

游胜勇,戴润英,陈衍华,等. 复相乳液法制备可降解的缓释微胶囊肥料[J]. 江苏农业科学,2015,43(11):418-421.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.11.131

复相乳液法制备可降解的缓释微胶囊肥料

游胜勇¹,戴润英²,陈衍华¹,张 鹏¹

(1. 江西省科学院应用化学研究所,江西南昌 330096; 2. 江西农业大学理学院,江西南昌 330045)

摘要:以自制的聚乳酸-聚乙二醇(PLA-PEG)共聚物(分子量 3.0×10^3)为壁材、尿素为模型肥料芯材,采用复相乳液法制备缓释微胶囊肥料。考察乳化剂含量、PVA 含量、聚合物分子量以及搅拌速率等条件对微胶囊粒径大小、分布以及微胶囊乳液稳定性的影响,探讨其制备工艺。结果表明:工艺条件对微胶囊稳定性有显著影响,当共聚物浓度为 60 g/L、乳化剂 Tween-60 用量为 3.0%、PVA 用量为 0.6%、搅拌速率为 1 000 r/min、油水相体积比为 1:2 时,可得到稳定较好的微胶囊。

关键词:微胶囊;缓释肥料;复相乳液法;工艺条件;稳定性

中图分类号: TQ449+.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)11-0418-03

微胶囊技术是用成膜材料把固体或液体包覆形成微小粒子的技术,可保护芯材物质免受环境影响,通过控制制备条件和壁材的化学组成等控制芯材物质的缓慢释放的微胶囊,已在医学、农业、涂料工业、食品等领域得到广泛应用^[1-4]。

中国是农业大国,其化肥生产和消费量占世界的 30% 左右,然而化肥的平均利用率仅为 33.7%,化肥的流失不仅造成资源的浪费,也给环境带来严重污染^[5]。因此研究开发缓释肥料制备技术提高化肥利用率、降低化肥施用总量具有重要的现实意义。针对肥料施用中存在的问题,科研工作者做了大量工作,提出使用包膜技术来降低肥料的水解速率,提高肥料利用率。已报道肥料的包膜材料通常为有机材料或无机材料,无机材料包膜肥料的缓释性往往较差;有机材料包膜肥料一般存在降解性差、包膜过于致密、成本高等缺点;尽管包膜缓释肥料的应用性能较好,但是仅能在一定程度上降低肥料的水解速率,难以根据作物生长需求来控制养分的释放,还可能对土壤环境造成污染^[6-8]。因而,研究可降解的缓释包膜(微胶囊)肥料是化肥领域发展的趋势。

本研究考虑微胶囊壁材的可降解性,同时考虑工艺可行性,因此选择自制的聚乳酸-聚乙二醇(PLA-PEG)共聚物为壁材原料,以尿素为芯材原料,采用复相乳液法制备缓释型肥料微胶囊,通过加热和溶剂挥发将共聚物析出形成囊壁,并考察了微胶囊稳定性的影响因素,为开发绿色环保的缓释微胶囊肥料提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 主要试剂及仪器

乳酸(AR,国药集团化学试剂有限公司);氧化锌(AR,天津市化学试剂三厂);辛酸亚锡(AR,美国 Aldrich 公司);聚

乙二醇(PEG,聚合物分子量 = 2 000,天津天泰精细化学品有限公司);聚乙烯醇[PVA1799,阿拉丁试剂(上海)有限公司];尿素(氮含量 $\geq 46.4\%$,云天化股份有限公司);二氯甲烷(CP,天津市化学试剂二厂);异丙醇(CP,国药集团化学试剂有限公司);吐温(Tween,AR,天津福晨化学试剂公司)。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(河南郑州科创仪器有限公司);RE-52C 旋转蒸发器(上海予华仪器设备有限公司);FJ300-S 型高速分散均质机(上海标本模具厂);AMERY-1000B 型扫描电子显微镜(美国 AMERY 公司);E400 POL 型偏光光学显微镜(日本尼康);Nicolet-6700 型傅立叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司);LS13320 激光粒度分析仪(美国贝克曼库尔特公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 PLA-PEG 共聚合的合成^[9] 往三口反应瓶中加入 50 mL 经 3A 分子筛浸泡过的乳酸和 6.0 g 氧化锌,氮气保护,开启油泵减压加热;当温度至 100~105 ℃ 时,再保温减压脱水 5 h,真空度为 2.0×10^3 Pa;待脱水完全后,关闭油泵放气、降温,然后往三口反应瓶内加入 0.3 g 催化剂辛酸亚锡,再开启油泵减压加热,在真空度为 300 Pa 和温度为 170 ℃ 下反应 10~12 h。反应结束后,待产物冷却至室温,往反应瓶中加入总体积 200 mL 的丙酮和去离子水,产生沉淀后过滤、洗涤,最后产物经脱色提纯、真空烘干得到聚乳酸,备用。

