



DOI: 10.22620/agrisci.2009.02.008

ПОЛУЧАВАНЕ НА ПЕСТИЦИДНИ ЕМУЛСИОННИ КОНЦЕНТРАТИ С ПОМОЩТА НА ПОЛИМЕТАКРИЛОВА  
КИСЕЛИНА  
**OBTAINING PESTICIDE EMULSION CONCENTRATES BY USING POLYMETHACRYLIC ACID**

Николай Николов  
**Nikolay Nikolov**

Аграрен университет – Пловдив  
Agricultural University – Plovdiv

**E-mail: oridel@abv.bg**

Резюме

Получени са стабилни емулсионни концентрати при взаимодействие на частично неутрализирана полиметакрилова киселина и пестицидите пиримифос-метил, циперметрин, фенитроцион и фенаримол. Образоващите се комплексни соли емулгират остатъка от активната субстанция на пестицида. Разтворите на тези препаративни форми нямат фитотоксично действие спрямо тестваните домати растения.

**Abstract**

Stable emulsion concentrates have been obtained by using partially neutralized polymethacrylic acid and pesticides: pirimiphos-methyl, cypermethrine, fenitrothion and fenarimol. The obtained complex salts emulgate the remaining part of the pesticide active substance. The solutions of these preparative forms have no phytotoxic effect on the tested tomato plants.

Ключови думи: пестициди, емулсионни концентрати, полиметакрилова киселина, формулиране, комплексни соли.  
**Key words:** pesticides, emulsion concentrates, polymethacrylic acid, formulation, complex salts.

**ВЪВЕДЕНИЕ**

В растителната защита се използва широк набор от пестицидни средства (1). Активните субстанции на голяма част от тях не са водоразтворими, което налага препаратите да бъдат формулирани като емулсионни концентрати, съдържащи емулгатори – повърхностноактивни вещества (ПАВ) и органични разтворители – минерални масла на базата на нефта, които са фитотоксични спрямо опазваните растения. Освен това препаратите стават огнеопасни, което изисква специални мерки при тяхното съхранение. В някои случаи е налице несъвместимост между ПАВ и активните вещества, което прави невъзможно смесването на два или повече пестицидни препарата (2).

От химията на полимерите е известно, че в малки количества някои водоразтворими полимери стабилизират водно-маслени емулсии поради способността им да образуват адсорбционен слой около маслените капчици, които допълнително се покриват с хидратни обвивки вследствие на солватацията. Повишаването на вискозитета на емулсиите е допълнителен фактор за тяхната стабилност (3). Съединения, съдържащи аминогрупи или пиридинови ядра, образуват с органични киселини

и поликиселини комплексни соли (4). Този факт може да се използва при приготвянето на пестицидни състави - емулсионни концентрати, пасти, гелове, без участието на органични разтворители и ПАВ – най-често натриеви соли на алкилфенол- и алкилбензолсулфонатите. Поликиселините и техните соли са анионни ПАВ. Те подобряват прилепимостта на работните разтвори към третираните обекти (5).

Известни са състави на пестицидни формулировки на базата на масла, парафини, восъци и синтетични или модифицирани природни полимери без участие на органични разтворители и емулгатори - нейногенни или анионни ПАВ. За формулиране на гелна пестицидна емулсия Ochotogo и Racini (1995) са използвали омержена полиакрилова киселина и модифицирана метилцелулоза (8). За формулиране на инсектицидна паста с репелентно действие Paulson (1998) е патентовал състав на хербицидна паста на основа активна субстанция, парафини и восък (9). Wilson (1998) е използвал восък и капсаицин (10). Във водна среда тези състави дават фини дисперсии. На база поликиселини Narayanan K. S., Chaudhuri R. K. (1995) са получили полимер-пестицидни емулгируеми комплекси (11). Същите автори (2003) са използвали

съполимер на полиетилен-полипропилен оксид за получаване на емулсионен концентрат на пиретроидни инсектициди и триазолови фунгициди (12).

