复合材料学报 第31卷 第6期 12月 2014年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 31 No. 6 December 2014

文章编号：1000-3851(2014)06-1422-06

纳米 TiO_2 - LDPE 复合材料包膜控释肥残膜的降解特性

李丽霞[1,2]，曹 兵*[1,2]，李鸿雁[1,2]，肖 强[1,2]，倪小会[1,2]，徐秋明[1,2]
(1. 北京市农林科学院 植物营养与资源研究所，北京 100097；2. 北京市缓控释肥料工程技术研究中心，北京 100097)

摘 要： 将纳米 TiO_2 与低密度聚乙烯(LDPE)复合形成包膜液，采用喷动流化床包膜设备制备了纳米 TiO_2 - LDPE 复合材料包膜控释肥。在水浸泡法研究控释肥养分释放特征的基础上，对人工加速老化条件下光照不同时间的控释肥残膜进行失重率测定。采用 FT-IR、DSC 和黏度法等分析了纳米 TiO_2 对控释肥残膜光催化降解特性的影响，探讨了残膜在光照前后的分子量和羰基指数等的变化规律。结果表明：光催化剂加入后，控释肥的养分释放速率降低且释放期变长；疏水纳米 TiO_2 对控释肥残膜的降解具有显著的促进作用，当添加的质量分数为 1%时，降解性能最好。随着残膜的降解程度增大，残膜中 LDPE 的羰基指数和结晶度升高，黏均分子量下降。

关键词： LDPE；纳米 TiO_2；表面性质；残膜；降解
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Degradation behavior of residual films of controlled release fertilizers with nano-TiO_2 - LDPE composites

LI Lixia[1,2], CAO Bing*[1,2], LI Hongyan[1,2], XIAO Qiang[1,2], NI Xiaohui[1,2], XU Qiuming[1,2]
(1. Institute of Plant Nutrition and Resource, Beijing Academy of Agricultural and Forestry Sciences, Beijing 100097, China; 2. Research Center of Beijing Municipal Slow and Controlled Release Fertilizers Engineering Technology, Beijing 100097, China)

Abstract: Nano-TiO_2 and low density polyethylene (LDPE) were combined to form coating fluids, and nano-TiO_2 - LDPE composite-coated controlled release fertilizers were prepared in a spouted fluidized bed coating equipment. Based on the research of their release characteristics via water immersion method, the mass loss rates were measured after different irradiation time by artificial accelerated ageing test. The effects of nano-TiO_2 on photo-degradation behavior of residual films were systematically studied by using FT - IR spectroscopy, DSC and viscosimetry. And changes in molecular mass, carbonyl index and others during degradation were discussed. It is found that under the function of photo-catalyst, the urea release rate of controlled release fertilizer has a certain degree of delay, the release period becomes longer and the degradation of residual film is remarkably promoted by hydrophobic nano-TiO_2. Furthermore, residual film shows the best degradation property when the mass fraction of hydrophobic nano-TiO_2 is 1%. With the increasing of degree of residual film degradation, the carbonyl index and crystallinity of LDPE in residual film increase, and the viscosity-average molecular mass decreases.

Keywords: LDPE; nano-TiO_2; surface properties; residual film; degradation

收稿日期： 2013-10-11；**录用日期：** 2014-02-28；**网络出版时间：** 2014-04-08 17:59
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140408.004.html
基金项目： 国家科技支撑计划(2011BAD11B01)；国家自然科学基金(31301846，31301847)；北京市科委项目(Z131100003313004)；北京市农林科学院青年科研基金(QNJJ201213)
通讯作者： 曹 兵，博士，副研究员，研究方向为控释肥研制及应用。 E-mail：caobing@baafs.net.cn

引用格式： *李丽霞，曹 兵，李鸿雁，等. 纳米 TiO_2 -LDPE 复合材料包膜控释肥残膜的降解特性 [J]. 复合材料学报，2014，31(6)：1422-1427. Li Lixia, Cao Bing, Li Hongyan, et al. Degradation behavior of residual films of controlled release fertilizers with nano-TiO_2 -LDPE composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(6): 1422-1427.*

