

于再接,李彦萍,廖丽莎,等.淀粉基超吸水性树脂的新型制备体系及表征[J].江苏农业科学,2014,42(10):268-272.

# 淀粉基超吸水性树脂的新型制备体系及表征

于再接<sup>1</sup>,李彦萍<sup>2</sup>,廖丽莎<sup>3</sup>,刘宏生<sup>3</sup>,陈佩<sup>4</sup>

(1. 广东省中山市华南现代中医药城发展有限公司,广东中山 428437; 2. 南昌师范学院理学院,江西南昌 330000;

3. 华南理工大学轻工与食品学院,广东广州 510640; 4. 华南农业大学食品科学学院,广东广州 510640)

**摘要:**通过建立新密炼反应体系,将双螺杆密炼机改进后作为具有混合剪切及温控功能的反应釜。在新体系中,以木薯淀粉和丙烯酰胺单体为原料,硝酸铈铵为引发剂, $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,合成淀粉基超吸水性树脂。通过傅里叶变换红外光谱、热重分析及动态流变仪等仪器对合成材料的性质进行分析,结果表明:利用新的反应体系能使复杂的淀粉接枝共聚反应简单化,可成功合成具有较好性能的淀粉基高吸水树脂;吸水树脂的吸水能力受 pH 值影响显著,在过酸或过碱条件下均会抑制其吸水能力。

**关键词:**超吸水性树脂;木薯淀粉;接枝共聚;反应挤出;吸水能力;结构特征

**中图分类号:** TQ321 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)10-0268-05

高吸水树脂(super absorbent polymer, SAP)是一类具有交联三维网络结构,并具有高吸水性能及保水性能的高分子聚合物,可在短时间内大量吸收液体膨胀,将液体保存在网络体系内,并在一定温度、压力范围内保持稳定<sup>[1-3]</sup>。淀粉作为自然界第 2 大高分子化合物,目前被广泛应用到高分子吸水树脂的合成应用中<sup>[4-5]</sup>。近年来,淀粉基吸水树脂已成为发展迅速的一种新型高分子材料。

在过去几十年中,研究者对淀粉及其衍生物作为石化产品的替代物合成高分子吸水树脂进行了系统研究,使得淀粉基吸水树脂在工艺合成和应用研究方面都得到了很好发展。淀粉基吸水树脂最早采用丙烯腈作为单体,通过碱水解法制备<sup>[6]</sup>,常见单体包括丙烯酸(钠)、丙烯酰胺<sup>[7-9]</sup>、 $\epsilon$ -己内酯<sup>[10]</sup>等。通常淀粉基超吸水性树脂是通过溶液聚合、反相悬浮聚合、乳液聚合等传统方法制备<sup>[11-13]</sup>。然而,这些合成方法制备的淀粉浓度只有 10%~15%,造成生产效率低下和水资源的严重浪费。近年来,利用反应挤出对淀粉进行改性的研究受到了更多关注<sup>[14-15]</sup>。与传统方法相比,反应挤出具有反应效率高、节能环保及无污染等优势。然而,用双螺杆挤出机生产接枝共聚淀粉时,存在螺杆腔体易堵塞、原料消耗量大、反应过程和时间不易控制等实际问题,因此建立新的密炼反应体系,对淀粉进行接枝共聚,开展合成淀粉基高吸水树脂的研究,具有重要的学术和应用价值。

目前在淀粉基体的选取上,已有研究将自然界中不同植

物来源的淀粉制备成吸水性树脂,如马铃薯淀粉<sup>[16-18]</sup>、西米淀粉<sup>[19]</sup>、木薯淀粉<sup>[20]</sup>、玉米淀粉等。木薯是多年生植物,被广泛种植于热带和亚热带的丘陵地带,生长适应性强。此外,木薯淀粉粉质细腻,含蛋白质等杂质少,分子结构中的羟基化学性质活泼,化学反应活性较玉米淀粉和谷类淀粉高,特别适用于生产各种用途的淀粉衍生物。

本研究对 Haake 密炼机进行一系列改进,使其具有较好的密封、混合剪切及保温加热效果,再将其作为反应釜,建立密炼反应体系,使淀粉的糊化和改性同步进行;在新的反应体系中,以  $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂、硝酸铈铵为引发剂对木薯淀粉接枝丙烯酰胺共聚进行研究,合成了淀粉基高吸水性树脂;同时采用 FTIR、TGA、动态流变仪等现代分析技术,研究了淀粉基高吸水树脂的结构特征和性能,旨在为淀粉基吸水树脂材料的开发提供新技术。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

