

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2026.06.001

史思雨, 曾志龙, 陈烁英, 等. 大豆油分散体系制备高吸水 KGM 树脂的研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2026, 48(6): 1-12.

大豆油分散体系制备高吸水 KGM 树脂的研究

史思雨, 曾志龙, 陈烁英, 李筠涵,
杨钰雯, 周涛, 刘雄

西南大学 食品科学学院, 重庆 400715

摘要: 采用反向悬浮聚合法, 以魔芋葡甘聚糖(Konjac Glucomannan, KGM)为原料, 丙烯酸为单体, 过硫酸铵为引发剂, 在大豆油和吐温-80 中分散, N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)交联制备高吸水 KGM 树脂(KSAP)并通过单因素试验及正交试验优化 KSAP 的合成工艺。结果表明: KSAP 的最佳制备工艺为油水比 1:1, 加油反应时间 50 min, 反应温度 70 °C、丙烯酸钠中和度 65%。该条件下 KSAP 去离子水、自来水及生理盐水溶胀率分别为 1 018.79、566.79、109.80 g/g, 且保水率分别为 76.67%、75.93%、20.45%, 优于环己烷分散剂体合成的 KSAP。进一步采用扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、差热-热重(TGA-DSC)和 X 射线衍射(XRD)对 KSAP 进行性能表征, 证明丙烯酸与 KGM 成功发生接枝共聚。综合表明: 采用大豆油作为分散剂, 可绿色高效地制得高溶胀率和高保水率的 KSAP, 溶剂回收率高, 重复使用效果好。

关键词: 魔芋葡甘聚糖; 高吸水树脂; 大豆油; 反向悬浮聚合法

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1673-9868(2026)06-0001-12

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Study on the Preparation of Highly Absorbent KGM Resin Using Soybean Oil Dispersion System

SHI Siyu, ZENG Zhilong, CHEN Shuoying, LI Junhan,
YANG Yuwen, ZHOU Tao, LIU Xiong

College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: The konjac superabsorbent polymers (KSAP) were prepared by reverse suspension polymeriza-

收稿日期: 2025-05-27

基金项目: 国家重点研发项目(2024YFE0213900)。

作者简介: 史思雨, 硕士研究生, 主要从事食品营养与化学研究。

通信作者: 刘雄, 博士, 教授。

tion using konjac glucomannan (KGM) as raw material, acrylic acid as monomer, and ammonium persulfate as initiator, with soybean oil and Tween-80 as the dispersion medium and N, N'-methylenebisacrylamide (NMBA) as the crosslinker. The KSAP synthesis process was optimized by single-factor and orthogonal tests. The results showed that the optimal preparation conditions were: oil-water ratio of 1 : 1, a reaction time of 50 min after oil addition, a reaction temperature of 70 °C, and a neutralization degree of sodium acrylate of 65%. Under these conditions, the swelling ratios of KSAP in deionized water, tap water and physiological saline were 1 018.79, 566.79 and 109.80 g/g, respectively, while the water retention rates were 76.67%, 75.93%, and 20.45%, respectively, outperforming KSAP synthesized using cyclohexane as the dispersant. The properties of KSAP were further characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry (TGA-DSC), and X-ray diffraction (XRD), which demonstrated that the graft copolymerization of acrylic acid with KGM was successful. In conclusion, using soybean oil as a dispersant enabled the green and efficient preparation of KSAP with high dissolution rate and water retention. The solvent exhibited high recovery rate and good reusability.

Key words: konjac glucomannan(KGM); superabsorbent polymers(SAP); soybean oil; reverse suspension polymerization

高吸水树脂(Superabsorbent Polymers, SAP)是一种轻度交联的亲水性聚合物,它具有多重交联的结构,其分子链上含有很多强亲水基团,与传统吸水材料如海绵、纤维素、硅胶相比,高吸水树脂的吸水量更高,有的甚至可吸收自身质量几百到上千倍液体,在压力下也不容易失去其吸收的水。SAP作为具有优异吸水性和保水性能的功能性高分子材料,在近年来得到了迅速发展和广泛应用。该材料不溶于水和有机溶剂,对生物组织无刺激性和排斥作用,具有良好的生物相容性。高吸水树脂在多个领域发挥着重要作用,包括医药卫生^[1-2]、农业园艺^[3-5]、污水处理^[6]、建筑材料^[7-8]及食品加工^[9]等,成为不可或缺的功能材料之一。合成SAP的原料通常选择:1)天然高分子类,如纤维素、淀粉等。郑梯和等^[10]选用纤维素作为原料,硝酸铯铵作为引发剂,使用超声波辅助与丙烯酸发生接枝共聚反应,得到了去离子水溶胀率为486 g/g的SAP。刘延国等^[11]用橡皮淀粉作为原料,虾壳粉作为改性剂,使用水溶液聚合法,合成了去离子水溶胀率为2 097 g/g的SAP。2)黏土复合高分子类,如高岭土类、凹凸棒土类等。季赛等^[12]选用丙烯酸和高岭土作为原料,采用溶液聚合法合成复合SAP^[13]。魔芋葡甘聚糖(Konjac Glucomannan, KGM)是一种天然水溶性多糖,是由D-甘露糖和D-葡萄糖通过 β -1,4糖苷键相连,由于这种特殊的结构,KGM具有良好的亲水特性和改性潜力^[14]。牛育华等^[15]将KGM、腐殖酸和丙烯酸混合,获得自来水溶胀率为1 012 g/g且环境友好的高吸水KGM树脂(KSAP)。

合成SAP的方法目前主要有溶液聚合法^[16]、反相悬浮聚合法^[17-18]、反相乳液聚合法^[19]和辐射聚合法^[20]等。反向悬浮聚合法不同于其他方法的地方在于将原料、单体、引发剂等水溶性反应物分散在有机相中成为悬浮的水相小液滴单独反应。使用该方法反应后可直接获得SAP颗粒状产物,有效优化了生产效率,但存在有机溶剂对环境污染的问题^[21]。使用反向悬浮聚合法合成KSAP,大部分研究选择环己烷作为分散剂,但环己烷易挥发、易燃易爆,存在安全隐患,在后期乙醇洗涤过程中环己烷和乙醇混合液难以分离,回收成本和生产成本都高,因此该法在合成KSAP工艺中使用并不广泛。

本研究采用反相悬浮聚合法合成KSAP,以KGM作为原料,选用大豆油作为分散剂,吐温-80作为悬浮稳定剂,过硫酸铵作为引发剂,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)作为交联剂,同丙烯酸接枝共聚合成KSAP;进行单因素试验和正交试验优化合成工艺并对KSAP进行性能表征;探究常用环己烷和使用大豆油作为分散剂的溶剂回收效果及高效环保的KGM高吸水新材料的制备方法。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

