

改性玉米秸秆复合高吸水树脂的尿素吸收及缓释性能

覃莉莉¹, 万涛^{1*}, 熊磊¹, 武大庆², 孙萌萌¹, 胡俊燕¹, 谭雪梅¹

(1. 成都理工大学矿产资源化学高校重点实验室, 成都 610059; 2. 中国石油四川石化有限责任公司, 成都 611930)

摘要: 为了提高化肥的利用率、降低环境污染和提高玉米秸秆的高附加值综合利用水平, 以过硫酸铵和亚硫酸氢钠为氧化还原引发剂, 将植酸改性玉米秸秆与衣康酸、乙烯基吡咯烷酮和丙烯酰胺接枝共聚制备植酸改性玉米秸秆复合高吸水性树脂 (PCS-SA, phytic acid-modified corn stalk-composite superabsorbent), 该文重点研究了衣康酸与乙烯基吡咯烷酮质量比对 PCS-SA 尿素溶液吸肥速率、保肥率以及缓释速率的影响, 采用扫描电镜 (SEM, scanning electronic microscope) 和傅里叶红外光谱 (FTIR, fourier transform infrared spectroscopy) 对 PCS-SA 的结构和形貌进行了表征。结果表明衣康酸与乙烯基吡咯烷酮质量比为 70:30 制备的 PCS-SA 对尿素吸附量为 3.81 g/g, 40 min 尿素溶液吸肥率达到最大值 (360 g/g), PCS-SA 吸肥凝胶去离子水中 3 d 尿素释放率为 66.14%, 在土壤中 5 d 尿素释放率为 47.6%, 明显降低了尿素的释放速率、提高了土壤的保肥能力。FTIR 谱图初步证实 PCS-SA 的结构, SEM 表明 PCS-SA 具有不规则的凹凸波状表面, 并伴有许多大微孔和小毛细孔。该研究为 PCS-SA 在农林等领域的应用提供试验依据和参考。

关键词: 秸秆, 肥料, 尿素, 高吸水树脂, 缓释, 植酸

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2013.21.024

中图分类号: S247.4; S156.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2013)-21-0188-06

覃莉莉, 万涛, 熊磊, 等. 改性玉米秸秆复合高吸水树脂的尿素吸收及缓释性能[J]. 农业工程学报, 2013, 29(21): 188-193.

Qin Lili, Wan Tao, Xiong Lei, et al. Urea solution absorbency and release properties of phytic acid-modified corn stalk composite superabsorbents[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(21): 188-193. (in Chinese with English abstract)

0 引言

随着中国农业的发展, 化肥的施用量逐年增加, 但化肥的利用率却越来越低^[1]。肥料的利用率低不仅导致粮食产量降低, 而且浪费了资源, 未被农作物吸收的肥料还会导致水资源富营养化, 造成环境污染。与此同时中国是世界上荒漠化、水土流失最严重的国家之一, 荒漠化和水土流失已成为影响中国经济和社会发展的重要因素^[2]。因此, 有必要开发出一种对肥料有缓/控释功能的保水剂。

高吸水性树脂 (SAP, superabsorbent polymer) 又称保水剂, 是一种具有高吸水性和良好保水能力的功能高分子材料。由于 SAP 含有羧基、酰胺基和羟基^[3]等强亲水性基团, 可快速吸收自身质量几百

倍甚至上千倍的水分而呈凝胶状, 有效改善土壤持水性能, 提高土壤持水量及降低土壤水蒸发^[4]。SAP 也可以让一些小分子如尿素扩散进入, 进入到保水剂分子内部的小分子被溶胀的保水剂包裹起来, 因而小分子可以暂时固定下来并缓慢地释放^[5]。因此, SAP 可以在农林等领域用来保持土壤中的水分和养分^[6-7]。

秸秆主要成分为纤维素、半纤维素和木质素, 具有较大的比表面积, 分子链上含有许多亲水性的羟基, 因此具有一定的吸附能力, 刘春晓等^[8]通过吸附试验发现小麦秸秆对尿素氮肥理论最大吸附量为 9 mg/g, 常规施肥水平 (150 mg/L) 吸附量可达 2.4 mg/g, 对尿素吸附性能较低, 因此需要对秸秆进行改性。目前秸秆复合高吸水树脂的制备方法主要是先对秸秆进行糊化^[9]、酸或碱处理^[10-14], 再与相应功能单体反应, 主要研究秸秆复合高吸水树脂的吸水、保水和吸盐性能, 而对肥料的吸收及缓释性能的研究较少, 采用植酸对秸秆进行改性以及植酸改性秸秆复合高吸水树脂的合成及其对尿素溶液的吸收和缓释行为尚没有相关报道。

在前期高吸水树脂研究基础上^[15-27], 本文首次将植酸改性玉米秸秆与衣康酸 (IA)、乙烯基吡咯

收稿日期: 2013-08-02 修订日期: 2013-09-24

基金项目: 四川省科技支撑计划项目 (2010GZ0128); 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室开放基金项目 (SKLGP2012K004)

