

科研与开发

# 以松香和桐油为成膜物质的包膜尿素的释放特性和表面形貌

唐 辉<sup>1</sup> 王亚明<sup>1</sup> 杨爱明<sup>2</sup>

(1. 昆明理工大学化工系, 云南 昆明 650224; 2. 云南大学实验中心, 云南 昆明 650091)

**摘要:**以松香和桐油为成膜物质制备了一系列包膜尿素,用浸泡溶解法和无土柱淋溶法表征了所得包膜尿素的释放特性,用扫描电子显微镜研究了包膜尿素的表面形貌,讨论了涂覆成分、涂覆层数、密封层对包膜尿素释放特性的影响。采用双层涂覆和单层外密封工艺制备的包膜尿素其一天溶解释放率为 12.7%,释放周期大于 11 天,累积释放率为 80%。

**关键词:**包膜尿素;松香;桐油;释放特性;表面形貌

中图分类号:TQ441.41

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)02-0023-03

## Release features and surface topography of coated urea with rosin and tung oil as film-forming materials

TANG Hui<sup>1</sup>, WANG Ya-ming<sup>1</sup>, YANG Ai-ming<sup>2</sup>

(1. Chemical Engineering Department, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China;

2. Experiment Center, Yunnan University, Kunming 50091, China)

**Abstract:** A series of coated urea was prepared with rosin and tung oil as film-forming materials. The dissolution percent and leach loss in no-soil column of urea were determined. Surface topography of coated urea was also studied by using scanning electronic microscopy. For the coated urea with two coating layers and one outer sealing layer, urea dissolution percent is 12.7% at 24 h in water, and lapsed time in water is about 11 days when the accumulative dissolution percent reaches 80%.

**Key words:** coated urea; rosin; tung oil; dissolution percentage; surface topography

我国是化肥生产和施用大国,但普通化肥的利用率很低(约 35%),化肥尤其是氮肥在施用过程中容易淋溶和挥发,近 10 年我国投入农业的氮肥折纯有 2 亿多 t,因淋溶和挥发损失掉的就有 1 亿 t。目前主要采用化肥的微溶化(制成脲醛或磷酸铵镁化合物)或包膜处理(制成硫包膜尿素及聚合物包膜尿素)来提高化肥的利用效率<sup>[1-5]</sup>。

松香和桐油是松脂和油桐果实的加工产物,主要成分为含有不饱和双键的树脂酸及含有共轭不饱和双键的  $\alpha$ -桐酸三甘油酯,其改性产物也具有一定的聚合反应活性和优异的成膜性,成膜干燥速度快,附着力强,机械强度高,耐水和耐腐蚀性好,已被广泛用于涂料、粘合剂及油墨制品<sup>[6-7]</sup>。用松香和桐

油等源于天然植物的低分子物质对化肥实施反应性涂覆并在化肥颗粒上转化成高分子包膜层,是一条全新的包膜化肥制备路线。笔者以松香和桐油为主要成膜物质,初步探讨了用这些成膜物质制得的缓释包膜尿素释放特性的影响因素及表面形貌。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料和装置

尿素,粒径 1.6~2.0 mm,氮质量分数为 46%,熔点 130℃,云南天然气化工有限公司;松香,酸值 174.7,去氢纵酸质量分数 8.49%,纵酸质量分数约 45%,软化点 77.9℃,云南思茅松香厂;桐油,酸值 2.52,云南红河州弥勒县荣华油脂有限公司;滑石

收稿日期:2002-10-18

基金项目:国家自然科学基金(20264002)和云南省自然科学基金资助项目(2001B0009M)

