

KHA/CEL/AA-膨润土增强型保水剂的制备与性能研究

牛育华^{1,2*}, 赵轩¹, 张昌辉¹, 宋洁^{1,2}

(1. 陕西科技大学, 教育部轻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)

摘要:以腐植酸钾(KHA)、纤维素(CEL)、丙烯酸(AA)、膨润土为主要原料, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂(MBA), 过硫酸钾(KPS)为引发剂, 通过溶液聚合法和响应曲面法制备得到一种增强型保水剂。利用FT-IR、XRD、SEM对材料进行表征及系列吸水性测试。FT-IR分析结果表明, KHA/CEL/AA和KHA/CEL/AA-膨润土型保水剂均产生了酯羰基(C=O)等特征峰; XRD测试结果表明, 聚合态晶型与各原料相比明显无定型, 说明反应性较好; SEM表征结果表明, KHA/CEL/AA-膨润土较KHA/CEL/AA有更大比表面积, 褶皱区明显。KHA/CEL/AA在最佳制备条件下的吸水率达到247 g/g, 5 h后保水率为102 g/g。膨润土溶液(4%)加入质量为8.5 g时, 吸水率达到297 g/g, 保水率达到129 g/g。

关键词: 腐植酸钾; 膨润土; 增强; 吸水保水性

中图分类号: TD849; TQ444.6+3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)10-0123-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.10.025

Preparation and properties of KHA/CEL/AA-bentonite reinforced water retaining agent

NIU Yu-hua^{1,2*}, ZHAO Xuan¹, ZHANG Chang-hui¹, SONG Jie^{1,2}

(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)

Abstract: A reinforced water retaining agent is prepared jointly through solution polymerization method and response surface method, with potassium humate (KHA), cellulose (CEL), acrylic acid (AA) and bentonite as main raw materials, *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA) as crosslinking agent, and potassium persulfate (KPS) as an initiator. The obtained agent is characterized by infrared (FT-IR), X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). A series of water absorption tests are performed on the agent. The results from FT-IR show that both KHA/CEL/AA and KHA/CEL/AA-bentonite water retaining agents generate characteristic peaks such as ester C=O. XRD test results show that the polymorphic crystal form of the agent shows an obvious amorphous compared with each raw material, indicating the reactivity is better. SEM results verify that KHA/CEL/AA-bentonite has a larger specific surface area and a more obvious wrinkle area than KHA/CEL/AA. KHA/CEL/AA prepared under the optimal conditions has a water absorption rate of 247 g·g⁻¹, a water retention rate of 102 g·g⁻¹ after 5 hours. KHA/CEL/AA-bentonite with 8.5 g of bentonite solution (4%) shows a water absorption rate of 297 g·g⁻¹ and a water retention rate is 129 g·g⁻¹.

Key words: potassium humate; bentonite; reinforce; water absorption and water retention

保水剂是含有强亲水型基团的一类高分子聚合物, 对去离子水、盐水等具有很强的吸收和保水能力^[1-4]。腐植酸(HA)是土壤的主要有机成分, 对土壤具有调控作用, 而且对植物营养和生态平衡有重要意义^[5-7], 可用作肥料^[8]、植物生长调节剂^[9]和土壤改良剂^[10]等。其还含有一定的自由基, 具有生理活性^[11-12], 其与凹凸棒土、高岭土等共聚形成的吸水树脂具有较大的比表面积、良好的亲水性^[13]。

淀粉、羧甲基纤维素、壳聚糖等的加入也能提高一定的吸水保水能力^[14-16]。膨润土是一种天然的

黏土, 成本低廉、绿色环保^[17]。有较大的离子交换能力及比表面积和较强的吸水保水能力^[18]。

因此, 笔者制备了一种KHA/CEL/AA-膨润土增强型保水剂, 并通过响应曲面法对其最优制备条件进行探讨。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

腐植酸钾(KHA), 实验室自制; 膨润土(BEN)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、氢氧化钠

收稿日期: 2020-11-23; 修回日期: 2021-08-10

基金项目: 陕西省科技计划项目(S2020-YF-YBNY-0235, 2020SF-411, 2020SF-416); 西安市科技计划项目[201806116YF04NC12(6), 20193053YF041NS041]

作者简介: 牛育华(1962-), 女, 硕士, 教授, 硕士生导师, 主要从事环境化学与农业化学研究, 通讯联系人, niuyh@sust.edu.cn。

(NaOH),分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心生产;过硫酸钾(KPS),分析纯,上海山浦化工有限公司生产;丙烯酸(AA),化学纯,济宁百川化工有限公司生产;纤维素(CEL):浆粕级羧甲基纤维素,天津市福晨化学试剂厂生产。

