

◆ 研究与开发 ◆

20%氟啶虫酰胺 SC 配方的研制

董立峰, 李树柏, 邵彦坡, 郝丽霞, 刘希玲

(青岛瀚生生物科技股份有限公司, 山东青岛 266000)

摘要:通过试验优化得到20%氟啶虫酰胺悬浮剂的最佳配方。20%氟啶虫酰胺悬浮剂配方为:氟啶虫酰胺20%、CF20S 2.0%、500LQ 1.0%、A788 1.0%、IP 1.0%、丙二醇4.0%、黄原胶0.2%、硅酸镁铝1.0%、防腐剂0.1%、有机硅消泡剂0.2%,水补足至100%。该悬浮剂热贮和冷贮后无分层、析晶及结块等现象,分解率和悬浮率均合格,产品其它指标符合悬浮剂的要求。室内生测和田间试验结果表明,该悬浮剂对苹果树蚜虫具有较好的速效性和持效性。

关键词:氟啶虫酰胺;悬浮剂;配方;筛选;防治效果;苹果蚜虫

中图分类号:TQ 450.6 ;TQ 450.2⁺1 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2017.04.007

Formulation Preparation of Flonicamid 20% SC

DONG Li-feng, LI Shu-bai, SHAO Yan-po, HAO Li-xia, LIU Xi-ling

(Qingdao Hansen Biologic Science Co., Ltd., Shandong Qingdao 266000, China)

Abstract: The preparation of flonicamid 20% SC was studied by optimizing the additives. The formula consisted of flonicamid 20%, CF20S 2.0%, 500LQ 1.0%, A788 1.0%, IP 1.0%, propylene glycol 4.0%, xanthan gum 0.2%, magnesium aluminium silicate 1.0%, preservative 0.1%, organicsilicon defoamer 0.2%, the water making up to 100%. The thermal storage and cold storage stabilities of the SC were qualified, and it had good decomposition rate and suspension rate. In addition, flonicamid 20% SC had quick-acting efficacy and long-lasting efficacy on apple aphids.

Key words: flonicamid; SC; formula; screen; control efficiency; apple aphid

农药悬浮剂是指不溶于水或微溶于水的固体原药以水为介质,借助多种助剂经湿法超微粉碎制得的农药剂型。近年来,随着国内外表面活性剂种类的增多及加工设备的改进,农药悬浮剂得到很大的发展,已成为国际上具有广阔前景和发展潜力的农药剂型。悬浮剂对环境友好,大大减少了有机溶剂的使用。

氟啶虫酰胺(flonicamid)外观为白色无味固体粉末,在水中溶解度为5.2 g/L(20℃),熔点为157.5℃。其作用机理很新颖,具有一定的选择性、内吸性和渗透性,对蚜虫等刺吸式口器害虫具有很好的神经毒性和快速拒食活性,是非常值得开发的品种^[1]。由原药溶解度可知,氟啶虫酰胺制成悬浮剂具有一定难度。本文通过筛选合适的分散剂、增稠剂等,确定了20%氟啶虫酰胺悬浮剂配方,所制制剂各

项指标均符合悬浮剂相关要求。

1 材料与方法

1.1 原药与助剂

原药:95%氟啶虫酰胺,浙江博士达作物科技有限公司;分散剂:嵌段聚醚类分散剂500LQ、磷酸酯类分散剂CF20S、羧酸盐类分散剂A788;异丙基萘磺酸盐类润湿剂IP;有机硅消泡剂1410;增稠剂:黄原胶、硅酸镁铝;防冻剂:乙二醇、丙二醇;防腐剂:卡松。

1.2 主要仪器

立式砂磨机、电子天平、电热真空干燥箱、冰箱、激光粒度分布仪、高效液相色谱仪。

1.3 实验方法

将氟啶虫酰胺原药预粉碎,与分散剂、润湿剂、

收稿日期:2017-03-22;修回日期:2017-04-20

作者简介:董立峰(1986—),男,黑龙江省集贤县人,助理农艺师,硕士,主要从事农药剂型加工与应用。E-mail: mifengxiaoyu@163.com

增稠剂、防冻剂、消泡剂和水等按一定比例混合砂磨2 h 过滤得到成品。

1.4 悬浮剂的性能指标测定

热贮稳定性按GB/T 19136—2003方法测定 ;冷贮稳定性按GB/T 19137—2003方法测定 ,pH值测定按NY/T 1860.1—2010方法进行 ;黏度测定采用NY/T 1860.21—2010方法 ;悬浮率测定可参考农药可湿性粉剂悬浮率的测定方法GB/T 14825—1993^[2]。

