

腐植酸钾-尿素型吸水缓释材料的制备及性能

牛育华^{1,2},程明轩^{1*},张昌辉¹,宋洁^{1,2},王晨光³

(1.陕西科技大学,教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室,陕西 西安 710021;

2.陕西农产品加工技术研究院,陕西 西安 710021; 3.陕西省农业农村厅,陕西 西安 710021)

摘要:为节约水资源、提高尿素利用率,以腐植酸钾、硅藻土、丙烯酸、尿素为原料,采用水溶液聚合合法合成了腐植酸钾-尿素型吸水缓释材料。利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对材料进行表征。探究了其最佳合成条件,考察了其自来水的吸收倍率及氮素释放率。结果表明,最佳合成条件为丙烯酸质量为10 g、腐植酸钾质量为2.0 g、交联剂质量为0.03 g、引发剂质量为0.22 g、硅藻土质量为1.0 g、反应温度为80℃、尿素质量为2.0 g、丙烯酸中和度为65%,在此条件下其对自来水的吸收倍率达395倍,氮素24 h的缓释率为6.04%。

关键词:腐植酸钾;尿素;吸水缓释材料

中图分类号:TQ450.6+8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)03-0131-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.03.029

Preparation and properties of potassium humate-urea type water absorption and slow release material

NIU Yu-hua^{1,2}, CHENG Ming-xuan^{1*}, ZHANG Chang-hui¹, SONG Jie^{1,2}, WANG Chen-guang³

(1.Key laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Light Chemical Industry of Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;

2.Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China;

3.The Department of Agriculture and Rural Affairs of Shaanxi Province, Xi'an 710021, China)

Abstract: In order to save water resources and improve the utilization rate of urea, potassium humate-urea type water absorption/slow release material is synthesized via aqueous solution polymerization by using potassium humate, diatomite, acrylic acid and urea as raw materials. The material is characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The best synthesis conditions are investigated, and both its absorption rate to tap water and release rate to nitrogen are investigated. The optimum conditions are found as follows: the dosages of acrylic acid, potassium humate, crosslinking agent, initiator, diatomite and urea is 10 g, 2.0 g, 0.03 g, 0.22 g, 1.0 g and 2.0 g, respectively, the reaction temperature is set at 80℃, and the neutralization degree of acrylic acid is 65%. Under best conditions, its absorption rate to tap water is 395 times, and slow release rate to nitrogen for 24 hours is 6.04%.

Key words: potassium humate; urea; water absorption and slow release material

我国农业特别是北方地区农业干旱缺水比较严重^[1],严重影响了我国西北地区农业的发展,因此开发一种具有吸水保水、改善土壤状况等多种功能的材料至关重要。

腐植酸钾主要从低阶煤中制取,生产成本较低,其在农业中具有改良土壤、增强肥效、节水抗旱、促

进作物生长等作用^[2-3]。其结构中分布的羧基、羟基等官能团具有刺激植物生长发育、络合金属离子、增加作物抗逆性、改善植物营养状况的功效^[4-7]。通过改性后的腐植酸系吸水树脂系列产品具有特殊的网络结构,具有较强的吸水能力,且具备无害、无毒的特点,腐植酸系改性制得的产品已在保水抗旱

收稿日期:2018-10-22;修回日期:2019-01-07

基金项目:陕西省农业科技创新项目(NYKJ-2017-01);陕西省教育厅2017年度科学研究计划项目(17JF003);榆林市科技计划项目(2016-13-4);陕西省重点研发计划项目(2018ZDXM-NY-059);西安市主导产业技术创新与示范[2017050NC/NY011(3)]

作者简介:牛育华(1962-),女,硕士,教授,硕士生导师,研究方向为腐植酸肥料及腐植酸保水材料,niuyh@sust.edu.cn;程明轩(1988-),男,硕士研究生,研究方向为有机农业与高分子材料,通讯联系人,3215323586@qq.com。