作者简介: 覃莉莉 (1987-), 湖北松滋人, 主要从事功能材料的研究。成都 成都理工大学材料与化学化工学院, 610059。

Email: 360464030@qq.com

*通信作者: 万涛 (1967-), 四川泸州人, 博士后, 教授, 主要从事功能材料的研究。成都 成都理工大学材料与化学化工学院, 610059。

Email: wantaos@126.com

烷酮 (NVP) 和丙烯酰胺 (AM) 通过水溶液接枝共聚制备植酸改性玉米秸秆复合高吸水树脂 (PCS-SA, phytic acid-modified corn stalk-composite superabsorbent), 重点研究了衣康酸与乙烯基吡咯烷酮质量比对 PCS-SA 对尿素溶液吸肥率、保肥率以及缓释速率的影响, 研究了 PCS-SA 在土壤中对尿素的缓释行为, 采用 FTIR 和 SEM 表征了 PCS-SA 的结构及形貌, 以期 PCS-SA 在农林等领域的应用提供试验依据和参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与原料

玉米秸秆来自四川成都金堂县, 洗净、烘干、粉碎, 待用; 丙烯酰胺 (AM), 分析纯; 衣康酸 (IA), 分析纯; 乙烯基吡咯烷酮 (VP), 分析纯; N, N-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA), 分析纯; 过硫酸铵, 分析纯; 亚硫酸氢钠, 分析纯; 氢氧化钠, 分析纯; 丙酮, 分析纯; 尿素, 分析纯; 对二甲氨基苯甲醛 (DMAB) 分析纯; 乙醇 (95%), 分析纯。

1.2 玉米秸秆的植酸改性

称取一定量玉米秸秆粉末及 N, N-二甲基甲酰胺, 加入到三口烧瓶中, 置于超声波 (40 kHz、300 W) 超声预处理 10~60 min 后加入定量的植酸和尿素, 升温到 50~90℃, 反应 3~6 h 后将产物冷却至室温, 过滤, 50℃烘箱中干燥, 得到植酸改性玉米秸秆 (PCS, phytic acid-modified corn stalk)。

1.3 植酸改性玉米秸秆复合高吸水树脂 (PCS-SA) 的合成

将一定量的植酸改性玉米秸秆粉末 (过 100~200 目筛) 和蒸馏水加入到 250 mL 三口烧瓶中搅拌并升温至 80℃, 糊化 30~60 min, 得到植酸改性玉米秸秆糊化液, 然后降温至 50~60℃, 加入中和度 50%~80% 的衣康酸、乙烯基吡咯烷酮和 N, N-亚甲基双丙烯酰胺单体混合溶液, 滴加 0.6%~1.6% 过硫酸铵-亚硫酸氢钠引发剂 (以单体质量计)。全部物料加完后, 聚合反应 3~5 h 后将聚合物凝胶倒出, 用无水乙醇洗涤 2~3 次, 用丙酮浸泡 12~24 h, 60℃下干燥, 粉碎, 得植酸改性玉米秸秆复合高吸水树脂 (PCS-SA)。

1.4 吸肥速率的测定

将 0.1 g 干燥、研细的 PCS-SA 放入尼龙网袋中, 并将尼龙网袋浸入 100 mL 尿素水溶液 (10 g/L) 中在室温下充分吸肥水。每隔 10 min 提出网袋, 沥干, 称取总质量, 求得吸肥率与吸肥时间的关系, 吸肥率-时间曲线上任意一点斜率即吸肥速率。按式 (1) 计算不同吸附时间的吸肥率。

$$\text{吸肥率}=(M_t-M_1-M_0)/M_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, M_0 为树脂的初始质量, g; M_1 为尼龙网袋的质量, g; M_t 为吸附时间为 t 时树脂的质量, g。

1.5 保肥率的测定

将充分吸氮肥后的 PCS-SA 凝胶置于表面皿中, 在 80℃ 的烘箱中干燥, 每隔 20 min 称其质量, 并按式 (2) 计算保肥率

$$\text{保肥率}=W/W_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中, W 为恒温干燥每隔 20 min 吸肥凝胶的质量, g; W_0 为吸肥凝胶的初始质量, g。

1.6 吸肥凝胶氮肥释放量和释放速率的测定

称取干燥、研细的 0.1 g PCS-SA, 放入 100 mL 尿素水溶液 (10 g/L) 中充分吸肥水, 吸饱后过滤, 采用分光光度法 (DB23/T) 测定滤液中尿素的含量, 并用差减法按式 (3) 计算 PCS-SA 对尿素的吸附量 Q_e 。

$$Q_e=(C_1V_1-C_2V_2)/m \quad (3)$$

式中, C_1 为吸肥前水溶液尿素质量浓度, g/L; V_1 为吸肥前水溶液的体积, L; C_2 为滤液尿素质量浓度, g/L; V_2 为滤液的体积, L; m , 为树脂的质量, g; Q_e 为树脂尿素的吸附量, g/g。

