

◆ 研究与开发 ◆

高浓度高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂的制备

王丹, 范文娟, 张小祥, 秦敦忠*

(南京林业大学 化学工程学院, 南京 102982)

摘要:以水为介质,聚脲为囊壁材料,采用界面聚合法制备了30%高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂。考察了囊芯溶剂、乳化剂和囊壁材料的质量分数、固化温度和固化时间等对微囊悬浮剂的影响。结果表明,囊芯溶剂选用溶剂油150#,质量分数为30%时,微囊的冻融稳定性最好;乳化剂选用非离子型乳化剂SP 7123,质量分数为4%时,囊形圆整,冻融稳定性最好;囊壁材料选用二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)为聚合单体,质量分数为3%时,可制备出速释型微囊。50℃下固化3 h制备的样品,微囊形貌良好,囊间无粘连,热贮、冷贮、冻融试验均合格,样品质量稳定。

关键词:高效氯氟氰菊酯;微囊悬浮剂;界面聚合;聚脲;配方

中图分类号:TQ 450.6+7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2019.03.007

Preparation of High Concentration *Lambda*-Cyhalothrin CS

Wang Dan, Fan Wen-juan, Zhang Xiao-xiang, Qin Dun-zhong*

(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: In this experiment, the *lambda*-cyhalothrin 30% CS was prepared by interfacial polymerization, using water as the medium and polyurea as the wall material. The effects of solvents and wall material content, curing temperature and curing time on the formation of CS were investigated. The results showed that the freeze-thaw stability of the microcapsules was the best when the solvent was 150 # and the mass fraction was 30%. The rapid-release microcapsules could be prepared when the wall material was diphenylmethane diisocyanate (MDI) and the mass fraction was 3%.

Key words: *lambda*-cyhalothrin; CS; interfacial polymerization; polyurea; formula

高效氯氟氰菊酯(*lambda*-cyhalothrin),又名三氟氯氟氰菊酯、功夫菊酯,属神经性毒剂,杀虫活性高。高效氯氟氰菊酯以触杀和胃毒作用为主,并有一定的驱避作用,是目前使用最普遍的拟除虫菊酯类杀虫剂之一,主要用于防治农业及卫生害虫^[1]。由于其具有较强的皮肤致敏性,因此将高效氯氟氰菊酯制成微囊剂可以降低其刺激性和急性毒性^[2]。

微囊化是将微小粒子或液滴采用天然或合成高分子壁材包覆,形成具有多种性能的微型胶囊的技术^[3]。在农药领域,较为常见的微囊剂是微囊悬浮剂,应用时用水稀释后喷雾施药^[4]。农药微囊化能够提高制剂的稳定性,延长持效期,降低药剂对高等

动物及非靶标生物的毒性,因此备受农药企业的关注^[5-8]。农药微囊悬浮剂有多种制备方法,其中界面聚合法是工业化生产中最常用的方法之一^[9]。

目前,关于高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂制备方法的报道很多,大多数集中在低含量(有效成分质量分数在20%以下)。冯建国等^[10]采用溶剂挥发法制备了高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂,以二氯甲烷为溶剂,较难工业化;韩京坤等^[11]以酚醛环氧树脂-二元胺聚合物为壁材制备高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂;向家来等^[12]以界面聚合法制备2.5%高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂;陆静等^[13]以脲醛树脂为壁材制备了20%高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂。然而,将农药加工成

收稿日期:2018-10-19

基金项目:江苏精禾界面科技有限公司基金项目

作者简介:王丹(1993—),女,硕士。E-mail:18362985053@163.com

通讯作者:秦敦忠(1973—),男,博士,研究员。E-mail:qindz@126.com

高含量的制剂可有效减少助剂的相对用量,从而节约生产成本,减轻环境污染^[14]。

本研究采用界面聚合法制备30%高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂,并考察了囊芯溶剂和囊壁材料的质量分数、固化温度和固化时间等条件对微囊悬浮剂的影响,同时对制得的微囊悬浮剂性能进行表征。