往三口反应瓶中加入 30 g 聚乳酸、12 g 聚乙二醇、0.42 g 辛酸亚锡和 60 mL 的溶剂甲苯,在氮气保护下将反应瓶置于油浴中搅拌加热至 160 ℃,反应 5~6 h,反应结束后自然降温,然后加入丙酮制成质量分数为 10% 溶液,用 1 200 mL 去离子水沉淀析出白色絮状共聚物,产生沉淀后过滤,用去离子水洗涤 3 遍,然后在 40 ℃ 下真空干燥 24 h 得到 PLA-PEG 共聚物,备用。

1.2.2 微胶囊的制备 称取一定量的 PLA-PEG 共聚物加入到一定量的二氯甲烷溶剂中,搅拌,待共聚物完全溶解后停止搅拌,并加入一定量的表面活性剂 Tween-60,采用超声振荡制备初乳液,备用;称取一定量的聚乙烯醇加入到水中,加热搅拌溶解后,配制一系列浓度的聚乙烯醇水溶液,备用。

收稿日期:2014-11-04

基金项目:江西省科技支撑计划(编号:20121BBG70060)。

作者简介:游胜勇(1981—),男,江西泰和人,硕士,助理研究员,主要从事精细有机硅化学品的研究。Tel:(0791)88133587;E-mail:ysygood1981@163.com。

称取一定量的尿素溶解在水中配制尿素水溶液,慢慢注入初乳液中,快速搅拌 1 h 后,加入聚乙烯醇水溶液,快速搅拌 5~6 h 后,再加入 4% 异丙醇水溶液,在磁力加热搅拌器上持续搅拌 8~12 h,使溶剂完全蒸发,然后离心分离并用蒸馏水洗涤产物,最后转移至真空干燥箱中于 50 ℃ 干燥 72 h,得到微胶囊肥料。

1.3 结构表征及测试

共聚物表征:采用 KBr 压片,进行红外光谱分析;形貌:在扫描电镜(SEM)观察下先进行微胶囊表面形态观察;粒径及其分布:采用贝克曼 LS13320 粒度分析仪进行分析计算;稳定性:将所制备好的乳液装入离心试管中,2 000 r/min 下离心 10 min 后取出,测量分离出的水量,稳定性为:

$$S = \frac{V - V_D}{V} \times 100\%$$

式中: S 为乳液稳定性; V 为乳液的体积, mL; V_D 为分离出的水体积, mL。

2 结果与分析

2.1 共聚物的红外图谱

对合成的聚乳酸及其聚乳酸-聚乙二醇共聚物进行了红外图谱(IR)分析,结果如图 1 所示。

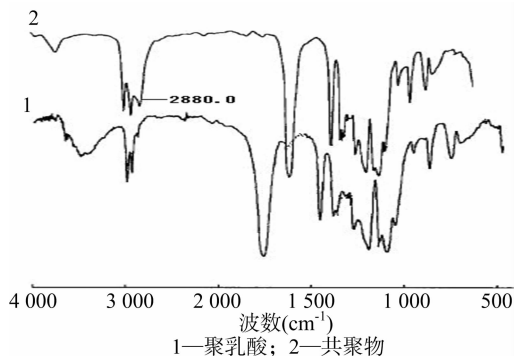


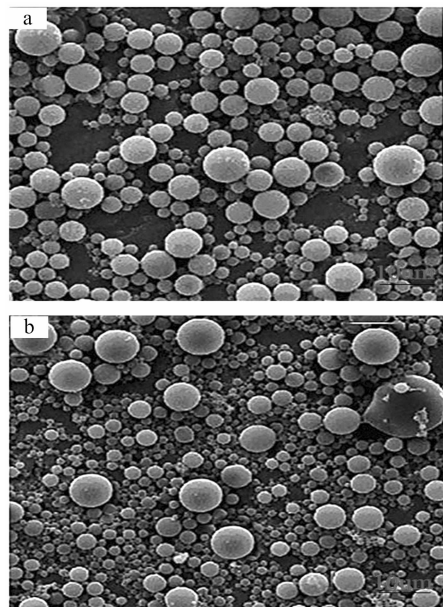
图1 聚乳酸及其共聚物红外图谱

从图 1 可知,曲线 1 和曲线 2 极其相似,不同的是曲线 2 中在 2 880.0 cm^{-1} 处多了 1 个吸收峰,这就是聚乙二醇结构中 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰,表明发生了共聚反应。

2.2 共聚物分子量对微胶囊外形的影响

微胶囊囊壁材料的性质对微胶囊形成是至关重要的,其分子量是 1 个重要的影响因素。因此在本试验中选择聚乳酸-聚乙二醇共聚物作为囊壁材料,在其他制备条件不变的情况下,选用了分子量分别为 3.0×10^3 、 6.0×10^4 的共聚物

制备微胶囊,通过扫描电镜观察,结果见图 2。可以发现,图 2-a 粒径大小相对均匀并且分布相对集中,而图 2-b 则相对粒径分布较宽,粒子大小不一。分析其原因可能由于分子量小的共聚物,溶剂在一定量的油相中,其黏度小,导致其在乳化过程中分散程度高,易于乳化,减少在乳化过程中可以发生碰撞聚集的机会,所以保持了粒子粒径的均一性。因此,本研究选择分子量为 3.0×10^3 的共聚物来制备微胶囊。

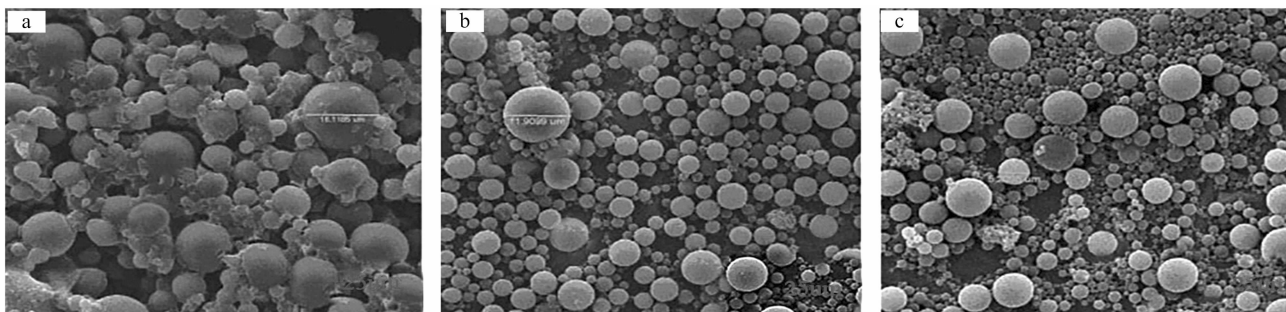


a—分子量为 3.0×10^3 ; b—分子量为 6.0×10^4

图2 不同分子量共聚物制备的微胶囊 SEM 结果

2.3 乳化剂用量对微胶囊外形的影响

在复相乳液法技术中,乳化剂的选择是决定乳液稳定性和微胶囊外形的关键,考虑到表面活性剂 Tween-60 的亲油性较好,并且由于 Tween-60 结构中的硬脂酸基团与共聚物中聚乳酸的分子结构较为接近,可以增加其亲和性和相容性,对于复相乳液技术而言,能够促进油水相界面吸附,有利于保持 W/O 乳液在水相的稳定。因此,在本试验过程中,选择表面活性剂 Tween-60 作为乳化剂来制备微胶囊,并考察了乳化剂用量对微胶囊表面形态的影响,结果见图 3。在图 3 中,通过比较发现图 3-a 有明显团聚现象,分散性较差;图 3-b 形态规整,分散性较好,粒径均匀;图 3-c 粒径分布较宽,均匀性差。因此,综合考虑选用 Tween-60 乳化剂用量为 3.0% 制备微胶囊最佳。



