

可酶解羧甲基壳聚糖-聚氨酯农药 缓释微球的研制

雷萌萌, 孙琦璠, 陈舒怡, 李 东, 丁师杰, 胡 涛, 王志辉*

(淮阴工学院化学工程学院, 江苏省凹土资源利用重点实验室, 江苏 淮安 223003)

摘要:为解决高效氯氰菊酯在自然环境中易分解、流失的问题,以 O/W 型 Pickering 乳液为模板,采用界面聚合合法合成可酶解的羧甲基壳聚糖-聚氨酯负载高效氯氰菊酯微球。通过改变羧甲基壳聚糖溶液的 pH 及其投放量、高效氯氰菊酯投放量等因素,优化制备方案。采用红外光谱和扫描电镜对所制得的载药微球结构及形貌进行了表征;采用紫外-可见分光光度计测定载药微球的封装率和载药量;研究了载药微球在 50% 乙醇溶液中的药物释放行为以及药物释放机理。研究表明,该载药微球可以分别被溶菌酶和纤维素酶降解。

关键词:羧甲基壳聚糖;聚氨酯;Pickering 乳液;高效氯氰菊酯;农药缓释微球

中图分类号:TQ450.1;TD985

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0149-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.027

Preparation and research of enzymatically degradable carboxymethyl chitosan based polyurethane sustained-release microspheres for pesticides

LEI Meng-meng, SUN Yu-fan, CHEN Shu-yi, LI Dong, DING Shi-jie, HU Tao, WANG Zhi-hui*

(Key Laboratory for Palygorskite Science and Applied Technology of Jiangsu Province,

Faculty of Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223003, China)

Abstract: Beta-cypermethrin is easy to decompose and run off in the natural environment. In order to solve this problem, the enzymatically degradable carboxymethyl chitosan based polyurethane beta-cypermethrin-loading microspheres are synthesized via interfacial polymerization using O/W Pickering emulsion as template. The preparation scheme is optimized through changing the pH of carboxymethyl chitosan solution, the dosage of carboxymethyl chitosan, and the dosage of beta-cypermethrin. The structure and morphology of the beta-cypermethrin-loading microspheres are characterized by means of FT-IR and SEM, and the beta-cypermethrin loading amount and encapsulation efficiency of the microspheres are evaluated via UV-Vis. The sustained release performance and mechanism of the microspheres in 50% ethanol solution are determined. It is clarified that this beta-cypermethrin-loading microspheres can be degraded by lysozyme and cellulase, respectively.

Key words: carboxymethyl chitosan; polyurethane; Pickering emulsion; beta-cypermethrin; sustained-release microspheres for pesticides

高效氯氰菊酯(BC)是广谱杀虫剂^[1],通过触杀和胃杀的方式发挥作用^[2],对多种农业害虫具有显著的杀虫效果。由于其非内吸性质以及易光解和在土壤中易于分解的特性^[3],导致在自然条件下,该农药容易受到光照和雨水冲刷的影响,造成药物流失和有效剂量迅速下降^[4-5]。为了提高高效氯氰菊酯利用率并解决其“高施低效”^[6]和流失引发的农业面源污染问题,本研究拟采用可天然降解的载体材料对其进行负载制备农药缓释剂,提高其利用率的同时减少载体材料对环境的二次污染问题。

聚氨酯微球(PMC)因其优异的成膜性^[7]和化

学稳定性^[8],被广泛应用于农药的负载。然而,PMC结构紧密且难以生物降解的特性限制了其在农药缓释剂方面的应用。为了解决这一问题,研究人员将PMC与其他材料复合。Pang等^[9]将可生物降解的木质素引入到PMC中,不仅提升了降解性,还增强了抗紫外光性能。Zhang等^[10]以木质素磺酸钠、蓖麻油和异佛尔酮二异氰酸酯为原料制备了蓖麻油基水性聚氨酯/木质素磺酸钠复合膜,并对其疏水性能、力学性能、紫外线吸收性能和热稳定性能等进行了研究。范燕香等^[11]制备了羧甲基壳聚糖-蓖麻油基聚氨酯微球,通过分子自组装法负载阿维菌

收稿日期:2025-04-16;修回日期:2025-08-04

基金项目:国家自然科学基金(21174046,21602074)

作者简介:雷萌萌(1997-),女,硕士生,研究方向农药缓释剂,1021711286@qq.com;王志辉(1986-),男,博士,副教授,研究方向新能源功能材料设计合成及性能研究,通讯联系人,wangzhihui_tju@126.com。

