

保水型高分子缓释氮钾肥的制备及性能研究

李琦琛^{1,2}, 茹旭东^{1,2}, 师中国^{1,2}, 刘亚青^{1,2*}

(1. 中北大学山西省高分子复合材料工程技术中心, 山西 太原 030051;
2. 中北大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030051)

摘要:以氢氧化钾、丙烯酸(AA)、尿素为原料, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(NNMA)为交联剂, 过硫酸钾(KPS)为引发剂, 采用溶液聚合法制成一种保水型高分子缓释氮钾肥(PSRNKF)。对PSRNKF进行傅里叶红外光谱测试, 并推测其反应机理。研究了不同反应条件及不同盐溶液对PSRNKF吸水性能的影响。利用凯氏定氮法及火焰光度法对最佳工艺条件下制备的PSRNKF的全氮及速效钾含量进行了测试。结果表明, PSRNKF在去离子水中的吸水倍率最高可达919 g/g。不同阳离子盐溶液对吸水倍率的影响顺序为二价>三价>一价。PSRNKF的全氮质量分数为21%, 速效钾质量分数为11%。在静水中培养120d, 氮元素的累计释放率可达75%。

关键词:保水性; 缓释氮钾肥; 吸水性能; 氮素累积释放率

中图分类号: S565.4; S145.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)06-0103-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.06.024

Preparation and performance study of polymeric slow-release NK fertilizer with water absorbency

LI Qi-chen^{1,2}, RU Xu-dong^{1,2}, SHI Jin-guo^{1,2}, LIU Ya-qing^{1,2*}

(1. Research Center for Engineering Technology of Polymeric Composites of Shanxi Province, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Material Science and Engineering College, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: A new type of polymeric slow-release NK fertilizer (PSRNKF) with high water absorbency is prepared by solution polymerization method with caustic potassium, acrylic acid (AA) and urea as raw materials, *N,N'*-methylene bisacrylamide (NNMA) as cross-linker and potassium persulfate (KPS) as an initiator. The prepared PSRNKF is characterized by using Fourier transform infrared spectroscopy, and the reaction mechanism is also inferred. Effects of different reaction conditions and various salt solutions on water absorbency of PSRNKF are studied. Nitrogen content and available potassium content of PSRNKF prepared in the optimal process conditions is checked out by means of Kjeldahl method and the flame photometry method respectively. Results show that the water absorbency of PSRNKF is about 919 g/g in distilled water. The salt solutions with different cations have big effect on the water absorbency of PSRNKF, and the sequence of influence ability is divalence > trivalence > monovalence. The nitrogen content of PSRNKF is 21%, and the potassium content is 11%. The accumulated release rate of nitrogen is 75% when it has been cultivated in still water for 120 days.

Key words: water absorbency; slow-release NK fertilizer; water absorption; accumulated release rate of nitrogen

农业面源污染成为全球范围内水体污染的主要原因, 水体富营养化与农田土壤中氮、磷等养分的流失有着十分密切的关系^[1], 并引起人们的广泛关注^[2]。因此, 资源管理和肥料的使用必须从原来的单纯追求农业生产效益转变为协调农业生产和环境保护的统一, 以保证农业的可持续发展^[3-4]。而缓/控释肥能有效地解决这一问题^[5], 与传统速溶性肥料相比, 缓/控释肥料具有可持续供给养分, 降低淋溶损失率, 减少施肥频率等特点^[6]。因此, 保水型缓/控释肥是解决生产实际问题以及肥料革新的国内外研究热点^[7-8]。

目前文献报道的保水型缓释肥主要为包膜

型^[9-10], 工艺研究较落后, 成本高, 较难产业化生产和推广, 且养分质量分数和养分的释放受到包膜材料的影响。鉴于此, 笔者通过化学合成的方法制备出一种具有网络结构的保水型高分子缓释氮钾肥, 该聚合物的大分子链上含有大量的吸水基团—COOH和—NH₂, 因此具有优异的吸水性能, 并且该聚合物可以通过降解将养分氮、钾释放出来, 因此具有良好的养分缓/控释性能, 能减少淋溶损失。

1 实验部分

1.1 主要原料和试剂

丙烯酸(AA), 分析纯, 天津市光复精细化工研

收稿日期: 2017-02-22

基金项目: 山西省科技攻关项目(20120321016-02)

