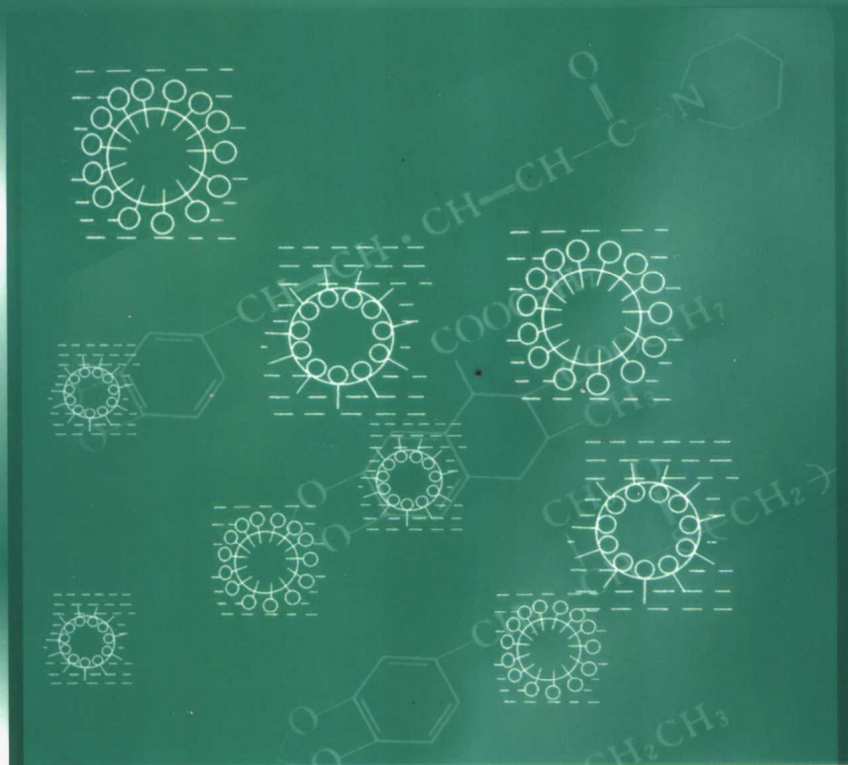


农药剂型加工丛书

第三版

农药助剂

邵维忠 主编



化学工业出版社

农药剂型加工丛书

第三版

农药助剂

邵维忠 主编

编写人员 王早骧 缪鑫才 印桂华

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

农药助剂/邵维忠主编. —3 版. —北京: 化学工业出版社, 2003. 5

(农药剂型加工丛书)

ISBN 7-5025-4422-4

I. 农… II. 邵… III. 农药助剂 IV. TQ450.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 030853 号

农药剂型加工丛书

第三版

农 药 助 剂

邵维忠 主编

编写人员 **王早骧** 缪鑫才 印桂华

责任编辑: 杨立新

文字编辑: 靳星瑞

责任校对: 陶燕华

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 28 字数 702 千字

2003 年 9 月第 3 版 2003 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4422-4/TQ·1713

定 价: 78.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

第三版前言

《农药剂型加工技术》(第二版)原名《农药加工丛书》,于1998年出版以来,对农药工业生产、科研教学起了积极作用,受到广大读者的欢迎。

本书是应读者的要求,在《农药剂型加工技术》中的“农药助剂篇”的基础上,加以修改,补充整理编写成《农药助剂》一书。

本书基本保持原有的结构,共十一章。从理论和实践上全面地介绍了农药助剂的基本概念、分类、制备、性能和应用技术。与前一版相比,本版更加突出了农药助剂的应用技术和实践经验。对农药助剂的制备技术作了较大的修改和变动,目的是突出应用技术,其它部分仅作了局部的修改和补充。为读者查阅方便,书末附有国内外农药助剂品种和农药剂型代码等。

本书可供从事农药行业工作的科研、生产应用和营销等技术人员以及有关大专院校师生参考,亦可供其它行业与表面活性剂应用技术有关的专业人员参考。

由于时间仓促,掌握的技术资料和信息量有限,有不妥之处或错误,恳望读者和有暇翻阅本书的专家批评指正。

邵维忠

2002年11月

目 录

第一章 概述	1
第一节 农药助剂与制剂加工和应用技术	1
一、农药助剂与制剂加工	1
二、农药助剂与农药应用技术	2
第二节 农药助剂的基本功能与分类	3
一、农药助剂的概念和基本功能	3
二、农药助剂的分类	3
第三节 农药表面活性剂结构和性能	4
一、农药助剂与表面活性剂	4
二、农药表面活性剂结构和性能	4
第四节 表面活性剂的亲水亲油平衡值 (HLB) 及其在农药助剂和制剂中的应用	16
一、表面活性剂 HLB 值的概念	16
二、表面活性剂 HLB 值和基本性能的关系	17
三、表面活性剂 HLB 值与应用性能的关系	17
四、表面活性剂 HLB 值的计算和测定	17
五、农药用表面活性剂或助剂系统的 HLB 值	21
六、HLB 值在农药助剂中的应用	24
第五节 表面活性剂的协同效应	25
参考文献	27
第二章 农药表面活性剂主要单体的合成	29
第一节 主要中间体	29
一、主要中间体的类型	29
二、主要中间体的合成	33
第二节 非离子型单体的合成	35
一、主要非离子型单体	35
二、主要非离子单体合成工艺	35
第三节 阴离子型单体的合成	45
一、主要阴离子型农药助剂单体	46
二、重要阴离子型单体的合成	47
第四节 高分子型单体及合成	51
一、高分子型助剂及主要单体	51
二、重要的高分子型助剂合成	53
第五节 阳离子型和两性离子型单体	62
一、阳离子型农药助剂单体	62

