

• 研究论文 •

分散、乳化条件及成囊工艺对二甲戊灵微胶囊形成状态的影响

刘彦良, 慕卫, 刘峰*, 韩志任, 马超, 陈召亮

(山东农业大学 植物保护学院, 山东 泰安 271018)

摘要: 研究了分散、乳化条件及成囊工艺对以脲醛树脂为壁材采用原位聚合法制备二甲戊灵微胶囊状态的影响。讨论了不同乳化剂及其配比、不同分散乳化时间、搅拌速度、酸化时间和固化温度对微胶囊包封率、粒径大小及分布情况的影响, 最终确定以聚丙烯酸钠(PAAS)和苯乙烯-马来酸酐(SMA)按4:1(质量比)混合作乳化剂, 1500 r/min搅拌, 分散乳化60 min, 酸化90 min, 50℃固化90 min作为制备二甲戊灵微胶囊的优化工艺条件。在此条件下可以得到平均粒径10 μm左右、粒度分布均匀的球形微胶囊, 包封率在99%以上。

关键词: 二甲戊灵; 微胶囊; 成囊条件; 脲醛树脂; 原位聚合法

中图分类号: TQ450.68

文献标识码: A

文章编号: 1008-7303(2006)02-0152-05

Effect of Dispersing-emulsifying Measures and Encapsulation Parameters on the Appearance of Pendimethalin Microcapsule

LU Yan-liang MU Wei LIU Feng*, HAN Zhi-ren MA Chao CHEN Zhao-liang

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

Abstract Microcapsules of pendimethalin with a urea-formaldehyde resin wall were prepared by an in-situ condensation polymerization reaction in aqueous medium. Several encapsulating parameters including dispersing and emulsifying agent, emulsification time, stirring speed, acidification time and curing temperature on microcapsule appearance quality such as encapsulation rate, particle size, and size distribution were investigated. Optimal reaction conditions were as follows: PAAS and SMA at weight ratio of 4:1, stirring for emulsifying at speed of 1500 r/min and lasted 60 min, acidifying for 90 min, the curing temperature under 50℃ for 90 min. Under these conditions, the mean particle diameter of 10 μm, uniform and spherical microcapsules of pendimethalin were obtained, their encapsulation rate was above 99%.

Key words pendimethalin; microcapsule; encapsulation condition; urea-formaldehyde resin; in-situ polymerization

微囊悬浮剂是当前技术含量高、开发前景好的农药缓释剂型之一, 该剂型能够有效降低农药接触毒性, 延长药效期, 提高稳定性, 减少防治次

数和农药用量^[1, 2]。从20世纪70年代以来, 微囊悬浮剂就成为国内外竞相研究开发的热点剂型, 但由于多数囊壁材料价格昂贵、生产费用高等原

收稿日期: 2006-01-11; 修回日期: 2006-04-19.

作者简介: 刘彦良 (1981-), 男, 硕士研究生, 从事农药应用及农药制剂学研究; * 通讯作者: 刘峰 (1970-), 男, 博士, 副教授, 主要从事农药制剂学及农药毒理学研究. 联系电话: 0538-8242611; E-mail: liu@sdau.edu.cn

因,致使产品发展缓慢。因此开发廉价囊壁材料是当前和今后剂型研究工作的重点^[2]。微胶囊化方法有多种,其中界面聚合法和原位聚合法都是以由单体聚合而成的高分子材料为壁材,具有工艺简单、壁材选择面广、囊形容易控制等特点^[3],而原位聚合法又以设备简单、原料丰富、价格低廉等优点而具有较好的市场化前景。目前,国内已采用此法,以脲醛树脂为囊壁材料开展了溴氰菊酯、氟虫腈、阿维菌素及其苯甲酸盐等农药微囊化的研究^[4~7],但在除草剂的微囊化方面还未见报道。

二甲戊灵(pendimethalin)属二硝基苯胺类选择性除草剂,杀草谱广、安全性高,适用于棉田、玉米田、稻田、花生田及百合科、十字花科、茄科等蔬菜田防除多种单子叶杂草和一年生莎草,且兼治多种阔叶杂草。该药剂在我国蔬菜田,特别是大蒜田已广泛推广,但目前尚存在一些问题。首先,其主要剂型为乳油,含有大量有机溶剂,易对环境造成污染,同时在应用过程中较易粘着在皮肤及其他物品上,存在潜在危险^[8];其次,其对水生生物高毒^[9,10],在地下水位较高的地区应用时对水体存在威胁;第三,在不同地区受土壤类型和温、湿度等条件的影响,二甲戊灵的半衰期为4~90 d不等^[11~14],导致药剂持效期长短不一,影响了其在覆膜大蒜田的应用效果。鉴于农药微囊化技术可以在很大程度上解决上述问题,笔者对二甲戊灵的微囊化方法进行探索,研究了以脲醛树脂为壁材,采用原位聚合法制备有效成分质量分数为20%的二甲戊灵微囊悬浮剂的配方,并考察了分散乳化条件和成囊工艺对微胶囊最终状态的影响。

