农药学学报 2006, 8(1): 77-82
Chinese Journal of Pesticide Science

·研究论文·

毒死蜱微囊悬浮剂的制备及微囊化条件的优化

赵 德, 刘 峰*, 慕 卫, 马 超, 陈召亮

(山东农业大学 植物保护学院, 山东 泰安 271018)

摘 要: 以脲醛树脂为壁材, 采用原位聚合法制备了 20%毒死蜱微囊悬浮剂, 探讨了影响微囊粒径大小及分布的因素, 优化了微囊化条件, 并就其与毒死蜱乳油对韭菜迟眼蕈蚊 Bradysia odoriphaga 幼虫的毒力进行了对比。结果表明, 选用苯乙烯-马来酸酐共聚乳液(SMA)为分散剂(质量分数为总体系的 2.5%), 乳化条件为 1 500 r/min搅拌 30 min, 60 min内调节体系 pH值至 2.5, 反应后期升温至 45℃, 在此条件下制备的毒死蜱微胶囊外形较好, 平均粒径为 8.9 μm, 分散系数为 0.182 6, 包封率高达 99.54%。毒力测定结果表明, 乳油和微胶囊对韭菜迟眼蕈蚊幼虫的初始 LC_{50}值分别为 2.05和 3.02 μg/mL; 而在自然环境中放置 32 d后, 乳油对该虫的毒力下降较快, LC_{50}值为 100.23 μg/mL, 而微囊悬浮剂毒力仍保持较高水平, LC_{50}值为 15.63 μg/mL。表明毒死蜱微囊悬浮剂兼具速效性高和持效期长的优点。

关键词: 脲醛树脂; 毒死蜱; 微囊悬浮剂; 粒径分布; 韭菜迟眼蕈蚊; 毒力
中图分类号: TQ450.62 文献标识码: A 文章编号: 1008-7303(2006)01-0077-06

Preparation of Chlorpyrifos Aqueous Capsule Suspension and Optimization of Encapsulation Conditions

ZHAO De, LIU Feng*, MU Wei, MA Chao, CHEN Zhao-liang
(College of Plant Protection, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China)

Abstract UF-resin was used to encapsulate chlorpyrifos by in-situ polymerization. The effect factors on particle size and distribution of capsule were also investigated. The optimal conditions were as follows: The dosage of dispersant styrene-maleic anhydride(SMA) emulsion was 2.5% of total system, emulsified for 30 minutes by stirring at the rotating speed of 1 500 r/min, adjusted to pH 2.5 in 60 minutes; the temperature of condensation reaction was controlled at 45℃. The mean diameter of microcapsule suspension was 8.9 μm, and the coefficient of its variance were 0.182 6, which formed satisfied particles size and distribution under the optimum conditions. Its encapsulation efficiencies were 99.54%. Compared with chlorpyrifos EC, the chlorpyrifos CS showed excellent initial efficacy and long residual activity. The original LC_{50} of chlorpyrifos EC and CS were 2.05 μg/mL and 3.02 μg/mL respectively against 3rd-instar larvae of Bradysia odoriphaga, and their residual LC_{50} (32 d) under natural conditions were 100.23 μg/mL and 15.63 μg/mL, respectively.

Key words UF-resin; chlorpyrifos; aqueous capsule suspension; particle size distribution; Bradysia odoriphaga; bioactivity

收稿日期: 2005-10-09; 修回日期: 2005-12-05.

作者简介: 赵德(1981-), 男, 硕士研究生, 从事农药微胶囊制剂研究; * 通讯作者: 刘峰(1970-), 男, 山东沂水人, 博士, 副教授, 主要从事农药制剂学原理研究。联系电话: 0538-8242611; E-mail: fliu@sdau.edu.cn.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

与常规农药剂型相比, 微胶囊制剂 (微囊悬浮剂、微囊粒剂)具有延长持效期、提高农药有效利用率、避免农药的分解流失、减轻毒性和药害、降低环境污染等特点[1]。1976年 Pennwalt公司用界面聚合法制备甲基对硫磷微胶囊 (Penncap-M)的专利[2]被批准, 开创了农药微胶囊应用的先河。此后国内外都在致力于农药微胶囊制剂的开发和研制, 目前, 微胶囊制剂已成为农药剂型加工的重要发展方向之一。毒死蜱 (chlorpyrifos)是替代甲胺磷等高毒农药的广谱性杀虫剂, 被广泛应用于农业及卫生害虫防治中, 但毒死蜱也存在光解性较强[3], 在植物叶片上的持效期较短, 其主要剂型为乳油, 所使用的有机溶剂易造成环境污染和资源浪费等缺点, 这些缺点已成为影响毒死蜱应用的重要障碍, 而将其微胶囊化则可以在很大程度上克服这些问题。