魔芋葡甘聚糖(纯度 $>95\%$), 湖北十堰花仙子魔芋制品有限公司; 食用大豆油, 中粮福临门食品营销有限公司; 吐温-80、过硫酸铵、N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)、丙烯酸、氢氧化钠、氯化钠、乙醇、乙醚等试剂均为分析纯, 重庆跃翔化工有限公司。

1.2 仪器与设备

H CJ-4E 型磁力搅拌水浴锅, 常州朗越仪器制造有限公司; Phenom Pro10102 型扫描电镜, 荷兰 Phenom World 公司; Spectrum Two 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 PE 公司; AXTG16G 型离心机, 盐城市安信实验仪器有限公司; DSC 4000 型差示扫描量热仪, 美国铂金埃尔默公司; Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪, 德国布鲁克分析仪器公司。

1.3 试验方法

1.3.1 KSAP 的合成

参考李彦军等^[22]的方法并稍作修改合成 KSAP。称取 1.00 g 魔芋精粉放置于烧杯中并加入 100 mL 水, 40 °C 搅拌 30 min 使其充分溶胀, 溶胀后加入一定比例大豆油、3.00 mL 的吐温-80, 搅拌一段时间后加入 0.40 g 过硫酸铵引发 40 min, 随后加入用氢氧化钠中和的丙烯酸(KGM 与丙烯酸单体比为 1 : 30)和 0.15 g 交联剂 NMBA, 升温继续搅拌, 反应结束后用乙醚和乙醇洗脱大豆油, 50 °C 烘干后破碎制得 KSAP 粗产物。

1.3.2 KSAP 的纯化

由于粗产物包含共聚物和均聚物, 需经过提纯将均聚物去除。将粗产物放入索氏抽提器中, 使用乙醇在 90 °C 下进行 24 h 的抽提, 去除接枝材料中的均聚物, 并在 80 °C 下真空干燥 24 h, 得到白色或浅色的固体提纯产物 KSAP^[23]。

1.3.3 单因素试验

1.3.3.1 油水比对 KSAP 溶胀率的影响

根据 1.3.1, 设置加油反应时间为 40 min, 丙烯酸钠中和度为 70%, 反应温度为 70 °C, 选择油水比为 1 : 4、1 : 2、1 : 1 和 2 : 1 分别合成 KSAP, 并测定其溶胀率。

1.3.3.2 加油反应时间对 KSAP 溶胀率的影响

根据 1.3.1, 设置油水比为 1 : 1, 丙烯酸钠中和度为 70%, 反应温度为 70 °C, 选择加油反应时间为 20、30、40、50 min 分别合成 KSAP, 并测定其溶胀率。

1.3.3.3 反应温度对 KSAP 溶胀率的影响

根据 1.3.1, 设置油水比为 1 : 1, 加油反应时间为 40 min, 丙烯酸钠中和度为 70%, 选择反应温度为 65、70、75、80 °C 分别合成 KSAP, 并测定其溶胀率。

1.3.3.4 丙烯酸钠中和度对 KSAP 溶胀率的影响

根据 1.3.1, 设置油水比为 1 : 1, 加油反应时间为 40 min, 反应温度为 70 °C, 选择丙烯酸钠中和度为 65%、70%、75%、80% 分别合成 KSAP, 并测定其溶胀率。

1.3.4 正交试验

根据单因素试验结果, 分别选择油水比为 1 : 2、1 : 1、2 : 1, 加油反应时间为 30、40、50 min, 反应温度为 65、70、75 °C, 丙烯酸钠中和度 65%、70%、75%, 进行 4 因素 3 水平的正交试验。

1.3.5 大豆油、乙醇和乙醚的回收

根据 1.3.1 合成 KSAP 后, 通过静置分层和蒸馏法回收大豆油、乙醇和乙醚。使用回收后的大豆油制备新的 KSAP, 并用回收后的乙醇和乙醚洗脱大豆油。重复回收 3 次, 分别测定 KSAP 的溶胀率。

1.3.6 测定与表征

1.3.6.1 溶胀率

称取 0.20 g 的 KSAP 溶于 200 mL 的去离子水、自来水和生理盐水中,使其充分溶胀 10 min 后,用尼龙布袋滤去没有吸收的溶液并称量,溶胀率($R_{\text{溶胀}}$)依公式^[24]计算:

$$R_{\text{溶胀}} = \frac{m_2 - m_0}{m_1} \quad (1)$$

式中: m_0 为尼龙布袋质量(g); m_1 为样品干质量(g); m_2 为样品吸水后的质量(g)。

1.3.6.2 保水性

称取 0.20 g 的 KSAP 溶于 200 mL 的去离子水、自来水和生理盐水中,使其充分溶胀 10 min 后,用尼龙袋滤去没有吸收的溶液并称量,测定常温下保水性时,每隔 24 h 滤去析出溶液后再称量,保水率($R_{\text{保水}}$)依公式^[25]计算:

$$R_{\text{保水}} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: M_1 为充分吸水后的树脂质量(g); M_2 为失水后的树脂质量(g)。

1.3.6.3 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

将 KSAP、KGM 和丙烯酸钠样品干燥研磨并过 60 目筛,取适量的样品进行测定,扫描背景为空气,光谱扫描范围设置为 $4\,000 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 32 cm^{-1} 。

1.3.6.4 扫描电镜(SEM)分析

将 KSAP 和 KGM 干燥研磨后,固定于导电胶上,喷金处理,在 10 kV 电压条件下用扫描电镜放大 250、500、2 000、4 000 倍数观察样品的形貌。

1.3.6.5 差热—热重(TG-DSC)分析

使用差示扫描量热仪评估 KSAP 和 KGM 的热稳定性。氮气为加热介质,流速为 20 mL/min ,以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率从 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.6.6 X 射线衍射(XRD)分析

KSAP 和 KGM 经研磨后过 60 目筛,以 $10(^\circ)/\text{min}$ 的扫描速率在 2θ 为 $5^\circ \sim 60^\circ$ 内进行 XRD 图谱的收集。

1.3.7 数据处理与分析

试验重复 3 次,采用 SPSS 23.0 对数据进行分析与处理,ANOVA 进行显著性分析, $p < 0.05$ 表示差异有统计学意义,Origin 2024 作图。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

根据应用场景,选择了去离子水、自来水和生理盐水 3 种溶液测定其溶胀率。根据单因素试验结果表明:去离子水溶胀率高于自来水和生理盐水,主要是由于自来水和生理盐水中的离子影响了 KSAP 的溶胀率。SAP 在溶液中会发生解离,变为具有高浓度离子的带电聚合物。其溶胀的主要原因一方面是凝胶和溶液之间离子浓度梯度产生的渗透压,渗透压驱使水分子进入 SAP 网络结构,促使其溶胀^[26];另一方面 SAP 本身的轻度交联结构及氢键作用又限制了 SAP 网络无限制的扩大,使 SAP 最终达到吸水动态平衡时具有超高的溶胀率且能维持凝胶状态不溶解^[21]。

