

两种功能高分子材料对沙土物理性质影响的比较

王 勇^{1,3}, 王龙昌², 小岛纪德³

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070;

2. 西南大学农学与生物科技学院, 重庆 400716; 3. 成溪大学理工学部, 日本 东京)

摘 要: 采用 SEM、透水系数法、加压板法等现代测试手段, 观察与分析高分子吸水树脂、固沙植被多功能高分子复合材料表面微观结构形态, 比较高分子吸水树脂与固沙植被多功能高分子复合材料改良沙土后沙土的透水、保水等特性及沙土水分的有效利用情况。实验结果证明固沙植被多功能高分子复合材料比高分子吸水树脂改良沙土的效果好, 使沙土的气、液、固三相相比有利植物的生长, 能保持高的水有效利用率。本实验结果为固沙植被多功能高分子复合材料的应用提供了新的依据。

关键词: 高分子吸水树脂; 功能复合材料; 透水系数; 沙土; 加压板法

中图分类号: S157.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7601(2008)05-0094-06

我国是严重缺水的国家, 有近 55% 面积的国土是干旱、半干旱和具有干旱特征的亚湿润地区^[1~3]。自然条件与生态环境都很差, 近年来随着西部地区人口的增加, 人们过度的利用土地, 进一步加剧了土地的荒漠化, 据统计 20 世纪 90 年代以后平均每年扩大 2461 km² 以上, 造成的损失每天达 1 亿元^[4], 并有向南方扩展的趋势, 荒漠化的危害已成为制约以上地区经济和社会发展, 人民生活水平提高的重要因素。有些荒漠化危害严重的地方, 人民的温饱问题至今尚未完全解决, 国民经济的持续、稳定发展得不到保障。提高有限水资源利用率一直被专家所重视, 上世纪 80 年代日本的远山等将高分子吸水树脂用于沙土的改良, 在沙土上进行植物栽培, 并取得一些研究成果^[5~8]。有研究报道^[9]: 高分子吸水树脂充分吸水后可改变沙土地固、液、气结构, 能阻止土壤的空气流动, 妨碍植物根的生长。将高分子吸水树脂用于沙地土壤的恢复与改良, 只解决了一个水的问题, 不能解决沙地土壤营养贫乏的问题。为了改进以上缺点, 人们作了一些改良实验, 如日本千叶工业大学的山口教授使用高分子吸水树脂与泥炭结合(利用泥炭的氮、磷、钾及微量元素等)作为沙漠绿化材料^[10~12]。国内近年 863 有关项目, 用插层聚合法合成的插层无机材料高分子吸水复合材料, 降低了高分子吸水树脂的成本, 配合无机肥料用于沙地土壤的恢复与改良。也有专利利用高分子吸水树脂与氮、磷、钾等肥料及糠、锯末制成复合材料, 用于

沙漠绿化、海滩绿化等, 但肥效利用率达不到较为满意的水平, 其大部分肥料渗透污染了地下水源。固沙植被多功能高分子复合材料(简称: 复合材料)是作者近年来开发的新型功能复合材料^[13]应用于沙土改良。我们采用聚氨酯作为高分子粘接剂, 把高分子吸水树脂, 高分子化肥^[14, 15]及其他营养材料有机地结合在一起, 形成松软的多孔高分子多功能复合材料。该材料能吸水、储水, 改良沙土结构, 可缓释高分子化肥及其它营养物质, 能满足植物生长需要, 达到改良荒漠化土壤的目的。植物种植实验表明, 多功能高分子复合材料能大大提高荒漠化土地的植物生产量^[16]。

本研究采用 SEM、透水系数法、加压板法等现代测试手段, 观察与分析了高分子吸水树脂、复合材料表面微观结构形态, 比较了高分子吸水树脂与固沙植被多功能高分子复合材料改良沙土后, 沙土的透水、保水等特性及沙土水分的有效利用情况。通过比较高分子吸水树脂与固沙植被多功能高分子复合材料对沙土物理性质的影响, 探讨该复合材料对改良沙土的作用机理与效果。为制备多功能复合材料用于恢复改良荒漠化土壤, 提供可靠的理论和实验依据。