Целта на настоящата работа е да се проучи възможността за получаване на пестицидни емулсионни концентрати на базата на активни субстанции, съдържащи полярни центрове (аминогрупи, пиридинови ядра, тиофосфатни групи и др.), и воден разтвор от анионактивния полиелектролит полиметакрилова киселина (ПМК), без участието на емулгатори и органични разтворители.

#### МАТЕРИАЛ И МЕТОДИ

За получаването на пестицидните емулсионни концентрати е използвана ПМК със средна молекулна маса 90 000 (Fluka) и натриева основа на фирмата Merck. За получаването на водните разтвори на ПМК е използвана вода със стандартна твърдост. За целта в 5 l дестилирана вода се разтварят 1,5844 g CaCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O и 0,7270 g MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O. За определяне на рН на водните разтвори на полимер-пестицидните емулсии е използван лабораторен рН метър, модел ОР-211/1 (6).

Устойчивостта на водно-маслени емулсии на разслояване е определена с бутирометри по стандартна методика. Отчетен е процентът на отделена хидрофобна фаза от емулсията във времето (7).

Фитотоксичното действие на разтвори от комплексните соли ПМК-пестицид е изпитано по стандартна методика върху домати растения (13). За целта домати растения от сорта „Анжела“ във фаза 3-4-ти лист са третирани с 0,1%-ови и 0,2%-ови водни разтвори на пестицидните емулсии. Отчетено е последствието им в балове десет дни след третирането на растенията според процента увредена листна маса - пригор, завяхване, некротични петна.

За получаване на пестицидни емулсионни концентрати са използвани 10%-ов разтвор от ПМК, частично неутрализирана до рН=6,5, анилин (Merck) и следните активни субстанции на пестицидни препарати:

1. Пиримифос-метил - активна субстанция на инсектицидният препарат „Актелик 50 ЕК“.

2. Циперметрин - активна субстанция на инсектицидните препарати „Рипкорд 40 ЕК“ и „Шерпа 25 ЕК“.

3. Фенитротион - активна субстанция на инсектицидният препарат „Агрис 1050“.

4. Фенаримол - активна субстанция на фунгицидният препарат „Рубиган 12 ЕК“. Като предразтворител на активната субстанция е използван хлороформ (Merck).

Активните субстанции на тези пестицидни препарати са произведени във водещи фирми, производители на пестициди – Bayer (Германия), Ciba Gaigy (Швейцария), Elanco (САЩ) и Sumitomo (Япония).

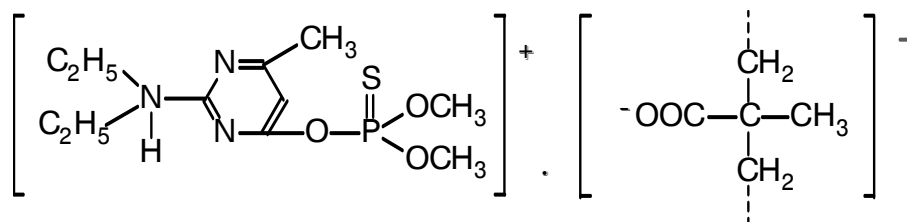
Масовото съотношение на 10%-ов разтвор от ПМК към активната субстанция е 1:1.

#### РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Получени са емулсионни концентрати на пестициди с 10%-ов воден разтвор от ПМК с рН=6,5. Частичната неутрализация на поликиселината с натриева основа се налага поради факта, че водният разтвор на чистата ПМК е с рН=3,2. Това е недопустимо за практиката, защото при такава кисела реакция на работните разтвори ще бъдат увредени опазваните растения.

1. Пиримифос-метилът - 0,0-диетил-0-2-диетиламино-6-метил-пиримидин-4-ил тиофосфат (JUPAC), спада към фосфорорганичните инсектициди. Той съдържа във формулата си арилсубституиран диетиламино остатък, поради което може да образува комплексна сол с ПМК (4). На фиг. 1 е илюстриран фрагмент от комплексната сол на поликиселината с активната субстанция. Устойчивостта на нейния емулсионен концентрат е илюстрирана на фиг. 2. От нея се вижда, че емулсията не се разсоява през първите два часа. Едва след 4 часа от емулсията се отделя 21% от активната субстанция.

