

徐 华,程顺成,周红军,等. 毒死蜱羧甲基纤维素钠接枝聚丙烯酸酯纳米粒子水分散剂的制备与表征[J]. 江苏农业科学,2018,46(1):68-71.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.01.018

毒死蜱羧甲基纤维素钠接枝聚丙烯酸酯纳米粒子水分散剂的制备与表征

徐 华,程顺成,周红军,周新华,林冠权,陈铎耀

(仲恺农业工程学院化学化工学院,广东广州 510225)

摘要:利用甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯为混合接枝单体,采用自由基共聚方法制备羧甲基纤维素钠接枝聚丙烯酸酯共聚物(CMC-g-PAE),采用傅氏转换红外光谱分析仪和差示扫描量热法(differential scanning calorimeter,简称 DSC)对其结构进行表征。以 CMC-g-PAE 为载体,以毒死蜱(chlorpyrifos,简称 CH)为模型农药,利用 CH 在载体大分子自组装形成的胶束中的增溶作用,制备 CH/CMC-g-PAE 纳米粒子水分散剂;采用扫描电镜、粒度分析仪、DSC 对其形态结构、粒径大小及分布、农药的相态进行研究,探讨载体浓度和药物浓度对其粒径及载药率的影响。结果表明,纳米粒子呈现规则的球形,其平均粒径为 200~240 nm,粒径分布较窄;毒死蜱以非晶体相存在于纳米粒子中;纳米粒子的粒径及其对药物的载药率可以通过改变 CH 和 CMC-g-PAE 溶液的浓度进行有效调控。

关键词:毒死蜱;羧甲基纤维素钠接枝聚丙烯酸酯共聚物;纳米粒子;结构表征;丁达尔现象;粒度分布;载药率;纳米农药

中图分类号:TQ450.6⁺3 文献标志码:A 文章编号:1002-1302(2018)01-0068-04

常规剂型农药成分释放速度快,容易流失或淋溶,利用率低,会对环境造成污染^[1]。高效、环境友好、缓释是当前农药制剂发展的主要目标,能起到减施增效的目的。纳米农药制剂是一种新型农药制剂,相对于传统农药,纳米农药制剂不仅可以实现缓释,还可以增大农药制剂与作物叶片和害虫的接触面积,提高农药的有效利用率。国内外研究者对纳米农药制剂产生了浓厚的兴趣,目前已有的纳米制剂所用微胶囊壁材研究集中在壳聚糖及其衍生物^[2-3]、聚乳酸及其共聚物^[4-6]及其他一些载体^[7-8],而以羧甲基纤维素钠(carboxy

methyl cellulose,简称 CMC)为载体制备纳米农药制剂的报道较少。CMC 是一种水溶性较好的聚阴离子化合物,广泛应用于食品、医药等领域^[9],将 CMC 与单体共聚接枝提高其疏水性,将接枝共聚物用于吸水性树脂、表面活性剂、吸附剂及涂料等领域的应用已有一些研究^[10-13],但将其用在农药载体领域还鲜见报道。本试验以亲水性的羧甲基纤维素钠为基体,以丙烯酸酯为单体,运用自由基聚合机制,采用无皂乳液聚合方法,合成双亲性的羧甲基纤维素钠接枝丙烯酸酯共聚物(CMC-g-PAE)。将 CMC-g-PAE 作为载体,以毒死蜱为模型农药,利用胶束增溶作用,制备农药纳米粒子水分散剂,并对其结构进行表征,以期开发价廉、环境友好的新型纳米农药水分散剂提供理论基础与技术指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 试验试剂 羧甲基纤维素钠、丙烯酸丁酯(butyl acrylate,简称 BA)、甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate,简称 MMA)、过硫酸钾(KPS)均为分析纯,均购自阿拉丁试剂

收稿日期:2016-08-07

基金项目:国家自然科学基金(编号:21576303);广东省科技计划(编号:2014A020208126、2015A020209197、2015A020209185);广东省教育厅特色创新项目(编号:2015KTSCX064、2014KQNCX163)。

作者简介:徐 华(1983—),男,湖北洪湖人,博士,讲师,主要从事农药缓释制剂的制备与应用等研究。E-mail:dlutxuhua@163.com。
通信作者:周新华,博士,教授,主要从事绿色精细化学品研究。
E-mail:cexinhua@163.com。

[8]张志良,瞿伟菁,李小方. 植物生理学实验指导[M]. 北京:高等教育出版社,2009.

