

◆ 研究与开发 ◆

40%唑醚·啶酰菌水分散粒剂配方及工艺研究

石伟山,张 龙,范文娟,应万里,苏康明,黄燕羽

(江苏艾津农化有限责任公司,南京 211511)

摘要:通过对润湿剂、分散剂、填料等进行筛选,确定40%唑醚·啶酰菌水分散粒剂配方。分散剂采用Mortwet D425(4%)、AJ-002(2%)、REAX910(2%)与聚羧酸盐分散剂SP-2836(2%)或Geropon T36(2%)复配,以K12为润湿剂,玉米淀粉为填料。所制水分散粒剂有较高的悬浮率,较好的热稳定性。生产中水分散粒剂烘干优选流化床沸腾烘干方式,不同的捏合设备以及捏合时间对产品性能有影响,但粉碎方式对产品影响不大。

关键词:啶酰菌胺;吡唑醚菌酯;低熔点;水分散粒剂;制备;生产工艺;设备

中图分类号:TQ 450.6 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2017.04.005

Research on Formulation and Technology of Pyraclostrobin + Boscalid 40% WG

SHI Wei-shan, ZHANG Long, FAN Wen-juan, YING Wan-li, SU Kang-ming, HUANG Yan-yu

(Jiangsu Aijin Agricultural Chemical Co., Ltd., Nanjing 211511, China)

Abstract: The preparation of pyraclostrobin + boscalid 40% WG was studied by screening different wetting agents, dispersants and carriers. Mortwet D425 (4%), AJ-002 (2%), REAX910 (2%) mixed with SP-2836 or GeroponT36 (2%) as dispersant, K12 used as wetting agent, corn starch as filler was put in pyraclostrobin + boscalid 40% WG. The WG had high suspension rate and good thermal stability. Fluidized drying method was suitable for preparation WG, kneading equipment and mixing time affected the performance of the product.

Key words: boscalid; pyraclostrobin; low-melting-point; WG; preparation; technology; equipment

吡唑醚菌酯(pyraclostrobin)纯品为白色或灰白色晶体,熔点63.7~65.2℃。其工业品质量分数多在95%~98%之间,熔点为58~61℃,熔点较低,常规剂型为悬浮剂(SC)、水分散粒剂(WG)、种子处理悬浮剂(FS)、乳油(EC)等^{[1]738}。啶酰菌胺(boscalid)纯品为白色晶体,熔点142.8~143.8℃,常规剂型为悬浮剂(SC)、水分散粒剂(WG)^{[1]99}。啶酰菌胺与吡唑醚菌酯复配可用于草莓、花生、葡萄、香蕉等,防治菌核病、丝核病、灰霉病、白绢病、白腐病、叶斑病等多种病害^[2-3]。

水分散粒剂是环保剂型之一,目前其制备方式——旋转挤压造粒因能耗小,生产效率高,投入成本低,已经成为国内普遍使用的一种加工工艺。但一些品种,尤其是低熔点产品,常因挤压受热而影响产品性能。配方是核心,装备是基础,合适的

配方及生产工艺决定产品性能、使用效果等^[4-5]。啶酰菌胺与吡唑醚菌酯复配水分散粒剂是典型的较低熔点复配产品,生产难度大,在生产过程中极易受热而造成颗粒不崩解或悬浮率下降等现象。

本文通过试验筛选不同助剂组合,并对生产工艺进行探索,以制备质量稳定的40%唑醚·啶酰菌水分散粒剂(15%吡唑醚菌酯+25%啶酰菌胺)产品。

1 材料及方法

1.1 试验材料

润湿剂:Mortwet EFW(异丙基萘磺酸甲醛缩合物钠盐)、Mortwet IP(萘磺酸甲醛缩合物钠盐),阿克苏诺贝尔公司;K12(十二烷基硫酸钠),山东俱进化工材料有限公司;AEO-5(脂肪醇聚氧乙烯醚),海安石油化工厂;Terwet 1004(硫酸盐类润湿剂),

