

张宇东, 张小平, 阎杰, 等. 大豆油多元醇包膜尿素膜的结构与红外光谱特征及氮素释放特性研究[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(21): 305–308. doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.21.074

大豆油多元醇包膜尿素膜的结构与红外光谱特征及氮素释放特性研究

张宇东¹, 张小平^{1,2,3}, 阎杰⁴, 赵新⁵, 张潇⁶

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广东广州 510006; 2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广东广州 510006;

3. 固体废物处理与资源化广东省环境保护重点实验室, 广东广州 510006; 4. 仲恺农业工程学院化学化工学院, 广东广州 510225;

5. 佛山市顺德鑫还宝资源利用有限公司, 广东佛山 528308; 6. 中山大学环境科学与工程学院, 广东广州 510275)

摘要: 为了降低包膜尿素的生产成本, 根据圆盘造粒机的原理利用 4 种不同黏度的环氧大豆油多元醇低聚物制备缓释包膜尿素。应用三维显微镜和红外光谱仪对包膜尿素的膜结构及成膜机制进行分析, 并测定其氮素在水中的溶出率。结果表明, 尿素包膜层是由紧密排列的固体颗粒和聚合物互相胶联构成的; 对膜层研究表明, 包膜材料在复合成膜过程中固体粉末表面的羟基与液体包膜材料有键合作用, 这种键合作用是膜形成和保证强度的基础。4 种包膜肥养分在水中的初次溶出率分别为 11.5%、12.51%、11.64%、13.1%, 微分溶出率分别为 7.03%、7.96%、7.65%、8.61%, 表明环氧大豆油(ESO)低聚物包膜肥料具有良好的缓释性能。

关键词: 大豆油多元醇; 肥料; 包膜肥; 缓释

中图分类号: S145.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)21-0305-04

包膜缓释肥是指通过肥料表面外加的包膜层来调节肥料颗粒内部养分的释放速率, 从而实现肥料中营养元素的供应与作物对养分的需求基本同步, 达到平衡状态^[1]。这一种新肥料的研制和推广, 对减少肥料养分流失、提高肥料利用率、减少环境污染, 以及保护生态都具有重大意义^[2]。目前, 包膜缓释肥由于经济效益低、工艺复杂等特点导致其推广应用困难; 故研发廉价且控释性能优良的包膜控释材料和与之配套的简捷包膜工艺势在必行^[3-5]。

传统的包膜材料包括有机成膜材料和无机成膜材料等, 肥效性好, 但经济性和环保性还存在一定不足^[6]。近年来又出现了以废渣^[7]、矿渣、树脂^[8]为包膜材料的缓释肥, 但由于原料本身价格昂贵等特点, 限制了其应用范围^[9]。植物油具有廉价易得、绿色环保、可再生、流动性大、疏水能力强等特点^[10], 如果能利用改性后的废弃植物油作为包膜原料, 不仅为废油脂的回收利用提供了一条途径, 而且能降低包膜肥料材料的成本, 对包膜肥的经济性和环保性都具有重要影响。天然植物油无毒无害, 可以进行多种改性, 环氧化是其中之一。环氧化油脂由于其环氧基含量高, 可以直接和聚氨酯反应^[11-12]; 在催化剂作用下, 还可以和醇类、胺类^[13]等多种物

质发生开环聚合反应。

近年来, 废油脂在农业上应用报道增多, 但作为包膜缓释肥膜材料的应用较少。本试验用废油脂自制的环氧大豆油和正戊醇进行开环聚合反应, 产生多元醇低聚物, 以低聚物为主体进行尿素包膜, 并对其成膜特性和包膜尿素的缓释性能进行表征分析, 对大豆油多元醇包膜可行性进行研究和探索。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

所用仪器有傅里叶红外光谱仪(美国尼高力仪器公司)、DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(江苏省金坛市杰瑞电器有限公司)、旋转蒸发器 RE-52AA(上海亚荣生化仪器厂)、Hirox KH-7700 型三维显微镜(日本 HiroX 公司)。

所用仪器有环氧大豆油(实验室自制)、正戊醇(分析纯)、四氟硼酸(48%, 分析纯)、复合粉、颗粒尿素(含氮量 > 46%, 直径 2~4 mm)

