

有机-无机复合保水剂的制备及应用效果研究

黄帮裕^{1,2} 樊小林^{1*} 杜建军^{2*} 李永胜²

(1.华南农业大学,广州 510642;2.仲恺农业工程学院,广州 510225)

摘 要 利用水溶液聚合法,以海藻酸钠、高岭土为原料,制备高岭土/海藻酸钠接枝丙烯酸和丙烯酰胺复合保水剂。研究了反应条件对保水剂吸液性能的影响,同时对所制保水剂在土壤中的降解性能和节水保肥效果进行探讨。结果表明:当海藻酸钠用量为 12%时,保水剂在土壤中 90d 的降解率为 25.98%;保水剂能够提高玉米生物量、水肥利用率,同时降低养分的淋溶损失,提高土壤速效养分含量,施用 0.1%保水剂能够提高玉米生物量 19.50%,水分利用率 15.90%,氮利用效率增加 47.23%,土壤中碱解氮、有效磷和速效钾含量分别增加了 15.29%、23.48%和 19.79%。

关键词 降解,保水剂,有机-无机聚合物

Preparation and application of organic-inorganic water retaining agent

Huang Bangyu^{1,2} Fan Xiaolin¹ Du Jianjun² Li Yongsheng²

(1.South China Agricultural University,Guangzhou 510642;
2.Zhongkai University of Agriculture and Engineering,Guangzhou 510225)

Abstract Using sodium alginate and kaolin as raw materials,kaolin/sodium alginate-grafted poly(acrylic acid-co-acrylamide) (KL/SA-PAA-AM) was prepared by aqueous solution polymerization. The influence of reaction conditions on the absorbency were studied,degradation performance in soil and water and fertilizer conservation of KL/SA-PAA-AM were also discussed.The results showed that KL/SA-PAA-AM had good biodegradation,the degradation rate risen significantly with the increase of SA,the amount of SA was about 12wt% of total weight,the degradation ratio reached over 25% in soil after 90d.The application of KL/SA-PAA-AM could increase the biomass of corn,effectively improved the water and fertilizer use efficiency,reduce the leaching loss of nutrients and increase available nutrient in soil.And with the increase of the amount of KL/SA-PAA-AM,the effect was more obvious.Compared to the control,apply 1g KL/SA-PAA-AM in 1kg soil can improve maize biomass 19.50%.The water use efficiency and nitrogen use efficiency were increased by 15.90% and 47.23%,respectively.The alkali-hydrolyzed nitrogen,available phosphorus and available potassium in soil increased by 15.29%,0.48% and 19.79%,respectively.

Key words degradation,water retaining agent,organic-inorganic polymer

保水剂具有三维网络结构,能够吸收自重上百乃至上千的水分,被吸水的水分能被植物吸收利用,把保水剂应用于土壤中能够提高土壤水分利用率,减少灌溉次数,被广泛应用于农林领域^[1-4]。早期对保水剂的研究主要集中在其吸水、保水性能和对土壤结构理化性质影响等方面^[5-8],近年来保水剂与养分之间的互作效果逐渐得到研究者的青睐,结果表

明,进入保水剂内部的养分以各种结合方式被暂时固定,从而达到养分缓释效果^[9-11]。但目前市售的保水剂存在耐盐性差、难降解以及价格昂贵等缺点难于推广应用。为了降低成本,提高保水剂的降解性,主要是通过选择来源广泛、价格低廉的各类天然高分子作为原材料^[12-13],而添加无机矿物制备有机-无机复合保水剂,可以降低成本,同时提高保水剂的

基金项目:国家自然科学基金(30971867 和 31172031);广东省普通高校省级重大科研项目(自然科学)(粤教科函[2015]3 号);广州市科技计划项目产学研协同创新重大专项(201704020187);广东省农业科技创新及推广项目(2019KJ118)

