

# 辐射接枝交联制备海藻酸钠系高吸水树脂

叶枫<sup>1,2</sup> 谷雨<sup>1</sup> 韩斐<sup>1</sup> 徐晓<sup>1</sup> 黄晨<sup>1</sup> 马琳<sup>1</sup> 丁仁浩<sup>1</sup>  
马红娟<sup>1</sup> 李景烨<sup>1,3</sup>

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(上海师范大学 上海 200234)

**摘要** 高吸水树脂是一种新型高分子材料,可以遇水溶胀,吸收多于自身体积百倍以上的水分形成水凝胶,可用于医用材料、堵漏材料、保水治沙等方面。以海藻酸钠(Sodium Alginate, SA)为原料,丙烯酸(Acrylic Acid, AA)为单体, N,N-亚甲基双丙烯酰胺(N,N-methylene Bisacrylamide, MBA)为交联剂,通过共辐射接枝的方法制备具有三维空间网络结构的海藻酸钠系高吸水树脂SA-g-AA。利用红外光谱、热重分析、扫描电镜对制得的水凝胶化学结构及表面形貌进行了表征。研究表明:当温度为65 °C,吸收剂量为5 kGy, AA与SA质量比为5:1,交联剂MBA用量为1.25 wt%, AA中和度为75%的反应条件下,制得的海藻酸钠系高吸水性树脂的吸水率达到579.8 g·g<sup>-1</sup>。材料重复吸水7次后,其吸水效果能保持初始吸水率的92.5%。材料达到饱和吸水状态后保水时间最长达到15 d。该高吸水材料制备工艺简单,在保水治沙等领域有着潜在的应用前景。

**关键词** 高吸水树脂, 辐射接枝聚合, 海藻酸钠, 丙烯酸, 保水治沙

**中图分类号** TL13

**DOI:** 10.11889/j.0253-3219.2020.hjs.43.120301

## Preparation of sodium alginate-based super absorbent polymer by radiation grafting and crosslinking

YE Feng<sup>1,2</sup> GU Yu<sup>1</sup> HAN Fei<sup>1</sup> XU Xiao<sup>1</sup> HUANG Chen<sup>1</sup> MA Lin<sup>1</sup> DING Renhao<sup>1</sup>  
MA Hongjuan<sup>1</sup> LI Jingye<sup>1,3</sup>

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 Normal University, Shanghai 200234, China)

**Abstract** [Background] Super absorbent polymer (SAP) is a new type of polymer material. SAP is rich in hydrophilic groups, hence can absorb at least one hundred times of its own volume and swell while keeping the water from losing for a certain period of time. [Purpose] This study aims to synthesize a new SAP for soil and forestry water conservation. [Methods] In this paper, sodium alginate (SA) was used as the raw material, acrylic acid (AA) was used as the monomer, and N,N-methylene bisacrylamide (MBA) was used as the crosslinking agent. SA-g-AA SAP with three-dimensional network structure was prepared by co-radiation grafting. The chemical structures and surface morphologies of the SA-g-AA SAP were characterized by fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, thermogravimetric analysis and scanning electron microscope (SEM). [Results] The results showed that when the

国家自然科学基金项目(No.U1832124、No.U1732151)资助

第一作者: 叶枫, 女, 1995年出生, 2018年毕业于南通大学, 现为硕士研究生, 研究领域为辐射技术应用

通信作者: 李景烨, E-mail: jyli@shnu.edu.cn; 马红娟, E-mail: mahongjuan@sinap.ac.cn

收稿日期: 2020-09-08, 修回日期: 2020-10-19

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.U1832124, No.U1732151)

First author: YE Feng, female, born in 1995, graduated from Nantong University in 2018, master student, focusing on radiation technology application

Corresponding author: LI Jingye, E-mail: jyli@shnu.edu.cn; MA Hongjuan, E-mail: mahongjuan@sinap.ac.cn

Received date: 2020-09-08, revised date: 2020-10-19

temperature was 65 °C, the absorbed dose was 5 kGy, the mass ratio of AA to SA was 5:1, the amount of the crosslinking agent MBA was 1.25 wt%, and the AA neutralization degree was 75%, the maximum water absorption ratio of the SA-g-AA SAP reached 579.8 g·g<sup>-1</sup>. After the water absorption reused for 7 times, its water absorption ratio maintained 92.5% of the initial value. It showed that the SA-g-AA SAP had good reusability of water absorption performance; after reaching the saturated water absorption ratio, water-retaining property could be retained for up to 15 days, which showed it had good water retention performance. **[Conclusions]** This SAP material shows potential application in water retention and desertification control.

**Key words** Super absorbent polymer, Radiation introduced graft polymerization, Sodium alginate, Acrylic acid, Water retention and desertification control

高吸水树脂是一种含有大量亲水基团的高分子材料,由于其富含亲水基团,能够在其三维网络中容纳大量的水<sup>[1-2]</sup>。它们吸水膨胀形成水凝胶,干燥后收缩,可至少吸收相当于自身体积至少百倍以上的水分溶胀,同时保持水分在一定时间内不流失的特性<sup>[3]</sup>。水凝胶可以通过天然高分子、合成高分子或这两种高分子之间通过多种交联的方式形成<sup>[4]</sup>。其中,两种单体的共聚反应是改性聚合物凝胶的有效方法<sup>[5-6]</sup>。而辐射法<sup>[7]</sup>可以诱导三维网络的形成<sup>[8]</sup>。 $\gamma$ 射线诱导接枝共聚(Radiation Introduced Graft Polymerization, RIGP)作为一种开发新型功能材料的通用方法<sup>[9]</sup>,已经得到了广泛的应用<sup>[10-13]</sup>。由于在适当的实验条件下, $\gamma$ 射线可在基体中形成引发聚合的活性位点<sup>[14]</sup>,不需要额外添加化学引发剂<sup>[15]</sup>,因此是一种很有前途的制备聚合材料的方法<sup>[16]</sup>。然而,由于传统的水凝胶材料在土壤中降解性不佳,因此人们对使用环境安全、可降解的高吸水性树脂的需求不断增加<sup>[17]</sup>。近年来,其中一种成分是天然多糖聚电解质的水凝胶一直是人们关注的焦点<sup>[18]</sup>。