二、重要的阳离子型助剂	63
三、两性离子型农药助剂单体	65
参考文献	67
第三章 农药乳化剂及应用技术	71
第一节 农药乳化剂的性能要求和特性	71
一、农药乳化剂的作用	71
二、农药乳化剂的性能要求和特性	71
第二节 主要乳化剂单体及特性	72
一、主要非离子乳化剂品种	72
二、主要阴离子乳化剂品种	77
第三节 复配乳化剂和质量控制	79
一、作用	79
二、复配乳化剂分类和产品类型	79
三、单体乳化剂质量控制	85
四、复配乳化剂质量控制	95
第四节 配方设计与实验室技术	97
一、复配乳化剂的研究方法	97
二、乳油配方设计和组分选择	98
三、乳化剂配方设计与试验技术	99
四、试验技术中的测试条件	101
第五节 应用技术中应注意的问题	102
一、分层沉淀问题	102
二、流动性问题	103
三、低温和高温乳化剂	104
四、化学稳定性乳化剂	105
五、高浓度乳油用乳化剂	106
六、农药-化肥联用时的乳化剂	109
七、泛用型除草剂的乳化剂	112
八、含水乳油用乳化剂	114
第六节 乳化剂选择和配方中的计算机技术	117
一、乳化剂选择	117
二、乳化剂选择和乳油配方中的计算机技术	124
参考文献	132
第四章 农药分散剂及应用技术	135
第一节 农药分散剂的作用和性能要求	135
一、分散剂的作用	135
二、农药分散剂的基本性能要求	135
第二节 主要分散剂品种特性和质量控制	135
一、主要分散剂品种	135
二、分散剂特性和质量控制	137

第三节 配方设计与试验技术	144
一、可湿性粉剂配方设计和组分选择一般原则	144
二、配方设计	147
第四节 应用技术中应注意的问题	150
一、润湿剂用量	151
二、粒子大小的最佳范围	151
三、关于好的润湿性和低悬浮率场合	153
四、性能测定时间	153
第五节 分散剂选择和可湿性粉剂开发中计算机技术	154
一、分散剂的选择原则	154
二、农药制剂可湿性粉剂 (WP) 开发中计算机应用技术	155
参考文献	160
第五章 润湿剂和渗透剂	162
第一节 农药润湿剂渗透剂的性能要求和作用	162
一、农药润湿剂渗透剂的定义和作用	162
二、农药润湿剂渗透剂的结构与性能要求	162
第二节 主要品种和质量控制	167
一、农药润湿剂渗透剂主要品种	167
二、农药润湿剂渗透剂质量控制	176
第三节 农药润湿剂渗透剂应用技术	176
一、农药可湿性粉剂	176
二、农药水剂和溶液剂加工	180
三、农药应用技术中的润湿剂和渗透剂	181
参考文献	183
第六章 农药溶剂和助溶剂	185
第一节 农药溶剂的性能要求和作用	185
一、农药溶剂的作用	185
二、农药溶剂的基本性能要求	185
第二节 主要农药溶剂品种及特性	186
一、溶剂主要品种	186
二、几类重要溶剂品种开发及相关性能	187
第三节 农药溶剂和助溶剂应用技术	193
一、乳油溶剂及助溶剂	193
二、超低容量 ULV 溶剂	196
三、制剂改性和特种用途溶剂	200
参考文献	203
第七章 悬浮剂助剂及应用技术	205
第一节 农药悬浮剂和对助剂性能要求	205
一、农药悬浮剂	205
二、对助剂性能要求	206

第二节 水基性悬浮剂助剂及应用	207
一、一般水基性悬浮剂助剂及应用	207
二、乳状液型悬浮剂助剂及其应用	226
三、国内研制的水基性悬浮剂及助剂	233
四、几种农药水基性悬浮剂配方实例	235
第三节 油悬浮剂助剂及应用	237
一、油悬剂助剂和应用技术	237
二、油悬剂中应用实例	238
第四节 水分散粒剂 (WG) 和干胶悬剂 (DF) 助剂及应用	240
一、水分散粒剂 (WG) 和干胶悬剂 (DF) 开发	240
二、水分散粒剂 (WG) 和干胶悬剂 (DF) 助剂及应用	241
三、水分散粒剂 (WG) 助剂应用配方实例	244
参考文献	248
第八章 喷雾助剂及应用技术	250
第一节 农药喷雾助剂作用和分类	250
一、农药喷雾助剂及其作用	250
二、喷雾助剂分类和选择原则	250
第二节 农药展着剂及应用	251
一、概况和基本性能要求	251
二、展着剂分类、组成和活性组分	252
三、展着剂配方设计	256
四、展着剂应用技术	262
第三节 防漂移剂及应用	266
一、防漂移剂及作用	266
二、喷雾防漂移剂	267
三、固体制剂加工用防尘剂	271
第四节 消泡剂和抗泡剂	274
一、概况、作用和分类	274
二、农药抗泡剂消泡剂组成和应用	275
第五节 掺合剂及应用	276
一、定义、作用和分类	276
二、掺合剂组成及有效成分	277
三、农药-液体化肥复合制剂用掺合剂	279
四、掺合剂研究新进展	285
五、掺合剂应用技术和相容性试验	287
参考文献	294
第九章 稳定剂和增效剂	297
第一节 农药稳定剂	297
一、农药稳定剂的概念和作用	297
二、影响农药稳定性的因素	297

