◆ 研究与开发 ◆

40%嘧菌环胺悬浮剂的配方筛选及药效研究

杨志鹏，李树柏，王 旭，刘君良

（青岛瀚生生物科技股份有限公司，山东青岛 266101）

摘要：通过对润湿分散剂、增稠剂、防冻剂、消泡剂等品种及用量的筛选，制备40%嘧菌环胺悬浮剂。最佳配方为嘧菌环胺40%、润湿分散剂RYD-981 3.5%、SP-SC2728 2%、SP-SC3 2%、防冻剂乙二醇4%、增稠剂硅酸镁铝1%、黄原胶0.1%、消泡剂0.3%，水补足至100%。该配方性能指标符合悬浮剂要求。田间药效试验表明，该悬浮剂对黄瓜灰霉病有较好的防治效果，配方粒径在一定范围内，防治效果随着粒径的缩小而提高。

关键词：嘧菌环胺；悬浮剂；配方；防效

中图分类号：TQ 450.6 文献标志码：A doi：10.3969/j.issn.1671-5284.2017.01.005

Study on the Preparation and Efficacy of Cyprodinil 40% SC

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

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

Abstract: The dosages and kinds of dispersants, thickeners, antifreezers, defoamers and other additives were screened to obtain cyprodinil 40% SC. The optimum formula was as follow, cyprodynil 40%, RYD-981 3.5%, SP-SC2728 2%, SP-SC3 2%, glycol 4%, magnesium aluminum siliacte 1%, xanthan gum 0.1%, defoamer 0.3%, and water added up to 100%. And it met the requirements of SC. The results of field efficacy trials showed that the SC provided good control effect on *Botrytis cinerea*, particle size of the formula within a certain range, the control effect improved gradually with the reduction of the particle size.

Key words: cyprodinil; SC; formula; control effect

农药悬浮剂（SC）是将不溶或难溶于水的固体有效成分在表面活性剂和其他功能性助剂作用下，经湿法研磨分散到水中，形成的均匀稳定悬浮体系。农药悬浮剂作为水基性农药剂型的代表，减少了有机溶剂用量，使用和贮运安全方便，环境相容性好，具有广阔的发展前景，成为国内外农药剂型研究的热点。

嘧菌环胺英文通用名为cyprodinil，化学名称为4-环丙基-6-甲基-*N*-苯基嘧啶-2-胺，是瑞士诺华公司（现先正达公司）开发的嘧啶胺类杀菌剂[1]。研究发现，嘧菌环胺的作用机理是抑制真菌蛋氨酸的正常合成。基于这种作用机制，它与多种类型杀菌剂，如三唑类、吗啉类、咪唑类、苯基吡咯类、二羧酸亚胺类杀菌剂均无交互抗性，并且它无论对敏感或是抗性病原菌活性都很高[2]。嘧菌环胺对多种作物的灰霉病、白粉病及稻瘟病均表现出良好的防效，其中对灰霉病、稻瘟病效果尤为突出[3]。嘧菌环胺具有非常好的环境相容性，对人畜安全、低毒，并且合成工艺简单，是一个非常有前景的杀菌剂。

1 材料与方法

1.1 试剂

原药：98%嘧菌环胺（瑞士先正达作物保护有限公司）。润湿分散剂：RYD-981、RYD-982（苏州荣亿达化工有限公司）；GY-D07、GY-D09、GY-W07（北京广源益农化学有限责任公司）；Morwet D425（阿克苏诺贝尔公司）；SP-SC2728、SP-SC3（江苏擎宇化工科技有限公司）；ULTRASURF 7083（无锡颐景丰

收稿日期：2016-07-15

作者简介：杨志鹏（1982—），男，长春市人，农艺师，主要从事农药剂型研究与应用。E-mail：yangzhipeng1982@126.com

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

科技有限公司）；REAX AG（美德维实伟克中国投资有限公司）。增稠剂：黄原胶、硅酸镁铝。防冻剂：乙二醇、丙三醇、尿素。消泡剂：正辛醇、硅酮类。

1.2 仪器及设备

SDF550立式砂磨机（上海法孚莱能源技术有限公司）；高剪切均质乳化机（FLUKO FA25）；BT-9300S型激光粒度仪（丹东百特仪器有限公司）；NDJ-8S数显旋转式黏度计（上海衡平仪器厂）；高效液相色谱仪（安捷伦1200型）；101-2A型恒温烘箱；冰箱；MP2000型电子天平。

1.3 工艺流程

采用湿法研磨工艺。按配方比例将嘧菌环胺原药、润湿分散剂、其他功能性助剂和水加入砂磨釜中混匀，用高剪切均质乳化机高速分散3 min，将物料中的大颗粒打碎。在通入冷凝水状态下，开动砂磨机研磨，研磨60, 90, 120 min后分别取样，用BT-9300S型激光粒度分布仪测定粒径，当平均粒径在3～5 μm时停止研磨，即得到40%嘧菌环胺悬浮剂。工艺流程见图1。

