

沸石/纤维素复合材料保水保肥性能研究

张秀兰, 栗印环, 刘林东, 李 阳, 申 盼, 秦 雪

(信阳师范学院化学化工学院, 河南 信阳 464000)

摘要:以沸石、羧甲基纤维素、丙烯酸等为原料,用水溶液交联共聚法合成了吸水保水复合材料。利用红外光谱分析复合材料的官能团,通过淋溶和蒸发试验研究了沸石/纤维素复合材料的水肥调控性能。结果表明沸石、纤维素与单体聚合良好,沸石/纤维素复合材料具有显著的保水保肥性能,可明显减少氮、钾的流失,具有良好的应用前景。

关键词:沸石;羧甲基纤维素;复合材料;保水保肥

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2014.01.018

中图分类号:TD985,S156.2 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2014)01-0072-04

长期以来,我国大部分地区因降雨量少而蒸发量大遭受干旱的困扰,制约了农、林业的发展。施入土壤中的化肥利用率较低,不仅造成资源浪费,而且严重污染环境。土壤保水剂的研制和使用对缓解干旱、提高水分利用率起着积极地作用^[1]。近年来,将高吸水性能树脂的吸水保水功能、控制释放技术与肥料在材料与功能上复合一体化,研究开发具有吸水保水功能、养分可缓释放的复合保水保肥材料对于旱地占3/4的中国农业尤其具有重要意义。纤维素来源广泛,价廉易得,具有可生物降解性、抗霉解性。沸石是一种具有骨架结构的水合铝硅酸盐矿物,具有良好的吸附性能和阳离子交换性能^[2]。沸石与高吸水性树脂复合不仅降低材料的成本,而且起到改善复合材料性能的作用。我们在以往研究^[3-4]的基础上,利用沸石、羧甲基纤维素与丙烯酸等接枝共聚制备综合性能优异,生产成本更低的复合保水材料。通过红外光谱表征复合材料的微观特征,探讨复合材料的吸水、保水及保肥性能。有利于在农林业以及生态环境治理等领域的应用及推广。

1 试验部分

1.1 试验仪器及试剂

仪器:PE-680型傅立叶变换红外光谱仪,美国Perkin-Elmer公司;HH-2型数显恒温水浴锅,金坛市杰瑞尔电器有限公司;FA2004A型电子分析天平,上海精天电子仪器有限公司;CQF-50型超声波清洗器,中船七院七二六所;DHG-907385-111型电热恒温鼓风干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司。

试剂:N,N-亚甲基双丙烯酰胺(用作交联剂)、过硫酸钾(用作引发剂)、丙烯酸(AA,用作单体)、丙烯酰胺(AM,用作单体)、氯化钠、氢氧化钠为分析纯;羧甲基纤维素(CMC,市售);沸石为信阳上天梯斜发沸石(-0.074mm)。

1.2 复合材料制备

称取一定量的羧甲基纤维素放入盛有适量蒸馏水的烧杯中,置于75℃恒温水浴锅中加热一段时间,趁热搅拌并用超声波分散,制备纤维素溶液,冷却备用。

在冰水浴条件下,向盛有一定量丙烯酸单体的

收稿日期:2013-08-29

基金项目:河南省科技厅科技攻关项目(122102210248);高校国家级大学生创新训练计划项目(201210477006)

作者简介:张秀兰(1968-),女,副教授,主要从事材料结构和性能方面的研究。

烧杯中边搅拌边缓慢滴加 NaOH 溶液,使其部分中和,冷却至室温。然后依次将丙烯酰胺、沸石粉末和中和后的丙烯酸转入 CMC 溶液中,混合均匀后再依次加入交联剂、引发剂,搅拌均匀后将混合液放入 85℃ 恒温水浴锅中加热,引发剂过硫酸钾以生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 HO 引发多糖产生自由基,然后再与单体进行接枝共聚,待聚合反应完全后取出,在 95℃ 干燥箱中干燥、剪碎,继续干燥至恒重,最后取出产物按不同测试要求进行后期处理。试验过程中,控制交联剂、引发剂、纤维素、沸石质量分别为单体(丙烯酸和丙烯酰胺)总质量的 0.06%、0.9%、3%、20%, $m(\text{AA}) : m(\text{AM}) = 5 : 1$,中和度为 75%。