场发射扫描电镜(SEM),S-4800型,日本理学株式会社生产;傅里叶红外光谱仪(FT-IR),EQUINX55型,德国布鲁克公司生产;X光衍射仪(XRD),D/max2200PC型,日本理学株式会社生产;鼓风干燥箱,DHG-9070A型,上海豫康科教设备有限公司生产;数显恒温水浴锅,HH-2型,国华电器有限公司生产;真空干燥箱,DZF-6021型,上海科恒仪器有限公司生产。

1.2 增强型保水剂的制备

1.2.1 KHA/CEL/AA 保水剂的制备

将 10 g 质量比为 1:9 的腐植酸钾溶液和一定量纤维素溶液加入 150 mL 三口烧瓶中,水浴温度调至 65℃,搅拌约 10 min 后,加入中和度为 40% 的丙烯酸;之后将一定质量的质量比为 1:10 的 MBA 和 KPS 溶于适量水,用恒压滴液漏斗缓慢滴加到上述体系,升温至 75℃ 时滴加完毕。反应 2~3 h 至体系黏稠后取出,烘干得到 KHA/CEL/AA 保水剂。

1.2.2 响应曲面法优化实验条件

为分析保水剂聚合过程中各因素之间的交互作用对其吸水性的影响,运用 Design Expert 8.0.6 软件中的 Box-Behnken 设计方法对 KHA/CEL/AA 吸水树脂的制备条件进行优化。固定腐植酸钾质量,选取纤维素溶液(CEL)质量(A)、交联剂(KPS)质量(B)、丙烯酸(AA)质量(C)为自变量,所制备树脂的吸水率(X)为响应值,各因素高、中、低水平用 1,0,-1 表示,得到 3 因素 3 水平的实验模型,实验编码水平表如表 1 所示。

表 1 腐植酸/纤维素/丙烯酸制备工艺的响应曲面设计表

水平	m(CEL) (A)/g	m(KPS) (B)/g	m(AA) (C)/g	响应值 (吸水率)/%
-1	6	0.6	9	
0	8	0.7	10	X
1	10	0.8	11	

1.2.3 KHA/CEL/AA-膨润土保水剂的制备

配制一定量 8% 的膨润土溶液,使用前超声分散 1 h。根据 KHA/CEL/AA 的最佳制备条件,待溶液开始发黏(约 1 h 后)用恒压滴液漏斗滴加称好的膨润土溶液,直至反应完成得到 KHA/CEL/AA-膨

润土保水材料。以不同质量比的 m (KHA 溶液): m (膨润土溶液)(1:0.5、1:0.6、1:0.7、1:0.8、1:0.9、1:1)探讨膨润土添加量对材料的吸水和保水性影响。

1.3 测试方法

1.3.1 红外光谱分析

KHA、CEL、KHA/CEL/AA、KHA/CEL/AA-膨润土样品分别用 KBr 压片,测试波数为 4 000~500 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。

1.3.2 SEM 表征

对树脂材料的样品表面进行喷金,利用 S4800 场发射扫描电镜观测其形貌。

1.3.3 XRD 测试

将复合材料样品粉碎至过 180 目筛,在 40 kV、40 mA、Cu 靶、扫描速度为 6°/min 条件下,利用 X 射线衍射仪对其进行结构表征。

1.3.4 吸水和保水倍数测试

称取一定量最佳制备条件下制备的 KHA/CEL/AA 和 KHA/CEL/AA-膨润土保水剂,质量为 w_0 ;在蒸馏水(或营养液)中分别浸泡不同时长,用筛网滤去多余水分,称质量记为 w_1 ,将浸泡后的保水剂分别放入室温下自然风干或 40℃ 烘箱烘相应时长后称质量记为 w_2 ,测试保水剂在不同时间条件下的吸水倍数和保水倍数:

$$\text{吸水倍数}(\text{g/g}) = (w_0 - w_1)/w_0 \quad (1)$$

$$\text{保水倍数}(\text{g/g}) = (w_2 - w_0)/w_0 \quad (2)$$

式中: w_0 为保水剂的质量,g; w_1 为吸蒸馏水(或营养液)后的质量,g; w_2 为烘干水分后的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 响应曲面试验结果

2.1.1 回归模型分析与显著性检验

利用 Design Expert 8.0.6 对实验数据进行多元回归拟合,得到吸水率回归方程为: $Y(\text{吸水率}/\%) = 338.60 + 6.38A + 1.25B + 4.75C - 12.00AB - 0.50AC - 23.00BC - 33.93A^2 - 26.18B^2 - 167.70C^2$,此方程可以表示丙烯酸溶液、纤维素溶液、引发剂对吸水倍率的影响。对回归方程进行方差分析,结果如表 2 所示。

表 2 响应曲面回归方程的方差分析结果

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	18312.17	9	2034.69	44.52	<0.0001	**
A-CEL	325.13	1	325.13	7.11	0.0321	*
B-KPS	12.50	1	12.50	0.27	0.6171	
C-AA	45.13	1	45.13	0.99	0.3535	