等方面展现出了优异的性能^[8-9]。因此,可将腐植酸钾及尿素引入到吸水材料中制备一种新型材料。

腐植酸与尿素的反应产物在农业中具有土壤改良、肥效缓释、减少氨损失等作用^[10-12]。如张水琴等^[13]研究了腐植酸尿素对玉米产量的影响,结果表明,其能增加玉米干物质量和籽粒产量。因此,笔者将尿素引入到具有吸水保水缓释的材料中,旨在制备出一种集吸水保水和腐植酸钾及尿素缓释的多功能肥料。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

尿素,分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;硅藻土(DE),分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;丙烯酸(AA),分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;腐植酸钾(KHA),实验室自制;*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;过硫酸钾,分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产;蒸馏水,陕西科洛仪器销售有限公司生产;去离子水,实验室自制。

1.2 实验仪器

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),VECTOR-22型,德国 Bruker 公司生产;X 射线衍射仪(XRD),Ultima IV型,理学电企仪器(北京)有限公司生产;扫描电镜(SEM),JSM-6460型,日本 JEOL 公司生产;紫外-可见分光光度计,722E型,上海光谱仪器有限公司生产。

1.3 材料的合成

在装有冷凝回流管的 250 mL 三口烧瓶中加入一定量的硅藻土、尿素及腐植酸钾,在机械搅拌下加入一定量的蒸馏水同时升温至 80℃,充分搅拌反应 400 min 后再降温至 50℃,之后缓慢滴加用 KOH 中和的丙烯酸和溶有一定量引发剂过硫酸钾与交联剂 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺的混合溶液,滴完后程序升温至 80℃,待反应体系黏稠搅拌困难时停止反应,将反应产物取出,80℃条件下烘干粉碎并用无水乙醇洗涤即得到产品。

1.4 性能与测试

1.4.1 吸水性能的测试

吸液率是指单位质量的吸水树脂所吸收的液体质量,单位是 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 或倍^[14]。称取 0.3 g 吸水材料放入 1 000 mL 的烧杯中,加入 500 mL 的自来水或盐水让其吸水溶胀至饱和,将吸水饱和后的材料用尼龙布袋沥干水分,称量并计算所吸水份的质量,吸水

质量与树脂干质量之比即为吸水倍率。

1.4.2 缓释性能的测试

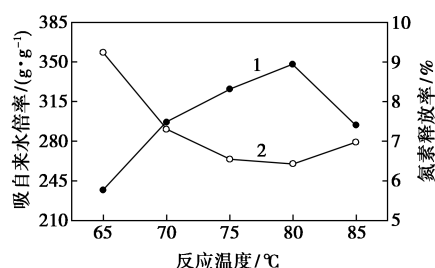
合成物中尿素的缓释性能按照中华人民共和国化工行业标准 HG/T 4215—2011 中的分光光度法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 各因素对合成物吸水性及缓释性的影响

2.1.1 反应温度对合成物吸水性及缓释性的影响

在丙烯酸质量为 10 g、丙烯酸中和度为 60%、交联剂质量为 0.03 g、引发剂质量为 0.20 g、腐植酸钾质量为 2.0 g、硅藻土质量为 1.0 g、尿素质量为 2.0 g 的条件下,考察反应温度对合成物吸水性能的影响,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,合成产物对自来水的吸收倍率随温度的升高先增大后减小,当温度为 80℃ 时其吸水性能最佳,这是因为当反应温度太低时不能产生有效的自由基,影响聚合过程,从而使吸水性能偏低,但温度过高时过硫酸钾分解加快,聚合过程的链转移与链终止速率增加,使聚合物的分子质量降低,吸水倍率降低^[15]。氮素的释放率随着温度的升高先减小后增大,这是因为聚合温度太高或太低都会对聚合物的分子连接情况产生影响,从而影响尿素分子与其的结合程度,进而影响其释放性能,温度为 80℃ 时氮素缓释率最低。



