

· 研究论文 ·

聚乙烯醇共混改性膜作为 农药种衣剂成膜剂的性能研究

潘立刚, 周一万, 叶海洋, 郝双红, 张 兴*

(西北农林科技大学 无公害农药研究服务中心, 陕西 杨凌 712100)

摘 要:以水溶性聚合物聚乙烯醇 (PVA) 和水不溶性聚合物乙酸乙烯-乙烯共聚物 (VAE) 乳液为原料, 采用溶液共混法制备了 PVA-VAE 共混膜, 为农药成膜剂的制备开辟了新途径。红外光谱、透射电镜、激光粒度仪测试结果显示, PVA 溶液中的胶束被打开, 体系的比表面积急剧增大, 两相间的界面消失, 说明共混体系分子间具有良好的相容性; 透水性及耐水性测定结果表明, PVA-VAE 的质量比为 80:20、70:30、60:40 时其共混膜的性能适用于农药种衣剂的成膜剂; 种子发芽试验显示, 与单独使用 PVA 膜相比, 引入适当比例 VAE 后的共混膜用于种子包衣, 其耐水性显著提高, 渗水率适宜, 对种子发芽无明显影响。

关键词: 聚乙烯醇; 乙酸乙烯-乙烯共聚物; 共混膜; 农药种衣剂; 成膜剂

中图分类号: 0632; S482.92

文献标识码: A

文章编号: 1008-7303(2005)02-0160-05

Modification on Polyvinyl Alcohol and the Function as Membrane Agent for the Seed Coating Formulation

PAN Li-gang, ZHOU Yi-wan, YE Hai-yang, HAO Shuang-hong, ZHANG Xing*

(Research and Development Center of Bio-rational Pesticide,
Northwest A & F University, Yangling Shaanxi 712100, China)

Abstract: The blended membrane based on the water-soluble polymer polyvinyl alcohol (PVA) and water-insoluble vinyl acetate ethylene (VAE) latex was prepared by solution casting method, which is a new approach for the pesticide membrane. The structure and morphology of the blends were investigated and identified by infrared spectroscopy, laser particle-sizer and transmission electron microscope (TEM), respectively. The result with IR suggested that the strong effect due to hydrogen bonding resulted in the disassembly of PVA micelle because of the addition of VAE, which was also confirmed by particle distribution and TEM. Furthermore, the rapid increase of special surface area and the disappearance of the interface showed that the compatibility of the blends was perfectly nice. When the content of VAE reached 20%, 30% and 40% the function as the pesticide membrane for seed coating was feasible, which presented by the investigation of penetrability and waterproof ability. The result of seed germination assays showed that the addition of VAE could efficiently the waterproof ability of the seed coating and did few inhibitions on penetrability, thereby the seed germination.

Key words: polyvinyl alcohol; vinyl acetate ethylene; blend film; pesticide seed coating; membrane agent

收稿日期: 2004-12-01; 修回日期: 2005-03-15

作者简介: 潘立刚 (1964-), 男, 在读博士, 研究方向为农药制剂加工; *通讯作者: 张兴 (1952-), 男, 陕西周至人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事农药学研究。联系电话: 029-87093344; E-mail: zhixing1952@126.com

成膜剂是农药种衣剂中重要的助剂之一,是种子包衣关键的功能性成分。因为成膜剂的引入使得种衣剂能够在种子表面成膜,从而区别于种子处理干粉剂、种子处理可分散粉剂、种子处理液剂以及种子处理乳剂等剂型。种衣剂中成膜物质的主要作用是将有效成分粘附在种子表面并形成均匀光滑的药膜。一方面要求成膜物具有较强的耐水性,在水分较高的土壤中,尤其是水田中不能被水溶毁;另一方面须允许种子萌发所需的水分通过;此外成膜物应具有一定的吸水溶胀能力,在干旱条件下可以在一定程度上吸收周围土壤中的水分以供种子萌发之用。多数高分子聚合物都是在上述某一方面具有突出的特性,如透水性与耐水性是相互矛盾的性质,它们很少在一种物质中同时体现。目前种衣剂常单独使用某一种高分子成膜物,很难同时满足上述要求,这是制约水田种衣剂发展的主要因素。

