



Покрытия на основе масел для регулирования скорости высвобождения питательных веществ

А.Г. Липин[✉], А.А. Липин

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Российская Федерация

Аннотация. Капсулирование минеральных удобрений является одним из наиболее эффективных способов снижения потерь питательных веществ. Для получения защитных покрытий на поверхности гранул удобрений используется широкий спектр природных и синтетических полимеров. Главный недостаток синтетических полимеров заключается в их накоплении в почве, так как они не подвергаются биодеструкции. Одним из путей обеспечения биоразлагаемости является применение в качестве материалов покрытий полимеров на основе растительных масел. В данной работе использовались льняное и тунговое масла. Масло посредством пневматической форсунки наносилось на движущийся слой гранул в тарельчатом грануляторе. Защитное покрытие формировалось посредством полимеризации масла непосредственно на поверхности частиц. Процесс ускорялся путем нагрева горячим воздухом и введением в масло марганцевого сиккатива. Были получены образцы капсулированного карбамида с содержанием покрытия 7 и 10%. Исследована кинетика высвобождения карбамида из полученных капсул в водной среде в статических условиях. Для обоих видов масел кривые выделения имеют S-образный характер. Продолжительность действия капсулированного удобрения возрастает с увеличением массовой доли покрытия и, как следствие, толщины оболочки. Сравнительный анализ показал, что барьерные свойства покрытия на основе тунгового масла значительно лучше, чем на основе льняного. При массовой доле оболочки 10% время высвобождения 80% карбамида составляет 14 дней для льняного масла и 56 дней, то есть в 4 раза больше, для тунгового масла.

Ключевые слова: капсулирование, карбамид, полимеризация, растительные масла, кинетика растворения

Благодарности. В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета (г. Иваново, Россия).

Для цитирования: Липин А.Г., Липин А.А. Покрытия на основе масел для регулирования скорости высвобождения питательных веществ // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. № 4. С. 582–589. DOI: 10.21285/achb.1008. EDN: AOCZMT.

CHEMICAL TECHNOLOGY

Original article

Oil-based coatings for controlled nutrient release

Aleksandr G. Lipin[✉], Andrey A. Lipin

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation

Abstract. Encapsulation of mineral fertilizers is one of the most effective ways to reduce nutrient losses. In order to obtain protective coatings on the surface of fertilizer granules, a wide range of natural and synthetic polymers is used. The main disadvantage of synthetic polymers lies in their accumulation in soil due to their inability to biodegrade. One way to ensure biodegradability is to use vegetable oil polymers as coating materials. The present study used linseed and tung oils, which were applied to the moving layer of granules in a pan granulator by means of a pneumatic atomizer. The protective coating was formed through the polymerization of oil directly on the particle

surface. The process was accelerated via hot-air heating and the addition of a manganese drier to the oil. As a result, encapsulated carbamide samples with 7% and 10% coating contents were obtained. The study analyzed the kinetics of carbamide release from the obtained capsules in aqueous medium under static conditions. For both types of oil, the release curves are S-shaped. The duration of encapsulated fertilizer effect increases at a greater coating mass fraction and, therefore, capsule thickness. A comparative analysis showed that the barrier properties of tung oil-based coatings are significantly better than those of linseed oil-based coatings. At a capsule mass fraction of 10%, it takes 14 days for 80% of carbamide to be released in the case of linseed oil and 56 days in the case of tung oil, i.e., four times longer.

Keywords: encapsulation, carbamide, polymerization, vegetable oils, dissolution kinetics

Acknowledgment. The study was carried out using the equipment of the Center for Collective Use, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (Ivanovo, Russia).

For citation: Lipin A.G., Lipin A.A. Oil-based coatings for controlled nutrient release. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(4):582-589. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.1008. EDN: AOCZMT.

ВВЕДЕНИЕ

Достижение высоких урожаев в растениеводстве невозможно без интенсивного применения минеральных удобрений. Вместе с тем в общемировом масштабе возникает проблема чрезмерного использования удобрений, прежде всего азотных. Количество азота, вносимого на сельскохозяйственные угодья, часто превышает фактическую потребность сельскохозяйственных культур, а неиспользованный азот удаляется либо путем выщелачивания, денитрификации, либо путем испарения [1]. Таким образом, более 50% азота расходуется впустую, что является причиной загрязнения подземных горизонтов и озер, усиливает выбросы парниковых газов и эвтрофикацию водоемов [2]. Имеются данные о том, что в 2012 году уровень потерь азотных удобрений в Китае составлял не менее 60% [3].

Чтобы повысить эффективность использования азотных удобрений, исследователи разработали удобрения с замедленным или контролируемым высвобождением. К примеру, капсулированное удобрение является одним из наиболее эффективных способов снижения потерь питательных веществ. Для контроля скорости выделения питательных веществ на гранулы удобрения наносится слой малорастворимого или нерастворимого неорганического вещества или органического полимера [4, 5].

