第36卷第6期 河北科技大学学报 Vol. 36, No. 6
2015年12月 Journal of Hebei University of Science and Technology Dec. 2015

文章编号:1008-1542(2015)06-0598-08 doi:10.7535/hbkd.2015yx06008

超声辐射技术合成半纤维素-丙烯酸接枝共聚高吸水树脂

刘方方[1],杜丛会[2],张林雅[2]

(1.河北科技大学纺织服装学院,河北石家庄 050018;2.河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄 050018)

摘 要:以粘胶纤维生产过程中产生的半纤维素废碱液为主要原料,丙烯酸(AA)为接枝单体,*N*,*N*'-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)为交联单体,$(NH_4)_2S_2O_8$-$NaHSO_3$为氧化还原引发体系,利用超声辐射技术合成半纤维素-丙烯酸接枝共聚高吸水树脂,并对其合成条件、结构及吸液能力进行了探讨。结果表明:在优化条件下合成的树脂吸蒸馏水率为311 g/g,吸自来水率为102 g/g,吸生理盐水率为55 g/g,吸人工尿液率为31 g/g,具有优良的吸水速率和保水能力。红外光谱及扫描电镜分析结果表明合成了具有蜂窝状网络结构的高吸水树脂。该树脂的成功合成,意味着半纤维素废碱液有望得以高效利用,变废为宝,为高吸水树脂的合成提供一种新的原料。

关键词:高分子合成化学;丙烯酸;半纤维素;高吸水树脂;超声辐射技术;吸液能力

中图分类号:TQ317 **文献标志码**:A

Synthesis of hemicellulose-acrylic acid graft copolymer super water absorbent resin by ultrasonic irradiation technology

LIU Fangfang[1], DU Conghui[2], ZHANG Linya[2]

(1. School of Textile and Garments, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China; 2. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: The hemicellulose super water absorbent resin is prepared by using ultrasonic irradiation technology, with the waste liquid produced during the preparation of viscose fiber which contains a large amount of hemicellulose as raw material, acrylic acid as graft monomer, *N*,*N*'-methylene bis acrylamide (NMBA) as cross linking agent, and $(NH_4)_2S_2O_8$-$NaHSO_3$ as the redox initiation system. The synthesis conditions, structure and water absorption ability of resin are discussed. The results indicate that water absorbency of the resin is 311 g/g, the tap water absorbency is 102 g/g, the normal saline absorbency is 55 g/g, and the artificial urine absorbency is 31 g/g under the optimal synthesis conditions, so the resin has great water absorption rate and water retaining capacity. The FT-IR and SEM analysis shows that the resin with honeycomb network structure is prepared. The successfully synthesized of the resin means that the hemicellulose waste liquid can be highly effectively

收稿日期:2015-06-09;修回日期:2015-07-20;责任编辑:张士莹

基金项目:河北省战略性新兴产业发展项目(冀发改高技[2013]1845号)

作者简介:刘方方(1960—),男,河北平山人,教授,主要从事高分子化合物制备与应用方面的研究。

E-mail: liuff1960@163.com

刘方方,杜丛会,张林雅.超声辐射技术合成半纤维素-丙烯酸接枝共聚高吸水树脂[J].河北科技大学学报,2015,36(6):598-605.

LIU Fangfang, DU Conghui, ZHANG Linya. Synthesis of hemicellulose-acrylic acid graft copolymer super water absorbent resin by ultrasonic irradiation technology[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2015, 36(6): 598-605.

recycled, and it provides a kind of new raw material for the synthesis of super water absorbent resin.

Keywords: polymer synthetic chemistry; acrylic acid; hemicellulose; super water absorbent resin; ultrasonic irradiation technology; water absorption ability

目前，制备高吸水树脂的方法有多种[1-5]，其中，超声辐射法凭借超声波的引发、搅拌及分散等作用[6-7]，具有清洁高效、反应速率快、反应均匀及合成产物的性能较好等优点[8]。近年来，以超声辐射技术合成高吸水树脂方面的研究备受关注。

经查阅文献可知，以纤维素、淀粉等天然资源为原料合成高吸水树脂的研究较多，但以半纤维素为原料的研究尚未见报道[9]。粘胶纤维生产中产生大量含半纤维素及火碱的废液，直接排放会对环境造成污染，且浪费半纤维素资源。本研究以半纤维素碱液为原料，丙烯酸为接枝单体，*N*，*N*'-亚甲基双丙烯酰胺为交联单体，$(NH_4)_2S_2O_8$-$NaHSO_3$ 为氧化还原引发体系，利用超声辐射技术合成半纤维素-丙烯酸接枝共聚高吸水树脂，可实现废液中半纤维素的高效利用，降低生产成本，减少排放。

