

朱震,高聪芬. 25% 高效氯氟氰菊酯快速释放型微胶囊悬浮剂的研制[J]. 江苏农业科学,2021,49(19):144-148.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2021.19.026

# 25% 高效氯氟氰菊酯快速释放型微胶囊悬浮剂的研制

朱震<sup>1</sup>,高聪芬<sup>2</sup>

(1. 江苏省昆山市农业信息中心,江苏昆山 215300; 2. 南京农业大学植物保护学院,江苏南京 210095)

**摘要:**通过界面聚合的方式开发了一种快速释放型的高效氯氟氰菊酯微胶囊悬浮剂。考察了不同种类的囊壁材料、乳化剂和分散剂对囊芯释放速率以及囊球理化稳定性的影响,并对开发获得的微胶囊悬浮剂在不同环境温度和 pH 值条件下的释放机制进行了探索。结果表明,使用质量分数为 3% 的 PAPI 和 0.2% 的 TDI 作为囊壁材料,3% 的 Tergitol L-61 作为乳化剂,2% 的 D-800 和 3% 的 SP7270 作为分散剂,可以制得具有快速释放性能的 25% 高效氯氟氰菊酯微胶囊悬浮剂,该微胶囊囊形完整、无黏连,冷、热贮稳定性合格,理化性能稳定。产品囊芯的释放速率随着外界环境温度的升高而加快,推荐在中性 pH 值条件下稀释使用。

**关键词:**高效氯氟氰菊酯;界面聚合;微胶囊;快速释放型;配方筛选;工艺优化

**中图分类号:** TQ450.6<sup>+</sup>6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2021)19-0144-05

高效氯氟氰菊酯( $\lambda$ -cyhalothrin),别称功夫菊酯,是一种杀虫谱广、活性高、药效迅速、耐雨水冲刷的拟除虫菊酯类杀虫剂<sup>[1]</sup>。它对靶标生物具有强烈的触杀和胃毒作用,被广泛应用于农业、卫生等领域,多年来一直占据着该类杀虫剂的市场领先地位<sup>[2]</sup>。但是高效氯氟氰菊酯在使用过程中极易造成人体皮肤过敏,表现为瘙痒、红肿,并且其传统加工剂型存在有机溶剂使用量大,制剂稳定性较差等缺点,影响了高效氯氟氰菊酯的进一步推广和使用<sup>[3]</sup>。

微胶囊技术通过物理或化学的方法在目标物表层缩聚成一层半透性的薄膜,使得目标物与周围环境隔离开来,从而达到保护、控释目标物的目的<sup>[4-5]</sup>。这些功能使微胶囊技术在食品、医药、农用品等众多工业领域中得到商业化应用,发展前景广阔<sup>[6]</sup>。将高效氯氟氰菊酯微囊化不仅可以克服传统农药剂型的不足,而且还能达到缓释和持效的效果,是一种比较理想的开发方式<sup>[7]</sup>。

快速释放型微胶囊制剂的特点是在水中囊壁完整呈球形,喷施后药液水分干燥进而囊壁破裂,释放出高浓度的杀虫活性物质溶液,迅速杀灭害虫。使用该项微胶囊技术将高效氯氟氰菊酯包裹,

可以达到避免或降低高效氯氟氰菊酯对使用者皮肤的刺激性,同时不影响其速效性的效果,这对于扩大高效氯氟氰菊酯复配产品的市场份额、延长产品的生命周期具有重要的意义<sup>[8-9]</sup>。

本研究基于界面聚合的原理,首先通过比较不同囊壁材料的释放性能,确定快速释放型的囊壁材料,并以这种囊壁材料为基础开发 25% 高效氯氟氰菊酯微胶囊悬浮剂的配方和工艺,同时研究该产品在不同条件下的释放机制。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

高效氯氟氰菊酯原药( $\geq 97\%$ ),购自江苏春江农化有限公司;高效氯氟氰菊酯标准品( $\geq 99\%$ ),购自沈阳化工研究院;溶剂油 150#,购自江苏华伦化工有限公司;多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、Tergitol L-61、Tergitol L-101、D-205、D-800,购自美国陶氏公司;SP-7123、SP-7125、SP-7270、SP-7290,购自江苏擎宇化工科技有限公司;黄原胶,购自郑州凯利化工有限公司;有机硅消泡剂、卡松,购自克莱恩公司;丙二醇,购自济南创世化工有限公司;液相色谱试剂,购自国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 主要仪器设备

