



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113105291 A

(43) 申请公布日 2021.07.13

(21) 申请号 202110437341.5

(22) 申请日 2021.04.22

(71) 申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园

(72) 发明人 宋洁 韩家旋 李龙 陈莉君

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 李红霖

(51) Int. Cl.

C05G 3/00 (2020.01)

C05G 3/40 (2020.01)

C05G 3/50 (2020.01)

C05G 3/80 (2020.01)

C05G 5/35 (2020.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊及其
制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊及其制备方法,属于肥料技术领域。本发明通过将腐殖酸复合肥料和乳化剂溶解于水中,制得水相混合物;将PBAT溶解于溶解剂中,制得油相混合物;将水相混合物均匀分散于油相混合物中后进行乳化,乳化结束后进行固化交联,固化交联后得到产物体系;将所得产物体系抽滤留取具有微胶囊结构的固体产物,得到腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊。所得腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊通过PBAT可自然降解的特性包膜尿素复合肥料来达到缓慢释放养分,减少了环境对肥料的影响,提高肥料利用率;同时减少施肥次数,降低了人工成本并能有效缓释肥料,降低肥料的损失。

1. 一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊的制备方法,其特征在于,将腐殖酸复合肥料和乳化剂溶解于水中,制得水相混合物;将PBAT溶解于溶解剂中,制得油相混合物;将所得水相混合物均匀分散于所得油相混合物中后进行乳化,乳化结束后进行固化交联,固化交联后得到产物体系;将所得产物体系抽滤留取具有微胶囊结构的固体产物,得到腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊。

2. 根据权利要求1所述的一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊的制备方法,其特征在于,腐殖酸复合肥料、乳化剂和水的反应投料比为30g:5~10mL:100mL。

3. 根据权利要求1所述的一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊的制备方法,其特征在于,以质量份数计,腐殖酸复合肥料的各组分包括腐殖酸钾30~50份、尿素20~30份、磷酸钙20~30份、氯化钾20~30份和微量元素5~10份。

4. 根据权利要求3所述的一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊的制备方法,其特征在于,尿素的含氮量为30%~50%,磷酸钙的含磷量为15%~30%,氯化钾的含钾量为15%~30%,微量元素包括Fe、Mn、B、Zn、Cu、Mo、Cl和Ni中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊的制备方法,其特征在于,乳化剂为斯盘20、斯盘40、斯盘60、斯盘65、斯盘80中任意一种。

6. 根据权利要求1所述的一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊的制备方法,其特征在于,PBAT与溶解剂的反应投料比为30~50g:200mL;

其中,PBAT经脱水缩合和升温聚合纯化后制得,其制备过程包括如下操作:在惰性气氛中,将己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯混合均匀后进行酯化反应;酯化反应结束后,继续进行预缩聚反应;预缩聚反应结束后,继续进行二阶段反应;二阶段反应结束后出料,得到PBAT。

7. 根据权利要求1所述的一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊的制备方法,其特征在于,溶解剂为二氯甲烷、三氯甲烷、苯酚-邻二氯苯混合液中任意一种溶液;

其中,苯酚-邻二氯苯混合液中,苯酚和邻二氯苯的体积比为0.5~1:1。

8. 根据权利要求1所述的一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊的制备方法,其特征在于,水相混合物与油相混合物的体积比为4~6:1,乳化的温度为70~80℃。

9. 根据权利要求1所述的一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊的制备方法,其特征在于,固化交联的操作包括:交联剂为戊二醛,固化交联在冰水浴中进行。

10. 采用权利要求1~9任意一项所述制备方法制得的一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊。

一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于肥料技术领域,涉及一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊及其制备方法。