1　实验部分

1.1　主要原料及仪器设备

1.1.1　主要原料

粘胶纤维生产过程中产生的半纤维素废碱液，半纤维素质量浓度为 98 g/L，碱质量浓度为 28.8 g/L；丙烯酸（AA），*N*，*N*'-亚甲基双丙烯酰胺（NMBA），均为聚合级单体；NaOH，$(NH_4)_2S_2O_8$，$NaHSO_3$，乙醇，NaCl，尿素，$CaCl_2$，$MgSO_4 \cdot 7H_2O$，均为工业品；实验用水为蒸馏水。

人工尿液的配制[10]：97.09%（质量分数，下同）的蒸馏水，1.94%的尿素，0.80%的 NaCl，0.11%的 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$，0.06% 的 $CaCl_2$。

1.1.2　主要仪器设备

FTS-135 型傅里叶红外光谱仪，美国 BIO-RAD 公司提供；S-4800 型扫描电子显微镜，日立高新技术公司提供；DHG-9245A 型电热恒温鼓风干燥箱，上海齐欣科学仪器有限公司提供；KQ-100E 型超声波清洗器（功率为 100 W，频率为 40 kHz），江苏省昆山市超声仪器有限公司提供；电子天平，梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司提供。

1.2　半纤维素高吸水树脂的合成

将 5 mL 半纤维素废碱液加入带有机械搅拌及冷凝管的 300 mL 四口烧瓶中，加入 15 mL 蒸馏水，在超声波清洗器中搅拌一定时间。开始升温，待温度达到反应温度进行保温，依次加入精确称量的 $NaHSO_3$ 及 $(NH_4)_2S_2O_8$，恒温搅拌 10 min 后，滴加一定量 AA（中和度为 70%）和 NMBA 的单体混合液，恒温聚合反应一定时间。最后将产物倒入烧杯，向其中加入规定量的乙醇进行沉析，可析出白色胶状物，将其在 50 ℃干燥 12 h，粉碎，再用丙酮抽提 12 h，再次干燥后，得到交联的半纤维素接枝丙烯酸高吸水树脂。

2　分析测试方法

2.1　红外光谱分析

取定量半纤维素废碱液，加入其 3 倍体积的乙醇进行沉淀、洗涤，将沉淀物于 50 ℃干燥 12 h，即得半纤维素颗粒状固体。取少量半纤维素固体及少量合成的树脂，分别与 KBr 混合后制片，采用 FTS-135 型傅里叶红外光谱仪进行分析。

2.2　扫描电镜分析

将合成的树脂用双面胶固定在支持网上，进行喷金处理，然后置于真空室外，待达到一定真空度后，移到扫描电镜的电子光路中，通过放大倍数，观察并拍摄样品形貌。

2.3　树脂吸水、保水性能测试

2.3.1　树脂吸液率的测试[11]

称取 0.5 g 树脂（质量记为 W_0），放入 0.074 mm（200 目）的滤袋中，置于 500 mL 的洁净烧杯内，加入足

量的溶液，待其吸液至饱和后将滤袋取出悬挂，至无液滴出现为止。取出滤袋中的水凝胶，称重（质量记为W_1），计算其吸水倍率（Q），公式如下：

$$Q=(W_1-W_0)/W_0\times 100\%。$$

2.3.2 树脂吸水速率的测试[11]

采用滤袋法测定吸水速率。称取0.5 g合成树脂，放入0.074 mm（200目）的滤袋中，然后浸入已装蒸馏水的500 mL量筒内。隔10 min取出滤袋，观察量筒中剩余的液体，可得到树脂不同时间吸收水的体积。

2.3.3 树脂保水能力的测试[12]

称取定量合成的树脂，充分吸水后，放入培养皿中。将培养皿放入70 ℃的干燥箱中，每隔1 h称量树脂的质量，测定其质量随时间的变化。保水率（R）计算公式如下：

$$R=\frac{m_t-m}{m_0-m}\times 100\%。$$

式中：m为吸水前树脂的质量，g；m_t为经过t小时后树脂的质量，g；m_0为树脂吸水后的初始质量，g。

3 结果与讨论

3.1 单因素对树脂吸蒸馏水率的影响

3.1.1 对半纤维素废液的超声处理时间

固定半纤维素废液，半纤维素与AA质量比为1∶10，AA的中和度为70%，NMBA用量为AA质量的6%，引发剂用量为AA质量的11%，仅改变超声对半纤维素废液的处理时间进行实验。超声处理时间与树脂吸水率的关系见图1。