表 1 润湿分散剂的筛选结果

编号	用量/%				分散性	吸水率/%	析晶	悬浮率/%	D ₅₀ 值/μm
	500LQ	A788	CF20S	IP					
1#	2	2	1	1	优	17	无	76.5	3.13
2#	2	1	2	1	良	11	无	95.3	3.25
3#	1	2	2	1	良	13	无	94.5	2.59
4#	1	1	2	1	优	6	无	97.2	2.08
5#	2	2	2	1	良	15	无	95.6	2.78
6#	1	1	1	1	差	28	无	53.1	3.77
7#	2	1	1	1	优	21	无	88.7	2.31

2.2 增稠剂的选择

对黄原胶、硅酸镁铝进行了筛选。综合考虑冷热贮析水率等因素 ,选择黄原胶和硅酸镁铝配伍使用。当黄原胶和硅酸镁铝用量分别为0.2%和1%时 ,制剂基本无析水、分层现象 ,且流动性和分散性均为优。

2.3 防冻剂的选择

根据冷贮后粒度分布、悬浮率及析晶结果 ,对乙二醇和丙二醇2种防冻剂进行了筛选 ,具体结果见表2。

表 2 防冻剂的选择

防冻剂	用量/%	析晶情况	D ₅₀ 值/μm	D ₉₈ 值/μm	冷贮悬浮率/%
乙二醇	4	无	2.15	5.32	96.9
丙二醇	4	无	2.11	5.27	97.1

通过以上冷贮结果发现 ,两者对悬浮体系影响均较小 ,考虑到环保问题选择丙二醇为防冻剂。

2.4 确定配方

综合以上试验结果 ,得到20%氟啶虫酰胺SC的最优配方。配方为氟啶虫酰胺20%、CF20S 2%、500LQ 1%、A788 1%、IP 1%、黄原胶0.2%、硅酸镁铝1%、丙二醇4%、消泡剂0.2%、防腐剂0.1% ,并以水补足至100%。该配方冷、热贮14 d 未出现析水、析晶、结块等现象 ,可以进行进一步研究试验。

2.5 工艺优化

粒径分布在悬浮剂加工工艺中是一个很重要的指标。首先 ,在研磨时间相同的条件下 ,选择不同

2 结果与分析

2.1 润湿分散剂的筛选

采用流点法对多个润湿分散剂的流点进行初步测试 ,初步筛选出500LQ、CF20S、A788、IP等不同类型的润湿分散剂^[3]。通过测定不同用量组合悬浮剂的技术指标进一步确定润湿分散剂 ,具体结果见表1。由表1可知 ,4#配方的各项技术指标相对较好。

直径的锆珠进行研磨 ,测定悬浮剂粒径大小和粒度分布情况。结果显示 ,单独使用直径为1~1.2 mm锆珠时 ,悬浮剂D₅₀值最小 ,粒径分布较集中。其次 ,在研磨时间相同条件下 ,测定锆珠不同用量时悬浮剂粒径大小、粒度分布和回收率。制剂质量与锆珠体积比达到1:1.3时 ,D₅₀值和跨距均较小 ,回收率相对较高。最后 ,在用量相同条件下 ,测定不同研磨时间后悬浮剂粒径大小和粒径分布。随着研磨时间的延长 ,粒度分布越集中。研磨时间为2.5 h时 ,D₅₀值达到最小 ,粒径分布较集中 ,随着时间继续延长 ,D₅₀值无明显变化。因此最佳研磨时间定为2.5 h。

2.6 技术指标的确定

20%氟啶虫酰胺悬浮剂的性能指标检测结果见表3。

表 3 20%氟啶虫酰胺 SC 的性能指标检测

项目	测定结果
外观	白色可流动液体
分散性	优
热贮稳定性	合格
倾倒性(洗涤后残余物) ,%	≤1
冷贮稳定性	合格
热贮分解率 ,%	≤5
黏度(30 r/min) ,mPa·s	300~400
pH值	7.5~8.0
悬浮率 ,%	97.5
D_{50} 值 ,μm	1.85
常温粒径 D_{90} 值 ,μm	3.26
D_{98} 值 ,μm	4.88

