

可降解保水剂的制备及降解性能研究

黄帮裕^{1,2} 杜建军² 樊小林^{1*} 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 采用水溶液聚合法,以丙烯酸、丙烯酰胺、海藻酸钠、高岭土、纳米 TiO_2 和长链季铵盐为原料, N,N' -二甲基双丙烯酰胺为交联剂,过硫酸钾为引发剂,制备可降解保水剂(WRA),研究了反应条件对保水剂降解性能的影响。结果表明:海藻酸钠能够提高保水剂的生物降解性,海藻酸钠用量为单体总质量的 0~12%时,保水剂在土壤中 90d 的降解率从 3%增加到 25%; TiO_2 能够显著的提高保水剂的光降解速率,保水剂中 TiO_2 用量为单体总质量的 0~2%,在紫外灯下照射 40d,保水剂的降解率从 8.60%增加到 18.48%,但 TiO_2 基本不影响保水剂的生物降解速率;长链季铵盐能够提高保水剂的抗菌性,延缓和控制保水剂的生物降解速率,可以通过控制长链季铵盐的用量,调节保水剂的降解速率来延长保水剂的使用寿命。

关键词 降解,保水剂,抗菌性

Study on preparation and performance of degradable WRA

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

(1.South China Agricultural University,Guangzhou 510642;

2.Zhongkai University of Agriculture and Engineering,Guangzhou 510225)

Abstract Using acrylic acid, acrylamide, sodium alginate, kaolin, nanometer titanium dioxide and long-chain quaternary ammonium salt as raw materials, N,N' -methylenebisacrylamide as crosslinking agent and potassium persulfate as initiator, the degradable water-retaining agent(WRA) was prepared by aqueous solution polymerization. The influence of reaction conditions on the degradability of polymers were studied. The results showed that sodium alginate improved the biodegradability of the WRA, the degradation rate rised significantly with the increase of SA, the amount of SA was about 12% of total weight, the degradation ratio reached over 25% in soil after 90 days. Titanium dioxide significantly increased the photodegradation rate of the WRA, with the increase of concentration from 0 to 2%, the degradation ratio increased from 8.60% to 18.48%, but had no effect on the biodegradation rate. The long-chain quaternary ammonium salt improved the antibacterial activity of the WRA and delayed and controled the biodegradation rate, the degradation rate of WRA can be adjusted by controlling the amount of long chain quaternary ammonium salt to prolong the service life.

Key words degradation, water-retaining agent, antibacterial activity

农用保水剂是一种重要的节水化学产品,具有良好的吸水保水性能,能够提高土壤水分利用率,减少灌溉次数,广泛应用于农林领域^[1-4]。但目前市售保水剂存在耐盐性差、难降解以及价格昂贵等缺点,因而难以推广应用。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,如淀粉、纤维、蛋白等,通过

接枝共聚或者共混等方法制备可降解保水剂^[5-8]。海藻酸钠来源广泛,价格低廉,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,从而提高保水剂的生物降解性^[9-10]。然而随着降解性能的提高,保水剂的使用寿命相应缩短。为保证保水剂的降解性,同时处长保水剂的使用寿命,可以通过减少

基金项目:国家自然科学基金(30971867,31172031);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)

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

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

保水剂表面微生物的负载数量,降低保水剂的降解速率。长链季铵盐抗菌性能优良,已被广泛应用于水处理、食品、医疗卫生和包装材料等领域^[11-16]。在保水剂中引入季铵盐,可以提高保水剂的抗菌性,降低保水剂的降解率,从而延长其使用寿命。为进一步提高保水剂的降解性能,同时不影响保水剂的使用寿命,可以在原料中添加锐钛矿型纳米 TiO_2 ,锐钛矿型纳米 TiO_2 广泛应用于水、大气污染物的降解和可降解材料的制备等^[17-20],在保水剂中添加纳米 TiO_2 ,可以提高保水剂的光降解率。

