

◆ 开发与分析 ◆

吡唑醚菌酯悬浮剂流变性与稳定性的关系研究

李 娇^{1*}, 刘变娥², 高雪锋¹, 秦敦忠², 张 宇¹, 寇俊杰^{1*}

(1. 南开大学 农药国家工程研究中心(天津), 天津 300071; 2. 江苏擎宇化工科技有限公司, 江苏仪征 211400)

摘要:吡唑醚菌酯因其熔点低、晶型多,其悬浮剂在贮存过程中易出现膏化、析晶的现象。本文通过使用4种原药产品、3种助剂产品制备得到12个25%吡唑醚菌酯SC样品,在25℃下,测试其基本理化性能,并通过高级流变仪测定其流变曲线、屈服应力、触变性、 G'/G'' - γ 曲线、 G'/G'' - ω 曲线、 $|\eta^*|/\tan\delta$ - ω 曲线、 η - T 曲线等。试验结果表明,流变曲线、触变性测试结果可以反映吡唑醚菌酯SC的部分物理特性; G'/G'' - γ 曲线反映出吡唑醚菌酯SC的常温物理稳定性; G'/G'' - ω 曲线、 $|\eta^*|/\tan\delta$ - ω 曲线反映了吡唑醚菌酯SC倾倒、灌装过程中的流动性。由于吡唑醚菌酯低熔点的性质, η - T 曲线可以更快、更直接地反映出吡唑醚菌酯SC在热贮后是否粒径增长、膏化变稠。本研究结果对吡唑醚菌酯SC的研发生产过程具有一定的指导意义。

关键词:吡唑醚菌酯;悬浮剂;流变性能;稳定性

中图分类号:TQ 450;TQ 455 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2022.06.004

Study on the Relationship between Rheology and Stability of Pyraclostrobin Suspension Concentrate

LI Jiao^{1*}, LIU Bian'e², GAO Xuefeng¹, QIN Dunzhong², ZHANG Yu¹, KOU Junjie^{1*}

(1. National Pesticide Engineering Research Center (Tianjin), Tianjin 300071, China; 2. Jiangsu SinvoChem S&T Co., Ltd., Jiangsu Yizheng 211400, China)

Abstract: Due to its low melting point and many crystal forms, pyraclostrobin is prone to creaming and crystallization in its suspension concentrate during storage. In this paper, 12 kinds of 25% pyraclostrobin SC samples were prepared by using 4 kinds of pyraclostrobin technical drugs and 3 kinds of pesticide additives. Their basic physical and chemical properties were tested at 25℃. The rheological curve, yield stress, thixotropy, G'/G'' - γ curve, G'/G'' - ω curve, $|\eta^*|/\tan\delta$ - ω curve, η - T curve of 25% pyraclostrobin SC were tested with the modular compact rheometer. The test results showed the rheological curve and thixotropy test results could show some physical characteristics of pyraclostrobin SC. The G'/G'' - γ curve reflected the physical stability of pyraclostrobin SC stored at normal temperature. The G'/G'' - ω curve and $|\eta^*|/\tan\delta$ - ω curve reflected the fluidity of pyraclostrobin SC during pouring and filling. Due to the low melting point of pyraclostrobin, the η - T curve could quickly and directly reflect whether pyraclostrobin SC grows in particle size and became thickened after thermal storage. The findings had certain guiding significance in development and production of pyraclostrobin SC.

Key words: pyraclostrobin; suspension concentrate; rheological properties; stability

吡唑醚菌酯(Pyraclostrobin)(图1)是巴斯夫开发的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,中等毒性,可以防治多种真菌病原引起的植物病害。同多种杀菌剂复

配,协同作用,可扩大杀菌谱,延缓抗药性的产生^[1]。现有登记剂型包括悬浮剂、乳油、水分散粒剂、微囊悬浮剂、种子处理悬浮剂、微乳剂、水乳剂、可湿性

收稿日期:2022-08-25

通信作者:李娇(1992—),女,河北保定人,硕士,工程师,主要从事农药剂型研究。E-mail:lijiao@nankai.edu.cn

共同通信作者:寇俊杰(1974—),男,吉林省吉林市人,硕士,高级工程师,主要从事农药剂型研究。E-mail:kjj@nankai.edu.cn

粉剂、颗粒剂和悬浮种衣剂等,其中悬浮剂(SC)占比约57%。吡唑醚菌酯具有多种晶型,其中晶型Ⅱ和晶型Ⅳ是能够稳定存在的2种晶型^[2]。吡唑醚菌酯(低熔点农药,熔点63.7~65.2℃)由于晶型不同,甚至不同生产厂家的同一晶型,制备的吡唑醚菌酯SC热贮性能都不相同。因此在研发生产过程中,建立快速判断吡唑醚菌酯SC稳定性的方法非常必要。

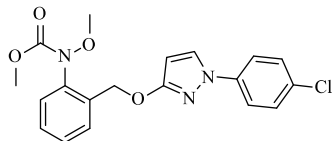


图 1 吡唑醚菌酯的化学结构式

流变学是研究物质的流动与变形的科学,应用于食品、日化、医疗和石油化工等行业^[3-7]。农药悬浮剂是固体原药以微小颗粒分散在介质中形成的热力学和动力学不稳定体系,其流变学研究主要集中在悬浮体系的流变性参数与贮存稳定性的相关性等方面^[8-13]。顾中怡等^[14]通过研究200 g/L氯虫苯甲酰胺悬浮剂的屈服应力、流动曲线、内聚能和黏度等,发现其黏度低于400 mPa·s,或屈服应力低于0.2 Pa,或内聚能低于 2×10^{-4} Pa时,样品稳定能力迅速下降。现阶段农药悬浮剂体系的流变性测试多涉及屈服值、内聚能、黏度、剪切应力与剪切速率的流变曲线等,本研究在测试吡唑醚菌酯SC流变曲线的基础上,

进一步对其进行应力扫描、频率扫描和温度扫描,探究吡唑醚菌酯SC流变性能与稳定性的关系,旨在建立一种快速判断吡唑醚菌酯SC稳定性的方法。

1 材料与方法

1.1 药剂与仪器

分散剂3275(聚羧酸分散剂)、3266(磷酸酯分散剂),江苏擎宇化工科技有限公司;分散助剂(磺酸盐分散剂)、吡唑醚菌酯原药A、B、C、D,30%吡唑醚菌酯SC,市售。

