

磺化腐植酸有机保水剂的制备及应用

宋洁^{1,2*}, 齐钟昱¹, 杨通¹, 牛育华^{1,2}, 石林¹

(1. 陕西科技大学陕西省轻工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021;

2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021)

摘要:以磺化腐植酸(SHA)、丙烯酸(AA)、聚乙烯醇(PVA)为原料,制备了SHA/AA/PVA有机保水剂。采用响应曲面法对SHA/AA/PVA的合成工艺进行优化,并研究了其表面形貌、吸水性能及保水应用性能。结果表明,0.5 g PVA、1 g SHA、5.08 g 70%中和度AA、0.06 g MBA、0.48 g KPS、反应温度75℃为SHA/AA/PVA有机保水剂的最优制备工艺,其吸水率为483.29 g/g。保水剂具有明显的网状结构,有利于水的进入和养分的保存。保水剂吸水12 h后趋近于饱和,且在吸收一定量水分后可以对干燥环境进行缓慢释放,从而保持沙土湿润,为植物生长提供所需水分。

关键词:磺化腐植酸;丙烯酸;聚乙烯醇;保水剂

中图分类号:TQ314

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)05-0128-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.05.029

Preparation and application of sulfonated humic acid-based organic water retaining agent

SONG Jie^{1,2*}, QI Zhong-yu¹, YANG Tong¹, NIU Yu-hua^{1,2}, SHI Lin¹

(1. Shaanxi Key Laboratory of Additives for Light Chemical Industry, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Sulfated humic acid (SHA) is obtained by extracting humic acid (HA) from weathered lignite and using sodium hydrogen sulfite as sulfonating agent. SHA/AA/PVA organic water retention agent is prepared by using SHA, acrylic acid (AA) and polyvinyl alcohol (PVA) as raw materials. Response surface methodology is employed to optimize the synthesis process of SHA/AA/PVA, and study its surface morphology, water (salt) adsorption performance and water retention application performance. The optimal conditions for preparation of SHA/AA/PVA water retention agent include 0.5 g PVA, 1 g SHA, 5.08 g 70% neutralization AA, 0.06 g MBA, 0.48 g KPS, and 75℃. SHA/AA/PVA water retention agent prepared under the optimal conditions has a water and salt-water absorption rate of 483.29 g·g⁻¹. This agent has a distinct network structure, which is beneficial to the entry of water and the preservation of nutrients. It approaches saturation after 12 hours, and can slowly release water to dry environment after absorbing a certain amount of water, thereby keeping the sand moist and providing the required water for plant growth.

Key words: sulfonated humic acid; acrylic acid; polyvinyl alcohol; water retaining agent

随着工业的快速发展和人口的急剧膨胀,气候变暖干旱问题日益突出,已成为全世界关注的环境问题之一^[1-2]。我国是一个水资源严重短缺的国家,农业用水在我国水资源利用中占据了很大的比例,因此提高农业水资源利用率是目前亟待解决的重要问题^[3-5]。

保水剂即高吸水性树脂,是一种吸水能力极强的功能性高分子材料,其能够在短时间内吸收比自重大成百上千倍的水分,也可在作物缺水时缓慢释放,成为农业化学节水技术中重要的制剂^[6-7]。但单一的保水剂只能满足作物水分的需求,而目前对于产品多功能化的要求不断攀升,利用天然有机质

制备兼具保水及营养功能的材料,具有促进作物生长、改善土壤结构、增强土壤吸水性和保水性能等特点,在干旱、荒漠化治理以及水土保持方面发挥独特优势^[8-10]。

腐植酸(HA)是一种结构组成复杂的高分子羟基芳香羧酸混合物,其在土壤、湖泊、河流、海洋中大量而广泛的存在,泥炭、褐煤和风化煤中的腐植酸含量尤为丰富,是影响生态平衡的重要因素^[11-13]。腐植酸分子在微镜头下具有疏松的“海绵状”结构,具有极大的表面积,是一种很好的吸水保水材料。同时腐植酸作为土壤“乌金”,能够在促进作物生长的同时改良土壤结构^[14-16]。因而,对其进行合成改

收稿日期:2019-07-09;修回日期:2020-03-07

基金项目:国家自然科学基金(51803114);陕西省重点研发计划项目(2018ZDXM-NY-059);陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(17JS014);西安市未央区科技计划(201908);大学生创新创业训练计划(201910708054)

