

· 研究简报 ·

W itconol NP-100 与M orwet D -425 在悬浮种衣剂中的应用

刘鹏飞¹, 吴学宏¹, 母灿先¹, 刘西莉^{1*}, 姚云成², 蔡丹群³

(1. 中国农业大学 农学与生物技术学院, 北京 100094; 2 北京瑞德星化工有限责任公司, 北京 100013;
3 广东利农康盛实业有限公司, 广东 广州 510413)

摘要: 以M orwet D-425 和W itconol NP-100 代替 20% 福·克和 30% 多·福·克悬浮种衣剂配方中的乳化剂, 结果表明: M orwet D-425 和W itconol NP-100 在 20% 福·克种衣剂中质量分数分别为 3.0% 和 1.0%、在 30% 多·福·克种衣剂中质量分数分别为 4.0% 和 1.0% 时, 出料 1 d 后制剂粘度分别为 390 和 510 mPa·s; 经过 30 d 室温或 14 d (54±2) 贮藏后, 制剂的颗粒聚结数低于 10%, 并且无不可逆沉淀形成; 热贮析水体积分别为 5% 和 9%, 较原配方种衣剂降低了 20% 以上, 室温贮藏析水体积不足 1%。用激光粒度分析仪分别检测添加M orwet D-425、W itconol NP-100 或原配方乳化剂的种衣剂经过 0.5、1.0、1.5、2.0 h 研磨后的粒度分布, 新配方种衣剂经过 1.5 h 研磨平均粒径分别达到 1.85 和 1.91 μm, 而原配方种衣剂经 2.0 h 研磨平均粒径仍大于 2 μm。

关键词: 悬浮种衣剂; 物理稳定性; 表面活性剂

中图分类号: S351.1; O647.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-7303(2004)03-0093-04

The Application of W itconol NP-100 and M orwet D -425 in Suspensible Seed Coating Formulation

L U Peng-fei¹, W U Xue-hong¹, M U Can-xian¹, L U Xi-li^{1*}, Y A O Yun-cheng², C A I Dan-qun³

(1. China Agricultural University, College of Agronomy and Biotechnology, Beijing 100094, China; 2 Beijing Luckystar Chemical Co., Ltd. Beijing 100013, China; 3 Guangdong L inong Enterprise Ltd, Guangzhou 510403, China)

Abstract: M orwet D-425 and W itconol NP-100 were put into 20% thiram + carbofuran flowable concentrate for seed coating (FSC) and 30% carbendazim + thiram + carbofuran FSC instead of routine emulsifier at a series of concentrations. Viscosity, bleeding, particle aggregation, unrecoverable sedimentation and particle diameter were tested. The mass fraction of M orwet D-425 and W itconol NP-100 was determined as 3.0% and 1.0% in 20% thiram + carbofuran FSC or 4.0% and 1.0% in 30% carbendazim + thiram + carbofuran FSC. Test results showed that viscosity was 390 and 510 mPa·s after one day stored. During the storage of 30 d in room temperature and 14 d in (54±2), particle aggregated no more than 10%, and no unrecoverable sedimentation has been detected. There was 5% and 9% water in the two new formulations, 20 percent less than that in the routine formulations, bled respectively after stored in (54±2) heat box while less than 1% liquid bled in room temperature. FSC samples in the presence of M orwet D-425 and W itconol NP-100 or routine surfactant were tested by laser particle size analyser after milling of 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 h. The finding is that after 1.5 h milling, the mean volume diameter came to be 1.85 and 1.91 μm for new formulations but more than 2.0 μm for routine formulations 2.0 h later.

