

◆ 研究与开发 ◆

以大豆油为介质24%烟嘧·莠去津OD助剂的研究

董秀莲, 胡国耀, 花文东, 韦振力, 张博, 任天瑞*

(上海师范大学 化学与材料科学学院 教育部资源化学重点实验室, 上海 200234)

摘要:通过湿式超微粉碎法制备以大豆油为介质的24%烟嘧·莠去津可分散油悬浮剂(OD),在常温、热贮条件下测定其黏度、悬浮率、粒径、Zeta电势、乳化分散性能,对配方中的分散剂、乳化剂进行筛选。结果表明,筛选所得乳化剂(A-105:S-80=7:3)添加量为18%,分散剂SD-208添加量为2.0%时,所制备OD的各项指标达最优。选择合适的乳化剂、分散剂等助剂可有效提高OD的稳定性。

关键词:烟嘧磺隆;莠去津;大豆油;可分散油悬浮剂;助剂

中图分类号:S482.92 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2019.05.006

Study on the Promoter of Nicosulfuron + Atrazine 24% OD with Soybean Oil as Medium

Dong Xiu-lian, Hu Guo-yao, Hua Wen-dong, Wei Zhen-li, Zhang Bo, Ren Tian-rui

(Key Laboratory of Resources Chemistry of Ministry of Education, College of Chemistry and Materials Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: The soybean oil was used as the medium to prepare nicosulfuron + atrazine 24% OD by wet ultrafine pulverization method. The viscosity, suspension rate, particle size, Zeta potential, emulsification and dispersion properties of the preparation were measured under normal temperature and heat storage conditions, with the dispersant and emulsifier for screening. It can be obtained that when the added emulsifier (A-105 : S-80=7 : 3) was added in an amount of 18% and the dispersant SD-208 was added in an amount of 2%, the prepared OD indexes were optimal. The selection of suitable emulsifying and dispersing agents can improve the stability of OD effectively.

Key words: nicosulfuron; atrazine; soybean oil; OD; auxiliary

OD是一种或几种原药在油类溶剂中将其有效成分均匀分散于非水介质中,通过表面活性剂和黏度调节剂形成高度分散且稳定的悬浮液体制剂^[1]。因其可能含有被溶解的其他有效成分,所以使用前需用水稀释^[2-3]。由于其分散性好,药效能被发挥充分,性能趋于稳定,黏着性良好,在靶标物增效中作用显著,是一种极具潜力的农药新剂型,成为当下制剂的研究热门^[4]。使用油类作为分散介质,可降低农药对环境的污染,显著提高有效成分的内吸性与渗透性,进而明显改善药效,为此得到迅速发展^[5]。因农药制剂在使用技术与施用方式上的创新,OD将会发展得更为迅猛^[6]。

烟嘧磺隆为磺酰脲类除草剂,具有内吸传导

性,在植物的叶、茎及根部迅速吸收并传导,莠去津为三嗪类除草剂,它的特点是以根吸收为主,易产生抗药性,常与其他除草剂复配使用^[7]。本实验以大豆油为分散介质筛选乳化剂及分散剂,制备24%烟嘧·莠去津OD,该制剂对玉米田中禾本科杂草、莎草科杂草及阔叶型杂草药效显著,且用药量少、成本低,对人、牲畜安全。因两者作用机理不同,还能延缓其抗药性产生,为其复配药剂的合理使用提供科学依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

莠去津原药(97%)、烟嘧磺隆原药(95%) 浙江

收稿日期:2019-04-18

基金项目:上海市科技型农重点攻关项目(沪农科创字(2018)第3-3号)

