

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.12.002

PEG-HA-PAA 多孔型高吸水树脂的制备及性能

李鑫¹, 牛育华², 赵冬冬^{1,2}

(1. 西京学院, 西安 710123; 2. 陕西科技大学教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021)

摘要: 选用腐殖酸 (HA) 为基体, 采用化学发泡制孔法, 以聚乙二醇 (PEG)8000 为致孔剂, 丙烯酸 (AA) 为单体, 过硫酸铵为引发剂, *N, N*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 制备 PEG-HA-PAA 多孔高吸水树脂, 研究了 HA 和 PEG 含量对 PEG-HA-PAA 吸水性能的影响, 同时研究了 PEG-HA-PAA 对染料的吸附性能。结果表明, 合成的高吸水树脂微观表面呈现多孔结构, 具有良好的热稳定性和吸附性能。当 HA 和 PEG 含量分别为单体 AA 质量的 12% 和 10% 时, 树脂的吸蒸馏水能力和吸盐水倍率最高, 分别为 791 g/g 和 88 g/g, 对阳离子染料的吸附率均可达 90% 以上。

关键词: 聚乙二醇; 腐殖酸; 高吸水树脂; 多孔结构

中图分类号: TQ452 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)12-0007-07

Preparation and Properties of PEG-HA-PAA Superabsorbent Resin with Porous Structure

Li Xin¹, Niu Yuhua², Zhao Dongdong^{1,2}

(1. Xijing University, Xi'an 710123, China; 2. Key Laboratory of Chemistry and Technology for Light Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: PEG-HA-PAA superabsorbent resin with porous structure was prepared by chemical foaming method using humic acid (HA) as matrix, neutral acrylic acid (AA) as monomer and polyethylene glycol (PEG) 8000 as pore forming agent, *N, N*-methylenebisacrylamide and ammonium persulfate were used as crosslinker and initiator, respectively. The effects of HA and PEG contents on the water absorbing performance of PEG-HA-PAA were studied and the adsorption of dyes by PEG-HA-PAA was also studied. The results show that the superabsorbent resin has the surface of micro porous structure, good heat resistance and absorbing performances. When HA content is 12% of AA mass and PEG content is 10% of AA mass, the resin has best distilled water capacity and salt water absorbing performance with distilled water rate and salt water rate as high as 791 g/g and 88 g/g, and the adsorption rates for cationic dyes are over 90%.

Keywords: polyethylene glycol; humic acid; superabsorbent resin; porous structure

高吸水树脂是一类具有强吸水和保水性能的高分子聚合物, 对于高分子吸水树脂的研究主要是天然高分子物质的改性, 通过接枝聚合反应生产大分子的凝胶物质, 利用高分子物质上的亲水性基团与水分子相结合达到吸水的效果。丙烯酸系列高吸水树脂的研究主要集中在采用溶液聚合法和微波聚合法, 由丙烯酸单体与天然高分子物质发生接枝共聚反应。目前, 大部分高吸水树脂都具有良好的吸水保水效果, 但是性能单一, 对土壤的改良和污水的净化作用较低^[1-3]。

腐殖酸是动植物遗骸经过微生物的分解和转

化, 以及地球化学的一系列过程而形成的一类有机物质, 可以改良土壤结构, 提高土壤肥力, 分子中含有的官能团可以与染料的官能团发生结合, 起到吸附染料的效果^[4-6]。笔者以聚乙二醇 (PEG) 为发泡致孔剂, 选用腐殖酸 (HA) 为基体, 在引发剂过硫酸铵和交联剂 *N, N*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM) 的作用下, 与丙烯酸 (AA) 单体发生接枝共聚反应获得了 PEG-HA-PAA 高分子聚合物, 这是一种具有多孔结构的高吸水树脂。相比于其它高吸水树脂, PEG-HA-PAA 不仅为物质的吸附和缓释提供通道, 而且增加了树脂的比表面积, 使产物具有较好的响

基金项目: 陕西省科协“学会助力创新驱动发展计划”项目 (3408), 西安市科技局农业科技创新工程项目 [201806116YF04NC12(6)], 西京学院校级科研基金项目 (XJ70127)

通讯作者: 李鑫, 硕士, 讲师, 研究方向为高分子吸水材料 E-mail: 346861777@qq.com

收稿日期: 2019-10-14

引用格式: 李鑫, 牛育华, 赵冬冬. PEG-HA-PAA 多孔型高吸水树脂的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(12): 7-13.

