

丁草胺微乳液的研究

杨召, 王军, 李刚森 (河南省表面科学重点实验室, 郑州轻工业学院, 河南郑州 450002)

摘要 [目的] 研制丁草胺微乳液以用于开发农药新剂型。[方法] 采用AT法绘制拟三元相图, 确定丁草胺微乳液的配方。通过电导率测定, 明确了丁草胺-乳化剂-水三元体系中乳液区的W/O、O/W类型, 并探讨微乳剂配制过程中的相行为变化。[结果] 丁草胺微乳液的稀释稳定性、冷冻稳定性、热贮稳定性、经时稳定性、密度和黏度均符合要求, 表明所研制的丁草胺质量完全合格, 密度随温度升高线性减少, 黏度随温度变化情况符合Andrade方程。[结论] 该研究结果将有助于将丁草胺微乳液应用于农药剂型的研发。

关键词 丁草胺; 微乳剂; 稳定性; 密度; 黏度

中图分类号 S482 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)33-14386-03

Study on the Butachlor Microemulsion

YANG Xuzhao et al (Henan Provincial Key Lab of Surface and Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, Henan 450002)

Abstract [Objective] The properties of butachlor microemulsion were studied for developing a new formulation of new pesticides. [Method] AT method was used to draw pseudo-ternary phase diagram to confirm the formulation of butachlor microemulsion. Through the determination of electrical conductivity, the W/O and O/W type in microemulsion region of butachlor/emulsifier/water system were confirmed and the change of phase behavior during preparation process was discussed. [Result] The dilution stability, low temperature stability, heat stability, ageing stability, density and viscosity of butachlor microemulsion met the requirement of the experiment, which demonstrated the qualified quality of butachlor. The density showed decreases linearly with the increase of temperature and the change of viscosity with temperature change accorded with Andrade equation. [Conclusion] The research was helpful to the application of butachlor microemulsion in pesticide formulation.

Key Words Butachlor; Emulsifiers; Stability; Density; Viscosity

农药作为主要农资产品, 是人类防治农林病、虫、草、鼠等害的主要手段, 已广泛应用于农业生产, 对保证农业的增产增收起着非常重要的作用。在相当长的时期内, 农药将起着不可取代的作用^[1-2]。目前, 我国的农药剂型比较落后, 剂型比较单一, 乳油和可湿性粉剂两者占总制剂量的70%和80%, 原药与剂型的比例约为1:6, 而发达国家则约为1:30。显然, 这远不能适应当今农业生产的发展, 尤其农产品结构调整对农药需求的变化, 在很大程度上亦影响农药产品的市场推广和使用寿命。同时, 占总产量50%~60%的乳油每年要耗费大约25万t有机溶剂, 造成石油资源的大量浪费, 且严重污染环境。并且由于溶剂的可燃性, 在运输、贮藏及容器的选择上也受到限制。因此, 农药新剂型的开发成为我国农药当前迫切需要技术创新的重要领域, 而几乎不使用或少使用有机溶剂, 以水为基质的微乳剂正受到广泛重视^[1-3]。

微乳液是两种不互相溶的液体(水和油)在表面活性剂和助表面活性剂存在下, 自发形成的热力学稳定的、各向同性的、外观透明或半透明的分散体系。在水基化的农药新剂型中微乳剂具有明显的优势: 液滴细微, 促进向动植物组织内部渗透; 稳定性好; 高的传递效率; 安全性; 经济性; 易加工和生产; 清洁生产^[4]。国内学者对一些农药品种已经进行了微乳剂的研究^[5-8], 如甲氰菊酯、高效氯氰菊酯、阿维菌素、乙草胺等。笔者研究了丁草胺微乳液配制及其质量、密度、黏度等条件, 以期对丁草胺微乳液的研发有所帮助。

1 材料与方 法

1.1 试剂和仪器 丁草胺, 92wt%, 购于山东滨州农药厂; 阴离子乳化剂(99wt%), 自制; 非离子表面活性剂(100wt%), 购于辽阳奥克精细化工有限公司; 丁醇(分析纯) 购于北京化

工厂。DDS-12A型电导率仪, 购于上海大普仪器有限公司。JA5002型电子天平, 购于上海精天电子仪器有限公司; 乌氏黏度计, 自制, $r=0.5$ mm; 比重瓶, 5 ml。

