

NONGYAO JIAGONG CONGSHU

农药加工丛书

乳油

华世豪 邵维忠 编

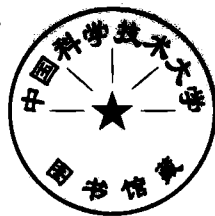
化学工业出版社

2.92
2

农药加工丛书

乳 油

华世豪 邵维忠 编



化学工业出版社

序

合理地使用农药，是防治农林病、虫、草、鼠害的重要手段。农药原药，除少数几种能直接使用外，大部分必须经过加工成不同的剂型方可使用。此外，由于环境污染日趋严重，人们对农药安全性的要求愈来愈高，故一些有机氯农药老品种相继被淘汰，而要求开发高效、低残留的新农药品种，这就需大量的人力和物力，经过反复筛选试验，才能推广使用。但是实践证明，通过农药加工和应用技术的研究，不但能够提高药效、延长残效，节约用药，而且能使高毒农药低毒化、减少污染，以达到高效、安全、经济的目的，并使农药老品种继续发挥作用，使农药新品种充分发挥作用。由此可见，农药加工在农药生产中起着十分重要的作用。

近年来，我们对农药加工技术开始重视，对涉及加工方面的工作有所加强，冀以迅速改变我国农药加工技术落后的现状，但深感缺少一本系统介绍加工的著作。为此我们组织编写一套《农药加工丛书》，供广大从事农药教学、研究、生产、销售、应用的同志学习参考。

《丛书》包括六个分册：

乳油

粉剂

可湿性粉剂

颗粒剂

农药助剂

农药其他新剂型

本丛书承蒙王君奎、单传琳二位同志审阅指导。在此，
谨致热忱感谢。

由于本《丛书》编、审工作仓促，内容不妥以至错误之处，在所难免，恳请读者和有暇翻阅本《丛书》的专家们批评指正。

化学工业部科学技术局

一九八四年八月

目 录

一、概述	1
(一) 农药乳油的概念	2
(二) 乳状液的类型	2
(三) 农药乳油的基本要求	4
(四) 乳油在农药制剂中的地位	4
二、表面活性剂的分类	7
(一) 阴离子型表面活性剂	12
(二) 非离子型表面活性剂	14
(三) 阳离子型表面活性剂	21
(四) 两性离子型表面活性剂	23
三、表面活性剂的基本性质和作用	25
(一) 表面活性剂的基本性质	25
(二) 表面活性剂的作用	29
四、乳化剂的应用技术	33
(一) HLB值的计算	34
(二) HLB值与应用的关系	37
(三) HLB值的测定方法	39
五、乳油配方	45
(一) 乳油的组成	45
(二) 乳化剂的选择	45
(三) 溶剂的选择	49
(四) 对原药的要求	51
(五) 乳油的配制	53
六、乳油的调制	58

(一) 调制工艺	58
(二) 乳油的质量调整	60
(三) 乳油的包装	61
七、混配型乳化剂	63
(一) 概述	63
(二) 配方选择	64
(三) 混配	68
(四) 包装	70
八、乳油的质量控制	72
(一) 乳油的主要性质	72
(二) 乳油的类型	74
(三) 乳油质量	76
(四) 乳油质量的检测方法	80
九、附表	86
(一) 常用农药溶剂种类及其物理性质	86
(二) 进口乳化剂型号及其应用例举	87
(三) 国产乳化剂型号及其应用例举	90
(四) 常用农药乳油	91
主要参考文献	92

一、概 述

众所周知，油和水是不能相混的，即使采用各种方法达到暂时的混合后，稍静置就会分层。这是由于物质分子与分子之间存在着各种引力，一旦静止，它们又把接触面恢复到最小程度分成二层，上层是油，下层是水。但是在日常生活和工农业生产过程中，经常需要把亲油性物质均匀地分散于水中或将亲水性物质均匀地分散在油中，使其成为一种稳定的体系。要达到这一目的，就必须加入一种物质，这种物质称为表面活性剂或界面活性剂。表面活性剂可以降低油水的界面张力，使水以微小粒子较稳定地分散在油中或油以微小粒子分散在水中。目前表面活性剂已广泛应用于纺织、食品、制药、化妆品、采矿、石油、农药等各个领域，并在民用洗涤方面也不断扩大应用。用于农药上的这种表面活性剂称为农药乳化剂。农药乳化剂是配制农药乳油不可缺少的一种物质，也是决定一个农药乳油好坏的关键因素。

