

◆ 创制与生测 ◆

磺酸盐和羧酸盐表面活性剂的复配及在 90%莠去津水分散粒剂中应用的研究

何 炼¹, 陈怀祥¹, 张树鹏², 张丽萍¹, 朱 红¹, 张 博¹, 任天瑞^{1*}

(1. 上海师范大学 生命与环境科学学院 教育部资源化学重点实验室, 上海 200234 2. 贵州大学 精细化工研究开发中心, 贵阳 550025)

摘要:通过对90%莠去津水分散粒剂的初步研制, 并对磺酸盐表面活性剂SR-04和羧酸盐表面活性剂SD-819进行复配, 分析单一组分和不同复配组分表面活性剂的表面化学性质。结果表明复配体系在表面吸附层和形成混合胶束的过程中存在分子间的协同作用。当SR-04与SD-819摩尔分数比为6:4时, 协同增效作用最强, 对90%莠去津水分散粒剂的悬浮率和热贮稳定性的提升也最佳。

关键词: 复配; 协同作用; 悬浮率; 热贮稳定性

中图分类号: TQ 450.4⁺⁵; TQ 450.6⁺³ 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2019.04.004

Study on the Combination of Sulfonate and Carboxylate Surfactant and Its Application in Atrazine 90% Water Dispersible Granules

He Lian¹, Chen Huai-xiang¹, Zhang Shu-peng², Zhang Li-ping¹, Zhu Hong¹, Zhang Bo¹, Ren Tian-rui^{1*}

(1. Key Laboratory of Resources Chemistry of Ministry of Education, College of Life and Environmental Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China; 2. Fine Chemical Research and Development Center, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Based on the preliminary preparation of atrazine 90% water dispersible granule, the sulfonate surfactant SR-04 and carboxylate surfactant SD-819 were selected for the research on compounding, and the surface chemical properties of single component and different complex components were analyzed. This indicated that the complex system had the synergistic effect between molecules in the process of formation of mixed micelles and surface adsorption layer. When the molar fraction ratio of SR-04 to SD-819 was 6:4, the maximum synergistic effect was generated, and the suspension rate and thermal storage stability of atrazine 90% water dispersible granules were also improved best.

Key words: compounding; synergistic effect; suspension rate; thermal storage stability

表面活性剂是具有表面活性的化合物^[1], 是农药制剂加工中不可缺少的组成部分, 被誉为“工业味精”^[2]。它能使农药有效成分在病虫害防治中发挥最大效力, 提高农药使用效率, 减小农药使用量, 减轻农药对环境的影响^[3]。农药制剂实际加工中, 单独使用一种表面活性剂很难达到理想效果, 进而常常

采用表面活性剂复配体系。复配表面活性剂有协同增效作用^[4-6], 往往可以弥补各单一表面活性剂性能上的缺陷, 增强表面性能, 减少表面活性剂用量, 降低成本, 增加效能^[7]。

莠去津是三嗪类除草剂, 又名阿特拉津(atrazine), 杀草谱较广, 可防除多种一年生禾本科和阔叶杂

收稿日期: 2018-12-25

基金项目: 上海市科技兴农重点攻关项目[沪农科创字(2018)第3-3号]

作者简介: 何炼(1993—) 男, 江苏省高邮市人, 硕士研究生, 主要从事高分子化学与物理专业。E-mail: 807694030@qq.com

通讯作者: 任天瑞(1964—) 男, 山西省晋中市人, 博士生导师, 教授, 主要从事农药助剂和剂型研究。E-mail: trren@shnu.edu.cn

草。其适用于玉米、高粱、甘蔗、果树、苗圃、林地等旱田作物防除马唐、稗草、狗尾草、莎草、看麦娘、蓼、藜以及十字花科、豆科杂草,尤其对玉米有较好的选择性(因玉米体内有解毒机制),对某些多年生杂草也有一定的抑制作用^[8]。目前该品种的主要剂型为可湿性粉剂、水悬浮剂^[9]、水分散粒剂^[10]。水分散粒剂更具优势,其分散性好、悬浮率高、稳定性好、使用方便等特点,避开了可湿性粉剂易产生粉尘;悬浮剂包装运输不便,贮藏易产生沉淀、结块、流动性差、粘壁等缺点。水分散粒剂生产方法有喷雾造粒、悬式造粒、挤压造粒、高强度混合造粒、流化床造粒等^[11-13]。

本实验将表面活性剂复配理论与90%莠去津水分散粒剂的研制相结合,研究了SR-04(磺酸盐类分散剂)与SD-819(羧酸盐类分散剂)双阴离子复配体系表面化学性质和协同作用程度,验证了水分散粒剂性能,并研制出低成本、稳定高效的90%莠去津水分散粒剂,为莠去津水分散粒剂研制和应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