作者简介:黄帮裕(1984-),男,博士,主要从事高分子材料和新型肥料研究。

联系人:樊小林(1958-),男,教授,博士研究生导师,主要从事环境友好型肥料产业化技术与工艺研究。

杜建军(1964-),男,教授,主要从事环境友好型肥料和工农业废弃物资源化利用研究。

强度和耐盐性^[14-15],研究方向偏向于制备工艺,而对所制产品的综合性能及应用效果研究较少。

海藻酸钠和高岭土原料来源广泛且价格便宜,且海藻酸钠和高岭土自身可作为土壤调理剂使用,未接枝完全的原料进入土壤并不会对土壤造成伤害。海藻酸钠分子链上具有强亲水基团 COONa、COOH 和 OH,这些基团之间的协同作用能够提高保水剂的吸水性和耐盐性^[16-17]。以海藻酸钠为原料接枝丙烯酸、丙烯酰胺制备保水剂已多有报道,海藻酸钠基保水剂具有生物可降解性,能够提高保水剂的降解率,同时对养分也具有负载作用,达到养分缓释效果^[18-20]。

本研究以海藻酸钠为原料,并添加无机矿物高岭土,提高保水剂的降解性、耐盐性,并同时降低保水剂的生产成本,制备综合性能优良的保水剂,对保水剂的综合性能,应用效果等方面进行探讨,为有机-无机复合保水剂的推广应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 保水剂的合成

在反应器中加入蒸馏水和一定量的丙烯酸,再加入一定量的碳酸氢铵进行中和反应。待反应完成后,加入一定量丙烯酰胺和交联剂 N,N -亚甲基双丙烯酰胺并搅拌,使丙烯酰胺与交联剂完全溶解后再加入海藻酸钠溶液和高岭土,将反应器放入恒温水浴锅中加热,待混合液达到指定温度后,加入一定量的引发剂过硫酸铵,搅拌均匀,80℃反应 2h。将反应产物剪碎、烘干、粉碎、过筛得到粒径为 0.25~0.42μm 的粉状保水剂。

1.2 吸水倍率的测定

取保水剂 0.300g (m_0 , g), 25±1℃下,放入 300mL 去离子水中静置 24h,保水剂充分吸水后,用网筛滤去未吸收的水,称重(m_1 , g),按式(1)计算吸水倍率(Q , g/g)。

$$Q = (m_1 - m_0) / m_0 \quad (1)$$

吸盐水倍率的测定:0.9%的盐水代替去离子水。

1.3 在土壤中的降解性^[21]

把保水剂制备成薄片(直径为 0.9~1.1cm,厚度为 0.8~1.2mm),把称重好的片状保水剂(S_0 , g)置于装有 9cm 厚土的容器中,再在保水剂上面覆盖 10cm 厚土壤,加水,保持土壤含水量为 25%左右,常温培养,间隔不同时间取样,多次冲洗后,40℃下

烘干至恒量,记录质量 S_1 (g),按式(2)计算降解率(%),绘制降解曲线。每个样品做 3 个平行。

$$\text{降解率} = [(S_0 - S_1) / S_0] \times 100\% \quad (2)$$

1.4 盆栽实验

实验设对照 CK(不施氮肥),施尿素(T_0)、保水剂、尿素和保水剂用量分别为土壤质量的 0.0125% (T_1)、0.025% (T_2)、0.05% (T_3) 和 0.1% (T_4),每个处理重复 4 次。氮素水平为 120mg-N/kg 土,磷素水平为 80mg-P₂O₅/kg 土,钾素水平为 100mg-K₂O/kg 土。磷肥以过磷酸钙(P₂O₅:12%)为磷源,钾肥以 KCl(K₂O:60%)为钾源。每盆装风干土 4kg,每盆种 3 颗种子定苗 1 株,精心管理其生长,灌水每次等量。待玉米定苗 10d 后开始水分胁迫处理,胁迫处理时间 7d 左右。每次水分胁迫前每个处理每次在 1d 内分两次,每次等量灌水 500~600mL,以便土壤充分吸水,收集渗漏的水分。淋溶之后进行中度干旱胁迫处理:以对照 CK 为参考,胁迫期间间隔 2d 定时称盆质量,定量灌水使土壤含水量保持为最大持水量的 50%左右,其他处理灌水量与此相同。如此重复,直至收获。

