

纳米 SiO₂-聚乙烯醇-γ 聚谷氨酸复合膜材料 制备及其性能研究

白杨¹, 陈松岭¹, 范丽娟², 杨明¹, 邹洪涛^{1*}, 张玉龙¹

(1 沈阳农业大学土地与环境学院/农业部东北耕地保育重点实验室/土肥资源高效利用国家工程实验室, 辽宁沈阳 110866; 2 盘山县高升街道农业服务站, 辽宁盘山 124123)

摘要:【目的】聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 作为缓释肥包膜材料具有价格低廉、透性好、环保、少残留的优点, 但耐水性能差, 制成包膜肥料进入土壤后缓释效果不持久。γ 聚谷氨酸 (γ-PGA) 是一种原料易得的肥料增效剂, 利用纳米二氧化硅 (nano-SiO₂) 和 γ-PGA 对聚合物 PVA 进行改性, 并用改性后的 PVA 制备了缓释材料, 优化 nano-SiO₂、γ-PGA 和戊二醛的配比参数。【方法】试验采用三因素三水平 L₉(3³) 正交设计, 三因素三水平是 PVA 浓度 (因素 A) 4%、6%、8%, γ-PGA 与 PVA 的质量配比 (因素 B) 0.8 : 3、1 : 3、1.2 : 3, 戊二醛占 PVA 与 γ-PGA 体积之和比例 (因素 C) 0.1%、0.2%、0.3%, 以不添加戊二醛的 9 个处理做对照。用有机高分子聚合法制备复合膜, 分析了不同原料配比制备的膜材料的吸水性和渗透性能, 找出最优原料配比。在此基础上, 在上述包膜材料中分别加入 5、10 和 20 g/kg 的 nano-SiO₂ 和少量无水乙醇制成复合膜, 测定复合膜材料的吸水率、渗透率, 分析了膜的红外光谱特征和表面微观结构变化, 探讨其改性成膜机理。【结果】加入交联剂戊二醛后, 复合膜材料的吸水率和渗透率均显著降低。当 PVA 浓度为 4%, γ-PGA 与 PVA 质量比为 1.2 : 3, 戊二醛体积分数为 0.3% 时, 复合膜材料的吸水率最低, 为 118%, 铵离子和水的渗透率分别比对照降低了 46.8% 和 23.0%。添加 nano-SiO₂ 后, 各处理膜的吸水率均随 nano-SiO₂ 添加量的增加呈现先升高后降低的变化, 当添加量为 20 g/kg 时, 复合膜材料吸水率和 NH₄⁺ 渗透率最低, 与不加 nano-SiO₂ 相比, 复合膜材料吸水率和 NH₄⁺ 渗透率分别降低了 6.8%~38.2% 和 23.8%~53.2%, 而水渗透率增加了 38.4%~67.7%。红外分析光谱结果表明, PVA 和 γ-PGA 反应生成醚键; 添加 nano-SiO₂ 处理的一 OH 伸缩振动峰变宽, 透过率增加, 并且出现了 Si—O—Si 摇摆振动和反对称伸缩振动; 同时, 从官能团特征看出复合膜中仍存在未反应的 γ-PGA。扫描电镜结果显示纳米 SiO₂-聚乙烯醇-γ 聚谷氨酸复合膜材料的表面更光滑, 致密均一, 这可能是包膜材料能减缓氮素释放的主要原因。【结论】nano-SiO₂ 与 PVA、γ-PGA、戊二醛分子结合生成的交联纳米复合膜材料亲水基团数目减少, 膜材料吸水率降低, 提高了包膜材料的缓释性能, 更适用于颗粒肥料包膜。膜材料中存在的游离 γ-PGA 可以继续发挥肥料增效剂的作用。

关键词: 改性聚乙烯醇; γ 聚谷氨酸; 纳米二氧化硅; 复合膜材料; 红外光谱分析

Preparation and properties of nano-SiO₂-polyvinyl alcohol-γ-polyglutamic acid composite film materials

BAI Yang¹, CHEN Song-ling¹, FAN Li-juan², YANG Ming¹, ZOU Hong-tao^{1*}, ZHANG Yu-long¹

[1 College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University/Key Laboratory of Arable Land Conservation (Northeast China), Ministry of Agriculture/National Engineering Laboratory for Efficient Utilization of Soil and Fertilizer Resources, Shenyang 110866, China; 2 Agriculture Service Station of Gaosheng Street, Panshan County, Panshan, Liaoning 124123, China]

Abstract: 【Objectives】 Polyvinyl alcohol (PVA), as a coating material of slow-released fertilizer, has advantages of low price, good permeability and friendly to environment. However, the water resistance of PVA film is poor. The slow-released effectiveness of fertilizer coated with the PVA does not last long in soil. γ-

收稿日期: 2019-04-02 接受日期: 2019-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31572206); 辽宁省重点研发计划项目 (2019JH2/10200004); 国家科技支撑项目 (2015BAD23B0203); 辽宁省“百千万人才工程”项目 (2016921066); 沈阳市中青年创新人才支持计划 (RC1705580)。

联系方式: 白杨 E-mail: baiyang50411@163.com; * 通信作者 邹洪涛 E-mail: zouhongtao2001@163.com

polyglutamic acid (γ -PGA) is a kind of environmental-friendly fertilizer synergist and easily obtained. In this study, we modified PVA properties by adding nano-SiO₂, γ -PGA and glutaraldehyde, then prepared composite coating films using the modified PVA. The processing parameters were optimized. 【 **Methods** 】 The experiment adopted L₉(3³) orthogonal experimental design. The concentrations of PVA (factor A) were 4%(A1), 6%(A2), 8%(A3); the mass ratios of γ -PGA to PVA (factor B) were 0.8 : 3(B1), 1 : 3(B2), 1.2 : 3(B3); the volume fractions of glutaraldehyde in γ -PGA and PVA (factor C) were 0.1%(C1), 0.2%(C2), 0.3%(C3). Meanwhile, nine treatments without cross-linker were conducted as blank control. Organic high molecular polymerization method was used to prepare the composite materials, and the hydrophilism and permeability of composite materials were tested. Then composite films were prepared by adding 5, 10 and 20 g/kg of nano-SiO₂ and anhydrous ethanol. The hydrophilism, permeability, infrared spectrum characteristics and surface microstructure of composite materials were measured. 【 **Results** 】 The hydrophilism and permeability of the composite materials were significantly reduced after adding crosslinking agent. Under condition of factor A 4%, B 1.2 : 3 and C 0.3%, the hydrophilism of composite materials was the lowest (118%), and the NH₄⁺ and water permeability were reduced by 46.8% and 23.0%, compared with the control. With increasing of nano-SiO₂ addition, the hydrophilism of each treatment showed an up-and-down trend. When adding 20 g/kg of nano-SiO₂, the hydrophilism and NH₄⁺ permeability of composite films were the lowest, which were decreased by 6.8%–38.2% and 23.8%–53.2%, respectively, compared with no nano-SiO₂ treatment. However, the water permeability was increased by 38.4%–67.7%. The results of infrared spectroscopy indicated that new ether bonds between PVA and γ -PGA were generated during the reaction. With nano-SiO₂ addition, the stretching vibration peak of—OH was widened, the transmittance was increased, new rocking vibration of Si—O—Si and antisymmetric stretching vibration of Si—O—Si appeared. Additionally, unreacted γ -PGA still existed in composite films according to the functional groups characteristics. The surface of the nano-SiO₂-PVA- γ -PGA composite film material was getting smoother and more uniform. 【 **Conclusions** 】 In the composite film materials, which is prepared by crosslinking nano-SiO₂ with PVA, γ -PGA and glutaraldehyde, the number of hydrophilic groups is significantly decreased, resulting in the decreased water absorbency and improved sustained-release property. Thus, the composite film materials become more suitable for fertilizer coating materials. Besides, the residual γ -PGA could still play the role of fertilizer synergist.