1 材料与方法

1.1 材料

97%高效氯氟氰菊酯原药,江苏扬农化工股份有限公司;二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、乙二胺、溶剂油150#,江苏华伦化工有限公司;乳化剂SP 7123(非离子乳化剂)、分散剂SP 7280(高分子分散剂)、分散剂SP 7290(高分子分散剂)、分散剂SP 7450(高效润湿分散剂),江苏擎宇化工科技有限公司;消泡剂;防腐剂;黄原胶;甘油。

高剪切分散乳化机(FM200A),上海弗鲁克流体机械制造有限公司;数显恒温水浴锅(HH-S1),江苏正基仪器有限公司;精密增力电动搅拌器(JJ-1),江苏杰瑞电器有限公司;隔水式培养箱(GHP-9080),上海精恒传感器制造有限公司;生物显微镜(BM2000),南京江南永新光学有限公司;超高分辨率台式(桌面式)扫描电镜(EM-30Plus),韩国COXEM公司;激光粒度分布仪(Bettersize2600),

丹东百特仪器有限公司;液相色谱仪(LC-20AD),岛津公司。

1.2 高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂制备过程及原理

高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂制备工艺流程见图1。

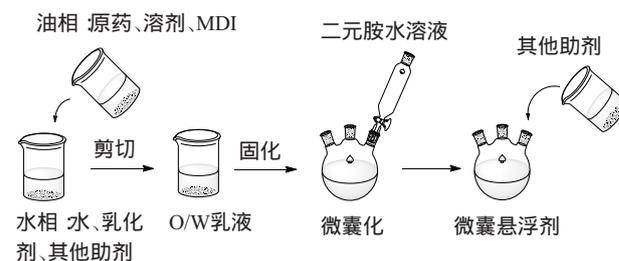
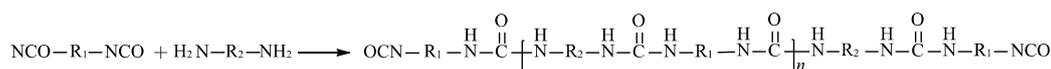
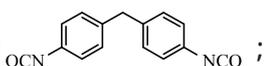


图1 高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂制备工艺流程

称取一定量的高效氯氟氰菊酯原药溶解在溶剂油150#中,完全溶解后加入MDI,充分搅拌形成油相,然后将油相倒入溶有乳化剂的水相中,高剪切乳化得到O/W乳液。将此混合液转移到三口烧瓶中继续搅拌,边搅拌边缓慢滴加二元胺水溶液,反应完全后,继续搅拌,并进行保温固化,制得高效氯氟氰菊酯微胶囊。在制得的微胶囊中加入分散剂、增稠剂、防腐剂等助剂形成微囊悬浮剂。

涉及到的主要反应方程式如下:



其中, $\text{NOC}-\text{R}_1-\text{NCO}$ 为 ;

$\text{H}_2\text{N}-\text{R}_2-\text{NH}_2$ 部分来自外部添加的乙二胺,一部分来自MDI与水反应的产物。

1.3 性能表征

按照《Manual on development and use of FAO and WHO specifications for pesticides》(2010)中关于微囊悬浮剂的各项性能指标要求,对制得的30%高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂样品进行性能表征。

1.3.1 微囊形态和粒径的测定

所制高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂用清水稀释

10倍后,采用光学显微镜观察微囊的外观、形状、分布等拍照,通过扫描电子显微镜观察微囊的微观形态并拍照。用激光粒度分布仪测定微囊的粒径分布和平均粒径。

1.3.2 包封率测定

称取一定量微囊悬浮剂加入具塞离心管内,加入甲醇振荡提取游离的高效氯氟氰菊酯,在高速离心机中离心,取上清液,并用甲醇提取3次,然后将提取液合并,用高效液相色谱测定高效氯氟氰菊酯质量分数,并按下式计算制备的高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂的包封率。

$$\text{包封率}/\% = \frac{\text{高效氯氟氰菊酯总量} - \text{游离的高效氯氟氰菊酯量}}{\text{高效氯氟氰菊酯总量}} \times 100$$