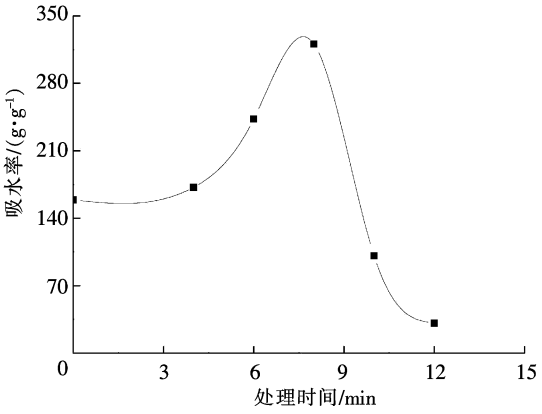

图1 超声处理时间对树脂吸水率的影响

Fig. 1 Effect of the ultrasonic time on the resin's water absorbency

由图1可知，随着对半纤维素废碱液超声处理时间的增加，树脂吸水率先增加后降低，8 min时，吸水率达到最高，为311.69 g/g，超声时间大于9 min后，吸水率比不加超声处理还要低。分析认为，超声时间过短或不进行超声处理，半纤维素大分子链几乎不受影响，试剂可及度较低，与单体接枝反应不充分，吸水率低；但是，超声波对半纤维素大分子链产生的作用程度与作用时间呈正比关系，亦即作用时间越长，其剪切、搅拌、空化作用越明显[13-14]，体系内能量不断积累，半纤维素分子结构破损程度增大，甚至出现大分子链裂解现象[15]，导致分子质量降低，最终使吸水率降低，甚至低于不加超声处理时合成树脂的吸水率。因此，超声处理时间有一较佳范围，本实验选取8 min即可达到理想效果。

3.1.2 AA用量

固定其他条件不变，改变AA用量进行实验。半纤维素与AA质量比对产物吸水率的影响见图2。由图2可知，在AA实验用量范围内，刚开始，随AA用量的增加，树脂吸水量增加，这是因为随着AA量的增加，可使半纤维素的接枝率和支链长度增加，羧基数增加，导致高聚物吸水率增加。当半纤维素与AA质量比接近1∶10时，吸水率达到最大。再继续增加AA用量，树脂吸水率反而降低。这是因为，随着AA量的增加，树脂网络内离子强度增大，树脂与水接触后形成的双电层变薄，使得树脂分子链上—COO之间的静电排斥作用减弱，分子链趋于收缩，致使吸水空间减小，吸水率下降；此外，AA均聚物