作者简介:唐辉(1963-),男,硕士,副教授,主要从事天然高分子及多组分、多相高分子材料领域的研究工作,thz9017@sina.com。

粉, 1 250 目, 昆明粉体材料厂。改性树脂等为市售工业原料。

电热鼓风干燥箱, 最高温度 300℃; 淋溶管, 参照文献[8]加工制作; 扫描电子显微镜, kyky1000G 型, 中国科学院仪器厂。

## 1.2 实验方法与结果计算

包膜尿素的制备: 准确称取 50 g 尿素(其质量记为  $W_0$ ), 置于涂覆盘中, 按设计的配方将液体包膜物料均匀地滴加到尿素颗粒表面, 使其充分接触并涂覆均匀。然后将松香、滑石粉或其混合物组成的固体包膜物料均匀地洒到涂有液体包膜物料的尿素颗粒表面并涂覆均匀, 形成第一层涂覆层, 重复上述过程形成第二涂覆层。根据需要可用成膜物质再行密封处理, 然后在烘箱中干燥后称量, 所得包膜尿素的质量记为  $W_1$ , 计算包膜尿素的涂覆率  $C = (W_1 - W_0) / W_1$  及尿素含量  $N = 1 - C$ 。

包膜尿素溶解释放率的测定: 用分析天平称量已编号的铜网袋的质量(记为  $W_0$ ), 然后装入 2.5 g 左右的尿素或包膜尿素并封口, 其总质量记为  $W_1$ , 放入玻璃瓶中加入 20 倍的蒸馏水于室温下浸泡, 经不同时间后取出铜网袋在室温下滤干, 然后于 60 ~ 80℃ 烘箱内烘干后称量总质量(记为  $W_2$ ), 并计算样品的溶解释放率  $R = (W_1 - W_2) / [(W_1 - W_0)N]$ 。

包膜尿素淋溶释放率(无土柱淋溶)的测定: 用分析天平称量已编号的圆柱形有底铜网袋的质量(记为  $W_0$ ), 并在其中装入 2.5 g 左右的尿素或包膜尿素, 其总质量记为  $W_1$ 。把铜网袋放入无土柱淋溶管中。以 1 mL/min 的流速用蒸馏水进行淋溶, 淋溶结束后取出铜网袋在室温下滤干, 然后于 60 ~ 80℃ 烘箱中烘干后称量总质量(记为  $W_2$ ), 并计算样品的淋溶率  $R_L = (W_1 - W_2) / [(W_1 - W_0)N]$ 。

扫描电镜实验: 将尿素或包膜尿素颗粒经真空镀金后于扫描电子显微镜下观察并拍照, 加速电压 19 kV, 束流为 75 mA。

## 2 结果与讨论

通常用包膜化肥在水作用下养分的溶解释放情况来评价其释放特性, 笔者采用浸泡溶解实验和无土柱淋溶实验, 分别以 24 h 溶解率  $R$  及淋溶率  $R_L$  来评价包膜尿素的释放特性。

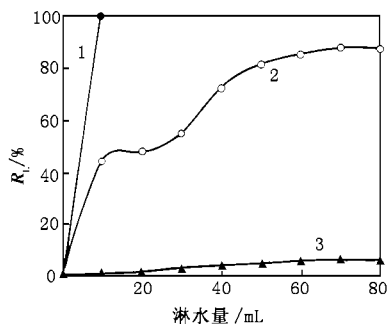
涂层组分对包膜尿素的缓释性起着决定性的作用, 它直接影响包膜物料在尿素颗粒上的涂覆情况。由于不同的涂层组分对水的阻隔性质不同, 对所制备的包膜尿素的释放特性产生了很大影响。表 1 表

明, 以双层涂覆加密封层的工艺制备包膜尿素时, 当第一涂层组分(固体部分)为松香或松香/滑石粉混合物(质量比 4:1)时, 包膜有较好的水阻隔性, 所得包膜尿素的缓释性较好。

表 1 包膜尿素的释放特性

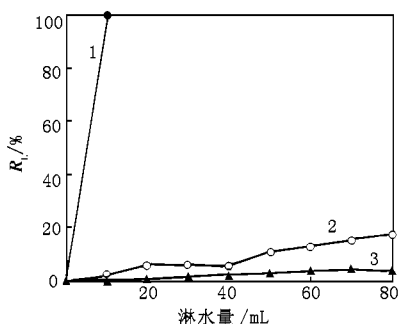
样品编号	包膜说明	第一涂层	第二涂层	C/ %	R/ %
		组成 (固体部分)	组成 (固体部分)		
5-0-0	无任何涂层	—	—	0	100
5-12-2	单涂层+密封层	松香/滑石粉	—	19.3	89.5
5-12-1	单涂层+密封层	松香	—	18.5	68.3
5-16-1	单涂层+密封层	滑石粉	—	21.3	95.4
5-16-1	单涂层+双密封层	滑石粉	—	24.5	75.1
5-10-2	双涂层	松香/滑石粉	松香/滑石粉	37.8	77.9
5-9-2	双涂层+密封层	松香/滑石粉	松香/滑石粉	26.6	12.7
5-14-1	双涂层+密封层	松香	松香/滑石粉	25.7	36.0
5-8-3	双涂层	松香	松香/滑石粉	36.5	84.5

