

多指标综合分析法在保水剂合成与评价中的应用

钟 华, 孙保平[※]

(北京林业大学水土保持学院, 教育部水土保持与荒漠化防治重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 为合成更贴近生产实际的超吸水树脂保水剂, 及提高其使用效果, 该研究以淀粉、丙烯酸、丙烯酰胺为主要原料, 采用过硫酸铵为引发剂, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂在一定温度和中和度下制备了高吸水性复合材料。合成过程中选取五因素四水平正交试验设计, 重复3次。采用Z分综合评价法和综合平衡法对其作为保水剂时的去离子水吸水倍率、土壤中吸水倍率、失水速率及种子发芽率等4个指标进行综合评价。研究得出影响保水剂性能的因素重要程度为温度>中和度>丙烯酰胺>过硫酸铵>MBA。优化筛选出了最佳合成配方及反应条件。即: 1 g 淀粉加入15 mL水熟化后, 加入5 mL丙烯酸, 2.0 g丙烯酰胺, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺1 mg, 采用KOH溶液使体系中和度为90%, 在85℃下反应40 min。该研究所采用的试验方法和评价体系简便易行, 可用于超吸水树脂保水剂或其他新型材料的合成与评价。

关键词: 树脂, 合成, 试验, 正交设计, 综合评价

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2013.13.010

中图分类号: S275.9; TB34

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2013)-13-0067-07

钟 华, 孙保平. 多指标综合分析法在保水剂合成与评价中的应用[J]. 农业工程学报, 2013, 29(13): 67-73.
Zhong Hua, Sun Baoping. Application of multi-indicator analysis on synthesis of super absorbent polymers[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(13): 67-73. (in Chinese with English abstract)

0 引 言

随着经济社会的发展, 人类对水资源的需求不断增加。中国的人均淡水资源占有量仅为世界的1/4左右, 加之对水资源的不合理开采和利用, 水资源缺乏问题日益明显^[1]。因此, 发展节水技术势在必行。

保水剂是一种目前应用广泛的化学节水产品, 它是一种功能高分子材料, 具有超高的吸水特性, 其内部亲水的高分子网状结构在吸附和持有大量水的同时其物理结构仍保持稳定, 使得其不但可以吸收自身重量的数百倍的水分, 而且可以将水分缓慢释放以供植物利用^[2-4]。化学保水剂最先由美国农业部1969年研制成功, 并于70年代广泛应用于作物生产和苗木移栽等方面。此后日本、韩国、法国、英国等国家均投入重金进行研发。中国对保水剂的研究和利用始于20世纪80年代, 目前已有多项成功合成的报道, 并开始逐步应用于农业生产、水土

保持与荒漠化防治等领域^[5-7]。

保水剂能有效的截留和缓释土壤水分, 将土壤无效水转化为植物可利用的有效水, 利于作物的生长发育^[8-9]。然而, 目前在保水剂的研发中多以吸收去离子水的倍率作为评价保水剂的指标^[10-11], 没有考虑其在土壤中的实际吸水能力以及对作物的影响, 故评判指标与实际生产需求有差距, 筛选出的保水剂应用效果不佳。

本研究以反应温度、中和度、交联剂用量、引发剂用量、单体用量等为试验因素进行正交试验设计, 选取去离子水吸水倍率、在土壤中的吸水倍率、失水速率及对种子发芽率的影响等为分指标构建综合评价体系对保水剂合成条件进行优化, 以求筛选出最优保水剂合成体系。

1 材料与方 法

1.1 试验材料与仪器

N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、氢氧化钾、丙烯酰胺购自天津福晨化学试剂厂, 丙烯酸、过硫酸钾购自北京化工厂, 二次去离子水由Mili-Q纯水机(Milpore公司, 美国)制备。淀粉由河北赵县淀粉厂生产。氮气购自北京科学气体有限公司。恒温水浴摇床, 金坛市三和仪器有限公司; 鼓风干燥箱; 天平, 瑞士梅特勒; 人工气候箱, 高速离心机德国Thermo。

收稿日期: 2013-03-27 修订日期: 2013-04-25

基金项目: 国家林业局林业公益性科研专项经费项目(201004018)

作者简介: 钟 华(1984-), 女, 博士生, 研究方向为工程绿化。北京 北京林业大学水土保持学院, 教育部水土保持与荒漠化防治重点实验室, 100083。Email: remyzhong@163.com

