

## 材料挤出三维打印单材料载体配方肥的制备与控释效果

张鑫<sup>1</sup>, 伍倩<sup>2</sup>, 马庆旭<sup>1</sup>, 尹俊<sup>2</sup>, 何寅峰<sup>3\*</sup>, 吴良欢<sup>1\*</sup>

(1. 浙江大学环境与资源学院, 污染环境修复与生态健康教育部重点实验室, 浙江 杭州 310058; 2. 浙江大学机械工程学院, 浙江 杭州 310027; 3. 诺丁汉大学卓越灯塔计划(宁波)创新研究院, 浙江 宁波 315000)

**摘要** 三维打印(three-dimensional printing, 3D打印)作为一项可以快速小批量生产定制产品的加工技术,在园艺园林方向的应用潜力巨大。本研究借鉴3D打印缓释配方相关研究,完成单材料载体配方肥各组分的初步筛选,利用材料挤出3D打印技术成功打印出以海藻酸钠或黄原胶为黏结剂、甘露醇为填充剂、固定配比的乙醇溶液为溶剂、海泡石为增稠剂、尿素为核心肥料的单材料载体配方肥,确定尿素在海藻酸钠作为黏结剂时的最高添加比例为1:4(尿素与溶剂质量体积比),而在黄原胶作为黏结剂时的最高添加比例为3:4(尿素与溶剂质量体积比);明确了氯化钾、磷酸二氢钾、硫酸锌在最佳配方下替换尿素也可以实现打印;还通过多材料挤出3D打印技术进一步探讨了不同养分组合和元素耦合的打印可能性。通过打印参数调节试验明确配方肥的最佳打印条件:打印速度200 mm/min、挤出速度0.02 mm/s、挤出高度1 mm、喷嘴直径1 mm。通过砂柱淋洗法进一步研究不同配方肥的控释周期,不同配方及打印后处理下的单材料载体配方肥控释周期存在明显差异,经海泡石改良后的配方可以明显改变单材料载体配方肥的养分释放速率,其控释周期最长可达30 d。

**关键词** 材料挤出三维打印; 新型肥料; 园艺园林; 控释效果

中图分类号 S511

文献标志码 A

**引用格式** 张鑫,伍倩,马庆旭,等.材料挤出三维打印单材料载体配方肥的制备与控释效果[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),XXXX,XX(X):1-16. DOI:10.3785/j.issn.1008-9209.2022.04.181

ZHANG Xin, WU Qian, MA Qingxu, et al. Preparation of single-material carrier formulation fertilizer made by material extrusion three-dimensional printing and its controlled release effect[J]. *Journal of Zhejiang University (Agriculture & Life Sciences)*, XXXX, XX(X): 1-16.

## Preparation of single-material carrier formulation fertilizer made by material extrusion three-dimensional printing and its controlled release effect

ZHANG Xin<sup>1</sup>, WU Qian<sup>2</sup>, MA Qingxu<sup>1</sup>, YIN Jun<sup>2</sup>, HE Yin Feng<sup>3\*</sup>, WU Lianghuan<sup>1\*</sup> (1. Key Laboratory of Environment Remediation and Ecological Health, Ministry of Education, College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China; 2. School of Mechanical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China; 3. Nottingham Ningbo China Beacons of Excellence Research and Innovation Institute, Ningbo 315000, Zhejiang, China)

**Abstract** As a processing technology that can rapidly fabricate customized products in small batches, three-

基金项目: 国家自然科学基金项目(31801936)。

\*通信作者(Corresponding author): 吴良欢(<https://orcid.org/0000-0001-5811-6805>), Tel: +86-571-88982922, E-mail: finm@zju.edu.cn;

何寅峰(<https://orcid.org/0000-0003-0325-8675>), E-mail: Yin Feng.he@nottingham.ac.uk

第一作者(First author): 张鑫(<https://orcid.org/0000-0003-2436-395X>), E-mail: zhangxin1996@zju.edu.cn

收稿日期(Received): 2022-04-18; 接受日期(Accepted): 2022-07-21

dimensional (3D) printing has a great application potential in horticultural gardens. On the basis of existing studies on controlled releasing materials for 3D printing, the carrier materials for solo nutrition were developed after a range of formulation screening. The new formulations were suitable for material extrusion 3D printing and the single-material carrier formulation fertilizer contained sodium alginate or xanthan gum as a binder, mannitol as a filler, ethanol/water with fixed ratio as a solvent, sepiolite as a thickening agent, and urea as the core fertilizer. It was confirmed that the maximum adding ratio of urea could reach 1:4 [ $V(\text{urea}):V(\text{solvent})$ ] when using sodium alginate as a binder, while the maximum adding ratio could reach 3:4 [ $V(\text{urea}):V(\text{solvent})$ ] when using xanthan gum as a binder. It was confirmed that the developed formulation could also be used as the carrier of other types of nutrients including KCl,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , and  $\text{ZnSO}_4$ . This work also demonstrated that it was possible to combine different nutrients and achieve element couplings by using multi-material extrusion 3D printing technology. Through the printing parameter adjustment experiment, the optimal printing was achieved when the printing speed was 200 mm/min, and the extrusion speed was 0.02 mm/s, and the extrusion height was 1 mm, and the nozzle diameter was 1 mm. The release rates of different formulations were further studied by the sand column leaching method. There were significant differences between the controlled release cycle of single-material carrier formulation fertilizers and post-treatments. The formulation adding with sepiolite can obviously change the release rate of single-material carrier formula fertilizer and the longest controlled release period reached 30 d.

**Key words** material extrusion three-dimensional (3D) printing; new fertilizer; horticultural garden; controlled release effect

作为农业大国,中国的肥料产业对农业发展至关重要,肥料的应用不仅能增加作物产量、提升作物品质,而且能促进生产力的发展和社会进步<sup>[1]</sup>。然而,肥料的不恰当使用也会造成地下水体污染、空气污染、土壤质量退化等环境问题<sup>[2-4]</sup>。因而,新型肥料的研发一直是研究的热点,市面上逐渐出现了环境友好型肥料、智能肥料、环境增效型肥料、缓控释肥等新型品种<sup>[5-8]</sup>,其中,缓控释肥因具有一次施用、效果持久、对环境友好等优点而被研究和应用得较多<sup>[9]</sup>。

近年来,缓控释肥料的研发主要集中在新型材料的筛选、释放机制的研究、包膜工艺的优化等方向<sup>[9-11]</sup>。氮素在土壤中极易淋溶和挥发,因此,目前氮肥控释技术是缓控释肥研究中的重点。与此同时,还有关于控释磷肥主要以水溶性磷肥与尿素形成包膜控释肥,控释钾肥主要以氯化钾、硫酸钾的包膜形式出现的报道,但数量不多<sup>[12]</sup>。园艺作物作为农业中的一个重要分支,被用于生产和提供各种食品、饲料和观赏等产品的全球价值高达数万亿美元<sup>[13-14]</sup>。在家庭及小规模园艺园林养护中,用户通常面对更多的植物种类和更小的肥料用量,而规模化生产的肥料难以兼顾不同植物种类对控释肥料的需求。化肥为园艺作物提供生长所需的营养,化肥种类也在不断改进以满足生产实践中不断增长的栽培需求<sup>[15]</sup>。

2019年,我国花卉种植面积超过150万 $\text{hm}^2$ ,行业市场规模已达1600亿元(《2019全国花卉产销形势分析报告》以及<https://www.forestry.gov.cn/>)。未来的花卉园艺缓控释肥发展方向为使化肥的营养成分缓释,减少施肥用量、次数以及人工成本,生产具有我国自主知识产权的新型有机-无机-微生物相结合,以及大、中、微量元素适当配比的优质、高效、轻便、经济的花卉缓控释肥,以适应我国花卉种类繁多(如草坪,观花、观叶花卉等)、栽培方式多样(如露地栽培、保护地栽培、盆栽等)的花卉生产需求,使我国现代化花卉产业向高质量、高产量、高效益、无污染目标发展<sup>[16]</sup>。

三维打印(three-dimensional printing, 3D打印)技术,也称增材制造技术,是近年来颇为热门的新型制造技术,其在航空航天、医疗、建筑、陶瓷打印、药品生产等多个领域应用较广,被誉为推动“第三次工业革命”的加速器<sup>[17-21]</sup>。该技术包括材料挤出3D打印技术、黏结剂喷射成型技术、直接能量沉积技术、光聚合技术、片材层压技术等<sup>[22]</sup>,而材料挤出3D打印技术无需加热,在常温下即可挤出材料,适用于水凝胶和许多其他生物材料等,因成本低、材料来源广泛、操作简单等优点而被广泛应用<sup>[23-25]</sup>。

目前,3D打印在新型肥料研发上依然处于空白阶段。基于此,本研究构建了一种区别于传统肥料

生产的新型肥料载体的研发及生产方式,即材料挤出3D打印单材料载体配方肥技术。这种配方肥选取海藻酸钠和黄原胶作为黏结剂,通过对尿素的装配最终实现载体配方的成功打印,也初步实现多材料打印的构想。通过调节打印参数,在配方中添加海泡石,打印后期喷涂氯化钙溶液、羟丙基甲基纤维素(hydroxypropyl methylcellulose, HPMC)溶液等多种手段实现对不同载体配方肥养分(氮素)释放速率的调节,满足园艺园林作物的需求,以应对园艺园林肥料“难以定制化”的问题。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料及配方设计方案

