

土壤保湿剂的研究应用进展

罗苾聪 刘铁民* 阮超 聂浩 方雅潇

(西安建筑科技大学材料与矿资学院,西安 710055)

摘 要 土壤保湿剂是一种具有超强吸水 and 保水性的功能高分子聚合物,具有吸水量大、保水性强、可反复使用等特性。主要概述了土壤保湿剂的国内外研究现状、种类和应用情况,并分析了其存在的问题,最后展望了土壤保湿剂未来的研究方向。

关键词 土壤保湿剂,丙烯酸,丙烯酰胺

Research progress on soil super absorbent polymer

Luo Congcong Liu Tiemin Ruan Chao Nie Hao Fang Yaxiao

(College of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology,
Xi'an 710055)

Abstract Soil super absorbent polymer is a function material with a large amount of features such as big capacity of water absorption, strong water retention and being used repeatedly. The classification, application and research status of soil super absorbent polymer were summarized. Its application problems were analyzed, and the development prospect was put forward too.

Key words soil super absorbent polymer, acrylic acid, acrylamide

水是生命之源,也是农业和整个经济建设的生命线。我国水资源匮乏,随着环境的日益恶化,农林受旱和土地沙漠化情况已逐渐成为亟待解决的问题,为此,可持续发展一直是我国政府倡导的发展方针。因此,研究出各类节水抗旱措施阻止水土流失已迫在眉睫,土壤保湿剂的出现为解决上述问题提供了可能。土壤保湿剂又称土壤保水剂、高分子吸水剂、高吸水性树脂,农林用时常称为保水剂,是一种利用强吸水性树脂人工合成的具有超强吸水和保水能力的高分子聚合物。它是近年来迅速发展起来的一种新型功能高分子材料,含有羟基、羧基、氨基、酰胺基和磺酸基等强亲水性基团中的一种或多种,故能迅速吸收自身质量百倍甚至千倍的纯水或者数十倍至近百倍的生理盐水。土壤保湿剂具有吸水量大、吸水速率快、保湿倍率高和保湿能力强等优点,广泛应用于农业园林、土木建筑、石油化工、医疗卫生、日用化工以及生物材料等领域,并继续向更广阔的应用领域发展^[1-6]。

土壤保湿剂诞生于美国。1965 年,美国科学家研发了聚乙烯醇等交联高分子吸水材料,并将其成功用作土壤保湿剂;1974 年,美国农业部北方研究中心合成的淀粉接枝聚合丙烯腈水解共聚物拥有巨大的吸水量并应用于大豆和玉米的种子涂层实验,取得了意想不到的效果之后被推广使用^[7]。从此,土壤保湿剂的研究拉开了序幕,日本、法国、韩国和英国等国家相继斥巨资进行土壤保湿剂的研究。目前,全球有大量资金进行土壤保湿剂的开发研究,其应用领域日益扩大。我国对土壤保湿剂的研究起于 20 世纪 80 年代初期,在农林生产、植树造林、土壤保水、苗木栽培和育种育苗等方面都取得了非常不错的进展,但与发达国家相比还相差甚远^[8]。我国生产土壤保湿剂的厂家主要有上海赢创特种化学公司、山东中科博源新材料科技有限公司和济南昊月吸水材料有限公司等。有数据表明,2014 年我国土壤保湿剂的产量为 51.0 万 t,产能为 82.8 万 t/a,预计到 2019 年,我国土壤保湿剂的产能将达到 133.8

基金项目:陕西省教育厅自然科学研究项目(11JK0598);国家博士后基金(20090451371);西安建筑科技大学人才基金(DB09039)

作者简介:罗苾聪(1993-),女,硕士研究生,主要从事高分子材料的加工与改性、功能高分子材料及聚合物基复合材料的研究。

联系人:刘铁民。

万 t/a,产量将达到 80 万 t。虽然我国土壤保湿剂的产量大,但在农林业领域的使用情况却并不乐观,阻碍其推广使用的最重要的原因是成本,故如何大幅度的降低生产土壤保湿剂的成本,是科学家们近年来一直在研究的课题。笔者综述了土壤保湿剂的种类、应用以及在应用时存在的问题和解决措施,并展望了土壤保湿剂的发展趋势。