采用不同性能的聚合物以共混方式互补改性,在分子化学领域应用已十分普遍,但有关其用于农药成膜物方面的研究尚未见报道。聚乙烯醇(PVA)具有良好的成膜性和粘结性,在纤维、薄膜、粘合剂和制药等领域具有广泛用途^[1]。文献报道使用丝素^[2,3]、海藻酸^[4]、壳聚糖^[5]、明胶^[6]等对PVA共混改性^[7],不仅可以扩大其应用范围,而且能有效地改善其应用性能。

PVA的成膜性、溶胀性和透水性都很好,是目前种衣剂中普遍选用的成膜物。但其耐水性差,种子包衣后容易被水溶蚀,不能单独用于水田或高湿地区。乙酸乙烯-乙烯共聚物(VAE)具有很强的耐水性,但VAE膜在水中只能溶胀,不被溶解,水分也不能渗透^[1],显然VAE单独作为种子包衣剂也是不适宜的。针对上述问题,笔者采用溶液共混法,以PVA和VAE按照不同比例制备了一系列共混膜,以期改善PVA膜的耐水性能。

通过红外光谱、透射电子显微镜和粒径分布等方法研究了PVA-VAE共混膜中两类高分子间的相互作用、共混结构及相容性,并测定了共混膜作为农药成膜剂的透水性、耐水性和对种子发芽的影响等应用性能。

1 材料与方法

1.1 供试材料与仪器

聚乙烯醇(PVA)(山西三维化工有限公司生产):聚合度 2 000 ±50,醇解度 99%;乙酸乙烯-乙

烯共聚物(VAE)乳液(北京有机化工厂):BJ-705型,固形物含量 50% ±5%;磷钨酸(PTA)和碱性玫瑰精(Rhodamine B)(化学纯)。

Nicolet AVATAR-330型付立叶变换红外光谱仪;BT-9300h型激光粒度分布仪(丹东百特仪器有限公司);H800透射电镜(日本日立电子株式会社)。

1.2 共混乳液及膜的制备

将PVA按照质量分数为5%的浓度溶解于100℃热水中,冷却至室温备用。VAE乳液在50℃温水中,经激烈搅拌制备成质量分数为5%的乳液备用。将上述制备的PVA水溶液与VAE乳液在室温下按一定比例充分搅拌混合,制成聚合物质量分数为5%的共混乳液备用。根据共混膜中VAE的质量分数为0%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%及100%,制成乳液并分别编号为vp0、vp10、vp20、vp30、vp40、vp50、vp60、vp70、vp80、vp90和vp100。定量的共混乳液在一定面积聚四氟乙烯板上展膜,自然干燥,然后在40℃下烘干6h后制成干燥膜。

1.3 共混体系的表征

1.3.1 红外光谱(IR) 采用付立叶变换红外光谱仪,对上述制备的各干燥膜(厚度约40 μm)进行红外特征分析。样本台采用干燥膜专用的智能模块,收集样本的反射光谱图。

1.3.2 粒径分布 各样本液稀释(以不溢出仪器测量范围为准)并超声振荡后,用激光粒度分布仪测定粒径分布和比表面积。

1.3.3 透射电子显微镜观察 用透射电镜观察共混膜结构。各组乳液用重蒸水稀释(一般以视野中粒子的密度有利于观察和测量为准),充分摇匀后直接在铜网上沾样,滴加适量磷钨酸水溶液作电子染色^[8],适当时间后再沾样,自然干燥后上镜观察。

1.4 共混膜的性能测试

1.4.1 透水性及耐水性试验

1.4.1.1 原理:供试薄膜包裹于水平放置的L形玻璃管的下端,在管内水的作用下,随时间推移发生不同程度的吸胀、透水 and 溶毁现象,以此表达膜的耐水、透水性质。

