

# P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> 复合保水材料的制备及其在保水缓释肥中应用

曹 兵<sup>1,2</sup>, 王 孟<sup>3</sup>, 杨凯劲<sup>3</sup>, 倪小会<sup>1,2</sup>, 王学霞<sup>1,2</sup>, 邹国元<sup>1,2</sup>, 陈延华<sup>1,2\*</sup>

(1. 北京市农林科学院植物营养与资源研究所, 北京 100097; 2. 北京市缓控释肥料工程技术研究中心, 北京 100097;  
3. 南华大学核科学技术学院, 衡阳 421001)

**摘 要:** 开发具有保水缓释双重功能的新型肥料, 对于提高水肥利用效率和保障农业可持续发展具有重要意义。该研究探索了纳米二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)对提升保水材料吸水率及改善保水缓释肥性能的效果, 采用丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为原料, 首先通过水溶液原位聚合法制备了 P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> 复合保水材料, 然后采用双层包膜工艺制备了保水缓释肥, 在合成保水材料时, 丙烯酸和丙烯酰胺的质量比为 3.5:1, 引发剂(过硫酸钾和亚硫酸钠)、交联剂(N,N-亚甲基双丙烯酰胺)、增塑剂(丙三醇)和纳米 SiO<sub>2</sub> 分别为单体质量的 1%、0.04%、15%和 2%。保水缓释肥采用转鼓包膜工艺制备, 内包膜层为聚氨酯, 占肥料核芯的 3%, 外包膜层为 P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> 复合保水材料, 占肥料核芯的 24%。保水材料的形貌结构和热稳定性用傅里叶红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、扫描电镜(Scanning electron microscopy, SEM)和热重(Thermogravimetry, TG)表征, 保水材料的吸水率用过滤法测定; 采用土壤培养研究保水缓释肥的保水和持水性能, 保水缓释肥的缓释性能用水浸泡法研究。结果发现: 纳米 SiO<sub>2</sub> 能较好地分散于基体 P(AA-AM)保水材料中, 与 P(AA-AM)保水材料相比, 添加纳米 SiO<sub>2</sub> 的复合保水材料在去离子水和 0.9% NaCl 水溶液中的吸水率分别提高 152%和 87%, 而且热稳定性显著提高; SEM 和 FTIR 结果表明, 纳米 SiO<sub>2</sub> 能较好地分散于 P(AA-AM)保水材料中, SiO<sub>2</sub> 表面含有的硅羟基增加了保水材料的交联密度。相比没有保水层的缓释肥, 复合保水缓释肥的土壤持水率和保水率(培养 25 d 后)分别提高了 25.5%和 47.2%, 肥料释放期由 60 d 增加到 72 d。综上所述, 纳米 SiO<sub>2</sub> 显著提高了保水材料的吸水率, 以此制备的复合保水缓释肥具有优异的保水和缓释能力, 该研究为研发高效肥料、提高水肥利用效率提供了新思路。

**关键词:** 肥料; 吸水率; 保水材料; SiO<sub>2</sub>; 保水缓释肥; 释放期

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.14.020

中图分类号: S275.5

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2020)-14-0167-07

曹兵, 王孟, 杨凯劲, 等. P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> 复合保水材料的制备及其在保水缓释肥中应用[J]. 农业工程学报, 2020, 36(14): 167-173. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.14.020 <http://www.tcsae.org>

Cao Bing, Wang Meng, Yang Kaijin, et al. Preparation of P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> composite water-retaining material and its application in water-retaining slow-release fertilizer[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(14): 167-173. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.14.020 <http://www.tcsae.org>

## 0 引 言

水和肥是农业生产中必要的投入要素, 也是农作物生长的重要影响因子。干旱缺水和水肥利用效率低是影响中国粮食安全和农业可持续发展的重要限制因子, 目前中国农业灌溉水的有效利用系数仅为 0.548, 氮肥当季利用率仅为 35%左右, 均远低于发达国家的平均水平<sup>[1-2]</sup>。提高水肥利用效率及减少水肥资源浪费造成的环境污染一直是农业科技工作者关注的热点<sup>[1-2]</sup>。

为了应对水资源短缺和切实降低化肥过量施用, 近年来, 具有较高水、肥利用效率的保水剂和缓控释肥料的用量逐年增加, 保水剂是一种高分子聚合物。它能迅速吸收

和保持自身质量数百倍的去离子水、数十倍至近百倍的含盐水分, 而且具有反复吸水和释水能力<sup>[3]</sup>, 具有抗旱保水、改良土壤、增产与促进养分吸收等多重功能<sup>[4-6]</sup>, 但是由于普通保水剂存在凝胶机械强度、耐盐性及反复溶胀能力较差等缺陷, 限制了其在农业上的应用<sup>[7]</sup>, 进一步提升保水剂性能的途径之一是将无机材料引入制成复合保水剂<sup>[8]</sup>, 其中保水剂/无机纳米材料在提升复合材料的保水能力方面具有较好前景<sup>[9-11]</sup>。纳米二氧化硅是一种比表面积大、多孔且无毒无污染的无机多功能材料, 将纳米二氧化硅引入高吸水树脂制成的复合高吸水树脂具有更强的吸水保水能力<sup>[10]</sup>。缓控释肥料是一类具有养分利用率高、省工省肥、环境友好等突出特征的新型肥料, 相比常规施肥, 缓控释肥具有肥料利用率高、增产、节肥、省工等优点<sup>[12]</sup>。

将保水剂和肥料缓释技术结合的水肥耦合技术, 能充分发挥水肥协同作用, 是提高水肥利用效率的重要举措, 在作物增产、提高水肥利用效率和降低养分淋溶损失等方面效果显著<sup>[13-15]</sup>。其中将保水和肥料缓释复合