К неорганическим материалам относятся сера, фосфаты кальция и магния, глина, цеолиты, аттапульгит, гипс, биоуголь, зола, бентонит, тальк, оксид магния, силикаты. Эти вещества доступны в больших количествах, имеют низкую стоимость, деструктурируют в почве, не загрязняют окружающую среду, снабжают растения различными микроэлементами. В качестве недостатков неорганических покрытий можно выделить низкую адгезию, наличие значительного количества дефектов, недостаточное замедление высвобождения питательных веществ, то, что покрытие легко повреждается и в производственном процессе обычно используются вещества, залечивающие дефекты (парафин, гудрон, стеариновая кислота, воск, полиуретан) [6].

Органические материалы покрытий можно разделить на три группы: природные полимеры, синтетические полимеры и химически модифицированные природные полимеры. Природными полимерами являются натуральный каучук, гуммиарабик, желатин, альгинат натрия, целлюлоза, лигнин, крахмал, гуминовая кислота, хитозан, канифоль, растительные масла, смола, полисахариды,

гуаровая камедь, латекс, парафин, асфальт. К достоинствам природных полимеров можно отнести широкий спектр возобновляемых источников, легкое биоразложение, экологическую безопасность. Основным недостатком покрытий из этих материалов, в свою очередь, можно назвать недостаточные барьерные свойства. Наиболее распространенными синтетическими полимерами, являющимися материалами покрытий, являются полиэтилен, поливинилхлорид, полипропилен, поливиниловый спирт, полипропиленфталамид, полиуретаны, алкидные смолы, мочевино-формальдегидные смолы, полиамииды, полисульфоны. Эти полимеры позволяют получить тонкое и равномерное покрытие, имеющее хорошую прочность и эластичность, высокую стойкость к истиранию, профиль выделения питательных веществ у них соответствует потребности сельскохозяйственных культур в удобрениях. Недостатками являются высокая стоимость, низкая способность к биодеструкции, загрязнение окружающей среды. К полусинтетическим полимерам относятся натрийметилцеллюлоза, этилцеллюлоза, ацетат целлюлозы, ацетат крахмала, сшитый крахмал. Эти материалы биоразлагаемы в почве, но покрытия из них не обеспечивают существенного замедления выделения питательных веществ [7].

Одним из натуральных полимерных материалов является пленочное покрытие на основе растительных масел. Их можно использовать в качестве материала для покрытия по следующим причинам: во-первых, масло обладает пленкообразующим свойством; во-вторых, сам материал обладает адгезивным эффектом; в-третьих, растительное масло может придавать гидрофобность благодаря длинной алкильной цепи жирных кислот.

Использование растительных масел для получения защитных покрытий гранул минеральных удобрений осуществляется различными способами. Натуральная масляная оболочка может формироваться из органического масла, смеси масла с другими веществами или из продукта, полученного оксидированием или эпоксидированием растительных масел. Растительные масла состоят в основном из триглицеридов с цепочками жирных кислот, которые определяют большую часть химических и физических свойств растительных масел [8].

Второй путь использования биомасла в качестве основы материала для покрытий – получение полиола. Растительные масла содержат определенное количество высокоактивных двойных связей, поэтому из них можно получать различные промежуточные продукты путем

алкоголиза, эпоксидирования, полимеризации, сополимеризации, присоединения с размыканием цикла и другими способами [9]. Полиол – очень важный промежуточный материал [10]. По сравнению с традиционными синтетическими полиолами полиолы растительного масла обладают преимуществами, заключающимися в том, что они биоразлагаемы и имеют возобновляемые источники сырья. Однако у них также есть недостатки, связанные с низкой степенью конверсии и высокой стоимостью производства. Приготовление полиолов на основе растительного масла, как правило, можно разделить на две стадии: эпоксидирование и гидроксилирование. Эпоксидирование – это процесс, в ходе которого олефины вступают в реакцию с образованием эпоксидов под действием реагентов. Обычно используемые для эпоксидирования реагенты включают надуксусную кислоту, пероксибензойную кислоту и хлорпероксибензойную кислоту. Получаемое в результате эпоксидированное растительное масло обладает высокой реакционной способностью и легко гидроксилируется с образованием полиолов, играющих роль нуклеофилов. Большинство полиолов на биологической основе получают путем эпоксидирования или переэтерификации масла, а затем реакции размыкания кольца со спиртами и глицерином. Кроме того, распространенные методы гидроксилирования включают метод присоединения водорода, метод раскрытия протонового кислотного кольца, метод раскрытия спирто-аминного кольца, метод катализа переходными металлами, метод алкоголя, метод аммонолиза и т.д. С. Саху и др. [11] показали, что полиолы на основе касторового масла могут естественным образом разлагаться в условиях нахождения в почве.