SM-0.5L立式砂磨机,江阴市卓英干燥工程技术有限公司;ME20A电子天平,梅特勒-托利多仪器上海有限公司;DS-0506低温恒温槽,上海杜斯仪器有限公司;UPR-11-5T型超纯水器,四川优普超纯科技有限公司;高级流变仪MCR 302,安东帕公司;BT-9300ST型激光粒度分布仪,丹东百特仪器有限公司;高效液相色谱仪,美国安捷伦公司。

1.2 25%吡唑醚菌酯SC的制备及性能测定

在水中加入乙二醇、分散剂(助剂3275、市售助剂、助剂3266)搅拌至完全溶解,再依次加入硅酸镁铝、吡唑醚菌酯原药、消泡剂,混合均匀,和砂磨铅珠(粒径1.2~1.4 mm,珠料质量比1.2:1.0)一起加入砂磨罐,立式砂磨机(转速1 400 r/min,0℃循环水冷却)研磨2 h,具体配方见表1。以市售30%吡唑醚菌酯SC为对照进行性能测定。

表 1 25%吡唑醚菌酯 SC 配方

成分	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5	配方6	配方7	配方8	配方9	配方10	配方11	配方12
吡唑醚菌酯	A(99.0%)	25.26%	25.26%	25.26%								
	B(98.0%)				25.51%	25.51%	25.51%					
	C(98.0%)							25.51%	25.51%	25.51%		
	D(97.5%)										25.64%	25.64%
分散剂	3275	6%		6%			6%		6%			
	市售助剂		6%		6%			6%			6%	
	3266			6%		6%			6%			6%
1%黄原胶	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%
硅酸镁铝	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
白炭黑	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
乙二醇	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%
消泡剂	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%
防腐剂	适量	适量	适量	适量	适量	适量	适量	适量	适量	适量	适量	适量
去离子水	补足	补足	补足	补足	补足	补足	补足	补足	补足	补足	补足	补足

对制备得到的样品及对照样品进行性能测试,采用激光粒度分布仪测试其粒径;采用高效液相色谱检测其有效成分含量;分别按照GB/T 14825—2006《农药悬浮率测定方法》^[15]、GB/T 32775—2016

《农药分散性测定方法》^[16]、GB/T 19136—2003《农药热贮稳定性测定方法》^[17]、GB/T 19137—2003《农药低温稳定性测定方法》^[18]测定其悬浮率、分散性、热贮稳定性、低温稳定性。综合各项性能进行分析。

1.3 稳态流变学研究

1.3.1 流变曲线

使用MCR 302高级流变仪,转子CC17,测试温度为25℃,剪切速率0.1~1 000 s⁻¹(对数规律变化),分析供试吡唑醚菌酯SC样品和对照药剂30%吡唑醚菌酯SC黏度(η)和剪切应力随剪切速率($\dot{\gamma}$)的变化情况。应力曲线通过Herschel-Bulkley方程拟合,得到屈服应力。

1.3.2 触变性

采用3ITT-旋转-旋转-旋转3段测试法测试,使用MCR 302高级流变仪,转子CC17,测试温度25℃。低剪切速率(0.1 s⁻¹)剪切25 s,之后高剪切速率(100 s⁻¹)剪切1 s,之后继续用低剪切速率(0.1 s⁻¹)剪切500 s,分析供试吡唑醚菌酯SC样品和对照药剂30%吡唑醚菌酯SC的黏度随着剪切速率的变化情况。

1.4 动态流变学研究

1.4.1 应变扫描

使用MCR 302高级流变仪,转子CC17,测试温度25℃,角频率10 rad/s,剪切应变0.01%~100%(对数规律变化),测试吡唑醚菌酯SC样品和对照药剂30%吡唑醚菌酯SC储能模量(G')和损耗模量(G'')随剪切应变的变化情况。

1.4.2 频率扫描

使用MCR 302高级流变仪,转子CC17,测试温度25℃,剪切应变1%,角频率0.1~100 rad/s(对数规律变化)。测试吡唑醚菌酯SC样品和对照药剂30%吡唑醚菌酯SC G' 和 G'' 随着角频率的变化情况。

1.4.3 温度扫描

使用MCR 302高级流变仪,转子CC17,剪切速率50 s⁻¹,测试温度从0℃上升至56℃(线性变化,0.5℃/min),然后在56℃下恒温10 min,温度再从56℃下降到0℃(线性变化,0.5℃/min),测试黏度随着温度的变化情况。

2 结果与分析

2.1 25%吡唑醚菌酯SC的性能参数

25%吡唑醚菌酯SC性能参数测试结果见表2和表3,从测试结果可以看出吡唑醚菌酯SC的部分性能不合格,其中市售助剂制备的25%吡唑醚菌酯SC热贮后,体系会有不同程度的析水,粒径略有增长;助剂3266、原药A、B制备的25%吡唑醚菌酯SC,粒径增长、体系析水;助剂3266、原药C、D制备的25%吡唑醚菌酯SC,粒径增长,体系膏化;对照样品30%吡唑醚菌酯SC常温贮存3个月以后,体系析水。

表 2 吡唑醚菌酯 SC 的性能参数测试结果

性能参数	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5	配方6	配方7	配方8	配方9	配方10	配方11	配方12	CK
悬浮率/%	99.48	99.54	98.79	99.13	99.26	98.65	99.65	98.39	98.51	99.72	99.17	98.93	99.37
有效成分含量/%	25.98	26.31	26.15	25.66	25.22	26.07	25.79	26.35	25.13	26.57	25.81	25.64	25.18
分散性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
热贮稳定性	合格	析水 4.7%	析水 13.6%	合格	析水 4.5%	析水 4.5%	合格	析水 8%	膏化	合格	析水 18.1%	膏化	析水 14.3%
低温稳定性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
常温贮存3个月	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	析水 18.9%

表 3 吡唑醚菌酯 SC 的粒径测试结果

粒径		配方1	配方2	配方3	配方4	配方5	配方6	配方7	配方8	配方9	配方10	配方11	配方12	CK
热贮前 粒径/ μm	D ₁₀	0.582	0.436	0.621	0.543	0.540	0.598	0.560	0.536	0.643	0.581	0.578	0.641	0.483
	D ₅₀	1.800	1.194	1.898	1.474	1.486	1.745	1.631	1.463	1.387	1.806	1.807	1.854	1.309
	D ₉₀	5.263	3.562	4.617	3.838	3.855	4.130	4.037	4.013	2.994	4.485	4.845	4.365	3.195
热贮 3 d 粒径/ μm	D ₁₀	0.729	0.621	0.848	0.648	0.707	0.852	0.647	0.613	0.967	0.665	0.776	1.049	0.716
	D ₅₀	2.335	1.690	2.974	1.773	1.736	2.830	1.851	1.692	5.856	2.046	2.558	7.980	2.138
	D ₉₀	5.236	3.951	6.591	3.825	3.060	6.083	4.071	4.244	14.670	4.637	5.930	18.440	4.968
热贮14 d 粒径/ μm	D ₁₀	0.827	0.723	0.971	0.769	0.639	1.029	0.695	0.857	3.837	0.730	1.040	3.699	0.876
	D ₅₀	2.637	2.104	3.434	2.112	1.739	3.359	2.459	2.641	20.520	2.570	3.534	14.840	2.539
	D ₉₀	6.138	4.919	7.789	4.649	4.967	7.278	5.106	5.935	45.720	5.560	8.407	28.830	6.094