续表

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
AB	576.00	1	576.00	12.60	0.0093	**
AC	0.25	1	0.25	5.470E-003	0.9431	
BC	529.00	1	529.00	11.57	0.0114	*
A ²	4845.92	1	4845.92	106.02	<0.0001	**
B ²	2884.76	1	2884.76	63.11	<0.0001	**
C ²	7400.87	1	7400.87	161.92	<0.0001	**
残差	319.95	7	45.71			
失拟项	78.75	3	26.25	0.44	0.7398	
纯误差	241.20	4	60.30			
总和	18632.12	16				
R ²			0.9828			
adjR ²			0.9607			

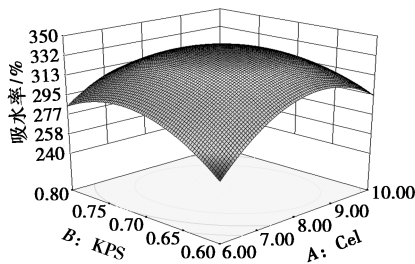
注: * 为显著(0.01<P<0.05); ** 为极显著(P<0.01)。

由表 2 可知,模型的 $P<0.0001$,表明回归模型高度显著,失拟项 $P=0.7389>0.05$,表明失拟项差异不显著。模型的决定系数 $R^2=0.9828$,且校正决定系数 $AdjR^2=0.9607$,说明二次回归获得的吸水率的模型与实验拟合的很好。因此可以用此模型进行 KHA/CEL/AA 保水性树脂制备实验的分析。

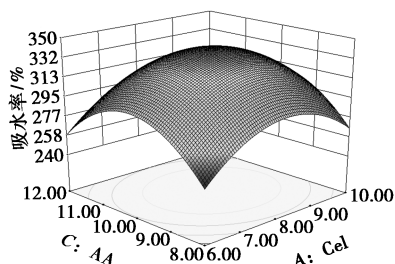
从回归模型的系数显著性分析中可知,纤维素溶液质量(A)显著,交互项 AB、BC 显著,二次项均显著,表明各因素对响应值的影响并不是简单的线性关系,因素之间存在交互作用。

2.1.2 响应面模型分析

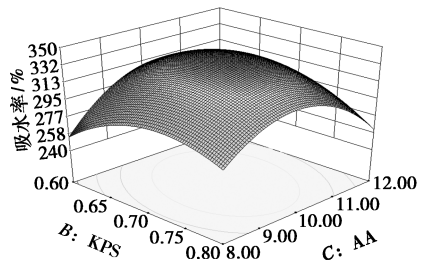
不同因素的响应曲面图如图 1 所示。



(a) A、B 因素对吸水率的影响



(b) A、C 因素对吸水率的影响



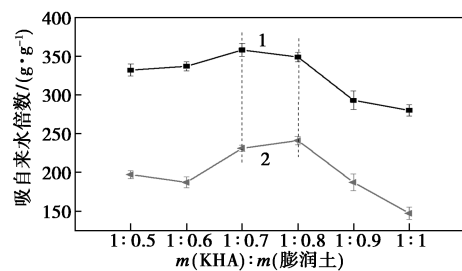
(c) B、C 因素对吸水率的影响

图 1 各因素的交互响应曲面图

由图 1 中可以看出,响应面的吸水率呈现出先增大后减小趋势,投影的等高图接近椭圆,说明各因素的交互影响较为显著,同时表明该模型存在最大值的稳定点。为进一步确定最佳点的值,对回归方程取一阶偏导等于零并整理得: $6.38-12B-0.5C-67.86A=0$ 、 $1.25-12A-23C-52.36=0$ 、 $4.75-0.5A-23B-335.4C=0$,计算得到 $A=0.0946$ 、 $B=-0.0041$ 、 $C=0.0141$,经换算得到最佳值的点为纤维素质量约为 8.189 g、引发剂质量约为 0.699 g、丙烯酸最佳质量为 10.014 g,为了方便称量且不影响实验结果,分别取 8.2、0.7、10 g 作为最佳制备添加质量。

2.2 膨润土质量分数对 KHA/CEL/AA-膨润土的吸水保水性的影响

膨润土的主要成分蒙脱石是由 2 个硅氧四面体夹 1 层铝氧八面体组成的晶体结构,除具有增强作用外,还具有良好的离子交换性和水合能力,膨润土质量分数对吸水性及保水性的影响如图 2 所示。



