

# 聚合物结构对包膜缓释肥缓释性能的影响

马海红,孙 利,吴雪梅,周正发,徐卫兵\*,任凤梅

(合肥工业大学高分子材料科学与工程系,合肥 230009)

**摘要:**研发和使用缓控释肥能有效解决普通肥料利用率低以及由于化肥使用过量而引起的环境问题。聚合物包膜型缓控释肥是缓控释肥中的一种,影响其缓释性能的因素如环境因素、包膜厚度、加工工艺等,前人已研究较多。聚合物结构对于缓释性能的影响也很重要,而这方面研究较少。本文主要讨论了聚合物结晶性、分子亲疏水性、分子链柔顺性、交联等结构因素对缓释性能的影响。深入研究聚合物结构对缓释性能的影响有助于缓控释材料的创新;能为聚合物包膜材料的设计、聚合物缓控释肥的研发及生产提供一定的理论依据。

**关键词:**缓控释肥;结构因素;结晶性;亲疏水性;柔顺性;交联

## 引言

由于普通肥料的利用率很低,化肥使用过量,使得资源浪费与环境污染严重<sup>[1]</sup>。例如,由于挥发、淋溶等原因,大约 20%~70%施用的尿素被浪费,引起了严重的环境问题,并使种植成本提高<sup>[2]</sup>。研究、生产并使用缓控释肥能有效解决普通肥料利用率低等问题<sup>[2]</sup>。缓控释肥能控制养分释放速度,延长肥效期,提高肥料利用率,减少养分损失<sup>[3]</sup>,防止多余养分对环境造成污染。因此,徐秋明<sup>[4]</sup>曾提出,“控释肥料已成为施肥趋势之一”,“要努力发展这种新型肥料”。

1962 年,美国的 Ortli 和 Lunt<sup>[5]</sup>最早开始了在缓控释肥料方面的研究。目前,美国、日本、西欧是世界上缓控释肥技术比较先进的国家<sup>[6]</sup>。我国缓控释肥研究起步于 20 世纪 70 年代,到“九五”、“十五”阶段,在樊小林、徐秋明、赵秉强、张民、周建民、武志杰和史衍玺等以及各高校和研究所研究人员的努力下,国内掀起了缓控释肥料的研究热潮,我国缓控释肥的研究得到普及<sup>[7]</sup>,带动了我国缓控释肥的发展及产业化进程。

包膜型缓控释肥是在肥料颗粒表面包上包膜材料,用以调节养分的释放速度<sup>[8]</sup>。聚合物包膜缓控释肥由于缓释效果较好,养分释放曲线能较好地与作物吸收曲线相吻合,具有精确控释的潜力<sup>[9]</sup>。聚合物包膜缓控释肥的缓释性能受到环境因素、包膜厚度、加工工艺、包膜聚合物的结构等各种因素的影响。目前,对于蒸气压、温度、水分等环境因素,以及包膜厚度等对缓释性能的影响研究已经较多,如 Christianson<sup>[10]</sup>讨论了温度、土壤水分、包膜厚度对聚合物包膜尿素的养分释放速率的影响,段路路<sup>[11]</sup>分析了温度、土壤含水量、水蒸气压差对缓释肥养分溶出的影响。

对于聚合物包膜缓控释肥来说,除环境因素、包膜厚度外,包膜材料的结构对于缓释性能的影响同样很重要。Jarosiewicz 等<sup>[12]</sup>提出,养分释放速率同包膜物质的结构特性有关。Harland 等<sup>[13]</sup>也认为,小分子物质在聚合物膜中的迁移过程很大程度上受到聚合物结构的影响。

事实上,肥料在土壤施用过程中所处的环境因素,诸如温度等,人为控制困难,通过调节环境因素来调节缓释性能以满足作物的生长需要可实施性不大,而聚合物的结构却是可控的,选用具有不同缓释效果的聚合物作为包膜材料,并通过改性以达到所需的缓释性能,具有可调控性。由于聚合物种类多样,研究清楚

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.01.005

收稿:2014-03-13;修回:2014-07-09;

基金项目:合肥工业大学青年教师创新项目(2011HGQC1006);

作者简介:马海红,女,副教授,主要从事功能高分子的制备及性能研究,E-mail: mahaihong@hfut.edu.cn;

\* 通讯联系人,E-mail: xwb105105@sina.com.

