

两种共聚单体对淀粉/聚丙烯酸钠超级吸水材料耐盐性能的影响

高杨^{1,2} 冯鑫鑫^{1,2} 邢哲¹ 李林繁¹ 黄卫兵^{1,3} 李荣¹ 吴国忠^{1,4}

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(上海长沪新材料有限公司 上海 201800)

⁴(上海科技大学物质科学与技术学院 上海 200031)

摘要 利用 γ 射线共辐照法,制备了由两种共聚单体接枝交联而成的淀粉基超级吸水材料(Super absorbent polymer, SAP)。傅里叶变换红外光谱证明了丙烯酰胺(AM)和2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸(AMPS)分别被引入到淀粉/聚丙烯酸钠(Starch-g-PAA)SAP中。采用热重分析法研究了SAP的热分解行为。通过引入AM和AMPS单体, SAP的耐盐性得到显著提升,引入AMPS的SAP在生理盐水中的吸液倍率从46 g/g(未添加AMPS)提高至81 g/g(AA:AMPS=3:1)。

关键词 超级吸水材料, 辐射接枝, 水溶性淀粉, 丙烯酸, 耐盐性能

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0018

引用该文:

高杨, 冯鑫鑫, 邢哲, 等. 两种共聚单体对淀粉/聚丙烯酸钠超级吸水材料耐盐性能的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2023, 41(5): 050204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0018.

GAO Yang, FENG Xinxin, XING Zhe, *et al.* Effect of two comonomers on salt tolerance of starch/sodium polyacrylate superabsorbent[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, 41(5): 050204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0018.



Effect of two comonomers on salt tolerance of starch/sodium polyacrylate superabsorbent

GAO Yang^{1,2} FENG Xinxin^{1,2} XING Zhe¹ LI Linfan¹ HUANG Weibing^{1,3} LI Rong¹ WU Guozhong^{1,4}

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

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

³(Shanghai Changhu New Material Co. Ltd., Shanghai 201800, China)

⁴(School of Physical Science and Technology ShanghaiTech University, Shanghai 200031, China)

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 2023-03-06; 修回 2023-04-06

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, associate professor, E-mail: lirong@sinap. ac. cn; WU Guozhong, professor, E-mail: wuguozhong@sinap.ac.cn

Received 06 March 2023; accepted 06 April 2023

ABSTRACT Starch-based super absorbent polymers (SAPs) were prepared using the gamma-ray co-irradiation method, where two comonomers were grafted and cross-linked. Incorporation acrylamine (AM) and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) into the SAP was confirmed using Fourier transform infrared spectroscopy. The thermal decomposition behavior of the SAP was studied using thermogravimetric analysis. The salt tolerance was significantly improved by introducing AM and AMPS monomers into the SAP. The absorption rate of the SAP with AMPS in normal saline increased from 46 g/g (without AMPS) to 81 g/g when the ratio of AA:AMPS was 3:1.

KEYWORDS Super absorbent polymer, Radiation grafting, Water-soluble starch, Acrylic acid, Salt tolerance

CLC TL13

超级吸水材料(Super absorbent polymer, SAP)又称高吸水性树脂,它能够吸收自身质量几百倍甚至上千倍的水,并在吸水后呈现出凝胶状态^[1-3]。自从第一种高吸水性聚合物在20世纪由美国农业部报告以来^[4],SAP已有几十年的发展历史,在工业、农业、园艺以及医疗卫生等领域有着广泛的应用。例如在石油工业中使用的堵漏剂^[5]、农林用的保水剂^[6-8]、医疗领域的药物载体^[9-10]以及卫生领域^[11-13]的纸尿裤、卫生巾等产品。在上述应用中,SAP在农林业和生态环境治理领域的应用逐渐受到更多关注。目前,在我国干旱及半干旱地区正在进行大量的SAP推广示范,SAP可以在土壤中形成大量的孔隙和毛细管,能够提高土壤保水保肥能力、增加土壤中的有机质含量、改善土壤结构、增加植物生长速度^[10,14]。但常见的丙烯酸、丙烯酰胺等合成类SAP在土壤中不易降解,大量使用会造成土壤板结,并对土壤微生物和有机质产生负面影响,从而抑制植物生长^[15]。

