

层层自组装全生物基包膜缓释肥制备及控释性能研究

李娜¹, 曹金锋^{2*}, 李彪¹, 常馨彤³, 吴国军¹, 刘艳芬³, 刘倩¹

(1. 石家庄市深泰化工有限公司, 河北 石家庄 050061; 2. 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083; 3. 河北工程大学园林与生态工程学院, 河北 邯郸 056000)

摘要:以天然来源的壳聚糖和海藻酸钠为原材料,通过层层自组合法在尿素颗粒表面包覆全生物基包膜,构筑高性能全生物基包膜缓释肥,不仅提升肥效,同时避免传统化学包膜带来的二次污染问题,具有操作便利、成本低廉、环境友好等优点。探讨了层层自组装过程中各反应条件对包膜缓释性能的影响,解析包膜层级结构特征与缓释性能间构效关系,阐明包膜缓释性能增强机制。通过改变包膜内部壳聚糖和海藻酸钠分子量、溶液浓度,在静电作用下形成层层自组装结构,增强包膜交联密度,制备的层层自组装全生物基包膜缓释肥力学性能、缓释效果等性能最优。结果表明,钙离子(Ca^{2+})和包膜层数可增强包膜交联密度和力学性能,缓释效果最好的是组装层数第8层,养分释放率在第60 d时超过80%。

关键词:层层自组装;全生物基;壳聚糖;海藻酸钠;缓释肥;控释性能

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)07-0173-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.030

Preparation and controlled release performance of layer-by-layer self-assembled fully bio-based coated slow-release fertilizer

LI Na¹, CAO Jin-feng^{2*}, LI Biao¹, CHANG Xin-tong³, WU Guo-jun¹, LIU Yan-fen³, LIU Qian¹

(1. Shijiazhuang Shentai Chemical Engineering Co., Ltd., Shijiazhuang 050061, China;

2. College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

3. School of Landscape and Ecological Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056000, China)

Abstract: In this study, chitosan and sodium alginate from natural sources were used as raw materials, and the urea particles were coated with a full bio-based coating by layer-by-layer self-assembly method to construct a high-performance full bio-based coated slow-release fertilizer, which not only improved the fertilizer efficiency, but also avoided the secondary pollution problem caused by the traditional chemical coating. It has the advantages of convenient operation, low cost and environment-friendly. In this study, the effects of reaction conditions on the slow-release performance of the coating in the process of layer-by-layer self-assembly were discussed, the structure-activity relationship between the hierarchical structure characteristics of the coating and the sustained-release performance was analyzed, and the mechanism of enhancing the sustained-release performance of the coating was explained. In this experiment, by changing the molecular weight and solution concentration of chitosan and sodium alginate inside the coating, the layer-by-layer self-assembly structure was formed under the action of static electricity, and the crosslinking density of the coating was enhanced. The mechanical properties and slow-release effect of the layer-by-layer self-assembly bio based coated slow-release fertilizer were the best. The results showed that Ca^{2+} and the number of coating layers could enhance the crosslinking density and mechanical properties of the coating. The best slow-release effect was the eighth layer, and the nutrient release rate was more than 80% at the 60th day.

Key words: layer-by-layer self-assembly; whole bio base; chitosan; sodium alginate; slow-release fertilizer; controlled release performance

近年来全球人口呈现持续增长态势,粮食需求与日俱增。化肥可以为农作物生长提供丰富且稳定的营养来源,对于提升粮食产量、保障百姓温饱和国家粮食安全发挥着至关重要的作用^[1]。然而,随着化肥使用量逐年攀升,也出现明显的肥料过度施用问题,不仅导致肥料利用率降低,农业生产成本增

加,还造成了严重的资源浪费^[2]。肥料的过度使用还会对自然环境造成负面影响,引发土壤板结、水体富营养化等一系列环境问题^[3]。因此,在满足农业生产需要的基础上实现化肥减量增效,对于促进农业产业绿色高质量发展和助力生态文明建设具有重要意义。

收稿日期:2025-09-17;修回日期:2026-04-28

基金项目:石家庄市科技计划项目(241490302A);中央引导地方科技发展资金项目(236Z7607G)

作者简介:李娜(1989-),女,硕士,高级工程师,研究方向为肥料控释性能与植物营养、作物新品种培育,383699577@qq.com;曹金锋(1994-),男,博士,硕士生导师,研究方向为高分子化学材料与环境友好型木材胶黏剂,通讯联系人,122472647@qq.com。