不同结构对缓释效果的不同影响后,能研发出具有不同缓释性能的包膜材料以满足不同的缓控释需求。

国内外关于缓控释肥的报道多是介绍具体某种缓控释肥的制备及其缓释性能的表征,或是研究温度、水分、包膜厚度等对缓释性能的影响,系统介绍包膜材料的结构对缓释性能影响方面的报道不多,包膜材料的创新、聚合物包膜缓控释肥的研发及生产缺少系统的理论依据作为指导。本论文重点讨论了聚合物结构对于包膜缓控释肥缓释性能的影响,包括结晶性、材料亲疏水性、分子链柔顺性、交联、分子量及分子量分布等方面。

## 1 结晶性对缓释性能的影响

高分子的聚集态结构会影响聚合物的力学性能、光学性能等,也将影响其溶质渗透性。聚合物是否结晶,结晶度的大小对渗透性具有重要的影响。Hajová 等<sup>[14]</sup>认为,聚烯烃的半晶结构会影响渗透剂在其中的扩散性能。对于聚合物包膜材料来说,晶相的不渗透性使得结晶不利于水和肥料分子在膜中的扩散,结晶度越大,水透过包膜进入肥料内部越困难,养分释放速率也就越小<sup>[15]</sup>。

Harland 和 Peppas<sup>[13]</sup>在研究二氧二甲基嘌呤( $C_7H_8N_4O_2$ )和维生素  $B_{12}$ ( $C_{63}H_{88}CoN_{14}O_{14}P$ )在半晶 PVA 膜中的扩散过程时发现,相较于无规 PVA,它们在半晶 PVA 中的扩散是相当缓慢的。当 PVA 的结晶度为 28% 时,二氧二甲基嘌呤的扩散系数为  $3.02 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,当 PVA 的结晶度增大到 32.3% 时,二氧二甲基嘌呤的扩散系数则减小为  $1.29 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,而 Korsmeyer 和 Peppas<sup>[16]</sup>报道过,在其它条件相同的情况下(温度相同、PVA 交联度相同、交联点间数均分子量相同),二氧二甲基嘌呤在无规 PVA 中的扩散系数则为  $8.79 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,远高于半晶 PVA。微晶的存在使得二氧二甲基嘌呤扩散系数减小了五分之四。Sperling<sup>[17]</sup>认为,晶区的存在会使得聚合物渗透性下降,因为有序的晶体结构会使得小分子扩散的可用空间减少,溶质更倾向于从容易通过的聚合物非晶相通过。

溶质在非晶聚合物中的扩散过程相对较快,这能用经典的自由体积理论来解释<sup>[18]</sup>,溶质通过自由体积,实现点到点的移动。统计学上认为,溶质扩散系数与其跃变系数及聚合物根均方末端距有关<sup>[19,20]</sup>,而这些因素又与聚合物分子链的柔顺性有关,具体影响将稍后讨论。

对于结晶聚合物,随着结晶度的增大,溶质通过越困难。缓控释肥料的扩散释放过程与此相似,在其余条件相同的情况下,聚合物膜结晶度越大,水透过包膜层时受到晶格的束缚作用越强,水扩散的可用空间越少,水渗透进膜内越困难,导致肥料释放速率越小。适度的结晶有利于肥料的缓释,但过度的结晶将导致水和肥料分子难以透过聚合物膜,包膜肥料失效。

结晶对于缓释性能的影响不仅仅体现在结晶度上。事实上,在结晶度相同的情况下,球晶、串晶等不同的晶体形态以及不同的晶型对缓释性能也有一定的影响,由于聚合物晶体形态及晶型的多样化,其具体的影响规律比较复杂,有待进行深入研究后得到。

## 2 亲疏水性对缓释性能的影响

聚合物包膜材料在结晶性相似的情况下,材料的透水性与聚合物分子的亲疏水性有很大关系<sup>[21,22]</sup>。亲水性材料的亲水基团(如羟基、羧基、氨基等)能和水分子形成氢键,水从膜外透过膜层进入膜内的过程是一个氢键位置不断改变的过程,膜材料与水分子间的这种相互作用,使得水分很容易透过膜层,从而使肥料养分释放速率较快。亲水性不好的材料,膜材料与水分子间没有这种较强的相互作用,只能在水的浓度梯度作用下,通过扩散作用慢慢透过膜层,肥料释放速率较慢。