三、稳定剂的稳定化机理	299
四、稳定剂品种和应用	299
五、应用技术	308
第二节 农药增效剂	312
一、农药增效作用和增效剂概念	312
二、农药增效剂分类和主要品种	313
第三节 其它农药助剂	317
一、发泡剂及泡沫喷雾技术	317
二、静电喷雾技术、制剂和助剂	321
参考文献	326
第十章 农药助剂的生物学	330
第一节 农药表面活性剂的生物活性	330
第二节 农药助剂的毒性和毒理	331
第三节 农药表面活性剂的生物降解及对环境生态的影响	337
参考文献	338
第十一章 农药助剂展望	340
第一节 乳化剂	340
一、乳化剂新品种	340
二、乳化剂研究动向和特点	342
第二节 分散剂	346
第三节 润湿剂和渗透剂	347
第四节 展着剂和喷雾助剂	349
第五节 悬浮剂助剂	352
一、水悬剂 (SC) 及其助剂	353
二、浓乳剂及其助剂	355
三、微乳剂及其助剂	357
四、悬乳剂及其助剂	360
五、油悬剂 (OF) 及其助剂	361
六、分散性粒剂 (DG) 及助剂	364
第六节 农药溶剂和液态载体研究	367
参考文献	367
附录一 国外主要农药助剂分类	376
附录二 中国农药助剂的主要品种及产品	425
一、中国农药乳化剂主要品种	425
二、国产农药分散剂、润湿剂、渗透剂、展着剂、喷雾助剂及悬浮剂助剂	427
附录三 国产农药乳化剂型号及主要应用农药品种	431
附录四	435
一、关于中国农药剂型名称及代码的建议	435
二、其它符号、代号及意义	438
附录五 常用非法定单位的换算	439

第一章 概 述

第一节 农药助剂与制剂加工和应用技术

一、农药助剂与制剂加工

农药助剂 (pesticide adjuvants) 是农药加工制剂和应用中使用的除农药有效成分以外的其它辅助物的总称。主要有配方助剂 (formulants) 和喷雾助剂 (spray additives) 两大类, 统称农药助剂^[25]。

农药助剂是伴随农药制剂加工和应用发展起来的。众所周知, 除极少数农药品种可直接施用原药 (油) 外, 绝大多数农药原药都必须经过加工制成适合不同场合应用的商品形态, 即农药制剂 (formulation), 才有实用价值。实际上用户使用的农药产品正是这种农药制剂。目前全世界生产的农药品种达 1000 种以上, 据不完全统计, 市场上销售应用的农药制剂超过万种, 年产有效物 100% 计 200 多万吨。所谓农药制剂, 是农药原药和助剂按规定配方组成经加工而制成的产品。通常把不同形态和特性分类的制剂统称为剂型 (form of pesticide formulation)。目前主要有液态和固态两大类, 如乳油、液剂、悬浮剂、粉剂、可湿性粉剂、粒剂等 10 余种。目前最基本的有乳油、可湿性粉剂、粒剂和悬浮剂。

表 1-1 是目前农药的加工剂型分类^[1]。表 1-2 列出了目前农药加工的主要剂型和所需助剂类型^[2]。每种剂型产品都有它所必要的性能项目和技术指标, 而这些必要的性能, 一旦农药品种确定之后就是通过配方组成中的助剂以及应用中添加的助剂来提供保证的。表 1-3 为七种常用剂型的必要性能和助剂保证作用, 详细说明了这一点。

表 1-1 农药及加工剂型^[1,2]

类 型	剂 型 名 称
水稀释的制剂	乳油、水溶性液剂、水悬剂、浓乳剂、微乳液、微胶囊剂、乳粉、可溶性粉剂、可湿性粉剂、可溶性或水分散粒剂、干胶悬剂
有机溶剂稀释的制剂	溶液剂、油悬剂
直接施用的制剂	油剂、超低容量剂、静电喷雾制剂、粉剂、粒剂、片剂、丸剂、水面飘浮剂
种子处理用制剂	粉剂、可湿性粉剂、粒剂、拌种用悬浮剂、糊剂、种子包衣剂、溶液
特殊用途的制剂	气雾剂、雾剂、气化剂、压缩气体 (熏蒸用) 膏剂、药漆、涂抹剂、家畜泼浇剂、高浓度母粉、烟剂
兽药	毒饵母粉或母液毒饵

表 1-2 农药加工剂型与助剂^[1]

