

## 原位聚合法制备草甘膦微胶囊

李培仙, 陈 敏, 谢吉民, 朱建军

(江苏大学 化学化工学院, 江苏 镇江 212013)

**摘要:** 采用原位聚合法制备以脲醛树脂为壁材的草甘膦微胶囊除草剂。探讨了缩聚反应条件对微胶囊粒径及其分布和微胶囊结构的影响, 并考察了微胶囊的包封率和缓释性能。结果表明, 以氯化铵为酸性催化剂, 酸化时间为 4 h, 终点 pH 2.0, 固化温度 70 ℃, 固化时间 2 h, 搅拌速度 2 000 r·min<sup>-1</sup>, 乳化剂采用苯乙烯-马来酸酐(SMA), 可制得包封率为 91.9%, 粒径分布均匀且粒径 1~10 μm 的流动性球型固体微胶囊。以上结果及应用试验均显示该微胶囊能够满足实际需要。图 4 表 2 参 9

**关键词:** 植物保护学; 草甘膦; 微胶囊; 原位聚合; 脲醛树脂

**中图分类号:** S482.4; TQ450.6

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-5692(2008)03-0350-05

## Making glyphosate microcapsules by in-situ polymerization

LI Pei-xian, CHEN Min, XIE Ji-min, ZHU Jian-jun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China)

**Abstract:** Microcapsules of glyphosate were made by the method of in-situ polymerization with urea-formaldehyde resin as the outer membrane. The effects of reaction parameters on particle size, distribution and structure were studied. Encapsulation efficiency and controlled release were characterized. Optimal reaction conditions were as follows: acidification time being 4 h, endpoint pH being 2.0, curing temperature being 70 ℃, curing time being 2 h, mixing rate being 2 000 r·min<sup>-1</sup>, acid catalyst being NH<sub>4</sub>Cl and suitable emulsion being styrene maleic anhydride (SMA). Under those conditions, solid, spherical microcapsules were formed with decentralization of 1–10 μm, the encapsulation efficiency was 91.9% and it had excellent controlled release properties. These results suggested that the microcapsules could fully meet the needs of practical applications. [Ch, 4 fig. 2 tab. 9 ref.]

**Key words:** plant protection; glyphosate; microcapsule; in-situ polymerization; urea-formaldehyde resin

草甘膦(glyphosate)是目前国内外使用最广泛的非选择性有机磷类除草剂<sup>[1]</sup>, 广泛应用于茶、桑、果园和公路护坡、机场等场所, 但草甘膦对植被也有一定破坏性。同时, 杂草的死亡, 尤其是植物根部的坏死易导致土壤表层疏松, 在雨水冲刷下造成水土流失。微胶囊技术是以天然的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一种活性物质(囊芯)包裹起来, 形成具有半透性或密封性的微型胶囊<sup>[2]</sup>。通过使用草甘膦微胶囊缓释剂可以有效控制草甘膦的浓度, 抑制植物的生长速度, 从而达到延长药效, 降低农药毒性, 减缓药物挥发, 减轻对环境的污染等作用<sup>[3]</sup>。笔者采用以农药草甘膦为囊芯, 以脲醛树脂为壁材, 以水为介质的原位聚合法制得草甘膦微胶囊。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要仪器与试剂

XT30 ESEM-TMP 环境扫描电子显微镜, 荷兰 Philips 公司; UV-2450 型紫外可见分光光度计, 日

收稿日期: 2007-06-04; 修回日期: 2007-09-07

基金项目: 江苏省社会发展基金资助项目(BS2006038); 江苏省镇江市产学研基金资助项目(NO200505)

作者简介: 李培仙, 硕士研究生, 从事微胶囊的合成等研究。E-mail: lpx4442324@163.com。通信作者: 谢吉民, 教授, 博士生导师, 从事环境化学和生物无机化学研究。E-mail: xiejm@sohu.com

本岛津公司；粒度分布测定仪，Brookhaven Instruments Corporation；Leica DMRA 光学显微镜，瑞士。

草甘膦(980 g·kg<sup>-1</sup>)，镇江江南化工有限公司；苯乙烯-马来酸酐(styrene maleic anhydride, SMA)，上海事必达石化高技术公司；十二烷基苯磺酸钠，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；海藻酸钠，化学纯，国药集团化学试剂有限公司；其他试剂为国产分析纯。

