

10% 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐悬浮剂 配方开发

卢忠利^{1,2}, 张宗俭^{*1,2}, 刘宁^{1,2}, 韩春华^{1,2}, 阳乐生^{1,2}

(1. 中化化工科学技术研究总院功能助剂研发中心, 北京 100083;

2. 北京广源益农化学有限责任公司, 北京 100083)

摘要: 研制了性能稳定的 10% 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐悬浮剂。通过对润湿分散剂、防冻剂、增稠剂的筛选, 确定了 10% 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐悬浮剂优惠配方。用 TURBISCAN LAB 分散稳定性分析仪对甲氨基阿维菌素苯甲酸盐悬浮剂的稳定性进行了分析研究。优惠配方组成: 78.2% 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐原药质量分数为 12.8%, 润湿分散剂 GY-SC85 质量分数为 5.0%, 防冻剂尿素质量分数为 4.0%, 增稠剂黄原胶质量分数为 0.2%, 硅酸镁铝质量分数为 0.8%, 消泡剂 GY-X60 质量分数为 0.2%, 水的质量分数为 77.0%。该优惠配方具有较好的适应硬水的性能, 制成的制剂具有较好的分散稳定性。

关键词: 甲维盐; 悬浮剂; 分散剂; 分散稳定性

中图分类号: S482.3+7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2013)03-0066-04

Preparation of the suspension concentrate of 10% emamectin benzoate

LU Zhong-li^{1,2}, ZHANG Zong-jian^{1,2*}, LIU Ning^{1,2}, HAN Chun-hua^{1,2}, YANG Le-sheng^{1,2}

(1. Functional Adjuvants R&D Center, Central Research Institute of China Chemical Science and Technology, Beijing 100083, China; 2. Beijing Grand Agrochem Co., Ltd., Beijing 100083, China)

Abstract: A stable suspension concentrate of 10% emamectin benzoate is developed in this study. The effects of wetting and dispersing agents, anti-freezer and thickener are studied. The stability of the suspension concentrate is analyzed by TURBISCAN LAB. The optimal suspension concentrate is the suspension concentrate of 10% emamectin benzoate. The optimized formulation is shown as follows: 12.8% of emamectin benzoate (78.2%), 5.0% of wetting dispersant GY-SC85, 4.0% of anti-freezer urea, 0.2% of thickener xanthan gum, 0.8% of magnesium aluminum silicates, 0.2% of defoamer GY-X60, 77.0% of water. The obtained suspension concentrate has good dispersion stability in 1 026 mg/L hard water.

Key words: emamectin benzoate; suspension concentrate; dispersant; dispersion stability

甲氨基阿维菌素苯甲酸盐(以下简称甲维盐)具有高效、广谱、低毒等特点,是替代高毒农药的优秀生物杀虫剂^[1]。截止 2012 年 9 月 28 日,在《农药电子查询服务系统》中查到含甲维盐的农药有效登记为 341 个,主要剂型为乳油、微乳剂、水分散粒剂、悬浮剂等,其中有效登记的含甲维盐悬浮剂单剂为 3.4% 甲维盐悬浮剂和 5.7% 甲维盐悬浮剂。邵彦坡等^[2]报道了 6% 甲维盐悬浮剂,但目前尚无 10% 甲维盐悬浮剂报道。由于甲维盐原药质量分数不高(60%~80%),含有 20%~40% 的杂质,这些杂质导致甲维盐入水砂磨后容易膏化,主要是通过选择合适的润湿分散剂来解决。笔者通过润湿分散剂等的筛选,研制出合格的 10% 甲

维盐悬浮剂。

1 主要原料和仪器

1.1 主要原料

甲氨基阿维菌素苯甲酸盐原药:质量分数为 78.2%,石家庄市龙汇精细化工有限责任公司生产。润湿分散剂:K12、GY-W04、聚醚类 OP-10、聚羧酸盐类 GY-D07、磺酸盐类 GY-DM02、GY-D10、高分子润湿分散剂 GY-SC85 等,以上均为市购或自有产品。

1.2 主要仪器

自制立式悬浮剂砂磨机;TURBISCAN LAB 分散稳定性分析仪,法国 Formulacion 公司生产。

收稿日期:2012-10-09

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划课题(2011BAE06B06-1);“十二五”农村领域国家科技计划课题(2011AA10A201)

作者简介:卢忠利(1981-),男,硕士,工程师,主要从事农药助剂和制剂研究开发,010-82381935,fxn0120@163.com;张宗俭(1964-),男,博士,教授级高工,主要从事农药助剂和制剂研究开发,通讯联系人,010-62399637,zongjian_zhang@163.com。

