大颗粒尿素表面处理液制备与包膜尿素释放率预测模型构建及验证

王海卫[1]，孟庆羽[1]，李　强[2]，侯　丞[1]，李巧玉[1]，杨永成[1]，丁方军[1]，刘　禄[1]

（1. 山东农大肥业科技股份有限公司，山东 泰安　271600；2. 泰安市生态环境局肥城分局，山东 泰安　271600）

［摘　要］为解决聚氨酯包膜大颗粒尿素生产中表面光滑度差、包膜不完整、养分初期释放率高的问题，研发一种高效低耗的大颗粒尿素表面处理液。以纳米粉体为核心研磨助剂，复配分散剂、成膜高聚物、润湿剂、消泡剂和水制备处理液，优化原料配比及制备工艺，并将其应用于大颗粒尿素表面处理及后续聚氨酯包膜。经处理液处理后，可制得最高水接触角155°的超高疏水膜材。此外，针对传统包膜尿素释放性能测试方法耗时长、无法实现快速质检的问题，探索利用水接触角快速评价包膜尿素释放性能的可行性。结果表明，水接触角与包膜尿素的缓释性能存在极显著负相关，初期释放率线性拟合方程为y=−0.045 8x+7.094 7，28 d累计释放率线性拟合方程为y=−0.575 7x+121.975 1。该方法作为一种快速的检测手段，可用于包膜尿素生产工艺的在线质量控制及产品释放性能的初步评价。

［关键词］聚氨酯包膜尿素；表面处理液；纳米粉体；水接触角；释放率；快速检测

［中图分类号］TQ441　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）05-0031-07

Preparation of surface treatment liquid for large granular urea and model for coated urea release rate prediction and validation

WANG Haiwei[1], MENG Qingyu[1], LI Qiang[2], HOU Cheng[1], LI Qiaoyu[1], YANG Yongcheng[1], DING Fangjun[1], LIU Lu[1]

（1. *Shandong Agricultural University Fertilizer Science & Technology Co., Ltd., Tai'an* 271600, *China*;
2. *Feicheng Branch of Tai'an Ecological Environment Bureau, Tai'an* 271600, *China*）

Abstract: To address the problems of poor surface smoothness, incomplete coating, and high initial nutrient release rate in the production of polyurethane-coated large granular urea, an efficient and low-consumption surface treatment liquid for large granular urea is developed. The treatment liquid is prepared using nano-powder as the core grinding additive, compounded with dispersant, film-forming polymer, wetting agent, defoamer and deionized water. The raw material ratio and preparation process are optimized, and the liquid is applied to surface treatment of large granular urea followed by polyurethane coating. After treatment, an ultra-high hydrophobic coating material with a max water contact angle of 155° can be formed. In addition, due to traditional testing methods for controlled-release performance of coated urea are time-consuming and unsuitable for rapid quality inspection, the feasibility of using water contact angle to rapidly evaluate the release performance of coated urea is explored. The results show that there is a highly significant negative correlation between the water contact angle and the release rate. The linear fitting equation for the initial release rate is y=−0.045 8x+7.094 7, and the linear fitting equation for the 28 days cumulative release rate is y=−0.575 7x+121.975 1. As a rapid detection method, it can be used for online quality control in coated urea production and preliminary evaluation of product release performance.

Key words: polyurethane-coated urea; surface treatment liquid; nano-powder; water contact angle; release rate; rapid detection

收稿日期:2026-04-01

作者简介:王海卫(1984—　),男,山东泰安人,高级工程师,研究方向为缓控释肥应用。

通信作者:丁方军(1964—　),男,山东泰安人,教授,研究方向为新型肥料与土壤改良。

基金项目:"十四五"国家重点研发计划项目(2022YFD1700602)

随着农业现代化发展和人力成本提升，长效控释肥料因能提高养分利用率、减少施肥次数和环境污染，成为化肥工业的发展方向之一，其中聚氨酯包膜大颗粒尿素因包膜层致密、控释周期长被广泛应用[1]。但工业生产的大颗粒尿素（粒径2～5 mm）表面粗糙，用聚氨酯包膜时易出现包衣不完整、膜层开裂等问题，导致养分初期释放率过高。为改善包膜效果，企业常采用多次包衣工艺，不仅增加了包膜材料用量和生产成本，还降低了生产效率[2]。因此，通过表面处理提高大颗粒尿素的光滑度和球形度，是解决聚氨酯包膜缺陷、提升控释肥料品质的关键。现有大颗粒尿素表面处理技术主要存在两大不足：一是以尿素/硝酸铵为主要成分的涂布液用量高，依靠颗粒间摩擦变形实现颗粒光滑化，研磨效率低，对大粒径不规则颗粒的改性效果差[3-4]；二是含甲醛的再造液存在环保风险，且热处理温度高达70～180 ℃，生长能耗居高不下。针对上述技术缺陷，本研究以无机纳米粉体为研磨助剂，通过分散剂、成膜高聚物、润湿剂的协同优化，制备一种水基环保型大颗粒尿素表面处理液，探究其制备工艺、原料配比及作用机制，并验证其在聚氨酯包膜中的应用效果，旨在为大颗粒尿素表面改性提供一种高效、低耗、环保的新技术，推动聚氨酯包膜控释肥料的产业化升级。

