

文章编号: 1008-9357(2025)06-0553-09

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250618002

温敏微胶囊的制备及其控释性能

何志伟¹, 宋利君², 黄晶¹, 邓玉明³, 尹化洁³, 李婷¹, 东为富¹

(1. 江南大学化学与材料工程学院, 合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏无锡 214122;
2. 国家乳业技术创新中心, 呼和浩特 010110; 3. 伊利伊诺科技有限公司, 上海 201100)

摘要: 为了提升吡唑醚菌酯(Pyr)的利用效率, 采用水包油(O/W)乳液模板界面聚合法, 以Pyr与正二十烷构成混合胶囊芯, 以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和聚乙二醇(PEG-400)为单体聚合生成的聚氨酯作为外壳, 成功制备了Pyr温敏微胶囊。通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、光电子能谱(XPS)、热重分析(TGA)和差示扫描量热(DSC)研究了微胶囊的形态、结构和热稳定性。通过紫外-可见分光光度计(UV-Vis)评估了不同剂量Pyr对合成的微胶囊的包封率和载药量的影响, 并对微胶囊的体外温度响应释放能力进行测试。结果表明: 所制备的微胶囊外表光滑平整, 平均尺寸为7.0 μm, 最佳包封率达到76.42%, 载药量为22.72%。体外释放试验表明, 该微胶囊具有热响应控释特性, 在较低温度(低于34.5 °C)条件下缓慢释放, 在较高温度(高于34.5 °C)时, 释放速率明显加快, 其释放动力学符合一级动力学模型。相变材料的嵌入有效实现了Pyr的温度响应, 这种智能控释农药制剂有望为绿色农业提供一种有前景的解决方案。

关键词: 吡唑醚菌酯; 界面聚合; 温敏微胶囊; 相变; 控释性能

中图分类号: TQ323.8

文献标志码: A

Preparation and Controlled Release Properties of Thermosensitive Microcapsules

HE Zhiwei¹, SONG Lijun², HUANG Jing¹, DENG Yuming³, YIN Huajie³, LI Ting¹, DONG Weifu¹

(1. Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. National Dairy Technology Innovation Center, Hohhot 010110, China; 3. Yili InnoTech Co., Ltd., Shanghai 201100, China)

Abstract: To improve the utilization efficiency of pyraclostrobin (Pyr), a temperature-sensitive pyraclostrobin microcapsule was successfully prepared using an interfacial polymerization method based on an oil-in-water (O/W) emulsion template. The microcapsule consisted of a mixed core of Pyr and eicosane, with a polyurethane shell formed by the polymerization of isophorone diisocyanate (IPDI) and polyethylene glycol (PEG-400). The morphology, structure, and thermal stability of the microcapsules were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA), and differential scanning calorimetry (DSC). The effects of different Pyr dosages on the encapsulation efficiency and drug loading

收稿日期: 2025-06-18

基金项目: 国家乳业技术创新中心支持项目(2024-KFKT-021)

作者简介: 何志伟(1999—), 男, 江苏南通人, 硕士生, 研究方向为功能微胶囊的制备及其性能。E-mail: 1661695397@qq.com

通信联系人: 东为富, E-mail: wfdong@jiangnan.edu.cn

引用格式: 何志伟, 宋利君, 黄晶, 邓玉明, 尹化洁, 李婷, 东为富. 温敏微胶囊的制备及其控释性能 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(6): 553-561.

Citation: HE Zhiwei, SONG Lijun, HUANG Jing, DENG Yuming, YIN Huajie, LI Ting, DONG Weifu. Preparation and Controlled Release Properties of Thermosensitive Microcapsules [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(6): 553-561.

capacity of the synthesized microcapsules were evaluated using ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis), and *in vitro* temperature-responsive release capability of the microcapsules was tested. Results showed that the microcapsules exhibited a smooth and uniform surface, with an average size of 7.0 μm . The optimal encapsulation efficiency reached 76.42%, with a drug loading capacity of 22.72%. *In vitro* release tests demonstrated that the microcapsules exhibited thermally responsive controlled-release properties. Specifically, Pyr was released slowly at low temperatures ($< 34.5\text{ }^\circ\text{C}$), while the release rate increased significantly at high temperatures ($> 34.5\text{ }^\circ\text{C}$). The release kinetics followed a first-order kinetic model. The study confirmed that the incorporation of phase-change materials effectively enabled the temperature-responsive release of Pyr. This intelligent controlled-release pesticide formulation provides a promising solution for sustainable agriculture.

Key words: pyraclostrobin; interfacial polymerization; thermosensitive microcapsule; phase transition; controlled release property

农药的使用是控制农作物真菌类病害、保障农业生产安全不可或缺的手段^[1]。然而,传统的农药配方在使用过程中常因降解、浸出及挥发等而造成损失,不仅使用效率低,且残留的毒性会对生态系统造成严重危害^[2,3]。因此,开发一种长效、安全且能有效降低环境污染的农药新剂型迫在眉睫。农药缓控剂型(CRF)可以根据 pH^[4]、温度^[5]、酶^[6]等刺激因素实现控制和缓慢释放农药。在 CRF 的制备过程中,主要通过高分子和农药之间的相互作用,将有效成分包覆或者吸附在载体材料中,使有效成分与外界隔离,从而实现缓慢释放,达到延长药效持续时间的目的。