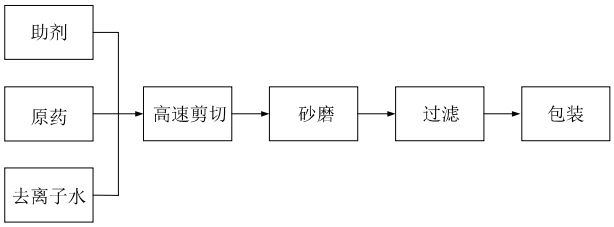

图1 40%嘧菌环胺悬浮剂制作流程

1.4 检测方法

悬浮率根据国家标准GB/T 14825—2006中悬浮率测定方法进行测定。pH值测定按照GB/T 1601—1993中方法进行。按照国标《农药粉剂、可湿性粉剂细度测定方法》（GB/T 16150—1995）中湿筛法测定悬浮剂细度。采用NDJ-8S数显旋转式黏度计，选择2号转子，在30 r/min条件下进行黏度测定。

在已知质量的500 mL具塞量筒中加入制备的悬浮剂样品，至量筒体积的4/5处，塞紧磨口塞，称重，放置2 h。打开塞子，将量筒由直立旋转135°倾倒60 s，再倒置60 s。重新称量具塞量筒的质量，计算倾倒后的残余物。向量筒中加水到4/5处，塞紧磨口塞，将量筒颠倒10次后，按上述操作倾倒内容物，再次称重，计算洗涤后的残余物[4]。

取80 mL样品于100 mL烧杯中，于（0±2）℃保温1 h，间隔15 min搅拌1次，每次15 s，观察并记录外观。然后将烧杯在（0±2）℃贮存7 d。7 d后取出，恢复至室温后，测定其悬浮率和细度。

将约30 mL试样注入到安瓿瓶中，封口，放置在（54±2）℃恒温箱中贮存14 d后取出，在24 h内观察其外观，测定有效成分含量、悬浮率等项目。

2 结果与分析

2.1 润湿分散剂的筛选

润湿分散剂的初步筛选采用流点法，流点越小，表明该润湿分散剂越适用于该原药有效成分。试验操作方法：将试验所用润湿分散剂分别配制成5%水溶液，称取5 g粉碎后的嘧菌环胺原药置于50 mL烧杯中，向烧杯中滴加润湿分散剂水溶液并搅拌，至糊状物刚好形成滴滴下。计算单位质量原药所需溶液的质量，即该种润湿分散剂的流点。由表1可知，润湿分散剂RYD-981、GY-D07、SP-SC2728、Morwet D425、SP-SC3、GY-W07流点较小。

表1 各试验润湿分散剂的流点

润湿分散剂	流点/g	润湿分散剂	流点/g
RYD-981	0.66	GY-D07	0.64
RYD-982	0.72	GY-D09	0.73
Morwet D425	0.68	GY-W07	0.59
SP-SC2728	0.65	REAX AG	0.80
SP-SC3	0.63	ULTRASURF 7083	0.75

2.2 润湿分散剂的确定

从流点试验中选取流点较低的润湿分散剂进行组合，配制成7个悬浮剂样品。对这7个样品进行悬浮率、分散性、流动性等性能指标的测定，结果见表2。选用润湿分散剂RYD-981、SP-SC2728与SP-SC3组合的配方性能指标最佳。按此配方加工的40%嘧菌环胺悬浮剂产品质量符合要求，外观为淡黄色黏稠液体，贮存过程中有少量析水，摇动后能恢复原状。热贮后虽有少量析水，但恢复室温后摇动可回原状，分解率小于5%。-10℃冷贮24 h后各项指标均符合要求，且产品在水中的自发分散性较好。综上，确定产品润湿分散剂组合为有机磷酸酯胺盐类润湿分散剂RYD-981（用量为3.5%）、聚羧酸盐类分散剂SP-SC2728（用量为2%）、双亲型阴非离子润湿分散剂SP-SC3（用量为2%）。

2.3 增稠剂的选择

试验以润湿分散剂的筛选结果为基础，对增稠剂黄原胶和硅酸镁铝进行筛选，测定悬浮剂黏度、热贮析水率、流动性、分散性。测定结果表明，0.1%黄原胶和1%硅酸镁铝组合加入到配方中，产品流动性、分散性好，热贮不分层、不结块。

