

农药悬乳体系流变学特性研究

杨代斌*, 黄良, 袁会珠, 齐淑华

(中国农业科学院 植物保护研究所, 北京 100094)

摘要: 研究了两种悬浮稳定剂对 40% 乙草胺+ 莠去津+ 氰草津悬乳剂的流变学特性的影响, 发现在该悬乳体系中结合使用无机膨润土和有机黄原胶能增加体系的触变性能和稳定性能, 能显著增加体系的粘度、屈服值和稳定度。

关键词: 悬乳剂; 流变学; 稳定性

中图分类号: O 648.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-7303(2002)04-0075-04

悬乳剂(SE, suspoemulsion)是农药加工剂型中适合于固体原药和液体原药复配的水基化制剂, 由于其以水为分散介质, 分散颗粒粒径可以达到 $5\ \mu\text{m}$ 以下, 颗粒粒径谱也比较窄。因而, 悬乳剂是一种倍受关注的环境相容性制剂之一。但悬乳剂是一种固液多相悬浮体系, 其系统稳定性因素要比悬浮剂、乳油和水乳剂等更复杂, 加工技术要求也更高, 国内的悬乳剂在实际生产中往往出现分层结块现象, 甚至使得有些固体原药和液体原药的复配品种只能采取田间混现用的方式使用。因而, 对悬乳剂的稳定性研究是非常必要的。

近年来, 对农药悬浮体系稳定性的研究逐渐增多, 尤其是将传统流变学引入到农药悬浮体系的稳定性研究中, 成为研究热点之一^[1,2]。作者在 40% 乙草胺·莠去津·氰草津悬乳剂的研究过程中, 发现增稠剂的协同使用对增加该悬乳体系的稳定性有重要影响, 现将研究结果报道如下。

1 实验部分

1.1 仪器及药剂

NDJ-1 型粘度计(上海天平仪器厂); 高剪切乳化机(上海威宇机电制造公司); 小型砂磨机(中国农业科学院植保所自制)。90% 乙草胺(acetochlor)原油(常州农药厂); 95% 莠去津(atrazine)原药(河北宣化农药厂); 98% 氰草津(cyanazine)原药(山东农药厂)。黄原胶 XG(江苏金湖黄原胶厂); 膨润土(山东潍坊产); 乳化剂(烷基酚聚氧乙烯醚及烷基苯磺酸盐, 金陵石化公司); 乙二醇(北京化学试剂公司)。

1.2 悬乳剂的制备

悬乳剂 A: 乳化剂(烷基酚聚氧乙烯醚+ 烷基苯磺酸盐)质量分数(下同)为 5.0%, XG 0.07%, 乙二醇 4.0%, 聚甲醛 0.1%, 乙草胺+ 莠去津+ 氰草津 40.0% (折纯), 以水补足 100%。

作者简介: 杨代斌(1972-), 男, 湖北人, 硕士, 主要从事农药剂型方面的研究

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目(2001BA509B08), 农业部农药化学及使用技术重点实验室资助课题(200106)。

悬乳剂B: 在悬乳剂A 的基础上加 2 0% 膨润土。

首先按上述配方比例将所需要的物料投入到高剪切乳化机中, 剪切约 0 5 h, 再加入到自制砂磨机中, 砂磨至平均粒径 2~ 3 μm。

所得悬乳剂的密度为 1. 093 g/mL。

1 3 粘度的测定

将约 400 mL 待测液体加入到烧杯中, 根据不同的粘度选择不同的转子进行测定, 本实验测定所用转子直径为 1. 268 cm, 厚度 0 160 cm。

2 结果与分析

XG 属于水溶性高分子化合物, 溶于水后形成立体网状结构; 膨润土属于矿物性不溶物, 分散于水中时成片状结构。这两种不同类型的稳定剂结合使用可以产生很强的协同效应, 有利于增强悬浮体系的触变性。再加之膨润土的蒙脱石晶胞具有很强的吸附性能, 彼此之间带有相同的负电荷, 能对悬浮体系中的液体有效成分进行一定程度的吸附, 使悬浮微粒之间相互排斥, 悬浮体系保持良好的悬浮性能和稳定性能。样品A 在 54 ± 2 下热贮 14 d, 出现分层现象, 但没有结块, 常温贮存 20 个月也出现相同的结果, 分层率约为 8 0%。样品B 在规定热贮条件及常温下贮存 20 个月均没有出现分层及结块现象, 属于比较稳定的悬乳液体系。因而, XG 与膨润土相结合能作为 40% 乙草胺+ 莠去津+ 氰草津悬乳液体系的优良触变剂和稳定剂。