[9] Stewart R R, Bewley J D. Lipid peroxidation associated with accelerated aging of soybean axes[J]. Plant Physiology, 1980, 65(2):245-248.

[10]高俊凤. 植物生理学实验指导[M]. 北京:高等教育出版社,2006:210.

[11]程小龙. 外源水杨酸诱导烟草抗青枯病的作用及机理研究[D]. 重庆:西南大学,2014.

[12]朱振元. 寡糖激发子的化学合成及诱导烟草对黑胫病抗性的研究[D]. 杭州:浙江大学,2003.

[13]白春微,蒋选利. 几种诱导因子对水稻纹枯病的诱导抗病性研究[J]. 江苏农业科学,2012,40(11):116-118.

[14]狄文伟. 壳寡糖在蔬菜生产上的应用[J]. 北方园艺,2016(8):54-55.

[15]谭姣姣,李 江,何培青. 南极菌 β -3 胞外寡聚糖对黄瓜的诱导抗病作用[J]. 安徽农业科学,2010,38(30):16903-16905.

[16]李堆淑. 生活垃圾堆肥菌剂诱导桔梗抗腐皮镰刀菌研究[J]. 商洛学院学报,2016,30(6):58-62.

[17]孙翠红,徐翠莲,赵铭钦,等. 壳寡糖及其衍生物抗烟草花叶病毒机理的初步研究[J]. 中国烟草科学,2015,36(2):87-92.

(上海)有限公司;丙酮、无水乙醇均为分析纯,均购自天津市大茂化学试剂厂;毒死蜱(chlorpyrifos,简称CH),工业级,购自江苏景宏化工有限公司;蒸馏水,自制。

1.1.2 试验仪器 Spectrum 100 红外光谱仪,购自美国珀金埃尔默股份有限公司;EVO18 型钨丝灯扫描电子显微镜(scanning electron microscope,简称SEM),购自德国卡尔·蔡司公司;Malver 2000 型粒径分析仪,购自德国马尔文仪器有限公司;DSC 200 差示扫描量热仪,购自美国 TA 仪器有限公司;T6 新世纪型紫外可见分光光度计,购自北京普析通用仪器有限责任公司;TGL-16B 台式离心机,购自上海

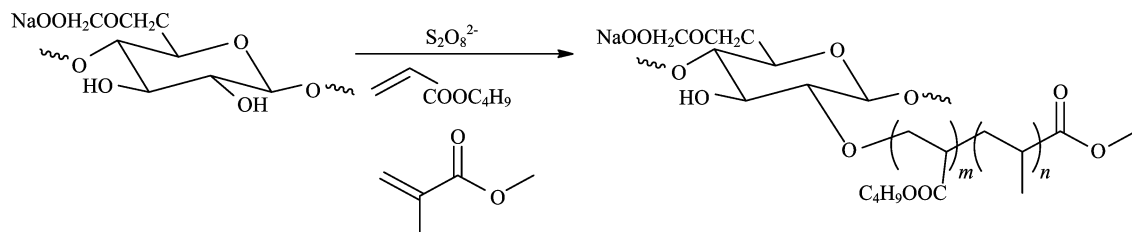


图1 羧甲基纤维素钠接枝丙烯酸酯共聚反应原理

1.2.2 纳米粒子水分散制剂的制备 将合成的 CMC-g-PAE 加入水中配制成不同浓度的溶液。再配制不同浓度的毒死蜱无水乙醇溶液。在持续搅拌下,将 CMC-g-PAE 溶液滴加到毒死蜱无水乙醇溶液中,得到 CH/CMC-g-PAE 纳米粒子水分散剂,其中毒死蜱的质量浓度为 20~60 mg/L, CMC-g-PAE 的质量浓度为 100~700 mg/L。

1.2.3 CH/CMC-g-PAE 纳米粒子水分散剂的结构表征 利用傅氏转换红外线光谱分析仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR),采用 KBr 压片法分析各个样品的构成,扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹;利用 SEM 观察 CH/CMC-g-PAE 纳米微球的形貌,电压 15 kV;采用差示扫描量热法(differential scanning calorimetry,简称 DSC)测试样品的结晶行为,升温范围为 20~250 ℃(其中毒死蜱升温范围为 20~100 ℃),升温速率为 10 ℃/min, N₂ 流量为 40 mL/min;采用粒度分析仪测试 CH/CMC-g-PAE 纳米微球的粒径;运用激光笔照射来检测样品的丁达尔现象。