1 土壤保湿剂的种类

土壤保湿剂应用于农林业后,发展迅速、品种多样,故对它的分类方法也较多。按照原料来源不同,土壤保湿剂可分为天然和合成两种;依据其形态差别,可分为粉末状、颗粒状、纤维状、薄片状、液体状等;按照合成原料的不同,则可分为淀粉类、纤维素类和合成聚合物类。在实验性的文献中,大多数研究者采用亲水性基团较多的聚合物和其他材料一起合成土壤保湿剂,使用最多的是丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)两类聚合物。按照实验中使用原料的不同可以将土壤保湿剂分为 AA 系、AM 系和 AA-AM 系三大类。

1.1 AA 系

韩灵翠等^[9]以玉米淀粉和 AA 为原料、硅酸钠为交联剂、过硫酸铵(APS)为引发剂,采用水溶液聚合法制备了淀粉接枝 AA 土壤保湿剂,其平均吸水率达 340%~366%。朱正等^[10]采用反相悬浮聚合法,以 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)为交联剂、APS 为引发剂、Hypermer B261 为分散剂,采用单体 AA 和马来酸酐(MA)溶液共聚合成了丙烯酸-马来酸酐共聚物[P(AA/MA)],其在 10min 内吸蒸馏水量可达 3578.4g/g,吸生理盐水量可达 107.2g/g,且 P(AA/MA)具有良好的保水性能和耐电解质性能,综合性能很好。

1.2 AM 系

唐文剑等^[11]应用水溶液聚合法,以 NMBA 为交联剂、APS 为引发剂、AM 和凹凸棒粘土为原料制备了聚丙烯酰胺/凹凸棒土复合吸水性材料,且实验表明当凹凸棒原土质量分数为 10%、NMBA 质量分数为 0.06%、APS 质量分数为 0.4%时,复合吸水材料在蒸馏水中的吸水倍率最高,达到了 719g/g。沙丽等^[12]以羧甲基淀粉钠(CMSNa)为骨架、AM 和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为单体、APS 为引发剂,采用水溶液聚合方法合成了接枝共聚物 CMSNa-g-(AM-co-AMPS),其表现出

良好的耐温、抗盐性能。

1.3 AA-AM 系

余巧玲等^[13]以 AM、AA 和对苯乙烯磺酸钠(SSS)为单体、KPS 为引发剂、NMBA 为交联剂,采用溶液聚合法制备出 AM-AA-SSS 三元共聚物,在最佳实验条件下的结果表明:聚合物的吸蒸馏水倍率为 259g/g,吸盐水倍率为 42g/g。梁兴唐等^[14]采用木薯淀粉、AA 和 AM 为原料,KPS 为引发剂,NMBA 为交联剂,使用微波反应器合成了平衡吸水率为 445.2g/g 的土壤保湿剂。

2 土壤保湿剂的应用

土壤保湿剂因其具有可以反复吸水释水并且保水的性能,故在很多领域都有应用,如农林业、土木建筑业、工业、医药业和化妆业等。

2.1 农林业

土壤保湿剂在农林业的使用方法主要有混合法、薄片法、涂层法和重点埋设混入法等,多用于土壤改良剂、土壤保水剂、农用薄膜、无土栽培、蔬菜水果保鲜等方面^[15]。生产上,经常将土壤保湿剂用作生长促进剂、苗木移植保存剂、水果与蔬菜保鲜剂、制成生物种衣、肥料缓释剂等制品进行使用^[16];林业上,土壤保湿剂则主要用于植树造林、防风固沙、降低水土流失、减缓土地沙漠化速率及对沙漠化进行治理等方面^[17]。总的来说,土壤保湿剂在农林业及防止土地沙漠化方面的应用效果显著,但由于其成本高、吸水能力不够和反复使用性差等使用缺点,因而并没有在农林业领域得到广泛使用,故在这方面存在很大的发展潜力。

