

特约专栏

自调节土壤湿度的水分子控释复合导水材料

杜红梅, 张增志

(中国矿业大学(北京)生态功能材料研究所, 北京 100083)

摘要: 用聚丙烯酰胺和超细钠基蒙脱石制备了一种用于荒漠化地区节水造林的水分子渗灌复合导水材料。该材料采用分子渗水的方式进行供水, 大大节省了水资源, 实现了水分的最有效利用。采用红外光谱方法研究了复合材料的官能团变化; 采用SEM和ESEM分析了材料的微观结构和不同水势下的动态行为; 通过不同温度/湿度下的失水率/含水率试验得到了材料在外界条件变化下的导水规律, 最后对复合导水涂层材料的动态导水机理进行了分析和讨论。结果表明: 复合材料的导水速率随着材料中蒙脱石含量的增加而增大, 通过调节蒙脱石与聚丙烯酰胺的配比可调整材料的导水速度。材料的导水速度随外界温度的升高而增大, 随着外界湿度的增加而减小。导水涂层材料的导水机制与水势及水势梯度密切相关。在高水势下, 蒙脱石颗粒断桥, 水分由聚丙烯酰胺传导, 导水速度慢; 在低水势下, 蒙脱石颗粒桥接, 水分经蒙脱石颗粒间的导水通道传导, 导水速度快。沿着导水涂层纤维, 形成了水势梯度差, 水分从高水势向低水势进行自发传导。

关键词: 土地荒漠化; 节水造林; 复合涂层; 水势梯度; 导水机理

中图分类号: TQ326.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2017) 11-0807-06

Water-Conducting Composite Material and Its Self-Adjusting Effect on Soil Moisture

DU Hongmei, ZHANG Zengzhi

(Research Institute of Ecological and Functional Material, China University of Mining & Technology, Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: A kind of water infiltration composite material used in desertification areas is developed. It supplies water in the way of molecular penetration, which makes the utilization of water resource to be the most effective way. The FTIR was used to study the changes of functional groups. The SEM and ESEM were used to analyze the composite coating's microstructure, and its dynamic behaviors under different water potentials were also studied. The water-conducting pattern was obtained by the water-conducting experiment. Finally, the dynamic water-conducting mechanism of the composite material was studied. The results showed that the water-conducting rate had a positive correlation with the montmorillonite content, the rate can be regulated by adjusting the mass ratio of polyacrylamide and montmorillonite. The rate increased with increasing temperature and decreasing soil moisture. The water-conducting mechanism of the composite material was closely related to the water potential gradient. The high water potential was formed at the swelling end of polyacrylamide and the low water potential was formed at the end of connected MMT particles with polyacrylamide unswollen. When the coating was at low water potential, the montmorillonite particles connected and water was conducted quickly via montmorillonite layers, whereas when the coating was at high water potential, the montmorillonite particles disconnected and water was conducted slowly via the swelled polyacrylamide structure. The water gradient was generated along the coated fiber, thus water was conducted spontaneously.

Key words: desertification; water saving and afforestation; composite coating; water potential gradient; water-conducting mechanism

收稿日期: 2017-09-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50772131); 国家“863”计划项目(2011AA322100); 教育部重点项目(106086)

第一作者: 杜红梅, 女, 1986年生, 博士研究生

通信作者: 张增志, 男, 1965年生, 教授, 博士生导师, Email: z. zengzhi@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.11.01

1 前言

土地荒漠化是全球面临的一个严峻问题^[1,2]。我国是世界上受荒漠化影响最严重的国家之一^[3]。截至2014年, 我国荒漠化面积已达到 $2.61 \times 10^6 \text{ km}^2$, 占到国土面积的近27.20%^[4], 涉及全国470多个市、县, 已成为我