作者简介:宋洁(1982-),女,博士,副教授,主要从事环境友好高分子材料的研究,通讯联系人, songj3587@163.com。

性可进一步提高腐植酸有机保水剂的保水、保肥特性,达到缓慢释效的作用。

笔者从风化褐煤中提取土壤乌金 HA,为进一步提高 HA 的亲水性能,以亚硫酸氢钠为磺化剂制备了磺化腐植酸(SHA)。以 SHA、丙烯酸(AA)、聚乙烯醇(PVA)为原料,采用水溶液合成法制备一种具有网络结构的 SHA/AA/PVA 有机保水剂。采用响应曲面法对 SHA/AA/PVA 的合成工艺进行了优化,研究了其表面形貌、吸水性能及保水应用性能,为环境友好腐植酸保水剂的开发提供理论依据及数据支持。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

风化褐煤(市售),内蒙古生产;氢氧化钾(KOH,分析纯),天津市大茂化学试剂厂生产;亚硫酸氢钠(NaHSO_3 ,分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司生产;丙烯酸(AA,分析纯),济宁百川化工有限公司生产;聚乙烯醇(PVA,分析纯)、过硫酸钾(KPS,分析纯),上海山浦化工有限公司生产; N,N' -二亚甲基双丙烯酰胺(MBA,分析纯),天津科密欧化学试剂有限公司生产。

EQUINX55 型傅里叶红外光谱仪,德国布鲁克公司生产;S-4800 扫描电子显微镜,日本理学株式会社生产。

1.2 腐植酸的提取及磺化

取风化褐煤 20 g 于 250 mL 三孔烧瓶中,加入 5 g KOH,再加入 80 mL 蒸馏水,60℃ 搅拌反应 2 h,待反应物冷却后调节 pH 至 4,抽滤、干燥、粉碎即得到腐植酸(HA)。取 HA 适量于三孔烧瓶中,加入 50 mL 蒸馏水,再加入适量 KOH 至 HA 溶解,在 60℃ 下搅拌反应 4 h,期间按 HA 与 NaHSO_3 质量比 3:1 加入磺化剂 NaHSO_3 ,反应结束后冷却调节 pH 至 4,抽滤、干燥、粉碎即得磺化腐植酸(SHA)。

1.3 磺化腐植酸吸水树脂的制备

取 0.5 g PVA 于三口烧瓶中,加 20 mL 蒸馏水并于 90℃ 恒温水浴锅中搅拌溶解,依次加入一定量中和度为 70% 的 AA 和 1 g SHA,在一定温度下搅拌反应,加入一定量的 MBA 反应 30 min 后滴加一定量的 KPS,反应至黏稠后取出产物干燥、粉碎,即得 SHA/AA/PVA 有机保水剂。

1.4 测试与表征

1.4.1 红外光谱分析

采用 KBr 压片法,利用傅里叶红外光谱仪对

SHA/AA/PVA 有机保水剂试样进行 FT-IR 分析,波长范围 4 000~500 cm^{-1} 。

1.4.2 SEM 形貌表征

利用扫描电子显微镜观测 SHA/AA/PVA 有机保水剂的表面形貌,喷金厚度为 25 nm,电压为 10 kV。

1.4.3 SHA/AA/PVA 有机保水剂的吸水率测试

将质量为 m_1 的 SHA/AA/PVA 有机保水剂浸泡于自来水中使其充分溶胀后取出,用纱布滤去多余水分,放于室温下至质量恒重,记为 m_2 。树脂的吸水率的计算式为:

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

式中:Q 为树脂的吸水倍率, g/g; m_1 、 m_2 分别为树脂吸水前、后的质量, g。

1.4.4 SHA/PVA/AA 有机保水剂的保水效果

在量筒中加入一定量干燥后的沙子,取一定量 SHA/PVA/AA 有机保水剂吸水 0.5 h,放置在沙子上方,测试保水剂中水随着时间的变化渗入沙子的深度。

2 结果与讨论

2.1 SHA/PVA/AA 有机保水剂合成工艺的优化

2.1.1 响应曲面法实验方案

选取 AA 质量(A)、MBA 质量(B)、KPS 质量(C)和反应温度(D)为自变量,响应面实验因子设计水平如表 1 所示。

表 1 响应面实验设计因素及水平及编码

水平	$m(\text{AA})/\text{g}$	$m(\text{MBA})/\text{g}$	$m(\text{KPS})/\text{g}$	反应温度/℃
	A	B	C	D
-1	4.50	0.04	0.30	70.00
0	5.00	0.06	0.50	75.00
1	5.50	0.08	0.70	80.00

