

# 腐植酸高吸水性树脂研究进展

郑易安<sup>1,2</sup>, 王文波<sup>1</sup>, 王爱勤<sup>1</sup>

(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:**腐植酸(HA)是土壤腐殖质的主要成分, 含有多种功能基团。随着 HA 基础和应用研究的不断深入, 将具有反应活性和生物活性的 HA 引入到高吸水性树脂中, 既能发挥 HA 改良土壤、增效化肥、刺激生长、增强抗逆和改善品质的功效, 又可改善高吸水性树脂的吸水和耐盐性能, 同时大幅度降低高吸水性树脂的制备成本。本文综述了近年来 HA 高吸水性树脂的研究进展, 内容主要包括 HA 高吸水性树脂的分类、HA 释放机理和应用, 同时展望了 HA 高吸水性树脂的发展前景和方向。

**关键词:** 腐植酸; 高吸水性树脂; 分类; HA 释放; 应用

高吸水性树脂是一种新型功能高分子材料, 它能吸收并保持自身质量数百倍甚至上千倍的纯水或数十倍的生理盐水, 通常又称为高吸水性聚合物、吸水性高分子材料或者超强吸水树脂等, 农用时俗称保水剂。高吸水性树脂是一种亲水性高分子材料, 通常采用含羧基、磺酸基、羟基、氨基等亲水性单体, 在引发剂和交联剂的作用下, 发生聚合、水解、交联等化学反应, 形成不溶于水, 但在水中能高度溶胀的三维网状聚合物。高吸水性树脂结构中含有大量亲水基团, 遇水后水分子进入并保持在三维网络空间内使其迅速膨胀, 因而表现出较强的吸水和保水性能。作为一种高效化学节水材料, 高吸水性树脂在农业上被誉为“微型水库”。施入土壤之后, 对农作物的生长具有良好的促进作用, 同时对化肥、农药、杀虫剂及植物生长助剂等也具有网络吸附作用, 从而提高其使用效率。因此, 高吸水性树脂成为节水、保水和土壤改良等研究领域中最引人关注的研究方向之一<sup>[1,2]</sup>。

传统的高吸水性树脂可以分为淀粉系、纤维素系和合成树脂系。近年来随着石油价格的上涨, 有机-无机复合高吸水性树脂受到了人们的广泛关注, 所制备的产品具有成本低、保水能力强和耐盐碱性能好等特性<sup>[2]</sup>, 但这类高吸水性树脂仍存在功能单一的缺点, 限制了在农业中的广泛应用。腐植酸(HA)是自然界中广泛存在的一种有机大分子化合物, 是肥沃土壤中腐殖质的主要成分, 占腐殖质的 85%~90%, 在煤炭、沼泽、池塘、沟渠淤泥中大量存在。HA 分子结构中含有酚羟基、醇羟基、烯醇基、磺酸基、氨基、醌基和羰基等多种功能基团(见图 1), 这些活性基团的存在赋予了 HA 酸性、亲水性、离子交换性和络合性等功能性。目前, 腐植酸类物质已广泛应用于农林、石油、建材、环保和医疗卫生等行业<sup>[3]</sup>。由于 HA 具有良好的化学活性和生物活性, 将其作为合成高吸水性树脂的原料制备 HA 高吸水性树脂, 既能发挥 HA 刺激植物生长发育、增加作物的抗逆性、改善植物营养的功效, 又能提高土壤的保水保肥能力, 同时还可大幅度降低生产成本。为此, 本文综述了近年来 HA 高吸水性树脂的研究进展, 内容主要包括 HA 高吸水性树脂的分类、HA 释放机理和应用等, 同时展望了 HA 高吸水性树脂的未来发展方向。

## 1 HA 高吸水性树脂的分类

HA 高吸水性树脂的制备方法主要通过自由基溶液聚合反应来实现。最常用的产生自由基的方法是引发剂的受热分解或二组分引发剂的氧化还原分解反应, 也可以用紫外线辐照、高能辐照和等离子体引发等方法产生自由基。通常高吸水性树脂形成三维网络结构的机理如下: 引发剂过硫酸铵(APS)受热

收稿: 2010-09-19; 修回: 2010-12-23;

基金项目: 863 现代农业技术专项(2006AA100215)资助;

作者简介: 郑易安(1980-), 女, 助理研究员, 主要从事环境友好材料研究;

\* 通讯联系人: E-mail: aqwang@licp.cas.cn.

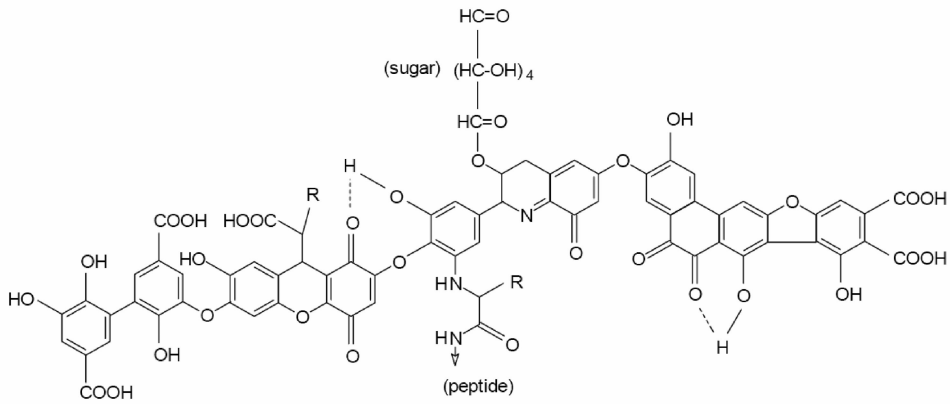
图 1 HA 的结构示意图(R 可代表烷基、芳基、芳烷基)<sup>[3]</sup>

