

# 淀粉基赋钾保水剂的制备表征与保水释钾性能优化

白文波<sup>1</sup>, 沈会有<sup>2</sup>, 刘红杰<sup>3</sup>, 吕国华<sup>1</sup>, 范力仁<sup>2</sup>, 宋吉青<sup>1\*</sup>

(1. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081; 2. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 武汉 300057;  
3. 商丘市农林科学院, 商丘 476000)

**摘要:** 为优化合成一种兼具吸水和释钾功能的淀粉基赋钾保水新材料, 该研究通过单因素和正交试验, 比较分析了不同反应条件对淀粉基赋钾保水剂吸液释钾性能的影响; 并通过红外光谱和扫描电镜表征了原矿白云母、活化白云母和赋钾保水剂的结构和形貌特征。结果表明: 反应温度 950 ℃, 助熔剂 NaCl 和白云母质量比 2:1, 煅烧 2 h 时对白云母的活化效果最好, 释钾率和释钾量分别达到 92% 和 32.4 mg/g。淀粉、交联剂、引发剂、丙烯酰胺添加量和中和度分别为 20%、0.02%、0.4%、25% 和 80%, 活化白云母用量 20% 时, 赋钾保水剂达到最大吸液倍率 358 g/g (蒸馏水) 和 155 g/g (自来水), 且重复吸水倍率也明显大于纯淀粉基保水剂; 40 ℃ 下, 25 h 后赋钾保水剂仍能维持 40% 以上的初始水分。该赋钾保水剂吸水溶胀过程符合非 Fickian 扩散, 由水分子扩散和高分子链段松弛过程共同决定。赋钾保水剂的累积释钾量随活化白云母用量的增加而增大, 静水浸提 9 d 后, 钾释放量和释放率分别增加 2.59 和 3.64 倍。活化白云母除了部分以物理填充形式存在于淀粉基保水剂中外, 还有部分粉末在聚合过程中与有机物发生了反应。赋钾保水剂粗糙的表面有利于其吸水释钾性能的发挥。分析认为, 该研究中合成的淀粉基赋钾保水剂兼具保水持水和重复吸水性能, 而且对钾素具有缓释和促释作用。

**关键词:** 吸水率; 保水剂; 溶胀过程; 释钾性能; 结构表征

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.23.019

中图分类号: S152.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2019)-23-0151-10

白文波, 沈会有, 刘红杰, 吕国华, 范力仁, 宋吉青. 淀粉基赋钾保水剂的制备表征与保水释钾性能优化[J]. 农业工程学报, 2019, 35(23): 151—160. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.23.019 <http://www.tcsae.org>

Bai Wenbo, Sheng Huiyou, Liu Hongjie, Lü Guohua, Fan Liren, Song Jiqing. Preparing and characterizing starch-based potassium releasing superabsorbent polymer, and optimizing water absorption and potassium release[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(23): 151—160. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.23.019 <http://www.tcsae.org>

## 0 引言

干旱缺水和水肥利用效率低是制约中国农业可持续发展的突出问题。近年来, 随着全球气候变暖, 干旱加剧, 农业受旱面积不断扩大。中国肥料利用效率当季仅有 30%, 提高化肥利用率和化肥减量增效已成为中国农业可持续发展亟待解决的问题之一。保水剂是近年来发展迅速, 农业中应用较为普遍的化学节水措施之一, 日益受到国内外学者的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。保水剂作为一种高分子化合物, 能吸收自身质量数百倍乃至千倍的水分, 而且具有反复吸水功能, 其吸收的水分在物理挤压下很难释放出来, 但在作物根系根压作用下, 可缓慢释放供作物生长利用<sup>[3]</sup>。已有研究表明, 保水剂能提高土壤持水性<sup>[4]</sup>、增加土壤入渗<sup>[5]</sup>、减缓土壤水分蒸发<sup>[6]</sup>、改善土壤结构<sup>[5]</sup>, 促进作物生长<sup>[7]</sup>, 在节水农业和生态环境恢复中得到了广泛应用。

现阶段关于保水剂的研究主要集中在功能型保水新

材料的合成与性能优化<sup>[8-9]</sup>, 应用于不同作物和土壤的作用效果及其评价等<sup>[10-11]</sup>。由于功能单一的农用保水剂存在成本较高、耐盐性较差、性能不稳定或长效性不突出等缺点, 现阶段仍存在推广难、应用不普遍等诸多问题。研发和应用多功能复合型保水材料逐渐成为中国保水剂农业应用研究的主攻方向之一。围绕功能型保水剂, 现有研究主要集中于保水剂与水肥的耦合作用及互作影响研究<sup>[12-13]</sup>, 对单一营养成分和微量元素型缓控保水剂<sup>[14]</sup>, 以及复合营养长效保水剂的缓释节肥效果研究较少<sup>[15]</sup>, 鲜有赋钾保水功能新材料研发与应用方面的报道。钾是作物的品质元素和生长发育所必需的矿质元素, 在优化光合性能、促进光合产物运输、改善气孔运动、增强抗性等方面具有重要作用<sup>[16-18]</sup>。农田土壤中钾的丰缺及生物有效性与作物钾素营养状况密切相关, 直接影响作物生长发育、产量形成和农产品品质。

淀粉基高吸水树脂因其原材料淀粉丰富易得、成本低廉、吸水保水能力适中, 在农业生产中应用前景较为广泛<sup>[19]</sup>。本研究基于优化合成的淀粉基高吸水性树脂, 将活化后的原矿白云母复合到淀粉基吸水树脂中; 同时, 通过优化原矿白云母和复合新材料合成条件, 比较不同材料的吸液能力和释钾行为, 表征材料结构特征等, 旨在制备一种兼具稳定吸水保水和释钾功能的淀粉基赋钾

收稿日期: 2019-06-19 修订日期: 2019-10-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41601226)

作者简介: 白文波, 副研究员, 博士, 主要从事农业抗灾减损新材料研发与应用研究。Email: baiwenbo@caas.cn

\*通信作者: 宋吉青, 研究员, 博士, 博士生导师, 主要从事农用新材料创制与功能化研究。Email: songjiqing@caas.cn

保水新材料,为缓解中国农业生产中干旱缺水和钾肥利用效率低等提供技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

试验所用工业级白云母来自河北灵寿,主要有效成分为:  $K_2O$  10.57%,  $Na_2O$  0.49%,  $P_2O_5$  0.007%; 其重金属  $Hg$ 、 $As$ 、 $Cd$ 、 $Pb$  和  $Cr$  含量分别为 3.1、4.2、5.1、10.5 和 13.5 mg/kg。原矿白云母通过高温煅烧法,制备得到活化白云母,即将片状原矿白云母粉碎,过 30 目的分样筛,然后将粉碎后的白云母和助熔剂混合,经加热反应,一段时间后取出冷却,粉碎过筛,得到能释放可溶性钾离子的矿粉。

### 1.2 保水剂的制备

以木薯淀粉(食品级)为原料,丙烯酸(分析纯,天津市北辰方正试剂厂)和丙烯酰胺(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)为共聚单体,以  $N$ 、 $N'$ -亚甲基双丙烯酰胺(分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心)为交联剂,硝酸铵(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)和过硫酸铵(分析纯,天津市德恩化学试剂有限公司)为引发剂,采用水溶液聚合法<sup>[20]</sup>,制备纯淀粉基保水剂。通过单因素试验,在反应温度 60 °C,淀粉 20%、交联剂 0.04%、引发剂 0.6%、丙烯酰胺用量 20%和中和度 80%的条件下,制备得到吸水倍率最大(232 g/g)的淀粉基保水剂,基于此,将活化后的白云母复合到淀粉基保水剂体系中,制备得到淀粉基赋钾保水剂(此后简称:赋钾保水剂)。

