

聚氨酯/蒙脱土复合控释肥膜材的制备与性能

伍贤东¹, 王孟^{1*}, 钱嘉帆², 杨绍丁², 刘力¹, 肖静水¹, 廖云²

(1 南华大学核科学技术学院, 湖南衡阳 421001; 2 南华大学化学化工学院, 湖南衡阳 421001)

摘要:【目的】蒙脱土 (MMT) 是一种由纳米硅酸盐片层堆积的粘土矿物, 具有优良的力学、热学及气体阻隔性能。本研究尝试了不同离子交换剂, 以使其能在聚氨酯 (PU) 基体中充分剥离分散, 制成为力学性能与控释性能优良的复合控释肥膜材。【方法】试验选用 3 种有机离子交换剂十八烷基三甲基氯化铵 (SA1)、十二烷基双羟乙基甲基氯化铵 (SA2)、二甲基双十八烷基氯化铵 (SA3) 对 MMT 进行插层改性, 然后通过原位聚合制备蓖麻油基聚氨酯/蒙脱土 (PU/MMT) 复合缓释肥膜材。纳米粒子及复合膜材的形态与结构用电镜扫描、傅里叶红外光谱、X 射线衍射等方法进行了表征。采用吸水法和浸泡法测试了 PU/MMT 复合膜材的动态力学性能和热稳定性及缓释性能。【结果】3 种有机插层改性的 MMT 纳米粒子在 PU 基质中具有良好的分散性和相容性, 纳米粒子的加入也明显改进了 PU 基质的动态力学性能、热稳定性以及缓释性能, 其中 SA2 改性 MMT 对复合膜材的动态力学性能和热稳定性影响最为明显, 使基质 PU 的玻璃化转变温度 (T_g) 从 30℃ 增加到 80℃, 热分解温度从 300℃ 增加到 330℃, 因为 SA2 结构中的双羟乙基能使 MMT 与 PU 结合更加紧密; 而 SA3 改性 MMT 制备的复合膜材缓释性能最佳, 使尿素释放时间从 30 天增加到 75 天, 因为 SA3 含有双长链有机结构。【结论】采用十二烷基双羟乙基甲基氯化铵或者二甲基双十八烷基氯化铵对 MMT 进行插层改性, 可制备结构疏松、在聚合物中分散性良好的纳米粒子。添加改性蒙脱石纳米粒子可大大提高聚合物包膜材料的吸水性和稳定性, 从而制备出阻隔性能优良、释放期理想且价廉质高的 PU/MMT 复合控释肥膜材。

关键词: 聚氨酯; 蒙脱土; 复合材料; 制备; 性能; 控释肥

Preparation and properties of polyurethane/montmorillonite composite films for controlled-release fertilizer

WU Xian-dong¹, WANG Meng^{1*}, QIAN Jia-fan², YANG Shao-ding², LIU Li¹, XIAO Jing-shui¹, LIAO Yun²

(1 School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China;

2 School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: 【Objectives】Montmorillonite (MMT) is a kind of clay mineral having accumulation texture of nanosilicate sheets, so it has excellent mechanical, thermal and gas barrier properties. Three organic ion exchangers were tested in this paper in order to make MMT fully dispersed in polyurethane (PU) matrix, and then used for preparing polyurethane/montmorillonite (PU/MMT) composite materials with excellent mechanical and controlled-release properties. 【Methods】Three organic modifiers, octadecyl trimethyl ammonium ammoniate (SA1), dodecyl dihydroxyethyl methyl ammonium chloride (SA2) and dimethyl dioctadecyl ammonium chloride (SA3), were used to intercalate the montmorillonite. Then the castor oil-based PU/MMT composite films were prepared by in-situ polymerization. SEM, IR and XRD techniques were used to characterize the morphology and structure of nanoparticles and composite films. The dynamic mechanical properties, the thermal stability and controlled-release performance of PU/MMT composite films were also investigated. 【Results】The MMT were

收稿日期: 2019-08-16 接受日期: 2019-12-08

基金项目: 国家重点研究计划 (2017YRD0200705); 国家自然科学基金项目 (51403099); 湖南省自然科学基金项目 (2018JJ2322); 湖南省教育厅科学研究基金 (18A239); 湖南省大学生研究性学习与创新性实验计划项目 (S201910555019, 2018XJX2042)。

联系方式: 伍贤东 E-mail: 1270045938@qq.com; * 通信作者 王孟 E-mail: wmeng020321@163.com

modified by organic intercalation of the three organic ion exchangers, which brought good dispersal and compatibility of MMT in the matrix of PU matrix. Furthermore, the dynamic mechanical properties and thermal stability of PU/MMT composites were significantly improved due to the addition of nanoparticles. Among the three composites, the PU/SA2-MMT showed the most improvement on the dynamic mechanical properties and thermal stability. The glass transition temperature (T_g) of membrane increased from 30°C to 80°C, and decomposition temperature increased from 300°C to 330°C, the reason for it was the double hydroxyethyl structure in SA2 modifier which made MMT more tightly bound to PU. While the PU/SA3-MMT composite coating material performed the best controlled-release property, the time needed for 75% of urea release was increased from 30 d to 75 d, which was mainly caused by the double long chain organic structure of SA3.

