

◆ 开发与分析 ◆

35%二氯喹·噁唑胺·氰氟酯可分散油悬浮剂的配方研制

陈 健,薛新华,王海波,余建波,王佳琦,董 浩

(江苏丰山生化科技有限公司,江苏盐城 224145)

摘要:采用湿法砂磨制备工艺,制备35%二氯喹·噁唑胺·氰氟酯可分散油悬浮剂,对其配方中的油相载体、乳化剂、分散剂、稳定剂及增稠剂进行了筛选。其最佳配方为二氯喹啉酸10%、噁唑酰草胺10%、氰氟草酯15%、OF-4816 6.5%、乳化剂A 5%、乳化剂B 6.5%、分散剂C 2%、稳定剂D 5%、抗氧化剂BHT 1%、三乙醇胺2%、有机膨润土SK-04 0.6%,溶剂油200号补至100%。所制可分散油悬浮剂产品流动性良好,悬浮率高,性能稳定,田间使用效果良好,各项指标均符合可分散油悬浮剂的要求。

关键词:二氯喹啉酸;噁唑酰草胺;氰氟草酯;可分散油悬浮剂;配方;制备

中图分类号:TQ 450.6 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2025.02.009

Preparation of quinclorac·metamifop·cyhalofop-butyl 35% OD

CHEN Jian, XUE Xinhua, WANG Haibo, YU Jianbo, WANG Jiaqi, DONG Hao

(Jiangsu Fengshan Biochemical Technology Co., Ltd., Jiangsu Yancheng 224145, China)

Abstract: Quinclorac·metamifop·cyhalofop-butyl 35% OD was prepared by wet grinding technology, and some main adjuvants of the formulation such as oil carriers, emulsifiers, dispersants, stabilizers and thickeners were screened. The optimum formulation of quinclorac·metamifop·cyhalofop-butyl 35% OD was as followed, quinclorac 10%, metamifop 10%, cyhalofop-butyl 15%, OF-4816 6.5%, emulsifier A 5%, emulsifier B 6.5%, dispersant C 2%, stabilizer D 5%, antioxidant BHT 1%, triethanolamine 2%, organic bentonite SK-04 0.6%, solvent oil 200 adding to 100%. Quinclorac·metamifop·cyhalofop-butyl 35% OD had high suspension rates with good fluidity and stability, and had good control effects on annual grass weeds. The test indexes conformed to the requirements of OD.

Key words: quinclorac; metamifop; cyhalofop-butyl; OD; formulation; preparation

可分散油悬浮剂是指1种及1种以上固体农药有效成分在非水分散介质中形成的高分散、稳定的悬浮体系,一般用水稀释后使用^[1]。可分散油悬浮剂使用的非水分散介质(油类载体)往往具有较好的展着性和黏附性。根据相似相溶原理,其渗透传导性强,黏附性好,耐雨水冲刷,药效好且绿色环保^[2]。

二氯喹啉酸为喹啉羧酸类除草剂,主要用于水稻田防除稗草。其窗口期长,能防除1~7叶期稗草。氰氟草酯为芳氧苯氧丙酸酯类除草剂,对禾本科杂

草有效,如千金子、稗草等,可用于秧田、水稻直播田和移栽田,对水稻高度安全^[3]。噁唑酰草胺也为芳氧苯氧丙酸酯类除草剂,可有效防除稗草、马唐、千金子和牛筋草等禾本科杂草,主要用于水稻直播田和移栽田。其低毒,对环境友好,对水稻安全^[4]。稗草、千金子等禾本科杂草已成为水稻田主要杂草,且其抗药性杂草防除难度大。二氯喹啉酸、氰氟草酯、噁唑酰草胺三者复配可扩大除草谱,加快除草速度。目前关于三者复配的可分散油悬浮剂尚未见文献报道。

收稿日期:2024-08-12

作者简介:陈健(1976—),男,江苏盐城人,大专,主要从事农药生产与管理研究工作。E-mail:dfchenjian@163.com

1 试验部分

1.1 试验材料

药剂:二氯喹啉酸原药(89.18%),江苏省激素研究所股份有限公司;二氯喹啉酸原药(88.90%、89.03%、89.42%、90.04%),江苏快达农化股份有限公司;噁唑酰草胺原药(98.1%),宁夏蓝田农业开发有限公司;氰氟草酯原药(97.2%),江苏中旗科技股份有限公司。

