

毒死蜱微胶囊制备中表面形貌和包封率的影响因素

赵 德 刘 峰* 慕 卫 韩志任

(山东农业大学, 农药毒理与应用技术省级重点实验室 泰安 271018)

摘 要 采用原位聚合法以脲醛树脂为壁材制备了毒死蜱微胶囊, 考察了制备过程中微胶囊表面形貌、包封率的影响因素, 并测定了微胶囊的载药率。结果表明, 固化阶段以 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 逐步升温、以 $20\text{ r}/\text{min}$ 逐步降低搅拌速度和添加质量分数为 0.4% NaCl 溶液可以制备出表面形貌良好的微胶囊。不同囊芯与囊壁比对微胶囊包封率基本无影响, 相互间差异不大; 调酸速度和固化时间对包封率有较大影响, 调酸过快和固化时间过短均导致包封率下降, 适当的调酸时间为 60 min 固化时间为 100 min 。在优化条件下制备的毒死蜱微胶囊平均载药达 0.642 g/g 表明方法较适用于毒死蜱微胶囊的制备。

关键词 毒死蜱, 微胶囊, 表面形貌, 包封率, 载药率

中图分类号: O631.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2007)05-0589-04

毒死蜱 (chlorpyrifos) 是我国甲胺磷、甲基对硫磷等高毒农药的替代品种, 也是世界上用量最大的杀虫剂品种之一, 被广泛应用到农业及卫生害虫防治中。但是由于毒死蜱的光解性较强^[1], 导致其在植物叶片上的持效期较短。目前, 其主要剂型是 48% 和 40% 乳油, 需要消耗大量有机溶剂, 既污染环境又造成资源浪费, 这些问题已成为影响毒死蜱应用的重要障碍, 而将其微胶囊化在很大程度上可以弥补上述不足。目前, 国内尚未有用脲醛树脂制备毒死蜱微胶囊的报道。尿素-甲醛预聚体进行原位聚合形成的微胶囊具有良好的韧性和抗渗透性^[2], 且没有界面聚合法制备微胶囊时因囊壁较薄而容易出现团聚的缺点^[3~5]。本文采用该法制备了以毒死蜱为囊芯的脲醛树脂微胶囊, 探讨了制备条件对微胶囊形貌和包封率的影响, 得到了微胶囊的优化制备条件, 测定了微胶囊的载药率, 以期为毒死蜱微胶囊化生产提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

毒死蜱原药纯度 $>98\%$; 苯乙烯-马来酸酐共聚钠盐乳液 (SMA); 聚丙烯酸钠 (PAAS); 苯、尿素、甲醛 (37% 水溶液)、 HCl 、 NaCl 、 NaOH 等均为化学纯试剂。GC-14B 型气相色谱仪 (日本岛津), 配 FID 检测器和 N2000 色谱工作站, 3% (m/m) OV-17 玻璃柱 ($1.5\text{ m}\times 2\text{ mm i.d.}$), 柱温 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 进样口温度为 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, 检测器 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, 进样量 $2\text{ }\mu\text{L}$, 外标法定量; CH 型光学显微镜 (日本 OLYMPUS); SONY 5P 型数码相机 (日本); JH 型数显测速电动搅拌器; HHS3 型精密 pH 计。

1.2 制备方法

脲醛树脂预聚体参照文献 [2] 方法制备。常温下将已知质量的毒死蜱苯溶液与预聚体溶液置于 250 mL 三口烧瓶中, 并加入一定量的 SMA 和 PAAS 作为乳化剂和分散剂, $1500\text{ r}/\text{min}$ 搅拌 20 min 形成稳定的 O/W 乳液, 降低转速, 分批次加入体积分数为 2% HCl 调节体系 $\text{pH}=2.0$, 转速逐步降至 $200\text{ r}/\text{min}$ 逐步升温至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 固化囊壁, 至反应终点后, 加入 NaOH 溶液调节体系 pH 值为中性, 即为毒死蜱微胶囊悬浮剂。

1.3 实验方法

在相同用量 (18 g) 的脲醛树脂预聚体水溶液中不添加和分别溶解添加 $0.2\sim 0.6\text{ g}$ 的 NaCl , 相同制备条件下考察其对最终成囊质量的影响。