作者简介: 李琦琛(1990-), 女, 硕士研究生, 主要从事生物降解高分子材料制备及应用研究, 1161743967@qq.com; 刘亚青(1970-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事生物降解高分子材料制备及应用研究, 通讯联系人, lyq@nuc.edu.cn。

究所生产;尿素[CO(NH₂)₂],分析纯,天津市天方化学试剂有限公司生产;氢氧化钾(KOH),分析纯,天津市东丽区天大化学制剂厂生产;*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(NNMA),化学纯,天津市光复精细化工研究所生产;过硫酸钾(KPS),化学纯,天津市东丽区天大化学制剂厂生产。

1.2 主要仪器与设备

恒温恒湿箱,上海新苗医疗器械制造有限公司生产;红外消化炉,HN-12A型,上海市沛欧分析仪器有限公司生产;凯氏定氮仪,KDY-9820型,北京市通润源机电技术有限责任公司生产;火焰光度计,FP640型,上海欣益仪器仪表有限公司生产;傅里叶红外光谱仪,VERTEX70型,德国布鲁克生产。

1.3 保水型 PSRNKF 的制备

利用溶液聚合法制备 PSRNKF,具体步骤如下:

①在反应容器中加入氢氧化钾和丙烯酸,冰浴中搅拌至混合均匀;加入尿素,搅拌至完全溶解;加入引发剂过硫酸钾,搅拌至完全溶解;加入交联剂 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺,搅拌至完全溶解,继续搅拌 30 min,至溶液混合均匀;②将混合均匀的溶液密封,真空条件下于 45℃ 反应一定时间后造粒,干燥,即可得到保水型 PSRNKF。

1.4 红外光谱分析(FT-IR)

利用傅里叶红外光谱仪测定尿素、保水型 PSRNKF 的红外光谱。合成 PSRNKF 试样时不加交联剂,用蒸馏水连续透析 5 d,每天换水,以除去未反应的单体,真空干燥,研成粉末,用 KBr 压片法通过红外光谱扫描,扫描波长为 4 000~400 cm⁻¹。

1.5 养分质量分数的测定

用浓硫酸-过氧化氢煮煮,然后分别用凯氏定氮法及火焰光度法测定肥料中氮、钾的质量分数。

1.6 PSRNKF 的吸水倍率测试

1.6.1 去离子水中的吸水倍率

称取 0.1 g 烘干样品,装入 200 目尼龙网袋中,在 200 mL 去离子水中充分吸收 24 h 后,取出袋子,悬挂控水至无重力水析出,称重。计算吸水倍率:

$$Q = (W_1 - W_0) / W_0$$

其中:W₀、W₁ 分别为吸水前后的质量。

1.6.2 不同盐溶液中的吸水倍率

测试方法同 1.6.1,不同之处是将去离子水替换为不同浓度的各种盐溶液,分别为 NaCl、KCl、NH₄Cl、CaCl₂、MgCl₂、AlCl₃、FeCl₃、K₂SO₄、K₂CO₃、KH₂PO₄ 溶液,每种盐溶液设置 5、50、150 mmol/L 等 3 个浓度梯度。

1.7 静水养分释放研究

准确称取 0.1 g 保水缓释氮钾肥,装入 250 mL 容量瓶中,放入 100 mL 去离子水中,密封,置于 25℃ 恒温恒湿箱中,分别于第 1、3、5、7、10、15、20、25、30、40、50、60、75、90、105、120 d 取样,测定滤液中的 N、K 质量分数,得到静水中的养分累积释放率。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析

保水型 PSRNKF 的反应机理如图 1 所示。首先氢氧化钾溶液将一部分丙烯酸中和形成丙烯酸钾;接着未中和的丙烯酸、尿素与丙烯酸钾反应,在交联剂的作用下,逐渐形成具有空间网络结构的大分子。

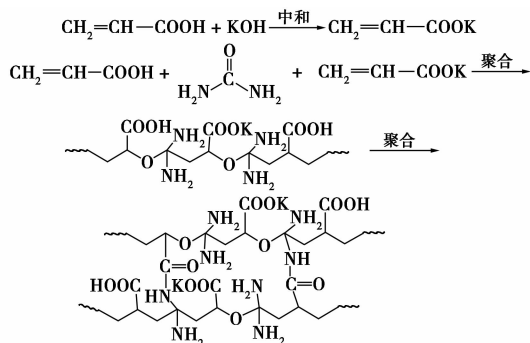
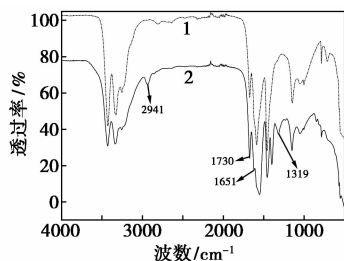


