

◆ 研究与开发 ◆

24%嘧肟·氰氟草可分散油悬浮剂的配方研制

车晋英¹,王晋阳²,余建波²,董浩²,王佳琦²

(1. 江苏省盐城市大丰区植保植检站,江苏盐城 224100 2. 江苏丰山集团股份有限公司,江苏盐城 224134)

摘要:采用湿法砂磨工艺对24%嘧肟·氰氟草可分散油悬浮剂中的油相载体、乳化剂和结构稳定剂进行了筛选。确定其优化配方为:嘧啶肟草醚4%、氰氟草酯20%、500# 2.1%、602 6.3%、OP-10 6.3%、乳化剂B 6.3%、无水快T 4%、有机膨润土3%、结构稳定剂C 3%、油相载体A 20%,油酸甲酯补足至100%。所制产品悬浮率高,稳定性良好,热贮和低温稳定性合格,且对水稻田稗草、千金子、鸭舌草防除效果良好。

关键词:嘧啶肟草醚;氰氟草酯;可分散油悬浮剂;配方;制备;田间药效

中图分类号:TQ 450.6⁺⁷ 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.05.004

Preparation of Pyribenzoxim + Cyhalofop-butyl 24% OD

Che Jin-ying¹, Wang Jin-yang², Yu Jian-bo², Dong Hao², Wang Jia-qi²

(1. Plant Protection and Quarantine Station of Dafeng District of Yancheng City, Jiangsu Yancheng 224100, China; 2. Jiangsu Fengshan Group Co., Ltd., Jiangsu Yancheng 224134, China)

Abstract: Pyribenzoxim + cyhalofop-butyl 24% OD was prepared by wet grinding technology, and some main adjuvants of the formula such as carrier, emulsifier and structure stabilizer were screened. The optimum formula of pyribenzoxim + cyhalofop-butyl 24% OD was determined as follows: pyribenzoxim 4%, cyhalofop-butyl 20%, 500# 2.1%, 602 6.3%, OP-10 6.3%, emulsifier B 6.3%, sodium diethylhexyl sulfosuccinate 4%, organic bentonite 3%, structure stabilizer C 3%, oil carrier A 20%, methyl oleate adding to 100%. The OD had high suspension rate, good fluidity and stability, and the thermal storage and cold storage stabilities were qualified. It had good control effect on weeds in rice field.

Key words: pyribenzoxim; cyhalofop-butyl; OD; formula; preparation; field efficiency

可分散油悬浮剂(oil dispersion, OD)是将油类溶剂中不溶的固体农药活性成分分散在非水介质(即油类)中,依靠表面活性剂形成高分散稳定的悬浮液体制剂,用水稀释调配后使用^[1]。可分散油悬浮剂所用油相载体通常具有良好的黏着性和展着性,容易黏附于蜡质或光滑的叶面,喷雾后在植物或靶标上易形成药膜。根据相似相容原理,其渗透传导性强,黏着性好,耐雨水冲刷,有效成分利用率高,药效好,且绿色环保。

嘧啶肟草醚(pyribenzoxim)为嘧啶水杨酸类除草剂,其通过影响乙酰乳酸合成酶的活性,从而抑制植物体内氨基酸的合成。其对水稻安全,对稗草有特效,对禾本科杂草看麦娘、马唐等,阔叶杂草苘

麻、反枝苋等,以及莎草科杂草防效良好^[2-3]。氰氟草酯(cyhalofop-butyl)为芳氧苯氧丙酸酯类除草剂,是该类除草剂中唯一对水稻具有高度安全性的品种^[3]。其主要登记用于水稻秧田、直播田和移栽田,防除稗草、千金子为主的禾本科杂草。两者复配可扩大除草谱,有利于延缓杂草抗药性的发生、发展,目前两者复配可分散油悬浮剂的制备方法尚未见报道。

1 试验部分

1.1 试验材料

药剂:嘧啶肟草醚原药(质量分数为95.1%),江苏润泽农化有限公司提供,氰氟草酯原药(R体质量分数为96.9%),江苏中旗作物保护股份有限公司提供。

收稿日期:2018-03-14;修回日期:2018-06-26

作者简介:车晋英(1984—),女,山西省晋城市人,农艺师,主要从事作物病虫害测报工作。E-mail:che0310@163.com

油相载体:油酸甲酯,苏州丰倍生物科技有限公司;油相载体A(酮类化合物)。乳化剂:500#、602、OP-10,南京太化化工有限公司;乳化剂B(蓖麻油聚氧乙烯醚)。增效剂:无水快T(琥珀酸二辛酯磺酸钠,75% JFC体系),潍坊埃里特化学有限公司。结构稳定剂:气相白炭黑,广州吉必盛科技实业有限公司;有机膨润土,苏州中材建设有限公司;结构稳定剂C。

