

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.03.001

聚酯/聚醚型聚氨酯互换膜材的制备与应用^{*}

孙雨萌^{1,2}, 宋怀河¹, 李丽霞^{2,3}, 曹兵^{2,3}, 李鸿雁^{2,3}, 肖强^{2,3}, 王军卓²

(1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029; 2. 北京市农林科学院植物营养与资源研究所, 北京 100097;

3. 北京市缓控释肥料工程技术研究中心, 北京 100097)

摘要: 为了优化聚氨酯(PUR)包膜尿素控释性能, 采用多亚甲基多苯基异氰酸酯分别与聚酯和聚醚多元醇按不同配比混合, 依照不同次序先后喷涂在尿素颗粒表面制备聚酯型和聚醚型PUR互换层包膜尿素并利用分光光度法研究其控释性能。通过接触角、热重分析和扫描电子显微镜对膜材的润湿性、热稳定性和形貌进行了表征, 并采用傅立叶变换红外光谱分析了尿素释放过程中膜层的结构变化。结果表明, 聚酯型PUR的疏水性弱于聚醚型PUR, 但热稳定性高于后者; 两者的包覆次序影响PUR包膜尿素的控释效果, 聚酯型PUR为外层、聚醚型PUR为内层时控释性能优良, 当两者包覆比例(质量比)为1.5:1.5时, 释放期最长可达84 d。

关键词: 聚醚多元醇; 聚酯多元醇; 聚氨酯; 互换包覆; 控释性能

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)03-0001-05

Preparation and Application of Polyester/Polyether Type Polyurethane Swap Films

Sun Yumeng^{1,2}, Song Huaihe¹, Li Lixia^{2,3}, Cao Bing^{2,3}, Li Hongyan^{2,3}, Xiao Qiang^{2,3}, Wang Junzhuo²

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, 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: In order to optimize the controlled release performance of polyurethane coated urea, polyaryl polymethylene isocyanate, respectively mixed with polyester and polyether polyols in different proportions, were successively sprayed on the surface of urea granules in different sequences to obtain two types of polyurethane coated urea with polyester/polyether type polyurethane swap films and the controlled release performances were studied using spectrophotometry. The wet ability, thermal stability and morphology of the obtained films were characterized by contact angle, TG and SEM methods. The structure change of the films in the process of nutrient release was analyzed by FTIR. The results show that the hydrophobicity of polyester type polyurethane is lower than that of polyether type polyurethane but the thermal stability is higher. Coating order of polyester type and polyether type polyurethanes exactly has impacts on the controlled release performance of the coated urea. When polyester type polyurethane is used as outer and polyether type polyurethane is used as inner, the controlled release property is more excellent. When the coating ratio (mass ratio) of polyester type and polyether type polyurethane is 1.5:1.5, the release duration is as long as 84 days.

Keywords: polyether polyol; polyester polyol; polyurethane; swap coating; controlled release property

聚氨酯(PUR)全称为聚氨基甲酸酯, 其由多元醇构成的软段与异氰酸酯、小分子扩链剂构成的硬段组成, 其独特的链结构与物理化学交联的存在共同决定了其具有良好的性能, 已被广泛应用于工业、农业、医药、日常生活等各个领域^[1-2]。PUR作为包膜材料用于制备包膜肥料时, 具有生产成本低、制备工艺简单、易实现连续化等特点^[3-4], 已成为最有前景的膜材类别^[5-7]。目前关于PUR包膜材料的研究集中在通过调整膜材的组分和厚度来控制包膜肥料的控释性能^[4,8]。笔者根据多元醇理化性能不同的特点, 通过互换包覆来调控包膜尿素的控释性能, 为

包膜控释肥料用膜材的制备提供新的设计思路。

根据制备原料的不同PUR主要可以归为两类: 聚醚型和聚酯型。两者各有利弊, 前者价格低廉、耐水性好、强度和低温性能优良; 后者耐磨损和拉伸性能优异。笔者集两者的优势以PAPI分别与聚酯多元醇和聚醚多元醇混合先后在尿素颗粒表面进行

^{*} 国家自然科学基金项目(31301846, 31301847), 北京市自然科学基金项目(6142006), 北京市科委项目(Z131100003313004), 北京市农林科学院青年科研基金项目(QNJ201414)

联系人: 李丽霞, 副研究员, 主要研究方向为新型肥料的研究

收稿日期: 2015-12-21

原位反应成膜,研究采用两类 PUR 互换包覆的一系列包膜尿素的控释性能,并对其微观形貌及膜材的热稳定性、表面张力进行了表征,同时探讨了尿素养分溶出过程中膜层的结构变化。

