

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。

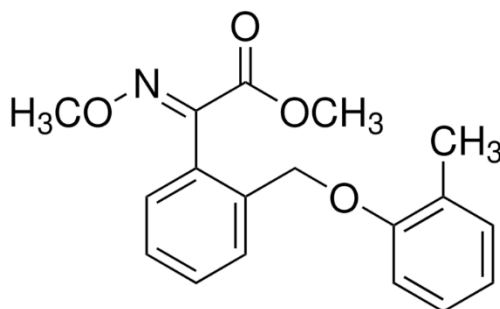


图 1-1 醚菌酯分子结构式^[9]

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。

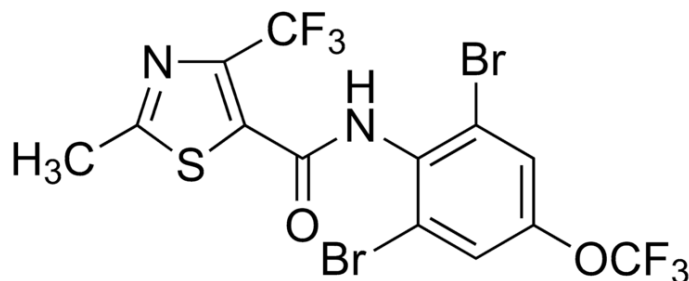


图 1-2 噻唑酰胺结构式^[15]

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告。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]。

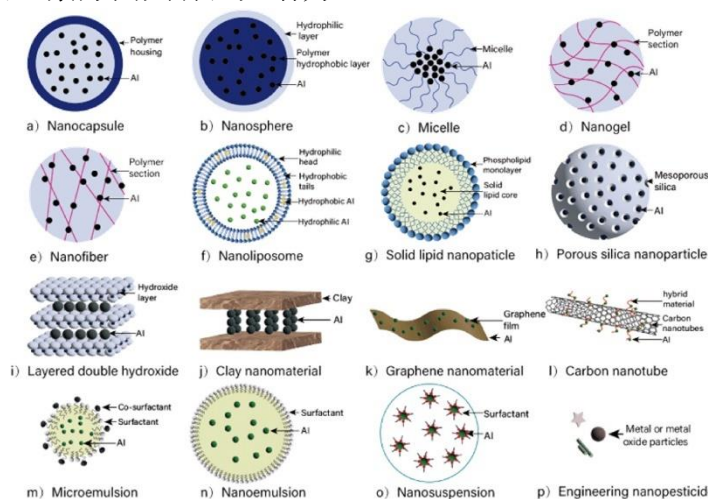


图 1-3 纳米农药的结构模型：(a) 纳米胶囊；(b) 纳米球；(c) 胶束；(d) 纳米凝胶；(e) 纳米纤维；(f) 纳米脂质体；(g) 固体脂质纳米颗粒；(h) 多孔二氧化硅纳米粒子；(i) 层状双氢氧化物；(j) 粘土纳米材料；(k) 石墨烯纳米材料；(l) 碳纳米管；(m) 微乳；(n) 纳米乳液；(o) 纳米悬浮液 (p) 工程纳米农药^[37]

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

内可调的孔径、较大的比表面积、易于表面功能化等。PNM 还可增强农药在水、光、化学、热和机械等影响下的稳定性以及改善农药的润湿性，是农药控释载体优异选择 [53,54]。

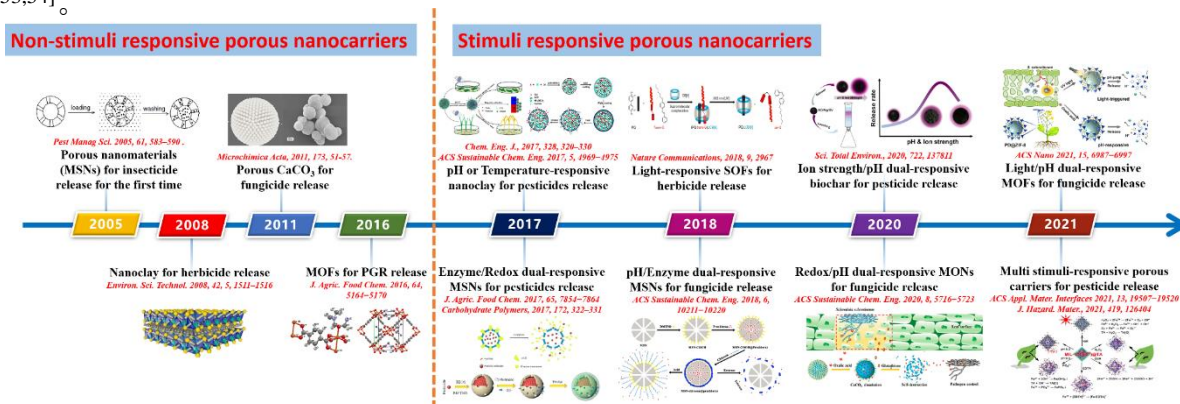


图 1-4 PNM 的纳米农药开发时间表^[55]

Figure 1-4 The timeline of nanopesticides based on PNM^[55]

PNM 的可调多孔结构、可功能化的孔表面和优异的润湿性可以促进农药的选择性进入和释放，解决传统配方中常见的高径流问题。这种特性不仅使 PNM 能够在其孔隙中装载大量农药，而且还能实现持续和可控的释放^[56]。所以，PNM 作为农药控制释放的先驱纳米材料之一，在农药领域引起广泛关注^[57,58]。

1.4.1 聚多巴胺纳米介孔材料的应用

众所周知，介孔结构可以增加比表面积，在药物负载、改善光热性能、检测、吸附和催化方面具有独特的优势。介孔聚多巴胺纳米球 (MPDANSs) 具有较大的表面积，微小而密集的介孔结构，可以与多种功能分子形成分子间作用力，从而顺利装载农药。近年来，生物医学应用对 MPDANSs 进行了深入的研究。Lin 等^[59]使用三嵌段共聚物 F127 和 1,3,5-三甲基苯 (TMB) 作为软模板，调整 F127 与 TMB 的比例成功制备内径 50~100 nm、外径约 180 nm 的空心 MPDANSs，这种空心 MPDANSs 可以负载阿霉素并且持续释放，具有 pH 以及红外激光响应性。Chen 等^[60]同样以三嵌段共聚物 F127 和 TMB 为模板，在碱性溶液中合成具有强大吸附能力的聚多巴胺介孔纳米材料。Xing 等^[61]以同样的方法成功制备可批量负载抗癌药物阿霉素的 MPDANSs，证实其在热疗和化疗联合作用下杀死癌细胞的能力。与传统的固体聚多巴胺纳米球相比，空心 MPDANSs 具有更好的载药性能、良好的生物相容性和优异的光热性能。它在临床癌症治疗方面具有巨大潜力^[59]。Li 等^[62]通过将二硫化钨量子点嵌入聚多巴胺纳米海绵中，构建用于热放射治疗的多功能纳米平台。Cao 等^[63]开发了一种 MnCO 包裹的聚多巴胺介孔纳米颗粒，用于磁共振/光声双峰成像引导的肿瘤治疗。Chen 等^[64]使用一种大孔尺

寸的聚多巴胺纳米颗粒（直径 70 nm）作为荧光猝灭剂，用来检测 miRNA。此外，MPDANSs 在能源催化领域也有所突破，Dai 等^[65]利用多巴胺（DA）和二嵌段共聚物共组装制备拥有高电催化活性以及优异稳定性的氮掺杂介孔碳纳米球。

1.4.2 酚醛树脂纳米介孔材料的应用

介孔纳米结构聚合物，尤其是酚醛树脂，在生物医学应用中表现出较好生物相容性，应用于细胞递送载体、细胞靶向和成像等^[66-68]。此外，介孔纳米结构的酚醛树脂也被广泛用于制备各种纳米颗粒，它们在药物传递载体、超级电容器、催化剂载体、以及吸附剂等方面的潜在应用引起了人们的关注^[69-71]。介孔纳米结构酚醛树脂的物理和化学性质，如它们的形状、大小、孔隙率和表面电荷，影响着它们的功能，进而影响着材料的应用^[72]。大量的研究都是针对合成纳米结构的酚醛树脂在纳米颗粒和纳米孔结构的形式^[73,74]。目前，各种酚醛树脂的合成方法层出不穷，但研究者在精确控制尺寸的酚醛树脂领域只取得有限的进展^[75]。因此，酚醛树脂胶体材料的合成将为新型智能材料的设计和制备开辟新的机遇。Zhao 等^[68]使用间苯二酚和甲醛合成高度有序的球形介孔碳纳米颗粒，其具有低细胞毒性、良好的胞壁通透性和高药物载量等特点，在药物递送、胞壁递送和细胞成像等方面具有广阔的应用前景。Xue 等^[76]报告了水热法使用苯酚和甲醛，以三嵌段共聚物 F127 为成孔组分合成具有棒状形态的高度有序的介孔碳纳米颗粒，用作超级电容器。在 CTAB 的存在下，Cao 等^[77]采用正硅酸乙酯和间苯二酚-甲醛前体共溶胶-凝胶法制备聚合物二氧化硅/表面活性剂复合材料，可用作催化剂载体。Li 等^[78]以间苯二酚为聚合物前驱体，正硅酸四乙酯为无机前驱体，十六烷基三甲基溴化铵和三嵌段共聚物为原料，通过二氧化硅协同自组装制备尺寸可调的介孔碳纳米球，用来作为吸附废水中有机污染物的吸附剂。

1.5 酚类化合物概述

1.5.1 多巴胺概述

多巴胺（DA）是人体中枢系统中的一种儿茶酚胺类神经递质，具有兴奋性传导作用。2007 年，受海洋贻贝类中丝足蛋白启发，Lee^[79]团队成功的在碱性条件下使 DA 聚合形成与丝足蛋白结构相似的聚多巴胺（PDA）。PDA 含有大量的活性官能团（羟基，

氨基等), 这不仅使得它能够任意沉积, 粘附在不同物体表面 (陶瓷、金属、聚合物等), 而且可以与其他的活性基团 (巯基, 氨基, 金属离子) 进行二次反应, 对其沉积的表面进行功能化的修饰。

与此同时, DA 在氧化聚合过程中会逐渐变黑, 形成的 PDA 具有黑色素的特征和功能。黑色素在动植物中广泛存在, 也是人体的一种常见色素。它主要分布在皮肤和头发, 当紫外线照射黑色素链段时, 其快速震动将紫外线能量转化为热量, 以保证人体安全。

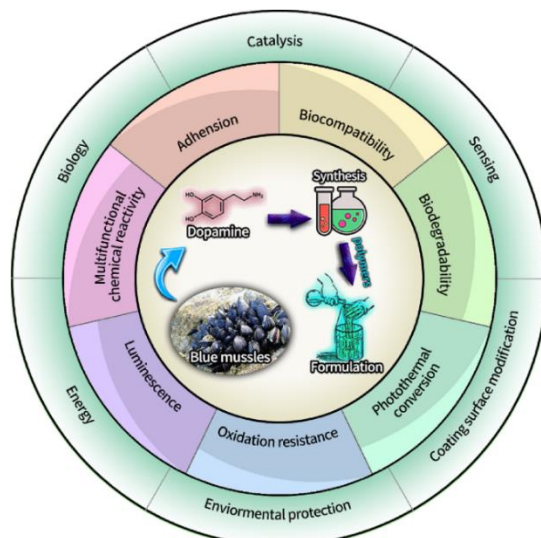


图 1-5 PDA 的物理化学功能特性和应用^[80]

Figure 1-5 Physicochemical functional properties and applications of PDA^[80]

此外, 黑色素是所有色素中最强大的色素, 可以抵抗化学氧化剂、高温和重金属等有害因素影响。如图 1-5 所示, PDA 具有良好的粘附性、生物相容性、生物降解性、光热转换、抗氧化性、发光性和多功能化学反应性^[81,82], 已广泛应用于涂层表面改性^[83]、生物学^[84]、环境保护^[85,86]、能源^[87]、催化^[88]、传感^[89]等方面。

由于 DA 性质活泼, 而 PDA 又不溶于绝大部分溶剂, 多巴胺的聚合机理至今没有被真正证明, 由 PDA 引起的科学辩论的话题一直持续到今天^[90]。在 PDA 聚合过程中, 大家普遍认同氧化条件下羟基的自发去质子化和多巴胺醌的形成^[91]。一方面, 这种氧化产物多巴胺醌经历分子内环化, 随后通过进一步氧化和重排形成 5,6-二羟基吡啶或 5,6-吡啶醌^[92,93], 自组装形成 PDA。另一方面, 研究人员提出的机理包括 5,6-二羟基吡啶或 5,6-吡啶醌的分子间交联, 通过位置 2、4 和 7 的支链反应最终产生类似真黑素结构的 PDA^[92]。除此以外, Lee 等^[94]认为, 二聚体和三聚体通过氧化偶联形成, 然后组装形成 PDA。也有人提出 PDA 完全由 DA、多巴胺醌和 5,6 二羟基吡啶的非共价组装体组成^[95], 而 Beck 等^[96]假设这些分子聚合是由儿茶酚胺、醌和吡啶重复单元组成的杂聚物。以上研究人员提出的 PDA 可能的聚合机理和结构如图 1-6 所示。

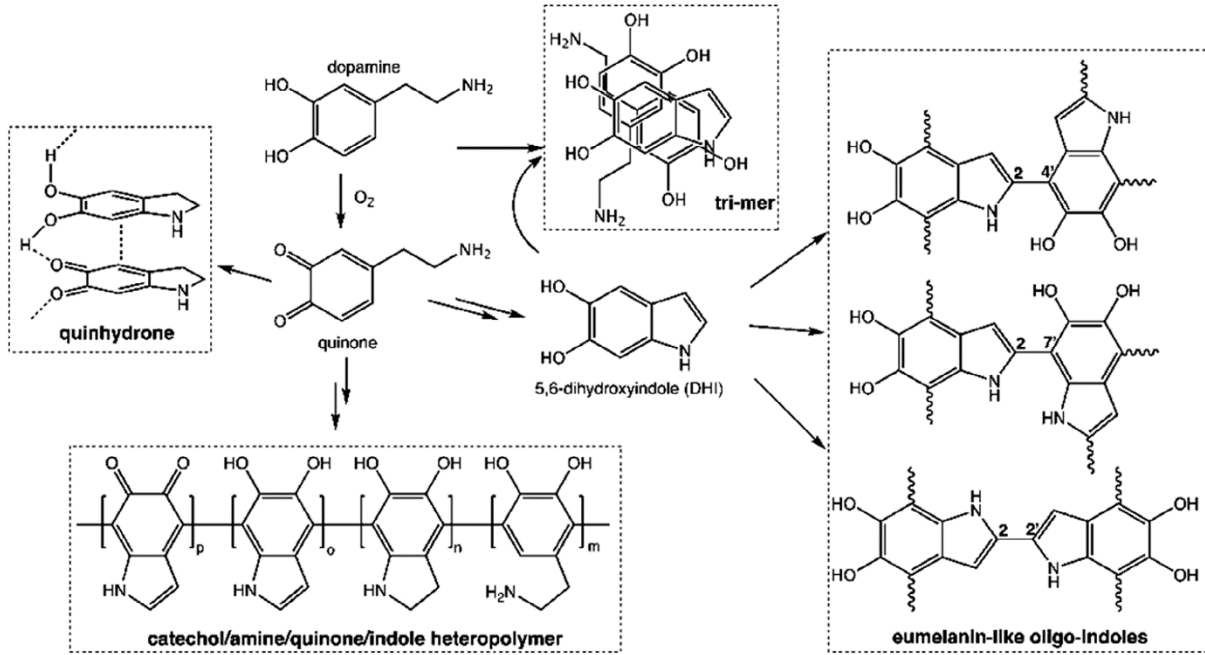


图 1-6 关于聚多巴胺结构和聚合的现有假设^[95]

Figure 1-6 Existing hypotheses regarding the structure and polymerization of polydopamine^[95]

基于上述 PDA 聚合机理和早期的 PDA 相关研究，研究人员不断调整和优化反应条件，制备出了基于 PDA 的多种纳米结构，包括零维（量子点）、一维（纳米管、纳米棒、纳米带、纳米纤维）、二维（纳米片、微膜）、三维（纳米球、纳米花）和其他结构（微胶囊、纳米碗、空心正十二面体），这些材料在改性、药物运输等方面发挥着重要作用。进一步研究 PDA 结构应是未来研究的目标之一^[97]。

1.5.2 多酚化合物概述

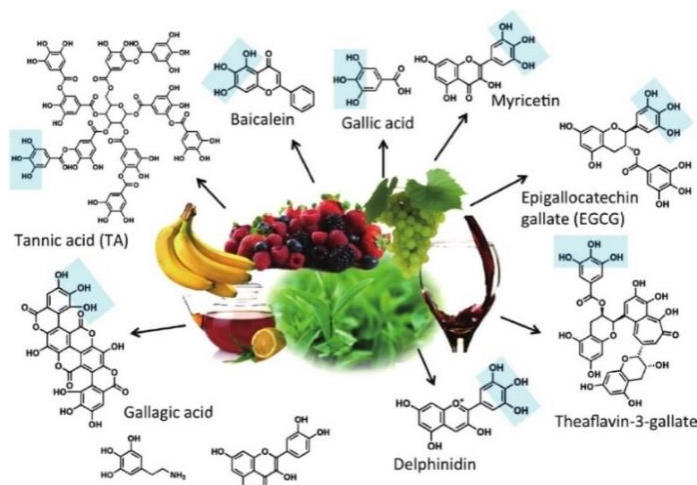


图 1-7 食物中的多酚

Figure 1-7 Polyphenols in Food

多酚类化合物在自然界中普遍存在，人类食物中就富含多种多酚化合物（图 1-7）。多酚具有低耗、无毒、可再生等优异的物理化学性质，对调节植物功能至关重要^[98]。受贻贝性质的启发，多酚被视为一种多功能分子胶。如图 1-8 (b-d) 所示，它们具有多种分子间作用力如疏水、氢键、静电相互作用、 π - π 堆叠、金属-儿茶酚配位以及与不同的金属离子、分子和底物共价键作用。此外，多酚类物质还可以修饰滤膜，提高水净化的分离性能^[99-101]。

多酚中含有丰富的酚羟基，可以作为氢键的供体。并且，多酚的芳香环可以通过疏水相互作用与底物分子上的疏水位点结合^[102,103]。芳香族羟基中氧原子的电负性或芳香族羟基的离解可以使多酚参与带正电分子的静电作用^[104]。

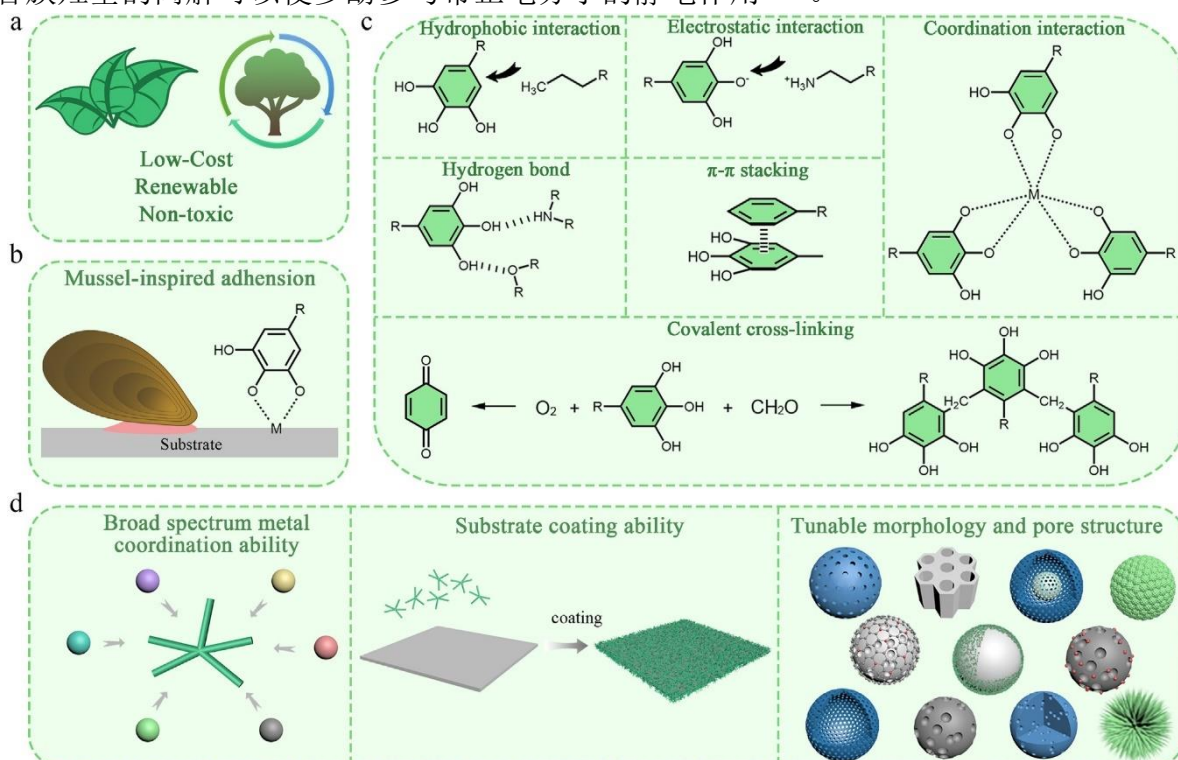


图 1-8 植物多酚的优点及 MPCPs 作为前体的应用^[105]

Figure 1-8 The advantages of plant polyphenols and the usage of MPCPs as a precursor^[105]

多酚中的酚羟基可以与硼酸络合形成 pH 响应性硼酸酯^[99]，而去质子化的酚羟基具有高电荷密度，可以作为金属螯合剂生成 pH 响应性金属-多酚配位络合物 (MPCPs)^[106]。因此，以多酚为主要模块而构建的酚醛材料已被用于探索一些新兴应用^[107-111]。如微/纳米颗粒、电子和储能材料、水凝胶和细胞包封剂。除在功能材料工程中发挥重要作用外，它们还成为构建多功能表面的关键成分，包括防污、抗菌、抗氧化等。

1.6 农药领域现存问题

农药是农业现代化必不可少的一种生产资料，它能有效地减少植物病虫害，同时提高作物产量。但是，传统农药难以溶解，分散性差，须借助有机溶剂。在施用过程中，目标作物农药吸收不到 1%，绝大部分农药流失到我们赖以生存的生态环境^[1]，这种几乎无效的农药施用方式会对其造成严重污染。因此，如何延长农药的使用寿命，减少对环境的污染，并最大限度地减少农药有效成分的损失是科学家们一直在努力的方向。农药流失的原因包括太阳蒸发、喷雾分散、液滴飞溅或破碎以及反弹。液滴的反弹行为是导致大量农药损失最主要的方式，所以，精准调控农药的喷雾以及液滴的液体特性，是提高农药利用率的关键^[112]。科学家们一直在努力提高液滴的附着力，使其能在无弹跳行为的前提下，迅速地附着在植物叶片上。目前，增强液滴附着力有两种常用技术，即使用表面活性剂和聚合物。聚合物分子与非润湿固体界面的相互作用可以抑制碰撞液滴的反弹，相比之下，表面活性剂则是为了降低农药液滴的表面张力，增加农药液滴扩散润湿作物叶片时间，从而抑制液滴反弹。

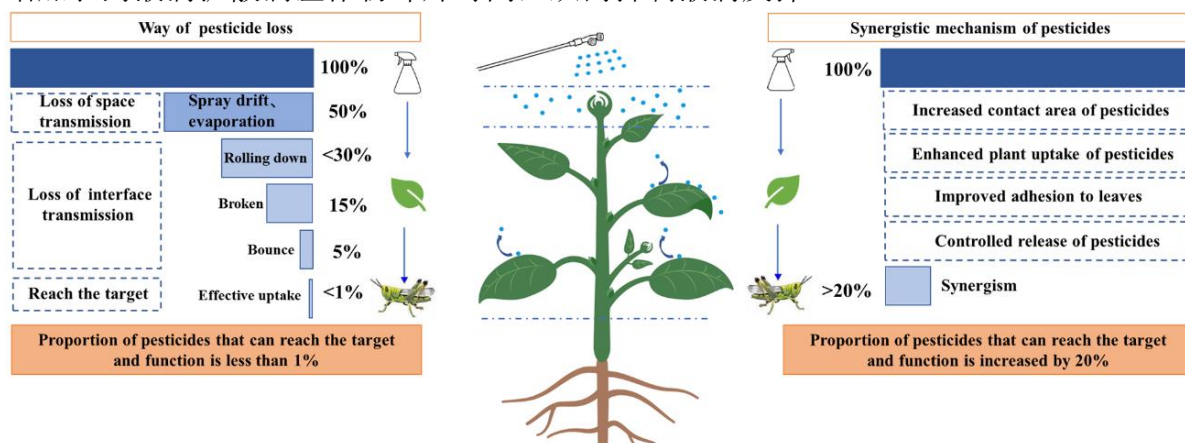


图 1-9 农药流失途径及提高农药利用率的协同途径示意图^[113]

Figure 1-9 Schematic diagram of pathways of pesticide loss and synergistic approaches to improving pesticide utilization^[113]

植物叶片的精细结构赋予了叶片表面一定的疏水性，因此农药液滴很难附着在其上，造成农药的浪费（图 1-9）。近年来，相关研究人员着力探究抑制农药液滴在疏水表面上的弹跳行为。这导致了新型抑制液滴反弹材料不断涌现，如共价聚合物、超分子水凝胶、生物提取物等都能有效抑制液滴在疏水性表面上的反弹^[114-116]。这些材料通过与农药复合，可以增加农药与叶片的接触面积，使其更好地粘附在叶片表面，还可控制农药的缓释，从而增加靶标作物对于农药的吸收^[113]。缓释农药在叶片上滞留率是农药能否发挥其全部效用的一个基本指标。其中，农药载体和植物叶片之间的相互作用力是一个可以探究的方向，增强载体与叶片间的作用力，有望开发出具有高保留率

