

CMC-g-PAA/APT/HA复合高吸水性树脂的制备与溶胀性能

陈红^{1,2} 王文波¹ 王爱勤¹

(1 中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000

2 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要: 以羧甲基纤维素(CMC)为基质, 丙烯酸(AA)为单体, 凹凸棒黏土(APT)和腐植酸(HA)为复合组分, 采用水溶液聚合法制备了羧甲基纤维素接枝聚丙烯酸/凹凸棒黏土/腐植酸(CMC-g-PAA/APT/HA)环境友好复合高吸水性树脂, 用红外光谱(FTIR)进行了结构表征。考查了APT和HA含量对树脂吸水倍率和吸水速率的影响, 研究了树脂在不同pH溶液中的溶胀行为以及反复吸水性能。试验结果表明, APT和HA通过其表面的活性基团参与了接枝共聚反应, 在体系中引入HA和APT能够显著提高复合高吸水性树脂的吸水能力。在HA含量为5%(质量分数), APT含量为30%(质量分数)时, 树脂可达到最优吸蒸馏水倍率为582 g/g。该复合高吸水性树脂在pH值在4~11范围内时具有较高的吸水性能, 表现出优异的pH稳定性。经过5次反复溶胀后, 该复合吸水树脂仍能达到424 g/g的吸水倍率, 较不含APT和HA样品提高了近44%。

关键词: 纤维素 腐植酸 凹凸棒黏土 复合高吸水性树脂 溶胀

中图分类号: TQ314.2

文献标识码: A

文章编号: 1671-9212(2010)05-0005-06

Preparation and Swelling Behaviors of CMC-g-PAA/APT/HA Superabsorbent Composites

Chen Hong^{1,2}, Wang Wenbo¹, Wang Aiqin¹

(1 Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049)

Abstract: Using carboxymethyl cellulose(CMC) as polymer matrix, acrylic acid(AA) as monomer, attapulgite(APT) and humic acid(HA) as composite components, novel eco-friendly carboxymethyl cellulose-g-poly(acrylic acid)/attapulgite/humic acid(CMC-g-PAA/APT/HA) superabsorbent composites were prepared by the method of aqueous solution polymerization. The structure of the developed composite was characterized by infrared spectra(FTIR). The effects of APT and HA contents on water absorption capability and rate were measured, and the swelling behavior of the composites in various pH solutions as well as the reswelling capability were also systematically evaluated. The results showed that HA and APT participated in graft copolymerization reaction through their superficial active groups. The introduced HA and APT remarkably enhanced its capability of water absorption. The optimum superabsorbent composite containing 5% HA and 30% APT had the best absorption of 582 g/g. The superabsorbent composites showed higher water absorption in a wide range of pH 4 ~ 11, and excellent pH stability was realized. After reswelling for 5 times, the superabsorbent composite could still achieve the absorption of 424 g/g, which increased by 44% than the blank sample.

Key words: cellulose; humic acid; attapulgite; superabsorbent composite; swelling

