农药学学报 2011,13(1):71-78
Chinese Journal of Pesticide Science http://www.nyxxb.com.cn

·研究论文·

乳化剂对4.5%高效氯氰菊酯水乳剂物理稳定性的影响

郭勇飞, 尹明明, 陈福良*

(农业部农药化学与应用技术重点开放实验室/中国农业科学院 植物保护研究所,北京 100193)

摘 要: 以4.5%高效氯氰菊酯水乳剂为研究对象,探讨了乳化剂的种类、用量、亲水亲油平衡值(HLB值)和结构对水乳剂物理稳定性的影响。结果表明:当乳化剂种类选定后,在一定用量范围内,水乳剂的粒径随着乳化剂用量的增加而变小,粒径分布范围变窄,稳定性增强,粒径大小可作为筛选乳化剂最佳用量的指标;乳化剂的HLB值与水乳剂的粒径及粒径分布范围关系密切;乳化剂的结构和水乳剂的乳液抗聚并性存在相关性,适当增加亲油性的饱和碳链长度,有助于提高水乳剂的乳液抗聚并性,进而获得稳定的水乳剂配方。

关键词: 水乳剂;亲水亲油平衡值;乳化剂;粒径;物理稳定性

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2011.01.12

中图分类号: TQ450.6;S482.39 **文献标志码:** A **文章编号:** 1008-7303(2011)01-0071-08

The effect of emulsifier on the physical stability of *beta*-cypermethrin 45EW

GUO Yong-fei, YIN Ming-ming, CHEN Fu-liang*

(*Key Laboratory of Pesticide Chemistry & Application Technology, Ministry of Agriculture, PRC, Institute of Plant Protection, CAAS, Beijing* 100193, *China*)

Abstract: The effect of emulsifier on the stability of *beta*-cypermethrin 45EW, such as emulsifier kinds and content, the HLB value and structure of emulsifier was studied. The results showed that qualified, stable emulsion in water could be prepared emulsifier selected in a certain range. There was a close relationship between HLB value and particle size and distribution. Particle size and distribution will be changed as the HLB value of emulsifier changed, HLB adjustment can affect the stability of EW. In certain extent, particle size became small, particle distribution became narrow, and stability improved with the increase of emulsifier content. Particle size can be used as an important parameter in the selection of optimum emulsifier content. The anti-coalescence of emulsion stabilized existed correlation with the structure of emulsifier, it would be improved with the length of the saturated carbon chain of lipophilic group.

Key words: emulsion in water; HLB; emulsifier; particle size; physical stability

收稿日期: 2010-04-27; **修回日期:** 2010-06-21.

作者简介: 郭勇飞(1979-),男,湖南岳阳人,硕士研究生,**E-mail:** gyf7911@sohu.com;* **通讯作者**(Author for correspondence):陈福良(1963-),男,福建仙游人,博士,副研究员,主要从事农药制剂学和生物学研究,电话:010-62815939,**E-mail:** chenful2003@tom.com

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(2009YW08);"十一五"国家科技支撑计划(2006BAD08A03).

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

水乳剂(emulsion in water,EW)为热力学不稳定分散体系[1-2],其不稳定性表现在贮存条件下易出现分层、絮凝、沉降等现象,甚至出现油珠聚并,导致乳状液体系被破坏。水乳体系的物理稳定性主要取决于乳化剂的作用。乳化剂不但可以降低油水界面张力和表面自由能,为乳状液分散体系的形成提供有利条件,而且乳化剂所形成界面膜的空间位阻作用和在分散相微粒表面形成双电层产生的静电排斥作用,有助于使水乳剂成为动力学稳定体系。

农药水乳剂近年来已成为农药加工领域的一个研究热点。在制备水包油(O/W)或油包水(W/O)水乳剂时,不同乳化剂的选择一般是以经验为基础的。最早利用半经验方法选择适宜的乳化剂是由Griffin[3]提出的,即亲水-亲油平衡(hydrophile-lipophile balance,HLB)理论。迄今为止,有关乳化剂的筛选还未形成一套切实可行的理论体系。

伍翔以三唑磷(triazophos)水乳剂为研究对象,探讨了乳化剂HLB值、浓度对水乳剂体系稳定性的影响[4];范福玉研究了乳化剂HLB值对甲氨基阿维菌素苯甲酸盐(emamectin benzoate)水乳剂稳定性的影响[5];张青华、高翠丽等人研究了乙草胺(acetochlor)水乳剂油珠粒径与乳化剂用量的关系[6-7];刘钰等人以不同乳化剂制备了溴虫腈(chlorfenapyr)、哒螨灵(pyridaben)、氰戊菊酯(fenvalerate)·马拉硫磷(malathion)水乳剂,对乳化剂用量和水乳剂入水分散性、平均粒径的关系进行了研究[8]。这些研究均是将常温、冷、热贮析水率作为指标来衡量水乳剂的稳定性,当制备的水乳剂比较稳定时,上述指标在短时间内无法用肉眼区分制剂稳定性的差异。本研究在文献[9-10]方法的基础上引入了新的评价方法,以筛选得到的3个4.5%高效氯氰菊酯水乳剂稳定配方为研究对象,通过对稳定性参数、分层率、粒径大小及分布和制剂质量技术指标的测定,探讨了乳化剂种类和用量、HLB值、乳化剂结构对水乳剂物理稳定性产生的影响,以期为制备稳定的水乳剂提供科学的指导和理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