### 1.3 试验设计

通过  $L_{16}(4^5)$  正交试验,考察 A-活化白云母添加量(20%、40%、60%、80%)、B-交联剂(0.02%、0.04%、0.06%、0.08%)、C-引发剂(0.4%、0.6%、0.8%、1.0%)、D-中和度(60%、70%、80%、90%)和 E-丙烯酰胺用量(10%、15%、20%、25%)对赋钾保水剂吸液释钾性能的影响。设定反应温度 60 °C,单体浓度 25%~30%,淀粉用量 20% (2 g),丙烯酸和丙烯酰胺质量总和为 10 g,其他因素的添加量都是相对于丙烯酸和丙烯酰胺的总质量而言。

在正交试验结果的基础上,进一步考察反应温度 60 °C,淀粉、交联剂、引发剂和丙烯酰胺用量分别为 20%、0.02%、0.4%和 25%,中和度 80%的情况下,活化白云母添加量(0%、20%、40%、60%、80%)对赋钾保水剂吸液释钾性能的影响。其中,所有因素添加量都是以丙烯酸和丙烯酰胺的总质量 10 g 为基准。

### 1.4 测定项目与方法

#### 1.4.1 保水释钾性能

吸液性能:称取一定量 20~30 目的干燥保水剂样品,室温下分别置于 250 mL 的蒸馏水、自来水、0.9%NaCl 溶液中浸泡,待吸液稳定,达到饱和状态时取出,用滤纸滤去多余的水分,并称质量,依下列公示计算吸液倍率。

$$S_t = (m_t - m_0) / m_0 \quad (1)$$

式中  $S_t$  为  $t$  时刻保水剂的吸液倍率, g/g;  $m_t$  为  $t$  时刻保水剂质量, g;  $m_0$  为干燥保水剂质量, g; 最大吸液倍率用  $S_{\max}$  表示。

保水性能:准确称取吸水饱和的赋钾保水剂样品  $m_0$ ,置于恒温 40 °C 的干燥箱中,每隔一段时间(即  $t$  时刻)取出称质量  $m_t$ ,按下列公式计算复合保水剂  $t$  时刻的保水率  $w_t$ 。

$$w_t = m_t / m_0 \quad (2)$$

重复使用性能:将吸水饱和的赋钾保水剂置于 70 °C 的烘箱中烘干至恒定质量  $m_{n0}$ ,然后将其重新置于蒸馏水中浸泡,48 h 后再次烘干称质量  $m_n$ 。如此重复上述步骤,依下列公式计算重复吸水饱和后的保水剂的平衡吸水倍率  $Q_n$ 。

$$Q_n = (m_n - m_{n0}) / m_{n0} \quad (3)$$

释钾性能:按照《控释肥料》行业标准(HG/T 4215-2011)规定的静水养分浸提法(25 °C)测定赋钾保水剂的钾素释放特征。分别称取活化白云母样品,20~30 目的赋钾保水剂样品 0.3 g,放入 100 目尼龙网袋里,25 °C 下将网袋置于 250 mL 蒸馏水中浸泡,隔段时间准确移取 5 mL 浸泡液(同时补入 5 mL 蒸馏水),置于 100 mL 容量瓶中定容。用原子吸收光度法测定移取液中钾离子含量,并根据所测样品浸泡液的体积  $V$ ,计算复合保水剂的累积释钾量和累积释钾率:

$$M = C \times V \times N \quad (4)$$

$$W = M / M_0 \quad (5)$$

式中  $N$  为放大倍数;  $M$  为供试样品的累积释钾量, mg/g;  $W$  为供试样品的累积释钾率, %;  $M_0$  为供试样品全钾量, mg。

#### 1.4.2 结构与形貌表征

红外光谱分析:将原矿白云母和高温活化后的白云母,以及淀粉基赋钾保水剂样品在 70 °C 下干燥 3 h,用 Avatar370 型傅立叶红外吸收光谱仪对样品进行红外光谱分析,考察样品功能团的变化。

扫描电镜分析:将干燥的白云母原矿样品粉末和高温活化后的混合样品粉末,以及淀粉基赋钾保水剂表面真空喷金后,用日立公司的 SU8010 型扫描电子显微镜对样品的表面形貌进行表征。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同反应条件对活化白云母释钾性能的影响

#### 2.1.1 煅烧温度

图 1a 反映的是当 NaCl 与白云母质量比为 1.5:1,煅烧 2 h 时,煅烧温度对活化白云母释钾状况的影响。随着煅烧温度的增加,活化白云母释钾率和释钾量均呈现先增加后减少的趋势;当煅烧温度增高至 950 °C 时,活化白云母的释钾率(66.1%)和释钾量(29.60 mg/g)达到最大;当煅烧温度继续增大至 1 000 °C 时,释钾率和释钾量大幅降低至 28.8%和 23.6 mg/g。

白云母半原胞  $[O_{20}(OH)_4]$  的层电荷密度较高,有很强的静电力,导致白云母中铝硅酸盐层与层间的阳离子紧密结合<sup>[21]</sup>,因此与白云母发生离子交换需要较高的温度。

图 1a 中白云母的释钾率随温度增高而增大, 可能由于白云母吸收的能量增加, 晶格振动剧烈, 晶面间距也逐步变大; 白云母的活性在 950 °C 的煅烧温度时达到最大。随着聚合反应进行, 助熔剂以熔融态形式与白云母表面接触并扩散进入层状结构空隙中, 白云母中的  $K^+$  被助熔

剂熔体中的  $Na^+$  替代而熔出进入液相中, 成为可溶性钾。当温度继续升高时, 晶体中晶格振动继续加剧, 很有可能会在一定程度上破坏整个晶体结构, 导致白云母活性反而降低。因此当煅烧温度高于 950 °C 时, 白云母的释钾率反而减小。

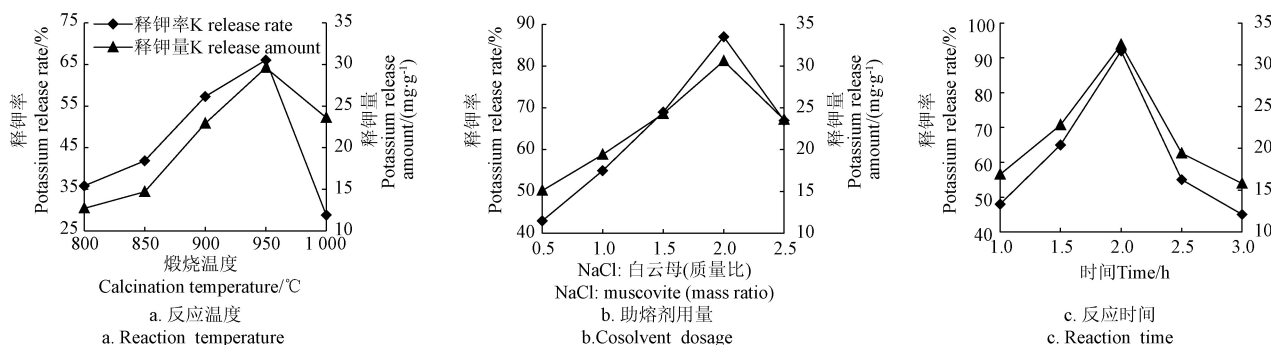


图 1 不同反应条件对活化白云母释钾性能的影响

Fig.1 Effects of different reaction conditions on potassium release capacities of activated muscovites