1 实验部分

1.1 主要原材料

尿素颗粒:工业级,粒径范围为 3~4 mm,山东华鲁恒升集团有限公司;

PAPI:工业级,Desmodur 44V20,德国拜耳公司;

聚酯多元醇:工业级,SKR-T5,北京斯科瑞聚氨酯有限公司;

聚醚多元醇:工业级,TAE-470,天津石油化工公司;

微晶蜡:工业级,熔点 70℃,沧州森林蜡业有限公司;

三乙醇胺 (TEA):分析纯,东台市先烈化工厂。

1.2 主要仪器与设备

视频光学接触角测定仪:HARKE-SPCAX2 型,北京哈科试验仪器厂;

热重 (TG) 分析仪:TGA4000 型,美国 Perkin Elmer 公司;

扫描电子显微镜 (SEM):XL-30 型,美国 FEI 公司;

可见分光光度计:V-1000 型,翱艺仪器上海有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:Spectrum2 型,美国 Perkin Elmer 公司。

1.3 试样制备

(1) 润湿性、热稳定性测试用膜材的制备。

聚酯型与聚醚型 PUR 的润湿性、热稳定性测试用膜材的制备过程如下:按表 1 配方将各种原料混合均匀,将获得的溶液延展于水平放置的 25 cm×25 cm×1 mm 的聚四氟乙烯板上,置于鼓风烘箱中 70~80℃下干燥 2 h 后取出,切片备用。

(2) 包膜尿素的制备。

包膜尿素的包覆类型包括聚酯/聚醚型和聚醚/聚酯型两类:聚酯/聚醚型表示包覆膜材内层材料为聚酯型 PUR,外层材料为聚醚型 PUR;聚醚/聚酯型表示包覆膜材内层材料为聚醚型 PUR,外层材料为聚酯型 PUR。包膜尿素膜材的制备配方如表 2 所示,其中包覆比例由 1:1 变为 1.5:1.5 是为了研究在相同的质量比下,增加两种类型 PUR 的

表 1 测试膜材制备配方

膜材类型	多元醇 ¹⁾ 用量	PAPI 用量	TEA 用量
聚酯型 PUR	24	20	1.2
聚醚型 PUR	18	30	1.2

注:1) 聚酯型 PUR 所用多元醇为聚酯多元醇,聚醚型 PUR 所用多元醇为聚醚多元醇。

用量,即增加膜材厚度后,包膜尿素控释性能的变化情况。制备过程如下:首先,将多元醇、TEA、微晶蜡和 PAPI 混合配成包膜液,将 2 kg 尿素置于自制的喷动床中;随后,将两类包膜液按照不同次序雾化喷涂到 80℃的颗粒尿素表面进行原位反应成膜并保温 3~5 min,去除热源,冷却后制得包膜尿素。

表 2 包膜尿素膜材制备配方

包覆比例 ¹⁾	膜材类型	多元醇用量	PAPI 用量	微晶蜡用量	TEA 用量
1:1	聚酯型 PUR	24	20	0.8	1.2
	聚醚型 PUR	18	30	0.8	1.2
1:1.5	聚酯型 PUR	24	20	0.8	1.2
	聚醚型 PUR	27	45	1.2	1.8
1.5:1	聚酯型 PUR	36	30	1.2	1.8
	聚醚型 PUR	18	30	0.8	1.2
1.5:1.5	聚酯型 PUR	36	30	1.2	1.8
	聚醚型 PUR	27	45	1.2	1.8

注:1) 包覆比例表示包膜尿素膜材中聚酯型 PUR 与聚醚型 PUR 的质量比,下同。

1.4 测试及表征

接触角测试:测试温度为室温,将蒸馏水滴在样品表面(膜层与空气接触面),取相距 5 mm 的 3 点进行测试,取平均值。

TG 分析:在 N₂ 气氛下以 10℃/min 的升温速率从 30℃升至 800℃,测定膜层的热稳定性,样品质量为 7~10 mg。

SEM 分析:将包膜尿素颗粒试样冷冻、脆断、喷金处理后用 SEM 进行观察并拍照,电压为 15 kV。

控释性能测试:将包膜尿素称取 5 g 在网袋中,放置于盛有 250 mL 蒸馏水的培养瓶中,置于 25℃恒温培养箱中,采用置换培养液法分别在 1,3,7,14,21,28 d 取样,每次用移液管取样 1~5 mL 于比色管中,加入 5 mL 对二甲氨基苯甲醛显色剂与试样发生定量反应,每组设置一个平行样。用分光光度计在 430 nm 波长处测定其吸光度,然后用标准曲线得出氮的总养分浓度值,进而计算出初期释放率和累计释放率达 80% 时的释放期。

