

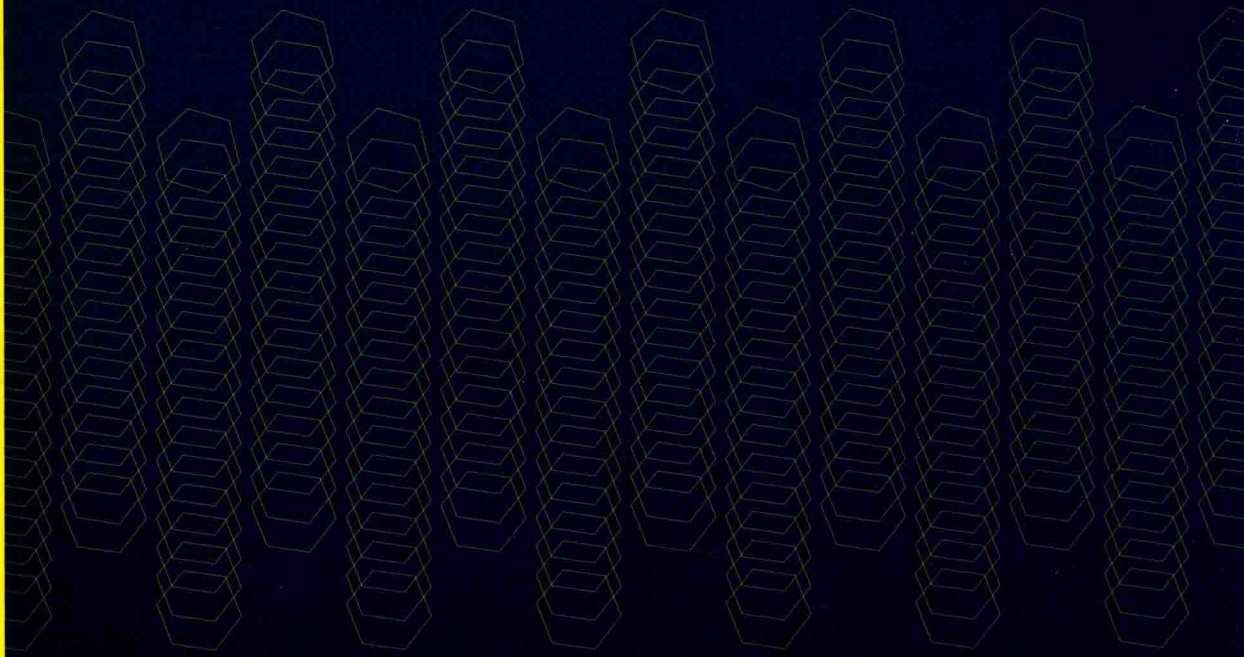
▶ 现代农药剂型加工技术丛书 ◀

农药助剂

张小军 刘广文 主编

冯建国 副主编

Pesticide Additives



化学工业出版社

非外借

现代农药剂型加工技术丛书

农药助剂

张小军 刘广文 主编

冯建国 副主编

Pesticide Additives



化学工业出版社

· 北京 ·

作为《现代农药剂型加工技术丛书》分册之一，本书概述了农药助剂的相关知识与技术，详细介绍了表面活性剂在农药制剂中的应用，农药乳化剂，农药润湿剂和渗透剂，农药分散剂，农药稳定剂与增稠剂，农药崩解剂与助悬浮剂，农药种衣剂用成膜剂，农药特种助剂，喷雾助剂，有机硅助剂，农药填料与载体，环保型溶剂与助溶剂等助剂及其相应的应用技术。另外，还简述了农药助剂管理及禁限用相关现状。本书着重对农药制剂中使用的助剂进行了分类整理，并将近几年的信息做了相应补充，从理论、合成、应用等角度进行了较为详细的阐述，并列举了部分实例，对于初入行业的技术人员及长期从事农药剂型及制剂研究的人员定有所帮助。

本书可供广大农药助剂、农药制剂、推广应用等研发及生产人员使用，也可作为大专院校及研究单位相关人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

农药助剂 / 张小军, 刘广文主编. —北京: 化学工业出版社, 2018. 1

(现代农药剂型加工技术丛书)

ISBN 978-7-122-30866-5

I. ①农… II. ①张… ②刘… III. ①农药助剂
IV. ① TQ450.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 263515 号

责任编辑: 刘 军 张 艳
责任校对: 宋 夏

文字编辑: 向 东
装帧设计: 关 飞

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 装: 中煤 (北京) 印务有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 21½ 字数 508 千字 2018 年 3 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: 138.00 元

