

文章编号: 1005-8893 (2004) 04-0010-04

血液高分子成膜剂性能表征及在种衣剂中的应用

高国生¹, 钱红², 李育³

(1. 江苏工业学院科技与产业处, 江苏常州 213016; 2. 常州天歌高分子科技有限公司, 江苏常州 213022; 3. 浙江海宁市农业科技推广中心, 浙江海宁 314400)

摘要: 动物血液富含各种植物生长需要的营养元素, 通过将动物血液经过高分子化学处理后, 与其他高分子结合形成具有高分子互穿网络结构的成膜剂, 形成的成膜剂与各种农用活性化合物结合, 可用于制备农用种衣剂, 用该种衣剂处理种子, 可以延长农用活性物的释放周期, 减少用药量以达到抵抗病虫害, 提高农作物的产量的效果。用流变学研究了血液高分子衍生物与其他高分子材料形成的成膜剂的物理性能, 确认高分子互穿网络稳定结构的形成。同时还用一些标准化合物进行药物释放试验, 结果表明, 血液中生物高分子和其他高分子结合, 可以制备出稳定的高分子三维网络结构, 用于控制药物释放。这对综合利用生物资源, 减少环境污染, 开发高效农业有着重要意义。

关键词: 血液高分子; 成膜剂; 药物释放; 种衣剂

中图分类号: TE 357.46

文献标识码: A

种衣剂是一种用于作物种子或其他植物种子包衣的、具有成膜特性的复配型制剂。通常由农用活性成分(杀虫剂、杀菌剂等)、成膜剂、分散剂、颜料或其他助剂制成, 可直接或经稀释后包覆在种子表面, 形成具有一定强度和通透性的保护膜。在所有的种衣剂中, 高分子材料用作成膜剂是不可缺少的重要成分, 也是种子包膜类种衣剂产品的核心^[1,2]。因为高分子材料的选择, 决定着膜材料和种子的粘结性能, 以及控制药物释放的性能, 从而控制植物生长。

传统的种衣成膜剂包括合成高分子化合物和天然高分子化合物, 前者包括聚醋酸乙烯酯、聚乙烯/醋酸乙烯共聚物、聚乙烯醇或共聚物、聚丙烯酸盐类、聚丙烯酸酯等; 后者包括纤维素及其衍生物(如, 纤维素醋酸酯、羟丙基甲基纤维素、羟丙基纤维素、乙基纤维素、甲基纤维素、微晶纤维素), 高分子多糖化合物(如, 甲壳素、淀粉等)^[3~5]。上述这些高分子化合物, 有些是水溶性的, 有些是油溶性的。如采用水溶性高分子化合物作为种衣剂

成膜剂, 包覆在种子表面时, 成膜所需时间较长, 所成的膜在水中容易脱落, 而且控制释放有效成分的能力较差。如采用油溶性高分子化合物作为种衣剂成膜剂, 需要使用有机溶剂, 尽管其成膜性及与种子的粘性较好, 但种子的发芽率受到抑制。同时, 有机溶剂对环境和使用者的危害。随着种衣剂中各种添加成分(如各种杀虫剂、杀菌剂、营养元素、植物调节剂等)日趋复杂化, 传统的成膜剂缺乏选择性, 往往造成上述添加剂的利用率降低。如果采用特种高分子成膜剂, 因其制造成本较高, 很难在种衣剂中推广应用。因此, 研究开发新型种衣剂很有必要。

综合利用天然资源是我国高科技发展的一项重要领域, 其中综合利用动物血液资源是重要的组成部分。动物血液中, 红血球含92%的蛋白质, 血清含78%蛋白质, 这些蛋白质由多种氨基酸组成如蛋氨酸、赖氨酸、色氨酸、组氨酸、亮氨酸、精氨酸、甘氨酸等。动物血液中还含有丰富的微量金属元素如铁、铜、镁、锌等离子, 而且血液可以成

收稿日期: 2004-11-06

基金项目: 常州新北区科技局创新基金资助(030305)