背景技术

[0002] 农业是人类社会发展的基础,而化肥是农业生产最基础而且是最重要的物质投入。施肥是现代农业生产过程中非常重要的一道工序,只有不断地提高施肥技术,才能真正发挥肥料在农业中提供营养和养分的作用。目前农业上主要采用撒施覆土施肥,施肥方式比较传统,肥料的养分却常会因雨水淋失、直接挥发或被土壤固定损失而导致农作物对肥料的利用率降低,从而必须施过量的化肥来保证农作物正常生长,既增加了肥料的成本,同时也加重了环境的污染。

[0003] 缓释控肥是控制肥料养分释放速率缓慢,释放期较长,通过各种机制措施预先设定肥料在作物生长季节的释放模式,使其养分释放规律与作物养分吸收基本同步,从而达到提高肥效目的。目前市场上的缓释控肥主要以袋控缓释肥料,即将氮磷钾等作物所需元素以带有微孔的包装袋包裹肥料通过包装袋上的微孔向外释放养分,但这种产品具有易受雨水天气影响难以稳定缓释、肥料受包装影响无法完全缓释及缓释袋回收困难造成环境污染等问题。

发明内容

[0004] 为了克服上述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊及其制备方法,解决了常用肥料易受环境因素影响而造成缓释效果不稳定的问题。

[0005] 为了达到上述目的,本发明采用以下技术方案予以实现:

[0006] 本发明公开了一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊的制备方法,将腐殖酸复合肥料和乳化剂溶解于水中,制得水相混合物;将PBAT溶解于溶解剂中,制得油相混合物;将所得水相混合物均匀分散于所得油相混合物中进行乳化,乳化结束后进行固化交联,固化交联后得到产物体系;将所得产物体系抽滤留取具有微胶囊结构的固体产物,得到腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊。

[0007] 优选地,腐殖酸复合肥料、乳化剂和水的反应投料比为30g:5~10mL:100mL。

[0008] 优选地,以质量份数计,腐殖酸复合肥料各组分包括腐殖酸钾30~50份、尿素20~30份、磷酸钙20~30份、氯化钾20~30份和微量元素5~10份。

[0009] 进一步优选地,尿素的含氮量为30%~50%,磷酸钙的含磷量为15%~30%,氯化钾的含钾量为15%~30%,微量元素包括Fe、Mn、B、Zn、Cu、Mo、Cl和Ni中的一种或几种。

[0010] 优选地,乳化剂为斯盘20、斯盘40、斯盘60、斯盘65、斯盘80中任意一种。

[0011] 优选地,PBAT与溶解剂的反应投料比为30~50g:200mL。

[0012] 优选地,PBAT经脱水缩合和升温聚合纯化后制得,其制备过程包括如下操作:在惰

性气氛中,将己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯混合均匀后进行酯化反应;酯化反应结束后,继续进行预缩聚反应;预缩聚反应结束后,继续进行二阶段反应;二阶段反应结束后出料,得到PBAT;

[0013] 其中,己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯的摩尔比为1:1:2:0.3%~0.8%;其中,酯化反应的温度为180~200℃,时间为4~6h;其中,预缩聚反应的操作参数包括:真空度为5~10kPa、温度为240~250℃,时间为30~90min;其中,二阶段反应的温度为260~270℃,时间为4~8h;其中,出料的操作参数包括:在惰性气氛中降温至30~80℃。