海藻酸钠(Sodium Alginate, SA)<sup>[19]</sup>是从褐藻类的海带或马尾藻中提取碘和甘露醇之后的副产物<sup>[20-21]</sup>。其分子由 $\beta$ -D-甘露糖醛酸( $\beta$ -D-mannuronic, M)和 $\alpha$ -L-古洛糖醛酸( $\alpha$ -L-guluronic, G)按(1 $\rightarrow$ 4)键连接而成<sup>[22]</sup>。作为一种天然的多糖类高分子材料<sup>[23]</sup>,SA具有无毒无害、生物相容性好、绿色环保、成本较低等优势<sup>[24-26]</sup>,因而在制药<sup>[24,27-28]</sup>、生物医学<sup>[18,29]</sup>和农业领域<sup>[30-32]</sup>的应用广泛<sup>[33-34]</sup>。与大多数天然水凝胶一样,SA水凝胶较低的机械强度限制了其广泛应用<sup>[35]</sup>。因此,各国科学家通过各种不同的物理或化学方法对其进行改性<sup>[5]</sup>,如接枝<sup>[35-37]</sup>、共混<sup>[38]</sup>等。

本文中,我们采用共辐射接枝法,以SA为原料,丙烯酸(Acrylic Acid, AA)为单体,N,N-亚甲基双丙烯酰胺(N,N-methylene Bisacrylamide, MBA)为交联剂,在<sup>60</sup>Co辐射场中辐照,制备了具有3D空间网络结构的海藻酸钠系高吸水树脂SA-g-AA,研究了

此种高吸水树脂最佳的制备条件,并对其吸水率、吸水速率、保水性能、重复使用性能及结构进行了一系列的测试与表征。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

SA,化学纯;AA,化学纯,纯度为98%;MBA,化学纯,纯度为98%;无水甲醇(MeOH),分析纯,纯度为99.5%;氢氧化钠(NaOH),分析纯,纯度为96%;氯化钠(NaCl),分析纯,纯度为99.8%。本实验中所有试剂均购自国药集团化学试剂有限公司,所有试剂在使用前均未经过纯化处理。

傅里叶变换红外光谱仪,Bruker VERTEX 70V,布鲁克公司,德国;热重分析仪,Q500,TA仪器有限公司,美国;扫描电子显微镜,Hitachi S-4800,日立公司,日本;<sup>60</sup>Co放射源位于中国科学技术大学,活度为1.37 $\times$ 10<sup>15</sup> Bq,剂量率用丙氨酸-电子自旋共振(Electron Spin Resonance, ESR)剂量计标定。

### 1.2 海藻酸钠系高吸水树脂的合成

采用共辐射法制备SA-g-AA。称取1 g SA置于三口烧瓶中,加入40 mL去离子水,在氮气氛围下,搅拌升温至70 °C,保温30 min,使SA充分糊化。糊化完成后,继续搅拌使体系分散均匀,降至室温。同时量取适量的4 mL AA单体,在冰水浴下用质量分数为20% NaOH的水溶液进行中和,使中和度为75%。然后将其加入到糊化完成的液体中,升温至一定的温度,充分搅拌后,加入0.1 g的交联剂MBA,继续搅拌15 min后,将样品转移至100 mL辐照瓶中。将制备好的样品用封口胶密封,放置在<sup>60</sup>Co辐射场中,在氮气条件下辐照至达到特定吸收剂量,得到淡黄色的凝胶状产物。取出产物,切成小块,用甲醇浸泡3~4 h,转移至表面皿中,在60 °C烘箱中烘干至恒重。取出称重,粉碎,过筛,得到淡黄色颗粒状样品。

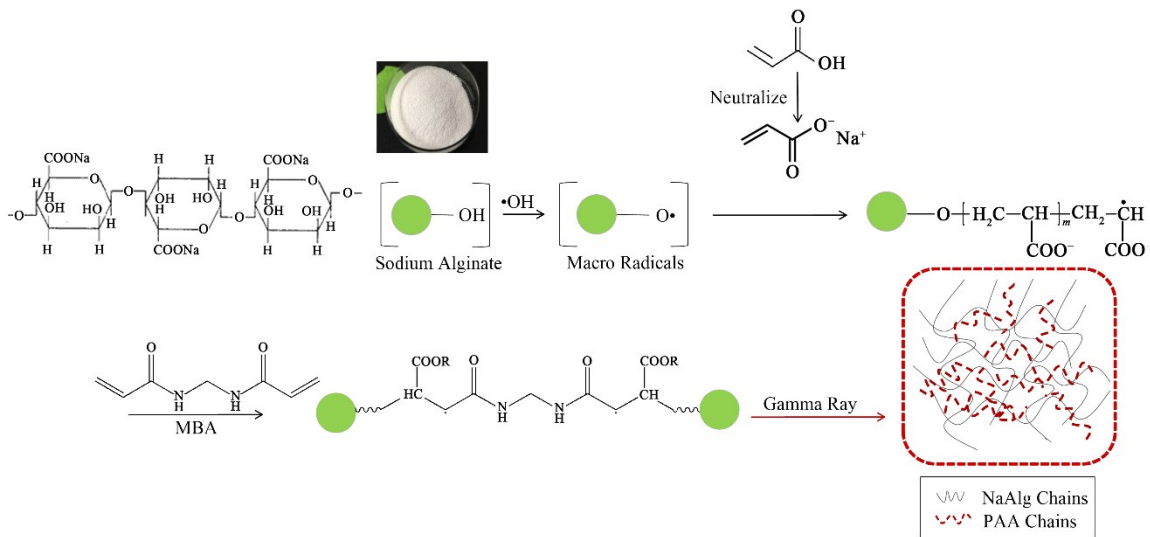


图1 SA-g-AA高吸水树脂合成机理图

Fig.1 Schematic diagram of preparation of SA-g-AA super absorbent polymer

### 1.3 树脂结构的表征

#### 1.3.1 FTIR分析

采用德国布鲁克公司生产的Bruker VERTEX 70V傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)对制得的树脂样品进行表征。树脂样品经去离子水及乙醇反复洗涤后置于60℃烘箱中烘干至恒重,并粉碎过筛。分别取适量的SA、SA-g-AA粉末,用KBr压片,置于红外光谱仪中,波数为400~4 000 cm<sup>-1</sup>,对树脂的结构进行表征。

