

聚乙烯醇的接枝改性及与淀粉相容性的研究

孙晓巍, 台立民, 蒋晓晨

辽宁工程技术大学材料系, 辽宁阜新(123000)

E-mail: sunxiaowei19830716@163.com

摘要: 本文主要研究了以淀粉/PVA-g-MAH 为载体的降解材料的缓释性能。随着淀粉/PVA-g-MAH 共混物的降解, 使包裹在其中的农药逐步释放。讨论了不同温度及不同 pH 值对多菌灵释放量的影响; 通过 DSC 曲线分析了 MAH 对淀粉与 PVA 之间相容性的影响; 红外光谱测试对农药多菌灵分子结构进行了分析。实验结果, DSC 曲线表明了 MAH 的加入可以明显地提高淀粉与 PVA 之间的相容性; 当温度为 80℃、pH=4 时, 多菌灵的释放效果最佳。

关键词: 淀粉; 农药; 相容性; 缓释剂; 降解材料; 控制释放

中图分类号: A

1 引言

由于世界人口的急剧增长, 要在有限的土地上, 解决日益增长的粮食需求问题, 除了施用越来越多的肥料以外, 施用的农药也越来越多, 农药开始是农业方面防治病虫害所用的杀虫剂、除草剂、杀鼠剂、杀菌剂的统称。这些新剂型的特点是: 水性化、粒状化、缓释化、低毒化、多功能化和省力化。改进农药的剂型和使用技术, 能明显降低农药用量, 减少污染。农药剂型包括乳油、粉剂、可性粉剂、缓释剂等^[1,2]。

在这些剂型中, 缓释剂以其独特的优点在未来农药的研究和开发中十分重要。农药缓释剂就是把农药制成必要剂量, 在特定的时间内, 持续稳定地到达需要场所, 以保持足够的残效期的新剂型。它能使用药的剂量、时间和部位与实际需要基本吻合, 是最节省、最安全的制剂^[3,4]。

本文是以聚乙烯醇作为基体材料, 利用马来酸酐与其进行接枝改性, 提高 PVA 与其他材料之间的相容性。然后将可溶性淀粉与改性后的聚乙烯醇进行共混, 并以此为载体对农药的控制释放进行了研究。

2 实验部分

2.1 实验原料及仪器

AL204型电子天平, 数显恒温水浴锅HH-4型, XJ-20挤出机, UV-1810紫外可见分光光度计, SSX-550扫描电镜, 淀粉, PVA, 过氧化苯甲酰, 马来酸酐, 缓冲溶液。

2.2 多菌灵缓释剂的制备

2.2.1 PVA/MAH 接枝改性试验

将 PVA:MAH =9:1 的比例混合, 向其中加入总量 10%的 BPO (总量 5g), 在单螺杆挤出机内进行熔融接枝试验, 各段温度分别为 70℃、75℃和 80℃, 对挤出产物进行干燥、造粒, 即得到 PVA-g-MAH。

2.2.2 淀粉/PVA 共混改性试验

将制备好的 PVA-g-MAH 与淀粉按 1:9 (总量 50g) 的比例均匀混合, 倒入挤出机内进行共混挤出试验, 各段温度分别设定为 70℃、75℃和 80℃。

2.2.3 多菌灵缓释剂样品的制备

向淀粉/PVA-g-MAH 共混物中加入 10% 的农药多菌灵, 搅拌均匀, 进行挤出, 各部分温度分别为 70℃、75℃ 和 80℃。最后, 将多菌灵缓释剂样品磨成细小粉末, 待测。

2.3 紫外测试

2.3.1 缓冲溶液的制备

pH=9 的溶液, 用 0.1 摩尔的氯化铵和 0.1 摩尔的氨水以 2:1 的比例混合;

pH=7 的溶液, 用 M/30(L)的 KH_2PO_4 和 M/30(L) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 以 1:2 的比例混合;