## 1.2 实验方法

1.2.1 草甘膦微胶囊的制备 取一定比例的尿素与甲醛(370 g·kg<sup>-1</sup>)溶液混合，用三乙醇胺调节 pH 值至 7.5，并缓慢升温至 70 ℃，反应 2 h，生成黏稠透明水溶性脲醛预聚液；取一定量 980 g·kg<sup>-1</sup> 草甘膦原药液，加适量蒸馏水，用苯乙烯-马来酸酐作为分散乳化剂，用电动搅拌机制成 O/W 型乳化液；将乳化液与脲醛预聚液混合，充分搅拌使预聚物溶于乳化液的分散介质水中，滴加 100 g·kg<sup>-1</sup> 的氯化铵溶液，调节酸度至 pH 2.0，酸化 4 h，然后升温至 70 ℃，固化 2 h；最后用氢氧化钠调节至中性，冷却后离心、干燥，得到白色固体粉末状的草甘膦微胶囊。

1.2.2 微胶囊的性能测定 微囊粒剂的形态、粒径及其分布：用扫描电镜(直接粉末镀金法)和光学显微镜观测微胶囊表面形态、粒径大小及其分布；用粒度分布测定仪测定微胶囊平均粒径。

微胶囊的缓释性能：用失重法测定微胶囊的缓释性能<sup>[4]</sup>。精确称量一定量干燥的微胶囊产品，放置在 25 ℃ 的真空干燥器中，定时称量并做记录，直至微胶囊恒量，绘出微胶囊释放曲线图。

微胶囊的包封率：包封率是指微胶囊中草甘膦的含量与实际投药量的比值<sup>[5]</sup>。计算公式为：包封率(%) = (微胶囊内的药量/系统中总的药量) × 100%。

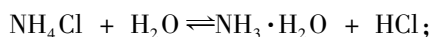
实验采用紫外分光光度法确定包封率。草甘膦标准溶液可与亚硝酸钠反应，生成亚硝基草甘膦。该化合物在 240 nm 处具有最大吸收峰，而脲醛树脂在此波长基本无吸收，从而间接得到草甘膦质量浓度  $c$  (g·L<sup>-1</sup>) 和吸光度  $A$  的回归方程，然后将制备微胶囊后的滤液以及样品浸出液分别亚硝化后在 240 nm 波长下测定吸光度，求得其草甘膦质量浓度，经计算可得微胶囊的包封率。

1.2.3 微胶囊应用试验 在大棚中随机选取 3 块面积各为 3 m<sup>2</sup> 的草地(主要杂草有棒头草 *Polypogon fugax* 和硬草 *Sclerochloa kengiana*) 做对比试验，分别编号 1, 2, 3。试验一区：不做任何处理；试验二区：草甘膦 100 g，兑清洁水 37.5 g·m<sup>-2</sup>，喷雾药液用量为 560 g；试验三区：草甘膦微胶囊 53 g，兑清洁水 37.5 g·m<sup>-2</sup>，喷雾药液用量为 560 g。每天补水，使土壤相对湿度保持在 80% 左右，大棚温度为 23 ~ 28 ℃，空气湿度 50% ~ 70%，定期观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的影响

缩聚反应阶段常用的酸性催化剂有甲酸、酒石酸、柠檬酸等价格低的有机酸。实验发现用有机酸作催化剂时，体系的终点 pH 值都大于 2.0，会影响微胶囊的结构。若用强酸弱碱盐氯化铵做催化剂，在缩聚反应中能与水及游离甲醛反应放出酸使 pH 值降低<sup>[1,6]</sup>：



本试验选择了 4 种试剂作为催化剂并采用逐渐降低 pH 值的酸催化的缩聚反应工艺。结果见表 1。

由表 1 可知，柠檬酸、酒石酸等有机酸不能使体系的 pH 值到达 2.0，所生成的微胶囊结构松散，容易破裂，而氯化铵催化下形成的微胶囊结构比较理想。这主要是因为，在缩聚反应中氯化铵能与水、过量甲醛反应放出酸使体系 pH 值降低，并使囊壁更坚固，且跟有机酸

表 1 催化剂对微胶囊的平均粒径、终点 pH 值以及结构的影响

Table 1 The effect of catalyst on particle size, ending pH and structure

催化剂	平均粒径/ μm	终点 pH 值	结构
氯化铵	6.581 0	2.0	结构紧密，分散性较好
柠檬酸	3.266 1	3.1	结构松散，分散性一般
酒石酸	12.917 0	3.5	结构较松散，分散性差
乙酸	5.697 2	2.5	结构松散，分散性一般

