

小麦秸秆液化产物制备包膜尿素

王军卓^{1,2}, 吕志平^{1*}, 李丽霞^{2,3}, 曹兵^{2,3}, 肖强^{2,3}, 孙雨萌^{2,3}

(1. 太原理工大学精细化工研究所, 山西太原 030024; 2. 北京市农林科学院植物营养与资源研究所, 北京 100097; 3. 北京市缓控释肥工程技术研究中心, 北京 100097)

摘要: 采用小麦秸秆液化产物制备包膜尿素。通过正交实验对影响控释性能的5个因素进行了研究, 采用ATR-FTIR、SEM分别对液化和包膜过程的物料、膜层的微观形态进行了表征。结果表明, 小麦秸秆液化产物制备包膜尿素的最佳配方为: 液化剂聚乙二醇400与丙三醇的质量比为130:20, 催化剂三氧化钨和硫酸的质量比为0.22, 吐温的质量为0.5 g, 乙二醇在组合多元醇中的质量分数为2.2%, 多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)与组合多元醇的质量比为1.9。小麦秸秆液化产物富含羟基, 且结构中包含了麦秆分解产物, 液化产物和PAPI在尿素表面反应生成了聚氨酯膜, 膜层致密均一, 对尿素控释效果良好。

关键词: 小麦秸秆; 液化产物; 聚氨酯; 包膜尿素

中图分类号: TQ44; X71

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)06-0100-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.06.024

Preparation of coated urea with liquefied product of wheat straw

WANG Jun-zhuo^{1,2}, LV Zhi-ping^{1*}, LI Li-xia^{2,3}, CAO Bing^{2,3}, XIAO Qiang^{2,3}, SUN Yu-meng^{2,3}

(1. Institute of Fine Chemical, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Institute of Plant Nutrition and Resource, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China; 3. Research Center of Beijing Municipal Slow and Controlled Release Fertilizers Engineering Technology, Beijing 100097, China)

Abstract: Wheat straw is liquefied and used to prepare coated urea. The effect of five factors on controlled release performance is studied by orthogonal test. Fourier Transform attenuated total reflection (ATR-FITR) and scanning electrical microscope (SEM) are used to study the samples obtained in liquefaction and coating processes. The optimum formulation for coated urea is as follows: 130:20 of the mass ratio of polyethylene glycol 400 and glycerol, 0.22 of the mass ratio of tungsten trioxide and sulfuric acid, 0.5 g of tween, 2.2% of the mass percentage of ethylenediamine in combinational polyol and 1.9 of the mass ratio of PAPI and combinational polyol. The liquefied products of wheat straw include its degradation products and are abundant of hydroxyl groups. The polyurethane coating is synthesized by the reaction of liquefied product and PAPI. The compact and uniform coating has a good effect on controlled release of urea.

Key words: wheat straw; liquefaction; polyurethane; coated urea

随着世界人口的不断增长和工业化迅速发展, 水土流失、荒漠化等导致可耕种土地不断减少, 提高土地的单位面积产出已成为保障粮食安全的首选。化肥对作物产量的贡献率约占50%~60%, 但是其利用率低, 大量养分损失不仅造成了资源的浪费, 而且对水体和大气环境造成了严重污染^[1-2]。包膜肥料是用半透性或不透性薄膜物质包裹速效性化肥颗粒而成的肥料。近年来, 包膜肥料产业发展迅速, 尤以机械性能优良的高分子包膜材料最为突出。然而, 石油基高分子很难在短期内分解, 长期在土壤中聚集会形成新的污染隐患。秸秆是纤维类生物质, 液化后获得的多羟基化合物可与异氰酸酯反应生成具有良好降解性能的聚氨酯。目前该类聚氨酯的主要应用领域是泡沫材料^[3-5], 很少有研究者关注其在缓控释肥上的应用^[6]。秸秆液化制备多元醇的

常用催化剂为硫酸^[7-9], 刘玥^[10]研究发现三氧化钨(WO₃)催化剂具有调控液化产物分布的功能。笔者参考常规硫酸体系下秸秆液化条件^[11-12], 基于正交实验以硫酸和WO₃作为复配催化剂, 将小麦秸秆催化液化, 在乙二胺等助剂的作用下将液化产物原位反应成膜制备包膜尿素^[13-14], 探讨液化和包膜过程中催化剂、液化剂、助剂等因素对尿素控释性能的影响。并通过SEM和FTIR分析秸秆到包膜的转化。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

