

# 啶虫脒/脲醛树脂微胶囊的制备及表征

石淑先<sup>1</sup>, 渠艳<sup>1</sup>, 衣丽娇<sup>1</sup>, 夏宇正<sup>1</sup>, 陈晓农<sup>1</sup>, 王为民<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029;  
2. 北京绿润祥科技发展有限公司, 北京 102488)

**摘要:**以脲醛树脂为载体, 采用原位聚合法制备了啶虫脒/脲醛树脂微胶囊, 通过正交实验考察了单体摩尔比、乳化时间、酸化时间、固化时间等对微胶囊载药率、包封率的影响, 并对微胶囊的形貌、释药性能和贮存性能进行了表征。结果表明, 当尿素与甲醛摩尔比 1.0:1.8、乳化时间 1 h、酸化时间 1.0 h、固化时间 2.0 h 时, 所得啶虫脒/脲醛树脂微胶囊形态光滑, 粒径分布均匀, 包封率高且具有良好的缓释效果和贮存稳定性。

**关键词:**微胶囊; 啶虫脒; 脲醛树脂; 原位聚合

中图分类号: TQ450.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)06-0048-03

## Preparation and characterization of acetamiprid microcapsules by urea-formaldehyde resin

SHI Shu-xian<sup>1</sup>, QU Yan<sup>1</sup>, YI Li-jiao<sup>1</sup>, XIA Yu-zheng<sup>1</sup>, CHEN Xiao-nong<sup>1</sup>, WANG Wei-min<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Lvrunxiang Technology Development Co., Ltd., Beijing 102488, China)

**Abstract:** In this study, a series of acetamiprid microcapsules is prepared by in-situ polymerization with urea-formaldehyde resin as shell materials. The effect of preparation conditions such as the mole ratio of urea and formaldehyde, emulsifying time, acidification time and curing time on the drug loading and encapsulation efficiency are discussed in detail by the orthogonal experiment. The size and distribution, surface morphology, release and storage properties of microcapsules are also studied. The optimum preparation conditions are shown as follows: 1.0:1.8 of the mole ratio urea and formaldehyde, 60 minutes of emulsifying time, 1 hour of acidification time and 2 hours of curing time. The obtained microcapsules prepared under the above conditions have smooth surface morphology, uniform size, high encapsulation efficiency, excellent release properties and high stability.

**Key words:** microcapsules; acetamiprid; urea-formaldehyde resin; in-situ polymerization

啶虫脒是一类新开发的高效低毒广谱的杀虫剂, 目前常用剂型主要是乳油和可湿性粉剂, 而乳油等传统剂型需使用大量有害溶剂(如甲苯、二甲苯等), 极大污染了环境, 目前在发达国家禁止使用芳香烃溶剂的呼声极为强烈, 尤其在蔬菜、果树上使用乳油遭到强烈的抵制<sup>[1]</sup>。缓释农药制剂(如微球、微囊等)可使药物浓度在较长时间内保持在有效的浓度范围之内, 不仅延长药物作用时间, 提高作用效果, 而且还可降低给药剂量和毒副作用<sup>[2-6]</sup>。我国作为农业大国, 农药的使用量大, 因此研究缓释农药制剂具有重要的理论意义和实际应用前景。笔者以脲醛树脂为载体, 采用原位聚合法制备了啶虫脒/脲醛树脂微胶囊, 并对其释药性能进行了研究, 为开发高效、低毒、安全的农药新剂型奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与仪器

啶虫脒(纯度大于 97%), 北京绿润祥科技发展

有限公司; 甲醛(质量分数为 37%~40%), 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 尿素, 分析纯, 北京化工厂; 盐酸(质量分数 36%~38%) 和氢氧化钠, 北京化工厂, 分别配制成质量分数为 1% 的水溶液使用。XDS-1B 生物倒置显微镜; S-4700 扫描电子显微镜; Zeta PALS/BIC90PALS 激光粒度分析仪。

### 1.2 微胶囊的制备及表征

在三口烧瓶中加入 10 g 尿素和 24 g 甲醛水溶液, 用质量分数为 1% 的 NaOH 水溶液调节 pH 至 8~9, 在搅拌速度 200 r/min 下于 70℃ 反应 1 h, 得脲醛预聚体。将 4 g 啶虫脒溶于 16 g 三氯甲烷中得到油相, 加到含 4 g 十二烷基硫酸钠的 40 g 水的水相中, 在 1 200 r/min 转速下乳化, 制备水/油乳化液。再将脲醛预聚体逐滴加入上述乳化液后, 升温至 35℃ 在 800 r/min 搅拌下, 用质量分数为 1% 的盐酸溶液分阶段调体系 pH 至 2.0, 然后逐渐升温至 60℃ 原位固化, 经过滤洗涤, 最后转移至真空干燥箱中于 40℃ 干燥 24 h 得啶虫脒/脲醛树脂微胶囊。

