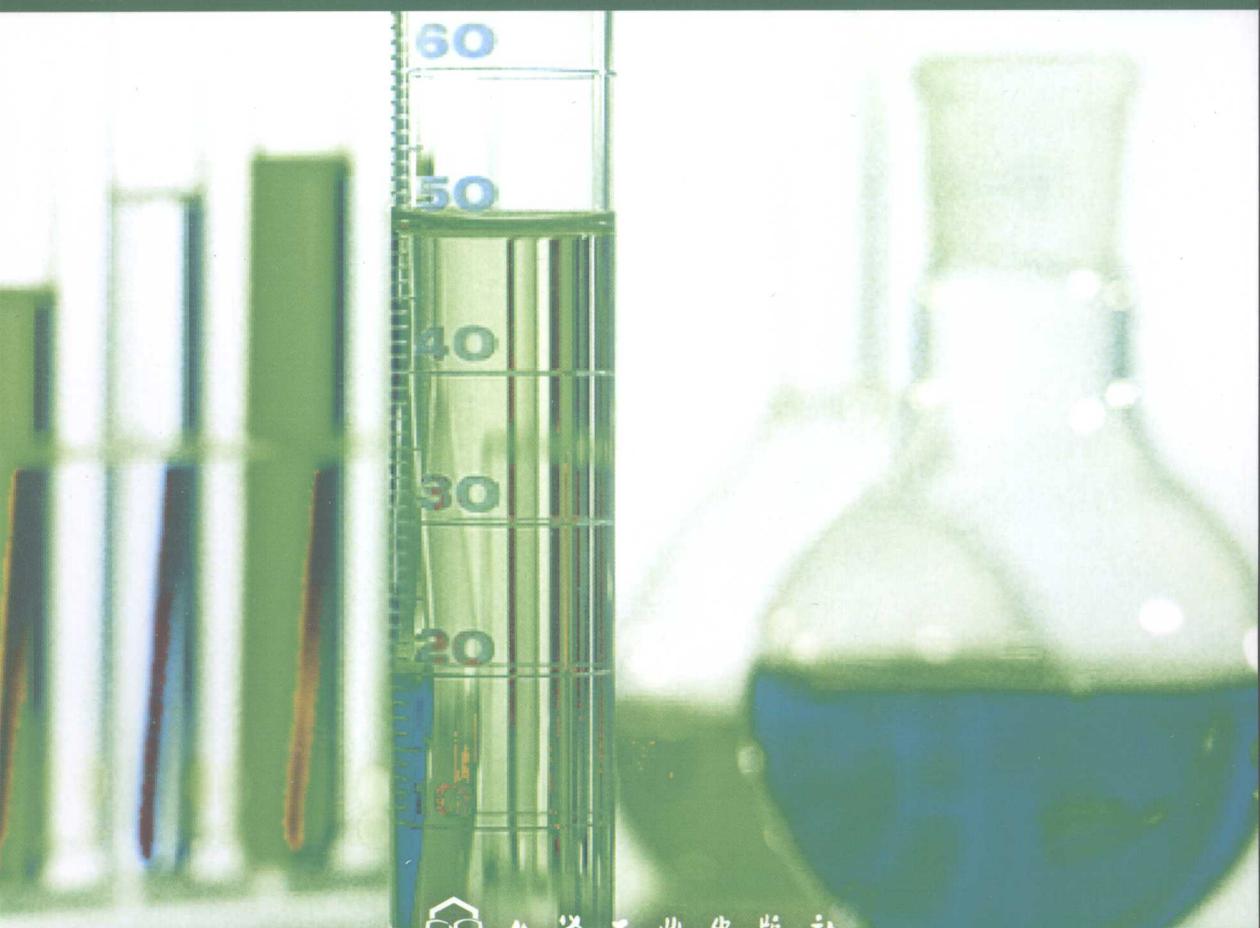


# 农药制剂加工实验

NONGYAO ZHIJI JIAGONG SHIYAN

吴学民 徐 妍 主编



化学工业出版社

# 农药制剂加工实验

NONGYAO ZHIJI JIAGONG SHIYAN

吴学民 徐妍 主编



化学工业出版社

·北京·

本书共分 14 章, 系统介绍了乳油、可湿性粉剂、悬浮剂、微乳剂、水乳剂、水分散粒剂、泡腾片剂等当前主要农药制剂的特征、性状、应用及实验室配制技术。另外, 也对农药乳化剂、喷雾助剂等作了介绍。其中, 每章均由基础知识介绍与实验两部分内容组成。

