

聚羧酸盐和聚氧乙烯醚磷酸酯分散剂复配体系对戊唑醇水悬浮剂分散稳定性的影响

翁雨佳, 朱红, 张博*, 任天瑞*

(上海师范大学 化学与材料科学学院 教育部资源化学重点实验室, 上海绿色能源化工工程技术研究中心, 上海 200234)

摘要: 聚羧酸盐和聚氧乙烯醚磷酸酯分散剂复配体系有利于提高农药水悬浮剂的物理稳定性。本研究选用 430 g/L 戊唑醇水悬浮剂 (SC) 作为研究对象, 研究了聚羧酸盐分散剂 850 和聚氧乙烯醚磷酸酯分散剂 601p 复配体系的胶束流体动力学直径以及对戊唑醇 SC 黏度、Zeta 电势、比吸光度和流变性质的影响。结果显示: 单独用 601p 制备的戊唑醇 SC 的分散稳定性要高于单独用 850 制备的, 而用两者复配体系制备的戊唑醇 SC 的稳定性明显高于用单一分散剂制备的。进一步研究发现, 分散剂的复配比例对戊唑醇 SC 的物理稳定性也有不同影响, 其中当 $m(850) : m(601p) = 1 : 1$ 时, 复配分散剂的胶束动力学直径不再变化, 制得的戊唑醇 SC 分散稳定性最好, 表现为黏度相对较小, Zeta 电势为 -40.8 mV。

关键词: 聚羧酸盐分散剂; 聚氧乙烯醚磷酸酯分散剂; 复配分散剂; 戊唑醇; 水悬浮剂; 分散稳定性

中图分类号: S482.3; TQ450.6

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2019)04-0523-08

Effect of the composite system derived from polycarboxylate and polyoxyethylene ether phosphate dispersant on the dispersion stability of tebuconazole aqueous suspension concentrate

WENG Yujia, ZHU Hong, ZHANG Bo*, REN Tianrui*

(College of Chemistry and Materials Science, Shanghai Normal University, The Key Laboratory of Resource Chemistry of Ministry of Education, Shanghai Green Energy Chemical Engineering Technology Research Center, Shanghai 200234, China)

Abstract: The polycarboxylate and polyoxyethylene ether phosphate composite system is beneficial to improve the physical stability of pesticide aqueous suspensions. In this study, tebuconazole 430 g/L suspension concentrate (SC) was selected as the research object. The micelle hydrodynamic diameter of the polycarboxylate dispersant 850 and the polyoxyethylene ether phosphate dispersant 601p composite system and their effects on the viscosity, zeta potential, specific absorbance and rheological properties of tebuconazole were studied in detail. The results showed that the dispersion stability of tebuconazole SC prepared using 601p alone was higher than that using 850. And the stabilities of tebuconazole SC prepared by the above mentioned two composite systems were significantly higher than that of the

收稿日期: 2019-01-02; 录用日期: 2019-07-02.

基金项目: 上海市科技兴农重点攻关项目 (沪农科创字 (2018) 第 3-3 号).

作者简介: 翁雨佳, 女, 硕士研究生, E-mail: 754116299@qq.com; *张博, 共同通信作者 (Co-author for correspondence), 男, 讲师, 研究方向为农药助剂及制剂, E-mail: zb830216@shnu.edu.cn; *任天瑞, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 教授, 研究方向为聚合物表面活性剂合成工艺, E-mail: trren@shnu.edu.cn

single dispersant. Further studies demonstrated that the proportion of dispersant system also had influence on the physical stability of tebuconazole SC. When $m(850) : m(601p) = 1 : 1$, the micelle dynamic diameter of the composite dispersant is stable, and the prepared tebuconazole SC has the best dispersion stability. Specifically it exhibited a relatively small viscosity, and the zeta potential is -40.8 mV.

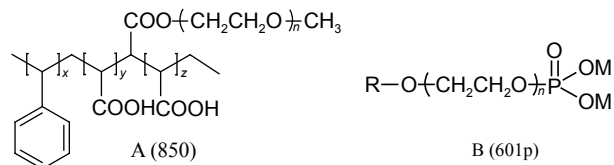
Keywords: polycarboxylate dispersant; polyoxyethylene ether phosphate dispersant; composite dispersant; tebuconazole; aqueous suspension; dispersion stability

聚羧酸盐是一种新型高效的阴离子分散剂, 在农药、水泥等领域得到了广泛应用^[1-3]。研究发现, 在聚羧酸盐结构中引入聚氧乙烯基等活性基团, 对悬浮体系能起到更好的分散稳定的效果^[4-5]。聚氧乙烯醚磷酸酯分散剂属于非离子分散剂磷酸酯化产品, 具有良好的非离子及阴离子特性, 不易受 pH 值的影响, 且与其他类型的表面活性剂具有较好的相容性^[6]。与使用单一表面活性剂相比, 表面活性剂复配体系因其有效的协同作用而在分散体系中得到了良好的应用^[7-9]。例如, 耿文琳等^[8]研究表明, 将阳离子表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵与阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠复配, 能明显降低表面张力以及褐煤的润湿热值。在农药悬浮剂方面, 谢红璐等^[9]研究了阴离子与非离子表面活性剂复配体系对种衣剂悬浮性的协同效应, 发现加入适量非离子表面活性剂将有利于改善阴离子体系的高温悬浮稳定性。

