

功能材料

水解对 SL-g-P(AA-AM)/PVP 半互穿高吸水树脂结构与性能的影响

张帆¹, 徐桂明¹, 朱丽珺^{1*}, 姜姜²

(1. 南京林业大学 理学院, 江苏 南京 210037; 2. 南京林业大学 林学院, 江苏 南京 210037)

摘要: 以木质素磺酸钠 (SL)、丙烯酸 (AA)、丙烯酰胺 (AM) 和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为原料, 过硫酸钾为引发剂, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 为交联剂合成了 SL-g-P(AA-AM)/PVP 半互穿网络高吸水树脂。将 SL-g-P(AA-AM)/PVP 在 NaOH 水溶液中进一步水解得到 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP。考察了水解时间、NaOH 溶液浓度、水解温度以及搅拌速率对树脂吸水倍率的影响。利用 FTIR、LNMR、XRD、TG 和 SEM 对水解前后样品的结构、热稳定性和表面形貌进行了表征, 测试了水解前后样品的溶胀性能、保水性能及重复使用性能。结果表明, 在 NaOH 浓度为 0.0125 mol/L, 水解温度为 75 °C, 搅拌速率为 400 r/min 的条件下水解 2.0 h 得到的树脂吸水倍率可达 2011.12 g/g, 比未水解树脂提升了 68.39%, 且水解前后树脂的溶胀行为均符合一阶与二阶溶胀动力学模型。H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 在质量分数为 1.1% 的 NaCl 溶液中的吸盐倍率 (109.55 g/g) 高于 SL-g-P(AA-AM)/PVP (90.74 g/g), 但由于水解后—COO 增多, 树脂在 MgCl₂ 和 FeCl₃ 溶液中的吸盐倍率并未提升。此外, 水解后树脂的保水性能优于未水解树脂, 且具有一定的重复使用性能。

关键词: 高吸水树脂; 碱性水解; 半互穿网络; 木质素磺酸钠; 功能材料

中图分类号: TQ325.7 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 09-1794-11

Effects of hydrolysis on structure and properties of SL-g-P(AA-AM)/PVP semi-interpenetrating superabsorbent resin

ZHANG Fan¹, XU Guiming¹, ZHU Lijun^{1*}, JIANG Jiang²

(1. College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. College of Forestry, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: A semi-interpenetrating network superabsorbent resin [SL-g-P(AA-AM)/PVP] was synthesized using sodium lignosulfonate (SL), acrylic acid (AA), acrylamide (AM) and polyvinylpyrrolidone (PVP) as raw materials, potassium persulfate as initiator and *N,N'*-methylene bisacrylamide (MBA) as cross-linking agent, which was further hydrolyzed in NaOH solution to obtain H-SL-g-P(AA-AM)/PVP. The effects of hydrolysis time, NaOH solution concentration, hydrolysis temperature and stirring rate on water absorption capacity of the resin prepared were then investigated. Meanwhile, the structure, thermal stability and surface morphology of samples before and after hydrolysis were characterized and analyzed by FTIR, LNMR, XRD, TG and SEM along with evaluation on the reusability, swelling and water retention properties. The results showed that the resin obtained by hydrolysis under the condition of NaOH concentration of 0.0125 mol/L, hydrolysis temperature of 75 °C and stirring rate of 400 r/min for 2.0 h exhibited a water absorption capacity of 2011.12 g/g, 68.39% higher than that of the unhydrolyzed resin. The swelling behavior of both resins before and after hydrolysis fitted to the first- and second-order swelling kinetic models. The swelling ability (109.55 g/g) of hydrolyzed sample in NaCl solution with a mass fraction of 1.1% was higher than that of the unhydrolyzed control (90.74 g/g), while no significant

收稿日期: 2022-03-21; 定用日期: 2022-05-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220247

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFC0505502)

作者简介: 张帆 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: 1207528402@qq.com。联系人: 朱丽珺 (1960—), 女, 教授, E-mail: lxyzlj@njfu.edu.cn。

swelling improvement was shown in MgCl_2 and FeCl_3 solutions due to the increase of $-\text{COO}^-$ after hydrolysis. Furthermore, the hydrolyzed resin also displayed better water retention performance than the unhydrolyzed resin, and exhibited certain reusability.

Key words: superabsorbent polymer; alkaline hydrolysis; semi-interpenetrating network; sodium lignosulfonate; functional materials

高吸水树脂(SAP)是一种交联的三维网络结构聚合物,含有大量的亲水性基团,可吸收和保持自身质量数百倍乃至数千倍的水分或者数十倍的盐水,而不会溶解或失去自身的结构完整性^[1-3]。近年来,高吸水树脂迅速发展,由于其较高的吸水能力,较快的吸水速率以及良好的保水能力,已在卫生用品^[4]、农业^[5]、水处理^[6]、药物输送^[7]等方面取得广泛应用。目前,商品化的SAP大多是以石油化工产品〔丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)等〕为原料合成的聚合物,产品在去离子水和生理盐水溶液(质量分数为0.9%的NaCl水溶液)中的吸水倍率分别在200~800 g/g和40~80 g/g,溶胀能力仍不理想,因此,制备出一种具有高溶胀能力的SAP很有必要。

近年来,随着人们环保意识的增强,对生物可再生材料如淀粉、纤维素等天然高分子的研究兴趣大大增加。木质素磺酸盐是造纸工业的主要副产物之一,主要来源于亚硫酸盐制浆废液,其分子结构中含有大量的磺酸基团、酚羟基和醇羟基等活性基团,可以和烯烃类单体发生接枝共聚反应,且制备的树脂具有较好的吸水能力,使其适用于制备高吸水树脂^[8-11]。为进一步增强SAP的吸水性能,引入了半互穿聚合物网络(Semi-IPN)制备技术^[12]。Semi-IPN聚合物是由两种聚合物物理混合而成,其中一种是具有交联结构的网络聚合物,另一种是线型聚合物,线型聚合物与交联聚合物之间不存在化学键^[13-14]。制备半互穿网络聚合物的关键因素是线型聚合物的选择。聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种非离子型水溶性线型聚合物,携带大量亲水基团,无毒性且具有良好的溶解性和生物相容性^[15-16],成为制备半互穿网络高吸水树脂较好的一个选择。

将SAP在一定浓度的NaOH溶液中进行高温水解,使树脂中的 $-\text{CONH}_2$ 基团转变为强亲水的 $-\text{COONa}$ 基团,可以有效提高吸水树脂的吸水能力。例如,GHOBASHY等^[17]利用AM和明胶制备了多孔的高吸水树脂,并将其在浓度较高的NaOH溶液中进行水解处理,水解后树脂的吸水倍率从未水解的220 g/g提高到720 g/g。在前期工作中,以木质素磺酸钠(SL)、AA、AM和磷酸二氢钾(KDP)为原料,引入聚乙烯醇(PVA)制备了PVA/SL-g-P(AA-AM)/KDP半互穿网络高吸水树脂,然后将

PVA/SL-g-P(AA-AM)/KDP于NaOH溶液中进行水解。水解后的树脂在去离子水中的吸水倍率高达1963 g/g,是未水解树脂的2.3倍,且水解后树脂的保水性能大大增加^[18]。碱性水解技术可以大大提高树脂的吸水倍率,为进一步提高SAP的吸水性能提供了思路。

本文以SL、AA、AM和PVP为原料,以过硫酸钾(KPS)为引发剂, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂首先合成了Semi-IPN高吸水树脂SL-g-P(AA-AM)/PVP,而后将SL-g-P(AA-AM)/PVP在NaOH水溶液中水解,得到H-SL-g-P(AA-AM)/PVP。通过单因素实验探究了最佳水解条件,并对树脂的吸水能力、保水能力以及重复使用性能进行探究,为其在农林业方面的应用提供了理论和实验基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

AA(AR),上海麦克林生化科技有限公司;AM、MBA(AR),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;PVP(GR)、 FeCl_3 (CP),国药集团化学试剂股份有限公司;SL(质量分数 $\geq 96\%$),上海易恩化学技术有限公司;KPS、 MgCl_2 (AR),西陇化工股份有限公司;NaOH、无水乙醇、NaCl、乙酸(AR),南京化学试剂股份有限公司;商品化SAP1,宜兴市可信的化工有限公司;商品化SAP2,徐州复新新材料科技有限公司。

