

◆ 研究与开发 ◆

高分子乳化剂在咪鲜胺水乳剂中的应用

黄桂珍¹, 冯逸鑫², 刘明杰³, 詹幼湘², 张磊^{2*}

(1. 汕头市深泰新材料科技发展有限公司 广东汕头 515041 2. 汕头市大千高科技研究中心有限公司 广东汕头 515041 3. 北京颖泰嘉和生物科技股份有限公司 北京 102206)

摘要: 选用高分子乳化剂, 制备环境友好型咪鲜胺水乳剂, 并检测其理化性能指标。25%咪鲜胺水乳剂的优化配方: 咪鲜胺(25%)、100#溶剂油(10%)、高分子乳化剂N-300(2.5%)、高分子乳化剂G-300(3.0%)、小分子乳化剂TX-15(1.25%)、硼砂和柠檬酸(0.75%)、抗冻剂乙二醇(5%), 自来水补足至100%。所制25%咪鲜胺水乳剂的各项技术指标均符合水乳剂的质量技术指标要求, 且对花生叶斑病具有一定的防治效果。

关键词: 高分子乳化剂; 咪鲜胺; 水乳剂; 配方; 田间药效

中图分类号: TQ 450.6 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2018.01.006

Application of Polymer Emulsifier in Prochloraz EW

HUANG Gui-zhen¹, FENG Yi-xin², LIU Ming-jie³, ZHAN You-xiang², ZHANG Lei^{2*}

(1. Shantou Shentai New Material Technology Development Co., Ltd., Guangdong Shantou 515041, China; 2. DAUNI Research Center of Advanced Science & Technology Co., Ltd., Guangdong Shantou 515041, China; 3. Beijing Nutrichem Company Limited, Beijing 102206, China)

Abstract: An environmental friendly novel formulation of prochloraz EW was prepared using polymer emulsifiers. And its physical and chemical performances were evaluated. The optimum formulation consisted of prochloraz (25%), solvent 100# (10%), polymer emulsifier N-300 (2.5%), G-300 (3.0%), conventional emulsifier TX-15 (1.25%), borax and citric acid (0.75%), antifreeze glycol (5%), and the remain was water. The results indicated that the specifications of the EW met the technical standard of EW. And the EW had certain control effect on peanut leaf spot.

Key words: polymer emulsifier; prochloraz; EW; formula; control effect

乳油以其稳定性好, 使用方便, 加工工艺简单, 防治效果卓越, 在农药剂型中占据主导地位。但传统乳油含有大量挥发性的芳烃溶剂, 对环境极不友好。

水乳剂是一种国家大力推荐发展的, 替代乳油的环保型水基化制剂, 生产成本相对低廉, 生产工艺简单。但采用常规乳化剂配制的水乳剂产品, 稳定性较差, 容易在储存过程中出现絮凝、聚结、转相等现象, 缩短产品货架寿命。

高分子乳化剂近年来发展迅速, 已在化妆品、医药行业等高附加值领域得到广泛应用。高分子乳

化剂特殊结构使得其具有强乳化能力, 能够增加附着与沉积, 对农药的减施增效具有重要意义, 在农药助剂领域具有广泛的应用前景。

咪鲜胺是20世纪80年代初上市的咪唑类杀菌剂。其具有广谱杀菌活性, 对大田作物、水果、草坪及蔬菜上众多病害具有保护和铲除活性^[1]。目前采用常规乳化剂配制的25%咪鲜胺水乳剂和45%咪鲜胺水乳剂已见报道, 但未见采用高分子乳化剂配制的咪鲜胺水乳剂报道^[2-3]。

为了研制对环境友好、稳定的水乳剂, 本研究

收稿日期: 2017-09-21; 修回日期: 2017-12-15

基金项目: 广东省科技计划——应用型专项资金项目(2016B090930007)

作者简介: 黄桂珍(1986—), 女, 工程师, 从事高分子助剂在农药制剂中的应用研究。E-mail: 394616209@qq.com

通讯作者: 张磊(1969—), 男, 上海市人, 研究员, 从事功能高分子结构设计与合成及应用研究。E-mail: xina369@sina.com

采用高分子乳化剂,对新型咪鲜胺水乳剂进行研制,并采用所研制的咪鲜胺水乳剂进行田间药效验证。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

原药:97%咪鲜胺原药,南京红太阳股份有限公司提供。高分子乳化剂:G-300(聚丙烯酸酯类,微交联结构)、N-300(脂肪醇聚氧乙烯醚,具长侧链线性体梳状结构),大千高新科技研究中心有限公司提供;TX-15(烷基酚聚氧乙烯醚),江苏省海安石油化工厂提供;603P(三苯乙炔苯酚聚氧乙烯醚磷酸酯),山东天道生物工程有限公司。溶剂及助溶剂:二甲苯、环己酮(均为分析纯),广东光华科技股份有限公司提供;150#溶剂油、100#溶剂油,江苏华伦化工有限公司提供。抗冻剂:乙二醇(分析纯),西陇化工股份有限公司提供。其他助剂:硼砂,大石桥市兴鹏复合肥厂;柠檬酸,山东柠檬生化有限公司。

