

# 蒙脱土对保水型复合包膜材料结构与性能的影响

王晶<sup>1,2</sup>, 魏文珑<sup>1\*</sup>, 李丽霞<sup>2,3</sup>, 曹兵<sup>2,3</sup>, 肖强<sup>2,3</sup>, 衣文平<sup>2,3</sup>, 徐新朋<sup>2,3</sup>

(1. 太原理工大学化学化工学院, 山西太原 030024;

2. 北京市农林科学院植物营养与资源研究所, 北京 100097;

3. 北京市缓控释肥料工程技术研究中心, 北京 100097)

**摘要:**以水肥一体化调控为目标, 丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)出发, 层状矿物蒙脱土(MMT)为复合组分, 采用水溶液聚合法制备聚(丙烯酸-丙烯酰胺)/蒙脱土(P(AA-AM)/MMT)保水型复合包膜材料, 以树脂包膜尿素为核芯制备保水型包膜尿素。采用红外、热重对材料结构进行表征, 并考察蒙脱土用量对复合包膜材料吸水与保水性能的影响及其对包膜尿素缓释性能的作用。结果表明: 当蒙脱土的质量分数为20%时, 复合包膜材料对蒸馏水和盐水的吸液倍率分别可达1523 g/g和95 g/g; 蒙脱土对包膜尿素缓释性能的作用不显著。

**关键词:** 保水; 包膜肥料; 丙烯酸; 蒙脱土; 水溶液聚合法

中图分类号: TQ32; TQ44

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)02-0112-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.02.025

## Effect of montmorillonite on the structure and properties of the water-retaining composite coating material

WANG Jing<sup>1,2</sup>, WEI Wen-long<sup>1\*</sup>, LI Li-xia<sup>2,3</sup>, CAO Bing<sup>2,3</sup>, XIAO Qiang<sup>2,3</sup>,  
YI Wen-ping<sup>2,3</sup>, XU Xin-peng<sup>2,3</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Institute of Plant Nutrition and Resource, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences,

Beijing 100097, China; 3. Research Center of Beijing Municipal Slow and Controlled Release Fertilizers

Engineering Technology, Beijing 100097, China)

**Abstract:** To regulate and control the integrated water and fertilizer, poly (acrylic acid-acrylamide)/montmorillonite (P(AA-AM)/MMT) water-retaining composite coating materials are prepared by aqueous solution polymerization, using acrylic acid and acrylamide as monomers, layered montmorillonite mineral as composite component. The water-retaining coated urea is prepared with resin-coated urea as the core particle. The structure of composite coating is characterized by means of FTIR and TG. The effect of montmorillonite content on the water absorption and water retention properties of the composite coating material is investigated. Its effect on the slow release property of coated urea is also researched. The results show that when the dosage of montmorillonite is 20%, the absorption rate of composite coating material is up to 1523 g/g in pure water and 95 g/g in salt solution, respectively. The contribution of montmorillonite on the release property of coated fertilizer is not significant.

**Key words:** water-retaining; coated fertilizer; acrylic acid; montmorillonite; aqueous solution polymerization

当前农业生产中, 水和肥的应用存在水资源浪费严重, 化肥利用率低, 新型肥料品种缺乏以及大量氮磷损失引起环境污染等, 对农业生产和生态环境造成了很大的影响。因此, 将缓释肥料技术与保水材料相结合, 开发具有保水功能的缓释肥料是提高肥料养分利用率、节水保墒的一个重要途径<sup>[1-3]</sup>。

目前, 保水缓释肥料大致分为吸附型、掺混型以及包膜型3大类<sup>[4-5]</sup>。吸附型保水缓释肥是将保水

剂在一定浓度的可溶性肥料溶液中浸泡后干燥粉碎而成, 易于操作, 但吸附作用选择性差, 常用于微量元素保水缓释肥的制备; 掺混型保水缓释肥是直接保水剂与肥料混合在一起制备, 贮存困难, 适用于大面积的土壤施肥; 包膜型保水缓释肥是以肥料为核芯, 外层包裹保水型缓释材料制备而成, 制备的包膜肥料膜层均匀, 厚度容易控制, 保水与缓释性能良好。梁蕊等<sup>[6-7]</sup>以丙烯酸和凹凸棒石为主要反应原