※通信作者: 孙保平(1956-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为荒漠化防治, 工程绿化。北京 北京林业大学水土保持学院, 教育部水土保持与荒漠化防治重点实验室, 100083。Email: sunbp2008@sina.com

1.2 材料制备

1.2.1 淀粉糊化

将 1 g 的淀粉与 15 mL 去离子水在烧杯中混合, 密封, 置于水浴摇床内, 加热至 80℃, 熟化 30 min。

1.2.2 材料合成

取熟化好的淀粉糊, 加入 5 mL 丙烯酸之后, 分别加入 0.5、1、1.5、2 g 丙烯酰胺、1、2、3、4 mg 交联剂 MBA、10、20、30、40 mg 引发剂过硫酸铵以及 10 mL 去离子水, 在 65、75、85、95℃ 温度下水浴振荡 40 min 后, 混合液成胶体状, 将其取出, 置于鼓风干燥箱 80℃ 24 h, 使合成的材料充分烘干, 充分研磨, 过 60 目筛, 得到聚合物树脂保水剂^[12-13]。

在超吸水树脂的合成过程中选取 5 种影响因素, 每因素取 4 个水平, 选用 $L_{16}(4^5)$ 正交表^[14], 试验重复 3 次。正交试验设计见表 1。

表 1 因素水平表
Table 1 Factor level table

因素水平 Factors and Levels	温度 Temperature /°C (A)	中和度 Neutralization Degree/% (B)	交联剂 CrossLinker /mg (C)	引发剂 Initiator/ mg (D)	单体 Monomer /g (E)
1	65	60	1	10	0.5
2	75	70	2	20	1.0
3	85	80	3	30	1.5
4	95	90	4	40	2.0

1.3 性能测定

1.3.1 吸去离子水能力测定

吸去离子水能力主要体现为保水剂的最大吸水倍率, 即单位质量的干燥吸水树脂能够吸收去离子水的量。用数学公式表示为 $Q=(w_2-w_1)/m$, 即称取保水剂树脂质量为 m , 至一干燥烧杯中, 加入足量去离子水静置溶胀至恒质量, 此时保水剂成水凝胶状, 将其转移至质量为 w_1 的离心管中, 用高速离心机 12 000 r/min 离心 10 min 后, 倒去上层清液, 称取质量 w_2 , 依公式计算吸水倍率 Q ^[15]。

1.3.2 失水速率测定

失水速率是超吸水树脂另一项非常重要的性能指标。本试验称取 0.1 g 保水剂树脂吸水至饱和后, 称取其质量 m_1 , 将其置于室温 (25℃) 48 h 后, 再称取其质量 m_2 , 其 48 h 内的平均失水速率为 $(m_1-m_2)/48$ h^[16]。

1.3.3 土壤中吸水能力测定

以往研究都以保水剂吸附去离子水的量作为评价超吸水树脂能力的重要指标, 但其在土壤中的吸收的是复杂的盐溶液构成的离子水, 吸水能力与吸附去离子水有很大差别。超吸水树脂的吸水原理之一是离子交换作用, 这会大大影响树脂的吸水效

果, 往往导致实验室条件下吸去离子水最好的保水剂在实际应用中并非最佳。因此本试验采用土壤水测定树脂的吸水能力。试验土壤采自中国农业科学院北京试验地, 为普通褐土型壤土。水源为北京市用自来水, 总硬度以 CaCO_3 计为 193~372 mg/L, 水质符合 GB5749-2006 水质常规指标限值。称取 50 g 烘干土壤, 并与 0.1 g 保水剂混合, 加入足量自来水吸饱和至恒质量后, 称其质量 M_1 , 此外, 做一个空白对照, 土壤吸饱和至恒质量后, 称量质量为 M_2 。吸水倍率= $(M_1-0.1-M_2)/0.1$ ^[17]。

1.3.4 保水剂对种子发芽的影响

种子发芽率是种子在环境中是否适宜生存、生长的重要指标。研究保水剂的加入对作物发芽率的影响, 可以考察保水剂在实际应用于农业生产时的效果^[18-19]。

将小白菜种子置于 50 g 干燥土壤中, 拌入 0.1 g 吸水树脂, 加入 10 mL 自来水。每份土壤设置 30 粒小白菜种子, 3 d 后观测其发芽数 N , 发芽率为 $N/30 \times 100\%$ 。

1.4 综合评价

测试高吸水树脂吸附去离子水的吸附量、土壤水的吸附量、一定时间内合成材料的失水速率及加入保水剂的土壤中的种子发芽率。采用多指标综合评价材料的性能, 以期获得最适宜生产用保水剂。避免单指标判别对高吸水树脂的片面性。