随着农业绿色发展推进，包膜控释尿素因其能提高氮素利用率、减少环境污染而得到广泛应用[5-6]。包膜尿素的释放性能，特别是初期释放率（通常指24 h内的溶出率），是评价其质量的关键指标。目前，国内外主要采用静水浸泡法（如GB/T 23348—2019）测定初期释放率，该方法虽结果准确，但存在检测周期长（数天至数月）、破坏性取样、无法实现生产线上快速质检等局限性[7-8]。因此，建立一种快速的评价方法对于控释肥产业的工艺优化与质量控制具有重要意义。

水接触角是表征固体表面润湿性的重要物理量，反映了液体（水）与固体表面之间的相互作用能[9]。对于聚合物包膜尿素而言，膜材的疏水性决定了水分穿透膜层进入内核的难易程度。理论上，膜材表面水接触角越大，疏水性越强，水分侵入速率越慢，从而延缓尿素的溶出[10-11]。然而，目前关于水接触角与包膜尿素释放性能之间的定量关系研究尚不深入，缺乏可用于实际预测的数学模型。

本研究选取不同工艺制备的包膜尿素，系统测定其表面水接触角、初期释放率、28 d累计释放率，旨在建立接触角与释放性能之间的定量关系模型，并通过验证试验评估该方法的可靠性，以期为控释肥质量的快速评价提供理论依据与技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

纳米粉体，纳米碳酸钙（粒径50 nm），工业级；分散剂，聚乙烯吡咯烷酮，工业级；成膜高聚物，聚丙烯酰胺（数均分子量5万 g/mol），工业级；润湿剂，烷基糖苷（APG 0810），工业级；消泡剂，聚醚改性聚硅氧烷（MY 2000），工业级；大颗粒尿素，粒径4 mm，w（氮）46%，工业级；聚氨酯包膜液，A组分为4110聚醚多元醇、聚己二酸丁二醇酯二醇，B组分为聚合MDI（PM-200），工业级。

供接触角测试包膜尿素样品：共57个样品，编号为S-1至S-57，均采用聚氨酯包膜，释放期为40～60 d。S-1至S-10由山东农大肥业科技有限公司提供（调整亲、疏水聚酯多元醇比例，实验室制备10个样品，其中S-9、S-10经处理液处理）；S-11至S-57为展会收集样品。

所有尿素粒径均为3.00～4.75 mm，w（氮）≥45%，膜质量占比1.34%～1.78%。

1.2 试验仪器

高速分散釜（转速0～15 000 r/min）、转鼓式表面处理机（带抄板和喷嘴）、电热鼓风干燥箱、包衣机、氮素释放率测定装置、SZ-CMB3型光学接触角测量仪。

1.3 大颗粒尿素表面处理液制备

分别称取纳米碳酸钙20 g、纳米二氧化硅20 g、聚乙烯吡咯烷酮1 g、烷基糖苷1 g、聚醚改性聚硅氧烷0.3 g、水700～1 200 g，将上述原料加入高速分散釜，在9 500～11 000 r/min转速下分散5～8 h；随后将转速提升至12 000～15 000 r/min，加入聚丙烯酰胺1.0 g，继续分散4～7 h，得到均匀稳定的大颗粒尿素表面处理液。

1.4 大颗粒尿素的表面处理

将大颗粒尿素预热至40 ℃，加入带抄板的转鼓式表面处理机中，按处理液与肥芯质量比1:100，通过喷嘴将表面处理液均匀喷涂于滚动的尿素颗粒表面；待颗粒表面形成均匀液膜且光滑度达到要求后，转入烘道，以60 ℃热风干燥20 min，风干后得到表面改性大颗粒尿素。

1.5 聚氨酯包膜肥料的制备

称取大颗粒尿素（S9、S10为经表面处理液处

理后大颗粒尿素，其余为未处理大颗粒尿素）3.0 kg，加入包衣机并加热至50 ℃；按质量比1:1取聚氨酯包膜液A、B组分各7.5 g，均匀喷涂于尿素颗粒表面，待4 min包膜液固化成膜后，重复包衣2次，共包覆3层聚氨酯膜层，得到聚氨酯包膜尿素。