1 材料与方法

1.1 试验药品

96.8%二甲戊灵(pendimethalin)原药(山东华阳科技股份有限公司),苯乙烯-马来酸酐(SMA)(天津同生化学品有限公司),壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯类乳化剂NP-7P、十二烷基苯磺酸钠(LAS)、聚丙烯酸钠(PAAS)、盐酸、尿素、甲醛(37%)、苯、黄原胶等为市售,化学纯。

1.2 试验仪器

GC-14B气相色谱仪(日本岛津公司);JL-9200激光粒度分析仪(济南微纳仪器有限公司);pHS-3C型精密pH计(上海精密科学仪器有限公司);Motic生物摄像显微镜(Motic中国有限公

司);JJ-1型增力电动搅拌器(金坛市金城国胜实验仪器厂);HH-2型恒温水浴锅(常州国华电器有限公司)。

1.3 微胶囊的制备方法

将10.0 g尿素和24.0 g甲醛混合,用氢氧化钠调节体系pH值至8.0,在70℃下反应1 h得到脲-甲醛预聚物。将20.7 g二甲戊灵原药溶于14.0 g苯中得油相;将脲-甲醛预聚物、乳化剂和水混合得水相;油相和水相倒入三口烧瓶中快速搅拌分散成O/W乳液,用盐酸分阶段调节pH值至2.0,随后逐步升温固化90 min成囊,加去离子水补足至100.0 g即得质量分数为20%的二甲戊灵微囊悬浮剂。在其他条件固定的情况下,测定SMA、NP-7P、LAS、PAAS对二甲戊灵微胶囊状态的影响,优选乳化剂品种;优选后测定改变搅拌分散条件及时间对微胶囊形成状态的影响;在确定分散乳化条件后,设定不同的调酸催化时间和成囊固化温度,测定其对二甲戊灵微胶囊形成状态的影响。

1.4 微胶囊状态的表征方法

采用光学显微镜观察微胶囊形态,用激光粒度分析仪测定粒径大小及分布。包封率采用萃取-气相色谱法测定,方法如下:

称取0.50 g按上述方法制备的20%二甲戊灵微囊悬浮剂于15 mL具塞离心管中,加入8 mL苯后用力振荡30 s,1000 r/min下离心5 min,取苯层。同法萃取3次,合并萃取液,定容至25 mL。气相色谱法测定其中游离二甲戊灵的质量分数,按(1)式计算二甲戊灵微胶囊的包封率。

$$\text{包封率}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

式中: m_1 ——制剂中二甲戊灵的总质量(g);

m_2 ——制剂中游离二甲戊灵的质量(g)。

气相色谱测定条件为色谱柱:0.3 cm(i.d.) $\times$ 180 cm;固定相:3%OV-17/Gas Chrom sorb WAW DM CS 80~100目;检测器:FD;操作温度:进样口240℃,柱温220℃,检测器260℃;载气: N_2 ;载气流量: H_2 75 mL/min, N_2 45 mL/min,空气70 mL/min;进样量:2 μ L。

2 结果与分析

2.1 乳化剂对二甲戊灵微胶囊状态的影响

采用原位聚合法制备微胶囊所要解决的一个关键问题是如何保证从水相中析出的微细树脂颗

粒均匀沉淀到乳液液滴表面以形成胶囊,避免自行在水中沉淀出来凝结成块状树脂^[15],因此要求乳化剂一方面应保证将油性组份充分乳化,另一方面还要避免阻碍囊壁材料在乳液液滴表面的沉积。

由表 1 可知,供试的 4 种乳化剂中, NP-7P 和 LAS 在加工过程中能使油相很好地分散在水相中,其乳化效果较好,但在成囊过程中它们会阻碍脲醛树脂颗粒有效地沉积在油珠表面,因而包封率低。PAAS 和 SMA 均为分子内同时具有亲水和