在实际工作中, 衡量多指标正交试验的方法很多, 如 Z 分综合评价法、秩和比法、优劣距离法、综合平衡法、综合评分法等。其中 Z 分综合评价法^[20]是一种直观、易理解且计算快捷的评价方法。此法将多指标通过计算得到一个综合指标 Z, 来对一组对象进行排序, 取分值最高者作为最优的反应条件。综合平衡法则是先分别评价每个因素对各指标的影响, 然后根据因素对指标的影响程度进行综合分析比较, 确定出最好的水平, 从而得出最优试验方案^[21]。本研究采用 Z 分综合评价法对不同条件下合成的保水剂进行评价, 用综合平衡法进行重复检验评价。

2 结果与讨论

2.1 多指标评价结果

2.1.1 Z 分综合评价法

指标 i 的 z_i 分计算方法^[20]为:

$$z_i = (X_i - \bar{X}_i) / S_i \quad (1)$$

式中, z_i 为单个评价指标的分值, X_i 为某指标值, \bar{X}_i 是指某指标的 n 个测定值的平均值, S_i 为某指标的 n 个测定值平均值的标准差。下标 i 取值 1~4, 分别表示保水剂的吸去离子水的倍率、土壤中吸水

倍率、失水速率以及种子发芽率。

综合 Z 的计算方法^[20]为：

$$Z = \sum_{i=1}^4 J_i z_i \quad (2)$$

Z 为 4 种评价指标的综合分值，其中对高优指标，即指标值越大越好的指标， $J_i=1$ ，去离子水吸水倍率、在土壤中的吸水倍率和种子发芽率属于高优指标，其评价指标数值越大越好；对低优指标，即指标值越小越好的指标， $J_i=-1$ ，失水速率属于低优指标，评价指标数值越小越好。

最后根据 Z_i 值大小排序， Z_i 值越大，对应的评价对象越优。

按照公式 (1) 将数据进行标准化处理。除失水速率外，其他三者均为高优指标，所以按公式 (2) 将吸去离子水倍率等 3 个标准化的数据相加并减去失水速率的标准化数据。四者相加后部分 Z_i 为负，为便于观察评价，因此将数值均加上 7，以使所有值变为正值，而后计算各因素的极差，并进行方差分析，结果见表 2, 3，其中 Z1、Z2、Z3 分别代表 3 次重复试验的评分结果。

表 2 Z 分值综合评价法分析结果

Table 2 Results by Z-score comprehensive evaluation method

	温度 Temperature/°C	中和度 Neutralization Degree/%	N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) N, N'-methylene double acrylamide/mg	过硫酸铵 Ammonium persulphate/mg	丙烯酰胺 Acrylamide/g	Z1	Z2	Z3
1	65	60	1	10	0.5	0.71	2.45	1.77
2	65	70	2	20	1.0	6.74	8.92	9.44
3	65	80	3	30	1.5	5.30	4.86	5.25
4	65	90	4	40	2.0	9.13	9.08	9.49
5	75	60	2	30	2.0	5.65	5.29	5.84
6	75	70	1	40	1.5	7.65	6.78	5.33
7	75	80	4	10	1.0	4.72	5.16	4.71
8	75	90	3	20	0.5	6.17	7.59	6.60
9	85	60	3	40	1.0	9.71	10.69	8.23
10	85	70	4	30	0.5	7.73	8.68	8.75
11	85	80	1	20	2.0	11.87	12.11	12.48
12	85	90	2	10	1.5	10.40	9.08	9.52
13	95	60	4	20	1.5	4.72	2.55	3.43
14	95	70	3	10	2.0	7.85	6.39	7.18
15	95	80	2	40	1.5	4.38	4.69	5.65
16	95	90	1	30	1.0	9.26	7.70	8.32
T1	73.14	61.05	86.43	69.94	65.17			
T2	71.48	91.43	85.60	92.61	93.59			
T3	119.25	81.20	85.82	82.63	74.86			
T4	72.13	102.34	78.16	90.83	102.38			
t1	6.10	5.09	7.20	5.83	5.43			
t2	5.96	7.62	7.13	7.72	7.80			
t3	9.94	6.77	7.15	6.89	6.24			
t4	6.01	8.53	6.51	7.57	8.53			
R	3.98	3.44	0.69	1.89	3.10			

注：T1、T2、T3、T4 分别表示各因素 4 个不同水平的 Z 分值；t1 表示各因素的 1 水平的 Z 分值平均值，t2 表示各因素 2 水平的 Z 分值平均值，t3、t4 类推。R 表示极差，数值等于同系列最大 t 值与最小 t 值之差。中和度指碱与丙烯酸的摩尔比。

Note: T1、T2、T3、T4 represent Z Scores for 4 different levels of each factors; t1, t2, t3, t4 refer to the mean score of Level 1, Level2, Level3 and Level4 of each factor respectively. R is Range, which equals the difference between the highest t value and the lowest t values in a set. Neutralization refers to the molar ratio of alkali and acrylic acid.