供试材料均为市售商品,包括:木薯淀粉,黄龙食品工业有限公司;丙烯酰胺(化学纯)、氢氧化钠(分析纯),天津 Kermel 化学试剂有限公司; $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺(MBA,化学纯),上海缘聚生物技术有限公司;硝酸铈铵(CAN,化学纯),化学试剂国药控股有限公司。

### 1.2 Haake 密炼机

Haake 密炼机(型号 RheMix 600p)(图 1),包含 3 个加热板(区),可分别设定加工温度。密炼机上安装 2 个轧辊转子,工作时 2 个转子同向旋转以达到对密闭环境中的物料进行捏合的作用。

样品从进料口加入后,进料口随即关闭使内部空间密闭。测试时,设备配套软件自动记录即时扭矩值和各套筒段及熔体的实际温度。

### 1.3 密炼反应体系

由于淀粉和丙烯酰胺间的接枝共聚反应须要在无氧条件下进行,因此须对 Haake 密炼机进行密封改装(图 2),并增加气体及液体进料口,进料口用硅胶塞密闭以防反应过程中水

收稿日期:2013-12-30

基金项目:国家自然科学基金(编号:31101340);教育部高等学校博士学科点专项科研基金(编号:20110172110027);江西省科技计划(编号:2013ZBBE50019)。

作者简介:于再接(1957—),男,辽宁辽阳人,工程师,主要从事天然高分子材料研究。Tel: (0760) 85529978; E-mail: 13702522950@126.com。

通信作者:刘宏生,男,辽宁丹东人,博士,副教授,主要从事淀粉改性及加工研究。Tel: (020) 87113845; E-mail: liuhongsheng@scut.edu.cn。

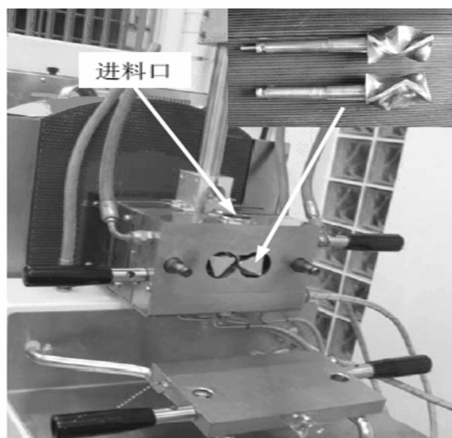


图1 双轧辊转子的Haake密炼机

分损失。反应液由硅胶塞上连通的漏斗加入,此外另有 1 根氮气管道以排除体系中的空气。将齿轮箱与两辊之间的孔洞用橡胶圈密封,同时用特氟龙薄膜将密炼机 2 个加热板中间的空隙填充,实现密封处理。将改进后的密炼机作为可混合剪切及精确控温的反应釜来制备淀粉基高吸水性树脂。