近年来，随着农药工业的迅速发展，我国农药用乳化剂也相应飞速发展，并有了一定的生产规模和相当数量的品种。从五十年代使用单一的农用乳化剂起，到目前已发展为各种农药的专用复配型乳化剂。不仅在产量上不断上升，而乳化剂的品种也在逐渐增加。所用的基本原料从动植物油产品转向石油化工产品为主。由于市场上出售的各种农用乳化剂的组成，未作详细介绍，因而给使用上造成了一定困难，以致由于使用不当而直接影响农药药效的发挥和防治的效

果。如果我们了解有关乳油和乳化剂的一定基础知识，就可以按照农药的品种来选用乳化剂。

(一) 农药乳油的概念

从工厂中生产的农药，未经加工之前称为原药。固态的原药称为原粉，液态的称为原油。绝大部分的原药，均属油溶性，不能直接在农业上使用，为了使少量的原药能够均匀地喷洒在大面积的农作物上，最常用的方法之一是把原药配制成乳油后使用。

将原药按一定的比例溶解在有机溶剂中（如苯、甲苯、二甲苯等），加入一定量的农药专用乳化剂配制成的一种透明的均相液体，这种液体称为农药乳油。例如，常用的50%马拉硫磷乳油（重量百分比），它是由50%马拉硫磷原油，25~30%二甲苯和20~25%马拉硫磷专用乳化剂配制而成的。

配制成的乳油经加水稀释后，即被分散成无数微小的油滴均匀地分散在水中成为乳白色的乳状液称为乳剂。由于乳化剂的作用，乳剂较容易在农作物上湿润、粘附并使药剂容易渗透到植物体内，所以乳油的防治效果较同种药剂的其它剂型要好些。

(二) 乳状液的类型

乳状液有两种类型，一种是水以微小粒子分散在油中，即水为分散相，油为连续相，这种乳状液称为油包水(W/O)型乳状液。通常情况下，这一种乳状液比较粘稠。另一种是油以微小粒子分散在水中，即油为分散相，水为连续相，这种乳状液称为水包油(O/W)型乳状液。在农药乳油中绝大

部分是水包油型的。这两种类型乳状液的配制主要取决于所用的乳化剂。前者一般用亲油性较强的乳化剂，后者用亲水性较强的乳化剂。但两者在一定条件下可以互相转变。当乳油在搅拌下加水时，水开始以微小的粒子分散在油中，成为油包水型的乳液，继续加水到一定程度后，乳状液变稠，随着水量的增加粘度急剧下降，转相为水包油(O/W)型乳状液。此过程如图1所示。

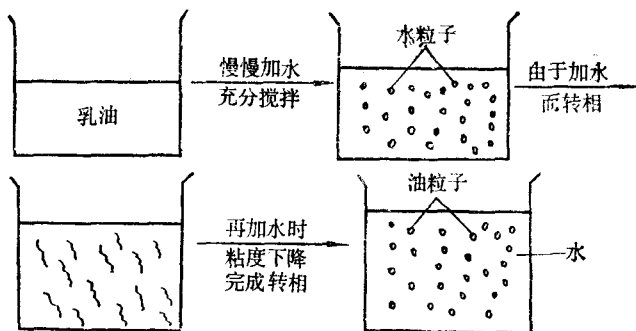


图1 乳油转相示意图

由油包水型乳状液转变成水包油型乳状液，或由水包油型的乳状液转变成油包水型乳状液。这就是原来的分散相变成连续相，而原来的连续相变成分散相，这种现象叫做转相。转相现象是乳状液的重要性质。温度的变化对转相现象也有一定的影响。

由此可知，这两种乳状液取决于所用乳化剂的类型，此外采用不同的乳化方法也可以制取不同类型的乳状液。

(三) 农药乳油的基本要求

作为一个良好的农药乳油应具备下列基本条件。

1. 当乳油加水稀释成乳状液时，乳油应该能自动乳化或稍加搅拌就很快形成透明、半透明或乳白色的乳状液。并具有足够的稳定性，一般至少要保持三小时以上不产生沉淀，亦不析出油状物，即上无浮油，下无沉淀。

2. 要求水温和水质有较广泛的适应性。

3. 乳油应清晰透明。在规定温度的条件下贮藏一定时间后性能稳定，不分层，不产生沉淀。加水稀释成乳状液时，应保持原有的乳化性能和药效。

4. 乳油加水稀释成乳状液后，喷洒到作物上应有较好的湿润性、渗透性以及展着性，并能迅速发挥药效。

(四) 乳油在农药制剂中的地位

根据原药的性质、使用对象和使用时的要求，可以把农药加工成各种剂型，如粉剂、可湿性粉剂、乳油、颗粒剂、液剂、乳粉以及近年来发展的胶悬剂等。其中目前最常用的是可湿性粉剂，乳油和粉剂三种。后者有日渐减少的趋势。