取微胶囊悬浮液涂抹于载玻片上, 用去离子水稍稍稀释, 在 400 倍显微镜上观察微胶囊形貌, 用数码相机

机拍照;平均粒径采用显微计数法随机统计 200 个以上的微胶囊,用目镜测微尺准确读取每个微胶囊的尺寸,并计算其平均粒径。

精密称取毒死蜱微胶囊干样,超声波破囊,加入苯振荡提取毒死蜱,高速离心机离心,取上清液,萃取 3 次,合并萃取液,气相色谱法测定毒死蜱含量。微胶囊的载药率(φ)和包封率(θ)计算公式^[6]如下:

$$\varphi(\%) = \frac{\text{微胶囊中毒死蜱质量}(\text{g})}{\text{称取的微胶囊质量}(\text{g})} \times 100\%; \quad \theta(\%) = \frac{\text{微胶囊中的毒死蜱质量}(\text{g})}{\text{加入的毒死蜱质量}(\text{g})} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 微胶囊形貌的影响因素

微胶囊的形貌可以部分反映其包覆效果,而在原位聚合微胶囊化工艺中,固化阶段升温速度、搅拌速度、添加 NaC 等因素对微胶囊形貌存在显著的影响。

2.1.1 固化阶段升温速度的影响 脲甲醛在乳液表面缩聚反应完成后的升温是原位聚合工艺中固化囊壁的常用手段,结果表明,若调酸结束后直接升温至 60 ℃,会造成缩聚反应速率加快,囊壁材料急剧沉积,而导致微胶囊表面出现凹陷,甚至可以将几个小胶囊包覆成多芯型大胶囊(图 1 a)。经实验比较,确定乳化和缩聚反应期温度为 25 ~ 30 ℃,当显微镜检测囊壁开始形成后,以 0.5 ℃/min 的速率逐步升温至 60 ℃,继续包覆固化 60 min 可以得到表面形貌较好的微胶囊。

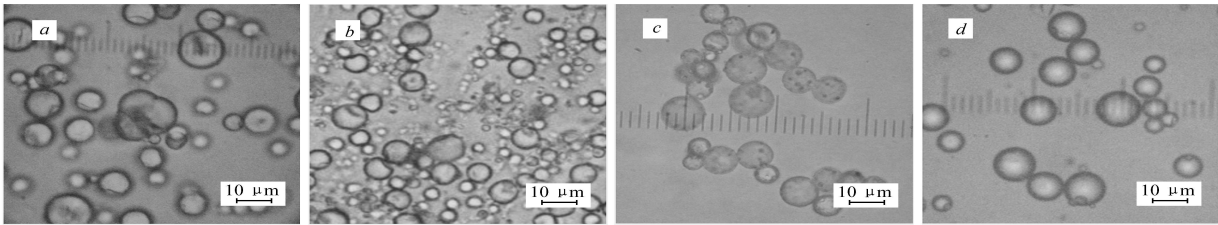


图 1 各种条件制备的微胶囊显微镜图

Fig 1 Optical micrographs of microcapsules prepared under different preparation conditions

a acute solidify calefactive velocity $> 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; b acute solidify rotating $\geq 800\text{ r/min}$;
c without NaCl ($0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 600 ~ 200 r/min); d with 0.4% NaCl ($0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 600 ~ 200 r/min)

2.1.2 固化阶段搅拌速度的影响 在原位聚合制备农药微胶囊过程中,搅拌贯穿整个过程的始终,缩聚反应结束后保持 800 r/min 不变的转速,制备的微胶囊表面常有凹陷产生,水相中含有大量的脲醛树脂颗粒。结果表明,搅拌速度过快会导致脲醛树脂颗粒在乳液表面沉积不均匀和沉积后不牢固,高速搅拌可使脲醛颗粒又从胶囊表面被搅拌分散在水相中(图 1 b)。因此,本文选择缩聚反应结束后降低转速至 600 r/min 左右,此后以 20 r/min 的速率逐步调至 200 r/min 至反应结束,可以较好地克服这种现象的产生。

2.1.3 添加 NaC 的影响 实验中发现,添加 NaCl 制备的微胶囊囊面光滑致密,具有良好的表面形貌(图 1 d),而不添加 NaC 成囊表面粗糙,表面形貌较差(图 1 c)。NaC 的主要作用可能增大了溶液中的离子强度,起到了稳定剂的作用^[7]。但同时发现 NaC 的用量过大会导致微胶囊平均粒径过大,可能是由于加入 NaC 后影响了囊芯表面的双电层结构,导致分散效果变差^[8];同时也会使油水两相间的界面张力增加^[9],从而导致微胶囊平均粒径变大。为