本书可作为高等农林院校植保、农药学等专业本科生和研究生的教材, 也可供广大从事农药制剂加工研究与管理人员参阅。

# 农药制剂加工实验

## NONYAO ZHIZHI JIAGONG SHIYAN

吴学民 徐妍 主编

### 图书在版编目 (CIP) 数据

农药制剂加工实验/吴学民, 徐妍主编. —北京: 化学工业出版社, 2008. 11

ISBN 978-7-122-03737-4

I. 农… II. ①吴…②徐… III. 农药剂型-加工-实验  
IV. TQ450.6-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 144310 号

责任编辑: 刘 军  
责任校对: 王素芹

文字编辑: 管景岩  
装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京云浩印刷有限责任公司

装 订: 三河市前程装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 11½ 字数 224 千字 2009 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

农药制剂加工是农药学学科的重要分支之一，它的主要工作是将农药有效成分通过加工制成农药制剂后应用于农业生产。绝大多数原药，都需要加工成不同的制剂后才能使用。农药制剂加工的重要意义在于能赋予原药以特定的形态；将高浓度原药稀释至便于使用与贮存的浓度；优化农药生物活性；扩大使用范围和用途；高毒农药低毒化，提高安全性；制备特定的农药混剂，使之延缓抗性，扩大防治范围；控制有效成分的释放速度、减少环境污染等。国内外对农药制剂的研究与开发都非常重视，但因农药制剂品种多，应用性强，部分制剂品种理论性较强，这方面的专业技术著作相对较少，特别是系统介绍农药制剂加工实验方面的书籍更少。

近年来我国农药工业发展迅速，农药研究特别是农药制剂加工研究水平不断提高，对农药制剂加工方面的专业技术人才需求不断增加。中国农业大学农业应用化学系农药加工室开设农药制剂加工实验课程已有二十余年，形成了一套适用于本科生与研究生教学的实验教学讲义。为便于实验教学水平的提高，我们根据多年的教学讲义，对原有内容进行了修改和增删，编成了这本包括 14 个实验的教材。

由于农药制剂不同种类的要求与基本原理各不相同，我们将各种制剂的基本介绍放在各实验之前，便于参考。本书共 14 个实验，包含了农药常见的主要制剂种类和一些较新的制剂品种，但四种基本制剂种类粉剂、可湿性粉剂、粒剂、乳油中的粉剂由于目前已较少使用，对其实验进行了删减，增加了微乳剂、水乳剂、泡腾片剂等农药制剂新品种。各实验的试验方法主要根据我们多年教学使用的方法，同时参考了 CIPAC、FAO、国标、我国行业标准的要求，进行部分调整。

本书由吴学民、徐妍主编，参加编写和实验工作的还有战瑞、刘世禄等同志，本书凝聚着他们的劳动成果。本书的出版得到化学工业出版社的大力支持与帮助。在此，向他们表示衷心的感谢！

由于编者水平所限，疏漏与不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者

2008 年 7 月

# 目 录

第一章 乳化剂	1
一、概述	1
二、单体乳化剂	2
三、复配乳化剂	3
四、表面活性剂的亲水亲油平衡值	3
五、表面活性剂 HLB 值的计算和测定	4
六、HLB 值在农药助剂中的应用	5
实验一 乳化剂的了解及 HLB 值的粗略估计	6
第二章 喷雾助剂	8
一、喷雾助剂及其作用	8
二、有机硅表面活性剂	8
实验二 农药助剂的展扩实验	10
第三章 乳油	12
一、概述	12
二、配方组成和基本要求	12
三、发展趋势	14
实验三 乳油的配制	14
第四章 乳油的特性及指标检测	19
一、特性	19
二、指标检测	20
实验四 乳油的质量控制指标及检测方法	22
第五章 可湿性粉剂	36
一、概述	36
二、可湿性粉剂的特点及原药加工成可湿性粉剂的条件	36
三、配方组成	37
四、性能要求	38