作者简介: 高国生(1964-), 男, 常州金坛人, 工程师, 从事高分子材料改性研究。

膜并利用血液制成的膜可以诊断疾病。我国是动物血液资源十分丰富的国家。除少量食用外,绝大多数被白白丢弃,浪费了资源,还对环境造成污染。因此开发利用动物血液资源是一项重要的研究课题。

利用动物血液,经过化学处理后,形成生物高分子活性衍生物,然后与其他高分子材料形成高分子互穿网络交联结构,可用于种子包膜材料^[6]。本文重点研究了血液高分子材料和其他高分子材料交联网络的形成,利用粘度仪检测了高分子网络结构的粘弹性能,用于表征高分子交联结构。同时利用形成的高分子网络结构控制活性药物的释放,用于释放农用杀虫剂和杀菌剂。

1 实验部分

1.1 实验原材料及主要实验仪器设备

新鲜动物血液,采集后 100 ℃ 煮沸待用,固含量 20%; 甲基丙烯酸甲酯以及甲基丙烯酸环氧甲酯,苏州安利化工厂,其他化学试剂均为化学纯;褐藻酸钠,CP,上海化学试剂公司。

粘度仪,TA 1000,英国产。

1.2 活性衍生物 A 组分的制备

在 1 升反应锅中加入 500 g 新鲜猪血,搅拌下加热煮沸 1 h 消毒灭菌,得血凝胶。将所得血凝胶转移到粉碎机中打浆,同时加入 10~20 mL 30% 过氧化氢水溶液,氧化脱色得到黄色血凝状产物即为血液固形物,水含量 80%。将此凝胶状血液固形物转移至 1 L 反应锅中,加入 0.5, 1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 5.0 mL 甲基丙烯酸环氧酯(含可反应的环氧基团的活性化合物), 10 mL 甲基丙烯酸甲酯和 0.5% 的过氧化苯甲酰,在 50 ℃ 高速搅拌下反应 2 h,得到具有半互穿网络结构的含可反应的环氧基团的血液固形物衍生物 A1 至 A8。

1.3 天然高分子 B 组分的制备

将 10 g 褐藻酸钠溶解于 500 g 蒸馏水中,充分搅拌得到 2% 的褐藻酸钠溶液,用于和组分 A 共混。

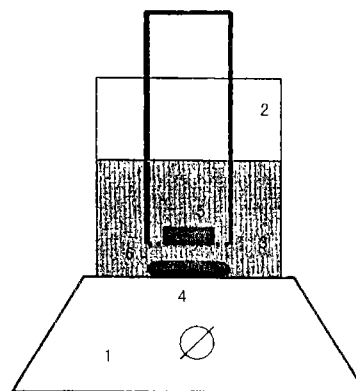
1.4 血液高分子种衣剂的制备

将组分 A1~A8 与组分 B 按比例 1/1 共混,充分搅拌后,得产物 AB-1~AB-8。调整 pH 至 5,

静置过夜,取样测试交联产物的粘弹性能。

1.5 血液高分子种衣剂释放药物试验

在种衣剂 AB-1 至 AB-8 中添加标准药物苯酚,苯酚在种衣剂中的含量为 1%。量取 10 mL 种衣剂,倾倒在平板玻璃上(5 cm×5 cm),浇铸成膜。将所得膜置于药物释放的装置中(见图 1),用于测定苯酚的释放情况。



1. 电磁搅拌器; 2. 烧杯; 3. 蒸馏水; 4. 搅拌磁子; 5. 膜样品; 6. 透析膜(截流相对分子质量 2 000)

图 1 药物释放示意图

Fig. 1 Instrument for medicine release from polymer matrix

2 结果与讨论

2.1 血液高分子互穿网络的制备

动物血液含有蛋白质生物高分子,当与甲基丙烯酸甲酯以及甲基丙烯酸环氧丙酯共混后,可形成高分子聚合物,将生物蛋白质缠联并引进可继续反应的环氧基团,环氧基团的含量随单体环氧丙酯量的增加而增加。在酸性条件下,该基团能与褐藻酸钠反应,进一步形成互穿交联网络,交联网络的结构与性能关系可以通过测定材料的粘弹性能来表征。