高剪切分散乳化机(FM200A),购自上海弗鲁

收稿日期:2021-01-18

基金项目:2018 年度江苏省博士后科研资助计划。

作者简介:朱震(1987—),男,江苏昆山人,博士,工程师,研究方向为植物保护和农业信息化。E-mail: zzenabcd@126.com。

克仪器有限公司;HH-SH-2 型电热恒温水浴锅,购自北京长安科学仪器厂;电子天平,购自北京赛多利斯仪器系统有限公司;高效液相色谱仪(HPLC,LC-20AD),购自日本岛津;Nicolet iS5 红外光谱仪,购自美国赛默飞世尔科技公司;Bettersize 2600 激光粒度分析仪,购自丹东百特仪器有限公司;CX31 生物显微镜,购自日本奥林巴斯公司;电热数显恒温箱,购自天津市泰斯特仪器有限公司。

### 1.3 主要测试方法

1.3.1 高效氯氟氰菊酯质量分数的测定 按照 GB 20695—2006《高效氯氟氰菊酯原药》中关于高效氯氟氰菊酯质量分数测定液相色谱法(仲裁法)的要求,对试样的高效氯氟氰菊酯含量进行测定。

1.3.2 溶液中异氰酸酯基(NCO)残留的测定 取适量待测溶液,放入样品槽中,使用 Thermo Scientific Nicolet iS5 傅里叶变换红外光谱仪进行检测,在  $2\ 280\sim 2\ 260\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为 NCO 的特征峰。

1.3.3 高效氯氟氰菊酯游离含量的测定 参照国际农药分析协作委员会(CIPAC)MT 189 微囊悬浮剂中游离高效氯氟氰菊酯的方法进行测定。将一定量微囊样品加入到 150 mL 玻璃瓶中,加适量水摇晃使其均匀分散。添加邻苯二甲酸二环己酯内标溶液,盖上瓶塞,放至混匀器上,设置温度  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,水平转速  $(70\pm 10)\text{ r/min}$ 。5 min 后取下,取 1 mL 正己烷层,加 1 滴三氟乙酸,使用 HPLC 进行定量分析。

1.3.4 高效氯氟氰菊酯释放速率的测定 参照 CIPAC MT 190 微囊悬浮剂中高效氯氟氰菊酯释放测定的方法进行。将一定量微囊样品加入到 150 mL 玻璃瓶中,加适量水摇晃使其均匀分散。添加邻苯二甲酸二环己酯内标溶液,盖上瓶塞,放至混匀器上,设置温度  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,水平转速  $(70\pm 10)\text{ r/min}$ 。0.5、1.0、2.0、3.0 h 后,各取 1 mL 正己烷层,加 1 滴三氟乙酸,使用 HPLC 进行定量分析。

1.3.5 高效氯氟氰菊酯微胶囊悬浮剂的质量控制指标

1.3.5.1 悬浮率的测定 按 GB/T 14825—2006《农药悬浮率测定方法》测定悬浮率。使用标准硬水将待测试样配制适当浓度的悬浮液,上下颠倒 30 次后,将量筒置于恒温水浴中 30 min,测定下层 25 mL 即 10% 悬浮液中有效成分的含量,根据下式计算悬浮率:

$$\text{悬浮率} = 111 \times \frac{\text{整个量筒中试样的质量} - \text{底部 25 mL 试样中有效成分的质量}}{\text{整个量筒中试样的质量}} \times 100\%。$$

1.3.5.2 自发分散性的测定 用标准硬水将待测试样配制适当浓度的悬浮液,翻转 1 次量筒进行混合,在  $(20\pm 0.5)\text{ }^{\circ}\text{C}$  下静置 5 min,测定下层 25 mL 即 10% 悬浮液中有效成分的含量,根据下式计算自发分散性:

$$\text{分散性} = 111 \times \frac{\text{整个量筒中试样的质量} - \text{底部 25 mL 试样中有效成分的质量}}{\text{整个量筒中试样的质量}} \times 100\%。$$