植株收获后,洗净,晾干后测定鲜重。90℃杀青 30min,65℃下烘干,测定干物质积累量。植株氮磷钾含量和土壤中的碱解氮、有效钾和有效磷含量参考土壤农化分析测定^[22]。

收集淋溶液中的总氮、总磷,采用紫外分光光度法进行测定;全钾用火焰光度计进行测定。

1.5 结构表征

将保水剂样品表面喷金后用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6330F 型,日本电子株式会社)观察树脂表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对吸(盐)水倍率的影响

2.1.1 高岭土含量对吸水倍率的影响

高岭土含量对保水剂吸(盐)水倍率的影响见图 1。由图可见,随着高岭土含量的增加,样品的吸水倍率不断下降,但样品的吸盐水倍率是先增加后降低。这是因为高岭土具有吸湿及吸水膨胀性,属亲水性的层状硅酸盐粘土矿物,可以较好地与有机单体进行复合交联,在一定程度上也起到交联剂作用,与反应中加入的交联剂一起对样品的交联产生影响,有助于形成以高岭土微粒子为主要网格点且交联度适中的聚合物,从而有利于复合型样品的耐

盐性提高。但高岭土添加量过大时,交联点间距变短,其在复合型样品中的有效接枝部分没有增加,仅是质量上的机械混合。另外亲水性高岭土与树脂相比,“吸水”量低,导致样品吸水性能下降。同时,添加高岭土可以提高保水剂的耐盐性,高岭土用量为单体总质量的 0 到 11% 时,其相对吸水倍率(在生理盐水中的吸水倍率除于在去离子水中的吸水倍率)由 13.81% 增加到 21.29%。

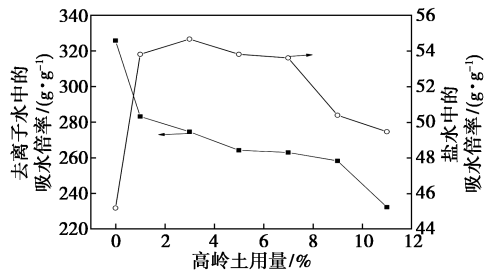


图 1 高岭土含量对保水剂吸(盐)水倍率的影响

2.1.2 海藻酸钠用量对保水剂吸(盐)水倍率的影响

海藻酸钠用量对保水剂吸(盐)水倍率的影响见图 2。由图可见,当海藻酸钠用量低于单体质量的 5% 时,样品的吸水倍率和吸盐水倍率随海藻酸钠用量增加均呈上升趋势,当海藻酸钠含量高于 5% 时吸水倍率下降。这是因为海藻酸钠的加入使接枝共聚物的分子主链上引入了强亲水性基团—COONa、—COOH 和—OH,而高吸水树脂主要是通过聚合物链上强亲水性基团与水分子之间形成氢键缔合结构而吸水的机制已被普遍认同,因此上述基团的引入有利于吸水率的提高。但当海藻酸钠用量大于 5% 时,聚合物网络骨架过大,高分子支链较多导致树脂的网络空间容积减小,吸液倍率降低。此外,海藻酸钠溶液黏度过高,引发率降低,海藻酸钠中的反应活性点过少,相应地聚合物链接枝率和分子量降低,吸液倍率降低。