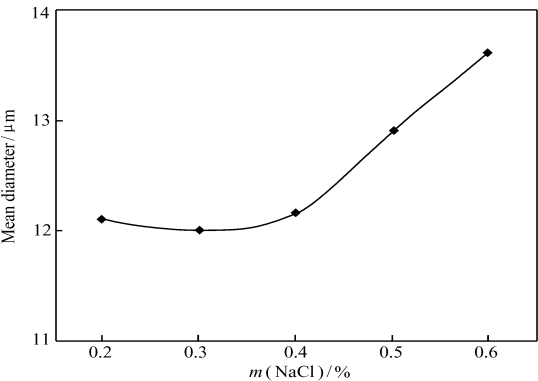


图 2 NaC 用量对微胶囊平均粒径的影响

Fig 2 Effect of dosage of sodium chloride on the mean diameter of the microcapsules

此本文考察了 NaC用量对微胶囊平均粒径的影响, 结果见图 2 图中可见, NaC用量在占总质量分数的 0.2% ~0.4%时, 对微胶囊平均粒径影响不大, 而微胶囊表面形貌变好。随着 NaC用量增大至质量分数的 0.5%和 0.6%, 平均粒径增大至 12.8和 13.5 μm 。因此, 最终确定合适的 NaC用量占总质量分数的 0.4%。

2.2 包封率的影响因素

微胶囊的包封率是指一定量的囊芯在进行微胶囊化, 被包覆的囊芯的量占原始量的比值。包封率的大小直接影响农药微胶囊的物理化学性能, 若包封率过低, 则失去农药微胶囊化的意义。但在微胶囊制备过程中, 由于囊芯、乳化剂和分散剂进行乳化分散和脲醛树脂预聚体在乳液液滴表面附着进而交联固化等一系列过程中都存在竞争和平衡问题, 所以囊芯物不可能被完全包覆^[10]。本文主要讨论了囊芯与囊壁比、调酸速度和固化时间对微胶囊包封率的影响。

2.2.1 囊芯与囊壁比的影响 实验中设囊芯物 20.4 g的 98%毒死蜱原药溶解在 5.0 g苯中不变, 而脲醛树脂预聚物分别取 12、15、18、21和 24 g来调整囊芯与囊壁比(体系总质量为 100 g), 制备微胶囊并测定包封率。结果表明, 不同囊芯与囊壁比对微胶囊包封率基本无影响, 5个处理的包封率分别为 98.56%、98.89%、97.92%、98.65%和 98.10%, 结果表明, 其相互间差别不大。说明不同囊芯与囊壁比主要影响微胶囊的囊壁厚度和粒径大小及分布等性能, 而对其包封率影响不大。

2.2.2 调酸速度的影响 原位聚合反应中脲醛树脂预聚体在油珠表面发生缩聚反应需要酸来催化。实验中调酸速度分设 30、45、60和 75 min调节 pH=2.0 制备微胶囊并测定包封率。结果表明, 不同调酸速度对微胶囊包封率有一定的影响, 30 min调酸测得包封率为 91.25%, 延长至 45 min后包封率升至 96.32%, 60和 75 min差异不大, 分别为 98.63%和 99.12% (图 3)。调酸速度对微胶囊包封率之所以存在较大影响, 是因为调酸速度过快造成成囊反应速率加快, 囊壁材料急剧沉积, 导致了微胶囊包覆不完全, 包封率下降。

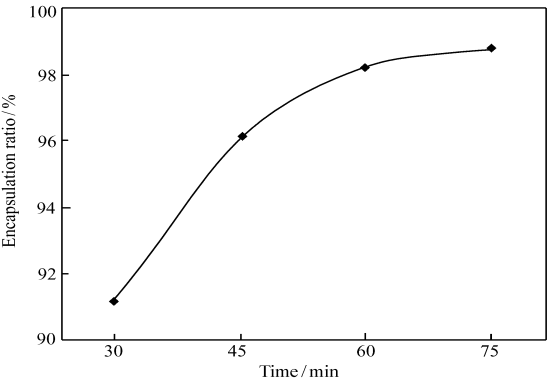


图 3 调酸速度对微胶囊包封率的影响
Fig 3 Effect of acidification time on the encapsulation ratio of the microcapsules