高吸水性树脂(SAR)又称高吸水性聚合物(SAP), 是一种含有羧基、羟基等强亲水性基团

并具有一定交联度的三维网络结构的功能高分子材料, 已在生理卫生用品、农林业、医药、废水

[基金项目]863现代农业技术专项(NO. 2006AA100215)。

[收稿日期]2010-07-05

[作者简介]陈红, 女, 1986年生, 中国科学院兰州化学物理研究所硕士研究生, 主要从事功能高吸水性树脂研究。

处理和密封材料等诸多领域得到了广泛应用^[1, 2]。近年来, 基于天然高分子、无机黏土矿和腐殖质的环境友好型复合高吸水性树脂的设计和开发引起了人们的极大关注^[3, 4]。天然高分子具有可再生、可降解和无毒等优点, 已广泛用于制备环境友好型材料。纤维素是地球上储量最丰富的天然高分子, 但天然纤维素溶解性差、反应活性低, 难以通过直接改性制备目标材料。羧甲基纤维素(CMC)是一种有羧甲基取代基的纤维素衍生物, 在保持纤维素环境友好优势的同时赋予了纤维素优异的溶解性和反应活性, 成为一种廉价而有效的制备环境友好高吸水性树脂的基质^[5]。凹凸棒黏土(APT, 图1)是一种天然纳米级纤维状的含水富镁铝层链状硅酸盐非金属矿物, 其表面含有大量的活性硅羟基基团, 具有较高的反应活性、阳离子交换容量和吸附性能, 被广泛用作无机组分制备复合型高吸水性树脂^[6-8]。APT的引入可以显著提高所得复合吸水树脂的吸水倍率、吸水速率、耐盐性和重复使用性能。腐植酸(HA)是一类分子量大小不等、结构组成多样的高分子羟基芳香羧酸类物质^[9]。HA含有酚羟基、醇羟基、羟基醌、烯醇基、磺酸基、氨基、醌基、半醌基、甲氧基和羧基等多种官能团, 主要组成元素是C、H、O、N和S。它具有亲水性、阳离子交换能力、络合能力和吸附分散能力^[10]。HA的多种亲水以及活性基团使其广泛用于制备多功能高吸水性树脂^[4, 11]。

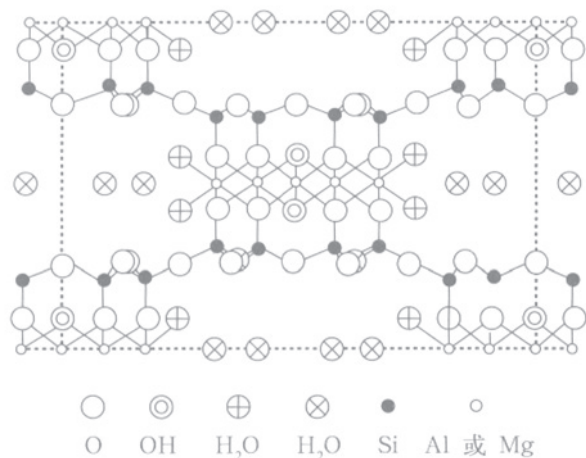


图1 APT的结构
Fig.1 APT structure

本课题组以HA和APT为复合组分制备了一系列合成类有机无机复合高吸水树脂, 所得复合高吸水树脂表现出了优异的性能^[8]。为此, 在课题组前期工作的基础上, 本文将HA和APT同时引入到羧甲基纤维素接枝聚丙烯酸(CMC-g-PAA)的复合吸水凝胶体系中, 考查了HA和APT对树脂吸水性能的提高作用, 评价了树脂在不同介质中的溶胀性能和重复使用性能。

1 试验部分

1.1 主要试剂及仪器

凹凸棒黏土(APT): 江苏玖川纳米材料科技有限公司, 主要组成为SiO₂(63.830%)、Al₂O₃(9.352%)、Na₂O(2.281%)、MgO(16.885%)、CaO(1.703%)、K₂O(0.601%)、Fe₂O₃(4.347%), 使用前粉碎过200目筛。羧甲基纤维素钠(CMC): 国药集团化学试剂有限公司, 化学纯。丙烯酸(AA): 上海山浦化工有限公司, 化学纯, 减压蒸馏后使用。腐植酸(HA): 新疆双龙腐植酸有限公司, 平均相对分子质量4000, 使用前经粉碎过320目筛。过硫酸铵(APS): 天津市化学试剂一厂, 分析纯。N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA): 上海远帆助剂厂, 化学纯。试验中所用其他化学试剂均为分析纯。

D-8401WZ型电动搅拌器, 天津市华兴科学仪器厂; 81-2型恒温磁力搅拌器, 上海司乐仪器厂; TDL-5-A型离心机, 上海安亭科学仪器厂; Mettler Toledo 320型pH计, 梅特勒-托利多仪器上海有限公司; 红外光谱仪, Thermo Nicolet, NEXCUS, TM。

