

◆ 研究与开发 ◆

200 g/L草铵膦水剂的配方研究

张琦,朱极,刘阳生,郑宏开,丁宇

(江苏凯元科技有限公司,江苏靖江 214500)

摘要:对几种表面活性剂在200 g/L草铵膦水剂中的应用进行了研究。确定200 g/L草铵膦水剂最佳配方为:草铵膦母药61.7%、烷基糖苷3%、改性有机硅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%、消泡剂0.1%~0.5%,去离子水补足至100%。黏度、表面张力、冷热稳定性、接触角等性能指标符合水剂的质量标准要求。

关键词:草铵膦;水剂;表面活性剂;配方;应用

中图分类号:TQ 450.6 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.02.006

Study on the Formula of Glufosinate-ammonium 200 g/L AS

ZHANG Qi, ZHU Ji, LIU Yang-sheng, ZHENG Hong-kai, DING Yu

(Jiangsu Kaiyuan Technology Co., Ltd., Jiangsu Jingjiang 214500, China)

Abstract: The application of surfactants in glufosinate-ammonium 200 g/L AS was studied. The optimum formula was determined as follows: glufosinate-ammonium TK 61.7%, KY-805 0.8%, alkyl polyglycoside 3%, 2-dodecyl-4,5-dihydro-1H-imidazole-1-ethanol 0.7%, sodium dodecylbenzenesulphonate 0.1%, defoaming agent 0.1%-0.5%, and deionized water making up to 100%. The viscosity, surface tension, thermal stability met the quality standards of AS.

Key words: glufosinate-ammonium; AS; surfactant; formula; application

草铵膦是20世纪80年代中期开发上市的有机磷类非选择性除草剂。其通过抑制谷氨酰胺合成酶,导致植物体内氮代谢紊乱,铵离子累积,植物光合作用受阻。草铵膦传导性较差,但其可以通过植物蒸腾作用在植物木质部向顶或向地下部分运输。草铵膦用于果园、葡萄园、非耕地等防除一年生和多年生阔叶杂草及禾本科杂草^[1-2]。

2002年后,草铵膦市场发展迅速,全球销售额不断增长,所占市场份额日益扩大。由于百草枯毒性高,在我国已被禁用,草铵膦持效期长,除草效果好,成为百草枯的有效替代药剂。但与草甘膦相比,草铵膦生产工艺复杂,目前国内能够产业化的厂家很少^[3-8]。

本研究对200 g/L草铵膦水剂的助剂进行筛选,确定其最优配方,为草铵膦的更好应用提供理论基础。

1 试验部分

1.1 试剂和材料

30%草铵膦母药,由江苏皇马农化有限公司提供。表面活性剂:烷基糖苷,无锡华格新材料有限公司;改性有机硅表面活性剂(KY-805),江苏凯元科技有限公司;十二烷基羟乙基咪唑啉(两性表面活性剂),南通丰源化工有限公司;十二烷基苯磺酸钠,上海盛众精细化工有限公司;仲烷基磺酸钠(SAS),广州市越佳贸易有限公司;醇醚羧酸盐(AEC),上海发凯化工有限公司;月桂醇醚磷酸酯(AEP),上海安研商贸有限公司;乙氧基化脂肪酸甲酯磺酸盐(FMES),济南企高化工有限公司。消泡剂,广州方中化工有限公司。

1.2 试验仪器

NDJ-79型旋转式黏度计,江苏同君科技仪器有

收稿日期:2017-08-15;修回日期:2018-01-15

作者简介:张琦(1993—),男,江苏省沛县人,学士,主要从事农药助剂研发工作。E-mail:396783652@qq.com

限公司;GZX-9146 MBE数显鼓风干燥箱,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;HZ-800型全自动表/界面张力仪,郑州宏朗仪器设备有限公司;电子天平,上海数谊电子衡器有限公司;XG-CAMB3标准型接触角测定仪,上海轩轶创析工业设备有限公司;FUXING电子万用炉,沪兴电热电器厂。

1.3 试验方法

1.3.1 性能测定方法

草铵膦水剂样品黏度采用NDJ-79型旋转式黏度计测定;表面张力采用全自动表/界面张力仪测定;接触角采用接触角测定仪测定。

热贮稳定性测定方法:称取一定量试样,密封于安瓿瓶中,在 $(54 \pm 2)^\circ\text{C}$ 恒温箱中贮藏14 d,制剂无分层、絮凝等异状为合格。冷贮稳定性测定方法:称取一定量试样,密封于安瓿瓶中,在 $(0 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下贮藏7 d,制剂无分层、絮凝等异状,则产品冷贮稳定性合格。