收稿日期:2017-03-27;修回日期:2017-04-17

作者简介:石伟山(1983—),安徽省阜阳市人,工程师,主要从事农药剂型研发工作。E-mail:15805150369@126.com

亨斯曼化工有限公司。分散剂:分散剂N(烷基萘磺酸盐)苏州荣亿达化工有限公司;Mortwet D425(烷基萘磺酸甲醛缩合物钠盐)阿克苏诺贝尔公司;SP-2836(聚羧酸盐)江苏擎宇化工科技有限公司;Borresperse NA(木质素磺酸钠)鲍利葛公司;Geropon T36(聚羧酸盐)索尔维公司;REAX910(木质素磺酸钠)MWV公司;AJ-001(改性异丁基萘磺酸盐)、AJ-002(改性萘磺酸盐)江苏艾津农化有限责任公司制。填料:玉米淀粉,誉恒纤维素有限公司;硫酸铵,南京钢铁冶炼厂有限公司;无水硫酸钠,南京天河化工有限公司;高岭土、硅藻土、膨润土。

恒温干燥箱,上海精恒仪器有限公司;实验室沸腾烘干机、旋转挤压造粒机、生产振动流化床烘干机,张家港开创设备制造有限公司;气流粉碎机,昆山博凯粉碎设备有限公司;手持式红外测温仪,上海森希电子科技有限公司;高效液相色谱仪,岛津公司;GHN高速混合机、无重力混合捏合机,常州市祝氏药化设备有限公司。

1.2 方法及工艺

采用旋转挤压方式造粒。将啶酰菌胺原药、吡唑醚菌酯原药、分散剂、润湿剂、填料混合进气流粉碎机,粉碎到粒径 D_{95} 值10 μm 左右,加水捏合造粒,再进行烘干,即得成品,待检测。其制备也可先粉碎原药及部分填料,分散剂、润湿剂及剩余填料在捏合阶段加入,先充分混合再加水捏合造粒、烘干,即可得成品。

1.3 检测方法

采用旋转挤压造粒的方法进行造粒,加入一定量的水,将造粒机转速调为130 r/min,用秒表分别记录1 min、2 min、3 min的出料量,以此来考察挤压的顺畅程度^[4]。

发热程度以手持式红外测温仪进行温度探测,在挤压过程中,检测筛网挤出颗粒的温度,并记录最高温度。

制剂悬浮率、pH值、水分、热贮稳定性分别按照国标GB/T 14825—2006、GB/T 1601—1993、GB/T 1600—2001、GB/T 19136—2003方法进行,持久起泡性按照CIPAC MT47的方法测定^[6-9]。水分散剂崩解性以崩解时间表示。25℃时,向盛有250 mL标准硬水的250 mL具塞量筒中加入样品颗粒1 g,塞住筒口,夹住量筒中部,以8 r/min的速度沿中心旋转,直至样品在水中完全崩解,记录时间。

2 结果分析

2.1 润湿剂的选择

以4% SP-2836为分散剂,玉米淀粉为填料,对润湿剂种类及其用量进行筛选。将待选润湿剂与原药、分散剂、填料充分混合,然后进行气流粉碎、捏合,以润湿时间、挤压温度及造粒难易程度为指标进行筛选,结果见表1。

表1 40%唑醚·啶酰菌水分散剂润湿剂的筛选

润湿剂	用量/%	润湿时间/s	挤压温度/℃	造粒难易程度
Mortwet EFW	1	98	65	难
	2	78	60	一般
	3	78	60	难
	4	80	65	难
K12	1	90	60	难
	2	45	40	一般
	3	45	40	顺畅
	4	68	58	难
Mortwet IP	1	98	60	难
	2	78	58	一般
	3	78	60	难
	4	80	65	难
AEO-5	1	30	43	一般
	2	20	41	一般
	3	20	40	一般
	4	20	40	一般
Terwet 1004	1	50	45	一般
	2	40	40	顺畅
	3	40	45	顺畅
	4	46	50	难

从表1可以看出:非离子AEO-5润湿时间最佳,但造粒性能一般,萘磺酸盐类润湿剂Mortwet EFW、Mortwet IP两者润湿时间相对其它润湿剂较长,出料比较困难;而K12和Terwet 1004不论是润湿时间还是造粒性能均较好。Terwet 1004成本相对较高,故选用K12作为润湿剂。

2.2 分散剂的选择

2.2.1 分散剂单体的筛选

以K12(3%)为润湿剂,玉米淀粉为填料,选取市场上常见的聚羧酸盐、烷基萘磺酸盐、木质素磺酸盐类分散剂,以用量8%进行粗筛,考察在45℃、54℃、58℃下烘干对40%唑醚·啶酰菌水分散剂崩解性能及悬浮率的影响。初筛结果见表2。

