doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.06.026

玉米秸秆沼渣土壤保水剂制备与性能表征

王宇欣　王　越　王平智

(中国农业大学农业部设施农业工程重点实验室, 北京 100083)

摘要: 以玉米秸秆沼渣为试验原料,采用硝酸-乙醇法提纯、丙烯酸为接枝单体、过硫酸钾为自由基引发剂、N,N′-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,在微波加热条件下,通过接枝聚合反应制备沼渣纤维素土壤保水剂,并对合成产物的吸液倍率、保水性能、红外光谱和表面形态进行表征。结果表明,单体丙烯酸与秸秆沼渣纤维素的质量比为 7,中和度为 70.0%,引发剂与单体质量比为 2.0%,交联剂与单体质量比为 0.1%,合成的秸秆纤维素保水剂具有较高的吸水倍率。红外吸收光谱中,沼渣纤维素保水剂在波数 1 200 cm^{-1} 出现了丙烯酸的 C—O 伸缩峰,在波数 1 350 cm^{-1} 附近出现了丙烯酸的 O—H 弯曲振动区。中和后的—COO^- 削弱了丙烯酸中的 C═O,使 C═O 的吸收峰在波数 1 557.98 cm^{-1} 处出现,表明接枝成功。利用玉米秸秆沼渣中的纤维素进行接枝改性制备土壤保水剂,是实现农业废弃物资源化高效利用的一种新方法。

关键词: 秸秆; 沼渣; 保水剂; 微波法; 吸水性能; 形态表征

中图分类号: S157.9　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-1298(2016)06-0199-08

Synthesis and Characterization of Corn Straw Residue Water Retention Agent

Wang Yuxin　Wang Yue　Wang Pingzhi

(*Key Laboratory of Agricultural Engineering in Structure and Environment*, *China Agricultural University*, *Beijing* 100083, *China*)

Abstract: The synthesis principle of cellulose water retention agent is polymerization initiated by free radical and the grafting mechanism usually includes chain initiation, chain growth, chain termination, and oxidation. In the presence of initiator, the free radical is generated on the cellulose macromolecule skeleton firstly, and then with the help of chain transfer, the graft copolymer is formed by reacting with monomer. Applying N, N′-methylene bisacrylamide as crosslinker, potassium peroxydisulfate as free radical evocating agent, acrylic acid as grafting monomer, cellulose in corn straw biogas residue was purified by nitric acid-ethanol method to synthesize water retention agent. Through single factor experiment and orthogonal experiment, the synthesis process was optimized, and the absorbency, infrared spectra and surface morphology of obtained water retention agent in the experiment were characterized. The experimental result showed that the optimal process of corn straw residue water retention agent was as follows: the mass ratio of acrylic acid to actived straw residue at 7, neutralization degree at 70.0%, the dosage of initiator (mass ratio to the monomer) and crosslinker (mass ratio to the monomer) at 2.0%, 0.1%, respectively. Furthermore, 9 min microwave moderate heating then 1 min higher heating were needed in the continuous experiment. Under this experimental conditions, the straw residue water retention agent had stronger water absorbency, and the maximum water absorption rate was 382.22 g/g as well as with a certain thermal stability. Infrared absorption spectrum showed that there were C—O stretching vibration peaks of acrylic at 1 200 cm^{-1} and O—H bending vibration zone of acrylic acid near 1 350 cm^{-1}. Furthermore, the neutralized —COO^- reduced the C═O in acrylic acid, and the

收稿日期: 2016-02-07　修回日期: 2016-03-25

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项经费项目(201503137)

作者简介: 王宇欣(1967—),男,副教授,博士,主要从事农业生物质利用与可再生能源研究,E-mail: meller@163.com

absorption peak of C ═O appeared at 1 557.98 cm^{-1}. All of above indicate that grafting polymerization of corn straw residue cellulose water retention agent is successful.

Key words: straw; biogas residue; water retention agent; microwave-assisted method; water absorbency; surface morphology

引言

作为化控节水材料的一种,土壤保水剂又称高吸水性树脂,分子间为交联聚合而成的网状结构,含有很强的亲水性基团,它可以通过水合作用迅速吸收自身质量十倍、百倍甚至千倍的水分,形成凝胶,并且可以反复吸水[1-4]。保水剂能够稳定土壤结构,降低土壤容重,提高土壤毛管持水量、增加水分入渗,控制土壤水分的蒸发,降低干旱胁迫,促进植物生长发育[5-6]。

根据合成材料不同,保水剂可分为合成树脂类保水剂、淀粉类保水剂和纤维素类保水剂等 3 种类型[7-8]。其中合成树脂类保水剂吸水、保水能力强,但可降解性差;淀粉类保水剂吸水后凝胶强度低,耐霉性差;纤维素类保水剂吸水率略低,但是其吸盐性能好,且 pH 值易调节,可生物降解,是一种环境友好型保水材料[9]。纤维素是由葡萄糖组成的天然高分子多糖,分子式可表示为$(C_6H_{10}O_5)_n$,其分子是由 D-葡萄糖基通过 β-1,4-苷键连接而成的高分子化合物,也是一种吡喃式葡萄糖[10-11]。纤维素高吸水性树脂的合成原理是自由基引发聚合,在引发剂的作用下,首先在纤维素大分子骨架上产生游离基,与单体反应,形成接枝共聚物[12-14]。以秸秆纤维素为原料合成的保水剂可以明显抑制水分的损失和提高土壤对水肥的调控性能[15-17]。

