

王 毓,王身玉,陈洪事,等. 新型含磷温敏智能保水剂的制备及性能[J]. 江苏农业科学,2015,43(6):353-355,443.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.06.115

新型含磷温敏智能保水剂的制备及性能

王 毓,王身玉,陈洪事,韦晓云,吴道江,陈广辉

(贵州师范学院化学与生命科学学院,贵州贵阳 550018)

摘要:以丙烯酰胺、丙烯酸、双丙酮丙烯酰胺和磷尾矿粉为原料,以 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,2-酮戊二酸为引发剂,采用光引发聚合方法制备出含磷温敏智能保水剂,考察交联剂用量、含磷量对温敏保水剂溶胀率的影响以及保水剂的释磷性能。结果表明,在一定的温度范围内,保水剂的溶胀率随温度升高而减小,表现出显著的温敏性。此外,保水剂还可以累积释放磷元素。该含磷温敏智能保水剂不仅具有良好的温敏可逆吸水性能,同时还具赋磷功能,在帮助植物生长的同时,还可以带动中低品位磷矿的开发和应用。

关键词:温敏性;保水剂;磷尾矿;双丙酮丙烯酰胺

中图分类号: TQ326.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)06-0353-03

随着工业化的飞速发展和人口的急剧增长,干旱问题变得日益严重,导致人们对保水剂(简称 SAP)的需求量不断增加。保水剂是一种由具有化学亲水基团的有机碳链相互交联的三维网状树脂胶体^[1-3]。它作为一种高效抗旱的吸水树脂能在较短时间内吸收超越自身重量几百至上千倍的水,并且能缓慢地释放出来,可以反复使用,具有优良的保水抗旱性能,同时还有一定的保温和透气功能,如与农药、植物生长剂、肥料等结合使用,可使它们缓慢释放、提高利用率、减少环境污染^[4-7]。由于现有保水剂含有大量强吸水性基团,当与土壤混合后,因其吸水能力太强,会将植物生长所需的水分也过度吸收,且由于水分的释放性能差,因而对于植物的生长作用不明显。因此,有必要开发出一种新型的含磷温敏智能保水剂,该保水剂的吸水倍率低于现有吸水树脂的吸水倍率,且该保水剂可根据日昼温度差异,在夜晚温度低时吸收大气中的水分并存储水分和养分形成“微型水肥库”,而在白天温度高时能缓慢释放这些水分、养分和磷元素,形成植物所需的微域湿润营养环境来保证植物健康生长,极大地提高水分和养分的利用率,同时改善土壤通风状况,并减少因干旱贫瘠和土壤板结所导致的种植损失,减少因频繁浇水和植物死亡再补植造成的时间、精力、肥料、水、资金等的浪费,阻止肥料在灌溉中泄漏而保护环境。本研究采用廉价易得的双丙酮丙烯酰胺、丙烯酰胺、丙烯酸以及磷尾矿粉设计合成一种新型含磷温敏智能保水剂,并研究其相关性能。

1 材料与方法

1.1 试验材料

主要试验材料有丙烯酰胺(AM,微生物法,99.5%),江西昌九农科化工有限公司生产;双丙酮丙烯酰胺(DAAM,98%),江苏省无锡市梁溪精细化工有限公司生产;丙烯酸(AA,分析纯),天津市化学试剂研究所提供; N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA,化学纯),北京化工厂生产;2-酮戊二酸(化学纯),国药集团化学试剂有限公司生产;氢氧化钠(NaOH,分析纯),上海国药化学试剂有限公司生产;盐酸(HCl,分析纯),四川成都科龙化工试剂厂生产;抗坏血酸(分析纯),上海广诺化学科技有限公司生产;过硫酸钾(分析纯),上海广诺化学科技有限公司生产;钼酸铵(分析纯),天津市化学试剂四厂凯达化工厂生产。

1.2 含磷温敏智能保水剂的合成

将一定量的丙烯酸水溶液置于烧杯中,在冰水浴中边搅拌边缓慢滴加氢氧化钠溶液,使丙烯酸部分中和,待溶液冷却至室温后加入双丙酮丙烯酰胺、丙烯酰胺、交联剂 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺和磷尾矿,混合均匀后通氮气 30 min,加入光引发剂 2-酮戊二酸,在紫外灯照射下引发聚合,反应完成后取出胶体产物剪碎,放入 80℃干燥箱中烘至恒质量,粉碎、过 80 目筛,密封备用。含磷温敏智能保水剂的合成路线示意图见图 1。

