

再生胶基长效肥料的初步研究

韩辉升* 马小兵

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 以再生胶为包覆载体制得了尿素-再生胶复合物,初步研究了尿素和再生胶的混炼工艺,考察了尿素从再生胶基体中释放速率的各种影响因素,证实了尿素-再生胶复合物具有缓释肥料的特征。

关键词 缓释肥料,尿素,再生胶

肥料的长效化是肥料科学重大研究课题之一,是化肥工业的一个发展方向^[1-3]。近些年来国外对长效肥料(亦称缓释肥料或控释肥料)的研究与应用极为重视,每年都有不少有关缓释肥料的专利面世。我国也开始了长效肥料的研究开发工作。

尿素是最常用的化学肥料之一,是一种优良的“速效”氮肥。再生胶是一种价格低廉的橡胶原材料,开辟再生胶新的应用领域对于橡胶工业的进一步发展和环境保护都是有利的,而且再生胶由于含有多种元素如锌、硫、钙、氮及碳等还可提高土壤的肥力,改良土壤。因此,本研究中选用尿素和再生胶分别作为化学肥料和橡胶组分,制得再生胶基长效肥料。以再生胶作为化学肥料包覆基质的长效肥料,尚未见有文献报道。本文初步研究了尿素从再生胶基体中释放速率的影响因素,并指出了尿素-再生胶复合物具有缓释肥料的特征。

1 实验

1.1 原材料

尿素,原苏联产,含氮量为46%;再生胶,甲级胎面再生胶;NR,1#烟片,使用前塑炼;硫黄、促进剂及促进助剂均为橡胶用工业级产品,蒸馏水自制。

1.2 实验方法

尿素从再生胶中释放的程度是通过尿素-

再生胶复合物在一定温度下于体积50倍于试样的蒸馏水中浸泡一定时间后,用直接蒸馏法^[4]来测定蒸馏水中尿素的重量,并按下式计算出的复合物中尿素的水抽出率来表示的,即

$$\begin{aligned}\text{尿素的水抽出率}(\%) &= \frac{\text{蒸馏水中尿素的重量}}{\text{原试样中尿素的重量}} \times 100 \\ &= \frac{\text{蒸馏水中尿素的重量}}{\text{试样重量} \times \text{试样中尿素的百分含量}} \times 100\end{aligned}$$

以上计算方法是基于两个实验事实。其一是尿素的熔点和分解温度均为132.6℃,在120℃下用老化试验箱加热尿素或尿素的水溶液,尿素的挥发量极小,可以忽略不计;其二是用蒸馏水浸泡纯粹的再生胶,所抽出的物质极少,亦可忽略不计。因此可以认为,用直接蒸馏法来测定尿素的水抽出率的方法是比较可靠的。

由开炼机制得的试片或经硫化机模压制得的试片厚度均为1mm左右。

2 结果与讨论

2.1 混炼特性

在制造泡沫橡胶时,时常在配方中加入少量尿素(如6份),此时尿素的加入并不明显地改变胶料的混炼特性。但在本研究中,由于要将大量的尿素混入再生胶中,胶料的混炼特性明显受到尿素用量的影响。尿素的大量加入使得胶料的强度降低,并且胶料同金属表面(如辊筒、模腔)的粘性增大。当尿素用

* 现在中国科学院化学研究所。

量为 50—100 份时,混炼胶有明显的粘辊倾向。因此混炼时必须避免胶料长时间包辊,以免粘辊。随着尿素用量的增加,胶料变得越来越硬脆,混炼时生热也越来越大,尿素用量为 300 份时,在开炼机上混炼变得较为困难。

混炼温度升高,将增大胶料的粘辊倾向,混炼温度宜控制在 55℃ 以下。

2.2 模压的影响

将开炼机直接出片并将裁取的试片和开炼机出片后室温模压而制得的试片对比,结果如表 1 所示。

表 1 模压对水抽出率的影响

项 目	配 方 号		
	GSR-203	GSR-205	GSR-206
组成			
再生胶,份	100	100	100
尿素,份	100	200	250
尿素含量, %	50.0	66.7	74.1
水抽出率(50℃×1d), %			
开炼机出片	29.3	67.8	88.9
室温模压	28.3	63.1	71.1