素,研究了载药微球的抗紫外性能、缓释性能和包封率等。

羧甲基壳聚糖(CMCS)是可以生物降解的天然高分子材料^[12],可溶于水^[13],表面具有丰富的羧基和氨基,是 pH 敏感性材料^[14],可以作为乳化剂。Kalliola 等^[15]研究发现,乳液稳定性随 CMCS 溶液的 pH 改变。

本研究通过调节 CMCS 溶液的 pH,制备稳定的 Pickering 乳液,并以此为模板,通过界面聚合法制备负载高效氯氰菊酯的羧甲基壳聚糖-聚氨酯载药微球,并对其形貌和结构进行表征,研究其释药行为。

目前关于农药缓释剂生物降解性能的研究比较少,本研究考虑使用自然环境中广泛存在的溶菌酶和纤维素酶分别对所制备载药微球的酶降解行为进行研究,从而对其生物降解性能进行判断。溶菌酶广泛存在于自然界内,可以从植物、动物、微生物中提取,价格便宜^[16]。溶菌酶通过内切作用切断 CMCS 的 β -1,4 糖苷键来降解 CMCS,如图 1 所示^[17]。纤维素酶在自然界的生物体内广泛存在,它也可以通过内切作用切断壳聚糖的 β -1,4 糖苷键来降解壳聚糖^[18]。

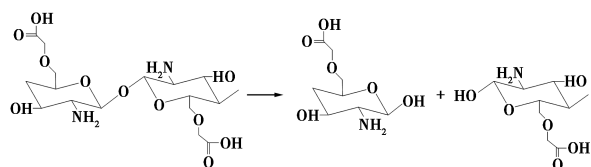


图 1 溶菌酶对羧甲基壳聚糖的酶解

1 材料与方法

1.1 原料

高效氯氰菊酯,有效成分含量为 95.2%,湖北富瑞达化工科技有限公司生产;乙二胺(EDA),99%,上海萨恩化学技术有限公司生产;MDI,98%,阿拉丁试剂有限公司生产;CMCS,罗恩试剂,脱乙酰度大于 90%,取代度 90%,分子量 240 kDa;纤维素酶,酶活力 50 U/mg,上海麦克林生化科技有限公司提供;溶菌酶,酶活力 10 000 U/m,上海伯奥生物科技有限公司提供;聚乙烯醇(PVA)105 型,醇解度为 98%~99%;甲苯和无水乙醇均为分析纯;实验室用水均为去离子水。

1.2 载药微球的制备

以 O/W 型 Pickering 乳液为模板,采用界面聚合法合成羧甲基壳聚糖-聚氨酯负载高效氯氰菊酯微球(BC@CPMC)。

将一定量的 BC 和 0.625 g 的 MDI 溶解于 9 mL 的甲苯中作为油相;将一定量的 CMCS 溶解于 40 mL 的去离子水中,调节 pH 作为水相;将水油两相混合,手摇 3 min,形成 O/W 型 Pickering 乳液。

反应在 50℃ 水浴锅中密闭进行,搅拌转速为 100 r/min。将上述制备的 O/W 型 Pickering 乳液立即转移到 50 mL 0.1% PVA 溶液中。通过恒流泵控制在 1 h 内滴加完 5 mL 的 EDA 溶液(0.27 mL 的 EDA 溶于 5 mL 去离子水中),继续反应 5 h,离心得到固体样品,使用去离子水清洗两遍,冷冻干燥,制得 BC@CPMC 载药微球样品。制备流程图如图 2 所示,反应原理如图 3 所示。

