

溶致液晶型草铵膦助剂的研究

王永生 周天宽 石恒

金浦集团江苏钟山新材料有限公司

DOI:10.12238/as.v7i5.2466

[摘要] 脂肪叔胺氧化胺有优秀的增稠能力,在许多配方中都有优秀的表现。本文合成了十六烷基二甲基氧化胺,并探讨了反应时间,温度和催化剂对产品收率的影响。进一步的将这两种物质应用于液晶型20%草铵膦水剂配方中。最后得到的配方为:十六叔胺氧化胺17.5%,十八叔胺氧化胺17.5%,月桂醇醚季铵盐35%,正戊醇30%,助剂的pH调节至5。20%草铵膦制剂在30℃下,粘度6Wmpa.s,产品性能优秀。

[关键词] 十六烷基二甲基氧化胺;草铵膦;液晶;粘度

中图分类号: Q946.81+5 **文献标识码:** A

Research on Lysogenic Liquid Crystal Type Ammonium Phosphine Additive

Yongsheng Wang Tiankuan Zhou Heng Shi

GPRO Jiangsu Zhongshan New Materials Co

[Abstract] Otramine oxidation has excellent thickening ability and excellent performance in many formulations. In this paper, the amine was synthesized and discussed the influence of reaction time, temperature and catalyst on the product yield. These two substances were further applied to the liquid crystal type 20% phosphonate formulation. The final formula was: hexadecrine amine 17.5%, octadecrine amine 17.5%, laurel alcohol ether quaternary ammonium salt 35%, n-pentyl alcohol 30%, and the pH of the additives was adjusted to 5. 20% glyphosate preparation at 30°C, viscosity 6Wmpa.s, the product performance is excellent.

[Key words] Hexadecyltrimethylamine oxide; Glyphosate ammonium; Liquid crystal; Viscosity

前言

杂草在农作物的种植过程中会影响作物的生长,最严重会导致20%-50%的减产。在实际生产过程中,化学除草剂方便,省时,省工,为粮食生产做出了重大贡献。除草剂的种类非常多,分为灭生性除草剂和选择性除草剂,这些除草剂的使用,提高了生产效率,对农业生产来说是伟大的进步^[1],但是大量使用除草剂也给环境和动植物造成了一些影响,比如过量食用导致严重抑制,阻止了作物的正常生长,或者使抗性下降,产量下降等现象,或者是对茬作物产生交叉影响;同时也导致了土壤、水源的污染,如果连续使用将会使土壤变得板结。

百草枯、草甘膦、草铵膦是全球使用量最大的灭生性除草剂。由于百草枯的高致死率,致使它在全球水剂的登记和使用受到限制,目前国内已经禁止使用百草枯水剂的使用。另外由于长期使用草甘膦的人,会增加患非霍奇金淋巴瘤癌症的风险,被世卫组织列为“可能致癌物质”。草甘膦通过农残及转基因大豆等作物,进入了食物链,极有可能破坏人体免疫系统,危害人类健康。近年来欧盟很多国家也陆续禁用草甘膦产品。随着百草枯、草甘膦禁用范围的不断扩大,除草剂抗性的不断提高,而且非选择性和多抗转基因作物需求增长,近年来草铵膦市场用量提

高明显,草铵膦成为草甘膦,百草枯后,成为世界上又一除草剂明星产品^[2-5]。

溶致液晶是一种由表面活性剂自组装形成的分子有序组合体,其中层状液晶是由表面活性剂分子平行排列成多个平面,其中亲水层和亲水层靠近,亲油层和亲油层靠近,由此形成的结构既具有固体的各向异性又兼具液体的流动性,六角状液晶则是由多个棒状胶束有序平行排列形成的六方结构,这种结构稳定,因此六角状液晶的粘度非常大。立方型液晶是表面活性剂分子构成的球形或棒状胶束在溶液中作立方堆积,形成的面心或体心立方结构^[6]。