### 2.1.2 助熔剂用量

图 1b 是在煅烧温度 950 °C, 反应时间 2 h 时, 助熔剂 NaCl 用量对白云母释钾性能的影响。当助熔剂 NaCl 与白云母质量比增加至 2:1 时, 白云母释钾率和释钾量最大, 分别达到 87% 和 30.60 mg/g; 当二者比值继续增大时, 释钾性能反而下降。可见, 适当增加助熔剂 NaCl 的用量, 有助于更多的钠离子进入白云母的层状结构中, 置换出钾离子, 从而起到促进更多钾离子释放的作用; 但是当助熔剂 NaCl 与白云母质量比大于 2:1 时, 活化白云母受更多钠离子的影响, 反而会抑制钾离子的置换, 使得白云母释钾率降低。

### 2.1.3 煅烧时间

煅烧温度 950 °C, 助熔剂 NaCl 与白云母质量比为 2:1 时, 煅烧 2 h 对白云母的活化效果最好, 释钾率 (92%) 和释钾量 (32.4 mg/g) 均达到最大 (图 1c)。白云母在高温中保持一定的活化反应时间有助于获得较高的释钾性能; 但是过长的煅烧时间可能会改变白云母的结构, 使活性下降, 从而降低了白云母的释钾性能。

## 2.2 淀粉基赋钾保水剂吸液释钾性能

### 2.2.1 不同反应条件对赋钾保水剂吸液释钾性能的影响

表 1 显示的是活化白云母 (A)、交联剂 (B)、引发剂 (C)、中和度 (D) 和丙烯酰胺用量 (E) 对赋钾保水剂吸液释钾性能的影响。通常通过测试保水剂在不同溶液中的吸水倍率来评价保水剂的吸液性能。在蒸馏水、自来水和 0.9%NaCl 溶液中, 影响赋钾保水剂吸液性能的因素贡献大小分别为: 丙烯酰胺 > 活化白云母 > 中和度 > 交联剂 > 引发剂, 活化白云母 > 丙烯酰胺 > 引发剂 > 中和度 > 交联剂, 中和度 > 活化白云母 > 丙烯酰胺 > 引发剂 > 交联剂。保水剂在农业应用中, 其在自来水和 0.9%NaCl 溶液中的吸水倍率更具有实际意义。据此认为活化白云母用量是影响赋钾保水剂吸液倍率最主要的因素之一。

进一步通过正交试验中最优水平分析表明, 赋钾保水剂在不同溶液中获得最大吸水倍率的最优试验条件也

略有不同。蒸馏水中的最优实验条件为: 活化白云母、交联剂、引发剂、中和度和丙烯酰胺用量分别为 20%、0.02%、0.4%、90% 和 10%; 而在自来水和 0.9%NaCl 溶液中, 最优条件发生变化的是活化白云母和交联剂用量分别增加至 40% 和 0.04%。利用最优试验条件, 测得的赋钾保水剂最大吸液倍率分别为 406 g/g (蒸馏水)、249 g/g (自来水) 和 60 g/g (0.9%NaCl 溶液)。本研究合成的赋钾保水剂的吸水倍率达到了《中华人民共和国农业行业标准-农林保水剂》(NY886-2010) 标准对保水剂吸水性参数的相关要求。

不同因素对赋钾保水剂释钾量的影响因素大小依次为: 活化白云母 > 丙烯酰胺 > 交联剂 > 中和度 > 引发剂 (表 1), 说明在整个反应体系中, 活化白云母和丙烯酰胺用量是影响赋钾保水剂释钾量的主要因素。10 d 内赋钾保水剂释钾量达到最优的试验条件为: 活化白云母、交联剂、引发剂、中和度和丙烯酰胺用量分别为 80%、0.02%、0.4%、80% 和 25%, 此条件下的释钾量达到 8.69 mg/g。结合不同因素对赋钾保水剂吸液性能的影响, 初步确定活化白云母用量是综合影响赋钾保水剂吸液释钾性能最主要的因素之一。

### 2.2.2 活化白云母用量对赋钾保水剂吸水倍率的影响

保水剂的吸持水特性是评价保水剂性能的重要指标之一, 可以通过吸水倍率和重复吸水性来反映。图 2a 中, 当活化白云母用量为 20% 时, 赋钾保水剂吸液倍率达到最大 358 g/g (蒸馏水) 和 155 g/g (自来水), 这一最佳用量与正交试验结果一致。如果继续增加活化白云母用量, 赋钾保水剂的吸液倍率反而呈现下降趋势。白云母属于层状硅酸盐黏性矿物, 自身并没有很大的吸液能力; 但白云母粉体表面有一些羟基和不同的活性点, 因此具有较大的化学活性<sup>[22]</sup>。将适量活化后的白云母复合到淀粉基保水剂中, 可以提高保水剂的生物相容性, 进而有助于增加其吸液性能。活化白云母添加量继续增加时, 其空间位阻增大, 赋钾保水剂中的基体树脂含量就相对减少, 可能会增加保水剂的交联强度, 反而会减弱其吸液能力。

表 1 淀粉基赋钾保水剂吸液释钾性能正交试验结果

Table 1 Orthogonal experimental results for water adsorption and potassium release of starch-based potassium releasing superabsorbent polymer

序号 Number	因素 Factors					吸液倍率 Water absorbency/(g·g <sup>-1</sup> )			释钾量 Potassium release amount/(mg·g <sup>-1</sup> )
	活化白云母 Activated muscovite/%	交联剂 Crosslinking agent/%	引发剂 Initiator/%	中和度 Neutralization/%	丙烯酰胺 Acrylamide/%	L1	L2	L3	
1	20	0.02	0.4	60	10	385	227	43	2.26
2	20	0.04	0.6	70	15	259	161	40	2.07
3	20	0.06	0.8	80	20	225	136	39	2.03
4	20	0.08	1.0	90	25	248	129	37	1.77
5	40	0.02	0.6	80	25	206	98	38	5.28
6	40	0.04	0.4	90	20	320	174	55	3.89
7	40	0.06	1.0	60	15	269	153	35	3.80
8	40	0.08	0.8	70	10	288	162	39	3.25
9	60	0.02	0.8	90	15	247	130	46	4.61
10	60	0.04	1.0	80	10	227	135	41	4.86
11	60	0.06	0.4	70	25	129	87	32	5.49
12	60	0.08	0.6	60	20	145	96	27	4.88
13	80	0.02	1.0	70	20	133	78	25	7.63
14	80	0.04	0.8	60	25	125	68	26	7.30
15	80	0.06	0.6	90	10	276	117	41	6.24
16	80	0.08	0.4	80	15	163	108	34	6.92
平均 Mean 1	279	243	249	231	294				
平均 Mean 2	271	233	222	202	235				
平均 Mean 3	187	225	221	205	206				
平均 Mean 4	174	211	219	273	177			L1	
极差 Range	105	32	30	71	117				
因素主次 Primary and secondary factors					E>A>D>B>C				
最优水平 Optimal level					A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub> D <sub>4</sub> E <sub>1</sub>				
平均 Mean 1	163	133	149	136	160				
平均 Mean 2	147	135	118	122	138				
平均 Mean 3	112	123	124	119	121				
平均 Mean 4	93	124	124	138	96			L2	
极差 Range	70	12	31	19	64				
因素主次 Primary and secondary factors					A>E>C>D>B				
最优水平 Optimal level					A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub> D <sub>4</sub> E <sub>1</sub>				
平均 Mean 1	40	38	43	33	41				
平均 Mean 2	42	41	37	34	39				
平均 Mean 3	37	37	38	38	37				
平均 Mean 4	32	37	35	45	33			L3	
极差 Range	10	4	7	12	8				
因素主次 Primary and secondary factors					D>A>E>C>B				
最优水平 Optimal level					A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub> D <sub>4</sub> E <sub>1</sub>				
平均 Mean 1	2.033	4.945	4.640	4.560	4.153				
平均 Mean 2	4.055	4.530	4.618	4.610	4.350				
平均 Mean 3	4.960	4.390	4.300	4.773	4.608				
平均 Mean 4	7.023	4.205	4.515	4.128	4.960				
极差 Range	4.99	0.74	0.34	0.645	0.807				
因素主次 Primary and secondary factors					A>E>B>D>C				
最优水平 Optimal level					A <sub>4</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub> D <sub>3</sub> E <sub>4</sub>				

注: L1、L2 和 L3 分别表示在蒸馏水、自来水和 0.9%NaCl 溶液中的吸水倍率; A、B、C、D 和 E 分别表示白云母、交联剂、引发剂、中和度和丙烯酰胺用量。  
Note: L1, L2 and L3 denote the water absorbency in the distilled water, the tap water and 0.9% NaCl solution, respectively. A, B, C, D and E denote activated muscovite, crosslinking agent, initiator, neutralization and acrylamide amount, respectively.

