

制剂与物剂

农药水分散粒剂与悬浮剂的 配方技术及其应用

张国生

(沈阳化工研究院, 沈阳 110021)

中图分类号: S853.73+2 文献标识码: A 文章编号: 1009-6485(2009)02-0037-09

在当今人们对环境保护意识日益浓厚以及对绿色食品需求不断增长的形势下,许多国家对农药安全性制定的相关法规也越来越严格。为满足农业生产需要及达到保护环境的目的,农药工作者们在加强农药新品种研究开发的同时,更加注重对农药剂型的研究。目前农药制剂正朝着水性化、粒状化、缓释、多功能、省力化和环保型的方向发展。

目前我国已有农药加工剂型 50 余种,加工制剂近千种。对某一选定的活性组分来讲,乳油具有制造简单,计量容易,活性组分在靶标作物上分布均匀,生物活性高,但它致命的缺点是在配制中使用大量的有机溶剂,如二甲苯、甲苯等,毒性大、易燃、贮运不安全和对植物容易产生药害,对环境污染严重。可湿性粉剂采用兑水喷雾的方法将活性物质喷施到靶标作物上,施用简单,活性组分在靶标作物上分散均匀是可湿性粉剂的突出优点,但可湿性粉剂存在着准确计量困难,加工、施用过程中粉尘飘扬,对生产和使用者的身体毒害大,对环境污染严重等问题。

为达到节约可观的芳烃资源,改善制剂的加工和使用环境,降低制剂的毒性,减轻制剂对作物的药害和有毒物质在作物中的残留,提高制剂在贮运、使用中的安全性,减少对土壤、地下水等生态环境造成污染的目的,我国农药加工工作者经过几十年的不懈努力,依据原药、助剂、填料的物理化学性能、微观空间结构,以及化学键性能和剂型中各组分作用机理,研制开发出性能稳定、能充分发挥药效的各种农药制剂。而今,我国农药剂型正朝着水性化、粒状化、缓释、多功能、省力化和环保型的方向发展,从而为我国农药制剂的绿色化、国际化、产业化服务。悬浮剂和水分散粒剂便是其中主要研究的课题。

1. 水分散粒剂

水分散粒剂是 20 世纪 80 年代研究开发的一种农药环保型新剂型,它是集可湿性粉剂、悬浮剂、颗粒剂的优点为一体的固体制剂。该剂型具有有效成分含量高、分散性好、悬浮率高、无粉尘飞扬、易包装、易计量、不粘包装物和称量容器、对作业者安全,对环境污染小等特点,避免了贮存期间出现沉积结块,低温时结冻的问题,运输方便,而且与常用剂型乳油、可湿性粉剂、悬浮剂以及液体化肥和微量元素都有良好的掺合性。因为该剂型工艺较复杂,步骤多,其技术涉及到农药化学、物理化学、化工机械等多门学科,加工技术比较复杂,难度较大。在水分散粒剂配方中分散剂、润湿剂、崩解剂是决定制剂性能的关键;在工艺上,粉碎、造粒、干燥等设备和工艺条件是关键。

1.1 加工配方

水分散粒剂是由分散剂、润湿剂、崩解剂、粘结剂、填料等组成,各要素的共同作用和相互协调,不仅使水分散粒剂具有快速润湿性、崩解性和优良的悬浮性、再悬浮性,同时具有良好的贮存稳定性和不起尘性等性能,而且还能达到增加农药药液在植物表面的滞留量、延长滞留时间和提高对植物表皮的穿透能力的目的,从而提高了农药的生物活性,减少了农药的使用剂量,降低了成本,减轻了对环境的污染。但由于农药是一类具有极强生物活性的特殊化学品,其防治对象、保护对象和环境条件又十分复杂,农药中的表面活性剂除须按农药的性质、特点选择配制外,还需考虑表面活性剂本身对靶标生物产生的影响。因此,要求所选用的表面活性剂与原药具有良好的配伍性,具体选用哪种或哪几种

助剂配伍,用量多少,要根据原药的性能、造粒方法等通过试验来综合确定,以保证生产出的制剂产品具有优良的综合性能。下面具体讨论一下影响水分散粒剂配制的因素及解决办法。

1.1.1 分散剂对制剂悬浮性能的影响

分散剂是水分散粒剂配方中重要的组分之一,是影响水分散粒剂重要技术指标——悬浮性和分散性的重要因素,其作用是吸附于农药粒子表面,在水分散粒剂崩解后的粒子表面形成强有力的吸附层和保护屏障,在粒子周围形成电荷或空间阻势垒,有效地防止农药粒子在调剂和贮藏期间再度聚集,使其在较长时间内保持均匀分散。由于水分散粒剂具有高含量、高悬浮特性,对在水分散粒剂中使用的分散剂比可湿性粉剂有更高的要求,即要求其具有更强的分散性,更稳定的分散作用。增加分散剂用量,可相应提高制剂悬浮率,但达到一定量时,悬浮率变化不明显,添加量过大则直接影响造粒过程。因此,其品种和用量对水分散粒剂在水中的悬浮稳定性有较大的影响。

