023 | 11

综论

高吸水性树脂的研究进展

汤建伟 ^{1,7,8}, 胥煚文 ¹, 全宏冬 ^{2,3}, 杨秀国 ^{2,3}, 赵先明 ⁴, 陈 浩 ⁴, 刘 咏 ^{5,7,8}, 王保明 ^{1,7,8}, 游韶玮 ^{6*}, 刘鹏飞 ^{1,7,8*}

(1. 郑州大学 生态与环境学院,河南 郑州 450001; 2. 赤峰瑞阳化工有限公司,内蒙古 赤峰 024000; 3. 赤峰市多元醇化工新材料重点实验室,内蒙古 赤峰 024000; 4. 江苏开磷瑞阳化工股份有限公司,江苏 溧阳 213300; 5. 郑州大学 化工学院,河南 郑州 450001; 6. 中节能工程技术研究院有限公司,北京 100082; 7. 国家钙镁磷复合肥技术研究推广中心,河南 郑州 450001; 8. 河南省减污降碳协同工程技术研究中心,河南 郑州 450001)

摘要:近年来,高吸水性树脂因具有良好的吸水性和保水性等特点,已在农业、医疗卫生材料、重金属废水处理、建筑等领域得到了广泛的应用。该文分析了高吸水性树脂的结构,从原料来源的不同对高吸水性树脂进行了分类,如合成树脂类、天然高分子类和复合材料类,综述了高吸水性树脂的合成方法,讨论了国内外对溶液聚合、反相悬浮聚合、反相乳液聚合、本体聚合、辐射聚合等方法的研究进展及优缺点。最后对高吸水性树脂性能的提升和研究方向进行了展望,一方面要以生物基为原料,利用新型纳米改性材料继续开发环保型高吸水性树脂;另一方面还要继续深入研究高吸水性树脂的吸水机理、聚合机理和溶胀动力学,同时进一步优化工艺、降低成本,从而拓展其在农业、生物材料和医疗等领域的应用。

关键词: 高吸水性树脂; 合成树脂; 天然高分子; 复合材料; 合成方法

中图分类号: TQ322 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 11-2392-15

Research progress of super absorbent resins

TANG Jianwei^{1,7,8}, XU Jiongwen¹, QUAN Hongdong^{2,3}, YANG Xiuguo^{2,3}, ZHAO Xianming⁴, CHEN Hao⁴, LIU Yong^{5,7,8}, WANG Baoming^{1,7,8}, YOU Shaowei^{6*}, LIU Pengfei^{1,7,8*}

(1. College of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China; 2. Chifeng Ruiyang Chemical Co., Ltd., Chifeng 024000, Neimenggu, China; 3. Chifeng Key Laboratory of Polyol Chemical New Materials, Chifeng 024000, Neimenggu, China; 4. Jiangsu Kailin Ruiyang Chemical Co., Ltd., Liyang 213300, Jiangsu, China; 5. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China; 6. CECEP Engineering Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100082, China; 7. National Centre of Research & Popularization on Calcium, Magnesium, Phosphate and Compound Fertilizer Technology, Zhengzhou 450001, Henan, China; 8. Research Centre of Engineering and Technology for Synergetic Control of Environmental Pollution and Carbon Emissions of Henan Province, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract: In recent years, super absorbent resins have been widely used in the field of agriculture, medical and health materials, heavy metal wastewater treatment, construction due to their good water absorption and water retention. Here, the super absorbent resins were characterized for structural analysis, and classified according to the raw material sources, such as synthetic resins, natural polymers and composite materials. The synthesis methods for super absorbent resins were then reviewed, with the research progress, advantages and disadvantages of solution polymerization, reverse suspension polymerization, inverse emulsion polymerization and radiation polymerization at home and abroad discussed. Finally, the performance improvement and research direction of super absorbent resins were prospected, on one hand, it

收稿日期: 2024-11-15; 定用日期: 2025-01-23; **DOI:** 10.13550/j.jxhg.20240864

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFD17009、2016YFD0300800);河南省自然科学基金青年项目(242300420524)

was necessary to use bio-based materials as raw materials and continue to develop environmental-friendly superabsorbent resins with new nano-modified materials, while on the other hand, it was necessary to continue to study the water absorption mechanism, polymerization mechanism and swelling kinetics of super absorbent resins, and further optimize the process and reduce the cost, so as to expand their application in agriculture, biomaterials and medical fields.

Key words: super absorbent resins; synthetic resins; natural polymers; composite materials; synthesis methods

随着全球人口的增长和消费需求的变化, 高吸 水性树脂(SAP)作为具有优异吸水性和保水性能 的功能性高分子材料,已成为各个行业不可或缺的 关键材料之一。SAP 相比于传统的吸水材料, 具有 交联密度低、耐盐性好、对弱碱性物质吸收强、可 反复使用和耐高温等优点,从而引起了人们的广泛 关注,成为研究的热点。SAP 是具有轻微交联的天 然或合成聚合物[1],不溶于水和有机溶剂,其分子 链上含有羧基(-COOH)、羟基(-OH)等强亲 水性基团, 具有特殊的网络结构, 能够吸收自身质 量数百倍甚至上千倍的水分[2],且能够在压力下保 持其吸水物质不易释放^[3], 吸水率高达 500~1500 g/g, 在现代生活中得到了广泛的应用, 尤其是在婴儿纸 尿裤[4]、成人失禁用品、女性卫生用品[5]等卫生领域[6]。 此外,在农业、医学[7-8]、卫生、重金属废水处理,以 及建筑行业等诸多领域, 其应用也日益广泛, 尤其是 在节水、创伤愈合和环保等方面展现出显著的价值。

随着科技的发展,高吸水性树脂在各个领域都有广泛的应用前景,国家发展改革委员会在 2019 年发布的《产业结构调整指导目录(2019 年本)》中明确鼓励高吸水性树脂的开发与生产。SAP 也已被列为战略新兴产业,即立足于重大科技突破与重大战略需求,具有重要的经济、社会与长期发展导向意义。

目前,SAP 的生产技术和应用领域仍在持续扩展,并面临着环保、成本控制及原材料供应等多重挑战。特别是在环保意识不断提高的今天,传统的SAP 不易降解,因此,亟需开发绿色、可降解的替代品。合成树脂类 SAP 工艺相对成熟,吸水能力较强,因此商业化生产主要是合成树脂类 SAP。然而,其原材料不可再生、生物降解性差和污染环境等问题,严重制约了 SAP 的应用。近 20 年来,生物相容性、无毒性、抑菌性等特殊性质已成为 SAP 研究的热点,本文将全面探讨 SAP 的结构、分类、合成方法以及应用领域,以期为 SAP 的未来发展和应用提供更为深刻的理解和前瞻性思考。

1 高吸水性树脂的结构

从化学角度看, SAP 通常是由水溶性单体〔如

丙烯酸(AA)、丙烯酸钠等〕经过自由基聚合反应聚合形成的聚合物。其交联结构通常是由交联剂(如N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、三乙烯四胺等)引发,使聚合物分子链交联成三维网络结构。其聚合物链中含有大量的亲水性基团^[9](如一COOH、一OH等),这些功能基团能够与水分子通过氢键发生相互作用,显著提升水分子在聚合物内部的吸附能力。且在水溶液中,SAP的部分一COOH会离子化成一COO⁻,不仅增强了与水分子之间的相互作用,还促进了电解质离子在 SAP 网络中的扩散。因此,SAP的吸水性在不同 pH 和离子强度的环境下可能会有所变化,这种化学特性使得 SAP 在不同应用场景中具有可调的性能,如在卫生产品中的吸水性、在农业中的水分保持能力等。

从物理角度看,SAP的物理结构主要是由交联的聚合物网状结构构成,是一种复杂的三维网络结构^[10]。SAP这种交联网状结构使其具有大量的孔隙,这些孔隙能有效地吸附并保持水分,形成强大的吸水能力。且SAP的表面结构通常是亲水性的,这种结构能加速水分的渗透和分布,从而实现快速吸水。在吸水过程中,SAP的网状结构还能够保持水分并防止其泄漏。即使在水分被移除后也可以恢复其结构和吸水能力,具有一定的重复利用率。

2 高吸水性树脂的分类

目前,国内外的 SAP 一般按照原材料来源、交联技术、亲水性、产品形态分为四大类,其中应用最广泛的分类方式是按原材料来源分类,将其分为合成树脂、天然高分子和复合材料三大类[11]。

2.1 合成树脂类

合成树脂类通常有聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酰胺(PAM)等,这些材料的特性是吸水率高、保质期长、凝胶强度高^[12],且具有吸附量高、再生能力强、光稳定性好等特性,在众多领域具有广阔的应用前景。ZHUO等^[13]以 PVA、AA 和丙烯酰胺(AM)为主要原料,采用溶液聚合法制备了 PVA/P(AA-AM)高吸水性树脂。该树脂在200 ℃下具有良好的热稳定性及保水性能,在沙土中加入树脂后,沙土的保水性明显改善。JIANG等^[14]

以 AA 和 AM 为主要原料,采用自由基溶液聚合法合成了 P(AA/AM) SAP,并通过六因素五水平正交实验研究了其最佳制备条件,即 H_2O_2 用量 5%、AM 用量 50%、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)用量 0.03%(用量均以 AA 质量计,下同),其吸水率最高可达 1147 g/g,后续还利用 PVA、高岭土和纤维素等进行改性,结果表明,使用 PVA 进行改性,添加量为 6.4%时,其吸水率最高可达 1617 g/g。

目前,大部分商品化的 SAP 属于丙烯酸盐系,其吸水倍率通常>1000 g/g,并且制备工艺简单、原料成本低廉、结构稳定,可长期使用。但目前合成类 SAP 的原材料大多来自石油化工行业^[15],随着世界范围内石油消耗的增加,合成类 SAP 的发展受到了限制,而且其很难被生物降解,多次使用会引起环境污染或对植物生长造成不利影响,严重制约了其在农业、林业等方面的应用。

