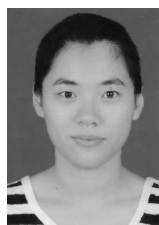


文章编号:1673-9981(2019)02-0133-05

40%氟虫酰胺悬浮剂的研制^{*}

黄雪萍, 蒋殿君, 陈维洪, 范小英

广东省工业技术成果转化推广中心, 广东 广州 510650



摘要:为研制高性能40%氟虫酰胺悬浮剂,采用流点法对氟虫酰胺悬浮剂的润湿分散剂进行了初筛,利用黏度法确定了润湿分散剂的最佳用量.制得40%氟虫酰胺悬浮剂各组分的质量分数为:氟虫酰胺40%、润湿分散剂 $[m(\text{TG-199A}):m(\text{TG-100})=2:1]$ 5%、乙二醇5%、黄原胶0.05%、硅酸镁铝1%、有机硅消泡剂+防腐剂0.2%、水余量.该制剂的稳定性、倾倒性、pH值6.0~7.0、黏度537 mPa·s及粒径 $w(1\sim 5\mu\text{m})\geq 90\%$ 等指标符合农药悬浮剂制剂检测标准的要求.

关键词:氟虫酰胺;悬浮剂;配方

中图分类号: TQ457.2

文献标识码: A

氟虫酰胺是日本农药公司和拜耳联合开发的新型杀虫剂,主要用于蔬菜、水果、水稻和棉花防治鳞翅目害虫.该药不仅对成虫和幼虫有优良的活性,而且作用速度快、持效期长,与传统杀虫剂无交互抗性.氟虫酰胺不同于传统杀虫剂,为鱼尼丁受体激活剂.使用氟虫酰胺后,鳞翅目幼虫的典型症状是身体逐渐萎缩,相似的症状可以在经鱼尼丁处理后的害虫身上看到.鱼尼丁是一个钙离子释放通道的调节器,钙离子释放通道在肌肉收缩中充当关键的作用,这表明杀虫剂氟虫酰胺作用过程中涉及到象鱼尼丁这样敏感的钙离子释放通道机制^[1-2].

到目前为止,系统性论述研制高含量氟虫酰胺悬浮剂配方的文献还未见报道,本研究旨在研制一种高含量氟虫酰胺环保型水基化制剂——悬浮剂.先采用流点法对润湿分散剂进行初筛,再通过黏度法确定最佳润湿分散剂体系和用量,最后结合热贮前后制剂的稳定性、悬浮率等物化参数的变化确定最佳配方,制得分散稳定性高的40%氟虫酰胺悬浮剂.

1 试验部分

1.1 仪器及试剂

仪器:0.01 g电子天平(美国双杰兄弟有限公司)、电子恒温培养箱(上海泸南科学仪器联营厂)、冰箱(美的制冷家电集团)、OMCC(欧美克)DP-02喷雾粒度分析仪、卧式砂磨机(上海儒特机电设备有限公司).

试剂:95%氟虫酰胺(拜耳作物科学中国有限公司);十二烷基硫酸钠(K12,97%,广州市立南化工有限公司);NNO(上虞浙创化工有限公司);乙二醇;黄原胶(淄博中轩生化公司);烷基萘磺酸盐缩聚物(DAXAD19,美国GEO);分散剂D425(美国阿克苏);分散剂4894(美国亨斯迈);分散剂85A(美德维实伟克公司),分散剂SC3(日本竹本油脂株式会社),农乳602号、农乳700号、农乳BY110、木质素磺酸钙(邢台蓝天精细化工股份有限公司);TG-199A,TG-100(质量分数 $\geq 88\%$,广东省科学院工业技术育成中心);硅酸镁铝.

收稿日期:2018-09-29

^{*} 基金项目:广东省科技项目(2017A070701024)

作者简介:黄雪萍(1983-),女,广东河源人,硕士,工程师,主要从事表面活性的研究.

1.2 制备方法

将氟虫酰胺原药预粉碎后,与润湿分散剂、增稠剂、防冻剂、消泡剂和水等按一定比例混合,然后放入立式砂磨机在 2000 r/min 下研磨 40 min,粒径达 1~5 μm,经过滤制得氟虫酰胺悬浮剂成品。

2 试验结果与讨论

2.1 流点法筛选润湿分散剂

用流点法^[8]对国内外一系列不同类型的润湿分散剂的流点进行测试。将四氟虫酰胺原药粉碎到一定细度存放于广口瓶中密封保存备用。将各润湿分

散剂分别配成体积分数 5%的水溶液,振荡溶解后存放于容量瓶中备用。用电子天平称重 50 mL 小烧杯并记录小烧杯的质量后,向小烧杯内加入 5.000 g 已粉碎的原药,再用滴管慢慢将 5%润湿分散剂水溶液滴加到装有原药的小烧杯中,其间用玻璃棒不断搅拌使其成为浆状物,直至液滴可以从玻璃棒上自由滴下为止,记录滴加润湿分散剂水溶液的质量(精确至 0.0001 g),重复 3 次,取平均值。各种润湿分散剂对氟虫酰胺的流点列于表 1,其计算公式如式(1)。

