

·应用技术研究·

乙草胺微乳液乳化剂的选择及配比关系研究

张 果¹, 汤积德¹, 王 军², 张占晓³, 刘大勇^{1*}, 赵丽娜¹

(1. 黄淮学院 化学化工系, 河南 驻马店 463000; 2. 郑州轻工业学院 材料与化工学院, 河南 郑州 450002;
3. 洛阳卫生学校 理科教研室, 河南 洛阳 471000)

摘 要:介绍了具有优良除草性能的除草剂——乙草胺新剂型微乳剂(SAA), 简述了该剂型的特点. 通过实验筛选出了用于配制乙草胺微乳液的乳化剂品种钙盐 B、醚 A 及助表面活性剂正丁醇, 并得出了它们的最佳配比关系 $m(\text{醚 A}) : m(\text{钙盐 B}) : m(\text{正丁醇}) = 4 : 1 : 3$. 从经济的角度出发, 得到了 SAA 和乙草胺原油之间最佳配比为 $m(\text{SAA}) : m(\text{Oil}) = 0.85 : 0.15$. 同时对配出的乙草胺微乳液取样进行的性能评价表明, 所配微乳液完全合格. 实验表明, 用此方法配制的微乳液品种分解率低、质量稳定、使用安全、社会效益显著. 这种寻找 SAA 和乙草胺原油之间配比关系的方法, 给乙草胺微乳液各组分的配比提供了全新的研究方法.

关键词:乙草胺; 微乳液; 钙盐 B; 醚 A; 正丁醇

中图分类号: S482

文献标识码: A

文章编号: 1003-0972(2008)02-0257-04

Study on the Choice and the Ratio of Acetochlor Microemulsion Emulsifier

ZHANG Guo¹, TANG Ji-de¹, WANG Jun², ZHANG Zhan-xiao³, LIU Da-yong¹, ZHAO Li-na¹

(1. Dept of Chemistry and Chem. Eng., Huanghuai University, Zhumadian 463000, China;

2. College of Material and Chem. Eng., Zhengzhou Inst of Light Ind., Zhengzhou 450002, China;

3. Science Staffroom of Health School in Luoyang City, Luoyang 471000, China)

Abstract: A new herbicide formulations of excellent herbicidal properties-acetochlor microemulsion (SAA) was introduced and the characteristics of the new formulation outlined. The emulsifiers of forming ethylicin microemulsion have been chosen through the experiment and they are calcium salt B, ether A and assistant surfactant n-butanol. The best ratio was $m(\text{ether A}) : m(\text{calcium B}) : m(\text{n-butanol}) = 4 : 1 : 3$. In views of the economic point, the best ratio between SAA and acetochlor crude oil was $m(\text{SAA}) : m(\text{Oil}) = 0.85 : 0.15$. Experiment results showed that the prepared ethylicin microemulsion samples were completely up to quality. It is showed that the microemulsion had low resolution, stable quality, safety and outstanding society benefit. The ways of searching for best ratio between SAA and acetochlor oil provides a new research methods for the ratio of each component in the microemulsion acetochlor.

Key words: acetochlor; microemulsion; calcium B; ether A; n-butanol

0 引言

在农药乳油中大量使用有机溶剂, 给自然环境带来了严重的污染, 我国每年约有 8~10 万吨乙草胺乳油制剂被应用, 其中约有 4~5 万吨的芳香族有机溶剂甲苯或二甲苯等残留在地面, 污染水源. 近年来, 国际上对农药制剂中使用甲苯、二甲苯、苯等的限制日益严格, 从而使水剂化农药

特别是微乳剂^[1-5]的研究得到快速发展. 本实验以微乳剂代替乳油, 以水取代芳香族有机溶剂, 对环境污染大大减少, 使农药有效利用率提高, 药效增大. 该制剂以水为介质, 从而带来了显著的环境效益和社会效益, 改善了工厂的操作环境, 避免了有机溶剂的毒害, 工厂可明显节约贮存费用, 并减少了安全防火负担.