1.3.5.3 pH 值的测定 按 NY/T 1860.1—2016《农药理化性质测定试验导则 第 1 部分:pH 值》进行,试样稀释倍数为 10 倍。

1.3.5.4 倾倒性的测定 按 GB/T 31737—2015《农药倾倒性测定方法》进行,在规定条件下,分别称取倾倒和洗涤前后量筒的总质量,根据公式(1)和公式(2)计算倾倒后残余物和洗涤后残余物:

$$\text{倾倒后残余物} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100\%; \quad (1)$$

$$\text{洗涤后残余物} = \frac{m_3 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100\%。 \quad (2)$$

式中: $m_0$  为空的量筒和塞子质量,g; $m_1$  为加入样品后量筒总质量,g; $m_2$  为倾倒后量筒总质量,g; $m_3$  为洗涤后量筒总质量,g。

1.3.5.5 细度的测定(湿筛) 按 GB/T 16150—1995《农药粉剂、可湿性粉剂细度测定方法》中的湿筛法进行。称取适量样品,完全润湿后用平缓的自来水冲洗,待过筛的水呈清亮透明,使用水冲洗筛中残余物,干燥称质量,计算细度。

1.3.5.6 黏度的测定 采用 NDJ-5S 数显旋转式黏度计,使用 2 号转子,在  $30\text{ r/min}$  室温下测定。

1.3.5.7 粒径的测定 吸取 1 mL 左右试样,适当稀释后,采用激光粒度分布仪测定粒径大小。

1.3.5.8 持久起泡性的测定 按 GB/T 28137—2011《农药持久起泡性测定方法》进行。在 250 mL 量筒中加入标准硬水至 180 mL 刻度线处,称取 1.0 g 试样(精确至 0.1 g),置于量筒中,加硬水至距量筒塞底部 9 cm 的刻度线处。塞紧塞子,并以量筒底部为中心,上下倾倒 30 次。然后放置于试验台上静置 1 min,记录泡沫体积。

1.3.5.9 低温稳定性的测定 参照 GB/T 19137—2003《农药低温稳定性测定方法》中悬浮制剂的要求进行。在 100 mL 烧杯中加入 80 mL 试样,置于  $(0\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$  冰箱中 1 h,每隔 15 min 搅拌 1 次,每次 15 s,观察试样外观有无变化。然后继续放入  $(0\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$  冰箱中,7 d 后将烧杯取出,恢复至室温,悬浮

率、细度测定结果符合标准要求为合格。

1.3.5.10 热贮稳定性的测定 参照 GB/T 19136—2003《农药热贮稳定性测定方法》中液体制剂的要求进行。将约 30 mL 试样加入到安瓿瓶中,用高温火焰封口,置于(54±2)℃恒温箱中。14 d 后,取出试样并冷却至室温,检测理化指标。热贮后有效成分质量分数应不低于贮前测得质量分数的 95%,悬浮率、倾倒性、pH 值范围、细度仍应以符合标准要求为合格。

2 结果与分析

2.1 快速释放型高效氯氟氰菊酯微胶囊悬浮剂的基础配方筛选

2.1.1 囊壁材料的筛选 囊壁材料的性质是影响囊芯释放速率的重要因素,也是项目成功研发的基础。本试验先用溶剂将一定量的高效氯氟氰菊酯溶解后,以具备快速释放特性的微囊悬浮剂 Warrior II[高效氯氟氰菊酯 100 g/L 微囊悬浮剂(CS)]和佳田奔腾(10% 高效氯氟氰菊酯 CS)作为参照,在同等质量浓度条件下筛选了 4 种囊壁材料,结果见表 1。从成囊反应情况来看,TDI 和 MDI 反应比较剧

烈,PAPI 反应较温和,其中 TDI 和 PAPI 制得的囊球囊形完整;从释放速率来看,TDI 的释放速率最快(高于对照品),PAPI 释放速率最慢。综合成囊反应情况和释放速率,选取 TDI 和 PAPI 2 种囊壁材料进行组合优化筛选。

表 1 不同种类囊壁材料的筛选结果

囊壁材料名称	用量(%)	成囊反应情况	释放量(0.5 h,% )	备注
TDI	3	反应剧烈,囊形完整	4.3	★
HDI	3	反应一般,加热凝胶	1.9	
MDI	3	反应较剧烈,囊球聚并	2.1	
PAPI	3	反应温和,囊形完整	<0.1	★
对照品 I			3.7	
对照品 II			<0.1	

