

聚丙烯酰胺的理化特征及在黄土区减流减蚀应用前景

闫晓前¹, 张勋江²

(1. 陕西国防工业职业技术学院热能化工系, 陕西 西安 710302; 2. 陕西化建工程有限责任公司, 陕西 杨凌 712100)

摘 要: 在阐述聚丙烯酰胺(polyacrylamide, 简称 PAM)的合成工艺、理化特征及在土壤改良中的应用基础上, 详细描述了 PAM 和土壤粘粒及团聚体间的相互作用, 并深入探讨了 PAM 增加团聚体稳定性、减少土壤结皮形成、增加降雨入渗、减少径流和土壤侵蚀的机理。从机理上概括了 PAM 的特性、土壤特征及施放方法对其改良效果的影响。

关键词: 聚丙烯酰胺; 土壤改良剂; 降雨入渗; 土壤侵蚀; 土壤结皮

中图分类号: S157.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7601(2008)03-0189-04

聚丙烯酰胺(PAM)是一种种类繁多、特征各异的有机高分子聚合物。它是由丙烯酰胺单体在引发剂作用下均聚或共聚所得聚合物的统称, 为线状水溶性高分子聚合物。分子量在 100~2 000 万 g/mol 之间, 外观为白色粉末状或无色粘稠胶体状, 无臭、中性、溶于水, 几乎不溶于有机溶剂, 温度超过 120℃时易分解。由于它独特的理化特性被广泛地应用于造纸、污水处理、食品加工、纺织、采矿、石油开采等行业^[1]。PAM 作为土壤改良剂始于上世纪前半叶, 在五十年代达到了高潮。早期的实验结果表明 PAM 可以改良土壤结构, 提高土壤的导水度, 减少地表径流和土壤侵蚀, 增加作物产量^[2]。由于当时的主要目的是改良土壤结构, 故主要的施放方法是将 PAM 和耕作层土壤混合。这种施放方法不仅难度大且 PAM 的用量也大, 大大增加了改良成本, 也极大挫伤了人们对使用 PAM 的热情。大概从上世纪九十年代开始, 由于 PAM 生产技术的提高, 新产品的出现以及生产成本的降低, 再加之地表微量施放的新思路, 使人们对 PAM 的热情再度高涨^[3]。表面施放, 包括溶于灌溉水、水溶液喷洒或干施等均较简便、用量少、成本低, 对 PAM 的广泛应用起了很大的推动作用。表面施放的新思路主要来源于人们对地表结皮的重新认知。

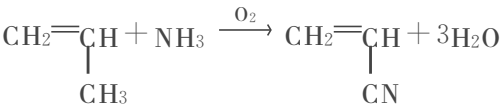
地表结皮的形成主要是两个过程作用的结果。其一为雨滴打击破坏团粒的物理过程; 其二是粘土矿物分散的化学过程^[4]。结皮的厚度一般不超过 1~2 mm, 孔隙度很小, 导水度仅是未结皮土壤的几百甚至几千分之一。结皮的形成大大降低了降雨的入渗率, 增加地表径流和土壤侵蚀量。PAM 能够有

效地阻止或减缓结皮形成的这两个过程。PAM 作为凝聚剂, 可以阻止粘土胶体的分散。另外 PAM 的长链大分子可以象网络一样保护团聚体, 使其不易被雨滴打散。

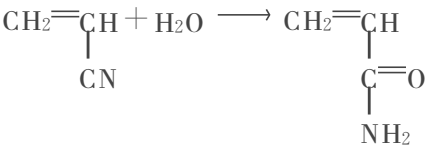
诸多研究表明 PAM 可以控制地表结皮的形成, 增加降雨入渗, 进而减少径流和侵蚀^[3, 5~8]。研究表明黄土极易形成表土结皮, 结皮形成后, 地表径流和土壤侵蚀量显著增加^[9]。因而, 详细阐述 PAM 的理化特性, 探讨 PAM 与土壤粘粒和团聚体的相互作用, 阐明 PAM 增加团聚体稳定性的机理, 综合分析 PAM 在控制结皮形成及减流减沙中的作用, 对于黄土高原水土流失的治理有一定的实际意义。