收稿日期: 2007-09-01; 修订日期: 2007-12-26; *. 通讯联系人, E-mail: dayong153153@126.com

基金项目: 河南省高校科研杰出人才课题 (2004KYZ007)

作者简介: 张 果 (1974-), 男, 河南唐河人, 讲师, 主要从事应用化学研究; 王 军 (1961-), 男, 陕西凤翔人, 教授, 主要从事表面活性剂的合成和应用研究.

本实验创新性地运用了三相图,对于乙草胺微乳剂乳剂的选择、配比关系进行了深入的研究,所得产品的性能完全达到国家标准。

1 实验部分

1.1 实验设备

电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9053A 型,上海三发科学仪器有限公司);接触角测试仪;表面张力仪;ESJ120-4 型 0.1 mg 电子天平;冰箱;烧杯;比色管。

1.2 实验药品

乙草胺原油,92.4%,工业级,河南省农科院植保所提供;乳化剂,自制,由多种非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂复配而成;乙醇,正丙醇,正戊醇和正丁醇,均是工业级,自选;去离子水。

1.3 乳化剂、助表面活性剂的筛选

以增溶理论为基础,参考表面活性剂的 HLB 值,对乳化剂进行筛选。阴离子用自制的钙盐 B,非离子表面活性剂选用烷基多苷等。以非离子表面活性剂中的每一种钙盐 B 正丁醇 = 4 : 1 : 3 的质量比例关系放在烧杯中配好溶液 (简称 SAA)。以 SAA 和乙草胺原油的质量比例由 0 : 10 : 1 : 9 逐渐变化到 9 : 1 : 10 : 0,称量混合后取少量加入到试管中,记下混合物的质量。然后滴加水,到现象发生变化的时候记下水的质量。作出以农药原药、水、表面活性剂和助表面活性剂为三相点的拟三元相图。在其他所有的相图中,达上限时,混合表面活性剂的需求量由油水比为 1/2 向两边依次递减,水油线上油零点为端点,做下限线的切线,在理论上,切线以上的点配制的微乳剂,与任意量的去离子水稀释,都可保持微乳状态。用这种方法来优选切线上方微乳区域较大的配方。

测出上述各种微乳液样品的高、低温稳定性,从中筛选出微乳区域较宽的那种阴离子表面活性剂。经选择确定稳定性较好的样品所用的阴离子表面活性剂为醚 A (一种乙醚)。

将上述确定的表面活性剂体系 (简称 SAA) 按质量比醚 A : 钙盐 B : 醇 = 4 : 1 : 3,醇类分别用正丙醇、正丁醇和正戊醇,分别配好。以 SAA 和乙草胺原油的质量比例由 0 : 10 : 1 : 9 逐渐变化到 9 : 1 : 10 : 0,称量混合后取少量加入到试管中,记下混合物的质量。然后滴加水,到现象发生变化的时候记下水的质量。作出以农药原药、水、表面活性剂和助表面活性剂为三相点的拟三元相图。作出以农药原药、水、表面活性剂和助表面活性剂为三相点的拟三元相图。优选出微乳区域较宽的那种醇作为助表面活性剂。

1.4 微乳剂的配制及实验现象记录

本实验的目的是作出农药原药/水/表面活性剂、助表面活性剂的拟三元相图,配制出热力学稳定的微乳农药。

称取一定量的钙盐 B 和醚 A, m (钙盐 B) : m (醚 A) 由 0 : 10 : 1/9 逐渐变化到 9 : 1 : 10 : 0,再加入乙草胺,其质量为 (钙盐 B + 醚 A) 的 1/2,最后加入正丁醇,每个相图中正丁