VERTEX 80V型红外光谱仪,德国Bruker公司;VTMR20-010-T型低场核磁共振波谱仪,纽迈科技公司;XRD Ultima IV型X射线衍射仪,日本理学公司;TG 209-F1 Libra型热重分析仪,德国Netzsch公司;Quanta 200型环境扫描电子显微镜,美国FEI公司。

1.2 制备方法

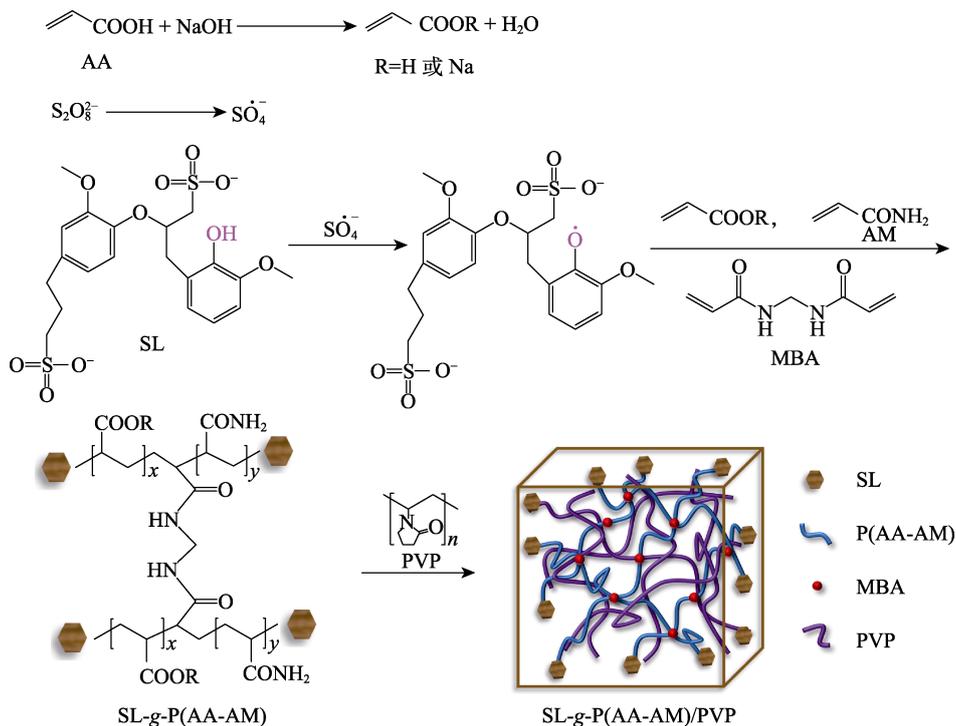
1.2.1 SL-g-P(AA-AM)/PVP的制备

称取0.6 g PVP和0.5 g SL于250 mL三口烧瓶中(记为1号烧瓶),加入20 mL去离子水于常温下搅拌溶解;称取10 g AA单体加入另一250 mL三口烧瓶中(记为2号烧瓶),在冰水浴下用恒压漏斗以1滴/s的速率滴加NaOH溶液(质量分数为11.27%),

调节 AA 中和度为 70%，接着加入 1 g AM 单体，搅拌至完全溶解；将 2 号烧瓶的混合溶液倒入 1 号烧瓶中，于常温下通 N₂ 继续搅拌 10 min 后，依次加入 0.04 g 引发剂 KPS 与 0.02 g 交联剂 MBA，升温至 60 °C，于 N₂ 保护下反应 4 h。聚合反应完成后，将产物切成小块，于无水乙醇中浸泡 12 h，然后于 60 °C 鼓风干燥箱中烘干至恒重，得到 SL-g-P(AA-AM)/PVP 高吸水树脂。将烘干的树脂粉碎（60 目），待用。对照样 SL-g-P(AA-AM) 的制备方法与 SL-g-P(AA-AM)/PVP 相同，省去加 PVP 的步骤。

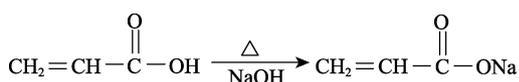
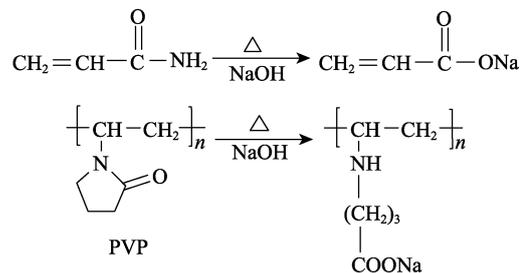
SL-g-P(AA-AM)/PVP 的反应机理如下所示。将

AA 于冰水浴中用 NaOH 进行部分中和生成丙烯酸钠，引发剂 KPS 在 60 °C 下分解成硫酸根阴离子自由基，硫酸根阴离子自由基从 SL 主链的酚羟基上提取氢原子，从而使得 SL 链上产生活性基团酚氧自由基，酚氧自由基可以引发 AA 和 AM 进行接枝共聚，从而生成接枝共聚物^[19]。与此同时，在交联剂 MBA 的参与下，聚合物链可以与 MBA 的乙烯基同步反应，形成交联的网络结构。线型聚合物 PVP 贯穿于接枝共聚物 SL-g-P(AA-AM) 网络中，通过氢键作用与网络结合，形成 SL-g-P(AA-AM)/PVP 半互穿网络高吸水树脂。



1.2.2 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的制备

称取 0.5 g 粉碎的 SL-g-P(AA-AM)/PVP 颗粒于 250 mL 烧杯中，并将 100 mL NaOH 水溶液（0.0125 mol/L）加入其中，于 75 °C 一定的搅拌速率下搅拌水解 2 h。反应结束后，冷却至室温，将水解粗产物的 pH 用乙酸水溶液（质量分数为 10%）调节至中性；接着，加入 200 mL 无水乙醇作为脱水剂进行脱水，再用无水乙醇继续洗涤两次；最后，将样品置于 60 °C 的鼓风干燥箱中烘干至恒重，得到水解终产物 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP。当树脂在 NaOH 溶液中水解时，AA 中未中和的—COOH 和 AM 的—CONH₂ 可以转化为亲水性更强的羧酸盐基团；此外，线型聚合物 PVP 在碱性条件下也会水解产生羧酸盐基团^[18,20]，水解反应如下所示。



1.3 结构表征

采用 KBr 压片法对样品进行 FTIR 测试；采用低场核磁共振波谱仪分析水解前后树脂中的氢键作用对氢质子弛豫时间的影响；用 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 测试，扫描速度为 10 (°)/min，扫描范围为 3°~80°；称取 5 mg 水解前后的样品，通过热重分析仪对树脂进行热稳定性测试，测试温度范围为 30~600 °C，N₂ 环境，升温速率为 10 °C/min；将水解前后的样品于去离子水中进行溶胀，冷冻干燥

24 h 后于表面喷金处理,利用环境扫描电子显微镜对水解前后样品的表面形貌进行观察。

1.4 性能测试

1.4.1 吸水倍率测试

室温下,称取 0.1 g 树脂样品置于盛有过量去离子水的烧杯中浸泡,直至树脂达到溶胀平衡。将吸水饱和的凝胶状树脂样品倒入 100 目尼龙筛网中,用纸巾擦去树脂表面多余的水分。树脂样品的吸水倍率 (Q) 按式 (1) 计算:

$$Q = (W_s - W_d) / W_d \quad (1)$$

式中: Q 为样品的吸水倍率, g/g; W_s 为溶胀后树脂样品质量, g; W_d 为干燥树脂样品质量, g。

1.4.2 吸水速率测试

称取 0.1 g 树脂样品 (60~100 目) 于已知质量的尼龙网袋中,将尼龙网袋浸入含有过量去离子水的烧杯中,浸泡设定的时间点 (1、3、5、10、15、20……65、70 min) 后,迅速将尼龙网袋取出,用纸巾快速吸干树脂表面多余的水分,记录每个时间点树脂吸水状态下的质量,直到达到吸水饱和为止。树脂样品各个时间点的吸水倍率由式 (1) 计算。