Figure 1 Schematic structure of humic acid(R represents alkyl, aryl or aralkyl)

分解,产生自由基,这些自由基在反应过程中充当活性中心,引发乙烯类单体进行链增长反应。与此同时,具有双乙烯基基团的交联剂如  $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)参与交联反应,使聚合物链相互连接形成交联的三维网络结构<sup>[4]</sup>。在此过程中,部分 HA 可以与烯类单体进行接枝反应,部分 HA 被形成的三维网络所包埋。根据制备 HA 高吸水性树脂的主要原料来源,可将其分为以下几类:

### 1.1 聚丙烯酸/腐植酸高吸水性树脂

Li 等<sup>[5]</sup>合成了聚丙烯酸(PAA)/腐植酸钠(SH)高吸水性树脂,具体方法如下:室温下将用 NaOH 溶液部分中和的丙烯酸(AA)投入三口瓶中,向其中加入 SH 形成分散溶液。在氮气保护下,加入交联剂 MBA,搅拌一定时间后,加入引发剂 APS,升温至 70℃,反应 3h。反应结束后,将产物置入 70℃ 烘箱干燥。结果显示,适量 SH 的引入可显著提高 PAA/SH 高吸水性树脂在蒸馏水和生理盐水中的吸水倍率,即使引入 40% 的 SH,所得高吸水性树脂的吸水倍率仍远高于 PAA 高吸水性树脂。史俊等<sup>[6]</sup>以 HA 和 AA 为原料,APS-MBA 为引发交联体系,通过正交试验合成出了多孔型的 HA 高吸水性树脂,研究了多种因素对 HA 高吸水性树脂吸水倍率的影响。结果表明,与同条件下所合成的 PAA 高吸水性树脂相比,HA 的引入提高了 PAA 高吸水性树脂的吸水速率,同时改善了树脂的耐盐和耐温能力。初莱等<sup>[7]</sup>以风化褐煤为原料制备了 HA,采用溶液聚合法合成了聚丙烯酸钠(PNaA)高吸水性树脂,通过表面交联反应将 HA 与 PNaA 复合,制得一种表面交联型 PNaA/HA 高吸水性树脂。研究发现,单纯的 PNaA 高吸水性树脂对去离子水和自来水的吸水倍率分别为 720g/g 和 180g/g,当高吸水性树脂中含有 10% HA 时,PNaA/HA 高吸水性树脂对去离子水和自来水的吸水倍率分别为 750g/g 和 260g/g,这说明 HA 的加入明显提高了高吸水性树脂对自来水的吸收能力,树脂的耐盐性能明显改善。贾振宇等<sup>[8]</sup>采用 HA 溶液处理丙烯酸类高吸水性树脂颗粒,对丙烯酸类高吸水性树脂颗粒进行表面接枝改性,也得到类似的结论。华水波等<sup>[9]</sup>将 SH 引入到聚乙烯醇(PVA)/聚丙烯酸(PVA/PAA)体系后发现,SH 的引入不仅可以大大提高所得高吸水性树脂的吸水倍率,而且赋予高吸水性树脂更快的吸水速率。朱红等<sup>[10]</sup>经悬浮聚合制备了 HA 高吸水性树脂,该高吸水性树脂在经过 20 次吸水后,吸水倍率仍高达 526g/g。刘栋等<sup>[11]</sup>则利用微波辐射法合成了 PAA/HA 高吸水性树脂,考察了原料配比、引发剂用量和丙烯酸中和度对树脂吸水性能的影响。研究结果表明,微波辐射可缩短制备高吸水性树脂的反应时间。

### 1.2 聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)/腐植酸高吸水性树脂

邹静<sup>[12]</sup>制备并比较了几种 HA 高吸水性树脂的吸水性能,包括聚丙烯酸钾/腐植酸(PKA/HA)、聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)/腐植酸(P(AA-co-AM)/HA)、淀粉/聚丙烯酸/腐植酸(St/PAA/HA)、羧甲基纤维素/聚丙烯酸/腐植酸(CMC/PAA/HA)。结果发现,引入 AM 后高吸水性树脂具备较好的耐盐性。李威等<sup>[13]</sup>制备了一种 HA 高吸水性树脂,具体方法如下:向中和度为 70% 的顺丁烯二酸(MA)及一定量 AM 混合溶液中加入一定量的风化煤腐植酸钾(KA)。搅拌溶解均匀后,再加入一定量的 APS 和 MBA,