2. Циперметринът – (RS) α-циано-3-феноксibenзил-1-RS-цис, транс-3-(2,2-дихлорвинил)-1,1-диметил-циклопропанкарбоксилат, е инсектицид от групата на пиретроидите. Той съдържа полярната нитрилна група, което е условие за електростатично взаимодействие между нея и Н<sup>+</sup> от –COOH групи на ПМК. От фиг. 3 се вижда, че 1 час след смесването няма разслояване на емулсията. След 2 часа се отделят 13% от хидрофобната част от емулсията.



Фиг.1. Фрагмент от комплексната сол ПМК-пиримифос-метил  
**Fig. 1.** Fragment of the complex salt PMA-pirimiphos-methyl

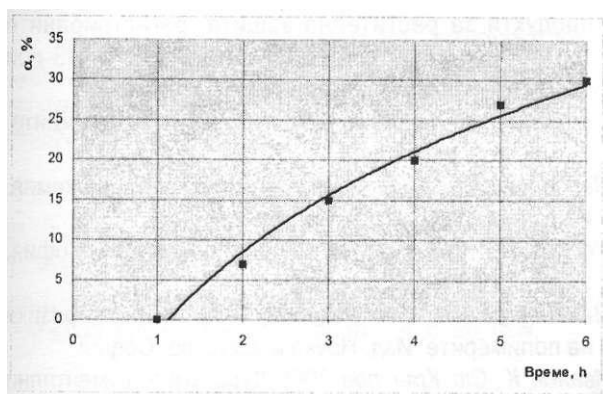
3. Фенитротионът (0,0-диметил-0-(3-метил-4-нитрофенил)-фосфоротионат) е от групата на фосфорорганичните инсектициди. Съдържа полярна тиофосфатна група. Сярата, подобно на азота, има свободна електронна двойка и може да акцептира водороден катион от поликиселината. На фиг. 4 е показана емулсионната устойчивост на дисперсната система воден разтвор от полимера - активна субстанция. Отделяне на хидрофобна фаза има след 1 час, а след 2 часа от момента на смесването на инградиентите се отделят 11% от активната субстанция.

4. Фенаримолът (а-(2-хлорфенил) - а-(4-хлорфенил) -5-пиримидинметанол) съдържа пиримидиново ядро. С киселини образува разтворими във вода соли (1). Тъй като активното вещество е прахообразно, то се разтваря предварително в хлороформ при масово съотношение фенаримол към хлороформ 1:1. Стабилността на дисперсната система

полимерен разтвор - фунгицид, е показана на фиг. 5. Разслояване на емулсията се наблюдава след първия час, а след 2 часа отделената хидрофобна фаза е 10%.

5. Анилин (фениламин). С най-висока стабилност е моделният опит при комплексната сол ПМК-анилин. Следи от втора фаза се наблюдават след първите 4 часа, а след 12 часа от емулсията се отделят 29% от анилина (фиг. 6).

Анализът на фигури № 2 - 4, илюстриращи устойчивостта на емулсионните концентрати, показва, че и при четирите тествани пестицида следи от втора фаза се появяват един или два часа след смесването им с поликиселината. Това е напълно достатъчно за получаване на работни емулсионни разтвори за надземно третиране в растителнозащитната практика. Дори и след разслояване на част от активното вещество при разбъркване емулсията възстановява своята степен на дисперсност. Остатъчната киселинност на