1.2 试验步骤

1.2.1 大豆油多元醇聚合物制备 取 30 mL 环氧大豆油放入 150 mL 单口烧瓶中, 加入一定比例的正戊醇, 磁力搅拌混合均匀, 再加入一定量四氟硼酸(tetrafluoroboric acid), 搅拌反应一定时间, 产生金黄色聚合产物。将产物在一定温度下减压蒸馏, 除去未反应的正戊醇, 得到 4 种黏度和羟值不同的 ESO 多元醇低聚物 polyol-1、polyol-2、polyol-3、polyol-4, 其反应机制如图 1 所示。

1.2.2 包膜尿素制备 根据圆盘造粒的原理, 选取 4 份质量相等的尿素颗粒 U_1 、 U_2 、 U_3 、 U_4 , 分别和上述 4 种环氧大豆油聚合物 polyol-1、polyol-2、polyol-3、polyol-4 进行包膜; 包膜一段时间后待包膜均匀, 撒上一定量的复合粉, 待初层包膜成型后, 再加入少量聚合物二次包膜, 然后撒上适量的复合

收稿日期: 2018-08-20

基金项目: 国家重点研发计划(编号: 2016YFC0400702-2); 国家自然科学基金(编号: 21377041); 广东省科技计划(编号: 2015B020215012); 广东省广州市科技计划产学研协同创新重大专项(编号: 201604020074); 广东省佛山市科技创新(编号: 2016IT100133)。

作者简介: 张宇东(1992—), 男, 河北承德人, 硕士研究生, 主要从事废弃物资源化利用研究。E-mail: 1263461319@qq.com。

通信作者: 张小平, 博士, 教授, 主要研究领域为废弃物资源化利用。

E-mail: xpzhang@scut.edu.cn。

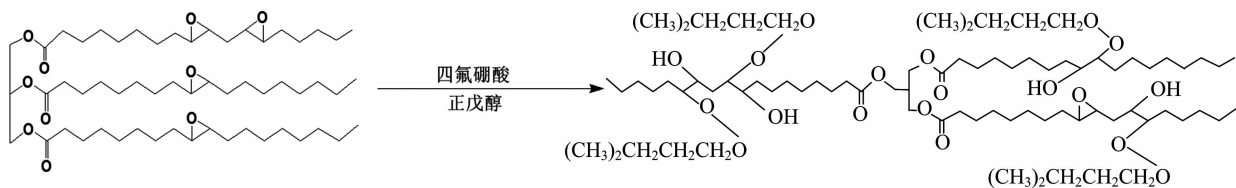


图1 多元醇合成机制

粉,重复上述操作直到包裹完成且表面光滑,得到 4 种包膜尿素 CF_1 、 CF_2 、 CF_3 、 CF_4 。

1.3 测试及表征

1.3.1 包膜的红外光谱特征分析 采用美国尼高利公司的傅里叶红外光谱仪进行红外光谱分析;利用溴化钾盐片涂抹法分析,波数为 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 显微镜对膜表面观察分析 选取 4 种包膜尿素中的 CF_1 、 CF_2 、 CF_3 ,通过 Hirox KH-7700 型三维显微镜对包膜尿素整体和局部膜层表面进行观察分析。

1.3.3 包膜尿素粒径、包膜率和含氮量测定 利用显微镜对包膜尿素粒径进行测量,随机选取水平方向最大长度为直径。

在试验中记录下未包膜肥料颗粒的质量 m_0 ,肥料包膜完成后的质量 m_1 ,计算包膜率。

$$\text{包膜率} = (m_1 - m_0) / m_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为包膜后肥料的质量; m_0 为包膜前肥料的质量。

1.3.4 包膜尿素养分水中溶出率测试 根据 7 d 溶出率法:选取并准确称量 4 种包膜尿素 CF_1 、 CF_2 、 CF_3 、 CF_4 各 5 g,分别将其没入装有 25 mL 水的烧杯中,于室温下培养^[1]。分别于培养第 1、2、3、4、5、6、7 天,将浸提液过滤,在原烧杯中加等体积蒸馏水,按同样操作继续培养、浸提。测定每次浸提溶液中全氮含量。从而计算初次溶出率和微分溶出率。

2 结果与分析

2.1 傅里叶红外光谱分析

由图 2 可知,ESO 波数在 825 cm^{-1} 处环氧基吸收峰消失,在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了峰值宽而强的羟基伸缩振动峰; $1\,106\text{ cm}^{-1}$ 处峰值明显增强,为 C—O—C 键伸缩振动峰,这表明环氧大豆油与正戊醇发生加成反应;同时环氧基之间发生聚合交联反应,导致反应物分子量增加,流动性减小。

