SA-IP-SPS 型保水剂及其对土壤物理性能的影响

崔英德, 郭建维, 阎文峰, 易国斌, 康 正
(广东工业大学)

摘 要: 以未经预处理的工业级丙烯酸、聚乙烯醇为原料, 首先通过氯磺酸磺化法在聚乙烯醇分子中引入强亲水性离子基团, 然后采用静态水溶液聚合法合成了吸盐水率较高、凝胶机械强度较高的的聚丙烯酸钠- 聚乙烯醇硫酸钠互穿网络(SA-*IP*-SPS)型保水剂。研究了 SA-*IP*-SPS 型保水剂含量、颗粒大小对南方赤红壤的水分抑蒸发性能和团粒结构的影响, 比较研究结果表明, SA-*IP*-SPS 型保水剂对赤红壤的水分抑蒸发性能和团粒结构改良性能与丙烯酸- 丙烯酰胺交联共聚型保水剂效果相当, 但明显优于传统的交联聚丙烯酸钠保水剂。

关键词: 保水剂; 土壤; 物理性能
中图分类号: S157.9 **文献标识码**: A **文章编号**: 1002-6819(2003)01-0028-04

1 引 言

保水剂(也称为超强吸水剂、高吸水性树脂等)是近 30 年来发展起来的一种功能高分子材料, 它可以大量吸收降雨和灌溉水, 防止土壤水分深层渗漏和蒸发, 吸水后呈膨胀凝胶状把水贮存起来, 在土壤干旱缺水时再将水缓慢释放出来, 供植物和农作物吸收利用, 还能够降低土壤昼夜温差、改善土壤结构及理化性质, 促进植物及农作物生长, 国外预言保水剂将成为继化肥、农药、薄膜之后第四大农用化学品[1~3]。目前市售的保水剂主要有交联聚丙烯酸(盐)、淀粉接枝丙烯酸(盐)两种, 前者的吸盐水性能较差, 后者吸水凝胶强度低、使用周期较短, 均不能满足农林业实际需要。丙烯酸- 丙烯酰胺交联共聚物是近年来开发的综合性能较好的保水剂, 但丙烯酰胺成本较高。因此, 开发新型低成本保水剂、提高其耐盐性能和凝胶机械强度是当前这一领域的主要目标。Dibakar Dhara[4]采用戊二醛交联剂制备了聚(丙烯酸盐- 丙烯酰胺)与聚乙烯醇互穿网络高吸水凝胶, Doo-Won Lim[5]等采用经 $ClSO_3H$ 磺化的聚乙烯醇和丙烯酸(盐)反应合成了吸水率(1000~1700 g/g)、吸盐水率(90~125 g/g)较高的互穿网络结构高吸水性树脂, 功能化聚乙烯醇的引入和互穿网络结构的形成, 显著增强了产物的吸水和吸盐水性能, 以及吸水凝胶的机械强度。但这些方法均采用了较为复杂的原料预处理和反应工艺。本文以未经预处理的工业级丙烯酸、聚乙烯醇为原料, 采用静态水溶液聚合法在交联聚丙烯酸(盐)分子中引入少量功能化聚乙烯醇(聚乙烯醇硫酸钠), 制备了具有互穿网络结构的(SA-IP-SPS)型保水剂。比较研究结果表明, SA-IP-SPS 型保水剂对蒸馏水、0.9% 盐水及土壤水的吸附能力显著高于 SA 保水剂, 对赤红壤的水分抑蒸发性能和团粒结构改良性能与丙烯酸- 丙烯酰胺交联共聚型保水剂效果相当, 但明显优于传统的交联聚丙烯酸钠保水剂。

2 实验材料与方法

本实验土样采自广州五山地区, 为荒地非耕作土壤, 风干处理后土样容重 1.38 g/cm^3, pH 值为 5.1。首先以干筛法进行筛分, 按如下比例配成实验土样: 10% (>4 mm), 10% (4~2 mm), 20% (2~1 mm), 30% (1~0.50 mm), 30% (0.50~0.25 mm)。取 200 g 土样 5 份分别置于 250 mL 烧杯中, 分别加入 0、0.1%、0.2%、0.3% 和 0.4% 的保水剂, 再依次加入去离子水 80 g, 待土样充分润湿后, 放置于烘箱内干燥, 温度为 35℃, 每 24 h 称重一次, 测量拟蒸发性能。

