

# 无溶剂法制备二甲戊灵微囊悬浮剂探究

梁任龙, 陈锦昌

(东莞东阳光科技发展有限公司, 广东 东莞 523871)

**摘要:** 二甲戊灵微囊悬浮剂是一类除草剂, 其常规生产过程中往往需要加入有害有机溶剂。因此, 本文以无溶剂法制备 40% 二甲戊灵微囊悬浮剂, 对配方中囊材、乳化剂、分散剂等组分进行筛选, 并对微囊外貌、粒径分布以及制剂性能指标进行检测, 最终优选的 40% 二甲戊灵微囊悬浮剂性能稳定, 微囊形貌良好, 且制备过程中减少了有害有机溶剂的使用, 符合绿色农药的发展趋势, 具有推广价值。

**关键词:** 无溶剂; 二甲戊灵; 微囊悬浮剂; 配方

**中图分类号:** TQ45

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.12230/j.issn.2095-6657.2022.26.041

在传统农药制剂的加工生产中, 往往需要添加苯、甲苯、二甲苯、甲醇等有机溶剂, 这些溶剂易燃易爆、毒性高, 不仅在生产、贮存、运输和使用过程中容易造成安全隐患, 而且这些有机溶剂随着农药制剂产品的使用进入生态系统中, 不仅会污染水和土壤环境, 还会影响土壤微生物和水生生物的多样性, 甚至通过生物富集、食物链传播等对人类的生命健康带来风险。随着环保安全意识的提升, 有害有机溶剂的使用正逐渐受到限制, 绿色高效是农药开发的趋势, 同时也是农药开发工作者面临的挑战<sup>[1]</sup>。

二甲戊灵是一款于 1972 年由美国氰胺公司首先开发的除草剂, 常温下为橙黄色晶体, 熔点为 54 ~ 58℃, 在丙酮、二甲苯、二氯甲烷等有机溶剂中易溶, 并且对鱼类及水生生物高毒。其传统剂型为乳油, 而其中包含的大量有机溶剂同样会给环境带来污染<sup>[2]</sup>。通过微胶囊技术, 可将二甲戊灵包覆在分子囊壁材料中, 从而降低药物的接触毒性, 并且减少有机溶剂的使用, 缓解自然环境的压力<sup>[3]</sup>。但是, 在微囊悬浮剂的常规制备过程中, 依然无法完全避免有机溶剂的使用<sup>[4-6]</sup>。因此, 本文采用无溶剂法制备 40% 二甲戊灵微囊悬浮剂, 并以控制变量法对囊材、乳化剂、分散剂、增稠剂进行优化筛选。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验原料

试验原料包括: 98% 二甲戊灵原药(海利尔药业集团股份有限公司), 100A[禾大化学品(上海)有限公司], 4207、CS-50(济南润安新材料有限公司), 602(邢台燕城化学助剂有限公司), A41B[杰世化工(上海)有限公司], CP9(巴斯

夫公司), SC(上海特斯克化学有限公司), 788(南京捷润科技有限公司), SC3275(江苏擎宇化工科技有限公司), 2612(亨斯迈公司), 4913[禾大化学品(上海)有限公司], 4105Q(西安章军化工原料有限公司), 膨润土(杭州左土新材料有限公司), 六亚甲基二异氰酸酯(HDI), 二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI), 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 乙二胺, 三乙醇胺, 二乙烯三胺, 黄原胶, 乙二醇, 苯甲酸钠(阿拉丁试剂)。

### 1.2 仪器

实验仪器主要有: FA25 高剪切分散乳化机(德国 FLUKO 公司), EUROSTAR20 机械搅拌机(德国 IKA 公司), 恒温水浴锅、恒温加热搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司), Mastersizer 3000 激光粒度仪(英国 MALVERN 公司), SGO-3231 正置金相显微镜(深圳市深视光谷光学仪器有限公司), 高低恒温箱、鼓风干燥箱(德国 Binder 公司), PL1502E 电子天平、S400-K pH 计(梅特勒托利多公司), 1260 高效液相色谱分析仪(安捷伦公司)。

### 1.3 微囊悬浮剂制备方法

在加热条件下将二甲戊灵原药、HDI 与乳化剂溶解混合均匀制备油相, 加水后经高速剪切制备成乳液。将乳液转移到三口烧瓶中继续搅拌, 在 300r/min 搅拌条件下缓慢滴加 10% 二乙烯三胺水溶液, 并以 61℃ 保温 2.5h, 加入分散剂、增稠剂、防冻剂、防腐剂继续反应 1h, 反应结束后即得二甲戊灵微囊悬浮剂。