作者简介:董秀莲(1993—),女,山东省聊城市人,硕士,主要从事高分子化学与物理研究。E-mail:987970712@qq.com

通信作者:任天瑞(1964—),男,山西省平遥市人,教授,博士,主要从事高分子助剂与农药剂型研究。E-mail:trren@shnu.edu.cn

中山化工集团股份有限公司;大豆油,上海嘉里食品工业有限公司;有机膨润土,浙江安吉天龙有机膨润土有限公司;分散剂SD-206、SD-208(含量 $\geq 95\%$),上海是大高分子材料有限公司;乳化剂S-80、T-85,广东润华化工有限公司;LAE-9、A-105,江苏省海安石化化工厂;AEO-20,南通希旺化工有限公司;农乳600#,国药集团24%烟嘧·莠去津(市售);氧化锆珠(含量 $\geq 95\%$),浙江湖州双林恒星抛光器材厂。

FA2004电子天平,上海良平仪器仪表有限公司;MCRI02智能流变仪,奥地利Anton Paar公司;Zetasizer Nano ZS,英国马尔文仪器有限公司;EYE-LASB-1000恒温水浴槽,东京理化器械株式会社;UPR-II型台式超纯水机,成都优普水处理工程有限公司;电热鼓风干燥箱,上海姚氏仪器设备厂;自制立式圆底砂磨机、JL-1156型激光粒度分布测试仪,成都精新分体测试设备有限公司;250 mL具塞量筒,上海禾气玻璃仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 工艺流程及操作步骤

制备24%烟嘧·莠去津OD的操作流程如图1所示。

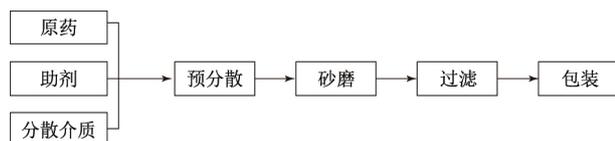


图1 制备24%烟嘧·莠去津OD的操作流程

按照配方的比例,使用湿法研磨技术,先将定量的油基、乳化剂、分散剂、增稠剂、原药按相应顺序进行投放,再进行150 s左右的预分散,最后研磨,将其倒入砂磨机中研磨2~3 h。用激光粒度分析仪进行检测,直至 D_{90} 值不大于 $5\ \mu\text{m}$ 即停止研磨,过滤后可得24%烟嘧·莠去津OD。

1.2.2 指标测定方法

悬浮率的测定:按照《农药悬浮率测定方法》(GB/T 14825—2006)进行。粒度的测定:用激光颗粒分布测量仪检测,要求平均粒径为 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 。流变性能及黏度测试:采用PP50型平板夹具,设置温度为 $25\ ^\circ\text{C}$ 。Zeta电位测试:使用Zetasizer Nano ZS测试其Zeta电势($25\ ^\circ\text{C}$)。按文献[8-9]方法测试倾倒性,将混匀的试样置于已称量的量筒中(包括塞子),至量筒体积的4/5处,塞紧磨口塞,称量,放置6 h。打开塞子,将直立的量筒旋转 135° ,倾倒60 s。再倒置60 s,重新称量量筒和塞子。将相当于80%量筒体积的水

($20\ ^\circ\text{C}$)倒入量筒中,塞紧磨口塞,将量筒颠倒10次后,按上述操作倾倒内容物,第3次称量量筒和塞子,倾倒后的残留率 $R(\%)$,按式(1)计算。

$$R = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为量筒、磨口塞和试样的质量,g; m_2 为倾倒后量筒、磨口塞和残余物的质量,g; m_0 为量筒和磨口塞恒重后的质量,g。

2 结果与分析

2.1 乳化剂的筛选

将24%烟嘧·莠去津OD滴入水中,其介质大豆油通过乳化剂被乳化。分别对表1中的几种乳化剂进行测试,添加量10%,所得结果见表1。

表1 不同乳化剂对介质大豆油的乳化状态

编号	乳化剂	乳化状态
1	LAE-9	油珠
2	S-80	可分散,有浮油
3	AEO-20	油珠
4	A-105	可自动分散,略有浮油
5	T-85	可分散,颗粒较大
6	A-105+T-85(7:3)	搅动分散,水面有浮油
7	A-105+T-85(3:7)	搅动分散,水面有浮油
8	A-105+S-80(3:7)	搅动分散,颗粒较大
9	A-105+S-80(7:3)	自动分散,颗粒较大,痕量析油