五、理论基础 .....	40
六、发展趋势 .....	42
实验五 可湿性粉剂的配制 .....	42
<b>第六章 悬浮剂</b> .....	49
一、概述 .....	49
二、悬浮剂的特点及原药加工成悬浮剂的条件 .....	49
三、配方组成 .....	50
四、性能要求 .....	51
五、理论基础 .....	53
六、发展趋势 .....	57
实验六 悬浮剂的配制 .....	57
<b>第七章 水乳剂</b> .....	65
一、概述 .....	65
二、配方组成 .....	66
三、加工工艺和质量检测方法 .....	69
四、理论基础 .....	71
五、发展概况及展望 .....	73
实验七 水乳剂的配制 .....	73
<b>第八章 微乳剂</b> .....	78
一、概述 .....	78
二、配方组成 .....	78
三、配制方法及生产工艺 .....	81
四、质量标准及检测方法 .....	83
五、理论基础 .....	84
六、微观结构 .....	86
七、发展概况及展望 .....	87
实验八 微乳剂的制备 .....	87
<b>第九章 水分散粒剂</b> .....	93
一、概述 .....	93
二、配制 .....	93
三、加工工艺 .....	94
四、质量控制指标及检测方法 .....	97
五、发展概况及展望 .....	99

实验九 水分散粒剂的配制 .....	99
<b>第十章 可溶粉剂 .....</b>	<b>107</b>
一、概述 .....	107
二、登记情况 .....	107
三、制造方法 .....	108
四、质量控制及包装 .....	109
实验十 可溶粉剂的配制 .....	109
<b>第十一章 泡腾片剂 .....</b>	<b>114</b>
一、概述 .....	114
二、组成和配制 .....	115
三、制备 .....	116
四、质量控制指标及检测方法 .....	116
五、发展趋势 .....	117
实验十一 泡腾片剂的配制 .....	117
<b>第十二章 可溶液剂 .....</b>	<b>121</b>
一、概述 .....	121
二、配制技术 .....	121
三、加工工艺 .....	122
四、理论基础 .....	123
实验十二 可溶液剂的配制 .....	133
<b>第十三章 颗粒剂 .....</b>	<b>136</b>
一、概述 .....	136
二、粒剂配制的分类 .....	136
三、配方组成 .....	137
四、加工工艺 .....	139
实验十三 颗粒剂的配制 .....	143
<b>第十四章 悬乳剂 .....</b>	<b>148</b>
一、概述 .....	148
二、发展概况及展望 .....	148
三、配制 .....	148
四、生产工艺 .....	151
五、质量控制指标及检测方法 .....	152

④ 实验十四 悬乳剂的配制 ..... 153

附录 ..... 158

附录 1 实验操作规程 ..... 158

附录 2 一些常用乳化剂的 HLB 值 ..... 159

附录 3 常用溶剂的物理常数 ..... 162

附录 4 有机化合物的表面张力 ..... 163

附录 5 农药剂型名称及代码 ..... 166

参考文献 ..... 173

111 ..... 1

211 ..... 二

311 ..... 三

411 ..... 四

511 ..... 五

611 ..... 十

121 ..... 第二

131 ..... 一

141 ..... 二

151 ..... 三

161 ..... 四

171 ..... 二十

181 ..... 第三

191 ..... 一

201 ..... 二

211 ..... 三

221 ..... 四

231 ..... 三十

241 ..... 第四

251 ..... 一

261 ..... 二

271 ..... 三

281 ..... 四

291 ..... 五

# 第一章 乳 化 剂

## 一、概述

农药乳化剂 (pesticide emulsifier) 是指对原来不相溶的两相液体 (如水和油), 使其中一相液体以极小的油珠稳定分散在另一相液体中, 形成不透明或半透明的乳状液, 具有这种特性的助剂称为乳化剂。乳状液是农药制剂加工和应用技术中经常遇到和应用最广的一种分散体系。IUPAC 将乳状液定义为一种溶液的液滴在另一种不能完全溶解的溶液中的分散液, 油的小液滴分散在水中形成的乳状液标记为 O/W, 水的液滴分散在油中形成的乳状液标记为 W/O, 乳状液中液滴的大小常常超过胶体分子大小的极限。

### 1. 农药乳化剂的作用

农药乳化剂的作用主要体现在两方面: 第一, 是农药基本剂型乳油中必不可少且量大的组分, 也是决定乳油质量的一个关键因素。此外, 许多其它农药剂型包括可乳化粉剂、悬浮剂、ULV 制剂和农药-液体化肥制剂等也用乳化剂, 都对制剂质量和应用效果起重要作用。第二, 在农药助剂领域内, 乳化剂是品种多、产量大、应用广、发展一直很快的一大类, 居世界农药表面活性剂需求量的首位。