#### 1.3.2 热性能分析

热重分析:通过采用美国TA仪器有限公司生产的Q500型热重分析仪(Thermogravimetric, TG)对样品的热稳定性能。在氮气氛围下,所有待测样品从30℃升温至800℃,升温速率为10℃·min<sup>-1</sup>,记录样品的热降解行为。

#### 1.3.2 形貌表征

通过日本日立公司生产的Hitachi S-4800扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察样品的断面形貌。将样品置于60℃的烘箱干燥完全后,进行喷金处理,加速电压为3 kV。

### 1.4 树脂合成条件的单因素实验

固定SA用量为1 g、SA糊化温度70℃、NaOH溶液的质量分数为20%、AA中和度为75%、每次搅拌时间15 min等条件不变,采用单一因素实验法,分别考察吸收剂量、反应温度、AA单体与SA的质量配比、交联剂MBA用量等对树脂吸水率的影响规律,确定制备树脂的最佳条件。

### 1.5 吸水性能的测定

分别称取0.25 g干燥的树脂放入250 mL烧杯中,加入200 mL去离子水或0.9%的NaCl溶液,在室温下静置使其充分溶胀、吸水,达饱和状态后用100目镍网滤去多余的液体并滤沥15 min,称取此时吸水后树脂的质量,按式(1)计算树脂的吸水率 $Q$  (g·g<sup>-1</sup>)为:

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

式中: $m_1$ 和 $m_0$ 分别为干燥树脂吸液前后的质量,g。

### 1.6 吸水速率的测定

分别称取0.1 g §1.5中最佳吸水率条件下对应的SA-g-AA高吸水树脂粉末,放入250 mL烧杯中,加入200 mL去离子水,在室温下静置使其充分溶胀、吸水,每隔一段时间后测定其吸水率,方法同§1.5中所述。

### 1.7 保水性能的测定

称取0.25 g §1.5中最佳吸水率条件下对应的SA-g-AA高吸水树脂粉末,充分吸取去离子水后使其达到溶胀平衡状态,在100目镍网中静置并称量。然后放入温度为25℃,湿度为50%的恒温恒湿箱中,测定不同时间下树脂凝胶的质量,按式(2)计算树脂的保水率 $W$ (%)为:

$$W = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $m_1$ 为溶胀平衡状态下吸水树脂的质量,g; $m_2$ 为某一时刻吸水树脂的质量,g。

## 1.8 重复吸水能力的测定

称取 0.25 g §1.5 中最佳吸水率条件下对应的 SA-g-AA 高吸水树脂粉末样品, 充分吸取去离子水 24 h 后, 使其达到溶胀平衡状态形成水凝胶, 后按照式(1)计算样品的吸水率, 然后置于 60 °C 烘箱中烘干至恒重, 取出烘干后的样品, 再次吸水 24 h, 称重, 测定其吸水率。重复以上步骤若干次, 考察样品的重复吸水性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高吸水树脂的 FTIR 分析

图 2 是接枝前后 SA 与 SA-g-AA 的红外光谱图。从图 2 可以看出, 接枝前海藻酸钠中出现在 3 410  $\text{cm}^{-1}$  处强而宽的吸收峰即为海藻酸钠 O-H 的伸缩振动峰, 主要由分子间的氢键形成。1 618  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰为海藻酸钠-COO 基团的 C-O 不对称伸缩振动峰, 1 415  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰为-COO 基团的 C-O 对称伸缩振动峰<sup>[16]</sup>。1 301  $\text{cm}^{-1}$  处的峰是羟基中 O-H 键的剪切振动峰, 1 096  $\text{cm}^{-1}$  处的伸缩振动峰为分子结构中 C-O-C 的伸缩振动峰, 这是海藻酸钠中-O-的吸收峰, 1 029  $\text{cm}^{-1}$  附近是环醇中的 O-H 振动峰, 这是海藻酸钠中的-OH 的吸收峰, 894  $\text{cm}^{-1}$  处是

与糖环半缩醛羟基相连的 C-H 弯曲振动峰<sup>[33]</sup>。而从接枝后 SA-g-AA 的图谱可以看出, 1 733  $\text{cm}^{-1}$  处的新吸收峰为羰基中 C=O 键伸缩振动峰, 1 455  $\text{cm}^{-1}$  的新吸收峰为丙烯酸中-CH 的弯曲振动峰, 1 163  $\text{cm}^{-1}$  的新吸收峰为 C-O 键伸缩振动峰<sup>[39]</sup>, 这些新峰表明丙烯酸已经成功地接枝到了海藻酸钠上。

