

氢氧化铜悬浮液制备条件的优化及性能表征

王 强, 李 帅, 刘远达, 于专妮*
(青岛农业大学化学与药学院, 山东 青岛 266109)

摘要:采用湿化学法制备了氢氧化铜悬浮剂,以粒径 D_{50} 为评价依据,通过单一因素分析法优化了氢氧化铜的制备条件。结果表明,最佳制备反应条件为硫酸铜与氢氧化钠的体积比为 4:1,转速为 1 300 r/min,硫酸铜溶液的滴加速度为 8 mL/min,直至化学计量点,继续搅拌 20 min。当助剂(以 CuSO_4 计)PVP、明胶和 SDBS 的质量分数分别为 0.7%、0.5%和 1.1%时,氢氧化铜悬浮剂的热贮前后 D_{50} 和跨距分别为 3.12 μm 、3.03 和 10.09 μm 、4.88。SEM 分析结果表明,样品呈现分散均匀的棉絮状,粒径为 1~4 μm 。该悬浮液的抑菌性能突出。

关键词:氢氧化铜;悬浮剂;条件优化;性能测试

中图分类号:TQ455.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)12-0111-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.12.024

Optimizing preparation conditions of copper hydroxide suspending concentrate and performance testing

WANG Qiang, LI Shuai, LIU Yuan-da, YU Zhuan-ni*

(College of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: Copper hydroxide suspending concentrate (SC) is synthesized by means of wet-chemical method and the synthesis conditions are also optimized by single factor analysis method with particle size D_{50} as evaluation basis. The optimal reaction conditions are gained as follows: the volumetric ratio between copper sulfate solution and sodium hydroxide solution is 4:1, the dropping rate of copper sulfate solution is 8 mL·min⁻¹ under a stirring speed of 1 300 r·min⁻¹. Until the copper hydroxide is completely produced, stirring lasts for another 20 min. The optimized formula of additives is PVP 0.7%, gelatin 0.5%, SDBS 1.1% on the base of copper sulfate. As for the prepared SC samples, the D_{50} and span is 3.12 μm and 3.03 before storage and 10.09 μm and 4.884 after hot storage, respectively. SEM measurement proves that the SC samples present a uniformly dispersive cotton-like shape with a particle size in the range of 1-4 μm . And its outstanding antimicrobial activity is also found out.

Key words: copper hydroxide; suspending concentrate; optimizing conditions; performance testing

无机铜杀菌剂主要是通过游离的铜离子使病原体内的蛋白质和某些酶变性而使病菌死亡,因而具有广谱、不易产生抗性的特点,是最常用的杀菌剂之一。但经典方法制备的氢氧化铜悬浊液存在颗粒大、分散性差、易产生药害、附着性差、利用率低、资源浪费严重、生态危害大等缺陷^[1-3]。

悬浮剂(SC)是一种以水为介质的农药剂型,把不溶或微溶于水的固体农药超微粉碎或凝聚,再加入一定的助剂,形成一种颗粒较细的高悬浮、能流动、稳定好的液固态剂型^[4]。悬浮剂凭借颗粒小、分散均匀、药效更高,可直接稀释使用,具有比传统农药剂型更环保的优势,悬浮剂的市场占有率已超过 7.3%,成为我国第三大农药制剂。然而悬浮液属于粗分散体系,颗粒易团聚和沉降,物理稳定性差^[5-10]。根据 Stokes 公式可知,粒径减小是减缓粒

子沉降速率最有效方法之一。机械研磨或剪切是减小悬浮剂颗粒常用的方法,徐睿等^[11]运用正交实验得出研磨参数对铜基营养保护剂悬浮剂粒径的影响程度依次为:研磨转速>填料比>研磨时间>浆料质量分数。郭文昱等^[12]采用高剪切力乳化机替代砂磨机工艺,用高剪切力乳化机处理样品 2 次即可达到优于砂磨粒径的效果,砂磨后粒子 D_{90} 为 17.015 μm 。而在高剪切力乳化机处理的成品中,最优的 D_{90} 为 4.892 μm , D_{50} 为 0.683 μm ,达到纳米级别。另外,孔宪滨等^[13]采用热熔凝聚法加工的二氯喹磷酸、氟虫腈、乙霉威悬浮剂粒径小于 1 μm 的颗粒占比分别达 82.73%、48.33%和 49.32%。