本研究在保水剂制备中引入锐钛矿型纳米 TiO_2 提高保水剂的光降解率,同时引入十八烷基丙烯酸季铵盐与丙烯酸、丙烯酰胺聚合,延长海藻酸钠基保水剂的使用寿命,对其生物降解性能和抗菌性进行了研究。

1 实验部分

1.1 可降解保水剂的合成

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、十八烷基二甲基烯丙基氯化铵、 TiO_2 、高岭土、海藻酸钠和交联剂并搅拌,使丙烯酰胺、海藻酸钠、交联剂与十八烷基二甲基烯丙基氯化铵完全溶解,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,加入一定量引发剂,搅拌均匀,于 80°C 反应 2h 得到保水剂。

1.2 保水剂光降解性能测试

将 3 个相同的紫外灯安装在密闭的木箱上方,把经过甲醇浸泡 24h 脱除未反应单体的保水剂烘干称重(M_0 ,g)后放置在培养皿中,密封放入木箱,打开紫外灯辐照一定时间,取出保水剂,用蒸馏水充分洗涤,除去水溶性物质,过滤,于 40°C 烘干至恒重,称重(M_1 ,g)。采用失重法评价保水剂的降解性能,分别测定紫外灯(功率 30W)连续照射 40d 和 100d 时保水剂的光降解率。保水剂光降解率计算方法见式(1):

$$\text{光降解率} = [(M_0 - M_1)/M_0] \times 100\% \quad (1)$$

1.3 保水剂生物降解性测试

1.3.1 在土壤浸提液中的降解性

把保水剂制备成薄片(直径 $0.9 \sim 1.1\text{cm}$,厚度 $0.8 \sim 1.2\text{mm}$),把称重好的片状保水剂(W_0 ,g)置于 50mL 土壤浸提液常温培养,间隔不同时间取样,洗去微生物,于 40°C 烘干至恒量,记录质量(W_1 ,g),

按照式(2)计算保水剂在土壤浸提液中的降解率,绘制降解曲线,每个样品测试 3 次。

$$\text{降解率} = [(W_0 - W_1)/W_0] \times 100\% \quad (2)$$

1.3.2 在土壤中的降解性

把保水剂制备成薄片(直径 $0.9 \sim 1.1\text{cm}$,厚度 $0.8 \sim 1.2\text{mm}$),把称重好的片状保水剂(S_0 ,g)置于装有 9cm 厚土壤的容器中,在保水剂上面再覆盖 6cm 厚土壤,加水,保持土壤含水量为 25%(质量分数)左右,常温培养,间隔不同时间取样,多次冲洗后置于蒸馏水中浸泡 24h,再次冲洗,于 40°C 烘干至恒量,记录质量(S_1 ,g),按照式(3)计算保水剂在土壤中的降解率,绘制降解曲线,每个样品测试 3 次。

$$\text{降解率} = [(S_0 - S_1)/S_0] \times 100\% \quad (3)$$

1.4 抗菌性测定^[5]

将 0.100g 粒径 $<0.15\text{mm}$ 的保水剂和 19mL 质量分数为 0.90% 的 NaCl 溶液加入 250mL 锥形瓶中,使保水剂溶胀 24h;另取 19mL 质量分数 0.90% 的 NaCl 溶液,加入 250mL 锥形瓶中作为空白。分别向 2 个锥形瓶中加入 1mL 初始菌液(细菌细胞浓度为 $10^5 \sim 10^6$ 个/mL 数量级,真菌为 10^3 个/mL 数量级),置于摇床振荡培养一定时间。用无菌移液管从锥形瓶中移取 0.1mL 菌液,滴入装有 18mL 培养基的直径为 9cm 的培养皿中,将培养皿置于培养箱培养一定时间,取出,观察微生物生长情况,按照式(4)计算保水剂抗菌率。