Li Xin, Niu Yuhua, Zhao Dongdong. Preparation and properties of PEG-HA-PAA superabsorbent resin with porous structure[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12): 7-13.

应速率和性能,可以为我国染料废水的处理和土壤的改良治理研究提供一定的借鉴。

1 实验部分

1.1 主要原料

PEG8000:分析纯,天津市光复精细化工研究所;

HA, MBAM:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

AA:分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;

过硫酸铵、孔雀绿、亚甲基蓝、碱性品红、甲基橙、酸性红B:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;

氢氧化钾(KOH):分析纯,天津市天力化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

恒温水浴锅:B-260型,上海亚荣生化仪器厂;

搅拌器:力辰JB120-SH型,上海力辰仪器科技有限公司;

电热鼓风干燥箱:101型,北京科伟永兴仪器有限公司;

粉碎机:IBS-200型,上海亮研智能科技有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:VECTOR22型,德国Bruker公司;

紫外分光光度计:725型,北京京科瑞达科技有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):S-4800型,日本理学株式会社;

X射线衍射(XRD)仪:UltimaIV型,理学电企仪器(北京)有限公司;

热重(TG)分析仪:TGAQ500型,美国TA公司。

1.3 PEG-HA-PAA树脂的制备

在装有电动搅拌器、恒压滴液漏斗、回流冷凝管及氮气(N₂)保护装置的250 mL的四口烧瓶中加入HA与KOH的混合溶液,HA与KOH的质量比为1:5,搅拌混合均匀,加热升高温度,温度升至50℃时开始滴加引发剂过硫酸铵与交联剂MBAM的混合溶液,过硫酸铵与MBAM的质量比为4:1,保温15 min左右开始升高温度至75℃并且滴加AA,滴加速率为每分钟12滴,当温度升至75℃时滴加PEG溶液,HA:PEG:AA质量比为1:3:10。反应2 h,反应全程N₂保护,至溶液呈粘稠状粘连在一起,形成黑色的凝胶聚合物,停止反应将产物取出,用乙醇将初产物洗涤三次,将洗涤提纯后的产物置于70℃的鼓风干燥箱中烘干24 h,将干燥后的产物用粉碎机进行粉碎,得到黑色颗粒状产物。用相同方法制备了HA-PAA吸水树脂做对比研究。