收稿日期: 2020-03-31 修订日期: 2020-07-07

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFD0200705); 北京市农林科学院创新能力建设专项(KJXC20190302, KJXC20180704)

作者简介: 曹兵, 博士, 副研究员, 主要从事新型肥料研究。

Email: 609284507@qq.com

\*通信作者: 陈延华, 助理研究员, 主要从事新型肥料的研究。

Email: yhchen55@126.com

为一体而形成的保水缓释肥则更易于发挥水肥协同作用,实现水肥一体化,也是未来保水缓释肥技术发展的重要方向<sup>[16]</sup>。Yang 等<sup>[17]</sup>采用双层包膜技术制备出具有较好的保水和肥料缓释性能的保水缓释肥,在玉米上应用能够降低氮素淋洗损失,提高氮肥利用率及土壤保水持水能力。

本研究采用纳米 SiO<sub>2</sub> 对 P(AA-AM)保水剂进行增强改性,进而采用双层包膜工艺制备保水缓释肥,并对复合保水材料的吸水率和微观特征、缓释肥的保水吸水和肥料缓释特性进行研究与表征,以期保水缓释肥开发与应用提供理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

丙烯酸(分析纯,天津大茂化学试剂厂);丙烯酰胺和 N,N-亚甲基双丙烯酰胺(分析纯,天津福晨化学试剂厂);过硫酸钾(分析纯,天津政成化学制品有限公司);无水亚硫酸钠和丙三醇(分析纯,北京通广精细化工公司);氢氧化钠和蓖麻油(分析纯,北京化工厂);1,4-丁二醇(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);大粒尿素(山东华鲁恒升集团有限公司);PAPI(PM-200,烟台万华聚氨酯股份有限公司);纳米 SiO<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub> 含量 99.9%,粒径 15~30 nm,北京德科岛金科技有限公司);聚氨酯胶黏剂(上海精细文化用品有限公司)。

培养试验所用土壤为潮土,基本理化性状为:有机碳 10.44 g/kg,全氮 0.78 g/kg,硝态氮 16.32 mg/kg,铵态氮 2.40 mg/kg,速效磷 43.35 mg/kg,速效钾 91.03 mg/kg,pH 值 7.5。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> 保水材料制备

采用水溶液聚合法制备 P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> 保水材料<sup>[18]</sup>,具体试验过程为:在冰水浴下取定量丙烯酸加入浓度为 10%的氢氧化钠溶液至中和度 75%后,依次加入定量的丙烯酰胺和 N,N-亚甲基双丙烯酰胺搅拌至完全溶解,然后在溶液中加入 2%纳米 SiO<sub>2</sub> 并机械搅拌 5 min,放入温度为 60 °C 的超声仪中超声 1 h,超声过程中时不时的激烈摇晃,超声之后冷却至室温(不加纳米材料无需此步骤)。随后在溶液中依次加入丙三醇、过硫酸钾和亚硫酸钠,将反应温度保持在 35 °C 并且不断搅拌,30 min 后反应终止,即得到树脂凝胶,将树脂凝胶在 105 °C 的鼓风干燥机中干燥,之后用万能粉碎机粉碎并过 0.25 mm 筛,即得保水材料粉末。在合成保水材料时,丙烯酸和丙烯酰胺的质量比为 3.5:1,引发剂(过硫酸钾和亚硫酸钠)、交联剂(N,N-亚甲基双丙烯酰胺)和增塑剂(丙三醇)的用量分别为单体质量的 1%、0.04% 和 15%。

#### 1.2.2 保水缓释肥料的制备

将 1 kg 大颗粒尿素(粒径为 2~4.75 mm)倒入荸荠式圆盘包衣机中,用机器自带的加热风机向尿素表面吹热风加热,将包膜机转速设定为 30 r/min 左右。当肥

料温度稳定在 (65±2) °C 时,将 10 g 混匀的包膜材料倒在肥料表面,约 5 min 后包膜材料在肥料表面固化生成聚氨酯膜,包膜材料为肥料核芯的 1%,重复上述步骤 2 次至包膜材料质量达肥料核芯的 3%,制备出包膜尿素(Polymer Coated Urea, PCU)。接着将少量聚氨酯胶黏剂喷涂在制备的包膜尿素表面,随后将 240 g 过 0.25 mm 筛粉碎的 P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> 保水材料均匀分散在肥料表面,制成包膜材料质量为肥料核芯 27%的保水缓释肥料(Water-retaining Slow-release Fertilizer, WRSRF)。

#### 1.2.3 吸水保水能力测试

##### 1) 保水材料吸水率测试

采用过滤法测定吸水率<sup>[9]</sup>。即称取约 0.1 g 保水材料( $M_0$ )置于烧杯中,加入足量的去离子水(或 0.9% NaCl 溶液),待吸水饱和后过滤称质量( $M_1$ )。吸水率计算如公式(1)所示。

$$\text{吸水率} = (M_1 - M_0) / M_0 \times 100\% \quad (1)$$

##### 2) 缓释肥持水能力测试

称取 100 g 风干土和 1 g 肥料(PCU 和 WRSRF)分别混匀,置于内径为 5 cm 的丙烯酸管中,用 3 层 74 μm 尼龙织物密封管底部并称质量( $W_s$ ),将丙烯酸管底部浸入去离子水中,在室温下放置 24 h,随后将管从水中取出,静置 8 h 后再次称质量( $W_w$ ),每个处理 3 次重复。持水能力计算如公式(2)所示。

$$\text{持水率} = (W_w - W_s) / W_s \times 100\% \quad (2)$$

##### 3) 缓释肥保水能力测试

称取 0.5 kg 风干土和 2 g 肥料(PCU 和 WRSRF)混匀,填充于丙烯酸管中,用 3 层 74 μm 尼龙织物密封管底部并称质量( $m_0$ ),将丙烯酸管底部浸入去离子水中,在室温下放置 24 h,随后将管从水中取出,静置 8 h 后称质量( $m_1$ ),随后分别在间隔 1、7、14、21 和 25 d 称质量( $m_i$ ),每个处理 3 次重复。保水能力计算如公式(3)所示。