注:对照品 I 为 Warrior II;对照品 II 为佳田奔腾;“★”表示优选的材料,下表同。

表 2 结果显示,TDI + PAPI 在用量为 3% + 0.5% 时,反应制得微胶囊的释放速率与对照品最为接近,并且囊形完整,摇晃可分散,因而确定快速释放型微胶囊的囊壁材料为 TDI + PAPI,用量为 3.5% (3% + 0.5%)。

表 2 囊壁材料的组合筛选结果

囊壁材料名称	用量(%)	成囊反应情况	释放量(0.5 h,% )	备注
TDI + PAPI	3 + 3	反应较剧烈,囊形完整	0.6	
TDI + PAPI	3 + 2	反应较剧烈,囊形完整	1.7	
TDI + PAPI	3 + 1	反应较剧烈,囊形完整	2.8	
TDI + PAPI	3 + 0.5	反应较剧烈,囊形完整	3.5	★
TDI + PAPI	3 + 0.2	反应较剧烈,囊形完整	4.2	
TDI + PAPI	3 + 0.1	反应较剧烈,囊形完整	4.6	
对照品 I			3.7	

2.1.2 乳化剂的筛选 由于 TDI 水解反应较剧烈,反应时气泡较多,生成的微胶囊易产生絮凝现象,因此须要在油相中添加保护剂,用来控制 TDI 的水解速率。分别考察 Tergitol L - 61、Tergitol L - 101、SP - 7123 和 SP - 7125 这 4 种油性乳化剂对 TDI 水解反应速率的影响,结果见表 3。从表 3 中可以看出,在油相中加入 3% 的 Tergitol L - 61,既可以起到油相分散剂的作用,又可以有效控制 TDI 的水解速率,解决反应后产生絮凝的问题。

2.1.3 反应后残余 NCO 的去除 NCO 会对生态环境造成潜在的危害,所以农药微胶囊悬浮剂须要控制 NCO 的残留含量。在上述聚合反应后加入不

表 3 乳化剂的筛选结果

乳化剂名称	成囊反应情况	反应后情况	备注
Tergitol L - 61	反应温和,囊形完整	无絮凝	★
Tergitol L - 101	反应剧烈,无法成囊	析出颗粒	
SP - 7123	反应一般,囊形较完整	较多絮凝	
SP - 7125	反应一般,囊形较完整	絮凝,黏度增大	

同量的碱液再搅拌一段时间,红外结果如图 1 所示,2 280 ~ 2 260 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于 NCO 的不对称伸缩振动峰的吸收,强度很大,它是鉴定 NCO 最有效的特征峰。从图 1 中可以看出,聚合反应后仍有少部分 NCO 残留,加入足量的碱液可以对其进行有效去除。为了控制最终产品的 pH 值,在 NCO 去

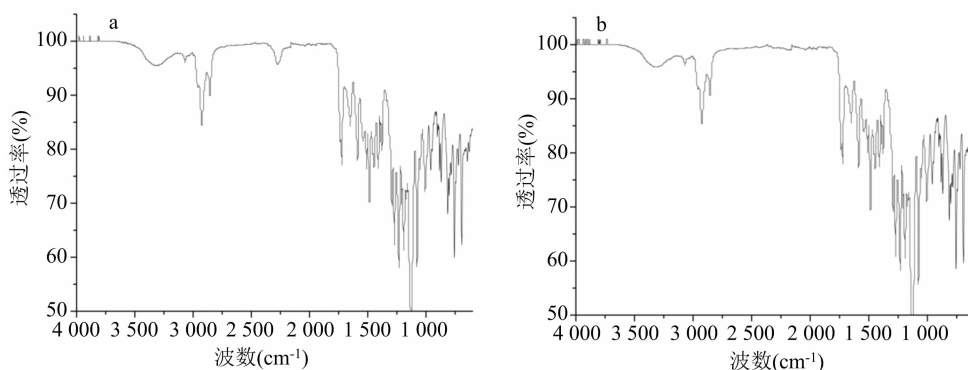


图1 加入少量碱液(a)和足量碱液(b)处理后微胶囊溶液的红外光谱图

除后调节溶液 pH 值在中性范围(6~8)。

**2.1.4 分散剂的筛选** 农药微胶囊悬浮剂的悬浮液体与水悬浮剂体系一样,同属于热力学不稳定体系。为了保证微胶囊悬浮体系的分散性和界面聚合稳定性,须要添加一些分散剂来起辅助悬浮和分散作用。选取不同性能的表面活性剂进行比较,综合考虑样品热贮后的析水和流动性等指标,选择表现较好的 D-800 和 SP-7270 作为微胶囊悬浮剂的分散剂进行下一步优化筛选(表4)。