图1是PEG-HA-PAA多孔高吸水树脂的合成路线图。

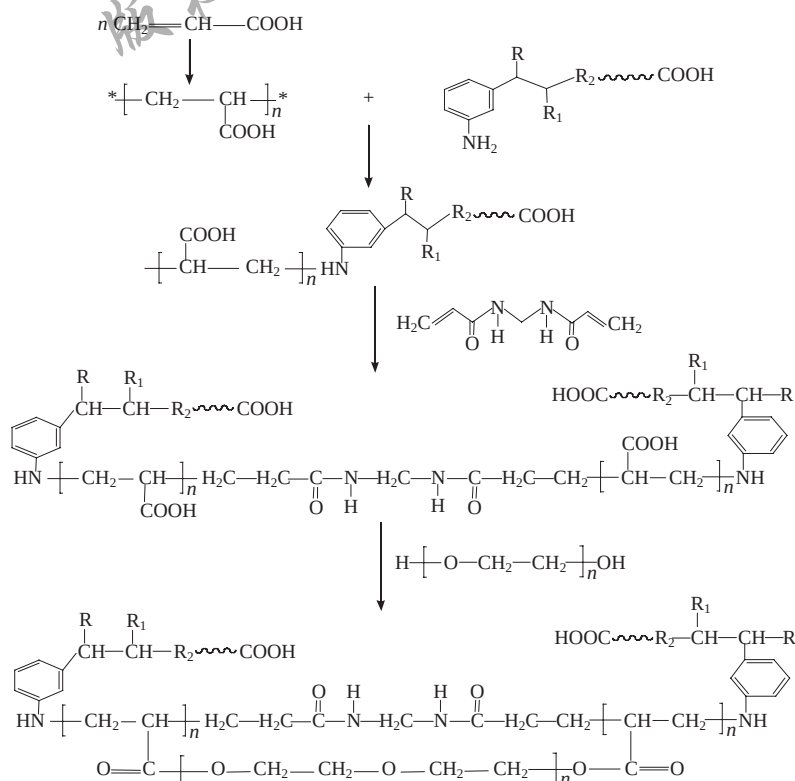


图1 PEG-HA-PAA多孔高吸水树脂合成路线

图 1 中,反应开始 AA 自身先发生自聚反应,随着反应的进行聚丙烯酸 (PAA) 的分子量增大,HA 分子链上的氨基与 PAA 末端发生聚合反应,形成新的改性 HA 大分子。随着交联剂的引入,MBAM 形成活性中间体起到桥梁的作用连接两个改性后的 HA 大分子,形成更大分子量的聚合物。随着 PEG 的引入,其不仅起到发泡致孔的作用,还作为一种多元醇类的交联剂参与反应^[7],使聚合物的分子量进一步增大,最终形成凝胶态的聚合物 PEG-HA-PAA。

1.4 测试与表征

(1) HA 的缓释性能测试。

参照中华人民共和国农业部制定的有机肥料的行业标准 (NY525-2012) 对 PEG-HA-PAA 高吸水树脂中 HA 的缓释性能进行测试。

(2) 溶胀动力学测试。

准确称取 0.2 g 不同 PEG 含量的高吸水树脂,在 75℃ 下烘干至恒重,放入盛有 400 mL 蒸馏水或 0.9% 的 NaCl 水溶液的 500 mL 烧杯中进行溶胀,每隔一段时间用筛网滤去多余的水分进行称重,直至质量不变为止^[8]。按式 (1) 计算树脂的吸 (盐) 水倍率。

$$A=(m_2-m_1)/m_1 \quad (1)$$

式中: A——吸水树脂的吸 (盐) 水倍率, g/g;

m_1 ——树脂吸 (盐) 水前的质量, g;

m_2 ——树脂吸 (盐) 水后的质量, g。

(3) 对染料的吸附性能测定。

分别取孔雀绿、亚甲基蓝、碱性品红、甲基橙、酸性红 B 溶于水中,配置成浓度为 0.06% 的废水溶液置于暗处,取 50 mL 的废水溶液,加入干燥后的高吸水树脂产物 0.1 g,超声振荡 2 h,取上清液,采用紫外分光光度计在染料废水最大吸收波长 ($\lambda_{\max}$) 处 (上述五种染料废水的 $\lambda_{\max}$ 分别为 660, 664, 264, 465, 516 nm), 测定不同染料废水的吸光度。按式 (2) 计算吸附率。

$$C=[(A_0-A_1)/A_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中: C——吸水树脂的吸附率;

A_0 ——废水原始的吸光度;

A_1 ——吸附后废水的吸光度。

(4) 结构表征与性能测试。

树脂样品用 KBr 压片后,用 FTIR 仪进行结构表征;

采用 SEM 观察树脂样品的微观结构,样品表

面镀金厚度约为 25 nm,电压 4.9 kV;

采用 TG 分析仪检测树脂样品热稳定性,温度范围为 25~600℃,升温速率 10℃/min;

采用 XRD 仪表征树脂样品晶体结构。

2 结果与讨论

采用 AA 合成高吸水树脂已有大量文献报道,故对于 AA,过硫酸铵及 MBAM 用量和温度的设定不再陈述,只针对实验中涉及的致孔剂 PEG 和基体 HA 进行分析讨论^[9-13]。