粉剂是用农药原药和惰性填料按一定比例经混合、粉碎后，粉粒细度达到95%能通过200筛目，粉粒大小在100微米以下的一种细粉。粉剂的优点是使用方便，尤其适用于水源缺少地区。粉剂的缺点是在加工和使用过程中，由于粉尘飞扬，容易引起环境污染和影响人们的身体健康，另外粉剂的防治效果不如同种原药的乳油或可湿性粉剂好，所以粉剂不是一种发展的农药剂型。

可湿性粉剂是用农药原药，惰性填料和湿润剂按一定的

比例，经过多次混合，粉碎后，粉粒细度一般要求达到99.5%能通过200筛目，粉粒的大小在75微米以下的一种细粉。由于可湿性粉剂中含有湿润剂，在使用时加水即可配制成稳定的悬浮液，供喷雾使用。因此，对周围环境或工作人员都比较安全，防治效果比粉剂好，但不如乳油。

乳油加水稀释时，原药和溶剂在乳化剂的作用下，以极其微小的油珠均匀地分散在水中，形成稳定的乳状液。从乳状液的外观大致可以估计出油珠的大小，以便判断乳状液的好坏。

乳状液外观与油珠大小的关系

乳 状 液 外 观	油珠大小(微米)
透明蓝色萤光	<0.005
半透明蓝色萤光	$0.1\sim1$
乳 白 色	$1\sim50$

从上表可以看出，乳油加水稀释成乳剂后，原油的粒子远远小于粉剂和可湿性粉剂中原药的粒子。因此，施药时比较均匀。乳油的湿润性能一般高于可湿性粉剂，施药后容易在农作物、病菌和虫体上粘附和展着，并且容易渗透进它们的体内。受风雨的影响较小，可延长药效期。在加工和使用过程中不受粉尘的危害。根据原药在溶剂中的溶解性能，有些溶解性大的农药还可以按照需要制成高浓度的乳油，例如，80%敌敌畏乳油，就是80%敌敌畏加少量溶剂和乳化剂组成的一种透明的均相溶液，这样可以节约大量包装材料和运输费用。乳油不仅可以充分发挥药效，使用也较方便，加水稀释成乳状液后可用喷雾器或其它工具进行喷洒，所以说

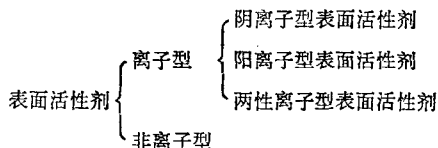
乳油在农药各种剂型中是较受欢迎的一种剂型。据统计，我国生产的农药原药，其中将近一半是加工成乳油。

颗粒剂、烟剂、液剂、胶悬剂等其它剂型，由于受到各种因素的限制，目前国内仅是个别农药品种有少量生产。

二、表面活性剂的分类

表面活性剂的分类有很多种方法，可以按照原料来源、合成方法、使用对象等方面分类，但是最常用和最方便的方法是按离子的类型分类。

所谓离子类型分类法，是指表面活性剂溶于水时，凡能电离生成离子的叫离子型表面活性剂；不能生成离子的叫非离子型表面活性剂。离子型表面活性剂按其生成的离子种类又分为阳离子型、阴离子型和两性离子型三种。