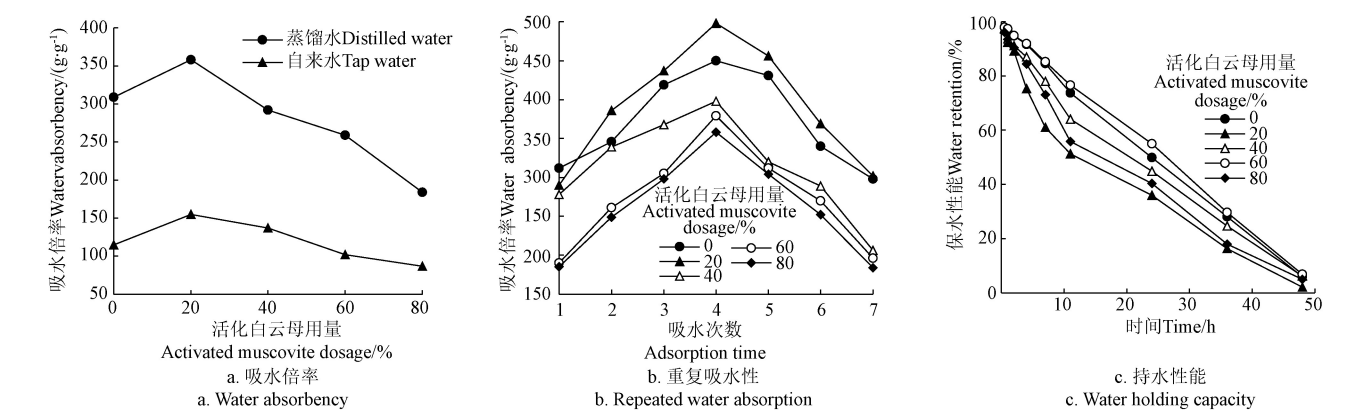


图 2 不同用量活化白云母对淀粉基赋钾保水剂吸持水性能的影响

Fig.2 Effect of activated muscovite dosage on water absorbing and holding capacity of starch-based potassium releasing superabsorbent polymer

2.2.3 活化白云母用量对赋钾保水剂重复使用性的影响

图 2b 显示的干燥温度为 70 ℃ 时，活化白云母用量对赋钾保水剂重复吸水性的影响。比较纯淀粉基保水剂和赋钾保水剂二者的吸液倍率均在第四次吸水溶胀时达到最大，此后则急剧减小。只有当活化白云母用量为 20% 时，赋钾保水剂的最 大的吸液倍率才高于纯淀粉基保水剂。这可能是由于活化白云母用量 20% 时，赋钾保水剂在吸水溶胀过程中，已被活化出来的游离钾离子会使保水剂网络内外渗透压增大，有利于水分子吸收，进而增加了赋钾保水剂的吸液倍率；随着活化白云母用量的继续增大，大量的活化白云母在赋钾保水剂中可能只起到了物理填充的作用，以至于其在吸水溶胀过程中阻碍了内部网络的扩张，吸液倍率反而降低。此外，试验设置 70 ℃ 的干燥条件，可能也会对保水剂内部的交联结构产生一定程度的破坏，进而加剧了吸液倍率的降低。

2.2.4 活化白云母用量对赋钾保水剂持水性能的影响

保水剂在吸水溶胀平衡后，持水能力的强弱直接影响其在农田中的使用效率和使用寿命。由图 2c 可知，不同用量活化白云母对赋钾保水剂持水性的影响趋势是一致的。开始的 10 h 内为快速失水阶段，失去了将近 60% 左右的初始含水量；随着失水时间的延长，失水速率呈递减趋势；失水 25 h 后，赋钾保水剂仍能维持 40% 以上的初始水分。说明即使在较高的环境温度下，赋钾保水剂仍具有良好的持水性能，能长时间维持较高的含水量，持续供应作物生长所需。比较而言，活化白云母用量为 60% 时，赋钾保水剂持水性能最优。

2.2.5 活化白云母用量对赋钾保水剂吸水溶胀机理的影响

吸水树脂的吸水溶胀过程一般为：水分子首先通过与树脂表面亲水基团的作用扩散到吸水树脂内部，然后在扩散作用下引起网络内外结构的浓度差，进而导致高分子网络张开；最后是 整个高分子网络结构扩张，使树脂吸水达到平衡<sup>[23]</sup>。这三个阶段都有可能对高分子吸水材料的吸水速率产生重要影响。如果整个吸水速率取决于水分子的扩散速率，则保水剂的吸液量与时间的平方根成正比<sup>[24]</sup>；如果吸水速率取决于高分子链段的扩张速率，则保水剂的吸液量与吸水时间成正比，与吸水时间平方根成 S 型形状<sup>[25]</sup>。

为了更清晰地表征赋钾保水剂的初期吸水溶胀过程，可采用下述动力学模型来描述<sup>[26]</sup>

$$F = (m_t - m_0) / (m - m_0) = Kt^n \quad (0 < m_t/m < 60\%) \quad (6)$$

两边求对数可得

$$\ln F = \ln K + n \ln t \quad (7)$$

式中  $m$  为溶胀平衡时保水剂的质量，g； $F$  为  $t$  时刻保水剂的质量和溶胀平衡质量比值； $K$  为保水剂吸水溶胀速率常数，此值与整个保水剂的网络结构和溶剂有关系； $n$  是保水剂吸水特征指数，表示反应扩散的种类。

当  $n \leq 0.5$  时，符合 Fickian 扩散行为，此时水分子扩散至树脂网络内部的速率很慢，在溶胀过程起决定作用；当  $0.5 < n < 1$  时为 非 Fickian 扩散，此过程由水分子扩散

和高分子链段松弛过程两者共同决定；当  $n \geq 1$  时也是非 Fickian 扩散，此时水分子的扩散速率较快，高分子链段的松弛速率很小，所以整个过程由后者决定。

表 2 中不同用量活化白云母合成的赋钾保水剂的溶胀指数  $n$  均介于 0.5~1 之间，由此证明赋钾保水剂的吸水速率符合非 Fickian 扩散，由水分子扩散和高分子链段松弛过程两者共同决定。随着活化白云母用量的增加， $n$  值依次递减，溶胀速率常数  $K$  则是递增的趋势，说明赋钾保水剂的吸液溶胀速率会随着活化白云母用量的增加而增大。此外，添加活化白云母在增加水分子扩散的同时，也有效减小了高分子链松弛速度。这可能是由于活化白云母中的阳离子在吸水溶胀时，影响了保水剂三维网络结构的内外渗透压，使外部溶液的渗透压增大，从而增加了高分子链的伸展难度，使高分子链松弛速度减小。