图 1 保水型 PSRNKF 的反应示意图

尿素及保水型 PSRNKF 的红外光谱图如图 2 所示。与尿素相比,保水型 PSRNKF 在波数为 2 941 cm⁻¹ 处产生新的吸收峰,为亚甲基的伸缩振动吸收峰,表明尿素与丙烯酸的反应是丙烯酸的 C=C 断裂并参与反应。波数在 1 319 cm⁻¹ 处出现醚键(-C-O-C)的伸缩振动吸收峰,表明醚键结构的形成。波数在 1 651 cm⁻¹ 处为 AA 分子中的-COOH 与尿素分子中的-NH₂ 在分子链上或分子链间形成的盐桥,该盐桥可以促使分子链扩张,提升聚合物的吸水性能。在波数为 1 730 cm⁻¹ 附近存在



1—尿素;2—PSRNKF

图 2 尿素及保水型 PSRNKF 的红外光谱图

(—CONH—R—) 群, 这主要是因为—COOH 与—NH₂ 的交互作用, 最终形成网络结构^[11]。基于以上光谱分析, 确定合成了目标聚合物。

2.2 PSRNKF 在不同反应条件下的吸水性能

2.2.1 NNMBA 质量分数对吸水倍率的影响

交联剂 NNMBA 质量分数对 PSRNKF 吸水倍率的影响如图 3 所示(反应条件: AA 中和度为 95%; 尿素与 AA 的摩尔比为 1:1; KPS 的质量分数为 2.5%; 反应时间为 4 h; 反应温度为 45℃)。根据 Flory 网格理论^[12], 聚合物的吸水能力与离子渗透压、交联密度以及亲水能力有关。交联剂的质量分数决定着交联密度。由图 3 可知, PSRNKF 的吸水倍率随着交联剂质量分数的增加而增大, 并在交联剂质量为 AA 质量的 0.01% 时达到最大值 835 g/g; 这主要是由于较小量的交联剂、较低的交联密度导致水溶性部分增加。而当 NNMBA 质量超过 AA 质量的 0.01% 时, 较高的 NNMBA 质量分数导致更多的交联点, 这使得吸水性聚合物网格内的自由体积减少, 溶胀能力降低, 因此吸水倍率降低^[13-14]。

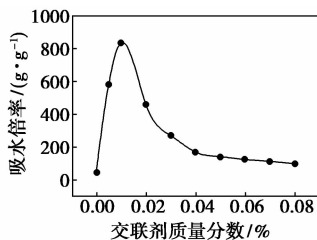


图 3 Q 随交联剂质量分数的变化曲线

2.2.2 单体比对吸水倍率的影响

尿素和 AA 摩尔比对 PSRNKF 吸水倍率的影响如图 4 所示(反应条件: AA 中和度为 95%; NNMBA 质量为 AA 质量的 0.01%; KPS 质量为 AA 质量的 2.5%; 反应时间为 4 h; 反应温度为 45℃)。

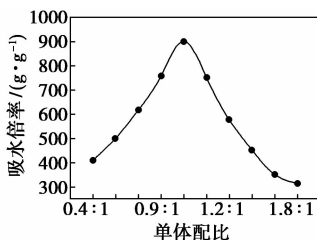


图 4 Q 随单体配比的变化曲线

PSRNKF 的吸水性能取决于吸水基团—COOH 与—CONH₂ 的协同作用。由图 4 可知, Q 值随尿素的增加而增大, 并在单体配比为 1:1 时, 达到最大值 900 g/g, PSRNKF 的全氮质量分数为 21%, 速效钾

质量分数为 11%。当单体配比高于 1:1 时, 过量的尿素并未能参与反应, 而是被包裹在 PSRNKF 中或者吸附在其颗粒表面, 从而导致吸水倍率下降。

2.2.3 引发剂质量分数对吸水倍率的影响

引发剂 KPS 质量分数对 PSRNKF 吸水倍率的影响如图 5 所示(反应条件: AA 中和度为 95%; 尿素与 AA 的摩尔比为 1:1; NNMBA 质量为 AA 质量的 0.01%; 反应时间为 4 h; 反应温度为 45℃)。