Третий способ применения растительных масел заключается в создании покрытий из полиуретанов, полученных на биологической основе. Полиуретан – это разновидность высокомолекулярного полимера, содержащего повторяющуюся карбаматную структуру ($-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$) в основной цепи. Полиуретан обладает многими преимуществами, такими как хорошая прочность, отличная эластичность, стойкость к истиранию, стойкость к растворителям, коррозионная стойкость и устойчивость к старению. Обычно он используется в качестве материала покрытия для удобрений с медленным высвобождением [12–14]. Полиуретан в основном синтезируется путем взаимодействия полольного соединения ($\text{R}-\text{OH}$) и изоцианата ($\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$), включая мягкий сегмент (SS) и твердый сегмент (HS) с различными химическими свойствами [15–17]. SS представляет собой гибкую неполярную цепь, полученную из сложного полизэфира или полизифирполиола, в то время как HS представляет собой жесткую полярную цепь, образованную в результате реакции между изоцианатом и наполнителем цепи. Полиолы на биологической основе, полученные из растительных масел, также могут быть использованы для получения полиуретана [18]. Полиуретан на биологической основе может образовывать тонкую пленку на поверхности частиц удобрений. Пленка получается плотной и однородной,

и после растягивания не остается повреждений или разрывов. Для получения полимеров на биологической основе используются различные растительные масла, такие как льняное, пальмовое, рапсовое, кокосовое, сафлоровое, подсолнечное, табачное, кукурузное, хлопковое, соевое масло и масло анемоны [19].

Состав и свойства растительных масел существенно различаются. Их принято делить на три группы: высыхающие, полувысыхающие и невысыхающие. Высыхающие масла (конопляное, льняное, тунговое) окисляются на воздухе и образуют гладкие прозрачные смолоподобные эластичные пленки, не растворимые в органических растворителях; полувысыхающие масла (кукурузное, маковое, подсолнечное, соевое) медленно образуют мягкие липкие пленки; невысыхающие масла (арахисовое, горчичное, какао-масло, пальмовое, пальмодровое, оливковое, рапсовое) не образуют пленок и не загустевают при нагревании.

Известно, что отверждение масляной пленки проходит по механизму окислительной полимеризации [20]. Высыхающая способность, скорость ее протекания и качество образующихся полимерных пленок определяются молекулярным строением масла, зависят от количества двойных связей в молекулах и их взаимного положения. Наличие двойных связей и «правильное» строение молекул являются необходимым условием для формирования прочной пленки при высыхании масел.

Для ускорения высыхания в масла вводят вспомогательные вещества – сиккативы, которые являются катализаторами окислительной полимеризации растительных масел¹. В качестве сиккативов могут использоваться соли кобальта, марганца, циркония, бария, свинца, кальция и другие.

Цель проведенного исследования заключалась в получении гранул минерального удобрения с покрытием на основе растительных масел и оценке влияние толщины слоя покрытия и вида масла на кинетику выделения питательных веществ из капсулированных гранул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Капсулировался гранулированный карбамид производства АО «Акрон» (Россия). В качестве пленкообразующих веществ использовалось тунговое масло и окисленное льняное масло. Для ускорения высыхания масляной пленки вводился марганцевый сиккатив в количестве 5% от массы масла.

Получение гранул пролонгированного действия осуществлялось в тарельчатом грануляторе. Диаметр тарелки лабораторного гранулятора составлял 200 мм, высота борта – 70 мм. Угол наклона тарелки – 60°, скорость вращения – 45 мин⁻¹. Диспергирование пленкообразующего вещества осуществлялось пневматической форсункой. Давление воздуха – 1,5 бар. С помощью тепловой пушки температура гранул на тарелке гранулятора поддерживалась в диапазоне 60–70 °C.

Процесс проводился в периодическом режиме. На тарелку гранулятора загружалась навеска гранулированного карбамида массой 100 г. С помощью тепловой пушки осуществлялся предварительный нагрев гранул.

¹Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Технология и оборудование лакокрасочного производства: учеб. пособие. Минск: Изд-во БГТУ, 2005. 446 с.

Затем на гранулы с помощью форсунки наносился 1 мл масла, после чего делалась пауза в подаче пленкообразующего вещества, в течение которой происходило отверждение масляной пленки. При этом гранулы перекатывались на тарелке и обдувались горячим воздухом. Такая обработка гранул повторялась несколько раз до достижения запланированной массы покрытия на навеске гранул.

По микрофотографиям разреза капсулированных гранул, выполненных на электронном микроскопе, определялась толщина слоя покрытия. Сканирующая электронная микроскопия срезов капсулированных гранул проводилась на микроскопе Tescan Vega3 (Tescan, Чехия).