1.2 CMC-g-PAA/APT/HA高吸水性树脂的制备

在装有机械搅拌器、回流冷凝管、氮气导管和恒压加料管的250 mL四口烧瓶中, 加入30 mL蒸馏水, 然后加入1.03 g CMC制得无色均一溶液。将此溶液升温至60 °C并恒温通氮气30 min除去体系中的溶解氧, 然后加入5 mL含72.0 mg APS的水溶液, 10 min后将反应物冷却至50 °C, 向其中滴入含7.2 g AA、7.6 mL NaOH溶液(8 mol/L)、

25.2 mg交联剂MBA和一定量的APT和HA的混合溶液。滴加完后缓慢升温至70 ℃，继续恒温反应，整个反应过程都在氮气保护下进行，3 h后将产物置于烘箱内在70 ℃下干燥至恒重，粉碎后过40~80目网筛。

1.3 溶胀性能测定

1.3.1 吸水倍率的测定

准确称取约0.05 g高吸水性树脂，在300 mL蒸馏水中浸泡4 h，然后用80目不锈钢筛网滤出溶胀的树脂，并静置10 min以充分滤除多余水分，称重。树脂的吸水倍率按下式计算：

$$Q_{eq} = (w_2 - w_1) / w_1 \quad (1)$$

式中， w_1 为干树脂的质量，g； w_2 为吸水溶胀后树脂的质量，g。

1.3.2 吸水速率的测定

准确称取约0.05 g CMC-g-PAA、CMC-g-PAA/APT(质量分数30%)、CMC-g-PAA/APT/HA(质量分数5%)、CMC-g-PAA/APT/HA(质量分数10%)和CMC-g-PAA/APT/HA(质量分数20%)高吸水性树脂，在300 mL蒸馏水中浸泡不同的时间，然后用筛网滤除多余水分，称重，根据方程(1)计算树脂在不同时间时的吸水倍率 Q_t (g/g)。

1.3.3 不同pH值溶液中吸水倍率的测定

溶液的pH值用1 mol/L HCl或NaOH水溶液调节，用pH计精确测定溶液的pH值。树脂在不同pH溶液中的吸水倍率测定方法类似于在蒸馏水中的测定方法。准确称取约0.05 g CMC-g-PAA/APT(质量分数30%)和CMC-g-PAA/APT/HA(质量分数5%)高吸水性树脂，在300 mL不同pH溶液中浸泡2 h，然后用筛网滤掉多余水分，称重，根据方程(1)计算样品在不同pH值溶液中的吸水倍率。

1.3.4 反复吸水性能测定

准确称取0.05 g CMC-g-PAA、CMC-g-PAA/APT(质量分数30%)和CMC-g-PAA/APT/HA(质量分数5%)三种高吸水性树脂，浸入含100 mL蒸馏水的250 mL烧杯中达到溶胀平衡，然后将溶胀的凝胶置于70 ℃烘箱中加热使其完全

脱水(保证烘干后树脂的质量接近于初始所用干树脂的质量)。完全脱水后，再向烧杯中加入与第一次等量的水，达到溶胀平衡。按相同的程序连续操作5次，可以评价树脂的反复溶胀能力。各步中吸水倍率按照1.3.1所述的方法测定。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

