

◆ 研究与开发 ◆

38%乙氧·莠灭净悬浮剂的配方研究

郭振营¹, 郭志刚¹, 路飞², 樊亚楠², 雷晓天^{1*}

(1. 河南省新乡市农业科学院, 河南新乡 453003 2. 新乡市植物化学厂, 河南新乡 453600)

摘要:为明确38%乙氧·莠灭净悬浮剂的最佳配方,对其润湿分散剂等助剂进行筛选。试验结果表明:38%乙氧·莠灭净悬浮剂最佳配方为乙氧氟草醚5%、莠灭净33%、湿润分散剂XNK001 2.4%、XNK002 1.6%、黄原胶0.1%、硅酸镁铝2%、乙二醇4%、有机硅消泡剂BX-1080 0.1%,去离子水补足至100%。最佳研磨时间为3.5 h。按此配方配制的38%乙氧·莠灭净悬浮剂产品,性能稳定,符合悬浮剂的各项性能指标要求。

关键词:乙氧氟草醚;莠灭净;悬浮剂;配方;筛选

中图分类号:TQ 450.6 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.02.005

Study on the Formula of Oxyfluorfen + Ametryn 38% SC

GUO Zhen-ying¹, GUO Zhi-gang¹, LU Fei², FAN Ya-nan², LEI Xiao-tian^{1*}

(1. Xinxiang Academy of Agriculture Sciences, Henan Xinxiang 453003, China; 2. Xinxiang Plant Chemical Factory, Henan Xinxiang 453600, China)

Abstract: To determine the optimum formula of oxyfluorfen + ametryn 38% SC, wetting dispersants were screened in this paper. The results showed that the product had excellent physical and chemical properties, which was composed of oxyfluorfen 5%, ametryn 33%, wetting dispersant XNK001 2.4%, wetting dispersant XNK002 1.6%, xanthan gum 0.1%, magnesium aluminium silicate 2%, ethylene glycol 4%, silicone defoamer BX-1080 0.1%, and water making up to 100%. All the indicators of oxyfluorfen + ametryn 38% SC conformed to the requirements of SC.

Key words: oxyfluorfen; ametryn; SC; formula; screen

悬浮剂(SC)是一种以水为介质的农药加工剂型,是目前农药主要剂型之一。其具有药效高,使用便利,无粉尘,对使用者安全,无闪点问题,对植物药害低等优点。由于近些年来环保压力的增大及其本身具有的优良特性,悬浮剂在各种农药剂型中有较强的竞争力,国内外生产和登记都呈上升趋势,逐渐成为代替粉状制剂的优良剂型,也成为联合国粮农组织推荐的4种环保剂型之一^[1]。由于悬浮剂出现时间较短,缺乏完备的理论指导,适用于悬浮剂配方的助剂种类较少,配方筛选成功率低,制剂产品在生产和使用过程中易出现分层、絮凝、结块等问题,严重影响产品性能。悬浮剂研制中润湿分散剂的筛选至关重要,多采用流点法、激光粒度法、

Zeta电位法等方法筛选^[2-5]。激光粒度法是目前农药悬浮剂研究开发中筛选润湿分散剂最常用的方法之一,本试验选用激光粒度法进行筛选。在相同条件下制备相同质量分数、不同润湿分散剂种类的悬浮剂样品,若悬浮剂粒度在贮存前后(常温和热贮)不发生变化或变化很小,即该润湿分散剂为合适的润湿分散剂组分。

乙氧氟草醚为选择性触杀型除草剂,通过抑制原卟啉原氧化酶,阻碍叶绿素的合成,从而达到杀草作用^[6]。莠灭净为选择、内吸性除草剂,通过抑制敏感植物光合作用中电子传递,导致叶片内亚硝酸盐积累,致植物受害死亡^[7]。两者皆属于封闭除草剂,用于播后苗前土壤处理。目前市场上未见两者