试验仪器:FJ200-SH数显高速分散均质机,上海标本模型厂;BT-9300ST激光粒度仪,丹东百特仪器有限公司;Agilent 1220 Infinity高效液相色谱仪,安捷伦科技有限公司;GSP-9080MBE隔水式恒温培养箱,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;西门子BCD-186直流压缩机冰箱,低温恒温槽,上海平轩科学仪器有限公司。

1.2 水乳剂的制备

水乳剂采用正相法制备。将咪鲜胺原药、高分子乳化剂N-300、辅助小分子乳化剂TX-15,搅拌溶解于100#溶剂油中,作为油相备用;将高分子乳化剂G-300搅拌分散于自来水中,再将硼砂和柠檬酸加水溶解后与抗冻剂乙二醇一起加入,作为水相备用;在搅拌状态下,将油相缓慢加入水相中,混匀后在5000 r/min下高速剪切10 min,即得到咪鲜胺水乳剂。

1.3 水乳剂质量技术指标测定

粒径大小与分布的测定采用激光粒度仪进行,以 D_{90} 表征粒径大小,跨度表征粒径分布。跨度越小,粒径分布越窄。离心稳定性测定方法:把试样置于离心管中,在4000 r/min条件下离心15 min,观察试样稳定性。以制剂未出现析水,上无浮油、下无沉淀为合格。热贮稳定性按《农药热贮稳定性测定方法》(GB/T 19136—2003)进行。在 (54 ± 2) °C条件下存贮14 d,未出现析水、析油、固化等现象,乳液均匀、可流动为合格。低温稳定性测定按照《农药低温稳定性测定方法》(GB/T 19137—2003)进行。在 (0 ± 1) °C条件下存贮7 d,未出现析水、析油、固化等现象,乳

液均匀、可流动为合格。由于咪鲜胺使用特殊性,故加测了-10°C条件下冷冻稳定性。

2 结果与分析

2.1 溶剂筛选

咪鲜胺为低熔点有效成分,易溶于二甲苯等常用有机溶剂^[1]。试验采用N-300+G-300为乳化剂,在用量为2.5%+2.5%(质量分数,下同)时,选用不同有机溶剂制备咪鲜胺水乳剂,结果见表1。

表1 咪鲜胺水乳剂的溶剂筛选

序号	溶剂	用量/ %	稳定性			D_{90} 值/ μm	跨度
			低温	热贮	离心		
1	二甲苯	10	合格	轻微析油	合格	1.75	1.56
2	环己酮	10	轻微析水	轻微析油	合格	3.28	2.23
3	100#	10	合格	轻微析油	合格	1.33	2.26
4	150#	10	合格	轻微析油	合格	2.08	1.96

由表1可知:采用二甲苯为溶剂,制备的水乳剂热贮后轻微析油。以环己酮为溶剂,水乳剂粒径明显偏大,分布较宽,热贮后轻微析油。采用100#或150#为溶剂,热贮后轻微析油,以150#为溶剂的水乳剂粒径比100#配制的水乳剂粒径大。在粒径和跨度分布不呈线性时,以粒径大小为评判标准,故采用100#溶剂油为水乳剂溶剂,进行乳化剂的筛选。

2.2 乳化剂筛选

高分子乳化剂通常由主链和侧链组成,主链一般由阴离子、阳离子、非离子单体及其组合通过聚合构成,侧链通常由长链的疏水单体构成。其中,通过交联剂形成空间立体网状微交联结构(G系列),能与水无限混溶。空间立体网状属性的亲水高分子体系,相对分子质量通常在500万~2000万之间,具有增稠、乳化作用,且能提高悬浮率。而另一类具有线性体梳状结构的高分子聚合物与可以配伍增效的特殊小分子乳化剂(不含苯酚结构)复配形成N系列乳化剂^[4-7]。

在确定溶剂以及缓冲体系的条件下,选择高分子乳化剂G-300和N-300为乳化剂制备水乳剂,所得制剂热贮后均出现轻微析油。因此,考虑将两者与常规乳化剂TX-15或603P进行复配,并对用量进行筛选,优化咪鲜胺水乳剂的配方,试验结果见表2。

由表2可知:在N-300+G-300(2.5%+3.0%)基础上,添加乳化剂603P后,析油现象并没有改善,且粒径变大,加入TX-15后,水乳剂热贮后未出现析油现象,且粒径未变大。综合考虑制剂流动性,选定乳