涂覆层数对包膜尿素释放特性的影响, 是通过改变水向尿素核心及高浓度尿素溶液向膜外扩散的路径来实现的, 当涂覆层数增加时这两个路径的长度都有所增加, 尿素的释放速度减慢。此外, 随着涂覆层数的增加, 外层的涂覆物质对内涂覆层的缺陷、空洞有一定的修补和弥合作用, 这就避免水向尿素核心的直接贯穿导入, 也有利于包膜尿素缓释性的改善。表 1 和图 1 表明, 随着涂覆层数的增加包膜尿素的溶解释放率  $R$  和淋溶率  $R_L$  大幅度下降, 包膜尿素的缓释性得到明显改善。外密封层对包膜尿素的释放特性也有显著的影响, 加了外密封层的包膜尿素的缓释性要明显优于未加外密封层的包膜尿素(见表 1 和图 2)。出现这一规律的原因是内涂层和外密封层的组成差异, 内涂层中含有一定的无机粉体(如滑石粉), 这些物质的加入主要是为了改善涂覆的工艺性, 减少包膜尿素的粘连和板结, 但无机粉体在包膜中与成膜物质之间的界面将不可避免地形成水扩散的微小通道, 从而影响包膜尿素的缓释性。而密封层由纯粹的成膜物质形成, 所成膜的缺陷要少得多(见图 3)。此外, 引入密封层增加了涂覆层数, 水和养分的扩散路径也随之增加, 这些因素都将导致包膜尿素缓释性能的改善。包膜尿素的涂层形貌可以用扫描电子显微镜来研究, 图 3 给出了尿素和包膜尿素(5-10-2、5-9-2)在不同放大倍数下的扫描电子显微镜(SEM)照片。从这些照片中可以清晰看到包膜尿素中涂覆层的情况。在没有密