$$\text{保水率} = (m_i - m_0) / (m_1 - m_0) \times 100\% \quad (3)$$

#### 1.2.4 氮素释放特征测试

采用水浸泡法测定缓释肥的氮素释放<sup>[19]</sup>,称取 5 g 肥料(PCU 和 WRSRF)装入自制 74 μm 的网袋中,再将网袋置于盛 250 mL 去离子水的塑料瓶中,放入恒温培养箱中,于 25±0.5 °C 培养,分别在 1、3、8、18、28、38、49、59 和 77 d 取样,用对二甲氨基苯甲醛法测定氮素释放<sup>[20]</sup>。

#### 1.2.5 傅里叶红外光谱

红外光谱分析采用美国 PerkinElmer 公司生产的 Spectrum 2 型变换衰减全反射红外光谱仪(ATR-FTIR)来分析测试对象,扫描波长范围为 4 000~500 cm<sup>-1</sup>。

#### 1.2.6 扫描电镜

采用美国 FEI 公司生产的 XL-30 型扫描电镜对样品(表面喷金)其表面及剖面进行微观结构扫描。

#### 1.2.7 热稳定性

热重分析采用美国 PerkinElmer 公司生产的 TG4000 型热重分析仪进行测定,测试条件为氮气气氛下,气流

流量为 20 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, 升温范围为 30~700 °C。

### 1.3 数据处理

数据采用 SPSS22.0 软件进行单因素方差分析, 差异显著性水平为 0.05 水平, 数据均为平均数±标准差。

## 2 结果与分析

### 2.1 保水材料结构特征

P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> 复合保水材料中的 SiO<sub>2</sub> 为球状纳米粒子, 表面富含大量的硅羟基, 与基体中羧酸基团和酰胺基团能形成氢键作用, 因此在基体中具有较好的相容性。试验通过超声能将 SiO<sub>2</sub> 很好地分散于 AA 和 AM 混合溶液中, 然后通过原位聚合制备 P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> 复合保水剂。图 1 为保水材料的 SEM 图, 可以看出, 纯 P(AA-AM) 材料表面形貌非常的光滑 (图 1a), 而 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 2% 的复合保水材料中有许多白色光点不规则地分散于基体中 (图 1b), 并且 SiO<sub>2</sub> 和 P(AA-AM) 基体的界面处很模糊, 表明 SiO<sub>2</sub> 在 P(AA-AM) 基体中的分散性和相容性非常好, 未出现明显的团聚。

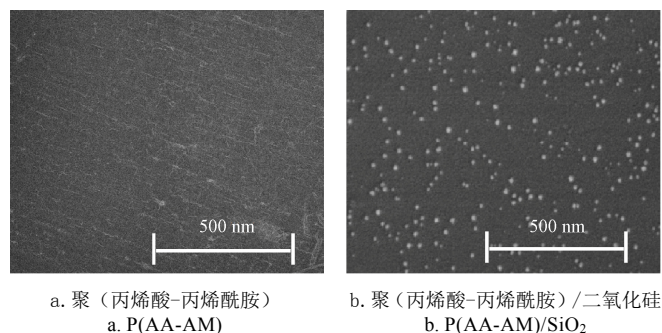


图 1 保水材料的 SEM 图

Fig.1 SEM images of water-retaining materials

图 2 为保水材料的 FTIR 图, 由图 2 可以看出, P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> 复合保水材料具有 P(AA-AM) 和纳米 SiO<sub>2</sub> 的典型特征峰, 在 1 104 cm<sup>-1</sup> 处明显的吸收峰为 SiO<sub>2</sub> 的 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰, 1 656 cm<sup>-1</sup> 特征峰为 -CONH<sub>2</sub> 中 C=O 双键的伸缩振动峰, 1 550 cm<sup>-1</sup> 特征峰对应于 -COOH 中 C=O 双键与邻近 O 原子 p-π 共轭所引起的振动频率峰, 3 295 cm<sup>-1</sup> 处峰为 -COOH 中的 O-H 和 -CONH<sub>2</sub> 中的 N-H 所引起的伸缩振动峰, 这些结构特点说明纳米 SiO<sub>2</sub> 已经复合到 P(AA-AM) 基体中, 而且对其结构特征并没有产生明显的影响。

图 3 为保水材料的 TG/DTG 曲线, 可以看出, 纳米粒子的加入明显增加了 P(AA-AM) 的热分解稳定性, 尤其在 400 °C 之前的热稳定性更好, 这可能是由于 SiO<sub>2</sub> 表面含有的羟基基团与基体 P(AA-AM) 形成了氢键, 从而增加了保水材料的交联密度所致。TG 曲线可以看出, 保水材料的热分解过程主要包括 3 个阶段, 第一个阶段在 30~300 °C, 损失率约 15.6%~20.9%, 失重可能是由于残存未反应的物质及结构水分的离去所致; 第二个阶段在 300~400 °C, 可能由于保水材料分子中 -COOH、-OH 等的脱除离去以及 -CONH<sub>2</sub> 键的热断裂所致, 质量损失率

在 12.4%~13.9% 之间; 第三阶段为 400~500 °C, 该区域主要则主要是因为保水材料三维网络结构的裂解, 大分子物质向小分子转化的过程, 损失率 26.0%~31.4% 之间, 随后材料质量变化趋于平稳 (图 3a)。DTG 曲线可以看出保水材料的最大失重速率温度在 440~450 °C (图 3b)。

