

分类号：
学号：20212007072

密级：
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



基于多酚构建醚菌酯、噻呋酰胺纳米缓释体系 及性能研究

学位申请人	和寒
指导教师	李翠华 副教授
申请学位门类级别	工学硕士
学科、专业名称	化学工程与技术
研究方向	材料化工
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2024年6月

分类号：
学号：20212007072

密级：
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



基于多酚构建醚菌酯、噻呋酰胺纳米缓释体系 及性能研究

学位申请人	和寒
指导教师	李翠华 副教授
申请学位门类级别	工学硕士
学科、专业名称	化学工程与技术
研究方向	材料化工
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2024年6月

**Construction of kresoxim-methyl and thifluzamide nano-release
system based on polyphenol and performance study**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Engineering

By

He Han

(Chemical Engineering of Materials)

Dissertation Supervisor: Prof. Li Cui-hua

June, 2024

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：和英

时间：2024年5月20日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：和英

时间：2024年5月20日

导师签名：李翠华

时间：2024年5月20日

摘要

我国作为人口大国，粮食安全的重要性不言而喻，而农药作为重要的农业生产资料，可防治各种植物病害，保证粮食产量。然而，部分农药存在抗干扰能力差、药效期短、施用条件苛刻等问题。为解决上述问题，本文将醚菌酯、噻呋酰胺作为模型农药，利用多巴胺碱性条件下氧化自聚合形成聚多巴胺，间苯二酚和甲醛酚醛缩合形成树脂的机理，对醚菌酯、噻呋酰胺进行原位包覆和负载，设计并且制备两种缓释胶囊以及两种载药介孔纳米粒子。随后，对复合材料的结构特性和载药释放性能进行研究，证明载有醚菌酯、噻呋酰胺的纳米材料具有长效缓释能力、较好的粘附性以及抗飞溅特性。本文旨在使用环保型生物可降解材料负载农药，解决农药有效期短、易在叶片表面滑落、飞溅等问题，为农药施用能够做到低量高效提供一种新的思路，也为农药行业的创新发展提供一个新的方向。具体研究结果如下：

(1) 醚菌酯、噻呋酰胺聚多巴胺纳米胶囊及悬浮液的制备及其性能研究。首先，使用机械力乳化载药油相和溶有表面活性剂水相形成稳定的乳液，碱性条件下，多巴胺氧化自聚合原位包覆载药液滴，制备两种约 180 nm 的聚多巴胺纳米胶囊。随后，筛选复配农药助剂制备了相对应纳米胶囊悬浮液。醚菌酯和噻呋酰胺纳米胶囊负载率分别为 50%、34%，纳米胶囊相比原药的释放时间延长 1 倍，累计释放率基本持平，两种农药纳米悬浮液的悬浮率分别为 92% 和 83%，具有适宜的 pH 值以及良好的稳定性、贮藏性。

(2) 噻呋酰胺酚醛纳米介孔球制备及其性能研究。首先，在碱性条件下，使用间苯二酚与甲醛进行酚醛缩合制备间苯二酚-甲醛介孔纳米球，聚合过程中原位负载噻呋酰胺。载药纳米介孔球负载率为 33.78%，粒径约 400 nm，释放农药 96 h 后仍能检测其有效成分。随后，利用不同释放模型对数据进行模拟，确定不同条件下的释放机理。接触角实验以及液滴碰撞试验表明，材料具有较强的粘附性和沉积效率，可有效抑制液滴反弹。

(3) 醚菌酯聚多巴胺介孔纳米瓶的制备及其性能研究。首先，在碱性条件下，通过溶剂介导聚合诱导自组装制备聚多巴胺介孔纳米瓶，并原位负载醚菌酯。随后，测得载药介孔纳米瓶负载率约为 49.25%，粒径约为 710 nm，农药缓释可持续 300 h。不同温度、pH 影响下也具有稳定的释放能力。而且，对释放数据进行拟合，确定其不同因素影响下的释放机理。接触角和液滴碰撞试验证明其具有优异的基质亲和性和抗飞溅性，从多方面提高农药的利用率。