按同样配制方法配制 50 g 土样, 加入约 20 mL 水, 搅拌均匀, 以使土样充分润湿; 然后, 将其放置 7 d 后采用萨维诺夫法测定其水稳性团粒组成[7]。

3 结果与讨论

3.1 SA-IP-SPS 保水剂的合成与溶胀性能

在聚合反应的同时, SPS 穿插在聚丙烯酸钠交联聚合网络内, 形成互穿网络结构, SPS 的引入不仅可以大大提高保水剂吸收水率(吸水率是指每克干燥的保水剂最多能够吸收蒸馏水的质量), 而且也改善了其抗盐能力。本实验测定了 SA-IP-SPS 保水剂在 0.9% 食盐水、0.1% $CaCl_2$ 水溶液和 0.1% $AlCl_3$ 水溶液中的吸盐水率(吸盐水率是指每克干燥的保水剂最多所能吸收的盐水溶液的质量), 实验结果如表 1 所示。

SA-IP-SPS 保水剂在 3 种盐溶液中吸水能力变化趋势与其在去离子水中的变化趋势一致。在 SPS 用量为低于 3% 时, SA-IP-SPS 保水剂的吸水纯率和吸盐水率随着 SPS 含量增大而增大, 且显著高于相同条件下制备的交联聚丙烯酸钠型保水剂, 这是因为 SPS 的引入提高了 SA-IP-SPS 保水剂聚合网络的离子电荷密度和离子强度, 增强了聚合物网络

收稿日期: 2002-06-24 修订日期: 2002-11-25
基金项目: 国家自然科学基金项目(20176007); 中国博士后基金项目
作者简介: 崔英德(1952-), 男, 教授, 博士生导师, 广州 广东工业大学轻工业化工学院, 510090; 通讯作者: 郭建维, 副教授, 广东湛化企业集团博士后工作站博士后。Email: doctorgjw@163.com

© 1995-2005 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

与外部水溶液之间的渗透压。进一步增大 SPS 含量, 吸纯水率和吸盐水率降低, 这是因为 SPS 含量增大到一定程度, 聚丙烯酸(钠)与 SPS 链间缠结而导致的物理交联密度增大所致。此外, 也观察到在达到平衡溶胀时, SA-IP-SPS 吸水凝胶的机械强度明显高于交联聚丙烯酸钠型, 这显然与形成的互穿网络结构有关。

表 1　SA-IP-SPS 型保水剂的吸水、吸盐水率

Table 1　Swelling properties of SA-IP-SPS water retaining agents　　g·g^{-1}

样品号	SPS 含量/%	去离子水	0.9% 食盐水	0.1% $CaCl_2$ 水溶液	0.1% $AlCl_3$ 水溶液
1	0	465	43	16	15
2	1	792	82	28	28
3	2	904	97	42	43
4	3	886	89	34	35
5	4	786	82	30	32
6	5	535	50	17	17

注: 聚合反应条件: AA, 15 g; 初始单体浓度, 25%; NMBA, 1‰; KPS, 3‰; 水浴温度, 70℃; 中和度为 50%。

为了研究 SPS 在 SA-IP-SPS 保水剂内的嵌入和溶胀过程中的迁移损失, 采用燃烧法测定了 SA-IP-SPS 保水剂在溶胀前后的硫含量(表 2), 结果表明: 硫含量在溶胀前后基本没有变化, 说明 SPS 已有效嵌入在聚合网络内, 红外光谱中也出现了对应于 S=O 伸缩振动的 1 247 cm^{-1}特征峰[8], 证明了互穿网络结构的形成。