1.4.1.2 方法:各样本干燥膜包裹于两头开口的L形玻璃管的下端,从上端向玻璃管注入3 mL清水,测定膜的渗水起始时间、溶毁时间和最终剩余水量。耐水性以渗水起始时间与溶毁时间之和为评价指标,完全不透水和溶毁的样本按试验终

止时间计,终止时间根据膜的用途应有所不同,本试验中水稻浸种时间为 24 h,所以试验终止时间也为 24 h。透水性 P 按下式计算:

$$P = [(\text{总水量} - \text{剩余水量}) / \text{总水量}] \times 100\%$$

1.4.2 共混膜包衣种子发芽试验 各样本乳液加入质量分数为 5% 的碱性玫瑰精作指示色,以种子质量 3% 的量包衣水稻种子(磨光),室温下自然干燥。以 5% 碱性玫瑰精水溶液为对照。在直径 12 cm 的培养皿中以河砂为基质,25℃ 下保湿培养,记录萌发过程,计算发芽率。

2 结果与讨论

2.1 共混体系的红外特征

共混物之间若存在特殊的相互作用如离子键、共价键、氢键等可降低共混体系的吉布斯(Gibbs)表面自由能,使各共混组份之间产生良好

的相容性。PVA 与 VAE 中的羟基和羰基既可作为质子供体,也可以作为质子受体,容易在共混物中形成氢键^[9]。

图 1-c 中 PVA 的红外光谱吸收峰 $1\,068\text{ cm}^{-1}$ 为羟基上 C—O 的伸缩振动, $1\,328\text{ cm}^{-1}$ 为 O—H 的面内弯曲振动。图 1-a VAE 的红外光谱中 $1\,018\text{ cm}^{-1}$ 为羧基中 C—O 的伸缩振动, $1\,728\text{ cm}^{-1}$ 为 C=O 的伸缩振动。图 1-b 共混物的红外光谱中 VAE 的 C=O 在 $1\,728\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰随 PVA 的加入移向高波数($1\,737\text{ cm}^{-1}$),并且吸收强度减弱,反射值从 33% 增加到 77%。加入 VAE 后, PVA 的 C—O 在 $1\,068\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰与 VAE 羧基上的 C—O 在 $1\,018\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰发生缔合, PVA 的 C—O 吸收峰向高波数移动($1\,092\text{ cm}^{-1}$)。这些现象可能是由 VAE 的 C=O 与 PVA 的 O—H 之间新的分子间氢键引起的。