莠去津原药(97%),山东滨农科技有限公司;分散剂:SD-819(>95%)、SD-816(>95%)、SD-818(>95%)、SR-04(>95%)、SD-720(>95%),上海是大高分子材料有限公司;木钠;润湿剂:SR-02(>95%),上海是大高分子材料有限公司;填料:高岭土。

YQ-50型气流粉碎机,上海赛山机械设备有限公司;UPR-型台式超纯水机,成都优普水处理工程有限公司;ZLB-80型旋转挤压造粒机,张家港市荣华机械制造有限公司;FG-1实验室沸腾干燥机,张家港市创成机械制造有限公司;FA2004型电子分析天平,上海良平仪器仪表有限公司;BZY-1型全自动表面张力仪,上海衡平仪器仪表厂;DHG-9101-OS烘箱,上海蓝凯仪器有限公司;LC-20A高效液相色谱仪,日本岛津公司。

1.2 实验方法

1.2.1 表面张力和临界胶束浓度(CMC)的测定

采用白金板法^[14]测定单一分散剂和系列复配体系分散剂水溶液在不同浓度下的表面张力和临界胶束浓度(CMC)。

1.2.2 水分散粒剂制备方法

将原药、助剂和填料等混合后,经超细气流粉

碎机粉碎后,加入适量水进行捏合,再经造粒、干燥、筛分步骤获得制剂成品。造粒方法有沸腾造粒、挤压造粒、转盘抛丸造粒等,本实验采用挤压造粒。其工艺流程见图1。

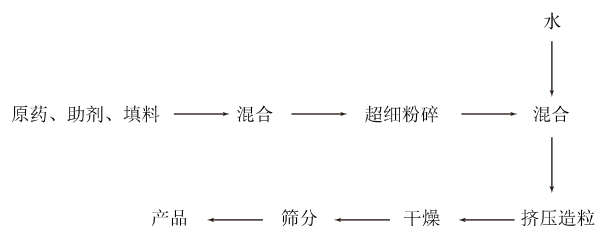


图1 水分散粒剂制备工艺流程图

1.2.3 90%莠去津水分散粒剂配方

莠灭净原药用量92.5%,分散剂用量4%,润湿剂SR-02用量1%,填料高岭土补足。

1.3 农药制剂性能检测方法

悬浮率测定:参照国家标准GB/T 14825—2006方法测定;润湿性测定:参照国家标准GB/T 5451—2001方法测试;崩解性测定:在250 mL量筒中加入100 mL水,加入0.5 g颗粒剂,颗粒到达量筒底部1 min后,将混合物上下颠倒,上下1个来回记为1次,并记下颗粒完全崩解时的颠倒次数^[15];持久起泡性测定:参照HG/T 2467.5—2003方法测定;热贮稳定性:参照GB/T 19136—2003方法测试。

2 结果与分析

2.1 单一分散剂的筛选

农药原药颗粒较小,比表面积较大,容易相互靠拢、团聚。而分散剂能够包裹原药小颗粒,保持颗粒分散,防止凝聚结团,从而提高配方的悬浮稳定性。本研究经过初步筛选,并结合分散剂特性和成本,选择了磺酸盐类分散剂:SR-04、木钠、SD-720;聚羧酸盐类分散剂:SD-819、SD-818、SD-816。单一分散剂对莠灭净水分散剂分散结果见表1。

表1 单一分散剂分散效果

分散剂	悬浮率/%(3倍硬水)		
	热贮前	热贮后	
磺酸盐型	SR-04	83.5	73.2
	木钠	60.1	44.3
	SD-720	87.5	70.6
羧酸盐型	SD-819	88.5	81.3
	SD-818	79.9	65.8
	SD-816	86.0	77.6

由表1可知,从单一分散剂的角度来说,不

论单用磷酸盐型分散剂还是羧酸盐型分散剂,热贮前后分散效果均不太理想,主要是因为阴离子表面活性剂耐硬水性差,在硬水中易产生沉淀^[16-17]。相比之下,羧酸盐类分散剂的分散性能要明显优于磷酸盐类分散剂,主要是因为羧酸盐类分散剂具有长碳链,有较多活性吸附点以及能起到空间排斥作用的支链,在分散体系介质中,对莠去津活性成分起着三维空间保护、分散和稳定作用,不易出现絮凝和沉降^[18-19]。磷酸盐型分散剂SR-04、SD-720和聚羧酸盐型分散剂SD-819和SD-816热贮前悬浮率效果中等,悬浮率均大于85%,挑选这4种分散剂进行下一步复配筛选。

