止油溶性单液滴因相互碰撞而不断变大。以 PVP 为分散剂合成的 POA 饱和吸油率 ( $\text{CCl}_4$ ) 为 25.70 g/g。

表 1 两种不同分散剂制备的 POA 树脂的饱和吸油率  
Table 1 Saturated oil absorption rate of POA resin prepared by two different dispersants

分散剂种类	饱和吸油率/(g/g)								
	煤油	汽油	环己烷	苯	甲苯	丙酮	二氯甲烷	三氯甲烷	四氯化碳
PVA	1.45	4.98	2.54	11.21	11.30	8.43	22.44	21.47	20.69
PVP	1.79	6.03	3.11	13.98	14.15	10.50	28.17	26.84	25.70

两种不同分散剂制备的 POA 树脂吸油达到饱和后的照片如图 3 所示。



a—以 PVA 为分散剂；b—以 PVP 为分散剂

图 3 两种不同分散剂制备的 POA 树脂吸油达到饱和后的照片

Fig. 3 Photo of POA resin after oil absorption reached saturation

由图 3 可知，分别以 PVA 和 PVP 为分散剂，由于 PVA 在冷水和有机溶剂中溶解性不好，在悬浮体系中不能充分分散，因此，合成的树脂颗粒较大，且粘连严重使树脂与油品接触的相对面积减小，油品进入聚合物内部的阻力变大，造成饱和吸油率较低。而 PVP 在水和有机溶剂中都具有良好的溶解性，当它被吸附在聚合物颗粒表面时，由于 PVP 具有五元环侧基，存在较大的空间位阻，能有效起到稳定分散的作用，使聚合物形成饱满、均匀的圆球状颗粒，且不易粘连。

### 2.3 离心保油性分析

相比于传统的吸油材料，POA 树脂具有较高的保油率，POA 树脂对不同种类油品的离心保油率如图 4 所示。

由图 4 可知，POA 树脂在吸油的同时能将各种油品很好地保存在其内部不易渗漏，离心保油率均在 95% 以上<sup>[13]</sup>，CCl<sub>4</sub> 的离心保油率为 96.2%。这是因为传统的吸油材料是通过物理吸附作用将油品置于材料的孔隙之间<sup>[14]</sup>，所以对油品的保持力较差。而 POA 树脂吸油是通过亲油基对油分子的亲和力将其吸入到树脂网络空间内部，使得大分子网络结构发生溶胀，因此，吸油树脂对油品的保持力较好。当聚合物网络交联程度适当时，则聚合物只溶胀不溶解，而油分子被包裹在大分子的网络结构中，从

而达到吸油保油的目的<sup>[15]</sup>。通过实验还发现，对于煤油的离心保油率最高可以达到 99.4%，而对于二氯甲烷的离心保油率最低，只有 95.3%。这与吸油树脂对于煤油的饱和吸油率最低，对于二氯甲烷的饱和吸油率最高的实验结果恰恰相反。这说明 POA 树脂对于油品的饱和吸油率越高，其离心保油率越低。

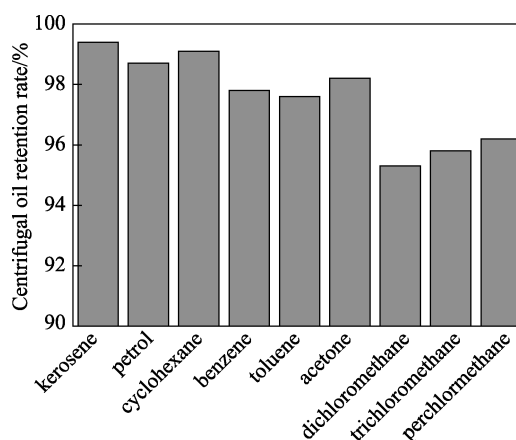


图 4 POA 树脂的离心保油率

Fig. 4 Centrifugal oil retention rate of POA resin

### 2.4 脱油再生分析

POA 树脂的脱油再生过程，是其吸油过程的逆过程，也就是油分子借助浓度梯度和三维网络的弹性回缩力，克服分子间作用力和各种扩散阻力而扩散出来，即小分子从大分子的网络结构中扩散出来<sup>[16]</sup>。POA 树脂在不同再生次数下 (CCl<sub>4</sub>) 饱和吸油率及离心保油率变化如图 5 所示。