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2　润湿分散剂的筛选结果

序号	配方润湿分散剂用量/%						配方性能指标		
	RYD-981	GY-D07	SP-SC2728	Morwet D425	SP-SC3	GY-W07	悬浮率/%	分散性	流动性
1	3.5	2.0				2.0	90.3	良好	良好
2	3.5		2.0		2.0		96.8	良好	良好
3	2.5			2.0		2.0	92.2	良好	一般
4		2.5		2.0		2.0	88.7	一般	一般
5		3.0			2.0	1.0	86.4	一般	一般
6			4.0		2.0		90.1	一般	一般
7				4.0		2.0	94.3	一般	较差

2.4　防冻剂的选择

为防止产品出现结冻或结晶现象，影响正常使用和药效，试验对乙二醇、丙三醇和尿素进行防冻效果筛选。试验结果显示，三者防冻效果均较好，但加入尿素会使体系颜色变深，易产生沉淀。综合考虑成本因素，选乙二醇作防冻剂，用量为4%。

2.5　消泡剂的选择

悬浮剂在砂磨过程中会产生一定量的气泡，为避免影响研磨效率和灌装，需加入消泡剂，试验用正辛醇和硅酮类消泡剂进行消泡效果对比。结果发现，硅酮类消泡剂比正辛醇消泡效果理想，消泡快速，用量为0.3%。

3　优选配方确定及产品性能测定

通过筛选，确定产品的配方为：嘧菌环胺40%、RYD-981 3.5%、SP-SC2728 2%、SP-SC3 2%、硅酸镁铝1%、黄原胶0.1%、乙二醇4%、有机硅消泡剂0.3%，水补足至100%。该产品性能检测结果见表3。

表 3　40%嘧菌环胺 SC 各项检测结果

项目		指标	检测结果
外观		淡黄色悬浮乳状液	合格
嘧菌环胺质量分数，%		≥40	40.3
pH值		6～8	7.2
黏度，mPa·s		300～700	564
分散性		自动分散	合格
悬浮率，%		≥90	96.8
倾倒性	倾倒后残余物，%	≤5	2.9
	洗涤后残余物，%	≤0.5	0.3
热贮稳定性		合格	合格
低温稳定性		合格	合格

4　产品粒径与田间药效的关系

将研磨10, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240 min的40%嘧菌环胺SC样品用BT-9300S型激光粒度仪测定粒径，8个样品的粒径大小见表4。

选择粒径相差较大的5个样品对黄瓜灰霉病进行田间药效试验，以先正达公司50%嘧菌环胺WG（商品名和瑞）作对照，根据《农药田间药效试验准则（一）杀菌剂防治蔬菜灰霉病》（GB/T 17980.28—2000）的方法进行。小区处理随机区组排列，面积为30 m²，每处理4次重复。本试验施药2次，第1次施药时黄瓜灰霉病处于发病初期，2周后施第2次药。药前调查基数，第1次药后7 d、第2次药后14 d分别进行调查。每试验小区采用对角线5点取样，每点调查3株黄瓜，统计每株的全部叶片及果实，把病叶、病果按被害程度分级并计算病果率、病情指数及防效。5个样品对黄瓜灰霉病的防治效果见表5。

表 4　不同研磨时间 40%嘧菌环胺 SC 的粒径

样品编号	研磨时间/min	粒径/μm		
		D_{10}值	D_{50}值	D_{90}值
1#	10	1.591	12.240	49.280
2#	30	0.897	4.852	14.380
3#	60	0.729	2.856	8.141
4#	90	0.659	2.020	5.195
5#	120	0.649	1.858	4.927
6#	150	0.608	1.545	4.310
7#	180	0.604	1.423	3.908
8#	240	0.621	1.123	2.960

表 5　不同粒径 5 个 40%嘧菌环胺 SC 样品对黄瓜灰霉病的防治效果

样品编号	D_{50}值/μm	施用倍数	防效/%	
			第1次药后7 d	第2次药后14 d
1#	12.240	1 000	51.23	56.17
2#	4.852	1 000	66.04	72.76
3#	2.856	1 000	73.91	80.85
5#	1.858	1 000	77.23	85.59
8#	1.123	1 000	78.51	87.05
50%嘧菌环胺WG	2.820	1 000	77.13	84.97

不同粒径的40%嘧菌环胺SC样品在稀释1 000倍情况下对黄瓜灰霉病的防治效果有所不同。样品1#（D_{50}值12.24 μm）防效较差。样品3#（D_{50}值为2.856 μm）、样品5#（D_{50}值为1.858 μm）、样品8#（D_{50}值