Key words: modified polyvinyl alcohol; γ -polyglutamic acid; nano-SiO₂; composite materials; IR spectral analysis

普通氮素化学肥料养分释放速率快, 其氮素进入土壤后, 容易通过淋洗、硝化-反硝化、径流或氨挥发等途径损失, 导致氮素利用率低, 并且对生态环境影响较大^[1]。包膜肥料可以使养分缓慢进入土壤以供作物稳定、持久吸收, 是减少氮素损失最有效的措施之一^[2], 经济效益和生态效益显著。其中聚合物包膜肥料较其它包膜肥料供肥模式能更好地与植物需肥特点相匹配^[3-5], 但在实际应用中该类材料仍存在缓释效果较差、产生二次污染、增加成本等问题^[6], 因此研发出缓释效果更好、价格更低廉的环保型的包膜材料十分必要。

聚乙烯醇 (PVA) 是包膜材料高分子聚合物的一种, 具有高温下易溶于水、在环境中可降解且无毒的特点, 又是良好的土壤改良剂^[7]。但由于其分子中含有大量羟基, 分子链排列松散, 制成包膜材料后

膜的致密性低^[8]、吸水性高, 缓释效果较差^[9]。为此, 需要通过改性等途径使之更加符合包膜缓释要求。而常用的改性途径之一是通过掩蔽 PVA 分子中的羟基降低膜的吸水率、提高膜的韧性, 进而延缓养分释放以利于作物的吸收利用。于洋等^[10]用环氧树脂对 PVA 中羟基进行掩蔽获得耐水性、韧性较好的膜材料, 有效地提高了膜对养分的缓释效果; 陈松岭^[11]用聚乙烯吡咯烷酮、生物炭改性 PVA 制备的水基共聚物-生物炭复合膜材料显著提高了包膜肥料的缓释性能和在土壤中的可降解性。有机-无机杂化改性是实现材料性能互补和优化, 增加膜的强度和寿命的另一有效途径^[12]。近年来, 利用纳米材料具有的特殊性质对膜材料进行改性引起了众多研究者的关注。孟祥胜等^[13]将纳米二氧化硅粉体引入聚乙烯醇薄膜, 有效改善了材料的耐水性和抗老化性; 贾云芝

等^[14]利用纳米二氧化硅对淀粉/聚乙烯醇复合膜进行改性使复合膜机械性能显著提高、吸水率下降。实践证明利用纳米二氧化硅对膜材料进行改性这一途径是可行的。

另一方面,在改善包膜材料性能、有效调控养分释放速率的同时,提高进入土壤的养分可利用性也是十分重要的。 γ 聚谷氨酸(γ -PGA)也是一种原料易得、毒性低、易分解的高分子材料,一般可由微生物发酵生产,作为肥料增效剂多以直接拌种^[15]、随水冲施^[16]、与氮肥配施^[17]、制成有机水溶肥^[18]等方式在生产中应用,但将其作为包膜材料用于缓释肥料的研究尚未见报道,而将PVA- γ -PGA制备成水凝胶用于医学领域研究已有不少^[19-22]。

因此,本研究以PVA、 γ -PGA与纳米二氧化硅(nano-SiO_2)为原料,以戊二醛为交联剂,通过交联、共混反应,制备出一系列配比不同的PVA- γ -PGA复合膜,通过分析比较所制备复合膜材料的吸水性和渗透性,观察其红外光谱特性及表面微观结构变化,在探讨复合膜成膜机理的基础上,筛选出合理的膜材料配比,以期制备出肥料缓释效果高、养分有效性好的包膜肥料提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

聚乙烯醇(PVA),分子量1750,分析纯度大于90%;戊二醛,25%水溶液,生化试剂BR;硫酸铵,分子量132.14;无水乙醇。以上4种化学试剂由国药集团化学试剂有限公司生产。

γ 聚谷氨酸(γ -PGA),分子量110万Da,含量93.4%,由南京轩凯生物科技有限公司生产;疏水气相纳米二氧化硅(nano-SiO_2),含量99.8%,粒径7~40 nm,比表面积260 m²/g,由阿拉丁中国有限公司生产;变色硅胶,水分小于5%,由上海新火硅胶厂生产。

1.2 试验仪器

有机高分子合成装置包括:电动搅拌器、冷凝管、恒温加热器、三口瓶,其他使用分析化学常用仪器。

1.3 试验设计

交联改性试验(I)采用三因素三水平 $L_9(3^4)$ 正交设计。因素A,PVA浓度为4%(A1)、6%(A2)、8%(A3);因素B, γ -PGA用量以与PVA的质量比表示,为0.8:3(B1)、1:3(B2)、1.2:3(B3);因素

C,交联剂戊二醛用量以反应体系的体积分数表示,为0.1%(C1)、0.2%(C2)、0.3%(C3);同时以不加戊二醛的由A、B两因素完全组合的9个处理做对照。纳米改性试验(II)为在(I)筛选出的复合膜材料吸水率较低的处理中继续加入 nano-SiO_2 ,添加量分别为5、10、20 g/kg。