【 Conclusions 】 Intercalation modification of MMT with ion exchangers of dodecyl dihydroxyethyl methyl ammonium chloride and dimethyl dioctadecyl ammonium chloride can effectively loosen its structure and increase its dispersal in polymers. The addition of the modified MMT makes the PU/MMT composite film have excellent thermal stability and satisfactory release properties, which can be used for the manufacture of low price and high quality controlled-release fertilizers.

Key words: polyurethane; montmorillonite; composite; preparation; property; controlled-release fertilizer

高分子包膜控释肥可以提高肥料利用率,降低肥料损失,减少环境污染,被誉为“21世纪的肥料”^[1]。然而不管是通过溶剂(有机溶剂或水)挥发制备的高分子包膜材料还是无溶剂的聚氨酯包膜材料,在肥料养分释放完后,残留的高分子膜降解缓慢甚至不降解,对土壤结构和环境带来潜在危险^[2-3]。另一方面,为提高包膜控释肥的控释效果,包膜材料一般要求有一定的厚度,工艺过程中需要进行多次重复包膜,这不但增加了包膜材料的用量,并由此带来包膜过程中溶剂挥发量大、能耗高、工艺复杂等缺点^[4-6]。通过纳米粒子填充高分子制备纳米复合包膜材料,能有效改进高分子包膜材料的控释性能和力学性能,减小包膜材料的用量,同时还能赋予包膜材料一些功能特性,如可降解、防病虫害、抗菌、保水等性能^[7-10]。然而,纳米复合技术在包膜控释肥中的应用较为少见,加拿大 NanoGrande 公司目前正在进行智能控释肥料的包膜聚合物和纳米包膜工艺开发。Li 等^[11]利用限域于介孔分子筛孔道内有机模板的端羟基与固化剂分子反应,使基体链段与分子筛牢固相连,制备控释性能较好的纳米限域包膜控释肥料。Xie 等^[12]采用层状双金属氢氧化物纳米粒子填充聚烯烃树脂,制备的控释肥膜材展现出了优越的力学、热学及水阻隔性能,同时还具有优良的透光性及抗脱落性能。蒙脱土(MMT)是一种由纳米硅酸盐片层堆积的粘土矿物,具有优良的耐热性能、阻隔性能、低成本及功能性等特点。然而,MMT 层间因存在大量金属阳离子而表现亲水性,不利于其在聚合物基体中的分散,为此,许多研究通

过阳离子交换反应对其进行有机改性,使 MMT 层间由亲水性转变为疏水性,降低其表面能,增大 MMT 层间距离,使高分子的链或单体能进入层间而制备纳米复合材料^[13-15]。故本文筛选 3 种阳离子交换剂,即十八烷基三甲基氯化铵(SA1)、十二烷基双羟乙基甲基氯化铵(SA2)、二甲基双十八烷基氯化铵(SA3)对 MMT 进行插层改性,通过原位聚合制备蓖麻油基聚氨酯/蒙脱土(PU/MMT)复合控释肥膜材,并对其形貌结构及控释性能进行表征,以实现纳米粒子对高分子包膜材料形态结构、尺寸及性能的调控。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

多异氰酸酯(PM200),NCO 质量百分含量 30.5%~32.0%,工业品,由万华化学集团股份有限公司生产;蓖麻油,分析纯(AR),上海沪试实验室器材股份有限公司生产;石蜡,辛酸亚锡,有机改性剂包括十八烷基三甲基氯化铵(SA1)、十二烷基双羟乙基甲基氯化铵(SA2)、二甲基双十八烷基氯化铵(SA3),均为分析纯(AR),购自上海麦克林生化科技有限公司,其结构式如图 1 所示;钠基蒙脱土(MMT),工业品,由浙江丰虹新材料股份有限公司生产。

1.2 试验方法

1) MMT 的有机插层改性 将 MMT 加入蒸馏水中配制成 5% 的悬浮液 3 份,常温超声分散 2 h 后,接着分别加入配制好的 10% 有机改性剂溶液,混合

