

4 种剂型保水剂吸水和保水特性研究

张运超^{1,2}, 蒋进¹, 宋春武¹, 李宜伟^{1,2}, 李兴^{1,2}, 张恒^{1,2}

(1. 中国科学院新疆生态与地理研究所, 新疆乌鲁木齐 830011; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 对旱宝贝保水剂(B)、植物体保水剂(D)、营养型保水剂(N)、生态功能型保水剂(L)等 4 种剂型保水剂的吸水与保水特性, 粒径与吸水倍率关系以及冷冻对吸水和保水性的影响进行了研究。结果表明, 不同剂型保水剂均具有较好的吸水性, 但剂型不同, 吸水特性不同。吸水过程中, L 型保水剂具有明显的吸水高峰; B₃ 和 N 型保水剂吸水曲线平缓, 达到吸水饱和所需时间较长; 吸水初期, D 型保水剂的吸水速率大于 B₃ 和 N 型保水剂, 之后则变小。同种溶液中, 保水剂的吸水倍率表现为 L 型保水剂最大, B₃ 和 N 型保水剂次之, D 型保水剂最小; 不同溶液中, 保水剂吸水倍率表现为: 蒸馏水 > 井水 > 土壤提取液。剂型不同, 保水性不同; 充分吸水情况下, 保水剂吸水倍率越大, 完全失水所需时间越长; 相同吸水量下, 4 种保水剂间保水性差异可分为差异显著期和差异不明显期。成份相同的保水剂, 小颗粒吸水较快, 大颗粒吸水较慢。水溶液中的离子对保水剂影响较大, 能显著降低其吸水倍率。经冷冻处理后, 保水剂的吸水倍率和保水性变化不大。

关键词: 保水剂; 吸水性; 保水性; 冷冻

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2011)06-0099-05

中图分类号: S156.2

Water Absorbency and Retention of 4 Kinds of Absorbent Polymers

ZHANG Yun-chao^{1,2}, JIANG Jin¹, SONG Chun-wu¹, LI Yi-wei^{1,2}, LI Xing^{1,2}, ZHANG Heng^{1,2}

(1. Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi, Xinjiang 830011, China; 2. Graduate University, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: An experiment about 4 kinds of absorbent polymers, they were conducted to study water absorbency and retention, relationship between water absorbency and particle size, and refrigeration effect on water absorbency and retention. The results showed that all these absorbent polymers had powerful water absorbency, but the water absorbing ability depended on the kind of absorbent polymers. Functional absorbent polymer(L) with maximum water absorption rate had a clear water absorbent peak in distilled water, while Hanbaobei(B) and nutrition(N) absorbent polymer with no obvious peak required more time to reach to the saturation point and water absorption rate of plant absorbent polymer(D) was greater than the one of B and N absorbent polymer during the initial stage, and became lower after that. The water absorbency was distilled water > well water > soil solution, and no obvious difference in the later two, while L had the largest water absorbent rate, then B and N, D was the lowest, when they were in the same solution. At the same water absorption, the 4 kinds existed significant and insignificant differences periods, while the greater the water absorbency is, the longer time is required for complete dehydration, if they absorb water adequately. Besides, water absorbency was not only influenced by solution but also particle size. Moreover, refrigeration treatments had little effect on both water absorbency and retention.

Keywords: absorbent polymers; water absorbency; water-holding performance; refrigeration

粒径与保水剂吸水倍率之间的关系, 不同学者持有不同的观点, 有学者^[1]认为粒径对保水剂吸水倍率具有重要的影响, 在一定范围内, 吸水倍率随粒径的减小而增加, 当粒径过小时, 吸水倍率会有所下降; 部

分学者^[2-3]认为粒径对保水剂吸水倍率的影响不大。吸水倍率是选择保水剂的一个重要参考特性, 因此, 明确两者间的关系对于正确选用保水剂非常重要。古尔班通古特沙漠环境条件复杂, 冬季寒冷低温, 春

收稿日期: 2010-12-28

修回日期: 2011-03-22

资助项目: 新疆维吾尔自治区高技术研究发展计划项目“古尔班通古特沙漠及周边地区退化荒漠生态系统研究及其恢复重建试验”(200715115); 国家科技支撑计划项目“准噶尔盆地南缘沙生植被恢复与重建技术研究”子课题“噶尔盆地南缘沙生经济植物筛选及产业化”(2007BAC17B03)。