1.6　水接触角的测定

选取表面光滑、无肉眼可见裂纹的颗粒，用无水乙醇轻轻擦拭表面去除污渍。从包膜尿素样品中剥离完整包膜，经无水乙醇/水混合物超声清洗10 min，80 ℃烘干至恒质量，制备成平整膜片。采用SZ-CMB3型光学接触角测量仪，以超纯水为测试液，液滴体积3～5 μL，测试温度（25 ± 2）℃，相对湿度50% ± 5%。每个样品随机选取5个测试点，测定静态水接触角，取平均值作为测试结果。

1.7　释放性能测定

参照GB/T 23348—2019《缓释肥料》进行静水浸泡试验。

释放率：准确称取包膜尿素样品12.5 g，放入300 mL塑料瓶中，加入250 mL去离子水，在（25 ± 1）℃恒温培养箱中静置一定时间。采用凯氏定氮法测定水溶液中尿素态氮含量。释放率（R）按式（1）计算：

$$R = w_t/w。 \quad (1)$$

式中：w_t为浸提24 h或28 d测定的氮释放量的质量分数，%；w为总氮的质量分数，%。

1.8　数据统计与分析

采用Origin软件进行数据拟合与相关性分析，建立水接触角与缓释性能指标的回归模型，以P<0.01为差异极显著，R^2评价模型拟合度。

2　结果与分析

2.1　不同配方处理液对聚氨酯包膜尿素氮素释放特性的影响

不同处理液改性后的大颗粒尿素经聚氨酯包膜后，氮素养分累计释放率存在显著差异（见表1）。E1的24 h氮营养累计释放率为0.51%，控释效果显著优于E2至E5组。缺失分散剂的E2组的氮释放率较高，24 h达4.97%，说明分散剂的缺失导致纳米粉体团聚，无法实现纳米尺度分散，不仅失去助磨作用，还加剧了尿素颗粒表面的不平整度，造成包膜层缺陷；缺失成膜高聚物的E3组的氮释放率显著升高，24 h为1.58%，表明成膜高聚物对提升尿素颗粒光滑度、增强包膜完整性至关重要；缺失润湿剂的E4组的氮释放率也明显高于E1，说明润湿剂能促进纳米粉体对尿素表面的浸润，提升研磨效率；同时缺失分散剂、成膜高聚物、润湿剂的E5组的控释效果最差，24 h氮释放率达8.64%，进一步证明三者的协同作用是处理液实现表面改性的核心。

表1　不同处理液对应的聚氨酯包膜尿素氮素养分累计释放率

Table 1　Cumulative nitrogen release rates of polyurethane-coated urea with different treatment solutions

组别	氮素养分累计释放率/%	
	24 h	28 d
E1	0.51	15.02
E2	4.97	68.24
E3	1.58	50.47
E4	3.67	60.15
E5	8.64	78.47

注：E2组缺失分散剂，E3组缺失成膜高聚物，E4组缺失润湿剂，E5组全部缺失。

制备的表面处理液以纳米粉体为核心研磨助剂，通过分散剂、成膜高聚物、润湿剂的协同作用实现大颗粒尿素的表面光滑化，其作用机制主要体现在4方面：（1）纳米粉体的助磨与填充作用。纳米粉体经分散后形成纳米尺度微颗粒，具备优异的流动性和耐磨性，在尿素颗粒滚动摩擦过程中，可快速磨平表面凸起；同时，纳米粉体可填充尿素颗粒表面的凹陷和颗粒间缝隙，提高堆密度，增大颗粒间接触摩擦力，进一步提升研磨效率。（2）分散剂的锚定分散作用。聚乙烯吡咯烷酮能通过包覆和物理隔离作用，降低纳米粉体的团聚程度，实现其在水相中的纳米尺度分散，保证助磨效果充分发挥。（3）成膜高聚物的迟滞与成膜作用。一方面，成膜高聚物能增大纳米粉体与尿素表面的接触摩擦力，提升研磨效果；另一方面，干燥过程中成膜高聚物与纳米粉体可在尿素表面形成致密光滑的薄膜，防止纳米粉体脱落，维持表面光滑度，同时为聚氨酯包膜提供良好的基底，增强包膜层与尿素颗粒的结合力。（4）润湿剂的浸润作用。烷基糖苷能降低处理液的表面张力，促进纳米粉体对尿素表面的充分浸润，增大纳米粉体与尿素表面的接触面积，最大化发挥助磨作用。

2.2　不同包膜尿素的表面润湿性

供试包膜尿素样品的水接触角测定结果如表2所示。由表2可以看出，各样品的水接触角在75°～155°。其中，采用亲水聚酯制备的样品S-1水接触角为75°，表现为亲水性；而采用疏水聚酯制备的样品S-10水接触角达到155°，表现出明显的疏水特性。这表明通过调整膜材组分可有效改变表