### 2. 农药乳化剂的性能要求和特性

农药乳化剂除了满足农药助剂的必备条件外, 还应具备五个方面的基本性能: ①乳化性能好, 适用农药品种多, 用量少。②与原药、溶剂及其它组分有良好的互溶性, 在较低温度时不分层或析出结晶、沉淀。③对水质硬度、水温及稀释液的有效成分浓度, 有较广泛的适应能力。所配制剂稀释时, 能自动或稍加搅拌即能形成适当粒径的乳状液, 并符合规定的稳定性。施用后, 有助于农药在防治靶标上有较好的附着、扩展和渗透, 利于药效发挥。④黏度低, 流动性好, 闪点较高, 生产管理和使用方便、安全。⑤有两年或两年以上的有效期。

### 3. 农药乳化剂的选择原则

乳化剂的选择原则受多种因素的影响, 可参考 Rosen Myers 提出的选择用作农药乳化剂的表面活性剂原则: ①在所应用的体系中具有较高的表面活性, 产生较低的界面张力, 这就意味着该表面活性剂必须有迁移至界面的倾向, 而不留存于界面两边的液相中。因而, 要求表面活性剂的亲水和亲油部分有恰当的平衡, 这样将

使两体相的结构产生某些程度变形。在任何一体相中有过大的溶解度都是不利的。②在界面上必须通过自身的吸附或其它被吸附的分子形成相当结实的吸附膜。从分子结构的要求而言，界面上的分子之间应有较大的侧向相互作用力，这就意味着在O/W型乳状液中，界面膜上亲油基应有较强的侧向相互作用。③表面活性剂必须以一定的速度迁移至界面，使乳化过程中体系的界面张力及时降至较低值。某一特定的乳化剂或乳化剂体系向界面迁移的速度是可改变的，与乳化剂乳化前添加于油相或水相有关。

## 二、单体乳化剂

农药制剂的配方可简单或复杂，但一个优秀的制剂学家应致力于用最少的适宜的助剂配制出药效和性能兼优的制剂，这种制剂才是用户所需要的。因此，不同制剂通常含有多种类型的乳化剂。农药乳化剂有非离子型、阴离子型、阳离子型和高聚物四大类，最重要和最常用的是非离子型和阴离子型表面活性剂。

### 1. 主要非离子型乳化剂

非离子型乳化剂最常用于润湿、分散和乳化，抗硬水性能好，但可能随着温度升高而从溶液中析出。

(1) 烷基酚聚氧乙烯(聚氧丙烯)醚 适合用作多种农药乳化剂，代表品种是辛基酚聚氧乙烯醚和壬基酚聚氧乙烯醚。

(2) 苄基酚聚氧乙烯醚 最适合用作有机磷农药乳化剂，主要包括二苄基酚聚氧乙烯醚和三苄基酚聚氧乙烯醚。

(3) 苯乙烯基酚聚氧乙烯醚 最适合用作有机磷农药乳化剂，主要包括：①三苯乙烯基酚聚氧乙烯醚；②二苯乙烯基酚聚氧乙烯醚；③三苯乙烯基酚聚氧乙烯醚。

(4) 蓖麻油聚氧乙烯醚 适合用作多种农药乳化剂。

(5) 其它非离子型乳化剂 主要包括脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯、脂肪胺聚氧乙烯醚、多元醇脂肪酸酯及其环氧乙烷加成物和甲基葡萄糖苷脂肪酸酯及其环氧乙烷加成物等。

### 2. 主要阴离子型乳化剂

阴离子型表面活性剂最常用作分散剂(因为使用阴离子型表面活性剂后以颗粒或乳液液滴存在)，也常用于润湿和起泡作用，不抗硬水。

在农药乳化剂中，应用效果最好、最多、最广的阴离子型表面活性剂是十二烷基苯磺酸钙，简称农乳500。其它品种主要有：①烷基苯磺酸胺盐；②烷基磺酸盐；③丁二酸酯磺酸盐；④烷基萘磺酸盐；⑤烷基硫酸盐；⑥磷酸酯盐。