控释肥是指能够根据植物不同生长阶段的营养需求特点，调节养分的释放速率及供应强度，使其养分释放模式与作物吸肥同步的新型肥料[1]。从20世纪60年代开始，美国、日本等发达国家着手研制控释肥系列产品，化肥的利用率得以大幅度提高。在其生产技术中使用较多的膜材是聚烯烃[2-4]。考虑到聚烯烃不易降解，易造成所谓的“白色污染”等问题，对可降解聚烯烃树脂包膜肥料的研制已成为国内外研究人员开始重视的研究方向。

现有的可降解聚烯烃树脂包膜肥料主要有两类：第1类为生物降解型[5-6]，主要是利用天然生物可降解材料如淀粉、谷物粉和甲壳素等改性聚烯烃。通常情况下残膜中的可降解材料降解后，聚烯烃仍然以一种低强度、多孔形式的结构存在，其降解时间仍然很长。第2类为光降解型，主要使用共聚和添加光敏剂的方法[7-8]。然而，基于固相光催化反应机制的纳米复合聚烯烃包膜材料的研究未见报道。

纳米 TiO_2 无毒无味且具有良好的固相光催化性能[9]。研究人员已对纳米 TiO_2/聚烯烃复合塑料的光催化降解性能进行了探索[10-12]，制备方法均为熔融共混法。考虑到制备工艺会直接影响光催化剂的分散程度和光电性质等[13]，从而影响聚合物的降解效率。另外，进行农田耕翻等田间作业时，暴露于太阳光下的残膜会发生光降解，减少残膜的累积量，从而实现农业生产体系的循环发展。因此有必要专门针对纳米 TiO_2 -聚烯烃复合材料包膜肥料残膜进行其降解特征研究。

本文在考察纳米 TiO_2 -低密度聚乙烯(LDPE)复合材料包膜控释肥养分释放特征的基础上，对人工加速老化条件下光照不同时间的控释肥残膜进行了失重率测定。同时，采用 FT - IR、DSC 和黏度法等对纳米 TiO_2 的加入及其表面性质对控释肥残膜的降解性能进行了系统研究，分析了光催化剂对控释肥残膜中 LDPE 降解特性的影响，为可降解树脂包膜控释肥的生产和使用提供科学依据。

1 实验材料及方法

1.1 实验原料

采用的实验原料为：LDPE，黏均分子量(M_η)为40 700，北京燕化石油化工股份有限公司；大粒尿素，山东华鲁恒升集团有限公司；锐钛矿型纳米 TiO_2，平均粒径为20 nm，表面改性剂为硅烷，北京德科岛金科技有限公司；四氯乙烯，北京化工厂；十氢萘，中国医药集团上海化学试剂公司。

控释肥包括添加表面性质分别为亲水和疏水的纳米 TiO_2 以及添加质量分数分别为0%、0.5%、1.0%和2.0%的疏水纳米 TiO_2 的包膜控释肥，均为北京市农林科学院植物营养与资源研究所自制[14]。具体过程为：将纳米 TiO_2 与 LDPE 混合加入到盛有四氯乙烯的溶解罐中，在110 ℃下搅拌得到包膜液；将大粒尿素置于自制的流化床喷动塔中，使颗粒呈循环流动状态，干燥热风温度控制在100～110 ℃；将混匀的包膜液雾化喷涂到尿素颗粒表面，并干燥去除溶剂。

残膜为溶空的控释肥残膜，即在肥料的包衣膜上扎一个小孔，浸泡在水中使肥料全部溶出，反复清洗得到残膜供使用。

1.2 光催化降解实验

将残膜放入自制光降解箱(1 m×1 m×1 m)中。光源为2盏30 W的主波长为254 nm的紫外灯，表面皿距紫外线光源15 cm。光催化过程在室温条件下进行，每隔一段时间取样。