特性的缓释农药。因此，多酚这种多功能分子胶，凭借着多种相互作用成为开发者的首选。多酚中的 PDA 可沉积在任意材料表面，并且具有进行二次反应的能力，拥有类似“双面胶”一样的性质。因其携带大量酚羟基，可以与界面基团产生氢键，其氨基、羟基之间还具有 π - π 相互作用。有趣的是，农药领域中 PDA 大多用于农药吸附和光热控释，PDA 的界面附着性质研究应用相对较少。目前，研究人员开始利用 PDA 封装阿维菌素以及甲恶唑，以抑制阿维菌素、甲恶唑在叶片表面的反弹。间苯二酚也是多酚的一种，其与甲醛在碱性条件下酚醛缩合形成交联网状结构也具有稳定的粘附性。因此，多酚是增强液滴在叶片表面附着力、提高活性分子的生物利用率的合适材料。

在农业生产中，通常会使用喷雾剂来帮助作物生长，而这些喷雾剂主要包括喷洒在作物上的农药、肥料等。喷雾剂施用后，喷雾会汇聚成较大的农药液滴落向植物，这些液滴与植物叶片表面接触时会发生反弹，农药液滴撞击到叶片表面，绝大多数液滴会从叶片表面迅速弹起，这种行为使得农药液滴滑落，不仅会对农药的使用效果产生影响，而且污染周围的水和土壤，进而伤害非靶标生物^[117,118]。叶片表面和液滴的固有性质会影响液滴在目标叶片上的反弹行为。之所以液滴与表面的存在反弹现象，是因为液滴与疏水叶片的表面微结构之间的相互作用力较差，增加了液滴滞留的难度。因此，我们需要解决的关键问题之一就是增强叶片和喷雾液滴的作用力，减少甚至消除液滴的反弹行为^[119]。

1.7 立题依据及研究内容

以上主要介绍了醚菌酯、噻呋酰胺的基本概念，纳米农药缓释剂的分类，多孔载体在农业领域的应用，以及多酚聚合物在农业领域的成果。因此，我们知道解决农药因稳定性差、药效短、施用过程容易反弹飞溅等问题是绿色食品生产中科学应用农药的迫切要求。为提高农药的效率，符合绿色和可持续发展的原则，必须开发更有效的农药缓/控释材料。

选择合适的材料是解决上述问题的关键。多酚来源广泛，廉价易得，其酚类结构数量和特征构成了多酚独特的物理化学特性。多酚存在多个酚羟基，可以通过氢键、亲疏水、 π - π 堆叠等相互作用使得多酚聚合物载体与农药分子结合，也可以使得所制备的纳米农药有良好的粘附润湿性。这些性质为多酚应用于农业领域增添了优势。多巴胺作为多酚的一种，同时拥有羟基和氨基，可在碱性环境中自聚成 PDA，PDA 良好的粘附性、沉积性、多功能化学反应特性，为广大研究者所青睐。间苯二酚与甲醛形成的酚醛树脂具有良好的粘附性，已经广泛应用工业。因此，探索多酚聚合物材料作为缓释剂载体在农业的应用成为一个解决农药施用问题的强有力的手段。

本论文的研究内容主要有以下三个部分：

(1) 采用原位负载法，通过调控醇水比，添加合适的表面活性剂制备醚菌酯、噻呋酰胺载药纳米胶囊。复配分散剂以及增稠剂，制备两种纳米农药悬浮液。随后研究纳米胶囊的形貌、载药量、包封率，农药释放。进一步研究了纳米农药悬浮液的特性，对悬浮液的悬浮率、稳定性、贮藏性进行了系统的评价。

(2) 采用碱引发酚醛缩合制备间苯二酚和甲醛制备纳米介孔球，并且探索原位负载噻呋酰胺作为多功能缓释载体的可行性。研究了载药介孔球的形貌、载药量、包封率以及温度、pH 对其释放性能的影响，拟合不同情况下的释放曲线的动力学模型，探索材料叶片附着力和润湿性的改善情况。

(3) 采用溶剂介导聚合诱导自组装法制备聚多巴胺介孔纳米瓶，并在聚合过程中原位负载醚菌酯，实现对醚菌酯的长效缓释。考察了纳米颗粒的形貌、载药量、包封率、不同影响下的农药缓释行为，并且探索形成机理以及农药释放模型。最后，研究材料对叶片的粘附和反弹行为。

第 2 章 醚菌酯、噁唑酰胺聚多巴胺纳米胶囊及悬浮液的制备及其性能研究

2.1 引言

杀菌剂保护植物免受真菌和细菌疾病的侵害，从而提高作物的产量和质量^[13,120]。醚菌酯、噁唑酰胺是两种真菌杀菌剂，在提高粮食产量和品质方面发挥着重要作用。然而，传统杀菌剂因其难以溶解，分散性差，须借助有机溶剂。其施用后因太阳蒸发、喷雾分散、液滴飞溅或破碎以及反弹，在目标作物残留不到 1%。这会影影响非靶标生物并破坏土壤中的营养循环^[120]。因此如何减少农药浪费，提高农药药效，是农药领域最紧迫问题。

纳米胶囊在提高农药的利用率和减少环境污染方面具有广泛的用途。将农药装入纳米胶囊中可以在特定的时间内连续稳定地释放农药，延长农药的有效期，降低农药施用频率，从而提高农药的利用率，减少环境污染^[121-124]。目前，PDA 具有优异的生物相容性、生物降解性、表面功能化、粘附性、光热性等特性，在农业领域应用中越来越受到人们的关注。近年来，PDA 已被用于修饰各种结构。Wang 等^[125]报告了一种合成银纳米颗粒修饰的 PDA 微胶囊的绿色方法，具有高效的抗菌活性。Zhou 等^[126]通过在异氰酸酯官能化的 PDA 微胶囊和聚乙烯亚胺之间形成共价键来引入脲键，提升微胶囊的粘附性能，并且可以改善叶子的润湿性，旨在提高农药利用率，减少环境污染。

本章以 DA 为前驱体，正丁醇、乙酸乙酯为油相，pH 8.5 的三羟甲基氨基甲烷-盐酸（Tris-HCl）溶液为水相，十六烷基三甲基氯化铵（CTAC）以及十二烷基硫酸钠（SDS）为表面活性剂，使用机械力将油水两相乳化，通过原位负载法分别制备了醚菌酯、噁唑酰胺聚多巴胺纳米胶囊。进而研究了纳米胶囊的形貌，结构、负载能力和缓释性能。此外，将两种纳米胶囊将其制备成悬浮液，研究其悬浮率、稳定性、贮藏性。因此，本工作推动了农药缓释剂迈向工业化的进程。

2.2 实验材料及仪器

2.2.1 实验原料及试剂

表 2-1 实验原料及试剂

Table 2-1 The raw material and reagents used in experiments

名称	规格	生产厂家
醚菌酯	97%	山东京博农化科技有限公司
噻呋酰胺	95%	山东京博农化科技有限公司
多巴胺	99%	Sigma-Aldrich
十六烷基三甲基氯化铵	99%	Adamas
十二烷基硫酸钠	99%	Adamas
羟丙基甲基纤维素	99%	Adamas
正丁醇	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
乙酸乙酯	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
三羟甲基氨基甲烷	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
盐酸	分析纯	上海冠戈实业有限公司
氢氧化钠	分析纯	Sigma-Aldrich
无水乙醇	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
聚乙二醇	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司

2.2.2 实验仪器

表 2-2 实验仪器

Table 2-2 The experiments apparatus

名称	规格	生产厂家
电子天平	京 0000249	北京赛多利斯仪器系统有限公司
数显超声波清洗器	PL-S80	东莞康士洁超声波科技有限公司
多联磁力搅拌器	MMS8Pro	浙江群安实验仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9140 型	上海精鸿实验设备有限公司
IKA 磁力搅拌器	RCT	IKA 集团
高速离心机	TGL-16G	上海安亭科学仪器厂

续表 2-2

名称	规格	生产厂家
pH 计	pHS-3C	上海雷磁仪器厂
透射电子显微镜	HT7700	日本日立公司
热重分析仪	STA 449 F3	德国耐驰集团
红外光谱仪	Bruker Vertex 70V	德国布鲁克集团
紫外可见分光光度计	UV-3200PCS	上海美谱达仪器有限公司
行星式球磨机	QM-3SP2	南京南大仪器有限公司

2.3 实验部分

2.3.1 聚多巴胺载药纳米胶囊的制备

醚菌酯聚多巴胺微胶囊的制备：首先称取 0.2 g 醚菌酯溶解至 10 mL 乙酸乙酯中，另外称取 1.5 g SDS 溶解至盛有 100 mL pH = 8.5 的三羟甲基氨基甲烷-盐酸（Tris-HCl）缓冲溶液的 250 mL 圆底烧瓶中，分别超声溶解。其次将载药油相与溶有 SDS 的 Tris-HCl 缓冲溶液混合，将上述混合液使用 1000 rpm 速率机械搅拌乳化 30 min，加入 0.3 g 多巴胺，以 500 rpm 速率机械搅拌反应 24 h。最后，等反应结束将黑色反应液用去离子水离心洗涤 3~6 次，45°C 干燥过夜。所制备的样品命名为 KM@PDA。

噻呋酰胺聚多巴胺微胶囊的制备步骤相同。将农药以及油相由醚菌酯、乙酸乙酯替换为噻呋酰胺、正丁醇，表面活性剂由 SDS 替换为 CTAC，所制备的样品命名为 THI@PDA。

2.3.2 聚多巴胺载药纳米胶囊的结构表征

纳米胶囊的形貌是由场发射扫描电子显微镜（FESEM, Hitachi SU8010, Japan）以及透射电子显微镜（TEM, Hitachi HT7700, Japan）测试获得。纳米胶囊的傅里叶红外光谱（FT-IR）是由傅里叶红外光谱仪（Bruker Vertex 70V, Germany）测试获得。纳米胶囊的化学组成是由 X 射线光电子能谱仪（XPS, Thermo Scientific, K-Alpha, USA）测试获得。纳米胶囊的热重曲线是由同步热分析仪（Netzsch STA 449 F3, Germany）测试获得。纳米胶囊的颗粒直径是由动态光散射方法（DLS）测得，仪器使用 ALV-500 光谱仪（CGS-3MD, Germany）。纳米胶囊悬浮液的 pH 是由 pH 计（pHS-3C）测得。

2.3.3 聚多巴胺载药纳米胶囊负载量以及包封率的测定

首先利用浓度跟吸光度的线性关系建立起相关系数 $R^2 \geq 0.999$ 的标准工作曲线。步骤如下，精准称量 10 mg 的 KM、THI 分别放入 100 mL 的容量瓶中，用甲醇定容，即获得 0.1 mg/mL 的 KM、THI 的母液。随后按梯度分别精准吸取 0.4、0.8、1.2、1.6、0.2 mL KM、THI 的母液于 10 mL 容量瓶中，用甲醇分别稀释定容为 0.004、0.008、0.012、0.016、0.02 mg/mL 的 KM、THI 标准溶液。使用紫外可见分光光度计分别测出不同浓度 (C_t) 对应的吸光度 (A)，最后建立起 KM、THI 浓度 (C_t) 与吸光度 (A) 的标准工作曲线。其次利用相同方法绘制两种农药 40% 甲醇水标准曲线。

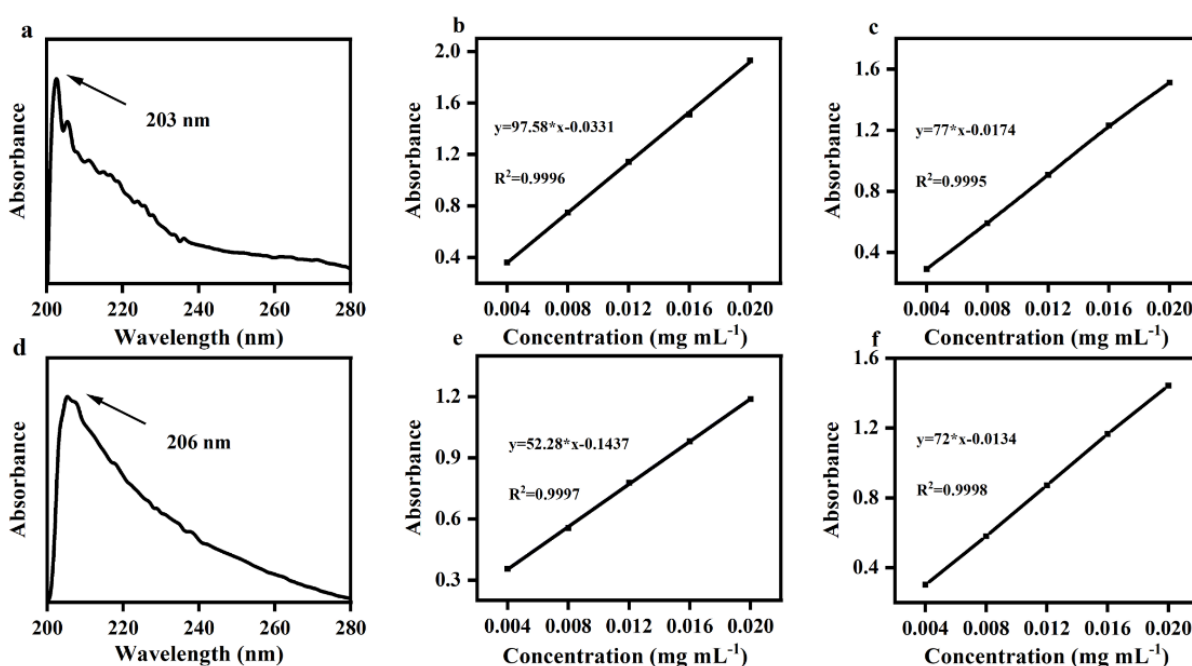


图 2-1 (a) KM 紫外可见光谱图；(b) KM 标准曲线；(c) KM 40% 甲醇水标准曲线；(d) THI 紫外可见光谱图；(e) THI 标准曲线；(f) THI 40% 甲醇水标准曲线

Figure 2-1 (a) UV-vis Spectra of KM, (b) The calibration curves for KM, (c) The calibration curves for KM in 40% methanol/water, (d) UV-vis Spectra of THI, (e) The calibration curves for THI, (f) The calibration curves for THI in 40% methanol/water

准确称取一定量的 KM@PDA、THI@PDA 纳米胶囊添加到 50 mL 甲醇中，在室温下避光匀速搅拌 48 h，确保纳米胶囊所负载的 KM、THI 完全释放，取 3 mL 离心上清液进行测定。如图 2-1 (a、d)，KM、THI 的典型吸收波长为 203、206 nm。负载量以及包封率由标准曲线计算所得：

$$\text{负载量}(\%) = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (2-1)$$

$$\text{包封率}(\%) = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (2-2)$$

其中 m_1 为中 KM@PDA、THI@PDA 纳米胶囊中醚菌酯、噻呋酰胺的质量 (mg), m_2 为的质量 KM@PDA、THI@PDA 的质量 (mg), m 为理论投加醚菌酯、噻呋酰胺的质量 (mg)。

2.3.4 聚多巴胺载药纳米胶囊缓释性能的研究

室温下, 在含有 200 mL 甲醇和水 ($v/v = 2:3$) 的释放介质中分别测定醚菌酯、噻呋酰胺的释放曲线。将有效含量相同的醚菌酯、KM@PDA 纳米胶囊以及噻呋酰胺、THI@PDA 纳米胶囊分别分散在透析袋中, 以 200 rpm 搅拌速度进行释放。在特定时间间隔内, 取出 3 mL 释放介质, 用紫外可见分光光度计测定吸光度, 由标准曲线可计算出取样时刻的浓度 C_t 。随后再将溶液倒回, 以维持释放介质中溶剂体积的恒定。累计释放量由以下方程计算:

$$\text{累计释放量}(\%) = \frac{C_t \cdot V}{m} \times 100\% \quad (2-3)$$

其中 V 为释放介质的体积 ($V = 200$ mL), C_t (mg/mL) 为释放介质中 KM@PDA、THI@PDA 纳米胶囊在某一时刻的浓度, m 为 KM@PDA、THI@PDA 纳米胶囊中醚菌酯、噻呋酰胺的质量 (mg)。

2.3.5 聚多巴胺载药纳米胶囊悬浮液的制备

2.3.5.1 分散润湿剂的筛选

纳米胶囊悬浮液的成分为农药纳米胶囊、分散润湿剂、增稠剂、防冻剂以及水。其中, 分散润湿剂对悬浮液的性能影响尤为重要, 我们从嵌段聚醚类分散剂、萘系分散剂、木质素分散剂三大类分散润湿剂中选择五种, 即 F127、F108、木质素磺酸钠 (Na LS)、木质素磺酸钙 (Ca LS)、亚甲基双萘磺酸钠 (NNO), 进行相对应的筛选方案。取相同质量的分散润湿剂, 分别加入相同质量的醚菌酯、噻呋酰胺纳米胶囊, 放入行星式球磨机以 200 rpm 研磨 3 h, 随后加入定量的标准硬水以 500 rpm 磁力搅拌 1 h, 最后超声分散 10 min。制得的悬浮液进行相应的指标评价以筛选出最佳分散润湿剂。

2.3.5.2 悬浮液的剂型复配

通过分析表面张力以及 Zeta 电位确定最优分散润湿剂配比, 使用最佳分散润湿剂与增稠剂羟丙基甲基纤维素、防冻剂聚乙二醇进行剂型复配。将醚菌酯纳米胶囊悬浮液命名为 KMSC-x, 将噻呋酰胺微胶囊悬浮液命名为 THISC-x ($x = 1, 2, \dots$)。以 KMSC-1 为例, 配置 KM@PDA 纳米胶囊悬浮液: 将 0.25 g KM@PDA 纳米胶囊与 0.5 g 分散润湿剂以及 0.05 g 增稠剂均匀混合, 放入球磨机研磨 3 h, 完成后加入 24.1 mL 水、0.1 mL 聚乙二醇在烧杯中以 500 rpm 搅拌速度均匀混合, 超声震荡, 随后进行悬浮率, 稳定性评价。

表 2-3 悬浮液复配用料种类以及用量

Table 2-3 Type and dosage of suspension compound

样品	原药 (g)	分散润湿剂 (g)	增稠剂 (g)	防冻剂 (mL)	水 (mL)
KMSC-1	0.25	0.5	0.05	0.1	24.1
KMSC-2	0.25	0.5	0.1	0.1	23.6
KMSC-3	0.25	0.5	0.2	0.1	22.6
THISC-1	0.25	0.5	0.05	0.1	24.1
THISC-2	0.25	0.5	0.1	0.1	23.6
THISC-3	0.25	0.5	0.2	0.1	22.6

2.3.6 悬浮液的悬浮率测定

使用国标 GB/T-14825-2006 农药悬浮率测定方法, 稍加改动, 将具塞量筒规格由 250 mL 换成 25 mL, 测定配置悬浮液的悬浮率。测定方法如下: 准确称取一定量的样品 (精确至 0.0001 g) 于 50 mL 的烧杯中, 加 10 mL 标准硬水, 手摇 2 min, 使用标准硬水将样品全部洗至 25 mL 具塞量筒内, 盖上磨口塞, 1 min 颠倒 30 次, 垂直置于水浴中加热 30 min, 加热温度控制 (30 ± 2) °C。用吸管吸出液体的 9/10, 过程中不将吸管伸入到量筒底部, 不晃动量筒, 待到量筒中剩下的内容物全部转移后, 恒定温度烘干。悬浮率 $w\%$ 按下式计算:

$$w\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times \frac{10}{9} \times 100 \quad (2-4)$$

式中:

m_1 —配置悬浮液所取试样质量, g;

m_2 —留在量筒底部 2.5 mL 悬浮液中残余物质量, g;

$\frac{10}{9}$ —换算系数。

2.3.7 悬浮液的稳定性研究

利用 pH 计对所制备的悬浮液进行测量，每组测试 3 次，取平均值。热贮稳定性测定：将一定量制备好的样品倒入玻璃瓶中，密封瓶口，放在 $(54 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的烘干箱中 14 天，取出冷却至室温，观察样品外观，有无结底情况。冷贮稳定性的测定：将一定量制备好的样品倒入玻璃瓶中，密封瓶口，放在 $(0 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的冰箱中 14 天，取出恢复至室温，观察样品外观以及结底情况。

2.4 结果与讨论

2.4.1 聚多巴胺载药纳米胶囊的制备

图 2-2 为 KM@PDA、THI@PDA 纳米胶囊的制备过程。将表面活性剂 SDS、CTAC 分别溶于 Tris-HCl 缓冲溶液，KM 溶于乙酸乙酯，THI 溶于正丁醇，在机械力乳化下，油水两相在表面活性剂的稳定下会形成稳定的乳液体系。DA 在碱性条件下氧化自聚，形成聚多巴胺。聚多巴胺具有较强的粘附能力，可以轻松粘附沉积在溶液中的农药乳滴表面，逐渐生长成薄膜涂层。利用这种特性，我们使用聚多巴胺将农药乳滴作为软模板进行包覆。通过观察反应过程，可以发现，反应溶液随着时间的增长逐渐变黑，产生黑色沉淀。综上，采用原位负载法成功制备了两种不同农药的聚多巴胺载药纳米胶囊。

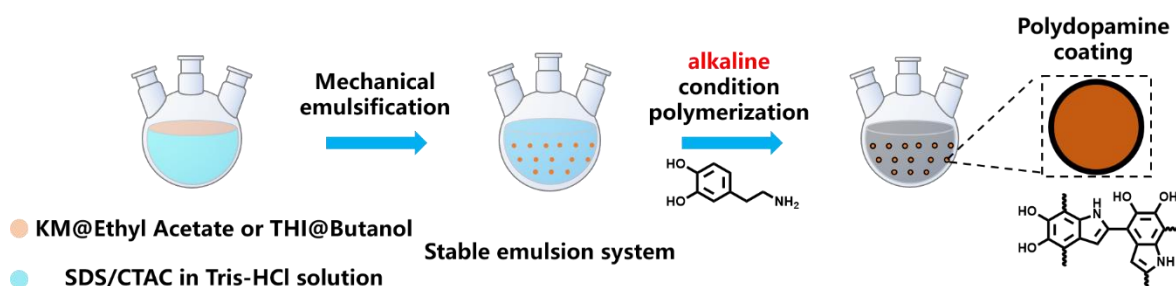


图 2-2 KM@PDA、THI@PDA 制备过程的示意图

Figure 2-2 Schematic diagram of the preparation process of KM@PDA, THI@PDA

2.4.2 聚多巴胺载药纳米胶囊的结构表征

如图 2-3 中 SEM 和 TEM 图所示, 制备的 KM@PDA 和 THI@PDA 纳米胶囊具有良好的形貌, 大小均匀, 表面较为粗糙, 颗粒度分明, 呈现较完整球形结构。由于聚多巴胺的特性, 部分微胶囊彼此粘连, 聚多巴胺与负载的农药之间边界明显。结合粒径分布图可以得知, 醚菌酯、噻呋酰胺聚多巴胺纳米胶囊的平均粒径约 185、145 nm。

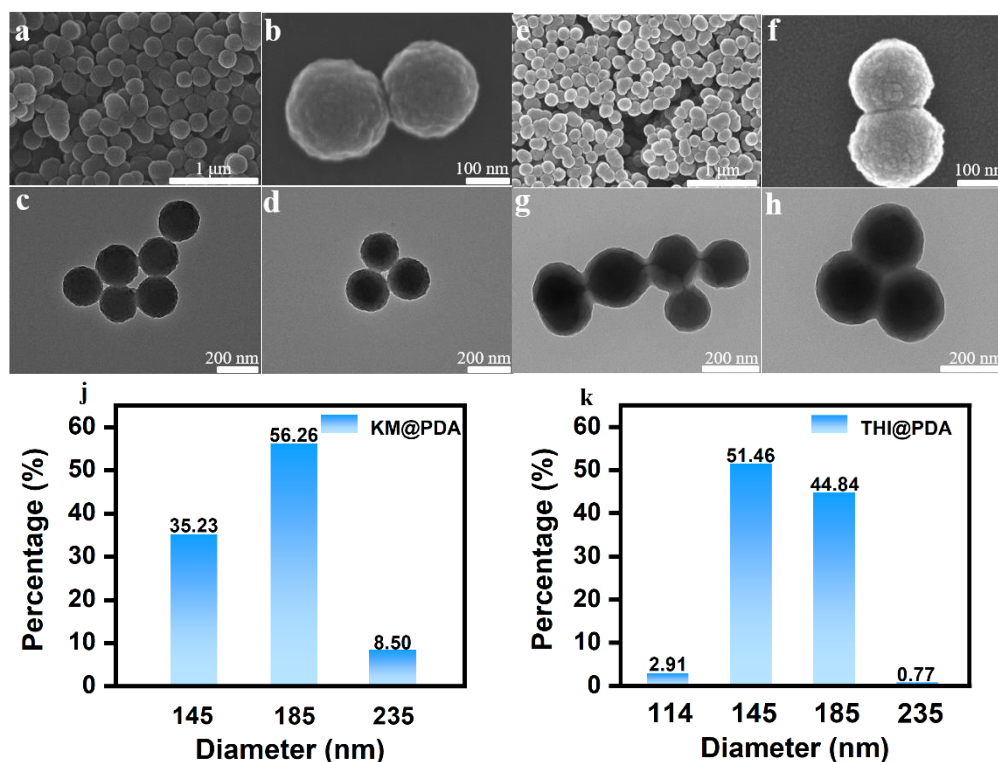


图 2-3 扫描电子显微镜图像: (a, b) KM@PDA、(e, f) THI@PDA, 透射电子显微镜图像: (c, d)