收稿日期:2017-11-08;修回日期:2018-02-01

作者简介:郭振营(1987—),河南省新乡市人,硕士,研究实习员,主要从事植物保护技术及除草剂加工使用技术研究。E-mail:gzhying@126.com

通讯作者:雷晓天(1962—),河南省新乡市人,研究员,主要从事植物保护技术及除草剂加工使用技术研究。E-mail:xxsxknh@163.com

复配悬浮剂产品。

38%乙氧·莠灭净悬浮剂属于自主开发的除草剂组合物产品,两者复配显示出增效作用,能有效防除杂草,优于各单剂的防效,并且具有较好的持久性^[8]。本文侧重于悬浮剂制剂的研制,以期产品的商品化生产提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

原药 97.8%乙氧氟草醚原药(oxyfluorfen),山东乔昌化学有限公司提供;96.5%莠灭净原药(ame-tryn),山东潍坊润丰化工有限公司提供。湿润分散剂:木质素磺酸钙(木钙)、苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚磷酸盐(602P),南京太化化工有限公司;萘磺酸盐甲醛缩合物(NNO)、烷基酚聚氧乙烯醚磺基琥珀酸酯(农乳2000#),邢台蓝天精细化工股份有限公司;烷基萘磺酸盐缩合物(Morwet D-425),阿克苏诺贝尔公司;聚氧乙烯醚磺酸盐类(XNK001)、梳型高分子磷酸酯盐(XNK002),江苏擎宇化工科技有限公司;聚羧酸钠盐(JY-B04),北京广源益农化学有限责任公司;苯乙基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚(宁乳34#)、壬乙基酚聚氧乙烯醚(NP-21)、失水山梨醇脂肪酸酯聚氧乙烯醚(Tween 80)、辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10),沧州鸿源农化有限公司;苯乙基酚聚氧乙烯醚(农乳600#),江苏钟山化工有限公司;烷基酚聚氧乙烯醚甲醛缩合物(农乳700#),武汉银河科技有限公司。黏度调节剂:黄原胶,淄博中轩生化有限公司;硅酸镁铝,浙江丰虹新材料股份有限公司。抗冻剂:乙二醇、丙二醇、丙三醇。消泡剂:有机硅消泡剂BX-1080,广州佰谦化工有限公司。

1.2 试验仪器

高剪切混合乳化机、砂磨机、WN-2003激光粒度分布仪、液相色谱分析仪(安捷伦1200)、恒温箱、pH计等。

1.3 悬浮剂的制备

称取乙氧氟草醚原药25.56 g若干份,分别添加4 g不同种类分散剂,用去离子水补足至100 g,混合调浆,使物料全部润湿并能流动。先用高剪切乳化机预分散,然后将料浆移入砂磨机,在冷却条件下进行研磨,研磨4 h,得质量分数为25%的乙氧氟草醚悬浮剂。摇匀后取2份10 mL成品于安瓿瓶中,分别在(54±2)℃、室温下贮存14 d。

称取莠灭净原药41.45 g若干份,制备40%莠灭

净悬浮剂。制备方法同25%乙氧氟草醚悬浮剂。

分别称取5.11 g乙氧氟草醚、34.20 g莠灭净原药,制备38%乙氧·莠灭净悬浮剂。方法同25%乙氧氟草醚悬浮剂。

2 结果与分析

2.1 润湿分散剂的筛选

采用不同种类分散剂(添加质量分数均为4%)制备25%乙氧氟草醚悬浮剂和40%莠灭净悬浮剂。经热贮和常温贮存14 d后,采用激光粒度分布仪测定悬浮液平均粒径,结果见表1。

表1 莠灭净、乙氧氟草醚悬浮剂润湿分散剂的筛选

分散剂	莠灭净SC粒径/ μm		乙氧氟草醚SC粒径/ μm	
	常温14 d	热贮14 d	常温14 d	热贮14 d
木钙	3.10	底部结块	4.20	结块严重
NNO	3.77	底部结块	3.24	结块严重
XNK001	1.56	1.58	2.30	2.98
XNK002	2.27	3.48	1.89	2.20
Morwet D-425	1.71	3.05	3.36	结块严重
JY-B04	2.76	3.67	4.57	底部沉淀
农乳2000#	1.64	2.95	3.32	结块严重
602P	1.63	底部沉淀	2.26	结块严重
宁乳34#	4.36	底部沉淀	2.08	底部沉淀
OP-10	1.98	3.46	2.43	结块严重
NP-21	1.84	2.89	3.04	结块严重
农乳600#	1.84	3.58	3.47	结块严重
农乳700#	1.81	3.29	3.38	结块严重
Tween 80	2.85	3.77	4.07	结块严重