收稿日期: 2011-02-08

作者简介: 石淑先(1971-), 女, 博士, 副研究员, 主要从事生物环境材料的研究, 010-64442634, shisx@mail.buct.edu.cn; 夏宇正(1962-), 男, 博士, 副教授, 主要从事功能高分子材料的研究, 通讯联系人, 010-64444904, xiayz@mail.buct.edu.cn。

用生物倒置显微镜及扫描电子显微镜观察微胶囊形貌。用激光粒度分析仪测试微胶囊粒径及分布。在室温和60℃ 2种条件下根据微胶囊的失重情况考察其贮存稳定性。

### 1.3 载药量和包封率的测定

标准曲线的绘制:将一定量啮虫脘用四氢呋喃溶解,分别稀释成不同浓度的啮虫脘/四氢呋喃溶液,然后取一定量的待测啮虫脘/四氢呋喃溶液,按水和四氢呋喃体积比为1:19配好后,用UV2000紫外分光光度计测试其在245 nm处的吸光度 $A$ ,以 $A$ 对质量浓度 $C$ 线性回归得到啮虫脘/水-四氢呋喃标准曲线, $A = 0.76191C + 0.00777$ ,  $R = 0.9996$ 。

将啮虫脘/脲醛树脂微胶囊用四氢呋喃反复淋洗,以除去黏附在外面未包覆的啮虫脘后,于50℃下干燥5 min挥发掉残余的四氢呋喃。将微胶囊研碎,称取一定量粉末于10 mL容量瓶中,加入四氢呋喃定容。4~5天后过滤,从清液中取0.5 mL置于10 mL容量瓶中按水和四氢呋喃体积比为1:19配好后定容,用紫外分光光度计测试其在245 nm处吸光度 $A$ 。根据标准曲线推算出药物含量,然后计算包封率和载药率:包封率(%) = 实际包药量/理论包药量 × 100%;载药率(%) = 实际包药量/粉末总质量 × 100%。

### 1.4 微胶囊的药物释放

称取一定量啮虫脘/脲醛树脂微胶囊用布袋包扎好,浸于50 mL容量瓶中,以水为缓释介质于室温下进行药物释放,每隔一定时间取0.5 mL溶液,同时向50 mL容量瓶中加入相同体积的水,将取出的0.5 mL溶液置于10 mL容量瓶中用四氢呋喃定容,然后用紫外分光光度计测试其在245 nm处的吸光度 $A$ ,根据标准曲线计算药物释放量,绘制累积释药百分率-时间的药物释放曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交实验

本文中通过原位聚合制备啮虫脘/脲醛树脂微胶囊:将水溶性脲醛树脂预聚体在酸性催化剂作用下逐步升温固化,缩聚形成的脲醛树脂沉积在药物表面,随着加热固化交联形成具有一定机械强度的微胶囊。在此制备工艺中,尿素与甲醛摩尔比、乳化时间、酸化时间、固化时间等条件都将影响微胶囊的形态和包封率、载药率。因此本研究中通过 $L_9(3^4)$ 正交实验优化制备工艺(见表1)。

表1 啮虫脘/脲醛树脂微胶囊制备正交实验

编号	$n(\text{尿素}):$ $n(\text{甲醛})$	乳化时 间/min	酸化 时间/h	固化 时间/h	载药 率/%	包封 率/%
1	1.0:1.6	20	0.5	1.0	6.28	46.75
2	1.0:1.6	40	1.0	2.0	13.69	73.84
3	1.0:1.6	60	1.5	3.0	2.94	11.35
4	1.0:1.8	20	1.0	3.0	6.02	32.17
5	1.0:1.8	40	1.5	1.0	11.20	70.18
6	1.0:1.8	60	0.5	2.0	12.73	67.92
7	1.0:2.0	20	1.5	2.0	14.83	98.72
8	1.0:2.0	40	0.5	3.0	10.86	60.19
9	1.0:2.0	60	1.0	1.0	0.36	2.31