非离子型表面活性剂，在水中溶解而不产生电离。例如：烷基酚环氧乙烷加成物溶解于水中的情况如图 2 所示。

阴离子型表面活性剂溶于水时，其活性部分是阴离子，它带有负电荷。例如：烷基苯磺酸钠溶解于水中的情况如图 3 所示。

阳离子型表面活性剂溶于水时，其活性部分是阳离子，它带有正电荷。例如：烷基三甲基溴化铵溶解于水中情况如图 4 所示。

两性离子型表面活性剂(或两性表面活性剂)，是同时具有阴离子和阳离子，或同时具有非离子和阳离子，或非离子

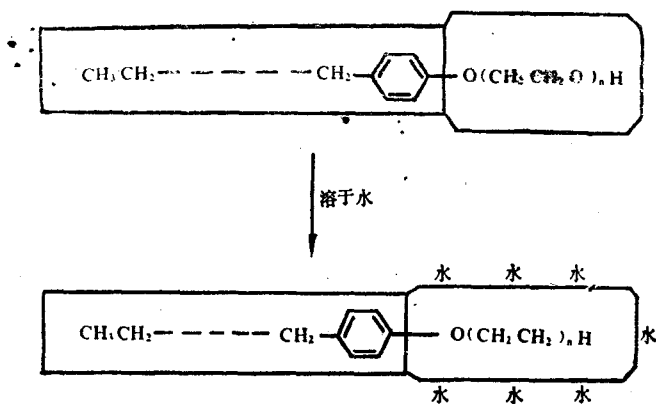


图 2 烷基酚环氧乙烷加成物溶于水示意图

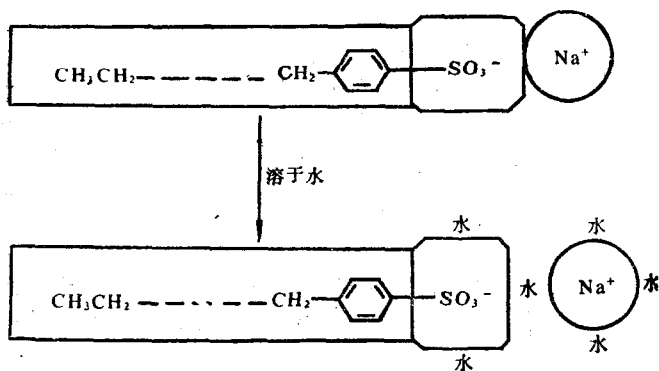


图 3 阴离子型表面活性剂溶于水时示意图

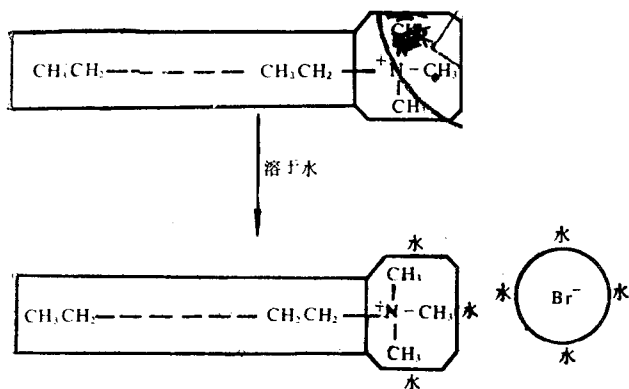


图 4 阳离子型表面活性剂溶于水时示意图

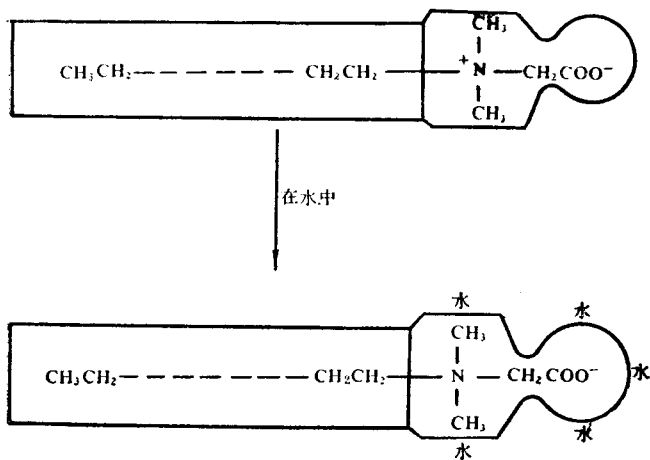


图 5 两性离子型表面活性剂在水中时示意图

和阴离子表面活性剂的总称。习惯上所说的两性表面活性剂是指阴、阳两种离子所组成的表面活性剂。两性离子型表面活性剂通常在酸性溶液中呈阳离子表面活性剂性质，而在碱性溶液中呈阴离子表面活性剂性质。

例如：由季铵盐型阳离子部分和羧酸盐型阴离子部分所组成的两性表面活性剂在水中的情况如图5所示。

这种按离子类型的分类方法有较多优点。因为每种离子型表面活性剂，都有一定的特性，所以只要弄清楚表面活性剂的离子类型，就可推测它的应用范围。

按照上述分类方法，表面活性剂可分为阴离子型、阳离子型、非离子型和两性离子型四大类型。

上述四种类型的表面活性剂中，目前用于农药乳化剂的主要是非离子型和阴离子型两类，阳离子型和两性离子型很少使用，因为这两种类型表面活性剂不仅成本高，乳化效率差，而且对某些农药有分解作用，对农作物容易引起药害。

如果从组成成分看，农用乳化剂大致可以分为两类。

1. 由同一类乳化剂单体组成。可以是一种非离子型或一种阴离子型乳化剂；也可以是两种或两种以上不同结构的非离子型乳化剂的混合物或是几种不同结构的阴离子型乳化剂的混合物。

2. 由两类不同性质的乳化剂单体组成。农药中最常用的是一种阴离子型或几种非离子型乳化剂的混合物或两种阴离子型乳化剂和几种非离子型乳化剂的混合物，即现在通常称为混配型乳化剂或复配型乳化剂。

如果按照使用对象分类，可以分为有机氯农药专用乳化剂和有机磷农药专用乳化剂等。

表面活性剂