疏水基团的高分子化合物,有良好的分散、乳化性,均能获得微胶囊,但所形成的微胶囊粒径较大,且不规则或表面凹陷明显。笔者尝试将 NP-7P 和 LAS 与后两者混用,结果包封率仍较低;而将后两者混用却获得了表面光滑、粒径分布均匀的微胶囊。

由表 2 和图 1 可以看出,当 PAAS 与 SMA 按 8: 2(质量比)配合使用时能得到形态较好的微胶囊。PAAS 与 SMA 在不同配比下虽然均能较好地成囊,但 SMA 用量增大,表面凹陷趋于严重;PAAS 增多,则不规则大颗粒也增多。

Table 1 The effect of emulsifying agents on the appearance of pendimethalin microcapsule			
Emulsifier	Emulsification effect The diameter of oil/ μm	Encapsulation rate (%)	Form quality of microcapsules
NP-7P	< 2	< 30	Resin block in the continuous phase
LAS	< 1	0	Hardly find microcapsules
PAAS	22	> 90	Global figure, slippery surface moreover have big and abnormal particles
SMA	14	> 90	The surface of microcapsules is concave obviously

Table 2 The effect of PAAS and SMA mixture on the appearance of pendimethalin microcapsule		
PAAS : SMA (m : m)	Encapsulation rate (%)	Appearance of microcapsules
9 : 1	> 90	Most surface of microcapsules is slippery, but a few is not slippery, moreover also have big and abnormal particle
8 : 2	> 90	The surface of microcapsules is little concave
7 : 3	> 90	The surface of most has microcapsules is concave badly

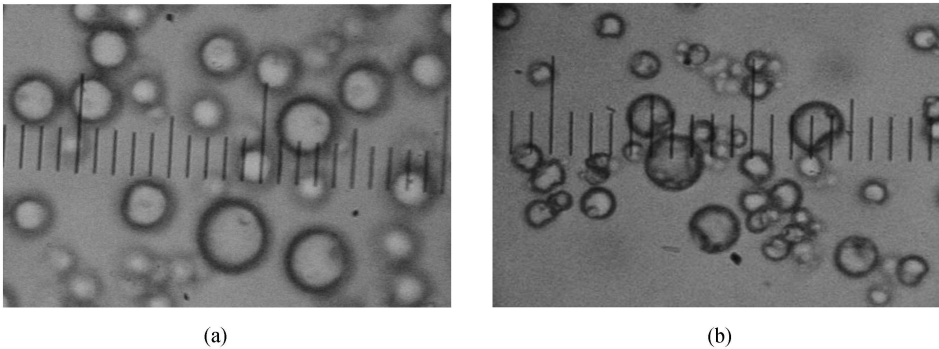


Fig 1 Microcapsules of pendimethalin prepared by PAAS and SMA at weight ratio of 8: 2(a) and 7: 3(b)

2.2 分散乳化时间及搅拌速度对二甲戊灵微胶囊形成状态的影响

在一定乳化剂条件下, 乳化时间和搅拌速度决定了油相分散液滴的大小, 从而影响到最终的成囊状态。

如图 2 所示, 相同搅拌速度 (1 500 r/min) 下, 在搅拌时间为 15、30、60、90 min 时, 所得微胶囊粒

径分别主要分布在 6~ 26 μm 、2~ 20 μm 、2~ 20 μm 、2~ 18 μm , 平均粒径分别为 18.1、10.2、7.9、6.5 μm , 表明随分散乳化时间延长, 微胶囊粒径分布变窄, 粒径减小。其中, 搅拌时间由 15 min 延长至 30 min 时, 微胶囊粒径大小及分布变化较明显, 再延长至 60 min, 直至 90 min 时, 变化不大。因此, 认为在转速 1 500 r/min 下, 搅拌时间以 60 min 较为合适。

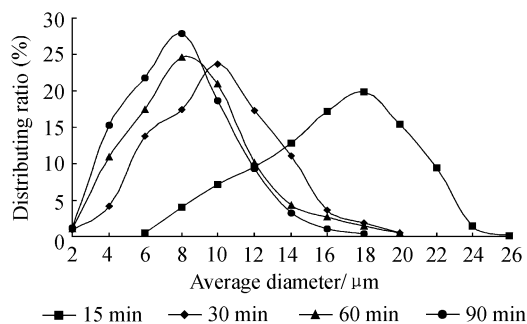


Fig 2 The effect of emulsification time on the particle size and distribution of pendimethalin microcapsules (1 500 r/min)