2.1.1 油水比对 KSAP 溶胀率的影响

反相悬浮聚合中,连续相为大豆油,起到分散介质的作用,溶胀后的 KGM 作为水相,形成的液滴作为聚合场所,大豆油与水相的体积之比即为油水比,油水比对 KSAP 去离子水、自来水和生理盐水溶胀率的影响如图 1。

当油水比为 1 : 1 时,溶胀率最高,在去离子水、自来水和生理盐水中的溶胀率分别达到 320.73、

302.44、70.89 g/g。当水相体积不变时,随着油相比例增加(油水比从 1:1 升至 2:1),溶胀率逐渐降低;当油水比为 1:4 和 1:2 时,大豆油用量不足,导致水相未能充分分散于油相中,部分反应物聚集或黏附于烧杯壁,参与反应的单体减少,因此产物溶胀率不高;而当油水比达到 2:1 时,溶胀率显著降低,这可能是由于油相体积过高,单体与 KGM 接触概率降低,无法完全聚合,部分未反应。过量的分散剂形成的水相液滴减小,聚合产物粉末化,溶胀率降低^[27]。综上表明:当油水比为 1:1 时,产物的溶胀率为最佳。

2.1.2 加油反应时间对 KSAP 溶胀率的影响

加油反应时间主要影响了水相液滴是否在分散剂中形成充分,反应能否充分进行,从而影响 KSAP 的溶胀率,加油反应时间对 KSAP 去离子水、自来水和生理盐水溶胀率的影响如图 2。

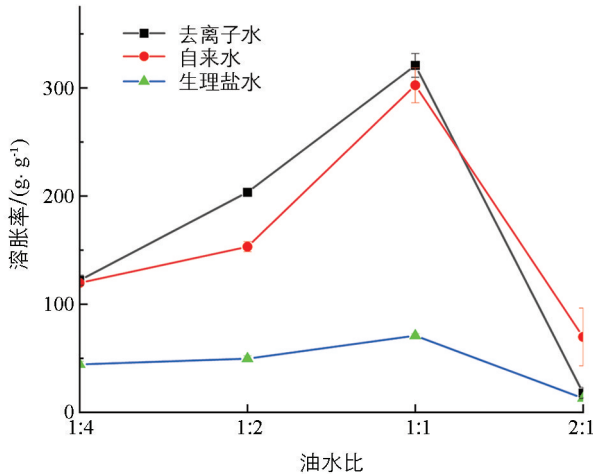


图 1 油水比对 KSAP 溶胀率的影响

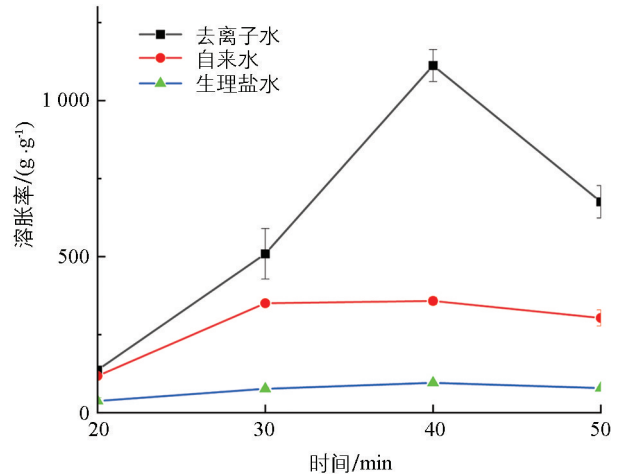


图 2 加油反应时间对 KSAP 溶胀率的影响

当加入大豆油、吐温-80 后,KSAP 去离子水、自来水和生理盐水溶胀率随反应时间延长而增加,并在 40 min 时达到峰值,分别为 1 112.26、357.89、95.76 g/g。加油反应时间过短,KSAP 溶胀率较低,可能是由于大豆油与吐温-80 混合不充分,导致分散相无法发挥作用,没有充分吸附在液滴表面,液滴不稳定,易发生聚集;加油反应时间过短还可能由于液滴内部反应不充分而降低 KSAP 的溶胀率。当加入分散剂时间过长,溶胀率又呈现逐渐下降的趋势,主要是由于反应时间过长容易破坏液滴的内部结构,从而影响后续交联反应,使 KSAP 结构受到影响。综合表明,当加油反应时间为 40 min 时,产物的溶胀率最佳。

2.1.3 反应温度对 KSAP 溶胀率的影响

引发剂过硫酸铵的分解速率受聚合反应温度的影响,进而影响着自由基聚合的整体反应速率^[28],反应温度对 KSAP 去离子水、自来水和生理盐水溶胀率的影响如图 3。

结果表明:反应温度对 KSAP 溶胀率的影响呈现先升高后降低的趋势。当反应温度从 65 °C 增加到 70 °C 时,KSAP 溶胀率持续增加;反应温度为 70 °C 时达到峰值,分别为 1 126.58、291.79、86.16 g/g;当温度继续升至 80 °C 时,KSAP 溶胀率明显下降。当反应体系温度过低时,过硫酸铵的分解不完全,引发反应慢且单体转化率低,同时温度过低使分子运动过慢,导致单体反应不完全,形成的网络结构不完整,因而溶胀率较低^[29];随着温度不断升高,过硫酸铵分解速度加快且反应体系能量不断增加,促使反应整体速率加快,单体运动加快聚合,使 KSAP 溶胀率增加;而当反应体系温度过高时,过硫酸铵分解过快,反应剧烈且使无效链端增多^[28],导致产物出现过度交联现象,不仅影响产物的反应后处理,还会显著降低其溶胀效果。