利用沼渣中的纤维素进行接枝改性制备土壤保水剂,是实现废弃物资源化高效利用的一种新方法。随着沼气工程的迅猛发展,作为发酵残留物的沼渣资源也越来越丰富[18]。本文以玉米秸秆沼渣为主要原料,采用硝酸-乙醇法提纯、丙烯酸为接枝单体、N,N′-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,在微波作用下,通过接枝聚合反应,制备具有较高吸水倍率的新型纤维素保水剂。通过单因素和正交试验相结合的方法对制备工艺进行筛选,并对保水剂的吸水特性和结构形态进行表征。

1 材料与方法

1.1 试验材料

秸秆沼渣:玉米秸秆沼渣,取自中国农业大学中试沼气工程厌氧发酵残留物。

丙烯酸(AA)(分析纯,西陇化工股份有限公司);氢氧化钠(分析纯,北京化工厂);过硫酸钾(KSP)(分析纯,西陇化工股份有限公司);N,N′-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);无水乙醇(分析纯,北京化工厂);丙酮(分析纯,北京化工厂)。

微波炉(最大功率 700 W,频率 2 450 MHz);电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);ZN-04B 型小型粉碎机(北京兴时利和科技发展有限公司);超声波发生器(北京中晟铭科技有限公司);干燥箱(上海福玛实验设备有限公司)。

1.2 合成方法

试验采用过硫酸钾为引发剂,借助链转移,先在纤维素骨架上形成自由基,再和单体丙烯酸进行接枝聚合,该接枝机理通常包括链引发、链增长、链终止和氧化过程[19]。加入的 N,N′-亚甲基双丙烯酰胺可以使纤维素主链与丙烯酸支链之间相互交联,形成复杂的三维网状结构,有利于提高其吸水倍率。

秸秆沼渣保水剂制备工艺流程如图 1 所示。采用微波辐射法制备保水剂,其吸水倍率主要是取决于电离出的羧基基团和共聚链的交联程度,与传统化学法相比,优势在于其可以促进单体的快速聚合,

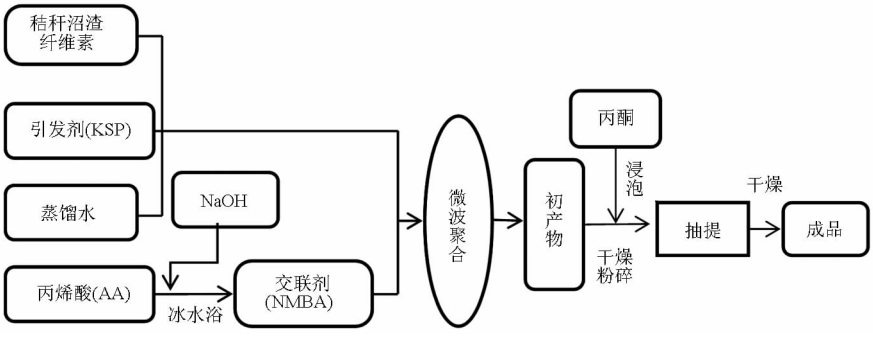

图 1 沼渣纤维素与丙烯酸接枝聚合反应流程图

Fig. 1 Flow chart of grafting polymerization by straw residue cellulose and acrylic acid

控制交联水平，升温快且加热均匀，能够提高反应速度，缩短聚合时间[20-22]。

首先将玉米秸秆沼渣清洗干净，干燥后用粉碎机将其粉碎并过 60 目筛，得到秸秆沼渣粉末。采用硝酸-乙醇法提取沼渣纤维素[23]，将提取的沼渣纤维素粉末与引发剂过硫酸钾（KSP）放入烧杯中，加入 15 mL 蒸馏水后搅拌均匀，放入微波炉中，在中火挡位微波加热 3 min，得到纤维素和引发剂的混合液。将混合液放入冰水浴中，加入质量分数 50% 的丙烯酸溶液，然后用质量分数 30% 的氢氧化钠溶液中和，最后加入 N，N′-亚甲基双丙烯酰胺（NMBA）交联剂，充分搅拌均匀后，先用微波中火加热 9 min，再高火加热 1 min。

将产物用蒸馏水洗涤数遍，直至使水相的 pH 值呈中性，再用乙醇清洗 3 次，浸泡 12 h 后放入干燥箱干燥至恒质量。将干燥后的样品研磨粉碎，用丙酮超声抽提 2 h，然后再置于干燥箱中干燥至恒质量，即得到沼渣纤维素保水剂。

2　结构形态表征与吸水特性

通常情况下，保水剂的基本性质可分为吸水性能和表观形态，其中吸水性能又分为吸液倍率、吸液速率和保水性能等。吸液倍率可以最直观地表现该保水剂的性能；吸液速率决定了保水剂在水中是否可以快速吸收；保水性能反映保水剂在外界条件改变时保持水份的能力；重复吸水性则是衡量保水剂使用寿命长短的指标[24]。除此以外，还可通过电镜扫描和红外光谱从微观分析保水剂的组成和表面形态，以进一步说明保水剂产生吸水性能的成因。