目前, 原位聚合法由于其制备过程简单、工艺成熟和易于工业化的优点, 较适用于农药微囊化制备[4], 国内已有单位采用此法制备了阿维菌素、溴氰菊酯等农药的微胶囊[5~8]。但以原位聚合法制备毒死蜱脲醛树脂微胶囊尚未见报道。笔者采用脲醛树脂为壁材制备了 20% 毒死蜱微囊悬浮剂, 研究了表面活性剂和缩聚反应条件对微胶囊粒径大小及分布的影响, 并对微囊悬浮剂与乳油的活性进行了初步比较, 以考察微胶囊的缓释性能。

1 材料与方法

1.1 仪器及试剂

GC-14B气相色谱仪 (日本岛津公司), Motic生物摄像显微镜 (Motic中国有限公司), CH-生物显微镜 (日本 OLYMPUS), JJ-1型数显测速电动搅拌器 (常州国华电器有限公司), pHS-3C 型精密 pH 计 (上海精密科学仪器有限公司)。

98% 毒死蜱 (chlorpyrifos) 原药 (山东华阳科技股份有限公司), 自制 20% 毒死蜱乳油 (毒死蜱质量分数为 20%; 乳化剂为 1602#和农乳 500#, 质量分数均为 5%; 其余为二甲苯), 19% 苯乙烯-马来酸酐共聚乳液 (SMA) (天津同生化学品有限公司)。苯、尿素、甲醛、盐酸、氢氧化钠、十二烷基苯磺酸钠 (LAS)、Span-80和 Tween-20等均为市售化学纯。

1.2 试虫来源及饲养

于 2001年 5月上旬韭菜迟眼蕈蚊 Bradysia odoriphaga (俗称韭蛆)幼虫危害高峰期, 从山东农业大学教学基地蔬菜园中被该虫危害的韭菜假茎上采集, 参照慕卫等[9]报道的简便人工饲养技术饲养。

1.3 微胶囊的制备

脲醛预聚物的合成: 在装有温度计和搅拌装置的三口烧瓶中加入尿素和甲醛 (摩尔比 = 1∶ 1.5 ~ 2.0)和适量去离子水, 用氢氧化钠调节 pH = 8, 升温至 70℃, 低速搅拌反应 1 h, 即得到脲醛树脂预聚物水溶液。

常温下将 20.4 g 98% 的毒死蜱原药溶解在 5 g 苯中, 加入几滴消泡剂, 搅拌均匀后加入 15 g 脲醛树脂预聚物水溶液, 并加入一定量的分散剂, 高速搅拌形成稳定的 O/W 乳液; 降低转速, 分批次加入稀盐酸调节 pH = 2.5使之发生缩聚反应; 缩聚反应结束后, 升温至 45℃固化囊壁; 到达反应终点后用氢氧化钠调节 pH = 7, 加入适量湿润剂和增稠剂至总量为 100 g, 即为 20% 毒死蜱微囊悬浮剂。用显微镜观察各反应阶段的囊化过程, 用 pH 计监测反应过程中 pH 值的变化。

1.4 微胶囊理化指标的测定

1.4.1 包封率 称取一定量微囊悬浮液加入具塞离心管内, 加入石油醚振荡提取游离的毒死蜱, 高速离心机离心, 取上清液, 用石油醚萃取 3次, 合并萃取液, 用气相色谱法测定毒死蜱质量分数, 按 (1)式计算总的包封率:

$$\text{包封率 (\%)} = \frac{\text{毒死蜱总量} - \text{游离毒死蜱量}}{\text{毒死蜱总量}} \times 100 \quad (1)$$