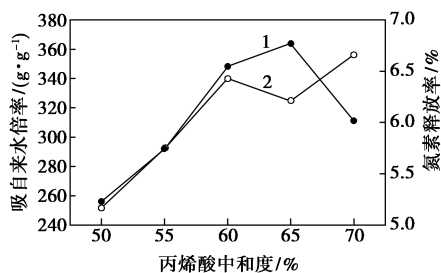
1—吸水率;2—氮素释放率

图 1 反应温度对吸液率及氮素释放率的影响

2.1.2 丙烯酸中和度对合成物吸水性及缓释性的影响

在反应温度为 80℃,其他条件同 2.1.1 所述的条件下,考察 AA 中和度对合成物吸水性能的影响,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,随着丙烯酸中和度的增加吸液率先增大后减小,而氮素释放率却随中和度的增大基本上呈现增大的趋势。这是因为丙烯酸中和度较低时,羧基质量分数较多,使聚合物中羧酸根较低,内外渗透压下降^[16],使吸液率及氮素适放率降低,当丙烯酸中和度较高时会影响产

物的聚合情况,从而使尿素释放受到影响。

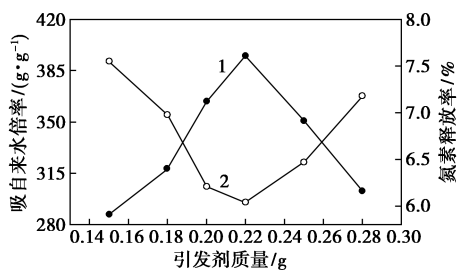


1—吸自来水倍率;2—氮素释放率

图2 丙烯酸中和度对吸液率及氮素释放率的影响

2.1.3 引发剂质量对合成物吸水性及缓释性的影响

固定丙烯酸中和度为65%,其他条件同2.1.2中所述的条件下,考察引发剂KPS质量对合成物吸水性能的影响,结果如图3所示。从图3可以看出,合成物的吸水率随引发剂质量的增大先增大后减小,而氮素释放率则先减小后增大,当引发剂质量为0.22 g时,其吸水性能最佳,达395倍。当引发剂质量过低时,所产生的有效自由基过少,从而使聚合效率较低,不易形成强吸水性的空间网络结构而使吸水能力下降^[17],而氮素的释放率增加,但当引发剂质量过多时,反应速率加快,反应物不能有效交联,导致空间结构分布不均,从而影响吸水性能不均,氮素释放率增加。



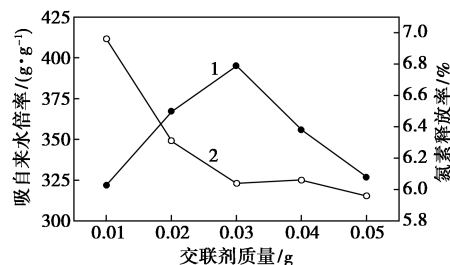
1—吸自来水倍率;2—氮素释放率

图3 引发剂质量对吸液率及氮素释放率的影响

2.1.4 交联剂质量对合成物吸水性及缓释性的影响

在引发剂KPS质量为0.22 g,其条件条件同2.1.3中所述的条件下,考察交联剂MBA质量对合成物吸水性能的影响,结果如图4所示。从图4可以看出,合成物的吸液率随交联剂质量的增大先增大后减小,氮素释放率整体呈下降趋势。这是因为当交联剂质量过低时无法进行有效交联,从而使其空间网络连接不够紧密,使氮素缓释率及吸水性能

下降,当交联剂质量过大时又会导致合成材料内部空间过于紧密,使内部空间变小^[18],不利于水分的吸收与尿素扩散,从而使吸水性能降低及氮素缓释率降低。

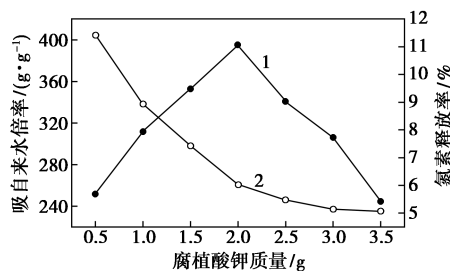


1—吸自来水倍率;2—氮素释放率

图4 交联剂质量对吸液率及氮素释放率的影响

2.1.5 腐植酸钾质量对合成物吸水性及缓释性的影响

在交联剂MBA质量为0.03 g,其他条件同2.1.4中所述的条件下,考察KHA质量对合成物吸水性能的影响,结果如图5所示。从图5可以看出,合成物的吸液率随腐植酸钾质量的增大先增大后减小,而氮素缓释性能则随腐植酸钾质量的增大而减小。这是因为腐植酸钾中含有多种亲水性基团,当其质量增加时可增加合成物中亲水性基团数目,从而使吸液率增加,但加入过多时仅充当填料,从而使吸液率降低^[19]。腐植酸钾可与尿素反应,所以随腐植酸钾质量的增加使其缓释率逐渐降低。