1.4.3 盐溶液中溶胀行为测试

根据文献[21]方法测试树脂在不同盐溶液中的吸水能力。根据式 (1) 计算吸盐水倍率。

1.4.4 不同温度下保水能力测试

根据文献[18]方法测试树脂的保水能力。称取 0.2 g 干燥树脂,浸泡于去离子水中至吸水饱和,倒入 100 目尼龙网筛中,擦干树脂表面水分,放入烘箱中,分别于 30、45 和 60 °C 下进行测量,每隔 0.5 h 称重 1 次。树脂的保水率 (R) 按式 (2) 计算:

$$R/\% = (W_t - W_d) / (W_i - W_d) \times 100 \quad (2)$$

式中: W_t 为干燥 t 时刻后样品的质量, g; W_i 为溶胀后样品的初始质量, g。

1.4.5 土壤中保水能力测试

取 20 g 干燥的土壤样品与 0.02 g 树脂粉末样品于烧杯中混合均匀,再加入 20 mL 去离子水将树脂与土壤的混合物充分润湿。然后,将盛有树脂与土壤混合物的烧杯放置在 30 °C 的烘箱中干燥,每隔 2 h 将烧杯称重并记重。树脂与土壤混合物的含水量 (MC) 按式 (3) 计算:

$$MC/\% = (w_t - w_d) / w_d \times 100 \quad (3)$$

式中: w_t 为 t 时刻土壤、树脂以及水的总质量, g; w_d 为干燥的土壤和树脂的质量, g。

1.4.6 重复吸水性能测试

根据文献[21]方法测试树脂的重复使用性能。按 1.4.1 节中方法测定树脂的吸水倍率,树脂样品完全溶胀后倒入尼龙袋中,称重并记重,然后于 60 °C 烘箱中烘干至恒重,每次干燥后再用去离子水

完全浸泡直至树脂达到溶胀平衡,此过程重复进行 5 次。

2 结果与讨论

2.1 树脂的表征

2.1.1 FTIR 分析

PVP、SL、SL-g-P(AA-AM)、SL-g-P(AA-AM)/PVP 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的 FTIR 谱图如图 1 所示。

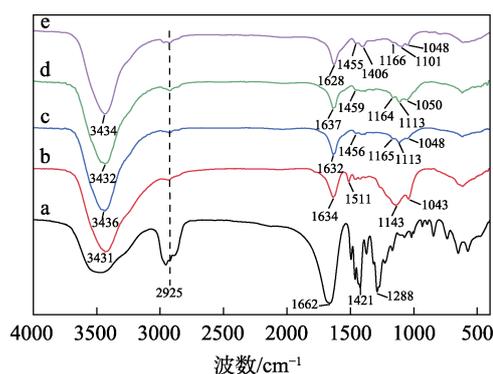


图 1 PVP (a)、SL (b)、SL-g-P(AA-AM) (c)、SL-g-P(AA-AM)/PVP (d) 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP (e) 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of PVP (a), SL (b), SL-g-P(AA-AM) (c), SL-g-P(AA-AM)/PVP (d) and H-SL-g-P(AA-AM)/PVP (e)

在图 1 SL 的 FTIR 谱图中, 1143 cm^{-1} 处为 C—O—C 键的伸缩振动峰, 1043 cm^{-1} 处为 S=O 键的特征峰, 说明了磺酸基的存在^[22], 这两处吸收峰于 SL-g-P(AA-AM) 中出现, 分别偏移至 1165 和 1048 cm^{-1} 处, 说明 SL 成功掺入树脂中。在 SL-g-P(AA-AM) 的 FTIR 谱图中, SL 于 1511 cm^{-1} 处未醚化酚羟基的特征峰消失, 说明酚羟基产生的酚氧自由基, 引发 AA 和 AM 进行接枝共聚合, 降低了未醚化酚羟基的含量, AA 与 AM 成功接枝于 SL 的骨架上^[19]; 此外, 3436 cm^{-1} 处为 O—H 和 N—H 键的伸缩振动峰, 2925 cm^{-1} 处为亚甲基中 C—H 键的伸缩振动峰, 1632 cm^{-1} 处为—COOH 与—CONH₂ 中 C=O 键的伸缩振动峰, 1456 cm^{-1} 处为—COO⁻ 的反对称伸缩振动峰, 1113 cm^{-1} 处为 C—O 的伸缩振动峰。对比 PVP、SL-g-P(AA-AM) 以及 SL-g-P(AA-AM)/PVP 的 FTIR 谱图发现, PVP 在 1662 cm^{-1} 处 C=O 键的吸收峰和 SL-g-P(AA-AM) 在 1632 cm^{-1} 处—COOH 与—CONH₂ 中 C=O 的吸收峰在形成 SL-g-P(AA-AM)/PVP 后偏移至 1637 cm^{-1} 处, 同时 SL-g-P(AA-AM) 中 3436 cm^{-1} 处的吸收峰在加入 PVP 后偏移至 3432 cm^{-1} 处, 表明 PVP 中的 C=O 与—COOH 与—CONH₂ 之间存在着强氢键相互作用, 说明 PVP

与树脂网络成功结合形成了半互穿网络结构^[23]。在 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的 FTIR 谱图中, 1628 cm⁻¹ 处为 C=O 键的伸缩振动峰, 1455 cm⁻¹ 处为 -COO⁻ 的反对称伸缩振动峰, 另外, 在 1406 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰, 为 -COO⁻ 的对称伸缩振动峰, 说明水解后树脂内羧酸盐基团的数量有所增加, 证实了碱性水解后树脂内部产生了更多的 -COONa 基团^[24]。

2.1.2 LNMR 分析

低场核磁共振 (LNMR) 可以用来研究分子运动特性, 检测氢质子的弛豫时间 (T_2)。在聚合物内部, C-H 键会对氢质子产生束缚; 此外, 氢键和范德华力也会对氢质子产生束缚, 使氢质子的自由度变小, 导致弛豫时间的缩短^[25]。通过分析水解前后树脂中氢质子的弛豫时间来研究水解前后氢键作用的变化。SL-g-P(AA-AM)/PVP 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的 LNMR 谱图如图 2 所示。

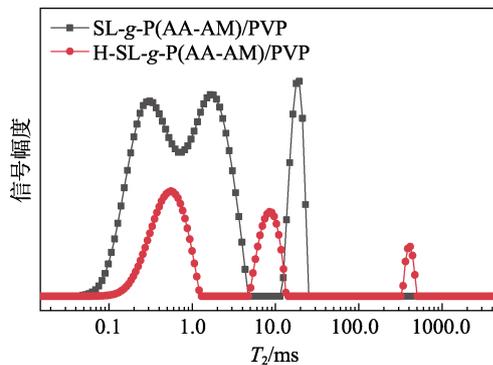


图 2 SL-g-P(AA-AM)/PVP 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的 LNMR 谱图

Fig. 2 LNMR spectra of SL-g-P(AA-AM)/PVP and H-SL-g-P(AA-AM)/PVP

从图 2 可以看出, 水解后树脂中 O-H、C-H 和 N-H 中氢质子的弛豫时间都有所延长, 这是由于水解后 AA 中的 -COOH, AM 中的 -CONH₂ 以及 PVP 中的 C=O 数量减少, 树脂内产生了更多 -COONa 基团, 氢键相互作用减弱, 从而导致氢质子的弛豫时间增加。由 LNMR 同样可以证明, SL-g-P(AA-AM)/PVP 树脂被成功水解, 体系内产生了更多亲水性更强的 -COONa 基团, 对树脂吸水倍率的提升有很大帮助。

2.1.3 XRD 分析

SL、PVP、SL-g-P(AA-AM)/PVP 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的 XRD 谱图如图 3 所示。

从图 3 可以看出, SL 的 XRD 谱图中出现了尖锐的特征峰, 而在 SL-g-P(AA-AM)/PVP 中并未出现 SL 的特征峰, 这是由于 AA 与 AM 接枝到 SL 的主链上, 使 SL 的结构发生了一定程度的变化。PVP 在 2θ 为 11.7° 和 20.5° 处有较强的衍射峰, 表明 PVP

具有一定的结晶性。而在 SL-g-P(AA-AM)/PVP 的 XRD 谱图中, PVP 的两个衍射峰消失了, 说明聚合反应过程中, PVP 未发生聚集, 而是均匀地分散和贯穿于聚合物基质中, 形成半互穿网络结构^[23]。H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 与 SL-g-P(AA-AM)/PVP 的 XRD 曲线呈现相同的趋势, 均在 3°~50° 内有宽的衍射峰, 且强度小, 为典型的非晶高分子弥散峰, 说明制备的树脂为非晶聚合物。

