

高耐盐性吸水树脂在新疆盐渍土治理中的应用试验

姚美芹, 买买提江·依米提, 赵青宝, 殷德刚, 司马义·努尔拉

(新疆大学 化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要: 采用紫外 (UV) 光引发法合成了高吸水树脂聚丙烯酸 (钠), 吸蒸馏水倍率 4 100 g/g, 吸盐水 (质量分数 0.9 % 的 NaCl 溶液) 倍率达 405 g/g。并用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和热重分析 (TG) 对其进行了表征。通过室内模拟试验, 探讨了砂土和溶液中水量、时间、pH 值、温度、肥料对聚丙烯酸钠吸液倍率的影响; 通过盆栽试验进一步研究了聚丙烯酸钠对土壤保水性能及出苗影响。试验结果表明: (1) 在砂土中, 聚丙烯酸钠的吸液倍率比溶液中低, 吸液饱和时间比溶液中长; (2) pH 值 (4~11), 温度 (20 ~ 70) 对聚丙烯酸钠吸液倍率影响不大; (3) 非电解质肥料对吸液倍率影响很小, 电解质肥料对吸液倍率影响较大; (4) 盆栽实验表明该聚丙烯酸钠对提高出苗率及土壤保水有很大改善。

关键词: 高吸水树脂; 聚乙烯醇; 紫外光辐照法; 砂土

文献标识码: B

文章编号: 1000—288X(2009)04—0215—05

中图分类号: S156.4⁺, TQ325

Applied Experimentation of the Super Resistance-salt Absorbent Resin in Saline Soil of Xinjiang Wei Autonomous Region

YAO Mei-qin, Maimaitijiang·YIMIT, ZHAO Chur-bao, YIN De-gang, Ismayi·NURULL

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830046, China)

Abstract: A super absorbent resin based on acrylic acid has been successfully prepared by Ultraviolet Photo-initiated (UV) using polyvinyl alcohol as a crosslinking agent. The magnicide absorption amount of the resin for distilled water reached 4 100 g/g and for sodium chloride solution in concentration of 0.9 %, reached 405 g/g. The polymer was characterized by FTIR and TG. The effects of the quantity of water, time, pH, temperature, and fertilizer on the liquid absorbency of polyacrylate sodium in sandy soil and solution were then studied by indoor simulation experiment and the effects of polyacrylate sodium on the resistance water and germinating capacity were also investigated. Results showed that (1) the liquid absorbency rate in sandy soil was less than that in solution and the time of absorption saturation was longer than that in solution; (2) the effects of pH (4~10), temperature (20 ~ 70), and the nonelectrolytes fertilizer on liquid absorbency were rather small; (3) the liquid absorbency was heavily influenced by the electrolytes fertilizer; (4) the result of potted plant experiment showed that the poly (acrylate sodium) greatly improved exalting seedling rate and soil water holding capacity.

Keywords: super absorbent resin; polyvinyl alcohol; UV photopolymerization; sandy soil

高吸水性树脂 (SAP) 是一种具有三维空间网络结构的强亲水性高分子化合物, 它具有可以吸收自身质量几百倍甚至几千倍水的能力, 且吸水速度快, 保水性能好, 因而被广泛应用于农林、园艺、石油化学、建筑材料、医疗、日用化工等各个领域。高吸水保水材料可在农业、林业、水利等领域发挥抗旱保苗、增产增收、改良土壤、防风固沙、水土保持等多种功能, 因而被国际上普遍认为是继化肥、农药、地膜之后第 4

个最有希望被农民接受的农用化学制品^[1-5]。新疆是我国重要的农垦地区, 占新疆土地总面积 4.27 % 的绿洲承载着全疆 95 % 以上的人口, 是新疆经济、资源、人口综合作用的载体, 绿洲农业是干旱区人类生存与发展的基本命脉。新疆农业在新疆国民生产总值中所占比重为 47.25 %^[6], 全区轻工业产值近 90 % 源于农产品的加工。新疆的水土开发和绿洲建设取得了巨大成就, 促进了生产的发展, 推动了社会进步。

但是,干旱的气候条件(占全疆 60% 的盆地平原区,年降水量仅占 15.7%,单位面积平均降水仅 28 mm)。降水稀少,蒸发十分强烈,北疆年蒸发势 1 500 ~ 2 000 mm,干旱度(K)4~8,南疆年蒸发势 2 000 ~ 3 400 mm,干旱度(K)>9,造就了新疆为土壤盐渍化大区,现有耕地中,31.1%的面积因缺水受到盐碱危害。