2.1 HA 含量的影响

图 2 示出 HA 含量 (单体 AA 质量的百分数) 对树脂产物吸水性能及树脂中 HA 缓释性能的影响。

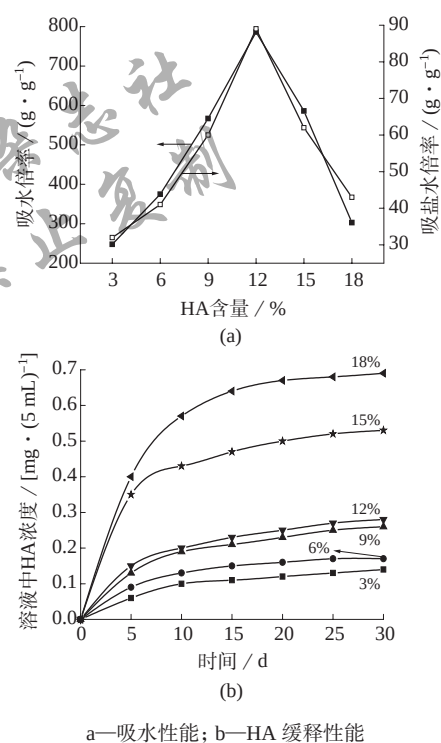


图 2 不同 HA 含量下树脂产物的吸水性能和 HA 缓释性能

HA 是一种含有大量亲水性官能团的高分子有机物质,由图 2a 可知,随着 HA 含量的增加,产物的吸 (盐) 水倍率先增加后降低。当 HA 含量达到 12% 时,产物的吸水性能达到最佳,随着 HA 含量的继续增加产物的吸水性能骤降。这主要是因为 HA 中含有大量的活性官能团,可以参与聚合物三维网络结构的形成,提高产物的分子量,形成较为完整的空间三维网状结构,分子链中大量的亲水性基团可以与水分子结合,将溶液中的自由水通过氢键的作用力转化为结合水;另外 HA 通过 KOH 进行中和,分子链上含有一定量的 K⁺ 离子,HA 含量的增大,

使得聚合物分子链上正离子浓度增加,根据 Flory 吸附理论,这些聚合物分子链上的正离子不能自由地渗入到外界水中,而正离子浓度的增加,造成网络内外更高的渗透压,使水分子进一步渗入到树脂分子结构内部。但是随着 HA 含量的继续增大,过多的 HA 会填充在聚合物形成的网格中,导致水分子无法正常进入到树脂内部,从而使产物的吸水性能降低。

由图 2b HA 的缓释性能曲线可得,随着 HA 含量的增加,30 d 后溶液中 HA 的浓度依次增加,曲线的斜率表明 HA 前期的释放速率比较快,后期明显减慢。这主要是因为实验采用的 HA 的成分主要为黄腐酸,其具有良好的水溶性,产物中未反应的 HA 仅吸附在聚合物的表面,前期会快速溶解,故溶液中 HA 的浓度增加较快。剩余的 HA 作为基体参与聚合物的形成,因而 HA 的释放要随着聚合物的生物降解和分子链发生断裂,才能溶解扩散到外界环境中,故后期 HA 的释放速率明显减缓变慢。当 HA 含量为 15% 和 18% 时,可以发现,溶液前期释放在溶液中的 HA 浓度远远高于 HA 含量为 12% 的产物,证明当 HA 的含量大于 12% 时,过多的 HA 并没有参与反应,只是吸附在了产物的表面,填充在树脂的网络结构中。因此,选用 HA 含量为单体 AA 质量的 12% 进行实验。

2.2 PEG 含量的影响

PEG 属于非离子型表面活性剂物质,具有良好的水溶性,在合成聚合物过程中,不仅可以作为反应物参与反应,而且具有发泡致孔的作用,可以使聚合物具有多孔洞结构,提高产物的吸水倍率和吸水速率。

图 3 是不同 PEG 含量(为单体 AA 质量的百分数)下树脂产物的溶胀动力学曲线图。

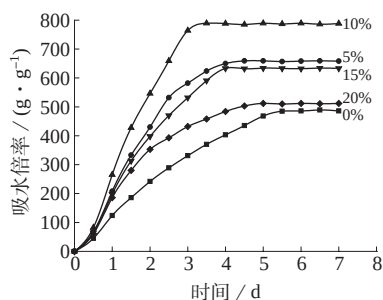


图3 不同 PEG 含量下树脂产物的溶胀动力学曲线

由图 3 可知,含 PEG 树脂产物的吸水速率与吸水倍率均优于 HA-PAA (PEG 的含量为 0%) 产物。主要是因为反应中引入的 PEG 具有致孔和参与形

成三维空间网络结构的作用,且分子链中含有的大量醚键可以通过氢键作用力吸附水分子,形成的多孔结构有利于水分子快速进入到树脂内部,从而提高了树脂的吸水速率和吸水倍率。从溶胀动力学曲线的趋势可知,前期 (0~0.5 h) 曲线的斜率较小,吸水速率较低,随后 (0.5~1 h) 曲线的斜率增大,吸水速率达到最快。主要是因为制得的粗产物中含有大量的小分子自聚物,这些自聚物不具有吸水功能,前期附着在产物的表面,影响了产物的吸水速率,随着这些小分子的自聚物在水中溶解,产物的吸水速率逐渐增加,随着时间的延长产物吸水饱和,吸水速率又逐渐降低。