表 2　不同包膜尿素样品的初期释放率和 28 d 累计释放率

Table 2　Initial release rate and 28 day cumulative release rate of different coated urea samples

编号	水接触角/(°)	释放率/%		编号	水接触角/(°)	释放率/%	
		24 h	28 d			24 h	28 d
S-1	75	4.1	80.3	S-27	87	3.2	75.4
S-2	80	3.6	79.1	S-28	102	2.3	65.7
S-3	87	3.3	74.5	S-29	116	1.7	51.6
S-4	96	2.8	69.1	S-30	102	2.5	65.4
S-5	106	2.4	63.1	S-31	95	2.7	67.8
S-6	111	2.1	56.8	S-32	121	1.5	54.3
S-7	116	1.8	52.6	S-33	98	2.7	68.2
S-8	127	1.2	47.7	S-34	121	1.4	54.7
S-9	138	0.8	40.4	S-35	89	3.1	70.7
S-10	155	0.3	36.1	S-36	114	1.7	50.4
S-11	98	2.6	65.2	S-37	123	1.5	54.3
S-12	126	0.7	40.1	S-38	96	2.8	69.0
S-13	96	2.8	69.3	S-39	94	2.6	68.1
S-14	99	3.5	78.5	S-40	122	1.3	54.0
S-15	126	2.6	65.3	S-41	114	2.0	55.2
S-16	96	1.6	49.6	S-42	98	2.7	68.0
S-17	87	2.0	53.1	S-43	128	1.1	48.1
S-18	102	2.6	64.6	S-44	133	1.0	46.8
S-19	116	0.6	41.2	S-45	112	2.1	56.4
S-20	102	2.7	68.4	S-46	105	2.4	63.0
S-21	95	2.6	67.5	S-47	113	2.1	56.9
S-22	121	1.5	49.7	S-48	118	1.7	51.0
S-23	98	2.9	67.7	S-49	109	2.2	61.3
S-24	87	3.2	74.1	S-50	132	0.9	45.4
S-25	111	2.0	56.3	S-51	105	2.3	62.7
S-26	98	2.6	65.3	S-52	102	2.1	60.2

面润湿性。

2.3　水接触角与释放率的相关性

采用 Origin 软件对表 2 数据进行拟合与相关性分析，结果见图 1，并建立水接触角与缓释性能指标的回归模型。

1）　水接触角与 24 h 释放率

接触角与释放率的相关系数为−0.881 3，呈强负相关。线性拟合方程：y=−0.045 8x+7.094 7，R^2=0.777。二次多项式拟合方程：y=0.000 137x^2−0.076 224x+8.235；R^2=0.780。其中 x 为水接触角，y 为释放率，下同。

2）　水接触角与 28 d 累计释放率

接触角与 28 d 累计释放率的相关系数为−0.852 2，呈强负相关。线性拟合方程：y=−0.575 7x+121.975 1，R^2=0.726。二次多项式拟合方程：y = 0.001 191x^2−0.840 578x+138.62，R^2=0.728。

该结果表明，随着膜材疏水性增强（水接触角增大），水分渗透速率显著降低，释放率呈下降趋势。线性回归分析表明，水接触角（θ）与初期释放率（$R_{初}$）呈极显著负相关（r=−0.881 3，p<0.001，见图 1），线性拟合回归方程为：$R_{初}$=−0.045 8θ+7.094 7，决定系数 R^2=0.777。二次多项式拟合虽略微提高了 R^2（0.780），但模型复杂度增加，综合考虑后选用线性模型作为预测模型。水接触角与 28 d 累计释放率的关系相同。