KM@PDA、(g, h) THI@PDA; 粒径分布图: (j) KM@PDA、(k) THI@PDA

Figure 2-3 Scanning electron microscope images: KM@PDA (a, b), THI@PDA (e, f); Transmission electron microscope images: KM@PDA (c, d), THI@PDA (g, h), Particle size distribution images: (a) KM@PDA, (b) THI@PDA;

XPS 可以准确分析化合物的组成以及结合状态。图 2-4 即为醚菌酯和噻呋酰胺及其聚多巴胺载药纳米胶囊 XPS 谱图。由图可知, 醚菌酯和噻呋酰胺均具有 C 1s、O 1s 和 N 1s 特征峰, 噻呋酰胺还有另外的 F 1s 以及 Br 3d 特征峰。经 PDA 包覆之后, 由于醚菌酯与多巴胺元素组成相同, 包覆后的醚菌酯微胶囊谱图相较醚菌酯无较大变化, 而包覆后的噻呋酰胺微胶囊谱图表现出了噻呋酰胺特有的 F 1s 以及 Br 3d 特征峰。表 2-4 中来看为各纳米材料的元素含量, 包覆后的醚菌酯胶囊相较于包覆前 C 元素含量降低, N、O 元素含量有所升高, 而包覆后的噻呋酰胺胶囊相较于包覆前 C、O 元素含量升高, N、F 含量降低, 这是由于复合材料的元素含量会趋于复合前两种材料的元素含量的区间中值, 这也与 XPS 的表征特性有关^[127,128]。因此, XPS 谱图各峰的显示以及元素含量的分析可以推出聚多巴胺载药纳米胶囊制备成功。

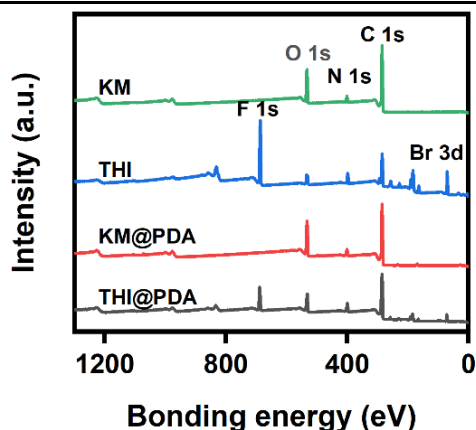


图 2-4 KM、THI、KM@PDA、THI@PDA 的 XPS 谱图

Figure 2-4 XPS spectra of KM, THI, KM@PDA, THI@PDA

表 2-4 纳米材料中各种元素含量

Table 2-4 Content of various elements in nanomaterials

	PDA	KM	THI	KM@PDA	THI@PDA
C%	71.2	77.84	51.58	75.01	67.24
N%	7.21	4.17	8.73	5.74	7.93
O%	21.6	17.99	9.05	19.26	13.69
F%	—	—	30.64	—	11.14

红外光谱可以通过测定化合物的官能团来证明材料的复合。聚多巴胺、醚菌酯、噻咪酰胺以及醚菌酯、噻咪酰胺纳米胶囊的红外光谱如图 2-5 所示。聚多巴胺在 3420 cm^{-1} 出现吸收峰，代表着儿茶酚中羟基的吸收峰，而噻咪酰胺、醚菌酯纳米胶囊均在 3382 、 3435 cm^{-1} 出现了不同程度的吸收峰，对应着多巴胺的存在。

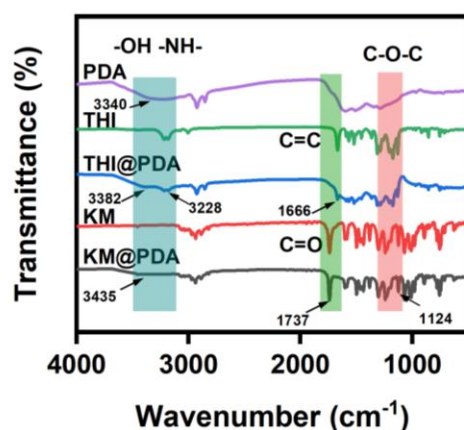


图 2-5 KM、THI、KM@PDA、THI@PDA 的红外光谱图

Figure 2-5 FT-IR of KM, THI, KM@PDA, THI@PDA

噻咪酰胺纳米胶囊在 3228 cm^{-1} 和 1666 cm^{-1} 均出现了吸收峰，代表着-NH-的伸缩振动峰以及 C=C 双键的伸缩振动峰。醚菌酯、醚菌酯纳米胶囊在 1737 cm^{-1} 、 1224 cm^{-1}

出现了吸收峰, 对应 C=O 双键伸缩振动峰以及醚特征 (C-O-C) 吸收带^[129]。除此以外, 没有新峰出现, 结果表明醚菌酯、噻呋酰胺被聚多巴胺成功包覆, 聚多巴胺载药纳米胶囊制备成功。

2.4.3 聚多巴胺载药纳米胶囊负载量以及包封率的测定

TGA 法可以用来测定聚多巴胺对醚菌酯、噻呋酰胺的包覆。图 2-6 为 KM、THI、KM@PDA、THI@PDA 的失重曲线图, PDA、KM 与 THI 在 200°C~400°C 之间均有一次明显的斜率变化, PDA、KM、THI 开始分解温度为 322.3、238.9、255.0°C, 最大分解温度为 380.9、305.8、322.6°C, 最大分解速率为 4.22、25.24、29.21 %/min。其重量损失分别为 45%、96%、97%。这是其不同材料自身的失重曲线特征, 对应着水分以及自身化学结构的分解。而 KM@PDA 与 THI@PDA 纳米胶囊在此温度期间有两次斜率变化。KM@PDA、THI@PDA 纳米胶囊第一次分解温度 226.9、230.0°C, KM@PDA、THI@PDA 纳米胶囊第二次分解温度 340.0、344.1°C。第一次对应了水分、农药的分解, 第二次对应了聚多巴胺的分解。其总重量损失为: 56%、65%。根据负载率的公式 (2-1) 以及 (2-2) 计算可得, THI@PDA 与 KM@PDA 纳米胶囊负载率分别为 34% 和 50%, 包封率为 17%、25%。负载量均小于测试的重量损失。因为在包覆的过程中, 醚菌酯、噻呋酰胺也会出现小部分溶出损耗的情况, 结果表明, 此得出聚多巴胺载药纳米胶囊制备成功。

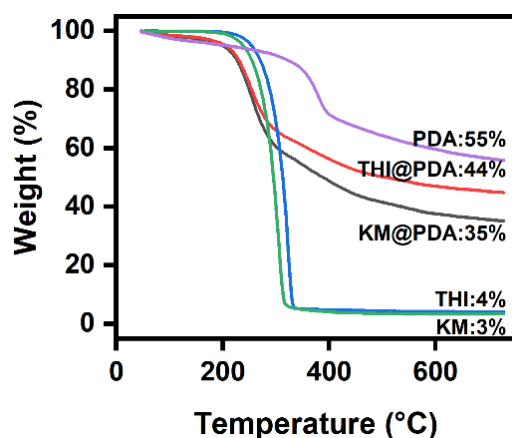


图 2-6 KM、THI、KM@PDA、THI@PDA 的热重分析图

Figure 2-6 Thermogravimetric analysis of KM, THI, KM@PDA, THI@PDA

2.4.4 聚多巴胺载药纳米胶囊缓释性能的研究

图 2-7 所示为 KM、THI、KM@PDA、THI@PDA 的释放曲线图。我们在室温中性环境下研究了醚菌酯、噻呋酰胺与聚多巴胺载药纳米胶囊药物释放。如图 2-7 所示，醚菌酯、噻呋酰胺原药释放平衡时间大概为 8~10 h，并且释放速率较快，总释放量大约在 95%。而 THI@PDA、KM@PDA 纳米胶囊农药释放平衡时间大约为 20~24 h，释放速率相对缓慢、累计释放率相当，并且相较原药时间延长了一倍。由此可知，制备的聚多巴胺载药纳米胶囊体能够达到较好的缓释效果。

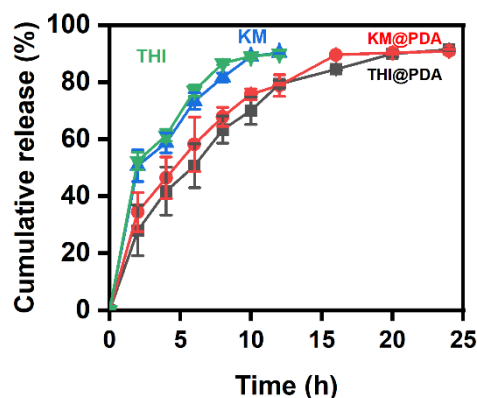


图 2-7 KM、THI、KM@PDA、THI@PDA 的释放曲线图

Figure 2-7 Release curve of KM, THI, KM@PDA, THI@PDA

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

图 2-8 (a) 为复配剂型的表面张力图，从图中我们可以看出，不同种类的分散润湿剂均具有良好的降低表面张力的能力，其中木质素磺酸钠与醚菌酯、噻呋酰胺的配比表面张力最低，分别为 29.74、30.27 mN/m，证明其复配剂型润湿效果最佳。

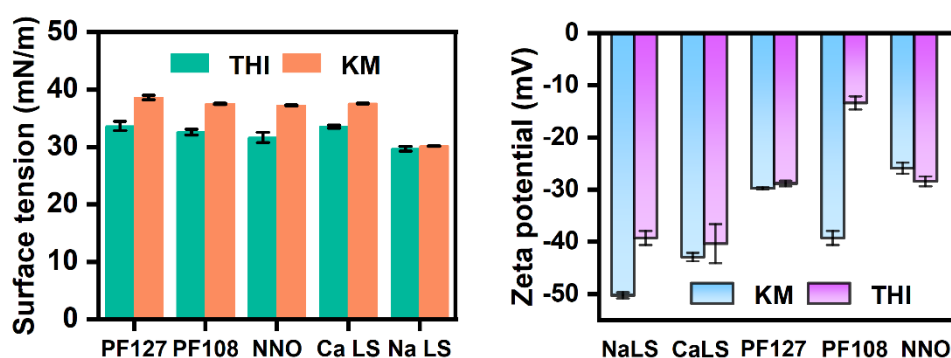


图 2-8 (a) KM、THI 分散润湿剂配比的表面张力; (b) KM、THI 分散润湿剂配比的 Zeta 电位

Figure 2-8 (a) Surface tension of dispersive wetting agent ratios of KM, THI, (b) Zeta potential of dispersive wetting agent ratios of KM, THI

图 2-8 (b) 为复配剂型的 Zeta 电位图，Zeta 电位能够表示悬浮液体系的稳定性。由图可知，木质素磺酸钠与醚菌酯和木质素磺酸钙与噻呋酰胺配比所测得 Zeta 电位绝

对值最高，分别为 50.23、40.34 mV，表明其配比稳定性最佳。但木质素磺酸钙与噻呋酰胺配比润湿性较差，所以选用电位值与之相差较小的木质素磺酸钠与噻呋酰胺的配比，其 Zeta 电位绝对值为 39.23 mV。综上所述，我们选择了木质素磺酸钠作为分散润湿剂最佳配比剂型。

经过分散剂、增稠剂和防冻剂复配后，我们对悬浮液进行评价。评价结果如图 2-9、表 2-5 所示，醚菌酯、噻呋酰胺纳米胶囊悬浮液的悬浮率分别为 92%、73%、8%以及 83%、56%、24%。随着增稠剂用量的添加，悬浮液的悬浮率锐减，经过 14 天的冷、热贮藏实验后，部分样品带有沉淀和分层现象，这是因为增稠剂用量过大使悬浮液絮凝沉淀。随之，我们测定了悬浮液的 pH 值，两种悬浮液的 pH 分别为 4.93、4.86、4.74 和 5.85、6.50、5.83，均符合 pH 5~9 和 pH 4~12 的噻呋酰胺、醚菌酯活性区间，对有效成分无影响。综上所述，悬浮液样品中的 KMSC-1 以及 THISC-1 剂型具有优异的悬浮率、适宜的 pH、良好的冷、热贮藏性。

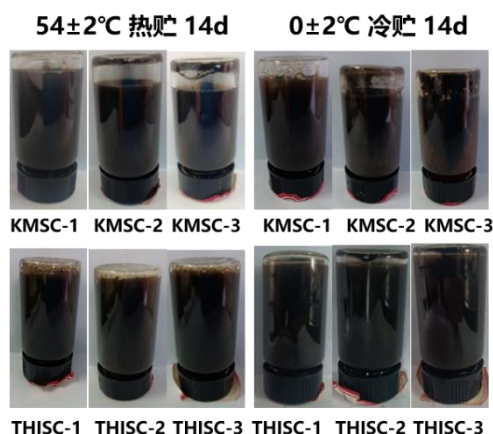


图 2-9 不同温度下的贮藏状态

Figure 2-9 Storage state at different temperatures

表 2-5 悬浮液复配剂型的评价结果

Table 2-5 Evaluation results of suspension compound formulation

样品	悬浮率 (%)	稳定性	pH
KMSC-1	92	无沉淀	4.93
KMSC-2	73	分层	4.86
KMSC-3	8	分层	4.74
THISC-1	83	轻微沉淀	5.85
THISC-2	56	轻微沉淀	6.50
THISC-3	24	分层	5.83

2.5 本章小结

(1)本章通过多巴胺氧化自聚合形成涂层包覆醚菌酯、噻呋酰胺，制备了聚多巴胺包覆的纳米农药体系，使用合适的油相以及表面活性剂，制备了两种尺寸大约为 180 nm 的醚菌酯、噻呋酰胺聚多巴胺纳米胶囊，并对其进行了结构表征，证明了体系的成功制备。

(2)本章对两种不同的纳米胶囊分别进行了缓释行为研究和粘附性研究，结果可知，两种纳米胶囊负载率分别为 50、34%，包封率分别为 25、17%。被聚多巴胺包覆后的纳米胶囊的释放行为的累积剩余率也随之增加，分别为 91、89%，释放时间相较原药延长 1 倍，累计释放率相当。由此可知，聚多巴胺薄膜具有一定的包覆效果和缓释效果，有效提高了农药的在实际应用中的有效率。

(3)本章制备两种聚多巴胺纳米胶囊悬浮液，其悬浮率最优能达到 92% 以及 83%，冷、热贮藏时间可达 14 天，悬浮液的 pH 均在合适范围内。因其具有良好的悬浮率、贮藏性、稳定性以及适宜的 pH，证明了其具有广泛应用农业领域的潜力。

第3章 噻呋酰胺酚醛纳米介孔球制备及其性能研究

3.1 引言

噻呋酰胺通过抑制琥珀酸脱氢酶达到杀菌的目的，其结构中的氟原子和噻唑基团，可有效灭杀真菌，提高植物生物活性。然而，噻呋酰胺以及同类型农药由于施用农药液滴反弹、飞溅、滴落和漂移导致其利用率低，大约60%被损耗，导致大多数有效物质进入土壤和溪流^[130-132]，从而造成严重的生态污染和人类健康危害^[133]。因此，开发新的方法来延长农药释放时常和在叶片上的滞留时间是非常必要的。

叶片表面覆盖着由大分子和脂质分子（羟基脂肪酸、醇类、烷烃、三萜等）组成的疏水蜡层^[134,135]。除了疏水性蜡状成分外，由有序排列的微珠粒和纳米样条结构组成的树叶的粗糙纹理使其更难润湿和沉积^[136,137]。因此，在农药载体上修饰亲和基团将是提高农药保留率的有效方法^[79,138-140]。目前，一系列天然粘合剂材料，如聚多巴胺^[141]、单宁酸^[142]和聚乙二醇^[143]，已被用于调节载体的粘合性能。Zhou等^[126]采用乳液界面聚合法制备了PDA包覆的阿维菌素微胶囊在棉花和玉米叶片上表现出良好的粘附性能和较长的停留时间。发现表明，在农药载体上引入粘附基团可以大大增加载体与叶片蜡质成分之间的非共价相互作用，从而提高农药在叶片上的保留率，由于多巴胺较为昂贵，我们尝试使用性质类似的间苯二酚与甲醛进行酚醛缩合来进行农药的负载、缓释以及粘附润湿等研究。

本章以间苯二酚（Resorcinol）、甲醛（Formaldehyde）为前驱体，氨水为引发剂，嵌段共聚物（F127、P123）为表面活性剂，1,3,5-三甲基苯（TMB）为致孔剂，在乙醇-水溶液中通过酚醛缩合法制备了间苯二酚-甲醛介孔纳米球。然后，以噻呋酰胺（THI）为模型农药，在聚合过程中原位负载。随后，研究了载药介孔纳米球的组成结构、负载能力和缓释性能，并拟合了最佳释放模型。此外，还研究了载药介孔纳米球对叶片附着力、保留能力和抗飞溅性。这为多功能农药的制备提供了新的途径。

3.2 实验材料及仪器

3.2.1 实验原料及试剂

表 3-1 实验原料及试剂

Table 3-1 The raw material and reagents used in experiments

名称	规格	生产厂家
噻吩酰胺	97%	山东京博农化科技有限公司
间苯二酚	99%	Sigma-Aldrich
甲醛	37~40%	Greagent
Pluronic F127 (PEO ₁₀₆ -PPO ₇₀ -PEO ₁₀₆)	Mn≈12600 g/mol	Sigma-Aldrich
Pluronic P123 (PEO ₂₀ -PPO ₇₀ -PEO ₂₀)	Mn≈5800 g/mol	Sigma-Aldrich
均三甲苯 (TMB)	分析纯	Sigma-Aldrich
氨水	25~28%	天津市富宇精细化工有限公司
盐酸	分析纯	上海冠戈实业有限公司
氢氧化钠	分析纯	Sigma-Aldrich
无水乙醇	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
棉花叶	—	自种

表 3-2 实验使用基底

Table 3-2 Substrates used in this study

名称	命名	形状
聚四氟乙烯	PTFE	片
聚氯乙烯	PVC	片
石英	Glass	片
二氧化硅	Si	片

3.2.2 实验仪器

表 3-3 实验仪器

Table 3-3 The experiments apparatus

名称	规格	生产厂家
电子天平	京 0000249	北京赛多利斯仪器系统有限公司
数显超声波清洗器	PL-S80	东莞康士洁超声波科技有限公司
多联磁力搅拌器	MMS8Pro	浙江群安实验仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9140 型	上海精鸿实验设备有限公司
IKA 磁力搅拌器	RCT	IKA 集团
高速台式冷冻离心机	H1850R	湖南湘仪实验室开发有限公司
pH 计	PHS-3C	上海雷磁仪器厂
场发射扫描电子显微镜	Hitachi SU8010	日本日立集团
透射电子显微镜	Hitachi HT7700	日本日立集团
红外光谱仪	Bruker Vertex 70V	德国布鲁克集团
X 射线光电子能谱仪	K-Alpha	美国赛默飞集团
全自动微孔物理化学吸附分析仪	ASAP2460	美国 Micromeritics 集团
紫外可见分光光度计	UV-3200PCS	上海美谱达仪器有限公司
接触角测定仪	DSA 100	德国克吕士集团
纳米粒度 zeta 电位分析仪	Litesizer 500	奥地利安东帕集团
表面张力仪	A601	美国科诺工业集团
高速摄像机	Photron NOVA S9	日本

3.3 实验部分

3.3.1 间苯二酚-甲醛树脂纳米介孔球 (RF) 的制备

采用碱引发酚醛缩合的方法制备间苯二酚-甲醛介孔载药纳米材料。分别称取 0.1 g 间苯二酚、0.1 mL 甲醛、0.17 g F127 以及 0.03 g F123 溶解到 20 mL 的 50% 体积分数的乙醇-水溶液中，充分搅拌后得到澄清溶液。随之加入 0.2 mL 的 TMB 以 300 rpm 搅拌 30 min，使之形成浑浊乳液，最后缓慢滴加 0.2 mL 氨水开始反应，在 300 rpm 转速下反应 3 h，反应结束后使用 50% 乙醇水洗涤，60°C 干燥，最后产物命名为 RF。

3.3.2 噻咪酰胺间苯二酚-甲醛树脂纳米介孔球 (THI@RF) 的制备

分别称取 0.1 g 间苯二酚、0.1 mL 甲醛、0.17 g F127 以及 0.03 g F123 溶解到 10 mL 的去离子水中，充分搅拌后得到澄清溶液。称取 0.1 g 的 THI 添加到 10 mL 乙醇和 0.2 mL TMB 的混合液中，超声直至溶解。随之加入上述溶液搅拌 30 min，使之形成浑浊乳液，最后缓慢滴加 0.2 mL 氨水开始反应，300 rpm 反应 3 h。反应结束后使用去离子水洗涤，最后产物命名为 THI@RF。

3.3.3 THI@RF 纳米材料的结构表征

纳米材料的形貌是由场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Hitachi SU8010, Japan) 以及透射电子显微镜 (TEM, Hitachi HT7700, Japan) 测试获得。纳米材料的傅里叶红外光谱 (FT-IR) 是由傅里叶红外光谱仪 (Bruker Vertex 70V, Germany) 测试获得。纳米材料的化学组成是由 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific, K-Alpha, USA) 测试获得。纳米材料的颗粒直径是由动态光散射方法 (DLS) 测得，仪器使用 ALV-500 光谱仪 (CGS-3MD, Germany)。纳米材料的表面积和孔径分析由全自动微孔物理和化学吸附分析系统 (Micromeritics, ASAP2460, America) 测得。

3.3.4 THI@RF 纳米材料负载量以及包封率的测定

准确称取定量的 THI@RF 介孔球添加到 100 mL 甲醇中，避光在室温下匀速搅拌 48 h，使载药介孔球负载的 THI 释放完全，取 3 mL 离心上清液进行测定，如图 2-1 (d) 所示，THI 的典型吸收波长为 206 nm。负载量以及包封率由此方程计算所得：

$$\text{负载量}(\%) = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (3-1)$$

$$\text{包封率}(\%) = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (3-2)$$

其中 m_1 为中 THI@RF 介孔球中噻咪酰胺的质量 (mg)， m_2 为的质量 THI@RF 介孔球的质量 (mg)， m 为的质量噻咪酰胺理论投加量 (mg)。

3.3.5 THI@RF 纳米材料释放性能的研究

室温下，在含有 100 mL 甲醇和水 (v/v = 2:3) 的释放介质中测定 THI@RF 介孔球

的释放曲线。取一定量的噻呋酰胺以及有效成分相同质量的 THI@RF 介孔球分散在透析袋中，将透析袋放在装有释放介质的锥形瓶中以保鲜膜密封，以 200 rpm 速度搅拌。在不同时间间隔内取相同体积的溶液（3 mL）用于紫外分光光度计的测试，随后倒回维持介质体积恒定，由吸光度带入标准曲线方程获得 C_t ，按下式计算累计释放量：

$$\text{累计释放量}(\%) = \frac{C_t \cdot V}{m} \times 100\% \quad (3-3)$$

其中 V 为释放介质的体积（ $V=200$ mL）， C_t （mg/mL）为释放介质中 THI@RF 介孔球在某一时刻的浓度， m 为 THI@RF 介孔球中噻呋酰胺的质量（mg）。

3.3.6 研究不同温度对噻呋酰胺释放的影响

精确量取相同质量的 THI@RF 介孔球，均匀分散至提前处理好的透析袋。随后将透析袋浸到 200 mL 40% 甲醇水缓释溶液中，调节恒温水浴振荡器温度参数分别为 25、30、35°C 进行释放。释放期间，相隔相同时间取出定量溶液，使用紫外可见分光光度计测试其吸光度，完成后将测试液体倒回维持释放溶液体积恒定。最后，利用吸光度与标准曲线绘制噻呋酰胺累计释放量与时间的释放曲线。

3.3.7 研究不同 pH 对噻呋酰胺释放的影响

精确量取相同质量的 THI@RF 介孔球，均匀分散至提前处理好的透析袋。随后将透析袋浸到 200 mL 40% 不同 pH（5、7、9）甲醇水溶液进行释放。其余步骤同 3.3.6。

3.3.8 THI@RF 纳米材料释放动力学模型拟合

为了进一步研究 THI@RF 介孔球的农药释放行为，选择零阶、一阶、Higuchi 和 Korsmeyer-Peppas 动力学模型拟合载药纳米材料 THI@RF 释放的实验数据^[144]。拟合方程如下：

零级动力学模型：

$$C_t = C_0 + k_0 t \quad (3-4)$$

一级动力学模型：

$$C_t = k_1 [1 - \exp(-k_2 t)] \quad (3-5)$$

Higuchi 动力学模型：

$$C_t = k_3 t^{1/2} \quad (3-6)$$

Korsmeyer-Peppas 动力学模型:

$$C_t = k_4 t^n \quad (3-7)$$

式中 k_0, k_1, k_2, k_3, k_4 为不同动力学模型的释放速率常数, n 是释放指数。对于球形载药系统, 在 Korsmeyer-Peppas 动力学模型中, 当 $n \leq 0.43$ 时, 农药释放对应于 Fickian 扩散; 为 $0.43 < n < 1$, 农药释放对应 Non-Fickian 扩散, 可以理解为农药以扩散机制为主, 侵蚀机制为辅^[144]。