以肥料颗粒为内核,将无机或高分子材料作为包膜均匀涂布在肥料颗粒表面,利用包膜的物理阻隔作用对肥料释放速率进行调节,能够有效减少养分流失,提升肥料利用率,实现对植物所需营养物质的长效、持续且均衡的供应^[4]。包膜缓释肥的开发与应用不仅能减少肥料损失和环境污染^[5],还能促进作物生长,在保护生态环境的同时助力农业增产增收。高性能包膜材料的开发是包膜缓释肥研究与应用的关键。传统包膜肥多采用合成高分子作为包膜基材,环保性差,难以再生和降解,在使用过程中容易造成二次污染问题^[6]。近年来,随着“双碳”战略和绿色发展理念的深入人心,以可再生和降解的生物基聚合物如纤维素、海藻酸钠、淀粉等为原料构筑包膜缓释肥成为研究热点,有望在保证肥料缓释性能的同时避免二次污染问题^[7]。

层层自组装是通过分子间相互作用如静电作用、配位键、氢键作用等诱导高分子化合物在基体表面交替包埋沉积,自发形成具有多层级结构的功能性薄膜的技术,具有反应条件温和、工艺简单可控、原料来源广泛等优势^[8]。壳聚糖(CS)是一类由甲壳素脱乙酰基团后得到的碱性多糖,在自然界中储量丰富,具有易于获取、价格低廉、成膜性好、可生物降解等优点^[9]。利用壳聚糖为原料制备包膜缓释肥受到研究者的广泛关注。壳聚糖分子带有正电荷,可以与带负电荷的高分子化合物如海藻酸钠(AL)通过静电作用结合,构筑层层自组装结构。为此,本研究以壳聚糖和海藻酸钠为原料,在肥料颗粒表面通过层层自组装制备包膜缓释肥。壳聚糖与海藻酸钠通过静电作用均匀沉积在肥料颗粒表面,形成包膜层。包膜内分子间的静电作用可以有效降低包膜亲水性,增加包膜交联密度和致密度,抑制水分子渗透,提高包膜对肥料的缓释效果。通过改变包膜组成和层数调节包膜层级结构,对制备的包膜材料的亲水性、微观结构、力学性能、水蒸气透过率等性能进行测试,研究包膜组成和结构对包膜缓释性能的影响关系,实现对肥料缓释性能的定向调控。

1 材料与方法

1.1 试验材料

壳聚糖(分子量 4 万,脱乙酰度为 90%),海藻酸钠(分子量 6 万),醋酸(分析纯),颗粒尿素(工业级,粒径 3.0~5.0 mm)。

1.2 壳聚糖-海藻酸钠层层自组装包膜材料的制备

将壳聚糖粉末加入到去离子水中,调节溶液 pH

至 5.0,室温条件下完全溶解得到质量分数 4% 的壳聚糖溶液。将海藻酸钠粉末加入到去离子水中,室温条件下溶解得到质量分数 2% 的海藻酸钠溶液。将清洗干净的玻璃片浸泡在壳聚糖溶液中 2 min,之后将吸附有壳聚糖的玻璃片取出直接浸入海藻酸钠溶液中 5 min 后,用去离子水漂洗 2~3 次,去除膜上游离的海藻酸钠分子。进一步将膜材料浸泡在 0.5% 的 CaCl_2 溶液中交联 5 min,随后用去离子水洗去膜上游离的 CaCl_2 分子。重复上述步骤,分别得到组装层数为 4、6 和 8 层的包膜,分别命名为 CAL-4、CAL-6、CAL-8。参数如表 1 所示。

表 1 制备的不同包膜组分含量参数

样品 编号	样品 名称	壳聚糖 质量分数/%	海藻酸钠 质量分数/%	CaCl_2 质量分数/%	层数
1	CS	4.0	—	—	4
2	AL	—	2.0	0.5	4
3	CS@AL	4.0	2.0	—	4
4	CAL-4	4.0	2.0	0.5	4
5	CAL-6	4.0	2.0	0.5	6
6	CAL-8	4.0	2.0	0.5	8