2.2 天然高分子类

随着人们对环境保护的重视,以天然高分子为基础的 SAP 已成为研究热点。其主要包括淀粉类、纤维素类^[16]、壳聚糖类^[17-19]、海藻酸钠类等。其中,淀粉、纤维素、壳聚糖因易得,且具有明显的可降解性而被广泛利用。

2.2.1 淀粉类

淀粉是由葡萄糖单元通过 α-1,4 和 α-1,6-糖苷键 连接形成的天然多糖,广泛存在于植物中。根据其分子结构和分支特点,淀粉可分为直链淀粉和支链淀粉^[20]。直链淀粉是由葡萄糖单元通过 α-1,4-糖苷键线性连接,具有较高的结晶性和较低的溶解性;而支链淀粉则是由葡萄糖单元通过 α-1,4 和 α-1,6-糖苷键交替连接,形成分支结构,水溶性较好,且具有较强的溶胀性。无论是直链淀粉还是支链淀粉,淀粉分子中的—OH 基团都是主要的引发聚合位点。在聚合反应中,直链淀粉的结构较为规整,聚合反

应通常需要较高的温度或特殊条件来激活其—OH基团,因此聚合反应较为缓慢。然而,直链淀粉能够形成紧密的水凝胶,通常具有较强的吸水性和膨胀性。与此不同,支链淀粉由于结构较为松散,具有更多的反应位点,聚合反应较为迅速,且水合膨胀性较好,但其吸水性通常不及直链淀粉。因为支链淀粉的聚合反应除了发生在主链的—OH基团处,分支点的 α-1,6-糖苷键也提供了额外的反应位点,使得支链淀粉能够形成更加松散的三维交联网络,难以像直链淀粉那样保持大量的水分。因此,虽然支链淀粉在聚合反应中较为活跃,但直链淀粉通常表现出更强的吸水性和膨胀能力。

基于淀粉的天然特性,淀粉类高分子基 SAP 应 运而生。淀粉基 SAP 主要通过交联或接枝聚合的方 式增强其吸水性。由于天然聚合物淀粉具有良好的 生物降解性、无毒性和可再生性[21], 使其成为环境 友好型吸水材料的理想选择。通过物理或化学方法 对淀粉进行改性, 能够制备出具有优异吸水性能的 SAP, 广泛应用于卫生用品、农业、环保等领域。其 制备过程通常包括将水溶性单体接枝到淀粉分子 上,形成三维网络结构,或者通过化学交联增强其 吸水性能和结构稳定性。淀粉类 SAP 常采用小麦、 玉米、马铃薯、木薯等淀粉作为主要原料,这些原 料在生活中来源广泛、价格低廉,并且是很多植物 光合作用的产物,由于这些原料来源于生物质,通 常能够被微生物分解, 因此被认为是环保的材料, 是 目前高分子合成领域的研究热点。LERTSARAWUT 等^[22]通过球化技术制备了海藻酸钠-木薯淀粉(Alg-CS) 微珠, 再和 AA 结合生成 SAP 微珠, 其合成机理如 图 1 所示。这种 SAP 的溶胀率可达 360 g/g, 且经过 5 次以上的重复吸水后仍能够保持其吸水性。与传 统方法相比,该法所需的能量和时间显著减少,且 能够生产出形状和尺寸均匀且稳定的 SAP 微珠。

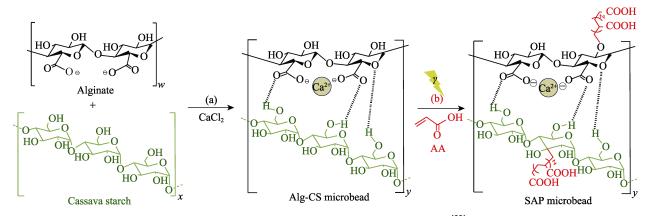


图 1 Alg-CS 微珠和 SAP 微珠的形成机理示意图[22]

Fig. 1 Schematic diagram of formation mechanism of Alg-CS micro-beads and SAP micro-beads^[22]

BAI 等[23]将木薯淀粉与 AA 和 AM 进行接枝共 聚, 在淀粉用量为 20%、P₂O₅用量为 10%、AM 用 量为 15%(以 AA 质量计,下同)的最优条件下制 备出木薯淀粉-粉状磷酸石粉高吸水性树脂 (CST-PRPSAP),该树脂最大吸水率达到327g/g, 即使在 40 °C、24 h 后仍能保持约 50%的初始含水 量,其卓越的吸水性、保水性、磷缓释性以及可重 复吸水性使该树脂可满足土壤保水和改善释磷的双 重需求。相对于合成类 SAP 的生物降解性差、原料 成本高等缺点,淀粉类 SAP 具有很大的应用前景, 特别是在环境保护要求日益提高的背景下,淀粉类 SAP 得到越来越多的重视。但淀粉类 SAP 自身也存 在一些局限性,如在溶胀状态下机械强度不足,在 实际应用中,淀粉基 SAP 的稳定性较差,容易受到 环境中的细菌和其他微生物的侵蚀,导致SAP分解, 进而丧失吸水和保水功能,降低使用年限[24]。

2.2.2 纤维素类

纤维素是地球上最丰富的天然有机聚合物,因其优异的生物可降解性、可再生性和良好的水吸附性而成为制备 SAP 的重要原料^[9]。纤维素是由 β -D-葡萄糖单元通过 β -1,4-糖苷键连接而成的线型多糖^[25],具有高度结晶性和良好的机械强度。由于其含有大量的—OH 官能团,能够提供许多不同的接枝位点与亲水性基团进行共聚反应^[26],因此,纤维素基 SAP 具有较好的亲水性,能够与水分子形成氢键,从而具备吸水性。

天然纤维素又分为根茎枝叶类、果实外皮类和 其他天然纤维素类等, 其中, 植物的根茎、枝叶中 含有丰富的纤维素,尤其是农作物的秸秆,由于其 生长周期短、价格低廉、易于收集, 因此, 利用来 自植物的天然纤维素制备 SAP, 对于促进 SAP 产业 的发展、合理利用植物资源、保护生态环境具有重 要的意义。桂港等[27]使用糠醛渣中提取的纤维素残 渣为原料,在一定的中和度、引发时间和接枝共聚 反应时间、n(AA): n(AM)=1:1的条件下,制备出 吸水率为 64.6 g/g 的 SAP, 实现了糠醛渣的高值化 利用。王浩宇等[28]分别提取农业废弃物玉米秸秆中 的纤维素和采矿过程所产生的发酵煤中的腐植酸 后,再与适量中和度为 75%的 AA 溶液、AM、过硫 酸钾(KPS)、MBA 通过溶液聚合法制备了玉米秸 秆-腐植酸基 SAP, 其吸水率最大可达 779.36 g/g, 玉米秸秆纤维素和腐植酸的添加不仅提高了吸水树 脂的吸水性、耐盐性、耐酸碱性,还实现了废弃物 资源化的综合利用。MA 等[29]以羟丙基甲基纤维素 (HPMC)为单体骨架材料,采用溶液聚合法,在 AA 中和度为 60%、AM 用量 22.5%、引发剂用量 0.5%、交联剂用量 0.1%(均以 AA 质量计)的条件下制备出 P(HPMC-co-AA-co-AM) SAP,其合成机理如图 2 所示,在反应过程中,引发剂 KPS 与 HPMC反应生成 HPMC 自由基,HPMC 自由基的活性位点与 AA 和氢氧化钠中和生成的聚丙烯酸钠(PAAS)的双键接枝到聚合反应中,使接枝单体在 HPMC 单体自由基上发生链增长反应,HPMC 自由基逐渐转化为链式自由基,随着反应的进行,最终形成聚合物长链,再经交联剂 MBA 诱导长链发生交联聚合反应得到产物,产物的吸水率达 782.4 g/g,吸盐倍率达132.5 g/g,且耐高温性较好,在 90 ℃下吸水率仍可达最大值的 39.5%。

在制备纤维素基 SAP 时,可对其进行解离和化 学改性,以提高其吸水率和结构稳定性。纤维素的 解离[30]是指其结晶区域或聚合度较高的部分通过物 理或化学手段被破坏, 转化为具有较高亲水性和较 强吸水能力的非结晶区,通常通过酸碱处理、酶解[31] 或机械力作用进行。例如:使用浓酸或浓碱处理纤 维素,可通过水解反应破坏 β -1,4-糖苷键,或通过解 聚作用将大分子链断裂成较小的片段。此外,酶解 法则是通过纤维素酶的作用特异性水解纤维素分子 中的糖苷键, 使纤维素链降解成较小的寡糖或葡萄 糖单元。通过这种方式,纤维素的结晶度会降低, 非结晶区域增多,从而提高纤维素的亲水性。为提 升纤维素基 SAP 的吸水率和机械强度,常通过化学改 性引入亲水性基团或增强其交联度。郭雅妮等[32]通 过添加废弃物风化煤中提取的腐植酸(HA),对天 然纤维素进行改性,利用水溶液聚合法合成落叶纤 维素-腐植酸基复合吸水树脂(LC-HA-PAAMPS),其 吸水率较改性前提升了 37.12%, 吸盐水率提高了 81.12%, 且具有更好的保水、耐盐、耐温、耐酸碱 和重复吸水性, 更适合在复杂的盐碱地、干旱环境 中使用。张太庆等[33]以埃洛石和水镁石纤维为改性 剂, 羟乙基纤维素(HEC)为骨架, 与 AA 和 2-丙 烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸(AMPS)共聚,合成了 埃洛石/水镁石纤维-HEC-P(AA-AMPS)复合型高吸 水性树脂,其吸水率为401.2 g/g,吸盐水倍率为59.6 g/g。 改性剂的添加不仅改变了树脂的表面形貌, 使其微 孔数量增加,提高了树脂的吸液能力,还增加了树 脂的保水、耐温和力学等性能。

与传统吸水树脂相比,纤维素类 SAP 的可再生性、可降解性以及生物相容性等优点使其更适用于医疗、生物、环境等领域。但是,与淀粉类 SAP 相似的是,纤维素类 SAP 也易被细菌等微生物侵染,导致其综合性能显著下降,难以长期应用^[34]。