由表1可见,以A-105复配所得乳化剂对大豆油的乳化性能较单一乳化剂效果好。通过A-105与S-80复配,乳化效果明显提高,但颗粒较大,有待改善。以A-105与S-80复配为主体对其用量进行筛选,结果见表2。

表2 复配乳化剂用量对介质大豆油的乳化状态及制剂在水中的分散性

编号	乳化剂用量/%	分散性
1	14	云雾状欠佳,摇晃后呈乳白色
2	16	云雾状,摇晃后呈乳白色
3	18	云雾状效果较好,摇晃后呈乳白色
4	20	云雾状,摇晃后呈乳白色

由表2可见,A-105与S-80复配(体积比7:3),添加量为18%时,乳化剂的乳化性能达到最好。陶婉君等^[10]研究乳化剂时指出,在乳化体系中影响其相行为的主要因素是乳化剂,乳化剂使得界面膜的流动性得以增加,对于界面张力的降低起到辅助作用。因此,A-105与S-80乳化剂的选择及其配比分析可保证大豆油得以乳化,用量过小会导致乳化不充分,有浮油存在。同时几种乳化剂配比不同会使HLB值

有所变化,进而乳化性能有所调整,与乳化剂单独使用有区别^[11]。

2.2 分散剂的筛选

2.2.1 分散剂种类的筛选

选择SD-208、SD-206、600#作为本实验分散剂的研究对象,并与空白对照及市售24%烟嘧·莠去津OD进行对比分析。其分散剂添加量2%,A-105与S-80复配(体积比7:3)添加量为18%,有机膨润土添加量为2%,大豆油补足,于常温条件下放置7 d测定其平均粒径、Zeta电势、黏度与悬浮率(表3)。

表3 添加不同分散剂的制剂各项性能指标

处理	平均粒径/ μm	Zeta电势/mV	黏度/(mPa·s)	悬浮率/%
SD-206	1.14	-40.24	580	92.3
SD-208	1.21	-66.37	285	98.1
600#	1.25	-53.26	265	95.6
市售样品	1.60	-67.35	350	93.9
空白对照	1.31	-37.46	610	84.8

由表3可见,在乳化剂及用量已知的情况下,通过改变分散剂制备的OD,其粒径差别不大;从Zeta电势对比分析来看,SD-208、600#及市售样品绝对值较其他处理明显增大,SD-208的Zeta电势略低于市售样品,制剂的Zeta电势绝对值越大,分散性能越好^[12];与空白对照相比,空白对照的黏度值最大,添加不同分散剂的制剂黏度值降低层次不齐,SD-208与600#可明显降低黏度值,降黏作用越明显说明分散作用越好^[12]。根据悬浮率对比分析,以SD-208作为分散剂,其有效成分悬浮率最高。故选择SD-208作为以大豆油为介质24%烟嘧·莠去津OD的润湿分散剂。

2.2.2 分散剂用量的筛选

以SD-208为分散剂,通过添加不同质量分数(0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%)的分散剂来对比分析,选择适宜用量,于常温条件下放置7 d测定制剂的平均粒径、黏度、悬浮率,结果见表4。

表4 分散剂SD-208不同含量的制剂各项性能指标

质量分数/%	平均粒径/ μm	黏度/(mPa·s)	悬浮率/%
0.5	1.20	480	89.3
1.0	1.31	355	89.7
1.5	1.28	310	94.6
2.0	1.21	285	98.1
2.5	1.37	325	92.8

随着不同含量润湿分散剂的加入,制剂体系的黏度值存在相对最低值。在润湿分散剂质量分数为2.0%时最低,说明当分散剂质量分数为2.0%时分散

性最好。分散剂质量分数增至2.5%时黏度值增大,其流动性能变差,在此可引入扩散速率来解释^[13]。

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \times (D \frac{dc}{dx}) \quad (2)$$

$$D = \frac{RT}{L} \times \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (3)$$