2.2 复配分散剂初步筛选

根据初筛结果,将磷酸盐型分散剂SR-04和SD-720分别与聚羧酸盐型分散剂SD-819和SD-816进行复配筛选。筛选结果见表2。由表2可知,使用复配分散剂制成的水分散粒剂悬浮率高于单一分散剂所制水分散粒剂,可能是磷酸盐类和聚羧酸盐类分散剂发生了协同增效作用,提高了复配分散剂的性能。SR-04/SD-819复配组合的分散效果明显优于其他组合,本实验采用SR-04/SD-819的复配体系进行系统的协同效应研究。

表2 复配分散剂分散效果

摩尔分数比	复配分散剂	悬浮率/%(3倍硬水)	
		热贮前	热贮后
3:7	SR-04/SD-819	90.6	86.5
	SR-04/SD-816	86.8	79.9
	SD-720/SD-819	89.6	81.2
	SD-720/SD-816	85.5	70.6
7:3	SR-04/SD-819	93.3	85.5
	SR-04/SD-816	91.2	83.3
	SD-720/SD-819	88.6	75.9
	SD-720/SD-816	83.9	73.2

2.3 SR-04/SD-819复配体系系统效应研究

2.3.1 SR-04/SD-819复配体系的表面化学性质

表面活性剂的表面性能最主要体现在平衡表面张力(γ)和临界胶束浓度(CMC)。采用白金板法测定SR-04/SD-819复配体系及单一组分的平衡表面张力(γ),同时此平衡表面张力所对应的浓度值即为CMC值,曲线 γ - $\lg c$ 的拐点,见图2。

由图2可以看出,羧酸盐分散剂SD-819降低表面张力的能力明显优于磷酸盐分散剂SR-04,与表1单一分散剂的分散效果相符。在两者复配后,曲线发生明显变化,随着SD-819比例的逐渐增大,降低表面张力的能力和效率显著增加,一方面,复配体

系能达到的最低表面张力(γ_{cmc})逐渐降低,但始终介于SR-04与SD-819的 γ_{cmc} 之间。另一方面,各复配体系达到最低平衡张力时的浓度呈现先减小后增加的趋势,在摩尔分数比为0~0.4时逐渐减小,0.4~1时逐渐增大。产生这种结果的原因可能是高分子量的羧酸盐分散剂的加入,促进了相对低分子量的磷酸盐分散剂胶束的形成,从而加强了降低表面张力的能力和效率。

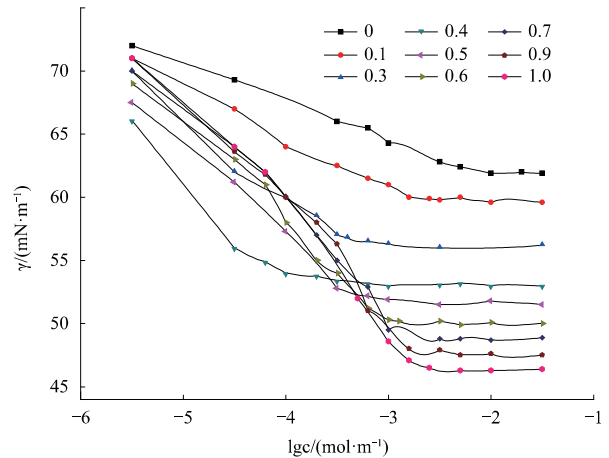


图2 SR-04/SD-819复配体系 γ - $\lg c$ 曲线

(0:单独SR-04;1.0:单独SD-819)

在二元复配表面活性剂体系中,若二组分形成了理想混合胶团,则复配表面活性剂在理想状态下临界胶束浓度(CMC_{ideal})可由公式^[20](1)求出。

$$\frac{1}{CMC_{ideal}} = \frac{X_{SR-04}}{CMC_{SR-04}} + \frac{X_{SD-819}}{CMC_{SD-819}} \quad (1)$$

式中: X_{SR-04} 、 X_{SD-819} 分别为SR-04和SD-819在复配体系中的摩尔分数; CMC_{SR-04} 、 CMC_{SD-819} 分别为SR-04和SD-819的临界胶束浓度。

通过Gibbs吸附等温式^[21-22]可算出表面最大吸附量 Γ_{max} ,见公式(2)。

$$\Gamma_{max} = \frac{-1}{2.303nRT} \times \frac{d\gamma}{d\lg c_T} \quad (2)$$

式中: $n=2$, $T=298$ K, $R=8.314$ J/(mol·K); γ 为溶液的表面张力(mN/m); c_T 为298 K温度下复配分散剂的浓度(mol/L)。