$$\text{抗菌率} = [(N_1 - N_2)/N_1] \times 100\% \quad (4)$$

式中, N_1 、 N_2 分别表示加入空白剂和保水剂处理后含菌液在培养皿上的平均菌落数,cfu/mL。

1.5 微生物生长实验

用无菌吸管吸取 0.2mL 土壤浸提液或枯草芽孢杆菌稀释液,加入到无菌平板上;用无菌玻璃棒将土壤浸提液在培养基表面涂布均匀,室温下静置 20~30min,使土壤浸提液渗入培养基表层,将平板倒置于 30°C 的恒温培养箱中培养。观察微生物生长情况,计算菌落数量。

1.6 保水剂吸液倍率测定

取保水剂 0.300g,在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下放入 300mL 去离子水或质量分数 0.9% 的 NaCl 溶液中静置 24h,使保水剂充分吸水,用网筛滤去未吸收的液体,称重,按照式(5)计算吸液倍率。

$$Q = (m_1 - m_0)/m_0 \quad (5)$$

式中, Q 为吸液倍率,%; m_0 、 m_1 分别为吸液(去离子水、NaCl 溶液)前后保水剂的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 保水剂吸水性能分析

2.1.1 季铵盐含量对保水剂吸水性能的影响

在聚合单体体系中引入烯丙基长链季铵盐十八烷基二甲基烯丙基氯化铵,使其与丙烯酸铵、丙烯酰胺共同作为接枝单体与海藻酸钠接枝共聚制备保水剂。季铵盐含量对保水剂吸液倍率的影响见图1。由图可以看出,季铵盐含量为单体总质量的1.5%时,保水剂吸液倍率达到最高。这是因为季铵盐是带有正电荷的单体,当其含量增加时,聚合物的电荷密度增加,根据 Plory 溶胀方程,保水剂的溶胀吸水率增加;但季铵盐含有疏水性的长链烷基,这会影响聚合物基体与水分子之间的亲和力,从而影响溶胀吸水率,碳链越长,疏水性越强,聚合物基体与水分子之间的亲和力越小,保水剂的溶胀率越低。由此可见,加入少量季铵盐可以提高保水剂在去离子水和0.9% NaCl 溶液中的吸水倍率。

从图1还可以看出,保水剂在质量分数0.9%的NaCl 溶液中的饱和吸水倍率比在去离子水中低得多,这是由于NaCl 溶液中的离子强度大,保水剂内外的离子渗透压降低,故保水剂的吸水率显著降低。

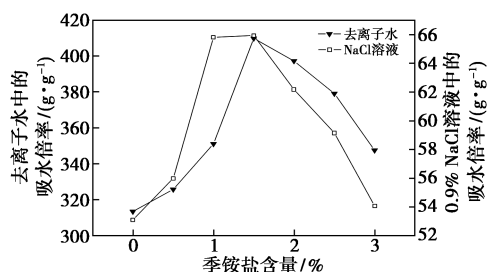


图1 季铵盐含量对保水剂吸液倍率的影响

2.1.2 纳米TiO₂含量对保水剂吸水性能的影响

纳米TiO₂含量对保水剂吸液倍率的影响见图2。从图可以看出:随着纳米TiO₂含量的不断增加,保水剂吸液倍率不断降低。这是由于纳米TiO₂粒子会与高聚物分子链段的活性点发生化学反应,