2.7 室内生测试验

采用浸虫法,对制备的20%氟啶虫酰胺SC进行室内生测试验,以此验证20%氟啶虫酰胺SC速效性。选取生长一致的苹果叶片,用打孔器做成叶碟。在培养皿内放置一湿海绵块,其上放滤纸,滤纸上放叶碟。供试昆虫为虫龄一致的蚜虫,共分为3组,每组100只。悬浮剂稀释2 000倍,将蚜虫浸入药液10 s,然后放入智能生化培养箱中观察蚜虫死亡率,将3组死亡率进行平均,具体结果见表4。由表4可知,20%氟啶虫酰胺SC速效性较好。

表4 不同处理对蚜虫死亡率的影响

处理	死亡率/%						
	1 d	3 d	5 d	7 d	9 d	12 d	15 d
药液	61	84	100	100	100	100	100
清水	0	0	0	2	3	4	6

2.8 田间药效试验

通过田间药效试验来验证20%氟啶虫酰胺SC的持效性。试验设在山东省莱西市青岛瀚生物科技股份有限公司生测试验田内,土质为砂壤土,肥力中等,试验地地势平坦,栽培管理条件一致。

试验设清水空白处理和20%氟啶虫酰胺SC 2 000倍液处理,每个处理随机选择3个小区,每个小区20 m²。采用手动喷雾器喷雾,于蚜虫初发期对苹果植株全部叶片进行均匀喷施,每小区用药量为0.6 kg。

施药当天调查药前虫口基数,施药后3, 7, 15, 21, 30 d分别调查虫口数。每小区随机取3株,记录调查虫口数,并计算防治效果,具体结果见表5。

表5 不同处理对蚜虫的防治效果

处理	防效/%				
	3 d	7 d	15 d	21 d	30 d
药液	80.5	95.8	91.4	90.4	88.3
清水	-1.9	-3.7	-8.5	-21.7	-39.1

3 讨论和结论

本试验制得的20%氟啶虫酰胺悬浮剂产品,冷、热贮稳定性、倾倒性合格, D_{50} 值在1~2 μm 之间, D_{98} 值<5 μm ,粒径分布较集中。该制剂对环境污染小,生产安全,且节省了大量溶剂,大大降低了成本,符合工业化生产的要求。另外,通过室内生测和田间药效试验发现所制制剂对苹果蚜虫的速效性较好,持效期较长。

参考文献

- [1] 仇是胜,柏亚罗,顾林玲. 氟啶虫酰胺的研究开发及市场前景[J]. 现代农药, 2014, 13 (5): 6-10.
- [2] 中化化工标准化研究所, 中国标准出版社第二编辑室. 农药标准汇编: 通用方法卷[M]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 265-268.
- [3] 张树鹏,郭振豪,李新忠,等. 50%二氟萘酰肼悬浮剂的研制[J]. 农药科学与管理, 2016, 37 (4): 31-35. (责任编辑:顾林玲)

(上接第23页)

生产成本也大大降低。因此选择三氯吡啶醇钠做为反应关键中间体合成三氯吡氧乙酸丁氧基乙酯切实可行。

文献[6]中以三氯吡啶醇钠为主要原料,经过醚化、水解、酯化得到三氯吡氧乙酸丁氧基乙酯。该反应路线较长,反应总收率低,同时在水解、中和过程中会产生大量高盐分酸水,环保压力大,三废处理费用高,企业成本增加。而本文所涉及的反应路线更简捷,反应总收率更高,更适合工业化生产。

4 结论

本文通过查阅文献对三氯吡氧乙酸丁氧基乙酯3种合成路线进行比较,选择更适用于工业化生产的合成路线。该路线反应步骤短,操作简便,三废量少,反应收率高,原料综合成本低。在当前严峻的

环保形势下,该路线更适合工业化生产。

参考文献

- [1] 王险峰. 进口农药手册[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 331-334.
- [2] Markley D. Method for Preparing 3,5,6-Trichloro-2-pyridyloxy Acetic Acid: US, 3862952 [P]. 1975-01-28.
- [3] Shroff D K, Shroff A C, Dave S D, et al. Preparation of Triclopyr, Its Intermediate and Butoxyethyl Ester: WO, 2010023679 [P]. 2010-03-04.
- [4] Pews R G, Gall J A. Use of Chloride Ion as a Catalyst for Dehydrochlorination Reactions: The Synthesis of 3,5,6-Trichloropyridin-2-ol [J]. J Org Chem, 1994, 59 (22): 6783-6785.
- [5] 金炼铁. 三氯吡啶酚的合成述评[J]. 湖北化工, 1982 (2): 1-3.
- [6] Adaway J. Catalyzed Alkylation of Halopyridinates in the Absence of Added Organic Solvents: US, 4701531 [P]. 1987-10-20.

(责任编辑:顾林玲)