

◆ 研究与开发 ◆

25%硝磺·二氯吡可分散油悬浮剂配方研究

刘君良, 李树柏, 王 旭, 杨志鹏

(青岛瀚生生物科技股份有限公司, 山东青岛 266101)

摘要:对25%硝磺·二氯吡可分散油悬浮剂的分散介质、乳化剂、增稠剂等进行了筛选, 确定了其优化配方。25%硝磺·二氯吡可分散油悬浮剂最优配方为硝磺草酮原药15%、二氯吡啶酸原药10%、农乳500 7%、HS-02 8%、HS-01 2%、有机膨润土1%、气相法白炭黑2%、大豆油20%、油酸甲酯35%。依此制备的制剂各项性能指标符合标准要求。

关键词:硝磺草酮; 二氯吡啶酸; 可分散油悬浮剂; 配方; 筛选; 加工工艺

中图分类号: TQ 453.6 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1671-5284.2017.02.008

Research on the Formulation of Mesotrione + Clopyralid 25% OD

LIU Jun-liang, LI Shu-bo, WANG Xu, YANG Zhi-peng

(Qingdao Hansen Biologic Science Co., Ltd., Shandong Qingdao 266101, China)

Abstract: The processing method of mesotrione + clopyralid 25% OD was introduced by screening disperse mediums, emulsifiers and thickeners. Mesotrione + clopyralid 25% OD was prepared by wet grinding technology, and the performance indicators of the formulation accorded to the requirements of the OD.

Key words: mesotrione; clopyralid; OD; formulation; screening; processing technology

硝磺草酮(mesotrione)是先正达公司继磺草酮之后开发的又一三酮类除草剂,其生物活性在磺草酮活性10倍以上。硝磺草酮为玉米田除草剂,对玉米田阔叶杂草具有很高的活性,能有效防除鸭跖草、苘麻、蓼、铁苋菜、藜、反枝苋等阔叶杂草,而且对马唐、稗草、狗尾草等禾本科杂草也有一定的防除效果^[1-2]。

二氯吡啶酸为选择性除草剂,具有内吸性,通过植物叶和根吸收,向顶和基部传导,在植物分生组织内积累。其通过破坏植物体内激素平衡使植物产生过量核糖核酸,促使分生组织过度分化,使根、茎、叶生长畸形,养分过量,最终造成杂草死亡^[3]。

农药活性粒子在油相中悬浮的液体制剂称为可分散油悬浮剂,其通常以植物油、甲酯化植物油或矿物油等为分散介质,用水稀释后使用。其具有绿色环保、低毒安全、使用方便等优点^[4]。此外,油性分散介质的应用,提高了制剂的渗透性、延展性,更

耐雨水冲刷。可分散油悬浮剂制备通常采用湿法研磨工艺,平均粒径一般在3 μm左右。本文通过大量的实验成功研制了25%硝磺·二氯吡可分散油悬浮剂。

1 材料与方法

1.1 原药与助剂

98%硝磺草酮原药,山东滨农科技有限公司; 96%二氯吡啶酸原药,沈阳科创化学品有限公司。分散介质:油酸甲酯、大豆油、玉米油。分散剂:HS-01(琥珀酸盐阴离子),北京广源益农化学有限责任公司;D-425(烷基萘磺酸盐缩聚物),阿克苏诺贝尔公司;分散剂N(亚甲基双萘磺酸钠),苏州荣亿达化工有限公司;SK-560EP(琥珀酸盐阴离子),星飞化工(上海)有限公司。乳化剂:农乳500(十二烷基苯磺酸钙)、农乳0201B(非离子和阴离子表面活性剂混合物)、农乳1601(苯乙基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚)、

收稿日期:2016-08-26

作者简介:刘君良(1984—),男,山东省临沂市人,工程师,主要从事农药制剂加工的相关研究。E-mail: liujunliang321@163.com

农乳604(双苯乙基酚聚氧乙烯醚)、BY-125(蓖麻油聚氧乙烯醚),均由江苏钟山化工有限公司提供; AEO-9(脂肪醇聚氧乙烯醚),泰兴市豫祺科技有限公司、T-80(聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯),英国禾大(上海)有限公司、HS-02(非离子表面活性剂混合物),无锡颐景丰科技有限公司。增稠剂:有机膨润土、气相法白炭黑。

1.2 主要仪器

ISSMJ0.1-1型立式砂磨机,沈阳化工研究院有限公司;BT-9300S型激光粒度分布仪,丹东百特仪器有限公司;FM200高剪切乳化机,上海弗鲁克流体机械制造有限公司;YP20002型电子天平,ZK-82B型数显电热真空干燥箱;冰箱;LC-10AT高效液相色谱仪;NDJ-8S型旋转黏度计。