考虑到草铵膦以触杀为主,所以所用的助剂一定要注重于植物叶面的铺展,和对植物叶面的粘附。使用液晶状助剂可以提高药液在靶叶面的粘附,在减少除草剂的用量,提高除草效果方面具有非常重要的意义。

1 试验

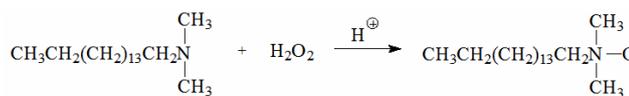
1.1 原料及规格

十六烷基叔胺(工业级,山东富斯特油脂科技有限公司),十八烷基叔胺(工业级,山东富斯特油脂科技有限公司),双氧水(工业级,杭州名鑫双氧水有限公司),柠檬酸(工业级,山东英轩

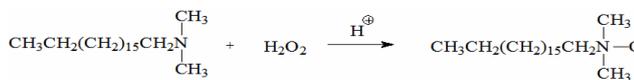
实业股份有限公司), 高锰酸钾(工业级, 宁夏天元锰业集团有限公司), 月桂醇醚季铵盐(工业级, 江苏钟山新材料有限公司), 草铵膦(工业级, 利尔化学股份有限公司); 正戊醇(AR, 阿拉丁);

1.2 合成步骤

1.2.1 十六烷基二甲基氧化胺的合成。向250mL三口烧瓶中加入30克十六烷基二甲基叔胺, 并加热到70℃左右, 加入适量柠檬酸, 搅拌均匀, 再加入120克水, 搅拌形成浑浊液体混合物, 缓慢向体系中滴加双氧水, 反应会明显放热, 可以使用冰水进行降温, 控制温度在70-75℃之间, 溶液会有良好的流动性, 不会形成凝胶状物质。随着反应的进行, 体系会由乳白色渐渐变澄清, 在这过程中没有大量的起泡形成, 说明双氧水没有分解, 反应5小时后, 取样分析。



1.2.2 十八烷基二甲基氧化胺的合成。向250mL三口烧瓶中加入22.5克十八烷基二甲基叔胺, 并加热到70℃左右, 加入0.75克柠檬酸, 搅拌均匀, 再加入127.5克水, 搅拌形成浑浊液体混合物, 缓慢向体系中滴加双氧水, 反应会明显放热, 可以使用冰水进行降温, 控制温度在70-75℃之间, 溶液会有良好的流动性, 不会形成凝胶状物质。随着反应的进行, 体系会由乳白色渐渐变澄清, 在这过程中没有大量的起泡形成, 说明双氧水没有分解, 反应5小时后, 取样分析。



1.3 粘度的测定

粘度用旋转粘度计(Brookfield DV2T)测定。取20克样品放置于测量桶中, 超声10分钟去除液体中的气泡, 将测量桶装入样品测试台恒温30分钟, 开始测量, 等待数据不再波动进行读数, 测定过程中体系的温度控制在25±0.1℃范围内。

2 结果与讨论

2.1 十六烷基二甲基氧化胺合成的影响因素

2.1.1 催化剂用量和投料顺序的影响。叔胺合成氧化胺的反应是一个剧烈放热的反应, 如果不能稳定的控制温度, 会造成大量双氧水分解, 并在这个过程中局部形成胶黏性物质^[7-11], 在投料过程中, 需要将柠檬酸和叔胺先混合均匀, 再进行后续投料。反应温度只要能够控制在75℃以下, 就不会导致胶团的形成。

催化剂的加入与否对反应的影响很大, 在无催化剂的情况下, 十六烷基二甲基叔胺, 水, 双氧水的混合溶液为白色乳状液, 反应超过5小时仍然是乳白色的液体, 而且体系中会不断产生起泡, 说明双氧水在不断分解, 并未能参与反应, 并容易导致冲料。超过5小时后体系不澄清说明体系中仍有大量不溶于水的叔胺未能被反应。如果在此状态下加入催化剂, 温度会迅速上升, 溶液也会逐步变得澄清, 说明反应向正向进行。因此催化剂对提高反应速度和转化率有非常重要的作用^[12-13]。