$n(\text{MA})/n(\text{AM})=3:1$ 。搅拌均匀后,于 $(83\pm 1)^\circ\text{C}$ 下反应 2h,再经冷却、干燥、粉碎、筛分得到深棕黑色的 HA 高吸水性树脂。通过考察高吸水性树脂在溶液以及土壤环境中的性质,发现当 KA 用量低于 40%时,在环境 pH 值为 6~7 的条件下,HA 高吸水性树脂的吸水倍率明显高于不含 KA 的 MA-AM 型高吸水性树脂。易菊珍等<sup>[14]</sup>以过硫酸钾(KPS)为引发剂,MBA 为交联剂,AM 和 SH 为原料,用溶液聚合交联法合成了聚丙烯酰胺(PAM)/SH 高吸水性树脂。结果表明,PAM/SH 高吸水性树脂具有物理交联和化学交联并存的致密网络结构和优良的吸水性能。Zhang 等<sup>[15]</sup>制备了聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)/腐植酸钠(P(AA-co-AM)/SH)高吸水性树脂。结果表明,当 SH 含量在 0~30%之间时,吸水倍率随 SH 含量增加,由 678g/g 增至 1184g/g;当 SH 含量超过 30%后,随含量增加吸水倍率逐渐降低。然而,即使当 SH 含量为 40%时,P(AA-co-AM)/SH 高吸水性树脂的吸水倍率仍大于 800g/g,远高于同条件下 P(AA-co-AM)高吸水性树脂的吸水倍率。Li 等<sup>[16]</sup>考察了影响 P(AA-co-AM)/KA 高吸水性树脂吸水倍率的各种因素。结果表明,当交联剂用量为 0.44%~0.74%,引发剂用量为 1.12%~2.22%, $n(\text{KOH})/n(\text{AA})$ 为 0.51~0.70,单体浓度为 10.95%~12.59%,反应温度为  $83\pm 1^\circ\text{C}$ ,AA/AM=1.42~2.30,KA 浓度为 17.54%时,所得 HA 高吸水性树脂对去离子水、自来水、0.5%尿素溶液和 0.9%NaCl 溶液的吸水倍率分别为 733~756、161~284、786~825、76~83g/g。Chu 等<sup>[17]</sup>研究发现,引入适量 KA 到 P(AA-co-AM)体系中,可以改善 P(AA-co-AM)/KA 高吸水性树脂的网络结构,使树脂表现出高的吸水倍率、吸水速率和反复吸水性能,KA 的引入还赋予树脂更好的耐盐性能。刘瑞凤等<sup>[18]</sup>以 AA、AM 和 SH 为原料,采用水溶液聚合法合成了 P(AA-co-AM)/SH 高吸水性树脂,在对各种吸水保水性能测试的基础上,进行了 SH 释放效果的评价。结果表明,P(AA-co-AM)/SH 不仅具有良好的吸水保水性能,而且具有缓释 SH 的功能。Yi 等<sup>[19]</sup>将 SH 和 *N*-异丙基丙烯酰胺结合也得到一种 HA 高吸水性树脂。

### 1.3 聚丙烯酸/黏土/腐植酸复合高吸水性树脂

如何在保持基本性能的基础上,进一步降低高吸水性树脂产品的成本成为近年来人们关注的热点。黏土表面含有大量的活性硅烷醇基团,能够参与接枝共聚反应,可与有机聚合物网络交联形成均一的复合物或纳米复合物。无机黏土的引入不仅可极大地降低生产成本,而且还能改善所得高吸水性树脂的凝胶强度和耐盐性能。

Li 等<sup>[20]</sup>以 MBA 为交联剂,APS 为引发剂,经溶液聚合制备了聚丙烯酸/凹凸棒土(APT)/腐植酸钠(PAA/APT/SH)高吸水性树脂。当 MBA 用量为 0.15%,APS 用量为 1.0%,APT 和 SH 用量均为 20%时,所得高吸水性树脂在蒸馏水中的吸水倍率为 583g/g。周新华等<sup>[21]</sup>以过硫酸钠-亚硫酸氢钠为引发剂,MBA 为交联剂,采用溶液聚合制备了 PAA/APT/KA 复合高吸水性树脂,研究了 APT、KA 含量对复合高吸水性树脂吸蒸馏水倍率、吸盐水倍率以及吸水速率的影响,并对比了各种复合高吸水性树脂的吸液性能。结果表明,当 APT 含量由 5%增至 40%时,复合树脂吸蒸馏水和吸盐水倍率呈快-缓-快的变化趋势,其中 APT 含量由 10%增至 20%时,吸液倍率变化不大,复合树脂的吸水速率则先增大后下降,APT 用量为 10%时,复合树脂的吸水速率最快。

### 1.4 聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)/黏土/腐植酸复合高吸水性树脂

Zhang 等<sup>[22]</sup>制备了 P(AA-co-AM)/APT/SH 高吸水性树脂,研究发现,当 APT 含量小于 20%时,吸水倍率随 APT 含量增加略有提高。当 SH 含量为 0~10%时,树脂吸水倍率随 SH 含量的增加,由 654g/g 增至 996g/g;即使当 SH 含量为 30%时,P(AA-co-AM)/APT/SH 高吸水性树脂的吸水倍率仍高达 800g/g,远高于同条件下 P(AA-co-AM)高吸水性树脂的吸水倍率。在高吸水性树脂中同时引入 APT 和 SH,二者可产生协同作用,使树脂吸水性能进一步提高。APT 和 SH 总加入量可达 50%,极大降低了制备成本,同时赋予材料更好的功能性。在该体系中,将 APT 用十六烷基三甲基溴化铵(HDTMABr)有机改性,所得 HA 高吸水性树脂的吸水速率、耐盐性和重复使用性能可进一步得到提高<sup>[23]</sup>。

Zheng 等<sup>[24]</sup>将膨润土(MMT)和 SH 引入到 P(AA-co-AM)体系中,制备得到了一系列 HA 高吸水性树脂。研究发现,所得 P(AA-co-AM)/MMT/SH 复合高吸水性树脂在蒸馏水和生理盐水中均有较高

的吸水倍率。在该高吸水性树脂中, MMT 片层剥落, 均匀分散于高吸水性树脂的网络结构中。以 HDTMABr 对 MMT 进行有机化, 并将有机化 MMT(O-MMT) 引入到 P(AA-co-AM)/SH 体系中, 所得复合高吸水性树脂 P(AA-co-AM)/O-MMT/SH 表面形貌呈现较松散结构, 使其不仅具备较高的吸水速率、吸水倍率, 也同时拥有较好的耐盐性能<sup>[25]</sup>。将 MMT 经不同价态阳离子交换后, 在 20% MMT 和 30% SH 条件下所得的 P(AA-co-AM)/MMT/SH 复合高吸水性树脂的吸水倍率分别为 638g/g(Na-MMT)、723g/g(Li-MMT)、682g/g(Ca-MMT) 和 363g/g(Al-MMT)。由此可见, MMT 经不同阳离子交换后, 对所得复合高吸水性树脂的性能产生一定影响, 其中 Al-MMT 可以在高吸水性树脂中起到辅助交联剂的作用<sup>[26]</sup>, 因而有较低的吸水倍率。