1 材 料

1) 高分子吸水树脂: 高分子吸水树脂 P2(イゲタグルP2), 白色颗粒状(粒径 0.12~0.5 mm), 吸

收稿日期: 2008-05-07

基金项目: 国家留学基金项目(22842188)

作者简介: 王 勇(1956—), 男, 副教授, 主要从事多功能高分子复合材料在沙漠土壤中的应用研究。E-mail: yongwjp@yahoo.cn。

水量 500 倍,日本住友公司提供。

2) 高分子化肥:聚异丁叉二脲 (CDU), 白色粉状(100 目), 含氮量 31%, 日本テツソ旭肥料公司提供。

3) 高分子粘接剂:聚醚和 TDI 80 和其它组合发泡辅助剂(工业品,三井武田ケミカル公司)。

4) 固沙植被多功能高分子复合材料制备^[13]:

(a) 组合聚醚的配制:按比例称取聚醚分别依次发泡辅助剂,均匀搅拌数分钟。

(b) 将称量好的 TDI80 加入(a)中搅拌均匀后,再加入适量的高分子吸水树脂 P2 和 CDU(见表 1),并继续搅拌至液体发白后,迅速将液体倒入预先准备好的模具内,再放入 80~120℃烘箱内熟化两小时,冷却后粉碎成浅黄色泡沫状固体粉末。

表 1 复合材料中高分子吸水剂 P2 和高分子化肥的含量
Table 1 Content of high polymer absorbent resin P2 and fertilizer in the compound material

试样 Sample	P2 (%)	CDU (%)
1	10	40
2	20	30
3	25	25
4	30	20
5	40	10

表 2 复合材料与 P2 吸水倍率的比较
Table 2 Comparison of water absorbing rate of compound material and P2

试样 Sample	吸水倍率 Absorbing rate
1	45
2	70
3	85
4	105
5	128
P2	500

5) 实验沙土与试样:试验沙土为日本鸟取沙丘沙土(简称:鸟取沙),密度为 1.50 g/cm³,其中粗沙 2.9%,中沙 78.8%,细沙 18.3%。根据文献报道以及我们试验中的经验,在沙土中添加 0.5% 复合材料^[5,6,17],即:1~5 号复合材料分别与鸟取沙土均匀混合制成的复合沙土试样分别为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#],高分子吸水树脂 P2 与鸟取沙土均匀混合后制成的复合沙土试样为 6[#]。

2 测试方法

2.1 材料的微观分析

高分子吸水树脂 P2、复合材料的微观结构形态变化采用扫描电子显微镜(型号:ESEM-2700)观察和分析。

2.2 材料吸水性能的测定

材料吸水性能的测定方法为:称取 1 g 材料放入 1 000 ml 量筒中,加入蒸馏水,静置 24 小时待其材料充分吸水后,用 100 目筛子过筛至不再失水,再称量并计算吸水倍率比。吸水倍率 θ 为每克材料吸水的克数,其单位为 g/g

$$\theta = \frac{(W_2 - W_1)}{W_1}$$

式中: W_1 为材料的质量; W_2 为材料吸水后的质量。

2.3 饱和透水系数的测定^[18~19]

饱和透水系数采用定水位法测定。在自制的直径 78 mm,高 300 mm 透明塑料测定筒内,装入待测定的试样夯实后进行饱和和透水系数的测定(实验装置见图 1)。饱和透水系数 K_r 的计算公式:

$$K_r = \frac{Q_L}{t \cdot A \cdot h}$$

式中: Q 为 t 秒内的透水量(cm³); A 为试样的断面积(cm²); L 为试样的长度(cm); h 为水位差; t 为时间(s)。

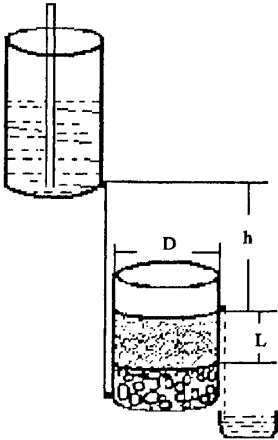


图 1 饱和透水系数测定装置
Fig.1 Determining device for saturated water permeability coefficient

