

◆ 研究与开发 ◆

2%吡嘧磺隆漂浮粒剂配方探索

张 鹏^{1,2}, 李 盛², 张宗俭^{1,2*}, 卢忠利^{1,2}, 张春华^{1,2}, 姚登峰², 郑少伟²

(1. 中化化工科学技术研究总院有限公司, 北京 100083 2. 北京广源益农化学有限责任公司, 北京 100083)

摘要:为获得合格的2%吡嘧磺隆漂浮粒剂配方,探索了扩散剂、粘结剂、填料对所加工漂浮粒剂样品性能的影响,并通过测试助剂Zeta电位、表面张力等,初步探索了扩散剂的扩散机理。确定2%吡嘧磺隆漂浮粒剂以玻璃微珠为载体,以表面活性剂GY-3060为扩散剂,以高分子聚合物B为粘结剂,以煅烧高岭土搭配氯化钾为填料,漂浮扩散性满足使用需求。

关键词:吡嘧磺隆;漂浮粒剂;扩散性能;扩散剂

中图分类号:TQ 450.6⁺³ 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2019.03.006

Exploration of a Pyrazosulfuron-ethyl 2% PG

Zhang Peng^{1,2}, Li Sheng², Zhang Zong-jian^{1,2}, Lu Zhong-li^{1,2}, Zhang Chun-hua^{1,2}, Yao Deng-feng², Zheng Shao-wei²

(1. Central Research Institute of China Chemical Science and Technology Co., Ltd., Beijing 100083, China; 2. Beijing Grand Agro Chem Co., Ltd., Beijing 100083, China)

Abstract: In order to obtain the qualified formulation of pyrazosulfuron-ethyl 2% PG, the diffusant, agglomerant and filler were explored. The Zeta potential and the surface tension of the adjuvants were tested to researching the diffusion mechanism of the diffusant preliminary. The product had favourable floating ability and diffusion ability, which were determined by using the carrier of hollow glass microsphere, the diffusant of GY-3060, the agglomerant of high-molecular polymer B and the filler of calcined kaolin and potassium chloride.

Key words: pyrazosulfuron-ethyl; floating granule; diffusion ability; diffusant

随着城镇化飞速发展及社会老龄化进程加剧,农村劳动力逐渐减少,传统背负喷雾器的打药方式很难适应劳动力短缺的现状,开发施用简单、省力化农药产品是解决施药难问题的有效途径之一^[1-2]。漂浮粒剂是能够在水面自动分散扩展的农药剂型,多用于防治水稻田病虫草害,其施药简单,省时省力,只需向水田中投放一定量的药剂即可,不需要借助喷雾器喷雾。漂浮粒剂在日本、韩国等国家应用较为广泛^[3-4],近几年我国也有农药生产企业推出水面漂浮扩散的大粒剂产品。随着省力化制剂产品的不断推广应用,研究省力化制剂漂粒剂的开发加工技术十分必要。

吡嘧磺隆是上世纪70年代由日本日产化学工业株式会社开发的磺酰胺类除草剂,具有高效、低毒、广谱等优点,对水稻田一年生阔叶草、莎草等有

良好的防除作用,是水稻田中应用较为广泛的除草剂。目前含吡嘧磺隆的制剂产品多是可湿性粉剂,还有少量的可分散油悬浮剂、泡腾片剂、大粒剂等,急需开发其他新剂型,漂浮粒剂是很好的选择。本研究通过扩散剂和粘结剂等筛选,解决了2%吡嘧磺隆漂浮粒剂扩散性能不佳及不易捏合成粒的问题,可为其他品种的漂浮粒剂配方开发提供参考。

1 原料和方法

1.1 材料与仪器

吡嘧磺隆原药(95%),日产化学制品(上海)有限公司。表面活性剂GY-D800、GY-3060;分散剂GY-D180、GY-DS1287、GY-DS1301、GY-EM05;润湿剂GY-WS10,北京广源益农化学有限责任公司。分散剂D425,阿克苏诺贝尔(中国)投资有限公司。