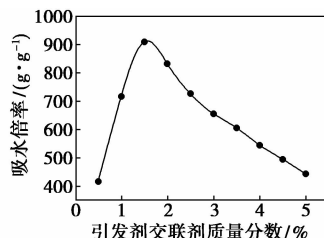


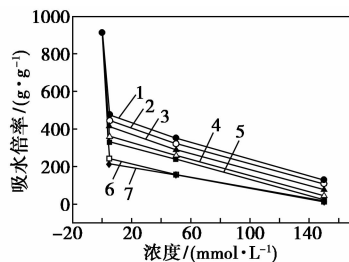
图 5 Q 随引发剂质量分数的变化曲线

从图 5 中可以看出, 随着 KPS 质量分数的增加, PSRNKF 的吸水倍率呈现先增加后减小的趋势。当引发剂的质量分数较小时, 引发反应比较困难, 聚合反应慢, 并且不能有效地形成网络结构, 因而吸水倍率较低; 而当引发剂质量分数过高时, 聚合反应的速度快, 低分子质量的聚合物的质量分数增大, 同时, 大量的自由基会导致链转移反应发生, 从而使聚合物中的交联点较多, 交联密度较高, 因而吸水倍率较低^[15]。当 APS 的质量为 AA 质量的 1.5% 时, 吸水倍率达到最大值 909 g/g。

2.3 PSRNKF 在不同盐溶液中的吸水性能研究

2.3.1 阳离子对 PSRNKF 吸水倍率的影响

PSRNKF 在不同阳离子溶液中的吸水倍率与离子浓度的变化关系如图 6 所示。其中, 每种阳离子溶液设置 5、50、150 mmol/L 3 个浓度梯度。



1—KCl; 2—NaCl; 3—NH₄Cl; 4—AlCl₃; 5—FeCl₃;
6—MgCl₂; 7—CaCl₂

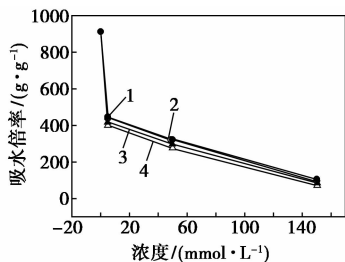
图 6 阳离子浓度梯度对 PSRNKF 吸水倍率的影响

由图 6 可知: ①离子浓度越大, PSRNKF 的吸水倍率越小, 这主要是由于 PSRNKF 网络结构内部与

盐溶液之间的渗透压差值随溶液离子浓度的增加而减小的缘故。②当离子浓度相同时,吸水倍率的大小顺序为:一价阳离子>三价阳离子>二价阳离子,这是因为聚合物粒子的离子交联效应,不同离子对交联密度的影响不同,使凝胶的离子强度也不同,且多价阳离子更易与羧酸盐组形成螯合物,使肥料网络空间变小, Q 降低。③对于单价阳离子盐溶液,半径越大,络合程度越小,则 Q 越大,且价态相同时,多离子的吸水能力小于单离子,因此吸水量 $K^+ > Na^+ > NH_4^+$ 。④对于二价阳离子盐溶液,当离子浓度相同时,吸水量大小为 $Mg^{2+} > Ca^{2+}$ 。⑤对于三价阳离子盐溶液,吸水量大小为 $Al^{3+} > Fe^{3+}$,因为 Fe^{3+} 更易与羧酸盐组形成螯合物^[16]。

2.3.2 不同阴离子对 PSRNKF 吸水性能的影响

PSRNKF 在不同阴离子钠盐溶液中的吸水倍率和离子浓度的变化关系如图 7 所示。其中,每种阴离子溶液设置 5、50、150 mmol/L 等 3 个浓度梯度。由图 7 可知:①离子浓度越大,肥料的吸水量越少,这是因为盐溶液中的阴离子与大分子链上的阴离子基团互相排斥,限制网络结构扩张,阴离子所带电荷越多,离子浓度越强,离子排斥越强,吸水倍率越低。②对于单价阴离子,吸水量为 $Cl^- > H_2PO_4^-$,这是因为卤素阴离子因氢键作用与肥料形成稳定的水合离子,使吸水倍率略高。③对于二价阴离子盐溶液,吸水量 $CO_3^{2-} > SO_4^{2-}$,其原因是 CO_3^{2-} 在浓度较低时易水解为 HCO_3^- ,水解后的阴离子对大分子链的排斥力小,因此吸水倍率较大。④二价阴离子对吸水性能的影响高于单价,敏感性也高于单价阴离子,盐溶液离子浓度较低时,肥料有较好的耐盐性^[16]。