1.3 分析与表征

控释肥氮素释放特征采用水浸泡法测定[14]。残膜黏均分子量按 GB/T 1632.3－2010 采用黏度法测定[15]。残膜降解前后的基团变化采用 TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司)进行表征。测量范围为4 000～500 cm^{-1}。残膜的结晶度(X_c)通过 STA 449C 示差扫描量热分析仪(德国耐驰公司)进行测定，升温速率为10 ℃/min，N_2 气氛，计算公式[16]为

$$X_c = \Delta H/\Delta H_s \times 100\% \quad (1)$$

式中：ΔH_s 为完全结晶的聚乙烯的熔融热焓(290 J/g)；ΔH 为焓变。采用场发射扫描电子显微镜(Nova NanoSEM 450 型，美国 FEI 公司)对膜层断面进行观察，断面需经喷金处理，电压为5 kV。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂对控释肥氮素释放特征的影响

通过对控释肥在水中养分释放的测定，可以判断控释肥的释放特征。TiO_2 - LDPE 复合材料包膜控释肥的氮素累积释放特征如图1所示。可以看出，随着时间的变化，释放的养分量逐渐增加，说明3种控释肥表面均能形成较完整的膜，并能使养分通过膜表面的微孔逐渐释放到水中，达到控释的要求。

添加光催化剂后控释肥的养分释放速率有不同程度的降低且控释期延长，对养分的控释效果更好。主要归因于纳米 TiO_2 粒子填充到 LDPE 后，产生了增强效果，从而明显降低了养分的溶出速率[17]。

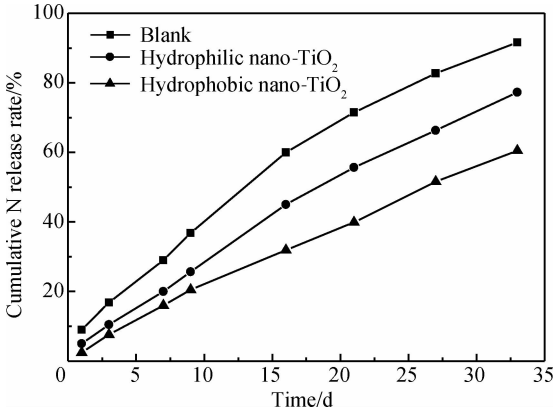


图 1　纳米 TiO_2 -低密度聚乙烯(LDPE)复合材料包膜控释肥的氮素累积释放特征

Fig. 1　Characteristics of cumulative N release from controlled release fertilizers with nano-TiO_2 - low density polyethylene (LDPE) composites

2.2　光催化剂质量分数对残膜光降解过程中质量的影响

图 2 为添加不同质量分数疏水纳米 TiO_2 的 TiO_2 - LDPE 残膜失重率与光照时间的关系。可以看出，在光照 6 d 后才检测到 LDPE 残膜质量的轻微变化，表明纯 LDPE 在紫外光和空气中氧气协同作用下的光氧降解初期几乎不发生降解。纳米 TiO_2 - LDPE 复合材料残膜的降解机制与纯 LDPE 残膜的降解机制不同[18]，经紫外灯照射18d后发生了明显失重。另外，残膜中 TiO_2 的含量越高，降解速率越大，但是其降解速率并不与 TiO_2 的掺入量呈线性关系。随着 TiO_2 的质量分数增加，残膜降解速率的增长率降低。

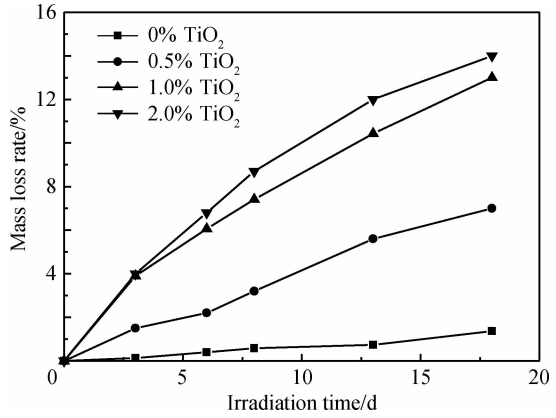


图 2　添加不同质量分数疏水纳米 TiO_2 的 TiO_2 - LDPE 残膜失重率与光照时间的关系

Fig. 2　Relationship between mass loss rate of TiO_2 - LDPE residue films with different mass fractions of hydrophobic nano-TiO_2 and irradiation time