1.3 含磷温敏智能保水剂的性能测试

1.3.1 溶胀动力学的测定 称量一定的干凝胶,放入蒸馏水或 0.9%氯化钠水溶液中,每隔一段时间取出,用滤纸吸干表面水分后称质量,直至溶胀平衡。按下式计算保水剂的溶胀率(SR): $SR = (m_t - m_d) / m_d$,其中 m_t 为 t 时刻溶胀样品的质量, m_d 为干样品的质量。

1.3.2 温度敏感性的测定 将一定量的干凝胶,分别浸泡在不同温度的蒸馏水或 0.9%氯化钠水溶液中,直至达到溶胀平衡,分别测其不同温度下的平衡溶胀率。按下式计算保水剂的平衡溶胀率(ESR): $ESR = (m_s - m_d) / m_d$,其中 m_s 为平衡溶胀样品的质量, m_d 为干样品的质量。

收稿日期:2014-06-25

基金项目:贵州省自然科学基金(编号:黔科合 J 字[2013]2245 号);贵州省教育厅招标项目(编号:黔教合 KY 字[2013]166);中科院“西部之光”博士人才资助计划(编号:科发人教字[2011]180 号);贵州师范学院校级课题(编号:12BS026);贵州省应用化学特色重点学科(编号:黔教科研发[2012]442 号);贵州省省级大学生创新训练项目(编号:201314223006);贵州师范学院大学生科研项目(编号:2013DXS060)。

作者简介:王 毓(1977—),男,山西忻州人,博士,副教授,主要从事环境功能材料的研究。E-mail:mailyw@aliyun.com。

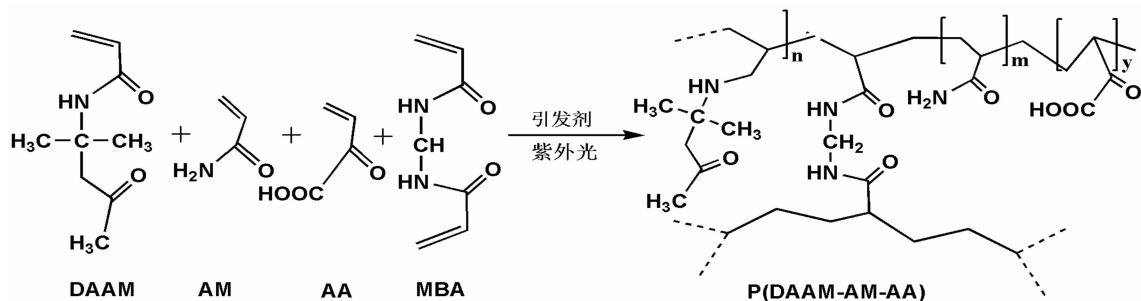


图1 含磷温敏智能保水剂的合成

1.3.3 振荡溶胀-去溶胀性能的测定 称取一定量的干凝胶,浸泡在 20 ℃ 的蒸馏水中直至溶胀平衡,然后交替在 20 ℃ 和 60 ℃ 测定振荡溶胀-去溶胀性能,溶胀-去溶胀时间间隔为 30 min。溶胀率的计算: $SR = (m_t - m_d) / m_d$ 。