1—1 d 后的吸水倍率;2—5 d 后保水率

图 2 膨润土质量分数对吸水性及保水性的影响

由图 2 中可以看出,在 KHA/CEL/AA 的最佳制备条件下,低膨润土质量分数时的吸水和保水性有降低趋势,这是由于膨润土与其他极性基团之间的氢键作用受水含量影响,随着膨润土质量分数的增加,这种竞争作用加强。在 KHA 溶液与膨润土溶液质量比为 1:0.7 时吸水倍数最佳,达到 369.7 g/g;在 1:0.8 时有最高保水倍率,为 241.5 g/g,2 个质量比下的保水率分别为 62.6% 和 67.5%,因此 KHA

与膨润土的添加质量比为 1:0.7~0.8。

2.3 保水材料的表征与分析

2.3.1 保水材料的 FT-IR 表征

为验证合成产物,对主原料及产物进行了红外光谱分析,结果如图 3 所示。

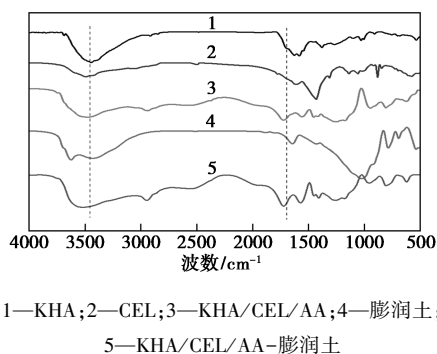


图 3 KHA、CEL、膨润土及产物的 FT-IR 谱图

由图 3 中可以看出, KHA 在 3465 cm^{-1} 处出现—OH 和—NH₂ 伸缩振动峰, 在 1708 、 902 cm^{-1} 等处出现—COOH 特征峰, 在 1645 cm^{-1} 和 1545 cm^{-1} 处出现酰胺 I 带和酰胺 II 带特征峰, 表明其含有—CONH—结构, 证明 KHA 是一种含有多种活性官能团的物质, 易于改性。CEL 在 3494 cm^{-1} 处出现—OH 振动吸收峰, $1058\sim 1126\text{ cm}^{-1}$ 处出现 C—O 和 C—O—C 吸收峰。经 CEL 改性后得到的 KHA/CEL/AA 聚合产物在 1730 cm^{-1} 及 1244 cm^{-1} 处出现—COO—强特征峰, 表明原料之间产生了强相互作用。膨润土的红外光谱特征在高频区有 2 个明显的吸收谱带, 分别为 Al—O—H 的伸缩振动峰和层间水分子的 H—O—H 伸缩振动, 1029 cm^{-1} 附近的强吸收谱带是 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰。经膨润土改性后, KHA/CEL/AA-膨润土的酯羰基在 1722 cm^{-1} 处出峰, 这是因为膨润土结构内和层间羟基在聚合过程中与—CO—R 结构间形成氢键导致峰位向低波数移动, 同时 Si—O—Si 吸收峰几乎消失, 这是由于膨润土颗粒被物理包埋在复合材料的网络空间内, 表明膨润土的加入只是单纯的物理作用, 未破坏 KHA/CEL/AA 的特征结构。

2.3.2 保水材料的 XRD 谱图

KHA、CEL、膨润土及产物的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 由于 CEL 是粗加工浆粕级羧甲基化纤维素, 因此其结晶峰较杂乱, 但在 $2\theta=31.78^\circ$ 附近有强衍射峰。KHA 的谱图中出现了 1 个弱且宽的衍射峰, 表明 KHA 结构中存在极小部分结晶区, 而大部分属于无定型分布, 这也符合其复杂

混合型结构形态。用 CEL 改性 KHA 后得到的聚合物 KHA/CEL/AA 在 $2\theta=20^\circ$ 附近具有弱驼峰趋势, 对应 CEL 强峰的位置处保留了弱衍射峰, 说明 CEL 的主链排列未完全发生改变, 而 KHA 的衍射峰基本消失, 说明组分之间发生了强的相互作用。膨润土作为 2 个硅氧四面体夹 1 层铝氧八面体组成的晶体结构, 具有强的晶体特征, 与 KHA 和 CEL 作用得到的 KHA/CEL/AA-膨润土的衍射峰仅保留了膨润土 $2\theta=26.54^\circ$ 处的晶面峰, 其他原料的特征衍射峰基本消失, 说明膨润土的晶体结构有所保持, 只是由于分子间作用力导致衍射峰变弱, 这是由于合成树脂分子嵌入到膨润土晶体层间。