1.3.3 悬浮率测定

用标准硬水将待测试样配制适当浓度的悬浮液。在规定条件下,于量筒中静置一段时间,测

定底部1/10(25 mL)悬浮液中有效成分质量分数,计算其悬浮率。试样中有效成分悬浮率 $w(\%)$ 按下式计算。

$$w/\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times \frac{10}{9} \times 100$$

式中 m_1 为配制悬浮液所取试样中有效成分质量, g; m_2 为量筒底部 25 mL 悬浮液中有效成分质量, g; $\frac{10}{9}$ 为换算系数。

1.3.4 微囊贮存稳定性测定

取微囊悬浮剂样品, 分别于 $(54 \pm 2)^\circ\text{C}$ 贮存 14 d 及 -6°C 贮存 7 d, 用显微镜结合粒径分布仪观察贮存后微囊的形态变化情况, 由此确定微囊的贮存稳定性。

1.3.5 微囊释放行为研究

取少量微囊悬浮剂均匀铺在载玻片上, 同时将稀释 40 倍的微囊悬浮剂进行相同操作, 待完全干燥后在显微镜下拍照对比。

2 结果与讨论

通过对囊芯溶剂的种类以及用量、乳化剂种类及用量以及囊壁材料的用量; 工艺方面包括固化温度以及固化时间的考察, 确定了 30% 高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂的配料组成。其配方组成为高效氯氟氰菊酯 32%、溶剂油 150# 14%、分散剂 SP 7450 2%、乳化剂 SP 7123 1.9%、分散剂 SP 7290 1.4%、壁材 SP 7311 1.4%、壁材二异氰酸酯 1.4%、防腐剂 0.5%、消泡剂 0.12%、增稠剂黄原胶 0.1%, 水补足 100%。

2.1 溶剂种类及用量的筛选

高效氯氟氰菊酯原药为固体, 加热熔融后, 黏度过大, 需要添加溶剂调节成黏度适宜的均一油相, 以便包覆。本研究对比了二甲苯、异氟尔酮、*N*-甲基吡咯烷酮和溶剂油 150#, 其中溶剂油 150# 对高效氯氟氰菊酯溶解度较好, 且界面聚合反应容易控制。因此选用溶剂油 150# 为囊芯溶剂。

囊芯溶剂用量筛选试验结果见表 1。由表 1 可知, 当原药与囊芯溶剂质量比为 8:2 时, 界面聚合反应不易控制, 容易发生暴聚; 而囊芯溶剂比例过高时, 则制剂有效成分含量偏低。因此, 本研究中原药与囊芯溶剂比例为 7:3 时, 既满足样品稳定性要求, 又可得到高含量微囊悬浮剂。

表 1 囊芯溶剂用量对反应结果的影响

$m(\text{原药}) : m(\text{溶剂})$	现象
6 : 4	样品冻融、热贮均过关
7 : 3	样品冻融、热贮均过关
8 : 2	反应开始不久即发生暴聚

2.2 囊壁材料用量的选择

囊壁材料用量对微囊包封率和稳定性的试验

结果见表 2。由表 2 可知, 随着囊壁材料用量的增加, 微囊的包封率逐渐增大。用量低于 3% 时, 微囊不稳定, 冷贮出现析晶; 用量大于 3%, 小于 5% 时, 包封率变化不大; 用量达到 5% 时, 微囊容易出现粘连不稳定。在囊壁材料用量 3% 时, 制得的微囊包封率大于 95%, 且质量稳定。

表 2 囊壁材料用量对包封率和稳定性的影响

用量/%	包封率/%	稳定性
1	72.3	冷贮大量析晶
2	85.6	冷贮少量析晶
3	95.4	良好
4	95.5	良好
5	95.8	微囊粘连

2.3 乳化剂种类的选择

合适的乳化剂有助于制备形貌良好、粒径均一的微囊。本试验对乳化分散剂 SP 7123、SP 7125、SP 7280 进行筛选。选用 SP 7123 为乳化剂, 所制微囊剪切后粒径为 2~3 μm , 形貌圆整, 均匀; 选用 SP 7125 为乳化剂, 所制微囊剪切后粒径 1 μm 左右, 固化时有少许颗粒析出; 选用 SP 7125 为乳化剂, 所制微囊剪切后表面出现少许浮油, 固化过程中浮油逐渐增多。因此, 选用 SP 1723 为乳化剂。