1.2 拟三元相图的绘制 采用混合制剂法(以下简称AT法)进行。将离子型表面活性剂、助表面活性剂和农药按一定比例混合所得溶液称为A, 把非离子型表面活性剂、助表面活性剂和农药的混合比例进行混合所得称为T。将A和T分别按照质量比为9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9混合, 逐滴加入去离子水, 边加边搅拌, 直到体系变为澄清透明为止, 记下微乳液形成时的各组分的用量, 绘出拟三元相图。

1.3 电导率的测定 按一定质量比混合油水两相, 然后再加入一定量的去离子水并混合均匀后测定电导率, 用一定量的水稀释后再测定下一个混合状态点。

1.4 微乳液稳定性的研究 检验所配农药是否为微乳剂通常要进行下列理化性能指标的检验或稳定性测试。稀释液稳定性: 用342 ng/L的标准硬水将微乳农药样品稀释1000倍, 在30℃静置30 min, 稀释液保持透明状态, 无油状物悬浮或固体沉淀。冷冻稳定性: 将样品在-15℃冷冻12 h, 并在室温下融化, 检验微乳剂是否能形成透明流体, 是否有固体形成, 能否恢复原状。热贮稳定性: 采用在(54±2)℃下储存14 d以测试农药制剂的热稳定性。经时稳定性: 在(-5~40)℃下, 放置1~2年, 观察经时变化情况, 记录微乳液是否有结晶、混浊和沉淀现象。

1.5 微乳液密度和黏度的测定 密度测量采取容量瓶法测5次测量取平均值; 黏度采用乌氏黏度计法测定。

2 结果与讨论

2.1 丁草胺微乳剂配方的选择 分别配制阴离子乳化剂-正丁醇-丁草胺比例为5:3:2、4:4:3和4:3:3的混合体系A, 以及非离子表面活性剂-正丁醇-丁草胺比例为5:3:2、4:4:3和4:3:3的混合体系T, 以下称为532、443、433。所得拟三元相图如图1所示。

基金项目 河南省高校杰出科研人才创新工程项目(2004KYCX010)。

作者简介 杨召(1978-), 男, 河南汝州人, 硕士, 讲师, 主要从事精细化工方面的研究。

收稿日期 2008-09-04

从图1可知,433和532比例中T和水混合均处于微乳区,443比例中T和水混合均有一小部分乳液区,532的乳液区比其他2个比例的要小,3个图中透明的区域占相图中很大的面积,而且乳液区不连续。(a)和(b)相比较,在助表面活性剂(正丁醇)加入质量不变的情况下,随着离子型表面活性剂及非离子型表面活性剂加入质量增加微乳液中的微乳区也在增大;随着农药加入质量减小微乳液中微乳区增大。

(b)和(c)比较,在加入相同质量农药、离子型表面活性剂及非离子型表面活性剂的情况下,随着助表面活性剂(正丁醇)的加入质量的增加微乳液中微乳区增大。(a)和(c)相比较,农药和助表面活性剂的加入量小微乳区大,离子型表面活性剂及非离子型表面活性剂加入量多微乳区大。图1中3个图之间比较表明,532配方优于另外2个。