甘露醇( $C_6H_{14}O_6$ , 纯度 $\geq 99\%$ )、海藻酸钠 $[(C_6H_7O_6Na)_n]$ ,黏度为 $(200\pm 20) \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;黄原胶(美国药典级试剂)、尿素( $CH_4N_2O$ , 纯度为 $99\%$ ),均购自上海凇恩科技发展有限公司;氯化钾(纯度为 $99.5\%$ ),购自上海源叶生物科技有限公司;海泡石(400目),购自上海凇恩科技发展有限公司;羟丙基甲基纤维素溶液(黏度为 $6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,含甲氧基 $28\%\sim 30\%$ ,含羟丙基 $7\%\sim 12\%$ ),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;羟甲基纤维素钠(生物试剂)、磷酸二氢钾

(纯度为 $99\%$ ),均购自上海源叶生物科技有限公司;氯化钙(分析纯),购自杭州辰通生化科技有限公司;对二甲氨基苯甲醛(分析纯),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;溶剂(乙醇和水)均为分析纯。

经过前期预试验,单材料载体配方按照固定甘露醇比例,海藻酸钠、黄原胶与溶剂均按照质量体积比 $0:1:100:1:20$ ,尿素与溶剂按照质量体积比 $0:1:4:1:2:3:4$ 进行添加和设计,详细配方参数见表1。

### 1.2 流变性表征

用MCR302旋转流变仪(奥地利Anton Parr公司)进行流变特性试验,所有的测试都在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行,测试间隙尺寸为 $1 \text{ mm}$ 。样品加入后通过使用硅油涂覆表面的方式避免溶剂蒸发。整个试验在 $0.1\sim 100 \text{ s}^{-1}$ 剪切速率下进行动态黏弹性性能测试,测定不同剪切速率下墨水的剪切应力,进而推断出不同剪切速率下的黏度;同时测定不同剪切速率下的储能模量和损耗模量,进而测算出不同剪切速率下的动态损耗因子( $\tan \delta$ )。所有流变性能测试均重复3次。

### 1.3 打印块状肥料

试验中,打印温度保持在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,喷头尺寸为 $1 \text{ mm}$ ,在此条件下设计并打印长方体块状肥料(长

表1 配方表

Table 1 Formulation table

配方 Formulation	甘露醇 Mannitol/g	海藻酸钠 Sodium alginate/g	黄原胶 Xanthan gum/g	尿素 Urea/g	溶剂体积比(乙醇:水) Solvent volume ratio (ethanol: water)	溶剂 Solvent/mL
F1	18	0.2	0	0	3:7	20
F2	18	0.2	0	5	3:7	20
F3	18	0.2	0	10	3:7	20
F4	18	0.2	0	15	3:7	20
F5	18	1.0	0	0	3:7	20
F6	18	1.0	0	5	3:7	20
F7	18	1.0	0	10	3:7	20
F8	18	1.0	0	15	3:7	20
F9	18	0	0.2	0	3:7	20
F10	18	0	0.2	5	3:7	20
F11	18	0	0.2	10	3:7	20
F12	18	0	0.2	15	3:7	20
F13	18	0	1.0	0	3:7	20
F14	18	0	1.0	5	3:7	20
F15	18	0	1.0	10	3:7	20
F16	18	0	1.0	15	3:7	20

20 mm、宽 20 mm、高 5 mm)。使用相机拍照并通过 ImageJ 软件(1.52a 版,美国国立卫生研究院)测量打印肥料的长度、宽度和高度,每个尺寸测量 3 次。本研究采用螺杆挤出式打印(图 1A),通过 g-code 代码完成路径和形状设计并控制螺杆的移动速度(Z 轴高度),通过外接装置调节挤出速度。打印路由 Repetier-Host 软件控制,设计并打印“几”字形二维结构(图 1B)。

#### 1.4 填充率、孔隙度等相关指标的计算

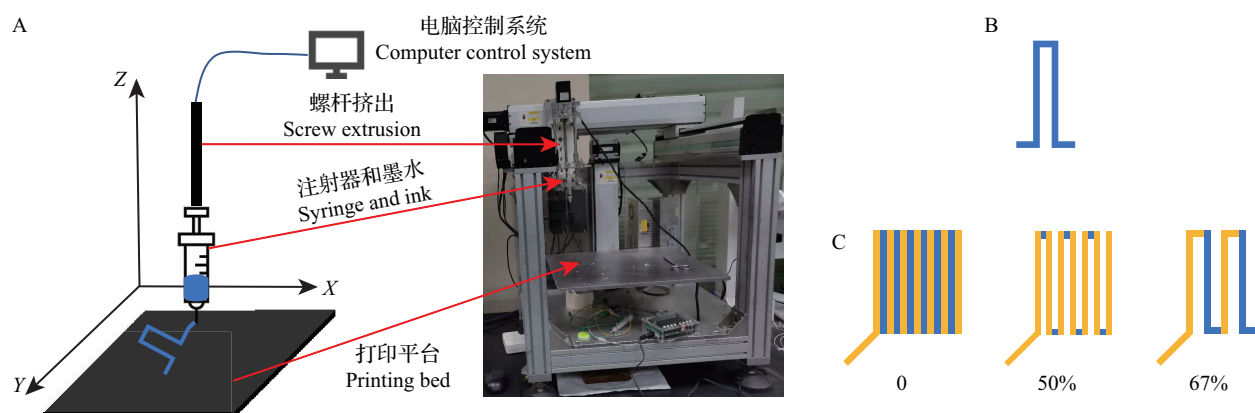
试验中引入填充率(fill rate, FR)的概念,其主要是对参数调节过程中线宽变化的详细说明,当  $FR > 1$  时,说明实际线宽大于针头尺寸,反之,说明实际线

宽小于针头尺寸。FR 计算公式如下:

$$FR = (ER \times \pi \times R_1^2) / (MR \times \pi \times R_2^2). \quad (1)$$

式中:ER 代表螺杆的挤出速度,mm/s;  $R_1$  代表打印针筒的内径,mm; MR 代表螺杆的移动速度,mm/min;  $R_2$  代表打印针头的直径,mm。

试验中也引入孔隙度的概念,当条带间没有空隙甚至相互挤压时,孔隙度为 0;当有空隙的条带数目占比达一半时,孔隙度为 50%;当有空隙的条带数目占比为 2/3 时,孔隙度为 67%。试验中主要设置上述 3 个孔隙度(图 1C)对不同配方进行块状结构打印,以研究同一配方或者不同配方下不同孔隙度肥料间养分释放速率的差异。



A. 试验打印机; B. 几字结构; C. 不同孔隙度第一层打印设计图。

A. Experimental printer; B. “几” character structure; C. Printing design diagrams of the first layer with different porosities.

图 1 试验仪器及打印一维和三维结构设计图

Fig. 1 Experimental equipment and printing one-dimensional (1D) and 3D structural design diagrams

#### 1.5 扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)图像观测

使用 TM-1000 扫描电镜(仪器编号 090083C,日本 HITACHI 公司)对打印样品表面 SEM 形貌进行观测。前期样品进行喷金处理后上机待测,在 SEM 下观测不同打印样品表面的致密性、光滑度以及有无明显裂痕,以研究不同配方所打印的产品以及这些产品在经过不同处理流程后样品的养分释放速率。

#### 1.6 配方肥养分释放曲线绘制

参考 MOHAMMADI 等<sup>[26]</sup>的研究,采用砂柱淋洗法进行不同配方的养分释放模拟试验,设计砂柱(高 15 cm、内径 4.5 cm,底部为直径 0.1 mm 的砂芯,上端配备活塞,便于通过洗耳球等挤压装置收集淋洗液)来研究配方的养分释放情况。砂柱淋洗下养

分释放试验可以初步模拟肥料养分在土壤中的释放情形,便于较长时间监测养分的释放。向距离砂柱顶部 3 cm 处添加约 0.5 g 不同配方的块状肥和常规尿素(作为对照),使其氮含量保持一致,随后向每个砂柱中添加 50 mL 蒸馏水(饱和条件下砂柱的含水量),并在试验开始后 1、3、5、7、10、15、28、30 d 添加蒸馏水并收集淋洗液,待收集完成后,采用对二甲氨基苯甲醛比色法测定淋洗液中尿素的含量,以计算氮素累计释放率,并绘制不同配方下氮素累计释放率随时间变化的曲线图。

#### 1.7 肥料抗压强度和含水率测定

通过牛顿 KC-1A 型颗粒强度测定仪(南京环科分析仪器有限公司)测定不同配方块状肥的抗压强度,每个配方重复测定 3 次后取平均值<sup>[27]</sup>,采用烘干称量法测定不同配方块状肥的含水率<sup>[28]</sup>。

## 1.8 数据统计与分析

采用 Microsoft Excel 2021、SPSS 20.0 等软件对所有数据进行分析,以平均值 $\pm$ 标准差表示;使用 Tukey 法检验各处理间的差异,以  $P < 0.05$  和  $P < 0.01$  表示差异有统计学和高度统计学意义。通过 ImageJ 软件获得条带宽度、层高及长宽数据。