Экспериментальное исследование кинетики выделения питательных веществ из гранул карбамида с масляным покрытием проводилось в водной среде в статическом режиме. В закрытые емкости, содержащие 50 мл дистиллированной воды, помещались навески 5 г капсулированных гранул и выдерживались при температуре 20–23 °С. Колебание температуры в пределах 3 °С не оказывало заметного влияния на кинетику высвобождения карбамида из капсулированных гранул. С определенной периодичностью из этих емкостей отбирались пробы раствора карбамида для измерения его концентрации. Отбираемый объем, составляющий 1 мл, заменялся дистиллированной водой. Концентрация карбамида в растворе определялась рефрактометрическим методом. Применялся рефрактометр марки ИРФ-454 Б2М (АО «Казанский оптико-механический завод», Россия). Значения показателя преломления раствора, измеренные на рефрактометре, по калибровочному графику переводились в значения

массовой концентрации карбамида в растворе. Для построения зависимости показателя преломления раствора карбамида от его концентрации предварительно были определены значения показателя преломления у растворов карбамида известных концентраций. Значения степени выделения карбамида из капсулированных гранул находились как отношение текущей концентрации раствора карбамида к его максимальной концентрации, достижимой при полном растворении ядра гранулы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 приведены микрофотографии разреза капсулированных гранул с оболочками на основе льняного и тунгового масла, сделанные при разной степени увеличения. На этих снимках видно, что оболочка целиковая и равномерная, плотная и непористая. Измерение толщины оболочки показало, что отклонение значения толщины от среднего значения в разных ее точках составляет не более 10 мкм.

На рис. 3 и 4 представлены экспериментальные данные по кинетике выделения карбамида из гранул с масляным покрытием в воде.

Для обоих видов масел кривые выделения имеют S-образный характер. Имеется период задержки выделения (индукционный), во время которого происходит пропитка слоя покрытия водой. В этот период отсутствует перенос целевого компонента через слой покрытия. Данный процесс продолжается до достижения на внутренней поверхности пленки концентрации воды, соответствующей ее объемной доле в насыщенном растворе. Во второй период процесса выделения, когда на внутренней поверхности

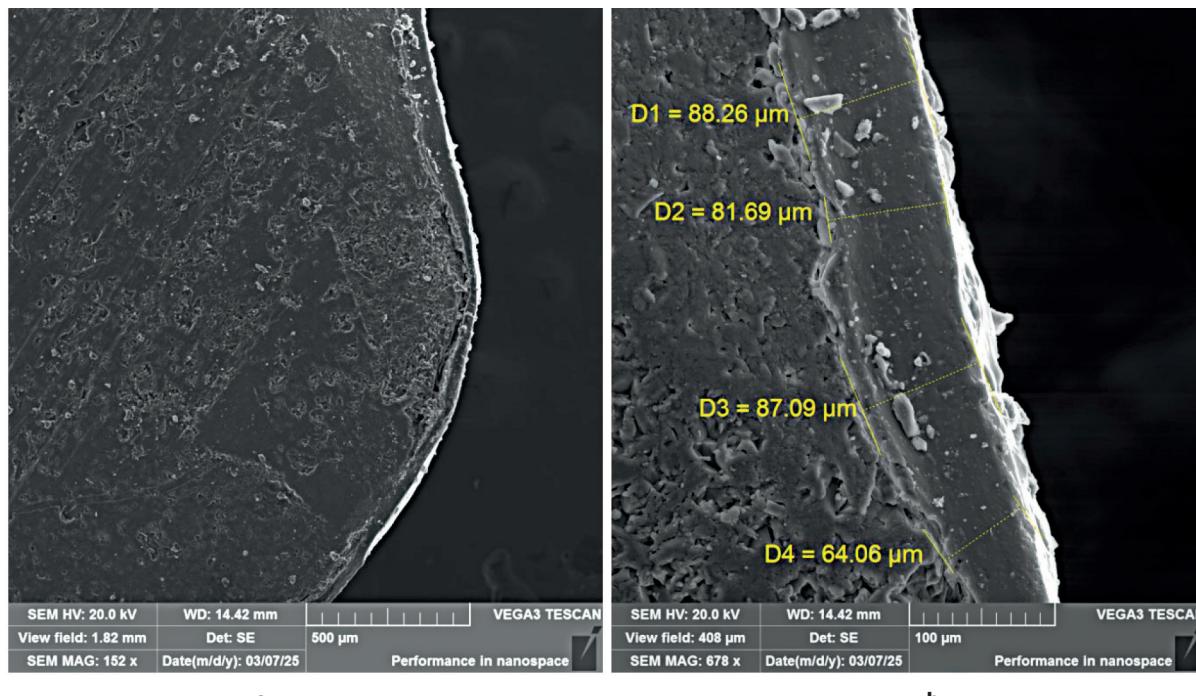


Рис. 1. Микрофотографии капсулированных гранул карбамида в разрезе с покрытием на основе льняного масла: а – увеличение 152×; б – увеличение 678×

Fig. 1. Scanning electron microscope images of cross section of encapsulated urea granules with linseed oil-based coating: a – magnification 152×; b – magnification 678×