注: D₁₀是样品的累计粒度分布数达到10%时所对应的粒径; D₅₀是样品的累计粒度分布数达到50%时所对应的粒径,也叫中位粒径或中值粒径; D₉₀是样品的累计粒度分布数达到90%时所对应的粒径。

2.2 稳态流变学研究

2.2.1 流变曲线

从图2可以看出,25%吡唑醚菌酯SC样品黏度随剪切速率的增加而减小,具有剪切变稀的性质。流变曲线是指流体的剪切应力与剪切速率之间的关系曲线。可以通过幂律方程: $\tau=K\cdot\gamma^n$ (式中 τ 为剪切应力, K 为流体的稠度系数, γ 为剪切速率, n 为流动指数)来描述,幂律方程中,当 $n=1$ 时,为牛顿流体; $n<1$ 时,为剪切变稀的非牛顿流体,即假塑性流体;

当 $n>1$ 时,为剪切变稠的非牛顿流体,又叫胀塑性流体^[19]。从图3可以看出,样品的剪切应力随剪切速率的增加而增大。使用Origin对数据进行幂律方程拟合。从表4中可以看出,流动指数 n 小于1,说明25%吡唑醚菌酯SC为假塑性流体,在低速或者静止时,制剂内分散剂由于静电位阻效应或空间位阻效应,可以增加样品的稳定性,当流速变大,这些稳定因素因为受到流层之间的剪应力作用,减少了它们之间的相互作用,黏度降低,流动性增加。