2.2 土木建筑业及工业

在土木建筑业经常出现混凝土的开裂,施用土壤保湿剂可以对其进行修补并提高混凝土的抗压强度,利用土壤保湿剂制备的隔水材料能有效解决建筑物渗水的问题。土壤保湿剂在工业上一般用作防潮剂,如工业冷却塔常受水分影响出现湿热老化的现象,在其内壁涂抹一层土壤保湿剂,则可防霉防潮,延长冷却塔的使用寿命;土壤保湿剂也常作为地基加固剂、水泥防潮剂、炸药防潮剂和隧道挖掘润滑剂等物质使用^[18]。

2.3 医药卫生业

土壤保湿剂作为一种聚合物高分子材料,在人体内可以被降解吸收,不会给人体带入毒素或对人体产生致癌等副作用,所以在医药领域可以将土壤

保湿剂用作药物载体,通过调节药物的含水率起到控制药剂释放速度的作用,维持血液中药浓度的稳定,防止血栓的形成;土壤保湿剂也可用作医用保水检验试片、舒缓型的外敷膏药、透水而不透其他离子或微生物的人造皮肤及人造器官、药物缓释剂等物质使用。其在生理卫生方面的应用更为常见,如婴儿纸尿裤、女性卫生巾、手术衣等。在医药卫生业,因为土壤保湿剂吸水保水性强且安全无毒的特性,对它的研究与应用将更加深入。

2.4 其他

在食品业,将土壤保湿剂用于对猪肉、鸡肉等肉类的脱水,可以达到长时间保鲜的效果,也可涂抹在食品袋表面,其释放出的水分可以保持袋内食品的新鲜;在环保方面,对含有重金属离子的工业废水进行处理时加入土壤保湿剂会达到更好的效果^[19];在通讯方面,光纤电缆对含羟基类物质敏感,易受潮产生安全隐患并降低光传导的能量,使用土壤保湿剂将起到防潮、干燥的作用,排除了因受潮带来的危险;在化妆品行业,土壤保湿剂可用于制成一些保水化妆品及面膜等物品。因此,土壤保湿剂在生产生活中起着非常重要的作用。

3 土壤保湿剂存在的问题及解决方法

土壤保湿剂具有很多优点,但在我国并没有得到大面积的推广应用,而且使用的多为国外生产的产品,笔者通过研究大量文献发现,土壤保湿剂也存在很多限制其发展的因素。

3.1 价格过高

对于农林业来说,要达到区域化吸水保水目的,需要的土壤保湿剂数量很大,这样无疑增加了生产成本。田玉川等^[20]以AA、淀粉(CTS)和腐植酸(HA)为原料合成了AA-CTS-HA三元共聚土壤保湿剂,在最佳实验条件下,土壤保湿剂在去离子水中的吸液率为530g/g,在0.9%(质量分数)NaCl溶液中的吸液率为43g/g。引入价格低廉的CTS和HA可以降低土壤保湿剂的生产成本,且合成的土壤保湿剂降解性好,便于在农林园艺中大面积应用。此外,掺入粉煤灰、凹凸棒石黏土、膨润土、高岭土和云母等无机材料制备出的无机-有机复合型土壤保湿剂^[21-22]很大程度上降低了其生产成本并且性能更加突出,这将成为今后土壤保湿剂发展的重要方向。

3.2 使用量不当

在干旱及部分半干旱地区,由于土壤结构的影响,雨水或灌溉会造成土壤板结,使得地表径流增加和入渗水分减少,使用土壤保湿剂可以稳定土壤的结构。若使用过多,不但增加了成本,而且还会起到反作用,因为土壤保湿剂是高分子聚合物,施用量大,土壤水分高,抑制种子发芽和移植成活率,降低了经济效益,若分子量过高,其三维网状还会在土壤表面形成薄膜层,阻碍水分的渗透;若使用量过少,则起不到吸水保水效果。故土壤保湿剂的使用应适量。