将充分吸肥后的 PCS-SA 凝胶放入盛有 200 mL 去离子水的密封试剂瓶中, 使凝胶完全被去离子水浸泡, 在室温条件下静置 70 h, 每隔 1 h 测定水溶液中尿素的含量, 按式 (4) 和式 (5) 分别计算尿素的释放量和释放率。

$$\text{释放量}=CV/m \quad (4)$$

$$\text{释放率}=CV/mQ_e \times 100\% \quad (5)$$

式中, C 为水溶液的尿素质量浓度, g/L; V 为溶液的体积, L。

1.7 土壤中尿素的缓释性能研究

称取 60~100 目干燥、研细的土壤颗粒样品 200 g, 加入 1 g 干燥、研细的 PCS-SA 和 5 g 尿素搅拌均匀, 装入事先用 200 目滤布封住底口的塑料管 (直径 7 cm) 中, 以不加 PCS-SA 的装置作为对照, 向其中缓慢滴加去离子水, 每隔 1 d 测定滤液中尿素的含量, 按式 (6) 计算尿素的释放率。

$$\text{释放率}=CV/m_0 \times 100\% \quad (6)$$

式中, m_0 为尿素的初始质量, g。

1.8 结构表征

采用德国布鲁克生产的 TENSOR27 型红外光谱仪对植酸改性玉米秸秆复合高吸水树脂的结构进行表征。采用日本日立公司生产的 HITACHIS-530 型扫描电镜 (SEM) 对植酸改性玉米秸秆复合高吸水树脂的形貌进行表征。

2 结果与分析

2.1 单体质量比对 PCS-SA 尿素溶液吸肥速率的影响

衣康酸和乙烯基吡咯烷酮质量比对 PCS-SA 尿

素溶液吸肥速率的影响如图 1 所示。由图 1 可知,随着 IA 和 NVP 质量比的增大,PCS-SA 吸肥速率和吸肥率逐渐增大,当 IA 和 NVP 质量比 $>70:30$ 时,吸肥速率和吸肥率逐渐减小。随着衣康酸质量的增加,-COO⁻数量增多,-COO⁻产生的静电排斥力有助于凝胶网络的伸展,同时 PCS-SA 内部 Na⁺数量增加,增大了 PCS-SA 三维网络内外的渗透压^[28-29],因此 PCS-SA 吸肥速率和吸肥率逐渐增大,当 IA 和 NVP 质量比为 70:30 时 PCS-SA 吸肥率达到最大值(360 g/g)。当 IA 和 NVP 质量比 $>70:30$ 时,由于衣康酸中 2 个侧基产生的位阻效应增大,聚合反应活性降低,衣康酸不能完全发生接枝共聚反应,无法形成较好的三维网络聚合物,导致吸肥速率和吸肥率变小。

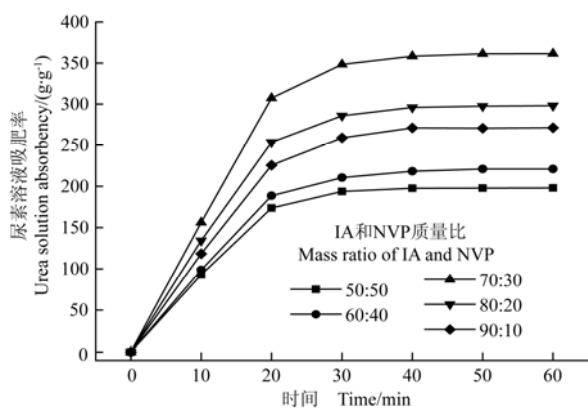


图 1 IA 和 NVP 质量比对 PCS-SA 尿素溶液吸肥速率的影响
Fig.1 Effect of mass of IA and NVP on urea solution absorbency rate of PCS-SA

2.2 单体质量比对 PCS-SA 尿素溶液保肥率的影响

衣康酸和乙烯基吡咯烷酮质量比对 PCS-SA 尿素溶液保肥率的影响如图 2 所示。由图 2 可知,随着 IA 和 NVP 质量比的增大,PCS-SA 对尿素溶液保肥率逐渐升高,但当 IA 和 NVP 质量比 $>70:30$ 时,保肥率开始降低。这是因为随着衣康酸质量的增加,PCS-SA 中亲水基团 COOH 和 COO⁻数量增大,它们能与水分子和尿素分子中的 C=O 和 NH₂ 形成氢键,使得 PCS-SA 内水分子以及尿素分子难脱离,因此 PCS-SA 保肥率逐渐增大。当 IA 和 NVP 质量比 $>70:30$ 时,由于衣康酸中两个侧基产生的位阻效应增大,衣康酸不能完全发生接枝共聚反应,无法形成完善的三维网络聚合物,因此 PCS-SA 内的水分子以及尿素分子比较容易逃逸出来,导致 PCS-SA 对尿素溶液保肥率降低。