2.1　结构及表面形态的表征

2.1.1　红外吸收光谱（FTIR）分析

采用傅里叶变换红外光谱仪测定。通过分析合成的纤维素保水剂红外光谱图中出现的官能团吸收峰，来判断其是否与丙烯酸发生接枝聚合反应[25]。

2.1.2　扫描电镜（SEM）分析

采用扫描电镜图来呈现纤维素保水剂在接枝前后表面形态的变化，进一步分析保水剂的吸水性能变化。

2.2　吸水性能表征

2.2.1　吸水倍率

吸水能力是判断土壤保水剂的根本指标，常用吸水倍率表示[26]。先称取适量的保水剂于烧杯中，然后分别加入蒸馏水，在室温下溶胀至吸水饱和后，在 200 目的筛网下静置 30 min 后称取此时保水剂的质量，吸水倍率计算式为

$$Q = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \tag{1}$$

式中　Q——吸水倍率，g/g

m_1——保水剂吸水饱和后的质量，g

m_2——保水剂吸水前的质量，g

2.2.2　吸液速率

吸液速率是保水剂的重要性能指标，指吸水材料在单位时间内吸收水分的质量或体积。称取 0.1 g 的保水剂 2 份，分别浸泡到足量的蒸馏水和 0.9% NaCl 溶液中，前 30 min，每隔 5 min 称取保水剂质量一次，之后每隔 15 min 称量一次，直到质量稳定为止，每组试验重复 8 次。根据试验结果，以吸水时间为横坐标，蒸馏水的吸水倍率作为主纵坐标，0.9% NaCl 溶液的吸盐倍率作为次纵坐标进行作图，得出曲线的斜率即为该保水剂的吸液速率。

2.2.3　保水性能

保水性能是指吸水材料在充分吸水饱和后，当所处环境变化（如温度）时，仍可以保持一定的水分[27]。称取 50 g 吸水饱和后的保水剂凝胶置于培养皿中，放入 55℃ 的恒温箱中，每隔 20 min 取出称量凝胶的质量，直到质量稳定为止，每组试验重复 8 次。保水率计算式为

$$R = \frac{m_4 - m_3}{m_5 - m_3} \times 100\% \tag{2}$$

式中　R——保水率，%

m_3——培养皿的质量，g

m_4——某一时段保水剂凝胶和培养皿的质量和，g

m_5——吸水饱和的保水剂凝胶和培养皿的质量和，g

以一定时间保水率的变化情况来表示保水剂的保水性能。

3　结果与讨论

为了探索秸秆沼渣与单体丙烯酸用量比、中和度、引发剂用量和交联剂用量对吸水倍率的影响，将试验条件初步定为：单体丙烯酸与秸秆沼渣纤维素用量比为 7，溶液中和度为 70.0%，过硫酸钾（KSP）引发剂用量与单体质量比为 1.0%，N，N′-亚甲基双丙烯酰胺（NMBA）交联剂用量与单体质量比为 0.2%。

3.1　单因素试验

3.1.1　秸秆沼渣与单体丙烯酸用量比对吸水倍率的影响

改变单体丙烯酸与秸秆沼渣纤维素用量比，按照前述合成方法制得保水剂后，进行吸水能力试验

并根据式(1)计算其吸水倍率。试验结果如图 2a 所示,单体丙烯酸与秸秆沼渣用量比对该组保水剂的吸水倍率的影响差异显著,呈现先升后降的趋势,且当该用量比为 7 时,吸水倍率最大,为 296.53 g/g。

