



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102599186 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201210044085. 4

(22) 申请日 2012. 02. 24

(71) 申请人 东南大学

地址 215123 江苏省苏州市工业园区仁爱路
188 号

(72) 发明人 沈孝兵 沈艳 蔡慧珍 吴巍

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

代理人 范晴

(51) Int. Cl.

A01N 53/08 (2006. 01)

A01N 25/30 (2006. 01)

A01N 25/04 (2006. 01)

A01P 7/04 (2006. 01)

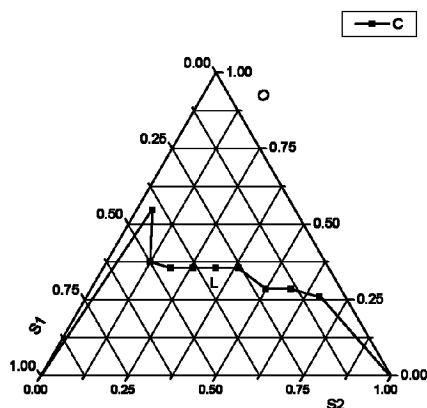
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

高效氯氰菊酯纳米杀虫乳剂

(57) 摘要

本发明涉及一种高效氯氰菊酯纳米杀虫乳剂,其特征在於改纳米杀虫乳剂的成分包括:非离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、助表面活性剂和高效氯氰菊酯乳油;所述各组分配比为非离子型表面活性剂:阴离子型表面活性剂:助表面活性剂:高效氯氰菊酯乳油=27:3:30:3。本发明高效氯氰菊酯纳米杀虫乳剂能达到相对于普通乳油的较好杀虫效果,并且其对虫媒的抗药性产生较慢,对环境污染较小。属于环境友好型农药,具有较好的应用前景。



1. 一种高效氯氰菊酯纳米杀虫乳剂,其特征在於改纳米杀虫乳剂的成分包括:非离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、助表面活性剂和高效氯氰菊酯乳油;所述各组分配比为非离子型表面活性剂:阴离子型表面活性剂:助表面活性剂:高效氯氰菊酯乳油=27:3:30:3。

2. 根据权利要求1所述的高效氯氰菊酯纳米杀虫乳剂,其特征在於,所述非离子型表面活性剂为曲拉通,即 TritonX-100。

3. 根据权利要求1所述的高效氯氰菊酯纳米杀虫乳剂,其特征在於,所述阴离子型表面活性剂为十二烷基硫酸钠,即 SDS。

4. 根据权利要求1所述的高效氯氰菊酯纳米杀虫乳剂,其特征在於,所述表面活性剂为无水乙醇。

5. 根据权利要求1所述的高效氯氰菊酯纳米杀虫乳剂,其特征在於,非离子型表面活性剂和阴离子型表面活性剂作为混合表面活性剂连同助表面活性剂共同包裹氯氰菊酯乳油,使乳油不致破乳,形成稳定的纳米乳剂。

高效氯氰菊酯纳米杀虫乳剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种农药新剂型——高效氯氰菊酯纳米杀虫乳剂,应用于虫媒消杀,属于绿色杀虫剂的技术领域。

[0002]

背景技术

[0003] 我国是农药使用大国,每年农药产量 100 万吨以上。同时我国农药剂型结构不合理,以乳油、可湿性粉剂和粒剂等老剂型为主,其中乳油占了近 50% 的份额。一方面乳油中含有大量甲苯、二甲苯、甲醇等有机溶剂,这些有机溶剂闪点较低,属易燃易爆物品,加工包装、贮运很不方便,使得乳油制剂安全性较差,也造成了有机溶剂的浪费,而且在农药使用过程中,对环境造成了严重的持久性有机物污染;另一方面乳油在农作物上容易残留,对人们的身体健康造成潜在危害,也降低了农作物品质。

[0004] 以高效、安全、经济、方便为目标,发展缓释、多功能化和省力化的农药新剂型已引起了国际广泛的关注。纳米乳剂是以水为稀释剂或基质的一类农药新剂型,是符合世界农药剂型发展方向的环保型绿色农药新剂型,是目前国内外发展的主要农药剂型。与乳油相比,纳米乳剂用水部分或全部代替乳油制剂中有机溶剂,具有乳油不可比拟的优越性,具体表现在以下几方面:节省了大量有机溶剂,避免了浪费及有机溶剂对环境的污染;制剂闪点高、不燃不爆;制剂挥发性降低,安全性提高;减轻了农药的臭味;杀虫效果提高,不易产生抗药性。因此纳米乳剂在环境安全规定严格的今天受到社会高度重视。