波兰的 Jarosiewicz 和 Tomaszewska<sup>[23]</sup>用甲酰胺(DMF)分别溶解了聚砜(PSF)和聚丙烯腈(PAN)作成包膜液,采用相反转技术制备包膜复合肥,发现成膜物质的亲疏水性对于养分的释放具有重要的影响。PAN 包膜和 PSF 包膜在总孔隙率一致,包膜率均为 18% 的前提下,对于  $NH_4^+$  的释放速率,PAN 是 PSF 的 3 倍。实验测得 PAN 膜的水接触角为  $58^\circ$ ,PSF 膜的水接触角为  $80^\circ$ ,水接触角值越小,表示膜的

亲水性越好(从结构上看,PAN 中—CN 含量高,使得其与水的亲和作用优于 PSF)。因为 PSF 的可湿性差,相对于亲水性较好的 PAN 膜,水进入 PSF 膜中的孔隙更加困难。水从膜层中扩散进肥料核心越困难,肥料从膜内释放出来也就越困难,释放速率也就越慢。结果表明,包膜材料的亲疏水性对于养分的释放性能有重要影响。陈学思等<sup>[24]</sup>采用疏水的聚乳酸对淀粉进行改性制备包膜材料,由于淀粉是一种多羟基的多糖,其亲水性和吸水性很好,使得淀粉包埋尿素释放率达 80% 所用时间仅为 7h,改性后,得到了核壳型的淀粉接枝聚乳酸(亲水淀粉为核,疏水聚乳酸为壳,聚乳酸将淀粉包裹起来),再用其包埋尿素,使得尿素的释放时间得到明显延长,并且随着接枝率从 12% 增大到 65% (接枝率越大意味着疏水的聚乳酸越多,亲水性越差),释放率达 80% 所用时间从 12h 延长到了 19.5h,相较于未改性前的 7h,增加了 2 倍左右。从中可看出,形成包膜层的聚合物越疏水,材料透水越不容易,养分释放也就越困难。Rhim 等<sup>[25]</sup>在研究生物可降解薄膜的水阻隔性能时,相同条件下测得魔芋葡甘聚糖的水接触角为  $52.161^\circ$ ,水蒸气渗透率为  $1.4661 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \text{ Pa} \cdot \text{s})$ ,琼脂的水接触角为  $55.161^\circ$ ,水蒸气渗透率为  $1.0561 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \text{ Pa} \cdot \text{s})$ ,魔芋葡甘聚糖的亲水性更好,水蒸气渗透率也更大。这一试验结果也说明亲水性好的物质,水渗透性越好,用作包膜材料时,养分释放会越容易。

### 3 分子链柔顺性对缓释性能的影响

小分子在聚合物非晶区的迁移与聚合物的自由体积相关<sup>[26]</sup>,自由体积越大,小分子扩散越快<sup>[27,28]</sup>;另外,高分子链的运动性也影响着小分子的扩散过程。而自由体积的大小和高分子链的运动性都同分子链的柔顺性有关,因此,包膜缓控释肥的养分释放速率与成膜聚合物的分子链柔顺性有关。裴江峰等<sup>[29]</sup>在研究不同小分子渗透物在聚酰亚胺膜中的吸附特性时提出,溶剂在膜材料中的吸附扩散是多种因素共同作用的结果,膜的自由体积分数和膜材料分子链的柔顺性等对其都有影响。黄远红等<sup>[30]</sup>认为,当链段上存在电负性相差较大的基团时,高分子链间或链段上不同基团间的吸引力增大,会使链段活动性降低(柔顺性降低),从而使渗水性减小。张立书<sup>[31]</sup>将乙烯与 1-己烯共聚,发现随着 1-己烯含量的增加,聚合物支链增多,分子链间距增加,分子链能更有效地松弛,分子链变得更柔顺,自由体积空穴的形成加快,使得小分子在其中的扩散变快。刘清芝等<sup>[32]</sup>在研究几种聚合物膜的渗透行为过程中也发现,链柔顺性的降低不利于水分子的通过。由此可得出结论,水在非晶聚合物或结晶聚合物的非晶区迁移时,聚合物分子链柔顺性越好,链段运动越容易,自由体积空穴的形成及迁移就越容易,从而使水分子更容易通过,养分释放变得容易。

