酰氯接枝淀粉缓释肥包膜材料的制备与表征

薛朝臣,马海红,徐卫兵,周正发 (合肥工业大学化学与化工学院,安徽合肥 230009)

摘要 [目的]探讨淀粉的接枝改性对缓释肥包膜材料疏水性及尿素缓释性能的影响。[方法]以吡啶为溶剂,采用硬酯酰氯对淀粉进行接枝改性,并通过流延法制得一系列接枝改性膜。采用元素分析法对所得接枝改性膜的取代度进行分析,采用 FT - IR、扫描电镜对其结构形貌进行表征,通过接触角、尿素渗透性及生物降解性等测试对改性膜性能进行分析。[结果]随着接枝取代度的增加,改性膜的接触角迅速增大,达 110°以上,疏水性增强。7 d 尿素累积渗透率下降,最低达 23.6 %。接枝改性后,膜材的生物降解速率下降,60 d 的降解率由纯淀粉的 86.0 % 降至 29.3 %。[结论]通过调节反应时间及酰氯与淀粉的添加比例,获得不同缓释性的酰化淀粉膜,以满足不同农作物在不同生长周期对养分的要求。

关键词 硬酯酰氯;改性淀粉膜;渗透性;生物降解性
中图分类号 S145.6 **文献标识码** A **文章编号** 0517 - 6611(2017)12 - 0096 - 04

Preparation and Characterization of Acyl Chloride Grafted Starch Coating Materials of Fertilizers

XUE Chao-chen, MA Hai-hong, XU Wei-bing et al (School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009)

Abstract [Objective] To study the effect of grafting modification of starch on slow release property of urea and hydrophobicity of the membrane material. [Method] A series of modified starch membrane, which modified by grafting with stearyl chloride, were prepared by the method of casting. The grafting degree, structure and morphology of as-prepared modified starch membrane were characterized by elemental analyzer, infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. And the properties of as-prepared modified starch membrane were characterized by contact angle analysis method, urea permeability and biodegradability under national conditions. [Result] With the increase of grafting degree, the hydrophobicity increased and the contact angle increased rapidly, and reached to above 110 degrees. And the accumulated permeability of urea of 7 days decreased, with a minimum value of 23.6%. The biodegradation rate of the membrane decreased, and the degradation rate of 60 days decreased from 86% of pure starch to 29.3% after graft modification. [Conclusion] The acylated starch films with different release properties, which can meet the different requirements of nutrient of different crops in different growth periods, were obtained by adjusting the reaction time and the proportion of added chloride and starch.

Key words Stearyl chloride;Modified starch membrane;Permeability;Biodegradability

缓/控释包膜肥料与传统肥料相比,具有利用率高、肥效长、养分淋失少等特点[1]。但该类肥料的包膜层大多数为聚烯烃[2]、聚氨酯[3]类合成高分子材料,不能被植物吸收,易对环境造成二次污染[4],因此筛选缓/控释性能好的可生物降解包膜材料非常必要[5]。淀粉作为一种天然高分子材料,具有来源广泛、价格低廉且具有生物降解等特点[6],是可生物降解型缓/控释包膜材料的主要筛选方向。但由于淀粉膜脆性大、低温水分散性差、疏水性和渗透力差等缺点使其应用受到限制[7]。

为了提高淀粉的缓释性,Niu 等[8]使用聚醋酸乙烯酯接枝玉米淀粉,降低了玉米淀粉的吸水率,使氮肥在水中释放时间由纯玉米淀粉包裹时的 8 h 延长至 28 h。Jin 等[9]使用淀粉接枝聚丙烯酸 - 丙烯酰胺的共聚物,使养分在 30 d 仅释放 60%,大大提高了淀粉的缓释性能。笔者通过十八烷基碳酰氯接枝玉米淀粉,使玉米淀粉主链引入长链烷基,制得一定取代度的酰化玉米淀粉,提高了淀粉的疏水能力;通过调节反应时间及酰氯与淀粉的添加比例,获得不同取代度的酰化玉米淀粉膜,以满足不同农作物在不同生长周期对养分的要求。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器 玉米淀粉,试剂级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品,使用前于 60 ℃干燥至质量恒定;硬酯酰氯(97%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品;其他试剂均为分析纯。JC2000C1 接触角测试仪,上海中晨数字技术设备有限公司;Vario EL cube 元素分析仪,德国 Elementar 有限公司;Nicolet67 傅里叶红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;JSM - 6490LV 型扫描电子显微镜,日本电子公司;UV - 2550 紫外可分光光度计,日本岛津;自制尿素渗透装置。