1—吸自来水倍率;2—氮素释放率

图5 腐植酸钾质量对吸液率及氮素释放率的影响

2.1.6 硅藻土用量对合成物吸水性及缓释性的影响

在腐植酸钾质量为2.0 g,其他条件同2.1.5中所述的条件下,考察DE质量对合成物吸水性能的影响,结果如图6所示。从图6可以看出,合成物的吸液率随硅藻土质量的增加先增大后减小,这是因为加入少量的硅藻土可起到交联的作用,且能改善合成材料的孔状结构,但加入过多时其仅仅充当填

充物,阻碍水分的吸收与扩散而使吸水降低^[20]。硅藻土质量对氮素缓释率的影响总体上来看并不大,不如其他因素对其的影响大,说明氮素的缓释率与吸水能力的大小关系不大,而与其合成物的聚合程度或内部结构状态有关。

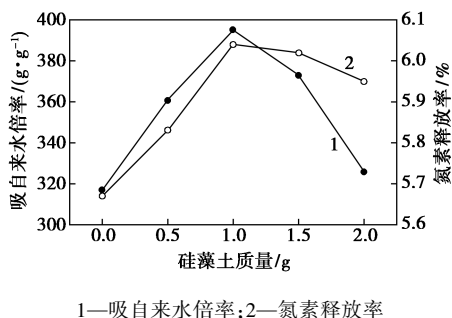


图 6 硅藻土质量对吸液率及氮素释放率的影响

2.1.7 尿素质量对合成物吸水性及缓释性的影响

在 DE 质量为 1.0 g,其他条件同 2.1.6 中所述的条件下,考察交联剂尿素质量对合成物吸水性能的影响,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,尿素的质量对吸液率的影响先增大后减小,氮素缓释率则随尿素质量的增加而增大。这是因为尿素分子中含有亲水性基团,分子极性大,其与腐植酸反应后能增加亲水基团数,从而使吸水能力提高,但加入过多导致无法反应完全而仅当作填料,从而使吸液率降低。同时加入过少的尿素其吸水后氮素的释放率低是因为其与腐植酸反应较好,当加入过多时尿素无法充分反应,仅充当填料所以吸水后释放率明显较高。

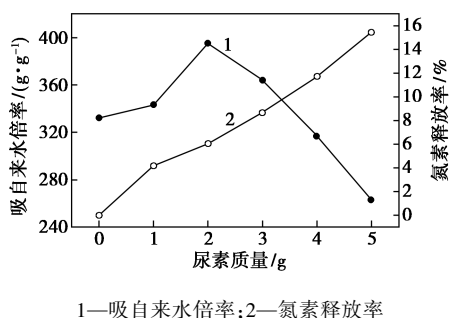


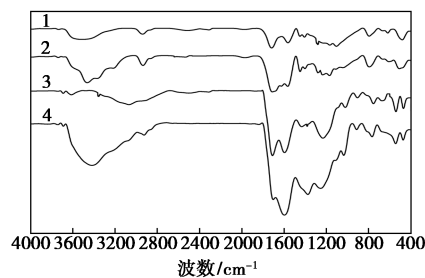
图 7 尿素质量对吸液率及氮素释放率的影响

2.2 测试与表征及缓释性能结果分析

2.2.1 FT-IR 分析

合成物的 FT-IR 分析结果如图 8 所示。从图 8 中谱线 4 和谱线 3 可以看出,其吸收峰即存在相似之处又存在不同之处,其中 1 200 cm⁻¹ 以下的吸收相似度极高,说明尿素与腐植酸反应后对腐植酸的指纹区影响不大,而对腐植酸官能团区的影响较大,