作者简介: 张运超(1985—), 男(汉族), 河南省驻马店市人, 硕士研究生, 从事水土保持与荒漠化防治研究。E-mail: eleven_9@163.com。

通信作者: 蒋进(1959—), 男(汉族), 湖南省长沙市人, 研究员, 主要从事荒漠环境治理与绿洲生态建设研究。E-mail: jiangjin@ms.xjb.ac.cn。

季冻融交替,保水剂只有具有较强的抗低温和冻融性才能在这些地区使用,但不同类型的保水剂在该区域的适用性如何,相关研究至今尚不多见。因此进一步开展保水剂在荒漠环境中的特性研究,特别是在低温和该区土壤溶液环境中的特性研究,对今后保水剂在荒漠化防治中的应用具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 保水剂

营养型保水剂(N),粒径 0.5 mm,产于深圳市立铭实业有限公司化工科技(广州)分公司;生态多功能型保水剂(L),粒径 0.5 mm,产于中国科学院长春应用化学研究所;早宝贝保水剂(B),粒径分为 0.3~1.25 mm(B₁),1.25~3.5 mm(B₂),3.5~6.0 mm(B₃)3种,产于北京市金元易生态工程技术中心;植物体保水剂(D),粉末状,产于北京市天安兴林生物科技有限公司。

1.2 测定内容和方法^[4-11]

(1) 吸水速率。吸水速率是指单位质量的保水剂在单位时间内所能吸收的水溶液质量。称取 1 g 保水剂数份,置于水(溶液)中,分别在不同时刻取出,滤去水分、称重,计算不同时刻保水剂吸水速率。计算公式为:

$$S = (m_2 - m_1) / m_1$$

式中: S ——吸水速率 $[\text{g}/(\text{g} \cdot \text{s})]$; m_1 ——初始时刻保水剂干重(g); m_2 ——某时刻 t 保水剂重(g),设置 3 个重复。

(2) 吸水倍率。吸水倍率是指保水剂达到吸水饱和时所吸收水的质量与初始保水剂质量的比值。将吸水饱和后的保水剂取出,滤去水分、称重,计算吸

水倍率。计算公式为:

$$P = (m_3 - m_1) / m_1$$

式中: P ——吸水倍率(g/g); m_3 ——吸水饱和后保水剂重(g),设 3 个重复。

(3) 保水率。定义失水至某时刻时保水剂剩余质量占初始失水时质量的比值为保水剂在该时刻的保水率。将吸水后的保水剂置于室温或 40 °C 恒温下失水至恒重,每天定时称重 1 次,计算保水率。计算公式为:

$$Q = 100\% \times (m_4 - m_1) / (m_5 - m_1)$$

式中: Q ——保水率; m_4 ——失水 t 天时保水剂剩余质量(g); m_5 ——保水剂开始失水时质量(g),设 3 个重复。

(4) 冷冻处理。设置连续冷冻 15 d(处理 1),冷冻 3 d(处理 2),每 3 d 解冻 1 次,反复 5 次(处理 3),设 3 个重复,不冷冻处理做为对照,冷冻温度均为 -20 °C。

(5) 冷冻对吸水倍率影响。取 1 g 保水剂,置于 50 g 水中,按照上述处理进行冷冻,冷冻结束后将各处理置于足量的水中,吸水饱和后取出,滤去水分、称重,计算吸水倍率,设 3 个重复。

(6) 冷冻对保水率影响。将经冷冻处理并吸水饱和后的保水剂置于室温下自然失水,每 2 d 定时称重 1 次,连续测定 22 d,计算保水率,设 3 个重复。

2 结果与分析

2.1 保水剂的吸水特性

2.1.1 保水剂吸水速率 吸水速率是衡量保水剂吸水性能的重要指标之一,研究结果表明,同种保水剂在不同溶液中的吸水曲线相似,但吸水时间相同,累积吸水量不同(图 1)。

