

# 脲醛树脂胶粘剂制备毒死蜱微胶囊

王 镭 赵 静\*

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 采用工业生产的脲醛树脂胶粘剂为原料,通过原位聚合法制备了毒死蜱微胶囊,探讨了影响微胶囊性能的主要因素。结果表明,固化剂种类、壳芯比和反应温度对载药量和包封率的影响较为显著,反应时间和加酸速度对载药量和包封率的影响不大。在乙酸、草酸、对甲苯磺酸 3 种固化剂中,草酸效果最好;随着壳芯比的提高,收率和包封率提高,载药量略有降低;随着反应温度升高,包封率和收率明显降低,而载药量的变化不大。反应温度较低、加酸速度较慢的微胶囊表面较平滑。经过优化后的制备工艺为:固化剂为草酸,壳芯比为 0.94,反应温度为 40 ℃。在此条件下制得的微胶囊,其载药量可达 67.66%,包封率为 87.68%,收率为 88.23%。用本方法在较低的反应温度下制备的微胶囊的性能不低于同等条件下以尿素和甲醛为原料制备的微胶囊,表明本法是一种简便而效果较好的毒死蜱微胶囊制备方法。

**关键词:** 毒死蜱;脲醛树脂;微胶囊;原位聚合;控制释放

**中图分类号:** TQ450.68

## 引 言

毒死蜱是一种广谱、高效、中等毒性的有机磷杀虫剂,市场前景广阔<sup>[1]</sup>。由于毒死蜱原药异味较大、易挥发且难溶于水<sup>[2]</sup>,对毒死蜱进行制剂加工非常重要。将毒死蜱进行微胶囊化,能屏蔽异味、降低毒性、提高贮存稳定性,并使其具有控制释放的性能<sup>[3]</sup>,对解决毒死蜱的使用问题很有意义。

在国外,早在上世纪 80 年代末就研制成功了毒死蜱的微胶囊制剂,其载药量可达 80%<sup>[4]</sup>;毒死蜱与硫丹的复配微胶囊也已经研制成功<sup>[5]</sup>。但在国内,目前对毒死蜱微胶囊化研究的报道还较少,所使用的方法有界面聚合法<sup>[6-7]</sup>、原位聚合法<sup>[8-9]</sup>和乳化-溶剂挥发法<sup>[10]</sup>等,而这些方法都存在一些缺点,如载药量较低、原材料价格较贵、制备工艺较复杂等。因此,有必要就毒死蜱的微胶囊化方法进行进一步研究。

脲醛树脂是一种常用的微胶囊囊壁材料,它具有造价低廉、机械性能较好等优点,目前已广泛应用

于制备农药、粘合剂、特种功能材料等作为芯材的微胶囊<sup>[11-15]</sup>。目前主要应用于建材加工行业的脲醛树脂胶粘剂是一种脲醛树脂低聚物<sup>[16]</sup>。与传统工艺相比,若采用脲醛树脂低聚物直接进行原位聚合可以缩短工艺流程,提高生产效率。本文采用工业生产的脲醛树脂胶粘剂为原料,通过原位聚合法制备了以脲醛树脂为壁材的毒死蜱微胶囊,对微胶囊的制备条件进行了优化,并与相同条件下由单体经原位聚合法制备的微胶囊的性能进行了比较研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

脲醛树脂胶粘剂,固含量 50%,工业品,天津东海胶粘剂股份有限公司;毒死蜱原药,有效成分含量 96%,工业品,江苏景宏化工有限公司;尿素、乙酸、二甲苯,分析纯,北京化工厂;甲醛水溶液,质量分数 37%,分析纯,广东汕头西陇化工厂;农乳 0201、农乳 0203,工业品,南京环球化工贸易有限公司;草酸、对甲苯磺酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 主要仪器设备

增力电动搅拌机, JJ-2, 江苏金坛市医疗仪器厂;恒温振荡器, THZ-82, 国华企业;数显 pH 计, PHS-25, 上海雷磁精密仪器有限公司;紫外可见光栅分光光度计, 752 型, 北京光学仪器厂;离心机,