### 1.4 检测方法

总有效成分含量检测: 称取 0.1g 样品于 50mL 容量瓶中, 加入 5mL 水分散, 加入适量乙腈边加边振摇, 利用超声波振荡

使样品溶解,冷却至室温后用乙腈定容,摇匀,使用高效液相色谱检测二甲戊灵含量。

微囊内有效成分含量检测:称取 0.1g 样品于 10mL 离心管中,加入 3mL 二甲苯,于 1000r/min 振摇涡旋 2min,以 6000r/min 离心 5min,取沉淀于 50mL 容量瓶中,加入适量乙腈,利用超声波振荡使样品溶解,冷却至室温后用乙腈定容,摇匀,使用高效液相色谱检测二甲戊灵含量。

游离有效成分含量 = 总有效成分含量 - 微囊内有效成分含量;

包封率 (%) = (微囊内有效成分含量 / 总有效成分含量) × 100;

悬浮率:按照 GB/T14825-2006 农药悬浮率测定方法进行测试;

pH 值:按照 NY/T1860.1-2016 农药理化性质测定试验导则第 1 部分:pH 值进行测试;

持久起泡性:按照 GB/T28137-2011 农药持久起泡性测定方法进行测试;

倾倒性:按照 GB/T31737-2015 农药倾倒性测定方法进行测试;

冷贮稳定性:按照 GB/T19137-2003 农药低温稳定性测定方法进行测试;

热贮稳定性:按照 GB/T19136-2003 农药热贮稳定性测定方法进行测试;

## 2 结果和分析

### 2.1 囊材筛选

在微囊悬浮剂的开发过程中,囊材的选择对成囊效果有着重要影响,囊材用量不足会造成微囊悬浮剂的包封率偏低,用量偏高则会导致微囊之间发生粘连,而不同的囊材组合也会对成囊效果造成影响<sup>[7]</sup>。因此对不同囊材组合和用量进行筛选,结果见表 1。通过比较不同囊材组合的成囊情况:HDI+ 乙二胺体系、HMDI+ 二乙烯三胺体系、IPDI+ 二乙烯三胺体系成囊粘连团聚;HDI+ 三乙醇胺体系成囊颗粒较大;HDI+ 二乙烯三胺体系成囊均匀可控。因此,选择 HDI+ 二乙烯三胺体系作为囊材组合。接着对 HDI+ 二乙烯三胺用量进行筛选,结果见表 2。由表 2 可看出:随着囊材用量的增加,包封率逐渐提升,当囊材用量为 2.5%HDI+4.2% 二乙烯三胺时,包封率为 93.93%;当囊材用量为 3%HDI+5.1% 二乙烯三胺时,包封率为 88.27%,部分微囊聚结成块,可能是囊材用量较多,反应剧烈,导致无

法有效包裹。因此最优囊材组合为 2.5%HDI+4.2% 二乙烯三胺。

表 1 不同囊材组合筛选结果

编号	囊材组合	现象
1	HDI+乙二胺	成囊粘黏
2	HDI+三乙醇胺	颗粒较大
3	HDI+二乙烯三胺	成囊均匀
4	HMDI+二乙烯三胺	成囊粘黏
5	IPDI+二乙烯三胺	成囊粘黏

表 2 囊材用量筛选结果

编号	HDI (%)	二乙烯三胺 (%)	包封率 (%)
1	1.5	0.26	82.72
2	2	0.36	89.03
3	2.5	0.42	93.93
4	3	0.51	88.77

### 2.2 乳化剂筛选

通过加入合适的乳化剂,能够有效降低油水界面的界面张力,形成稳定的 O/W 乳液分散体系,避免微囊堆积、结块,从而获得稳定分散的微囊悬浮体系<sup>[8]</sup>。本试验对 100A、4207、CS-50、602、A41B 五种乳化剂进行筛选,结果见表 3。由表 3 可以看出:100A、4207、CS-50、602 对该分散体系的乳化效果较差;3%A41B 对该分散体系有着良好的乳化效果,但是热贮后出现膏化现象;通过增加乳化剂用量,在 5%A41B 的乳化剂体系下微囊悬浮剂热贮后稳定,因此选择 5%A41B 作为该配方的乳化剂体系。

表 3 乳化剂筛选结果

编号	乳化剂体系	成囊效果
1	3%100A	静置膏化
2	1.5%4207+1.5%CS-50	静置膏化
3	3%4207	均质膏化
4	3%CS-50	乳化析油
5	3%602	乳化析油
6	3%A41B	乳化良好,热贮膏化
7	5%A41B	乳化良好,热贮稳定