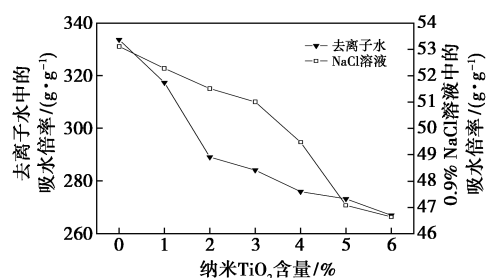


图2 纳米TiO₂含量对保水剂吸液倍率的影响

影响高聚物的结构,进而影响保水剂的吸液能力。在聚合单体体系中添加纳米TiO₂,降低了保水剂中亲水基团的相对含量,造成保水剂吸液倍率下降。

2.2 保水剂抗菌性能分析

2.2.1 季铵盐含量对保水剂抗菌性能的影响

枯草芽孢杆菌、真菌和土壤菌悬液等是自然界常见的菌种,将保水剂与含菌液接触12h,考察季铵盐含量对保水剂抗菌性能的影响(见图3)。由图可以看出:保水剂对枯草芽孢杆菌、真菌和土壤菌悬液均有不同程度的杀灭和抑制生长的作用,不含季铵基团的海藻酸钠基保水剂抗菌能力较差,对3种菌株的抗菌率均低于6%;保水剂中季铵盐含量越高,抗菌性能越强;保水剂对真菌的抑制效果明显优于枯草芽孢杆菌和土壤菌悬液。

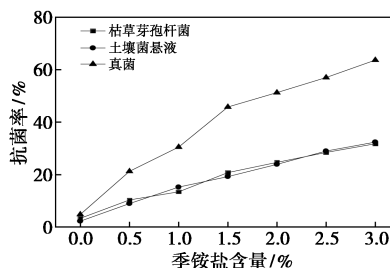


图3 季铵盐含量对保水剂抗菌性能的影响

2.2.2 纳米TiO₂含量对保水剂抗菌性能的影响

纳米TiO₂粒子在吸收光能后生成电子-空穴对,其会迅速迁移到纳米粒子表面,与其表面的水和氧气等发生反应,生成化学活性很强的氢氧自由基和超氧化物阴离子自由基。这2种自由基会攻击细菌细胞中的有机物使其降解,以此杀灭细菌。实验采用的纳米TiO₂其内部结构为锐钛矿型晶型,比金红石型纳米TiO₂具有更强的光催化作用,更有利于发挥抗菌、降解有机污染物的功能。图4为纳米TiO₂含量对保水剂抗菌性能的影响。由图可以看出,在有光源条件下,随着纳米TiO₂含量的增加,保水剂的抗菌率不断提高。

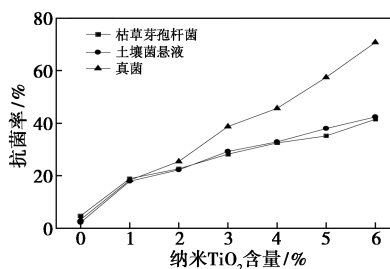


图4 纳米TiO₂含量对保水剂抗菌性能的影响

2.2.3 保水剂的生物降解与控制

以不添加保水剂的无碳源培养基接种培养的微

生物作为对照,在无碳源的相同培养基中添加各种保水剂作为唯一碳源,经过接种培养后培养基中微生物生长情况见表 1。

表 1 培养基中微生物生长情况

样品	枯草芽孢 杆菌/ (cfu·mL ⁻¹)	土壤菌 悬液/ (cfu·mL ⁻¹)
未添加保水剂	0	0
聚丙烯酸-丙烯酰胺保水剂	5	10
海藻酸钠/聚丙烯酸-丙烯酰胺保水剂	550	480
含季铵盐的海藻酸钠基保水剂	270	250
含 TiO ₂ 和季铵盐的海藻酸钠基保水剂	230	190

由表 1 可以看出:(1)添加碳源(保水剂)的培养基中,微生物生长良好,而未添加保水剂的培养基因缺少碳源,微生物无法生长;(2)聚丙烯酸-丙烯酰胺保水剂中,微生物生长数量很少,说明其生物降解性能较差;(3)海藻酸钠接枝聚丙烯酸和丙烯酰胺后,微生物生长数量大幅度增加,说明海藻酸钠的引入,大幅度提高了保水剂的降解性能;(4)引入季铵盐后,微生物的生长量均大幅度下降,但还能保持一定数量的微生物生长,这说明保水剂虽然具有一定的抗菌性能,但仍能被微生物缓慢降解,这对于保证保水剂的使用寿命十分有利;(5)引入纳米 TiO₂ 后,微生物的生长量进一步下降,但还能保持一定数量的微生物生长,说明引入纳米 TiO₂ 在有光源条件下能进一步提高保水剂的抗菌性能,但保水剂仍能被微生物缓慢降解。