2.1.4 丙烯酸钠中和度对 KSAP 溶胀率的影响

丙烯酸单体的中和程度对高吸水性树脂的吸水性能具有显著影响,其离子基团会影响 KSAP 交联网络

结构的形成,反应温度对 KSAP 去离子水、自来水和生理盐水溶胀率的影响如图 4。

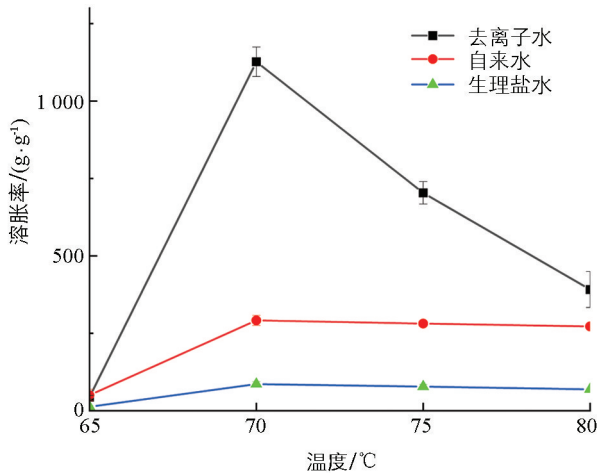


图 3 反应温度对 KSAP 溶胀率的影响

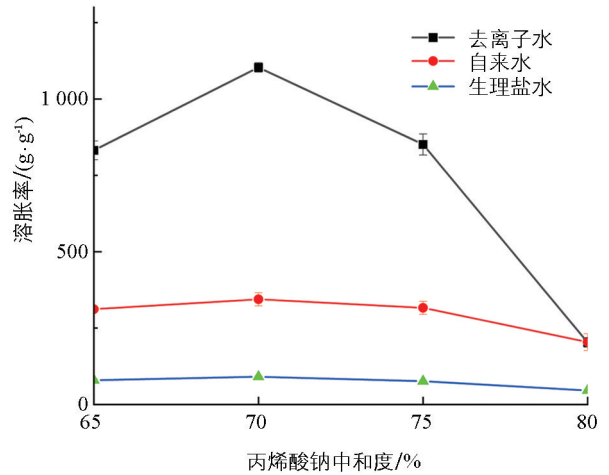


图 4 丙烯酸钠中和度对 KSAP 溶胀率的影响

结果表明:随着丙烯酸钠中和度的提升, $-\text{COONa}$ 基团的数量相应增加。由于 $-\text{COONa}$ 在水中的离解能力远强于 $-\text{COOH}$,因此离子化的 $-\text{COO}^-$ 数量增多,导致三维网状结构内部的静电斥力增强,进而使得交联网络内侧的渗透压升高。这种变化有利于促使高分子链逐渐伸展,从而提高其溶胀率^[20]。当中和度达到70%时,溶胀率分别为1103.21、344.18、90.89 g/g,呈现出最佳的吸水性能。当中和度超过70%时,会导致产物的可溶性增大,离子强度大,不利于单体离解,链不易伸展,降低了其吸水能力;同时由于丙烯酸钠的添加量增大,均聚物增多而导致吸水能力下降;而当中和度小于70%时,丙烯酸钠含量高,使产物交联度升高,结构更紧密,同时 $-\text{COO}^-$ 数量不足,渗透压驱动力减弱,溶胀率也会下降^[17]。综合表明,当中和度为70%时,产物的溶胀率最佳。

2.2 正交试验

正交试验(表1—表3)结果显示:4个因素对其影响程度由大到小为B(加油反应时间) $>$ A(油水比) $>$ C(反应温度) $>$ D(丙烯酸钠中和度),最优的制备组合为A2B3C2D1,因此高吸水性KGM材料的最佳制备条件为油水比1:1、加油反应时间50 min、反应温度70 °C、丙烯酸钠中和度65%。

表 1 正交试验设计因素和水平

因素	变量	水平		
		1	2	3
油水比	A	1:2	1:1	2:1
加油反应时间/min	B	30	40	50
反应温度/°C	C	65	70	75
丙烯酸钠中和度/%	D	65	70	75

表 2 正交试验设计方案和结果

编号	A	B	C	D	去离子水溶胀率/ (g·g ⁻¹)
1	1	1	1	1	47.37
2	1	2	3	2	357.29
3	1	3	2	3	668.81
4	2	1	3	3	313.23

续表 2

编号	A	B	C	D	去离子水溶胀率/ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
5	2	2	2	1	838.60
6	2	3	1	2	761.96
7	3	1	2	2	98.46
8	3	2	1	3	44.06
9	3	3	3	1	537.51
K_1	1 073.47	459.05	853.39	1 423.47	
K_2	1 913.79	1 239.95	1 605.87	1 217.71	
K_3	680.03	1 968.28	1 208.03	1 026.11	
k_1	357.82	153.02	284.46	474.49	
k_2	637.93	413.32	535.29	405.90	
k_3	226.68	656.09	402.68	342.04	
R	411.25	503.08	250.82	132.46	

表 3 正交试验结果方差分析表

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
A	794 365.20	2	397 182.60	367.14	**
B	1 139 347.93	2	569 673.96	526.58	**
C	283 420.16	2	141 710.08	130.99	**
D	78 983.15	2	39 491.58	36.50	**
误差	19 473.01	18	1 081.83		
总变异	6 798 601.53	27			

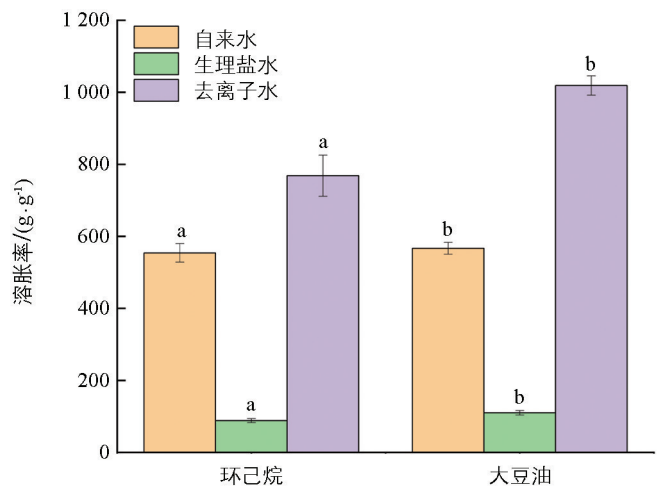
注: ** 表示 $p < 0.01$, 差异有统计学意义。

2.3 分散剂的选择

根据单因素试验和正交试验结果, 分别使用环己烷和大豆油合成 KSAP, 结果如图 5。在相同条件下, 使用大豆油作为分散剂合成的 KSAP 在自来水、生理盐水、去离子水中的溶胀率都优于环己烷, 分别为 566.79、109.80、1 018.79 g/g 和 553.92、88.18、768.37 g/g 。

2.4 大豆油、乙醇和乙醚的回收

由表 4 可知, 大豆油和乙醇展现出良好的回收性能, 经 3 次回收后, 大豆油和乙醇的回收率仍稳定在 75% 以上。相比之下, 乙醚的回收率略低, 可能是由于乙醚为高挥发性溶剂。使用回收后的大豆油、乙醇和乙醚重



小写字母不同表示 $p < 0.05$, 差异有统计学意义, 下同。

图 5 分散剂对 KSAP 溶胀率的影响

复应用于 KSAP 的制备中,得到的 KSAP 溶胀率较初始溶胀率略微下降,但在去离子水、自来水、生理盐水中的溶胀率仍保持在 880、280、60 g/g 以上。结果表明:本制备方法有效避免了传统工艺中环己烷对生产安全性、环境污染性和溶剂回收利用方面的影响。传统工艺中,环己烷与乙醇沸点相近,无法将其完全分离而加以回收利用。大豆油与乙醇、乙醚沸点相差甚远,可通过蒸馏法将其分离。大豆油、乙醇和乙醚回收率良好,可循环利用且获得溶胀率较好的 KSAP,更加绿色、环保且节约成本。