27%高效氯氰菊酯(*beta*-cypermethrin)苯油,江苏扬农化工集团有限公司提供;乳化剂:农乳500#(十二烷基苯磺酸钙,HLB值为5.0)、EL-20(蓖麻油聚氧乙烯醚,HLB值为9.5)、农乳602#(苯乙基酚聚氧乙烯醚,HLB值为14.5),均为沧州鸿源农化有限公司提供;Tween-20(聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯,HLB值为16.7)、Span-20(失水山梨醇单月桂酸酯,HLB值为8.6),广州天马精细化工厂提供,进口分装;Tween-60(聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯,HLB值为14.9)、Span-60(失水山梨醇单硬脂酸酯,HLB值为4.7),国药集团化学试剂有限公司提供,化学纯;Tween-80(聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯,HLB值为15.0)、Span-80(失水山梨醇单油酸酯,HLB值为4.3),天津市江天化工技术有限公司提供,分析纯;共乳化剂:正丁醇、丙三醇,均为分析纯,北京化工厂提供。

1.2 主要仪器

BME100LX高剪切混合乳化机(上海威宇机电有限公司);Turbiscan Lab分散稳定性分析仪(法国FORMULACTION公司);DF206电热恒温干燥箱(北京市西城区医疗器械二厂);SYP智能恒温水浴(巩义市英峪予华仪器厂);BT-9300H百特激光粒度分布仪(丹东市百特仪器有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 水乳剂的配制 按照反复筛选获得的配方A[农乳602#:500#=9:1(质量比,共乳化剂为正丁醇,质量分数为3%)]、B(EL-20,共乳化剂为丙三醇,质量分数为3%)、C[Tween-80:Span-80=9:1(质量比),共乳化剂为丙三醇,质量分数为3%],采用反相乳化法,将高效氯氰菊酯苯油、乳化剂、共乳化剂混合均匀,在低速搅拌下加入蒸馏水,于5 000 r/min下剪切3 min,制备水乳剂样品。

1.3.2 不同HLB值的样品制备 将农乳602#和农乳500#、Tween-80和Span-80按不同比例复配,以期获得不同HLB值体系的水乳剂,乳化剂的质量分数分别为3%、4%和5%。为了更好地研究乳化剂对水乳体系的影响,在制备样品中不加入共乳化剂。采用振荡法制备样品。分别配制好油相和水相,再将油相、水相先后倒入10 mL具塞刻度试管中,塞好塞子上下颠倒8次,振荡50次。据伍翔等[11]的研究,采用振荡法和高剪切乳化法制备的水乳剂,粒径分布和中位粒径的变化规律十分相似,因此在本试验中用振荡法替代高剪切乳化法制备水乳剂。观察在室温下静置24 h的分层率,评价体系物理稳定性[12]。

混合表面活性剂的HLB值按文献[13]方法计算获得。

1.3.3 乳液抗聚并性研究的样品制备 任智等[10]在以非离子表面活性剂乳化白油和癸二酸二辛酯

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

时,发现非离子表面活性剂亲油基团的结构及其与油相分子的相似度对乳液油水界面粘性及相应乳液抗聚并性会产生较大的影响。本研究参照其方法[10]考察亲油基团结构差异对水乳剂稳定性的影响。将乳化剂 Tween-80/Span-80、Tween-60/Span-60、Tween-20/Span-20 以不同的配比混合(用量为 0.3 g),加入到 1.7 g 高效氯氰菊酯苯油中,于35 ℃的恒温槽内保温 1 h,然后将 35 ℃的蒸馏水加入到盛油的试管中至 10 g,剧烈摇晃振动 8 次后上下颠倒 1 次,如此反复 3 次后将乳液立即置于装有恒温水(35 ℃)的超声波清洗器中,超声乳化 5 min 后放回到恒温水浴锅内,24 h 后记录清油体积,计算析油率,以析油率来表征水乳剂的抗聚并性。

1.3.4　粒径测定　用激光粒度测定仪测定样品的粒径及粒径分布。将待测样品逐滴加入到测量室中,搅拌使其分散均匀,样品浓度以保持遮光比在 20% ~ 40% 为宜,采用连续测量模式,每个样品测定 10 次,取平均值。

1.3.5　体系分散稳定性分析　采用 Turbiscan Lab 分散稳定性分析仪,按文献[9]方法进行。

1.3.6　水乳剂质量技术指标测定　室温下放置 24 h 后测定水乳剂的析油率; 按照 GB/T 1603 - 2001[14]测定乳液稳定性,试样稀释倍数为 200 倍; 按 GB/T 19136 - 2003 方法[15]测定热贮稳定性,观察水乳剂外观变化: 参照 GB/T 19137 - 2003[16]方法测定低温稳定性,观察制剂分层情况。每项测定重复 3 次。