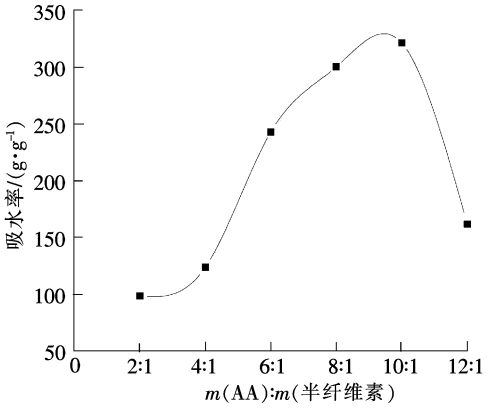

图2 单体AA用量对树脂吸水率的影响

Fig. 2 Effect of the amount of AA on the resin's water absorbency

增加，产物水溶部分增多，导致表观吸水率降低。综合考虑 AA 对树脂吸水率的影响，以下实验选取半纤维素与 AA 质量比为 1∶10。

3.1.3　引发剂用量

固定其他条件不变，改变引发剂的用量进行实验，并以引发剂用量占 AA 质量的比例对树脂的吸水率作图，结果如图 3 所示。

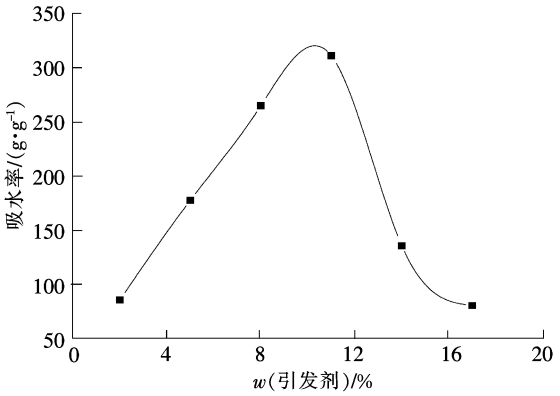

图 3　引发剂用量对产物吸水率的影响

Fig. 3　Effect of the amount of initiator on the resin's water absorbency

由图 3 可知，随着引发剂用量的增大，树脂吸水率增大，但当用量超过 11%后，树脂吸水率逐渐下降。这是因为，当引发剂用量太大时，自由基浓度过高，使得半纤维素链上的活性点增多，在接枝单体用量不变的条件下，支链长度变短，适度链长的三维网状结构减少，造成吸水率降低。本实验选取引发剂用量为 11%时，其制得的树脂吸水率达到最高。与其他合成吸水树脂的研究相比[16]，本实验所用引发剂量偏大，甚至高出 10 倍。分析认为本实验所用原料为粘胶纤维生产过程中产生的半纤维素废液，其中含有杂质，消耗自由基，导致引发剂用量大。

3.1.4　交联单体 NMBA 用量

固定其他条件不变，改变 NMBA 的用量进行实验，考察 NMBA 用量对产物吸水率的影响，结果如图 4 所示。

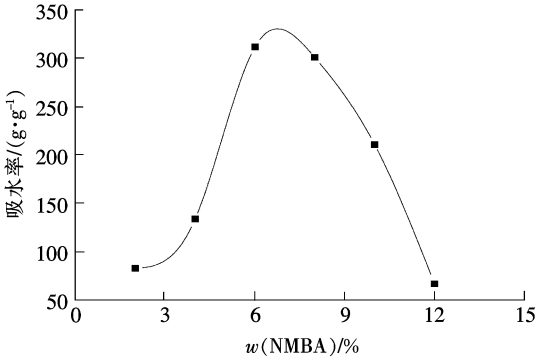

图 4　NMBA 用量对产物吸水率的影响

Fig. 4　Effect of the amount of NMBA on the resin's water absorbency

从图 4 可知，产物吸水率随着 NMBA 用量的增加呈现先增大后减小的变化趋势。在 NMBA 用量为 6%时，吸水率接近最高。这主要是由于 NMBA 可影响产物的交联密度。在接枝单体用量不变的情况下，若 NMBA 用量过少，交联密度不够，形不成适度链长的三维网状结构，吸水率低；随着 NMBA 用量的增加，产物的交联密度随之增大，吸水率也逐渐提高。根据 FLORY[17]提出的聚合物在水中的膨胀理论，聚合物的吸水率随着聚合物交联密度的增大而减小，当交联度达到一定程度后，再增加 NMBA 的用量，会造成过度交联，产物吸水时网络很难扩张，容纳水量减少。因此，NMBA 用量选取 6%较为适宜。

3.1.5　反应温度及时间

固定其他条件不变，不同反应温度下，改变反应时间进行实验，以反应时间对产物吸水率作图，结果如图 5 所示。

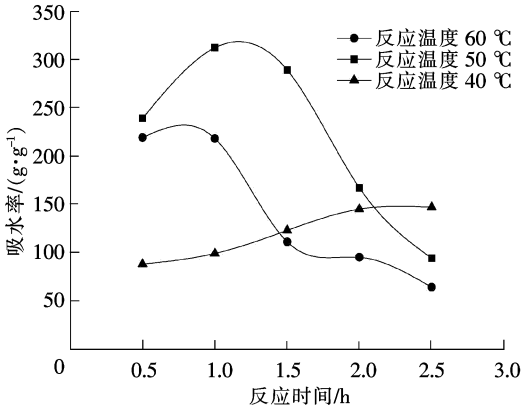

图 5　反应温度及时间对产物吸水率的影响

Fig. 5　Effect of the reaction temperature and time on the resin's water absorbency

由图 5 可知，当反应温度为 40 ℃时，产物吸水率很低，即使增加时间，吸水率也不会有大幅度提高；当反应温度为 50 ℃时，随着反应时间的增加，吸水率先增加后减小，1.0 h 时，吸水率达到最高，为 319 g/g；当反应温度为 60 ℃时，反应时间为 0.7 h，吸水率达到最高，为 231 g/g，之后随着反应时间的增加，吸水率逐渐下降。

分析认为，较低温度反应时，引发剂分解速率及反应速率慢，在一定时间内AA接枝到半纤维素大分子链和转化为有效适度交联结构的比例低，产物吸水率低。因此，在一定范围内提高反应温度，可增大产物的吸水率。但反应温度过高时，会致使引发剂分解速率及反应速率过快，表现为短时间内接枝聚合反应完成，产物交联密度大[18]，吸水率较低。若继续延长反应时间，产物会降解，吸水率降低[19]。综合以上分析，选取反应温度为50 ℃、反应时间1.0 h较为适宜。