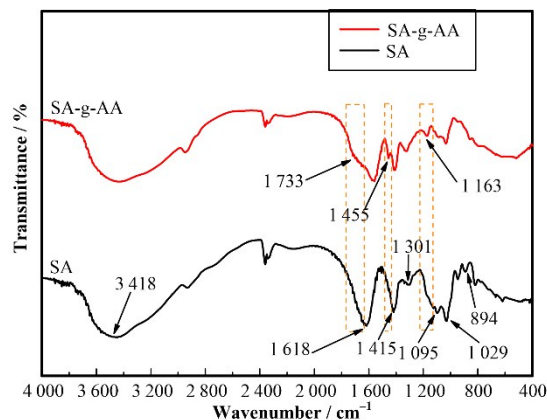


图 2 SA 与 SA-g-AA 的红外光谱图  
Fig.2 FT-IR spectra of SA and SA-g-AA

### 2.2 高吸水树脂的 SEM 分析

SEM 显示了 SA-g-AA 高吸水树脂的微观形貌, 如图 3 所示。可以看出, SA-g-AA 的空间网络结构均匀, 形成了光滑而致密的表面。

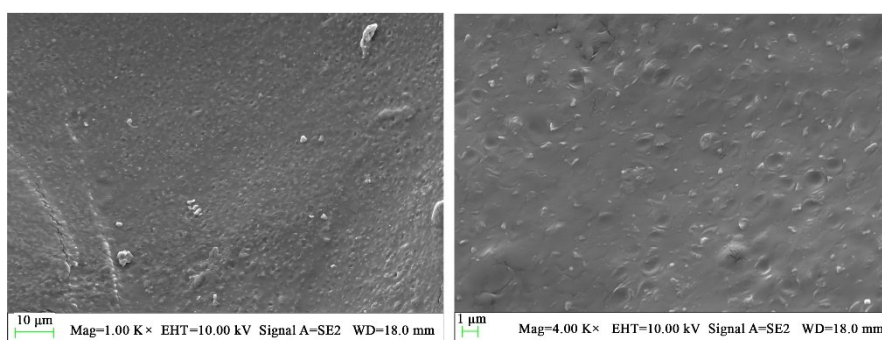


图 3 不同放大倍数下的 SA-g-AA 的 SEM 图  
Fig.3 SEM images of SA-g-AA under different magnifications

### 2.3 高吸水树脂的 TG/DTG 分析

图 4 为 SA 与 SA-g-AA 的热重量/微分热重量 (Thermogravimetric / Derivative thermogravimetry, TG/DTG) 图。从图 4 可以看出, 在 SA 中, 从开始到升温至 200 °C 时出现了轻微的重量损失, 这是由于温度升高导致甘露糖醛酸和古洛糖醛酸发生链段断裂从而导致失水。而大部分重量损失发生在 210~245 °C, 这是由于海藻酸钠的聚合物主链发生了断裂。在 250~470 °C 内所产生的重量损失对应于聚合物链的轻微断裂<sup>[4]</sup>。而接枝改性后的 SA-g-AA 发生在 210~270 °C 的重量损失减小, 大部分重量损失发

生在 400~500 °C 这一新出现的温度范围内, 这是由于接枝后的 AA 接枝链断裂造成的, 改性后的接枝共聚物热稳定性高于 SA, 这说明 AAc 的加入提高了 SA 的热稳定性<sup>[40]</sup>。

### 2.4 树脂的吸水速率

对高吸水性复合材料的溶胀动力学进行了初步研究。对已称取好的同等质量的 SA-g-AA 高吸水树脂, 分别同时放入含有 200 mL 去离子水的烧杯中, 分别在第 3 min、9 min、12 min、21 min、30 min、60 min、120 min、180 min 依次取出测量其吸水率, 测得数值分别为 48.5  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、193.4  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、266.7  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、

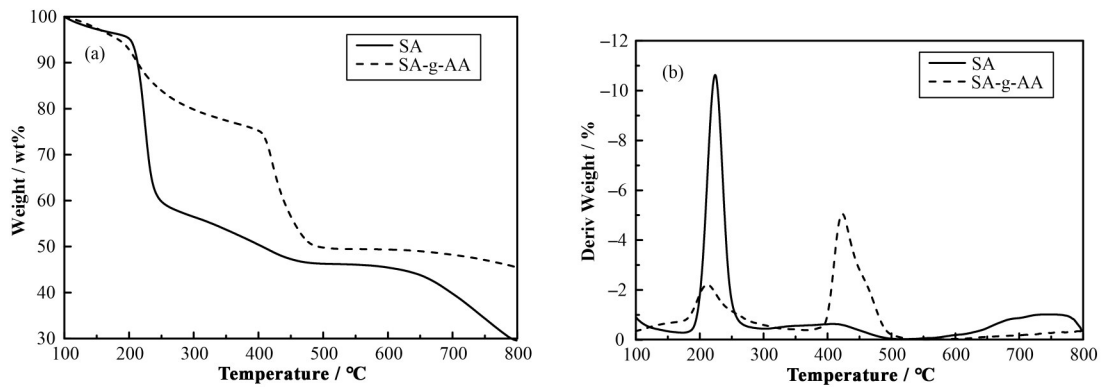


图4 SA (a)与SA-g-AA (b)的热重量/微分热重量图谱  
Fig.4 TG/DTG images of SA (a) and SA-g-AA (b)

342.9  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、389.4  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、566.6  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、574.3  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  和 579.8  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 如图5所示。图5中展示了SA-g-AA水凝胶的动态溶胀行为。在最初的30 min内吸水率急剧增加, 然后开始趋于平稳, 60 min后已经基本达到饱和状态, 表明制得的SA-g-AA高吸水树脂具有相对较快的吸水速率。

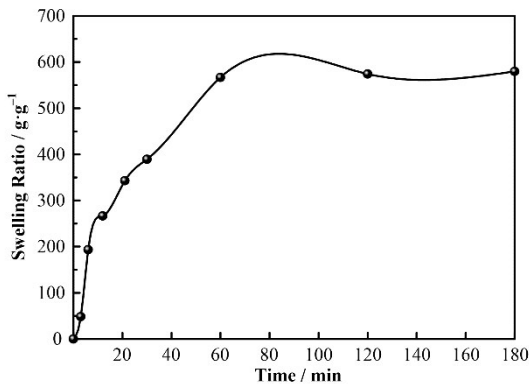


图5 SA-g-AA的吸水速率与时间的关系  
Fig.5 Water retention ratio of SA-g-AA as a function of time

