莠灭净悬浮剂物理稳定性

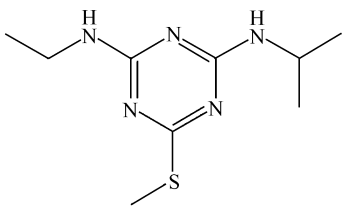
李 慧 路福绥* 王祜英 翟利利 李秀丽
(山东农业大学化学与材料科学学院 泰安 271018)

摘 要 通过颗粒平均粒径测定和形貌表征研究了分散剂种类和用量对莠灭净悬浮剂物理稳定性的影响。结果表明,相同条件下,双子型分散剂马来松香聚氧丙烯-氧乙烯醚磺酸盐(SC-3)可以在农药颗粒表面形成双层吸附,产生双层屏蔽结构,有效阻隔了颗粒与水的接触,抑制了颗粒团聚和奥氏熟化引起的结晶长大。其用量(质量分数)大于 4.0% 时,所制备的莠灭净悬浮剂热贮前后颗粒粒径及形貌基本不变,其结晶长大现象得到有效地抑制,体系物理稳定性较好。

关键词 莠灭净,悬浮剂,平均粒径,奥氏熟化,稳定性
中图分类号:O648 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2012)03-0327-05
DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00158

随着经济水平的提高和人们环保意识的增强,乳油、可湿性粉等一些对环境污染严重的农药剂型将逐渐被淘汰,价格低廉、安全性强、绿色环保的农药悬浮剂越来越受到人们的关注,成为农药新剂型的发展方向之一[1]。农药悬浮剂为多相分散体系,分散相粒径较小,分散相与分散介质间存在巨大的相界面和界面能,属热力学不稳定体系。这种高度分散的多相体系有自发减小界面自由能的趋势,会导致体系发生颗粒聚结变大、沉降析水、稠化结块等分散稳定性问题[2]。另外,具有较高溶解度的农药(>100 mg/L)制备的悬浮剂,还存在奥氏熟化引起的晶体长大现象,即在贮存过程中,由于大小颗粒在水中的溶解度不同,小颗粒逐渐溶解消失,溶质在大颗粒上结晶使其粒径变大[3-4]。Luckham[5]指出解决悬浮剂三大不稳定因素(聚结、沉降和奥氏熟化)最根本、最有效的途径是加入分散剂。选择适当的分散剂,使之吸附在原药颗粒表面,能有效降低体系自由能,通过静电排斥和空间位阻等作用阻止粒子团聚,保持颗粒均匀地分散在水中[6]。同时,分散剂通过在颗粒表面的吸附能大幅度改变表面能,减慢界面层溶解速度,使溶质难以接近颗粒表面,抑制奥氏熟化[7-8]。近年来,关于悬浮剂稳定性的研究较多,主要集中在分层和聚结等问题上,关于奥氏熟化引起的结晶现象的报道较少。

莠灭净(Ametryne)是一种均三氮苯类选择性内吸传导型除草剂,具有高效和低毒等优点,已广泛应用于防治玉米、甘蔗、大豆和胡萝卜田地里的禾本科及阔叶杂草[9],结构式如 Scheme 1 所示。目前,市场上常见的莠灭净剂型为可湿性粉与水分散粒剂[10],悬浮剂产品较为罕见,无相关文献报道,究其原因是莠灭净在水中有较大的溶解度(200 mg/L,20 ℃),制备的悬浮剂易出现奥氏熟化导致的结晶长大现象,物理稳定性遭到破坏。本文在研究了工业中常用的 8 种分散剂对莠灭净悬浮剂分散性能的同时,通过热贮后原药颗粒粒径变化和形貌表征,着重分析了分散剂种类、用量对莠灭净悬浮剂中奥氏熟化程度的影响,探究了抑制结晶长大的机理,以期为具有较高溶解度农药悬浮剂的制备提供理论指导。



Scheme 1 Molecular structure of ametryne

2011-04-18 收稿,2011-07-18 修回
山东省自然科学基金资助项目(ZR2009DM032)
通讯联系人:路福绥,教授; Tel:0538-8213980; Fax:0538-8242251; E-mail:lfs@sdau.edu.cn; 研究方向:应用胶体化学

