

塑料农药包装的选材要点

济南兰光机电技术有限公司

摘要: 如今, 液剂型农药占了现有农药制剂的一半以上, 并不断的更新换代, 相应的农药包装也发生了巨大的变革。塑料材质在性能、质量、工艺、使用方面具有其他材料无法比拟的优点, 逐渐成为农药包装主流。由于不同的塑料材料性质不同, 根据农药的特性和销售需求, 农药包装不仅应选择合适阻隔性的包装材料, 且应具有足够的密封性和耐压强度, 如此才能实现塑料容器在农药领域的全面应用。

关键词: 农药包装、阻隔、氧气、水蒸气、有机溶剂

Selection of the Plastic Packaging Materials for Pesticides

Labthink Instruments Co., Ltd

Abstract:

Currently, over half of the pesticides on the market come in liquid form and they keep changing all the time. As a result, a great change also happens to the packages for pesticides. Compared with other materials, the plastic has its own advantages in performance, quality, manufacturing craft and practical use, which makes it the main choice of the package for pesticides. The properties for various plastic materials may be different. Therefore the barrier property, seal performance and compression resistance should be taken into consideration when selecting packaging materials for the pesticides with distinct characteristics to meet various requirements in marketing. This article aims to discuss the selection of plastic packaging materials for pesticides.

Keywords:

Packages for Pesticides, Barrier Property, Oxygen, Water Vapor, Organic Solvent

我国是传统的农业大国, 作为除虫害保丰收的重要利器, 农药是现代化农业生产不可或缺的组成部分。据了解, 现有农药制剂 6000 余种, 其中液剂型农药占了一半以上。随着虫

害形式的不断变化, 农药逐渐升级换代, 也带动了的发展变革。

一、液剂型农药简介及包装现状

液剂型农药由原药、助剂以及各种溶剂构成, 溶剂的作用是用来溶解另一种物质体, 以改变另一种物质的物理性质或悬浮另一种物质, 二者不发生化学变化。水、液氨、液态金属溶剂皆为无机溶剂, 而由碳氢化合物或碳氢化合物的衍生物组成的溶剂为有机溶剂。通常, 液剂型农药分为水剂型、悬浮液型和乳油型三类。其中水剂型和悬浮液剂农药都采用水等无机溶剂, 相对安全; 乳油型农药多采用二甲苯、甲苯、C9 芳香烃、甲醇、乙醇、正丁醇、丙酮等有机溶剂, 因此这类农药高毒、强腐蚀性、强渗透性液体。

基于上述农药的种种特性, 随着包装技术的不断提升, 农药包装材料和形式发生了数次变革: 过去, 玻璃瓶是农药包装的主要形式, 其技术成熟、化学稳定性高、价格低廉、阻隔性好, 以及不易渗漏等多种优势使其长期占据着农药包装的主导地位。但是, 玻璃材质易碎的特点常在农药生产、储运和使用过程中发生事故, 不仅会引起经济损失, 更有可能导致中毒事件以及局部土地、生物的污染。另外, 玻璃自重较大, 面对当前物流运输成本飞速上涨的现状, 无疑增加了销售成本。所以, 找寻一种能取长补短的更为完善的包装形式显得尤为重要。

20 世纪 90 年代, 在原化工部提出的“以塑代玻”的号召下, 塑料容器逐渐进入农药领域, 开始了由单层向多层, 由单一性向高阻隔性的发展之路。目前, 应用于液剂型农药包装的单层塑料瓶主要有 PE 瓶、PET 瓶及 HDPE 瓶等, 由于材质单一, 其在阻隔氧气、水蒸气渗透和农药挥发方面的作用明显不足, 难以实现农药较长时间的贮存。随着包装要求的提升, 具有高阻隔性的农药塑料容器步入历史舞台。所谓阻隔塑料瓶, 是指借助某种特殊工艺, 如喷涂、复合、共混等类似方法, 使制得的塑料瓶具有优异的阻隔氧气、水蒸气和有机气体的作用, 同时兼有质轻、多变、坚固等优良性能, 例如当前使用最多的氟化阻隔瓶、共混多层阻隔瓶和共挤多层阻隔瓶。