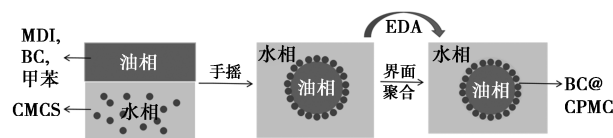


图 2 BC@CPMC 制备流程图

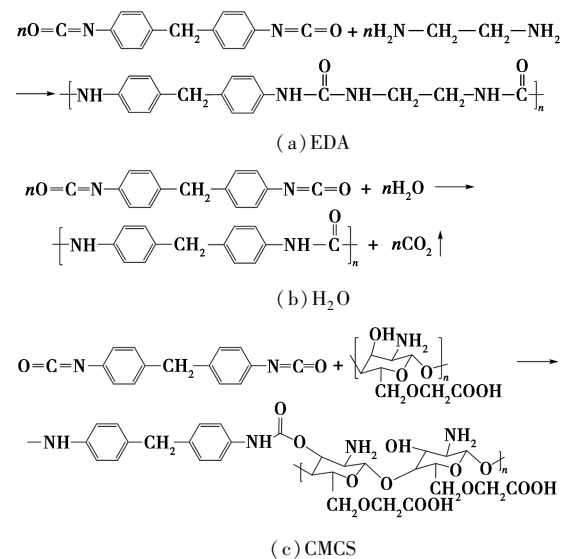


图 3 MDI 分别与 EDA、H₂O、CMCS 反应的原理^[9]

聚氨酯负载高效氯氰菊酯微球(BC@PMC)的制备过程与 BC@CPMC 相似,不同之处在于用 40 mL 的 0.1% PVA 溶液代替 40 mL 的 CMCS 溶液作为水相。

1.3 形貌与结构表征

采用日本日立公司的 S-3000N 扫描电子显微镜检测载药微球的形貌;采用傅里叶红外光谱仪 ATR 附件对样品进行结构表征,ATR 晶体材料为锗,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 64 次,入射角度为 45°,反射次数为 1 次,扫描范围 650~4 000 cm⁻¹。

1.4 载药量和包封率的测定

将 10 mg 的载药微球进行充分研磨,溶于 10 mL

的 50% 乙醇中,磁力搅拌过夜,使载药微球中的原药能够完全溶解在 50% 乙醇中。使用紫外分光光度计根据 BC 在 50% 乙醇中的标准曲线计算 BC 的含量,如式(1)。根据式(2)、式(3)分别计算载药微球的载药量(DL)和包封率(EE)^[19]。其中 WF 表示载药微球内所含 BC 的质量,WS 表示载药微球的总质量,WT 表示制备载药微球时投放 BC 的总质量,单位均为 mg。

$$y = 0.0049x - 0.0051, R^2 = 0.9989 \quad (1)$$

$$DL = (WF/WS) \times 100\% \quad (2)$$

$$EE = (WF/WT) \times 100\% \quad (3)$$

1.5 缓释性能的测定

称取一定量载药微球样品,置于处理好的透析袋中,药物释放环境是 200 mL 的 50% 乙醇溶液,透析袋内外体积比为 3:37,转速为 120 r/min,定时取透析袋外样品溶液 10 mL,再补 10 mL 的 50% 乙醇溶液,保证药物释放环境的溶液体积不变。使用紫外分光光度计进行测试,根据式(4)计算 BC 累积释放率 $Q^{[20]}$ 。每组样品测试 3 次,取平均值。绘制载药微球的药物释放曲线图,并用动力模型分析其释放动力学。

$$Q(\%) = [(V \times C_n \oplus V_i \times \sum_{i=1}^{n-1} C_i)/M] \times 100\% \quad (4)$$

其中, V 为药物释放体系中的溶剂总体积, L; V_i 为每次取样的体积, L; C_n 为第 n 次测得的溶液浓度, mg/L; C_i 为第 i ($i < n$) 次测得的溶液浓度, mg/L; M 为样品中 BC 的总质量, mg。

1.6 酶解性能的测定

在 10 mL pH 为 6.0 的水溶液中加入 0.02 g 的载药微球样品和 0.007 g 的纤维素酶,使用水浴恒温振荡器,在 40℃、120 r/min 的条件下往复振荡 12 h。在样品溶液中加入 10 mL 乙醇,将温度保持在 25℃,以 120 r/min 往复震荡 1 h,计算 BC 累积释放率。

使用 0.1 mol/L 的乙酸和 0.2 mol/L 的乙酸钠作缓冲液,称取 0.02 g 的载药微球样品,加到溶有 0.007 g 溶酶菌的 10 mL 缓冲液中,然后使用水浴恒温振荡器在 25℃ 下以 120 r/min 往复振荡 12 h。最后加入 10 mL 乙醇,继续震荡 1 h。计算 BC 累积释放率。

2 结果与分析

2.1 制备工艺分析与优化

通过固定 MDI、EDA、PVA 用量(质量和体积一

定),改变 CMCS 溶液 pH、CMCS 投放量、BC 投放量等因素,以载药量和包封率作为评价标准,优化微球制备工艺。不同条件制备的载药微球以及对应的包封率和载药量如表 1 所示。

