

# 聚氨酯/氧化锌复合控释材料 对包膜尿素控释性能的影响

刘海林<sup>1,2</sup>, 樊小林<sup>1\*</sup>

(1. 华南农业大学广东高校环境友好型肥料工程技术研究中心, 广东 广州 510642;  
2. 中国热带农业科学院橡胶研究所, 海南 儋州 571737)

**摘要:**采用折光率法测定包膜控释尿素在水中养分释放特性,以普通聚氨酯包膜尿素为对照,通过研究聚氨酯/氧化锌复合材料包膜尿素的控释性能,探究聚氨酯/氧化锌复合控释材料应用于控释肥料的效果及其可行性。结果表明:聚氨酯/氧化锌复合材料包膜尿素控释性能优于普通聚氨酯包膜尿素,且以氧化锌质量分数为5%复合材料包膜尿素控释性能最佳,适合于作为控释肥料的包膜材料。

**关键词:**聚氨酯/氧化锌复合材料;包膜尿素;初期溶出率;微分溶出率;肥效期

中图分类号:S143.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)10-0109-03

## Effect of polyurethane/ZnO composites on nutrient release properties of coated urea

LIU Hai-lin<sup>1,2</sup>, FAN Xiao-lin<sup>1\*</sup>

(1. Environment Friendly Fertilizer Engineering Technology Research Center of Guangdong College, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2. Rubber Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Hainan 571737, China)

**Abstract:** The refractive index method is applied to measure the nutrient release traits of polyurethane/ZnO composites coated controlled-release urea. To explore the controlled release effect and the feasibility, the controlled release properties of polyurethane/ZnO composites coated urea is investigated. The result shows that the controlled release properties of polyurethane/ZnO composites coated urea are more excellent than the ordinary polyurethane coated urea. When the ZnO content in composite is 5%, the controlled release property of polyurethane/ZnO composites coated urea is the best, which is suitable to be used as coated material for controlled release fertilizer.

**Key words:** polyurethane/ZnO composites; controlled release urea; preliminary solubility rate; differential solubility; longevity

控释肥料可以提高肥料利用率,简化施肥过程,减少环境污染<sup>[1-4]</sup>,研发及推广应用控释肥料已成为发展可持续高效农业的重要途径,自20世纪90年代以来在我国农业、肥料制造业等行业和相关领域备受关注<sup>[5]</sup>。作为控释肥料的重要组成部分,控释材料及其选择是控释肥料研制的关键<sup>[6-7]</sup>,包膜材料物理性能的优劣将直接影响控释肥料的养分释放率及肥效期。国内用作控释材料的聚合物众多,但实际上主要为水溶性树脂、聚氨酯类树脂、醇酸树脂、溶剂型热塑性烯烃类树脂。从节能环保方面考虑,水溶性树脂和聚氨酯类树脂将成为今后控释肥料包膜材料的主要取材方向<sup>[5]</sup>。

聚氨酯是一种应用及极其广泛的高分子材料,为了改进并完善其性能,对其进行复合改性已成为聚氨酯领域的研究热点之一。氧化锌是一种常用的

化学添加剂,聚氨酯/氧化锌复合材料较聚氨酯具有更好的抗介质渗透性能<sup>[8]</sup>、力学性能<sup>[9]</sup>。氧化锌具有光催化性能,在阳光下尤其是紫外线照射下,可以产生电子空穴对,能与其表面吸附的水和空气反应产生具有极强化学活性氧和自由基,能够与多种有机物发生氧化反应(包括细菌内有机物),从而把大多数细菌和病毒杀死<sup>[10]</sup>。为此,笔者研制了几种聚氨酯/氧化锌复合材料包膜控释尿素,通过包膜尿素的养分控释性能测定评价聚氨酯/氧化锌复合材料应用于控释肥料的可行性及其应用效果。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料及包膜尿素制备