对比不同 PEG 含量产物的溶胀动力学曲线图,发现随着 PEG 含量的增加,产物的吸水性能先提高后降低,主要是因为前期随着 PEG 含量的增加,产物形成较为完整的多孔洞三维空间网络结构,有利于提高产物的吸水性能,但是随着 PEG 含量的进一步增大,PEG 同分子链之间形成更多的酯键和氢键作用力,PEG 在参与反应的过程中的交联作用成为主导因素,聚合物分子过多的交联结构使其凝胶强度增大,吸水溶胀时分子链的延伸受阻,溶胀体积变小,产物的吸水性能降低^[14]。因此,选用 PEG 含量为单体 AA 质量的 10% 进行实验。

由此得到 PEG-HA-PAA 最佳合成工艺条件为:以 AA 单体的质量为基准,在 AA 的中和度为 75%,聚合温度为 75℃,引发剂的含量为 1.1%,交联剂为 0.3%,HA 为 12%,PEG 为 10% 时,制得高吸水树脂吸蒸馏水能力最高可达 791 g/g,吸盐水电率可达 88 g/g。

2.3 结构表征与热稳定性

(1) FTIR 表征。

图 4 分别是 HA, PAA, PEG 及产物 PEG-HA-PAA 的 FTIR 谱图。由图 4 可知,原料 HA, PAA 及 PEG 的 FTIR 谱图特征峰在产物 PEG-HA-PAA 的 FTIR 谱图中全面出现,主要差别在于出现了酯基中 C=O 的吸收峰和 1402 cm⁻¹ 处羧酸盐离子 (-COO⁻) 的对称伸缩振动吸收峰明显增强。新出现的 1741 cm⁻¹ 处酯基吸收峰强度相对于其它峰位的强度较小,主要是因为产物中羟基-OH、亚甲基-CH₂-的含量较多,吸收峰强度非常大,使得酯基的吸收峰强度相对较弱;1402 cm⁻¹ 处吸收峰的增强是由于-COO⁻ 的对称伸缩振动与 HA 中苯环的振动吸收峰重叠所致。结果表明,HA, PAA, PEG 三

者之间发生了明显的化学相互作用,生成了新的高分子聚合物。

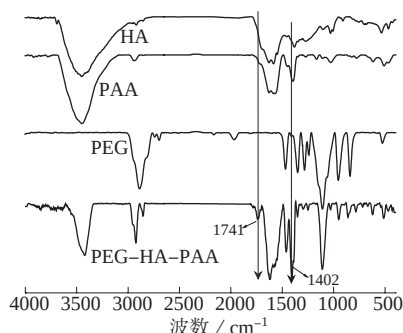


图4 HA, PAA, PEG, PEG-HA-PAA 的 FTIR 谱图

(2) XRD 结构表征。

图 5 是 HA, PEG, PAA 及 PEG-HA-PAA 的 XRD 谱图。由图 5 可知,反应物的峰位在树脂产物的谱图中均得到了体现,主要差别是产物在 8.1° 和 32.3° 处的衍射峰相对于 PAA 明显变强变尖锐,而 HA 在 15.2° 与 28.2° 处的衍射峰在产物的谱图上消失。这可以证明,反应物之间发生了明显的化学反应,物质的晶胞中有旧的晶面消失,同时有新的晶面形成,得到了新的物质。

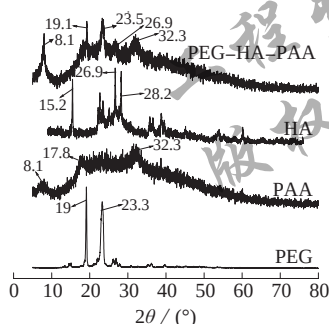


图5 HA, PAA, PEG, PEG-HA-PAA 的 XRD 谱图

(3) TG 分析。

图 6 是 HA, HA-PAA 与 PEG-HA-PAA 的 TG 曲线。由图 6 可知, HA 前期有轻微的失重,可能是样品在烘干的过程中,分子内的一些结合水没有蒸发完全,在温度持续升高的过程中,逐渐蒸发导致,这种现象在 HA-PAA 与 PEG-HA-PAA 的 TG 曲线上均有体现。HA 的失重区间主要集中在 $250 \sim 420^\circ\text{C}$,可能是 HA 分子单元上酸酐的羧基、氨基及烷氧基瓦解及分子链上的双键断裂导致^[15]。HA-PAA 的主要失重区间在 $280 \sim 350^\circ\text{C}$,这一区间与 HA 的失重区间基本保持一致,在这一区间 HA-PAA 的失重率达到 50%,主要原因可能是 HA-PAA 中 HA 的分解所致,而最后聚合物的残留率比 HA 高,可能是因为 HA 分子单元上共聚的 PAA 热性能