表 2 不同活化白云母用量的样品模型拟合参数

Table 2 Model fitting parameters of experimental samples with different activated muscovite dosages

活化白云母用量 Activated muscovite dosage/%	线性拟合方程 Linear fitting equation	$n$	$\ln K$	$R^2$
0	$y=0.702\ 9x-5.098\ 9$	0.702 9	-5.098 9	0.989 9
20	$y=0.685\ 5x-4.964\ 1$	0.685 5	-4.964 1	0.996 5
40	$y=0.670\ 6x-4.870\ 0$	0.670 6	-4.870 0	0.996 4
60	$y=0.657\ 1x-4.751\ 6$	0.657 1	-4.751 6	0.995 3
80	$y=0.653\ 8x-4.710\ 1$	0.653 8	-4.710 1	0.992 8

2.2.6 活化白云母用量对静水中赋钾保水剂释钾量的影响

图 3 中，不同用量活化白云母对赋钾保水剂释钾量的影响趋势一致，而且随着浸提时间延长，累积释钾量逐渐增大，尤其在前 30 h 内，释钾量急剧上升；30~90 h 内，上升趋势逐渐平缓；90 h 后，赋钾保水剂缓慢释放钾素，并逐渐趋于稳定。

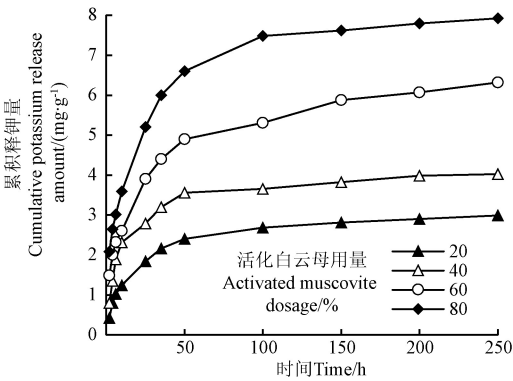


图 3 不同用量活化白云母对淀粉基赋钾保水剂累积释钾量的影响

Fig.3 Effect of activated muscovite on cumulative potassium release amount of starch-based potassium releasing superabsorbent polymer

2.2.7 不同材料的缓释性能比较

原矿白云母 RM 浸提 9 d 后，钾释放量和释放率分别由原来的 0.08 mg/g 和 0.077% 增加至 0.12 mg/g 和 0.11%

(表 3); 可见, RM 的钾素释放较为缓慢。白云母经高温活化后, 钾释放迅速, 只要与溶液接触, 其游离钾离子就会迅速释放, 与浸提 1 d 相比, 9 d 后钾释放量和释放率均提高了 5.23% 左右。对于赋钾保水剂 AM-SAP, 持续浸提 9 d 后, 钾释放量由原来的 2.22 mg/g 增加至 7.90 mg/g, 显著增加了 2.59 倍; 相应地, 钾累积释放率也由 17.56% 增加至 63.96%, 显著提高了 3.64 倍。说明 AM-SAP 能促进钾素释放; 相比活化白云母 AM, AM-SAP 虽然在浸提初期, 对钾的释放具有一定的滞缓作用, 但对钾的缓慢释放和持续释放的效应增强; 说明 AM-SAP 对钾具有一定的缓释和促释效应。

表 3 不同样品的释钾性能比较

Table 3 Comparison of potassium release properties of different experimental samples

天数 Date/d	累积钾释放量 Cumulative potassium release/(mg·g <sup>-1</sup> )			累积钾释放率 Cumulative potassium release rate/%		
	RM	AM	AM-SAP	RM	AM	AM-SAP
1	0.08	24.03	2.22	0.077	74.18	17.56
3	0.09	24.38	6.44	0.090	75.26	51.42
5	0.10	24.65	7.18	0.095	76.07	57.88
7	0.11	24.77	7.43	0.100	76.45	60.15
9	0.12	25.30	7.90	0.110	78.11	63.96

注: RM、AM 和 AM-SAP 分别为原矿白云母、活化白云母和淀粉基赋钾保水剂; 下同。

Note: RM, AM and AM-SAP are raw muscovite, activated muscovite, and starch-based potassium releasing superabsorbent polymer, respectively; same as below.

## 2.3 结构与形貌表征

### 2.3.1 红外光谱图

图 4 显示的是 RM、AM 和 AM-SAP 的红外光谱图。3 620.27、3 447.30、3 424.76、3 417.46、1 630.64 和 1 630.21 cm<sup>-1</sup> 出现的谱带为白云母粉末中吸附水的伸缩振动吸收峰, 1 025.90、1 054.51 和 981.51 cm<sup>-1</sup> 处出现 Si-O 的伸缩振动吸收峰, 749.20、711.29 cm<sup>-1</sup> 处出现的是 Si(Al)-O(Al)和 Si-O-Si(Al)的伸缩振动吸收峰, 531.49 和 552.72 cm<sup>-1</sup> 处出现的是 O-Si-O 弯曲振动与 K(Na)-O 伸缩振动之耦合振动吸收峰, 465.95 和 477.04 cm<sup>-1</sup> 处出现的谱带为 Si(Al)-O 弯曲振动产生。

AM 与 RM 相比, 活化后的白云母在 3 620.27 cm<sup>-1</sup> 处的 Al-O-H 伸缩振动吸收峰消失, 749.20 cm<sup>-1</sup> 处的 Si-O-Al 伸缩振动吸收峰发生偏移, 说明在高温煅烧过程中, Na<sup>+</sup>与 K<sup>+</sup>发生了离子交换, 原子半径较小的 Na<sup>+</sup>替代了 K<sup>+</sup>的位置, 导致整个晶体结构层间距变小, 从而使白云母的基本结构发生了一定变化。对于 AM-SAP (图 4c), 其红外光谱图上多出了 1 409.79 cm<sup>-1</sup> 处的 -COO 对称伸缩振动吸收峰, 但 981.51 cm<sup>-1</sup> 处出现的 Si-O 伸缩振动吸收峰在复合后消失; 在 720~470 cm<sup>-1</sup> 之间的活化白云母特征吸收峰也发生了一定偏移, 这说明活化的白云母除了部分以物理填充形式存在于淀粉保水剂中外, 还有部分活化白云母粉末在聚合过程中与有机物发生了反应。

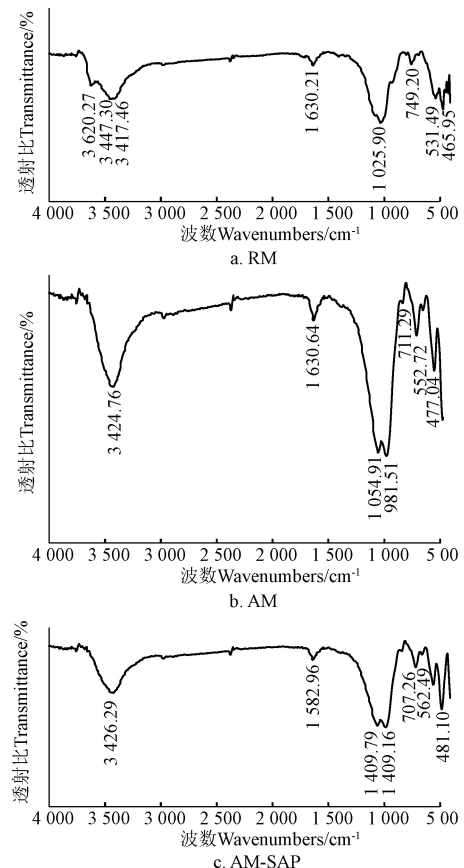
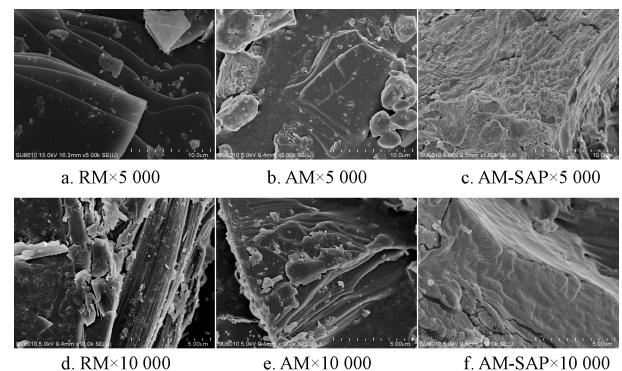