锂皂石(Laponite)是一种合成层状硅酸盐, 具有纳米结构片层和非常高的比表面、阳离子交换容量和亲水性, 并带有大量负电荷。易菊珍等<sup>[27]</sup>以 KPS 为引发剂、MBA 为交联剂、AM 和 SH、Laponite 为原料, 用溶液聚合交联法合成了 PAM/Laponite/SH 系列高吸水性树脂。扫描电镜显示 PAM/Laponite/SH 高吸水性树脂有完整交联网络结构但网孔大小不均; 加入的 Laponite 均匀分散并紧附在聚合物骨架上, 从而提高了高吸水性树脂的力学强度。吸水性测试表明, 加入 Laponite 的系列高吸水性树脂具有优良的吸水性能。流变性测试表明, 加入 Laponite 后高吸水性树脂为致密的化学交联网络弹性体, 黏土在高吸水性树脂中没有相分离。华水波等<sup>[28]</sup>以 MBA 为交联剂、APS 为引发剂, 采用水溶液聚合法合成了 P(AA-co-AM)/高岭土(KL)/SH 多功能复合高吸水性树脂。结果表明, 与单独引进 SH 或 KL 相比, 在 P(AA-co-AM) 体系中同时引入 SH 和 KL 所制备的多功能高吸水性树脂, 不仅具有较好的吸水性能, 而且具有较快的吸水速率。在 SH:KL=2:3 时高吸水性树脂具有最高的吸水倍率, 其吸蒸馏水和 0.9% NaCl 溶液分别达到 450g/g 和 39g/g, 但加入同量的 KL, 吸水倍率明显低于 APT 制备的复合高吸水性树脂<sup>[22]</sup>。

### 1.5 天然高分子接枝聚丙烯酸/腐植酸高吸水性树脂

随着人们环保和资源意识的不断增强, 研究开发环境友好材料引起了各国研究者的关注。利用可再生资源替代日益枯竭的石油资源, 合成可降解或易降解的绿色高吸水性树脂, 已经成为目前国内外高吸水性树脂的研究热点。Liu 等<sup>[29]</sup>在水溶液中通过壳聚糖(CTS)、AA 和 SH 接枝共聚反应, 制备了 CTS-g-PAA/SH 高吸水性树脂。当反应温度为 80℃, AA 与 CTS 的重量比为 7.2, APS 和 MBA 的用量分别为 3.0%, SH 用量为 10% 时, CTS-g-PAA/SH 表现出最优的吸水倍率。Hua 等<sup>[30]</sup>通过淀粉(St)、AA 和 SH 接枝共聚反应制备了 St-g-PAA/SH 高吸水性树脂。结果表明, 当反应温度为 70℃, AA 与 St 的重量比为 7, APS 的用量为 3.0%, SH 含量为 7.7% 时, St-g-PAA/SH 高吸水性树脂具有最优的吸水倍率 1100g/g。此外, 将海藻酸钠(SA)引入到高吸水性树脂中, 发现在 SA-g-PAA/SH 体系中引入 10% SH, 可将高吸水性树脂的吸水倍率从 840g/g 提高到 1380g/g<sup>[31]</sup>。Wang 等<sup>[32,33]</sup>通过瓜尔胶(GG)、NaA 和 SH 共聚得到 GG-g-PNaA/SH 高吸水性树脂。红外光谱证明 GG, NaA 和 SH 之间发生了接枝共聚反应, 过量的 SH 物理填充在聚合物网络中。扫描电镜分析表明, 引入 SH 后高吸水性树脂的表面变得粗糙多孔, 而不含 SH 的高吸水性树脂仅显示致密光滑的表面。SH 的引入不仅可以显著提高高吸水性树脂在蒸馏水、生理盐水和电解质溶液中的吸水倍率, 而且赋予材料缓释 SH 的功能。

复合化是改进高吸水性树脂吸水性能和强度的新方法。Zhang 等<sup>[34]</sup>将 APT 引入到 CTS-g-PAA/SH 体系中, 得到一种复合 HA 高吸水性树脂, 该高吸水性树脂有更好的吸水性能, 并可用于对重金属离子的吸附。

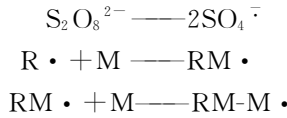
### 1.6 其它

将粉煤灰与 HA 一起引入到高吸水性树脂中, 可使所得高吸水性树脂具有保水、固沙、沃土、促进植物生长的综合生态效应。同时, 对改善土壤的理化性质有一定的帮助, 还可以节约成本, 控制环境污染, 取得较好的经济和社会效益。黎关超等<sup>[35]</sup>以新疆哈密褐煤为原料提取 HA, 以 AA 和 AM 为单体, 采用溶液聚合法, 合成了含粉煤灰和 HA 的高吸水性树脂, 所得高吸水性树脂的保水性、耐寒性均较好, 并且能促进植物生长, 改良土壤。

## 2 HA 在高吸水性树脂中的复合和释放机理

### 2.1 HA 在高吸水性树脂中的复合机理

HA 中含有一定量的半醌自由基和高含量的酚羟基。在 HA 与 AA 聚合形成高吸水性树脂时,首先是 AA 自聚,之后 HA 与 PAA 侧链间进行交联,形成不溶于水的网络结构,主要反应如下<sup>[10]</sup>:

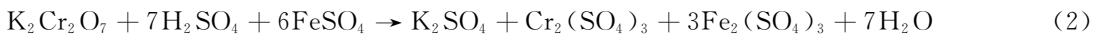
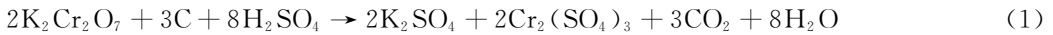