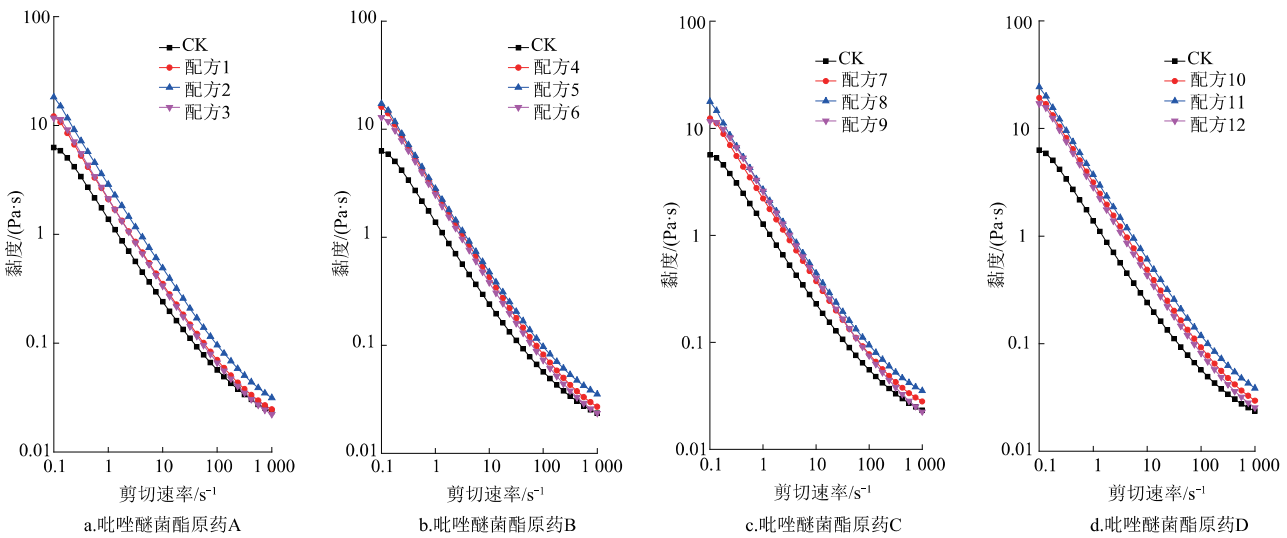


图 2 12种25%吡唑醚菌酯SC样品的 $\eta-\gamma$ 曲线

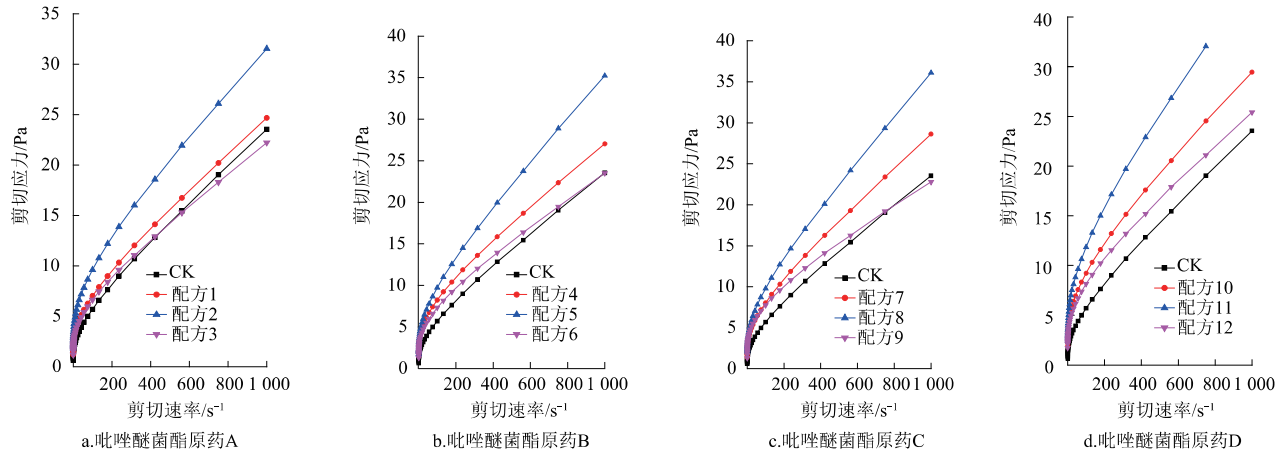


图 3 12种25%吡唑醚菌酯SC样品的 $\tau-\gamma$ 曲线

表 4 25%吡唑醚菌酯 SC 各样品的屈服应力及拟合系数

参数	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5	配方 6	配方 7	配方 8	配方 9	配方 10	配方 11	配方 12	CK
K	1.012 53	1.598 21	1.091 00	1.434 90	1.292 68	1.341 00	1.128 09	1.257 70	1.751 67	1.740 53	2.050 08	1.619 57	0.486 22
n	0.446 91	0.416 12	0.419 70	0.408 05	0.463 94	0.397 31	0.452 68	0.471 00	0.353 08	0.392 17	0.408 74	0.380 49	0.551 38
R^2	0.968 00	0.970 26	0.963 74	0.963 62	0.969 19	0.963 20	0.967 46	0.966 38	0.961 32	0.961 37	0.967 56	0.959 57	0.981 04
τ_0	1.206 2	1.649 1	1.272 1	1.600 9	1.727 5	1.299 0	1.433 6	2.038 3	1.178 2	1.972 5	2.313 2	1.829 2	0.662 2

屈服应力可用于评估制剂在使用过程中的铺展性以及产品灌装时的易实现性^[20]。屈服应力的数

值为屈服值,反应制剂微观结构中的相互作用力^[21]。通过对应力曲线进行Herschel-Bulkley拟合,将曲线

外延至 $\dot{\gamma}=0$,相交于 τ 轴上某一点,可以得到屈服值。当剪切应力达不到屈服值以上时,液体在剪切应力作用下不发生流动,而表现为弹性变形。当剪切应力增加至屈服值时,液体开始流动,引起液体流动的最低剪切应力为屈服值。Winzeler^[22]研究提出用屈服值表示塑性体农药悬浮剂贮存物理稳定性,认为屈服值在0.3~1.5 Pa之间,体系较为稳定。从表4可以看出,25%吡唑醚菌酯SC样品的屈服应力(τ_0)在1.206 2~2.313 2 Pa之间,对照制剂30%吡唑醚菌酯SC的屈服应力为0.662 2 Pa,综合分析屈服值和制剂热贮14 d及常温贮存的稳定性,发现屈服值不能完全反映出农药多组分悬浮体系物理稳定性的好坏,需进一步探究屈服值和稳定性之间的关系。

2.2.2 触变性

触变性是指体系在搅动或其他机械作用下,分散体系的黏度或剪切应力随时间变化的一种流变

学现象^[23]。在外切力作用下,体系黏度降低,静止后恢复,具有时间因素的切稀现象,称为正触变性;反之,具有时间因素的切稠现象,称为负触变性;若在外切力作用下,某个特定体系随时间先后呈现正触变性特征和负触变性特征,则称之为复合触变性^[24]。对于制剂体系,触变性越大,表明样品从半固体变为流体后,恢复成原状态的能力越大,其阻止沉淀发生的能力越强,制剂就越稳定,但如果农药制剂体系触变性过大,在使用过程中,倾倒性会降低,不利于使用和灌装。从图4可以看出,25%吡唑醚菌酯SC具有较强触变性,前25 s的在低剪切速率(0.1 s^{-1})剪切时具有较高黏度,升高剪切速率(100 s^{-1})剪切1 s后黏度迅速降低,再恢复低剪切速率(0.1 s^{-1})时,黏度也随之恢复。这种流变学性质既有利于静止状态下样品的储存稳定性,也有助于倾倒过程中产品的使用与灌装。