a—1.0%乳化剂; b—3.0%乳化剂; c—5.0%乳化剂

图3 不同用量的乳化剂所制备的微胶囊 SEM 结果

2.4 共聚物浓度对体系稳定性的影响

复相乳液法技术的成功关键在于能否保持复相乳液体系的稳定性,要保持复相乳液的稳定关键又在于能否使 W/O 乳液在水中分散并稳定。因此,在室温和搅拌速率为 1 000 r/min 条件下,PVA 用量为 2.0%、乳化剂 Tween-60 用量为 3.0%、油水体积比为 1:2 时,笔者考察了分子量为 3.0×10^3 的共聚物浓度从 20 g/L 到 100 g/L 的变化对微胶囊粒径及稳定性的影响,结果(表 1)表明,粒径随着共聚物浓度的增加而增大,但稳定性在降低。这可能由于共聚物浓度越大,油水相越不易分开,单位体积内分散相的黏度就会随着增大,因而在相同的剪切力下更不容易分散。另外由于在乳化剂用量一定的情况下,表面活性剂所起的阻隔作用在减小,导致粒径增大,容易破裂,稳定性降低。但是用量过少时,微胶囊在固化时会因为溶剂的挥发导致胶囊从内部塌陷,所制备的微胶囊外形不好,因此,选择共聚物浓度为 60 g/L 作为最佳条件。

表 1 共聚物浓度对乳液稳定性的影响

共聚物浓度 (g/L)	稳定性 (%)	粒径 (μm)	共聚物浓度 (g/L)	稳定性 (%)	粒径 (μm)
20	96.4	1.12	70	95.0	5.25
30	96.6	1.93	80	92.6	6.41
40	97.2	2.39	90	84.0	7.52
50	96.6	4.02	100	68.5	8.02
60	98.6	4.62			

2.5 聚乙烯醇用量对微胶囊稳定性的影响

聚乙烯醇具有一 $\text{CH}_2\text{—CH}(\text{OH})\text{—}$ 结构,可以增加分散相的亲水性,因此聚乙烯醇用量在微胶囊制备过程中也会影响微胶囊的表面形态和粒径。因此,在室温条件下控制共聚物(分子量为 3.0×10^3)浓度为 60 g/L、搅拌速率为 1 000 r/min、乳化剂用量为 3.0%、油水体积比为 1:2 时,考察了 PVA 的用量从 0.20% 至 2.0% 变化时对微胶囊稳定性及粒径的影响,其结果见表 2。

表 2 聚乙烯醇用量对微胶囊稳定性的影响

聚乙烯醇 (%)	稳定性 (%)	粒径 (μm)	聚乙烯醇 (%)	稳定性 (%)	粒径 (μm)
0.20	90.4	8.26	0.80	98.5	4.41
0.30	94.6	7.33	1.00	98.6	4.20
0.40	95.2	6.29	1.25	98.4	3.24
0.50	96.6	5.12	1.50	98.6	3.01
0.60	98.6	4.62	1.75	98.4	2.23
0.70	98.4	4.45	2.00	98.5	2.12

由表 2 可以看出,在 Tween-60 用量为 3.0%、共聚物浓度一定时,随着 PVA 用量的增加,所制备的微胶囊的粒径逐渐减小,乳液越趋于稳定。这可能是由于 PVA 具有一 $\text{CH}_2\text{—CH}(\text{OH})\text{—}$ 结构,本身也可以作为一种乳化剂,可以与 Tween-60 共同使共聚物的分散相更好地分散到连续相中,形成均一稳定性。如果 PVA 用量越大,那么体系的黏度也越大,就会使得水相表面能变小,导致有机溶剂相与水相表面能差异变大,所起的阻隔作用就越明显,粒径就变小,越趋于稳定。如果用量少,单位体系内对油相的分散性不好,容易导致共聚物粘连,使得粒径较大,稳定性变差。因此,综合考虑选择聚乙烯醇用量为 0.6% 作为制备微胶囊的最佳用量。

2.6 搅拌速率对微胶囊乳液体系稳定性的影响

搅拌速率也是影响微胶囊粒径的重要因素之一。因此,选择共聚物浓度为 60 g/L 的聚乳酸-聚乙二醇(分子量为 3.0×10^3)为囊壁、乳化剂 Tween-60 用量为 3.0%、PVA 用量为 0.6%、油水体积比为 1:2 时,考察搅拌速率对乳液稳定性和粒径的影响,其结果见表 3。