2.4 乳化剂用量的筛选

乳化剂用量合适, 则所制高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂稳定性良好。对乳化剂 SP 7123 用量的筛选试验结果见表 3。

表 3 乳化剂用量对反应结果的影响

用量/%	实验现象
2	剪切后微囊表面少许浮油, 固化过程中浮油增多
3	固化过程无异常, 冷贮析晶
4	剪切后粒径 2~3 μm , 微囊形貌圆整, 稳定性合格
5	剪切后粒径 1~2 μm , 固化过程无异常, 冷贮 3 个周期析晶
6	剪切后粒径 1 μm 左右, 冷贮 1 个周期大量析晶

由表 3 实验现象可以看出, 当乳化剂 SP 7123 用量为 4% 时, 制得的微囊形貌圆整、粒径均匀, 且稳定性合格。

2.5 固化温度对微囊形成的影响

固化温度是形成牢固微囊体系的一个重要因素。确定固化时间为 3 h, 通过观察实验现象以及冷热贮稳定性以确定固化温度, 试验结果见表 4。结果表明, 固化温度在 50°C 时, 界面聚合反应速度可控, 制备的微囊悬浮剂样品稳定性合格。

2.6 固化时间对微囊稳定性的影响

固化时间对微囊稳定性影响比较大。固化时间

太短,形成的微囊冻融实验不合格;固化时间过长,则会浪费能源并增加成本。本试验在固化温度50℃条件下确定固化时间,实验结果见表5。

表4 固化温度对微囊形成的影响

温度/℃	实验现象
30	聚合反应速度慢,滴入乙二醇后易反应不均,导致膏化
40	聚合反应交联度不够,冷贮析晶
50	固化过程无异常,稳定性良好
60	反应温度过高,出现暴聚

表5 固化时间对微囊稳定性的影响

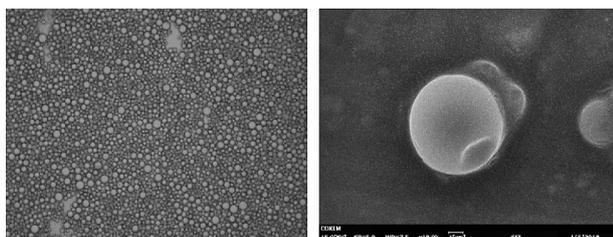
固化时间/h	实验现象
1	冷却至室温后即析晶
2	冻融1个周期后,析晶,并逐渐加剧
3	囊形完整,稳定性合格
4	囊形完整,稳定性合格

结果表明,50℃条件下固化,时间小于3 h时,所形成的微囊稳定性差,不利于贮存;时间超过3 h,微囊稳定性均合格。综合以上结果,选择50℃条件下固化3 h,所得微囊悬浮剂样品稳定性良好。

2.7 微囊及微囊悬浮剂的检测与表征

2.7.1 微囊形貌观察

通过光学显微镜以及扫描电子显微镜对微囊进行观察,如图2所示。从图2可以看出,微囊形貌圆整,形态良好,且分布较为均匀。



a—光学显微镜(400倍) b—扫描电子显微镜(10 000倍)

图2 高效氯氟氰菊酯微囊形态

2.7.2 制剂控制项目指标检测

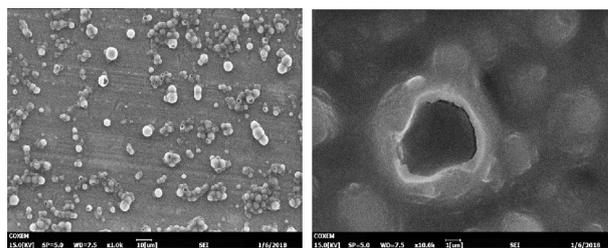
所制30%高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂质量指标检测结果见表6。

表6 制剂指标检测结果

项目	指标	检测结果	评价
有效成分质量分数/%	30	30	优
pH值	6.0~8.0	7.3	合格
悬浮率/%	≥90	98	合格
封装率/%	≥90	97	合格
D_{50} 值/ μm		3.23	优
冻融稳定性	合格	合格	合格
热贮稳定性	合格	合格	合格