农药水悬浮剂 (suspension concentrate, SC) 是以水为基质的农药剂型, 属于热力学不稳定体系^[10]。粒子间易产生絮凝、聚集, 从而引起体系析水、分层甚至膏化等物理稳定性问题^[11], 因此解决水悬浮体系中粒子的分散性问题是提高水悬浮剂物理稳定性的关键。戊唑醇是一种广谱的内吸性杀菌剂, 其原药在水中溶解度小且比较稳定, 适于加工成高浓度水悬浮剂^[12], 但是高浓度时体系易产生絮凝、聚集等现象。

聚羧酸盐型分散剂 850 具有聚醚接枝的梳形碳链结构, 相比于一般聚羧酸盐分散剂有更多的吸附位点^[13]; 聚氧乙烯醚磷酸酯分散剂 601p 同时具有非离子和阴离子基团, 相较于聚氧乙烯醚表面活性剂有更高的浊点及物理稳定性。其结构示意图见图 1。

本文选用 850 和 601p 制备了 430 g/L 戊唑醇 SC, 并从 Zeta 电势、黏度、粒径、比吸光度和流变性等方面, 讨论 850 与 601p 复配分散体系对戊唑醇 SC 物理稳定性的影响, 旨在揭示 850 与



图式 1 分散剂结构示意图

Scheme 1 The structure of dispersant

601p 复配体系在戊唑醇水悬浮剂中的分散稳定机理。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

FA2004 电子天平 (上海良平仪器仪表有限公司); MCR102 智能流变仪 (奥地利 Anton Paar 公司); ZETASIZER Nano-ZS90 (英国 Malvern 公司); UV-6300PC 分光光度计 (美国 VWR 公司); UPR-II 型超纯水机 (成都优普仪器设备有限公司); GL-16G-II 离心机 (上海安亭科学仪器厂); SM-200X4 实验磨砂机 (张家港市创成机械制造有限公司)

93% 戊唑醇 (tebuconazole) 原药 (派斯蒂农药有限公司)。聚羧酸盐型分散剂 850 (实验室自制^[13]); 聚氧乙烯醚型分散剂 601p (辽宁美隆经贸有限公司); 有机硅消泡剂 AFE-3168 (道康宁化工有限公司); 黄原胶 (淄博中轩生化公司); 氧化锆珠 (氧化锆含量 $\geq 95\%$, 浙江湖州双林恒星抛光器材厂); 乙二醇 (化学纯, 国药集团试剂有限公司); 去离子水 (自制)。

1.2 样品的制备

1.2.1 分散剂样品的制备 将 2 种分散剂按 $m(850)/m(601p) = 0.14, 0.3, 0.5, 0.6, 0.8, 1$ 比例进行复配, 得到 6 个复配分散剂, 分别记为分散剂 1~分散剂 6。

1.2.2 430 g/L 戊唑醇水悬浮剂制备 将戊唑醇原药 41.94 g、分散剂 4 g、乙二醇 3 g、黄原胶 5 g 和有机硅消泡剂 0.2 g 加入磨砂瓶中, 用水补足至 100 g。加入等量的氧化锆珠, 在转速 1 200 r/min 下研磨 2 h, 过滤后得到 430 g/L 戊唑醇水悬浮

剂, 下文中均称为制剂。其中分散剂为 1.2.1 节中制备的复配分散剂, 对应制得的制剂分别记为样品 1~样品 6。

1.3 制剂热贮稳定性测试

将各待测制剂样品装入密封瓶中, 每瓶 20.0 g, 于 $54\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的电热恒温烘箱中热贮 14 d 后, 测试各性能参数。

1.3.1 Zeta 电位测定 室温下, 将 0.25 g 待测制剂加入到 250 mL 去离子水中, 振荡摇匀后, 在 Zeta 电位测定专用皿内于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下平衡 2 min, 测定农药表面的 Zeta 电位。重复 3 次, 取其平均值。

1.3.2 粒径测定 室温下, 取 0.1 g 待测制剂, 加入到激光粒度仪测量池中测定 D_{90} 。重复 3 次, 取平均值。

1.3.3 悬浮率测定 按照 GB/T 14825—2006 方法^[14] 测定制剂悬浮率。

1.3.4 析水率测定 析水率 (R_1) 由顶部的析水层高度与制剂样品的总高度的百分比确定, 按 (1) 式计算^[15]。

$$R_1/\% = \frac{h_W}{h_T} \times 100 \quad (1)$$

其中 h_W 是析水层的高度, h_T 是制剂样品的总高度。

1.4 分散剂复配体系对水悬浮剂分散稳定性的影响

1.4.1 制剂流变性能的测定

1) 黏度的测定 测定加入不同种类分散剂的制剂在不同时间的黏度。设定剪切速率为 10 s^{-1} , 测量的时间间隔为 10 s, 测试时间为 300 s。

2) 触变性的测定 参照王鑫^[16] 等的方法, 测试加入不同种类分散剂的制剂在不同时间的触变性。其中 0~25 s 为固定低速剪切 (0.25 s^{-1}), 25~35 s 为固定高速剪切 ($1\text{ }000\text{ s}^{-1}$), 35~60 s 为固定低速剪切 (0.25 s^{-1})。采用三段式触变性测试, 该方法