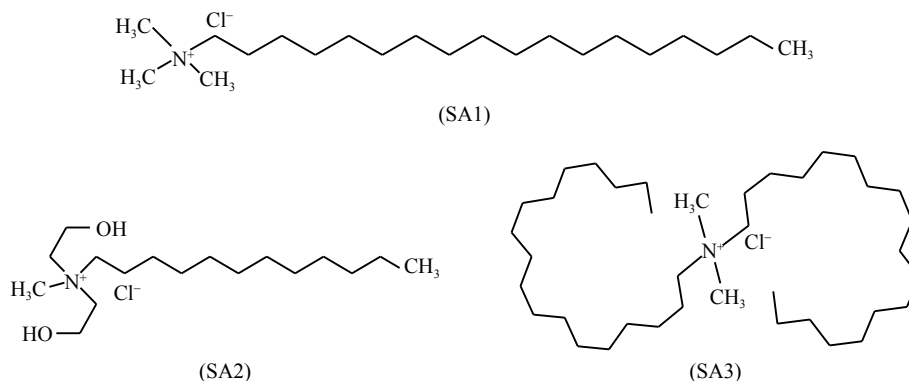


图 1 有机改性剂结构式

Fig. 1 Structural formula of organic modifiers

[注 (Note): SA1—十八烷基三甲基氯化铵 Octadecyl trimethyl ammonium ammoniate; SA2—十二烷基双羟乙基甲基氯化铵 Dodecyl dihydroxyethyl methyl ammonium chloride; SA3—二甲基双十八烷基氯化铵 Dimethyl dioctadecyl ammonium chloride.]

均匀后转入三口瓶中加热到 80°C , 强力搅拌进行离子交换反应, 3 h 后将分散液在 8000 r/min 的高速离心机上离心, 倾出上清液, 加入蒸馏水洗涤、离心洗涤过量的有机改性剂, 用 0.1 mol/L AgNO_3 溶液检验倾出液无沉淀为止, 得到改性纳米粒子再置于真空烘箱中 40°C 干燥 24 h 后, 取出研磨, 过 200 目筛, 备用。

2) PU/MMT 复合膜材的制备 将有机改性的纳米粒子加入蓖麻油中, 常温超声 2 h 后, 加入 PM 200 (控制蓖麻油与 PM200 质量比为 3 : 2), 搅拌混合均匀后倒入培养皿, 放入 100°C 烘箱反应 30 min 后原位聚合制备 PU/MMT 纳米复合膜材, 其制备工艺如图 2 所示。考虑到纳米粒子的分散性和功能协同效应, 本次试验 MMT 用量控制为基体 PU 质量的 3%。

3) PU/MMT 复合包膜尿素的制备 将粒径为 3~4 mm 的尿素颗粒倒入荸荠式圆盘包衣机中, 启动加热和旋转, 圆盘转速控制在 15 r/min 左右, 肥料表面温度为 70°C 后, 加入混合料 (含改性 MMT 的蓖麻油 + 石蜡 + 辛酸亚锡) 使其在尿素颗粒之间充分分散, 随后加入 PM200 (控制蓖麻油与 PM200 质量比为 3 : 2) 均匀倒在肥料表面, 并加快转速至 30 r/min , 使反应液均匀混合覆盖在肥料表面。反应 15

min 后肥料表面反应成膜, 肥料颗粒不相互粘连。重复上述步骤, 加料 3 次, 包 3 层膜, 测试包衣率为 2.8%。最后将包膜好的尿素倒出, 装袋, 冷却, 密封保存。

1.3 结构表征与测试

1) 表征 膜材截面形貌采用日本 Hitachi SU8010 型场发射扫描电子显微镜测试, 样品用液氮脆断, 用导电胶黏贴到样品台上, 进行喷金处理后观察; 傅立叶红外光谱 (FTIR) 采用美国 Nicolet Nexus 670FT-IR 红外光谱仪测试, 将溴化钾 (KBr) 与样品充分研磨均匀后进行压片, 测试范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$; X 射线衍射 (XRD) 采用德国 Bruker D8 型 X 射线衍射仪表征, 测试范围 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$; 动态力学分析 (DMA) 采用美国 TA Q800 型动态力学分析仪进行测试, 测试温度范围在 $-100^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。热重分析 (TG) 采用德国 Netzsch STA449F3 型热重分析仪测试, 氮气气氛, 温度范围为室温~ 600°C , 升温速率为 20°C/min 。

2) PU/MMT 复合膜材的吸水率测试 PU/MMT 复合膜材被裁剪成 $15\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的小长方形, 记录初始质量为 M_1 , 再将其浸泡于 25°C 的蒸馏水, 于 1、3、5、7、10、15 天后取出小长方形, 用滤纸吸干表面水分, 称重记录为 M_2 。吸水溶胀率 (S_w) 按下式计算:

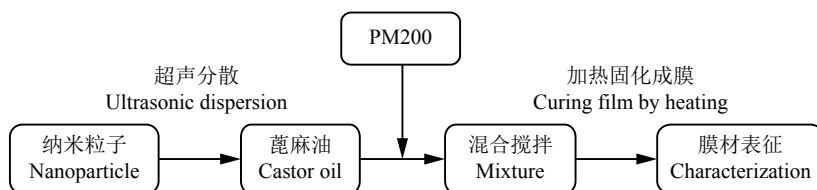


图 2 PU/MMT 复合膜材的制备工艺流程

Fig. 2 Fabrication process of PU/MMT composite film

$$S_w = (M_2 - M_1) / M_1 \times 100\% \quad (1)$$

3) PU/MMT 复合包膜尿素的溶出率测试 将制好的控释肥取 10 g 用网兜装好浸泡于 250 mL 水中, 在 25℃ 分别浸泡 1、3、5、7、10、15、30、45、60、75、90 天取出, 参照中华人民共和国国家标准 GB/T 23348-2009, 使用荷兰 AvaSpc-ULS3648 型分光光度计测试水中的 N 含量^[6]。测试大致过程如下: 取 1~5 mL 待测样品于 25 mL 容量瓶, 接着加入 5 mL 对二甲氨基苯甲醛显色剂后定容, 最后用分光光度计测量溶液吸光度。