### 4 交联对缓释性能的影响

通常,聚合物交联会使膜的透水性下降,从而使肥料释放速率变小<sup>[33,34]</sup>。交联度提高,溶质扩散系数会减小,因为交联点的增加会使高分子链的活动性降低,导致膜对于溶质扩散的屏蔽效应增强<sup>[13]</sup>。用自由体积理论解释则是,交联度的提高使得膜紧实度提高,自由体积减小,水及肥料分子从自由体积空穴透过膜变得困难,从而使养分释放变缓。Chen 等<sup>[35]</sup>采用长链的辛二酰氯作为交联剂对壳聚糖进行改性,生成的 *N*-邻苯二甲酰壳聚糖相较于改性前,保水能力下降,并且随着交联度增大,保水能力下降的越多。那是由于交联后,壳聚糖中亲水性羟基的密度变小,使得壳聚糖膜在水中的可溶胀程度降低。由此可推理,交联反应在一定条件下可减少聚合物膜中亲水基团的量,使膜的透水性下降。Chen<sup>[35]</sup>采用尿素和  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  作为肥料芯测试了改性壳聚糖膜的渗透性,发现,随着交联度从 0% 提高到 7.4%,尿素、磷、钾的释放量在相同条件下均减少:尿素 3h 的释放量从 22.5g 减少至 11.25g;磷 6h 的释放量从 6.5mg 减少至 1mg;钾 6h 的释放量从 50mg 减少至 6mg。可以看出,交联不利于肥料养分的释放,将包膜材料进行适度的交联有利于缓释性能的提高。Balaguer 等<sup>[36]</sup>在研究蛋白膜性质过程中也得出了类似的结论,他们通过改变交联剂肉桂醛的用量,制备出具有不同交联度的蛋白膜,研究了交联度对蛋白膜透水性的影响,结果发现,当加入 5% 肉桂醛后,相同湿度下的水蒸气渗透系数相对于未加入肉桂醛的蛋白膜减小了

75%。这是由于肉桂醛的加入使蛋白质交联形成了高分子网络,限制了链的运动,从而降低了透水性。适度交联有利于缓释性能的提高,但过度的交联会使聚合物的成膜性下降,还会导致渗透性太差而使水和肥料分子难以通过。

## 5 分子量及分子量分布对缓释性能的影响

材料的缓释性能同聚合物分子量有关<sup>[37]</sup>。聚合物分子量的大小会影响其成膜性和机械性能,分子量太小时,成膜性不好,强度低,用作包膜材料时,包膜易破碎,养分会很快从包膜中释放出来。随着分子量的增大,聚合物成膜性变好,机械强度增大,包膜完整,同时,大分子量聚合物所成的膜更加致密,水及肥料分子不易通过,缓释性能好。姚子昂等<sup>[38]</sup>的实验证明了上述结论,他们分别采用分子量为 130、220、300、550kDa 的壳聚糖成膜,测定了壳聚糖膜对于葡萄糖、氨基酸、NaCl 等小分子物质的渗透性,发现,随着壳聚糖分子量从 130kDa 增大到 500kDa,葡萄糖的渗透速率由  $51.7\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  减小为  $43.3\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ,氨基酸的渗透速率由  $0.8479\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  减小为  $0.4363\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ,NaCl 的渗透速率也由  $0.0533\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  减小为  $0.0209\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。结果表明,低分子量的壳聚糖对小分子的渗透性较好,随着分子量的增大,壳聚糖的渗透性变差。作者认为,壳聚糖分子量大小不同,在成膜过程中分子间作用力大小不同,大分子量壳聚糖的分子链比较长,链与链相互交缠,相互作用力较强,使得其结构致密,从而使小分子物质不易通过,渗透性差。刘芙燕等<sup>[39]</sup>合成了数均分子量从 874 到 1440 的低分子量聚乳酸,制备的包膜尿素 12h 尿素释放率从 98.76%降低为 66.13%,从而得出结论:低分子量聚乳酸分子量越大,尿素释放时间越长,缓释效果越好。吕静等<sup>[40]</sup>则是采用分子量为 5000 和 10000 左右的聚乳酸制备了包膜尿素,发现,相对分子量 10000 的聚乳酸形成的包膜结构更为致密,包膜尿素 24h 的总氮淋出量为 17.1%,而相对分子量 5000 的聚乳酸制成的包膜尿素 24h 的总氮淋出量为 19.2%,聚乳酸分子量的增加使得尿素释放率变小。包膜聚合物分子量的适度增加有利于缓释性能的提高,但分子量增大到一定程度后,水及肥料分子难以通过。