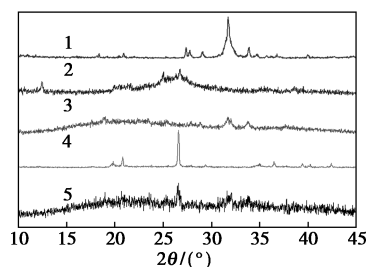


图 4 KHA、CEL、膨润土及产物的 XRD 谱图

2.3.3 保水材料的 SEM 形貌测试

通过 SEM 对改性前的 KHA 和制得的 KHA/CEL/AA、KHA/CEL/AA-膨润土进行微观形貌分析, 结果如图 5 所示。

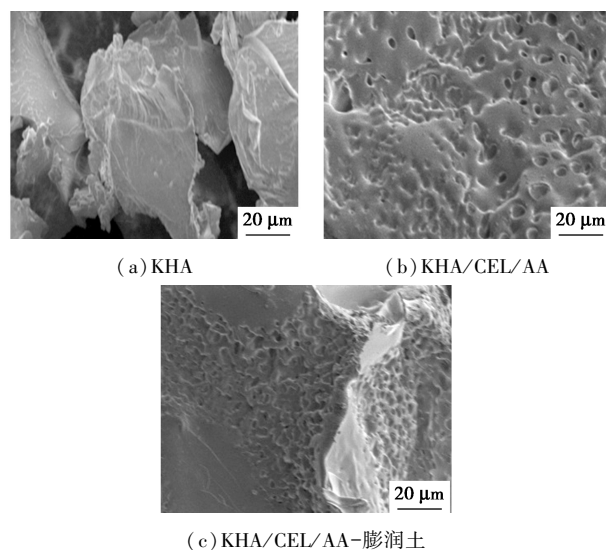


图 5 KHA、KHA/CEL/AA、KHA/CEL/AA-膨润土的 SEM 形貌图

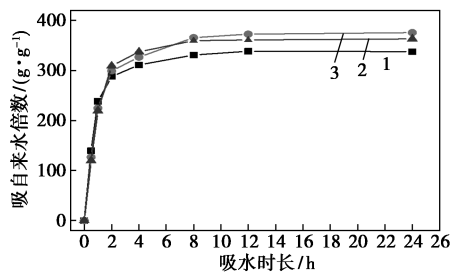
由图 5 中可以看出, 腐植酸是一种表面不平整、粒径较均一的薄层状分子, 这是由于腐植酸复杂的

苯环骨架导致的。经聚合交联后得到的保水剂均具有凹凸褶皱的表面,并且具有致密的孔洞通道,说明在聚合作用下,几种材料形成了三维网络互穿结构,亲水基将水分子以氢键形式束缚在网络孔道,在干燥过程中,失去水分而形成孔洞。膨润土改性KHA/CEL/AA后得到的材料表面褶皱和孔洞不呈连续平面,这是聚合物分子链穿插在膨润土的晶体片层间导致孔洞间断,但所得聚合产物均有致密孔道,表明该材料具有很好的吸水通道和保水功能。

2.4 保水材料的性能

2.4.1 保水材料的吸水性能

KHA/CEL/AA、KHA/CEL/AA-膨润土的吸水性能测试结果如图6所示。



1—KHA/CEL/AA;2—KHA/CEL/AA-膨润土($r=1:0.7$);
3—KHA/CEL/AA-膨润土($r=1:0.8$)

图6 KHA/CEL/AA、KHA/CEL/AA-膨润土的吸水图

由图6可知,添加膨润土之后的吸水倍数较未添加之前有所提高,但幅度较小,并且2种材料在12 h后的吸水倍数基本达到平衡。在前30 min, KHA/CEL/AA的吸水速度较KHA/CEL/AA-膨润土的吸水速度快,达到139.6 g/g,且2 h后的吸水倍率达到平衡值的85.2%;而2种不同膨润土质量分数的KHA/CEL/AA-膨润土在30 min内的吸水倍数分别达到126.7 g/g($r=1:0.7$)和119.8 g/g($r=1:0.8$),这是由于膨润土的加入使得保水材料初始吸水过程中,部分水分子首先进入膨润土的晶体层间而未与KHA型网络充分接触吸水,而2 h后层间水达到饱和,这种作用减弱,KHA型网络的竞争作用加强,吸水倍率加快,达到平衡时的最大吸水倍率分别达到375.8 g/g($r=1:0.7$)和363.4 g/g($r=1:0.8$)。

2.4.2 保水材料的重复吸水性能

保水剂应用时需要重复吸水来满足使用要求,将KHA/CEL/AA、KHA/CEL/AA-膨润土保水材料分别进行5次重复吸水试验,结果如表3所示。

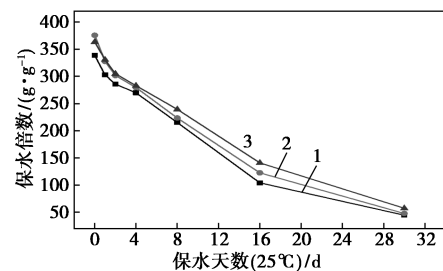
表3 KHA/CEL/AA、KHA/CEL/AA-膨润土重复吸水性能

重复吸水次数	吸水倍数/($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	KHA/CEL/AA	KHA/CEL/AA-膨润土($r=1:0.7$)	KHA/CEL/AA-膨润土($r=1:0.8$)
0	338.6	375.8	363.4
1	302.8	367.6	357.8
2	295.9	358.7	349.4
3	290.6	349.6	343.6
4	281.2	321.3	331.4
5	269.2	303.7	314.6