1.4.2 粒径大小及分布 采用显微计数法测定。取微囊悬浮液涂抹于载玻片上, 用显微镜观察微胶囊状态并拍照, 用测微尺准确测量每个微胶囊的大小, 随机统计 500个微胶囊粒径数据, 计算其平均粒径 $\bar{D}$ (μm)。用标准偏差 δ(式 2)来描述其粒径分布; 用分散系数 ε(式 3)描述其粒径单分散性, ε值越小, 单分散性越好, 反之, 则越差[10]。

$$\delta = \left[\sum_{i=1}^{n}(D_i - \bar{D})^2/n - 1\right]^{1/2} \quad (2)$$

$$\varepsilon = \delta/\bar{D} \quad (3)$$

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

式中, δ为标准偏差; D_i 为单个胶囊粒径; D 为胶囊平均粒径; n 为胶囊数目; ε为分散系数。

1.4.3 微胶囊缓释性能的表征　将毒死蜱微囊悬浮剂和乳油分别稀释 5个梯度浓度, 将滤纸在药液中浸渍 5 s, 取出晾干后平铺在直径 9 cm 的培养皿内。随即接入大小一致的韭菜迟眼蕈蚊 3龄幼虫, 每皿接试虫约 40~ 50头, 放入 3~ 5段 2 cm 长的新鲜韭菜茎作饲料。同法将浸渍药液并在自然环境中放置 4、8、16、32 d后的滤纸分别进行接虫处理。处理后将培养皿放入 25℃、相对湿度为 60% 的无光照培养箱中。每处理重复 3次, 设置清水对照。药后 72 h检查结果, 以毛笔尖轻触虫体, 幼虫不能正常爬动或身体明显收缩者计为死亡。计算各处理的死亡率、校正死亡率, 用 Finney机率值法计算各药剂的毒力方程和 LC_{50}值[11]。

2　结果与分析

2.1　分散剂类型及用量对毒死蜱微囊化过程的影响

分别对阴离子型表面活性剂 LAS, 非离子型表面活性剂 Span-80、Tween-20和高分子型表面活性剂 SMA 乳液进行了筛选。结果表明, 加入 LAS、Span-80和 Tween-20虽然可以将溶解原药的油相组分很好地乳化成较小的液滴, 但却不利于最终成囊, 所得胶囊表面粗糙, 周围有许多脲醛颗粒沉淀, 常有聚并、结块与粘连现象出现, 导致一定比例粒径在 20~ 40 μm 左右的大囊产生 (见图 1A)。这是由于这些表面活性剂分子包覆了油珠的表面, 阻碍了脲醛颗粒在油珠表面的沉积, 即使最终成囊也是包裹了多个油珠, 而不是均匀沉积, 因此导致囊面粗糙[12]。

而 SMA 是由苯乙烯与马来酸酐共聚而成的一种高分子聚电解质, 其线性碳链两侧有可离解的疏水和亲水基团, 可以在油水界面上作定向排列, 具有较强的分散乳化作用。同时 SMA 吸附在囊芯物表面, 使其表面带有一定的电荷, 形成了一个较强的负电场, 一方面阻止了囊芯之间的合并, 具有一定的稳定作用, 另一方面对溶液中带有正电荷的物质产生富集作用, 使它们自发地向液滴表面聚拢, 吸附在芯材周围, 形成一个高浓度区, 从而起到了定位反应的作用[13 14], 有利于成囊, 且囊形较好 (图 1B)。

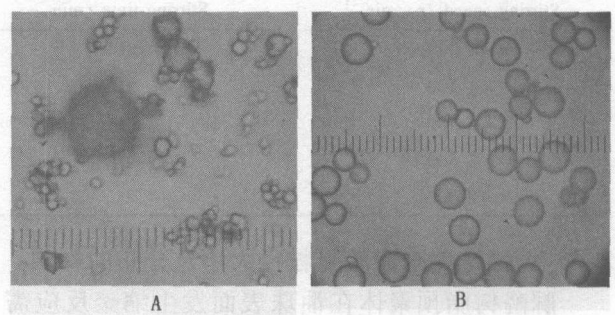

Fig. 1　Microcapsules of chlorpyrifos prepared by LAS(A) and SMA(B) (400×)

SMA 乳液用量多少对微胶囊粒径大小和分布具有显著的影响 (图 2)。当 SMA 乳液用量由 1.5 g提高至 2.5 g(总体系质量为 100 g)后, 平均粒径由 15.5 μm 下降至 9.3 μm, 分散系数由 0.6826下降至 0.2683, 表明随 SMA 用量的增加, 分散效果增强, 微胶囊粒径变小, 粒径分布更窄。继续增加 SMA 乳液用量至 3.5 g, 平均粒径又增大至 12.4 μm, 粒径分布也稍变宽, 分散系数上升为 0.3841。这是因为随着 SMA 用量的进一步增加, 体系的粘度也随之明显增大, 反而阻碍了脲醛颗粒在油珠上的正常沉积, 导致微胶囊粒径变大, 粒径分布也相应变宽。因此 SMA 的用量以质量分数为总体系的 2.5% 为宜。