## 2.5 吸收剂量对树脂吸水率的影响

图6为吸收剂量对SA-g-AA吸水率的影响。固定反应温度70 °C, AA/SA=4:1, MBA用量为0.1 g不变的情况下, 分别控制辐照的吸收剂量为3.52 kGy、4.4 kGy、5.28 kGy、7.05 kGy、10 kGy和14.09 kGy。从图6可以看出, 当吸收剂量低于5.28 kGy时, 随着吸收剂量的逐渐升高, 辐照生成的自由基数量增多, 接枝共聚物形成的交联网络结构增大, 吸水率增大<sup>[41]</sup>, 在5.28 kGy下达到最佳状态379.4  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而继续升高吸收剂量时, 自由基数目进一步增多, 导致丙烯酸钠自聚情况增多, 从而其自交联情况严重, 不利于其吸水时聚合物链的伸长, 最终导致吸水率下降<sup>[42]</sup>。

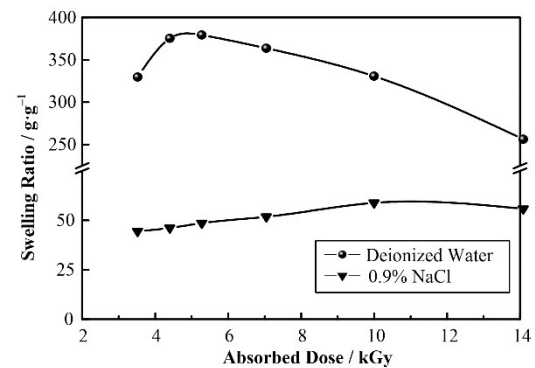


图6 去离子水与0.9% NaCl溶液中SA-g-AA的吸水率与吸收剂量的关系  
Fig.6 Swelling ratios of SA-g-AA in deionized water and 0.9% NaCl solution as a function of absorbed dose

## 2.6 单体用量对树脂吸水率的影响

图7显示了丙烯酸用量对SA-g-AA吸水率的影响。固定吸收剂量5.28 kGy, 反应温度70 °C, MBA用量为0.1 g不变, 分别向体系中添加3 mL、4 mL、5 mL、6 mL、7 mL、8 mL的AA, 对应的AA/SA质量配比分别为3:1、4:1、5:1、6:1、7:1和8:1。当AA/SA质量配比小于5:1时, 可以发现随着溶液中AA含量的增加, 在SA上接枝了越来越多的来自AA中的亲水基团, 有助于聚合物网络形成, 从而提高了水凝胶样品的吸水率。在AA/SA质量配比为5:1时达到最佳, 为424.3  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而AA/SA质量配比超过5:1时, 含量继续升高, 吸水率反而下降。这可能是由于介质粘度太大阻碍了自由基和单体分子的运动, 及链转移到单体分子上的机会增大, 阻碍了水凝胶三维网络的有效形成, 进而导致了吸水率下降<sup>[6,43]</sup>。

## 2.7 反应温度对树脂吸水率的影响

图8显示了反应温度对SA-g-AA吸水率的影响, 固定吸收剂量5.28 kGy, AA/SA=5:1, MBA用量为0.1 g, 控制反应温度分别为50 °C、60 °C、65 °C、70 °C和80 °C, 当反应温度低于65 °C时, 随着反应温

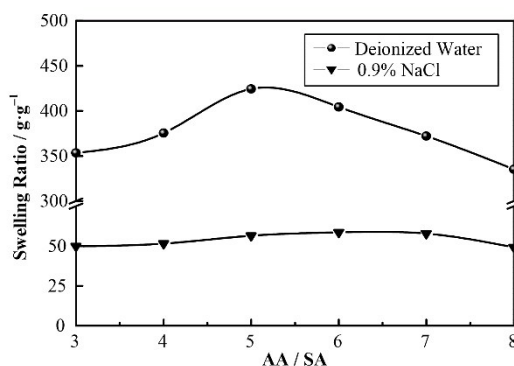


图7 去离子水与0.9% NaCl溶液中SA-g-AA的吸水率与AA单体用量的关系

Fig.7 Swelling ratios of SA-g-AA in deionized water and 0.9% NaCl solution as a function of AA monomer dosage

度的上升,接枝聚合的速度逐渐变快,自交联程度逐渐提升,空间网络结构更易形成,对应吸水率提高,当65 °C时吸水率达到最佳状态469.5 g·g<sup>-1</sup>。随着反应温度的进一步升高,由于反应速度过快,导致局部发热情况增大,链转移及链终止反应增多,产物相对分子质量降低,且不利于空间网络的形成,吸水率下降<sup>[44]</sup>。

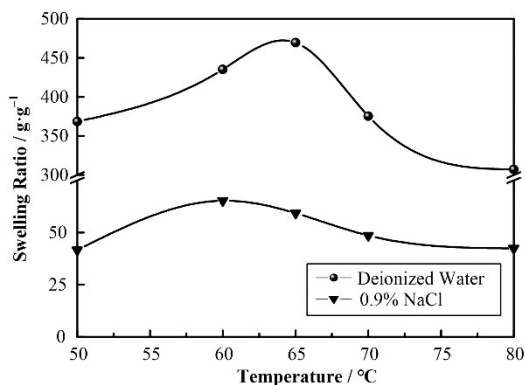


图8 去离子水与0.9% NaCl溶液中SA-g-AA的吸水率与温度的关系

Fig.8 Swelling ratios of SA-g-AA in deionized water and 0.9% NaCl solution as a function of temperature