1.2.4 毒死蜱负载率的测定 将一定体积的 CH/CMC-g-PAE 纳米粒子水分散剂用高速离心机离心 30 min,用紫外光谱(测试波长为 229 nm,标准曲线 $y = -0.0241 + 16.512x$, $r^2 = 0.9999$)测定上清液中游离毒死蜱的含量,并按下列公式计算毒死蜱的负载率:

$$\text{毒死蜱的负载率} = \frac{\text{加入毒死蜱的总量} - \text{上清液中游离毒死蜱的量}}{\text{加入毒死蜱的总量}} \times 100\%$$

2 结果与分析

2.1 CMC-g-PAE 的表征

由图 2 可知,CMC 的红外图在 1 058 cm⁻¹ 处出现 C—O 键的弯曲振动峰,在 1 600 cm⁻¹ 处出现羧基 C=O 键的伸缩振动峰,在 1 422 cm⁻¹ 处出现 C—H 键的弯曲振动峰,在 2 923 cm⁻¹ 处出现 C—H 键的振动峰,在 3 392 cm⁻¹ 处出现—OH 的伸缩振动峰。CMC-g-PAE 的红外图则在 1 729 cm⁻¹ 处出现酯基 C=O 键的伸缩振动峰,在 1 389 cm⁻¹ 处出现—CH₃ 的特征吸收峰,在 842 cm⁻¹ 处出现

安亭科学仪器厂。

1.2 试验方法

1.2.1 CMC-g-PAE 的制备及提纯 将 2 g CMC 加入 150 g 去离子水中,加热并充分搅拌至糊化,加入 1 g KPS 引发剂,升温至 80 ℃,再滴加 2 g BA 和 12 g MMA 的混合溶液,滴加结束后继续反应 8 h,得到白色乳液。称取一定量的乳液,采用丙酮沉降,所得沉降物经真空干燥至恒质量后,以丙酮和乙酸乙酯为混合溶剂,利用索氏提取器抽提 48 h 以除去均聚物,所得 CMC 接枝丙烯酸酯共聚物即为 CMC-g-PAE。接枝共聚反应原理如图 1 所示。

BA、MMA 混合单体中—CH—O—CH₂ 键的伸缩振动峰,表明混合单体已成功接枝到 CMC 上。

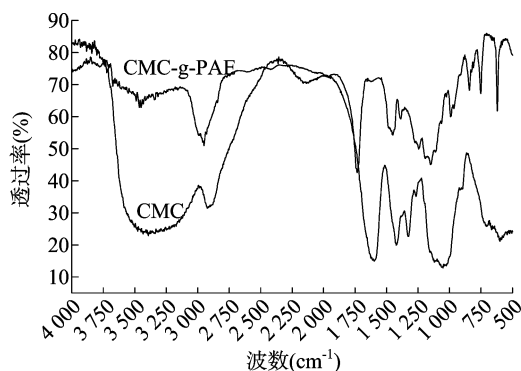


图2 CMC、CMC-g-PAE的红外光谱

由图 3 可知,CMC 在 135 ℃ 处有 1 个明显的峰,135 ℃ 为 CMC 的玻璃化转变温度,但 CMC 与 BA、MMA 接枝共聚生成 CMC-g-PAE 后,135 ℃ 处的峰消失,在 95 ℃ 出现 1 个较弱的转变峰,这可能是共聚物中聚丙烯酸酯链段的玻璃化转变,这说明接枝共聚反应改变了 CMC 的结构。

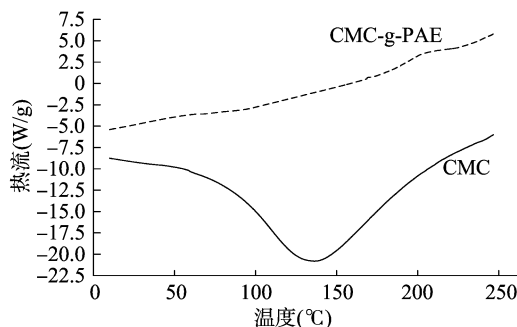


图3 CMC、CMC-g-PAE 的 DSC 曲线

2.2 CH/CMC-g-PAE 纳米粒子的表征

由图 4 可知,纳米粒子是表面光滑,粒径为 200 nm 左右,且粒径大小均匀、成球圆整的球形粒子。CH/CMC-g-PAE 纳米粒子可以稳定地分散于水中,CMC-g-PAE 的亲水基团