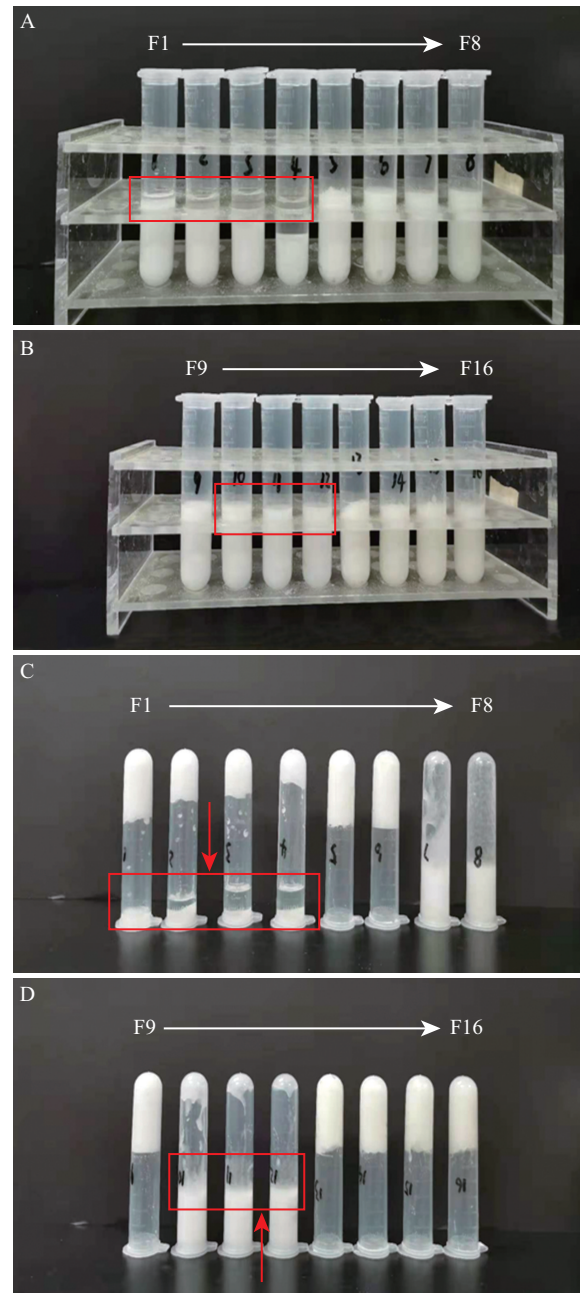
## 2 结果与讨论

### 2.1 单材料载体尿素配方的可打印性

一般而言,静态黏度为  $30 \sim 6 \times 10^7$  mPa·s 的墨水被证明适用于挤出式 3D 打印机,黏度越高材料的支撑效果越好,黏度越低材料的流动性越好<sup>[29-30]</sup>。在本试验中发现,配方的黏度和稳定性主要受黏结剂种类、浓度以及配方中尿素含量的影响。从图 2 中可知,在初步的配方筛选中,配方 F5(不含尿素)和 F9(不含尿素)可以自支撑,符合进一步进行配方评测的要求。当海藻酸钠的添加比例为 1:100(F1~F4)时,墨水的自支撑能力较差且出现明显固液分离(图 2C 中红框标记处),因此,本研究初步排除添加比例为 1:100 海藻酸钠的配方(F1~F4)。黏结剂含量较低的配方中除 F9 外,配方 F10~F12 的自支撑性均较差(图 2D),不满足进一步打印需求,因此排除配方 F10~F12。而 F9 作为空白配方,因不含尿素,其进一步研究打印的意义不大,因而也不用于进一步的研究。

有研究结果发现,配方中尿素含量决定配方的自支撑性<sup>[31]</sup>。当尿素含量升高时,海藻酸钠含量较低的尿素配方稳定性显著降低,配方的固液分离更加明显;黄原胶含量低的尿素配方表现亦是如此。尿素含量对黏结剂含量高的配方影响较小,但是海藻酸钠含量高的配方在尿素添加比例达到 1:2 及以上(F7~F8)时难以自支撑。配方出现固液分离的可能原因在于配方中海藻酸钠分子间的相互作用被加入的过多尿素分子破坏,尿素分子中含有的亲水性氨基会和甘露醇与乙醇之间形成的氢键产生竞争关系,从而破坏墨水的稳定性,进而使得配方的自支撑能力下降<sup>[32]</sup>。

此外,满足作物养分需求和尿素承载量高的配方有更长的控释周期并可延长产品寿命,进而更好地调节养分释放曲线。因此,以海藻酸钠为黏结剂的配方中添加比例为 1:4 的配方尿素(F6)可以进



A. 配方 F1~F8 正置图(红框标记处代表固液分离);B. 配方 F9~F16 正置图(红框标记处代表固液分离);C. 配方 F1~F8 倒置图(红框标记处代表固液分离);D. 配方 F9~F16 倒置图(红框标记处代表坍塌部分)。

A. Front views of formulations of F1~F8 (the red box marked represent solid-liquid separation); B. Front views of formulations F9~F16 (the red box marked represent solid-liquid separation); C. Upside-down views of formulations F1~F8 (the red box marked represent solid-liquid separation); D. Upside-down views of formulations F9~F16 (the red box marked represent the collapse part).

图 2 配方 F1~F16 倒置前后对比图

Fig. 2 Comparison pictures of formulations F1~F16 before and after inversion

一步进行打印效果测试;而在以黄原胶为黏结剂的配方中,只有尿素含量较高的配方F14~F16可以进行打印效果测试。

## 2.2 单材料载体尿素配方特性表征

### 2.2.1 单材料载体尿素配方流体性能分析与讨论

经过初步筛选,确定配方F6和F14~F16具有打印潜力。然而,上述配方还需进行进一步的优化以实现流畅的打印效果。本试验采用黏度和剪切应力曲线研究了不同配方的稳定流变特性,从图3中可以看出,不同配方墨水的黏度均随剪切速率的增加而降低,而剪切应力随着剪切速率的增加呈非线性增加,这表明所选配方均具有剪切稀化特性<sup>[33]</sup>。以海藻酸钠和黄原胶作为黏结剂的墨水表现出假塑性行为,这是成功进行3D打印和后期形状保持的关键<sup>[34]</sup>。当尿素含量增加后,F15、F16相较于F14,F6相较于F5的黏度降低(图中未显示),与图2中配方倒置后出现自支撑能力下降的趋势一致。

KIM等研究发现,添加海泡石可以增加墨水的均一性和分散性,进一步提高墨水的黏度和抗压强度<sup>[35]</sup>。因此,可打印性配方筛选试验在F6和F15的

基础上分别添加10%海泡石,结果(图3)发现,加入海泡石后的墨水出现明显的剪切变稀特性,符合试验预期<sup>[35]</sup>。

### 2.2.2 单材料载体尿素配方模量分析与讨论

墨水的黏弹性行为通常表示为储能模量( $G'$ )和损耗模量( $G''$ ),且 $\tan \delta = G''/G'$ ( $\tan \delta$ 为动态损耗因子或阻尼系数)。 $G'$ 表示黏弹性材料的类弹性部分,而 $G''$ 表示类黏性部分(表示结构随时间的自支撑特性和形状稳定性)。 $G'$ 也可以是机械强度的指标<sup>[36]</sup>,与墨水的形状保持能力有关<sup>[37]</sup>。ZHU等<sup>[38]</sup>在试验中将 $G'$ 和 $G''$ 与印刷适性进行比较,发现只有 $G'$ 对形状稳定性有影响。一般来说,当角频率为0~100 rad/s时, $G'$ 必须高于 $G''$ <sup>[39]</sup>。由图4可知,本研究中筛选出的配方的 $G'$ 均大于 $G''$ ,说明此类配方具有良好的类弹性特性,符合筛选的条件。

在剪切角频率较小,为0~10 rad/s时,以黄原胶为黏结剂的配方的 $G'$ 高于以海藻酸钠为黏结剂的配方,说明黄原胶作为黏结剂对配方的形状保持能力优于海藻酸钠,这也与初始筛选时含黄原胶配方能够承载的尿素最大含量更高这一结果相一致。