通过(3)式可求得表面活性剂分子在空气-水界面上的分子最小占有面积 A_{min} ,见公式(3)。

$$A_{min} = \frac{1}{\Gamma_{max} N_A} \quad (3)$$

式中: N_A 为阿伏伽德罗常数 6.02×10^{23} mol⁻¹。

依据复配组成,可由公式(4)计算出理想吸附状态下分子的最小占有面积 $A_{min}(ideal)$ 。

$$A_{\min}(\text{ideal})=X_{\text{SR-04}}A_{\min}(\text{SR-04})+X_{\text{SD-819}}A_{\min}(\text{SD-819}) \quad (4)$$

形成胶束吉布斯自由能 ΔG_{mic} 和吸附吉布斯自由能 ΔG_{ads} ^[23],可由CMC值和(2)式结果算出:

$$\Delta G_{\text{mic}}=RT\ln CMC_{\text{exp}} \quad (5)$$

$$\Delta G_{\text{ads}}=\frac{\Delta G_{\text{mic}}-\pi_{\text{cmc}}}{\Gamma_{\text{max}}} \quad (6)$$

式中: CMC_{exp} 为实际复配分散剂的临界胶束浓度(mol/L), π_{cmc} 是初始表面张力与达到CMC时表面张力的差($\pi=\gamma_0-\gamma_{\text{cmc}}$)。

计算数据见表3。

由表3可知,较单一分散剂来说,复配体系均表现出更好的表面活性。复配体系的 CMC_{exp} 都小于 CMC_{ideal} ,表明复配体系间产生了协同增效作用;当

SD-819的摩尔分数为0.4时,CMC值最低,为 4.07×10^{-5} mol/L,要比单一SD-819或SR-04的CMC值更低。复配体系表面活性剂的最低表面张力(γ_{cmc})介于SD-819和SR-04的 γ_{cmc} 之间,说明此复配体系并不能得到较单一分散剂更低的表面张力值。随着SD-819含量的逐渐增大,复配表面活性剂的表面最大吸附量(Γ_{max})先增后减,在SD-819摩尔分数为0.4时, Γ_{max} 达到最大值2.24 mol/m²;复配体系分散剂也有较小 A_{\min} ,且值都小于或等于 $A_{\min}(\text{ideal})$,这从侧面也说明了复分散体系有着协同增效作用^[24];胶束形成自由能(ΔG_{mic})和吸附吉布斯自由能(ΔG_{ads})也较小,说明复配体系分散剂在溶液中形成胶束和吸附的能力更强^[25]。

表3 SR-04/SD-819 复配体系的表面性质

XSD-819	$CMC_{\text{ideal}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$CMC_{\text{exp}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\gamma_{\text{cmc}}/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2})$	$\Gamma_{\text{max}}/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2})$	$A_{\min}/(\text{nm}^2)$	$A_{\min}(\text{ideal})/(\text{nm}^2)$	$\Delta G_{\text{mic}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G_{\text{ads}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
0	1.90×10^{-3}	1.90×10^{-3}	61.5	0.64	2.6	2.6	-15.52	-34.11
0.1	1.63×10^{-3}	1.12×10^{-3}	59.6	0.69	2.41	2.44	-16.83	-35.67
0.3	1.26×10^{-3}	1.26×10^{-4}	56.2	1.33	1.25	2.12	-22.25	-34.20
0.4	1.14×10^{-3}	4.07×10^{-5}	53.0	2.24	0.74	1.96	-25.04	-34.24
0.5	8.72×10^{-4}	3.16×10^{-4}	51.5	1.44	1.15	1.47	-19.97	-34.29
0.6	9.45×10^{-4}	4.79×10^{-4}	50.2	1.49	1.11	1.63	-18.94	-34.24
0.7	1.03×10^{-3}	5.62×10^{-4}	48.8	1.60	1.04	1.80	-18.54	-34.28
0.9	7.55×10^{-4}	5.83×10^{-4}	47.5	1.44	1.15	1.15	-18.20	-36.46
1.0	7.08×10^{-4}	7.08×10^{-4}	46.3	1.67	0.99	0.99	-17.97	-34.20

从传统理论来说,2种阴离子表面活性剂同带负电荷,静电斥力会较强,不利于产生协同作用。但由表3得知,同属为阴离子表面活性剂的羧酸盐分散剂SD-819和磺酸盐分散剂SR-04之间产生了协同作用。羧酸盐分散剂SD-819是嵌段性高分子表面活性剂,具有梳型结构,亲水链和疏水链较长,能形成多点吸附,因此其单一体系的表面最大吸附量 Γ_{max} 也高达1.67 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 。而磺酸盐分散剂SR-04聚合度较小,由于主链萘环的作用,吸附稳定性更强,但分子间空间阻力作用较大,因此其单一体系的表面最大吸附量 Γ_{max} 只有0.64 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 。而当两者复配时,SR-04会穿插到SD-819的梳型结构间,静电斥力跟空间位阻相互作用相互抵消,形成更紧凑密质的三维粒子簇空间结构^[23],而当SD-819与SR-04摩尔分数比为4:6时,达到最佳配比,表面最大吸附量达到最大值,相应最小分子面积和胶束形成自由能 ΔG_{mic} 也均达到最小值,产生较强的协同增效作用。