淀粉作为天然可降解多糖类聚合物,利用淀粉制备的SAP具有一定的可生物降解属性。采用化学法^[16-18]制备SAP,反应需要在一定温度和惰性气氛下进行,能耗较高,且对工艺与设备要求较高。采用辐射引发法^[19-22],在常温甚至低温下即可进行,工艺简单,便于规模化。由于干旱半干旱地区土壤中盐度较高(易溶盐含量大于0.3%)^[23],因此,需要SAP具有较好的耐盐性能。一种常用的方法是引入非离子型亲水基团,由Flory^[24]吸水机理公式(1)可知,SAP内外相间的离子渗透压会显著影响SAP吸水性能,外部溶液离子强度越高,SAP吸水性能越差。由于非离子型亲水基团受外部溶液中离子强度影响较小,因此在SAP中引入非离子型单体有助于其耐盐性能的提高。本文利用⁶⁰Co γ 射线辐射引发淀粉和丙烯酸单体进行接枝共聚,分别引入不同的亲水性单体(AM及AMPS)进一步提高SAP的耐盐性能。

$$Q^{\frac{5}{3}} = \left[\left(i/2V_u S^{\frac{1}{2}} \right)^2 + (0.5 - x_1)/v_1 \right] / (V_e / V_0) \quad (1)$$

式中: Q 为树脂达到溶胀平衡时的吸收倍率; $i/2V_u S^{1/2}$ 表示离子的渗透压, i/V_u 为固定在聚合物链上的电荷密度, S 为外界溶液中离子强度; $(0.5-x_1)/v_1$ 表示聚合物对水的亲和力; V_e/V_0 表示聚合物的交联密度。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

水溶性淀粉、氢氧化钠,上海麦克林生化科技有限公司;丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸(AMPS)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、氯化钠、氯化钾、无水氯化钙、六水合氯化铬,国药集团化学试剂有限公司;所有试剂均为分析纯,使用前未经纯化。

1.2 SAP制备

SAP制备机理和结构如图1所示。

1.2.1 Starch-g-PAA制备

在50 mL去离子水中加入一定量水溶性淀粉,待其完全溶解后,加入一定量氢氧化钠中和的丙烯酸溶液(淀粉与单体总质量浓度为30%)。然后加入一定量的MBA,充分搅拌至其完全溶解。再将样品转移到⁶⁰Co辐射场中,在室温条件下进行一定吸收剂量的辐照处理。辐照处理后得到淡黄色半透明凝胶状聚合物,使用无水乙醇洗涤3次。在真空烘箱中对其进行干燥(60℃),将干燥后的材料粉碎得到保水剂样品,标记为Starch-g-PAA。

1.2.2 淀粉接枝聚丙烯酸/聚丙烯酰胺(Starch-g-PAA/PAM)及淀粉接枝聚丙烯酸/聚2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸(Starch-g-PAA/PAMPS)制备

制备 Starch-g-PAA/PAM 及 Starch-g-PAA/

PAMPS 样品的实验方法与§1.2.1中的方法类似,控制淀粉与单体的总质量浓度为30%,控制淀粉与二元单体(AA与AM或AA与AMPS)质量比为1:1。调节单体中AA与AM的比例,控制吸收剂

量为20 kGy,得到引入不同AM单体含量的 Starch-g-PAA/PAM样品。调节单体中AA与AMPS的比例,控制吸收剂量为30 kGy,得到引入不同AMPS单体含量的 Starch-g-PAA/PAMPS样品。

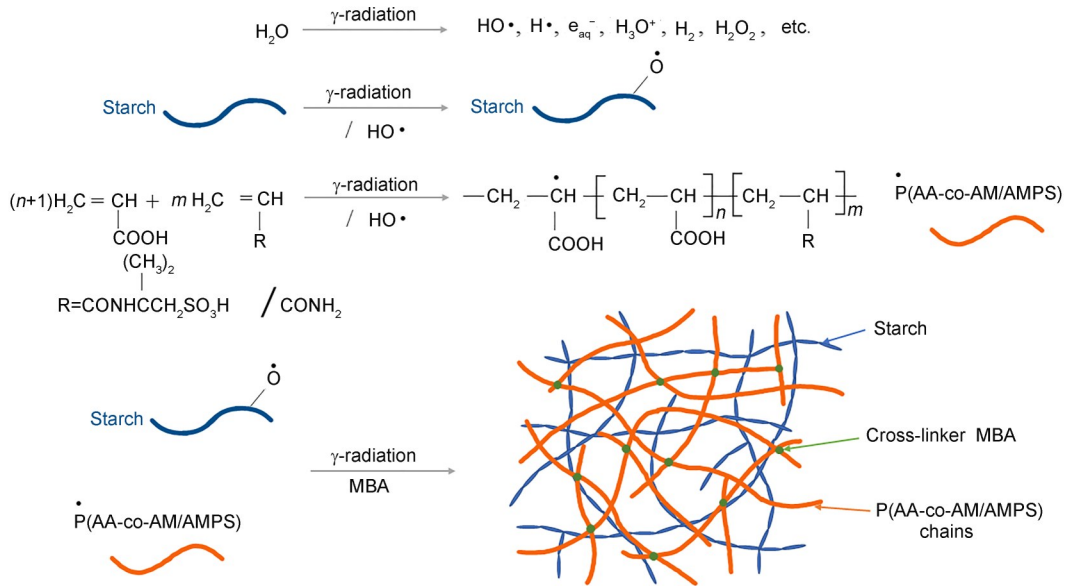


图1 辐射诱导淀粉接枝聚丙烯酸SAP形成机理
Fig.1 Mechanism for radiation-induced formation of starch-grafted polyacrylic acid SAP