[0014] 优选地,溶解剂为二氯甲烷、三氯甲烷、苯酚-邻二氯苯混合液中任何一种溶液;其中,苯酚-邻二氯苯混合液中,苯酚和邻二氯苯的体积比为0.5~1:1。

[0015] 优选地,水相混合物与油相混合物的体积比为4~6:1,乳化的温度为70~80℃。

[0016] 优选地,固化交联的操作包括:交联剂为戊二醛,固化交联在冰水浴中进行。

[0017] 本发明公开了采用上述制备方法制得的一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0019] 本发明公开了一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊制备方法,通过使用可降解材料PBAT作为基材,使其在使用过程中可逐渐降解,对环境无污染,避免了普通缓释控肥料中缓释袋回收困难,进而造成环境污染的使用缺陷。采用可生物降解材料PBAT为基体包裹腐殖酸复合肥料,配合使用乳化剂,提高了PBAT与复合肥料之间的相容性,使得能够更好的形成稳定的微胶囊结构,避免了常用肥料的养分因环境原因流失、挥发,被土壤固定而导致农作物对肥料的利用率降低,进而避免施肥过量导致的环境污染;同时,普通缓释控肥料与本发明所制得的稳定微胶囊结构相比,易受雨水天气影响难以稳定缓释、肥料受包装影响无法完全缓释及缓释袋回收困难。此外,通过在复合肥料中添加了腐殖酸,可以肥料增效、刺激作物生长、改善农产品质量。本发明所述制备方法工艺简单,易于生产推广使用。可大幅度提高肥料利用率,减少施肥次数,解决了施肥过量及缓释控袋难以回收导致的环境污染的问题。

[0020] 进一步地,通过使用span系列乳化剂,使腐殖酸复合肥料能够充分分散在水相中。包覆时,提高了PBAT与复合肥料之间的相容性,能够使其更好的与油相混合并形成微胶囊结构。

[0021] 进一步地,通过调整配比的腐殖酸复合肥料各组分配比,提供了充足的营养元素,包括植物生长所需的微量元素,使作物能够有效地吸收与利用,使得农产品品质更佳。

[0022] 进一步地,通过在复合肥料中添加含有碳、氢、氧、氮等元素及可以和钾、钠、铵等物质化合腐殖酸,达到使肥料增效、刺激作物生长的目的。

[0023] 本发明公开了采用上述制备方法制得的一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊,所述腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊中,通过PBAT可自然降解的特性包膜腐殖酸复合肥料来达到缓慢释放养分,减少了环境对肥料的影响,提高肥料利用率。同时能够减少施肥次数,降低了人工成本并能有效缓释肥料,降低肥料的损失,大幅度提高肥的利用率。

具体实施方式

[0024] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明方案,下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一

部分的实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都应当属于本发明保护的范围。

[0025] 需要说明的是,本发明的说明书和权利要求书中的术语“第一”、“第二”等是用于区别类似的对象,而不必用于描述特定的顺序或先后次序。应该理解这样使用的数据在适当情况下可以互换,以便这里描述的本发明的实施例能够以除了在这里描述的那些以外的顺序实施。此外,术语“包括”和“具有”以及他们的任何变形,意图在于覆盖不排他的包含,例如,包含了一系列步骤或单元的过程、方法、系统、产品或设备不必限于清楚地列出的那些步骤或单元,而是可包括没有清楚地列出的或对于这些过程、方法、产品或设备固有的其它步骤或单元。

[0026] 本发明提供了一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊的制备方法包括如下:所述腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊的制备原料包括:腐殖酸复合肥料、PBAT、溶解剂、交联剂和乳化剂。其操作具体包括如下内容:

[0027] (1) 由以下组分配置腐殖酸复合肥料,以质量份数计,其中各成分组成为:腐殖酸钾30~50份、尿素20~30份、磷酸钙20~30份、氯化钾20~30份和微量元素5~10份。

[0028] 其中尿素的含氮量为30%~50%,磷酸钙含磷量为15%~30%,氯化钾含钾量为15%~30%,所述微量元素包括Fe、Mn、B、Zn、Cu、Mo、Cl、Ni等。

[0029] (2) 取原料:取己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯的摩尔比为1:1:2:(0.3%~0.8%)。

[0030] (3) 在带搅拌器、通氮气和弯头接管的干燥三口烧瓶中加入己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯,搅拌升温至180℃~200℃左右,常压150~300r/min搅拌下反应4~6h进行酯化反应,待馏分收集量达到预期值后,去除氮气。酯化反应结束后1~2h内逐步升高反应温度至240~250℃,并改变体系真空度为5~10kPa,进行预缩聚反应,反应时间为30~90min。预缩聚反应结束后升高反应温度至260~270℃,继续反应4~8h进行二阶段反应。二阶段反应结束后体系真空度降至常压,氮气保护下降温至30~80℃,出料得到PBAT。取出制备的PBAT材料在50~80℃真空干燥后密封保存。

