

生物农药微胶囊制备研究*

袁青梅¹, 杨红卫², 张发广³, 王兴¹, 郑保忠¹

(1. 云南大学材料科学与工程系, 云南昆明 650091; 2. 昆明陆军学院, 云南昆明 650207;
3. 昆明水泥股份有限公司, 云南昆明 650109)

摘要:报道以蜜胺树脂作为囊壁材料,使用原位聚合法对生物农药阿维菌素进行包囊,制备微胶囊制剂.结果表明蜜胺树脂是较好的生物农药用微胶囊缓释剂型的囊壁材料,其制备工艺简单,具有良好的外观形貌、粒径大小分布、稳定性、悬浮性等,包封率为83.24%.

关键词:微胶囊;原位聚合法;阿维菌素;蜜胺树脂

中图分类号:TQ 450.6 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-7971(2005)01-0057-03

微胶囊技术是以天然或合成的高分子材料作为囊壁,通过化学法、物理法或物理化学法将活性物质(囊心)包裹起来形成具有半透性或密封囊膜的1种技术.其优势在于形成微胶囊时,囊心被包覆与外界环境隔离,在适当条件下,破壁后能将囊心释放出来,可使囊心免受外界的温度、氧气和紫外线等因素的影响^[1].生物农药中微胶囊技术的应用报道较少,由于它拥有诸多的优点和功能,已经引起广泛关注.尤其是社会对安全、环境、生态和可持续发展的意识不断增强,生物农药不断地被开发与应用之际,微胶囊剂将成为生物农药制剂的重要发展方向.

实验以蜜胺树脂为囊壁,使用原位聚合法对阿维菌素进行包囊,制备微胶囊制剂,并对该制剂的性能及制备工艺进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 三聚氰胺、甲醛、三氯甲烷、氢氧化钠、盐酸、甲醇、聚乙烯醇、十二烷基硫酸钠:分析纯,上海化学试剂公司;石油醚:化学纯,上海化学试剂公司;阿维菌素:云南省工业微生物发酵工程重点实验室提供.

JJ-1型精密增力电动搅拌器、78-1磁力搅拌器:常州国华电器有限公司;UV-VIS紫外/

可见分光光度计:上海天美科学仪器有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 三聚氰胺-甲醛预聚体的制备 三聚氰胺和 $w = 37\%$ 的甲醛溶液,按质量比2:1混合搅拌.用2%的NaOH溶液调节pH值至8~9,搅拌下加热至70℃,反应至三聚氰胺完全溶解,用2倍于甲醛体积的水稀释,继续反应约10 min,得三聚氰胺-甲醛预聚体水溶液.

1.2.2 微胶囊的制备 将1 g阿维菌素充分溶解于10 mL三氯甲烷中,加入20 mL石油醚,高速搅拌充分混合.再加0.7%的十二烷基硫酸钠水溶液70 mL,搅拌下进行乳化分散,制成O/W型稳定乳液.10 min后,加入上述预聚体水溶液30 mL,混合搅拌.用HCl调节pH值至3~4,生成蜜胺树脂囊壁材料.并包覆成胶囊后,升温至40~60℃.加入0.2%的聚乙烯醇50 mL作分散剂,保温反应3 h即得到微胶囊.

2 结果与讨论

2.1 微胶囊外观形貌 从扫描电镜照片(图1)看,微胶囊圆整,表面光滑,结构较致密.

2.2 反应温度与时间 预聚体的制备仅需反应10 min,但稳定性较差,不可长时间保存,易生成白色自聚物.反应温度低于60℃,三聚氰胺不与甲醛

* 收稿日期:2004-05-24

基金项目:云南省自然科学基金资助项目(2002E0005Q).

作者简介:袁青梅(1976-),女,彝族,讲师,主要从事高分子材料及有机化学方面的研究.

溶液发生预聚反应,温度高于 75 ℃,预聚体迅速发生缩聚反应,自身缩聚成白色固状物.因此温度应在 70 ℃左右.在微胶囊制备过程中,反应初期的 1 h 内,温度超过 40 ℃,乳液极易破乳,形成粗颗粒或破状物.或使反应过快,预聚体无法在油滴表面缩聚,自聚出来,致使实验失败.所以在该时间段,须保持室温.到反应后期,适当升温有助于囊的固化,提高成囊质量,但不宜超过囊心物质和预聚体的沸点.因此可适当加温至 45 ℃左右.反应时间在 4 h 左右.

