



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108378025 A

(43)申请公布日 2018.08.10

(21)申请号 201810282713.X

(22)申请日 2018.04.02

(71)申请人 国家纳米科学中心

地址 100190 北京市海淀区中关村北一条  
11号

(72)发明人 吴雁 吴学民 佟雨佳 邵磊厚

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 王文君 陈征

(51)Int.Cl.

A01N 25/10(2006.01)

A01N 25/26(2006.01)

A01N 43/80(2006.01)

A01N 47/38(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种农药载体及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明涉及一种农药载体及其制备方法与应用,所述农药载体包括负载农药活性成分的氧化石墨烯,以及包覆在所述氧化石墨烯层外的聚多巴胺层。本发明所述的农药载体,在有效载药的前提下,可提高载药体系在靶标部位的粘附性,减少农药在施用过程中因药液滑落而造成的损失。本发明还公开了所述农药载体的制备方法,包括以下步骤:1)将农药活性成分加入氧化石墨烯的分散液中,振荡反应0.5~12h后,固液分离,取固体,即得载药氧化石墨烯;2)将所述载药氧化石墨烯分散在pH为7.5~9.5的缓冲液中,加入盐酸多巴胺,反应4~48h,即得负载农药活性成分的农药载体。制备该农药载体的制备方法简单,反应条件温和。

1. 一种农药载体,其特征在于,包括负载农药活性成分的氧化石墨烯,以及包覆在所述氧化石墨烯层外的聚多巴胺层。

2. 根据权利要求1所述的农药载体,其特征在于,所述氧化石墨烯的粒径为50~500nm。

3. 根据权利要求1或2所述的农药载体,其特征在于,所述聚多巴胺层的厚度为1~10nm。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的农药载体,其特征在于,所述农药活性成分选自咪鲜胺、恶霉灵、春雷霉素、井冈霉素、戊唑醇、苯醚甲环唑、扑草净、氟磺胺草醚、三氟羧草醚、啉虫脒、噻虫嗪、烯啶虫胺中的一种或多种。

5. 权利要求1~4任一项所述农药载体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将农药活性成分加入氧化石墨烯的分散液中,振荡反应0.5~12h后,固液分离,取固体,即得载药氧化石墨烯;

2) 将所述载药氧化石墨烯分散在pH为7.5~9.5的缓冲液中,加入盐酸多巴胺,反应4~48h,即得负载农药活性成分的农药载体。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述农药活性成分与所述氧化石墨烯的质量比为0.5~8:1;

和/或,所述载药氧化石墨烯与所述盐酸多巴胺的质量比为1.5~3:1;

优选地,所述农药活性成分与所述氧化石墨烯的质量比为2~6:1;和/或,所述载药氧化石墨烯与所述盐酸多巴胺的质量比为1.8~2.2:1;

更优选地,所述农药活性成分与所述氧化石墨烯的质量比为6:1。

7. 根据权利要求5或6所述的制备方法,其特征在于,所述农药活性成分的分散液的浓度为0.5~15mg/mL;优选为5~7mg/mL;

更优选地,所述农药活性成分的分散液和所述氧化石墨烯的分散液中的溶剂选自水、乙醇、乙二醇、丙三醇、丙酮、正丁醇、正己烷中的一种或多种。

8. 根据权利要求5~7任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤1)中所述振荡反应的温度为20~40℃,速率为100~250r/min;

和/或,步骤2)中所述反应的温度为20~90℃。

9. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将农药活性成分加入浓度为0.5~2mg/mL的氧化石墨烯的分散液中,在20~40℃的温度下,以100~250r/min的速率,振荡反应3~5h后,固液分离,取固体,即得载药氧化石墨烯;

所述农药活性成分与所述氧化石墨烯的质量比为6:1;

2) 将所述载药氧化石墨烯分散在pH为8.0~9.0的缓冲液中,加入盐酸多巴胺,置于20~40℃的温度下,反应4~8h,即得负载农药活性成分的农药载体;

所述载药氧化石墨烯与所述盐酸多巴胺的质量比为1.8~2.2:1。

10. 权利要求1~4任一项所述的农药载体或权利要求5~9任一项所述制备方法制得农药载体在植物保护中的应用;