## 2.8 交联剂用量对树脂吸水率的影响

根据弗洛里的网络理论,聚合过程中,交联剂是构成三维网络结构的必要条件,因此交联剂对高吸水性树脂在聚合过程中形成三维网络结构起着重要作用。固定吸收剂量为5.28 kGy,AA/SA=5:1,反应温度为65 °C的条件不变,图9中显示了交联剂MBA含量对高吸水性树脂吸水率的影响。由图9,当MBA用量为0.05 g,即相对于AA量的1.25%时,样品的吸水率达到现有体系内所有样品的最佳状态,达到579.8 g·g<sup>-1</sup>。当MBA含量低于1.25%时,吸水率会降低。这是因为高吸水树脂中的交联密度较低,不利于三维空间网络结构的形成。而超过了

1.25%时,进一步增加MBA的用量会导致体系中三维网络的交联密度不断增大,这反而使得用于保持高吸水树脂水分不会流失的网格之间的空间不断减小,从而使网络更难遇水溶胀,这是导致吸水率降低的原因<sup>[17]</sup>。因此,MBA的最佳用量为1.25%。

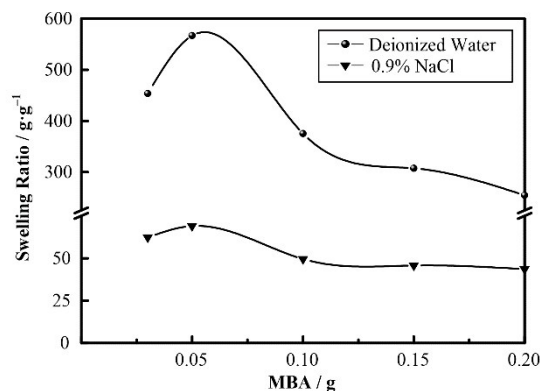


图9 去离子水与0.9% NaCl溶液中SA-g-AA的吸水率与交联剂MBA用量的关系

Fig.9 Swelling ratios of the SA-g-AA in deionized water and 0.9% NaCl solution as a function of MBA

## 2.9 树脂的保水性能

用上述最佳吸水率579.8 g·g<sup>-1</sup>条件下对应的水凝胶,即制备条件为温度65 °C,吸收剂量5 kGy,AA与SA质量比为5:1,交联剂MBA用量为1.25%,AA中和度为75%的SA-g-AA高吸水树脂进行保水性能测试,如图10所示。从图10可以看出,在常压、恒温、恒湿条件下,随着时间的延长,树脂的保水性能逐渐下降,直至最终完全失水。实验结果表明:树脂在常压条件下失水速率缓慢,最终经过15 d后,树脂完全失水,表明树脂具有较好的保水性。

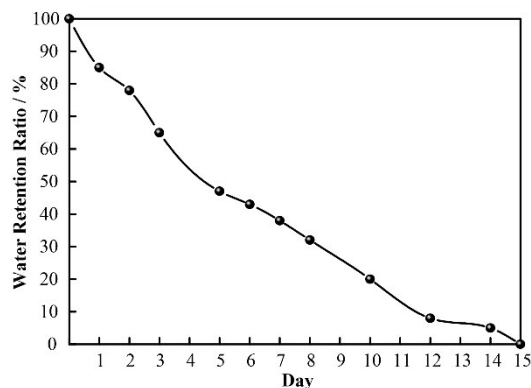


图10 SA-g-AA的保水性能与时间的关系

Fig.10 Water retention ratio of SA-g-AA as a function of time

## 2.10 树脂的重复吸水能力

为了评估制得高吸水树脂样品的可重复使用性,通过测量吸水后的SA-g-AA水凝胶样品在连续7次的溶胀-干燥循环周期中的吸水率的变化,以此

评估其溶胀能力的损失,如图 11 所示。可以看出,在连续的溶胀-干燥循环周期中,SA-g-AA 的吸水能力呈下降趋势。SA-g-AA 样品的吸水率在第 0 次至第 7 次循环分别为  $579.8 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $578.5 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $575.6 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $570.3 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $568.7 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $565.2 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $552.6 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $534.1 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。结果表明:经过了 7 次溶胀-干燥循环后,SA-g-AA 的吸水率是其初始值的 92.1%,其溶胀损失仅为 7.9%,具有很好的重复吸水能力。

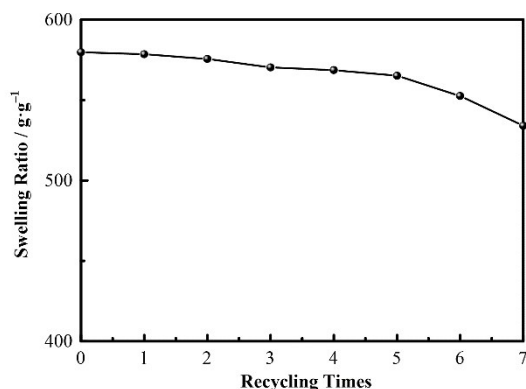


图 11 SA-g-AA 的吸水率与重复吸水次数的关系

Fig.11 Swelling ratio of SA-g-AA as a function of recycling times

### 3 结语

采用共辐射接枝的方法成功合成了新型 SA-g-AA 高吸水树脂,通过傅立叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、热重分析证实了 SA-g-AA 水凝胶结构、形貌及性能的成功制备。通过单一因素实验法,系统地研究了吸收剂量、AA 单体用量、反应温度及 MBA 用量对 SA-g-AA 吸水率的影响,并得出最佳制备条件为:温度  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 、吸收剂量  $5 \text{ kGy}$ 、AA 与 SA 质量比为 5:1、交联剂 MBA 用量为 1.25%、AA 中和度为 75%。此时制得的高吸水性树脂的吸水率可以达到  $579.8 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对此条件下的 SA-g-AA 高吸水树脂进行重复吸水实验,结果表明,重复吸水 7 次后,其吸水效果率为初始吸水率的 92.5%,具有较好的重复吸水性能;取相同条件下、已达到饱和吸水率后的 SA-g-AA 水凝胶,将其置于恒温恒湿箱中,最长可保水 15 d,具有良好的保水性能。综上所述,SA-g-AA 高吸水树脂符合中国农业行业标准 NY886—2010 对农林保水剂规格参数的要求(①去离子水:100~700 倍;② 0.9% NaCl 溶液:  $\geq 30$  倍;③ 粒径:  $\leq 4.75 \text{ mm}$ )。