2.2 互穿交联网络的粘弹性能

利用粘度仪可以测定在持续的扭转震动的情况下,测试样品的线性粘弹性能。在动态情况下,给材料施加一剪切应力 τ :

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t)$$

其中 τ_0 是剪切应力振幅, ω 是扭转振动频率, $\omega = 2\pi f$, f 是频率(Hz), t 是时间(h)。

剪切应变 γ 为粘弹性材料弹性部分和粘性部分两者的集合,可用下式表达:

$$\gamma = G'(2\pi f)\tau_0 \sin(\omega t) + G''(2\pi f)\tau_0 \cos(\omega t)$$

其中 G' 是储存模数, 也称弹性模数, G'' 是损耗模数, 也称粘性模数。两者集合可得复合模数 G^* :

$$G^*(\omega) = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

复合粘度 η^* 将表征粘弹性材料随剪切频率的变化, 材料网络的形变过程, 可用下式表达:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega}$$

图 2 给出了动物血液高分子交联网络的弹性模数随扭变频率的变化而变化的情况, 结果表明, 随动物血液高分子环氧基团含量的增加, 形成的交联网络弹性增强, 同时粘性模数也增加, 但增幅较 G' 小 (图 3)。另外材料的复合粘度随剪切频率的增加而降低, 表明材料具有高分子粘弹性能, 交联度越高, 复合粘度也越高 (图 4)。

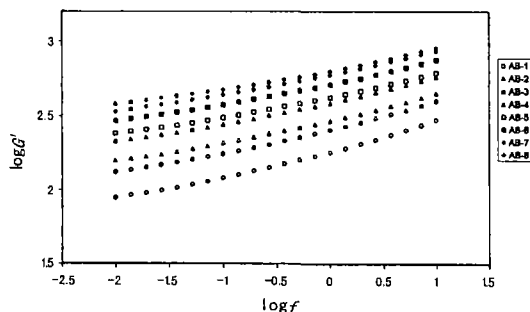


图 2 弹性模数随扭变频率的影响

Fig. 2 Influence of oscillation frequency on storage modules

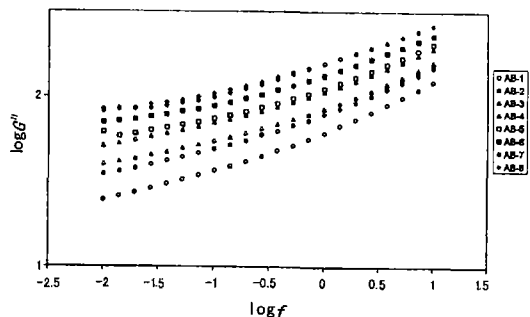


图 3 粘性模数随扭变频率的影响

Fig. 3 Influence of oscillation frequency on loss modules

根据粘弹性能表征, 充分证明利用动物血液可以制备出一种具有较完整的交联网络结构。

2.3 互穿网络交联结构药物释放

动物血液高分子和其他高分子可形成完整的互穿交联网络, 用于释放药物。本文研究了不同交联程度的交联互穿网络释放苯酚的效果, 见图 5。试验结果表明, 当交联程度很低时, 苯酚的释放速率很快, 几乎在 6 h 内完全释放, 当交联程度较高时, 苯酚的释放可推迟到 120 h 甚至更长。该试验