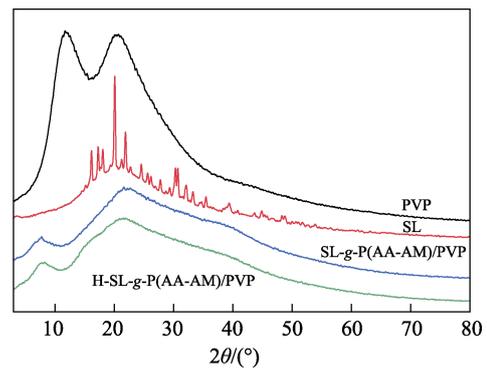


图 3 SL、PVP、SL-g-P(AA-AM)/PVP 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of SL, PVP, SL-g-P(AA-AM)/PVP and H-SL-g-P(AA-AM)/PVP

2.1.4 TG 分析

SL-g-P(AA-AM)/PVP 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的 TG 和 DTG 曲线如图 4 所示。

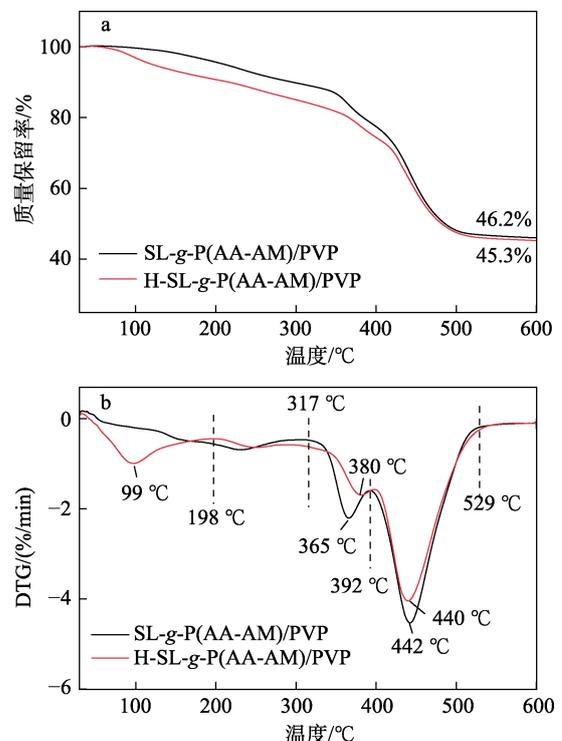


图 4 SL-g-P(AA-AM)/PVP 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 4 TG (a) and DTG (b) curves of SL-g-P(AA-AM)/PVP and H-SL-g-P(AA-AM)/PVP

从图 4 可以看出, SL-g-P(AA-AM)/PVP 的质量损失大致分为 3 个阶段, 第 1 阶段发生在 30~317 °C, 此阶段热分解速率较慢, 质量损失率为 11.4%, 主要是自由水和结合水的蒸发以及聚合物链上相邻羧基之间脱水形成酸酐所致; 第 2 阶段发生在 317~392 °C, 此时, 树脂内部的低聚物发生分解, 同时包括 SL 结构中基团的分解和分子链的断裂, 此阶段的质量损失率为 9.7%; 第 3 阶段发生在 392~529 °C, 此阶段为 PVP 和聚合物主链的断裂以及聚合物交联网络的瓦解所致, 质量损失率为 32.7%。H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的质量损失过程与 SL-g-P(AA-AM)/PVP 大致相同, 但在 317 °C 前的热分解行为有所不同。H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 在 30~198 °C 间质量损失率为 9.3%, 主要是由于水的蒸发造成的, 说明水解后树脂内部的结合水含量增多。水解后样品在 317~392 °C 间的最大分解速率所对应的温度 (380 °C) 高于未水解样品 (365 °C), 说明水解后样品的热稳定性得到了提升。

2.1.5 表面形貌分析

SL-g-P(AA-AM)/PVP 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的 SEM 图如图 5 所示。

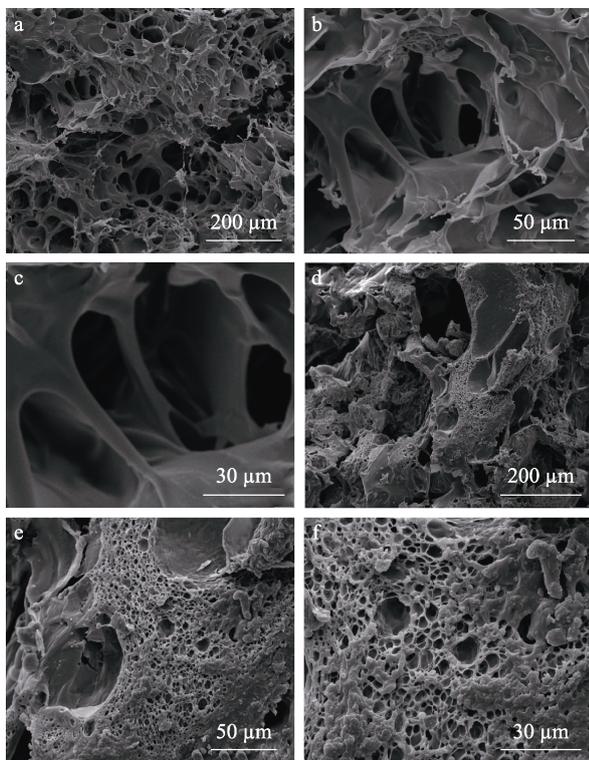


图 5 SL-g-P(AA-AM)/PVP (a~c) 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP (d~f) 在不同放大倍率下的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of SL-g-P(AA-AM)/PVP (a~c) and H-SL-g-P(AA-AM)/PVP (d~f) at different magnifications

从图 5 可以看出, SL-g-P(AA-AM)/PVP 的表面呈现出三维相连的多孔网状结构, 孔径为 20~

60 μm, 孔隙分布相对均衡。而经过水解后, H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的表面形态大为不同, 表面凹凸不平, 且分布着大小不一的孔洞, 将局部进一步放大可以观察到, 其表面充斥着密集的小孔, 孔径在 1~15 μm 之间, 呈现高度多孔的结构。这些小孔的形成一方面是水解过程中生成的氨气从网络结构中挥发导致的^[26]; 另一方面, 水解过程中乙醇脱水时, 溶胀的树脂网络快速收缩, 部分乙醇残留在树脂内部, 在干燥过程中, 乙醇从树脂内部逸出, 也导致了表面孔洞的形成。这种高度多孔的结构增加了树脂样品的比表面积, 从而使得树脂溶胀过程中与水的接触面积增加, 有利于水分子向树脂内部渗透, 树脂的吸水能力得以提升^[27]。

2.2 水解条件对树脂吸水倍率的影响

2.2.1 水解时间的影响

在 NaOH 浓度为 0.025 mol/L, 水解温度为 75 °C, 搅拌速率为 400 r/min 条件下, 不同水解时间对树脂吸水倍率的影响如图 6 所示。从图 6 可以看出, 树脂的吸水倍率随着水解时间的增加呈现先增加后减小的趋势; 当水解时间为 2.0 h 时, 吸水倍率达到最大, 为 1671.55 g/g。这是因为水解时间较短时, 水解不够完全, 树脂内部产生的一COONa 基团较少, 吸水倍率较低。随着水解时间的增加, 树脂内部一COONa 的数量增加, 聚合物链上一COO⁻之间的静电斥力增强, 树脂网络得以扩张, 树脂的吸水倍率提升。但水解时间过长时, 会导致聚合物链和交联网络的降解, 使树脂的吸水倍率降低^[28]。因此, 最佳水解时间为 2.0 h。