1 PAM 的生产过程、分子结构及理化特征

丙烯(propylene)是石油化工生产过程中的一个重要中间产品。丙烯与氨气和氧气反应生成丙烯腈(acrylonitrile)^[2]。

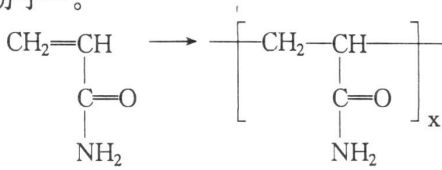


在酸和金属催化剂作用下, acrylonitrile 水合后 (Hydration) 生成 丙烯酰胺 (acrylamide, 简称 AMD)^[2]。



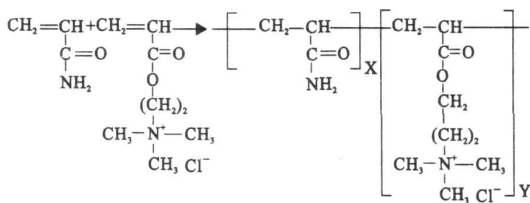
AMD 是单分子, 可在不同的工艺条件下聚合成聚丙烯酰胺(PAM)。由于聚合的工艺条件不

同,所形成的 PAM 种类各异,且理化性质不同。严格来讲,PAM 是指由单一 AMD 分子聚合而成的长链大分子^[1]。

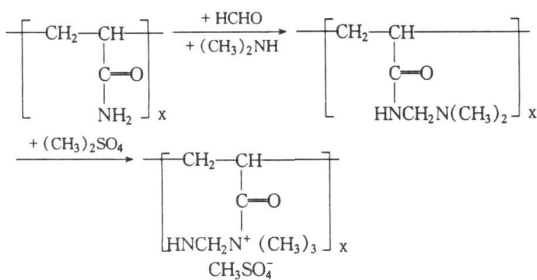


PAM 的分子量高达 7~15 MDa(M = million, Da = g/mol),由 $x = 100\,000 \sim 200\,000$ 个重复的 AMD 单元组成(每个单元的分子量为 71 g/mol),为中性(非离子)或在水解作用下(Hydrolysis)略带负电,易溶于水。这种中性 PAM 在工业上有一定的用途,但阳离子和阴离子 PAM 的应用更为广泛。阴阳离子 PAM 合成的方法较多,但最常用的有两条途径。其一是将已生成的中性 PAM 进行后续反应处理使其带电;其二是将单分子 AMD 同带有电荷的另一单分子化合物(comonomer)共同聚合而成。

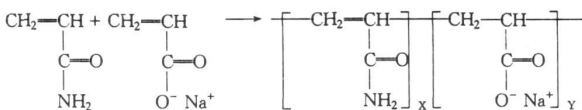
下式表示了用共聚法(copolymerization)生产阳离子 PAM 的一个例子^[10]



这种方法聚合的 PAM 分子量一般仅有数个 MDa,更大分子量的阳离子 PAM 则需用后续替代反应法(post-reaction)将中性大分子量 PAM 转化成阳离子 PAM,最常用的方法是 Mannich 反应法。如下式所示^[11]:

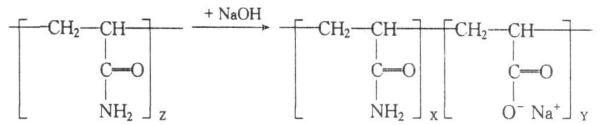


阴离子 PAM 的生产途径也较多,但常用的两个途径与阳离子相同,即共聚和后续反应。最常用的共聚法是将 AMD 和丙烯酸或丙烯酸盐聚合^[10],如下式所示:



最常用的后续反应法是将中性 PAM 在强碱中

水解。水解的程度决定了电量密度,可由加入强碱的量来控制^[11]。



PAM 所带电量或电荷密度常用重复单元的摩尔数比率或摩尔百分数表达,摩尔数比率实际上就是上式中的 Y 和 X 的比例或百分数。Y 的比例越大,电荷密度越大。一般<10%被认为是低电荷密度,10%~30%为中密度,>30%的为高电荷密度^[11]。