优选地,所述应用具体为:将农药载体配成悬浮液或乳液,喷施在叶片上,即可。

## 一种农药载体及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于农业领域,具体涉及一种基于氧化石墨烯和聚多巴胺的农药载体及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 农药是农业生产必备的生产资料,但在实际应用中,农药的利用率低一直是个非常严重的问题。据统计,施用的农药最终仅有20~30%停留在靶标上;所流失的农药将对环境造成严重污染,且会对生物界的多个物种的健康构成威胁。造成农药浪费和流失的原因主要有两个:其一,环境中的日晒雨淋导致部分农药挥发或被分解,进而无法发挥作用;其二,一些常用的农药剂型在喷洒后很快滑落或挥发,在作物表面不能形成有效的铺展和停留。因此,开发高效、低毒或无毒、低残留的农药新品种或新剂型一直是植物化学保护领域研究的目标。并且,对生物界面及施用环境具有粘附、持留特性的农药剂型,延长农药在作用靶标停留时间,是农药制剂技术减少农药浪费流失的一个新方向。

[0003] 氧化石墨烯是一种平面碳材料,具有大比表面积、氢键及 $\pi$ - $\pi$ 系统等特性,因此适用于有机物的吸附。已有关于其吸附农药进行水体净化及对其表面修饰以实现多功能化的报道,氧化石墨烯在药物载体领域正在蓬勃发展。然而氧化石墨烯作为农药吸附及控释载体仍处于初步阶段。

[0004] 自然界中的蚌类自身可分泌一种蛋白,这种蛋白可粘附于船舶、岩石等各种表面。粘附过程条件温和,且达到的粘附力强。研究表明,在液体粘附蛋白发生交联作用固化过程中多巴胺的氧化作用起至关重要作用。此外,多巴胺易于涂覆在多种表面,这使得利用多巴胺包覆固体表面成为可能。

### 发明内容

[0005] 基于上述背景技术,本发明的第一个目的在于,提供一种基于氧化石墨烯及聚多巴胺的农药载体。

[0006] 所述农药载体包括负载农药活性成分的氧化石墨烯,以及包覆在所述氧化石墨烯层外的聚多巴胺层。

[0007] 其中,所述氧化石墨烯的粒径为50~500nm;所述氧化石墨烯的可不限定形状,所述氧化石墨烯的最宽和最窄处均在粒径范围内即可;

[0008] 本发明进一步提出的,所述聚多巴胺层的厚度为1~10nm。

[0009] 本发明进一步提出的,所述农药活性成分选自咪鲜胺、恶霉灵、春雷霉素、井冈霉素、戊唑醇、苯醚甲环唑、扑草净、氟磺胺草醚、三氟羧草醚、啉虫脒、噻虫嗪、烯啉虫胺中的一种或多种。

[0010] 本发明的第二个目的在于,提供上述任一所述农药载体的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 1) 将农药活性成分加入氧化石墨烯的分散液中,振荡反应0.5~12h后,固液分离,

取固体,即得载药氧化石墨烯;

[0012] 2) 将所述载药氧化石墨烯分散在pH为7.5~9.5的缓冲液中,加入盐酸多巴胺,反应4~48h,即得负载农药活性成分的农药载体。

[0013] 为使其所制得的载药氧化石墨烯具有良好的农药活性成分的负载量和稳定性,本发明进一步提出的,所述农药活性成分与所述氧化石墨烯的质量比为0.5~8:1;优选为2~6:1,更优选为6:1。

[0014] 其中,农药活性成分溶解在分散液中的浓度会影响到氧化石墨烯吸附载药的吸附量。本发明进一步提出的,所述农药活性成分在分散液中的浓度为0.5~15mg/mL;优选为2~12mg/mL,更优选为5~7mg/mL。

[0015] 当所述分散液中农药活性成分的浓度为6mg/mL时,所述氧化石墨烯的浓度为1mg/mL时,负载的效果最优;即所述农药活性成分与所述氧化石墨烯的质量比为6:1。