3.3.9 THI@RF 纳米材料对叶片粘附性和润湿性的研究

为去除杂质的影响, 对亲水衬底硅片 (Si)、玻璃 (Glass) 和疏水衬底聚四氟乙烯 (PTFE)、聚氯乙烯 (PVC) 进行清洗和干燥。分别称取 0.1 g 间苯二酚、0.1 mL 甲醛、0.17 g F127 以及 0.03 g F123 溶解到 10 mL 的水溶液中, 随之加入溶有噻咪酰胺的 0.2 mL TMB 和 10 mL 乙醇以 300 rpm 搅拌 30 分钟, 使之形成浑浊乳液, 最后缓慢滴加 0.2 mL 氨水开始反应, 将基底投入反应溶剂底部, 300 rpm 搅拌 3 h, 然后将基底取出自然干燥。

动态接触角测量, 将不同的样品 (RF, THI@RF) 配置浓度为 5 mg/mL 悬浮溶液。温室栽培棉花的新鲜叶子洗净晾干, 固定在载玻片上。用微注射器 (0.3 mm) 将溶液滴至叶片表面。对棉花叶面不同位置进行三次试验, 每次 10 分钟。

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

使用白金板法, 在表面张力仪 Kino model A601 测得 3.3.7 所配置悬浮液的表面张力。利用高速相机 (Photron NOVA S9) 以每秒 9000 帧的速度拍摄了单个液滴撞击疏水叶片和固体表面的连续照片。通过注射泵 (KD Science Model 230) 将悬浮液从针头 (0.06 mm) 中喷射出来, 产生直径 2.9 mm 的液滴, 撞击速度为 2.5 m/s。

3.4 结果与讨论

3.4.1 THI@RF 纳米材料的制备

图 3-1 为 THI@RF 介孔球的合成过程示意图, 以间苯二酚为前驱体, 以 P123、F127 为模板, 以 TMB 油相作为致孔剂以及载药介质, 将噻咪酰胺溶于乙醇、TMB,

加入一定量的水进行充分乳化，得到乳白色反应液。随着氨水的加入，使得间苯二酚和甲缩醛进行酚缩缩合得到褶皱介孔微球，并且反应溶液随着聚合的程度加深由乳白色转为粉红色，最后变为棕红色。碱催化下间苯二酚与甲醛会形成羟甲基取代物，接着发生脱水缩合反应，形成亚甲基或醚键，缩合反应持续进行，最终形成具有三维结构的聚合物网络^[145]。

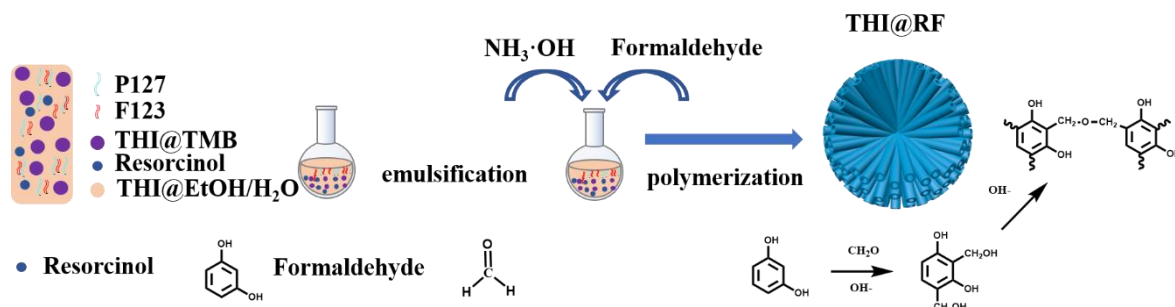


图 3-1 THI@RF 的合成过程示意图

Figure 3-1 Schematic of the synthesis process of resorcinol mesoporous nanospheres

3.4.2 纳米材料的结构表征

图 3-2 为 RF、THI@RF 介孔球的 SEM 和 TEM 图像。透射电镜以及扫描电镜如图 3-2 (a、b、e、f) 所示，间苯二酚和甲醛通过碱催化在软模板下缩合得到了形状规整的介孔纳米球，其尺寸约 250 nm，具有良好的分散性，纳米介孔球外部大量褶皱，内部具有树突状介孔，孔道直观明显。负载药物之后，通过图 3-2 (c、d、g、h) 可以观察到纳米材料的表面粗糙，内部孔道模糊，这是由于农药负载、附着在纳米介孔球的孔道以及表面褶皱而形成的现象。负载后的纳米介孔球的结构保持完整，介孔球尺寸稍有增长，约为 400 nm，但保留介孔形貌，以上结果证明了噻咪酰胺成功负载。

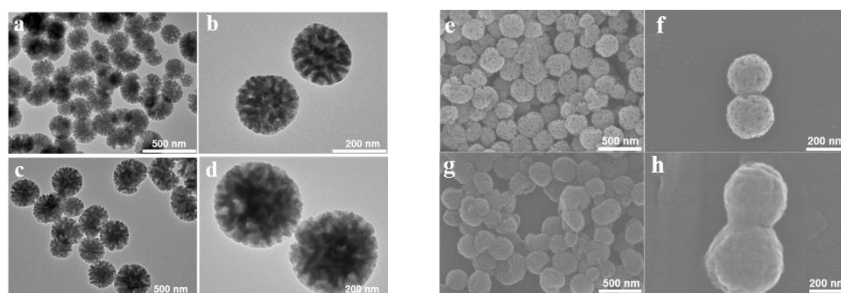


图 3-2 扫描电子显微镜图像：(a, b) RF、(c, d) THI@RF；透射电子显微镜图像：(e, f) RF、(g, h) THI@RF

Figure 3-2 Scanning electron microscope images: (a, b) RF, (c, d) THI@RF; Transmission electron microscope images: (e, f) RF, (g, h) THI@RF

XPS 可以提供所测化合物的元素组成、元素含量、化学状态、分子结构以及化学键方面的信息。如图 3-3 所示，噻呋酰胺中可以检测到碳、氮、氧、氟、溴五种元素，以 687 和 183 eV 为中心的结合能分别属于 F 1s 和 Br 3d，是噻呋酰胺特有的元素。而 RF 介孔球中检测到了 C、N、O 三种元素，N 1s 对应的 399 eV 处的弱信号可能来源于制备 RF 介孔球过程中，碱引发剂氨水残余的氮元素。在 THI@RF 介孔球的 XPS 谱图中 C 1s 的信号相较于 THI 明显增强，并且出现了 F 1s 和 Br 3d 的信号，这从表 3-4 中也可以得以证实，负载噻呋酰胺的 THI@RF 介孔球材料中 F 元素的含量为 4.92%，而 RF 介孔球不存在 F 元素。所以，结果说明 THI 成功负载到纳米材料 RF 的介孔孔道。

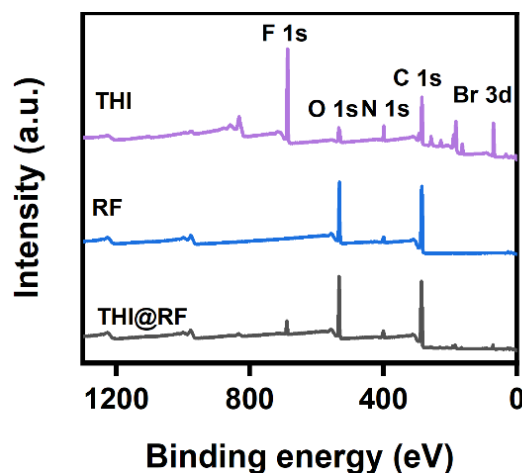


图 3-3 THI、RF、THI@RF 的 XPS 谱图

Figure 3-3 XPS spectra of THI, RF, THI@RF

表 3-4 纳米材料的各种元素含量

Table 3-4 Content of various elements in nanomaterials

	THI	RF	THI@RF
C%	51.58	75.32	71.88
N%	8.73	0.41	0.73
O%	9.05	24.27	22.47
F%	30.64	—	4.92

为了验证农药的负载情况，通过 FT-IR 进一步探究了 RF、THI、THI@RF 纳米材料官能团的信息。如图 3-4 所示，RF 介孔球在 3442 cm^{-1} 处出现强峰，为间苯二酚中上 -OH 的伸缩振动吸收峰，噻呋酰胺在 3220 cm^{-1} 处对应 -NH- 的伸缩振动峰，在 3003 cm^{-1} 处对应甲基的 C-H 振动峰，在 1172 cm^{-1} 处对应醚特征峰 (C-O-C)。而 THI@RF 介孔球具有上述所有的特征峰，没有出现新的峰，说明 THI 成功载入，载药体系制备成功。

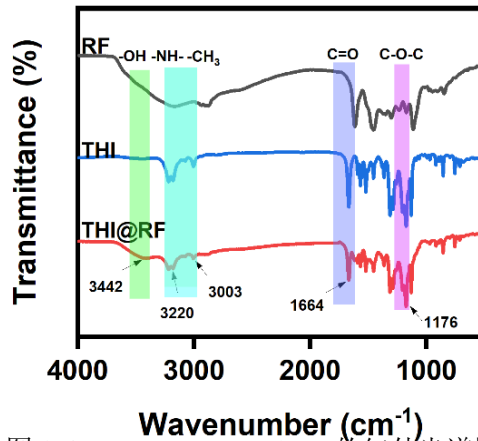


图 3-4 RF、THI、THI@RF 的红外光谱图

Figure 3-4 FT-IR of RF, THI, THI@RF

通过 N_2 吸附-脱附分析，确定了 RF、THI@RF 介孔球的比表面积以及孔道结构。如图 3-5 所示，RF 介孔球的具有较为分散的孔径分布 (10-60 nm)，其 BET 比表面积为 $34.3068 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均孔隙容积为 $0.3145 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，THI@RF 介孔球的 BET 比表面积和平均孔隙容积分别为 $18.9304 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.1761 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，均小于 RF 材料，其原因可能是孔道中噻吩酰胺的负载削弱了酚醛树脂材料的介孔特性，并且由于噻吩酰胺存在，使得 THI@RF 介孔球平均孔径稍微增加，孔径分布区间增宽。以上结果为噻吩酰胺在 RF 介孔纳球的负载提供了进一步的证据，直接印证 THI@RF 介孔球制备成功。

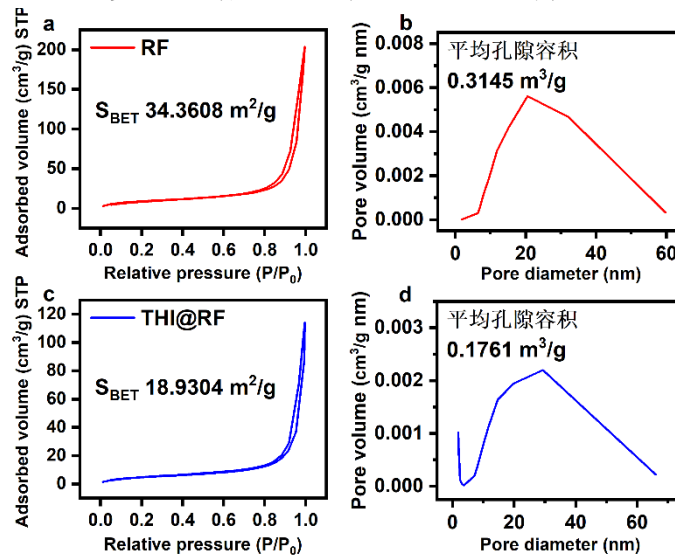


图 3-5 氮气吸脱附曲线：(a) RF、THI@RF；(b) 孔径分布图：RF、THI@RF

Figure 3-5 Nitrogen adsorption and desorption curves: (a) RF, THI@RF; (b) pore size distribution

纳米材料在溶液的稳定性对其释放也有一定影响。一般来说，悬浮液 Zeta 电位的绝对值越大，悬浮溶液体系越稳定^[146]。THI@RF、RF、THI 的 Zeta 电位的绝对值分别为 13.9、11.8 和 11.3 mV，这表明 THI@RF 介孔球在释放环境中比 THI 稍微稳定。此外，Zeta 电位表明了 THI@RF、RF、THI 均带负电。

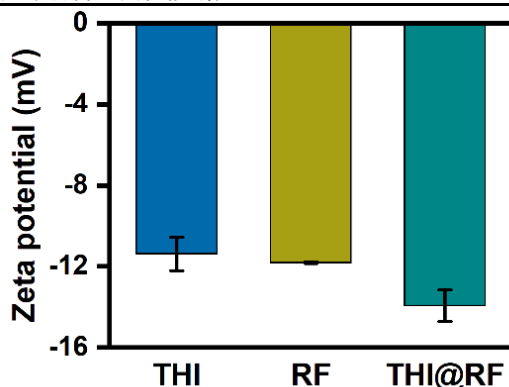


图 3-6 THI、RF、THI@RF 的 Zeta 电位

Figure 3-6 Zeta potential of THI, RF, THI@RF

3.4.3 负载量以及包封率的测定

由公式 (3-1、3-2) 计算可知, THI@RF 介孔球的负载能力为 33.78%, 包封率为 6.75%。装载过程中的部分药物浸出和离心洗涤过程中的溶解是造成农药损失的原因。Li 等^[147]构建了负载吡唑醚菌酯的聚多巴胺二氧化硅胶囊 (Pyr@SiO₂@PDA MC), 载药效率为 55%, 制备时间为 48 h。Zhou 等^[148]开发了一种负载呋虫胺的帽状介孔二氧化硅 (DIN@C-mSiO₂@PDA), 药物负载效率为 24.7%, 制备时间为 30 h; Sun 等^[149]使用聚乙烯亚胺涂层的负载呋虫胺的多多巴胺掺杂树枝状二氧化硅 (DNF@SiO₂/PDA@PEI), 药物负载效率为 12.1%, 制备时间为 52 h。在本文中, THI@RF 加载时间仅为 4 h, 载药量可达 33.78%。由于 THI@RF 材料独特的介孔结构, THI@RF 介孔球负载农药的时间更多, 负载效率更高。

3.4.4 THI@RF 纳米材料释放性能以及动力学模型拟合

我们对比了 THI 和 THI@RF 介孔球在相同条件下的释放行为。由图 3-7 (a) 可知, 原始的噻呋酰胺在溶剂中释放迅速, 8 h 之后基本达到释放平衡。THI@RF 介孔球在 pH 为 7 的情况下负载噻呋酰胺可释放长达 100 h。其累计释放量为 70%。释放行为可以大致分为两个阶段, 第一个阶段是附着在纳米介孔球表面褶皱的噻呋酰胺在 2 h 内以较快的速率释放, 可以及时治疗病害, 第二阶段是介孔孔道内的噻呋酰胺在 2 h 后以较慢的速率释放, 能够起到长效防治病害的目的。以上结果表明, THI@RF 介孔球缓释效果明显, 噻呋酰胺释放时间延长。在 96 h 之后, 溶液条件为 pH 5 条件下, 噻呋酰胺的累计释放量为 49.98%; 溶液条件为 pH 9 条件下, 噻呋酰胺的累计释放量为 96.96%, 从结果分析, 发现高 pH 值促进噻呋酰胺的释放, 相反的低 pH 抑制了噻呋酰胺的释放。

当 pH 升高时, 酚醛树脂结构中的酚羟基会被去质子化呈现负电性, 与同为负电的噻呋酰胺相互排斥, 使得噻呋酰胺累计释放率升高, 当 pH 降低时, 酚羟基会被质子化呈电正性, 会吸引电负性的噻呋酰胺, 进而抑制介孔中的噻呋酰胺释放^[150]。

图 3-7 (b) 为不同温度 (25、30、35°C) 下纳米材料的释放曲线, 从图中可以看出, 25、30、35°C 下的噻呋酰胺累计释放量分别为 80.40、91.44、96.97%。可持续释放 96 h。我们可以看出释放速率和最终释放量随着温度的升高而增加, 这是由于温度升高导致分子间热运动增强, 促使农药外扩散^[151]。

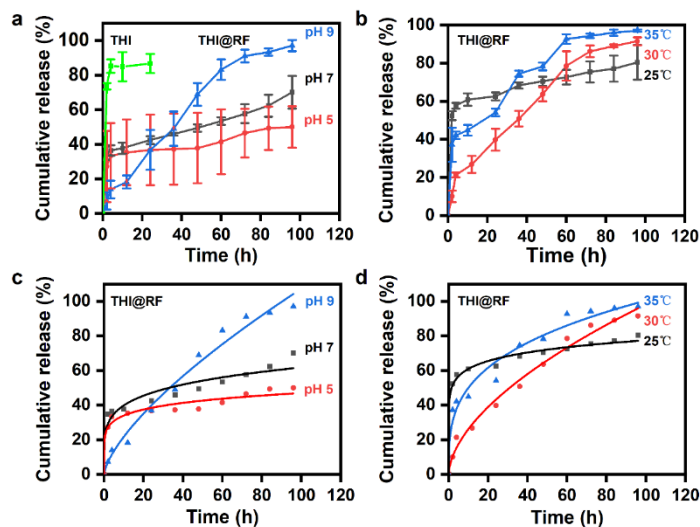


图 3-7 (a) THI 释放曲线和 pH 对 THI@RF 的释放影响; (b) 温度对 THI@RF 的释放影响; (c) pH 影响下 THI@RF 的 Korsmeyer-Peppas 拟合曲线; (d) 温度影响下 THI@RF 的 Korsmeyer-Peppas 拟合曲线

Figure 3-7 (a) THI release profile and effect of pH on THI@RF release, (b) effect of temperature on THI@RF release, (c) Korsmeyer-Peppas fitted curve for THI@RF under the effect of pH, (d) Korsmeyer-Peppas fitted curve for THI@RF under the effect of temperature

表 3-5 中 RT 为室温, 加粗 R^2 为拟合最佳。为了进一步探究缓释农药的作用机理, 采用了四种拟合方程 (零阶方程、一阶方程、Higuchi 方程和 Korsmeyer-Peppas 方程) 对不同情况下的释放数据进行了拟合。模拟结果如表 3-5 和图 3-7 (c, d) 所示, THI@RF 介孔球在 pH 9 的情况下, 其累积释放曲线符合一阶动力学模型, 回归系数 (R^2) 为 0.9974。其余情况下, THI@RF 介孔球 (25°C、30°C、35°C、pH 5、pH 7) 累积释放曲线符合 Korsmeyer-Peppas 动力学模型, 回归系数分别为 0.9980、0.9971、0.9905、0.9957、0.9915。当 $T=30^\circ\text{C}$, n 大于 0.43, 农药释放符合 Non-Fickian 扩散机理, 表明 THI@RF 介孔球的释放以扩散机理为主, 侵蚀机理为辅。其余实例 (25°C、35°C、pH 5、pH 7) 均符合 Fickian 扩散机理, 表明 THI@RF 介孔球的释放以扩散机理为主, 浓度差是影响释放 THI 的主要因素。

表 3-5 KM@PDAMNB-50 的累积释放曲线的动力学拟合结果

Table 3-5 Kinetic fitting results of cumulative release curves of KM@PDAMNB-50

Kinetic	Temperature	pH	Fitting equation	R ²
Zero-order	25°C	7	y=43.84+0.45x	0.4349
	30°C	7	y=13.23+0.94x	0.9456
	35°C	7	y=31.84+0.83x	0.8122
	RT	5	y=23.55+0.31x	0.5593
	RT	7	y=26.43+0.46x	0.7052
	RT	9	y=8.48+1.06x	0.9563
First-order	25°C	7	y=66.77(1-e ^{-0.621x})	0.9871
	30°C	7	y=93.49(1-e ^{-0.035x})	0.9851
	35°C	7	y=98.14(1-e ^{-0.042x})	0.9659
	RT	5	y=44.28(1-e ^{-0.392x})	0.9824
	RT	7	y=46.75(1-e ^{-0.489x})	0.9694
	RT	9	y=122.63(1-e ^{-0.017x})	0.9974
Higuchi	25°C	7	y=9.54x ^{1/2} +13.33	0.7057
	30°C	7	y=9.64x ^{1/2} +0.10	0.9970
	35°C	7	y=9.54x ^{1/2} +7.07	0.9640
	RT	5	y=5.55x ^{1/2} +0.13	0.9418
	RT	7	y=7.01x ^{1/2} +3.66	0.9221
	RT	9	y=10.15x ^{1/2} -1.09	0.9882
Korsmeyer-Peppas	25°C	7	y= 50.07x ^{0.08}	0.9980
	30°C	7	y= 9.66x ^{0.50}	0.9971
	35°C	7	y= 24.80x ^{0.30}	0.9905
	RT	5	y= 23.86x ^{0.15}	0.9957
	RT	7	y= 27.11x ^{0.15}	0.9915
	RT	9	y= 4.64x ^{0.67}	0.9947

3.4.5 THI@RF 纳米材料的粘附性和润湿性的研究

接触角是表明物质的亲疏水性的一个重要指标。首先, THI@RF 介孔球分别沉积在 PTFE、PC、Si、Glass 四种基底, 沉积后的材料因 THI@RF 的附着而呈现棕红色, 不同材料均可以被 THI@RF 介孔球附着, 证明其具有良好的粘附性。随后使用去离子水对这些基底材料进行接触角的测量, 从趋势上看, 我们观察到包覆后的材料 (PTFE、PVC、Si、Glass) 接触角均有一定的下降, 从数据上看, 水滴在 PTFE、PVC、Si、Glass 的接触角分别从 108.43°、72.22°、62.45°、44.29° 下降到 31.74°、38.43°、33.29°、39.74°, 这表明涂层改善了原地基表面的亲疏水性, 证明了 THI@RF 优异的润湿性。THI@RF 悬浮液对棉花作物叶片上进行动态接触角测试, 经过相同时间的延长 (2 min), THI 的接触角从 75.79° 变为 49.27°, 而 THI@RF 悬浮液的接触角从 55.51° 变为 32.53°, 两者对比 THI@RF 在叶片上动态接触角下降幅度最大, 展现出了悬浮液在实际情况下也具有优异的润湿能力, 良好的润湿性并且可以增加了作物叶片对 THI@RF 悬浮液的吸收, 从而提高 THI 的沉积和利用效率。

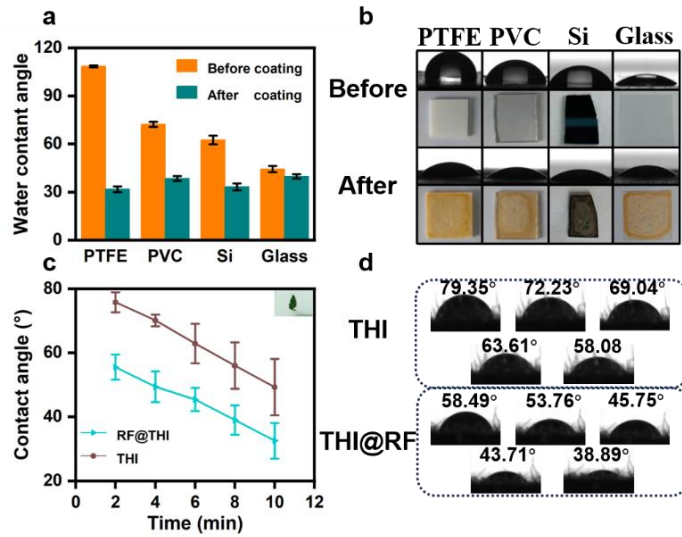


图 3-8 (a) THI@RF 涂层基材前后接触角; (b) 基材照片及接触角图像; (c) 叶片上 THI, THI@RF 的动态接触角变化; (d) 棉花叶片上 THI, THI@RF 的图像

Figure 3-8 (a) Contact angle before and after RF-coated substrate, (b) Photograph of substrate and image of contact angle. (c) Dynamic contact angle variation of THI, THI@RF on blade, (d) Image of THI, THI@RF on cotton leaf

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

图 3-9 (a) 为水滴、THI 悬浮液、THI@RF 悬浮液的表面张力图，由图可知，水、THI 悬浮液和 THI@RF 悬浮液的表面张力值呈现阶梯式下降趋势，其值分别为 72.6、60.47、44.06 N/m，证明该材料与常规水溶性农药相比具有更独特的润湿优势。图 3-9 (b-d) 是水、THI 和 THI@RF 液滴撞击在疏水基底聚四氟乙烯表面的初始、反弹和最终形态以及撞击疏水性叶片表面初始，最大铺展和最终形态。

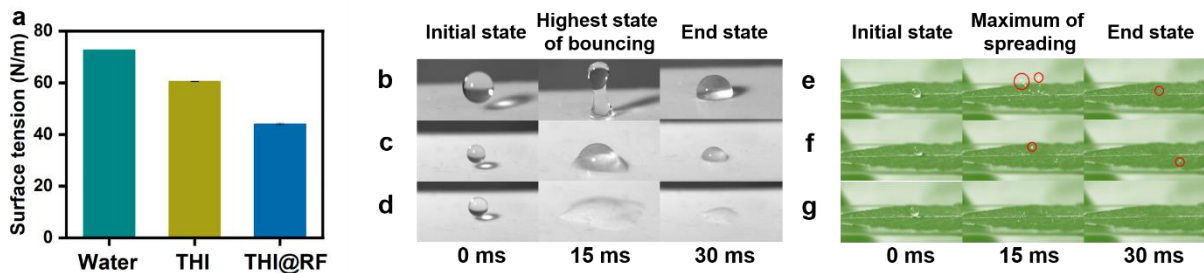


图 3-9 (a) 水、THI、THI@RF 悬浮液的表面张力图，高速撞击 (b-d) 疏水性固体和 (e-g) 疏水性棉花叶片表面时的弹跳行为

Figure 3-9 (a) Surface tension of water, THI and THI@RF and its bouncing and adhesion behavior of high-speed impinging on the surface of (b-d) a hydrophobic solid and (e-g) hydrophobic cotton leaf