2 结果与分析

2.1 有机插层改性 MMT 的形态结构

图 3 为有机插层改性 MMT 的 SEM 图, 可以看出, MMT 直径约为 1 μm, 层片间相互堆叠, 但经过有机插层改性后层片间变得较为疏松。

图 4 (a) 是经有机改性的 MMT 的 FTIR 图, 较未改性 MMT, 有机改性的 MMT 分别在 2927、2854 和 1475 cm⁻¹ 处有明显吸收峰, 分别对应的是 CH₂ 的非对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动

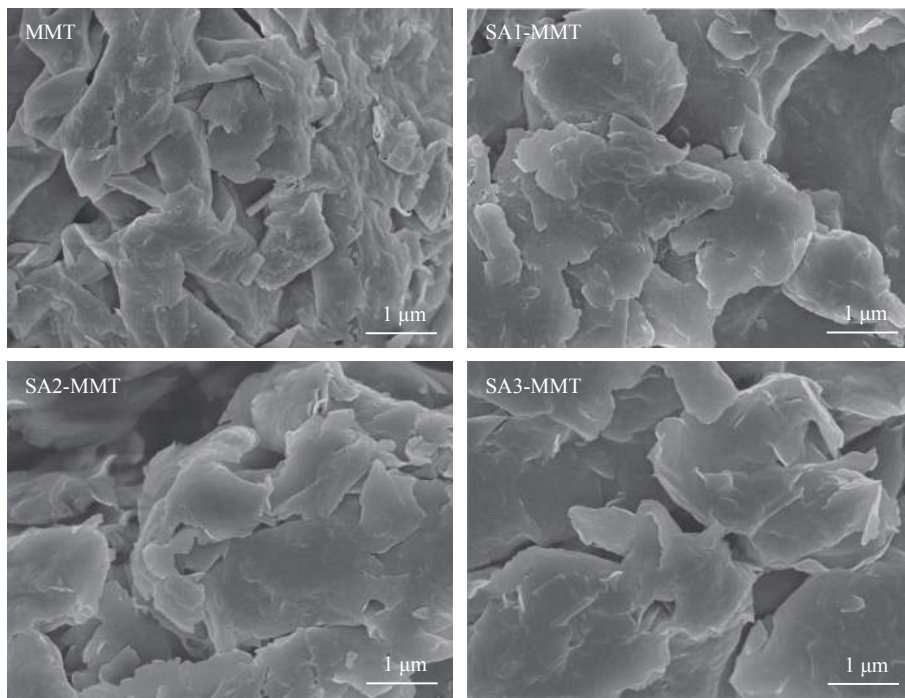


图 3 不同离子交换剂改性后的蒙脱土结构电镜扫描图

Fig. 3 SEM images of montmorillonite structure after modified with different ion exchangers

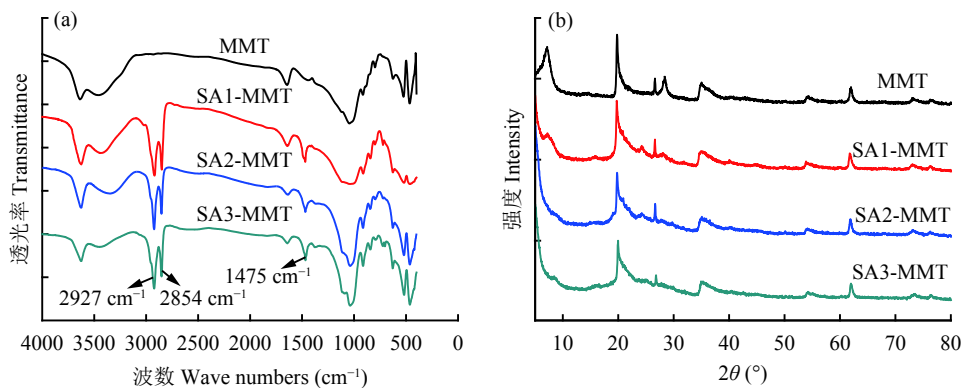


图 4 不同离子交换剂改性后蒙脱土插层的红外光谱图 (a) 和 X 衍射图 (b)

Fig. 4 FTIR spectrum (a) and image of X-ray diffraction (XRD) (b) for montmorillonite after modified with different ion exchangers

