

辐射法制备淀粉基超级吸水材料及其性能

高杨^{1,2} 冯鑫鑫^{1,2} 李林繁¹ 邢哲¹ 李荣¹ 吴国忠^{1,3}

¹(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

²(中国科学院大学 北京 100049)

³(上海科技大学物质科学与技术学院 上海 200031)

摘要 本文以淀粉与丙烯酸单体为主要原料,采用钴-60 γ 射线共辐照法制得淀粉基超级吸水材料(Super absorbent polymer, SAP)。通过傅里叶变换红外光谱对SAP进行化学结构表征。扫描电镜图显示,SAP颗粒表面含有大量中孔结构。热重分析测试结果表明,SAP较原始淀粉样品的热稳定性有明显提升。吸收剂量、丙烯酸与淀粉的投料比显著影响SAP的吸水性能。通过筛选反应条件,SAP的吸水(去离子水)倍率可达到532 g/g(吸收剂量:20 kGy;交联剂:80 mg/L;淀粉与丙烯酸投料比:1/2)。将SAP负载硝酸钾和磷酸钠,结果表明,SAP能够高效释放负载的离子,磷酸根离子释放率为80%,钾离子为82%。

关键词 超级吸水材料,辐射接枝,淀粉,丙烯酸

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0112

Preparation of a starch-based superabsorbent polymer by γ -ray irradiation and investigation of its properties

GAO Yang^{1,2} FENG Xinxin^{1,2} LI Linfan¹ XING Zhe¹ LI Rong¹ WU Guozhong^{1,3}

¹(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

²(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

³(School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 200031, China)

ABSTRACT A super absorbent polymer (SAP) was prepared using starch and acrylic acid under exposure to ⁶⁰Co γ -rays irradiation. The chemical structure of the SAP was characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy. Scanning electron micrographs showed that the surface of the SAP contained numerous mesoporous structures. Thermogravimetric analysis indicated improved thermal stability of the SAP compared to that of the original starch. The absorbed dose and feed ratio of the acrylic acid and starch significantly affected the water absorption performance of the SAP. The water absorption capacity of the SAP was 532 g/g at the optimal conditions (absorbed

基金资助:中国科学院上海应用物理研究所重大科技项目“辐射技术在生态环境和健康领域的若干前沿应用研究”资助

第一作者:高杨,男,1998年2月出生,2019年于华东理工大学获学士学位,现为中国科学院上海应用物理研究所在读硕士研究生,无机化学专业

通信作者:李荣,副研究员,E-mail: lirong@sinap.ac.cn;吴国忠,研究员,E-mail: wuguozhong@sinap.ac.cn

收稿日期:初稿 2022-10-31;修回 2022-11-24

Supported by Major Scientific and Technological Project of Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences "Research on Some Frontier Applications of Radiation Technology in the Field of Ecological Environment and Health"

First author: GAO Yang (male) was born in February 1998, and obtained his bachelor's degree from East China University of Science and Technology in 2019. Now he is a graduate student at Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, majoring in inorganic chemistry

Corresponding author: LI Rong, associated professor, E-mail: lirong@sinap.ac.cn;WU Guozhong, professor, E-mail: wuguozhong@sinap.ac.cn

Received 31 October 2022; accepted 24 November 2022

dose: 20 kGy, crosslinking agent: 80 mg/L, feed ratio of starch to acrylic acid: 1/2). The SAP efficiently released the loaded KNO_3 or Na_3PO_4 ; the release rates were 82% for K^+ and 80% for PO_4^{3-} .

KEYWORDS Super absorbent polymer, Radiation grafting, Starch, Acrylic acid

CLC TL13

20世纪60年代,美国农业部采用化学引发聚合的方法制造出一种具有高吸水倍率的水凝胶材料,将其命名为超级吸水材料(Super absorbent polymer, SAP)^[1],并实现了产业化。SAP是一种具有低交联度和三维网络结构的高分子材料,可吸收自身重量几百甚至千倍的水分,且具有良好的保水性能^[2-3]。优异的吸水性能使SAP迅速受到世界各国的广泛关注和研究。经过数十年的发展,SAP已在卫生用品、医疗、工业等领域获得广泛应用^[4-5]。SAP具有保持土壤湿度,改善土壤结构,调理土壤理化性质,抑制土壤水分蒸发等作用^[6-8],在农林业亦具有重要应用,尤其是干旱和半干旱地区^[9-10]。目前,SAP主要由丙烯酸或丙烯酰胺单体通过化学引发聚合交联制得,降解性能差,易造成土壤板结^[11-12]。因此,以天然材料(如多糖、黏土等)为主要原材料来制备SAP成为一种趋势^[13-16]。