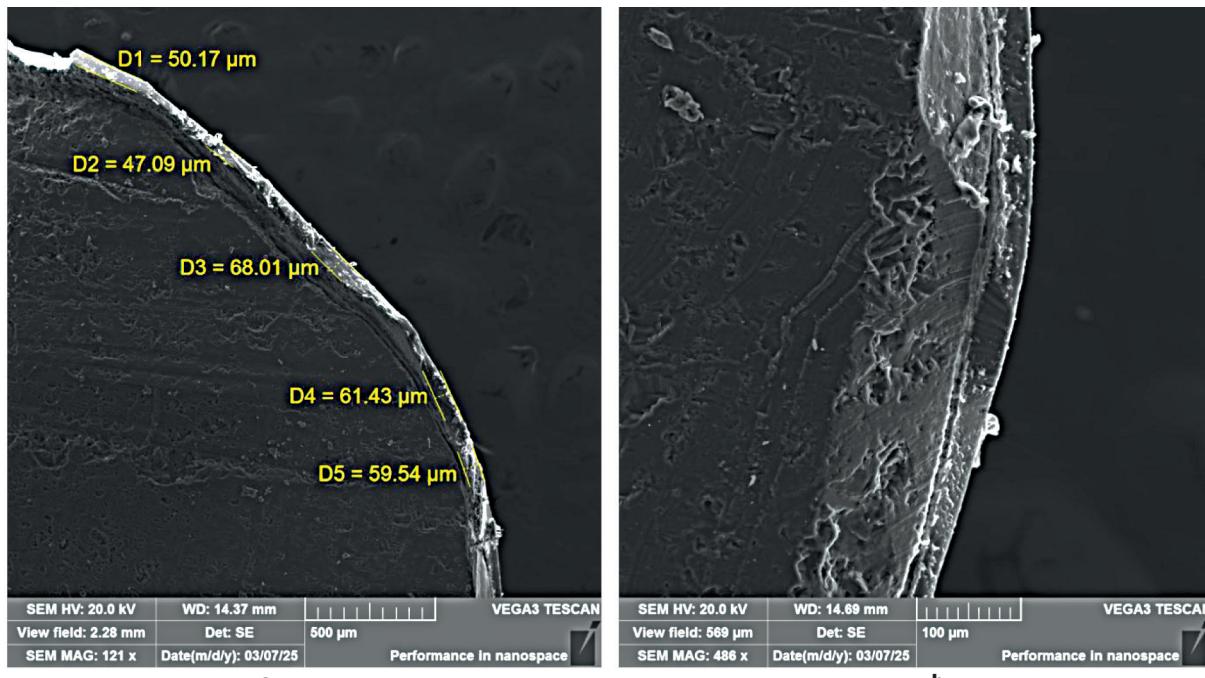


Рис. 2. Микрофотографии капсулированных гранул карбамида в разрезе с покрытием на основе тунгового масла: а – увеличение 121×; б – увеличение 486×

Fig. 2. Scanning electron microscope images of cross section of encapsulated urea granules with tung oil-based coating: a – magnification 121×; b – magnification 486×

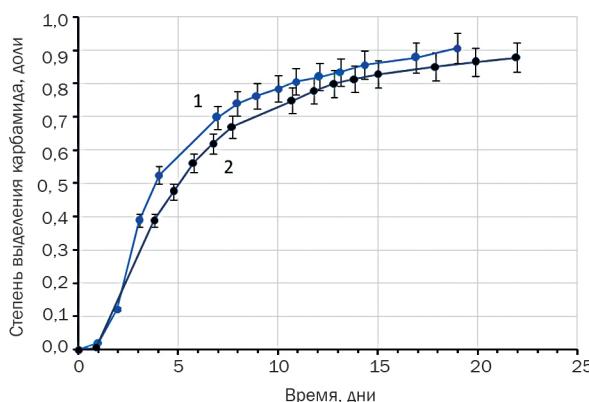


Рис. 3. Зависимость степени выделения карбамида из гранул, покрытых льняным маслом, от времени (массовая доля покрытия: 1 – 7%; 2 – 10%)

Fig. 3. Urea release curves from granules coated with linseed oil (mass fraction of coating: 1 – 7%; 2 – 10%)

покрытия образуется пленка насыщенного раствора, начинается диффузия целевого компонента через слой покрытия. При этом диффузия воды внутрь гранулы продолжается. В этот период происходит растворение твердого ядра. Вокруг твердого ядра растет слой насыщенного раствора целевого компонента. Третий период процесса наступает после полного растворения ядра. В этот период концентрация раствора внутри капсулы снижается с течением времени, что приводит к уменьшению движущей силы массопереноса и замедлению процесса выделения целевого компонента из капсулы.