2 实验理论和方法

2.1 润湿分散剂的筛选

农药悬浮剂为多相分散体系,具有动力学和热力学不稳定性等性质^[3],主要表现为因重力作用导致的分层和粒子沉积,粒子间存在相互作用而引起的絮凝、聚集和奥氏熟化(Ostwald ripening),即粒子在制剂中出现晶体长大现象,如图1所示^[4]。合适的润湿分散剂能够防止以上现象出现,其主要作用为:一是在粒子表面形成带 Zeta 电位的双电子层,产生静电斥力,阻止粒子之间聚集;二是在高分子分散剂的亲水部分具有空间位阻作用^[3];三是对于高分子表面活性剂来说,较长的亲水部分能够将原药和原药杂质增溶,降低体系黏度,防止产生膏化,如图2所示^[5]。对于含杂质较多的甲维盐原药应选择具有增溶作用的高分子分散剂。

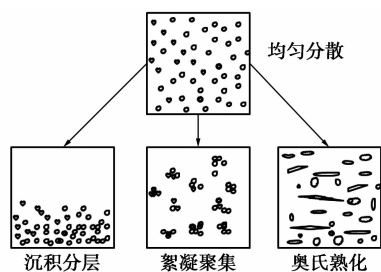


图1 悬浮剂可能出现的不稳定性现象

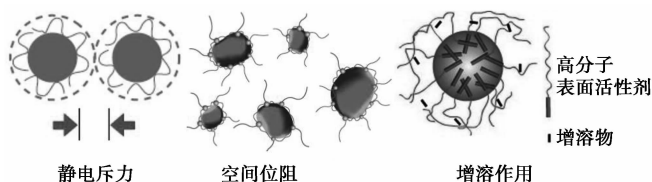


图2 润湿分散剂分散作用

目前初步确定润湿分散剂种类的方法为流点法^[3]。流点相近的润湿分散剂不易区分,将流点相近的润湿分散剂用于10%甲维盐悬浮剂中,通过考察料浆初始状态和砂磨后体系状态来确定最优润湿分散剂。

2.2 10%甲维盐悬浮剂的制备工艺

按照配方中的物料配比,将计量好的水、润湿分散剂、防冻剂等混合均匀,然后加入原药搅拌均匀。将料浆放入砂磨机砂磨一段时间后, $D[90]$ 粒径小于 $5\mu\text{m}$ 时出料,加入增稠剂搅拌均匀即可。在砂磨的过程中视情况加入少量的消泡剂。

2.3 优惠配方中水为 1026mg/L 硬水时制剂的性能
悬浮剂中质量分数较大的成分就是水,生产中

使用的主要为自来水和地下水。每个地区水的硬度差异较大。水中钙镁离子质量分数高时,容易与阴离子润湿分散剂结合,破坏粒子周围的 Zeta 电位的双电子层,从而引起体系不稳定,发生絮凝沉淀。笔者用 1026mg/L 硬水(3倍标准硬水 342mg/L)代替自来水,考察配方对硬水的适应性。

2.4 10%甲维盐悬浮剂稳定性研究

TURBISCAN LAB分散稳定性分析仪广泛地应用于农药稳定性分析中^[6-8],他通过测量透射光强度和背散射光的强度的变化,定性定量的分析出体系不稳定性发生的机理和速率,给出沉淀层、析水层(见图3)、粒子粒径随时间的变化(见图4)^[9]。笔者用TURBISCAN LAB分散稳定性分析仪对10%甲维盐悬浮剂扫描24h后,考察优惠配方制备的制剂体系的稳定性。

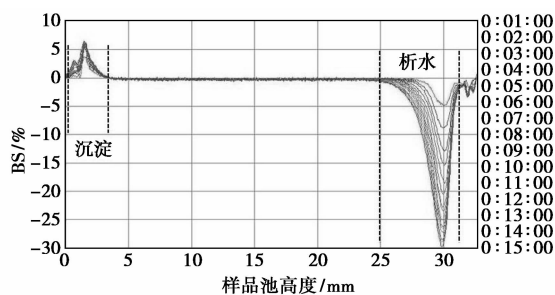


图3 样品发生沉淀和析水时的背散射光扫描图

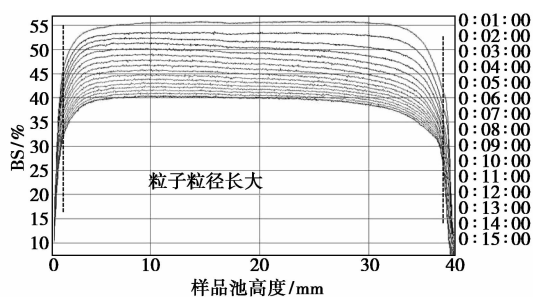


图4 样品发生粒子粒径长大时的背散射光扫描图

3 结果与讨论

3.1 润湿分散剂筛选结果

K12、GY-W04、聚醚类OP-10、聚羧酸盐类GY-D07、磺酸盐类GY-DM02、GY-D10、高分子润湿分散剂GY-SC85对甲维盐原药的流点如表1所示。