HA、APT、CMC-g-PAA、CMC-g-PAA/APT(质量分数30%)和CMC-g-PAA/APT/HA(质量分数5%)的红外光谱见图2和图3。

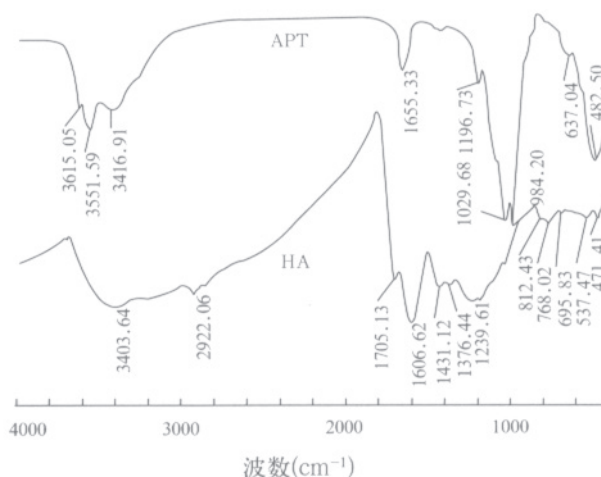


图2 HA和APT的红外光谱
Fig.2 FTIR spectra of HA and APT

由图2可看出，APT在 3615 cm^{-1} 和 3552 cm^{-1} 处的吸收峰分别为(Mg)O-H和(Si)O-H伸缩振动峰，在 3416 cm^{-1} 处的吸收峰为层间水的O-H伸缩振动峰，在 1655 cm^{-1} 处的吸收峰为层间水的弯曲振动峰，在 1196 cm^{-1} 处的吸收峰为Si-O-Si反对称伸缩振动，在 1029 cm^{-1} 处的吸收峰为Si-OH反对称伸缩振动，在 984 cm^{-1} 处的吸收峰为Si-OH对称伸缩振动。从HA的红外谱图中可以看出，在 $2820\sim 2922\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 基团的特征峰。在约 3403 cm^{-1} 处出现了键合水O-H和HA中 $-\text{NH}_2$ 基团的伸缩振动吸收峰，可以观察到 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰在 1705 cm^{-1} 处出现， $-\text{NH}_2$ 的弯曲振动吸收峰在 1606 cm^{-1} 处出现。

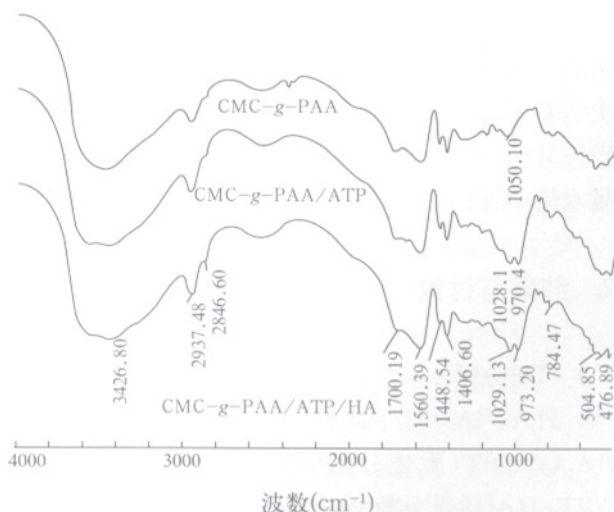


图3 CMC-g-PAA, CMC-g-PAA/APT和CMC-g-PAA/APT/HA的红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of CMC-g-PAA, CMC-g-PAA/APT and CMC-g-PAA/APT/HA

图3表明,在形成复合高吸水性树脂后,APT的(Mg)O-H和(Si)O-H特征峰消失, Si-O-Si和Si-O(H)特征峰出现在复合物的红外光谱图中,但强度明显减弱, Si-O(H)特征峰从 984 cm^{-1} 位移到 970 cm^{-1} (CMC-g-PAA/APT)和 973 cm^{-1} (CMC-g-PAA/APT/HA),但是位于 1029 cm^{-1} 处的Si-O-Si特征峰没有发生明显位移,表明APT通过活性Si-OH参与了接枝共聚反应^[12]。HA在 1606 cm^{-1} 处的吸收峰反应后明显减弱,表明HA参与了接枝聚合反应。

2.2 HA和APT对复合吸水树脂吸水倍率的影响

HA和APT对复合高吸水性树脂吸水倍率的影响如图4所示。与不含HA和APT的水凝胶相比,引入质量分数30% APT的复合吸水树脂的吸水倍率达到 376 g/g ,提高了近9.9%。这是因为刚性的APT黏土引入到树脂网络中后,一方面能降低接枝聚合物链间的氢键相互作用,减弱聚合物链缠绕,降低物理交联度,增加树脂的吸水倍率;另一方面, APT的引入使聚合物网络不易塌陷,更能规整地形成三维网络结构,这也会使树脂吸水性能增加。在固定APT量为质量分数30%条件下进一步引入HA(质量分数分别为5%、10%和20%)后,树脂的吸水性能呈现先增大后减小趋势。在