关键词：聚多巴胺；间苯二酚；醚菌酯；噻呋酰胺；缓释

Abstract

As a populous country, the importance of food security is self-evident, and pesticides, as an important means of agricultural production, can prevent and control various plant diseases and ensure food production. However, some pesticides have problems such as poor resistance to interference, short efficacy period and harsh application conditions. To solve the above problems, in this thesis, kresoxim-methyl and thifluzamide were used as model pesticides, and the mechanism of polydopamine formation by oxidative self-polymerization of dopamine under alkaline conditions, and the formation of resin by phenolic condensation of resorcinol and formaldehyde was utilized for the in situ coating and loading of kresoxim-methyl and thifluzamide, so that two kinds of slow-release capsules and two kinds of drug-carrying mesoporous nanoparticles were designed and prepared. Subsequently, the structural properties and drug-loaded release performance of the composites were investigated, and it was proved that the nanomaterials containing kresoxim-methyl and thifluzamide had a long-lasting and slow-release ability, better adhesion, and anti-splash properties. The aim of this paper is to use environmentally friendly biodegradable materials loaded with pesticides to solve the problems of pesticides with short effective period, easy to slip and splash on the surface of leaves, providing a new way of thinking for pesticide application to be able to achieve low volume and high efficiency, and providing a new direction for the innovative development of the pesticide industry. Specific research results are as follows:

(1) Preparation and properties of polydopamine nanocapsules of kresoxim-methyl and thifluzamide, as well as their suspensions. First, two types of polydopamine nanocapsules of about 180 nm were prepared using mechanical force emulsification of the drug-carrying oil phase and surfactant-solubilized aqueous phase to form stable emulsions, and in situ encapsulation of the drug-carrying droplets by autoxidative polymerization of dopamine. Subsequently, the corresponding nanocapsule suspensions were screened and compounded. The loading capacity of nanocapsules of kresoxim-methyl and thifluzamide was 50% and 34%, respectively, and the release time of nanocapsules was extended by 1 time compared with that of the original drug, and the cumulative release rate was basically the same, and the suspension rate of two kinds of pesticide nano-suspension was 92% and 83%, respectively, and it had a suitable pH value as well as a good stability and storability.

(2) Preparation of resorcinol-formaldehyde mesoporous nanospheres of thifluzamide and study of their properties. First, resorcinol-formaldehyde mesoporous nanospheres were prepared by phenolic condensation of resorcinol and formaldehyde under alkaline conditions, and thifluzamide was loaded in situ during the polymerization process. The loading rate of the loaded mesoporous nanospheres was 33.78%

with a particle size of about 400 nm, and the active ingredients could still be detected after 96 h of pesticide release. Subsequently, the data were simulated using different release models to determine the release mechanism under different conditions. The contact angle experiments and droplet collision tests showed that the material has strong adhesion and deposition efficiency, which can effectively inhibit the droplet rebound.

(3) Preparation of polydopamine mesoporous nanobottles with kresoxim-methyl and study of their properties. First, polydopamine mesoporous nanobottles were prepared by solvent-mediated polymerization-induced self-assembly under alkaline conditions and loaded with kresoxim-methyl in situ. Subsequently, the loading rate of drug-loaded mesoporous nanobottles was measured to be about 49.25%, the particle size was about 710 nm, and the pesticide slow-release could be sustained for 300 h. Stable release ability was also observed under the influence of different temperatures and pH. Moreover, the release data were fitted to determine its release mechanism under the influence of different factors. The contact angle and droplet collision tests proved that it has excellent matrix affinity and splash resistance, which improves the utilization of pesticides in many ways.