表 1 不同制备条件对微球包封率和载药量的影响

组号	CMCS 溶液 pH	BC/g	CMCS/g	包封率/%	载药量/%
A1	6.0	0.3	0.17	50.61±0.19	16.44±0.06
A2	6.5	0.3	0.17	67.67±0.33	18.64±0.09
A3	7.0	0.3	0.17	37.28±0.02	18.05±0.06
A4	7.5	0.3	0.17	33.81±0.13	15.42±0.06
A5	6.5	0.3	0.27	64.85±1.81	16.41±0.46
A6	6.5	0.3	0.37	84.37±0.47	19.74±0.11
A7	6.5	0.3	0.47	73.24±0.62	15.85±0.14
A8	6.5	0.2	0.37	82.29±0.11	14.01±0.02
A9	6.5	0.4	0.37	52.31±0.05	16.58±0.02
A10	6.5	0.5	0.37	54.14±0.26	17.53±0.08
A11	6.5	0.6	0.37	49.27±0.15	15.45±0.05
A12	6.5	0	0.37	0	0
A13	6.5	0.3	0	37.83±0.04	16.45±0.02
A14	6.5	0	0	0	0

2.1.1 CMCS 的 pH 对载药微球包封率和载药量的影响

CMCS 是 pH 敏感材料,可用作 Pickering 乳化剂稳定乳液。分别以 pH 为 6、6.5、7、7.5 的 CMCS 溶液作水相,溶有 BC 的甲苯溶液作油相,水油两相混合,手摇 3 min 形成乳液,静置 24 h,结果如图 4 所示。在静置过程中发现乳液 pH 为 6.5 时,白色乳液最多,乳液最稳定^[15]。

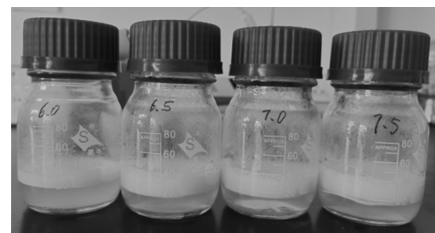


图 4 不同 pH 值 CMCS 溶液制备的乳液静置 24 h 后

如表 1 中 A1、A2、A3、A4 的数据所示,随着 pH 的增加,BC@CPMC 的包封率和载药量先增加再下降。当 pH 为 6.5 时,BC@CPMC 的包封率和载药量最高。说明当其他制备条件不变,CMCS 溶液 pH 为 6.5 时,乳液最稳定,制备的载药微球包封率和载药量也最高。这是因为 pH 在 6 左右时 CMCS 在水/油界面形成胶体颗粒,能够稳定乳液^[15]。因而在以下实验中均选择 pH 为 6.5 的 CMCS 溶液作为水

相制备 Pickering 乳液,并以此为模板制备载药微球。

2.1.2 CMCS 投放量对载药微球包封率和载药量的影响

CMCS 既作乳化剂又作载体原料,其投放量对载药微球的包封率和载药量有影响。由表 1 中 A2、A5、A6、A7 的数据所示,随着 CMCS 投放量增加,载药微球包封率和载药量的整体趋势是先增加再下降。这是因为 CMCS 作为乳化剂,其量增多,在油相液滴表面覆盖率增加,所形成的胶束稳定性增加,乳液更稳定,载药微球包封率和载药量增高。但是当 CMCS 达到一定量时,载体总量增加,投放的原药量不变,载药微球载药量和包封率下降。

2.1.3 BC 投放量对载药微球包封率和载药量的影响

由表 1 中 A6、A8、A9、A10、A11 数据所示,当载体总量不变时,随着 BC 量的增加,载药微球包封率和载药量的整体趋势是先增加后下降。这是因为载体总量不变,能够包裹的药量是有限的。当 BC 量过高,超过了载体包裹能力,包封率和载药量下降。当 pH 为 6.5、BC 投放量为 0.3 g、CMCS 投放量为 0.37 g 时,载药微球的包封率和载药量最高,分别是 $84.37\% \pm 0.47\%$ 和 $19.74\% \pm 0.11\%$ 。