2.3.2 复配体系的相互作用

对于混合表面活性剂的复配体系,通常可以通过计算 β 参数来确定混合表面活性剂的互相作用的性质和程度。一般情况下 β 可以通过 $\gamma\sim\lg c$ 曲线计算获得^[26-27]。复配体系在给定表面张力下的表面吸附层中摩尔分数 $X_{\text{SD-819}}^{\sigma}$ 和相互作用参数 β^{σ} 可由下列公式计算。

$$\frac{(X_{\text{SD-819}}^{\sigma})^2 \ln(X_{\text{SD-819}} C_{\text{exp}} / X_{\text{SD-819}}^{\sigma} C_{\text{SD-819}}^0)}{(1-X_{\text{SD-819}}^{\sigma})^2 \ln[(1-X_{\text{SD-819}}^{\sigma}) C_{\text{exp}} / (1-X_{\text{SD-819}}^{\sigma}) C_{\text{SR-04}}^0]} = 1 \quad (7)$$

$$\beta^{\sigma} = \frac{\ln(X_{\text{SD-819}} C_{\text{exp}} / X_{\text{SD-819}}^{\sigma} C_{\text{SD-819}}^0)}{(1-X_{\text{SD-819}}^{\sigma})} \quad (8)$$

式中, $X_{\text{SD-819}}^{\sigma}$ 为组分SD-819在表面吸附层中的摩尔分数, C_{exp} 、 $C_{\text{SD-819}}^0$ 和 $C_{\text{SR-04}}^0$ 分别为给定表面张力(本文选用 $\gamma=64$ mN/m)下复配体系、SD-819和SR-04的浓度。 β^{σ} 为复配体系在表面吸附层中的相互作用参数。

另外,混合胶束相互作用参数 β^m 可由(9)和(10)公式求得:

$$\frac{(X_{\text{SD-819}}^m) 2 \ln(X_{\text{SD-819}} C_{\text{exp}} / X_{\text{SD-819}}^m CMC_{\text{SD-819}}^0)}{(1-X_{\text{SD-819}}^m) 2 \ln[(1-X_{\text{SD-819}}^m) CMC_{\text{exp}} / (1-X_{\text{SD-819}}^m) CMC_{\text{SR-04}}^0]} = 1 \quad (9)$$

$$\beta^m = \frac{\ln(X_{\text{SD-819}} CMC_{\text{exp}} / X_{\text{SD-819}}^m CMC_{\text{SD-819}}^0)}{(1-X_{\text{SD-819}}^m)^2} \quad (10)$$

式中 X_{SD-819}^m 为组分SD-819在混合胶束中的摩尔分数, CMC_{exp} 、 CMC_{SD-819}^0 、 CMC_{SR-04}^0 分别为复配体系、SD-819和SD-04的临界胶束浓度 β^m 为复配体系在混合胶束中的互相

作用参数。

根据(9)和(10)所得出的 X_{SD-819}^m 和 β^m 可求得复配体系的超额吉布斯自由能(ΔG_{ex}):

$$\Delta G_{ex} = RT [X_{SD-819} \beta^m (1 - X_{SD-819}^m)^2 + (1 - X_{SD-819}) \beta^m (X_{SD-819}^m)^2] \quad (11)$$

式中 $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $T=298 \text{ K}$, X_{SD-819} 为SD-819在复配体系中的摩尔分数。

所计算数据见表4。

由表4可知,所得 β^σ 和 β^m 均为负值,这表明复配体系在表面吸附层和形成混合胶束的过程中都存在着分子间的协同作用^[26],在大部分配比情况下, $|\beta^\sigma| - |\beta^m| > 0$,表明表面吸附层中的协同作用强于混合胶束中的协同作用,疏水链进入水气界面吸附层较进入胶束中更容易的原因^[28];同时,除了0.1、0.7和0.9的配比外, $|\beta^\sigma| > |\ln(C_{SD-819}^0/C_{SR-04}^0)| = 2.62$ 且 $|\beta^m| > |\ln(CMC_{SD-819}^0)/CMC_{SR-04}^0| = 0.98$,这满足Rosen理论^[28-30]

关于复配体系降低表面张力效率和增强混合胶团生成能力的增效条件,这也证实了羧酸盐表面活性剂SD-819和磷酸盐类表面活性剂SR-04两者相互吸引穿插,形成更稳定的空间结构。复配体系的也均为负值,说明在形成混合胶束过程中,吉布斯自由能降低,这有利于混合胶束的形成^[31]。