小麦秸秆, 取自北京市农林科学研究院植物营养与资源研究所试验田, 粉碎至160 μm后于105℃烘至质量恒定, 保存在干燥器中备用; 乙二醇(EG)、

收稿日期: 2015-12-14

基金项目: 北京市农林科学院青年科研基金(QNJJ201414); 北京市自然科学基金(6142006); 北京市科委项目(Z131100003313004); 国家自然科学基金(31301846; 31301847)

作者简介: 王军卓(1987-), 男, 在读硕士, 研究方向为聚氨酯材料、包膜尿素研究, wangjz0220@163.com; 吕志平(1962-), 男, 博士, 教授, 研究方向为精细化工产品的开发及高分子材料的研究, 通讯联系人, lzp8138@163.com。

乙二胺、聚乙二醇 400 (PEG400)、丙三醇 (GL), 西陇化工股份有限公司生产; 辛酸亚锡、吐温 20, 国药集团化学试剂有限公司; WO_3 , 天津市光复精细化工研究所生产; 98% 浓硫酸 (H_2SO_4), 扬州市华富化工有限公司生产; 多亚甲基多苯基多异氰酸酯 (PAPI), 牌号为 Desmodur 44V20, 德国拜耳公司生产; 聚醚多元醇, 牌号为 TAE-470, 天津石油化工公司生产; 尿素颗粒, 粒径范围为 3 ~ 4 mm, 山东华鲁恒升集团有限公司生产; 微晶蜡, 沧州森林蜡业有限公司生产。除 PAPI、TAE-470、微晶蜡、尿素为工业级外, 其余试剂均为分析纯。

Spectrum Two 型傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪 (ATR-FTIR), 美国 Perkin Elmer 公司生产; XL-30 场发射环境扫描电镜, 美国 FEI 公司生产; V-1000 型可见光分光光度计, 翔艺仪器 (上海) 有限公司生产; ZDJ-4A 型自动点滴测定仪, 上海仪电科学仪器股份有限公司生产; LVDV-1 型 Brookfield 旋转粘度计, 天津市德盟工贸有限公司生产。

1.2 秸秆液化产物的制备

将 150 g 由不同质量比的 PEG、EG 和 GL 组成的液化剂, 4.5 g 由不同质量比的 WO_3 和 H_2SO_4 组成的催化剂 (占液化剂质量的 3%) 与一定质量的吐温加入到配有搅拌器和冷凝回流装置的三口烧瓶中, 放入 160℃ 油浴锅中搅拌, 然后加入 37.5 g 小麦秸秆 (占液化剂质量的 25%), 反应 1 h 后迅速在冰水中冷却至室温。离心后留上层液化产物待用。

1.3 包膜尿素的制备

液化产物与 TAE-470 按质量比 4:1 混合后, 加入其质量分数为 5% 的微晶蜡, 质量分数为 2% 的辛酸亚锡和一定量的乙二胺配制成组合多元醇, 再将组合多元醇与 PAPI 按一定质量比配制成包膜液加热备用。将 2.0 kg 尿素颗粒置于自制的喷动床中, 然后将包膜液雾化喷涂到预热的尿素颗粒表面进行原位反应 (包膜液质量为包膜尿素质量的 6.5%), 喷涂完毕后保温 3 ~ 5 min, 去除热源, 冷却后制得包膜尿素。

1.4 正交实验的设计

影响包膜尿素控释效果的因素较多, 如液化过程中液化剂和催化剂的种类, 包膜过程中多元醇与异氰酸酯的配比等。为了探究这些因素对包膜肥料的影响, 设计了 L16-4⁵ 正交实验, 正交实验的因素和水平表如表 1 所示。

表 1 L16-4⁵ 正交实验因素与水平

水平	因素				
	$m(\text{PEG}):$ $m(\text{EG}):$ $m(\text{GL})(\text{A})$	$m(\text{WO}_3):$ $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ (B)	$m(\text{吐温})$ (C)/g	$m(\text{PAPI}):$ $m(\text{组合多元醇})(\text{D})/\%$	$m(\text{PAPI}):$ $m(\text{组合多元醇})(\text{E})$
	1	130:20:0	0	0	0.6
2	130:15:5	0.11	0.5	1.5	1.3
3	130:5:15	0.16	1.0	2.2	1.6
4	130:0:20	0.22	2.0	3.0	1.9