2.3　光催化剂表面性质对残膜光降解过程中质量的影响

图 3 为添加不同表面性质纳米 TiO_2 的 TiO_2 - LDPE 残膜失重率与光照时间的关系。可见，亲水纳米 TiO_2 - LDPE 和疏水纳米 TiO_2 - LDPE 复合材料残膜在光照降解过程中的质量变化随光照时间基本呈线性上升趋势，经紫外灯照射 18 d 后的失重率分别为 5%和 13%，后者的质量损失更多，其光催化活性得到明显提高。这一事实表明，疏水化处理改善了纳米粒子与基体间的相容性，相容性的提高有利于纳米 TiO_2 粒子在 LDPE 基体中的分散。

图 4 为 TiO_2 - LDPE 复合材料包膜断面的 SEM 照片。从图 4(a)中可以看出，大部分疏水 TiO_2 在基体中已达到纳米级分散，形成的聚集体的尺寸小于或接近于 200 nm；图 4(b)中亲水纳米 TiO_2 粒子在基体中发生团聚，团聚体的尺寸接近于微米级。相容性的提高导致疏水纳米 TiO_2 粒子与基体间的界面面积大于亲水纳米 TiO_2 粒子的，两者间接触面积的增大增强了复合材料残膜的光催化降解效果。

2.4　光催化剂对残膜的分子结构和羰基指数的影响

残膜发生降解的另一个显著特征是残膜化学结构的变化。图 5 为光照 18 d 后 TiO_2 - LDPE 残膜

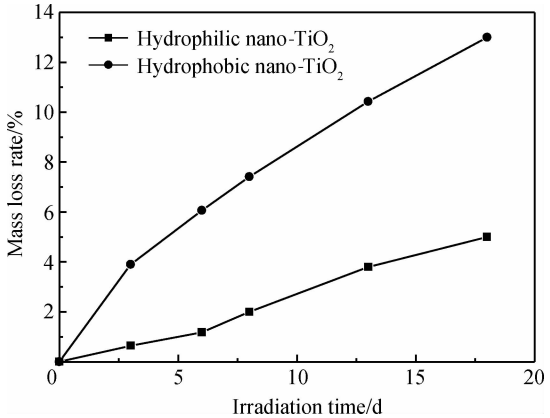
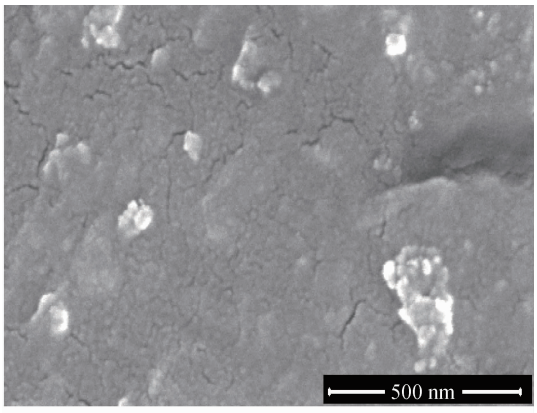
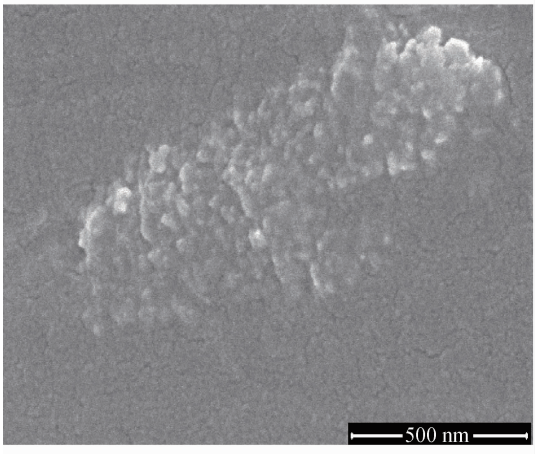


图 3　添加不同表面性质纳米 TiO_2 的 TiO_2 - LDPE 残膜失重率与光照时间的关系

Fig. 3　Relationship between mass loss rate of TiO_2 - LDPE residue films with different surface properties of nano-TiO_2 and irradiation time