2.3 单体质量比对 PCS-SA 吸肥凝胶尿素释放速率的影响

衣康酸和乙烯基吡咯烷酮质量比对 PCS-SA 吸肥凝胶尿素释放速率的影响如图 3 所示。由图 3 可

知,随着 IA 和 NVP 质量比的增大,尿素释放速率逐渐变大,但当 IA 和 NVP 质量比 $>70:30$ 时,尿素释放速率逐渐降低。由图 1 可知,PCS-SA 对尿素的吸肥率随着 IA 和 NVP 质量比的增大而增大。PCS-SA 吸肥凝胶外界环境为去离子水,因此尿素吸肥率越大的 PCS-SA 吸肥凝胶内外的渗透压差越大,尿素释放速率逐渐增大。当 IA 和 NVP 质量比为 70:30 时,试验发现 PCS-SA 对尿素的吸附量为 3.81 g/g,3 d 后尿素释放量 2.52 g/g,释放率为 66.14%。当 IA 和 NVP 质量比 $>70:30$ 时,空间位阻较大的衣康酸不能完全发生接枝共聚反应,无法形成完善的三维网络聚合物,PCS-SA 对尿素的吸肥率变小,渗透压差降低,因此尿素释放速率减小。

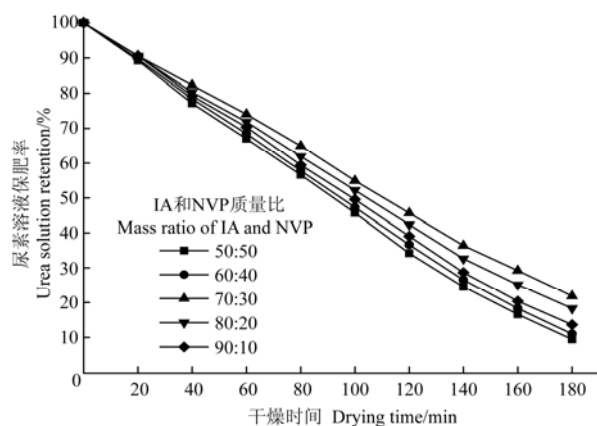


图 2 IA 和 NVP 质量比对 PCS-SA 尿素溶液保肥率的影响
Fig.2 Effect of mass of IA and NVP on urea solution retention of PCS-SA

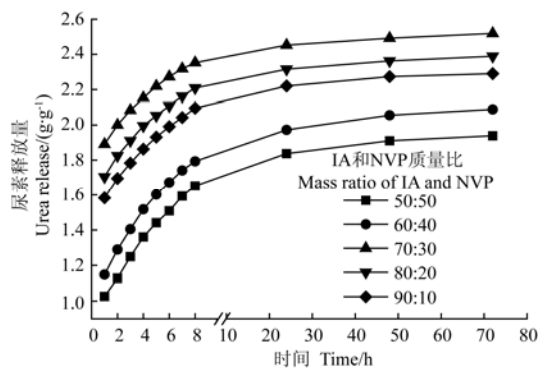
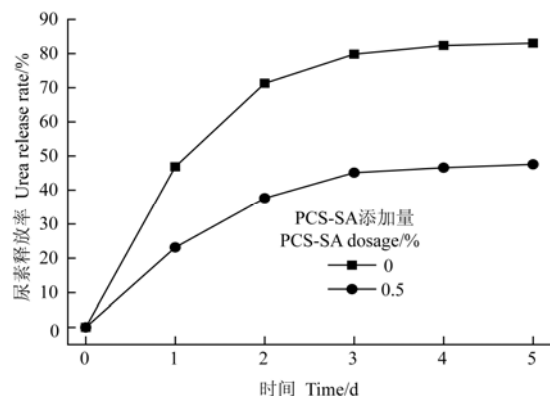


图 3 IA 和 NVP 质量比对 PCS-SA 吸肥凝胶尿素释放速率的影响
Fig.3 Effect of mass of IA and NVP on urea release rate of PCS-SA

2.4 PCS-SA 对土壤中尿素释放速率的影响

IA 和 NVP 质量比为 70:30 制备的 PCS-SA 加入土壤后对土壤尿素释放速率的影响如图 4 所示。当土壤中不加 PCS-SA 时,5 d 后土壤尿素释放率达到 83%;当向土壤中加入 0.5% PCS-SA 后,5 d 后土壤尿素释放率降低到 47.6%,因此向土壤中加入少量 PCS-SA 可以大幅度降低尿素释放速率。这是由于

PCS-SA 与土壤颗粒在粘合过程中, 不仅可以将其尿素分子吸附在土壤颗粒和 PCS-SA 的表面, 还能将其包裹于 PCS-SA 内或是 PCS-SA 与土壤颗粒结合形成的微孔结构内, 从而增加了土壤对肥料的吸附^[30]。PCS-SA 加入土壤后, 土壤形成稳定性团聚体的数量增多, 致使土壤结构发生了变化, 土壤孔隙度增加使得土壤对尿素的蓄持能力增强^[31]。另一方面, PCS-SA 吸附的尿素在释放过程中存在土壤和 PCS-SA 之间的多次尿素吸附-解吸附过程^[32], 从而降低了尿素的释放速率, 因此土壤中尿素的缓释性能优于去离子水。



注: IA 和 NVP 质量比为 70:30。
Note: Mass ratio of IA to NVP is 70:30.

