

有机改性膨润土对己唑醇水悬浮体系物理稳定性的影响

张 源 李 杨 陈 波 朱炳煜 刘 峰*

(山东农业大学农药毒理与应用技术省级重点实验室 泰安 271018)

摘 要 利用 4 种季铵盐阳离子表面活性剂(十二烷基二甲基苄基氯化铵(1227)、十四烷基二甲基苄基氯化铵(1427)、十六烷基三甲基氯化铵(1631)和十八烷基三甲基氯化铵(1831))分别对钠基膨润土(Na-Ben)进行有机改性,制得 4 种有机膨润土(1227-Ben、1427-Ben、1631-Ben 和 1831-Ben)并进行了红外光谱及 X 射线分析,考察了 4 种有机膨润土在水中的悬浮性能及对 5% 己唑醇水悬体系物理稳定性的影响。FT-IR 及 XRD 分析结果表明,供试季铵盐阳离子的有机碳链均进入到膨润土的片层间。水中悬浮性能测定实验表明,1831-Ben 在水中悬浮性能相对较好,而其它 3 种均不理想,特别是 1227-Ben 和 1427-Ben 表现出强烈的斥水现象。沉降试验表明,有机膨润土的使用有助于 5% 己唑醇水悬浮剂物理稳定性的提高,其中用 1831-Ben 制备出的水悬浮体系的物理稳定性明显优于其它 3 种,制剂析水率最低,屈服值与粘度最大,体系悬浮率最高,可见 1831-Ben 可以用作 5% 己唑醇水悬浮剂的抗沉降剂。

关键词 有机改性膨润土,己唑醇水悬浮剂,流变特性,物理性能

中图分类号:O656

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)05-0565-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00414

有机膨润土是利用有机阳离子置换蒙脱石(膨润土)晶格间的 Na^+ 生成的一类有机物修饰的无机材料^[1]。目前,有机膨润土已广泛用于油漆、油墨、高温润滑脂、化妆品、铸造和石油钻井助剂的防沉淀剂、稠化剂、增粘剂及悬浮剂等^[2]。在农药制剂加工领域,朱炳煜等^[3]首次报道了将十二烷基二甲基苄基氯化铵改性膨润土(1227-Ben)用做 4% 烟嘧磺隆油悬浮剂的抗沉降剂。尚未见作为农药水悬浮剂、悬浮助剂的报道。己唑醇是三唑类杀菌剂中的高活性品种,目前使用的主要剂型是乳油、微乳剂和悬浮剂。乳油消耗大量芳烃类溶剂,微乳剂使用极性溶剂,二者均容易污染环境和危害人类健康,悬浮剂是目前水基化的环保剂型,但国内生产的多数悬浮剂产品物理稳定性较差,贮存中易发生分层、沉淀和农药有效成分难以从包装物中倒出,严重影响了悬浮剂这一新剂型在我国的生产、推广和使用^[4]。解决的途径之一是加入抗沉降剂,鉴于国内目前尚缺乏针对水悬浮剂的理想的抗沉降剂品种,本文用 4 种阳离子表面活性剂对钠基膨润土进行了有机改性,将其作为抗沉降剂研究了它对 5% 己唑醇水悬浮剂稳定性的影响,为开发提高农药水悬浮剂质量的新型悬浮助剂提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

砂磨机(德国 IKA);Nicolet-380 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet),用 KBr 压片法制样,测其红外光谱^[5-6];DA8 型 X 射线粉末衍射仪(德国 Bruker), $\text{CuK}\alpha$,管电压 40 kV,电流 20 mA,测其 XRD 谱;DV-III 旋转流变仪(美国 Brookfield)。

钠基膨润土(Na-Ben,山东潍坊方正膨润土有限公司);90% 十二烷基二甲基苄基氯化铵(1227,中国日用化学工业研究院);45% 十四烷基二甲基苄基氯化铵(1427,山东枣庄泰和化工厂);98% 十六烷基三甲基氯化铵(1631,天津乐泰化工有限公司);40% 十八烷基三甲基氯化铵(1831,天津乐泰化工有限公司);95% 己唑醇原药(江苏常州丰登农药有限公司);十二烷基硫酸钠 SDS(济南鸿鑫化工有限公

司);丙烯酸-马来酸酐共系物钠盐(GY-D-02, $M_w=30\,000$,北京广源益农化学有限责任公司);乙二醇(分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司);黄原胶(XG,纯度96%,江苏阜宁县腾达助剂厂)。