如羧基和羟基等聚集在纳米粒子的表面,并插入水相中,脂溶性的农药毒死蜱则包埋在接枝的聚丙烯酸酯形成的疏水区域粒子内部。

利用激光笔对 CH/CMC - g - PAE 纳米粒子水分散剂进行观测,如图 5 所示,可以观察到明显的丁达尔现象,这表明 CH/CMC - g - PAE 确实形成了纳米级组装体。

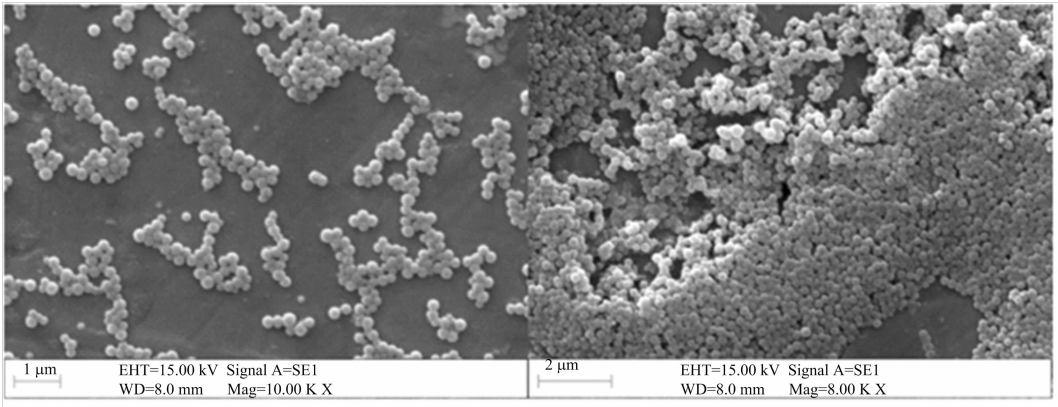


图4 CH/CMC-g-PAE 纳米粒子水分散剂干态纳米粒子的 SEM 扫描结果

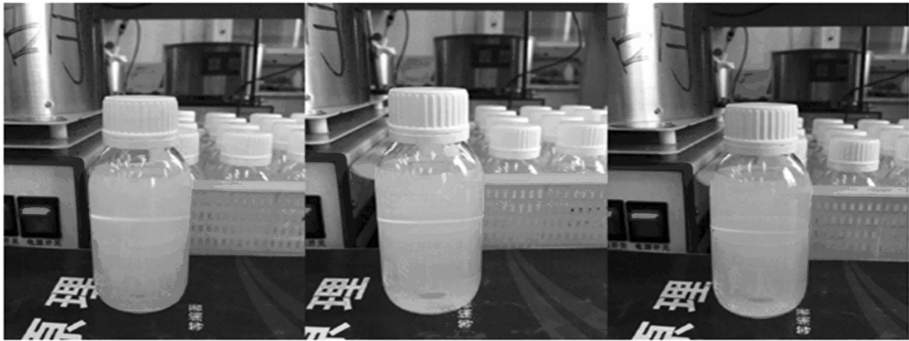


图5 CH/CMC-g-PAE 纳米粒子水分散剂的丁达尔现象

CH/CMC - g - PAE 纳米粒子水分散剂的粒度分布如图 6 所示,由粒度测试得到的纳米粒子的平均粒径和粒径分布指数如表 1 所示,在试验范围内,所制备的 CH/CMC - g - PAE 纳米粒子水分散剂的粒径在 200 ~ 240 nm 之间,其粒径的分布指数均小于 0.08,最小的粒径分布指数为 0.002,一般认为粒径分布指数为 0.01 时可以认为接近单分散^[14],粒径分布指数结果表明纳米粒子大小非常均匀,粒径分布较窄。这与上述 SEM 扫描的结果是吻合的。由表 1 可知,当毒死蜱的浓度一定时,随着 CMC - g - PAE 浓度的增加,CH/CMC - g - PAE 纳米粒子的平均粒径基本呈逐渐变小的趋势,且当毒死蜱的浓度为 20 mg/L、CMC - g - PAE 的浓度为 700 mg/L 时,CH/CMC - g - PAE 纳米粒子的平均粒径出现最小值,为 204.3 nm。当 CMC - g - PAE 的浓度一定时,随着毒死蜱浓