[0016] 本发明进一步提出的,所述农药活性成分的分散液和所述氧化石墨烯的分散液中的溶剂选自水、乙醇、乙二醇、丙三醇、丙酮、正丁醇、正己烷中的一种或多种;优选采用水和乙醇。

[0017] 本发明进一步提出的,步骤1)中所述振荡反应的温度为20~40℃,速率为100~250r/min。

[0018] 在碱性条件下,多巴胺在固/液或液/液界面上,会发生聚合,形成聚多巴胺,从而形成粘附的特性。然后,将多巴胺加入到碱性条件的农药溶液中,其真溶液中不存在固/液或液/液界面;但在碱性条件可能会促使多巴胺发生自聚,形成聚多巴胺球,然而在球形成的过程中不能确定将溶液中的农药分子包裹在其中。因此,本发明所述的氧化石墨烯的分散液,形成了一个固/液界面,有效的使多巴胺在氧化石墨烯的表面发生聚合反应。

[0019] 为了是聚合效果更优,本发明进一步提出,所述载药氧化石墨烯与所述盐酸多巴胺的质量比为1.5~3:1;优选为1.8~2.2:1。

[0020] 优选的,步骤2)中所述反应的温度为20~90℃,进一步优选为20~40℃。

[0021] 本发明提供一种优选方案,所述制备方法包括以下步骤:

[0022] 1) 将农药活性成分加入浓度为0.5~2mg/mL的氧化石墨烯的分散液中,在20~40℃的温度下,以100~250r/min的速率,振荡反应3~5h后,固液分离,取固体,即得载药氧化石墨烯;

[0023] 所述农药活性成分与所述氧化石墨烯的质量比为6:1;

[0024] 2) 将所述载药氧化石墨烯分散在pH为8.0~9.0的缓冲液中,加入盐酸多巴胺,置于20~40℃的温度下,反应4~8h,即得负载农药活性成分的农药载体;

[0025] 所述载药氧化石墨烯与所述盐酸多巴胺的质量比为1.8~2.2:1。

[0026] 本发明的第三个目的在于,上述任一所述的农药载体在植物保护中的应用;

[0027] 优选地,所述应用具体为:将农药载体配成悬浮液或乳液,喷施在叶片上,即可。

[0028] 本发明所述的农药载体,在有效载药的前提下,可提高载药体系在靶标部位的粘附性,减少农药在施用过程中因药液滑落而造成的损失。同时,制备该农药载体的制备方法简单,反应条件温和。

## 附图说明

- [0029] 图1A为实施例2步骤1)所制得载药氧化石墨烯透射电镜图；
- [0030] 图1B为实施例2所制得农药载体的透射电镜图；
- [0031] 图1C为四种形式的农药的zeta电位对比图；
- [0032] 图2A为四种形式的农药在叶片上的恶霉灵流失量的对比图；
- [0033] 图2B为四种形式的农药在叶片上的恶霉灵流失比例的对比图；
- [0034] 图2C为未喷洒农药的黄瓜叶片的扫描电镜图；
- [0035] 图2D为喷洒实施例2制得的负载恶霉灵的农药载体后的黄瓜叶片扫描电镜图。