表1 催化剂柠檬酸对反应产率的影响

	t/h			
	2	3	4	5
柠檬酸含量0.5%	67.5	89.5	95.2	96.6
不加柠檬酸	21	26	28	33

2.1.2 反应时间的影响。对反应时间与产率的关系进行了跟踪。从第2小时开始取样检测。每小时取样一次, 直到第11小时。结果见图1。

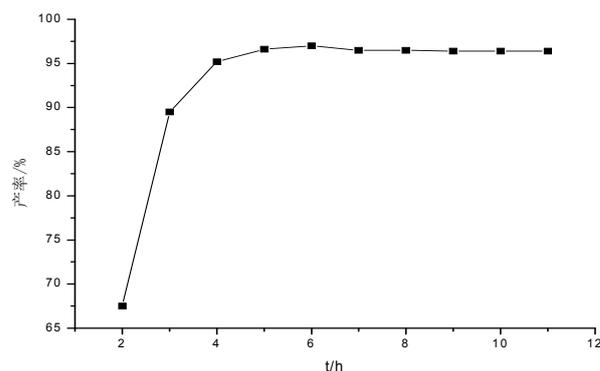


图1 十六烷基二甲基叔胺氧化胺产率与反应时间的关系

从上图可知, 当反应时间到达6小时后, 再继续增加反应时间不但不能提高产物的收率, 反而会导致产物含量的下降, 这可能是由于到达6小时后, 双氧水已经完全消耗完毕, 此时再继续反应的时候, 反应会逆向进行, 导致生成十六烷基二甲基叔胺氧化胺会脱氧分解成十六烷基二甲基叔胺。所以反应时间选择在4-6小时最适宜。取样使用少量高锰酸钾溶液进行滴加, 发现溶液仍然为紫红色时说明反应到达终点^[12-13]。

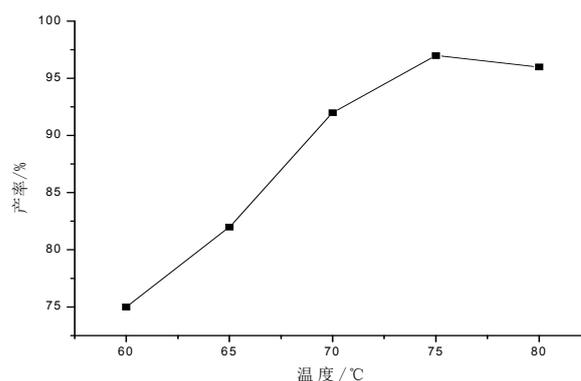


图2 十六烷基二甲基叔胺氧化胺产率与反应温度的关系

2.1.3 反应温度的影响。反应温度会影响反应的进程, 一般来说反应温度越高, 反应会越快。但是温度过高, 一是会影响产品的颜色, 无法取得高品质的产品, 第二会对产物进行过度氧化, 从而降低产物的收率^[12-13]。从图2可知在双氧水过量10%, 柠檬酸用量是总质量的0.5%, 反应时间6小时, 不同反应温度对产物收率的

影响。当温度在60-75℃这个范围时,产物的收率是逐渐升高的,但是超过75℃后收率逐步降低,这可能是由于超过75℃后,双氧水的分解速度大大增加,从而使双氧水的含量下降较快,因此选择反应温度为75℃。

2.2 十八烷基二甲基氧化胺合成的影响

2.2.1 反应时间的影响。对反应时间与产率的关系进行了跟踪。从第2小时开始取样检测。每小时取样一次,直到第11小时。结果见图3。

从上图可知,当反应时间到达8小时后,再继续增加反应时间不但不能提高产物的收率,反而会导致产物含量的下降,这可能是由于到达8小时后,双氧水已经完全消耗完毕,此时再继续反应的时候,反应会逆向进行,导致生成十六烷基二甲基叔胺氧化胺会脱氧分解成十六烷基二甲基叔胺。所以反应时间选择在7-8小时最适宜。取样使用少量高锰酸钾溶液进行滴加,发现溶液仍然为紫红色时说明反应到达终点^[7]。