[0031] (4) 在100mL蒸馏水中加入5~10mL的乳化剂及30g的腐殖酸复合肥料制得水相混合物,作为水相,置于80℃的水浴锅中预热溶解,将步骤(3)制得的30~50gPBAT全溶于200mL溶解剂中直至略有析出制得油相混合物,作为油相,置于烧杯中。以油液比为4~6:1的体积比将水相混合物逐渐滴加入油相混合物中,边滴加搅拌(500~900r/min的转速,水浴的温度设定为70~80℃),混合完毕后继续水浴乳化10min,得到乳液。乳化结束后快速将装有乳液的烧杯移入冰水中,在冰水浴中继续搅拌,持续滴加的交联剂进行固化交联2~6h。固化交联后抽滤得到微胶囊,最终制得一种用于农业的PBAT包膜的腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊。

[0032] 其中,乳化剂为斯盘20(span20)、斯盘40(span40)、斯盘60(span60)、斯盘65(span65)、斯盘80(span80)中任意一种。溶解剂为二氯甲烷、三氯甲烷、苯酚-邻二氯苯混合液中任意一种溶液;酚-邻二氯苯混合液中,苯酚和邻二氯苯的体积比为0.5~1:1。交联剂为戊二醛。

[0033] 具体地,在本发明的具体实施方式中,所用交联剂为质量浓度为50%的戊二醛溶液。

[0034] 实施例一：

[0035] 以质量份数计，腐殖酸复合肥料包括腐殖酸钾30份、尿素20份、磷酸钙20份、氯化钾20份和微量元素5份。腐殖酸复合肥料中所述尿素的含氮量为40%，所述磷酸钙的含磷量为15%，所述氯化钾的含钾量为30%，所述微量元素包括Fe、Mn、B、Zn、Cu、Mo、Cl、Ni。其中PBAT由己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯合成。己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯的摩尔比为1:1:2:0.005，溶解剂为二氯甲烷，交联剂为40%浓度的戊二醛溶液，乳化剂为span20。

[0036] 在带搅拌器、通氮气和弯头接管的干燥三口烧瓶中加入己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯，搅拌升温至190℃左右，常压200r/min搅拌下反应5h进行酯化反应，待收集的小分子产物(水)达到理论值后，去除氮气。酯化反应结束后2h内逐步升高反应温度至240℃，并改变体系真空度为5kPa，进行预缩聚反应，反应时间为60min。预缩聚反应结束后升高反应温度至270℃，继续反应6h进行二阶段反应。二阶段反应结束后体系真空度降至常压，氮气保护下降温至60℃，出料。取出制备的PBAT材料在60℃真空干燥后密封保存。

[0037] 在100mL蒸馏水中加入10mL的乳化剂及30g的腐殖酸复合肥料制得水相混合物，作为水相，置于80℃的水浴锅中预热溶解，将制得的40g PBAT全溶于200mL二氯甲烷溶液直至略有析出作为油相，置于烧杯中。以油液比为5:1的体积比将水相混合物逐渐滴加入油相混合物中，边滴加搅拌(500r/min的转速，水浴的温度设定为80℃)，混合完毕后继续水浴乳化10min，得到乳液。乳化结束后快速将装有乳液的烧杯移入冰水中，在冰水浴中继续搅拌，持续滴加的交联剂进行固化交联3h。固化交联后抽滤得到微胶囊，最终制得用于农业的PBAT包膜的腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊。