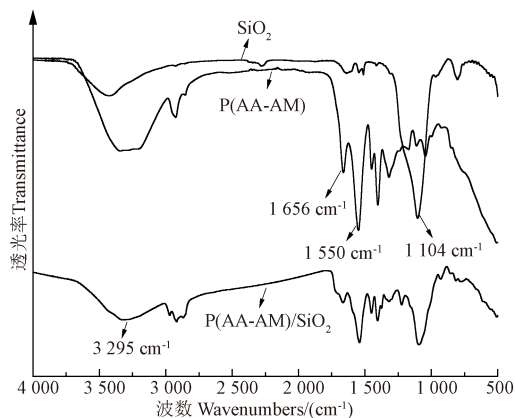
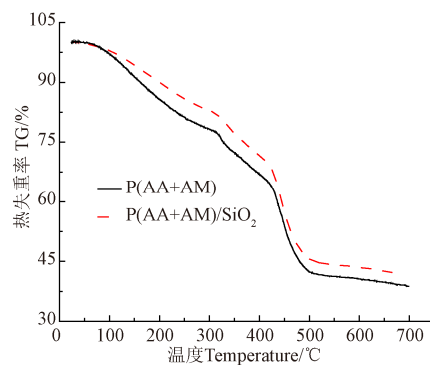
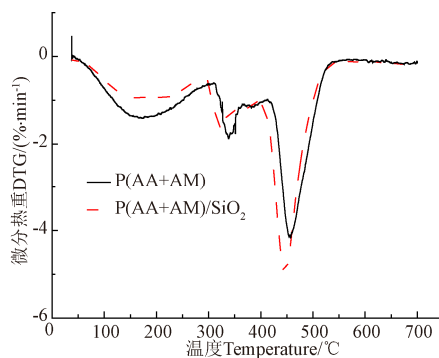


图 2 保水材料的 FTIR 图

Fig.2 Infrared spectra of water-retaining materials



a. 热重 (TG) 曲线  
a. Thermogravimetry curve



b. 微分热重 (DTG) 曲线  
b. Derivative thermogravimetry curve

图 3 保水材料的热重分析  
Fig.3 Thermogravimetric analysis of water-retaining material

### 2.2 保水材料吸水率

从表 1 可以看出, 无论在去离子水还是 0.9% NaCl 溶液中, P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> 复合保水材料的吸水率均显著高于 P(AA-AM) 保水材料, 其中去离子水中吸水率从 341.9 g/g 增加至 861.9 g/g, 0.9% NaCl 溶液中吸水率从 34.9 g/g 增加至 65.2 g/g, 增幅分别为 152% 和 87%。这可

能是因为纳米  $\text{SiO}_2$  能修复和完善  $\text{P}(\text{AA-AM})$  存在的网络缺陷, 从而增加基体材料的吸水率。

表 1 保水材料吸水率

Table 1 Water absorption rate of water-retaining material

保水材料 Water-retaining material	去离子水 Deionized water ( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	0.9% NaCl 溶液 0.9% NaCl aqueous solution ( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$\text{P}(\text{AA-AM})$	$341.9 \pm 57.6$ b	$34.9 \pm 5.74$ b
$\text{P}(\text{AA-AM})/\text{SiO}_2$	$861.9 \pm 99.7$ a	$65.2 \pm 9.09$ a

### 2.3 保水缓释肥的性能

图 4 为 PCU 和 WRSRF 的电镜图, 从图中可以看出, 保水缓释肥内包膜层即 PCU 膜层较薄, 厚度约为  $15\ \mu\text{m}$  左右 (图 4a), 而外层保水层的厚度约为  $200\ \mu\text{m}$  (图 4b), 远大于内层缓释层。

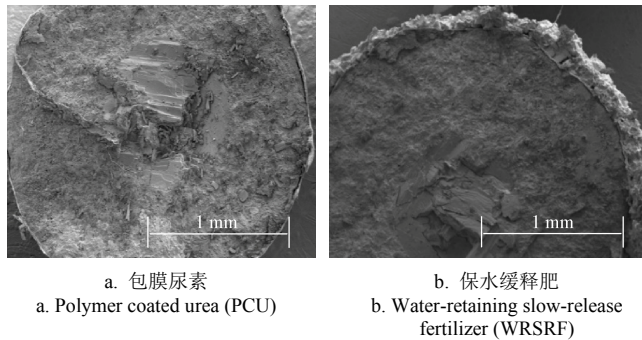


图 4 保水缓释肥 SEM 图

Fig.4 SEM images of water-retaining slow-release fertilizer

图 5 是保水缓释肥吸水前后的对比照片, 可以看出, 吸水后肥料体积明显增大, 主要原因是外层  $\text{P}(\text{AA-AM})/\text{SiO}_2$  保水层大量吸水膨胀, 形成了较为稳定的水凝胶。

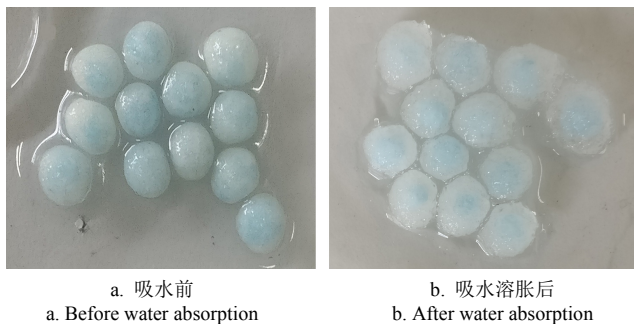


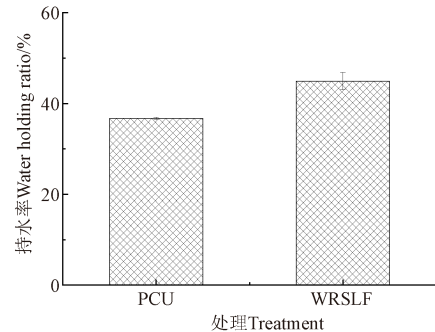
图 5 保水缓释肥吸水前后对比

Fig.5 Comparison of water-retaining slow-release fertilizer before and after water absorption