[0005] 目前公认的纳米乳剂的定义是由 Danielsson 和 Lindman 提出的,即“纳米乳剂是一个由水、油两亲性物质(分子)组成的、光学上各向同性、热力学上稳定且经时稳定的外观透明或者近乎透明的胶体分散体系,微观上由表面活性剂界面膜所包覆的一种或两种液体的微滴构成”。纳米乳剂的外观为“单相、透明或半透明的流动液体”。由于其分散质点在(10—100)nm 之间,远小于可见光的波长(380—780)nm,因此白光能透过纳米乳剂,致使肉眼看上去外观是透明的单相分散体系,但在微观上却为两相分散体系,存在着油珠分散质点。用激光光散射仪可测定其油珠粒径大小及分布。纳米农药外观有时呈各种颜色,这是由于其能较强地选择性吸收某一波长的光,使该波长的透过光部分变弱,从而呈现某种颜色(如淡黄色到红色)。每种农药有效成分都有自己的特征吸收波长,纳米农药中液滴对某一波长光的吸收主要取决于农药有效成分的化学结构。

[0006] 从理论上讲纳米农药有效成分分散度高,有利于发挥药效和增强对有害生物靶标表面的渗透。纳米乳剂因含有相当量的表面活性剂,用水稀释后其喷雾液表面张力得到有效降低,可产生较小的喷雾液滴,使其在到达植物叶面后不易发生反弹;同时由于较低的表面张力,还使其在植物表面更易附着、润湿、铺展和渗透。国外有报道认为纳米乳剂的药效在相同剂量下一般高于乳油。但也有人认为,由于纳米乳剂中表面活性剂的用量较多,喷洒到生物体上后不易破乳,高容量喷雾易导致药液流失等原因,因而纳米乳剂药效反而不及乳油。

[0007] 但在生产应用中,用户普遍反映纳米乳剂的药效不及乳油。其原因主要有以下两方面:(1)本身配方的问题。纳米乳剂作为一种新的农药剂型,且加工方便,因此国内许多农药企业争相投产纳米乳剂品种,其中难免有些配方不规范,产品质量达不到要求,甚至以次充好,致使已投产的纳米乳剂品种总体科技含量不高,配方不科学,因而难以保证药效。(2)使用的技术问题。我国传统的常规喷雾方法一般是要喷湿植株全株,直到雾滴滴下为止。而纳米乳剂含有比乳油更多的表面活性剂,润湿性更好,常规喷雾法会造成比乳油更大的药液流失,达不到有效的药剂沉积,从而使得药效比不上乳油。换言之,即目前我国的喷雾方法无法发挥出纳米乳剂的优越性。建议在施用纳米乳剂时应采用低容量或超低容量喷雾,才能充分发挥纳米乳剂有效成分分散度高的特性。

[0008] 高效氯氰菊酯是一种拟除虫菊酯类农药(pyrethroids),是人工合成的结构上类似天然除虫菊素(pyrethrin)的一类农药,其分子由菊酸和醇两部分组成。拟除虫菊酯类农药对棉花、蔬菜、果树、茶叶等多种作物害虫有高效、广谱的杀虫效果,而且在环境中残留低。对人畜的毒性低,因而大量应用。但是一直以来农药乳油中大量使用有机溶剂,给环境带来了严重污染,将高效氯氰菊酯制成纳米乳剂可以提高高效氯氰菊酯的水溶性,减少有机溶剂的使用,降低对环境的压力。同时由于纳米乳剂的小粒径作用,可以更容易穿透昆虫表皮进入昆虫体内,提高药物的穿透作用,从而获得更好的杀虫药效。

[0009] 发明人在实验研究过程中发现,应用单一表面活性剂(TritonX-100 和 SDS)所得到的乳剂纳米形成率低,本发明采用复配表面活性剂。

[0010]

