

# 温度敏感型缓/控释肥料的温度响应特征、养分释放性能与温敏机理研究进展

李娟, 杨相东\*

(中国农业科学院农业资源与农业区划研究所 / 北方干旱半干旱耕地高效利用全国重点实验室 / 农业农村部植物营养与肥料重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 温度是影响缓/控释肥料养分释放特性的重要因素, 开发温度敏感型缓/控释肥料可以使肥料养分释放与作物养分需求更加匹配, 从而提高肥料利用效率, 促进农业可持续发展。本文综述了聚酰胺类、聚醚类、聚酯类、多糖类以及温敏聚氨酯等常见的温敏聚合物材料的来源、类型和机理, 详细阐述了聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM)、聚 N-乙烯基己内酰胺 (PNVCL)、环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物 (EO/PO)、甲基纤维素和温敏聚氨酯等常见温敏聚合物材料用作温敏缓/控释肥料包膜材料的国内外研究进展, 并评估了其在温敏缓/控释肥料中应用的可行性与优缺点。根据温敏特性, 将温敏缓/控释肥料分为低临界溶解温度 (LCST) 响应型和结晶转变温度 (T<sub>m</sub>)/玻璃化转变温度 (T<sub>g</sub>) 响应型两大类, 并详细总结了这两种类型的制备方法、特征、养分释放性能以及分子作用机制。最后, 指出温敏型缓/控释肥料的研究尚处于初级阶段, 未来应深入开展天然高分子温敏材料的基础研究和创新, 筛选绿色可生物降解温敏聚氨酯材料, 研发作物和区域专用型温敏缓/控释肥料。

**关键词:** 温敏聚氨酯; 缓/控释肥料; 温度敏感型肥料; 温度响应特征; 养分释放机理

## Temperature sensitivity, nutrient release performance, and temperature sensitive mechanism of temperature-sensitive slow/controlled-release fertilizers: A comprehensive research review

LI Juan, YANG Xiang-dong\*

(Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences / State Key Laboratory of Efficient Utilization of Arid and Semi-arid Arable Land in Northern China / Key Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizer, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Temperature is a crucial factor that influences the growth and development of crops. Developing temperature-sensitive slow/controlled-release fertilizers could better synchronize the release of nutrient with crop nutrient requirements, thereby enhance fertilizer utilization efficiency. We reviewed the sources, types, and mechanisms of common thermosensitive polymer materials such as polyamides, polyether, polyester, polysaccharides, and thermosensitive polyurethane and so on. We also reviewed the research progress of common thermosensitive polymer materials such as poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAM), poly (N-vinylcaprolactam) (PNVCL), ethylene oxide/propylene oxide block copolymer (EO/PO), methylcellulose, and thermosensitive polyurethane as temperature-responsive coatings for thermosensitive controlled-release fertilizer. The feasibility, advantages and disadvantages of these materials in thermosensitive controlled-release fertilizer applications were discussed detailedly. Based on the temperature-responsive properties of polymer materials, the current slow/controlled-release fertilizers are categorized into two groups: low critical solution temperature sensitive

收稿日期: 2024-01-25 接受日期: 2024-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32372819); 国家重点研发计划项目 (2022YFD1700605); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (1610132023005)。

联系方式: 李娟 E-mail: [lijuan02@caas.cn](mailto:lijuan02@caas.cn); \* 通信作者 杨相东 E-mail: [yangxiangdong@caas.cn](mailto:yangxiangdong@caas.cn)

(LCST) and crystalline melting transition temperature ( $T_m$ )/glass transition temperature ( $T_g$ ) sensitive slow/controlled-release fertilizers. The preparation methods, thermal properties, nutrient release performance, and molecular mechanisms of these two types are comprehensively reviewed in this study. Generally speaking, the research and development of thermosensitive controlled-release fertilizers are still in their infancy. The recent researches should be focused on the fundamental research and innovation of natural high molecular weight thermosensitive materials, screen green and biodegradable thermosensitive polyurethane materials, and the develop thermosensitive controlled-release fertilizers specified to crops and regions.

**Key words:** temperature-sensitive polyurethane; slow/controlled release fertilizer; temperature-sensitive fertilizer; temperature-responsive characteristic; nutrient release mechanism

化肥是保障粮食安全的重要战略物资, 然而化肥生产需要消耗大量资源<sup>[1]</sup>。集约化农业粮食生产高度依赖化肥, 但化肥的过量施用也带来环境污染风险<sup>[2]</sup>。在保障粮食作物养分供应的同时, 提高肥料利用效率, 减少资源消耗和碳排放, 改善生态环境<sup>[3-4]</sup>, 开发和使用缓控释肥料成为实现这一目标的重要技术措施。根据国际标准化组织 (ISO) 发布的缓控释肥料标准 (ISO-18644—2016), 控释肥料的标准是在 25℃ 条件下, 24 h 内的养分释放率 (肥料内的控释养分在静态水中的释放量占总养分量的比率) 不超过 15%, 在 28 天内其养分释放率不超过 75%。经过半个世纪的研发与创新, 释放性能优良的控释肥料已工业化生产并在农田广泛应用, 在养分投入量显著降低的条件下, 依然能够保障粮食产量甚至实现增产, 提高了肥料利用率<sup>[4]</sup>, 表现出很好的农学、环境和经济效益<sup>[5]</sup>。目前市场上能满足标准的主流控释肥料产品, 主要利用聚烯烃、聚氨酯等合成有机聚合物材料作为包膜材料<sup>[3,6]</sup>, 基本实现了养分的缓慢释放, 大大提升了养分的利用效率<sup>[7]</sup>, 但其功能较为单一, 与作物的养分需求吻合度不够。为了加快农业绿色投入品核心技术的研发, 我国实施了新型绿色肥料研发计划, 其中化肥精准和智能化释放成为控释肥料研发的新热点。智能响应聚合物在受到外界刺激时可以自动改变自身理化性质, 该类材料开发是当代先进功能材料科学的研究前沿。

我国地域辽阔, 土壤温度在空间尺度上表现为, 在东部地区由南到北逐渐递减, 而在西部地区空间变化较为复杂, 在时间尺度上, 土壤温度随季节变化也较为明显。作物生长受到温度、水分及土壤 pH 等外界环境因素的影响, 对营养物质的需求随外界条件的变化而改变。有研究表明, 在作物生长所需要的温度范围内, 其养分吸收速率与地表温度正相关<sup>[8]</sup>, 超出这个范围, 温度过高或者过低均不适合作物生长。如玉米的最适生长温度为 25℃~31℃,

而在 37℃ 时玉米生理及生长均受到了高温抑制<sup>[8]</sup>。传统包膜控释肥料养分释放会随温度升高而呈线性增加, 温度每升高 15℃, 其释放速率加快一倍<sup>[9]</sup>, 这个速率不可调控。一些聚合物具有自动改变自身结构、属性和功能来响应外界环境因素变化的性质, 利用这些聚合物开发响应环境变化的智能肥料, 可以提高肥料养分释放与作物吸收的同步性<sup>[10]</sup>, 达到提高肥料利用率、减少化肥用量的目的<sup>[11]</sup>, 也叫做环境响应性肥料。如前期报道的一种热响应性多元素复合肥, 其在温度>37℃ 时释放速率减缓, 而在温度<25℃ 时释放速率加快<sup>[12]</sup>。因此, 如果控释肥料能够快速感应地温, 并能实现智能化释放, 则可与作物养分吸收规律精准匹配。温敏聚合物材料作为一类引人注目的智能聚合物材料, 能够对外界温度的变化做出可逆响应, 利用温敏聚合物材料来制备温度敏感型缓/控释肥料, 可达到智能控释和精准控释的目的<sup>[13]</sup>。