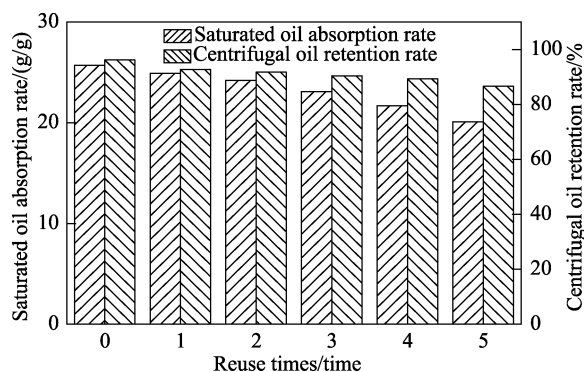


图 5 POA 树脂在不同再生次数下对 CCl<sub>4</sub> 的饱和吸油率及离心保油率变化

Fig. 5 Change of saturated oil absorption rate and centrifugal oil retention rate of POA resin with reuse times

由图 5 可知, POA 树脂可以通过脱油再生多次循环使用, 在 5 次脱油再生后, 吸油、保油效率仍保持相对较高, 饱和吸油率为 20.13 g/g, 离心保油率为 86.6%。这是因为 POA 树脂的吸油和脱油过程都属于物理变化, 不涉及聚合物内部化学键的断裂与生成, 只要聚合物的物理结构没有被严重破坏, 就可以保持较高的吸油、保油性能。但在 5 次的循环使用后, POA 树脂的饱和吸油率和离心保油率均有所下降, 而离心保油率的下降趋势较明显, 下降了 9.6%, 这是因为 POA 树脂在脱油和再生过程中, 本身无法完全脱去其所吸附油品, 内部储油空间减小, 饱和吸油率降低。同时由于聚合物内部的交联结构有所破坏, 使得贮存油品容易渗出, 离心保油率降低。

### 2.5 热稳定性分析

吸油前和循环使用 5 次后 POA 树脂的热重曲线图如图 6 所示。

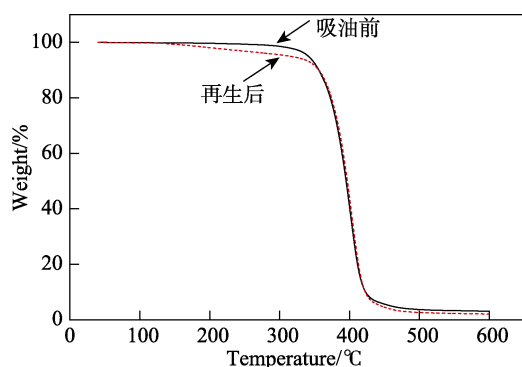


图 6 POA 树脂的吸油前和再生后的热重曲线图

Fig. 6 Thermogravimetry analysis of POA resin before oil absorption and after regeneration

由图 6 可知, 吸油前 POA 树脂的初始分解温度为 300 °C, 在 300~350 °C, 分解速度缓慢, 说明其具有良好的耐热性能, 可在较高的环境温度下使用; 当温度升高到 350 °C 以上, POA 树脂急剧分解; 温度达到 450 °C, 树脂几乎完全分解, 仅剩少量灰分。再生后 POA 树脂的初始分解温度为 150 °C, 在 150~350 °C, 分解速度缓慢但略高于相同温度下吸油前树脂的分解速度<sup>[17]</sup>, 当温度升高到 350 °C 以上, POA 树脂急剧分解, 最终在 450 °C, 树脂完全分解。这是因为脱油和再生过程中, 破坏了聚合物表面的结构, 同时增大了受热相对表面积, 使得初始分解温度降低, 受热分解速度加快, 而后由于聚合物内部的结构破坏不大, 保持相对完整, 分解速度逐渐平稳, 最终达到完全分解。这说明 POA 树脂经过脱油再生后对其热稳定性的影响不大。

## 3 结论

以丙烯酸丁酯(BA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)

为单体, 通过悬浮聚合方法合成 POA 树脂, 其对于各种油品均具有一定的吸收性, 但对于不同种类油品的吸收能力并不相同, 对 CCl<sub>4</sub> 的饱和吸油率可以达到 25.70 g/g, 同时具有良好的保油能力, 对于各种油品的离心保油率均在 95% 以上, 其中对于 CCl<sub>4</sub> 的离心保油率高达 96.2%, 并可在较高的环境温度下(350 °C 以下)进行使用。POA 树脂在 5 次脱油再生后, 吸油、保油效率仍保持相对较高, 饱和吸油率(CCl<sub>4</sub>)为 20.13 g/g, 离心保油率(CCl<sub>4</sub>)为 86.6%, 热稳定性变化不大, 使用性能良好, 是一种可处理和回收原油开采泄漏和净化含油废水, 具有广阔应用前景的环保功能高分子材料。