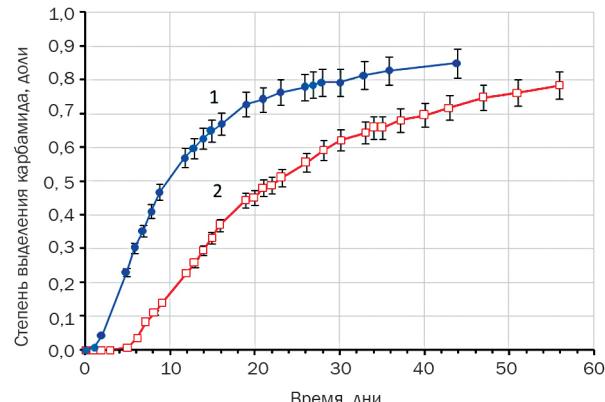


Рис. 4. Зависимость степени выделения карбамида из гранул, покрытых тунговым маслом, от времени (массовая доля покрытия: 1 – 6,2%; 2 – 10%)

Fig. 4. Urea release curves from granules coated with tung oil (mass fraction of coating: 1 – 6.2%, 2 – 10%)

Индукционный период при массовой доле покрытия 10% у тунгового масла в 5 раз больше, чем у льняного: 5 дней против 1 дня. Продолжительность действия капсулированного удобрения возрастает с увеличением массовой доли покрытия и, как следствие, толщины оболочки. Для гранул с покрытием на основе льняного масла время выделения 80% карбамида возрастает с 10 до 14 дней при увеличении массовой доли покрытия с 7 до 10%. Для гранул с покрытием на основе тунгового масла время высвобождения 80% карбамида возрастает с 30 до 56 дней при увеличении массовой доли покрытия с 6,2 до 10%. Сравнительный анализ графиков, изобра-

женных на рис. 3 и 4, показывает, что барьерные свойства покрытия на основе тунгового масла значительно лучше, чем на основе льняного. Например, при массовой доле оболочки 10% время высвобождения 80% карбамида составляет 14 дней для льняного масла и 56 дней (то есть в 4 раза больше) для тунгового масла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что растительные масла могут использоваться в качестве материала для покрытия минеральных удобрений с целью придания им свойства регулируемого высвобождения питательных веществ. Растительные масла легкодоступны, безвредны для окружающей среды, возобновляемы, обладают высокой гидрофобностью и могут разлагаться микроорганизмами в природе. Однако из-за неоднородности растительных масел

необходимо проводить рафинирование, очистку и модификацию для оптимизации пленкообразующих свойств.