表 2　硫含量测定法确定 SPS 的迁移损失

Table2　Determination of SPS loss by sulfur content measurement

样品号	实测硫含量/%	
	溶胀前	溶胀并干燥后*
1	0.6	0.7
2	2.4	2.3
3	3.6	3.5

注: * SA-IP-SPS 完全溶胀后, 除去多余的水, 然后以无水甲醇脱水 6 h, 再放入 50℃真空干燥器内, 干燥至恒重。

为了比较 SA-IP-SPS 保水剂与传统的交联聚丙烯酸钠保水剂(SA)、丙烯酸- 丙烯酰胺交联共聚型保水剂的吸盐水、吸土壤水性能, 选择了吸纯水率相近的 SA-IP-SPS、SA、AA-AM 型保水剂, 测得其吸盐水和土壤水结果(表 3)。在吸纯水能力接近的情况下, SA-IP-SPS 保水剂和 AA-AM 型保水剂的吸盐水、吸土壤水能力均显著大于SA 型保水剂。AA-AM 型保水剂需要较高的 AM 含量(30% 以上), 成本较高, 而 SA-IP-SPS 保水剂只含少量功能化 PVA (2%), 价格与 SA 保水剂相差不大, SA-IP-SPS 保水剂具有良好的应用前景。

表 3　几种保水剂吸(盐)水性能的比较

Table 3　Comparison of absorbency of several water retaining agents

保水剂种类	吸(盐)水率/g·g^{-1}		
	去离子水	0.9% 食盐水	在赤红土壤中
SA	610	40	98
SA-IP-SPS	630	65	152
AA-AM	600	78	170

注: 保水剂颗粒大小为 80～100 目。

3.2　SA-IP-SPS 保水剂对土壤水的抑蒸发作用

3.2.1　保水剂用量的影响

保水剂具有较强的保水能力, 即使在加压和加热的情况下所吸收的水也可以有效的保持, 这对改善土壤持水性能具有重要有意义。本文研究了 SA-IP-SPS 在恒温 35℃下抑制赤红土壤中水分蒸发的性能(见图 1)。空白土样失水速度较快, 在第 9 d 水含率仅为 0.3%; 而加入 0.1%、0.2%、0.3% 和 0.4% 保水剂(SA-IP-SPS)处理的土样含水率分别为: 0.7%、1.2%、1.6%、2.8%, 比空白土样高出 2～10 倍。保水剂的加入, 延缓了赤红土壤中水分的蒸发速度。在一定范围内, 随着保水剂用量的增加, 抑制蒸发作用增强。但由于多种因素(如压力、金属离子、温度变化等)的影响, 保水剂在土壤中很难实现自由溶胀, 对土壤水抑制蒸发作用与其用量之间不一定呈线性关系。

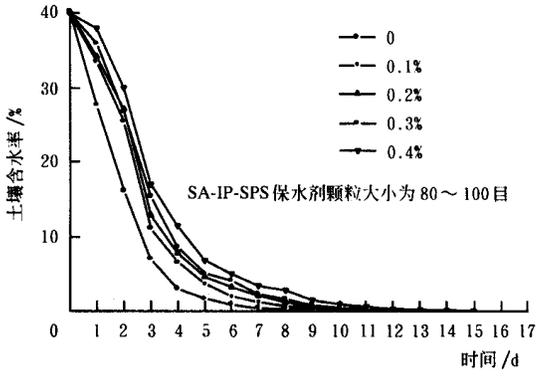

图 1　保水剂用量对抑制土壤中水分蒸发的作用

Fig. 1　Effect of dosage of water retaining agent on restraining water vaporization

3.2.2　保水剂颗粒大小的影响

采用大于 40～60 目、60～80 目、80～100 目 3 种不同粒度 SA-IP-SPS 保水剂研究了保水剂颗粒大小对抑制蒸发作用的影响(见图 2)。结果表明, 在 40～100 目范围内, 保水剂颗粒大小对抑制土壤水蒸发性能没有显著影响。