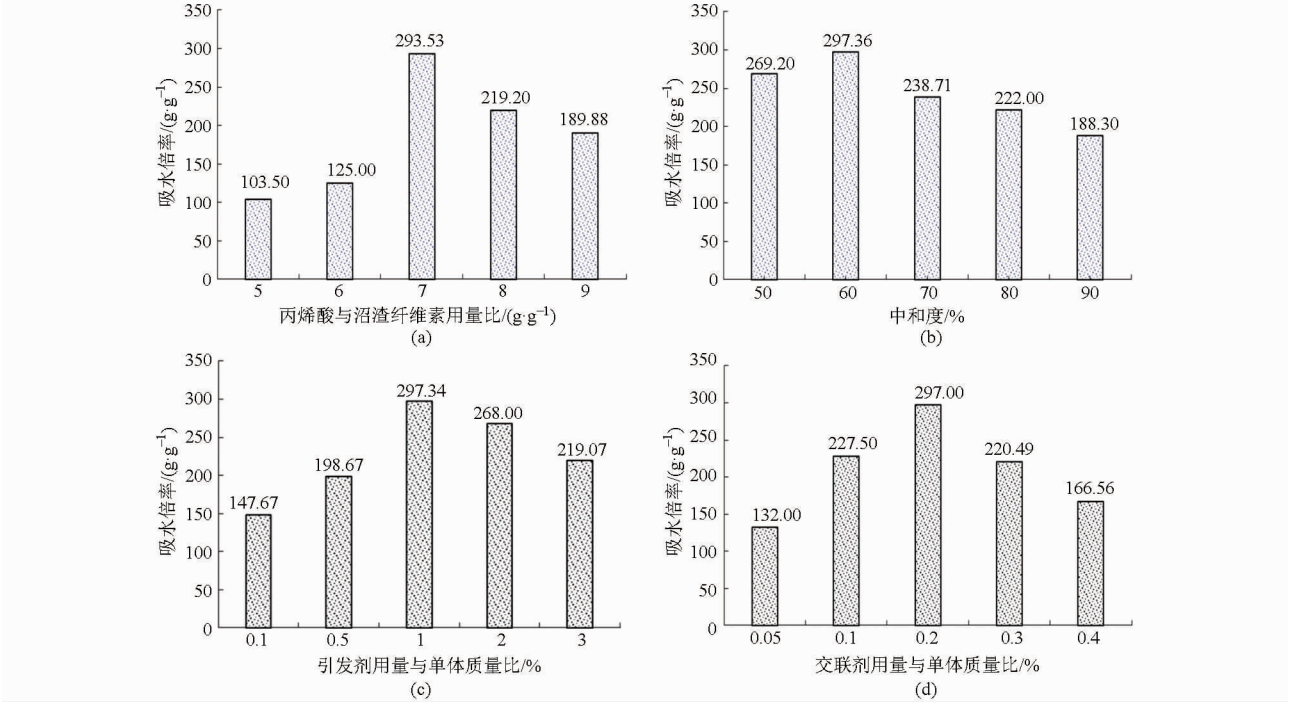

图 2 单因素因子对吸水倍率的影响

Fig. 2 Effect of each single factor on water absorption

3.1.2 中和度对吸水倍率的影响

改变中和度,按照前述的合成方法制得保水剂后,进行吸水能力试验,吸水倍率如图 2b 所示。从图中可以看出,当中和度达到 60% 时,合成的保水剂吸水倍率最高,为 297.36 g/g,之后随着中和度的升高,合成的保水剂吸水倍率逐渐下降。

3.1.3 引发剂用量对吸水倍率的影响

改变过硫酸钾(KSP)引发剂用量,按照前述合成方法制得保水剂后进行吸水能力试验,吸水倍率如图 2c 所示。当引发剂用量从 0.1% 升高到 1.0% 时,保水剂吸水倍率逐渐增大,引发剂用量达到 1.0% 时,吸水倍率达到最大,为 297.34 g/g,之后,随着引发剂用量的增加,吸水倍率逐渐降低。

3.1.4 交联剂用量对吸水倍率的影响

改变 N,N′-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)交联剂用量,按照前述合成方法制得保水剂后进行吸水能力试验,各保水剂样品吸水倍率如图 2d 所示。由图可看出,吸水倍率随交联剂用量的增加逐渐升高,当交联剂用量为 0.2% 时吸水率最大,为 297.00 g/g,之后随着交联剂用量的增加,吸水倍率逐渐降低。

3.2 正交试验结果分析

为了进一步研究上述 4 个因素间相互作用对保水剂吸水倍率的影响,选择 4 因素 3 水平进行正交试验。4 个因素分别为单体丙烯酸与秸秆沼渣纤维素的用量比(x_1)、中和度(x_2)、引发剂用量与单体的质量比(x_3)和交联剂用量与单体的质量比(x_4),并用 F 检验法比较各因素之间的差异性。

表 1 沼渣纤维素接枝反应因素及水平

Tab. 1 Orthogonal factor level table of graft reaction on straw residue cellulose

水平	因素			
	x_1/(g·g^{-1})	x_2/%	x_3/%	x_4/%
1	6	50	0.5	0.1
2	7	60	1.0	0.2
3	8	70	2.0	0.3

将表中的所对应的水平代入正交表 $L_{18}(3^7)$ 中,正交试验结果如表 2 所示,A、B、C、D 为因素编码值。K_1、K_2、K_3 分别表示各因素水平对吸水倍率的总影响,k_1、k_2、k_3 分别表示各因素水平对吸水倍率的平均影响。R 反映了正交试验中因素水平波动时,吸水倍率的变动幅度,R 的大小可以判断因素的主次顺序。从表 2 中可以看出,4 因素对试验组合中吸水倍率影响顺序由大到小依次为 D、C、B、A。

为了进一步比较 4 个因素之间的差异性,采用方差检验对正交试验结果进行分析,如表 3 所示。

F 检验结果表明,在 $p = 0.05$ 水平下,4 个因素对吸水倍率的影响均不显著,因此可以从表 2 k_1、k_2、k_3 中选择值大的水平即 A_2、B_3、C_3、D_1,作为该接枝反应的优化水平组合 $A_2B_3C_3D_1$,即正交试验方案

表 2　沼渣纤维素接枝反应正交试验结果及其分析

Tab. 2　Orthogonal test result of graft reaction on straw residue cellulose

试验号	*A*	*B*	*C*	*D*	吸水倍率/(g·g^{-1})
1	1	1	1	1	215.75
2	1	2	2	2	163.50
3	1	3	3	3	237.29
4	2	1	1	2	187.11
5	2	2	2	3	164.94
6	2	3	3	1	382.11
7	3	1	2	1	253.36
8	3	2	3	2	147.23
9	3	3	1	3	254.23
10	1	1	3	3	282.38
11	1	2	1	1	287.25
12	1	3	2	2	172.66
13	2	1	2	3	203.75
14	2	2	3	1	206.42
15	2	3	1	2	275.88
16	3	1	3	2	241.30
17	3	2	1	3	222.00
18	3	3	2	1	195.33
K_1	1 358.83	1 383.65	1 442.22	1 540.22	
K_2	1 420.21	1 191.34	1 153.54	1 187.68	
K_3	1 313.45	1 517.50	1 496.73	1 364.59	
k_1	226.47	230.61	240.37	256.70	
k_2	236.70	198.56	192.26	197.95	
k_3	218.91	252.92	249.46	227.43	
R	17.79	54.36	57.20	58.75	

表 3　沼渣纤维素保水剂吸水倍率的方差分析

Tab. 3　ANOVA analysis of graft reaction on straw residue aquasorb

变异来源	平方和	自由度	均方	*F*	$F_{0.05}$
A	956.92	2	478.46	0.18	
B	8 959.96	2	4 479.98	1.67	
C	11 338.16	2	5 669.08	2.11	4.26
D	10 357.08	2	5 178.54	1.93	
误差	24 187.25	9	2 687.47		
总变异	55 799.37	17			