HA含量为5%时树脂的吸水倍率为 586 g/g ,较CMC-g-PAA提高了71%,较CMC-g-PAA/APT(质量分数30%)提高了56%,表明引入适量HA有利于提高CMC-g-PAA/APT(质量分数30%)的吸水性能。这是因为HA的结构中含有多种亲水官能团,这些官能团的引入,增加了亲水基团的数目和种类,有利于吸水倍率的提高^[13]。此外,这些官能团会消耗自由基,造成链的转移,使得聚合物的聚合度降低,这不利于三维亲水网络的构建,所以在所研究的HA含量范围内(质量分数0~20%),当HA含量超过质量分数5%时,复合树脂的吸水倍率随HA含量增加又逐渐降低。

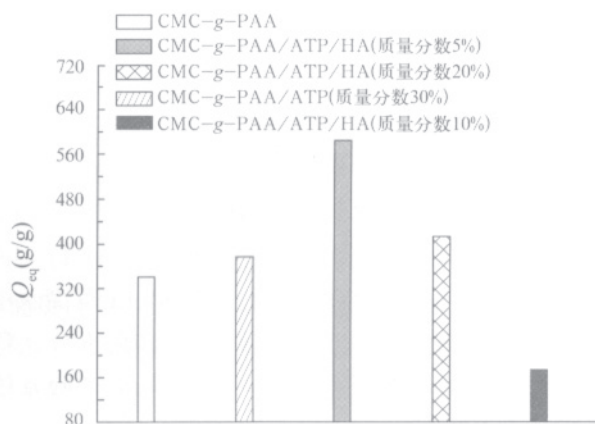


图4 APT和HA对复合高吸水性树脂吸水性能的影响
Fig.4 Effect of APT and HA on water absorbency of the superabsorbent composite

2.3 复合高吸水性树脂的吸水速率

不同APT和HA含量的复合高吸水性树脂的吸水倍率随时间(0~300 min)的变化曲线如图5所示。从图5可以看出,各树脂在20 min内以较快溶胀速率溶胀,而随后由于构成网络空间的聚合物链的束缚作用使溶胀速率变慢,并在60 min内达到溶胀平衡。在5 min时, CMC-g-PAA, CMC-g-PAA/APT(质量分数30%)和CMC-g-PAA/APT/HA(质量分数5%)吸水倍率分别为 265 g/g , 271 g/g 和 342 g/g ; 在10 min时分别为 304 g/g , 328 g/g 和 435 g/g ; 在15 min时分别为 319 g/g , 341 g/g 和 474 g/g 。引入适量APT和HA后所得复合高吸水性树脂在短时间内较空白样品具有更

高的吸水倍率。然而，当HA的加入量为总质量的20%时(本体系的最大加入量)，树脂在各时刻的吸水倍率均低于空白样品，这是因为当HA量过高时，过量的HA物理填充在网络空间中，阻塞了用于吸水的网络孔道，水分子的渗入受到抑制，吸水速率减慢。另外，HA量的增多减少了单位质量内亲水-COOH或-COO⁻基团的比例，树脂的亲水性下降，吸水速率减缓。