图 4 PCS-SA 对土壤尿素释放速率的影响

Fig.4 Effect of phytic acid-modified corn stalk-composite superabsorbent (PCS-SA) on urea release rate of soil

2.5 植酸改性玉米秸秆复合高吸水树脂的红外光谱分析

图 5 为植酸改性玉米秸秆复合高吸水树脂的红外光谱, 图中 3445 cm^{-1} 处宽峰是植酸改性玉米秸秆羟基伸缩振动吸收峰和丙烯酰胺单元酰胺基 ($-\text{N H}_2$) 的特征吸收峰, 2932 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2$ 的反对称伸缩振动吸收峰, 1672 cm^{-1} 为乙烯基吡咯烷酮单元 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰^[33], 1640 cm^{-1} 为丙烯酰胺单元 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1080 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动, 1453 cm^{-1} 为衣康酸单元羧基反对称伸缩振动吸收峰^[11], 1401 cm^{-1} 为玉米秸秆苯环特征吸收峰。由此表明植酸改性玉米秸秆与 VP、IA 和 AM 发生了接枝共聚反应, 所合成的共聚物具有植酸改性玉米秸秆结构单元、VP 单元、IA 单元和 AM 单元, 得到了目标产物-植酸改性玉米秸秆复合高吸水树脂。

2.6 植酸改性玉米秸秆复合高吸水树脂 SEM 图像

图 6 为植酸改性玉米秸秆复合高吸水树脂 SEM 形貌图。从图 6 中可以看出, 植酸改性玉米秸秆复合高吸水树脂具有不规则的凹凸波状表面, 并伴有许多大微孔和小毛细孔, 这种结构有利于水分和尿素分子迅速渗透和扩散到树脂的三维网络结构中, 因此制得的植酸改性玉米秸秆复合高吸水树脂

具有良好的尿素吸肥、保肥和缓释性能。

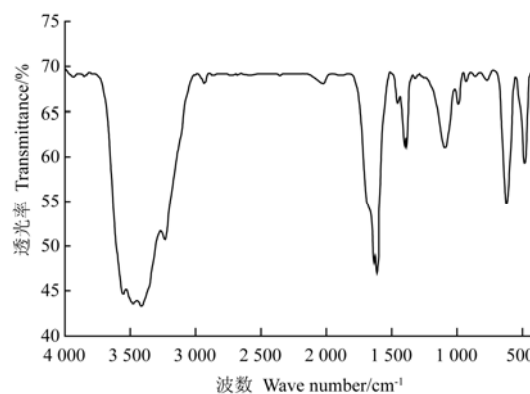
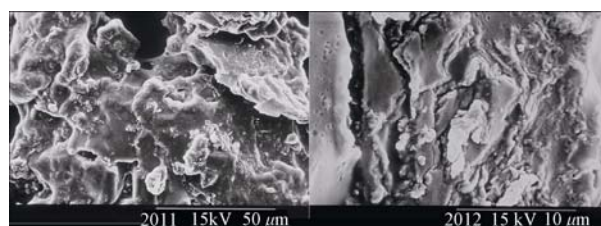


图 5 植酸改性玉米秸秆复合高吸水树脂的红外光谱图
Fig.5 FTIR spectrum of phytic acid-modified corn stalk-composite superabsorbent (PCS-SA)



a. 低放大倍数
a. Low magnification
b. 高放大倍数
b. High magnification

注: 15 kV 是电子加速电压; 2011 和 2012 为样品编号。

图 6 植酸改性玉米秸秆复合高吸水树脂 SEM 图

Fig.6 SEM micrographs of phytic acid-modified corn stalk-composite superabsorbent (PCS-SA)

3 结 论

1) 随着 IA 和 NVP 质量比的增大, PCS-SA 尿素吸肥速率、保肥率和尿素释放速率均有所提高, 但当 IA 和 NVP 质量比 $>70:30$, PCS-SA 尿素吸肥速率、保肥率和尿素释放速率均呈现下降趋势。

2) IA 和 NVP 质量比为 70:30 制备的 PCS-SA 40 min 尿素平衡吸肥率达 360 g/g , 相应的尿素吸附量为 3.81 g/g , PCS-SA 吸收 10 g/L 尿素水溶液的吸肥凝胶去离子水中 3 d 尿素释放率为 66.14% , 在土壤中添加 0.5% PCS-SA 时 5 d 土壤尿素释放率为 47.6% 。