1.2 试验方法

1.2.1 成膜液的制备。将经过干燥处理的玉米淀粉缓慢加入含有 60 mL 吡啶的三口烧瓶中,在机械搅拌、冷凝回流、110 ℃油浴条件下糊化 1 ~ 2 h。冷却至室温,并在冰水浴条件下逐滴加入一定量硬酯酰氯,待滴加完毕后将反应体系升温至 95 ℃,在冷凝回流、机械搅拌条件下继续反应 4 ~ 6 h。反应产物用无水乙醇及蒸馏水反复洗涤 3 次,得到酰化淀粉粗产物,将该产物放入索式提取器中,用丙酮抽提 8 h,真空干燥 24 h,得到酰化玉米淀粉的固体产物。将该产物在三氯甲烷中溶解,得到酰氯接枝淀粉的成膜液。硬酯酰氯接枝淀粉成膜液配方见表 1。

表 1 硬酯酰氯接枝淀粉改性膜的配方

Table 1 The formulation of modified starch with stearyl chloride

组别 Group	玉米淀粉 Corn starch//g	硬酯酰氯 Stearyl chloride//g	接枝反应时间 Grafting reaction time//h
E_0	5	0	0
E_1	5	20	5
E_2	5	25	4
E_3	5	25	5
E_4	5	25	6
E_5	5	30	5

作者简介 薛朝臣(1986—),男,安徽宣城人,硕士研究生,研究方向:精细与功能高分子设计与合成。

收稿日期 2017 - 02 - 22

1.2.2　缓释膜的制备。取 2 mL 成膜液滴加至一直径 12 cm 单面抛光硅片的一侧,使用一定规格的涂膜器将成膜液均匀涂覆在硅片上并小心除去表面存在的少量气泡。最后将其整体放置在真空干燥箱中,在 25 ℃、-0.1 MPa 下干燥 24 h,待溶剂完全挥发,将缓释膜从硅片上小心取下,即得到硬酯酰氯接枝淀粉改性膜。将其修剪成合适大小,备用。

1.3　测试与表征

1.3.1　取代度测定。酰氯接枝淀粉的取代度是指在淀粉分子链中,每个 D-吡喃葡萄糖基单元中被取代羟基的数目。样品经干燥处理后,通过 Vario EL cube 元素分析仪测定接枝产物中 C、H、O 元素的含量,通过 C 元素含量计算样品的取代度(DS)[10],计算公式:

$$DS = [81C - 3\,600]/[10\,800 - 133C]$$

式中,C 为试样中碳的质量百分含量。

1.3.2　红外光谱测定。采用 Spectrum 100 型红外光谱仪对硬酯酰氯接枝淀粉改性膜进行分析测试。采用全反射法,扫描波数为 400 ~ 4 000 cm^{-1}。

1.3.3　接触角测试。可通过接触角大小判断硬酯酰氯接枝淀粉改性膜亲疏水性的变化。在 25 ℃条件下,用微量注射器吸取一定量的蒸馏水滴在待测膜的表面,迅速通过接触角测试仪捕捉液滴的形貌特征,并测定纯水在膜材上的接触角。

1.3.4　扫描电镜测试。通过扫描电镜对硬酯酰氯接枝淀粉改性膜的表面形貌进行观察,使用日本电子公司的 JSM-6490LV 型扫描电镜观察缓释膜在渗透前后的表面形貌。测试条件:将膜材制成 1 cm × 1 cm 的小块试样,使用导电胶固定,并进行喷金处理,在电镜下通过调节倍率,观察样品表面的形貌特征。

1.3.5　缓释膜渗透性测试。自制尿素渗透装置见图 1。其中左、右两侧为有机玻璃制作而成的对称型结构,中间为可以放置膜材的法兰。将用于渗透试验的改性膜夹于测试装置的法兰盘内。装置右侧盛放浓度 100 g/L 的尿素溶液 250 mL,左侧盛放 250 mL 蒸馏水。每隔 24 h 取出左侧装置中的溶液即为测试样,并重新加入 250 mL 蒸馏水。重复此步骤 7 d。