收稿日期: 2016-08-26

基金项目: 院科技创新能力建设(KJCX20160601); 新型肥料研究与创新团队(JNKST201606); 北京市农林科学院青年科研基金(QNJ201414)

作者简介: 王晶(1992-), 女, 在读硕士, 主要从事保水材料及缓释包膜肥料的研究, 775621858@qq.com; 魏文珑(1959-), 男, 博士, 教授, 主要从事应用化学、精细有机合成和药物中间体合成方面的研究, 通讯联系人, Weiwenlong@tyut.edu.cn。

料,将采用反相悬浮法制备的包膜液包裹在肥料表面制得吸水率为80 g/g,28 d氮的累积释放率小于75%的保水型缓释包膜肥料。

蒙脱土作为层状硅酸盐矿物的一种,具备价廉易得,比表面积大,吸附性强及分散性优异等特点,作为添加剂既可以降低保水材料的成本,改善其吸水性能,又可以提高农田土壤的孔隙度与持水能力<sup>[8]</sup>。笔者采用环境友好的水溶液聚合法<sup>[9-11]</sup>,以丙烯酸、丙烯酰胺为主要原料,引入蒙脱土制备保水型复合包膜材料并探索其对树脂包膜尿素缓释行为的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

丙烯酸(AA),天津大茂化学试剂厂生产;丙烯酰胺(AM)和*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺,天津福晨化学试剂厂生产;氢氧化钠,北京化工厂生产;蒙脱土(MMT),浙江丰虹粘土化工有限公司生产;过硫酸钾,天津政成化学制品有限公司生产;无水亚硫酸钠和丙三醇,北京通广精细化工公司生产。

Spectrum2型傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪(ATR-FTIR),美国PerkinElmer公司生产;V-1000型可见光分光光度计,上海翔艺仪器有限公司生产;TGA 4000型热重分析仪,美国PerkinElmer公司生产。

### 1.2 保水型复合包膜材料的制备

采用水溶液聚合法制备保水型复合包膜材料。在冰水浴下将12 g丙烯酸倒入一定浓度的氢氧化钠溶液中至中和度为75%后,依次加入定量的丙烯酰胺、蒙脱土,搅拌至完全溶解,再加入交联剂*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺,继续搅拌5 min之后,加入过硫酸钾、亚硫酸钠和丙三醇,持续搅拌一定时间后终止反应。反应液分两部分:一部分用于肥料包膜;另一部分置于90℃的烘箱烘干用于性能测试。

### 1.3 包膜肥料的制备

将粒径为3~4 mm的树脂包膜尿素颗粒置于自制的喷动塔中<sup>[12]</sup>。将1.2所述部分反应好的保水型复合包膜液雾化喷涂到预热的颗粒表面进行反应,喷涂完毕后保温5 min。先去除热源,冷却后得到保水型缓释肥料。

### 1.4 结构表征

利用ATR-FTIR分析膜层结构,扫描范围为4 000~500 cm<sup>-1</sup>;利用热重分析仪对膜层的热稳定

性进行分析,在氮气氛围下,气流流量为20.0 mL/min,升温速率为10.00℃/min,升温范围为30.00~700.00℃。

## 1.5 性能测定

### 1.5.1 吸液倍率的测定

利用自然过滤法测定吸液倍率<sup>[13]</sup>。取0.1 g包膜材料置于烧杯中,加入足量的蒸馏水(或0.9% NaCl溶液),静置,待吸水饱和后过滤称重。计算吸液倍率:

$$Q_w(Q_s) = (m_1 - m_0) / m_0 \quad (1)$$

式中: $Q_w$ 为吸蒸馏水倍率; $Q_s$ 为吸盐水倍率,g/g; $m_1$ 为吸液后包膜材料的质量,g; $m_0$ 为吸液前包膜材料的质量,g。

### 1.5.2 保水性能的测定

目前对包膜材料保水性能的评价常见的有2种方法<sup>[14]</sup>:加压下的保水能力和加热后的保水能力。加热后的保水能力的具体操作过程为:以吸水饱和的包膜材料为实验对象,记录其在90℃下不同时间的持液能力,借助保水率来表征包膜材料的保水能力,保水率的计算式为:

$$R_i = (m_i / m_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中: $R_i$ 为*i*时刻包膜材料的保水率,%; $m_0$ 为吸水饱和后包膜材料的质量,g; $m_i$ 为*i*时刻包膜材料的质量,g。

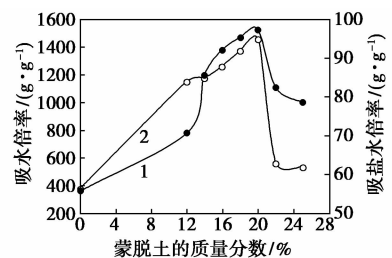
### 1.5.3 缓释性能的测定

缓释性能采用水浸泡法测定<sup>[15]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蒙脱土质量分数对吸液性能的影响

蒙脱土质量分数对复合包膜材料吸液性能的影响如图1所示。



1—吸水倍率;2—吸盐倍率

图1 蒙脱土的质量分数对吸液倍率的影响

由图1可以看出,随着蒙脱土质量分数的增加,包膜材料的吸液倍率呈先增大后减小的变化趋势。当蒙脱土质量分数为0%时,材料的吸水率及吸盐

率较低,分别为 362.1 g/g 与 56.3 g/g;增加蒙脱土质量分数到 20% 时吸液倍率达到最大,分别为 1 523 g/g 和 95 g/g。考虑到复合体系中蒙脱土表层的羟基参与接枝共聚反应,蒙脱土充当一定的吸水交联点,少量蒙脱土的引入可增加复合包膜材料的交联度,完善三维网络结构,提高吸(盐)水倍率。随着蒙脱土质量分数的继续增加,交联度增大,网络致密,液体进入三维网络结构受阻。同时作为简单物理填充的蒙脱土质量分数的增多,体系亲水能力减弱,渗透压降低,网络结构收缩,吸(盐)水倍率降低<sup>[6,16]</sup>。因此,蒙脱土最佳质量分数为 20%。

### 2.2 蒙脱土质量分数对保水性能的影响

蒙脱土质量分数对复合包膜材料保水性能的影响如图 2 所示。

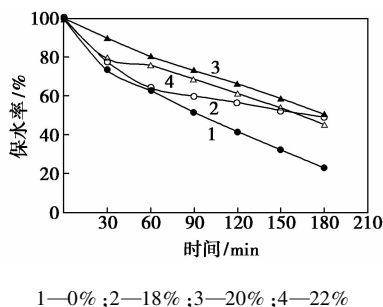


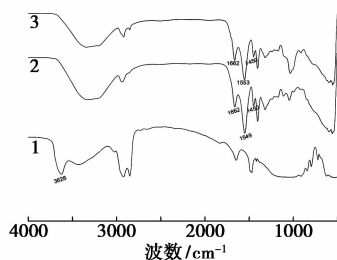
图 2 蒙脱土质量分数对保水性能的影响

由图 2 可以看出,蒙脱土质量分数由 0% 增加到 22% 时,复合包膜材料的保水率先增加后降低,当蒙脱土的质量分数为 20% 时,保水能力最好,180 min 时仍高达 50%。说明适量蒙脱土的引入能够有效地抑制住包膜材料中水分的蒸发,这是因为蒙脱土表层氢键的结合能力以及独特的片层结构阻碍了水分的快速流失,保水能力增加;当蒙脱土质量分数继续增加时,处于简单机械混合部分的蒙脱土会随着水分的流失而移除,网络结构塌陷削弱了对水分的束缚能力,保水能力反而下降。结合图 1 可知,当蒙脱土质量分数为 20% 时,复合包膜材料不仅具有良好的吸水性,而且保水性能良好。