发明内容

[0011] 本发明的目的是提供一种用于虫媒消杀的农药新剂型——高效氯氰菊酯纳米杀虫乳剂,该剂型能达到相对于普通乳油的较好杀虫效果,并且其对虫媒的抗药性产生较慢,对环境污染较小。属于环境友好型农药,具有较好的应用前景。

[0012] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是

一种高效氯氰菊酯纳米杀虫乳剂,其特征在于改纳米杀虫乳剂的成分包括:非离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、助表面活性剂和高效氯氰菊酯乳油;所述各组分配比为非离子型表面活性剂:阴离子型表面活性剂:助表面活性剂:高效氯氰菊酯乳油=27:3:30:3。

[0013] 上述方案中,所述非离子型表面活性剂为曲拉通,即 TritonX-100。

[0014] 上述方案中,所述阴离子型表面活性剂为十二烷基硫酸钠,即 SDS。

[0015] 上述方案中,所述表面活性剂为无水乙醇。

[0016] 上述方案中,非离子型表面活性剂和阴离子型表面活性剂作为混合表面活性剂连同助表面活性剂共同包裹氯氰菊酯乳油,使乳油不致破乳,形成稳定的纳米乳剂。

[0017] 本发明高效氯氰菊酯纳米杀虫乳剂的研制方法是通过三元相图法优化筛选得到表面活性剂、助乳化剂的比例。通过电磁加热搅拌器搅拌使乳液中各成分充分混合,加快纳米乳剂自发乳化的速度。制备得到的高效氯氰菊酯纳米杀虫乳剂呈淡黄色、外观透明均匀、流动性好,试样装瓶密封,于室温下长期静置存放,在自然状态下,外观透明、无沉淀或分层,流动性和乳化性能均无变化。纳米乳剂平均粒径为 11.2nm,该乳剂符合纳米乳剂的质

量技术指标。

[0018] 本发明的优点是：

本发明高效氯氰菊酯纳米杀虫乳剂能达到相对于普通乳油的较好杀虫效果，并且其对虫媒的抗药性产生较慢，对环境污染较小。属于环境友好型农药，具有较好的应用前景。

附图说明

[0019] 图 1 是 TritonX-100、SDS 和油系统的伪三元相图；

图 2 是 TritonX-100、SDS、高效氯氰菊酯乳油、乙醇和水系统三元相图；

图 3 是本发明高效氯氰菊酯纳米杀虫乳剂透射电镜的照片（10000 倍）；

图 4 是本发明高效氯氰菊酯纳米杀虫乳剂的粒径分布。

[0020] 其中，S1 代表 TritonX-100、S2 代表 SDS、O 代表高效氯氰菊酯乳油，S 代表混合的表面活性剂，W 代表蒸馏水。

具体实施方式

[0021] 1、先将原药溶于丙酮后再加入表面活性剂（实验过程中的表面活性剂为非离子与阴离子的复配表面活性剂）、助表面活性剂，混匀后边搅拌边逐滴加入蒸馏水。

[0022] 1.1 相图法选择表面活性剂的最优配比：

以非离子型表面活性剂 TritonX-100 和阴离子型表面活性剂 SDS 作为混合表面活性剂，按 1：9、2：8、3：7、4：6、5：5、6：4、7：3、8：2、9：1（m/m）配制两种表面活性剂的混合液 0.5g，然后依次加入 5mL 的蒸馏水混合均匀，室温下向混合物中逐滴加入 95% 的高效氯氰菊酯乳油（以丙酮为溶剂按 W/V 配制），并不断搅拌直至形成半混浊液体，记录高效氯氰菊酯乳油的使用量。根据相图确定 TritonX-100 与 SDS 的最佳配制比例。

[0023] 1.2 助乳化剂比例的优选

选用无水乙醇作为助乳化剂，第一是因为无水乙醇最为常用，且价格低廉，第二是因为无水乙醇可增加纳米乳剂的流动性，第三是因为其与其他助乳化剂相比毒性较小。用上述 2 种表面活性剂的最佳比例的混合液与无水乙醇以 3：1、2：1、1：1 的比例混合均匀，再与 95% 的高效氯氰菊酯乳油以 1：9、2：8、3：7、4：6、5：5、6：4、7：3、8：2、9：1（m/m）的比例混合均匀；在室温下滴加蒸馏水，同时不断搅拌。记录溶液从澄清到混浊或者从混浊到澄清的边界点用量，绘制三元相图，连接相图中纳米乳液的形成或破坏边界点，纳米乳区以 L 表示。根据相图优选混配的表面活性剂与乙醇的最佳配比。