油相载体:溶剂油S-100A、溶剂油150号、溶剂油200号,江苏华伦化工有限公司;油酸甲酯、一级大豆油,苏州丰倍生物科技股份有限公司。

乳化剂:无水钙盐500#-1,江苏康利新材料有限公司;无水钙盐500#-2,南通德益化工有限公司;OF-4816(非离子型表面活性剂复配物),南京科宏化工有限公司;乳化剂A(阴离子型磷酸盐类表面活性剂),广州佰谦化工有限公司;乳化剂B(蓖麻油聚氧乙烯醚),南通德益化工有限公司。

分散剂:分散剂C(梳型结构的不饱和单体聚羧酸盐),上海科羽贸易有限公司。

稳定剂:抗氧化剂BHT,响水富梅化工有限公司;三乙醇胺,集溶化工科技(上海)有限公司;稳定剂D(植物油环氧化合物),苏州丰倍生物科技股份有限公司。

增稠剂:有机膨润土SK-04,苏州国建慧投矿物新材料有限公司。

1.2 仪器设备

电子天平(BM-1200),启东友铭衡器有限公司;数显恒温水浴锅(76-1A),江苏省金坛市盛威实验仪器厂;pH计(EF-28),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;实验室分散砂磨机(ZMD-550),众时(上海)机械有限公司;高效液相色谱仪(LC20AT),岛津企业管理(中国)有限公司;激光粒度分布仪(Bettersize 2600),丹东百特科技有限公司;冰箱(BCD-216SDX),青岛海尔股份有限公司;电热恒

温鼓风干燥箱(SD101-2),南通金硕实验仪器有限公司。

1.3 制备方法

按照配方组成,向实验室分散砂磨机中加入氰氟草酯、噁唑酰草胺原药和油相载体,剪切10~20 min至原药完全溶解后加入分散剂和乳化剂,剪切3~5 min;向其中加入二氯喹啉酸原药、稳定剂和增稠剂,继续剪切5~10 min;转入另一实验室分散砂磨机进行砂磨(物料与锆珠体积比1:1.25),砂磨1.5~2 h后过滤,进行各项技术指标的检测分析。

1.4 检测方法

有效成分含量采用HPLC测定。pH、悬浮率、分散稳定性、倾倒性、持久起泡性、湿筛试验、低温稳定性、热贮稳定性等指标按照国家标准方法进行。

2 结果与讨论

2.1 配方筛选

2.1.1 油相载体的选择

油相载体对可分散油悬浮剂产品的稳定性和应用性能影响很大。在选择油相载体时往往需要重点考虑有效成分在油相载体中的溶解度及化学稳定性^[9]。考虑到三者的理化性质,二氯喹啉酸宜以颗粒形式悬浮于油相载体中,而噁唑酰草胺和氰氟草酯则可以直接溶解在油相载体中,这样制备的可分散油悬浮剂产品相对更稳定。本试验分别以溶剂油S-100A、溶剂油150号、溶剂油200号、油酸甲酯和一级大豆油作为油相载体,3种原药在油相载体中的溶解度测试结果见表1。油相载体筛选结果见表2。

表1 二氯喹啉酸等原药在不同油相载体中的溶解度

油相载体	二氯喹啉酸/ (g/L)	噁唑酰草胺/ (g/L)	氰氟草酯/ (g/L)
溶剂油S-100A	0	343.98	551.25
溶剂油200号	0.95	301.40	613.63
油酸甲酯	0.13	47.27	139.60
一级大豆油	0	28.26	35.57

表2 油相载体筛选试验结果

油相载体	用量/%	质量分数/%		低温稳定性(7 d)	
		噁唑酰草胺	氰氟草酯	0℃	-6℃
溶剂油S-100A	41	10.0	15.0	不析晶	不析晶
溶剂油150号	41	10.0	15.0	不析晶	析晶
溶剂油200号	41	10.0	15.0	不析晶	不析晶
油酸甲酯	41	10.0	15.0	完全冻住	完全冻住
一级大豆油	41	10.0	15.0	溶解不完全	溶解不完全

由表1和表2可以看出,以S-100A和溶剂油200号为油相载体,噁唑酰草胺、氰氟草酯在低温(0℃和-6℃)下均不析晶,且两者对二氯喹啉酸原药的溶解度均很低。溶剂油S-100A闪点相对较低,因此本试验选择溶剂油200号作为油相载体。