(a) Hydrophobic nano-TiO_2–LDPE



(b) Hydrophilic nano-TiO_2–LDPE

图 4　TiO_2－LDPE 复合材料包膜断面的 SEM 照片

Fig. 4　SEM photographs of cross-section of TiO_2－LDPE composite coatings

的红外谱图。2 929 cm^{-1}和 2 848 cm^{-1}为聚乙烯高分子链上的 C－H 键伸缩振动吸收峰，1 466 cm^{-1}为亚甲基（$-CH_2-$）中 C－H 键的剪式振动吸收峰，1 380 cm^{-1}为聚乙烯分子链上支化结构中的端甲基（$-CH_3$）的特征吸收峰，720 cm^{-1}为$(-CH_2-)_n$（$n\geqslant4$）面内摇摆振动所引起的吸收峰。光照后，LDPE 残膜在对应羰基的 1 713 cm^{-1}处有弱吸收，添加亲水纳米 TiO_2 的复合材料残膜中羰基吸收峰强度明显增大。而对于加入疏水纳米 TiO_2 的复合材料残膜，除存在强的羰基峰外，在 3 400 cm^{-1}附近还出现了氢过氧化物（ROOH）的特征吸收峰。文献[19]报道，聚乙烯大分子受到自由基攻击后，会引发断链等降解反应。因此，以上基团的出现表明在紫外光照射过程中 LDPE 发生了强烈的光降解反应，产生了过氧化自由基，过氧化自由基发生光裂解后生成羰基等基团。这充分说明了疏水化处理后，纳米 TiO_2 对残膜中 LDPE 的降解具有极其

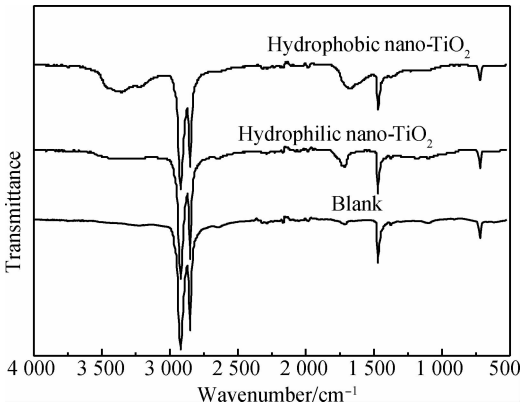


图 5　光照 18 d 后 TiO_2－LDPE 残膜的红外谱图

Fig. 5　FT－IR spectra of TiO_2－LDPE residual films after irradiation of 18 d

明显的促进作用。

文献[20]采用基线法计算得到的羰基指数CI＝A_{1713}/A_{2020}来表征光降解程度。其中，A_{1713}和 A_{2020}分别为红外谱图中 1 713 cm^{-1}处的羰基吸收峰和 2 020 cm^{-1}处 C－H 键变形振动吸收峰的积分面积。表 1 为光照 18 d 后 TiO_2－LDPE 残膜的羰基指数、黏均分子量及结晶度。由表 1 可以看出，复合材料残膜的 CI 值明显大于 LDPE 残膜的，含疏水纳米 TiO_2 的 CI 值最大，这与质量变化的规律一致，说明产生的羰基化合物的量增大，降解程度增大。另外，在光照 18 d 后添加疏水纳米 TiO_2 的复合材料残膜的降解已进入衰变期（CI＞6）[21]，降解过程活跃。

表 1　光照 18 d 后 TiO_2－LDPE 残膜的羰基指数（CI）、黏均分子量（M_η）及结晶度

Table 1　Carbonyl index (CI), viscosity-average molecular mass (M_η) and crystallinity of TiO_2－LDPE residual films after irradiation of 18 d

Residual film	CI	M_η	Crystallinity/%
Contrast	0.2	40 700	16.2
Hydrophobic nano-TiO_2	7.5	30 525	28.3
Hydrophilic nano-TiO_2	4.5	36 630	24.3
Blank	1.0	39 479	18.2