1.4 试验方法

1.4.1 交联改性PVA- γ -PGA复合膜材料的制备

取一定量的去离子水和PVA加入带有电动搅拌器和冷凝管的三颈烧瓶中,(90±2)°C保温1 h左右至其完全溶解。降温至60°C,按比例加入 γ -PGA与戊二醛,恒温反应1.5 h,制成包膜溶液a,在洁净的玻璃板上流延成膜。揭膜,裁剪成3 cm×3 cm大小的方块,厚度约为0.2 mm,待用。

1.4.2 纳米改性交联复合膜材料的制备 在包膜溶液a中分别加入一定量的 nano-SiO_2 和少量无水乙醇,搅拌均匀,超声波分散处理2 h并脱气泡,制成包膜溶液b,在洁净的玻璃板上流延成膜。揭膜,将制成的复合膜裁剪成3 cm×3 cm大小的方块,厚度约为0.2 mm,待用。

1.5 复合膜材料性状测定

1.5.1 吸水性 取复合膜材料方块于105°C干燥至恒重,记录样品质量为 m_1 ,然后将该复合膜材料完全浸泡在常温蒸馏水中3 h,取出,用滤纸擦去表面水分,称得其重量为 m_2 ,吸水率(W)用下式计算^[23]。每个处理复合膜材料重复测定3次,取其平均值。

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

1.5.2 渗透性 1) 铵离子(NH_4^+)渗透率 用装有20 mL浓度为7500 mg/L的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液的直径3 cm的塑料杯测定。塑料杯杯口用待测膜密封,膜厚度约为0.2 mm,封好后置于装有50 mL蒸馏水的500 mL烧杯中,25°C放置2 h。此后,采集杯中蒸馏水用AA3流动分析仪测定 NH_4^+ 浓度,膜材料的 NH_4^+ 渗透率用下式计算^[10]:

$$NP = \frac{C}{T \times S}$$

式中, NP 为 NH_4^+ 的渗透率[$\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h})$]; C 为烧杯中蒸馏水的 NH_4^+ 浓度(mg/L); T 为测定杯在蒸馏水烧杯中放置的时间(h); $S = 7.065 \text{ cm}^2$,为待测膜面积,即塑料杯杯口面积。

2) 水分渗透率 用装有10.00 g变色硅胶的直径3 cm的塑料杯测定。塑料杯杯口用待测膜材料密封,置于100 mL烧杯中,25°C放置24 h,称硅胶的重量,根据硅胶重量变化用下式计算膜的水分渗

透率^[1]:

$$WP = \frac{\Delta m}{T \times S}$$

式中, WP 为膜材料水分渗透率 $[\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$; Δm 为变色硅胶重量改变量 (g); T 为放置时间 (h); $S = 0.7065 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, 为待测膜面积, 即塑料杯杯口面积。

1.5.3 特征官能团 用红外光谱仪 Nicolet Is50 测定膜样品的红外光谱图; 其测定参数为: 波长范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 、分辨率 4 cm^{-1} , 扫描频次 32 次/s。

1.5.4 表面微观结构 膜表面微观结构观察分析用 Regulus 8100 型扫描电镜完成。操作方法为: 取待测样品置于观察载样台上, 用离子溅射仪在样品表面溅射喷涂铂金粉, 而后进行电镜扫描, 得扫描图。使用扫描图观察膜材料表面的微观结构特征。

1.6 数据处理

采用 Microsoft Excel 2016 进行数据整理, 用 SPSS 22.0 软件做多元统计分析、单因素方差分析 (One Way-ANOVA) 和 LSD 法多重比较 ($\alpha = 0.05$); 用 Origin 8.5 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 交联剂改性聚乙烯醇-γ 聚谷氨酸膜材料物理性能

2.1.1 吸水率 图 1 为不加戊二醛的对照处理聚乙烯醇-γ 聚谷氨酸复合膜材料吸水率的变化; 从图 1 中可以看出, 聚乙烯醇 (PVA) 浓度与 γ 聚谷氨酸 (γ-

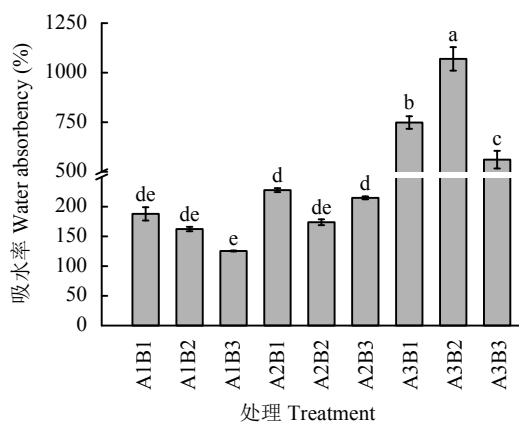


图 1 聚乙烯醇-γ 聚谷氨酸复合膜材料的吸水率
Fig. 1 Water absorbency of the PVA-γ-PGA composite films

[注 (Note): A1~A3—PVA 4%、6%、8%; B1~B3—γ-PGA 用量与 PVA 质量比 0.8 : 3, 1 : 3, 1.2 : 3 The mass ratio of γ-PGA to PVA 0.8 : 3, 1 : 3, 1.2 : 3; 图柱上不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$) Different small letters above the bars indicate significant difference among treatments at the 0.05 level.]

PGA) 配比对复合膜的吸水率有显著影响。其中, A3B2 处理的吸水率最高, 为 1070%; A1B3 的吸水率最低, 为 125%。添加戊二醛后, 各个处理膜的吸水率均低于对照, 降低范围在 7%~894% (表 1)。由交联改性 PVA-γ-PGA 复合膜材料吸水率的极差分析可知 (表 2), 3 种因素对膜材料吸水率的影响大小顺序为 PVA 浓度 > 交联剂用量 > γ-PGA 用量; 复合膜材料的吸水率越低, 缓释性能越好, 为此暂定优化组合为 A1B3C3, 即 PVA 浓度为 4%, γ-PGA 与 PVA 质量比为 1.2 : 3, 戊二醛体积分数为 0.3%。但 A1B1C1、A1B3C3、A2B2C3 和 A2B3C1 处理之间吸

表 1 不同处理交联剂改性复合膜材料的吸水性
Table 1 Water absorbency of the crosslinked composite films of different treatments

处理 Treatment	吸水率 (%) Water absorbency
A1B1C1	118.6 d
A1B2C2	144.2 c
A1B3C3	118.1 d
A2B1C2	198.2 a
A2B2C3	116.8 d
A2B3C1	108.6 d
A3B1C3	162.3 bc
A3B2C1	175.8 b
A3B3C2	161.9 bc

注 (Note): A1~A3—PVA 4%, 6% and 8%; B1~B3—γ-PGA/PVA 0.8 : 3, 1 : 3, 1.2 : 3; C1~C3—戊二醛 Glutaraldehyde 0.1%, 0.2%, 0.3%; 同列数据后不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$) Values followed by different small letters indicate significant difference among treatments at the 0.05 level.