Key words: Polydopamine; Resorcinol; Kresoxim-methyl; Thifluzamide; Slow release

目 录

摘要.....	I
Abstract	II
第 1 章 文献综述.....	1
1.1 醚菌酯、噻呋酰胺基本概述.....	1
1.1.1 醚菌酯概述.....	1
1.1.2 噻呋酰胺概述.....	2
1.2 纳米农药缓释剂基本概述.....	3
1.3 纳米农药悬浮液概述.....	5
1.3.1 纳米农药悬浮液的稳定性.....	5
1.3.2 农药分散剂现状.....	6
1.4 多孔纳米农药载体及其应用.....	6
1.4.1 聚多巴胺纳米介孔材料的应用.....	7
1.4.2 酚醛树脂纳米介孔材料的应用.....	8
1.5 酚类化合物概述.....	8
1.5.1 多巴胺概述.....	8
1.5.2 多酚化合物概述.....	10
1.6 农药领域现存问题.....	12
1.7 立题依据及研究内容.....	13
第 2 章 醚菌酯、噻呋酰胺聚多巴胺纳米胶囊及悬浮液的制备及其性能研究.....	15
2.1 引言.....	15
2.2 实验材料及仪器.....	16
2.2.1 实验原料及试剂.....	16
2.2.2 实验仪器.....	16
2.3 实验部分.....	17
2.3.1 聚多巴胺载药纳米胶囊的制备.....	17
2.3.2 聚多巴胺载药纳米胶囊的结构表征.....	17
2.3.3 聚多巴胺载药纳米胶囊负载量以及包封率的测定.....	18
2.3.4 聚多巴胺载药纳米胶囊缓释性能的研究.....	19
2.3.5 聚多巴胺载药纳米胶囊悬浮液的制备.....	19
2.3.6 悬浮液的悬浮率测定.....	20

2.3.7 悬浮液的稳定性研究	21
2.4 结果与讨论	21
2.4.1 聚多巴胺载药纳米胶囊的制备	21
2.4.2 聚多巴胺载药纳米胶囊的结构表征	21
2.4.3 聚多巴胺载药纳米胶囊负载量以及包封率的测定	24
2.4.4 聚多巴胺载药纳米胶囊缓释性能的研究	24
2.4.5 聚多巴胺载药纳米胶囊悬浮液的制备、稳定性以及悬浮率的研究	25
2.5 本章小结	27
第 3 章 噻吩酰胺酚醛纳米介孔球制备及其性能研究	28
3.1 引言	28
3.2 实验材料及仪器	29
3.2.1 实验原料及试剂	29
3.2.2 实验仪器	29
3.3 实验部分	30
3.3.1 间苯二酚-甲醛树脂纳米介孔球 (RF) 的制备	30
3.3.2 噻吩酰胺间苯二酚-甲醛树脂纳米介孔球 (THI@RF) 的制备	31
3.3.3 THI@RF 纳米材料的结构表征	31
3.3.4 THI@RF 纳米材料负载量以及包封率的测定	31
3.3.5 THI@RF 纳米材料释放性能的研究	31
3.3.6 研究不同温度对噻吩酰胺释放的影响	32
3.3.7 研究不同 pH 对噻吩酰胺释放的影响	32
3.3.8 THI@RF 纳米材料释放动力学模型拟合	32
3.3.9 THI@RF 纳米材料对叶片粘附性和润湿性的研究	33
3.3.10 THI@RF 纳米材料的表面张力以及固体表面弹跳行为的研究	33
3.4 结果与讨论	33
3.4.1 THI@RF 纳米材料的制备	33
3.4.2 纳米材料的结构表征	34
3.4.3 负载量以及包封率的测定	37
3.4.4 THI@RF 纳米材料释放性能以及动力学模型拟合	37
3.4.5 THI@RF 纳米材料的粘附性和润湿性的研究	39
3.4.6 THI@RF 纳米材料的表面张力以及固体表面的弹跳行为的研究	40
3.5 本章小结	41
第 4 章 醚菌酯聚多巴胺介孔纳米瓶的制备及其性能研究	42

