

农药微乳剂配方设计的方法研究

赵丰, 夏红英, 贺陵 (1. 江西科技师范学院有机功能分子研究所, 江西南昌 330013; 2. 江西科技师范学院化学化工学院, 江西南昌 330013; 3. 江西省火炬高新技术发展总公司, 江西南昌 330013)

摘要 [目的] 为提高农药微乳液的质量和性能提供科学的依据。[方法] 从物质体系的相图切入点, 以物理化学和胶体界面的基本理论为依据, 利用相图与正交试验相结合的方法, 研究得到最佳农药微乳液配方的方法。[结果] 根据相图中形成微乳液区域及可无限稀释区域的面积大小, 找到每个因素的最佳水平, 将几个因素的最佳水平结合起来, 就组成了能形成最佳相图的各个组分的含量。然后在此基础上, 详细地绘制在最佳组分含量情况下的拟三元相图, 在相图的微乳液区域, 依据生产实际, 确定最终产品的配方。[结论] 该研究为进一步提高我国在农药微乳液制剂方面的技术、提高农药微乳液的质量和性能以及该剂型在农业生产中的推广和普及打下了基础。

关键词 相图; 胶体界面; 配方设计; 微乳液

中图分类号 TQ450.6 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)28-12336-02

Study on Method of Pesticide Microemulsion Formulation Design

ZHAO Feng et al (Jiangxi Institute of Organic Functional Molecular, Jiangxi University of Science and Technology Normal, Nanchang, Jiangxi 330013)

Abstract [Objective] The aim was to provide the scientific basis for improving the quality and performance of pesticide microemulsion. [Method] With the phase diagram of material system as breakthrough point and the basic theory of physical chemistry and colloid surface as the basis, the method of the optimum pesticide microemulsion formulation design was obtained by the method of phase diagram combined with orthogonal experiment. [Result] The optimum level of every factor was found according to the forming area of microemulsion region in the phase diagram and the infinite diluted region. Combining the optimum level of these factors, the content of each component forming optimum phase diagram was constituted. Then on this basis, the pseudo-ternary phase diagram under the condition of optimum component content was protracted in detail. The formulation of the final production was determined in the microemulsion region of the phase diagram according to the actual production. [Conclusion] The research laid the foundation for improving the technology of pesticide microemulsion in pharmaceuticals, improving the quality and performance of pesticide microemulsion and popularizing the formulation in agricultural production.

Key words Phase diagram; Colloid surface; Formulation design; Microemulsion

2008年,我国全面禁止甲胺磷等5种高毒农药在农业生产中使用,预计到2008年底现有产量中约有9~10万t高毒农药将退出国内市场。这5种农药占到中国杀虫剂市场的15.6%,其退出将给国内农药市场留下100亿元的缺口。因此,高效、低毒农药需求量会大幅增加,这样以水为介质的微乳液农药的市场发展前景则面临一个巨大的历史机遇^[1-2]。农药微乳液配方设计的好坏对其工业化有着重要的意义,但配方的设计开发仍有许多有待提高之处,如研究人员缺乏相关的胶体与界面化学的概念、理论;配方的设计和筛选存在较大的随意性,缺乏科学性和严谨性;设计好的配方价格偏高,稳定性差等。如何在满足综合性能的前提下,实现农药微乳液配方的最佳组合则是广大农药研发人员所面临的技术难题。

农药微乳液的配方设计是一个富于挑战性且专业性很强的技术工作。各种组分的配方比例决不是各种成分之间简单的、经验性的组合,但目前有关农药微乳液的配方研究大多数限于简单的配方研究上,缺乏理论上的指导,如何采用科学的配方设计方法,取得最令人满意的实用效果是最重要的。山东大学的李干佐教授创新性地提出了利用相图的方法来研究农药微乳液的配方^[3-4],再结合正交试验的研究方法,得到的配方是最佳的,效果是显著的,价格也是十分低廉的,在水基化农药剂型的研究方面作出了较大的贡献。随后国内的研究人员利用相图来指导农药微乳液的配方也都取得了不错的进展^[5-8]。但由于该研究方法涉及到物理化学和胶体界面中的有关理论和正交试验设计的相关知识,对广大的农药企业的技

术研发人员来说,相对比较陌生,所以,该方法在国内还开展的不十分普遍。有鉴于此,笔者对通过相图为基础来进行农药微乳液配方筛选的研究方法进行研究,旨在为提高农药微乳液的质量和性能方面提供科学依据。