从表2可以看出:以Mortwet D425、SP-2836、REAX910、Geropon T36、AJ-002为分散剂的水分散剂在各个温度下悬浮率相对较好;而崩解性能

以REAX910、Borresperse NA为最佳。

表2 分散剂的初筛结果

分散剂	悬浮率/%			崩解时间/s		
	45℃	54℃	58℃	45℃	54℃	58℃
分散剂N	30	28		67	130	
Mortwet D425	68	61	60	66	69	68
SP-2836	60	57	61	56	54	56
REAX910	51	52	50	30	35	35
Geropon T36	60	59	58	78	78	89
Borresperse NA	60	45	32	25	45	23
AJ-001	60	59	49	67	77	120
AJ-002	69	70	69	68	56	67

表3 40%唑醚·啶酰菌水分散粒剂分散剂的复配筛选

编号	分散剂用量/%						崩解时间/s	悬浮率/%
	SP-2836	Geropon T36	Mortwet D425	AJ-002	REAX910	Borresperse NA		
1#			8		2		98	70.0
2#			8	2			112	74.0
3#	3		6	1			68	80.0
4#	2		6	1	1		54	82.0
5#		2	6	1	1		56	86.0
6#	2		5	1	2		59	90.0
7#	2		5	2	1		50	92.0
8#	2		4	2	2		45	94.5
9#		2	4	2	2		46	94.0
10#	2		4	2		2	50	79.0

2.3 填料的筛选

采用上述配方8#,对填料进行筛选,考察挤压温度、造粒难易程度、崩解时间,结果见表4。

表4 填料的筛选

填料	挤压温度/℃	造粒难易程度	崩解时间/s
玉米淀粉	42	顺畅	45
高岭土	67	难	180
硫酸铵	56	一般	58
硅藻土	45	一般	89
膨润土	70	难	149
无水硫酸钠	67	难	78

从表4可以看出,以玉米淀粉为填料,造粒较为顺畅,因而发热量较小,崩解也相对较快。

2.4 最优配方

综合成本、性能等因素,最终确定40%唑醚·啶酰菌水分散粒剂助剂配方为SP-2836 2%、Mortwet D425 4%、REAX910 2%、AJ-002 2%、K12 3%,玉米淀粉补足至100%。以最优配方配制的水分散粒剂性能指标检测结果见表5。

2.2.2 复配分散剂的筛选

选取表2中悬浮率或崩解性能较好的助剂进行组合,考虑到配方成本、产品外观等因素,助剂总量控制在10%以内,54℃烘干,结果见表3。

表3结果表明:烷基萘磺酸盐Mortwet D425与AJ-002或木质素磺酸盐REAX910两者复配均不能明显提高悬浮率,崩解性也不合格(1#、2#)。在4#、5#配方基础上,降低Mortwet D425用量,提高AJ-002、REAX910用量(8#、9#)则可以提高产品性能,悬浮率明显提高,崩解时间也较短。因此,8#、9#助剂组合最佳。

表5 最终配方检测指标

条件	悬浮率/%	崩解时间/s	pH值	水分/%	持久起泡性/mL	热贮分解率
热贮前	91.0	38	8.5	3	25	
热贮后	89.5	35	8.7	3	20	合格

2.5 不同工艺对40%唑醚·啶酰菌水分散粒剂性能影响

低熔点水分散粒剂最大制备难点是生产过程,因而放大考察尤为必要,以200 kg试样为例进行考察。

2.5.1 不同烘干方式对水分散粒剂性能的影响

采用上述最优配方,对静态烘干和流化床沸腾烘干2种不同的烘干方式进行考察,烘干程度至水分质量分数3%左右。

从表6中可以看出,静态烘干相对流化床沸腾烘干方式,稳定性不够,温度较高时,悬浮率有下降趋势,崩解时间也相对延长。这可能由静态烘干温度不均造成,局部温度过高,出现少部分“死颗粒”,因而造成悬浮率下降,崩解时间延长。

表6 不同烘干方式对水分散剂性能影响

烘干方式	悬浮率/%		崩解时间/s	
	45℃	54℃	45℃	54℃
静态烘干	92.5	85.0	48	67
流化床沸腾烘干	92.0	90.0	45	48