收稿日期:2018-10-23

作者简介:张鹏(1986—),男,山东省胶州市人,硕士,工程师,主要从事农药剂型加工研究。E-mail pengz225@126.com

分散剂MNS90 美国亨斯迈公司。分散剂550S 英国禾大公司。分散剂NNO 安阳市双环助剂有限责任公司。渗透剂JFC 江苏钟山化工有限公司。玻璃微珠 中钢集团马鞍山矿院新材料科技有限公司。轻钙 玉米淀粉 煅烧高岭土 白炭黑 阿拉伯树胶 黄原胶 粘结剂B 氯化钾 均为市售产品。

百分之一电子天平(UW820S)、液相色谱(岛津20A)、岛津公司;剪切混匀机 西贝乐电器有限公司;JZL-80挤压造粒机 江苏常州永昌制粒干燥设备有限公司;GH-500隔水式恒温培养箱,北京市永光明医疗仪器有限公司;自制亚克力测试水槽(长1.5 m,宽0.4 m,高0.1 m,内含四条水道,每条水道宽0.1 m)如图1所示。

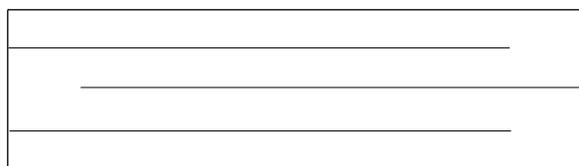


图1 水槽俯视图

1.2 试验方法

1.2.1 扩散剂初步筛选方法

采用去离子水分别将不同备选助剂配制成5%溶液备用。在直径约40 cm的塑料水盆中加满自来水,取0.1 g空心玻璃微珠置于水盆中心处。用10 μ L微量注射器吸取5 μ L配制好的表面活性剂溶液,缓慢滴于空心玻璃微珠中心处,用直尺测量空心玻璃微珠扩散开的直径。

1.2.2 漂浮粒剂加工方法

按照设计配方,先将玻璃微珠和扩散剂混合均匀,再加入原药、粘结剂、填料等混合均匀,加适量水捏合后,采用挤压造粒法造粒,将制得颗粒置于54 $^{\circ}$ C烘箱中烘干30 min,即得2%吡啶磺隆漂浮粒剂样品。

1.2.3 漂浮粒剂性能测定方法

有效成分含量测定方法:采用液相色谱法^[5]测定。色谱条件为C₁₈色谱柱;流动相为甲醇+水+冰醋酸(体积比50:50:5),柱温为室温,检测波长为245 nm,进样量为5 μ L。

pH值测定方法:采用pH计按使用操作规程测定样品1%水溶液pH值。

最初扩散速度与扩散距离测定方法:水槽中放水至水深约5 cm,取1 g样品,在距离水槽一端10 cm处,放入样品后开始计时,测定1 min时样品扩散的距离,计算最初扩散速度(单位为m/min)。样品在水

槽中不再扩散的距离记为扩散距离。

2 结果与分析

2.1 漂浮载体选择

漂浮粒剂配方组成中漂浮载体的主要作用是使颗粒状制剂漂浮于水面,从而有利于颗粒“游动”及扩散。通常选择密度小的材料作为漂浮载体,常见的有膨胀珍珠岩、膨胀蛭石、锯木粉、塑料颗粒(丙烯腈单体共聚物颗粒)、硅酸铝空心微珠、空心玻璃微珠等^[6-7]。不同漂浮载体在加工漂浮粒剂时性能差别较大,前期实验发现,以锯木粉、硅酸铝质空心微珠为漂浮性载体所加工的颗粒难以全部漂浮,并且漂浮过程中有“掉粒”、“掉渣”等现象。以空心玻璃微珠为漂浮载体加工的漂浮粒剂样品漂浮性能好,未再现“掉渣”现象,适合用于漂浮粒剂加工。空心玻璃微珠有多种规格型号,不同规格型号主要区别在于密度、抗压强度、表面处理等方面,本研究所选的空心玻璃微珠密度为0.45~0.49 g/cm³,抗压强度为41 MPa,能够满足漂浮粒剂加工需求。