3.3 产品理论性能不能满足实际需求

3.3.1 耐盐性略差

土壤保湿剂出现以来,因为非离子型土壤保湿剂的吸水保水程度均比离子型土壤保湿剂弱,故以离子型土壤保湿剂的使用为主,而此类土壤保湿剂的耐盐性差,影响了其在实际生产生活中的应用。提高土壤保湿剂耐盐性的方法有:主链亲水基团的多样化、交联剂的多样化与功能化、接枝引入天然高分子化合物、接枝引入天然无机物、引入长链疏水单体、互穿网络结构、与无机水凝胶复合等^[18,23-25]。

3.3.2 吸水量与吸水速率有待提高

虽然理论上土壤保湿剂可以吸收自身质量百倍甚至千倍的水、吸水速率快且反复吸水性强,但在实际应用中,受土壤质地、组成和环境等因素的影响,其吸水量和吸水速率并不能达到实验结果,而且反复吸水性差。提高土壤保湿剂吸水量和吸水速率的方法有:在一定范围内增加土壤保湿剂的浓度、增大保水剂的比表面积、引入非离子型亲水基、在适宜温度及pH下使用等^[26-28]。由于土壤保湿剂可以迅速大量吸水,故其也易吸潮,给产品的包装、运输及储藏带来不便,因此如何防潮也是一大热点研究。

3.3.3 可降解性能稍弱

部分土壤保湿剂完成其作用后,不能被微生物降解或者降解完全所需时间过长,这样就对环境带来了巨大的污染。提高土壤保湿剂可降解性能的方法有:引入易生物降解的化学键(如C—O, C—N键)或者非离子型亲水基团、与可生物降解聚合物的接枝或共混、增加在蛋白酶的作用下加水能够分解的酰胺基和解离后带有更多电荷的磷酸基的数量等^[24-26]。

土壤保湿剂的种类很多,分别具有不同的性能,

针对不同类型的土壤选择合适的土壤保湿剂,可充分发挥土壤保湿剂的作用,达到最优的使用效果。通过以上分析,在使用土壤保湿剂时,应综合考虑价格、使用量、使用条件(气候、土壤质地、作物种类)和土壤保湿剂种类等因素,虽然土壤保湿剂有其独特的优越性,但在使用上仍有一定的限制。土壤保湿剂存在的上述限制因素可以通过寻找新材料、开发新工艺、制备复合型或可降解型土壤保湿剂等方法来解决。因此,应加大对土壤保湿剂的研究,努力克服其在耐盐性、吸水倍数、成本以及应用上存在的问题。

4 结语

随着经济的不断发展和人民生活的日益提高,生产生活中对土壤保湿剂的需求也在不断增加,对其性能也提出了更高的要求。环保、复合化和高性能化是土壤保湿剂的发展趋势,也是近几年的研究热点,尤其对可降解土壤保湿剂的研究更应加强。我国对土壤保湿剂的研究起步晚,发展速度也比较慢,与国外相比还存在一定的差距,所以我国在土壤保湿剂绿色化、复合化、应用广泛化等方面仍有很大的发展空间。