表 3 方差分析结果

Table 3 Variance analysis

变异来源 Variance	离差平方和 Sum of squares	自由度 Degree of freedom	均方 Mean square	F 值 F Value	P 值 P Value
A	138.19	3	46.06	67.93	<0.05
B	77.20	3	25.73	37.95	<0.05
C	3.85	3	1.27	<2.28	<0.05
D	26.70	3	8.90	13.13	<0.05
E	72.32	3	24.11	35.55	<0.05
误差	20.34	30	0.68		

注： $F_{0.10}(3,30)=2.28$ ； $F_{0.05}(3,30)=2.92$

Note: $F_{0.10}(3,30)=2.28$ ； $F_{0.05}(3,30)=2.92$

由 R 值可知，以 Z 值为评判标准，因素影响大小的顺序为温度 > 中和度 > 丙烯酰胺 > 过硫酸铵 > MBA。最后，以误差项作为评判指标，在 SPSS 13.0 中对其进行差异显著性分析，由于 A, B, C, D, E 内部不同水平间有显著性差异 ($p < 0.05$)。根据 Z 分值平均值与显著性差异分析结果，得到最优条件组合为 A3B4C1,2,3D2,4E4。

2.1.2 综合平衡法

为对 Z 分综合评价法最优条件组合进行验证，我们又用综合平衡法进行了重复检验评价。综合平

衡法先分别评价每个因素对各指标的影响, 然后根据因素对指标的影响程度进行综合分析比较, 确定出最好的水平, 从而得出最佳的试验方案^[21]。

先对各指标的结果进行计算, 得出各指标的影

响因素的极差, 如表 4。而后应用 SPSS13.0 对每个因素的各水平进行差异显著性分析, 以及各因素各水平的平均数值, 得出每个指标中各因素的最佳搭配。

表 4 综合平衡法分析结果
Table 4 Consolidated balance method results

评价指标 Evaluation Indicators	A 温度 Temperature	B 中和度 Neutralization degree	C N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) N, N'-methylene double acrylamide	D 过硫酸铵 Ammonium persulphate	E 丙烯酸胺 Acryl amide	
吸去离子水倍率	t1	131.38	125.78	208.40	164.37	167.96
	t2	164.49	186.60	200.00	226.16	190.08
	t3	265.59	193.82	164.28	170.17	174.43
	t4	167.68	222.95	156.46	168.45	196.68
	R	134.22	97.18	51.94	61.79	28.72
	优水平	A3	B4	C1,2	D2	E2,4
土壤中吸水倍率	t1	50.15	52.27	41.59	39.32	48.32
	t2	29.86	51.01	44.71	49.02	48.02
	t3	63.88	42.90	59.46	45.92	48.45
	t4	49.59	47.31	47.74	59.22	48.69
	R	34.02	9.37	17.87	19.90	0.67
	优水平	A3	B1,2	C3	D4	E1,2,3,4
失水速率	t1	0.0041	0.0046	0.0033	0.0034	0.0038
	t2	0.0036	0.0033	0.0033	0.0036	0.0031
	t3	0.0025	0.0034	0.0038	0.0032	0.0042
	t4	0.0039	0.0028	0.0037	0.0039	0.0029
	R	0.0016	0.0018	0.0005	0.0007	0.0013
	优水平	A3	B2,4	C1,2,3,4	D1,2,3	E2,4
发芽率	t1	40.83	27.50	39.17	27.50	13.33
	t2	44.17	40.83	35.83	39.17	45.00
	t3	37.50	34.17	35.83	35.83	35.00
	t4	25.83	45.83	37.50	45.83	55.00
	R	18.33	18.33	3.33	18.33	41.67
	优水平	A1,2,3	B2,4	C1,2,3,4	D2,4	E2,4

注: t1、t2、t3、t4 分别表示因素水平 1、水平 2、水平 3、水平 4 的 3 次试验数据的平均值, R 为各因素对应评价指标的极差, 优水平为影响各评价指标的不同因素的最佳水平。

Note: t1, t2, t3, t4 refer to the mean score of Level 1, Level2, Level3 and Level4 of each factor respectively. R is Range, which equals the difference between the highest t value and the lowest t values in a set. Optimal level is the best level of different factors which influence evaluation indexes.