1.2 仪器设备

电子天平(TP-A1000),美国HZ电子有限公司;实验室多功能分散砂磨机(EDF-550),上海易勒机电设备有限公司;立式砂磨机,沈阳化工研究院有限公司;岛津LC-20AT高效液相色谱仪,pH计(PHS-3C),上海仪电科学仪器股份有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A),巩义市予华仪器有限责任公司;海尔冰箱(BCD-216SDCM),数显恒温油浴(HH-S),金坛市科析仪器有限公司。

1.3 制备方法

按照配方组成,先加入油相载体、乳化剂和增效剂,使用分散砂磨机剪切3~5 min,再加入嘧啶肟草醚、氟氟草酯原药和结构稳定剂,继续剪切5~10 min,然后将料液转入立式砂磨机进行砂磨。粒径 D_{90} 值 $\leq 8 \mu\text{m}$ 时,砂磨结束,过滤铁珠,并进行各项技术指标的检测分析。

1.4 检测方法

有效成分质量分数:采用HPLC法测定;悬浮率:按照《农药悬浮率测定方法》(GB/T 14825—2006)进行;分散稳定性:参考《烟嘧磺隆可分散油悬浮剂》(GB 28155—2011)进行;pH值:按照《农药pH值的测定方法》(GB/T 1601—1993)进行;倾倒性:按照《农药倾倒性测定方法》(GB/T 31737—2015)进行;湿筛试验:按照《农药粉剂、可湿性粉剂细度测

定方法》(GB/T 16150—1995)进行;持久起泡性:参照《农药持久起泡性测定方法》(GB/T 28137—2011)进行;热贮稳定性:按照《农药热贮稳定性测定方法》(GB/T 19136—2003)进行;低温稳定性:按照《农药低温稳定性测定方法》(GB/T 19137—2003)进行。

2 结果与讨论

2.1 油相载体的选择

油相载体对可分散油悬浮剂的性能影响较大,主要表现在制剂的黏度、热贮稳定性、低温稳定性、药效和安全性等方面。根据嘧啶肟草醚和氟氟草酯的理化性质,本试验选用油相载体A+油酸甲酯的混合油相载体,油相载体A的用量筛选结果见表1。

表1 24%嘧啶·氟氟草 OD 油相载体筛选试验结果

油相载体 A 用量 /%	流动性	低温稳定性(0℃,7 d)
5	好	析晶
10	好	析晶
15	好	绝大部分冻结
20	好	未析晶、未冻结
25	好	未析晶、未冻结

从表1可以看出,要保证制剂的低温稳定性,油相载体A的用量应不低于20%。因此,确定本试验中油相载体A的用量为20%。

2.2 乳化剂的选择

可分散油悬浮剂使用时需用水稀释,为使可分散油悬浮剂中的油相组分在用水稀释后能迅速乳化分散,须选用合适的乳化剂。为保证制剂的使用效果,本试验选用无水快T作为增效剂,用量确定为4%。乳化剂选用十二烷基苯磺酸钙500#、苯乙基苯酚聚氧乙烯醚602、辛基酚聚氧乙烯醚OP-10和乳化剂B复配,用量筛选结果见表2。

表2 24%嘧啶·氟氟草 OD 乳化剂筛选结果

方案	乳化剂用量/%				乳化分散性	稳定性(稀释200倍)	
	500#	602	OP-10	乳化剂B		静置1 h	静置2 h
1	1.2	6.6	6.6	6.6	良	上无浮膏,下无沉淀	上无浮膏,下无沉淀
2	2.1	6.3	6.3	6.3	良	上无浮膏,下无沉淀	上无浮膏,下无沉淀
3	3.3	5.9	5.9	5.9	良	上无浮膏,下无沉淀	上无浮膏,下无沉淀
4	4.2	5.6	5.6	5.6	中	上无浮膏,下无沉淀	上有少量浮膏
5	5.4	5.2	5.2	5.2	中	上无浮膏,下无沉淀	上有少量浮膏
6	6.3	4.9	4.9	4.9	中	上无浮膏,下无沉淀	上有少量浮膏
7	8.4	4.2	4.2	4.2	差	上有大量浮膏	
8	10.5	3.5	3.5	3.5	差	上有大量浮膏	
9	12.6	2.8	2.8	2.8	差	上有大量浮膏	