2.4 PF-水分特征曲线的测定^[18~19]

PF-水分特征曲线的测定使用加压板法,利用图 2 所示的实验装置进行水分特征曲线的测定。将

试样装入直径 67 mm、高 70 mm 的不锈钢容器中浸水,使试样达到饱和后称重,然后放入压力室的多孔板上,加盖密封,加压数小时,载压后称重,算出压力下脱去的水分。压力从 10 cm H₂O 开始,1 500 cm H₂O 止,每 10 cm H₂O 递增。

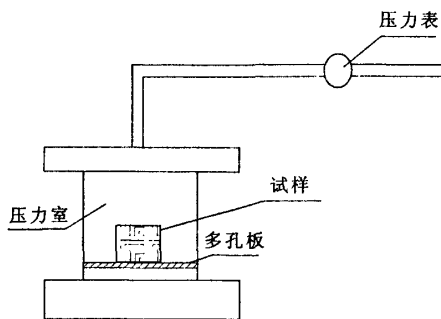


图 2 水分特征曲线测定装置

Fig.2 Determining device for water characteristic curve

3 结果与讨论

3.1 高分子吸水树脂与固沙植被多功能高分子复合材料的微观结构对比

高分子吸水树脂 P2 的微观结构从图 3 可知。高分子吸水树脂 P2 为固体结构,具有低交联度的三维网络和复杂的多级空间结构^[20],它们不溶于水,是一种亲水膨胀性物质。当高吸水性树脂 P2 与水充分接触时,高吸水性树脂分子吸水膨胀,产生收缩压,当膨胀压和收缩压平衡时,就形成了有弹性的饱和凝胶,吸水倍率较高(如图 4 所示)。复合材料为多孔泡沫状固体(如图 5 所示),高分子粘接剂聚氨酯发泡固化后为连通多孔泡状结构,该结构由不同体积的泡孔组成,大泡孔孔径在 100 μ 以上,易储水和导水,小泡孔的孔径为 1 μ 以下,易储气和导气。当复合材料与水充分接触时,复合材料中不同体积的泡孔都能吸水,多泡孔状结构粘接的高吸水树脂也能吸水膨胀形成饱和凝胶(如图 6 所示)。

3.2 高分子吸水树脂 P2 与复合材料吸水倍率的对比

由表 2 可知,纯高分子吸水树脂 P2 的吸水倍率高于复合材料的吸水倍率。复合材料主要是通过复合材料多泡孔结构吸水 and 多泡孔粘接的高分子吸水树脂 P2 来吸水。但多泡孔状结构粘接的高吸水树脂 P2 的含量有限,加上复合材料的聚氨酯泡沫结构限制,黏结在泡沫上的高分子吸水树脂 P2 在吸水后的膨胀凝胶受到一定的限制,所以在相同材料