1.3 表征方法

1.3.1 化学结构

采用 Tensor 27 (德国 Bruker) 型傅里叶红外光谱仪对水溶性淀粉及3种SAP样品进行红外光谱分析。(透射模式,波数范围:4 000~400 cm^{-1})

1.3.2 热性能分析

采用 TG209F3 (美国 Perkin-Elmer) 型热重分析仪研究水溶性淀粉及3种SAP样品的热分解行为(温度范围:30~700 $^{\circ}\text{C}$,升温速率:10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氮气气氛)。

1.3.3 吸液倍率

分别称取0.1 g SAP样品分别放入1 L去离子水浓度为9 g/L的NaCl/KCl/CaCl₂/CrCl₃水溶液中,待样品充分吸液后(样品质量不再明显增加),用不锈钢网筛滤去未被吸收的液体后称重,按照式(2)计算吸液倍率。

$$Q_w(Q_s) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (2)$$

式中: Q_w 为吸水倍率, g/g; Q_s 为吸盐水溶液倍

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。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)对水溶性淀粉及3种SAP样品的化学结构进行表征,如图2所示。在淀粉的红外谱图中,1 154 cm^{-1} 、1 081 cm^{-1} 和1 019 cm^{-1} 处的三重峰为淀粉骨架上糖单元的特征吸收峰,归因于C-O-C的伸缩振动。在2 931 cm^{-1} 处可以观察到C-H的伸缩振动吸收峰,强度较弱。在3 200~3 600 cm^{-1} 区域存在-OH的伸缩振动吸收峰^[19]。

在 Starch-g-PAA 的红外谱图中,与淀粉的红外谱图相比,在1 712 cm^{-1} 、1 564 cm^{-1} 和1 406 cm^{-1} 三处出现属于羧基(-COONa)的特征吸收峰,分别归属于C=O的伸缩振动吸收峰、-COO⁻的不对称伸缩振动吸收峰和-COO⁻的对称伸缩振动峰^[25-26]。这表明聚丙烯酸链段成功被引入到SAP样品中。

在 Starch-g-PAA/PAM 的红外谱图中，与 Starch-g-PAA 的红外谱图相比，在 $1\ 676\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 618\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了两个新的吸收峰，分别可以归因于 $-\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$ 基团中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩吸收峰和 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动吸收峰。Starch-g-PAA/PAMPS 的红外谱图中出现了属于 $-\text{SO}_3^-$ 的特征吸收峰，分别为其不对称 ($1\ 225\ \text{cm}^{-1}$) 和对称 ($1\ 046\ \text{cm}^{-1}$) 拉伸振动吸收峰^[27-28]。以上结果表明，PAM 和 PAMPS 链段也成功引入到 SAP 样品中。

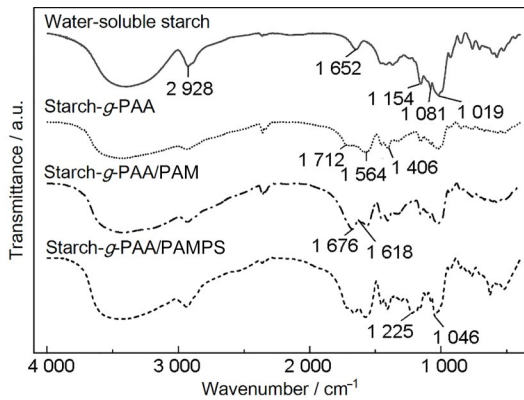


图2 水溶性淀粉、Starch-g-PAA、Starch-g-PAA/PAM 和 Starch-g-PAA/PAMPS 的傅里叶变换红外光谱图
Fig.2 FTIR spectra of water-soluble starch, Starch-g-PAA, Starch-g-PAA/PAM and Starch-g-PAA/PAMPS