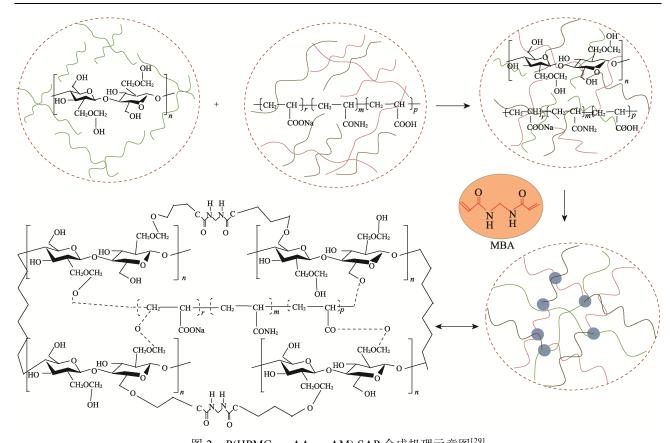


图 2 P(HPMC-co-AA-co-AM) SAP 合成机理示意图^[29]

Fig. 2 Schematic diagram of synthesis mechanism of P(HPMC-co-AA-co-AM) SAP^[29]

2.2.3 壳聚糖类

壳聚糖是一种天然的氨基多糖,来源于甲壳类动物外骨骼,具有良好的生物可降解性、抗菌性^[35]和较高的亲水性。其分子中含有氨基(一NH₂)和一OH 等活性官能团,具有较强的与水分子结合的能力。在制备壳聚糖基 SAP 时,通常通过接枝聚合、交联反应或其他化学改性的方法提高其吸水性能和机械强度。首先,壳聚糖的分子链中含有的—NH₂和—OH 能够与单体发生接枝聚合反应,形成侧基功能化的聚合物链。这种接枝聚合过程能有效地引入亲水性基团,增加其吸水率。接枝后,聚合物链通过氢键、静电作用等与水分子结合,并且在交联剂的作用下,壳聚糖分子链间形成了较为稳定的三维网络结构,吸水性能和力学性能都显著增强,同时避免了过度膨胀,确保了水吸收后的稳定性。

作为天然聚合物,壳聚糖在自然界中的含量仅次于纤维素^[36],且其生物相容性好、可生物降解、可重复利用和毒性较低,是非常有吸引力的保水性材料^[37]。FANG等^[36]首先将壳聚糖粉末溶解在 2-氯

乙胺盐酸溶液中制备壳聚糖衍生物(AEMCS),再以 AMECS 和 AA 为原料,采用自由基聚合法制备了一种高吸水性聚合物(AEMCSSAP),其合成机理如图 3 所示。在最优条件下,产品吸水率可达644 g/g,吸盐水率可达99 g/g,与直接用壳聚糖接枝 AA 制备的 SAP(CSSAP)相比,AEMCSSAP具有更好的吸水性能、耐盐性能、热稳定性和耐酸碱性能,也能更好地适应土壤环境。

方士鑫^[38]在 AEMCSSAP 的基础上,以氨基吡啶壳聚糖、AA、AM 和二甲基亚砜(DMSO)为原料,利用溶液聚合法制备了氨基吡啶壳聚糖 SAP(PACSSAP),其合成机理如图 4 所示,自由基从壳聚糖骨架上的—NH₂ 和—OH 中得到 H,从而在骨架上形成活性更高的接枝位点,与 AA、AM 进行交联、中和,接枝到骨架上的—COO⁻变成—COONa,进一步增强了 SAP 的吸水能力,其吸水性最高可达 660 g/g,在常温下保水 72 h,其保水性可达 80%,且重复吸水 5 次后仍有 50%的吸水能力。

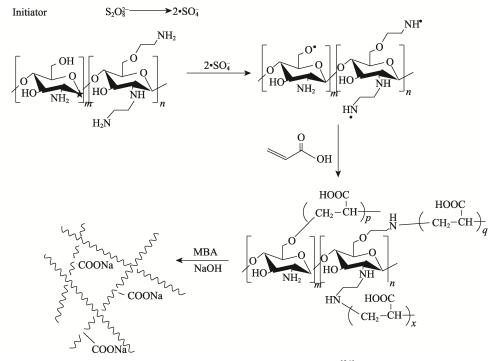


图 3 AEMCSSAP 的合成机理示意图[36]

Fig. 3 Schematic diagram of synthesis mechanism of AEMCSSAP^[36]

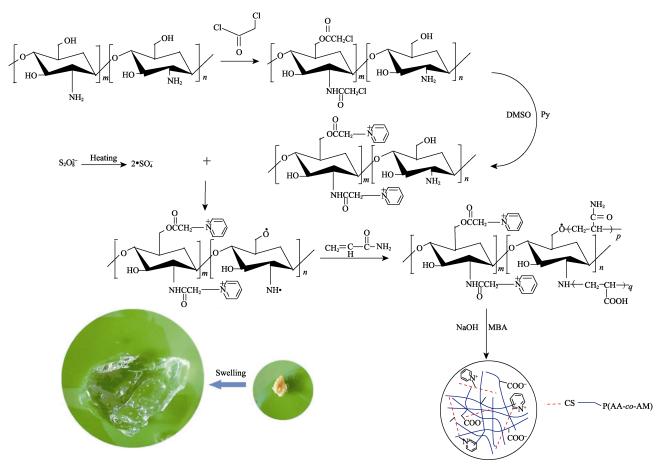


图 4 PACSSAP 的合成机理示意图^[38]

Fig. 4 Schematic diagram of synthesis mechanism of PACSSAP^[38]

因为壳聚糖上存在大量的—NH₂ 和—OH, 可通过化学改性来提高壳聚糖的吸水率。石红锦等^[39]使

用天然抗菌材料壳聚糖改性生成壳聚糖季铵盐,再与丙烯酸钠聚合生成抗菌型SAP,吸水率为687g/g,

对大肠杆菌和金色葡萄球菌的抑菌率分别为 83.7% 和 72.6%,在医疗卫生方面有较好的应用前景。

由于壳聚糖基 SAP 存在制备成本高、耐盐能力不足、溶胀状态时机械强度差等问题,导致目前壳聚糖基 SAP 仍停留在实验室研究阶段,而有机-无机复合型保水剂可有效改善其机械强度,虽然无机材料的添加会降低其吸水性,接枝制备 SAP 的复杂性又难以避免,但由于壳聚糖及其衍生物良好的安全无毒的优势和对环境的友好性,使其成为很有潜力的研究方向。

2.3 复合材料类

复合型 SAP 是由高分子材料和无机组分或者其 他功能性材料复合而成的, 无机组分的引入有效地 提高了 SAP 的综合性能。复合型 SAP 常见的结构分 别是高分子基体(如 PAA、PVA等)与无机材料(如 膨润土、硅酸盐、氧化铝等) 互相结合形成的多相 结构; 高分子基体作为核心材料、无机组分(如无机 纳米颗粒或晶体)形成包覆层的核-壳结构[40];通过 化学交联或物理方法,将无机材料与高分子材料层 层叠加,形成稳定的层状结构;还有通过交联反应, 将高分子材料与无机材料交联形成的三维网状结 构。无机组分的引入使复合型 SAP 的吸水性和保水 性大大提高, 也增强了其力学性能, 防止吸水后的 膨胀和破裂,并且使 SAP 的抗环境变化能力得到改 善,在不同环境条件下都能表现出较好的稳定性, 增加其使用寿命,而且引入的无机组分通常相较于 纯高分子材料,成本更低、材料更易得。

复合型 SAP 中常引入的无机组分有膨润土^[41]、硅酸盐和硅基材料^[42]、无机盐和金属离子等。郑云香等^[43]以膨润土、黄原胶和 AA 为聚合材料,采用水溶液聚合法制备了有机-无机复合型 SAP,吸水率为 272.0 g/g,具有良好的保水性,在 7 d 后保水率仍有 83.5%,而且表现出优良的耐酸碱和耐盐性。WANG等^[44]利用海藻酸钠(SA)、改性硅藻土(MDE)、AA 和 AM 合成了高吸水性聚合物复合材料〔SA-g-P(AA-co-AM)/MDE〕,其合成机理示意图见图 5,吸水率最大可达 505.23 g/g,海藻酸钠和改性硅藻土的加入不仅提高了吸水性树脂的保水率,还提高了其热稳定性,且合成方法程序简单、易于操作。

PIROONPAN 等^[45]以从甘蔗渣中提取的微纤化纤维素(CSB)为原料,与 AA 在水溶液中混合并搅拌均匀,得到 CSB/AA 混合物,将乙酸加入CSB/AA 中并搅拌均匀,然后在电子束加速器的辐照下,制得甘蔗渣纤维素-PAA 微纤化复合高吸水树脂(SAB)。在最优条件下吸水率可达 400 g/g,具有减缓玉米籽粒水分流动速率和提高籽粒保水能力的

作用,促进了玉米籽粒生长,改善了玉米籽粒的品质。LIU 等^[46]从矿渣中提纯出一种特殊的沸石分子筛,以此为原料合成了聚(丙烯酸-丙烯酰胺-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸) [P(AA-co-AM-co-2-AMPS)]杂化 SAP,其合成机理如图 6 所示,在最优条件下制备的树脂吸水率最大可达 835.79 g/g,且 5 次循环后该树脂的重复吸水率损失仅为 27.64%。

$$S_{2}O_{8}^{2} \xrightarrow{\text{Heating}} 2 \cdot SO_{4}^{-}$$

$$OH + 2 \cdot SO_{4}^{-} \longrightarrow O \cdot$$

$$SA$$

$$O \cdot + m \xrightarrow{O} + n \xrightarrow{O} O \xrightarrow{\text{NH}_{2}} O \xrightarrow{\text{M}_{2}} \cap CH \cdot$$

$$H \xrightarrow{\text{H}} O \xrightarrow{\text$$

图 5 SA-g-P(AA-co-AM)/MDE 的合成机理示意图^[44]
Fig. 5 Schematic diagram of synthesis mechanism of SA-g-P(AA-co-AM)/MDE^[44]