1.3 复合材料性能测试

1.3.1 复合材料吸水倍率的测定

称取 0.5 g 干燥的试样,放入 500 mL 烧杯中,加入足量的测试液体,室温下静置,充分溶胀吸水后,用 0.15mm 的网筛过滤除去游离水分,并使凝胶在网筛上静置 15 min,然后称量吸水凝胶的质量,试样的吸水倍率按下式计算:吸水倍率=(吸水凝胶的质量-干燥样品的质量)/干燥样品的质量。

1.3.2 复合材料保水性测试

称取 0.5 g 复合材料 2 份,分别放入自来水中,使其充分吸水成凝胶后,分别放在室温下和 60℃ 干燥箱中蒸发,每隔一定时间称重 1 次,按下式计算复合材料的水分减少率。 $W = [(m_2 - m_1) / (m_2 - 0.5)] \times 100\%$ 。式中:W 为水分减少率(%); m_1 为失水后复合材料凝胶的质量(g); m_2 为充分吸水后复合材料凝胶的质量(g)。

1.3.3 复合材料对肥料的控释性能测试

在保持分液漏斗中去离子水位基本一致的前提下,缓慢旋转活塞使去离子水以相同的速率滴下。称取 1.0 g 测试样品,倒入事先贴好定量滤纸的漏斗中,开始进行滴淋。设定滴淋去离子水体积分别为 1mL、2mL、3mL、4mL、5mL、6mL,将剩余样品连同滤纸进行干燥,称量后减去滤纸的质量即为剩余样品质量,计算出样品淋失率。

1.3.4 红外光谱测试

采用 PE-680 型红外光谱仪,以 KBr 压片在 4000~400 cm^{-1} 范围内摄谱。

2 结果与讨论

2.1 材料红外光谱分析

图 1 中 a、b、c、d 分别为天然沸石、纤维素、丙烯酰胺和复合材料的红外光谱图。

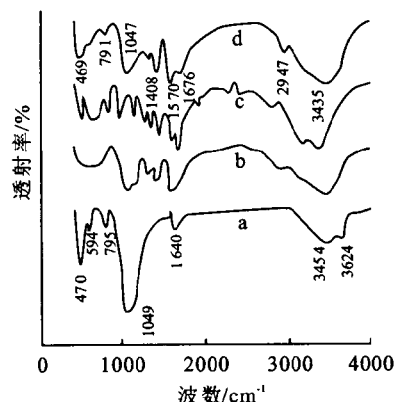


图 1 各种材料的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of materials

比较图 1 各谱线可以看出,天然沸石的谱线 a 中,在 3624 cm^{-1} 处是沸石中 O-H 的伸缩振动吸收峰,3454 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 处是沸石结合水的吸收峰,在 1049 cm^{-1} 处的强吸收带为 Si-O-Si 的骨架振动,在 795 cm^{-1} 和 594 cm^{-1} 处分别为硅氧四面体和铝氧八面体中 Si-O-Si 和 Al-O-Si 的振动吸收峰。470 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si-O 或 Al-O 的弯曲振动引起的。复合材料的谱线 c 中,在 3435 cm^{-1} 处出现的一强宽峰为丙烯酰胺的 N-H、羧甲基纤维素及沸石的 -OH 伸缩振动发生重叠吸收峰;2947 cm^{-1} 处出现了亚甲基的伸缩振动峰;1676 cm^{-1} 、1570 cm^{-1} 处出现了羰基的特征峰;1408 cm^{-1} 处出现了 C-C、C-N 的特征峰;1047 cm^{-1} 、791 cm^{-1} 、468 cm^{-1} 处出现了沸石骨架中 Si-O、Al-O 特征吸收峰。虽然复合材料中官能团的峰位稍有偏移,但所用原料的特征吸收峰在复合材料的红外光谱中均有所体现,表明试验制备的复合材料接枝聚合效果良好。

2.2 复合材料的吸水性能

称取两等份质量为 1g 的复合材料置于 1000 mL 烧杯中,分别加入足量的自来水和生理盐水,室温下静置吸水,用筛网过滤,测定不同时间的吸水倍率,得到吸水倍率与时间的关系见图 2。由图 2 可见,该复合材料刚开始时吸自来水速率和吸生理盐水速率都比较快,在 6 h 时吸水倍率已达饱和吸水倍率的 80%,之后吸水速率逐渐变慢,在 20h 时吸水几乎接近饱和状态。饱和吸自来水倍率和吸生理

