

不同松香改性树脂对农药可分散油悬浮剂物理稳定性的影响

王凯^a 李北兴^a 张大侠^{a,b} 刘峰^{a*}

(山东农业大学^a农药毒理与应用技术重点实验室;^b植物保护学院 山东 泰安 271018)

摘要 研究了添加松香及其改性氢化松香甘油酯、氢化松香季戊四醇酯、松香改性对特辛基苯酚树脂对以油酸甲酯为介质的12.5%氰霜唑·吡唑醚菌酯可分散油悬浮剂物理稳定性及流变特性的影响。傅里叶变换红外光谱表征结果表明,与松香酸相比,氢化松香甘油酯、氢化松香季戊四醇酯和松香改性对特辛基苯酚树脂的羧基吸收峰消失且出现酯基的特征吸收峰。实验中,随加成烷基醇碳链的延长,软化点升高。且随着树脂的质量分数增加,制剂的粘度提高,物理稳定性也相应提高(析油率降低)。流变结果表明,添加松香改性树脂的可分散油悬浮剂体系呈正触变性,且树脂种类对体系的屈服值影响较大,具体表现为:松香改性对特辛基苯酚>氢化松香季戊四醇酯>氢化松香甘油酯>松香,制剂的物理稳定性也呈现相同的趋势。因此,松香改性树脂具有作为可分散油悬浮剂物理稳定剂的应用潜力。

关键词 树脂;可分散油悬浮剂;流变特性;物理稳定性

中图分类号:O648

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2015)06-0695-06

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.06.140348

近年来,由于植物油及酯化植物油对植物病原真菌具有直接抑制作用,与杀菌剂混用有增效作用^[1-2],且环境相容性好,因此以植物油为介质的杀菌剂可分散油悬浮剂,已成为农药领域开发的热点之一。但是由于油与原药密度差大、专用助剂少等原因,现有该剂型农药制剂普遍存在贮存时易结块、析油率高,使用时难乳化等缺点^[3-4],大大制约了药剂的开发。

松香酸(Rosin acids)为二萜不饱和树脂酸,具有三环骨架结构,含有2个双键和1个羧基^[5],具有较大分子体积位阻,经酯化^[6-7]、氢化^[8]等改性后,性能更佳。目前,各种改性松香树脂广泛应用于涂料、油墨、橡胶、造纸、食品添加剂及表面活性剂等领域^[9-12]。特别是作为油墨的连接料时,能够交联成网络结构,从而提高油墨体系的稳定性,并影响油墨的粘度和流动性质^[7,13-14]。农药可分散油悬浮剂(Oil dispersion, OD)与油墨组成相似,要求产品同样具有合适的粘度、良好的稳定性及流动性,不过迄今尚未见改性松香在农药可分散油悬浮剂中应用的报道。

本文以防治晚疫病和霜霉病常用杀菌剂氰霜唑和吡唑醚菌酯为有效成分,研究了分别添加松香及改性的氢化松香甘油酯、氢化松香季戊四醇酯、松香改性对特辛基苯酚树脂等对12.5%氰霜唑·吡唑醚菌酯可分散油悬浮剂析油率、流变特性的影响,以期筛选出高性能品种,为提高农药可分散油悬浮剂的物理稳定性提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

96%氰霜唑原药(上海生农生化制品有限公司),99.0%吡唑醚菌酯原药(巴斯夫公司),松香酸(Rosin acids, RA)、氢化松香甘油酯(Hydrogenated rosin glycerin ester, HRGE)、氢化松香季戊四醇酯(Hydrogenated rosin pentaerythritolester, HRPE)、松香改性对特辛基苯酚树脂(Rosin modified 4-tert-octylphenolresin, RMOR)(均由崇左森隆林化科技有限公司提供),油酸甲酯(山东德州隆光油脂加工厂),失水山梨醇单油酸酯类乳化剂(SP-80,江苏海安化工有限公司),乙氧基混合脂肪酸类乳化剂