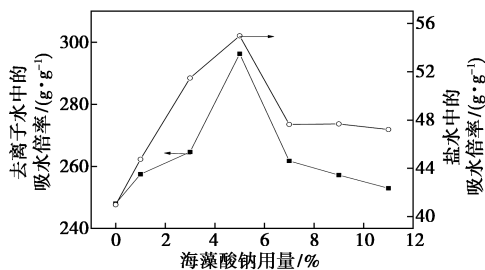


图 2 海藻酸钠用量对保水剂吸(盐)水倍率的影响

2.1.3 海藻酸钠用量对保水剂降解性的影响

海藻酸钠用量对保水剂生物降解性的影响见图 3。由图可见,保水剂在土壤中的降解率随着海藻酸

钠含量的增加而不断增加。海藻酸钠用量从 0 到 12%,保水剂在土壤中 90d 的降解率从 3.02% 提高到 25.98%。

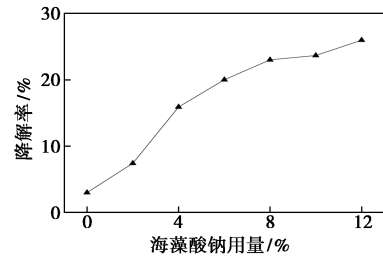


图 3 海藻酸钠用量对保水剂生物降解性的影响

图 4 为保水剂海藻酸钠用量为 12%,降解前后保水剂的 SEM 图。由图可见,在土壤中降解 90d 后,保水剂的结构遭到破坏,保水剂表面出现侵蚀。

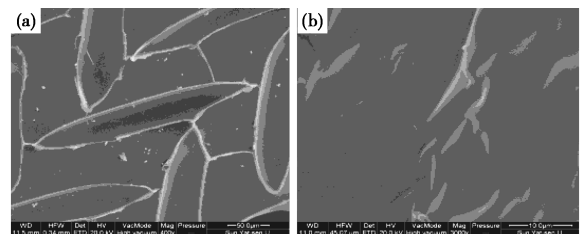


图 4 保水剂降解前后的 SEM 图

[(a)未降解;(b)降解 90d]

2.2 保水剂的水肥调控效果

2.2.1 保水剂对养分淋失的影响

保水剂对养分淋溶损失的影响见表 1。由表 1 可知,保水剂能够减少养分的淋溶损失,未添加保水剂土壤氮素淋出量为 74.1mg,磷淋出量为 26.24mg,钾淋出量为 38.73mg,添加 0.1% 保水剂土壤氮素淋出量为 59.58mg,磷淋出量为 24.31mg,钾淋出量为 36.27mg,分别减少 19.60%、7.36% 和 6.35%。在实验范围内,保水剂能够显著减少氮肥的淋溶损失,对钾和磷效果不显著。

表 1 保水剂对养分淋溶损失的影响

处理	氮淋出量/mg	磷淋出量/mg	钾淋出量/mg
CK	29.77a	10.07a	17.29a
T ₀	74.1c	26.24b	38.73b
T ₁	74.4c	26.53b	38.24b
T ₂	69.89bc	25.91b	38.61b
T ₃	68.51bc	25.83b	37.66b
T ₄	59.58b	24.31b	36.27b

注:表中数据为 4 次测定结果的平均值;具有相同字母者表示经 DMRT 法检验差异不显著(A=0.05);下同。

2.2.2 保水剂对玉米水肥利用的影响

保水剂对玉米水肥利用的影响见表 2。由表 2 可知,施用保水剂能够显著地提高玉米的水肥利用率,并且随着保水剂用量增加,效果更加明显。保水剂用量从 0.0125% 提高到 0.1%,水分利用效率比不施用保水剂增加了 4.52%,达到 15.90%;氮利用效率增加了 5.50%,达到 47.23%。保水剂与肥料配施能够提高玉米的水肥利用率,在一定程度上实现水肥一体化调控效果。

表 2 保水剂对玉米水肥利用效率

处理	水分利用率/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	氮利用率/%
CK	3.18d	—
T ₀	3.46c	18.32b
T ₁	3.62b	19.33b
T ₂	3.66b	19.34b
T ₃	3.64b	24.17a
T ₄	4.01a	26.97a

2.2.3 保水剂用量对玉米生理效应的影响

保水剂对玉米生理效应的影响见表 3。由表 3 可见,施用保水剂玉米的净光合速率、蒸腾速率、气孔导度和胞间 CO_2 浓度都有一定增加,并且随着保水剂的用量增大,差异越显著。未使用保水剂玉米的净光合速率、蒸腾速率、气孔导度和胞间 CO_2 浓度分别为 $22.49\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 、 $4.54\text{mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 、 $0.15\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 和 $112.76\mu\text{mol}/\text{mol}$;保水剂用量为 0.1% 时,分别为 $24.47\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 、 $5.88\text{mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 、 $0.22\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 和 $171.96\mu\text{mol}/\text{mol}$,差异显著。