1 相图的绘制

在进行农药微乳液配方最佳组合的筛选工作前,需要知道什么范围内的配方能形成微乳液,然后才能进行各种性能指标的检测及各种含量的微调以达到产品性能、加工性能及经济的综合平衡。在当前的许多研究中,通过“拉网式”的筛选,“碰”到一个或几个能形成微乳液的配方,然后再稍作改动的研究方法不在少数,虽然也有成功的例子,但总体上缺乏科学性、严谨性,不值得推广和应用。

相图是指在一定条件(温度、压强、浓度)下不同组成(组分)的物质体系所呈现的相的平衡状态。农药微乳液是不同的组分(如农药原药、溶剂、表面活性剂、助表面活性剂和各种添加剂)所形成的热力学稳定的均一相体系。在相图上,可以直观地了解到不同组分含量变化过程对物质体系相行为的影响,从而确定形成微乳液组成用量的范围,为下一步的筛选和研究打下基础。由于农药微乳液的组成较多,所以在相图的绘制上,通常简化成三元相图来处理,也称拟三元相图。在实际的操作中,将原药的溶液、表面活性剂和助剂的混合相、水相作为拟三元相图中正三角形的3个顶点,通过滴定法来绘制相图^[9-10]。绘制相图时,首先根据基本理论知识和经验,用合适的溶剂把农药原药溶解成均相溶液(标记为100%的O相),原药的含量尽可能高些,以便制备的微乳液具有较高的药效。把表面活性剂和助剂以合适的比例配置成均相的另外一相(标记为100%的S相)。然后把O相溶液与S相溶液按不同的质量比混合(如S:O=9:1,8:2,7:3,6:4,5:5,4:6,3:7,2:8,1:9),用微量滴定管分别向不同质量

基金项目 江西省教育厅科技项目(赣教技字GJ08368号)。

作者简介 赵丰(1975-),男,江苏铜山人,博士,教授,从事农药水基化方面的研究。

收稿日期 2008-07-23

比的混合液中滴加水相(标记为W相),记录混合液从澄清变到混浊或从混浊变到澄清时水相的用量,计算出每次相变点时3种组分(O、S和W相)的质量百分比数,作图画出拟三元相图。

2 微乳液配方组成范围的确定

根据农药使用的实际需要,首先要求相图中所获得的微乳液的区域要尽可能大些,确保所获得的微乳液配方在实际应用中,由于水分、溶剂的挥发等原因造成浓度改变时,仍可以处在微乳液的区域内,保证质量。其次由于农药微乳液在使用时要用水稀释使用,要求获得的配方应尽可能地与水能无限比例的稀释,所以在相图中应尽量选择能无限稀释的配方浓度区域。如图1所示,在A、B点区域内都可以形成微乳液,但B区域所形成的微乳液可与水无限比例稀释,所以在实际的应用中,应选择B区域的微乳液配方。

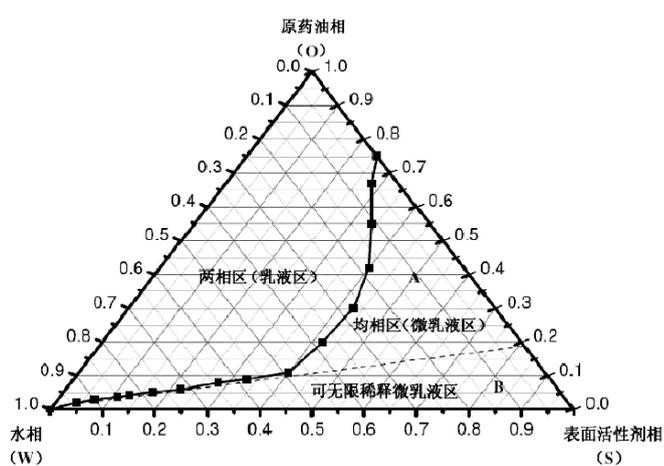


图1 不同微乳区的拟三元相图

Fig.1 Pseudo-ternary phase diagram of different microemulsion domains

相图中微乳液的区域范围与许多因素都有关系,如溶剂、原药在溶剂中的含量、表面活性剂的种类和含量、助剂的种类和含量等。所以如何改变各种因素来获取最佳微乳液的相图则是人们面临的技术难题。首先根据文献资料和经验,确定选用什么溶剂来溶解农药原药应该不是一件困难的事情。然后遵循廉价、高效的原则,选取常用的表面活性剂和各类助剂,用于配方的筛选。最后通过各种因素之间的水平组合,采用正交试验法来确定最佳相图和最佳配方。