通过正交实验结果分析,啮虫脘/脲醛树脂微胶囊制备的优化条件为 $A_2B_3C_2D_2$ ,即:尿素/甲醛的摩尔比为1.0:1.8,乳化时间为60 min,酸化时间为1.0 h,固化时间为2.0 h。

#### 2.1.1 尿素与甲醛比例的影响

制备啮虫脘/脲醛树脂微胶囊的脲醛树脂载体原料为尿素和甲醛,从制备过程实验现象可知,甲醛的相对含量越高,体系出现缩聚产物所需时间越长,即缩聚反应速率越慢。这是因为甲醛含量大,在预聚体阶段易生成多羟甲基尿素,而缩聚反应主要是亚胺基上的氢原子与羟甲基之间的脱水反应,尿素结合的羟基数越多,则氮原子上连接的氢原子数越少,因而发生缩聚反应的几率越小,微胶囊生成速率减慢。而且甲醛过量太多,会在缩聚产物中含有大量未反应的羟甲基亲水基,使产品易吸水潮解,而且不利于环保。通过实验结果,选择尿素与甲醛摩尔比为1.0:1.8较为适宜。

#### 2.1.2 酸化时间的影响

随pH降低,预聚体逐渐缩聚成大分子链从溶液中析出,沉积在芯材表面,形成囊壁。为了均匀温和地形成微胶囊,要求酸化过程宜慢不宜快。缩聚初期,若调酸过快,缩聚生成的大分子链可能相互缠绕,使沉积在药物表面的缩聚物量减少,导致包覆过程失败;缩聚后期,若酸化过快,大分子链在芯材表面沉积过快,分子链来不及调整构象,造成壁材僵硬,缺乏韧性。pH大于6时,缩聚反应难以进行;pH在4~6内时间越长,生成微胶囊所需时间越长;pH在2~3时缩聚反应速度很快,因此控制体系酸值的降低对于微胶囊的性能优劣起重要作用。实验过程发现,在1 h内将pH降到2.0制得的微胶囊

性能最好,所以酸化时间选择 1.0 h 为宜。另外调酸速度太快,反应太剧烈,易使粒度变大。

### 2.1.3 固化时间的影响

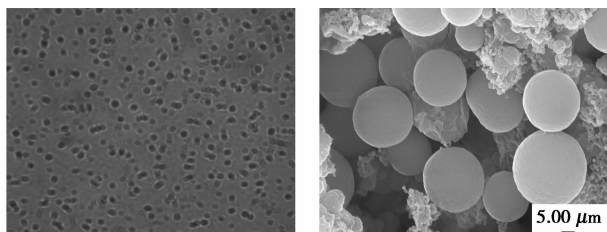
固化时间及速度对微胶囊的形成有极大的影响。固化阶段需要逐渐缓慢升温,若固化时间太短,则体系温度很快升到 60℃,形成的微胶囊形态不规则。实验现象及结果表明,固化阶段升温速度太快,易使粒度变大,且随着固化时间延长,微胶囊的药物包封率提高。固化时间长,囊壁强度大,包住的药物稳定,形成的囊稳定,因而包封率大;固化时间短,囊壁易破裂,不稳定,不易成囊,即使成囊,也会在机械搅拌力作用下导致囊破裂,致使包封率降低。

### 2.1.4 乳化时间的影响

油相分散阶段,乳化时间越长,分散越好,乳滴粒径也越小,所以延长乳化时间有利于形成良好的油水相分散液,但是乳化时间过长的话,也存在溶剂挥发的问题。

## 2.2 优化条件下所得微胶囊的形态表征

在尿素/甲醛摩尔比 1.0 : 1.8、乳化时间 60 min、酸化时间 1.0 h、固化时间 2.0 h、固化温度为 60℃ 条件下制备了啶虫脒/脲醛树脂微胶囊,分别用生物倒置显微镜及扫描电子显微镜观察微胶囊形貌(图 1),用激光粒度分析仪测试微胶囊粒径及分布(图 2)。