相比,在相同条件下更易将体系调至较低的 pH。另外,氯化铵还可以在反应中起到固化剂的作用,使囊壁更坚固,反应也比较缓和、容易控制<sup>[7]</sup>。

## 2.2 酸化时 pH 值的影响

通过观测缩聚反应体系由透明溶液到白色沉淀生成所需要的时间,发现 pH 2.0~6.0 范围内,随 pH 值增大,反应时间延长。表明缩聚反应的时间跟体系 pH 值有关,pH 值越低,缩聚反应的速率越快。当 pH 值大于 6.0 时,缩聚反应难以进行,实验中不能形成微胶囊粒子;而当 pH 值小于 2.0 时,也不能得到聚合物,这是因为在较强酸性条件下,缩聚生成的微胶囊易分解为小分子。从产物的扫描电镜图(SEM)中,可以看到小分子大量团聚在一起,不利于实际应用(图 1)。因此,本试验选择逐渐降低 pH 值的酸催化的缩聚反应工艺,控制终点 pH 值为 2.0。

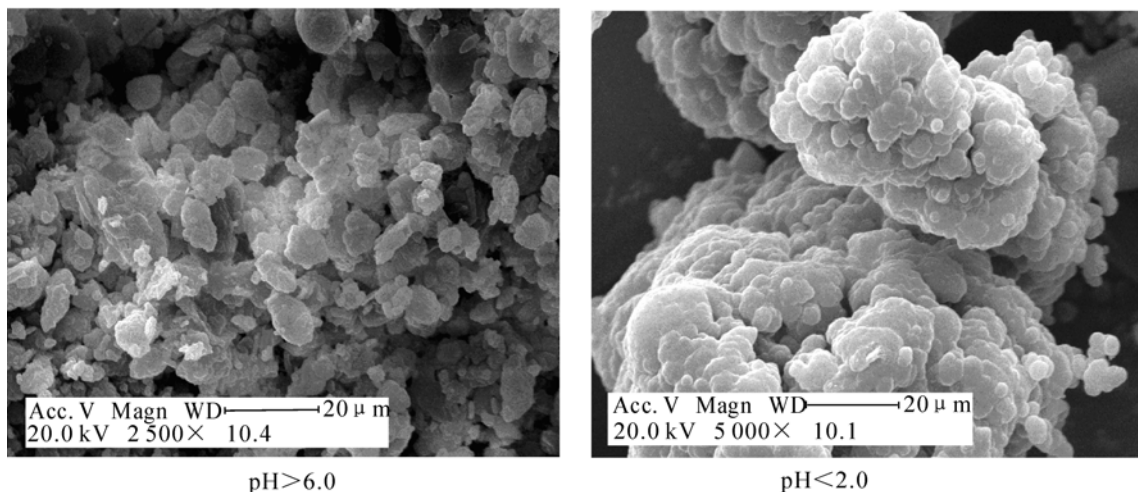


图 1 不同 pH 值下所制微胶囊的扫描电镜图

Figure 1 The surface structure of microcapsules with different pH values

## 2.3 酸化时间的影响

研究发现,酸化时间越长,得到的微胶囊粒径越小、分布越均匀和越集中,但酸化时间超过 4 h 后对微胶囊粒径影响不大,如图 2 所示。

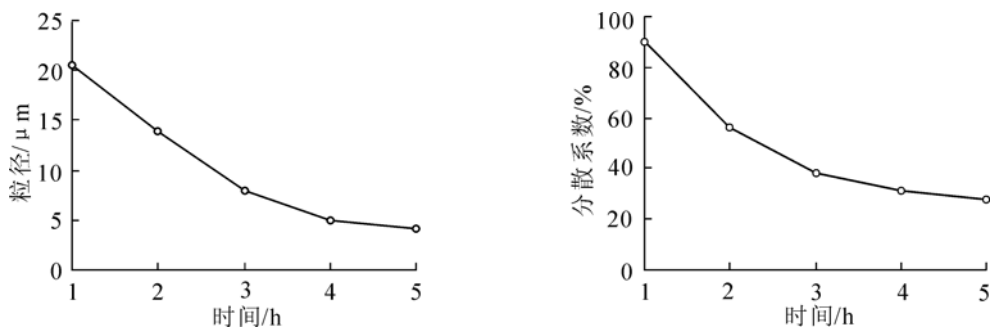


图 2 酸化时间对微胶囊粒径及分布的影响

Figure 2 The effect of acidification time on the particle size and distribution of microcapsules