[0038] 实施例二：

[0039] 腐殖酸钾40份、尿素20份、磷酸钙30份、氯化钾30份和微量元素7份。腐殖酸复合肥料中所述尿素的含氮量为40%，所述磷酸钙含磷量为15%，所述氯化钾含钾量位20%，所述微量元素包括Fe、Mn、B、Zn、Cu、Mo、Cl、Ni。其中PBAT的单体由己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯合成。己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯的摩尔比为1:1:2:0.005，溶解剂为二氯甲烷，交联剂为50%浓度的戊二醛溶液，乳化剂为span20。

[0040] 在带搅拌器、通氮气和弯头接管的干燥三口烧瓶中加入己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯，搅拌升温至180℃左右，常压200r/min搅拌下反应6h，待收集的小分子产物(水)达到理论值后，去除氮气。随后2h内逐步升高反应温度至240℃，并改变体系真空度为5kPa，进行预缩聚反应，反应时间为60min。升高反应温度至270℃，继续反应6h。体系真空度降至常压，氮气保护下降温至60℃，出料。取出制备的材料在60℃真空干燥后密封保存。

[0041] 在100mL蒸馏水中加入10mL的乳化剂及30g的腐殖酸复合肥料作为水相，置于80℃的水浴锅中预热溶解，将40gPBAT全溶于200mL二氯甲烷溶液直至略有析出作为油相，置于烧杯中。以油液比为5:1的比例将水相逐渐滴加入油相中，边滴加搅拌(500r/min的转速，水浴的温度设定为80℃)，混合完毕后继续水浴乳化10min。然后快速将装有乳液的烧杯移入冰水中，在冰水浴中继续搅拌，持续滴加的交联剂固化交联3h左右。固化交联后抽滤得到微胶囊，最终制得一种用于农业的PBAT包膜尿素复合肥料的缓释化肥胶囊。

[0042] 实施例三：

[0043] 腐殖酸钾50份、尿素20份、磷酸钙25份、氯化钾20份和微量元素7份。腐殖酸复合肥料中所述尿素的含氮量为50%，所述磷酸钙含磷量为15%，所述氯化钾含钾量位15%，所述微量元素包括Fe、Mn、B、Zn、Cu、Mo、Cl、Ni等。其中PBAT的单体由己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯合成。己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯的摩尔比为1:1:2:0.003，溶解剂为苯酚-邻二氯苯混合溶液(比例为0.7:1)，交联剂为50%浓度的戊二醛溶液，乳化剂为span40。

[0044] 在带搅拌器、通氮气和弯头接管的干燥三口烧瓶中加入己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯，搅拌升温至200℃左右，常压200r/min搅拌下反应4h，待收集的小分子产物(水)达到理论值后，去除氮气。随后2h内逐步升高反应温度至245℃，并改变体系真空度为8kPa，进行预缩聚反应，反应时间为30min。升高反应温度至265℃，继续反应5h。体系真空度降至常压，氮气保护下降温至30℃，出料。取出制备的材料在60℃真空干燥后密封保存。

[0045] 在100mL蒸馏水中加入8mL的乳化剂及30g的腐殖酸复合肥料作为水相，置于80℃的水浴锅中预热溶解，将30gPBAT全溶于200mL二氯甲烷溶液直至略有析出作为油相，置于烧杯中。以油液比为4:1的比例将水相逐渐滴加入油相中，边滴加搅拌(700r/min的转速，水浴的温度设定为75℃)，混合完毕后继续水浴乳化10min。然后快速将装有乳液的烧杯移入冰水中，在冰水浴中继续搅拌，持续滴加的交联剂固化交联3h左右。固化交联后抽滤得到微胶囊，最终制得一种用于农业的PBAT包膜尿素复合肥料的缓释化肥胶囊。

[0046] 实施例四：

[0047] 腐殖酸钾40份、尿素30份、磷酸钙30份、氯化钾25份和微量元素5份。腐殖酸复合肥料中所述尿素的含氮量为30%，所述磷酸钙含磷量为20%，所述氯化钾含钾量位20%，所述微量元素包括Fe、Mn、B、Zn、Cu、Mo、Cl、Ni等。其中PBAT的单体由己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯合成。己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯的摩尔比为1:1:2:0.005，溶解剂为三氯甲烷，交联剂为50%浓度的戊二醛溶液，乳化剂为span80。