国最严重的生态问题。治理荒漠化地区生态环境的最根本措施就是植被恢复,植被恢复的关键是水分条件^[5,6]。然而我国西部地区水资源严重缺乏,年蒸发量是降水量的几十甚至几百倍^[7],因此荒漠化地区干旱条件下苗木的存活就成为亟待解决的问题。然而传统的灌溉方法不能保证苗木的扎根成活,甚至导致地下水的减少、大量的水分蒸发和生态建设的不可持续发展^[8,9]。因此,节水造林是生态恢复可持续发展的根本途径。

目前全球主要的节水造林技术包括管道输水技术、喷灌、滴灌和渗灌等。管道输水技术在全球发展较好,已经在美国和以色列等国家实现了全面推广和应用^[10,11]。该技术主要由 3 个核心部分组成:管道输水、田间改造和配套设施^[12-14]。我国的管道输水技术起步较晚,目前已经慢慢趋于成熟。该技术具有节约用水、灌溉周期短,成本低和效益高的优点^[15],但我国地形复杂、相关配套设备厂家缺乏、工程规划设计水平较低、设备利用率低^[16]等不足制约了管道输水技术在我国的发展。

喷灌技术是利用管道将压力水由喷头喷射到空中,形成细小的水滴,均匀地撒在灌溉面积上,以满足作物生长需要。喷灌技术的优点是灌水均匀,用水节省、对土地的适应性较强,平整度要求不高、省时省工;但存在着受风的影响大、动力设备和管材成本较高、操作繁琐、能耗大等不足^[17]。滴灌技术是利用滴头把水以水滴状均匀而缓慢滴入作物根部附近以保持最优土壤含水量^[18]。由于滴水流量小,水滴进入土壤后,在滴头下形成很小的饱和区,使作物根部土壤变得湿润。滴灌技术节水显著,适用性强,肥水结合,在地形复杂的地区也可以使用,但也具有易堵塞、盐分积累、限制根系发展和造价较高等缺点^[19]。

针对以上节水造林方法中出现的不足之处,本工作提出了一种节水造林新材料——分子渗灌导水复合材料。通过研究开发自调节土壤湿度的水分子渗灌新材料和现场应用,使苗木成活率比传统造林提高 20%~50%,而用水量仅仅是微滴灌技术的 1/40~1/20。目前该材料已在中国西部 11 省、128 县市施造林近 400 万亩,还推广到阿联酋和卡塔尔,成为中国严重干旱和沙化地区造林不可缺少的新材料技术。

该材料是由功能导水涂层纤维与环境友好性材料制备而成。图 1 为该材料的结构示意图。使用时,用该膜包装一定量的水,埋入树苗根部,根据树苗对土壤水分的要求由导水纤维自调节渗水速度,保证苗木在生长过程中根部土壤的合理湿度,从而提高了苗木的成活率和存活率。

本论文主要工作是分析了渗灌导水材料中复合涂层

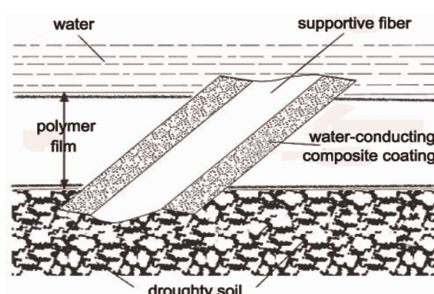


图 1 导水材料结构示意图

Fig. 1 Structure schematic of water-conducting composite material

的导水性能,深入研究探讨了导水材料对土壤湿度进行自调节的微观动态导水机理。

2 实验部分

2.1 材料的制备

复合导水涂层由聚丙烯酰胺和超细钠基蒙脱石组成。将聚丙烯酰胺粉末缓慢分散于 40℃ 去离子水中至完全溶解,得到的溶液常温放置数小时得到其陈化液,备用。将蒙脱石颗粒缓慢分散于去离子水充分搅拌,并用超声波分散,得到蒙脱石颗粒的悬浮液。然后将上述两种溶液按表 1 所示的比例充分混合均匀并烘干,制备得到复合导水涂层材料。涂层编号及组分见表 1。