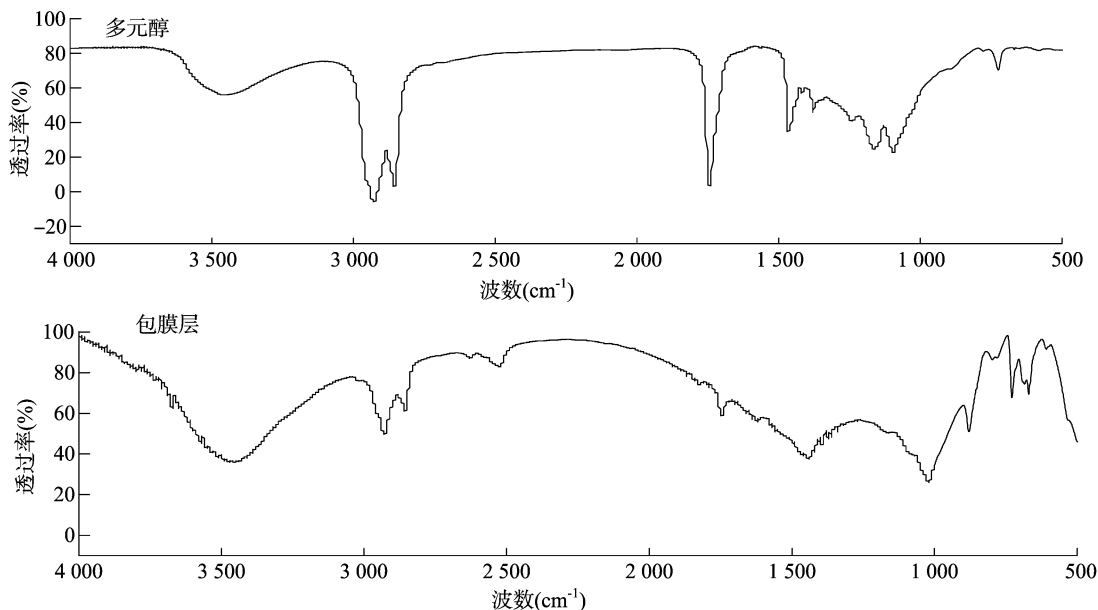


图2 多元醇和包膜层红外光谱

对比包膜层和多元醇的红外光谱图可以看出,多元醇在红外光谱的中频区 $1\,750\text{ cm}^{-1}$ 处的酯基吸收峰在膜材料中几乎消失,而高频区 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基峰明显增强。同时膜材料红外光谱在中频区存在的吸收谱 $1\,106\text{ cm}^{-1}$ 向低频方向漂移至 $1\,020\text{ cm}^{-1}$,漂移幅度达 86 cm^{-1} ,并且在 $550 \sim 900\text{ cm}^{-1}$ 范围内形成了复杂的低频吸收峰波谱。由上述变化可以推断,复合粉与多元醇低聚物成膜过程中的作用机制如下:其中复合粉通过表面—OH 与多元醇的不饱和键位直接作用成键,使 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处羟基伸缩振动峰明显增强;多元醇通过扩散过程填充到了复合粉的孔道中,并与其中具有催

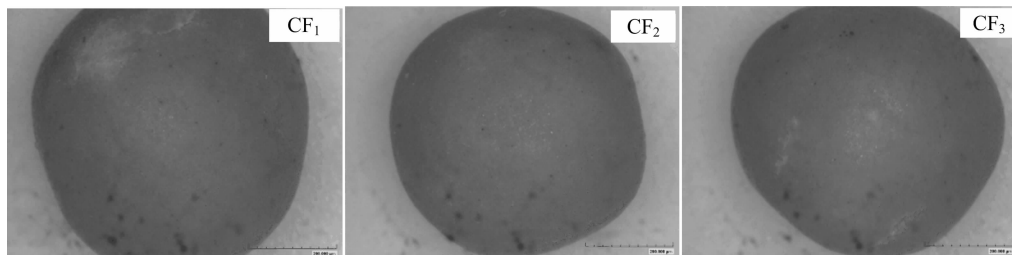
化作用的活性位发生反应,使其结构发生了较大改变。二者之间的物理和化学反应使多元醇流动性减小、疏水性增加,更有利于固化,形成的膜层更加稳定。