保水材料对保水缓释肥在土壤中的持水能力影响如图 6a 所示, 与 PCU 相比, WRSRF 的持水率从 36.1% 提高到 45.3%, 增幅为 25.5%, 主要原因在于保水层具有较强的吸水能力。与土壤持水率类似, WRSRF 在土壤中的保水能力上显著高于 PCU (图 6b), 经过 25 d 培养, 前者的保水率较后者提高 47.2%, 肥料之间的这种差异性随时间延长逐步扩大, 说明  $\text{P}(\text{AA-AM})/\text{SiO}_2$  复合保水材料对阻止水分散失的效果比较理想。

从肥料的氮素释放特征来看, 2 种缓释肥的氮素释放曲线近似 S 形曲线 (图 7), 初期溶出率差别不大, 均低

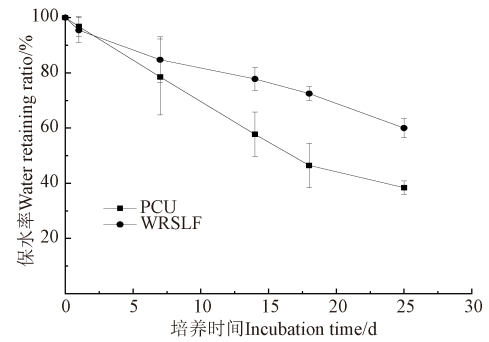
于 1%, 与 PCU 相比, WRSRF 的释放期 (氮素累积释放达 80% 所需时间) 由 60 d 增至 72 d, 说明保水缓释肥的缓释性能主要由内层聚合物膜层决定, 外层保水层吸水膨胀后形成了水凝胶, 可能对氮素释放有一定迟滞, 所以导致保水缓释肥释放期更长。



处理 Treatment

a. 持水率

a. Water holding ratio



b. 保水率

b. Water retaining ratio

图 6 保水缓释肥在土壤中的保水持水能力

Fig.6 Water holding and water retaining capacity of water-retaining slow-release fertilizer in soil

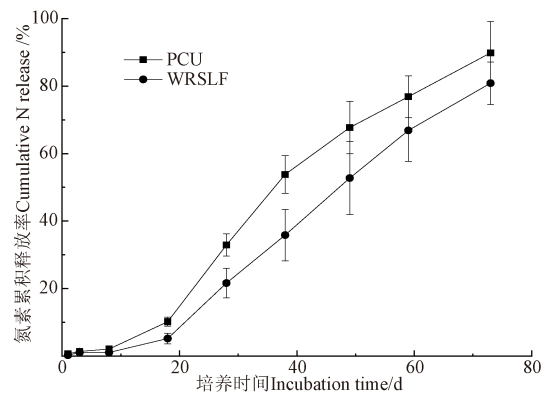


图 7 保水缓释肥的氮素释放曲线

Fig.7 Nitrogen release curve of water-retaining slow-release fertilizer

### 3 讨论

保水剂是以适度交联产生具有弹性结构的亲水性聚合物网络 (图 8), 其亲水结构使其三维网络中可以容纳大量的水<sup>[21]</sup>, 保水剂在纯水中可以吸收超过自身质量上千倍的水分, 在盐水中吸水率则通常在  $10 \sim 100\ \text{g/g}$ <sup>[22]</sup>。为了提升保水剂的性能, 有机/无机复合保水剂已成为近



年来的研究热点<sup>[23-24]</sup>, 包括纳米复合保水材料<sup>[9,10,25]</sup>。本研究中, P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> 复合材料较 P(AA-AM)的吸水率大幅提升 152%和 87% (表 1), 可能原因是复合保水材料内部形成了以纳米 SiO<sub>2</sub> 为网格点的交联网络结构 (图 8), 增大了保水的比表面积, 从而提高了保水材料的吸水率。类似研究表明, 在保水材料中加入无机矿物材料制成复合保水材料, 无机矿物材料增加了复合材料的吸水网链或增加了聚合物网络的吸水网点, 从而增加了吸水率<sup>[9,24,26]</sup>。此外, 纳米 SiO<sub>2</sub> 的添加增加了保水材料的热稳定性, 尤其是在 400 °C 以前, 这与相关研究的结果一致<sup>[25,27]</sup>。

在制备纳米复合材料时, 较难克服的问题是有机纳米材料在有机相中的均匀分散<sup>[11]</sup>, Ghorai 等<sup>[28]</sup>采用溶胶-凝胶法制备出 PAM-g-黄原胶/纳米 SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料, SiO<sub>2</sub> 表面羟基与聚合物材料上的羧酸根/甲酰胺基通过氢键作用实现了纳米级分散, 未出现明显团聚, 复合材料显著提高了对废液中亚甲基蓝和甲基紫的吸附能力。本研究通过超声分散和水溶液聚合法制成了 P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> 纳米复合保水材料, 避免了纳米 SiO<sub>2</sub> 在基体树脂中的团聚 (图 1b), 可能原因是由于在原位聚合制备复合保水材料过程中, 表面富含羟基的纳米 SiO<sub>2</sub> 与 P(AA-AM)上的羧酸基团和酰胺基团形成了较强的氢键作用, 从而形成了额外的聚合网络点 (图 8), 达到了均匀分散的效果<sup>[24]</sup>。