水分散粒剂中常用的分散剂品种主要有:木质素磺酸盐、萘磺酸盐、聚羧酸盐、GY-D04、萘磺酸钠甲醛缩合物(NNO)、脂肪酰胺-*N*-甲基牛磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基磺基琥珀酸盐等阴离子表面活性剂,脂肪醇聚醚、烷基酚聚醚等非离子表面活性剂。其中水溶性高分子物质作为水分散粒剂的分散剂可提高制剂悬浮稳定性,从分散机理来讲,高分子分散剂(如聚羧酸酯钠盐)在制备水分散粒剂时,因其吸附在原药表面,改变了原药微粒所带的电荷,与带有相同电荷的原药微粒间作用着静电斥力以及增粘作用三者来共同达到阻止药粒凝聚,促使分散状态得以稳定,从而提高稳定性的目的。

1.1.2 润湿剂对崩解等性能的影响

水分散粒剂的崩解过程首先需要粒子先被水润湿,然后再崩解、分散,而润湿是一个固液界面现象,是水分散粒剂颗粒表面气体被水取代并覆盖的过程。润湿剂的作用就是降低水的表面张力,增加液体在固体上的扩展性和渗透力,从而有利于农药有效成分的释放和吸收,使其在作物表面具有良好的附着性,最大限度地发挥生物活性。

润湿剂的品种和用量不仅决定颗粒与水界面的接触角大小,而且还会对水分散粒剂的崩解快慢产生较大的影响。由于大多数有机合成原药是疏水性的,必须借助于润湿剂的作用,才能使其分散悬浮

于水中,进而进行喷雾使用,由此可见,水分散粒剂对润湿剂的要求比可湿性粉剂高,这也从一个侧面表明,不能仅仅从单一层面来考虑制剂性能的改善,而应该从水分散粒剂在水中润湿、崩解、分散、悬浮等整个过程来综合考虑助剂的品种和用量,才能达到事半功倍的效果。润湿剂并非用量越多越好,过小,润湿时间长,过大则对制剂的悬浮率产生影响。

用作水分散粒剂的润湿剂主要有:阴离子型表面活性剂(如脂肪醇硫酸盐、十二烷基苯磺酸盐等)和非离子型(如平平加、农乳 100#、农乳 600#吐温、山梨醇聚氧乙烯醚等)、拉开粉 BX 等。

1.1.3 黏结剂对制剂性能的影响

黏结剂的作用是使水分散粒剂的颗粒在制造成产品后,不仅使水分散粒剂的颗粒具有一定强度,在包装、运输等过程中不易松散成粉,而且又要确保崩解时间较短。黏结剂加入量少,颗粒的强度不够,易破碎,加入量越大,颗粒的强度就越大,但颗粒的崩解性随之变差。这就需要找出一平衡点,在满足制剂崩解性的同时,尽量使得颗粒保持较大的强度。

通常用的黏结剂品种主要有:羟乙基纤维素、可溶性淀粉、聚乙二醇、甲基纤维素、糊精、聚乙烯醇、果糖。其中,羟乙基纤维素、聚乙二醇随着含量的增加粒子的强度增大,但对崩解时间的影响较大,可溶性淀粉在用量 3%时不但强度好,而且崩解时间也较短。

1.1.4 崩解剂对制剂性能的影响

为了使水分散粒剂的颗粒在水中快速崩解变为粉末,促进有效成分溶出,使得制剂有较好的悬浮性和分散性,在制剂中须加入崩解剂。崩解剂的作用是加快水分散粒剂的颗粒在水中崩解,它的作用机制是机械性的而非化学性的。其过程一般是颗粒中的崩解剂及药粉被水润湿后,吸水膨胀而崩裂成细小的颗粒,使其完全分散成原来的粒度大小。衡量崩解剂崩解性能的重要指标是崩解时间,不同崩解剂品种,其崩解性能不同。一般来讲,随着崩解剂用量的增加,崩解时间缩短。崩解剂加到一定量后,崩解时间变化不大,悬浮率变化也不大。

常用崩解剂品种主要有:硫酸铵、尿素、聚乙烯吡咯烷酮、硫酸钠、淀粉及其衍生物、纤维素、碳酸氢钠、月桂醇硫酸钠、海藻酸钠、膨润土、氯化钠等。

1.1.5 填料

通常在不影响活性成分稳定性的前提下，尽量选用在水中易崩解的填料。对于大多数高浓度的水分散粒剂，几乎不含填料，或仅含很少量的填料来调整有效成分的含量。在低浓度的水分散粒剂中，填料所占比例较大，其对制剂的性能的影响也较大，这也就是所开发的水分散粒剂的含量一般都较高的原因。有时在有些制剂中加入一些无机盐，会使制剂有更好的润湿性和崩解性。