淀粉是自然界中产量仅次于纤维素的天然大分子,具有原料来源广、成本低、生物剪安全性强、可降解等特性,被广泛用作SAP的制备材料^[17-18]。目前,淀粉基SAP的传统制备主要采用化学法,即在惰气氛围下,通过化学引发剂热引发亲水性乙烯基单体的接枝聚合^[19-21]。与化学法相比,辐照法使用高能射线(如 γ 射线、电子束)在常温常压下就能引发淀粉与乙烯基单体接枝共聚,具有工艺简单、清洁高效、能耗低等优点^[22-24]。本研究利用 ^{60}Co γ 射线对糊化淀粉/丙烯酸单体进行辐照处理,一步法制备出淀粉/聚丙烯酸共聚物,对共聚物的结构和性能进行了表征,并考察了其吸液性能和释放离子性能,为SAP和农肥复合使用的可行性提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

玉米淀粉(食品级),石家庄唐天淀粉有限公司;氢氧化钠,上海麦克林生化科技有限公司;N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、丙烯酸、硝酸钾、磷酸钠,国药集团化学试剂有限公司;所有试剂均为分析纯,在使用前均未经过纯化处理。

1.2 辐照制备SAP

称取一定量淀粉,加入100 mL去离子水,于80 °C条件下搅拌糊化30 min,然后加入中和度为70%的丙烯酸溶液^[25](采用NaOH进行中和),充分搅拌均匀;再加入一定量的MBA,充分搅拌至完全溶解。再将样品置于 ^{60}Co 辐射场中进行一定吸收剂量的辐照处理(剂量率:2 kGy/h),得到白色半透明凝胶状聚合物,用无水乙醇洗涤后于60 °C真空烘箱中干燥至恒重,粉碎后得到SAP颗粒样品。主要分为淀粉接枝聚丙烯酸、丙烯酸均聚物和交联物混合体。

1.3 表征方法

1.3.1 化学结构和表面形貌

采用Tensor 27(德国Bruker)型傅里叶红外光谱仪(FTIR)对样品粉末进行红外光谱分析。将样品粉末与溴化钾粉末烘干研磨混合压片后,采用透射装置在4 000~400 cm^{-1} 范围进行测定。

采用Merlin Compact 14184(德国Zeiss)型扫描电子显微镜(SEM)观察SAP样品的表面微观形貌。

1.3.2 热性能分析

采用TG209F3(美国Perkin-Elmer)型热重分析仪对淀粉以及SAP样品的热分解行为进行分析。在氮气气氛保护下以10 °C/min的升温速率从室温升至700 °C。

1.3.3 吸液倍率与保水率

称取1 g样品分别放入1 L去离子水以及1 L质量分数为0.9%、0.6%、0.3%的NaCl溶液中,待样品充分吸液后,用网筛滤去未被吸收的液体,称重,按照(1)式计算吸液倍率。

$$Q_w(Q_s) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (1)$$

式中: Q_w 为吸水倍率,g/g; Q_s 为吸不同质量分数NaCl溶液倍率,g/g; m_1 为吸液后样品的质量,g; m_0 为吸液前样品的质量,g。

称取1 g样品放入1 L去离子水中,待样品充分吸水后(24 h),用网筛滤去未被吸收的液体,称重,再将样品置于培养皿中,分别在40 °C、60 °C、80 °C烘箱及室内环境下干燥,在干燥过程中称重,按照

(2)式计算保水率。

$$H_t = \frac{m_t}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

式中： H_t 为保水率，%； m_t 为干燥 t 时刻时样品的质量，g； m_0 为首次吸液后样品的质量，g。

1.3.4 离子缓释性能

分别称取3 g上述SAP样品，浸没在质量百分数为0.6%的硝酸钾和磷酸钠水溶液(1 L)中，待其达到溶胀平衡后(48 h)取出，置于60 °C烘箱中真空干燥至恒重。分别标记为 K^+ @SAP样品和 PO_4^{3-} @SAP样品。 K^+ @SAP样品中硝酸钾负载量质量百分数为30%， PO_4^{3-} @SAP样品中磷酸钠负载量质量百分数为19%，经由(3)式计算。

$$L = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

式中： L 为负载量，%； m_0 为负载前样品的质量，g； m_t 为负载后样品的质量，g。

称取1 g离子负载样品置于1 L去离子水中，在缓释时刻 t 时，用移液枪吸取1 mL溶液作为试样，使用电感耦合等离子体发射光谱仪测量不同缓释时刻试样中钾、磷元素的浓度。样品的离子释放率由(4)式计算。

$$R = \frac{C_t \times V}{L \times m} \times 100 \quad (4)$$

式中： R 为离子释放率，%； C_t 为 t 时刻时试样中离子浓度，mg/L； V 为缓释溶液体积，L； L 为负载量，%； m 为负载样品的质量，mg；最终(120 h)离子释放率分别约为80%(PO_4^{3-})、82%(K^+)。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