版权所有 违者必究

《现代农药剂型加工技术丛书》

编审委员会

主任：刘广文

副主任：徐妍 张小军

委员：（按姓氏汉语拼音排序）

- | | |
|-----|-----------------|
| 杜凤沛 | 中国农业大学 |
| 冯建国 | 扬州大学 |
| 冯俊涛 | 西北农林科技大学 |
| 刘广文 | 沈阳化工研究院有限公司 |
| 马超 | 北京中保绿农业科技集团有限公司 |
| 马志卿 | 西北农林科技大学 |
| 齐武 | 南京众农工业技术有限公司 |
| 秦敦忠 | 江苏擎宇化工科技有限公司 |
| 司马铃 | 江苏金旺包装机械科技有限公司 |
| 王险峰 | 黑龙江省农垦总局植保站 |
| 吴学民 | 中国农业大学 |
| 徐妍 | 北京明德立达农业科技有限公司 |
| 张伟汉 | 海利尔药业集团股份有限公司 |
| 张小军 | 中农立华生物科技股份有限公司 |

本书编写人员名单

主 编：张小军 刘广文

副 主 编：冯建国

编写人员：（按姓名汉语拼音排序）

丑靖宇 沈阳中化农药化工研发有限公司

杜凤沛 中国农业大学

冯建国 扬州大学

何凤琦 迈图高新材料集团

李彦飞 中农立华生物科技股份有限公司

李 洋 沈阳中化农药化工研发有限公司

梁 彬 南京捷润科技有限公司

龙 勇 迈图高新材料集团

秦敦忠 江苏擎宇化工科技有限公司

孙 俊 沈阳中化农药化工研发有限公司

汪云强 永农生物科学有限公司

王险峰 黑龙江省农垦总局植保站

张登科 浙江禾田化工有限公司

张小军 中农立华生物科技股份有限公司

序

农药是人类防治农林病、虫、草、鼠害，以及仓储病和病媒害虫的重要物质，现在已广泛应用于农业生产的产前至产后的全过程，是必备的农业生产资料，也为人类的生存提供了重要保证。

农药通常是化学合成的产物，合成生产出来的农药的有效成分称为原药。原药为固体的称为原粉，为液体的称为原油。

由于多数农药原药不溶或微溶于水，不进行加工就难以均匀地展布和黏附于农作物、杂草或害虫表面。同时，要把少量药剂均匀地分布到广大的农田上，不进行很好地加工就难以均匀喷洒。各种农作物、害虫、杂草表面都有一层蜡质层，表面张力较低，绝大多数农药又缺乏展着或黏附性能，若直接喷洒原药，不仅不能发挥药效，而且十分容易产生药害，所以通常原药是不能直接使用的，必须通过加工改变原药的物理及物理化学性能，以满足实际使用时的各种要求。

把原药制成可以使用的农药形式的工艺过程称为农药加工。加工后的农药，具有一定的形态、组分、规格，称为农药剂型。一种剂型可以制成不同含量和不同用途的产品，这些产品统称为农药制剂。

制剂的加工主要是应用物理、化学原理，研究各种助剂的作用和性能，采用适当的方法制成不同形式的制剂，以利于在不同情况下充分发挥农药有效成分的作用。农药制剂加工是农药应用的前提，农药的加工与应用技术有着密切关系，高效制剂必须配以优良的加工技术和适当的施药方法，才能充分发挥有效成分的应用效果，减少不良副作用。农药制剂加工可使有效成分充分发挥药效，使高毒农药低毒化，减少环境污染和对生态平衡的破坏，延缓抗药性的发展，使原药达到最高的稳定性，延长有效成分的使用寿命，提高使用农药的效率和扩大农药的应用范围。故而不少人认为，一种农药的成功，一半在于剂型。据统计，我国现有农药生产企业2600余家，近年来，制剂行业出现了一些新变化。首先，我国农业从业人员的结构发生了变化，对农药有了新的要求。其次，我国对环境保护加大了监管力度，迫使制剂生产装备进行升级改造。更加严峻的是行业生产水平和规模参差不齐，大浪淘沙，优胜劣汰，一轮强劲的并购潮已经到来，制剂行业洗牌势在必行，通过市场竞争使制剂品种和产量进行再分配在所难免。在这种出现新变化的背景下，谁掌握着先进技术并不断推进精细化，谁就找到了登上制高点的最佳途径。

化学工业出版社于2013年出版了《现代农药剂型加工技术》一书，该书出版后受到了业内人士的极大关注。在听取各方面意见的基础上，我们又邀请了国内从事农药剂型教学、研发以及工程化技术应用的几十位中青年制剂专家，由他们分工撰写他们所擅长专业的各章，编写了这套《现代农药剂型加工技术丛书》(简称《丛书》)，以分册的形式介绍农药制剂加工的原理、加工方法和生产技术。