化剂组合为N-300+G-300+TX-15,用量分别为 2.5%、3.0%、1.25%。

表2 咪鲜胺水乳剂的乳化剂筛选

序号	乳化剂	用量/%	稳定性			D_{90} 值/ μm	跨度
			低温	热贮	离心		
1	N-300+G-300	2.50+3.00	合格	轻微析油	合格	1.94	3.42
2	N-300+G-300	3.00+2.50	合格	轻微析油	合格	2.84	2.28
3	N-300+G-300+603P	2.50+3.00+1.25	轻微析油	轻微析油	合格	2.93	1.71
4	N-300+G-300+603P	2.50+3.00+1.50	轻微析油	轻微析油	合格	3.82	2.38
5	N-300+G-300+TX-15	2.50+3.00+1.25	合格	合格	合格	1.33	1.62
6	N-300+G-300+TX-15	2.50+3.00+1.50	合格	合格	合格	1.76	2.08

2.3 缓冲体系的选择

由于咪鲜胺在强酸、强碱条件下不稳定,在中性条件下稳定。为保持体系稳定性,选择硼砂和柠檬酸作为缓冲体系,调节体系pH值稳定在7~8之间。

2.4 抗冻剂的筛选

加入抗冻剂主要是防止产品在储存、运输过程中出现结冻现象,从而影响制剂的稳定性。常用的抗冻剂有乙二醇、丙二醇、甘油、山梨醇等,通过试验,确定配方中抗冻剂为价格相对较低且性能优异的乙二醇,其用量为5%。

2.5 质量技术指标测定

25%咪鲜胺水乳剂优化配方的质量技术指标测定结果见表3。

表3 25%咪鲜胺水乳剂质量技术指标的测定结果

项目	测定值	测定方法
咪鲜胺质量分数, %	25.85	高效液相色谱法
pH值	7.98	GB/T 1601—1993
倾倒性	倾倒后残余物, %	0.99
	洗涤后残余物, %	0.19
乳液稳定性(200倍)	合格	GB/T 1603—2001
持久起泡性(1 min), mL	2	HG/T 2467.5—2003
低温稳定性[(0±1)°C, 7 d]	合格	GB/T 19137—2003
热贮稳定性[(54±2)°C, 14 d]	合格	GB/T 19136—2003

2.6 田间药效试验

2015年9月,在北京开展25%咪鲜胺水乳剂对花生叶斑病的田间药效试验,并以市售产品25%咪鲜胺水乳剂及25%咪鲜胺乳油为对照。药剂有效成分用量均为100 g/hm²,每处理用药2次,试验结果见表4。

表4 25%咪鲜胺水乳剂对花生叶斑病的防治效果

药剂	有效成分用量/ (g·hm ⁻²)	防效/%
25%咪鲜胺水乳剂(高分子乳化剂)	100	76.19±10.64 a
25%咪鲜胺水乳剂(市售产品)	100	73.89±8.65 a
25%咪鲜胺乳油(市售产品)	100	78.38±11.72 a

试验结果表明:用高分子乳化剂配制的25%咪

鲜胺水乳剂对花生叶斑病具有一定的防治效果,且对花生安全。其与2种对照药剂处理的校正防效差异不显著。

3 结论与讨论

通过试验筛选,确定25%咪鲜胺水乳剂的配方。咪鲜胺原药,用量25%;100#溶剂油,用量10%;乳化剂组合N-300+G-300+TX-15,用量2.5%+3.0%+1.25%;缓冲体系硼砂+柠檬酸,两者用量共0.75%(pH值7~8);抗冻剂乙二醇,用量5%;自来水补足至100%。按上述配方配制的咪鲜胺水乳剂,各项技术指标均符合水乳剂产品质量要求, D_{90} 值为1.33 μm ,跨度为1.62。

所配制的水乳剂室温、冷贮、热贮后稳定,且抗低温效果明显,在-10°C下能正常流动,尤其适合冬季北方市场的水果保鲜使用。该水乳剂对花生叶斑病具有一定的防治效果,且对花生安全。

该水乳剂技术体系解决了咪鲜胺水乳剂抗低温效果差的难题,可减少芳烃类有机溶剂、苯酚类乳化剂的使用,降低环境污染,符合国家产业政策和节能减排的需要。

参考文献

- [1] Tomlin C D S. The e-Pesticide Manual [DB/CD]. 16 th ed. Brighton: British Crop Production Council, 2011.
- [2] 吴焘,张兰平,袁祝庆,等. 25%咪鲜胺水乳剂的研制与应用[J]. 现代农药, 2007, 6 (6): 20-23.
- [3] 李波,邹细万,王凤芝,等. 45%咪鲜胺水乳剂的研制[J]. 农药科学与管理, 2006, 27 (2): 31-33.
- [4] 张磊,贾小龙,陈向明,等. 新型耐盐耐溶剂水包油型高分子乳化剂C-5的合成及应用研究[J]. 广东化工, 2008, 35 (10): 6-8.
- [5] 株式会社芳珂. 高分子乳化剂及乳化组合物: ZL, 201110109207.9 [P]. 2011-04-28.
- [6] 罗光华,郑典模,李广梅. 水乳液乳化剂的选择[J]. 广东化工, 2008, 35 (11): 62-64.
- [7] 郭晓晶,谢丽,李斌栋,等. 新型高分子乳化剂的合成及其乳化性能研究[J]. 化工时刊, 2011, 25 (11): 1-4. (责任编辑:顾林玲)