3) FTIR 出现植酸改性玉米秸秆结构单元、VP 单元、IA 单元和 AM 单元的特征吸收峰, 初步表明制备的 PCS-SA 为目标产物。

4) SEM 表明 PCS-SA 具有不规则的凹凸波状表面, 并伴有许多大微孔和小毛细孔, 有利于水分和尿素分子快速渗透和扩散到树脂的三维网络结构中。

[参 考 文 献]

- [1] 王月祥. 缓/控释肥料的研究现状及进展[J]. 化工中间体, 2010, 6(3): 11-15.
Wang Yuexiang. Research advance in slow/controlled-release fertilizers[J]. Chemical Intermediates, 2010, 6(3): 11-15. (in Chinese with English abstract)

- [2] 王勇, 小岛纪德. 改良荒漠化土壤的多功能高分子复合材料的制备及其应用[J]. 中国水土保持, 2008, 317(8): 44—47. Wang Yong, Kojima Toshinori. Preparation and application of multi-functional polymer composite material to improving desertification soil[J]. Soil and Water Conservation in China, 2008, 317(8): 44—47. (in Chinese with English abstract)
- [3] 鲍艳, 马建中, 李娜. 丙烯酸类高吸水树脂的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2011, 42(4): 116—118. Bao Yan, Ma Jianzhong, Li Na. Preparation and properties of super absorbent acrylic resin[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(4): 116—118. (in Chinese with English abstract)
- [4] 杜太生, 康绍忠, 张富仓, 等. 固体水的吸水特性及其抗旱节水效应[J]. 干旱地区农业研究, 2002, 20(3): 49—53. Du Taisheng, Kang Shaozhong, Zhang Fucang, et al. Study on water retaining properties of solid water and its effect on soil and crops[J]. Agricultural Research In The Arid Areas, 2002, 20(3): 49—53. (in Chinese with English abstract)
- [5] 尤晶, 李永胜, 朱国鹏, 等. 保水剂农业应用研究现状与展望[J]. 广东农业科学, 2012, 39(12): 76—79. You Jing, Li Yongsheng, Zhu Guopeng, et al. Research and application status and development of super absorbent polymers in agriculture[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2012, 39(12): 76—79. (in Chinese with English abstract)
- [6] 李晶晶, 白岗栓. 保水剂在水土保持中的应用及研究进展[J]. 中国水土保持科学, 2012, 10(1): 114—120. Li Jingjing, Bai Gangshuan. Application and development of water holding agents in soil and water conservation[J]. Science of Soil and Water Conservation, 2012, 10(1): 114—120. (in Chinese with English abstract)
- [7] 李振, 王百田, 曹晓阳, 等. 不同水分胁迫下保水剂与肥料混合对苗木蒸腾速率的影响[J]. 广东农业科学, 2011, 38(24): 50—53. Li Zhen, Wang Baitian, Cao Xiaoyang, et al. Effect of Saplings' transpiration rate in different conditions of water stress by using super absorbent polymers (sap) and fertilizer mixture[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2011, 38(24): 50—53. (in Chinese with English abstract)
- [8] 刘春晓, 曹杨, 王晓杰, 等. 小麦秸秆对尿素中养分的吸附研究[J]. 江西农业学报, 2010, 22(7): 125—127. Liu Chunxiao, Cao Yang, Wang Xiaojie, et al. Research on absorption of wheat straw to nutrient in urea solution[J]. Acta Agriculture Jiangxi, 2010, 22(7): 125—127. (in Chinese with English abstract)
- [9] Liang Rui, Yuan Hongbo, Xi Guoxi, et al. Synthesis of wheat straw-g-poly (acrylic acid) superabsorbent composites and release of urea from it[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77(2): 181—187.
- [10] Liu Jia, Li Qian, Su Yuan, et al. Synthesis of wheat straw cellulose-g-poly(potassium acrylate)/PVA semi-IPNs superabsorbent resin[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(1): 539—546.
- [11] Li Qian, Ma Zuohao, Yue Qinyan, et al. Synthesis, characterization and swelling behavior of superabsorbent wheat straw graft copolymers[J]. Bioresource Technology, 2012, 118: 204—209.
- [12] Liu Zuoxin, Miao Yonggang, Wang Zhenying, et al. Synthesis and characterization of a novel super-absorbent based on chemically modified pulverized wheat straw and acrylic acid[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77(1): 131—135.
- [13] Ma Zuohao, Li Qian, Yue Qinyan, et al. Synthesis and characterization of a novel super -absorbent based on wheat straw[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 2853—2858.
- [14] Xie Lihua, Liu Mingzhu, Ni Boli, et al. Slow-release nitrogen and boron fertilizer from a functional superabsorbent formulation based on wheat straw and attapulgite[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 167(1): 342—348.
- [15] Wan Tao, Huang Runqiu, Zhao Qihua, et al. Synthesis and swelling properties of corn stalk-composite superabsorbent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(1): 698—703.
- [16] Wan Tao, Huang Runqiu, Zhao Qihua, et al. Synthesis of wheat straw-composite superabsorbent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(5):3404-3410
- [17] 罗雷, 万涛, 熊磊, 等. 小麦秸秆接枝 AA/AM 高吸水树脂的结构及性能[J]. 广州化工, 2013, 41(4): 60—63. Luo Lei, Wan Tao, Xiong Lei, et al. Structure and properties of wheat straw grafted-poly(AA/AM) superabsorbent[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(4): 60—63. (in Chinese with English abstract)
- [18] 孙自顺, 万涛, 熊磊, 等. 玉米秸秆复合高吸水树脂的制备与性能[J]. 广州化工, 2012, 40(8): 74—77. Sun Zishun, Wan Tao, Xiong Lei, et al. Preparation and properties of corn stalk-composite superabsorbent[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(8): 74—77. (in Chinese with English abstract)
- [19] 臧天顺, 万涛, 张睿, 等. 光聚合法高岭土复合 AA-AM-SSS 高吸水树脂的研究[J]. 化工新型材料, 2010, 38(4): 33—36. Zang Tianshun, Wan Tao, Zhang Rui, et al. Study on the kaolinite composite-AA-AM-SSS superabsorbent by photopolymerization[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(4): 33—36. (in Chinese with English abstract)
- [20] Wan Tao, Yao Jie, Ma Xiaoling. Preparation of poly (AA-AM) water superabsorbent by inverse microemulsion polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(6): 3859—3864.
- [21] Wan Tao, Wang Lan, Yao Jie, et al. Saline solution absorbency and structure study of poly (AA-AM) water superabsorbent by inverse microemulsion polymerization[J]. Polymer. Bulletin, 2008, 60(4): 431—440.
- [22] Wan Tao, Wang Xiaoqing, Yuan Yi, et al. Preparation of bentonite-poly[(acrylic acid) -acrylamide] water superabsorbent by photopolymerization[J]. Polymer. International, 2006, 55(12): 1413—1419.
- [23] Wan Tao, Wang Xiaoqing, Yuan Yi, et al. Preparation of a kaolinite-poly(acrylic acid acrylamide) water superabsorbent by photopolymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(3): 2875—2881
- [24] 万涛, 何文琼, 袁毅, 等. 水溶液聚合高岭土复合高吸水树脂的研究[J]. 弹性体, 2004, 14(5): 43—46. Wan Tao, He Wenqiong, Yuan Yi, et al. Study on kaolinite composite water superabsorbent by water solution polymerization[J]. China Elastomerics, 2004, 14(5): 43—46. (in Chinese with English abstract)
- [25] 万涛, 何文琼, 蒯全寿, 等. 反相悬浮聚合膨润土复合聚丙烯酸钠-丙烯酰胺高吸水树脂的研究[J]. 弹性体, 2003, 13(2): 8—12. Wan Tao, He Wenqiong, Xi Quanshou, et al. Study on bentonite composite polysodiumacrylate-acrylamide high water-absorbing copolymer resin by inverse suspension polymerization[J]. China Elastomerics, 2003, 13(2): 8—12. (in Chinese with English abstract)
- [26] 万涛, 朱忠伟, 许晓东, 等. 水溶液聚合高岭土复合 AA-AM 高吸水树脂的研究[J]. 现代化工, 2003, 23(4): 35—38. Wan Tao, Zhu Zhongwei, Xi Quanshou, et al. Study on kaolinite composite polysodium acrylate-acrylamide high water-absorbing copolymer resin synthesized by water