（下转第 29 页）

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

降低。

2.3　氟吡菌胺合成条件的确定

2.3.1　不同原料物质的量之比对反应收率的影响

考察2-氨基甲基-3-氯-5-三氟甲基吡啶（中间体E）与2,6-二氯苯甲酰氯（中间体F）的物质的量之比对反应收率的影响，结果见表8。

表 8　不同原料物质的量之比对反应收率的影响

n(E)：n(F)	反应收率/%
1：1.00	76.9
1：1.05	80.3
1：1.10	79.1
1：1.15	78.6
1：1.20	77.8

由表8可知：n（2-氨基甲基-3-氯-5-三氟甲基吡啶）：n（2,6-二氯苯甲酰氯）=1：1.05时，反应收率最高。

2.3.2　反应时间对反应收率的影响

实验考察了不同反应时间对合成氟吡菌胺收率的影响，其结果见表9。

表 9　反应时间对反应收率的影响

反应时间/h	反应收率/%
2.0	69.5
2.5	73.6
3.0	80.6
3.5	79.1
4.0	75.4

由表9可知：当反应时间为3.0 h时，反应收率达到最高。反应时间太短，则反应不完全；而反应时间过长，会生成部分副产物，收率有所下降。因此，最佳反应时间为3.0 h。

3　结论

本合成路线以2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶、硝基甲烷和2,6-二氯苯甲酰氯为起始原料，通过三步反应合成氟吡菌胺。反应原料廉价易得，反应条件温和，合成步骤简单易行，产品纯度和反应收率均较高。采用氯化亚锡为还原剂，在盐酸介质中催化还原制备关键中间体2-氨基甲基-3-氯-5-三氟甲基吡啶。

参考文献

[1] 李淼, 李洋, 杨浩, 等. 防治卵菌纲病害的新型杀菌剂氟吡菌胺 [J]. 农药, 2006, 45 (8): 556-557.

[2] 朱聪. 阿卓乳酸酰胺化合物的合成及杀菌活性 [D]. 天津: 南开大学, 2013.

[3] 朱宇春. 烟酰胺类衍生物的设计、合成及生物活性研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2008.

[4] 宋天有, 周璞, 万红娟, 等. 5种新型化学杀菌剂对辣椒疫霉病菌的毒力与药效 [J]. 河南农业大学学报, 2010, 44 (6): 675-678.

[5] 丁成荣, 吕兆斌, 李伟华, 等. 2-氨基甲基-3-氯-5-三氟甲基吡啶盐酸盐的合成 [J]. 浙江工业大学学报, 2014, 42 (4): 435-439.

[6] Riondan P D, Amin M R, Jackson T H. Process for the Preparation of 2-Cyanopyridines: US, 6699993 [P]. 2004-03-02.

[7] Vangelisti M. Process for the Preparation of 2-Aminomethylpyridine Derivative: US, 2006004206 [P]. 2006-01-05.

[8] Dann N, Riordan P D, Amin M R, et al. Novel Process: WO, 0216322 [P]. 2002-02-28.

[9] O'Hagan D, Singh M, Jain S, et al. Benzonaphthyridine-containing Vaccines: US, 2012263753 [P]. 2012-10-18.

[10] Mihorianu M, Mangalagiu I, Jones P G, et al. Synthesis of Novel Imidazo[1,5-a]pyridine Derivates [J]. Revue Roumaine de Chimie, 2010, 55 (10): 689-695.

[11] 茅云宇, 热赫卡, 格雷科, 等. C-吡嗪-甲胺的制备: ZL, 201080017427.2 [P]. 2012-04-04.

（责任编辑：柏亚罗）

（上接第 25 页）

为1.123 μm）第1次施药后7 d和第2次施药后14 d的防效分别在70%以上和80%以上，对黄瓜灰霉病表现出优异的防效。其中样品5#的防效与对照药剂防效相当，样品8#的防效好于对照药剂。

5　结论

试验结果表明，采用本文配方和加工工艺生产的40%嘧菌环胺SC产品，各项指标经检测均达到制定的标准要求，性能稳定，受温度影响较小。按该配方配制的40%嘧菌环胺悬浮剂生产工艺简单易行，生产成本低，质量可靠，可批量生产。从田间药效结果来看，产品粒径控制在一定范围的情况下，产品对水稀释1 000倍左右喷雾，对黄瓜灰霉病表现出优异的防治效果，并且对作物安全可靠，产品性价比高。综上所述，此产品具备很好的市场开发前景，值得推广。

参考文献

[1] 刘长令. 世界农药大全: 杀菌剂卷 [M]. 北京化学工业出版社, 2006: 237.

[2] 张一宾. 世界农药新进展 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[3] 柴宝山, 刘长令, 李志念. 嘧菌环胺的合成与杀菌活性 [J]. 农药, 2007, 46 (6): 377-378.

[4] 伍翔, 张登科. 3%甲维盐悬浮剂（SC）的开发暨羧酸盐分散剂 GY-D09 的应用 [J]. 农药, 2015, 54 (1): 31-32.

（责任编辑：顾林玲）

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net