6，单体丙烯酸与秸秆沼渣纤维素的用量比为 7，中和度为 70%，引发剂用量比为 2%，交联剂用量比为 0.1%，吸水倍率为 382.11 g/g。经测试其在 0.9% NaCl 溶液中的吸盐倍率为 29.06 g/g。

3.3　保水剂结构及表面形态分析

3.3.1　秸秆沼渣保水剂的红外光谱分析

通过图 3a 和图 3c 的对比，可以看出沼渣纤维素保水剂在波数 1 200 cm^{-1}出现了丙烯酸的 C—O 伸缩峰，在波数 1 350 cm^{-1}附近出现了丙烯酸的 O—H 弯曲振动区。由于中和后的—COO$^-$削弱了丙烯酸中的 C═O，从而使 C═O 的吸收峰在波数 1 557.98 cm^{-1}处出现。从图 3b 和图 3c 对比中可看出沼渣纤维素保水剂分别在波数 3 339.19 cm^{-1}处和 1 046 cm^{-1}处出现了—OH 特征峰和 C—O 伸缩峰。表明丙烯酸与沼渣纤维素成功接枝。

3.3.2　秸秆沼渣保水剂的扫描电镜分析

图 4、图 5 为秸秆沼渣接枝前后的扫描电镜图。从图 4 中可以看出，秸秆沼渣纤维素表面较为粗糙，呈圆柱状。而纤维素接枝后，如图 5 所示，合成的保水剂变为形状不规则、凹凸不平、呈蜂窝状结构的微粒，这种结构增大了粒子的比表面积，有利于提高保水剂的吸水和保水能力。

3.4　吸液倍率和保水性能分析

3.4.1　沼渣纤维素保水剂的吸液速率分析

从图 6 可以看出，秸秆沼渣保水剂的吸液速率呈现出阶段性的变化。保水剂在蒸馏水中吸水倍率呈现 3 个阶段。第 1 阶段为前 15 min，保水剂在蒸馏水中快速吸水，15 min 时吸水倍率即达到 300 g/g；第 2 阶段为持续吸水阶段，但吸水速率减慢，30 min 时吸水倍率达到 350 g/g；第 3 阶段为吸水稳定期，在此阶段，吸水倍率基本保持不变，40 min 左右吸水倍率就稳定在 380 g/g。同样，在 0.9% NaCl 溶液中也呈现 3 个吸收阶段。前 10 min 内，为快速吸盐阶段，吸盐倍率达到 20 g/g；之后在 10 ~ 25 min 内，属于缓慢吸盐阶段，吸盐倍率达到 26 g/g 左右；之后

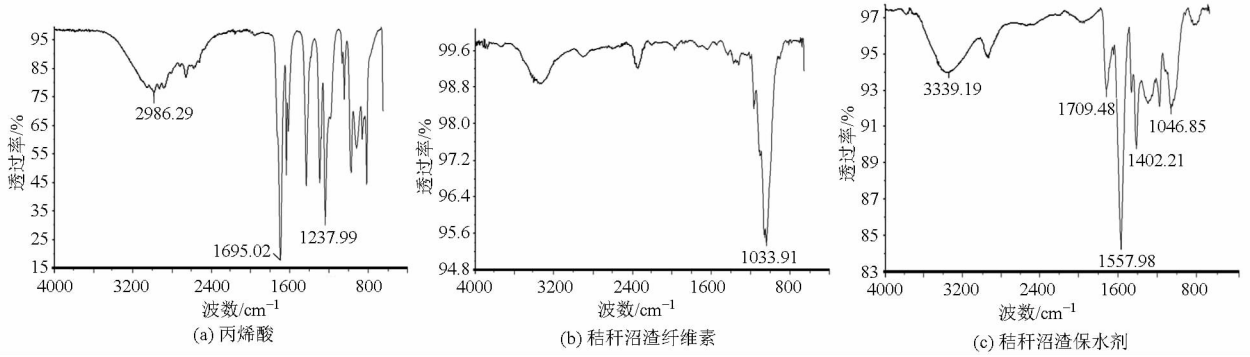

图 3　各样品红外吸收光谱图

Fig. 3　FTIR spectra of samples

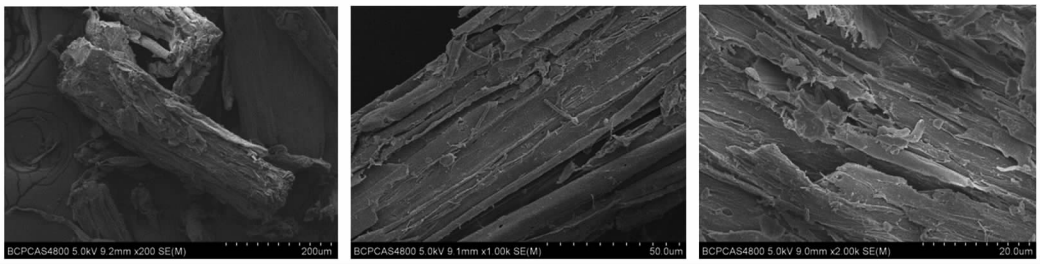

图 4 接枝前秸秆沼渣扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of straw residue cellulose