表 2 交联改性复合膜吸水率的极差分析
Table 2 The range analysis for the water absorbency of crosslinked composite films

项目 Item	A (%)	B (g/g)	C (%)
k_1	127	160	134
k_2	141	146	168
k_3	167	130	132
R	40	30	36

注 (Note): A—PVA; B—γ-PGA/PVA; C—戊二醛 Glutaraldehyde; k_i ($i = 1, 2, 3$) 分别表示因素 A、B、C 在第 i 个水平所对应的吸水率的平均值, R 为同一列中最大值与最小值的差。 k_i ($i = 1, 2, 3$) is the average value of film water absorbency for 3 levels of each factor, respectively. R is calculated as the difference between the highest value and the lowest value in each column.

水率的差异不显著,因此将这4个处理进行下一步的渗透率比较和改性处理。

2.1.2 渗透率 如图2所示,与不加交联剂的A1B3C0处理相比,添加戊二醛降低了各处理复合膜材料的 NH_4^+ 渗透率和水的渗透率,分别降低了0.90%~46.8%和3.13%~23.0%,其中A1B3C3处理 NH_4^+ 渗透率和水的渗透率均为最低,分别为0.19 mg/(L·cm²·h)和8.70 g/(m²·h)。A2B2C3处理的 NH_4^+ 渗透率与对照相比显著降低了39.1%,而A1B1C1和A2B3C1处理与A1B3C0处理间无显著性差异(图2)。

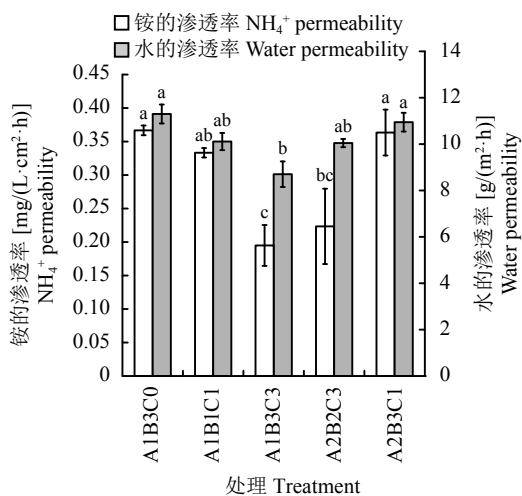


图2 交联剂改性处理复合膜材料的渗透率

Fig. 2 Permeability of the crosslinked composite films

[注 (Note): A1~A2—PVA 4%, 6%; B1~B3— γ -PGA/PVA 0.8:3, 1:3, 1.2:3; C1、C3—戊二醛 Glutaraldehyde 0.1%、0.3%。柱上不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$) Different small letters above the bars indicate significant difference among treatments at the 0.05 level.]

2.2 纳米二氧化硅对交联改性复合膜材料物理特性的影响

2.2.1 吸水率 添加纳米二氧化硅 (nano-SiO₂) 后,各处理膜材料的吸水率都发生了变化(图3)。A1B3C3、A2B2C3和A2B3C1处理复合膜材料的吸水率均是随着 nano-SiO₂ 用量的增加,呈先上升后下降的变化趋势;A1B1C1和A1B3C3处理在 nano-SiO₂ 添加量为 20 g/kg 时,吸水率分别为 75.4% 和 99.7%,与不添加 nano-SiO₂ 相比,分别显著降低了 36.4% 和 15.6%。同一处理间添加 5 和 10 g/kg nano-SiO₂,复合膜材料吸水率差异不显著。

2.2.2 渗透率 由图4可以看出,添加 nano-SiO₂ 对膜材料铵的渗透率和水的渗透率的影响较

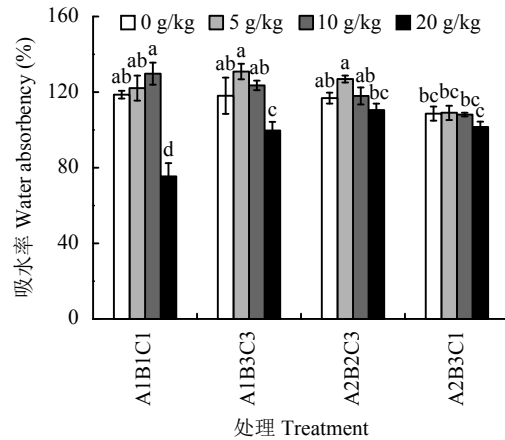


图3 纳米二氧化硅添加量为 0、5、10、20 g/kg 时复合膜材料的吸水率

Fig. 3 Water absorbency of composite films with 0, 5, 10 and 20 g/kg of nano-SiO₂ addition

[注 (Note): A1~A2—PVA 4%, 6%; B1~B3— γ -PGA/PVA 0.8:3, 1:3, 1.2:3; C1、C3—戊二醛 Glutaraldehyde 0.1%、0.3%。柱上不同小写字母表示不同纳米二氧化硅添加量处理间差异显著 ($P < 0.05$) Different small letters above the bars indicate significant difference among nano-SiO₂ addition treatments at the 0.05 level.]

大。除 A1B1C1 处理 NH_4^+ 渗透率增加外,其他处理的 NH_4^+ 渗透率整体均随着 nano-SiO₂ 添加量的增加而降低,而水的渗透率随 nano-SiO₂ 添加量增加呈现无规律变化。添加 nano-SiO₂ 20 g/kg 的 A1B3C3 处理 NH_4^+ 渗透率最低为 0.08 mg/(L·cm²·h),与不加 nano-SiO₂ 相比降低了 56.8%,水的渗透率为 8.31 g/(m²·h),与不加 nano-SiO₂ 相比无明显性差异。

2.3 纳米改性 PVA- γ -PGA 膜材料的红外光谱特征

通过比较复合膜材料的吸水率和渗透率得出,A1B1C3 处理复合膜材料的综合物理性能最好。为了进一步表征添加不同量 nano-SiO₂ 后复合膜发生的变化,使用 ATR-FTIR 观察 A1B1C3 处理添加 5、10、20 g/kg nano-SiO₂ 后复合膜的特征官能团。如图5所示,不同处理的复合膜具有相似的红外光谱特征,主要红外光谱吸收峰在 3220、2900、1580、1400 和 1080 cm⁻¹ 处,但各吸收峰的相对吸收强度有较大差异。