收稿日期: 2009-01-12

基金项目: 国家“863”计划(2007AA05Z409);农业部项目(200803021-012)

第一作者: 男, 1986 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: zhaojing@mail.buct.edu.cn

TDL80-2B, Anke; 傅里叶变换红外光谱仪, 8700, Nicolet; 扫描电子显微镜, S-4700, Hitachi。

### 1.3 微胶囊的制备

#### 1.3.1 样品制备的工艺条件

毒死蜱用量为 9.6 g(按有效成分含量计), 二甲苯用量为 8.4 g, 表面活性剂为 0.9 g 农乳 0201B 和 0.1 g 农乳 0203B, 固化剂用量为 1 g, 去离子水为 71 g(计入脲醛树脂胶或甲醛溶液中含有的水量)。以尿素和甲醛为原料制备微胶囊时, 脲与醛物质的量比均为 1:1.5。

其他制备工艺条件见表 1。

表 1 微胶囊制备的不同工艺条件

Table 1 Preparation conditions for the microcapsules

序号	固化剂种类	脲醛胶用量/g	反应时间/min	反应温度/℃	加酸时间/min
1-1	乙酸	9	60	60	0
1-2	草酸	9	60	60	0
1-3	对甲苯磺酸	9	60	60	0
2-1	草酸	3.5	60	60	0
2-2	草酸	4.5	60	60	0
2-3	草酸	5.5	60	60	0
2-4	草酸	6.75	60	60	0
2-5	草酸	8	60	60	0
2-6	草酸	9	60	60	0
2-7	草酸	11.25	60	60	0
2-8	草酸	13.5	60	60	0
3-1	草酸	4.5	30	60	0
3-2	草酸	4.5	45	60	0
3-3	草酸	4.5	60	60	0
3-4	草酸	4.5	90	60	0
3-5	草酸	4.5	120	60	0
4-1	草酸	4.5	120	40	0
4-2	草酸	4.5	120	45	0
4-3	草酸	4.5	120	50	0
4-4	草酸	4.5	120	60	0
4-5	草酸	4.5	120	70	0
4-6	草酸	4.5	120	80	0
5-1	草酸	4.5	120	40	0
5-2	草酸	4.5	120	40	30
5-3	草酸	4.5	120	40	60

#### 1.3.2 制备方法

(1) 以脲醛树脂胶粘剂为壁材制备微胶囊

将脲醛树脂胶粘剂的水溶液(水相)以及含有毒死蜱原药和乳化剂的二甲苯溶液(油相)加入三口瓶中。在 30℃ 下高速搅拌 20 min 形成稳定的乳液, 然后降低搅拌速率至约 500 r/min, 缓慢加入作为固化剂的酸, 在 1h 之内将温度缓慢升高至指定温度, 恒温反应一定时间后, 用 1 mol/L 氢氧化钠溶液将 pH 值调节至 6~8 之间, 干燥后得到毒死蜱微胶囊。

不含药的空白微胶囊的制备方法与此类似。

(2) 以尿素和甲醛为壁材制备微胶囊

将一定量的尿素、甲醛和去离子水混合, 充分溶解后, 用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液将 pH 值调节至 8~8.5 之间, 在 70℃ 下反应 1h 后冷却至 30℃。加入含有毒死蜱原药和乳化剂的二甲苯溶液, 其后与上述(1)法相同。

#### 1.4 微胶囊的表征及性能的测定

表面形貌: 用扫描电子显微镜表征。

收率: 将收集到的产品经充分干燥后称量, 得到产物质量  $m_p$ , 则收率为  $m_p/m_r$ , 其中  $m_r$  为投料总质量。

载药量和包封率: 精确称量 50 mg 微胶囊, 定量转移至 50 mL 容量瓶中, 再加入约 35 mL 无水乙醇, 将该容量瓶置于 30℃ 恒温振荡水浴中振荡 24 h 后取出, 定容, 充分摇匀后取出一定量的液体以 2000 r/min 的转速离心分离 5 min, 用移液管吸取一定量的上清液, 稀释  $x$  倍后用紫外可见分光光度计测定其浓度。则载药量和包封率可按下式计算:

$$L = \frac{\rho \times x \times 0.05}{50} \quad (1)$$

$$EE = \frac{m_p \times L}{m_c} \quad (2)$$

式中  $L$  为载药量, %;  $EE$  为包封率, %;  $\rho$  为最终测得的溶液质量浓度, mg/L;  $x$  为稀释倍数;  $m_p$  为产物质量, g;  $m_c$  为毒死蜱原药投料量, g。