Key words: flowable concentrate for seed coating; physical stability; surfactant

* 收稿日期: 2004-03-11; 修回日期: 2004-05-25

作者简介: 刘鹏飞(1977-), 女, 黑龙江人, 硕士, 助教, 主要从事种子病理、药理学及农药剂型方面的研究

* 联系电话: 010-62733012; E-mail: pengfei-free@sohu.com

悬浮剂是农药水基化发展重要代表剂型之一,但弱极性甚至非极性固体农药以 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 粒径均匀分散在强极性的水中需要克服很高的表面能,并且悬浮剂属热力学不稳定体系,贮运期间物理稳定性差是悬浮剂加工需要解决的关键问题。阴离子型表面活性剂Morwet D-425与非离子型表面活性剂WitconoINP-100具有良好的润湿、分散性能^[1-3]。有关二者复配在悬浮种衣剂特别是在多种农药混合型种衣剂中应用的研究鲜有报道。笔者以悬浮种衣剂20%福·克、30%多·福·克配方为基础,研究其对悬浮种衣剂贮藏期间析水体积、制剂粘度、不可逆沉淀等物理稳定性以及研磨效率的影响,从而明确该助剂的应用效果和最佳配方用量。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 表面活性剂 Morwet D-425 和 WitconoINP-100 (A kzo Nobel 公司提供); 0201B (旅顺化工厂提供)。

1.1.2 种衣剂主要配方组份 20% 福·克种衣剂 [福美双(thiram), 克百威(carbofuran)]; 30% 多·福·克种衣剂 [多菌灵(carbendazim), 福美双(thiram), 克百威(carbofuran)]; 助悬浮剂(无机矿物质); 成膜剂(丙烯酸酯聚合物); 防冻剂(乙二醇); 增稠剂(XG粉)(均由中国农业大学种衣剂应用化学研究发展中心提供)。

1.1.3 仪器设备 W inner2000 激光粒度分析仪(济南微纳仪器有限公司); Olympus CHT 型显微镜(奥林巴斯有限公司); 砂磨釜(沈阳化工研究院); NDJ-1 型粘度计(2号转子, 上海天平仪器厂); 恒温箱(湖北省黄石市医疗器械厂)。

1.2 试验方法

1.2.1 WitconoINP-100 和 Morwet D-425 对种衣剂物理稳定性的影响 Morwet D-425 按照质量分数为 0%、2 0%、3 0%、4 0%、5 0%、6 0% 分别添加于含有 WitconoINP-100 10 mg/g 的 20% 福·克和 30% 多·福·克种衣剂中, WitconoINP-100 按照质量分数为 0%、0 5%、1 0%、2 0% 分别添加于含有 Morwet D-425 30 mg/g 的上述配方种衣剂中。控制料浆出料平均粒径为 $1.85\sim 2.15\ \mu\text{m}$ 。其中各主要助剂的质量分数分别为: 无机矿物质 1.5%, 乙二醇 1.5%, 丙烯酸酯聚合物 5.0%, 20% 福·克配方中 XG 粉 0.3%, 30% 多·福·克配方中 XG 粉 0.17%。出料后室温静置 1 d, 测定样品粘度。用具塞

量筒量取 100 mL 上述制剂分别置于室温(25 ~ 30)和(54±2) 恒温箱中静置 1、3、7、14 和 30 d 后观测记录析水体积、不可逆沉淀及农药颗粒聚集情况。重复 3 次。

分析 Morwet D-425 与 WitconoINP-100 对两个配方种衣剂物理稳定性的影响, 确定二者最佳配方剂量并加工成种衣剂。调整 XG 粉用量(分别为 1.0% 和 0.4%), 加工粘度相当的 20% 福·克、30% 多·福·克原配方种衣剂以作为对照。分别于室温贮藏 30 d、热贮 14 d 比较新老配方物理稳定性。