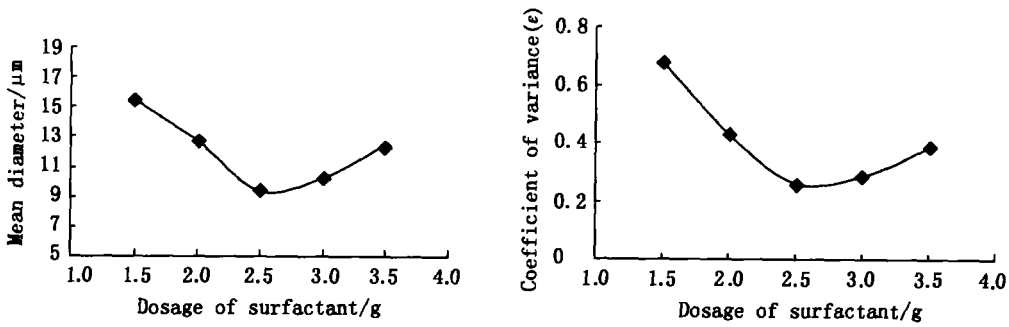

Fig. 2　The effect of the content of SMA on mean diameter and coefficients of variance of microcapsules

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.2 乳化条件对毒死蜱微胶囊粒径大小及分布的影响

在微胶囊的制备过程中, 微胶囊的粒径大小及其分布在相当程度上取决于初始乳液的粒径大小及分布, 囊芯的乳化效果将直接影响微胶囊的粒径及其分布。本研究采用机械力进行乳化, 测定了不同乳化转速和乳化时间对微胶囊粒径大小及分布的影响 (见表 1), 分别设定 1 000和 2 000 r/min 搅拌 30 min, 1 500 r/min 搅拌 20 min、30 min 和 40 min。结果表明, 转速越快、乳化时间越长, 微胶囊平均粒径越小; 但粒径降低到 3~5 μm 后, 再加快搅拌速度和延长搅拌时间, 平均粒径下降不再明显, 但可使粒径分布更加均匀。

Table 1 The effect of stirring speed and stirring time on the particle size and distribution of microcapsules

Stirring speed /r·min^{-1}	Stirring time /min	Mean diameter /μm	Coefficients of variance (ε)
1 000	30	16.6	0.589 6
1 500	20	14.2	0.532 6
1 500	30	11.6	0.352 6
1 500	40	9.5	0.289 7
2 000	30	8.9	0.254 7

2.3 调酸速度对微胶囊粒径大小及分布的影响

脲醛树脂预聚体在油珠表面发生缩聚反应需要酸来催化, 调酸速度对微胶囊粒径大小及分布也有较显著的影响。调速过快或直接用浓 HCl 调节 pH 值, 形成的微胶囊粒径较大, 分布不均一, 极易出现结块与粘连。这是因为缩聚反应对 pH 值非常敏感, pH 值变化过快, 聚合物相对分子质量急剧增大, 在囊壁沉积太快, 致使微胶囊粒径过大, 粒径分布过宽, 严重时导致发生快速的相分离, 造成结块与粘连[15]。在毒死蜱微胶囊的制备过程中, 调节反应体系 pH 值为 4.0后, 脲醛颗粒方开始在囊芯表面沉积, 沉积后脲醛树脂聚合物具有刚性结构, 微胶囊粒径不再发生显著变化, 因此反应初期应当快速将体系 pH 值调节至 4.0, 以利成形, 之后再逐渐调节 pH 值至 2.5, 使调节 pH 速率与缩聚反应速率相适应以便于均匀沉积。图 3为不同酸化时间对微胶囊粒径大小及分布的影响。酸化时间由 20 min 延长至 60 min 时, 微胶囊平均粒径显著变小, 粒径分布更为集中; 而由 60 min 延长至 80 min 时, 平均粒径及分散系数下降均不明显。因此本研究确定使用体积分数为 2% 的 HCl 在 60 min 内调节反应体系的 pH 值至 2.5, 前 20 min 调节 pH 值为 4.0, 后 40 min 逐渐调节至 2.5。