#### 1.5 微胶囊的体外释放动力学的测定

准确称取 20 mg 样品, 定量转移至 200 mL 广口瓶内, 加入 100 mL 作为释放介质的乙醇水溶液(体积分数为 50%), 置于 30℃ 恒温振荡水浴中。每隔一定时间取出 5 mL 溶液, 并向广口瓶内加入 5 mL 释放介质。用紫外分光光度计测定取出液中毒死蜱的质量浓度, 根据以下公式可以算出累积释放量:

$$R_i = \begin{cases} \frac{\rho_i \times 100}{20 \times L} (i = 1) \\ \frac{\rho_i \times 100 + \sum_{r=1}^{i-1} \rho_r \times 5}{20 \times L} (i = 2, 3, 4, \dots) \end{cases}$$

式中  $\rho_i$  为第  $i$  次取出的溶液中毒死蜱的质量浓度, mg/L;  $L$  为样品的载药量, %;  $R_i$  为第  $i$  次取出溶液时的累积释放量, %。

以所得时间—累积释放量数据绘制体外释药动力学曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件对产品性能的影响

#### 2.1.1 固化剂种类

表 1 中样品 1-1~1-3 的性能如图 1 所示。

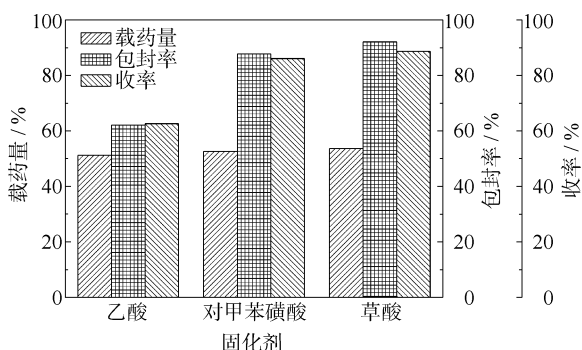


图 1 固化剂种类对产品性能的影响

Fig.1 The effect of the type of curing agent

图 1 表明草酸和对甲苯磺酸作为固化剂效果都明显优于乙酸,而草酸的效果又略好于对甲苯磺酸。脲醛树脂的固化反应是一个需要消耗酸的反应,酸性越强反应速度越快<sup>[16]</sup>,这可能是造成使用酸性较强的草酸所得产物性能较好的原因。

#### 2.1.2 壳芯比

表 1 中样品 2-1~2-8 的性能如图 2 所示。

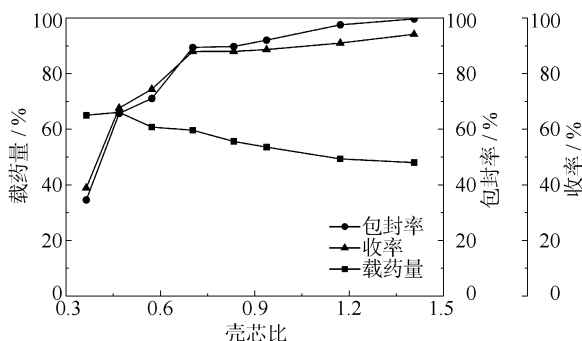


图 2 壳芯比对载药量、包封率和收率的影响

Fig.2 The effect of shell/core ratio

由图 2 可知,随壳芯比提高,收率和包封率有所提高,载药量略有降低。随着壁材的用量增加,毒死蜱更容易被完全包覆,从而包封率也随之提高。与

此同时,壳芯比提高必然导致载药量下降,但是由于有更多的毒死蜱被包覆起来,减少了毒死蜱的损失,因此载药量下降幅度并不大。

#### 2.1.3 反应时间

表 1 中样品 3-1~3-5 的包封率和收率的最大值和最小值相差约为 10%,载药量的最大值和最小值相差仅 4%。因此可以认为反应时间不是载药量、包封率和收率的主要影响因素。