笔者采用湿化学法制备氢氧化铜悬浮剂,以 D_{50} 为评价依据优化制备条件,通过添加助剂制备性能稳定的氢氧化铜悬浮剂。

收稿日期:2019-02-24;修回日期:2019-10-09

基金项目:国家自然科学基金项目(31501682);青岛农业大学大学生创新项目(201801)

作者简介:王强(1978-),男,博士,副教授,主要从事铜系精细化学品合成及农业应用, yzn1561793874@163.com;于专妮(1977-),女,博士,讲师,主要从事精细功能材料的合成及检测,通讯联系人, 13954283108@139.com。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

五水硫酸铜、氢氧化钠、十二烷基苯磺酸钠、黄原胶、聚乙烯吡咯烷酮,均为分析纯。控温电动搅拌器(JJ-4);实验室数显分散均质机(AD200L-H);超声波清洗仪(KQ-400KDE);激光粒度分布仪(BT-9300ST);扫描电镜(TB-100)。

1.2 实验方法

1.2.1 氢氧化铜悬浮剂的制备

将 100 mL 去离子水按照一定体积比分别溶解 10 g 硫酸铜和 3.2 g 氢氧化钠,待固体完全溶解后,在搅拌条件下,将硫酸铜溶液匀速滴加至氢氧化钠溶液中,滴加完毕后继续搅拌,以 D_{50} 为评价手段,优化上述制备条件,继续添加助剂,得到氢氧化铜悬浮剂。

1.2.2 性能测定

(1) 悬浮性的测定

将悬浮液静置 1 h,然后测量固体悬浮高度和整个溶液层高度,两者的比值为经验悬浮率。

(2) 分散性的测定

用胶头滴管从距离液面 5 cm 处将悬浮剂滴入 250 mL 自来水中,根据悬浮剂在水中的分散情况,按照在水中能自由扩散、部分分散和不分散分为优、良和劣 3 种情况。

(3) 倾倒性

为了反映悬浮液的均匀性,将 50 mL 小烧杯烘干,质量为 m_0 ;将分散好的样品倒入烧杯中,此时质量为 m_1 。将烧杯与水平面呈 45° 倾倒 60 s,再倒置 60 s,重新称量质量 m_2 。将同体积的水倒入烧杯中,将烧杯摇晃 10 次后,按上述操作倾倒内容物,此时烧杯的质量 m_3 。

倾倒后的残余物质量分数 =

$$[(m_2 - m_0)/(m_1 - m_0)] \times 100\%$$

洗涤后的残余物质量分数 =

$$[(m_3 - m_0)/(m_1 - m_0)] \times 100\%$$

(4) 粒径的测定

样品经剪切和超声后,用激光粒度分布仪测定粒度 D_{50} 及跨距,测定过程中控制悬浮液的透过率为 10%~30%。其中跨距的计算式为:

$$\text{跨距} = [(D_{90} - D_{10})/D_{50}] \times 100\%$$

(5) 贮藏稳定性的测定

将样品倒入具塞量筒中,盖上塞子并密封好,置于 $(54 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的烘箱中,放置 14 d,观察悬浮剂是否