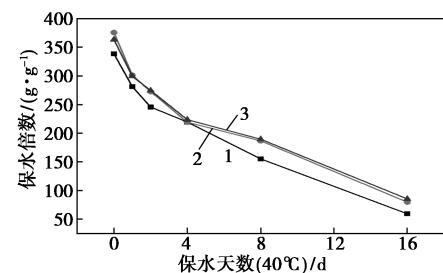
从表3中可以看出,KHA/CEL/AA在5次吸水之后的吸水倍数为269.2 g/g,是平衡吸水量的79.5%。KHA/CEL/AA-膨润土保水材料在 $r=1:0.7$ 和 $r=1:0.8$ 下的5次重复吸水倍数分别为初次最大平衡吸水倍数的80.8%和86.5%,吸水倍数均大于300 g/g。表明膨润土的加入在增强保水剂的同时,还能够提高吸水倍数和重复吸水次数,延长其使用寿命,保证应用要求。

2.4.3 保水材料的保水性能

保水性是衡量保水材料性能的重要指标,将制备得到的KHA/CEL/AA、KHA/CEL/AA-膨润土材料分别在25℃和40℃下进行保水性能测试,结果如图7所示。



(a) 25℃



(b) 40℃

1—KHA/CEL/AA;2—KHA/CEL/AA-膨润土($r=1:0.7$);
3—KHA/CEL/AA-膨润土($r=1:0.8$)

图7 KHA/CEL/AA、KHA/CEL/AA-膨润土在25℃和40℃的保水性能

由图 7 中可以看出, KHA/CEL/AA 保水剂在 25℃ 下于 4、16 d 后的保水倍数分别达到了平衡吸水倍数的 79.6% 和 30.7%, 在 40℃ 下分别达到了 64.8% 和 17.4%。KHA/CEL/AA-膨润土保水材料的保水倍数随膨润土质量分数的增加有所提高, 当 $r=1:0.8$ 时, 4、16 d 后在 25℃ 下的保水倍数是平衡吸水倍数的 77.8% 和 38.8%, 40℃ 下 16 d 后的保水倍数为 85.2 g/g, 与 25℃ 下 32 d 后的保水倍数 57.3 g/g 相近, 说明在温度较高时, 保水剂的保水时长将会缩短, 但持续半个月以上, 制备得到的 KHA/CEL/AA-膨润土保水材料依然满足良好的保水要求。

2.4.4 保水材料的吸营养液性能

在农业领域保水剂应用广泛, 一般需要结合营养元素共同作用, 进而保证植物生长的水分和养分。KHA/CEL/AA、KHA/CEL/AA-膨润土 ($r=1:0.8$) 对于自制营养液的吸液性能如图 8 所示。

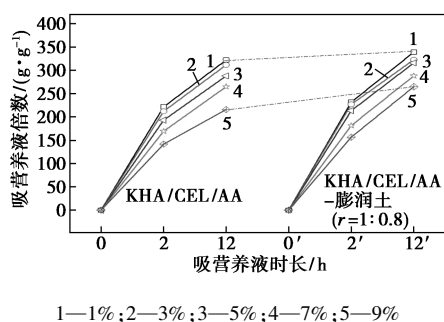


图 8 KHA/CEL/AA、KHA/CEL/AA-膨润土 ($r=1:0.8$) 的营养液吸收倍率

由图 8 中可以看出, 吸液 2 h 后, KHA/CEL/AA 与 KHA/CEL/AA-膨润土相比, 前者对不同质量比营养液的吸液倍数略微偏小, 2 h 内对质量分数为 9% 的营养液的吸液倍数达到最大吸液倍数的 65.6%, 说明在短时间内, 吸液能力相差不大且吸液速度较快。另外, 两者均随营养液质量分数的增加而降低, 在 2~12 h 吸液过程中, KHA/CEL/AA-膨润土比 KHA/CEL/AA 具有更稳定的吸液速率和更好的吸液量, 同时对于营养液的质量分数的变化较 KHA/CEL/AA 保水剂稳定, 对营养液质量分数为 9% 的吸液倍率较 1% 降低了 21.9%, 达到了 264.6 g/g。

2.4.5 保水材料在营养液中的保水性能

营养液的质量分数对保水性能的影响如图 9 所示。

由图 9 中可以看出, 随着营养液质量分数的增加, 保水材料的保液量依次减小。KHA/CEL/AA-膨润土材料对营养液保液倍数较 KHA/CEL/AA 的下降趋势均匀, 这是由于膨润土的离子交换性对不