pH=4 的溶液, 用 0.1 摩尔的乙酸钠·3H₂O 和 0.1 摩尔的乙酸以 1:4 的比例混合。

2.3.2 试样的溶解

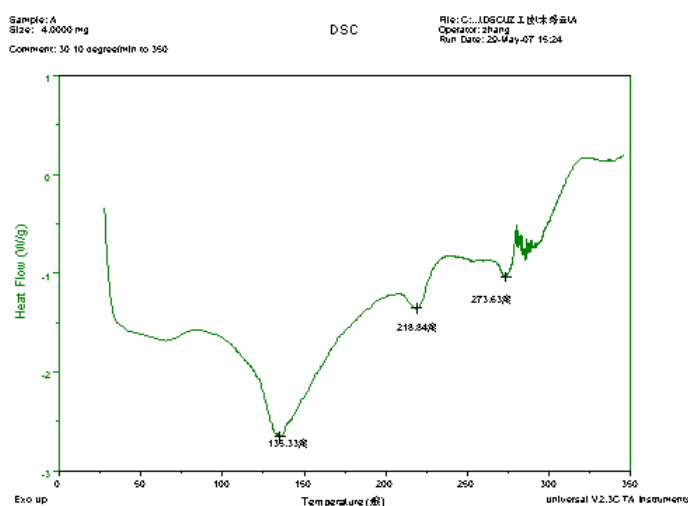
把含有 10% 多菌灵的共混挤出物试样经粉碎至 80 目, 称取三种组分试样各三份, 每份 0.2000g。组分分别为: PVA 4.5g、淀粉 40.5g、农药 5 g; PVA3.6g、MAH0.9g、淀粉 40.5g、农药 5 g; PVA 4.05g、MAH 0.45g、淀粉 40.5g、农药 5 g。将试样分别放入 100ml pH 为 4、7、9 的溶液, 不加搅拌, 在指定温度下放置, 然后周期性抽取试液进行紫外测试(测试波长: pH=7, 9 为 210.5nm, pH=4 为 244.5nm)。

2.4 DSC 测试

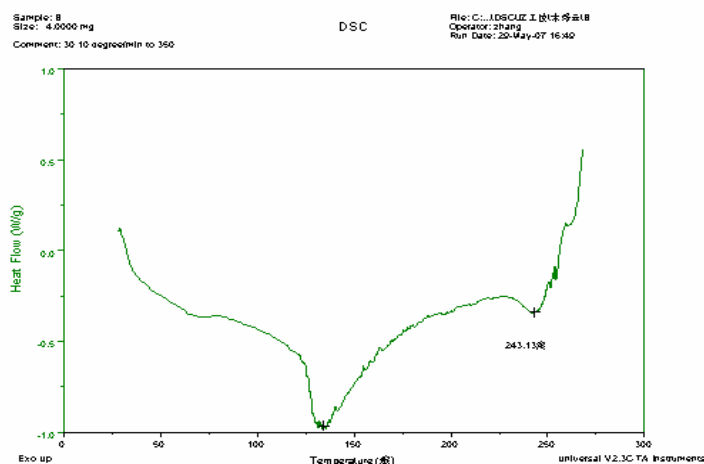
将 MAH-g-PVA 的改性物与未改性的 PVA 进行对照, 以观察其两者相容性的变化。

3 结果与讨论

3.1 DSC 测试分析



(a)



(b)

图 1 试样的 DSC 曲线

(a)未加入 MAH 的共混物 (b)加入 MAH 为 20%的共混物

Fig.1 The DSC curves of samples

(a) The blend without containing maleic anhydride (b)The blend containing 20% maleic anhydride

从图(a)中可以观察到 3 个比较明显的波峰,分别是在 135.33°C、218.84°C 以及 273.63°C。未加入 MAH 时,在 218.84°C 及 273.63°C 处,存在两个明显的熔融吸收峰,可见物料的相容性并不理想,共混物中可能存在两种甚至两种以上的成分。而在图 (b) 中,明显地看出少了一个熔融吸收峰,并且熔融峰出现在 243.13°C 处,此温度恰好介于 218.84°C 和 273.63°C 之间,说明共混物之间的相容性提高。原因:由于 MAH 的加入,与 PVA 分子中的羟基基团发生了化学接枝反应,共混物之间形成致密的结构,从而改善了 PVA 与其他物质之间的相容性。