能很好地反映体系的结构回复性能。结构回复率 (R_2) 按 (2) 式计算。

$$R_2/\% = \frac{\eta_t}{\eta_1} \times 100 \quad (2)$$

其中: η_t 为恢复低剪切速率时第 t 秒的黏度, η_1 为初始低剪切速率下的平均黏度。

1.4.2 分散体系离心稳定性测定^[9] 取适量 430 g/L 戊唑醇 SC 于离心管中, 采用 GL-16G-II 离心机, 在 2 000 r/min 下离心 10 min。取上层液体 1 mL, 用去离子水稀释 2 000 倍后采用分光光度计测定吸光度, 按式 (3) 计算比吸光度 (R_3)。

$$R_3/\% = \frac{A_1}{A_0} \times 100 \quad (3)$$

式中: A_0 是离心前试样的吸光度; A_1 为离心 10 min 后的吸光度。 R_3 越接近于 100%, 表明分散体系的离心稳定性越好。

1.4.3 制剂 Zeta 电位及分散剂胶束动力学直径的测定 按照 1.3.1 节方法测定制剂的 Zeta 电位。采用 ZETASIZER Nano-ZS90 纳米粒度分析仪通过 DLS 技术表征分散剂胶束的动力学直径。

2 结果与讨论

2.1 分散剂对 430 g/L 戊唑醇水悬浮剂热贮稳定性的影响

由不同分散剂制备的戊唑醇 SC 经热贮后出现了不同状态。使用分散剂 850 制备的制剂热贮后析水分层, 且出现上层膏化现象; 使用分散剂 601p 制备的制剂也出现析水分层, 最上层出现少许黏壁膏化; 而使用 850 与 601p 复配体系 (质量比 1 : 3) 制备的水悬浮剂析水最少, 无任何膏化现象发生。

由不同分散剂制备的 430 g/L 戊唑醇 SC 热贮前后的物理性能见表 1。从 Zeta 电位数据可以看

表 1 由不同分散剂制备的 430 g/L 戊唑醇 SC 热贮前后物理性能

Table 1 Physical properties of tebuconazole 430 g/L SC prepared by different dispersants before and after thermal storage

分散剂 Dispersant	处理 Treatment	Zeta电势 Zeta potential/mV	粒径 Particle size/ μm	热贮悬浮率 Suspension rate after heat storage/%	热贮析水率 Water separating proportion after heat storage/%
850	热贮前 Before heat storage	-43.9	2.19	95.43	47.37
	热贮后 After heat storage	-36.7	5.99	89.31	
$m(850) : m(601p) = 1 : 3$	热贮前 Before heat storage	-37.3	1.77	97.76	6.67
	热贮后 After heat storage	-42.3	2.30	95.99	
601p	热贮前 Before heat storage	-29.8	2.14	96.87	12.5
	热贮后 After heat storage	-33.3	2.31	93.29	

出: 热贮前, 由 850 制备的制剂 Zeta 电位绝对值最大, 由 601p 制备的制剂 Zeta 电位绝对值最小。这是由于 850 分子中的羧基可在原药颗粒表面周围提供大量负电荷, 而 601p 中磷酸酯基团难以电离, 仅能提供少量电荷, 靠聚氧乙烯醚的空间位阻实现分散作用。热贮后, 由 850 制备的制剂 Zeta 电位绝对值下降, 复配分散剂制得的制剂 Zeta 电位绝对值最大, 这说明由 850 制备的制剂稳定性经热贮后降低, 由复配分散剂制备的制剂稳定性最高。从表 1 的粒径数据可以看出: 热贮前, 由 850 制备的制剂粒径最大, 这是因为 850 的亲水性相对较差, 导致润湿效果较差, 这不利于农药的充分研磨; 热贮后, 复配分散剂制备的制剂粒径最小, 601p 制备的制剂粒径次之, 850 制备的制剂粒径最大, 说明复配分散剂制备的制剂稳定性最好, 601p 制备的制剂稳定性较 850 的高。这是因为 850 结构大, 不利于在农药表面紧密排布; 而 601p 结构小, 能在农药颗粒表面形成较厚的溶剂化层, 提供空间位阻以防止农药粒子聚集^{[9]51}。当 850 与 601p 复配时, 850 的疏水性烷基长链能稳固的吸附在农药表面, 601p 中的聚氧乙烯醚链有良好的水溶性, 在水中伸展, 阻止颗粒的靠近。两者的复配提供了双重保护, 起到了增效作用。另外, 悬浮率和析水率也均能反映这一结果, 故本研究后面将着重讨论复配体系对戊唑醇水悬浮剂分散稳定性的影响。