表4 不同分散剂的筛选结果

分散剂名称	(54±2)℃热贮 14 d				备注
	膏化	分解率(%)	析水率(%)	流动性	
D-800	否	<1	10	良好	★
D-205	否	<1	15	较黏稠	
SP-7270	否	<1	10	良好	★
SP-7290	否	<1	20	一般	

表5 组合表面活性剂的优化筛选结果

表面活性剂比例 (A:B)	(54±2)℃热贮 14 d							备注
	膏化	悬浮率(%)	分散性(%)	析水率(%)	$D_{50}$ (μm)	$D_{90}$ (μm)	倾倒性	
1:4	否	98	95	7	1.44	3.74	合格	
2:3	否	99	99	3	1.41	3.22	合格	★
3:2	否	99	93	9	1.51	3.48	合格	
4:1	否	98	90	6	1.41	3.94	合格	

注:A为D-800;B为SP-7270。 $D_{50}$ 、 $D_{90}$ 分别表示一个样品的累计粒度分布数达到50%、90%时所对应的粒径。

大小和分布,进而影响成品药效的发挥<sup>[10]</sup>;聚合反应是微胶囊悬浮剂加工工艺中的关键环节,聚合反应温度、固化时间都会影响微胶囊的囊形稳定以及囊芯的释放。因而,需要对剪切粒径分布和聚合反应条件进行研究,探索最佳的微胶囊悬浮剂加工工艺。

**2.2.1 不同剪切粒径对微胶囊释放的影响** 通过调整剪切速率和剪切时间,制得 $D_{50}$ 分别在1.0、1.5、2.0 μm左右的样品,并测试不同粒径大小微胶

囊的释放速率,结果见表6。加工制得微胶囊 $D_{50}$ 在1.12、1.42 μm时,囊芯的释放速率基本一致;而当微胶囊 $D_{50}$ 大于2 μm时,囊芯的释放速率降低。对于快速释放型高效氯氟氰菊酯微胶囊悬浮剂而言,为了保证产品释放速率的稳定性,须控制剪切粒径 $D_{50}<2\text{ }\mu\text{m}$ , $D_{90}<4\text{ }\mu\text{m}$ 。

**2.2 快速释放型高效氯氟氰菊酯微胶囊悬浮剂的工艺优化**

粒径分布是微胶囊悬浮剂加工工艺中的重要指标,剪切速率、剪切时间都会影响微胶囊的粒度

囊的释放速率,结果见表6。加工制得微胶囊 $D_{50}$ 在1.12、1.42 μm时,囊芯的释放速率基本一致;而当微胶囊 $D_{50}$ 大于2 μm时,囊芯的释放速率降低。对于快速释放型高效氯氟氰菊酯微胶囊悬浮剂而言,为了保证产品释放速率的稳定性,须控制剪切粒径 $D_{50}<2\text{ }\mu\text{m}$ , $D_{90}<4\text{ }\mu\text{m}$ 。

**2.2.2 不同聚合反应条件对微胶囊释放的影响** 本试验采用的界面聚合反应主要是通过水与异氰酸酯发生作用,该反应在常温下就能进行,但是反

表 6 不同剪切粒径样品的释放速率比较

剪切粒径大小 ( $D_{50}/D_{90}$ , $\mu\text{m}$ )	高效氯氟氰菊酯的释放量(%)			
	0.5 h	1.0 h	2.0 h	3.0 h
1.12/3.06	4.2	6.7	11.3	15.6
1.42/3.25	4.1	6.8	11.3	15.7
2.21/4.72	3.9	6.4	10.6	14.6

应速率比较慢,为了提高聚合反应速率,通常需要对反应体系进行加热,因此反应温度和时间是重要的影响条件。不同聚合反应条件对微胶囊释放的影响结果如表 7 所示。温度低反应速率降低,需要较长的反应时间,释放速率也会有一定程度下降;而温度过高则容易发生聚集的现象,影响产品理化,同时释放速率也变快。结合不同反应温度的测试结果,确定 55 ℃ 反应 3 h 作为微胶囊聚合反应的条件。