吸收峰, 这可能是由于 3 种有机季铵盐改性剂都与 MMT 层间的无机阳离子发生了阳离子交换反应, 而使其进入了 MMT 层间。从图 4 (b) 的 XRD 图可知, 相较于未改性 MMT, 有机改性 MMT 的 (001) 晶面衍射角都向小角度方向发生了偏移, 表明 MMT 层间因有机改性剂进入而增加了其层间间距。将改性后的纳米粒子分别在蓖麻油中超声分散 2 h, 图 5 显示经有机改性的纳米粒子在蓖麻油中的分散性明显优于未改性的 MMT。显然, 经有机插层改性 MMT 除提高了其自身的疏水性、增加了 MMT 层间距离, 也有利于实现纳米粒子在蓖麻油聚氨酯原位聚合过程中的充分剥层分散, 从而可能制备出性能优良的复合控释肥膜材。

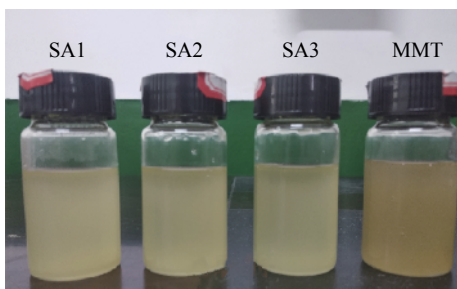


图 5 改性蒙脱土在蓖麻油中的分散性

Fig. 5 Dispersal of modified montmorillonite in castor oil

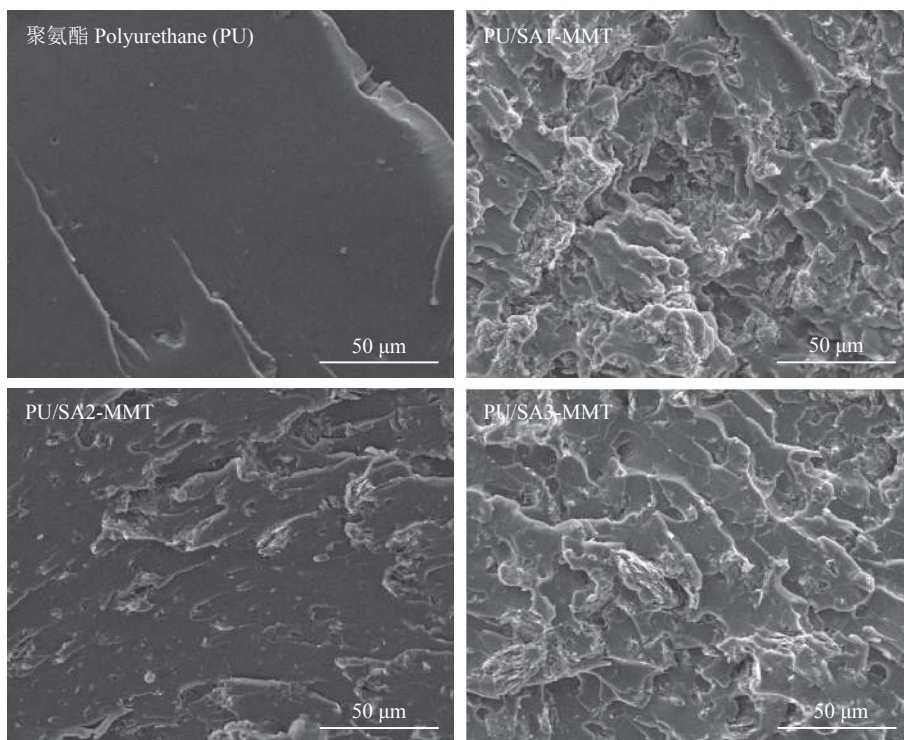


图 6 不同改性蒙脱土制备的复合膜材截面电镜扫描图

Fig. 6 SEM image of composite film materials fabricated with different modified montmorillonite

2.2 PU/MMT 复合膜材的形态结构

图 6 的 SEM 图显示 SA1、SA2、SA3 改性的 MMT 均在 PU 基体中有良好的分散性。膜材形貌为材料的脆断截面, 可以看出, 没有纳米粒子的膜材截面光滑均匀, 而含纳米粒子材料的截面形貌粗糙不均匀, 这可能是因为材料脆断时纳米粒子与 PU 基体界面撕裂所致。

从图 7 (a) 红外光谱图可以看到, 在 1736、1531 cm^{-1} 处有明显吸收峰, 分别对应的是 -C=O -伸缩振动吸收峰和 -NH-C=O- 中 -NH- 变形振动吸收峰, 在 3432 cm^{-1} 处有明显的 -N-H 伸缩振动峰, 而在 2279 cm^{-1} 处无明显的 -N=C=O- 特征吸收峰, 说明生成 PU 过程中 PM200 已消耗完。图 7 (b) XRD 图可以看到聚氨酯纳米复合材料在 $2\theta = 21.5^\circ$ 处有明显的衍射峰, 表明其结构上存在一定的有序堆积, 这种有序结构很可能是由于其硬段较强的氢键作用导致。此外, 有机改性的纳米粒子进入聚氨酯基体后, 可以注意到在纳米粒子 $2\theta = 5^\circ$ 左右处的衍射峰几乎消失, 这主要是由于聚氨酯分子链结构进入其片层而导致其完全剥离。