表 1 表明,模压能够提高再生胶基体对尿素的保持能力,降低水抽出率。特别是当尿素含量高时,模压的作用更为明显。这可能是由于模压能够消除或减少尿素-再生胶复合物中的气泡和裂纹,使复合物更为密实所致。由于尿素对再生胶具有增硬增脆作用,尿素含量越多,则复合物表面裂纹就越多,与水的接触面增大,因而由开炼机出片的试样水抽出率较高。

因此,对以后每种配方的胶料混炼出片后均加以模压,模压时间如未加以注明,则为 10min。

2.3 尿素用量的影响

图 1 表明了尿素用量对尿素-再生胶复合物的尿素水抽出率的影响。尿素用量越大,则尿素从再生胶基体中释放的速率越快。很显然,复合物中尿素含量越高,则每个尿素粒子的包覆橡胶越少,尿素粒子之间就越易相互接触,因而越易被水抽出。

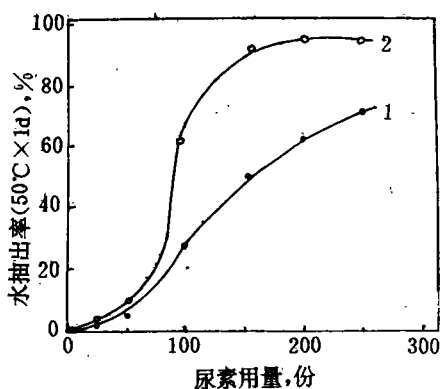


图 1 尿素用量对水抽出率的影响

1—室温模压;2—100℃下模压

2.4 模压温度的影响

一般来说,模压温度低有利于降低尿素的水抽出率,这可能是由于模压温度的提高使得尿素易于向试片表面迁移富集。实验发现,当模压温度超过 120℃ 而接近尿素熔点时,模压迫使尿素大量迁移到试片表面,甚至试片表面可形成一层尿素膜,因而尿素可被容易地抽提出来。

模压温度的提高使得尿素用量对水抽出率的不良影响更为显著(见图 2),模压温度为 100℃ 时,如果尿素用量超过 100 份,则水抽出率极高,可达 90% 以上。

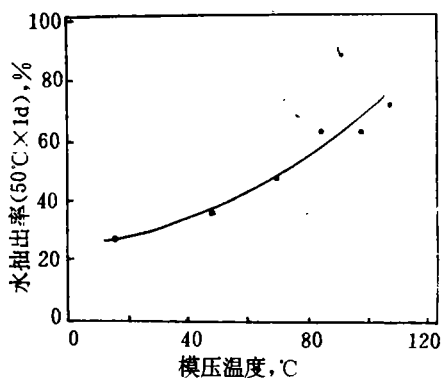


图 2 模压温度对水抽出率的影响

(配方 GSR-203)

2.5 并用NR的效果

和含有立体网状结构的再生胶不同,NR是由线型大分子构成的,因而具有更易于包覆尿素粒子的可能性。在再生胶中并用NR后,尿素-橡胶复合物的水抽出率有所下降(图3)。

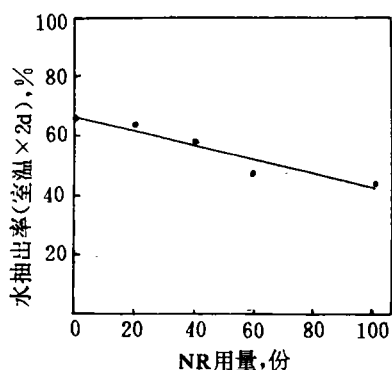


图3 并用NR的效果

再生胶和NR的总份数为100,

尿素份数为200,室温模压

2.6 尿素粒径的影响

本研究使用的普通农用尿素,含有大量粒径为0.5—2.5mm的尿素颗粒。由于同橡胶相比尿素是脆硬得多的物质,即使混炼时薄通数次,亦不能使尿素全部变成细微的粒子分散于橡胶中,甚至用肉眼可分辨出混炼胶中的尿素粒子来,因此采用粒径小的尿素(粉末尿素)代替普通尿素,有可能降低尿素-橡胶复合物的水抽出率。表2所示的实验结果证实了这种可能性。表2中的粉末尿素由普通尿素研磨并通过60目筛而得。尿素用量大时,采用粉末尿素的效果更为明显,这可能是由于尿素用量大时胶料的强度小,因而混炼时对尿素提供的剪切力就要弱,使得尿素粒径的影响更为突出。