1.3 实验方法

采用湿法研磨工艺。准确称量原药、助剂及分散介质等,用弗鲁克高剪切乳化机充分预分散,将浆料转入立式砂磨机,加入1.2倍浆料质量的氧化锆珠(直径1.2 mm)进行砂磨,研磨时间约120~150 min,砂磨机转速1 400 r/min。砂磨完毕,取样进行粒径等指标的检测。合格后过滤,进行灌装,即得成品。工艺流程见图1。

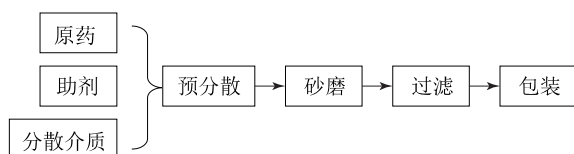


图1 可分散油悬浮剂加工工艺

1.4 性能指标测定

热贮稳定性按照《农药热贮稳定性测定方法》(GB/T 19136—2003)进行,将试样封闭放置于 $(54 \pm 2)^\circ\text{C}$ 恒温箱中贮存14 d后取出,冷却至室温,对有效成分含量、悬浮率等进行测定。低温稳定性

按国标GB/T 19137—2003方法进行,先将试样在 $(0 \pm 2)^\circ\text{C}$ 冰箱中放置1 h,观察其外观变化,然后在该温度贮存7 d,测其理化指标。按国标NY/T 1860.1—2010中方法,采用pH计测定制剂的pH值。制剂黏度按NY/T 1860.21—2010的测定方法进行测定。悬浮率测定参照国标GB/T 14825—2006方法。

2 结果与分析

2.1 分散介质的选择

可分散油悬浮剂对分散介质的要求是被悬浮的活性成分至少在 50°C 以下是不溶的^[5]。常用的分散介质有大豆油、菜籽油、松节油、玉米油等植物油,油酸甲酯,甲基萘高级脂肪烃油、石蜡等矿物油^[4]。本实验选用了挥发性小,闪点高,且价格比较便宜,但对2种有效成分溶解性较差的大豆油和油酸甲酯按一定比例混合做为分散介质,筛选结果见表1。

表1 分散介质的选择

分散介质	用量/%	分散性	流动性	悬浮率/%
大豆油	55	差	差	93.4
玉米油	55	良	差	92.8
油酸甲酯	55	优	优	94.5
大豆油+油酸甲酯	20+35	优	良	95.7
玉米油+油酸甲酯	20+35	良	良	93.9

实验结果表明,选用大豆油(20%)和油酸甲酯(35%)混合物配制的可分散油悬浮剂具有较好的分散性和流动性,悬浮率高达95.7%。

2.2 乳化剂及其用量的筛选

可分散油悬浮剂用水稀释后应能迅速乳化分散,这样才能保证农药药效得以充分发挥,而且还能保证制剂的稳定性。因此,乳化剂是研制可分散油悬浮剂的关键。常用的乳化剂有阴离子型和非离子型,而尤以非/阴离子复配应用最为普遍^[6]。乳化剂的筛选结果见表2。

表2 乳化剂的筛选

序号	用量/%									乳化分散性	悬浮率/%	热贮稳定性
	农乳500	HS-01	农乳0201B	农乳1601	农乳604	BY-125	AEO-9	T-80	HS-02			
1	4	2	8							差	84.3	差
2	4	2		8						差	90.5	良
3	4	2			8					差	85.7	差
4	4	2				8				良	92.1	良
5	4	2					8			差	83.9	差
6	4	2						8		良	92.5	良
7	4	2							8	良	96.2	优

由表2可知,以农乳500和乳化剂HS-02复配为乳化剂,制剂的悬浮率、热贮稳定性均较好,优于其

他组合。但农药颗粒较大,乳化状态一般,需要进一步对乳化剂的用量和比例进行优化,结果见表3。

表 3 乳化剂的优化

序号	用量/%		乳化分散性
	农乳500	HS-02	
1	5	10	自发分散,有较大颗粒
2	6	9	自发分散,颗粒较小,有少量浮油
3	7	8	自发分散,白色乳液,有荧光
4	8	7	自发分散,颗粒较小,有少量浮油
5	9	6	自发分散,有较大颗粒
6	10	5	自发分散,有大颗粒