温敏聚合物材料大多含有取代酰胺、醚键、羧基等官能团, 其温敏性在于高分子链上的疏水基团与亲水基团之间的平衡对温度敏感<sup>[14]</sup>。根据其结构, 典型的温敏聚合物主要有以下几类: 1) 聚酰胺类, 聚 (N-异丙基丙烯酰胺) [poly (N-isopropylacrylamide), PNIPAM]<sup>[15]</sup>、聚 (N,N-二乙基丙烯酰胺) [poly (N,N-diethylacrylamide), PDEAAM]<sup>[16]</sup>、聚 (2-羧基异丙基丙烯酰胺) [poly (2-carboxyisopropylacrylamide), PCIPAAM]、聚 (N-乙基己内酰胺) [poly (N-vinylcaprolactam), PNVCL]<sup>[17]</sup>、聚 2-恶唑啉 (poly 2-oxazoline)<sup>[18]</sup> 等; 2) 聚醚类, 聚氧乙烯 (聚环氧乙烷, polyethylene oxide, PEO)、聚氧丙烯 (聚环氧丙烷, polypropylene oxide, PPO)、寡聚乙二醇 (oligoethylene glycol, OEG)<sup>[19]</sup>、聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG)、聚 (乙烯基甲基醚) [poly (vinyl methyl ether), PVME] 等; 3) 聚酯类, 聚甲基丙烯酸 N, N-二甲基氨基乙酯 [poly (N,N-dimethylaminoethyl methacrylate),

PDMAEMA]<sup>[20]</sup>、聚磷酸酯 [如聚乙基乙撑磷酸酯 (polyethyl ethyl phosphate, PEEP)、聚异丙基乙撑磷酸酯 (polyisopropyl ethyl phosphate, PPEP)、聚甲基乙撑磷酸酯 (polymethyl ethyl phosphate, PMEP) 等<sup>[21-23]</sup>]; 4) 多糖类, 壳聚糖 (chitosan, CS)、(羟丙基) 甲基纤维素 [(hydroxypropyl) methylcellulose, HMPC]、纤维素衍生物等<sup>[24-26]</sup>; 5) 温敏聚氨酯类, 聚酯类多元醇、聚醚类多元醇及二者混合或者接枝共聚合成的温敏聚氨酯 (temperature-sensitive polyurethane, TSPU)<sup>[27-28]</sup>。根据材料的热响应行为分类, 主要分为临界溶解温度 (critical solution temperature, CST) 敏感型和结晶熔融转变温度 (crystallization/melting temperature,  $T_g$ )/玻璃转化温度 (glass transition temperature,  $T_g$ ) 敏感型聚合物两种, 而临界溶解温度敏感型聚合物又分为低临界溶解温度 (lower critical solution temperature, LCST) 敏感型和高临界溶解温度 (upper critical solution temperature, UCST) 敏感型聚合物<sup>[29]</sup>。

温度敏感型肥料的研究和生产, 主要是通过使用温敏材料装载肥料, 对肥料进行包覆, 或在肥料表面接枝具有温敏功能的基团<sup>[13]</sup>。因温敏材料不同, 改性手段不同, 肥料温度响应特征、控释性能及温敏机理均不相同。温敏材料的分子量及分子量分布、结构或组成因素也会显著影响温敏材料的相转变温度, 从而影响肥料的养分释放。目前已报道的温度敏感型肥料主要分为两类: 一是低临界溶解温度 (LCST) 敏感型肥料, 另一类是结晶熔融转变温度 ( $T_m$ )/玻璃态转化温度 ( $T_g$ ) 敏感型肥料。本文从肥料的制备、温敏特征、养分释放性能及其分子作用机制几个方面总结这两类肥料的研究进展。

## 1 低临界溶解温度敏感型缓/控释肥料

### 1.1 低临界溶解温度 (LCST) 型温敏聚合物及其温敏机理

临界溶解温度是指聚合物和溶剂 (或其他聚合物) 在发生相态不连续变化时的温度<sup>[29]</sup>。在某一特定温度下, 聚合物溶液随着温度升高从单相转变为双相的, 则这个温度被称为最低临界溶解温度 (LCST), 而聚合物溶液在此温度以下时发生相分离, 这个温度则称为上临界溶解温度 (UCST, 图 1)。在低于 LCST 时, 聚合物在溶剂中能以各种比例互溶, 而高于 LCST 时, 会发生相分离, 此现象与常见高分子随温度升高溶解性增加的现象不同。与之相反, 只有当温度高于 UCST 时, UCST 型聚合物才能完全溶解而呈均相。LCST 型聚合物是温敏聚合物材料中研究最为广泛的一种, 其特点是疏水性越高 LCST 越低, 并且具有温度逆溶解性<sup>[30]</sup>。典型的 LCST 型温敏聚合物有酰胺类 [聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM)、聚 N-乙基己内酰胺 (PVCL)]、聚醚类、聚酯类和多糖类等。而 UCST 聚合物则不常见<sup>[30]</sup>, 本文暂不涉及。

1.1.1 酰胺类温敏聚合物及其温敏机理 常用的酰胺类温敏聚合物有聚 (N-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM) 和聚 (N-乙基己内酰胺) (PNVCL)。PNIPAM 因其具有极窄的相变温度区间 ( $1^{\circ}\text{C} \sim 2^{\circ}\text{C}$ ) 和接近人体体温的 LCST ( $32^{\circ}\text{C}$ ), 其在生物医学方面有很广泛的应用, 是最受关注的温敏性聚合物。PNIPAM 具有线型、凝胶、基材接枝聚合物 3 大类<sup>[31]</sup>, 在药物传递系统中用于控制药物的释放<sup>[32]</sup>, 近年来也用于农药<sup>[33-35]</sup>和多功能缓/控释肥料<sup>[12]</sup>。其温敏机理为: 主链为疏水结构, 侧链上有亲水的酰胺基团和疏水的异丙基

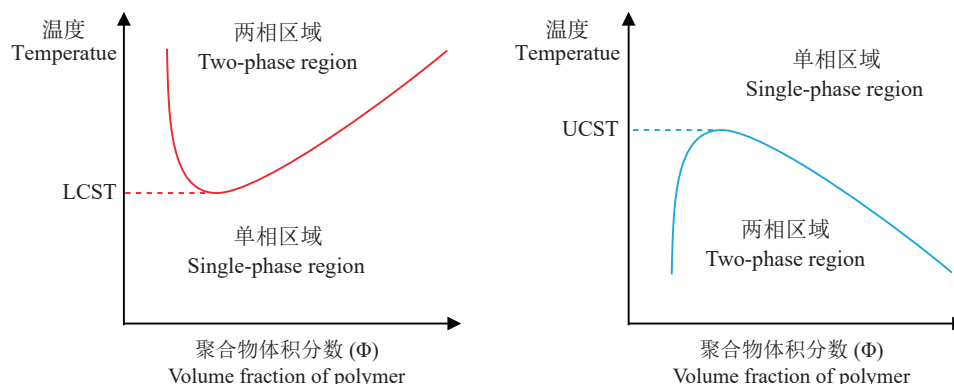


图 1 聚合物溶液随温度的相态转化示意图

Fig. 1 Schematic illustration of phase transition of polymer solution with temperature changing

注: LCST—低临界溶解温度; UCST—高临界溶解温度

Note: LCST—Lower critical solution temperature; UCST—Upper critical solution temperature.