2.3 保水剂光降解性能分析

纳米 TiO₂ 含量对保水剂光降解性能的影响见图 5。由图看出,保水剂的光降解率随着纳米 TiO₂ 添加量的增加而提高。TiO₂ 含量为单体总质量的 0~2% 时,用紫外灯照射 40d 后,降解率从 8.60% 提高到 18.48%,照射 100d 后降解率从 11.00% 提高到 28.53%。

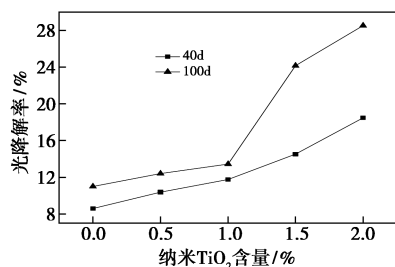


图 5 纳米 TiO₂ 含量对保水剂光降解性能的影响

2.4 保水剂生物降解性能分析

2.4.1 高岭土含量对保水剂生物降解性能的影响

高岭土含量对保水剂生物降解性能的影响见图 6。由图可知:随着高岭土含量的增加,保水剂在土壤浸提液和土壤中放置 90d 后,生物降解率呈现相同的趋势,都是先降低后升高,再降低;高岭土含量为单体总质量 9% 时降解率达到最大,在土壤浸提液和土壤中的降解率分别为 38.34% 和 23.80%。保水剂在土壤浸提液中的降解率高于在土壤中的降解率,原因是高岭土是良好的微生物载体,保水剂中添加高岭土能够为微生物提供良好的环境,提高保水剂的降解性,但是高岭土的添加又能够提高保水剂的交联密度,降低保水剂的降解速率。

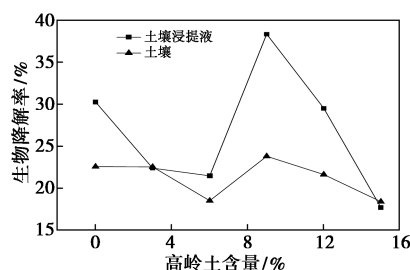


图 6 高岭土含量对保水剂生物降解性能的影响

2.4.2 纳米 TiO₂ 含量对保水剂生物降解性能的影响

图 7 为纳米 TiO₂ 含量对保水剂生物降解性能的影响。从图看出,随着纳米 TiO₂ 含量的增加,保水剂在土壤中的降解率基本不变。纳米 TiO₂ 在无光照条件下,既没有杀菌作用也没有光敏剂的作用,说明添加少量纳米 TiO₂ 基本不影响保水剂的生物降解性能;而在土壤浸提液中,随着纳米 TiO₂ 用量的增加,保水剂的降解率快速提高。主要是因为保水剂在土壤浸提液中培养时,受到光照的影响,纳米 TiO₂ 作为光敏剂能够加快保水剂的光降解。保水剂在土壤浸提液中的降解其实是生物和光的作用。添加纳米 TiO₂ 不影响保水剂的正常使用,但能够提高保水剂的降解速率。