表 3 搅拌速率对微胶囊乳液体系稳定性的影响

搅拌速率(r/min)	稳定性 (%)	粒径(μm)
500	92.4	6.24
600	95.6	5.68
800	96.2	5.41
1 000	98.2	4.68
1 200	98.4	4.57
1 600	98.6	4.32

由表 3 可以看出,随着搅拌速率的增加,乳化越充分,乳液越稳定。但搅拌速率过高,容易使微胶囊破碎,因此选择搅拌速率为 1 000 r/min 作为复相乳液法最佳条件。

2.7 油水相体积比对体系稳定性的影响

油水相的体积比对微胶囊的粒径大小、分布及其稳定性有较大的影响。选择搅拌速率为 1 000 r/min、共聚物(分子量为 3.0×10^3)浓度为 60 g/L、乳化剂用量为 3.0%、PVA 的用量为 0.6% 时,考察乳液体系中油水相体积比对微球粒径的影响,结果见表 4。

表 4 油水相体积比对体系稳定性的影响

油水体积比	稳定性 (%)	粒径(μm)
1:1	97.8	2.56
1:2	98.6	4.67
1:3	65.8	8.04

由表 4 可知,随着油水相体积比的减少,稳定性先上升后降低,粒径在增大。由于水相体积增大,单位体积中乳化剂的含量降低,因此溶液乳化不够充分,导致粒径增大,稳定性降低;而油相体积增大,单位体积中的共聚物浓度降低,而单位体积的乳化剂含量增加,可以使溶液搅拌分散的效果更好、粒径变小、稳定性好。因此,本试验选用油水体积比为 1:2 作为最佳的体积比。

2.8 微胶囊粒径及其分布

微胶囊最理想的状态是囊壁厚薄均匀一致,并能成为一体,这样可以使得微胶囊囊心与水溶体系释放过程中保持大小尺寸均匀的圆球形态。对于微胶囊肥料在农田等水溶体系中稳定释放,经粒度分析仪测定微胶囊的粒径及其分布,结果如图 4 所示。

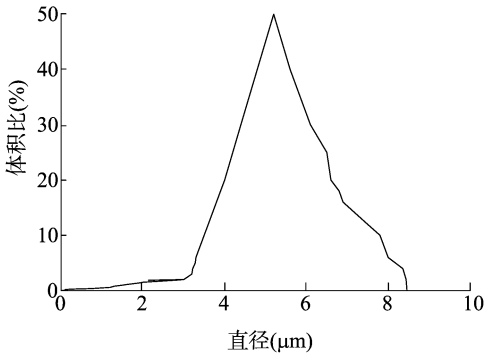


图 4 微胶囊粒径分布

郭梦媚,郭胜利,周佳雯,等. 江西省植被 NDVI 变化及其对气候变化的响应[J]. 江苏农业科学,2015,43(11):421-426.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.11.132

江西省植被 NDVI 变化及其对气候变化的响应

郭梦媚¹, 郭胜利¹, 周佳雯¹, 曹念文²

(1. 南京信息工程大学应用气象学院, 江苏南京 210044; 2. 南京信息工程大学大气物理学院, 江苏南京 210044)

摘要:利用 MODIS 数据插补 GIMMS NDVI 数据, 基于 S-G 滤波法重构长时间序列的 NDVI 数据集, 反演了江西省 1982—2013 年植被动态变化特征, 并结合研究区及其周边 25 个气象站点的气温、降水、日照时数和相对湿度数据, 分别从年际变化和月变化出发, 分析植被 NDVI 动态变化及其与气候因子之间的关系。结果表明: 江西省植被 NDVI 年际变化整体呈缓慢波动上升趋势, 从空间尺度分析, 得出 21 世纪初植被覆盖率 > 20 世纪 90 年代植被覆盖率 > 20 世纪 80 年代植被覆盖率, 3 个年代 NDVI 变化呈增加趋势, 这与江西省近 30 年平均气温逐年上升、降水量和相对湿度逐年缓慢下降, 整体呈暖干化的气候条件密不可分; 日照时数及气温对江西植被 NDVI 年变化起着决定性作用。进一步分析植被与气候要素年变化相关性发现, NDVI 与日照时数、气温的关系较之与降水、相对湿度的关系更为密切; 植被与气候因子月变化分析表明日照时数对 NDVI 响应最为显著, 气温次之, 且两者皆有 1 个月、3 个月的滞后效应。降水量与相对湿度对 NDVI 的响应相对不显著, 且无滞后性。