吡唑醚菌酯(Pyr)作为一种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,具有优异的抗菌性能,尤其在作用于许多真菌引起的作物病害(稻瘟病、白粉病、锈病等)方面效果显著^[7-9]。真菌类病害在高温潮湿的环境下繁殖尤为严重,高温已成为病原体发病率攀升的重要驱动因素^[10]。基于此,促使微胶囊在高温下快速释放活性物质,对提升 Pyr 的使用效率尤为关键。目前,聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)是农药温度控制释放领域中最常用的“开关”^[11]。王玉丽等^[12]用 PNIPAM 改性氧化石墨烯,制备了一种无毒的温度响应释放农药制剂,该制剂可根据温度变化调节农药释放量。然而,PNIPAM 的聚合过程复杂,且存在农药从载体中泄漏的隐患^[13],这极大地影响了微胶囊的控释效果。

常用的 CRF 制备方法包括原位聚合法、界面聚合法、喷雾干燥法等。其中,界面聚合法因其方便、工艺简单、反应速率快等优势而被广泛使用^[14,15]。王丽英等^[16]通过界面聚合法制备了负载氯氟氰菊酯的聚脲微胶囊,该微胶囊可以在不同的 pH 与温度条件下,对核心物质的释放进行有效控制,且微胶囊的药效持久性超过 21 d。然而,界面聚合反应存在自限性,在聚合前期,快速生成的壳层会阻碍单体在界面处的接触,进而致使聚合速率降低,壳层生长速率减慢甚至长时间停滞,最终导致制备的微胶囊产生空洞结构、表面粗糙及厚度薄等缺陷^[17,18]。

本文制备了一种更为简单且高效的温敏微胶囊,以熔点约 35 $^\circ\text{C}$ 的相变材料正二十烷(E)作为高温响应内核,通过相变材料的固-液态转换来控制 Pyr 的释放;同时,引入良溶剂乙酸乙酯来克服界面聚合反应的自限制,通过界面聚合反应,合成 Pyr 温敏微胶囊(Pyr/E@PU)。通过改变 Pyr 的添加量,优化微胶囊的载药量和包封率,并对微胶囊进行表征,深入研究其控释性能,同时构建释放动力学建模,研究微胶囊的释放机制。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

聚乙二醇(PEG-400)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、低黏度聚乙烯醇(PVA-1788,醇解度:87%~89%)、正二十烷:分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;乙酸乙酯(EAC)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、无水乙醇:分析纯,中国国药化学试剂公司;Pyr:纯度 99%,湖北惠禾源化学有限公司;去离子水:实验室自制。

1.2 Pyr/E@PU 微胶囊的制备

油相体系配制:将 IPDI(4.0 g)、DBTDL(0.1 g)、Pyr(0.6 g)和正二十烷(1.2 g)溶于乙酸乙酯(8.0 g)中,通过超声波处理(35 $^\circ\text{C}$, 15 min)获得均质油相溶液。

水相体系配制:将 PVA-1788(0.8 g)溶解于去离子水(79.2 g)中,室温磁力搅拌至成透明水相溶液。

首先,将上述油相溶液缓慢注入恒温(35 ℃)的水相体系中,采用高速剪切乳化机(2 150 r/min, 10 min)制备稳定的水包油(O/W)乳液。然后,将乳液转移至装备机械搅拌器的三口反应器中,分步进行界面聚合反应:第1步,加入计量比为20% NCO物质的量的PEG-400水溶液,在45 ℃、150 r/min条件下预反应1 h;第2步,待预反应结束后补加计量比为80% NCO物质的量的PEG-400水溶液,反应温度保持在45 ℃,并延长反应时间至8 h,以确保完全聚合。最后,产物经真空抽滤(0.45 μm微孔膜)、3次去离子水洗涤,再经24 h冷冻干燥获得白色粉末状微胶囊Pyr/E@PU,制备过程如图1所示。

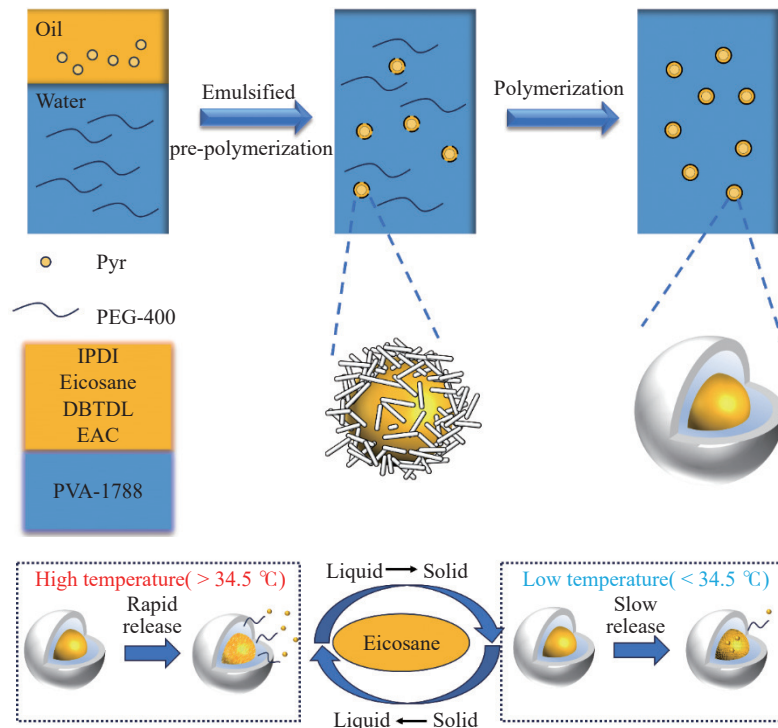


图1 Pyr/E@PU微胶囊的制备示意图及其温度响应机制

Fig. 1 Schematic preparation of Pyr/E@PU microcapsules and their temperature response mechanism