醇质量分别为 (钙盐 B + 醚 A) 的 1/4, 1/2, 1, 5/4 称量好的 4 种组分分别加入到 25 mL 试管中,在搅拌下逐渐加入水,观察并记录相态变化,绘制相图。黏稠溶液和液晶相用偏光显微镜进行观察。实验在 25℃ 进行。将计算好的乙草胺原油加入搅拌器,分别加入一定比例的乳化剂、助表面活性剂,搅拌均匀后,边搅拌边加水,并记录实验现象变化时水的质量。绘制三相图,选择最佳的微乳液配方。

1.5 性能测试

样品的性能测试严格按照农药乳油的国家标准规定的乳液稳定性的测试方法进行^[6]。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂的选择

乳化剂是微乳液的关键组分,是制备微乳液的先决条件。阴/非离子 SAA 复配,既能增加非离子浊点,又能增加低温时阴离子溶解度。参考了国内外的一些专利,由于钙盐 B 具有耐酸、耐碱、耐水解、耐硬水等多种优点,所以最终选定阴离子 SAA 为钙盐 B。非离子 SAA 选用烷基多苷、失水山梨醇聚氧乙烯醚脂肪酸酯、壬基酚聚氧乙烯醚、蓖麻油聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚等多种非离子表面活性剂与阴离子表面活性剂钙盐 B 进行了上百个配方的组合、筛选。同时借鉴了国内外一些配制微乳剂常用的乳化剂,参考农药市场上乳化剂的价格,预选了醚 A (一种乙醚)、Tween-80 (失水山梨醇聚氧乙烯醚脂肪酸酯)、APG8-10 (烷基多苷)。采用阴/非离子复配,钙盐 B 与 3 种非离子 SAA 在一定比例下复配时醚 A 效果最好,成本很小,如表 1。醚 A 的 HLB 值为 13.3,钙盐 B 的 HLB 值为 7.95。当使用 4 : 1 配制时,其 HLB 值为 13.23,效果较佳。故最后选定钙盐 B 与醚 A 混和作为复配乳化剂。

表 1 乙草胺微乳液中非离子 SAA 的 HLB 值及比例

Tab 1 n-SAA HLB value and usage in acetochlor microemulsion

乳化剂	O/W	非离子 SAA 的 HLB 值	乳化剂比例
钙盐 B, 醚 A	1 : 1	13.3	32%
钙盐 B, Tween-80	1 : 1	15	39%
钙盐 B, APG8-10	1 : 1	12 ~ 16	40%

固定其他组分的含量不变,只改变表面活性剂的种类,观察所配微乳剂在不同条件下的外观。同时以水、SAA、乙草胺原油为三相图作出拟三元相图。经反复试验表明,同等条件下,实验作出的三相图中,非离子表面活性剂用醚 A 时有较宽的微乳区域。性能测定中高低温稳定性好,抗冻能力强。配成的微乳液中不含甲苯、二甲苯这些有机溶剂。进一步验证了钙盐 B 与醚 A 混和作为复配乳化剂的效果较好。

2.2 助表面活性剂的选择

微乳液中助表面活性剂有以下作用: (1) 加入助表面活性剂,可降低界面刚性,增加界面流动性,减少微乳液生成时所需的界面弯曲能,使微乳液易自发生成。一般选择 SAA

与助 SAA 的链长比为 2 C₉₋₅醇易形成 O/W 型微乳剂。
(2)调节表面活性剂的 HLB 值,因此它的选择很重要。

实验在乳化剂选择好后,按上述 2.1 中的研究方法,从乙醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇等极性较强的小分子物质中进行了助表面活性剂的筛选,其中用正丁醇和正戊醇作出的三相图(见图 1、图 2)。从实验结果来看,同等条件下,只改变醇的种类所作的三相图进行比较,用正丁醇配制的微乳剂微乳区域较宽。因此对于乙草胺微乳液来说,正丁醇是最佳的助表面活性剂。选择正丁醇也完全符合 Shinoda 等的理论:形成微乳,助表面活性剂的摩尔量应大于表面活性剂的摩尔量。但是由于正丁醇易挥发,所以实验时各种溶液要现配现用。