- solution polymerization[J]. *Modern Chemical Industry*, 2003, 23(4): 35—38. (in Chinese with English abstract)
- [27] 万涛, 杨凯, 朱忠伟, 等. 反相悬浮聚合 AA-AM-HEMA 三元共聚高吸水树脂的研究[J]. *功能高分子学报*, 2003, 16(1): 26—30.
- Wan Tao, Yang Kai, Zhu Zhongwei, et al. Study on the AA-AM-HEMA high water-absorbing resin by inverse suspension polymerization[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2003, 16(1): 26—30. (in Chinese with English abstract)
- [28] Pourjavadi A, Amini-Fazl M S. Optimized synthesis of carrageenan-graft-poly (sodium acrylate) super-absorbent hydrogel using the Taguchi method and investigation of its metal ion absorption[J]. *Polymer International*, 2007, 56(2): 283—289.
- [29] Pourjavadi A, Ayyari M, Amini-Fazl M S. Taguchi optimized synthesis of collagen-g-poly(acrylic acid)/kaolin composite superabsorbent hydrogel[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(4): 1209—1216.
- [30] 谢建军, 梁吉福, 陶国华, 等. PAAMPS 高吸水树脂保肥性能研究[J]. *中南农业科技大学学报*, 2010, 30(5): 149—152.
- Xie Jianjun, Liang Jifu, Tao Guohua, et al. Study on fertilizer retention properties of PAAMPS superabsorbent resin[J]. *Journal of Central South University of Forestry and Technology*, 2010, 30(5): 149—152. (in Chinese with English abstract)
- [31] 廖人宽, 杨培岭, 任树梅. 高吸水树脂保水剂提高肥效及减少农业面源污染[J]. *农业工程学报*, 2012, 28(17): 1—10.
- Liao Renkuan, Yang Peiling, Ren Shumei. Review on super absorbent polymer application for improving fertilizer efficiency and controlling agricultural non-point source pollutions[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2012, 28(17): 1—10. (in Chinese with English abstract)
- [32] David S G H, Mark T S L. Water-polymer interactions and critical phenomena of swelling in inhomogeneous poly (acrylonitrile-acrylamide-acrylic acid) gels[J]. *Polymer*, 1994, 35(20): 4416—4422.
- [33] Qiao Jinli, Fu Jing, Lin Rui, et al. Alkaline solid polymer electrolyte membranes based on structurally modified PVA/PVP with improved alkali stability[J]. *Polymer*, 2010, 51(21): 4850—4859.