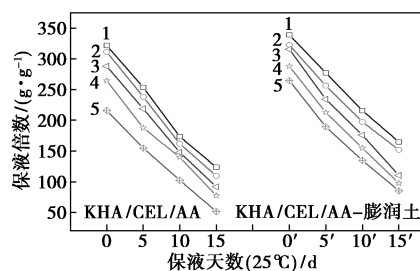


图 9 KHA/CEL/AA、KHA/CEL/AA-膨润土 ($r=1:0.8$) 的营养液吸收倍率

同质量分数营养液中阳离子的量比较敏感。相对来看, 营养液质量分数 $\leq 3\%$ 时具有较好的保液性, 25℃ 条件下持续 15 d 后对 3% 质量分数的保液倍数从 322.5 g/g 下降到 151.8 g/g, 保液率为 47.06%, 而 KHA/CEL/AA 的保液率为 35.14%。说明制备得到的保水材料对一定质量分数的营养液具有持久和良好的保持存储效果, 在农业领域有良好的应用价值。

3 结论

(1) 通过响应曲面法分析可知, KHA/CEL/AA 合成的最优条件为: CEL 的质量为 8.2 g、KPS 的质量为 0.7 g、AA 的质量为 10 g、KHA、膨润土的质量比 $r=1:0.7\sim 0.8$ 。红外光谱分析可知, KHA/CEL/AA、KHA/CEL/AA-膨润土等吸水材料成功制备。扫描电镜表征可知, 制备的保水剂具有凹凸不平的表面, 有致密的空洞通道, 说明该材料具有很好的吸水通道和保水功能。

(2) KHA/CEL/AA 在最佳制备条件下吸水率达到 247 g/g, 5 h 后保水率为 102 g/g, 膨润土溶液 (4%) 加入质量为 8.5 g 时, KHA/CEL/AA-膨润土的吸水保水性能较 KHA/CEL/AA 均有提高, 吸水率达到 297 g/g, 保水率达到 129 g/g。说明 2 种保水剂都有很好的吸水保水性能, 而 KHA/CEL/AA-膨润土的吸水保水性能优于 KHA/CEL/AA。

参考文献

[1] 牛育华, 骆筱, 延小雨, 等. HA/AA-UREA 缓释保水剂的制备 [J]. 精细化工, 2018, 35(2): 194-200.
 [2] Lan Guihong, Zhang Ming, Liu Yongqiang, et al. Synthesis and swelling behavior of super-absorbent soluble starch-g-poly(AM-co-NaAMC₁₄) through graft copolymerization and hydrolysis [J]. Starch-Stärke, 2019, 71(5-6): 118-127.
 [3] Zhang S T. Preparation, water absorbent and mechanical properties of water swellable rubber [J]. Plastics, Rubber and Composites, 2012, 41(8): 326-331.

(下转第 134 页)