在聚四氟乙烯基底上,对比 THI 和 THI@RF 的悬浮液液滴在撞击基底后的反弹能力,发现绝大部分 THI 液滴被基底反弹,并且呈半球状,不能润湿疏水表面,而 THI@RF 液滴则有直接铺展润湿疏水表面的趋势。由图 3-9 (e-g) 表示为不同液滴在疏水性叶片上的弹跳行为,当水、THI 液滴撞击叶片时会发生碎裂,形成多个卫星液滴并分散在叶片表面,而 THI@RF 液滴却完全平铺在页面上。综上,我们可知 THI@RF 液滴与水、THI 液滴相比,润湿能力增强,反弹能力弱,可以证明 THI@RF 具有抑制液滴反弹性能和润湿性能。

3.5 本章小结

(1) 本章通过碱引发酚醛缩合装制备了 RF 介孔球,并且在制备的过程中原位负载了农药 THI,经过 SEM、TEM、FT-IR、XPS 等表征方法测定,得到了粒径约为 400 nm 纳米材料,成功制备了 THI@RF 农药缓释剂。

(2) 本章研究了 THI@RF 介孔球的载药能力和不同温度、pH 值释放情况下的释放性能及其释放数据的模型拟合,结果来看,THI@RF 介孔球负载率可达 33.78%、封装率为 6.75%,持续释放 96 h 达到释放平衡,pH 和温度与噻唑酰胺的释放速率呈正相关,释放模型表明农药释放以扩散为主。

(3) 本章研究了 THI@RF 介孔球的粘附性和沉积性,接触角和弹跳结果表明,THI@RF 悬浮液液滴其具有优异的粘附性和沉积效率,具有直接润湿材料的趋势,可有效抑制液滴反弹。因此,优异的粘附性、基质亲和性以及缓释特性从多方面提高了农药的利用率。

第4章 醚菌酯聚多巴胺介孔纳米瓶的制备及其性能研究

4.1 引言

甲氧基丙烯酸酯杀菌剂作为一种农药杀菌剂，对真菌具有较高的杀菌活性^[152]。但由于其特殊的理化性质（易光解、水解）、施用不当（喷涂、飞溅）和环境因素（温度、湿度）影响，只能起到10~40%的药效^[31]。因此，农药的低效使得农药用量显著增加，不仅造成作物中农药的富集，而且导致农药的靶标生物产生抗药性。高剂量农药对环境造成了日益严重的污染，对人类健康的威胁更加迫切^[153-155]。为解决农药利用率低、用量大的问题，研究人员对农药长期缓释和湿润扩散两个特性进行了研究。Du等^[156]开发了一种半球形功能纳米颗粒，同时负载两种农药，利用非共价相互作用和“汉格哈特”拓扑效应来提高农药的叶片滞留性和抗冲刷性。Zeng等^[157]成功制备了单宁酸包被的阿维菌素纳米胶囊，具有良好的长效释放和滞留性。

同时，大多数纳米载体材料是低渗透的，会引起液体飞溅，在使用过程中很难保证其对作物叶片的亲和力^[158-160]。然而，多酚及其衍生物可以氧化聚合，也可以与金属络合。所形成的聚合物（如聚多巴胺（PDA）^[79]、金属多酚网络（MPNs）^[160]）可以任意沉积在物体表面，可以很好地解决上述问题。除了增强农药对特定靶标的粘附性、持久性和渗透性外，多酚纳米材料还可以减少非靶标区域和环境中的残留污染^[161]。例如，我们之前报道了使用PDA加载阿维菌素（Av）来获得各种类型的Av@PDA纳米胶囊，通过利用其特定的粘附特性来延长Av在叶片中的保留时间。纳米瓶是纳米多孔材料的一种，是指内部中空、壁上有一个开口的胶体颗粒纳米瓶的特殊结构使其成为药物输送的理想载体^[162]，中空的内部允许高负载能力，而开口可以快速给药，并可以修改以实现控制释放^[163]。

本章以多巴胺（DA）为前驱体，氨水为引发剂，嵌段共聚物（F127、F108）为软模板，1,3,5-三甲基苯（TMB）为致孔剂，在乙醇-水溶液中通过溶剂介导聚合诱导自组装法制备了介孔纳米瓶。然后，以醚菌酯（KM）为模型农药，研究了农药负载纳米瓶的组成结构、负载能力和缓释性能，并拟合了最佳释放模型。最重要的是，研究了负载农药的纳米材料对叶片附着力、保留能力和飞溅性的影响。这为新型综合农药的开发和高效利用提供新思路。

4.2 实验材料及仪器

4.2.1 实验原料及试剂

表 4-1 实验原料及试剂

Table 4-1 The raw material and reagents used in experiments

名称	规格	生产厂家
醚菌酯	97%	山东京博农化科技有限公司
多巴胺	99%	Sigma-Aldrich
Pluronic F127 (PEO ₁₀₆ -PPO ₇₀ -PEO ₁₀₆)	Mn≈12600 g/mol	Sigma-Aldrich
Pluronic F108 (PEO ₁₃₂ -PPO ₅₀ -PEO ₁₃₂)	Mn≈14600 g/mol	Sigma-Aldrich
均三甲苯	分析纯	Sigma-Aldrich
氨水	25~28%	天津市富宇精细化工有限公司
盐酸	分析纯	上海冠戈实业有限公司
氢氧化钠	分析纯	Sigma-Aldrich
无水乙醇	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司

表 4-2 实验使用基底

Table 4-2 Substrates used in this study

名称	命名	形状
聚四氟乙烯	PTFE	片
聚氯乙烯	PVC	片
石英	Glass	片
二氧化硅	Si	片

4.2.2 实验仪器

表 4-3 实验仪器

Table 4-3 the experiments apparatus

名称	规格	生产厂家
电子天平	京 0000249	北京赛多利斯仪器系统有限公司

续表 4-3

名称	规格	生产厂家
数显超声波清洗器	PL-S80	东莞康士洁超声波科技有限公司
多联磁力搅拌器	MMS8Pro	浙江群安实验仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9140 型	上海精鸿实验设备有限公司
IKA 磁力搅拌器	RCT	IKA 集团
高速台式冷冻离心机	H1850R	湖南湘仪实验室开发有限公司
pH 计	pHS-3C	上海雷磁仪器厂
场发射扫描电子显微镜	Hitachi SU8010	日本日立集团
透射电子显微镜	Hitachi HT7700	日本日立集团
热重分析仪	STA 449 F3	德国耐驰集团
红外光谱仪	Bruker Vertex 70V	德国布鲁克集团
X 射线光电子能谱仪	K-Alpha	美国赛默飞集团
BET	ASAP2460	美国 Micromeritics 集团
紫外可见分光光度计	UV-3200PCS	上海美谱达仪器有限公司
接触角测定仪	DSA 100	德国克吕士集团
纳米粒度 zeta 电位分析仪	Litesizer 500	奥地利安东帕集团
表面张力仪	A601	美国科诺工业集团
高速摄像机	Photron NOVA S9	日本

4.3 实验部分

4.3.1 醚菌酯聚多巴胺介孔纳米瓶 (KM@PDAMNB-50) 的制备

首先, 制备聚多巴胺介孔纳米瓶, 用 10 mL 乙醇和 10 mL 水溶解 0.2 g DA 和 F127/F108 (1:1, 0.2 g)。然后在 500 rpm 搅拌, 使其充分溶解。随后, 加入 0.2 mL TMB。继续搅拌 30 min 后, 滴加氨溶液。反在室温下以 300 rpm 的转速继续搅拌 3 h。反应结束, 通过离心 (8000 rpm, 5 min) 收集形成的聚多巴胺介孔纳米瓶, 并用乙醇水洗涤以除去残留的有机溶剂, 将收集到的聚多巴胺介孔纳米瓶命名为 PDAMNB-50。

其次, 制备聚多巴胺载药介孔纳米瓶, 用 10 mL 乙醇和 10 mL 水溶解 0.1 g KM、0.2 g DA 和 F127/F108 (1:1, 0.2 g)。然后超声 10 min。其余步骤相同, 但用水冲洗去除残留的表面活性剂, 将收集到的聚多巴胺载药介孔纳米瓶命名为 KM@PDAMNB-50。

4.3.2 KM@PDAMNB-50 纳米材料的结构表征

纳米材料的形貌图是由场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Hitachi SU8010, Japan) 以及透射电子显微镜 (TEM, Hitachi HT7700, Japan) 测试获得。纳米材料的傅里叶红外光谱 (FT-IR) 是由傅里叶红外光谱仪 (Bruker Vertex 70V, Germany) 测试获得。纳米材料的化学组成是由 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific, K-Alpha, USA) 测试获得。纳米材料的热重曲线是由同步热分析仪 (Netzsch STA 449 F3, Germany) 测试获得。纳米材料的颗粒直径是由动态光散射方法 (DLS) 测得, 仪器使用 ALV-500 光谱仪 (CGS-3MD, Germany)。纳米材料的表面积和孔径分析由全自动微孔物理和化学吸附分析系统 (Micromeritics ASAP2460, America) 测定。

4.3.3 KM@PDAMNB-50 纳米材料负载量以及包封率的测定

准确称取定量的 KM@PDAMNB-50 添加到 100mL 甲醇中, 在室温下避光匀速搅拌 48 h, 使的负载的 KM 释放完全, 取 3 mL 离心上清液进行测定, 由图 2-1 (a) 可知 KM 的典型吸收波长为 203 nm。负载量由此方程计算所得:

$$\text{负载量}(\%) = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (4-1)$$

$$\text{包封率}(\%) = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad (4-2)$$

其中 m_1 为中 KM@PDAMNB-50 中醚菌酯的质量 (mg), m_2 为的质量 KM@PDAMNB-50 的质量 (mg), m 为的质量醚菌酯的理论投入量 (mg)。

4.3.4 KM@PDAMNB-50 纳米材料缓释性能的研究

室温下, 在含有 100 mL 甲醇和水 (v/v = 2 : 3) 的释放介质中测定 KM@PDAMNB-50 的释放曲线。取一定量的醚菌酯及有效成分相同质量的 KM@PDAMNB-50 分散在透析袋中, 将透析袋放在装有释放介质的锥形瓶中以保鲜膜密封, 以 200 rpm 搅拌。在不同时间间隔内取相同体积的溶液 (3 mL) 用于紫外分光光度计的测试, 随后倒回维持介质体积恒定, 由吸光度带入标准曲线方程计算累计释放量:

$$\text{累计释放量}(\%) = \frac{C_t * V}{m} \times 100\% \quad (4-3)$$

其中 V 为释放介质的体积 ($V = 200 \text{ mL}$), C_t (mg/mL) 为释放介质中 KM@PDAMNB-50 在某一时刻的浓度, m 为 KM@PDAMNB-50 中醚菌酯的质量 (mg)。

4.3.5 研究不同温度对醚菌酯释放的影响

精确量取相同质量的 KM@PDAMNB-50, 均匀分散至提前处理好的透析袋。随后将透析袋浸到 200 mL 40% 甲醇水缓释溶液中, 调节恒温水浴振荡器温度参数分别为 25、30、35°C 进行释放。释放期间, 相隔相同时间取出定量溶液, 使用紫外可见分光光度计测试其吸光度, 完成后将测试液体倒回维持释放溶液体积恒定。最后, 利用吸光度与标准曲线绘制醚菌酯累计释放量与时间的释放曲线。

4.3.6 研究不同 pH 对醚菌酯释放的影响

精确量取相同质量的 KM@PDAMNB-50, 均匀分散至提前处理好的透析袋。随后将透析袋浸置到 200 mL 40% 不同 pH 甲醇水缓释溶液, 进行释放。其余步骤同 3.3.6。

4.3.7 KM@PDAMNB-50 纳米材料释放动力学模型拟合

参见 3.3.8

4.3.8 KM@PDAMNB-50 纳米材料对叶片的粘附性和润湿性的研究

为去除杂质的影响, 对亲水衬底硅片 (Si)、玻璃 (Glass) 和疏水衬底聚四氟乙烯 (PTFE)、聚氯乙烯 (PVC) 进行清洗和干燥。将处理后的基底浸入 4.3.1 的制备 THI@RF 的反应溶液中, 在室温下以 300 rpm 搅拌 3 h, 然后取出自然干燥。使用处理过的基底和未处理过的基底测量接触角, 每个基底测量 3 次。

动态接触角测量, 将不同的样品 (KM, KM@PDAMNB-50) 配置为悬浮纳米材料溶液 (5 mg/mL)。温室栽培番茄的新鲜叶子被洗净晾干, 然后固定在玻璃片上。用微注射器 (0.3 mm) 将溶液滴入叶片表面, 每组进行三次试验。

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

使用白金板法, 在表面张力仪 Kino model A601 测定 4.3.8 配置的悬浮液表面张力。接着通过注射泵 (KD Science Model 230) 将悬浮液从针头 (0.06 mm) 中喷射出来,

产生直径 2.9 mm 的液滴，以 2.5 m/s 的速度撞击和叶片，利用高速相机（Photron NOVA S9）以每秒 9000 帧的速度拍摄了单个液滴撞击叶片和聚四氟乙烯表面的连续照片。每组进行三次试验。

4.4 结果与讨论

4.4.1 KM@PDAMNB-50 纳米材料的制备

图 4-1 (a) 是载药介孔纳米瓶的合成和释放过程示意图，首先，以 DA 为前驱体，F127 和 F108 为表面活性剂，TMB 为致孔剂以及载药油相，在乙醇-水体系中制备出不同大小（10 nm、50 nm）的胶束^[164]。随后，加入氨溶液使反应溶液呈弱碱性，DA 开始聚合并形成 PDA 介孔纳米瓶以负载 KM。碱性条件下，图 4-1 (b) 表示多巴胺在聚合过程中最终会形成类真黑素的结构^[165]，图 4-1 (c) 表示了 KM 会与 PDA 形成分子间作用力包括氢键以及 π - π 共轭^[166,167]。

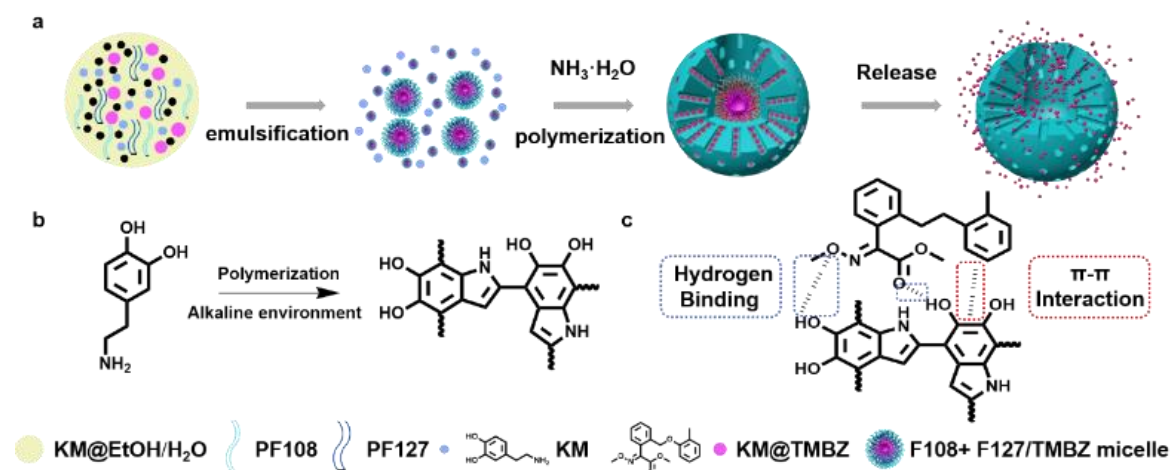


图 4-1 (a) 载药介孔纳米瓶的合成和释放过程示意图；(b) PDA 合成示意图；(c) KM 与 PDA 存在的相互作用

Figure 4-1 (a) Schematic illustration of the synthesis and release procedure for drug-loading mesoporous nanobottles. (b) Schematic illustration of the synthesis of PDA and (c) interaction between KM and PDA

4.4.2 纳米材料的结构表征

众所周知，介孔材料的形成分为硬模板法^[168]和软模板法^[169,170]。然而，硬模板法制备繁琐，难以控制，无法广泛使用。目前，软模板法已成为制备介孔材料的趋势。

协同自组装途径是软模板方法之一，它是基于表面活性剂/嵌段共聚物的亲水基团与有机前驱体的羟基/氨基基团通过分子相互作用，使其有机低聚物在油水界面聚合交联，从而与胶束协同组装形成有序的介观结构^[171]。

图 4-2 为溶剂介导聚合诱导自组装法制备的 PDAMNB-x 在不同体积分数的 EtOH/H₂O 体系中与不同比例的 F108/F127 的 TEM 图像。当我们改变溶剂的比例时，将不同溶剂比例的聚多巴胺纳米瓶命名为 PDAMNB-x ($x=V_{\text{EtOH}}/V_{\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}}$, $x=30\%$ 、 50% 、 70%)。如图 4-2 所示，在不添加 KM 的情况下，通过固定 F108/F127 的质量比，首先探索溶剂对颗粒形态和孔隙结构的影响。当 EtOH 的比例为 30% 时，虽然颗粒表面有介孔孔隙，但颗粒较小且相互粘附。进一步将 EtOH 的比例扩大到 50%，可以发现，无论表面活性剂的比例如何，所得到的颗粒都具有明显的多孔性和分散性，但当 F108/F127 的质量比为 1:1 时，可以得到介孔瓶装结构颗粒，并且相对均匀。当 EtOH 的比例进一步增加到 70% 时，得到的颗粒粘连且呈固体状，不利于农药的负荷。因此，在 50% EtOH/H₂O 条件下制备的颗粒(PDAMNB-50)进行了研究，并负载 KM (KM@PDAMNB-50)。

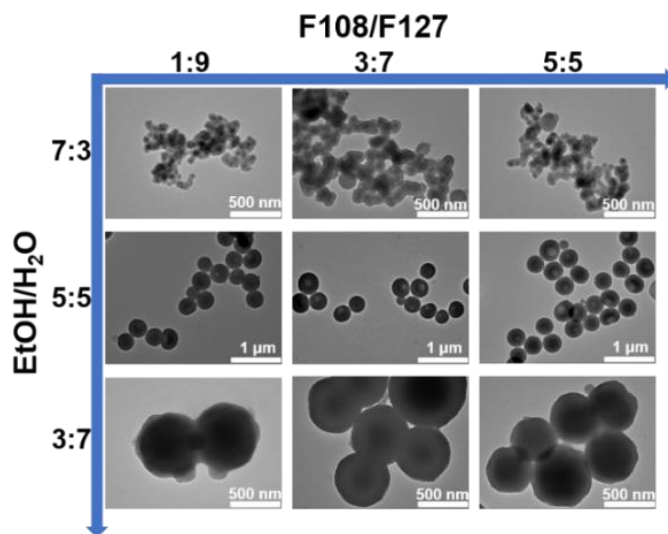


图 4-2 溶剂介导聚合诱导自组装法制备的 PDAMNB-x 在不同体积分数的乙醇体系中与不同比例的表面活性剂 F108/F127 的 TEM 图像

Figure 4-2 TEM images of the PDAMNB-x prepared by solvent-mediated polymerization-induced self-assembly approach in the different volume fractions of ethanol systems with different ratio of surfactant F108/F127

图 4-3 为 PDAMNB-50 和 KM@PDAMNB-50 的 SEM 和 TEM 图像。由图可知，PDAMNB-50 由外表面约 5 nm 的介孔和约 60~80 nm 的大孔组成（图 4-3 a-c）。TEM 图像（图 4-3 d-f）进一步显示了内部瓶形空腔约 100 nm，并证明了表面介孔的存在。PDAMNB-50 的平均尺寸为 558 nm（图 4-4 a）。

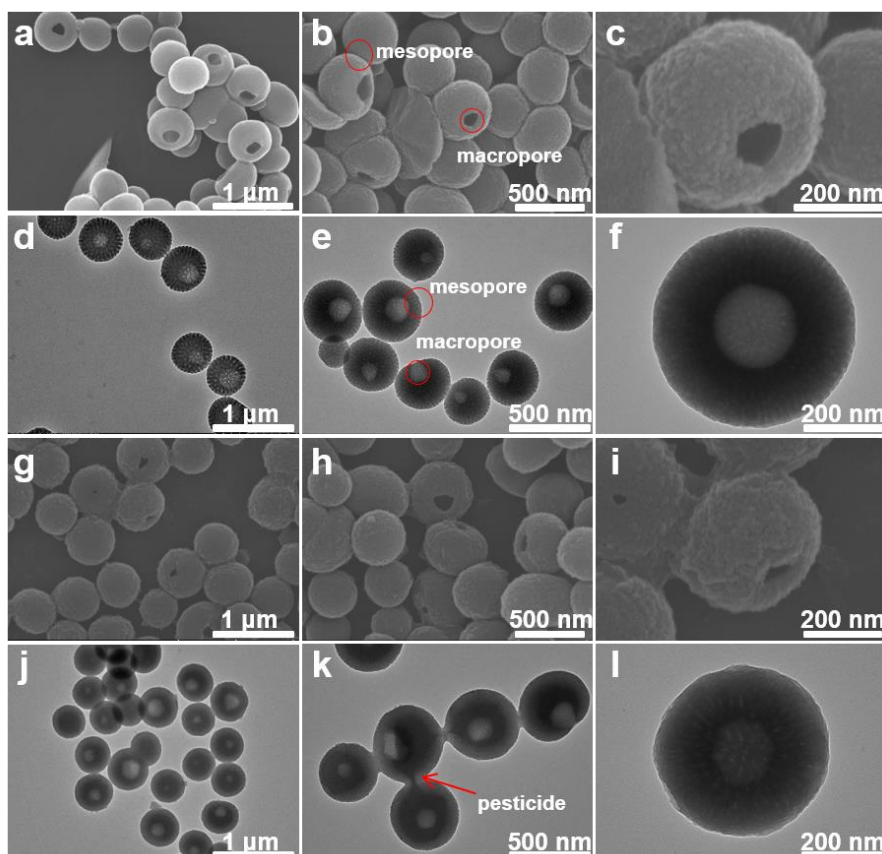


图 4-3 (a-c) PDAMNB-50 的 SEM 图像；(g-i) KM@PDAMNB-50 的 SEM 图像；(d-f) PDAMNB-50 的 TEM 图像；(j-l) KM@PDAMNB-50 的 TEM 图像

Figure 4-3 SEM images of (a-c) PDAMNB-50, (g-i) KM@PDAMNB-50, TEM images of (d-f) PDAMNB-50, (j-l) KM@PDAMNB-50

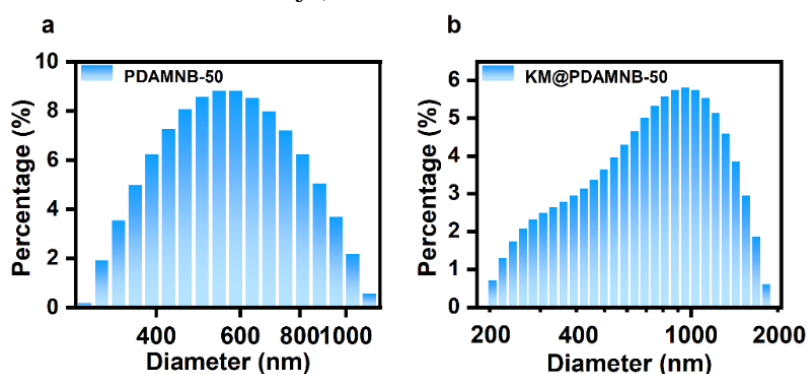


图 4-4 (a) PDAMNB-50 和 (b) KM@PDAMNB-50 的粒径分布

Figure 4-4 Particle size distribution of (a) PDAMNB-50 and (b) KM@PDAMNB-50

装载农药后，KM@PDAMNB-50 的球形表面具有明显的颗粒感（图 4-3 g-h），表面介孔通道模糊，农药附着明显，阴影区域扩大（图 4-3 j-k）。KM@PDAMNB-50 的平均粒径为 710 nm（图 4-4 b）。粒径增大的原因可能是装载醚菌酯后，胶体颗粒相互粘附所致。

图 4-5 对 KM, PDAMNB-50 和 KM@PDAMNB-50 进行了热重分析, 结果表明 PDAMNB-50 总失重 45%, KM 和 KM@PDAMNB-50 的总失重分别为 97、85%, 其中一部分为水分的蒸发, 另一部分为聚多巴胺和醚菌酯官能团的分解。从图像的趋势来看, 200~400°C 范围内 KM@PDAMNB-50 有两个明显的失重速率峰与 KM, KM@PDAMNB-50 相对应。根据负载率的公式 4-1 计算, KM@PDAMNB-50 负载率分别为 49.28%, 均小于测试的重量损失, 因为醚菌酯在负载的过程出现溶出损耗的情况, 所以符合上述实验结果, 印证药物成功装载。