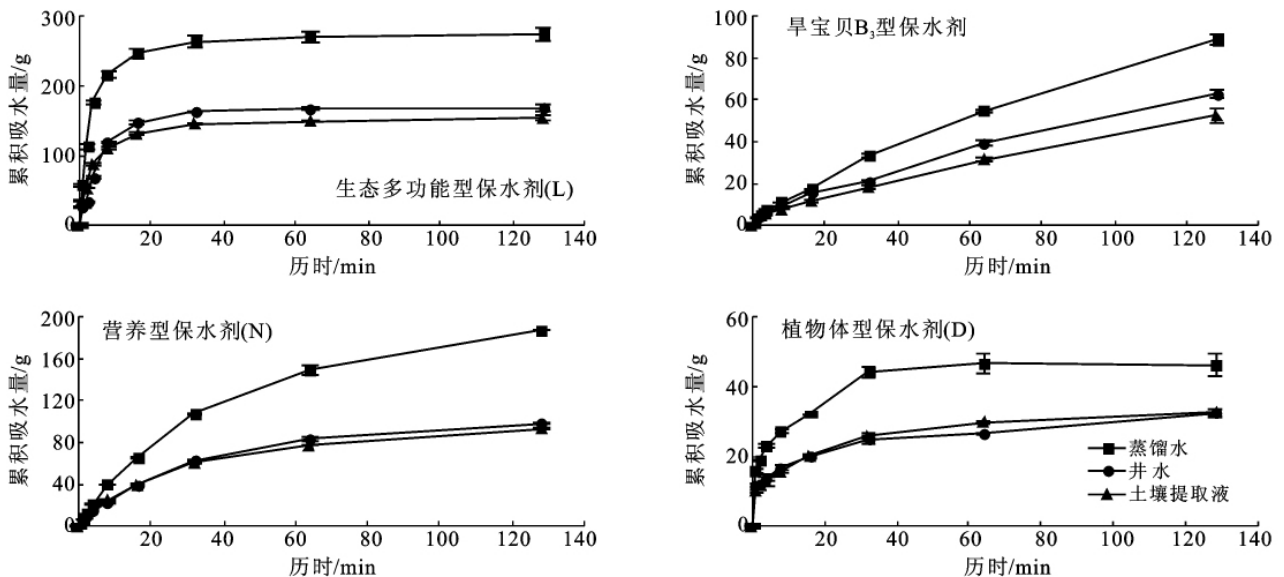


图 1 4 种保水剂在不同溶液中的吸水过程

L 和 N 型保水剂在吸水前 4 min 表现为: 土壤提取液 > 井水, 4 min 以后则为: 井水 > 土壤提取液; B₃ 型保水剂在吸水过程中始终表现为: 蒸馏水 > 井水 > 土壤提取液; D 型保水剂在吸水前 8 min 表现为: 井水 > 土壤提取液, 8 min 以后则为: 土壤提取液 > 井水。同种溶液中, 保水剂不同, 吸水速率不同。吸水前 16 min, L 型保水剂具有较大的吸水速率, 之后逐渐减慢; 在整个吸水过程中, B₃ 和 N 型保水剂的吸水曲线平缓, 吸水速率较 L 型保水剂小, 达到吸水饱和所需时间相对较长; 吸水初期, D 型保水剂的吸水速率大于 B₃ 和 N 型保水剂, 随时间延长, 逐渐小于 B₃ 和 N 型保水剂, 这是由于 D 型保水剂为粉末状, 其表面积大于颗粒状的 B₃ 和 N 型保水剂, 吸水初期具有较高吸水速率^[1,12], 吸水 64 min 时 D 型保水剂已基本达到饱和状态。

2.1.2 保水剂吸水倍率 吸水倍率是衡量保水剂吸水性能的另一个重要指标。由图 2 可以看出, 保水剂在蒸馏水中的吸水倍率最大, 井水次之, 土壤提取液最小; 在同种溶液中, L 型保水剂吸水倍率最大, B₃ 和 N 型保水剂次之, D 型保水剂最小。保水剂吸水倍率与剂型和溶液性质有关, 保水剂剂型不同, 吸水倍率不同; 溶液不同, 保水剂吸水倍率亦不同。

2.1.3 粒径对保水剂吸水速率和吸水倍率的影响 保水剂吸水速率与粒径大小有关(图 3)。吸水 1, 32, 128 min 时, B₁ 型保水剂吸水量分别为 16.04, 90.99 和 114.16 g, B₂ 型保水剂吸水量分别为 6.22, 46.22 和 93.15 g, B₃ 型保水剂吸水量分别为 3.78, 20.85 和 62.65 g。B₁ 型保水剂的吸水速率在前 16 min 较