图 6 杂化 SAP 的合成机理示意图[46]

Fig. 6 Schematic diagram of synthesis mechanism diagram of hybrid SAP^[46]

无机组分的加入可在高分子链之间形成更强的交联作用,从而增强其结构的稳定性,避免在吸水后发生不稳定的膨胀,还可通过其微孔结构或化学吸附作用增强材料的水分保留能力,减少水分的挥发和流失,从而提升 SAP 的吸水性和保水性,亦或是通过增强材料的刚性和强度,提高复合型 SAP 在吸水膨胀后的抗压能力,防止其在使用过程中破裂或形变,增加 SAP 的耐环境变化能力,并且通过如抗菌剂、导电材料等,可赋予复合型 SAP 额外的功能,使其在特定应用中更具优势。例如:在卫生用

品中加入抗菌材料,或在农业中加入植物生长促进剂。

尽管合成树脂类 SAP 已经普遍商品化,但仍存在耐盐性、凝胶强度和加压吸收率均较低的缺陷,有机-无机、有机-有机材料的出现已经较好地克服了这一问题,例如:引入 AM 等非离子型共聚单体和聚乙烯醇磺酸钠等大分子链形成半互穿网络结构来提高耐盐能力^[47];引入磺酸基强亲水基团提升离子浓度,可以有效地改善材料的吸水性能^[48];在大分子链上接枝无机物,改善其凝胶强度和加压吸收率等^[49]。

3 高吸水性树脂的合成方法

目前,大部分 SAP 都是以石化路线的单体合成而得,主要以 AA、丙烯酸盐和 AM 等为主体。合成 SAP 的方法众多,其中最常见的方法主要是溶液聚合法、反相悬浮聚合法、反相乳液聚合法和辐射聚合法等。

3.1 溶液聚合法

溶液聚合法属于自由基链式聚合反应[50],又称 水溶液聚合法,此法是目前全球 SAP 生产中的主要 方法, 其生产能力约占全球的80%~90%。溶液聚合 法通常以水为介质,加入单体、引发剂、交联剂等 试剂,在一定温度下通过物理搅拌与化学反应进行 聚合。产物经过洗涤、干燥、研磨或粉碎等工序方 可得到最终产物。秦传高等[51]利用溶液聚合法,以 小麦秸秆为原料,经处理后得到麦秸秆纤维素,再 与 AA 共聚,制得保水性能良好、吸水率为 322.7 g/g 的 SAP。YASSINE 等[52]以香蕉纤维废料为原料,将提 取的纤维素(BP)经过一系列处理,可转化为二醛 纤维素(DAC),与AA和衣康酸(IA)结合,以 MBA 为交联剂, KPS 为引发剂, 在水中通过自由基 链式聚合反应制备复合杂化水凝胶, 与共聚物 P(AA-IA)相比, 当 DAC 用量(以 AA 质量计)为 5% 时,吸水能力达到最大,为1240 g/g。

溶液聚合法具有流程短、易于控制、反应过程中易散热、易控制温度、不会出现局部过热等特点,具有良好的稳定性和高效性,将初产物经过洗涤、干燥、研磨或粉碎等步骤,可获得相对分子质量(简称分子量)均匀的最终产物^[53]。但该法生产的 SAP也存在产物不易干燥、在制备过程中由于单体浓度较低会导致聚合速度缓慢、转化效率低等缺点。

3.2 反相悬浮聚合法

溶液聚合法以水溶液为载体^[54],而反相悬浮聚合法是在油相介质中添加水溶性单体,即以油相物质为载体,加入悬浮稳定剂并强力搅拌,使水溶性单体分散,形成悬浮水相液滴,再加入水溶性引发

剂和交联剂,在聚合釜中进行悬浮聚合,经过一系列后处理得到最终产物^[55]。赵秋丽等^[56]采用反相悬浮聚合法合成了 P(AA-AM) SAP,其最佳吸水率为956 g/g。反相悬浮法制备的微球球形完整、表面光滑、粒径均匀,颗粒内部存在网状和孔隙结构,这种结构提高了其吸水性能。LAI等^[57]通过反相悬浮聚合法,以 AA 与 AM 为原料,结合低品位高岭土,合成了低品位高岭土增强 SAP [高岭土-P(AA-AM)],其反应式如图 7 所示,其强度优异,经水或液体饱和后分散性良好,呈现出均匀的珠状凝胶颗粒,当AA 与低品位高岭土的质量比为 1:0.075 时,最大吸水率为 670 g/g。

$$Si-OH + n H_2C = C - C - OH + m H_2C = C - C - NH_2$$
Surface of kaolin
$$CH_2 - C - RH_2 - C - RH_2$$

$$C - O - Si - RH_2$$

图 7 高岭土-P(AA-AM)的反应式^[57] Fig. 7 Reaction equation of Kaolin-P(AA-AM)^[57]

反相悬浮聚合法具有聚合反应过程平稳、聚合速率快、产物分子量高且分布较均匀等特点。与传统的溶液聚合方法相比,该法具有更好的可控性和热耗散能力,且具有较高的吸水性和保水性。但缺点是通常采用有机溶剂,且需循环使用,造成后处理难度大。另外,还具有生产成本高、设备投资大、污染环境等问题^[58]。

3.3 辐射聚合法

辐射聚合法是一种无需引发剂或催化剂,利用物 理或高能电离射线, 使单体产生自由基或离子活性位 点,进而引发聚合反应[59]。该法能在常温或较低温度 下进行聚合,还可在不引入杂质的条件下,通过调节 辐射程度来控制反应速度及产物的分子量, 因此具有 高纯度、绿色环保等优点,是一种极具应用潜力的 SAP 合成技术。常见的辐射方式有紫外辐射、微波辐射、γ-射线辐射、超声波辐射、等离子体辐射等。程磊等[60] 用微波辐射聚合法制备了黄原胶(XG)接枝 AA/腐植 酸(SH)SAP, 当 SH 用量(以 AA 质量计)为 20% 时, SAP 吸水率为 876 g/g, 制备过程中 SH 的添加不 仅降低了制备成本,提高了高吸水树脂的吸水、保水 性,还提高了其缓释性能。杨晓煜^[61]以 AA 和氢氧化 钠为原料,制备了一定质量分数的 AA 和丙烯酸钠的 混合溶液,在混合溶液中加入一定量的 AM 和 y-聚谷 氨酸 (PGA) 固体, 在一定条件下通过电子束辐照法, 制备出 γ-PGA/PAA/PAM 三元高吸水树脂, 吸水率可

达 884.2 g/g,辐照法缩短了反应时间,减少了交联剂与引发剂的使用,表明电子束辐照法新产品开发具有良好的前景。

近年来,通过在聚合物中引入多元化单体,大大提高了共聚 SAP 产品的功能与特性。其中,传统的 SAP 已实现工业化;而采用微波辐射聚合法^[62]进行工业化应用还存在一定的空白,相关的研究还停留在实验室阶段,需要进一步深入研究;超声辐照聚合法因其高效、快速等特点,在现代化工和农业领域有着巨大的应用前景^[59];γ-射线辐射聚合法的制备过程复杂、条件苛刻、成本较高等缺点是实现其工业化应用所亟需解决的关键难题^[63]。

3.4 本体聚合法

本体聚合法是在不添加其他溶剂、分散剂的情况下,利用一定的物理条件或引发剂,将单体进行聚合的反应。该法具有操作简单、无需复杂设备、可制备高纯度的 SAP 的优点,但在反应过程中反应热大,不易散发热量,极易爆聚,产物黏度高,不易出料,目前几乎不再使用[64]。

3.5 反相乳液聚合法

反相乳液聚合法首先在非极性油性介质中添加

水溶性单体和引发剂,再通过乳化剂和搅拌的协同作用进行分散,形成油包水型乳液,进而实现各组分的聚合。与反相悬浮聚合法不同,反相乳液聚合法中水相作为分散相,油相作为连续相,在引发剂的作用下,水相中的单体在油相中形成微小的液滴,这些液滴成为聚合反应的微反应器,聚合反应的发生和终止均发生于液滴内部,为乳液聚合机理。而反相悬浮聚合法为水溶液或本体聚合机理^[64]。WAN等^[65]以壬基酚聚氧乙烯醚和十二烷基硫酸钠为复配表面活性剂,采用反相微乳液聚合法制备了P(AA-AM)高吸水性材料,聚合过程中未发生混凝絮凝,最大吸水率为1432 g/g,15 min 内吸水率为722 g/g,保水实验 4 d 后水胀土的失水率仅为30%。

反相乳液聚合法具有操作简单、反应条件温和、黏度低、易散热,温度、粒径、形态均可控,产品分子量高等优点^[66]。但由于颗粒尺寸太小,会造成材料的吸水率下降,且存在生产成本高、杂质多、有机溶剂难回收、环境污染严重等弊端。

不同的合成方法各有优缺点(表 1),简化工艺、降低成本、减少环境污染,是目前主流 SAP 制备工艺亟需解决的问题。

表 1 不同方法制备 SAP 的优缺点 Table 1 Advantages and disadvantages of SAP prepared by different methods

		-
方法	优点	缺点
溶液聚合法	工艺流程简单、操作方便,在溶液中可以很好地控制分子量和交联度,且可以通过调整单体和交联剂的浓度来优化树脂的各项性能	聚合过程后期散热困难,产物分子量偏低,反 应体系黏度较高,导致该法存在一定的局限性
反相悬浮聚 合法	纯度高、粒径可控、聚合速率快、分子量高、反应温和、过程稳定 且副反应较少,解决了溶液聚合法中体系黏度较高和散热困难的问题	成本较高,溶剂回收困难,将树脂从有机相中 分离出来较复杂
辐射聚合法	聚合速率快、反应过程均匀且无需引发剂,环保性较好	反应须在特定的设备中进行,且设备要求与运 行成本高
反相乳液聚 合法	反应温度低、副反应少、产物可通过简单的分离过程从油相中分离 出来	乳化剂会在树脂中残留,需要精确控制乳化剂和反应条件,操作过程复杂