剂 型	所 需 助 剂 类 型
粉剂	填料、稳定剂、抗结块剂、防漂移剂、防静电剂、警戒色素
可湿性粉剂	填料、湿润剂、分散剂、渗透剂、稳定剂、消泡剂、展着剂、警戒色素、喷雾助剂
乳油	溶剂、助溶剂、乳化剂、分散剂、稳定剂、消泡剂、展着剂、警戒色素、增效剂、喷雾助剂
颗粒剂	载体 (填料)、胶黏剂、稳定剂、分散剂、湿润剂、包衣剂、警戒色素、崩解剂
悬浮剂	填料、液体介质、分散剂、湿润剂、乳化剂、渗透剂、黏度调节剂 (增黏剂)、酸度调节剂、抗凝剂、稳定剂、抗冻剂、防腐剂、色素、喷雾助剂

剂 型	所 需 助 剂 类 型
微胶囊剂	溶剂、填料、乳化剂、湿润剂、分散剂、稳定剂、囊膜成型物质(高分子单体、聚合引发剂)
超低容量剂	溶剂、助溶剂、乳化剂、分散剂、湿润剂、展着剂、防漂移剂、药害减轻剂、警戒色素
片剂、丸剂	填料、胶黏剂、湿润剂、展着剂、稳定剂、警戒色素
毒饵母粉	饵料、胶黏剂、防腐剂、引诱剂、警戒色素
气雾剂	溶剂、喷射剂、乳化剂、芳香剂
烟剂	燃料、助燃剂、发烟剂、燃烧温度控制剂

表 1-3 农药制剂的必要性能和助剂保证作用

项 目	编 号											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
必要性能	细度	均匀度	乳化分散性	分散液稳定性	冷稳定性	热展着黏着性	掺合性	喷雾(吐粉)性	假密度	黏度	硬度	崩解性
粉剂	○	○			○			○	○			
可湿性粉剂	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
乳油			○	○	○○	○	○	○		○		
颗粒剂	○	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○
超低容量剂			○	○	○○	○	○	○		○		
悬浮剂	○	○	○	○	○○	○	○	○		○	○	○
溶液剂				○	○○	○	○	○		○		
实用性能	药效	○	○	○	○○	○	○	○				
	施用			○			○	○		○	○	○
	贮存				○○					○		
	包装运输									○	○	○

二、农药助剂与农药应用技术

人们早就发现,药效和助剂关系极为密切。这里特别指配方助剂以外的助剂,主要以喷雾助剂为代表。它们通常配套的理由是制剂加工时未找到合适的助剂,或加工时不便采用而又需要的助剂,制剂施用性能需要的助剂。例如某些类型的除草剂或植物生长调节剂如草甘膦、调节膦、2,4-滴胺盐、茅草枯、麦草畏、毒莠定等,在20世纪70年代制剂应用时,美国政府出版的《植保指南》明确规定必须使用配套助剂。主要是湿润剂、渗透剂和展着剂^[7]。

使用配套助剂,能明显提高药效已有大量研究报道。表1-4是个很好的实例。

表 1-4 表面活性剂对调节膦活性的影响^[5] (1979)

抑制性能	鲜重/g	调节膦对菜豆的生长抑制		质量分数%
表面活性剂(助剂)		%生长点死亡数/个		
农乳100号	2.0	77.0	2	16.7
吐温80	2.5	72.1	1	8.3
渗透剂TX	0.5	94.2	5	41.7
对照	8.7	0	0	0

杀虫剂马拉硫磷喷液中,添加展着剂 triton CS7 Malti Film 和 Regulacid,能将72h黑皮蠹的死亡率从单用马拉硫磷(0.1%浓度)6%提高到83%~93%,助剂效果非常明显^[8]。用内吸杀菌剂苯菌灵可湿性粉剂防治苹果黑星病时,添加1%喷洒油展着剂,有效用量0.28kg/ha,不加助剂(对照)只有用量增至0.63kg/ha才能达到同等防效。用药量差2

倍多^[2]。

农药中加入助剂能满足某些应用技术的特殊要求。例如低容量和超低容量 (ULV) 喷雾技术中加入制剂溶剂和药害减轻剂; 发泡喷雾技术中加入起泡剂和稳泡剂; 静电喷雾技术中加入可控雾滴直径用的溶剂及系统抗静电; 农药与液体化肥联用时对桶混掺合剂等都有特殊要求。

还有为保证农药施用安全的助剂, 比如抗蒸腾剂或防漂移剂的正确选用, 可减少喷雾药液随风 (气流) 漂移, 防止或减轻对邻近敏感作物、房屋、汽车、机械等的损害。又如特殊的臭味拒食助剂以及特种色料, 对防误服中毒都有预警效果。

正因为农药应用技术与农药助剂这种密切关系, 农药喷雾助剂等在最近 20 年来发展得很快, 尤其是在美国、日本等国家。

第二节 农药助剂的基本功能与分类

一、农药助剂的概念和基本功能

根据前述农药助剂定义, 至少应包括两个基本含义。其一, 在农药剂型配方设计和生产中, 除了原药有效成分之外, 还包括在配方组成中的所有其它组分, 不管这些组分是否保留在最终产品之中。即是说, 广义的配方助剂, 可以包括制剂加工工艺所需的辅助材料, 如润滑剂、防尘剂、抗静电剂等。其二, 用户使用农药制剂时, 为满足各种应用技术条件及安全需要添加的其它辅助材料。目前主要是各类喷雾施药用的喷雾助剂。习惯上, 暂不包括常用的稀释剂水以及某些除草剂配套用的安全剂或解毒剂。