另外,聚合物的分子量分布对缓释性能也有一定影响。同种物质,分子量相同而分布不同时,缓释性能也不相同:分子量分布较宽时,低分子量的部分会起到增塑作用,削弱聚合物分子链间的作用力,使分子链的移动更加容易,水和肥料分子透过容易,从而使肥料释放速率变大;分子量分布较窄的聚合物则不会有这种作用。关于增塑作用对缓释性能的具体影响将稍后讨论。

## 6 增塑剂及添加剂等对缓释性能的影响

在包膜液的制备过程中,常常会加入增塑剂或添加剂以改变包膜的加工性能及机械性能,然而加入添加剂会影响水在包膜中的渗透性,从而影响肥料的养分释放速率。

例如,增塑剂的加入可以提高聚合物的加工性能,但通常会使包膜肥料养分释放速率变大,缓释性能变差,这是因为增塑剂分子插入到聚合物分子链间,削弱了聚合物分子链间的作用力,降低了单键内旋转位垒,增加了分子链的移动性,从而使自由体积空穴的形成和迁移变得容易,水透过变得容易,从而使肥料释放速率变大。Gontard 等<sup>[41]</sup>认为,增塑剂的加入通常会加大气体、水蒸气、溶质在薄膜中的渗透性。刘衡等<sup>[42]</sup>在乙基纤维素中加入不同含量的增塑剂癸二酸二丁酯制备乙基纤维素膜,并测定其透湿性,发现当增塑剂的含量从 20% 增加到 50% 时,透湿系数从  $0.15\text{g}\cdot(\text{kPa}\cdot\text{h})^{-1}$  增大到了  $0.36\text{g}\cdot(\text{kPa}\cdot\text{h})^{-1}$ ,这一实验结果证明了前述观点。

当然,对于不同增塑剂,不同的包膜材料,增塑剂对膜的影响机理不同,影响结果也可能不一样,不能一概而论。例如,李增和等<sup>[43]</sup>在研究增塑剂丙三醇的加入对淀粉/PVA 薄膜吸水性的影响时发现,丙三醇的加入使得淀粉/PVA 复合膜的吸水率大大降低,当丙三醇的含量从 0 增加至 5% 时,吸水率从 624% 降低至 112%。作者认为,丙三醇小分子增塑剂加入聚合物链间,增大了大分子之间的距离(溶剂化效

应,影响自由体积),渗入淀粉分子,与羟基形成一种物理与化学作用,使体系羟基量减少(羟基减少使体系亲水性减小),从而降低了材料的吸水率。若用该种膜作为包膜材料,水不易进入,养分也就不容易释放。在这个例子中,增塑剂不仅对自由体积有影响,对体系亲疏水性也有影响。

总的来说,增塑剂的加入对于膜结构的影响是多方面的。比如,对于结晶性聚合物,增塑剂的加入不仅会影响其非晶部分的自由体积,还可能会破坏其结晶性,从而使缓释性能变差;而对于本身亲水性很好的聚合物,增塑剂的加入则可能因为降低了其亲水性使养分释放速率变小,从而使缓释性能变好。

水溶性添加剂的加入,一般情况下相当于增加了膜的亲水性,使水分子更容易通过,同时,当添加剂被水溶解后,原来添加剂所在的位置会形成孔隙,更有利于水的通过。难溶性添加剂根据其在基体聚合物中的形态不同、与基体的相容性不同等会对养分释放速率造成不同的影响,这里不作一一讨论。

前述影响聚合物缓释性能的结构因素并不是独立的,一个因素的改变可能会使得其它因素也发生改变,例如,聚合物链柔顺性改变的同时会使得其结晶性也改变;体系中亲水性基团的引入会改变聚合物的链柔顺性,同时也会改变其结晶性;再比如在讨论增塑剂的加入对缓释性能的影响时提到的,增塑剂的加入会影响链柔顺性,也可能影响体系结晶性和亲疏水性。因此,在考虑高聚物结构对其缓释性能的影响时,不能绝对地一概而论,应该综合考虑各种结构因素的作用,多角度分析结构变化对缓释性能产生的影响。另外,对于不同的肥料核心,不同包膜材料与核心之间的相互作用不同,缓释效果也不同。聚合物结构对缓释性能的影响是复杂的,还需要进行更多的实验、分析与研究来探索其中的关系。