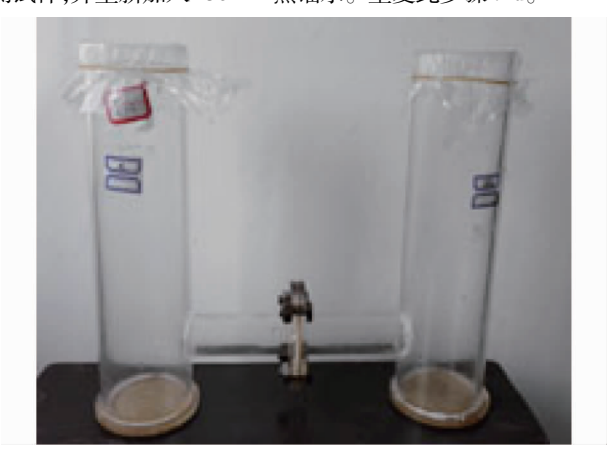


图 1　自制尿素渗透装置

Fig. 1　Urea diffusion device

使用日本岛津公司的 UV-2550 型紫外可见分光光度计测定试样溶液在 430 nm 处的吸光度,通过标准曲线获得该吸光度下的尿素浓度,从而获得测试样的尿素累积释放率与时间的关系。

1.3.6　可生物降解性测定。通过生物降解性测试,获得包膜材料的降解周期和降解性能。将制得的缓释膜裁剪为 3 cm × 3 cm 小块,称重后埋入含有农田土壤的托盘内,置于户外,并定期给托盘补水,保持盘内土壤水分适宜。每隔 15 d取出一组样品(每组为 2 块膜),洗净薄膜并干燥,称重,取 2 块膜失重率的平均值。失重率(λ)计算公式:

$$\lambda = (m_0 - m_1)/m_0 \times 100\%$$

式中,m_0 为降解前样品质量,g;m_1 为降解后样品质量,g。

2　结果与分析

2.1　改性膜结构表征

2.1.1　取代度。E_1 ~ E_5 组硬酯酰氯接枝淀粉的取代度分别为 0.43、0.51、0.61、0.58、0.70。比较 E_1、E_3、E_5 组取代度可知,在其他反应条件一定的情况下,酰氯接枝淀粉的取代度随酰氯所占比例的增加而增加,因为随着酰氯的增加,与淀粉结构中羟基反应的概率增加,取代度增大。比较 E_2、E_3、E_4 组取代度可知,在其他反应条件一定的情况下,酰氯接枝淀粉的取代度随时间的增加而增加,这是因为随着反应时间的增加,酰氯与淀粉充分接触,反应完全。其中 E_4 组(反应时间为 6 h)的产物取代度较 E_3 组(反应时间为 5 h)的产物取代度略低,可能由于随着反应时间的延长,部分产物分解。故反应时间为 5 h 较为合适。

2.1.2　红外光谱分析。纯淀粉、硬酯酰氯接枝淀粉改性膜的红外光谱见图 2。由图 2 E_0 曲线可知,纯淀粉在 853 cm^{-1} 处产生了 D-吡喃葡萄糖结构的特征峰;在 3 000 ~ 3 600 cm^{-1}存在一个峰形较宽的强吸收峰,属于羟基伸缩振动峰。

比较 E_0 和 E_1、E_3、E_5 曲线可知,随着接枝反应的进行,该宽而强的吸收峰强度逐渐减弱,这可能是由于淀粉中羟基被取代的结果。在 2 859 cm^{-1}处出现了甲基(CH_3)的对称和不对称伸缩振动峰以及在 1 740 cm^{-1}附近出现了尖锐和明显的酯键中羰基的伸缩振动吸收峰,该 2 处峰的出现说明酰氯接枝淀粉成功。