《丛书》参编人员均由多年从事制剂教学、研发及生产一线的教授和专家组成。他们知识渊博，既有扎实的理论功底，又有丰富的研发、生产经验，同时又有为行业无私奉献的高尚精神，不倦地抚键耕耘，编撰成章，集成本套《丛书》，以飨读者。

《丛书》共分四分册，第一分册《农药助剂》，由张小军博士任第一主编，主要介绍了助剂在农药加工中的理论基础、作用机理、配方的设计方法，及近年来国内外最新开发的助剂品种及性能，可为配方的开发提供参考。第二分册《农药液体制剂》，由徐妍博士任第一主编，主要介绍了液体制剂加工的基础理论、最近几年液体制剂的技术进展、液体制剂生产流程设计及加工方法，对在生产中易出现的问题也都提供了一些解决方法与读者分享。第三分册《农药固体制剂》，由刘广文任主编，主要介绍了常用固体制剂的配方设计方法、设备选型、流程设计及操作方法，对清洁化生产技术进行了重点介绍。第四分册《农药制剂工程技术》，由刘广文任主编，主要介绍了各种常用单元设备、包装设备及包装材料的特点、选用及操作方法，对制剂车间设计、清洁生产工艺也专设章节介绍。

借本书一角，我要感谢所有参编的作者们，他们中有我多年的故交，也有未曾谋面的新友。他们在百忙之余，牺牲了大量的休息时间，无私奉献出自己多年积累的专业知识和宝贵的生产经验。感谢《丛书》的另两位组织者徐妍博士和张小军博士，二位在《丛书》编写过程中做了大量的组织工作，并通阅书稿，字斟句酌，进行技术把关，才使本书得以顺利面世。感谢农药界的前辈与同仁给予的大力支持，《丛书》凝集了全行业从业人员的知识与智慧，他们直接或间接提供资料、分享经验，使本书内容更加丰富。因此，《丛书》的出版有全行业从业人员的功劳。另外，感谢化学工业出版社的鼎力支持，《丛书》责任编辑在本书筹备与编写过程中做了大量卓有成效的策划与协调工作，在此一并致谢。

制剂加工是工艺性、工程性很强的技术门类，同时也是多学科集成的交叉技术。有些制剂的研发与生产还依赖于操作者的经验，一些观点仁者见仁，智者见智。编撰《丛书》是一项浩大工程，参编人员多，时间跨度长，内容广泛。所述内容多是作者本人的理解和体会，不当之处在所难免，恳请读者指正。

谨以此书献给农药界的同仁们！

刘广文
2017年10月

前言

当前，世界各国对化学品物质的研究和认知在不断加深，很多化合物的毒性以及对环境影响研究方面的结论也在不断更新和完善，与此相应的，很多有风险及潜在风险的添加物，随着环保安全政策的出台与相关法律法规的日益完善而被禁用和限用。同样，农药助剂作为一种添加物，也面临着这样的趋势。由此，对于助剂开发及农药制剂研发人员来说，了解相关政策法规，及时跟进、深刻了解这些禁用物质和潜在风险物质组分的发展动态，就显得尤为重要，同时也是对生态环境保护的一种责任所在。

农药助剂是指在农药制剂的加工和施用中，使用的各种辅助物料的总称，虽然是一类助剂，其本身一般没有生物活性，但是在剂型配方中或施药时是不可或缺的添加物。随着剂型的多样化和制剂性能的提高，助剂也向多品种、系列化发展，以适应不同农药品种、不同剂型加工的需要。农药的发展要靠创新，同样农药助剂的发展也必须同步发展创新，尤其是农药表面活性剂。我国的农药表面活性剂行业与整个表面活性剂行业一样，其装置能力已位居世界前列，是生产大国，但不是生产强国。与发达国家的差距表现在设计开发能力、工艺控制、检测手段及对安全环保和应用效果的关注度上。我国用于农药加工的非离子型表面活性剂大都是三、四十年前开发的以酚醚、醇醚和油醚为主的老品种，阴离子型表面活性剂也主要是烷基苯磺酸钙这一品种为主打，虽然近几年开发了一些新的品种，但这些品种并不能完全满足目前正在快速发展的悬浮剂、水分散粒剂等新剂型的需求。

化学工业出版社曾于2003年出版过《农药助剂》，2013年出版过《现代农药剂型加工技术》（内容包含有农药加工助剂），除此之外还有很多其他相关著作，每一版本都代表了当时农药助剂的现状和发展方向，对农药制剂加工技术的进步都起到了积极的推动作用，使读者受益匪浅。