2 1 粘度

分散体系中粒子的沉降速度(*v*) 可以根据 Stokes 公式(1) 来描述:

$$v = \frac{d^2(\rho_s - \rho)g}{18\eta} \dots\dots\dots (1)$$

(1) 式中: *d*-粒子直径; ρ_s -粒子密度; ρ -分散介质密度; *g*-重力加速度; η 分散介粘度。

由此可知体系的粘度越大, 粒子的沉降速度(*v*) 越慢。所测样品的粘度与剪切速度的关系见图 1。从图 1 可以看出, 加入 2 0% 膨润土之后的样品B 比没加膨润土的样品A 的粘度有明显的增加, 样品B 的零切粘度 $\eta = 14. 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 样品A 的零切粘度 $\eta = 1. 18 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 这说明膨润土在水中分散后能显著增加悬浮体系的粘度, 在相同的剪切速率下样品B 的表观粘度更大。根据 Stokes 定律, 其零切粘度的增大从一个角度说明了在静置状态下样品B 的稳定性更好。

从图 1 还可以看出, 在低速剪切区域, 样品B 的粘度随剪切应力的变化率要比样品A 的变化率大, 这说明样品B 比样品A 具有更强的触变性能, 在实际使用时略加摇晃便即变稀, 有利于倾倒。

2 2 剪切应力

从图 1 可以看出, 样品A 和B 都属于塑性流体, 其剪切应力根据塑性流体的剪切应力本构方程^[3] (2) 计算而得:

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot D + \rho l^2 D^2 \dots\dots\dots (2)$$

式中: τ 剪切应力; τ_0 -屈服值; η 样品粘度; ρ -液体密度; *l*-剪切层厚度; *D*-剪切速率。

根据计算结果得图 2, 图 2 与图 1 的结果是基本一致的, 样品A 和B 都具有一定的触变性能, 但相比之下, 样品B 的触变性能更强。H. B. W inzelerd 等经研究认为可以用屈服值预测

悬浮体系的稳定性^[4], 悬浮体系的屈服值越大越有利于体系的稳定, 样品B 剪切所需的屈服值 $\tau_0 = 35.00 \text{ Pa}$, 远远高于样品A 剪切所需的屈服值 $\tau_0 = 0.46 \text{ Pa}$, 从另一个角度说明了样品B 的稳定性更强。

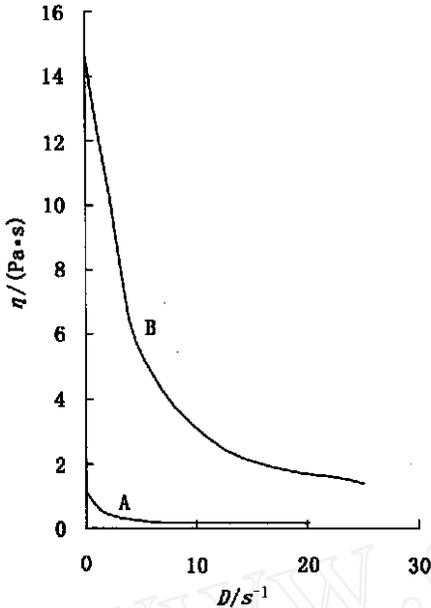


Fig 1 The relationship of viscosity (η) with shear rate (D)

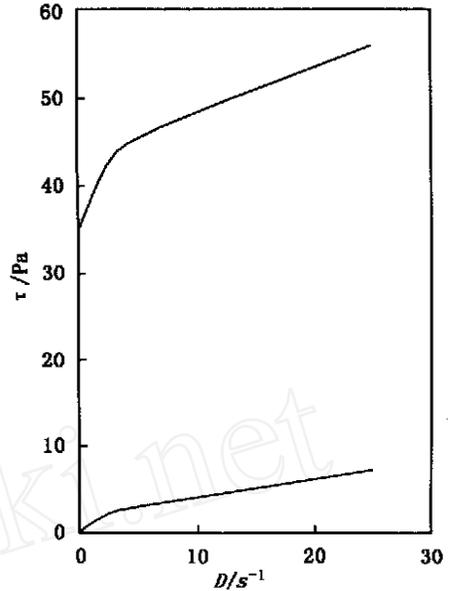


Fig 2 The relationship of shear stress (τ) with shear rate (D)