2.2 分散剂复配体系对戊唑醇水悬浮剂的分散稳定性影响

2.2.1 流变性能分析

黏度对水悬浮剂的倾倒性、稳定性和分散性有着较大的影响^[17]。在恒定剪切速率下分散剂对悬浮体系的黏度影响更为明显^[18]。恒定剪切速率 (10 s^{-1}) 下戊唑醇 SC 表观黏度与时间的关系见图 1, 将其转化为表观黏度与分散剂比例的关系见图 2。

由图 1 和图 2 可知: 水悬浮剂的表观黏度与时间的关系呈现为一条较平稳的直线, 但随着分散剂中 850 含量的增加, 表观黏度呈现先增大后减小的趋势。这说明在低剪切速率下, 体系中胶体颗粒未发生不可逆形变^[19], 体系具有良好的稳定性。当复配体系中 850 含量较少时, 601p 占主要地位, 此时 601p 中的聚氧乙烯醚长链提供了良好的空间位阻效应, 且容易与水形成氢键, 在农药颗粒表面形成水化层, 从而达到了良好的分散

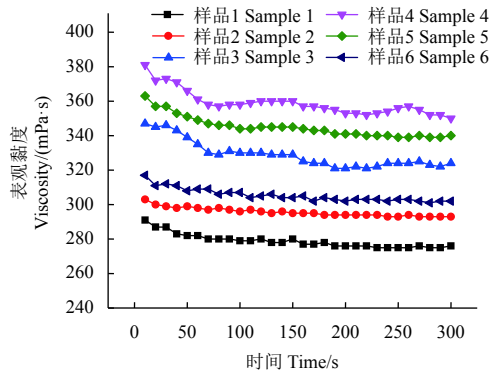


图 1 不同戊唑醇水悬浮剂在恒定剪切速率 (10 s^{-1}) 下的黏度

Fig. 1 Viscosity of different tebuconazole SC at constant shear rate (10 s^{-1})

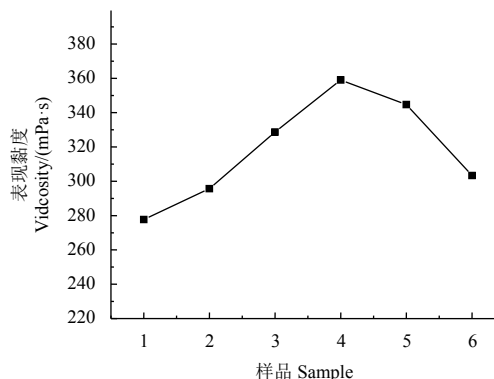


图 2 不同复配体系对制剂黏度的影响

Fig. 2 The effect of different composite systems on the viscosity of the formulation

效果, 颗粒之间的距离较稳定, 在剪切应力的作用下容易发生滑移, 故黏度也较小。随着带有支链、具有较大空间结构的 850 用量的增多, 601p 会吸附在其表面, 使其拥有更大的空间结构, 但太大的结构可能会导致“架桥”效应的发生^[9], 此时颗粒容易絮凝, 促使体系黏度变大。随着 850 含量继续增多, 601p 可能会进入 850 的结构空隙, 形成更为致密的胶束, 为非离子与阴离子的复配提供了良好的空间位阻和静电斥力, 使悬浮体系达到较好的分散效果, 颗粒之间彼此的摩擦变小, 黏度也就随之降低。

触变性是指物体受到剪切和停止剪切时稠度一“触”而“变”的性质^[20]。流变学中三段式触变性能测试, 能够很好地反映农药水悬浮剂的内部结构变化, 是表征流体稳定性、流动性的重要指标^[19,21]。戊唑醇 SC 的三段式触变曲线如图 3 所示。从图中可以看出, 各组样品在前 25 s 内的黏度稳定在一个较高值, 25~35 s 内黏度降低, 35~60 s 内黏度回升。这是因为分散剂的加入使悬浮

体系形成相对稳定的三维网状结构, 当作用在悬浮颗粒上的剪切力相对较小时, 不能破坏“网络”的形状和结构, 悬浮体系较为稳定; 当作用在悬浮颗粒上的剪切力大于某一值时, 即可对悬浮颗

粒产生影响, 并破坏“网络”空间结构, 此时悬浮体系表现出较好的流动性, 表观黏度变小; 当剪切力恢复原值后表观黏度恢复, 悬浮体系重新稳定。

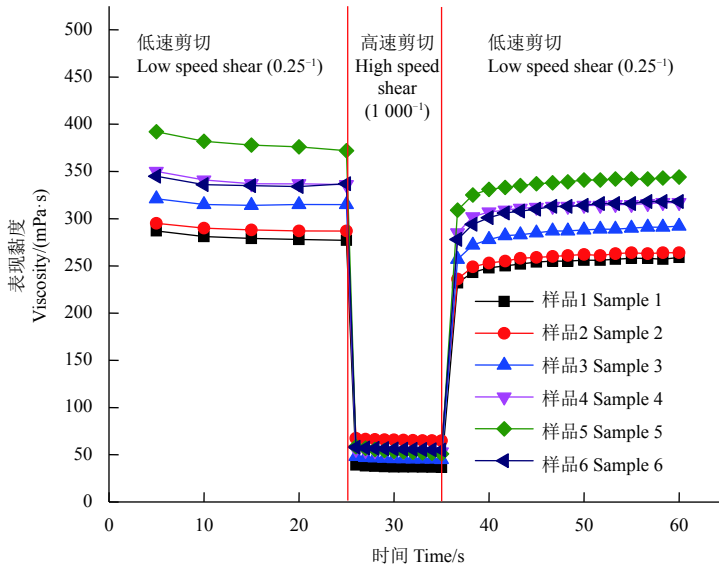


图3 不同戊唑醇水悬浮剂的三段式触变曲线

Fig. 3 Three interval thixotropy curve of tebuconazole SC made from different proportions of dispersant