1.2 实验方法

1.2.1 改性膨润土的制备 将钠基膨润土过 44 μm 孔筛去除杂质,并用去离子水配制成质量分数为 50% 的膨润土悬浮液,搅拌缓慢加热至 70 $^{\circ}\text{C}$,再将阳离子表面活性剂与钠基膨润土按质量比 1:2 缓慢加入到钠基膨润土悬浮液中,搅拌反应 2 h。冷至室温,以 4 000 r/min 离心。沉降物用去离子水多次洗涤、离心后,于 80 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,万能粉碎机粉碎并过 44 μm 孔筛。

1.2.2 4 种改性膨润土在水中悬浮性能测试 用去离子水配制成 50% 的有机膨润土悬浮液,置砂磨机物料筒中,加入同等质量的研磨介质,2 000 r/min 研磨 2 h。密封,静置 24 h 及 7 d 测定其析水率(析水体积与总体积的百分比)。

1.2.3 5% 己唑醇水悬浮剂的制备 将农药原药、助剂和去离子水按比例混合(见表 1),置砂磨机物料筒中,加入同等质量的研磨介质,以 2 000 r/min 研磨 2 h,即为供试农药悬浮剂。

表 1 5%己唑醇水悬浮剂的基本配方(g/g %)

Table 1 The compositions of suspension containing 5% hexaconazole(g/g %)

Treatment number	$w(\text{Hexaconazole})/\%$	$w(\text{SDS})/\%$	$w(\text{GY-D-02})/\%$	Suspension-additive	$w(\text{XG})/\%$	$w(\text{Glycol})/\%$	$w(\text{Deionized water})/\%$
1	5.26	3.00	5.00	5% 1227-Ben	0.2	2.00	79.54
2	5.26	3.00	5.00	5% 1427-Ben	0.2	2.00	79.54
3	5.26	3.00	5.00	5% 1631-Ben	0.2	2.00	79.54
4	5.26	3.00	5.00	5% 1831-Ben	0.2	2.00	79.54
5	5.26	3.00	5.00	5% Na-Ben	0.2	2.00	79.54
6	5.26	3.00	5.00	—	0.2	2.00	84.54

1.2.4 悬浮剂物理稳定性测试 室温密封静置 60 d,按 GB/T19136-2003 方法测析水率(析水体积与总体积的百分比),重复 5 次,取平均值,采用 Duncan 氏新复极差法进行差异显著性分析。析水率越低,制剂物理稳定性越好。室温密封静置 120 d 将样品倒置 2 min,观察底部是否有结块。

悬浮制剂的流变特性采用旋转流变仪测定,测定条件为:SC4-18 转子,小量样品适配器,剪切速率范围为 1 ~ 40 s^{-1} ,40 个速度点,每个速度点保持 20 s,恒温 25 $^{\circ}\text{C}$ 。测得数据由 Rheocalc32 软件自动拟合,绘制粘度和转速的关系曲线以及剪切力和剪切速率的关系曲线,以此判定悬浮体系的流变特性。按 GB/T14825-93 农药可湿性粉剂悬浮率测定标准方法,测定该制剂悬浮率,每种样品测定 5 次,取平均值,采用 Duncan 氏新复极差法进行差异显著性分析。悬浮率越高,制剂物理稳定性越好。

2 结果与讨论

2.1 4 种改性膨润土的表征

图 1 为改性前后膨润土的红外光谱。从图 1 可以看出,与未改性的 Na-Ben 相比,4 种改性膨润土的 FT-IR 谱上在 2 918 和 2 849 cm^{-1} 处出现 2 个明显的 C—H 吸收峰,1 471 cm^{-1} 处出现 C—N 吸收峰,这表明膨润土上结合了长碳链的季铵盐阳离子。

图 2 和图 3 分别为改性前后膨润土的 XRD 谱。有机化改性后膨润土的(001)网面衍射角向小角方向偏移,且随着改性剂碳链长度的增加,其偏移程度越大。表 2 为改性前后膨润土的 XRD 分析报告,经季铵盐阳离子有机改性后 $d(001)$ 面间距有不同程度的增大,表明季铵盐阳离子已经进入膨润土的层间结构中。

表 2 有机膨润土的 X 射线衍射谱图分析

Table 2 Analysis of the X-ray patterns of organic bentonites

Sample	Na-Ben	1227-Ben	1427-Ben	1631-Ben	1831-Ben
$2\theta/(^{\circ})$	6.88	4.36	3.96	3.54	3.27
$d(001)/\text{nm}$	1.28	2.05	2.23	2.49	2.71