1.3 壳聚糖-海藻酸钠层层自组装包膜缓释肥的制备

向转鼓包膜机中加入 1 kg 尿素颗粒肥料,转速设定为 100 r/min。将 50 mL 4% 的壳聚糖水溶液加入转鼓包膜机^[10],在 50℃ 加热鼓风条件下搅拌混合 10 min。进一步加入 50 mL 2 wt% 的海藻酸钠溶液,在 50℃ 加热鼓风条件下搅拌混合 5 min,然后加入 10 mL 0.5% 的 CaCl_2 溶液。之后将温度设置为 70℃,鼓风加热待肥料颗粒表面包膜完全固化,得到包膜肥。

1.4 包膜材料及包膜肥结构与性能测试

将包膜裁成 3 cm×3 cm 大小,称重后浸泡磷酸盐缓冲液(PBS)水溶液中 24 h,测试吸水后的包膜质量变化,得到包膜在 PBS 水溶液中的溶胀率,如式(1)所示。

$$\text{溶胀率} = (m_0/m_1) \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_0 和 m_1 分别为包膜初始质量和吸水 24 h 后的质量,g。

通过万能力学试验机测试包膜的力学强度。利用裁刀将包膜加工成规定形状的样条并置于力学试验机上进行拉伸测试,拉伸速率设定为 1 mm/min。利用水蒸气透过率分析仪测试包膜的水蒸气透过率。通过扫描电子显微镜(SEM)观测包膜的微观结构。

1.5 包膜肥缓释性能测定

在实验室测定不同包膜缓释肥的养分释放规律。室温条件下,称取 20.0 g 肥料样品装入自制尼龙网袋后,将网袋放入 250 mL 锥形瓶中,加入 200 mL 去离子水,并用保鲜膜密封瓶口。静置 24 h 后进行首次取样,取样前需将瓶内溶液摇匀。随后取待测液 5 mL 移入至 250 mL 容量瓶中定容,采用紫外分光光度计测定其中氮的释放量。后续取样时间分别设定为第 3、5、7、14、28、35、42、56 d,之后每隔 28 d 取样一次,直至累积养分释放率达到 80% 以上^[11]。每次取样后,需将装有样品的尼龙网袋放回锥形瓶,重新加入 5 mL 去离子水,用保鲜膜封紧后继续静置培养。

2 结果与分析

2.1 壳聚糖-海藻酸钠层层自组装全生物基包膜材料基本性能表征与分析

如图 1 所示,由于壳聚糖和海藻酸钠亲水性较好,因此单独组成包膜时吸水溶胀率较高,分别为 516% 和 473%。而壳聚糖和海藻酸钠通过静电作用层层自组装得到的 CS@AL 包膜溶胀率显著下降至 367%。这是由于静电作用增强了包膜内的分子间相互作用,减少了包膜内游离亲水基团(氨基、羧基)数量,抑制包膜的溶胀。 Ca^{2+} 和组装层数对包膜的溶胀率也存在显著影响。随着 Ca^{2+} 的引入,包膜溶胀率降低至 303%。组装层数的提高可以增强包膜内部分子间相互作用,提高包膜交联密度,抑制包膜的吸水溶胀。随着组装层数逐渐增加至 8 层,包膜的溶胀率逐渐降低至 264%。包膜组装层数的增加有助于提高包膜耐水性,进而提升包膜的缓释性能。

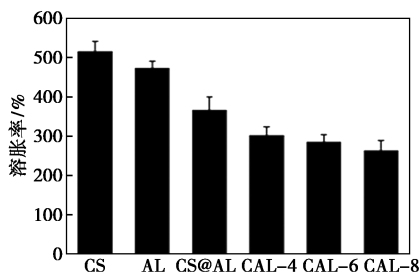


图 1 不同组成的全生物基包膜材料溶胀率

如图 2 所示,通过拉伸试验对制备的包膜的力学性能进行测试。纯壳聚糖和海藻酸钠包膜的力学性能较差,最大拉伸强度分别为 33.6 MPa 和 28.3 MPa。壳聚糖和海藻酸钠层层自组装得到的包膜 CS@AL 的力学性能显著提升至 37.9 MPa。这主要归因于壳

聚糖和海藻酸钠分子间的静电作用提高了包膜的交联密度,提升包膜能量耗散效率,改善了包膜的力学性能^[12]。 Ca^{2+} 的引入可以与海藻酸钠形成配位键,进一步提高包膜内部分子间相互作用,制备的包膜的力学强度提升至 41.2 MPa。此外,随着层数的增加,包膜的力学性能也逐渐提升至 45.1 MPa。这主要归因于包膜层数增加导致其内部分子间相互作用增强。 Ca^{2+} 和包膜层数还对包膜的韧性有增强作用。制备的包膜的断裂伸长率从 5.6% 显著提升至 7.8%。