正交试验是人们在各种配方设计中最常用的试验

技术方法,它的特点和优越性在许多的教材或专著中都有详细地论述^[11]。下面从配置农药微乳液的角度来详细地说明一下正交试验的应用。

一个典型的正交表可用 $L_M(b^k)$ 表示^[12],其中, L 为正交表的符号; M 为要做的试验次数; k 为因素数。在试验体系中,就是微乳液中的各种组分,如原药、表面活性剂、助剂; b 为每个因素所取的水平数。例如 $b=2$, 就相当于每个因素取2个不同的含量来进行试验。具体进行配方相图筛选的步骤如下:

(1) 溶剂的选择。根据资料和自己的经验,确定某类溶剂。表面活性剂以非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂复配使用。助剂为醇类。

(2) 然后根据试验,选择合适的正交表。如选择4因素3水平的正交表来进行正交试验(表1)。换成在农药配置体系中具体的因素和水平,见表2。

(3) 依据正交表,绘制每组的拟三元相图。根据相图中形成微乳液区域及可无限稀释区域的面积大小,找到每个因素的最佳水平,将几个因素的最佳水平结合起来,就组成了能形成最佳相图的各个组分的含量。然后在此基础上,详细地绘制在最佳组分含量情况下的拟三元相图,在相图的微乳液区域,依据生产实际,确定最终产品的配方。

表1 4因素3水平的正交

Table 1 4 factor and 3 level orthogonal test

试验号 Test No.	因素数 Factor number			
	A	B	C	D
1	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁
2	A ₁	B ₂	C ₂	D ₂
3	A ₁	B ₃	C ₃	D ₃
4	A ₂	B ₁	C ₂	D ₃
5	A ₂	B ₂	C ₃	D ₁
6	A ₂	B ₃	C ₁	D ₂
7	A ₃	B ₁	C ₃	D ₂
8	A ₃	B ₂	C ₁	D ₃
9	A ₃	B ₃	C ₂	D ₁

表2 具体试验正交安排

Table 2 The concrete design of the orthogonal test

试验次数 Test times	因素数 Factor number			
	100%的O相 100% O phase	100%的S相 非离子 阴离子 助剂 100% S phase (nonionic anion additive)		
	A(农药原药在溶剂中的含量 Content of raw pesticide in the solvent)	B(非离子表面活性剂含量 Content of nonionic surfactant)	C(阴离子表面活性剂的含量 Content of anionic surfactant)	D(醇类含量 Content of alcohols)
1	A ₁ (30%)	B ₁ (8%)	C ₁ (2%)	D ₁ (1%)
2	A ₁ (30%)	B ₂ (10%)	C ₂ (5%)	D ₂ (3%)
3	A ₁ (30%)	B ₃ (12%)	C ₃ (9%)	D ₃ (5%)
4	A ₂ (40%)	B ₁ (8%)	C ₂ (5%)	D ₃ (5%)
5	A ₂ (40%)	B ₂ (10%)	C ₃ (9%)	D ₁ (1%)
6	A ₂ (40%)	B ₃ (12%)	C ₁ (2%)	D ₂ (3%)
7	A ₃ (50%)	B ₁ (8%)	C ₃ (9%)	D ₂ (3%)
8	A ₃ (50%)	B ₂ (10%)	C ₁ (2%)	D ₃ (5%)
9	A ₃ (50%)	B ₃ (12%)	C ₂ (5%)	D ₁ (1%)

3 农药微乳液的稳定性检测与性能评价

根据相图确定了微乳液的配方后,还需对形成的微乳液的稳定性及性能展开评价,检验能否用于生产实际。检验的

指标和方法在许多的文章和专著中都有叙述。如果产品的性能不合格,则需要改变原料,利用相图重新筛选配方,直到

(下转第12426页)

孤立的产业,它关系到“行、住、食、游、购、娱”等各个方面,需要一个完整的运作体系。因此要正确处理生态旅游与其他产业的关系,实现相互促进和共同发展。生态旅游的发展既离不开其他产业,又可以促进相关产业的发展。因此,应充分发挥旅游业的关联带动作用,促进生态旅游与其他产业协调发展。要注意把发展生态旅游同商贸流通、交通运输等传统服务业以及信息、金融、咨询等现代服务业紧密结合、互相渗透、共同发展。

4.2 坚持生态优先,保证生态、经济协调发展^[4] 发展生态旅游应遵循生态经济理论中的适度性原则,处理好发展旅游与保护环境的关系,坚持在保护好生态环境的前提下进行旅游开发。旅游系统的建设要与保护生态系统的要求相适应,努力使两者相互促进、协调发展,实现生态系统安全完好、生态旅游长久繁荣的双赢目标。绝不能以牺牲生态环境为代价来换取旅游业一时的发展。