2.5　光催化剂对残膜的黏均分子量及结晶度的影响

分子量降低是 LDPE 大分子发生降解的最直接证据。由表 1 可以看出，除分子结构和 CI 值外，紫外光照射使得残膜的分子量也发生了变化，含质量分数为 1%的疏水纳米 TiO_2 的复合材料残膜，经紫外光照射 18 d 后，分子量的降幅达到 25%，同

含质量分数为 1%的亲水纳米 TiO_2 的复合材料残膜的降幅相比增加了 15%，较纯 LDPE 残膜增加了 22%，这充分表明疏水纳米光催化剂的加入更有利于 LDPE 大分子主链的断裂。

由表 1 还可以看出，添加光催化剂后，复合材料残膜的结晶度明显增大。文献[22]报道，随着光降解反应的进行，LDPE 的相对分子质量降低，而相对分子质量较低的分子链之间的物理缠结点较少，比大分子链更容易取向结晶。这进一步证实了疏水化处理的纳米 TiO_2 加入后，残膜中的 LDPE 更易发生光催化降解，使得分子链断裂。

3　结　论

（1）将纳米 TiO_2 与低密度聚乙烯(LDPE)复合可制备出一种具有光催化活性的复合材料包膜控释肥残膜。纳米 TiO_2 的引入导致包膜控释肥的养分释放速率低于 LDPE 包膜控释肥的，且释放期延长。

（2）人工加速老化条件下对纳米 TiO_2 - LDPE 复合材料包膜控释肥残膜进行的不同光照时间失重率评价结果表明：疏水化纳米 TiO_2 对残膜的降解具有更显著的促进作用，且当添加的质量分数为 1%时，经紫外光照射 18 d 后失重率可达 13%。

（3）随着纳米 TiO_2 - LDPE 复合材料残膜的降解程度增大，残膜中 LDPE 的羰基指数和结晶度升高，而黏均分子量下降。

参考文献：

[1] Trenkel M E. Improving fertilizer use efficiency controlled-release and stabilized fertilizers in agriculture [M]. Paris: International Fertilizer Industry Association, 1997: 11-12.

[2] Yang Y C, Zhang M, Li Y C, 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): 11229-11237.

[3] Shoji S, Kanno H. Use of polyolefin-coated fertilizers for increasing fertilizer efficiency and reducing nitrate leaching and nitrous oxide emissions [J]. Fertilizer Research, 1994, 39(2): 147-152.

[4] Ito R, Golman B, Shinohara K. Design of multi-layer coated particles with sigmoidal release pattern [J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(20): 5415-5424.

[5] Knott J E, Gage P D. Starch filled coextruded degradable polyethylene film: US Patent, 5091262 [P]. 1992-02-25.

[6] 陈　凯，曹一平. 一种包膜材料及可控缓释肥料的包膜方法：中国，03155813.5 [P]. 2005-11-30.
Chen Kai, Cao Yiping. Coating material and method for producing controlled release fertilizer: Chinese Patent, 03155813.5 [P]. 2005-11-30.

[7] Fujita T, Yamashita Y, Yoshida S, et al. Fertilizer with a degradative coating: US Patent, 5009696 [P]. 1991-04-23.

[8] 李亚星，徐秋明，杨宜斌，等. 树脂包衣肥料残膜对土壤植物的影响及光降解膜肥料的研制 [J]. 生态环境学报，2010，19(7)：1691-1695.
Li Yaxing, Xu Qiuming, Yang Yibin, et al. Effect of RCF residual coating on soil and plant and development of photogradable coating of RCF [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(7): 1691-1695.

[9] 谢英娜，安胜利，袁春华. La^{3+}-Pr^{3+} 共掺杂纳米 TiO_2 粉体的光催化性能 [J]. 复合材料学报，2012，29(6)：97-101.
Xie Yingna, An Shengli, Yuan Chunhua. Influence of La^{3+} and Pr^{3+} co-doped on photocatalytic properties of TiO_2 nanoparticles [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(6): 97-101.

[10] Cho S, Choi W. Solid-phase photocatalytic degradation of PVC-TiO_2 polymer composites [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 143(2-3): 221-228.