基团, 这种结构使线型 PNIPAM 的水溶液及交联后的 PNIPAM 水凝胶呈现温度响应性能。当环境温度低于 LCST 时, 酰胺基与周围溶剂 (主要为水分子) 形成一种由氢键连接的、有序化程度较高的溶剂化层, 使高分子链与溶剂具有较好的亲和性而呈现伸展的线团结构, 形成比较均一的溶液。但是随着温度的上升, 氢键会遭到破坏, 异丙基主导的疏水作用加强, 聚合物排出水分子形成疏水层并发生相转变, 此时聚合物链会形成卷曲状, 变为紧密的胶粒状结构 (图 2)<sup>[31]</sup>。对于交联的 PNIPAM 温敏水凝胶来说, 高于该温度时处于收缩状态, 低于该温度时处于高溶胀状态, 且该转变可逆转, 被称为热缩温敏水凝胶。PNIPAM 通过自由基聚合制备, 主要通过改变组分 (单体、交联剂和引发剂) 的初始浓度以及反应温度、时间来改善其性能<sup>[36]</sup>。它的缺点在于水解会产生有毒的小分子胺<sup>[37]</sup>。

PNVCL 的 LCST 约为 34℃, 在水溶液中具有更好的温度响应性<sup>[38]</sup>。其体积相变依赖于温度和聚合物尺寸大小, 且生物可降解、无毒, 单体价格便宜, 普遍应用于初始药物载体<sup>[15]</sup>。PNVCL 同时具有亲水的内酰胺基团和疏水的 7 元环上的 5 个亚甲基和主链。在温度低于 LCST 值时, PNVCL 的内酰胺基团与水形成氢键, 使其易溶于水, 随着温度的升高, 达到 LCST 值时, 氢键被破坏, 不再能够稳定疏水相互作用和聚合物与溶液的相分离速率, 从而从水溶液中沉淀出来<sup>[39]</sup>。

1.1.2 聚醚类温敏性聚合物及其温敏特征 脂肪族聚醚由于低毒、良好的生物相容性和热响应性, 常

作为温度响应智能材料的构件<sup>[40]</sup>。聚氧乙烯 (PEO) 和聚氧丙烯 (PPO) 是典型的聚醚类温敏性材料, 聚氧乙烯/聚氧丙烯共聚物由 PEO 和 PPO 均聚链组成, PEO 在 85℃ 下溶于水, 而 PPO 是疏水的, 因此, 制备具有不同比例的 PEO 和 PPO 的嵌段共聚物, 可以调节其 LCST 温度在 10℃~100℃。聚醚基聚合物的温敏特性来源于它们独特的主链, 由于主链的结构中有柔性的—C—O—C—链, 因此主链具有亲水性。当温度升高至 LCST 以上时, 氢键断裂, 聚合物链结构改变, 产生相转变<sup>[40]</sup>。

聚醚类温敏性聚合物常被用于药物的缓释基质, 如聚氧乙烯 (PEO) 和聚 (L-乳酸) [poly (L-lactic acid), PLLA] 的嵌段温敏性水凝胶 PEO-β-PLLA, 水溶液表现出温度依赖的可逆凝胶—溶胶转变。在高温下 (约 45℃) 载入生物活性分子, 形成溶胶, 可进行注射; 在皮下注射和随后快速冷却至体温时, 负载的共聚物形成凝胶, 起到了缓释作用。将基于聚乙二醇甲醚 [poly (ethylene glycol methyl ether), mPEG] 和 ε-己内酯 (ε-caprolactone, CL) 的温度响应型双嵌段共聚物接枝到壳聚糖 (CS) 上, 组成的接枝共聚物 [chitosan-g-(mPEG-β-PCL)] 表现出可调的、温度和 pH 响应的溶胶—凝胶相变, 能与酸性肿瘤微环境的体温和 pH 值很好地对应, 其负载的阿霉素和姜黄释放可达 2 周<sup>[41]</sup>。将 PEO、PPO 以及聚乳酸 (polylactic acid, PLA) 合成温敏性嵌段聚合物, 其 LCST 为 39.2℃, 可包载阿霉素靶向运输至 Hela 细胞, 通过人为的细胞升温 (40℃), 自动进行药物释放。Chen 等<sup>[40]</sup>用寡聚乙二醇 (OEG) 对聚谷氨酸侧链

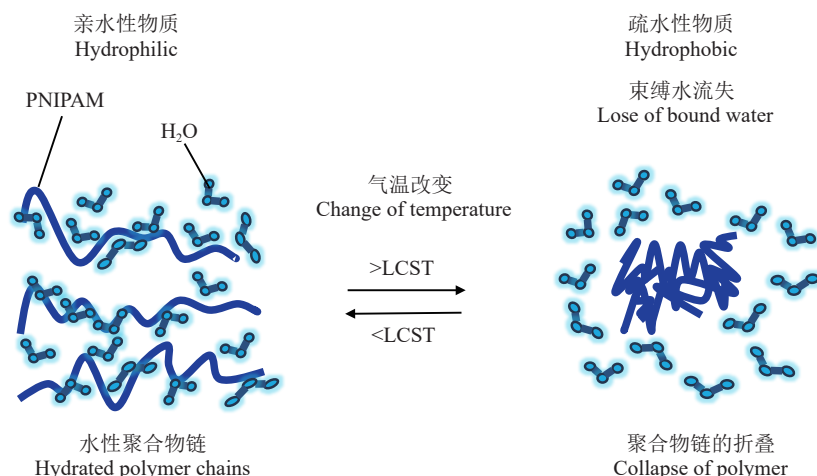


图 2 PINPAM 温敏亲/疏水转变机理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of hydrophilic/hydrophobic transition of thermosensitive PINPAM

注: PNIPAM—聚 (N-异丙基丙烯酰胺); LCST—低临界溶解温度。

Note: PNIPAM—Poly (N-isopropylacrylamide); LCST—Lower critical solution temperature.

进行了修饰,制备出有 LCST 的温度响应性聚(L-谷氨酸)衍生物,具有可逆的温度响应行为。聚醚类温敏聚合物也有缺点:1)相转变需要的浓度较高;2)生物降解性差。

**1.1.3 聚酯类温敏性聚合物及其温敏机理** 聚甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯 (PDMAEMA) 水凝胶也具有温度敏感性,因其具有较低的细胞毒性,在生物医学领域的应用受到了广泛的关注<sup>[42]</sup>。其溶胀行为与溶液环境有关,在去离子水中,其有温度敏感性,LCST 约为 50℃<sup>[20]</sup>。在低温下溶胀而在高温下收缩。聚磷酸酯是一类以磷酸酯键为主链链接的生物材料,具有良好的生物相容性和可降解性,LCST 大约在 37℃ 左右<sup>[21]</sup>。2010 年,日本关西大学 Iwasaki 等<sup>[23]</sup>首次报道了通过控制聚磷酸酯的侧链官能团及聚合物组成可调节其 LCST,具有温度响应特性,且此性质是可逆的。并指出聚磷酸酯有望成为丙烯酸酯类聚合物的替代物,在智能生物材料领域有所发展<sup>[42]</sup>。