1—尿素;2—样品 5-12-2;3—样品 5-9-2

图1 涂覆层数对包膜尿素释放特性的影响

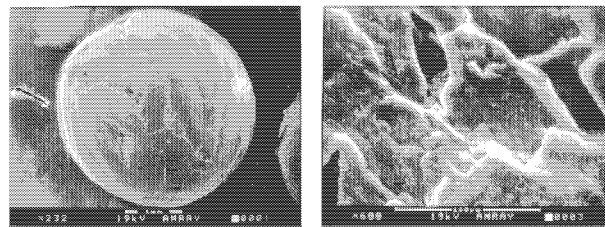


1—尿素;2—样品 5-10-2;3—样品 5-9-2

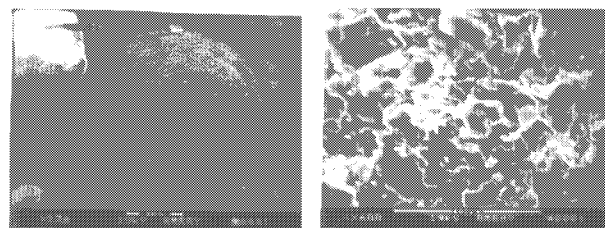
图2 密封层对包膜尿素释放特性的影响

封层的包膜尿素 5-10-2 中,包膜尿素表面虽有成膜,但能明显观察到涂层中加入的滑石粉颗粒及颗粒间的间隙,后者能够成为水向尿素核心及高浓度养分溶液向膜外渗透和扩散的通道,这可能就是这一类包膜尿素有一定的缓释性、释放周期较短的包膜形貌依据。在有外密封层的包膜尿素 5-9-2 中,包膜尿素的表面形成了致密的密封膜,几乎观察不到内涂层中所用的滑石粉颗粒,膜的缺陷较少,这可能就是这类包膜尿素缓释性较好、释放周期较长的包膜形貌依据。由上面实验结果可以看出,包膜尿素 5-9-2 的缓释性最好,它在 1 天内的释放率为 12.7%,在累计释放率为 80% 时的释放周期达 11 天,已达到欧洲缓释化肥的标准(24 h 释放率不大于 15%)<sup>[9]</sup>。有文献<sup>[10]</sup>认为包膜肥料在土壤中的养分释放周期将是在水中的 7 倍,依此可推算出样品 5-9-2 在土壤中的养分释放周期将长达 77 天。但即使是 5-9-2 样品也还能观察到密封层中存在厚薄不均及明显的缺陷,这可能是在涂覆层或密封层未完全固化时,由于肥料颗粒之间以及肥料颗粒与涂覆盘内壁之间的接触、碰撞导致包膜发生粘连、破

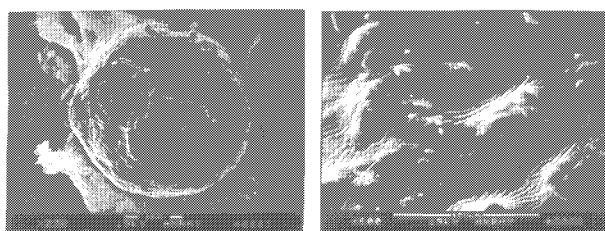
损的结果。若采用流化床涂覆工艺,包膜的上述问题当能得到解决。



(a)普通尿素



(b)包膜尿素 5-10-2



(c)包膜尿素 5-9-2

图3 包膜尿素表面形貌的 SEM 照片  
(左:放大 23 倍,右:放大 600 倍)

### 3 结论

以松香和桐油为成膜物质可以实现尿素的包膜处理,所得包膜尿素具有良好的缓释特性;包膜尿素的缓释特性与涂覆组成、涂覆层数以及有无外密封层有关;扫描电子显微镜可揭示包膜尿素的表面形貌,清晰地显示出密封层对包膜尿素的处理效果。

(本校精细化工专业 2001 届本科毕业生王桂英、赵世民、朱勇贵和陈翔同学参加了部分实验工作,云南师范大学分析测试中心刘剑虹老师为样品的 SEM 拍照提供了帮助,在此深表谢意。)

### 参考文献

[1] Shaviv A. [J]. Dev Plant Soil Sci, 1993, 53: 651 - 656.  
 [2] Shoji S, Kanno H. [J]. Fert Res, 1994, 39(2): 147 - 152.  
 [3] Detrick J H. Process for producing improved sulfur-coated urea slow release fertilizers [P]. WO 96/09267, 1996 - 03 - 28.

的极性夹带剂,图4列出了50℃时苯甲酸在醇系列夹带剂作用下的溶解度曲线。

由图4可见,这4种醇系列夹带剂的加入都能显著地增大苯甲酸在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度,但增强效果的大小区别并不明显,可以认为大致是相同的。这是由于4种醇的极性都比较强,其相关的物性数据可见文献[9]。

但个别数据点并不是精确地符合以上规律,因为夹带剂与超临界萃取体系的作用机理很复杂,简单的几种因素分析还不能全面而准确地量化出真实的溶解度情况。

对于固体溶质在纯超临界 CO<sub>2</sub> 中溶解度的关联模型,有关文献已作了不少介绍,如 Chrastil<sup>[10]</sup> 提出的三参数方程,对多种溶质均有着较好的关联效果。Sovova<sup>[11]</sup> 对含夹带剂的三元体系溶解度提出了较好的关联模型,笔者依据此模型,对实验数据进行了关联计算:

$$S_C - S = kw_{et}^m S^n$$

式中,  $S$ 、 $S_C$  分别为溶质在纯超临界 CO<sub>2</sub> 和含乙醇夹带剂的超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度,  $w_{et}$  为乙醇在混合溶剂中的组分摩尔质量分数,  $k$ 、 $m$ 、 $n$  为待定参数。