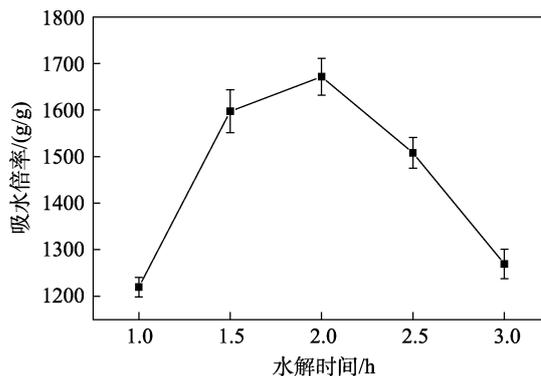


图 6 水解时间对树脂吸水倍率的影响

Fig. 6 Effect of hydrolysis time on water absorption ratio of resin

2.2.2 NaOH 溶液浓度的影响

在水解时间为 2.0 h, 水解温度为 75 °C, 搅拌速率为 400 r/min 条件下, 不同 NaOH 溶液浓度对树脂吸水倍率的影响如图 7 所示。

从图 7 可以看出, 当 NaOH 溶液浓度为 0.0125 mol/L 时, 树脂的吸水倍率达到最大, 为

2011.12 g/g。碱性水解过程中,树脂内部会产生亲水性较强的一COONa 基团,其遇水会电离生成 COO^- 和 Na^+ ,阴离子之间的静电排斥作用促使树脂网络的扩张,增强了树脂的吸水能力^[29]。当NaOH溶液浓度较低时,树脂内部产生的羧酸盐基团较少,不利于树脂网络的扩张,从而导致吸水倍率较低。但当NaOH溶液浓度较高时,树脂大分子链上产生了过多的一COONa,且树脂内部残留有少量的碱,树脂浸泡在去离子水中时,过量的 Na^+ 会对 COO^- 产生电荷屏蔽作用,削弱了一 COO^- 之间的静电斥力,树脂网络的扩张能力降低,从而导致吸水倍率的下降^[30]。因此,NaOH溶液最佳浓度为0.0125 mol/L。

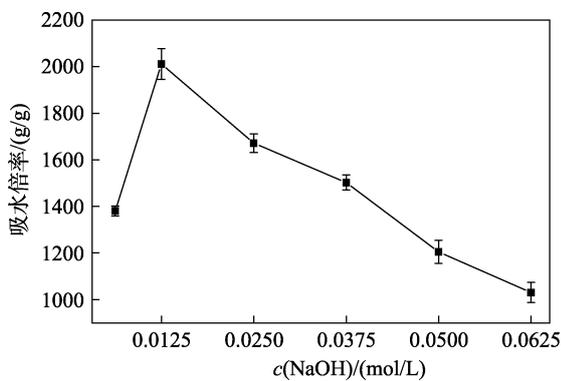


图 7 NaOH 溶液浓度对树脂吸水倍率的影响

Fig. 7 Effect of NaOH solution concentration on water absorption ratio of resin

2.2.3 水解温度的影响

在水解时间为 2.0 h, NaOH 浓度为 0.0125 mol/L, 搅拌速率为 400 r/min 条件下,不同水解温度对树脂吸水倍率的影响如图 8 所示。

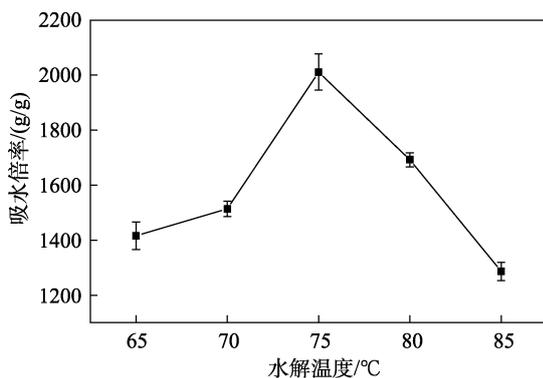


图 8 水解温度对树脂吸水倍率的影响

Fig. 8 Effect of hydrolysis temperature on water absorption ratio of resin

从图 8 可以看出,当水解温度为 75 °C 时,树脂的吸水倍率达到最大,为 2011.12 g/g;当温度低于或高于 75 °C 时,吸水倍率有所下降。这是由于在水解温度较低时,水解反应不完全,体系内交联反应增多,树脂的交联密度增加,吸水能力减小,

吸水倍率降低^[31]。当水解温度较高时,树脂大分子链、SL 的降解以及交联网络的降解,又导致了树脂吸水倍率的降低。因此,最佳水解温度为 75 °C。

2.2.4 搅拌速率的影响

在水解时间为 2.0 h, NaOH 浓度为 0.0125 mol/L, 水解温度为 75 °C 条件下,不同搅拌速率对树脂吸水倍率的影响如图 9 所示。从图 9 可以看出,水解反应中搅拌速率对吸水倍率的影响也很大。树脂样品在水解过程中会发生溶胀,如果水解过程中不进行有效地搅拌,会导致体系混合不均匀。在搅拌速率较低时,吸水倍率较低。随着搅拌速率的提升,水解反应越来越充分,体系内生成较多的羧酸盐,对吸水倍率的提升有较大的帮助。当搅拌速率为 400 r/min 时,树脂的吸水倍率达到最大,为 2011.12 g/g。但在高速搅拌下,树脂网络会受到较强剪切力的冲击,聚合物网络结构的完整性遭到破坏,导致相对分子质量的降低,树脂的吸水倍率下降^[30]。

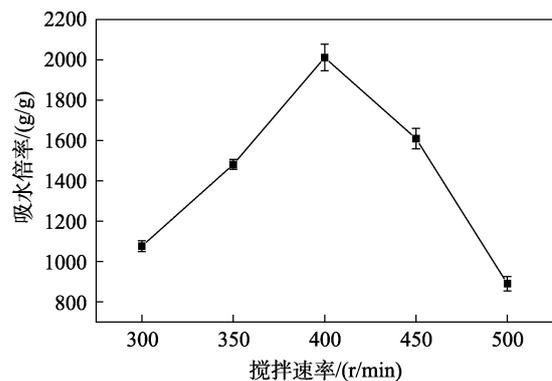


图 9 搅拌速率对树脂吸水倍率的影响

Fig. 9 Effect of stirring speed on water absorption ratio of resin

2.3 树脂的性能测试

2.3.1 溶胀行为研究

SL-g-P(AA-AM)/PVP 与 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的吸水速率曲线如图 10 所示。

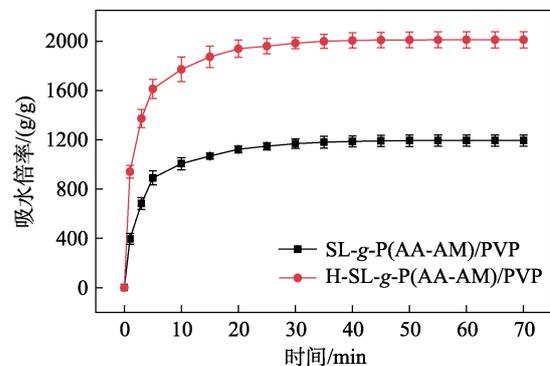


图 10 SL-g-P(AA-AM)/PVP 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的吸水速率曲线

Fig. 10 Swelling rate curves of SL-g-P(AA-AM)/PVP and H-SL-g-P(AA-AM)/PVP

从图 10 可以看出, 水解前后树脂的吸水倍率都在前期迅速增长, 随着浸泡时间的延长, 吸水倍率趋于稳定, 浸泡时间约 30 min 时可基本达到溶胀平衡, 60 min 时完全达到溶胀平衡。水解后树脂的平衡吸水倍率可达 2011.12 g/g, 相较于未水解的树脂 (1194.29 g/g) 提升了 68.39%, 这是因为树脂经过碱性水解后产生了更多的一COONa 基团, 一COONa 具有更强的亲水性, 且遇水可电离为一COO⁻和 Na⁺, 树脂溶胀时一COO⁻之间相互排斥, 树脂网络的扩张能力得到增强。与此同时, Na⁺游离在树脂网络中增强了树脂内外的渗透压差, 从而大大提升了树脂的吸水能力。此外, 由 SEM 可知, 水解后树脂表面出现的大小不一的多孔结构, 增加了树脂的比表面积, 为水分子进入树脂内部提供了更多的通道和吸收表面, 因此, 水解后树脂的吸水倍率得到很大提升。

树脂的溶胀行为采用一阶溶胀动力学模型进行了探究, 一阶溶胀动力学模型如式 (4) 所示^[32]。

$$-\ln(1 - W_t/W_\infty) = k_w t \quad (4)$$

式中: t 为溶胀时间, min; k_w 为吸水速率常数, min⁻¹; W_t 和 W_∞ 分别代表了 t 时刻的吸水倍率和平衡溶胀比, g/g。

水解前后树脂的一阶溶胀动力学拟合曲线如图 11 所示。拟合直线的斜率为 k_w , 其大小为评估扩散行为的重要参数。SL-g-P(AA-AM)/PVP 与 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的 k_w 值分别为 0.121 min⁻¹ 和 0.130 min⁻¹, 表明水解后树脂的吸水速率有所提升。