### 参考文献:

- [1] He Ziyang (何紫莹), Guo Sanwei (郭三维), Gao Huimin (高慧敏), *et al.* Progress in the study of superabsorbent resin materials [J]. Science and Engineering of Polymer Materials (高分子材料科学与工程), 2015, 31(3): 179-184.
- [2] Ma L B, Cai N, Luo X G, *et al.* Fully interconnected porous structure for realization of fast oil-absorption resin[J]. Advanced Materials Research, 2013, 726-731: 658-661.
- [3] Li Y, Yao M Q, Liao R R, *et al.* Synthesis of poly (butyl methacrylate/butyl acrylate) highly absorptive resin using glow discharge electrolysis[J]. Plasma Science and Technology, 2014, 16(8): 777-781.
- [4] Wu Yuxiong (吴宇雄), Zhou Jinhua (周金花), Liu Yang (刘洋), *et al.* Synthesis and properties of acrylates superabsorbent resin[J]. Fine Petrochemical Industry (精细石油化工), 2009, 26(1): 41-45.
- [5] Zhang Wanyue (张婉月), Li Qiurong (李秋荣), Xie Yanan (解亚楠), *et al.* Microwave assisted organic bentonite modified high oil absorption resin synthesis[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2011, 28(1): 24-28.
- [6] Liu X, Wei Z, Wang Y S, *et al.* Properties of oil absorptive resins and swelling kinetics[J]. Applied Mechanics & Materials, 2013, 468: 12-15.
- [7] Wang X H. Synthesis of acrylic high-oil absorption resins[J]. China Synthetic Resin & Plastics, 2012, 502: 222-226.
- [8] Hu Jingxuan (胡静璇). Preparation and properties of high oil absorption resin[D]. Wuhan University of Engineering (武汉工程大学), 2016.
- [9] Wu Kui (吴奎), Chu Xiaozhong (褚效中), Zhou Shouyong (周守勇), *et al.* Study on the preparation and oil absorption properties of polybutyl methacrylate styrene superabsorbent resin[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报), 2013, 27(1): 76-83.
- [10] Liu Ying (柳颖), Xu Ming (徐明), Zhang Honglin (张洪林), *et al.* Advances in research and application of high oil absorption resins [J]. Chemical and Biological Engineering (化学与生物工程), 2009, 26(9): 7-10.
- [11] Su Hui (宿辉), Liu Hui (刘辉), Xiao Xue (肖雪). The properties and regeneration of high oil absorption resin of methacrylic acid [J]. Journal of Heilongjiang Academy of Engineering (黑龙江工程学院学报), 2011, 25(4): 37-39.
- [12] Liu Hongxia (刘洪霞), Xu Haiyan (徐海燕), Wang Huanjiang (王环江), *et al.* Preparation of photoresponsive oil absorbent resin and study on its oil absorption property[J]. Petroleum and Natural Gas Chemicals, 2017, 46(1): 100-105.
- [13] Wang Gangyi (王刚毅), Feng Yan (封严). Progress of research on superabsorbent[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2014, 34(5): 26-29.
- [14] Ruan Yiping (阮一平), Li Wei (历伟), Hou Linxi (侯琳熙), *et al.* Progress in the study of superabsorbent materials[J]. Polymer Bulletin (高分子通报), 2013, (5): 1-8.
- [15] Guo Yuan (郭圆). Synthesis and properties of high oil absorption resin [D]. Shandong University (山东大学), 2009.
- [16] Wei Zheng (魏徵), Liu Pengyu (刘鹏宇), Yu Hongwei (余红伟), *et al.* Progress in the research of oil absorbent resin[J]. Synthetic Resin and Plastics (合成树脂及塑料), 2013, 30(1): 81-84.
- [17] Wang Xinpei (王馨培), Li Sihua (李丝华), Ren Peng (任朋), *et al.* Synthesis and properties of biomorphic alumina composite superabsorbent resins[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2015, 32(4): 361-365, 375.