流点相近的润湿分散剂不易区分,将流点较低的分散剂GY-D07、GY-DM02、GY-D10、GY-SC85用于10%甲维盐悬浮剂中进行筛选实验,结果见表2。

表1 不同润湿分散剂对甲维盐原药的流点

序号	润湿分散剂	流点/(g·g ⁻¹)
1	K12	2.33
2	GY-W04	1.25
3	OP-10	1.62
4	GY-D07	0.81
5	GY-DM02	0.79
6	GY-D10	0.84
7	GY-SC85	0.94

表2 流点相近润湿分散剂在10%甲维盐悬浮剂中的实验结果

实验编号	1	2	3	4
w(甲维盐原药)/%	12.8	12.8	12.8	12.8
w(GY-D07)/%	5.0	0	0	0
w(GY-DM02)/%	0	5.0	0	0
w(GY-D10)/%	0	0	5.0	0
w(GY-SC85)/%	0	0	0	5.0
料浆状态	+	+	+	+
砂磨后体系状态	+++	+++	+++	+
热贮体系状态	-	-	-	+

注:黏度大小以+号表示,+数量越多体系黏度越大,-表示未做。

从以上实验结果看,单独使用GY-D07、GY-DM02和GY-D10都不能得到合格的制剂,只有GY-SC85能够得到性能较好的10%甲维盐悬浮剂。

3.2 防冻剂的筛选结果

以5%GY-SC85为润湿分散剂,乙二醇和尿素分别为防冻剂,考察制剂在-1℃时的低温稳定性。最终确定防冻剂选用价格相对较低廉的尿素作为防冻剂,其质量分数为4%。

3.3 增稠剂的筛选结果

以5%GY-SC85为润湿分散剂,质量分数为4%尿素为防冻剂,加入不同质量分数的黄原胶和硅酸镁铝,考察制剂在54℃时的热贮稳定性,最终确定增稠剂为0.2%黄原胶和0.8%硅酸镁铝。

3.4 优惠配方的确定及性能检测

根据以上筛选结果,确定10%甲维盐水悬浮剂的优惠配方如表3所示。

按上述优惠配方配制样品,进行各项指标检测,检测结果如表4所示。

表3 10%甲维盐悬浮剂的优惠配方

原料	质量分数/%
78.2%甲维盐(原药)	12.8
GY-SC85(润湿分散剂)	5.0
尿素(防冻剂)	4.0
黄原胶(增稠剂)	0.2
硅酸镁铝(增稠剂)	0.8
GY-X60(消泡剂)	0.2
自来水(载体)	77.0

表4 10%甲维盐悬浮剂检测结果

项目	指标	检测结果
w(甲维盐)/%	10.0±1.0	10.0
外观	白色易流动液体	白色易流动液体
pH范围(1%水溶液)	6.0~8.0	7.5
悬浮率/%	≥90.0	98.8
w(倾倒后残余物)/%	≤5.0	2.5
w(洗涤后残余物)/%	≤0.5	0.4
湿筛实验(通过75μm试验筛)/%	≥99.0	100.0
持久起泡性(1min后)/mL	≤25	20
低温稳定性	合格	合格
热贮稳定性	合格	合格
热贮后甲维盐分解率/%	≤5.0	0.9

3.5 水硬度对悬浮剂性能的影响

将表3中的自来水换为1026mg/L的硬水,防冻剂分别为质量分数为4%的尿素和质量分数为4%乙二醇,其他成分不变,进行砂磨。将自来水换为硬水后制剂的性能变化如下:

砂磨时体系黏度变大,但增大的幅度不大,可以正常砂磨;加入2种防冻剂的制剂热贮后析水较多。以上现象说明钙镁离子与润湿分散剂作用,破坏了双电子层,使体系不稳定,但总体上性能变化不大,这说明该配方具有较好的适应硬水的性能。体系的析水现象可以通过增加增稠剂的量来解决。

3.6 10%甲维盐悬浮剂稳定性研究

将10%甲维盐悬浮剂扫描24h后,得到参比模式下不同扫描时间的背散射光强度随样品高度的变化图,如图5所示。

图5中,横坐标为样品池的高度,左边为样品池的底部,右边为样品池的顶部。纵坐标为背散射光强度,背散射光强度增加为正,反之,强度降低为负。从图5可以看到:

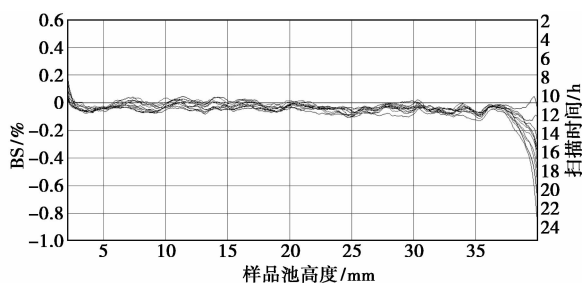


图5 背散射光与10%甲维盐悬浮剂样品状态变化关系图

(1)样品池的底部($H = 0 \sim 2.6$ mm)背散射光强度随扫描时间逐渐增大,说明有少量的沉淀生成,这是由悬浮剂中大的颗粒沉淀形成的,但由于相对变化幅度小于仪器的灵敏度0.2%,沉淀是微乎其微的。

(2)样品池的中部($H = 2.6 \sim 37.7$ mm)背散射光强度随扫描时间变化幅度小于仪器的灵敏度0.2%,说明在24 h内,悬浮剂中的甲维盐粒径未长大,即没有出现絮凝聚集和晶体长大的现象,说明GY-SC85对甲维盐具有很好的分散稳定性能。

(3)样品池的顶部($H = 37.7 \sim 40$ mm)背散射光强度随扫描时间逐渐减小,说明有析水现象,但由于相对变化幅度0.8%,析水程度较小。

综上所述,用优惠配方制备的10%甲维盐悬浮剂具有较好的分散稳定性。

4 结论

通过对润湿分散剂、防冻剂、增稠剂等的筛选,

确定10%甲氨基阿维菌素苯甲酸盐悬浮剂的优惠配方为:78.2%甲氨基阿维菌素苯甲酸盐原药的质量分数为12.8%,润湿分散剂GY-SC85的质量分数为5.0%,防冻剂尿素的质量分数为4.0%,增稠剂黄原胶的质量分数为0.2%,硅酸镁铝的质量分数为0.8%,消泡剂GY-X60的质量分数为0.2%,水的质量分数为77.0%。该优惠配方具有较好的适应硬水的性能,制成的制剂具有较好的分散稳定性。

参考文献

- [1] 郑彩华. 1.0%甲氨基阿维菌素苯甲酸盐微乳剂的研制[J]. 安徽化工, 2012, 38(3): 49-51.
- [2] 邵彦坡, 陈明艳, 郝丽霞, 等. 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐6%悬浮剂的配方研制[J]. 农药科学与管理, 2012, 33(2): 16-19.
- [3] 郭武棣. 液体制剂[M]. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [4] 何林, 慕立义. 农药悬浮剂物理稳定性的预测和评价[J]. 农药科学与管理, 2001, 22(5): 10-12.
- [5] 张国生, 李永志, 王丽颖, 等. 28%百菌清·啉菌酯悬浮剂的研制[J]. 农药, 2012, 51(6): 433-435.
- [6] 张强, 陈颖, 付文静, 等. TURBISCAN LAB稳定性分析仪研究农药WDG悬浮液稳定性[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(4): 843-846.
- [7] 郭勇飞, 尹明明, 陈福良. 光散射技术在4.5%高效氯氰菊酯水乳剂物理稳定性研究中的应用[J]. 农药学报, 2010, 12(1): 79-84.
- [8] 刘迎, 魏方林, 王阳阳, 等. 不同乳化方法对30%毒死蜱·噻嗪酮水乳剂稳定性的影响[J]. 农药, 2011, 50(10): 726-729.
- [9] 北京朗迪森科技有限公司. TLAB分散稳定性分析仪用户手册[Z]. 北京: 北京朗迪森科技有限公司, 2010. ■

塞尼拉斯与印尼国家石油公司签署合作备忘录 推进印尼燃料乙醇项目的发展

2013年3月6日,化工技术和特种材料公司塞尼拉斯(CE)宣布与印度尼西亚国家石油公司(Pertamina)签署合作备忘录,并将开始详细计划印度尼西亚共和国的燃料乙醇项目的发展。根据发展国内新型可再生能源的长期战略,Pertamina将与塞尼拉斯独家合作,利用塞尼拉斯专有TCX®乙醇工艺技术,共同开发印度尼西亚的合成燃料乙醇项目。

塞尼拉斯和Pertamina已成功完成了之前发布的合作声明中的目标:识别潜在生产地点、明确煤炭供应选择以及制定乙醇分销战略。合作备忘录指出了双方将建立一家合

资公司,塞尼拉斯将持有多数股份,并将在独立的技术许可协议下将其TCX®技术授权给这家合资企业。合资企业伙伴关系的详细财务条款和许可安排还未最终确定,但资本投资和财务回报将符合之前塞尼拉斯关于燃料乙醇项目的声明。

根据合作备忘录具体的项目规划,塞尼拉斯和Pertamina将选择第一个生产地点,获得项目许可并协商煤炭供应和其他行业合作协议。双方计划在2013年底前完成这一阶段的事宜。塞尼拉斯和Pertamina预计在各自作出最终投资决定并获得所有必须的政府审批后约30个月开始生产燃料乙醇。