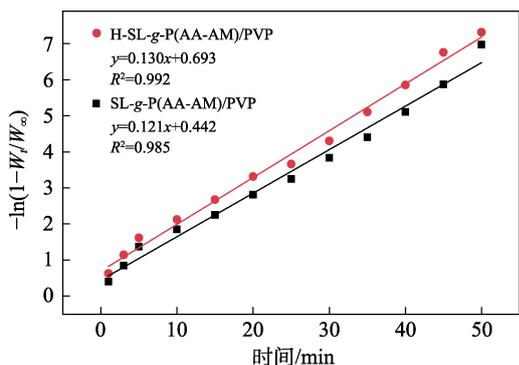


图 11 SL-g-P(AA-AM)/PVP 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 吸水速率的一阶溶胀动力学拟合曲线

Fig. 11 First-order swelling kinetic fitting curves for the swelling rates of SL-g-P(AA-AM)/PVP and H-SL-g-P(AA-AM)/PVP

树脂的溶胀行为采用二阶溶胀动力学模型进一步描述, 将吸水速率的数值利用动力学模型公式进行拟合, 二阶溶胀动力学模型如式 (5) 所示^[33]:

$$t/Q_t = 1/K_{is} + t/Q_e \quad (5)$$

式中: Q_t 为树脂在 t 时刻 (min) 的吸水倍率, g/g; Q_e 为理论平衡吸水倍率, g/g; K_{is} 为初始吸水速率,

g/(g·min)。

水解前后树脂的二阶溶胀动力学拟合曲线如图 12 所示。水解前后树脂的溶胀行为均符合一阶和二阶溶胀动力学模型, 但二阶溶胀动力学模型的相关系数 R^2 均为 0.999, 大于一阶溶胀动力学模型的 R^2 值 (0.985 和 0.992), 说明树脂的吸水速率更符合二阶溶胀动力学模型。H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 和 SL-g-P(AA-AM)/PVP 的理论平衡吸水倍率分别为 2057.61 g/g 和 1237.62 g/g, 与树脂的实际平衡吸水倍率 (2011.12 g/g 和 1194.29 g/g) 接近。此外, H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的初始吸水速率常数 [1574.80 g/(g·min)] 远大于 SL-g-P(AA-AM)/PVP [598.80 g/(g·min)], 说明在初始阶段, H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 吸收水分子的速率更快。

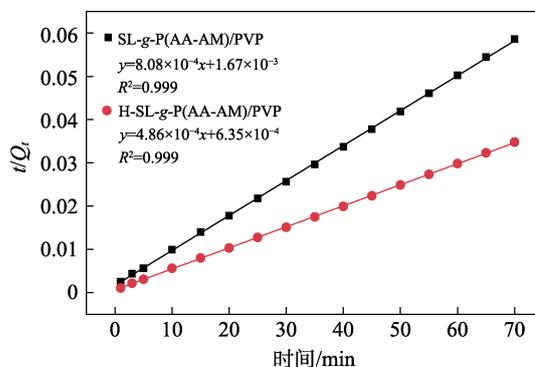


图 12 SL-g-P(AA-AM)/PVP 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 吸水速率的二阶溶胀动力学拟合曲线

Fig. 12 Second-order swelling kinetic fitting curves for the swelling rates of SL-g-P(AA-AM)/PVP and H-SL-g-P(AA-AM)/PVP

2.3.2 树脂在不同盐溶液中的吸水能力

水解前后树脂在不同盐溶液中的吸水能力如图 13 所示。从图 13 可以看出, 树脂在盐溶液中的吸水能力明显小于在去离子水中的吸水能力。由于盐溶液中存在的阳离子产生的电荷屏蔽效应, 造成阴离子之间的静电排斥作用减弱, 且树脂网络内部与外界溶胀介质之间的渗透压差减小, 导致了吸水能力的降低。此外, 树脂在不同盐溶液中的吸水能力为: NaCl>MgCl₂>FeCl₃, 在含有多价阳离子的盐溶液中, 树脂内部的一COO⁻会与多价阳离子之间络合形成交联位点, 网络表面交联密度增加, 导致树脂吸水能力下降^[21]。

还可以发现, H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 在质量分数为 0.1%~1.1% 的 NaCl 溶液中以及质量分数为 0.1%~0.3% 的 MgCl₂ 溶液中的吸水倍率均高于 SL-g-P(AA-AM)/PVP; 但在质量分数为 0.5%~1.1% 的 MgCl₂ 溶液和质量分数为 0.1%~1.1% 的 FeCl₃ 溶液中的吸水倍率低于 SL-g-P(AA-AM)/PVP。主要原

因仍是水解后树脂内生成更多的 —COO^- ，与 Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 的相互作用更强，吸水倍率反而降低^[24]。综上所述，H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 在质量分数为 1.1% 的 NaCl 溶液中的吸水倍率(109.55 g/g)高于 SL-g-P(AA-AM)/PVP (90.74 g/g)，但由于水解后 —COO^- 增多，树脂在 MgCl_2 和 FeCl_3 溶液中的吸水倍率并未提升。

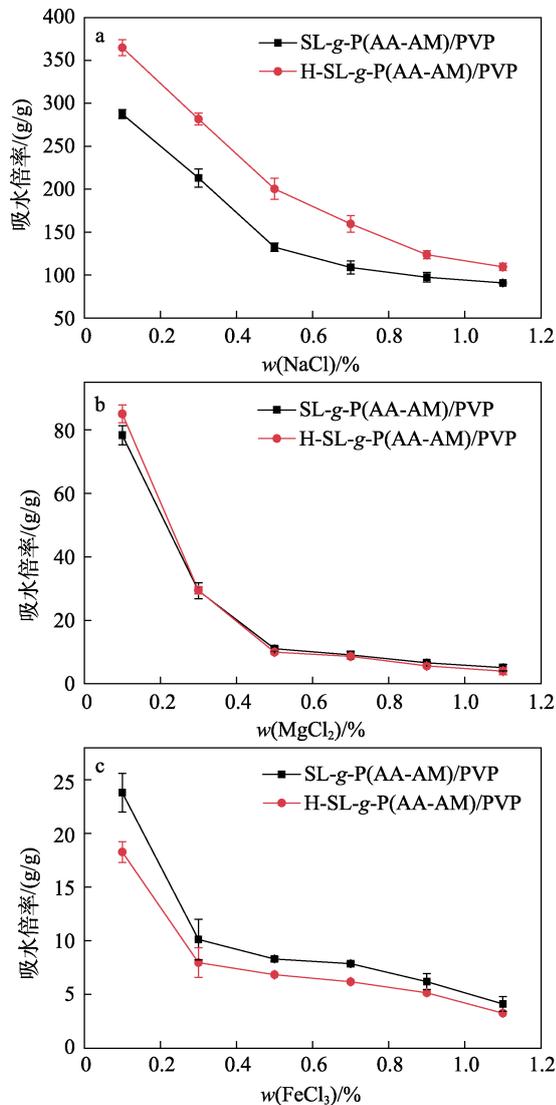


图 13 SL-g-P(AA-AM)/PVP 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 在 NaCl (a)、MgCl₂ (b) 和 FeCl₃ (c) 溶液中的吸水倍率

Fig. 13 Swelling capacity of SL-g-P(AA-AM)/PVP and H-SL-g-P(AA-AM)/PVP in NaCl (a), MgCl₂ (b) and FeCl₃ (c) solutions

2.3.3 不同温度下的保水能力

水解前后树脂在不同温度下的保水性能如图 14 所示。从图 14 可以看出，随着时间的增加，H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 和 SL-g-P(AA-AM)/PVP 的保水率降低，树脂内部的水分不断减少，温度越高，树脂内部水分子活动加速，水分子流失得越快。在 30、45 和 60 °C 下，H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 干燥 5 h

后可分别保留 84.09%、79.04%和 60.40%的水分，而 SL-g-P(AA-AM)/PVP 在相同温度下只分别保留 72.43%、66.83%和 39.03%的水分。可以看出，H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的保水性能明显优于 SL-g-P(AA-AM)/PVP，水解后树脂产生的 —COONa 基团与水分子之间形成了强氢键作用，树脂内部的结合水含量更多，表现出了更好的保水性能。