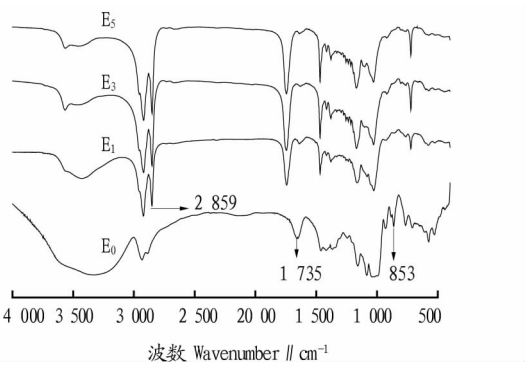
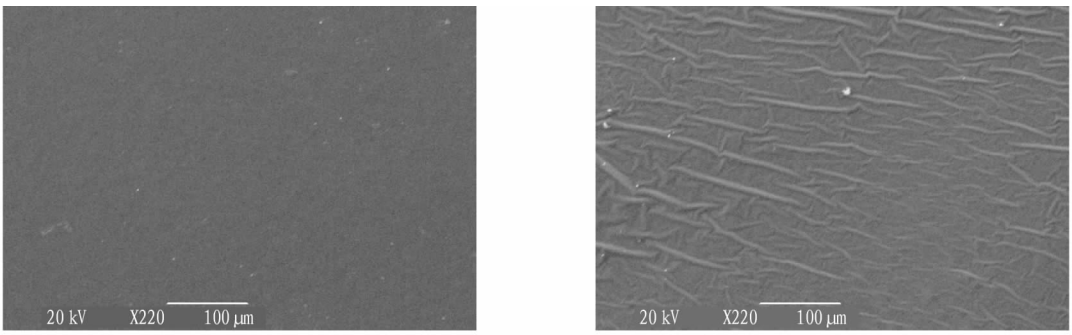


图 2　硬酯酰氯接枝淀粉改性膜的红外光谱

Fig. 2　FT-IR spectra of modified starch films with stearyl chloride

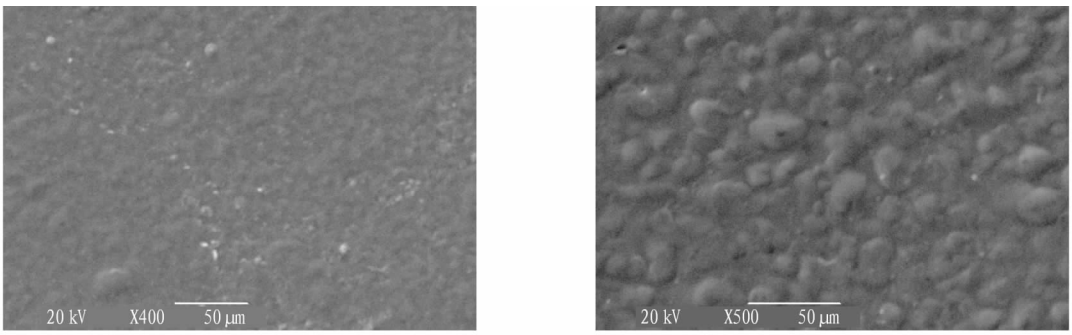
2.1.3　表面形貌分析。纯淀粉膜在尿素渗透前后的电镜图见图 3。硬酯酰氯接枝淀粉改性膜尿素渗透前后的扫描电镜照片见图 4。



渗透前 Before penetration　　渗透 7d 后 After permeating 7 d

图 3　纯淀粉膜尿素渗透前后的 SEM 照片

Fig. 3　SEM photos of the surface of pure starch



渗透前 Before penetration　　渗透 7d 后 After permeating 7 d

图 4　硬酯酰氯接枝淀粉改性膜尿素渗透前后的 SEM 照片

Fig. 4　SEM photos of the surface of modified starch films with stearyl chloride

由图 3 可知,纯淀粉膜表面均匀、无裂纹,成膜性良好,但经过 7 d 尿素渗透后,淀粉膜中的淀粉颗粒由于吸水溶胀而变大,表面明显粗糙,对养分的渗透性能较差。

由图 4 可知,酰氯接枝淀粉膜渗透前表面局部存在微凸,可能为接枝反应产生,膜表面无较大的孔隙,说明成膜性较好。渗透后,由于溶胀作用,微凸变大。膜表面虽吸水溶胀,但未出现较大孔洞。说明接枝改性后的淀粉膜对尿素的渗透性较纯淀粉低。

2.2　亲疏水性　膜材的亲疏水性可通过其水的接触角大小间接反映。纯淀粉膜以及 m(硬酯酰氯):m(淀粉) = 25∶5而反应时间不同的改性淀粉膜的接触角见图 5。其中,E_0、E_2、E_3 和 E_4 接触角大小分别为 45°、113°、128°和 114°。