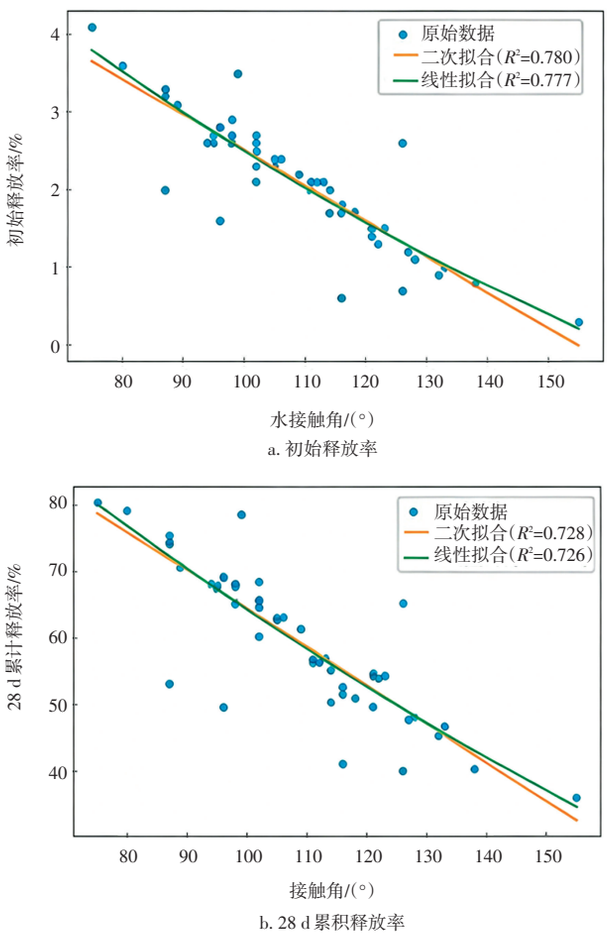


图 1　水接触角与释放率的相关性及拟合曲线

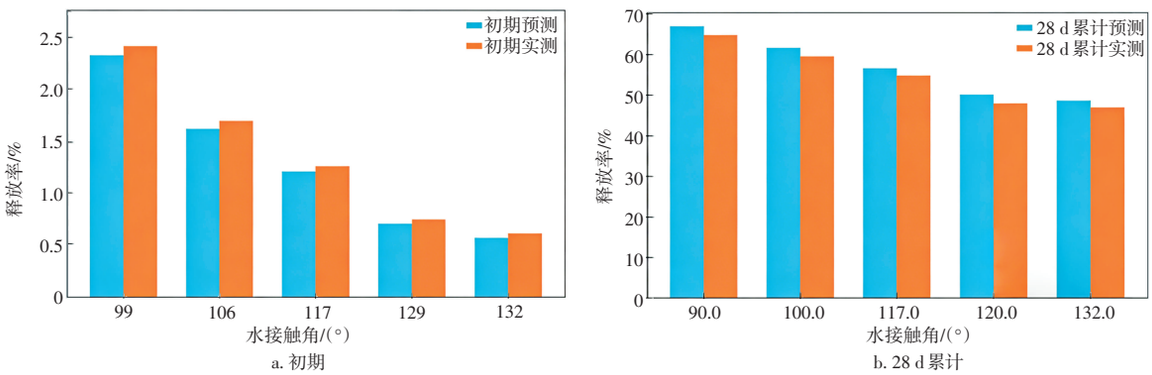
Fig. 1　Correlation and fitting curve between water contact angle and release rate

2.4　预测模型的建立与验证

基于上述拟合结果，建立以水接触角（θ）预测初期释放率和 28 d 累计释放率的回归方程。

初期释放率线性拟合方程：y=−0.045 8x+7.094 7。28 d 累计释放率线性拟合方程：y=−0.575 7x+121.975 1。

为进一步验证模型的准确性，选取未参与建模的 5 个样品进行交叉验证。将测得的接触角代入模型，计算初期释放率预测值，并与实测值对比（见图 2）。结果显示，初期释放率预测值与实测值之间的平均相对误差为 7.38%，均方根误差（RMSE）为 0.091 2%，28 d 累计释放率预测值与实测值之间的平均相对误差为 3.506%，均方根误差为 1.987%。这表明该模型具有较好的预测精度。



a. 初期　　b. 28 d累计

图2　释放率预测值与实测值的比较

Fig. 2　Comparison between predicted and measured release rates

3　讨论

3.1　尿素表面处理液的技术优势

研发的大颗粒尿素表面处理液以水为溶剂，无甲醛等有毒物质，符合环保要求；其制备工艺为高速分散，操作简单，易于工业化放大；在大颗粒尿素表面处理过程中，预热温度仅40 ℃，干燥温度60 ℃，远低于现有技术的70～180 ℃，大幅度降低了生产能耗。与现有涂布液和再造液相比，该处理液具有显著优势：一是使用量低，处理液与肥芯质量比仅1∶100，远低于传统涂布液的0.5%～10%，降低了原料成本；二是研磨效率高，通过纳米粉体的助磨作用和各助剂的协同效应，能快速实现大颗粒尿素的光滑化，无需长时间摩擦，提升了生产效率；三是改性效果好，处理后的尿素颗粒表面光滑、球形度高，聚氨酯包膜层致密完整，有效解决了包膜不完整、初期氮释放率高的问题。在原料配比方面，纳米粉体的粒径控制在1～100 nm为宜，粒径过大则助磨效果下降，粒径过小则易团聚，需增加分散剂用量；成膜高聚物的数均分子量控制在5万～20万g/mol，才能保证分散效果和成膜性能的平衡。在聚氨酯包膜应用中，处理液改性后的大颗粒尿素仅需3层包膜即可实现优异的控释性能，相比传统多次包衣工艺，减少了包膜材料用量和包衣次数，进一步降低了生产成本。该处理液不仅适用于聚氨酯包膜大颗粒尿素，还可推广至其他包膜材料（如树脂、蜡质）的大颗粒肥料表面改性，具有广泛的应用前景。