1.2.2 WitconoINP-100 和 Morwet D-425 对种衣剂研磨效率的影响 将 Morwet D-425 和 WitconoINP-100 分别按照质量分数 3.0% 和 1.0% 代替 20% 福·克和 30% 多·福·克种衣剂配方中乳化剂 0201B, 应用砂磨加工工艺制备悬浮种衣剂 500 mL, 研磨介质为玻璃微珠, 直径 1~ 2 mm, 用量为釜体积的 2/3。研磨 0.5、1.0、1.5、2.0 h 后分别取样, 用激光粒度分析仪检测料浆粒度分布情况。相同方法加工含有 4.0% 0201B 的种衣剂作为对照。根据粒度分布随研磨时间变化关系, 对比两组表面活性剂对原药研磨效率的影响。

2 结果与分析

2.1 对种衣剂物理稳定性的影响

2.1.1 对农药悬浮颗粒聚结和不可逆沉淀的影响 添加系列浓度 Morwet D-425 和 WitconoINP-100 的种衣剂样品室温贮藏 30 d、(54±2) 贮藏 14 d 后, 所有样品均未出现不可逆沉淀。表 1 数据表明, Morwet D-425 和 WitconoINP-100 在试验用量下, 浓度较低时种衣剂贮藏期间颗粒聚集程度较大, 同时贮藏温度的升高也会加剧颗粒聚集。

2.1.2 对制剂粘度的影响 样品出料室温静置 1 d 后粘度测定结果表明, 随着表面活性剂质量分数的提高, 20% 福·克与 30% 多·福·克种衣剂粘度均表现为下降趋势(图略), 其中添加 Morwet D-425 的 20% 福·克种衣剂粘度由 450 mPa·s 降低到 165 mPa·s, 而 30% 多·福·克种衣剂粘度由 560 mPa·s 下降到 460 mPa·s, 前者降幅大于后者, 添加 WitconoINP-100 的样品也表现出相同趋势。

2.1.3 对析水体积的影响 种衣剂样品在室温下及(54±2) 恒温箱中静置 1、3、7、14、30 d, 析水体积检测结果(表略)表明, 室温下添加 0%~ 6.0% Morwet D-425 的 30% 多·福·克种衣剂贮藏 30 d 析

Table 1 particle aggregation of 20% thiram + carbofuran flow able concentrate for seed coating (FSC1) and 30% carbendazim + thiram + carbofuran FSC (FSC2) after storage

Mass fraction of Morwet D-425 (%)	Room temperature (25~30) (54±2)				Mass fraction of Witcono1NP-100 (%)	Room temperature (25~30) (54±2)			
	FSC1	FSC2	FSC1	FSC2		FSC1	FSC2	FSC1	FSC2
0					0				
2.0					0.5				
3.0					1.0				
4.0					2.0				
5.0									
6.0									

Less than 10% particle has aggregated 10% to 20% particle has aggregated More than 20% particle has aggregated

水体积小于或等于 1%, 20% 福·克配方中也得到类似的结果, 只有添加量为 6.0% Morwet D-425 的样品贮藏 30 d 后析水体积大于 1%。这可能与 Morwet D-425 添加量增大后样品粘度降低有关。热贮 14 d 检测结果表明: 随 Morwet D-425 用量增加, 20% 福·克种衣剂析水体积先降低后上升, 用量为 3.0% 时析水体积最小为 5%; 而 30% 多·福·克种衣剂析水体积由 2% 增加到 45%, 用量小于 4.0% 时析水体积小于 10%。

Witcono1NP-100 以系列浓度添加于悬浮种衣剂中, 析水体积检测结果表明, 室温下贮藏 30 d 后, 只有 Witcono1NP-100 添加量为 2.0% 的样品析水体积大于 1%。热贮 14 d, Witcono1NP-100 用量为 0.5%、1.0% 和 2.0% 时两个配方种衣剂的析水体积分别为 44%、5%、40% 和 10%、2%、30%, 其中