关键词: 植被; NDVI; 气候变化

中图分类号: S181; S127 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)11-0421-06

植被作为地表状况的重要表征, 是陆地地表生态系统的核心部分, 研究植物与气候之间的相互关系、植物对气候变化的响应与适应对策, 对了解植物演化、预测植物在未来气候变化条件下的变化特征具有重要意义^[1-3]。植被不仅与气温、降水、相对湿度等主要气候因子相互适应, 还受地质地貌以及人类活动等影响, 同时植被覆盖也对地理环境产生很高的依

赖性, 对全球能量平衡、水循环、生物化学循环起着重要的调控作用^[4]。遥感以其覆盖范围广、信息量大、能连续观测等特点, 在植被动态监测中有着广阔的应用前景。归一化植被指数 NDVI 是植被生长状态和植被的指示因子^[4-5]。近年来, 国内外许多学者尝试利用不同精度的遥感数据在不同时空尺度上分析植被动态变化和 NDVI 之间的关系。孙红雨等利用 1985—1990 年连续 69 个月的 NDVI 时间序列数据和同时期的月平均气温、降水数据对中国植被动态变化与气候因子相关性进行分析, 结果表明, 中国植被指数沿经线有明显的季相推移^[6]。李晓兵等分析了 1983—1992 年中国北方几种典型植被 NDVI 与降水年际变化、季节变化之间关系以及降水的空间差异对植被的影响^[7]。王宏等综合利用 Kriging 插值方法对降水、气温数据插值生成中国东北地区二维气象因

收稿日期: 2014-11-22

基金项目: 国家重大科学研究计划“973”项目(编号: 2012CB955200); 国家自然科学基金(编号: 41375044)。

作者简介: 郭梦媚(1990—), 女, 江苏南京人, 硕士研究生, 研究方向为生态遥感。E-mail: gmm414@sina.com。

通信作者: 郭胜利, 教授, 博士生导师, 研究方向为生态遥感。E-mail: shlguo@nuist.edu.cn。

从图 4 中可以看出, 采用复相乳液法所制备微胶囊的平均粒径为 4.75 μm, 主要分布在 4~6 μm 之间, 分布较窄, 能够满足肥料缓释要求。

3 结论

以自制的聚乳酸-聚乙二醇共聚物(分子量 3.0×10^3) 为壁材、尿素为模型芯材, 采用复相乳液技术制备微胶囊肥料适宜工艺条件为共聚物浓度为 60 g/L, 乳化剂 Tween-60 用量为 3.0%, PVA 用量为 0.6%, 搅拌速率为 1 000 r/min, 油水相体积比为 1:2, 且通过工艺条件可调控微胶囊粒径以及乳液稳定性, 为开发微胶囊肥料提供理论依据。

参考文献:

- [1] 林书乐, 王坤, 程江, 等. 微胶囊技术新进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(5): 179-182.
- [2] 吴晓, 王珺, 霍乃蕊. 微胶囊技术及其在食品工业中的应用

- [J]. 食品工程, 2011(1): 3-6, 20.
- [3] 朱雪晶, 李雪莲, 欧阳玲花, 等. 微胶囊技术在植物源杀虫剂中的应用研究进展[J]. 生物灾害科学, 2014, 37(2): 151-154.
- [4] 于建香, 刘太奇, 王茜. 微胶囊自调温相变涂料的制备及表征[J]. 北京石油化工学院学报, 2013, 21(1): 5-7.
- [5] 姚俊杰, 王亭杰, 潘健平, 等. 用聚合物乳液为包膜剂制备缓释尿素[J]. 化工进展, 2005, 24(6): 666-670.
- [6] Shaviv A, Raban S, Zaidel E. Modeling controlled nutrient release from polymer coated fertilizers: diffusion release from single granules[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(10): 2251-2256.
- [7] 王国喜, 李青山, 茹铁军, 等. 聚氨酯缓/控释肥制备与膜层表征[J]. 聚氨酯工业, 2010, 25(3): 16-18, 41.
- [8] 卓莉, 王碧, 何倩. 羧甲基纤维素肥料包膜材料的研究[J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 2013, 36(3): 424-429.
- [9] 马晓妍, 石淑先, 夏宇正, 等. 聚乳酸及其共聚物的制备和降解性能[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2004, 31(1): 51-56.