表 1 复合导水涂层编号及对应组分

Table 1 Constituents and number of samples

Serial number	$m(\text{polyacrylamide}) : m(\text{montmorillonite})$
P1M2	1 : 2
P1M4	1 : 4
P1M6	1 : 6

2.2 复合导水涂层的结构和性能

采用 NICOLET750 型显微红外光谱仪对试样进行红外光谱测试,测试范围 4000~650 cm^{-1} ,扫描次数 128 次,分辨率 8 cm^{-1} ;采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对试样进行分析,扫描角度从 0~90°,Cu 靶;采用 M30 型精密水分测定仪测定了不同温度和不同湿度条件下材料的失水率和含水率。最后采用 FEIQuanta 2000 型环境扫描电子显微镜观察样品吸水前后的动态行为和微观形貌变化,深入研究了材料的自调节土壤湿度的导水机理。

2.3 复合导水涂层的导水能力试验

采用自制的测量水分传输装置进行导水能力的测定,装置示意图如图 2。储水器中容纳的水量要充分满足试验所需,储水器侧面开孔并连接一根内径 $\phi 18 \text{ mm}$ 、长度为

200 mm 的有机透明玻璃管。有机玻璃管两端用透气细纱布封住, 管中装满复合涂层粉末。试验时, 储水器中充满水, 有机玻璃管的一端接触纯水, 另一端接触空气。

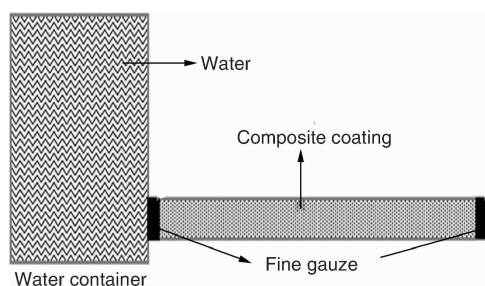


图 2 导水能力测试装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of water conductivity test facility

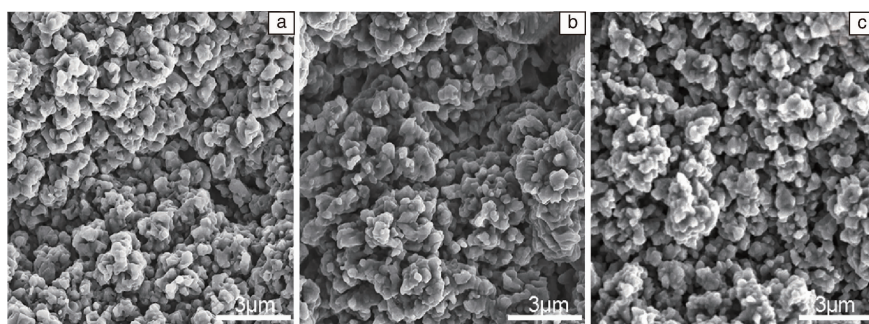


图 3 复合涂层 SEM 形貌: (a) P1M2; (b) P1M4; (c) P1M6

Fig. 3 SEM images of composite coating: (a) P1M2; (b) P1M4; (c) P1M6

3.2 红外光谱分析

图 4 为聚丙烯酰胺的红外光谱图。图中 3371.5 cm^{-1} 处的宽吸收峰是酰胺基的 N-H 键的伸缩振动峰, 2928.7 cm^{-1} 处是亚甲基中 C-H 键的伸缩振动峰, 1651.7 cm^{-1} 和 1523.9 cm^{-1} 处的吸收峰是酰胺基的 C=O 键的特征吸收峰, 对应于酰胺 I (C=O 伸缩振动), 1407.1 cm^{-1} 处为亚甲基中 C-H 键的变形的特征吸收峰。