通过调节油相中Pyr的投料质量(0.6、1.2、1.8、2.4 g)制备得到系列样品,分别标记为Pyr/E-0.6@PU、Pyr/E-1.2@PU、Pyr/E-1.8@PU和Pyr/E-2.4@PU。在不添加Pyr情况下,按照相同工艺参数合成空白微胶囊(纯PU载体)。所有样品均储存于密闭避光容器中,保存条件为15 ℃恒温环境。

1.3 表征仪器

扫描电子显微镜(SEM,日本Hitachi公司S-4800型);紫外-可见分光光度计(UV-Vis,日本岛津公司UV-2700i型);透射电子显微镜(TEM,美国赛默飞世尔公司Tallos F200 XG2型);傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,美国ThermoFisher公司Nicolet IS50型);热重分析仪(TGA,瑞士Mettler-Toledo公司TGA2型);差示扫描量热仪(DSC,瑞士Mettler-Toledo公司DSC3型);X射线光电子能谱仪(XPS,美国赛默飞世尔公司ESCALAB Qxi型)。

1.4 Pyr/E@PU中Pyr含量的测定

配制一系列质量浓度的Pyr甲醇溶液,用紫外-可见分光光度计测定287 nm处的吸光度,绘制Pyr标准曲线。将冻干的载药微胶囊(m_0 , 20 mg)分散在装有20 mL甲醇的离心管中,以10000 r/min离心5 min,测定上清液的吸光度,随后超声30 min,将微胶囊外壳震碎,让被包裹的Pyr全部释放,测定吸光度,根据标准曲线计算得到上清液中Pyr的质量(m_1)以及微胶囊中Pyr的质量(m_2),Pyr温敏微胶囊的载药量(LC)和包封率(EE)的计算公式如下:

$$LC = m_2/m_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$EE = m_2/(m_1 + m_2) \times 100\% \quad (2)$$

1.5 Pyr的体外释放测试

通过动态透析法^[19,20]研究了Pyr温敏微胶囊的释放性能,将Pyr/E@PU(30 mg)分散在5 mL体积比为1:1的甲醇-PBS缓冲液(pH=7)的混合溶液中,并转移到截留分子量(MWCO)为5000的透析袋中。然后,将

透析袋放入装有 195 mL 体积比为 1:1 的甲醇-PBS 缓冲液(pH=7)的混合溶液中。将烧杯保持在不同的温度(15、25、35、45 °C),并以 200 r/min 的速率进行磁力搅拌。以预定的时间间隔,取出透析袋外的溶液 5 mL,并将 5 mL 甲醇-PBS 缓冲液补充到系统中。使用紫外-可见分光光度计在 287 nm 波长处测定 Pyr 的质量浓度。Pyr 的累积释放率(E)计算公式如下:

$$E = \left(\rho_n V + V_i \sum_i^{n-i} \rho_i \right) / m \times 100\% \quad (3)$$

式中: ρ_n 为第 n 个时间点释放介质中 Pyr 的质量浓度, V 为释放溶液的体积, V_i 为给定时间间隔内采集的样品体积, ρ_i 为给定时间采集样品中 Pyr 的质量浓度, m 为被包封在微胶囊中 Pyr 的总质量。

2 结果与讨论

2.1 化学结构表征

通过 FT-IR 对原料与 Pyr/E-1.2@PU 微胶囊的化学结构进行表征,结果如图 2 所示。3342 cm^{-1} 处的特征峰是由 N-H 伸缩振动产生,2920 cm^{-1} 与 2850 cm^{-1} 处的吸收峰归因于亚甲基的伸缩振动,1633 cm^{-1} 处的吸收峰归属于氨基甲酸酯基团的 C=O 伸缩振动,1551 cm^{-1} 和 1235 cm^{-1} 处的吸收峰则分别对应氨基甲酸酯基团中的 N-H 弯曲振动和 C-O-C 伸缩振动^[21]。IPDI 中的 -NCO 基团特征吸收峰位于 2244 cm^{-1} (图 2(a)),而空白微胶囊 PU 以及 Pyr/E-1.2@PU 微胶囊壁材中的 -NCO 基团特征吸收峰都消失(图 2(b)),这表明 IPDI 的 -NCO 基团与 PEG-400 的 -OH 在水油界面处反应生成壳层^[22]。此外,Pyr/E-1.2@PU 微胶囊在 2920 cm^{-1} 处的吸收峰显著增强,意味着微胶囊成功包覆了正二十烷。与空白微胶囊 PU 谱图相比,Pyr/E-1.2@PU 微胶囊的红外谱图中出现相应的 Pyr 的特征峰,证明了微胶囊对 Pyr 的成功包覆。

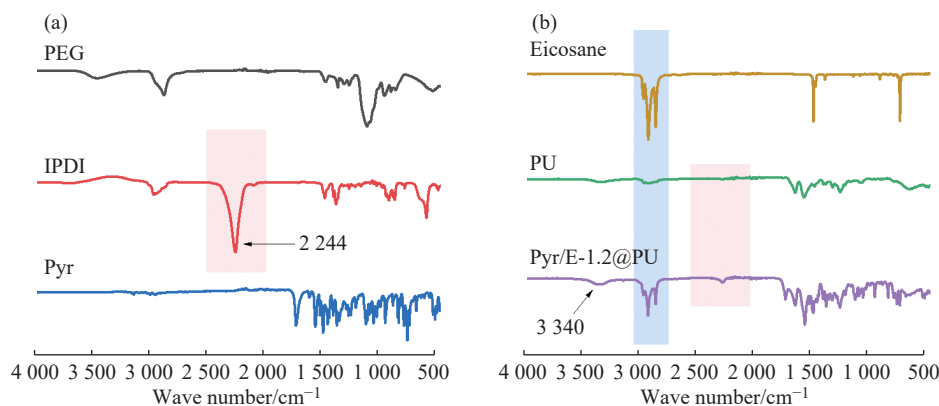


图 2 (a)PEG、IPDI、Pyr 与(b)正二十烷、PU、Pyr/E-1.2@PU 微胶囊的 FT-IR 谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of (a) PEG, IPDI, Pyr and (b) eicosane, PU, Pyr/E-1.2@PU microcapsules