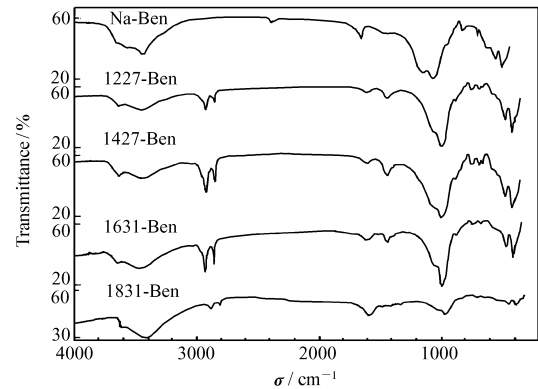


图1 改性前后有机膨润土的红外光谱图

Fig.1 The infrared spectra of prepared organic bentonites

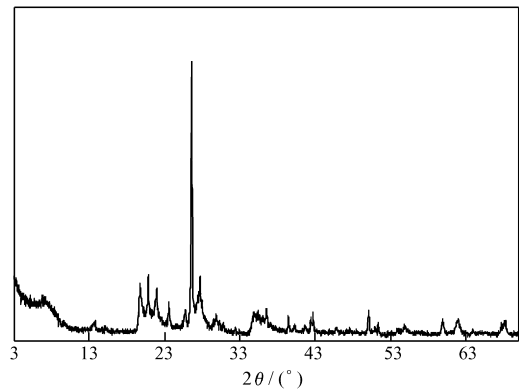


图2 Na-Ben 的 XRD 谱图

Fig.2 X-ray diffraction pattern of Na-Ben

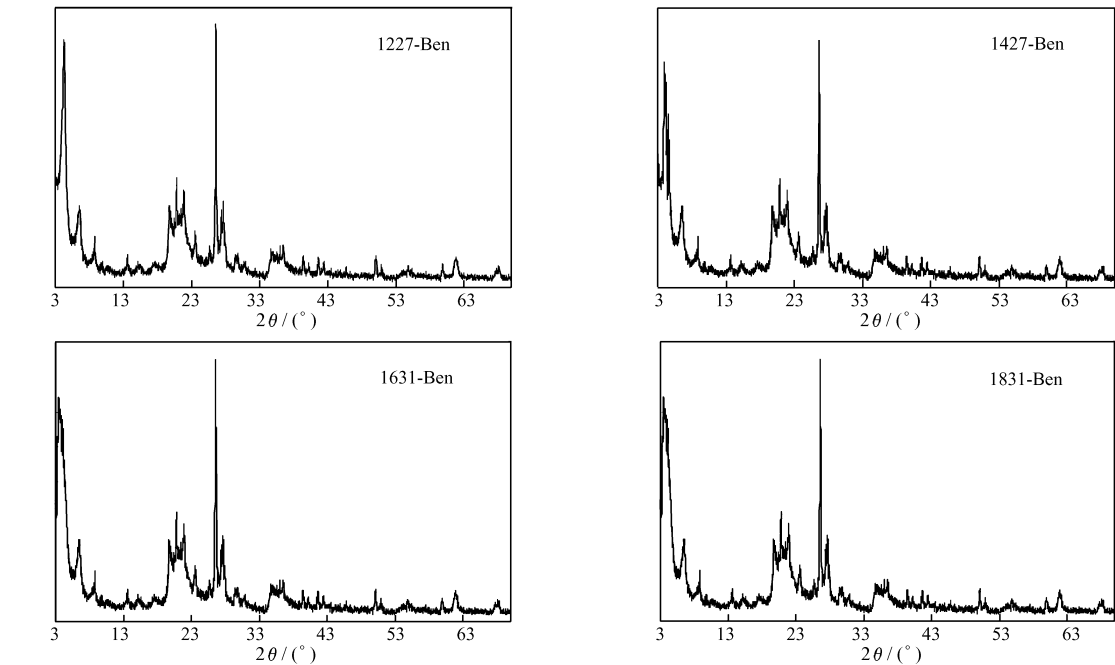


图3 4种改性膨润土的 XRD 谱图

Fig.3 X-ray diffraction patterns of four as-prepared bentonites modified by organic additives