从图 8-(a)、(b) 的动态力学性能分析结果可以看出, 在常温下填充纳米粒子的 PU 复合膜的储能模量明显高于未填充纳米粒子的 PU 膜, SA1-MMT 和

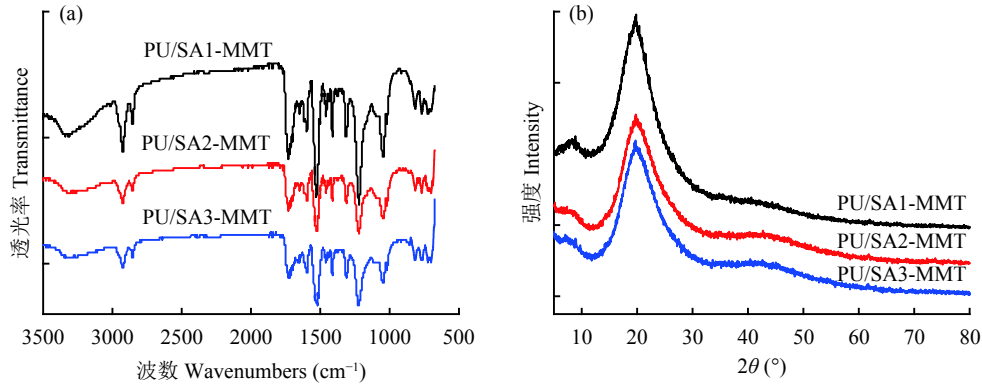


图 7 不同改性蒙脱土制备的复合膜材红外光谱图 (a) 和 X-射线衍射图 (b)

Fig. 7 FTIR spectrum (a) and XRD image (b) for composite film materials containing montmorillonite modified with different ion exchangers

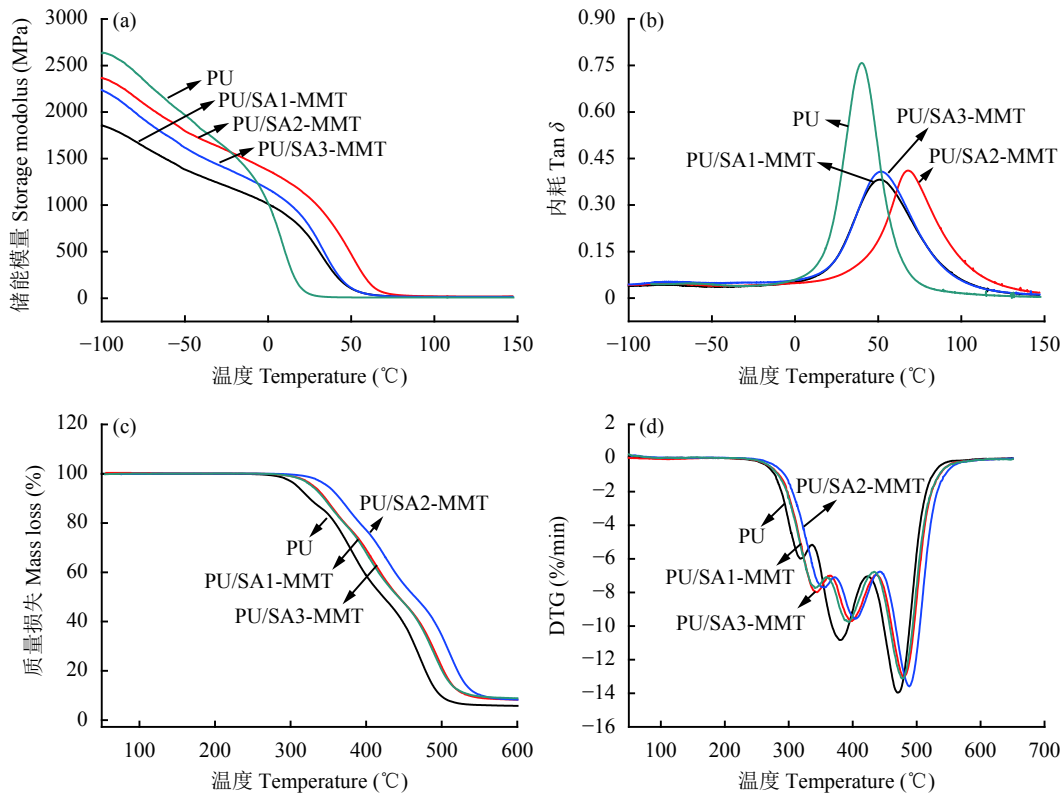


图 8 PU、PU/SA1-MMT、PU/SA2-MMT、PU/SA3-MMT 储能模量 (a)、内耗 (b)、TG 图 (c)、DTG 图 (d)