2　结果与分析

2.1　乳化剂种类和用量对水乳剂物理稳定性的影响

配方 A 中乳化剂的质量分数为 1% ~ 5%,配方 B 中的为 8% ~ 12%,配方 C 中的为 1% ~ 5%,制备的水乳剂样品各项质量技术指标见表 1。

表 1　配方 A、B、C 质量技术指标试验结果

Table 1　The results of quality parameters of formula A, B, C

制剂配方 Formula	乳化剂的质量分数 Emulsifier content/%	D_{50}^{*}/μm	D_{10} ~ D_{90}/μm	冷贮稳定性 Cold stability	热贮稳定性 High temperature stability	乳液稳定性 Dilution stability	入水分散性 Water dispersion
A [602#:500# = 9:1, 3% 正丁醇 (*n*-butanol)]	1.0	0.72 ± 0.03 a	0.43 ~ 1.20	合格 Up to standard	析油 Oil separation	合格 Up to standard	云雾状分散 Dispersion as cloud
	2.0	0.54 ± 0.01 b	0.30 ~ 1.03	合格 Up to standard	合格 Up to standard	合格 Up to standard	云雾状分散 Dispersion as cloud
	3.0	0.46 ± 0.03 c	0.25 ~ 0.84	合格 Up to standard	合格 Up to standard	合格 Up to standard	云雾状分散 Dispersion as cloud
	4.0	0.42 ± 0.01 d	0.22 ~ 0.78	合格 Up to standard	合格 Up to standard	合格 Up to standard	云雾状分散 Dispersion as cloud
	5.0	0.41 ± 0.01 d	0.18 ~ 0.65	合格 Up to standard	合格 Up to standard	合格 Up to standard	云雾状分散 Dispersion as cloud
B [EL-20, 3% 丙三醇 (glycerol)]	8.0	0.65 ± 0.01 a	0.40 ~ 1.12	合格 Up to standard	分层 Layered	合格 Up to standard	云雾状分散 Dispersion as cloud
	9.0	0.21 ± 0.03 b	0.12 ~ 0.43	合格 Up to standard	分层 Layered	合格 Up to standard	云雾状分散 Dispersion as cloud
	10.0	0.18 ± 0.02 c	0.12 ~ 0.35	合格 Up to standard	合格 Up to standard	合格 Up to standard	云雾状分散 Dispersion as cloud
	11.0	0.17 ± 0.02 c	0.11 ~ 0.31	合格 Up to standard	合格 Up to standard	合格 Up to standard	丝状扩散 Filamentous diffusion
	12.0	0.17 ± 0.01 c	0.11 ~ 0.39	合格 Up to standard	合格 Up to standard	合格 Up to standard	丝状扩散 Filamentous diffusion

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

续表(Continued)

制剂配方 Formula	乳化剂的质量分数 Emulsifier content/%	D_{50}^{*}/μm	D_{10} ~ D_{90}/μm	冷贮稳定性 Cold stability	热贮稳定性 High temperature stability	乳液稳定性 Dilution stability	入水分散性 Water dispersion
C [Tween-80: Span-80 =9:1, 3%丙三醇(glycerol)]	1.0	0.86 ±0.02 a	0.48 ~1.58	合格 Up to standard	分层 Layered	合格 Up to standard	云雾状分散 Dispersion as cloud
	2.0	0.84 ±0.03 a	0.47 ~1.55	合格 Up to standard	分层 Layered	合格 Up to standard	云雾状分散 Dispersion as cloud
	3.0	0.72 ±0.02 b	0.45 ~1.20	合格 Up to standard	合格 Up to standard	合格 Up to standard	云雾状分散 Dispersion as cloud
	4.0	0.68 ±0.01 c	0.42 ~1.14	合格 Up to standard	合格 Up to standard	合格 Up to standard	云雾状分散 Dispersion as cloud
	5.0	0.65 ±0.01 c	0.31 ~1.13	合格 Up to standard	合格 Up to standard	合格 Up to standard	丝状扩散 Filamentous diffusion

* 不同字母表示在 $a=0.05$ 水平差异显著。* The different alphabet means significant difference($a=0.05$).