二、如何选择合理性能的农药包装

上述介绍可以发现, 如今农药包装林林总总, 形式多样。阻隔瓶, 顾名思义, 其最大的优势就在于其优异的阻隔性, 但相应成本也较高, 而单层瓶虽阻隔性较差, 但胜在工艺简单, 成本低廉。对于农药生产企业来说, 若盲目追求高阻隔性, 忽略产品实际需求, 则会造成成本脱离控制的局面。对此, 一方面应根据农药的具体特性、贮存要求、预算等选择合理阻隔

性的包装材料,另一方面要根据 GB 3796-2006《农药包装通则》的要求,对包装容器的堆码、气密和液压三项性能进行质量检测,以保证包装容器的安全使用。

(一) 阻隔性

首先,笼统的说,阻隔性指的是包装材料阻隔氧气、有机气体和水蒸气渗透的性能。渗透,是单分子扩散过程,当包装材料与一侧浓度高、另一侧浓度低的渗透物质接触时,在高浓度侧,渗透物质首先溶解于包装材料,然后在材料中向低浓度一侧扩散,最后在低浓度一侧逸出。根据渗透机理,笔者利用 OX2/230 氧气透过率测试系统、W3/330 水蒸气透过率测试系统和 OR2/410 有机气体透过率测试系统对多种同规格的农药塑料瓶进行了氧气、水蒸气和有机气体透过率测试,结果见表 1。

表 1. 各材质包装容器的氧气、水蒸气和有机气体透过率测试结果

测试对象	氧气透过率 m ³ /pkg-d	水蒸气透过率 g/ pkg-d	有机气体透过率 (二甲苯) g/ m ² -d-100ppm
1# PE	189.674	201.584	9.354
2# PET	46.426	23.587	7.963
3# HDPE	201.587	163.856	4.193
4# PA/胶粘剂 /HDPE	3.5	0.3584	0.0318
5# EVOH/胶粘剂 /HDPE	0.1	0.0126	0.0962

通过氧气、水蒸气和有机气体透过率的测试数据显示,4#和5#两种多层塑料瓶的阻隔性显著优于1~3#单层塑料瓶,这是由于添加了高阻隔性材料PA和EVOH的缘故。之所以会出现不同材料对同一气体的透过率差异的现象,是由于以下四种原因:

1、分子的极性。任何物质的分子都分为极性分子和非极性分子。极性分子的相互引力大,内聚能密度高,因而扩散系数低,阻隔性好。本次试验中,PET、PA、EVOH 均为极性分子的物质,因此对于测试气体的阻隔性优于其他两种测试材料。

2、分子的聚集态结构。分子的聚集态结构包含三个方面:(1)结晶度。材料的结晶度高,分子链排列越紧密,气体扩散需要更多的能量,扩散塑料低,阻隔性好;(2)密度。同结晶度相似,材料的密度越高阻隔性越好;(3)取向度。通过改变材料的拉伸取向可显著降低气体透过率,特别对结晶材料,取向可使晶体按一定方向重新排列起来,还可以促进结晶,使得渗透剂分子需经过更为曲折的路径才能透过包装材料。

3、湿敏度和温度。有些材料含有羟基—OH、酰胺基—CNH—等,对水敏感,当水分子渗入,形成氢键,使高聚物膨胀、松弛,使透气性增加,例如 PA 和 EVOH,二者在湿度较大的环境都会对气体阻隔性产生影响,但 PA 的影响程度较少,而 EVOH 的气体阻隔性则会大幅下降。另外,气体在塑料材料中的透过率随温度升高而增加。这是因为,随着环境温度的升高,影响塑料薄膜阻隔性的因素都会有相应变化:分子键的刚性下降,内聚度下降,自由体积增大,易于气体分子的渗透。环境温度的升高还会使经过拉伸取向的聚合物分子链间的取向能降低,这些变化使薄膜的气体透过率随着环境温度的升高而加大。