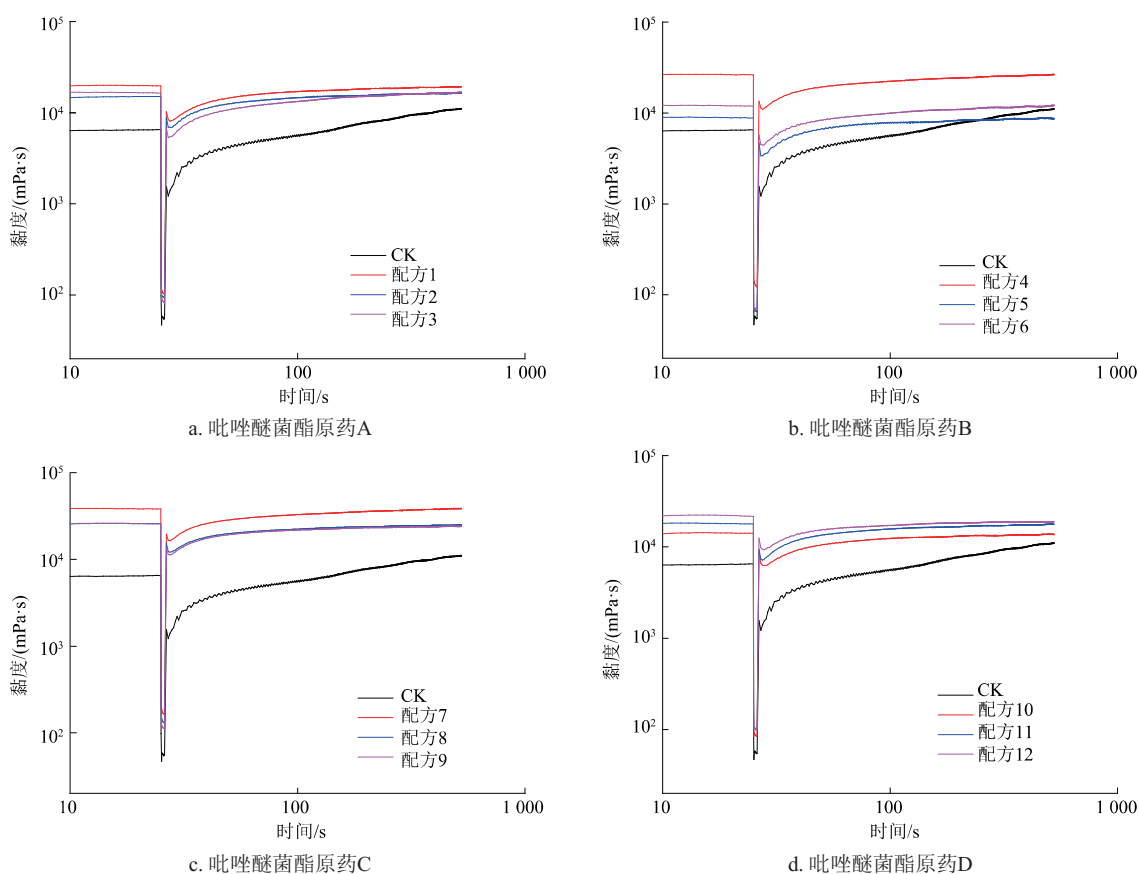


图4 12种25%吡唑醚菌酯SC的触变性曲线

2.3 动态流变学研究

2.3.1 应变扫描

观察 G' 和 G'' 在不同应变条件下的变化情况,可以确定样品的线性黏弹区范围、屈服应力和流动点^[6]。从图5可以看出,当应变处于0.001%~0.03%范

围内,25%吡唑醚菌酯SC的 G' 和 G'' 均不随剪切应变的改变而显著变化,说明此区域为样品的线性黏弹区,且在该范围内,样品的 G' 大于 G'' ,说明样品在小振幅应变范围内以弹性特征为主,此时体系较为稳定,利于样品的贮存。当剪切应变逐渐增大,样品开

始发生屈服,内部结构发生变化, G' 开始减小, G'' 的优势逐步体现,在应变扫描的曲线上 G' 和 G'' 会出现一个交点,即流动点,所对应的剪切应力,也是样品开始流动时所需的临界剪切应力。图5中可以看出,25%吡唑醚菌酯SC的流动点应变范围处于0.7%~0.9%,大于对照30%吡唑醚菌酯SC的流动点(0.2%)。

结合样品的线性黏弹区和流动点可以看出,25%吡唑醚菌酯SC样品的线性黏弹区宽、流动点对应应变值大,抵御外力因素保持稳定状态的能力强,说明其物理稳定性优于对照组(线性黏弹区范畴处于0.001%~0.01%,流动点0.2%),同吡唑醚菌酯SC常温贮存3个月 after 对照样品析水较多的现象一致。