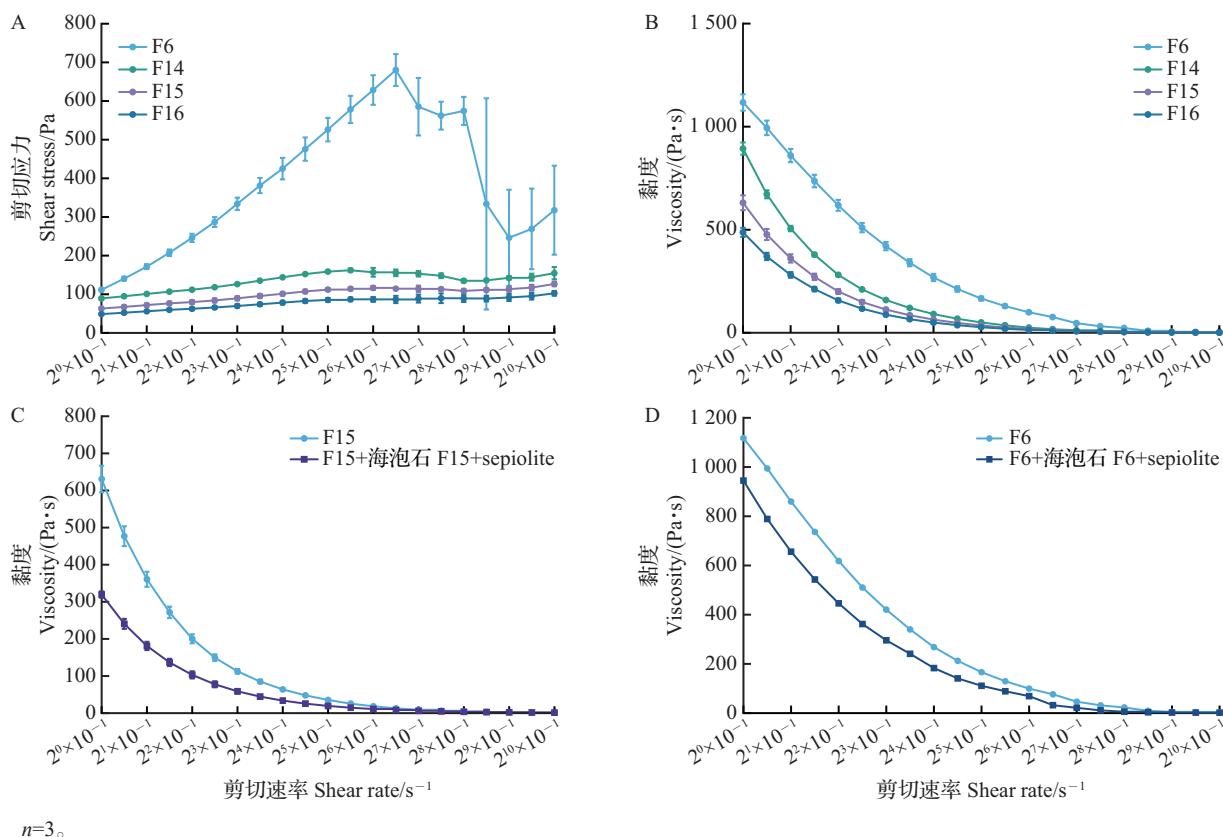


图3 不同配方的黏度和剪切应力随剪切速率的稳态力学变化图

Fig. 3 Steady-state mechanical changes of viscosity and shear stress with shear rate for different formulations

原因可能在于黄原胶能够形成缠结网络,可以和甘露醇通过分子间链缠结来增加配方的水结合

能<sup>[40-41]</sup>,而海藻酸钠是一种冷溶性聚合物,其与甘露醇分子结合的效果相对较差<sup>[42]</sup>。

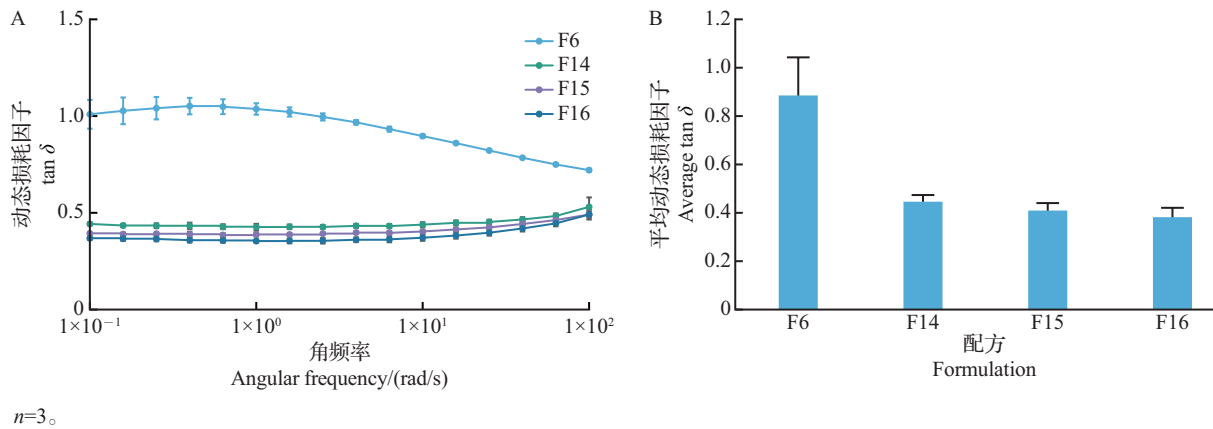


图4 不同配方随角频率变化的动态损耗因子(A)及不同配方的平均动态损耗因子(B)

Fig. 4 Dynamic loss factors for different formulations with angular frequency (A) and the average dynamic loss factors of different formulations (B)

### 2.2.3 单材料载体尿素配方的 $\tan \delta$ 分析与讨论

动态损耗因子( $\tan \delta$ )是解释材料黏性和弹性行为关系的参数, $\tan \delta > 1$ 意味着更高的黏性,反之则意味着更高的弹性<sup>[43]</sup>,较低的 $\tan \delta$ 值表明墨水的流动特性更接近流体<sup>[44]</sup>。GAO等<sup>[45]</sup>研究发现,当 $\tan \delta$ 为0.25~0.45时,明胶-海藻酸钠复合墨水可以以相对良好的平滑度打印。如图4所示,以黄原胶为黏结剂的配方的 $\tan \delta$ 为0.35~0.53,与以海藻酸钠为黏结剂的配方无显著性差异,这也与HUANG等的研究结果<sup>[46]</sup>一致。

## 2.3 单材料载体配方打印过程参数调节

### 2.3.1 喷嘴高度和喷头尺寸设计研究

在筛选出合适的配方后,对打印机喷嘴高度和喷头尺寸进行调节和优化。喷嘴高度定义为喷嘴尖端到印刷床的距离,其对墨水最终打印结构的形状有很大影响<sup>[47-48]</sup>。前人研究发现,当喷嘴高度与喷头尺寸(喷嘴直径)相同时更有利于打印<sup>[48]</sup>,因此,本研究最终选择与最佳喷嘴直径相一致的喷嘴高度来进行打印。

喷嘴直径直接决定了挤出线的宽度。前人研究发现,喷嘴直径越小,产品打印精度越高<sup>[48]</sup>。前期通过预挤出试验发现,当喷嘴直径小于1 mm时,墨水会堵塞喷头导致难以挤出。因此,为尽量提升打印结构的精度,试验最终选择的喷嘴直径为1 mm。

### 2.3.2 打印速度(移动速度)和挤出速度调节研究

试验通过调节打印速度(移动速度)和挤出速

度来进一步优化配方打印(表2)。过高的打印速度会导致材料流动不连续,从而产生拖拽效应和“挤压不足”现象,较低的打印速度会造成分辨率低和“过度挤压”等<sup>[48]</sup>,因此本试验将打印速度设置为250、200、150、100 mm/min。试验选定“几”字形作为打印调试图形(图1B),通过与理论条带宽度对比来表征打印速度对打印效果的影响。

表2 打印参数调节

Table 2 Adjustment of printing parameters

打印参数 Printing parameter	打印速度 Printing speed/ (mm/min)	挤出速度 Extrusion speed/ (mm/s)	喷嘴直径 Nozzle diameter/ mm	温度 Temperature/ °C
a	250	0.05	1	25
b	200	0.05	1	25
c	150	0.05	1	25
d	100	0.05	1	25
e	250	0.02	1	25
f	200	0.02	1	25
g	150	0.02	1	25
h	100	0.02	1	25

试验结果发现,当挤出速度为0.05 mm/s时,随着打印速度的降低,条带会出现明显膨大和挤压(图5),对应的条带宽度也大于1 mm,而此时填充率大于1,说明条带宽度大于喷嘴直径<sup>[45]</sup>,这与试验预期一致;与0.05 mm/s的挤出速度相比,在0.02 mm/s的挤出速度下,相同打印速度下填充率均明显降低