#### 2.1.4 反应温度

表 1 中样品 4-1~4-6 的性能如图 3 所示。

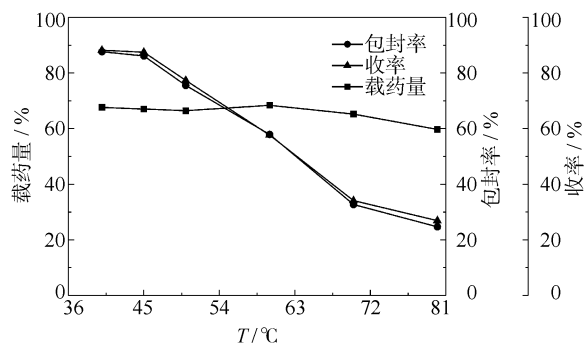


图 3 反应温度对载药量、包封率和收率的影响

Fig.3 The effect of reaction temperature

由图 3 可知,随着反应温度升高,包封率和收率明显降低;载药量在反应温度为 60℃ 及以下时随反应温度无明显变化,当反应温度进一步升高后有所下降。包封率和收率降低可能的原因是反应温度过高以后,由于反应速度过快,导致生成的脲醛树脂不能很好地沉积在油滴表面造成的。

#### 2.1.5 加酸速度

随着加酸速度的减慢,载药量、包封率和收率均略有上升,但上升幅度很小,仅为 2%~3%。因此可以认为加酸速度不是载药量、包封率和收率的主要影响因素。

## 2.2 与以尿素和甲醛为原料制备的微胶囊的比较

以尿素和甲醛为原料,在与以脲醛树脂胶为原料的微胶囊相同的一系列条件下分别制备微胶囊。反应条件对微胶囊性能的影响见图 4~6。

由图 4~6 可以看出,与相同条件下制备的以尿素和甲醛为原料的产品相比,以脲醛树脂胶为原料制备的产品载药量在各种条件下均较高,而包封率在较低的反应温度下也较高,因此可以认为以脲醛树脂胶为原料的制备方法制得的产品性能一般不低于以尿素和甲醛为原料的产品。

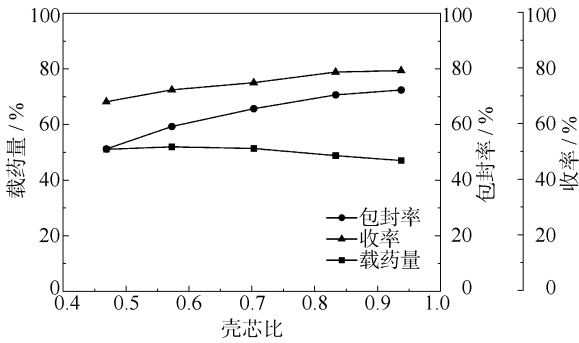


图 4 壳芯比对尿素和甲醛制备微胶囊的影响

Fig. 4 The effect of shell/core ratio on microcapsules prepared from urea and formaldehyde