式中,M 代表 AA 单体,HA 代表腐植酸。

为了验证 HA 与 AA 发生了聚合反应,对 PAA 与 HA 合成产品进行红外光谱分析。红外光谱显示 PAA/HA 产品的谱图在波数  $1280\text{cm}^{-1}$  处出现属于烷芳基醚的吸收峰<sup>[36]</sup>,而此峰在 PAA 和 HA 中并未出现,这说明 HA 与 AA 之间可能发生了接枝反应,生成了醚键。Zheng 和 Wang 比较分析了 SH、P(AA-co-AM)/Ca-MMT 和 P(AA-co-AM)/Ca-MMT/SH 的红外谱图,发现经聚合反应后, $1706\text{cm}^{-1}$  处 SH 中 C=O 的伸缩振动峰消失, $1240\text{cm}^{-1}$  处 SH 中酚 C—O 伸缩振动峰明显降低,与此同时,在 P(AA-co-AM)Ca-MMT/SH 中出现了  $1281\text{cm}^{-1}$  处归属于烷芳基醚的新特征峰<sup>[37]</sup>。这些信息表明在聚合过程中,确实发生了反应物间的接枝反应。由于 HA 分子结构复杂,更精细的复合机理还有待在今后的工作中深入研究。

### 2.2 HA 在高吸水性树脂中的释放机理

目前,HA 高吸水性树脂中 HA 的释放性能是以 HA 在水中的溶出量来评价的,具体过程如下:室温下,将 0.20g HA 高吸水性样品置于 400mL 蒸馏水中。每隔一定时间,取 5.00mL 浸泡液于 10mL 试管中。加入 3.0mL 精确标定的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液和 15mL 浓硫酸, $100^\circ\text{C}$  反应 30min(见式 1)。剩余  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  用 0.1mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  溶液反滴定(见式 2)。HA 在水中的溶出量以浸泡液中的碳浓度表示(见式 3):



$$\text{C}(\text{mg}/5\text{mL}) = 12.01\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}(\text{V}_0 - \text{V}_1)/4 \quad (3)$$

式中, $\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}$ :  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度, mol/L;  $\text{V}_0$ : 滴定空白溶液中剩余  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  所消耗的  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  溶液体积, mL;  $\text{V}_1$ : 滴定浸泡液中剩余  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  所消耗的  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  溶液体积, mL; 12.01: 碳的摩尔质量, g/mol; 4: 由式(1)和(2)得出的  $\text{Fe}^{2+}$  与碳物质的量之比。

Zhang 等<sup>[38]</sup>考察了 P(AA-co-AM)/SH 体系中 SH 的释放情况。由图 2 可见,48h 时 SH 含量为 5%、10% 和 30% 的高吸水性树脂浸泡液中碳浓度分别为 0.097、0.172 和 0.483mg/5mL。从释放曲线可以看出,48h 时内 HA 的释放速度较快,这主要是物理填充于高吸水性树脂的 HA 释放。随时间延长,HA 释放速度逐渐降低。在 36d 时,SH 含量为 5%、10% 和 30% 的树脂浸泡液中碳浓度分别为 0.134、0.243 和 0.772mg/5mL。这段时间内 HA 释放速度减慢,这是化学键合在树脂网络上 HA 的释放。

Zheng 等<sup>[37]</sup>考察了 SH 释放前后 P(AA-co-AM)/MMT/SH 高吸水性树脂的红外谱图,发现 P(AA-co-AM)/MMT/SH 红外谱图上归属于 SH 中酚 C—O 伸缩振动峰,经释放后消失;而新出现的  $1281\text{cm}^{-1}$  吸收峰则随着 SH 的进一步释放变宽。SH 释放之后,SH 与一些功能基团(如  $-\text{COO}^-$ )间作用力减弱,引起  $1569\text{cm}^{-1}$  处  $-\text{COO}^-$  的反对称伸缩振动吸收峰增强。此外,SH 释放前高吸水性树脂的表面密实平滑,而释放后的高吸水性树脂表面则较为粗糙,SH 释放 60d 之后,高吸水性树脂表面伴有微孔出现(见图 3)。表观形貌的变化进一步印证了 SH 的释放过程存在快速释放和缓慢释放两个阶段(见图 4)。

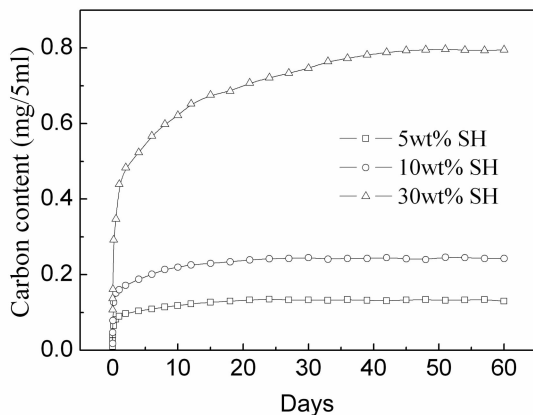


图 2 P(AA-co-AM)/SH 在蒸馏水中的释放曲线<sup>[39]</sup>

Figure 2 SH release curve of P(AA-co-AM)/SH superabsorbent in distilled water

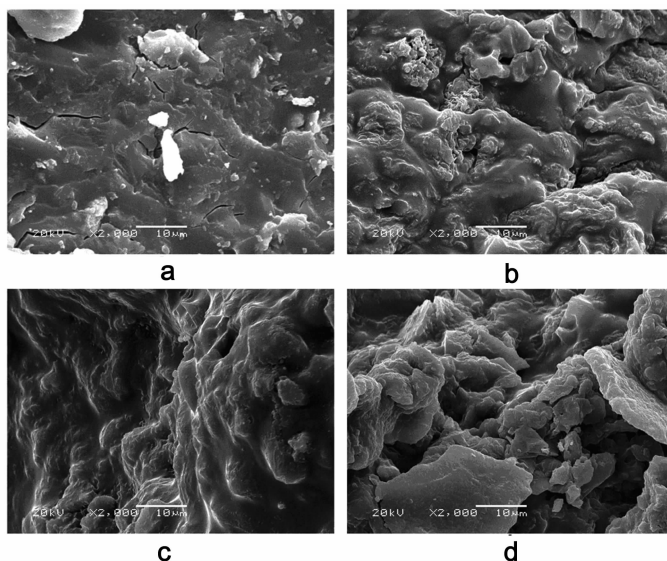


图 3 SH 释放前(a)和释放后(b-5d,c-30d,d-60d)高吸水性树脂的 SEM 照片<sup>[38]</sup>

Figure 3 SEM for superabsorbent freshly prepared(a)and superabsorbent after SH release (b-5days,c-30days,d-60days)