近年来，农药制剂技术发展迅猛，相关的农药助剂也取得了快速的发展，为了进一步丰富农药助剂的内容，尽可能将一些新的农药表面活性剂及其他助剂能够涵盖进来，经过多年酝酿，我们邀请了业内十几位在农药助剂和制剂教学、研发以及工程化应用技术方面有一定经验的一线中青年专家，经过大家努力收集和组织材料，历时三年多的时间，将农药助剂独立成册，编写了本书。书中内容客观地反映了当前农药助剂的现状和发展方向，读者可以从中获得相应的理论和应用知识。在编写过程中，尽可能按照专业特长进行分工和编写，力求理论与实践相结合、深入浅出、通俗易懂，对近年来开发的新助剂，尤其是农药用表面活性剂作了全面系统的介绍，内容得到进一步补充，较为丰富、翔实，具有较好的参考性。

全书共分十三章，编写分工如下：第一章 表面活性剂在农药制剂中的应用（杜风沛）；第二章 农药乳化剂及其应用技术（秦敦忠）；第三章 农药润湿剂和渗透剂（张小军、秦敦忠、冯建国）；第四章 农药分散剂及应用技术（梁彬、秦敦忠）；第五章 农药稳定剂与增

稠剂(汪云强);第六章 农药崩解剂与助悬浮剂(张小军、李彦飞);第七章 农药种衣剂用成膜剂(孙俊、李洋、丑靖宇);第八章 农药特种助剂(李彦飞、张小军);第九章 喷雾助剂(王险峰);第十章 有机硅助剂在农药上的应用(何凤琦、龙勇);第十一章 农药填料与载体(李彦飞、冯建国、张小军);第十二章 环保型溶剂与助溶剂(冯建国);第十三章 农药助剂管理及禁限用相关现状(张小军、张登科)。全稿最后由本人和冯建国博士统稿与整理。杜凤沛教授、秦敦忠博士、丑靖宇博士、谭伟明博士、曹雄飞、张含平、苑志军、张登科、赵德、向家来、余建波等提出了很多宝贵的修改意见,这里表示衷心感谢。

本书得以顺利出版,要感谢本书的所有作者,是他们无私地将自己多年积累的宝贵经验奉献出来与读者共享,同时也是在工作百忙之中进行了编写。感谢农药界的前辈与同仁们给予的大力支持,他们直接或间接地提供资料使本书内容更加丰富。本书除编写人员名单中列出的作者外,还有很多同仁给出了意见和建议,在此一并表示衷心感谢。非常感谢化学工业出版社对本书编写过程中的大力支持。

农药制剂开发是综合了多学科内容的交叉学科技术,是配方技术、工艺性、工程性、实践性很强的应用技术。农药助剂是开发农药制剂必需的原材料,是从事农药制剂所的人员必须掌握的核心内容之一,由于本书涉及的农药助剂内容较为广泛,相关理论也是从物理化学、表面化学等学科中延伸出来的,有些仍在研究及认识之中,还有待于完善。近年来无论是欧美还是我国,农药助剂都出台了禁限用名单,而且在不断更新,这些信息的了解对于从事助剂开发和农药制剂加工的人员来说是很重要的,而且也是非常必要的,需引起重视。由于作者专业水平、资料来源有限,加之时间仓促,书中疏漏与不当之处在所难免,恳请广大同仁批评指正。

谨以此书献给所有热爱并从事农药制剂加工及相关工作的前辈和同仁们!大家做的工作高大上、接地气,希望一起努力、坚持,积土为山、积水为海,为中国农药工业的发展做更多的工作,奉献自己的绵薄之力!

张小军

2017年12月于北京

目录

第一章 表面活性剂在农药制剂中的应用 / 1

第一节 表面活性剂概述..... 1	四、起泡和消泡作用..... 24
一、表面化学基础..... 1	五、增溶作用..... 24
二、表面活性剂及其结构特征..... 2	六、吸附作用..... 25
三、表面活性剂的分类..... 2	七、洗涤作用..... 26
四、表面活性剂的发展现状及趋势..... 8	八、农药加工过程中表面活性剂的作用..... 26
第二节 表面活性剂溶液的性质..... 9	第四节 农药使用过程中表面活性剂的作用 28
一、动态、静态表面张力..... 10	一、表面活性剂在农药二次分散中的作用..... 28
二、胶束及临界胶束浓度..... 12	二、表面活性剂在农药雾化过程中的作用..... 29
三、HLB 值及其测定..... 15	三、表面活性剂在农药沉积过程中的作用..... 29
四、浊点和 Krafft 点..... 16	四、表面活性剂在农药吸收过程中的作用..... 30
第三节 表面活性剂的作用原理..... 17	五、表面活性剂在环境中农药降解的作用..... 31
一、润湿作用..... 17	六、表面活性剂在农药减量化中的应用..... 32
二、分散作用..... 21	第五节 农药用表面活性剂的发展趋势..... 32
三、乳化作用..... 23	参考文献..... 34