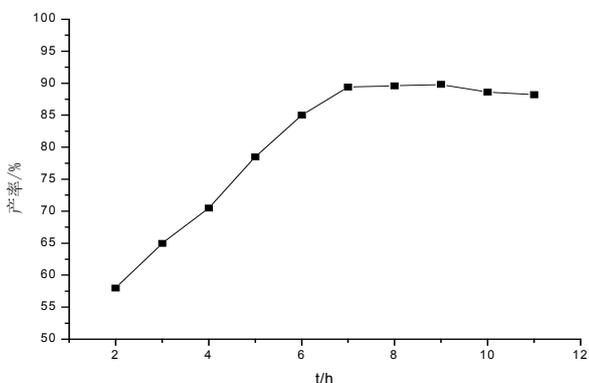


图3 十八烷基二甲基叔胺氧化胺产率与反应时间的关系

2.2.2 反应温度的影响。从图4可知在双氧水过量12%,柠檬酸用量是总质量的0.5%,反应时间8小时时,不同反应温度对产物收率的影响。当温度在60-85℃这个范围时,产物的收率是逐渐升高的,当温度到达85℃后产物的收率达到了89%。但是超过85℃后收率逐步降低,这可能是由于超过85℃后,双氧水的分解速度大大增加,从而使双氧水的含量下降较快,因此选择反应温度为85℃^[7]。

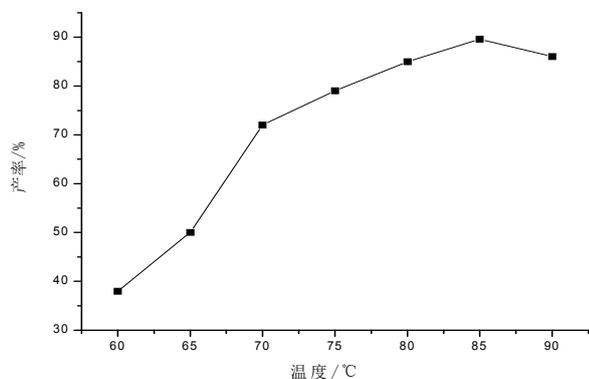


图4 十八烷基二甲基叔胺氧化胺产率与反应温度的关系

2.3 液晶状草铵磷助剂配方的筛选

2.3.1 草铵磷/月桂醇醚季铵盐/十六烷基二甲基氧化胺/正戊醇/水相图。合成好十六烷基二甲基氧化胺后,使用水,草铵磷,月桂醇醚季铵盐,十六烷基二甲基氧化胺和正戊醇进行相图的绘制,由于组分比较多,进行4组分相图的绘制,4组分相图是一个正三角体,每个顶点代表一个组分,将草铵磷的水溶液作为一个组分,在三角体中切割一个面,一个正三角形,在这个切割面上草铵磷的浓度均为20%,可以绘制这个平面的三相相图^[6]。在这张相图中可以发现,其中存在L2是油包水区域,L1是水包油结构,这两个区域比较大,在相图中还有一个比较小的区域,LLC也就是层状液晶区域,而不存在六角状液晶区域。出现了层状液晶区域也就说明在草铵磷浓度为20%的情况下,可以配置出液晶状草铵磷助剂。其具体的配制比例为:十六叔胺氧化胺40.7%,月桂醇醚季铵盐33.9%,正戊醇25.4%,pH调节至5。20%草铵磷制剂的配制比例:草铵磷20%,水45%,加入上述比例助剂35%。制成的制剂在30℃下,粘度4.5Wmpa. s,制剂装在150ml的烧杯中,倒置30秒不会流出(30℃)。