[0024] 1.3 高效氯氰菊酯乳油的比例筛选：

按照 1.1 和 1.2 部分优化得到的比例选定 TritonX-100、SDS 和无水乙醇量，向混合物中加入不同量的高效氯氰菊酯乳油，选定混合物的质量与高效氯氰菊酯乳油的试验比例分别为 6：1、10：1、20：1，将配制好的纳米乳剂置于室温下观察稳定性。

[0025] 1.4 高效氯氰菊酯纳米乳剂的制备

按照上述最优配比分别制备油相和水相。

[0026] （1）将适量 95% 高效氯氰菊酯乳油加入到非离子表面活性剂 TritonX-100 中，使其完全溶解作为油相。

[0027] （2）将阴离子表面活性剂 SDS 溶解到无水乙醇中作为水相。

[0028] (3)室温下,在 1000 转 / 分钟(r/min)的转速下采用磁力搅拌器搅拌水相,然后缓慢将油相与水相混合,并不断滴加蒸馏水至澄清。持续搅拌 30min 使得系统达到平衡。

[0029] 1.5 纳米乳剂温度储藏试验:

纳米乳剂的物理稳定性主要是考察制剂外观在配制时、贮存后的变化情况。保持外观均匀、透明、稳定是该制剂的技术关键。试验通过对助溶剂、乳化剂、溶剂的筛选,反复考察制剂的外观变化情况,最后确定合适组分。

[0030] 为了测定不同浓度高效氯氰菊酯纳米乳剂的稳定性,按照上述表面活性剂、无水乙醇和高效氯氰菊酯乳油的最佳配比,分别配制高效氯氰菊酯乳油含量为 3%、1.5%、0.75%、0.375% 的四种乳液,将各乳液分成三份分别置于 $(-20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、 $(52 \pm 2)^\circ\text{C}$ 和室温下存放 14 天,观察乳液的变化。

[0031] 1.6 纳米乳剂的表征

1.6.1 纳米乳剂的形态与结构

采用透射电镜(TEM)HITACHI 日本 H-600 观察纳米乳剂的形态。待测样品处理:

1) 将纳米乳液用蒸馏水稀释到待测浓度。

[0032] 2) 样品的负染:将铜网置于预热后的牙科蜡板上,滴 1~2 滴样品于铜网上,2 分钟后用滤纸吸去多余样品,晾干。滴一滴磷钨酸溶液于铜网上,染色 4 分钟,滤纸吸去多余液体,晾干。

[0033] 3) 在透射电镜下观察其粒径大小和形态,并拍摄照片。

[0034] 1.6.2 纳米乳剂的粒径分析

取含有 TritonX-100 27%、SDS 3%、无水乙醇 30% 和 95% 高效氯氰菊酯乳油 3% 的纳米乳剂 10mL,采用激光粒度分析仪(ESL-8000)测定乳剂的平均粒径和粒度分布。

[0035] 2.1 各组分的筛选

2.1.1 伪三元相图法选择表面活性剂的最优配比:

从图 1 我们可以看到混合表面活性剂的比例及其用量在很大程度上决定了纳米乳剂的形成。当乳油的含量过多时,因为没有足够的表面活性剂及助溶剂包裹乳油,无法形成稳定的乳剂,纳米乳剂放置一段时间后就会出现分层即破乳情况。系统中 TritonX-100 与 SDS 的比例为 9 : 1 时,可以增溶更多的高效氯氰菊酯乳油,该比例是这两种乳化剂形成纳米乳剂的最佳比例。见图 1, S1:S2 = 9:1 时,增溶油量 28.62%。