2.3 稳定度

在低剪切速率区域用Bingham 模型推算得Bingham 公式($\tau = \eta D + \tau_0$)^[5]为

$$\text{样品A:} \quad \tau = 0.25D + 0.46$$

$$\text{样品B:} \quad \tau = 2.53D + 35.00$$

国内有人提出用稳定度 $S_t = \tau_0/\eta$ 来衡量悬浮体系的稳定性^[2], 数值越大, 则表明体系越稳定。本实验中样品A 的 $S_t = 1.84 \text{ s}^{-1}$, 样品B 的 $S_t = 13.83 \text{ s}^{-1}$, 样品B 的稳定度要大于样品A 的稳定度, 这与实验结果是基本一致的。 S_t 是时间的倒数, 从理论分析角度用其来衡量体系的稳定性是具有一定合理性的, 但关键是公式中的 τ_0 是根据实验结果用Bingham 模型估算出来的, 缺乏精确性。

3 讨论

在 40% 乙草胺+ 莠去津+ 氰草津悬乳体系中结合使用无机膨润土和有机黄原酸胶能使该悬浮体系贮存稳定, 能使体系的粘度、屈服值和稳定度增加, 从而使体系的触变性和稳定性增加。但上述所研究的只是该流变体系的宏观特性, 体系的粘度、屈服值和稳定度增加往往只是体系稳定性增加的必要条件, 而不一定是充分条件, 例如泥浆的粘度和屈服值都很大, 但久置就会出现分层现象。真正决定其触变性和稳定性的是体系的微观立体结构以及悬浮颗粒的表面状态, 本研究中样品B 的微观立体网状结构是如何形成和存在的, 样品中的表面活性剂对有效成分微粒表面状态的影响等还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 路福绥, 刘军, 薛刚 铜高尚悬浮剂的流变学特性研究 [J] 农药, 2000, 39(6): 19-20
- [2] 沈德隆, 周瑛, 唐霭淑, 等 农药多组分悬浮体系的流变学行为 [J] 农药, 1995, 34(5): 6-9
- [3] 沈寿长 泥石流应力本构关系 [J] 水利学报, 1998, 12: 16-22
- [4] Winerler H B. 流变学测试应用于胶悬剂开发和质量控制 [J] 农药工业译丛, 1980, 6: 1-6
- [5] Barnes H A, Hutton J F, Walters K 流变学导引 [M] 北京: 中国石化出版社, 1992 25

Study on the Rheology of Pesticide Suspoemulsion

YANG Dai-bin*, HUANG Qi-liang, YUAN Hui-zhu, QI Shu-hua

(Institute of Plant Protection, CAA S, Beijing 100094, China)

Abstract: The rheological effect of two stabilizers on the suspoemulsion (SE) of 40% acetochlore · atrazine · cyanazine was revealed that the mixture of bentonite and xanthan gum increased the viscosity, $S_r(\tau/\dot{\eta})$ and the value of yield, which lead to the increase of stability and thixotropy of SE.

Key words: suspoemulsion; rheology; stability

欢迎订阅 2003 年《农业生物技术学报》(双月刊)

《农业生物技术学报》是中国农业生物技术学会、中国农业大学和农业部科技司联合主办的学术刊物。国内统一刊号: CN11-3342/S, 邮发代号: 2-367, 国际连续出版号: ISSN 1006-1304, 国外发行代号: BM 1673。本刊主要反映我国农业生物技术领域中最新的科研成果, 促进国内外学术交流。主要刊登动物、植物、微生物及林业、海洋生物技术有创新的基础研究和应用研究等方面的学术论文以及重要领域的最新国内外研究进展的综述和重要问题的专家论谈。可供高等院校师生、农业科技工作者、农业领导干部等参阅。

本刊大 16 开本, 每期 102 页左右, 每期刊定 12.00 元。2003 年改为双月刊, 出版 6 期, 全年共 72.00 元(免费邮寄)。欢迎广大读者到全国各地邮局订阅, 亦可直接向编辑部订阅。

编辑部地址: 北京市海淀区圆明园西路 2 号中国农业大学(西校区)《农业生物技术学报》编辑部, 邮编: 100094。电话及传真: 010-62893684; E-mail: NSJXB@mail.cau.edu.cn。