以 AA 质量(A)、MBA 质量(B)、KPS 质量(C)、反应温度(D)为自变量,所制备树脂的吸水率作为响应值,得到 4 因素 3 水平的实验模型,通过 Box-Behnken 软件,得到 29 组实验点,其中 5 个中心点用于误差分析。实验结果如表 2 所示。

表 2 响应面实验设计方案及结果

编码	$m(\text{AA})/\text{g}$	$m(\text{MBA})/\text{g}$	$m(\text{KPS})/\text{g}$	反应温度/℃	吸水率/ ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
	A	B	C	D	X
1	-1	0	1	0	358.16
2	1	0	-1	0	453.32

续表

编码	$m(\text{AA})/$	$m(\text{MBA})/$	$m(\text{KPS})/$	反应温度/	吸水率/
	g	g	g	℃	($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
	A	B	C	D	X
3	-1	0	-1	0	363.55
4	-1	-1	0	0	351.36
5	1	1	0	0	450.00
6	0	0	-1	-1	446.56
7	1	-1	0	0	438.16
8	1	0	1	0	440.23
9	-1	0	0	1	364.73
10	0	1	1	0	443.42
11	0	1	0	-1	445.56
12	0	0	0	0	483.40
13	0	1	-1	0	445.32
14	0	0	-1	1	447.45
15	0	0	1	1	438.30
16	-1	0	0	-1	356.52
17	0	0	0	0	482.72
18	0	0	0	0	483.10
19	0	-1	0	-1	428.60
20	1	0	0	1	442.20
21	0	-1	0	1	436.78
22	0	-1	1	0	424.21
23	1	0	0	-1	450.32
24	-1	1	0	0	364.41
25	0	0	0	0	484.00
26	0	0	1	-1	439.21
27	0	-1	-1	0	439.76
28	0	1	0	1	443.15
29	0	0	0	0	483.04

2.1.2 实验结果分析及显著性检验

利用 Design Expert 10 对实验数据进行多元回归拟合,得到吸水率对 A、B、C、D 四因素的二次多项回归方程为:

$$\begin{aligned} \text{树脂吸水率} = & 483.25 + 7.96A + 6.08B - 4.37C + 0.49D - \\ & 0.30AB - 1.92AC - 4.08AD + 3.41BC - 2.65BD - \\ & 0.45CD - 23.81A^2 - 24.09B^2 - 20.49C^2 - 20.51D^2 \end{aligned}$$

对吸水率模型进行方差分析(ANOVA),结果如表 3 所示,该模型系数显著性检验结果如表 4 所示。由表 3 可知,模型 $F=777.55$, $P<0.0001$,表明回归模型显著,说明选取的影响因子对保水剂吸水率有很大的影响;对于失拟项 $F=5.04$, $P=0.0664>0.05$,失拟项不显著,可以达到可信等级;二次项回归方程的决定系数 $R^2=0.9987$,表明该模型拟合程度良好,试验误差小。但是仅靠 R^2 的大小不能判断

模型的好坏。校正决定系数 $\text{Adj-}R^2=0.9974$,变异系数=0.21%,同样显示出该模型具有很高准确性和可靠性,说明可以用该模型进行 SHA/PVA/AA 有机保水剂的吸水率实验的分析和预测。

表 3 SHA/PVA/AA 有机保水剂吸水率

回归模型方差分析						
来源	自由度	系数	平方和	均方	F 值	P 值
模型	14		9863.89	704.56	777.55	<0.0001 显著
Residual	14		12.69	0.91		
失拟项	10		11.75	1.18	5.04	0.0664 不显著
纯误差	4		0.93	0.23		
Cor Total R^2	28	0.9987	9876.58			
Adj- R^2		0.9974				
变异系数/%		0.21				