参考文献

- [1] Casquilho M, Rodrigues A, Rosa F. Superabsorbent polymer for water management in forestry[J]. *Agricultural Sciences*, 2013, 4(5B): 57.
- [2] Haque M A, Kurokawa T, Gong J P. Super tough double network hydrogels and their application as biomaterials[J]. *Polymer*, 2012, 53(9): 1805-1822.
- [3] Ruqin F, Jia L, Shaohua Y, et al. Effects of biochar and super absorbent polymer on substrate properties and water spinach growth[J]. *Pedosphere*, 2015, 25(5): 737-748.
- [4] Yang H, Wang W, Zhang J, et al. Preparation, characterization, and drug-release behaviors of a pH-sensitive composite hydrogel bead based on guar gum, attapulgit, and sodium alginate[J]. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2013, 62(7): 369-376.
- [5] Yang L, Yang Y, Chen Z, et al. Influence of super absorbent polymer on soil water retention, seed germination and plant survivals for rocky slopes eco-engineering[J]. *Ecological Engineering*, 2014, 62: 27-32.
- [6] 陈维. 高吸水树脂在混凝土中的应用研究[J]. *福建建材*, 2016(8): 14-15.
- [7] Johnson M S, Veltkamp C J. Structure and functioning of water-storing agricultural polyacrylamides[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1985, 36(9): 789-793.
- [8] 龚吉安, 李倩, 赵彦生. 高吸水性树脂的发展及研究现状[J]. *应用化工*, 2012, 41(5): 895-897.
- [9] 韩灵翠, 潘韩铭, 游向轩. 淀粉接枝丙烯酸制备高吸水性树脂[J]. *太原理工大学学报*, 2013, 44(2): 147-149.
- [10] 朱正, 赵宇, 张东真, 等. 3种丙烯酸系列高吸水树脂的吸水性能[J]. *应用化学*, 2013, 30(11): 1265-1269.
- [11] 唐文剑, 王林, 赵振, 等. 凹凸土基有机-无机复合高吸水性材料的制备及性能研究[J]. *广东化工*, 2012, 39(2): 53-54.
- [12] 沙丽, 牛全宇, 刘畅. 羧甲基淀粉钠接枝共聚物及其凝胶体系的性能研究[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(3): 173-175.
- [13] 余巧玲, 杨燕, 张杰. 高吸水性树脂丙烯酸-丙烯酸-对苯乙烯磺酸钠三元共聚物的合成[J]. *石化技术与应用*, 2012, 30(3): 221-223.
- [14] 梁兴唐, 刘子杰, 邓勤, 等. 淀粉复合高吸水树脂微波快速合成及溶胀性能[J]. *精细化工*, 2014, 31(2): 157-162.
- [15] 王云, 程天骄, 董婧. 高吸水性树脂的制备及在农业生产中的应用[J]. *科技视界*, 2016(5): 280-280.
- [16] 余响林, 吴杰辉, 黎烨, 等. 可降解性高吸水树脂的研究进展[J]. *材料导报*, 2013, 27(15): 88-93.
- [17] 陆荣, 蔡磊, 张峰. 高吸水树脂的农业应用[J]. *山东化工*, 2015, 44(3): 95-97.
- [18] 余响林, 曾艳, 李兵, 等. 新型功能化高吸水性树脂的研究进展[J]. *化学与生物工程*, 2011, 28(3): 8-12.
- [19] 黄占斌, 孙朋成, 钟建, 等. 高分子保水剂在土壤水肥保持和污染治理中的应用进展[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(1): 125-131.
- [20] 田玉川, 李国玉, 司马义, 等. 丙烯酸-淀粉-腐植酸吸水树脂的合成[J]. *合成树脂及塑料*, 2013, 30(2): 42-47.
- [21] 李晓璐, 鲍艳, 马建中. 无机-有机纳米复合高吸水性树脂研究进展[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(2): 43-45.
- [22] 梁猛, 张小舟, 马若芳, 等. 稻壳基高吸水性树脂的合成与性能研究[J]. *高师理科学刊*, 2016, 36(2): 37-40.
- [23] 刘方方, 杜丛会, 张紫恒, 等. Sss 单体引入半纤维素-aa 系高吸水树脂的吸水性探讨[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(10): 176-178.
- [24] 严小妹, 沈慧芳. 耐盐性聚丙烯酸类高吸水性树脂的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(4): 30-32.
- [25] 张昊越, 虞振飞, 陈煜, 等. 高耐盐性高吸水性树脂研究进展[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(7): 29-30.
- [26] 刘全, 王晓翔, 吕玉彬, 等. 高吸水性树脂制备及其发展[J]. *黑龙江造纸*, 2011, 39(2): 26-30.
- [27] 鲍艳, 马建中, 李娜. 丙烯酸类高吸水树脂的制备及性能研究[J]. *功能材料*, 2011, 42(4): 693-695.
- [28] 陈海丽, 吴震, 刘明池. 不同保水剂的吸水保水特性[J]. *西北农业学报*, 2010, 19(1): 201-206.

收稿日期: 2017-01-14

修稿日期: 2017-03-28