对 Pyr/E-1.2@PU 微胶囊进行 XPS 扫描,结果如图 3(a)所示。在 XPS 宽谱图中并未检测出 Pyr/E-1.2@PU 微胶囊中 Pyr 的 Cl 信号,证明微胶囊表面不存在或者存在极少量 Pyr。Pyr/E-1.2@PU 高分辨率碳谱(图 3(b))显示出 3 种峰,表明体系中存在 3 种类型的 C 键。结合碳元素参与界面聚合反应的结构特征,可将这 3 种峰分别归属于 C-C/C-H(C_1)、C-N/O-C-O(C_2)和 O-C=O(C_3)。由 N1s 能谱(图 3(c))可以看出,与官能团 N-C-O 相关的酰胺已经形成。O1s 能谱(图 3(d))中出现的 2 种峰,则分别对应于 C-O 和 O-C-O。XPS 测试结果与 FT-IR 测试结果契合,从不同角度证实了 Pyr 温敏微胶囊的形成。

2.2 Pyr/E@PU 微胶囊的微观形貌和粒径

采用 SEM 对 Pyr/E@PU 微胶囊的微观形貌进行表征,结果如图 4(a~d)所示。Pyr 温敏微胶囊均呈现规则的球状形态。当 Pyr 添加量较小时,微胶囊表面光滑;随着 Pyr 添加量的增加,微胶囊表面逐渐粗糙,甚至在表面出现颗粒状固体。这可能是由于 Pyr 的低溶解性:在含有高浓度 Pyr 的溶液中,部分 Pyr 在界面聚合过程中从油相中析出,形成微小颗粒并附着于微胶囊表面。SEM 图像还揭示了不同微胶囊样品的粒径分布,结果如图 5(a~d)所示。Pyr/E-0.6@PU、Pyr/E-1.2@PU、Pyr/E-1.8@PU、Pyr/E-2.4@PU 微胶囊的平均粒径(\bar{D})分别为 4.2、7.0、6.2、8.5 μm 。

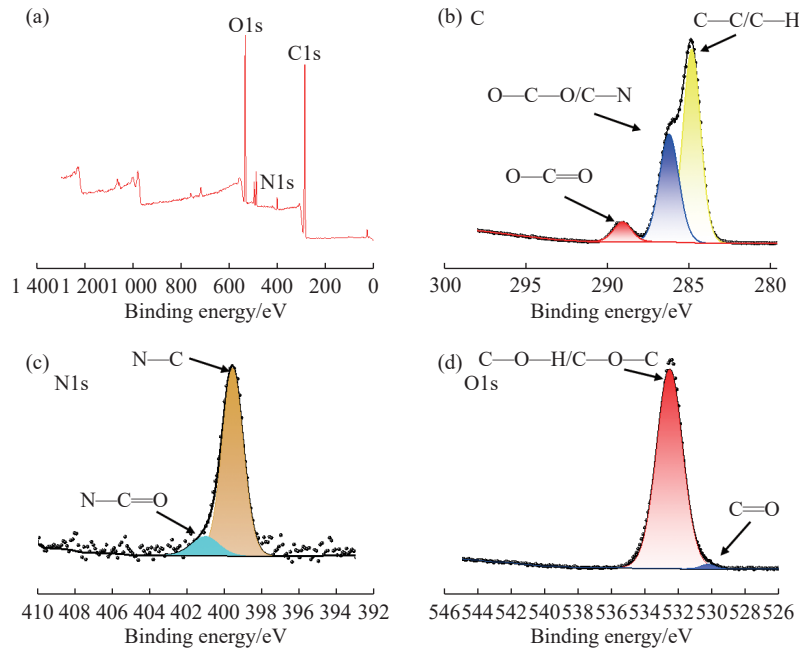


图 3 Pyr/E-1.2@PU 微胶囊的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of Pyr/E-1.2@PU microcapsules

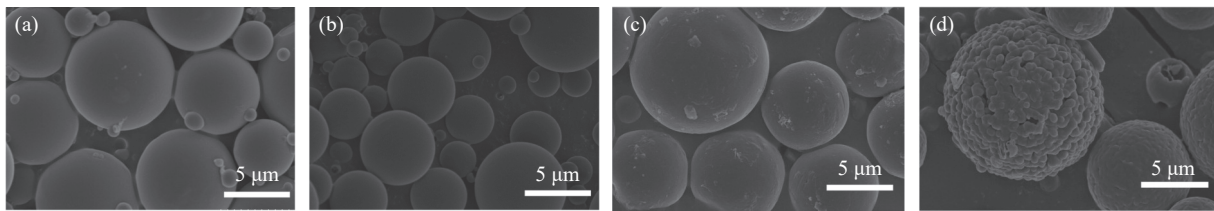


图 4 (a)Pyr/E-0.6@PU、(b)Pyr/E-1.2@PU、(c)Pyr/E-1.8@PU、(d)Pyr/E-2.4@PU 微胶囊的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of (a) Pyr/E-0.6@PU、(b) Pyr/E-1.2@PU、(c) Pyr/E-1.8@PU、(d) Pyr/E-2.4@PU microcapsules