表 4 SHA/PVA/AA 有机保水剂吸水率回归模型

系数显著性分析					
参数	系数	平方和	均方	F 值	P 值
A	7.96	760.02	760.02	838.76	<0.0001
B	6.08	443.96	443.96	489.95	<0.0001
C	-4.37	229.08	229.08	252.81	<0.0001
D	0.49	2.84	2.84	3.14	0.0983
AB	-0.30	0.37	0.37	0.40	0.5353
AC	-1.92	14.82	14.82	16.36	0.0012
AD	-4.08	66.67	66.67	73.57	<0.0001
BC	3.41	46.58	46.58	51.41	<0.0001
BD	-2.65	28.04	28.04	30.94	<0.0001
CD	-0.45	0.81	0.81	0.89	0.3605
A^2	-23.81	3677.09	3677.09	4058.02	<0.0001
B^2	-24.09	3763.69	3763.69	4153.60	<0.0001
C^2	-20.49	2724.11	2724.11	3006.32	<0.0001
D^2	-20.51	2727.76	2727.76	3010.35	<0.0001

从表 4 中可知,对于每一项而言,若 P 值小于 0.05 而且具有较大 F 值会对吸水倍率产生较大影响。可以看出,线性项系数 A、B、C,二次项系数 A^2 、 B^2 、 C^2 、 D^2 和交互项系数 AD、BC、BD、CD 对响应值影响均显著,表明各因素对 SHA/PVA/AA 有机保水剂吸水率不是简单的线性关系。

对回归方程求解,以吸水率计算得出的最优实验方案为:丙烯酸质量为 5.09 g、交联剂质量为 0.06 g、引发剂质量为 0.48 g、反应温度为 74.94℃,此时,其吸水率测定值为 484.52 g/g。考虑到仪器

设备等的限制,将反应温度调整为 75℃,其余不变。重复实验,测得 SHA/PVA/AA 有机保水剂吸水率为 483.29 g/g,与预测值偏差较小,进一步说明该模型与实际情况具有较好的拟合性。

2.2 FT-IR 分析

对响应曲面优化实验条件下制得的有机保水剂及反应材料进行红外光谱对比,HA、SHA 和 SHA/PVA/AA 有机保水剂的红外光谱图如图 1 所示。由图 1 可知,在 HA 谱图中,1 704 cm^{-1} 处的吸收峰归属于—COOH 中羧基的伸缩振动;1 600 cm^{-1} 处的吸收峰为—COOH 的非对称伸缩振动和芳环的 C=C 伸缩振动;1 247 cm^{-1} 处的吸收峰归属于酚羟基的 C—O 伸缩振动。在 SHA 谱图中,1 704 cm^{-1} 处的吸收峰基本消失,且 1 191、1 109、619 cm^{-1} 三处为磺基的特征吸收峰,该三处的峰相对于 HA 是新出现的吸收峰,说明 HA 已成功磺化。SHA/PVA/AA 图谱中,在 1 725 cm^{-1} 处出现了酯键的 C=O 伸缩振动峰,说明—COOH 与—OH 发生了酯化反应,1 112 cm^{-1} 为磺基的特征吸收峰,说明产物为 SHA 与 PVA、AA 的接枝产物,即成功合成了 SHA/PVA/AA 有机保水剂。

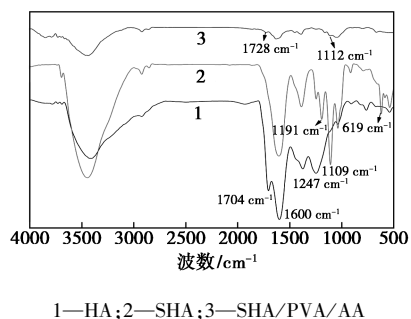


图 1 HA、SHA 和 SHA/PVA/AA 有机保水剂的红外光谱图

2.3 SME 分析

SHA/PVA/AA 有机保水剂不同放大倍数下的 SEM 图如图 2 所示。从图 2 中可看出,SHA/PVA/AA

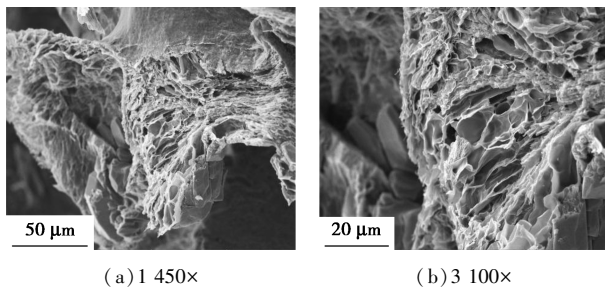


图 2 SHA/PVA/AA 有机保水剂不同放大倍数下的 SEM 图

AA 有机保水剂在 1450 倍扫描电镜下扫描时,呈现出明显的网状结构,进一步将其放大至 3 100 倍时,可以看到其中的网络状结构呈现不规则形状并带有褶皱,且网络密度较高,再次说明 SHA 与 PVA、AA 发生了化学反应形成了多孔的“蜂窝”状结构,而非填充。其形成的交联网络充分提高了 SHA/PVA/AA 的比表面积,有利于水的进入和养分的保存。