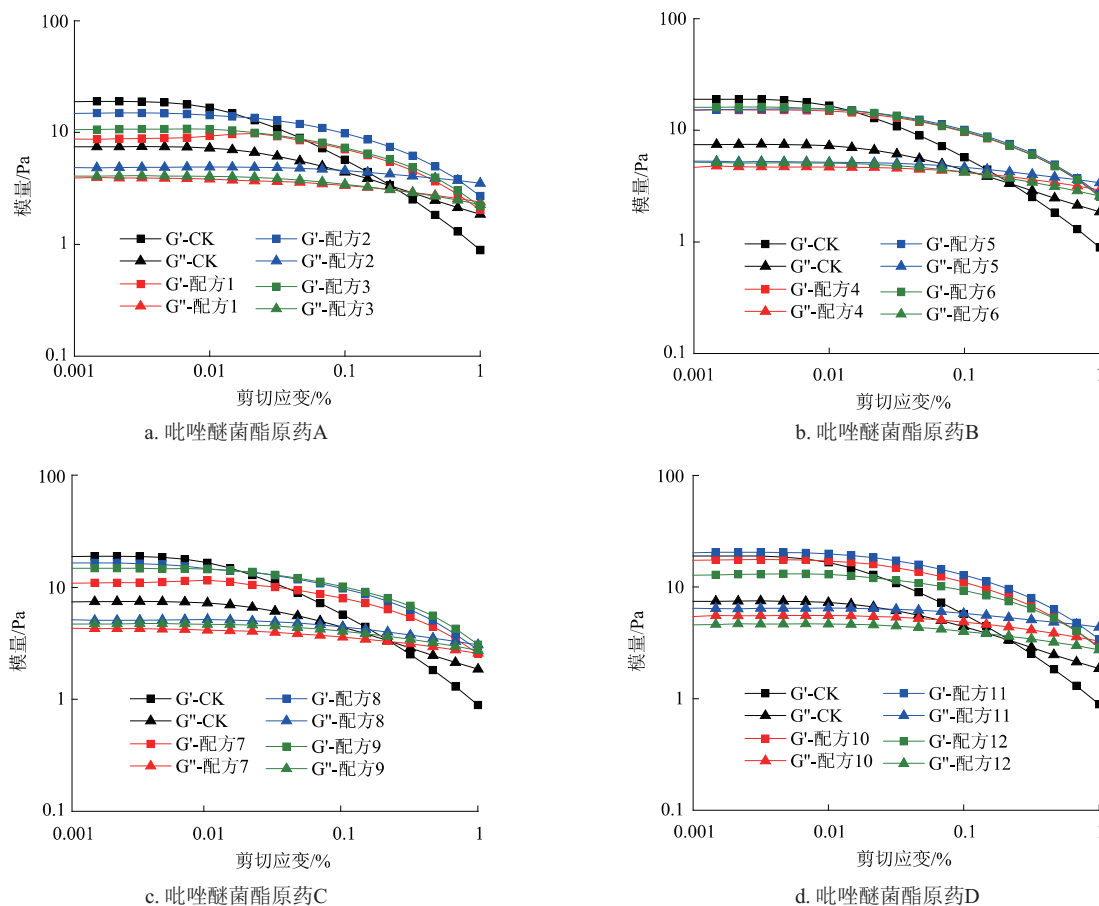
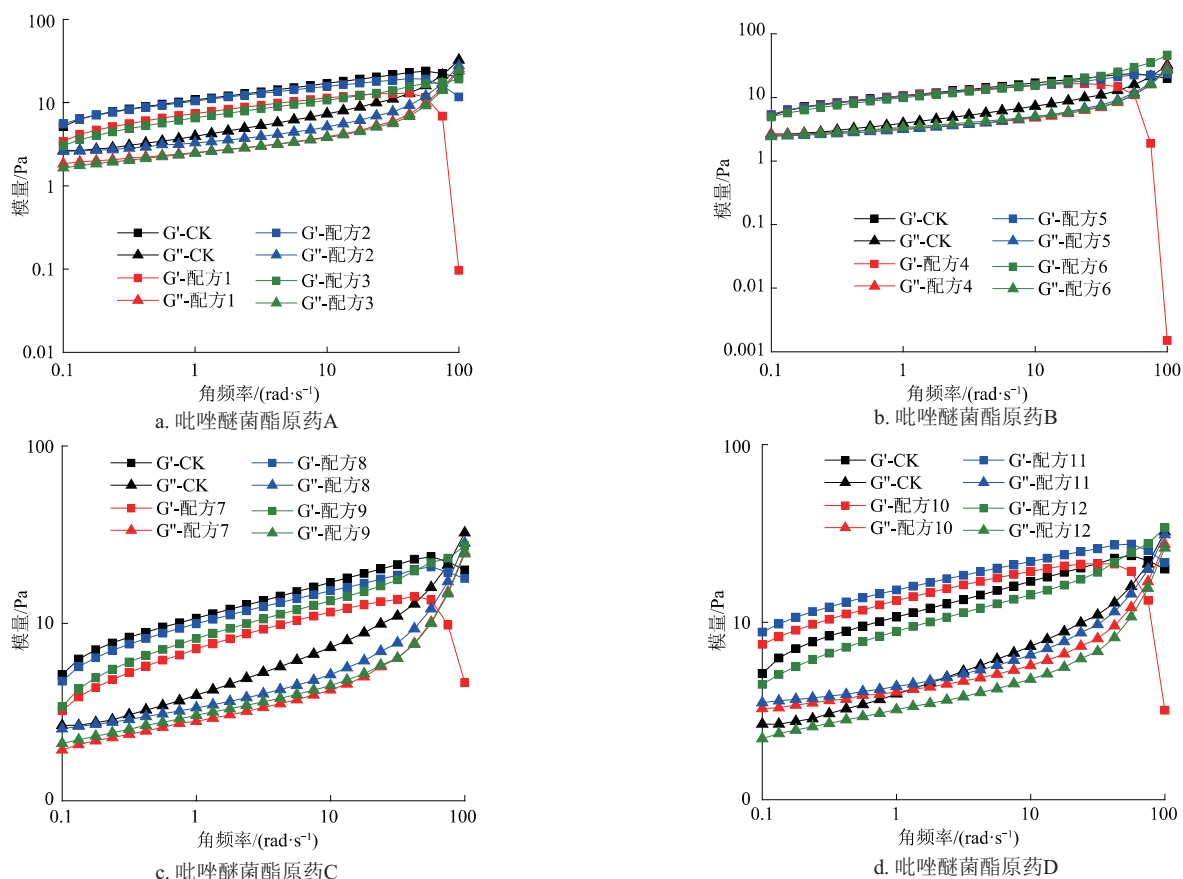
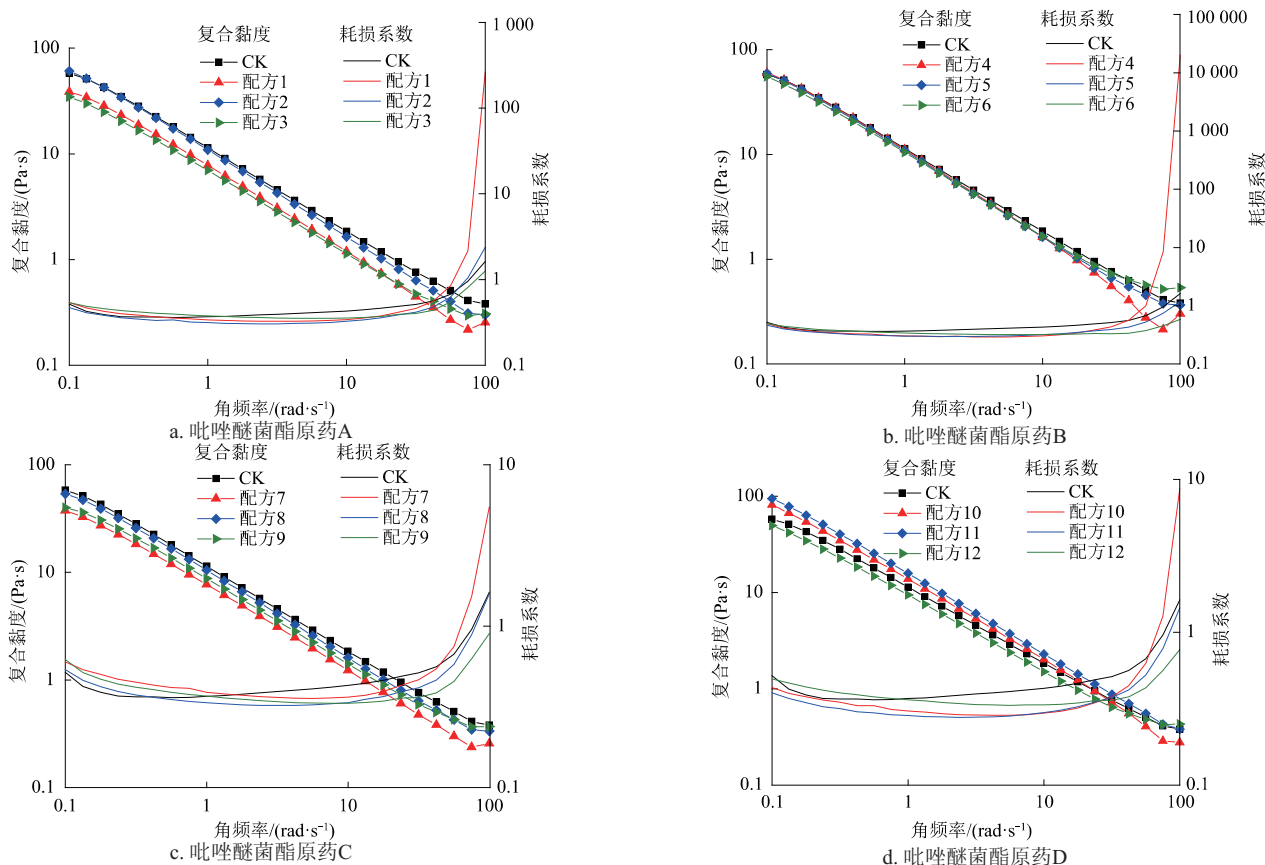


图5 25%吡唑醚菌酯SC样品的 G'/G'' - γ 曲线

2.3.2 频率扫描

频率扫描可以获得制剂的 G' 、 G'' 、复数黏度、损耗系数等参数。低频率扫描段可以表征样品在受到长时间应变或应力时的响应状态,用来模拟制剂在贮存过程中的稳定性。高频率扫描段可以表征样品在受到短时间应变或应力时的响应状态,用来模拟农药制剂在灌装和使用过程中的倾倒等行为^[9]。从图6可以看出,制剂样品,随着振荡角频率的增大, G' 和 G'' 均呈上升趋势,但是在低频范围内, G' 始终大于 G'' ,说明该样品性质稳定,有利于贮存。随着振荡角频率的增大,损耗系数($\tan\delta$)先略微降低,后增加(图7)。当角频率为100 rad/s时,使用助剂3275和市售助剂制备的25%吡唑醚菌酯SC样品, $G' < G''$, $\tan\delta > 1$,表现出液体的性质,其中助剂3275制备样品的 $\tan\delta$