FTIR 分析:将释放过程中的膜层冲洗掉尿素,然后烘干进行分析,测试范围 500~4000 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 接触角测试

图 1 为聚醚型和聚酯型 PUR 的接触角图。由

图1可见,聚醚型PUR表面的接触角为 88.5° ,聚酯型PUR表面的接触角为 67.9° ,两者相差 20° 左右。说明聚醚型PUR的疏水性优于聚酯型PUR。

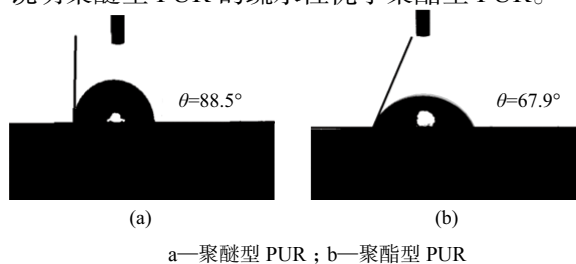


图1 聚醚型与聚酯型PUR的接触角图

2.2 TG分析

图2为聚醚型与聚酯型PUR的TG曲线与微分热重(DTG)曲线。

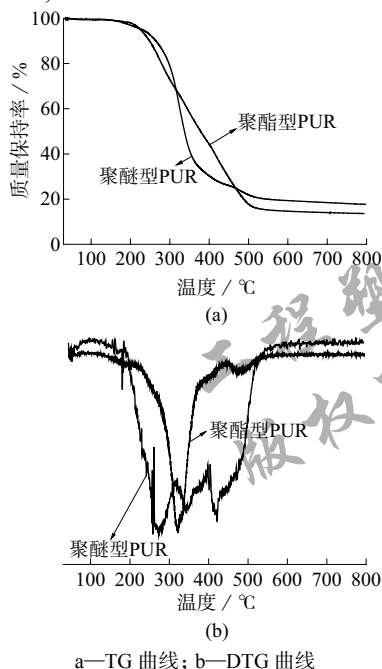


图2 聚醚型与聚酯型PUR的TG与DTG曲线

由图2可知聚醚型PUR存在3个失重阶段^[9],分别对应的温度范围为 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$, $300 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 和 $400 \sim 530^{\circ}\text{C}$ 。其对应的DTG曲线第1个峰值在 270°C 左右,失重率为25%,主要是PUR硬段的分解;第2个平台失重率为22%,对应的DTG峰值在 340°C 左右,是PUR软段的热分解;第3个平台失重率为29%,DTG峰值对应在 420°C 左右,主要是前两阶段分解产物的进一步裂解脱氢和气化等二级反应。聚酯型PUR也存在3个失重阶段,不同的是第1和第3个阶段失重很少。第2个阶段的失重温度范围为 $250 \sim 380^{\circ}\text{C}$,表明PUR硬段和软段几乎同时分解。由此可见,由于酯键的分子结构稳定性大于醚键,因此导致了聚酯型PUR的热稳定性优于

聚醚型PUR。

2.3 SEM分析

图3为聚酯/聚醚型包膜尿素的断面及表面SEM照片。由图3a可见,聚酯型PUR层和聚醚型PUR层结合紧密,没有出现断层,膜层均匀,对尿素包覆紧密,且膜层厚度约 $30\text{ }\mu\text{m}$ 。PUR由于软段与硬段热力学不相容,会形成独立的微区,进而形成微相分离结构,硬段区在SEM照片中呈云雾状的浅色,而软段区呈深色^[10],图3b显示膜层表面两相分离结构明显且缺陷较少。以上结果表明,聚酯型与聚醚型PUR的包覆可以形成理想的尿素包膜层。