表 3 保水剂对玉米生理效应的影响

处理	净光合速率/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	蒸腾速率/ ($\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	气孔导度/ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	胞间 CO_2 浓度/($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$)
CK	21.51b	3.88b	0.15b	96.37b
T ₀	22.49b	4.54ab	0.17ab	112.76b
T ₁	22.57b	4.58ab	0.17ab	113.44b
T ₂	23.31ab	4.97ab	0.18ab	129.86b
T ₃	23.65ab	5.32a	0.19ab	136.20b
T ₄	24.47a	5.88a	0.22a	171.96a

2.2.4 保水剂对玉米的增产效果

保水剂对玉米的增产效果见表 4。由表 4 可

知,不施肥的处理产量较低,施尿素处理比不施肥处理增产 17.49%,在施肥量(氮磷钾养分和比例)、施肥方法和施肥时间相同的条件下,加入保水剂较尿素均有增产效果,并随着保水剂用量的增加而增加,其中保水剂用量为 0.1% 时,生物量增加 19.50%。

表 4 保水剂对玉米的生长影响

处理	生物量/g	较对照增产/%	较尿素增产/%
CK	30.02c		
T ₀	34.00b	17.49	
T ₁	36.70b	22.25	7.94
T ₂	36.63b	22.02	7.74
T ₃	37.15b	23.75	9.26
T ₄	40.63a	35.34	19.50

2.2.5 保水剂对土壤养分残留量的影响

土壤速效养分能够被植物吸收利用,代表土壤的肥力,保水剂能够提高土壤的水分含量,改善土壤结构,从而提高土壤中微生物的活性^[23-24]。保水剂对土壤养分残留量的影响见表 5。由表 5 可见,保水剂施用量为 0.1% 时的土壤碱解氮、有效磷和速效钾含量比未施用保水剂时分别提高了 15.29%、23.48% 和 19.79%。

表 5 保水剂对土壤养分残留量的影响

处理	碱解氮/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	有效磷/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	速效钾/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
CK	70.04c	24.48c	44.73c
T ₀	92.76b	27.34b	53.74abc
T ₁	92.87b	26.49b	60.54ab
T ₂	92.40b	28.49ab	61.79ab
T ₃	97.59b	29.42ab	59.23ab
T ₄	106.94a	33.76a	65.72a

3 结论

以海藻酸钠和高岭土为原料制备了有机-本研究无机保水剂,高岭土提高保水剂的耐盐性,海藻酸钠能够提高保水剂的生物降解性能。在保水剂制备中海藻酸钠用量为 12% 时,保水剂埋在土壤中 90d,降解率为 25.98%。高岭土能够提高保水剂的耐盐性,高岭土用量为单体总质量的 0 到 11% 时,其相对吸水倍率由 13.81% 增加到 21.29%。所制备的

保水剂具有良好的吸水性能,能够反复释水-吸水,重复使用;在吸水同时对养分也起到缓释作用。施用该保水剂能够提高玉米的生物量和水肥利用效率,并且能提高土壤中速效养分含量,增强土壤肥力。该保水剂具有良好的实际应用效果。