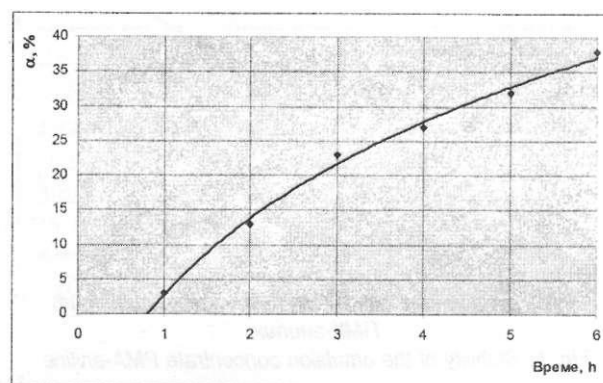


**Фиг. 2.** Устойчивост на емулсионния концентрат ПМК-пиримифос-метил

Легенда: а - отделена хидрофобна фаза

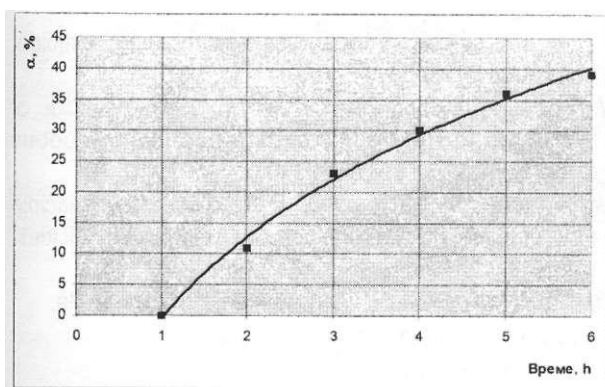
**Fig. 2.** Stability of the emulsion concentrate PMA-pirimiphos-methyl

Legend: PMA - polymethacrylic acid  
а - separated hydrophobic phase



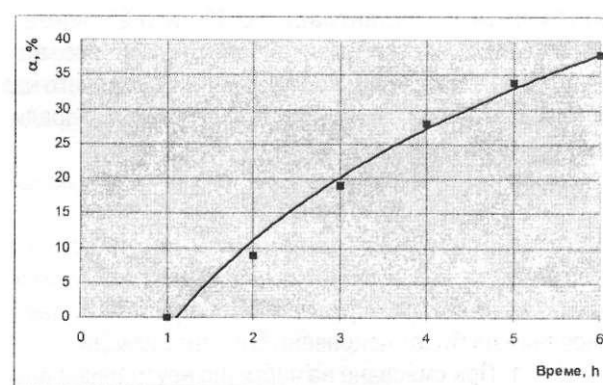
**Фиг. 3.** Устойчивост на емулсионния концентрат ПМК-циперметрин

**Fig. 3.** Stability of the emulsion concentrate PMA-cypermethrin



**Фиг. 4.** Устойчивост на емулсионния концентрат ПМК-фенитротион

**Fig. 4.** Stability of the emulsion concentrate PMA-fenitrothion



**Фиг. 5.** Устойчивост на емулсионния концентрат ПМК-фенаримол

**Fig. 5.** Stability of the emulsion concentrate PMA-fenarimol

**Таблица 1.** Фитотоксичност и рН на водните разтвори на ПМК-пестицидните концентрати  
**Table 1.** Phytotoxicity and pH of water solutions of PMA-pesticide concentrates

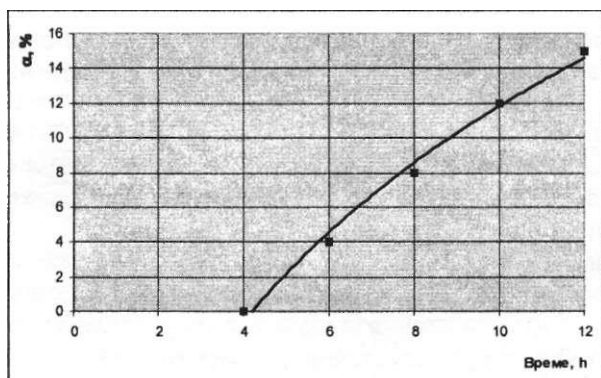
| №  | Конц. Conc. % | Пестициден комплекс<br>Pesticide complex     |                                    |                                    |                                |                           | рН      |
|----|---------------|--|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------|
|    |               | ПМК-пиримифос-метил<br>PMA-pirimiphos-methyl | ПМК-циперметрин<br>PMA-cypermtrine | ПМК-фениртотион<br>PMA-fenitrotion | ПМК-фенаримол<br>PMA-fenarimol | ПМК-анилин<br>PMA-aniline |         |
| 1. | 0,1           | -  | -                                  | -                                  | -                              | +                         | 6,5-6,9 |
| 2. | 0,2           | -  | -                                  | -                                  | -                              | ++                        |         |

