

# -二苯乙炔基噻吩的微胶囊化及其性能

杨静美<sup>1</sup> 王正辉<sup>2</sup> 徐汉虹<sup>1\*</sup> 王海清<sup>2</sup>

1. 华南农业大学天然农药与化学生物学教育部重点实验室, 广州 510642; 2. 华南农业大学理学院, 广州 510642

**摘要** 以异佛尔酮二异氰酸酯三聚体和二乙烯三胺为原料, 通过界面聚合法, 制备包含光活化化合物 2,5-二苯乙炔基噻吩的聚脲微胶囊悬浮剂。用扫描电镜 (SEM) 和荧光显微镜 (FOM) 研究了微胶囊的表面形态和粒径大小, 同时对微胶囊的初期包封率、释放特性、热失重行为、生物活性进行了研究。结果表明: 微胶囊的表面形态近似球形, 初期包封率均高于 90%; 与原药相比, 微胶囊化后的 2,5-二苯乙炔基噻吩对菜粉蝶幼虫仍有较好的活性, 且持效期延长。

**关键词** 2,5-二苯乙炔基噻吩; 微胶囊; 界面聚合法; 异佛尔酮二异氰酸酯三聚体

**中图分类号** S 481<sup>+</sup>.2 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2010)01-0041-04

微胶囊是指将固体、液体包裹于其中形成的核-壳体<sup>[1]</sup>。微胶囊的制备方法很多<sup>[2-3]</sup>, 有的已经达到商业化的水平。界面聚合法制备微胶囊工艺简单, 可在常温下进行, 具有明显的优势<sup>[4]</sup>, 该制备微胶囊的方法在农药中研究较多<sup>[5]</sup>。农药的微胶囊化可以延长药效、减少损失、降低对人、畜等生物的毒性<sup>[6]</sup>。光活化农药是一种高效、低毒、低残留、选择性强的农药, 但易迅速被光降解, -三联噻吩是植物源光敏毒素的典型代表<sup>[7]</sup>。2,5-二苯乙炔基噻吩同等条件下对小菜蛾的致死率远高于 -三联噻吩<sup>[8]</sup>, 是一种有效的光活化化合物。为了避免无效光降解, 笔者以异佛尔酮二异氰酸酯三聚体与二乙烯三胺为原料通过界面聚合对其进行微胶囊化, 以解决光降解的问题, 达到延长持效期的目的。

## 材料与方法

### 供试虫源和试验用品

1) 供试虫源。菜粉蝶幼虫采集于华南农业大学昆虫毒理实验室试验田, (26 ± 1) 条件下在纱笼内饲养, 用棉花蘸适量水悬挂于纱笼横梁处, 纱笼内放置盆栽开花的芥蓝, 以供产卵和取食。每天光照与黑暗时长分别为 14 h、10 h, 羽化至下一代。

2) 供试药剂及仪器。2,5-二苯乙炔基噻吩, 含量 98%, 由华南农业大学昆虫毒理研究室合成; 异

佛尔酮二异氰酸酯三聚体, 分析纯; 二乙烯三胺, 化学纯; 十二烷基磺酸钠, 化学纯; 吐温-80, 化学纯。紫外灯管 (60 W, UV-A), 由荷兰 Philips 公司生产; UV-A 紫外辐照计, 由北京师范大学光学仪器厂生产。

### 微胶囊悬浮剂的制备

将 1.0 g 异佛尔酮二异氰酸酯三聚体与 0.5 g 2,5-二苯乙炔基噻吩溶于 3.0 g 二甲苯中制得油相, 再将 0.5 g 十二烷基磺酸钠与 1.0 g 二乙烯三胺在加热条件下溶于 250 mL 蒸馏水中制得水相, 然后, 分别在 1 000、1 500、2 000 r/min 下用 JRJ-300-D-1 剪切乳化搅拌机分散 5 min 完成界面聚合, 制得 3 种不同粒径的微胶囊悬浮体。

### 微胶囊的形态与粒径

用 XL30ESEM 型扫描电镜观察微胶囊的形态并拍照, 用 BX51 型荧光显微镜在紫外光下观察微胶囊的形态并拍照。用荧光显微镜测微尺测量照片上每个微胶囊的大小及囊壁厚度, 随机统计不同转速下得到的 200 个微胶囊的数据, 计算微胶囊的平均粒径及囊壁厚度。

### 微胶囊初期包封率的测定

称取 0.5 g 微胶囊悬浮液于具塞离心管内, 每次先用 10 mL 乙酸乙酯振荡萃取, 再用 DL-4000B 型离心机在 1 000 r/min 下离心 10 min, 分离出上层清液, 重复萃取 3 次, 合并萃取液; 用 0.45 μm 有