2.1.1 乳化剂种类与用量对水乳剂质量指标的影响 由表1可见,只要选择的乳化剂种类合适,在较宽的用量范围内均能配制出水乳剂,并且水乳剂的乳液稳定性、冷贮稳定性与乳化剂用量关系不大,均可达到合格水乳剂的要求。

当乳化剂的质量分数在配方A中为1%,在配方B中为8%或9%,配方C中为1%或2%时,制备的水乳剂热贮稳定性不合格,说明当乳化剂用量不足时对制剂的热贮稳定性影响较大,增加乳化剂的用量有助于提高水乳剂的热贮稳定性。King认为决定乳状液稳定性的最主要因素是界面膜强度和紧密程度[17]。在高温下,乳化剂在油水界面膜上的吸附性降低,导致界面膜强度下降,体系的黏度减小,油滴的布朗运动加剧,提高了互相碰撞的几率,易使油滴间的界面膜破裂,油滴间聚并占优势,导致体系的稳定性下降。增加乳化剂用量,乳化剂分子在油水界面膜上的吸附量增加,可阻止粒子间的聚并;同时由于界面膜上乳化剂粒子数量的增多,乳化剂分子组成的粒子界面水合层将变厚,粒子间距变大,沉降速度降低。另外,乳化剂浓度的增大将提高界面膜的完整性和机械强度,有利于乳状液的稳定[18]。

随着乳化剂用量增加,配方B、C的入水分散性反而变差,这是因为随着乳化剂用量的增加,其黏度增大,导致入水分散性不佳;配方B在乳化剂的质量分数增加到15%时,黏度明显增大,导致倾倒困难,入水分散性随乳化剂用量的增加变化明显;配方A在试验浓度范围内黏度增加不大,所以入水分散性变化不明显。

2.1.2 乳化剂种类与用量对水乳剂乳液粒径的影响 按照配方A、B、C配制的水乳剂随着乳化剂用量的增加,粒径变小,粒径分布变窄,但当乳化剂用量增加到一定值时,粒径分布范围变化趋于平缓,粒径的差异不显著。这说明粒径大小、粒径分布和乳化剂浓度有着密切关系。结果见表1、图1。

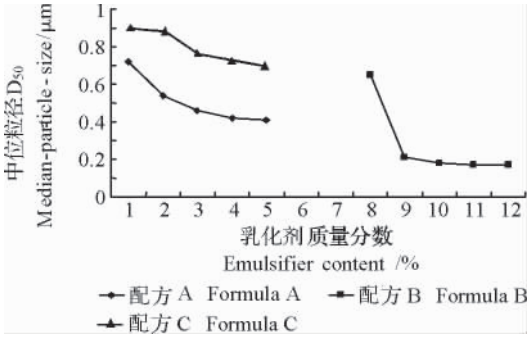

图1 乳化剂用量对中位粒径的影响

Fig. 1 The effect of emulsifier content on median-particle-size

水乳剂的稳定性与粒径大小及粒径分布范围有着密切联系[19-20]。张青华等[6]在制备20%甲草胺(alachlor)水乳剂,以及高翠丽等[7]在制备40%乙草胺水乳剂时,采用粒径作为筛选的指标之一,在其他指标相同的情况下,取粒径较小值时所用乳化剂的量为乳化剂的最佳用量。本试验的结果也表明,利用乳化剂的粒径大小和粒径分布作为乳化剂最佳用量的筛选指标是可行的。

2.1.3 乳化剂种类与用量对稳定性参数(Stability index, *SI*)的影响 制备的样品用Turbiscan Lab分

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

散稳定性分析仪分析后,用 Turbiscan Easysoft 软件处理得到表征体系稳定性的稳定性参数[9],结果见图 2。表明当乳化剂用量增加时,*SI* 值下降,但当其用量增加到一定值时,*SI* 值几乎不再变化。这与粒径和乳化剂用量的变化趋势相一致。当配方 A 中乳化剂的质量分数为 4.0%、配方 B 为 10.0%、配方 C 为 4.0% 时,再增加乳化剂用量,制备的水乳剂粒径大小及粒径分布范围变化不大,方差分析差异不显著,*SI* 变化也很小。表明随着乳化剂用量的增加,制剂粒径变小,粒径分布范围变窄,其稳定性也增加;当乳化剂用量达到一定值时,体系的稳定性达到最佳。