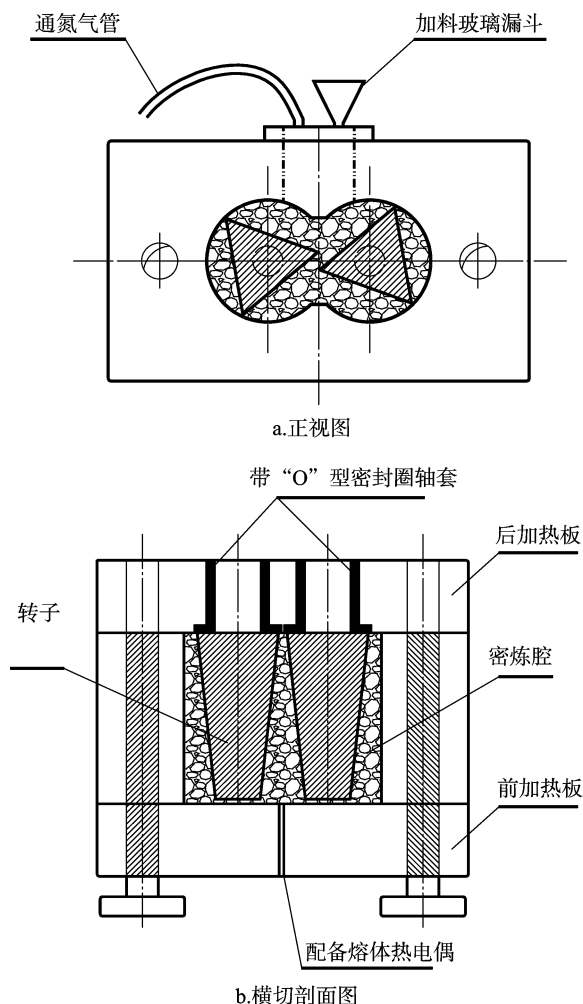


图2 改进后的密炼反应机示意图

#### 1.4 接枝聚合

将 12 g 干基淀粉、18 g 丙烯酰胺、45 g 蒸馏沸水一起加入密炼机中,在 80 ℃、80 r/min 条件下反应 10 min,使淀粉在剪切应力下完全糊化。持续通入氮气 10 min 以排出密炼机中的氧气,同时将反应容器温度降低到 60 ℃ 以进行淀粉改性。分别添加 0.75 g CAN、0.14 g MBA,充分混合并反应 10 min。反应完成后,往密炼机中添加 25 mol/L NaOH 溶液 10 mL,在 60 ℃、80 r/min 条件下,酰胺基转化为羧基,得到粗成品。将粗产品浸泡在 5 L 蒸馏水中 1 d,之后用蒸馏水及乙醇冲洗,以除去其中未反应的单体。继而将其放入 80 ℃ 烘箱中,待恒重后将其研磨,过 200 目筛用于后续分析。

#### 1.5 结构及性能表征

1.5.1 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 采用 Bruker (Tensor37) 红外光谱仪对接枝淀粉的官能团进行检测。在 4 cm<sup>-1</sup> 分辨率下,由标准 PE OPUS 软件得到了 400 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup> 的三角衍射函数,并计算得出透射光谱。扫描 128 次,得到每个谱图的对称干涉图,所有光谱均经过基线校正和标准化。进行 3 次平行试验。

1.5.2 热重量分析法 (TGA) 用热重分析仪 (Perkin Elmer Pysis 1, TGA) 对原淀粉及淀粉基材料的热稳定性和降解行为进行研究。在扫描温度 30 ~ 600 ℃、升温速率为 10 ℃/min 的条件下对淀粉基高吸水树脂进行测试,全过程采用高纯氮气氛围。

1.5.3 丙烯酰胺接枝比例及吸水能力的确定 丙烯酰胺的接枝比例是指淀粉基 SAP 分子中接枝的丙烯酰胺质量占接枝共聚物质量的比例;淀粉比例即接枝物中的淀粉含量占淀粉基 SAP 质量的百分比,两者可根据 TGA 图谱计算得到。吸水能力是指将干燥后一定质量的淀粉基 SAP 在蒸馏水内达到的最大吸水量。测试过程如下:称取 0.2 g 高吸水性树脂,放入自制 200 目筛网袋中,再置于 1 L 烧杯中,加入大量去离子水,浸泡吸水 1 d 后滤去多余水分,悬挂 30 min,然后称取吸水凝胶质量。吸水率计算如下:

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

式中:Q 为树脂吸水率; $m_1$  为吸水前树脂质量; $m_2$  为吸水后凝胶质量。

1.5.4 不同 pH 值溶液中的吸水能力测定 pH 值对淀粉基 SAP 吸水性能有影响,pH 值变化将引起网络结构外离子浓度的变化,并最终导致网络结构内外渗透压的改变。本研究中的测试方法是:往 1 L 烧杯中加入足量蒸馏水,用浓 NaOH (pH 值 14) 和浓 HCl (pH 值 1) 溶液分别调至 7 个不同的 pH 值。将 0.2 g 淀粉基 SAP 置于烧杯中充分吸水至恒重,按照“1.5.3”节的方法滤去多余水分,称其质量,计算吸水率。