Urea solution absorbency and release properties of phytic acid-modified corn stalk composite superabsorbents

Qin Lili¹, Wan Tao^{1*}, Xiong Lei¹, Wu Daqing², Sun Mengmeng¹, Hu Junyan¹, Tan Xuemei¹

(1. *Mineral Resources Chemistry Key Laboratory of Sichuan Higher Education Institutions, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China*; 2. *Sichuan Petrochemical Co., Ltd, PetroChina, Chengdu 611930, China*)

Abstract: The growth of plants and vegetables is mainly a function of the quantity of fertilizer and water. It is very important to improve the utilization of water resources and fertilizer nutrients. However, about 40—70% of the nitrogen of the applied normal fertilizers is lost to the environment, and cannot be absorbed by plants and vegetables, causing not only large economic and resource losses, but also very serious environmental pollution. It has been reported that about 1/3 of nitrogen fertilizers enter into the atmosphere, where N₂O destroys the ozone layer, and about 1/3 of nitrogen fertilizers leach into the water, leading to eutrophication of water resources. As a by-product of corn crops, corn stalk is an abundant biodegradable resource whose main components are cellulose, hemicellulose, and lignin. Up to now, most of the crop residues have been focused on burying them back to improve the fertility of the soil, using them as the materials for the paper industry and producing protein feed, alcohol, and methane by microbial fermentation. Corn stalk can be used as a bioabsorbent, due to its large surface area and a number of hydrophilic hydroxyl groups on the macromolecular chains. However, its fertilizer adsorption capacity is still very low. Therefore, modification of corn stalk is needed to enhance its fertilizer adsorption capacity. Up to now, straw was either gelatinized, or modified by acid or/and base treatment and then grafted with some monomers to prepare straw composite superabsorbents. But there are no reports on the phytic acid-modified corn stalk composite superabsorbents. The present work aims to investigate the urea absorbency, urea retention, and urea release properties of phytic acid-modified corn stalk composite superabsorbents (PCS-SA) prepared by graft copolymerization of acrylamide (AM), vinyl pyrrolidone (VP), and itaconic acid (IA) with phytic acid-modified corn stalk (PCS) in an aqueous solution, using ammonium persulfate and sodium bisulfite as a redox initiator. The effect of the mass ratio of IA to VP on the urea absorbency, urea retention, and urea release rate of PCS-SA was investigated. The structure and morphology of PCS-SA were characterized by FTIR and SEM, respectively. The results showed that with an increasing IA and NVP mass ratio, the urea solution absorption rate, urea solution retention, and urea release rate of PCS-SA are improved. However, when the IA and NVP mass ratio was greater than 70:30, the urea solution absorption rate, urea solution retention, and urea release rate of PCS-SA decreased. PCS-SA, synthesized with an IA and VP mass ratio of 70:30, had a urea absorption capacity of 3.81g/g, urea absorbency of 360g/g within 40min, urea release ratio of 66.14% in distilled water after 3d, and urea release ratio of 47.6% in soil after 5 d, resulting in a significantly decreased urea release rate and an increasing urea retention of soil. FTIR spectrum of PCS-SA appeared as characteristics of absorption peaks which might be ascribed to a PCS structural unit, VP unit, IA unit and AM unit, respectively, as indicative of the target structure for the prepared PCS-SA. SEM showed that PCS-SA had an irregular and rugged surface, accompanied by many small and large pores, which can facilitate the permeation of urea solution into the polymeric network.

Key words: straw, fertilizers, urea, superabsorbent, slow release, phytic acid

(责任编辑: 张俊芳)