2.7.3 微囊释放行为的研究

通过不同倍数的扫描电镜观察微囊干燥1.5 h后的形貌,观察结果见图3。由图3可知,烘干后微囊发生一定程度地破囊。本试验所制微囊释放速度很快,满足速释要求。



a—扫描电子显微镜(1 000倍) b—扫描电子显微镜(10 000倍)

图3 显微镜下微囊释放行为

3 结论

以聚脲为囊壁材料,利用界面聚合法制备30%高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂。实验结果表明,囊芯溶剂选用溶剂油150#,其质量分数为30%时,微囊的冻融稳定性最好;乳化剂选用非离子型乳化剂SP 7123,其质量分数为4%时,囊形圆整,冻融稳定性最好;囊壁材料选用二苯基甲烷二异氰酸酯作为聚合单体,其质量分数为3%时,可制得速释型微囊;50℃条件下固化3 h样品,微囊形貌良好,囊间无黏连,热贮、冷贮、冻融试验均合格,质量稳定。

参考文献

- [1] 徐汉虹. 植物化学保护学(第四版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2007: 87.
- [2] Scher H B, Rodson M, Lee K S. Microencapsulation of Pesticides by Interfacial Polymerization Utilizing Isocyanate or Aminoplast Chemistry [J]. Pestic Sci, 1998, 54 (4): 394-400.
- [3] 丑靖宇, 谭利, 孙俊, 等. 330 g/L二甲戊灵微囊悬浮剂的制备 [J]. 农药, 2015, 54 (1): 26-30.
- [4] 华乃震. 农药微胶囊剂的加工和进展(1) [J]. 现代农药, 2010, 9 (3): 10-14; 18.
- [5] 李北兴, 张大侠, 张灿光, 等. 微囊化技术研究进展及其在农药领域的应用 [J]. 农药学报, 2014, 16 (5): 483-496.
- [6] Aghbashlo M, Mobli H, Rafiee S, et al. Optimization of Emulsification Procedure for Mutual Maximizing the Encapsulation and Exergy Efficiencies of Fish Oil Microencapsulation [J]. Powder Technol, 2012 (225): 107-117.
- [7] Li B X, Guan L, Wang K, et al. Formula and Process Optimization of Controlled-Release Microcapsules Prepared Using a Coordina-

(下转第 38 页中)

表 1 方法的精密度实验测定结果

有效成分	质量分数/%						平均值	标准偏差	变异系数/%
	1	2	3	4	5	6			
四氟醚唑	7.85	7.85	7.86	7.84	7.87	7.85	7.85	0.010	0.16
啉菌酯	9.44	9.44	9.47	9.45	9.47	9.47	9.46	0.015	0.06

2.5 方法准确度的测定

在已知含量的18%四氟·啉菌酯悬乳剂样品,分别准确加入一定量四氟醚唑和啉菌酯标样溶液,根据称取样量和加入标样量计算出四氟醚唑和啉菌酯的理论含量。按照上述色谱操作条件操作,分析结果见表2。四氟醚唑回收率为98.49%~100.98%,平均回收率为99.99%,啉菌酯回收率为99.23%~100.37%,平均回收率为99.23%,均满足常量分析要求,方法准确度良好。

表 2 方法的准确度实验测定结果

有效成分	序号	理论值/mg	实测值/mg	回收率/%	平均回收率/%
四氟醚唑	1	11.21	11.32	100.98	99.99
	2	15.04	15.00	99.73	
	3	18.57	18.49	99.57	
	4	21.15	21.19	100.19	
	5	25.44	25.31	99.49	
啉菌酯	1	15.22	15.15	99.54	99.56
	2	18.79	18.86	100.37	
	3	22.54	22.37	99.23	
	4	26.38	26.19	99.28	
	5	31.67	31.48	99.40	

3 结论

本方法以ODS-3 C₁₈为分离柱,二极管阵列检测器,225 nm为检测波长,测定18%四氟·啉菌酯悬乳剂中有效成分的质量分数。该方法分离效果好,操作简便,定量准确,重复性、线性关系良好,满足产品质量分析要求。