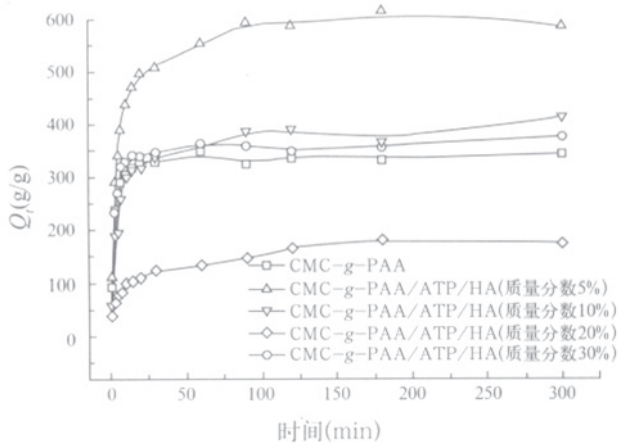


图5 高吸水性树脂在蒸馏水中的溶胀动力学曲线

Fig.5 The swelling kinetic curves of superabsorbents in distilled water

2.4 介质pH值对复合吸水树脂吸水倍率的影响

溶液的pH值对复合吸水树脂吸水性能的影响如图6所示。从图中可以看出，当pH值在2~4的范围内时，复合高吸水性树脂的吸水能力随pH值增加而逐渐提高；当pH值在11~13的范围内时，吸水能力随pH值增加而下降。然而，树脂的吸水能力在pH值4~11的范围内保持恒定，且几乎等于树脂的平衡吸水倍率。当溶液的pH值从2增加到4时，接枝聚合物链的离子化程度也相应增加，这引起亲水聚合物网络和外部溶液间渗透溶胀压增加以及-COO⁻基团间排斥作用增强。为此，高吸水性树脂的网络空间膨胀更大，能够吸收更多的水。然而，当pH>11时，外部溶液的离子强度随pH值增加而增加。一方面，导致了网络内外渗透压差迅速下降；另一方面，增加的Na⁺屏蔽了聚合物网络中的负电荷，减弱了聚合物链间的排

斥。在这种条件下，高吸水性树脂的吸水能力下降。当pH值在4~11的范围内时，由于-COOH和-COO⁻基团在水溶液中存在缓冲作用，所以使高吸水性树脂的吸水能力在此范围内保持恒定^[4]。这个特性对该复合高吸水性树脂在农业中的应用是非常有利的。在低pH值的范围内，因为-COOH基团数量明显大于-COO⁻基团数量，所以聚合物链间的氢键相互作用强于在高pH值范围内的相互作用，复合高吸水性树脂具有更高的有效交联密度。因此，酸性环境对该复合物的溶胀性能较碱性环境有更大的影响，表现为pH>11时的吸水倍率高于pH<4时的吸水倍率。上述结果表明，该含HA和APT的复合吸水树脂可以在较宽的酸碱区间内使用，具有较好的pH稳定性。

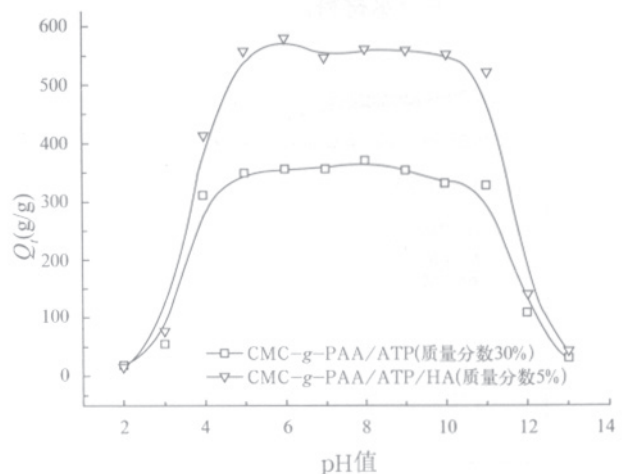


图6 介质pH值对复合高吸水性树脂吸水性能的影响

Fig.6 Effect of external pH values on water absorbency of the superabsorbent composites

2.5 重复使用性能

复合高吸水性树脂的反复溶胀性能如图7所示，从图中可以看出，溶胀的树脂在充分脱去所吸收水分之后，再放入水中进行溶胀，反复测试3次后，CMC-g-PAA/APT/HA(质量分数5%)复合高吸水性树脂的吸水倍率仍达到548 g/g，而CMC-g-PAA和CMC-g-PAA/APT(质量分数30%)分别仅为321 g/g和357 g/g。经5次反复溶胀之后，CMC-g-PAA/APT/HA(质量分数5%)的