2.1.2 乳化剂的选择

可分散油悬浮剂中的乳化剂作用是乳化油相

载体,使用时兑水稀释可实现快速乳化分散,方便使用。此外,乳化剂除了乳化功能外,还存在一定的分散性能,合适的乳化剂有利于体系的悬浮稳定。本试验中,二氯喹啉酸和氰氟草酯化学稳定性较好,而噁唑酰草胺化学稳定性相对较差。试验表明,不同的乳化剂体系对噁唑酰草胺的化学稳定性影响存在差异。乳化剂筛选试验结果见表3。

表3 乳化剂体系筛选结果

方案	乳化剂用量/%					分解率/%		乳化分散性	分散稳定性		热贮稳定性(54℃,14 d)
	无水钙盐500#-1	无水钙盐500#-2	OF-4816	乳化剂A	乳化剂B	二氯喹啉酸	噁唑酰草胺		30 min	24.5 h	
1	4.0		7.0		7.0	9.70	25.90	+-	上层无浮膏,底部0.2 mL沉淀,4次完全摇开	底部0.4 mL沉淀,4次完全摇开	转室温不膏化结底
2		4.0	7.0		7.0	5.41	14.12	+-	上层无浮膏,底部0.2 mL沉淀,4次完全摇开	底部0.4 mL沉淀,4次完全摇开	转室温不膏化结底
3			9.0		9.0	3.54	5.69	-	上层有少量浮膏,底部2 mL沉淀,25次完全摇开		转室温底部少量结底
4			6.5	5.0	6.5	1.46	5.22	+	上层无浮膏,底部0.1 mL沉淀,3次完全摇开	底部0.2 mL沉淀,3次完全摇开	转室温不膏化结底

注:表中“+”表示性能优异,“+-”表示良好,“-”表示较差。下表同。

由表3可以看出,以试验方案4制备的样品中二氯喹啉酸和噁唑酰草胺的稳定性相对较好,且其乳化分散性以及分散稳定性也相对较好。因此,本试验选用的乳化剂体系为乳化剂A(5%)+乳化剂B(6.5%)+OF-4816(6.5%)。

2.1.3 分散剂的选择

可分散油悬浮剂为热力学不稳定性体系,颗粒

间相互靠近易导致聚集和凝聚。适合的分散剂可在颗粒周围形成保护层,起到悬浮稳定作用^[6]。通过前期筛选试验,选定分散剂C作为分散剂。其用量筛选结果见表4。

由表4可知,当分散剂C用量为2.0%时,制备的样品黏度适中,热贮试验过程中流动性相对较好,析水率最低且不膏化结底。因此,分散剂C用量为2.0%。

表4 分散剂用量筛选试验结果

序号	分散剂C用量/%	黏度/(mPa·s)	热贮稳定性(54℃,14 d)		
			流动性	析水率/%	状态
1	0	190	+-	14.60	转室温几乎不膏化结底
2	1.0	250	+-	10.08	转室温不膏化结底
3	2.0	320	+	4.77	转室温不膏化结底

2.1.4 稳定剂的选择

试验发现,所制可分散油悬浮剂中二氯喹啉酸和氰氟草酯化学稳定性相对较好,但噁唑酰草胺易分解,化学稳定性相对较差。原因可能是产品中含有二氯喹啉酸原药,体系酸性较强。为提高噁唑酰草胺的化学稳定性,配方中加入稳定剂抗氧化剂BHT和稳定剂D,并使用三乙醇胺调节产品的pH,筛选试验结果见表5。

由表5可以看出,当三乙醇胺用量为1.5%~3.0%时,产品的pH为4.14~4.39,噁唑酰草胺的热贮分解率为4.58%~5.06%,化学稳定性相对较好。因此,该可分散油悬浮剂体系pH应控制在4.15~4.40,

三乙醇胺的用量为2.0%。

表5 不同的pH对噁唑酰草胺热贮稳定性影响

序号	三乙醇胺用量/%	pH(稀释100倍)	噁唑酰草胺热贮分解率/%
1	0	3.81	9.86
2	0.5	3.94	7.83
3	1.0	4.01	5.68
4	1.5	4.14	5.06
5	2.0	4.23	4.67
6	2.5	4.31	4.58
7	3.0	4.39	4.81
8	3.5		部分膏化结底

2.1.5 增稠剂的选择

要获得长期稳定的可分散油悬浮剂体系,最重要的是尽可能减缓已分散粒子的沉降速度。根据Stockes公式,增加介质黏度可以减小粒子的沉降速

度。制剂黏度过低,产品在贮存过程中容易分层结块,影响使用;黏度过高,不易倾倒,挂壁严重,给加工和使用带来困难^[7]。本试验选用有机膨润土SK-04作为增稠剂,并对其用量进行了筛选,结果见表6。