润湿分散剂对

=

滴加 5%分散剂水溶液的体积

(1)

原药的流点

原药的质量

表 1 不同润湿分散剂的流点
Table 1 The flow points of different wetting dispersants

| 分散剂 | 流点/(mL·g ⁻¹) | 分散剂 | 流点/(mL·g ⁻¹) | 分散剂 | 流点/(mL·g ⁻¹) |
|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|
| 分散剂 NNO | 0.7233 | 木质素磺酸钠 | 0.7168 | 分散剂 4894 | 0.5268 |
| 分散剂 D425 | 0.4869 | 农乳 602 号 | 0.5296 | 木质素磺酸钙 | 0.7683 |
| 分散剂 SC3 | 0.4265 | 农乳 700 号 | 1.1021 | TG-199A | 0.4372 |
| 分散剂 85A | 0.5189 | 农乳 BY110 | 1.0676 | TG-100 | 0.4581 |

流点的高低与润湿分散剂的活性和固体物的细度有关。润湿分散剂与原药理化性质匹配时,分散剂活性越高,流点越低;固体原药越细,流点越高^[4]。因此,对同一种农药,润湿分散剂对其性能越优,所对应的流点则越低。表 1 显示,分散剂 SC3、TG-199A 和 TG-100 的流点均较低,可作为进一步试验材料。

2.1.1 润湿分散剂的确定及优化

研制的氟虫酰胺悬浮剂中氟虫酰胺质量分数达 40%,若润湿分散剂选择不合适,悬浮剂的黏度会较大,甚至出现奥氏熟化现象,因此选择合适的润湿分散剂非常重要。由于润湿分散剂种类和结构不同,通

常会表现出多重性能,比如分散性、润湿性、乳化性等。在配方的实际研制中,不同助剂的润湿分散性能各有不同,有的偏分散性,有的偏润湿性^[5]。根据表面活性剂的协同效应理论,将助剂进行复配通常具有用量少、分散稳定性能好等优点。按制备方法添加润湿分散剂的质量分数为 4%,防冻剂乙二醇的质量分数为 5%,在 2000 r/min 下将所有配料研磨 40 min 后取出装入安瓿瓶中,置于(54±2)℃烘箱中热贮 14 d。所研制的氟虫酰胺悬浮剂热贮后的性能指标列于表 2。

表 2 润湿分散剂不同时悬浮剂的性能指标
Table 2 Performance index of suspension agents with different wetting dispersants

| 序号 | 润湿分散剂 | 热贮后悬浮剂性能指标 | | | | |
|----|--------------------|------------|------|-------|-------|-----|
| | | 析水率/% | 絮凝现象 | 悬浮率/% | 粒径/μm | 倾倒性 |
| 1 | SC3 | 7 | 无 | 94.56 | 3.62 | 合格 |
| 2 | TG-199A | 9 | 无 | 98.26 | 3.71 | 合格 |
| 3 | TG-100 | 12 | 有 | 83.59 | 6.27 | 合格 |
| 4 | SC3+TG-100 | 3 | 无 | 95.64 | 3.36 | 合格 |
| 5 | 万方数据TG-199A+TG-100 | 1 | 无 | 98.71 | 3.18 | 合格 |

由表 2 可知,添加一种润湿分散剂的悬乳剂的热贮稳定性较差,悬浮率较低;添加复配助剂的悬浮剂热贮稳定性较好,其中 5 号的性能指标最好.对 5 号润湿分散剂进一步复配优化,试验结果列于表 3.

表 3 润湿分散剂复配比不同时悬浮剂的性能指标
Table 3 Performance index of suspension agent with different mixture ratio of wetting dispersant

| 序号 | 润湿分散剂 $m(\text{TG-199A}):m(\text{TG-100})$ | 热贮后悬浮剂性能指标 | | | | |
|----|---|------------|------|-------|-------------------|-----|
| | | 析水率/% | 絮凝现象 | 悬浮率/% | 粒径/ μm | 倾向性 |
| 1 | 3:1 | 0 | 无 | 98.11 | 3.76 | 合格 |
| 2 | 2:1 | 0 | 无 | 98.26 | 3.04 | 合格 |
| 3 | 1:1 | 1 | 无 | 97.43 | 3.18 | 合格 |
| 4 | 1:2 | 3 | 无 | 95.94 | 4.13 | 合格 |
| 5 | 1:3 | 6 | 无 | 95.14 | 5.27 | 合格 |

由表 3 可知,当 TG-199A 与 TG-100 质量比为 2:1 复配时,制得的悬浮剂的性能指标最优.