第二章 农药乳化剂及其应用技术 / 37

第一节 乳化剂在农药剂型加工中的基础理论..... 37	第三节 农药乳化剂应用实例..... 56
一、农药乳化剂定义和作用..... 37	第四节 农药乳化剂工程化技术..... 60
二、乳化剂的结构与性能要求..... 38	一、高分子乳化剂..... 60
三、乳化剂选择依据及表征方法..... 40	二、聚氧乙烯醚磷酸酯..... 60
四、乳化剂主要品种与质量控制..... 43	三、聚氧乙烯醚硫酸酯盐..... 62
第二节 最新的农药乳化剂进展..... 54	四、十二烷基苯磺酸钙..... 63
一、农药非离子乳化剂..... 54	五、聚乙二醇型非离子表面活性剂..... 64
二、大分子乳化剂..... 54	六、环氧乙烷-环氧丙烷嵌段聚醚..... 65
三、特种乳化剂..... 55	参考文献..... 66

第三章 农药润湿剂和渗透剂 / 67

第一节 润湿剂与渗透剂在农药剂型加工中的基础理论	67	第四节 农药润湿剂与渗透剂生产的工程化技术	98
一、农药润湿剂与渗透剂定义和作用	67	一、农用有机硅	98
二、润湿剂和渗透剂在农药剂型加工中的结构与性能要求	68	二、聚氧乙烯醚磷酸酯	99
三、润湿剂渗透剂选择依据及表征方法	72	三、聚氧乙烯醚硫酸酯盐	100
四、润湿剂、渗透剂主要品种与质量控制	76	四、脂肪醇聚氧乙烯醚琥珀酸双酯磺酸二钠	102
第二节 最新的农药润湿剂与渗透剂进展	88	五、聚乙二醇型非离子表面活性剂	103
第三节 农药润湿剂与渗透剂的应用实例	91	六、低聚表面活性剂	104
		参考文献	105

第四章 农药分散剂及应用技术 / 107

第一节 基本概念	107	三、高分子分散剂	120
第二节 作用过程及机理	107	四、非离子分散剂	125
一、作用过程	108	五、阳离子分散剂	125
二、作用机理	108	六、复配分散剂	125
第三节 商品分散剂种类	110	第四节 发展趋势	126
一、阴离子分散剂	110	参考文献	127
二、阴非离子分散剂	117		

第五章 农药稳定剂与增稠剂 / 128

第一节 稳定剂	128	第二节 增稠剂	138
一、农药稳定剂的概念和作用	128	一、农药制剂用增稠剂的概念	138
二、影响农药稳定性的因素	128	二、增稠剂的种类及增稠机理	139
三、农药稳定剂分类	129	三、增稠剂的使用	147
四、抗光氧稳定剂品种	135	四、增稠剂在农药制剂中的应用	148
五、稳定剂的稳定机理	136	五、增稠剂发展展望	149
六、稳定剂的应用实例	137	参考文献	149
七、农药稳定剂的发展及展望	138		

第六章 农药崩解剂与助悬浮剂 / 150

第一节 崩解剂的分类和作用	151	二、纤维素及其衍生物类	153
一、淀粉及其衍生物类	152	三、吡咯烷酮类	154

四、其他类	155	二、崩解剂在水分散粒剂中的应用	161
第二节 崩解剂的崩解机制	156	第四节 助悬浮剂的分类和作用	163
第三节 崩解剂及其在农药水分散粒剂中的应用	157	第五节 崩解剂和助悬浮剂的发展趋势	164
一、崩解剂表面形貌	157	参考文献	165

第七章 农药种衣剂用成膜剂 / 166

第一节 种衣剂用成膜剂的分类和作用	167	三、复配成膜剂在种子包衣中的应用	181
一、种衣剂用成膜剂的概念	167	四、人工合成高分子成膜剂及其在包衣中的应用	183
二、种衣剂用成膜剂的分类	167	第三节 成膜剂的分析方法	186
三、种衣剂用成膜剂的作用	168	一、物理化学性能的分析方法	187
第二节 成膜剂及其在包衣中的应用	168	二、成膜剂应用性能的测试	190
一、壳聚糖及其作为成膜剂的应用	169	第四节 成膜剂实验室制备实例	191
二、其他天然产物成膜剂在种子包衣中的应用	179	参考文献	192