较好, HA-PAA 的分子量增大,分子之间的氢键作用力及物理交联程度增加,使其具有较好的热稳定性。由 PEG-HA-PAA 的 TG 曲线可以得出, PEG 的引入使得 PEG-HA-PAA 具有更好的热稳定性,其主要失重区间分为 $350 \sim 450^\circ\text{C}$ 和 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ 两个阶段,失重率为 33%,最后残留率为 47%,前期 350°C 之前,聚合物有 20% 的失重,这主要是因为 PEG-HA-PAA 具有较好的吸水性能,树脂内部水分残留较多,因此,失重比 HA 与 HA-PAA 明显。第一阶段 $350 \sim 450^\circ\text{C}$ 的失重主要是因为分子链上 C—O—C 键的断裂,第二阶段 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ 主要是酯基、羧基的开始断裂, 500°C 时分子裂解完全。TG 分析曲线表明,相对于聚合物 HA-PAA,引入 PEG 后新的聚合物 PEG-HA-PAA 具有更好的热稳定性。

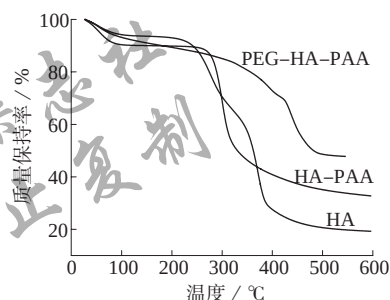
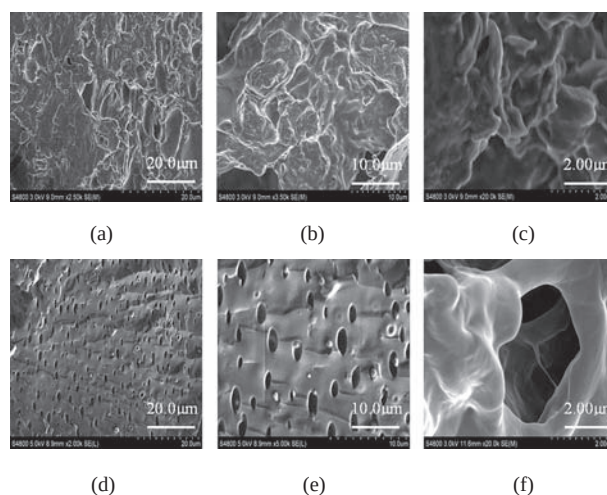


图6 HA, HA-PAA, PEG-HA-PAA 的 TG 曲线

(4) 微观结构形貌 (SEM)

图 7a~图 7c 是 HA-PAA 不同放大倍数下的表面微观结构形貌,图 7d~图 7f 是 PEG-HA-PAA 不同放大倍数下的表面微观结构形貌。



HA-PAA,放大倍数: a—2 500; b—3 500; c—20 000

PEG-HA-PAA,放大倍数: d—2 000; e—5 000; f—20 000

图7 HA-PAA, PEG-HA-PAA 的 SEM 照片

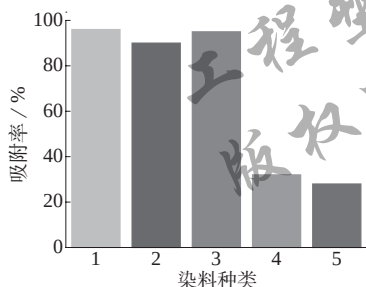
由两者的形貌对比可得, HA-PAA 的表面凹凸不平不具有多孔结构, PEG 的引入使获得的新物质

PEG-HA-PAA 表面呈现出多孔洞结构,孔径虽然不是完全一致,但是相对比较均匀,在大倍率的电镜下观察图 7f 可知,这些孔洞结构相互贯穿于树脂内部,构成较为完整的空间网络结构,多孔结构的形成使树脂的比表面积增大,增加了活性官能团与被吸附物质的接触面积,提高了产物的吸附性能^[16]。