1.5.5 流变特性测定 木薯和接枝淀粉凝胶的流变特性通过应力控制型流变仪 (型号为 RS600, 品牌为 Haake, 产自德国,平行锥板直径约 35 mm) 测定。为测定样品的流变性能,首先将 30 mg 木薯淀粉基 SAP 分散于 3 mL 蒸馏水中,并在室温下保持 12 h,木薯淀粉糊的制备是将木薯淀粉 (10%) 于 90 ℃ 水浴锅中糊化 30 min。样品测定条件为:在频率为 1 Hz 下,从 0.01% ~ 100% 振荡幅度测试中找出线性黏弹区间;频率扫描在 25 ℃ 下进行,振荡幅度为 0.5%,扫描区间为 0.01 ~ 100 Hz,由此得到淀粉基 SAP 的应变扫描和频率扫描曲线。

## 2 结果与分析

### 2.1 密炼反应体系中的共聚反应曲线

改进后的 Haake 密炼体系可用于淀粉相变和理化改性的研究。从图 3 可以看出,该反应体系中扭矩和温度反应曲线可分为 4 个阶段,每个阶段代表了共聚反应的 4 个不同步骤。在初始阶段(A-B),由于添加的原材料温度低,使体系温度呈下降趋势,随后逐渐回升。与此相对应,在扭矩曲线中也会有 1 个代表材料装载的小尖峰出现。第 2 阶段反应大约持续 10 min,其间体系温度从 B 点的约 77 ℃降低到 60 ℃。此时添加适量的 CAN、MBA 与已经糊化的淀粉发生反应。由于该反应是放热的,所以温度迅速上升至 C 点的约 70 ℃,进入反应的第 3 阶段,其后温度开始缓慢降低,该阶段大约进行 10 min。在该阶段中,扭矩因为接枝 PAM 后黏度显著增大而增加,表明共聚反应已经发生。最后阶段(D-E),往密炼体系中加入 1 mol/L NaOH 溶液 10 mL 使 SAP 皂化。在皂化初始阶段,由于放出大量热,温度迅速窜升至 D 点的约 72 ℃,此后随着中和底物的减少温度逐渐降低。此时,扭矩因为 SAP 吸水能力随皂化程度的急剧增加而显著增大,从而引起体系中游离水的降低和凝胶强度的增大。

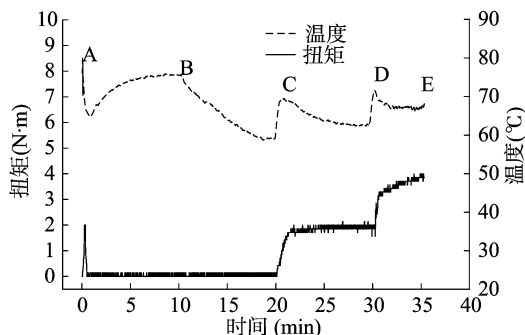


图3 反应体系中典型的扭矩和温度反应曲线

### 2.2 红外光谱

傅里叶红外光谱仪是基于对干涉后的红外光进行傅里叶变换原理开发而成的,可对样品进行定性和定量分析,用于表征样品分子结构官能团。淀粉作为天然高分子聚合物,其红外光谱谱图(FTIR)能显示出葡萄糖单元结构上一些特征官能团(如 O—H、C—H、C—O—C)的伸缩振动峰。淀粉基分子与丙烯酰胺单体发生接枝共聚反应后,共聚物吸水侧链的特征基团(—CONH<sub>2</sub>)也可以从 FTIR 谱图中显示出来,可作为单体在淀粉分子上成功接枝的有力证明。

图 4 给出了木薯淀粉与木薯淀粉 SAP 的红外光谱图,两者的共同特征吸收峰与以往研究结果相符<sup>[21-22]</sup>:在 3 200 ~ 3 500 cm<sup>-1</sup> 区域的是 O—H 的伸缩振动, C—H 伸缩振动在 2 800 ~ 3 000 cm<sup>-1</sup>, 波峰数值为 1 158、1 081、1 015 cm<sup>-1</sup> 区域的是 C—O—C 的伸缩振动吸收峰(即淀粉的三重峰)。此外, SAP 曲线上在 3 425、1 658、1 600 cm<sup>-1</sup> 处有 3 个新的吸收峰出现,分别代表 N—H 伸缩振动、C=O 伸缩振动和酰胺键的弯曲振动; 1 409 cm<sup>-1</sup> 处的峰值代表 C—N 的伸缩振动,这些都是丙烯酰胺中—CONH<sub>2</sub> 基团的特征吸收峰<sup>[4,23-25]</sup>。上述结果都表明丙烯酰胺被很好地接枝到了淀粉上。