**1.1.4 多糖类温敏聚合物及其温敏机理** 壳聚糖、纤维素等多糖聚合物因其出色的生物可降解性,生物相容性及生物活性也被广泛应用于如药物载体等生物医疗领域<sup>[27]</sup>。2000 年首次报道了壳聚糖 (CS) 与 β-甘油磷酸二钠 (β-GP) 结合制备热敏水凝胶<sup>[43]</sup>,而导致溶胶/凝胶转变的有效相互作用主要包括壳聚糖链间氢键、壳聚糖—甘油—磷酸静电吸引和壳聚糖—壳聚糖—疏水相互作用<sup>[44]</sup>。羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 作为一种多糖衍生物,最终的降解产物是二氧化碳和水,具有水溶性、pH 稳定、可生物降解、生物相容性,尤其是热可逆性,是一种很好的热敏水凝胶候选者。温敏型甲基纤维素 (methyl cellulose, MC) 和羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 水溶液在低温下是液体,但在加热时在低浓度 (1%~10%, wt) 下会形成凝胶<sup>[45]</sup>。其缺点在于:天然多糖聚合物由于其分子质量不稳定,其机械强度较低,降解速度较快,在没有化学改性或交联的情况下很可能崩塌<sup>[44]</sup>。

## 1.2 LCST 类温度敏感型缓/控释肥料及其控释机理

**1.2.1 酰胺类温度敏感型缓/控释肥料温敏特性及其控释机理** 通过聚多巴胺在表面化学反应引发的可逆加成—断裂链转移 (RAFT) 自由基聚合技术,以铜盐作为内核,在聚多巴胺 (Pdop) 涂层基底上接枝温度响应性聚合物刷聚 (N-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM) 形成双层薄膜<sup>[12]</sup>,制备成一种温度响应释放多元复合

肥料 (PPCMCF),实现了生物粘附基质及温敏释放等目的。在高温下 (37℃),该肥料外层的 PNIPAM 聚合物刷收缩,不利于养分通过,养分释放缓慢;低温下 (25℃),肥料外层的 PNIPAM 聚合物刷伸展,有利于养分通过,养分释放加快。在 37℃ 和 25℃ 时中铜的累积释放率分别为 33% 和 39%,这种差异源自于 PNIPAM 层的温度开关行为。而传统控释肥料 (MCF) 在 60 天内铜的累积释放率为 100% (37℃) 和 73% (25℃)。

Wang 等<sup>[46]</sup>以离子液体微乳液 ([Bmim]PF<sub>6</sub>/TX-100/水) 为纳米反应器,制备了智能聚 (N-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酰胺) 包覆的 Alg-BMOF (PABMOF),PABMOF 可负载 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 制成缓释磷肥 TRSRFs,在 TRSRFs 添加量为 2% 时,第 30 天土壤的持水性和保水性分别为 3% 和 52.13%。此外,TRSRFs 在水中的释放行为表明,培养 172 h 后 45℃ 时磷素的累积释放率为 81.4%,25℃ 为 97.6%,表现出良好的温度响应性能。以 N-异丙基丙烯酰胺和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸为单体,以聚乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂,以海藻酸钠和腐植酸为填充生物分子,采用自由基聚合法制备了半互穿网络 (semi-IPN) 水凝胶 (SH/PNA),温度升高,该水凝胶的溶胀程度降低。以其为载体,采用原位加载法制备了缓释尿素,该肥料具备缓释效果,使尿素在水和土壤中的释放时间分别延长了 3 和 1 倍<sup>[47]</sup>。

采用自由基聚合的方法将 N-乙烯基己内酰胺 (N-vinylcaprolactam, NVCL) 通过羧甲基纤维素 (CMC) 和丙烯酰胺 (AM) 的乳化分散在水中,形成 CMC/poly (NVCL-co-AM) 复合水凝胶,并将尿素加载其中,开发出了负载尿素的温度响应型水凝胶<sup>[17]</sup>。CMC 和单体的用量对水凝胶的结构、力学性能、溶胀能力和温度敏感性都有影响。在 20℃ 时,水凝胶的溶胀能力可达 2056%,这种趋势可以解释为当环境温度低于 LCST (25℃) 时,PNVCL 表现出伸长状态,水凝胶处于膨胀状态,网络中的分子链相互纠缠,阻碍了尿素在孔隙中的扩散和释放。当水凝胶在 LCST 以上时,其 PNVCL 段发生卷曲,分子链收缩,破坏了尿素与水凝胶之间的相互作用,可有效促进水凝胶中尿素的释放,在 37℃ 时,复合水凝胶在最初的 6 h 内就达到 98% 的累积释放。类似的现象在土壤中也存在。这证明通过温度刺激有效地控制了水凝胶中的尿素释放。与负载尿素的非温敏水凝胶产品相比,此温敏水凝胶产品的养分释放速率和程度随着温度的升高而显著增加,可提高作物的

养分利用率。文中还指出, 生产 1 kg 水凝胶的价格约为 1.899 美元。由于温敏水凝胶主要是作为基质型缓控释肥料来用, 因此在农业中需要的量较大, 导致生产成本较高。

Lin 等<sup>[48]</sup>采用自由基聚合法制备了一种基于 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维 (CNFs) 的 MOF MIL-100 (Fe)@CNFs 水凝胶 (MC), 将该凝胶浸润到尿素溶液后制成一种负载尿素的缓释肥料, 其中 N-乙炔基己内酰胺 (NVCL) 和 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维分别参与温度和 pH 响应。特别是引入了一种金属有机骨架 (MOFs)-多孔 MIL100 (Fe), 以优化负载和缓释能力。与 MC-0% 水凝胶相比, MC-10% 水凝胶具有更好的溶胀能力 (37g/g)、保水性 (22.78%) 和缓释性能 (40.84%/30 d)。在 25℃ 时, MC 水凝胶容易吸水, 高于其在 45℃ 时的溶胀度, 这可以解释为 NVCL 链在低于 LCST 的温度下表现出极大的亲水性, 但高于 LCST 下呈疏水结构, 有效促进尿素的释放。尿素 12 h 内在 25℃ 的累积释放率为 73%, 在 45℃ 的累积释放率为 81%。此外, 施用 MC 水凝胶的小麦分蘖数和叶片数显著增加, 光合速率也显著增加。

**1.2.2 聚醚类温度敏感型缓/控释肥料温敏特性及其控释机理** F-127 是目前已经商品化的环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物。由坡缕石 (palygorskite, Pal) 及四氧化三铁 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、六水硫酸亚铁铵 (FASH) 的混合物 (Pal- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -FASH) 形成核心、环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物 (F-127) 和氨基硅油 (ASO) 组成的纳米复合材料 (ASOF-127) 作为外壳, 开发了一种具有核壳结构的温度控释的和可收集的铁肥 (TCIF)。坡缕石具有多孔微纳网络结构, 可以通过静电吸引结合大量的  $\text{Fe}^{2+}$ 。FASH 作为该体系中的铁肥和发泡剂, 在 100℃ 下可产生  $\text{NH}_3$ , 在 ASO-F-127 壳体内形成大量的微/纳米孔, 促进了  $\text{Fe}^{2+}$  的释放。F-127 是一种热敏性聚合物, 在 25℃~35℃ 时为液态, 在 15℃ 和 45℃ 时为凝胶态, 在 15℃~25℃ 和 35℃~45℃ 时为过渡态 (液凝胶), 可以在不同温度下通过液-凝胶转变打开和关闭孔隙, 调节  $\text{Fe}^{2+}$  的释放。疏水性 ASO 赋予 TCIF 在水溶液中至少 100 天的高稳定性。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  使 TCIF 具有较高的磁性, 因此可以方便地从水和土壤中收集 TCIF。试验表明, TCIF 在 4 种不同温度下  $\text{Fe}^{2+}$  的释放量表现为 35℃>25℃>45℃>15℃, 20 h 内累积释放率分别可以达到 80%、65%、45% 和 30%。且该铁肥在玉米中的施用可显著提高铁肥的利用率, 促进玉米对  $\text{Fe}^{2+}$  的吸收<sup>[49]</sup>, 在 35℃