3.2 树脂吸液能力分析

在较佳条件下合成树脂，测定其在蒸馏水、自来水、生理盐水及人工尿液中的吸液能力，结果如表1所示。由表1可知，树脂吸液能力顺序为蒸馏水＞自来水＞生理盐水＞人工尿液，即树脂吸液率随溶液离子强度的增大而减小。这是因为，据FLORY[17]提出的聚合物在水中的膨胀理论可知，聚合物网络与外部溶液之间的渗透压差(溶液渗透到网络内的驱动力)随溶液电解质离子强度的增大而减小，致使聚合物吸液率随之下降。

表1 树脂在不同液体中的吸液率

Tab. 1 Absorbency of resin in different liquids

溶液	吸液率/(g·g^{-1})
蒸馏水	311
自来水	102
生理盐水	55
人工尿液	31

3.3 树脂的吸水速率

按照2.3.2方法，测量较佳条件合成树脂的吸水速率，以吸水时间为横坐标，吸水率为纵坐标绘图，如图6所示。

由图6可知，最初10 min内，树脂吸水速率较快，之后趋于缓慢，约50 min时，吸水达到饱和。由离子型高吸水树脂的吸水机理可知[20-23]，树脂在吸水时，靠交联网络内外渗透压差来促使水进入到网络内，随着水分的逐渐进入，树脂网络逐渐扩展，渗透压差逐渐减小，吸水速率也随之减小。当树脂网络扩展到几乎每一个链段都伸展时，网络内外压差趋于零，吸水接近饱和状态。

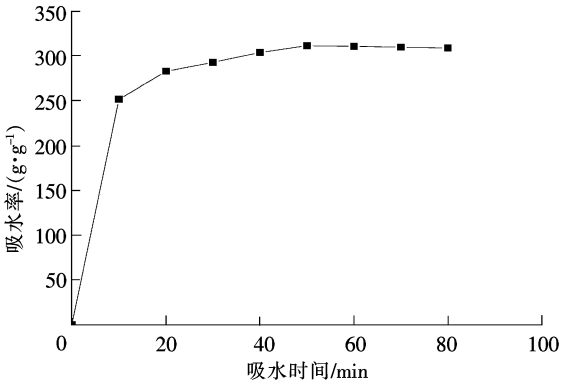

图6 树脂吸水速率曲线

Fig. 6 Curve of the resin's water absorption rate

3.4 树脂的保水能力

按照2.3.3方法，在70 ℃下测量较佳条件合成树脂的保水能力，以时间为横坐标，保水率为纵坐标绘图，如图7所示。

由图7可知，在前3 h内，树脂失水速度较快，随后速度稍慢，13 h时树脂保水率可达15%左右。树脂吸附的水包括自由水与结合水，干燥初始阶段，树脂失去的水多为自由水，因此失水速度快。自由水的失去，会在树脂表面形成一层膜，阻碍结合水的蒸发，再加上结合水本身不易蒸发，因此随着干燥时间的延长，失水速度逐渐变慢。