1.5 测定与表征

液化产物的测定: 参照文献 [9, 14] 中所述方法对液化产物的液化率、酸值、羟值、黏度进行测定。

包膜尿素氮素释放曲线: 采用对二甲氨基苯甲醛法测定^[15]。

红外表征: 采用 ATR-FTIR 对液化过程及包膜过程物料进行测试, 扫描范围为 4 000 ~ 500 cm^{-1} 。

SEM 表征: 将包膜尿素颗粒切开进行断面 SEM 测试, 加速电压为 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 正交实验

正交实验和极差分析结果分别如表 2 和表 3 所示。

表 2 正交实验结果

序号	因素					初期溶出率/%	释放期/d
	A	B	C	D	E		
1	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁	8.20	10
2	A ₁	B ₂	C ₂	D ₂	E ₂	0.90	22
3	A ₁	B ₃	C ₃	D ₃	E ₃	0.50	23
4	A ₁	B ₄	C ₄	D ₄	E ₄	0.20	36
5	A ₂	B ₁	C ₂	D ₃	E ₄	1.70	34
6	A ₂	B ₂	C ₁	D ₄	E ₃	0.80	15
7	A ₂	B ₃	C ₄	D ₁	E ₂	5.10	14
8	A ₂	B ₄	C ₃	D ₂	E ₁	2.30	13
9	A ₃	B ₁	C ₃	D ₄	E ₂	13.70	7
10	A ₃	B ₂	C ₄	D ₃	E ₁	18.00	6
11	A ₃	B ₃	C ₁	D ₂	E ₄	0.30	21
12	A ₃	B ₄	C ₂	D ₁	E ₃	0.53	19
13	A ₄	B ₁	C ₄	D ₂	E ₃	0.86	15
14	A ₄	B ₂	C ₃	D ₁	E ₄	0.30	34
15	A ₄	B ₃	C ₂	D ₄	E ₁	28.00	28
16	A ₄	B ₄	C ₁	D ₃	E ₂	0.26	33

表 3 极差分析结果

	初期溶出率/%				
	A	B	C	D	E
K_1	2.450	6.115	2.390	3.532	14.125
K_2	2.475	5.000	7.782	1.090	4.990
K_3	8.133	8.475	4.200	5.115	0.672
K_4	7.355	0.823	6.040	10.675	0.625
R	5.683	7.652	5.392	9.585	13.500
	释放期/d				
	A	B	C	D	E
K_1	22.750	16.500	19.750	19.250	14.250
K_2	19.000	19.250	25.750	17.750	19.000
K_3	13.250	21.500	19.250	24.000	18.000
K_4	27.500	25.250	17.750	21.500	31.250
R	14.250	8.750	8.000	6.250	17.000

由表 2、表 3 可以得出,五因素对于包膜尿素初期释放率的影响次序为 $E > D > B > A > C$,对于释放期影响次序为 $E > A > B > D > C$ 。由此可见,因素 E 即 PAPI 与组合多元醇的质量比对包膜尿素的控释效果影响最大,因素 C 即吐温用量对包膜尿素的控释效果影响最小。这主要归因于 PAPI 和组合多元醇之间的反应为生成聚氨酯包膜的主导反应^[16];吐温的主要作用是促进麦秆液化。因素 A 即 PEG、EG 和 GL 质量比对释放期有较大影响,而因素 D 即乙二胺质量分数却对包膜尿素初期释放率造成影响^[17]。因素 B 即 WO_3 和 H_2SO_4 质量比为 0.22 时,包膜尿素的控释效果最佳,说明加入适量 WO_3 形成共催化液化体系有助于包膜尿素控释性能提高。综合考虑,麦秆液化产物制备包膜尿素的最佳配方为:液化剂 $m(\text{PEG}):m(\text{EG}):m(\text{GL})$ 为 130:0:20,催化剂 $m(\text{WO}_3):m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 0.22,吐温用量为 0.5 g,乙二胺在组合多元醇中的质量分数为 2.2%, $m(\text{PAPI}):m(\text{组合多元醇})$ 为 1.9。

2.2 液化产物的物性

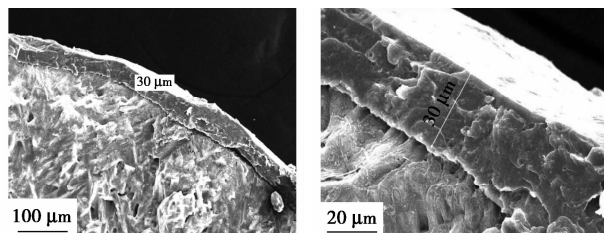
对正交实验最佳配方下得到的液化产物的物性进行测定得出:麦秆液化率为 82%,液化产物的酸值为 13 mg(KOH)/g,羟值为 286 mg(KOH)/g,选用 S62 型号的转子并在 12 r/min 转速下测得的液化产物黏度为 785 mPa·s。