Fig. 8 Storage modulus (a), $\tan \delta$ (b), TG (c) and DTG (d) image for PU, PU/SA1-MMT, PU/SA2-MMT, PU/SA3-MMT

SA3-MMT 使基体 PU 的玻璃化温度 (T_g) 从 30℃ 提高到 50℃ 左右, 而 SA2-MMT 使基体 PU 的 T_g 温度提高到 80℃ 左右, 分析可能是由于层片状硬质结构纳米粒子的加入使得基体 PU 链段运动受阻所致, 而由于 SA2 改性剂中存在的双羟乙基结构, 还可能使 SA2-MMT 在原位聚合的过程中参与反应, 使其与 PU 的结合力更加紧密, 从而导致制备的复合膜材 T_g 温度更高。相应地, 从图 8-(c)、(d) 的热重曲线上也可以看到, 纳米粒子的加入增加了基体的热分

解温度, 尤其是 SA2-MMT 效果最明显 (从 300℃ 增加到 330℃), 这与 DMA 分析结果是一致的。图 8 (d) 显示 PU 及其复合材料的热分解过程都分为 3 个阶段: 第一个阶段对应为聚氨酯分解为异氰酸酯和多元醇过程, 有小分子气体逸出产生的质量损失; 第二个阶段则对应为蓖麻油多元醇的分解; 第三个阶段对应的是异氰酸酯的分解。

2.3 PU/MMT 复合包膜尿素的溶出性能

聚合物包膜肥料养分的释放为扩散机制, 水蒸

气通过膜层扩散渗入肥料颗粒内核表面, 由于水蒸气凝结而开始溶解肥料, 随着膜内渗透压的下降, 养分在膜层内外浓度梯度推动下扩散释放^[17]。从图 9 的膜层吸水率变化曲线可以看出, PU 膜材吸水率在前 3 天基本达到吸附平衡, 而 PU/MMT 复合膜材达到吸附平衡所需要的时间长, 尤其是 SA2 和 SA3 改性 MMT 制备的复合材料达到吸附平衡需要 15 天, 这表明疏水改性 MMT 纳米粒子对水分子向 PU 基体扩散有一定的阻隔作用, 从而导致膜层对水分达到饱和和吸附率的速度降低。图 10 为 PU/MMT 复合包膜尿素的溶出曲线, 可以看出, PU、PU/SA1-MMT、PU/SA2-MMT、PU/SA3-MMT 包膜控释肥 24 h 尿素释放量分别为 1.5%、1.1%、1.0%、0.7%, 而 4 种膜材尿素的释放期分别为 30、45、60、75 天, 显然, 纳米粒子的加入明显增加了包膜材料的控释性能, 尤其是用 SA3 改性 MMT 最佳。这可能与 SA3 本身含有的双有机长链结构有关, 相较于 SA1

中的单有机长链结构及 SA2 中的双羟乙基结构, 其插层改性的 SA3-MMT 能有更强的疏水阻隔作用。

3 结论

分别采用 3 种有机改性剂 SA1、SA2、SA3 对 MMT 进行插层改性, 然后通过原位聚合制备蓖麻油基 PU/MMT 复合控释肥膜材, 对比 3 种改性纳米粒子对基体 PU 性能的影响, 显示纳米粒子的加入明显改进了基体 PU 的动态力学性能、热稳定性能以及控释性能, 其中 SA2 改性 MMT 对复合膜材的动态力学性能和热稳定性能影响最为明显, 使基体 PU 的玻璃化转变温度 (T_g) 从 30℃ 增加到 80℃, 热分解温度从 300℃ 增加到 330℃; 而 SA3 改性 MMT 制备的复合膜材控释性能最佳, 使 PU 膜的尿素释放期从 30 天增加到 75 天。显然, 通过对 PU/MMT 复合包膜材料工艺配方的开发及其制备工艺的研究, 可实现纳米粒子对高分子包膜材料形态结构、尺寸及性能的调控, 从而制备出阻隔性能优良、价廉质高的纳米复合包膜材料。

参考文献:

- [1] 王玉倩. 我国缓控释肥行业现状分析[J]. *化学工业*, 2013, 31(6): 34-36.
Wang Y Q. Analysis of slow/control release fertilizer in China[J]. *Chemical Industry*, 2013, 31(6): 34-36.
- [2] 赵蒙, 曾科, 姚元林, 等. 聚脲甲醛缓释肥对太湖稻麦轮作体系氮挥发及产量的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2019, 25(1): 55-63.
Zhao M, Zeng K, Yao Y L, *et al.* Effects of polyure-formaldehyde on ammonia volatilization and yields under rice-wheat rotation in Taihu region[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2019, 25(1): 55-63.
- [3] 陈松岭, 蒋一飞, 巴闯, 等. 水基共聚物-生物炭复合材料包膜尿素制备及其性能[J]. *植物营养与肥料学报*, 2018, 24(5): 1245-1254.
Chen S L, Jiang Y F, Ba C, *et al.* Preparation and characteristics of urea coated with water-based copolymer-biochar composite film material[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2018, 24(5): 1245-1254.
- [4] Imanova S R, Hasanli S M, Safarzade U M. Temperature dispersion of dielectric characteristics of composite materials based on polyethylene and Na^+ -montmorillonite nanoclays[J]. *Technical Physics*, 2019, 64(2): 203-206.
- [5] Bortoletto-Santos R, Ribeiro C, Polito W L. Controlled release of nitrogen-source fertilizers by natural-oil-based poly (urethane) coatings: The kinetic aspects of urea release[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(33): 43790.
- [6] Zhang C Q, Garrison T F, Madbouly S A, *et al.* Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 71: 91-143.