表明, 由动物血液制备的高分子互穿交联网络可用于控制释放活性药物, 在农业上可用于释放各种杀虫剂或杀菌剂, 用于植物种子的包衣处理。

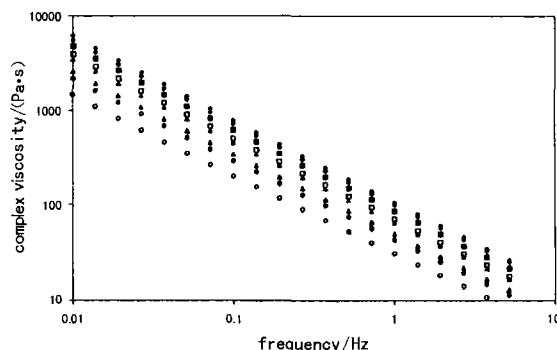


图 4 复合粘度随扭变频率的影响

Fig. 4 Influence of oscillation frequency on complex viscosity

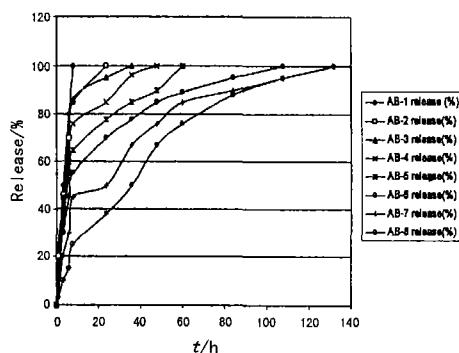


图 5 互穿交联网络在水溶液中释放苯酚

Fig. 5 Phenol release profile from blood-polymer IPN in aqueous solution

3 结 论

本文报道了利用动物血液制备高分子互穿交联网络, 并利用粘度仪表征其高分子粘弹性能, 对其释放药物的行为也进行了初步研究。研究结果表明, 随动物血液高分子交联网络交联度的增加, 其高分子粘弹性能中弹性模数将增加, 复合粘度也将增加, 而且弹性模数高于粘性模数, 表明动物血液高分子网络交联结构的完整性。释放苯酚药物的研究试验证实, 通过改变动物血液高分子交联网络的交联度, 苯酚的释放速度能够得到延缓, 达到控制释放的目的, 可用于农业上控制释放农业杀虫剂和杀菌剂。利用动物血液制备的种衣剂已在水稻, 小麦, 玉米, 大豆, 油菜上开展了系统的农业试验, 现有结果表明, 该种衣剂不影响种子的发芽率, 可促进植物种子的有效生长, 达到增产的效果。

参考文献:

- [1] 王风山, 杨惠良. 一种干粉种衣剂及其生产方法 [P]. CN, 1276158A, 2000-12-13.
- [2] 胡云梯, 董秀珍, 胡椒颂. 植物型胶粘剂与广谱型种衣剂 [P]. CN, 1261515A, 2000-08-02.
- [3] 李金玉, 刘桂英. 种衣剂系列产品配方及其生产工艺 [P]. CN, 86100095, 1987-10-07.
- [4] 孙永吉. 15% 福美双·烯唑醇悬浮种衣剂 [P]. CN, 1444853A, 2003-10-01.
- [5] 周国平. 接枝羧基淀粉的制备与应用 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2002, 14 (1), 13-16.
- [6] Ross—Murphy S B. Polymer Gels, Fundamentals and Biomedical Application [M]. New York, Plenum Press, 1991. 21.

Study of Novel Blood Derived Polymer as Seed Coating Agent, Viscoelasticity and Control Release Analysis

GAO Guo—sheng¹, QIAN Hong², LI Yu³

(1. Office of Science and Technology, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016; 2. Changzhou Tiange Polymer Science & Technology Ltd., Changzhou 213022; 3. Zhejiang Haining Agriculture Science and Technology Development Centre, Haining 314400)

Abstract: A series of novel blood derived polymers were prepared by forming an interpenetrating crosslinked network among blood biopolymer, crosslinker and another polymer like alginate. It can be used as seed coating agents. As coating agent, the viscosity is an important part of the properties. In this study, the viscoelasticity of the formed network was analyzed by a rheometer. Results indicate that the viscoelasticity of the formed polymer is enhanced by the increase in the degree of crosslinking. The complex viscosity together with storage modulus and loss modulus increase with the increase of the degree of crosslinking, which indicates the formation of a strong polymer network. The release profile for active chemicals from the formed polymer matrix was investigated, in which phenol was selected as a substrate. Results show that the release of phenol from the matrix can be controlled by the crosslinked network. This can be extended to control release of other chemicals such as pesticides and bactericides for agricultural applications.

Key words: blood derived polymer; film for seed coating; control release; seed coating agent