### 3. 阳离子型乳化剂

由于阳离子表面活性剂带正电荷，将它们应用于农业以改善生物靶标的沉积速

度，例如改变一片表面带负电荷叶片的电性。它们也可应用在乳状液中。常用的阳离子型乳化剂多为季铵盐，也有含磷、硫的乳化剂。

#### 4. 高聚物乳化剂

在剂型加工过程中，聚合物能起到增稠、稳定和润滑作用。某些聚合物可能会影响制剂的流动性，或改善喷雾溶液以改善药物沉积、抗雨水冲刷，或减少漂移。

### 三、复配乳化剂

近年来，优质的复配乳化剂发展很快，其基本特征如下：第一，品种齐全，性能完善，完全能满足农药科学和生产发展的要求。第二，多功能、泛用性广、适用农药品种多和应用技术条件变化能力强。一种乳化剂能用于各类农药是最理想的，现已合成了一些功能多、泛用性广的多功能助剂。

#### 1. 复配乳化剂的作用

复配乳化剂是指对给定的应用目的而专门设计的两种或两种以上的乳化剂单体，经过一定加工工艺制得的复合物，可以含有乳化剂单体以外的必要辅助组分。

从 20 世纪 50 年代后期至今，复配乳化剂是研究中最重要应用技术核心，在农药制剂生产中是乳油必备的组分和最基本的应用方式，也是其它剂型（如悬浮剂）的必要助剂组分和主要应用方式。现在生产和应用的复配乳化剂产品已超过 500 种，远远超过乳化剂单体品种。

复配乳化剂组分除有效成分的单体以外，因为生产工艺、产品应用性能及安全因素，还常有其它辅助成分，常用的主要有溶剂和稳定剂两种。溶剂主要是稀释作用，改善产品流动性和外观；稳定剂包括化学稳定剂和物理稳定剂。例如，某些醇类可作为化学稳定剂，包括低级一元醇和二元醇；助剂 SAB-2 系列可作为物理稳定剂使用。

#### 2. 复配乳化剂的分类和产品类型

按复配乳化剂的组成分类有两种基本形式，其一是由一类表面活性剂组成，其二是由两类表面活性剂组成，具体见表 1-1。

表 1-1 复配乳化剂的组成

由一类表面活性剂组成	由两类表面活性剂组成
①一种非离子	①阴离子-非离子一种
②两种或两种以上非离子	②阴离子-非离子两种或两种以上
③一种或多种阴离子	③阳离子-非离子
④一种或多种阳离子	④两性离子-非离子
⑤两性离子	

### 四、表面活性剂的亲水亲油平衡值

#### 1. 表面活性剂的亲水亲油平衡值

表面活性剂的亲水亲油平衡值（hydrophile lipophile balance, HLB）是指分

子中亲水基团的亲水性和亲油基团的亲油性之间的相对强弱，是作为乳化剂极性特征的量度，是一个给定值。但实际上，表面活性剂的 HLB 值是分子极性特征的量度，它并不是一个固定不变的值，而是一个数值范围。因此，表面活性剂 HLB 值可定义为分子中亲水基团和亲油基团所具有的综合亲水亲油效应，在一定温度和硬度的水溶液中，这种综合亲水亲油效应强弱的量度为表面活性剂的 HLB 值。

将这个概念用于以定量为基础的方案已经提出：Griffin 和 Davies 提出的 HLB 值，Noore 和 Bell 提出的 H/L 值，Geenwald 等人提出的水值，Shinoda 和助手提出的 HLB 温度（或 PIT，相转化温度），以及 Marszall 提出的非离子表面活性剂的 EIP（乳化剂转相点）和 Shinoda 等人提出的离子型表面活性剂的 HLB 组成。

在前三种提到的方案中，Griffin 提出的 HLB 值被定名为 HLB（值）法，应用最广泛。然而，HLB 值是一个与分子有关的值，例如，两种溶剂存在不需考虑它们的性质，这是不适宜的，因为被吸附的表面活性剂的 HLB 值在油/水界面随油的类型、温度、油和水相的添加剂等不同而改变。

## 2. 表面活性剂 HLB 值和基本性能的关系

已发现表面活性剂 HLB 值几乎与其它所有性质有直接或间接关系，包括浊点、浊数、水数和酚值、极性、介电常数、展开系数、溶解性、cmc、在两相中的分配系数、表面张力和界面张力、分子量、起泡性和消泡性、折射率、化学势、水合值、界面黏度、薄层色谱  $R_f$  值、界面上的吸附性、内聚能、热熔、界面静电力、偏摩尔体积、润湿渗透性、乳化性和乳状液稳定性、分散性、增溶性、乳状液转相温度（PIT）等等。