NP-100 以 1.0% 添加时析水体积均为最低值。

2.1.4 Morwet D-425、Witcono1NP-100 与悬浮种衣剂常规乳化剂稳定作用比较 综合分析 2.1.1~2.1.3 试验结果, 确定分别将 1.0% Witcono1NP-100 与 3.0% Morwet D-425 添加于 20% 福·克种衣剂, 以 1.0% Witcono1NP-100 与 4.0% Morwet D-425 添加于 30% 多·福·克种衣剂以获得较佳的物理稳定性。新配方及粘度相当的常规配方种衣剂室温贮藏 30 d 及热贮 14 d, 稳定性指标检测结果见表 2。表明: 20% 福·克、30% 多·福·克种衣剂中添加 Morwet D-425、Witcono1NP-100 替换 0201B 后, 在粘度相当条件下颗粒聚集百分比减小; 热贮条件下析水体积降低了至少 20%; 原配方种衣剂热贮样品出现不同程度的不可逆沉淀, 而新配方种衣剂贮藏期内未出现不可逆沉淀。

Table 2 Comparison of Morwet D-425 and Witcono1NP-100 with routine surfactant on the stability of FSC

Type of FSC	Viscosity / (mPa · s)	Recoverable sedimentation (%)	Aggregation (%)		Bleeding (%)	
			Room temperature	(54±2)	Room temperature	(54±2)
New FSC1	390	0	< 10	< 10	< 1	5
Routine FSC1	370	5	~ 15	> 30	8	26
New FSC2	510	0	< 10	< 10	< 1	9
Routine FSC2	520	8	~ 15	> 30	13	50

2.2 对种衣剂研磨效率的影响

结果见图 1。添加两组表面活性剂的研磨体系, 固体颗粒体积分数累计至 10% 的颗粒直径 $d(10\%)$ 数值均在 0.8 至 0.6 μm 之间, 中位径 $d(50\%)$ 在 4~1 μm 之间变化, 而 $d(90\%)$ 则由 12 μm 以上降至 5 μm 以下, 表明在试验所采用研磨介质直径、用量

和原料投料量等条件下, 粒径较大的颗粒更易于被磨细。

Morwet D-425 和 Witcono1NP-100 复配体系中, 20% 福·克和 30% 多·福·克种衣剂原药颗粒经过 1.5 h 研磨平均粒径小于 2 μm (分别为 1.85 和 1.91 μm); 而种衣剂常规乳化剂分散体系中原药经

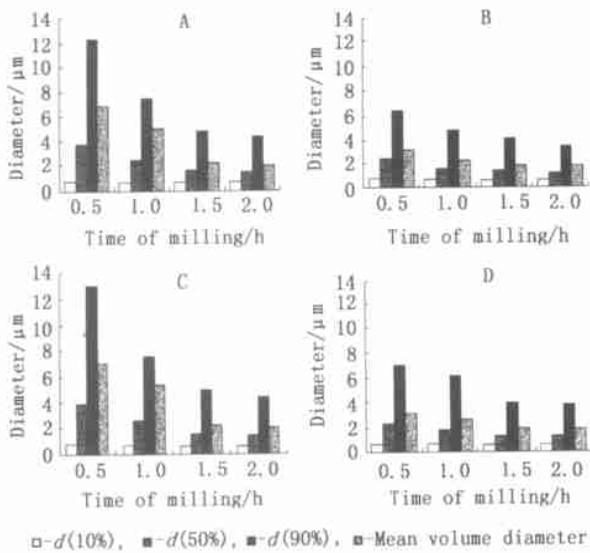


Fig 1 Comparison of Morwet D-425, Witconol NP-100 with routine emulsifier on FSC milling efficiency
A, C- Routine surfactant in FSC1(A) and FSC 2(C)
B, D- Witconol NP-100 and Morwet D-425 in FSC1(B) and in FSC2(D)

2.0 h 研磨后平均粒径仍大于 $2 \mu\text{m}$ (分别为 2.06 和 $2.12 \mu\text{m}$)。表明, 用 Morwet D-425 和 Witconol NP-100 替换常规乳化剂可缩短研磨时间, 提高种衣剂研磨效率。