2.2 4种改性膨润土在水中悬浮性的应用效果

表3为改性前后的膨润土悬浮液不同贮存期的析水率。1831-Ben及Na-Ben在水中悬浮性能相对较好,但Na-Ben悬浮液贮存7 d后倒置有结底现象,1227-Ben、1427-Ben和1631-Ben的悬浮性能均不理想,特别是1227-Ben和1427-Ben在水中会很快发生沉淀絮凝,表现出强烈的斥水性。

表3 4种有机膨润土悬浮液的析水率

Table 3 The water segregation ratios of bentonites modified by four organic additives

Sample	Water segregation ratio at normal temperature for 24 h/%	Water segregation ratio at normal temperature for 7 d/%
1227-Ben suspension	48.6	56.0
1427-Ben suspension	64.0	68.3
1631-Ben suspension	0.0	53.3
1831-Ben suspension	0.0	21.5
Na-Ben suspension	5.0	31.5

2.3 4种改性膨润土对5%己唑醇水悬浮剂物理稳定性的影响

2.3.1 对5%己唑醇水悬浮剂析水率的影响 析水率是评价水悬浮剂物理稳定性的重要指标,一般析

水率越低稳定性越好。表 4 为不同配方制剂不同储存期的析水率。4 种有机膨润土的使用均有助于 5% 己唑醇水悬浮剂的物理稳定性的提高,含有 1831-Ben 的样品析水率最低,产生这种现象的原因可能是由于 1831-Ben 在悬浮体系中充分发挥了自身特性,结构中碳链与体系中有机组分发生良好的亲和能力,而 1227-Ben、1427-Ben 自身的斥水能力较强,因而影响到体系的稳定性。

1631-Ben 对有机组分的亲和性不如 1831-Ben,其制剂稳定性要差于由 1831-Ben 制备的体系。与未改性膨润土相比,有机膨润土制备的样品在放置 120 d 后不会发生结底情况。

表 4 5%己唑醇水悬浮剂析水率的测定

Table 4 Determination of water segregation ratio of suspensions containing 5% hexaconazole			
Treatment number	Water segregation ratio at (54 ± 2) °C for 14 d/%	Water segregation ratio at normal temperature for 60 d/%	Clog formation after 120 d
1	22.1 c	22.3 bc	N
2	26.8 b	24.0 b	N
3	14.0 d	9.0 d	N
4	7.7 e	4.5 e	N
5	8.5 e	5.7 f	Y
6	91.6 a	94.7 a	N

Note: The different small letters after values show significant difference at $P < 0.05$.

2.3.2 对 5% 己唑醇水悬浮剂流变特性的影响 图 4 为不同有机膨润土对 5% 己唑醇悬浮体系粘度的影响。从图 4 可以看出,含 1831-Ben 的处理,在转速 1~30 r/min 范围内,其体系粘度高于含其它 3 种有机膨润土及 Na-Ben 体系。结合表 4 结果可以看出,1831-Ben 制备的悬浮体系粘度最大、析水率最低。这符合 Stokes 定律,即体系较高的粘度可以降低粒子的沉降速度,从而提高悬浮体系的贮存稳定性。

水悬浮剂体系属于广义牛顿流体,其流体可以用广义牛顿流体模型进行拟合。本文采用 Herschel-Bulkley 模型($\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$)对几种处理体系的流变数据进行了拟合,模型参数见表 5。由表 5 可知,几种流变曲线的吻合度均为 100%,表明 Herschel-Bulkley 模型拟合 5% 己唑醇水悬浮剂体系是合适的。Herschel-Bulkley 模型认为,当流动行为指数 $n < 1$ 时,浆体属于“剪切变稀”假塑性流体,当流动行为指数 $n > 1$ 时,浆体属于“剪切变稠”胀塑性流体。

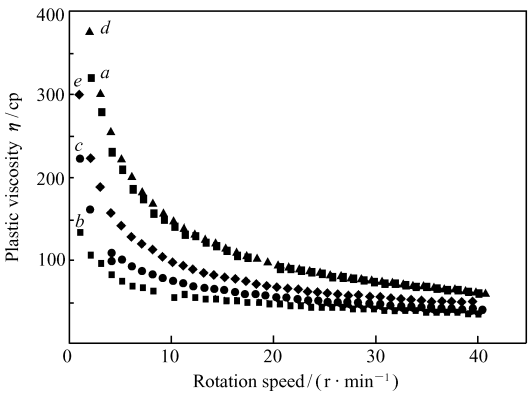


图 4 5%己唑醇水悬浮体系粘度曲线

Fig. 4 Viscosity curves of suspensions containing 5% hexaconazole
a. 1227-Ben; b. 1427-Ben; c. 1631-Ben; d. 1831-Ben; e. Na-Ben