以上结果表明,该复合高吸水性水凝胶有望在保水治沙方面有着良好的应用前景。

**致谢** 感谢中国科学技术大学高分子科学与工程系辐射化学课题组的葛学武教授、汪谟贞副教授在实验设计、可行性分析方面提供的指导与建议,感谢课题组中的吴义虎、江蒙、王黎安、葛志青、孙锐在具体实验操作及实验器材方面提供的支持与建议,感谢中国科学技术大学钴源辐照室的王尚飞老师在样品辐照方面提供的支持。

### 参考文献

- Liu J, Li Q, Su Y, *et al.* Synthesis of wheat straw cellulose-g-poly (potassium acrylate)/PVA semi-IPNs superabsorbent resin[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, **94** (1): 539 - 546. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.01.089.
- Tang S X, Yang J Y, Lin L Z, *et al.* Construction of physically crosslinked chitosan/sodium alginate/calcium ion double-network hydrogel and its application to heavy metal ions removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **393**: 124728. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124728.
- Zheng Y A, Wang A Q. Removal of heavy metals using polyvinyl alcohol semi-IPN poly(acrylic acid)/tourmaline composite optimized with response surface methodology [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **162**(1): 186 - 193. DOI: 10.1016/j.cej.2010.05.027.
- Khalid I, Ahmad M, Minhas M U, *et al.* Preparation and characterization of alginate-PVA-based semi-IPN: controlled release pH-responsive composites[J]. Polymer Bulletin, 2018, **75**(3): 1075 - 1099. DOI: 10.1007/s00289-017-2079-y.
- Ozdogan A, Okay O. Effect of spatial gel inhomogeneity on the elastic modulus of strong polyelectrolyte hydrogels [J]. Polymer Bulletin, 2005, **54**(6): 435 - 442. DOI: 10.1007/s00289-005-0409-y.
- Pagonis K, Bokias G. Temperature- and solvent-sensitive hydrogels based on N-isopropylacrylamide and N, N-dimethylacrylamide[J]. Polymer Bulletin, 2007, **58**(1): 289 - 294. DOI: 10.1007/s00289-006-0617-0.
- 丁小军, 虞鸣, 王自强, 等. 棉纤维辐射接枝纳米粒子的绿色印染新思路[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2020, **38** (1): 011001. DOI: 10.11889/j. 1000-3436.2020. rrj. 38. 011001.  
DING Xiaojun, YU Ming, WANG Ziqiang, *et al.* Green dyeing of cotton fabric by radiation-initiated immobilizing nanoparticles[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2020, **38**(1): 011001. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rrj.38.011001.
- Wang W K, Wu Y H, Jiang Z W, *et al.* Formation mechanism of 3D macroporous graphene aerogel in

- alcohol-water media under gamma-ray radiation[J]. Applied Surface Science, 2018, **427**: 1144 - 1151. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.09.058.
- 9 Ping X, Wang M Z, Ge X W. Radiation induced graft copolymerization of n-butyl acrylate onto poly(ethylene terephthalate) (PET) films and thermal properties of the obtained graft copolymer[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2011, **80**(5): 632 - 637. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2011.01.001.
- 10 Yu M, Li W X, Wang Z Q, *et al.* Covalent immobilization of metal - organic frameworks onto the surface of nylon: a new approach to the functionalization and coloration of textiles[J]. Scientific Reports, 2016, **6**: 22796. DOI: 10.1038/srep22796.
- 11 Xu X, Ding X J, Ao J X, *et al.* Preparation of amidoxime-based PE/PP fibers for extraction of uranium from aqueous solution[J]. Nuclear Science and Techniques, 2019, **30**(2): 20. DOI: 10.1007/s41365-019-0543-0.
- 12 Ding X J, Yu M, Zheng X, *et al.* Stability study of Disperse Blue 79 under ionizing radiation[J]. Nuclear Science and Techniques, 2020, **31**(2): 21. DOI: 10.1007/s41365-020-0724-x.
- 13 Wang H T, Jiang H Q, Shen R F, *et al.* Electron-beam radiation effects on the structure and properties of polypropylene at low dose rates[J]. Nuclear Science and Techniques, 2018, **29**(6): 87. DOI: 10.1007/s41365-018-0424-y.
- 14 Badawy S M, Dessouki A M, Nizam El-Din H M. Direct pyrolysis mass spectrometry of acrylonitrile-cellulose graft copolymer prepared by radiation-induced graft polymerization in presence of styrene as homopolymer suppressor[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2001, **61**(2): 143 - 148. DOI: 10.1016/S0969-806X(00)00431-X.
- 15 Liu H Z, Yu M, Deng B, *et al.* Pre-irradiation induced emulsion graft polymerization of acrylonitrile onto polyethylene nonwoven fabric[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, **81**(1): 93 - 96. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2011.09.013.
- 16 Ghobashy M M, Bassioni G. pH stimuli-responsive poly (acrylamide-co-sodium alginate) hydrogels prepared by  $\gamma$ -radiation for improved compressive strength of concrete [J]. Advances in Polymer Technology, 2018, **37**(6): 2123 - 2133. DOI: 10.1002/adv.21870.
- 17 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. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.08.010.
- 18 Hernández-González A C, Téllez-Jurado L, Rodríguez-Lorenzo L M. Alginate hydrogels for bone tissue engineering, from injectables to bioprinting: a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, **229**: 115514. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115514.
- 19 胡秀婷, 罗群, 白爽, 等. 放射性核素 Cs<sup>+</sup>-污染伤口的洗消剂研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2018, **36**(6): 060304. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2018.rj.36.060304. HU Xiuting, LUO Qun, BAI Shuang, *et al.* Study on decontaminating agent of radionuclide Cs<sup>+</sup>-contaminated wounds[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2018, **36**(6): 060304. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2018.rj.36.060304.
- 20 Mohammed A, Rivers A, Stuckey D C, *et al.* Alginate extraction from Sargassum seaweed in the Caribbean region: optimization using response surface methodology [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, **245**: 116419. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116419.
- 21 Goh C H, Heng P W S, Chan L W. Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, **88**(1): 1 - 12. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.11.012.
- 22 Ghasemzadeh H, Ghanaat F. Antimicrobial alginate/PVA silver nanocomposite hydrogel, synthesis and characterization[J]. Journal of Polymer Research, 2014, **21**(3): 355. DOI: 10.1007/s10965-014-0355-1.
- 23 Pawar S N, Edgar K J. Alginate derivatization: a review of chemistry, properties and applications[J]. Biomaterials, 2012, **33**(11): 3279 - 3305. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2012.01.007.
- 24 George M, Abraham T E. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: alginate and chitosan: a review[J]. Journal of Controlled Release, 2006, **114**(1): 1 - 14. DOI: 10.1016/j.jconrel.2006.04.017.
- 25 Yadav M, Rhee K Y. Superabsorbent nanocomposite (alginate-g-PAMPS/MMT): synthesis, characterization and swelling behavior[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, **90**(1): 165 - 173. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.05.010.
- 26 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.
- 27 Sinha V R, Singla A K, Wadhawan S, *et al.* Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2004, **274**(1 - 2): 1 - 33. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2003.12.026.
- 28 Tønnesen H H, Karlsen J. Alginate in drug delivery