参考文献

- [1] 杜建军,廖宗文,冯新,等.高吸水性树脂在赤红壤上的保水保肥效果研究[J].水土保持学报,2003,17(2):137-140.
- [2] 岳征文,王百田,王红柳,等.复合营养长效保肥保水剂应用及其缓释节肥效果[J].农业工程学报,2011,27(8):56-62.
- [3] 姚建武,王艳红,唐明灯,等.施用保水剂对旱地赤红壤持水能力及氮肥淋失的影响[J].水土保持学报,2010,24(5):191-194.
- [4] 杜建军,李永胜,崔英德,等.不同保水剂及用量对砂培黄瓜幼苗生长和水分利用效率的影响[J].农业工程科学,2006,22(11):472-476.
- [5] 马鑫魏,占民于,健张,等.保水剂粒径与不同质地土壤吸、失水特性的相关关系[J].水土保持学报,2014,28(1):270-275.
- [6] Yu J, Shi J G, Dang P F, et al. Soil and polymer properties affect water retention by superabsorbent polymers under drying conditions[J]. Soil Science Society of America Journal, 2012, 76(5):1758-1767.
- [7] Han Y G, Yu X X, Yang P P, et al. Dynamic study on water diffusivity of soil with super-absorbent polymer application[J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 69(1):289-296.
- [8] Bai W, Zhang H, Liu B. Effects of super-absorbent polymers on the physical and chemical properties of soil following different wetting and drying cycles[J]. Soil Use Manag, 2010, 26(3):253-260.
- [9] 阚玉景.保水剂对养分的缓释性能及其对地毯草水肥调控效果研究[D].广州:仲恺农业工程学院,2014.
- [10] 李永胜,苟春林,杜建军,等.保水剂与磷肥的相互影响及节水保肥效果[J].水土保持研究,2014,21(6):67-71.
- [11] 廖人,宽杨培岭,任树梅,等.高吸水树脂保水剂提高肥效及减少农业面源污染[J].农业工程学报,2012,28(17):1-10.
- [12] Zhang Y, Gao P Q, Zhao L, et al. Preparation and swelling properties of a starch-g-poly(acrylic acid)/organo-mordenite hydrogel composite[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2015, 10:147-161.
- [13] Rashidzadeh A, Olad E, Salari D, et al. On the preparation and swelling properties of hydrogel nanocomposite based on sodium alginate-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide)/clinoptilolite and its application as slow release fertilizer[J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21:344.
- [14] Gao J D, Yang Q, Ran F T, et al. Preparation and properties of novel eco-friendly superabsorbent composites based on raw wheat bran and clays[J]. Applied Clay Science, 2016, 132:739-747.
- [15] Ajaman A, Azizon K, Pairate K. Superabsorbent materials derived from hydroxyethyl cellulose and bentonite; preparation, characterization and swelling capacities[J]. Polymer Testing, 2017, 64:321-329.
- [16] Ramesh B V, Sairam M, Hosamani K M, et al. Preparation of sodium alginate-methylcellulose blend microspheres for controlled release of nifedipine[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69(2):241-250.
- [17] Ma G P, Fang D W, Liu Y, et al. Electrospun sodium alginate/poly(ethylene oxide) core-shell nanofibers scaffolds potential for tissue engineering applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(1):737-743.
- [18] Olad A, Gharekhani H, Mirmohseni A, et al. Synthesis, characterization, and fertilizer release study of the salt and pH-sensitive NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/RHA superabsorbent nanocomposite[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74(8):3353-3377.
- [19] Yong T J, Munusamy Y, Chee S Y. Development of poly (acrylic acid-co-acrylamide) grafted sodium alginate superabsorbent polymer[J]. Journal of Polymer Materials, 2015, 32(2):225-236.
- [20] Rashidzadeh A, Olad A. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 114:269-278.
- [21] Zhang Y, Liang X Y, Yang X G, et al. An eco-friendly slow-release urea fertilizer based on waste mulberry branches for potential agriculture and horticulture applications[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2014, 2:1871-1878.
- [22] 鲍士旦.土壤农化分析[M].北京:中国农业出版社,2000,56-270.
- [23] 井大炜,王明友,马海林,等.畦灌与保水剂配施对杨树根际土壤微环境特征及生长的影响[J].植物营养与肥料,2017,23(1):62-70.
- [24] 李倩,巴图,李玉龙,等.保水剂施用方式对土壤含水量和微生物生物量及马铃薯产量的影响[J].西北农业学报,2017,26(10):1453-1460.

收稿日期:2019-03-31

欢迎登陆《化工新型材料》投稿系统, www.hgxx.org