有结块、分层现象,测定倾倒性、分散性、热贮前后粒径以及热贮析水率。

(6) 抑菌性能

当对照(空白)菌落直径长到培养皿直径的 60%~75%时,开始测量菌落直径(测量次数不小于 3 次),计算氢氧化铜悬浮液对受试菌种(苹果腐烂菌)的抑菌率。

$$\text{抑菌率} = [(\text{对照菌落直径} - \text{处理菌落的直径}) / \text{对照菌落直径}] \times 100\%$$

其中:对照菌落直径 = 菌落直径 - 菌饼直径(4 mm);处理菌落为氢氧化铜悬浮液的菌落。

2 结构表征

利用 TB-100 型扫描电镜观察所得样品表面形貌和粒径。试验过程中加速电压为 15 kV,没对样品表面进行喷金处理。

3 结果与讨论

3.1 优化氢氧化铜的制备条件

3.1.1 硫酸铜的质量分数对粒径的影响

按照 1.2.1 中所述的方法制备氢氧化铜,考察硫酸铜的质量分数对固体粒径和跨距的影响,结果如图 1 所示。

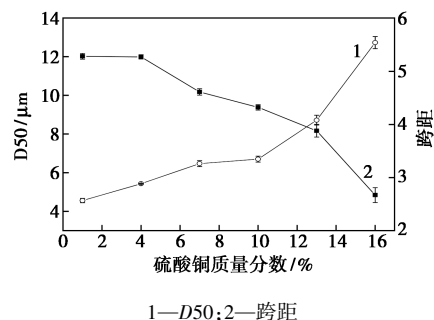


图 1 硫酸铜的质量分数对粒径和跨距的影响

由图 1 可以看出,随硫酸铜质量分数的增大,固体颗粒的 D_{50} 不断增大,而跨距呈现不断降低的趋势。当硫酸铜的质量分数从 1.0% 增加至 16% (此时为硫酸铜的饱和溶液)时,测得 D_{50} 从 $4.56 \mu\text{m}$ 增至 $12.73 \mu\text{m}$ 。这主要是由于硫酸铜滴加到氢氧化钠中时,随着硫酸铜质量分数的增加,单位体积内硫酸铜的量增多,生成的氢氧化铜晶核多且距离近,很容易相互碰撞而聚集长大^[15-17]。尽管此过程跨距呈现降低的趋势,但是考虑到实际应用中防止大颗粒堵塞喷头,还要兼顾有效成分的含量,选择硫酸铜的质量分数为 10% 进行后续实验。

3.1.2 溶解水体积比对粒径的影响

溶解固体所用水的体积对氢氧化铜颗粒的影响如图2所示。

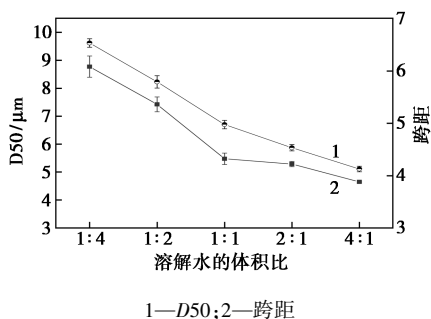


图2 反应物所用水的体积比对粒径和跨距的影响

由图2中可以看出,随着 $V(\text{CuSO}_4):V(\text{NaOH})$ 的增大,氢氧化铜粒径和跨距都呈现降低的趋势。当 $V(\text{CuSO}_4):V(\text{NaOH})$ 由1:4增大至4:1时,样品颗粒的 D_{50} 由 $9.62\ \mu\text{m}$ 减少到 $5.11\ \mu\text{m}$ 。这主要是由于固体颗粒的粒径取决于成核和生长的速度,成核和生长速率都受过饱和度的影响,其中过饱和度对成核速率影响更大^[17-20]。反应过程中随着氢氧化钠的浓度增加使过饱和度增大,成核速率加快,但硫酸铜的浓度降低,晶核生成减少,减弱了氢氧化铜向晶核表面扩散的动力,所以氢氧化铜颗粒粒径减小。若继续增大 $V(\text{CuSO}_4):V(\text{NaOH})$,致使氢氧化钠的体积过少而无法搅拌,而且氢氧化钠浓度过高,有 $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 络离子产生。因此选择硫酸铜和氢氧化钠溶解水的体积比为4:1。

3.1.3 滴加时间对样品粒径的影响

硫酸铜溶液的滴加时间对制备氢氧化铜的影响如图3所示。

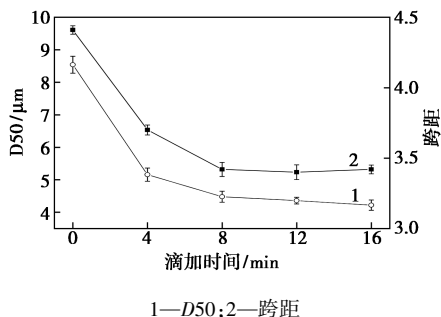


图3 滴加时间对颗粒粒径和跨距的影响

由图3可以看出,随着滴加时间的延长,样品的 D_{50} 和跨距总体呈现减小的趋势。当滴加时间持续到8 min时,颗粒的 D_{50} 和跨距分别从 $8.54\ \mu\text{m}$ 、 4.41 减少至 $4.48\ \mu\text{m}$ 、 3.42 。继续延长滴加时间至

16 min,颗粒的 D_{50} 几乎没有明显变化,测得的数值为 $4.22\ \mu\text{m}$,而跨距呈现上升的趋势。这主要是由于采用倾注法制备波尔多液悬浮液,晶核在极短的时间内大量生成,虽然晶核生长缓慢,但是静电吸附致使小颗粒团聚;随着滴加时间的增加,单位体积内生成氢氧化铜晶核密度降低,粒径变小。考虑到试验时间和粒径的均匀程度,滴加时间选定为8 min开展后续工作。