第八章 农药特种助剂 / 197

第一节 防冻剂	197	四、防腐剂的发展展望	205
一、防冻剂的分类	197	第六节 驱避剂	205
二、防冻剂在农药加工中的应用	198	一、驱避剂的性能要求	205
第二节 警示剂	198	二、驱避剂的分类	206
一、警示剂的选用原则	198	第七节 溶蜡剂	207
二、警示剂主要生产企业	198	第八节 消泡剂	209
第三节 苦味剂	199	一、泡沫概述	209
一、苦味剂的主要用途	199	二、消泡剂概述	210
二、苦味剂的主要品种	199	第九节 防结块剂	215
第四节 催吐剂	201	第十节 臭味剂	216
一、催吐剂的基本要求	201	第十一节 黏结剂	216
二、常用的催吐剂	201	一、黏结剂在制剂中的应用	216
三、催吐剂的主要生产厂商	202	二、黏结剂的主要种类	217
四、百草枯登记中催吐剂的管理	202	三、黏结剂的加入方式	218
第五节 防腐剂	202	第十二节 润滑剂	219
一、防腐剂定义及特点	202	一、润滑剂的种类	219
二、化学合成防腐剂的主要种类	203	二、润滑剂的加入方法	220
三、天然防腐剂的主要种类	204	参考文献	220

第九章 喷雾助剂 / 222

第一节 喷雾助剂的发展	222	四、植物油型喷雾助剂	226
一、农药辅助剂与喷雾助剂的区别	222	第三节 喷雾助剂安全性评价	232
二、喷雾助剂应用理论	222	一、喷雾助剂评价方法	232
第二节 喷雾助剂分类评价	225	二、田间试验设计	233
一、液体肥料型喷雾助剂	225	三、选择标准喷雾机	233
二、矿物油型喷雾助剂	225	参考文献	235
三、非离子表面活性剂	226		

第十章 有机硅助剂在农药上的应用 / 236

第一节 有机硅农用助剂发展历史	236	四、润湿过程	241
第二节 农用有机硅表面活性剂结构及其制备	237	五、有机硅表面活性剂表面张力	243
一、非离子型有机硅表面活性剂的制备	237	六、有机硅表面活性剂扩展能力	245
二、离子型有机硅类表面活性剂的制备	238	七、有机硅表面活性剂渗透能力	248
第三节 有机硅表面活性剂特点及其在农业上的应用	240	八、有机硅表面活性剂稳定性	250
一、有机硅表面活性剂的疏水性	240	九、药害与环境的影响	252
二、有机硅表面活性剂的亲水性	240	十、有机硅表面活性剂在剂型中添加的应用举例	252
三、其他组分	240	第四节 总结与展望	254
		参考文献	255

第十一章 农药填料与载体 / 256

第一节 概述	256	十二、微粉硅胶	266
第二节 农药常用填料	257	十三、甘露醇	266
一、硅藻土	257	十四、可压性淀粉	267
二、凹凸棒石黏土	258	十五、羟丙基淀粉	267
三、膨润土	259	十六、糊精	267
四、海泡石	260	十七、羟丙基甲基纤维素	267
五、沸石	262	十八、交联聚维酮	268
六、高岭土	263	十九、植物类载体	268
七、白炭黑	263	第三节 常见农药固体制剂对载体的要求	269
八、轻质碳酸钙	264	一、粉剂对载体的要求	269
九、淀粉	264	二、可湿性粉剂对载体的要求	270
十、硬脂酸镁	265	三、粒剂对载体的要求	272
十一、滑石粉	265	四、水分散粒径对载体的要求	272

第四节 常用载体在农药剂型配方中的应用实例	三、载体在颗粒剂配方中的应用实例	277
例	四、载体在水分散性粒剂配方中的应用实例	278
一、载体在粉剂中的应用实例	参考文献	280
二、载体在可湿性粉剂配方中的应用实例		

第十二章 环保型溶剂与助溶剂 / 281

第一节 农药溶剂性能及要求	281	四、热雾剂	306
一、溶剂概述	281	五、气雾剂	306
二、农药溶剂及助溶剂	284	六、静电喷雾油剂	307
三、农药溶剂使用现状	287	七、可溶性液剂	308
四、国际上对溶剂的限制	288	八、水面扩散剂	308
五、绿色环保农药溶剂	290	九、涂抹剂(含涂布剂)	308
第二节 农药溶剂在不同剂型中的应用		十、膏剂(含糊剂)	309
技术	301	十一、注杆液剂	309
一、乳油	301	十二、制剂改性和特种用途溶剂	309
二、超低容量喷雾剂	302	参考文献	310
三、可分散油悬浮剂	306		

第十三章 农药助剂管理及禁限用相关现状 / 311

一、农药乳油中有害溶剂限量带来的助剂开发和配方研究	311	四、常见农药助剂危害及 EPA 管理状态	318
二、农药助剂禁限用情况进展	312	五、建议	322
三、EPA 禁止 72 种惰性成分在农药中使用	315	参考文献	323