供试肥料为海南富岛尿素(筛选粒径为3~5 mm颗粒);氧化锌为天津市福晨化学试剂厂生

收稿日期:2014-05-28;修回日期:2014-08-11

基金项目:国家“十二五”科技支撑计划项目(2011BAD11B04);国家自然科学基金项目(30871594,31071857);现代农业产业技术体系建设专项资金(CARS-32);广东高校工程技术研究中心建设项目(GCZX-A100)

作者简介:刘海林(1987-),男,硕士,从事新型肥料研制与应用研究,liuhailin0821@sina.com;樊小林(1958-),男,博士生导师,教授,从事缓控释肥料研发及肥料学、植物营养与施肥的教学工作,通讯联系人,020-85283407,xfan@scau.edu.cn。

产;包膜材料为蓖麻油为主的混合植物油和固化剂,混合植物油为桐油、蓖麻油、花生油、大豆油、棉籽油混合物。在包膜前将氧化锌按一定比例加入植物油中,并在 80 ~ 100℃ 和搅拌下共混聚合制备成氧化锌质量分数不等的植物油共混聚合物;然后利用底侧喷旋流化床制造包膜尿素,膜层即为锌质量分数不同的聚氨酯/氧化锌复合控释包膜层(简称氧化锌复合膜材),膜材用量占肥料质量的 4%。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 试验设计

试验为单因素三水平设计,试验因素是氧化锌,质量分数为 0%、5%、10% (占膜材质量) 3 个水平。共 3 个处理,分别记为 CPU、CCU1、CCU2。

#### 1.2.2 折光率法测定包膜尿素养分释放率及肥效期

包膜控释尿素的释放率采用 25℃ 恒温静水培养,折光率法测定<sup>[11]</sup>,然后计算尿素的释放率及肥效期,具体操作参考国家化工行业标准:《缓控释肥料养分释放期及释放率的快速检测方法》。供试仪器为日本产 ATAGO RX5000- $\alpha$  折光率仪(可控制测定温度)、恒温生化培养箱等。

#### 1.2.3 数据处理

数据均采用 Excel 2007 程序和 SPSS 13.0 统计分析软件处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 氧化锌复合膜材对包膜尿素养分释放特征曲线的影响

包膜材料的成分和结构是影响控释肥料养分控释性能的关键性因素<sup>[12]</sup>,膜材的疏水性、膜层的孔隙度、孔径大小、结构致密程度、机械性能与控释肥料的控释性能密切相关。控释尿素由于包膜层的存在,对水分的进入和养分的扩散溶出具有一定阻滞作用,从而使膜内尿素溶解速度远小于普通尿素,使控释尿素养分能够缓慢释放,达到延缓养分释放的目的,养分释放率决定于膜内外浓度差及膜层抗膨胀压力。当包膜层组成和结构不同时,其抗介质扩散能力和机械性能也存在差异,养分释放速度也不同。

由图 1 可知,CPU、CCU1 和 CCU2 的养分释放曲线均为抛物线型,但每个取样时间点养分累积释放率大小顺序均为 CPU > CCU2 > CCU1。CPU 的养分累积释放率达 80% 以上的时间为 30 d 左右,聚氨酯/氧化锌复合材料包膜尿素养分累积释放率达 80% 以上的时间均为 40 d 左右,较普通聚氨酯包膜

尿素多 10 d,养分释放期明显高于普通聚氨酯包膜尿素。添加 5% 氧化锌的复合材料包膜尿素前期养分释放较普通聚氨酯包膜尿素慢,但 15 d 以后养分释放速度超过普通聚氨酯包膜尿素,并达到最大释放速率,表明当膜内外浓度差达到一定值时,膜内养分开始加快释放,膜层内外压力差加大。通过比较三者的累积释放率可知,聚氨酯/氧化锌复合材料包膜尿素的控释效果更佳,且当氧化锌质量分数为 5% 时,包膜尿素养分释放前期释放较缓慢,能够更好地调控养分释放,与作物需肥规律更加吻合。可见,聚氨酯中加入氧化锌可降低膜层的通透性,提升包膜尿素的控释性能,但其机理还有待进一步研究。