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

96.5% 莠灭净原药(山东潍坊润丰化工有限公司),苯乙基酚甲醛聚氧乙烯醚(农乳 400#,邢台市蓝天精细化工有限公司),苯乙基酚聚氧乙烯醚磷酸酯(602P,邢台市蓝天精细化工有限公司),烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10,江苏钟山化工有限公司),烷基酚聚氧乙烯醚磷酸酯(OP-10P,江苏钟山化工有限公司),亚甲基二萘磺酸钠(NNO,浙江省上虞市杜浦化工厂),木质素磺酸钙(木钙,新沂市经纬化工有限公司),马来松香聚氧丙烯-氧乙烯醚磺酸盐(SC-3,南京擎宇化工研究有限公司),梳型聚羧酸盐(2700,南京擎宇化工研究有限公司)均为市售工业品,去离子水(自制)。0.1 L 立式砂磨机(沈阳化工研究院);JL-9200 型激光粒度分析仪(山东济南微纳仪器有限公司);ECLIPSE90i 型显微镜(日本 Nikon 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 *悬浮剂的制备* 称取莠灭净 46.42 g 于砂磨容器中,添加不同种类和质量的分散剂,用去离子水补足至 100 g,加入 100 mL 直径为 1 ~ 2 mm 的氧化锆珠,室温下砂磨 4 h,得到质量分数为 44.8% 的莠灭净悬浮剂。

1.2.2 *分散性测定* 参考 GT/T 14825 规定的方法进行。在 250 mL 量筒中加入 249 mL 标准硬水,用注射器取 1 mL 待测样品,从距离量筒水面 5 cm 处滴入水中,观察其分散情况。

1.2.3 *粒径的测定* 使用激光粒度分析仪测定水悬浮剂样品中颗粒的平均粒径(D_{av}/μm),重复测定 3 次,结果取其平均值。

1.2.4 *形貌表征* 取少量莠灭净悬浮液用去离子水稀释后,涂于载玻片上,在高级研究型显微镜下观察其形貌。

2 结果与讨论

2.1 分散剂的选择

在其它实验条件相同的情况下,固定分散剂用量为 4%,所选 8 种常用分散剂制备莠灭净悬浮剂,其实验结果如表 1 所示。由表 1 可见,由 SC-3 制备的莠灭净悬浮剂颗粒的 D_{av} 较小,具有良好的分散性和流动性,热贮((54 ± 2) ℃)14 d 后其 D_{av} 变化最小,体系物理稳定性最好。添加 400#、OP-10、NNO 和木钙制备的悬浮剂初始颗粒较大,分散性较差,热贮后出现了结块。添加 602P、OP-10P、2700 制备的悬浮剂初始粒径较小,热贮后尽管没有结块现象,但是发生了颗粒变大。

表 1 不同分散剂制备的莠灭净悬浮剂的平均粒径及外观状态

Table 1 Average particle sizes and properties of ametryne suspension concentrate prepared with different dispersants

Dispersant	Grinding(4 h)			Heat storage(14 d)
	D_{av}/μm	Fluidity	Dispersity	D_{av}/μm
400#	1.89	√√	△	–
602P	1.30	√√	△△	5.65
OP-10	1.97	√√	△△	–
OP-10P	1.23	√√	△△	6.77
NNO	2.01	√	△	–
SC-3	1.25	√√	△△	1.91
2700	1.35	√√	△△	5.34
Lignosulphonate Calium	2.67	√	△	–

√: poor fluidity; √√: good fluidity; △: poor dispersity; △△: good dispersity; –: agglomeration.

2.2 分散剂种类对莠灭净悬浮剂结晶长大的影响

为了进一步探究颗粒变大的原因,实验中使用高级研究型显微镜对农药颗粒进行形貌表征。以 602P、OP-10P、SC-3 和 2700 作为分散剂制备的莠灭净悬浮剂热贮 14 d 后的形貌如图 1 所示。由图 1 可

见,添加 602P、OP-10P 和 2700 制备的悬浮剂热贮后粒径变大,有明显的结晶长大现象,添加 SC-3 制备的莠灭净悬浮剂热贮 14 d 后的粒径变化较小,无明显的结晶长大现象。莠灭净表面主要表现疏水作用,但因含有—NH,易与水形成氢键和水簇团,所以又表现出一定的亲水性。双子型分散剂 SC-3 中的亲水基团—COO^-、—SO_3^-可通过氢键与农药上的—NH 吸附[11],而朝向外的疏水基团可与溶液中的其它 SC-3 分子疏水基团通过疏水聚集作用继续发生吸附,从而形成双层吸附[12]。双层吸附使得农药颗粒周围形成了 2 个屏蔽层,在固体颗粒与介质间形成"阻隔",能有效地抑制结晶长大现象[13]。此外,2 个双亲分子的离子头基经联结基团通过化学键联接而成,这种结构一方面增强了碳氢链的疏水作用;另一方面,使亲水基间的排斥作用因受化学键限制而大大削弱,促进了分散剂在农药表面的紧密排列[14-15]。致密的吸附层既阻碍了溶解的农药在大颗粒上的析出,同时还阻隔了农药与水的接触,减少了奥氏熟化发生的几率。吕等[16]在研究 C. I. 颜料红 48:2 表面改性时指出松香衍生物类分散剂可以控制颜料晶体粒子的成长,改进与使用介质的相容性、润湿性及分散性。