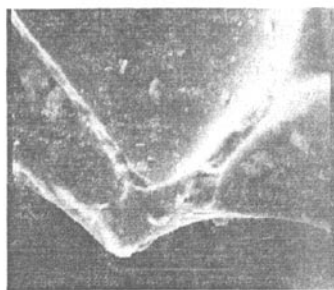


图 3 高分子吸水树脂 P2 的 SEM 照片

Fig.3 SEM photo of high polymer absorbent resin P2

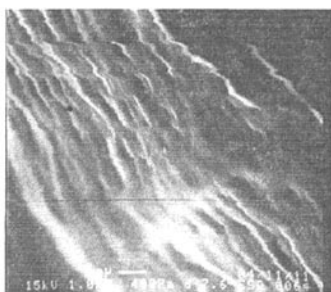


图 4 高分子吸水树脂 P2 吸水后的 SEM 照片

Fig.4 SEM photo of high polymer absorbent resin P2 after absorbing water

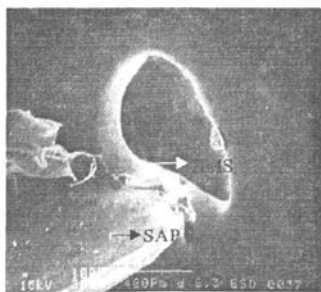


图 5 复合材料的 SEM 照片

Fig.5 SEM photo of compound material

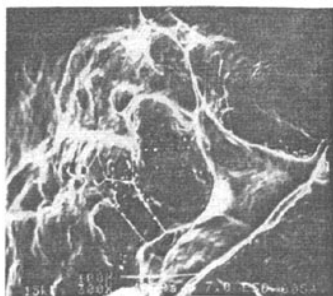


图 6 复合材料吸水后的 SEM 照片

Fig.6 SEM photo of compound material after absorbing water

使用量的情况下复合材料的吸水量低于纯高分子吸水树脂 P2。复合材料 1[#]~5[#] 试样的吸水率则是随着复合材料试样中高分子吸水树脂 P2 的含量增大而提高。

3.3 试样的饱和透水系数比较

如图 7 所示,鸟取沙的饱和透水系数较大 $K_r = 0.0133 \text{ cm/s}$,复合沙土 6[#] (含高分子吸水树脂 P2 的沙土) 的饱和透水系数 $K_r = 0.0002 \text{ cm/s}$,趋于零。因为高分子吸水树脂吸水后膨胀率增加,使沙土的气、液、固三相相比随之改变,形成的凝胶使水向下渗漏的速度变慢,而且由于高分子吸水树脂表面的 $-\text{COO}-$ 与土壤中的矿物,或通过多价阳离子与土壤中的阴离子基团桥接而絮凝,使高分子吸水树脂周围的土壤颗粒与高分子吸水树脂颗粒交联在一起,形成有机-无机复合团粒结构,从而阻止了水分向下渗透。在高分子吸水树脂充分吸水后,所形成的团粒结构隔水层更加致密,形成的凝胶减少了沙土中的空隙比,气,固相减小,液相增加改善了沙土的保水性。当高分子吸水树脂用量在 0.5% 以上时,形成的隔水层基本阻止了水分的下渗,从而在土壤的上方形成了水柱,饱和透水系数趋于零。不利于土壤和外界的水、气交换,从而也就不利于作物的生长。

复合沙土 1[#]~5[#] 的饱和透水系数 $K_r = 0.0103 \sim 0.0054 \text{ cm/s}$,在鸟取沙土与复合沙土 6[#] 之间。当水通过沙土空隙被复合材料吸收,复合材料中的多泡孔状结构和高分子吸水树脂吸水后,树脂的亲水基和水分子的水合作用使高分子吸水树脂网络张展,体积增大,因此产生网络内外离子浓度差。水分子在渗透压作用下渗透到复合材料内部,使复合材料进一步膨胀形成凝胶,在膨胀压力作用下复合材料的凝胶与临近的沙土结合,也形成有机-无机复合团粒结构,若干个团粒组合时,将形成一个网络结构,使沙土的气、液、固三相相比随之改变。气、液含量相对增加,固相含量相对减少。但这个网络上存在着多泡孔状结构,能渗透一定量的水。与高分子树脂凝胶网络相比,含复合材料沙土的液相减少,固相增加,导致透水系数增大。从而有利于提高土壤的透气、透水性,能减小土壤的昼夜温差,也就为作物的生长创造了更为适宜的物理环境。从图 7 可以看出,在复合沙土 1[#]~5[#] 中随着复合材料中高分子吸水树脂的含量增加,饱和透水系数大幅度降低。复合材料中的高分子吸水树脂的含量与饱和透水系数呈反比。复合材料中的高分子吸水树脂含量低于 25% 时饱和透水系数降低得较明显,高于