2.2 扩散剂扩散性能测试结果

采用1.2.1的试验方法测定不同表面活性剂溶液分散空心玻璃微珠的扩散直径。结果见图2。

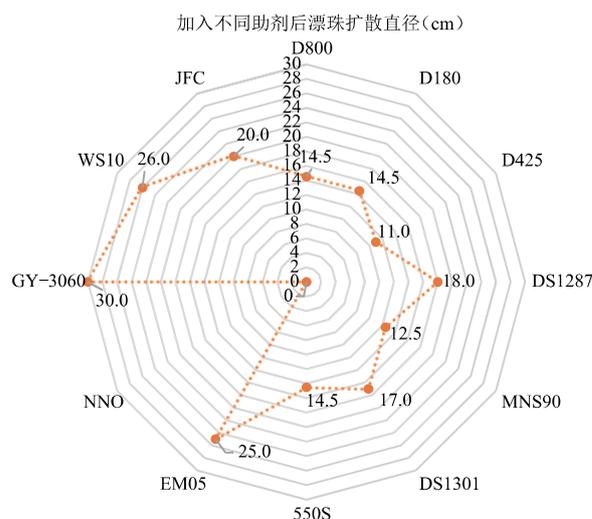


图2 不同助剂分散玻璃微珠的扩散直径

由图2可以看出,所测试表面活性剂中,改性磺酸盐类表面活性剂GY-3060对玻璃微珠的扩散效果最好,扩散直径为30 cm;其次为润湿剂GY-WS10,扩散直径为26 cm;磺酸盐类分散剂GY-EM05扩散玻璃微珠直径为25 cm;渗透剂JFC扩散玻璃微珠的直径为20 cm;阴离子改性聚醚类分散剂GY-1301和改性阴离子高分子分散剂GY-1287对玻璃微珠的扩散

直径为18 cm左右,羧酸盐类分散剂D800、550S等使漂浮玻璃微珠扩散的直径大约为14.5 cm,萘磺酸盐如D425、MNS90等对空心玻璃微珠扩散开的直径约为12 cm。根据不同表面活性剂溶液对玻璃微珠的扩散结果表明,GY-3060在水面上的扩散能力最强。本研究选择GY-3060为扩散剂。

2.3 扩散剂在配方中的应用性能测试结果

根据2.1中的筛选结果,选择采用不同类型的表面活性剂为扩散剂加工漂浮剂,粘结剂采用阿拉伯胶,填料采用氯化钾和高岭土。测定不同表面活性剂所加工样品的扩散速度和扩散距离等指标,结果见表1。

表1 不同表面活性剂对漂浮剂的性能影响

扩散剂	用量/%	最大扩散速度/(m·min ⁻¹)	扩散距离/m
GY-DS1287	10.0	不扩散	0
GY-D800	10.0	不扩散	0
GY-EM05	10.0	1.6	3.3
GY-WS10	10.0	1.8	3.5
	10.0	2.1	4.2
GY-3060	7.5	1.7	3.6
	5.0	1.2	2.8

由表1结果可以看出,GY-3060所加工的漂浮剂样品扩散速度相对最快,扩散距离最远,适用于加工可分散油悬浮剂的GY-EM05所加工的漂浮剂样品在水面具有一定的扩散性能,GY-WS10用于加工漂浮剂具有较好的扩散效果,适用于水悬浮剂加工的GY-1287及适用于水分散粒剂加工GY-D800对所制备的漂浮剂样品无较明显的水面扩散效果。综合扩散速度和扩散距离,选定GY-3060为2%吡啶磺隆漂浮剂的分散剂。

2.4 粘结剂筛选结果

粘结剂在漂浮剂加工中有2个主要作用:一是使物料易于挤压成粒;二是有利于维持漂浮剂在水面扩散时的颗粒形态,使颗粒扩散的范围更大,因此,粘结剂对漂浮剂性能的影响较明显。空心玻璃微珠是粒径小、流动性好的粉末状玻璃球,该物质会使漂浮剂的物料比较松散,难以结合成颗粒,因此配方中必须加入足够量的粘结剂才能使物料形成具有一定强度的颗粒。选用制剂加工中常用的粘结剂研究其对2%吡啶磺隆漂浮剂颗粒强度和水面扩散状态的影响,结果见表2。