4.1 引言	42
4.2 实验材料及仪器	43
4.2.1 实验原料及试剂	43
4.2.2 实验仪器	43
4.3 实验部分	44
4.3.1 醚菌酯聚多巴胺介孔纳米瓶 (KM@PDAMNB-50) 的制备.....	44
4.3.2 KM@PDAMNB-50 纳米材料的结构表征.....	45
4.3.3 KM@PDAMNB-50 纳米材料负载量以及包封率的测定.....	45
4.3.4 KM@PDAMNB-50 纳米材料缓释性能的研究.....	45
4.3.5 研究不同温度对醚菌酯释放的影响	46
4.3.6 研究不同 pH 对醚菌酯释放的影响	46
4.3.7 KM@PDAMNB-50 纳米材料释放动力学模型拟合.....	46
4.3.8 KM@PDAMNB-50 纳米材料对叶片的粘附性和润湿性的研究.....	46
4.3.9 KM@PDAMNB-50 纳米材料表面张力及在固体表面的弹跳行为.....	46
4.4 结果与讨论	47
4.4.1 KM@PDAMNB-50 纳米材料的制备.....	47
4.4.2 纳米材料的结构表征	47
4.4.3 负载量以及包封率的测定	53
4.4.4 PDAMNB-50 的探索过程和可能的形成机理.....	53
4.4.5 KM@PDAMNB-50 材料的缓释性能及动力学模型模拟.....	55
4.4.6 KM@PDAMNB-50 纳米材料接触角粘附性和润湿性研究.....	58
4.4.7 KM@PDAMNB-50 纳米材料的表面张力以及固体表面弹跳行为.....	59
4.5 本章小结	59
第 5 章 结论与展望	61
5.1 结论	61
5.2 展望	62
参考文献	63
致 谢	76
作者简介	77

第1章 文献综述

近年来，我国在饮食领域着力推进从“吃得饱”向“吃得健康、吃得精致”转型，这极大促进了农业的现代化进程，并且引领传统农耕向现代科技化农业的深刻演变。然而，由于新冠疫情以及自然灾害对粮食产量的影响，高质量农产品的供给成为一项重大的挑战。而在我国现有的农业背景下，农药的有效利用以及创新发展是解决我国最基本的民生问题的有效手段之一。农药在提高作物质量，满足我国人口日益增长的粮食需求方面发挥着不可或缺的作用^[1]。

2015年，我国提出农药化肥的“减施增效”战略性指导方针。农业农村部调查数据显示，2015~2021年，我国农药使用量逐年降低，农药利用率逐年增长。截止到2021年，农药化肥利用率均突破40%的关口，这印证农药化肥“减施增效”政策成果显著。但整体来看，仍有近60%农药被直接损耗。这给人类的生存环境和健康带来诸多问题，如水体、土壤、大气污染等，造成农药在农产品中的富集。农药的耗损的主要分为两部分，一是农药自身性质，多数农药具有挥发、降解和光解等特性^[2]，二是农药的施用过程，近半的农药因施用不到位而损失，有效施用部分也会受到滑落，灰尘，和雨水冲刷的影响。总体来看，我国农药低效问题仍然存在^[1]。这导致我们必须耗费大量的农药来达到防治病害，保产增产的目的。如何改变农药施用的现状，提高农药利用率，进而做好的高质量农产品供给仍然是农业领域的一项重大挑战。一种纳米科技与农业领域的结合创新技术—纳米农药缓释剂，因其具有长效缓释、控释性，优异的粘附性、抗飞溅性等特点可以帮助我们应对这项挑战。纳米农药缓释剂因其高效装载和可控、有针对性地输送活性成分而在国际上受到广泛关注^[3]。与此同时，如何将针对性地挑选和制备具有特定功能的纳米材料，也成为纳米农药缓释领域发展的一个重点方向。综上所述，本文将以农药醚菌酯、噻呋酰胺的基本情况和纳米农药缓释剂的研究现状展开。

1.1 醚菌酯、噻呋酰胺基本概述

1.1.1 醚菌酯概述

1977年，德国巴斯夫公司以 Anke 教授从附胞球果菌（*Strobilurus tenacellus*）培养

液中分离得到嗜球果伞素 A (Strobilurin A) 为先导体^[4-7], 经过优化和大量实验, 合成具有优异的离体活性、光稳定性以及内吸性的仿生抗菌化合物醚菌酯 (Kresoxim-Methyl, KM)^[8]。醚菌酯的化学结构如图 1-1 所示, 其性状为白色结晶体, 难溶于水, 易溶于乙酸乙酯、甲醇、乙醇等有机溶剂, 遭遇强酸强碱会使其失活。