时对玉米的株高、叶绿素含量影响最大。

**1.2.3 聚酯类温度敏感型缓/控释肥料温敏特性及其控释机理** 在聚多巴胺 (polydopamine, Pdop) 表面接枝聚甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯 (PDMAEMA) 聚合物刷制成包膜层, 包覆在微溶性无机盐磷酸锌铵表面, 制备出具有 pH 和温度双重响应性肥料, 可根据 pH 值和温度的变化来调整肥料的养分释放。在酸性和中性条件下 (pH=4.0 和 7.0), 其在 25℃ (低于 LCST) 下, 锌的释放速率低于 40℃ (高于 LCST) 时, 分别为 57.07% (pH=4.0, 25℃)、46.84% (pH=7.0, 25℃) 和 70.36% (pH=4.0, 40℃)、55.13% (pH=7.0, 40℃); 在碱性环境下 (pH=10.0), 其在 25℃ 下锌的释放速率高于在 40℃ 时, 分别为 38.54% 和 31.67%。此款智能肥料可提高养分利用率, 避免高温下养分过度释放对植物根系造成损害, 这表明环境响应系统在可持续现代农业中具有潜在的应用前景<sup>[50]</sup>。

**1.2.4 天然多糖类温度敏感型缓/控释肥料温敏特性及其控释机理** 将温度敏感型甲基纤维素 (MC) 和羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 与硫酸钾复配形成温敏水凝胶, 0.25 mol/L  $\text{K}_2\text{SO}_4$  制备的水凝胶使 MC 和 HPMC 的凝胶化温度分别从 55.6℃ 和 67.4℃ 降低到 27.8℃ 和 35.1℃, 该凝胶可作为载体来负载复合肥料 (N- $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{K}_2\text{O}$  为 20-20-20)<sup>[24]</sup>, 其对复合肥料的控释具有温度和 pH 双响应溶胀扩散传输机制, 在 35℃ 和 pH<7 时, 有效降低了肥料的释放速率。通过 Korsmeyer-Peppas 模型得出, 该温敏肥料的养分运输机制包括菲克扩散和溶胀控制释放。这项研究发现, 环境响应型纤维素基水凝胶可用作土壤调理剂以及园艺和农业中的控释载体。

综上所述, LCST 型温度敏感型缓/控释肥料的缺点在于: 1) 温敏材料的力学性能、粘结性等较差; 2) 温敏材料的温度响应速率慢, 此类肥料对温度的响应范围与实际环境温度变化有偏差; 3) 温敏材料主要用来做基质型, 所用的量较大, 造成价格昂贵, 肥料合成工艺比较复杂且合成周期较长; 4) 养分释放期较短, 不能满足作物生长周期内的养分需求; 5) 肥料核心的选择有限, 且肥料生产工艺非主流, 尚处于实验室研究阶段, 难以实际应用。

## 2 结晶融熔转变温度 ( $T_m$ )/玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 敏感型聚合物包膜控释肥料

包膜材料在相转变温度前后会发生明显的相态

变化, 根据材料性质的不同, 其相转变温度主要分为结晶熔融转变温度 ( $T_m$ ) 和玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 两种, 因此采用此聚合物作为材料制备的包膜控释肥料为结晶熔融转变温度 ( $T_m$ )/玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 敏感型聚合物包膜控释肥料。

## 2.1 温敏聚氨酯材料研究进展及其温敏特性

温敏型聚氨酯 (temperature-sensitive polyurethane, TSPU) 是常见的温敏聚合物, 将聚氨酯的优异机械性能和温敏物质的温敏特性相结合, 具有智能的温度刺激响应性。温敏型聚氨酯与普通聚氨酯的不同之处在于: 1) 分子结构中不存在固定相及可逆相, 固定相为有较高化学交联程度的硬段相, 可逆相通常由软段组成, 软段之间存在物理交联, 具有较强的分子间作用力; 2) 软段多元醇具有较好的结晶性熔融温度或较高的玻璃化转变温度。总的来说, 温敏聚氨酯材料具有典型的嵌段和微相分离结构, 其软段的相态转变温度在  $0^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$  (定义为开关温度), 通过调节软段结构、链长、软段和硬段的比例等, 可制得具有不同开关温度的温敏聚氨酯材料<sup>[51]</sup>。

目前为止, 温敏聚氨酯材料的合成已有较多报道, 温敏聚氨酯的  $T_g$  一般由软段类型、组成、分子量以及软硬段的比例所控制, 且软段的分子量是影响  $T_g$  最重要的因素<sup>[52]</sup>。周虎等<sup>[53]</sup>通过两步溶液共聚技术合成了温敏聚氨酯材料, 陈少军等<sup>[54]</sup>使用聚己二酸己二醇酯 (polyhexadiol adipate, PHAG) 和聚己内酯二醇 (polycaprolactone, PCL) 作为软段多元醇合成的温敏型形状记忆聚氨酯材料具有较好的温敏性能, 且多元醇分子量较小的材料有着较大的形变恢复率。这主要是因为当软段的分子量增大时, 软硬段之间的相分离程度变大, 相容性变小, 导致了形变恢复率的降低, 但是当软段多元醇分子量较小时, 玻璃化转变温度及结晶性降低, 材料不具备温敏性能, 因此需要控制软段多元醇的分子量在合适的范围内。其次, 软段的类型和组分也影响  $T_g$ , 聚

醚类软段的  $T_g$  就低于聚酯软段的  $T_g$ , 因为醚基比酯基的内聚能小、极性低, 使得聚醚高分子间的作用力变小<sup>[52]</sup>; 调节软段中 PCL 和 PLA 比例也可以达到目标响应温度<sup>[55]</sup>。另外, 硬段的种类及含量对温敏聚氨酯材料的影响也非常重要, Yang 等<sup>[56]</sup>研究了不同异氰酸酯对材料温敏性能的影响, 指出链段结构对称规整的 1,5-戊二异氰酸酯 (1,5-pentane diisocyanate, PDI) 比链段结构不规整的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (methylene diphenyl diisocyanate, MDI) 有着更好的温敏性能。

温敏聚氨酯的独特结构特征以及温度响应特性使其在纺织材料、食品包装材料、农业大棚薄膜、分离膜、工业控制反应器等领域显示了广阔的应用前景。纳米  $\text{SiO}_2$ 、纳米  $\text{ZnO}$ 、纳米  $\text{TiO}_2$  等无机纳米粒子, 石墨烯、聚四氟乙烯等有机高分子物质, 壳聚糖、淀粉和纤维素晶须等, 通过物理共混、化学反应的方法对温敏聚氨酯进行改性, 可以得到不同温度敏感、形状特性的改性温敏聚氨酯材料<sup>[57]</sup>。

## 2.2 温敏聚氨酯包膜控释肥料温敏特征及控释性能研究

直接将温敏聚氨酯用于制备温敏性包膜控释肥料, 人为调控养分释放速率的研究工作尚处于初级阶段。通过将多种不同分子量的己二酸-1,4-丁二醇 (PBA)、聚四亚甲基醚二醇 (PTMG)、聚己内酯二醇 (PCL) 和聚乙二醇 (PEG) 等多元醇作为温敏材料, 与控释技术相结合, 进行的温敏性包膜控释肥料包膜材料筛选试验表明, 低分子量多元醇制备的聚氨酯控释性能好但不具备温敏性能, 高分子量多元醇制备的聚氨酯具有温敏性能但控释性能差, 并在此基础上筛选出几种可进一步用作制备温敏聚氨酯包膜控释尿素的材料<sup>[11]</sup>。Qiao 等<sup>[58]</sup>以广泛用作温敏聚氨酯原料且可生物降解的聚己内酯二醇 (PCL, 分子量为 2000) 为包膜材料, 以 2 : 8 摩尔比与聚丙二醇 (PPG) 复混 (图 3), 采用原位反应法通过流化床研制开发出