- tric acid treatment and study of early strength effect of calcium silicate on C30 concrete[J]. *Journal of Building Engineering*, 2020, 32:1-9.
- [4] Cao M L, Wei J Q. Microstructure and mechanical properties of CaCO₃ whisker-reinforced cement[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2011, 26(5):1004-1009.
- [5] Qiu H H, Luo K B, Li H P. Progress on preparation and application of calcium carbonate whisker[J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1094:113-117.
- [6] 李强, 王百年, 张胜男, 等. 类球状纳米碳酸钙的制备及改性工艺条件研究[J]. *化学工业与工程技术*, 2014, 35(2):55-60.
- [7] Irene B, Maurizio A, Roberto A, *et al.* Poly(vinyl chloride)/CaCO₃ nanocomposites: Influence of surface treatments on the properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122(6):3590-3598.
- [8] 白小东, 肖丁元, 张婷, 等. 纳米碳酸钙改性分散及其在钻井液中的应用研究[J]. *材料科学与工艺*, 2015, (1):89-94.
- [9] 王训道, 徐燊, 蒋登高, 等. 溶剂型涂料用纳米 CaCO₃ 的表面改性及表征[J]. *纳米技术与精密工程*, 2010, 8(4):317-322.
- [10] Jiang Z, Wang J, Ge R, *et al.* The effects of surface modification of ground calcium carbonate powdery fillers on the properties of PVC[J]. *Polymer Bulletin*, 2018, 75(3):1123-1139.
- [11] Haydar U Z, Park D H, Ruhul A K, *et al.* Effect of surface-modified nanoparticles on the mechanical properties and crystallization behavior of PP/CaCO₃ nanocomposites[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2013, 26(8):1057-1070.
- [12] 周威. 纳米碳酸钙的表面改性以及中空米粒状碳酸锶与中空纤维状碳酸钡的制备[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [13] 章正熙, 华幼卿, 陈建峰, 等. 纳米碳酸钙湿法表面改性的研究及其机理探讨[J]. *北京化工大学学报*, 2002, 29(3):49-52.
- [14] 王超. 由电石渣制备纳米碳酸钙及其改性工艺条件研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.
- [15] 周国永. 柠檬酸钠表面改性重钙粉体的研究[J]. *应用化工*, 2011, 40(9):1540-1543.
- [16] Wada N, Yamashita K, Umegaki T. Effects of divalent cations upon nucleation, growth and transformation of calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1995, 148(148):297-304.
- [17] 陈继伟, 沈娟, 胡文远, 等. 碳酸钙微球的制备及其机理[J]. *中国粉体技术*, 2016, 22(6):69-74.
- [18] 丁红霞, 尹晓爽, 杨文忠, 等. 聚合物与表面活性剂混合模板调控碳酸钙结晶[J]. *人工晶体学报*, 2011, 40(1):258-265.
- [19] Norikazu U, Tsutomu H, Yusuke Y, *et al.* Calcium complexes of carboxylate-containing polyamide with sterically disposed NH...O hydrogen bond: Detection of the polyamide in calcium carbonate by ¹³C cross-polarization/magic angle spinning spectra[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(21):7119-7126.
- [20] Andersen F A, Brecevic L. Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate[J]. *ChemInform*, 2010, 23(9):1018-1024.
- [21] 杨焜莉. 改性纳米碳酸钙的制备及其在润滑油中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [22] 盛野. 功能性纳米碳酸钙复合材料的合成研究[D]. 长春: 吉林大学, 2006.
- [23] Akhtar K, Yousafzai S. Morphology control synthesis of nano rods and nano ovals CaCO₃ particle systems[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2020, 41(9):1356-1370.
- [24] 于然, 卢立新, 邱晓琳, 等. 基于纳米碳酸钙涂布型防滑纸的制备与性能评价[J]. *包装工程*, 2017, 38(19):25-28.
- [25] Zhao L, Zhang Y, Miao Y, *et al.* Controlled synthesis, characterization and application of hydrophobic calcium carbonate nanoparticles in PVC[J]. *Powder Technology*, 2016, 288:184-190.
- [26] Barhoum A, Rahier H, Abou-Zaied R E, *et al.* Effect of Cationic and Anionic Surfactants on the Application of Calcium Carbonate Nanoparticles in Paper Coating[J]. *Carbon*, 2014, 36(3):225-232. ■

(上接第 128 页)

- [4] Lu Jingqiong, Zhang Shengbo, Gao Chengyun, *et al.* Synthesis and characterization of modified attapulgite/poly(aspartic acid) compound absorbent resin[J]. *Ferroelectrics*, 2018, 527(1):1-10.
- [5] 汤海燕. 胜利褐煤结构的研究及腐植酸分子结构模型的构建[D]. 北京: 中国矿业大学, 2015.
- [6] 宋海燕, 尹友谊, 宋建中. 不同来源腐植酸的化学组成与结构研究[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2009, (1):61-66.
- [7] 曹大领, 谢润生, 聂强, 等. 富硒腐植酸肥料在小麦上的应用效果[J]. *腐植酸*, 2012, (1):17-22.
- [8] 梁蕊, 原洪波. 具有吸水保水功能的缓释尿素的制备及其性能[J]. *化工进展*, 2008, (9):1417-1423.
- [9] 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.
- [10] 谷端银. 腐植酸对氮胁迫下黄瓜生长及生理代谢的影响[D]. 泰安: 山东农业大学, 2016.
- [11] 罗梅, 柏宏成, 陈亭悦, 等. 腐植酸对土壤铅镉吸附、赋存形态及生物可给性的影响[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(3):1191-1202.
- [12] 王曰鑫, 栗丽. 腐植酸对化学肥料的增效作用研究[J]. *腐植酸*, 2007, (2):22-27.
- [13] 宋洁, 杨通, 牛育华, 等. HA/AA/无机填料三元高吸水树脂的制备及性能[J]. *现代化工*, 2019, 39(7):122-126.
- [14] 傅明连, 蔡开耀. 壳聚糖接枝丙烯酸高吸水性树脂的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(9):78-80.
- [15] 李铭杰, 李仲谨, 诸晓锋, 等. 天然高分子改性制备高吸水性树脂研究进展[J]. *化工进展*, 2010, 29(3):573-578.
- [16] 乔宇杭, 王桂萍, 钱石川, 等. 淀粉接枝丙烯酸高吸水树脂制备及性能[J]. *沈阳理工大学学报*, 2019, 38(2):70-74.
- [17] 梁鸿霞, 李涛. 微波法制备甘蔗渣/膨润土基高吸水树脂及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(1):167-172.
- [18] Saeide Pourshadlou, Iman Mobasherpour, Houdsa Majidian, *et al.* Adsorption system for Mg²⁺ removal from aqueous solutions using bentonite/ γ -alumina nanocomposite[J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2020, 568(20):245-254. ■