采用FTIR对淀粉及SAP样品进行了化学结构表征(图1)。原始淀粉样品的红外谱图中(图1(a))，在3 200~3 600 cm^{-1} 区域可以观察到一个宽峰，归因于-OH的伸缩振动；在2 931 cm^{-1} 处存在一个较弱的峰，归因于C-H的伸缩振动；在1 158 cm^{-1} 、1 083 cm^{-1} 和1 001 cm^{-1} 处的三重峰归因于糖单元上C-O-C的伸缩振动^[26]。与原始淀粉的红外谱图相比，SAP红外谱图(图1(b))在1 692 cm^{-1} 、1 569 cm^{-1} 和1 401 cm^{-1} 处出现了三个新的吸收峰，分别可以归因于-COONa中C=O的伸缩振动、-COO⁻的不对称伸缩振动以及对称伸缩振动^[27]。综上所述，证明了聚丙烯酸链段引入到了SAP样品中。

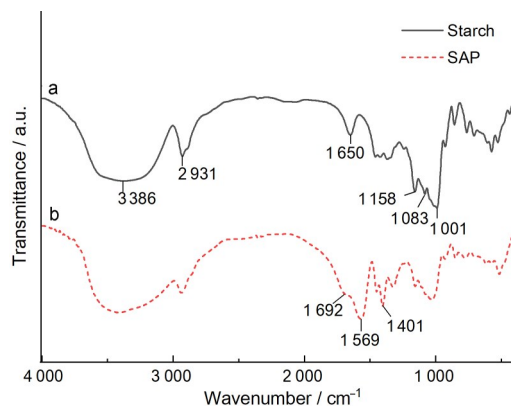


图1 淀粉(a)和SAP(b)的傅里叶变换红外光谱图
Fig.1 FTIR spectra of starch (a) and SAP (b)

2.2 表面形貌分析

采用扫描电子显微镜观察淀粉及SAP样品的表面形貌(图2)。由图2(a)可知，原始淀粉样品呈表面光滑的无规则颗粒状，粒径在4~20 μm 之间。淀粉经过糊化、辐射接枝及辐射交联处理后，得到的SAP样品表面分布着大量中孔，该结构有利于SAP对水分的快速吸收^[28]。

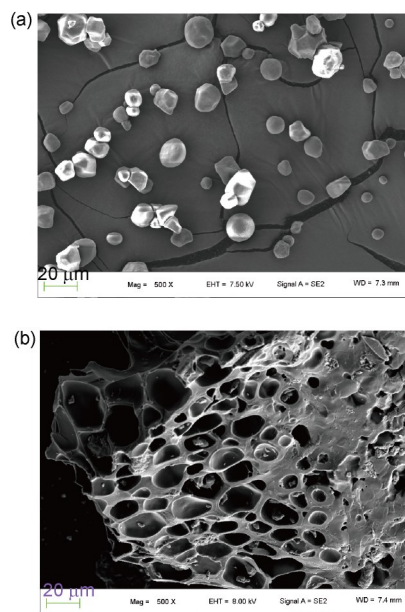


图2 淀粉(a)和SAP(b)的SEM图
Fig.2 SEM images of Starch (a) and SAP (b)

2.3 热分析

采用热重分析仪研究样品的热分解性能。原始淀粉和SAP样品的热重(TG)曲线和微分热重(DTG)曲线分别示于图3(a)和3(b)，初始质量损失均归因于样品中的水分。原始淀粉样品在260~

370 °C温度范围内出现一个主要分解峰。SAP样品热分解则主要分为3个阶段：在212~303 °C温度范围内，SAP样品的重量损失约为10%，归因于淀粉主链的分解^[25]，包括糖环的脱水，断链生成的CO₂；在303~405 °C温度范围内，SAP样品的重量损失约为12%，这是源于PAA接枝链上两个相邻的羧基形成

酸酐从而消除一个水分子所造成的^[29]；在405~525 °C温度范围内，SAP样品的重量损失约为18%，这是由于PAA接枝链的断裂以及交联网络结构的破坏^[30-31]。上述结果也表明聚丙烯酸链的引入提高了材料的热稳定性。