当SD-819与SR-04的摩尔分数比为4:6时, β^σ 、 β^m 和 ΔG_{ex} 均出现极小值,这说明此复配比例下的协同作用最强,再结合图2和表3,也证实在此复配比例下,体系降低表面张力效率更高,CMC值更低,表面性能更佳。

表4 SR-04/SD-819复配体系的相互作用

X_{SD-819}	X_{SD-819}^m	β^σ	$\frac{\ln C_{SD-819}^0}{C_{SR-04}^0}$	X_{SD-819}^m	β^m	$\frac{\ln CMC_{SD-819}^0}{CMC_{SR-04}^0}$	$\Delta G_{ex}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
0.1	0.61	-1.35		0.29	-1.20		-0.61
0.3	0.62	-6.69		0.48	-8.13		-5.02
0.4	0.60	-11.50		0.50	-12.32		-7.63
0.5	0.63	-6.55	-2.62	0.52	-3.67	-0.98	-2.27
0.6	0.73	-3.04		0.56	-1.66		-1.01
0.7	0.76	-2.20		0.61	-0.61		-0.36
0.9	0.81	-1.09		0.76	-0.44		-0.20

2.4 SR-04/SD-819复配体系的最终应用筛选及讨论

将不同配比的SR-04/SD-819复配体系作为分散剂,制备90%莠去津水分散剂。各项性能数据见表5。

表5 复配体系的各项性能数据

X_{SD-819}	润湿性/s	崩解性/次	悬浮率/%(3倍硬水)		
			热贮前	热贮后	下降率
0	15	8	83.5	73.2	12.3
0.1	16	9	85.2	76.9	9.7
0.3	22	11	90.6	86.5	4.5
0.4	26	15	96.5	92.6	4.0
0.5	24	17	94.6	89.7	5.2
0.6	29	16	93.8	88.3	5.9
0.7	33	18	93.3	85.5	8.4
0.9	32	22	90.1	83.5	7.3
1.0	31	24	88.5	81.3	8.1

由表5可知,随着SR-04质量分数的逐渐减小,润湿时间和崩解次数增多。这主要是因为SR-04是

磷酸盐分散剂,在具有分散性能的同时,也兼具一定的润湿性,SR-04质量分数减少,相应的润湿效果就会下降。SR-04是混合物,其组分中有一定量的硫酸钠,而硫酸钠本身即可作为崩解剂^[32],因此随着SR-04质量分数的减少,相应的崩解效果也会下降,需要摇晃更多次才能崩解完全。

所有复配体系的热贮前后悬浮率均优于单一SR-04或SD-819体系的悬浮率,悬浮效果更好,而且热贮悬浮率的下降率也均低于单一体系,具有较好的热贮稳定性,再次验证了磷酸盐分散剂SR-04与聚羧酸盐分散剂SD-819复配产生了协同作用。如图3所示,两者复配时,小分子SR-04会穿插至大分子SD-819的梳形结构间,形成更密集稳定的三维粒子簇空间结构^[23]。这种粒子簇拥有更强的表面吸附能和亲水亲油性,能对莠去津原药粒子包裹更全面,而磷酸根与羧酸根的组合提供更强的静电斥力,能防止粒子间聚集沉降,具有更好的悬浮稳定性。随着SD-819质量分数的逐渐增加,热贮前后悬浮率呈

先增大再减小的趋势,在SD-819摩尔分数为0.4时,热贮前后悬浮率分别为96.5%和92.6%,均为最大值,复配效果最佳。而当SD-819摩尔分数在0.1和0.9时,复配效果不佳,摩尔分数为0.1时,过多的SR-04会与过少的SD-819产生部分拮抗作用,形成不规则的粒子簇;摩尔分数为0.9时,SR-04过少,在SD-819的梳形结构中分布较少,产生的协同效应偏小;当其摩尔分数为0.4时,SR-04和SD-819配比最佳,SR-04能均匀稳定的穿插在SD-819结构中,形成最稳定的结构,此时复配体系表现出最强的协同作用,能增强莠去津水分散粒剂入水的悬浮效果和热贮稳定性。