从表中可以看出:以木钙、NNO、Morwet D-425、农乳2000#、602P、OP-10、NP-21、农乳600#、Tween 80、农乳700#制备的25%乙氧氟草醚悬浮剂结块严重;JY-B04和宁乳34#底部有沉淀,析水严重;XNK001、XNK002符合要求,无结块,流动性好。以XNK001制备的悬浮剂热贮后粒径变化大于XNK002。乙氧氟草醚悬浮剂的湿润分散剂优选XNK002。

以XNK001、XNK002、Morwet D-425、JY-B04、农乳2000#、OP-10、NP-21、农乳600#、农乳700#制备的莠灭净悬浮剂粒径较小。以木钙、NNO、602P和宁乳34#制得的莠灭净悬浮剂热贮后出现结块、析水现象。以XNK002、Morwet D-425、农乳2000#、OP-10、NP-21、农乳600#、农乳700#为分散剂的莠灭净悬浮剂热贮后粒径增大程度明显高于XNK001。因此,莠灭净悬浮剂湿润分散剂优选XNK001。

乙氧·莠灭净悬浮剂为复配制剂,对分散剂XNK001、XNK002在添加总量4%的条件下,试验确

定两者质量比,结果见表2。从表中可以看出:在 $m(\text{XNK001}):m(\text{XNK002})=2.4:1.6$ 时,所制悬浮剂热贮后粒径变化最小。因此,优选润湿分散剂为 $\text{XNK001}+\text{XNK002}$,用量分别为2.4%、1.6%。

表2 38%乙氧·莠灭净悬浮剂分散剂用量筛选

$m(\text{XNK001}):m(\text{XNK002})$	粒径/ μm	
	常温14 d	热贮14 d
0.8:3.2	2.20	3.03
1.2:2.8	2.18	2.69
1.6:2.4	2.15	2.60
2.0:2.0	2.08	2.44
2.4:1.6	1.83	2.01
2.8:1.2	1.90	2.28
3.2:0.8	2.21	2.67

2.2 黏度调节剂的筛选

根据预试验结果,确定黄原胶和硅酸镁铝为黏度调节剂供试对象,按照2.1所筛选的润湿分散剂配方,进行黏度调节剂种类、用量筛选。根据1.3进行样品制备,然后将样品在 54°C 贮存14 d,测定产品的析水率和流动性,结果见表3。

由表3试验结果可以看出:当黄原胶和硅酸镁铝的添加量分别为0.1%和2%时,悬浮剂析水率为1%,样品流动性良好。

表3 黏度调节剂筛选结果

序号	用量/%		热贮后指标	
	黄原胶	硅酸镁铝	析水率/%	流动性
1	0.10		13	优
2	0.15		8	优
3	0.20		5	可
4	0.10	1.50	3	良
5	0.10	2.00	1	良
6	0.10	2.50	0	差

2.3 防冻剂的选择

在悬浮剂的加工中,常用乙二醇、丙二醇、丙三醇作为防冻剂。通过筛选试验发现,以乙二醇、丙三醇为防冻剂。性能指标能达到要求。考虑到丙三醇常温下黏度较大,且价格相对较高,因此选择乙二醇作为防冻剂,用量为4%。

2.4 最佳研磨时间的确定

悬浮剂的粒径与研磨时间密切相关。保持组分及其它条件不变,改变研磨时间,测定38%乙氧·莠灭净悬浮剂粒径与研磨时间的关系,如图1。由图可以看出:随着研磨时间的延长,粒径逐渐变小,粒径达到一定值后,基本不再变化。试验确定研磨时间