1.3.2 200 g/L草铵膦水剂的制备工艺

将定量表面活性剂加入一定量的去离子水中,搅拌均匀,使助剂溶于水;再加入30%草铵膦母药,搅拌至母药完全溶解,最后加入适量消泡剂,调制成为200 g/L草铵膦水剂。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂筛选

参照预实验筛选结果,分别以烷基糖苷(用量2%)、KY-805(用量0.8%)、十二烷基羟乙基咪唑啉两性表面活性剂(用量0.8%)、十二烷基苯磺酸钠(用量0.2%)、SAS(用量0.5%)、AEC(用量0.5%)、AEP(用量0.5%)、FMES(用量0.5%)等几种表面活性剂为主要表面活性剂配制200 g/L草铵膦水剂,并考察制剂稳定性。结果显示:以SAS、AEC为表面活性剂配制的水剂出现分层,不能形成均匀透明液体;以AEP、FMES为表面活性剂制得的水剂黏度较大,流动性差。因此,选用烷基糖苷、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,通过复配来确定草铵膦水剂表面活性剂。

2.2 正交试验结果

正交试验是研究多因素多水平的一种设计方法,根据正交性从全面试验中挑选出部分有代表性的点进行试验。正交试验具有高效、快速、经济等特点。本研究采用正交试验确定草铵膦水剂助剂组合,试验因素水平表见表1。

表1 因素水平表

水平	因素			
	A(烷基糖苷用量)/%	B(KY-805用量)/%	C(十二烷基羟乙基咪唑啉用量)/%	D(十二烷基苯磺酸钠用量)/%
1	2.0	0.3	0.6	0.1
2	2.5	0.5	0.7	0.2
3	3.0	0.8	0.8	0.3

根据试验设计,制备9种不同表面活性剂配比的草铵膦水剂,并以草铵膦母液制备空白水剂(10[#]),考察10种草铵膦水剂的外观、黏度、表面张力、冷热贮稳定性、接触角等,确定200 g/L草铵膦水剂表面活性剂。试验设计及试验结果见表2。

表2 正交试验测试结果

编号	A/%	B/%	C/%	D/%	外观	黏度/mPa·s
1 [#]	2.0	0.3	0.6	0.1	均匀透明	70
2 [#]	2.0	0.5	0.7	0.2	均匀透明	220
3 [#]	2.0	0.8	0.8	0.3	均匀透明	670
4 [#]	2.5	0.3	0.7	0.3	均匀透明	565
5 [#]	2.5	0.5	0.8	0.1	均匀透明	455
6 [#]	2.5	0.8	0.6	0.2	均匀透明	350
7 [#]	3.0	0.3	0.8	0.2	均匀透明	460
8 [#]	3.0	0.5	0.6	0.3	均匀透明	375
9 [#]	3.0	0.8	0.7	0.1	均匀透明	290
10 [#]					均匀透明	105

从表2可以看出:10种样品均为透明、均一液体,外观均合格,但样品黏度有一定差别。其中,3[#]样品黏度最大,达到670 mPa·s;1[#]样品黏度最小,仅为70 mPa·s。KY-805(B)、十二烷基羟乙基咪唑啉用量(C)、十二烷基苯磺酸钠用量(D)对样品黏度有影响。

采用铂金圆环法,使用全自动表/界面张力仪对上述10种200 g/L草铵膦水剂样品进行表面张力测定。表面张力测试结果显示:10[#]样品的表面张力最大,为72 mN/m;1[#]~9[#]样品的表面张力依次为46 mN/m、44 mN/m、42 mN/m、40 mN/m、39 mN/m、37 mN/m、36 mN/m、34 mN/m、32 mN/m。

由试验结果可知:助剂的加入使得草铵膦水剂表面张力显著降低。其中,9[#]样品表面张力最小,约32 mN/m,最为理想。说明烷基糖苷与改性有机硅KY-805的高用量组合能显著降低水剂样品的表面张力。

对采用上述助剂组合制备的草铵膦水剂进行接触角测定。结果显示,9[#]样品的接触角最小,润湿性优于其它样品,有利于药效的发挥。烷基糖苷与KY-805高用量组合能显著降低样品接触角。KY-805性质温和,具有增溶作用和良好的润湿性,能够起到降

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, 彭述明, 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)