1.4 保水剂溶出液中磷含量的测定

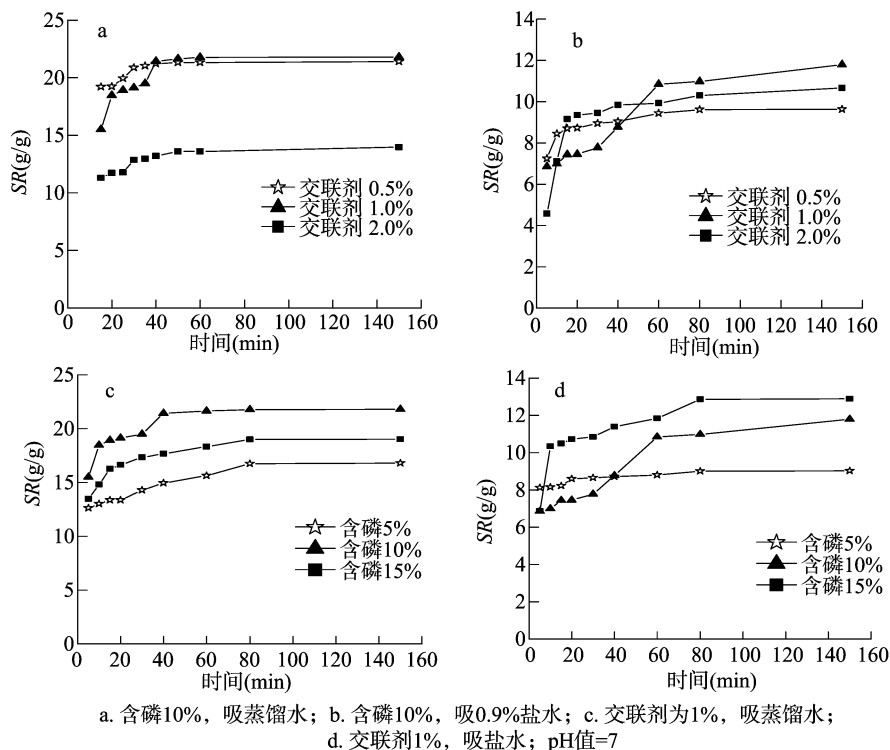
称取若干份一定量的干凝胶浸泡在不同锥形瓶中,定期过滤出吸水后的保水剂,用去离子水洗涤数次,收集滤液测定磷元素含量。溶出液中磷元素含量采用钼锑抗比色法测定^[8]。

2 结果与分析

2.1 含磷温敏智能保水剂的溶胀动力学

图 2 是温敏智能保水剂干样品在 20 ℃ 条件下浸泡在蒸

馏水和 0.9% 盐水中溶胀率随时间的变化曲线。由图 2 可知,保水剂在初期的吸水率较高,后期吸水率减小,到达一定程度后吸水率基本保持不变,即达到吸水饱和。温敏保水剂在蒸馏水中的吸水速率和吸水倍率都大于盐水中,在蒸馏水中约在 40 min 内就可以吸水饱和,然而,在 0.9% 盐水中需要 80 min 后才可以达到饱和吸水量。这主要是因为盐水中,水的结构发生变化,无机盐离子的水化作用减弱了水分子与亲水基团间的氢键作用,保水剂内外渗透压减低,阻碍了溶剂向其内部扩散,进而表现出在盐水中具有较低的吸水倍率^[9]。从图 2 中还可以看出,随着交联剂用量的增加,保水剂的吸水倍率略有减小,但影响不大;磷尾矿的添加量为 10% 时,保水剂的吸水能力最强。



a. 含磷10%, 吸蒸馏水; b. 含磷10%, 吸0.9%盐水; c. 交联剂为1%, 吸蒸馏水; d. 交联剂1%, 吸盐水; pH值=7

图2 含磷温敏智能保水剂的在 20 ℃ 下的溶胀动力学

2.2 含磷温敏智能保水剂的温度敏感性

含磷温敏智能保水剂在蒸馏水和 0.9% 盐水中随温度变化的平衡溶胀曲线如图 3 所示。由图 3 可知,保水剂无论是在蒸馏水中还是在盐水中,平衡溶胀率随温度的变化呈现先增后降的趋势,温敏保水剂表现为热缩敏感性质,这是因为保水剂中含有亲水组分 AA、AM 和疏水组分 DAAM,呈现两亲

性,当溶胀温度低于低临界相变温度(LCST)时,保水剂表现出亲水性,吸水溶胀;而当温度高于 LCST 时,保水剂收缩,形成塌陷的、去水化的疏水状态。因此,该保水剂可根据昼夜温度差异,在夜晚温度低时吸收大气中的水分并存储水分和养分形成“微型水肥库”,而在白天温度高时能缓慢释放这些水分和养分形成植物所需的微域湿润营养环境来保证其健康生