## 3. 表面活性剂 HLB 值与应用性能的关系

表面活性剂的性质和用途基本上决定于分子的两基团结构、组成。研究农药用表面活性剂 HLB 值是找出其性质和应用间的内在规律，见表 1-2。

表 1-2 表面活性剂 HLB 值范围与用途的关系

用途	HLB 值	用途	HLB 值	用途	HLB 值
消泡剂	1.5~3	润湿剂	7~9	洗涤剂	13~15
W/O 乳化剂	3.5~6	O/W 乳化剂	8~18	增溶剂	15~18

每种表面活性剂或系统都有一个特定的 HLB 值范围，确定了这个 HLB 值范围，便可大体了解其可能用途。

# 五、表面活性剂 HLB 值的计算和测定

## 1. 表面活性剂 HLB 值的计算

自从 1949 年 Griffin 提出 HLB 值以来，众多的研究工作者通过实验，探求表面活性剂各种物理化学性能与 HLB 值之间的关系。已经知道近千种表面活性剂基团的 HLB 值，见表 1-3。

表 1-3 表面活性剂基团的 HLB 值

亲水基团	HLB 值	亲油基团	HLB 值
$-\text{SO}_4\text{Na}$	38.7	$-\text{CH}-$	-0.475
$-\text{COOK}$	21.1	$-\text{CH}_2-$	-0.475
$-\text{COONa}$	19.1	$-\text{CH}_3-$	-0.475
$-\text{N}(\text{叔胺})$	9.4	$-\text{CH}-$	-0.475
酯(失水山梨醇环)	6.8	$-\text{CF}_2$	-0.870
酯(自由)	2.4	$-\text{CF}_3$	-0.870
$-\text{COOH}$	2.1	苯环	-1.662
$-\text{OH}(\text{自由})$	1.9	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	-0.15
$-\text{O}-$	1.3		
$-\text{OH}(\text{失水山梨醇环})$	0.5		
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$	0.33		

需要指出的是,多数表面活性剂的 HLB 关系有待进一步研究。

## 2. 表面活性剂 HLB 值的实验测定

当年,Griffin 用的乳化法测定 HLB 值的方法较烦琐。1983 年,Gupta 所用的方法较简单,他将质量分数为 5% 的未知 HLB 值的乳化剂分散在质量分数为 15% 的已知所需 HLB 值的油相中,油相通过以适当比例混合的粗松节油(所需的 HLB=10)和棉籽油(所需 HLB=6)配制成具有不同所需 HLB 值的油相,然后加入质量分数为 80% 的水,用 Janke-Kunkel 型 KG 均质器,在最小速度下均质 1min,制备 13h 和 24h 后比较一系列样品的稳定性,稳定性最好的样品的乳化剂(未知 HLB 值)的 HLB 值大致等于该油相所需的 HLB 值。混合油的 HLB 值按各组成油分平均求得。

测定 HLB 值的方法很多,有乳化法、临界胶束浓度法、水数值及浊点法、色谱法和介电常数法等。其中水溶解性法是估计 HLB 值的常用方法,十分简便快速。

## 六、HLB 值在农药助剂中的应用

### 1. HLB 值在乳化剂中的作用

HLB 系统最初是因为在乙氧基非离子表面活性剂中使用而得到发展的,应用范围为 HLB 值 0~20,每种乳化剂在这个范围内又可应用在许多方面,低 HLB 值表明是向油相转移,高 HLB 值是向水相转移。HLB 值很低的表面活性剂倾向于形成油包水乳状液,大多数表面活性剂都停留在油相,并且要求油相为连续相;高 HLB 值的表面活性剂倾向于形成水包油乳状液,大多数表面活性剂都停留在水相,并且要求水相为连续相。

HLB 值在乳化剂中具有指导作用,在实验室中有两种简单的方法来估计乳化剂的 HLB 值:第一种方法是基于乳化剂在水中的溶解性来直观估计;第二种通常指的是“混合物法”,这种方法要求使用一些已知 HLB 值的乳化剂。

## 2. 乳化剂选择和亲水亲油型 (H/L) 乳化剂

制备 O/W 乳状液时选择乳化剂的方法, 目前有 HLB 法、状态图法、转相温度法、增溶法等。其中 HLB 法应用较多, 尤其在制备医药和农药用 O/W 乳状液时较有效。