(a) 光学显微镜观察(×400) (b) 扫描电子显微镜观察

图 1 啶虫脒/脲醛树脂微胶囊形貌

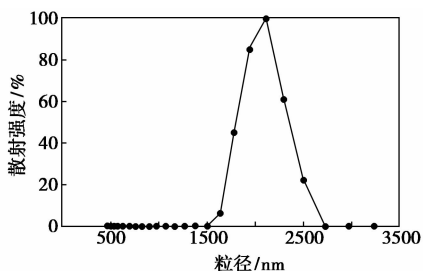


图 2 啶虫脒/脲醛树脂微胶囊粒径分布图

从图 1 可以看出,所得啶虫脒/脲醛树脂微胶囊大小均匀,表面平滑,平均粒径在 2 μm 左右,粒径分析结果与通过粒度分布仪测定的粒径结果相一

致。粒径及其分布是评价所制微胶囊好坏的重要指标之一,农药微胶囊粒径太大不利于缓释,同时也造成壳材的浪费,而粒径太小又容易造成制剂的漂移,因此要求粒度适中,几到十几微米是最佳粒度。本文中优化条件下制备的微胶囊粒径符合农药微胶囊的应用要求。

## 2.3 啶虫脒/脲醛树脂微胶囊的药物缓释

对在尿素/甲醛摩尔比 1.0 : 1.8、乳化时间 60 min、酸化时间 1.0 h、固化时间 2.0 h、固化温度为 60℃ 条件下制备的啶虫脒/脲醛树脂微胶囊进行了释药性能研究,累积释药百分率-时间的药物释放曲线如图 3 所示。

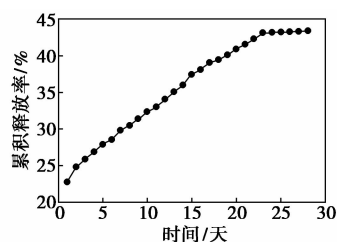


图 3 啶虫脒/脲醛树脂微胶囊的累积释药曲线

从图 3 的释放曲线可知,啶虫脒/脲醛树脂微胶囊具有缓释性能,随着时间增加,药物累积释放量逐渐上升,25 天左右药物累积释放量达 43%;随后药物累积释放趋于平衡。由于啶虫脒/脲醛树脂微胶囊是通过原位聚合制备的,脲醛树脂膜并非是均匀连续的高分子结构,而是尿素和甲醛在原位聚合反应过程中,各种线型或支链型低相对分子质量缩聚物形成交联网状结构高聚物,因此囊壁有孔隙,药物可以通过孔隙缓慢释放出来。

## 2.4 啶虫脒/脲醛树脂微胶囊的贮存稳定性

将优化条件下制备的微胶囊在室温空气中和 60℃ 烘箱中放置,观察微胶囊的外观形貌变化,同时通过失重法测定微胶囊的失重,以判断微胶囊的贮存稳定性。实验结果表明,2 种条件下将微胶囊贮存 3 个月,微胶囊外形没有发生明显变化,也未见破裂;每隔一定时间称重,质量变化很小,说明制得的微胶囊具有良好的稳定性,适于长期保存。

## 3 结语

①用原位聚合法制备了啶虫脒/脲醛树脂微胶囊,通过正交实验研究了尿素与甲醛摩尔比、乳化时间、酸化时间、固化时间等制备条件对微胶囊载药率

(下转第 52 页)

## 1 实验部分

### 1.1 溶胶的制备

#### 1.1.1 TiO<sub>2</sub> 溶胶

取 1 mL 乙酰乙酸乙酯加入到 20 mL 无水乙醇中,在磁力搅拌下,逐滴加入 4 mL 钛酸四丁酯。待反应 1 h 后,在 30 min 内,滴入 0.2 mL 去离子水,搅拌 5 h。放置 1 天,得超微 TiO<sub>2</sub> 溶胶。

#### 1.1.2 SiO<sub>2</sub> 溶胶

按照正硅酸乙酯/H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> 摩尔比为 0.096:0.56:0.008,称取各种试剂,混合后,室温搅拌 20 min,再加适量的去离子水稀释后,于 80℃ 回流 2 h,陈化 24 h。

### 1.2 304 不锈钢基体表面预处理

将 304 不锈钢片依次用不同目数的碳化硅砂纸 400<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>、1 200<sup>#</sup>、2 000<sup>#</sup> 打磨后,再用 0.5 μm 的金刚石研磨膏抛光,然后用大量的去离子水冲洗,再将其放入丙酮、乙醇、水 3 种溶剂中各超声 5 min 后,用 N<sub>2</sub> 流干燥后备用。

### 1.3 304 不锈钢基体多巴胺协助 MUA 有机膜的吸附

首先配置浓度为 10 mmol/L、pH 为 8.5 的三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐的缓冲溶液,接着将质量浓度 2 g/L 的多巴胺溶解于上述缓冲溶液中持续搅拌一段时间,然后将处理好的 304 不锈钢基体浸入到多巴胺的溶液中,24 h 后取出试样,用大量的去离子水冲洗,用 N<sub>2</sub> 干燥<sup>[10]</sup>。