$m(\text{醚 A}):m(\text{钙盐 B}):m(\text{正丁醇})=4:1:3$

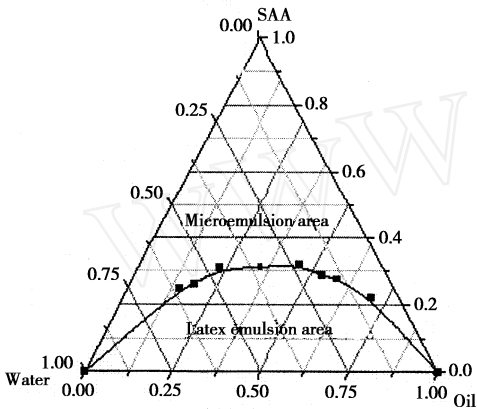


图 1 乙草胺微乳液拟三元相图

Fig 1 The pseudo ternary phase diagram of acetochlor microemulsion

$m(\text{醚 A}):m(\text{钙盐 B}):m(\text{正戊醇})=4:1:3$

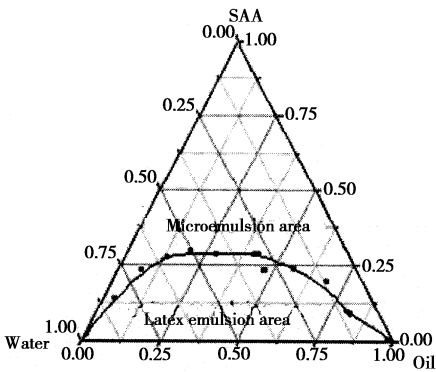


图 2 乙草胺微乳液拟三元相图

Fig 2 The pseudo ternary phase diagram of acetochlor microemulsion

2.3 醚 A 和钙盐 B 的质量优化配比

称取一定量的钙盐 B 和醚 A, $m(\text{钙盐 B})/m(\text{A})$ 由 0.10、1.9 逐渐变化到 9.1、10.0, 加入正丁醇, 使得 $[m(\text{钙盐 B}) + m(\text{醚 A})]/m(\text{丁醇}) = 1, 3/2, 2, 5/2, 5/3$ 再取配好的 SAA (钙盐 B + 醚 A + 正丁醇) 和乙草胺按 0.10、1.9 逐渐变化到 9.1、10.0, 分别加入到 25 mL 试管中, 在搅拌下逐渐加水, 观察并记录相态变化, 绘制相图。实验在 20℃ 下进行。

实验中发现, 室温下, 当正丁醇的用量按 $m(\text{正丁醇})/m(\text{钙盐 B} + \text{醚 A}) = 1/5, 2/5, 3/5, 4/5$ 的比例取, $m(\text{醚 A})/m(\text{钙盐 B})$ 在下列范围之内时, 把按质量比例取好的钙盐 B、醚 A 和正丁醇加入到烧杯中, 钙盐 B 的溶解性情况如表 2

表 2 钙盐 B 的溶解性

Tab 2 The solubility of calcium B

$m(\text{醚 A})/m(\text{钙盐 B})$	SAA 中钙盐 B 溶解性
0 ~ 1	大部分不溶
1 ~ 3	部分溶解
3 ~ 5	完全溶解

在绘出的近百个乙草胺微乳液三相图中, 只有 $m(\text{醚 A})/m(\text{钙盐 B}) = 3 \sim 5$ 时溶解性好, 作出的三相图稳定区域大, 微乳液稳定性好。因此, 选择 $m(\text{醚 A})/m(\text{钙盐 B}) = 4:1$ 。