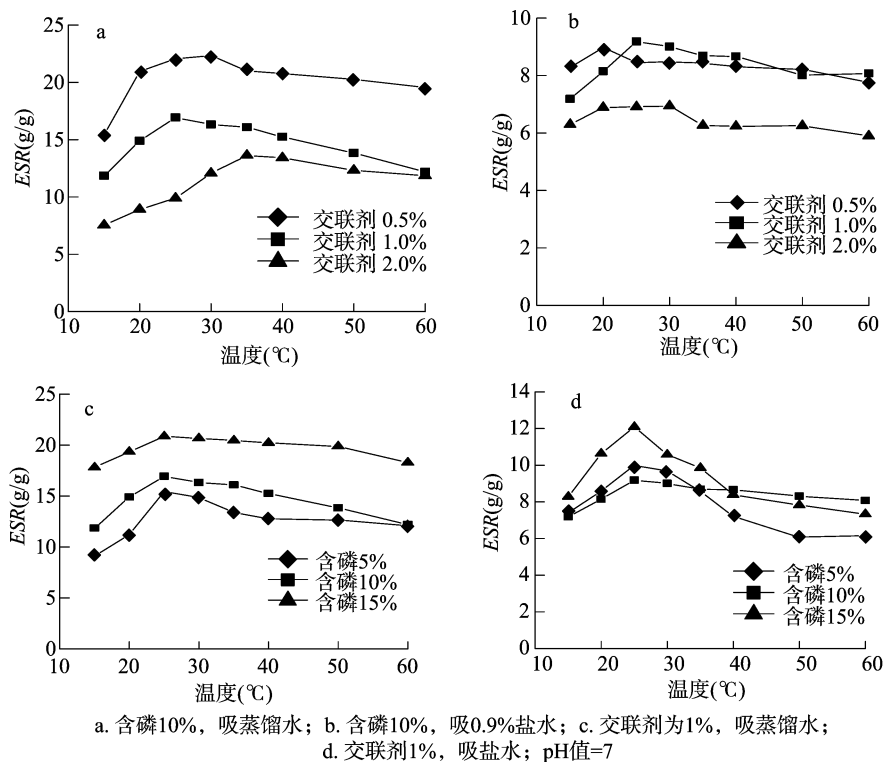


图3 含磷温敏智能保水剂在不同温度下的平衡溶胀率

长。从图 3 还可以看出, 交联剂和磷矿粉的用量对保水剂热缩温敏性影响较小。

2.3 含磷温敏智能保水剂振荡溶胀-去溶胀性能

作为一种温敏智能保水剂必须具备可逆的温度刺激响应性, 因此考察了保水剂温度响应的可逆行为。由图 4 可以看出, 经多次循环后, 保水剂随温度的改变呈现可逆溶胀-去溶胀行为, 循环次数对保水剂的溶胀-去溶胀行为影响较小。含磷温敏智能保水剂的这种良好的随温度变化溶胀-去溶胀的可逆性, 会在农、林等领域发挥特殊作用。