### 2.3 红外分析

P(AA-AM)/MMT 与 P(AA-AM) 及 MMT 的红外谱图如图 3 所示。

由图 3 可以看出,P(AA-AM) 中  $1\ 662\ \text{cm}^{-1}$  对应于  $-\text{CONH}_2$  中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰; $1\ 549\ \text{cm}^{-1}$  对应于  $-\text{COOH}(\text{Na})$  中  $\text{C}=\text{O}$  的反对称伸缩振动峰; $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$  对应于  $-\text{CONH}_2$  中  $\text{C}-\text{N}$  的伸缩振动峰,说明产物为丙烯酸与丙烯酰胺的共聚物。较



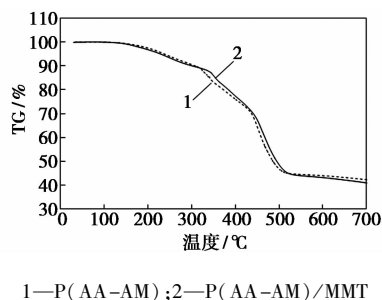
1—MMT;2—P(AA-AM);3—P(AA-AM)/MMT

图 3 P(AA-AM)/MMT 与 P(AA-AM) 及 MMT 的红外谱图

P(AA-AM) 而言,P(AA-AM)/MMT 中  $-\text{COOH}(\text{Na})$  中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰发生明显红移,即从  $1\ 549\ \text{cm}^{-1}$  移至  $1\ 553\ \text{cm}^{-1}$ ;而  $-\text{CONH}_2$  中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰未发生明显变化。此外,较 MMT 而言,位于  $3\ 628\ \text{cm}^{-1}$  处的  $\text{Al}-\text{OH}$  羟基振动峰消失,说明蒙脱土与聚合物不是简单的共混,而是通过其表面的  $-\text{OH}$  与  $-\text{COOH}(\text{Na})$  发生了反应。

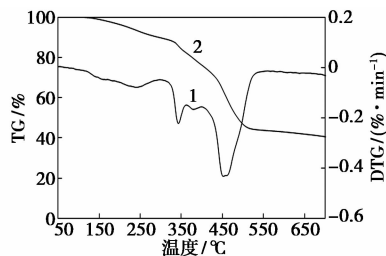
### 2.4 热重分析

复合包膜材料 P(AA-AM)/MMT 与 P(AA-AM) 的 TG 曲线及 P(AA-AM)/MMT 的 TG 与 DTG 曲线分别如图 4 与图 5 所示。



1—P(AA-AM);2—P(AA-AM)/MMT

图 4 P(AA-AM)/MMT 与 P(AA-AM) 的 TG 曲线



1—DTG;2—TG

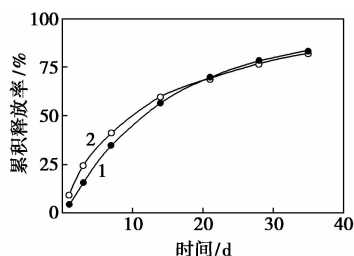
图 5 P(AA-AM)/MMT 的 TG 与 DTG 曲线

从图 4 可以看出,复合包膜材料主要有 3 个失重阶段:第 1 阶段为  $30\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$ ,质量损失失重在 10.8% 左右,主要是表层水分与杂质的损失;第 2 阶

段为 320 ~ 410℃,质量损失在 14.5% 左右,这阶段主要是一些小分子质量物质的损失;第 3 阶段为 410 ~ 520℃,失重相对较大,在 29.6% 左右,主要是聚合物大分子发生分解所致。从图 5 可以看出,该材料的最大失重速率温度为 455℃,介于第 3 阶段。另外,从图 4 中还可以看到,失重的 2、3 阶段 P(AA-AM)/MMT 的图形一直位于 P(AA-AM) 的上方,说明蒙脱土的引入可以改善该材料的热稳定性。

## 2.5 蒙脱土对包膜肥缓释性能的影响

蒙脱土对包膜尿素缓释性能的影响如图 6 所示。



1—P(AA-AM)/MMT;2—P(AA-AM)