(VO/02N, 罗地亚(镇江)化学品有限公司), 壬基酚聚氧乙烯醚(NP-10, 邢台市蓝天精细化工有限公司), 分散剂 YUS-EP60P(日本竹本油脂株式会社), 有机膨润土(浙江华特实业集团), 乙醇(天津市永大化学试剂有限公司), 甲苯(天津市永大化学试剂有限公司), NaOH(天津市大陆化学试剂厂), 以上无机试剂均为分析纯。

DV-III + 型可编程控制式黏度计(美国 Brookfield 公司, 转子 SC4-25), Nicolet Nexus670 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司), 昌吉 SYD-2806G 型全自动沥青软化点试验器(上海昌吉地质仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 不同树脂油的制备 采用热熔法, 将松香、氢化松香甘油酯、氢化松香季戊四醇酯、松香改性对特辛基苯酚树脂加热熔融后, 油酸甲酯与树脂混合均匀, 静置冷却至室温, 制成不同种类的 30% 树脂油。

1.2.2 树脂样品的表征 酸值的测定: 酸值测定参照 LY/T1179-95 松香改性酚醛树脂测定方法进行。量取 50 mL 乙醇-甲苯混合溶剂(体积比 1:2)于 250 mL 锥形瓶中, 加入 3~5 滴酚酞指示剂, 用氢氧化钾标准溶液滴至微红。准确称取研细的树脂 0.4000 g 左右(精确到 0.0001 g)加入到锥形瓶中, 溶解后用浓度约为 0.1 mol/L 的氢氧化钾标准溶液滴至微红, 在 30 s 内红色不消失为终点, 重复 3 次, 取平均值。酸值(AV)计算式如下:

$$AV = 56.1Vc/m$$

式中, V 为消耗的氢氧化钾标准溶液体积(mL), c 为氢氧化钾标准溶液摩尔浓度(mol/L), m 为树脂质量(g), 56.1 为氢氧化钾的摩尔质量。

软化点的测定: 软化点测定参照 LY/T 1179-95 松香改性酚醛树脂测定方法进行。将融化的试样注入圆环, 试样融化到倾入铜环的时间不得超 15 min, 将环内树脂室温冷却 40 min。待树脂全部凝结, 轻轻移去金属板, 并清洁已加热的刮刀, 烫平环面上多余树脂。将甘油注入烧杯中, 高达 9~10 cm 预热至树脂预期软化点以下 45 °C。将铜环与中心固定器装上支架, 将钢球放入中心固定器, 插入温度计, 使水银球底部与环球底部在同一水平面上, 然后将整个套环架放入甘油浴中, 环架的底部金属板与烧杯底距离约 1.3 cm。继续升温, 以(5 ± 0.5) °C/min 为限, 并经常搅拌甘油浴, 使温度均匀, 直至树脂软化。钢球跌落于支架底板时的温度, 即为树脂的软化点。两次平行实验结果允许相差 1 °C, 取平均值作为测定结果。

红外光谱表征: 将松香、氢化松香甘油酯、氢化松香季戊四醇酯、松香改性对特辛基苯酚树脂经真空干燥后, 采用溴化钾压片法, 用傅里叶红外光谱仪对样品组成和结构进行定性分析。

1.2.3 12.5% 氰霜唑·吡唑醚菌酯可分散油悬浮剂样品的制备 采用湿法研磨工艺, 原药氰霜唑质量分数为 10%, 吡唑醚菌酯为 2.5%, 按照配方比例加入乳化剂 3.5% SP-80、6.5% NP-10、5% VO/02N, 分散剂 1.5% YUS-EP60P, 松香改性树脂油, 用油酸甲酯补足至 100 g, 置于砂磨料筒中, 加入等体积量的直径为 2~3 mm 的氧化锆珠, 在室温下砂磨 1.5 h, 制成 12.5% 氰霜唑·吡唑醚菌酯可分散油悬浮剂。

1.2.4 样品流变特性的测定 在恒温 25 °C 条件下, 将可分散油悬浮剂样品倒入 DV-III + 可编程控制式黏度计(转子 SC4-25)样品槽中, 在 10 s⁻¹ 下剪切 2 min, 静止 5 min 后测定, 以消除倾倒过程的影响。用粘度计从低速到高速测定不同剪切速率(D)下的剪切应力(τ)和黏度(η)。