因此,研究开发适合新疆土壤用的高耐盐性高效抗旱树脂,对新疆促进农林业的发展,改善生态环境,实施可持续发展战略具有重要意义^[7]。

高吸水性树脂(SAP)可分为淀粉系,纤维素系,合成聚合物系 3 种,合成系高吸水性树脂当中聚丙烯酸盐类高吸水性树脂,由于吸水率高、吸水速度快、保水性能好、原料丰富等优点,是目前研究及生产最多的一类合成吸水材料。虽然近几年通过改型丙烯酸类 SAP 的耐盐性能有了一些提高^[8],但到目前商品吸水性树脂的耐盐性能不太理想^[9-10],在新疆的盐碱性土壤中无法广泛使用。

本研究采用紫外光引发法聚合丙烯酸钠,制得了耐盐性好(吸 0.9% 的 NaCl 水溶液可达 405 g/g)、吸水率高的高性能树脂聚丙烯酸钠,并对树脂在新疆土样中的应用情况进行了试验。以期对聚丙烯酸钠在农业中的实际应用提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 原料和仪器设备

丙烯酸(分析纯 AR):天津市大茂化学试剂厂;氢氧化钠(AR):天津市博迪化工有限公司;聚乙烯醇(PVA-124),上海化学试剂公司分装厂;天津市北方天医化学试剂厂;氯化钠、氯化钾:(分析纯),天津市福晨化学试剂厂;氯化铵:天津市百世化工有限公司;尿素:天津市化学试剂三厂。傅利叶变换红外光谱仪:德国 BRUKER 公司 EQUINOX-55 型;热重分析仪采用美国 PE 公司的 DTA/1700 型分析仪。

1.2 砂土采集与制备

砂土取自新疆独山子郊区。按照“随机”、“等量”和“多点混合”的原则进行采样。新鲜样品经风干和干燥处理,剔除砂土以外的侵入体,并通过孔径为 580 μm 的标准筛,充分混匀后密封保存,供实验用。

1.3 高吸水树脂的合成

取一定量的丙烯酸(AA)溶液放入石英管中,用定量的氢氧化钠溶液中和,直至中和度为 77.5%,充分混合均匀,冷却至室温,加入一定量的无机黏土搅拌,等充分分散后把它置于自制的紫外光聚合反应装置中,在室温下辐照 18 min,将产物取出后真空干燥、粉碎。

1.4 树脂的性能测试

1.4.1 常压下吸水(盐)率的测定 采用过滤法。称取 0.10 g 吸水树脂置于烧杯中,加入 500 ml 蒸馏水(或不同含量的盐溶液),静置一段时间,待吸水树脂充分溶胀后,用 100 目筛网将游离的水滤去,并使凝胶在网筛上静置 15 min。称出吸水凝胶的质量,按(1)式计算吸水(盐)倍率。

$$Q = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

式中: Q ——吸水(盐)倍率(g/g); m_1 ——溶胀前树脂样品质量(g); m_2 ——溶胀后树脂样品质量(g)。

1.4.2 在砂土中的吸液倍率^[11] 将盛有 400 g 砂土的 800 ml 烧杯置于已恒定温度的恒温水浴锅中,称取 1.0 g 聚丙烯酸钠,放入尼龙袋中,并准确称重(m_1);然后将装有聚丙烯酸钠的尼龙袋埋入砂土中央,并喷淋一定量事先配好的溶液,一定时间后,将该尼龙袋取出,用喷淋液快速冲洗掉尼龙袋外表的砂土,垂直吊起至不滴液为止,并准确称量(m_2)。同时用空尼龙袋做空白试验,称得重量分别为(m_1),(m_2)。按(2)式计算吸液倍率 LAR:

$$\text{LAR} = [(m_2 - m_1) - (m_2 - m_1)] / (m_1 - m_1) \quad (2)$$

1.4.3 不同因素对聚丙烯酸钠吸液率影响 保持水浴温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,实验分别在砂土和溶液中进行,喷淋不同量蒸馏水,吸液时间为 3.5 h,考察加水量对聚丙烯酸钠吸液倍率的影响。配制不同浓度尿素、氯化铵、氯化钾溶液,喷淋液用量 500 ml,观测肥料种类和浓度对聚丙烯酸钠吸液倍率的影响。