大, 之后渐小; 在整个吸水过程中, B₃ 型保水剂的吸水速率基本保持不变, B₂ 型则处于 B₁ 型和 B₃ 型之间。粒径通过影响保水剂与水接触面积和水分子进入保水剂内部所需时间影响保水剂吸水速率; 质量相同, 小颗粒保水剂较大颗粒具有更大的表面积, 且水分子进入内部路径较大颗粒短^[1,13-15], 因此, B₁ 型保水剂吸水速率大于 B₂ 和 B₃ 型保水剂。

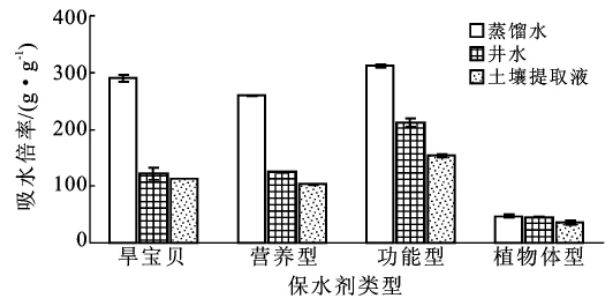


图 2 4 种保水剂在不同溶液中的吸水倍率

为验证粒径与吸水倍率之间关系, 将成分相同, 粒径为 0.3~1.25 mm(B₁), 1.25~3.5 mm(B₂), 3.5~7.0 mm(B₃) 的保水剂置于蒸馏水、井水和土壤提取液中对各自的吸水倍率进行测定(图 3)。由图 3 可以看出, 3 种保水剂吸水倍率, 在蒸馏水中表现为: B₃ > B₁ > B₂, 在井水和土壤提取液中则表现为: B₁ > B₂ > B₃。不同溶液中, 3 种保水剂吸水倍率呈: 蒸馏水 > 土壤提取液 > 井水, 这是因为保水剂的吸水倍率与溶液中所含金属离子的种类和数量成反比^[1,8,16-17]所致。方差分析可知, 3 种粒径保水剂的吸水倍率在蒸馏水($p=0.895$)、井水($p=0.981$)和土壤提取液($p=0.528$)中差异均不显著。

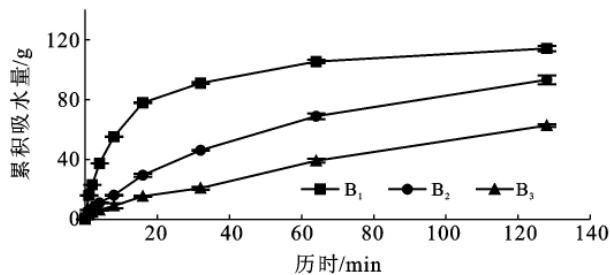


图 3 不同粒径早宝贝保水剂吸水过程和在不同溶液中的吸水倍率

2.2 保水剂的保水性

将 0.5 g 保水剂置于 100 g 水中, 于室温下自然失水。根据 1.2 中公式计算 4 种保水剂和对照(井水)每天的保水率, 分别对每天的保水率进行单因素方差分析。概率值大与保水率差异性成反比, 由概率随时间的变化趋势可以推断不同保水剂间保水率差异性随时间变化趋势。由表 1 可以看出, 不同保水

剂保水率差异主要表现在失水中期。在失水初期, 由于失水历时较短, 不同保水剂间保水性不同所导致的累积失水量差异不明显; 失水后期, 各处理水分损失殆尽, 余重差异不大。在相同吸水量下, 不同保水剂间保水性可分为差异显著期和差异不明显期且差异显著期主要存在于失水中期, 差异不明显期主要存在于失水前期和失水后期。

表 1 保水剂保水率方差分析

历时/d	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>p</i> 值	0.543	0.757	0.121	0.030	0.390	0.299	0.160	0.253
历时/d	9	10	11	12	13	14	15	16
<i>p</i> 值	0.121	0.060	0.086	0.094	0.075	0.066	0.044	0.028
历时/d	17	18	19	20	21	22	23	24
<i>p</i> 值	0.038	0.043	0.063	0.036	0.037	0.035	0.029	0.027
历时/d	25	26	27	28	29	30	31	
<i>p</i> 值	0.028	0.022	0.273	0.021	0.056	0.122	0.261	