1.2.5 样品触变特性的测定 采用稳态剪切法: 将一定量可分散油悬浮剂样品高转速剪切 20 min, 然后倒入 DV-III + 型可编程控制式黏度计样品槽中, 在低剪切速率 20 s⁻¹ (相对于高速剪切可视为“静置”)下, 测定黏度 η 随时间 t 的变化。若 η 随 t 增大, 为正触变性, 反之为负触变性。本文采用样品粘度表征其流动性能, 具体操作同上, 每隔 20 s 取值一次, 5 次测定的平均值为样品粘度。

2 结果与讨论

2.1 树脂样品的表征

2.1.1 不同树脂的软化点和酸值 随着加成烷基醇碳链长度的增加, 软化点升高; 同时, 松香与不同物质发生酯化反应, 羧基游离 H⁺ 减少, 酸值降低(如表 1)。

表1 不同松香树脂的软化点和酸值

Table 1 The softening points and acid value of different resin

Resin	Softening point/°C	Acid value(KOH/g)/mg	Resin	Softening point/°C	Acid value(KOH/g)/mg
RA	76.8	171.1	HRPE	105.2	19.8
HRGE	86.3	4.5	RMOR	172.0	17.6

2.1.2 不同树脂的红外光谱 图1为不同松香树脂的红外光谱图。A为松香酸,3400 cm⁻¹附近有很宽的吸收峰(羧羟基),2930和2866 cm⁻¹处出现红外吸收光谱带为C—H饱和键的伸缩振动;1462和1384 cm⁻¹处谱带为C—H饱和键的弯曲振动;在1692 cm⁻¹处谱带由C=O的羧基中的羰基伸缩振动所致;由于环内共轭双键的影响,双键吸收峰向低波数移动,1540 cm⁻¹处出现不饱和双键的伸缩振动峰,松香酸在886 cm⁻¹有=C—H弯曲振动吸收峰出现。加成母体同为松香酸,图中谱线a、b、c、d较为相似;由谱线b、c、d可以看出,1692 cm⁻¹处的羧基伸缩振动吸收峰消失,在1728 cm⁻¹处有酯基峰生成,说明谱线b、c、d中的羧基发生酯化反应;由谱线b、c中1540 cm⁻¹的共轭双键吸收峰与886 cm⁻¹有=C—H弯曲振动吸收峰消失,说明双键消失。图中谱线b,3447 cm⁻¹为松香甘油酯—OH吸收峰,1169和1107 cm⁻¹为松香酯的特征峰,1237 cm⁻¹是酯基C—O—的特征峰,分析谱线b为氢化松香甘油酯多元醇^[7]。图中谱线c由于叔丁基的空间位阻作用,松香季戊四醇酯与1036~1058 cm⁻¹呈双峰,1036 cm⁻¹处吸收强度大于1058 cm⁻¹处的吸收强度。由于异丙基较叔丁基对六元环的影响小,故松香甘油酯在1060 cm⁻¹处,只出现单峰。图中谱线d,由于松香改性对特辛基苯酚为对位取代,在1607、1480 cm⁻¹处出现稳定苯环骨架特征峰;1384 cm⁻¹处是—CH₃对称变形振动吸收峰,820 cm⁻¹处为单峰是对二取代苯环指纹区的特征峰,与肖荔人等^[14]报道的松香改性对特辛基苯酚树脂特征峰相同。

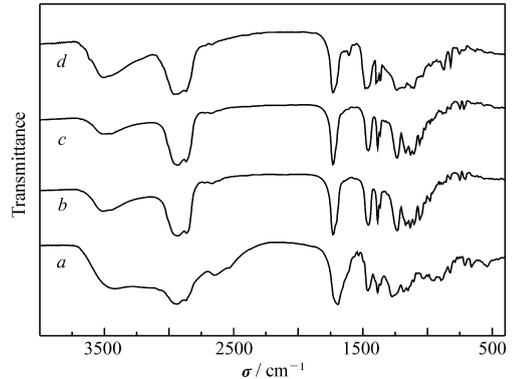


图1 不同松香树脂的红外谱图
Fig. 1 FTIR spectra of different rosin
a. RA; b. HRGE; c. HRPE; d. RMOR