[0036] 2.1.2 助乳化剂比例的优选

助乳化剂能够减少表面活性剂的用量,增加纳米乳剂的流动性,低分子链的醇常被用来做助乳化剂。

[0037] 如图 2 显示,无水乙醇有助于形成稳定透明的高效氯氰菊酯纳米乳剂,并可提高纳米乳剂的流动性。作为助乳化剂,两性分子可以通过界面效应和体积效应影响纳米乳剂的形成。两性分子的短的疏水链与终端的羟基使得它与表面活性剂单分子层在界面相互作用,影响了界面分子的排列,从而改变了界面的弯曲度和界面自由能。低分子量助乳化剂的两性属性使其对水相和油相都有作用,它改变了系统的化学组成和亲水 / 亲脂性物质的比率。

[0038] 从图 2 可以看出,混合表面活性剂与无水乙醇的质量比例为 1 : 1 时,形成纳米乳剂区域 L 最大,也就是说能增容更多的乳油,使纳米乳剂的农药原油成分含量达到最大。其

中 S 代表混合的表面活性剂, O 代表普通乳油, W 代表蒸馏水。

[0039] 混合表面活性剂与助乳化剂的比例 Km 分别为 3 : 1、2 : 1、1 : 1, 混合表面活性剂与助乳化剂的比例为 1 : 1 时, 形成的纳米乳剂的区域最大。

[0040] 2.1.3 高效氯氰菊酯乳油的比例筛选

我们已经知道, 当混合表面活性剂的质量一定时, 高效氯氰菊酯乳油含量也是一定的。同样当混合表面活性剂的量很高, 乳油含量远低于它的饱和状态时, 乳剂放置一段时间后会形成沉淀物, 此沉淀物就是大量分散于溶液中的 SDS, 造成表面活性剂的浪费。因此有必要寻找一个合适的高效氯氰菊酯乳油含量来制备纳米乳剂。

[0041] 由于前面我们已经筛选出复合表面活性剂及与助表面活性剂的最佳配比, 所以接下来只要将前三者的混合物与乳油按一定比例混合, 然后在室温放置一段时间, 观察其稳定状态即可选定出乳油的最适比例。选定的混合物与乳油的比例为 6 : 1、10 : 1、20 : 1, 放置一天后 6 : 1 的混合液出现破乳情况, 10 : 1 混合液出现破乳情况, 72h 后 20 : 1 混合液仍无明显变化, 由此我们选定混合物与高效氯氰菊酯乳油的比为 20 : 1 按照 1.4 节介绍的方法配制纳米乳剂。

[0042] 2.2 纳米乳剂澄清及储藏试验

一般说来, 单用离子型表面活性剂不能形成纳米乳剂, 配制纳米乳剂要使用非离子型表面活性剂或混合型表面活性剂。所以纳米乳剂具有非离子型表面活性剂对温度敏感的特性, 存在透明温度区域, 即外观透明的温度区域, 该区域越宽, 纳米乳剂越稳定。该区域的宽度及上、下限受表面活性剂、助溶剂的种类及用量的影响。区域下限即低温稳定性, 区域上限即浊点的测定。现拟定测定方法如下。

[0043] 按照 TritonX-100、SDS、乙醇和高效氯氰菊酯乳油以 27 : 3 : 30 : 3 比例, 配制高效氯氰菊酯浓度为 3%、1.5%、0.75%、0.375% 四种乳液, 将各乳液分成三份分别置于 $(-20 \pm 2)^\circ\text{C}$, $(52 \pm 2)^\circ\text{C}$ 和室温下存放 14 天。

[0044] 表 1.1 不同温度下不同浓度的高效氯氰菊酯纳米乳剂贮存效果

高效氯氰菊酯乳油浓度 (%)	温度 ($^\circ\text{C}$)		
	-20±2	室温	52±2
3	透明澄清	透明澄清	透明澄清
1.5	透明澄清	透明澄清	浑浊
0.75	透明澄清	透明澄清	浑浊
0.375	透明澄清	透明澄清	浑浊

表 1.1 显示: 四种浓度的乳剂在 $(-20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 冷冻后, 放置于室温下一段时间, 均恢复透明澄清的状态, 流动性也很好; 处于室温实验状态的四种乳剂也未出现浑浊或破乳状态; 而高温稳定实验除了 3% 含量的纳米乳剂仍保持良好稳定状态外, 其余三种乳剂出现浑浊现象, 分析原因可能是由于是由于水 / 表面活性剂的比例的增大, 在 $(52 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下颗粒的粒径不断增大, 造成奥氏熟化, 形成了不稳定的乳剂引起的。所以为了保证高效氯氰菊酯纳米乳剂的储存稳定性, 将原液中 95% 高效氯氰菊酯乳油的含量定为 3%。该乳剂呈淡黄色、外观透明均匀、流动性好, 试样装瓶密封, 于室温下长期静置存放, 无沉淀或分层, 流动性和乳化