### 具体实施方式

- [0036] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。
- [0037] 实施例中使用的手段,如无特别说明,均使用本领域常规的手段。如下实施例中的材料分别根据现有方法直接制备而得,或直接从市场上购得。
- [0038] 实施例1
- [0039] 本实施例提供一种农药载体,包括负载恶霉灵的氧化石墨烯,以及包覆在所述氧化石墨烯层外的聚多巴胺层。
- [0040] 所述氧化石墨烯的粒径为50~500nm;所述聚多巴胺层的厚度为1~10nm。
- [0041] 实施例2
- [0042] 本实施例提供一种农药载体的制备方法,包括以下步骤:
- [0043] 1)将10mg恶霉灵的加入10mL浓度为1mg/mL的氧化石墨烯的水分散液中,在25~35℃的温度下,以100~250r/min的速率,振荡反应4h后,离心取固体,洗涤后,即得载药氧化石墨烯;
- [0044] 2)将10mg所述载药氧化石墨烯分散在10mL pH为8.5的Tris-HCl缓冲液中,加入5mg盐酸多巴胺,25~35℃的温度下,反应6h,即得负载恶霉灵的农药载体。
- [0045] 图1A为本实施例步骤1)制得载药氧化石墨烯的透射电镜图;图1B为本实施例制得的负载咪鲜胺的农药载体的透射电镜图。
- [0046] 实施例3
- [0047] 本实施例提供一种农药载体的制备方法,包括以下步骤:
- [0048] 1)将10mg咪鲜胺加入10mL浓度为2mg/mL的氧化石墨烯的乙醇分散液中,在25~35℃的温度下,以100~250r/min的速率,振荡反应4h后,离心取固体,洗涤后,即得载药氧化石墨烯;
- [0049] 2)将10mg所述载药氧化石墨烯分散在10mL pH为8.5的Tris-HCl缓冲液中,加入5mg盐酸多巴胺,25~35℃的温度下,反应6h,即得负载咪鲜胺的农药载体。
- [0050] 实施例4
- [0051] 本实施例提供一种农药载体的制备方法,与实施例2的区别仅在于,恶霉灵的加入量为2mg。
- [0052] 实施例5
- [0053] 本实施例提供一种农药载体的制备方法,与实施例2的区别仅在于,恶霉灵的加入量为4mg。
- [0054] 实施例6

[0055] 本实施例提供一种农药载体的制备方法,与实施例2的区别仅在于,恶霉灵的加入量为8mg。

[0056] 实施例7

[0057] 本实施例提供一种农药载体的制备方法,与实施例2的区别仅在于,恶霉灵的加入量为15mg。

[0058] 实施例8

[0059] 本实施例提供一种农药载体的制备方法,与实施例2的区别仅在于,恶霉灵的加入量为20mg。

[0060] 实施例9

[0061] 本实施例提供一种农药载体的制备方法,与实施例2的区别仅在于,恶霉灵的加入量为40mg。

[0062] 实施例10

[0063] 本实施例提供一种农药载体的制备方法,与实施例2的区别仅在于,恶霉灵的加入量为50mg。

[0064] 实施例11

[0065] 本实施例提供一种农药载体的制备方法,与实施例2的区别仅在于,恶霉灵的加入量为60mg。

[0066] 实施例12

[0067] 本实施例提供一种农药载体的制备方法,与实施例2的区别仅在于,恶霉灵的加入量为70mg。

[0068] 实施例13

[0069] 本实施例提供一种农药载体的制备方法,与实施例2的区别仅在于,盐酸多巴胺的加入量为4mg。

[0070] 实施例14

[0071] 本实施例提供一种农药载体的制备方法,与实施例3的区别在于,将10mg咪鲜胺加入5mL浓度为2mg/mL的氧化石墨烯的水分散液中。

[0072] 对比例1

[0073] 本对比例一种载药氧化石墨烯的制备方法,与实施例2的区别在于,仅包含步骤1),制得负载恶霉灵的氧化石墨烯分散液。

[0074] 对比例2

[0075] 本对比例一种载药氧化石墨烯的制备方法,与实施例3的区别在于,仅包含步骤1),制得负载咪鲜胺的氧化石墨烯分散液。

[0076] 试验例1

[0077] 采用黄瓜叶片为施药对象,进行叶片的持留量对比试验;

[0078] 以相同含量的恶霉灵为的基准,在同一黄瓜种植大棚内,选取四处种植、长势相同的黄瓜叶片区域,分别采用恶霉灵的水溶液(恶霉灵)、1%吐温20恶霉灵水溶液(恶霉灵+1%吐温20)、对比例1制得的负载恶霉灵的氧化石墨烯分散液(Hy-GO)、实施例2制得的负载恶霉灵的农药载体(Hy-GO@PDA)进行相同程度的喷洒;

[0079] 图2A为四种形式的农药的流失量;