3.2　水接触角影响缓释性能的机制分析

本研究结果表明，包膜尿素的水接触角与初期释放率呈显著负相关，这与经典扩散理论相符。根据Fick第一定律，水分子的渗透通量取决于膜材的扩散阻力[12-13]。当膜材表面水接触角较高（疏水性强）时，水分子难以润湿膜表面并渗入膜层内部微孔，从而延长了尿素的溶出时间。

水接触角可调控膜材表面润湿性、水分子渗透行为及养分溶出动力，其作用机制与经典扩散理论、材料表面能特性密切相关，核心逻辑是水接触角决定膜材疏水性，进而调控水分穿透膜层的速率，最终影响尿素氮的溶出与释放，具体机制分析如下：（1）水接触角是膜材疏水性的直接表征，决定水分子与膜表面的相互作用。水接触角是表征固体表面润湿性的核心物理量，可直接反映膜材表面能与水分子的相互作用能；当膜材水接触角大（＞90°）时，膜材表面能较低，表现为强疏水性，水分子与膜表面的附着力远小于内聚力，水滴会在膜表面聚集成球状而无法铺展润湿（类似荷叶疏水效应），难以形成稳定的水膜附着在膜表面；当膜材水接触角小（＜90°）时，膜材表面能高，表现为亲水性，水分子与膜表面的附着力大于内聚力，水滴会快速铺展并润湿膜表面，为水分向膜层内部渗透创造条件。本研究中，疏水聚酯制备的样品水接触角达155°，表现出极强的疏水特性；而亲水聚酯制备的样品水接触角仅75°，亲水性显著，这一差异直接决定了后续水分渗透的难易程度。（2）疏水性（水接触角）通过改变扩散阻力，调控水分子的膜层渗透速率（符合Fick第一定律），包膜尿素的养分释放以水分先穿透膜层、再溶解内部尿素、最后通过膜层微孔扩散释放为核心过程，而水分子的渗透通量完全遵循Fick第一定律，即渗透速率与膜材的扩散阻力成反比。高水接触角（强疏水）膜材因水分子无法润湿膜表面，难以进入膜层内部的微孔和缝隙，膜材对水分子的扩散阻力大幅度提升，水分渗透速率显著降低，溶解尿素的速度变慢，最终表现为尿素初期释放率低、缓释性好；低水接触角（亲水）膜材，水分子可快速润湿并渗透膜层，扩散阻力小，水分能迅速进入膜内溶解尿

素，导致尿素快速溶出并通过膜层释放，初期释放率显著升高。本研究中水接触角与初期释放率的相关系数达–0.881 3（极显著负相关），正是这一机制的直接体现：水接触角从75°升至155°，初期释放率从4.1%降至0.3%，水分渗透阻力的变化主导了释放率的差异。（3）低水接触角膜材，水分快速大量渗透膜层，膜内尿素在短时间内被大量溶解，即使后期膜层存在一定阻力，溶解后的尿素仍会因浓度差快速扩散释放，导致28 d累计释放率显著升高（最高80.3%）。同时，膜材的微观结构（如微孔大小、孔隙率）与水接触角存在协同作用，疏水膜材（高水接触角）的表面孔隙率通常更低，且微孔易因疏水作用形成“水屏障”，进一步降低水分与尿素的接触效率，而亲水膜材则无此效应，这一协同作用进一步放大了水接触角对缓释性能的影响。（4）水接触角的本质是膜材分子结构的外在体现，决定润湿性的根本属性。水接触角的差异并非表面现象，而是由包膜材料的分子结构决定。本研究中包膜尿素均为聚氨酯材质，通过调整亲/疏水聚酯多元醇的比例，改变了膜材分子中亲水基团（如羟基、羧基）与疏水基团（如烷基、芳基）的占比。当疏水基团占比高时，膜材表面能低，水接触角大，疏水性强；当亲水基团占比高时，膜材表面能高，水接触角小，亲水性强。这种分子结构的差异是水接触角影响润湿性进而调控缓释性能的根本原因，也解释了为何通过调整膜材配方可精准改变水接触角，实现对包膜尿素缓释性能的调控。水接触角影响缓释性能的局限性：水接触角仅反映膜材表面的润湿性，若膜层内部存在裂纹、针孔、厚度不均等结构缺陷，即使表面水接触角大（疏水性强），水分也可通过缺陷快速渗透膜层，导致释放速率加快。因此，水接触角对缓释性能的调控作用，仅在膜层结构完整的前提下才能充分体现，这也是实际应用中需将水接触角检测与膜层微观结构观察结合的原因。综上，水接触角作为膜材疏水性的直观表征，通过改变水分子与膜表面的相互作用、调控膜材对水分子的扩散阻力，从初期渗透和长期累积两方面主导了包膜尿素的养分释放过程，最终表现为水接触角越大，疏水性越强，水分渗透越慢，尿素24 h释放率和28 d累计释放率越低，缓释性能越好。这一机制也为通过调控膜材水接触角优化包膜尿素缓释性能、实现快速质量检测提供了理论依据。