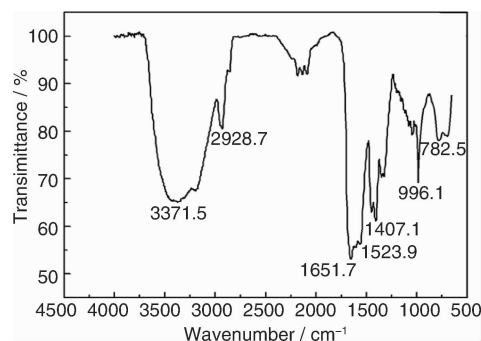


图 4 聚丙烯酰胺的红外光谱

Fig. 4 FTIR spectrum of Polyacrylamide

图 5 是蒙脱石的红外光谱图, 图中 3621.3 cm^{-1} 处是蒙脱石结构水-OH 基伸缩振动的吸收峰, 3352.4 cm^{-1} 处是蒙脱石层间水-OH 基伸缩振动峰, 其相应的弯曲振动

将复合涂层材料包装成等质量的小包, 埋置于沙土中。首先设定同一湿度, 测定不同温度条件下试样的失水率; 然后设定同一温度, 测定不同湿度条件下试样的失水率。通过对不同温度和不同湿度下材料失水率的分析, 研究复合材料的导水规律。

3 结果与讨论

3.1 复合涂层的 SEM 形貌

图 3 是涂层材料的扫描电镜微观形貌。从图 3 中可以看出, 蒙脱石呈片层状, 均匀分散在聚丙烯酰胺高分子结构之间。涂层表面粗糙, 有利于对水分的吸收。随着涂层中蒙脱石含量的增加, 颗粒间出现了团聚现象。

吸收峰在波数 1634.9 cm^{-1} 处。 1043.1 cm^{-1} 处是蒙脱石的 Si-O-Si 键伸缩振动吸收峰, 916.7 cm^{-1} 处是 1 对铝氧八面体中的 Al-OH-Al 的弯曲振动吸收峰。

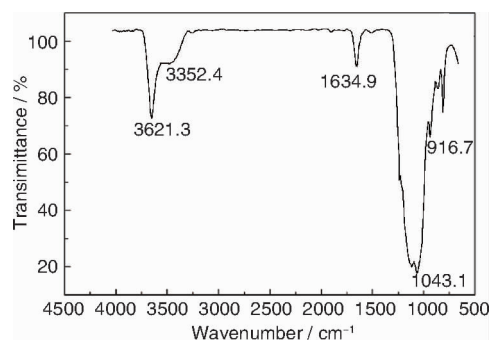


图 5 蒙脱石的红外光谱

Fig. 5 FTIR spectrum of Montmorillonite

图 6 是复合导水涂层 P1M2、P1M4 和 P1M6 的红外光谱图。蒙脱石的结构水和层间水的羟基吸收峰减弱, 其中 Si-O-Si 键伸缩振动吸收峰虽有所减弱, 但吸收峰依然存在。图中 3390.8 , 3377.9 和 3385.1 cm^{-1} 处是酰胺基的 N-H 键的伸缩振动峰, 2931.2 , 2941.5 和 2933.0 cm^{-1} 处是 C-H 键的伸缩振动峰, 1663.9 , 1659.6 和 1659.2 cm^{-1} 处吸收峰是羰基的伸缩振动峰, 1411.9 , 1410.4 和

1409.0 cm^{-1} 处吸收峰是 $-\text{CONH}_2$ 的特征吸收峰, 这表明复合材料是聚丙烯酰胺和蒙脱石的复合物, 同时复合材料的红外谱中没有出现新的特征峰, 可知聚丙烯酰胺和蒙脱石之间没有发生化学反应, 两者之间的结合为物理结合, 蒙脱石颗粒应该是黏附在聚丙烯酰胺内部三维网络结构之间, 使得聚丙烯酰胺的亲水基团与水的结合作用降低, 从而有利于水分在复合材料内部的扩散和传导。