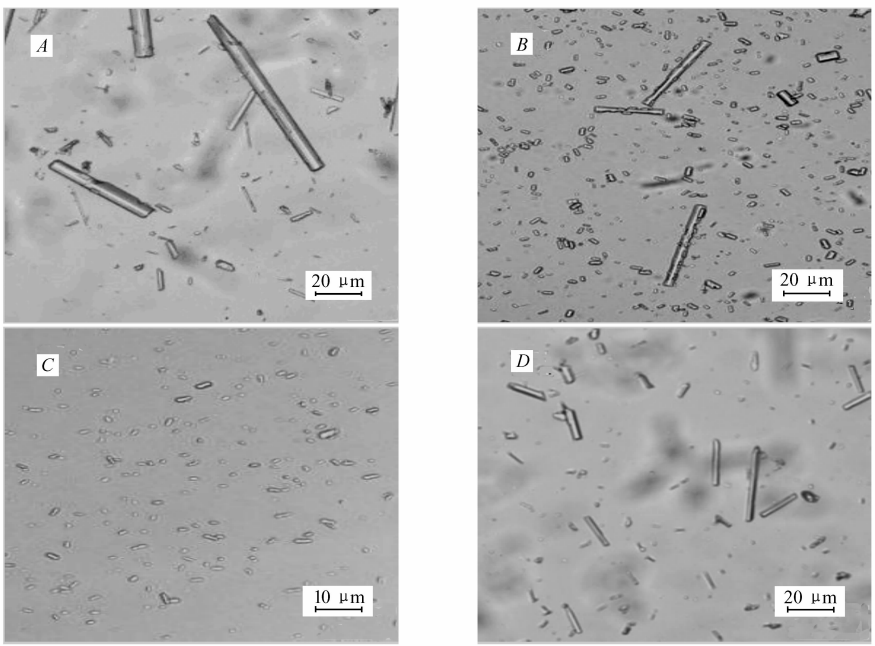


图 1　不同分散剂制备的莠灭净悬浮剂热贮 14 d 的形貌

Fig. 1　Morphologies of ametryne suspension concentrate obtained using different dispersants after 14 days of heat storage

Dispersants: *A*. 602P; *B*. OP-10P; *C*. SC-3; *D*. 2700

相比之下,602P 和 OP-10P 虽然具有良好的润湿分散效果,在农药颗粒表面只形成单层吸附,包覆不完全,在热贮条件下吸附稳定性减弱,部分分散剂会从颗粒表面脱落,小颗粒表面裸露与水接触并不断溶解,大颗粒表面裸露并不断有溶质在其上面结晶析出,导致大颗粒越来越大,最终破坏了悬浮体系的分散稳定性。Knowles[17]在研究农药悬浮剂时指出使用梳型或接枝共聚物作为结晶长大抑制剂是较成功的。但是本实验中使用这种类型的分散剂 2700 未取得理想的抑制效果,其原因可能是 2700 不易形成双层吸附。

2.3　分散剂用量对莠灭净悬浮剂结晶长大的影响

不同 SC-3 用量制备的莠灭净悬浮剂热贮 14 d 后的颗粒形貌变化如图 2 所示。由图 2 可见,添加 3% 和 3.5% SC-3 制备的莠灭净悬浮剂热贮后有明显的结晶长大现象,添加 4% 和 5% 制备的莠灭净悬浮剂热贮后无明显结晶长大。这可能是分散剂用量较小时,颗粒表面包覆不完全,不能形成双层吸附,固体颗粒裸露部位与水接触,因奥氏熟化造成结晶长大;SC-3 用量大于 4% 时,分散剂 SC-3 在固体颗粒表面形成双层吸附,双层屏蔽结构有效阻隔了颗粒与水的接触,抑制了奥氏熟化现象的发生。