2.2 微球形貌分析

同样制备条件下,PMC、BC@ PMC、CPMC 和 BC@ CPMC 扫描电镜图如图 5,其制备条件分别对应着表 1 中 A14、A13、A12 和 A6。对比图 5(a)与图 5(b)可以发现,聚氨酯负载高效氯氰菊酯会使得球形样貌变得不规整,且表面出现粗糙的凸点,这可能是溶剂挥发导致的。由图 5(a)和图 5(c)对比可以

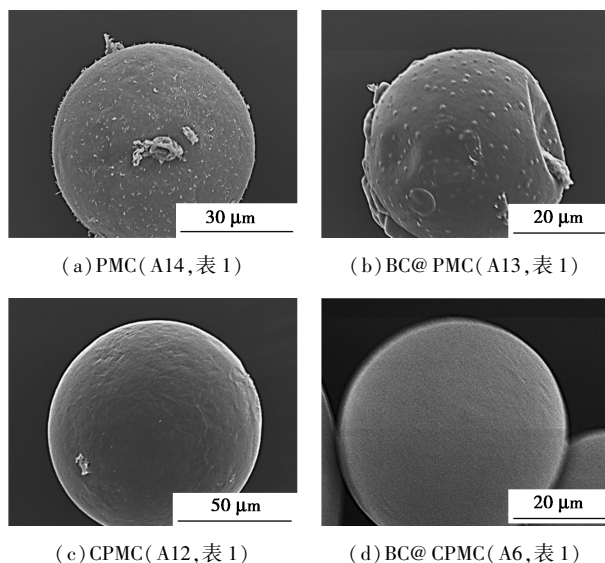
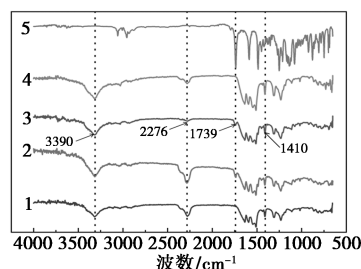


图 5 PMC、BC@ PMC、CPMC、BC@ CPMC 的扫描电镜图

发现,PMC 微球表面有明显的絮状,而加入 CMCS 后 CPMC 空白微球表面比较光滑。对比图 5(b)与图 5(d)可以发现,同样是载药微球,BC@ CPMC 比 BC@ PMC 微球的表面更加光滑,且球形样貌更加饱满,这可能是因为加入 CMCS 之后乳液更稳定,进行界面聚合时,CMCS 作为刚性材料与 MDI 反应生成复合载体,能够改善微球的外貌,使得球形变得光滑、饱满。这与表 1 中 A6 和 A13 的数据相印证,当其他制备条件一致时,加入 0.37 g 的 CMCS,提高了乳液的稳定性,改善了微球凹陷状况,所得 BC@ CPMC 形貌较好,载药量和包封率明显提高。

2.3 红外谱图分析

图 6 是 PMC、BC@ PMC、BC@ CPMC、CPMC 和 BC 的红外图谱。由图 6 发现,PMC 在 3390 、 2276 、 1410 cm^{-1} 处出现特征峰。其中, 3390 cm^{-1} 是 N—H 伸缩振动峰, 2276 cm^{-1} 是异氰酸酯基团 ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) 的特征吸收峰,说明 MDI 没有完全反应^[11], 1410 cm^{-1} 是异氰脲酸酯(三聚体)中的 C=O 吸收峰。对比 PMC 和 BC@ PMC 谱线可以发现,加入 BC 原药后,PMC 特征峰的位置没有发生明显变化,在 1739 cm^{-1} 处出现 BC 的特征峰,说明 BC 成功负载到载体上,且没改变载体结构。对比 PMC 和 CPMC 谱线发现,加入 CMCS 后,PMC 的特征峰位置没有发生改变,但是 2276 cm^{-1} 处的特征峰峰强明显减弱,可定性说明 CMCS 与 MDI 发生了反应。对比 PMC 和 BC@ CPMC 谱线发现,加入 CMCS 和 BC 后,PMC 的特征峰位置没有发生改变, 2276 cm^{-1} 处的特征峰峰强明显减弱, 1739 cm^{-1} 处出现 BC 的特征峰,说明 CMCS 与 MDI 反应,但是未改变反应产物的结构,BC 成功负载到载体上。



1—PMC;2—BC@ PMC;3—BC@ CPMC;4—CPMC;5—BC

图 6 PMC、BC@ PMC、BC@ CPMC、CPMC 和 BC 的红外图谱(透过率)