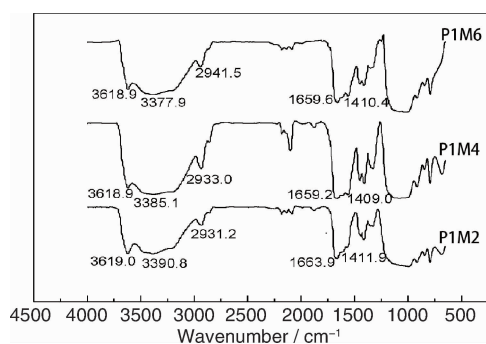


图 6 复合涂层的红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of composite coatings

3.3 复合涂层的导水能力分析

图 7 是复合涂层的传水距离与时间的关系曲线。由图可知, 传水初期各涂层的传水距离相差不大, 3 h 后, 传水距离和速度的差异逐渐显现出来。随着复合涂层材料蒙脱土含量的增加, 水分传导速率也在增加, 试样的导水能力增强。24 h 后 P1M6 的传水距离最远, 达到 113 mm; P1M4 的传水距离为 105 mm, 处于中间位置; P1M2 的传水距离最短, 为 90 mm。由传水距离可知, P1M2 的传水能力较弱, P1M4 的传水能力居中, P1M6 的传水能力最强。

由于 P1M2 的传水能力较弱, 后续试验中将选取 P1M4 和 P1M6 为对象, 进行下一步的研究。

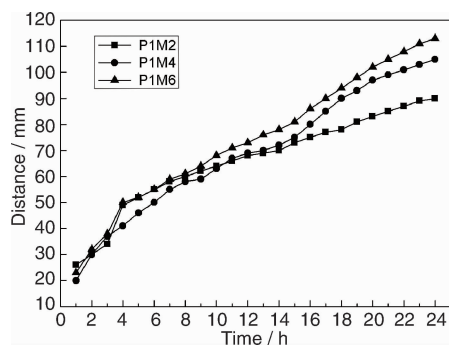


图 7 复合涂层传水距离与时间关系曲线

Fig. 7 The $l-t$ curves of composite coatings

3.4 复合涂层不同温度/湿度条件下的导水规律

图 8 是复合涂层材料在不同温度下的失水率情况和不同湿度条件下的含水率情况。由图 8a 可知, 涂层试样

的失水率随着温度的升高而增大。这是因为当温度升高时, 水分子的热运动剧烈程度增加, 蒸发速度变快, 从而材料的导水速度加快导致失水率增大。由图 8b 可知, 涂层试样的含水率随着土壤湿度的增加而增大。这是因为当湿度增加时, 涂层和土壤之间的湿度梯度减小, 使得导水速率减慢。

从图 8 中还可以看出, 相同温度下涂层的失水率随着涂层中蒙脱石含量的增加而增加; 相同湿度下涂层的含水率随着涂层中蒙脱石含量的增加而增大。这表明蒙脱石的导水能力比聚丙烯酰胺强, 而聚丙烯酰胺的保水能力比蒙脱石强。通过调整复合涂层中聚丙烯酰胺和蒙脱石的组分比例可以实现复合涂层材料导水速度的调节。

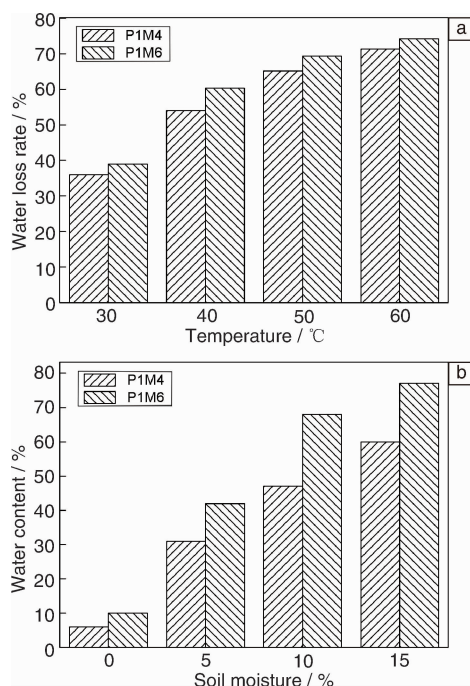


图 8 复合涂层的导水规律: (a) 不同温度下的失水率; (b) 不同湿度下的含水率

Fig. 8 Water-conducting pattern of composite coating:

(a) under different temperature; (b) under different soil moisture

3.5 复合涂层的动态导水机理

涂层组分中的聚丙烯酰胺, 其高分子链上含有大量的强亲水基团 ($-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 等)。在吸水初期通过吸附和分散作用吸收小部分水, 速率较慢。接着树脂的亲水基团与水分子之间通过氢键 (键能 21 ~ 42 kJ/mol) 作用, 树脂发生解离, 其网络内外产生渗透压, 水分进一步渗入到网络内部使树脂发生溶胀, 最终达到吸水平衡。蒙脱土颗粒表面含有大量的 $-\text{OH}$, 片层之间存在着大量的可交换阳离子。颗粒之间依靠范德华力连接, 键能为 2.1 ~ 21 kJ/mol。遇水时颗粒表面的氧和氢氧层与

水分子通过氢键结合, 快速吸收水分。之后颗粒片层间阳离子水化形成双电层。在双电层斥力和渗透压力的作用下继续膨胀, 直到吸水饱和。

在此基础上, 我们探讨了涂层的微观自调节导水行为及机理。选取了具有典型性的试样 P1M4 进行动态形貌分

析。图 9 是导水涂层从高水势到低水势的微观形貌变化及导水机理示意图。图 9a~9c 反映了复合涂层从低水势到高水势的过程中, 蒙脱石颗粒在聚丙烯酰胺枝状结构中的聚集和分散行为, 图 9d 是对应的导水机理示意图。

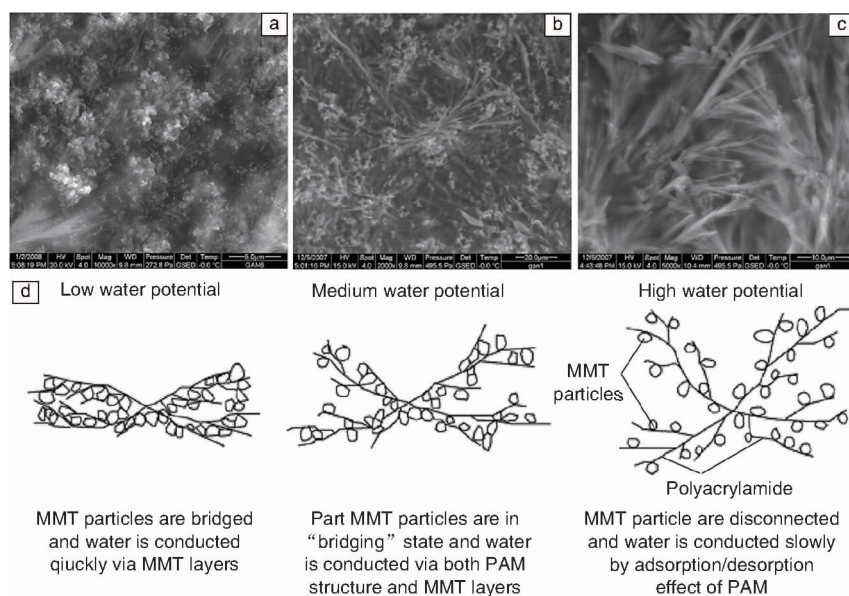


图 9 复合涂层的微观形貌变化: (a) 低水势; (b) 中等水势; (c) 高水势和导水机理示意图(d)

Fig. 9 Morphology changes of composite coating: (a) low water potential, (b) medium water potential, (c) high water potential; Schematic diagram of its water-transferring mechanism(d)