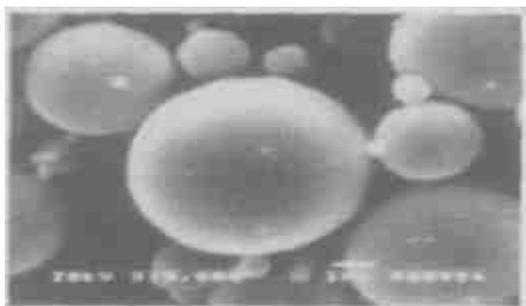


图 1 蜜胺树脂微胶囊 SEM 照片(×4 000)

Fig. 1 SEM photograph of melamine resins microcapsules (×4 000)

2.3 搅拌速率对粒径大小 分布的影响 搅拌速率的增大,液滴分散得很细,但搅拌在不间断地进行,液滴有再合并的可能.为了使液滴来不及合并,减少大粒子的生成,得到粒径分布均匀的微胶囊,搅拌必须达到一定的速度.但搅拌速率的增大不是无限的,过大会导致破乳而得不到微胶囊^[2].在实验中,采用 3 种搅拌速率:200,500,1 000 r/min,其他实验条件相同的情况下,制备微胶囊,分别取 3 种制成的样品,用显微镜系统粒径测量程序测量微胶囊的粒径大小及其分布,测量的数目不少于 200 个,计算其平均粒径.根据实验数据,得图 2.由图 2 可见,随着搅拌速率的增大,微胶囊平均粒径明显减小,其分布也变窄.对于农药微胶囊来说,粒径大于 100 μm 时,难以保证喷洒时的分散性,粒径小于 10 μm,喷洒时易出现农药漂移现象^[3].因此最佳的搅拌速率选择 500 r/min,该速率下制备出的微胶囊粒径在 10~60 μm 内,符合农药微胶囊的要求.

2.4 微胶囊的包封率 包封率是指微胶囊中阿维菌素的含量与实际投药量的质量比值,计算公式为

$$\text{包封率} = \frac{\text{微胶囊中阿维菌素含量}}{\text{实际投药量}} \times 100\% \quad (1)$$

本实验采用紫外分光光度法确定包封率.阿维菌素在 245 nm 有最大吸收峰,蜜胺树脂在此波长范围内基本上无吸收.实验方法为:精确称量一定量的阿维菌素,用甲醇溶解定容,然后分别吸取 1, 1.5 和 2 mL 于 10 mL 容量瓶内,甲醇定容,在 245 nm 处测定吸光度,得到质量浓度 (g/mL) 和吸光度 A 的回归方程

$$= 0.0055A - 0.0023, \\ r = 0.997. \quad (2)$$

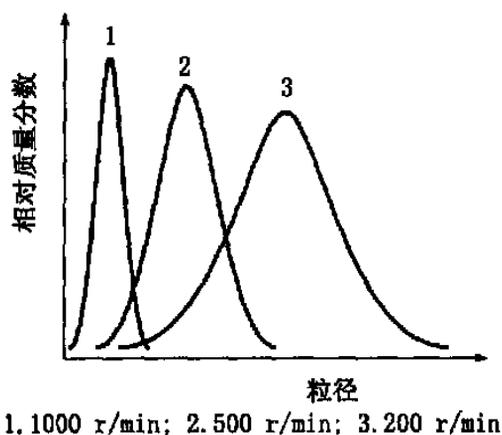


图 2 微胶囊粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution of microcapsule

再量取 20 mL 微胶囊乳液,用去离子水冲洗过滤数遍后,用过量的甲醇溶液冲洗过滤 3 遍,经过冲洗后再继续冲洗的甲醇溶液的吸光度已趋于零,故可认为未包覆的阿维菌素已提取完全,取此甲醇溶液待测.再用同样方法处理空白微胶囊作为参比液.在 245 nm 处测定其吸光度,根据测得的吸光度,由式(1),(2)可以计算出蜜胺树脂微胶囊的平均包封率为 83.24%.