2.4 吸水过程

将 SHA/PVA/AA 有机保水剂进行吸水过程的实验,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,SHA/PVA/AA 有机保水剂在 0~6 h 体积变化十分明显,12 h 后体积变化较小,说明此时保水剂已趋近于饱和。通过对比 0 h 和 24 h 保水剂的体积变化可知,SHA/PVA/AA 有机保水剂的吸水率较大,根据响应曲面验证试验,其可达到 483.29 g/g。并且在吸水膨胀后,保水剂的边缘有明显的类“木耳”的褶皱,这与扫描电镜微观结构观察到的褶皱现象一致。

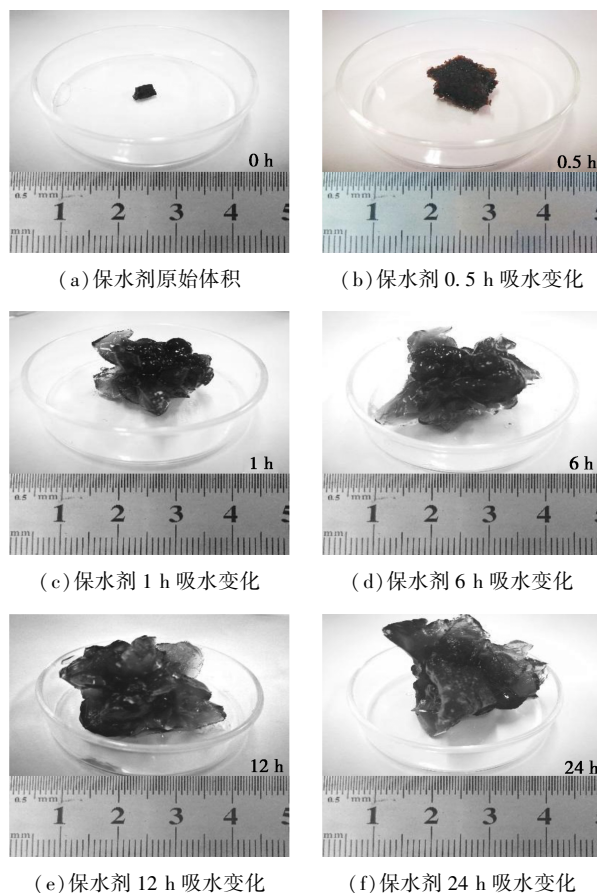


图 3 SHA/PVA/AA 有机保水剂 24 h 吸水过程

2.5 保水效果

将 SHA/PVA/AA 有机保水剂放在量筒内的沙子上,进行沙子吸水释放应用测试,结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着时间的延长,沙子中的水印深

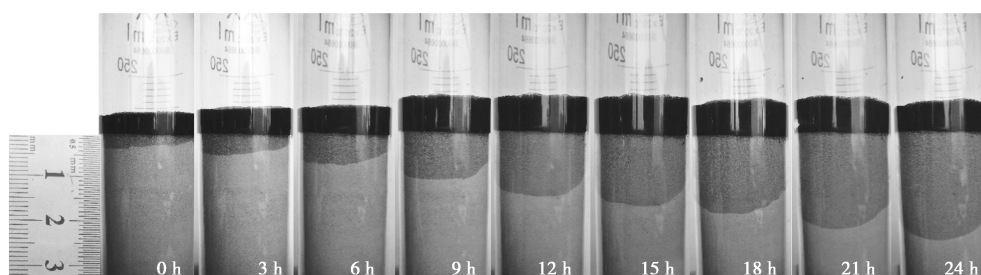


图 4 SHA/PVA/AA 有机保水剂在沙土中 24 h 水分释放的过程

度逐渐延展,表明 SHA/PVA/AA 有机保水剂在吸收一定量水分后可以对于干燥环境进行水分的缓慢释放,从而保持沙土湿润,为植物生长提供所需水分。同时保水剂本身在使用过程未达到吸水平衡时,在吸水后体积增大的同时进行水分的释放,即在 0~12 h 保水剂体积随时间变化有一定的增大,而后变小,但其释水过程持续保持,能够起到长效供水的作用。