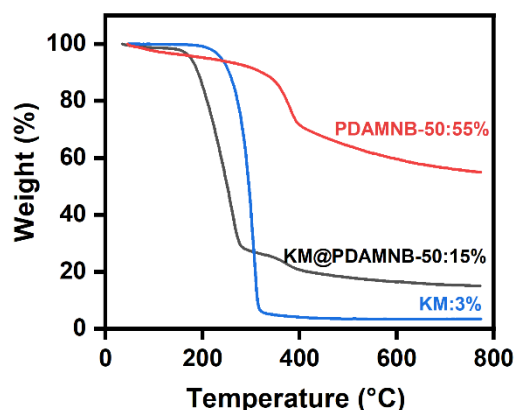


图 4-5 KM、PDAMNB-50、KM@PDAMNB-50 的热重分析图

Figure 4-5 Thermogravimetric analysis of KM, PDAMNB-50, KM@ PDAMNB-50

为了验证农药的负载, 我们通过红外光谱进一步探究了 KM, PDAMNB-50, KM@PDAMNB-50 官能团的信息 (图 4-6)。红外光谱如图所示, PDAMNB-50 在 3300 cm^{-1} 处出现强峰, 对应聚多巴胺上-OH 的吸收峰, KM 在 2937 cm^{-1} 处对应-CH₃ 的伸缩振动峰, 在 1739 cm^{-1} 处对应脂肪族酮 (C=O) 吸收带, 在 1242 cm^{-1} 处对应醚 (C-O-C) 特征吸收峰。而 KM@PDAMNB-50 具有上述所有的特征峰, 没有出现新的峰, 说明 KM 成功载入, 载药体系制备成功。

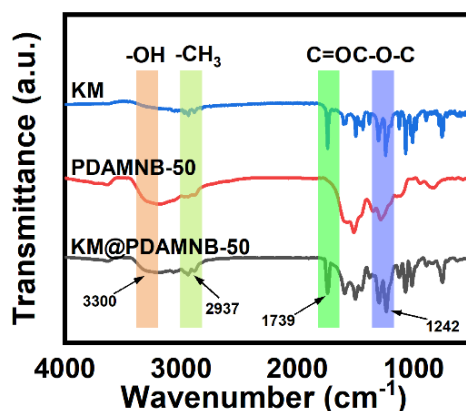


图 4-6 KM、PDAMNB-50、KM@PDAMNB-50 的红外光谱图

Figure 4-6 FT-IR of KM, PDAMNB-50, KM@ PDAMNB-50

XPS 能够提供纳米材料的化学元素的组成信息。如图 4-7 所示, 所制备的纳米材料样品中均含有 C、N、O 三种元素。所以我们对元素含量表进行分析, 首先 KM 样品中 C 元素的含量为 77.84%, N、O 含量分别为 4.17%、17.99%, PDAMNB-50 中 C 元素的含量 71.2%, N、O 的含量 7.21%、21.6%, KM@PDAMNB-50 样品中, C 元素含量 74.2%。N、O 的含量 6.08%、19.72%。KM@PDAMNB-50 样品中元素的含量均趋向于 KM 和 PDAMNB-50 元素含量的区间中值, 初步证明了 KM 的装载。

如图 4-8 所示, 我们对纳米材料的 C、N、O 元素的高分辨谱图进行峰拟合。KM 的高分辨谱图在 289.4 eV 处有对应 KM 特征峰: O-C=O (图 4-8 a), 在 400.9 eV 上有的对应 KM 特征峰: C=N-O (图 4-8 c)。PDAMNB-50 高分辨谱图在 531.3 eV 处出峰, 对应特征峰: C=O (Aromatic) (图 4-8 e), KM@PDAMNB-50 在 289.4、531.3、400.9 eV 处出峰, 分别对应 KM 特征峰: O-C=O (图 4-8 g)、PDAMNB-50 特征峰: C=O (Aromatic) (图 4-8 h)、KM 特征峰: C=N-O (图 4-8 i)。KM@PDAMNB-50 具有 KM 以及 PDAMNB-50 的特征峰, 并且没有新的峰出现, 以上结果都证实了 KM 被 PDAMNB-50 所负载。

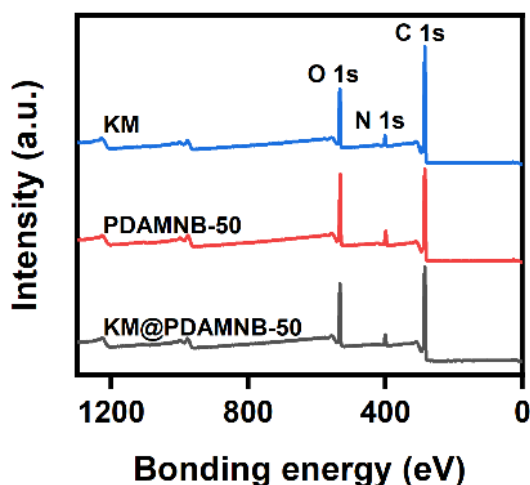


图 4-7 KM、PDAMNB-50、KM@PDAMNB-50 的 XPS 谱图

Figure 4-7 XPS spectra of KM, THI, KM@PDA, THI@PDA

表 4-4 纳米材料中各元素含量

Table 4-4 Content of various elements in nanomaterials

	KM	PDAMNB-50	KM@PDAMNB-50
C%	77.84	71.2	74.2
N%	4.17	7.21	6.08
O%	17.99	21.6	19.72

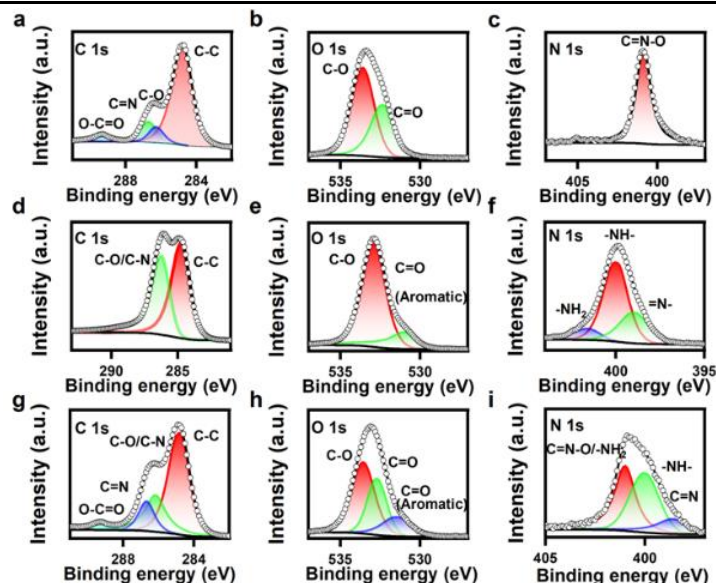


图 4-8 (a-c) KM、(d-f) PDAMNB-50、(g-i) KM@PDAMNB-50 的 C 1s、O 1s、N 1s 的高分辨率 XPS 谱图

Figure 4-8 High-resolution XPS spectra of C 1s, O 1s and N 1s for the (a-c) KM, (d-f) PDAMNB-50 and (g-i) KM@PDAMNB-50

通过 N_2 吸附-脱附分析，确定了 PDAMNB-50 和 KM@PDAMNB-50 的孔道结构，从表中可知，PDAMNB-50 材料的具有较小的平均孔径 (3.76 nm)，负载农药后，KM@PDAMNB-50 的比表面积、孔隙容积和孔径分别从 $28.15 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 3.76 nm 下降到 $11.76 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.049 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 2.64 nm (表 4-5)。这些结果表明 KM 填满了 PDAMNB-50 孔的孔隙空间，导致比表面积、孔体积和孔径减小。以上结果直接印证了 KM 在 PDAMNB-50 材料纳米颗粒中的负载，说明 KM@PDAMNB-50 纳米材料制备成功。

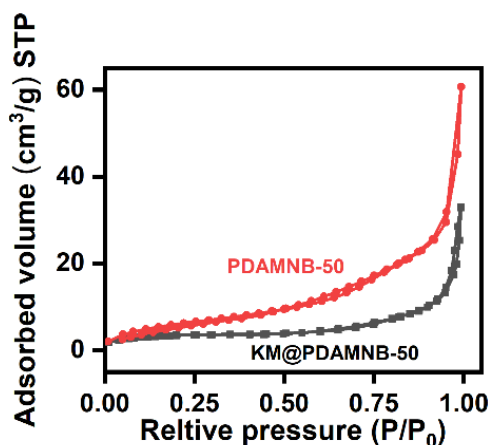


图 4-9 氮气吸脱附曲线：PDAMNB-50、KM@PDAMNB-50

Figure 4-9 nitrogen adsorption and desorption curves: PDAMNB-50, KM@PDAMNB-50

表 4-5 复合物孔参数

Table 4-5 The parameters describing pore structures of the complexes

材料	比表面积 (m^2/g)	孔隙容积 (cm^3/g)	孔道尺寸 (nm)
PDAMNB-50	28.15	0.11	3.76
KM@PDAMNB-50	11.76	0.049	2.64

纳米材料在溶液的稳定性对其释放也有一定影响。由图 4-7 可知 KM@PDAMNB-50、PDAMNB-50、KM 的 Zeta 电位的绝对值分别为 35.3、32.6 和 31.7 mV，且均带负电，这表明 KM@PDAMNB-50 在释放环境中比 KM 稍微稳定。

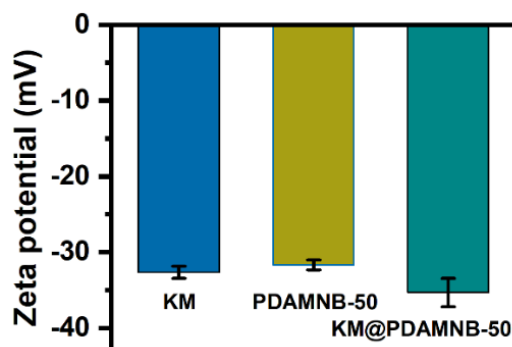


图 4-10 KM、PDAMNB-50、KM@PDAMNB-50 的 Zeta 电位

Figure 4-10 Zeta potential of KM, PDAMNB-50, KM@PDAMNB-50

4.4.3 负载量以及包封率的测定

通过公式 (4-1、4-2) 计算，KM@PDAMNB-50 的负载能力为 49.28%，包封率为 12.32%。装载过程中的部分药物浸出和离心洗涤过程中的溶解是造成农药损失的原因。Xu 和 Zhang 等^[18,172]在研究中用不同的材料负载相同的甲基丙烯酸甲酯类杀菌剂吡唑醚菌酯。前者采用环糊精偶联反应材料经 48 h 制备载药纳米粒子，载药率为 22.44%；后者采用聚脲经界面聚合 3 h 制备载药纳米粒子，载药率为 24.8%。本文的 KM 负载仅用了 3 h，药物负载率可达 49.28%。由于材料的独特结构，PDAMNB-50 的内腔呈瓶状，前小后大，具有限制农药的能力。外面还有致密的介孔，也很容易容纳农药。最重要的是，PDA 和 KM 可以形成氢键和 π - π 共轭。因此，本研究中的 PDAMNB-50 可在短时间内负载更多农药，负载效率更高。

4.4.4 PDAMNB-50 的探索过程和可能的形成机理

图 4-11 是 F108 和 F127 合成的空心 (图 4-11 a) 以及介孔 (图 4-11 b) PDA 微球

TEM 图。要提高农药装载率,就必须创造更大的装载空间。因此,我们将两种表面活性剂组合得到具有介孔-大孔的微球结构(图 4-11 c),并提出了介孔-大孔微球可能的形成机制。

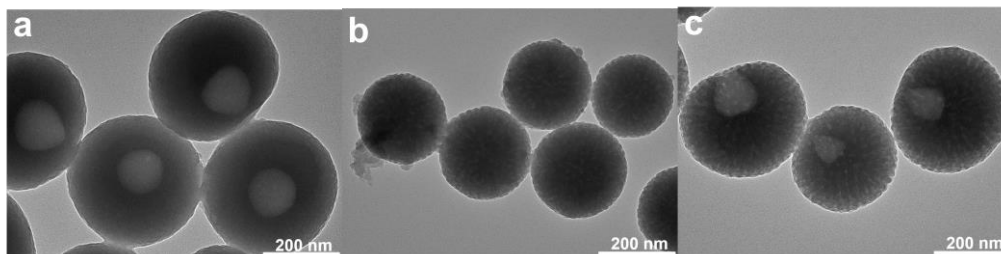


图 4-11 不同表面活性剂可形成的形态: (a) F108、(b) F127、(c) F127+F108

Figure 4-11 The morphologies that different surfactants can form: (a) F127, (b) F108 and (c) F127+F108

为了探究两种表面活性剂的作用,假设不同大小的球形胶束是由 F108/F127 形成的杂化胶束。然后,通过探索单个表面活性剂及其与 TMB 和 DA 形成的胶束来验证该假设。对于纯 F108,在 EtOH/H₂O 中可以形成球形胶束(图 4-12 a),但加入 TMB 后不能形成胶束,这可能与 F108 跟 TMB 之间具有较强的静电力有关。对于纯 F127,无论是单独存在还是与 TMB 和 DA 共同存在,都能形成均匀的球形胶束(图 4-12 b、c)。以上结果表明,单一表面活性剂在相同条件下不能形成两种不同的胶束,该体系中不同尺寸的胶束是由双表面活性剂 F108/F127 组成的杂化胶束。

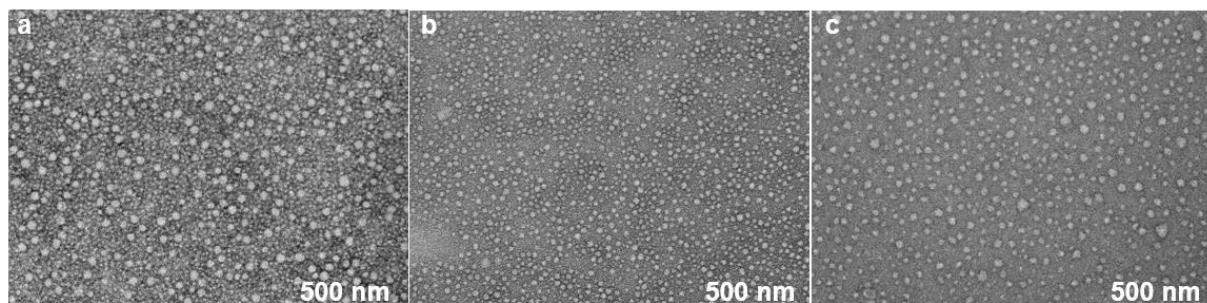


图 4-12 胶束 TEM: (a) F108、(b) F127、(c) F127/TMB/DA

Figure 4-12 TEM images of micelles: (a) F108, (b) F127, (c) F127/TMB/DA

图 4-13 为 PDAMNB-50 的形成过程。首先,双软模板 F108/F127 在 50% EtOH/H₂O 混合物中形成不同尺寸(34、8 nm)的球形胶束(图 4-13 a、b)。添加 TMB 和 DA 后,F108/F127/TMB/DA 球形胶束尺寸(43、10 nm)增大(图 4-13 c)。其次,加入氨水后,DA 在 10 分钟内迅速聚合形成 PDA 纳米粒子(图 4-13 d)。而大小球形杂化胶束则会直接在纳米颗粒上自组装聚合形成介孔纳米瓶结构。因此,纳米颗粒在 20 分钟内已经具有明显的 10 nm 和 30 nm 介孔结构(图 4-13 e)。随着时间的推移,瓶状孔径从 30 nm 左右的介孔逐渐增大到 120 nm 左右的大孔,这可能是由于大的杂化胶束相互融合形成的,而粒径则从 80 nm 左右增大到 350 nm 左右。小的杂化胶束

一直有序排列形成介孔结构。随着时间的推移，通道介孔也垂直发育，但孔径保持相对恒定在 10 nm（图 4-13 e-i）。最后，去除表面活性剂后，在双溶剂体系介导下，F108/F127 双表面活性剂协同作用下，通过 DA 聚合形成 PDAMNB-50。

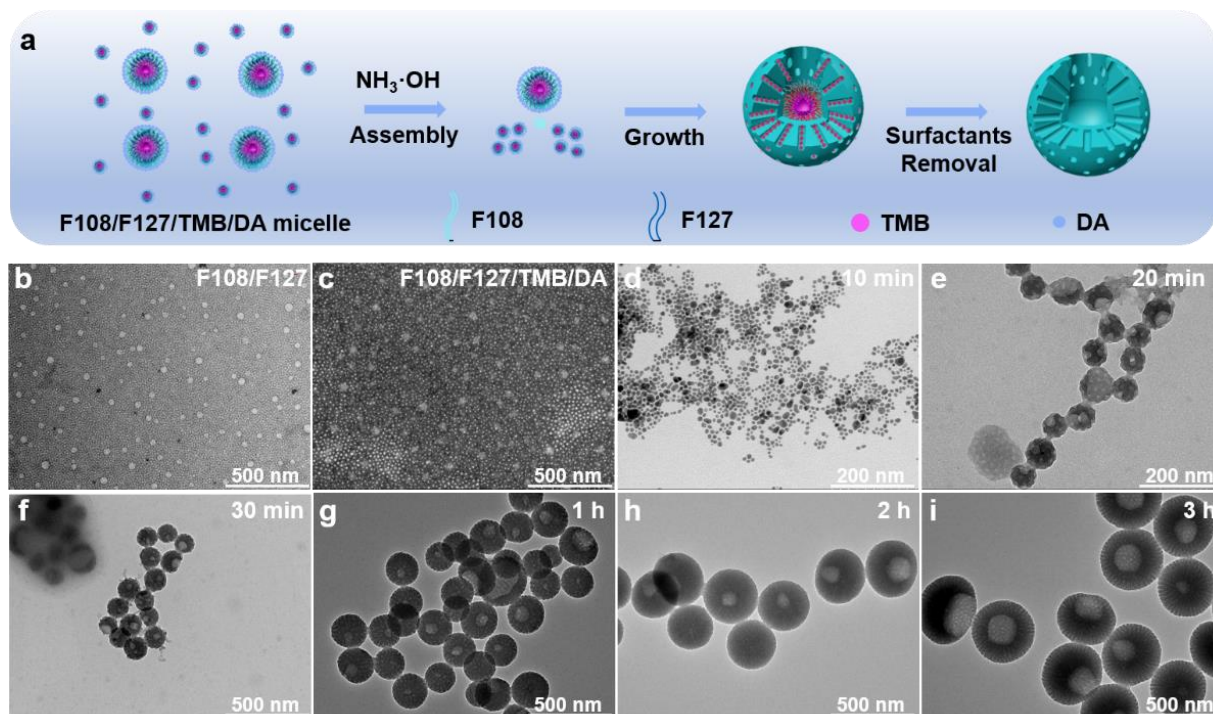


图 4-13 (a) MNBs 可能形态形成的示意图。(b) F108/F127 胶束和(c) F108/F127/TMB/DA 胶束的 TEM 图像和 (d-i) PADMNB-50 生长过程中的中间形态

Figure 4-13 (a) Schematic diagram of a possible morphologic formation of MNBs. TEM images of (b) F108/F127 micelles and (c) F108/F127/TMB/DA micelles and (d-i) intermediate morphology of PADMNB-50 during growth.

4.4.5 KM@PDAMNB-50 材料的缓释性能及动力学模型模拟

首先，研究了中性环境下 KM 和 KM@PDAMNB-50 在室温下的释放行为。如图 4-14 (a) 所示，KM 在溶剂中累计释放量为 93.63%，10 h 后达到释放平衡，而 KM@PDAMNB-50 在 288 h 后达到释放平衡，累计释放量为 87%，最长释放时间为 336 h。KM@PDAMNB-50 在不同 pH 值和温度下的释放行为如图 4-14 (b、c) 所示。330 h 后，pH 为 4、5、6 和 7 时，KM@PDAMNB-50 的累积释放量分别为 59.74%、73.80、76.76 和 97.72%。在 25、30 和 35℃ 条件下，276 h 时 KM@PDAMNB-50 中 KM 的累积释放量分别为 90%、93% 和 98%。上述结果表明，与 KM 相比，KM@PDAMNB-50 的缓释作用明显延长。

表 4-6 KM@PDAMNB-50 的累积释放曲线的动力学拟合结果

Table 4-6 Kinetic fitting results of cumulative release curves of KM@PDAMNB-50

Kinetic	Temperature	pH	Fitting equation	R ²
Zero-order	RT	7	y=12.41+0.27x	0.9356
	25°C	7	y=33.61+0.32x	0.8790
	30°C	7	y=22.51+0.33x	0.8613
	35°C	7	y=33.61+0.31x	0.7446
	RT	4	y=9.03+0.17x	0.9413
	RT	5	y=10.34+0.23x	0.9212
	RT	6	y=15.36+0.23x	0.8530
First-order	RT	7	y=22.47+0.28x	0.8853
	RT	7	y=96.92(1-e ^{-0.0069x})	0.9925
	25°C	7	y=88.48(1-e ^{-0.016x})	0.9762
	30°C	7	y=91.57(1-e ^{-0.018x})	0.9651
	35°C	7	y=93.43(1-e ^{-0.043x})	0.9689
	RT	4	y=64.26(1-e ^{-0.0067x})	0.9863
	RT	5	y=82.70(1-e ^{-0.0068x})	0.9936
Higuchi	RT	6	y=80.60(1-e ^{-0.0096x})	0.9818
	RT	7	y=100.06(1-e ^{-0.01x})	0.9796
	RT	7	y=5.30x ^{1/2} -5.26	0.9909
	25°C	7	y=5.86x ^{1/2} +1.73	0.9817
	30°C	7	y=5.98x ^{1/2} +5.52	0.9756
	35°C	7	y=5.92x ^{1/2} +15.61	0.9134
	RT	4	y=3.35x ^{1/2} -1.69	0.9966
Korsmeyer-Peppas	RT	5	y=4.46x ^{1/2} -4.11	0.9526
	RT	6	y=4.66x ^{1/2} -0.53	0.9587
	RT	7	y=5.63x ^{1/2} +3.36	0.9897
	RT	7	y= 3.23x ^{0.58}	0.9910
	25°C	7	y= 7.84x ^{0.45}	0.9858
	30°C	7	y= 10.37x ^{0.41}	0.9858
	35°C	7	y= 18.63x ^{0.31}	0.9632
Korsmeyer-Peppas	RT	4	y= 2.47x ^{0.55}	0.9976
	RT	5	y= 2.81x ^{0.57}	0.9827
	RT	6	y= 5.10x ^{0.48}	0.9591
	RT	7	y= 8.08x ^{0.44}	0.9931

为了进一步探究缓释农药的作用机理，采用了四种拟合方程（零阶、一阶、Higuchi 和 Korsmeyer-Peppas 方程）对不同情况下的释放数据进行了拟合。模拟结果如表 4-6 和图 4-14 (d-f) 所示，KM@PDAMNB-50 在 35°C、pH 5、pH 6 和无控制变量的情况下，其累积释放曲线符合一阶动力学模型，回归系数 (R²) 分别为 0.9689、0.9936、0.9818、0.9925。其余情况下，KM@PDAMNB-50 (25°C、30°C、pH 4、pH 7) 符合 Korsmeyer-Peppas 动力学模型，回归系数分别为 0.9858、0.9258、0.9976、0.9931。只有当 T=35°C，n < 0.43 时，农药释放符合 Fickian 扩散机理，浓度差是影响释放 KM 的主要因素。其余实例 (25、30°C、pH 4、5、6 和 7) 均符合 Non-Fickian 扩散机理，表明 KM@PDAMNB-50 的释放以扩散机理为主，侵蚀机理为辅。浓度差是扩散机制的主要驱动力。其中，表 4-6 中 RT 为室温，加粗 R² 为拟合最佳。

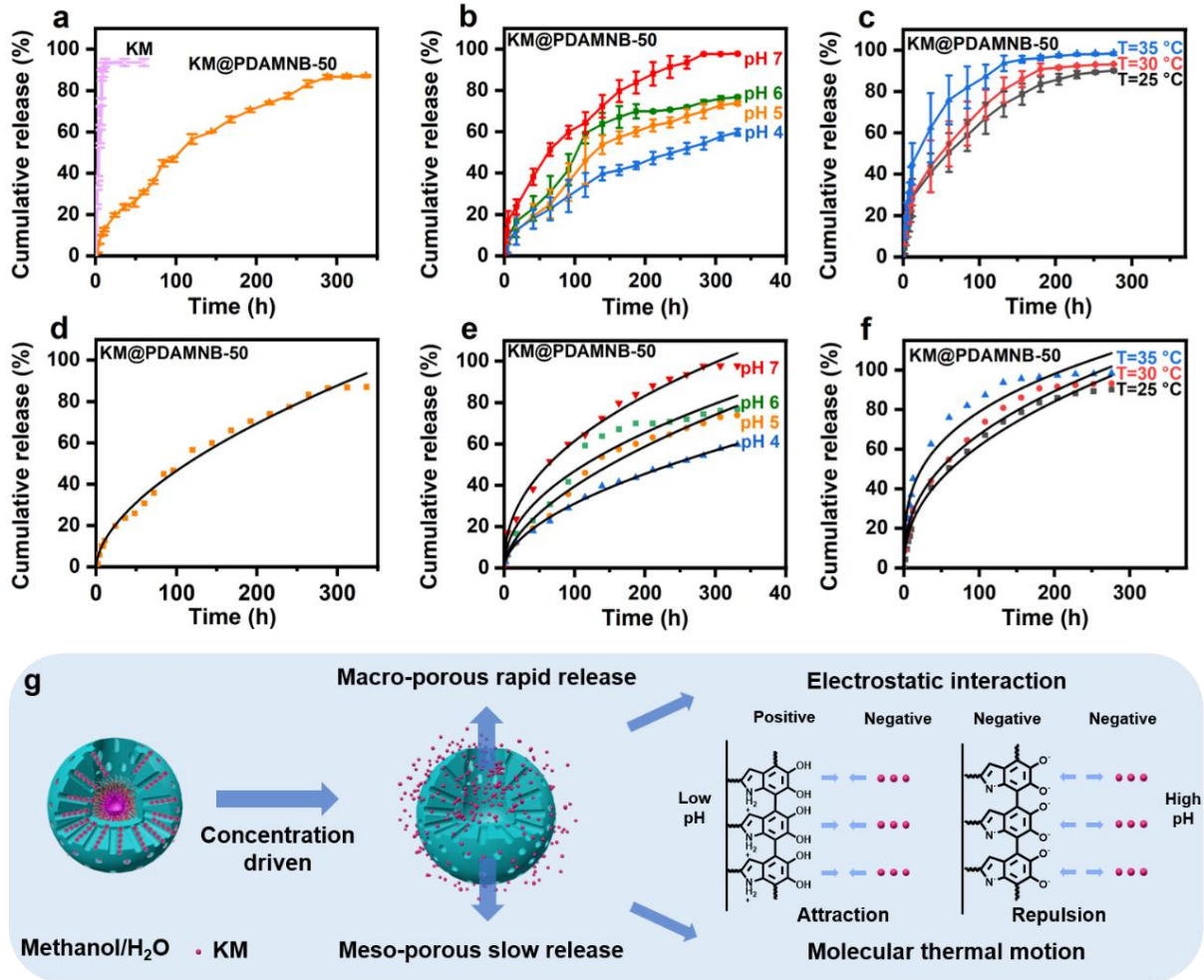


图 4-14 (a) 中性溶液下 KM, KM@PDAMNB-50 的释放行为, 不同 (b) pH 值和 (c) 温度下的释放行为; (d) 中性溶液下和不同 (e) pH 值以及 (f) 温度 KM@PDAMNB-50 累积释放曲线的 Korsmeier-Peppas 模型拟合, (g) 农药释放机理