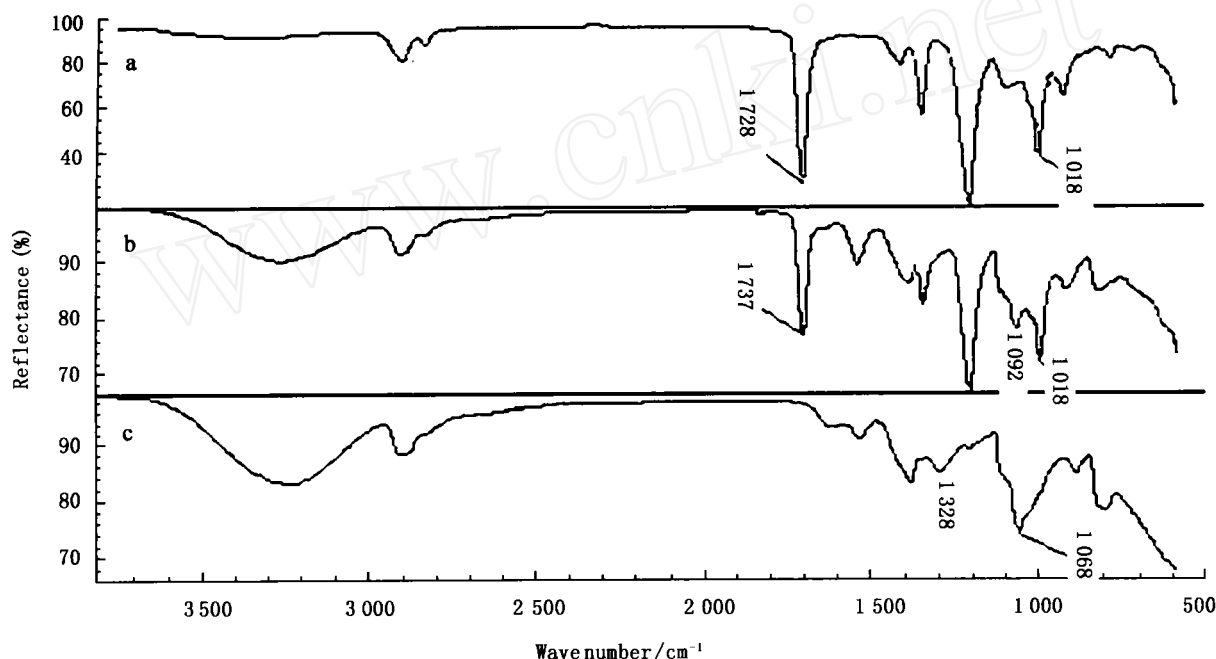


Fig 1 The IR spectrum of PVA/VAE blends

a, VAE; b, PVA/VAE = 50/50 (m/m); c, PVA

2.2 共混体系的粒径分布

理论上 PVA 胶体粒子的粒径是 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 左右^[8],图 2-a 中 PVA 的粒度中径为 $200\text{ }\mu\text{m}$,说明溶液中大部分 PVA 粒子聚集并呈胶束状态,这在 TEM 显微照片中得到了证明(见图 3-a)。在混入 VAE 后 PVA 溶液中的羟基与外来基团产生氢键,胶束被迅速打开,平均粒径随着 VAE 比例的提高

而逐渐减小(见图 2-b),并与 VAE 平均粒径趋于相同(图 2-c)。体系的比表面积随组份比例(同图 2)的变化依次为 23.65 、 7.390 、 9.237 、 9.704 和 $13.290\text{ m}^2/\text{kg}$ 。变化幅度较大,说明共混体系中两相的相容性是显著的。

2.3 共混体系的显微观察

从图 3-a 中可见 PVA 胶体粒子存在明显的胶

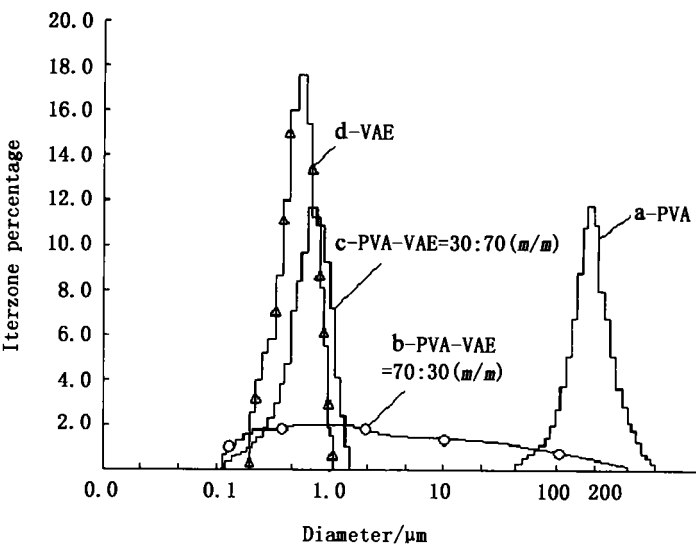


Fig 2 Particle size distributions of PVA-VAE blends

束现象,VAE胶体粒子则呈比较规则的圆球形状,粒径在 700~900 nm 不等,轮廓不清晰(图 3-b),与文献报道一致^[10]。共混后,PVA 和 VAE 胶体粒子的轮廓明显呈壳核结构(图 3-c),说明共混