3.3 三维显微镜对包膜尿素表面结构分析

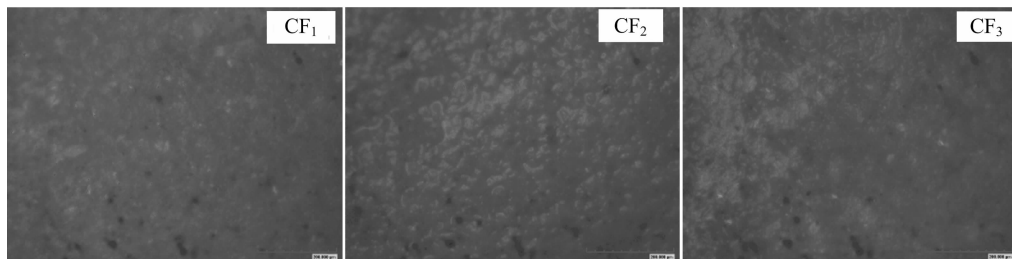
图 3 为包膜效果较好的 3 种尿素 CF_1 、 CF_2 、 CF_3 的包膜层整体和局部放大显微图。由图 3-A 可以看出包膜尿素表面覆盖了一层具有一定强度的膜,使整个包膜肥维持圆形。膜层光滑、均匀地分布在尿素表面,形成了水分子进入内部和尿素养分释放的屏障。多元醇低聚物包膜尿素的缓释能力与包膜厚度、密度、复合粉用量等因素密切相关。从图 3-B 可以

看出,包膜尿素表面形成了 1 层光滑致密的凝胶状保护层,这是多元醇低聚物渗透到复合粉颗粒间隙反应后形成的,与红外图谱分析得到的结论一致。说明在复合粉用量适当情况下,低聚物可以很好地固化成膜;相比于未包膜的普通尿素,

致密的膜层增大了养分释放阻力,能起到一定缓释效果。3 种包膜尿素表面出现的白色物质为复合粉,它们的存在可以作为水分子进出膜和尿素养分释放的通道,故调整复合粉比例大小,可以控制养分释放速率。



A. 包膜尿素整体放大图 (150 倍)



B. 包膜尿素表面局部放大图(450 倍)

图3 包膜尿素显微结构

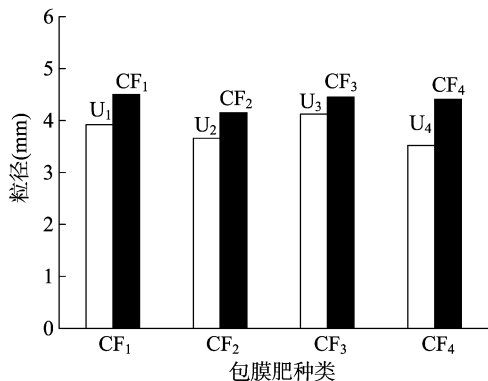
结合显微图与包膜层的红外图谱可以发现,多元醇低聚物和复合粉在成膜后具有较强的结合力。这种结合力与化学键合有关。固体颗粒通过液体胶联成膜,低聚物和复合粉在成膜后发生化学反应,从而形成较强的结合力,这不但是膜强度的保证,而且对膜在水及养分出入的冲击下是否会破裂起关键作用。

2.4 包膜尿素粒径、包膜率和含氮量测定

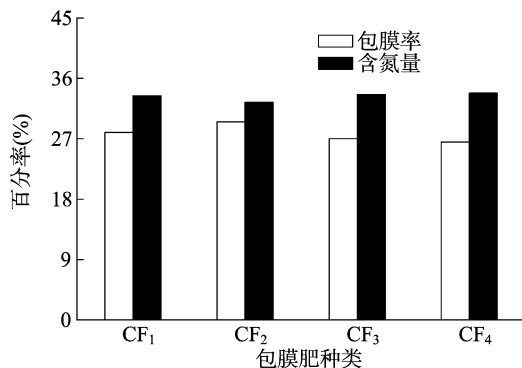
分别选取 4 组未包膜尿素 U_1 、 U_2 、 U_3 、 U_4 和对应的 4 种包膜尿素 CF_1 、 CF_2 、 CF_3 、 CF_4 各 50 粒进行测量。由图 4-a 结果可知,4 种包膜尿素平均粒径分别为 4.50、4.15、4.45、4.41 mm,对比 4 组未包膜尿素,其粒径分别增加了 14.80%、