3.2.3　不同保水剂抑制蒸发性能的比较

目前市售的保水剂主要有淀粉接枝丙烯酸(盐)型和交联聚丙烯酸(盐)型两种, 应用结果表明, 淀粉接枝丙烯酸(盐)型保水剂由于凝胶强度低、在土壤介质中易降解、使用周期较短, 而交联聚丙烯酸(盐)型保水剂对土壤中的无机盐离子比较敏感, 吸土壤水性能较差, 这两种保水剂均不能获得理想应用效果。由于线性AM 本身就是良好的土壤改良剂, 而将AM 引入保水剂分子中对于增强保水剂耐盐性、提高吸土壤水的能力有显著作用, 近年来国内外对AA-AM 型保水剂的研究开发日益重视, 但引入AM 势必导致产品成本增大。本文

© 1995-2005 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

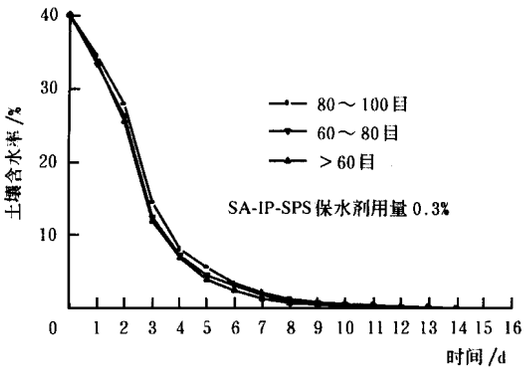

图 2 保水剂颗粒大小对抑制蒸发作用的影响

Fig. 2 Effect of particle size of water retaining agent on restraining water vaporization

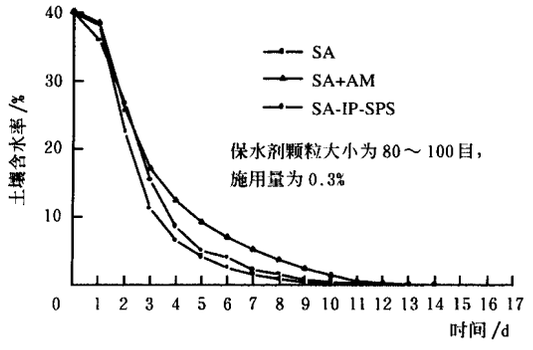

图 3 不同保水剂对赤红土壤的抑制蒸发作用

Fig. 3 Effect of different water retaining agents on restraining water vaporization

对 SA、AA-AM、SA-IP-SPS 三种保水剂的土壤水抑制蒸发作用(SA、AA-AM 保水剂的制备分别按前述方法[9,10]进行)进行了比较研究(见图 3)。在保水剂吸纯水能力相近、用量相同的条件下,AA-AM 与 SA-IP-SPS 保水剂效果较好,而 SA 保水剂抑制水蒸发作用相对较差。这与 AA-AM、SA-IP-SPS 保水剂耐盐性能好,受土壤介质中各种金属离子的影响小,吸土壤水能力强有关。

3.3 SA-IP-SPS 保水剂对赤红壤水稳性团粒结构的影响

土壤肥力是评价土壤优劣的重要指标,土壤肥力分为 3 个部分:土壤物理肥力、土壤化学肥力和土壤生物肥力[11]。土壤物理肥力是指土壤结构对土壤肥力的贡献部分;土壤结构决定土壤的物理肥力,同时也决定有效肥料元素在土壤中的迁移运动和土壤生物的生存,因此土壤结构是土壤肥力的基础。粒径大于 0.25 mm 的团粒对土壤的农学价值起主要作用,通常把粒径大于 0.25 mm 的团粒作为评价土壤结构的标准。

3.3.1 保水剂用量的影响

研究结果表明(表 4),保水剂对土壤团粒结构的形成有显著促进作用,特别是对创建土壤中 0.5～4 mm 粒径的团粒影响显著。随着保水剂用量的增加,土壤中> 0.25 mm 的水稳性团粒总含量增大。在施用量 0～0.3% 范围内,保水剂用量与土壤中大于 0.25 mm 团聚体的含量近似呈线性关系。在用量为 0.3% 时土壤中大于 0.25 mm 团粒含量已达 99.9%,进一步增加保水剂用量,土壤中大颗粒团聚体的含量不断增大,这些大团聚体的形成有助于稳定土壤结构,改善土壤通透性,防止表土结皮。