- systems[J]. Drug Development and Industrial Pharmacy, 2002, **28**(6): 621 - 630. DOI: 10.1081/ddc-120003853.
- 29 Cattelan G, Guerrero Gerbolés A, Foresti R, *et al.* Alginate formulations: current developments in the race for hydrogel-based cardiac regeneration[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2020, **8**: 414. DOI: 10.3389/fbioe.2020.00414.
- 30 Rashidzadeh A, Olad A, Salari D, *et al.* On the preparation and swelling properties of hydrogel nanocomposite based on sodium alginate-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide) / clinoptilolite and its application as slow release fertilizer[J]. Journal of Polymer Research, 2014, **21**(2): 344. DOI: 10.1007/s10965-013-0344-9.
- 31 Díaz-Mula H M, Serrano M, Valero D. Alginate coatings preserve fruit quality and bioactive compounds during storage of sweet cherry fruit[J]. Food and Bioprocess Technology, 2012, **5**(8): 2990 - 2997. DOI: 10.1007/s11947-011-0599-2.
- 32 Xiao Z B, Liu W L, Zhu G Y, *et al.* A review of the preparation and application of flavour and essential oils microcapsules based on complex coacervation technology [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2014, **94**(8): 1482 - 1494. DOI: 10.1002/jsfa.6491.
- 33 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. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.02.088.
- 34 Zhang G Q, Zha L S, Zhou M H, *et al.* Preparation and characterization of pH- and temperature-responsive semi-interpenetrating polymer network hydrogels based on linear sodium alginate and crosslinked poly(N-isopropylacrylamide) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, **97**(5): 1931 - 1940. DOI: 10.1002/app.21957.
- 35 Akin A, Işıklan N. Microwave assisted synthesis and characterization of sodium alginate-graft-poly(N, N'-dimethylacrylamide) [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, **82**: 530 - 540. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2015.10.050.
- 36 Dhiman S, Srivastava B, Singh G, *et al.* Immobilization of mannanase on sodium alginate-grafted- $\beta$ -cyclodextrin: an easy and cost effective approach for the improvement of enzyme properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, **156**: 1347 - 1358. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.11.175.
- 37 Sanli O, Ay N, Işıklan N. Release characteristics of diclofenac sodium from poly(vinyl alcohol)/sodium alginate and poly(vinyl alcohol)-grafted-poly(acrylamide)/sodium alginate blend beads[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2007, **65**(2): 204 - 214. DOI: 10.1016/j.ejpb.2006.08.004.
- 38 Sæther H V, Holme H K, Maurstad G, *et al.* Polyelectrolyte complex formation using alginate and chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, **74**(4): 813 - 821. DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.04.048.
- 39 Wang W B, Huang D J, Kang Y R, *et al.* One-step *in situ* fabrication of a granular semi-IPN hydrogel based on chitosan and gelatin for fast and efficient adsorption of Cu<sup>2+</sup> ion[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, **106**: 51 - 59. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2013.01.030.
- 40 El-Mohdy H L A, Hegazy E S A, Abd El-Rehim H A. Characterization of starch/acrylic acid super-absorbent hydrogels prepared by ionizing radiation[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2006, **43**(7): 1051 - 1063. DOI: 10.1080/10601320600740249.
- 41 Luo W, Zhang W A, Chen P, *et al.* Synthesis and properties of starch grafted poly[acrylamide-co-(acrylic acid)]/montmorillonite nanosuperabsorbent via  $\gamma$ -ray irradiation technique[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, **96**(4): 1341 - 1346. DOI: 10.1002/app.21447.
- 42 Hemvichian K, Chanthawong A, Suwanmala P. Synthesis and characterization of superabsorbent polymer prepared by radiation-induced graft copolymerization of acrylamide onto carboxymethyl cellulose for controlled release of agrochemicals[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2014, **103**: 167 - 171. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2014.05.064.
- 43 Kumar K, Kaith B S, Jindal R, *et al.* Gamma-radiation initiated synthesis of Psyllium and acrylic acid-based polymeric networks for selective absorption of water from different oil-water emulsions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, **124**(6): 4969 - 4977. DOI: 10.1002/app.35605.
- 44 Chen P, Zhang W, Luo W, *et al.* Synthesis of superabsorbent polymers by irradiation and their applications in agriculture[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, **93**(4): 1748 - 1755. DOI: 10.1002/app.20612.