25% 时饱和透水系数降低不明显。

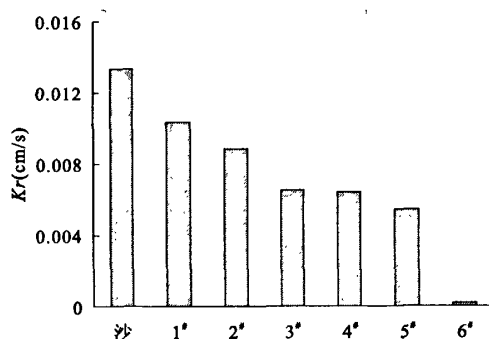


图 7 试样饱和透水系数

Fig. 7 Saturated permeability coefficient of the sample

3.4 试样的 PF-水分特征曲线对比

沙土中的水分是由固体部分所产生的各种吸引力和气液界面上所产生的毛细管力保持的,其保持力各不相同,受这种吸引力约束的土壤水,比松散的自由水的可动性低。为了显示这种可动性指标——土壤水自由能高低,可采用 PF-水分曲线表示,并判定出重力水、有效水、无效水等土壤水分特性。图 8 表示了鸟取沙土和复合沙土 1[#]~6[#] 的水分特征曲线。对比水分特征曲线可知,当 $\text{PF}=1$ 时鸟取沙的含水比为 0.39、复合沙土 1[#]~5[#] 的含水比在 0.51~0.77,复合沙土 6[#] 的含水比为 1.181963。复合沙土 1[#]~5[#] 的含水比是纯沙的 1.3~2.0 倍,并且随着复合材料中高分子吸水树脂的增加,其含水比增加。复合沙土 6[#] 的含水比是纯沙的 3 倍。当 $\text{PF} \approx 2$ 时,随着压力的增加复合沙土 1[#]~5[#] 试样的大小泡孔中的水被大量压出,排水速度较快,含水比下降较快。在 $\text{PF} \approx 2.5$ 时,鸟取沙的含水比下降较快。 $\text{PF} \approx 3.2$ 时,鸟取沙的含水比为 0.02474,几乎全部丧失;由于高分子吸水树脂的吸水作用可保留微量的水分,复合沙土 1[#]~5[#] 的含水比在 0.03019~0.1703 之间;复合沙土 6[#] 的含水比为 0.325566。在 $\text{PF}=1 \sim 3.2$ 之间,复合沙土 6[#] 所吸持的水分释放是比较缓慢的。随着压力递增含水比下降。但由于高分子吸水树脂中分子间低交联度的三维网络,并与水分子结合成氢键等化学键作用,保留了较高的含水比。在复合沙土 1[#]~5[#] 试样中,复合材料的含水包括有大小泡孔的水与高分子吸水树脂凝胶的水,随着压力增加,泡孔的水缓慢地被压出。含水比基本上在鸟取沙与复合沙土 6[#] 之间。试验结果表明:使用不同含量高分子吸水树脂的复

合沙土均能对沙土水分特征曲线产生明显影响,随高分子吸水树脂用量增加沙的含水比有明显增加。

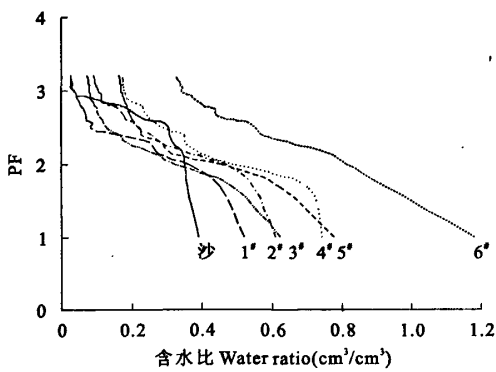


图 8 试样的水分特征曲线

Fig. 8 Water characteristic coefficient of the sample

3.5 试样的植物可利用含水比与水利用率的对比

在一般情况下植物可利用的含水量大多数在 $PF=1.8\sim3.2$ 之间^[18,19], $PF=1.8$ 以下的水是由于重力影响流向地下的重力水, $PF=3.2$ 以上时的水是化合水与结晶水, 植物不能利用。植物可利用含水比与水利用率的比较见表 3。

表 3 试样的植物可利用含水比与水利用率的对比

Table 3 Comparison of plant available water content and water use efficiency of the sample