在 2276 cm^{-1} 处的峰是异氰酸酯基团 ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) 的特征吸收峰,是未反应物的峰; 1410 cm^{-1} 是异氰脲酸酯(三聚体)中 C=O 的特征吸收峰,是产物的特征峰。可通过式(5)计算 MDI 的反应率,

对比 PMC 和 CPMC 中 MDI 的反应率,进一步定量判断 CMCS 与 MDI 是否反应。

$$V(\%) = [X/(X + Y)] \times 100\% \quad (5)$$

其中, V 为反应率,是原料 MDI 的反应程度; X 为产物的峰高,即 $1\,410\text{ cm}^{-1}$ 处的峰高(吸光度); Y 为未反应物的峰高,即 $2\,276\text{ cm}^{-1}$ 处的峰高(吸光度)。

因为透过率与样品的浓度不成正比,只能进行定性分析,所以将图 6 中 PMC 和 CPMC 样品的红外光谱转成吸光度,进行定量分析,如图 7 所示。图中 PMC 和 CPMC 对应表 1 中样品 A14 和 A12,二者制备条件区别为加与不加 CMCS。测得 $2\,276\text{ cm}^{-1}$ 处的峰高和 $1\,410\text{ cm}^{-1}$ 处的峰高,经计算得到 CPMC 的 MDI 反应率为 73.91%, PMC 的 MDI 反应率为 44.91%,说明加入 CMCS 后 MDI 反应率增加,CMCS 与 MDI 确实发生了反应。这也与扫描电镜图的结论相印证,CMCS 的加入增强了乳液稳定性的同时,也作为刚性材料与 MDI 反应改善了微球的形貌。

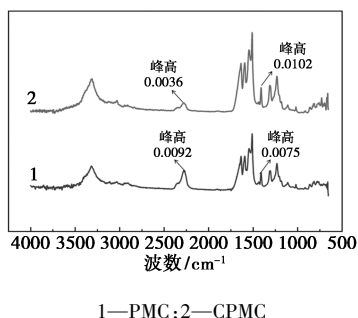


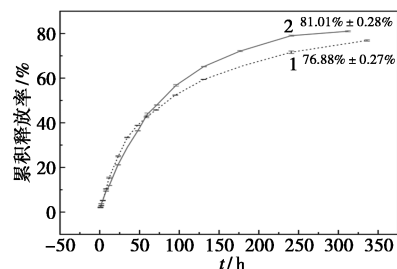
图 7 PMC 和 CPMC 的红外图谱(吸光度)

2.4 药物缓释行为研究

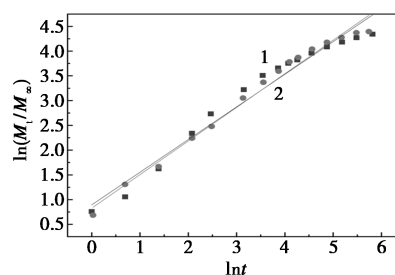
图 8(a) 是 BC@PMC 和 BC@CPMC 在 50% 乙醇溶液中的 BC 累积释放率曲线图。如图 8(a) 所示, BC@PMC 和 BC@CPMC 微球前期 BC 释放略快,后期释放较慢。BC@CPMC 微球在 87.2 h 累积释放率约为 50%, 336 h 时累积释放率达到 $76.88\% \pm 0.27\%$ 。BC@PMC 微球在 77.5 h 累积释放率约为 50%, 312 h 累积释放率达到 $81.01\% \pm 0.28\%$ 。在 62 h 后, BC@CPMC 微球比 BC@PMC 微球的 BC 累积释放速率明显降低,说明 CMCS 的加入改变了载药微球的药物释放特性,延缓了药物释放速率,对提高载药微球缓释效果有一定作用。

使用 Ritger-Peppas 模型对 BC@CPMC 和 BC@PMC 的药物累积释放率进行拟合,其中 t 为时间,单位是 h; M_t/M_∞ 为 t 时刻药物的累积释放率,单位是%; n 为扩散指数,是 $\ln(M_t/M_\infty)$ 与 $\ln t$ 线性拟合的斜率,由 n 值大小判断扩散机理,结果如图 8(b) 所示,发现线性回归系数大于 0.95, $\ln(M_t/M_\infty)$ 与

$\ln t$ 线性相关, BC@CPMC 和 BC@PMC 的 n 值分别是 0.659 和 0.679,可以确定 BC@CPMC 和 BC@PMC 的释放机理均为药物扩散和骨架溶蚀的结合。