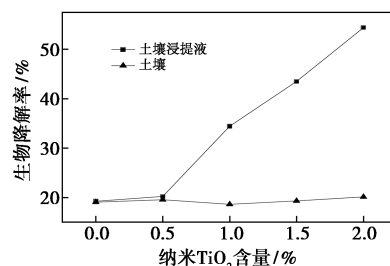


图 7 纳米 TiO₂ 含量对保水剂生物降解性能的影响

2.4.3 海藻酸钠含量对保水剂生物降解性能的影响

图8为海藻酸钠含量对保水剂生物降解性能的影响。由图可以看出:保水剂在土壤和土壤浸提液中放置90d后,随着海藻酸钠含量的增加,降解率不断提高。海藻酸钠含量为单体总质量的0~12%时,保水剂在土壤和土壤浸提液中的降解率分别从3%提高到25%,从16.47%提高到42.84%。未添加海藻酸钠时,保水剂在土壤中基本未降解,但是在土壤浸提液中的降解率却高达16.47%,这主要是保水剂的光降解导致的。

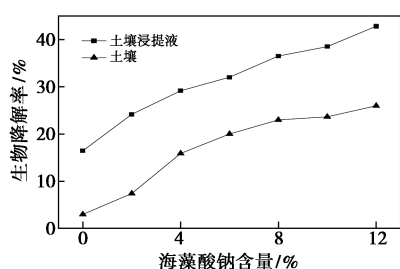


图8 海藻酸钠含量对保水剂生物降解性能的影响

2.4.4 季铵盐含量对保水剂生物降解性能的影响

图9为季铵盐含量对保水剂生物降解性能的影响。由图可以看出:保水剂在土壤和土壤浸提液中放置90d后,随着季铵盐含量的增加,降解率均呈现先降低后增加的趋势。季铵盐是广谱抗菌剂,能够提高保水剂的抗菌性,所以加入表面活性剂可以降低微生物在保水剂表面生长的可能性。实验前期保水剂的降解率随着季铵盐含量的增加而下降,但是随着季铵盐含量的增加,保水剂相对分子质量变小,保水剂反应链终止逐渐增多,保水剂的交联密度也逐渐降低,保水剂的光降解率和生物降解率提高。季铵盐含量为1.5%(wt,质量分数,下同)时,保水剂在土壤浸提液中的降解率为31.88%,未加季铵盐的保水剂降解率为30.27%;当季铵盐含量高于2.5%时,保水剂在土壤中的降解率为19.73%,未加季铵盐的保水剂降解率为19.06%。说明添加季

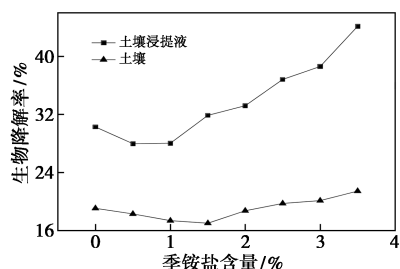


图9 季铵盐含量对保水剂生物降解性能的影响

铵盐一方面能够防止保水剂在保存过程中降解和发霉,同时可以在一定范围内调节保水剂的降解速率。

3 结论

以海藻酸钠、高岭土为原料与丙烯酸、丙烯酰胺接枝共聚制备可降解海藻酸钠基有机/无机复合保水剂,通过添加季铵盐和纳米 TiO_2 ,制备了可降解保水剂。研究表明:制备的保水剂能被紫外光和微生物降解,具有良好的降解性能;海藻酸钠能够提高保水剂的生物降解性能;光敏剂纳米 TiO_2 能够大幅度提高保水剂的光降解性能;季铵盐具有抗菌性,可以通过控制其含量调节保水剂的生物降解率;加入适量高岭土能够提高保水剂的生物降解性能,但是添加高岭土会降低保水剂的光降解率。

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] 尹国强.羽毛蛋白基高吸水性树脂的制备及性能研究[D].西安:西北工业大学,2006.
- [6] 林海琳.海藻酸钠超强吸水树脂的制备与性能研究[D].广州:广东工业大学,2005.
- [7] Zhang Yan, Gao Pingqiang, Zhao Lin, 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.
- [8] Azam Rashidzadeh, Ali Olad, Dariush Salari, 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.
- [9] Ramesh Babu 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.
- [10] Ma Guiping, Fang Dawei, Liu Yang, 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.