2.1.2 润湿分散剂的用量

润湿分散剂通过吸附在原药颗粒表面,降低原药颗粒的界面能,产生静电斥力和空间位阻,从而使体系保持稳定.当润湿分散剂用量较少时,吸附在原药颗粒表面的分散剂不饱和,分散效果较差,黏度较大.当吸附达到饱和后,若继续增加润湿分散剂的用量,过量的润湿分散剂会相互缠结,造成体系黏度增加,反而不利于分散,因此需确定润湿分散剂的最佳用量^[5-6].在氟虫酰胺原药和防冻剂用量一定的条件下,添加润湿分散剂质量分数分别为 2%,3%,4%,5%时制备氟虫酰胺悬浮剂,并用流变仪测其固定剪切黏度.润湿分散剂添加量对氟虫酰胺悬浮剂黏度的影响如图 1 所示.

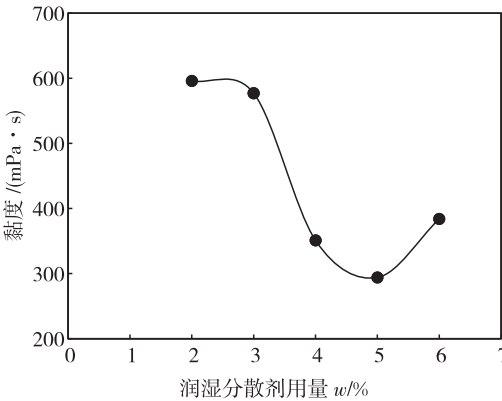


图 1 润湿分散剂用量对氟虫酰胺悬浮剂黏度的影响
Fig. 1 Effect of wetting dispersant dosage on viscosity of fluoro-fenamide suspension agent
万方数据

由图 1 可知,当润湿分散剂添加质量分数为 5%时,黏度最低,故确定润湿分散剂最佳添加质量分数为 5.0%.

2.2 增稠剂的选择

根据经验,悬浮剂的黏度在 400~600 mPa·s 时,稳定性最优.为使该悬浮剂的黏度达到合适区间,本研究在研制 40%氟虫酰胺悬乳剂过程中添加增稠剂,另外还添加消泡剂和防腐剂.选择黄原胶和硅酸镁铝两种增稠剂组合的方式进行试验,最终确定添加黄原胶的质量分数为 0.05%,硅酸镁铝的质量分数为 1%.

2.3 低温稳定性与热贮稳定性

根据国家标准 GB/T19137-2003 农药低温稳定性测定方法和 GB/T 19136-2003 农药热贮稳定性测定方法,将所制得的氟虫酰胺悬浮剂进行冷热贮测试,其性能指标列于表 4.

表 4 冷热贮对悬浮剂的影响
Table 4 The effect of cold and heat storage on suspension agent

| | 粒径/ μm | 分解率/% | 悬浮率/% | 倾向性 |
|-----|-------------------|-------|-------|-----|
| 贮前 | 3.04 | | 98.26 | 优 |
| 冷贮后 | 3.22 | 0.37 | 98.05 | 优 |
| 热贮后 | 4.17 | 1.73 | 97.87 | 优 |

由表 4 可知,经冷热贮后,悬浮剂的粒径、分解率均稍有增大,悬浮率虽稍有降低但仍保持在 98%左右,各项指标均符合悬浮剂的要求.

2.4 产品技术指标的确定和最佳配方

经过试验,确定制得 40%氟虫酰胺悬浮剂的最

佳配方列于表 5,其性能指标列于表 6. 由表 6 可知, 药悬浮剂制剂检测标准的要求. 制得的 40%氟虫酰胺悬浮剂的性能指标达到了农

表 5 40%氟虫酰胺悬浮剂的最佳配方
Table 5 The optimized formula of 40% flubendiamide suspension agent

| 材 料 | 添加质量分数/% | 材 料 | 添加质量分数/% |
|------|----------|---|----------|
| 氟虫酰胺 | 40 | 润湿分散剂[$m(\text{TG-199A}):m(\text{TG-100})=2:1$] | 5 |
| 乙二醇 | 5 | 黄原胶 | 0.05 |
| 硅酸镁铝 | 1 | 有机硅消泡剂+防腐剂 | 0.2 |
| 水 | 余量 | | |