1) 温度 (A) 对各指标的影响: 从表 4 中可以看出, 吸去离子水倍率和土壤中吸水倍率的极差最大, 说明温度对这 2 个指标是最主要的影响因素, 最优水平均取 A3; 对失水速率和发芽率而言, 极差也较大, 说明温度对这 2 个指标也有着重要作用, 对于失水速率而言, 最优水平为 A3, 而发芽率则是 A2 最好, 但是和 A2、A3 无显著差异, 选取 A2、A3 均可。综合分析, 温度取 A3。

2 种方法同时证明温度是 5 个因素中最显著的影响因素。说明温度决定了聚合反应的速率及最终产物的交联程度与交联结构。温度过低引发剂无法充分引发反应, 导致生成产物量少且单体交联程度过低; 但温度过高时由于反应速率过快, 交联剂和功能单体自联严重, 而与淀粉交联不足, 形成的空间网络网格过小且亲水基团少, 导致无法充分吸水。

2) 中和度 (B) 对各指标的影响: 合成体系中适当的酸度能加快聚合反应, 但中和度低, 体系的 pH 值较低时, 交联基团过多, 有可能形成紧密收缩的交联网格, 影响吸水效果。而当中和度过大时, 聚合物中的离子浓度增加, 其可溶部分也随之增加, 导致保水剂树脂体系内外的离子浓度差降低, 吸水率下降^[12]。

从表 4 中可以看出, 中和度对失水速率的影响最大, 最佳水平为 B4, 但与 B2 差异不显著; 对吸去离子水倍率和发芽率的影响最优, 但对发芽率的影响中, B2、B4 差异不显著; 对土壤中吸水倍率影响 B2 最优。综合分析, 中和度选取 B4。

3) MBA (C) 对各指标的影响: 在吸水树脂合成时加入定量的交联剂使分子链间发生交联, 形成网状结构, 防止树脂在吸水时发生溶解。但交联

剂的加入比例有一定的要求:交联剂过少,分子网络无法形成;交联剂过多,会使得分子网络空隙过小,无法充分吸水^[13]。

从表 4 看出, MBA 对土壤中的吸水倍率影响较大,是一个较重要因素, C3 最优;对吸去离子水倍率 C1 最优;对失水速率和发芽率影响 4 个水平均可选取。综合考虑, MBA 可选取 C1 或 C3。

4) 过硫酸铵(D)对各指标的影响:从表 4 中可以看出,其对土壤中的吸水倍率与发芽率的影响较大,是这两个指标的重要影响因素, D4 最优,对发芽率而言, D2 也可选取;对吸去离子水倍率 D4 最优;对失水速率较小, D3 最优,与 D1、D2 无显著差异。综合分析,过硫酸铵可选取 D4 或 D2。

引发剂(过硫酸铵)用量影响吸水倍率与发芽率,可以认为引发剂用量过少时,产生的活性中心位点及基材淀粉上接枝点都不足,有效的高分子网络难以充分形成。当引发剂过多时,产生的活性中心过多,链终止速率也偏高,链增长困难,形成的接枝链较短,分子质量小,使合成的树脂水溶性大,从而使吸水率下降。

5) 丙烯酰胺(E)对各指标的影响:从表 4 中可以看出,丙烯酰胺对发芽率的影响最大,是影响发芽率的最主要的因素,最优选取 E4;对失水速率的影响较大,最优选取 E4,其中 E2 与其无显著差异;对吸去离子水倍率和土壤中的吸水倍率影响最小。综合考虑,丙烯酰胺均选取 E4。

单体丙烯酰胺用量对吸水性树脂性能的影响比较显著。这是因为单体丙烯酰胺含量的多少与接枝共聚产物所含亲水基团的数目有关。丙烯酰胺用量太少时,接枝共聚反应不充分,淀粉骨架上可以接枝的亲水链少,影响了产品的吸水性能;而丙烯酰胺用量过大,发生丙烯酰胺自聚的几率偏高,形成的过于紧密纠缠的均聚物链,同样会影响产物的吸水能力。