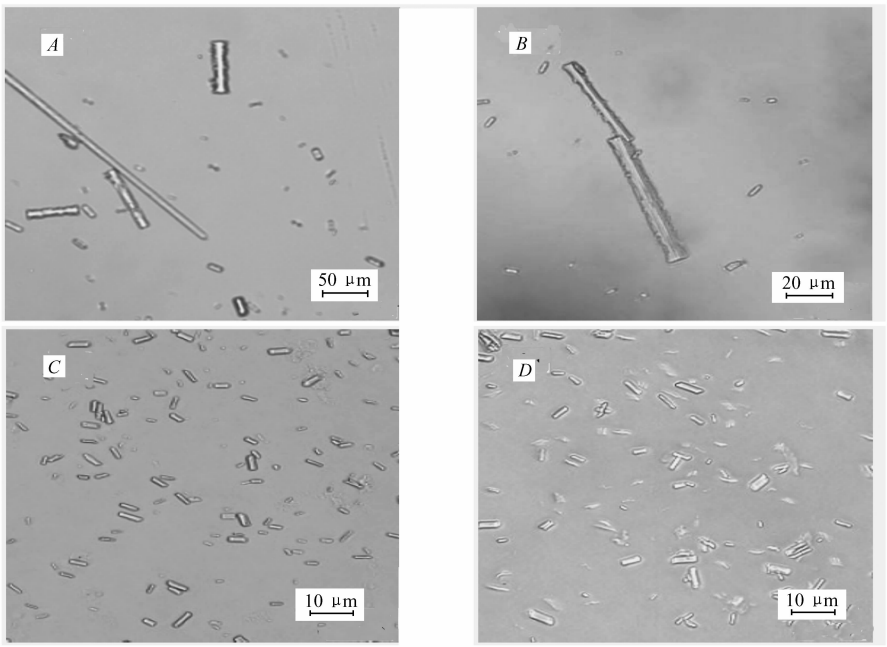


图 2 不同 SC-3 用量制备的莠灭净悬浮剂的颗粒形貌

Fig. 2 Morphologies of ametryne suspension concentrates obtained using different mass fraction of SC-3

Mass fraction of SC-3/%: *A*. 3; *B*. 3.5; *C*. 4; *D*. 5

3 结 论

分散剂种类对莠灭净悬浮剂物理稳定性有明显影响,双子型分散剂马来松香聚氧丙烯-氧乙烯醚磺酸盐(SC-3)能防止颗粒聚结,抑制固体颗粒结晶长大的效果明显。SC-3 用量大于 4% 时,热贮前后莠灭净悬浮剂颗粒粒径基本不变,其奥氏熟化导致的结晶长大能得到有效地抑制,体系物理稳定性较好。

参 考 文 献

[1] LI Weixiong. Application Prospects of Pesticide Suspension Concentrates[J]. *Guangdong Agric Sci*, 2007, **6**: 63-65 (in Chinese).
李伟雄. 农药剂型悬浮剂及其应用前景[J]. 广东农业科学, 2007, **6**: 63-65.

[2] FENG Jianguo, LU Fusui, LI Ming, *et al*. Stability of Suspension Solution and Development of Suspension Concentrate Products[J]. *Agrochem Res Appl*, 2009, **13**(3): 12-19(in Chinese).
冯建国,路福绥,李明,等. 悬浮液的稳定性与农药水悬浮剂研究开发现状[J]. 农药研究与应用, 2009, **13**(3): 12-19.

[3] CHENG Jiazhuang. Control of Physical Stability of Pesticide Suspension Concentrate[J]. *Guangzhou Chem Ind Technol*, 2006, **34**(6): 4-5(in Chinese).
成家壮. 农药悬浮剂物理稳定性的控制[J]. 广州化工, 2006, **34**(6): 4-5.

[4] LU Fusui. Physical Stability of Pesticide Suspension Concentrate[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] Luckham P F. The Physical Stability of Suspension Concentrates with Particular Reference to Pharmaceutical and Pesticide Formulations [J]. *Pestic Sci*, 1989, **25**: 25-34.

[6] SHEN Juan, HUANG Qiliang, SHE Dongmei, *et al*. Research Progress on the Agricultural Surfactants. Pesticide, 2007, **46**(12): 806-809(in Chinese).
沈娟,黄啟良,折东梅,等. 农药用表面活性剂的研究进展[J]. 农药, 2007, **46**(12): 806-809.

[7] Izquierdo P, Esquena J, Tadros Th F, *et al*. Formation and Stability of Nano-Emulsions Prepared Using the Phase Inversion Temperature Method[J]. *Langmuir*, 2002, **18**(1): 26-30.