3.1.4 搅拌速度对样品粒径的影响

搅拌速率对制备氢氧化铜的影响如图4所示。

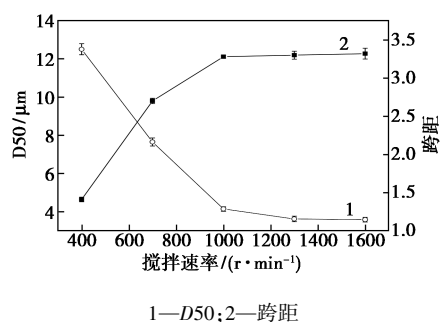


图4 搅拌速率对颗粒粒径和跨距的影响

由图4可以看出,随着转速的增加, D_{50} 呈现先降低后趋于平稳的变化趋势,跨距呈现相反的变化趋势。当转速由400 r/min增加至1300 r/min时,颗粒的 D_{50} 由 $12.51\ \mu\text{m}$ 降至 $3.62\ \mu\text{m}$,继续加大转速,氢氧化铜颗粒 D_{50} 没有显著性变化,跨距也趋于稳定。这主要是由于搅拌可以将生成的氢氧化铜分散开,从而使氢氧化铜在相近的环境下形成和生长,有利于得到粒径小且形态一致的颗粒,同时机械搅拌还会破坏颗粒之间较弱的作用力,同样有利于减小固体颗粒的粒径,但单纯的机械分散不能从根本上降低颗粒的粒径。试验结合 D_{50} 和能耗综合考虑,选择1300 r/min为最佳搅拌速度。

最后确定的制备条件为:反应温度在 $20\sim 35\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,硫酸铜溶液与氢氧化钠溶液体积比为4:1,滴加速度为 $8\ \text{mL}/\text{min}$,转速为1300 r/min,搅拌时间为20 min。最佳实验条件下可以制备粒径和跨距较为理想的悬浊液。

3.2 氢氧化铜悬浮液的性能测定

以硫酸铜的质量为参照,试验添加0.7%分散剂聚乙烯吡咯酮(PVP)、1.1%表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和0.5%增稠剂黄原胶,其他制备条件不变,试验得到氢氧化铜悬浮液的性能如表1所示。

表 1 氢氧化铜悬浮液的性能表征

项目	数值
D50/ μm	3.12
跨距	3.03
悬浮率/%	91.2
贮后悬浮率/%	71.9
热贮析水率/%	30.1
倾倒后的残余物质量分数/%	2.22
洗涤后的残余物质量分数/%	0.38
分散性	良

从表 1 中可以看出,制备的氢氧化铜悬浮液性能突出,可满足当前悬浮液国标。结合 SEM 图(图 5)进一步分析可知,氢氧化铜颗粒呈现棉絮状,颗粒分散均匀,粒径为 $1\sim 4\ \mu\text{m}$ 。多棱角的结构有利于增加颗粒间的物理作用,增大了颗粒沉降的阻力,使悬浮液的悬浮率高达 91.2%,同时这也降低了制剂的热贮析水率。氢氧化铜悬浮液倾倒后的残余物质量分数和洗涤后的残余物质量分数也充分说明了所制的悬浮液分散性能较为突出。

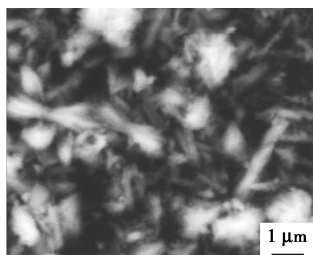


图 5 氢氧化铜悬浮液颗粒的 SEM 图

选用苹果腐烂菌为受试菌种,药剂的添加量为 $0.5\ \text{g}/(10\ \text{mL}\ \text{培养基})$,置于 $(32\pm 1)\ ^\circ\text{C}$ 恒温培养箱中,经过 4 d 测得的试验数据如表 2 所示。