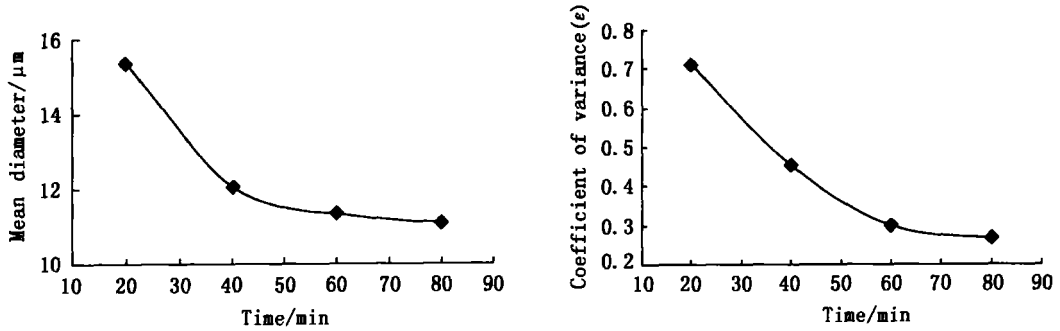

Fig. 3 The effect of acidification time on mean diameter and coefficients of variance of microcapsules

2.4 温度对微囊化过程的影响

反应体系温度对微囊化过程也有较大的影响。升温过快过高, 会造成缩聚反应速率加快, 急剧沉积, 导致微胶囊粒径分布变宽, 甚至可以将微小胶囊包覆成多芯型大胶囊, 所得微胶囊表面形貌也较差, 常有凹陷出现, 见图 4A。此外, 初期升温过高也会导致反应体系粘度降低, 油珠易碰撞聚并, 容易造成微胶囊粒径变大, 粒径分布变宽。因此, 本研究选择乳化和缩聚反应初期温度为 25~30℃, 显微镜检测囊壁开始形成后, 逐步升温至 45℃, 继续包覆固化, 可以得到粒径分布较窄、外形较好的微胶囊。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.5 优化条件下制备的微胶囊

综合以上各因素, 本研究选择的优化条件为: 选用质量分数为 19% 的 SMA 乳液作为分散剂, 分散剂质量分数为总体系的 2.5%; 乳化阶段为 1 500 r/min 搅拌 30 min, 之后调节转速至 800 r/min, 60 min 内分批次加入体积分数为 2% 的 HCl 调节终点 pH 值至 2.5, 固化阶段升温至 45℃。在此条件下制备的微胶囊外形较好 (图 4B), 平均粒径为 8.9 μm, 粒径分散系数为 0.182 6, 包封率高达 99.54%, 结果较为理想。

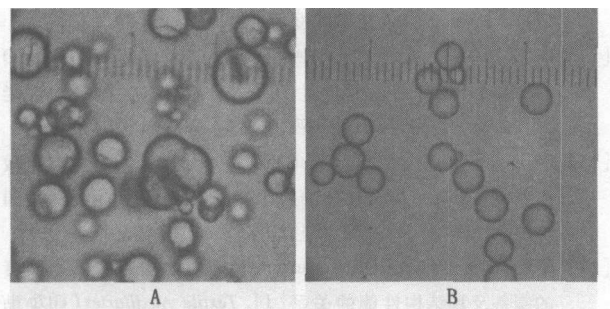

Fig. 4　Poly-nucleus and hollow surface microcapsules (A) and microcapsules prepared (B) under optimal conditions (400×)

2.6 毒死蜱微囊悬浮剂和乳油对韭菜迟眼蕈蚊幼虫毒力的比较

采用滤纸药膜接虫法测得毒死蜱乳油和微囊悬浮剂对 3龄韭菜迟眼蕈蚊幼虫的初始 LC_{50}值分别为 2.05和 3.02 μg/mL (图 5)。使用浸渍后放置 4 d的滤纸处理, 微囊悬浮剂的毒力变化不大, LC_{50}值为 2.85 μg/mL, 而乳油的毒力则开始下降, LC_{50}值为 4.22 μg/mL。这表明毒死蜱微囊悬浮剂有一个初始快速释放期, 因而也有较好的初效。随浸渍滤纸放置天数的延长, 乳油毒力下降较快, 至 32 d时 LC_{50}值为 100.23 μg/mL, 表明毒死蜱在暴露的自然环境中分解较快; 而微囊悬浮剂则表现出明显的缓释效果, 至 32d时 LC_{50}值仍仅为 15.63 μg/mL。由此可见囊膜的存在明显延长了毒死蜱的持效期, 可以减少由环境因素造成的药剂分解流失。