表6 增稠剂用量筛选结果

序号	用量/%	黏度/(mPa·s)	乳化分散性	倾倒性		热贮稳定性(54℃, 14 d)
				倾倒后/%	洗涤后/%	
1	0.2	142	+	1.5	0.2	上层析油20.1%,转室温不膏化结底
2	0.4	235	+ -	2.4	0.2	上层析油11.4%,转室温不膏化结底
3	0.6	337	+ -	3.1	0.2	上层析油4.6%,转室温不膏化结底
4	0.8	445	+ -	4.9	0.3	上层析油3.9%,转室温不膏化结底
5	1.0	688	-	6.8	0.3	转室温流动性较差,少量结底

综合乳化分散性、倾倒性及热贮稳定性结果,当有机膨润土SK-04用量为0.6%时,制得的样品相对较好,黏度适中,倾倒性良好,析油率较低。

2.2 优化配方

综合上述各项筛选试验结果,确定了35%二氯喹·噁唑啉·氰氟酯OD的优化配方。优化配方为:二氯喹啉酸原药10.0%(折百)、噁唑啉草胺原药10.0%(折百)、氰氟草酯原药15.0%(折百)、乳化剂A 5.0%、

乳化剂B 6.5%、OF-4816 6.5%、分散剂C 2.0%、稳定剂D 5.0%、抗氧化剂BHT 1.0%、三乙醇胺 2.0%、有机膨润土SK-04 0.6%,溶剂油200号补至100%。

2.3 系统重复性试验及指标测定

对采用不同生产厂家、不同质量分数二氯喹啉酸原药配制的35%二氯喹·噁唑啉·氰氟酯可分散油悬浮剂进行重复性试验,检测指标及检测结果见表7。所制备的产品均为可流动、黏稠状液体。

表7 重复性试验结果

项目	指标	检测结果					
		89.18%	88.90%	89.03%	89.42%	90.04%	
质量分数,%	二氯喹啉酸	10.0± 1.0	10.0	9.9	10.2	10.0	10.2
	噁唑啉草胺	10.0± 1.0	9.9	9.9	10.1	10.0	10.2
	氰氟草酯	15.0± 0.9	15.1	15.0	15.2	15.1	15.2
悬浮率,%	二氯喹啉酸	≥ 90.0	95.8	95.4	95.6	96.1	96.2
	噁唑啉草胺	≥ 90.0	97.7	97.5	98.4	98.5	98.6
	氰氟草酯	≥ 90.0	98.1	98.1	98.7	98.5	98.8
pH	3.0~6.0	4.23	4.18	4.20	4.25	4.24	
水分,%	≤ 0.5	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	
湿筛试验,%	≥ 98.0	99.2	99.5	99.4	99.2	99.6	
倾倒性,%	倾倒后残余物	≤ 5.0	3.1	3.3	3.0	3.1	2.9
	洗涤后残余物	≤ 0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
持久起泡性,mL	≤ 25.0	18	16	24	20	18	
分散稳定性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	
热贮稳定性(54℃, 14 d)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	
冷贮稳定性(0℃, 7 d)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	

由表7可以看出,按照优选配方配制的可分散油悬浮剂各项指标均符合要求,产品相对稳定,且对不同二氯喹啉酸原药的适应性较好。

3 药效试验

为验证35%二氯喹·噁唑啉·氰氟酯可分散悬

剂产品对水稻直播田稗草、千金子等一年生禾本科杂草的防效,为将来的市场推广提供科学依据,对其进行了田间药效试验。2023年7月11日,在水稻3~4叶期,一年生禾本科杂草(主要以稗草、千金子为主)2~4叶期进行茎叶喷雾,共施药1次,试验用水量为450 L/hm²。调查方法参考《农药田间药效试

验准则(一) 除草剂防治水稻田杂草》(GB/T 17980.40—2000)。调查小区杂草的种群量,如株数、鲜重、覆盖度等,采用绝对值法。每小区随机调查4点,每点取1 m²样方进行抽样调查。此外,同步观察试验过程中对水稻的安全性。具体试验结果见表8。