值在角频率为100 rad/s时,远远大于市售助剂制备的样品,表明该样品由固体状态转化为液体状态的过程需要的外力较小,可能代表了样品在使用过程中易于倾倒、灌装;使用助剂3266制备的25%吡唑醚菌酯SC样品,当角频率为100 rad/s时, $\tan\delta$ 值接近于1或小于1,均小于助剂3275和市售助剂制备的样品,主要表现为弹性,表现出固体、半固体的性质,说明助剂3266制备的样品,内部作用力更强,在一定的的外力作用下,表现出固体性质,并且内部作用力过强,可能会导致储存过程中易出现团聚、结块的现象,同助剂3266制备的样品常规热贮转常温后,出现粒径增长、部分样品膏化的现象一致。另外,随着振荡频率的增大,制剂样品复数黏度呈下降趋势,这与稳态剪切试验中制剂剪切变稀的性质相一致。

图 6 25%吡唑醚菌酯 SC 样品的 $G'/G''-\omega$ 曲线图 7 25%吡唑醚菌酯 SC 样品的 $|\eta^*|/\tan\delta-\omega$ 曲线

2.3.3 温度扫描

吡唑醚菌酯属于低熔点农药,其悬浮剂在热贮过程中易出现膏化、析晶的现象。可通过温度扫描(0~56℃,线性变化),测试体系黏度的变化,判断体系的热贮稳定性。由图8可知,助剂3275和市售助剂制备的25%吡唑醚菌酯SC,体系黏度先随着温度的升高而降低,当温度达到56℃时并恒温时,体系黏度变化不大,基本维持不变;当温度降低时,黏度逐渐变大,当温度降低到0℃时,最终黏度比初始黏度略大一些,但温度上升阶段和下降阶段的黏温曲线,整体趋势基本一致。说明该样品经热贮后,体系

黏度变化不大,样品热贮稳定性好。助剂3266制备的25%吡唑醚菌酯SC,体系黏度先随着温度的升高而降低,当温度升高到56℃时,黏度最低,当温度恒定在56℃时,体系黏度变化不大。当温度从56℃降低到40℃时,体系黏度陡增,温度从40℃下降到0℃时,体系黏度增长趋势减小,最终0℃时的黏度比初始黏度增大较多。温度上升阶段和下降阶段的黏温曲线,整体趋势完全不同,说明该样品经热贮后,体系可能会粒径增长、析晶、变稠、膏化,同常规热贮转常温后,助剂3266制备的样品粒径增大,与部分样品出现膏化的现象一致。

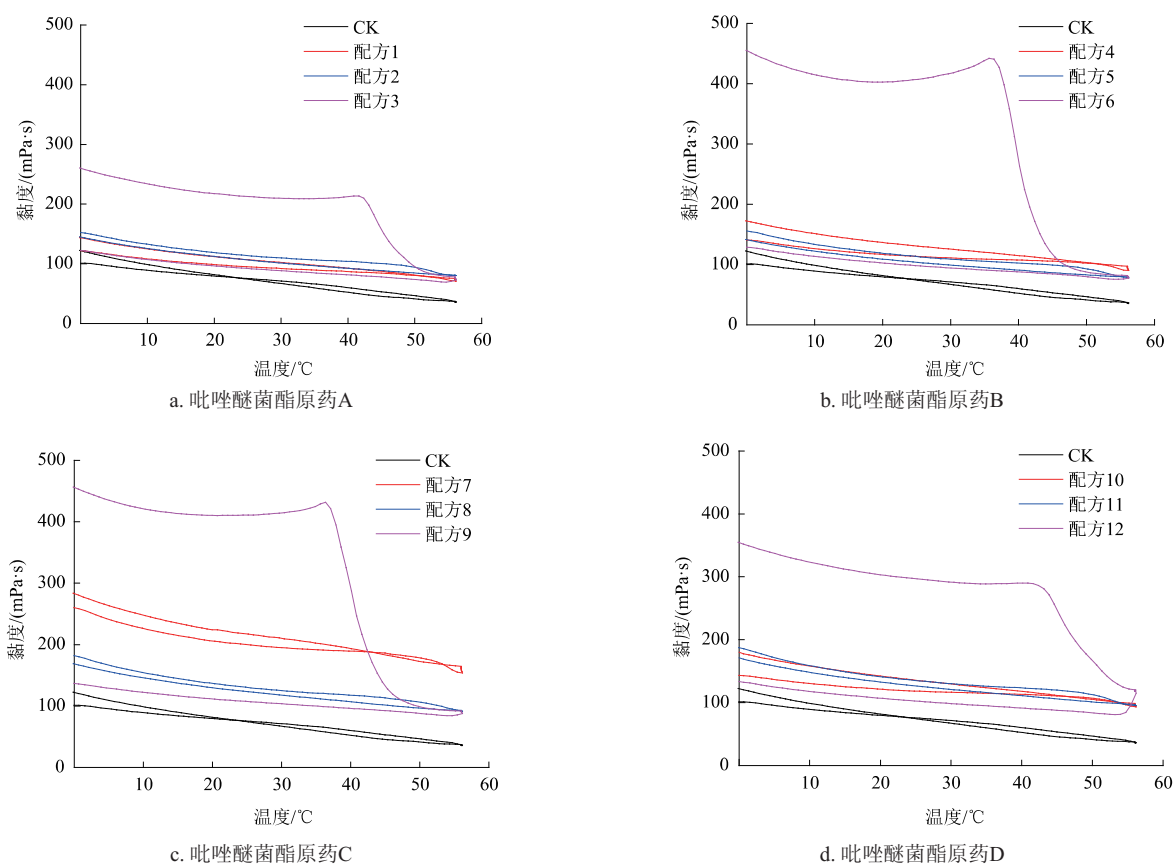


图8 25%吡唑醚菌酯SC样品的 η - T 曲线

3 结论

本研究通过使用4种原药、3种助剂(助剂3275、市售助剂、助剂3266)制备得到12个25%吡唑醚菌酯SC样品,并采用30%吡唑醚菌酯SC作为对照制剂,测试其基本理化性能以及流变曲线、屈服应力、触变性、 G'/G'' - γ 曲线、 G'/G'' - ω 曲线、 $|\eta^*|/\tan\delta$ - ω 曲线、 η - T 曲线等。测试结果表明,制备得到的25%吡唑醚菌酯SC均属于剪切变稀的非牛顿假塑性流体;屈服应力在1.206 2~2.313 2 Pa之间,屈服值不能完全反