Диффузионная проницаемость материалов покрытий, полученных из растительных масел, существенно различается. Так, время высвобождения 80% карбамида из гранул с покрытием на основе тунгового масла в четыре раза больше по сравнению с покрытием равной толщины на основе льняного масла, что свидетельствует о меньшей диффузионной проницаемости покрытия на основе тунгового масла. Требуются дальнейшие исследования с целью поиска способов модификации растительных масел, направленной на повышение реакционной и пленкообразующей способности растительных масел, что будет способствовать улучшению барьерных свойств материалов покрытий, полученных на их основе.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Gamage A., Basnayake B., De Costa J.D., Merah O. Effects of rice husk biochar coated urea and anaerobically digested rice straw compost on the soil fertility, and cyclic effect of phosphorus // Plants. 2022. Vol. 11, no. 1. P. 75. DOI: 10.3390/plants11010075.
2. Zhu Z.L., Chen D.L. Nitrogen fertilizer use in China – contributions to food production, impacts on the environment and best management strategies // Nutrient Cycling in Agroecosystems. 2002. Vol. 63. P. 117–127. DOI: 10.1023/A:1021107026067.
3. Huang J., Huang Z., Jia X., Hu R., Xiang C. Long-term reduction of nitrogen fertilizer use through knowledge training in rice production in China // Agricultural Systems. 2015. Vol. 135. P. 105–111. DOI: 10.1016/j.agsy.2015.01.004.
4. Azeem B., KuShaari K.Z., Man Z.B., Basit A., Trinh T.H. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer // Journal of Controlled Release. 2014. Vol. 181. P. 11–21. DOI: 10.1016/j.jconrel.2014.02.020.
5. Липин А.Г., Липин А.А. Кинетика высвобождения азота из гранул мочевины с полимерным покрытием // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2022. Т. 65. № 7. С. 100–106. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6635. EDN: VAISWG.
6. Moradi S., Babapoor A., Ghanbarlou S., Kalashgarani M.Y., Salahshoori I., Seyfaee A. Toward a new generation of fertilizers with the approach of controlled-release fertilizers: a review // Journal of Coatings Technology and Research. 2024. Vol. 21. P. 31–54. DOI: 10.1007/s11998-023-00817-z.
7. Govil S., Long N.V.D., Escribà-Gelonch M., Hessel V. Controlled-release fertiliser: recent developments and perspectives // Industrial Crops and Products. 2024. Vol. 219. P. 119160. DOI: 10.1016/j.indcrop.2024.119160.
8. Miao S., Wang P., Su Z., Zhang S. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials // Acta Biomaterialia. 2014. Vol. 10, no. 4. P. 1692–1704. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.08.040.
9. Adekunle K.F. A review of vegetable oil-based polymers: synthesis and applications // Open Journal of Polymer Chemistry. 2015. Vol. 5, no. 3. P. 34–40. DOI: 10.4236/ojpc.2015.53004.
10. Yang Z., Li W., Yang H., Li S., Tao J., Wang C., et al. Preparation and characterization of tung oil based polyols by UV photocatalysis // Journal of Functional Materials. 2018. Vol. 49, no. 12. P. 12161–12165. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2018.12.025.
11. Sahoo S., Kalita H., Mohanty S., Nayak S.K. Degradation study of biobased polyester-polyurethane and its nanocomposite under natural soil burial, UV radiation and hydrolytic-salt water circumstances // Journal of Polymers and the Environment. 2018. Vol. 26. P. 1528–1539. DOI: 10.1007/s10924-017-1058-6.
12. Liang D., Zhang Q., Zhang W., Liu L., Liang H., Quirino R.L., et al. Tunable thermo-physical performance of castor oil-based polyurethanes with tailored release of coated fertilizers // Journal of Cleaner Production. 2019. Vol. 210. P. 1207–1215. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.11.047.
13. Li L.X., Song H.H., Cao B., Xiao Q., Yi W.P. Polyurethane modified with zeolite 4A for the controlled release of urea // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2017. Vol. 56, no. 8. P. 866–872. DOI: 10.1080/03602559.2016.1227838.
14. Yao L., Baharum A., Yu L.J., Yan Z., Badri K.H. A vegetable-oil-based polyurethane coating for controlled nutrient release: a review // Coatings. 2025. Vol. 15, no. 6. P. 665. DOI: 10.3390/coatings15060665.
15. Akindoyo J.O., Beg M.D.H., Ghazali S., Islam M.R., Jeyaratnam N., Yuvaraj A.R. Polyurethane types, synthesis and applications – a review // RSC Advances. 2016. Vol. 6, no. 115. P. 114453–114482. DOI: 10.1039/C6RA14525F.
16. Li F., Weng K., Nakamura A., Ono K., Tanaka T., Noda D., et al. Preparation of waterborne silicone-modified polyurethane nanofibers and the effect of crosslinking agents on physical properties // Polymers. 2024. Vol. 16, no. 11. P. 1500. DOI: 10.3390/polym16111500.
17. Alexandru M., Cazacu M., Cristea M., Nistor A., Simionescu B.C. Poly(siloxane-urethane) crosslinked structures obtained by sol-gel technique // Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. 2011. Vol. 49, no. 7. P. 1708–1718. DOI: 10.1002/pola.24602.
18. Couto A.M.S., Borges C.S.P., Jalali S., Simões B.D., Marques E.A.S., Carbas R.J.C., et al. Exploring bio-based polyurethane adhesives for eco-friendly structural applications: an experimental and numerical study // Polymers. 2024. Vol. 16, no. 17. P. 2546. DOI: 10.3390/polym16172546.
19. Abbasi A., Nasef M.M., Yahya W.Z.N. Copolymerization of vegetable oils and bio-based monomers with

elemental sulfur: a new promising route for bio-based polymers // Sustainable Chemistry and Pharmacy. 2019. Vol. 13. 100158. DOI: 10.1016/j.scp.2019.100158.