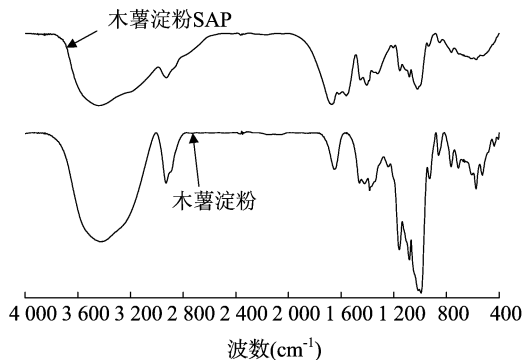


图4 木薯淀粉和木薯淀粉SAP的红外光谱图

### 2.3 热力学特性和丙烯酰胺接枝比例

由于 SAP 中淀粉分子主链和聚丙烯酰胺侧链发生热分解的温度区间不同,通过二者在各自分解温度区间的质量百分比变化,可测定接枝共聚物中淀粉主链和接枝侧链聚丙烯酰胺的相对质量比例。图 5 给出了木薯淀粉及其 SAP 质量变化和失重速率曲线。通过原淀粉曲线可看出,其在 290 ℃ 左右开始发生失重现象,相应地由于淀粉分解,在失重速率曲线 340 ℃ 左右处有 1 个峰值。从图 5-b 可见,接枝淀粉的降解分 3 个步骤展开:大约 70 ℃ 时,由于样品中水分减少会出现第 1 个峰值 P<sub>1</sub>;第 2 个峰值 P<sub>2</sub> 在 300 ℃ 左右产生,预示淀粉基 SAP 中的淀粉骨架发生了热降解;第 3 个峰值 P<sub>3</sub> 的出现则标志着聚丙烯酰胺已经发生链分解或链断裂。相应地,热失重(TG)曲线上的 W<sub>1</sub>、W<sub>2</sub>、W<sub>3</sub> 分别代表水分、淀粉骨架、聚丙烯酰胺质量损失。一般而言,改性淀粉的分解温度比原淀粉的分解温度要低,可能是由于淀粉颗粒在糊化和改性后的结晶结构遭到了破坏<sup>[7,26]</sup>。以往研究中也观察到了类似结果<sup>[4,27-28]</sup>。

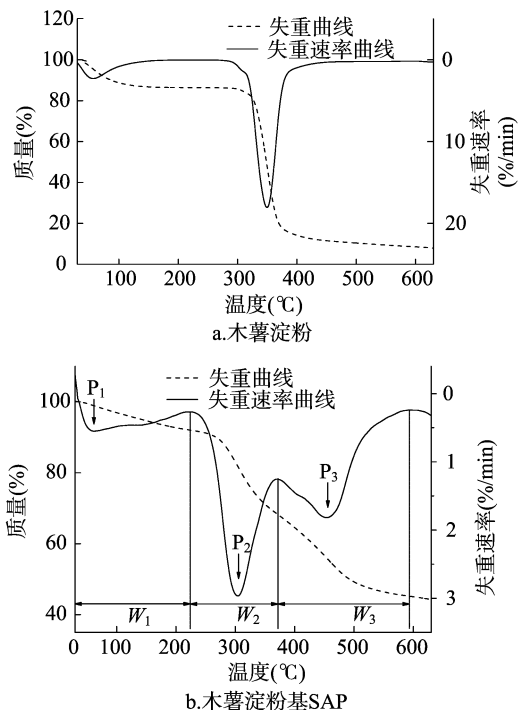


图5 木薯淀粉和木薯淀粉基SAP的热重曲线和差热分析曲线

由 TG 曲线得到的淀粉和淀粉基 SAP 的质量损失百分比可分别转换成接枝共聚物中淀粉、丙烯酰胺的含量, 计算公式如下:

$$\text{丙烯酰胺接枝比例} = W_3 / (W_2 + W_3) \times 100\%; \quad (2)$$

$$\text{淀粉比例} = 100\% - \text{丙烯酰胺侧链比例}。 \quad (3)$$

根据式(2)、(3), 可以计算出丙烯酰胺接枝比例和淀粉比例, 其中淀粉基 SAP 中的丙烯酰胺比例大约是 50%。但该结果与试验采用的淀粉和单体比例、引发剂和交联剂用量有关。