2.7 硫化的影响

将尿素-再生胶复合物硫化,可减少复合物的粘性,增加其弹性。复合物的这种特性对于改良土壤也是有利的。由于硫和锌是植物必需的营养元素^[5,6],因此,我们选用硫

表2 尿素粒径对水抽出率的影响

项 目	配 方 号		
	GSR-202	GSR-203	GSR-205
尿素用量,份	50	100	200
水抽出率(50℃×24h),%			
普通尿素	7.2	28.3	63.1
粉末尿素	7.0	27.7	57.1

黄硫化体系。

图4表示了硫化体系中硫黄用量的影响。由图4可见,适当增加硫黄用量可使胶料的水抽出率下降。表3表示了硫化温度对水抽出率的影响。由表3可见,在同一硫化条件下,随着尿素用量的增加,水抽出率一般也随之上升,这与不含硫化体系的尿素-再生胶复合物的规律相类似。但随着硫化温度升高,胶料中尿素用量比较小时水抽出率也较高。

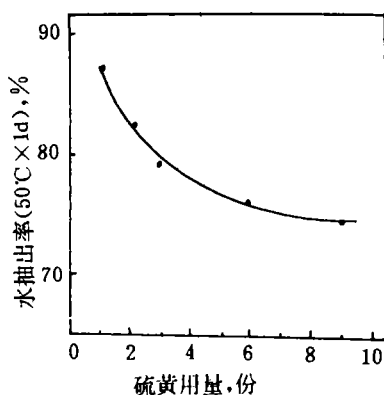


图4 硫黄用量对水抽出率的影响

硫化条件:101℃×10min

水抽出率作为硫化温度的函数有一极小值(表3)。因此,硫化温度的选择十分重要。

图5表明了硫化时间对水抽出率的影响比较小。

2.8 浸泡时间

毫无疑问,浸泡时间的延长将增大尿素水抽出的程度。图6表明,即使长时间浸泡也不能将尿素从再生胶中全部抽提出来,这表现为缓释肥料的特征,表明了再生胶可以作为长效肥料中化学肥料的载体。

表3 不同硫化温度下的水抽出率(50℃×24h)

%

配方号	尿素用量,份	硫化温度,℃				
		70	85	100	110	120
GSR-301	25	8.37	1.54	4.60	6.20	13.8
GSR-302	50	24.8	21.4	21.0	33.7	62.0
GSR-303	100	66.4	85.7	90.1	90.7	92.1
GSR-304	150	77.9	93.7	81.9	92.4	93.9
GSR-305	200	93.1	94.7	91.9	88.4	93.4

配方:再生胶 100,氧化锌 3,硬脂酸 1.5,促进剂TT 0.3,促进剂DM 0.5,硫黄 6,尿素 变量。试样硫化时间为10min。

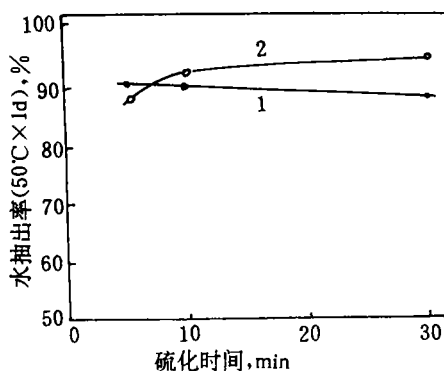


图5 硫化时间对水抽出率的影响

(配方 GSR-303)

硫化温度:1—110℃;2—120℃

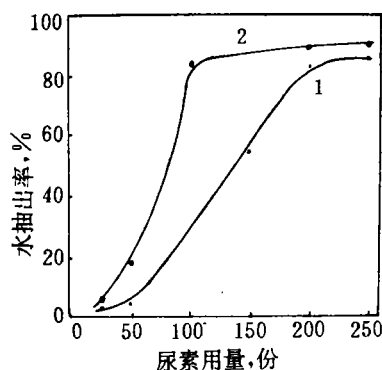


图6 浸泡时间对水抽出率的影响(室温浸泡)