### 2.3 分散剂筛选

在微囊悬浮剂体系中,反应后形成的微囊以固体微粒的形式分散在水中,因此微囊悬浮剂属于热力学不稳定体系,在配方中加入合适的分散剂可以有效解决在制备和贮藏过程中出现的聚集结块、析水分层等问题<sup>[9]</sup>。本试验对不同分散剂进行筛选,结果见表 4。

由表 4 可以看出:2612、4913、SC 分散剂体系在制剂制

表4 分散剂筛选结果

编号	分散剂 (用量为2%)	制备完成后外观	热贮稳定性
1	CP9	正常	析晶
2	SC	微囊聚集	析水分层
3	788	正常	析晶
4	SC3275	正常	析晶
5	2612	体系黏稠	析晶
6	4913	微囊聚集	析晶
7	4105Q	正常	正常

备完成后已经出现微囊聚集、体系黏度过高等不稳定现象, 随后的热贮稳定性也出现不稳定现象; 而在 CP9、788、SC3275 分散剂体系中, 虽然制剂制备完成后初期较稳定, 但随着贮藏时间延长, 其热贮稳定变差; 4105Q 分散剂体系对体系稳定性的改善效果最好, 因此本试验选择 4105Q 分散剂体系, 用量为 2%。

#### 2.4 其他助剂筛选

为了提高微囊悬浮剂产品的稳定性, 在固化结束后还需要加入增稠剂、抗冻剂、防腐剂等助剂。通过对不同助剂进行筛选, 最终增稠剂选用膨润土和黄原胶复配, 用量分别为 0.8% 和 0.1%; 防冻剂选用乙二醇, 用量为 2.5%; 防腐剂选用苯甲酸钠, 用量为 0.25%。

#### 2.5 优选配方

通过一系列筛选, 确定了优选配方, 具体配方见表 5。

表5 40% 二甲戊灵可分散油悬浮剂配方

名称	用量 (%)
二甲戊灵	40
HDI	2.5
二乙烯三胺	0.42
A41B	5
4105Q	2
膨润土	0.8
黄原胶	0.1
乙二醇	2.5
苯甲酸钠	0.25
去离子水	补足100%

#### 2.6 微囊形貌观察和粒径分布检测

通过光学显微镜对所制得的微囊进行形貌观察, 结果见图 1。由图 1 可以看出, 所制得的微囊外观形貌良好, 没有粘连聚集。

通过激光粒度仪对所制得的微囊进行粒径分布检测, 结果见图 2。其粒径分布 D50 大小为 11.6 μm, D90 大小为 21.8 μm, 粒径分布相对集中, 样品未出现拖尾等问题。因此所制得的微囊形貌和粒径分布皆良好。

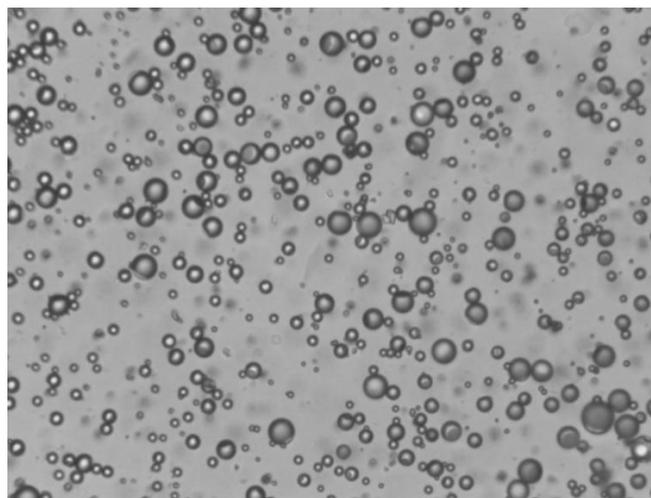


图1 40% 二甲戊灵微囊悬浮剂显微镜照片 (200X)

#### 2.7 微囊悬浮剂指标检测

对优选配方所制得的微囊悬浮剂进行指标检测, 结果见表 6。由表 6 可以看出优选配方所制得的微囊悬浮剂各项性能指标合格。

表6 40% 二甲戊灵微囊悬浮剂微囊剂指标检测结果

检测项目	检测指标	检测结果	
总有效成分含量/%	40.0 ± 2.0	39.7	
游离有效成分含量/%	≤ 4.0	2.45	
悬浮率/%	≥ 90	100	
pH值	5.0-9.0	7.4	
持久起泡性/mL	≤ 50	8	
倾倒性	倾倒后残余量/%	≤ 5.0	1.8
	洗涤后残余量/%	≤ 0.5	0.24
冷贮稳定性	合格	合格	
热贮稳定性	合格	合格	