2.4 实际应用分析

(1) 对染料的吸附性能。

图 8 是 PEG-HA-PAA 对不同染料的吸附性能。孔雀绿、亚甲基蓝、碱性品红为阳离子染料,是一类含有 $=N(CH_3)_2$ 带有正电荷的色素。甲基橙和酸性红 B 是阴离子染料,是一类含有一 $N=N$ —带有孤电子对的色素。由图 8 可知,树脂产物对孔雀绿、亚甲基蓝、碱性品红的吸附率分别为 96%,93%,95%,对甲基橙和酸性红 B 的吸附率分别为 32%,28%。这主要是因为 PEG-HA-PAA 分子链中含有大量的亚氨基 ($HN=$)、羟基 ($-OH$)、羧基 ($-COOH$) 等极性基团,可与带正电荷的阳离子形成氢键作用力,因此对阳离子染料的吸附能力较高,对阴离子染料的吸附能力较弱。



1—孔雀绿; 2—亚甲基蓝; 3—碱性品红; 4—甲基橙; 5—酸性红 B

图 8 PEG-HA-PAA 对不同染料的吸附性能

(2) pH 对染料吸附的影响。

图 9 分别是 PEG-HA-PAA 随着 pH 变化分别对孔雀绿、亚甲基蓝、碱性品红的吸附曲线。由图 9 可知, PEG-HA-PAA 对孔雀绿、亚甲基蓝、碱性品红吸附的最佳 pH 值分别为 6.4, 7.1, 7.8, 随着 pH 的增大, PEG-HA-PAA 对阳离子染料的吸附性能均呈现先增长后下降的趋势。当废水的 pH 较低时,溶液中含有大量的 H^+ , H^+ 的含量远远大于色素分子中 $=N(CH_3)_2$ 的含量, H^+ 与 PEG-HA-PAA 分子链中的亚氨基 ($HN=$)、羟基 ($-OH$)、羧基 ($-COOH$) 等极性基团优先结合,色素分子中 $=N(CH_3)_2$ 的反应结合位点减少,树脂对色素的吸附率较低。随着废水 pH 值增大, PEG-HA-PAA 分子链中的羧基水解出大量的 $-COO^-$, 形成的阴离子可以与色素分子

中 $=N(CH_3)_2$ 基团通过离子键结合,树脂对色素的吸附率增大。当废水的 pH 值持续增大时,溶液中大量的 OH^- 与染料中的 $=N(CH_3)_2$ 基团更易发生反应,树脂对染料的吸附率发生下降。

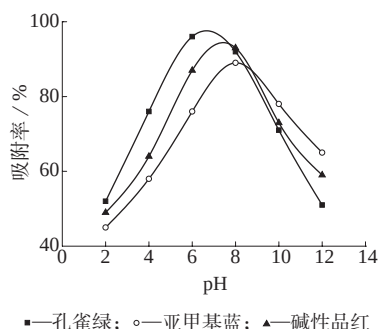


图 9 PEG-HA-PAA 在不同酸碱环境下的染料吸附性能

3 结论

(1) 利用 HA 成分中的黄腐酸与 AA 发生共聚反应,合成的过程中引入 PEG 作为致孔剂,分别采用过硫酸铵和 MBAM 为引发剂和交联剂,当 HA 和 PEG 含量分别为单体 AA 质量的 12% 和 10% 时,成功制备了具有多孔结构的 PEG-HA-PAA 高吸水树脂。

(2) 在最佳工艺条件下获得的 PEG-HA-PAA 高吸水树脂,其微观表面呈现多孔洞的结构,具有良好的热稳定性和对阳离子染料良好的吸附性能,吸蒸馏水能力最高可达 791 g/g,吸盐水倍率可达 88 g/g,对阳离子染料的吸附率达 90% 以上。

(3) 染料废水有机污染物含量高、组分复杂、水质变化和生物毒性大、难生物降解,如何有效减少废水中染料的含量,降低水质污染,是工业废水处理中亟待解决的问题,制备的 PEG-HA-PAA 高吸水树脂在工业废水中染料吸附处理方面具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Kang S H, Hong S G, Moon J. The effect of superabsorbent polymer on various scale of pore structure in ultra-high performance concrete[J]. Construction & Building Materials, 2018, 172:29-40.
- [2] 鲍建设,陈思,张孟欢,等.具有多孔结构、可快速吸水的 PAA-Na 树脂的制备及吸水性能研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(9):65-67.
Bao Jianshe, Chen Si, Zhang Menghuan, et al. Preparation and study of poly(sodium acrylic acid) superabsorbent resins with porous structure and fast swelling[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(9):65-67.
- [3] Jia K, Yuk K Y, Kang M H. Polysaccharide-based superporous hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties[J].