为3.5 h。

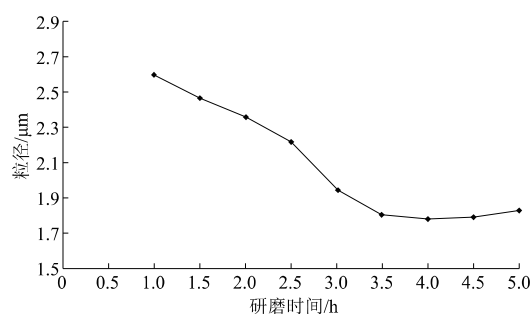


图1 38%乙氧·莠灭净悬浮剂粒径与研磨时间的关系

2.5 产品最佳配方及各项指标测定

通过试验确定最佳配方为:乙氧氟草醚5%、莠灭净33%、湿润分散剂4%(XNK001 2.4%+ XNK002 1.6%)、黄原胶0.1%、硅酸镁铝2%、乙二醇4%、有机硅消泡剂BX-1080 0.1%,去离子水补足至100%。

按最佳配方配制38%乙氧·莠灭净悬浮剂,其性能指标测定结果见表4。

表4 38%乙氧·莠灭净悬浮剂检测指标及结果

项目	指标	检测结果	检测方法
乙氧氟草醚质量分数/%	5 ± 0.5	5.1	液相色谱法
莠灭净质量分数/%	33 ± 1	33.3	
乙氧氟草醚悬浮率/%	≥ 90	97	GB/T 14825—2006
莠灭净悬浮率/%	≥ 90	98	
pH值	6~8	7.1	GB/T 1601—1993
倾倒性	倾倒后残余物/%	≤ 4	2.8
	洗涤后残余物/%	≤ 0.5	0.2
湿筛试验(45 μm 筛)/%	≥ 98	99	GB/T 16150—1995
持久起泡性(1 min)/mL	≤ 25	16	HG/T 2467.5—2003
热贮稳定性	合格	合格	GB/T 19136—2003
低温稳定性	合格	合格	GB/T 19137—2003

3 结论与讨论

用激光粒度测定法对乙氧氟草醚、莠灭净及其复配制剂38%乙氧·莠灭净悬浮剂的湿润分散剂进行筛选,确定最适合湿润分散剂为 $\text{XNK001}+\text{XNK002}$,添加量为2.6%+1.4%。最佳研磨时间为3.5 h。试验确定38%乙氧·莠灭净的较佳配方为乙氧氟草醚5%、莠灭净33%、湿润分散剂4%(XNK001 2.4%+ XNK002 1.6%)、黄原胶0.1%、硅酸镁铝2%、乙二醇4%、有机硅消泡剂BX-1080 0.1%,去离子水补足至100%。按配方配制的38%乙氧·莠灭净悬浮剂产品符合悬浮剂的各项性能指标要求。

试验中润湿分散剂用量4%为经验值,其不同用量对粒径的影响需进行进一步研究。

(下转第26页)

低表面张力的作用,对减小接触角也有明显效果。

对采用上述助剂制备的9种草铵膦水剂样品进行冷、热贮稳定性试验。结果表明,1[#]~9[#]样品冷、热贮稳定性均合格,不同用量烷基糖苷、KY-805、十二烷基羟乙基咪唑啉、十二烷基苯磺酸钠等4种表面活性剂复配作为助剂均能满足水剂稳定性要求。

2.3 田间药效试验

将性能指标表现良好的2[#]样品、6[#]样品、9[#]样品,以及市售200 g/L草铵膦水剂产品进行田间药效比较试验。

试验药剂及对照药剂制剂用量均为5 250 mL/hm²,将水剂稀释200倍,采用喷雾器对杂草茎叶均匀喷雾。防除对象为一年蓬,试验时间为2017年6月3日下午,天气晴朗,温度在25~31℃之间,试验小区面积为9 m²。试验结果见表3。

表3 200 g/L草铵膦水剂样品对一年蓬的防除效果 %

药剂	药后5 d	药后10 d	药后15 d	药后30 d
2 [#] 样品	50	70	70	50
6 [#] 样品	50	70	70	60
9 [#] 样品	80	100	100	90
200 g/L草铵膦AS(市售)	60	80	80	70

药效试验结果显示,9[#]样品对一年蓬的防除效果明显优于2[#]样品、6[#]样品及市售产品防除效果。

施药后15 d和药后30 d,9[#]样品处理的返青现象明显低于2[#]样品、6[#]样品及市售产品。

2.4 200 g/L草铵膦水剂优选配方

通过对水剂中助剂进行筛选,确定200 g/L草铵膦水剂的优选配方为:草铵膦母药61.7%、烷基糖苷3%、KY-805 0.8%、十二烷基羟乙基咪唑啉0.7%、十二烷基苯磺酸钠0.1%,添加适量消泡剂,并用水补足至100%。