[0048] 在带搅拌器、通氮气和弯头接管的干燥三口烧瓶中加入己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯，搅拌升温至180℃左右，常压200r/min搅拌下反应5.5h，待收集的小分子产物(水)达到理论值后，去除氮气。随后2h内逐步升高反应温度至240℃，并改变体系真空度为5kPa，进行预缩聚反应，反应时间为70min。升高反应温度至270℃，继续反应6h。体系真空度降至常压，氮气保护下降温至60℃，出料。取出制备的材料在60℃真空干燥后密封保存。

[0049] 在100mL蒸馏水中加入10mL的乳化剂及30g的腐殖酸复合肥料作为水相，置于80℃的水浴锅中预热溶解，将30PBAT全溶于200mL二氯甲烷溶液直至略有析出作为油相，置于烧杯中。以油液比为6:1的比例将水相逐渐滴加入油相中，边滴加搅拌(900r/min的转速，水浴的温度设定为80℃)，混合完毕后继续水浴乳化10min。然后快速将装有乳液的烧杯移入冰水中，在冰水浴中继续搅拌，持续滴加的交联剂固化交联3h左右。固化交联后抽滤得到微胶囊，最终制得一种用于农业的PBAT包膜尿素复合肥料的缓释化肥胶囊。

[0050] 实施例五：

[0051] 腐殖酸钾50份、尿素30份、磷酸钙25份、氯化钾25份和微量元素5份。腐殖酸复合肥料中所述尿素的含氮量为40%，所述磷酸钙含磷量为30%，所述氯化钾含钾量位20%，所述

微量元素包括Fe、Mn、B、Zn、Cu、Mo、Cl、Ni等。其中PBAT的单体由己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯合成。己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯的摩尔比为1:1:2:0.005,溶解剂为苯酚-邻二氯苯混合溶液(比例为1:1),交联剂为50%浓度的戊二醛溶液,乳化剂为span80。

[0052] 在带搅拌器、通氮气和弯头接管的干燥三口烧瓶中加入己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯,搅拌升温至200℃左右,常压200r/min搅拌下反应5h,待收集的小分子产物(水)达到理论值后,去除氮气。随后2h内逐步升高反应温度至250℃,并改变体系真空度为5kPa,进行预缩聚反应,反应时间为80min。升高反应温度至270℃,继续反应6h。体系真空度降至常压,氮气保护下降温至60℃,出料。取出制备的材料在60℃真空干燥后密封保存。

[0053] 在100mL蒸馏水中加入10mL的乳化剂及30g的腐殖酸复合肥料作为水相,置于80℃的水浴锅中预热溶解,将50gPBAT全溶于200mL二氯甲烷溶液直至略有析出作为油相,置于烧杯中。以油液比为6:1的比例将水相逐渐滴加入油相中,边滴加搅拌(900r/min的转速,水浴的温度设定为80℃),混合完毕后继续水浴乳化10min。然后快速将装有乳液的烧杯移入冰水中,在冰水浴中继续搅拌,持续滴加的交联剂固化交联3h左右。固化交联后抽滤得到微胶囊,最终制得一种用于农业的PBAT包膜尿素复合肥料的缓释化肥胶囊。

[0054] 实施例六:

[0055] 腐殖酸钾50份、尿素25份、磷酸钙30份、氯化钾30份和微量元素10份。腐殖酸复合肥料中所述尿素的含氮量为40%,所述磷酸钙含磷量为30%,所述氯化钾含钾量位30%,所述微量元素包括Fe、Mn、B、Zn、Cu、Mo、Cl、Ni等。其中PBAT的单体由己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯合成。己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯的摩尔比为1:1:2:0.008,溶解剂为苯酚-邻二氯苯混合溶液(比例为0.5:1),交联剂为50%浓度的戊二醛溶液,乳化剂为span60。