图 6 蒙脱土对包膜尿素的缓释性能的影响

由图 6 可以看出,P(AA-AM)的养分释放曲线呈倒“L”型,初期释放率为 9.47%,28 d 养分的释放率为 76.86%。P(AA-AM)/MMT 的养分释放曲线与 P(AA-AM)相似,只是在 21 d 前养分释放相对缓慢,这是因为蒙脱土的引入对养分的扩散造成了影响,但是总体而言蒙脱土对包膜尿素释放曲线的影响并不显著。

## 3 结论

(1)以丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为原料,层状矿物蒙脱土(MMT)为复合组分,采用水溶液聚合法制备保水型复合包膜材料。当蒙脱土质量分数为 20% 时,复合包膜材料吸蒸馏水倍率可达 1 523 g/g,吸盐水倍率可达 95 g/g。

(2)红外表征结果表明,蒙脱土表层的一OH 与单体中的一COOH(Na)在聚合过程中发生键合作用。蒙脱土的引入显著改善了复合包膜材料的吸水性能,同时持液能力也有所增加;热重分析表明,蒙

脱土的引入可提升复合材料的热稳定性。

(3)从肥料的缓释性能来看,蒙脱土的引入与否对包膜尿素缓释性能无显著作用。

## 参考文献

- [1] 王生财. 保水剂在肥料中的应用[J]. 农业开发与装备,2013,(2):98-98.
- [2] 黄占斌,朱书全,张铃春,等. 保水剂在农业改土节水中的效应研究[J]. 水土保持研究,2004,11(3):57-60.
- [3] Yang Y, Tong Z, Geng Y, et al. Biobased polymer composites derived from corn stover and feather meals as double-coating materials for controlled-release and water-retention urea fertilizers[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(34):8166-8174.
- [4] 党民团,徐浩龙. 我国保水缓释肥料的研究进展[J]. 陕西农业科学,2011,57(5):184-186.
- [5] 金秋,李潮海. 吸水保水功能高分子在缓释肥料上的应用[J]. 农业科学研究,2015,36(4):58-63.
- [6] Liang R, Liu M. Preparation and properties of coated nitrogen fertilizer with slow release and water retention[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2006,45(25):8610-8616.
- [7] 梁蕊. 吸水保水缓释肥料的制备及其性能研究[D]. 兰州:兰州大学,2007.
- [8] 邱朝霞,张若冰,邱海霞,等. 含蒙脱土和多糖的保水剂对土壤物理性质的影响[J]. 中国土壤与肥料,2013(6):11-16.
- [9] 牛育华,赵冬冬,魏恩志,等. PEG/PVA/PAA 复合高吸水性树脂的制备及其保水性能[J]. 精细化工,2016,33(6):628-634.
- [10] 邱海燕,代加林. 水溶液聚合法合成高吸水性树脂的研究[J]. 广州化工,2012,40(11):117-119.
- [11] 来水利,韩武军,陈峰,等. 敞开体系快速水溶液聚合法合成高吸水性树脂的研究[J]. 化工新型材料,2011,39(1):62-63.
- [12] 李丽霞,孙雨萌,曹兵,等. 包膜尿素用无溶剂反应成膜的结构调控与性能[J]. 精细化工,2015,32(12):1350-1354.
- [13] 谷庆凤,宫峰,何培新. 有机蒙脱土/聚(丙烯酸-丙烯酰胺)高吸水性纳米复合材料的制备、性能及表征[J]. 胶体与聚合物,2009,27(3):20-23.
- [14] 张明. P(AA-AM)/层状矿物复合高吸水树脂的合成及其表面交联改性[D]. 上海:华东理工大学,2015.
- [15] 周佳,孙勇,唐传球,等. 对二甲氨基苯甲醛比色法测定溶液中的尿素[J]. 化学与生物工程,2014,31(02):75-78.
- [16] Zhou L, Chen H, Jiang X, et al. Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2009,332(1):16-21. ■