收稿日期: 2009-03-03; 修回日期: 2009-07-21

\* 广东省重大科技成果转化项目 (cgzhzd0712) 和农药与化学生物学教育部重点实验室开放基金资助

\*\* 通讯作者。E-mail: hhxu@scau.edu.cn

杨静美, 女, 1983 年生, 硕士研究生。研究方向: 植物病理。E-mail: cycleplace@126.com

机滤膜过滤,再用 Agilent1100 型高效液相色谱仪测定游离的 2,5-二苯乙炔基噻吩的含量,计算包封率。

#### 微胶囊缓释性能的测定

将在 1 000 r/min 条件下制得的微胶囊悬浮液分成 7 份,其中 3 份分别置于 45、25、4 ℃ 下的中性环境中,另外 4 份分别用  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$  缓冲液和硼砂-氢氧化钠缓冲液配制,调 pH 值于 4、6、8、10,恒温于 25 ℃。用测定包封率的方法,测定不同时间游离出的 2,5-二苯乙炔基噻吩的含量,计算释放的百分率。

#### 热重测试

采用 DTG-60 Simultaneous DTA-TGA Apparatus 对 2,5-二苯乙炔基噻吩微胶囊进行热重分析。

#### 生物活性测定

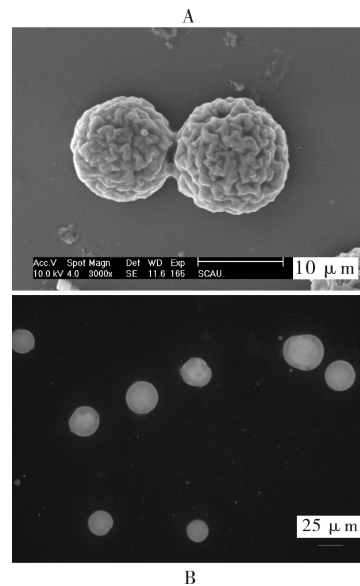
菜粉蝶幼虫的毒性实验,分 2 组配制药品。第 1 组将原药用丙酮(5%)、吐温-80(1%)和水稀释成 5、10、20、40、80 mg/L 5 个质量浓度梯度,用于饲养 24 h;微胶囊悬浮剂用丙酮(5%)、吐温-80(1%)和水稀释成 10、20、40、80、160 mg/L 5 个浓度,用于饲养 24 h。第 2 组将原药及其微胶囊悬浮剂分别用丙酮(5%)、吐温-80(1%)和水稀释成 2.5、5.0、10.0、20.0、40.0 mg/L 5 个质量浓度梯度,用于饲养 48 h。将新鲜芥蓝叶片用打孔器制成直径为 2 cm 的叶碟后浸入药液中 5 s,室温晾干。将晾干后的叶碟放入加有滤纸(加 5 滴蒸馏水保湿),直径为 9 cm 的培养皿中,每个培养皿放入 10 片叶碟,接入 10 头大小一致已饥饿 6 h 的菜粉蝶 3 龄幼虫,每处理设 3 次重复,空白对照则只用等体积的未载药微胶囊、丙酮、乳化剂、水浸渍。黑暗放置 4 h 后,去除叶片,紫外光照射 3 h 后用新鲜无药叶片正常饲养 24 h 和 48 h 后,调查菜粉蝶幼虫的死亡情况。用 2 根紫外灯管作为光源,光谱峰值为 365 nm,光强为 2 900  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。UV-A 紫外辐照计测量光强度,1 h 的光强度总量为 10.4  $\text{J}/\text{cm}^2$ 。根据死亡几率值和浓度对数值计算回归方程和  $L_{C50}$ ,试验数据的线性回归

用 SAS 数据分析软件完成。

## 结果与分析

#### 微胶囊的形态及粒径

图 1 是在 1 000 r/min 条件下制得的微胶囊的 SEM 照片和 FOM 照片。图 1-A 是微胶囊放大 3 000 倍的 SEM 照片,从图中可以看出微胶囊呈球形,表面的褶皱是由于制样时的干燥收缩所致。图 1-B 是微胶囊在荧光显微镜紫光下放大 400 倍的照片,可以看出,微胶囊的形态较好,表面光滑。扫描电镜观察前需要干燥,微球收缩,故微胶囊的粒径比荧光显微镜下观察到的粒径小。



A. 微胶囊( $\times 3\ 000$ )的 SEM 照片 The SEM photograph of microcapsules( $\times 3\ 000$ ); B. 微胶囊( $\times 400$ )的 FOM 照片 The FOM photograph of microcapsules( $\times 400$ ).