### 3 HA 高吸水性树脂的应用

HA 中含有多种活性功能基团,使 HA 高吸水性树脂同时具有离子型亲水基团—COOH、—SO<sub>3</sub>H 和非离子型亲水基团—NH<sub>2</sub>、—NH—CO—等。离子型亲水基团使高吸水性树脂对去离子水的吸收能力增加,而非离子型亲水基团使其耐盐能力提高。HA 的引入使高吸水性树脂表面的基团多样化,从而产生协同作用,提高所得高吸水性树脂吸蒸馏水和生理盐水的性能。目前,HA 高吸水性树脂在以下方面得到了应用。

#### 3.1 农用和生态修复

HA 是地球碳循环的重要物质,本身具有改良土壤、稳氮固碳和促进植物生长的作用。将 HA 引入到高吸水性树脂中,不仅为节水农业提供了新材料,而且为改良土壤和缓释肥料提供了可能。张荣明等<sup>[39]</sup>研究发现,HA 高吸水性树脂在土壤具有良好的吸水性和保水性,同时还可降低土壤容重,调节空气及热量分布,提高种子的发芽率和生长耐干旱性能。朱书全等<sup>[40]</sup>为验证 HA 高吸水性树脂在农林中的应用效果,在西北地区对玉米、马铃薯、油松、沙棘、柠条、紫穗槐、沙地云杉进行了系统的种植试

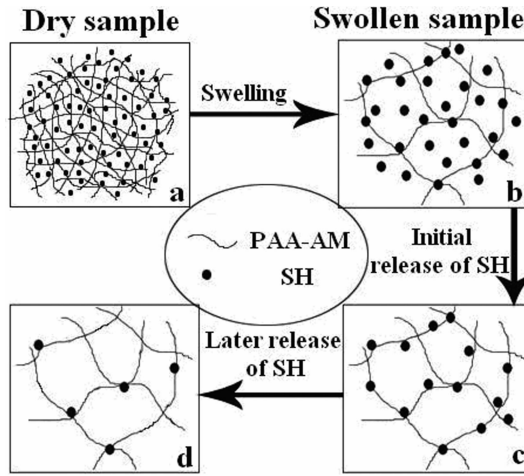


图 4 P(AA-co-AM)/SH 的结构示意图

(a)干态,(b)溶胀状,(c)物理填充 SH 的释放,(d)化学键合 SH 的释放<sup>[38]</sup>

Figure 4 Schematic structures of P(AA-co-AM)/SH superabsorbent:(a)in the Dry State, (b)in the swollen state,(c)upon release of SH freely incorporated in the polymeric network,and (d)upon release of SH bonded with the polymeric network

验。结果表明,与对照相比,施用 HA 高吸水性树脂使玉米、马铃薯分别增产了 14.0%和 20.6%,总体上使油松、沙棘、柠条、紫穗槐、沙地云杉 5 种树种成活率提高了 12.4%~118.2%。李淑琴等<sup>[36]</sup>对 PNaA/SH 高吸水性树脂进行了植物生长和节水效应的实验。结果表明,HA 高吸水性树脂不仅具有吸水保水的功效,还能有效促进植物生长,促进植物光合作用和提高植物水分利用效率,并且无论高水和低水条件下,都能改善植物的叶片水势,提高植物的生物量和水分利用效率。张翠荣<sup>[41]</sup>研究结果表明,HA 高吸水性树脂对土壤具有良好的膨胀性,能减少蒸发,增加土壤有效水,提高地温,对促进作物出苗作用尤为突出。加入 HA 高吸水性树脂后,西红柿的成活率从 37.50%提高到 83.33%。当高吸水性树脂用量为 100g/株和 200g/株时,葡萄产量较对照分别增产 12.59%和 25.29%,含糖量较对照分别增加 8.92%和 6.01%。在葡萄果实膨大期干旱胁迫时(正常灌水量 75%的条件下),较对照分别增产 38.46%和 66.62%。李金贵等<sup>[42]</sup>研究发现,应用 HA 高吸水性树脂,可提高土壤含水量 20%左右,提高玉米种子的出苗率 4.7%~11.6%。促进幼苗根系生长,增加根冠比,加强玉米植株对水分的吸收和利用。同时,能提高玉米叶绿素和可溶性糖含量,增产 10.9%~23.6%。

表 1 不同聚合物吸附剂对重金属离子吸附性能比较

Table 1 Comparison of the adsorption capacities of heavy metals on different polymer adsorbents