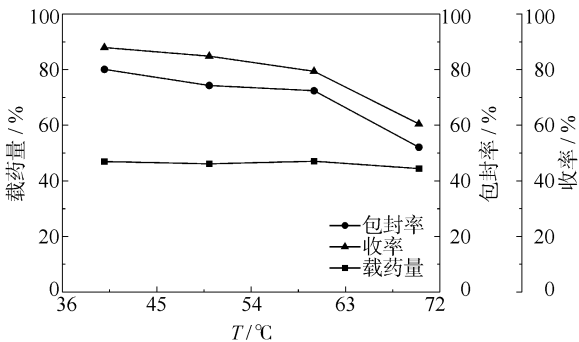
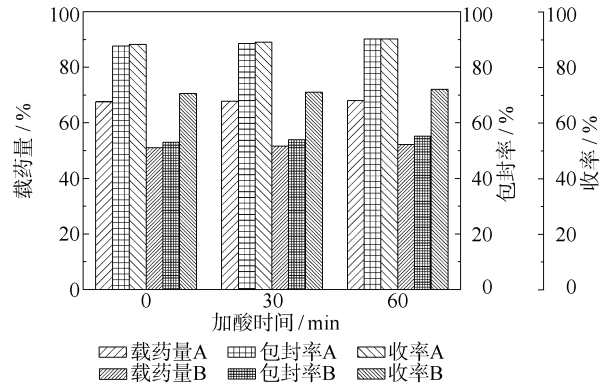


图 5 反应温度对尿素和甲醛制备微胶囊的影响

Fig. 5 The effect of reaction temperature on microcapsules prepared from urea and formaldehyde



A—原料为脲醛树脂胶;B—原料为尿素和甲醛

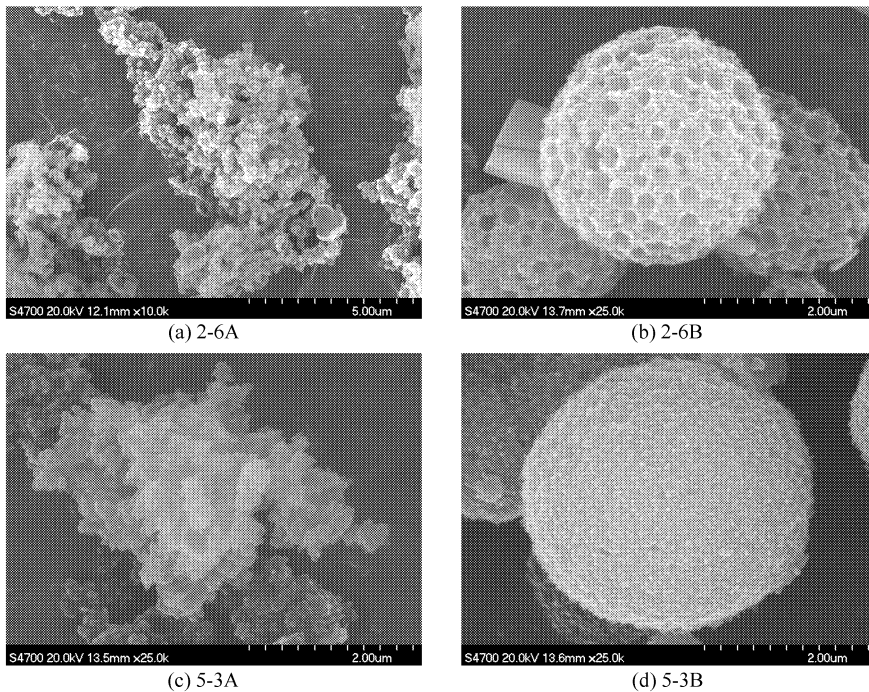
图 6 2 种方法加酸速度影响的比较

Fig. 6 The effect of the speed of adding acid-comparison of two different methods A and B

### 2.3 微胶囊的表面形貌

选取了以上所制备的样品中有代表性的几个样品,用 SEM 进行表面形貌表征,结果如图 7。

由图 7 可知,以脲醛树脂胶为原料制备的微胶囊形状不规则,表面粗糙并呈颗粒状或片层状;相同条件下以尿素和甲醛为原料制备的微胶囊则形状较为规整,但表面也较粗糙并有大量凹陷坑。在低温和低调酸速度下制备的样品表面粗糙度较低。