1.4.4 抑蒸试验测定 在 1 000 ml 的烧杯中加砂土 300 g 和高吸水性树脂 0.1 g 并混合均匀,然后加水 250 ml。在另一同样烧杯中加砂土 500 g,加水 250 ml 作为对照。敞口置于同一室内,每 10 d 称重一次,作好记录。连续观测一个月。

1.4.5 盆栽植物的幼苗生长试验 取 700 g 砂土加入直径为 10.5 cm 高度为 11.2 cm 的塑料盆中作为底土,称取 200 g 砂土和 1 g 聚丙烯酸钠混合均匀后作为覆盖土。另外称取 900 g 砂土加入另一塑料盆中作为对照。在每一盆内播种玉米 10 株,加水 400 ml,试验过程不再浇水。观测玉米发芽、生长情况。

2 结果与分析

2.1 产物的表征

2.1.1 傅立叶变换红外线光谱分析 产物的红外光谱如图 1 所示,在 3 410.48 cm^{-1} 处出现了—OH 伸缩振动峰;在 2 928.70 cm^{-1} 处出现了—CH 反对称伸缩振动;在 1 351.40,1 557.31 cm^{-1} 出现了—COONa 中的羧基伸缩振动峰;在 1 431.36 cm^{-1} 出

现了 $-COOH$ 中的羰基伸缩振动峰;在 $1725 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ 处没有酯基的特征吸收峰,而在 1636.20 cm^{-1} 处出现一个小峰,可能是羰基上的氧和 $-OH$ 形成氢键,使波数降低; $1051.53, 1189.47 \text{ cm}^{-1}$ 和 1269.44 cm^{-1} 出指纹区现了 $C-O-C$ 伸缩振动峰,说明丙烯酸和聚乙烯醇发生酯化反应的量是很少的。更多的是聚丙烯酸和聚乙烯醇链间自由基相互聚合。

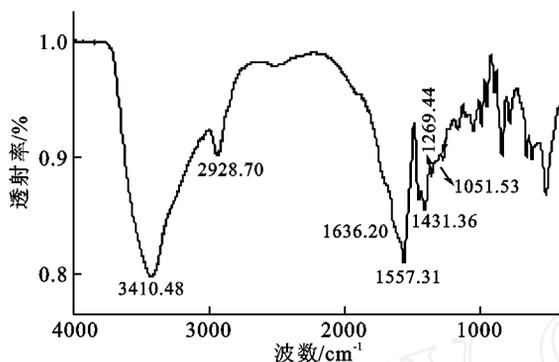


图 1 聚合物的红外光谱

2.1.2 热重分析 图 2 中 $0 \sim 426.0$ 曲线持续下滑趋势平缓,聚合物失重 13.4% ,认为是聚合物中残存的少量水分的损失,这部分水分在干燥条件下难以从聚合物网络中蒸出,在温度升高时缓慢释放;在 426.0 以上快速失重认为是主链开始断裂,即聚合物的裂解。聚合物在 426.0 时开始分解认为该聚合物聚丙烯酸钠有较好的耐热性。

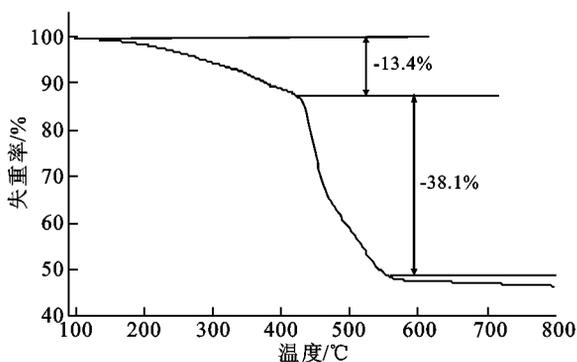


图 2 聚合物的热重分析

2.2 不同因素对聚丙烯酸钠吸液率的影响

2.2.1 不同加水量影响 图 3 表明随着加水量的增加,聚丙烯酸钠的吸液量增加,砂土中的吸液量低于溶液中的吸液量;聚丙烯酸钠在蒸馏水中的最大吸液倍率是 4100 g/g ,在砂土中最大吸液倍率只有 920 g/g 。