由表2可知,阿拉伯树胶、黄原胶等粘性较好,添加后的样品颗粒强度高,其缺点也较为明显,即样品在水面扩散时不易完全扩散开,存在扩散不完

全的颗粒。蔗糖、麦芽糊精在水中的溶解性较好,其加水造粒时易在物料中均匀分散,但漂浮剂需要在水面持续漂浮分散,蔗糖或麦芽糊精在水中溶解快,溶解后溶液粘度低,颗粒易出现“掉渣”或“掉粒”现象,而且以蔗糖为粘结剂的样品长期贮存过程中会出现颗粒强度低、易碎的情况。粘结剂B是高分子聚合物,其在水中溶解较快,容易在物料中分散均匀,其溶解后有一定粘度,会在颗粒周围形成一层粘性包裹,使颗粒中的扩散剂缓慢溶解于水中,避免扩散剂溶解完全而颗粒扩散未完全的现象,同时能够有效防止颗粒漂浮扩散过程中的“掉渣”现象。因此,本研究选择粘结剂B作为2%吡啶磺隆漂浮剂的粘结剂。

表2 不同种类的粘结剂对2%吡啶磺隆漂浮剂的性能影响

粘结剂	用量/%	颗粒强度	扩散状态
阿拉伯树胶	5	中	部分颗粒扩散不完全
	10	高	部分颗粒扩散不完全
蔗糖	5	低	漂浮过程中出现“掉渣”、“掉粒”现象
	10	中	漂浮过程中出现“掉渣”、“掉粒”现象
黄原胶	5	中	部分颗粒扩散不完全
	10	高	部分颗粒扩散不完全
麦芽糊精	5	低	漂浮过程中出现“掉渣”、“掉粒”现象
	10	中	漂浮过程中出现“掉渣”、“掉粒”现象
粘结剂B	5	低	漂浮过程中出现“掉渣”、“掉粒”现象
	10	高	无“掉渣”、“掉粒”现象,最终扩散完全

2.5 填料筛选

填料在配方中的主要作用为稀释有效成分,氯化钾为可溶性填料,贮存过程中吸湿性小而常用作漂浮剂,但单独氯化钾做填料时成粒性差,造粒困难,因此本研究采用可溶性填料搭配不溶性填料作为填料。在配方中加入不溶性填料,剩余用氯化钾补足,所加工的样品扩散性能见表3。

表3 不同填料加工样品的扩散性能

填料	用量/%	颗粒强度	扩散状态
玉米淀粉	20	低,易碎	
煅烧高岭土	20	高	无“掉渣”、“掉粒”现象,最终扩散完全
轻钙	20	高	无“掉渣”、“掉粒”现象,最终扩散完全
白炭黑	20	中	扩散效果差,有较多扩散不开的颗粒

由表3可以看出,采用玉米淀粉与氯化钾搭配为填料加工的样品不易成粒,颗粒强度低,易碎。采用煅烧高岭土、轻钙或白炭黑搭配氯化钾作为填料加工的样品均可成粒,颗粒强度高,不易碎,但采用

白炭黑为不溶性填料的样品扩散性能差,故不适合。轻钙用于配方中体系呈碱性,而原药需要在弱酸性或中性条件下稳定,故选择以氯化钾搭配煅烧高岭土为填料。

2.6 2%吡嘧磺隆漂浮粒剂配方及主要性能测试结果

按照所筛选的配方组分加工样品,各组分包括:吡嘧磺隆2%(折百)、空心玻璃珠H46 25%、GY-3060 10%、粘结剂10%、填料煅烧高岭土20%,氯化钾补足100%。测试样品各项指标为吡嘧磺隆有效成分含量2.1%,pH值6.8,悬浮率100%,入水后全部颗粒漂浮,热贮前扩散速度2.8 m/min、扩散距离5.6 m,热贮后扩散速度2.7 m/min、扩散距离5.6 m。采用筛选配方加工的2%吡嘧磺隆漂浮粒剂样品有效成分含量合格,热贮前后漂浮扩散性能变化不明显,能够满足使用需求。