表 4 大豆油、乙醇和乙醚的回收率及利用回收溶剂制备 KSAP 的溶胀率

回收次数	回收率/%			溶胀率/(g·g ⁻¹)		
	大豆油	乙醇	乙醚	去离子水	自来水	生理盐水
0	100	100	100	927.72	324.16	101.72
1	91.50	93.77	77.50	935.09	323.33	97.71
2	86.10	90.81	51.00	898.03	302.13	84.15
3	78.60	88.40	39.95	880.11	282.39	64.25

2.5 粒径

将 KSAP 破碎后分别过筛获得不同粒径样品,并测定其去离子水溶胀率,结果如图 6。材料的结构决定其性能,不同粒径对 KSAP 内部结构的影响决定了其对去离子水溶胀率的影响。随着粒径的减小,去离子水溶胀率逐渐增加,是由于粒径的减小增加了 KSAP 的表面积,增大了与去离子水的接触面积。粒径较大时,水分子不能在有限时间进入 KSAP 内部,从而溶胀率较低^[30];当粒径减小至 100 目时,由于粒径过小破坏了 KSAP 的网络结构从而也影响其溶胀率。结果显示:KSAP 在粒径为 60 目时,去离子水溶胀率为最佳。

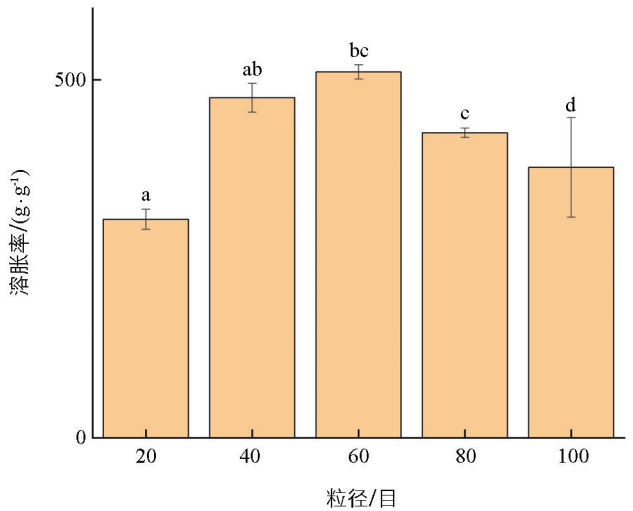


图 6 粒径对 KSAP 溶胀率的影响

2.6 保水性

比较以大豆油和环己烷作为分散剂合成 KSAP 样品的保水性能,结果如图 7。常温下,放置 5 d 后所有样品的保水性都有所下降,在去离子水和自来水中的保水性均优于生理盐水,分别为 76.67%、75.93%、20.45%(以大豆油为分散剂)。这可能是因为生理盐水中的 Na⁺ 和 Cl⁻ 离子破坏了 KSAP 的三维网状结构,而 SAP 的保水性主要是依靠其本身的三维结构和形成的内外渗透压将水分子束缚在其中,在去离子水和自来水中可以更好地维持其网络结构,具有更好的保水性。以大豆油合成 KSAP 保水率普遍高于环己烷,说明以大豆油合成 KSAP 具有更好的保水性。

2.7 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

由图 8 中 KGM 红外光谱可知,3 316 cm⁻¹ 处出现宽峰,说明存在分子内缔合羟基,2 885 cm⁻¹ 和 1 016 cm⁻¹ 处的峰分别归属—CH₂—的伸缩振动吸收峰和 C—OH 的伸缩振动峰,它们是 KGM 中多糖单元的特征吸收峰,874 cm⁻¹ 处出现六元糖环特征峰^[31]。

根据丙烯酸钠红外光谱可知,2 936 cm⁻¹ 处为—CH、—CH₂ 的特征吸收峰,1 437 cm⁻¹ 处为丙烯酸钠特有的 R—COO 基团特征峰。

由 KSAP 红外光谱可知,1 172 cm⁻¹ 和 1 299 cm⁻¹ 处峰,含有 C—O。1 557 cm⁻¹ 出现较强吸收峰,说明有 N—H 的存在。在 1 693 m⁻¹ 处有 C=O 收缩振动峰,3 732 cm⁻¹ 处出现—OH 吸收峰,1 450 cm⁻¹ 处出现