将吸水饱和的保水剂置于 40 °C 下失水至恒重,保水率变化如图 4 所示。由图 4 可知,保水剂剂型不同,吸水倍率不同,完全失水所需时间也不同;D,L,N 和 B₃ 型保水剂完全失水所需时间分别为 2,6,5 和 4.7 d。

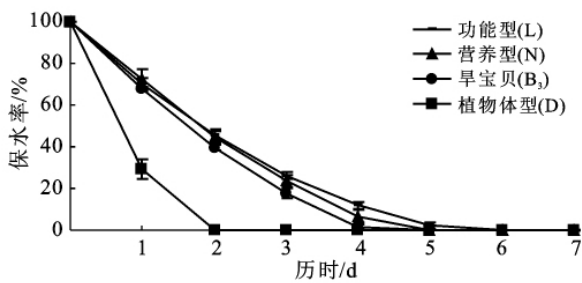


图 4 40 °C 条件下 4 种保水剂保水率随时间的变化

2.3 冷冻处理对保水剂吸水、保水性的影响

2.3.1 冷冻处理对吸水倍率的影响 冷冻处理对 L 型保水剂吸水倍率影响最大,D 和 B₃ 型保水剂次之,N 型最小(图 5)。在处理 1,2,3 这 3 种冷冻处理下,L 型保水剂吸水倍率较对照分别降低了 10.66%,5.89% 和 -1.16%,B₃ 型分别降低了 3.10%, -1.36%, -1.41%,N 型分别降低了 1.85%,2.99% 和 1.58%,D 型分别降低了 -0.99%, -0.04% 和 6.29%,但其吸水倍率差异均不显著 ($p_L=0.093$, $p_D=0.683$, $p_{B_3}=0.820$, $p_N=0.509$),且其吸水倍率仍表现为 L 型最大,B₃ 和 N 型次之,D 型最小。4 种保水剂均具有较强的耐低温和抗冷冻性,经历低温冷冻和 5 次反复冻融后仍然具有很好的吸水能力。

2.3.2 冷冻处理对保水剂保水性的影响 不同冷冻条件对保水剂保水率的影响不同。试验结果表明,与对照相比,在处理 1 条件下,L 和 N 型保水剂保水率减小,D 型保水率增大,而 B₃ 型保水率前期增大,后期减小;处理 2 条件下,L,B₃ 和 D 型保水率减小,N 型保水率前期增大,后期减小;处理 3 条件下,L,B₃ 和 N 型保水率减小,D 型保水率前期增大,后期减小。连续失水 22 d 后,L 型的平均保水率最大,为

11.46%,B₃ 和 N 型平均保水率已均不足 0.30%,D 型则完全失水。对不同处理下,同种保水剂每天的保水率进行方差分析可知,除 L 型保水剂的第 6 天、第 8 天、第 10 天差异极显著外,其它均不显著。4 种保水剂中 L 型保水剂的保水性最好,B₃ 和 N 型次之,D 型最差。总之,在低温和反复冻融等环境条件下,4 种保水剂仍具有较好的保水性。

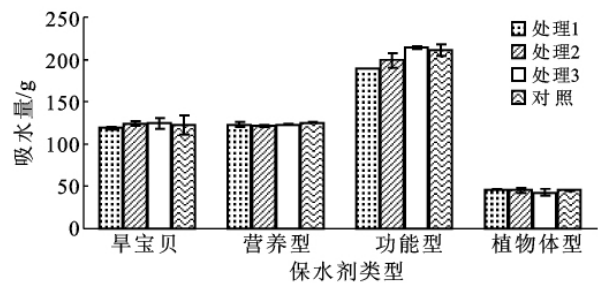


图 5 不同冷冻处理与保水剂吸水量的关系

3 结论

(1) 保水剂的保水性与其吸水性能有关。在充分吸水情况下,保水剂吸水倍率越大,其完全失水所需时间越长,表现为:L>N>B₃>D;相同吸水量下,4 种保水剂间保水剂保水性差异可分为显著期和不明显期,且显著期主要存在于失水中期,不显著期主要存在于失水前期和失水后期。