第一章

表面活性剂在农药制剂中的应用

表面活性剂作为精细化工领域的代表性产品，在国民经济中发挥着重要作用，其发展水平成为各国化工产业进步的重要标志之一，在日化、纺织、造纸、农药、皮革以及石油化工等诸多领域有着广泛的应用，人们也赋予它“工业味精”的美誉。在表面活性剂行业中，农药用表面活性剂是一个重要的领域。农药最终的应用形式是农药制剂，农药用表面活性剂可将无法直接使用的农药原药制备成可以直接使用的农药制剂。农药用表面活性剂作为乳化剂、分散剂、润湿剂、渗透剂、增效剂和增溶剂等广泛应用于加工乳油、微乳剂、水乳剂、悬浮剂、悬浮种衣剂、微囊悬浮剂、悬乳剂、水剂、可溶液剂、可分散油悬浮剂、可湿性粉剂、水分散粒剂等制剂中，在提高农药使用效果的同时，还可减小农药的用量，减轻农药对环境的影响，并为农业生产带来巨大效益。大多数农药制剂需要加水稀释后使用，表面活性剂对农药制剂稀释液的乳液稳定性、分散稳定性、润湿性、持久起泡性、悬浮率等技术指标起决定性的作用，并且和药液在应用时具有的熏蒸、胃毒、内吸和触杀等作用及针对靶标的铺展、渗透、展着、沉积等效能密切相关，从而对农药充分发挥药效起到重要作用。农药制剂技术就是农药活性成分的传送技术，安全高效的农药活性成分传送技术离不开农药表面活性剂和表、界面化学的发展和创新，农药用表面活性剂的发展对农药工业的发展及农药的科学使用有着非常重要的作用。

第一节 表面活性剂概述

一、表面化学基础

界面（interface）是指两相间接触的交界部分。界面不是一个没有厚度的几何平面，而是在两相间的一个具有约几个分子厚度的三维空间，这个界面层就是所谓的“界面相”，但为了处理问题的方便，通常将界面相看作虚构的几何平面即相界面。按两相物理状态的不同，可将相界面分为气-液、气-固、液-液、液-固和固-固界面这五种类型。习惯上把

有气体参与构成的界面称为表面（surface）。

表面张力（surface tension）是在液体表面内垂直作用于单位长度相表（界）面上的力，也可将表面张力理解为液体表面相邻两部分单位长度上的相互牵引力，方向为垂直于分界线并与液面相切，单位为mN/m。表面张力是物质的一个重要物理量，它与物质所处的温度、压力、组成以及共同存在的另一相的性质等均有关系。一般温度升高，物质的表面张力下降。压力增大，物质表面张力降低，但压力变化不大时其影响可忽略。等温、等压下，纯液体的表面张力是一个常数，其表面是由纯液体与饱和了自身蒸气的空气相所构成。当共存的另一相为其他物质时，则作用在两相界面（液-液界面或液-固界面）上的张力一般称为界面张力（interface tension）。溶液的表面张力不仅与温度和压力有关，而且随加入溶质的性质和数量而变化，其变化规律也各不相同。

二、表面活性剂及其结构特征

表面活性剂（surface active agent, surfactant）是指能使目标溶液表面张力显著下降的物质，以及降低两种界面之间界面张力的物质。从名称上包括三个含义，即“表面”（surface）、“活性”（active）和“添加剂”（agent）。表面活性剂具有两个特性：在很低浓度（1%以下）可以显著降低溶剂的表（界）面张力，改变体系的表（界）面组成与结构；在一定浓度以上时，可形成分子有序组合体。

表面活性剂分子结构特征是具有不对称性和两亲特征（图1-1），通常表面活性剂分子由两个部分组成，一端是具有亲水性质的亲水基团（hydrophilic group），它的亲水作用使分子的极性端进入水中；另一端是具有亲油性质的疏水基团（hydrophobic group），常为高碳的碳氢链，其憎水作用力试图使分子离开水相朝向空气，因此被称为两亲分子（amphiphilic molecular）。

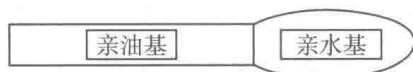


图1-1 表面活性剂的结构示意图

只有疏水基足够大的两亲分子才显示表面活性剂特性，一般要求碳链长度大于或者等于8个碳原子；如果两亲分子中疏水基过长，则溶解度过小，变成不溶于水的物质，也不属于表面活性剂，一般直链表面活性剂的碳链长度在8~20个碳原子左右。

三、表面活性剂的分类

表面活性剂的种类很多，其分类方法也很多。根据疏水基结构进行分类，可以分直链、支链、芳香链、含氟长链、含硅长链等；根据亲水基进行分类，可以分为羧酸盐、硫酸盐、季铵盐、PEO衍生物、内酯等；还可以根据其带电性质、水溶性、化学结构特征、原料来源等进行分类。但是众多分类方法都有其局限性，很难将表面活性剂合适定位，并在概念内涵上不发生重叠。