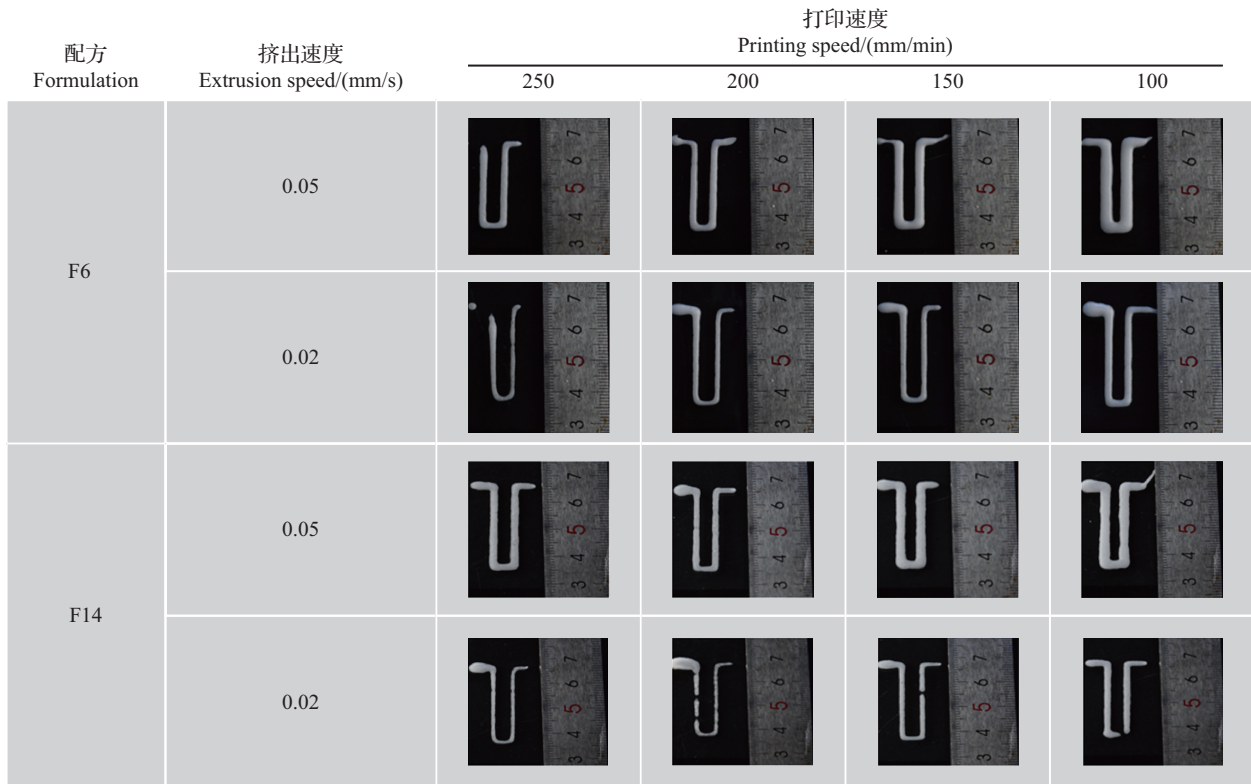
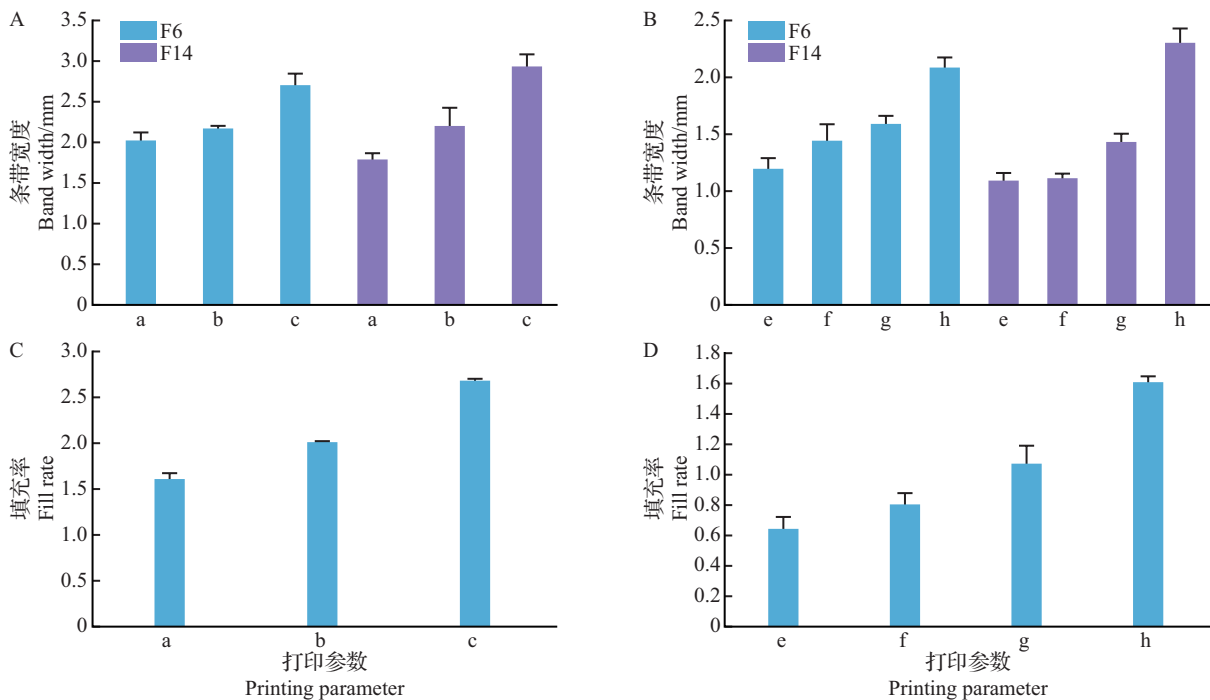


图5 配方F6和F14在不同打印速度及挤出速度下的条带表现

Fig. 5 Band extrusion performances of formulations F6 and F14 at different printing speeds and extrusion speeds



A~B. 配方F6和F14在不同打印参数下的条带宽度;C~D. 不同打印参数对应的填充率。打印参数a~c、e~h对应的值见表2。

A~B. Band widths in different printing parameters of formulations F6 and F14; C~D. Fill rates in corresponding to different printing parameters.

Please see the Table 2 for the printing parameters of a~c, and e~h.

图6 不同打印参数下的条带宽度及填充率

Fig. 6 Band widths and fill rates in different printing parameters



(图6),此时条带宽度更加接近喷嘴直径,即更加接近试验预期的理想状态,说明填充率大是条带出现挤出膨大的重要原因。在试验中还发现,当挤出速度一定(如 0.02 mm/s)时,打印速度为 200、150 mm/min 时,条带更加均匀一致;而当打印速度为 250、100 mm/min 时,条带一致性较差,出现条带断裂和不稳定挤出。

打印 20 mm×20 mm×5 mm 的块状结构,拍照后测定不同打印参数下块状肥料的长度和宽度并计算出长宽比。长宽比可以清晰地展现出不同打印参数下块状结构的成型效果,当长宽比接近 1 时,说明该打印参数下成型效果较好,更接近最佳打印参数。当挤出速度为 0.05 mm/s 时,随着打印速度降低,块状结构成型变差,长宽比明显大于 1(图7);而在相同打印速度下,调低挤出速度后,块状结构成型更好,更加接近标准结构,表面也更加光滑,长宽

比更接近 1,更加符合成型结构所需的条件。

本试验也对挤出速度进行了调节和优化。通常情况下,打印速度和挤出速度对配方的结构同步产生影响<sup>[49]</sup>。如图 7 所示,当挤出速度为 0.05 mm/s 时,在最佳的打印速度 200、150 mm/min 下,块状结构均出现过度挤压甚至坍塌,而挤出速度降低为 0.02 mm/s 时,相应打印速度下的块状结构成型较好,结构更完整。

此外,由于打印速度为 150 mm/min 时打印时间显著长于 200 mm/min 时(图 8),为提高打印效率,确定打印的最佳参数为挤出速度 0.02 mm/s,打印速度 200 mm/min,喷嘴直径 1 mm。

如图 9 所示,本试验利用筛选出的优良配方进行定制化结构打印,生产了“浙大校徽”,满足用户的个性化需求,进而填补了市场空白,具有较大的应用前景。

配方 Formulation	挤出速度 Extrusion speed/(mm/s)	打印速度 Printing speed/(mm/min)			
		250	200	150	100
F6	0.05				
	0.02				
F14	0.05				
	0.02				
F15	0.05				
	0.02				
F16	0.05				
	0.02				

图 7 可打印配方在不同打印参数下的成型结构建模

Fig. 7 Modeling structures of the printable formulations in different printing parameters

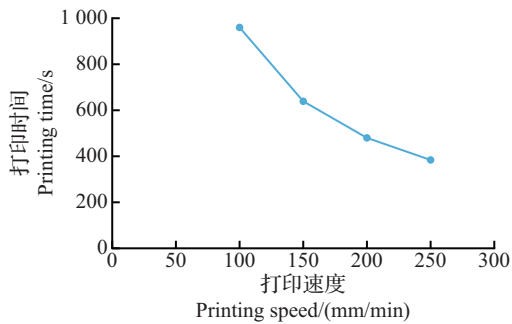


图8 喷嘴打印速度与打印时间之间的关系

Fig. 8 Relationships between printing speed and printing time of nozzle

## 2.4 单材料载体配方养分释放曲线研究

### 2.4.1 不同配方的养分释放曲线分析

打印参数优化完成后,本试验研究了不同配方养分释放曲线之间的差异。由于配方F6和F14成型效果较好,本试验重点研究了配方F6、F14及其改良后配方间养分释放曲线的差异,以便为后续更高氮素承载量下的配方养分释放研究提供指导和参考。在特定条件下,缓控释肥需要满足以下3个养分释放标准:24 h内释放的养分不超过15%,28 d内释放的养分不超过75%,并且在规定的时间内至少释放约75%的养分<sup>[50]</sup>。

如图10所示,不同配方改良前后的氮素累计释放率显著不同,配方F14氮素释放速率最快,在第5天即达到75%,而F14中添加海泡石后其氮素释放速率显著降低,在第10天氮素累计释放率才达到75%,控释周期延缓了5 d;在配方F14上喷涂羟丙基甲基