[8] WANG Yu, LUO Daquan. Advances and Prospects of Pesticide Suspension Concentrate[J]. *Guangxi Trop Agric*, 2008, **1**: 21-23(in Chinese).
王郁,罗大全. 农药悬浮剂发展现状与展望[J]. 广西热带农业, 2008, **1**: 21-23.

[9] DONG Fengshou, ZHENG Yongquan, YAO Jianren, *et al*. Residue Dynamics of Ametryn 80% WP in Corn and Soil[J]. *J Agro-Environ Sci*, 2006, **25**: 586-589 (in Chinese).
董丰收,郑永权,姚建仁,等. 莠灭净 80% 可湿性粉剂在玉米和土壤中残留行为研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, **25**: 586-589

[10] LI Wanmei, LAI Huqin, GE Zhonghua, *et al*. Study on the Formulation of 80% Ametryne Water Dispersible Granu[J]. *Pesticide*, 2007, **46**(3): 168-172 (in Chinese).
李万梅,来虎钦,葛忠华,等. 80% 莠灭净水分散粒剂的配方[J]. 农药, 2007, **46**(3): 168-172.

[11] ZHUANG Zhanxing, LU Fusui, CHEN Tiantian, *et al*. Adsorption Properties of MOTAS Dispersant on the Interface of Hexaflumuron Particles[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2009, **30**(2): 332-336 (in Chinese).
庄占兴,路福绥,陈甜甜,等. 苯乙烯丙烯酸共聚物分散剂在氟铃脲颗粒界面的吸附性能[J]. 高等学校化学学报, 2009, **30**(2): 332-336.

[12] ZOU Lizhuang, ZHU Shuquan, WANG Xiaoling, *et al*. Interaction between Different CWS Dispersants and Coal[J]. *J Fuel Chem*, 2006, **34**(1): 10-13 (in Chinese).
邹立壮,朱书全,王晓玲,等. 不同水煤浆分散剂与煤之间的相互作用规律研究[J]. 燃料化学学报, 2006, **34**(1): 10-13.

[13] LENG Yang, ZHONG Sulin, WU Jianlan, *et al*. The Restraints of Molecule Combination Phenomenon and the Research, Development, Application of Multi-layers Static Shield System in High Concentrated Water-based Suspension Pesticide Formulations[J]. *World Pestic*, 2005, **27**(5): 32-34 (in Chinese).
冷阳,仲苏林,吴建兰,等. 高浓度农药水悬浮体系中分子长大现象的抑制和多层静电屏蔽系统的研究开发及应用[J]. 世界农药, 2005, **27**(5): 32-34.

[14] YAO Zhigang, LI Ganzuo, DONG Fenglan, *et al*. Progress in Synthesis in Gemini Surfactants[J]. *Prog Chem*, 2005, **19**(7): 60-63 (in Chinese).
姚志钢,李干佐,董凤兰,等. Gemini 表面活性剂合成进展[J]. 化学进展, 2005, **19**(7): 60-63.

[15] Zana R Dimeric (Gemini) Surfactants: Effect of the Spacer Group on the Association Behavior in Aqueous Solution[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2002, **248**(2): 203-220.

[16] LV Dongjun, WANG Shirong. Modification of C. I. Pigment Red 48:2[J]. *Chem Ind Eng*, 2005, **22**(3): 197-201 (in Chinese).
吕东军,王世荣. C.I. 颜料红 48:2 的改性[J]. 化学工业与工程, 2005, **22**(3): 197-201.

[17] Knowles A. Trends in Pesticide Formulations[M]. London: PJB Publications Ltd, 2001: 45-68.

Physical Stability of Ametryne Suspension Concentrate

LI Hui, LU Fusui*, WANG Huying, ZHAI Lili, LI Xiuli
(*College of Chemistry and Materials Science, Shandong Agricultural University, Tai'an* 271018, *China*)

Abstract Effects of dispersants and mass fraction on the physical stability of ametryne suspension concentrate were studied by the average particle size measurement and morphology characterization. The results showed that maleic rosin-polyoxypropylene-polyoxyethylene ether sulfonate (SC-3) formed double-layer adsorption on the surface layer of pesticide, resulting in two-layer static shield system. This system could effectively prevent the particles and water from contacting with each other, inhibiting particle agglomeration and crystal growth by Ostwald ripening. The average particle size and the particle morphology changed little after heat storage due to the restraint of crystal growth. The best physical stability was achieved when the dosage of SC-3 was over 4%.

Keywords ametryne, suspension concentrate, average particle size, Ostwald ripening, stability