2.2 松香树脂对可分散油悬浮剂物理稳定性的影响

表2显示了松香树脂种类及用量对制剂物理稳定性的影响,并与常用稳定助剂有机膨润土作对比。

表2 松香树脂对可分散油悬浮剂析油率及流动性的影响

Table 2 The effect of resin addition on oil separation ratios and flowability of OD

Subsidence-resistance agent	ω/%	Oil separation ratio/%		Sensuous flowability	Viscosity/(mPa·s)
		14 d at room temperature	14 d at (54 ± 2) °C		
Organobentonite	1	31.6	42.7	+++	49.7
	3	8.6	15.3	++	587.3
	5	1.2	4.6	-	Creaming
RA	10	35.3	48.3	+++	291.9
	15	23.6	27.9	+++	410.7
	20	20.1	24.2	+++	767.2
HRGE	10	15.2	20.1	+++	380.7
	15	13.9	18.4	+++	491.5
	20	10.3	14.2	++	896.8
HRPE	10	12.7	17.3	+++	391.9
	15	11.2	12.5	+++	501.5
	20	8.9	9.5	++	862.4
RMOR	10	8.2	13.4	+++	573.8
	15	3.3	7.2	++	818.1
	20	0.6	1.1	+	1080.8

Note: “+++” represents excellent flowability, “++” good flowability, “+” medium flowability, “-” bad flowability, respectively.

(54 ± 2) °C 热贮 14 d 后各样品的析油率高于常温贮存样品的析油率, 随抗沉降剂添加量的增大, 可分散油悬浮剂的析油率降低。添加量相同时, 不同松香改性树脂对可分散油悬浮剂析油率降低影响的大小顺序为松香改性对特辛基苯酚树脂 > 氢化松香季戊四醇酯 > 氢化松香甘油酯 > 松香酸。因此, 松香改性对特辛基苯酚树脂的加入, 较其它种类树脂更有效提高可分散油悬浮剂的物理稳定性。同时也可以看出, 加成醇的分子链越长, 松香树脂阻碍悬浮药物颗粒沉降的能力越强。当松香改性对特辛基苯酚树脂的添加量达到 20% 时, 可分散油悬浮剂常温和热贮 14 d 的析油率均低于 1.5%, 满足农药悬浮剂的一般要求。松香改性对特辛基苯酚改性树脂添加量为 20% 时, 常温下体系析油率低至 0.6%, 且能保持较好流动性能。而有机膨润土添加量为 5% 时, 热贮析油率尽管为 4.6%, 但流动性较差而影响使用。

2.3 不同种松香树脂对可分散油悬浮剂流变特性的影响

图 2 显示了有机膨润土、松香酸、氢化松香甘油酯、氢化松香季戊四醇酯、松香改性对特辛基苯酚树脂 5 种抗沉降剂对可分散油悬浮剂流变特性(图 2A)和触变特性(图 2B)的影响。其流变曲线经模拟符合 Herschel-Buckley 模型($\tau = \tau_H + K_H D^n$, 式中, τ_H 为屈服值, K_H 为稠度指数, n 为流动指数)模型, 模型认为, 流动指数 $n < 1$, 则体系属于“剪切变稀”的假塑性流体; 流动指数 $n > 1$, 则体系属于“剪切变稠”的胀塑性流体^[15]。线性拟合曲线见图 2C, 流变参数见表 3。