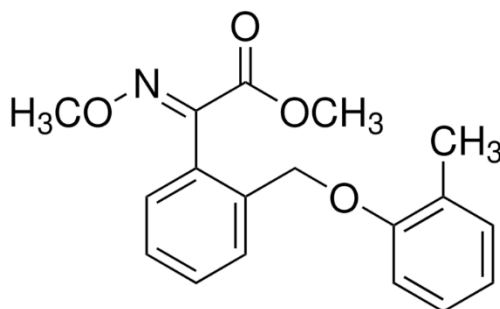


图 1-1 醚菌酯分子结构式^[9]

Figure 1-1 Chemical structure of kresoxim-methyl^[9]

醚菌酯属于甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂, 对半知菌、子囊菌纲、卵菌纲等真菌有良好的杀菌效果, 可以治疗和预防多数真菌引起的植物病害。其抑菌作用机理是通过键合线粒体复合物 III 细胞色素 bc1^[10]中泛醌氧化酶的氧化位点 (Q_o 位点)^[11], 阻止三磷酸腺苷 (ATP) 的产生, 从而抑制线粒体的呼吸作用, 直接导致菌体死亡, 属于线粒体呼吸抑制剂^[12]。此外, 醚菌酯可以改善土壤环境、进而促进植物的发育生长。同族化合物还包括嘧菌酯、吡唑醚菌酯、肟菌酯、啶氧菌酯等^[13]。

1.1.2 噻唑酰胺概述

噻唑酰胺 (Thifluzamide, THI) 是具有噻唑基团的酰胺类杀菌剂, 由美国孟山都公司开发合成。分子式为 C₁₃H₆Br₂F₆N₂O₂S, 性状为白色粉状固体, 熔点为 177.9~178.6°C, 难溶于水, 易溶于正丁醇、甲醇、乙醇等有机溶剂, pH 值为 5~9 时稳定^[14], 其化学结构如图 1-2 所示。

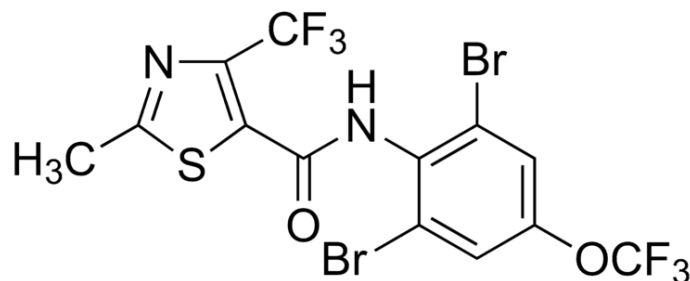


图 1-2 噻唑酰胺结构式^[15]

Figure 1-2 Chemical structure of thifluzamide^[15]

噻呋酰胺在植物体内具有强内吸传导性，且其杀菌期长，不易失活。可防治丝核菌属、柄锈菌属、黑粉菌属等菌种带来的植物病害，对担子菌纲真菌有特效。其灭菌机理是通过抑制病菌三羧酸循环中的琥珀酸脱氢酶，抑制病原体呼吸，从而导致菌体死亡^[16]，同族化合物还包括噻呋菌胺、Isotianil 等^[17]。

醚菌酯、噻呋酰胺皆为难溶性农药，在水中溶解度极低，这就需要农药开发者将其制备造成粉剂、颗粒剂或者乳化剂等进行使用。这些传统药剂的生产成本较高，且在实际应用中面临诸多挑战。比如粉末、颗粒状的药剂容易飞散，而乳剂均含有机溶剂，使用时可能导致飞溅和滑落等问题，增加了施用的难度。如何能提高醚菌酯、噻呋酰胺以及同类型农药的施用效果，使其施用方便且绿色环保，正是我们急需去解决的问题。