参考文献

- [1] 姜书凯. 快草酯原药和四氟醚唑原药等三个产品通过专家鉴定[J]. 农药研究与应用, 2008, 39 (6): 41.
- [2] 贾丽, 何玲, 王李斌, 等. 啉菌酯在我国登记情况以及抗性研究现状[J]. 农药科学与管理, 2014, 35 (10): 19-23.
- [3] 段亚玲, 蔡磊明, 王捷, 等. 四氟醚唑在土壤中残留的气相色谱分析[J]. 农药, 2010, 49 (4): 284-286.
- [4] 王旭, 于福利, 雷琪, 等. 四氟醚唑4%水乳剂气相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2013, 34 (6): 36-38.
- [5] 薄海波, 毕阳, 陈立仁. 气相色谱法测定甜瓜和苹果中啉菌酯残留[J]. 分析化学, 2005, 33 (5): 695-698.
- [6] 林童, 魏玉海, 凤晓博, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定枸杞中常见的5种农药残留[J]. 现代农药, 2015 (1): 37-40.

(责任编辑: 陈晨)

(上接第 27 页)

- tion Assembly and the Response Surface Methodology [J]. J Appl Polym Sci, 2016, 133 (1): 42865.
- [8] Li B X, Wang W C, Zhang X P, et al. Using Coordination Assembly as the Microencapsulation Strategy to Promote the Efficacy and Environmental Safety of Pyraclostrobin [J]. Adv Funct Mater, 2017, 27 (29): 1701841.
 - [9] 傅桂华, 钟滨, 陈建宇, 等. 界面聚合法制备农药微胶囊剂的研究[J]. 农药, 2005, 44 (2): 66-68; 73.
 - [10] 陈麒丞, 孙陈铖, 沈亚明, 等. 正交试验优化高效氯氟菊酯微胶

囊的制备工艺[J]. 农药, 2018, 57 (4): 269-272.

- [11] 韩京坤, 张宪鹏, 白海秀, 等. 利用酚醛环氧树脂-丙二胺聚合物制备高效氯氟菊酯微囊[J]. 农药学报, 2017, 19 (5): 638-647.
- [12] 向家来. 卫生杀虫微胶囊剂的研制及药效[D]. 武汉: 华中农业大学, 2005.
- [13] 陆静. 高效氯氟菊酯微胶囊悬浮剂的研制及释放机理研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.
- [14] 李北兴, 王凯, 张大侠, 等. 高含量二甲戊灵微囊悬浮剂物理稳定性的影响因素及优化[J]. 农药学报, 2013, 15 (6): 692-698.

(责任编辑: 石凌波)

(上接第 31 页)

- [4] 黄桂珍, 冯逸鑫, 刘明杰, 等. 高分子乳化剂在咪鲜胺水乳剂中的应用[J]. 现代农药, 2018, 17 (1): 23-25.
- [5] 华乃震. 杀菌剂苯醚甲环唑的进展和应用[J]. 世界农药, 2013, 35 (6): 7-12.
- [6] 左文静, 主艳飞, 庄占兴, 等. 吡唑啉菌酯研究开发现状与展望[J]. 世界农药, 2017, 39 (1): 22-25.
- [7] 张磊, 贾小龙, 陈向明, 等. 新型耐盐耐溶剂水包油型高分子乳化剂C-5的合成及应用研究[J]. 广东化工, 2008, 35 (10): 6-8.

[8] 株式会社芳珂. 高分子乳化剂及乳化组合物: CN, 102343234 A [P]. 2012-02-08.

- [9] 罗光华, 郑典模, 李广梅. 水乳液乳化剂的选择[J]. 广东化工, 2008, 35 (11): 62-64.
- [10] 郭晓晶, 谢丽, 李斌栋, 等. 新型高分子乳化剂的合成及其乳化性能研究[J]. 化工时刊, 2011, 25 (11): 1-4.
- [11] 冯建国, 郁倩瑶, 史雅丽, 等. Turbiscan Lab分散稳定性分析仪研究丙甲草胺水乳剂物理稳定性[J]. 中国农业大学学报, 2015, 20 (6): 152-159.

(责任编辑: 陈晨)