由上述 2 种方法分析可知,影响保水剂性能的因素重要程度为温度>中和度>丙烯酰胺>过硫酸铵>MBA,通过 2 种方法筛选得出最佳条件为 A3 B4 C1/C2 D4/D2 E4,其中, A3 为温度 85 °C、B4 为中和度 90, C1/C2 为 MBA 用量 1 mg 或 2 mg, D4/D2 为过硫酸铵 40 mg 或 20 mg, E4 为丙烯酰胺 2.0 g。

2.2 讨 论

为了研究合成保水剂的影响因素,本研究根据以往报道的结果,将淀粉含量、丙烯酸用量分别固定为 1 g 和 5 mL,而着重研究温度、第二单体丙烯酰胺、引发剂、交联剂用量及中和度这 5 个因素,得出了保水剂合成的最佳条件,合成的产品充分考

虑了保水剂在土壤中的使用条件,以保证使用效果。但合成产品的技术经济合理性,以及在其他土壤类型中的最佳条件是否还会有差异等未进行定量测定,有待今后深入研究。

3 结 论

本文通过五因素四水平正交试验设计,合成了超吸水树脂。对其进行了吸去离子水能力、失水速率、土壤中吸水能力及对种子发芽率影响的测定,并用 Z 分综合评价法和综合平衡法对合成条件进行了优化与评价。得出影响保水剂性能的因素重要程度为温度>中和度>丙烯酰胺>过硫酸铵>MBA。筛选出了最佳合成配方及反应条件。即:1 g 淀粉加入 15 mL 水熟化后,加入 5 mL 丙烯酸,2.0 g 丙烯酰胺, N,N-甲基双丙烯酰胺 1 mg,采用 KOH 溶液使体系中和度为 90%,在 85 °C 下反应 40 min。

在这样条件下合成的超吸水树脂材料,内部具有相互交联的高分子网状结构,且带有较多亲水基团,可以将水分束缚在其内部,从而实现大量吸水及降低失水速率的效果。且获得的超吸水树脂经过本研究中多指标综合体系筛选,更加适用于生产实际。本研究所采用的试验方法简便易行, Z 分综合评价法和综合平衡法均适用于多指标综合体系的评价,简单直观,可用于超吸水树脂保水剂或其他新型材料的评价。

[参 考 文 献]

- [1] 苗硕. 中国淡水资源现状与保护措施探讨[J]. 现代商贸工业, 2010, (17): 19—21.
Miao Shuo. Discussion on the current situation and protection of freshwater resources[J]. Modern Business Trade Industry, 2010, (17): 19—21. (in Chinese with English abstract)
- [2] Mahdavinia G R, Pourjavadi A, Hosseinzadeh H, et al. Modified chitosan 4 Superabsorbent hydrogels from poly(acrylic acid-co-acrylamide) grafted chitosan with salt- and pH-responsiveness properties[J]. European Polymer Journal, 2004, 40(7): 1399—1407.
- [3] Xie Y T, Wang A Q. Synthesis and water retention of chitosan-g-poly (acrylic acid)/rectorite super absorbent composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(7): 129—132.
- [4] Zohuriaan-Mehr M J, Kabiri K. Super absorbent polymer materials: A review[J]. Iran Polym. J. 2008, 17(6): 451—477.
- [5] 王亚飞, 毕红梅. 保水剂的应用现状及发展前景[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2006, 18(5): 77—80.
Wang Yafei, Bi Hongmei. Research on the application and development of super absorbent polymers[J]. Journal of Heilongjiang August First Land Reclamation University, 2006, 18(5): 77—80. (in Chinese with English abstract)