分子量大小为 PAM 的另一个重要特征。市场上 PAM 的分子量一般在 10^5 到 20×10^6 Da(Da = g/mol)之间。为了便于区分,分子量小于 10^5 Da 的称为低分子量、 $10^5 \sim 10^6$ Da 之间的为中分子量、 $10^6 \sim 5 \times 10^6$ Da 之间为高分子量、大于 5×10^6 Da 为极高分子量。

分子量的大小直接影响 PAM 水溶液的粘度。粘度太高时,处理 PAM 水溶液的难度就大。例如:分子量为 30 000 Da 的 PAM,50%浓度的水溶液都比较好处理,但是 1%~2%浓度的 15×10^6 Da 的 PAM 水溶液就已经很难处理。溶液的粘度大小除决定于分子量的大小外,也与 PAM 分子在水溶液中的形态有关,长链伸展的 PAM 就比蜷曲的粘度要大。另外,PAM 分子在水中的形态不仅受自身电荷密度的影响,也受水中电解质类型和浓度的影响。如图 1 所示^[12],中性 PAM 分子在水中常呈蜷曲状;随着负电荷密度的增加,相互排斥,分子常呈伸展的链条状。倘若水溶液中有其它的阳离子存在,带负电的 PAM 分子会围绕阳离子而蜷曲,从而降低溶液的粘度。一般而言,在分子量相当的情况下,粘度随蜷曲度的增加而降低。伸展的 PAM 分子更容易将不同的土壤颗粒网络在一起,从而增加土壤改良的效果。

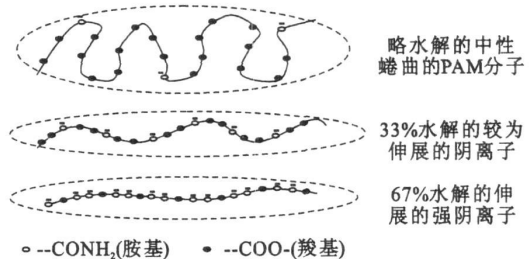


图 1 电解质类型和浓度对 PAM 分子形态的影响

Fig.1 Effect of hydrolysis on PAM character in aqueous solution, after Michael(1954)

2 PAM 和粘粒、土壤团粒的相互作用机理

多数研究结果表明 PAM 可以增加土壤团聚体的稳定性,保护土壤结构,进而可以增加降雨的入渗速率和减少土壤的流失量。也有实验表明当过量施放时(如 3 g/m^2),PAM 分子会堵塞土壤孔隙,反而会增加径流,但还是能够有效地减少径流引起的土壤流失量^[13]。PAM 对土壤的改良效果不仅决定于 PAM 和土壤各自的理化性质,也与其施放方法有关。土壤性质包括土壤的机械组成,尤其是粘土的类型和含量、团聚体的大小和水稳性及土壤中阳离子的类型和浓度。PAM 的特性包括分子量、电荷类型和电荷密度、PAM 分子在溶液中的形态及电解质的类型和浓度。另外,PAM 的施放方法(如:干施或水溶液喷洒,喷洒后是否风干)都会影响 PAM 的改良效果。

PAM 被土壤颗粒尤其是粘土矿物强烈吸附。由于分子量大,PAM 的分子一般不会渗入到团聚体的内部,而是象网络一样被吸附在团聚体的外围^[14]。被粘土和土壤颗粒包括沙粒所吸附的 PAM 分子,尤其在风干后是不会被解吸的^[15]。