对于不加 nano-SiO₂ 处理,3208 cm⁻¹ 为分子间—OH 的伸缩振动^[21];2902 cm⁻¹ 为—CH₂ 和—CH₃ 的不对称伸缩振动^[24],且—CH₂ 多于—CH₃;1580 cm⁻¹ 为 N—H 的弯曲振动与 C—N 的伸缩振动耦合 II 带吸收峰;1403 cm⁻¹ 为聚谷氨酸的羧酸负离子—COO—中的—C=O 键的伸缩振动,表明生成物中仍残留部分 γ -PGA^[25];1080 cm⁻¹ 为脂肪醚的一个强吸收峰。添加 nano-SiO₂ 后,1081 cm⁻¹ 处出现 Si—O—Si 的反

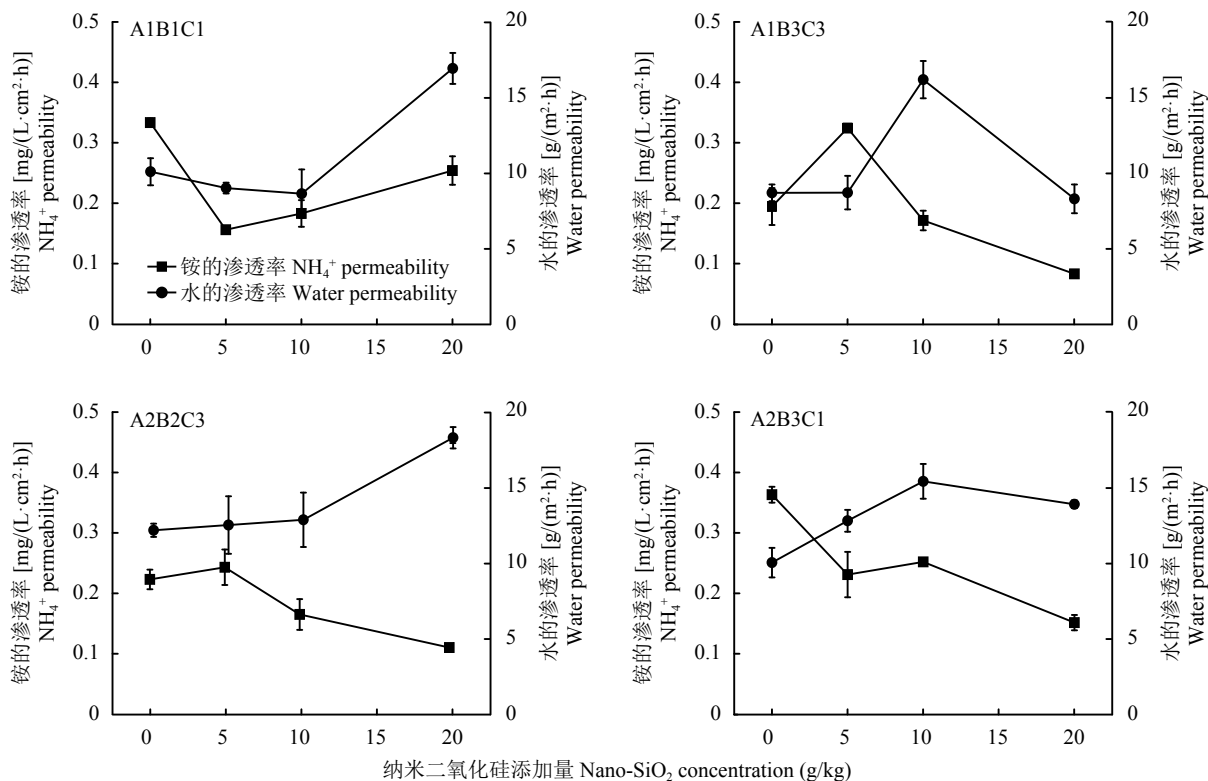


图 4 不同纳米二氧化硅添加量处理 4 个复合膜材料的渗透率

Fig. 4 Permeability of four composite films with different nano-SiO₂ addition amount

[注 (Note): A1~A2—PVA 4%, 6%; B1~B3—γ-PGA/PVA 0.8:3, 1:3, 1.2:3; C1、C3—戊二醛 Glutaraldehyde 0.1%、0.3%.]

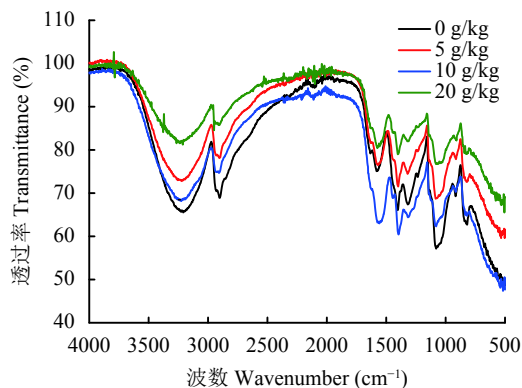


图 5 纳米二氧化硅添加 0、5、10、20 g/kg 后复合膜的红外光谱特征

Fig. 5 IR spectra of composite films after addition of 0, 5, 10 and 20 g/kg of nano-SiO₂

对称伸缩振动^[26], 465 cm⁻¹处出现了 Si—O—Si 的摇摆振动; 除添加 10 g/kg nano-SiO₂ 处理, 随 nano-SiO₂ 添加量的增加, —OH 伸缩振动峰变宽, 透过率增加; 酰胺吸收带振动明显^[27], 且羧酸负离子—COO—的峰值下降; 吸收谱 1080 cm⁻¹ 向低频方向漂移至 1032 cm⁻¹, 漂移幅度达 48 cm⁻¹。添加 20 g/kg

nano-SiO₂ 处理在 3700 cm⁻¹ 左右出现了硅羟基 Si—OH, 同时也含有 Si—OR。

2.4 交联和纳米改性复合膜的微观结构特征

由图 6 可以看出, 未加入 nano-SiO₂ 的膜表面在放大 500 倍时粗糙不平, 放大 3000 倍可以看出膜上存在许多大大小小不规则的凸起物和凹陷; 而加入 nano-SiO₂ 20 g/kg 后, 膜材料表面则较光滑, 致密均一 (500 倍), 仅有少量小块状规则的微米级凸起 (3000 倍)。