对农药助剂的概念至今各国很不统一, 国际化学农药组织和各国机构也未作明确定义和规定。因此对农药助剂专业范围和基本功能也尚未统一认识。联合国出版的《发展中国家农药工业生产和剂型》^[6]一书, 把配方助剂分为减活化剂、干润滑剂、胶体保护剂、黏合剂、抑泡剂和抗尘剂; 而把固体载体、溶剂和表面活性剂不列入在内而另加叙述, 显然欠妥。根据我们的工作, 农药助剂的正确含意有四大基本类型。

(1) 农药有效成分的分散 包括分散剂、乳化剂、溶剂、稀释剂、填料和 (或) 载体等。

(2) 有助于处理对象接触和 (或) 吸收农药 包括润湿剂、渗透剂和展着剂等。

(3) 有助于发挥延长和 (或) 增强药效 包括稳定剂、控制释放助剂和增效剂等。

(4) 增进安全和方便 包括防漂移剂、防尘剂、药害减轻剂、消泡剂、起泡剂和警戒色素等。

随着农药新剂型和应用技术的需要, 促进了农药助剂科学的发展。新型助剂的开发和应用使助剂概念不断扩大和更新。例如 20 世纪 80 年代农药悬浮剂的大发展引入了专用助剂触变剂 (thixotropic agent)、增黏 (稠) 剂 (thickener)。

二、农药助剂的分类

如前所述, 农药助剂种类繁多, 至今也无统一的国际命名原则和分类法。上述功能分类目前比较实用。也有人建议分为供加工制剂用, 以使用、贮存运输以及提高药效减少残毒为目的四种^[9]。从毒理和环保观念, 不久前美国环保局 (EPA) 将目前用的约 1200 余种助剂, 原来称为惰性物质, 分为四类加以管理^[10]。第一类, 高毒性化学品 (57 种)。第二类, 应重点进行试验并补充一些资料 (62 种)。第三类, 拟在以后进行复查 (800 种)。第四类, 目前

认为问题不大的（300种）。我们特别推荐农药助剂的表面活性剂分类法。将现有助剂分为表面活性剂（包括天然的和合成的）和非表面活性剂两大类。因为目前主要的农药助剂类型中，相当大部分是属表面活性剂或者以表面活性剂为基础的复合物。第二是表面活性剂分类法在实用上和理论上都有较成熟的基础，在理解和阐明助剂的作用机理、内在联系以及指导新型助剂开发都有现实意义。按此分类法，属于或基本属于表面活性剂类的农药助剂有：分散剂、乳化剂、润湿剂、渗透剂、展着剂、黏着剂、掺合剂、防漂移剂、发泡剂、消泡剂、增黏剂、触变剂、稳定剂、抗凝聚剂等。属于或基本属于非表面活性剂类的农药助剂有：稀释剂、溶剂、助溶剂、载体、填料、防静电剂、抗结块剂、药害减轻剂、抗冻剂、pH调节剂、推进剂和增效剂等。本篇着重讨论前一类表面活性剂助剂。后一类根据分工只选择性地加以介绍。

第三节 农药表面活性剂结构和性能

一、农药助剂与表面活性剂

农药助剂中最主要几大类几乎都是典型表面活性剂或者是以它们为基础的复配物。即是说，在农药助剂中农用表面活性剂占有特殊地位。一般指助剂有效成分即所含表面活性剂。现市售农药乳化剂，含有50%~100%乳化剂单体。这些乳化剂单体皆为农用表面活性剂，其余为溶剂等其它助剂组分。农药乳化剂的功能主要由这些乳化剂提供。它们是决定性能和用途的关键组分。其它农药助剂如分散剂、润湿剂、渗透剂、展着剂和悬浮助剂等，也有类似情形。

事实上，农用表面活性剂是表面活性剂重要应用部门之一。据“八五”调研报告，国产表面活性剂应用领域及所占比例如下（1988年）^[13]

应用领域	数量/t	所占比率/%	应用领域	数量/t	所占比率/%
纺织染整	21278.82	26.08	农药乳化剂	8004.00	9.8
石油工业	20351.85	24.95	化学工业	8893.70	10.90
公共事业	12472.62	18.29	其它	7871.47	9.98

当然，将其它农药用表面活性剂（分散剂、润湿剂、展着剂等）计算在内所占比例更高。这个比例相当目前农用表面活性剂占世界工业表面活性剂比例4%~5%的两倍左右。

表面活性剂（surface active agent，或 surfactant，简写 SAA）是为数很大的一类化合物。1976 年登记注册 3180 种产品，近 2000 种有标准红外谱图^[14]。1992 年世界 SAA 总产量，消费量为 $781.4 \times 10^4 \text{ t}$ ，预测 2002 年可达 $1032.5 \times 10^4 \text{ t}$ ^[11]。由于 SAA 特殊化学结构，使它具有一系列物理化学、胶体化学和界面化学性质及派生性质。因而，在人类生产和生活的各个领域，几乎没有一个行业部门是完全不用 SAA 的。