HLB 法选择乳化剂的基本点, 就是要知道被乳化对象农药或农药-溶剂 (或其它组分) 体系所要求的 HLB 值。然后考虑结构与使用条件等因素, 现在已经找到部分农药或农药体系所要求的 HLB 值。HLB 理论在农药助剂应用中最成功的例子是亲水亲油型 (H/L) 乳化剂的研制和应用, 这种乳化剂的组成性能特征是其中一个有较强的亲油性, HLB 值从 9.3~12.0; 另外一个有较强的亲水性, HLB 值从 11.6~14.4。亲水亲油型乳化剂研制就是用 HLB 理论选择农药乳化剂。用两组或两组以上亲水亲油性可调整的复配乳化剂来满足不同农药种类、规格、含量、溶剂系统、使用条件等的变化所引起的乳化系统亲水亲油性的差异, 用最快的速度 and 最简便的方法迅速找到最佳的适用的乳化剂品种、规格和用量。

# 实验一 乳化剂的了解及 HLB 值的粗略估计

农药乳化剂是能使或促使乳状液形成或稳定的物质, 是必不可少的组分; 它也是决定乳油质量的一个关键因素。用 HLB 值检测体系选择乳化剂是应用最广泛的一种方法, 一种乳化剂 HLB 值反映了水相界面的亲水亲油平衡关系。

### 一、实验目的

1. 熟悉农药加工中常用的农药乳化剂品种;
2. 掌握常用的几种乳化剂 HLB 值的粗略估计;
3. 了解 HLB 值的测定方法。

### 二、实验材料

#### 1. 乳化剂

农乳 600 (三苯乙基酚聚氧乙烯醚)、农乳 NP-10 (壬基酚聚氧乙烯醚)、JFC、农乳 700 (烷基酚聚氧乙烯醚甲醛缩聚物)、Span-80 (失水山梨醇单油酸酯)、Span-20 (失水山梨醇单月桂酸酯)、Tween-80 (聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯)

#### 2. 去离子水

#### 3. 实验器材

超声波清洗器;

药匙、滴管、100mL 具塞量筒等。

### 三、实验内容

用量筒取 100mL 去离子水，取一滴乳化剂在量筒口上方 5mm 处滴入量筒中，观察入水状态，振摇，可以将量筒放入超声波清洗器中帮助分散，超声一段时间后，观察其分散状况，粗略估计所试乳化剂的 HLB 值。

每种乳化剂平行测定三次，取其平均值。

### 四、估计方法

根据乳化剂在水中的溶解、分散情况，可粗略估计乳化剂 HLB 值的范围，见表 1-4。

表 1-4 乳化剂 HLB 值的粗略估计

乳化剂在水中的现象	HLB 值的大约范围	乳化剂在水中的现象	HLB 值的大约范围
不分散	1~4	稳定的乳状液	8~10
分散不好	4~6	半透明到透明分散	10~13
激烈振荡后成乳状分散	6~8	透明溶液	≥13

测定 HLB 值的方法有多种，这是最简单的方法，在实际中应用很广。

### 五、结果分析与讨论

1. HLB 值的测定有哪些方法？
2. HLB 值对表面活性剂的应用有何影响？
3. 常用的农用乳化剂有哪些？

## 第二章 喷雾助剂

### 一、喷雾助剂及其作用

农药喷雾助剂 (adjuvants for spraying) 是指农药喷雾施药或类似应用技术中使用的助剂总称。

关于农药使用技术,英国 Longashton 农药使用技术研究所的 Hislop 曾简要概括为“是要把足够剂量的农药有效成分安全有效地输送到靶标生物上以获得预想中的防治效果”。农药喷雾助剂是农药使用技术这门学科的有力助手,已有几十年的历史。农药施用方法主要有喷雾、喷粉、撒粒、拌种四种,还有其它一些施药技术。在农药基本剂型 (WP, EC, GR, SC, SL, DP 等) 中,采用喷雾施药的剂型占绝对优势。即使是 20 世纪 80~90 年代开发的超高效农药品种也不例外。从农药加工和应用技术发展趋势来看,将朝着高效、环境亲和、使用安全、施药方便方向发展,而施药技术则朝着精确、低量、高浓度、对靶性、自动化方向发展。提高农药有效利用率、减少农药用量是我国农药使用中急需解决的问题,高质量的农药制剂是解决这一问题的关键,而合理的助剂体系则是制剂性能提升的前提,与此同时也推动了喷雾助剂的发展。

喷雾助剂的作用主要有以下几个方面:①增加对防治对象的润湿性;②改善喷雾液的蒸发速度;③改进喷雾沉降物的耐气候性;④提高渗透性和传导性能;⑤调整喷雾液和沉降物的 pH;⑥改善沉降物的均匀性;⑦解决混合物的相容性;⑧提高药液对作物的安全性;⑨减小漂移。