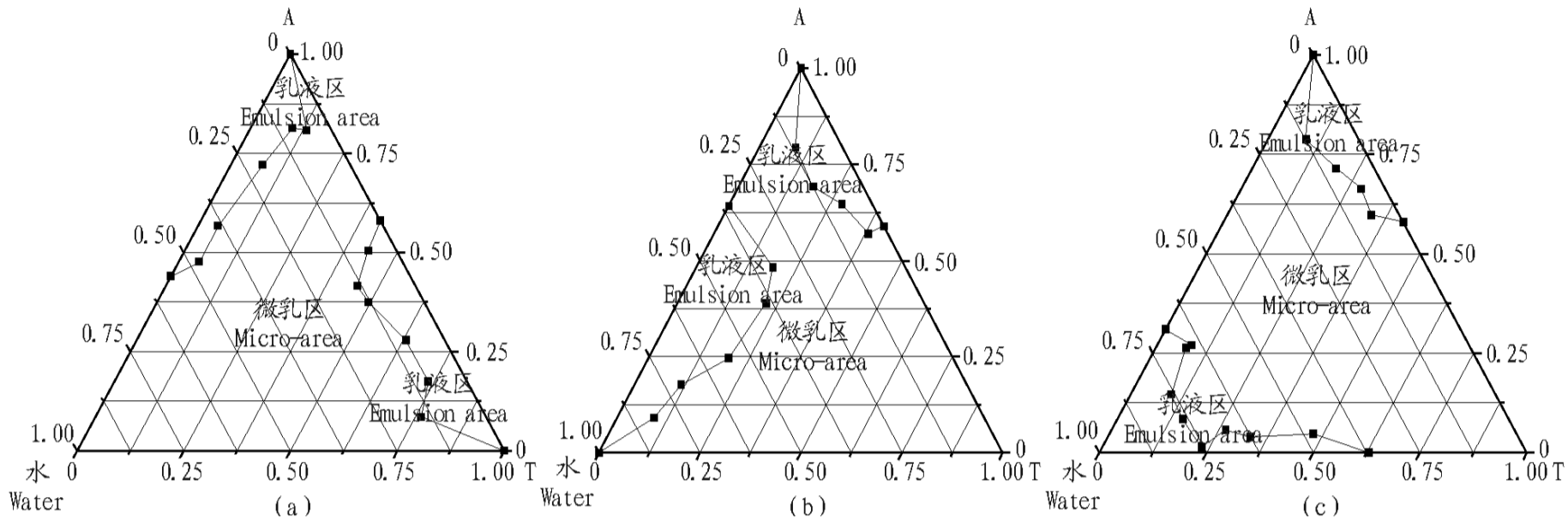


图1 丁草胺微乳液三元相图

Fig.1 Pseudoternary phase diagram of butachlor microemulsions

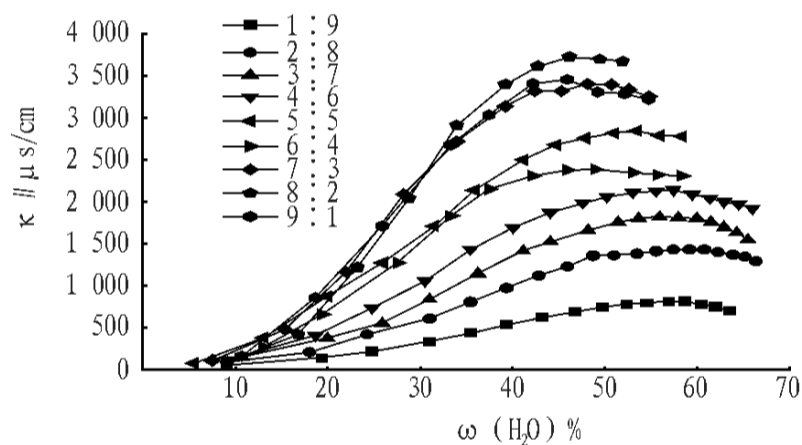
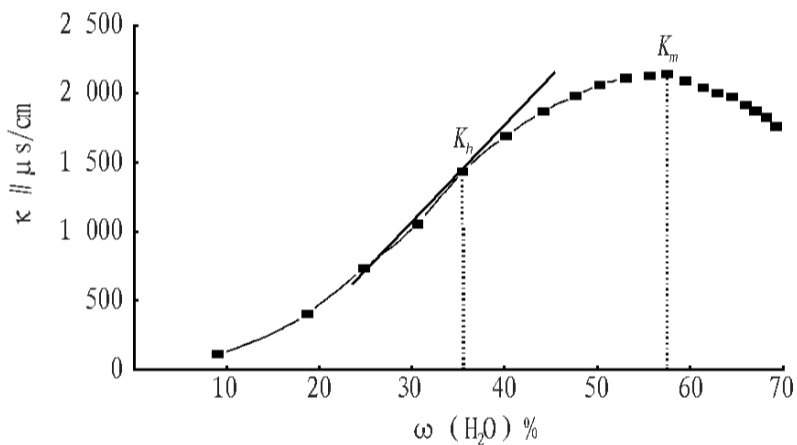


图2 丁草胺电导率随水量的变化曲线

Fig.2 Relationship between the electrical conductivity of butachlor microemulsions and water content