3 讨论

包膜材料的吸水率、水的渗透性及铵的渗透性是评价包膜材料性质的主要指标, 膜材料的吸水率和渗透率越低, 说明包膜肥料的缓释效果越好^[28-29]。加入戊二醛后复合膜材料的吸水率、渗透性明显降低, 这可能是由于 PVA-γ-PGA 复合膜具有吸水溶胀作用^[18], 而戊二醛具有两个活泼醛基和特殊的物理性质, 有很高的活性^[30-31], 它能填补到分子间使分子间的空隙减小, 破坏复合膜原来分子内和分子间的氢键, 少量添加有助于成膜阻水阻湿性能的提高, 宏

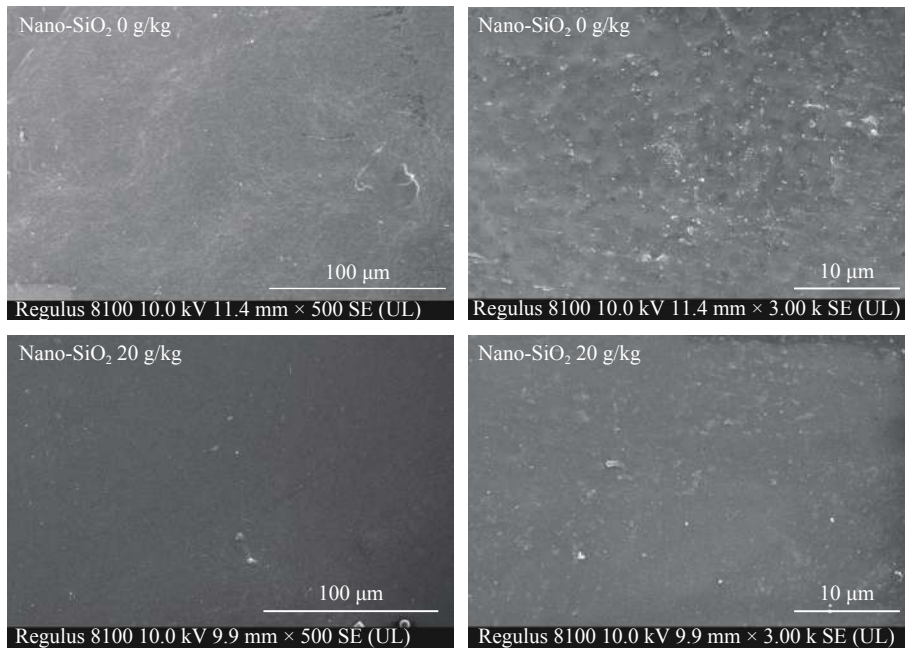


图 6 不同处理复合膜的微观结构特征

Fig. 6 Microstructure features of different composite films

观表现为吸水率和渗透率达到最小值^[32]。添加 5 和 10 g/kg nano-SiO₂ 时, 复合膜材料的吸水率和渗透率与对照相比增加。而 nano-SiO₂ 添加量为 20 g/kg 时各个处理的吸水率和渗透率均降低, 一方面可能是由于 nano-SiO₂ 表面缺氧, 偏离了稳定的硅氧结构, 表面存在大量不饱和和残键及不同键合状态的羟基^[33], 少量添加使其易与复合膜中残留的羟基之间形成较强的氢键, 增加亲水基团的数目, 使吸水率和渗透率略有提高; 当添加量继续增加时, nano-SiO₂ 可以进入到高分子链的空隙中, 与大分子互相结合成为致密立体的网状结构, 提高分子间的键力; 另一方面 nano-SiO₂ 的加入可能增强了 PVA 与 γ -PGA、戊二醛分子间的物理结合作用, 促进了 PVA 与戊二醛之间的酯化、交联反应, 改善了膜材料的耐水性, 进而延长了包膜材料的养分释放期^[34], 此结果与 Tang 等^[35]的研究结果一致。同时本试验制备的纳米 SiO₂-聚乙烯醇- γ 聚谷氨酸复合膜材料, 吸水率低于陈松岭^[11]制备的水基共聚物-生物炭改性包膜材料, 证明其作为包膜材料具有一定的缓释潜力。

红外光谱是一种用于官能团结构分析和化学组成分析的物理方法^[36]。A1B3C3 膜出现了脂肪醚的一个强吸收峰, 可能是 PVA 分子中的羟基与 γ -PGA 分子中的羧基发生了酯化反应, $[\text{RCOOH}] + [\text{OH}] \rightarrow [\text{RCOO}] + \text{H}_2\text{O}$ ^[37], 戊二醛分子中的醛基和 PVA 分子中的羟基也可能发生羟醛缩合反应^[38], 具体反应过程

有待进一步研究。添加 5 和 20 g/kg nano-SiO₂ 处理的一OH、-NH 伸缩振动峰变宽并且透过率增加, 说明复合膜材料的羟基和胺基数量减少; 同时, 出现了 Si-O-Si 桥氧结构, 证明 nano-SiO₂ 已与其他物质反应并形成了新的化学键。从官能团结构分析得出, 生成物中仍含有未反应的 γ -PGA, 因此, 仍可能发挥肥料增效剂的作用。

电镜 (SEM) 扫描结果显示, 不添加 nano-SiO₂ 的 A1B3C3 处理膜材料表面存在许多小凸起和孔洞, 这可能是反应不均匀等因素造成的。水可以透过膜表面的孔隙, 进入肥料内部溶解并释放氮素, 导致养分释放期缩短^[39]。而加入 20 g/kg nano-SiO₂ 的膜表面则变得更为致密, nano-SiO₂ 与复合材料具有较好的相容性, 可以与 PVA 的氢键作用形成某种物理性的缠结结构, 降低复合膜的成膜渗透率和吸水率^[40], 进而减缓养分的释放。

4 结论

1) 交联改性聚乙烯醇- γ 聚谷氨酸复合膜可以改善膜材料的吸水性和渗透性, PVA 浓度、交联剂用量和 γ -PGA 用量对膜材料的性能有很大影响。当 PVA 浓度为 4%, γ -PGA 与 PVA 质量比为 1.2 : 3, 戊二醛体积分数为 0.3% 时, 复合膜材料的吸水率最低, 为 118.07%, 与对照相比, 铵的渗透率和水的渗透率分别降低了 46.8%、23.0%。

2) nano-SiO₂ 的添加改善了交联改性复合膜材料的吸水性和渗透性, 不同 nano-SiO₂ 添加量对膜材料性能的影响不同。当添加量为 20 g/kg 时, 复合膜的吸水率最低, 与对照相比降低了 6.8%~38.2%, NH₄⁺ 渗透率降低了 23.8%~53.2%, 而水的渗透率增加了 38.4%~67.7%。