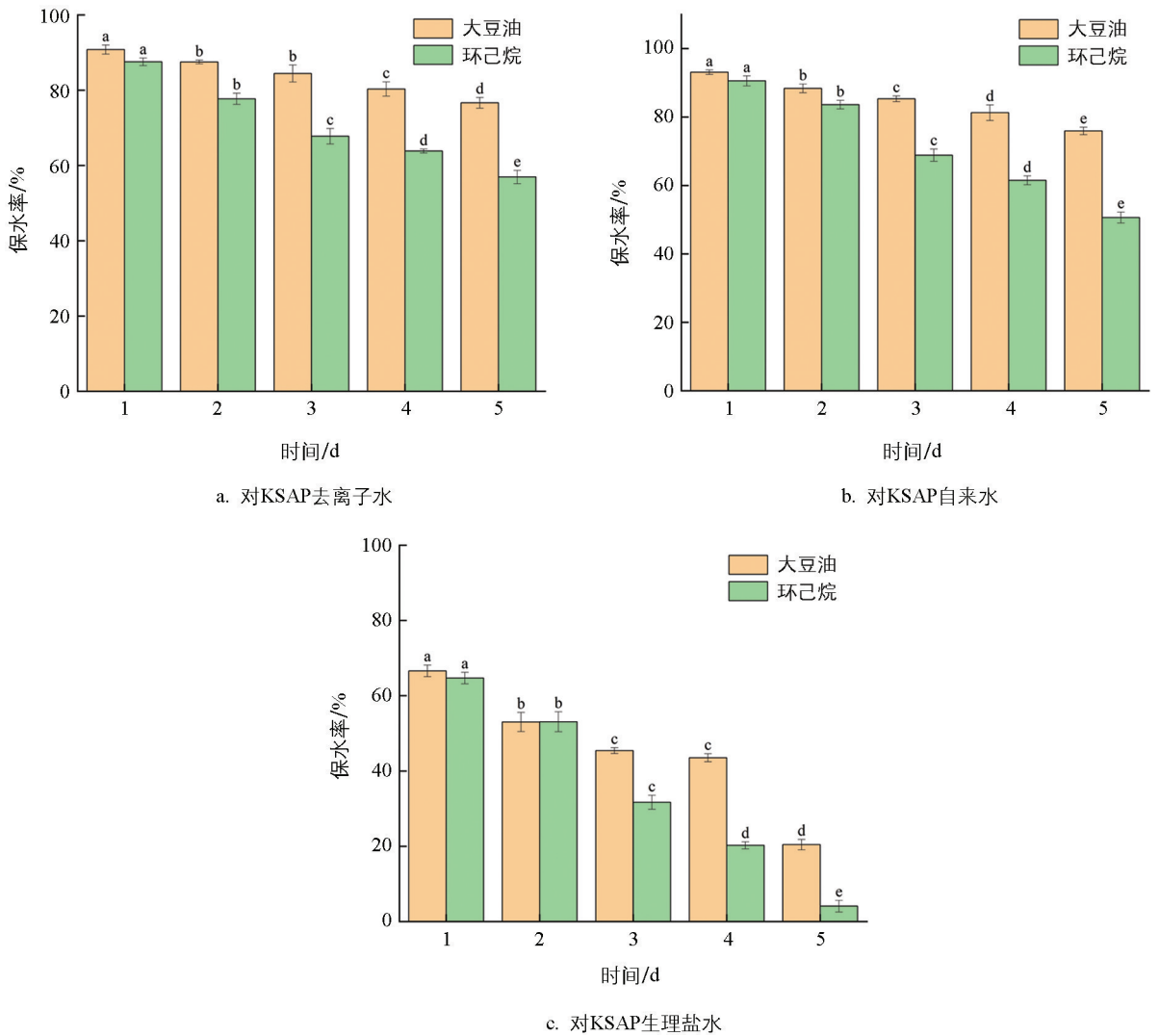


图7 分散剂对KSAP去离子水、自来水、生理盐水常温下保水率的影响

明显伸缩振动峰,说明存在R—COO^[32]。未改性KGM不含羧基,表明KGM与丙烯酸发生了接枝共聚反应,且含有大量—COO—和—OH等亲水基团。

2.8 扫描电镜(SEM)分析

从图9可知,KGM与KSAP表面有明显的差别。KGM表面光滑无孔洞,呈鳞片状;KSAP呈颗粒状,表面粗糙,且出现不太规则的孔状结构,呈蜂窝状,形成交联的多孔网状结构,有较大比表面积,结合红外光谱分析,说明KGM与丙烯酸发生接枝共聚反应,形成交联三维网状结构,有利于树脂的高吸水。

2.9 差热—热重(TG-DSC)分析

使用差示扫描量热仪对KGM和KSAP进行热稳定性分析。由图10a可知,KGM在293℃存在一吸热峰,且出现两次失质量过程。第一阶段从30~

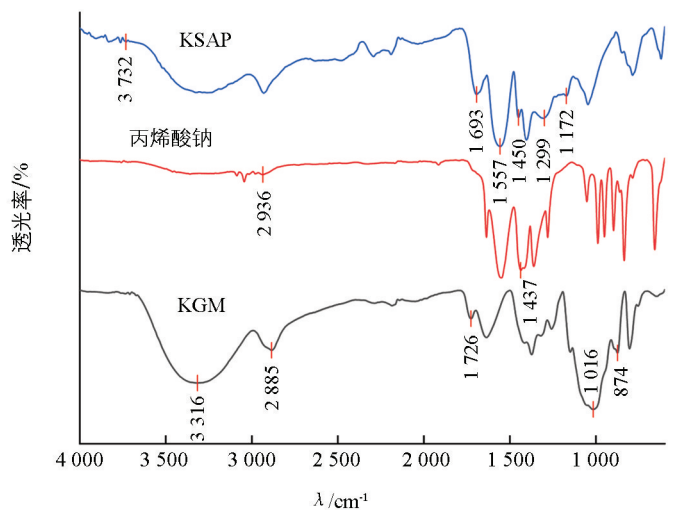
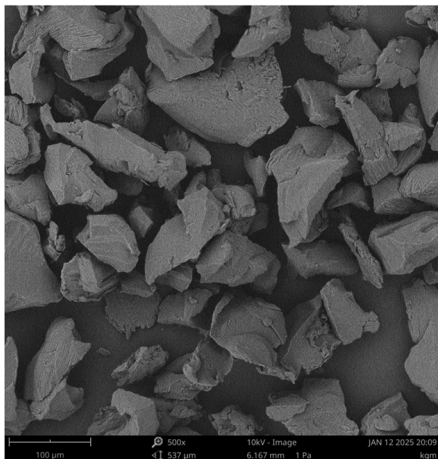
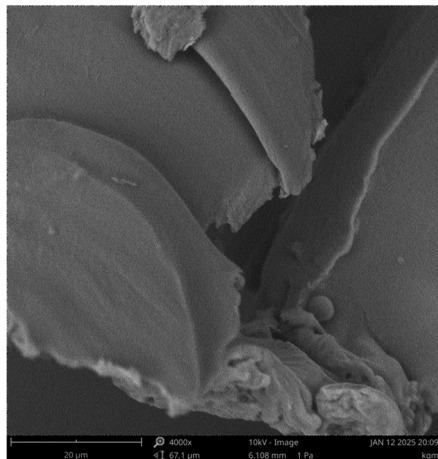


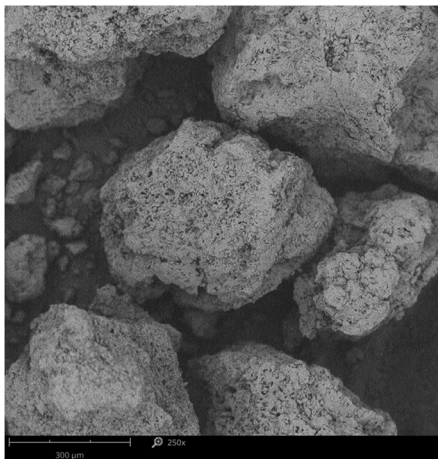
图8 KSAP、丙烯酸钠、KGM的FTIR图



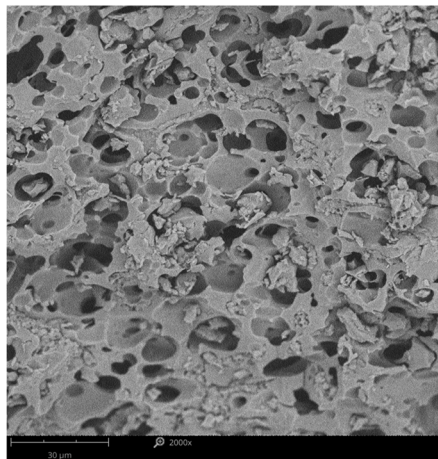
a. KGM 500倍电镜扫描图



b. KGM 4 000倍电镜扫描图



c. KSAP 250倍电镜扫描图



d. KSAP 2 000倍电镜扫描图

图 9 电镜扫描图

174 °C, 失质量 10.39%, 失质量较少。第二阶段失质量 66.35%, 为主要失质量阶段, 主要发生了分子主链的降解, 由高分子多糖转变为低分子量的单糖或 CO_2 和 H_2O , 因此失质量明显。在温度达到 400 °C 时, KGM 剩余质量约为 30%。