浸泡时间:1—4d;2—14d

3 结论

(1)再生胶是一种适合作为载体同尿素复合的材料,尿素-再生胶复合物表现了缓释肥料的特征。

(2)大量尿素和再生胶共混时,尿素对再

生胶有明显的增粘增硬增脆作用。在开炼机上进行混炼时,混炼温度宜控制在55℃以下,以防粘辊。

(3)模压可以降低尿素-再生胶复合物的水抽出率。

(4)尿素用量增大则使复合物的水抽出率提高。

(5)将NR同再生胶并用,可使复合物的水抽出率降低。

(6)用粉末状尿素代替普通尿素,可以降低尿素-再生胶复合物的水抽出率。

(7)对于不含硫化剂的尿素-再生胶复合物,提高模压温度对降低水抽出率是不利的。但对于含有硫化体系的尿素-再生胶复合物,选择适当的模压温度(硫化温度)可得到最低的水抽出率。硫化时间对水抽出率的影响不及硫化温度的影响显著。

致谢 本课题由化工部北京橡胶工业研究设计院青年科学基金资助;实验中得到了本单位各级领导和许多同志的支持,特致谢意。

参考文献

- 1 Shaviv A *et al.* Controlled - release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation-a review. *Fert. Res.* ,1993;35(1-2):1-12
- 2 Shaviv A . Controlled supply of fertilizers for increasing use efficiency of nutrient and reducing environmental damage. *Dev. Plant Soil Sci.* ,1993;53:651-656
- 3 Rao A P *et al.* New/modified fertilizer products and their use efficiency. *Fert. News*,1993;38(5):19-21,23,25
- 4 Hassan Z A *et al.* Urea-rubber matrixes as slow-release

fertilizers. I. modeling of urea release from a urea-rubber matrix. Fert. Res., 1992; 31(2): 185—192

6 梁洁真. “化肥发展研讨会”研讨问题要点. 现代化工, 1991; 2: 1—4

5 冯元琦. 中国农业需要硫肥吗? 化工进展, 1995; 2: 50

收稿日期 1995-08-30

Study on Slow-releasing Fertilizer in Reclaim Rubber Matrix

Han Huisheng and Ma Xiaobing

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

Abstract A urea-reclaim rubber composite was developed by using reclaim rubber as matrix. The mixing technology of urea and reclaim rubber and the releasing rate of urea from reclaim rubber matrix were investigated. It was confirmed that the urea-reclaim rubber composite featured a slow-releasing fertilizer.

Keywords slow-releasing fertilizer, urea, reclaim rubber

Dana 公司在北京建立销售处

美国《橡胶和塑料新闻》1995年6月5日33页报道:

美国 Dana 公司正致力通过在北京开设销售处加强在中国的力量。

成立于5月份的 Dana 中国公司将作为中国境内的国内外原装汽车公司及 Dana 世界各地的分公司和附属公司之间的联络机构。

Dana 的波斯顿工业制品厂生产工业胶管, 而其 Weatherhead 厂生产液压胶管和管接头, 包括助力转向与制动胶管。

公司一位发言人说: “我们将使中国销售处成为一个想与 Dana 做生意的任何人的接待处。它是一个与已在中国的和将在中国的公司打交道的业务处。”

Dana 亚洲太平洋公司总裁 Jack Simpson 说, 中国在 Dana 亚洲业务网中的地位具有战略意义, 此网络中的周边国家有10个。Dana 目前在中国深圳、天津和沈阳拥有3家

生产厂。

Simpson 说: “由于世界经济飞速发展和中国政府优先发展汽车零部件工业的政策, Dana 将继续寻求在中国的销售和投资机会。”

该公司说, Dana 中国公司的建立意味着 Dana 公司已跻身于中国汽车市场开发活动。

该发言人说, Dana 目前境外的销售额为总销售额的33%。他说: “目前境外仅占1/3的原因是北美原配件市场对我们产品需求非常强劲。实际上我们喜欢一个较平衡的生意圈。”他说, Dana 希望通过加强在中国的力量, 使其具有抗经济衰退能力。对北美市场的依赖使公司在该大陆的经济风云中很脆弱。如果北美经济衰退, 该公司也会受损失。但是如果一个公司的业务扩大到世界各地, 那么某一地区衰退造成的损失不会很大。另外, 中国的发展潜力如此之大, 令人非常吃惊。

(吴秀兰译 涂学忠校)