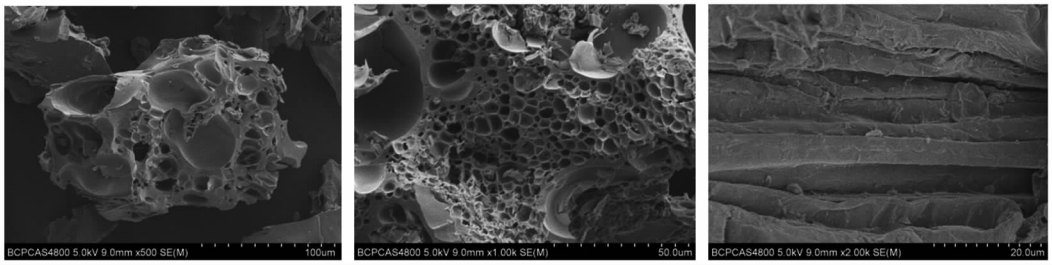

图 5 接枝后秸秆沼渣保水剂扫描电镜图

Fig. 5 SEM images of straw residue aquasorb

25 ~ 40 min 内属于吸盐稳定阶段,此时吸盐倍率基本保持不变,直至吸盐达到饱和状态。

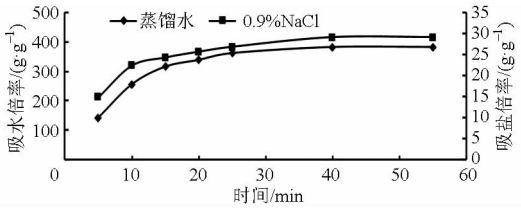

图 6 沼渣纤维素保水剂的吸液速率

Fig. 6 Aspiration rate of straw residue aquasorb

3.4.2 沼渣纤维素保水剂的保水性能分析

图 7 为沼渣纤维素保水剂在 55℃ 恒温箱中的保水率变化曲线。从图中可以看出,前 240 min 内保水剂保水率的变化趋势稍缓,240 min 后保水率降到 60%。240 ~ 480 min 保水剂保水率下降较快,480 min 时保水率下降到 20%,到 600 min 后,保水率下降至 5%,720 min 时保水率接近于 0。综合来看,秸秆沼渣保水剂在 55℃ 温度下可以持续保水约 12 h。

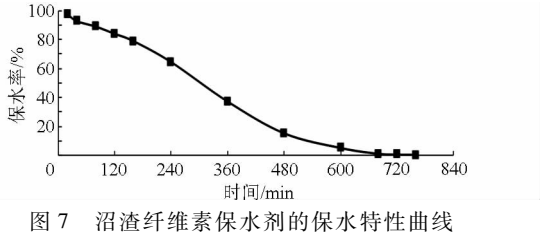

图 7 沼渣纤维素保水剂的保水特性曲线

Fig. 7 Characteristic curve of water retention on aquasorb

4 结论

(1)试验以玉米秸秆沼渣中的纤维素为原料,通过硝酸-乙醇法提纯,采用溶液聚合法,以过硫酸钾为引发剂,在微波作用下,过硫酸钾分解为初级自由基,借助链转移,先在纤维素骨架上形成自由基,再利用丙烯酸作为接枝单体进行接枝聚合,加入的 N,N′-亚甲基双丙烯酰胺可以使纤维素主链与丙烯酸支链之间相互交联,形成三维网状结构,有利于提高保水剂的吸水倍率。

(2)以单体丙烯酸与秸秆沼渣纤维素用量比、中和度、引发剂用量比和交联剂用量比为变量进行单因素试验和正交试验优化。试验分析表明,秸秆沼渣纤维素保水剂接枝共聚的最佳工艺条件为:单体丙烯酸与秸秆沼渣用量比为 7,中和度为 70%,引发剂与单体的质量比为 2.0%,交联剂与单体的质量比为 0.1%。制备的沼渣纤维素保水剂最大吸水倍率为 382.22 g/g,吸盐倍率为 29.06 g/g;吸水饱和时间为 40 min。

(3)红外吸收光谱中,沼渣纤维素保水剂在波数 1 200 cm^{-1} 出现丙烯酸的 C—O 伸缩峰,在波数 1 350 cm^{-1} 附近出现丙烯酸的 O—H 弯曲振动区。中和后的—COO^- 削弱了丙烯酸中的 C═O,使 C═O 的吸收峰在波数 1 557.98 cm^{-1} 处出现,表明接枝成功。同时,扫描电镜显示,沼渣纤维素保水剂微粒呈蜂窝状结构,比表面积大,有利于提高其吸水和保水能力。

(4)作为一种土壤改良剂,保水剂可以有效地改善土壤通透性,调节其固、液、气三相平衡。以秸秆沼渣为原料,通过接枝改性合成土壤保水剂,不但可以缓解沼渣处置对生态环境造成的压力,同时也是实现废弃物资源化高效利用的一种新方法。

参 考 文 献

1 MAHDAVINIA G R, POURJAVADI A, HOSSEINZADEH H, et al. Modified chitosan 4. Superabsorbent hydrogels from poly (acrylic acid-co-acrylamide) grafted chitosan with salt-and pH responsiveness properties[J]. European Polymer Journal, 2004, 40(7): 1399 – 1407.