3) 红外光谱分析和电镜扫描结果进一步证实了 nano-SiO₂ 与 PVA、 γ -PGA 和戊二醛之间发生了反应, 分子间的键力提高。添加 nano-SiO₂ 处理的一OH 伸缩振动峰变宽, 透过率增加, 亲水基团数目降低, 膜材料的致密性增强, 因此, 降低了复合膜材料的吸水率, 提高了缓释性能。此外, 官能团特征分析也表明复合膜仍存在少量 γ -PGA, 仍具有肥料增效剂的作用。

综上, PVA 浓度为 4%, γ -PGA 与 PVA 质量比为 1.2 : 3, 戊二醛体积分数为 0.3%, nano-SiO₂ 添加量为 20 g/kg 时制备的纳米 SiO₂-聚乙烯醇- γ 聚谷氨酸复合膜适宜作为颗粒肥料的包膜材料。本研究仅对包膜材料的性能进行研究, 后期还需要对包膜肥料的养分缓释性能进行试验。

参 考 文 献:

- [1] 于立芝, 李东坡, 俞守能, 等. 缓/控释肥料研究进展[J]. *生态学杂志*, 2006, 25(12): 1559-1563.
Yu L Z, Li D P, Yu S N, *et al.* Research advances in slow/controlled release fertilizers[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2006, 25(12): 1559-1563.
- [2] 邹洪涛, 张玉龙, 黄毅, 等. 包膜缓释肥料研究进展[J]. *世界农业*, 2008, (5): 57-59.
Zou H T, Zhang Y L, Huang Y, *et al.* Research advances in coated slow release fertilizers[J]. *World Agriculture*, 2008, (5): 57-59.
- [3] 杜昌文, 周健民, 王火焰. 聚合物包膜肥料研究进展[J]. *长江流域资源与环境*, 2005, 14(6): 725-730.
Du C W, Zhou J M, Wang H Y. Advance in polymer coated controlled release fertilizers[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2005, 14(6): 725-730.
- [4] Azeem B, Kushaari K Z, Man Z B, *et al.* Review on materials and methods to produce controlled release coated urea fertilizer[J]. *Journal of Controlled Release*, 2014, 181(1): 11-21.
- [5] Basu S K, Kumar N, Srivastava J P. Modeling NPK release from spherically coated fertilizer granules[J]. *Simulation Modelling Practice and Theory*, 2010, 18(6): 820-835.
- [6] 杜杰, 杜昌文, 申亚珍, 等. 碳纳米管/水基聚合物纳米复合材料包膜控释尿素的研制[J]. *功能材料*, 2015, 46(19): 19148-19152.
Du J, Du C W, Shen Y Z, *et al.* Preparation of multiwalled carbon nanotubes/waterborne polyacrylate nanocomposites for coated controlled release urea[J]. *Functional Materials*, 2015, 46(19): 19148-19152.
- [7] Ozaki S K, Monteiro M B B, Yano H, *et al.* Biodegradable composites from waste wood and polyvinyl alcohol[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87(2): 293-299.
- [8] 雷艳雄, 尹月玲, 王佳媚, 等. 聚乙烯醇基涂膜材料纳米SiO₂改性对其成膜包装效能特性的影响[J]. *食品科学*, 2012, 33(6): 232-237.
Lei Y X, Yin Y L, Wang J M, *et al.* Effect of PVA-based coating material modified by Nano-SiO₂ on properties of film-forming package[J]. *Food Science*, 2012, 33(6): 232-237.
- [9] 武战翠. 聚乙烯醇基生物可降解复合材料的制备及性能研究[D]. 兰州: 西北师范大学硕士学位论文, 2012.
Wu Z C. Preparation and properties of biodegradable polyvinyl alcohol composites[D]. Lanzhou: MS Thesis of Northwest Normal University, 2012.
- [10] 于洋, 邹洪涛, 王剑, 等. 肥料用改性聚乙烯醇包覆膜的制备及其性能的研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 2012, 18(5): 1286-1292.
Yu Y, Zou H T, Wang J, *et al.* Preparation and properties of modified polyvinyl alcohol film for encapsulation of fertilizer[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2012, 18(5): 1286-1292.
- [11] 陈松岭. 环境友好型水基共聚物-生物炭复合包膜氮肥制备及其缓释性能的研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学硕士学位论文, 2017.
Chen S L. Study on preparation and slow-release properties of environmentally friendly water-based copolymer-biochar composite coating nitrogen fertilizer[D]. Shenyang: MS Thesis of Shenyang Agricultural University, 2017.
- [12] 肖明艳, 陈建敏. 有机-无机杂化材料研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2001, 17(5): 6-10.
Xiao M Y, Chen J M. Advances in the study on hybrid organic-inorganic materials[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2001, 17(5): 6-10.
- [13] 孟祥胜, 王鹏, 毛桂洁. 聚乙烯醇/纳米二氧化硅复合薄膜的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(1): 133-136.
Meng X S, Wang P, Mao G J. Preparation and property of composite films of polymer-polyvinyl alcohol/nm-silica[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2007, 23(1): 133-136.
- [14] 贾云芝, 陈志周, 迟建. 纳米SiO₂改性玉米淀粉/聚乙烯醇复合薄膜研究[J]. *中国食品学报*, 2012, 12(1): 59-64.
Jia Y Z, Chen Z Z, Chi J. The study on corn starch/polyvinyl alcohol composite films modified by nano-SiO₂[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2012, 12(1): 59-64.
- [15] 王传海, 何都良, 郑有飞, 等. 保水剂新材料 γ 聚谷氨酸的吸水性能和生物学效应的初步研究[J]. *中国农业气象*, 2004, 25(2): 19-22.
Wang C H, He D L, Zheng Y F, *et al.* A preliminary study on water absorption properties and biological effects of a new water-holding agent γ -polyglutamate[J]. *Chinese Journal of Agrometeorology*, 2004, 25(2): 19-22.
- [16] 周园园. 聚谷氨酸增效剂对大棚番茄产量和品质的影响[J]. *北京农业*, 2014, (9): 15.
Zhou Y Y. Effect of polyglutamic acid synergist on yield and quality of tomato in greenhouse[J]. *Beijing Agriculture*, 2014, (9): 15.
- [17] 张晓松, 王薇, 孟春玲, 等. 白菜施用聚谷氨酸肥料增效剂保肥效果初探[J]. *黑龙江农业科学*, 2015, (10): 65-69.
Zhang X S, Wang W, Meng C L, *et al.* Effect of applying polyglutamic acid fertilizer synergist biosoft on Chinese cabbage[J]. *Heilongjiang Agricultural Sciences*, 2015, (10): 65-69.