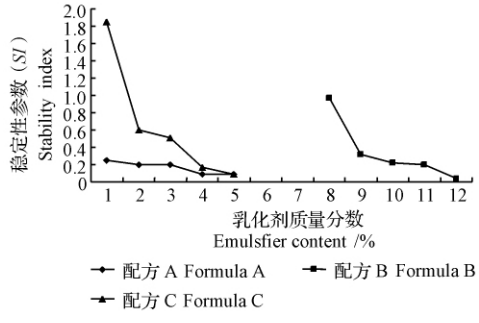

图 2　稳定性参数与乳化剂用量的关系

Fig. 2　The relation between stability index and emulsifier content

2.2　乳化剂的 HLB 值对水乳剂物理稳定性的影响

乳化剂质量分数为 3% 时水乳剂的各项指标见表 2。从中可知,随着乳化剂的 HLB 值逐渐增大,制剂的分层率逐渐下降,乳液中位粒径逐渐降低,粒径分布趋窄,农乳 602# 与 500# 配对比 Tween-80 与 Span-80 配对的效果更好。单以 602# 为乳化剂,其分层率显著上升、粒径明显增大;单以 Tween-80 为乳化剂,其分层率、粒径稍有增大,但差异不明显。据兀新养等[21]报道,当乳化剂的 HLB 值和原药的 HLB 值接近时,水乳剂的粒径小,粒径分布范围窄,分层率低。当农乳 602# 与 500# 配对的 HLB 值为 13.16 ~ 13.83、Tween-80 与 Span-80 配对的 HLB 值为 12.86 ~ 13.93 时(高效氯氰菊酯苯油乳化所需 HLB 值为 12 ~ 13),分层率明显降低,较其他组合差异显著,制备的水乳剂粒径最小,粒径分布范围最窄,表明此时制备的水乳剂体系稳定性最佳,而亲油性乳化剂比例过大时则无法加工均一的、流动性良好的水乳剂。本研究的结果与 Frilouxd 等人的研究相一致。他们认为水乳剂体系中位粒径的大小、粒径分布范围与水乳剂的稳定性具有相关性[22-23]。HLB 值的变化会影响制剂油珠粒径大小和粒径分布,从而影响到制剂的物理稳定性。因此在制剂配方筛选过程中,可以通过改变乳化剂配伍的比例获得合适的 HLB 值来制备物理稳定性良好的制剂。

表 2　不同 HLB 值的乳化剂配制的水乳剂粒径分布与分层率

Table 2　The effect of HLB value on particle size and distribution and lamination rate of EW

602#:500#	HLB 值 value	分层率* Lamination rate/%	D_{50}/μm	D_{10} ~ D_{90}/μm	Tween-80:Span-80	HLB 值 value	分层率* Lamination rate/%	D_{50}/μm	D_{10} ~ D_{90}/μm
1:9	8.47	–	–	–	1:9	5.37	–	–	–
2:8	9.14	37.87 ±0.02 a	5.67 ±0.13 a	0.86 ~ 10.13	2:8	6.44	33.43 ±0.01 a	13.50 ±0.05 a	1.03 ~ 25.20
3:7	9.81	33.53 ±0.00 ab	4.62 ±0.01 b	0.67 ~ 9.75	3:7	7.51	29.96 ±0.02 b	12.90 ±0.07 b	1.38 ~ 23.21
4:6	10.48	32.18 ±0.05 b	4.21 ±0.04 c	0.92 ~ 7.71	4:6	8.58	28.70 ±0.01 bc	10.52 ±0.12 c	2.37 ~ 17.93
5:5	11.15	25.90 ±0.00 c	3.37 ±0.06 d	0.63 ~ 7.95	5:5	9.65	27.61 ±0.02 bcd	9.68 ±0.15 d	0.89 ~ 16.88
6:4	11.82	26.07 ±0.04 c	3.31 ±0.09 d	0.64 ~ 7.88	6:4	10.72	26.66 ±0.01 cd	9.62 ±0.05 d	1.04 ~ 18.24
7:3	12.49	27.60 ±0.01 c	2.67 ±0.05 e	0.64 ~ 5.93	7:3	11.79	25.54 ±0.01 de	9.36 ±0.06 e	0.98 ~ 16.44
8:2	13.16	24.36 ±0.02 cd	2.56 ±0.07 e	0.64 ~ 5.85	8:2	12.86	23.64 ±0.01 e	8.35 ±0.05 f	0.98 ~ 16.16
9:1	13.83	20.80 ±0.00 d	2.07 ±0.08 f	0.60 ~ 4.92	9:1	13.93	20.75 ±0.01 f	7.81 ±0.01 g	0.88 ~ 16.23
10:0	14.50	40.12 ±0.02 e	2.68 ±0.08 e	0.66 ~ 6.13	10:0	15.00	21.75 ±0.01 f	7.95 ±0.01 g	0.89 ~ 16.43

* 不同字母表示在 $a = 0.05$ 水平差异显著。* The different alphabet means significant difference($a = 0.05$).

当乳化剂的质量分数为 4%、5% 时,分别用农乳 602#/500#、Tween-80/Span-80 复配制备的水乳剂,其粒径、分层率变化趋势与乳化剂质量分数为 3% 时的变化趋势是一致的。因此,在配方筛选阶段,可

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

以选择合适的乳化剂配对来评价水乳剂的稳定性，而无需考虑乳化剂的用量对体系稳定性的影响。

农乳 500#为阴离子表面活性剂，农乳 602#、Tween-80 与 Span-80 均为非离子表面活性剂。在相同 HLB 值下，农乳 602#与 500#配对的乳化效率高于 Tween-80 与 Span-80 配对的结果，这可能与不同种类乳化剂的结构及在水中电离形成双电层结构有关[12,24]。采用不同 HLB 值的乳化剂进行复配，调节其 HLB 值与原药相适应，可以获得很好的乳化效果。在实际应用中，应根据分散体系特征，利用乳化剂 HLB 值的加合性，确定表面活性剂的组合，满足应用的要求。相同 HLB 值的乳化剂组合的效率并不相同，应进行比较优化，得到最佳的乳化剂组合。