试样 Sample	$PF_{1.8}$	$PF_{3.2}$	植物可利 用含水比 Plant available water content	水利用率(%) Water use efficiency
1	0.4225	0.0301	0.3924	92.8
2	0.4777	0.0729	0.4048	84.7
3	0.5370	0.0941	0.4429	82.5
4	0.6075	0.1604	0.4471	73.5
5	0.6488	0.1703	0.4785	73.7
6	0.8860	0.3256	0.5604	63.2
鸟取沙 Sandy soil	0.3598	0.0247	0.3351	93.1

注: * $PF_{1.8}$: $PF=1.8$ 时含水比(%); $PF_{3.2}$: $PF=3.2$ 时含水比(%); 植物可利用含水比 = $PF_{1.8} - PF_{3.2}$; 水利用率(%) = $\frac{(PF_{1.8} - PF_{3.2})}{PF_{1.8}} \times 100\%$ 。

由表 3 可知, 鸟取沙在 $PF=1.8\sim3.2$ 之间时植物可利用含水比约为 0.3351, 水利用率为 93.1%, 为最高; 复合沙土 6# 的植物可利用含水比约为 0.5604 是鸟取沙的 1.7 倍以上, 水利用率为 63.2% 为最低, 表明高分子吸水树脂的吸水量虽然较大, 但实际利用率并不高, 并且在沙土中形成的水

柱造成沙土中水分过多, 严重时往往造成植物根系空气缺乏而造成烂根。复合沙土 1#~5# 的植物可利用含水比在 0.3921~0.4785 之间, 是鸟取沙的 1.2~1.5 倍, 水利用率为 73.5%~92.8%, 介于鸟取沙与复合沙土 6# 之间。复合沙土 1#~5# 试样中随着复合材料的高分子吸水剂增加, 植物可利用含水比增大, 水利用率下降。试验表明复合沙土 1#~5# 试样在 $PF=1.8\sim2.0$ 之间含植物能吸收的有效水较多, 在实际应用中可根据植物生长的需要调节复合材料中高分子粘结剂泡孔的数目、大小以及高分子吸水树脂的用量来提高沙土的保水量和植物可利用有效水的含量。但复合材料中高分子吸水树脂含量高于 25% 时, 植物用可利用含水量的增加不明显。另外, 复合沙土中复合材料的多泡孔状结构可以有效防止由于土面蒸发而造成的土壤水分的缺失, 泡孔之间还具有多个相邻泡孔连通的管道, 泡孔渗水后植物的根系还能够由泡孔之间的管道深入到泡孔内部, 从而能吸收植物生长所需要的空气和水分, 同时可以使根系获得良好的支持, 同时也是沙土微生物活动的良好庇护所。复合材料吸水后形成的凝胶有一定的透水性, 能够连续渗出缓释的高分子化肥物质及其他营养物, 满足植物生长的需要。

4 结 论

1) 使用 0.5% 的复合材料和高分子吸水树脂 P2 材料改良沙土以后, 能增加沙土的含水量。高分子吸水树脂 P2 改良沙土后的含水量高于复合材料改良沙土后的含水量, 但水的利用率低于复合材料。

2) 使用 0.5% 的高分子树脂改良沙土后可使沙土的渗水系数大幅度下降, 趋于零, 能大大提高沙土的储水、保水的能力, 但形成的水柱降低了沙土的孔隙率不利于土壤和外界的水、气交换, 可能对植物生长造成一定的影响。复合材料含有多孔结构使改良的沙土气、液、固三相比随之改变, 气、液含量相对增加, 固相含量相对减少, 能形成一定的渗透通道从而有利于土壤和外界的水、气交换, 使饱和透水系数大于高分子吸水树脂的饱和透水系数, 通过调节复合材料中高分子吸水树脂的用量能使沙土保持对植物生长有利的渗透系数与保水量, 当复合材料中高分子树脂的含量高于 25% 时透水系数降低不明显。

3) 复合材料由于多孔结构, 比较高分子树脂改良沙土, 能形成适合于植物生长的土壤物理条件, 同时可使根系获得良好的支持和有利于微生物繁殖场所, 在植物生长期间能很好地调节植物对水、肥、气、热诸因素的需要, 以保证作物获得高产稳产。