近年来，研究人员对同类型农药进行研究报道。Xu 等^[18]利用纳米沉淀法将甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂吡唑醚菌酯与 4-（羟甲基）苯硼酸蕈醇酯基修饰的 β -环糊精复配，使其在水稻叶片上具有更好的铺展润湿性和抗光解性。Wang 等^[19]以叶酸和硝酸锌为原料，设计了一种负载噻呋酰胺的叶酸/ Zn^{2+} 超分子水凝胶，具有生物相容性和可生物降解的优势。凝胶液滴稳定沉积在超疏水水稻叶片表面，不发生弹跳、碎裂和飞溅的现象。因此，对于农药纳米缓释剂的研究，必须在制备过程、应用方法以及农药效果等关键方面进行创新，旨在提升其缓释性能、粘附性能及抑制液滴反弹的性能，进而防止农药流失。接下来，本文将展开对农药纳米缓释剂研究现状的详细介绍。

1.2 纳米农药缓释剂基本概述

纳米技术具有广泛的应用前景，在材料科学、生物医学、农业和工业等领域发挥着重要作用^[20]。近年来，纳米技术在植物科学和农业中的发展尤为迅猛^[21]，并且成为农业发展可持续性的关键因素^[22,23]。而纳米农药则是纳米技术在农业中的一个主要用途^[24]。在农业领域，纳米农药主要用于有效传递外源杀虫、杀菌因子，防治植物病害，改善植物健康。与传统制剂相比，纳米农药缓释制剂有效地提高了农药的溶解度、分散性和渗透性，因其高效、低毒、靶向性和控制缓慢释放的特点在农业中显示出巨大的潜力。在 Kah 等^[25]的研究中，与相同活性成分的传统配方相比，纳米农药缓释剂的利用率提高约 20~30%。

目前，纳米农药缓释剂分为两类。第一类是基于聚合物的纳米农药，通过溶解、包埋、吸附、偶联、镶嵌或封装将纳米材料与农药有效成分结合而成。这也是纳米农药的主要制备方式。这类纳米农药的构型通常为纳米胶囊^[26]、纳米球^[27]、胶束^[28]、纳米凝胶^[29]、纳米纤维^[30]、纳米脂质体^[31]。第二类是基于微乳液、纳米乳液和纳米分散

体等物理方法，将表面活性剂和其他助溶剂掺入农药有效成分中，形成纳米颗粒的油水混合物^[32]。

图 1-3 即为纳米农药剂型的结构模型。不同种类结构模型决定了它们的适用条件。首先是纳米胶囊，纳米胶囊具有囊泡结构，核心是亲水空腔，则可以输送亲水性和疏水性药物，核心是疏水空腔，则只能输送疏水性药物。其次为纳米微球，纳米微球的制备与纳米胶囊类似，但由于它们使用的材料或表面活性剂不同，它们的结构和农药有效成分的分散度差异很大^[33]。有趣的是，纳米介孔球以及纳米瓶即为纳米球的衍生，它们以胶束为模板，多酚寡聚物为前驱体，通过精确控制二元溶剂的配比，从而制备带有大孔以及介孔的纳米材料，这些孔道结构对药物的负载和释放皆有帮助。纳米胶束主要用于运输疏水性农药^[34]，但必须确保两亲性分子的浓度超过临界胶束浓度才能形成稳定的胶束形式^[35]。最后则是纳米凝胶，纳米凝胶由交联的亲水性或两亲性聚合物链组成，可以吸水和溶胀，但不溶于水。此外，静电纺丝纳米纤维也可以做为药物载体，其在传输信息素方面具有巨大潜力^[36]。