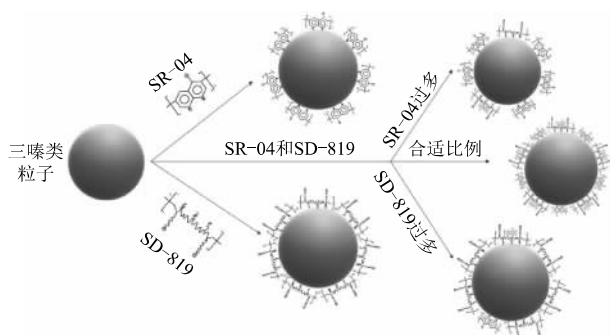


图3 SR-04/SD-819 复配体系的吸附结构图

3 结论

阴离子磺酸盐类表面活性剂SR-04与阴离子羧酸盐类表面活性剂SD-819的复配体系具有协同增效作用,主要是由于这2种阴离子表面活性剂具有特殊结构,能组合成紧凑稳定的三维粒子簇。复配体系的各项表面化学性质均优于单一表面活性剂SR-04或SD-819,同时此复配体系的协同增效作用有利于提高90%莠去津水分散粒剂的悬浮稳定性,当SR-04与SD-819摩尔分数比为6:4时,90%莠去津水分散粒剂的悬浮率和热贮稳定性最佳,达到最佳配比效果。本文探究了拥有特殊结构的阴离子表面活性剂之间的复配增效作用,并将复配体系的协同增效作用运用到农药制剂的研制,对农药制剂研究工作有一定的指导意义。

参考文献

[1] 赵国玺,朱步瑶. 表面活性剂作用原理 [J]. 日用化学工业信息, 2003 (17): 16.
 [2] 孙叔宝. 我国农药行业发展现状及农药工业产业政策解读 [J]. 今日农药, 2010 (11): 22-25.
 [3] 阮朗. 农药制剂用表面活性剂的动向 [J]. 世界农药, 1996 (5):

39-42.

[4] Bergstrom M, Eriksson J C. A Theoretical Analysis of Synergistic Effects in Mixed Surfactant Systems [J]. Langmuir, 2000, 16 (18): 7173-7181.
 [5] Siddiqui F A, Franses E I. Surface Tension and Adsorption Synergism for Solutions of Binary Surfactants [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35 (9): 3223-3232.
 [6] Phan C M, Nguyen C V, Yusa S, et al. Synergistic Adsorption of MIBC/CTAB Mixture at the Air/Water Interface and Applicability of Gibbs Adsorption Equation [J]. Langmuir, 2014, 30 (20): 5790-5796.
 [7] 佟博. 浅谈表面活性剂的复配理论 [J]. 中国化工贸易, 2013 (8): 384.
 [8] 陈万义. 农药生产与合成 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
 [9] 项汉, 赵磊, 任帅臻, 等. 500 g/L莠去津悬浮剂的研制 [J]. 世界农药, 2017 (3): 45-48.
 [10] 李万梅, 来虎钦, 葛忠华, 等. 高浓度90%莠去津水分散粒剂的研制 [J]. 农药, 2006, 45 (3): 173-175.
 [11] 刘步林. 农药剂型加工技术 (第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
 [12] 凌世海. 农药剂型进展评述 [J]. 安徽化工, 1998 (8): 6-9.
 [13] 边立峰, 王国君. 农药水分散粒剂发展综述 [J]. 现代农业科技, 2016 (4): 149-150.
 [14] Adkins S S, Chen X, Nguyen Q P, et al. Effect of Branching on the Interfacial Properties of Nonionic Hydrocarbon Surfactants at the Air-water and Carbon Dioxide-water Interfaces [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 346 (2): 455-463.
 [15] 吴学民, 徐妍. 农药制剂加工实验 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 98-99.
 [16] 赵涛涛, 宫厚健, 徐桂英, 等. 阴离子表面活性剂在水溶液中的耐盐机理 [J]. 油田化学, 2010, 27 (1): 112-118.
 [17] 胡征宇. 阴离子表面活性剂抗硬水能力的重要因素-Krafft温度 [J]. 日用化学工业, 1990 (4): 26-30.
 [18] 王志东. 聚合型分散剂在农药水分散粒剂中的应用 [J]. 世界农药, 2007, 29 (S): 43-46.
 [19] 郝汉, 马超, 冯建国, 等. 聚羧酸盐分散剂在吡虫啉颗粒表面的吸附特性 [J]. 化工学报, 2013, 64 (8): 2898-2906.
 [20] Rosen M J, Zhou Q. Surfactant-Surfactant Interactions in Mixed Monolayer and Mixed Micelle Formation [J]. Langmuir, 2001, 17 (12): 243-249.
 [21] Monteux C, Williams C E, Meunier J, et al. Adsorption of Oppositely Charged Polyelectrolyte/Surfactant Complexes at the Air/Water Interface: Formation of Interfacial Gels [J]. Langmuir, 2004, 20 (1): 57-63.
 [22] Atta A M, El-Kafrawy A F, Abdel-Rauf M E, et al. Surface and Thermodynamic Properties of Nonionic Surfactants Based on

(下转第 20 页)