纤维素溶液后,改良配方(F14+HPMC)在第7天的氮素累计释放率为75%。以上研究表明改良配方具有一定的延缓养分释放的效果,这与前人的研究结果<sup>[35,51]</sup>一致,推测是海泡石和HPMC均可以通过疏水性降低载体配方与淋洗液接触面积,从而起到延缓养分释放的作用。配方F6在28 d时的达到74%,30 d时氮素累计释放率达到80%,整个释放曲线呈“S”形,这与DU等<sup>[52]</sup>的研究中养分释放曲线变化趋势一致。相比较而言,在配方F6中添加海泡石后,改良配方(F6+海泡石)的氮素累计释放率有所降低,28 d时氮素累计释放率仅为68%;而在配方F6上喷涂氯化钙溶液后,改良配方(F6+CaCl<sub>2</sub>)氮素累计释放率最小,在28 d时仅为65%,与配方F6相比降低15%,但是在30 d时2种改良配方的氮素累计释放率均超过75%,且改良配方的氮素在前期释放较快,后期明显放缓。这可能是因为海藻酸钠与氯化钙溶液之间形成了较强的交联涂层覆盖在肥料块表面,从而延缓了尿素核心的扩散,进而减缓了尿素的释放速率<sup>[15]</sup>。

### 2.4.2 不同孔隙度块状肥的配方养分释放曲线分析

打印参数优化完成后,本试验研究了不同孔隙度的块状肥养分释放曲线之间的差异。前人在试验中设计不同孔隙度来研究药片释放速率的差异<sup>[51]</sup>。本研究结果发现,当把块状肥条带的间隙设计得较大时,样品氮素累计释放率更大,而当样品本身没有空隙时,其氮素累计释放率会相对降低。

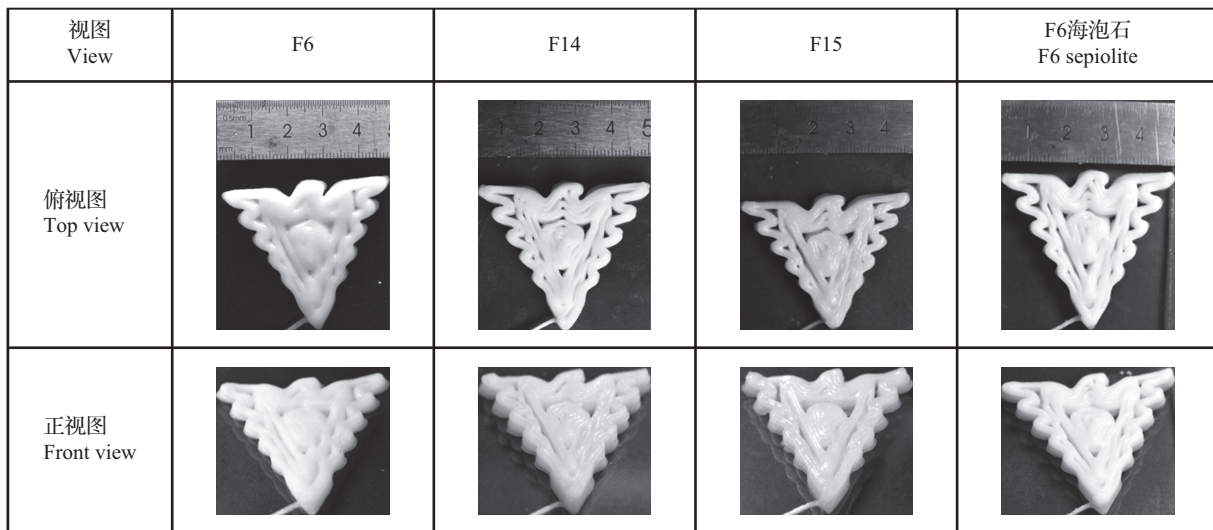


图9 不同配方打印的“浙大校徽”展示图

Fig. 9 Display diagrams of “Zhejiang University school emblem” printed by different formulations

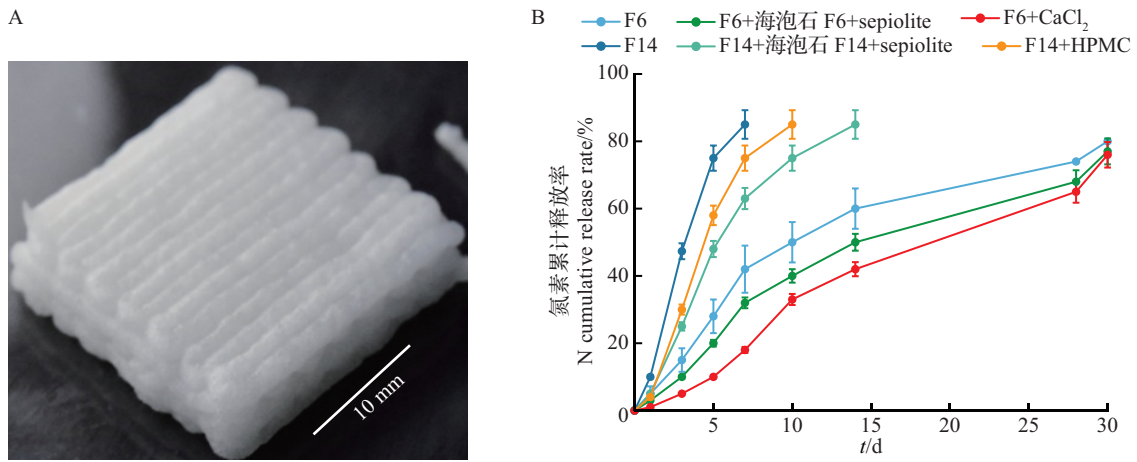
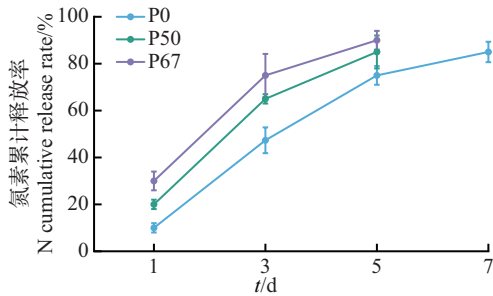


图 10 配方 F14 打印展示图(A)以及 F6、F14 改良前后氮素累计释放率(B)

Fig. 10 Printing display diagram of formulation F14 (A), and the N cumulative release rates of F6 and F14 before and after modification (B)



P0 代表孔隙度为 0, P50 代表孔隙度为 50%, P67 代表孔隙度为 67%。

P0 represents 0 porosity, and P50 represents 50% porosity, and P67 represents 67% porosity.

图 11 不同孔隙度的配方 F14 氮素累计释放率

Fig. 11 N cumulative release rates of formulation F14 with different porosities

如图 11 所示:就配方 F14 而言,当孔隙度为 0 时,块状肥氮素释放速率较慢,在第 7 天时氮素释放率才达到 75% 以上;而当孔隙度增大后,块状肥氮素累计释放速率较快,F14 的氮素累计释放率在第 5 天就超过 75%,说明孔隙度降低可延长块状肥控释周期,这与前人的研究结果<sup>[51]</sup>一致,此结果为新型肥料释放周期的控制研究提供了理论支持。

### 2.4.3 多材料挤出 3D 打印配方的设计与研究

不同养分组合和微量元素耦合在园艺园林肥的生产上应用较多,也在定制化生产中得到应用。材料挤出 3D 打印在多材料 3D 打印中应用较广,前人已提出多材料挤出 3D 打印的概念并实现了多材料挤出 3D 打印<sup>[53-54]</sup>。本试验将之前筛选出的配方中的尿素换成氯化钾或磷酸二氢钾或硫酸锌

等肥料,也均可实现打印。为满足不同养分组合和微量元素耦合的需求,本试验通过复合结构和核壳结构 2 种形式的多材料挤出打印,实现了含有尿素和氯化钾的复合结构的成功打印,以及含有尿素和氯化钾 2 种肥料的核壳结构的打印(图 12),这为材料挤出 3D 打印技术在园艺园林肥的定制化生产和应用中提供了有力支持,也为复合结构和核壳结构块状肥控释周期的调节提供了一种全新的思路。

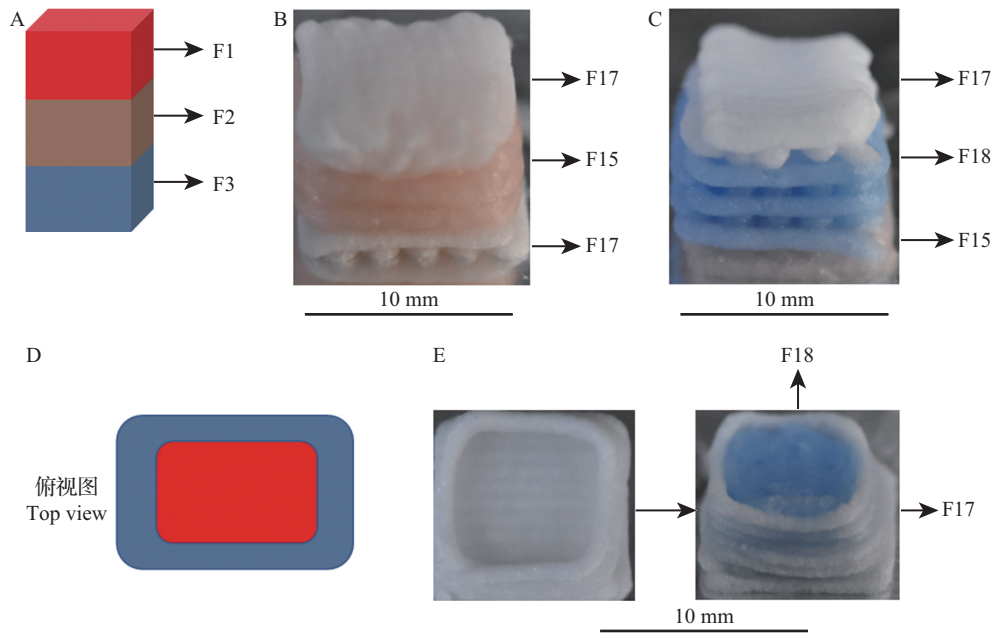
### 2.4.4 SEM 形态展示

通过 SEM 图像可以比较配方改良前后块状肥表面形态的差异,也为配方向不同控释周期的研究提供一定的参考<sup>[26]</sup>。

由于成型结构对养分释放曲线影响大,本试验通过添加海泡石、打印后处理(包括喷涂氯化钙溶液或羟丙基甲基纤维素溶液)等多种办法来改善块状结构成型效果。由 SEM 分析结果可以清晰看到,配方在添加海泡石或者打印后喷涂氯化钙溶液、羟丙基甲基纤维素溶液后,结构表面变得更加致密且空隙较少(图 13),养分释放速率显著减缓。