表 5 4 种有机膨润土对悬浮剂流变参数的影响

Table 5 Effect of four bentonites modified by organic additives on the rheological parameters of suspensions				
Treatment number	Yield τ_0 /Pa	Plastic viscosity index $K/(\text{Pa} \cdot \text{s}^n)$	Flow index n	Inosculation percentage/%
1	1.15	480.1	0.47	100
2	0.27	124.5	0.68	100
3	0.18	272.3	0.53	100
4	3.29	601.7	0.41	100
5	0.05	377.5	0.48	100

由图 5 和表 5 可以发现,在同质量分数下,用不同有机膨润土及 Na-Ben 为水悬浮剂抗沉降剂的体系间的流变学特性存在较大差异。以 1831-Ben 配制的己唑醇水悬浮体系的屈服值 τ_0 (3.29 Pa) 最大,流动行为指数 n (0.41) 最小,体系剪切稀化现象最明显,假塑性最强。使用同等质量分数的 Na-Ben 及其它 3 种有机膨润土配制的水悬体系的流动行为指数 n 也较小,体系也呈现出明显的剪切稀化现象

和较强的假塑性,但屈服值 τ_0 与 1831-Ben 体系相比
较小,Winzeler 等^[7] 提出,屈服值越大越有利于体系
稳定。

上述结果表明,与其它 3 种有机膨润土相比,使用 1831 改性的有机膨润土作为抗沉降剂更有利于
提高己唑醇水悬浮体系粘度及假塑性,使其具有
“剪切变稀”的特性,因而有利于提高制剂稳定性^[8]。

2.3.3 对 5% 己唑醇水悬浮剂悬浮率的影响 悬
浮率是反映有效成分在悬浮液中保持悬浮和均匀分
散的能力,指在特定温度下静置一定时间后,仍处于
悬浮状态有效成分的量占原样品中有效成分量的百
分率。悬浮率越高,制剂物理稳定性越好。

表 6 为几种处理体系(54±2)℃热贮前后测定
的悬浮率。添加 4 种有机膨润土的样品热贮前后悬浮率均高于添加 Na-Ben 的样品,悬浮率最高的则是
1831-Ben 制备的样品。经热贮后,各样品的悬浮率均有所降低,其中由未改性钠基原土制备的样品,悬
浮率下降最多,即从热贮前的 90.81% 降至热贮后 87.46%,降幅最小的则是添加 1831-Ben 的样品。

表 6 5%己唑醇水悬浮体系的悬浮率

Table 6 Suspending rate of suspension containing 5% hexaconazole

Treatment number	Suspending rate before storage/%	Suspending rate after storage at (54±2)℃ for 14 d/%
1	91.96 ab	89.40 b
2	92.11 ab	90.37 b
3	92.39 ab	91.66 a
4	92.94 a	92.43 a
5	90.81 b	87.46 c

Note:The different small letters after values show significant difference at $P<0.05$.

3 结 论

用季铵盐阳离子表面活性剂改性的 4 种有机膨润土作为悬浮助剂制备的 5% 己唑醇水悬浮剂,可
使制剂的贮存物理稳定性和悬浮性均有不同程度的提高,其中,1831-Ben 效果最好,将其用于农药水悬
浮剂具有较好的开发前景。

参 考 文 献

[1] LING Shihai. Solid Preparation[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2003:370(in Chinese).
凌世海. 固体制剂[M]. 北京:化学工业出版社,2003:370.

[2] LIU Guoliang,TAN Changkun, CAI Gan. Organic Bentonite and Its Application[J]. *Paint Coat Ind*,1992,(2):42-47(in Chinese).
刘国良,覃昌琨,蔡干. 有机膨润土及其应用[J]. 涂料工业,1992,(2):42-47.

[3] ZHU Bingyu,ZHANG Zhengqun,LI Gang, *et al.* Organic Modified Betonite and Its Effect on the Physical Stability of Nicosulfuron Oil-suspension[J]. *Chinese J Appl Chem*,2009,**26**(8):881-884(in Chinese).
朱炳煜,张正群,李刚,等. 有机改性膨润土及其对烟嘧磺隆油悬浮体系物理稳定性的影响[J]. 应用化学,2009,**26**(8):881-884.