总的来讲,土壤对 PAM 的吸附可分为物理和化学两种。由于土壤中的粘土矿物带负电,对阳离子 PAM 的吸附主要是靠正负电荷间的静电引力。在强烈的静电引力下,阳离子 PAM 分子通常紧紧包裹在带负电的粘粒的周围^[16]。带负电的粘土矿物和负离子 PAM 则相互排斥,他们之间的结合则需要靠阳离子桥来实现。所以这种结合较前一种疏松,长链的 PAM 分子仅通过数处阳离子桥与不同的粘粒连接。这种结合有利于将不同的土壤颗粒网络起来,从而可以更好的保护土壤团聚体和土壤结构^[17]。而粘粒对非离子 PAM 的吸附和砂粒对各种 PAM 的吸附主要是靠范德华力来实现(属于物理吸附)^[16]。Theng^[18]认为 PAM 分子可以替代粘土周围排列有序的水分子并与粘土结合,这个过程是熵值增加的自发的物理过程。Emerson^[19]曾提议非离子 PAM 和粘土矿物表面可以形成氢键而结合(属化学过程)。

PAM 对人和环境基本上没有什么有害影响。PAM 不易受土壤微生物的影响而分解。PAM 的分解主要是由耕作和雨滴打击等引起的机械断裂、化学分解和光解。PAM 的降解速度直接影响它对土壤改良的持久性。

3 PAM 改良土壤的机理

总的来讲,几乎所有的 PAM 产品,不管电性如何和分子量大小,都可以凝聚粘土胶体,阻止粘土矿物分散,进而增加土壤团聚体和结构的稳定性。稳定的团聚体可以减缓和阻止土壤结皮的形成,增加降雨入渗能力,因而减少径流和土壤侵蚀。PAM 的改良效果取决于 PAM 和土壤的特性及施放方法。分子量越大,分子链越扩展,改良效果就越明显。一般而言,阴离子 PAM 的改良效果较其他类型的 PAM 为好^[5,7]。这是因为阴离子 PAM 的分子量一般较阳离子 PAM 大,且阴离子通过阳离子桥疏松的吸附易跨越不同粘粒而形成网络。部分研究结果表明中度带负电的(20%~30%)大分子 PAM (15 MDa 左右) 增加入渗和减少侵蚀的效果较好^[5,8,20]。因阴离子 PAM 靠阳离子桥吸附,故溶液中或土壤中阳离子的种类和数量对其改良效果影响较大。这就是为什么阴离子 PAM 通常是和石膏(CaSO_4)混施。若以表面施放来控制地表结皮的形成,一般以 $10\sim 20\text{ kg/hm}^2$ 的施放量为宜^[3,7]。若表面喷洒,适当风干,可强化 PAM 分子的不可逆吸附,进而增进改良效果^[8,15]。PAM 的有效性一般可持续两个月左右,取决于施放后的总降雨量和气候状况。因 PAM 不能渗入到团粒的内部,只能吸附到其外围,故 PAM 只能保护现有的团聚体,而不能形成新的团聚体。因此,PAM 的改良效果在团聚体较好的土壤中较为明显。由于粘土是团聚体的胶结剂,又是与 PAM 相互作用最活跃的成份,所以粘土的含量对 PAM 的有效性影响较大。通常来讲,当粘土含量超过 10% 时,改良效果较为显著。

4 结 语

地表结皮的形成在耕作土壤中非常普遍。因结皮本身的导水率很低,地表结皮的形成常会大大减少降雨入渗,进而增加地表径流和土壤侵蚀量。诸多研究表明,表面施放少量 PAM 可以有效地控制结皮的形成,增加土壤团聚体的稳定性,并减少地表径流和土壤侵蚀量。PAM 控制结皮和改良土壤的效果取决于 PAM 和土壤各自的理化特征及二者间的交互作用。也就是说不同 PAM 对不同土壤的改良效果不同。具体来讲在黄土高原,对某种黄土如何选用最佳 PAM 类型,如何确定最合适的施放量和施放方法,将是未来 PAM 改良黄土土壤研究中的一个重要挑战。这需要做大量的实验和积累更多的资料。我们相信经过进一步的实验研究,PAM 在

黄土高原水土保持土壤改良应用中有较为广阔的前景。

参 考 文 献:

[1] Barvenik F W. Polyacrylamide characteristics related to soil applications[J]. Soil Science, 1994, 158(4): 235—243.

[2] Azzam R A I. Agricultural polymers, polyacrylamide preparation, application and prospects in soil conditioning[J]. Commun In Soil Science and Plant Analysis 1980, 11(8): 767—834.