### 2.4.5 材料挤出 3D 打印肥抗压强度和含水率测定结果分析

肥料的抗压强度、含水率等性质对于肥料的贮存和运输至关重要。一般而言,肥料的含水率越大,抗压强度越小,肥料的定型及贮存效果越差,对运输条件的要求越高<sup>[29]</sup>。如表 3 所示,不同配方材料挤出 3D 打印块状肥的含水率不同,抗压强度也不同。具体而言,喷涂氯化钙溶液后的 F6 打印块状



A. 复合结构展示图;B~C. 不同配方组合打印的复合结构展示图;D. 核壳结构展示图;E. 不同配方打印的核壳结构展示图。F17:F6+海泡石;F18:F14中尿素替换成氯化钾。

A. Display diagram of composite structure; B~C. Display diagrams of composite structure printed by different combinations formulation; D. Display diagram of core-shell structure; E. Display diagram of core-shell structure printed by different formulations. F17: F6+sepiolite; F18: Replacing urea with KCl in F14.

图 12 多材料 3D 打印设计

Fig. 12 Multi-material 3D printing design

配方 Formulation	原图 Original image	添加海泡石 Adding sepiolite	喷涂氯化钙 Spraying CaCl <sub>2</sub>
F6			
配方 Formulation	原图 Original image	添加海泡石 Adding sepiolite	喷涂羟丙基甲基纤维素 Spraying HPMC
F14			

图 13 配方 F6、F14 改良前后的 SEM 图

Fig. 13 SEM images of formulations F6 and F14 before and after modification

肥含水率为 2.68%，其他配方打印块状肥的含水率均低于 2%。配方 F6 和 F14 的抗压强度较小，分别为 33.5、38.33 N，而 F15 及改良后的 F6、F14 抗压强度均大于 50 N，说明块状肥的定型及贮存效果较好，对运输条件的要求不高。

### 3 结论

本研究通过材料挤出 3D 打印技术成功打印出富含尿素的单材料载体配方的新型肥料，其养

表3 不同配方的抗压强度和含水率

Table 3 Compressive strengths and moisture contents of different formulations

配方 Formulation	抗压强度 Compressive strength/N	含水率 Moisture content/%
F6	33.5±6.25	1.54
F6+海泡石 F6+sepiolite	>50	1.48
F6+氯化钙 F6+CaCl <sub>2</sub>	>50	2.68
F14	38.33±7.68	1.58
F14+海泡石 F14+sepiolite	>50	1.55
F15	>50	1.10

分控释周期最长可达 30 d;明确了适合打印配方在试验使用打印机下的最佳打印条件,即打印速度 200 mm/min、挤出速度 0.02 mm/s、挤出高度 1 mm、喷嘴直径 1 mm;并且在氯化钾和磷酸二氢钾 2 种肥料上实现氮素最高承载量下及多材料结构的成功打印。此外,添加海泡石、喷涂氯化钙溶液和羟丙基甲基纤维素溶液可进一步延长新型肥料的控释周期。本研究为新型肥料的控释周期调控提供了全新的思路,对于园艺园林肥的定制化生产有重要的指导意义。

#### 参考文献(References):

- [1] 周静,胡芹远,章力干,等.从供给侧改革思考我国肥料和土壤调理剂产业现状、问题与发展对策[J].中国科学院院刊,2017,32(10):1103-1110. DOI: 10.16418/j.issn.1000-3045.2017.10.008  
ZHOU J, HU Q Y, ZHANG L G, et al. Key scientific problems and development countermeasures of fertilizer industry based on agricultural supply-side reform[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2017, 32(10): 1103-1110. (in Chinese with English abstract)
- [2] 赵玉芬,尹应武.我国肥料使用中存在的问题及对策[J].科学通报,2015,60(36):3527-3534. DOI: 10.1360/N972015-00672  
ZHAO Y F, YIN Y W. Key scientific problems on establishing green fertilizer insurance system[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2015, 60(36): 3527-3534. (in Chinese with English abstract)
- [3] KHAN M A, MINGZHI W, LIM B K, et al. Utilization of waste paper for an environmentally friendly slow-release fertilizer[J]. *Journal of Wood Science*, 2008, 54(2): 158-161. DOI: 10.1007/s10086-007-0924-6
- [4] WEN P, WU Z S, HE Y H, et al. Microwave-assisted synthesis of a semi-IPN slow-release nitrogen fertilizer with water absorbency from cotton stalks[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(12): 6572-6579. DOI: 10.

- 1021/acssuschemeng.6b01466
- [5] MIKULA K, IZYDORCZYK G, SKRZYPCZAK D, et al. Controlled release micronutrient fertilizers for precision agriculture: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 712: 136365. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.136365
- [6] TIMILSENA Y P, ADHIKARI R, CASEY P, et al. Enhanced efficiency fertilizers: a review of formulation and nutrient release patterns[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2015, 95(6): 1131-1142. DOI: 10.1002/jsfa.6812
- [7] 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. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01384
- [8] CHEN J, LÜ S Y, ZHANG Z, et al. Environmentally friendly fertilizers: a review of materials used and their effects on the environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 613/614: 829-839. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.186
- [9] 岳焕芳,王克武,孟范玉,等.新型缓控释增效肥研究进展和发展前景[J].蔬菜,2020(1):38-42.  
YUE H F, WANG K W, MENG F Y, et al. Researching progress and developing prospect for new slow/controlled releasing fertilizer[J]. *Vegetables*, 2020(1): 38-42. (in Chinese with English abstract)
- [10] 黄允,徐天成,高恒宽,等.缓控释肥应用研究进展[J].湖北农业科学,2020,59(增刊1):32-36. DOI: 10.14088/j.cnki.issn0439-8114.2020.S1.008  
HUANG Y, XU T C, GAO H K, et al. Research progress in the application of slow and controlled release fertilizers[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2020, 59(Suppl. 1): 32-36. (in Chinese with English abstract)
- [11] TIAN H Y, LIU Z G, ZHANG M, et al. Biobased polyurethane, epoxy resin, and polyolefin wax composite coating for controlled-release fertilizer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(5): 5380-5392. DOI: 10.1021/acsami.8b16030
- [12] 高璐阳,王怀利,王晓飞,等.我国发展缓控释肥的意义及前景[J].磷肥与复肥,2015,30(4):14-17. DOI: 10.3969/j.issn.1007-6220.2015.04.007  
GAO L Y, WANG H L, WANG X F, et al. The significance and prospect of slow/controlled release fertilizer development in China[J]. *Phosphate Fertilizer and Compound Fertilizer*, 2015, 30(4): 14-17. (in Chinese with English abstract)
- [13] MALHOTRA S K. Water soluble fertilizers in horticultural crops—an appraisal[J]. *Indian Journal of Agricultural Sciences*, 2016, 86(10): 1245-1256.
- [14] ZULFIQAR F, NAVARRO M, ASHRAF M, et al. Nano-fertilizer use for sustainable agriculture: advantages and limitations[J]. *Plant Science*, 2019, 289: 110270. DOI: 10.1016/j.plantsci.2019.110270
- [15] 蒋玉根,邵赛男,蒋沈悦,等.施肥对连作大棚蔬菜产量、土壤养分和微生物种群的影响[J].浙江农业科学,2020,61(5): 927-931. DOI: 10.16178/j.issn.0528-9017.20200537