2.2 热性能分析

水溶性淀粉和 3 种 SAP 的热重 (TG) 曲线和微分热重 (DTG) 曲线分别如图 3(a) 和 (b) 所示。原始淀粉样品的残碳量为 19%，在 $30\sim 130\ ^\circ\text{C}$ 温度区间存在一个明显的失水峰，这是由于淀粉中少量的水分蒸发所导致的，在 $240\sim 480\ ^\circ\text{C}$ 温度范围内存在一个明显的热分解峰。3 种 SAP 的热稳定性均有不同程度的提高，残碳量分别为 37% (Starch-g-PAA)、32% (Starch-g-PAA/PAM) 和 40% (Starch-g-PAA/PAMPS)。在初始升温阶段 ($200\ ^\circ\text{C}$ 以下)，3 种 SAP 样品均有不同程度的重量损失，这是由于 SAP 样品中少量的结合水蒸发所导致的。在 $200\sim 500\ ^\circ\text{C}$ 温度范围内，SAP 的热分解行为比较复杂，主要有淀粉主链的脱水，断链 ($200\sim 350\ ^\circ\text{C}$)；接枝链的脱水，断链以及整体交联网络的破坏 ($350\sim 500\ ^\circ\text{C}$) 等分解行为^[29-30]，导致其 DTG 曲线均表现出热分解速率不规律的现象。

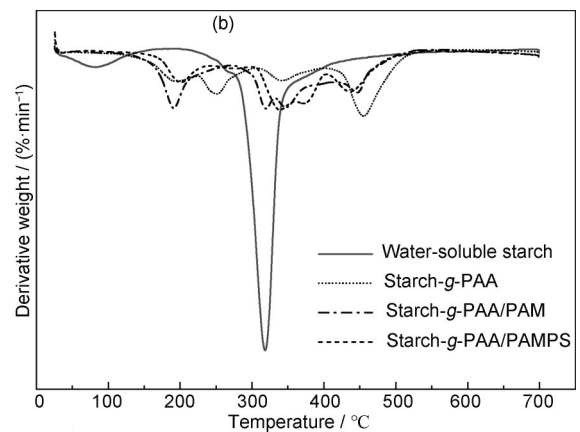
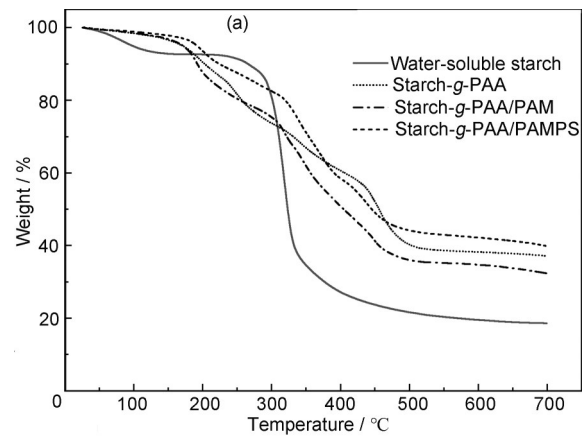


图3 水溶性淀粉、Starch-g-PAA、Starch-g-PAA/PAM、Starch-g-PAA/PAMPS 的 TG 曲线 (a) 和 DTG 曲线 (b)
Fig.3 TG (a) and DTG (b) curves of water-soluble starch, Starch-g-PAA, Starch-g-PAA/PAM, and Starch-g-PAA/PAMPS

2.3 水溶性淀粉与丙烯酸投料比对 Starch-g-PAA 吸水性能的影响

淀粉和丙烯酸投料比对 Starch-g-PAA 型 SAP 吸水倍率的影响如图 4 所示。随着淀粉含量的增加，SAP 吸水倍率显著上升。未添加淀粉时，SAP 吸水倍率仅为 $343\ \text{g/g}$ ；当淀粉与丙烯酸投料比为 $1:1$ 时，SAP 达到最大吸水倍率 ($899\ \text{g/g}$)。这是由于淀粉的加入，辐照过程中形成淀粉接枝聚丙烯酸产物，完善了 SAP 的三维网络结构。聚丙烯酸是一种典型的辐射交联型聚合物^[31]，当其浓度较高时，形成的 SAP 交联程度高，会影响水在其内部的扩张，吸水倍率较低。当淀粉用量进一步增加时，由于丙烯酸含量过低，同时淀粉易辐射裂解，在淀粉与丙烯酸投料比为 $2:1$ 时，整个体系在辐照后未能交联生成凝胶，样品的吸水倍率仅有 $16\ \text{g/g}$ 。