- [6] 李云开, 杨培岭, 刘洪禄. 保水剂农业应用及其效应研究进展[J]. 农业工程学报, 2002, 18(2): 182—187. Li Yunkai, Yang Peiling, Liu Honglu. Review on super absorbent polymers application in agriculture and its effects[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2002, 18(2): 182—187. (in Chinese with English abstract)
- [7] 汪亚峰, 李茂松, 卢玉东, 等. 20 种保水剂吸水特性研究[J]. 中国农学通报, 2005, 21(1): 167—170. Wang Yafeng, Li Maosong, Lu Yudong, et al. Study on water absorbing character of 20 kinds of super absorbent polymer[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2005, 21(1): 167—170. (in Chinese with English abstract)
- [8] 王占龙, 于欣, 朱红, 等. 保水剂在林业上的应用及其研究进展[J]. 防护林科技, 2011(3): 64—66. Wang Zhanlong, Yu Xin, Zhu Hong, et al. Review on super absorbent polymers application in forestry[J]. Protection Forest Science and Technology, 2011(3): 64—66. (in Chinese with English abstract)
- [9] Ben Hur M, Faris J, Malik M, et al. Polymers as soil conditioners under consecutive irrigation and rainfall[J]. Soil Sci Soc Am J, 1989, 53(4): 1173—1177.
- [10] 温国华, 孙国强, 塔娜, 等. 含氮吸水保水剂的合成与性能研究[J]. 胶体与聚合物, 2006, 24(2): 18—19. Wen Gehua, Sun Guoqiang, Ta Na, et al. Synthesis and properties of super absorbent polymer contained nitrogen[J]. Chinese Journal of Colloid and Polymer, 2006, 24(2): 18—19. (in Chinese with English abstract)
- [11] 黄德琇, 薛永青, 邱豪, 等. 高吸水性树脂-淀粉-丙烯酸钠接枝共聚物的合成及性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1991(1): 105—108. Huang Dexiu, Xue Yongqing, Qiu Hao, et al. Synthesis, structure and properties of a super-absorbent resin, starch-sodium acrylate graft copolymer[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1991(1): 105—108. (in Chinese with English abstract)
- [12] 刘波. 淀粉基保水剂的合成及性能研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(1): 12—13. Liu Bo. Study on synthesis and properties of starch water retaining agent[J]. Journal of Anhui Agri. Sci, 2008, 36(1): 12—13. (in Chinese with English abstract)
- [13] 谭凤芝, 徐同宽, 李沅, 等. 淀粉基复合型高吸水材料的制备[J]. 大连工业大学学报, 2012, 31(5): 342—344. Tan Fengzhi, Xu Tongkuan, Li Yuan, et al. Preparation of super absorbent resin using starch as base materials[J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2012, 31(5): 342—344. (in Chinese with English abstract)
- [14] 夏传涛, 袁秉祥. 无空列正交试验的设计及 SPSS 软件的数据处理[J]. 数理医药学杂志, 2006, 19(1): 91—92. Xia Chuantao, Yuan Bingxiang. Orthogonal experiment design without empty columns and data processing by SPSS[J]. Journal of Mathematical Medicine, 2006, 19(1): 91—92. (in Chinese with English abstract)
- [15] 翟乃华, 李安, 王爱勤. 合成聚丙烯酸/凹凸棒复合保水剂的中试放大实验[J]. 精细化工, 2006, 23(3): 215—217. Zhai Naihua, Li An, Wang Aiqin. Pilot-plant test for synthesis of poly (acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composite[J]. Fine Chemicals, 2006, 23(3): 215—217. (in Chinese with English abstract)
- [16] 阿布力克木·阿布力孜, 买买提江·依米提, 买力克扎提·买合木提, 等. 超高吸水性树脂的合成及其性能研究[J]. 干旱环境监测, 2003, 17(2): 74—77. Abulizi Abulikemu, Yimiti Maimaitijiang, Maihemuti Mailikezhati, et al. The Synthesis of the superhigh suction resin and its characters[J]. Arid Environmental Monitoring, 2003, 17(2): 74—77. (in Chinese with English abstract)
- [17] 初茉, 朱书全, 李华民, 等. 腐殖酸-聚丙烯酸表面交联吸水性树脂的合成与性能[J]. 化工学报, 2005, 56(10): 2004—2008. Chu Mo, Zhu Shuquan, Li Huamin, et al. Synthesis and characterization of surface cross-linked humic acid/poly acrylic acid superabsorbent resin[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2005, 56(10): 2004—2008. (in Chinese with English abstract)
- [18] 张璐, 孙向阳, 田赞, 等. 复合保水剂吸水保水性能及其应用[J]. 农业工程学报, 2012, 28(15): 87—93. Zhang Lu, Sun Xiangyang, Tian Yun, et al. Properties and application of composite water retaining agent[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(15): 87—93. (in Chinese with English abstract)
- [19] 谭国波, 边少锋, 马虹, 等. 保水剂对玉米出苗率及土壤水分的影响[J]. 吉林农业科学, 2005, 30(5): 26—27. Tan Guobo, Bian Shaofeng, Ma Hong, et al. Effect of super absorbent resin on the rate of maize emergence and soil moisture[J]. Journal of Jilin Agricultural Sciences, 2005, 30(5): 26—27. (in Chinese with English abstract)
- [20] 程芳, 陈必敬, 胡祖荃, 等. Z 分综合评价法评价医院候诊区空气质量[J]. 环境与职业医学, 2004, 21(3): 221—223. Cheng Fang, Chen Bijing, Hu Zuquan, et al. Evaluation of air quality in hospital waiting room with z-score comprehensive evaluation method[J]. J Environ Occup Med, 2004, 21(3): 221—223. (in Chinese with English abstract)
- [21] 周学政, 汪长国, 戴亚, 等. 综合平衡法在滚筒管板烘丝机工艺参数优化中的应用[J]. 烟草科技, 2009(4): 18—24. Zhou Xuezheng, Wang Changguo, Dai Ya, et al. Application of comprehensive equilibrium method in optimizing technological parameters of cylinder dryer