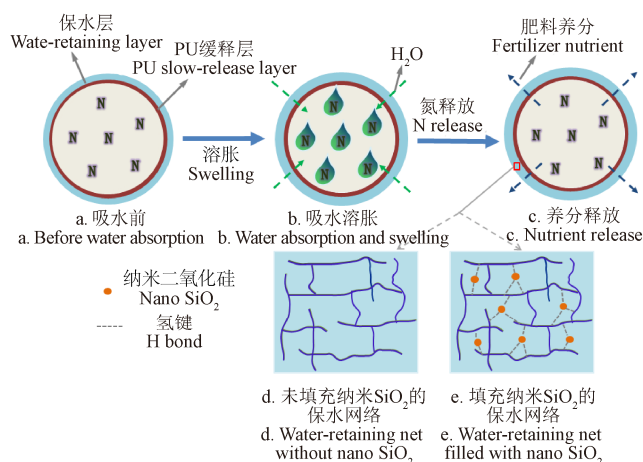


图 8 保水缓释肥吸水溶胀过程及养分释放过程

Fig.8 Process of swelling and nutrient release of the water-retaining slow-release fertilizer

保水缓释肥是具有保水和肥料缓释特征的功能肥料, 在常用保水缓释肥的制备工艺中, 核壳包覆式保水缓释肥尤其是复式包膜利于提高保水和缓释性能<sup>[29-30]</sup>, 通常采用内层缓释和外层保水的方式制备双层包膜保水缓释肥<sup>[16,17,29]</sup>。本研究同样采用双层包膜工艺制备出复合保水缓释肥, 内层为聚氨酯包膜实现氮素缓释, 外层为纳米复合保水材料实现吸水保水 (图 4)。制备的保水缓释肥表现出较强的吸水保水能力 (图 5 和图 6), 结果与相关研究一致<sup>[17,31]</sup>。此外, 保水缓释肥还具有良好的缓释性能, 与没有保水层的缓释肥相比, 保水缓释肥的肥料缓释期延长了 12 d (图 7), 由于保水缓释肥的养分经过

内包膜层的释放为扩散机制, 依靠包膜内外的渗透压差, 溶解的养分经膜上微孔向膜外扩散<sup>[32]</sup>, 对于采用双层包膜的保水缓释肥来说, 因保水剂吸水膨胀后形成较厚实的凝胶 (图 5), 易将大量养分滞留在保水层中<sup>[31]</sup>, 一方面抑制了养分向外扩散, 另一方面也降低了内包膜层内外的渗透压差, 从而降低了养分释放速率并增加了保水缓释肥的缓释性能<sup>[31,33]</sup>, 王晶等<sup>[26]</sup>研究表明保水层对保水缓释肥的释放期几乎没有影响, 其研究结果与本研究不一致的可能原因是其所制备肥料的保水层较薄, 几乎不会抑制从内层扩散出的养分向外释放。

综上, 本研究制备的 P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> 复合保水材料显著提升了保水材料的吸水率, 由此制备的复合保水缓释肥表现出良好的保水和肥料缓释性能, 但由于检测方法与实际田间条件有较大差异, 且不同生态区土壤环境及作物的养分水分吸收特征差异较大, 因此, 为了加快兼具保水和缓释特征的功能性肥料研发和应用, 今后需进一步开展针对实际作物生产条件的研究, 特别是针对干旱地区缓解水分胁迫和提高作物养分利用效率的适宜保水层和缓释层厚度研究。

## 4 结 论

1) 采用水溶液法成功制备出聚 (丙烯酸-丙烯酰胺) /二氧化硅 P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> 复合保水材料, 纳米 SiO<sub>2</sub> 在 P(AA-AM)保水材料中分散均匀, 且未对聚合物的结构产生影响, 复合材料的热稳定性得到显著提升。与 P(AA-AM)相比, 复合保水材料在去离子水和 0.9% NaCl 溶液中的吸水率分别提高 152%和 87%。

2) 采用双层包膜工艺制备出 P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> 复合保水缓释肥, 与没有保水层的缓释肥相比, P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> 复合保水缓释肥在土壤中的持水率和保水率分别提高 25.5%和 47.2%, 肥料缓释期增加 12 d。

## [参 考 文 献]

- [1] 朱兆良, 金继运. 保障我国粮食安全的肥料问题[J]. 植物营养与肥料学报, 2013, 19(2): 259-273.  
Zhu Zhaoliang, Jin Jiyun. Fertilizer use and food security in China[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2013, 19(2): 259-273. (in Chinese with English abstract)
- [2] 康绍忠. 贯彻落实国家节水行动方案推动农业适水发展与绿色高效节水[J]. 中国水利, 2019 (13): 1-6.  
Kang Shaozhong. National water conservation initiative for promoting water-adapted and green agriculture and highly-efficient water use[J]. China Water Resources, 2019 (13): 1-6. (in Chinese with English abstract)
- [3] 张宝华, 张剑秋. 精细高分子合成与性能[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 150-154.
- [4] 侯贤清, 李荣, 何文寿, 等. 保水剂对旱作马铃薯产量及水分利用效率的影响[J]. 核农学报, 2018, 32(5): 1016-1022.  
Hou Xianqing, Li Rong, He Wenshou, et al. Effects of super absorbent on yield and water use efficiency of potato in dry land[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2018, 32(5): 1016-1022. (in Chinese with English abstract)