Figure 4-14 (a) Release behaviors of KM, KM@PDAMNB-50 under neutral solution. Release behaviors of different (b) pH values and (c) temperatures, (d) Korsmeier-Peppas model fitting of cumulative release curves of KM@PDAMNB-50 under neutral solution and different (e) pH values and (f) temperatures

图 4-14 (g) 主要为农药释放机理图。在图中, KM 的释放主要由浓度差驱动。由于独特的空间结构, KM@PDAMNB-50 微孔通道中的 KM 释放速度较快, 而介孔通道中的 KM 释放速度较慢。KM@PDAMNB-50 的释放行为可分为两个阶段。KM@PDAMNB-50 的第一阶段释放是由于开腔爆发释放和介孔持续释放的共同作用, 在短时间内达到治疗浓度, 而第二阶段只有介孔释放, 长期抑菌杀菌, 帮助植物自抑菌和恢复。图 4-14 (a) 中的释放曲线也证实了这一点。pH 值对农药释放的影响如图 4-14 (g) 所示。在较低的 pH 值下, KM@PDAMNB-50 表面的氨基会去质子化带正电, 吸引带负电的 KM, 导致释放减慢。在高 pH 值下, KM@PDAMNB-50 表面的氨基和羟基发生质子化, 带负电荷, 从而与同样带负电荷的 KM 产生静电相互作用, 相互排

斥, 导致 KM@PDAMNB-50 中 KM 的释放速率加快。^[173]同时, 可以明显看出, 随着温度的升高, 释放速率和释放总量都增加, 释放平衡更快发生。这是由于温度升高引起的分子热运动增加的结果, 这促进了农药从孔向外扩散。综上所述, 农药释放率与溶液 pH 值和温度直接相关。

4.4.6 KM@PDAMNB-50 纳米材料接触角粘附性和润湿性研究

我们通过接触角来验证 KM@PDAMNB-50 在表界面上的一系列性能。首先, 我们用 KM@PDAMNB-50 沉积在不同基底材料, 相比较原本的基底材料, 包覆后的材料因 KM@PDAMNB-50 的附着而呈现黑色, 说明材料被聚多巴胺成功包覆, 具有良好的粘附性以及广泛的粘附能力。随后对这些基底材料进行接触角的测量, 我们观察到包覆后的材料 (PTFE、PVC、Si、Glass) 接触角有一定的下降, 这表明涂层具有优异的润湿性和基材亲和性。

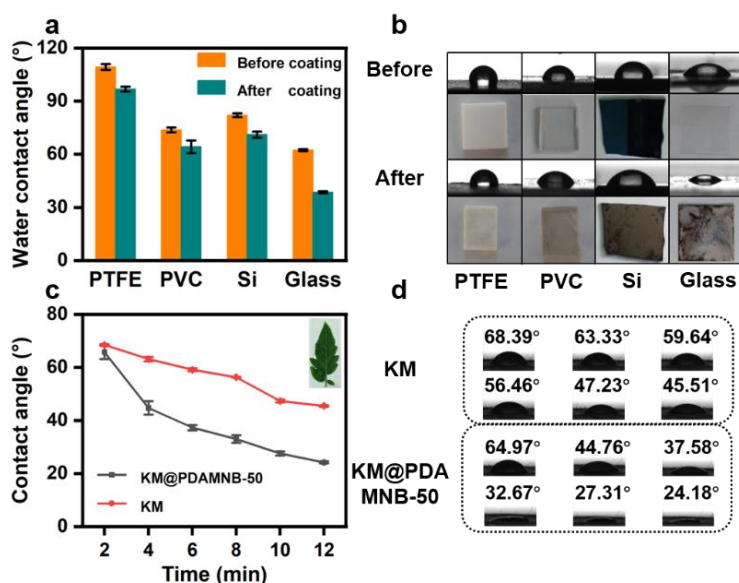


图 4-15 (a) PDAMNB-50 涂层基材前后接触角; (b) 基材照片及接触角图像; (c) 叶片上 KM、KM@PDAMNB-50 的动态接触角变化; (d) 番茄叶片上 KM, KM@PDAMNB-50 的图像

Figure 4-15 (a) Before and after contact angles of the PDAMNB coating substrate and (b) photograph of the substrate and images of contact angles. (c) Dynamic contact angle change of KM, KM@PDAMNB-50 on leaves and (d) images of KM, KM@PDAMNB-50 on tomato leaves

其次, 使用 KM@PDAMNB-50 样品对目标作物叶片上进行动态接触角测试, 经过相同时间的间隔 (2 min), 我们发现, KM 的接触角从 68.42° 变为 45.43°, 而 KM@PDAMNB-50 悬浮液的接触角从 65.66° 变为 24.17°, KM@PDAMNB-50 与 KM 对比动态接触角大幅下降, 展现出了悬浮液优异的润湿能力。结果充分证实了

KM@PDAMNB-50 增加了作物叶片对 KM 的吸收，提高了 KM 的沉积和利用效率。

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

图 4-16 (a) 为水、KM 悬浮液、KM@PDAMNB-50 悬浮液的表面张力图，由图可知，水、KM 悬浮液、KM@PDAMNB-50 悬浮液的表面张力值依次降低，其值分别为 72.6、62.24、55.41 N/m，证明改性后的材料 KM@PDAMNB-50 对比原药 KM 以及常规水溶性农药可以更加快速的润湿其目标基底。图 4-16 (b-d) 显示的水、KM 和 KM@PDAMNB-50 样品的悬浮液液滴分别撞击疏水基底聚四氟乙烯的初始、反弹和最终形态、撞击疏水性叶片表面初始，最大铺展和最终形态。在聚四氟乙烯基底上，发现水滴撞击基底后反弹高度均高于 KM 和 KM@PDAMNB-50 样品，发现绝大部分水滴被基底反弹，而 KM 与 KM@PDAMNB-50 液滴只有小部分被反弹，且反弹高度较低。图 4-16 (e-g) 表示了为水、KM 悬浮液、KM@PDAMNB-50 悬浮液在叶片上的弹跳，分析这两者在疏水性叶片上的弹跳行为，研究发现，当水滴、KM 液滴撞击叶片时会发生碎裂，形成多个卫星液滴分散在叶片表面，而 KM@PDAMNB-50 液滴却完全平铺在叶面上，完全润湿叶片。综上，我们可知 KM@PDAMNB-50 液滴与 KM 液滴相比，润湿面积大，反弹能力弱，可以证明 KM@PDAMNB-50 具有较好的抑制反弹性能和优异润湿性能。

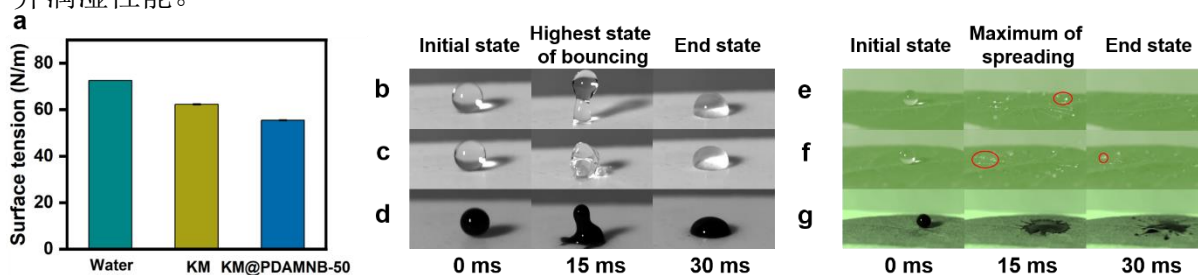


图 4-16 (a) 水、KM 和 KM@PDAMNB-50 的表面张力及其高速撞击 (b-d) 疏水性固体和 (e-g) 疏水性树叶表面时的弹跳和粘附行为

Figure 4-16 (a) Surface tension of water, KM and KM@PDAMNB-50 and its bouncing and adhesion behavior of high-speed impinging on the surface of (b-d) a hydrophobic solid and (e-g) hydrophobic leaves

4.5 本章小结

(1) 本章通过溶剂介导的聚合诱导自组装制备了聚多巴胺介孔纳米瓶，并原位负载了醚菌酯，制备了 KM@PDAMNB-50。通过 FTIR、BET、XPS、TEM、SEM 等表征方法对材料进行了表征，证明了 PDAMNB-50 因其特殊的瓶腔和外部介孔和 PDA 与

KM 分子之间作用力将 KM 负载。

(2) 本章研究了 KM@PDAMNB-50 的载药能力以及释放性能, 结果来看, KM@PDAMNB-50 具有优异的载药性 (49.25%) 和持久的缓释性, 包封率为 12.32%, 300 h 后仍能检测到 KM 的有效成分, 还模拟了动力学曲线模型, 释放模型表明农药释放以扩散为主, 侵蚀为辅。

(3) 本章研究了 KM@PDAMNB-50 的粘附性和沉积性, 结果表明, KM@PDAMNB-50 悬浮液的接触角从 65.66° 变为 24.17° , KM@PDAMNB-50 液滴却可完全润湿叶面, 具有优异的粘附性和沉积效率, 可有效抑制液滴反弹。因此, KM@PDAMNB-50 在不同环境下的稳定释放性、粘附性和基质亲和性, 从多方面提高了农药的利用率, 在纳米农药递送领域具有广阔的应用前景。

第5章 结论与展望

5.1 结论

为针对农药因施用不当而造成的浪费以及对生态环境的持续污染。从延长农药的作用时间为出发点，增加农药的粘附性和润湿性为落脚点，采用不同的制备方法—原位聚合和原位包覆两种手段建立了醚菌酯、噻呋酰胺纳米载药体系。以多酚类材料为载体，结合多巴胺氧化自聚和酚醛缩合的典型特征，合成了具有不同结构的纳米农药缓释材料，这些材料具有缓释性、粘附性、抑制液滴反弹等特性。主要的研究工作及结论如下：

(1) 第一章通过多巴胺氧化自聚合形成涂层包覆在农药液滴表面，使用合适的油相以及表面活性剂，制备两种约 180 nm 的聚多巴胺纳米载药胶囊，并对其进行了结构表征，证明纳米胶囊体系的成功制备。对两种纳米胶囊分别进行了缓释行为研究，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。随后，筛选复配农药助剂制备了相对应纳米胶囊悬浮液。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。聚多巴胺纳米胶囊的制备简单易行，为农药缓释剂领域提供一个可行计划。

(2) 第二章通过碱引发酚醛缩合制备了间苯二酚-甲醛介孔纳米球，并且在制备的过程中原位负载了噻呋酰胺，经过 SEM、TEM、FT-IR、XPS 等表征方法测定，得到了粒径约 400 nm 纳米材料。本章研究了 THI@RF 介孔球的载药能力和不同温度、pH 值释放情况下的释放性能及其释放数据的模型拟合。结果来看，THI@RF 负载率可达 33.78%，包封率为 6.75%，持续释放 96 h 达到释放平衡，pH 和温度与噻呋酰胺的释放速率呈正相关，释放模型表明农药释放绝大部分情况以扩散为主，侵蚀为辅。同时还研究了 THI@RF 介孔球的粘附性和沉积性，接触角和弹跳结果表明，THI@RF 介孔球具有优异的粘附性和沉积效率，具有直接润湿材料的趋势，可有效抑制液滴反弹。

(3) 第三章通过溶剂介导聚合诱导自组装法制备了聚多巴胺介孔纳米瓶，并原位负载了醚菌酯，制备出载药介孔纳米瓶 KM@PDAMNB-50。通过 FT-IR、BET、XPS、TEM、SEM 等表征方法对材料进行了表征，证明了 PDAMNB-50 因其特殊的瓶腔和外部介孔和 PDA 与 KM 分子之间作用力将 KM 负载。研究了 KM@PDAMNB-50 的载药

能力以及释放性能, 结果来看, KM@PDAMNB-50 具有优异的载药性 (49.25%) 和持久的缓释性, 包封率为 12.32%, 300 h 后仍能检测到 KM 的有效成分, 还模拟了动力学曲线模型, 释放模型表明农药释放以扩散为主, 侵蚀为辅。紧接着研究了 KM@PDAMNB-50 的粘附性和沉积性, 结果表明, 其具有优异的粘附性和沉积效率, 可有效抑制液滴反弹。因此, KM@PDAMNB-50 在不同环境下的稳定释放性能、优异的粘附性和基质亲和性从多方面提高了农药的利用率, 在纳米农药递送领域具有广阔的应用前景

通过比对二三章内容可知, THI@RF 负载率可达 33.78%, 持续释放 96 h 达到释放平衡, 而 KM@PDAMNB-50 负载率 49.25%, 释放 300 h 后仍能检测; 聚多巴胺介孔纳米瓶负载量、释放量以及释放时长高于酚醛介孔纳米球, 主要原因是特殊的瓶腔和外部介孔和材料与药物分子之间的氢键作用力以及 π - π 共轭。THI@RF 在叶片上的动态接触角数值为 32.53° 高于 KM@PDAMNB-50 在叶片上的接触角数值 24.17° , 主要原因是聚多巴胺携带有酚醛介孔球不具有的亲水的氨基基团, 使得聚多巴胺材料在润湿性与粘附性上更胜一筹。最后, 由于多酚化合物特殊的理化性质以及广泛来源, 使其能够在农药缓释领域有所建树。

5.2 展望

甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂对作物中的真菌有较高的杀灭效果。然而, 由于其特殊的理化性质、不正确的使用方法和环境因素 (如易光解或水解、喷洒、浇水、温度和湿度等), 只能发挥 10~40% 的药效。农药利用率低, 增加了农药用量, 高剂量农药的使用不仅会导致作物产生抗药性, 还会在作物体内蓄积, 从而影响人体健康。为解决利用率低、用量大等问题, 本文将多酚聚合物与农药结合, 制成的纳米农药缓释剂进行应用, 给农药的可持续发展增添了一个可行的方向。基于此工作, 以下几点还需做进一步探究。

(1) 实际应用以及工业化还需要大量的材料代替以及优化。

(2) 在农药实际的应用中, 粘附以及弹跳不可控因素较多, 应模拟现实情况进大量实验以近似现实情况。

(3) 纳米瓶结构-性能关系和成孔机制还需进一步探究, 表面活性剂均为商用, 可以设计的独特表面活性剂以加深对机制的理解。

参考文献

- [1] Zhao X, Cui H, Wang Y, et al. Development strategies and prospects of nano-based smart pesticide formulation [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(26): 6504-6512.
- [2] Ding Y, Wang Q, Zhu G, et al. Application and perspectives of nanopesticides in agriculture [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2023, 25(8).
- [3] Singh G, Ramadass K, Sooriyakumar P, et al. Nanoporous materials for pesticide formulation and delivery in the agricultural sector [J]. *Journal of Controlled Release*, 2022, 343: 187-206.
- [4] Anke T, Oberwinkler F, Steglich W, et al. The strobilurins-new antifungal antibiotics from the basidiomycete strobilurus tenacellus [J]. *The Journal of Antibiotics*, 1977, 30(10): 806-810.
- [5] Nakatsuji H, Kamada R, Kitaguchi H, et al. Dehydration - type Ti - Claisen Condensation (Carbonhomologation) of α - Heteroatom - substituted Acetates with Alkyl Formates: Utilization as (Z) - Stereodefined Cross - coupling Partners and Application to Concise Synthesis of Strobilurin A [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2017, 359(21): 3865-3879.
- [6] Popovsky V A, Stepanov A V, Grigorieva N Y. Preparation of (2E,4E)-2-(2-benzyloxyethyl)-5-(3-methoxy-4-chlorophenyl)penta-2,4-dienal as a key intermediate in the synthesis of strobilurin B [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2012, 61(8): 1616-1621.
- [7] 王维伟. 脲菌酯及其类似物的合成与生物活性研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.
- [8] 李世林. 新型杀菌剂的合成及反应机理分析[D]. 长沙: 湖南大学, 2006.
- [9] 李薇. ^{14}C -苯醚菌酯在黄瓜中的吸收运转、定向积累和代谢研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [10] Barragan A M, Soudackov A V, Luthey-Schulten Z, et al. Theoretical Description of the Primary Proton-Coupled Electron Transfer Reaction in the Cytochrome bc1 Complex [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(2): 715-723.
- [11] Gisi U, Sierotzki H, Cook A, et al. Mechanisms influencing the evolution of resistance to Qo inhibitor fungicides [J]. *Pest Management Science*, 2002, 58(9): 859-867.
- [12] Sierotzki H. Respiration Inhibitors: Complex III [J]. *Fungicide Resistance in Plant Pathogens*, 2015: 119-143.
- [13] Lee J H, Kim Y C. Strobilurin fungicides activate plant defense against viral and

- bacterial infections and improve plant vigor [J]. *Journal of Plant Diseases and Protection*, 2022, 129(5): 1031-1040.
- [14] 崔凯, 马洁洁, 丁志远, et al. 杀菌剂噻呋酰胺的合成工艺研究 [J]. *应用化工*, 2013, 42(08): 1454-1456+1460.
- [15] 翟丽菲. 稻田常用农药在水稻上的沉积量差异及残留动态研究[D]. 南宁: 广西大学, 2018.
- [16] 牟文君. 水稻纹枯病菌对噻呋酰胺的抗性风险评估及抗性机制研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2022.
- [17] 张盈. 噻呋酰胺胁迫下稻田土壤微生物介导稻田土壤甲烷和氮物质循环机制研究 [D]. 长沙: 湖南农业大学, 2021.
- [18] Zhang N, Hu W, Hou R, et al. Enhanced fungicidal activity and mechanism of pyraclostrobin nanoparticle with reactive oxygen species responsiveness against *Rhizoctonia solani* [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 421: 138494.
- [19] 宋玉莹, 朱峰, 曹冲, et al. 负载噻呋酰胺的超分子水凝胶在水稻叶面的动态沉积行为 [J]. *农药学学报*, 2021, 23(05): 1004-1011.
- [20] Pan C, He J, Zhu J, et al. Corrosion Control by Carbon-Based Nanomaterials: A Review [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(3): 2515-2528.
- [21] Spanos A, Athanasiou K, Ioannou A, et al. Functionalized Magnetic Nanomaterials in Agricultural Applications [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(11): 3106.
- [22] Prasad R, Bhattacharyya A, Nguyen Q D. Nanotechnology in Sustainable Agriculture: Recent Developments, Challenges, and Perspectives [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2017, 8.
- [23] Vurro M, Miguel-Rojas C, Pérez-De-Luque A. Safe nanotechnologies for increasing the effectiveness of environmentally friendly natural agrochemicals [J]. *Pest Management Science*, 2019, 75(9): 2403-2412.
- [24] Bocca B, Barone F, Petrucci F, et al. Nanopesticides: Physico-chemical characterization by a combination of advanced analytical techniques [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2020, 146: 111816.
- [25] Kah M, Kookana R S, Gogos A, et al. A critical evaluation of nanopesticides and nanofertilizers against their conventional analogues [J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(8): 677-684.
- [26] Chen H, Zhi H, Liang J, et al. Development of leaf-adhesive pesticide nanocapsules with pH-responsive release to enhance retention time on crop leaves and improve utilization efficiency [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, 9(3): 783-792.
- [27] Jiang Y, Chen Y, Tian D, et al. Fabrication and characterization of lignin-xylan hybrid nanospheres as pesticide carriers with enzyme-mediated release property [J]. *Soft Matter*, 2020, 16(39): 9083-9093.

- [28] Zhang Z-J, Shang X-F, Yang L, et al. Engineering of Pegylated Camptothecin Into Nanomicelles and Supramolecular Hydrogels for Pesticide Combination Control [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 7.
- [29] Luo J, Gao Y, Liu Y, et al. Self-Assembled Degradable Nanogels Provide Foliar Affinity and Pinning for Pesticide Delivery by Flexibility and Adhesiveness Adjustment [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(9): 14598-14609.
- [30] Liu H, Zhu Y, Zhang C, et al. Electrospun nanofiber as building blocks for high-performance air filter: A review [J]. *Nano Today*, 2024, 55: 102161.
- [31] Nuruzzaman M, Rahman M M, Liu Y, et al. Nanoencapsulation, Nano-guard for Pesticides: A New Window for Safe Application [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(7): 1447-1483.
- [32] Li C, Han Y, Gao T, et al. Insecticidal activity of metallic nanopesticides synthesized from natural resources: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2023, 21(2): 1141-1176.
- [33] Khandelwal N, Barbole R S, Banerjee S S, et al. Budding trends in integrated pest management using advanced micro- and nano-materials: Challenges and perspectives [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 184: 157-169.
- [34] Balaji A P B, Mishra P, Suresh Kumar R S, et al. Nanoformulation of poly(ethylene glycol) polymerized organic insect repellent by PIT emulsification method and its application for Japanese encephalitis vector control [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2015, 128: 370-378.
- [35] Pink D L, Foglia F, Barlow D J, et al. The Impact of Lipid Digestion on the Dynamic and Structural Properties of Micelles [J]. *Small*, 2021, 17(6): 2004761.
- [36] Kikionis S, Ioannou E, Konstantopoulou M, et al. Electrospun Micro/Nanofibers as Controlled Release Systems for Pheromones of *Bactrocera oleae* and *Prays oleae* [J]. *Journal of Chemical Ecology*, 2017, 43(3): 254-262.
- [37] Li X, Chen Y, Xu J, et al. Advanced nanopesticides: Advantage and action mechanisms [J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2023, 203.
- [38] Das S, Chaudhury A. Recent Advances in Lipid Nanoparticle Formulations with Solid Matrix for Oral Drug Delivery [J]. *AAPS PharmSciTech*, 2011, 12(1): 62-76.
- [39] Dong J, Chen W, Qin D, et al. Cyclodextrin polymer-valved MoS₂-embedded mesoporous silica nanopesticides toward hierarchical targets via multidimensional stimuli of biological and natural environments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126404.
- [40] Zhi H, Chen H, Yu M, et al. Layered Double Hydroxide Nanosheets Improve the Adhesion of Fungicides to Leaves and the Antifungal Performance [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(4): 5316-5325.