4 高吸水性树脂的应用

SAP 是具有优良的吸水性能和保水性能的高分子材料,在多个领域有着广泛的应用,近年来主要在农业、医疗卫生材料、处理重金属废水、医药行业和建材工业等领域应用较多。

4.1 农业

目前,水资源短缺已成为制约人类物种生存和国家进步的主要因素之一,而干旱胁迫是农业生态系统中的一个重要因素,并可能破坏全球粮食安全^[67]。在中国干旱、半干旱地区,自然降雨是农作物最主要的用水来源,是影响农业生产稳定与可持续发展的重要因子,合理高效地利用降水资源,对促进干旱、半干旱地区的可持续发展具有重要意义^[68]。其

中,利用 SAP 是常见的农业治水措施。SAP 因具有超高的吸水性和保水能力,不但能高效利用降雨^[69],还能保持土壤水分、减少灌溉次数、降低水蒸发损失^[70]。除此之外,SAP 在农业中还常用于土壤改良剂^[71]。NEGIM 等^[72]以砂壤土为研究对象,研究了保水剂和生物肥结合施用对土壤化学性质和小麦生长参数的影响。当 SAP 用量(基于土壤质量)为0.2%,生物肥料以微生物细胞悬浮液(50 mL/盆)的形式施用,既可提高土壤有机质水平以及与微量养分的有效性,还极大地提高了小麦的各种生长指标。作为土壤改良剂,SAP 可有效地提高土壤的通透性和抑制水量损失的能力,改善土壤结构,以此来节约灌溉的用水与次数,提高植物的出苗率和移栽成活率,使作物产量倍增。并且,土壤保水剂与

微生物肥料的配合施用也为提高土壤健康和小麦产量提供了有前景的生态友好方法。TÓTH等^[73]利用鸡粪、膨润土与 SAP 结合作为土壤改良剂,对营养和水分管理不完善的综合苹果园进行实验,结果表明,在最优条件下产量可提高 63%。在施肥和打药的过程中,使用 SAP 能使肥料和农药的利用率和有效性得以提高,并减少传统化肥及农药对环境的危害。AOUADA等^[74]将 SAP 作为百草枯农药控释载体,可延长百草枯农药的缓释期至 45 d,极大地提升了百草枯农药的使用效率,进一步降低了农业生产成本。除此之外,SAP 还在沙漠治理^[75]、温室种植、园艺植物的灌溉和农业灾害恢复等领域有广泛的应用,SAP 的研发在农业领域有着重要的生态和经济价值。

4.2 医疗卫生材料

在医疗卫生材料领域,最主要的是环境、过敏 和毒性问题, 因此, 具有高吸水性、生物相容性、无 刺激性、无毒性、且在人体中具有化学稳定性、不 会引起炎症反应、没有副作用等的 SAP 成为研究热 点。在卫生用品方面, SAP 应用多样, 如吸收尿液[76]、 血液[77]、药物[78],制造卫生用品[79]等。近年来,国 内外对 SAP 进行了改性,以提高其杀菌能力,使 SAP 在医疗卫生领域的需求不断增大。PENG 等[80]用奇 亚籽、奇亚粉和含羞草为原料,制备用于卫生巾的 3 种天然多糖类 SAP, 3 种 SAP 加压下的吸水率分 别为 2.96、3.162 和 5.88 g/g, 奇亚籽、奇亚粉 SAP 在 30 min 达到溶胀平衡,含羞草 SAP 则在 10 min 达到溶胀平衡,且具有较好的抗菌性和生物降解性。 MADHU 等[81]等以甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、甲基 丙烯酸(MAA)为主要原料,制备了用于女性卫生 巾顶层的 SAP, 将合成的聚合物涂覆在针刺棉上, 并调整为卫生巾的顶层。制备的卫生巾在 MMA 与 MAA 质量比为 3:2 最佳单体配比时, 用盐水来模 拟血液,其吸盐倍率与市售卫生巾的吸收能力相当。 SAP 还可运用到促进伤口愈合领域, MOHANDAS 等[82]在壳聚糖 SAP 中添加金属纳米颗粒来提高 SAP 的抗菌活性,改善细胞毒性,这些金属纳米颗 粒可以通过调节上皮化过程和炎症反应来促进伤口 愈合;金泽天等[83]用紫外光照法制备的壳聚糖-PAA/Zn²⁺复合网络水凝胶具有低细胞毒性、较好的 细胞活性与抗菌性能,细菌增殖率最低可达 327.9%, 表明其有良好的促进伤口愈合能力。虽然 临床上还需要进一步测试与评估,但为 SAP 在医学 领域的应用提供了很好的思路。除此之外, SAP 也 可作为创口敷料来使用,陈泫锦等[84]将魔芋葡甘聚 糖接枝到 AA 上,制备出对糖尿病皮损治疗有效果的敷料,魔芋葡甘聚糖-AA 有良好的吸水性、生物相容性,有利于吸收皮肤伤口渗出液、促进创伤部位血管形成。SAP 在医疗卫生材料中的应用提升了吸湿性、舒适性和卫生性,广泛用于尿布、卫生巾、创口敷料等产品,能够有效地吸收液体、保持干燥并促进伤口愈合。随着功能性的提升,SAP 在医疗领域的应用潜力也在日益增强。

4.3 重金属废水处理

SAP 由于具有三维离子网络结构,能够吸附废 水中的几种无机和有机污染物,与传统的吸附剂相 比,具有较高的吸附能力^[85]。SAP 的化学结构和多 孔结构可根据污染物的类型进行适当的设计, 同时 在不影响吸附能力的情况下,具有良好的可多次循 环回收的特性。因此,在废水处理中,SAP被用于 去除有害元素,如重金属、有机染料和抗生素等[86]。 工业废水中存在大量不能通过化学降解或生物修复 去除的 Cr、Fe、Hg 等重金属, 便可使用 SAP 进行 吸附,进而达到处理重金属废水的目的。ZHANG 等^[87]以 AA、AM、羧甲基淀粉钠为原料,在水溶液 中通过接枝聚合法,制备羧基甲基淀粉钠-g-P(AA-co-AM)树脂,该树脂对初始质量浓度均为 200 mg/L 的 Cr³⁺、Cu²⁺、Ni²⁺和 Zn²⁺具有 80.08、158.07、 155.71 和 137.15 mg/g 的重金属吸附性能。 BAYRAMOGLU 等[88]制备的天然壳聚糖 SAP 对 pH 为 5.0 的水溶液中的 Cd2+、Pb2+、Hg2+具有较好的快 速吸附效果, 60 min 即可达到吸附平衡, 且对金属 离子混合物中 Pb2+有很高的去除选择性, 最大理论 吸附量分别为 0.064、0.181 和 0.210 mmol/g。IRANI 等[89]以淀粉、废聚乙烯、聚丙烯酸和黏土为原料制 备了线性低密度聚乙烯-g-聚丙烯酸-共淀粉/有机蒙 脱土(LLDPE-g-PAA-co-starch/OMMT)水凝胶复合 材料,以该材料为吸附剂去除水溶液中的 Pb2+,吸 附 Pb^{2+} 的可能机理如图 8 所示,-COOH、 $-COO^{-}$ 和-OH 是水凝胶复合材料的 3 个主要官能团,可 作为重金属离子的吸附位点,物理吸附、络合和 离子交换是金属离子吸附的可能机制。其最大吸附 量为 430 mg/g, 利用废聚乙烯制备水凝胶, 可降低水 凝胶的生产成本, 为将废资源转化为有价值的产品提 供了新的方法。SAP在重金属废水处理中的应用通过 其高吸附性能去除水中的有害金属离子, 尤其通过表 面改性增强吸附能力,不仅有效地减少了水体污染, 而且具备较高的回收效率, SAP 高效、环保且经济的 优势使其在水污染治理中展现出良好的应用前景。

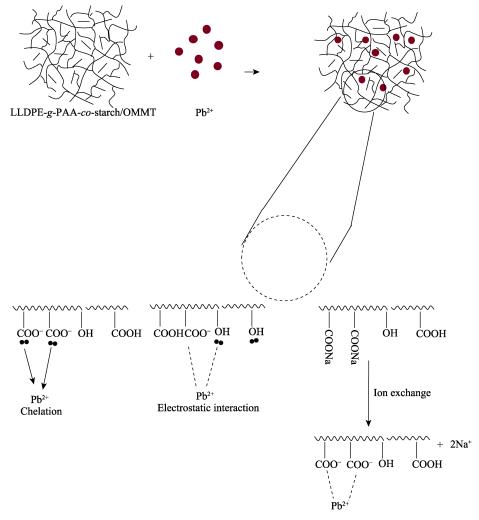


图 8 吸附 Pb²⁺的机理示意图^[89]

Fig. 8 Schematic diagram of mechanism diagram of Pb²⁺ adsorption^[89]

4.4 建筑行业

近年来, SAP 在建筑行业的应用也受到广泛的 关注,主要用作止水堵漏、脱水剂、增黏剂、速凝 剂、结露防止剂等,在水泥混凝土中掺加 SAP, 既 可改善混凝土的抗压、收缩、耐久性能[90],又可作 为内部固化剂,改善混凝土的耐久性,降低早期收 缩[91]。其基本原理是利用 SAP 的溶胀机理, 即与混 凝土中的水混合后快速吸收水分,从而在混凝土中 产生小型"蓄水池"。当水泥水化过程处于"缺水" 状态时,由于环境湿度差异的影响, SAP 会逐步向 混凝土中释放出所需的水分。这一过程可减缓混凝 土内部湿度的降低,促进水泥水化,减少了细微裂 纹的产生, 改善混凝土密实度, 抑制自收缩。然而, 掺入SAP和内养水分的存在会导致其抗拉强度和抗 压强度下降[92]。ISLAM 等[93]在混合纤维混凝土中加 入 SAP, 利用 SAP 的内固化作用, 大幅度地增强了 混凝土的断裂特性,使其具有较强的裂缝修复能力。 刘世等[94]在自燃煤矸石混凝土中加入高吸水性树脂 与聚丙烯纤维, 混凝土的抗压强度略有提高, 降低 了混凝土的干燥收缩,SAP的加入有效地缓解了混凝土内部相对湿度的降低。YANG等^[95]将 SAP包埋在多孔陶瓷的孔隙中,合成了一种具有刚性骨架的SAP复合材料,SAP的加入提高了水分的储存能力,延缓了水泥基材料的自干燥,改善了材料的抗渗性能,因此优化了混凝土的耐久性,还有效地增强其内固化作用、改善裂缝修复能力、减小干燥收缩、提高水分储存与抗渗性能等,延长了材料的使用寿命,具有显著的工程应用价值。