2.7 扩散剂扩散机理初探

根据水悬浮剂或水分散粒剂加工中分散剂的分散理论,漂浮粒剂中扩散剂发挥扩散作用的方式

可能有3种:一是降低表面能,减少粒子合并;二是大分子表面活性剂在粒子上吸附形成空间位阻;三是离子型表面活性剂在粒子上吸附,使粒子带有电荷并在周围形成双电层,通过静电斥力使粒子保持分散^[8]。根据本试验中扩散剂扩散性能测试结果可以看出,大分子分散剂如聚羧酸盐、萘磺酸盐类其扩散性能较差,润湿渗透剂如GY-WS10、JFC等扩散作用较好。GY-WS10稀释1 000倍液的表面张力为31.6 mN/m,GY-3060稀释1 000倍液的表面张力为34.2 mN/m,而分散剂稀释1 000倍液其表面张力一般为50~70 mN/m,降低表面张力的作用不显著,由此可知,降低表面张力效果好的表面活性剂,其作为扩散剂的扩散效果也较好。

离子型表面活性剂在粒子周围吸附形成双电层的强度可用Zeta电位来表示,一般来说,Zeta电位绝对值越大,说明粒子间排斥作用越强,通过测定不同表面活性剂的Zeta电位,可以在一定程度上判断表面活性剂的分散效果。表面活性剂的Zeta电位测定结果见表4。

表4 表面活性剂 Zeta 电位测定结果

表面活性剂	DS1287	DS1301	D800	EM05	D425	550S	MNS90	D180	NNO	GY-3060	WS10	JFC
Zeta电位	-39.8	-8.3	-34.6	-41.9	-38.9	-32.3	-36.8	-30.9	-26.8	-75.3	-7.5	-4.8

由表4结果可以看出,GY-3060的Zeta电位绝对值相对较大,其对空心玻璃珠的分散效果最好。DS1287、D800、D180、550S、D425、MNS90等Zeta电位绝对值也相对较大,其对空心玻璃珠均有一定的扩散效果,但扩散性能比GY-3060差。WS10、JFC等Zeta电位绝对值小,但其扩散性能较好。而NNO的Zeta电位也相对较大,但其对空心玻璃珠却几乎没有扩散作用,该现象出现的原因尚不明确。分析可知,离子型表面活性剂的Zeta电位较大,其扩散作用相对较好。

通过上述实验结果,表面活性剂的扩散作用与其降低表面张力的能力及其Zeta电位均有一定关系,表面活性剂降低表面张力能力强,Zeta电位绝对值大,其扩散作用相对更好。

3 讨论与结论

通过对2%吡嘧磺隆漂浮粒剂的扩散剂、粘结剂等进行筛选,确定最适合的扩散剂为GY-3060,粘结剂为高分子聚合物B,填料为煅烧高岭土搭配氯化钠。试验确定2%吡嘧磺隆漂浮粒剂的配方为吡嘧磺隆2%(折百)、空心玻璃珠H46 25%、GY-3060 10%、粘结剂10%、填料煅烧高岭土20%,氯化钾补足100%。

其具有良好的扩散性能,但漂浮粒剂使用环境比实验室测试条件复杂,需综合考虑包装、作物、气象条件等多种因素,以获得更好的使用效果。

参考文献

- [1] 张宪鹏,韩京坤,张大侠.水稻田漂浮粒剂“MAMETSUBU”的研发[J].世界农药,2016,38(2):45-47;51.
- [2] 程小虎,王毅.吡嘧磺隆10%漂浮粒剂的研究[J].农药科学与管理,2010,31(6):30-32.
- [3] Kim D S, Kim T Y, Lee J N, et al. Optimization of Self-dispersible Floating Granule (UG) of Flucetosulfuron and Its Herbicidal Performance [J]. The Korean Journal of Pesticide Science, 2006, 10 (1): 28-35.
- [4] Shigeki F, Manabu H, Toshihiro I, et al. Development of the Novel Formulation “MAMETSUBU” for the Paddy Rice [J]. Journal of Pesticide Science, 2015, 40 (3): 160-164.
- [5] 郭继业,于晓红,崔红兵,等.10%吡嘧磺隆可湿性粉剂的液相色谱分析[J].农药科学与管理,2006,25(9):7-9.
- [6] 关口幹夫.水面漂浮性颗粒剂技术的开发[J].农药译丛,1992,14(1):35-41.
- [7] 高桥岩,王跃龙.水面漂浮性粒剂的技术开发[J].农药,1993,6(3):35-38.
- [8] 胡冬松.农药新剂型水漂浮泡腾分散颗粒剂的研究[D].杭州:浙江工业大学,2009. (责任编辑:石凌波)