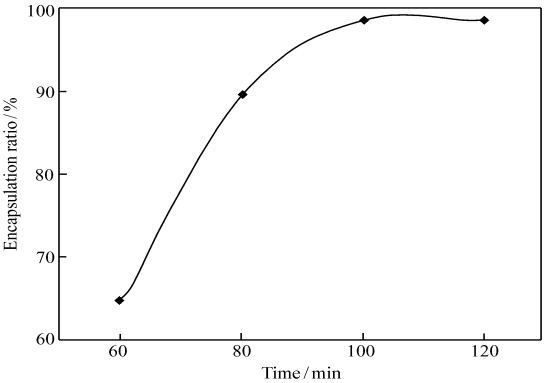


图 4 固化时间对微胶囊包封率的影响
Fig 4 Effect of solidification time on the encapsulation ratio of the microcapsules

2.2.3 固化时间的影响 在固定升温终点及升温速度的条件下, 考察了固化时间分别为 60、80、100和 120 min对所得微胶囊包封率的影响。结果表明, 随固化时间的延长, 微胶囊包封率逐渐提高。固化 60 min的微胶囊包封率仅为 64.71%, 固化 80 min后的微胶囊包封率上升至 89.65%, 而固化 100和 120 min的微胶囊包封率分别高达 98.64%和 98.51% (图 4)。不同固化时间对微胶囊包封率的影响, 主要是因为对囊壁强度的影响, 固化 60 min的微胶囊囊壁强度较差, 囊壁容易破裂, 导致包封率降低; 而固化超过 100 min后, 形成的脲醛树脂囊壁结构牢固度增强, 包封率较高。

2.3 毒死蜱微胶囊的载药率

在保证较好形貌和较高包封率的上述优化工艺条件下, 测定了不同批次制备的毒死蜱微胶囊的载药率。结果表明, 微胶囊的平均载药可达 0.642 g/g表明该工艺能够获得含量较高的毒死蜱微胶囊制

品,较适合于毒死蜱农药的微胶囊化制备。

参 考 文 献

1 YUE Yong-De(岳永德), TANG Feng(汤峰), HUA RiMao(花日茂), GUAN Wei(关伟), TU Yong-Zhi(涂永志). J Anhui Agric Univ(安徽农业大学学报)[J], 2000 27(1): 1

2 LIANG ZhiQi(梁治齐). Microcapsule Technology and Application(微胶囊技术及应用)[M]. Beijing(北京): Chinese Light Industry Press(中国轻工业出版社), 1999 4

3 Bastoch R, Frank G. USP6 224 795[J], 2001

4 Chianki M, Toshinori F. JP5 163 486[J], 1993

5 Hiroyoshi U, Takumi M. JP7-70 943[J], 1995

6 LU LingBin(卢凌彬), HUANG KeLong(黄可龙). Chinese J Appl Chem(应用化学)[J], 2005 22(3): 250

7 WANG ChunYing(王春莹), ZHANG XingXian(张兴祥). Dyeing and Finishing(印染)[J], 2002 6 13

8 ZHENG LiHui(郑立辉), FANG MeiHua(方美华), CHENG SiQing(程四清), SONG GuangSen(宋光森). Chinese J Appl Chem(应用化学)[J], 2004 21(2): 200

9 GUO HuiLin(郭慧林), WANG JianPing(王建平), ZHAO XiaoPeng(赵晓鹏). Chinese J Mater Res(材料研究学报)[J], 2004 18(1): 46

10 Kage H, Kawahara H, Hamada N, Kotake T, Ogura H. Adv Powder Technol[J], 2002 13(2): 265

Factors Affecting Morphology and Encapsulation
Ratio of Chlorpyrifos Microcapsules with
UF-resin During Preparation

ZHAO De, LU Feng, MU Wei, HAN ZhiRen

(College of Plant Protection, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018)

Abstract UF-resin was used to encapsulate chlorpyrifos via in situ polymerization. The factors affecting the morphology and the encapsulation efficiency of the microcapsules were investigated and the drug loading was also determined. The results show that at a heating rate of 0.5 °C/min, a stirring speed of 20 r/min and with 0.4% sodium chloride added in the solidifying period, microcapsules with good shape could be prepared. Different core/wall ratios did not significantly affect the encapsulation ratio, and the encapsulation ratios for 12, 15, 18, 21 and 24 g UF-prepolymer solutions were 98.56%, 98.89%, 99.34%, 98.25% and 98.21%, respectively. However, acidification and solidifying time could affect encapsulation ratio evidently, and the optimum periods of acidification and solidifying were 60 min and 100 min respectively. The drug loading ratio of the microcapsules was as high as 0.642 g/g.

Keywords chlorpyrifos microcapsule morphology encapsulation ratio drug loading