4.5 其他领域

除农业、医疗卫生、重金属废水处理和建筑行业领域外,SAP 在其他多个领域也有较为不错的表现。高吸水性树脂具有很强的膨胀特性、也可抵抗外部负载,聚丙烯酸钠型 SAP 具有的可重复性和高渗透压使其可作为 4D 打印结构的合适基础材料^[96],在 4D 打印中,SAP 通过与其他材料结合,使得打印物体能够根据外部环境变化(如湿度和水分)自我调节形状,实现智能响应。SAP 还具有良好的防火性能,其优异的吸水性及较大的热容量,使其通

过吸水膨胀产生保护性水膜, 阻止火焰蔓延并降低 燃烧温度,可制成高效能的高分子灭火凝胶,这种 凝胶在脱水过程中能吸收大量的热量,并有效地隔 离空气和火源,具有优异的阻燃性能,也可阻止暗 火复发,达到瞬间扑灭火灾的目的。另外,凝胶中 储存的水分能够在高温、高压条件下保持稳定,并 且对光照、温度变化以及酸碱环境都具有良好的耐 受性。基于这些特性, 高分子灭火凝胶在森林、草 原防火以及灭火应用中具有重要的应用前景[97]。 SAP 的吸水性还可用于电缆生产[98],由 SAP 制成的 防水胶带层包覆在光纤电缆上,利用强吸水性可防 止水分侵入电缆内部,从而提高电缆的绝缘性和耐 久性,增加电缆的使用寿命。SAP 也因其吸水与膨 胀特性应用于儿童玩具领域。MOUSTAFA 等[99]利 用 κ-卡拉胶和马铃薯淀粉合成了可作为安全可生物 降解儿童玩具的高吸水性树脂, 其溶胀率可达 180%, 拥有可变形性、可压缩性和弹性等, 还通过 酶处理测试了其生物降解性。此外, SAP 所具备的 诸多天然优势使其在众多领域中也均有良好的表 现,如蓄冷剂、保鲜材料[100]等。冯立品等[101]将吸 水性强的 SAP 置于冰箱中进行冷冻, 在此过程中, SAP 中吸收的水分由液态向固态转换,会吸收大量 冷量并储存在 SAP 中, 当需要时又会从固态向液态 转化,并释放大量冷量,通过此机理,冷冻后的 SAP 放置于隔冷袋中,在35 ℃下可以维持温度在20 ℃ 以下 5 h, 充分起到保冷的效果。孔琪[102]通过反相 悬浮聚合法将马铃薯淀粉与 AA 接枝聚合,制备了 可降解相变蓄冷材料,并利用该材料对香菇进行储 存保鲜,很好地保持了香菇的色泽,降低了香菇的 失重率和褐变指数。SAP 在蓄冷剂中的应用通过其 高效的吸水和释放特性,有效地储存和释放冷能, 广泛应用于建筑温控、冷链运输及散热管理等领域, 有助于提高能源利用效率并推动可持续发展。

5 结束语与展望

自 SAP 在 20 世纪被研发出来,被不断应用在各个领域中,其种类和制备方法也在不断地拓展。本文综述了 SAP 的结构、吸水机理、分类、合成方法和在农业、医疗卫生材料、重金属废水处理和建筑等领域的应用。但 SAP 的缺点仍较明显,为制备性能更优异的高吸水性树脂,提高其在各领域的应用,后续研究可从以下几个方面开展:

- (1)研发具有特殊多孔结构的树脂、使用纳米技术或使用不同的改性材料来制备具有更高吸水率、保水率、机械强度等性能的高吸水性树脂。
 - (2)在制备过程中减少交联剂与引发剂的用量,

并使用不同的可再生生物基原料合成 SAP, 例如: 甘蔗渣、竹笋壳、玉米芯、双苞菇等具有高生物相 容性和环保易降解性的原材料, 以增加 SAP 的环境 友好性。

- (3)简化制备工艺,目前 SAP 的制备步骤较为复杂,且成本较高,有些方法反应条件较苛刻,因此,改进生产工艺、降低生产成本,是扩大 SAP 应用领域需要解决的问题。
- (4)继续探究 SAP 的吸水机理、聚合机理和溶胀动力学,提高 SAP 的吸水性、生物相容性、耐盐性、耐热性、重复吸水性和保水性等一系列性能,加强理论研究有助于更深入地获取 SAP 的合成方法及其潜在的应用价值。
- (5)提高 SAP 的重复吸水性、抑菌性和生物降解性,拓宽 SAP 在农业、生活、生物材料和医疗等领域的应用。

参考文献:

- ZOHURIAAN-MEHR M J, OMIDIAN H, DOROUDIANI S, et al. Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45: 5711-5735.
- [2] ABD ALLA S G, SEN M, EL-NAGGAR A W M. Swelling and mechanical properties of superabsorbent hydrogels based on Tara gum/acrylic acid synthesized by gamma radiation[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(2): 478-485.
- [3] XIAO X M, YU L, XIE F W, et al. One-step method to prepare starch-based superabsorbent polymer for slow release of fertilizer[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 309: 607-616.
- [4] LA Y, MCCLOSKEY D B, SOORIYAKUMARAN R, et al. Bifunctional hydrogel coatings for water purification membranes: Improved fouling resistance and antimicrobial activity[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 372(1/2): 285-291.
- [5] CALÓ E, KHUTORYANSKIY V V. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products[J]. European Polymer Journal, 2015, 65: 252-267.
- [6] SWATEE D, DIANNA K, MAURICIO O, et al. Modern diaper performance: Construction, materials, and safety review[J]. International Journal of Dermatology, 2016, 55: 18-20.
- [7] KIM W D, KIM S K, SEO G Y, et al. Novel sodium fusidate-loaded film-forming hydrogel with easy application and excellent wound healing[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2015, 495(1): 67-74
- [8] SADEGHI M, HOSSEINZADEH H. Synthesis of starch-poly (sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogel with salt and pH-responsiveness properties as a drug delivery system[J]. Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 2008, 23(4): 381-404.
- [9] AI F J, YIN X Z, HU R C, et al. Research into the super-absorbent polymers on agricultural water[J]. Agricultural Water Management, 2021 245: 106513
- [10] ZAFAR S, HANIF M, AZEEM M, et al. Role of crosslinkers for synthesizing biocompatible, biodegradable and mechanically strong hydrogels with desired release profile[J]. Polymer Bulletin, 2022, 79(11): 9199-9219.
- [11] MEHTA P, SHARMA M, DEVI M. Hydrogels: An overview of its classifications, properties, and applications[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2023, 147: 106145.
- [12] CAMPANILE A, LIGUORI B, LAMA G C, et al. The role of superabsorbent polymers and polymer composites in water resource

- treatment and management[J]. Polymers, 2024, 16(16): 2337.
- [13] ZHUO Y G, LIU J, YANG F, et al. Preparation and characterization of PVA/P(AA-AM) super absorbent polymer[J]. Integrated Ferroelectrics, 2017, 179(1): 166-172.
- [14] JIANG J Q, ZHAO S. Acrylic superabsorbents: A meticulous investigation on copolymer composition and modification[J]. Iranian Polymer Journal, 2014, 23: 405-414.
- [15] ZHANG F (张帆), XU G M (徐桂明), ZHU L J (朱丽珺). Effects of hydrolysis on structure and properties of SL-g-P(AA-AM)/PVP semi-interpenetrating superabsorbent resin[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(9): 1794-1804.
- [16] DEMITRI C, SCALERA F, MADAGHIELE M, et al. Potential of cellulose-based superabsorbent hydrogels as water reservoir in agriculture[J]. International Journal of Polymer Science, 2013, 2013: 1-6.
- [17] RINAUDO M. Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials[J]. Polymer International, 2008, 57(3): 397-430.
- [18] DUTKIEWICZ J K. Superabsorbent materials from shellfish waste-A review[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2002, 63(3): 373-381
- [19] WANG J Y, MIGNON A, TRENSON G, et al. A chitosan based pH-responsive hydrogel for encapsulation of bacteria for self-sealing concrete[J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 93: 309-322.
- [20] ZHOU S X (周生学). Preparation and applications of starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/silver nanoparticles composite antimicrobial films[D]. Taian: Shandong Agricultural University (山 东农业大学), 2022.
- [21] ZHANG M (张名), XU B (徐波), ZHOU L (周露), et al. Synthesis and swelling kinetics of soluble starch-g-poly(AM-co-C₁₆DMAAC) super absorbent resin[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(3): 486-493
- [22] LERTSARAWUT P, LAKSEE S, RATTANAWONGWIBOON T, et al. Eco-friendly alginate-starch-based water super-absorbent beads spherically shaped and uniformly fabricated via spherification and radiation-assisted polymerization[J]. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2024, 7: 100456.
- [23] BAI W B, JI B Y, FAN L R, *et al.* Preparation and characterization of a novel cassava starch-based phosphorus releasing super-absorbent polymer, and optimization of the performance of water absorption and phosphorus release[J]. Polymers, 2023, 15(5): 1233.
- [24] FREDI G, DORIGATO A. Compatibilization of biopolymer blends: A review[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2024, 7(4): 373-404.
- [25] SIQUEIRA G, BRAS J, DUFRESNE A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications[J]. Polymers, 2010, 2(4): 728.
- [26] LIU Y N (刘雅娜), E S Z (俄胜哲), WANG L Y (王兰英), *et al.* Research progress of superabsorbent polymers applicable to agriculture and forestry[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin (中国农学通报), 2023, 39(6): 82-89.
- [27] GUI G (桂港), WANG X R (王小茹), ZHANG L (张璐), et al.