#### 2.4 pH 值对 SAP 吸水能力的影响

本研究制备的淀粉基 SAP 在常温常压下可以吸收 80 倍的水量。图 6 显示了溶液 pH 值对合成接枝共聚物吸水能力的影响, 结果表明, 在蒸馏水 (pH 值 7) 条件下, 树脂吸水率最高。淀粉基 SAP 的吸水能力随整个溶液体系中  $H^+$  和  $OH^-$  浓度的增大而逐渐下降。淀粉基高吸水树脂吸水的主要机制是通过水分子扩散进入淀粉基 SAP 的三维网络结构, 导致聚合物链松弛, 并引起丙烯酸酯基团电离成负的羧酸根离子和正的钠离子, 使聚合物内部和外部网络之间的渗透压发生变化, 使更多水分子进入网络结构; 同时, 沿着聚合物骨架的羧酸根离子所带的负电荷之间相互排斥, 也使分子结构更加扩张, 增加吸收水量<sup>[30]</sup>。

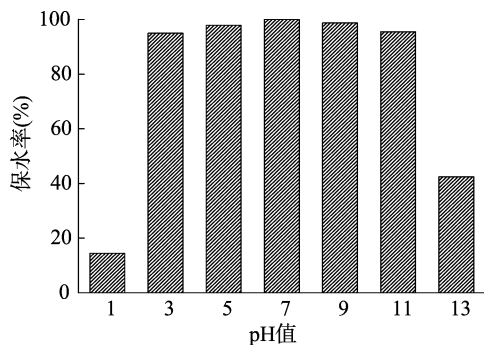
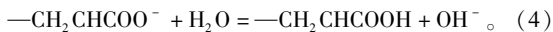


图6 pH 值对 SAP 吸水能力的影响

酸对淀粉基 SAP 吸水能力的抑制作用与式 4 所示的酯化水解平衡有关。



当少量样品浸在含有大量  $H^+$  的水中时, 淀粉基 SAP 网络中的水解平衡向右移动, 导致体系中渗透作用降低, 从而吸水量降低。而在高碱性溶液 (pH 值 8 ~ 14) 中, 由于  $Na^+$  的电荷屏蔽效应阻止阴离子之间的相互排斥作用, 故淀粉基 SAP 的吸水量也呈下降趋势<sup>[2]</sup>。在其他水凝胶体系中, 也观察到类似的 pH 值溶胀行为<sup>[31-33]</sup>。

#### 2.5 流变性能

图 7 给出了木薯淀粉和木薯淀粉基 SAP 在 25 °C、1 Hz 条件下存储模量 ( $G'$ ) 和损耗模量 ( $G''$ ) 随振荡幅度的变化情况。从图 7 可见, 木薯淀粉有明显的线性黏弹性区域 (LVR), 在这个区域中应变是随应力呈线性变化的。而淀粉基 SAP 的 LVR 范围相对较窄。随着应变增加, 剪切稀化, 木薯淀粉基 SAP 的结构遭到破坏。由此可知, 木薯淀粉凝胶的结构比较稳定, 而木薯淀粉基 SAP 的三维网络结构呈刚性变化。

木薯淀粉和木薯淀粉基 SAP 的存储模量 ( $G'$ ) 和损耗模量 ( $G''$ ) 的频率扫描曲线如图 8 所示。从图 8 可见, 随着频率

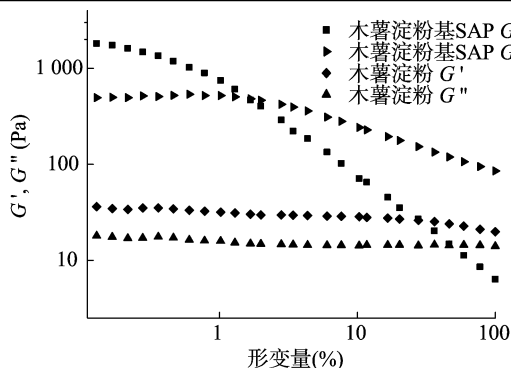


图7 25 °C、1 Hz 条件下木薯淀粉及木薯淀粉基SAP 储存模量( $G'$ )、损耗模量( $G''$ )随应变的变化曲线

升高,  $G'$ 、 $G''$  都有轻微增加, 而且每个样品的  $G'$  值都大于  $G''$ , 表明木薯淀粉和木薯淀粉基 SAP 展现出了一个显著类固体性能。因为  $G'$ 、 $G''$  分别代表系统储存的能量 (弹性响应) 和系统耗损的能量 (黏性响应), 故材料的弹性响应比黏性响应要强。