2 谢修银,宛方,张艳,等. 保水剂的研发现状与展望[J]. 化学与生物工程,2013,30(4):8 – 13.
XIE Xiuyin, WAN Fang, ZHANG Yan, et al. Research and development situation and prospect of water retention agent[J]. Chemistry and Bioengineering, 2013, 30(4): 8 – 13. (in Chinese)

3 李常亮. 保水剂保水持肥特征及作物效应研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2010.
LI Changliang. Study on the water and fertilizer retention properties of super absorbent polymer and its effect on crops [D]. Yangling: Northwest Agriculture and Forestry University, 2010. (in Chinese)

4 KRUL L P, NAREIKO E I, MATUSEVICH Y I, et al. Water super absorbents based on copolymers of acrylamide with sodium acrylate [J]. Polymer Bulletin, 2000, 45(2): 159 – 165.

5 廖人宽,张志成,任树梅,等. 化学集成调控技术对土壤水氮与玉米产量的影响[J]. 农业机械学报,2014,45(6):166 – 171.
LIAO Renkuan, ZHANG Zhicheng, REN Shumei, et al. Effects of chemical integrated control technology on soil water, soil nitrogen and maize yield [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(6): 166 – 171. (in Chinese)

6 张蕊,白岗栓. 保水剂在农业生产中的应用及发展前景[J]. 农学学报,2012,2(7):37 – 42.
ZHANG Rui, BAI Gangshuan. Application and development prospect of the super absorbent polymer in agricultural production [J]. Journal of Agriculture, 2012, 2(7):37 – 42. (in Chinese)

7 李希,刘玉荣,郑袁明,等. 保水剂性能及其农用安全性评价研究进展[J]. 环境科学,2014,35(1):394 – 400.
LI Xi, LIU Yurong, ZHENG Yuanming, et al. Characterization and soil environmental safety assessment of super absorbent polymers in agricultural application [J]. Environmental Science, 2014, 35(1): 394 – 400. (in Chinese)

8 徐博函. 纤维素系吸水材料的制备及性能研究[D]. 北京:北京林业大学,2008.
XU Bohan. Preparation and analysis of super absorbent resin from cellulose [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2008. (in Chinese)

9 谷肆静. 亚麻屑纤维素基土壤保水剂的制备及性能表征[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2009.
GU Sijing. The synthesis and characterization of super absorbent polymer based on pouce cellulose[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2009. (in Chinese)

10 罗成成,王晖,陈勇. 纤维素的改性及应用研究进展[J]. 化工进展,2015,34(3):767 – 773.
LUO Chengcheng, WANG Hui, CHEN Yong. Progress in modification of cellulose and application [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(3): 767 – 773. (in Chinese)

11 杨韶平. 环境敏感型纤维素基水凝胶的制备及其吸附性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2010.
YANG Shaoping. Synthesis of environment-sensitive hydrogels based on cellulose and their absorption behavior [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010. (in Chinese)

12 LIM K Y, YOON K J, KIM B C. Highly absorbable lyocell fiber spun from celluloses/hydrolyzed starch-g-PAN solution in NMMO monohydrate[J]. European Polymer Journal, 2003, 39(11): 2115 – 2120.

13 吴文娟. 纤维素系高吸水性树脂的研究进展[J]. 纤维素科学与技术,2006,14(4):57 – 61.
WU Wenjuan. Research progress of super absorbent resin from cellulose [J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2006, 14(4): 57 – 61. (in Chinese)

14 彭娜娜. 玉米秸秆基两性高吸水性树脂的制备及其性能的研究[D]. 济南:山东大学, 2013.
PENG Na'na. Synthesis and property research of amphoteric super absorbent resin based on corn straw[D]. Ji'nan: Shandong University, 2013. (in Chinese)

15 左广玲,叶红勇,杜朝军,等. 大豆秸秆基保水剂对南阳烟田土壤物理性状及烟叶生长的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(2):15 – 19.
ZUO Guangling, YE Hongyong, DU Chaojun, et al. Effects of soybean straw-based water retaining agent on tobacco growth and soil physical properties of tobacco field in Nanyang[J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(2): 15 – 19. (in Chinese)

16 张秀兰,栗印环,孙俊勇,等. 微波辅助羧甲基纤维素接枝丙烯酰胺/膨润土复合保水剂的研究[J]. 非金属矿,2012, 35(6):45 – 48.
ZHANG Xiulan, LI Yinhuan, SUN Junyong, et al. Study on water retaining agent of carboxymethyl cellulose grafted acrylamide/bentonite assisted by microwave [J]. Non-Metallic Mines, 2012, 35(6): 45 – 48. (in Chinese)

17 鲍艳,李娜,马建中. 取代度和改性 MMT 对纤维素基高吸水性纳米复合材料性能的影响[J]. 功能材料,2010,41(7):1294 – 1298.
BAO Yan, LI Na, MA Jianzhong. Effects of DS and different modified MMT on properties of superabsorbent nanocomposites [J]. Function Materials, 2010, 41(7): 1294 – 1298. (in Chinese)

18 刘丽雪,陈海涛,韩永俊,等. 沼渣物理特性及沼渣纤维化学成分测定与分析[J]. 农业工程学报,2010,26(7):277 – 280.
LIU Lixue, CHEN Haitao, HAN Yongjun, et al. Determination and analysis of physical characteristics and fiber chemical composition of biogas residue[J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(7): 277 – 280. (in Chinese)