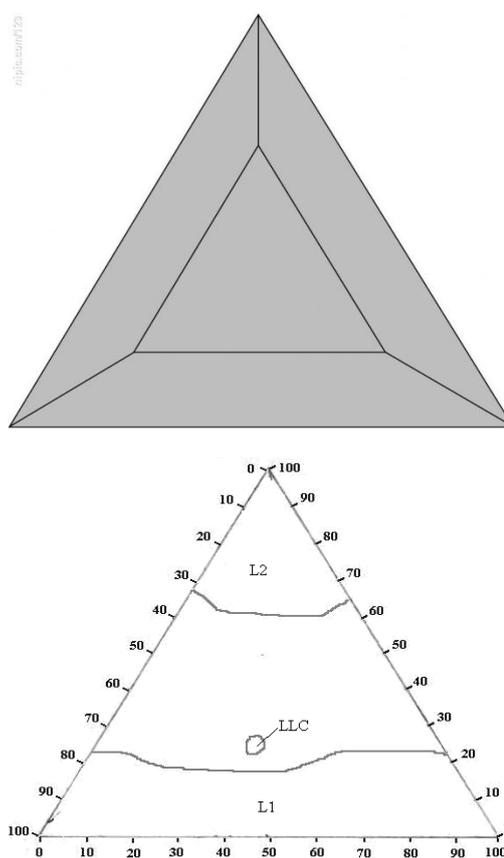


图5 草铵磷/月桂醇醚季铵盐/十六烷基二甲基氧化胺/正戊醇/水相图

2.3.2 草铵磷/月桂醇醚季铵盐/十八烷基叔胺氧化胺/十六烷基二甲基氧化胺/正戊醇/水相图。使用水,草铵磷,月桂醇醚季铵盐,十六烷基二甲基氧化胺和正戊醇进行相图的绘制,在这个切割面上草铵磷的浓度均为20%,这样就可以绘制这个平面的

三相相图^[6]。在这张相图中可以发现,其中存在L2是油包水区域,L1是水包油结构,这两个区域比较大,在相图中还有一个比较小的区域,LLC也就是层状液晶区域,而不存在六角状液晶区域。出现了层状液晶区域也就说明在草铵膦浓度为20%的情况下,可以配置出液晶状草铵膦助剂。其具体的配制过程为:十六叔胺氧化胺2.4g,月桂醇醚季铵盐2g,正戊醇,1.5g,pH调节至5。取草铵膦母液20g,加入上述助剂13.3g,制成的制剂在30度下,放在150ml的烧杯中,倒置1分钟不会流出(30℃)。此配方中助剂的使用量为40%,为了减少助剂的用量,将新合成的十八烷基叔胺氧化胺加入到原来的体系中去,并绘制了详细的相图,以便确定合适的配方。在这张相图中将原来的十六烷基二甲基氧化胺用十六烷基二甲基氧化胺和十八烷基二甲基氧化胺质量比1:1的混合物进行替代。在这张相图中可以发现,其中存在L2是油包水区域,L1是水包油结构,这两个区域比较大,在相图中还有一个区域,LLC也就是层状液晶区域,这个区域的面积要比原来的LLC面积大很多,也就是说有更多的配方点可供选取。经过筛选最终确定的配方为:十六叔胺氧化胺17.5%,十八叔胺氧化胺17.5%,月桂醇醚季铵盐35%,正戊醇30%,pH调节至5。20%草铵膦制剂的配制比例:草铵膦20%,水45%,加入上述比例助剂35%。制成的制剂在30℃下,粘度6Wmpa. s,制剂装在150ml的烧杯中,倒置60秒不会流出(30℃),产品性能优秀。