体系中氢键的作用使粒子周围的电子密度发生了改变^[11]。此外,共混体系中各相粒子分布均匀,没有明显的界面产生,说明共混体系的相容性较好。

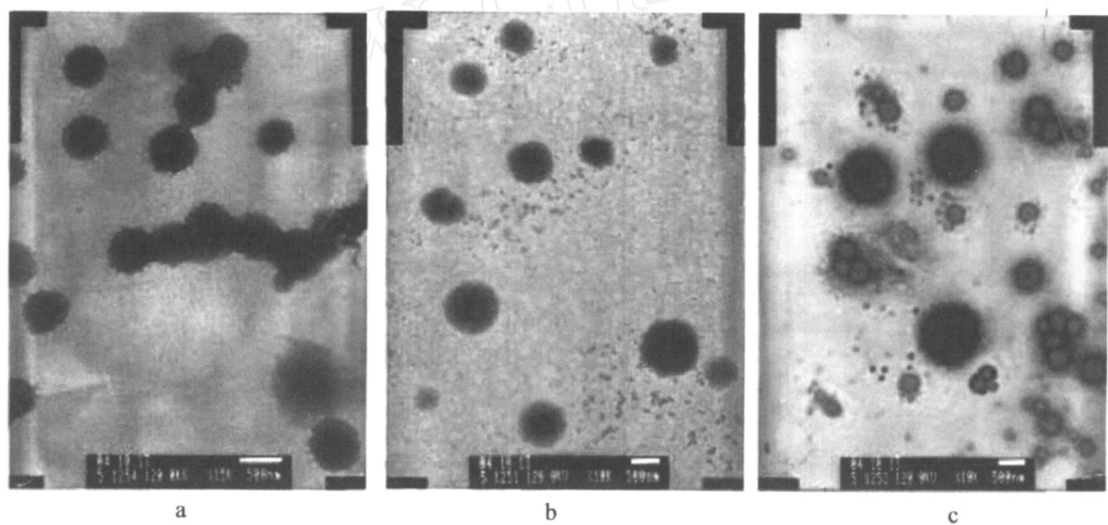


Fig 3 Transm ission electron microscope photograph of PVA-VAE blends

2.4 共混体系的耐水性和透水性

共混体系透水性能试验结果列于表 1。在混入 PVA 后,VAE 的透水能力明显提高,其中 vp10、vp20、vp30 和 vp40 的透水率较为理想,能够满足种子萌发的需要,与种子萌发试验结果基本一致。在透水起始时间和溶毁时间的观察中,各组的透水起始时间依 VAE 含量升高而推迟,分别为 0.2 h (vp0)、0.25 h (vp10)、0.5 h (vp20)、0.75 h (vp30)、1.2 h (vp40)、2.5 h (vp50)和大于 6 h (vp60~100)。除 vp0 外各组

在 24 h 内都没有被水溶毁,说明 VAE 的混入显著改善了体系的耐水性。

国标 GB 11175—89 提供的薄膜耐水性试验和国标 GB 15330—94 提供的压敏胶粘带水渗透率试验都是通过考察胶膜溶胀性质来表达耐水性和透水性的,不能充分表达本试验中种子包衣用胶膜水分透过和被水侵蚀、直至被溶毁的状况。在目测指标判定上也难以精确。本文提出的“L 形玻璃管法”测定乳胶膜透水性和耐水性,在原理上直接

考察水分透过、被水溶毁和水溶解率,在指标控制上使用自动进样器、移液管等精确量具,目测指标“渗水和溶毁”与时间的计量容易判断,实验操作简单,能够反映膜的实际性能。

Table 1 Water penetrability of PVA-VAE blends

Sample	Penetrability (%)
vp0	100.00 ±0.00 a*
vp10	72.60 ±0.80 b
vp20	67.27 ±2.12 c
vp30	49.97 ±1.15 d
vp40	32.53 ±2.30 e
vp50	18.00 ±1.20 f
vp60	4.00 ±1.40 g
vp70	5.60 ±0.30 h
vp80	0.66 ±0.14 i
vp90	0.30 ±0.06 j
vp100	0.00 ±0.00 k

* Note: Means followed by the same capital are no significant difference at 5% level by Duncan's multiple range test (DMRT). The same as in the following table.