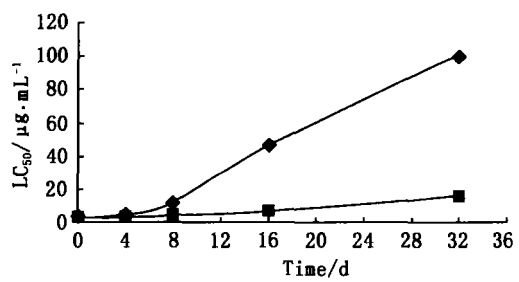

Fig. 5　The bioactivities comparision of chlorpyrifos CS and EC against 3rd-instar larvae of Bradysia odoriphaga

3　小结与讨论

在毒死蜱微囊化过程中, 乳化阶段非常关键, 其对能否成囊和成囊质量影响甚大。一般农药剂型加工中使用的阴离子和非离子型乳化剂虽然对原药溶剂体系的乳化效果较好, 但却不利于成囊, 包封率非常低, 因此尽量不要使用。本研究结果表明, 采用机械乳化, 配合使用 SMA 等高分子分散剂可以很好地解决油相组分的乳化问题。

粒径大小及分布是农药微囊悬浮剂的一个重要质量指标, 农药微囊悬浮剂的粒径大小控制在 1~40 μm 左右比较有利于制剂的物理稳定性。而相同条件下制备的微胶囊, 粒径越小, 囊芯与囊壁的接触面积越大, 药物释放速度越快, 同时, 对原药的分散度越大, 使用时命中靶标的概率也增大; 反之, 则释放慢, 命中靶标的概率减小。粒径分布则会影响药物释放的一致性, 如果可以获得粒径分布均匀的微胶囊, 药物的释放动力学就可以得到较好控制, 有利于形成精确的释放体系[16]。本研究表明, 利用机械搅拌的方式得到的微胶囊粒径呈一定的正态分布, 而改变反应条件, 如增大搅拌速度、延长反应时间以及合适的酸化时间和反应温度等则可以影响微胶囊的分散系数。在本研究选定的优化条件下制备的微胶囊, 粒径分散系数为 0.182 6, 具有明显的单分散性, 粒谱相对较窄。

目前微胶囊的制备技术中以界面聚合、原位聚合及复凝聚相法应用最为广泛。复凝聚相法所用的囊壁材料主要为明胶、阿拉伯胶、海藻酸钠等, 具有天然无毒、环境相容性好的优点, 缺点是价格昂贵, 制备工艺繁琐复杂, 包封率不高, 胶囊稳定性较差, 易受外界环境影响, 限制了其在农药工业中的应用[17]。界面聚合法虽具有反应条件温和、速度快、包封率高和胶囊成形好的特点, 但成囊材料如多元酰氯、多元异氰酸酯及多元胺等价格也相对较高, 且毒性大, 不易贮存, 易产生副反应, 另外反应中需要消耗大量的有机溶剂来溶解单体和有效成分, 也会增加制剂的成本[18]。而以脲醛树脂为囊壁材料的原位聚合法制备农药微胶囊则具有原材料丰富、工艺成熟和成本低的特点,

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

用该法制备的微胶囊包封率高, 性质稳定, 抗水渗透能力强, 外形也较好[19]。该方法虽然反应速度稍慢, 但其成囊材料甲醛和尿素均为价格低廉的化工原料, 综合成本要低于界面聚合技术, 在农药工业中的应用潜力较大。此外, 该微囊化体系具有一定的通用性, 适用于制备以苯、甲苯、二甲苯等为溶剂的农药品种, 如有机磷、拟除虫菊酯类杀虫剂的微囊悬浮剂。

与乳油相比, 微胶囊制剂可以节省大量有机溶剂。以毒死蜱和高效氯氰菊酯为例, 这两种杀虫剂的常用剂型均为乳油, 需要消耗大量二甲苯, 而微胶囊制剂仅需少量的溶剂来溶解原药, 综合成本低于或接近乳油。从防治效果上看, 微囊悬浮剂表现出的缓释性能可以延长持效期, 从而大大提高综合防治效益。

参考文献:

[1] GAO De-lin(高德霖). 微胶囊技术在农药剂型中的应用[J]. Modern Chemical Industry(现代化工), 2000, 20(2): 10-14.