盐水倍率分别达 471.1 g/g 和 72.3 g/g。说明复合材料具有较好的吸水性能。

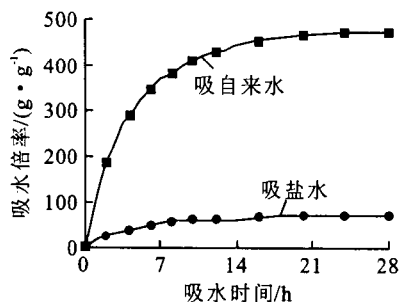


图2 复合材料的吸水速率曲线

Fig. 2 The rate curve of water absorption of composites

2.3 复合材料的保水性能

2.3.1 复合材料在常温 25℃ 及 60℃ 下的保水性能

复合材料饱和吸水后,分别在 60℃ 的恒温干燥箱中及常温下的保水特征见图 3。由图 3 可知,在 60℃ 的恒温干燥箱中,保水材料的水分蒸发速度较快,12 h 后水分基本蒸发完全。而在常温下水分蒸发速度比较缓慢,在前 12 h,水分只减少了 5.65%。24 h 时水分的减少率不足 11%。可见,在常温下复合材料有较好的保水效果。

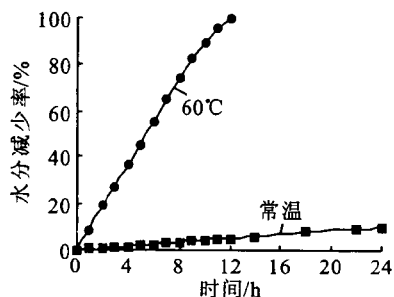


图3 在常温及 60℃ 下水分蒸发速率

Fig. 3 The rate of water evaporation at normal temperature or 60℃

2.3.2 复合材料在土壤中的保水性能

取 400 g 土分成等量的 2 份,向其中一份土中加入 0.5% 的复合材料颗粒与土壤混合均匀,另一份土中不加复合材料。选大小合适的饮水用纸杯,在底部打 3 个均匀分布的小孔,垫一层滤纸,以便多余的水分从底部渗出。将上述两种土分别放入纸杯中,同时加水至吸水饱和。测出纯土壤饱和含水率为 81.4%。加复合材料的土壤吸水饱和时土壤的含水率达 153%,在相同条件下自然蒸发,逐日称重

得知,纯土壤在 12 d 以后质量不再发生变化,土壤的含水率为 24.3%,而加复合材料的土壤在 12 d 时含水率还有 88.5%,在 30 d 以后质量不再发生变化,此时含水率仍能保持在 45.6%。说明在同样吸水饱和的状态下,加入复合材料的土壤比纯土壤可明显提高水分的保持率。羧甲基纤维素的适量加入可提高复合材料的吸水保水性能。由于羧甲基纤维素高分子链上含有大量亲水性基团 - OH 和 - COOH,具有多毛细管性和大表面积,使得空间网络交联点的数量进一步增加,当其与亲水性单体丙烯酸、丙烯酰胺有效接枝后,能形成较大的网络结构,很好地吸收和保住水分。

2.4 复合材料的保肥性能

2.4.1 复合材料对钾肥的缓释作用

称取 10 g 的硝酸钾作肥料,1 g 的复合材料作包裹剂,两者混合均匀,此样品中硝酸钾与复合材料的质量比为 10 : 1,编号为 K101。称取 10 g 硝酸钾和 0.5 g 复合材料混合均匀。样品中硝酸钾与复合材料的质量比为 20 : 1,编号为 K201。纯硝酸钾样品编号为 K。分别称取 1g 的 K、K101、K201 做滴淋试验,试验结果见图 4。由图 4 可知,纯的硝酸钾样品在滴淋 6 mL 去离子水时,肥料已淋失完全,而加复合材料的样品淋失率明显降低,最大淋失率仍不足 53%,说明复合材料的包裹对钾肥具有一定的缓释作用。同时还可看出,加入复合材料越多的样品(K101)对硝酸钾肥的缓释效果越好。复合材料对养分的缓释作用主要是复合材料对肥料的结合与吸附作用。当复合材料含量相对多时,滴淋过程中水分及养分吸收量增多,钾肥的淋失率越小,对肥料的缓释效果越好。