可以利用实验现象作出三相图来选择正丁醇和原油的比例。称取一定量的钙盐 B 和醚 A, $m(\text{钙盐 B})/m(\text{醚 A})$ 由 4:1, 加入正丁醇, 使得 $m(\text{钙盐 B})/m(\text{醚 A})/m(\text{正丁醇}) = 4:1:1, 4:1:2, 4:1:3, 4:1:4$, 等等。再取配好的 SAA (钙盐 B + 醚 A + 正丁醇) 和乙草胺按 0.10、1.9 逐渐变化到 9.1、10.0, 分别加入到 25 mL 试管中, 记录各自的质量。在搅拌下逐渐加水, 记下现象变化时水的质量。同时观察并记录相态变化, 绘制相图。黏稠溶液和液晶现象用偏光显微镜进行观察。实验在 20℃ 下进行。本实验作了几十个相图。现举以下 4 个相图为例进行讨论:

图 3、图 4、图 5 和图 6 中列举的相图分别为 SAA 的 $m(\text{醚 A})/m(\text{钙盐 B})/m(\text{正丁醇}) = 4:1:1, 4:1:2, 4:1:3, 4:1:4$ 时的相图。由图可见, 4 个相图中均有一个范围很大的乳液区。微乳液区域中以水为起始点的切线上方的范围以内的微乳液才能无限稀释, 其面积依次减小。因此, 按 $m(\text{醚 A})/m(\text{钙盐 B})/m(\text{正丁醇}) = 4:1:3$ 配制乙草胺微乳液最好。由上图可以看出, 当 $m(\text{正丁醇})/m(\text{钙盐 B} + \text{醚 A}) = 1/5, 2/5, 3/5, 4/5$ 时, 随着正丁醇含量的升高, 切线上方微乳区的面积先逐渐增大, 到了最高点 (4:1:3) 时又逐渐下降。这表明不是助表面活性剂正丁醇加的越多越好, 而是有一个最佳的比例关系。在乙草胺微乳液三相图中以水为起始点的切线上方的范围以内的微乳液才能无限稀释, 上方 SAA/O 以任意的比例配比, 都可以形成微乳液。我们取 $m(\text{SAA})/m(\text{SAA} + \text{O}) = 0.9, 0.8, 0.85, 0.75$ 分别做了性能测试。

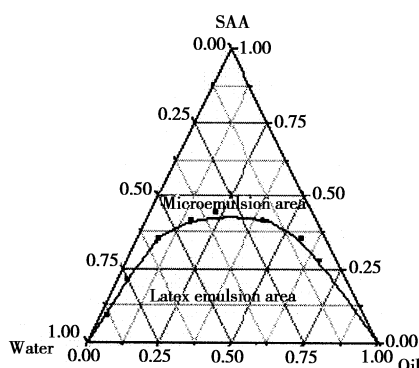
$m(\text{醚A}):m(\text{钙盐B}):m(\text{正丁醇})=4:1:1$


图 3 乙草胺微乳液拟三元相图 (4 1 1)

Fig 3 The pseudo ternary phase diagram of acetochlor microemulsion (4 1 1)

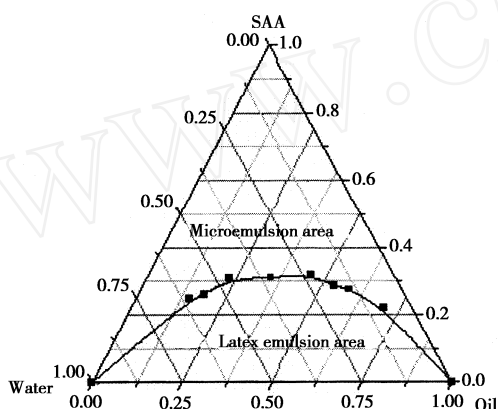
 $m(\text{醚A}):m(\text{钙盐B}):m(\text{正丁醇})=4:1:3$


图 5 乙草胺微乳液拟三元相图 (4 1 3)

Fig 5 The pseudo ternary phase diagram of acetochlor microemulsion (4 1 3)

2.4 微乳液样品性能测试

按上述乙草胺微乳剂各成份的最佳配比关系配制溶液. 取 $m(\text{SAA})/m(\text{SAA}+\text{O})=0.9, 0.8, 0.85, 0.75$ 的样品分别按国家标准作了低温稳定性、高温稳定性、经时稳定性、稀释稳定性性能测试, 测得各项指标均合格. 从经济的角度出发, $m(\text{SAA})/m(\text{Oil})=0.85/0.15$ 为最佳比例.