表 4 保水剂用量对创建水稳性团粒的影响

Table 4 Effect of dosage of water retaining agent on content of water-stable aggregates

SA-IP-SPS 施用量/%	各级水稳性团粒分布/%					> 0.25 mm 团粒/%	相对对照土样增加/%
	> 4 mm	4～2 mm	2～1 mm	1～0.50 mm	0.50～0.25 mm		
0.0(对照土样)	0.0	1.4	13.1	20.8	23.5	58.8	0
0.1	9.5	3.8	15.5	26.7	14.3	69.8	18.7
0.2	32.1	13.9	19.1	16.3	6.0	87.4	48.6
0.3	50.3	15	21.2	11.8	1.6	99.9	69.9
0.4	64.2	15.6	16.3	3.0	0.8	99.9	69.9

注:SA-IP-SPS 保水剂颗粒大小为 80～100 目。

3.3.2 保水剂颗粒大小的影响

保水剂颗粒大小对创建水稳性团粒具有显著影响(见表 5)。随着保水剂粒度的减小,土壤中大于 0.25 mm 水稳性团粒含量显著增大,而且大团聚体含量增加显著。这是因为,保水剂颗粒越小,比表面积越大,在土壤中的分散度越大,与土壤微粒的接触面积越大,对土壤微粒的吸附性能、粘结性能越强,因此土壤微粒容易胶结形成较大团聚体。因此,在农林业应用中,可根据实际需要选择不同粒度的保水剂。

表 5 保水剂颗粒大小对土壤水稳性团粒的影响

Table 5 Effect of water retaining agent particle size on water-stable aggregates of soil

颗粒大小/目	各级水稳性团粒分布/%					> 0.25 mm 团粒/%
	> 4 mm	4～2 mm	2～1 mm	1～0.5 mm	0.5～0.25 mm	
> 60	7.6	5.8	21.3	15.2	7.5	57.4
60～80	32.1	14.0	19.1	16.3	6.0	87.5
80～100	52.4	18.8	15.5	8.7	0.5	95.9

注:施用 SA-IP-SPS 保水剂,施用量为 0.3%。

© 1995-2005 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

3.3.3　不同保水剂改良水稳性团粒结构的比较

不同种类的保水剂对创建水稳性团粒结构的作用有所不同, 本文研究了 SA、SA-IP-SPS 和 AA-AM 保水剂对创建水稳性团粒结构的影响(见表 6)。可以看出, SA-IP-SPS 和 AA-AM 保水剂对创建水稳性团粒结构的效果显著优于 SA 保水剂, 这与三种保水剂分子结构、吸水性能、吸水后凝胶强度、对土壤微粒的吸附和粘结性能不同有关。SA-IP-SPS 保水剂的对创建土壤团粒结构的优良性能源于其三维互穿网络结构及其良好的吸水性能。

表 6　不同保水剂对土壤水稳性团粒结构的影响

Table 6　Effect of different water retaining agents on water-stable aggregates of soil

保水剂种类	各级水稳性团粒分布/%					> 0.25 mm 团粒/%
	> 4 mm	4～2 mm	2～1 mm	1～0.5 mm	0.5～0.25 mm	
SA	9.2	8.8	19.1	25.3	16.7	79.1
SA-IP-SPS	51.4	19.8	14.9	8.0	1.1	95.2
AA-AM	59.6	17.1	8.5	5.6	3.7	94.5