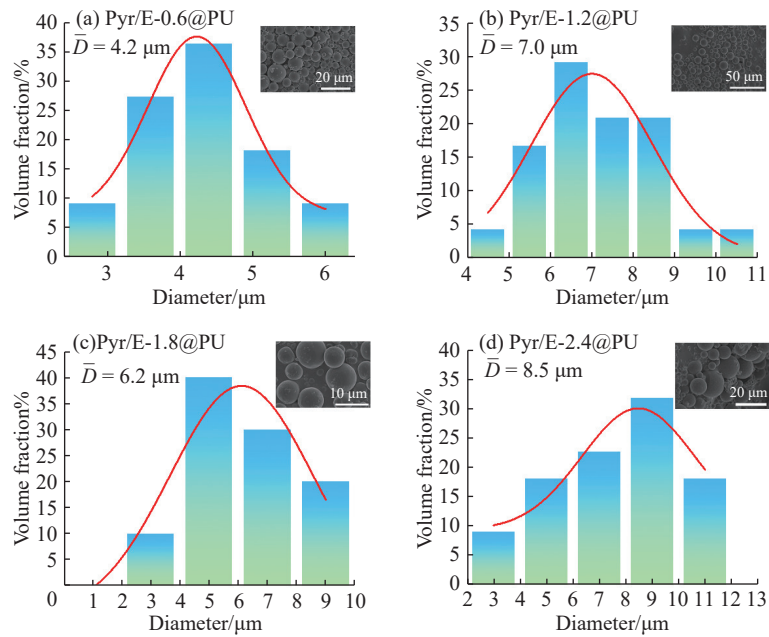


图 5 微胶囊的粒径分布

Fig. 5 Particle size distribution of microcapsules

Pyr/E-1.2@PU 微胶囊的 TEM 图如图 6 所示。微胶囊为规则球体结构,且具有明显的核壳结构;胶囊芯完整无坍塌,进一步证明了微胶囊结构的完整性以及对 Pyr 的有效包封。

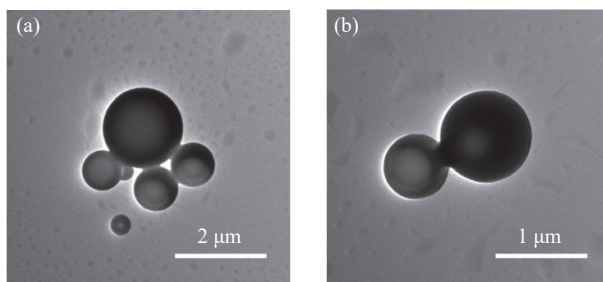


图 6 Pyr/E-1.2@PU 微胶囊的 TEM 图
Fig. 6 TEM images of Pyr/E-1.2@PU microcapsules

2.3 Pyr/E@PU 的热性能

Pyr 原药及 Pyr/E-1.2@PU 微胶囊的 TGA 结果如图 7(a, b)所示。当温度低于 150 °C 时,出现的质量损失主要是由微胶囊中正二十烷的受热挥发所致;290~310 °C 区间的质量损失归因于 Pyr 的分解和挥发;350~450 °C 区间的质量损失则源于聚氨酯壳层的热解反应^[21, 22]。

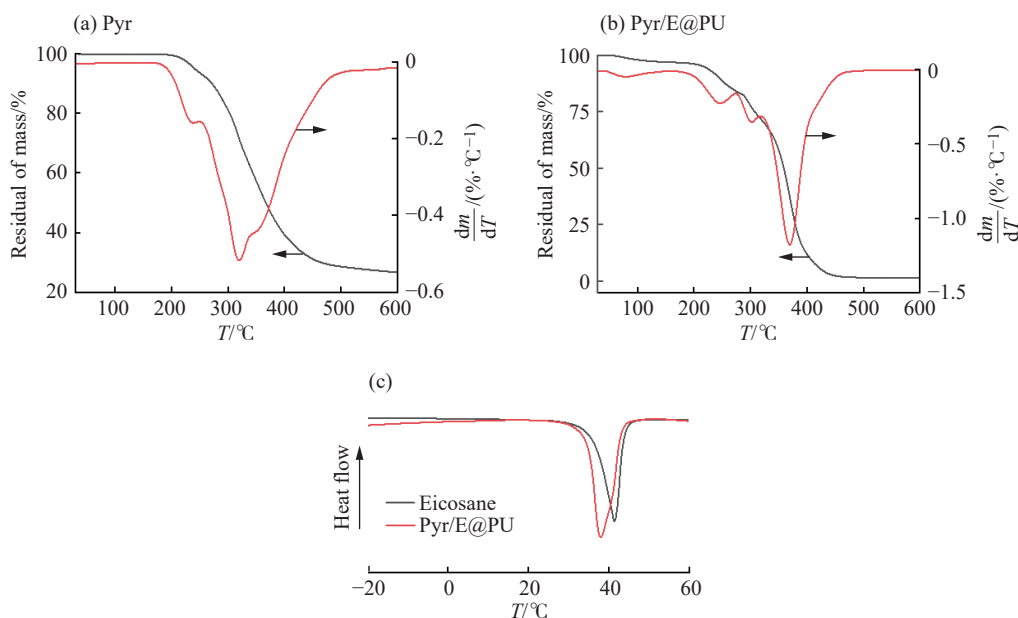


图 7 (a)Pyr 原药与(b)Pyr/E@PU 微胶囊的 TGA 曲线;(c)Pyr/E@PU 与正二十烷的 DSC 曲线
Fig. 7 TGA curves of (a) Pyr prodrug and (b) Pyr/E@PU microcapsules; (c) DSC curves of Pyr/E@PU and eicosane