3.3 初期缓释率和28 d累计缓释率的关系

聚氨酯包膜尿素的初期释放率（24 h释放率）与28 d累计释放率呈显著正相关，二者受膜材疏水性（水接触角）的共同调控，初期释放率的高低直接决定了28 d累计释放率的整体水平，且二者的变化趋势高度一致，具体关系特征如下：（1）正相关的数值表现。初期释放率越高，对应的28 d累计释放率也越高；初期释放率越低，28 d累计释放率也同步降低。如样品S–1初期释放率达4.1%（52个样品中最高），其28 d累计释放率为80.3%（同样为最高）；样品S–10初期释放率仅0.3%（最低），28 d累计释放率也为36.1%（最低），所有测试样品均呈现该规律。（2）核心调控机制一致。二者的变化均由膜材表面水接触角决定，本质是水分子渗透膜层的速率主导了养分释放的全过程。低水接触角（亲水性膜材），水分子快速润湿并穿透膜层，不仅造成初期尿素大量溶出（初期释放率高），且短时间内溶解的尿素会因浓度差持续扩散，最终导致28 d累计释放率显著升高；高水接触角（疏水性膜材），水分子难以浸润膜表面，渗透速率大幅度降低，既抑制了初期尿素溶出（初期释放率低），也减少了后续养分的持续扩散，28 d累计释放率随之降低。（3）初期释放是长期累积的“先导指标”。初期释放率的高低反映了膜层对水分的初始阻隔能力，若初期释放率偏高，说明膜层的疏水防护或结构完整性存在缺陷，该缺陷会持续影响后续28 d的养分释放过程，最终体现为累计释放率升高；反之，初期释放率低则表明膜层初始阻隔效果优异，且该效果能长期维持，使28 d累计释放率保持在较低水平。（4）受共同的影响因素制约。二者均受尿素表面处理工艺、膜材配方（亲/疏水聚酯多元醇比例）、膜层结构完整性的影响：如缺失分散剂、成膜高聚物、润湿剂的处理液改性后的尿素，初期释放率会大幅度升高（E5组达8.64%），其28 d累计释放率也同步升至78.47%，远高于配方完整的E1组（0.51%、15.02%）。

3.4 水接触角测定与传统方法相比的优势与局限性

与传统静水浸泡法相比，水接触角测定具有以下优势：（1）快速，单个样品的测定可在1 h内完成，可实现生产线实时抽检；（2）样品量少，仅需数十颗颗粒即可完成表征。

然而，该方法也存在一定局限性。首先，水接触角仅反映膜材表面性质，若膜层内部存在裂纹、针孔或厚度不均等缺陷，即使表面水接触角较大，释放速率也可能较快[11]。因此，本方法更适用于膜层结构完整的样品。其次，对于无机物包覆（如硫

包衣）产品，水接触角测定结果的稳定性有待进一步验证。

3.5 应用前景

本研究提出的基于水接触角的快速评价方法，为控释肥生产企业提供了一种便捷的质量控制工具。通过建立企业内部的水接触角-释放期数据库，可在产品出厂前快速筛选出释放性能异常的批次，减少对耗时较长的静水浸泡试验的依赖。此外，该方法还可用于评价不同膜材配方、不同工艺参数（如固化温度、涂覆量）对产品疏水性的影响，从而指导生产工艺优化。

4 结论

（1）以纳米粉体、分散剂、成膜高聚物、润湿剂、消泡剂、水（质量份）为原料，经两步法工艺，可制备出性能优异的大颗粒尿素表面处理液；该处理液在40 ℃预热、60 ℃干燥的低能耗条件下，可实现大颗粒尿素的表面改性，处理后的尿素颗粒经聚氨酯包膜后，控释性能优异。分散剂、成膜高聚物、润湿剂与纳米粉体的协同作用是实现大颗粒尿素表面光滑化的核心，分散剂保证纳米粉体的分散性，成膜高聚物提升研磨效果并维持表面光滑度，润湿剂促进纳米粉体的表面浸润，三者缺一不可。该表面处理液具有环保、低耗、高效、用量低的特点，能显著提升聚氨酯包膜大颗粒尿素的包膜完整性和控释性能，降低生产成本，为长效控释肥料的产业化生产提供了新的技术方案，具有重要的经济和环境效益。

（2）包膜尿素的水接触角与其缓释性能密切相关。水接触角越大，疏水性越强，初期释放率越低，释放期越长。水接触角（θ）与释放率之间存在极显著负相关，最优拟合模型为线性拟合，线性拟合方程如下：y=−0.045 8x+7.094 7（初期释放率），y=−0.575 7x+121.975 1（28 d累计释放率）。验证试验表明，基于接触角的初期释放率预测值与实测值相对误差为7.38%，28 d累计释放率预测值与实测值相对误差为3.61%。证明该方法可作为包膜尿素释放性能的快速评价手段，具有良好的应用前景。

［参考文献］

［1］ SU B N, YANG M C, GAO B, et al. Ceresin wax enhances hydrophobicity and density of bio-based polyurethane of controlled-release fertilizers: Streamlined production, improved nutrient release performance, and reduced cost［J］. Journal of Cleaner Production, 2024,452:142145.