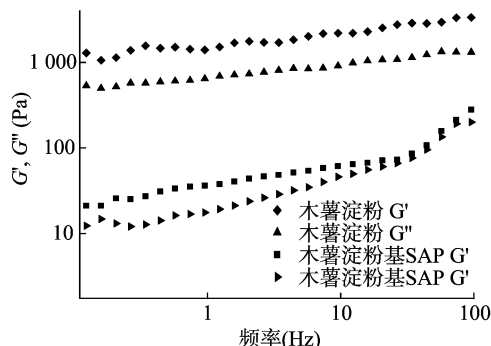


图8 25 °C、0.5%应变下木薯淀粉及木薯淀粉基SAP 储存模量( $G'$ )、损耗模量( $G''$ )随频率的变化曲线

### 3 结论

利用改良的 Haake 密炼机, 建立了用于淀粉改性的新型反应体系。该反应体系的优点包括: 在高淀粉浓度下淀粉改性依然可以进行; 可以实现对反应时间的有效控制; 只需很少样品量 (60 g)。使用该反应体系已成功将丙烯酰胺接枝到木薯淀粉上, 并通过  $N, N'$ -亚甲基双丙烯酰胺交联生产出了可生物降解的超吸水性树脂。红外光谱和热重分析都表明, 聚丙烯酰胺已被成功接枝到淀粉上。木薯淀粉基 SAP 的吸水力受 pH 值变化的影响很显著, 过酸或过碱均会抑制其吸水能力, 原因可能是在淀粉基 SAP 网络中, 外部溶液高浓度的  $H^+$  引起水解平衡向右移动, 从而减少体系中的渗透作用, 降低木薯淀粉基 SAP 的吸水量; 在高碱性溶液中,  $Na^+$  的电荷屏蔽效应阻止阴离子之间相互排斥作用, 导致吸水量降低。

#### 参考文献:

- [1] Harland R S, Prud'Homme R K. Polyelectrolyte gels: properties, preparation, and application [M]. Washington DC: The American Chemical Society, 1992: 1-2.
- [2] Sadeghi M, Hosseinzadeh H. Synthesis of starch-poly(sodium acrylate-co-acrylamide) super-absorbent hydrogel with salt and pH-responsiveness properties as a drug delivery system [J]. Journal of