体系结构的回复率可用表观黏度的回复速率表示, 即恢复低剪切速率 t 秒时的黏度与起始黏度的比值。经计算, 得到戊唑醇 SC 经高速剪切后的结构回复率见表 2。由表中数据可知, 所有的样品均展现出良好的触变性, 其中样品 4 结构回复最快, 样品 6 的回复率最高。体系内部分子运动越容易, 结构回复的越快, 而 SC 的结构快速回复有利于防止其产生分层现象。

表 2 430 g/L 戊唑醇水悬浮剂结构回复率

Table 2 Structural recovery rate of tebuconazole 430 g/L SC

样品 Sample	结构回复率 Structural recovery rate/%		
	5 s	10 s	15 s
1	88.4	90.6	91.3
2	87.4	89.5	90.5
3	88	90.2	91.1
4	90.2	91.7	92.3
5	87.1	88.7	89.7
6	89.2	91.8	93.1

2.2.2 分散剂复配体系离心稳定性分析 水悬浮剂的沉降稳定性是影响制剂质量的重要因素, 但是短时间内难以观察到明显的自然沉降现象。因此, 本研究采用离心分离-吸光度法测定了戊唑

醇 SC 的沉降稳定性。当光线经过时, 悬浮液中的悬浮颗粒会对光线产生吸收和散射, 如果离心后悬浮颗粒易沉降, 则上层分散介质中的有效含量减少, 吸光度值下降^[22]。恒温条件下悬浮体系经离心前后吸光度的比值见图 4。数据表明, 随着 850 用量的增加, 比吸光度呈现先减小后增加的趋势, 即体系的离心稳定性表现为先降低后升高。这是由于形成混合胶束所致。当体系中 601p 含量较多时, 原药表面被 601p 占据, 亲水的聚氧乙烯醚链向外延伸, 形成良好的空间位阻, 保证了体系具有良好的稳定性。随着 850 用量的增多, 分

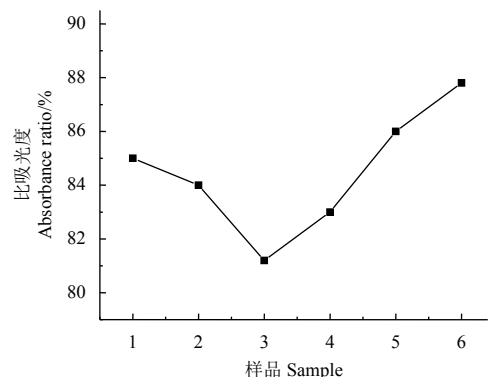


图 4 不同戊唑醇水悬浮剂的悬浮稳定性

Fig. 4 Suspension stability of tebuconazole SC with different dispersants

散体系倾向于形成混合胶束，但由于 850 与 601p 都含有不同数量的聚氧乙烯链，它们的亲水基被分散介质强烈地溶剂化而在水介质中伸展，但 850 的大结构并不利于形成稳定而又紧密的胶束，所以此时的稳定性会降低；随着 850 用量的继续增加，601p 可能会进入 850 的结构空隙中去，形成更稳定的胶束结构，此时体系的稳定性又上升。

2.2.3 制剂 Zeta 电位及分散剂胶束动力学直径分析 Zeta 电位的高低主要由离子型分散剂在粒子表面上的吸附方式所决定，因此，凡能影响吸附作用的内外因素都可反映到 Zeta 电位变化上，即 Zeta 电位的高低可以说明分散剂带电荷情况以及在颗粒上的吸附和解吸难易程度，从而判定分散剂效果以及所形成分散体系的稳定性^[23]；而通过对分散剂流体动力学直径的测量可以大致了解到胶束的分布及形状，从而对分散体系的判断提供依据^[24]。本研究中，由复配分散剂制得的水悬浮剂 Zeta 电位见图 5，分散剂胶束平均强度流体动力学直径与复配比例的关系见图 6。由图 5 可看出：随着 850 含量的增加，Zeta 电位的绝对值逐渐增大。当 $m(850)/m(601p) \leq 0.8$ 时，Zeta 电势的绝对值大于 40 mV，此时体系比较稳定；当 $0.3 \leq m(850)/m(601p) \leq 0.5$ 时，Zeta 电位绝对值较小且变化不大，这是因为 850 含量较少时，601p 占主要地位，吸附在农药颗粒表面，通过空间位阻作用达到分散的目的，而 601p 在水相中不易电离，所以对 Zeta 电位的变化影响不大，且此时 601p 的大量存在也不利于 850 牢固吸附在农药表面电离产生负电荷，导致 Zeta 电位的绝对值呈现较低的状态。图 6 数据显示：随着 850 用量的增多，分散剂胶束直径呈现先增大后减小趋势，之后趋于稳定。这可能是因为 850 与 601p 均带有不同相对分子质量的聚氧乙烯链，它们在水中呈曲折构型，起到一定的空间屏蔽作用，不利于形成紧密的胶束结构，而能否形成紧密的混合胶束结构决定着界面活性的高低^[7]。随着 850 用量的继续增多，由于其独特的接枝结构，601p 可以嵌入其结构空隙中，形成更为紧密的胶束结构，此时的胶束直径减小且趋于稳定，界面活性也就越高^[25]，能达到良好的润湿分散效果。