搅拌速度对分散油珠直径影响较大,适当提高搅拌速度,可以降低油珠的直径,进而缩小微胶囊的粒径。如图 3 所示,同样搅拌 60 min,搅拌速度由 500 r/min 开始并以 500 r/min 的增幅逐步提高到 2 000 r/min 时,所得微胶囊平均粒径分别为 29.3、16.5、10.6 和 8.5 μm ,表明搅拌速度增大,平均粒径明显减小。同时也可以看出,转速达到一定程度后,粒径不再随搅拌速度的增大而明显变化。结合工业化条件及能耗成本考虑,搅拌转速一般控制在 1 500 r/min 左右较为合适。

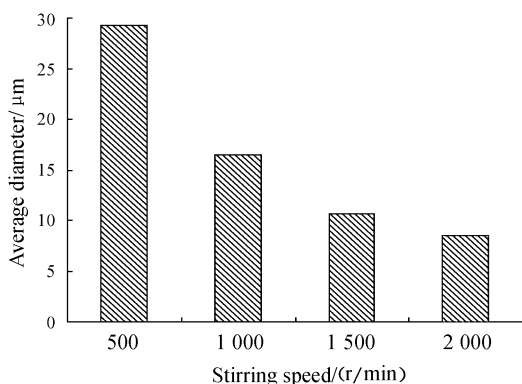


Fig 3 The effect of stirring speed on the particle size of pendimethalin microcapsules

2.3 酸化时间对二甲戊灵微胶囊形成状态的影响

脲醛预聚物发生聚合反应一般需要在酸、碱催化条件下进行,而农药的微囊化多采用酸催化剂,一般在体系 pH 值降低到 5 左右时开始发生缩聚反应,最终 pH 值需要调低至 2~3,这段时间即为酸化时间。此外,为保证脲醛树脂颗粒在乳液表面均匀沉积,成囊时应严格控制体系的 pH 值变

化,酸加入太快,聚合反应过于剧烈,会很快出现凝胶,致使所得微胶囊粒径增大或导致最终成囊不规则。分批多次加酸,延长酸化时间,可控制微胶囊颗粒粒径变小且分布均匀。本研究中,当酸化时间设定为 30、60、90、120 min 时,所得微胶囊的平均粒径分别为 23.3、13.8、9.7、8.1 μm (图 4)。其中酸化时间由 30 min 延长至 60 min 时,粒径降低显著,再延长到 90 min 时,粒径也有较明显下降,而再进一步延长至 120 min 时则变化不大,因此在制备二甲戊灵微胶囊时,调酸时间应控制在 90 min 左右。

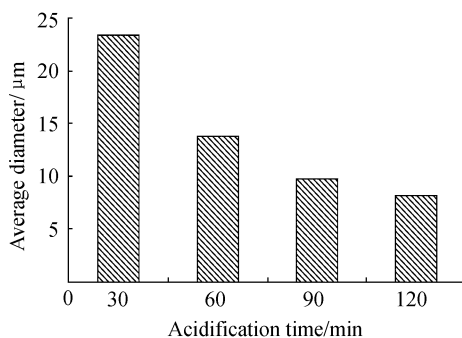


Fig 4 The effect of acidification time on the particle size of pendimethalin microcapsules

2.4 固化温度对二甲戊灵微胶囊形成状态的影响

原位聚合法制备微胶囊时以升温固化较为常用。以不同温度分别固化 90 min,所得微胶囊的状态见表 3。可见,温度过低时,所形成的聚合物相对分子质量太小,微胶囊固化程度低,囊壁薄且粘度高、流动性差,所得微胶囊在自然环境中容易破裂;温度太高时,则会使囊壁材料聚合速度过快,导致微胶囊粒径分布不均匀或颗粒出现严重凹陷,甚至使囊壁过于牢固而使有效成分不能顺利释放,影响药效。由本试验结果可知,以 50℃ 固化即能得到颗粒圆滑、粒径分布均匀、固化较好的微胶囊。

综上所述研究结果,二甲戊灵微囊悬浮剂的优化工艺条件为:以 PAAS 和 SMA 8:2 (质量比) 混合作乳化剂,以 1 500 r/min 搅拌分散乳化 60 min,90 min 内逐步调节体系 pH 值至 2.0,50℃ 下固化 90 min,能够得到表面光滑、粒度分布均匀、平均粒径为 9.6 μm 的球形微胶囊,平均包封率为 99.22%。

Table 3 The effect of curing temperature on the appearance of pendimethalin microcapsules

Curing temperature /℃	Appearance of microcapsules
30	Slippery surface, microcapsules cracked when it was drying
40	Slippery surface, can solidify but easily cracked when it was drying
50	Solidify well global figure, slippery surface, particle size of microcapsules is uniform.
60	Solidify well the surface of any microcapsule is concave, particle size of microcapsules is not very uniform.