度的增加,CH/CMC - g - PAE 纳米粒子的平均粒径基本呈逐渐增大的趋势。当毒死蜱的浓度为 60 mg/L、CMC - g - PAE 的浓度为 100 mg/L 时,CH/CMC - g - PAE 纳米粒子的平均

表 1 CH/CMC - g - PAE 纳米粒子的粒径及粒径分布

CMC - g - PAE 浓度 (mg/L)	毒死蜱浓度 (mg/L)	平均粒径 (nm)	粒径分布指数
100	20	223.0	0.055
100	30	221.1	0.041
100	40	228.8	0.061
100	50	239.3	0.077
100	60	239.9	0.005
300	20	206.8	0.015
300	30	214.2	0.002
300	40	217.5	0.060
300	50	222.8	0.064
300	60	221.1	0.005
500	20	207.4	0.019
500	30	206.9	0.021
500	40	217.0	0.023
500	50	216.6	0.009
500	60	221.0	0.008
700	20	204.3	0.005
700	30	216.0	0.055
700	40	207.9	0.046
700	50	216.5	0.004
700	60	216.5	0.010

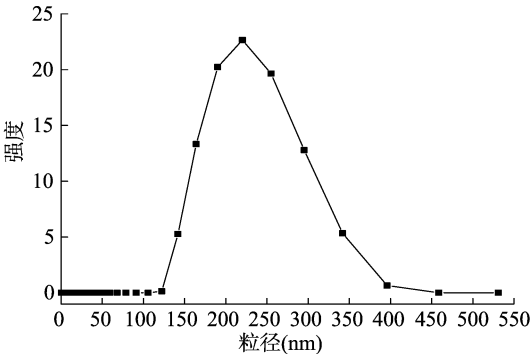


图6 CH/CMC-g-PAE 纳米粒子水分散剂的粒度分布

粒径出现最大值,为 239.9 nm。

由图 7 可知,毒死蜥在 41.5 °C 有 1 个明显的熔融峰,这是毒死蜥的熔点。但在 CH/CMC - g - PAE 的曲线中未出现毒死蜥的熔融峰,说明毒死蜥是以非晶体的形式存在于纳米粒子中的。

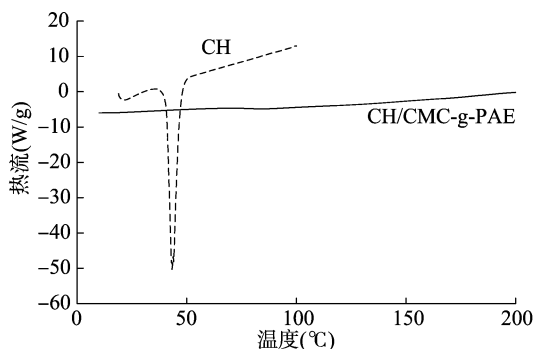


图7 CH、CH/CMC-g-PAE 的 DSC 曲线

2.3 CH/CMC - g - PAE 纳米粒子的载药率分析

由图 8 可知,除个别试样外,CH/CMC - g - PAE 纳米粒子的载药率在 40% ~ 88% 之间。在所有测试的毒死蜥浓度中,均是当 CMC - g - PAE 的浓度最低(100 mg/L)时载药率最高,基本上均高于 80%。再结合上述的粒径测试结果,发现体系的载药率越高,纳米粒子的粒径就越大,这应该是胶束对脂溶性药物的增溶作用引起的,胶束中的药物越多,形成的胶粒体积越大。这表明纳米粒子的尺寸与载药率直接相关,说明通过调控载体与药物溶液的浓度配比可以有效控制纳米粒子水分散剂的粒径和农药的负载率。当毒死蜥的浓度较低(20,30 mg/L)或较高(60 mg/L)时,随着 CMC - g - PAE 浓度的逐渐增加,CH/CMC - g - PAE 纳米粒子的载药率先减小后增大。当 CMC - g - PAE 的浓度为 100 mg/L、毒死蜥的浓度为 60 mg/L 时,CH/CMC - g - PAE 纳米粒子的载药率最高,为 87.1%。毒当死蜥的浓度为 40、50 mg/L 时,随着 CMC - g - PAE 浓度的逐渐增加,CH/CMC - g - PAE 纳米粒子的载药率逐渐降低,这与相同浓度下 CH/CMC - g - PAE 纳米粒子的粒径变化规律是一致的。当毒死蜥的浓度为 40 mg/L、CMC - g - PAE 的浓度为 700 mg/L 时,CH/CMC - g - PAE 纳米粒子的载药率最低,为 29.8%。