2.3 复配体系机理分析

由图式 1 的结构示意图可以看出：850 是聚氧乙烯醚接枝的梳形羧酸盐结构，其中疏水性长碳

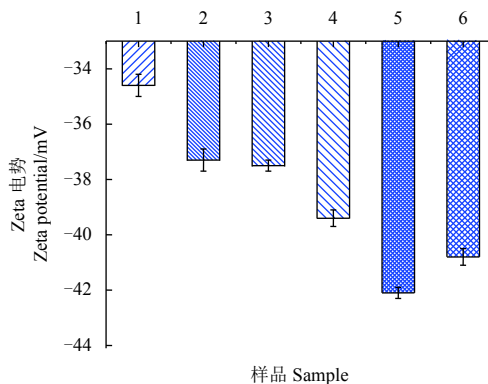


图 5 不同戊唑醇水悬浮剂的 Zeta 电位

Fig. 5 Zeta potential of different types of tebuconazole SC

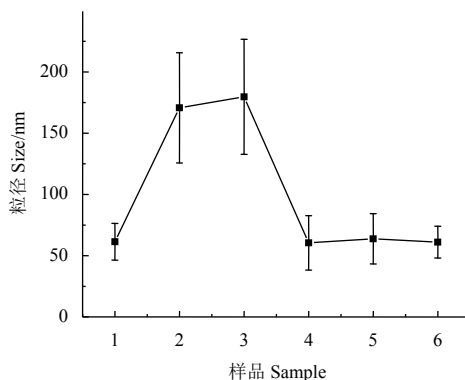


图 6 不同复配分散剂的胶束动力学直径

Fig. 6 Micelle dynamics diameter of different complex dispersants

链吸附在原药分子表面起到良好的锚固作用； $-COO^-$ 使其带有一定的静电排斥作用，而侧链上的聚氧乙烯醚则定向伸入溶液中起到稳定作用^[26]；601p 是聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂磷酸酯化产品，分子结构较小、分子链较长，易于紧密排列在原药表面周围，形成稳定的溶剂化层以起到良好的空间稳定作用。将 850 与 601p 复配体系应用于农药 SC，如图 7 所示。当 850 含量较少，601p 占主要地位时（图 7A），601p 中的聚氧乙烯醚长链可与水形成氢键，在农药表面形成水化层起到了良好的分散作用；当 850 含量增多但仍少于 601p 时（图 7B），850 的长碳链能够起到更好的锚固作用，倾向于固定在原药表面，601p 可能会吸附在 850 的表面使其具有更大的空间结构，然而此时易产生“架桥效应^[7]”而使原药颗粒倾向于絮凝，体系稳定性下降；当 850 含量继续增多，与 601p 含量相等时（图 7C），601p 可能会进入 850 的结构空隙中，形成更为致密的胶束，此时空间位阻、静电排斥协同作用，产生增效稳定的结