- [0080] 图2B为四种形式的农药的流失比例；
- [0081] 图2C为未喷洒农药的黄瓜叶片的扫描电镜图；
- [0082] 图2D为喷洒实施例2制得的负载恶霉灵的农药载体后的黄瓜叶片扫描电镜图。
- [0083] 由图2C和2D可知，两者叶片表面是不同的；施用载药体系后叶片表面布满褶皱的片层，而空白的图2D则没有。
- [0084] 试验例2
- [0085] 以相同含量的恶霉灵的基准，分别配制恶霉灵的水溶液、1%吐温20恶霉灵水溶液、对比例2制得的负载恶霉灵的氧化石墨烯分散液(Hy-GO)、实施例2制得的负载恶霉灵的农药载体(Hy-GO@PDA)，测定zeta电位，如图1C所示。
- [0086] 虽然，上文中已经用一般性说明、具体实施方式及试验，对本发明作了详尽的描述，但在本发明基础上，可以对之作一些修改或改进，这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此，在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进，均属于本发明要求保护的

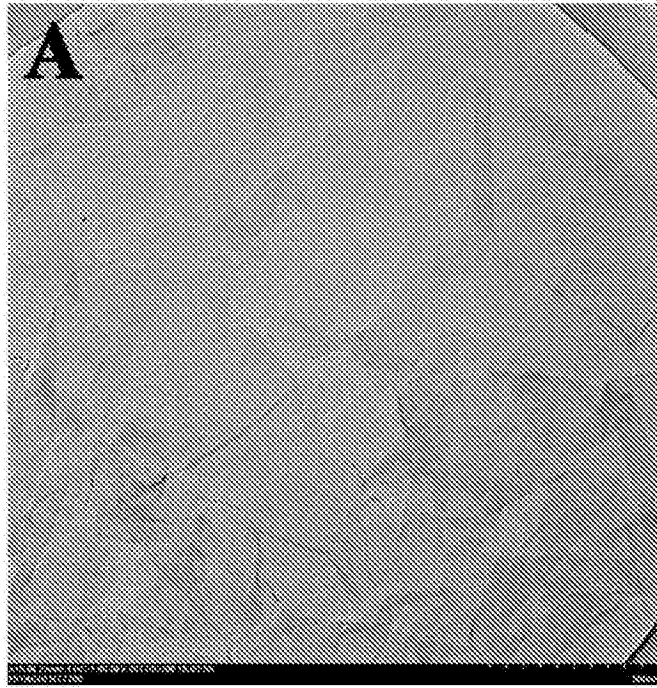


图1A