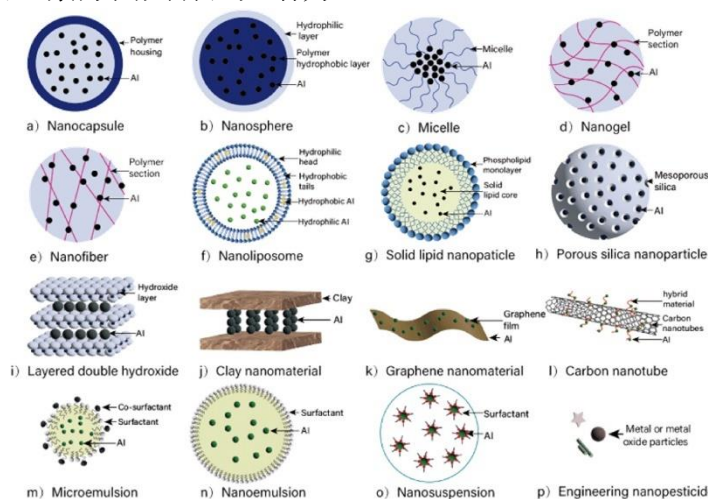


图 1-3 纳米农药的结构模型：(a) 纳米胶囊；(b) 纳米球；(c) 胶束；(d) 纳米凝胶；(e) 纳米纤维；(f) 纳米脂质体；(g) 固体脂质纳米颗粒；(h) 多孔二氧化硅纳米粒子；(i) 层状双氢氧化物；(j) 粘土纳米材料；(k) 石墨烯纳米材料；(l) 碳纳米管；(m) 微乳；(n) 纳米乳液；(o) 纳米悬浮液 (p) 工程纳米农药^[37]

Figure 1-3 Structural models of nanopesticides: (a) nanocapsules; (b) nanospheres; (c) micelles; (d) nanogels; (e) nanofibres; (f) nanoliposomes; (g) solid lipid nanoparticles; (h) porous silica nanoparticles; (i) layered double hydroxides; (j) clay nanomaterials; (k) graphene nanomaterials; (l) carbon nanotubes; (m) microemulsions; (n) nanoemulsions; (o) nano-suspension (p) engineered nanopesticide^[37]

上述结构中使用的聚合物大多是具有高生物相容性的天然原料，如聚多酚、壳聚糖、半乳甘露聚糖、淀粉、海藻酸盐等，这些材料在保证功效的同时减少环境污染。与此同时，脂质体也可以被构建形成负载亲水性和疏水性农药纳米颗粒^[31]，而高熔点

脂质体甚至可以制备以形成固体脂质纳米颗粒，其特别适合于生产负载的亲水性农药^[38]。除此以外，用于制造纳米颗粒的材料还包括多孔二氧化硅^[39]、粘土材料^[31]（高岭土、蒙脱石、绿泥石等）、层状氢氧化物^[40]，以上材料也显示出良好的运输和装载药物的潜力。此外，具有层状氢氧化物和粘土是开发农用化学品缓释/靶向释放制剂的良好候选基质，两者都具有层状结构和相似的作用效果。

第二类纳米农药便是农药乳液剂型，微乳液和纳米乳液由于其高稳定性和小尺寸而比传统农药乳液功能更好^[41]，而微乳液和纳米乳液之间的主要区别通常基于平衡状态，微乳液在热力学上稳定，纳米乳液具有相对高的动力学稳定性^[42]。纳米晶体在溶液介质中通过物理方法形成纳米悬浮液，将农药制备成纳米悬浮液有利于改善溶解性差的缺点。接下来将围绕纳米农药悬浮液展开叙述。

1.3 纳米农药悬浮液概述

1.3.1 纳米农药悬浮液的稳定性

纳米农药悬浮液，是指将难溶、不溶于水的农药制备成纳米级的农药粒子，分散在水中形成稳定的悬浮液系统。农药的粒径和比表面积能够直接影响纳米悬浮液系统的稳定性。通常来说，粒径越小，比表面积越大，会导致农药颗粒界面表面张力增加，从而导致悬浮液系统自由能增加。因此，纳米悬浮液本质上是热力学不稳定的系统^[43]。由斯托克斯方程可知，颗粒沉降速度反比于农药颗粒的直径，正比于悬浮液的黏度，所以悬浮体系稳定前提条件是要有合适的农药颗粒直径以及悬浮液粘度。所以，通过球磨和砂磨等方法减小农药的颗粒直径，或者通过添加增稠剂来调节悬浮液的粘度，两者均是制备纳米悬浮液的关键要素。