吸水倍率也达到了421 g/g, 而CMC-g-PAA和CMC-g-PAA/APT(质量分数30%)的吸水倍率分别为297 g/g和325 g/g。这一结果说明, 在体系中引入适量HA能显著改善高吸水性树脂的重复使用性能。这是因为引入HA后, 它的活性官能团参与反应, 形成以HA充当交联点的网络结构, 所以在反复溶胀过程中, 聚合物的交联结构可以保持, 吸水倍率下降不明显。但是随着反复次数的增加, 网络中的腐植酸溶解、扩散, 使得网络的交联结构破坏, 聚合物的凝胶强度降低, 吸水倍率下降较快。但由于化学键合HA的存在, 聚合物网络仍然保持, 所以尽管下降趋势偏快, 但复合高吸水性树脂的吸水倍率仍明显高于空白样品, 达到421 g/g。这一结果表明, 含HA和APT复合高吸水性树脂可用作可重复使用的、环境友好的和低成本的农用节水材料。

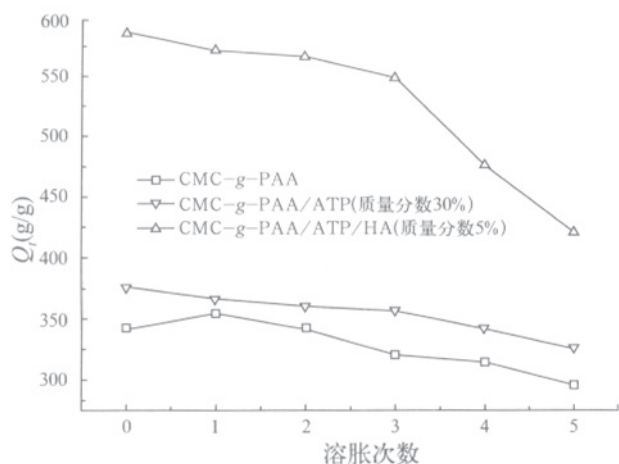


图7 高吸水性树脂的反复溶胀曲线
Fig.7 Reswelling curves of the superabsorbents

3 结论

本文以可再生、可降解的CMC, 廉价的HA和APT为原料, 通过水溶液接枝共聚反应制备了既具有较高吸水性能又有较好重复使用性能的多功能高吸水性树脂。在CMC-g-PAA高吸水树脂中引入质量分数为30%的APT可提高其吸水倍率达9.9%, 在此基础上再引入HA, 可进一步提高树脂的吸水倍率, HA加入量为5%(质量分数)时可提高

吸水倍率达56%。除提高吸水倍率外, 引入APT和HA后显著提高了树脂的吸水速率、pH稳定性和重复使用性能。APT含量为30%(质量分数), HA含量为5%(质量分数)时, 树脂在5次反复溶胀后仍然具有421 g/g的吸水倍率, 明显高于CMC-g-PAA的297 g/g。该树脂可用作可重复使用的环境友好型多功能农用和生态工程用高吸水性树脂。

参考文献

- [1] 李仲谨, 李小燕, 郭焱. 农用高吸水性树脂及其研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(3):16~20
- [2] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [3] 王爱勤, 张俊平. 有机-无机复合高吸水性树脂[M]. 北京: 科学出版社, 2006
- [4] 王文波, 王爱勤. GG-g-PAA/SH高吸水性树脂的制备与缓释性能研究[J]. 腐植酸, 2009, (1):19~23
- [5] Wang WB, Wang AQ. Nanocomposite of carboxymethyl cellulose and attapulgite as a novel pH-sensitive superabsorbent: Synthesis, characterization and properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82:83~91
- [6] Zhang JP, Wang Q, Wang AQ. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composites[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(2):367~374
- [7] Zhang JP, Li A, Wang AQ. Study on superabsorbent composite. VI. Preparation, characterization and swelling behaviors of starch phosphate-graft-acrylamide/attapulgite superabsorbent composite[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65(2):150~158
- [8] Li A, Zhang JP, Wang AQ. Preparation and slow-release property of poly(acrylic acid)/attapulgite/sodium humate superabsorbent composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 103(1):37~45
- [9] 李威, 邹立壮, 朱书全, 等. 近十年腐植酸应用研究综述[J]. 腐植酸, 2006, (3):3~8 (下转32页)