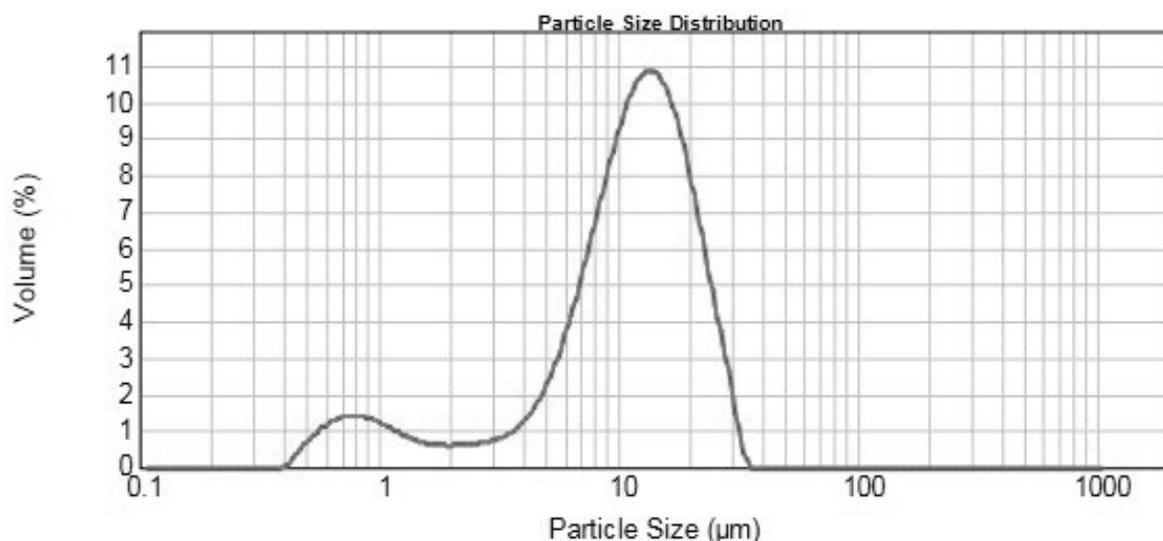


图2 40%二甲戊灵微囊悬浮剂微囊粒径分布图

### 3 结语

近几年,随着环保观念深入人心,环境友好型的绿色农药渐渐成为主流,污染严重的农药产品和企业将被淘汰。现代农药已经进入超高效、低用量、无公害的绿色农药时代,新的生态理念对农药发展及其应用提出了更高要求。不断发生的农产品质量安全问题使得微生物农药、植物源农药等生物农药以及低毒低残留农药正成为病虫害防控的首选,也是建设绿色田园和生态文明的需要。

在二甲戊灵微囊悬浮剂的常规制备过程中,往往无法完全避免苯、甲苯等有害有机溶剂的使用,这些有害有机溶剂不仅会增加加工生产中的安全隐患,也会在使用过程中造成环境污染,危害非靶标生物。本研究通过无溶剂法制备了40%二甲戊灵微囊悬浮剂,进一步减少了有害有机溶剂的使用。研究发现,通过对囊材、乳化剂、分散剂等配方组分进行优化筛选,所制备的微囊悬浮剂各项性能合格,成囊形态良好,分布集中,工艺环保,符合绿色农药的发展趋势,具有推广价值。

#### 参考文献:

[1] 郭洋洋,刘丰茂,王娟,等.农药乳油中有害有机溶剂替代的研究进展[J].农药学学报,2020,22(06):925-

932.

[2] 华乃震.旱田除草剂二甲戊灵的剂型、应用和市场[J].现代农药,2015,14(04):1-4.

[3] 刘彦良.二甲戊乐灵微胶囊的制备及其释放动力学研究[D].泰安:山东农业大学,2006.

[4] 丑靖宇,谭利,孙俊,等.330g/L二甲戊灵微囊悬浮剂的制备[J].农药,2015,54(01):26-30.

[5] 李北兴,王凯,张大侠,等.高含量二甲戊灵微囊悬浮剂物理稳定性的影响因素及优化[J].农药学学报,2013,15(06):692-698.

[6] 李北兴,王凯,张大侠,等.二甲戊灵聚氨酯微胶囊的释放动力学[J].农药科学与管理,2013,(02):5.

[7] 李志清,王建伟,王伟昌,等.360g/L异草松微囊悬浮剂配方优选[J].农药,2022,61(04):254-259.

[8] 鲁陈琳,蒯美颖,袁杰,等.10%啞菌酯微囊悬浮剂的制备及应用[J].农药,2021,60(05):333-338.

[9] 钟玲,张世玲,任华,等.高含量阿维菌素微囊悬浮剂的制备[J].现代农药,2019,18(05):3.

作者简介:梁任龙(1986-),男,湖南邵阳人,中级工程师,硕士研究生,主要从事精细化工研究与产业化研究。