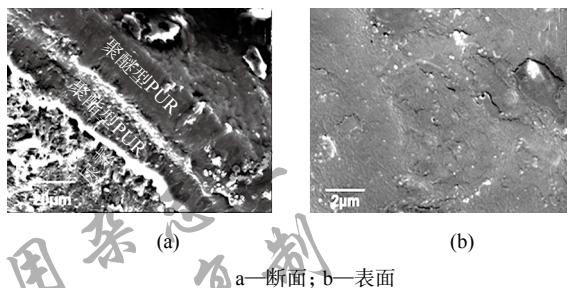
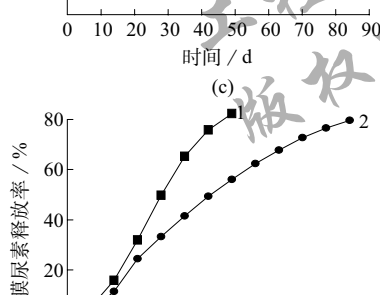
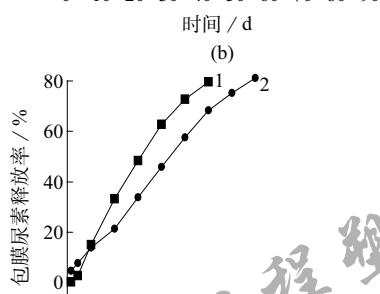
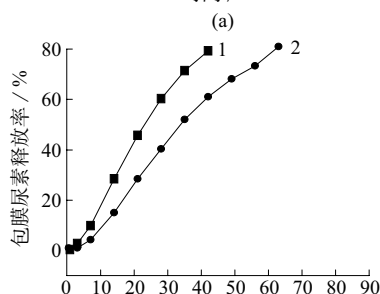
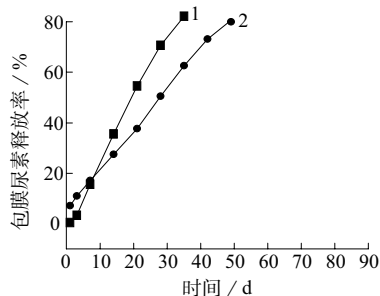


图3 聚酯/聚醚型包膜尿素的断面和表面SEM照片

2.4 包膜尿素控释性能研究

图4为两种类型PUR膜材在不同包覆比例下互换包覆尿素后尿素的释放曲线。从图4可以看出,聚酯型PUR为内层、聚醚型PUR为外层时,包膜尿素的初期释放率不随两者比例的变化而变化,均在0.5%以下。聚醚型PUR为内层、聚酯型PUR为外层时,包覆比例由1:1变为1:1.5,初期释放率由7.17%下降到0.15%,说明随着聚醚型PUR含量的增加,聚醚/聚酯型包膜尿素的初期释放率明显降低;包覆比例由1:1变为1.5:1,初期释放率由7.17%下降到4.63%,说明随着聚酯型PUR含量的增加,聚醚/聚酯型包膜尿素的初期释放率降低,但降幅较小。另外可以发现,聚醚/聚酯型包膜尿素的释放期均长于聚酯/聚醚型包膜尿素的释放期。

当聚酯型PUR为内层、聚醚型PUR为外层时,包覆比例由1:1变为1:1.5或1.5:1,即提高聚醚型或聚酯型PUR的含量,释放期有所延长,但幅度很小;当聚酯型PUR为外层、聚醚型PUR为内层时,提高聚醚型PUR的含量,释放期的延长幅度要明显高于提高聚酯型PUR含量的效果。当包覆比例由1:1变为1.5:1.5时,即聚酯型和聚醚型PUR的质量比不变,但用量增加时,释放期进一步延长,且聚酯型PUR为外层、聚醚型PUR为内层时的释放期延长幅度更高,达84 d。



1—聚酯/聚醚型; 2—聚醚/聚酯型

包覆比例: a—1:1; b—1:1.5; c—1.5:1; d—1.5:1.5

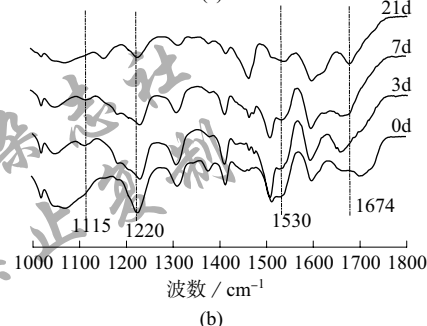
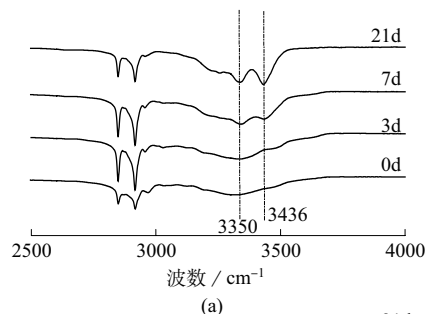
图4 两种类型 PUR 膜材在不同包覆比例下互换包覆