从图 10b 可知, KSAP 在 457 °C 存在一吸热峰, 且失质量为 57.02%。失质量主要分为 3 个阶段: 第 1 阶段从 30~195 °C, KSAP 失质量 29.2%; 第 2 阶段从 195~404 °C, KSAP 失质量 15.74%, 这一阶段树脂主要失去结合水、残留溶剂和未反应单体等分子量较小的部分; 第 3 阶段从 404~600 °C, 失质量 27.90%, KSAP 的热裂解主要发生在这一阶段, 树脂的主链及侧链开始发生断裂, 失质量明显, 破坏了树脂的交联网络结构^[33]。在温度达到 400 °C 之前, 树脂剩余质量仍保持在 70% 以上, 说明 KSAP 具有良好的热稳定性。

综上, KGM 和 KSAP 的 TG-DSC 曲线的不一致间接说明 KGM 与丙烯酸的成功接枝改变了 KGM 的化学构象, 使其热性能发生了变化, 且 KSAP 热稳定性优于 KGM。

2.10 XRD 分析

由图 11 可知, KGM 的 XRD 在 $2\theta=20^\circ$ 存在一个特征吸收峰, 接枝后特征峰右移至 $2\theta=22^\circ$, 且吸收强度也相对降低, 说明丙烯酸基团的引入降低了 KGM 的结晶度, 侧链的引入增加了 KGM 的空间位阻, 削弱了 KGM 主链上的氢键作用, 破坏了其本身的晶体结构^[32], 同时也证明了丙烯酸成功接枝到 KGM 上。

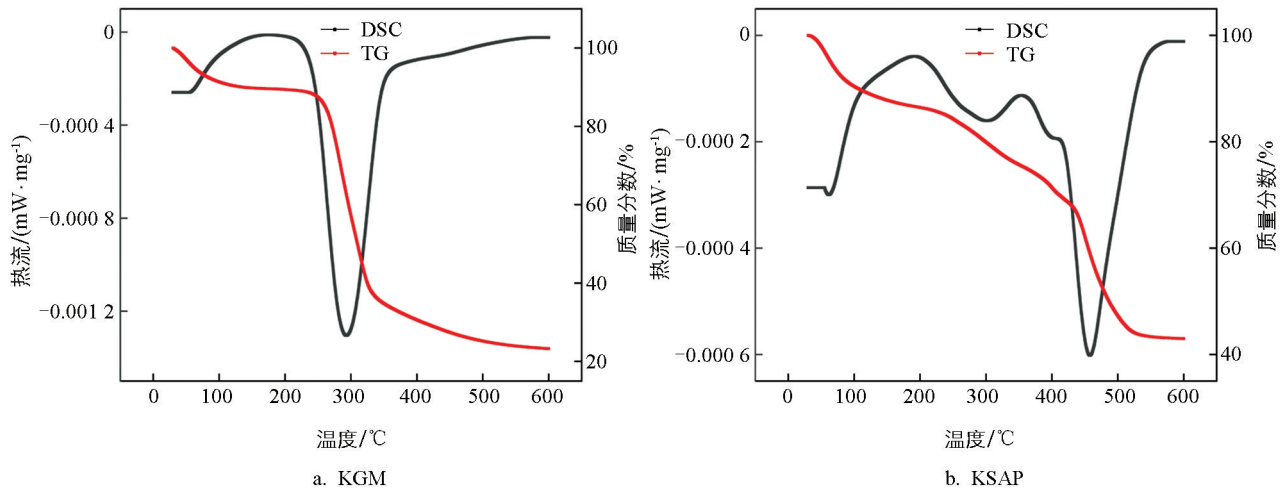


图 10 KGM 和 KSAP 的 TG-DSC 曲线图

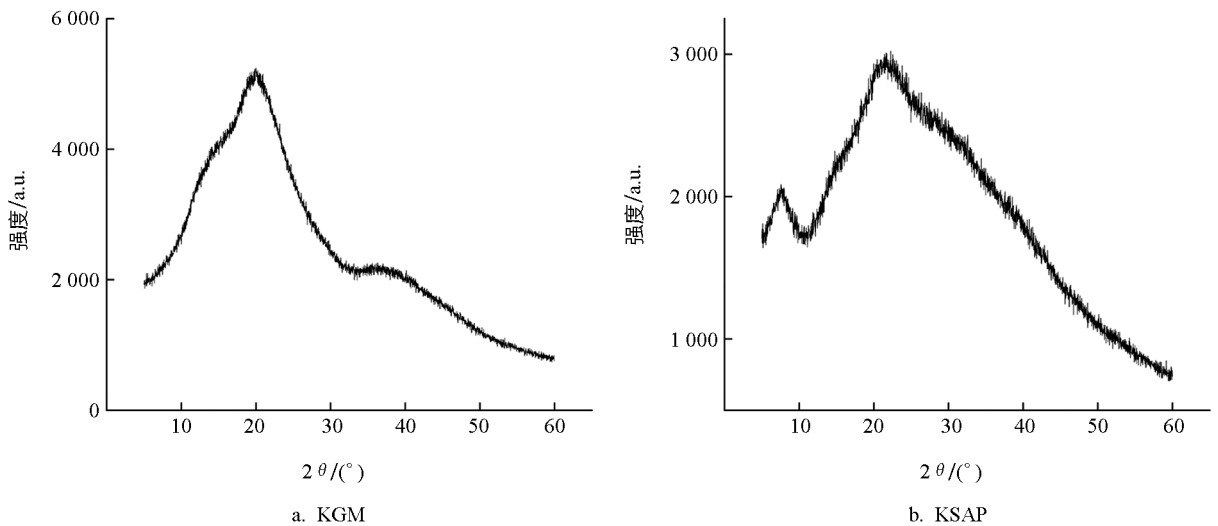


图 11 KGM 和 KSAP 的 XRD 曲线图

3 结论

本研究在反向悬浮聚合法中使用大豆油作为分散剂合成 KSAP, 并优化其合成工艺和性能表征, 得到如下结论:

1) 油水比、加油反应时间、反应温度和丙烯酸钠中和度对 KSAP 溶胀率有显著影响, 当油水比为 1:1、加油反应时间为 50 min、反应温度 70 °C、丙烯酸钠中和度 65% 时为合成工艺最佳条件, 去离子水、自来水和生理盐水溶胀率可达到 1 018.79、566.79、109.80 g/g。

2) 采用反相悬浮聚合法合成 KSAP, 选择大豆油作为分散剂, 提高了大豆油与乙醇的分离效果, 溶剂回收率高, 重复使用效果好。与环己烷相比, 大豆油分散剂不仅对环境友好, 反应时间缩短, 并且反应温和, 可高效合成 KSAP。在相同条件下, 使用大豆油作为分散剂合成的 KSAP 在自来水、生理盐水、去离子水中的溶胀率均优于环己烷。

参考文献:

- [1] 菅凯建. 创伤敷料 DaKGM/PVA/HACC 复合凝胶膜的制备与研究 [D]. 西安: 西北大学, 2017.
- [2] LACOSTE C, LOPEZ-CUESTA J M, BERGERET A. Development of a Biobased Superabsorbent Polymer from Recycled Cellulose for Diapers Applications [J]. European Polymer Journal, 2019, 116: 38-44.
- [3] 董志慧, 曲楠, 张雪, 等. 聚丙烯酸钠/桑黄菌段复合高吸水树脂的制备及溶胀性能研究 [J]. 中国塑料, 2024.