表 2 不同杀菌剂对苹果腐烂菌的抑菌率

项目	空白	传统波尔多液	氢氧化铜悬浮液
抑菌率/%	0	57.2	91.3

由表 2 可以看出,与传统波尔多液相比,氢氧化铜悬浮液的抑菌性能突出,抑菌率高达 91.3%。

4 结论

通过优化氢氧化铜的制备条件,达到减小氢氧化铜颗粒粒径的目的,通过添加适量助剂,制备出氢氧化铜悬浮液。结果发现,优化氢氧化铜的制备条件能够从根本上克服由于固体颗粒重力而造成的悬浮液稳定性差的缺陷;抑菌实验发现,氢氧化铜悬浮液具有突出的抑菌性能,这对无机铜悬浮剂的研制

具有重要的指导意义。

参考文献

- [1] Muzzarelli R A A, Tarsi R, Emanuelli M, et al. Antibacterial action of amphoteric and cationic biopolymers[J]. *Prod Chim*, 1987(3): 13-16.
- [2] Josandia Santana Lima. Copper balances in cocoa agrarian ecosystems: Effects of differential use of cupric fungicides[J]. *Agriculture Ecosystems and Environment*, 1994, 48: 19-25.
- [3] 王萌, 翁利清, 陈华峰, 等. 吡啶硫酮铜悬浮剂的研制及其防霉效果[J]. *热带作物学报*, 2011, 32(9): 1740-1745.
- [4] 卢瑞, 陈小鹏, 崔郭勤, 等. 25%吡啶·毒氟磷悬浮剂的研制[J]. *现代农药*, 2016, 15(4): 14-17.
- [5] 孙金全, 王积森, 朱风华, 等. 纳米氢氧化铜悬浮剂的合成研究[J]. *现代农药*, 2007, (1): 12-14.
- [6] 李丽蓉, 王迪轩, 何延明, 等. 农药适宜剂型与制剂的选择方法[J]. *农村实用技术*, 2017, (12): 33-36, 32.
- [7] 华乃震, 林雨佳. 影响农药悬浮剂物理稳定性因素和对策(I)[J]. *农药*, 2012, 51(2): 90-94.
- [8] 冯建国, 路福绥, 李明. 5%氟虫脲悬浮剂分散剂的筛选[J]. *农药*, 2009, 48(7): 484-486.
- [9] Liu Shengming, Che Zhiping, Chen Genqiang. Multiple-fungicide resistance to carbendazim, diethofencarb, procymidone, and pyrimethanil in field isolates of *Botrytis cinerea* from tomato in Henan Province, China[J]. *Crop Protection*, 2016, 84: 56-61.
- [10] 徐睿, 张民. 砂磨机制备铜基营养保护剂悬浮剂的工艺优化[J]. *农药学报*, 2013, 15(3): 349-355.
- [11] 刘月, 路福绥, 陈甜甜. 20%灭幼脲水悬浮剂分散剂的选择[J]. *山东农业大学学报(自然科学版)*, 2009, 40(2): 251-253.
- [12] 郭文昱, 李子辉, 杨立国, 等. 38%莠去津悬浮剂生产工艺的技术改进[J]. *现代农药*, 2007, (5): 16-18, 21.
- [13] 孔宪滨, 徐妍, 郭嘉, 等. 热熔凝聚法加工农药悬浮剂研究[J]. *农药*, 2004, (12): 539-541.
- [14] 王卫兵, 赵跃强, 孙鸿. 以硫酸铜为原料制备碱式碳酸铜的工艺条件研究[J]. *应用化工*, 2014, 43(7): 1273-1275.
- [15] 徐爽, 曲景奎, 魏广叶, 等. 配位沉淀制备高比表面积氢氧化铜纳米线/纳米棒[J]. *过程工程学报*, 2018, 18(5): 1052-1060.
- [16] Pamplin B R. 晶体生长[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1981: 76-81.
- [17] 徐爽. 杀菌剂用纳米氢氧化铜的制备及应用性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2018.
- [18] 崔萌, 陈利猛, 张国庆, 等. 氢氧化铜纳米线的制备与表征[J]. *吉林化工学院学报*, 2016, 33(7): 62-65.
- [19] Elaheh Mosaddegh, Asadollah Hassankhani, Hassan Karimi-Maleh. Synthesis and characterization of ES/Cu(OH)₂ nanocomposite: A novel and high effective catalyst in the green synthesis of pyrano[4,3-*b*]pyrans[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2015, 46: 264-269.
- [20] Perumal Naveenkumar, Guruviah Paruthimal Kalaignan, Subramanian Arulmani, et al. Solvothermal synthesis of CuS/Cu(OH)₂ nanocomposite electrode materials for supercapacitor applications[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 19(29): 16853-16863. ■