1—KCl;2—K₂CO₃;3—K₂SO₄;4—KH₂PO₄

图 7 不同阴离子浓度对肥料吸水性能的影响

2.4 静水养分释放研究

保水型 PSRNKF 在 120 d 内的全 N 累积释放率曲线如图 8 所示。

由图 8 可知,保水型 PSRNKF 水中全氮累积释放率曲线呈倒“L”型,0~30 d 释放较快,第 30 d 时累积释放率达到 57%,这部分养分主要来自于小分

子或低分子质量的聚合物;30 d 后,氮素的释放速度逐渐降低,这主要是因为养分主要来自于高分子质量聚合物的降解,因此使得后期氮的释放趋于缓慢。

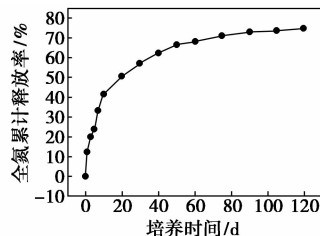


图 8 保水型 PSRNKF 在 120 d 内的全 N 累积释放率曲线

3 结论

(1)利用溶液聚合法以尿素和 AA 等为原料制得保水型 PSRNKF,优化得到其最佳合成工艺条件为:AA 与尿素的单体摩尔比为 1:1,交联剂质量为 AA 质量的 0.01%,引发剂质量为 AA 质量的 1.5%,中和度为 95%,45℃下反应 4 h。

(2)离子浓度及其价态对 PSRNKF 的吸水性能有很大的影响。离子浓度越大,价态越高,则 PSRNKF 的吸水倍率越低;不同价态的阳离子盐溶液对 PSRNKF 吸水倍率的影响顺序为二价>三价>一价。

(3)PSRNKF 的全氮质量分数为 21%,速效钾质量分数为 11%;在去离子水中的吸水倍率可达 900 多倍,具有优异的吸水性能;在静水中培养 120 d 时,氮素累积释放率为 75%,具有较好的缓释性能,有望广泛应用于干旱半干旱地区农业生产及草坪植被培植。

参考文献

[1] Nijboer R C, Verdonschot P F M. Variable selection for modelling effects of eutrophication on stream and river ecosystems[J]. Ecol Model, 2004, 177: 17-39.

[2] Huang L, Li L, Dong W, et al. Removal of ammonia by OH radical in aqueous phase[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42: 8070-8075.

[3] Bhattacharya I, Bandyopadhyay S, Varadachari, et al. Development of a novel slow-releasing iron-manganese fertilizer compound[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46: 2870-2876.

[4] Xie Lihua, Liu Mingzhu, Ni Boli, et al. Utilization of wheat straw for the preparation of coated controlled-release fertilizer with the function of water retention[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(28): 6921-6928.

笔者以三聚氯氰为反应活性基团,对氨基苯磺酸为水溶性基团,2,2,6,6-四甲基哌啶胺为卤胺载体合成了一种新型的反应型卤胺抗菌前驱体,然后通过活性染料的染色工艺整理到棉织物上,整理后的棉织物经次氯酸钠作用后,具有良好的抗菌性能和水洗稳定性能,能在短时间内杀死 $10^5 \sim 10^6$ CFU 的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。

1 实验

1.1 材料与试剂

三聚氯氰(质量分数 $\geq 98\%$)、2,2,6,6-四甲基哌啶胺(质量分数 $\geq 99\%$)、上海百灵威科技有限公司生产;全漂棉织物(15×15 tex, 524 cm \times $284/10$ cm),浙江冠东印染服饰有限公司生产;对氨基苯磺酸、碳酸钠、氢氧化钠、次氯酸钠溶液(有效氯质量分数为 5.2%)、丙酮,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 BTMPA 的合成