38(12): 48-53.

- [4] WU F, CHEN X Q. Plant Growth Adaptability Improvement of Bio-Based Miscanthus Fibre Mortar Using Superabsorbent Polymer [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2025, 486: 144453.
- [5] 王晨, 师晓鹏, 魏浩钦, 等. 玉米秸秆基高吸水性树脂的试验研究 [J]. *河南农业大学学报*, 2020, 54(1): 81-86.
- [6] 胡晓薇, 单绪才, 雷福厚, 等. 丙烯酸酰胺改性魔芋葡甘聚糖絮凝性能研究 [J]. *武汉工程大学学报*, 2024, 46(3): 285-290.
- [7] CHEN F Y, LYU J J, GUAN X C, et al. Influence of the Water Absorption-Release Processes of Superabsorbent Polymer with Varying Amounts of Extra-Entrained Water on the Surrounding Cement Paste [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2025, 157: 105953.
- [8] LYU J J, FENG S. Effect of Superabsorbent Polymers (SAPs) and Fly Ash on Mechanical Properties and Microstructure of Mortar [J]. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 2025, 14(1): 1-18.
- [9] 陈颖, 刘明, 杨丽维, 等. 苹果渣高吸水树脂的合成及其溶胀性能研究 [J]. *保鲜与加工*, 2020, 20(4): 122-127.
- [10] 郑梯和, 乔显鹏, 庞景明, 等. 超声波辅助纤维素系高吸水树脂的合成及表征 [J]. *包装学报*, 2021, 13(4): 62-69.
- [11] 刘廷国, 杨明阳, 任静宇, 等. 虾壳粉改性淀粉基高吸水性树脂的制备与性能 [J]. *高分子通报*, 2025, 38(5): 808-816.
- [12] 季赛, 舒梦婷, 许永静, 等. 聚丙烯酸/高岭土复合高吸水树脂的制备及结构性能研究 [J]. *合成纤维工业*, 2018, 41(2): 11-15.
- [13] 王昆伦, 汤建伟, 刘咏, 等. 丙烯酸基高吸水性树脂的研究进展 [J]. *应用化工*, 2024, 53(1): 150-155.
- [14] ZHENG Y, LIU Q, LUO H Y, et al. Effect of Pretreatment with Electron Beam Irradiation on the Deacetylation Efficiency of Konjac Glucomannan and Its Structural, Physicochemical and Gel Properties [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 276(1): 133887.
- [15] 牛育华, 骆筱, 廉玉起, 等. KGM/HA/AA 复合高吸水性树脂的制备及其性能 [J]. *现代化工*, 2017, 37(3): 125-128.
- [16] 刘立华, 刘冬莲, 沈玉龙, 等. 聚丙烯酸钠/高岭土复合高吸水性树脂的制备及性能研究 [J]. *南开大学学报(自然科学版)*, 2017(6): 79-84.
- [17] 何柳, 郭雅妮, 王浩宇, 等. 柑橘类果皮纤维素——腐植酸基耐盐吸水树脂的制备及其性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2025, 53(4): 193-199.
- [18] LIM D W, SONG K G, YOON K J, et al. Synthesis of Acrylic Acid-Based Superabsorbent Interpenetrated with Sodium PVA Sulfate Using Inverse-Emulsion Polymerization [J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38(3): 579-586.
- [19] 丁瑞瑞, 宋婉莹, 罗阳, 等. 藜麦淀粉微球的制备及性能表征 [J]. *吉林农业大学学报*, 2023, 45(5): 625-632.
- [20] 孙宾宾, 杨博. 微波辐射制备天然多糖接枝系列高吸水树脂研究新进展 [J]. *化工新型材料*, 2016, 44(10): 42-44.
- [21] 周鑫. 魔芋基高吸水树脂的制备及性能研究 [D]. 武汉: 中南民族大学, 2016.
- [22] 李彦军, 胡媛, 毛跟年, 等. 反相悬浮聚合法制备魔芋葡甘聚糖基超强吸水颗粒及其性能表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(9): 21-26.
- [23] 程伟琴, 杨鹏飞, 冯明, 等. 高直链淀粉/聚乳酸接枝共聚物的制备及性能研究 [J]. *塑料科技*, 2023, 51(10): 77-80.
- [24] 邓霄, 潘思秩, 林若泰. 辐照法魔芋葡甘聚糖丙烯酸接枝共聚反应条件研究 [J]. *食品科学*, 2005, 26(8): 225-229.
- [25] 洪星星. 柿单宁基高吸水树脂的制备及应用研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2019.
- [26] ADSUL N, KANG S T. Exploring the Evolution of Superabsorbent Polymer in Cementitious Materials: Insights into Testing Methods and Their Impact on Properties [J]. *Polymer Bulletin*, 2024, 81(17): 15395-15468.
- [27] 尚成新, 伏露瑶, 范旭泽, 等. 聚丙烯酰胺树脂的反相悬浮聚合制备及吸水性能研究 [J]. *化学研究与应用*, 2024, 36(8): 1861-1867.
- [28] 陈学刚, 胡智伟. 反相悬浮法制备淀粉接枝丙烯酸高吸水性树脂 [J]. *山东化工*, 2014, 43(7): 1-3.
- [29] 孔琪, 穆宏磊, 韩延超, 等. 反相悬浮聚合法制备相变蓄冷材料及其应用 [J]. *食品工业科技*, 2021, 42(24): 284-292.
- [30] 郭露露. 胡麻饼粕基高吸水树脂的制备及应用研究 [D]. 兰州: 西北师范大学, 2022.
- [31] 郑晓阳. 管式反应器连续制备颗粒状超强吸水剂 [D]. 武汉: 湖北工业大学, 2013.
- [32] 刘爱红. 魔芋超强吸水剂的制备及其结构分析 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2004.
- [33] 葛亚玲. 壳聚糖接枝共聚絮凝剂的制备及其絮凝性能 [D]. 重庆: 重庆大学, 2017.