## 2.4 乳化剂的影响

分别研究了十二烷基苯磺酸钠、海藻酸钠、苯乙烯-马来酸酐等 3 种表面活性剂对微胶囊的影响。结果表明,前 2 种表面活性剂虽能将药液乳化成较小的液滴,但所形成的微胶囊表面粗糙,周围有很多脲醛颗粒沉淀,并且团聚现象比较严重。而苯乙烯-马来酸酐乳化所形成的微胶囊表面光滑,流动性好(图 3)。

由苯乙烯与马来酸酐共聚而成的是一种高分子聚电解质 SMA,其线性碳链两侧有可离解的疏水

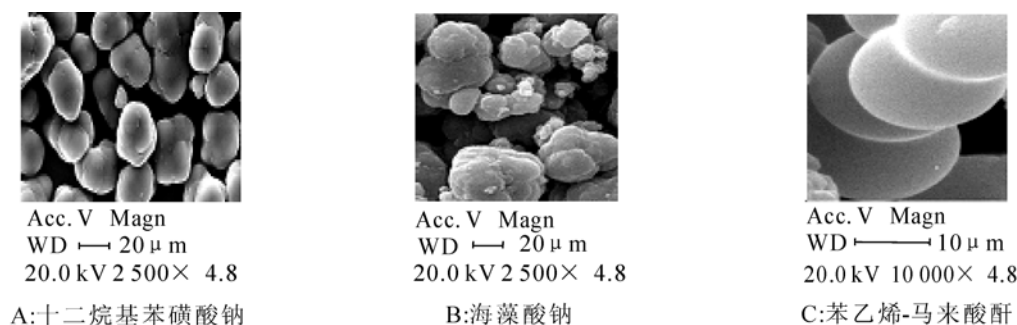


图 3 不同乳化剂作用下所制微胶囊的 SEM 图

Figure 3 The surface structure of microcapsules with different emulsifiers

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<sup>[8]</sup>，有利于成囊，且囊形较好(图 3C)。

## 2.5 反应温度及搅拌速度的影响

实验结果显示，脲醛树脂缩聚反应的温度控制在 70 ℃ 较好。当反应温度大于 70 ℃ 时，成囊速率明显加快(通过显微境观察)，粒径较大，难以保证喷洒时的分散性；当反应温度小于 60 ℃ 时，成囊速度较慢，产品发黏，流动性差<sup>[9]</sup>。其次，搅拌速度对微胶囊的粒径也有很大影响。实验观测可知：搅拌速度控制在 2 000 r·min<sup>-1</sup> 左右所得的微胶囊粒径可控制在 1~10 μm，且形状外观较好。

## 2.6 微胶囊的包封率

通过实验得到草甘膦的线性回归方程为： $c = 6.202\,51A - 1.101\,63$ ，相关系数为： $r = 0.998\,5$ 。实验测得微胶囊的包封率为 91.9%，表明微胶囊包覆良好。

## 2.7 微胶囊的缓释性能

作为微胶囊壁膜的脲醛树脂，是由各种线型或支链型低相对分子质量物缩聚形成的交联网状结构高聚物。因此，壁膜并非是均匀连续的高分子结构，囊壁有孔隙，可使挥发性芯材缓慢释放出来<sup>[9]</sup>。本实验通过失重法在 25 ℃ 测得产品失重与时间的关系曲线。由图 4 可见，该胶囊具有良好的缓释效果。

## 2.8 微胶囊的应用实验

喷药后对固定样地进行连续观察，其调查结果见表 2。

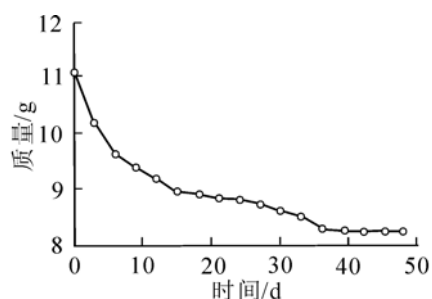


图 4 微胶囊失重与时间的关系

Figure 4 The relationship of weight and time

表 2 微胶囊的应用实验结果

Table 2 The application experiment results of the microcapsules

编号	实验现象
1	正常生长。 ①第 5 天叶子变黄。
2	②第 6~16 天草停止生长，倒地。第 17 天茎枯。第 18~27 天叶子枯黄，茎腐烂，根慢慢萎缩。第 28 天根全部枯死。 ①第 7~30 天草停止生长，叶子失绿，但仍直立。
3	②第 3 天后叶片发黄，茎微萎缩，但是根部没有死亡。与正常生长的草进行对比，明显较矮，抑制了草的生长速度。