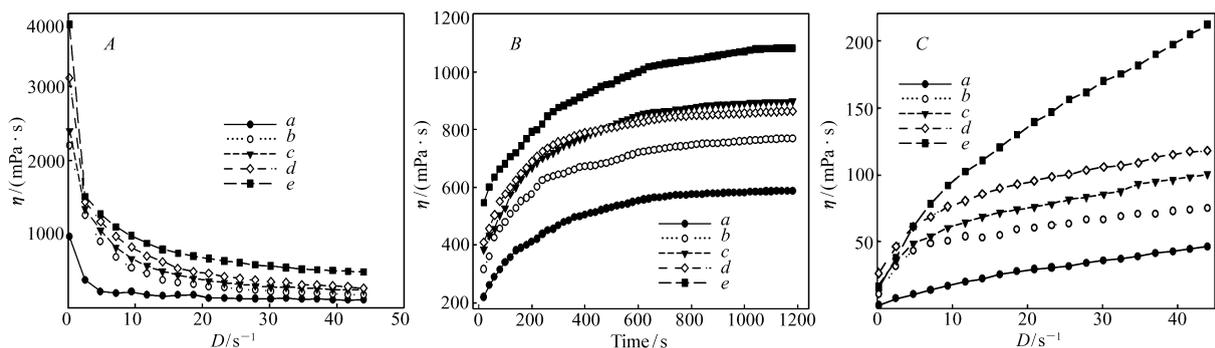


图 2 松香树脂对可分散油悬浮剂剪切粘度(A)、触变特性(B)和流变特性(C)的影响

Fig. 2 Effect of different resins on the viscosity-shear rate curves(A), thixotropic curves(B) and rheological curves(C) of OD
a. 3% Organobentonite; b. 20% RA; c. 20% HRGE; d. 20% HRPE; e. 20% RMOR

表 3 含松香树脂的可分散油悬浮剂的流变参数

Table 3 Rheological parameters for OD with different resin

Subsidence-resistance agent	τ_H /Pa	K_H /(Pa·s ⁿ)	n	R^2
3% Organobentonite	0.61	3.85	0.65	0.998
20% RA	1.16	26.73	0.27	0.991
20% HRGE	1.78	26.26	0.35	0.996
20% HRPE	1.88	36.74	0.31	0.997
20% RMOR	3.46	23.70	0.57	0.999

由图 2A 和 2C 可知, 随着剪切速率的增大, 体系的黏度逐渐减小, 呈剪切稀化状态, 体系为假塑性流体。主要原因在于高速剪切使高分子松香改性树脂体系中, 分子或者颗粒可能发生定向重排^[16], 故体系表现为剪切稀化现象。

由表 3 可知, 同含量下, 以松香为稳定剂的可分散油悬浮剂体系与松香改性树脂为稳定剂的体系流变特性存在较大差异。体系屈服值 τ_H : 松香改性对特辛基苯酚树脂 > 氢化松香季戊四醇酯 > 氢化松香甘油酯 > 松香 > 有机膨润土, 且流动指数 n 较有机膨润土体系降低, 说明体系剪切稀化现象愈加明显, 假塑性增强。这与肖荔人等^[14]的研究具有相似之处, 其认为改性松香不同改性单体对改性树脂的软化点和黏度影响较大, 改性树脂具有较高的剪切稀化敏感性, 随烷基链长的增大, 树脂空间位阻增大, 剪切稀化愈加明显。本研究中, 松香树脂种类不同, 体系黏度变化幅度各异, 表现为体系黏度变化与改性树脂的软化点呈正相关。所以, 分子量大的松香改性树脂提供的空间位阻作用也较大, 假塑性越强, 降低

可分散油悬浮剂体系中农药粒子沉降速度的效果也愈加明显,析油率越低。

由图2B可以看出,加入树脂后,经高速剪切20 min,在相对静置条件下,体系的剪切黏度随着时间的延长而逐渐增大,表明体系具正触变性^[4,17]。在测定的时间范围内,当树脂添加量为20%时,随着测定时间的延长,体系的黏度趋于恒定,而随着树脂软化点的增大,体系的剪切敏感性增强^[14],黏度变化量增大,触变性增强。

软化点与松香改性后的分子大小呈正相关,则说明大分子的松香改性树脂对可分散油悬浮剂的稳定性影响较大。并且,随着树脂软化点的增加,体系的屈服值增大,说明加入松香改性树脂后,改善了体系的结构强度,因此更有利于可分散油悬浮剂体系的稳定。