田间药效试验结果表明,试验药剂35%二氯喹·噁唑胺·氰氟酯可分散油悬浮剂对水稻直播田一年

生禾本科杂草(如稗草、千金子等)防除效果良好,药后30 d,株防效、鲜重防效均在90%以上。试验期间未发现试验药剂对水稻产生药害现象。因此,35%二氯喹·噁唑胺·氰氟酯可分散油悬浮剂在水稻3~4叶期,一年生禾本科杂草2~4叶期使用,有效成分用量为210~315 g/hm²,即制剂用量600~900 mL/hm²,采用茎叶喷雾处理,施药1次。

表8 35%二氯喹·噁唑胺·氰氟酯可分散油悬浮剂田间药效试验结果

试验药剂	有效成分用量/(g/hm ²)	药后15 d株防效/%	药后30 d	
			株防效/%	鲜重防效/%
35%二氯喹·噁唑胺·氰氟酯OD	210.0	91.64cd	90.55cd	93.34cd
	262.5	94.47b	92.18bc	94.50b
	315.0	96.73a	94.17ab	95.65ab
	525.0	98.35a	96.04a	97.20a
25%二氯喹啉酸SC(市售)	225.0	91.23cd	87.72def	90.29de
20%噁唑啉草胺OD(市售)	105.0	90.55d	85.52f	88.22e
20%氰氟草酯OD(市售)	135.0	91.87cd	88.81de	92.01cd

注:表中防效数据为各重复平均值;同列数据后字母相同表示差异不显著。

4 结论

该产品涉及三元复配,其中二氯喹啉酸与噁唑啉草胺化学性质差异大,开发难点之一在于提高噁唑啉草胺的化学稳定性;另外,还要是保证产品低温不析晶。因此,需确保噁唑啉草胺和氰氟草酯在油相载体中得到充分溶解。通过对助剂的筛选试验,获得了35%二氯喹·噁唑胺·氰氟酯可分散油悬浮剂的优化配方。按照该配方制备的样品各项指标均合格,质量稳定,且其原料易得,制备工艺简单,易于工业化大生产。该可分散油悬浮剂产品可用于水稻直播田防除稗草、千金子等一年生禾本科杂草,田间使用效果良好,因此开发该产品具有较广阔的市场前景。

参考文献

- [1] 刘步林. 农药剂型加工技术[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [2] 余建波, 周学强, 甄长征, 等. 33%苯唑草酮·特丁津可分散油悬浮剂的配方研制[J]. 农药, 2022, 61(5): 336-340.
- [3] 刘长令. 世界农药大全(除草剂卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [4] 曾仲武, 姜雅君. 新稻田除草剂Metamifop[J]. 农药, 2004, 43(7): 327-328.
- [5] 赵康, 赵志岩, 赤国彤. 20%噁虫嗪油悬浮剂的研制[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(6): 3345-3346; 3590.
- [6] 张国生, 李涛. 20%烯肟菌胺油悬浮剂配方的研究[J]. 农药科学与管理, 2006, 25(10): 40-42.
- [7] 戴权. 植物油悬浮剂的研究与开发[J]. 安徽化工, 2006, 2(1): 50-51.

(编辑:顾林玲)

富美实全新作用机理除草剂四氟咯草胺获得全球首登

近日,富美实公司基于四氟咯草胺(英文通用名tetflupyrolimet;商品名Dodhylex™)的创新除草剂产品Keenali™获得秘鲁登记,这是该有效成分获得的全球首个登记。四氟咯草胺被国际除草剂抗性行动委员会(HRAC)归入第28组,也是该组中唯一的有效成分。四氟咯草胺具有全新作用机理,通过抑制杂草体内嘧啶从头生物合成途径中的二氢乳清酸脱氢酶(DHODH),有效阻碍杂草生长发育。其为抗性杂草管理提供了新选择。

Keenali™适用于水稻和粳稻,苗前或苗后早期施用,对作物安全性。该产品能有效防除稗草(*Echinochloa crus-galli*)、田间鸭嘴草(*Ischaemum rugosum*)等关键水稻田杂草。Keenali™预计将于2025年8月在秘鲁正式上市。

富美实公司正持续推进四氟咯草胺的开发、应用进程。截至目前,富美实已在巴西、哥伦比亚和厄瓜多尔等其他拉丁美洲国家,以及印度、日本、马来西亚、韩国、中国台湾和美国等主要市场提交了四氟咯草胺的登记申请。此外,富美实还计划将四氟咯草胺应用范围扩展至玉米、大豆、甘蔗和向日葵等更多作物。

(来源:FMC Corporation、AgroPages)