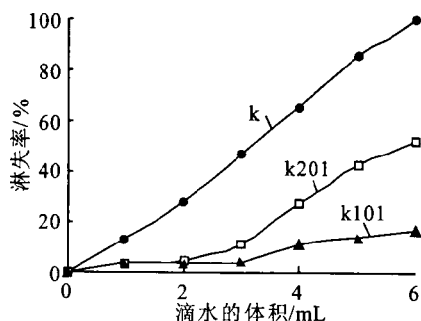


图4 复合材料控释钾肥的淋失曲线

Fig. 4 Eluvaiton curve of composites of controlled release K fertilizer

2.4.2 复合材料对尿素的缓释作用

准确称取 10 g 的尿素作肥料, 1 g 的复合材料作包裹剂, 两者混合均匀, 此样品编号为 N101。称取 10 g 尿素和 0.5 g 复合材料混合均匀。样品编号为 N201。纯尿素样品编号为 N。分别称取 1g 的 N、N201、N101 做滴淋试验, 试验结果见图 5。从图 5 可知, 纯尿素样品经 5 mL 去离子水滴淋后, 肥料淋失率已达 99.98%。而此时加入复合材料的样品最大淋失率不足 18%, 从而说明复合材料的包裹对氮肥达到了良好的缓释效果。在相同滴淋条件下, 加入复合材料较多的肥料淋失率稍高于加入复合材料较少的肥料淋失率, 说明适当增加复合材料加入量可提高对氮肥的缓释效果。

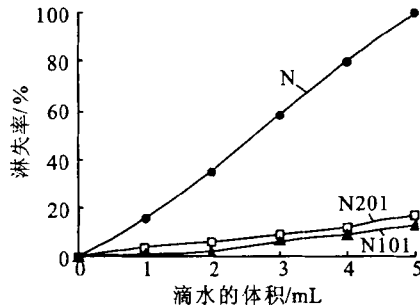


图5 复合材料控释氮肥的淋失曲线

Fig.5 Eluvaition curve of composites of controlled release N fertilizer

3 结 论

(1)沸石/纤维素复合材料有较好的吸水性能,

吸自来水倍率和吸生理盐水倍率分别达 471.1 g/g 和 72.3 g/g。

(2)该复合材料有明显的保水作用,吸水后的复合材料在常温下的水分蒸发速度非常慢,24 h 时水分减少率不足 11%。复合材料加入土壤后能迅速吸收并保住遇到的水分,可以提高土壤的水分保持率,与纯土壤相比,能延长水分保持的时间。

(3)滴淋试验结果显示,复合材料对氮肥和钾肥都有较好缓释效果,能使肥料的释放速率明显减慢,提高肥料的利用率。可作为水肥一体化调控的重要材料。

参考文献:

- [1]冯启明,董发勤,王维清,等.膨润土/丙烯酸聚合物保水保肥材料制备及性能[J].功能材料 2010,41(4):627-629.
- [2]张秀兰,栗印环,吴玉环,等.阴-阳离子改性沸石对废水中甲基橙吸附性研究[J].矿产综合利用,2011(1):38-41.
- [3]栗印环,张秀兰,潘国华,等.微波辅助聚(丙烯酸-丙烯酰胺)/沸石高吸水复合材料的制备及性能[J].信阳师范学院学报:自然科学版,2012,25(2):242-245.
- [4]张秀兰,栗印环,牛明改,等.沸石-羧甲基纤维素接枝丙烯酰胺复合型保水剂的制备[J].信阳师范学院学报:自然科学版,2012,25(4):534-537.

Study on Capability of Moisture and Fertilizer Conservation for Zeolite/Cellulose Composite

Zhang Xiulan, Li Yinhan, Liu Lindong, Li Yang, Shen Pan, Qin Xue

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang, Henan China)

Abstract: With zeolite, cellulose, acrylic acid and etc as raw materials, water-absorbent and retaining composites were synthesized by water solution cross-linked polymerization. The characterizations of functional groups of composites were performed with Infrared spectra. Eluviation and evaporation experiments were conducted to study water-nutrient controlling effect of zeolite/cellulose composites. The results showed that there are strong crosslinking polymerization between zeolite, cellulose and monomer. These composites have significant ability on retaining water and nutrient, low eluviation loss for N and K, which has good prospect of application.

Keywords: Zeolite; Carboxymethyl cellulose; Composites; Moisture and fertilizer conservation