图 4 不同试验样品的红外光谱图

Fig.4 Fourier transform infrared spectroscopy of different experimental samples

### 2.3.2 扫描电镜分析

图 5a 中, RM 在扫描电子显微镜下放大 5 000 倍后, 可以清晰地看到白云母呈层状结构, 棱角清晰明显; 高温煅烧后, AM 棱角边缘粗糙, 结晶度变差 (图 5b); 再继续放大至 10 000 倍时, RM 表面粗糙, 有少量的碎屑存在 (图 5d); 但高温活化后的白云母矿石表面出现类似小漩涡的波皱 (图 5e), 说明在高温煅烧过程中, 整个晶体结构受到一定程度的破坏, 白云母中片层结构出现了微小的坍塌。



注: ×5 000, ×10 000 分别指不同试验样品放大 5 000 倍和 10 000 倍。  
Note: ×5 000 and ×10 000 indicate different experimental samples were observed at 5 000 and 10 000 magnifications.

图 5 不同样品的扫描电镜图

Fig.5 Scanning electron microscopy images of different experimental samples

AM-SAP 放大 5 000 倍时, 整体呈均匀的波浪状, 结构很紧密 (图 5c), 说明活化白云母与淀粉基树脂结合良好, 粗糙的表面有利于树脂的吸水性和释钾性能发挥; 继续放大至 10 000 倍, 发现 AM-SAP 表面有少量裂痕和颗粒状物质存在, 很可能是由于聚合反应中, 机械搅拌不能使用量较大的 AM 充分且均匀地混合于反应体系中, 出现少量的团聚现象。

### 3 讨 论

保水剂是近年来发展迅速, 广泛应用于化学节水领域的重要产品之一。随着科技进步和科技创新的需求, 利用壳聚糖、淀粉和其他生物质资源等原材料, 研发应用可生物降解的绿色功能型新产品<sup>[27-28]</sup>, 逐渐成为该领域发展的重要方向之一。保水剂在实际应用中, 由于受土壤或肥料中离子的影响, 其保水改土性能显著降低。已有大量关于保水剂与肥料互作效应方面的研究<sup>[29-30]</sup>, 也取得了一系列可喜的成果。为了减弱肥料中离子对保水剂保水性能的影响, 通常采用复合肥与保水剂分层施用的技术方法, 这势必增加施肥作业难度和人工成本。本研究通过高温煅烧法来活化原矿白云母得到可溶性钾离子, 以活化白云母和木薯淀粉为主要原料, 利用水溶液聚合法, 通过工艺优化制备淀粉基赋钾保水剂, 进一步优化复合材料的吸液释钾性能和功能结构特征。本研究中, 煅烧温度 950 °C、助熔剂 NaCl 与白云母质量比为 2:1, 煅烧 2 h 时, 原矿白云母的活化效果最好, 释钾量 (32.4 mg/g) 和释钾率 (92%) 达到最大。说明保障适量的助熔剂 NaCl 用量, 并在高温中保持一定的活化反应时间, 有助于助熔剂以熔融态形式与白云母表面接触并扩散进入层状结构孔隙中, 白云母中的  $K^+$  被助熔剂熔体中的  $Na^+$  替代而溶出进入液相中, 成为可溶性钾。

对于农业生产和应用, 保水剂在自来水和 0.9%NaCl 溶液中的吸液倍率更具有参考价值。研究通过正交试验证实, 活化白云母用量是影响赋钾保水剂吸水倍率和钾释放量的最主要因素之一。在淀粉、交联剂、引发剂和丙烯酰胺用量分别为 20%, 0.02%, 0.4% 和 25%, 中和度 80% 的条件下, 活化白云母用量 20% 时, 赋钾保水剂可获得最大吸液倍率 358 g/g (蒸馏水) 和 155 g/g (自来水); 随着白云母用量的继续增加, 吸液倍率反而递减。农林生产中应用保水剂时不能一味追求高吸水倍率, 由于保水剂的凝胶强度与吸水倍率呈负相关, 吸水倍率过高的保水剂, 其凝胶强度较低, 农田应用时透水性相应较差, 反而会对植物生长产生不利影响。同时, 高吸水倍率保水剂在土壤中吸水会引起土体剧烈膨胀, 甚至会拉扯植物根系。所不同的是, 赋钾保水剂的累积释钾量会随着活化白云母用量的增加而增大; 其他反应条件相同, 调节活化白云母用量为 80%, 赋钾保水剂 10 d 释钾量达到最大 8.69 mg/g。进一步通过静水浸提试验比较发现, 浸泡 9 d 后, 原矿白云母和活化白云母钾释放量增幅较小, 而赋钾保水剂钾释放量和释放率显著增加了 2.59 倍和 3.64 倍; 尤其在前 30 h 内, 钾释放量增幅最大。说明赋

钾保水剂对钾具有一定的缓释和促释效应。

保水剂的重复使用性直接反映的是保水剂的持续作用效果。一般交联度大, 高分子网络孔径小, 水分进入网络所受阻力就会增大, 保水剂吸水倍率低, 但重复吸水稳定; 交联度小, 凝胶强度小, 保水剂在一次吸水后部分凝胶溶解, 吸水倍率降低较快。要保证保水剂良好的使用性能, 需要协调好二者的矛盾。与纯淀粉基保水剂相比, 只有活化白云母用量为 20% 时, 赋钾保水剂的重复吸水倍率才明显优于前者。不同用量活化白云母对赋钾保水剂持水性能的影响趋势是一致的, 即使在 40 °C 下, 25 h 后赋钾保水剂仍能维持 40% 以上的初始水分。通过动力学模型证明赋钾保水剂吸水溶胀过程符合非 Fickian 扩散, 由水分子扩散和高分子链段松弛过程两者共同决定。活化白云母除了部分以物理填充形式存在于淀粉基保水剂中以外, 还有部分粉末在聚合过程中与有机物发生了反应。赋钾保水剂粗糙的表面有利于其吸水释钾性能的发挥。

本研究优化制备的淀粉基赋钾保水剂兼具保水、缓释和促释钾的功能, 但是影响其吸水特性和释钾功能稳定发挥的活化白云母用量不同。分析认为在实际农田应用中, 要根据实际情况酌情调整活化白云母用量, 如在干旱和半干旱地区应用此类赋钾保水剂, 缓解干旱缺水是首要任务, 活化白云母的建议用量为 20%; 如在喜钾作物或缺钾地区应用, 建议活化白云母用量可适当增加至 80% 左右, 以获得最大的钾释放量。

### 4 结 论

1) 白云母呈层状结构, 层状棱角清晰, 活化白云母棱角边缘粗糙。高温煅烧过程中, 助熔剂 NaCl 与白云母发生反应, 白云母晶体结构层间距变小, 基本结构发生一定程度变化。煅烧温度 (950 °C) 和煅烧时间 (2 h), 以及助熔剂 NaCl 和白云母质量比 (2:1) 是影响原矿白云母活化效果的主要因素, 释钾率和释钾量最大能达到 92% 和 32.4 mg/g。