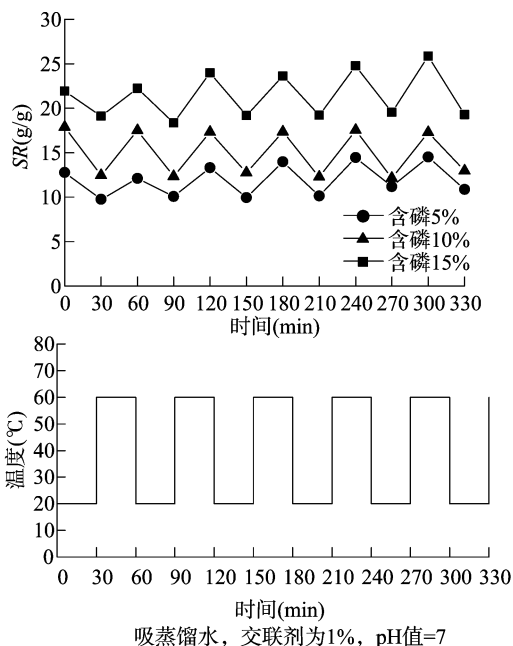


图4 含磷温敏智能保水剂的可逆溶胀-收缩性能

2.4 含磷温敏智能保水剂的释磷性能

由图 5 可知, 在前期含量磷温敏保水剂的释磷速率较快, 到后期释磷速率变缓, 其变化规律符合植物生长规律。

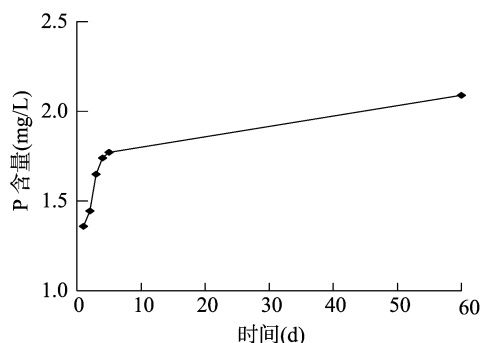


图5 含磷温敏智能保水剂磷元素累积释放图

3 结论

采用廉价易得的双丙酮丙稀酰胺、丙烯酰胺、丙烯酸以及磷矿粉设计合成出一种新型含磷温敏智能保水剂, 并研究其在蒸馏水和 0.9% 氯化钠溶液中的溶胀动力学、温度敏感性、振荡溶胀-去溶胀行为和释磷性能。研究表明, 含磷温敏智能保水剂在蒸馏水中的平衡溶胀时间为 40 min, 而在 0.9% 氯化钠溶液中的时间为 80 min, 且在蒸馏水中的吸水能力较盐水中强; 含磷温敏智能保水剂呈现热缩温敏特性, 温度低于 LCST 时, 吸水, 温度高于 LCST 时, 缓慢释水; 保水剂随温度的改变呈现可逆溶胀-去溶胀行为, 循环次数对保水剂的溶胀-去溶胀行为影响较小; 含磷温敏智能保水剂不但具

(下转第 443 页)

本估计是,导致该区域 CSI 居高的主要原因是信息化培训次数和农民收入所反映的农村经济发展水平。

4.2 农村信息化建设绩效评价中等型

湘潭、邵阳、娄底和张家界 4 个市的 CSI 值处于中等型区间。从 Probit 回归结果分析,除访问过湖南省农村农业信息化综合服务平台(X_9)和农民受教育年限(X_4)对 4 个市 CSI 的影响都呈正相关性外,其他因素的影响方向较为复杂。村组干部(X_5)、宽带入户(X_8)、接受信息化培训次数(X_{10})等 3 项因素对 4 个市 CSI 的影响具有统计显著性,但影响的方向不一致。家庭生产经营主业为农业(X_{11})对邵阳市和娄底市 CSI 的影响为显著正相关性,对湘潭市、张家界市 CSI 的影响分别为不显著的负相关性、正相关性。这一复杂的情况可能是由于 4 个市的自然地理、经济水平、教育文化等差异较大导致的。也就是说,外生变量可能对 4 个市的 CSI 产生了较强的干预。

4.3 农村信息化建设绩效评价偏低型

永州、郴州、湘西和怀化 4 个市(州)属于农村信息化建设绩效评价偏低型,其 CSI 值均低于 0.35,处于偏低型区间。从 Probit 回归结果看,4 个市(州)CSI 的影响因素总的来说是相对集中的。农民受教育年限(X_4)和村组干部(X_5)对 4 个市(州)CSI 的影响都呈显著的正相关性。性别(X_1)对 4 个市(州)CSI 的影响都呈正相关性,除郴州市外其他 3 个市(州)均影响显著。这在一定程度上说明,在经济较落后的农村地区家庭,男性为家庭生产主导者的现象更为突出,他们更关注信息化服务这一新事物,并以此指导家庭的生产生活,因而满意度相对要高。宽带入户(X_8)只对怀化市和湘西州 CSI 的影响显著,对永州市和郴州市 CSI 的影响不显著。这说明,4 个市(州)农村信息化服务供给的基础设施相对落后,可能是导致 CSI 偏低的根本原因。4 个市(州)的 CSI 还一定程度上受到家庭生产经营主业(X_{11})因素影响,虽然影响不具有统计显著意义,但农村信息化建设绩效显示了家庭生产经营主业农业偏向。

5 结论与启示

本研究认为,从农民满意度视角看,当前我国农村信息化建设的整体绩效还不高。农村信息化建设是为了给农民提供优质高效的信息服务,帮助他们解决生产生活中的各种问题。按照农村信息化服务效用性原则,即农民认为有用的农村信