 Preparation of dispersant and water absorption resin by staged conversion from furfural residue[J]. Chemistry and Industry of Forest Products (林产化学与工业), 2023, 43(2): 80-88.
- [28] WANG H Y (王浩宇), GUO Y N (郭雅妮), LIANG L L (梁兰兰), et al. Composite preparation of corn stover-humic acid-based water absorbent resin from agricultural and mining waste[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2022, 50(12): 209-214.
- [29] MA L, WANG X, LIU X X, et al. Preparation and swelling kinetic analysis of poly(HPMC-co-AA-co-AM) super absorbent resin[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2024, 39(3): 790-799.
- [30] SHAO Z H, SUN J S, WANG J T, et al. Effects of modified cellulose on methane hydrate decomposition: Experiments and molecular

- dynamics simulations[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(29): 9689-9697.
- [31] SØRENSEN T H, CRUYS-BAGGER N, BORCH K, et al. Free energy diagram for the heterogeneous enzymatic hydrolysis of glycosidic bonds in cellulose[J]. Journal of Biological Chemistry, 2015, 290(36): 22203-22211.
- [32] GUO Y N (郭雅妮), GAO L Y (高乐洋), NIAN Y T (念煜天), *et al.*The influence of humic acid addition on the performance of leaf cellulose-based absorbent polymer[J/OL]. Journal of Xi'an Polytechnic University(西安工程大学学报), 2025, [2025-01-14] 1-10. http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1471.N.20241219.1147.002.html.
- [33] ZHANG T Q (张太庆), WANG Z X (王占旭), XU W (许文), et al. Preparation and properties of HEC-P(AA-AMPS) highly absorbent polymer modified with halloysite/brucite fiber[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2024, 53(11): 2594-2599.
- [34] PENG N, WANG Y F, YE Q F, et al. Biocompatible cellulose-based superabsorbent hydrogels with antimicrobial activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137: 59-64.
- [35] ZHAO B, LIU J, YUAN X X, et al. Chitosan-BODIPY fluorescent composite materials for photodynamical antibacterial and therapy[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 286: 138256.
- [36] FANG S X, WANG G J, LI P C, et al. Synthesis of chitosan derivative graft acrylic acid superabsorbent polymers and its application as water retaining agent[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 115: 754-761.
- [37] CHANG L Y, XU L J, LIU Y H, et al. Superabsorbent polymers used for agricultural water retention[J]. Polymer Testing, 2021, 94: 107021.
- [38] FANG S X (方士鑫). The synthesis of chitosan based superabsorbent polymer and its properties test[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学), 2019.
- [39] SHI H J (石红锦), GUAN X L (关享林), WANG R H (王容昊), et al. Preparation of antibacterial superabsorbent resin[J]. China Rubber/ Plastics Technology and Equipment (橡塑技术与装备), 2024, 50(10): 41-45.
- [40] SHI D X (史大昕), ZHANG H H (张欢欢), GAO X (高霞), *et al.* Research progress on preparation and catalytic application of core-shell nanocomposites[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(1): 33-43.
- [41] LU J K (卢健康), WANG Z X (汪争先), WU C Y (吴称意), et al. Preparation and application of bentonite/sodium carboxymethyl cellulose hydrogel[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(7): 1376-1385.
- [42] LIU Y Y (刘运钰), YANG L (杨伦), JI Y X (季永新). Preparation of polyether modified organosilicon defoamer by organosilicon-based RAFT reagent[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(5): 1043-1049.
- [43] ZHENG Y X (郑云香), ZHANG Y J (张雅静), ZONG L N (宗丽娜), et al. Preparation and properties of bentonite/xanthan gum composite superabsorbent resin[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2023, 51(2): 245-248, 253.
- [44] WANG Y Q, FU E F, SAGHIR S, et al. Novel superabsorbent polymer composite embedded with sodium alginate and diatomite for excellent water absorbency, water retention capacity, and high thermal stability[J]. Journal of Molecular Structure, 2024, 1300: 137244.
- [45] PIROONPAN T, HAEMA K, HIANGRAT K, et al. Sugarcane bagasse cellulose-PAA micro-composite super-water absorbent for sandy soil amendment: Exploring a complete set of studies from one-pot electron beam processing to pot-testing[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 221: 119219.
- [46] LIU Q, YU Y T, ZHU G L, et al. Hybrid super absorbent resin based on waste slag modified zeolite: A potential component adopted to agricultural water retention[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 699: 134732.
- [47] SUN P T (孙培涛), FEI J H (费俊豪), WANG C (王成), et al. Organic-inorganic composite SAP with high saltwater absorption rate and pressure absorption rate[J]. China Plastics Industry (塑料工业),

- 2023, 51(1): 30-35.
- [48] QI Y F (祁永峰), LU F Y (陆福洋), CAI X L (蔡相连), et al. Preparation and performance evaluation of bagasse/attapulgite composite modified CMC-P(AA-co-AMPS) high water absorption polymer[J]. Plastics Science and Technology (塑料科技), 2024, 52(10): 30-36.
- [49] ZHANG T L (张太亮), FAN K X (范开鑫), LIU W Q (刘婉琴), et al. Synthesis and properties of P(AA/AM/APEG)/nano-SiO₂ composite high absorbent resins[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2017, 34(2): 145-151.
- [50] FENG K J (丰珂珏). Synthesis and characterization of a super-absorbent resin based on acrylic acid grafted with tea polyphenol[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University (华中农业大学), 2015.
- [51] QIN C G (秦传高), BAO P C (包聘成), WANG T Z (王通震), et al. Synthesis of super absorbent resin with wheat straw and its characterization study[J]. Technology & Development of Chemical Industry (化工技术与开发), 2022, 51(11): 7-10.
- [52] YASSINE B A, BEZBIZ M, BELACHEMI L, et al. Preparation of superabsorbent composite(s) based on dialdehyde cellulose extracted from banana fiber waste[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 343: 122504.
- [53] YIN H Q (尹洪清), ZHAO M M (赵梅梅), LIU F (刘峰), et al. Research progress on synthesis methods of super-absorbent polymers[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer (胶体与聚合物), 2021, 39(4): 190-193.
- [54] JIANG S Q (蒋山泉), SUN X W (孙向卫), WANG S M (王书敏), et al. Preparation and property of P(AMPS/AM/MA) of anti-salt super absorbent resin[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2016, 44(9): 178-180.
- [55] HAN Y Y (韩云英), ZHANG X L (张晓琳), LI H Y (李慧艳), et al. Study on synthesis of super absorbent polymer with large particle size by inverse suspension polymerization[J]. Liaoning Chemical Industry (辽宁化工), 2020, 49(8): 936-939.
- [56] ZHAO Q L (赵秋丽), WANG H T (王海婷), LIU W B (刘文波), et al. Synthesis and property of superabsorbent poly(acrylic acid-acrylamide)/ fly ash by inverse suspension polymerization[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2017, 45(2): 95-97.
- [57] LAI J Y, BI Y T, ZHOU Y F, et al. Synthesis and characterization of a new super absorbent polymer (SAP) via the use of low-grade kaolin through inverse suspension polymerization[J]. Construction and Building Materials. 2023. 363: 129849.
- [58] WU Y F (邬一凡). Progression and development trend of production technology of super absorbent polymer[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2019, 47(5): 23-26, 31.
- [59] YUAN J L (袁金玲), LIANG J Y (梁家仪), CHEN L J (陈丽娟), et al. Progress in preparing superabsorbent resin by irradiation polymerization[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2020, 48(S1): 28-31.
- [60] CHENG L (程磊), KUANG X M (匡新谋), CHENG L H (程乐华). Absorption, retention capacity and slow-released property of XG-g-PAA/SH super absorbent resin[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2016, 44(9): 110-112.
- [61] YANG X Y (杨晓煜). Preparation of superabsorbent and hydrogel wound dressing through electron beam irradiation[D]. Jinan: Shandong University (山东大学), 2018.
- [62] LE G H, THANH D A, MY P T H, et al. One-step synthesis of super-absorbent nanocomposite hydrogel based on bentonite[J]. Materials Research Express, 2023, 10(1): 015001.
- [63] XIONG Z (熊智), LI Y L (李玉龙), FENG X X (冯鑫鑫), *et al.* Radiation synthesis of a super absorbent polymer and its ultraviolet resistance property[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing (辐射研究与辐射工艺学报), 2022, 40(4): 12-19.
- [64] ZHAO L (赵林), CAI Y H (蔡雅红), HE H M (何荷苗), et al. Research progress on preparation method and application of super absorbent resins[J]. Engineering Plastics Application (工程塑料应用), 2018, 46(8): 143-148.