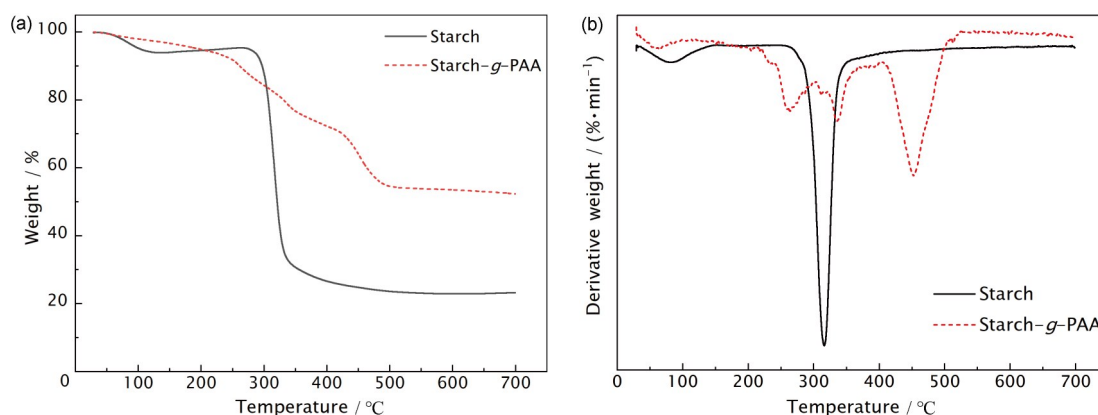


图3 淀粉和SAP的TG(a)和DTG(b)曲线
Fig.3 TG (a) and DTG (b) curves of Starch and SAP

2.4 吸收剂量对SAP吸水性能的影响

⁶⁰Co γ射线吸收剂量对SAP样品吸水倍率的影响趋势如图4所示。样品的吸水倍率随吸收剂量的增大而快速减小，由初始的500 g/g(10 kGy)降低至85 g/g(50 kGy)。这是由于随着吸收剂量的增大，体系中自由基的含量逐渐增加，使得淀粉/聚丙烯酸的交联度增加^[32]；此外，较高的吸收剂量也会使淀粉主链发生断裂^[33]，上述两方面主要因素导致SAP样品吸水性能变差。

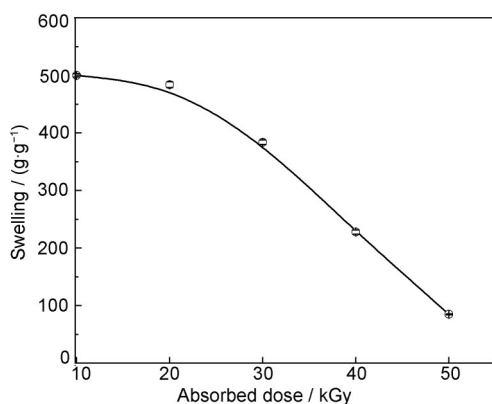


图4 吸收剂量对SAP吸水性能的影响
Fig.4 Effect of absorbed dose on water absorption of SAP

2.5 交联剂用量对SAP吸水性能的影响

交联剂用量对SAP样品交联度的影响如图5所

示。当交联剂用量较低时，交联网络的缺失会导致亲水聚合物链的溶解。随着交联剂浓度的增加，交联网络结构变得充足，保水剂的吸水倍率略有增加，并在交联剂浓度为80 mg/L时达到最大值(527 g/g)。进一步提高交联剂用量，SAP样品吸水倍率呈下降趋势，这是由于高交联剂浓度导致SAP交联度过高，其内部没有足够的空间容纳水分子^[34-35]。

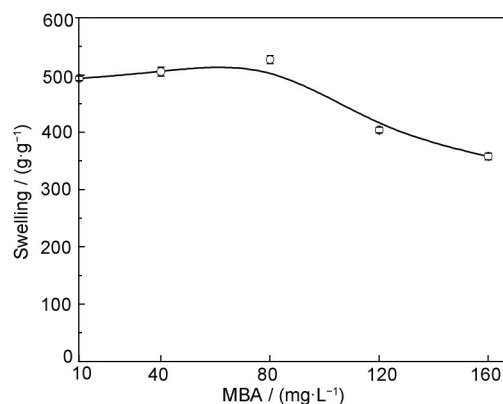


图5 交联剂用量对SAP吸水性能的影响
Fig.5 Effect of MBA content on water absorption of SAP

2.6 丙烯酸用量对SAP吸水性能的影响

淀粉和丙烯酸单体用量比例对SAP吸水倍率的影响如图6所示。在丙烯酸含量较低时，SAP的吸水倍率也较低；随着丙烯酸含量的增加，SAP中亲

水基团数量增加,吸水倍率快速增加;在淀粉与丙烯酸投料比降至 1/2 时,SAP 样品达到最大吸水倍率(532 g/g)。随着丙烯酸含量进一步的增加,SAP 的吸水倍率下降,这是因为过量的丙烯酸单体会导致 SAP 交联度增加,从而使吸水性能下降^[27,36]。

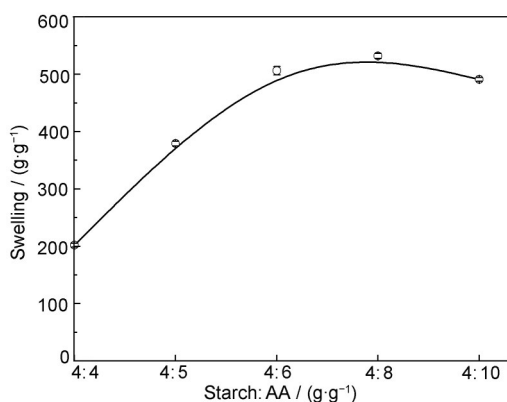


图6 淀粉/丙烯酸投料比对SAP吸水性能的影响
Fig.6 Effect of starch to AA feed ratio on water absorption of SAP