还有其它一些影响聚合物包膜缓释肥缓释性能的因素,例如,不同包膜工艺会使聚合物包膜具有不同的孔隙率、不同的形貌,这对缓释性能的影响也很重要。在实际应用中,要综合考虑聚合物结构与其它因素的影响。

## 7 聚合物包膜缓释肥的研究展望

在聚合物包膜缓释肥料的研发及生产方面,我国主要在借鉴日本经验的基础上,进行改进和突破,因此,在溶剂、包衣材料、包衣设备等方面取得了一定成果,并申请了国家发明专利<sup>[8]</sup>。但是缓释肥料的发展也存在一定问题,其中一个重要的问题就是缓释材料的创新滞后<sup>[8]</sup>。赵秉强、张福锁、廖宗文、许秀成、徐秋明等我国新型肥料行业的领军人物在《我国新型肥料发展战略研究》中指出“控释肥料的质量、价格关键取决于控释材料的创新”;缓释肥的“前沿技术主要是研究开发新型控释材料”<sup>[8]</sup>。聚合物高分子材料作为一种有效的包膜材料,其众多的种类、优异的缓释性能使得其发展潜力很大。

对于聚合物包膜材料来说,包膜材料的结构对聚合物包膜肥料的缓释效果影响很重要,加大在聚合物结构对缓释性能影响方面的研究,深入探索包膜结构与缓释性能的关系,有助于研究者在生产设计时对具有不同结构的聚合物膜材的养分释放情况进行预测,从而选出合适的包膜材料,经过不同方法改性(例如,弄清楚聚合物亲疏水性对缓释性能的具体影响后,根据需要,选择亲疏水性大致适合的材料,再通过物理混合或化学改性等方法以满足要求),以达到不同的缓释要求,得到符合作物生长规律的更为准确的缓释效果。

深入研究聚合物结构对缓释性能的影响有助于缓释材料的创新;能为聚合物包膜材料的设计、聚合物缓释肥的研发及生产提供一定的理论依据。

## 参考文献:

- [1] Jin S P, Wang Y S, He J F, Yang Y, Yu X H, Yue G R. J Appl Polym Sci, 2013, 128(1): 407~415.
- [2] Suherman, Anggoro D D. Int J Eng Technol, 2011, 11: 77~80.
- [3] Davidson D, Gu F X. J Agric Food Chem, 2012, 60(4): 870~876.
- [4] 徐秋明. 中国农资, 2008, (7): 24~25.
- [5] Ortli J, Lunt O R. Soil Sci Soc America Proc, 1962, 26 (6): 579~583.