目前最常用和最方便的是按其化学结构进行分类，即根据亲水基的类型和它们的电性的不同来区分（图1-2）。凡溶于水后能发生电离的叫做离子型表面活性剂，并根据亲水基的带电情况可进一步分为阳离子型、阴离子型和两性离子型等。凡在水中不能电离的叫做非离子型表面活性剂。除了人工合成的以外，在食品、化妆品、医药、生物等领域还常常使用许多天然的表面活性剂，其中包括磷脂、甾类、水溶性胶、藻朊酸盐等。表面活性剂

多种多样的应用就是靠分子结构上的这种差异演变而来的。

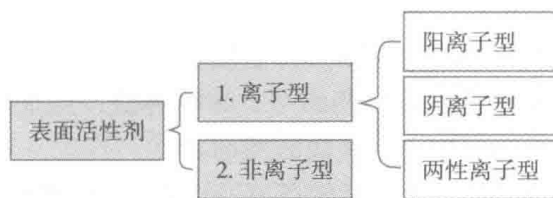


图1-2 表面活性剂的分类

1. 阴离子表面活性剂

阴离子表面活性剂在水溶液中电离时生成的表面活性离子带负电荷。按离子类型可分为磺酸盐、硫酸酯盐、磷酸酯盐、羧酸盐（脂肪酸盐）等。按具体结构可分为烷基芳基磺酸盐 [十二烷基苯磺酸钠（钙）、二丁基萘磺酸钠Nekal BX（拉开粉）]、 α -烯基磺酸盐（AOS）、十二烷基硫酸钠（K12）、琥珀酸酯磺酸盐（烷基丁二酸酯磺酸钠渗透剂T）、（烷基）萘磺酸盐甲醛缩合物（苄基萘磺酸盐甲醛缩合物分散剂CNF、萘磺酸钠甲醛缩合物NNO、二丁基萘磺酸钠甲醛缩合物分散剂NO、甲基萘磺酸钠甲醛缩合物MF）以及聚氧乙烯醚改性物（多芳基酚醚磷酸酯WPJ、烷基酚醚甲醛缩合物硫酸酯盐SOPA 270、脂肪醇醚羧酸钠AEC）等。与其他表面活性剂相比，除了其表面活性的差异，阴离子表面活性剂一般具有以下特征性质：

① 溶解度随温度的变化存在明显的转折点，即在较低的一段温度范围内溶解度随温度上升非常缓慢，当温度上升到某一定值时其溶解度随温度上升而迅速增大，这个温度即表面活性剂的Krafft点，一般阴离子型表面活性剂都有Krafft点；

② 一般情况下与阳离子表面活性剂配伍性差，容易生成沉淀或变为浑浊，但在一定条件下与阳离子表面活性剂的复配可极大地提高表面活性；

③ 抗硬水性能差，对硬水的敏感性，羧酸盐>磷酸盐>硫酸盐>磺酸盐；

④ 在疏水链和阴离子头基之间引入短的聚氧乙烯链可极大地改善其耐盐性能；

⑤ 在疏水链和阴离子头基之间引入短的聚氧丙烯链可改善其在有机溶剂中的溶解性，但同时也降低了其生物降解性能；

⑥ 阴离子表面活性剂是家用洗涤剂，工业清洗剂、干洗剂和润湿剂的重要组分。

2. 阳离子表面活性剂

阳离子表面活性剂在水溶液中离解时生成的表面活性离子带正电荷，其疏水基与阴离子表面活性剂中的相似，亲水基主要为氮原子，也有磷、硫等原子。在阳离子表面活性剂中，最重要的是含氮的表面活性剂，而在含氮的阳离子表面活性剂中，根据氮原子在分子中的位置，又可分为常见的胺盐、季铵盐和杂环型3类。与其他类型的表面活性剂相比，除了其表面活性的差异，阳离子表面活性剂具有以下两个显著特征性质。

（1）优异的杀菌性 阳离子表面活性剂（主要是季铵盐类）水溶液有很强的杀菌能力。单独的阳离子表面活性剂，基于它的杀菌性，很难被微生物分解，在有些时候甚至可以作为活性成分使用。但由于阳离子表面活性剂在水环境中一般不会单独存在，易与一些其他物质结合成复合体，这些复合体可以被降解。

（2）容易吸附于一般固体表面 阳离子表面活性剂容易吸附于一般固体表面主要是由于在水介质中的固体表面一般是带负电的，带正电的表面活性离子由于静电相互作用容易被强烈吸附于固体表面。因此，常能赋予某些特性，用于特殊用途。