- [65] WAN T, YAO J, MA X L. Preparation of poly(AA-AM) water superabsorbent by inverse microemulsion polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(6): 3859-3864.
- [66] TAN H Y (檀横易), LIU Z M (刘再满), ZHAO J Y (赵佳音), et al. Preparation of β-cyclodextrin-acrylic-acrylamide copolymer and its water absorption behavior[J]. Guangdong Chemical Industry (广东化 工), 2022, 49(15): 15-17.
- [67] ZHANG Y L, JIN J L, JIANG S M, et al. Quantitative assessment model for the effects of drought mitigation on regional agriculture based on an expectation index of drought mitigation effects[J]. Water, 2019, 11(3): 464.
- [68] GAO Q, SHENG Y Y, ZHAO Z W, et al. Effects of different types of water retaining agents on water use of rainfed millet[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2023, 37(9): 154-163.
- [69] ZHENG H F, MEI P P, WANG W D, et al. Effects of super absorbent polymer on crop yield, water productivity and soil properties: A global meta-analysis[J]. Agricultural Water Management, 2023, 282: 108290.
- [70] ZHAO J J (赵俊吉), YE X E (叶喜娥), QIU X Y (仇雪雁), et al. Synthesis and anti-evaporation performance of modified karaya gum-based superabsorbent resin[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(6): 1122-1129.
- [71] DINGLEY C, CASS P, ADHIKARI B, et al. Application of superabsorbent natural polymers in agriculture[J]. Polymers from Renewable Resources, 2024, 15(2): 210-255.
- [72] NEGIM O I A, MOHARAM M H A, ELSAYED E F, et al. The combination between super absorbent polymers (SAPs) and biofertilizers could be an ecofriendly approach for soil chemical properties improving and sustainable wheat (*Triticum sativum*) production in sandy loam soil[J]. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 2024, 24: 1-17.
- [73] TÓTH F A, MAGYAR T, TAMÁS J, et al. Improving the nutrient management of an apple orchard by using organic-based composites derived from agricultural waste[J]. Horticulturae, 2024, 10(2): 172.
- [74] AOUADA F A, DE MOURA M R, ORTS W J, et al. Polyacrylamide and methylcellulose hydrogel as delivery vehicle for the controlled release of paraquat pesticide[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45: 4977-4985.
- [75] GUO D Q (郭东权), RAO L Y (饶良懿). Synthesis and design of starch based superabsorbent polymer and its water-retaining and sand-fixing properties in sandy soil[J]. Journal of Basic Science and Engineering (应用基础与工程科学学报), 2022, 30(5):1098-1108.
- [76] LI Y Y (李云雁), ZHENG L W (郑丽维), CHENG H H (程华花). Synthesis of superabsorbent resin from carboxymethyl cellulose and acrylic acid under microwave irradiation[J]. Chemistry and Industry of Forest Products (林产化学与工业), 2007, 27(1): 107-111.
- [77] NAN P L (南鵬林), ZHANG W L (张维磊), ZHAO Y S (赵彦生), et al. Synthesis and properties of modified poly(aspartic acid)/poly(acrylic acid)/carboxymethyl cellulose composite superabsorbent resins[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2017, 34(7): 751-759.
- [78] MATE C J, MISHRA S, SRIVASTAVA P K. In vitro release kinetics of graft matrices from Lannea coromandelica (Houtt) gum for treatment of colonic diseases by 5-ASA[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 149: 908-920.
- [79] NI J B (倪靖滨), LI H (李红), ZHANG X D (张晓东), *et al.* Superabsorbent polymer for sanitary application[J]. Chemical Engineer (化学工程师), 2009, 23(4): 46-48.
- [80] PENG M C, SETHU V, SELVARAJOO A. Performance study of chia seeds, chia flour and *Mimosa pudica* hydrogel as polysaccharide-based superabsorbent polymers for sanitary napkins[J]. Materials Today Communications, 2021, 26: 101712.
- [81] MADHU C, PATEL B. Enhancing the efficacy of feminine hygiene sanitary napkins by developing a super absorbent polymer based on methyl methacrylate and methacrylic acid[J]. Journal of Applied

- Polymer Science, 2024, 141(40): e56038.
- [82] MOHANDAS A, DEEPTHI S, BISWAS R, et al. Chitosan based metallic nanocomposite scaffolds as antimicrobial wound dressings[J]. Bioactive Materials, 2018, 3(3): 267-277.
- [83] JIN Z T (金泽天), CHENG Q (程青), MAO L (毛黎), et al. Preparation and properties of CS-PAA/Zn²⁺ composite network hydrogels[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(10): 2199-2205.
- [84] CHEN X J (陈泫锦), LUO L P (罗凌鹏), ZHANG C N (张闯年), et al. Effects of konjac glucomannannone-polyacrylic acid dressing on diabetic skin wound healing[J]. Biomedical Engineering and Clinical Medicine (生物医学工程与临床), 2024, 28(4): 449-456.
- [85] AHMARUZZAMAN M, ROY P, BONILLA-PETRICIOLET A, et al. Polymeric hydrogels-based materials for wastewater treatment[J]. Chemosphere, 2023, 331: 138743.
- [86] CIGEROGLU Z, EL MESSAOUDI N, ŞENOL Z M, et al. Clay-based nanomaterials and their adsorptive removal efficiency for dyes and antibiotics: A review[J]. Materials Today Sustainability, 2024, 26: 100735.
- [87] ZHANG M, YANG P, LAN G H, et al. High crosslinked sodium carboxyl methylstarch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) resin for heavy metal adsorption: Its characteristics and mechanisms[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27: 38617-38630.
- [88] BAYRAMOGLU G, YAKUP A M, BEKTAS S. Removal of Cd(II), Hg(II), and Pb(II) ions from aqueous solution using p(HEMA/ chitosan) membranes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(1): 169-177.
- [89] IRANI M, ISMAIL H, AHMAD Z, et al. Synthesis of linear low-density polyethylene-g-poly(acrylic acid)-co-starch/organomontmorillonite hydrogel composite as an adsorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 27: 9-20.
- [90] XIA H Y (夏慧芸), ZHANG G T (张耿通), ZHAO X (赵旭), *et al.*Super-absorbent polymer for concrete internal curing agent and its latest research progress[J]. Concrete (混凝土), 2020, 12: 85-89.
- [91] GU Y C, MOHSENI E, FARZADNIA N, et al. An overview of the effect of SAP and LWS as internal curing agents on microstructure and durability of cement-based materials[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 95: 109972.
- [92] XIE F X, CAO W H, JIN Z H, et al. Experimental study on cyclic axial tensile mechanical properties of SAP-PVA fiber concrete at

- different temperatures[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 88: 109209.
- [93] ISLAM S U, WASEEM S A. Fracture properties and self-healing assessment of superabsorbent polymer modified hybrid fibre concrete[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 96: 110481.
- [94] LIU S (刘世), TIAN J H (田建华), WEI S C (魏述超), et al. Effect of super absorbent polymers and fiber on drying shrinkage of spontaneous combustion coal gangue concrete [J/OL]. Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报), 1-19 [2024-10-29]. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240729.003
- [95] YANG J, LIU Y P, ZENG J Y, et al. Performance enhancement of cement mortar with superabsorbent polymer composite internally embedded with porous ceramsite sand[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 96: 110532.
- [96] HIENDLMEIER L, TESHIMA T F, ZURITA F, et al. A superabsorbent sodium polyacrylate printing resin as actuator material in 4D printing[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 307(10): 2200306.
- [97] XU Z F (许志峰), ZHANG N C (张念慈). Research progress of polymer fire extinguishing gel and its application in forest fire prevention[J]. Protection Forest Science and Technology (防护林科技), 2024(1): 81-84.
- [98] LYU G C (吕恭丞), LIU J P (刘君鹏), MA G J (马广居), et al. Classification and synthesis of highly absorbent resins and their research progress in different fields in recent years[J]. Shandong Chemical Industry (山东化工), 2024, 53(17): 129-135, 138.
- [99] MOUSTAFA M, ABU-SAIED M A, TAHA T H, et al. Preparation and characterization of super-absorbing gel formulated from κ-carrageenan-potato peel starch blended polymers[J]. Polymers, 2021, 13(24): 4308.
- [100] ZHAN L (詹莉), LIN Y (林杨), LIU L M (刘黎明), et al. Development of multi-nano phase change cold storage material and its application in edible fungi preservation[J]. Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业), 2021, 47(18): 215-223.
- [101] FENG L P (冯立品), ZHOU M Y (周孟颖), ZHANG F F (张奋奋). Study on property of super absorbent polymers as cool storage material[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2012, 40(7): 55-56.
- [102] KONG Q (孔琪). Degradable phase change cold storage material: Preparation and application in *Lentinus edodes* storage[D]. Xianyang: Northwest A & F University (西北农林科技大学), 2021.

(上接第 2391 页)

- [59] NOURANI M, DENNISON C R, JIN X, et al. Elucidating effects of faradaic imbalance on vanadium redox flow battery performance: Experimental characterization[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(15): A3844.
- [60] WEI L, ZHAO T S, XU Q, et al. In-situ investigation of hydrogen evolution behavior in vanadium redox flow batteries[J]. Applied Energy, 2017, 190: 1112-1118.
- [61] QIAN X, JUNG H Y, JUNG S H. A comprehensive study of parasitic gas evolution reactions in a vanadium redox flow battery[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 428: 139468.
- [62] LIU L, LI Z H, XI J Y, et al. Rapid detection of the positive side reactions in vanadium flow batteries[J]. Applied Energy, 2017, 185: 452-462
- [63] CHEN F Y, GU S Y, MA Q B, et al. Vanadium (III)/vanadium (III) and hydrogen evolution thermodynamic behavior at the negative of the all-vanadium redox flow batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(12): A2403.
- [64] GUAN X J, SKYLLAS-KAZACOS M, MENICTAS C. A three-dimensional hydraulic stack model for redox flow batteries

- considering porosity variations in porous felt electrodes and bypass flow in side gaps[J]. Batteries, 2023, 9(7): 359.
- [65] SUN C N, DELNICK F M, BAGGETTO L, et al. Hydrogen evolution at the negative electrode of the all-vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 248: 560-564.
- [66] YAN L T, ZANG X Q, NIE Z M, et al. Online and noninvasive monitoring of battery health at negative-half cell in all-vanadium redox flow batteries using ultrasound[J]. Journal of Power Sources, 2023, 580: 233417.
- [67] LIN H, XU Y, CHEN X, et al. In situ mapping of activity distribution of V(II)/V(III) and onset potential distribution of hydrogen evolution side reaction in vanadium flow batteries[J]. Small Methods, 2024, 8(1): 2300841.
- [68] LIU X, NIE Y Z, YU L H, et al. Fine and dense bismuth electrocatalysts achieving high power density and cycling stability in vanadium flow batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 91: 112035.
- [69] VÁZQUEZ-GALVÁN J, FLOX C, FÀBREGA C, et al. Hydrogen-treated rutile TiO₂ shell in graphite-core structure as a negative electrode for high-performance vanadium redox flow batteries[J]. Chemsuschem, 2017, 10(9): 2089-2098.