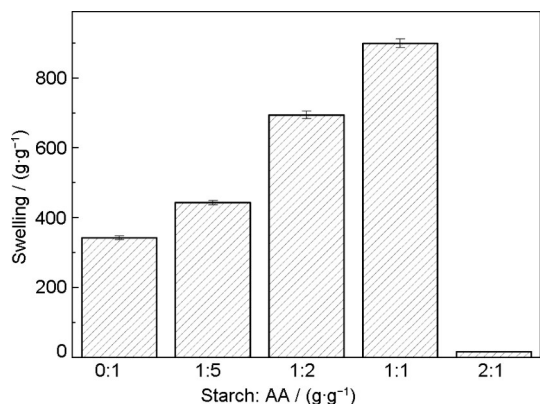


图4 水溶性淀粉/丙烯酸投料比对 Starch-g-PAA 吸水性能的影响

Fig.4 Effects of water-soluble starch to AA feed ratio on water absorption of Starch-g-PAA

2.4 交联剂用量对 Starch-g-PAA 吸水性能的影响

交联剂用量对 Starch-g-PAA 型 SAP 吸水倍率的影响如图 5 所示。SAP 的吸水倍率随交联剂用量的增加, 呈现出先增大后减小的趋势。在交联剂用量为 150 mg/L 时达到最大吸水倍率(777 g/g)。这是由于当交联剂用量较低时, SAP 交联程度不够, 在吸水的过程中会有部分亲水聚合物链段溶解, 这影响了 SAP 整体的三维结构, 导致 SAP 吸水倍率低。当交联剂用量较高时, SAP 交联程度过高, 导致其内部能够容纳水分子的空间变小, SAP 的吸水倍率下降^[32]。

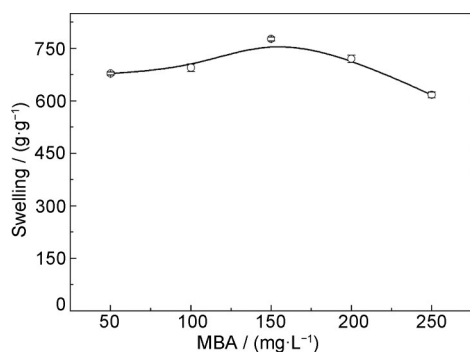


图5 交联剂用量对 Starch-g-PAA 吸水性能的影响

Fig.5 Effects of MBA content on water absorption of Starch-g-PAA

2.5 丙烯酸中和度对 Starch-g-PAA 吸水性能的影响

丙烯酸中和度对 Starch-g-PAA 型 SAP 吸水倍率的影响相对于其他合成条件而言较小, 如图 6 所示。丙烯酸中和度过高或过低都会影响 SAP 的吸

水性能。当中和度为 60% 时, SAP 吸水倍率为 633 g/g; 当中和度为 90% 时, SAP 吸水倍率为 663 g/g; 当中和度合适时(60%~80%), SAP 吸水倍率在 690 g/g 左右。这是由于丙烯酸的反应活性强于丙烯酸钠, 因此丙烯酸中和度也会影响 SAP 的交联程度, 中和度较低时反应速率快, 导致 SAP 交联程度过高, 中和度较高时反应速率慢, 导致 SAP 交联程度过低。因此, SAP 吸水倍率表现出先增大后趋于稳定再减小的现象^[33-34]。

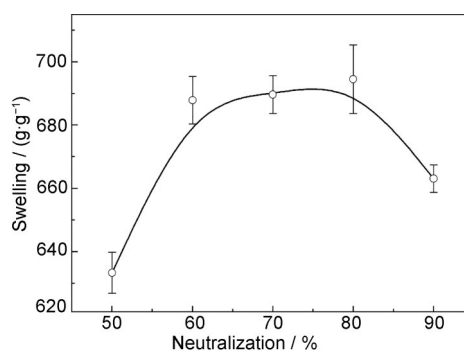


图6 丙烯酸中和度对 Starch-g-PAA 吸水性能的影响

Fig.6 Effects of AA neutralization on water absorption of Starch-g-PAA

2.6 吸收剂量对 Starch-g-PAA 吸水性能的影响

吸收剂量对 Starch-g-PAA 型 SAP 吸水倍率的影响如图 7 所示。在吸收剂量为 10~50 kGy 范围内, SAP 吸水倍率表现出随吸收剂量的增加逐渐下降的趋势, 由最初的 1 009 g/g(10 kGy)下降至 373 g/g(50 kGy)。当吸收剂量从 10 kGy 增加至 20 kGy, SAP 吸水倍率下降速率较快, 这是由于聚丙烯酸交联程度随剂量的增加而快速增加所导致的。当吸收剂量进一步上升至 40~50 kGy 时, 淀粉链段发生裂解, 导致 SAP 吸水倍率进一步下降。