[0056] 在带搅拌器、通氮气和弯头接管的干燥三口烧瓶中加入己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯,搅拌升温至190℃左右,常压200r/min搅拌下反应6h,待收集的小分子产物(水)达到理论值后,去除氮气。随后2h内逐步升高反应温度至245℃,并改变体系真空度为10kPa,进行预缩聚反应,反应时间为90min。升高反应温度至260℃,继续反应8h。体系真空度降至常压,氮气保护下降温至80℃,出料。取出制备的材料在80℃真空干燥后密封保存。

[0057] 在100mL蒸馏水中加入5mL的乳化剂及30g的腐殖酸复合肥料作为水相,置于80℃的水浴锅中预热溶解,将50gPBAT全溶于200mL二氯甲烷溶液直至略有析出作为油相,置于烧杯中。以油液比为4:1的比例将水相逐渐滴加入油相中,边滴加搅拌(600r/min的转速,水浴的温度设定为70℃),混合完毕后继续水浴乳化10min。然后快速将装有乳液的烧杯移入冰水中,在冰水浴中继续搅拌,持续滴加的交联剂固化交联6h左右。固化交联后抽滤得到微胶囊,最终制得一种用于农业的PBAT包膜尿素复合肥料的缓释化肥胶囊。

[0058] 针对本发明实施例1~6制得的一种腐殖酸复合肥料的缓释控农用胶囊的及一组空白组进行模拟应用对青菜生长过程中蛋白质、叶绿素含量、维生素C含量的测试。

[0059] (1)青菜叶片中蛋白质含量的测定

[0060] 蛋白质含量测定方法:研钵中加入盆栽中实施例1-6环境不同条件下0.2g长势较

好的青菜叶片和5mL由磷酸二氢钠和磷酸氢二钠调配制得的100mmol/L pH值为7.0的磷酸缓冲溶液,冰浴环境中研磨成匀浆,在9000r/min的转速下离心15min(4℃)后,将上清液移至10mL的容量瓶中定容。在试管中分别加入以上样品0.2mL、蒸馏水0.8mL和5mL考马斯亮蓝G-250,静置2~5分钟后,在595nm处测其吸光度,对应蛋白质含量曲线,计算蛋白质含量。

[0061] (2) 青菜叶片中叶绿素总含量的测定

[0062] 称取青菜叶片0.2g,置于研钵内,添取少许碳酸钙。先加入3mL的丙酮,研磨均匀后,添加2mL的丙酮,研磨至叶片泛白色,静置3~5分钟后,将上述匀浆液通过漏斗过滤到25mL棕色容量瓶中。研钵残渣用5mL丙酮清洗,移至漏斗过滤。将滤纸上残留的叶绿素用丙酮冲洗到棕色容量瓶中,用丙酮定容至25mL,摇匀。以纯丙酮溶液为对照组,然后分别在665nm、645nm波长下测定其吸光度,并计算叶绿素总含量。

$$[0063] \quad \text{叶绿素总含量} = (20.21A_{645} + 8.02 A_{665}) \times \frac{V}{1000 \times W}$$

[0064] 其中:V为提取液总体积(mL);W为植物样品鲜重(g)。

[0065] (3) 青菜叶片中维生素C素总含量的测定

[0066] 维生素C(V_c)含量的测定采用氧化型2,6-二氯酚靛酚在酸性条件下滴定测定,滴定时溶液由无色变为淡红色那一刻,即为滴定终点。首先取一定体积的标准 V_c 溶液(0.1mg/mL)用2,6-二氯酚靛酚滴定至溶液呈粉红色且15s内无颜色消失发生,然后取同样量的2%的草酸做空白对照,并按上述方法滴定,最后称取菜叶1g撕碎后加入2%的草酸溶液5mL研磨成浆,将浆液转入到离心管中同时用少许2%的草酸溶液清洗研钵并合并液体,在8000r/min的转速下离心5min后将上清液转移至容量瓶中定容,取一定量的液体迅速用2,6-二氯酚靛酚滴定至液体呈粉红色,测定 V_c 含量。 V_c 含量按下式计算:

$$[0067] \quad V_c \text{含量}(\text{mg/g}) = \frac{V \times m}{n} \times L$$

[0068] 式中:V为滴定样品所用2,6-二氯酚靛酚用量(mL);