［2］ 王亮,石元亮,于阁杰.水性聚氨酯包膜肥料的研制与释放性质评价［J］.土壤通报,2009,40(4):829-832.
WANG L, SHI Y L, YU G J. Preparation of the Coated Fertilizer and Evaluation of Release Property［J］. Chinese Journal of Soil Science,2009,40(4):829-832.

［3］ 中国海洋石油总公司,中海石油化学股份有限公司,中国-阿拉伯化肥有限公司. 一种颗粒肥料的后处理方法：CN200910092832.X［P］. 2010-03-03.

［4］ 张民,杨越超,宋付朋,等. 包膜控释肥料研究与产业化开发［J］. 化肥工业,2005,32(2): 7-13.
ZHANG M, YANG Y C, SONG F P, et al. Study and Industrialized Development of Coated Controlled Release Fertilizers［J］. Chemical Fertilizer Industry,2005,32(2):7-13.

［5］ 侯云鹏,李前,孔丽丽,等.不同缓/控释氮肥对春玉米氮素吸收利用、土壤无机氮变化及氮平衡的影响［J］. 中国农业科学,2018,51(20):3928-3940.
HOU Y P, LI Q, KONG L L, et al. Effects of Different Slow/Controlled Release Nitrogen Fertilizers on Spring Maize Nitrogen Uptake and Utilization, Soil Inorganic Nitrogen and Nitrogen Balance［J］. Scientia Agricultura Sinica, 2018, 51(20): 3928-3940.

［6］ 国家市场监督管理总局,中国国家标准化管理委员会. 缓释肥料：GB/T 23348—2019［S］. 北京：中国标准出版社,2019.

［7］ 徐志钮,律方成,张翰韬,等. 影响硅橡胶静态接触角测量结果的相关因素分析［J］.高电压技术,2012,38(1):147-156.
XU Z N, LÜ F C, ZHAMG H T, et al. Influencing factors of silicone rubber syayic contact angle measurement［J］. High Voltage Engineering,2012,38(1):147-156.

［8］ 张廷.疏水致密双改性废弃棉絮基包膜控释尿素的研制及其在油菜上的应用［D］. 泰安：山东农业大学,2024.
ZHANG Y. Preparation of Water-Resistant and Pyknotic Waste Cotton-Derived Coated Controlled Release Urea and Application to Rape［D］. Tai'an: Shandong Agricultural University,2024.

［9］ 段路路,杨一,商照聪,等. 缓释和控释肥料快速检测方法及养分释放特性评价研究［J］. 化肥工业,2012,39(2):11-20.
DUAN L L, YANG Y, SHANG Z C, et al. Evaluation Study of Rapid Detection Methods for Slow and Control Release Fertilizers and Nutrient Release Characteristics［J］. Chemical Fertilizer Industry, 2012,39(2):11-20.

［10］ 陈强,张文清,吕伟娇, 等. 可生物降解的壳聚糖肥料包膜材料的研究［J］. 高分子材料科学与工程,2005(3):290-293.
CHEN Q, ZHANG W Q, LÜ W J, et al. Study on Biodegradable Chitosan Coating Materials for Fertilizer［J］. Polymer Materials Science & Engineering,2005(3):290-293.

［11］ 张福锁,马文奇. 肥料投入水平与养分资源高效利用的关系［J］. 土壤与环境,2000,9(2):154-157.
ZHANG F S, MA W Q. The Relationship between Fertilizer Input Level and Nutrient Use Efficiency［J］. Soil and Environmental Sciences,2000,9(2):154-157.

［12］ 徐久凯.聚合物包膜肥膜孔结构与养分扩散机理研究［D］. 泰安：山东农业大学,2015.
XU J K. Mechanisum of nutrient diffusion and micro-pore structure of polymer coated fertilizer［D］. Tai'an: Shandong Agricultural University,2015.

［13］ 雷海波,郑润东,刘溪,等.尿素缓释包膜材料的研究进展［J］. 热固性树脂,2021,36(6):59-66.
LEI H B, ZHENG R D, LIU X, et al. Research progress in slow-release area coating materials［J］. Thermosetting Resin, 2021,36(6):59-66.