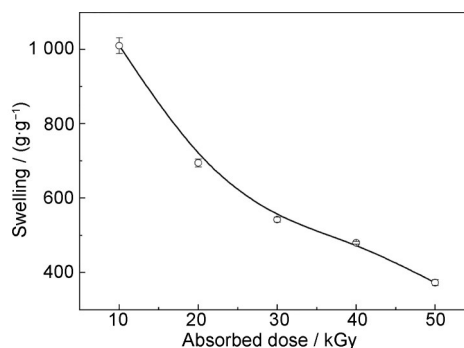
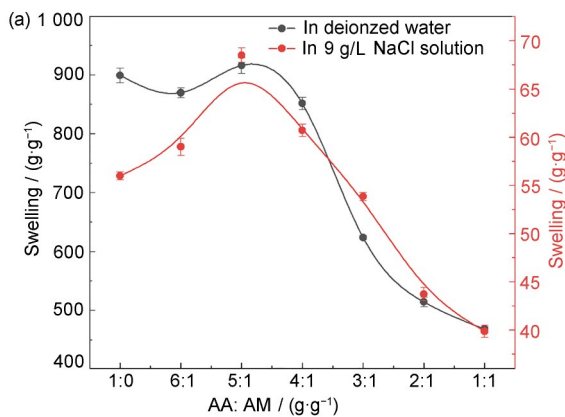


图7 吸收剂量对 Starch-g-PAA 吸水性能的影响

Fig.7 Effects of absorbed dose on water absorption of Starch-g-PAA

2.7 AM及AMPS的引入对SAP吸水/吸盐倍率的影响

AM单体的含量对 Starch-g-PAA/PAM 吸液倍率的影响如图 8(a)所示。随着 AM 含量的增加, SAP 吸水倍率逐渐下降, 由 900 g/g 左右最终下降到 468 g/g。吸盐水倍率由最初的 56 g/g (未添加 AM) 先上升到 69 g/g (AA:AM=5:1), 再下降到 40 g/g (AA:AM=1:1)。当 AM 含量较低时, 与 Starch-g-PAA 相比, Starch-g-PAA/PAM 的吸液能力变化不大; AM 含量增加会使 SAP 交联程度增加, 同时也为 SAP 引入新的亲水基团, 并与 AA 形成协同效应^[35], 有利于提升 SAP 吸盐倍率; 随着 AM 含量进一步增加, SAP 的高交联程度导致其吸水倍率和吸盐倍率都随之下降。



AMPS 单体的含量对 Starch-g-PAA/PAMPS 吸液倍率的影响如图 8(b)所示。SAP 中 AMPS 含量的增加, 同样会引入新的亲水基团, 提高 SAP 亲水基团的多样性。与 AM 不同的是, AMPS 由于磺酸基团的水合效应和强电荷效应导致其较难发生辐射聚合/交联^[36]。从图 8 (b) 中可以看出, 随着 AMPS 含量的增加, SAP 吸水由 899 g/g 逐渐上升到 1 182 g/g 再快速下降到 420 g/g, 吸盐倍率由 56 g/g (未添加 AMPS) 上升至 81 g/g (AA:AMPS=3:1) 再下降到 38 g/g。相比于 -COO⁻ 亲水基团, -SO₃⁻ 具有更强的亲水性, 同时 AMPS 的引入降低了 SAP 的交联程度, 对 SAP 吸水性能的提高更为显著。但 AMPS 的过量使用, 导致 SAP 交联程度不足, 吸液性能快速下降。

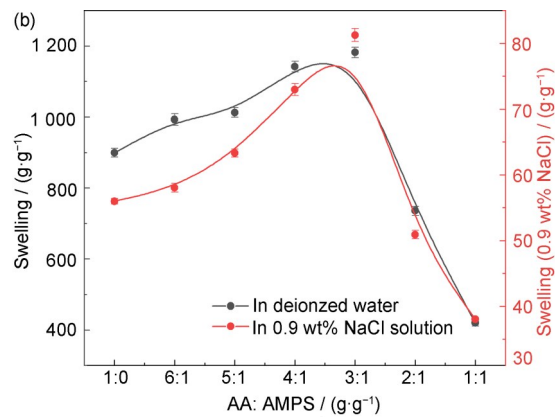


图 8 (a)AA 与 AM 对比对 Starch-g-PAA/PAM 吸水/盐水性能的影响; (b)AA 与 AMPS 对比对 Starch-g-PAA/PAMPS 吸水/盐水性能的影响(彩色见网络版)

Fig.8 (a) Effects of AA to AM ratio on water/NaCl solution absorption of Starch-g-PAA/PAM; (b) Effects of AA to AMPS ratio on water/NaCl solution absorption of Starch-g-PAA/PAMPS (color online)