单用质量分数为 10% 的 EL-20 或 5% 的 Tween-80 为乳化剂，也可以制备热贮稳定性合格的水乳剂，但用量偏大。乳化剂 EL-20 的 HLB 值为 9.5，尽管与体系要求的 HLB 值相去甚远，但仍可制备稳定的水乳剂，这可能是由于其较大的用量弥补了其 HLB 值不适合的不足。

2.3 乳化剂结构对乳液抗聚并性的影响

供试乳化剂的结构与 HLB 值见表 3。

表 3 Tween-Span 系列乳化剂的结构与 HLB 值

Table 3 The structure and HLB value of Tween-Span

乳化剂 Emulsifier	碳原子数 Number of carbon	双键数 Double bond	HLB 值 HLB value	乳化剂 Emulsifier	碳原子数 Number of carbon	双键数 Double bond	HLB 值 HLB value
Tween-20	12	0	16.7	Span-20	12	0	8.6
Tween-60	18	0	14.9	Span-60	18	0	4.7
Tween-80	18	1	15.0	Span-80	18	1	4.3

HLB 值对析油率的影响见图 3。可以看出，在相同 HLB 值时，3 种乳化剂组合乳化高效氯氰菊酯苯油，其析油率由大到小的顺序为：Tween-80/Span-80 > Tween-20/Span-20 > Tween-60/Span-60，表明 Tween-60/Span-60 组合的抗聚并性最强。

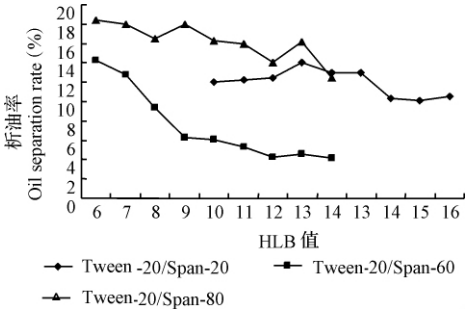

图 3 HLB 值对水乳剂析油率的影响

Fig. 3 Effect of the HLB value on the oil separation rate of EW

水乳剂的抗聚并性与乳化剂的结构具有相关性，在其他条件不变的前提下，适当增加乳化剂亲油基团的长度，可以增加界面上乳化剂分子间的侧向作用力，提高亲油基团在界面的吸附能力，增强界面膜的强度，有利于提高水乳剂的抗聚并性[10]。乳化剂组合 Tween-60/Span-60 与 Tween-80/Span-80 的区别在于，前者是 C_{18} 的饱和碳链，而后者在 C_{18} 的碳链中有一个双键。在亲油基团中引入双键，使碳链的柔性变差，乳化剂分子中亲油碳链与油相分子间以及相邻乳化剂分子间的亲油碳链难于相互缠绕，造成相邻亲油基团之间以及其与有效成分油相分子间的作用力变小，降低了界面膜强度，使水乳剂的稳定性下降。试验结果表明，当表面活性剂亲油基团中碳链长度变短或引入双键时，相应乳液的抗聚并性下降。

采用高剪切法在 HLB 值相同的条件下分别用 Tween-80/Span-80、Tween-60/Span-60、Tween-60/Span-60 组合配制 4.5% 高效氯氰菊酯水乳剂，乳化剂和共乳化剂丙三醇的质量分数均为 3% 时，热贮稳定性试验结果见表 4。

可见乳化剂的结构会影响水乳剂的热贮稳定性；在室温下的稳定性和热贮稳定性具有相关性。Tween-60/Span-60 组合在 3 个不同的 HLB 值下均可以制备热贮稳定性合格的水乳剂；而当 Tween-80/Span-80 组合的 HLB 值为 13.88、Tween-20/Span-20 组合的 HLB 值为 13.46 时才可以制备热贮稳定性合格的水乳剂；当 Tween-20/Span-20 组合的 HLB 值大于 13.46 时，即使乳化剂的用量保持不变，仍然可以制备热贮稳定性合格的水乳剂；

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Tween-80/Span-80 组合则在 Tween-80 用量继续增大时易出现热贮析油。试验结果表明,在室温下抗聚并性较高的水乳剂,热贮稳定性也较好,在 4.5% 高效氯氰菊酯水乳剂体系中,适当增加碳链长度有利于增强水乳剂的稳定性。

表 4　相同 HLB 值乳化剂组合制备的水乳剂热贮稳定性

Table 4　The effect of HLB value on high temperature stability of EW

Tween-80/Span-80		Tween-60/Span-60		Tween-20/Span-20	
HLB 值 Value	热贮稳定性 High temperature stability	HLB 值 Value	热贮稳定 High temperature stability	HLB 值 Value	热贮稳定性 High temperature stability
11.84	析油 Oil separation	11.79	合格 Up to standard	11.84	分层 Layered
12.86	析油 Oil separation	12.86	合格 Up to standard	12.65	析油 Oil separation
13.88	合格 Up to standard	13.93	合格 Up to standard	13.46	合格 Up to standard