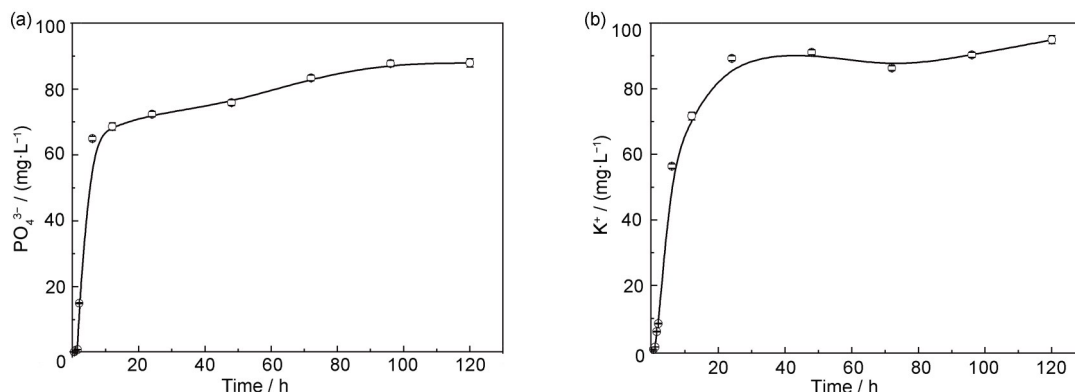


图7 SAP在水中释放磷酸根离子(a)和钾离子(b)的浓度与时间的关系

Fig.7 Released PO_4^{3-} (a) and K^+ (b) concentrations of SAP versus time curves

2.8 硝酸钾负载型SAP的吸水特性与保水特性

SAP用于农作物抗旱节水保肥时,通常与农肥一起混合施入土壤中,因此研究负载养分的SAP的吸水性能具有科学意义。图8(a)为负载硝酸钾的SAP(K^+ @SAP)样品在不同浓度氯化钠(NaCl)水溶液以及去离子水中的吸液性能。结果表明,液体环境中存在的少量 NaCl 就会极大影响样品的吸液性能。 K^+ @SAP样品在去离子水中的吸水倍率约为120 g/g,而在质量分数0.9%的 NaCl 水溶液中降低至27 g/g,这是由于 NaCl 的存在导致样品内外的渗透压差降低,使其吸水性能下降。图8(b)为3次吸水时样品的吸液性能曲线,在第二次重复吸水时, K^+

2.7 负载型SAP的缓释性能

在进行农作物种植时,通常将SAP与农肥(如钾肥、磷肥等)同时施用,因此考察SAP在负载肥料中的有效元素后的释放性能具有重要的意义与价值。负载型SAP样品具有对 K^+ 、 PO_4^{3-} 离子高效释放的能力。如图7(a)所示,水中的 PO_4^{3-} 浓度在初始阶段(1.5 h)内变化较小,在1.5~6 h内快速升高,由0.95 mg/L增加到65 mg/L,6 h后浓度缓慢上升,趋于平缓。图7(b)所示, K^+ 的缓释速率较 PO_4^{3-} 缓释略显缓慢。在1.5~12 h内浓度快速升高,由5.9 mg/L增加到71.2 mg/L,随后缓慢增加。在初始阶段,SAP样品中负载的离子在渗透压作用下快速释放至去离子水中,去离子水中离子浓度上升。随着SAP样品内部与外部水溶液的渗透压差逐渐减小,SAP吸水能力逐渐达到饱和,离子释放速率变缓,直至内外离子浓度达到平衡,最终释放率分别约为80% (PO_4^{3-})、82% (K^+)。

@SAP样品的吸水倍率极大提高(322 g/g),这是由于首次吸水试验后SAP中负载养分离子的释放,二次重复吸水时SAP与去离子水的渗透压差增大,因而吸水倍率增加。第三次重复吸水时, K^+ @SAP样品的吸水倍率较第二次吸水略有下降(299 g/g),这是由于反复吸水后样品部分三维结构破坏所引起的。图8(c)和图8(d)展示了 K^+ @SAP样品分别在室温及不同温度条件下的保水性能,可以看出, K^+ @SAP样品在室温条件下,完全失水时间达到20 d,而在40 °C、60 °C和80 °C下的完全失水时间分别为45 h、36 h和21 h,环境温度变化对样品保水性能的影响十分显著,水分蒸发速率随温度的升高快速增加。