息化服务才是有效率的农村信息化服务,农村信息化建设在“最初一公里”、“最后一公里”建设的各个环节,必须聚焦农民满意度,切实考虑农民的实际情况和内心意愿,建立和完善农民信息需求表达机制,努力提高农民接受信息化服务的能力,彰显农民的主体地位。以此分门别类、因地制宜地推进农村信息化建设,促进农村信息化建设成为让农民受惠得利的“惠民工程”“民心工程”。

参考文献:

- [1] 王丽萍,张朝华. 基层农业信息供给状况与农户信息需求倾向调查——以广东珠海为例[J]. 特区经济,2012(12):147-148.
- [2] 左 停,旷宗仁,徐秀丽. 从“最后一公里”到“第一公里”——对中国农村技术和信息传播理念的反思[J]. 中国农村经济,2009(7):42-47,58.
- [3] Simone C, Warana M R. The Case of an Indian rural community adopting ICT[R]. Information Technology in Developing Countries: Working Paper,2002.
- [4] Nirvikar S. ICTs and rural development in India[R]. University of California,2006.
- [5] Simone C, Chris S. Can information and communications technology applications contribute to poverty reduction? Lessons from rural India [R]. Information Technology for Development,2003.
- [6] Deunden N, Kittipong R. ICT sector performance review for Thailand [R]. Thailand Development Research Institute,2006.
- [7] Faheem H. ICT sector performance review for Bangladesh[R]. ECB Working Paper No. 581,2011.
- [8] Buddhika B, Harini W. ICT sector performance review for Sri Lanka [R]. ECB Working Paper No. 581,2011.
- [9] 王 彦,李忠斌,毛中明. 民族地区农村信息化与农民收入关系研究——基于恩施州利川市调研结果的实证分析[J]. 中国人口·资源与环境,2011(3):255-258.
- [10] 齐丹莉,汪伟全. 面向农民需求的信息传递模式研究[J]. 江西社会科学,2009(5):218-221.
- [11] 徐艳霞. 新生代农民工的信息需求及其实现途径[J]. 理论探索,2010(2):94-96.
- [12] 井 水. 陕西农民信息需求现状及影响因素分析[J]. 西北农林科技大学学报:社会科学版,2013,13(5):72-77.
- [13] 李燕凌,甄 苗. 农村信息化公共服务中农户需求满意度研究[J]. 中国行政管理,2013(10):119-123.

(上接第 355 页)

有温敏性还具有释磷性,为植物提供了生长过程中必不可少的磷元素,还能缓解磷尾矿粉对环境造成的影响。

参考文献:

- [1] 苗永刚,刘作新,尹光华,等. 改性玉米秸秆制备农用保水剂及性能研究[J]. 干旱地区农业研究,2009,27(2):214-217.
- [2] 王雪邨,邱树毅. 含磷农用保水剂的制备及性能研究[J]. 中国农学通报,2011,27(7):284-289.
- [3] 李晶晶,白岗栓. 保水剂在水土保持中的应用及研究进展[J]. 中国水土保持科学,2012,10(1):114-120.
- [4] 李希刘,玉 荣,郑袁明,等. 保水剂性能及其农用安全性评价研

究进展[J]. 环境科学,2014,35(1):394-400.

- [5] Busscher W J, Bjorneberg D L, Sojka R E. Field application of PAM as an amendment in deep-tilled US southeastern coastal plain soils [J]. Soil Tillage Res,2009,104(2):215-220.
- [6] Sojka R E, Entry J A, Fuhrmann J J. The influence of high application rates of polyacrylamide on microbial metabolic potential in an agricultural soil[J]. Applied Soil Ecology,2006,32(2):243-252.
- [7] 尤 晶,李永胜,朱国鹏,等. 保水剂农业应用研究现状与展望[J]. 广东农业科学,2012(12):76-79.
- [8] 申斌霞. 过硫酸钾消解-钼锑抗分光光度法测定水中总磷的讨论[J]. 广西轻工业,2010,144(11):27-35.
- [9] 刘兴利,王 毓,鲁智勇,等. 热膨胀温敏吸水树脂的合成及其吸水性能[J]. 合成化学,2011,19(5):610-610.