图 7(c)中的 DSC 曲线表明,正二十烷在 35.5 °C 时存在一个明显且狭窄的熔融峰,这意味着正二十烷可以在短时间内吸收大量热量,完成从固体到液体的相变过程;而 Pyr/E@PU 微胶囊中被包覆的正二十烷在 34.5 °C 同样出现了一个狭窄的熔融峰,且峰的宽度相对增大,这表明壳层材料的包覆未对芯材中正二十烷吸收热量并发生相变的能力造成不良影响。综合 DSC 分析结果可知,通过在 Pyr/E@PU 微胶囊中添加相变材料正二十烷,可以实现微胶囊对 Pyr 释放的有效控制,具有广阔的应用前景。

2.4 Pyr/E@PU 微胶囊的封装效率

为精准测定 Pyr 含量并评估 Pyr/E@PU 微胶囊的性能,经数据拟合处理获得 Pyr 标准曲线,结果如图 8(a)所示。Pyr/E@PU 微胶囊的载药量与包封率随着油相中 Pyr 含量的增加呈现先上升后下降的趋势(图 8(b, c))。其中, Pyr/E-1.2@PU 微胶囊的性能最佳,载药量高达 22.72%,包封率最高达 76.42%。这一结果充分证实了通过界面聚合工艺可以实现对 Pyr 的高效包封。综合考虑微胶囊的各项性能指标,后续体外释放测试选定 Pyr/E-1.2@PU 微胶囊作为测试对象,以便深入探究其在体外环境中的释放行为及规律。

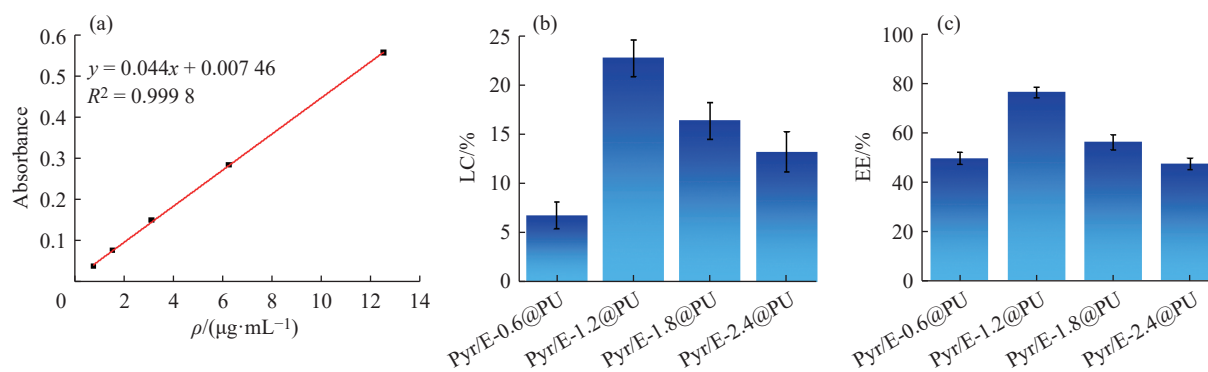


图8 (a)Pyr 原药的标准曲线;(b)Pyr/E@PU 微胶囊的载药量;(c)Pyr/E@PU 微胶囊的包封率

Fig. 8 (a) Standard curve of Pyr produg; (b) Drug loading capacity of Pyr/E@PU microcapsules; (c) Encapsulation efficiency of Pyr/E@PU microcapsules

2.5 Pyr/E@PU 微胶囊的温度响应释放特性

Pyr/E@PU 微胶囊的温度刺激释放特性如图9所示。不同温度下的4条释放曲线清晰地表明,微胶囊中Pyr的释放速率与温度呈正相关:温度升高,Pyr的释放速率加快。当温度低于正二十烷的相变温度(34.5℃)时,Pyr的释放过程较为缓慢,在96h内,当温度为15℃与25℃时,Pyr的累积释放量分别为15.00%和32.32%。由2.4节可知,正二十烷在微胶囊中的相变温度为34.5℃,因此,当环境温度接近或高于正二十烷的相变温度时,Pyr的释放速率出现显著的急速上升趋势:在96h内,当温度为35、45℃时,Pyr的累积释放量大幅度提升至60.56%和64.45%。结合微胶囊的微观层面分析,当温度超过34.5℃时,微胶囊中的正二十烷由固态转变为液态。这一相变过程极大程度加快了微胶囊核中Pyr的流动性,致使Pyr的释放速率显著加快。这一现象与图7(c)的DSC曲线所呈现的正二十烷相变特性吻合。

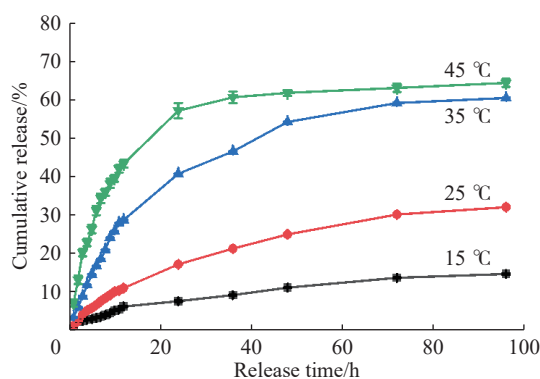


图9 不同温度下Pyr/E@PU 微胶囊中Pyr的累积释放量

Fig. 9 Cumulative release of Pyr from Pyr/E@PU microcapsules at different temperatures