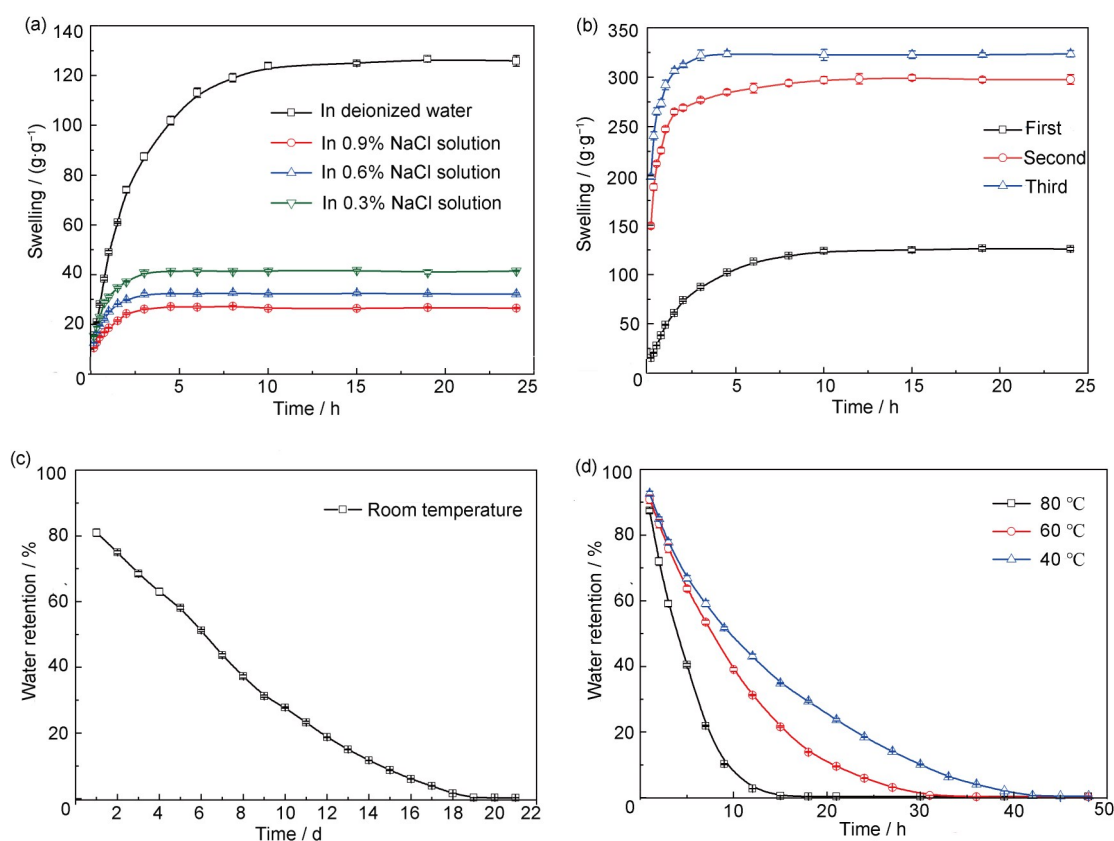


图8 (a)不同浓度NaCl溶液中K⁺@SAP样品的吸水倍率与时间关系;(b)K⁺@SAP样品的重复吸水倍率-时间曲线图;(c)室温下K⁺@SAP样品吸水后质量的变化曲线;(d)不同温度下K⁺@SAP样品吸水后质量的变化曲线

Fig.8 (a) Water absorption of K⁺@SAP versus time curves in solutions with different concentrations of sodium chloride; (b) water absorption of K⁺@SAP versus time curves images in three times; (c) quality of K⁺@SAP after water absorption versus time curves at room temperature; (d) quality of K⁺@SAP after water absorption versus time curves in different temperatures

3 结论

本文通过钴-60 γ 射线共辐射接枝法制备了一种具有高效离子释放能力的淀粉基超级吸水材料。通过优化试验条件,SAP样品的吸水倍率可达到532 g/g。钾离子负载型SAP样品的吸水倍率为322 g/g。SAP样品能够高效释放K⁺、PO₄³⁻离子,释放率分别约为80%(PO₄³⁻)、82%(K⁺)。本研究为制备淀粉基SAP提供一种简单高效的方法,也验证了SAP和农肥的同时使用的可行性,有望在农业领域具有广阔的应用前景。

作者贡献声明 高杨、李荣、吴国忠设计实验方案并撰写初稿;高杨、冯鑫鑫进行了实验;高杨、冯鑫鑫、李林繁对实验数据进行了表征和分析;李荣和吴国忠对初稿进行了修改。所有作者均已对稿件的最终版本给予了认可。

参考文献

1 Zhang J P, Wang A Q. Study on superabsorbent

composites. IX: synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2007, **67**(8): 737-745. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2007.05.001.

2 Laftah W A, Hashim S, Ibrahim A N. Polymer hydrogels: a review[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2011, **50**(14): 1475-1486. DOI: 10.1080/03602559.2011.593082.