含醇系列夹带剂的溶解度计算值与实验值的平均相对误差  $E_r(x)$  由下式计算,其中 cal 代表计算值, exp 代表实验值,  $N$  为数据点数,  $x_i$  为  $i$  组分摩尔分数:

$$E_r(x) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{x_i^{\text{cal}} - x_i^{\text{exp}}}{x_i^{\text{exp}}} \right| C \times 100\%$$

计算结果表明含乙醇、丙醇、丁醇和戊醇的溶解度计算值与实验值的平均相对误差分别为 3.54%、6.42%、8.0% 和 10.8%。

需要说明的是,本实验 50℃、10.0 MPa 下的实验值,无论何种醇作夹带剂,溶解度均非常小,明显小于同压力下 35℃ 的溶解度。从实验现象和实验数据分析,这是由于温度升高后,含夹带剂的超临界

CO<sub>2</sub> 的临界点升高,使 10.0 MPa 的压力点更加接近于临界点,此压力点下的溶解度大大降低。

### 3 结论

(1) 苯甲酸溶解度随压力增大而增加。在超临界区内,越是接近临界点,溶解度对压力的变化越敏感;随着压力的不断增大,溶解度的增加趋势会越来越小。

(2) 温度对于溶解度的影响较为复杂,研究证明,溶解度曲线上存在一压力转变点。当压力低于转变点时,在较低温度下有较高的溶解度;当高于此点时,则高温有利于溶质的萃取。

(3) 醇系列夹带剂的加入均能明显增大苯甲酸的溶解度,但几种用到的醇增强的效果很接近。

(4) 在 50℃ 时,夹带剂的加入提高了超临界混合溶剂的临界点,从而使苯甲酸在 10.0 MPa 的低压力下的溶解度大大小于同压力下 35℃ 时的溶解度。

### 参考文献

- [1] Liang-sun Lee, Jin-feng Huang, *et al.* [J]. J Chem Eng Data, 2001, 46(5): 1156 - 1159.
- [2] Gonene Z S, Akman U, *et al.* [J]. J Chem Eng Data, 1995, 40(4): 799 - 804.
- [3] Dobbs J M, Wong J M, *et al.* [J]. Ind Eng Chem Res, 1987, 26(1): 56 - 65.
- [4] 陈虹, 张承红. [J]. 化学进展, 1999, 11(3): 227 - 238.
- [5] 周庆荣, 张泽廷, 朱美文. [J]. 化工进展, 1994(7): 12 - 17.
- [6] Simon S, Ting T, Macnaughton S J, *et al.* [J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32(7): 1471 - 1481.
- [7] Guclu-Ustundag O, Temelli F. [J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39(12): 4756 - 4766.
- [8] 周庆荣, 张泽廷, 朱美文, 等. [J]. 化工学报, 1995, 46(3): 317 - 323.
- [9] 卢焕章, 等. 石油化工基础数据手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 494 - 510.
- [10] Chrastil J. [J]. J Phys Chem, 1982, 86(15): 3016 - 3021.
- [11] Sovova H. [J]. J Chem Eng Data, 2001, 46(5): 1255 - 1257. ■

(上接第 25 页)

- [4] 旭化成工业株式会社. 被覆粒状肥料[P]. JP 特开平 10 - 236895, 1998 - 09 - 08.
- [5] 东燃化学株式会社. 被覆粒状肥料[P]. JP 特开平 10 - 218693, 1998 - 08 - 18.
- [6] 陈素文. 松香松节油深度加工技术与利用[M]. 北京: 中国林业出版社, 1997. 90 - 132.

- [7] 蔡奋. 桐油化学及加工应用[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 1998. 27 - 286.
- [8] 徐和昌, 黄沛成, 武冠英. [J]. 北京化工学院学报(自然科学版), 1994, 21(3): 33 - 37, 48.
- [9] 许秀成, 李荫萍, 王好斌. [J]. 磷肥与复肥, 2000, 15(3): 1 - 6.
- [10] Planet Polymer Technologies, Inc. Controlled release plant nutrients [P]. UP, 5803946, 1998 - 09 - 08. ■