3.2 不同温度对农药释放量的影响

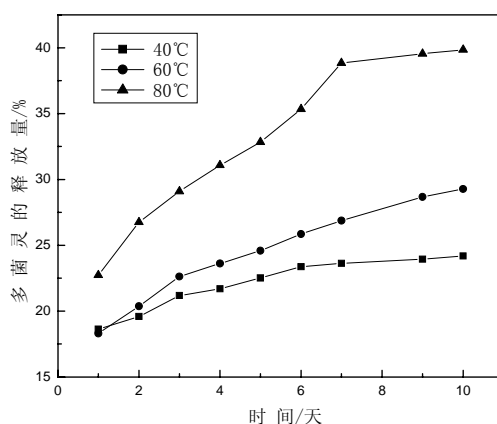


图 2 不同温度对多菌灵释放量的影响

Fig.2 Effect of different temperatures on release of carbendazim

在实际应用中,不仅要求农药的时效性,而且要满足即时速效性。考虑到可以用不同温度的热水配制药液,因此,进行了不同温度对农药释放量的影响的试验。图2表明,当温度为40℃时,固体分子热运动缓慢,淀粉基缓释材料的降解速度缓慢,所以,曲线波动幅度较小。但随温度的升高,农药释放速度越快,释放量越大。尤其是在80℃时,曲线幅度变化较明显。是因为:一方面,温度越高,以淀粉/PVA为载体的降解材料越容易发生降解反应,增大了包裹于其中的农药的释放速率;另一方面,温度越高,分子热运动越剧烈,导致分子链的断裂,破坏原有的致密结构,有利于农药的大量释放。

3.3 不同含量 MAH 对农药释放量的影响

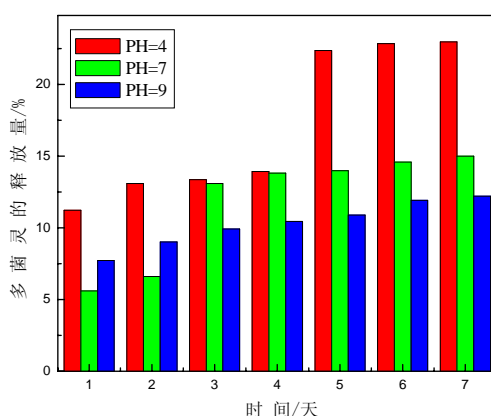


图3 不同 pH 值对多菌灵释放量的影响

Fig.3 Effect of different pH on release of carbendazim

从上面的柱状图可以看出,无论是在 pH=4、7 还是 9 的溶液中,农药的释放量始终是持续上升的。在 pH=4 的溶液中,农药的释放量要高于其他两者。这是因为:在酸性溶液中存在 H^+ ,当 MAH、PVA 与淀粉的共混物溶解在其中时,由于 MAH 与 PVA 的接枝改性物中存在酯基基团,此基团在酸性溶液中极易与 H^+ 结合,原有的紧密结构被破坏,导致农药的释放加快,因此,释放量较其他的增大。

4 结论

- (1) 马来酸酐的加入可以提高淀粉与 PVA 之间的相容性,当 MAH 含量为 20% 时,共混物的相容性最好。
- (2) 以淀粉/PVA-g-MAH 为载体的可降解材料包裹农药可达到缓释的目的,在碱性土壤中施用,可能有更长的持效期。
- (3) 当温度为 80℃、pH=4 时,农药的释放量最大。适当提高温度,可以使多菌灵释放速度加快。所以,控制温度,可起到控制释放的作用,既可以满足农药的时效性,还可以满足即时速效性。

参考文献

- [1] 袁军. 农药剂型发展概况[J]. 浙江化工, 2003, (34): 4.
[2] 曹涤文, 吴德文. 农药的剂型及使用方法[J]. 农药科技与信息, 2005, (2): 13.
[3] 唐除痴, 李煜昶, 陈彬, 等. 农药化学[M]. 天津: 南开大学出版社, 1998.
[4] 严锐, 赵华, 胡永琪. 农药缓释剂的研究[J]. 河北工业科技, 2006, 23 (6): 362.

Study On the Compatibility Between PVA Grafted modification and Starch

Sun Xiaowei, Tai Limin, Jiang Xiaochen
LiaoNing Technical University, Fuxin, Liaoning (123000)

Abstract

This paper studies the sustained-release nature of biodegradable material of the starch / PVA-g-MAH carrier. With the degradation of starch / PVA-g-MAH blend, in which pesticide can gradually release. The influence of different temperatures and different pH values on the release of carbendazim are discussed; the influence of MAH on the compatibility between the starch and PVA is analyzed through DSC curve; and the structure of pesticide carbendazim molecular is analyzed in IR spectrum test. DSC proves that the addition of MAH can significantly improve the compatibility between starch and PVA. When the temperature is 80°C and pH is four, the release effect of carbendazim is the best.

Keywords: Starch, Pesticide, Compatibility, Slow-Release Agent, Degradable Material, Controlled-Release

作者简介: 孙晓巍, 女, 1983年生, 在读硕士研究生。