- Carbohydrate Polymers, 2011, 83(1):284-290.
- [4] Yustiawati, Kihara Y, Sazawa K, et al. Effects of peat fires on the characteristics of humic acid extracted from peat soil in Central Kalimantan, Indonesia[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(4):2 384-2 395.
- [5] Tinoco P, Almendros G, González-Vila F J, et al. Revisiting molecular characteristics responsive for the aromaticity of soil humic acids[J]. Journal of Soils and Sediments, 2015, 15(4):781-791.
- [6] Lopez R, Gondar D, Antelo J, et al. Study of the acid-base properties of a peat soil and its humin and humic acid fractions[J]. European Journal of Soil Science, 2012, 63(4):487-494.
- [7] 张建涛, 黄世文. PEG 做为成孔剂对聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸)水凝胶性能的影响[J]. 高分子学报, 2006(3):418-422.
- Zhang Jiantao, Huang Shiwen. Effect of PEG as pore former on properties of poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogel[J]. Acta Polymerica Sinica, 2006(3):418-422.
- [8] 陈锦芳, 许孝良. 共轭烯酸与聚乙二醇缩合反应研究进展[J]. 有机化学, 2014(7):39-54.
- Chen Jinfang, Xu Xiaoliang. Research progress in condensation of conjugated acids with polyethylene glycol[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2014(7):39-54.
- [9] 俞洁, 杨格格, 庞二牛, 等. 羧甲基纤维素/聚乙二醇/丙烯酸高吸水性复合材料的性能测试[J]. 精细化工, 2013, 30(12):1 353-1 358.
- Yu Jie, Yang Gege, Pang Erniu, et al. Performance test of carboxymethyl cellulose / polyethylene glycol / acrylic superabsorbent composites[J]. Fine Chemicals, 2013, 30(12):1 353-1 358.
- [10] 于智, 刘闯, 何聚, 等. 黏土种类及用量对 AA-AM-AMPS 多孔型高吸水树脂性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2017, 34(6):39-42.
- Yu Zhi, Liu Chuang, He Ju, et al. Effect of clay type and dosage on properties of AA-AM-AMPS porous superabsorbent resin[J]. Synthetic Resins and Plastics, 2017, 34(6):39-42.
- [11] 李鑫, 王子儒, 赵冬冬, 等. HA-PAA-CMC 高吸水性树脂的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(7):27-33.
- Li Xin, Wang Ziru, Zhao Dongdong, et al. Preparation and properties of HA-PAA-CMC superabsorbent resin[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(7):27-33.
- [12] Zhang H, Luan Q, Huang Q, et al. A facile and efficient strategy for the fabrication of porous linseed gum / cellulose superabsorbent hydrogels for water conservation[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 157:1 830-1 836.
- [13] Alla S G A, Sen M, El-Naggar A W M. Swelling and mechanical properties of superabsorbent hydrogels based on Tara gum / acrylic acid synthesized by gamma radiation[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89:478-485.
- [14] Chang Yanhong, Dong Xiaoning. Preparation of porous chitosan-graft-poly(acrylic acid) / Na-montmorillonite superabsorbent composite and its absorption performance for Pb~(2+)[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2015, 32(6):623-628.
- [15] 田帅, 单国荣. 聚乙二醇对 PAMPS-PAM 双网络水凝胶性能的影响[J]. 高分子学报, 2010(5):556-560.
- Tian Shuai, Shan Guorong. Effect of polyethylene glycol on the performance of PAMPS-PAM double network hydrogel[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010(5):556-560.
- [16] 王欢, 张萍, 陈佑宁. 氧化石墨烯 / 聚海藻酸钠丙烯酸凝胶的制备及溶胀性能研究[J]. 精细石油化工, 2017, 34(1):34-39.
- Wang Huan, Zhang Ping, Chen Youning. Preparation and swelling properties of graphene oxide / poly alginate acrylic gel[J]. Fine Petrochemicals, 2017, 34(1):34-39.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2019 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 20 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 2004~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 400 元 / 套。

2. 2000~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元 / 盘。本光盘除收录 2000~2019 年 20 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 3 600 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 中国工商银行济南市经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>