由表2可以看出, 乳化效果较好的试验方案有方案1、方案2和方案3。本试验选用方案2, 乳化剂体系为500#(2.1%)+602(6.3%)+OP-10(6.3%)+乳化剂B(6.3%) 增效剂为无水快T(4%)。

2.3 结构稳定剂的选择

要获得长期稳定的可分散油悬浮剂体系, 须尽

可能地减缓已分散粒子的沉降速度。根据Stokes公式, 介质黏度的增加可以降低粒子的沉降速度。黏度过低, 制剂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^[4]。24%噁肟·氟氟草可分散油悬浮剂结构稳定剂的种类和用量筛选试验结果见表3。

表3 24%噁肟·氟氟草 OD 结构稳定剂筛选结果

方案	结构稳定剂用量/%			乳化分散性	倾倒性/%		热贮稳定性(54℃, 14 d)
	白炭黑	有机膨润土	稳定剂C		倾倒后残余物	洗涤后残余物	
1	1.5	1.5		良	1.6	0.2	析油率54.3% 底部有白色沉淀
2		3.0		中	4.8	0.3	析油率15.8% 不膏化结底
3		3.0	3.0	良	3.7	0.2	析油率4.5% 不膏化结底

由表3可以看出, 试验方案3制得的样品倾倒性良好, 倾倒后残余物、洗涤后残余物均较少, 且热贮后析油率最低。因此, 本试验结构稳定剂体系确定为结构稳定剂C(3%)+有机膨润土(3%)。

2.4 砂磨物料温度对制剂黏度的影响

砂磨物料温度对制剂产品的黏度影响较大, 通过制剂倾倒性确定本试验砂磨温度, 具体试验结果如表4所示。

表4 砂磨物料温度对24%噁肟·氟氟草OD黏度的影响

序号	温度/℃	倾倒性/%	
		倾倒后残余物	洗涤后残余物
1	20	3.3	0.2
2	30	3.8	0.2
3	38	8.6	0.6

由表4可以看出, 随着砂磨物料温度的升高, 制剂倾倒后残余物和洗涤后残余物随之增加。因此, 砂磨物料温度须控制在30℃以下。

2.5 优化配方的确定

综合上述各项筛选试验结果, 确定24%噁肟·氟氟草可分散油悬浮剂的优化配方为: 噁肟肟草醚原药4%(折百)、氟氟草酯20%(R体, 折百)、500# 2.1%、602 6.3%、OP-10 6.3%、乳化剂B 6.3%、无水快T 4%、有机膨润土3%、结构稳定剂C 3%、油相载体A 20%、油酸甲酯补足至100%。

2.6 指标测定

所制24%噁肟·氟氟草可分散油悬浮剂为可流动、黏稠状液体, 其他指标测定结果见表5。

表5 24%噁肟·氟氟草 OD 指标测定结果

项目	指标	测定结果					
		1	2	3	4	5	
质量分数/%	噁肟肟草醚	4.0±0.4	4.1	4.1	4.2	4.3	4.2
	氟氟草酯	20.0±1.2	20.2	20.0	20.4	20.3	20.2
悬浮率/%	噁肟肟草醚	≥90	98.0	99.2	98.5	99.8	99.5
	氟氟草酯	≥90	99.6	98.9	98.8	99.0	98.5
pH值		5.0~8.0	6.6	6.5	6.5	6.6	6.6
湿筛试验/%		≥98	99.2	98.9	98.6	99.3	99.2
倾倒性/%	倾倒后残余物	≤5.0	3.7	3.2	3.4	3.8	3.8
	洗涤后残余物	≤0.5	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2
持久起泡性/%		≤25	6.0	8.0	8.0	10.0	12.0
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
低温稳定性(0℃, 7 d)		合格	合格	合格	合格	合格	合格