映出农药多组分悬浮体系物理稳定性的好坏,需进一步探究屈服值和稳定性之间的关系。制剂样品具有较强触变性,低剪切时具有较高黏度,在高剪切时黏度迅速降低,恢复低剪切时,黏度也随之恢复,有利于静止状态下样品的储存稳定性,也有助于产品使用过程中的倾倒与灌装;25%吡唑醚菌酯SC的线性黏弹区范围处于0.001%~0.03%,流动点范围处于0.7%~0.9%,相对于对照组,线性黏弹区范围更宽,流动点略大,具有更好的常温稳定性;频率扫描试验表明,在低频范围内,样品的 G' 始终大于 G'' ,

说明该样品性质稳定,有利于贮存。在高频范围内,助剂3275和市售助剂制备的25%吡唑醚菌酯SC,当角频率为100 rad/s时,表现出液体的性质,说明样品在使用过程中易于倾倒、灌装。助剂3266制备的样品,表现出固体、半固体的性质,说明助剂3266制备的样品,内部作用力过强,可能会导致储存过程中易发生团聚、结块,同助剂3266制备的样品常规热贮转常温后,出现粒径增长、部分样品膏化的现象一致。温度扫描试验表明,助剂3275和市售助剂制备的25%吡唑醚菌酯SC,温度上升阶段和下降阶段的 η - T 曲线,整体趋势基本一致,说明样品热贮稳定性好。助剂3266制备的样品,温度上升阶段和下降阶段的黏温曲线,整体趋势完全不同,说明该样品经热贮后,体系可能会变稠、膏化。对于吡唑醚菌酯SC,可以通过流变曲线、屈服应力、触变性表现制剂的部分物理特性; G'/G'' - γ 曲线能反映出吡唑醚菌酯SC长时间常温贮存状态下的物理稳定性; G'/G'' - ω 曲线、 $|\eta^*|/\tan\delta$ - ω 曲线能反映出吡唑醚菌酯SC倾倒、灌装过程中的流动性、贮存过程中的稳定性;由于吡唑醚菌酯低熔点的性质, η - T 曲线可以更快、更直接地反映出吡唑醚菌酯SC在热贮后是否粒径增长、变稠、膏化。本研究结果对吡唑醚菌酯SC的研发和生产具有一定的指导意义。

参考文献

- [1] 罗跃,吴小毛,胡贤锋,等.吡唑醚菌酯的降解代谢及毒理研究进展[J].农业资源与环境学报,2022,39(4):651-663.
- [2] ZIEGLER H, MAYER W, KRÖHL T, et al. Crystalline modifications to pyraclostrobin: US, 7816392[P]. 2010-10-19.
- [3] LIU F Y, ZHANG B Q, ZHANG J, et al. Rheological behaviors of sodium polystyrene sulfonate in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(9): 1263-1272.
- [4] 刘志东,郭本恒.食品流变学的研究进展[J].食品研究与开发,2006,27(11):211-215.
- [5] 贾红娇,李芳芳,缪玉莲,等.流变学在化妆品领域的应用与研究进展[J].日用化学工业,2014,44(8):467-471.
- [6] 刘智豪,衡伟利,钱帅,等.皮肤外用制剂的流变学研究进展[J].中国药科大学学报,2022,53(1):105-112.
- [7] 胥思平,宋昭峥.胜利原油在原油降凝剂作用下的流变性能评价

- [J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2007,31(6):107-111.
- [8] BARNES H A, HUTTON J F, ELSEVIERI K W. 流变学导引[M]. 北京:中国石化出版社,1989.
- [9] WINZELER H B, VOGEL R, DUDLER A. Rheological measurements in development and quality of suspension concentrates[C]// Zurich Advances in Pesticide Science (part3). New York: Pergamon Press, 1979: 798-809.
- [10] 沈德隆,周琪,唐蔼淑,等.农药多组分悬浮体系的流变学行为研究[J].农药,1995,34(5):6-9.
- [11] 谭成侠,沈德隆.粉福悬浮体系流变学行为的研究[J].浙江工业大学学报,1998,26(2):98-103.
- [12] 庄占兴,郭雯婷,崔蕊蕊,等.氟铃脲悬浮剂流变模型的判断研究[J].山东化工,2016,45(20):37-40.
- [13] 顾中怡,金樱华,强音,等.多种液体农药制剂的流变性质与稳定性关系[J].化学世界,2015,56(3):162-165.
- [14] 顾中怡,李晨,孙敦伟,等.农药悬浮剂的稳定性与流变性质[J].农药,2014,53(5):331-333.
- [15] 全国农药标准化技术委员会. GB/T 14825—2006 农药悬浮率测定方法[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [16] 全国农药标准化技术委员会. GB/T 32775—2016 农药分散性测定方法[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [17] 全国农药标准化技术委员会. GB/T 19136—2003 农药热贮稳定性测定方法[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [18] 全国农药标准化技术委员会. GB/T 19137—2003 农药低温稳定性测定方法[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [19] 吴晓鸾,马建芳,任飞亮,等.普罗雌烯乳膏流变学性质质量控制方法的建立[J].中国医药工业杂志,2019,50(2):220-225.
- [20] WILLIAM J, BAILEY L S. Investigation of methods for direct rheological model parameter estimation[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1998, 21(1-2): 1-13.
- [21] BAO Q, BURGESS D J. Perspectives on physicochemical and *in vitro* profiling of ophthalmic ointments[J]. Pharmaceutical Research, 2018, 35(12): 234.
- [22] 杜宇,杨凯,俞炜,等.触变/非触变水凝胶的傅里叶变换流变学研究[J].高分子学报,2012,12(3):1376-1382.
- [23] 陈倩倩,刘杰,徐鑫,等.卡波姆980与卡波姆981不同加入比例对双唑泰凝胶流变学性质的影响[J].中国药师,2019,22(1):57-60.
- [24] 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.

(责任编辑:金兰)

30项农药环境影响相关农业行业标准正式发布

2022年11月11日,农业农村部发布第618号公告,其中《化学农药 鸟类急性经口毒性试验准则 第1部分:序贯法》等30项农药环境影响相关标准经专家审定通过,并批准发布为农业行业标准。上述标准主要涉及农药登记环境影响试验生物试材培养、试验方法及风险评估指南等相关内容,自2023年3月1日起正式实施,实施后将进一步规范农药登记环境影响试验及风险评估工作,提升农药登记试验数据和风险评估结论的可靠性。

(来源:微语农药)