喷淋量较低时,砂土中聚丙烯酸钠吸液量比在溶液中平缓,这主要是因为此时砂土对水也具有一

定的吸持力。

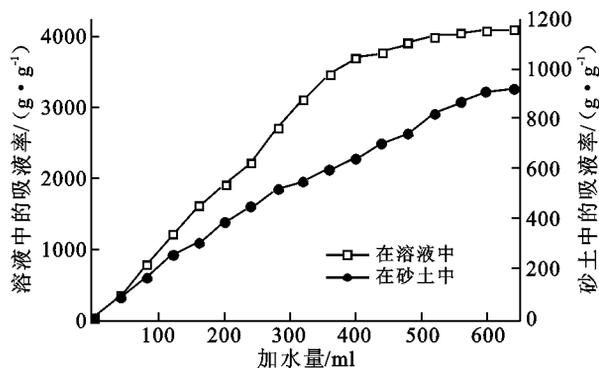


图 3 加水量与吸液率的关系

2.2.2 吸液时间影响 图 4 表明在溶液中的吸液速率大于在砂土中的吸液速率,在溶液达到溶胀平衡的时间 (55 min) 也短于在砂土中所需的时间 (90 min)。但总体上,聚丙烯酸钠吸液速率很快,达到溶胀平衡时间较短。聚丙烯酸钠吸液过程实际上是凝胶网络的扩散过程,因而吸液的速率常数应该是凝胶网络扩散系数的函数。在砂土中,凝胶网络的扩散阻力增大,扩散系数减小,从而导致吸液速率低于在溶液中的吸液速率。

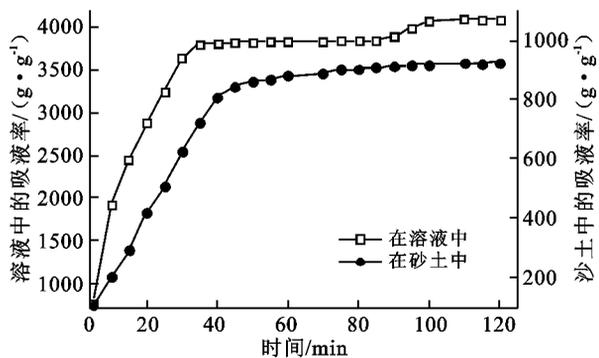


图 4 时间与吸液率的关系

2.2.3 pH 值影响 图 5 表明在砂土和溶液中, $pH = 4 \sim 11$ 时,聚丙烯酸钠吸液能力较大; $pH < 3$ 和 $pH > 11$ 时,吸水能力急剧下降。溶液的 pH 值影响固定在吸水性树脂上的亲水性基团离解成相应的离子性基团的程度,在中性附近的 pH 范围内,吸水基团适当离解,分子性基团和离子性基团的比例比较合理,导致吸水效果达到最佳状态。沙土与溶液中吸液规律基本一致。但是不同的是,在沙土中吸液倍率远远小于在溶液中的吸液倍率,这主要是由于沙土对树脂的溶胀扩散阻力较大。

2.2.4 温度影响 图 6 表明,在砂土和溶液中,温度对聚丙烯酸钠的吸液倍率影响均不大。在实验温

度范围内(20 ~ 70),吸液倍率变化较小;在温度较高时,吸液倍率略有下降,这可能是温度升高使凝胶可溶性成分增加所致^[12]。

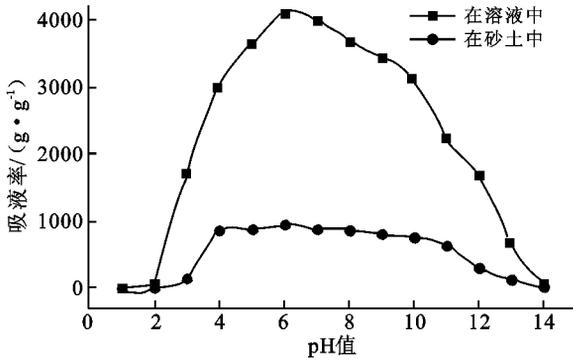


图 5 pH值与吸液率的关系

2.2.5 肥料影响 形成高含水凝胶的最主要原因是聚电解质的离子渗透压和网络结构,而离子渗透压决定于固定在材料上的离子强度和溶液的离子强度

之差。溶液中的离子浓度越小,离子电荷越小,离子强度就越小,渗透压就越大,即吸液能力越大。尿素是有机态氮肥,属于非电解质,对聚丙烯酸钠吸液倍率没有影响。氯化铵和氯化钾都是强电解质,在水中完全电离出阳离子,相同重量百分浓度时,氯化铵的离子浓度稍大于氯化钾。