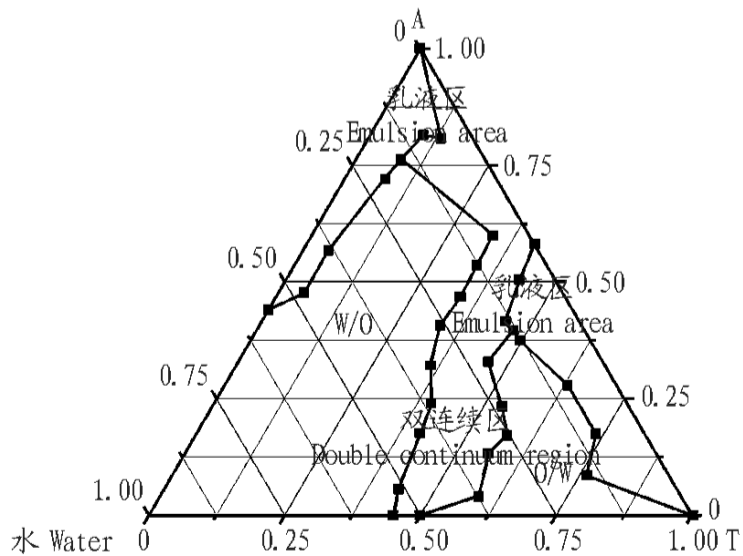


图3 丁草胺532结构相图

Fig.3 Structure of pseudoternary phase diagram of butachlor microemulsions 532

2.2 AT 法丁草胺微乳结构 电导率测量是区分乳状液类型的一种经典方法。通常O/W型乳液具有较高的电导率,而W/O型的电导率较低。但对于微乳液,情形就比较复杂,有报道表明,随着含水量的增加,电导率在W/O型区渐渐增加,在双连续区增加速度变慢,而在O/W微乳区急剧下降^[9]。该研究中将A和T分别按照质量比为9:1、8:2、7:3、

6:4、5:4、6:3、7:2、8:1、9混合,逐滴加入去离子水,边加边搅拌,通过测定不同含水量下体系的电导率,找出电导率变化的突跃点 K_b 及最大点 K_m ,来区分各区域。

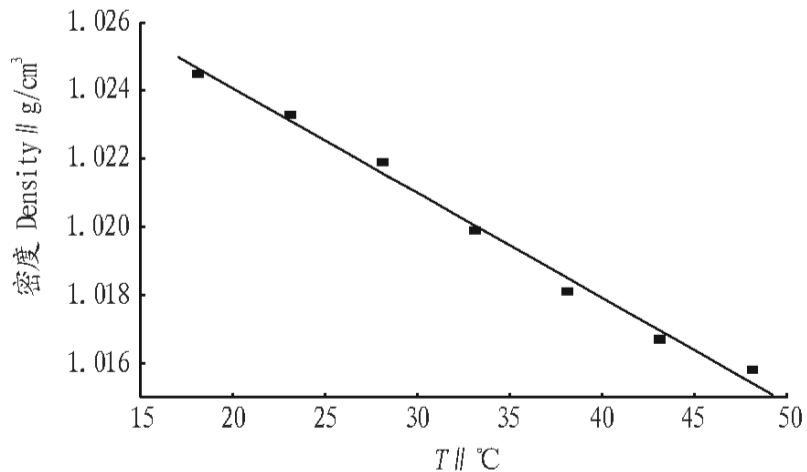


图4 丁草胺微乳液的密度随温度的变化关系

Fig.4 Relationship between the density of butachlor microemulsions and temperature

丁草胺电导率随水量的变化曲线(见图2),所有曲线变化均成抛物线,随着含水量的增加,电导率先增后减,均能找到增加的突跃值 K_b 及最大值 K_m 。当电导率 $K < K_b$ 时微乳液体系为W/O型,当 $K > K_m$ 时微乳液体系为O/W型,当 $K_b < K < K_m$ 时微乳液体系为双连续型。据此所得的丁草胺