由表3可知,当乳化剂总量增加到15%,且以农乳500 7%和HS-02 8%复配制备的可分散油悬浮剂的乳化效果较好,入水后自发分散,形成带有荧光的稳定白色乳液。由此可见,阴离子表面活性剂农乳500与乳化剂HS-02复配使用可起到很好的乳化作用,优选用量分别为7%和8%。

2.3 分散剂的筛选

在可分散油悬浮剂中,分散剂起到稳定油相粒子悬浮,抑制粒子凝聚的作用,以确保可分散油悬浮剂使用时能形成分散均匀的悬浮液。乳化剂虽起到一定的分散作用,但要提高有效成分的悬浮率,分散剂的加入不可缺少。采用流点法对分散剂进行初步筛选。结果表明,分散剂SK-560EP、分散剂N、D-425及HS-01对供试原药的流点都相对较低,在0.653~0.786之间。因此,选择这4种分散剂进行进一步配方筛选实验,考察制剂的各项技术指标,结果见表4。在用量为2%时,HS-01能起到更好的乳化分散原药的效果。

表 4 分散剂筛选结果

分散剂	用量/%	分散性	倾倒性	稳定性
D-425	2	良	合格	良
分散剂N	2	良	合格	良
SK-560EP	2	良	合格	良
HS-01	2	优	合格	优

2.4 增稠剂的选择

可分散油悬浮剂是一种热力学不稳定的分散体系,在配方中添加增稠剂,能够提高制剂分散体系的黏度,从而延缓原药粒子沉降,提高制剂的稳定性。通过增稠剂筛选实验发现,当有机膨润土用量为1%、气相法白炭黑用量为2.0%时,制剂的贮存和使用效果较好,见表5。

2.5 产品技术指标的测定

本实验制得的25%硝磺·二氯吡可分散油悬浮剂外观为可流动、黏稠状液体。贮存过程中有少量沉淀,微分层,但置于室温下经摇动能恢复均一状态。最优配方为硝磺草酮原药15%、二氯吡啶酸原

药10%、农乳500 7%、HS-02 8%、HS-01 2%、有机膨润土1%、气相法白炭黑2%、大豆油20%、油酸甲酯35%。依此配方得到的25%硝磺·二氯吡可分散油悬浮剂的性能指标检测结果见表6。

表 5 增稠剂及用量的筛选

增稠剂	用量/%	析油率/%	体系状态
膨润土	1.0	17	上层析油,摇动恢复
	1.5	10	上层析油,摇动恢复
	2.0	3	膏状,摇动难恢复
白炭黑	2.0	25	分层,摇动难恢复
	3.0	15	上层析油,摇动恢复
	4.0	10	上层析油,摇动恢复
膨润土+白炭黑	1.0+1.0	12	上层析油,摇动恢复
	1.0+2.0	6	少量析油,摇动恢复
	1.0+3.0	3	膏状,摇动难恢复

表 6 25%硝磺·二氯吡可分散油悬浮剂的质量指标

检测项目	指标	检测结果
硝磺草酮质量分数, %	≥15	15.2
二氯吡啶酸质量分数, %	≥10	10.1
悬浮率, %	≥95	96.2
粒径 D_{50} , μm	≤3.0	2.36
低温稳定性	合格	合格
热贮稳定性	合格	合格
pH值	5~8	5.63
倾倒性	倾倒后残余物, %	≤5.0
	洗涤后残余物, %	≤0.8
乳化分散性	合格	合格

3 结论

25%硝磺·二氯吡可分散油悬浮剂制备工艺简单易行,性能稳定,质量可靠,生产加工简便。其具有良好的经时稳定性、湿展性能,对环境污染小,对使用者安全,符合现代化植保的需要,具有较强的市场竞争力和开发前景。

参考文献

- [1] 柏亚罗,陈燕玲. 除草剂硝磺草酮的应用与开发进展 [J]. 现代农药, 2016, 15 (2): 42-47.
- [2] 张成华,刘铁山,高新学,等. 硝磺草酮10%悬浮剂苗后防除玉米田杂草效果及安全性研究 [J]. 农药科学与管理, 2012, 33 (3): 53-56.
- [3] 胡笑彤. 农药手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 197-199.
- [4] 华乃震. 农药可分散油悬浮剂的进展、加工和应用 (I) [J]. 现代农药, 2014, 13 (3): 1-6.
- [5] 孔周,王德富,曹自照,等. 久螨啉油悬浮剂的研究 [J]. 江苏农药, 1998 (6): 24-26.
- [6] 郭武棣. 农药剂型加工丛书: 液体剂型 [M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 146-147.

(责任编辑: 柏亚罗)