2) 淀粉基赋钾保水剂具有良好的吸水、持水和重复使用性能。淀粉、交联剂、引发剂和丙烯酰胺用量分别为 20%, 0.02%, 0.4% 和 25%, 中和度 80% 的条件下, 活化白云母用量 20% 时, 赋钾保水剂吸液倍率最大, 重复吸水倍率也明显高于纯淀粉基保水剂。

3) 淀粉基赋钾保水剂具有促进钾素缓慢释放的作用。获得最佳钾释放量的合成条件为: 淀粉、交联剂、引发剂和丙烯酰胺用量分别为 20%、0.02%、0.4% 和 25%, 中和度 80%, 活化白云母用量 80%。赋钾保水剂静水浸提 9 d 后, 钾释放量和释放率较原矿白云母和活化白云母均显著提高了 2.59 倍以上。

综上, 以原矿白云母为原材料, 经粉碎和高温煅烧活化后, 复合到纯淀粉基保水剂体系中形成淀粉基赋钾保水剂, 在保证淀粉基保水剂自身吸水保水性能的同时, 还能达到钾素缓释和促释的效果; 而且淀粉基保水剂生产成本低廉, 农业应用前景广泛。在后续研究中, 要进



一步明确淀粉基赋钾保水剂改善土壤水分与养分供应的机制;并针对不同地区、不同作物类型开展专用保水型缓释控释新材料研发与应用方面的深入研究。

### [参 考 文 献]

- [1] 马海林, 刘方春, 马丙尧, 等. 保水剂对侧柏容器苗根际土壤微生物种群结构及干旱适应能力的影响[J]. 应用与环境生物学报, 2016, 22(1): 43—48.  
Ma Hailin, Liu Fangchun, Ma Bingyao, et al. Effects of super-absorbent polymer on the microbial community structure in rhizosphere soil and drought resistance of *platycladus orientalis* container seedlings[J]. Chin J Appl Environ Biol, 2016, 22(1): 43—48. (in Chinese with English abstract)
- [2] Uttam K M, Sharma K L, Venkanna K, et al. Evaluating hydrogel application on soil water availability and crop productivity in semiarid tropical red soil[J]. Indian Journal of Dryland Agricultural Research and Development, 2015, 30(2): 1—10.
- [3] 李云开, 杨培岭, 刘洪禄. 保水剂农业应用及其效应研究进展[J]. 农业工程学报, 2002, 18(2): 182—187.  
Li Yunkai, Yang Peiling, Liu Honglu. Review on super absorbent polymers application in agriculture and its effects[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2002, 18(2): 182—187. (in Chinese with English abstract)
- [4] 韩云云, 徐英, 何久兴, 等. 保水剂底施对沙子剖面水分和硝态氮运移的影响研究[J]. 灌溉排水学报, 2019, 38(2): 44—48.  
Han Yunyun, Xuying, Hejiuxing, et al. Movement of water and nitrate in sandy soil containing a layer of mixture of water-absorbing polymer and soil[J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2019, 38(2): 44—48. (in Chinese with English abstract)
- [5] 井大炜, 邢尚军, 刘方春, 等. 畦灌配施保水剂改善杨树林下土壤物理性状提高微生物活性[J]. 农业工程学报, 2015, 31(14): 116—122.  
Jing Dawei, Xing Shangjun, Liu Fangchun, et al. Border irrigating co-applied with super absorbent polymers improving soil physical characteristics and increasing microbial activity in poplar forest[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(14): 116—122. (in Chinese with English abstract)
- [6] 李霞, 张丹, 青会, 等. 保水剂结合豌豆翻压对季节性干旱区新垦植烟土壤的改良效应及烤烟品质的影响[J]. 水土保持学报, 2019, 33(1): 288—300.  
Li Xia, Zhang Dan, Qing Hui, et al. Impact of water retention agent combined with *Pisum sativum* Linn application on improvement of newly cultivated soil and flue-cured tobacco quality in seasonal drought area[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2019, 33(1): 288—300. (in Chinese with English abstract)
- [7] 宋双双, 孙保平, 张建锋. 保水剂与微生物菌肥对半干旱区造林和土壤改良的影响[J]. 水土保持学报, 2018, 32(6): 334—339.  
Song Shuangshuang, Sun Baoping, Zhang Jianfeng. Research on soil absorbent polymer and microbial fertiliser to improve semi-arid soil and afforestation[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2018, 32(6): 334—339. (in Chinese with English abstract)
- [8] Han Y G, Yu X X, Yang P L, et al. Dynamic study on water diffusivity of soil with super-absorbent polymer application[J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 69(1): 289—296.
- [9] Zhang J, Xiao H N, Li N, et al. Synthesis and characterization of super-absorbent hydrogels based on hemicellulose[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(34): 42441. DOI: 10.1002/app.42441.
- [10] 陈修淼, 肖伟, 孙科鹏, 等. 干旱胁迫下保水剂对苹果幼苗生长和氮素吸收分配的影响[J]. 植物生理学报, 2018, 54(9): 1499—1506.  
Chen Xiumiao, Xiao Wei, Sun Kepeng, et al. Effects of super absorbent polymers on growth and nitrogen absorption and distribution of apple seedlings under drought stress[J]. Plant Physiology Journal, 2018, 54(9): 1499—1506. (in Chinese with English abstract)
- [11] Tyagi V, Singh R K, Nagargade M. Effect of hydrogel, NPK and irrigation levels on yield, nutrient uptake and water use efficiency of wheat (*Triticum aestivum* L.)[J]. Research on Crops, 2015, 16(4): 653—656.
- [12] 李想, 张宝娟, 李继泉, 等. 保水剂与有机肥配施对铁尾矿理化性质的改良作用[J]. 应用生态学报, 2017, 28(2): 554—562.  
Li Xiang, Zhang Baojuan, Li Jiquan, et al. Effects of combined application of water retention agent and organic fertilizer on physicochemical properties of iron tailings[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2017, 28(2): 554—562. (in Chinese with English abstract)
- [13] 赵晨浩, 张民, 刘之广, 等. 控释复合肥配施保水剂的盆栽月季节水保肥效果[J]. 农业工程学报, 2017, 33(13): 175—182.  
Zhao Chenhao, Zhang Min, Liu Zhiguang, et al. Effects of saving water and fertilizer conservation for potted Chinese rose using controlled-release compound fertilizers combined with water retention agent[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2017, 33(13): 175—182. (in Chinese with English abstract)