2.3 膜层的 SEM

正交实验最佳配方下制备的包膜尿素的断面扫描电镜图如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,膜层与尿素紧密结合且膜层致密、均匀,膜厚约为 30 μm 。说明该配方下麦秆

液化产物与异氰酸酯等组分在尿素表面反应均匀,结合包膜尿素圆滑且具有光泽的外观表明,麦秆液化产物可以用于尿素的包膜原材料。



(a) 200 倍扫描电镜图

(b) 1 000 倍扫描电镜图

图 1 包膜尿素的扫描电镜图

2.4 包膜尿素的控释性能

正交实验最佳配方下制备的包膜尿素氮素释放曲线如图 2 所示。

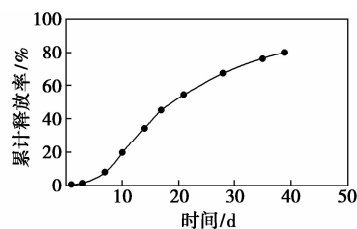
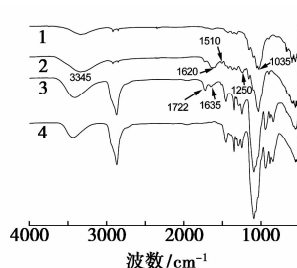


图 2 包膜尿素的氮素释放曲线

从图 2 中可以看出,包膜尿素的初期释放率为 0.2%,氮素在前 7 d 内的累积释放率小于 10%,释放较慢,第 7 d 到 28 d 包膜尿素释放较快,28 d 释放率为 67.4%,此后释放速率有所减缓,释放曲线为近 S 型,释放期为 40 d。该肥料的控释特征符合初期释放率小于 15%,28 d 释放率小于 80% 的国家标准(GB/T 23348—2009)。

2.5 液化过程物料的红外分析

液化残渣、小麦秸秆、液化产物和液化剂的红外谱图如图 3 所示。



1—液化残渣;2—小麦秸秆;3—液化产物;4—液化剂

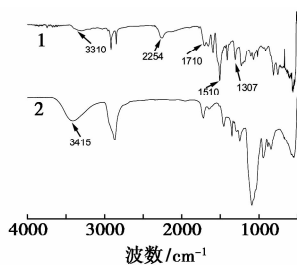
图 3 液化残渣、小麦秸秆、液化产物和液化剂的红外谱图

从图 3 中可以看出,小麦秸秆在 3 345 cm^{-1} 处有 1 个明显的羟基伸缩振动峰,而残渣在此处的峰

强度降低。同时, $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$ 处醇羟基的面内弯曲振动峰在残渣的红外谱图中未出现,而液化产物谱图则出现此峰,说明在液化过程中,秸秆羟基结构发生了变化;小麦秸秆和残渣在 $1\ 035\ \text{cm}^{-1}$ 处均有1个强吸收峰,为纤维素和半纤维素中C—O的伸缩振动峰。小麦秸秆中 $1\ 510$ 、 $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 处为木质素中苯环的特征峰,残渣的红外谱图中这些特征峰消失,表明小麦秸秆中的木质素先于纤维素液化且基本液化完全。液化产物的红外谱图中,羟基伸缩振动峰发生蓝移且强度增加,再次说明液化过程中秸秆的羟基结构发生了变化且羟基增多,与液化剂的红外谱图相比该峰强于液化剂,说明秸秆液化产物的一OH含量多于液化剂。另外,液化产物在 $1\ 722$ 、 $1\ 635\ \text{cm}^{-1}$ 附近有羰基特征峰,说明液化产物结构中包含了液化过程中麦秆的降解产物。