- [6] 王亮, 秦玉波, 于阁杰, 石元亮. 吉林农业科学, 2008, 33(4): 38~42.
- [7] 樊小林, 刘芳, 廖照源, 郑祥洲, 喻建刚. 植物营养与肥料学报, 2009, 15(2): 463~473.
- [8] 赵秉强, 张福锁, 廖宗文, 许秀成, 徐秋明, 张夫道, 姜瑞波. 植物营养与肥料学报, 2004, 10(5): 536~545.
- [9] Malhi S S, Soon Y K, Grant C A, Lemke R, Lupwayi N. Canadian J Soil Sci, 2010, 90: 363~372.
- [10] Christianson C B. Fertil Res, 1988, 16(3): 273~284.
- [11] 段路路. 缓控释肥料养分释放机理及评价方法研究. 济南: 山东农业大学, 2009.
- [12] Jarosiewicz A, Tomaszewska M. J Agric Food Chem, 2003, 51(2): 413~417.
- [13] Harland R S, Peppas N A. Colloid Polym Sci, 1989, 267(3): 218~225.
- [14] Hajová H, Pokorný R, Juraj K. Macromol Symp, 2011, 302: 121~128.
- [15] Markoš J. Mass Transfer in Chemical Engineering Processes. Croatia: Published by InTech, 2011: 17.
- [16] Korsmeyer R W, Peppas N A. J Membr Sci, 1981, 9(3): 211~227.
- [17] Sperling L H. Introduction to Physical Polymer Science (Fourth Edition). USA: Wiley Interscience, 2006: 172~173.
- [18] Peppas N A, Reinhart C T. J Membr Sci. 1983, 15: 275~287.
- [19] Pace R J, Datyner A. Polym Eng Sci, 1980, 18 (6): 1169~1173.
- [20] Pace R J, Datyner A. Polym Eng Sci, 1980, 20(1): 51~58.
- [21] Phan The D, Debeaufort F, Voilley A, Luu D. J Food Eng, 2009, 90 (4): 548~558.
- [22] Yin Y C, Yin S W, Yang X Q, Tang C H, Wen S H, Chen Z, Xiao B J, Wu L Y. Food Hydrocolloids, 2014, 36: 1~8.
- [23] Jarosiewicz A, Tomaszewska M. J Agric Food Chem, 2003, 51(2): 413~417.
- [24] Chen L, Xie Z G, Zhuang X L, Chen X S, Jing X B. Carbohydr Polym, 2008, 72: 342~348.
- [25] Rhim J W, Wang L F. Carbohydr Polym, 2013, 96: 71~81.
- [26] Ju H, Sagle A C, Freeman B D, Mardel J I, Hill A J. J Membr Sci, 2010, 358(1-2): 131~141.
- [27] Geise G M, Park H B, Sagle A C, Freeman B D, McGrath J E. J Membr Sci, 2011, 369(1-2): 130~138.
- [28] Geise G M, Paul D R, Freeman B D. Prog Polym Sci, 2014, 39(1): 1~42.
- [29] 裴江峰, 徐叶新, 孙本惠, 陈翠仙, 李继定. 膜科学与技术, 2009, 29(3): 15~32.
- [30] 黄远红, 胡文军, 郭静, 马艳. 橡胶工业, 2004, 1(3): 176~178.
- [31] 张立书. 分子模拟法研究乙烯/1-己烯的气体渗透性及分子结构影响因素的分析. 北京化工大学硕士学位论文, 2008.
- [32] 刘清芝, 杨登峰, 胡仰栋. 高等学校化学学报, 2009, 30(3): 568~572.
- [33] Ju H, McCloskey B D, Sagle A C, Wu Y H, Kusuma V A, Freeman B D. J Membr Sci, 2008, 307(2): 260~267.
- [34] Sagle AC, Ju H, Freeman B D, Sharma M M. Polymer, 2009, 50(3): 756~766.
- [35] Chen C, Gao Z D, Qiu X Y, Hu S W. Molecules, 2013, 18: 7239~7252.
- [36] Balaguer M P, Cerisuelo J P, Gavaran R, Hernandez-Munoz P. J Membr Sci, 2013, 428: 380~392.
- [37] Jintakanon N, Opaprakasit P, Petchsuk A, Opaprakasit M. Adv Mater Res, 2008, (55-57): 905~908.
- [38] 姚子昂, 韩宝芹, 刘万顺, 王文正, 炫龙德. 中国生物医学工程学报, 2002, 21(3): 256~262.
- [39] 刘芙燕, 陈玉璞. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2003, 21(1): 43~47.
- [40] 吕静, 李丹, 孙建兵, 倪吾钟. 中国农业科学, 2012, 45(2): 283~291.
- [41] Gontard N, Guilbert S, Cuq J L. J Food Sci, 1993, 58(1): 206~211.
- [42] Liu H, Guo H, Wang C L, Wang R. Chinese J New Drugs, 2007, (9): 708~712.
- [43] 李增和, 丛洪杰, 杨柳, 桑梓叶. 化工科技, 2010, 18(6): 29~33.

## The Influence of Polymer Structure on Slow Release Performance of Coated Fertilizers

MA Hai-hong, SUN Li, WU Xue-mei, ZHOU Zheng-fa, XU Wei-bing\*, REN Feng-mei

*(Department of Polymer Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)*

**Abstract:** One method of reducing nutrient losses and hazardous effects to the environment resulted from the overuse of conventional fertilizers involves the use of slow/controlled release fertilizers. As a kind of slow/controlled release fertilizers, polymer coated slow/controlled release fertilizer is important. The environmental factors, coating thickness and processing technique, which affect the release performance of polymer coated slow release fertilizers, have been studied deeply. While structural factors, which also have a substantial influence on the release performance, were studied less previously. The article systematically discussed the structural factors on release performance of polymer coated slow release fertilizers, including crystalline properties, hydrophobic/hydrophilic character, flexibility of macromolecular chains, crosslinking behavior and so on. The deep research of structural factors is benefit for the slection of coating materials and can provide theoretical basis for development and production of polymer coated slow/controlled release fertilizers.

**Key words:** Slow/controlled release fertilizers; Structural factors; Crystalline properties; Hydrophobic/hydrophilic; Flexibility; Crosslinking