A—原料为脲醛树脂胶; B—原料为尿素和甲醛

图 7 微胶囊的 SEM 照片

Fig. 7 SEM micrographs of the microcapsules

## 2.4 微胶囊的红外光谱表征

对毒死蜱原药、微胶囊产品和空白参比样进行了 FT-IR 表征,如图 8。

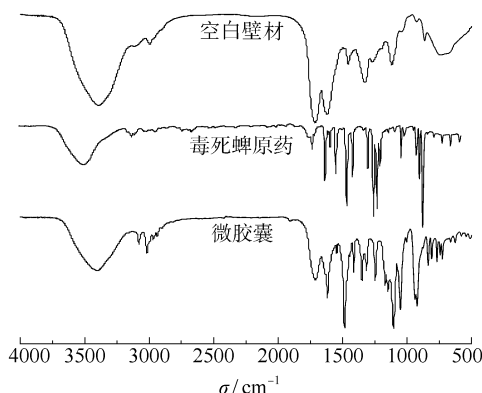


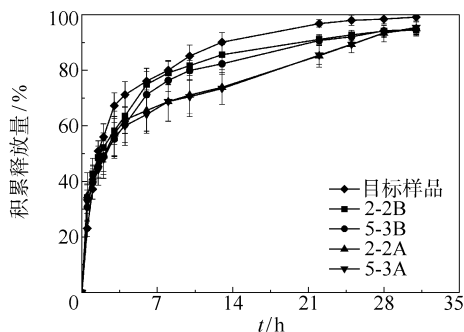
图 8 样品的 FT-IR 谱图

Fig. 8 FT-IR spectra of the samples

由图 8 可知,原药及空白壁材的特征峰在微胶囊的谱图中均未发生变化,因此可以认为微胶囊的囊壁是以纯物理方式包裹芯材的。

## 2.5 微胶囊的体外释放行为

选取具有代表性的几组样品进行体外释放动力学实验,并与国外生产的目标样品进行比较。结果如图 9 所示。



A—原料为脲醛树脂胶; B—原料为尿素和甲醛

图 9 微胶囊的体外释放动力学曲线

Fig. 9 The in vitro release curve for the microcapsules

由图 9 可知,以脲醛树脂胶为原料制备的微胶囊释放速率略低于以尿素和甲醛为原料的微胶囊;而温度和加酸速度对 2 种方法所制备的产品的释放性能均无明显影响。2 种方法制备的微胶囊均比目标样品的释放速率低。

## 3 结 论

(1) 以工业品脲醛树脂胶粘剂为原料,通过原位聚合法制备了以脲醛树脂为壁材的毒死蜱微胶

囊。所制备的微胶囊具有较低的释放速率,但表面形貌较差,形状不规则,表面粗糙,粒径大多在 2~20 μm 之间;芯材以纯物理方式被包裹。

(2) 在乙酸、草酸、对甲苯磺酸 3 种固化剂中,草酸效果最好;随着壳芯比提高和加酸速度降低,载药量略有降低;载药量随反应温度的变化不大;收率和包封率随壳芯比提高及反应温度升高而降低,随加酸速度降低而略有提高;载药量、收率和包封率随反应时间的变化均不明显。

(3) 经过优化后的制备工艺为:50%脲醛树脂胶粘剂 18g,草酸 1g,反应时间为 120min,反应温度为 40℃。在此条件下制得的微胶囊,其载药量可达 67.66%,包封率为 87.68%,收率为 88.23%。

## 参考文献:

- [1] 李界秋,黎晓峰,沈方科,等. 毒死蜱在土壤中的环境行为研究[J]. 农业资源与环境科学, 2007, 23(1): 168-171.  
Li J Q, Li X F, Shen F K, et al. Study on environmental behavior of chlorpyrifos in soil[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2007, 23(1): 168-171. (in Chinese)
- [2] 林郁. 农药应用大全[M]. 北京: 农业出版社, 1989: 186-187.  
Lin Y. Beijing: Agriculture Press, 1989: 186-187. (in Chinese)
- [3] 宋健,陈磊,李效军. 微胶囊化技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.  
Song J, Chen L, Li X J. Beijing: Chemical Industry Press, 2001. (in Chinese)
- [4] Naoki M, Igarashi Y, Aoyagi S. Insecticide comprising a suspension of microcapsules containing chlorpyrifos: Europe, AU4433489[P]. 1989-11-02.
- [5] Marcus A. Microencapsulated composition containing chlorpyrifos or endosulfan: US, 5549903[P]. 1994-07-28.
- [6] 丁向东. 用界面聚合法制备毒死蜱微胶囊悬浮剂[J]. 农药, 2007, 46(10): 666-668, 674.  
Ding X D. Preparation of chlorpyrifos capsule suspension [J]. Agrochemicals, 2007, 46(10): 666-668, 674. (in Chinese)
- [7] Zhang Q, Zhang P P, Jiao Q Z. Synthesis and characterization of microcapsules with chlorpyrifos cores and polyurea walls[J]. Chem Res Chinese U, 2006, 22(3): 379-382.
- [8] 赵德,刘峰,慕卫,等. 毒死蜱微胶囊悬浮剂的制备及微