3 结论与讨论

Morwet D-425 与 Witconol NP-100 复配后替换原配方乳化剂 0201B, 可有效改善供试种衣剂产品的物理稳定性, 降低制剂贮藏期间颗粒聚集数和析水体积, 有效抑制不可逆沉淀的产生, 并可缩短研磨时间, 提高研磨效率。

本研究中 20% 福·克种衣剂中添加 Morwet D-425, 随用量增加种衣剂析水体积表现出先降低后上升的趋势, 可能与体系粘度和颗粒聚集程度变化有关。质量分数小于 3.0% 时, 由于表面活性剂用量低, 不能在农药颗粒之间形成足够的阻力^[4], 同时热贮条件加速了农药颗粒的运动, 从而碰撞机会增加, 颗粒聚集百分数增加(表 1), 聚集颗粒受到的重力大于粘滞阻力而快速下沉; Morwet D-425 质量分数为 3.0% 时, 农药颗粒分散作用增强, 聚集程度减小, 颗粒沉降速度减缓, 热贮析水体积最小, 两配方中分别为 5% 和 9%; Morwet D-425 质量分数大于 3.0% 时, 析水体积增大, 可能是由于粘滞阻力下降速度大于重力减小的速度导致颗粒加速下沉。Morwet D-425 添加到 30% 多·福·克种衣剂中析水

体积随贮藏时间也出现类似变化趋势, 但由于有效组份含量较 20% 福·克种衣剂高, 体系粘度大, Morwet D-425 用量由 2.0% 增加到 3.0% 时析水体积变化较 20% 福·克种衣剂小。

刘峰等人^[5]研究了表面活性剂对氟草津和莠去津悬浮剂粘度的影响, 表明: 粘度值随着润湿分散剂用量(低于 4.0%)的提高而下降到某一数值后又显著升高。黄良等人^[6]研究也得到类似结果。本研究中随着两种表面活性剂添加量的增加, 两个配方种衣剂粘度均表现出下降趋势。这可能是由于两种表面活性剂试验用量还未达到使粘度达最低值的剂量, 也可能是由于其润湿分散剂机制与上述报道的表面活性剂不同, 有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] Menzel CM, Lange FT, K ssW, *et al* Occurrence of naphthalenesulfonates and their condensates with omaldehyde in a landfill leachate and their transport behavior in groundwater of the Upper Rhine Valley, Gemany [J]. *Environmental Geology*, 2002, (41): 731-741.
- [2] ZHANG Rong-ren (张荣仁). Suspension concentrate (悬浮剂) [A]. In: LIU Bu-lin (刘步林). Pesticide Formulation Manufacture Technique (农药剂型加工技术) [M]. Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1998 316-324.
- [3] Charnay M P, Tarabelli L, Beigel C, *et al* Modifications of soil microbial activity and triticonazole biodegradation by pesticide formulation additives[J]. *J Environ Quality*, 2000, (29): 5, 1618-1624.
- [4] QIAN Jian-gang (钱建刚), WU Jin-ping (吴锦屏), GU Ti-ren (顾惕人). 非离子表面活性剂的吸附机理和表面胶团化对二氧化硅悬浮液稳定性的影响[J]. *Chin J Chin Univ* (高等学校化学学报), 1996, (17): 933-938.
- [5] LIU Feng (刘峰), WANG Hui-li (王会利), HEMao-hua (何茂华), *et al* 利用正交试验设计优选氟·莠水悬浮剂配方[J]. *Chin J Pestic Sci* (农药学学报), 2003, 5(1): 88-92.
- [6] HUANG Qi-liang (黄良), LI Feng-min (李凤敏), YUAN Hui-zhu (袁会珠), *et al* 悬浮剂润湿分散剂选择方法研究[J]. *Chin J Pestic Sci* (农药学学报), 2001, (3): 66-70.

(责任编辑: 金淑惠)