表 6 40%氟虫酰胺悬浮剂的性能指标
Table 6 The specifications of 40% flubendiamide suspension agent

| 项 目 | 指 标 | 项 目 | 指 标 |
|----------------------------------|-------------|---|-------------|
| 外观 | 白色可流动液体 | 筛析(通过 75 μm 试验筛) | $\geq 99\%$ |
| 分散性(GB/T 32775-2016) | 优 | 倾倒性(GB/T 31737-2015) | 合格 |
| pH(GD/T6368-2008) | 6.0~7.0 | 热贮稳定性[(54 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$,14d] | 合格 |
| 黏度/($\text{mPa}\cdot\text{s}$) | 530~560 | 冷贮稳定性[0 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$,7d] | 合格 |
| 粒径(1~5 μm) | $\geq 90\%$ | 热贮分解率/% | < 5% |
| 悬浮率(GB/T 14825-2006) | 98.2% | | |

3 结 论

通过流点法对润湿分散剂进行初筛,选用复配润湿分散剂研制 40%氟虫酰胺悬浮剂,通过黏度法确定润湿分散剂的最佳用量. 制得 40%氟虫酰胺悬浮剂的最佳配方(质量分数)为:氟虫酰胺 40%、润湿分散剂[$m(\text{TG-199A}):m(\text{TG-100})=2:1$]5%、乙二醇 5%、黄原胶 0.05%、硅酸镁铝 1%、有机硅消泡剂+防腐剂 0.2%、水余量. 该制剂的稳定性、倾倒性均合格; $w(1\sim 5\mu\text{m})\geq 90\%$,符合悬浮剂对粒径的要求,粒子分布集中;pH 值 6.0~7.0,黏度 537 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,标准硬水悬浮率不低于 98%,各项指标均符合农药悬浮剂制剂检测标准的要求.

参考文献:

[1] NISHIMATSU T,HIROOKA T. Flubendiamide-a new insecticide for controlling epidop-terous pests[C]//Brit Crop Prot Council.Proceedings of the BCPC International Congress-Crop Science &Technology. Glasgow: Brit Crop Prot Council,2005:57-63.

[2] 李洋,李森,柴宝山,等. 新型杀虫剂氟虫酰胺[J]. 农药, 2006,45 (10):697-699.

[3] 武步华,路福绥,薛背背,等. 10%氟啶脲悬浮剂润湿分散剂的筛选[J]. 山东农药大学学报:自然科学版,2011, 42(2):259-262.

[4] 孙倩,叶进刚,吴志杰,等. 吡蚜酮·噻虫嗪 30%悬浮剂配方的研究[J]. 农药科学与管理,2013,34(8):25-27.

[5] 李刚,王强. 50%烯酰吗啉悬浮剂的研制[J]. 农药研究与应用,2012,16(2):6-9.

[6] 庄占兴,路福绥,陈甜甜,等. 聚合物分散剂对氟铃脲悬浮剂流变性质的影响[J]. 应用化学,2010,27(4): 470-473.

(下转第 141 页)

Effect of stripping powder concentration and pH value on the process of removing WC-Ni coating by electrochemical method

KANG Zhongming,ZHU Xiagao,CHEN Zhikun,LI Fuqiu

Guangdong Institute of New Materials, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650,China

Abstract: For the residual coatings of the rework parts and unqualified coatings in production must be removed before it can be re-sprayed. In order to effectively remove the coating without destroying the substrate, the WC-Ni coating on the surface of 45 steel was removed by electrochemical method. The effect of stripping powder concentration and pH value of solution on the coating removal rate and the corrosion of the substrate was studied. The process conditions optimized as follows:pH 11-12, stripping powder concentration (mainly composed of sodium citrate and sodium carbonate) 0.25kg/L. The electrochemical process can effectively remove the tungsten carbide-nickel coating on the surface of steel substrate, and does not affect the steel substrate.

Key words: tungsten carbide;nickel;removal;coating



(上接第 136 页)

Preparation of 40% flubendiamide suspension agent

HUANG Xueping, JIANG Dianjun, CHEN Weihong, FAN Xiaoying

Industrial Technology Incubation Center,Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650,China

Abstract: In order to develop high performance 40% flubendiamide suspension agent, the wetting dispersant of flubendiamide suspension agent was screened by flowing point method. The optimum dosage of wetting dispersant was determined by viscosity method. The optimum mass fraction of each component of flubendiamide (40%), dispersing agent $m(\text{TG-199A}) : m(\text{TG-100}) = 2 : 1$ (5%), ethylene glycol(5%), xanthan gum (0.05%), magnesium silicate aluminum (1%), silicone defoamer + antiseptic (0.2%), the balance of water. The stability, dumping, pH 6.0~7.0, viscosity 537 mPa · s and particle size $w(1 \sim 5\mu\text{m}) \geq 90\%$ of the preparation meet the requirements of the testing standard for pesticide suspension agents.

Key words: flubendiamide; supension agent; formula