图 1 微胶囊的形貌图

Fig. 1 Micrographs of microcapsules

#### 微胶囊的制备条件对其性能的影响

表 1 是不同转速下微胶囊的特性参数。从表中可以看出,随着转速的增加,微胶囊的粒径和囊壁厚明显减小,各转速条件下的初期包封率均在 90% 以上。

表 1 不同转速下微胶囊的性能

Table 1 The parameters of microcapsule under different conditions

转速 Rotating speed/(r/min)	直径 Diameter/ $\mu\text{m}$	壁厚 Wall thickness/ $\mu\text{m}$	初期包封率 Preliminary microencapsulated efficiency/ %
1 000	22.55 $\pm$ 1.40	2.97 $\pm$ 0.22	93.46
1 500	13.84 $\pm$ 0.77	2.53 $\pm$ 0.24	94.52
2 000	8.07 $\pm$ 0.37	2.01 $\pm$ 0.12	90.11

#### 微胶囊的释放性能

微胶囊在中性条件不同温度下的释放情况见图 2。

从图中可以看出,介质温度越高,释放速率愈快;初期微胶囊中药物浓度高,释放快。在 4 ℃ 条件下,10 d 释

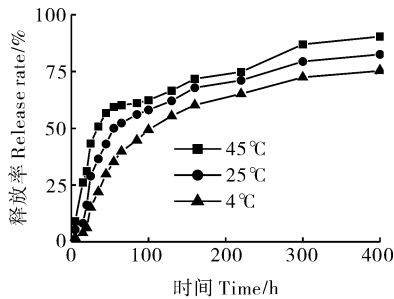


图 2 不同温度下微胶囊的释放率

Fig. 2 Release rate in different temperatures

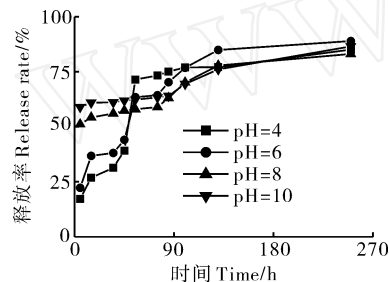


图 3 不同 pH 值下微胶囊的释放率

Fig. 3 Release rate in different pH values

放大约 60% ; 在 45 条件下, 10 d 释放小于 75% , 时间延长至 400 h , 45 条件下, 释放可以达到 90% 。

微胶囊在 25 时, 不同 pH 下的释放情况见图 3。从图中可以看出, 在碱性条件下初期的释放率很高, 可能因为 OH<sup>-</sup> 对囊壁材料中亚胺基氢的作用, 导致囊壁微孔扩张的缘故; 在观察的 270 h 时间内没有完全释放, 表明交联的囊壁对释放有明显的

表 2 光照后 24 h 和 48 h 后对菜粉蝶幼虫的光活化毒力测定结果

Table 2 Photolarvicidal activity against 3 rd instar larvae of pieris rapae after 24 h and 48 h

处理 <sup>1)</sup> Treatment	L C <sub>50</sub> / (mg/L)	95% 置信界限 Confidence interval	毒力回归方程 Toxicity regression equation	标准差 Standard deviation	相关系数 R
a(24 h)	13.59	12.13 ~ 15.24	$Y = 3.2959 + 1.5035X$	0.79	0.9724
b(24 h)	32.36	29.17 ~ 35.90	$Y = 2.6373 + 1.5647X$	1.71	0.9678
a(48 h)	7.13	6.39 ~ 7.95	$Y = 3.6787 + 1.5487X$	0.40	0.9718
b(48 h)	6.70	5.99 ~ 7.50	$Y = 3.7274 + 1.5403X$	0.38	0.9688

1) a. 2,5-二苯乙炔基噻吩 2,5-Diphenylethynylthiophene; b. 微胶囊 Microcapsule.

## 讨 论

以异佛尔酮二异氰酸酯三聚体和二乙烯三胺为基本原料, 通过界面聚合法, 成功制备了包含光活化化合物 2,5-二苯乙炔基噻吩的形态良好、结构稳定、初期包封率高的微胶囊悬浮剂。微胶囊悬浮剂的缓释性研究表明其持效期延长, 达到了缓释的目的。对菜粉蝶幼虫的生物活性试验表明, 微胶囊具有缓释的作用, 且微胶囊化后的 2,5-二苯乙炔基噻吩仍能保持原有的毒力。

抑制作用。在弱酸性环境中, 交联囊壁结构稳定, 受酸水解影响小, 释放速率随时间延长而增加。

### 热重分析

微胶囊的 TG 图见图 4, 曲线有 2 个平台。微胶囊从 200 开始失重, 200 ~ 300 时的质量损失主要是原药分解所致, 300 之后的质量损失主要是囊壁材料分解引起的, 这也是光活化原药被微胶囊化的有力证据。在 400 时的分解率接近 50%, 表明囊壁材料结构的热稳定性良好。