3 结 论

综上所述,松香改性后,羧基消失,分子链增长,分子间的空间位阻增大,与分散介质的亲和力增强,将其作为触变性材料应用在12.5%氰霜唑·吡唑醚菌酯可分散油悬浮剂中,使油悬浮体系具有一定的正触变性。且随着树脂分子量和添加量的增加,体系的正触变强度增加,屈服值增大,结构强度增加,体系的析油率下降,物理稳定性得到改善。因此,使用松香改性树脂作为改善农药可分散油悬浮剂物理稳定性的助剂具有一定的开发潜力。

参 考 文 献

- [1] Chavan B P, Kadam J R. Effect of Combination of Adjuvants on Liquid Formulations of *Verticillium lecanii*(Zimmertmann) Viegas and Their Efficacy[J]. *J Bio Control*, 2009, 23(1):73-77.
- [2] DU Xuelin, XING Guangyao, REN Aizhi, et al. Study on Control Action of Plant Oil to Cucumber Powdery Mildew[J]. *J Anhui Agric Sci*, 2010, 38(30):16926-16928(in Chinese).
杜学林, 邢光耀, 任爱芝, 等. 植物油乳油对黄瓜白粉病的防治作用[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(30):16926-16928.
- [3] DAI Quan. Development and Research of Vegetable Oil Flowable Concentrate[J]. *Anhui Chem Ind*, 2006, (2):50-51(in Chinese).
戴权. 植物油悬浮剂的研究与开发[J]. *安徽化工*, 2006, (2):50-51.
- [4] ZHU Bingyu, ZHANG Zhengqun, LI Gang, et al. Organic Modified Bentonite 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.
- [5] WANG Haiwei, WANG Honghua, ZHOU Guangyuan, et al. Application of Rosin in Polymer Synthesis[J]. *J Chem Polym Bull*, 2011, (1):51-57(in Chinese).
王海卫, 王红华, 周光远, 等. 松香在聚合物合成中的应用[J]. *高分子通报*, 2011, (1):51-57.
- [6] SUN Dawei, XU Yongxia, HAN Chunrei. Research and Application of Polymer Materials Modified by Rosin[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2013, 32(3):599-603(in Chinese).
孙大卫, 徐永霞, 韩春蕊. 松香改性高分子材料的研究和应用进展[J]. *化工进展*, 2013, 32(3):599-603.
- [7] SHI Hongcui, GUO Xiaoyong, MAO Zuqiu, et al. Preparation and Properties of the Polyurethane Resin Modified by Rosin Glycerin Ester[J]. *Chem Polym Bull*, 2012, 9:71-76(in Chinese).
石红翠, 郭晓勇, 毛祖秋, 等. 松香甘油酯改性聚氨酯树脂的合成及其性能研究[J]. *高分子通报*, 2012, 9:71-76.
- [8] LI Yue, TAN Haizhu, YE Jiangqing. Research on Thermal Stability of Hydrogenated Rosin[J]. *Fine Chem*, 2000, 17(6):352-355(in Chinese).
黎跃, 谭海珠, 叶江青. 氢化松香热稳定性的研究[J]. *精细化工*, 2000, 17(6):352-355.
- [9] LIU Guojie. Discussion on the Application Prospect of Rosin as Renewable Natural Resin in Coatings Industry[J]. *China Coat*, 2013, 28(1):18-23(in Chinese).
刘国杰. 可再生天然树脂—松香在涂料中应用前景探讨[J]. *中国涂料*, 2013, 28(1):18-23.
- [10] WANG Jifu, LIN Mingtao, WANG Chunpeng, et al. Development of Polymerizable Rosin-based Monomer Used for Step Polymerization[J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2009, 25(4):170-174(in Chinese).
王基夫, 林明涛, 王春鹏, 等. 可缩合聚合松香基高分子单体的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(4):170-174.
- [11] LI Renhuan, CHEN Yuanxia, HUANG Kerun, et al. Preparation and Performance Testing of Porous NIPA Series Gels[J]. *Technol Develop Chem Ind*, 2011, 40(3):17-22(in Chinese).