3　结论与讨论

试验结果表明: 当乳化剂种类选定后,在一定浓度范围内乳化剂的用量对水乳剂乳液稳定性及冷贮稳定性的影响不大,均可以制备在室温下稳定的水乳剂; 但对热贮稳定性影响较大,乳化剂达到足够用量时才能制备合格、稳定的水乳剂。这同时也表明,以热贮后外观的变化[1]为指标来筛选水乳剂的配方是合理的。

当乳化剂种类选定后,其用量可在较宽的范围内选择。但一个优良的制剂还需具有良好的药效,水乳剂在使用时对靶标的润湿、附着和覆盖与乳化剂用量有着密切关系,所以在确定乳化剂的最佳用量时,最好与上述指标相结合,以获得良好的田间使用效果。水乳剂入水分散性和乳化剂的用量具有相关性,乳化剂用量过大,制剂的黏度增加,入水分散性变差,因此应该综合考虑制剂理化性能与药效,来确定乳化剂的最佳用量。

一般而言,油珠颗粒粒径越小,分布越窄,水乳剂越稳定。但在试验中,发现有些稳定的乳状液,粒径较大时,仍具有相当高的稳定性,这可能是与所形成的乳状液具有坚固的界面膜[2,5]有关。同时乳化剂的结构和水乳剂的乳液抗聚并性也存在相关性,并影响水乳剂的稳定性。在相同的 HLB 值下,筛选具有较长的、饱和碳链的亲油基团的乳化剂,水乳体系的抗聚并性较强,制备的水乳剂稳定性较好。

参考文献:

[1] LIU Bu-lin(刘步林). Pesticide Formulation Processing Technology(农药剂型加工技术)[M]. 2nd Ed(2 版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社),1998.

[2] CHENG Jing-li(程敬丽),ZHU Jin-wen(朱金文),WEI Fang-lin(魏方林),*et al*. 机械能与界面张力在农药水乳剂制备中的作用机理研究[J]. *Chin J Pestic Sci*(农药学学报),2004,6(2):64 - 65.

[3] GRIFFIN W C. Classification of surface-active agents by "HLB"[J]. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*,1949(1):311.

[4] WU Xiang(伍翔). Preparation of 40% triazophos emulsion in water and its forming mechanism of physical stable system(40% 三唑磷水乳剂的研制及物理稳定体系形成机理研究)[D]. Changsha(长沙): Hunan Agricultural University(湖南农业大学),2006.

[5] FAN Fu-yu(范福玉). Preparation of emamectin benzoate emulsion in water and its forming mechanism of physical stable system(甲氨基阿维菌素苯甲酸盐水乳剂的研制与其物理稳定体系机理的研究)[D]. Fuzhou(福州): Fujian Agricultural University(福建农林大学),2009.

[6] ZHANG Qing-hua(张青华),LU Fu-sui(路福绥),FENG Jian-guo(冯建国),*et al*. 20% 甲草胺水乳剂的研制[J]. *Agrochemicals*(农药),2008,47(11):801 - 804.

[7] GAO Cui-li(高翠丽),LU Fu-sui(路福绥). 40% 乙草胺水乳剂的制备及研究[J]. *J Shandong Agric Univ*: *Nat Sci*(山东农业大学学报: 自然科学版),2007,38(4):578 - 581.

[8] LIU Yu(刘钰),WEN Shao(温劭),WANG Wei(王伟). 农药水乳剂稳定性研究[J]. *World Pestic*(世界农药),2009,31(4):43 - 45.

[9] GUO Yong-fei(郭勇飞),YIN Ming-ming(尹明明),CHEN Fu-liang(陈福良). 光散射技术在 4.5% 高效氯氰菊酯水乳剂物理稳定性研究中的应用[J]. *Chin J Pestic Sci*(农药学学报),2010,12(1):79 - 84.

[10] REN Zhi(任智),CHEN Zhi-rong(陈志荣). 表面活性剂结构与乳液稳定性之间关系研究[J]. *J Zhejiang Univ*: *Engin Sci*(浙江大学学报: 工学版),2003,37(1):78 - 80.

[11] WU Xiang(伍翔),WEI Fang-lin(魏方林),WEI Xiao-lin(魏晓林),*et al*. 震荡制乳的可行性及 NaCl 影响水乳剂体系稳定性[J]. *Agrochemicals*(农药),2006,45(7):452 - 455.

[12] LIANG Wen-ping(梁文平). Emulsion Science and Technology

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Basic(乳状液科学与技术基础) [M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社),2001.

[13] HU Chong-guang(胡重光). 表面活性剂的 HLB 值 [J]. *Chin Sur Deter & Cosme*(日用化学工业),1982,30(1):38 - 43.

[14] GB/T 1603 - 2001. Determination method of emulsion stability for pesticide(农药乳液稳定性测定方法) [S]. 2001.

[15] GB/T 19136 - 2003. Testing method for the storage stability at elevated temperature of pesticides(农药热贮稳定性测定方法) [S]. 2003.