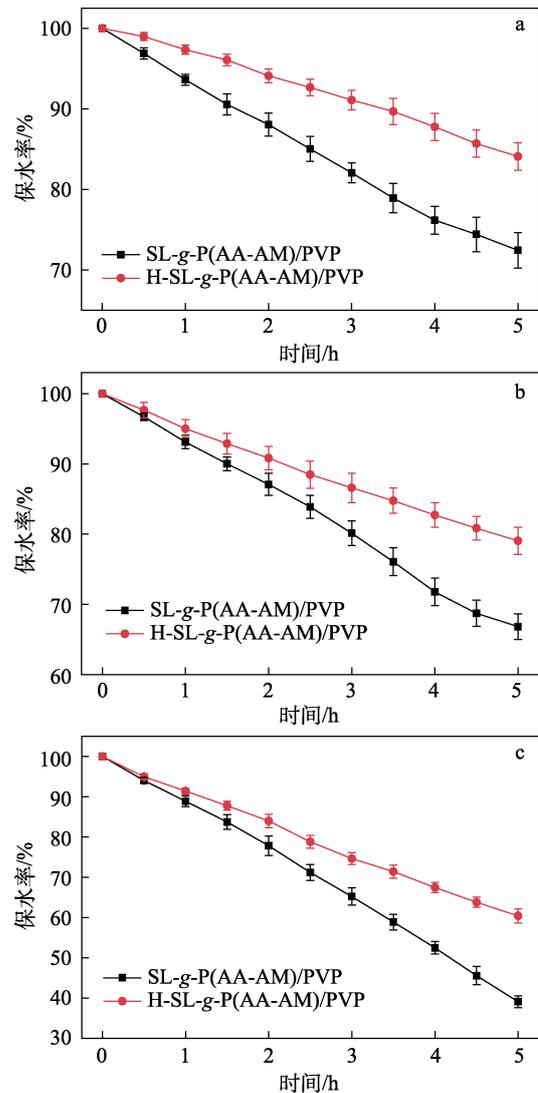


图 14 SL-g-P(AA-AM)/PVP 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 在 30 (a)、45 (b) 和 60 °C (c) 下的保水能力

Fig. 14 Water retention ability of SL-g-P(AA-AM)/PVP and H-SL-g-P(AA-AM)/PVP at 30 (a), 45 (b) and 60 °C (c)

2.3.4 土壤中的保水能力

H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 与 SL-g-P(AA-AM)/PVP 在土壤中的保水性能如图 15 所示。从图 15 可以看出，纯土壤置于 30 °C 的烘箱中干燥 30 h 后，几乎丧失了全部的水分。将 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 与 SL-g-P(AA-AM)/PVP 分别加入土壤中，干燥 30 h 后土壤中仍可保留部分水分，其中，加入 H-SL-g-

P(AA-AM)/PVP 的土壤保留了 28.27% 的水分, 加入 SL-g-P(AA-AM)/PVP 的土壤保留了 22.68% 的水分, 说明加入制备的树脂可以有效提升土壤的保水能力。

图 16 为纯土壤 (a)、SL-g-P(AA-AM)/PVP 与土壤混合 (b) 以及 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 与土壤混合 (c) 的实物图 (土壤质量相同)。从图 16 可以看出, 加水后, 混合树脂的土壤孔隙度有了明显提升, 由于树脂溶胀后体积增加, 使得土壤颗粒之间的空隙得到了增大, 有效改善了土壤的结构, 增加了土壤的保水性能。

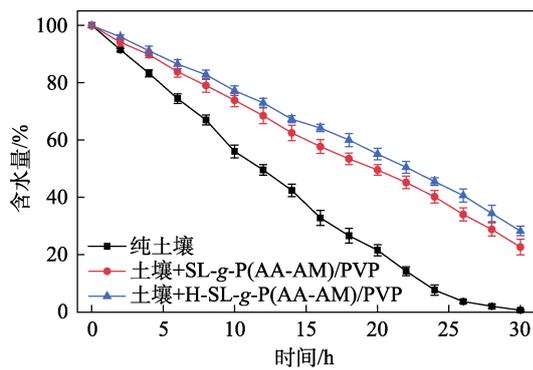


图 15 SL-g-P(AA-AM)/PVP 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 在土壤中的保水能力

Fig. 15 Water retention ability of SL-g-P(AA-AM)/PVP and H-SL-g-P(AA-AM)/PVP in soil

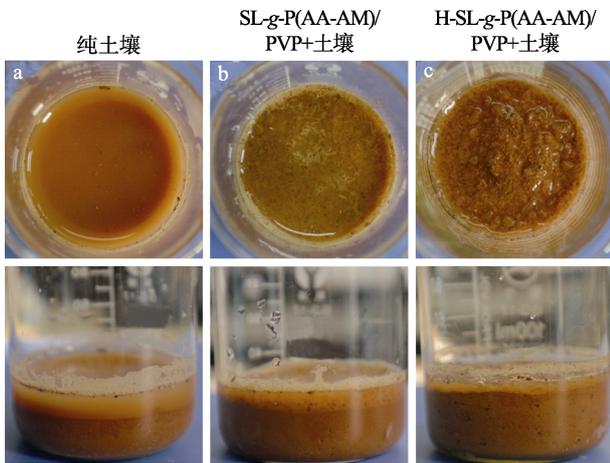


图 16 纯土壤 (a)、SL-g-P(AA-AM)/PVP (b) 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP (c) 与土壤混合实物图的俯视图和主视图

Fig. 16 Top and front views of physical images of pure soil (a), SL-g-P(AA-AM)/PVP (b) and H-SL-g-P(AA-AM)/PVP (c) mixed with soil

2.3.5 重复使用性能

图 17 为 SL-g-P(AA-AM)/PVP 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的重复使用性能结果。从图 17 可以看出, 树脂的吸水倍率随着“溶胀-干燥”循环次数的增加而减小, 经过 5 个循环后, SL-g-P(AA-AM)/PVP 与 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的吸水倍率分别降低至首

次吸水倍率的 40.72% 和 37.77%, 树脂在反复溶胀过程中网络不断扩张与收缩, 结构逐渐遭到破坏。5 次循环后, H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的吸水倍率为 759.59 g/g, 仍保留了一定的溶胀能力, 高于商品化聚丙烯酸类 SAP, 说明 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 具有可重复使用性, 是一种使用寿命长、性价比高的 SAP 产品, 且具备良好的土壤保水性, 应用前景甚好。

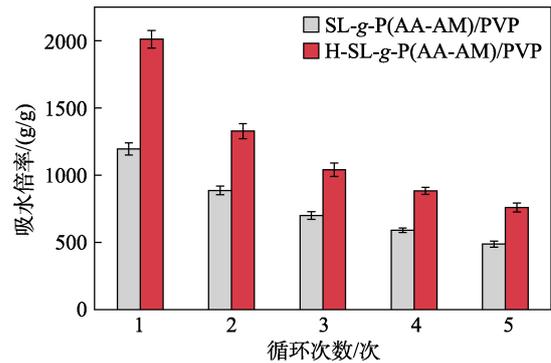


图 17 SL-g-P(AA-AM)/PVP 和 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 的重复使用性能

Fig. 17 Reusability of SL-g-P(AA-AM)/PVP and H-SL-g-P(AA-AM)/PVP

2.3.6 与商品化 SAP 的吸液能力对比

将制备的树脂与商品化 SAP 在去离子水和质量分数为 0.9% 的 NaCl 水溶液中的吸液能力进行了对比, 结果如表 1 所示。商品化 SAP1 和商品化 SAP2 均为聚丙烯酸类高吸水树脂。

表 1 制备的树脂与商品化 SAP 的吸液能力对比
Table 1 Comparison of the liquid absorbency of prepared resins and commercial SAP

SAP 样品	吸去离子水/(g/g)	吸生理盐水溶液/(g/g)
SL-g-P(AA-AM)/PVP	1194.29	97.41
H-SL-g-P(AA-AM)/PVP	2011.12	123.65
商品化 SAP1	484.76	52.38
商品化 SAP2	435.49	50.51

由表 1 可以看出, 与商品化 SAP 相比, H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 与 SL-g-P(AA-AM)/PVP 的吸液能力均有很大提升, 其中 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 吸去离子水和生理盐水的倍率分别是商品化 SAP1 和商品化 SAP2 的 4.15 倍、2.36 倍和 4.62 倍、2.45 倍, 说明本文制备的 SAP 性价比较高, 潜在应用前景良好。