2.8 不同价态阳离子氯化盐溶液对 SAP 吸液倍率的影响

不同盐溶液中 SAP 的吸液倍率如图 9 所示。Starch-g-PAA/PAM 及 Starch-g-PAA/PAMPS 的吸液倍率都表现出随溶液中阳离子半径及电荷的增加而下降的趋势。研究表明, 离子半径对吸液倍率的影响较小, 两种不同 SAP 在 9 g/L 的 NaCl 和 9 g/L 的 KCl 溶液中的吸液倍率相差均较小; 而在 9 g/L 的 CaCl₂ 及 9 g/L 的 CrCl₃ 溶液中的吸液倍率远低于在 9 g/L NaCl 溶液中的吸液倍率。这可能是由于 SAP 中的亲水基团与高价态离子发生离子交联作用^[32,35], 形成新的交联体系, 从而导致 SAP 吸液倍率降低。

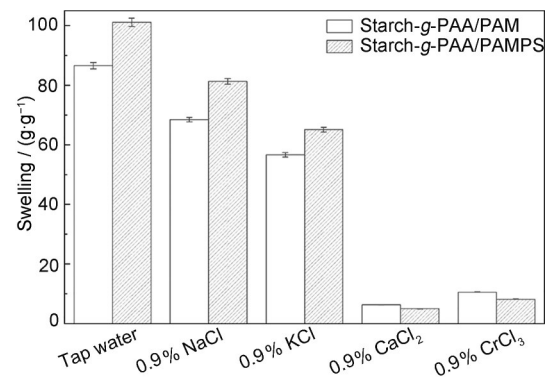


图 9 不同溶液中 Starch-g-PAA/PAM 与 Starch-g-PAA/PAMPS 型 SAP 的吸液倍率

Fig.9 Swelling ratios of Starch-g-PAA/PAM and Starch-g-PAA/PAMPS SAPs in different solutions

3 结论

本研究通过共辐射接枝的方法制备淀粉接枝聚丙烯酸超级吸水材料, 探究了不同实验条件对SAP样品性能的影响, 得到的SAP样品(吸收剂量: 10 kGy, 丙烯酸中和度: 80%, 交联剂用量: 150 mg/L, 淀粉与丙烯酸投料比: 1:2)吸水倍率可达到1 000 g/g以上。通过引入AM和AMPS两种不同单体实现了对SAP耐盐性的改进, SAP吸盐水(9 g/L的NaCl溶液)倍率分别提高了23%和45%。随着我国对粮食安全与生态环境保护的日益重视, 可生物降解的SAP有望在缺水地区获得认可, 取得广泛应用。

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、李林繁进行了实验; 高杨、冯鑫鑫、黄卫兵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