这与尿素分子中特定的酰胺官能团有关,所以腐植酸与尿素的反应物中在 1 690 cm⁻¹ 附近出现了较强的尿素碳氧双键的伸缩振动吸收,在 1 420 cm⁻¹ 附近出现了碳氮键伸缩振动吸收带,同时因氨基(-NH₂)的引入,其面内变形振动与腐植酸苯环碳碳骨架振动叠合使其在 1 593 cm⁻¹ 附近产生较强吸收,同时,尿素与腐植酸反应后使整体亲水性官能团增多,氢键作用增强,从而有利于反应物以二聚体的形式存在,从而在 2 700~3 400 cm⁻¹ 处产生较宽的吸收带。而从图 8 中曲线 1 和曲线 2 可以看出,在 3 365 cm⁻¹ 附近及 3 219 cm⁻¹ 附近产生了氨基(-NH₂)的伸缩振动吸收峰,在 1 420 cm⁻¹ 附近出现了碳氮键伸缩振动吸收带,同时合成尿素缓释肥在 1 280 cm⁻¹ 也出现了烷基芳基醚的振动吸收峰,说明腐植酸钾与尿素及聚丙烯酸之间参与了反应。

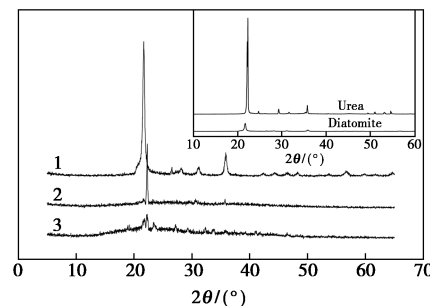


1—不加尿素的合成物;2—合成尿素缓释材料;
3—腐植酸与尿素反应物;4—腐植酸

图 8 合成物的 FT-IR 分析

2.2.2 XRD 分析

合成尿素缓释材料及相关物的 XRD 谱图如图 9 所示。从图 9 中谱线 2、谱线 3 可以看出,其均在 22.3° 附近产生了尿素的主要特征衍射峰,且其强度均较弱,明显较硅藻土的特征衍射峰强度低,但尿素的特征衍射峰强度又远强于硅藻土,加入 4 g 尿素时的衍射峰强度又强于加入 2 g 尿素时的衍射峰,说明合成尿素缓释材料中尿素在低含量时主要



1—硅藻土;2—合成材料中添加 4 g 尿素;
3—合成材料中添加 2 g 尿素

图 9 合成物的 XRD 分析

以反应形式为主,少量的以化学键形式相结合,但加入过多会部分以填料形式存在,从而出现较强的尿素的主要特征衍射峰。

2.2.3 SEM 分析

合成尿素缓释材料的扫描电镜如图 10 所示。从图 10 中可以看出,合成材料都具有孔状结构,符合其具有高吸水性的特性,但加入 2 g 尿素的合成材料的孔状结构明显较加入 4 g 尿素的合成材料的孔状结构分布均匀且完整,这是因为尿素加入过多会以填料的形式存在,从而改变其内部结构,影响合成物的孔状结构。

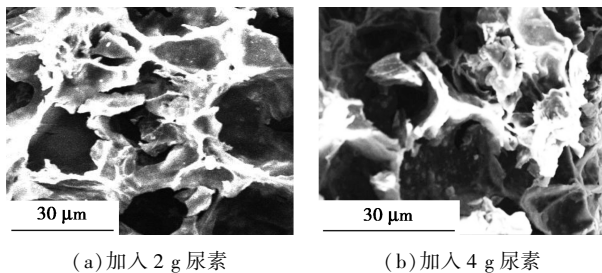


图 10 合成材料的 SEM 分析

3 结论

(1) 合成材料的最佳制备工艺条件为:丙烯酸质量为 10 g、腐植酸钾质量为 2.0 g、交联剂质量为 0.03 g、引发剂质量为 0.22 g、硅藻土质量为 1.0 g、反应温度为 80℃、尿素质量为 2.0 g、丙烯酸中和度为 65%,在此条件下其对自来水的吸收倍率最大,达 395 倍,氮素 24 h 的缓释率为 6.04%,具有良好的吸水缓释性能。