尿素后尿素的释放曲线

在水中浸泡初期,聚酯/聚醚型包膜尿素中聚醚型 PUR 外层阻碍了尿素的释放,初期释放率很低。随时间推移,聚酯型 PUR 内层不断溶胀,使得外层膜孔隙增大,从而加快尿素释放;聚醚/聚酯型包膜尿素中聚醚型 PUR 内层不受聚酯型 PUR 外层的溶胀影响,反而聚酯型 PUR 外层对聚醚型 PUR 内层有保护作用,延缓了尿素的释放速,包膜尿素的释放期延长。

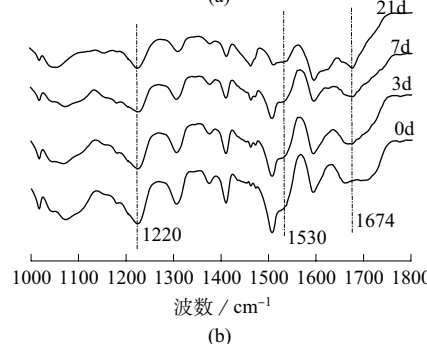
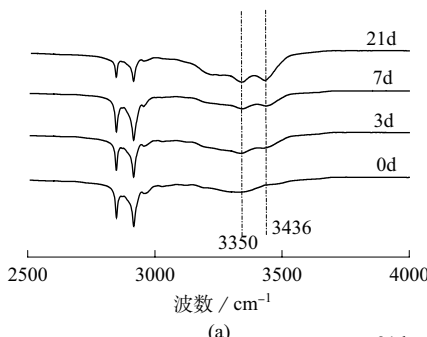
2.5 FTIR 分析

由上述分析可知,不同包覆比例下的包膜尿素的释放率随时间的变化趋势相似,说明其释放机理基本相同。因此,以包覆比例 1:1 的聚酯/聚醚型和聚醚/聚酯型包膜尿素为例,利用 FTIR 研究了不同时间下两者的结构变化,如图 5 和图 6 所示。



a—波数 2500~4000 cm^{-1} ; b—波数 1000~1800 cm^{-1}

图5 包覆比例为 1:1 的聚酯/聚醚型包膜尿素的 FTIR 谱图



a—波数 2500~4000 cm^{-1} ; b—波数 1000~1800 cm^{-1}

图6 包覆比例为 1:1 的聚醚/聚酯型包膜尿素的 FTIR 谱图

由图 5 和图 6 可以看出,未在水中浸泡前,两类包覆膜材的主要吸收峰有 1220 cm^{-1} 处酯基的 C—

O 峰、 1115 cm^{-1} 处醚基的 C—O—C 峰、 3350 cm^{-1} 处的 N—H 伸缩振动吸收峰、 $2850\sim 2990\text{ cm}^{-1}$ 处的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 峰、 $1650\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 处氨基甲酸酯的 C=O 伸缩振动吸收峰、 1530 cm^{-1} 处是—OH 基团—NCO 基反应生成的氨基甲酸酯的特征吸收峰(包含 N—H 变角振动和 C—N 伸缩振动吸收峰),说明多元醇与异氰酸酯在尿素表面反应成膜,膜层中有 PUR 的基本结构单元^[11]。

在浸泡 3 d 时,除 $1700\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度减弱外,其它峰没有明显差异,说明水通过膜层的微孔已开始作用于膜层,但膜层结构基本稳定。在浸泡 7 d 时,聚酯/聚醚型包膜尿素中 3436 cm^{-1} 和 1674 cm^{-1} 处均出现了吸收峰,表明膜中有新的基团出现,而新的吸收峰的峰位与尿素的主要吸收峰对应^[12-13]。同时,随着浸泡时间的延长,两吸收峰越来越强,21 d 时两处形成了很强的吸收峰,聚醚/聚酯型包膜尿素也有类似的变化趋势,唯一不同的是在 21 d 时两处的吸收峰强度明显弱于聚酯/聚醚型包膜尿素的膜层,这是前者释放性能优异的原因。

3 结论

(1) 制备的聚醚型 PUR 的疏水性强于聚酯型 PUR,而聚酯型 PUR 热稳定性优于聚醚型 PUR。

(2) 聚酯型与聚醚型 PUR 膜与尿素之间紧密结合、无明显缺陷。

(3) 聚醚/聚酯型包膜尿素的释放期长于聚酯/聚醚型包膜尿素的释放期,当包覆比例为 1.5:1.5 时,其释放期可延长至 84 d。结合聚酯型 PUR 及聚醚型 PUR 的理化性能,可以通过两者配比调控包膜尿素的释放期。