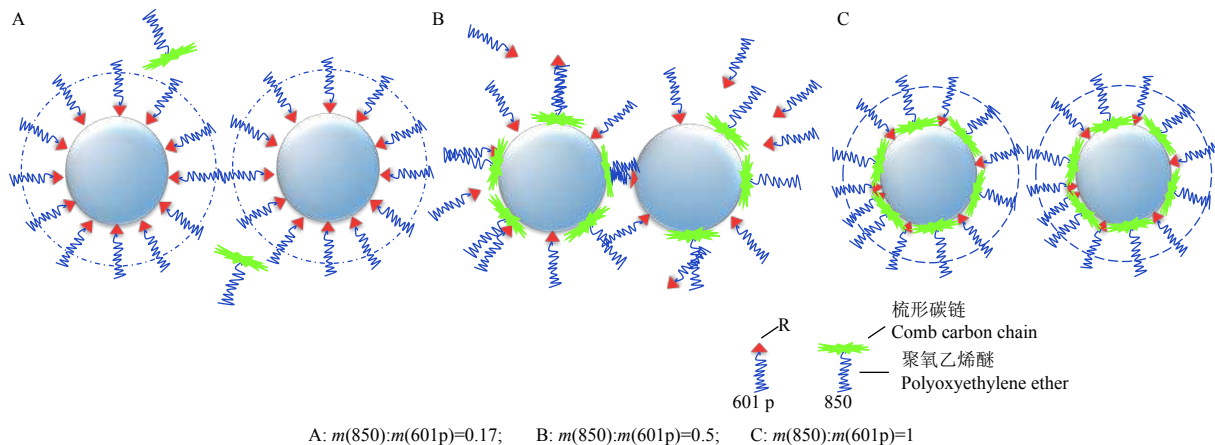


图7 850与601p比例变化过程中的吸附模型示意图

Fig. 7 Adsorption model during the change of 850 and 601p ratio

果, 故体系稳定性最好。

3 结论

通过研究聚羧酸盐型分散剂 850 和聚氧乙烯醚磷酸酯分散剂 601p 对 430 g/L 戊唑醇水悬浮剂 (SC) 物理稳定性的影响, 发现使用不同分散剂制备同一戊唑醇 SC 时, SC 的物理稳定性存在较大差异, 其中由 850 与 601p 复配制备的制剂贮存稳定性最好, 由 601p 单独制备的次之, 由 850 单独制备的最差。表明 850 与 601p 复配使用能有效提供空间位阻与静电屏蔽作用, 明显改善水悬浮剂的贮存稳定性。

故本研究以 850 与 601p 复配体系为研究重点, 从 Zeta 电势、胶束流体动力学直径、离心稳定性和流变性质等方面, 讨论了 850 与 601p 复配比例变化对制剂分散稳定性的影响。结果显示: 当 $m(850)/m(601p) \geq 0.8$ 时, Zeta 电位绝对值大于 40 mV, 此时体系有较好的稳定性; 当 $m(850)/m(601p) = 1$ 时, 体系结构回复率最高, 黏度较小, 离心稳定性较好, 表明此时制剂的倾倒性和流动性较好, 体系稳定性最高; 此外, 本研究所涉及的黏度和离心稳定性分析所反映出的体系稳定性随比例变化的趋势是一致的, 即随着 850 用量的增多, 体系的稳定性呈现先减小后增加的趋势。

参考文献 (References):

[1] 华乃震. 聚羧酸盐分散剂在农药剂型产品中的应用[J]. *农药*, 2016, 55(1): 1-8.
HUA N Z. Application of polycarboxylic acid salt dispersants in

pesticide formulations[J]. *Agrochemicals*, 2016, 55(1): 1-8.

- [2] LIU Z Q, YANG G Y, FENG Q Q, et al. Studies of the atrazine aqueous suspension stability in the presence of an anionic polymer-influences of polymer molecular weight and solution pH[J]. *J Dispers Sci Technol*, 2016, 37(9): 1233-1240.
- [3] 郝汉, 马超, 冯建国, 等. 聚羧酸盐分散剂在吡虫啉颗粒表面的吸附特性[J]. *化工学报*, 2013, 64(8): 2898-2906.
HAO H, MA C, FENG J G, et al. Adsorption of polycarboxylate dispersant onto imidacloprid particle surfaces[J]. *CIESC J*, 2013, 64(8): 2898-2906.
- [4] LI Y W, YANG C L, ZHANG Y F, et al. Study on dispersion, adsorption and flow retaining behaviors of cement mortars with TPEG-type polyether kind polycarboxylate superplasticizers[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 64: 324-332.
- [5] 邢雯, 周一夫, 田晓斌, 等. 梳形聚羧酸盐分散剂的合成及其在吡虫啉水悬浮剂中的应用[J]. *过程工程学报*, 2014, 14(2): 345-349.
XING W, ZHOU Y F, TIAN X B, et al. Synthesis of comb polymer carboxylic dispersant and its application in imidacloprid aqueous suspension concentrate[J]. *Chin J Process Eng*, 2014, 14(2): 345-349.
- [6] HARAMAGATTI C R, DHANDE P, BHAVSAR R, et al. Role of surfactants on stability of iron oxide yellow pigment dispersions[J]. *Pro Org Coat*, 2018, 120: 260-265.
- [7] 孙妍, 黄静红, 房峻峻. 超支化分散剂与表面活性剂复配对颜料分散体系的影响[J]. *染料与染色*, 2009, 46(3): 51-53.
SUN Y, HUANG J H, FANG K J. The effect of hyperbranched dispersant with other surfactants composite on dispersing pigment[J]. *Dyest Color*, 2009, 46(3): 51-53.
- [8] 耿文琳, 刘生玉. 阳-阴离子表面活性剂复配对褐煤疏水改性效果的研究[J]. *日用化学工业*, 2018, 48(2).
GENG W L, LIU S Y. Effect on hydrophobicity modification of lignite with the blending of cationic-anionic surfactant[J]. *China Surfactant Deterg Cosmet*, 2018, 48(2).
- [9] 谢红璐, 王家骅. 聚羧酸盐体系对种衣剂悬浮性研究[J]. *农药*, 2003, 42(3): 21-23.
XIE H L, WANG J H. The study of suspensibility to seed clothing agent in naphthalene sulfonate condensate system[J]. *Pesticides*, 2003, 42(3): 21-23.
- [10] FREI B, SCHMID P. Development trends in pesticide formulation and packaging[M]. *Pesticide Formulation and Adjuvant Technology*. CRC Press, 2018: 33-42.