4、溶解度参数。对于材料的有机气体透过率而言,除了受到上述因素的影响外,还与包装材料与有机气体的溶解度有关。根据“相似相溶”的原理,若有机溶剂气体的小分子与材料的溶解度参数相近,那么二者易相溶,高温情况下更甚。反之,包装材料则会对该有机气体表现出很好的阻隔性。表 2 列出了部分塑料包装材料和有机气体的溶解度,以供参考。

表 2. 部分塑料和有机溶剂的溶解度

材料	溶解度	有机溶剂气体	溶解度
PE	8.0	甲苯	8.9
PET	10.7	二甲苯	8.8
PVC	9.6	甲醇	14.5

PA	13.5	丙酮	9.8
EVOH	19	乙酸乙酯	9.1

根据上述分析, PE、PET、HDPE 三种材料的氧气透过性、水蒸气透过性以及有机气体二甲苯的透过性不理想, 而与大部分的有机溶剂的溶解度相近, 易溶于有机溶剂。因此, 相关农药企业对于贮藏期短, 阻隔性要求低的农药可选则这三种包装材料, 以节省成本。但应特别注意的是, 仅可用来灌装水剂型和悬浮液型农药, 不能用于乳油型农药, 防止其含有的有机溶剂分子透过塑料瓶分子间隙逃逸出去。而对于那些阻隔性要求较高的农药, 可以选择含 PA 和 EVOH 层的多层阻隔塑料容器, 一般三层或五层共挤或复合瓶即可 如 PA 或 EVOH/ 胶黏剂/HDPE (里层至外层, 下同)。由于 PA 或 EVOH 不耐酸类和醇类溶剂, 对于这样的农药且阻隔性要求较高时, 可选择五层共挤塑料瓶, 如 HDPE/胶黏剂/PA 或 EVOH/胶黏剂 / HDPE。

(二) 容器关键性能检测

当选定合适材质的包装容器后, 需要对其关键性能——主要是堆码和气密两个基础项目, 进行质量检测, 以确保容器在堆码时具有足够的密封性和耐压强度来保护内容物安全。GB 3796-2006《农药包装通则》对这两方面性能做了要求。下面, 笔者简单介绍一下这两个项目的检测方法。

堆码试验: 将农药装入试验容器中, 按发货时的正常封装程序对包装件进行封装。将试验样品置于水平平面上, 使大于或等于 3 米的加载用包装件组居中置于试验容器的顶面。载荷应在 40°C 的环境下保持 28 天, 之后去除载荷, 对试验容器进行检查。若无损, 则满足标准要求。

气密试验: 将装有进气孔密闭器与试验容器安装于一体, 任意放置。对试验容器充气至一定气压后, 将试验容器完全浸没在水槽中 5 分钟, 若有成串气泡产生, 则说明试验容器有泄漏的地方, 反之则气密性较佳。根据 GB 3796-2006《农药包装通则》的要求, 一般农药容器的充气压力应大于等于 20kPa, 但对于危险品的一类的农药应大于等于 30kPa。

三、结语

如今, 现代化农业生产要求安全、环保、高效的使用农药, 这就要求农药的包装材料和

济南兰光机电技术有限公司

中国济南无影山路 144 号 (250031)

总机: (86) 0531 85068566

传真: (86) 0531 85062108

E-mail: marketing@labthink.com

网址: <http://www.labthink.com>

包装技术不断的改进。由于塑料材质在性能、质量、工艺、使用方面具有其他材料无法比拟的优点,将来会得到大规模的推广。由于不同的塑料材料性质不同,根据农药的特性和销售需求,农药包装不仅应选择合适阻隔性的包装材料,且应具有足够的密封性和耐压强度,如此才能实现塑料容器在农药领域的全面应用。