性能均无变化。

[0045] 2.3 高效氯氰菊酯纳米乳剂的表征

2.3.1 透射电镜法观察纳米乳剂的形态与结构

高效氯氰菊酯纳米乳剂的透射电镜(TEM)照片见图3。电镜下观察纳米乳剂颗粒大部分成类球状,粒径大小分布均匀。

[0046] 2.3.2 纳米乳剂粒径大小与分布测定

见图4,采用ESL-8000粒度分析仪对高效氯氰菊酯纳米乳剂进行测试分析,粒度分析的结果表明纳米乳剂平均粒径为11.2nm。

[0047] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。

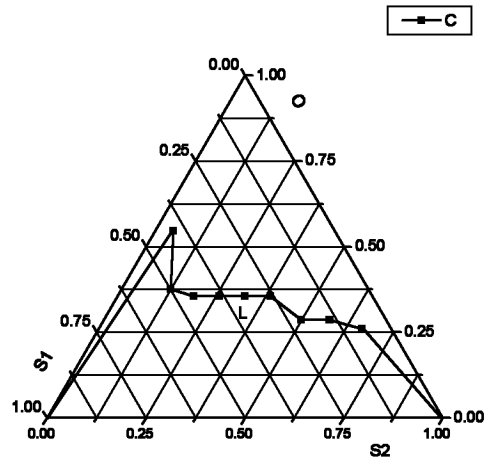


图 1

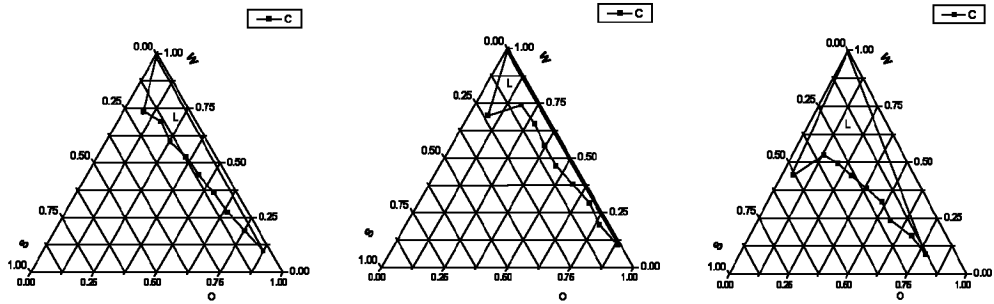


图 2

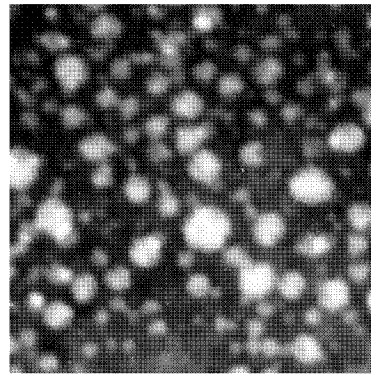


图 3

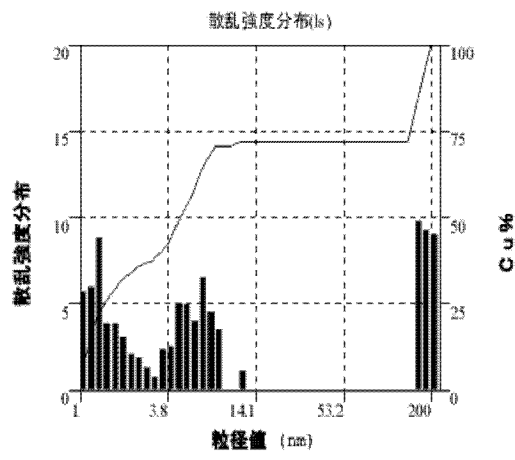


图 4