3 药效试验

为验证24%噁肟·氟氟草可分散油悬浮剂对水

稻田杂草的防除效果, 进行了田间药效试验, 试验结果见表6。田间杂草以稗草、千金子和鸭舌草为主。

通过表6可以看出, 24%噁肟·氟氟草可分散油

悬浮剂对直播水稻田稗草、千金子和鸭舌草等一年生杂草具有良好的防除效果。药后15 d和30 d,总草平均株防效和鲜重防效都在80%以上,防效好于2种

对照药剂,且对水稻安全。为了确保田间使用效果,24%嘧啶·氟氟草可分散油悬浮剂推荐有效成分用量为140~160 g/hm²。

表6 24%嘧啶·氟氟草 OD 对直播水稻田杂草的防效

药剂处理/(g·hm ⁻²)	药后15 d株防效/%				药后30 d株防效/%				药后30 d鲜重防效/%			
	稗草	千金子	鸭舌草	总草	稗草	千金子	鸭舌草	总草	稗草	千金子	鸭舌草	总草
24%嘧啶·氟氟草OD 120	86.5	82.9	75.6	81.7	87.8	84.6	77.5	83.3	88.6	86.1	79.0	84.6
24%嘧啶·氟氟草OD 140	88.1	86.0	79.8	84.6	90.3	88.5	81.2	86.7	92.2	90.3	82.9	88.5
24%嘧啶·氟氟草OD 160	89.2	87.4	82.6	86.4	91.8	89.0	83.2	88.0	94.0	91.4	84.8	91.0
5%啶啉肟草醚EC 37.5	84.8	79.2	76.4	80.1	86.2	81.7	78.0	82.0	87.7	83.2	80.4	83.8
10%氟氟草酯EC 120	83.3	84.8	10.8	59.6	85.4	86.7	8.5	60.2	87.2	88.8	9.2	61.7

4 结论

通过对乳化剂、结构稳定剂、油相载体等进行筛选,确定24%嘧啶·氟氟草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,对水稻田稗草、千金子和鸭舌草防效良好,且其原料易得,制备工艺简单,易于工业化生产。

(上接第11页)

受到破坏,发生奥氏熟化的风险增大。因此,在不同的贮存温度下,低熔点原药悬浮体系的稳定性很可能不一样。

目前还没有一种比较完善的配方评价体系来规避配方筛选的风险,这是由于现实工作中,很难模拟复杂的变温贮存条件,因而给配方的筛选带来了不小的困难。

通常来讲,双子表面活性剂、嵌段高分子聚合物对低熔点原药悬浮剂的开发非常有利,但必须与其他助剂配伍使用。

4.4 设备及工艺对低熔点原药悬浮体系的影响

低熔点原药悬浮体系研磨时应控制砂磨机温度,在条件允许的情况下,根据产能及功率配备冷

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.
- [2] 田志高, 刘安昌, 姚珊, 等. 新型除草剂啶啉肟草醚的合成研究 [J]. 现代农药, 2011, 10 (4): 27-29.
- [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: 90-91.
- [4] 戴权. 植物油悬浮剂的研究与开发 [J]. 安徽化工, 2006, 2 (1): 50-51. (责任编辑: 柏亚罗)

却机组,保证砂磨机温度在20℃或以下,避免热量的聚积和传递。

参考文献

- [1] 陈定花, 朱卫刚, 胡伟群, 等. 新型广谱杀菌剂苯醚菌酯(ZJ0712)生物活性 [J]. 农药, 2006, 45 (1): 18-21.
- [2] 李波. 25%苯醚甲环唑水悬浮剂的研制 [J]. 现代农药, 2009, 8 (1): 30-33.
- [3] 刘长令. 世界农药大全: 杀菌剂卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 155-157.
- [4] 刘广文. 现代农药剂型加工技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [5] 张保华. 聚羧酸盐分散剂对苯醚甲环唑悬浮剂稳定性影响 [J]. 现代农药, 2014, 13 (5): 20-22.
- [6] 张树鹏, 项汉, 任帅臻, 等. 325 g/L苯甲·啶菌酯悬浮剂的研制 [J]. 农药科学与管理, 2016, 37 (10): 24-28. (责任编辑: 顾林玲)

基于 Afidopyropen 的杀虫剂 Inscalis 将在加拿大登记

加拿大有害生物管理局(PMRA)建议登记基于新有效成分afidopyropen的两款杀虫剂(Versys、Sefina),商标名Inscalis。Afidopyropen由巴斯夫、明治制果共同开发。Versys主要用于蔬菜、梨果、核果、观赏植物(除松柏)等,防治各种蚜虫和粉虱;Sefina用于防治马铃薯蚜虫(*Macrosiphum euphorbiae*)、桃蚜(*Myzus persicae*)、甘薯烟粉虱、马铃薯银叶粉虱(*Bemisia tabaci*)、大豆蚜虫(*Aphis glycines*)。Afidopyropen作用机理新颖,目前尚无相同作用机理品种登记,因此,其适用于害虫抗性管理和有害生物综合治理。Inscalis在加拿大的登记公示日期截至10月14日。

2018年4月,巴斯夫Versys首先在澳大利亚登记,随后Sefina获得印度登记。Afidopyropen还将在美国、墨西哥、中国和阿根廷登记。(顾林玲译自《AGROW》)