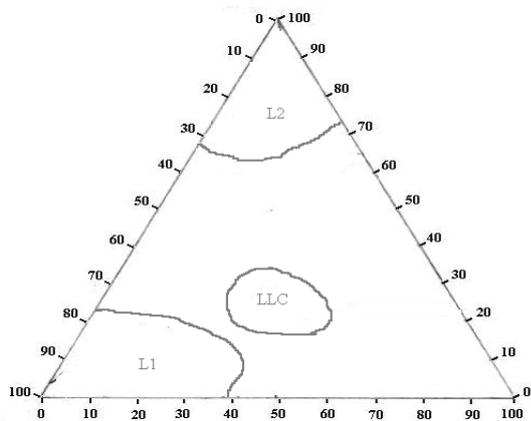


图6 草铵膦/月桂醇醚季铵盐/十八烷基叔胺氧化胺/十六烷基二甲基氧化胺/正戊醇/水相图

3 结论

根据上述实验结果,在十六烷基二甲基氧化胺和十八烷基叔胺氧化胺的合成过程中,影响最终产物收率的影响因素分别为催化剂,反应温度和反应时间。20%十六烷基二甲基氧化胺较佳的工艺条件为:催化剂用量0.5%,反应温度75℃,反应时间为6h,产率达到96%。15%十八烷基叔胺氧化胺较佳的工艺条件为:催化剂用量0.5%,反应温度85℃,反应时间为8h,产率达到89%。

最终确定的配方为:十六叔胺氧化胺17.5%,十八叔胺氧化胺17.5%,月桂醇醚季铵盐35%,正戊醇30%,pH调节至5。制剂在30℃下,粘度6Wmpa. s,产品性能优秀。

【参考文献】

[1]刘文强,周浩,孟秋成,等.灭生性除草剂草铵膦在抗除草剂转基因早稻栽培中应用效果研究[J].中国农学通报,2016,32(12):200-204.

[2]余晓云,石岩.灭生性除草剂草铵膦的应用研究[J].耕作与栽培,2016,(01):69-72.

[3]陈军,郭跃华,刘维文,等.18%草铵膦水剂防除柑桔园杂草药效试验[J].广西植保,2010,23(02):17-19.

[4]刘洋.关于百草枯水剂替代品的评析[J].农药市场信息,2014,(06):11.

[5]钱兰娟.草铵膦混配制剂筛选思路及简介[J].世界农药,2023,45(06):20-24.

[6]姜渝凯,王一涵,张云恺,等.表面活性剂溶致液晶的表征及相图绘制[J].大学化学,2024,39(4):114-118.

[7]艾立玲,刘明,聂志国.N,N-二乙基十八烷基叔胺氧化胺制备与性能研究[J].化学研究与应用,2020,32(10):1789-1794.

[8]Li HH, Imai Y, Yamanaka M, et al. Specific Counterion Effect on The Adsorbed Film of Cationic Surfactant Mixtures at The Air/Water Interface[J]. J. Colloid Interface Sci., 2011, 395:189-193.

[9]钟振声,周衷蕙,穆筱梅,等.十二烷基二甲基氧化叔胺合成方法的探索[J].精细化工,2002,(S1):45-47.

[10]Wydro P, Paluch M. Surface Properties of Cationic-Nonionic Mixed Surfactant Systems[J]. Colloids Surf. A, 2004, 245: 75-79.

[11]Sheikh MS, Din K, Dar AA. Synergistic Interaction of Gemini Surfactant Pentanediyl-1,5-bis(dimethylcetyl ammonium bromide) with Conventional(Ionic and Nonionic) Surfactants and Its Impact on The Solubilization[J]. Colloids Surf. A, 2011, 378:60-66.

[12]贾艳梅.十二烷基二甲基氧化胺的合成工艺及其性能与应用[J].精细与专用化学品,1995,(21):2-4.

[13]Goloub TP, Pugh RJ, Zhmud BV. Micellar Interactions in Nonionic/Ionic Mixed Surfactant Systems[J]. J. Colloid Interface Sci., 2000, 229:72-81.

作者简介:

王永生(1980--),男,江苏南通人,高级工程师,博士,从事表面活性剂合成及农药助剂配方开发。