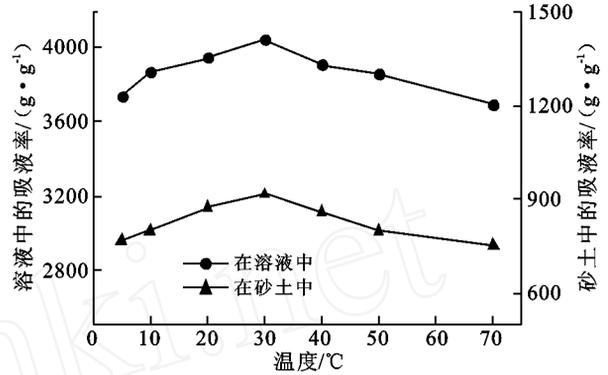


图 6 温度与吸液率的关系

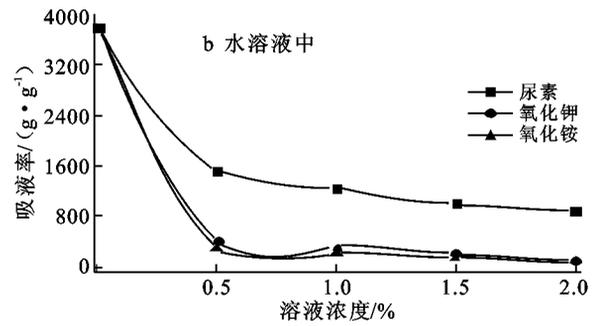
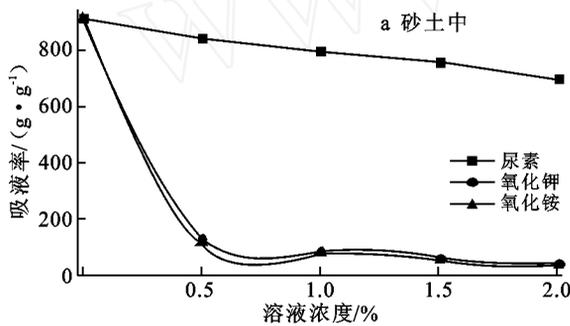


图 7 肥料浓度与吸液量的关系

从图 7a,7b 可以看出聚丙烯酸钠吸液量随着离子浓度降低,与上述理论分析完全一致。试验结果还表明,当盐的浓度增加时,聚丙烯酸钠的吸液倍率下降,低浓度区下降速率大于高浓度区。同等质量分数时,对聚丙烯酸钠吸液倍率降低顺序为:氯化铵 > 氯化钾 > 尿素。

2.3 在土壤中的保水性能

表 1 表明该聚丙烯酸钠的抑蒸效果,表 2 表明聚丙烯酸钠与砂土混合也具有一定的抑制蒸发作用,单纯聚丙烯酸钠水分散体抑制蒸发率为 9.6%,而与砂土混合后抑蒸率为 20.94%。因此,聚丙烯酸钠可改善沙土性土壤的保水性能,提高农业和林业作物的抗旱性。同时发现,加入聚丙烯酸钠树脂的土壤比不加聚丙烯酸钠的土壤加同样量的水后的容积增加 1/3。可见加入聚丙烯酸钠可使土壤容重降低,改善土壤的物理性状,调节土壤的水、气、热的散布,为作物生产创造了有利条件。

表 1 高吸水树脂的抑蒸效果

处理	蒸发量/ml			总蒸发量/ml	日平均蒸发量/(ml·d ⁻¹)	抑制蒸发率/%
	10 d	20 d	30 d			
试样	45.7	61.2	28.7	135.6	4.52	9.6
对照	48.6	70.0	31.4	150.0	5.00	—

表 2 高吸水树脂与砂土混合抑蒸效果

处理	蒸发量/ml			总蒸发量/ml	日平均蒸发量/(ml·d ⁻¹)	抑制蒸发率/%
	10 d	20 d	30 d			
试样	25.4	34.6	20.5	80.5	2.68	20.94
对照	28.6	47.9	25.3	101.8	3.39	—

2.4 盆栽幼苗生长试验

由表 3 可知,加入聚丙烯酸钠的土壤与没加聚丙烯酸钠的土壤相比,在发芽率和株高上都有很大程度的提高。在试验过程中由于不再浇水,对照植物出现早衰,叶片卷曲现象,第 14 d 全部枯萎,而加入了聚丙烯酸钠的土壤由于气保水及供水性能提高,蒸发速率降低,从而玉米的耐旱性增强,19 d 后才逐渐枯死。