[0069] m为样品定容后的总体积(mL);

[0070] n为所取待测样品的体积(mL);

[0071] L为每1mL2,6-二氯酚靛酚溶液所氧化的 V_c 含量(mg/mL)。

[0072] 实验结果如下表1所示:

[0073] 表1缓释化肥胶囊对青菜蛋白质影响实验测试结果

蛋白质含量 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) /天	7	14	21	28
[0074] 实施例 1	0.151	0.166	0.195	0.144
实施例 2	0.143	0.164	0.187	0.145
实施例 3	0.149	0.166	0.188	0.140

[0075]	实施例 4	0.148	0.168	0.185	0.142
	实施例 5	0.144	0.163	0.182	0.147
	实施例 6	0.152	0.167	0.190	0.145
	空白对照组	0.137	0.162	0.186	0.141

[0076] 表2缓释化肥胶囊对青菜叶绿素影响实验测试结果

[0077]	叶绿素含量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) /天	7	14	21	28
	实施例 1	1.56	2.12	1.66	1.46
	实施例 2	1.66	2.28	1.79	1.49
	实施例 3	1.42	1.87	1.58	1.29
	实施例 4	1.73	2.30	1.92	1.39
	实施例 5	1.88	2.26	1.97	1.42
	实施例 6	1.76	2.03	1.89	1.37
	空白对照组	1.35	1.66	1.37	1.27

[0078] 表3缓释化肥胶囊对青菜维生素c影响实验测试结果

[0079]	维生素 C 含量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) /天	7	14	21	28
	实施例 1	2.95	3.88	4.02	3.37
	实施例 2	3.02	3.92	3.84	3.52
	实施例 3	3.17	4.03	4.28	3.88
	实施例 4	2.88	3.73	3.84	3.51
	实施例 5	3.13	3.98	4.12	3.74
	实施例 6	2.97	3.70	3.95	3.35
	空白对照组	2.63	3.26	3.77	2.97

[0080] 试验结果表明,本发明提供的一种用于农业的PBAT包膜尿素复合肥料的缓释化肥胶囊,通过拟青菜生长实验,测试青菜中蛋白质、叶绿素含量、维生素C含量,不同比例下,其含量均有不同程度的影响,能够有效减少施肥次数和提高肥料的利用效率,使得蔬菜的产量显著提高,达到增产的目的。

[0081] 综上所述,本发明公开了一种腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊及其制备方法,制备原料包括:腐殖酸复合肥料、己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、溶解剂、交联剂、乳化剂。其中己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇、钛酸四丁酯的摩尔比为0.1~2:0.1~2:2:(0.03%~0.08%)。将各反应原料经过脱水缩合,升温聚合纯化后,得到PBAT,将PBAT溶于溶解剂后与腐殖酸复合肥料复合,制得包裹腐殖酸复合肥料的缓释控微胶囊,该微胶囊可缓释控释

放肥料,即为腐殖酸复合肥料缓释控农用胶囊,可用于农业领域。本发明利用可生物降解材料PBAT包膜腐殖酸复合肥料,在原有肥料的基础上进行营养物质伴随降解缓释的创新设计,能够使得肥料在整个生长期都可以满足作物生长的需求。

[0082] 本发明的内容不限于实施例所列举,本领域普通技术人员通过阅读本发明说明书而对本发明技术方案采取的任何等效的变换,均为本发明的权利要求所涵盖。