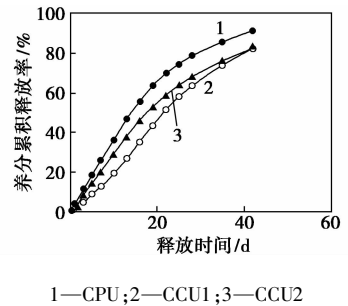


图 1 包膜尿素养分释放特征曲线

### 2.2 氧化锌复合膜材对包膜尿素初期溶出率的影响

养分的初期溶出率是控释肥料第 1 天养分溶出率<sup>[13]</sup>,反映包膜不完整的肥料颗粒的数量,初期溶出率越大,说明包膜不完整颗粒占比例越大,如表 1 所示。由表 1 可知,CPU、CCU1、CCU2 之间的初期溶出率差异显著,分别为 4.25%、1.25%、2.66%。聚氨酯/氧化锌包膜尿素的初期溶出率显著小于普通聚氨酯包膜尿素,但是随着氧化锌质量分数的增加,初期溶出率有增大趋势,说明聚氨酯/氧化锌复合材料包膜尿素的颗粒完整度高于普通聚氨酯包膜尿素,且以添加质量分数为 5% 氧化锌的复合材料包膜尿素的颗粒完整度最高。

表 1 包膜尿素初期溶出率 %

测定指标	包膜尿素		
	CPU	CCU1	CCU2
初期溶出率	4.25 ± 0.33a	1.25 ± 0.09c	2.66 ± 0.44b

注:图中小写字母不同,表示处理间差异显著,多重比较采用邓肯氏新复极差检验法(DMRT), $p = 0.05$ ,下同。

从包膜尿素初期溶出率结果来看符合前人研究结论<sup>[9]</sup>,即聚氨酯/氧化锌复合材料机械性能较聚氨酯优异,从而使肥料颗粒在流化包膜过程中更加

不易破损,而且膜层与肥料表面结合更加紧密,膜层结构更加致密,使肥料颗粒包膜更加均匀完整。但并不是氧化锌质量分数越高复合材料性能越好,当添加质量分数为5%氧化锌时能够达到最好效果。

### 2.3 氧化锌复合膜材对包膜尿素微分溶出率的影响

微分溶出率是指第2~7 d之间的每天平均养分溶出率<sup>[13]</sup>,是评判包衣完整肥料颗粒养分的控释性能。一般来说,在同一包膜厚度下,微分溶出率较小者其膜层抗介质渗透能力及抗膨压能力强,养分平均释放速率小,肥效期更加长,控释效果更佳,如表2所示。由表2可知,CPU、CCU1、CCU2的微分溶出率分别为3.61%、1.85%、2.95%,微分溶出率差异显著,聚氨酯/氧化锌复合材料包膜尿素微分溶出率均小于普通聚氨酯包膜尿素,而且以添加5%氧化锌的复合材料包膜尿素的微分溶出率最小,表明聚氨酯/氧化锌复合材料包膜尿素养分释放较普通聚氨酯包膜尿素缓慢,控释效果更佳,控释时间将延长,当氧化锌质量分数为5%时,聚氨酯/氧化锌复合材料控释效果最为优异,控释性能最佳。