3 结论

(1) 采用风化褐煤提取了腐植酸,并对其进行磺化。以磺化腐植酸、丙烯酸、聚乙烯醇为原料制备了 SHA/AA/PVA 有机保水剂。通过响应曲面优化法得出 SHA/AA/PVA 有机保水剂的最优制备工艺为:0.5 g PVA、1 g SHA、70% 中和度 AA 5.08 g、MBA 0.06 g、KPS 0.48 g、反应温度为 75℃。所得有机保水剂吸水率为 483.29 g/g。

(2) FT-IR 分析表明,亚硫酸氢钠对腐植酸进行了磺化,且磺化腐植酸与 PVA、AA 形成了接枝产物。SHA/PVA/AA 有机保水剂呈现出明显的网状结构,并带有褶皱,有利于水的进入和养分的保存。

(3) SHA/PVA/AA 有机保水剂吸水时,0~6 h 体积变化十分明显,12 h 后体积变化较小,说明此时保水剂已趋近于饱和。有机保水剂吸水释放应用测试表明,保水剂在吸收一定量水分后可以对于干燥环境进行水分的缓慢释放,从而保持沙土湿润,为植物生长提供所需水分。

参考文献

- [1] 辛琛,张田天.区域干旱演变规律识别的研究进展[J].陕西水利,2018,(5):49-50.
- [2] David J P, Dolores R, Maliko T, *et al.* Regional variations in the link between drought indices and reported agricultural impacts of drought[J]. *Agricultural Systems*, 2019, 173(7): 119-129.
- [3] 李维明,何凡.中国最严格水资源管理制度实施进展、问题与建议[J]. *中国经济报告*, 2019, (5): 96-100.
- [4] 齐跃明,杨雅琪,李鑫,等.中美水资源研究现状与发展展望[J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*, 2019, 44(5): 95-102.
- [5] Lu S B, Bai X, Li W, *et al.* Impacts of climate change on water resources and grain production [J]. *Technological Forecasting and Social Change*, 2019, 143(6): 76-84.
- [6] 牛育华,骆筱,延小雨,等.3HA/AA-UREA 缓释保水剂的制备[J]. *精细化工*, 2018, 35(2): 194-200.
- [7] 王春芳,李喜凤,张晓莲,等.保水剂在农业生产应用上的研究进展[J]. *现代农业科技*, 2019, (12): 199.
- [8] Zhou L, Monreal C M, Xu S T, *et al.* Effect of bentonite-humic acid application on the improvement of soil structure and maize yield in a sandy soil of a semi-arid region [J]. *Geoderma*, 2019, 338(3): 269-280.
- [9] 李坤,张金池,王炜强,等.腐植酸钾-丙烯酸-丙烯酰胺保水剂的制备及吸液性能研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(4): 125-128.
- [10] 张爱平,慎雅倩,吕培,等.磺化腐植酸保水剂的制备及其性能研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(9): 256-262.
- [11] Wang F, He J, He B, *et al.* Formation process and mechanism of humic acid-kaolin complex determined by carbamazepine sorption experiments and various characterization methods [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 69(7): 251-260.
- [12] 薛源,程亮,侯翠红,等.激光粒度仪测定纳米腐植酸粒度的实验研究[J]. *现代化工*, 2016, 36(2): 179-182.
- [13] Zhang Q, Zhao L, Dong Y H, *et al.* Sorption of norfloxacin onto humic acid extracted from weathered coal [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 102(7): 165-172.
- [14] Xie W Q, Gong Y X, Yu K X, *et al.* An efficient headspace gas chromatographic technique for determining humic acid content in fertilizer [J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1596(7): 194-198.
- [15] 高丽娟,刘焕,徐妍,等.褐煤磺化腐植酸型超强保水剂的制备及表征[J]. *洁净煤技术*, 2015, 21(1): 61-68.
- [16] 刘峙嵘,韦鹏,曾凯,等.镍污染土壤与腐植酸修复研究[J]. *现代化工*, 2006, 26(10): 132-137. ■