13.39%、7.88%、25.30%;通过计算不同批次包膜尿素,其平均粒径均在 4.10~5.00 mm 之间,包膜尿素粒径最大不超过 6.00 mm。由此可知,控制多元醇和复合粉用量可以得到粒径合适的包膜尿素。

由图 4-b 可以看出, CF_1 、 CF_2 、 CF_3 、 CF_4 4 种包膜尿素的包膜率分别为 27.95%、29.50%、27.00%、26.52%;缓释肥包膜率是肥料包膜完整性的直接体现,4 种尿素包膜率均在 25%~30% 之间,表明其具有较好的包膜完整性。4 种包膜尿素含氮量分别为 33.14%、32.43%、33.60%、33.80%,保证含肥料氮量不低于 30%,可以使农作物更好地利用养分。



a. 尿素和包膜尿素粒径



b. 肥料包膜率和含氮量

图4 包膜尿素粒径、包膜率和含氮量

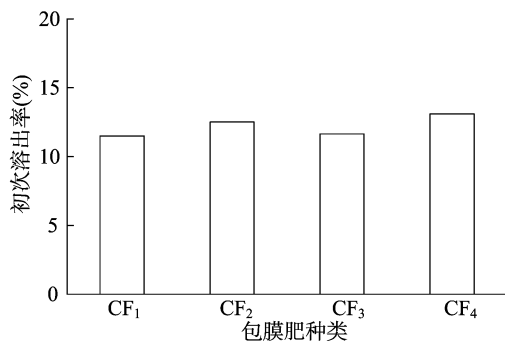
2.5 包膜尿素养分在水中溶出率测试

图 5 是 4 种环氧大豆油多元醇低聚物膜材预聚体分别与复合粉制得的 4 种包膜尿素水中溶出率测定结果。从图 5-a 可以看出,4 种包膜尿素初次溶出率在 11.5%~13.1% 之间,符合欧洲标准委员会对缓释肥料初次溶出率不大于 15%

的要求。包膜控释肥初次溶出率的大小代表包膜层中大孔隙的多少,是包膜控释肥颗粒中膜层完整性的直接反映^[14]。4 种包膜尿素初次溶出率小,说明包膜不完整的颗粒所占比例小^[15],还表明多元醇低聚物包膜膜层的孔隙较小,大孔隙少,成膜性能较好。这与三维显微镜观察到的凝胶状包膜层结果

一致。

从图5-b测定结果可以看出,4种包膜尿素微分溶出率分别为7.03%、7.96%、7.65%、8.61%,与以无机矿物为主要包膜材料的包膜尿素相比,具有优良的缓释效果;计算后可知,4种缓释肥7d溶出率差异较大,其中CF₁为53.68%,CF₄高达64.76%。表明肥料缓释效果与多元醇低聚物种类、



包膜率等密切相关。多元醇羟值过大会影响包膜层的疏水性,使复合粉固体颗粒表面的羟基与多元醇键合阻力增加,降低包膜层固体颗粒之间和固液间强度,从而影响包膜尿素缓释能力,因此在选择大豆油多元醇低聚物包膜时应选择合适的羟值。

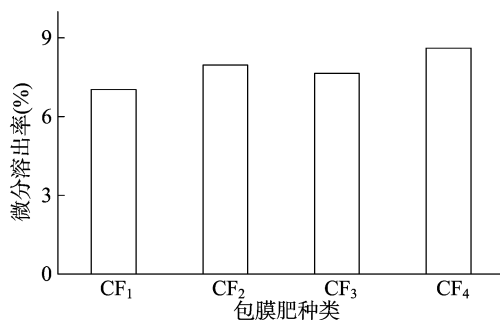


图5 包膜尿素养分水中溶出率

3 结果和讨论

植物油是由脂肪酸和甘油合成的天然高分子,是一种可再生资源,用改性植物油做包膜肥膜材料,在我国资源丰富。杜加银等用植物油脂包膜尿素,但油脂本身流动性不易调节^[16];景旭东等通过共轭改性废油脂来改变油脂成膜特性,用来包膜尿素^[17],这与本试验改变油脂原有状态的出发点一致;毛小云等利用泔水油醇解制备包膜缓释肥,醇解泔水油的羟值和成膜特性并不可控,故其中添加了多聚异氰酸酯,通过静水试验达到了国家标准^[1]。但此方法由于添加了难降解的多聚异氰酸酯,可能对环境产生影响。