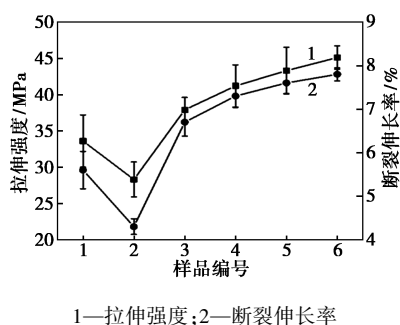


图 2 不同组成的全生物基包膜力学性能
(1~6 号样品分别对应 CS、AL、CS@AL、CAL-4、CAL-6、CAL-8)

包膜可以通过物理阻隔作用抑制水分子的渗透,对肥料起到缓释作用,延长肥料作用时间。如图 3 所示,壳聚糖和海藻酸钠层层自组装结构可以显著提高包膜对水分子的阻隔能力。CS@AL 的水蒸气透过率为 $1\,086\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,与纯壳聚糖 $[1\,086\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})]$ 和海藻酸钠 $[1\,086\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})]$ 包膜相比,水分阻隔能力显著提高。随着包膜层数的提高和 Ca^{2+} 的引入,包膜内部交联密度和致密性进一步提高,使得包膜的水蒸气透过率显著降低至 $587\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。通过扫描电子显微镜对制备的包膜的微观结构进行观察(图 4)。纯壳聚糖和海藻酸钠包膜表面结构粗糙,整体致密程度较低,表面存在明显的缺陷结构。利用壳聚糖和海藻酸钠层层自组装制备的包膜 CS@AL 表面结构变得更加致密,粗糙度显著降低,缺陷结构消失。随着 Ca^{2+} 的引入,包膜表面变的更加平整致密,说明随着交联度的提升,包膜整体致密程度提高。

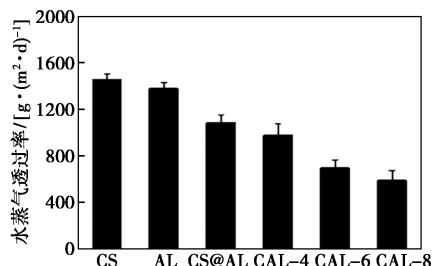


图 3 不同组成的全生物基包膜的水蒸气透过率

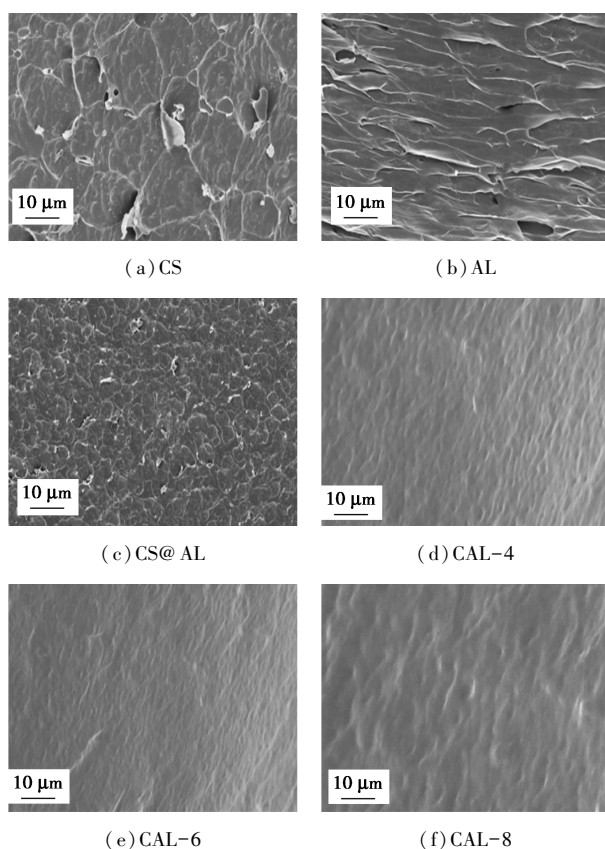
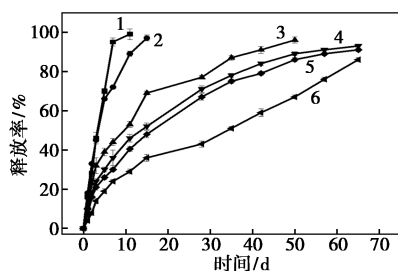