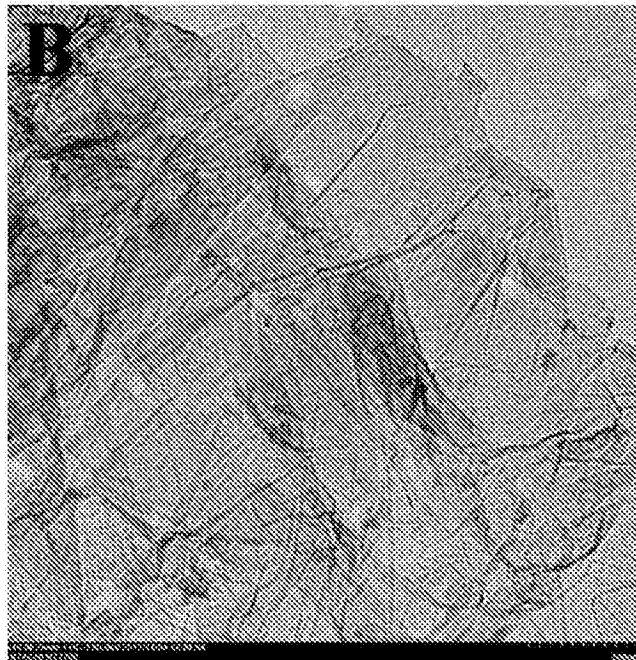


图1B



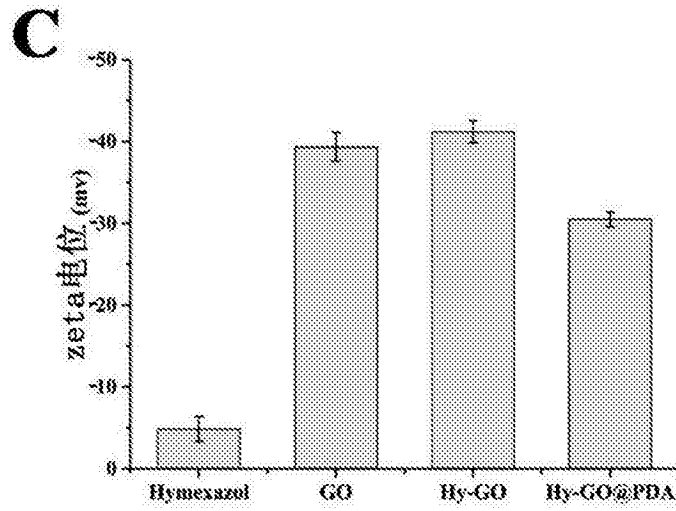


图1C

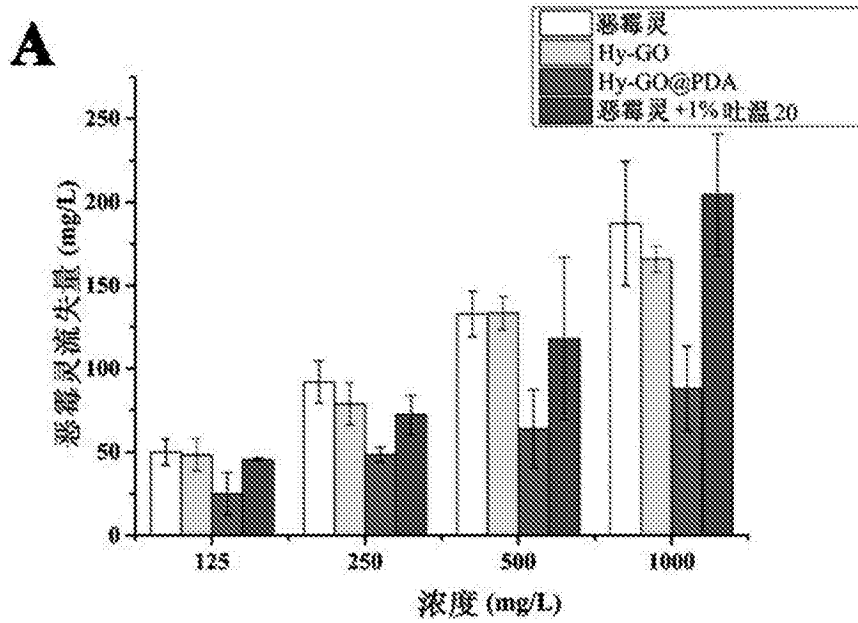


图2A

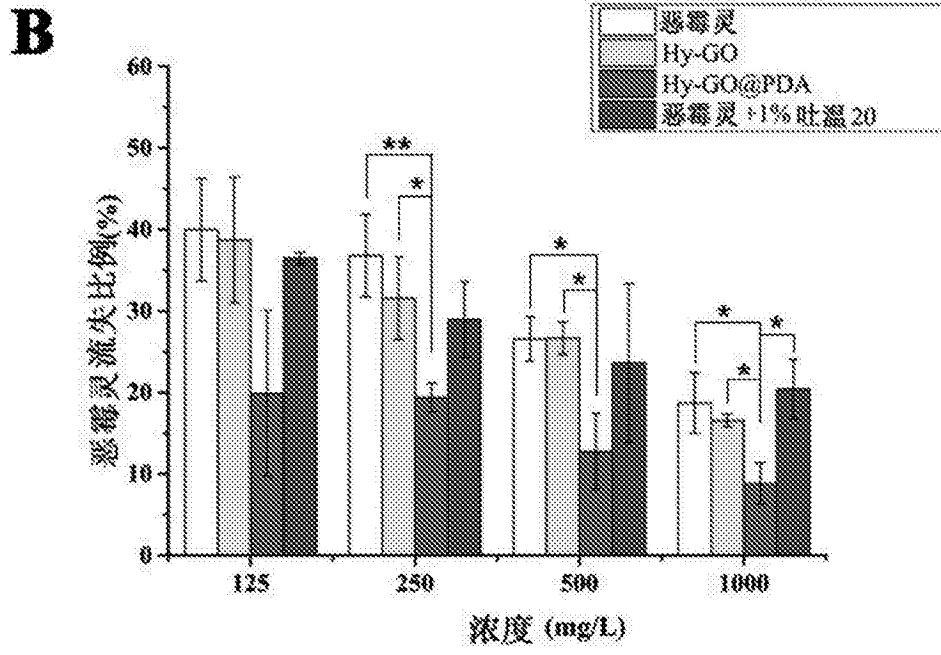


图2B

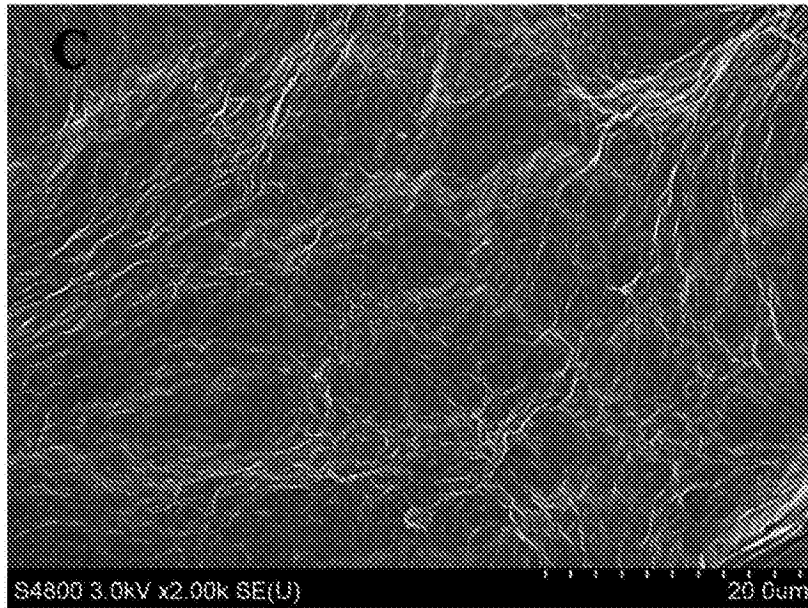


图2C

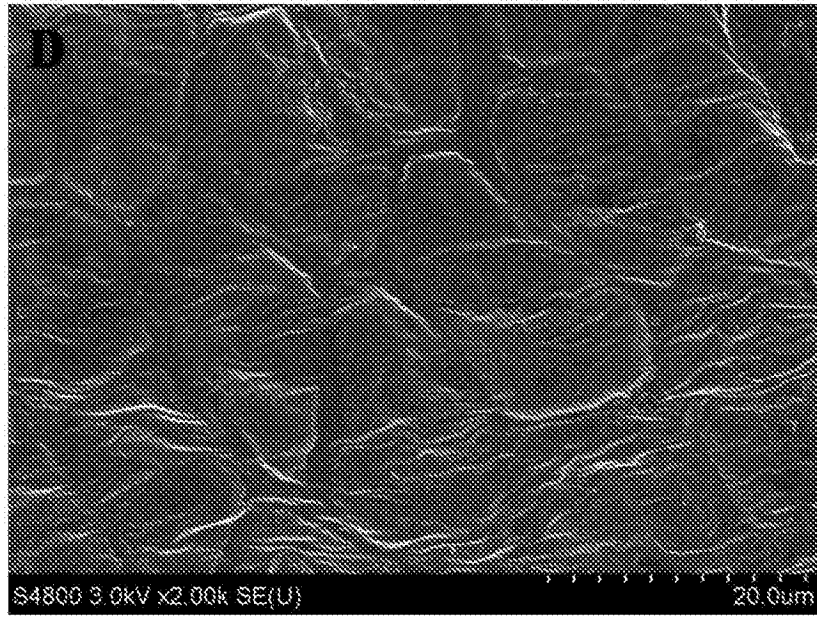


图2D