- [5] 李中阳, 吕谋超, 樊向阳, 等. 不同类型保水剂对冬小麦水分利用效率和根系形态的影响[J]. 应用生态学报, 2015, 26(12): 3753-3758.  
Li Zhongyang, Lv Mouchao, Fan Xiangyang, et al. Influences of different kinds of water retentive agents on water use efficiency and root morphology of winter wheat[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2015, 26(12): 3753-3758. (in Chinese with English abstract)
- [6] Han Yuguo, Yu Xinxiao, Yang Peiling, et al. Dynamic study on water diffusivity of soil with super-absorbent polymer application[J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 69(1): 289-296.
- [7] 吴淑芳, 陈循军, 杜建军. 高吸水性树脂在农业生产中的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2018, 46(12): 247-251.  
Wu Shufang, Chen Xunjun, Du Jianjun. Application of superabsorbent in agriculture[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(12): 247-251. (in Chinese with English abstract)
- [8] Wu Jihuai, Wei Yueling, Lin Jianming, et al. Study on starch-graft-acrylamide/mineral powder superabsorbent composite[J]. Polymer, 2003, 44(21): 6513-6520.
- [9] 谷庆凤, 宫峰, 何培新. 有机蒙脱土/聚(丙烯酸-丙烯酰胺)高吸水性纳米复合材料的制备、性能及表征[J]. 胶体与聚合物, 2009, 27(3): 20-23.  
Gu Qingfeng, Gong Feng, He Peixin. Synthesis, properties and characterization of P(OMMT/ acrylic acid-acrylamide) nanocomposite[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2009, 27(3): 20-23. (in Chinese with English abstract)
- [10] 张太亮, 范开鑫, 刘婉琴, 等. P(AA/AM/APEG)/纳米二氧化硅复合高吸水树脂的合成及性能[J]. 精细化工, 2017, 34(2): 145-151.  
Zhang Tailiang, Fan Kaixin, Liu Wanqin, et al. Synthesis and properties of P(AA/AM/APEG)/nano-SiO<sub>2</sub> composite high absorbent resins[J]. Fine Chemicals, 2017, 34(2): 145-151. (in Chinese with English abstract)
- [11] 李晓璐, 鲍艳, 马建中. 无机-有机纳米复合高吸水性树脂研究进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44(2): 43-45.  
Li Xiaolu, Bao Yan, Ma Jianzhong. Research advances in inorganic-organic nanocomposite superabsorbent resin[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(2): 43-45. (in Chinese with English abstract)
- [12] Trenkle M E. Slow-and Controlled Release and Stabilized Fertilizers[M]. Paris: Int. Fertilizer Industry Assoc, 2010.
- [13] 毛小云, 李世坤, 廖宗文. 有机-无机复合保水肥料的保水保肥效果研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(6): 45-48.  
Mao Xiaoyun, Li Shikun, Liao Zongwen. Water and fertilizer retaining effects of organic-inorganic composite water retained fertilizers[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2006, 22(6): 45-48. (in Chinese with English abstract)
- [14] 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)
- [15] 赵海燕, 孙志国, 管永祥, 等. 保水缓释肥对盐胁迫下水稻矿质元素分配的调控[J]. 土壤学报, 2016, 53(5): 1316-1325.  
Zhao Haiyan, Sun Zhiguo, Guan Yongxiang, et al. Regulation of water retaining controlled-release fertilizer on distribution of mineral elements in rice plants under salt stress[J]. Acta Pedologica Sinica, 2016, 53(5): 1316-1325. (in Chinese with English abstract)
- [16] 朱法厅, 张保林, 程亮, 等. 具有保水功能的缓释肥料的制备研究[J]. 中国土壤与肥料, 2013(3): 100-105.  
Zhu Fating, Zhang Baolin, Cheng Liang, et al. Preparation and research of slow-release fertilizers with the function of water-retention[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2013(3): 100-105. (in Chinese with English abstract)
- [17] Yang Yuechao, Tong Zhaohui, Geng Yuqing, et al. Biobased polymer composites derived from corn stover and feather meals as double-coating materials for controlled-release and water-retention urea fertilizers[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61: 8166-8174.
- [18] 邱海燕, 代加林. 水溶液聚合合法合成高吸水性树脂的研究[J]. 广州化工, 2012, 40(11): 117-119.  
Qiu Haiyan, Dai Jialin. Synthesis of super absorbent resin by solution polymerization[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(11): 117-119. (in Chinese with English abstract)
- [19] 全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会. 缓释肥料: GB/T23348—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009
- [20] 周佳, 孙勇, 唐传球, 等. 对二甲氨基苯甲醛比色法测定溶液中的尿素[J]. 化学与生物工程, 2014, 31(2): 75-78.  
Zhou Jia, Sun Yong, Tang Chuanqiu, et al. Determination of urea in solution by colorimetry method of para-dimethyl-amino-benzaldehyde[J]. Chemistry & Bioengineering, 2014, 31(2): 75-78. (in Chinese with English abstract)
- [21] Ahmed, E M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review[J]. Journal of Advanced Research. 2015, 6, 105-121.
- [22] Garner C M, Nething M, Nguyen P. The synthesis of a superabsorbent polymer[J]. Journal of Chemical Education, 1997, 74(1): 95-96.
- [23] 韩月云, 曹奇领, 化全县, 等. 有机/无机复合高吸水树脂的制备及性能[J]. 化工学报, 2015, 66(9): 3795-3800.  
Han Yueyun, Cao Qiling, Hua Quanxian, et al. Synthesis and properties of organic/inorganic superabsorbent resin[J]. CIESC Journal, 2015, 66(9): 3795-3800. (in Chinese with English abstract)
- [24] Mukerabigwi J F, Lei S J, Fan L, et al. Eco-friendly nano-hybrid superabsorbent composite from hydroxyethyl cellulose and diatomite[J]. RSC Advances, 2016, 6: 31607-31618.
- [25] Kabiri K, Omidian H, Zohuriaan-Mehr M J, et al. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A Review[J]. Polymer Composites, 2011, 32(2): 277-289.
- [26] 王晶, 魏文珑, 李丽霞, 等. 蒙脱土对保水型复合包膜材料结构与性能的影响[J]. 现代化工, 2017, 37(2): 118-121.  
Wang Jing, Wei Wenlong, Li Lixia, et al. Effect of montmorillonite on the structure and properties of the water-retaining composite coating material[J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(2): 118-121 (in Chinese with English abstract)
- [27] Olad A, Zebhi H, Salari D, et al. Synthesis, characterization, and swelling kinetic study of porous superabsorbent hydrogel nanocomposite based on sulfonated carboxymethyl cellulose and silica nanoparticles[J]. Journal of Porous Materials, 2018, 25: 1325-1335.