- JIANG Y G, SHAO S N, JIANG S Y, et al. Influence of fertilization on the production of greenhouse vegetables, soil nutrient and microbial species group[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2020, 61(5): 927–931. (in Chinese with English abstract)
- [16] 李秋杰,蒋细旺.我国花卉肥料的现状及分析[J].长江大学学报(自然科学版),2012,9(3):11–14. DOI:10.3969/j.issn.1673-1409(S).2012.03.004
- LI Q J, JIANG X W. Current situation and analysis of flower fertilizers in my country[J]. *Journal of Yangtze University (Natural Science Edition)*, 2012, 9(3): 11–14. (in Chinese)
- [17] GOLAFSHAN N, VORNDRAAN E, ZAHARIEVSKI S, et al. Tough magnesium phosphate-based 3D-printed implants induce bone regeneration in an equine defect model[J]. *Biomaterials*, 2020, 261: 120302. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2020.120302
- [18] MURCIA D H, GENEDY M, TAHA M M R. Examining the significance of infill printing pattern on the anisotropy of 3D printed concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 262: 120559. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120559
- [19] 李彬,顾海,张捷,等.固相含量对单螺杆挤出式3D打印PLZT陶瓷浆料流动性能的影响[J].机械工程材料,2020,44(11):111–114. DOI:10.11973/jxgccl202010020
- LI B, GU H, ZHANG J, et al. Effect of solid content on PLZT ceramic slurry flowability in 3D printing by single screw extrusion mode[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2020, 44(11): 111–114. (in Chinese with English abstract)
- [20] FANOUS M, GOLD S, HIRSCH S, et al. Development of immediate release (IR) 3D-printed oral dosage forms with focus on industrial relevance[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2020, 155: 105558. DOI: 10.1016/j.ejps.2020.105558
- [21] 朱亮亮.3D打印:设计革命与伦理反思[J].装饰,2018(5):140–141. DOI:10.16272/j.cnki.cn11-1392/j.2018.05.037
- ZHU L L. 3D printing: design revolution and ethical reflection [J]. *Zhuangshi*, 2018(5): 140–141. (in Chinese)
- [22] American Society for Testing and Materials (ASTM). *Standard Terminology for Additive Manufacturing Technology* [S]. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2012.
- [23] KIRCHMAJER D M, GORKIN R, PANHUIS M I H. An overview of the suitability of hydrogel-forming polymers for extrusion-based 3D-printing[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3(20): 4105–4117. DOI: 10.1039/c5tb00393h
- [24] OZBOLAT I T, HOSPODIUK M. Current advances and future perspectives in extrusion-based bioprinting[J]. *Biomaterials*, 2016, 76: 321–343. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2015.10.076
- [25] KUO C C, QIN H T, CHENG Y L, et al. An integrated manufacturing strategy to fabricate delivery system using gelatin/alginate hybrid hydrogels: 3D printing and freeze-drying[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 111: 106262. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2020.106262
- [26] MOHAMMADI N, SHARIATMADARI H, KHADEMI H, et al. Coating of sepiolite-chitosan nanocomposites onto urea increases nitrogen availability and its use efficiency in maize[J]. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 2020, 66(7): 884–896. DOI: 10.1080/03650340.2019.1643842
- [27] 薛海龙,许文年,刘大翔,等.几种聚合材料包膜尿素的研制及评价方法研究[J].中国农业科技导报,2017,19(4):92–99. DOI:10.13304/j.nykjdb.2016.624
- XUE H L, XU W N, LIU D X, et al. Studies on preparation and evaluation method of several polymeric materials coated urea[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2017, 19(4): 92–99. (in Chinese with English abstract)
- [28] 何其辉,谭长银,曹雪莹,等.肥料对土壤重金属有效态及水稻幼苗重金属积累的影响[J].环境科学研究,2018,31(5):942–951. DOI:10.13198/j.issn.1001-6929.2018.01.18
- HE Q H, TAN C Y, CAO X Y, et al. Effects of fertilizer on the availability of heavy metals in soil and its accumulation in rice seedling[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(5): 942–951. (in Chinese with English abstract)
- [29] MURPHY S V, ATALA A. 3D bioprinting of tissues and organs[J]. *Nature Biotechnology*, 2014, 32(8): 773–785. DOI: 10.1038/nbt.2958
- [30] CHANG C C, BOLAND E D, WILLIAMS S K, et al. Direct-write bioprinting three-dimensional biohybrid systems for future regenerative therapies[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2011, 98B(1): 160–170. DOI: 10.1002/jbm.b.31831
- [31] MÜLLER M, FISCH P, MOLNAR M, et al. Development and thorough characterization of the processing steps of an ink for 3D printing for bone tissue engineering[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2020, 108: 110510. DOI: 10.1016/j.msec.2019.110510
- [32] SAGLE L B, ZHANG Y J, LITOSH V A, et al. Investigating the hydrogen-bonding model of urea denaturation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(26): 9304–9310. DOI: 10.1021/ja9016057
- [33] 余振宇,姜绍通,潘丽军,等.芋头浆的流变特性[J].食品科学,2015,36(7):36–40. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201507007
- YU Z Y, JIANG S T, PAN L J, et al. Rheological properties of taro pulp[J]. *Food Science*, 2015, 36(7): 36–40. (in Chinese with English abstract)
- [34] LIU Z B, ZHANG M, BHANDARI B, et al. Impact of rheological properties of mashed potatoes on 3D printing[J]. *Journal of Food Engineering*, 2018, 220: 76–82. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2017.04.017
- [35] KIM H, RYU K H, BAEK D, et al. 3D printing of polyethylene terephthalate glycol-sepiolite composites with nanoscale orientation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(20): 23453–23463. DOI: 10.1021/acsami.0c03830
- [36] WONG R B K, LELIEVRE J. Viscoelastic behavior of wheat starch pastes[J]. *Rheologica Acta*, 1981, 20(3): 299–307.
- [37] COSTAKIS W J, RUESCHHOFF L M, DIAZ-CANO A I, et

- al. Additive manufacturing of boron carbide via continuous filament direct ink writing of aqueous ceramic suspensions[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(14): 3249–3256. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.002
- [38] ZHU S C, STIEGER M A, VAN DER GOOT A J, et al. Extrusion-based 3D printing of food pastes: correlating rheological properties with printing behavior[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2019, 58: 102214. DOI: 10.1016/j.ifset.2019.102214
- [39] WILSOB A, ANUKIRUTHIKA T, MOSES J A, et al. Customized shapes for chicken meat-based products: feasibility study on 3D-printed nuggets[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2020, 13(11): 1968–1983. DOI: 10.1007/s11947-020-02537-3
- [40] SAHA D, BHATTACHARYA S. Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review[J]. *Journal of Food Science & Technology*, 2010, 47(6): 587–597. DOI: 10.1007/s13197-010-0162-6
- [41] SWORN G. *Xanthan Gum, Food Stabilizers, Thickeners and Gelling Agents*[M]. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2010: 325–342.
- [42] WANG Y F, LIU M Z, NI B L, et al.  $\kappa$ -carrageenan-codium alginate beads and superabsorbent coated nitrogen fertilizer with slow-release, water-retention, and anti-compaction properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(3): 1413–1422. DOI: 10.1021/ie2020526
- [43] FISCHER P, WINDHAB E J. Rheology of food materials[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2011, 16(1): 36–40. DOI: 10.1016/j.cocis.2010.07.003
- [44] CHAISAWANG M, SUPHANTHARIKA M. Effects of guar gum and xanthan gum additions on physical and rheological properties of cationic tapioca starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 61(3): 288–295. DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.04.002
- [45] GAO T, GILLISPIE G J, COPUS J S, et al. Optimization of gelatin-alginate composite bioink printability using rheological parameters: a systematic approach[J]. *Biofabrication*, 2018, 10(3): 034106. DOI: 10.1088/1758-5090/aacdc7
- [46] HUANG M S, ZHANG M, BHANDARI B, et al. Improving the three-dimensional printability of taro paste by the addition of additives[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2020, 43(5): e13090. DOI: 10.1111/jfpe.13090
- [47] ATTALLA R, LING C, SELVAGANAPATHY P. Fabrication and characterization of gels with integrated channels using 3D printing with microfluidic nozzle for tissue engineering applications[J]. *Biomedical Microdevices*, 2016, 18(1): 17. DOI: 10.1007/s10544-016-0042-6
- [48] YANG F L, ZHANG M, BHANDARI B, et al. Investigation on lemon juice gel as food material for 3D printing and optimization of printing parameters[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2018, 87: 67–76. DOI: 10.1016/j.lwt.2017.08.054
- [49] 杨皓天,万腾. 秸秆炭基肥料制粒机械结构与性能优化设计[J]. *农机化研究*, 2022, 44(11): 253–258. DOI: 10.13427/j.cnki.njyi.2022.11.009
- YANG H T, WAN T. Mechanical structure and performance optimization design of straw carbon materials fertilizer granulator[J]. *Journal of Agricultural Mechanization Research*, 2022, 44(11): 253–258. (in Chinese with English abstract)
- [50] NAZ M Y, SULAIMAN S A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: a review[J]. *Journal of Controlled Release*, 2016, 225: 109–120. DOI: 10.1016/j.jconrel.2016.01.037
- [51] KHALED S A, BURLEY J C, ALEXANDER M R, et al. 3D printing of tablets containing multiple drugs with defined release profiles[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2015, 494(2): 643–650. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2015.07.067
- [52] DU C W, ZHOU J M, SHAVIV A. Release characteristics of nutrients from polymer-coated compound controlled release fertilizers[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2006, 14(3): 223–230. DOI: 10.1007/s10924-006-0025-4
- [53] RANGARAHJAN S, QI G, VENKATARAMAN N, et al. Powder processing, rheology, and mechanical properties of feedstock for fused deposition of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(7): 1663–1669. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01446.x
- [54] WANG J W, SHAW L L. Rheological and extrusion behavior of dental porcelain slurries for rapid prototyping applications[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 397(1/2): 314–321. DOI: 10.1016/j.msea.2005.02.045