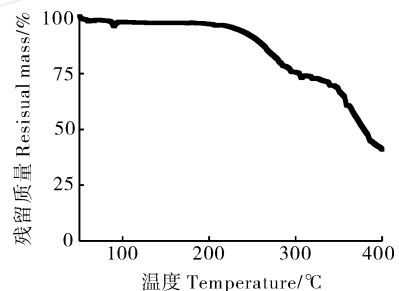


图 4 微胶囊的 TG 图

Fig. 4 TG plot of microcapsule containing

2,5-diphenylethynylthiophene

### 对菜粉蝶幼虫的毒杀作用

从表 2 可以看出 24 h 后 2,5-二苯乙炔基噻吩的毒力明显高于微胶囊, 但 48 h 后, 微胶囊的毒力略高于 2,5-二苯乙炔基噻吩, 表明微胶囊在菜粉蝶幼虫体内的释放具有一定的持效性, 微胶囊的囊壁起到了一定的缓释作用。

徐汉虹等<sup>[7]</sup>提出, 光活化农药顺应了农药的发展趋势, 不仅丰富了田间毒理学理论, 而且丰富了植物与昆虫的协同进化关系理论, 代表着农药的发展方向, 其具有光活化、高效、低残留、无交互抗性等优点, 避免了合成农药因稳定易导致残留的缺陷, 是理想的环境和谐农药, 具有广阔的发展前景。

吴仁海等<sup>[8]</sup>研究得出, 2,5-二苯乙炔基噻吩不仅合成简便, 而且与 -三联噻吩相比, 其对小菜蛾的活性提高了近 10 倍。100 mg/L、光照 1 h 条件下, -三联噻吩对小菜蛾 2 龄幼虫的致死率仅为

6.4%,而2,5-二苯乙炔基噻吩对小菜蛾的致死率为70%,但2,5-二苯乙炔基噻吩在紫外光下极易降解,半衰期仅为15.96 min<sup>[9]</sup>,将其微胶囊化则能延长其持效期。目前对该化合物的研究处于探索阶段,未见其商品化。

### 参 考 文 献

- [1] HIRECH K, PA YAN S, CAMELLE G, et al. Microencapsulation of an insecticide by interfacial polymerization[J]. Powder Technology, 2003, 130:324-330.
- [2] KIM J C, LEE H Y, KIM M H, et al. Preparation and characterization of chitosan/gelatin microcapsules containing triclosan[J]. Colloids and Surfaces B, 2006, 52(1):52-56.
- [3] 曾军, 王晓青, 赵剑豪, 等. 聚丁二酸丁二醇酯负载荧光颜料微胶囊的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(6):217-219.
- [4] 许时婴, 张晓鸣, 夏书芹, 等. 微胶囊技术:原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2006:47.
- [5] 凌世海. 农药剂型进展评述[J]. 农药, 1998, 37(8):6-9.
- [6] 王正权, 王大翔. 新世纪的农药发展趋势[J]. 农药, 1999, 38(10):9-10.
- [7] 徐汉虹, 田永清. 光活化农药[M]. 北京:化学工业出版社, 2008:37.
- [8] WU R H, HU S, XU H H, et al. The synthesis and photolarycid activity of 2,5-diarylethynylthiophenes[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B, 2007, 88(2/3):180-184.
- [9] 吴仁海. 二炔噻吩类光活化农药的合成与构效关系研究[D]. 广州:华南农业大学资源环境学院, 2006.

## The Preparation and Properties of Microcapsule Containing 2,5-Diphenylethynylthiophene

YANG Jing-mei<sup>1</sup> WANG Zheng-hui<sup>2</sup> XU Han-hong<sup>1</sup> WANG Hai-qing<sup>2</sup>

1. Key Laboratory of Pesticide and Chemical Biology of Ministry of Education, Guangzhou 510642, China;

2. College of Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China

**Abstract** Microcapsule suspensions containing photoactivatable compound 2,5-diphenylethynylthiophene were prepared by interfacial polymerization with trimer of isophorone diisocyanate and diethylenetriamine. The surface morphology and diameter of microcapsules were studied by scanning electron microscopy and fluorescence optical microscopy. The release characterization, preliminary microencapsulated efficiency, thermal stability and bioactivity of the microcapsules were investigated. The results showed that microcapsules were spherical, the preliminary microencapsulated efficiency were higher than 90%. Comparing with the 2,5-diphenylethynylthiophene, the microcapsule showed good bioactivity to the second-instar larvae of pieris rapae, but more importantly, the lasting period was extended.

**Key words** 2,5-diphenylethynylthiophene; microcapsule; interfacial polymerization; trimer of isophorone diisocyanate

(责任编辑:陆文昌)