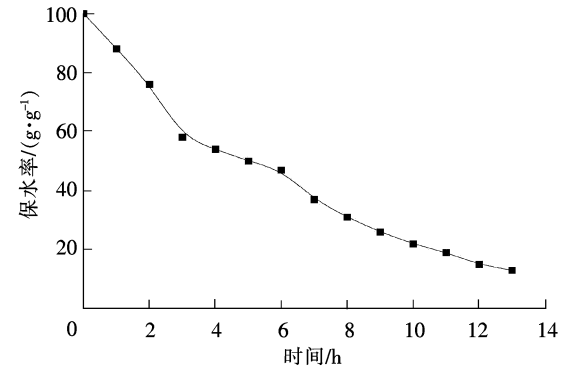

图7 树脂的保水率曲线

Fig. 7 Curve of the resin's water retaining capacity

3.5 红外光谱分析

将半纤维素与由较佳条件合成的树脂分别与KBr混合后制样，进行红外光谱分析。红外光谱图分别见图8及图9。

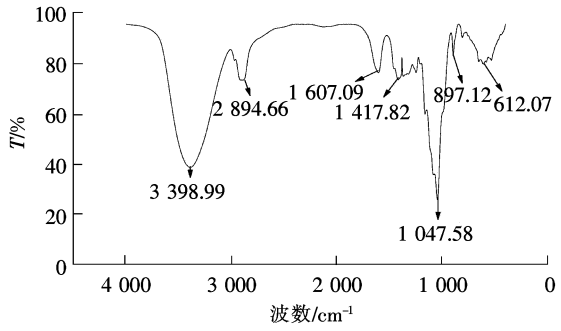

图 8　半纤维素红外光谱图

Fig. 8　IR spectrum of the hemicellulose

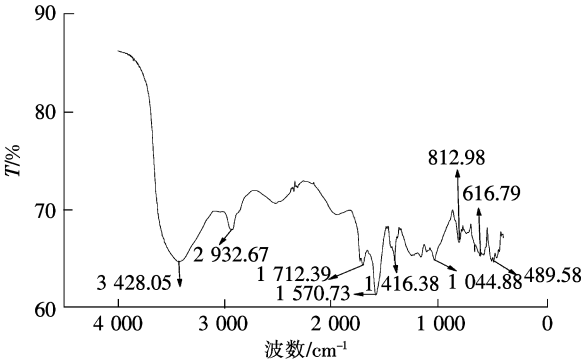

图 9　树脂红外光谱图

Fig. 9　IR spectrum of the resin

对比图 8、图 9 可知：1)在 3 400，2 900，1 046 cm^{-1}附近处均有吸收峰，分别为半纤维素结构中—OH 的伸缩振动吸收峰、半纤维素的 C—H 伸缩振动吸收峰及阿拉伯木聚糖中的 C—O—C 吡喃环骨架振动引起的吸收峰，证明合成的树脂是半纤维素类物质；2)图 9 在 1 046 cm^{-1}附近处的吸收峰相对强度变弱，这是由于合成的树脂中半纤维素比例下降引起的；3)图 9 在 1 712.39 cm^{-1}及 1 570.73 cm^{-1}处有强吸收峰而图 8 没有，这 2 个峰分别为—COOH 振动吸收峰及—COONa 特征吸收峰。综上可知，丙烯酸已成功地接枝到半纤维素分子链上。

3.6　扫描电镜分析

为了分析利用超声技术合成树脂的表面形态，在相同原料配方下，另外采用常规水浴加热法制备了半纤维素-丙烯酸高吸水树脂，吸蒸馏水率为 159 g/g。将 2 种方法制备的树脂进行电镜扫描分析，放大 10 000 倍，观察表面形貌，如图 10 和图 11 所示。

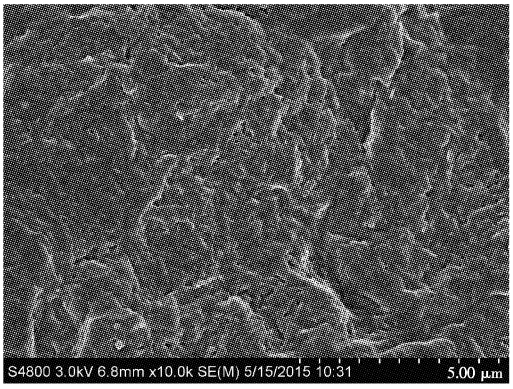

图 10　常规水浴加热法制备的树脂扫描电镜图

Fig. 10　Scanning electron micrographs of resin prepared by conventional thermal polymerization

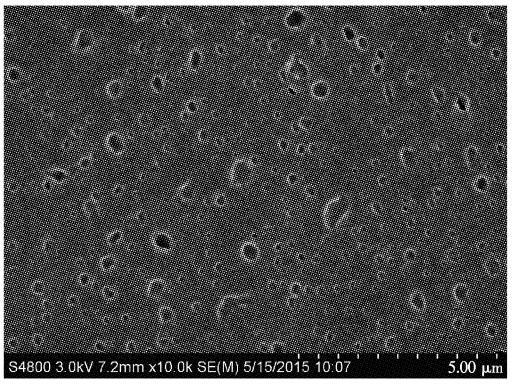

图 11　超声技术制备的树脂扫描电镜图

Fig. 11　Scanning electron micrographs of resin prepared by ultrasonic technology

由图 10 和图 11 可知，相同放大倍数下，2 种方法制备的树脂表面均分布着大小不一的孔洞，呈蜂窝状结构，这些孔洞增加了树脂与水分接触的表面积。相比常规水浴加热法，采用超声技术所得树脂吸水率可提高近 1 倍。这可能是因为后者的孔较大且致密，孔径太小不利于水分子的进入和吸附。

针对合成的半纤维素-丙烯酸吸水树脂吸水率不高的问题，在原配方基础上，尝试引入第三单体，进行探索实验。如引入对苯乙烯磺酸钠，当其加入量为 AA 质量的 1%时，可制得吸水率高达 860 g/g 的半纤维素-丙烯酸-对苯乙烯磺酸钠接枝共聚高吸水树脂。因此，通过引入合适的第三单体共聚，可使产物吸水率有明显改观。