2.6 包膜过程物料的红外分析

膜层和小麦秸秆液化产物的红外谱图如图4所示。



1—膜层;2—液化产物

图4 膜层和液化产物的红外谱图

由图4中谱线1可知,在 $2\ 254\ \text{cm}^{-1}$ 处存在—NCO不对称伸缩振动的弱吸收,说明膜层中有少量PAPI残留。 $3\ 310\ \text{cm}^{-1}$ 为聚氨酯中N—H伸缩振动吸收峰, $1\ 710\ \text{cm}^{-1}$ 为氨基甲酸酯C=O伸缩振动吸收峰, $1\ 510\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 307\ \text{cm}^{-1}$ 同为—OH基与—NCO基反应生成的氨基甲酸酯的特征吸收峰(N—H变角振动和C—N伸缩振动吸收峰),说明膜层中含有聚氨酯的基本结构单元。液化产物中 $3\ 415\ \text{cm}^{-1}$ 处的一OH伸缩振动吸收峰未在膜层谱图中出现,进一步表明液化产物富含的羟基已反应完全。

3 结论

将小麦秸秆液化并用液化产物进行原位反应成膜制备包膜尿素,通过正交实验对液化和包膜过程的5因素进行考察,最终得到最佳配方。这些因素中PAPI与组合多元醇的质量比是影响包膜尿素初

期释放率和释放期的最主要因素,乙二醇质量分数对包膜尿素初期释放率的影响较大,而PEG、EG和GL质量比对释放期的影响较大。通过对液化过程及包膜过程物料及膜层进行FTIR、SEM表征得出,秸秆在液化过程中首先产生了富含—OH的多元醇,再与PAPI的—NCO在尿素表面反应生成了致密的聚氨酯膜。

参考文献

- [1] 陈建超,刘华,刘俊杰,等.缓/控释化肥合成研究的新进展[J].现代化工,2011,31(4):23-27.
- [2] Ahmed S A, Kim J I, Park K M, et al. Ammonium nitrate-impregnated woodchips: A slow-release nitrogen fertilizer for plants[J]. The Japan Wood Research Society, 2011, 57(4): 295-301.
- [3] 刘玉环,高龙兰,罗爱香.毛竹屑与玉米淀粉共液化产物制备聚氨酯泡沫研究[J].高分子学报,2008,1(6):544-549.
- [4] HU S J, Luo X L, Li Y B. Polyols and polyurethanes from the liquefaction of lignocellulosic biomass[J]. Chemosuschem, 2014, 7(1): 66-72.
- [5] 戈进杰,张志楠,徐江涛.基于玉米棒的环境友好材料的研究(II)以玉米棒为原料的聚氨酯的合成及生物降解性[J].高分子材料科学与工程,2003,19(4):177-180.
- [6] Ge J J, Wu R, Shi X H, et al. Biodegradable polyurethane materials from bark and starch. II. coating material for controlled-release fertilizer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(12): 2948-2952.
- [7] Zhang H R, Ding F, Luo C R, et al. Liquefaction and characterization of acid hydrolysis residue of corncob in polyhydric alcohols[J]. Industrial Crops & Products, 2012, 39(1): 47-51.
- [8] Yamada T, Ono H. Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose[J]. Japan Wood Research Society, 2001, 47(6): 458-464.
- [9] Long J X, Guo B, Teng J J, et al. SO₃H-functionalized ionic liquid: efficient catalyst for bagasse liquefaction[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(21): 10114-10123.
- [10] 刘玥.纤维素催化转化为多元醇反应中固体酸作用机制和糖分子碳-碳键选择性断裂机理的研究[D].北京:北京大学化学与分子工程学院,2013.
- [11] 陈秋玲,谷俊杰,孙可伟,等.植物纤维多羟基醇的液化机理[J].高分子科学与工程,2013,29(5):125-128.
- [12] Xiao W H, Han L J, Zhao Y Y. Comparative study of conventional and microwave-assisted liquefaction of corn stover in ethylene glycol[J]. Industrial Crops & Products, 2011, 34(3): 1602-1606.
- [13] 刘娟娟,湛凡更.由甘蔗渣制备用于聚氨酯生产的多元醇的研究[J].造纸科学与技术,2009,28(6):95-98.
- [14] Chen F G, Lu Z M. Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(1): 508-516.
- [15] 周佳,孙勇,唐传球,等.对二甲氨基苯甲醛比色法测定溶液中的尿素[J].化学与生物工程,2014,31(2):75-78.
- [16] 刘全校,龙柱,崔永岩,等.异氰酸酯指数对木素型聚氨酯性能的影响研究[J].聚氨酯工业,2001,16(1):13-15.
- [17] 孙启龙,黄少婵,李建宗,等.乙二胺扩链剂对水性聚氨酯性能的影响[J].中国胶粘剂,2005,14(10):1-5. ■