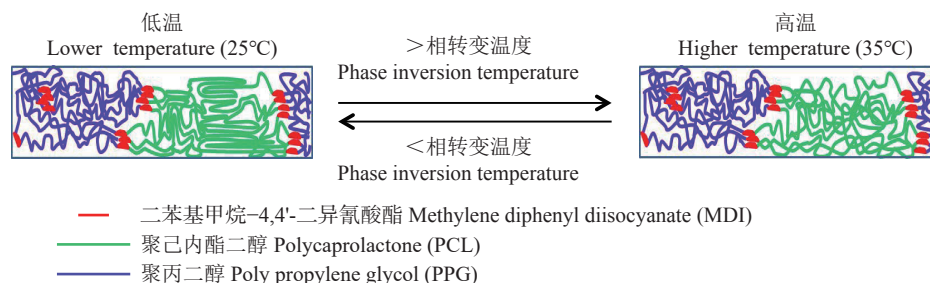


图 3 聚己内酯二醇/聚丙二醇温敏聚氨酯的温度响应机制

Fig. 3 Temperature-responsive mechanism of temperature-sensitive polyurethane ([PPG-PCL-PPG]<sub>n</sub>)

一种养分释放与环境温度响应的温敏性聚氨酯包膜肥料, 实现了养分响应温度变化的智能控释。此类温敏性包膜控释肥料养分在 33℃ 发生爆破性释放, 单位时间养分释放率增加了 22.3 倍, 与普通聚氨酯包膜控释肥料相比养分释放率增加了 1.4 倍, 表现出温度敏感性, 且控释期可达到 30 天以上, 符合控释肥料 ISO 国际标准 (ISO 18644)。而普通聚氨酯包膜控释肥料随着温度的升高其养分释放速率均匀提升, 在提升了 10℃ (22℃~32℃) 的情况下, 养分释放率由恒温下的 6% 提升到 8%, 增加了 1/3。因此, 该智能温敏包膜控释肥料的创制为生物降解控释肥料的发展提供了新的工艺方案, 可通过调整温敏复合膜材的结晶峰响应不同的温度, 从而开发适用于不同地区作物生长与地温变化的温敏型智能控释肥料, 具有产业开发和农田应用价值。

### 3 结语与展望

温敏材料因其对温度的智能响应、可控和高效等特征受到越来越多的关注, 将其应用于农业投入品的智能释放, 在提高养分利用效率、减少流失等方面具有较大的应用前景, 开创了农业绿色投入品技术研发的新思路。在温度响应型智能缓/控释肥料的研究中, 研究人员主要是将具有温敏特性的单体通过相转化、表面接枝或者与其他聚合物共混的方法制备成温敏聚合物材料, 进而将肥料承载其中或者包覆在肥料表面, 形成的肥料具有缓释或控释效果的同时, 还可以随温度进行特异性变化。目前以温敏水凝胶形式出现的低临界溶解温度 (LCST) 型温敏缓释肥料研究居多, 其主要是通过溶胀—收缩过程实现肥料养分缓慢释放。而用温敏聚氨酯作为温度响应材料的温度响应型控释肥料创制研究较少, 其释放机制主要以温度“开关”形式对高温快速感应并快速释放养分, 而降温后又恢复缓慢释放。因此, 两种温度敏感型肥料对温度的响应机制不同。相较于基质型的温敏水凝胶材料, 温敏聚氨酯材料的优点更为明显, 用量少、控释性能优异、工艺手段较为简单, 主要是在现有成熟的聚氨酯包膜控释肥料工艺技术的基础上进行改性。关于温度敏感型缓/控释肥料的研究, 未来需关注的方向主要有:

1) 缓/控释肥料作为新型肥料研发的重要方向之一, 材料绿色和可生物降解是其未来重要的发展方向。将可生物降解的温敏聚氨酯材料应用于温度敏感型控释肥料研发中, 将聚氨酯的疏水性与温敏材料的温敏性相结合, 是未来温敏聚氨酯包膜控释肥

料的突破点。

2) 温度敏感型缓/控释肥料的响应温度与作物养分吸收所需温度相匹配, 因此, 今后研发作物专用型、区域专用型的温度敏感型缓/控释肥料, 是促进农业绿色可持续发展、提高作物肥料利用率的重要举措。

3) 深入开展天然高分子温敏材料的基础研究和创新, 将农业废弃物资源进行可持续利用, 如秸秆基纤维素等资源的开发利用等。

4) 高聚物的温度敏感性与其分子量、结构息息相关。通常情况下, 分子量越高的高聚物其温度敏感性越强, 线性结构的高聚物比支化结构的高聚物温度敏感性强。因此, 需要筛选适用于不同作物的温敏材料, 并且对其结构进行相应的改性来达到温度敏感和缓/控释的目的。

5) 在不同类型温度敏感型缓/控释肥料创制过程中, 除了温敏材料的筛选外, 其与控释性能之间的匹配度、相应生产工艺技术的提升也至关重要。选择部分掺混、复合包衣等工艺技术相结合以减少成本, 增强温敏材料在实际生产中的应用价值。

6) 温敏缓释/控释肥料研究尚处于初级阶段, 温敏材料的成本、生物毒性、肥料承载量、响应温度范围、控释期长短以及温度响应机制等均需进一步研究。

### 参 考 文 献:

- [1] 丁文成, 何萍, 周卫. 我国新型肥料产业发展战略研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 2023, 29(2): 201–219.  
Ding W C, He P, Zhou W. Development strategies of the new-type fertilizer industry in China[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2023, 29(2): 201–219.
- [2] 周卫, 丁文成. 新阶段化肥减量增效战略研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 2023, 29(1): 1–7.  
Zhou W, Ding W C. Strategic researches of reducing fertilizer use and increasing use efficiency in China in the new era[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2023, 29(1): 1–7.
- [3] 杜昌文, 周健民, 王火焰. 聚合物包膜肥料研究进展[J]. *长江流域资源与环境*, 2005, 14(6): 725–730.  
Du C W, Zhou J M, Wang H Y. Advance in polymer-coated controlled release fertilizers[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2005, 14(6): 725–730.
- [4] Tian C, Sun M X, Zhou X, et al. Increase in yield and nitrogen use efficiency of double rice with long-term application of controlled-release urea[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2022, 21(7): 2106–2118.
- [5] Lyu Y F, Yang X D, Pan H Y, et al. Impact of fertilization schemes with different ratios of urea to controlled release nitrogen fertilizer on environmental sustainability, nitrogen use efficiency and economic