参考文献

- [1] 张军瑞,戴子林,涂伟萍,等.高性能透明聚氨酯的研究进展[J].材料导报,2013,27(17):91-94.
Zhang Junrui, Dai Zilin, Tu Weiping, et al. Progress of high-performance transparent polyurethanes[J]. Materials Review, 2013, 27(17):91-94.
- [2] 雷冰,胡毅钧,胡胜楠,等.聚氨酯类弹性体涂层性能研究进展及应用[J].上海涂料,2015,53(9):27-31.
Lei Bing, Hu Yijun, Hu Shengnan, et al. The properties research progress and application of polyurethane elastomer coating[J]. Shanghai Coatings, 2015, 53(9):27-31.
- [3] 陈杰,程锐,曲均峰,等.聚氨酯包膜控释尿素制备工艺与养分释放特性研究[J].化肥工业,2014,41(2):11-15.
Chen Jie, Chen Rui, Qu Junfeng, et al. Study of preparation technology and nutrient release characteristics of polyurethane coated

- controlled release urea[J]. Fertilizer Industry, 2014, 41(2):11-15.
- [4] 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.
Wang Guoxi, Li Qingshan, Ru Tiejun, et al. Polyurethane slow / controlled release fertilizer preparation and characterization of coatings[J]. Polyurethane Industry, 2010, 25(3):16-18.
- [5] Azeem B, KuShaari K, Man Z B, et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer[J]. Journal of Controlled Release, 2014, 181(1):11-21.
- [6] Li Qingshan, Wu Shu, Ru Tiejun, et al. Synthesis and performance of polyurethane coated urea as slow / controlled release fertilizer[J]. Journal of Wuhan University of Technology:Material Science in English, 2012, 27(1):126-129.
- [7] Yang Yuechao, Zhang Min, Li Yucong, et al. Improving the quality of polymer-coated urea with recycled plastic, proper additives, and large tablets[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(45):11 229-11 237.
- [8] 宫涛,杨树竹.聚氨酯包膜缓释肥的制备及性能的研究[J].聚氨酯工业,2014(2):33-36.
Gong Tao, Yang Shuzhu. Preparation and properties of polyurethane coated slow-release fertilizer[J]. Polyurethane Industry, 2014(2):33-36.
- [9] 李旭华,周长波,裴倩倩,等.硬质聚氨酯泡沫塑料在氮气中的热解动力学研究[J].环境科学与管理,2013(11):72-75.
Li Xuhua, Zhou Changbo, Pei Qianqian, et al. Kinetics of thermal decomposition of waste polyurethane foam in N_2 [J]. Environmental Science and Management, 2013(11):72-75.
- [10] 陈晓东,周南桥,许佳润,等.微观镜像分析法在聚氨酯微相分离结构研究中的应用[J].橡胶工业,2010,57(9):564-570.
Chen Xiaodong, Zhou Nanqiao, Xu Jiarun, et al. Application of microscopic image analysis method in the study of micro phase separation structure of polyurethane[J]. China Rubber Industry, 2010, 57(9):564-570.
- [11] 周虎,寻瑞平,吴科建,等.温度和 pH 双重敏感聚氨酯膜材料的制备及其性能[J].功能高分子学报,2014(4):19-25.
Zhou Hu, Xun Ruiping, Wu Kejian, et al. Preparation and properties of temperature and PH sensitive polyurethane membranes[J]. Journal of Functional Polymers, 2014(4):19-25.
- [12] 吴舒,茹铁军,王金铭. FTIR 研究聚氨酯包膜尿素的溶胀度与控释机理[J].光谱学与光谱分析,2013,32(5):1 198-1 201.
Wu Shu, Ru Tiejun, Wang Jinming. FTIR spectra study on swellability and controlled-release mechanism of polyurethane coated urea[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 32(5):1 198-1 201.
- [13] 吴舒,李青山,茹铁军,等.聚氨酯包裹尿素缓/控释肥膜结构的 FTIR 研究[J].光谱学与光谱分析,2011,31(3):630-634.
Wu Shu, Li Qingshan, Ru Tiejun, et al. FTIR spectra study on film of polyurethane coated urea controlled-release fertilizer[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(3):630-634.