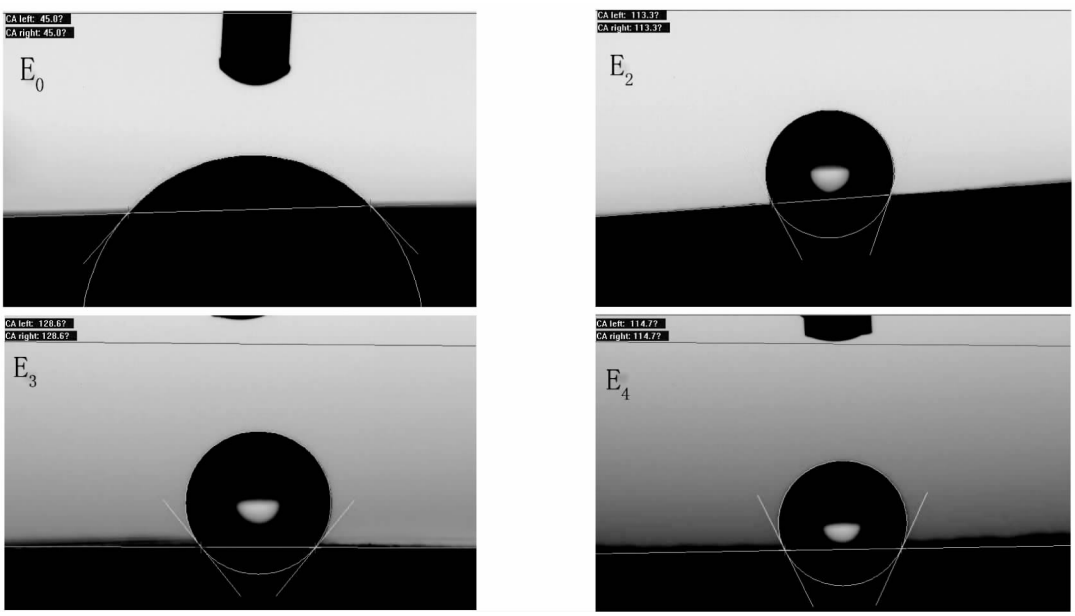


图 5　硬酯酰氯接枝淀粉改性膜的接触角

Fig. 5　Contact angles of modified starch films with stearyl chloride

由图 5 E_0 可知,纯淀粉的接触角为 45°,亲水性较强。比较 E_0 和 E_2、E_3、E_4 的接触角可知,经过酰氯接枝后,膜材的接触角迅速增大,达 110°以上,这说明酰氯接枝淀粉改性成功,改善了原淀粉的亲水性,改性后的淀粉膜疏水性增强。

由图 5 可知,增加酰氯与淀粉的反应时间,其膜材的疏水性变化较小,但有一定的变化,由 E_2 到 E_3,接触角逐渐增大,但由 E_3 至 E_4,随着反应时间的增加,接触角不再增加,说明此时酰氯与淀粉的接枝率较难再提高,接枝率基本无变化。该结果与取代度的结果一致。

2.3　尿素渗透性　反应时间为 5 h、不同质量比的接枝淀粉改性膜的 7 d 尿素累积渗透曲线见图 6;质量比相同[m(硬酯酰氯):m(淀粉) = 25:5]、不同反应时间的硬酯酰氯接枝淀粉改性膜的 7 d 尿素累积渗透曲线见图 7。纯淀粉膜由于其强亲水性,对尿素溶液几乎无缓释性能,故未在曲线中描述。

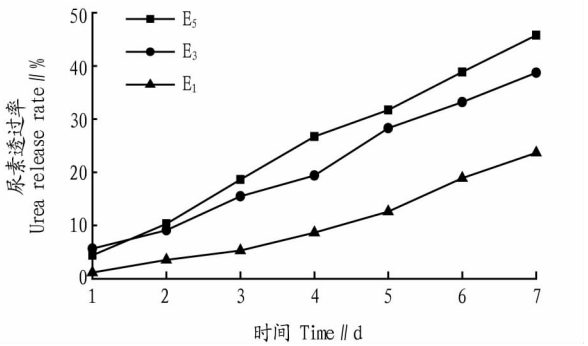


图 6　不同质量比的硬酯酰氯接枝淀粉改性膜的尿素累积渗透曲线

Fig. 6　Urea accumulative permeation curve of different quality ratio of modified starch films with stearyl chloride