532 微乳结构相图如图3 所示。

2.3 丁草胺微乳液的稳定性 丁草胺微乳液稳定性研究表明,其冷贮、热贮,稀释及经时稳定性均合格,满足使用要求。

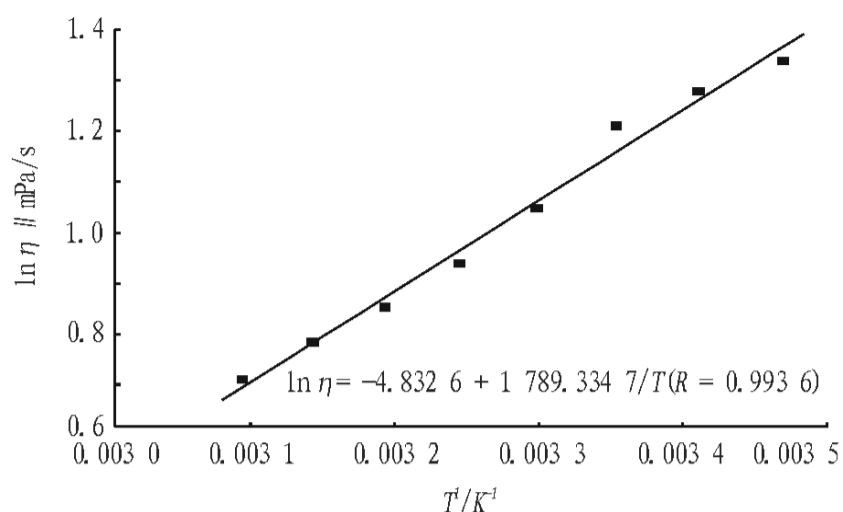


图5 丁草胺微乳液的黏度随温度的变化关系

Fig.5 Relationship between the viscosity of butachlor microemulsions and temperature

2.4 丁草胺微乳液密度 在15~50 范围内,测得不同温度下丁草胺微乳液的密度如图4 所示。由图4 可以看出,丁草胺微乳液的密度值均大于1,且随着温度的升高,其密度线性减小,这是由于升温使微乳液体积膨胀所致。

2.5 丁草胺微乳液的黏度 在15~50 条件下,采用乌氏黏度计测定的丁草胺微乳液的黏度在3.8136 与2.0342 mPa/s 之间,且随温度上升逐渐下降。用 Andrade 方程($\ln \eta = A + B/T$,其中,A、B 为与物质相关的参数,T 为绝对温度)进行拟合,拟合结果如图5 所示,其相关系数达0.9936,表明

该研究所制备的丁草胺微乳液的黏度随温度变化符合 Andrade 方程。

3 结论

该研究通过对乙草胺微乳剂的研究,得出如下结论:采用AT 法得出532 配方,并显示了比较大的微乳区域。通过对丁草胺乳化体系的电导率的测定,确定了在乳液区相转变的界限,能为解释在配制乳化剂过程中出现的问题与现象提供合理的参考依据。通过对丁草胺微乳液的稀释稳定性、冷冻稳定性、热贮稳定性和经时稳定性进行测定,所研制的微乳液完全合格。丁草胺微乳液的密度随温度升高线性减小,黏度随温度变化符合 Andrade 方程。

参考文献

- [1] 韩熹莱. 农药概论 M. 北京:北京农业大学出版社,1998:1 - 40.
- [2] 陈福良,王仪,郑斐能. 微乳剂质量技术指标的确定及测定方法研究[J]. 农药,2004,43(2) :67- 69.
- [3] 王军,刘大勇,许培援. 农药微乳剂型的研究进展[J]. 河南农业科学,2005(5) :9- 14.
- [4] 杨许召,王军. 农药新剂型——微乳剂[J]. 化工时刊,2006,20(5) :43- 46.
- [5] 张璐,李红玉. 砂生槐总碱水乳及微乳剂农药的研制[J]. 农药,2007,46(11) :746- 748,754.
- [6] 聂思桥,吴志华,曹永松,等.10% 残杀威微乳剂的研制[J]. 农药,2006,45(9) :587- 590.
- [7] 李兴伟,李建明,高永.2% 阿维菌素微乳剂的稳定性研究[J]. 安徽化工,2005,133(1) :39- 40.
- [8] 陈立.10% 甲氰菊酯微乳剂的研制[J]. 农药,2000,39(3) :17- 19.
- [8] 王军,杨许召,葛虹.10% 丁草胺水乳剂的研究[J]. 农药,2007,46(5) :314- 315.
- [9] KAHLEWIT M,STREY R.Phase behavior of quinary system traing the three phase body[J]. J Phys Chem,1987,91 :1553- 1557.