喷雾助剂通常分为三类:①活性助剂 (activator adjuvants),包括表面活性剂、润湿剂、渗透剂及无药害的各种油;②喷雾改良助剂 (spray-modifier adjuvants),包括黏结剂、成膜剂、展着剂、展着-黏结剂、沉降助剂、增稠剂和发泡剂;③实用性改良助剂 (utility modifiers),包括乳化剂、分散剂、稳定剂、偶合剂、助合剂、助溶剂、掺合剂、缓合剂和抗泡剂等。

### 二、有机硅表面活性剂

有机硅表面活性剂作为新一代的农药喷雾助剂使用始于 20 世纪 60 年代,但直到 20 世纪 80 年代才开始在农业上进行商业性的推广应用。L-77 (亦称 Silwet M) 是世界上第一个推入市场的农用有机硅表面活性剂,商品名为 Pulse。经室内广泛

的生化 and 生理测试及随后的田间试验证实, L-77 是防除荆豆草用除草剂草甘膦的最佳助剂。国内外迄今已有多篇综述对有机硅表面活性剂的特性及其在农药中的应用进行了深入的讨论, 主要研究了有机硅表面活性剂作为喷雾助剂、叶面吸收助剂, 以及针对除草剂、杀虫剂、杀菌剂、生长调节剂和叶面施肥剂等领域的应用研究。由于它具有良好的湿润性、较强的黏附力、极佳的延展性、气孔渗透率和良好的抗雨冲刷性, 在短短几十年得到飞速的发展。

### 1. 良好的湿润性

表面活性剂的湿润能力很大程度上取决于液滴和叶表面之间的接触角。而喷雾液在叶表面的接触角或延展面积和喷雾溶液的平衡表面张力、叶表面的化学特性、形态特征有关。虽然常规的非离子型表面活性剂能增加喷雾液的湿润性, 但是它们并不能在疏水叶面上完全湿润, 这必将会使活性成分的吸收量减少和降低抗雨效果。

一般表面活性剂水溶液的表面张力在  $30\text{mN/m}$  以上, 而有机硅表面活性剂水溶液的表面张力大多在  $20\text{mN/m}$  左右。水溶液表面张力的大小与水溶液在固体表面尤其是疏水表面的湿润能力、湿润速度有直接关系。表面张力越小, 水溶液湿润固体表面的速度越快, 湿润的面积或铺展的面积越大。植物的叶、茎、梗的表面有一层很薄的疏水蜡膜, 用一般表面活性剂乳化的农药乳液被施到植物的叶、茎、梗上后, 湿润速度慢, 铺展面积小。由于毛细孔效应, 许多细小的孔隙农药渗透不进去, 那些没有被农药湿润部位的病虫害仍能生存。同样对需要除去的杂草也无济于事, 因为除草剂不能渗入杂草的毛细孔中。除草剂配方中加入少量有机硅表面活性剂, 可将除草剂的用量降低  $1/3$  以上。因为有机硅表面活性剂的表面张力很低, 所以能促使农药乳液迅速润湿, 渗透到植物的叶、茎、梗的每一个细小部位, 使农药的作用发挥到最大效力, 而且作用时间大大延长。

### 2. 超延展性

所谓超延展性指的是: 一滴试剂液在疏水性表面(如植物表面)单位直径的延展性至少是在同样情况下水的 9 倍。Policello Georga A 提出把一个  $10\mu\text{L}$  的表面活性剂液滴滴在聚乙醚薄层上, 在 30s 后测试其延展的直径。这种性质能使药剂在叶面上达到最大的覆盖和附着, 甚至还可以使药剂进入到叶背面或果树缝隙中藏匿的害虫处, 达到杀虫和杀菌的效果, 从而极大地增加了农药的药效。

### 3. 气孔渗透率及抗雨冲刷性

农药的吸收一般来说有两种方式: 一种是通过表皮吸收, 这种方式相当慢, 有时需要若干个小时才能达到最大的渗透; 另一种是通过植物气孔进行吸收, 可惜的是仅仅只有少量特殊的表面活性剂才能通过这种方式进行吸收。有机硅助剂能降低表面张力, 使之低于叶面湿润临界压力(约  $25\text{mN/m}$ ), 因此能促进药液经气孔渗透进入表皮。这种方式吸收的优点是吸收快, 从而能够抵抗雨水的冲刷。