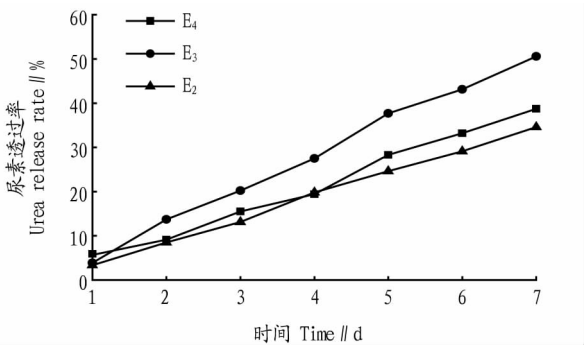


图 7　不同反应时间的硬酯酰氯接枝淀粉改性膜的尿素累积渗透曲线

Fig. 7　Urea accumulative permeation curve of modified starch films with stearyl chloride in different reaction times

由图 6、7 中 E_1、E_2、E_3、E_4、E_5 与 E_0 比较可知,酰氯接枝淀粉改性膜对尿素的累积渗透率较纯淀粉膜对尿素累积渗透率均降低,纯淀粉膜几乎无缓释性能,而酰氯接枝改性淀粉膜 24 h 尿素累积渗透率最高为 5.6%,7 d 累积渗透率最高,为 50.6%,均有不同程度的缓释性能。

比较图 6 中 E_1、E_3、E_5 可知,当接枝反应时间为 5 h,酰氯与淀粉的质量比分别为 20:5、25:5、30:5,随着接枝反应中酰氯质量比的增加,对尿素的累积渗透率也逐渐增加,这可能由于该反应中的接枝率高于一定值后,随着接枝率的增加,成膜后膜材的孔隙率增大,不利于对尿素的渗透释放。

由图 7 中 E_2、E_3、E_4 可知,当 m(硬酯酰氯):m(淀粉) = 25:5,反应时间分别为 4、5、6 h,随着反应时间的延长,其改性膜对尿素的渗透性反而加大,这可能由于随着反应时间的增加,接枝产物存在一定的分解;或者可能由于接枝产率增加后,支链增加,成膜后的孔隙率增加,对尿素的渗透性反而加大。

2.4　生物降解性　纯淀粉膜、m(硬酯酰氯):m(淀粉) = 25:5,而反应时间不同的改性淀粉膜的生物降解曲线见图 8。由图 8 E_0 可知,纯淀粉在前 15 d 的降解率为 14.4%,而 30 d 的降解达 66.5%,这可能是前期存在一段吸水溶胀期,降解速率相对偏慢,而 15 ~ 30 d 降解迅速加快,说明淀粉非常易降解。在后期,降解速率略偏慢,直至 60 d,降解率达 86.0%。

比较 E_0 和 E_2、E_3、E_4 可知,当接枝反应发生后,膜材的降解速率迅速下降,可能是因为引入了疏水的长链烷基,60 d 的降解率最高,为 29.3%,由此可知,接枝反应发生后,改性淀粉生物降解速率下降。

比较 E_2、E_3、E_4 可知,随着交联反应时间的变化,其生物降解速率基本相近,说明取代度相近的情况下,对降解速率影响不大。

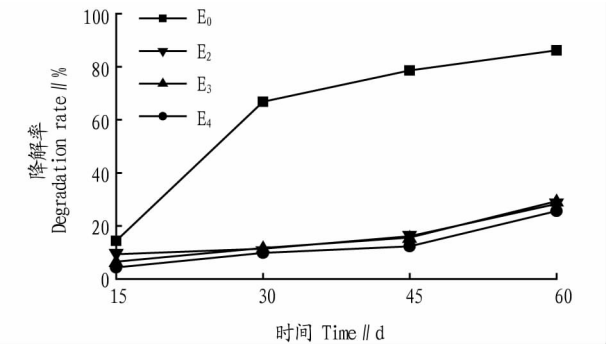


图 8　硬酯酰氯接枝淀粉改性膜的生物降解曲线

Fig. 8　The biodegradation curve for modified starch films with stearyl chloride

3　结论

纯淀粉膜由于其亲水性,对尿素几乎无缓释性能。经酰氯接枝淀粉后,随着取代度的增加,接触角迅速增大,由纯淀粉膜的 45°增加至 110°以上,疏水性增强。7 d 尿素累积渗透率最高,为 50.6%,最低为 23.6%,说明接枝改性后的淀粉膜 7 d 尿素累积渗透率均有所下降。