2.5 微胶囊的悬浮性 悬浮性是农药制剂特别关心的问题,如果农药制剂出现分层现象,这在农药的施用、保存方面都存在很大的问题,并且影响到农药的外观质量及商品价值.实验结果表明,蜜胺树脂微胶囊产品经放置 24 h 后仍为稳定、均匀的白色乳状溶液,并且继续放置 1 个月以上仍不发生外观变化.

2.6 微胶囊的贮存稳定性 取微胶囊产品 3 份,每份用去离子水稀释成 20 mL 密封保存在试管中.将其分别置于(50 ± 2) ℃、室温(25 ℃)、0 ℃ 的

环境中储存 14 d 后取出样品,用显微镜下观察其形状变化,并用甲醇溶液溶解微胶囊释放出的阿维菌素,用紫外分光光度计测量微胶囊中阿维菌素含量的变化情况.结果表明,微胶囊在外形上没有发生很大的变化,50 ℃ 下还变得更加圆整和光滑.包封率在 0 ℃ 温度下保存时会有约 0.06% 的减少,在 50 ℃ 温度下保存时会有约 0.2% 的减少,室温条件下保存的微胶囊包封率无明显改变.说明该微胶囊制剂具有良好的热稳定性,适于长期保存.

2.7 微胶囊与阿维菌素的缓释性比较 分别取一定量的阿维菌素微胶囊以及阿维菌素原药(质量与微胶囊中阿维菌素含量相等)放置于自制的滤布小袋中,扎口,密闭.分别将小袋悬挂浸没于盛有释放介质(磷酸盐缓冲液 + 30% 甲醇,100 mL)的锥形瓶中.将锥形瓶放到水浴恒温振荡器中,37 ℃ 恒温水浴,60 r·min⁻¹ 振荡.间隔一定的时间取样,用紫外分光光度计在 200 nm 处测量其吸光度.结果表明,在相同的时间间隔内,制成微胶囊的阿维菌素的吸光度明显要小于阿维菌素原药的吸光度(见表 1).由于吸光度与其质量浓度成正比,可推断出蜜胺树脂微胶囊具有明显的缓释性能,可以缓慢地释放包裹在微胶囊中的阿维菌素.

3 结 论

目前,微胶囊在生物农药上的应用仍有一定的局限性,问题的关键在于微胶囊壁材、助剂的选择,以及微胶囊化技术改进问题^[4].通过对蜜胺树脂微胶囊的性能进行具体研究,发现其为较好的生物农药用微胶囊缓释剂型的囊壁材料,形成的微胶囊

有很好的韧性和抗渗透性,而且耐磨性、耐热性和耐水性良好^[1].

表 1 微胶囊和阿维菌素原药溶液随放置时间推移的吸光度变化

Tab. 1 Absorbency of avermectin and avermectin microcapsules

时 间	阿维菌素原药溶液	阿维菌素微胶囊溶液
2 h	0.636	
4 h	1.005	0.367
6 h	1.115	0.585
24 h		0.701
6 d	2.012	
7 d	2.234	1.285

参考文献:

- [1] 梁治齐.微胶囊化技术及应用[M].北京:中国轻工业出版社,1999.
- [2] ZANDI M, POURJAVADI A, HASHEMI S A, et al. Preparation of ethyl cellulose microcapsules containing perphenazine and polymeric base on acryloyl chloride for physical and chemical studies of drug release control [J]. Polymer International, 1998, 47: 413—418.
- [3] 莫秀梅. 农药缓释剂的研究 - [J]. 功能高分子学报, 1989, 2(1): 12—18.
- [4] 袁青梅, 杨红卫, 杨 恺, 等. 微胶囊农药新剂型[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2002, 24(1): 95—97.

Study on the biopesticides microcapsules

YUAN Qing-mei¹, YANG Hong-wei², ZHANG Fa-guang³, WANG Xing¹, ZHENG Bao-zhong¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. Kunming Military Academy of the PLA, Kunming 650207, China; 3. Kunming Cement Inc., Kunming 650109, China)

Abstract: This article is concerned with the technology of preparation of avermectin microcapsule by in situ polymerization. It mainly studied the characteristics and properties of the microcapsule. The result of experiments show that microcapsule has good microcapsules' shape, particle size, stability, dispersibility. The encapsulation efficiency is 83.24%.

Key words: microcapsules; in situ polymerization; avermectin; melamine resin