3 Osada Y, Gong J P, Tanaka Y. Polymer gels[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2004, **44**(1): 87-112. DOI: 10.1081/mc-120027935.

4 吴勇,水明海,张赓,等.海瑞达保水剂在我国旱作节水农业生产中的综合应用研究[J]. *节水灌溉*, 2021(7): 71-75.

WU Yong, SHUI Minghai, ZHANG Geng, *et al.* Study on the comprehensive application of Hairuida super absorbent polymers in dry farming and water saving agriculture in China[J]. *Water Saving Irrigation*, 2021(7): 71-75.

5 牛育华,李仲谨,郝明德.保水剂在黄土高原旱地农业

- 应用效果的研究[J]. 水土保持研究, 2007, **14**(3): 11-12. DOI: 10.3969/j.issn.1005-3409.2007.03.004.
- NIU Yuhua, LI Zhongjin, HAO Mingde. Effects of application of water-holding agent on arid areas in loess plateau[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2007, **14**(3): 11-12. DOI: 10.3969/j.issn.1005-3409.2007.03.004.
- 6 Islam M R, Hu Y G, Mao S S, *et al.* Effectiveness of a water-saving super-absorbent polymer in soil water conservation for corn (*Zea mays* L.) based on eco-physiological parameters[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2011, **91**(11): 1998-2005. DOI: 10.1002/jsfa.4408.
 - 7 Xiao X M, Yu L, Xie F W, *et al.* One-step method to prepare starch-based superabsorbent polymer for slow release of fertilizer[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **309**: 607-616. DOI: 10.1016/j.cej.2016.10.101.
 - 8 Zhang Y, Liang X Y, Yang X G, *et al.* An eco-friendly slow-release urea fertilizer based on waste mulberry branches for potential agriculture and horticulture applications[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, **2**(7): 1871-1878. DOI: 10.1021/sc500204z.
 - 9 Jha P K, Jha, R, Gupta B L, *et al.* Effect of γ -dose rate and total dose interrelation on the polymeric hydrogel: a novel injectable male contraceptive[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, **79**(5): 663-671. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2009.11.010.
 - 10 Wang M, Xu L, Hu H, *et al.* Radiation synthesis of PVP/CMC hydrogels as wound dressing[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms, 2007, **265**(1): 385-389. DOI: 10.1016/j.nimb.2007.09.009.
 - 11 司徒艳结, 卫尤明, 杨俊颖, 等. 保水剂对作物生长的不利影响及发生机制[J]. 植物营养与肥料学报, 2022, **28**(7): 1318-1328. DOI: 10.11674/zwyf.2021586.
 - SITU Yanjie, WEI Youming, YANG Junying, *et al.* Adverse effects of superabsorbent polymers on crop growth and the underlying mechanisms [J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizers, 2022, **28**(7): 1318-1328. DOI: 10.11674/zwyf.2021586.
 - 12 李希, 刘玉荣, 郑袁明, 等. 保水剂性能及其农用安全性评价研究进展[J]. 环境科学, 2014, **35**(1): 394-400. DOI: 10.13227/j.hjcx.2014.01.056.
 - LI Xi, LIU Yurong, ZHENG Yuanming, *et al.* Characterization and soil environmental safety assessment of super absorbent polymers in agricultural application[J]. Environmental Science, 2014, **35**(1): 394-400. DOI: 10.13227/j.hjcx.2014.01.056.
 - 13 Lee J, Park S, Roh H G, *et al.* Preparation and characterization of superabsorbent polymers based on starch aldehydes and carboxymethyl cellulose[J]. Polymers (Basel), 2018, **10**(6): 605. DOI: 10.3390/polym10060605.
 - 14 Parvathy P C, Jyothi A N. Water sorption kinetics of superabsorbent hydrogels of saponified cassava starch-graft-poly(acrylamide) [J]. Starch - Stärke, 2012, **64**(10): 803-812. DOI: 10.1002/star.201200001.
 - 15 Dhanapal V, Subramanian K. Recycling of reactive dye using semi-interpenetrating polymer network from sodium alginate and isopropyl acrylamide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, **131**(21): 40968. DOI: 10.1002/app.40968.
 - 16 熊智, 李玉龙, 冯鑫鑫, 等. 辐射制备复合超级吸水材料及其抗紫外性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2022, **40**(4): 040402. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0008.
 - XIONG Zhi, LI Yulong, FENG Xinxin, *et al.* Radiation synthesis of a super absorbent polymer and its ultraviolet resistance property[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2022, **40**(4): 040402. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0008.
 - 17 Ismail H, Irani M, Ahmad Z. Starch-based hydrogels: present status and applications[J]. International Journal of Polymeric Materials, 2013, **62**(7): 411-420. DOI: 10.1080/00914037.2012.719141.
 - 18 Wang H M, Hu H, Yang H, *et al.* Hydroxyethyl starch based smart nanomedicine[J]. RSC Advances, 2021, **11**(6): 3226-3240. DOI: 10.1039/d0ra09663f.
 - 19 Teli M D, Mallick A. Application of sorghum starch for preparing superabsorbent[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2018, **26**(4): 1581-1591. DOI: 10.1007/s10924-017-1057-7.
 - 20 张帆, 季琰琰, 沈蓉芳, 等. 灭菌剂量下 γ 射线辐照对环烯烃共聚物的影响及机理研究[J]. 核技术, 2022, **45**(3): 030302. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.030302.
 - ZHANG Fan, JI Zhenyan, SHEN Rongfang, *et al.* Effect and mechanism of γ -ray irradiation on cyclic olefin copolymer in the sterilization dose range[J]. Nuclear Techniques, 2022, **45**(3): 030302. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.030302.
 - 21 Qiao D L, Tu W Y, Wang Z, *et al.* Influence of crosslinker amount on the microstructure and properties of starch-based superabsorbent polymers by one-step preparation at high starch concentration[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, **129**: 679-685. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.02.019.