农药粒子会自发絮凝、聚集或晶体生长来降低自身的比表面积，从而降低系统的自由能，这种现象破坏了纳米悬浮液体系的稳定性。然而，能够影响纳米悬浮液体系的稳定性的因素众多，重力是影响悬浮液稳定性的主要因素。在重力作用下，农药颗粒会发生自由沉降现象，使得农药有效成分沉淀。此外，农药粒子间存在的相互作用力会导致贮存中的悬浮液絮凝。而且，悬浮液稳定性还受到奥斯瓦尔德熟化现象干扰。在稳定的悬浮液系统中，小颗粒的溶解度较大，贮存时在水中会不断溶解，而大颗粒的溶解度较小，会稳定存在。于是，已经溶解的小分子会不断在大颗粒上析出，小颗粒不断消失，大颗粒不断长大，使得纳米悬浮剂的粒径增大^[44]。这种现象被称为奥斯瓦尔德熟化现象^[45]。通常来说，消除缩小农药粒子的粒径分布区间可以减弱奥氏熟化

现象,此外,选择水溶性较差的农药也可以在一定程度上控制颗粒的长大。

1.3.2 农药分散剂现状

农药助剂是农药制剂加工过程中必不可少的组成成分,它不仅影响农药的加工性、分散性、贮存稳定性等,而且影响着农药有效成分的生物活性和其在植物表面的铺展与吸收^[46,47]。分散剂、增稠剂和防冻剂是最常见的农药助剂类别,可使农药在液体制剂中均匀分散,在长时间内保持稳定。分散剂对于纳米悬浮液物理稳定性的作用非常重要,添加分散剂可通过降低界面张力来降低悬浮体系的自由能,并通过静电斥力作用或空间位阻作用来分散农药颗粒,抑制纳米颗粒发生沉降、絮凝和奥氏熟化等现象。

农药分散剂种类很多,常见的有以下三种:

(1) 嵌段聚醚类分散剂^[48]。环氧乙烷(EO)-环氧丙烷(PO)嵌段聚醚是一种嵌段共聚物类型的分散剂,其结构中 PO 嵌段具有亲油性,EO 嵌段具有亲水性,通过调控亲疏水端嵌段分子的链长来制备出合适的两亲性分散剂,极大地拓展了嵌段聚醚的用途^[49]。嵌段聚醚分散剂具有可控的亲、疏水链段,在农药制剂制备中可以持久的稳定农药成分。嵌段聚醚类分散剂无毒无味耐酸碱,但难以降解,容易对生态环境造成难以逆转的影响。

(2) 萘系分散剂,主要包括烷基萘磺酸盐和萘磺酸甲醛缩合物^[50]。萘系分散剂以萘核为疏水端,以磺酸基的为亲水端,从而稳定农药悬浮液系统。其优点是溶解后不产生气泡,没有颜色,具有耐酸碱以及硬水的性质。但是萘系分散剂无法稳定形成胶束分子,且在空气中极易潮解失效。

(3) 木质素分散剂,主要为木质素磺酸盐。木质素分子以天然网状大分子作为疏水骨架,具有优良的空间位阻作用,所携带的磺酸基、羧基等亲水带电基团使其具有极高的水溶性。因其来源广泛,廉价易得,同时有效提高农药制剂的性能,所以悬浮剂、可湿性粉剂、水分散粒剂和微囊剂等常见农药剂型普遍添加有木质素分散剂。

1.4 多孔纳米农药载体及其应用

聚合物载体封装农药有效成分是第一类纳米农药的关键。在载体型纳米农药的构建过程中,多孔纳米材料(PNM)作为农药载体的使用引起人们的广泛关注^[51]。PNM的开发时间表如图 1-4 所示。PNM 根据孔径可分为微孔($< 2 \text{ nm}$)和介孔($2\sim 50 \text{ nm}$),包括介孔二氧化硅纳米颗粒、粘土、生物炭、羟基磷灰石、金属有机框架、共价有机框架、沸石和多孔碳^[52]。PNM 具有一些固有优点,如丰富的孔结构、在微观尺度范围