[3] Zhang X C, Miller W P. Polyacrylamide effect on infiltration and erosion in furrows[J]. Soil Sci Soc Am J, 1996, 60(3): 866—872.

[4] Agassi M, Shainberg I, Morin J. Effect of electrolyte concentration on and soil sodicity on infiltration rate and crust formation[J]. Soil Sci Soc Am J, 1981, 45: 848—851.

[5] Lentz R D, Sojka R E, Ross C W. Polymer charge and molecular weight effects on treated irrigation furrow processes[J]. International Journal of Sediment Research 2000, 15(1): 17—30.

[6] Ben-Hur M, Letey J, Shainberg I. Polymer effects on erosion under laboratory rainfall simulator conditions[J]. Soil Sci Soc Am J, 1990, 54: 1092—1095.

[7] Shainberg I, Levy G J. Organic polymers and soil sealing in cultivated soils[J]. Soil Science, 1994, 158(4): 267—273.

[8] Levy G J, Agassi M. Polymer molecular weight and degree of drying effects on infiltration and erosion of three different soils[J]. Aust J Soil Res, 1995, 33: 1007—1018.

[9] 蔡强国, 吴溯安, 陈 浩, 等. 坡耕地表土结皮对降雨径流和侵

蚀产沙过程的影响[A]. 晋西黄土高原土壤侵蚀规律研究文集[C]. 北京: 水利电力出版社, 1990. 48—57.

[10] Mortimer D A. Synthetic polyelectrolytes——a review [J]. Polymer International, 1991, 25: 29—41.

[11] Lipp D, Kozakiewicz J. Acrylamide polymers[A]. Kroschwitz J L, Howe-Grant M. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 4th Ed. Vol. 1[C]. New York: Wiley, 1991. 266—287.

[12] Michaels A S. Aggregation of suspensions by polyelectrolytes [J]. Ind Eng Chem, 1954, 46(7): 1485—1490.

[13] 陈渠昌, 雷廷武, 李瑞平. PAM 对坡地降雨径流入渗和水力侵蚀的影响研究[J]. 水利学报, 2006, (11): 1290—1294.

[14] Malik M, Letey J. Adsorption of polyacrylamide and polysaccharide polymers on soil materials [J]. Soil Sci Soc Am J, 1991, 55: 380—383.

[15] Letey J. Adsorption and desorption of polymers on soil[J]. Soil Science, 1994, 158(5): 244—248.

[16] Theng B K G. Clay-polymer interactions; Summary and perspectives[J]. Clays Clay Miner, 1982, 30: 1—10.

[17] Gregory J. Fundamentals of flocculation[J]. Critical Reviews in Environmental Control, 1989, 19: 185—230.

[18] Theng B K G. Formation and properties of clay-polymer complexes. Elsevier Amsterdam, 1979.

[19] Emerson W W. Complexes of calcium montmorillonite with polymers[J]. Nature, 1960, 186: 573—574.

[20] Green V S, Stott D E, Norton L D, et al. Polyacrylamide molecular weight and charge effects on infiltration under simulated rainfall[J]. Soil Sci Soc Am J, 2000, 64(5): 1786—1791.

Physical and chemical properties of polyacrylamide and its application to soil amelioration

YAN Xiao-qian¹, ZHANG Xun-jiang²

(1. Department of Thermal & Chemical Engineering, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an, Shaanxi 710302, China;

2. Shaanxi Province Petroleum & Chemical Construction Co., LTD, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: This work briefly reviewed synthesis processes, production routes, and chemical and physical characteristics of polyacrylamide (PAM), as well as its application to soil amelioration. The interactions between PAM and soil materials, especially with soil clay fraction, were presented in detail. The mechanisms that PAM can increase soil aggregate stability, control surface sealing formation, improve water infiltration, and reduce runoff and soil erosion were examined in depth. The effects of PAM and soil properties as well as PAM application protocols on the effectiveness of soil amelioration were elucidated at the fundamental process level.

Keywords: PAM; soil amendment; water infiltration; soil erosion; soil crusting