酰氯接枝淀粉改性膜较纯淀粉膜的降解周期延长,纯淀粉膜 60 d 降解率达 86.0%;而接枝反应发生后,膜材的生物降解速率下降,60 d 的降解率最高,为 29.3%。

参考文献

[1] 景旭东,林海琳,阎杰. 新型缓释/控释肥包膜材料的研究与展望[J]. 安徽农业科学,2015,43(2):139 - 141.

[2] LI D C,XU M G,QIN D Z,et al. Polyolefin-coated urea improves nitrogen use efficiency and net profitability of rice-rice cropping systems[J]. International journal of agriculture and biology,2015,17(6):1083 - 1090.

(下转第 117 页)

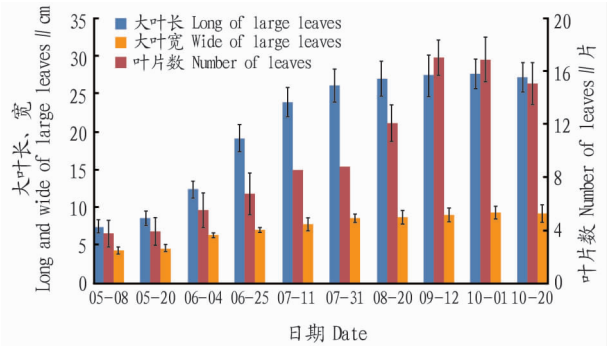


图 1　亳州紫菀营养生长期叶片数量性状变化

Fig. 1　Number traits change of Bozhou's *Aster tataricus* leaves during vegetative period

2.2.2　根茎。由图 2 可知,根茎直径在整个营养生长期平稳增加,从 0.5 cm 增至 5.5 cm;根茎重量前期增加缓慢,进入 8 月份迅速增加,10 月份趋于平稳。

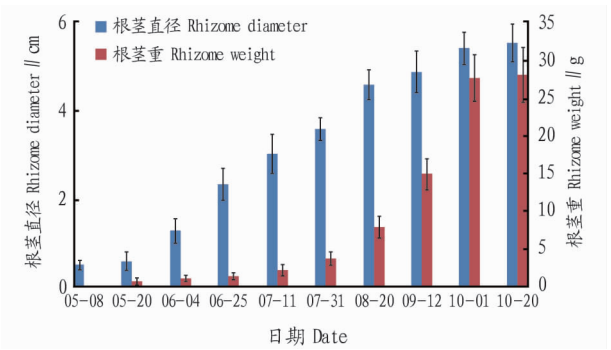


图 2　亳州紫菀营养生长期根茎数量性状变化

Fig. 2　Number traits change of Bozhou's *Aster tataricus* rhizome during vegetative period

2.2.3　根。由图 3 可知,须根数量在 5—6 月份缓慢增加,数量从 2 个增至 8 个,7—9 月中旬迅速增加,数量增至 60 个左右;根的重量在 5—7 月份平稳增加,从 1.0 g 增至 2.5 g,从 8 月份开始迅速增加,略晚于数量迅速增长期,直至 9 月中旬趋于平稳。

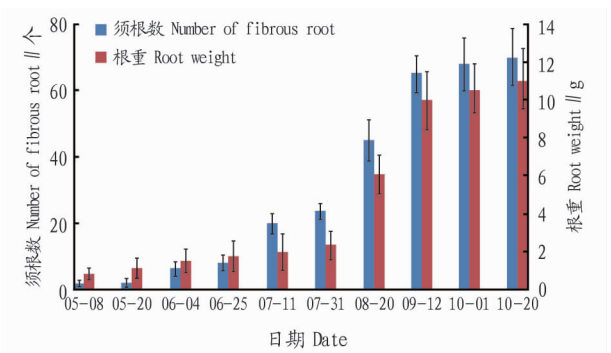


图 3　亳州紫菀营养生长期根数量性状变化

Fig. 3　Number traits change of Bozhou's *Aster tataricus* root during vegetative period