4.3 合理开发、统一规划和管理旅游资源 在编制生态旅游规划时,应针对现有生态旅游资源进行详细普查,把握市场需求,准确定位,注重文化内涵,以提高市场竞争力;并在该基础上推行诸如专家论证、政府决策、社会公示的“三位一体”的旅游规划决策机制,以达到高起点规划,创旅游品牌及可持续发展的目标。然后按规划有步骤地开发,协调统一旅游与生态环境间的关系,优化生态旅游资源配置,把握市场趋势,以开放促开发,通过市场运作加快建设。并且设立旅游管理领导机构,加强对旅游产业内部的统一领导管理,指挥和协调旅游部门与其他相关部门“协同作战”,形成以生态

旅游为中心的循环圈。

4.4 增强环保意识,强化法制观念^[5] 在倡导生态旅游时,必须树立生态保护第一的思想,加强宣传教育,转变全民观念。除此之外,要保障生态旅游规划的顺利实施,必须依靠社会各方面力量的支持与合作。规划一经批准,要向社会公布,提高公众的规划意识和参与意识。同时应加强执法,增强法制观念,对违反规划的一切建设活动,应严肃查处。

5 小结

目前人们更提倡绿色消费,选择不受污染的生态产品,这种市场需求的转变为生态旅游的绿色发展提供了广阔的市场空间。生态旅游作为一种新的绿色旅游形式也将在新农村建设中发挥越来越重要的作用。宝鸡市金台区在新农村建设中对全区旅游资源、自然条件、社会经济条件等因素进行深入调查的基础上,制定了科学、合理的生态旅游规划,但是,要将生态旅游规划在新农村建设中落到实处,还必须正确处理生态旅游规划的实施过程与生产建设的矛盾,以保护生态环境和旅游资源为前提,发挥生态旅游在新农村建设中的作用。

参考文献

- [1] 毛石禧. 试论生态旅游与生物多样性保护[J]. 防护林科技,2007(1):72-73,94.
- [2] 周凤翠. 论江苏生态旅游的可持续发展[J]. 无锡商业职业技术学院学报,2007,7(5):49-51.
- [3] 赵航,王庆. 乡村旅游与农民增收[J]. 乡镇经济,2007(12):36-40.
- [4] 赵艳芳,胡书晖,曲秀华. 生态旅游存在的环境问题及对策建议[J]. 现代农业科技,2007(2):116-117.
- [5] 袁用道,常胜,曾克峰. 恩施生态旅游发展战略研究[J]. 安徽农业科学,2007,35(1):176-177,214.
- [2] 华乃震. 农药微乳剂的研究和进展[J]. 现代农药,2003,3(5):19-23.
- [3] 赵辉. 廉价环保型农药微乳剂技术的研究[D]. 济南:山东大学,2007.
- [4] 黄启良,李干佐,张文吉,等. 高效氯氰菊酯微乳化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.
- [5] 夏茹,吴彬,张岭. 三氟氯氰菊酯微乳剂的相图研究[J]. 农药,2005,44(2):56-58.
- [6] 孙华. 氰戊菊酯微乳液形成过程研究[D]. 济南:山东农业大学,2005.
- [7] 张晓光,张高勇,王红霞,等. 农药微乳液相行为及微乳结构的研究[J]. 精细化工,2003,20(8):475-477.
- [8] 孙华,路福绥,李培强,等. 氰戊菊酯微乳剂形成规律的研究[J]. 农药,2004,43(12):547-548.
- [9] LI G Z,FRIBERG S. Sufatant cosufatant association and emulsion stability [J] *Journal of American Oil Chemists' Society*,1982,59:569-572.
- [10] 陈斌. 物理化学实验[M]. 北京:中国建材出版社,2004.
- [11] 赵选民. 试验设计方法[M]. 北京:科学出版社,2006.
- [12] 潘丽军,陈锦权. 试验设计与数据处理[M]. 南京:东南大学出版社,2008.

(上接第12337页)

达到指标为止。

4 结论

农药微乳液是农药剂型中最具发展前景的剂型之一,其配方设计是一个反复实践、反复认识的过程。就目前来说,尚缺少统一的、标准的理论方法,所以在配方的研究方法和规律上应该给予更多的关注。笔者利用相图与正交试验相结合的方法,给出了农药微乳剂配方筛选的研究方法,希望能进一步提高我国在农药微乳液制剂方面的技术,提高农药微乳液的质量和性能,缩短与国外的差距,为该剂型在农业生产中的推广和普及打下好的基础。

参考文献

- [1] 刘步林. 农药剂型加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,2001.