(2) 保水剂吸水速率与保水剂性质和水溶液性质有关。同种溶液中,保水剂剂型不同,吸水速率不同;受溶液中离子的影响,同种保水剂在不同溶液中的吸水速率不同;成份相同,小颗粒保水剂吸水较快,大颗粒吸水较慢。保水剂的吸水倍率与保水剂剂型有关,剂型不同,其吸水倍率不同。溶液中离子对保水剂吸水倍率具有明显影响,保水剂在含有较多离子的溶液中较在蒸馏水中的吸水倍率明显降低。在以灌溉为主的地区,若水的矿化度较高,应结合实际情况慎重选择保水剂剂型,尽量选择抗盐碱性能好的保水剂。

(3) 低温冷冻条件下,保水剂的吸水、保水特性除L型保水剂外,其余没有表现出较大的差异。4种保水剂均具有较强的抗低温冷冻和反复冻融性,在复杂的低温环境影响下保水剂的吸水倍率和保水性基本不受影响。这为保水剂应用于北方秋季霜期或者雪前造林提供了理论依据,并具有重要的生态学意义。

(4) 本试验仅对保水剂在水溶液中的吸水性进行了讨论,在实际应用中,必然涉及到保水剂从土壤中吸水,不同的保水剂在相同含水量的土壤中的吸水能力如何,所能吸收的最大水量是否相同。室内模拟保水剂吸水试验是将保水剂置于无限大的空间,体积的膨胀基本不受限制,在土壤中,保水剂是在一定压力下吸水,且体积的膨胀受限于四周土壤的束缚,其吸水性能如何,是否会发生较大变化等一系列问题还有待于进一步深入研究。

致谢:在本文试验和写作过程中李步军、陈文海等老师,李桂芳、王迎菊、高晓阳等同学曾给予热情的帮助,在此一并表示衷心感谢。

[参 考 文 献]

- [1] 马凤国,廖双泉,周贵忠,等. 超强吸水树脂的吸水性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5):199-201.
- [2] 林雄财,李云开,许廷武,等. 不同粒径农用高吸水树脂的吸水特性及溶胀动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(5):116-120.
- [3] 张建刚,汪勇,汪有科,等. 10种保水剂基本特性对比研究[J]. 干旱地区农业研究, 2009, 27(2):208-212.
- [4] 蔡会武,江照洋,王瑾璐,等. 丙烯酸/淀粉/高岭土复合高吸水树脂的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36(4):47-49.
- [5] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海:上海科学出版社, 1980.
- [6] 康红梅,谢建军,刘洋. 聚丙烯酸系高吸水树脂合成和吸液性能研究[J]. 精细化工中间体, 2004, 34(2):56-59.
- [7] 宫辛玲,高军侠,尹光华,等. 四种不同类型土壤保水剂保水性能的比较[J]. 生态学杂志, 2008, 27(4):652-656.
- [8] 刘瑞凤,张俊平,王爱勤. PAA-AM/SH复合保水剂吸水性能及缓释效果研究[J]. 中国农学通报, 2005, 21(12):205-208.
- [9] 王志玉,刘作新,蔡崇光,等. 两种农用高吸水树脂的制备工艺及其土壤保水效果[J]. 农业工程学报, 2004, 20(6):64-67.
- [10] Flory P J. Principle of Polymer Chemistry[M]. Ithaca: New York Corhell Press, 1952:58-45.
- [11] Krul L P, Nareiko E I, Matusевич Y I, et al. Water super absorbents based on copolymers of acrylamide with sodium acrylate[J]. Polymer Bulletin, 2000, 45(2):159-165.
- [12] 张明芳,范力仁,徐志良,等. 高吸水树脂聚丙烯酸钠性能影响因素的探讨[J]. 安徽化工, 2006(4):23-25.
- [13] 伍亚华,石亚中. 高吸水树脂的吸水机理及其在农业上的应用[J]. 胶体与聚合物, 2008, 26(4):32-35.
- [14] 李红,张丽芳,高德玉,等. 高吸水复合材料吸水速度的研究[J]. 化学工程师, 2007, 11(3):11-14.
- [15] 周建芹,朱忠奎. 同吸水树脂的溶胀动力学[J]. 功能高分子学报, 2007, 20(1):113-116.
- [16] 张立颖,廖朝东,尹沾合,等. 高吸水树脂的吸水机理及吸盐性的改进[J]. 应用化工, 2009, 38(2):282-285.
- [17] Mikkelsen L R. Using hydrophilic polymers to control nutrient release[J]. Fert. Res., 1994, 38:53-59.