3　讨论

亳州属于暖温带气候区,土质为沙质壤土,有闻名全国的中药材交易市场和深厚的中医药文化底蕴,为紫菀的栽培、销售和使用提供得天独厚的有利条件。紫菀为多年生草本植物,亳州地产紫菀为栽培道地药材,一般春播或秋播,一年采收。紫菀的营养生长大致经历出苗期、器官完善期和快速生长期 3 个过程。在出苗期,由于繁殖材料母根茎节处的芽均有可能萌发,因而栽种时母根茎截取的长度和芽数影响植株出苗后的密度,进而影响后期生长;同时母根茎的覆土深度也直接影响出苗速度。进入器官完善期,叶片积累养分的能力与根茎和根的发育速度直接相关。

在亳州紫菀整个生长过程中,8 月份均为叶片、根茎和根的迅速生长期,表明紫菀植株生长过程中地上部分和地下部分营养供需的相关性和一致性。一年生紫菀的叶片均为基生叶,呈长椭圆状,数量性状变化主要表现为叶片长度和数量。紫菀作为亳州道地药材,长期以来以根茎为繁殖材料,导致药材品质下降。根和根茎作为紫菀的药用部位,其根的数量和重量、根茎重量可直接反映药材品质,研究表明,根的数量在 7—9 月中旬迅速增加,根和根茎的重量均从 8 月份开始迅速增加,9—10 月份趋于平稳,说明 7—9 月份为亳州紫菀药材形成关键期。在此期间,一方面,要注意合理施肥,同时应根据天气变化适量浇水;另一方面,2012 年亳州 7—8 月份的平均最高气温分别为 35、33 ℃,同时也是雨量集中期,形成雨热同季,因此在注重营养生长的同时还要加强病虫害的防治,如根腐病和黑斑病[8]。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 322.
[2] 侯海燕,陈立,董俊兴. 紫菀化学成分及药理活性研究进展[J]. 中国药学杂志,2006,41(3):161 - 163.
[3] 陈仁山. 药物出产辩[M]. 广州:广东中医药专门学校,1931:33,42 - 43,45.
[4] 钟泰. 亳州志[M]. 北京:中华书局,1895:57 - 64.
[5] 郭伟娜, 王蓉, 黄力,等. 紫菀根的结构与主要药用成分积累研究[J]. 热带亚热带植物学报, 2017(1):98 - 104.
[6] 曹贵阳, 张瑞, 霍金海. 紫菀药材的 HPLC 指纹图谱研究[J]. 黑龙江中医药, 2015, 44(2):69 - 70.
[7] 刘可越, 张铁军, 高文远,等. 紫菀化学成分的研究[J]. 中草药, 2006, 37(1):31 - 33.
[8] 蒋学杰,卢世恒. 紫菀标准化种植[J]. 特种经济动植物,2011,14(1):37.

(上接第 99 页)

[3] LI Q S,WU S,RU T J,et al. Synthesis and performance of polyurethane coated urea as slow/controlled release fertilizer[J]. Journal of wuhan university of technology materials science edition,2012,27(1):126 - 129.
[4] 刘伯业,陈复生,何乐,等. 可生物降解材料及其应用研究进展[J]. 塑料科技,2010,38(11):87 - 90.
[5] 周磊,汤脱险,魏嵬,等. 完全生物降解塑料的研究进展[J]. 安徽农业科学,2012,40(13):7867 - 7871.
[6] 杨铁金,王琦,厉悦,等. 玉米淀粉基缓释膜的制备及表征[J]. 安徽农业科学,2011,39(12):7011 - 7013.
[7] 罗睿. 淀粉接枝共聚物的合成、表征及应用[D]. 长春:东北师范大学,2006:6 - 7.
[8] LIU Y S,LI H C. Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(vinyl acetate)[J]. Industrial and engineering chemistry research,2012,51(38):12173 - 12177.
[9] JIN E Q,LI M L,XI B J,et al. Effects of molecular structure of acrylates on sizing performance of allyl grafted starch[J]. Indian journal of fibre and textile research,2015,40(4):437 - 446.
[10] 张炯亮,李芝藩. 羧甲基淀粉取代度测定方法的改进[J]. 石油化工应用,2006,25(6):30 - 35.