- [41] Wang L, Li X, Zhang G, et al. Oil-in-water nanoemulsions for pesticide formulations [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 314(1): 230-235.
- [42] Gutiérrez J M, González C, Maestro A, et al. Nano-emulsions: New applications and optimization of their preparation [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2008, 13(4): 245-251.
- [43] 陈充抒, 梁艳, 梁莉, et al. 纳米混悬剂的制备、表征及其应用研究进展 [J]. *武警医学*, 2013, 24(04): 358-361.
- [44] 华乃震, 林雨佳. 影响农药悬浮剂物理稳定性因素和对策(I) [J]. *农药*, 2012, 51(02): 90-94.
- [45] 高德霖. 农药悬浮剂的物理稳定性问题 [J]. *江苏化工*, 1997(05): 1-5.
- [46] 卜元卿, 王智畅, 智勇, et al. 农药制剂中助剂使用状况调研及风险分析 [J]. *农药*, 2014, 53(12): 932-936.
- [47] Castro M J L, Ojeda C, Cirelli A F. Advances in surfactants for agrochemicals [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2014, 12(1): 85-95.
- [48] 张宗俭. 农药助剂的应用与研究进展 [J]. *农药科学与管理*, 2009, 30(01): 42-47.
- [49] 林跃琪. 木质素分散剂制备阿维菌素纳米悬浮剂的应用基础研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2022.
- [50] 陈伟兴, 张争争, 章文刚, et al. T 酸反萃液混合甲基萘磺化物制备分散剂 MF 的新工艺 [J]. *染料与染色*, 2020, 57(03): 32-34.
- [51] Wang C-Y, Yang J, Qin J-C, et al. Eco-Friendly Nanoplatfoms for Crop Quality Control, Protection, and Nutrition [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(9): 2004525.
- [52] Zhou J, Liu G, Guo Z, et al. Stimuli-responsive pesticide carriers based on porous nanomaterials: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455.
- [53] Kumar S, Nehra M, Dilbaghi N, et al. Nano-based smart pesticide formulations: Emerging opportunities for agriculture [J]. *Journal of Controlled Release*, 2019, 294: 131-153.
- [54] Yang X-Y, Chen L-H, Li Y, et al. Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(2): 481-558.
- [55] Zhou J, Liu G, Guo Z, et al. Stimuli-responsive pesticide carriers based on porous nanomaterials: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140167.
- [56] 丁莹. 氧化还原响应性纳米啉虫脒农药对作物害虫的防控[D]. 无锡: 江南大学, 2023.
- [57] Zhao P, Yuan W, Xu C, et al. Enhancement of Spirotetramat Transfer in Cucumber Plant Using Mesoporous Silica Nanoparticles as Carriers [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(44): 11592-11600.
- [58] Zhu F, Liu X, Cao L, et al. Uptake and Distribution of Fenoxanil-Loaded Mesoporous Silica Nanoparticles in Rice Plants [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2018,

- 19(10): 2854.
- [59] Lin K, Gan Y, Zhu P, et al. Hollow mesoporous polydopamine nanospheres: synthesis, biocompatibility and drug delivery [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(28): 285602.
- [60] Chen F, Xing Y, Wang Z, et al. Nanoscale Polydopamine (PDA) Meets π - π Interactions: An Interface-Directed Coassembly Approach for Mesoporous Nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2016, 32(46): 12119-12128.
- [61] Xing Y, Zhang J, Chen F, et al. Mesoporous polydopamine nanoparticles with co-delivery function for overcoming multidrug resistance via synergistic chemophotothermal therapy [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(25): 8781-8790.
- [62] Wang Y, Song S, Lu T, et al. Oxygen-supplementing mesoporous polydopamine nanosponges with WS₂ QDs-embedded for CT/MSOT/MR imaging and thermoradiotherapy of hypoxic cancer [J]. *Biomaterials*, 2019, 220: 119405.
- [63] Wu D, Duan X, Guan Q, et al. Mesoporous Polydopamine Carrying Manganese Carbonyl Responds to Tumor Microenvironment for Multimodal Imaging-Guided Cancer Therapy [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(16): 1900095.
- [64] Wang Z, Zhang J, Chen F, et al. Fluorescent miRNA analysis enhanced by mesopore effects of polydopamine nanoquenchers [J]. *Analyst*, 2017, 142(15): 2796-2804.
- [65] Tang J, Liu J, Li C, et al. Synthesis of Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Spheres with Extra-Large Pores through Assembly of Diblock Copolymer Micelles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(2): 588-593.
- [66] Chen X, Dam M A, Ono K, et al. A Thermally Re-mendable Cross-Linked Polymeric Material [J]. *Science*, 2002, 295(5560): 1698-1702.
- [67] Sun X, Li Y. Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(5): 597-601.
- [68] Fang Y, Gu D, Zou Y, et al. A Low-Concentration Hydrothermal Synthesis of Biocompatible Ordered Mesoporous Carbon Nanospheres with Tunable and Uniform Size [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(43): 7987-7991.
- [69] Lu A-H, Li W-C, Hao G-P, et al. Easy Synthesis of Hollow Polymer, Carbon, and Graphitized Microspheres [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(9): 1615-1618.
- [70] Aricò A S, Bruce P, Scrosati B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices [J]. *Nature Materials*, 2005, 4(5): 366-377.
- [71] Liang C, Li Z, Dai S. Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(20): 3696-3717.
- [72] Liu J, Qiao S Z, Liu H, et al. Extension of The Stöber Method to the Preparation of Monodisperse Resorcinol-Formaldehyde Resin Polymer and Carbon Spheres [J].

- Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(26): 5947-5951.
- [73] Zhang F, Meng Y, Gu D, et al. A Facile Aqueous Route to Synthesize Highly Ordered Mesoporous Polymers and Carbon Frameworks with Ia3d Bicontinuous Cubic Structure [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(39): 13508-13509.
- [74] Dong Y-R, Nishiyama N, Egashira Y, et al. Basic Amid Acid-Assisted Synthesis of Resorcinol – Formaldehyde Polymer and Carbon Nanospheres [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(14): 4712-4716.
- [75] Lu A-H, Spliethoff B, Schüth F. Aqueous Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon via Self-Assembly Catalyzed by Amino Acid [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(16): 5314-5319.
- [76] Li M, Xue J. Ordered mesoporous carbon nanoparticles with well-controlled morphologies from sphere to rod via a soft-template route [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 377(1): 169-175.
- [77] Zhang X, Li Y, Cao C. Facile one-pot synthesis of mesoporous hierarchically structured silica/carbon nanomaterials [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(28): 13918-13921.
- [78] Chen A, Li Y, Yu Y, et al. Synthesis of mesoporous carbon nanospheres for highly efficient adsorption of bulky dye molecules [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(14): 7016-7028.
- [79] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings [J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426-430.
- [80] You H, Liu X, Li Z, et al. Recent advances on the construction of multidimensional polydopamine-based nanostructures [J]. *European Polymer Journal*, 2023, 196: 112319.
- [81] Lin Q, Gourdon D, Sun C, et al. Adhesion mechanisms of the mussel foot proteins mfp-1 and mfp-3 [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2007, 104(10): 3782-3786.
- [82] Topolniak I, Elert A M, Knigge X, et al. High-Precision Micropatterning of Polydopamine by Multiphoton Lithography [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(18): 2109509.
- [83] Yang S H, Kang S M, Lee K-B, et al. Mussel-Inspired Encapsulation and Functionalization of Individual Yeast Cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(9): 2795-2797.
- [84] Huang L, Liu M, Huang H, et al. Recent Advances and Progress on Melanin-like Materials and Their Biomedical Applications [J]. *Biomacromolecules*, 2018, 19(6): 1858-1868.
- [85] Farnad N, Farhadi K, Voelcker N H. Polydopamine Nanoparticles as a New and Highly Selective Biosorbent for the Removal of Copper (II) Ions from Aqueous Solutions [J].

- Water, Air, & Soil Pollution, 2012, 223(6): 3535-3544.
- [86] Iqbal Z, Alsudir S, Miah M, et al. Rapid CE-UV binding tests of environmentally hazardous compounds with polymer-modified magnetic nanoparticles [J]. ELECTROPHORESIS, 2011, 32(16): 2181-2187.
- [87] Huang Q, Chen J, Liu M, et al. Polydopamine-based functional materials and their applications in energy, environmental, and catalytic fields: State-of-the-art review [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387: 124019.
- [88] Molnár Á. Polydopamine – its Prolific Use as Catalyst and Support Material [J]. ChemCatChem, 2020, 12(10): 2649-2689.
- [89] Li Y, Qin C, Chen C, et al. Highly sensitive phenolic biosensor based on magnetic polydopamine-laccase-Fe₃O₄ bionanocomposite [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 168: 46-53.
- [90] Liu Y, Ai K, Lu L. Polydopamine and Its Derivative Materials: Synthesis and Promising Applications in Energy, Environmental, and Biomedical Fields [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(9): 5057-5115.
- [91] Lee H A, Ma Y, Zhou F, et al. Material-Independent Surface Chemistry beyond Polydopamine Coating [J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52(3): 704-713.
- [92] Bernsmann F, Ball V, Addiego F, et al. Dopamine–Melanin Film Deposition Depends on the Used Oxidant and Buffer Solution [J]. Langmuir, 2011, 27(6): 2819-2825.
- [93] Jiang J, Zhu L, Zhu L, et al. Surface Characteristics of a Self-Polymerized Dopamine Coating Deposited on Hydrophobic Polymer Films [J]. Langmuir, 2011, 27(23): 14180-14187.
- [94] Hong S, Na Y S, Choi S, et al. Non-Covalent Self-Assembly and Covalent Polymerization Co-Contribute to Polydopamine Formation [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(22): 4711-4717.
- [95] Ryu J H, Messersmith P B, Lee H. Polydopamine Surface Chemistry: A Decade of Discovery [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(9): 7523-7540.
- [96] Liebscher J, Mrówczyński R, Scheidt H A, et al. Structure of Polydopamine: A Never-Ending Story? [J]. Langmuir, 2013, 29(33): 10539-10548.
- [97] Wang Z, Yang H-C, He F, et al. Mussel-Inspired Surface Engineering for Water-Remediation Materials [J]. Matter, 2019, 1(1): 115-155.
- [98] 王琪. 基于没食子多酚成分的 pH 响应型-BiG@MCs 纳米靶向载药平台的构建及其应用研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2022.
- [99] Guo D, Xiao Y, Li T, et al. Fabrication of high-performance composite nanofiltration membranes for dye wastewater treatment: mussel-inspired layer-by-layer self-assembly [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 560: 273-283.
- [100] Xiao Y, Zhang W, Jiao Y, et al. Metal-phenolic network as precursor for fabrication of

- metal-organic framework (MOF) nanofiltration membrane for efficient desalination [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 624: 119101.
- [101] Zhang W, Guo D, Li Z, et al. A new strategy to accelerate co-deposition of plant polyphenol and amine for fabrication of antibacterial nanofiltration membranes by in-situ grown Ag nanoparticles [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 280: 119866.
- [102] Quideau S, Deffieux D, Douat-Casassus C, et al. Plant Polyphenols: Chemical Properties, Biological Activities, and Synthesis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(3): 586-621.
- [103] Dzah C S, Duan Y, Zhang H, et al. Latest developments in polyphenol recovery and purification from plant by-products: A review [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 99: 375-388.
- [104] Efenberger-Szmechtyk M, Nowak A, Czyzowska A. Plant extracts rich in polyphenols: antibacterial agents and natural preservatives for meat and meat products [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2021, 61(1): 149-178.
- [105] Feng Y, Li P, Wei J. Engineering functional mesoporous materials from plant polyphenol based coordination polymers [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 468: 214649.
- [106] Xu R, Deng W, Dai Y, et al. pH-responsive citral microcapsules with tannic acid-FeIII coordination complexes [J]. *Food Chemistry*, 2022, 397: 133715.
- [107] Faure E, Falentin-Daudré C, Jérôme C, et al. Catechols as versatile platforms in polymer chemistry [J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(1): 236-270.
- [108] Ejima H, Richardson J J, Caruso F. Metal-phenolic networks as a versatile platform to engineer nanomaterials and biointerfaces [J]. *Nano Today*, 2017, 12: 136-148.
- [109] Sileika T S, Barrett D G, Zhang R, et al. Colorless Multifunctional Coatings Inspired by Polyphenols Found in Tea, Chocolate, and Wine [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(41): 10766-10770.
- [110] Wu D, Zhou J, Creyer M N, et al. Phenolic-enabled nanotechnology: versatile particle engineering for biomedicine [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(7): 4432-4483.
- [111] Zhang W, Wang R, Sun Z, et al. Catechol-functionalized hydrogels: biomimetic design, adhesion mechanism, and biomedical applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(2): 433-464.
- [112] BÉguin C, Clanet C, QuÉRÉ D, et al. Maximal deformation of an impacting drop [J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2004, 517: 199-208.
- [113] Yin J, Su X, Yan S, et al. Multifunctional Nanoparticles and Nanopesticides in Agricultural Application [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(7): 1255.
- [114] Bartolo D, Bonn D, Josserand C. Retraction dynamics of aqueous drops upon impact on non-wetting surfaces [J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2005, 545: 329-338.

- [115] Rozhkov A, Prunet-Foch B, Vignes-Adler M. Impact of drops of polymer solutions on small targets [J]. *Physics of Fluids*, 2003, 15(7): 2006-2019.
- [116] Duvivier D, Seveno D, Rioboo R, et al. Experimental Evidence of the Role of Viscosity in the Molecular Kinetic Theory of Dynamic Wetting [J]. *Langmuir*, 2011, 27(21): 13015-13021.
- [117] Sjerps R M A, Kooij P J F, Van Loon A, et al. Occurrence of pesticides in Dutch drinking water sources [J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 510-518.
- [118] Zhang W, Shi T, Ding G, et al. Nanosilica Schiff-Base Copper(II) Complexes with Sustainable Antimicrobial Activity against Bacteria and Reduced Risk of Harm to Plant and Environment [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(1): 502-509.
- [119] He L, Ding L, Li B, et al. Optimization Strategy to Inhibit Droplets Rebound on Pathogen-Modified Hydrophobic Surfaces [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(32): 38018-38028.
- [120] Wang Q, Wu Y, Guo W, et al. A magnetic covalent organic framework as selective adsorbent for preconcentration of multi strobilurin fungicides in foods [J]. *Food Chemistry*, 2022, 392: 133190.
- [121] Zhang D-X, Li B-X, Zhang X-P, et al. Phoxim Microcapsules Prepared with Polyurea and Urea-Formaldehyde Resins Differ in Photostability and Insecticidal Activity [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(14): 2841-2846.
- [122] Sarlak N, Taherifar A, Salehi F. Synthesis of Nanopesticides by Encapsulating Pesticide Nanoparticles Using Functionalized Carbon Nanotubes and Application of New Nanocomposite for Plant Disease Treatment [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(21): 4833-4838.
- [123] Tong Y, Wu Y, Zhao C, et al. Polymeric Nanoparticles as a Metolachlor Carrier: Water-Based Formulation for Hydrophobic Pesticides and Absorption by Plants [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(34): 7371-7378.
- [124] Li Y, Zhou M, Pang Y, et al. Lignin-Based Microsphere: Preparation and Performance on Encapsulating the Pesticide Avermectin [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(4): 3321-3328.
- [125] Hu Q, Zhou Z, Gao L, et al. Green Synthesis of Ag NP-Decorated Poly(dopamine) Microcapsules for Antibacterial Applications [J]. *ChemistrySelect*, 2021, 6(37): 10054-10058.
- [126] Wen H, Zhou H, Hao L, et al. Enzyme cum pH dual-responsive controlled release of avermectin from functional polydopamine microcapsules [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2020, 186: 110699.
- [127] 郭沁林. X射线光电子能谱 [J]. *物理*, 2007(05): 405-410.
- [128] 袁欢欣, 欧阳健明. X射线光电子能谱在配合物研究中的应用及其研究进展 [J]. *光*

- 谱学与光谱分析, 2007(02): 395-399.
- [129] Zhao D, Zhang Y, Lv L, et al. Preparation and release of avermectin-loaded cellulose acetate ultrafinefibers [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2013, 53(3): 609-614.
- [130] Rizzati V, Briand O, Guillou H, et al. Effects of pesticide mixtures in human and animal models: An update of the recent literature [J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2016, 254: 231-246.
- [131] Gauthier A, Symon S, Clanet C, et al. Water impacting on superhydrophobic macrotextures [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 8001.
- [132] Matson P A, Parton W J, Power A G, et al. Agricultural Intensification and Ecosystem Properties [J]. *Science*, 1997, 277(5325): 504-509.
- [133] Tilman D, Cassman K G, Matson P A, et al. Agricultural sustainability and intensive production practices [J]. *Nature*, 2002, 418(6898): 671-677.
- [134] Lai Y, Lin C, Huang J, et al. Markedly Controllable Adhesion of Superhydrophobic Spongelike Nanostructure TiO₂ Films [J]. *Langmuir*, 2008, 24(8): 3867-3873.
- [135] Yeats T H, Rose J K C. The Formation and Function of Plant Cuticles [J]. *Plant Physiology*, 2013, 163(1): 5-20.
- [136] Mohammadinejad R, Karimi S, Iravani S, et al. Plant-derived nanostructures: types and applications [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(1): 20-52.
- [137] Wu D, Wang J-N, Wu S-Z, et al. Three-Level Biomimetic Rice-Leaf Surfaces with Controllable Anisotropic Sliding [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(15): 2927-2932.
- [138] Liang J, Yu M, Guo L, et al. Bioinspired Development of P(St-MAA)-Avermectin Nanoparticles with High Affinity for Foliage To Enhance Folia Retention [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(26): 6578-6584.
- [139] Guvendiren M, Brass D A, Messersmith P B, et al. Adhesion of DOPA-Functionalized Model Membranes to Hard and Soft Surfaces [J]. *The Journal of Adhesion*, 2009, 85(9): 631-645.
- [140] Hamming L M, Fan X W, Messersmith P B, et al. Mimicking mussel adhesion to improve interfacial properties in composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(9): 2042-2048.
- [141] Ochs C J, Hong T, Such G K, et al. Dopamine-Mediated Continuous Assembly of Biodegradable Capsules [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(13): 3141-3143.
- [142] Bartzoka E D, Lange H, Mosesso P, et al. Synthesis of nano- and microstructures from proanthocyanidins, tannic acid and epigallocatechin-3-O-gallate for active delivery [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(21): 5074-5091.
- [143] Chen T, Li C, Li Y, et al. Small-Sized mPEG-PLGA Nanoparticles of Schisantherin A with Sustained Release for Enhanced Brain Uptake and Anti-Parkinsonian Activity [J].

- ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(11): 9516-9527.
- [144] Askarizadeh M, Esfandiari N, Honarvar B, et al. Kinetic modeling to explain the release of medicine from drug delivery systems [J]. ChemBioEng Reviews, 2023, 10: 1006-1049.
- [145] 钟波. 酚醛树脂基球形活性炭的制备及其对 CO₂ 的吸附[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- [146] Huang C, Wang H, Xu Y, et al. Carbon dot-functionalized macroporous adsorption resin for bifunctional ultra-sensitive detection and fast removal of iron(iii) ions [J]. Analytical Methods, 2022, 14(38): 3727-3738.
- [147] Wang Y, Li C, Zhang X, et al. Fabrication a controlled-release pesticide for improving UV-shielding properties and reducing toxicity via coating polydopamine [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2021, 56(5): 512-521.
- [148] Lv S, Hong T, Wan M, et al. Polydopamine-encapsulated cap-like mesoporous silica based delivery system for responsive pesticide release and high retention [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2023, 224: 113213.
- [149] Wan M, Zhao Y, Li H, et al. pH and NIR responsive polydopamine-doped dendritic silica carriers for pesticide delivery [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 632: 19-34.
- [150] 郑维时. 基于酚醛树脂微球为模板的负载型贵金属催化剂的制备及性质研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- [151] Liang Y, Fan C, Dong H, et al. Preparation of MSNs-Chitosan@Prochloraz Nanoparticles for Reducing Toxicity and Improving Release Properties of Prochloraz [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(8): 10211-10220.
- [152] Bartlett D W, Clough J M, Godwin J R, et al. The strobilurin fungicides [J]. Pest Management Science, 2002, 58(7): 649-662.
- [153] Osorio-Echavarría J, Osorio-Echavarría J, Ossa-Orozco C P, et al. Synthesis of silver nanoparticles using white-rot fungus anamorphous bjerkandera sp. r1: influence of silver nitrate concentration and fungus growth time [J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 38-42.
- [154] Fu B, Li Q, Qiu H, et al. Resistance development, stability, cross - resistance potential, biological fitness and biochemical mechanisms of spinetoram resistance in Thrips hawaiiensis (Thysanoptera: Thripidae) [J]. Pest Management Science, 2018, 74(7): 1564-1574.
- [155] Mall D, Larsen A, Martin E. Investigating the (mis)match between natural pest control knowledge and the intensity of pesticide Use [J]. Insects, 2018, 9(1): 2-12.
- [156] Zhao K, Wang B, Zhang C, et al. Catechol functionalized hat-shape carriers for prolonging pesticide retention and flush resistance on foliage [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 127689.
- [157] Yu M, Sun C, Xue Y, et al. Tannic acid-based nanopesticides coating with highly

- improved foliage adhesion to enhance foliar retention [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(46): 27096-27104.
- [158] Hao C, Zhou Y F, Zhou X, et al. Dynamic control of droplet jumping by tailoring nanoparticle concentrations [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(2): 021601.
- [159] Josserrand C, Thoroddsen S T. Drop impact on a solid surface [J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2016, 48(1): 365-391.
- [160] Liu B, Fan Y, Li H, et al. Control the entire journey of pesticide application on superhydrophobic plant surface by dynamic covalent trimeric surfactant coacervation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 31(5): 2206606.
- [161] Pascoli M, Lopes-Oliveira P J, Fraceto L F, et al. State of the art of polymeric nanoparticles as carrier systems with agricultural applications: a minireview [J]. *Energy Ecology and Environment*, 2018, 3(3): 137-148.
- [162] Qiu J, Shi Y, Xia Y. Polydopamine nanobottles with photothermal capability for controlled release and related applications [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(45): e2104729.
- [163] Qiu J, Xu J, Xia Y. Nanobottles for controlled release and drug delivery [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2021, 10(4): e2000587.
- [164] Peng L, Peng H, Hung C T, et al. Programmable synthesis of radially gradient-structured mesoporous carbon nanospheres with tunable core-shell architectures [J]. *Chem*, 2021, 7(4): 1020-1032.
- [165] Bernsmann F, Ball V, Addiego F, et al. Dopamine–melanin film deposition depends on the used oxidant and buffer solution [J]. *Langmuir*, 2011, 27(6): 2819-2825.
- [166] Barclay T G, Hegab H M, Clarke S R, et al. Versatile Surface Modification Using Polydopamine and Related Polycatecholamines: Chemistry, Structure, and Applications [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(19).
- [167] Xu Y, Hu Y, Feng P, et al. Drug loading/release and bioactivity research of a mesoporous bioactive glass/polymer scaffold [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(14): 18003-18013.
- [168] Yoon S B, Kim J Y, Yu J-S. Synthesis of highly ordered nanoporous carbon molecular sieves from silylated MCM-48 using divinylbenzene as precursor [J]. *Chemical Communications*, 2001(6): 559-560.
- [169] Meng Y, Gu D, Zhang F, et al. Ordered Mesoporous Polymers and Homologous Carbon Frameworks: Amphiphilic Surfactant Templating and Direct Transformation [J]. *Angewandte Chemie*, 2005, 117(43): 7215-7221.
- [170] Peng L, Peng H, Li W, et al. Monomicellar assembly to synthesize structured and functional mesoporous carbonaceous nanomaterials [J]. *Nature Protocols*, 2023, 18(4): 1155-1178.

- [171] Zhao D, Huo Q, Feng J, et al. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(24): 6024-6036.
- [172] Wang J, Wang R, Shi Z, et al. Glutathione-responsive pyraclostrobin-loaded polyurea microcapsules for their intelligent controlled release [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2022, 70(17): 5310-5318.
- [173] Jia X, Sheng W B, Li W, et al. Adhesive polydopamine coated avermectin microcapsules for prolonging foliar pesticide retention [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2014, 6(22): 19552-19558.

致谢

北上列车，载着我求学的希望，以及离乡的惶恐。万幸，我不是第一次，本科生活让我从一个鲁莽的少年，转变成了倔强的青年，种种酸楚，如鲠在喉。无暇烦恼，坚定了自己的选择，便毅然从东北雪原上的冰城，来到戈壁滩上的明珠。三年时间，被疫情偷走多半，做实验时日均过万的步数，写论文时两个小时的睡眠，便是我的真实写照。执笔于此，顿感辛酸，数年求学，惊鸿过隙，静坐于此，不禁感慨。

我记得入学的时候，贾老师跟我说：“进我们这个课题组，要求每个人努力去做！”那个时候不懂，便想着我一直在努力的做啊。经过三年的洗礼，我发现努力亦有差距。贾老师严厉的教导和批评使我蜕变，做人做事做学问的座右铭萦绕脑海，我清楚认识到努力应该是什么样子。同时，李老师对我工作上的大力支持和生活上的悉心照料，我也不胜感激。每每想到这些，就不由得心生感恩，感谢贾鑫教授和李翠华副教授对我学业的全力支持，感谢课题组的每一位老师给我的指导和鼓励。

初来新疆，接触陪伴最多的，莫过于课题组的同门。在此，感谢手把手领我进门的李丹亚师姐，感谢为我修改论文的黄超师兄、姚育良师兄、闫博师兄。感谢与我朝夕相处、互帮互助的孟才业、熊有鹏、方天文，同时也感谢课题组的各位同门的扶持，使我终身受益。

一路走来，我要感谢我的父母，二十余年的辛苦付出，才有了我的今日。希望他们身体健康。疫时相逢，我们相互欣赏，我要感谢关键时刻陪伴我的张洁，执子之魂，与子共生。感谢岁月和磨难在我身上留下的每一道印记。

最后感谢在百忙之中为本论文进行评审和答辩的各位老师。

作者简介

和寒，男，生于 1999 年 11 月，籍贯河南。2021 年毕业于黑龙江科技大学环境与化工化学工程与工艺专业，获工学学士学位。同年考入石河子大学化学化工学院攻读硕士学位，专业为化学工程与技术，研究方向为材料化工，主要研究内容为基于多酚材料构建醚菌酯、噻呋酰胺纳米缓释体系及性能研究。

在学期间发表的文章

1. Han He[#], Chao Huang[#], Caiye Meng, Youpeng Xiong, Yuliang, Yao, Cuihua Li^{*}, Xin Jia^{*}. High drug-loaded type polydopamine mesoporous nanobottles for kresoxim-methyl sustained release and retention on leaf (In preparation)

获奖情况:

- 1.化学化工学院 2022-2023 学年硕士研究生学业奖学金二等奖。
- 2.化学化工学院 2021-2022 年学业奖学金三等奖。
- 3.全国大学生英语竞赛 A 级校级三等奖
- 4.石河子大学化学化工学院优秀志愿者

石河子大学硕士研究生学位论文
导师评阅表

研究生姓名	和寒	学制	3年
专业	化学工程与技术	研究方向	材料化工

学术评语:

抗菌纳米农药在真菌诱导的植物病害治疗中具有重要意义。该论文将醚菌酯、噁唑酰胺作为模型农药，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、噁唑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。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、噁唑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。该论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。

论文思路清晰，表述比较清楚，论据充分，分析严谨，结构完整，总体技术路线，实验方法可行，数据分析、图表等较为规范；论文工作量较为扎实，所得的实验结果对该领域的研究有一定参考意义。综上所述，该论文达到硕士研究生毕业论文要求。

指导教师签字: 李翠华
2024年5月20日