- 李仁焕,陈远霞,黄科润,等. 松香羧基的改性研究及应用概述[J]. 化工技术与开发,2011,40(3):17-22.
- [12] ZHAO Yinfeng, FANG Guizhen, AI Qing, *et al.* Synthesis of Amphoteric Surfactant from Dehydroabietic Acid [J]. *J Northeast Forestry Univ*, 2010, 38(2):87-90 (in Chinese).
赵银凤,方桂珍,艾青,等. 脱氢松香基两性表面活性剂的合成[J]. 东北林业大学学报,2010,38(2):87-90.
- [13] HUA Jie, XU Shengming, ZHANG Qing, *et al.* Preparation of Polymerized Rosin Modified Phenolic Resin [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2007, 23(5):71-75 (in Chinese).
华杰,徐盛明,张清,等. 聚合松香改性酚醛树脂的合成[J]. 高分子材料科学与工程,2007,23(5):71-75.
- [14] XIAO Liren, ZHANG Shengjun, HUANG Baoquan, *et al.* Influence of Different Alkyl-phenol on Performance of the Rosin-modified Phenolic Resin [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2012, 28(10):76-80 (in Chinese).
肖荔人,张胜军,黄宝铨,等. 不同烷基苯酚对松香改性酚醛树脂性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2012,28(10):76-80.
- [15] Kelessidis V C, Maglione R, Tsamantaki C, *et al.* Optimal Determination of Rheological Parameters for Herschel Bulkley Drilling Fluids and Impact on Pressure Drop, Velocity Profiles and Penetration Rates During Drilling [J]. *J Petrol Sci Eng*, 2006, 53:203-224.
- [16] Kimura H, Nakayama Y, Tsuchida A, *et al.* Rheological Properties of Deionized Chinese Ink [J]. *Colloids Surf, B*, 2007, 56(1/2):236-240.
- [17] ZHAI Lili, LU Fusui, XIA Hui, *et al.* Preparation of Dodecyl Sulfonate-layered Double Hydroxides and Influence on Nicosulfuron Oil Flowable Concentrate Rheological Property [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2013, 30(10):1202-1207 (in Chinese).
翟利利,路福绥,夏慧,等. 十二烷基磺酸插层类水滑石的制备及其对烟嘧磺隆油悬浮剂流变性的影响[J]. 应用化学,2013,30(10):1202-1207.

Effects of Different Modified Resin on Physical Stability of Oil Dispersed Pesticides

WANG Kai^a, LI Beixing^a, ZHANG Daxia^{a,b}, LIU Feng^{a*}

(^aKey Laboratory of Pesticide Toxicology & Application Technique;

^bCollege of Plant Protection, Shandong Agricultural University, Taian, Shandong 271018, China)

Abstract Cyazofamid-pyraclostrobin (12.5%) oil dispersion was prepared by using methyloleate as the dispersing medium. The influence of adding hydrogenated rosin glycerin ester (HRGE), hydrogenated rosin pentaerythritol ester (HRPE) and rosin modified 4-tert-octylphenol resin (RMOR) on the physical stability and rheological behavior of the oil dispersion were investigated, respectively. The results of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) indicated that the absorption peak of HRGE, HRPE and RMOR disappeared, meanwhile, the absorption peak of ester group was observed compared with rosin. This indicates that the softening point of different resin increases with the extension of carbon chain in their molecular structures. Moreover, the viscosity and the physical stability of the oil dispersion increase (lower oil separation ratio) with the increasing mass fraction of resin. The rheological tests show that the positive thixotropy is observed for the oil suspension prepared with modified resin. However, the oil suspension prepared with different resins significantly differs in the yield value, presented as RMOR > HRPE > HRGE > RA. The physical stability of different oil suspensions exhibits the same tendency. In conclusion, modified resins are capable of serving as the anti-settling agents in the preparation of oil dispersion of pesticides.

Keywords resin; oil dispersion; rheological characteristics; physical stability