[11] 梁文耀，罗　颖，董先明，等. PEO 改性纳米 TiO_2 - LDPE 复合薄膜的光降解性能 [J]. 高分子材料科学与工程，2012，28(8)：38-42.
Liang Wenyao, Luo Ying, Dong Xianming, et al. Photocatalytic degradation of nano-TiO_2 - LDPE composite film modified with poly(ethylene oxide) [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(8): 38-42.

[12] 陈　怡，袁　帅，施利毅，等. 高性能光催化降解聚乙烯薄膜的研究 [J]. 高等学校化学学报，2008，29(3)：554-558.
Chen Yi, Yuan Shuai, Shi Liyi, et al. Studies on the photocatalytically degradable polyethylene films [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008, 29(3): 554-558.

[13] 秦舒浩，胡世军，罗 筑，等. 制备工艺对纳米有机蒙脱土/聚酰胺 6-聚丙烯复合材料分散相形态及力学性能的影响 [J]. 复合材料学报，2011，28(6)：14-22.
Qin Shuhao, Hu Shijun, Luo Zhu, et al. Effect of preparation processes on morphology and mechanical properties of nano-organ-montmorillonite/polyamide-6-polypropylene composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(6): 14-22.

[14] 曹　兵，徐秋明，刘宝存，等. 一种 S 型控释尿素及其制备方法：中国，200810113258.7 [P]. 2008-11-12.
Cao Bing, Xu Qiuming, Liu Baocun, et al. S type controlled-release fertilizer and method for preparation thereof: Chinese Patent, 200810113258.7 [P]. 2008-11-12.

[15] 全国塑料标准化技术委员会石化塑料树脂产品分会. GB/T

1632.3－2010 塑料 使用毛细管黏度计测定聚合物稀溶液黏度 第 3 部分：聚乙烯和聚丙烯［S］. 北京：中国标准出版社，2010.

The National Plastic Standardization Technical Committee Petrochemical Products Branch. GB/T 1632.3－2010 Plastics—determination of the viscosity of polymers in dilute solution using capillary viscometer—part 3：polyethylenes and polypropylenes［S］. Beijing：Standards Press of China，2010.

［16］ Wunderlich B. Macromolecular physics［M］. New York：Academic Press，1976：146-147.

［17］ 杨越超，耿毓清，张　明，等. 膜特性对包膜控释肥养分控释性能的影响［J］. 农业工程学报，2007，23(11)：23-29.

Yang Yuechao，Geng Yuqing，Zhang Ming，et al. Effects of coating properties of controlled-release fertilizers on nutrient release characteristics［J］. Transactions of the CSAE，2007，23(11)：23-29.

［18］ 刘再满，丁生龙，柳明珠. 光/生物降解聚乙烯薄膜的光降解性能［J］. 应用化学，2006，23(8)：875-880.

Liu Zaiman，Ding Shenglong，Liu Mingzhu. Photo-degradation properties of photobiodegradable polyethylene films［J］. Chinese Journal of Applied Chemistry，2006，23(8)：875-880.

［19］ Ohtani B，Adzuma S，Nishimoto S，et al. Photocatalytic degradation of polyethylene film by incorporated extra-fine particles of titanium dioxide［J］. Polymer Degradation and Stability，1992，35(1)：53-60.

［20］ Roy P K，Surekha P，Rajagopal C，et al. Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidized polyethylene［J］. Polymer Degradation and Stability，2007，92(6)：1151-1160.

［21］ 肖荔人. $RESt_3$/NiDBC 可环境消纳聚乙烯地膜研制及 NiDBC 晶体结构表征［J］. 环境工程学报，2008，2(12)：1724-1728.

Xiao Liren. Gropingly prepared environmentally digestible PE plastic mulching films with $RESt_3$/NiDBC compound photosensitizer and the characterization of crystal structure for the NiDBC［J］. Chinese Journal of Environmental Engineering，2008，2(12)：1724-1728.

［22］ 包丽华，张　民，杨越超，等. 土壤培养条件下控释肥高分子残膜降解特性研究［J］. 化学试剂，2011，33(6)：537-539.

Bao Lihua，Zhang Min，Yang Yuechao，et al. Degradation behavior of polymer coating residual of controlled release fertilizer under soil incubation environment［J］. Chemical Reagents，2011，33(6)：537-539.