表1中紫外可见光分析表明,环糊精聚合物处理前后HA浓度水平维持不变。这说明异味化合物较HA分子较小,CD聚合物可有效去除,这是由于CD聚合物腔体积太小无法容纳HA分子,因而会有选择地吸附分子。活性炭的孔隙大,甲萘烷醇会首先占据孔隙,被吸附除去。例如,Newcombe等(2004)表明,2-甲基异茨醇优先于大分子化合物如HA占据吸附位点。

本研究的结果,进一步地证实了我们先前的观察,即与较大分子有机化合物如HA相比,水不溶性的CD聚合物更适合去除水中小(分子)有机污染物(如三氯乙烯、硝基苯酚和氯代苯)。虽然活性炭能够在水处理过程中去除HA,但在活性炭处理水后继续使用CD聚合物处理仍然是较为理想的选择。目前,在试点污水处理厂利用环糊精聚氨酯处理污水的项目正在进行。

表1 经过 β -CD/HMDI后HA的吸附百分比

Tab.1 Percentage adsorption of humic acid after passing through β -CD/HMDI

被测样品类型	HA初浓度(mg/L)	HA终浓度(mg/L)	吸附比例(%)
5 mg/HA+100 ng/L 甲萘烷醇+2-MIB	5	4.85 ± 0.015*	3
10 mg/HA+100 ng/L 甲萘烷醇+2-MIB	10	9.12 ± 0.003*	9
15 mg/HA+100 ng/L 甲萘烷醇+2-MIB	15	12.01 ± 0.007*	20

注: *表示标准差是由3次重复计算得到。

3 结论

即使有HA存在,环糊精聚氨酯聚合物也能有效地吸附甲萘烷醇和2-甲基异茨醇。这可能是由于有机物的大小不同,HA分子大于甲萘烷醇和2-甲基异茨醇。HA是水资源中一种天然有机物代表,且不同于活性炭;HA不会阻碍环糊精聚合物吸附位点。

这项研究调查结果表明,在水处理过程中,

环糊精聚合物适用于水处理后期阶段,即在臭氧化、紫外线和活性炭过滤去除有机物后的倒数第二阶段。在水处理的后期阶段,CD聚合物可以用来吸附在水处理的早期阶段不能去除的微生物污染物。

参考文献(略)

译自: *Water SA*, 2009,35(1):117 ~ 120。

(上接10页)

- [10] Chen H, Berndtsson R, et al. Characterization of insolubilized humic acid and its sorption behaviors [J]. *Environmental Geology*, 2009, 57:1847 ~ 1853
- [11] Hua SB, Wang AQ. Preparation and properties of superabsorbent containing starch and sodium humate[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19:1009 ~ 1014
- [12] Li A, Wang AQ, Chen JM. Studies on poly (acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composite. I. synthesis and characterization [J]. *Journal of Applied Polymer*

Science, 2004, 92:1596 ~ 1603

- [13] Wu JH, Lin JM, Li GQ, et al. Influence of the COOH and COONa groups and crosslink density of poly(acrylic acid)/montmorillonite superabsorbent composite on water absorbency[J]. *Polymer International*, 2001, 50: 1050 ~ 1053
- [14] Lee WF, Wu RJ. Superabsorbent polymeric materials. I. swelling behaviors of crosslinked poly(sodium acrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) in aqueous salt solution[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 62: 1099 ~ 1114