二、农药表面活性剂结构和性能

农药 SAA 结构，用常规 SAA 分子结构表示法如图 1-1 所示。

现已查明 SAA 可由各种亲油基团和亲水基团构成。表 1-5 列出了农药 SAA 的主要亲油基团和亲水基团。随着 SAA 科学的进步，不断有新基团加入。这里要指出的是，目前农药用 SAA 的大部分亲油基团和亲水基团都需合成，专用性较强，这是农药助剂形成一门应用技术科学分枝的重要原因。

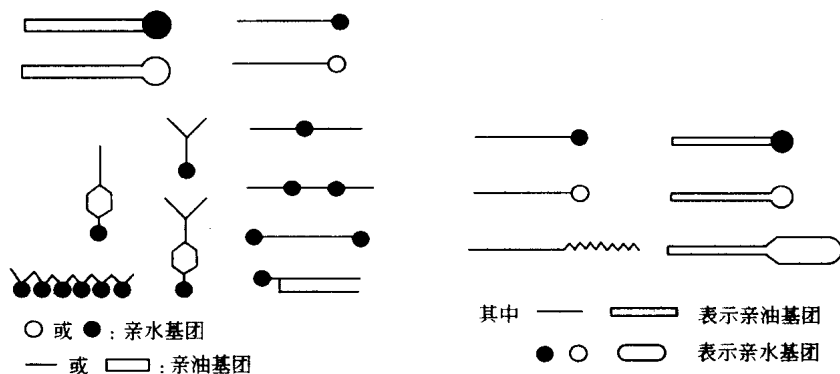
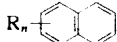
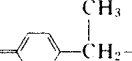
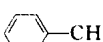
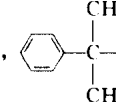
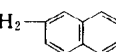
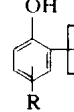
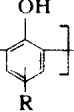
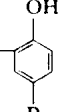
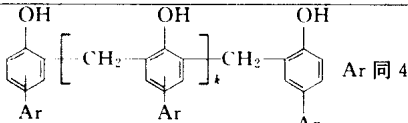


图 1-1 表面活性剂分子结构示意图

表 1-5 农药用表面活性剂的亲油和亲水基团

亲油基团及结构式例	亲水基团及结构式例
1 石蜡烃 $\text{---CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{---}$	磺酸基 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---S---O---} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
2 烷基芳基 $\text{R}_n\text{---}$  $\text{R}_n\text{---}$ 	硫酸基 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---O---S---O---} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
3 烷基酚基 R---  ---O---	
4 芳烷基酚基 Ar---  ---O--- Ar---  $\text{---CH}_2\text{---}$,  $\text{---CH}_2\text{---}$,  ---C--- 等 CH_3 CH_3	磷酸基 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---P---O---} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---P---O---} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
5 脂肪酸基 R---COO---	羧酸基 ---COO---
6 脂肪醇基 R---O---	羟基 ---OH
7 脂肪酰胺基 R---CONH---	聚氧乙烯醚链
8 丁二酸烷基酯基 $\begin{array}{c} \text{ROOC---CH---} \\ \\ \text{ROOC---CH}_2 \end{array}$	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{O---}$
9 多元醇基 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---O---} \\ \\ \text{CH---O---} \\ \\ \text{CH}_2\text{---O---} \end{array}$, 山梨醇基等	
10 聚氧丙烯醚链 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH---CH}_2\text{---O---} \end{array}$	
11 萘甲醛缩合物  $\text{---[CH}_2\text{---}$  $\text{---]}_s\text{---CH}_2\text{---}$ 	
12 烷基酚甲醛缩合物  $\text{---[CH}_2\text{---}$  $\text{---]}_s\text{---CH}_2\text{---}$ 	

亲油基团及结构式例	亲水基团及结构式例
13. 芳烷基酚甲醛缩合物 	14. 天然高分子、木质素

根据有机化学结构理论，化合物的结构决定性质，SAA（包括农药 SAA 在内）独特的两亲分子结构决定了它们基本特性。

① 在液体界面上选择吸附，分子取向，定向排列在界面上。② 在临界胶束浓度 (CMC) 后形成胶束 (micell)。现有 SAA 溶液大量试验研究表明，SAA 是只在溶液中才表现特性的化合物，分子中的极性键即亲水基使 SAA 能溶于水，而疏水链，亲油基使 SAA 疏水。结果，使 SAA 在水溶液表面吸附和在溶液内部分子聚集缔合形成胶束，如图 1-2 所示。