- [18] 陈东义, 卿树政, 訾芳菊. 冻害小麦喷施“大力士炭吸附聚谷氨酸”试验效果初探[J]. 河南农业, 2017, (1): 17, 22.
Chen D Y, Qing S Z, Zi F J. Preliminary study on the effect of spraying "strong charcoal adsorption polyglutamic acid" on frozen wheat[J]. Henan Agriculture, 2017, (1): 17, 22.
- [19] Lin W C, Yu D G, Yang M C. Blood compatibility of novel poly (γ -glutamic acid)/polyvinyl alcohol hydrogels[J]. *Colloids and Surfaces B- Biointerfaces*, 2006, 47(1): 43–49.
- [20] Rampichová M, Košťáková E, Filová E, *et al.* Non-woven PGA/PVA fibrous mesh as an appropriate scaffold for chondrocyte proliferation[J]. *Physiological Research*, 2010, 59(5): 773–781.
- [21] 马霞, 李路遥, 张缅甸, 等. pH敏感 γ 聚谷氨酸/聚乙烯醇水凝胶的溶胀动力学[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(S1): 333–338.
Ma X, Li L Y, Zhang M M, *et al.* Study on hydrogels of swelling kinetics of pH-sensitive γ -PGA/PVA[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(S1): 333–338.
- [22] 张缅甸. γ 聚谷氨酸/聚乙烯醇水凝胶的制备及其性能表征[D]. 上海: 上海应用技术学院硕士学位论文, 2015.
Zhang M M. Preparation and characterization of poly(γ -glutamic acid)/polyvinyl alcohol hydrogels[D]. Shanghai: MS Thesis of Shanghai Institute of Technology, 2015.
- [23] 周斌. 吸水性树脂吸水率测定方法研究[J]. *造纸化学品*, 2003, 15(2): 32–35.
Zhou B. Study on the measurement method of water absorption by the super absorbent polymer[J]. *Paper Chemicals*, 2003, 15(2): 32–35.
- [24] Brugnerotto J, Lizardi J, Goycoolea F M, *et al.* An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization[J]. *Polymer*, 2001, 42(8): 3569–3580.
- [25] 鞠蕾, 马霞. γ 聚谷氨酸的提取方法改进[J]. *现代化工*, 2011, 31(z1): 267–270.
Ju L, Ma X. Improvement on extraction method of γ -polyglutamic acid[J]. *Modern Chemical Industry*, 2011, 31(z1): 267–270.
- [26] 林巧佳, 杨桂娣, 刘宏宏. 纳米二氧化硅改性脲醛树脂的应用及机理研究[J]. *福建林学院学报*, 2005, 25(2): 97–102.
Lin Q J, Yang G D, Liu J H. Application and mechanism principium research on Nano SiO₂/urea formaldehyde resin[J]. *Journal of Fujian College of Forestry*, 2005, 25(2): 97–102.
- [27] Costa-Júnior E S, Barbosa-Stancioli E F, Mansur A A P, *et al.* Preparation and characterization of chitosan/poly (vinyl alcohol) chemically crosslinked blends for biomedical applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 76(3): 472–481.
- [28] Han X, Chen S, Hu X. Controlled-release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating[J]. *Desalination*, 2009, 240(1): 21–26.
- [29] 陈松岭, 蒋一飞, 巴闯, 等. 生物改性聚乙烯醇可降解包膜材料的特征及其光谱特性[J]. *中国土壤与肥料*, 2017, (4): 157–163.
Chen S L, Jiang Y F, Ba C, *et al.* Characteristics and spectral properties of biodegradable modified polyvinyl alcohol coated materials[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2017, (4): 157–163.
- [30] 孔伟, 周浩然, 赵书言, 等. 戊二醛改性壳聚糖缓释膜的研究[J]. *哈尔滨理工大学学报*, 2010, 15(4): 42–44.
Kong W, Zhou H R, Zhao S Y, *et al.* Studying on chitosan cross-linking with glutaraldehyde[J]. *Journal of Harbin University of Science and Technology*, 2010, 15(4): 42–44.
- [31] 王可, 宋义虎. 交联剂改性小麦醇溶蛋白/壳聚糖复合膜的制备与性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2013, 31(1): 78–83.
Wang K, Song Y H. Preparation and properties of cross-linked gliadin/chitosan films[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2013, 31(1): 78–83.
- [32] 梁花兰, 章建浩. 聚乙烯醇基涂膜保鲜包装材料制备及对成膜效能特性的影响[J]. *食品科学*, 2010, 31(8): 77–83.
Liang H L, Zhang J H. Preparation and film-forming properties of a polyvinyl alcohol-based coating material for food fresh-keeping[J]. *Food Science*, 2010, 31(8): 77–83.
- [33] 张玉龙, 李长德. 纳米技术与纳米塑料[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.
Zhang Y L, Li C D. Nano-technology and nano-plastics[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2002.
- [34] 尹月玲, 刘瑶, 章建浩, 等. 纳米SiO₂复合涂膜材料包装松花蛋的保鲜效果[J]. *农业工程学报*, 2012, 28(z1): 281–287.
Yin Y L, Liu Y, Zhang J H, *et al.* Effect of composite coating with nano-silicon dioxide on fresh-keeping of preserved eggs[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2012, 28(z1): 281–287.
- [35] Tang H, Xiong H, Tang S, *et al.* A starch-based biodegradable film modified by nano silicon dioxide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(1): 34–40.
- [36] 常建华, 董绮功. 波谱原理及解析[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
Chang J H, Dong Q G. Principle and analysis of spectrum[M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [37] Lee Y G, Kang H S, Kim M S, *et al.* Thermally crosslinked anionic hydrogels composed of poly (vinyl alcohol) and poly (γ -glutamic acid): preparation, characterization, and drug permeation behavior[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 109(6): 3768–3775.
- [38] 苑晓辰, 任奕林, 彭春晖, 等. 一种生物炭基肥包膜材料的制备及特性研究[J]. *安徽农业大学学报*, 2018, 45(1): 110–116.
Yuan X C, Ren Y L, Peng C H, *et al.* Preparation of the coating material for a biochar-based fertilizer and analysis of its property[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2018, 45(1): 110–116.
- [39] Ma X, Chen J, Yang Y, *et al.* Siloxane and polyether dual modification improves hydrophobicity and interpenetrating polymer network of bio-polymer for coated fertilizers with enhanced slow release characteristics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350: 1125–1134.
- [40] Hayes R A, Bohmer M R, Fokking L G J. A study of silica nanoparticle adsorption using optical reflectometry and streaming potential techniques[J]. *Langmuir*, 1999, 15(8): 2865–2870.