- 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.
- Zheng Y A, Wang A Q. Study on superabsorbent composite. XX. Effects of cation-exchanged montmorillonite on swelling properties of superabsorbent composite containing sodium humate[J]. *Polymer Composites*, 2009, **30**(8): 1138-1145. DOI: 10.1002/pc.20670.
- Mudiyanselage T K, Neckers D C. Highly absorbing superabsorbent polymer[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, **46**(4): 1357-1364. DOI: 10.1002/pola.22476.
- Weaver M O, Bagley E B, Fanta G F, *et al.* Highly absorbent starch-containing polymeric compositions: US3981100[P]. 1976-09-21.
- Zhu H, Yao X. Synthesis and characterization of poly(acrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid)/Kaolin superabsorbent composite[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2013, **50**(2): 175-184. DOI: 10.1080/10601325.2013.741891.
- Chu M, Zhu S Q, Li H M, *et al.* Synthesis of poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent composite for agricultural use[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **102**(6): 5137-5143. DOI: 10.1002/app.24661.
- Mohana Raju K, Padmanabha Raju M. Synthesis of novel superabsorbing copolymers for agricultural and horticultural applications[J]. *Polymer International*, 2001, **50**(8): 946-951. DOI: 10.1002/pi.721.
- 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.
- Guilherme M R, Oliveira R S, Mauricio M R, *et al.* Albumin release from a brain-resembling superabsorbent magnetic hydrogel based on starch[J]. *Soft Matter*, 2012, **8**(24): 6629-6637. DOI: 10.1039/C2SM25638J.
- Ismail S A, Hegazy E S A, Shaker N O, *et al.* Radiation synthesis of superabsorbent hydrogels based on chitosan and acrylic acid for controlled drug release[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2009, **46**(10): 967-974. DOI: 10.1080/10601320903158560.
- 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. DOI: 10.1016/j.yrtph.2008.10.005.
- Adam R. Skin care of the diaper area[J]. *Pediatric Dermatology*, 2008, **25**(4): 427-433. DOI: 10.1111/j.1525-1470.2008.00725.x.
- Dutta S, Saini S S, Narang A. A comparative study of sanitary napkins and absorbent nappy pads for urine output measurement in neonates[J]. *Acta Paediatrica*, 2009, **98**(6): 970-973. DOI: 10.1111/j.1651-2227.2009.01277.x.
- Li A, Zhang J P, Wang A Q. Preparation and slow-release property of a poly(acrylic acid)/attapulgit/sodium humate superabsorbent composite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **103**(1): 37-45. DOI: 10.1002/app.23901.
- 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/zwf.2021586.
- 16 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.
- 17 Wu J H, Wei Y L, Lin J M, *et al.* Study on starch-graft-acrylamide/mineral powder superabsorbent composite[J]. *Polymer*, 2003, **44**(21): 6513-6520. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00728-6.
- 18 Kazeminejadfard F, Hojjati M R. Preparation of superabsorbent composite based on acrylic acid-hydroxypropyl distarch phosphate and clinoptilolite for agricultural applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, **136**(16): 47365. DOI: 10.1002/app.47365.
- 19 高杨, 冯鑫鑫, 李林繁, 等. 辐射法制备淀粉基超级吸水材料及其性能[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2023, **41**(1): 010204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0112.
- GAO Yang, FENG Xinxin, LI Linfan, *et al.* Preparation of a starch-based superabsorbent polymer by γ -ray irradiation and investigation of its properties[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2023, **41**(1): 010204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0112.
- 20 Raafat A I, Eid M, El-Arnaouty M B. Radiation synthesis of superabsorbent CMC based hydrogels for agriculture applications[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms*, 2012, **283**: 71-76. DOI: 10.1016/j.nimb.2012.04.011.
- 21 Ibrahim S M, El Salmawi K M, Zahran A H. Synthesis of crosslinked superabsorbent carboxymethyl cellulose/acrylamide hydrogels through electron-beam irradiation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **104**(3): 2003-2008. DOI: 10.1002/app.25916.
- 22 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.
- 23 陈永利. 新疆地区盐渍土的形成机理危害性及防治措施[J]. *黑龙江科技信息*, 2008(9): 21. DOI: 10.3969/j.issn.1673-1328.2008.09.022.
- CHEN Yongli. Formation mechanism, harmfulness and prevention measures of saline soil in Xinjiang[J]. *Scientific and Technological Innovation*, 2008(9): 21. DOI: 10.3969/j.issn.1673-1328.2008.09.022.
- 24 Flory P J. Principles of polymer chemistry[M]. Ithaca: Cornell University Press, 1953.
- 25 Parvathy P C, Jyothi A N. Synthesis, characterization and swelling behaviour of superabsorbent polymers from cassava starch-graft-poly(acrylamide)[J]. *Starch - Stärke*, 2012, **64**(3): 207-218. DOI: 10.1002/star.201100077.
- 26 Lanthong P, Nuisin R, Kiatkamjornwong S. Graft copolymerization, characterization, and degradation of cassava starch-g-acrylamide/itaconic acid superabsorbents [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, **66**(2): 229-245. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.03.006.
- 27 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.
- 28 Xu K, Zhang W D, Yue Y M, *et al.* Swelling behaviors of a three-component copolymer (starch graft sodium acrylate and 2-acrylamido-2-methyl-propanosulfonic acid) synthesized by microwave polymerization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, **98**(3): 1050-1054. DOI: 10.1002/app.22234.
- 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.polyimdegradstab.2007.02.011.
- 30 Maurer J J, Eustace D J, Ratcliffe C T. Thermal characterization of poly(acrylic acid) [J]. *Macromolecules*, 1987, **20**(1): 196-202. DOI: 10.1021/ma00167a035.
- 31 Hill D J T, O'Donnell J H, Pomery P J, *et al.* Gamma radiolysis of poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid) [J]. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 1992, **39**(3): 237-241. DOI: 10.1016/1359-0197(92)90147-8.
- 32 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.
- 33 Hua S B, Wang A Q. Synthesis, characterization and swelling behaviors of sodium alginate-g-poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, **75**(1): 79-84. DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.06.013.
- 34 Li T X, Kong N, Wu S S, *et al.* Synthesis and performance of super absorbent resin with acrylic acid-acrylamide[J]. Materials Science Forum, 2011, **687**: 523-527. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.687.523.
- 35 Cipriano B H, Banik S J, Sharma R, *et al.* Superabsorbent hydrogels that are robust and highly stretchable[J]. Macromolecules, 2014, **47**(13): 4445-4452. DOI: 10.1021/ma500882n.
- 36 Awadallah-F A, Mostafa T B. Synthesis and characterization studies of γ -radiation crosslinked poly (acrylic acid/2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid) hydrogels[J]. Journal of Polymer Engineering, 2014, **34**(5): 459-469. DOI: 10.1515/polyeng-2013-0067.