- with corrugated heating plate[J]. Tobacco Science and Technology, 2009(4): 18—24. (in Chinese with English abstract)
- [22] 黄占斌, 夏春良. 农用保水剂作用原理与发展趋势分析[J]. 水土保持研究, 2005, 12(5): 104—106.

Huang Zhanbin, Xia Chunliang. Study on impact principles and development trend of agricultural super absorbent[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2005, 12(5): 104—106. (in Chinese with English abstract)

Application of multi-indicator analysis on synthesis of super absorbent polymers

Zhong Hua, Sun Baoping*

(College of Soil and Water Conservation, Beijing Forestry University, Key Laboratory of Soil and Water Conservation and Desertification Combating, Ministry of Education, Beijing 100083, China)

Abstract: With the development of economy and society, humans' demand for water is sharply increasing. China's freshwater resource per capita is only about 1/4 of the world's. However, due to irrational exploitation and utilization of water resources, the water scarcity in China is becoming a more and more serious problem. Therefore, the development of water-saving technology is imperative. Super absorbent polymer (SAP) is a chemical water-saving product that has developed very fast in recent years. It is a functional polymer material with high water-absorbent capability. Its internal, cross-linked, hydrophilic polymer network structure is able to adsorb and hold a large amount of water, while its physical structure remains stable. Thus it can absorb water more than hundreds of times of its own weight. What's more, the water held by SAP can be slowly released for plant use in arid lands. In this study, with the help of orthogonal design, a series of super absorbent polymers was prepared with different synthesis conditions and formulas. By using starch, acrylic acid, and acrylamide as main materials and functional monomer, N,N'-Methylenebisacrylamide (MBA) as crosslinker, and ammonium persulphate as initiator, the super absorbent resins were synthesized at certain reaction temperatures and neutralization degrees which refers to the molar ratio of alkali and acrylic acid. After the synthesis, these novel composite super absorbent resins were evaluated by using a composite evaluation system. In this system, four indices of effectiveness were used: absorbency of deionized water, water absorbency in soil, water-holding capacity, and the effect on germination percentage of seeds. These four indices involved in the present composite evaluation system concluded not only the most widely used indexes in the laboratory setting, but also the useful indices in real production systems. Two statistical methods of Z-score comprehensive evaluation and comprehensive balance analyzing were used to build the comprehensive evaluation system. The system could be accepted for optimizing the synthesis conditions and selecting the best and the most effective SAP suitable for practical agricultural production. Compared to some other previous studies that take the absorbency of deionized water as the only evaluation standard, the present study got a more comprehensive view to test the effectiveness of SAP, especially in practical situations. The evaluation system and calculation methods were simple and rapid. Thus they could be easily extended and utilized for the synthesis and evaluation of SAP or other new materials. The statistical data obtained from the results of variance analysis and range analysis indicated that temperature was the most significant factor affecting the character of the polymer. The order of importance of the five factors was temperature > neutralization degree > acrylamide > ammonium persulphate > MBA. As the result of the composite evaluation of two statistical methods, the optimal synthesis condition was chosen as follows: 1g cured starch, 5mL acrylic acid, 1mg MBA, 0.02g ammonium persulphate, and 2.0g acryl amide were incubated together at 85°C and with 90% neutralization degree adjusted by 1% KOH aqueous solution for 40min to produce the raw resin. After 24h drying, the final product could be obtained. The selected optimal super-absorbent polymers demonstrated good potential for water saving in agriculture. Moreover, it could be applied to water-saving agriculture, seedling transplanting, soil and water conservation, and many other fields.

Key words: polymer, synthesis, experiments, orthogonal experimental design, comprehensive evaluation

(责任编辑: 秦学敏)