2.6 Pyr/E@PU 微胶囊释放动力学

为深入探究Pyr/E-1.2@PU微胶囊在不同温度条件下的释放行为规律,对其在甲醇溶液中的累积释放曲线分别进行零级动力学、一级动力学、Higuchi动力学、Ritger-Peppas动力学拟合,拟合结果如图10所示。Pyr/E-1.2@PU微胶囊在甲醇溶液中的释放动力学拟合结果,按照优劣顺序依次为:一级动力学、Ritger-Peppas动力学、Higuchi动力学、零级动力学。该微胶囊的释放行为与一级动力学模型最为契合,其决定系数 R^2 均大于0.99。这一结果表明,Pyr/E-1.2@PU微胶囊在释放初期,Pyr的释放速率较快;随着时间推移,释放过程逐渐趋于稳定。

3 结论

(1)通过乳液界面聚合法成功合成了Pyr/E@PU温敏微胶囊,该微胶囊以正二十烷与Pyr为芯材、以聚氨酯为壳层材料。

(2)当Pyr加入质量为1.2g时,所制备的微胶囊各项性能最佳,微观形貌较为平整光滑,载药量高达22.72%,包封率高达76.42%。

(3)Pyr/E-1.2@PU微胶囊的芯材中的正二十烷对Pyr的释放行为具有显著影响。在较高温度(高于34.5℃)环境中,正二十烷能够促使Pyr快速释放,这一特性使其在防治高温爆发的真菌病害方面具备潜在应用价值;在较低温度(低于34.5℃)环境中,Pyr释放缓慢,有利于延长其药效。

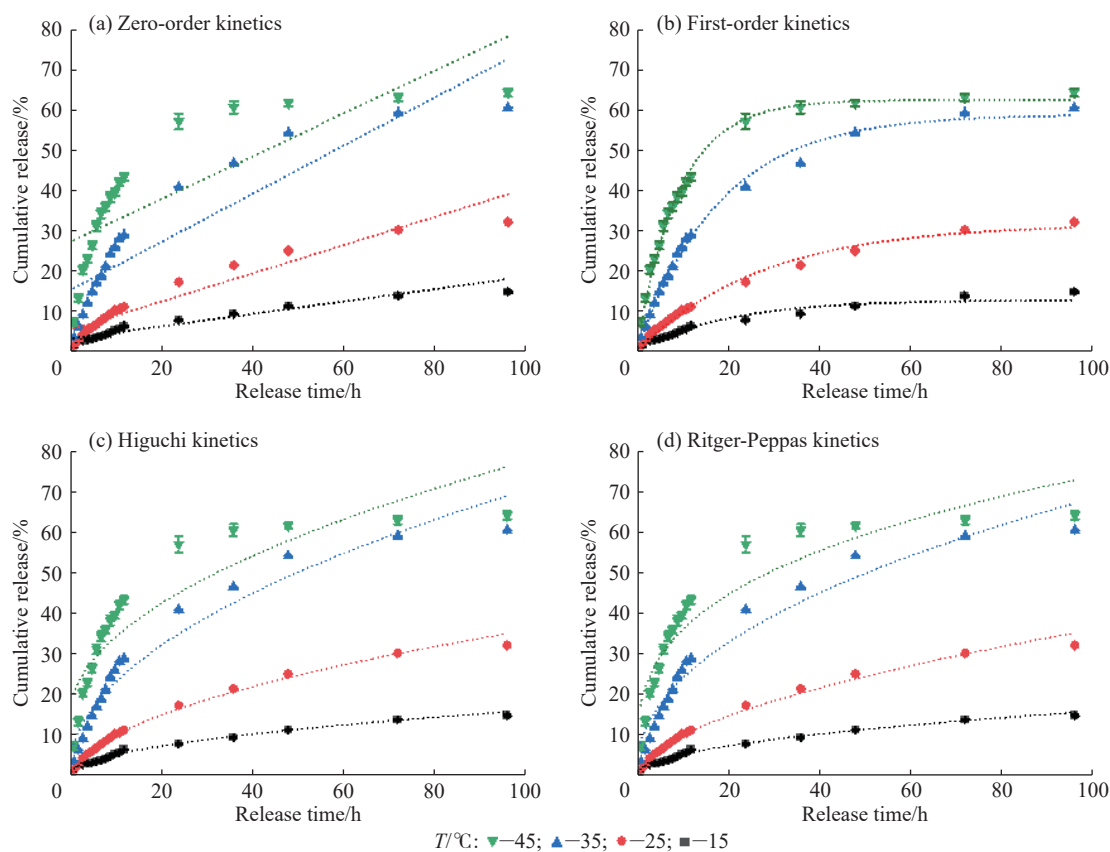


图 10 Pyr/E-1.2@PU 的释放动力学拟合图

Fig. 10 Release kinetics fitting plot of Pyr/E-1.2@PU

参考文献:

- [1] SAVARY S, FICKE A, AUBERTOT J N, HOLLIER C. Crop losses due to diseases and their implications for global food production losses and food security [J]. *Food Security*, 2012, 4(4): 519-537.
- [2] KUMAR S, NEHRA M, DILBAGHI N, MARRAZZA G, HASSAN A A, KIM K H. Nano-based smart pesticide formulations: Emerging opportunities for agriculture [J]. *Journal of Controlled Release*, 2019, 294: 131-153.
- [3] GOSWAMI L, KIM K H, DEEP A, DAS P, BHATTACHARYA S S, KUMAR S, ADELODUN A A. Engineered nano particles: Nature, behavior, and effect on the environment [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 196: 297-315.
- [4] SONG S J, WANG Y L, XIE J, SUN B, ZHOU N, SHEN H, SHEN J. Carboxymethyl chitosan modified carbon nanoparticle for controlled emamectin benzoate delivery: Improved solubility, pH-responsive release, and sustainable pest control [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(37): 34258-34267.
- [5] LI C N, WANG N, JIAO L Y, WANG Y, LIU Y P, LI X G. Safe and intelligent thermoresponsive β -cyclodextrin pyraclostrobin microcapsules for targeted pesticide release in rice disease management [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(3): 1922-1928.
- [6] ZHAO M, CHEN Z H, HAO L, CHEN H Y, ZHOUX H, ZHOU H J. CMC based microcapsules for smart delivery of pesticides with reduced risks to the environment [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 300: 120260.
- [7] UPPALA S, ZHOU X G. Field efficacy of fungicides for management of sheath blight and narrow brown leaf spot of rice [J]. *Crop Protection*, 2018, 104: 72-77.
- [8] KARADIMOS D A, KARAOGLANIDIS G S, TZAVELLA-KLONARI K. Biological activity and physical modes of action of the Q_0 inhibitor fungicides trifloxystrobin and pyraclostrobin against *Cercospora beticola* [J]. *Crop Protection*, 2005, 24(1): 23-29.
- [9] LI B X, WANG W C, ZHANG X P, ZHANG D X, REN Y P, GAO Y, MU W, LIU F. Using coordination assembly as the microencapsulation strategy to promote the efficacy and environmental safety of pyraclostrobin [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(29): 1701841.
- [10] ROMERO F, CAZZATO S, WALDER F, VOGELGSANG S, BENDER S F. Humidity and high temperature are important for predicting fungal disease outbreaks worldwide [J]. *New Phytologist*, 2021, 234(5): 1553-1556.

- [11] SUN X, TYAGI P, AGATE S, LUCIA L, MCCORD M, PAL L. Unique thermo-responsivity and tunable optical performance of poly(*N*-isopropylacrylamide)-cellulose nanocrystal hydrogel films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 208: 495-503.
- [12] WANG Y L, SONG S J, CHU X H, FENG W L, LI J, HUANG X R, ZHOU N L, SHEN J. A new temperature-responsive controlled-release pesticide formulation-poly(*N*-isopropylacrylamide) modified graphene oxide as the nanocarrier for lambda-cyhalothrin delivery and their application in pesticide transportation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 612: 125987.
- [13] ZHANG M N, SHEN H K, HAKOBYAN K, JIANG Z, LIANG K, XU J T. Robust hydrogel actuators functioning in multi-environments enabled by thermo-responsive polymer nanoparticle coatings on hydrogel surfaces [J]. *Small*, 2024, 20(34): e2400534.
- [14] 莫秀梅, 赵德仁. 农药缓释剂的研究- I [J]. 功能高分子学报, 1989, 2(1): 12-18.
MO X M, ZHAO D R. Research on pesticide controlled release formulations- I [J]. *Journal of Functional Polymers*, 1989, 2(1): 12-18.
- [15] 何志伟, 李婷, 李艳, 王维, 王艺杰, 东为富. 聚氨酯包覆卡松微胶囊的制备及缓释抗菌性能研究 [J]. 塑料工业, 2025, 53(7): 109-116.
HE Z W, LI T, LI Y, WANG W, WANG Y J, DONG W F. Preparation and slow-release antibacterial properties of polyurethane-coated casson microcapsules [J]. *China Plastics Industry*, 2025, 53(7): 109-116.
- [16] WANG L Y, LIU J, GAO C, YAN X X, LIU J Z. Preparation, characterization, and bioactivity evaluation of lambda-cyhalothrin microcapsules for slow-controlled release system [J]. *ACS Omega*, 2024, 9(7): 8229-8238.
- [17] WANG T H, SHEN Z K, LUO J, SUN G Q, LIU R. Interfacial polycondensation to fabricate polyurethane microcapsules: Unraveling the mechanism of shell formation and achieving desired shell thickness based on hansen solubility parameter theory [J]. *Macromolecules*, 2024, 57(15): 7280-7292.
- [18] HAN X L, WANG Y, WANG Z, LI X, LIU Y Y, WANG C, YAN F Z, WANG J X. Interfacial polymerization plus: A new strategy for membrane selective layer construction [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 642: 119973.
- [19] MORENO-BAUTISTA G, TAM K C. Evaluation of dialysis membrane process for quantifying the *in vitro* drug-release from colloidal drug carriers [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 389(1-3): 299-303.
- [20] YU M Z, YUAN W M, LI D, SCHWENDEMAN A, SCHWENDEMAN S P. Predicting drug release kinetics from nanocarriers inside dialysis bags [J]. *Journal of Controlled Release*, 2019, 315: 23-30.
- [21] LI X G, XIE Y B, HUANG M R, UMEYAMA T, OHARA T, IMAHORI H. Effective role of eco-friendly acetyl tributyl citrate in large-scale catalyst-free synthesis of waterborne polyurethanes without volatile organic compounds [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 237: 117543.
- [22] LI X G, XIE Y B, HUANG M R, UMEYAMA T, OHARA T, IMAHORI H. Development of clean performance-tunable waterborne polyurethane using acetyl tributyl citrate for transferable holographic films [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 279: 123496.

(责任编辑: 刘亚萍)