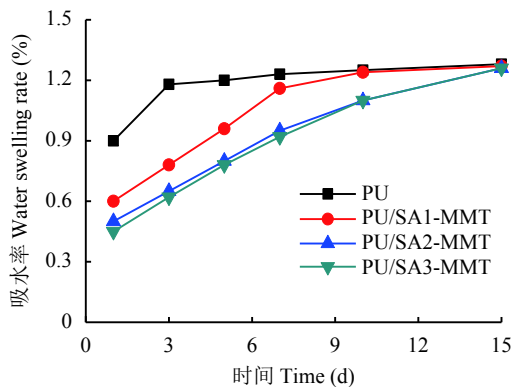


图 9 PU/MMT 复合膜的吸水率变化曲线

Fig. 9 Water swelling rate curve of PU/MMT composite membrane

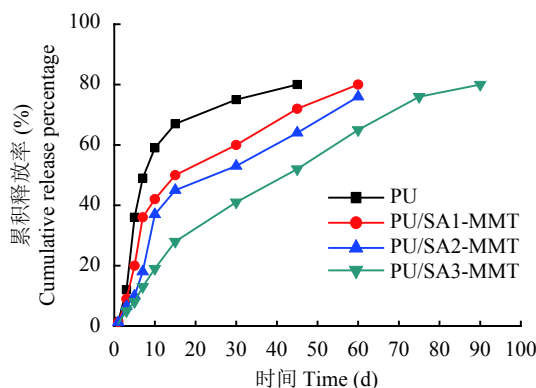


图 10 PU/MMT 复合包膜尿素氮素的溶出曲线

Fig. 10 Nitrogen slow-release curve in urea coated with PU/MMT composite membrane

- [7] Zhao M H, Wang Y Q, Liu L X, *et al.* Green coatings from renewable modified bentonite and vegetable oil based polyurethane for slow release fertilizers[J]. *Polymer Composites*, 2018, 39(12): 4355–4363.
- [8] Kotal M, Bhowmick A K. Polymer nanocomposites from modified clays: recent advances and challenges[J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 51(2): 127–187.
- [9] 漆佳, 焦文涛, 焦振寰, 林爱军. 十八烷基三甲基氯化铵/双十八烷基二甲基氯化铵修饰ATP的制备及其吸附重金属的性能[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2017, 44(4): 1–7.
- Qi J, Jiao W T, Jiao Z H, Lin A J. Adsorption of lead (II) ions in waste water on acid-treated attapulgite[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition)*, 2017, 44(4): 1–7.
- [10] 李旭. 淀粉-聚乙烯醇-膨润土包膜尿素缓释肥料的制备及性能研究[D]. 长春: 吉林大学硕士学位论文, 2016.
- Li X. Preparation and properties of starch-polyvinyl alcohol-bentonite coated urea slow-release fertilizer[D]. Changchun: MS Thesis of Jilin University, 2016.
- [11] Li L, Sun Y, Cao B, *et al.* Preparation and performance of polyurethane/mesoporous silica composites for coated urea[J]. *Materials and Design*, 2016, 99(6): 21–25.
- [12] Xie J, Wang H, Wang Z, *et al.* Innovative linear low density polyethylene nanocomposite films reinforced with organophilic layered double hydroxides: fabrication, morphology and enhanced multifunctional properties[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 52–56.
- [13] Wei C C, Xu Z Q, Han F H, *et al.* Preparation and characterization of poly (acrylic acid-co-acrylamide)/montmorillonite composite and its application for methylene blue adsorption[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2018, 296(4): 653–667.
- [14] Li S J, Yang Z H, Xu J M. Synthesis of exfoliated graphene-montmorillonite hybrids as the fillers for epoxy composites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2019, 53(3): 315–326.
- [15] Xiao X Y, Liu W, Zhang D K. Effect of organic montmorillonite on microstructure and properties of the OMMT/EVA/Asphalt composites[J]. *Polymer Composites*, 2018, 39(6): 1959–1966.
- [16] GB/T23348-2009. 缓释肥料[S].
- GB/T23348-2009. Slow release fertilizer[S].
- [17] 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: 山东农业大学硕士学位论文, 2015.
- Xu J K. Mechanism of nutrient diffusion and micro-pore structure of polymer coated fertilizer[D]. Tai'an: MS Thesis of Shandong Agricultural University, 2015.