(上接第14382 页)

按照自身的抗凝血机理发挥作用,随着浓度的变化,其抗凝

血时间也在变化,说明稀土离子的浓度也是影响抗凝血时间

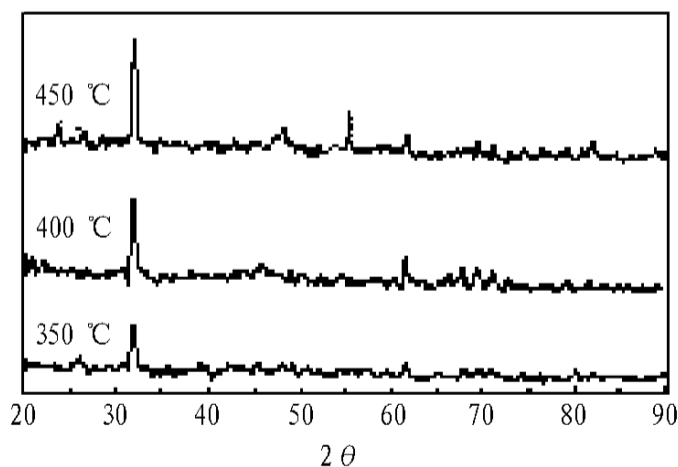


图1 低温下Eu(NO₃)₃ 纳米晶的XRD 图

Fig.1 XRD of Eu(NO₃)₃ nano-crystalline under low temperature

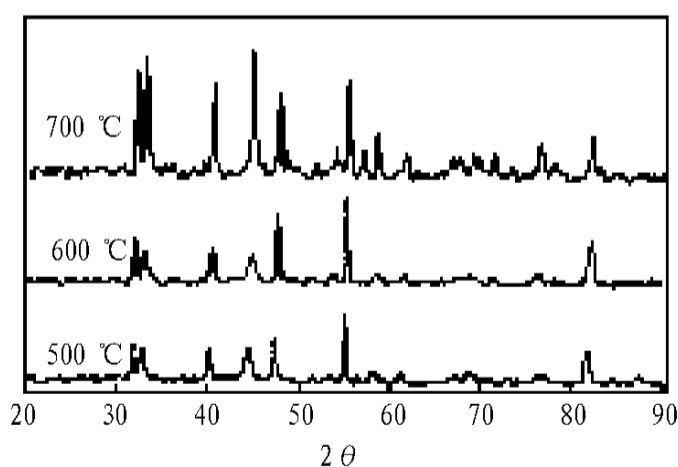


图2 高温下Eu(NO₃)₃ 纳米晶的XRD 图

Fig.2 XRD of Eu(NO₃)₃ nano-crystalline under high temperature

的因素之一。从表1 可看出,浓度为 2.5×10^{-3} ml/L 时,抗凝血效果最好,这说明控制浓度对抗凝血的效果也是很重要的,这对今后的研究具有启迪意义。

表1 Eu(NO₃)₃ 纳米晶的抗凝血作用

Table 1 Anticoagulative action of Eu(NO₃)₃ nano-crystalline

浓度 ml/L	体积 ml	抗凝血时间 min	P
Concentration	Volume	Anticoagulative time	
0	0.25	3	<0.05
2.5×10^{-4}	0.25	6	<0.05
2.5×10^{-3}	0.25	9	<0.05
2.5×10^{-2}	0.25	8	<0.05
2.5×10^{-1}	0.25	7	<0.05

参考文献

- [1] 杜俊,张俊豪,方宾. 氨基酸配合物的性质及应用[J]. 化学进展,2003,15(4) :288- 294.
- [2] 张漫波,苏凡,马录芳. 稀土氨基酸配合物的研究情况分析[J]. 稀有金属,2002,26(2) :196- 199.
- [3] 郭伯生. 稀土在生物领域中应用研究进展[J]. 稀土,1999,20(1) :64- 68.
- [4] 余传隆. 氨基酸与人类健康[J]. 氨基酸和生物资源,1999,21(4) :4- 8.
- [5] 曾正志,邓汝温,吴集贤. 氯灭酸与消炎痛稀土盐类的研究[J]. 化学学报,1983(10) :909- 915.
- [6] 王坤杰,李红霞.Eu(NO₃)₃ 纳米晶的制备及其在酯化反应中的应用[J]. 塔里木大学学报,2006(3) :79- 82.
- [7] 车锡平,刘军保,吕东,等. 刘寄奴总生物碱和总黄酮对大白鼠醋酸棉酚性肝炎的作用[J]. 中药药理与临床,1985(00) :179- 180.