- [11] 冯建国, 路福绥, 李明, 等. 悬浮液的稳定性与农药水悬浮剂研究开发现状[J]. *农药研究与应用*, 2009(3): 12-19.
FENG J G, LU F S, LI M, et al. Stability of Suspension Solution and Development of Suspension Concentrate Products[J]. *Agrochemicals Res Appl*, 2009(3): 12-19.
- [12] 王凤芝, 田文学, 李波, 等. 430 g/L 戊唑醇水悬浮剂的研制[J]. *农药科学与管理*, 2006, 27(12): 37-40, 52.
WANG F Z, TIAN W X, LI B, et al. Study on the preparation of tebuconazole 430 g/L SC[J]. *Pestic Sci Admin*, 2006, 27(12): 37-40, 52.
- [13] 杜亮亮. 梳型高分子分散剂的合成与在农药悬浮剂中应用[D]. 上海师范大学, 2014.
DU L L. Synthesis of comb polymer dispersant and its application in pesticide suspension[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2014.
- [14] 全国农药标准化技术委员会. 农药悬浮率测定方法: GB/T 14825—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
Committee on Standardization of Pesticides in China. Method for determination of pesticide suspension rate: GB/T 14825—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2007.
- [15] 李相辉, 张庆松, 张霄, 等. 水泥浆析水性能试验研究[J]. *建筑材料学报*, 2018, 21(1): 8-14.
LI X H, ZHANG Q S, ZHANG X, et al. Research on water-bleeding property of cement slurry[J]. *J Build Mater*, 2018, 21(1): 8-14.
- [16] 王鑫, 赵雷, 杜星, 等. 含有机胶凝剂的 Al₂O₃-SiO₂ 系泡沫料浆的流变性能与固化特性[J]. *材料工程*, 2017, 45(12): 106-111.
WANG X, ZHAO L, DU X, et al. Rheological properties and curing characteristics of Al₂O₃-SiO₂ foam slurries containing organic gelling agent[J]. *J Mater Eng*, 2017, 45(12): 106-111.
- [17] 智亚楠. 20% 毒死蜱微囊悬浮剂制备及质量检测方法研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2011.
ZHI Y N. Studies on the preparation of 20% chlorpyrifos CS and its analytic methods[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2011.
- [18] PHUOC T X, MASSOUDI M. Experimental observations of the effects of shear rates and particle concentration on the viscosity of Fe₂O₃-deionized water nanofluids[J]. *Int J Therm Sci*, 2009, 48(7): 1294-1301.
- [19] 张树鹏. 噻菌酯水悬浮剂的制备及其稳定性研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2017.
ZHANG S P. Study on the preparation and stability of azoxystrobin aqueous suspension concentrate. Shanghai: Shanghai Normal University, 2017.
- [20] 胡圣飞, 李慧, 胡伟, 等. 触变性研究进展及应用综述[J]. *湖北工业大学学报*, 2012, 27(2): 57-60.
HU S F, LI H, HU W, et al. Progress and application of thixotropy[J]. *J Hubei Univ Technol*, 2012, 27(2): 57-60.
- [21] 卜小莉, 黄啟良, 王国平, 等. 触变性及其在农药悬浮体系中的应用前景[J]. *农药*, 2006, 45(4): 231-236.
BU X L, HUANG Q L, WANG G P, et al. Prospects for utilizing thixotropy in pesticide suspension systems[J]. *Pesticides*, 2006, 45(4): 231-236.
- [22] 冯征宇, 陈爱平, 钱军, 等. 中性墨水用碳黑色浆的分散稳定性[J]. *过程工程学报*, 2007, 7(4): 796-801.
FENG Z Y, CHEN A P, QIAN J, et al. Stability of carbon black dispersion for gel ink[J]. *Chin J Process Eng*, 2007, 7(4): 796-801.
- [23] 王莉, 李丽芳, 贾猛猛, 等. Zeta 电位法选择农药悬浮剂所需润湿分散剂[J]. *应用化学*, 2010, 27(6): 727-731.
WANG L, LI L F, JIA M M, et al. Selection of wetting dispersant in pesticide suspension concentrate with Zeta potential method[J]. *Chin J Appl Chem*, 2010, 27(6): 727-731.
- [24] 侯国玲. 聚合物胶束的结构控制及其行为的研究[D]. 上海: 复旦大学, 2006.
HOU G L. Studies on the structure controlling and behaviors of polymer micelles[D]. Shanghai: Fudan University, 2006.
- [25] 刘众鑫, 陈爱平, 钱纪军, 等. 表面活性剂对中性墨水稳定性的影响[J]. *华东理工大学学报*, 2009, 35(5): 723-727.
LIU Z X, CHEN A P, QIAN J J, et al. Effect of Surfactant on the Stability of Gel Ink[J]. *J East Chin Univ Sci Technol*, 2009, 35(5): 723-727.
- [26] ZHU J F, LI Y B, ZHANG G H, et al. Impact of the length of PEO side chain on the properties of polycarboxylate copolymers in coal-water suspensions[J]. *Colloid Polym Sci*, 2015, 293(4): 1093-1100.

(责任编辑: 金淑惠)