(a) 缓释曲线图



(b) Ritger-Peppas 模型拟合图

1—BC@CPMC; 2—BC@PMC

图 8 BC@CPMC 和 BC@PMC 缓释曲线图及其 Ritger-Peppas 模型拟合图

2.5 BC@CPMC 的酶降解

采用含有 0.47 g 的 CMCS 和 0.3 g 的 BC 制备的 BC@CPMC 样品,也就是表 1 中 A7 样品,分别用纤维素酶和溶菌酶进行处理,并且使用不加酶的样品为对照组,通过对比 BC 累积释放率,判断酶是否能够降解 BC@CPMC,见表 2。对比释放率发现,添加纤维素酶的 B1 组 BC 累积释放率比 B2 组高出 6% 左右,说明纤维素酶在 40℃ 的环境下对 BC@CPMC 有降解效果;添加溶菌酶的 B3 组 BC 累积释放率比 B4 组高出 2% 左右,说明溶菌酶在 25℃ 的环境下可以降解 BC@CPMC。

表 2 不同酶对 BC@CPMC 的降解性能的影响

组号	载药微球样品	酶	累积释放率/%
B1	BC@CPMC	加纤维素酶	66.4521 ± 0.1051
B2	BC@CPMC	不加纤维素酶	60.2267 ± 0.0598
B3	BC@CPMC	加溶菌酶	69.8779 ± 0.2620
B4	BC@CPMC	不加溶菌酶	67.8764 ± 0.1202

3 结论

研究表明,CMCS 可与 MDI 反应,成功制备了出 BC@CPMC。CMCS 既作乳化剂,又作原料与 MDI 进行界面聚合反应形成载药微球。当其他条件一定

时,CMCS 溶液 pH 为 6.5、CMCS 投放量为 0.37 g、BC 投放量为 0.3 g 时,载药微球的包封率和载药量达到最高,分别为 $84.37\% \pm 0.47\%$ 和 $19.74\% \pm 0.11\%$ 。BC@CPMC 和 BC@PMC 在 50%乙醇溶液中的 BC 释放呈现先快后慢的趋势,整个药物释放过程没有明显的突释,其释放机制属于药物扩散和骨架溶蚀相结合。BC@CPMC 在一定条件下可以分别被溶菌酶和纤维素酶降解,表明该载药微球可以在自然环境中降解。