[4] LU Fusui. The Physical Stabilization of Suspension Concentrate Formulations[J]. *Pesticides*,2000,**39**(10):8-10(in Chinese).
路福绥. 农药悬浮剂的物理稳定性[J]. 农药,2000,**39**(10):8-10.

[5] ZHANG Xueqin,LI Yang,HUANG Ling, *et al.* Studies on the Unknown Sample by FTIR and other Analysis Methods[J].

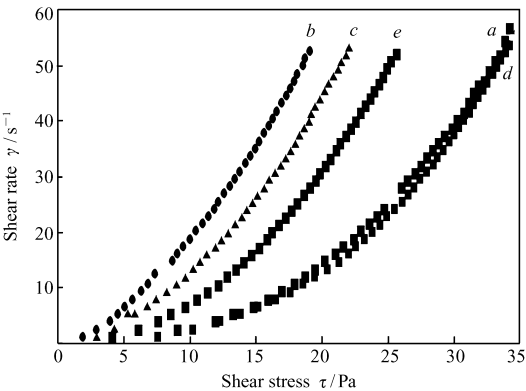


图 5 5%己唑醇水悬浮体系流变曲线

Fig. 5 Rheological curves of suspensions containing 5% hexaconazole

a. 1227-Ben; b. 1427-Ben; c. 1631-Ben; d. 1831-Ben; e. Na-Ben

- Spectrosc Spectr Anal*, 2002, **22**(2): 229-230 (in Chinese).
- 张雪芹, 李杨, 黄铃, 等. 红外光谱等方法对某未知样品的定性定量分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, **22**(2): 229-230.
- [6] ZHENG Yuying, ZHANG Hanhui, CAI Weilong, *et al.* Preparation and Properties of Organobentonites[J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2005, **25**(2): 62-63 (in Chinese).
- 郑玉婴, 张汉辉, 蔡伟龙, 等. 有机膨润土制备及性能表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(2): 62-63.
- [7] Winzeler H B, Vogel R, Dudler A, XU Yikuan. Analysis of Rheology in Suspension Concentrates Exploitation and Quality Control[J]. *World Pestic*, 1980, (6): 5-7 (in Chinese).
- Winzeler H B, Vogel R, Dudler A, 徐义宽. 流变学测试应用于胶悬剂开发和质量控制[J]. *世界农药*, 1980, (6): 5-7.
- [8] ZHOU Mingsong, YANG Dongjie, QIU Xueqing. Effect of the Sodium Lignosulphonate from Different Material on Rheological Behavior of Coal Water Slurry[J]. *J Chem Eng Chinese Univ*, 2007, **21**(3): 389-391 (in Chinese).
- 周明松, 杨东杰, 邱学青. 不同来源木质素磺酸钠对水煤浆流变特性的影响[J]. *高校化学工程学报*, 2007, **21**(3): 389-391.

Effects of Bentonite Modified by Organic Additives on the Physical Stability of Hexaconazole Suspension

ZHANG Yuan, LI Yang, CHEN Bo, ZHU Bingyu, LIU Feng*
(Key Laboratory of Pesticide Toxicology & Application Technique,
Shandong Agricultural University, Taian 271018)

Abstract Four kinds of quaternary ammonium salt cationic surfactants (dodecyl benzyl dimethyl ammonium chloride (1227), tetradecyl dimethyl benzyl ammonium (1427), hexadecyl trimethyl ammonium bromide (1631) and octadecyl trimethyl ammonium bromide (1831)) were used to modify sodium bentonite (Na-Ben). The prepared organic bentonites (1227-Ben, 1427-Ben, 1631-Ben, 1831-Ben) were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD), and used as subsidence-resistance for preparing suspensions containing 5% hexaconazole. The suspension capability of bentonite modified by above four organic additives in water and the effects of these bentonites on the physical stability of suspensions were examined. FT-IR spectra and XRD analysis results showed that these four cationic surfactants were intercalated into the layer of bentonite. Suspension capability results indicated that 1831-Ben has a better suspension than the other three. Subsidence-resistance tests showed that bentonites modified by organic additives could improve the physical stability of suspensions. The water segregation ratio of samples prepared by 1831-Ben was the lowest, while the viscosity, yield value and suspension rate were the highest. So 1831-Ben could be used as a suspension-additive for the preparation of suspensions containing 5% hexaconazole.

Keywords bentonite modified by organic additives, hexaconazole suspension, rheological characteristics, physical stability