当涂层处于低水势状态, 粘土颗粒间紧密连接形成桥接状态, 形成团聚体, 并均匀分布在聚丙烯酰胺的网络结构中(图 9a)。此时聚丙烯酰胺尚未溶胀, 通过吸附和扩散作用吸收的水很少, 吸水速率很慢。而蒙脱土颗粒互相桥接, 颗粒间形成通畅的导水通道。在蒙脱土颗粒和水的氢键及双电层作用下, 复合材料通过蒙脱土颗粒层间快速吸收水分, 导水速率快。

随着吸水过程的进行, 涂层处于中等水势(图 9b)。此时, 聚丙烯酰胺已经吸收水分, 发生部分解离, 在氢键和离子渗透压的作用下快速溶胀。随着聚丙烯酰胺的溶胀, 蒙脱土颗粒的团聚体产生“圆环效应”^[22]。首先粘土团聚体最外层颗粒与聚丙烯酰胺之间形成氢键作用, 该氢键作用表现为体积效应下的树脂对颗粒的“牵引”作用(图 10a)。在初期, 颗粒间表现为相互排斥, 蒙脱石颗粒的最外层向团聚体外围分散并最终脱离了团聚体(图 10b)。由于相邻两层颗粒间引力对内层颗粒有向外的拉动作用, 使得团聚中心颗粒数目逐渐减少。当颗粒间距增大到一定距离时, 颗粒间形成了以团聚体中心为对称的斥力场(图 10c)。团聚体外部颗粒受到“牵引”、内部颗粒互为排斥的这种受力方式, 形成了“环形”结构。粘土颗粒受到树脂网络结构的支配作用, 进一步发生分离,

直至桥接完全断开。在中等水势状态下, 复合导水涂层通过聚丙烯酰胺的枝状结构和蒙脱土颗粒的层间通道同时导水, 导水速度比低水势状态下的速度减慢。

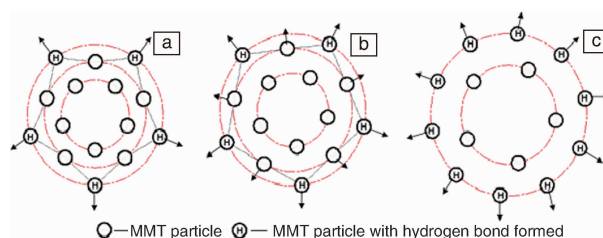


Fig. 10 聚丙烯酰胺对蒙脱土团聚体的拆分作用示意图: (a) 外层颗粒对内层颗粒产生外拉力; (b) 次外层颗粒向外层移动; (c) 被拉出来的次外层颗粒形成新的外层, 与 PAM 产生氢键作用

Fig. 10 Schematic diagrams of MMT aggregate: (a) outer layer particles have an outward pull effect on interlayer particles; (b) the secondary outer layer particles move outwards; (c) the pulled-out interlayer particles form hydrogen bonds with PAM

团聚体内层被拉出的颗粒逐层与聚丙烯酰胺亲水基团作用形成氢键。随着聚丙烯酰胺含水量的增加, 氢键作用减弱, 当颗粒间距进一步增大时, 颗粒间的连接完

全断开,此时涂层已经吸水完全饱和,处于高水势状态(图 9c)。由于水的-OH 的负电性大于粘土的-OH 和聚丙烯酰胺的-NH₂ 的负电性,聚丙烯酰胺对颗粒的氢键大大减弱,导致粘土颗粒发生小概率的随机团聚,对整体影响甚微。此时复合涂层在纵向的导水方向上,水势梯度趋于 0,涂层主要通过聚丙烯酰胺的枝状结构来传导水分,导水速率进一步降低甚至停止。

4 结 论

(1)观察分析了导水涂层材料的微观结构和形貌。导水涂层材料由聚丙烯酰胺和蒙脱石颗粒复合而成,蒙脱石颗粒均匀分散在聚丙烯酰胺中,并与聚丙烯酰胺官能团相连。当涂层吸水后,聚丙烯酰胺吸水溶胀形成三维网络结构;随着蒙脱石含量的增加,涂层结构由疏松变得致密。