图 4 不同组成的全生物基包膜电镜结构图

2.2 壳聚糖-海藻酸钠层层自组装全生物基包膜缓释肥的控释性能及分析

如图 5 所示,通过缓释性能测试研究了不同组成和结构的全生物基包膜缓释肥的缓释效果。与纯壳聚糖和海藻酸钠包膜相比,缓释肥料的养分释放期显著延长,表明层层自组装结构的形成有助于改善包膜缓释性能,延长肥料养分释放周期。此外, Ca^{2+} 和包膜层数对包膜肥的缓释性能也有重要影响。 Ca^{2+} 可以增加包膜交联密度,提高包膜缓释性能。随着包膜层数的增加,肥料释放周期显著延长,且在第 60 d 时释放率超过 80%,满足实际应用需要。



1—CS;2—AL;3—CS@AL;4—CAL-4;5—CAL-6;6—CAL-8

图 5 壳聚糖-海藻酸钠全生物基包膜缓释肥料养分释放曲线

3 结论

本文使用天然来源的壳聚糖和海藻酸钠为原材料,通过层层自组装方法制备全生物基包膜肥料。通过对包膜的溶胀率、力学性能、微观结构、水蒸气透过率等进行表征,测试包膜肥料的缓释性能,探讨包膜组成对其结构和性能的影响。综合上述研究结果,可以得到以下结论:壳聚糖与海藻酸钠之间通过静电作用层层自组装,可以有效提高包膜交联密度,增强包膜缓释性能。添加 Ca^{2+} 与海藻酸钠形成配位键,可以进一步提升包膜的缓释能力。组装层数的提高也可以直接提升包膜的缓释性能,延长肥料释放周期。通过调节包膜组成和组装层数,提升包膜材料的致密程度,可以抑制水分渗透,防止肥料过快流失,最终实现对肥料缓释性能的定向调控。

参考文献

- [1] 周卫,丁文成.新阶段化肥减量增效战略研究[J].植物营养与肥料学报,2023,29(1):1-7.
- [2] Hou X,Zhan X,Zhou F,et al.Detection and attribution of nitrogen run off trend in China's croplands[J].Environmental Pollution, 2018,234:270-278.
- [3] 王超,李普旺,宋书会.环境响应性高分子材料与肥料缓释控释的研究进展[J].高分子通报,2020,10:30-36.
- [4] 赵萧兰,郭好,陈前林.高分子包膜缓释肥料养分释放机制及模型研究现状[J].高分子材料科学与工程,2020,36(10):170-176.
- [5] 黄永兰,罗奇祥,刘秀梅,候红乾.包膜型缓/控释肥技术的研究与进展[J].江西农业学报,2008,20(3):55-59.
- [6] 李娟,乔丹,王亚静,等.筛选温敏聚氨酯包膜肥料膜材以提升养分智能控释效果[J].植物营养与肥料学报,2023,29(11):2132-2142.
- [7] Wen P,Wu Z,He Y,et al.Microwave-assisted synthesis of a semi-interpenetrating polymer network slow-release nitrogen fertilizer with water absorbency from cotton stalks[J].ACS Sustainable Chemistry and Engineering,2016,4(12):6572-6579.
- [8] Liu X,Leng C,Yu L,et al.Ion-specific oil repellency of polyelectrolyte multilayers in water;Molecular insights into the hydrophilicity of charged surfaces[J].Angewandte Chemie International Edition, 2015,127:4933-4938.
- [9] 钟乐,曾绮颖,肖乃玉.聚乙烯/壳聚糖-柠檬精油抗菌膜的制备及应用[J].包装工程,2019,40(13):58-66.
- [10] 王梁彬,李结瑶,李文光,等.降解包膜缓释化肥的制备及性能研究[J].包装工程,2023,44(11):151-156.
- [11] Yang Y,Zhang S,Tong Z,et al.Layer-by-layer self-assembly of hydrophobic and self-healing bio-nanocomposite-coated controlled release fertilizer[J].ACS Applied Materials and Interfaces,2020,12(24):27598-27606.
- [12] 李莹,杨欣悦,王雪羽,等.壳聚糖复合膜的成膜机理和特性研究进展[J].食品工业科技,2022,43(7):430-438.■