表 7 不同聚合反应条件的释放速率比较

反应温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	反应时间 (h)	反应现象	高效氯氟氰菊酯的释放量(%)			
			0.5 h	1.0 h	2.0 h	3.0 h
40	6	囊球分散	4.2	6.3	10.1	14.1
55	3	囊球分散	4.1	6.8	11.3	15.7
70	1	囊球聚集	4.3	9.7	15.1	17.8

综上,快速释放型高效氯氟氰菊酯微胶囊悬浮剂的加工工艺为(1)油相的制备:称取一定量的高效氯氟氰菊酯原药溶解在 150#溶剂油中,完全溶解后加入囊壁材料 TDI 和 PAPI 及乳化剂 Tergitol L-61,充分搅拌形成油相;(2)水相的制备:称取一定量的 D-800、SP-7270 分散剂和消泡剂加入到适量水中,充分搅拌溶解,混匀形成水相;(3)微胶囊悬浮剂的制备:将油相倒入水相中,用高速剪切机剪切至粒径  $D_{50}$  在 1.5  $\mu\text{m}$  左右,将此乳化液转移,在 55 ℃ 加热的情况下反应 3 h,降至室温,加入碱液,待未反应的 NCO 完全中和后,调节 pH 值至中性,最后加入预先配制的黄原胶溶液、抑菌剂和丙二醇,充分搅拌即得高效氯氟氰菊酯微胶囊悬浮剂产品。

3 结论

界面聚合法加工微胶囊由于工艺简单,反应时间短,条件温和,过程可连续,并且制得微胶囊包裹率高,稳定性和渗透性好,可以通过搅拌强度或表

面活性剂种类来调节微囊直径,易于操作,是规模化生产农药微胶囊最常用的方法<sup>[11-12]</sup>。本试验通过界面聚合的方式成功开发了一种快速释放型的高效氯氟氰菊酯微胶囊悬浮剂产品,与一般微胶囊悬浮剂相比,其囊芯释放速率明显变快,使用的囊壁材料为 TDI 和 PAPI。Tergitol L-61 具有降低 TDI 水解反应速率的作用,它可以作为微胶囊聚合的保护剂,提高 TDI 聚合反应的效率和稳定性。本试验制得的微胶囊悬浮剂悬浮分散性能好,粒子分布较集中,冷、热贮稳定性合格,各项技术指标均能达到质量标准要求。

本试验开发的加工工艺分为 3 步:(1)称取一定量的高效氯氟氰菊酯原药溶解在溶剂油中,完全溶解后加入囊壁材料以及乳化剂,充分搅拌形成油相;(2)称取一定量的分散剂和消泡剂加入到水中,搅拌混匀形成水相;(3)将油相倒入水相中,用高速剪切机剪切控制粒径,将此乳化液转移后在 55 ℃ 加热的情况下搅拌反应 3 h,降至室温后加入碱液中和未反应的 NCO,调节 pH 值至中性后加入增稠剂、抑菌剂和防冻剂,充分搅拌即得高效氯氟氰菊酯微胶囊悬浮剂产品。

参考文献:

[1]徐汉虹. 植物化学保护学[M]. 4 版. 北京:中国农业出版社, 2007:87.

[2]冷 阳. 我国农药制剂的动态及发展趋势[J]. 世界农药,2010, 32(增刊 1):19-21.

[3]冯建国,路福绥,李 明,等. 悬浮液的稳定性与农药水悬浮剂研究开发现状[J]. 农药研究与应用,2009,13(3):12-19.

[4]华乃震. 农药微胶囊剂的加工和进展(Ⅰ)[J]. 现代农药,2010,9 (3):10-14.

[5]华乃震. 农药微胶囊剂的加工和进展(Ⅱ)[J]. 现代农药, 2010,9(4):6-10.

[6]梁艳辉,梅向东,宁 君,等. 控制释放技术在植物病虫害防治中的应用[J]. 现代农药,2011,10(6):1-6.

[7]陆 静. 高效氯氟氰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.

[8]陈麒丞,孙陈铨,沈亚明,等. 正交试验优化高效氯氟氰菊酯微胶囊的制备工艺[J]. 农药,2018,57(4):269-272.

[9]王 丹,范文娟,张小祥,等. 高浓度高效氯氟氰菊酯微胶囊悬浮剂的制备[J]. 现代农药,2019,18(3):24-27,38.

[10]许时婴. 微胶囊技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006.

[11]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.

[12]刘广文. 现代农药剂型加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,2013.