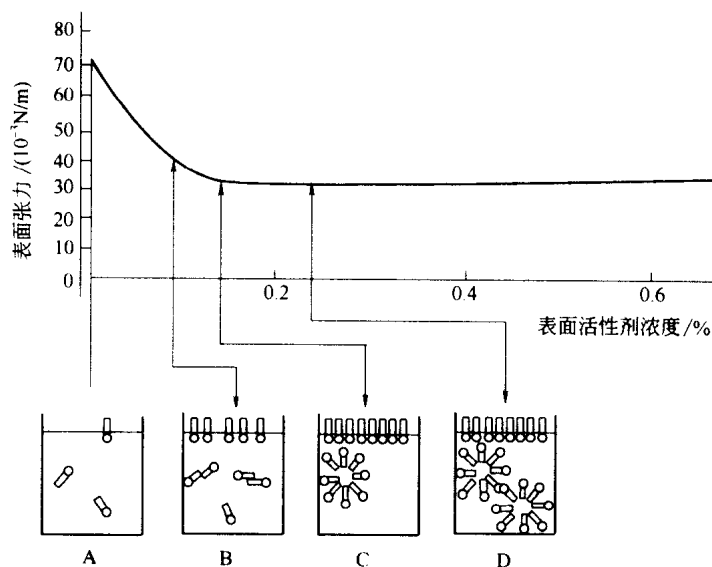


图 1-2 SAA 的表面吸附和胶束形成^[12]

SAA 在水溶液中分子一定要在表（界）面上吸附并定向排列的根源在于 SAA 分子在溶液表面和溶液内部所受力不同。在内部时所受各方面力（吸引力和内聚力）是均等的，而在表面 SAA 分子受到液体内部引力（水分子对 SAA 亲水基的引力）和空气分子的引力，前者比后者大得多，而 SAA 的亲油基与水分子之间只有斥力无吸引力，使亲油基呈卷曲构象，把 SAA 分子推向表面。现有确实的证据表明，当 SAA 分子数量足够多时就能在液体表面形成单分子膜层。这就是 SAA 在溶液中的定向吸附。结果，大部分，甚至绝大部分界面被 SAA 所取代。显然，分子间互相作用力愈大，则表面张力 γ 愈高。 γ 物理意义是创造单位新表面所需的功。水分子间相互作用力大，水的 γ 值也高（25℃，72mN·m⁻¹）。SAA 亲油基分子间相互作用力小， γ 值较低，如 C₈H₁₈ γ 为约 22mN·m⁻¹，C₁₄H₃₀ γ 约 27mN·m⁻¹^[12]。因此 SAA 溶液中创造单位新表面所需的功（ γ ）就大大降低。这就是 SAA 能显著降低溶液 γ 的原因。SAA 在表面吸附量愈多（增加浓度），则降低 γ 也愈大，直到表面几乎完全

被吸附的 SAA 分子所覆盖为止, γ 便降到最低限度。随 SAA 化学结构变化, 降低 γ 的效果和能达到的最低限度也会不同。一般情况下 0.1% ~ 1% SAA 水溶液其 γ 可降至 30 ~ 40mN · m⁻¹。

在两种互不相溶的液体如油和水液/液界面上, SAA 也同样会发生上述定向吸附现象。而且其亲油基和亲水基分别都得到了更好的定向吸引力条件。亲水基向水相, 亲油基向油相。所以 SAA 分子定向吸附作用更为显著, 降低 γ (表面张力) 效果更易观察。

在农药助剂研制开发应用中, 如润湿剂、渗透剂、展着剂等, 降低 γ 效率和速度十分重要。而对农药乳化剂、分散剂、可溶化剂等, 降低表面张力更加需要。它不仅涉及形成分散体的性能, 而且还与形成分散体难易程度、快慢有密切关系。

SAA 溶液中胶束的形成及性能研究已进行许多年, 研究表明不论 SAA 种类和结构如何, 其水溶液 γ 都随浓度增加很快降低。开始快, 当继续增加 SAA 浓度时, γ 降低速度明显减慢, 并逐步趋于恒定值。研究此时溶液的其它许多物化性能, 都发现了这些物化参数与浓度关系有类似 γ 变化特性曲线。我们把 SAA 溶液的这一特定浓度范围, 称为 SAA 的临界胶束浓度 (critical micelle concentration, 简写 CMC)。即 SAA 溶液在特定条件下, 溶液的若干物化性质、电学性质都发生突变时的浓度值。显然, SAA 类型不同, 试验条件不同, 这个 CMC 都不同, 但都有一个确定的数值范围。研究表明, 不同测试法所得的 SAA CMC 是十分一致的。图 1-3 是测定十二烷基硫酸钠水溶液得到的结果。现已证明, CMC 值是 SAA 溶液表面形成单分子膜达到饱和状态的特征数值。胶束开始形成时, 最初只有少数 SAA 分子, 随着浓度增加, 这种胶束缔合体便长大, 增加到几十个甚至上百个分子, 形成各种结构形态的胶束。这些胶束形态与 SAA 种类、浓度、介质和其它条件有关。SAA CMC 是一个非常重要的特征数, 达到 CMC 后, SAA 形成胶束便对许多物质具有乳化、分散、可溶化 (增溶) 作用。这时农药 SAA 能体现助剂功能, 发挥 SAA 效果。SAA 所有已知性质和用途, 都与 CMC 值直接或间接有关。农药助剂应用时, 都必须使浓度高于 SAA CMC 浓度才能实现预期效果。农药 SAA 的 CMC 和常规 SAA CMC 一样, 一般较低, 而在助剂实际应用中, 表面活性剂助剂用量总是超过其 CMC 值, 才能达到预期的效果。见表 1-6。