Adsorbent	Adsorption conditions	Adsorption capacities(mg/g)
St-g-PAA/5%SH <sup>[44]</sup>	50mg/25mL,10min,20mM	Cu(II),178.2
St-g-PAA <sup>[44]</sup>	50mg/25mL,30min,20mM	Cu(II),176.6
CTS-g-PAA <sup>[45]</sup>	100mg/25mL,pH=5.5,60min,1200mg/L	Cu(II),262.2
P(AA-co-AM)/MMT/SH <sup>[46,47]</sup>	Cd:100mg/25mL,pH=8,30min,20mM	Cd(II),197.3
	Pb:100mg/25mL,pH=6,15min,10mM	Pb(II),364.0
Aniline- <i>m</i> -sulfophenylenediamine copolymer <sup>[48]</sup>	Pb:6h,5mM	Pb(II),161.6
	Hg:24h,5mM	Hg(II),497.7
Poly( <i>p</i> -phenylenediamine) <sup>[49]</sup>	50mg/25mL,pH=5,24h	Pb(II),253.2
Poly( <i>m</i> -phenylenediamine) <sup>[49]</sup>	50mg/25mL,pH=5,24h	Pb(II),242.7
Poly(aniline-co-5-sulfonic-2-anisidine) <sup>[50]</sup>	50mg/25mL,>84h,1~85mM	Hg(II),2063
Longan shell <sup>[51]</sup>	300mg/25mL,2h,pH=5.0~25mM	Pb(II),52.1

### 3.2 重金属离子吸附

HA 高吸水性树脂中存在多种功能基团,这些基团的存在不仅赋予其良好的吸水保水性能,且当有多价金属离子存在时,也能与其螯合、吸附或者发生离子交换作用。因此,HA 高吸水性树脂可有效去除废水中的多价金属离子,也可回收贵金属和过渡金属离子<sup>[43]</sup>。表 1 对比了 HA 高吸水性树脂和其它一些聚合物对重金属离子的吸附性能。由表可见,高吸水性树脂对重金属离子不仅有高的吸附量,而且有快的吸附速率。由于对水具有强烈的亲和性,高吸水性树脂在重金属离子溶液中能够快速溶胀,减小吸附过程中的传质阻力,从而使吸附体系很快达到吸附平衡。

### 3.3 染料吸附

在众多的印染废水治理材料开发中,近年来具有三维网络结构的亲水凝胶材料受到了关注。Yi 等将 SH 和 *N*-异丙基丙烯酰胺结合得到一种高吸水性树脂,该树脂对阳离子染料亚甲基兰的最大吸附量为 10.8mg/g,适量 SH 的引入有利于对亚甲基兰的吸附和脱附<sup>[19]</sup>。

## 4 展望

在国际上,高吸水性树脂被称为继化肥、农药、地膜之后最有希望被农民接受的农用化学制品,但在我国并没有大面积推广应用,其主要原因一是价格太高;二是产品性能不能满足实际需求;三是产品本身功能单一,无植物生长所需的营养元素。HA 及其盐是构成土壤营养成分的重要物质,具有刺激植物生长发育、增加作物的抗逆性、改善植物营养状况的功效,并能提高土壤的保肥、保水能力。利用丙烯酸等亲水性单体与 HA 主链活性中心发生接枝共聚反应,得到的 HA 高吸水性树脂近年来取得了一定进展,所有研究工作以国内为主,基本代表了目前国际在该方面的研究现状,但在研究开发和应用过程中仍存在复合机理不明晰和实际土壤 HA 释放评价工作较少等不足。为此,HA 高吸水性树脂今后需加强以下研究工作:

(1)采用现代分析测试手段,加强 HA 高吸水性树脂的表征工作,进一步揭示 HA 的什么功能基团参与了接枝聚合反应。由于 HA 来源不同和制备方法不同,在同样制备条件下,合成的 HA 高吸水性树脂的吸水倍率和吸水速率有很大差异。为此,需要进一步加强不同来源 HA 分子结构和功能基团差异的研究,为制备更好性能的 HA 高吸水性树脂奠定原料基础;

(2)HA 高吸水性树脂中 HA 的释放可以通过聚合过程中交联剂来加以控制,但目前有关这方面的研究工作还较少,同时从已报道的文献看,交联剂也比较单一,进一步拓展交联剂的种类,实现 HA 的可控释放,仍是未来研究工作的重点之一;

(3)HA 具有反应活性和生物活性,但 HA 在土壤中的实际评价工作滞后于应用,需要不同学科的联动开展有关工作,选择有代表性的土壤,研究土壤中所含物质的种类对 HA 的释放影响,为最终精细使用量的确定提供依据;

(4)近几年来,具有三维网络结构的亲水凝胶材料在吸附方面的应用受到了人们的高度关注。与传统吸附剂(活性炭和黏土等)相比,三维网络吸附材料具有吸附容量大、吸附速率快和可回收再生使用等明显优势。HA 的多功能基团对重金属等有害物质有很好的吸附性能,但 HA 三维网络吸附材料的研究工作才刚刚起步,需要拓展在各种污染物处理的应用研究工作。与此同时,目前三维网络吸附材料主要是采用溶液聚合法制备,所合成的胶体要经过预烘干、造粒和烘干等步骤才能得到产品,过程能耗较高,处理程序繁杂。如何实现聚合结束后得到粒状产品也是未来努力的目标。

## 参考文献:

- [1] Liu M, Liang R, Zhan F, Liu Z, Niu A. Polym Adv Technol, 2006, 17(6): 430~438.
- [2] Wang A, Wang W. Superabsorbent Materials. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: John Wiley & Sons, 2009, 1~34.
- [3] Peña-Méndez E M, Havel J, Patočka J. J Appl Biomed, 2005, 3(1): 13~24.
- [4] Mahdavinia G R, Pourjavadi A, Hosseinzadeh H, Zohuriaan M J. Eur Polym J, 2004, 40(7): 1399~1407.