4 结 论

1)本研究利用半纤维素废液,合成了半纤维素-丙烯酸接枝共聚高吸水树脂,变废为宝,为高吸水树脂的合成提供了一种新原料。

2)利用超声技术合成半纤维素-丙烯酸接枝共聚高吸水树脂的较佳工艺条件如下:超声波对半纤维素废液的处理时间为8 min,半纤维素与AA的质量比为1∶10,引发剂用量为AA质量的11%,NMBA用量为AA质量的6%,反应温度为50 ℃,反应时间为1.0 h。在此条件下,合成的树脂吸蒸馏水率为311 g/g,吸自来水率为102 g/g,吸生理盐水率为55 g/g,吸人工尿液率为31 g/g,且具有较高的吸水速率及保水能力。红外光谱及扫描电镜分析结果表明,合成了具有蜂窝状网络结构的高吸水树脂。

3)相同原料配方下,相比常规水浴加热法,采用超声技术合成的树脂吸蒸馏水率可提高近1倍。另外,通过引入第三共聚单体,制备半纤维素-丙烯酸-对苯乙烯磺酸钠接枝共聚高吸水树脂,吸水率高达860 g/g。

参考文献/References:

[1] 乌兰. 高吸水性树脂的吸水机理及制备方法[J]. 化学与粘合,2006,28(3):169-172.
WU Lan. Absorbing mechanism and preparation method of super water absorbent resin[J]. Chemistry and Adhesion, 2006, 28(3):169-172.

[2] 徐继红, 陶俊, 徐国财,等. 微波辐射合成丙烯酸类耐盐性高吸水树脂及其性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2011,27(4): 9-12.
XU Jihong, TAO Jun, XU Guocai, et al. Study on preparation and properties of acrylic acid salt resistant super water absorbent resin by microwave radiation technology[J]. Polymer Materials Science And Engineering, 2011,27(4): 9-12.

[3] 罗志河, 杨万泰, 杨正根. 紫外光引发制备高吸水树脂研究进展[J]. 高分子通报, 2010(5):12-16.
LUO Zhihe, YANG Wantai, YANG Zhenggen. Progress in the research on the preparation of high water absorption resin by UV[J]. Polymer Bulletin, 2010(5):12-16.

[4] WANG Ruijie, YANG Lianwei, ZHANG Handan, et al. Synthesis of super absorbent resin from starch/bentonite[J]. Advanced Materials Research, 2013,873:708-712.

[5] 吴季怀, 林建明. 高吸水保水材料[M].北京:化学工业出版社, 2004.
WU Jihuai, LIN Jianming. Materials with High Water Absorption and High Water Retention[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.

[6] 金凤友, 王可答, 刘利军, 等. 超声辐照纤维素基高吸水树脂的合成[J]. 河北大学学报(自然科学版),2012, 32(5):499-505.
JIN Fengyou, WANG Keda, LIU Lijun, et al. Synthesis of cellulose-based super absorption resin by ultrasound irradiation[J]. Journal of Hebei University(Natural Science Edition), 2012, 32(5):499-505.

[7] HIDEKI F, KUNIO G. Mechanochemical block copolymerization of poly(vinyl chloride) with methyl methacrylate by ultrasonic irradiation [J]. Polymer Bulletin, 1990, 23(1):27-33.

[8] 谭德新, 王艳丽, 吉小利, 等. 超声波在制备高吸水性树脂PAMA中的优越性[J]. 涂料工业, 2010, 40(4):1-3.
TAN Dexin, WANG Yanli, JI Xiaoli, et al. The superiority of ultrasonic irradiation in preparing of super absorbent polymer PAMA[J]. Paint & Coatings Industry, 2010, 40(4):1-3.

[9] 薛红艳, 陈闻欣. 高吸水性树脂的分类、性能及应用[J]. 科技风, 2010(24):286.
XUE Hongyan, CHEN Wenxin. Classification, properties and application of high water absorbent resin[J]. Science and Technology Wind, 2010(24):286.

[10] 吕国安, 蔡崇法, 陈明亮, 等. 丹江口库区石渣土土壤水分有效性研究[J]. 水土保持学报, 2002,16(3):106-109.
LYU Guoan, CAI Chongfa, CHEN Mingliang, et al. Study on soil water availability of lithosol in Danjiangkou reservoir basin[J]. Journal of Soil and Water Conservation , 2002,16(3):106-109.