将 MUA 溶于无水乙醇中配成 2 mmol/L 的溶液,在进行 MUA 吸附之前应该将溶液用 N<sub>2</sub> 鼓泡的方式将氧气除尽,然后将多巴胺包覆的 304 不锈钢

试样放入 MUA 溶液中。为保持温度恒定,采用 40℃ 的水浴温度,48 h 后将试样取出,用大量的乙醇进行冲洗,然后用 N<sub>2</sub> 干燥,即得所需试样。

### 1.4 有机-无机杂化膜的制备

将 2 mmol/L 的 MUA 乙醇溶液和相应的溶胶以 5:1 (MUA-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 杂化膜为 5:1:1) 的体积比混合,30℃ 恒温搅拌 2 h,制成均一稳定的混合溶胶,然后将多巴胺包覆的 304 不锈钢试样放入混合溶胶中,40℃ 的水浴温度,48 h 后将试样取出,用大量的乙醇和去离子水冲洗,再用 N<sub>2</sub> 干燥,100℃ 固化 4 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金相显微镜表征

图 1 为制备的各种有机-无机杂化膜的显微形貌照片。如图 1(a) 所示,抛光后的不锈钢表面除了一些划痕外,整体上都比较光滑。而经多巴胺修饰的不锈钢基体表面没有了裂纹和划痕,整体上很平整,说明了在不锈钢基体上确实形成了多巴胺膜。而当 11-巯基十一烷酸膜在包覆有多巴胺的不锈钢基体上形成以后,其表面形貌发生了很大的变化,有很多白色突出物出现在不锈钢试样的表面上,见图 1(c)。11-巯基十一烷酸膜在包覆有多巴胺的不锈钢基体上形成以后,其表面形貌发生了很大的变化,有很多白色突出物出现在不锈钢试样的表面上,见图 1(c)。11-巯基十一烷酸膜在包覆有多巴胺的不锈钢基体上形成以后,其表面形貌发生了很大的变化,有很多白色突出物出现在不锈钢试样的表面上,见图 1(c)。11-巯基十一烷酸膜在包覆有多巴胺的不锈钢基体上形成以后,其表面形貌发生了很大的变化,有很多白色突出物出现在不锈钢试样的表面上,见图 1(c)。

在 11-巯基十一烷酸-TiO<sub>2</sub> 的混合溶液中形成的膜层,白色的突出物消失,取而代之的是平整致密的膜层,见图 1(d),说明了杂化膜在修饰有多巴胺的不锈钢基体上形成了,认为它是 MUA-TiO<sub>2</sub> 杂化膜。

(上接第 50 页)

和包封率的影响,最佳工艺条件为:尿素与甲醛摩尔比 1.0:1.8,乳化时间 60 min,酸化时间 1.0 h,固化时间 2.0 h;②最佳工艺条件下所得微胶囊形貌规整,表面光滑,平均粒径 2 μm 左右,粒径分布均匀;③微胶囊具有良好的缓释效果和贮存性能。

### 参考文献

- [1] Mundargi R C, Shelke N B, Rokhade A P, *et al.* Formulation and in vitro evaluation of novel starch-based tableted microspheres for controlled release of ampicillin [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 1 (1): 42-53.
- [2] Yuan L, Liang G Z, Xie J Q, *et al.* Preparation and characterization of poly (urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins

[J]. *Polymer*, 2006, 47 (15): 5338-5349.

- [3] Hirech K, Payan S, Carnelle G, *et al.* Microencapsulation of an insecticide by interfacial polymerization [J]. *Powder Technology*, 2003, 130: 324-330.
- [4] Sajcerv C, Vinay G, Archua R, *et al.* Oral controlled released formation of diclofenac sodium (DFS) by microencapsulation with ethyl cellulose [J]. *Journal of Microencapsulation*, 2002, 19 (6): 753-760.
- [5] Li Weigang, Wu Gang, Chen Hongzheng, *et al.* Preparation and characterization of gelatin/SDS/NaCMC microcapsules with compact wall structure by complex coacervation [J]. *Colloids and Surfaces*, 2009, 333 (1): 133-137.
- [6] Garay I, Pocheville A, Madariaga L. Polymeric microparticles prepared by supercritical antisolvent precipitation [J]. *Powder Technology*, 2010, 197 (2): 211-217. ■