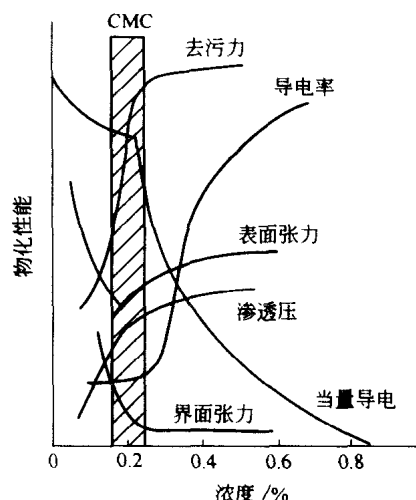


图 1-3 十二烷基硫酸钠水溶液物化性质曲线

表 1-6 农药用 SAA 主要作用和用途^[5]

润湿、渗透	润湿剂、渗透剂、各种喷雾助剂
分散	分散剂、悬浮剂助剂
乳化	乳化剂、可溶化剂、分散剂
起泡、消泡	起泡剂、消泡剂、抗泡剂
增溶	可溶化剂、乳化剂

这些都是与农药助剂有关的基本应用性能, 分述如下。

1. 润湿、渗透作用

化学农药加工和使用中需要助剂起润湿、渗透作用的情况不少。主要包括①农药制剂加

工如可湿性粉剂、可溶性粉剂、固体乳剂、水悬剂、油悬剂、干悬浮剂和水分散性粒剂；②固体制剂以液体形式施用；③农药喷雾液的施用对象是重蜡质作物叶面，杂草、害虫体，等等。

通常，人们称固体表面被液体覆盖的过程为润湿。表面活性剂的润湿作用是指其溶液以固-液界面代替被处理对象表面原来的固-气界面的过程。取代的推动力是表面活性剂降低了表（界）面张力的结果。因此，表面活性剂溶液的润湿能力除自身结构因素外，与固-液界面的界面张力有关。界面张力小，即界面张力降低愈多，固体表面愈易被润湿。从某种意义上，表面活性剂降低界面张力的能力，可以润湿程度快慢得到反映。

关于液体润湿固体表面的能力，除农药工业外还有诸如纺织、纤维、印染、涂料、化妆品、矿业、建筑、造纸、感光材料等部门都非常关心。从物理化学角度，固体表面被润湿的难易程度，通常取决于三种作用力，如图 1-4 所示。 σ_1 ——固体表面张力，它的作用是力图缩小固体表面积，增加固/液界面面积； $\sigma_{1,2}$ ——固体和液体间的界面张力，它的作用与 σ_1 相反，力图使固/液界面间的面积缩小； σ_2 ——液体表面张力，它的作用是力图使液体表面积尽量缩小。

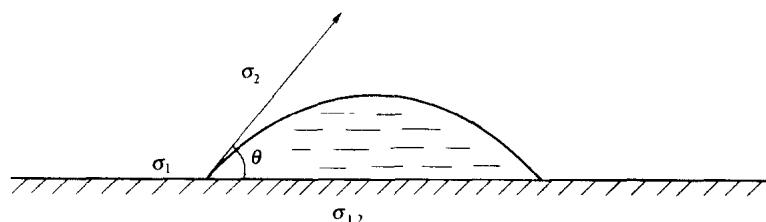


图 1-4 液滴在固体表面上受力的状态

当液滴稳定下来，液体和固体间的这几种作用力达到平衡。

$$\sigma_1 = \sigma_2 \cos \theta + \sigma_{1,2}$$

式中， θ 称为液体在固体表面上的接触角。接触角 θ 愈小，表示该固体表面易被润湿，换言之，对给定固体表面，则表示该表面活性剂溶液的润湿能力好。

从能量观点，润湿乃是固体表面吸附的气体分子被液体分子取代的现象。这种取代过程总是伴随着体系的自由能降低。因此，严格地讲，凡是液固两相接触后，体系的自由能降低即为润湿。药液在被处理对象（作物或害虫）体表上展布，取代其表面上的气体分子，正是药液润湿作用的表现。这种药液的润湿作用通常是通过药液中助剂的润湿作用来完成的。如果药液中缺少这种助剂作用，就无法润湿被处理对象，很难保证药效充分发挥。假如是没有适当润湿剂的可湿性粉剂，在用水稀释时就很难润湿，往往会浮在水面。因为水的表面张力足以支持这些粉粒浮漂在水面上。这种可湿性粉剂不是好的制剂。影响表面活性剂润湿或渗透作用的因素较多，例如表面活性剂的结构，一般说来，分子量小的比分子量大的润湿性好，亲油基带支链的比不带支链的好，亲水基位置在靠近亲油基中间的比在靠近末端的好。除以上情况外，表面活性剂在液体中的浓度，液体本身的温度、黏度、液体中电解质的多少以及被润湿的固体表面的粗糙程度等都对表面活性剂的润湿和渗透有影响。

通过电子显微镜可以清楚地看到许多作物叶茎表面、害虫体表常有一层疏水性很强的蜡质层，水很难润湿。而且大多数化学农药本身难溶或不溶于水。所以农药加工和应用中有必