本研究完全采用多元醇低聚物进行尿素包膜,由于油脂聚合本身就有成膜固化的作用,所以不需要外加添加剂辅助成膜。红外分析得出,包膜层较多元醇发生了较大的变化,形成了较多新的基团,且大多是交联共聚的基团,这样就更有利于提高膜层的强度,提高缓释能力;显微镜观察结果显示膜层结构致密,形成了很好的包膜层。相对于传统包膜材料,大豆油多元醇具有廉价易得、无毒害、无污染等特点,不会由于包膜价格问题而限制其生产和应用^[18]。而且多元醇低聚物对于分子量、羟值等指标可以根据实际需要灵活调节,从而便于调节膜材的疏水特性和流动性,使其满足不同类型包膜肥的需求。

4 结论

大豆油多元醇低聚物包膜尿素具有较强的养分缓释性能,其缓释效果不仅与多元醇种类、羟基值及用量有关,还与固体添加材料有关,良好的经济性使其成为具有较好开发和应用前景的疏水型缓释肥料。

参考文献:

- [1] 毛小云,冯新,王德汉,等. 固-液反应包膜尿素膜的微结构与红外光谱特征及氮素释放特性研究[J]. 中国农业科学,2004,37(5):704-710.
- [2] 李庆远,朱兆良,于天仁. 中国农业持续发展中的肥料问题[M].

- 南昌:江西科学技术出版社,1998:38-51.
- [3] 廖宗文,刘可星,王德汉,等. 发展有中国特色的控释肥[J]. 中国农业科技导报,2001,3(4):71-75.
- [4] 赵秉强,张福锁,廖宗文,等. 我国新型肥料发展战略研究[J]. 植物营养与肥料学报,2004,10(5):536-545.
- [5] 张民,史衍玺,杨守祥,等. 控释和缓释肥料的研究现状与进展[J]. 化肥工业,2003,28(5):27-30.
- [6] 禹化果,孟庆羽,陈士更,等. 成膜材料在包膜肥料中应用条件的探讨[J]. 磷肥与复肥,2016,31(1):20-23.
- [7] 范远,戈甜,梁鹏翔,等. 镁渣包膜肥的制备及其缓释性能[J]. 环境工程学报,2016,10(12):7209-7213.
- [8] 杜建军,廖宗文,王新爱,等. 高吸水性树脂包膜尿素的结构特征及养分控/缓释性能[J]. 中国农业科学,2007,40(7):1447-1455.
- [9] 唐辉,王亚明,戈振扬,等. 桐油包膜尿素的制备及其肥料缓释效应研究[J]. 农业工程学报,2004,20(2):58-61.
- [10] 秦飞,李碧,李其峰,等. 植物油基多元醇的合成研究[J]. 精细化工,2008,25(11):1140-1141.
- [11] 于佰林,杨振宇,韩培慧,等. 利用混合二元酸制备聚酯多元醇[J]. 精细化工,2002,19(5):273-275.
- [12] 郭文杰,傅和青,司徒粤,等. 环氧大豆油改性水性聚氨酯胶黏剂[J]. 包装科学与工程,2008(8):1-3.
- [13] 赵成山,杨丽庭,傅利玉,等. 二乙醇胺开环环氧大豆油制备大豆多元醇及其性能表征[J]. 精细化工中间体,2009,39(4):34-35.
- [14] 山添文雄,越野正义,藤井国博,等. 肥料分析方法详解[M]. 韩辰振,译. 北京:化学工业出版社,1983.
- [15] 徐齐,陈海斌,樊小林. C₃₆多元醇改良C₁₈多元醇包膜肥料缓释性能[J]. 农业工程学报,2016,32(24):171-176.
- [16] 杜加银,茹美,田莉,等. 植物油脂包膜尿素的氮素释放及其对黑麦草养分吸收利用的影响[J]. 水土保持学报,2013,27(1):102-106.
- [17] 景旭东,林海琳,卢美云,等. 共轭改性废油脂制备包膜缓释氮肥及其肥效[J]. 湖北农业科学,2016,55(5):1116-1117.
- [18] 许秀成. 缓释、控释肥料生产、使用前景展望[J]. 磷肥与复肥,2006,21(6):9-11.