称取 3.64 g 三聚氯氰置于 250 mL 三口烧瓶中,加入 50 mL 丙酮使其溶解后于冰浴中搅拌 15 min;然后缓慢滴加 20 mL 含有 3.9 g 的对氨基苯磺酸钠水溶液,搅拌 2 h,通过 10% 碳酸钠溶液调节体系的 pH 在 $5 \sim 6$ 之间;将体系的温度升至 $40 \sim 42^\circ\text{C}$,并缓慢滴加 20 mL 含有 3.17 g (0.02 mol) $2,2,6,6$ -四甲基哌啶胺的丙酮溶液,调节 pH 在 $6 \sim$

7 之间,待稳定后,继续搅拌 2 h,反应结束后,抽滤,得到白色粉末状产物,用乙醇对滤饼进行洗涤,然后在 45°C 恒温干燥箱里放置 24 h,称重,得到粗产物,产率为 75% , $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ $1.44 \sim 1.52$ (12H), δ 1.58 (2H), δ $2.06 \sim 2.21$ (2H), δ $2.24 \sim 4.34$ (1H), δ $7.56 \sim 7.64$ (4H)。

1.3 棉织物抗菌整理

由于 BTMPA 是一种一氯均三嗪的结构,因此,采用活性染料染色工艺对棉织物进行整理,如图 1 所示。将棉织物浸渍于 $5\% \sim 25\%$ BTMPA 水溶液中,在恒温振荡水浴锅中处理 15 min 后加入

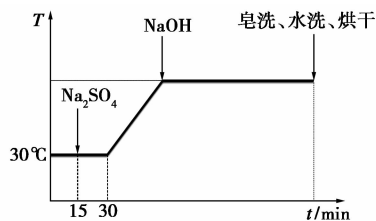


图 1 BTMPA 的整理工艺

$0 \sim 200$ g/L 的硫酸钠,继续振荡 15 min 后将温度升至 $50 \sim 90^\circ\text{C}$,然后加入 $0 \sim 5$ g/L 氢氧化钠,继续反应 $1 \sim 5$ h 后取出棉织物,经皂洗、水洗、烘干后得到 BTMPA 整理棉织物。

1.4 测试方法

1.4.1 氯质量分数的测定

将一定量的商用次氯酸钠溶液稀释 10 倍,调节

vermiculite on the synthesis and swelling behaviors of hydroxyethyl cellulose-g-poly (acrylic acid)/vermiculite superabsorbent nanocomposites[J].J Polym Res,2011,18:401-408.

[11] Eritsyan M L, Gyurdzhyan L A, Melkonyan L T, et al. Copolymers of acrylic acid with urea[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2006, 79(10): 1666-1668.

[12] Flory P J. Principles of polymer chemistry[M]. NY: Cornell University Press, 1953.

[13] Ni Boli, Liu Mingzhu, Lu Shaoyu. Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations[J]. Chemical Engineering Journal, 2009 155: 892-898.

[14] Liang Rui, Liu Mingzhu. Preparation and properties of coated nitrogen fertilizer with slow release and water retention[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 8610-8616.

[15] 谢丽华. 小麦秸秆基新型缓控释肥料的制备及其性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2013, 4.

[16] Zhang Mingyue, Cheng Zhiqiang, Zhao Tianqi, et al. Synthesis, characterization, and swelling behaviors of salt-sensitive maize bran-poly (acrylic acid) superabsorbent hydrogel[J]. J Agric Food Chem, 2014, 62: 8867-8874. ■

(上接第 106 页)

[5] Liu Chien-Hung, Wu Jane-Yii, Chang Jo-Shu. Diffusion characteristics and controlled release of bacterial fertilizers from modified calcium alginate capsules[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(6): 1904-1910.

[6] Ibrahi A A, Jibril B T. Controlled release of paraffin wax/rosin-coated fertilizers[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44: 2288-2291.

[7] Wu Lan, Liu Mingzhu, Liang Rui. Preparation and properties of a double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water-retention[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(3): 547-554.

[8] Li J, Li Y, Dong H. Controlled release of herbicide acetochlor from clay/carboxymethylcellulose gel formulations[J]. J Agric Food Chem, 2008, 56: 1336-1342.

[9] Li Xiaodi, Li Qian, Su Yuan, et al. A novel wheat straw cellulose-based semi-IPNs superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 55: 170-179.

[10] Wang Jinlei, Wang Wenbo, Zheng Yian, et al. Effects of modified