[2] De S, Chester B. Microencapsulated methyl and ethyl parathion insecticide in aqueous carrier[P]. US Patent 959464, 1976-04-25.

[3] YUE Yong-de(岳永德), TANG Feng(汤峰), HUA Ri-mao(花日茂), et al. 混合农药及表面活性剂对毒死蜱光解影响的研究[J]. J Anhui Agric Univ(安徽农业大学学报), 2000, 27(1): 1-4.

[4] DAI Du-yan(戴杜雁). 原位聚合制备微胶囊的方法及其应用[J]. J Tianjin Insti Text Sci Tech(天津纺织工学院学报), 1994, 13(1): 95-101.

[5] FU Ren-chun(付仁春), ZHOU Jing(周菁), YUAN Qing-mei(袁青梅), et al. 制备脲醛树脂阿维菌素微胶囊的研究[J]. Yunnan Chem Tech(云南化工), 2003, 30(4): 14-16.

[6] FENG Wei(冯薇), GE Yan-rui(葛艳蕊), WANG Shen(王申). 用脲醛树脂制备溴氰菊酯农药微胶囊[J]. Chin J Pestic(农药), 2004, 43(2): 73-75.

[7] CHEN Jin-hong(陈金红), LI Xue-feng(李学峰), ZHAN Fu-kang(詹福康). 氟虫腈微囊粒剂农药的制备[J]. Chin J Pestic Sci(农药学学报), 2005, 7(2): 189-192.

[8] LI Jia-cheng(李嘉诚), FENG Yu-hong(冯玉红), LIN Qiang(林强). 原位聚合法制备甲维盐微胶囊的研究[J]. Nat Sci J Hainan Univ(海南大学学报自然科学版), 2005, 23(2): 111-114.

[9] MU Wei(慕卫), LIU Feng(刘峰), JIA Zhong-ming(贾忠明). 韭菜迟眼蕈蚊简便人工饲养技术[J]. Entomol J East China(华东昆虫学报), 2003, 12(2): 87-89.

[10] ZHANG Mao-gen(张茂根), WENG Zhi-xue(翁志学), HUANG Zhi-ming(黄志明), et al. 颗粒统计平均粒径及其分布的表征[J]. Poly Mater Sci Engin(高分子材料科学与工程), 2000, 16(5): 1-4.

[11] MU Wei(慕卫), LIU Feng(刘峰), JIA Zhong-ming(贾忠明), et al. 杀虫剂对韭菜迟眼蕈蚊毒力与药效相关性研究[J]. Chin J Pestic Sci(农药学学报), 2004, 6(3): 53-55.

[12] GUO Hui-lin(郭慧林), WANG Jian-ping(王建平), ZHAO Xiao-peng(赵晓鹏). 绿色电子墨水显示材料的制备和性能[J]. Chin J Mater Res(材料研究学报), 2004, 18(1): 46-51.

[13] QIAN Lei(钱蕾), CHEN Shui-lin(陈水林). 聚电解质在压敏显色微胶囊原位聚合法中的应用[J]. J Chin Texi Univ(中国纺织大学学报), 1997, 23(2): 27-32.

[14] LUO Yan(罗艳), CHEN Shui-lin(陈水林). 分散染料微胶囊的制备及其结构性能的关系[J]. Textile Auxiliaries(印染助剂), 2002, 19(5): 7-10.

[15] ZHENG Li-hui(郑立辉), FANG Mei-hua(方美华), CHEN Si-qing(程四清), et al. 微胶囊化石蜡的制备和热性能[J]. Chin J Appl Chem(应用化学), 2004, 21(2): 200-202.

[16] Jegat C, Taverdet J L. Stirring speed influence study on the microencapsulation process and on the drug release from microcapsules[J]. Polymer Bulletin, 2000, 44: 345-351.

[17] SONG Jian(宋健), CHEN Lei(陈磊), LI Xiao-jun(李效军). Microencapsulate Technology and Application(微胶囊化技术及应用)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2001. 326-340.

[18] LIANG Zhi-qi(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. 4-17.

[19] Brown E, Kessler M, Sottos N, et al. In-situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene[J]. J Microen-capsulation, 2003, 20(6): 7-19.

(Ed. TANG J)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net