2.5 改性膜对种子发芽的影响

水稻种子发芽试验结果(表2)显示,VAE的质量分数低于30%的各共混膜对发芽率影响较小,可以作为种子包衣的成膜物。VAE的质量分数大于70%的各样本严重抑制发芽,到其他样本统计终点(7 d)都没有达到发芽标准。

Table 2 Effect on seed germination of PVA-VAE blends

Sample	Germination (%)
CK	94.00 ±1.00 a
vp0	95.67 ±0.58 a
vp10	95.33 ±1.15 a
vp20	94.67 ±0.58 a
vp30	91.67 ±1.15 a
vp40	65.00 ±8.72 b
vp50	64.67 ±8.33 b
vp60	25.00 ±3.61 b
vp70	7.00 ±3.00 c
vp80	0.00 d
vp90	0.00 d
vp100	0.00 d

3 结论

共混膜结构表征结果显示,PVA与VAE在发

生溶液共混后两相分子间相容性好,PVA溶液中的胶束被打开,没有观察到两相间的界面,说明使用VAE对PVA改性是可行的。综合考虑2.4和2.5的测试结果,PVA-VAE以质量比为80:20和70:30时共混膜的性能适用于水稻种衣剂。与单独使用PVA膜相比,在引入VAE后共混膜的耐水性显著提高,透水性适宜,对种子发芽无明显影响。以VAE乳液对PVA共混改性的方法在农药种衣剂的成膜剂领域应用是可行的。

参考文献:

[1] YAN Rui-xuan (严瑞煊), CHEN Zhen-xing (陈振兴), SONG Zong-wen (宋宗文), et al. Water-soluble Polymer (水溶性聚合物) [M]. Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1988: 25-54.

[2] Tsukada M, Freddi G, Crighton J S. Structure and compatibility of poly (vinyl alcohol)-silk fibroin (PVA/SF) blend films[J]. Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1994, 32: 243-248.

[3] YU Tong-yin (于同隐), SHAO Zheng-zhong (邵正中), LIU Yong-cheng (刘永成), et al. 再生丝素和聚乙烯醇混合膜的结构、性能及其葡萄糖传感器的应用[J]. Chem J Chin Univ (高等学校化学学报), 1996, 17(4): 651-654.

[4] Jegal J, Lee K H. Pervaporation separation of water-ethanol mixtures through PVA-sodium alginate blend membrane [J]. Appl Polym Sci, 1996, 1761(2): 389-393.

[5] Suh D J, Park O O, Yoon K H. The properties of unsaturated polyester based on the glycolized poly (ethylene terephthalate) with various glycol compositions[J]. Polymer, 2000, 41: 461-466.

[6] ZHANG You-zhu (张幼珠), YIN Gui-bo (尹桂波), XU Gang (徐刚). 聚乙烯醇-明胶共混膜的结构和性能研究[J]. China Plas Ind (塑料工业), 2004, 32(5): 34-36.

[7] ZHUANG Li-na (庄丽娜), DAI Li-xing (戴礼兴). 聚乙烯醇共混及共混纤维的研究进展[J]. Syn Tech Appl (合成技术与应用), 2003, 18(3): 15-19.

[8] LI Xiao-qin (李小琴), CHEN Pei-zhi (陈沛智), QIN Chang-hua (秦昌华). 改性EVA胶粒的TEM研究[J]. Chin J Col Poly (胶体与聚合物), 2000, 18(4): 35-38.

[9] ZHENG Hua (郑化), DU Yun-in (杜予民), ZHOU Jin-ping (周金平), et al. 纤维素-甲壳素共混膜的结构表征与抗凝血性能[J]. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (4): 525-529.

[10] LI Xiao-qin (李小琴), CHEN Pei-zhi (陈沛智), ZOU Qi-chao (邹其超). EVA-乳胶膜结构透射电镜表征法研究[J]. China Adhesives (中国胶粘剂), 1992, 1(3): 47-49.

(Ed JIN S H)