- benefit of rice production: A study case from Southwest China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 293: 126198.
- [6] 王兴刚, 吕少瑜, 冯晨, 等. 包膜型多功能缓/控释肥料的研究现状及进展[J]. 高分子通报, 2016, 29(7): 9–22.  
Wang X G, Lü S Y, Feng C, *et al.* Research status and progress of coated multifunctional slow/controlled release fertilizer[J]. *Polymer Bulletin*, 2016, 29(7): 9–22.
- [7] 赵营, 刘晓彤, 罗健航, 等. 缓/控释肥条施对春玉米产量、吸氮量与氮平衡的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2020, (5): 34–39.  
Zhao Y, Liu X T, Luo J H, *et al.* Yield, N uptake, and apparent N balance in spring maize as affected by side bar application of slow/controlled release fertilizers[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2020, (5): 34–39.
- [8] 刘亮. CO<sub>2</sub>浓度和温度升高对玉米水分利用效率影响机理研究[D]. 河北邯郸: 河北工程大学博士学位论文, 2023.  
Liu L. Effects of elevated atmospheric [CO<sub>2</sub>] and temperature on water use efficiency of maize[D]. Handan, Hebei: PhD Dissertation of Hebei University of Engineering, 2023.
- [9] Lawrencía D, Wong S K, Low D Y S, *et al.* Controlled release fertilizers: A review on coating materials and mechanism of release [J]. *Plants*, 2021, 10(2): 238.
- [10] 王洋, 张苗苗, 吕阳, 等. pH响应材料及其在智能肥料中的应用[J]. 化工进展, 2024, 43(8): 4477–4489.  
Wang Y, Zhang M M, Lyu Y, *et al.* pH-responsive materials and their applications in intelligent Fertilizer[J/OL]. *Chemical Industry and Engineering Progress*2024, 43(8): 4477–4489.
- [11] 李娟, 乔丹, 王亚静, 等. 筛选温敏聚氨酯包膜肥料膜材以提升养分智能控释效果[J]. *植物营养与肥料学报*, 2023, 29(11): 2132–2142.  
Li J, Qiao D, Wang Y J, *et al.* Screening of temperature-sensitive polyurethane materials to enhance the nutrient intelligent release of controlled-release fertilizers[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2023, 29(11): 2132–2142.
- [12] Ma Z Y, Jia X, Hu J M, *et al.* Mussel-inspired thermo-sensitive polydopamine-graft-poly (N-isopropylacrylamide) coating for controlled-release fertilizer[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(50): 12232–12237.
- [13] 王超, 李普旺, 宋书会, 等. 环境响应性高分子材料与肥料缓控释的研究进展[J]. 高分子通报, 2020, 33(10): 30–36.  
Wang C, Li P W, Song S H, *et al.* Progress in the study of environmental responsive polymer materials and controlled release of fertilizer[J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 33(10): 30–36.
- [14] 侯肖邦, 肖惠宁, 潘远凤. 环境响应性纳米材料在农化控释领域研究进展[J]. 林业工程学报, 2019, 4(2): 19–25.  
Hou X B, Xiao H N, Pan Y F. Research progress of stimuli-responsive nanomaterials on controlled-release of agrochemicals[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2019, 4(2): 19–25.
- [15] 危俊吾, 毕韵梅. 基于聚(N-乙烷基己内酰胺)的温度响应性聚合物在药物递送系统中的应用[J]. 曲阜师范大学学报(自然科学版), 2018, 44(4): 53–62.  
Wei J W, Bi Y M. Application of temperature responsive polymer with poly (N-vinylcaprolactam) in drug delivery system[J]. *Journal of Qufu Normal University (Natural Science)*, 2018, 44(4): 53–62.
- [16] 张子路. 聚丙烯酰胺衍生物的合成及温敏性研究[D]. 吉林长春: 长春理工大学硕士学位论文, 2020.  
Zhang Z L. Synthesis and thermoresponsive properties of polyacrylamide derivatives[D]. Changchun, Jilin: MS Thesis of Changchun University of Science and Technology, 2020.
- [17] Shang H Y, Yang, X X, Liu H. Temperature-responsive hydrogel prepared from carboxymethyl cellulose-stabilized N-vinylcaprolactam with potential for fertilizer delivery[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 313: 120875.
- [18] Bloksma M M, Bakker D J, Weber C, *et al.* The effect of hofmeister salts on the LCST transition of poly (2-oxazoline)s with varying hydrophilicity[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2010, 31(8): 724–728.
- [19] 宋一凡, 柴云, 张普玉. 温敏性聚合物胶束应用于药物控制释放体系的研究进展[J]. 化学世界, 2016, 57(6): 329–333.  
Song Y F, Chai Y, Zhang P Y. Progress of thermoresponsive micelles for controlled drug delivery[J]. *Chemical World*, 2016, 57(6): 329–333.
- [20] 李志军, 董中朝, 叶伟. 温度敏感性聚甲基丙烯酸N, N-二甲基氨基乙酯(PDMAEMA)水凝胶的合成及性能研究[J]. *材料导报*, 2009, 23(20): 32–34, 38.  
Li Z J, Dong Z C, Ye W. Synthesis and characteristics of temperature-sensitive poly (DMAEMA) hydrogels[J]. *Materials Reports*, 2009, 23(20): 32–34, 38.
- [21] 王育才, 聚磷酸酯的控制合成及其在药物传递中的应用[D]. 安徽合肥: 中国科学技术大学博士学位论文, 2010.  
Wang Y C. Controlled syntheses of polyphosphoesters and their applications in drug delivery[D]. Hefei, Anhui: PhD Dissertation of University of Science and Technology of China, 2010.
- [22] Wang Y C, Tang L Y, Li Y, Wang J. Thermoresponsive block copolymers of poly (ethylene glycol) and polyphosphoester: Thermo-induced self-assembly, biocompatibility, and hydrolytic degradation [J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(1): 66–73.
- [23] Iwasaki Y, Wachiralarpaphaithoon C, Akiyoshi K. Novel thermoresponsive polymers having biodegradable phosphoester backbones[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(23): 8136–8138.
- [24] Chen Y C, Chen Y H. Thermo and pH-responsive methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose hydrogels containing K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for water retention and a controlled-release water-soluble fertilizer[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 655: 958–967.
- [25] Qiu X Y, Hu S W. “Smart” materials based on cellulose: A review of the preparations, properties, and applications[J]. *Materials*, 2013, 6(3): 738–781.
- [26] Bonetti, L, De Nardo L, Farè S. Methylcellulose hydrogels: From design to applications as smart biomaterials[J]. *Tissue Engineering Part B-reviews*, 2020, 27(5): 486–513.
- [27] 龙青, 卢立新, 潘嘹, 卢莉璟. 温敏聚氨酯膜制备及性能研究[J]. 功能材料, 2019, 50(6): 6162–6166.  
Long Q, Lu L X, Pan L, Lu L J. Preparation and properties of temperature sensitive polyurethane membrane[J]. *Journal of Functional Materials*, 2019, 50(6): 6162–6166.
- [28] 周虎, 寻瑞平, 吴科建, 等. 温度和pH双重敏感聚氨酯膜材料的制备及其性能[J]. 功能高分子学报, 2014, 27(4): 419–425.  
Zhou H, Xun R P, Wu K J, *et al.* Preparation and properties of