- [28] Ghorai S, Sarkar A, Raoufi M, et al. Enhanced removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution using a nanocomposite of hydrolyzed polyacrylamide grafted xanthan gum and incorporated nanosilica[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(7): 4766-4777.
- [29] 牛育华, 王柯颖, 罗翼. 可降解保水缓/控释肥研究现状及发展展望[J]. *化肥工业*, 2017(4): 11-14.  
Niu Yuhua, Wang Keying, Luo Yi. Research status of degradable water-retaining slow/controlled release fertilizer and development prospect[J]. *Chemical Fertilizer Industry*, 2017(4): 11-14. (in Chinese with English abstract)
- [30] 杜建军, 廖宗文, 王新爱. 高吸水性树脂包膜尿素的结构特征及养分控/缓释性能[J]. *中国农业科学*, 2007, 40(7): 1447-1455.  
Du Jianjun, Liao Zongwen, Wang Xinai. Structure and nutrient controlled/slow release characteristics of superabsorbent polymer coated urea[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2007, 40(7): 1447-1455. (in Chinese with English abstract)
- [31] Qiao Dongling, Liu Hongsheng, Yu Long, et al. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147: 146-154.
- [32] Gambash S, Kochba M, Avnimelech Y. Studies on slow-release fertilizers: II. A method for evaluation of nutrient release rate from slow-releasing fertilizers[J]. *Soil Sci*, 1990, 150(1): 446-450.
- [33] Liang Rui, Liu Mingzhu. Preparation and properties of a double-Coated slow-release and water-retention urea fertilizer[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54: 1392-1398.

## Preparation of P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> composite water-retaining material and its application in water-retaining slow-release fertilizer

Cao Bing<sup>1,2</sup>, Wang Meng<sup>3</sup>, Yang Kaijin<sup>3</sup>, Ni Xiaohui<sup>1,2</sup>, Wang Xuexia<sup>1,2</sup>, Zou Guoyuan<sup>1,2</sup>, Chen Yanhua<sup>1,2\*</sup>

(1. Institute of Plant Nutrition and Resource, Beijing Academy of Agricultural and Forestry Science, Beijing 100097, China; 2. Beijing Engineering Technology Research Center for Slow/Controlled-Release Fertilizer, Beijing 100097, China; 3. School of Nuclear Science and Technology, Nanhua University, Hengyang 421001, China)

**Abstract:** Water and fertilizer are indispensable inputs to crop production in modern agriculture. Drought, water shortage and low efficient utilization of water have posed a great challenge on agricultural production and food security in China. New fertilizers with dual functions of water retention and slow release become significant to enhance the utilization efficiency of water, and thereby to ensure the sustainable development of agriculture. Therefore, previous studies on the new fertilizers have drawn much attention in water and fertilizer technology in recent years. This paper explores the preparation method of a novel water-retaining material that incorporated with nano-SiO<sub>2</sub> for the slow-release fertilizer with water retention properties. A P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> water-retaining composite was fabricated by in-situ polymerization in aqueous solution using acrylic acid (AA) and acrylamide (AM) as raw materials. A water-retaining slow-release fertilizer was then produced by the double-layer coating process. The mass ratio of acrylic acid (AA) and acrylamide (AM) was set as 3.5:1 to synthesize water-retaining materials. The initiator (potassium persulfate and sodium sulfite), crosslinking agent (N, N-methylenebisacrylamide), plasticizer (glycerol), and nano-SiO<sub>2</sub> were added by 1%, 0.04%, 15%, and 2% in monomer mass, respectively. A drum coating process was selected to prepare the water-retaining slow-releasing fertilizer, where the inner coating layer was made of polyurethane, with the mass ratio of coating materials to the inner core of 3%, whereas the outer coating layer was P(AA-AM)/SiO<sub>2</sub> water-retaining composite material, with a mass ratio to the core of 27%. Fourier Infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetry (TG) were used to characterize the microstructure, morphology and thermal stability of water-retaining materials. A filtration was selected to determine the water absorption of water-retaining material. Soil culture experiment was used to investigate the capacity of water-retaining and water-holding in the fabricated fertilizer. A water immersion method was utilized to explore nitrogen release properties of fertilizer at the temperature of 25°C. The results showed that the water absorption rates of composite materials with nano-SiO<sub>2</sub> in deionized water and 0.9% NaCl aqueous solution were 152% and 87% higher than those of only P(AA-AM) materials, while the thermal stability was also significantly improved. SEM images and FTIR analysis indicated that nanoparticles of SiO<sub>2</sub> were evenly dispersed into the P(AA-AM) composites, while the silicon hydroxyl groups on the surface of SiO<sub>2</sub> increased the cross-linking density of water-retaining materials. Compared with the slow-release fertilizer without water-retaining layer, the water absorption rate and retention rate of slow-release fertilizer with water-retaining layer (after 25 days of incubation) increased by 25.5% and 47.2%, respectively, indicating the releasing duration of fertilizer was extended from 60 days to 72 days. The preparation method of water-retaining composite material that incorporated with nano-SiO<sub>2</sub> and water-retaining slow-release fertilizers can provide excellent properties of water absorption and retaining, as well a high performance of slow release in soil. A mechanism of water-retaining was proposed to clarify the slow release of nutrients in the water-retaining material and water-retaining slow-release fertilizers. The findings can offer new insights into high efficiency fertilizers to enhance the utilization efficiency of water and fertilizers.

**Keywords:** fertilizers; water absorption; water-retaining material; SiO<sub>2</sub>; water-retaining slow-release fertilizer; release duration