19 李德娟,傅英娟,秦梦华.纤维素可控接枝聚合技术的研究进展[J].中国造纸,2013,32(7):60 - 66.
LI Dejuan, FU Yingjuan, QIN Menghua. Research progress of cellulose controlled graft copolymerization technology [J]. China Pulp and Paper, 2013, 32(7): 60 - 66. (in Chinese)
20 TIWARI A, SINGH V. Microwave-induced synthesis of electrical conducting gum acacia-graft-polyaniline [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74(3): 427 - 434
21 SINGH V, KUMAR P, SANGHI R. Use of microwave irradiation in the grafting modification of the polysaccharides—a review [J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(2): 340 - 364.
22 HUACAI G, WAN P, DENGKE L. Graft copolymerization of chitosan with acrylic acid under microwave irradiation and its water absorbency [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 66(3): 372 - 378.
23 王立华,王永利,赵晓胜,等.秸秆纤维素提取方法比较研究[J].中国农学通报,2013,29(20):130 - 134.
WANG Lihua, WANG Yongli, ZHAO Xiaosheng, et al. Comparative study on the method of extracting straw cellulose[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2013,29(20): 130 - 134. (in Chinese)
24 刘亚琦,黄占斌,林杉,等.10 种农用保水剂基本性能的比较研究[J].干旱地区农业研究,2011,29(6):147 - 151.
LIU Yaqi, HUANG Zhanbin, LIN Shan, et al. Comparative study on fundamental properties of ten kinds of super absorbent polymers [J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 2011, 29(6): 147 - 151. (in Chinese)
25 朱诚身.聚合物结构分析[M].北京:科学出版社,2004:21 - 45,146 - 209,469 - 473.
26 于学春.纤维素基吸水剂的合成及性能的研究[D].天津:天津轻工业学院,2000.
YU Xuechun. Study on synthesis and properties of cellulose-based absorbent [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2000. (in Chinese)
27 虞素飞.一种纤维素改性土壤保水剂的制备及性能研究[D].上海:东华大学,2013.
YU Sufei. Preparation and performance of a soil aquasorb modified by cellulose [D]. Shanghai: Donghua University, 2013. (in Chinese)

(上接第 128 页)

18 石岩,位东斌,于振文,等.施肥深度对旱地小麦花后根系衰老的影响[J].应用生态学报,2001,12(4):573 - 575.
SHI Yan, WEI Dongbin, YU Zhenwen, et al. Influence of fertilization depth on root system senescence of upland wheat after anthesis [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2001, 12(4): 573 - 575. (in Chinese)
19 HAMMER G L, DONG Z, MCLEAN G, et al. Can changes in canopy and/or root system architecture explain historical maize yield trends in the US corn belt? [J]. Crop Science, 2009, 49(1): 299 - 312.
20 马霓,李玲,徐军,等.甘蓝型油菜抗倒伏性及农艺性状研究[J].作物杂志,2010(6):36 - 41.
MA Ni, LI Ling, XU Jun, et al. Researches on the lodging resistance and agronomic traits of winter rape (*Brassica napus* L.) [J]. Crops, 2010(6): 36 - 41. (in Chinese)
21 陈新军,戚存扣,浦惠明,等.甘蓝型油菜抗倒性评价及抗倒性与株型结构的关系[J].中国油料作物学报,2007,29(1):54 - 57.
CHEN Xinjun, QI Cunkou, PU Huiming, et al. Evaluation of lodging resistance in rapeseed (*Brassica napus* L.) and relationship between plant architecture and lodging resistance [J]. Chinese Journal of Oil Crop Sciences, 2007, 29(1): 54 - 57. (in Chinese)
22 袁金展,马霓,张春雷,等.移栽与直播对油菜根系建成及籽粒产量的影响[J].中国油料作物学报,2014,36(2):189 - 197.
YUAN Jinzhan, MA Ni, ZHANG Chunlei, et al. Effects of direct drilling and transplanting on root system and rapeseed yield[J]. Chinese Journal of Oil Crop Sciences, 2014, 36(2): 189 - 197. (in Chinese)
23 ROCHETTE P, ANGERS D A, CHANTIGNY M H, et al. Reducing ammonia volatilization in a no-till soil by incorporating urea and pig slurry in shallow bands[J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2009, 84(1): 71 - 80.
24 CHENG W, NAKAJIMA Y, SUDO S, et al. N_2O and NO emissions from a field of Chinese cabbage as influenced by band application of urea or controlled-release urea fertilizers [J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2002, 63(2 - 3): 231 - 238.
25 KIMMELL R J, PIERZYNSKI G M, JANSSEN K A, et al. Effects of tillage and phosphorus placement on phosphorus runoff losses in a grain sorghum-soybean rotation [J]. Journal of Environmental Quality, 2001, 30(4): 1324 - 1330.
26 FARMAHA B S, FERNÁNDEZ F G, NAFZIGER E D. Distribution of soybean roots, soil water, phosphorus and potassium concentrations with broadcast and subsurface-band fertilization [J]. Soil Science Society of America Journal, 2013, 76(3): 1079 - 1089.
27 MCLAUGHLIN M J, MCBEATH T M, SMERNIK R, et al. The chemical nature of P accumulation in agricultural soils - implications for fertilizer management and design: an Australian perspective [J]. Plant and Soil, 2011, 349(1 - 2): 69 - 87.
28 鲁飘飘,武际,胡现荣,等.氮肥基施深度对油菜产量和养分吸收利用的影响[J].中国农学通报,2014,30(30):34 - 37.
LU Piaopiao, WU Ji, HU Xianrong, et al. Effects of nitrogen application depth on yield and nutrient utilization of rapeseed [J]. Chinese Agriculutral Science Bulletin, 2014, 30(30): 34 - 37. (in Chinese)