- temperature-and pH-sensitive polyurethane membranes[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2014, 27(4): 419–425.
- [29] 张强宏. 温度敏感聚合物研究进展[J]. *重庆工商大学学报(自然科学版)*, 2017, 34(3): 112–115.
- Zhang Q H. Research progress in temperature sensitive polymers[J]. *Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition)*, 2017, 34(3): 112–115.
- [30] Qiao S L, Wang H. Temperature-responsive polymers: Synthesis, properties, and biomedical applications[J]. *Nano Research*, 2018, 11(10): 5400–5423.
- [31] Tang L, Wang L, Yang X, *et al.* Poly (N-isopropylacrylamide)-based smart hydrogels: Design, properties and applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 115: 100702.
- [32] Pourjavadi A, Kohestanian M, Streb C. pH and thermal dual-responsive poly (NIPAM-co-GMA)-coated magnetic nanoparticles via surface-initiated RAFT polymerization for controlled drug delivery[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, 108: 110418.
- [33] Chang C, Wei H, Quan C Y, *et al.* Fabrication of thermosensitive PCL - PNIPAAm - PCL triblock copolymeric micelles for drug delivery[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2008, 46(9): 3048–3057.
- [34] Xu X H, Bai B, Wang H L, Suo Y R. A near-infrared and temperature-responsive pesticide release platform through core-shell polydopamine @PNIPAm nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(7): 6424–6432.
- [35] Wang M T, Fan R R, Yu Q J, *et al.* Degradable PDA@PNIPAM-TA nanocomposites for temperature-and NI rlight-controlled pesticide release[J]. *Langmuir*, 2023, 39(37): 13109–13120.
- [36] 曹兆海. 温度敏感聚合物的合成及其应用[D]. 湖北武汉: 华中科技大学硕士学位论文, 2009.
- Cao Z H. Synthesis of temperature-sensitive polymer and its application[D]. Wuhan, Hubei: MS Thesis of Huazhong University of Science and Technology, 2009.
- [37] Wang Y L, Song S J, Chu X H, *et al.* A new temperature-responsive controlled-release pesticide formulation – poly (N-isopropylacrylamide) modified graphene oxide as the nanocarrier for lambda-cyhalothrin delivery and their application in pesticide transportation[J]. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 612: 125987.
- [38] 杨倩丽, 康晓明, 孙静, 等. 刺激响应性聚合物的设计、合成及其应用研究新进展[J]. *化工进展*, 2015, 34(8): 3075–3084.
- Yang Q L, Kang X M, Sun J, *et al.* New progress in the design, synthesis and application of stimuli responsive polymers[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(8): 3075–3084.
- [39] 危俊吾, 李杰, 钱杨杨, 等. 聚(N-乙炔基己内酰胺)的合成及温度响应性能研究[J]. *化学世界*, 2019, 60(10): 684–689.
- Wei J W, Li J, Qian Y Y, *et al.* The study on synthesis and thermoresponsive property of poly (N-vinylcaprolactam)[J]. *Chemical World*, 2019, 60(10): 684–689.
- [40] Chen C Y, Wang Z H, Li Z B. Thermoresponsive polypeptides from pegylated poly-L-glutamates[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(8): 2859–2863.
- [41] Jommanee N, Chanthad C, Manokruang K. Preparation of injectable hydrogels from temperature and pH responsive grafted chitosan with tuned gelation temperature suitable for tumor acidic environment[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 198: 486–494.
- [42] 刘旭. pH/温度响应性聚磷酸酯全亲水性嵌段共聚物的合成及应用[D]. 江苏苏州: 苏州大学硕士学位论文, 2010.
- Liu X. Synthesis and applications of polyphosphoester-based pH/thermo-responsive double-hydrophilic diblock copolymers[D]. Suzhou, Jiangsu: MS Thesis of Soochow University, 2010.
- [43] Chenite A, Chapu C, Wang D, *et al.* Novel injectable neutral solutions of chitosan form biodegradable gels in situ[J]. *Biomaterials*, 2000, 21(21): 2155–2161.
- [44] 康胖, 邓爱鹏, 杨树林. 壳聚糖基温敏水凝胶的研究进展[J]. *中国生物工程杂志*, 2018, 38(5): 79–84.
- Kang X, Deng A P, Yang S L. Research progress of chitosan based thermosensitive hydrogels[J]. *China Biotechnology*, 2018, 38(5): 79–84.
- [45] Silva S M C, Pinto F V, Antunes F E, *et al.* Aggregation and gelation in hydroxypropylmethyl cellulose aqueous solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 327(2): 333–340.
- [46] Wang Z X, Lu J K, Wu C Y, *et al.* Efficient reclamation phosphate by alginate-g-BMOF using poly (N-isopropyl acrylamide-co-acrylamide) as coating for temperature-responsive slow-release P-fertilizer[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 201: 437–447.
- [47] Hua B Y, Wei H L, Hu C W, *et al.* Preparation of pH/temperature-responsive semi-IPN hydrogels based on sodium alginate and humic acid as slow-release and water-retention fertilizers[J]. *Polymer Bulletin*, 2024, 84(5): 4175–4198.
- [48] Lin X Y, Guo L Z, Shaghaleh H, *et al.* A TEMPO-oxidized cellulose nanofibers/MOFs hydrogel with temperature and pH responsiveness for fertilizers slow-release[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 191: 483–491.
- [49] Chi Y, Zhang G L, Xiang Y B, *et al.* Fabrication of a temperature-controlled-release herbicide using a nanocomposite[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 4969–4975.
- [50] Feng C, Lü S Y, Gao C M, *et al.* “Smart” fertilizer with temperature- and pH-responsive behavior via surface-initiated polymerization for controlled release of nutrients[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(12): 3157–3166.
- [51] 周虎, 陈东初, 曾坚贤, 等. 温敏聚氨酯的结构特点及其应用前景[J]. *胶体与聚合物*, 2011, 29(2): 94–96.
- Zhou H, Chen D C, Zeng J X, *et al.* Structural characteristics and applications of thermal sensitive polyurethane[J]. *Chinese Journal of Colloid & polymer*, 2011, 29(2): 94–96.
- [52] 刘凉冰, 刘红梅, 贾林才. 聚酯软段对聚氨酯弹性体力学性能影响的研究[J]. *聚氨酯工业*, 2007, 22(4): 20–23.
- Liu L B, Liu H M, Jia L C. Effect of soft-segment of polyester on mechanical properties of polyurethane elastomer[J]. *Polyurethane Industry*, 2007, 22(4): 20–23.
- [53] 周虎, 曾坚贤, 陈东初, 等. 温敏聚氨酯软段的结晶行为及其智能响应特性[J]. *材料研究学报*, 2010, 24(6): 579–584.
- Zhou H, Zeng J X, Chen D C, *et al.* The crystallization of soft

- segment of thermal sensitive polyurethane and its intelligent properties[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2010, 24(6): 579–584.
- [54] 陈少军, 粟劲苍, 赵文彬, 刘朋生. 液化MDI基形状记忆聚氨酯软段组成的选择[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(5): 166–170.
- Chen S J, Su J C, Zhao W B, Liu P S. Studies on selecting of the soft-segment composition of shape memory polyurethane based liquidated-MDI[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2005, 21(5): 166–170.
- [55] Dou H M, Ding J H, Chen H, *et al.* Bio-based, biodegradable and amorphous polyurethanes with shape memory behavior at body temperature[J]. *RSC Advance*, 2019, 9(23): 13104–13111.
- [56] Yang J H, Chun B C, Chung Y C, Cho J H. Comparison of thermal/mechanical properties and shape memory effect of polyurethane block-copolymers with planar or bent shape of hard segment[J]. *Polymer*, 2003, 44(11): 3251–3258.
- [57] 邱少稳, 严正, 程朝, 等. 温敏型聚氨酯改性技术的进展[J]. *现代涂料与涂装*, 2018, 21(8): 20–23.
- Qiu S W, Yan Z, Cheng Z, *et al.* Research progress in temperature-sensitive polyurethane modification technology[J]. *Modern Paint & Finishing*, 2018, 21(8): 20–23.
- [58] Qiao D, Li J, Zhang S Q, Yang X. Controlled release fertilizer with temperature-responsive behavior coated using polyether polyol (PPG)/polycaprolactone (PCL) blend-based polyurethane performs smart nutrient release[J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 26: 101249.