参考文献

- [1] Lahm G P, Stevenson T M, Selby T P, et al. Rynaxypyr™: A New Insecticidal Anthranilic Diamide That Acts as a Potent and Selective Ryanodine Receptor Activator [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2007, 17 (22): 6274-6279.
- [2] Peter J. The Unique Role of Halogen Substituents in the Design of Modern Agrochemicals [J]. *Pest Management Science*, 2010, 66 (1): 10-27.
- [3] Liu J B, Li Y X, Zhang X L, et al. Novel Anthranilic Diamides Scaffolds Containing *N*-Substituted Phenylpyrazole as Potential Ryanodine Receptor Activators [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2016, 64 (18): 3697-3704.
- [4] Wang B L, Zhu H W, Ma Y, et al. Synthesis, Insecticidal Activities, and SAR Studies of Novel Pyridylpyrazole Acid Derivatives Based on Amide Bridge Modification of Anthranilic Diamide Insecticides [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61 (23): 5483-5493.
- [5] Leemans E, Mahasenan K V, Kumarasiri M, et al. Three-Dimensional QSAR Analysis and Design of New 1,2,4-Oxadiazole Antibacterials [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2016, 26 (3): 1011-1015.
- [6] Liao J, Yang F, Zhang L, et al. Synthesis and Biological Evaluation of Novel Fluconazole Analogues Bearing 1,3,4-Oxadiazole Moiety as Potent Antifungal Agents [J]. *Archives of Pharmacol Research*, 2015, 38 (4): 1-10.
- [7] Chakrapani B, Ramesh V, Rao G P C, et al. Synthesis and Anticancer Evaluation of 1,2,4-Oxadiazole Linked Imidazothiadiazole Derivatives [J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2018, 88 (5): 1020-1024.
- [8] Oliveira V S, Pimenteira, Silva-Alves D C, et al. The Enzyme 3-Hydroxykynurenine Transaminase as Potential Target for 1,2,4-Oxadiazoles with Larvicide Activity Against the Dengue Vector *Aedes aegypti* [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2013, 21 (22): 6996-7003.
- [9] 陈晨. 杀线虫剂Tioxazafen应用研究与开发进展 [J]. *现代农药*, 2018, 17 (1): 46-49.
- [10] Slomeczynska U, South M S, Bunkers G J, et al. Tioxazafen: A New Broad-Spectrum Seed Treatment Nematicide [C]//Bunkers G J. *Development of Tioxazafen as a Next-generation Nematicide*. Washington: Phytopathology, 2015: 129-147.
- [11] 柏亚罗. 最新杀线虫剂、全新化学结构--孟山都tioxazafen全球首发 [DB/OL]. (2017-9-20) [2019-7-1]. http://www.agroinfo.com.cn/other_detail_4529.html.

(责任编辑:石凌波)

(上接第 16 页)

- Rosin-maleic Anhydride and Acrylic Acid Adducts [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2010, 31 (4): 567-576.
- [23] 郭振豪, 桂奇峰, 张博, 等. 聚羧酸盐和聚萘磺酸盐分散剂在高浓度水悬浮剂中的应用 [J]. *高等学校化学学报*, 2017, 38 (7): 1278-1285.
- [24] 梁金龙, 许虎君, 奚文红, 等. 烷基二苯醚二磺酸钠与普通离子型表面活性剂的复配研究 [J]. *日用化学工业*, 2005, 35 (1): 1-5.
- [25] Yoshimura T, Esumi K. Synthesis and Surface Properties of Anionic Gemini Surfactants with Amide Groups [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 276 (1): 231-238.
- [26] Wei Y F, Liang X J, Tong L, et al. Enhanced Solubilization and Desorption of Pyrene from Soils by Saline Anionic-Nonionic Surfactant Systems [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2015, 468: 211-218.
- [27] Dar A A, Rather G M, Das A R. Mixed Micelle Formation and Solubilization Behavior Toward Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Binary and Ternary Cationic-nonionic Surfactant Mixtures [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111 (12): 3122-3132.
- [28] Rosen M J. *Surfactants and Interfacial Phenomena* (2nd ed) [M]. New York: Wiley, 1989.
- [29] Rosen M J, Zhu Z H, Gao T. Synergism in Binary Mixture of Surfactants [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1993, 157 (1): 254-259.
- [30] Holland P M, Rubingh D N. *Mixed Surfactant Systems* [M]. Washington, DC: American Chemical Society, 1992.
- [31] 黄亚雄, 张博, 关策, 等. 阴离子、非离子表面活性剂的复配及在 35%啮菌酯悬浮剂中的应用研究 [J]. *现代农药*, 2016, 15 (3): 15-19.
- [32] 闫好民, 韩萍. 农药水分散性粒剂简述 [J]. *浙江化工*. 2006, 37 (2): 23-25.

(责任编辑:陈晨)

扫一扫下方二维码



微信号: M-pesticide-E

公众号: 现代农药

QQ: 906491600

电话: 025-86581148

传真: 025-86581147

网址: www.agroinfo.com.cn