表3 植物生长状况

处理	发芽率/ %	发芽时株高/cm	10 d后株高/cm	枯萎时天数/d
试样	90 %	4~5	26~30	19
对照	60 %	2~4	21~26	12

3 结论

(1) 以聚乙烯醇为交联剂,采用紫外光辐照聚合法合成了耐盐性高吸水树脂聚(聚丙烯酸钠),室温下吸蒸馏水倍率为4 100 g/g,吸盐倍率达405 g/g。所得树脂耐盐性好,有较好热稳定性。

(2) 在砂土中,聚丙烯酸钠吸液倍率和速率均减小;在砂土含水量较低时,砂土和聚丙烯酸钠之间存在着对水的吸收平衡关系。温度(20~70)和pH(4~10)对聚丙烯酸钠吸液倍率的影响较小。电解质肥料对聚丙烯酸钠吸液倍率的影响较大,非电解质肥料影响很小。

(3) 在土壤和溶液中有很好的保水能力。土壤中加入聚丙烯酸钠可将雨水或灌溉水吸收贮存起来,且可以抑制水的蒸发,对于干旱地区,可有效的保持土壤中的水分,保证植物生长。

[参 考 文 献]

[1] 吴季怀,林建明,魏月琳.高吸水保水材料[M].北京:化学工业出版社,2005:10-12.
 [2] Tong Q Y, Zhang G W. Rapid synthesis of a superabsorbent from a saponified starch and acrylonitrile:AMPS graft copolymers [J]. Carbohydr Polym., 2005, 62:

74-79.

[3] Starodoubsev S G, Ryabvva A A, Khokhlov A R, et al. Mechanism of smectic arrangement of montmorillonite and bentonite clay platelets incorporated in gels of poly (acrylamide) induced by the interaction with cationic surfactants[J]. Langmuir., 2006, 22: 369-374.
 [4] Haraguchi K, Li H J. Mechanical properties and structure of polymer-clay nanocomposite gels with high clay content[J]. Macromolecules, 2006, 39: 1898-1905.
 [5] Zhang J, Yuan K, Wang Y P, et al. Preparation and properties of polyacrylate/ bentonite superabsorbent hybrid via intercalated polymerization[J]. Materials Lett., 2007, 61: 316-320.
 [6] 新疆统计局. 新疆统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社,1997.
 [7] 田长彦,周宏飞,刘国庆. 21世纪新疆土壤盐渍化调控与农业持续发展研究建议[J]. 干旱区地理. 2000, 23(2):177-181.
 [8] Lim D W, Song K G, Yoon K J, et al. Synthesis of acrylic acid-based superabsorbent interpenetrated with sodium PVA sulfate using inverse-emulsion polymerization [J]. European Polym J., 2002, 38:579-586.
 [9] 林润雄,王基伟. 高吸水性树脂的合成与应用[J]. 高分子通报,2000,(2):85-93.
 [10] 贾振宇,崔英德,黎新明,等. 聚丙烯酸钠高吸水性树脂的改性研究进展[J]. 化工进展,2004,23(5):468-471.
 [11] 王大勇,苏林,陈敏,等. 聚丙烯酸钠缓释作用及其在砂土中吸液性能的探讨[J]. 安徽化工,2006,(4):32-34.
 [12] 田义龙,付国瑞. 高吸水性树脂的性能研究[J]. 化工新型材料,2003,31(9):22-25.

(上接第117页)

[4] 赖格英,于革,桂峰. 太湖流域营养物质输移模拟评估的初步研究[J]. 中国科学 D 辑:地球科学, 2005, 35(S2):121-130.
 [5] 万超,张思聪. 基于 GIS 的潘家口水库面源污染负荷计算[J]. 水力发电学报,2003,(2):62-68.
 [6] Santhi C, Arnold J G, Williams J R, et al. Validation of the SWAT model on large river basin with point and non-point sources[J]. Journal of the American Water Resources Association, 2001, 37(5):1169-1188.
 [7] Jennifer B, Christine A S, Douglas A H. Modeling non-

point source pollution using a distributed watershed model for the Cannonsville Reservoir Basin, Delaware County[C]// New York: World Water Congress 2001, 2001.

[8] 中国农科院土肥所. 土壤肥料分析[M]. 农业出版社, 1978:47.
 [9] Neitsch S L, Arnold J G, Kiniry J R, et al. Soil and water assessment tool user's manual version 2000[M]. US: Agriculture Research Service and Blackland Research Center, 2001.