- 囊化条件的优化[J]. 农药学报. 2006, 8(1): 77-82.
- Zhao D, Liu F, Mu W, et al. Preparation of chlorpyrifos aqueous capsule suspension and optimization of encapsulation conditions[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2006, 8(1): 77-82. (in Chinese)
- [9] 赵德, 刘峰, 慕卫, 等. 毒死蜱微胶囊制备中表面形貌和包封率的影响因素[J]. 应用化学, 2007, 24(5): 589-592.
- Zhao D, Liu F, Mu W, et al. Factors affecting morphology and encapsulation ratio of chlorpyrifos microcapsules with UF-resin during preparation[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2007, 24(5): 589-592. (in Chinese)
- [10] 曾军, 王晓青, 季君晖, 等. 降解塑料 PBS/农药缓释微胶囊的制备与表征[J]. 中国塑料, 2006, 20(8): 69-74.
- Zeng J, Wang X Q, Ji J H, et al. Preparation and characterization of poly (butylene succinate) microcapsules containing chlorpyrifos [J]. China Plastics, 2006, 20(8): 69-74. (in Chinese)
- [11] Suryanarayana C, Chowdoji Rao K, Kumar D. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 63: 72-78.
- [12] Yuan L, Gu A J, Liang G Z. Preparation and properties of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 110: 417-425.
- [13] Yuan L, Liang G Z, Xie J Q, et al. Thermal stability of microencapsulated epoxy resins with poly(urea-formaldehyde)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 2300-2306.
- [14] Li H Y, Wang R G, Hu H L, et al. Surface modification of self-healing poly(urea-formaldehyde) microcapsules using silane-coupling agent [J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 1692-1698.
- [15] Qiao R, Zhang X L, Qiu R, et al. Synthesis of functional microcapsules by in situ polymerization for electrophoretic image display elements[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2008, 313/314: 347-350.
- [16] 赵临五, 王春鹏. 脲醛树脂胶黏剂: 制备、配方、分析与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- Zhao L W, Wang C P. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. (in Chinese)

## Encapsulation of chlorpyrifos in microcapsules prepared using industrial urea-formaldehyde adhesive

WANG Lei ZHAO Jing

(College of Materials Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Poly(urea-formaldehyde) (PUF) microcapsules loaded with chlorpyrifos were prepared by in situ polymerization using an industrial urea-formaldehyde adhesive. The main factors affecting the properties of the microcapsules were investigated, and the conditions for preparing the microcapsules were optimized. The results showed that the variety of the curing agent, the shell/core ratio and the reaction temperature all significantly affect the drug loading, the encapsulation efficiency and the release rate of the microcapsules, and that the reaction time and the speed of addition of the acid also have a slight effect on the properties of the microcapsules. The optimized reaction conditions were found to be: oxalic acid as curing agent; shell/core ratio of 0.94; reaction temperature of 40 °C. The microcapsules prepared under these conditions had a 67.7% drug loading, 87.7% encapsulation efficiency and 88.2% yield. Microcapsules prepared in this way had comparable properties to those prepared under equivalent conditions by in situ polymerization of urea and formaldehyde.

**Key words:** chlorpyrifos; poly(urea-formaldehyde); microcapsule; in situ polymerization; controlled release