式中 dc/dt 为粒子扩散速率, dc/dx 为浓度梯度, D 为扩散系数, R 、 T 、 L 都是常数, η 为黏度, r 为粒子半径。结合式(1)与(2)可看出粒子扩散速率与粒径、制剂黏度成反比。

王宝辉等^[14]研究指出,制剂中黏度值越低,表明润湿分散剂的润湿分散性能越好。丰平等^[15]研究表明,分散剂加入量过低时,粉体表面不能完全被包裹,粒子间由于吸附不足发生絮凝,致使制剂的黏度值增大;当分散剂加入量过大时,分子链间产生桥连作用,此时粒子重新团聚在一起,黏度值增大。颜梅^[16]发现黏度值越大的OD,抗水能力越强,黏度值越低,分子间作用力减弱,更容易乳化,分散性增强。所以适当降低制剂的黏度值与粒径可保证在24%烟嘧·莠去津OD稳定性良好的基础上提高其分散性能。

2.2.3 分散剂触变性分析

触变现象是流变体内部某些触变性材料在机械作用下呈现的一种内部结构的变化过程,改善OD的触变性对其稳定性、倾倒性及运输有积极的作用^[17-19]。稳定性好的OD均具有一定的触变结构^[19]。三段式触变性测试能很好地反映体系的触变性^[20]。通过25 s的初始恒定低速剪切(0.25 s^{-1}),再进行10 s的高速剪切(1000 s^{-1}),然后恒定低速剪切(0.25 s^{-1})回复,结果如图2所示。表5为市售产品及不同分散剂体系的三段式剪切结构回复速率的流变数据。

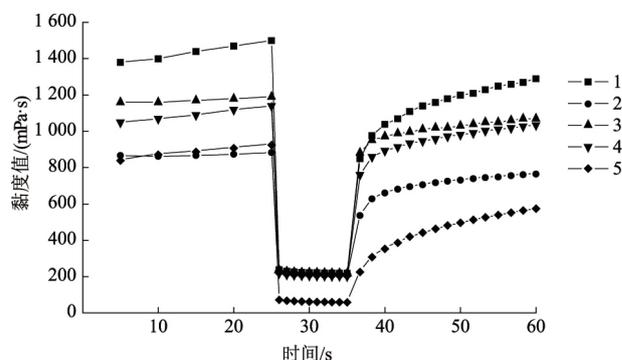


图2 热储后OD的三段式曲线

结合图2可见,SD-208与市售样品前25 s的黏度值接近,经过高速剪切后SD-208表现出良好的结构回复性,可由表5数据验证。对比不同的分散剂样品

可以发现,市售产品的结构回复率最低,经过10 s后结构回复率超过50%。由表5可见,15 s后样品的结构回复率均已超过50%,显示出良好的触变性。三段式触变测试中,分散剂对流体触变性能的影响可以用双电层和空间位阻机理解释^[21]。当OD黏度变小,颗粒间的空间位阻和静电排斥力变大,空间网络结构变弱,触变性变小,破坏后回复时间减少^[22]。快速的结构回复率能有效防止OD样品的分层、析油等物理稳定性问题出现,减少灌装过程中样品在灌装口滴落造成的环境污染。在灌装过程中,快速的结构回复率可以保证样品在灌装口处不滴落,减少对环境的污染,并且OD的结构回复率快可以防止分层。但是回复率过快不利于倾倒,倾倒残留率不容易达标,回复率越快的样品,倾倒残留率越大。SD-208体系倾倒残留率和结构回复率最优。

表5 三段式流变学和倾倒性测试结果

处理	结构回复率/%			残留率/%
	5 s	10 s	15 s	
空白对照	73.31	77.04	80.54	9
SD-208	88.06	89.53	89.75	≤5
SD-206	76.09	87.35	89.72	6
600#	74.92	85.62	93.12	≥10
市售产品	47.13	57.56	64.41	5