2.5.2 捏合设备及捏合时间对水分散剂性能的影响
选取30 kg粉碎后的物料,对不同捏合设备进行考察,结果见表7。

表7 捏合设备及捏合时间对水分散剂性能影响

捏合设备	崩解时间/s				悬浮率/%			
	1 min	3 min	5 min	10 min	1 min	3 min	5 min	10 min
GHN高速混合机	45	48	189		91	91	62	
无重力混合机	89	42	46	40	56	94	92	92

由表7可以看出,GHN高速混合机混合、捏合效率较高,1 min即可以达到捏合目的,捏合时间在5 min后,出现悬浮率下降现象,这可能与高速混合产生热量有关,而无重力混合机效率较GHN高速混合机低,但对物料的影响相对温和。

2.5.3 粉碎方式对水分散剂性能的影响

采用2种粉碎方式考察其对水分散剂关键性能的影响,一种采用传统方式全部进行气流粉碎,另一种是先粉碎原药,啶酰菌胺直接粉碎,吡唑醚菌酯用玉米淀粉配制60%母粉,粉碎,然后2种粉碎后的原药及助剂,剩余玉米淀粉充分混合后捏合造粒、烘干。

2种粉碎方式对40%唑醚·啶酰菌水分散剂性能无明显影响,崩解性、悬浮率、热贮稳定性均符合要求。实际生产中可以考虑采用部分粉碎的方式降低能耗。

3 讨论

以低熔点原药开发水分散剂,并实现顺利生产,配方是最核心的因素,其次是生产设备。

本文经过大量的助剂筛选,确定采用聚羧酸盐SP-2836、烷基萘磺酸盐Mortwet D425、木质素磺酸盐REAX 910、特殊萘磺酸盐AJ-002复配作为40%唑醚·啶酰菌水分散剂分散剂。制剂各项指标合格,且经过大生产测试,符合生产条件。此外,实验发现润湿剂对配方非常重要,一方面其起到快速捏合作用,另一方面在造粒过程中起润滑作用,减少物料在挤压过程中的反复摩擦,顺畅出料,降低物料温度。分散剂在体系过程中起到空间位阻作用,合适

的分散剂紧紧包裹原药颗粒,阻止范德华力对制剂性能的影响。通常情况下,不同类型的分散剂复配使用,方能达到多位点吸附,起到协同作用。选择助剂时,分散剂、润湿剂有时无明显的界限,实际上每个助剂都有其“亮点”,因此需要大量试验,扬长避短。水分散剂填料应选择自身悬浮性较好,易于造粒的填料,玉米淀粉有先天的优势,尤其适用于低熔点产品。如果填料与助剂搭配得当,造粒过程会十分顺畅,颗粒也易于崩解,可大大降低低熔点水分散剂生产风险。

一个好的配方不仅对原材料有较好的适应性,而且在生产过程中适应不同工艺,做到“配方适应设备,设备适应配方”。本文中关于部分粉碎的工艺,一方面大大减少粉碎能耗,提高了生产效率,另外一方面生产较为灵活,出现问题可以进行调整。此外,低熔点水分散剂生产中烘干过程较为重要,在流化床烘干过程中,调整物料出料速度,保证物料覆盖均匀,可避免因受热不均,而出现“死颗粒”现象。

参考文献

- [1] Tomlin C D S. The e-Pesticide Manual [DB/CD]. 16th ed. Brighton: British Crop Production Council, 2012: 738; 99.
- [2] 农业部农药检定所. 农药登记数据 [EB/OL]. [2017-03-27]. <http://www.chinapesticide.gov.cn/hysj/index.jhtml>.
- [3] 赵建江, 王文桥, 马志强, 等. 啶酰菌胺与吡唑醚菌酯混配对抗真菌的增效作用 [J]. 农药, 2016, 55 (3): 211-213.
- [4] 石伟山. 不同助剂对50%肟菌酯水分散剂造粒性能的影响 [C]// 中国农药工业协会. 第四届环保农药制剂会议报告文集. 北京: 出版者不详, 2012: 174-178.
- [5] 张惠明. 水分散剂之产业化之探索 [C]// 中国农药工业协会. 第二届环境友好型农药制剂加工技术及生产设备研讨会报告集. 北京: 出版者不详, 2010: 15-19.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 14825—2006 农药悬浮率测定方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 1601—1993 农药pH的测定方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 1600—2001 农药水分测定方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 19136—2003 农药热贮稳定性测定方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.

(责任编辑:柏亚罗)