3 结论

(1) 以 SL、AA、AM 和 PVP 为原料, KPS 为引发剂, MBA 为交联剂合成了 SL-g-P(AA-AM)/PVP 半互穿网络高吸水树脂。将 SL-g-P(AA-AM)/PVP 在

0.0125 mol/L 的 NaOH 溶液中,于 75 °C 下,以 400 r/min 的搅拌速率水解反应 2.0 h 得到 H-SL-g-P(AA-AM)/PVP, 水解后树脂的吸水倍率可达 2011.12 g/g, 相较于未水解树脂的吸水倍率 (1194.29 g/g) 提升了 68.39%。并利用 FTIR、LNMR、XRD、TG 以及 SEM 证明了水解前后样品的结构、热稳定性和表面形貌的差异。

(2) 水解前后树脂的溶胀行为均符合一阶与二阶溶胀动力学模型; H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 在质量分数为 0.1%~1.1% 的 NaCl 溶液中以及质量分数为 0.1%~0.3% 的 MgCl₂ 溶液中的吸水倍率均高于 SL-g-P(AA-AM)/PVP, 在质量分数为 0.5%~1.1% 的 MgCl₂ 溶液和质量分数为 0.1%~1.1% 的 FeCl₃ 溶液中的吸水倍率低于 SL-g-P(AA-AM)/PVP。

(3) H-SL-g-P(AA-AM)/PVP 在 30、45 和 60 °C 下和在土壤中的保水性能均优于 SL-g-P(AA-AM)/PVP, 且具有一定的重复使用性能, 5 次循环使用后的吸水倍率仍可达 759.59 g/g, 使其在农林业方面具备良好的潜在应用价值。

参考文献:

- GUILHERME M R, AOUADA F A, FAJARDO A R, *et al.* Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 72: 365-385.
- RASHIDZADEH A, OLAD A. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 114: 269-278.
- RODRIGUES F H A, FAJARDO A R, PEREIRA A G B, *et al.* Chitosan-graft-poly(acrylic acid)/rice husk ash based superabsorbent hydrogel composite: Preparation and characterization[J]. *Journal of Polymer Research*, 2012, 19(12): 1-10.
- KOSEMUND K, SCHLATTER H, OCHSENHIRT J L, *et al.* Safety evaluation of superabsorbent baby diapers[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2009, 53(2): 81-89.
- XU G M (徐桂明), ZHU L J (朱丽娟), ZHANG J C (张金池), *et al.* Synthesis and properties of PVA/P(AA-AM)/urea semi-interpenetrating superabsorbent resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(11): 2185-2206.
- KONG W J, YUE Q Y, LI Q, *et al.* Adsorption of Cd²⁺ on GO/PAA hydrogel and preliminary recycle to GO/PAA-CdS as efficient photocatalyst[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 668: 1165-1174.
- KIM B S, CHEN Y T, SRINOI P, *et al.* Hydrogel-encapsulated mesoporous silica-coated gold nanoshells for smart drug delivery[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(14): 3422.
- ZHOU D B (周道兵), CHU F X (储富祥). Progress of studies on graft modification and application of lignosulfonate[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products (林产化学与工业)*, 2005, 25(10): 171-174.
- XIANG Y J (向育君), XU W J (徐伟箭), XIA X N (夏新年), *et al.* Latest progress of lignosulfonate research and main application[J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2010, (9): 99-104.
- HONG S M (洪思明), YE D (叶冬), MU X K (穆新科), *et al.* Synthesis and characterization of LS-g-PAMPS/ST salt-tolerant superabsorbent resin[J]. *Synthetic Materials Aging and Application (合成材料老化与应用)*, 2015, 44(2): 56-60.
- LYU G L (吕高磊), HAN F Q (韩福芹), ZHANG C T (张春涛), *et al.* Preparation of sodium lignosulfonate-g-AA-AM super-absorbents composites[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2018, 47(4): 762-766.
- HUO Q, LIU D, ZHAO J J, *et al.* Construction and water absorption capacity of a 3D network-structure starch-g-poly(sodium acrylate)/PVP semi-IPN superabsorbent resin[J]. *Starch-Starke*, 2017, 69(11/12): 1700091.
- BHATTACHARYYA R, RAY S K. Adsorption of industrial dyes by semi-IPN hydrogels of acrylic copolymers and sodium alginate[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2015, 22: 92-102.
- LIPATOV Y S. Polymer blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids[J]. *Progress in Polymer Science*, 2002, 27(9): 1721-1801.
- TARDAJOS M G, NASH M, ROCHEV Y, *et al.* Homologous copolymerization route to functional and biocompatible polyvinylpyrrolidone[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2012, 213(5): 529-538.
- GUO Y, HAO Z X, WAN C. Tribological characteristics of polyvinylpyrrolidone (PVP) as a lubrication additive for artificial knee joint[J]. *Tribology International*, 2016, 93: 214-219.
- GHOBASHY M M, EI-DAMHOUGY B K, NADY N, *et al.* Radiation crosslinking of modifying super absorbent (polyacrylamide/gelatin) hydrogel as fertilizers carrier and soil conditioner[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26: 3981-3994.
- ZHANG F, XU G M, ZHU L J, *et al.* Effects of hydrolysis treatment on the structure and properties of semi-interpenetrating superabsorbent polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(44): e51307.
- ZHAO J J, ZHENG K, NAN J Y, *et al.* Synthesis and characterization of lignosulfonate-graft-poly (acrylic acid)/ hydroxyethyl cellulose semi-interpenetrating hydrogels[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2017, 115: 28-35.
- ZHANG S J (张世杰), LIU S M (刘述梅), ZHAO J Q (赵建青), *et al.* Study on catalytic hydrolysis reaction of polyvinylpyrrolidone [C]//Abstract Collection of 2005 National Polymer Academic Papers Conference (2005 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集), 2005: 134.
- OLAD A, POURKHIYABI M, GHAREKHANI H, *et al.* Semi-IPN superabsorbent nanocomposite based on sodium alginate and montmorillonite: Reaction parameters and swelling characteristics[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 190: 295-306.
- WANG C H (王春海), AI Q (艾青), ZHAO Y F (赵银凤), *et al.* Adsorption of copper ions by sodium lignosulfonate-chitosan polyelectrolyte complex[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products (林产化学与工业)*, 2012, 32(1): 29-34.
- WEN P, WU Z S, HE Y H, *et al.* Microwave-assisted synthesis of a semi-IPN slow-release nitrogen fertilizer with water absorbency from cotton stalks[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(12): 6572-6579.
- MAHDAVINIA G R, POURJAVADI A, HOSSEINZADEH H, *et al.* Modified chitosan 4. Superabsorbent hydrogels from poly (acrylic acid-co-acrylamide) grafted chitosan with salt- and pH-responsiveness properties[J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40(7): 1399-1407.
- CHEN J, LI F Z, LUO Y L, *et al.* A self-healing elastomer based on an intrinsic non-covalent cross-linking mechanism[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 15207-15214.
- POURJAVADI A, HOSSEINZADEH H. Synthesis and properties of partially hydrolyzed acrylonitrile-co-acrylamide superabsorbent hydrogel[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2010, 31(11): 3163-3172.
- LIU X W, LUAN S, LI W. Utilization of waste hemicelluloses lye for superabsorbent hydrogel synthesis[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 132: 954-962.
- LIM D W, WHANG H S, YOON K J, *et al.* Synthesis and absorbency of a superabsorbent from sodium starch sulfate-g-polyacrylonitrile[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79(8): 1423-1430.
- LI A, LIU R F, WANG A Q. Preparation of starch-graft-poly (acrylamide)/attapulgit superabsorbent composite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 98(3): 1351-1357.
- MARANDI G B, SHARIFNIA N, HOSSEINZADEH H. Synthesis of an alginate-poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogel with low salt sensitivity and high pH sensitivity[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(5): 2927-2937.
- POURJAVADI A, ZOHURIAAN-MEHR M J, GHASEMPOORI S N, *et al.* Modified CMC. V. Synthesis and super-swelling behavior of hydrolyzed CMC-g-PAN hydrogel[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103(2): 877-883.
- GHAREKHANI H, OLAD A, MIRMOHSENI A, *et al.* Superabsorbent hydrogel made of NaAlg-g-poly(AA-co-AAm) and rice husk ash: Synthesis, characterization, and swelling kinetic studies[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 168: 1-13.
- SCHOTT H. Swelling kinetics of polymers[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1992, 31(1): 1-9.