3 结论

通过乳化剂的初筛及利用表面活性剂复配,筛选出适合以大豆油为介质的乳化剂。其分散剂通过测定黏度、流变性能、悬浮率、粒径与Zeta电势值,筛选出分散剂SD-208。将其应用在以大豆油为介质的24%烟嘧·莠去津OD中,制备的OD黏度值最好,Zeta电势绝对值最大,结构回复率最高,说明其三维空间最稳定。乳化剂及分散剂的筛选研究对流变性能及配方筛选具有良好的借鉴作用。

参考文献

- [1] 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): 1-4.
- [2] 明亮, 孙以文, 刘程程, 等. 农药油悬浮剂研究进展 [J]. 农药, 2014, 53 (5): 313-315.
- [3] 联合国粮食及农业组织和世界卫生组织, 农药标准联席会议. 联

- 合国家粮食及农业组织和世界卫生组织农药标准制定和使用手册 [M]. 2版. 北京: 中国农业出版社, 2012: 250-252.
- [4] 冯建国, 张小军, 于迟, 等. 我国农药剂型加工的应用研究概况 [J]. 中国农业大学学报, 2013, 18 (2): 220-226.
- [5] 刘广文. 现代农药剂型加工技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 556-573.
- [6] 张宗俭, 张鹏. 可分散油悬浮剂(OD)的加工技术与难点解析 [J]. 农药, 2016, 55 (6): 391-395.
- [7] 刘长令. 世界农药大全: 除草剂卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 47; 161.
- [8] 吴学民, 徐妍. 农药制剂加工实验 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 54-65.
- [9] 农药标准汇编通用方法卷 [M]. 北京: 中国标准出版社, 2010: 280; 345.
- [10] 陶婉君, 李沉纹, 尹宗宁. 基于定量构效关系设计自乳化系统 [J]. 物理化学学报, 2010, 26 (1): 71-77.
- [11] 董国君, 苏玉, 王桂香. 表面活性剂化学 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2009: 133-142.
- [12] 翟利利, 路福绥, 夏慧, 等. 4%烟嘧磺隆油悬浮剂在水中的分散性能 [J]. 农药, 2012, 51 (9): 651-654.
- [13] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学: 下册 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 418-420.
- [14] 王宝辉, 陈颖, 宋华. 光致增强TiO₂超微粉在水相中的分散作用 [J]. 高等学校化学学报, 2003, 24 (9): 1662-1665.
- [15] 丰平, 郑立允, 李晓贺, 等. 纳米TiN在水中的分散行为研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38 (增刊2): 1105-1108.
- [16] 颜梅. 新型水性油墨的研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2006.
- [17] 卜小莉, 黄啟良, 王国平, 等. 触变性及其在农药悬浮体系中的应用前景 [J]. 农药, 2006, 45 (4): 231-236.
- [18] 胡圣飞, 李慧, 胡伟, 等. 触变性研究进展及应用综述 [J]. 湖北工业大学学报, 2012, 27 (2): 57-60.
- [19] 卜小莉, 黄啟良, 王国平, 等. 30%吡虫啉悬浮剂中触变性稳定体系的构建 [J]. 农药科学与管理, 2006, 27 (4): 24-28.
- [20] Mezger T G. In The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers [M]. Hanover, Germany: Vincentz Network GmbH & C, 2006.
- [21] 曹绪龙, 胡岳, 宋新旺, 等. 阴离子型聚丙烯酰胺与阳离子表面活性剂的相互作用 [J]. 高等学校化学学报, 2015, 36 (2): 395-398.
- [22] 杨飞, 肖作曲, 姚博, 等. 聚丙烯酸十八酯-乙酸乙烯酯梳状二元共聚物降凝剂对含蜡原油结晶特性与流变性的影响 [J]. 高等学校化学学报, 2016, 37 (7): 1395-1401.

(责任编辑: 范小燕)

欢迎订阅《现代农药》和《农药快讯》