3 结论

研究表明,以烷基糖苷、KY-805、十二烷基羟

乙基咪唑啉以及十二烷基苯磺酸钠等4种表面活性剂复配制备的200 g/L草铵膦水剂性能优异。KY-805为改性有机硅产品,性质温和,具有增溶作用和良好的润湿性,与其它几种表面活性剂复配使用,能够大大降低水剂的表面张力,减小接触角等。烷基糖苷是一种性能较全面的新型非离子表面活性剂,且无毒、无害、可生物降解,被公认为绿色表面活性剂。十二烷基苯磺酸钠是一类应用非常广泛的阴离子表面活性剂,具有黏度调节作用。十二烷基羟乙基咪唑啉为两性表面活性剂,含有阴、阳离子,是改良型和平衡型的两性表面活性剂。

本研究通过试验获得200 g/L草铵膦水剂优选配方,按照最优配方制备的水剂在外观、黏度、稳定性、接触角和表面张力等方面表现优异,且对一年蓬具有良好的防除效果。

参考文献

- [1] 宋宏涛, 楚士晋. 草铵膦制备合成方法简述 [J]. 现代农药, 2006, 5 (3): 1-3; 30.
- [2] 张宏军, 刘学, 张佳, 等. 草铵膦的作用机理及其应用 [J]. 农药科学与管理, 2004, 25 (4): 23-27.
- [3] 杜春华, 余俐佳, 任志超. 草铵膦铵盐及其中间体的合成 [J]. 农药, 2012, 51 (5): 331-332.
- [4] 杜廷, 黄亚茹, 雷小英, 等. 30%草甘膦水剂的配方研究 [J]. 浙江化工, 2012, 43 (7): 4-7; 12.
- [5] 张文树, 范朝辉. 一种增效草铵膦水剂: ZL, 201610679334.5 [P]. 2017-01-04.
- [6] 周斌, 彭志明, 康逢斌. 一种用于草铵膦水剂的增效剂: ZL, 201610798284.2 [P]. 2017-02-15.
- [7] 张一宾. 近年来全球草铵膦的市场及发展趋势 [J]. 农药, 2016, 55 (5): 313-315.
- [8] 董文凯, 柴洪伟, 解银萍, 等. 化学法合成精草铵膦的研究进展 [J]. 现代农药, 2016, 15 (5): 26-29. (责任编辑: 顾林玲)

(上接第 23 页)

参考文献

- [1] 刘广文. 现代农药剂型加工技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 496-538.
- [2] 王成, 宋妍, 戴荣华. 22%氨基寡糖素·稻瘟酰胺SC的配方研制 [J]. 农药, 2016, 55 (3): 178-181.
- [3] 黄亚雄, 刘如军, 张元, 等. 250 g/L莠去津·40 g/L甲基磺草酮水悬浮剂的研制 [J]. 世界农药, 2016, 38 (1): 49-52.
- [4] 武步华, 路福绥, 薛背背, 等. 10%氟啶脲水悬浮剂润湿分散剂的

- 筛选 [J]. 山东农业大学学报: 自然科学版, 2011, 42 (2): 259-262.
- [5] 王莉, 李丽芳, 贾猛猛, 等. Zeta电位法选择农药悬浮剂所需润湿分散剂 [J]. 应用化学, 2010, 27 (6): 727-731.
- [6] 连英惠. 乙氧氟草醚触变性悬浮剂研究 [D]. 山东泰安: 山东农业大学, 2013.
- [7] 李慧. 莠灭净悬浮剂的制备及其稳定性研究 [D]. 山东泰安: 山东农业大学, 2012.
- [8] 侯新玲, 郭志刚, 郭振营, 等. 乙氧氟草醚与莠灭净混剂防治玉米田杂草的室内活性配方筛选 [J]. 安徽农业科学, 2016, 44 (3): 183-184; 191. (责任编辑: 顾林玲)