- [14] 杜建军, 阚玉景, 黄帮裕, 等. 水肥调控技术及其功能型肥料研究进展[J]. 植物营养与肥料学报, 2017, 23(6): 1631—1641.
- Du Jianjun, Kan Yujing, Huang Bangyu, et al. Research progress on water and fertilizer regulation technology and functional fertilizers[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizer, 2017, 23(6): 1631—1641. (in Chinese with English abstract)
- [15] 岳征文, 王百田, 王红柳, 等. 复合营养长效保水剂应用及其缓释节肥效果[J]. 农业工程学报, 2011, 27(8): 56—62.
- Yue Zhengwen, Wang Baitian, Wang Hongliu, et al. Application of nutrient and super absorbent polymer compound and effect of fertilizer slow-release[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2011, 27(8): 56—62. (in Chinese with English abstract)
- [16] 景若瑶, 崔二苹, 樊向阳, 等. 不同钾肥对再生水灌溉条件下土壤-作物系统 Cd 的影响[J]. 水土保持学报, 2019, 33(1): 328—339.
- Jing Ruoyao, Cui Erping, Fan Xiangyang, et al. Effects of different potassium (K) fertilizers on cadmium content in soil-crop system under reclaimed water irrigation[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2019, 33(1): 328—339. (in Chinese with English abstract)
- [17] 郭鑫年, 薛彩霞, 李文勤, 等. 钾肥施用量对宁夏引黄灌区油葵产量、钾肥利用效率的影响[J]. 宁夏农林科技, 2018, 59(12): 40—43.
- Guo Xinnian, Xue Caixia, Li Wenqin, et al. Effects of potassium fertilizer quantity on yield and utilization efficiency of oil-sunflower in yellow irrigation area of Ningxia[J]. Ningxia Journal of Agri. and Fores. Sci. & Tech, 2018, 59(12): 40—43. (in Chinese with English abstract)
- [18] 谢金兰, 李长宁, 李毅杰, 等. 钾肥施用量对甘蔗产量、糖分积累及其抗逆性的效应研究[J]. 中国土壤与肥料, 2019(2): 133—138.
- Xie Jinlan, Li Changning, Li Yijie, et al. Effect of potassium fertilizer application amount on sugarcane yield, sugar accumulation and stress resistance[J]. Chinese Soil and Fertilizer, 2019(2): 133—138. (in Chinese with English abstract)
- [19] Wenbo Bai, Liren Fan, Yang Zhou, et al. Removal of  $\text{Cd}^{2+}$  ions from aqueous solution using cassava starch-based superabsorbent polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(17): 44758. DOI: 10.1002/APP.44758.
- [20] Parvathy P C, Jyothi A N. Synthesis, characterization and swelling behaviour of superabsorbent polymers from cassava starch-graft-poly (acrylamide)[J]. Starch, 2012, 64(2): 207—218.
- [21] 刘德春, 熊小丽, 黄晓英, 等. 白云母的化学膨胀性及插层性能研究[J]. 非金属矿, 2009, 32(3): 7—13.
- Liu Dechun, Xiong Xiaoli, Huang Xiaoying, et al. Study on expansion and intercalation properties of muscovite[J]. Non-Metallic Mines, 2009, 32(3): 7—13. (in Chinese with English abstract)
- [22] Yu X F, Zhao L Y, Gao X X, et al. The intercalation of cetyltrimethylammonium cations into muscovite by a two-step process: I. The ion exchange of the interlayer cations in muscovite with  $\text{Li}^+$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(6): 1569—1574.
- [23] Ensore D J, Hopfraberg H B, Stannett V T. Effect of particle size on the mechanism controlling N-hexane sorption in glassy polystyrene microspheres[J]. Polymer, 1977, 18(8): 793—800.
- [24] Zhang X Z, Zhuo R X. Synthesis of temperature-sensitive poly (N-isopropylacrylamide) hydrogel with improved surface property[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 223(2): 311—314.
- [25] Zhang X Z, Zhuo R X, Yan G Y. Using mixed solvent to synthesize temperature sensitive poly (N-isopropylacrylamide) gel with rapid dynamics properties[J]. Biomaterials, 2002, 23(5): 313—318.
- [26] Franson N M, Peppas N A. Influence of copolymer composition on non-Fickian water transport through glassy copolymers[J]. Appl Polym Sci, 1983, 28(4): 1299—1310.
- [27] 魏贤, 李鹏飞, 陈瑞环, 等. 环境友好型保水剂的合成、性能及应用[J]. 水土保持通报, 2018, 38(5): 293—299.
- Wei Xian, Li Pengfei, Chen Ruihuan, et al. Synthesis, characterization and application of environment-friendly superabsorbent polymers[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2018, 38(5): 293—299. (in Chinese with English abstract)
- [28] Lee J M, Park S H, Roh H G, et al. Preparation and characterization of superabsorbent polymers based on starch aldehydes and carboxymethyl cellulose[J]. Polymers, 2018, 10(6): 605. DOI:10.3390/polym10060605.
- [29] 魏琛琛, 廖人宽, 王瑜, 等. 保水剂与氮磷肥配施对玉米生长及养分吸收的影响[J]. 水土保持学报, 2018, 32(6): 236—242.
- Wei Chenchen, Liao Renkuan, Wang Yu, et al. Effects of SAP combined application of nitrogen and phosphorus fertilizers on maize growth and the nutrient uptake[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2018, 32(6): 236—242. (in Chinese with English abstract)
- [30] 荣俊冬, 凡莉莉, 陈礼光, 等. 保水剂与氮肥对麻竹抗性生理特性的影响[J]. 热带作物学报, 2019, 40(3): 460—467.
- Yong Jundong, Fan Lili, Chen Liguang, et al. Effects of super absorbent polymers (SAP) and nitrogen fertilizer mixture on resistance physiology indexes of *endrocalamus latiflorus*[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2019, 40(3): 460—467. (in Chinese with English abstract)

## Preparing and characterizing starch-based potassium releasing superabsorbent polymer, and optimizing water absorption and potassium release

Bai Wenbo<sup>1</sup>, Sheng Huiyou<sup>2</sup>, Liu Hongjie<sup>3</sup>, Lü Guohua<sup>1</sup>, Fan Liren<sup>2</sup>, Song Jiqing<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China;

2. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 300057, China;

3. Shangqiu Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Shangqiu 476000, China)

**Abstract:** To prepare the cassava starch-based potassium releasing superabsorbent polymer (AM-SAP), an orthogonal experiment and range analysis were applied to optimize the synthesis conditions for the best water absorbency and potassium release capacity. A comprehensive feasibility study on the potassium release amount and release rate by activated muscovite (AM) sample was investigated as a function of cosolvent dosage, reaction temperature and reaction time. The water absorbency, repeated water absorbency, water holding capacity, water absorption swelling process and cumulative potassium release amount of AM-SAP samples were all compared with different AM dosages. The structural and morphological characteristics of the raw muscovite (RM), AM and AM-SAP samples were compared by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope analysis (SEM). The results showed that the RM samples were best activated as reaction temperature and time of 950 °C and 2 h, respectively, with the mass ratio of NaCl and muscovite was 2:1. Under such condition, the potassium release amount and release rate could reach by 92% and 32.4 mg/g, respectively. The maximum water absorbency of AM-SAP sample was 358 g/g in the distilled water and 155 g/g in the tap water, respectively, which was determined as the starch content, crosslinking agent, initiator, acrylamide and neutralization degree were 20%, 0.02%, 0.4%, 25% and 80%, respectively. The AM amount, that affected the water absorption and potassium release capacity of AM-SAP sample were quite different. Compared with the pure cassava starch-based superabsorbent polymer, the repeated water absorbency of AM-SAP sample was obviously larger than that of the former with the AM amount of 20%. While the cumulative potassium release amount of AM-SAP sample was increased with the increasing of AM dosage. After 9 d immersion at the temperature of 25 °C, the cumulative potassium release amount and release rate were increased by 2.59 and 3.64 times, respectively. The AM-SAP sample could maintain more than 40% of the initial water content after 25 h later, even at the temperature of 40 °C. The swelling process of AM-SAP sample conformed to the non-Fickian diffusion, which was determined by the diffusion of water molecules and the relaxation process of polymer chain segments. The FTIR data confirmed that AM existed in the AM-SAP in the form of physical filling, and some powder reacted with organic matter in the process of polymerization. The SEM showed that the rough surface of the AM-SAP sample was beneficial to the performance of water absorption and potassium release. It was preliminarily concluded that the AM-SAP is expected to be widely used in agricultural production due to its capacities of water retention, repeated water absorption and slow releasing and promotion of potassium.

**Keywords:** water absorption; super absorbent polymer; swelling process; potassium release performance; structural characterization