(2) FT-IR 分析表明,腐植酸钾与尿素发生了反应,且腐植酸钾与尿素的反应物与丙烯酸发生了接枝共聚反应生成了烷基芳基醚的结构。SEM 分析表明,合成材料具有交错的三维孔状结构,且尿素过多的加入可改变其空间结构。XRD 分析结果表明,适当的加入尿素可使其与原料反应充分,但加入过多会部分充当填料。

因此,合成材料具有吸水保水、氮素缓释的特点,在农林保水节肥领域具有一定的应用前景。

参考文献

[1] 郑丽芬.中国水资源状况及水资源安全问题的研究[J].黑龙江科技信息,2015,(20):198-198.
[2] 石冰,章卫星.腐植酸在农业生产与土壤修复领域的作用和建

议[J].化肥工业,2015,42(3):86-89.

- [3] Leita Liviana, Margon Alja, Pastrello Arnold, et al. Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(6):1862-1866.
[4] 初莱,朱书全,李华民,等.腐植酸-聚丙烯酸表面交联吸水性树脂的合成与性能[J].化工学报,2005,56(10):2004-2008.
[5] Cattani I, Zhang H, Beone G M, et al. The role of natural purified humic acids in modifying mercury accessibility in water and soil[J]. Journal of Environmental Quality, 2009, 38(2):493-501.
[6] Tiirola Marja A, Rissanen Antti J, Sarpakunnas Miika, et al. Stable isotope profiles of nitrogen gas indicate denitrification in oxygen-stratified humic lakes[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011, 25(11):1497-1502.
[7] Lamelas C, Slaveykova V I. Comparison of Cd(II), Cu(II), and Pb(II) biouptake by green algae in the presence of humic acid[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(11):4172-4178.
[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] 杨红善,刘瑞凤,张俊平,等.PAAM-atta 复合保水剂对土壤持水性及其物理性能的影响[J].水土保持学报,2005,19(3):38-41.
[10] 许俊香,邹国元,孙钦平,等.腐植酸尿素对土壤氮挥发和玉米生长的影响[J].土壤通报,2013,44(4):934-939.
[11] 梁宗存,成绍鑫,武丽萍.煤中腐植酸与尿素相互作用机理的研究[J].燃料化学学报,1999,27(2):176-181.
[12] 刘增兵,赵秉强,林治安.腐植酸尿素氮挥发特性及影响因素研究[J].植物营养与肥料学报,2010,16(1):208-213.
[13] 张水琴,袁亮,李伟,等.腐植酸尿素对玉米产量及肥料氮去向的影响[J].植物营养与肥料学报,2017,23(5):1207-1214.
[14] 程伟,路遥.腐植酸/丙烯酸型吸水树脂的研究进展[J].材料导报,2011,25(17):430-433.
[15] 鲍艳,马建中,李娜.丙烯酸类高吸水树脂的制备及性能研究[J].功能材料,2011,42(4):693-699.
[16] 程志强,杨鸿嘉,康丽娟,等.木耳菌糠基农用复合保水剂制备与吸水保水性能研究[J].灌溉排水学报,2016,35(1):83-88.
[17] 韦爱芬,朱其虎.淀粉基高吸水性树脂的制备及性能研究[J].轻工科技,2017,33(5):39-41.
[18] 张太亮,范开鑫,刘婉琴,等.P(AA/AM/APEG)/纳米二氧化硅复合高吸水树脂的合成及性能[J].精细化工,2017,34(2):145-151.
[19] 魏友华,顾铭茜,季燕,等.腐植酸钾/丙烯酸型保水剂的合成及性能研究[J].化学工程师,2013,27(1):11-14.
[20] 余清凤,马丽丽,陈南春,等.硅藻基 As(V) 离子印迹材料的制备及表征[J].环境工程,2018,36(3):64-68. ■