表2 包膜尿素微分溶出率 %

测定指标	包膜尿素		
	CPU	CCU1	CCU2
微分溶出率	3.61 ± 0.12a	1.85 ± 0.11c	2.95 ± 0.23b

### 2.4 氧化锌复合膜材对包膜尿素肥效期的影响

控释肥料肥效期是评价控释肥料质量的重要指标,也是指导控释肥料合理施用的重要依据。包膜尿素肥效期如表3所示。由表3可知,CPU与CCU1、CCU2的肥效期差异显著,CCU1、CCU2之间差异不明显,CPU、CCU1、CCU2肥效期分别为28.85、39.69、38.74 d,聚氨酯/氧化锌复合材料包膜尿素肥效期较普通聚氨酯包膜尿素多10 d。复合材料中氧化锌质量分数对包膜尿素肥效期影响不明显,但是CCU1、CCU2的微分溶出率分别为1.85%和2.95%,两者间差异显著,通过传统微分溶出率法计算可得CCU1、CCU2的肥效期分别为43.41、27.21 d,与测定值的相对相差分别为8.0%和35.7%,这也表明传统的微分溶出率法计算肥效期误差较大。从比较肥效期可知,聚氨酯/氧化锌复合材料包膜尿素控释性能较聚氨酯包膜尿素好,虽然复合材料中氧化锌质量分数对复合材料包膜尿素肥效期无明显影响,但是添加5%氧化锌复合材料包膜尿素前期养分释放较添加10%处理慢,而后期养

分释放加快,拖尾现象不明显,控释效果更加优异。

表3 包膜尿素肥效期 d

测定指标	包膜尿素		
	CPU	CCU1	CCU2
肥效期	28.85 ± 2.01b	39.69 ± 1.47a	38.74 ± 1.86a

## 3 结论

(1)与普通聚氨酯包膜尿素相比,聚氨酯/氧化锌复合膜材制备的包膜尿素能显著降低包膜尿素的养分初期溶出率、微分溶出率,而且能明显增加包膜尿素的肥效期。聚氨酯/氧化锌复合材料改善的包膜尿素的控释性能,适合于作为控释肥料的包膜材料。

(2)氧化锌的最适质量为膜材质量的5%。添加5%氧化锌的聚氨酯/氧化锌复合材料包膜尿素初期溶出率和微分溶出率最小,肥效期最长。

## 参考文献

- [1] Tremkel M E. Improving fertilizer use efficiency controlled-release fertilizer in agriculture [M]. Paris: International fertilizer industry association, 1997: 1-46.
- [2] Shaviv A, Mikkelsen R. Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation-A review [J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 1993, 35(1): 1-12.
- [3] Oertli J J. Controlled-release fertilizers [J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 1980, 1(2): 103-123.
- [4] Lunt O R. Controlled-release fertilizers: Achievements and potentials [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1971, 19(5): 787-800.
- [5] 樊小林, 刘芳, 廖照源, 等. 我国控释肥料研究的现状和展望 [J]. 植物营养与肥料学报, 2009, 15(2): 463-473.
- [6] 杜昌文, 周健民. 控释肥料的研制及其进展 [J]. 土壤, 2002, 3: 127-133.
- [7] 张民, 杨越超, 宋付朋, 等. 包膜控释肥料研究与产业化开发 [J]. 化肥工业, 2004, 2(32): 7-12.
- [8] 杨立红, 刘福春, 张志强, 等. 氧化锌改性聚氨酯涂层的抗介质扩散行为研究 [J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2006, 42: 91-96.
- [9] 陈县萍, 王贵友, 徐强, 等. 聚氨酯/ZnO 纳米复合材料的制备和性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 5(23): 156-159.
- [10] 曲敏丽, 姜万超. 纳米氧化锌抗菌机理探讨 [J]. 印染助剂, 2004, 13(4): 57-59.
- [11] 郑丽行, 樊小林, 刘刚, 等. 折光率测定尿素含量的方法研究 [J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2010, 38(12): 93-98.
- [12] 张玉凤, 曹一平, 陈凯. 膜材料及其构成对调节控释肥料养分释放特性的影响 [J]. 植物营养与肥料学报, 2003, 9(2): 170-173.
- [13] 山添文雄, 等. 肥料分析方法详解 [M]. 韩辰报, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1983, 483-485. ■