3 讨论

微胶囊中活性成分的释放是通过囊壁的扩散渗透或囊壁破裂来实现的, 农药微胶囊的缓释以前一种机制为主^[16]。本研究中二甲戊灵微胶囊的成囊机理是脲醛树脂微细颗粒在囊心油相表面均匀沉积, 形成的囊壁上存在着大量微小缝隙, 以此控制药剂释放速度。一般认为, 微胶囊粒度分布越均匀, 形状越规则, 则每个囊的释放速度也就越接近一致, 药剂整体释放动态及时间也就越容易把握, 如果每个微胶囊颗粒彼此完全一样, 则可以达到精确的控制释放。因此笔者认为微胶囊颗粒的粒径大小及分布情况不只是微胶囊外观形态的简单表征, 也是微胶囊质量指标的重要组成部分, 需要加以控制。

采用以水为分散介质的原位聚合法制备以脲醛树脂为壁材的微胶囊时, 乳化剂种类、分散乳化时间、搅拌速度、酸化时间对微胶囊粒径大小及分布的影响是显著的^[11-15], 对上述因素进行细致优化并在生产过程中严加控制可以有效地提高产品质量。本研究表明, 乳化剂品种确定后, 随着分散乳化时间和酸化时间的延长、搅拌速度的增大, 二甲戊灵微胶囊颗粒的平均粒径会逐渐降低, 且分布趋于集中, 这就要求实际生产时应该寻求能耗和质量的最佳平衡点。由于农药种类多, 不同农药品种所需要的上述条件可能存在差异, 其规律性尚需要通过研究改变农药品种, 变化配方组成如溶剂、乳化剂以及变化工艺条件等因素对产品最终质量的影响来进一步归纳和总结。

参考文献:

[1] SONG Jian (宋健), CHEN Lei (陈磊), LIXiao-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.

[2] 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

[3] SONG Jian (宋健), LIU Dong-zhi (刘东志), ZHANG Tian-yong (张天永). 微胶囊及微胶囊化技术的研究进展 [J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 1999, (1): 42-

44.

[4] FENG Wei (冯薇), GE Yan-nui (葛艳蕊), WANG Shen (王申). 用脲醛树脂制备溴氟菊酯农药微胶囊 [J]. Pesticides (农药), 2004 43(2): 73-75

[5] YUAN Qing-mei (袁青梅), YANG Hong-wei (杨红卫), ZHANG Fa-guang (张发广), et al 生物农药微胶囊制备研究 [J]. Natural Science J Yunnan Univ (云南大学学报自然科学版), 2005 27(1): 57-59

[6] 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]. Natural Science J Hainan Univ (海南大学学报自然科学版), 2005 23(2): 111-114

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

[8] Alavanja M C R, Dosencic M, Sananic C, et al Pesticides and lung cancer risk in the agricultural health study cohort [J]. American J Epidemiology, 2004 160(9): 876-885.

[9] Isensee A R, Dubey P S. Distribution of pendimethalin in an aquatic microecosystem [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1983 30(2): 239-244

[10] Fliedner A. Ecotoxicity of poorly water-soluble substances [J]. Chemosphere, 1997, 35: 295-305

[11] Singh S B, Kulshresha G. Microbial degradation of pendimethalin [J]. J Environ Sci Health (Part B) Pestic Food Contam AgricWastes, 1991 26(3): 309-321.

[12] Zindahl R L, Catzone P. Degradation of pendimethalin in soil [J]. Weed Sci, 1984, 32(3): 408-412

[13] Kulshresha G, Singh S B. Influence of soil moisture and microbial activity on pendimethalin degradation [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1992, 48(2): 269-274

[14] Gasper JJ, Street JR, Harrison SK. Pendimethalin efficacy and dissipation in turfgrass as influenced by rainfall incorporation [J]. Weed Sci, 1994 42(4): 586-592

[15] WANG Yun-tao (王允韬), GUO Hui-lin (郭慧林), WANG Jian-ping (王建平), et al 脲甲醛缩聚物制备电子墨水微胶囊研究 [J]. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2004, (2): 268-272

[16] ZHOU Jing (周菁), LIXiao-fei (李晓飞), CHEN Tao (陈韬), et al 农药微胶囊剂及其控制释放机理 [J]. J Yuxi Teachers College (玉溪师范学院学报), 2003, 19(6): 28-30.

(Ed. JIN SH)