3 结论

(1) 通过实验筛选出了用于配制乙草胺微乳剂的乳化

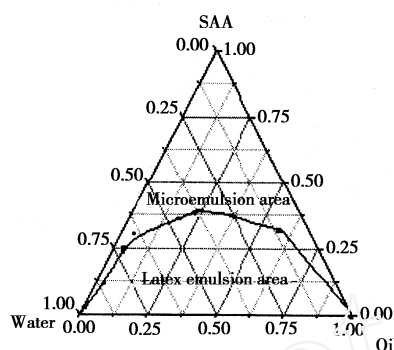
 $m(\text{醚A}):m(\text{钙盐B}):m(\text{正丁醇})=4:1:1$


图 4 乙草胺微乳液拟三元相图 (4 1 2)

Fig 4 The pseudo ternary phase diagram of acetochlor microemulsion (4 1 2)

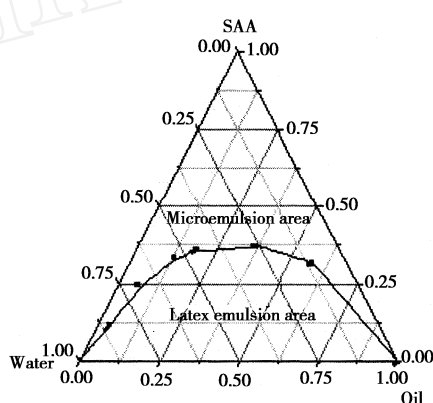
 $m(\text{醚A}):m(\text{钙盐B}):m(\text{正丁醇})=4:1:3$


图 6 乙草胺微乳液拟三元相图 (4 1 4)

Fig 6 The pseudo ternary phase diagram of acetochlor microemulsion (4 1 4)

剂品种钙盐 B、醚 A 以及助表面活性剂的品种正丁醇, 并得出了它们的配比关系: $m(\text{醚A}):m(\text{钙盐B}):m(\text{正丁醇})=4:1:3$

(2) SAA 和乙草胺原油之间配比关系从经济的角度出发, $m(\text{SAA})/m(\text{Oil})=0.85/0.15$ 为最佳比例.

(3) 本文给出了寻找 SAA 和乙草胺原油之间配比关系的方法, 给乙草胺微乳剂各成分的配比提供了提供了全新的研究方法和研究思路的良好的技术平台.

参考文献:

- [1] 王 军, 许培援, 邹文援, 等. 绿色农药剂型——微乳剂型 [J]. 精细与专用化学品, 2004, 12 (21): 4-6
- [2] 陈福良, 尹明明. 农药微乳剂概念及其生产应用中存在问题辨析 [J]. 农药学报, 2007, 9 (2): 110-116
- [3] 赵国玺, 朱步瑶. 表面活性剂作用原理 [M]. 中国轻工业出版社, 2003: 618-644
- [4] 黄启良, 张春华, 王忠伟, 等. 农药微乳剂的发展及在卫生杀虫剂上的应用前景 [J]. 中华卫生杀虫药械, 2007, 13 (3): 153-155
- [5] 黄 良, 李干佐, 张文吉, 等. 高效氯氰菊酯微乳复合表面活性剂体系的相行为及增溶 [J]. 中国农业科学, 2006, 39 (6): 1173-1178
- [6] GB/T1603-2001, 农药乳液稳定性测定方法 [S]. 国家质量监督检验检疫总局编, 2002: 1-5

责任编辑: 张建安