Легенда:

„-“ - липса на фитотоксичност  
 „+“ - до 5% засегната листна маса - некротични петна, завяхване  
 „++“ - до 10% засегната листна маса

Legend:

"-" - Absence of phytotoxicity  
 "+" - Till 5% damaged foliar mass (necrotic spots)  
 "++" - Till 10% damaged foliar mass (necrotic spots)



**Фиг. 6.** Устойчивост на емулсионния концентрат ПМК-анилин

**Fig. 6.** Stability of the emulsion concentrate PMA-aniline

поликиселината се оказва достатъчна за получаване на стабилни емулсии. Образоващите се комплексни соли емулгират свръхеквивалентния остатък от пестицидната субстанция.

Изпитано е и фитотоксичното действие на емулсионните разтвори. От данните в табл.1 се вижда, че водни разтвори на получените полимер-пестицидни концентрати в концентрации 0,1% и 0,2% нямат фитотоксично действие, с изключение на анилиновата сол на ПМК. Очаква се да се подобри и омокрянето на третираните обекти - листна маса, стъбла и др., поради действието на ПМК като ПАВ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализът на получените резултати за устойчивостта на емулсионните концентрати, както и тяхното въздействие върху тестваните растения, дава основание да бъдат направени следните изводи:

1. При смесване на частично неутрализирана ПМК до рН=6,5 с пестициди се получават стабилни емулсионни концентрати.

2. Водните разтвори на "ПМК-пестициди" не са фитотоксични спрямо тестваните домати растения.

### ЛИТЕРАТУРА

Списък на разрешените за предлагане на пазара продукти за растителна защита, регистрираните торове и подобрители на почвата, 2007. НСРЗ при Министерството на земеделието и храните.  
 Фетваджиева, И., 1986. Справочник на пестицидите. Земиздат, София.  
 Паспалеев, Е., 1977. Физико-химия и колоидна химия. Изд. Наука и изкуство, София.  
 Иванов, Д., 1948. Учебник по органична химия. София, Университетско издателство.  
 Панайотов, Ив., Ст. Факиров, 1982. Химия и физика на полимерите. Изд. Наука и изкуство, София.  
 Иванов, К, Ст. Кръстев, 2005. Курс по инструментални методи за анализ. Академично издателство на АУ - Пловдив.  
 Методика за определяне устойчивостта на водно-маслени емулсии, БДС 7004 /1974.  
 Ochomogo, M. G., Racini G.A., 1995. Int Patent Appl. PCT/US 001544.  
 Paulson, P. O., 1998. Pesticide composition US Patent 5750128.  
 Wilson, W. R., 1995. Wax and capsaicin based pesticide. US Patent 5466459.  
 Narayananm, K. S., Chaudhuri R K, 1997. Pesticide or herbicide polymer complexes for forming aqueous dispersions. US Patent 5679366.  
 Narayananm, K. S., Chaudhuri R.K., 2003. Water miscible emulsions of pyrethroid insecticides or triazole fungicides, US Patent 6541516.  
 Yossitovich, I., 1923. Bulletin Soc. l'Histoire naturelle.

Статията е приета на 12.03.2009 г.  
 Рецензент - проф. д-н Красимир Иванов  
 E-mail: [kivanov@abv.bg](mailto:kivanov@abv.bg)