参考文献

- [1] 张贵森.不同壁材高效氯氰菊酯微囊悬浮剂应用及环境特性的影响[D].泰安:山东农业大学,2012.
- [2] 徐汉虹.植物化学保护学[M].北京:中国农业出版社,2010.
- [3] 何华,徐存华,孙成,等.高效氯氰菊酯在土壤中的降解动态[J].中国环境科学,2003,23(5):43-45.
- [4] 许春丽.多功能农药载药体系设计与调控释放性能研究[D].北京:中国农业科学院,2021.
- [5] 潘兴鲁,董丰收,刘新刚,等.中国农药七十年发展与应用回顾[J].现代农药,2020,19(1):1-5,23.
- [6] Zhao X, Cui H X, Wang Y, *et al.* Development strategies and prospects of nano-based smart pesticide formulation[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 66(26): 6504-6512.
- [7] Abbaszadeh N, Zirak N, Shirinbayan M, *et al.* Controlled release from polyurethane films; Drug release mechanisms[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(12): 50083.
- [8] 张微微,胡静,包晓丽.聚氨酯微胶囊应用研究进展[J].应用技术学报,2021,21(1):21-29.
- [9] Pang Y X, Li X, Wang S W, *et al.* Lignin-polyurea microcapsules with anti-photolysis and sustained-release performances synthesized via pickering emulsion template[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2018, 123: 115-121.
- [10] Zhang W B, Zhang Y, Liang H Y, *et al.* High bio-content castor oil based waterborne polyurethane/sodium lignosulfonate composites for environmental friendly UV absorption application[J]. *Industrial Crops & Products*, 2019, 142: 111836.
- [11] 范燕香,周红军,周新华,等.羧甲基壳聚糖-蓖麻油基聚氨酯农药缓释微球的制备及性能[J].精细化工,2024,41(1):91-99.
- [12] Shariatnia Z. Carboxymethyl chitosan: Properties and biomedical applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 120: 1406-1419.
- [13] 陈麒丞.改性壳聚糖为壁材的阿维菌素微胶囊制备及其性能研究[D].扬州:扬州大学,2020.
- [14] Xu C L, Cao L D, Zhao P Y, *et al.* Emulsion-based synchronous pesticide encapsulation and surface modification of mesoporous silica nanoparticles with carboxymethyl chitosan for controlled azoxystrobin release[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 244-254.
- [15] Kalliola S, Repo E, Srivastava V, *et al.* Carboxymethyl chitosan and its hydrophobically modified derivative as pH-switchable emulsifiers[J]. *Langmuir*, 2018, 34(8): 2800-2806.
- [16] 孙慧君.溶菌酶酶解分肽的研究[D].哈尔滨:哈尔滨师范大学,2014.
- [17] 陈浩凡,潘仕荣,胡瑜.不同取代羧甲基壳聚糖体外酶降解的研究[J].中国药师,2005,8(10):807-809.
- [18] Liu J, Xia W S. Purification and characterization of a bifunctional enzyme with chitosanase and cellulase activity from commercial cellulase[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 30(1): 82-87.
- [19] 胡运玖,左奕,郭均,等.聚己内酯载药微球的制备及释药性能研究[J].材料导报,2015,29(2):29-32,56.
- [20] 蔡杰慧,杨英全,郑燕菲.载姜黄素类化合物 PCL-PEG-PCL 微球的制备及释药性、抗氧化性研究[J].现代化工,2022,42(7): 201-206. ■
- [7] Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36(3): 327-363.
- [8] 张勇,高相东,姚佳祺,等. SiO_2 - Al_2O_3 气凝胶及纤维增强复合材料制备技术研究进展[J].材料导报,2022,36(23):53-61.
- [9] Yu H, Jiang Y, Lu Y, *et al.* Quartz fiber reinforced Al_2O_3 - SiO_2 aerogel composite with highly thermal stability by ambient pressure drying[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019, 505: 79-86.
- [10] Mazrouei S Z, Naeimirad M, Peterek S, *et al.* Multiple assembly strategies for silica aerogel-fiber combinations-A review[J]. *Materials & Design*, 2022, 223: 111228.
- [11] Li Z, Cheng X, He S, *et al.* Aramid fibers reinforced silica aerogel composites with low thermal conductivity and improved mechanical performance[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 84: 316-325.
- [12] 李华鑫,陈俊勇,乐弦,等. Al_2O_3 - SiO_2 复合气凝胶的制备与表征[J].材料导报,2019,33(18):3170-3174.
- [13] 张宇娟,张永锋,孙俊民,等.高铝粉煤灰提取氧化铝工艺研究进展[J].现代化工,2022,42(1):66-70.
- [14] 郑峰伟,孙成,陈富金,等.粉煤灰中氧化铝提取的研究进展[J].现代化工,2018,38(3):37-41.
- [15] 陈沐阳,公彦兵.粉煤灰硅提取技术研究进展[J].现代化工,2023,43(11):46-50.
- [16] 李杉杉,尚诗杰,王娜娜,等.对位芳纶纤维界面改性技术研究进展[J].复合材料学报,2025,3:1192-1206.
- [17] Wang H, Huang Y, Liu S, *et al.* A review of silica fiber-based aerogels: Composition, construction methods, mechanical enhancement strategies and applications[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 220: 113367.
- [18] Li Z, Gong L, Cheng X, *et al.* Flexible silica aerogel composites strengthened with aramid fibers and their thermal behavior[J]. *Materials & Design*, 2016, 99: 349-355.
- [19] Liu J, Liu J, Shi F, *et al.* A facile pore size controlling strategy to construct rigid/flexible silica aerogels for super heat insulation and VOCs adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138196.
- [20] 徐凛,姜勇刚,冯军宗,等.纤维增强 Al_2O_3 - SiO_2 气凝胶隔热复合材料的制备和耐温隔热性能[J].南京工业大学学报(自然科学版),2020,42(4):461-466.
- [21] Mel G E, Shmakov A N, Larichev Y V, *et al.* Effect of the concentration of aluminum on the adsorption, texture, and structure characteristics of a mesoporous mineral mesophase of the SBA-15 type[J]. *Kinetics and Catalysis*, 2009, 50(3): 456-460.
- [22] La P V, Deganello G, Scirè S, *et al.* Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties of sol-gel prepared aluminosilicates[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 174(2): 482-488. ■

(上接第 148 页)