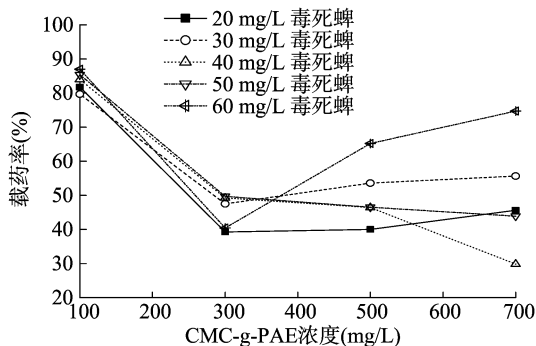


图8 CMC-g-PAE、毒死蜥浓度对载药率的影响

3 结论

通过自由基共聚反应制备了羧甲基纤维素钠接枝丙烯酸

酯类共聚物(CMC - g - PAE),并将其作为载体,通过对脂溶性农药毒死蜥的增溶作用制备了 CH/CMC - g - PAE 纳米粒子水分散剂。CH/CMC - g - PAE 纳米粒子是粒径分布均匀的球形粒子,其载药率与粒子粒径密切相关,且受药物和载体浓度的影响。

参考文献:

- [1] 周新华,廖列文,张志祥,等. 农药缓释微球的制备及其改性研究进展[J]. 农药,2010,49(12):862-867,873.
- [2] 冯博华,张子勇. 鱼藤酮-壳聚糖接枝物农药纳米粒子水分散剂研究[J]. 农药学报,2011,13(1):64-70.
- [3] Feng B H, Peng L F. Synthesis and characterization of carboxymethyl chitosan carrying ricinoleic functions as an emulsifier for azadirachtin[J]. Carbohydrate Polymers,2012,88(2):576-582.
- [4] Valletta A, Chronopoulou L, Palocci C, et al. Poly(lactic-co-glycolic) acid nanoparticles uptake by *Vitis vinifera* and grapevine-pathogenic fungi[J]. Journal of Nanoparticle Research,2014,16(12):1-14.
- [5] Peters R J, Bouwmeester H, Gottardo S A, et al. Nanomaterials for products and application in agriculture, feed and food[J]. Trends in Food Science & Technology,2016,54:155-164.
- [6] Fan T F, Wu X M, Wu Y. Preparation and characterization of cyhalothrin-loaded poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-co-poly(lactide) (PHEMA-co-PLA) ultrafine particles[J]. Journal of Applied Polymer Science,2013,129(4):1861-1867.
- [7] Yearla S R, Padmasree K. Exploitation of subabul stem lignin as a matrix in controlled release agrochemical nanoformulations: a case study with herbicide diuron[J]. Environmental Science and Pollution Research,2016,23(18):18085-18098.
- [8] Yan Y, Hou H, Ren T, et al. Utilization of environmental waste cyanobacteria as a pesticide carrier: studies on controlled release and photostability of avermectin[J]. Colloids and Surfaces B - Biointerfaces,2013,102(1):341-347.
- [9] Srivastava A, Mandal P, Kumar R. Solid state thermal degradation behaviour of graft copolymers of carboxymethyl cellulose with vinyl monomers[J]. International Journal of Biological Macromolecules,2016(87):357-365.
- [10] 董彬,马宁,常志东,等. 表面强化交联对纤维素系高吸水树脂的性能影响研究[J]. 高校化学工程学报,2013,27(2):290-296.
- [11] 卿大咏. 一种接枝型高分子表面活性剂的合成[J]. 日用化学工业,2008,38(2):91-94.
- [12] Lin Q, Gao M, Chang J, et al. Adsorption properties of crosslinking carboxymethyl cellulose grafting dimethyldiallylammonium chloride for cationic and anionic dyes[J]. Carbohydrate Polymers,2016,151:283-294.
- [13] 王晓雯,何玉凤,王荣民,等. 羧甲基纤维素接枝丙烯酸酯共聚物乳液的制备及其在调湿涂料中的应用[J]. 石油化工,2012,41(12):1412-1417.
- [14] Donini C, Robinson D N, Colombo P, et al. Preparation of poly[methacrylic acid-g-poly(ethylene glycol)] nanospheres from methacrylic monomers for pharmaceutical applications[J]. International Journal of Pharmaceutics,2002,245(1/2):83-91.