- Bioactive and Compatible Polymers, 2008, 23: 381–404.
- [3] Pourjavadi A, Barzegar S. Synthesis and evaluation of pH and thermo-sensitive pectin – based superabsorbent hydrogel for oral drug delivery systems[J]. Starch – Stärke, 2009, 61(3/4): 161–172.
  - [4] 刘云, 杨 昶. 用淀粉制备高分子吸水树脂的工艺研究[J]. 现代化工, 1994(3): 25–27.
  - [5] Zohuriaan – Mehr M J, Kabiri K. Superabsorbent polymer materials: a review[J]. Iranian Polymer Journal, 2008, 17(6): 451–477.
  - [6] Fanta G F. Synthetics of block and graft copolymerization of starch [M]. London: John Wiley & Sons, 1973.
  - [7] Athawale V D, Lele V. Graft copolymerization onto starch. II. Grafting of acrylic acid and preparation of it's hydrogels [J]. Carbohydrate Polymers, 1998, 35(1/2): 21–27.
  - [8] Karadag E, Uzum O B, Saraydin D. Water uptake in chemically crosslinked poly ( acrylamide – co – crotonic acid ) hydrogels [J]. Materials and Design, 2005, 26(4): 265–270.
  - [9] Mostafa K M. Graft polymerization of acrylic acid onto starch using potassium permanganate acid(redox system)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 56(2): 263–269.
  - [10] Chen L, Ni Y S, Bian X C, et al. A novel approach to grafting polymerization of  $\epsilon$  – caprolactone onto starch granules [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60(1): 103–109.
  - [11] 杨小敏. 溶液聚合法制备高岭土复合高吸水性树脂的研究[J]. 华东交通大学学报, 2008, 25(1): 130–132.
  - [12] Zhang L, Hu Z. Synthesis and thermal degradation of a novel starch graft copolymer incorporating a sulfobetaine zwitterionic monomer [J]. Starch – Stärke, 2002, 54(7): 290–295.
  - [13] Shaikh M M, Lonikar S V. Starch – acrylics graft copolymers and blends: synthesis, characterization, and applications as matrix for drug delivery[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(5): 2893–2900.
  - [14] 杨景峰, 罗志刚, 罗发兴, 等. 淀粉反应挤出改性及挤出过程中淀粉颗粒变化[J]. 粮食与油脂, 2006(11): 14–16.
  - [15] Nakason C, Wohmang T, Kaesaman A, et al. Preparation of cassava starch – graft – polyacrylamide superabsorbents and associated composites by reactive blending[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 81(2): 348–357.
  - [16] Karadağ E, Saraydin D, Güven O. Radiation induced superabsorbent hydrogels acrylamide/itaconic acid copolymers[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2001, 286(1): 34–42.
  - [17] 张 涛, 谭兴和, 张 喻. 马铃薯淀粉复合吸水树脂合成工艺优化[J]. 食品与机械, 2009, 25(3): 17–20.
  - [18] Kiatkamjornwong S, Chomsaksakul W, Sonsuk M. Radiation modification of water absorption of cassava starch by acrylic acid/acrylamide[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2000, 59(4): 413–427.
  - [19] Xie F W, Yu L, Liu H S, et al. Starch modification using reactive extrusion[J]. Starch – Stärke, 2006, 58(3/4): 131–139.
  - [20] Moad G. Chemical modification of starch by reactive extrusion[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(2): 218–237.
  - [21] Kacuráková M, Mathlouthi M. FTIR and laser – Raman spectra of oligosaccharides in water: characterization of the glycosidic bond [J]. Carbohydrate Research, 1996, 284(2): 145–157.
  - [22] Liu X X, Yu L, Xie F W, et al. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios[J]. Starch – Stärke, 2010, 62(3/4): 139–146.
  - [23] Pal S, Nasim T, Patra A, et al. Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted dextrin (Dxt – g – PAM): development and application of a novel polymeric flocculant [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2010, 47(5): 623–631.
  - [24] Sen G, Kumar R, Ghosh S, et al. A novel polymeric flocculant based on polyacrylamide grafted carboxymethylstarch [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77(4): 822–831.
  - [25] Sen G, Pal S. Polyacrylamide grafted carboxymethyl tamarind (CMT – g – PAM): development and application of a novel polymeric flocculant [J]. Macromolecular Symposia, 2009, 277(1): 100–111.
  - [26] Fares M M, Ei – Faqeeh A S, Osman M E. Graft copolymerization onto starch – I. Synthesis and optimization of starch grafted with *N* – tert – butylacrylamide copolymer and its hydrogels [J]. Journal of Polymer Research, 2003, 10(2): 119–125.
  - [27] Zhang X Q, Golding J, Bugar I. Thermal decomposition chemistry of starch studied by  $^{13}\text{C}$  high – resolution solid – state NMR spectroscopy[J]. Polymer, 2002, 43(22): 5791–5796.
  - [28] 王宗君, 张良军, 张立颖, 等. 木薯淀粉接枝丙烯酸合成高吸水性树脂及表征[J]. 粮油加工, 2010(8): 86–89.
  - [29] Wu J H, Lin J M, Li G Q, et al. Influence of the hydrophilic group and cross – link density of poly – acrylic acid/montmorillonite superabsorbent composite on water absorbency [J]. Polymer International, 2001, 50(9): 1050–1053.
  - [30] Du Toit L C, Pillay V, Danckwerts M P. Application of synergism and variation in ionic compatibilities within a hydrophilic polymeric sodium starch glycolate –  $\kappa$  – carrageenan combination; textural profiling of the suspension behavior [J]. Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 2006, 21(2): 107–122.
  - [31] Zhang J, Yuan K, Wang Y P, et al. Preparation and pH responsive behavior of poly ( vinyl alcohol ) – chitosan – poly ( acrylic acid ) full – IPN hydrogels [J]. Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 2007, 22(20): 207–218.
  - [32] 赵妍嫣, 姜绍通, 周建芹. 淀粉基高吸水树脂的吸液性能与吸液机理分析[J]. 农业机械学报, 2007, 38(11): 65–68, 73.