- [5] Li A, Zhang J, Wang A. *Polym Adv Technol*, 2005, 16(9): 675~680.
- [6] 史俊, 王涛. 西安石油大学学报(自然科学版), 2008, 23(4): 53~56, 61.
- [7] 初莱, 朱书全, 李华民, 黄占斌, 张霞. 中国矿业大学学报, 2005, 34(3): 369~373.
- [8] 贾振宇, 崔英德, 黎新明, 尹国强, 张翠荣. 化工进展, 2005, 24(7): 788~791.
- [9] 华水波, 王爱勤. 腐植酸, 2009, (6): 25~28.
- [10] 朱红, 邹静, 王芳辉, 焦元刚, 张永明. 现代化工, 2006, 26(11): 42~44.
- [11] 刘栋, 孙晓然. 河北化工, 2009, 32(2): 14~15.
- [12] 邹静. 腐植酸保水剂的制备研究. 北京: 北京交通大学硕士学位论文, 2007.
- [13] 李威, 邹立壮, 朱书全. 腐植酸, 2007, (1): 27~31, 46.
- [14] 易菊珍, 梁子倩, 张黎明. 中山大学学报(自然科学版), 2007, 46(2): 36~40.
- [15] Zhang J, Li A, Wang A. *React Funct Polym*, 2006, 66(7): 747~756.
- [16] Li W, Wang J, Zou L, Zhu S. *J Polym Res*, 2008, 15(6): 435~445.
- [17] Chu M, Zhu S-Q, Huang Z-B, Li H-M. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107(6): 3727~3733.
- [18] 刘瑞凤, 张俊平, 王爱勤. 中国农学通报, 2005, 21(12): 205~208.
- [19] Yi J-Z, Ma Y-Q, Zhang L-M. *Bioresource Technol*, 2008, 99(13): 5362~5367.
- [20] Li A, Zhang J, Wang A. *J Appl Polym Sci*, 2007, 103(1): 37~45.
- [21] 周新华, 胡福田, 廖列文, 崔英德. 江西师范大学学报(自然科学版), 2009, 33(6): 725~728.
- [22] Zhang J, Li A, Wang A. *Polym Adv Technol*, 2005, 16(11-12): 813~820.
- [23] Zhang J, Chen H, Wang A. *Polym Adv Technol*, 2006, 17(5): 379~385.
- [24] Zheng Y, Wang A. *e-Polymers*, 2007, no 127.
- [25] Zheng Y, Wang A. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108(1): 211~218.
- [26] Zheng Y, Wang A. *Polym Composite*, 2009, 30(8): 1138~1145.
- [27] 易菊珍, 梁子倩, 张黎明. 高分子学报, 2007, (6): 548~553.
- [28] 华水波, 郑易安, 王爱勤. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(7): 155~158.
- [29] Liu J, Wang Q, Wang A. *Carbohydr Polym*, 2007, 70(2): 166~173.
- [30] Hua S, Wang A. *Polym Adv Technol*, 2008, 19(8): 1009~1014.
- [31] Hua S, Wang A. *Carbohydr Polym*, 2009, 75(1): 79~84.
- [32] Wang W, Wang A. *J Appl Polym Sci*, 2009, 112(4): 2102~2111.
- [33] 王文波, 王爱勤. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(12): 41~44.
- [34] Zhang J, Wang A. *J Chem Eng Data*, 2010, 55(7): 2379~2384.
- [35] 黎关超, 刘红缨, 左娟, 张瑞欣. 腐植酸, 2010, (2): 16~20, 40.
- [36] 李淑琴, 朱书全, 黄占斌, 初莱, 单晓梅, 彭红亮. 石油化工, 2004, 33(3): 244~248.
- [37] Zheng Y, Gao T, Wang A. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(6): 1766~1773.
- [38] Zhang J, Liu R, Li A, Wang A. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45(1): 48~53.
- [39] 张荣明, 姜丽君, 林士英. 河北化工, 2006, 29(3): 23~24.
- [40] 朱书全, 李威, 邹立壮. 腐植酸, 2007, (4): 23~28.
- [41] 张翠荣. 多功能高吸水树脂的合成与应用研究. 广东: 广东工业大学硕士学位论文, 2007.
- [42] 李金贵, 刘振田. 内蒙古农业科技, 2005, (4): 21~22.
- [43] 谢建军, 刘新容, 梁吉福, 刘赛. 高分子通报, 2007, (9): 52~58.
- [44] Zheng Y, Hua S, Wang A. *Desalination*, 2010, 263(1-3): 170~175.
- [45] Wang X, Zheng Y, Wang A. *J Hazard Mater*, 2009, 168(2-3): 970~977.
- [46] 郑易安, 王金磊, 王爱勤. 环境工程学报, 2009, 3(9): 1719~1724.
- [47] 郑易安, 王爱勤. 应用化学, 2009, 26(10): 1154~1158.
- [48] Lü Q-F, Huang M-R, Li X-G. *Chem Eur J*, 2007, 13(21): 6009~6018.
- [49] Huang M-R, Peng Q-Y, Li X-G. *Chem Eur J*, 2006, 12(16): 4341~4350.
- [50] Li X-G, Feng H, Huang M-R. *Chem Eur J*, 2009, 15(18): 4573~4581.
- [51] Huang M-R, Li S, Li X-G. *J Phys Chem B*, 2010, 114(10): 3534~3542.

## Progress in Superabsorbent with Humic Acid

ZHENG Yi-an<sup>1,2</sup>, WANG Wen-bo<sup>1</sup>, WANG Ai-qin<sup>1</sup>

(1. *Center of Eco-materials and Green Chemistry, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*; 2. *Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

**Abstract:** Humic acid(HA)is the major component of humic substances of soil and has many kinds of functional groups. With further development of basic and applied research, HA, as a biological active substance, has been introduced into superabsorbent. The as-prepared superabsorbent has the functions to improve soil, enhance fertilizer efficiency, simulate growth, enhance resistance and improve quality, as well as to improve water absorbency and salt-resistant properties while reducing significantly the preparation cost. This article reviews the research work of superabsorbent with HA in recent years, including the classification, HA release mechanism and application of the superabsorbent. Moreover, a few proposes are presented for the future development of the superabsorbent with HA.

**Key words:** Humic acid; Superabsorbent; Classification; Release; Application