参 考 文 献:

- [1] 朱俊凤,朱震达.中国沙漠化防治[M].北京:中国林业出版社,1993.
- [2] 夏训诚,樊胜岳.中国沙漠科学研究进展[J].科学通报,2000,5(18):1908—1911.
- [3] 朱震达,崔书红.中国南方的土地荒漠化问题[J].中国沙漠,1996,16(4):331—337.
- [4] 王 涛,赵哈林.中国沙漠科学的五十年[J].中国沙漠,2005,25(2):145—165.
- [5] 遠山 証雄.保水材の農業分野へ利用(1)[J].農業および園芸,1986,61:973—987.
- [6] 遠山 証雄.保水材の農業分野へ利用(2)[J].農業および園芸,1986,61:1087—1092.
- [7] 原田 信幸,下村 忠生.ポリアクリル酸塩系 SAP[J].工業材料,1998,42(4):26—30.
- [8] 小島 紀徳,古牧 繪莉,加藤 茂,等.人工的団粒形成土壤の物理性評価[J].農業土木學會論文集,2005.
- [9] 王 硯田,华 孟,赵小雯,等.高吸水性树脂的吸水性和保水特性[J].北京农业大学学报,1989,15(4):431—436.
- [10] Radjagukguk B, Nishizaki Y, Yazawa Y, et al. Characteristics of Tropical Peat and Its Possible Use as a Soil Ameliorant[J]. International Peat Journal, 1998, (8):107—112.
- [11] Jin F, Nishizaki Y, Yamaguchi T, et al. Desalination effect of adding peat to an allali sandy soil[J]. Intern Peat Journal, 1998, (8):81—86.
- [12] Yamaguchi T, Hayashi H, Yazawa Y, et al. Comparison of basic characteristics of humic acids extracted from peats and other sources[J]. Intern Peat Journal, 1998, (8):87—94.
- [13] 中国专利, ZL03118497.9.
- [14] 王 勇,万 涛.环保型长效化肥聚脲甲醛的合成研究[J].土壤通报,2001,32(2):73—74.
- [15] 王 勇.高分子材料与土壤化肥[J].功能材料,2004,35(增):2511—2517.
- [16] Wang Yong, Liu Jie. Use of polyurethane foams complex material to preserve moisture and fertility[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2007, 46:943—947.
- [17] 西出 勳,千家正照,西村直正.添加高分子系保水劑對旱地用水的有效利用[J].灌溉技術與管理論文集,1989,35:47—56.
- [18] 中野政詩,宮崎 毅.土壤物理環境測定法[M].日本:東京大學出版會,1995.
- [19] 小島 紀徳,古牧 繪莉,加藤 茂,等.人工的団粒形成土壤の物理性評価[J].農業土木學會論文集,2005.
- [20] 増田房義.高吸水性ポリマー[M].日本:共立出版株式會社,1988.

Comparison of effects of two functional polymer materials on physical properties of sandy soil

WANG Yong¹, WANG Long-chang², Toshinori Kojima³

(1. College of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China;

2. College of Agronomy and Biotechnology, Southwest University, Chongqing 400716, China;

3. Department of Materials and Life Sciences, Seikei University, Tokyo, Japan)

Abstract: The modern test methods such as SEM, permeability coefficient method, pressure-board method, etc, have been adopted to observe and analyze the surface microscopic structure of high polymer absorbent resin and high polymer sand-fixing vegetation compound materials (for short, compound materials), and to compare their influence on the properties of water percolation, conservation and use efficiency of sandy soil. It is proved that high polymer sand-fixing vegetation compound materials are better than high polymer absorbent resin in improving sandy soil, resulting in beneficial gas-liquid-solid ratio of sandy soil for plant growth, and maintaining high water use efficiency. The study results may provide new basis for the application of high polymer sand-fixing vegetation compound materials.

Keywords: polymer superabsorbent resin; functional composite; permeability coefficient; sandy soil; pressure-board method