REFERENCES

1. Gamage A., Basnayake B., De Costa J.D., Merah O. Effects of rice husk biochar coated urea and anaerobically digested rice straw compost on the soil fertility, and cyclic effect of phosphorus. *Plants*. 2022;11(1):75. DOI: 10.3390/plants11010075.
2. Zhu Z.L., Chen D.L. Nitrogen fertilizer use in China – contributions to food production, impacts on the environment and best management strategies. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. 2002;63:117-127. DOI: 10.1023/A:1021107026067.
3. Huang J., Huang Z., Jia X., Hu R., Xiang C. Long-term reduction of nitrogen fertilizer use through knowledge training in rice production in China. *Agricultural Systems*. 2015;135:105-111. DOI: 10.1016/j.agsy.2015.01.004.
4. Azeem B., KuShaari K.Z., Man Z.B., Basit A., Trinh T.H. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal of Controlled Release*. 2014;181:11-21. DOI: 10.1016/j.jconrel.2014.02.020.
5. Lipin A.G., Lipin A.A. Nitrogen release from polymer-coated urea granules. *ChemChemTech*. 2022;65(7):100-106. (In Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6635. EDN: VAISWG.
6. Moradi S., Babapoor A., Ghanbarlou S., Kalashgarani M.Y., Salahshoori I., Seyfaee A. Toward a new generation of fertilizers with the approach of controlled-release fertilizers: a review. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2024;21:31-54. DOI: 10.1007/s11998-023-00817-z.
7. Govil S., Long N.V.D., Escribà-Gelonch M., Hessel V. Controlled-release fertiliser: recent developments and perspectives. *Industrial Crops and Products*. 2024;219:119160. DOI: 10.1016/j.indcrop.2024.119160.
8. Miao S., Wang P., Su Z., Zhang S. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomaterialia*. 2014;10(4):1692-1704. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.08.040.
9. Adekunle K.F. A review of vegetable oil-based polymers: synthesis and applications. *Open Journal of Polymer Chemistry*. 2015;5(3):34-40. DOI: 10.4236/ojpc.2015.53004.
10. Yang Z., Li W., Yang H., Li S., Tao J., Wang C., et al. Preparation and characterization of tung oil based polyols by UV photocatalysis. *Journal of Functional Materials*. 2018;49(12):12161-12165. (In Chinese). DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2018.12.025.
11. Sahoo S., Kalita H., Mohanty S., Nayak S.K. Degradation study of biobased polyester-polyurethane and its nanocomposite under natural soil burial, UV radiation and hydrolytic-salt water circumstances. *Journal of Polymers and the Environment*. 2018;26:1528-1539. DOI: 10.1007/s10924-017-1058-6.
12. Liang D., Zhang Q., Zhang W., Liu L., Liang H., Quirino R.L., et al. Tunable thermo-physical performance of castor oil-based polyurethanes with tailored release of coated fertilizers. *Journal of Cleaner Production*. 2019;210:1207-1215. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.11.047.
13. Li L.X., Song H.H., Cao B., Xiao Q., Yi W.P. Polyurethane modified with zeolite 4A for the controlled release of urea. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2017;56(8):866-872. DOI: 10.1080/03602559.2016.1227838.
14. Yao L., Baharum A., Yu L.J., Yan Z., Badri K.H. A vegetable-oil-based polyurethane coating for controlled nutrient release: a review. *Coatings*. 2025;15(6):665. DOI: 10.3390/coatings15060665.
15. Akindoyo J.O., Beg M.D.H., Ghazali S., Islam M.R., Jeyarathnam N., Yuvaraj A.R. Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Advances*. 2016;6(115):114453-114482. DOI: 10.1039/C6RA14525F.
16. Li F., Weng K., Nakamura A., Ono K., Tanaka T., Noda D., et al. Preparation of waterborne silicone-modified polyurethane nanofibers and the effect of crosslinking agents on physical properties. *Polymers*. 2024;16(11):1500. DOI: 10.3390/polym16111500.
17. Alexandru M., Cazacu M., Cristea M., Nistor A., Simionescu B.C. Poly(siloxane-urethane) crosslinked structures obtained by sol-gel technique. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2011;49(7):1708-1718. DOI: 10.1002/pola.24602.
18. Couto A.M.S., Borges C.S.P., Jalali S., Simões B.D., Marques E.A.S., Carbas R.J.C., et al. Exploring bio-based polyurethane adhesives for eco-friendly structural applications: an experimental and numerical study. *Polymers*. 2024;16(17):2546. DOI: 10.3390/polym16172546.
19. Abbasi A., Nasef M.M., Yahya W.Z.N. Copolymerization of vegetable oils and bio-based monomers with elemental sulfur: a new promising route for bio-based polymers. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2019;13:100158. DOI: 10.1016/j.scp.2019.100158.
20. Mogilevich M.M. *Oxidative polymerisation in film formation processes*. Leningrad: Khimiya; 1977, 173 p. (In Russian).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Липин Александр Геннадьевич,

д.т.н., профессор, профессор,
Ивановский государственный
химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7,
Российская Федерация,
✉ 157lipin@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2011-9503>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Aleksandr G. Lipin,

Dr. Sci. (Engineering), Professor, Professor,
Ivanovo State University of Chemistry
and Technology,
7, Sheremetevskiy Ave., Ivanovo, 153000,
Russian Federation,
✉ 157lipin@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2011-9503>

Липин Андрей Александрович,
д.т.н., доцент, заведующий кафедрой,
Ивановский государственный
химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7,
Российская Федерация,
lipin.a@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7984-1691>

Andrey A. Lipin,
Dr. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Head of the Department,
Ivanovo State University of Chemistry
and Technology,
7, Sheremetevskiy Ave., Ivanovo, 153000,
Russian Federation,
lipin.a@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7984-1691>

Вклад авторов

А.Г. Липин – разработка концепции, проведение исследования, написание черновика рукописи.
А.А. Липин – проведение исследования, валидация результатов, редактирование рукописи.

Contribution of the authors

Aleksandr G. Lipin – conceptualization, investigation, writing – original draft.
Andrey A. Lipin – investigation, validation, editing.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Поступила в редакцию 15.04.2025.
Одобрена после рецензирования 02.06.2025.
Принята к публикации 17.11.2025.

Information about the article

*The article was submitted 15.04.2025.
Approved after reviewing 02.06.2025.
Accepted for publication 17.11.2025.*