注: 施用量为 0.3%, 颗粒大小为 80～100 目。

4　结　论

同传统的 SA、AA-AM 型保水剂相比, 本文采用静态水溶液聚合法合成的具有互穿网络结构的 SA-IP-SPS 型保水剂具有吸盐水和土壤水能力高、吸水凝胶强度高、制备方法简单、成本低等优点。SA-IP-SPS 保水剂能够显著抑制了土壤水分的蒸发, 随着施用量的增加抑制蒸发作用增强。保水剂颗粒大小对抑制水蒸发有一定的影响, 颗粒小则抑制水蒸发的效果相对要好。随着 SA-IP-SPS 施用量的增加, 土壤中> 0.25 mm 的水稳性团粒含量增加, 当施用量达到 0.3% 时, > 0.25 mm 的水稳性团粒含量已达 99.9%, 进一步增加用量, 大颗粒(> 4 mm, 4～2 mm, 2～1 mm)水稳性团粒含量继续增加。随着保水剂粒度的减小, > 0.25 mm 的水稳性团粒总含量高, 且大颗粒的水稳性团粒多。在其它条件相同的条件下, SA-IP-SPS 与 AA-AM 型保水剂的抑制水蒸发作用、创建土壤团粒结构效果相近, 但明显优于传统的 SA 保水剂。由于 AA-AM 型保水剂需要较高的 AM 含量(30% 以上), 成本较高, 而 SA-IP-SPS 保水剂只含少量功能化 PVA (2%), 价格与 SA 保水剂相差不大, 因此, SA-IP-SPS 保水剂具有良好的开发和应用前景。

[参　考　文　献]

[1] 李开扬, 任天瑞. 高吸水性树脂在农业中的应用[J]. 过程工程学报, 2002, 2(1): 91～96.

[2] Sumitani T, Koik M. Water absorptive resin for use as soil amendments and horticultural agents [P]. JP10191777, 1998-07-28.

[3] Benhur M, Keren R. Polymers as soil aggregation[J]. Soil Sci Soc Am J, 1997. 61: 565～570.

[4] Dibakar Dhara C K, Nisha P R, Chatter J I. Super absorbent hydrogels[J]. J M S-Pure Appl Chem, 1999. A 36 (2): 197.

[5] Doo-Won Lim, Kee-Jong Yoon, Sohk-Won Ko. Synthesis of AA-based superabsorbent interpenetrated with sodium PVA Sulfate[J]. J Appl Polym Sci, 2000. 78: 2525.

[6] H Omidian S A, Hashemi P G, Sammes I Meldrum [J]. Polymer. A model for the swelling of superabsorbent, Polymers, 1998, 26: 6697～6704.

[7] 严祖升. 土壤肥力研究方法(第 1 版) [M]. 北京: 农业出版社, 1998, 10～56.

[8] 阎文峰. SA-IP-SPS 型超强吸水剂的制备及其用于赤红土壤的改良作用研究[D]. 广东工业大学, 2002-05-30.

[9] 陈建峰, 冯小京, 赵　鑫. 交联聚丙烯酸钠高吸水性树脂的合成[J]. 广州化工, 2000, 28(3): 58～60.

[10] 崔英德, 郭建维, 廖列文等. 二元共聚高吸水性树脂的合成与溶涨性能[J]. 化工学报, 2001, 52(7): 601～605.

Synthesis and effects on physical properties of soil of SA-IP-SPS water retaining agents

Cui Yingde, Guo Jianwei, Yan Wenfeng, Yi Guobin, Kang Zheng

(*Faculty of Chemical Engineering & Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou* 510090, *China*)

Abstract: The water retaining agent with interpenetrating networks of sodium acrylate (SA)-based superabsorbent and sodium PVA sulfate (SPS) were prepared by the static-state aqueous solution polymerization method. The unpretreated industrial acrylic acid and PVA (molecular weight= 124000) were used as reaction raw materials. The strong hydrophilic ionic function groups were introduced into PVA molecules through the Chlorosulfonic acid sulfonation method to prepare SPS. The formation of SA-IP-SPS interpenetrating networks resulted in the improved salt tolerance and mechanical properties of this water retaining agent. In addition the performance of SA-IP-SPS water retaining agents in improving water holding capacity and amending water-stable aggregates of Lateritic Red Soil (from South China) were investigated in detail. The results of the comparison experiment showed that the SA-IP-SPS water retaining agent was approximate to the AA-AM water retaining agent in applying performances, but they were remarkably superior to SA water retaining agents.

Key words: water retaining agent; soil; physical property

© 1995-2005 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.