- 22 Lyu X, Song W, Ti Y, *et al.* Gamma radiation-induced grafting of acrylamide and dimethyl diallyl ammonium chloride onto starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, **92** (1): 388-393. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.10.002.
- 23 Suwanmala P, Hemvichian K, Hoshina H, *et al.* Preparation of metal adsorbent from poly(methyl acrylate)-grafted-cassava starch via gamma irradiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, **81**(8): 982-985. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2011.10.011.
- 24 蒋海青, 何伟荣, 蔡锡明, 等. 钴源与加速器辐照效应及辐照加工试验综合平台[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2022, **40**(1): 011201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0007.
JIANG Haiqing, HE Weirong, CAI Ximing, *et al.* Integrated ^{60}Co and electron accelerator platform for irradiation effect and irradiation processing tests[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2022, **40**(1): 011201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0007.
- 25 Zhang Y N, Xu S A. Effects of amylose/amylopectin starch on starch-based superabsorbent polymers prepared by γ -radiation[J]. Starch - Stärke, 2017, **69**(1/2): 1500294. DOI: 10.1002/star.201500294.
- 26 Meng Y Q, Ye L. Synthesis and swelling property of superabsorbent starch grafted with acrylic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2017, **97**(11): 3831-3840. DOI: 10.1002/jsfa.8247.
- 27 Spagnol C, Rodrigues F H A, Pereira A G B, *et al.* Superabsorbent hydrogel composite made of cellulose nanofibrils and chitosan-graft-poly(acrylic acid) [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, **87**(3): 2038-2045. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.10.017.
- 28 Kiatkamjornwong S, Mongkolsawat K, Sonsuk M. Synthesis and property characterization of cassava starch grafted poly[acrylamide-co-(maleic acid)] superabsorbent via γ -irradiation[J]. Polymer, 2002, **43**(14): 3915-3924. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00224-0.
- 29 Huang Y H, Lu J, Xiao C B. Thermal and mechanical properties of cationic guar gum/poly(acrylic acid) hydrogel membranes[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, **92**(6): 1072-1081. DOI: 10.1016/j.polyimdeggradstab.2007.02.011.
- 30 Liu Z, Miao Y G, Wang Z Y, *et al.* Synthesis and characterization of a novel super-absorbent based on chemically modified pulverized wheat straw and acrylic acid[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, **77**(1): 131-135. DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.12.019.
- 31 Liu J H, Wang Q, Wang A Q. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, **70**(2): 166-173. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.03.015.
- 32 Jabbari E, Nozari S. Swelling behavior of acrylic acid hydrogels prepared by γ -radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution[J]. European Polymer Journal, 2000, **36** (12): 2685-2692. DOI: 10.1016/S0014-3057(00)00044-6.
- 33 Kiatkamjornwong S, Chvajareernpun J, Nakason C. Modification on liquid retention property of cassava starch by radiation grafting with acrylonitrile. I. Effect of γ -irradiation on grafting parameters[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1993, **42**(1/2/3): 47-52. DOI: 10.1016/0969-806X(93)90200-E.
- 34 Luo W, Zhang W A, Chen P, *et al.* Synthesis and properties of starch grafted poly[acrylamide-co-(acrylic acid)]/montmorillonite nanosuperabsorbent via γ -ray irradiation technique[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, **96**(4): 1341-1346. DOI: 10.1002/app.21447.
- 35 Zhang S F, Wang W, Wang H Y, *et al.* Synthesis and characterisation of starch grafted superabsorbent via 10 MeV electron-beam irradiation[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, **101**: 798-803. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.10.009.
- 36 Kiatkamjornwong S, Chomsaksakul W, Sonsuk M. Radiation modification of water absorption of cassava starch by acrylic acid/acrylamide[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2000, **59**(4): 413-427. DOI: 10.1016/S0969-806X(00)00297-8.