[16] GB/T 19137 - 2003. Testing method for the storage stability at low temperature of pesticides(农药低温稳定性测定方法) [S]. 2003.

[17] BECHER P. Emulsion: Theory and Practice(乳状液:理论与实践) [M]. FU Ying(傅鹰),译. Beijing(北京): Science Press(科学出版社),1978:54.

[18] YU Hong-xi(于洪喜),LIN Li(林立),LIU Min(刘敏). 稠油乳状液稳定性实验研究 [J]. *Oil-gas Field Sur Engin*(油气田地面工程),2007,26(10):16 - 17.

[19] WANG Hai-bo(王海波),LIU De-shan(刘德山). 乳液体系中影响分散相粒子大小及分布的因素: CMC_o 及 CMC_w 的协同作用 [J]. *Chem J Chinese Univ*(高等学校化学学报),2002,23(9):1743 - 1747.

[20] ADAM N K. The Physics and Chemistry of Surfaces [M]. Oxford: Clarendon Press,1938:126 - 138.

[21] WU Xin-yang(兀新养),YANG Xu-bin(杨旭彬),TAN Juan(谭涓),*et al*. 4.5% 高效氯氰菊酯水乳剂的研制 [J]. *Appl Chem Ind*(应用化工),2007,36(3):302 - 304,307.

[22] GUO Wu-di(郭武棣). Liquid Preparation(液体制剂) [M]. Third Ed.(3 版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社),2004.

[23] FRILOUX K M, TANN R S. Preparation and evaluation of concentrated emulsion of agrichemicals [C] // DEVISETTY B N, CHASIN D G, BERGER P D. Pesticide Formulations and Application Systems: 12th Vol. ASTM STP,1993,1146:59 - 72.

[24] LI Zhan-ling(李占灵). 乳状液的热力学特性及其它 [J]. *Zhoukou Teac Colle*(周口师专学报),1996,13(3):61 - 63.

[25] SHEN Zhong(沈钟),ZHAO Zhen-guo(赵振国),WANG Guo-ting(王果庭). Colloid and Surface Chemistry (胶体与表面化学) [M]. Third Ed(3 版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社),2004.

(责任编辑:金淑惠)

2011 年 6-12 月即将召开的部分植保方面会议信息

(1) 22-25 June * GMOs IN INTEGRATED PLANT PROTECTION, Ceske Budejovice, CZECH REPUBLIC. Info: J. Romeis, ART, Reckenholzstr. 191, 8046 Zurich, SWITZERLAND. Fax: 41-44-377-3201. Joerg. Romeis@ art. admin. ch. Voice: 41-44-377-7299. http: //tinyurl. com/2clk9mn.

(2) 27-28 June * BEHAVIOUR OF PESTICIDES IN AIR, SOIL AND WATER, Mainz, GERMANY. Info: S. Mummenbrauer, fresenius@ akademie-fresenius. de. www. akademie-fresenius. com.

(3) 10-14 July * HEMIPTERAN-PLANT INTERACTIONS SYMPOSIUM, Piracicaba, Sao Paulo, BRAZIL. Info: Joao Lopes, hemipteran@ terra. com. br. http: //www. infobibos. com/Hemipteran/index. html.

(4) 30 August-03 September * 11th INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE ECOLOGY AND MANAGEMENT OF ALIEN PLANT INVASIONS, Szombathely, HUNGARY. Info: Z. Botta-Dukat, bdz@ botanika. hu. http: //tinyurl. com/2ct7gsl.

(5) 05-07 September * RESISTANCE 2011, Harpenden, Herts., UK. Info: http: //tinyurl. com/3ae4729.

(6) 11-16 September * 8th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON BIOLOGICAL CONTROL OF WEEDS, Waikoloa-Hawaii, HI, USA. Info: http: //uhhconferencecenter. com/xiii_isbcw. html.

(7) 19-22 September * NORTH AMERICAN WEED MANAGEMENT ASSN. ANNUAL MEETING, Winnipeg, MN, CANADA. Info: www. nawma. org.

(8) 21-23 September * 2nd WORKSHOP, EWRS WORKING GROUP, WEED MAPPING, Jokioinen, FINLAND. Info: http: //tinyurl. com/39fcxuu.

(9) 10-14 October * POTENTIAL INVASIVE PESTS WORKSHOP, Miami, FL, USA. Info: http: //tinyurl. com/3xkzjh9.

(10) 28-30 November * 3rd BIOPESTICIDE INTERNATIONAL CONFERENCE, BIOCICON 2011, Palayamkottai, Tamil Nadu, INDIA. Info: K. Sahayaraj Crop Protection Research Centre, St. Xavier's College (Autonomous), Palayamkottai-627 002, Tamil Nadu, INDIA. Ksraj42@ gmail. com. Voice: 91-944-349-7192.

(源自 IPM net NEWS, Issue #183, December 2010,杨新玲提供)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net