结果表明，草甘膦微胶囊除草剂有以下三大优点：①减少了除草剂使用的用量；②微胶囊除草剂缓慢释放，在杂草的生长期可抑制杂草的生长速度，防止杂草的大面积枯死；③抑制了杂草的生长

但其根部不至坏死,有利于水土保持和植物生长的微生态环境的调节。

### 3 结论

用原位聚合法制备了以脲醛树脂为壁材的草甘膦微胶囊,优化的缩聚反应条件是:以 SMA 为表面活性剂,以氯化铵为酸性催化剂, pH 2.0, 酸化时间为 4 h, 固化温度 70 ℃, 固化时间 2 h, 搅拌速度  $2\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 可以得到包封率为 91.9%, 缓释效果良好, 粒径分布均匀且粒径为  $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$  的流动性球型固体微胶囊。应用实验结果表明该微胶囊完全可以满足实际需要。

#### 参考文献:

- [1] 施春华. 11 种草甘膦助剂除草活性筛选[J]. 浙江林学院学报, 2007, **24** (1): 86-90.
- [2] 宋键, 陈磊, 李效, 等. 微胶囊化技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 23-26.
- [3] 朱丽云, 孙培龙, 孙立颖. 微生物农药微胶囊技术及其应用前景[J]. 浙江林学院学报, 2002, **19** (1): 109-112.
- [4] 冯微, 葛艳蕊, 王申. 用脲醛树脂制备溴氰菊酯农药微胶囊[J]. 农药, 2004, **43** (2): 73-75.
- [5] 卢凌彬, 黄可龙. 可生物降解聚碳酸亚内酯丁内酯微囊的制备[J]. 应用化学, 2005, **22** (3): 250.
- [6] 袁青梅, 杨红卫, 张广发, 等. 原位聚合法制备鱼藤酮微胶囊[J]. 应用化学, 2006, **23** (4): 382-385.
- [7] 冯微, 王申, 王丽. 原位聚合法制备酞菁绿 G 颜料微胶囊[J]. 精细化工, 2002, **19** (9): 538-540.
- [8] 甄朝晖, 陈中豪. 乳化剂对原位聚合蜜胺甲醛树脂微胶囊成囊性的机理研究[J]. 中国造纸学报, 2006, **21** (1): 47-51.
- [9] 李嘉诚, 冯玉红, 林强. 原位聚合法制备甲维盐微胶囊的研究[J]. 海南大学学报: 自然科学版, 2005, **23** (2): 111-114.



## 4 项科研成果分获浙江省科学技术奖一、二、三等奖

经过专家组和评审委员会的严格评审, 浙江林学院 4 项科研成果分别获 2007 年度浙江省科学技术奖一、二、三等奖: 校长张齐生院士主持的“竹炭生产关键技术、应用机理及系列产品研制与应用”获一等奖, 周国模主持的“喜树种源试验及叶用园营建关键技术研究”, 吴鸿和徐华潮等完成的“浙江省重要生态地区昆虫资源研究”获二等奖, 张立钦主持完成的“松墨天牛病原微生物资源和优良菌株的筛选及防治技术研究”获三等奖。

据介绍, “竹炭生产关键技术、应用机理及系列产品研制与应用”系统研究了竹炭生产关键技术, 研制了机械化竹炭生产设备, 揭示了炭化温度与竹炭的比表面积、得率及各项理化性能的关系并应用于生产; 在国内外首次发现了竹炭的空隙结构形状类似并接近于由五元环和六元环所组成的结构; 首次系统研究了不同炭化条件下的竹炭对甲醛、苯等有毒有害气体的吸附性能、对水中的有害物质的去除效果、竹炭释放矿物质元素、微量元素性能和竹炭负离子、红外效应性能以及它们与竹炭微观结构之间的关系; 指导企业开发了以竹炭竹醋液为原料的 300 多个品种的产品, 制定空气净化用竹炭的国家标准, 规范竹炭生产企业的产品质量标准, 为产品开发和正确引导消费提供了依据; 项目共申请专利 23 项, 其中发明专利 3 项, 实用新型专利 11 项。

“喜树种源实验及叶用园营建关键技术研究”“浙江省重要生态地区昆虫资源研究”“松墨天牛病原微生物资源和优良菌株的筛选及防治技术研究”也是科研人员经过多年研究取得的成果, 都成为了浙江省 2007 年度科研成果的重要代表。