(2)研究了涂层材料的水分传导规律。随着蒙脱石含量的增加,导水涂层材料的导水率加快,但饱和吸水量下降。随着土壤湿度的增加,涂层材料的吸水量减少,达到供水平衡的时间变短。

(3)深入探讨了导水材料的导水机制。吸水后导水涂层纤维高水势一端聚丙烯酰胺的溶胀导致蒙脱石颗粒断桥;低水势一端蒙脱石颗粒桥接造成吸脱附水能垒低,形成顺畅的水分运移通道。涂层材料内部沿纤维形成了不同水势梯度,从而使水分能够顺利地传导到土壤。

参考文献 References

- [1] Qu Y, Zhang Z, Li C. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed* [J], 2017, 32(4): 806-811.
- [2] Li J, Yang X, Jin Y, et al. *Remote Sensing of Environment* [J], 2013, 138(6): 19-26.
- [3] Sun D, Dawson R, Li B. *Journal of Environment Management* [J], 2006, 79: 348-356.
- [4] 中国国家林业局. 中国荒漠化和沙化简况——第五次全国荒漠化和沙化监测[R]. Beijing: State Forestry Administration P. R. China, 2015.
- [5] Ge X, Ni J, Li Z, et al. *Journal of Environment Management* [J], 2013, 123: 34-41.
- [6] Cao S, Chen L, Shankman D, et al. *Earth-Science Reviews* [J], 2011, 104: 240-245.
- [7] Zhang Z, Xu H, Ma D, et al. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed* [J], 2011, 26(6): 1193-1199.
- [8] Prince S D, Becker I, Rishmawi K. *Remote Sensing of Environment* [J], 2009, 113(5): 1046-1057.
- [9] Yang L, Wu J. *International Journal of Sustainable Development and World Ecology* [J], 2010, 17: 109-119.
- [10] Yan Wei(闫伟), Jiang Jianhua(江建华), Miu Haiyang(缪海洋). *Water Saving Irrigation*(节水灌溉) [J], 2005 (4): 43-45.
- [11] Shi Zhigang(师志刚), Liu Qunchang(刘群昌), Bai Meijian(白美健), et al. *Journal of Water Resources and Architectural Engineering* (水利与建筑工程学报) [J], 2017, 15 (1): 1-6.
- [12] Fan Mingjing(樊铭京), Wu Dehua(吴德华), Wang Aijun(王爱军), et al. *Journal of Shandong Agricultural University (Natural Science Edition)* (山东农业大学学报(自然科学版)) [J], 2017, 48 (2): 226-228.
- [13] Jin Hui(金辉). *Inner Mongolia Water Resources* (内蒙古水利) [J], 2015, 156(2): 41-42.
- [14] Zhang Wenxian(张文宪). *Low Carbon World*(低碳世界) [J], 2017, 25: 80-81.
- [15] Liang Chunling(梁春玲), Liu Qunchang(刘群昌), Wang Shaohua(王韶华). *Journal of Economics of Water Resources* (水利经济) [J], 2007, 25(5): 35-38.
- [16] Wang Jingcheng(王景成), Xue Yezhang(薛业章), Chen Ping(陈平). *Modern Agriculture Science and Technology* (现代农业科技) [J], 2009, 23: 258-261.
- [17] Zhang Zhihong(张志宏), Jin Fei(金飞). *World Agriculture* (世界农业) [J], 2014, 12: 130-133.
- [18] Ma Xueliang(马学良), Wu Xiaoguang(吴晓光), Su Yin(苏音), et al. *Water Saving Irrigation*(节水灌溉) [J], 2004 (5): 21-24.
- [19] Kang Yinrong(康银红), Ma Xiaoyi(马孝义), Li Juan(李娟), et al. *Journal of Irrigation and Drainage*(灌溉排水学报) [J], 2007, 26(6): 34-40.
- [20] Du H, Zhang Z, Wu M. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed* [J], 2015, 30(6): 1191-1197.

(编辑 惠琼)