[11] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
ZOU Xinxi. Super Absorbent[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.

[12] 张立颖, 梁兴唐, 黄艳杰,等. 高吸水树脂介绍[J]. 大众科技, 2008(8):108-109.
ZHANG Liying, LIANG Xingtang, HUANG Yanjie, et al. Introduction of high water absorption resin[J]. Popular Science and Technology, 2008(8):108-109.

[13] FRANCESCA C, ELHAMASSI A, CHIESSI E, et al. Tethering functional ligands onto shell of ultrasound active polymeric microbubbles[J]. Biomacromolecules, 2006,7(2):604-611.

[14] RENATA C B, BOZENA R, SALAH L, et al. Degradation of chitosan and starch by 360 kHz ultrasound[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60:175-184.

[15] 李坚斌, 温雪馨, 李琳, 等. 超声场对马铃薯淀粉颗粒形貌与结晶结构的影响[J]. 农业工程学报, 2008, 24(4):284-286.
LI Jianbin, WEN Xuexin, LI Lin, et al. Effects of ultrasonic field on the granular appearance and crystallian structure of potato starch

[J]. Journal of Agricultural Engineering, 2008, 24(4):284-286.

[16] 王雷利. 原料预处理、交联剂及引发剂对纤维素基高吸水树脂吸水率的影响[D]. 太原：太原理工大学，2013.
WANG Leili. Effects of Raw Material Pretreatment, Cross-Linking Agent and Initiator on Water Absorbency of Cellulose-based Superabsorbent Resin[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013.

[17] FLORY P J. Principles of Polymer Chemistry[M]. Ithaca: Cornell University Press, 1953.

[18] 高桂林. 桉木纸浆制备纤维素基高吸水树脂的研究[D]. 北京：中国林业科学研究院，2013.
GAO Guilin. Synthesis of Cellulose-based Super Absorbent Resin with Eucalyptus Pulp[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry Science, 2013.

[19] KESHAVA M P S. Semi-IPNs of starch and poly (acrylamide-co-sodium metha-crylate): Preparation, swelling mand diffusion characteristics evaluation[J]. Reactive & Functional Polymers, 2006, 66:1482-1493.

[20] WEAVER M G, BAGLEY E B, FANTA G F. Highly Absorbent Starch-Containing Polymeric Compositions[P]. US:456911, 1974-01-27.

[21] 刘建勋，边锋，唐二军，等. 环氧接枝丙烯酸复合树脂的合成工艺及性能研究[J]. 河北科技大学学报，2014，35(3)：242-249.
LIU Jianxun, BIAN Feng, TANG Erjun, et al. Research of synthesis process and properties of epoxy grafted acrylate composite resin[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2014, 35(3): 242-249.

[22] 冯薇，葛艳蕊，张林雅，等. 高吸水性树脂的合成性能及应用[J]. 河北工业科技，2006，23(6)：364-366.
FENG Wei, GE Yanrui, ZHANG Linya, et al. Synthesis, performance and application of super absorbent resin[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2006, 23(6): 364-366.

[23] 余巧玲. 复合吸水树脂的制备及性能研究[D]. 成都：西南石油大学，2013.
YU Qiaoling. Study on Preparation and Properties of Composite Water Absorbing Resin[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2013.

《河北工业科技》被评为“RCCSE 中国核心学术期刊(A⁻)”

由武汉大学中国科学评价研究中心(RCCSE)、武汉大学图书馆、中国科教评价网共同研制的第四届《中国学术期刊评价研究报告(武大版)(2015—2016)》已于 2015 年 3 月正式出版。《河北工业科技》在 124 种工程与技术科学基础学科类期刊中位列第 38 名，被评为“RCCSE 中国核心学术期刊(A⁻)”。

RCCSE 中国核心学术期刊评价指标体系力求从期刊发文和被引用两个方面定量反映期刊的学术质量和影响力，选取的指标主要有基金论文比、总被引频次、影响因子、web 下载率、二次文摘率。该评价体系在评价方法、评价指标、评价系统的理论研究和实践应用方面均取得了重要突破，已成为国内知名的四大学术期刊评价体系之一。

证 书
CERTIFICATE
《河北工业科技》编辑部：
在第四届《中国学术期刊评价研究报告(武大版)(2015-2016)》中，贵刊被评为“RCCSE中国核心学术期刊(A⁻)”。
特颁此证。
中国科教评价网(www.nseac.com)
武汉大学中国科学评价研究中心
武 汉 大 学 图 书 馆
Research Center for Chinese Science Evaluation (RCCSE)
二零一五年三月

(河北科技大学学报编辑部)