常用的填料种类有：高岭土、轻质碳酸钙、膨润土等。

1.1.6 造粒时水量的控制

造粒时黏结剂中水的用量对颗粒的形状、大小、硬度等都有一定的影响。水的用量不仅影响造粒过程，而且直接影响水分散粒剂的崩解性。水量太少，则粉体不易成粒，即使成粒，颗粒的强度也不够，颗粒细小，近圆球状，虽崩解性好，但易碎；水量过多，挤压后易黏结，且颗粒强度大，崩解性相对较差，因此，应严格控制水量在适宜范围内。

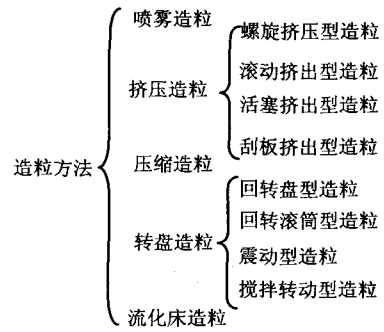
1.2 加工工艺

水分散粒剂一般由活性物质、润湿分散剂、崩解剂、黏结剂、抗结剂、载体等加工而成，其加工工艺存在多种选择，加工过程也相对复杂，工艺对制剂的性能影响也较大。这些主要涉及到物料的粉

碎方式和造粒方式、造粒工艺和干燥方法。

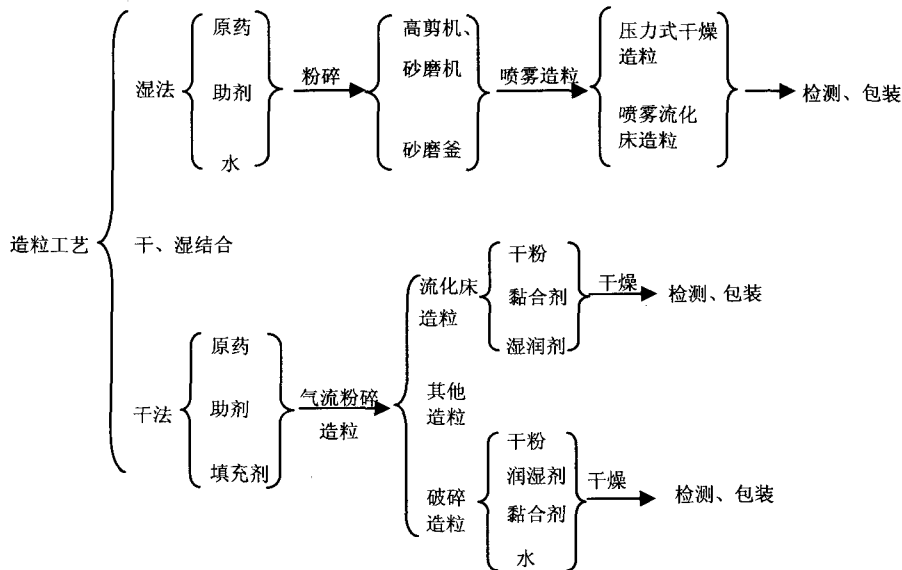
目前农药用的粉碎设备主要有扁平气流粉碎机、流化床气流粉碎机和 O 型气流粉碎机。它们的操作技术要求不高，但应注意压缩空气温度、湿度和产品的分级，控制大粒子的混入。

造粒方式目前主要有：



造粒方法的不同，会使产品具有不同的性能，目前在世界上最为成熟和使用最多的为挤压和喷雾干燥造粒法。其中，挤压造粒法在一段时间内被认为是最经济的，规模较小和动力费用低，性能适中；而喷雾干燥造粒法的产品除去经济性外，其它个项技术指标（悬浮率、分散性、崩解性、流动性和均匀性等）均胜于挤压造粒法。

造粒工艺可分为三类，“湿法”、“干法”和“干、湿结合法”。其工艺如下：

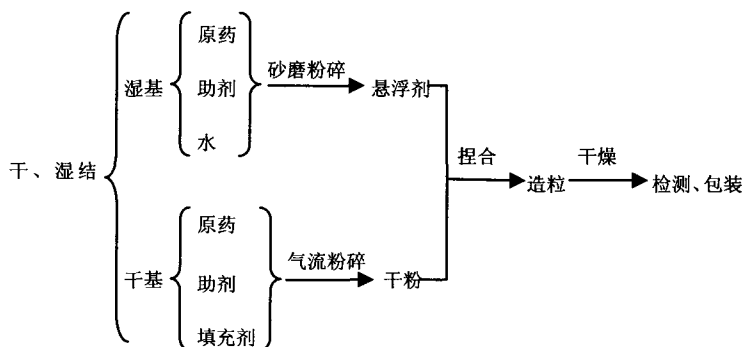


所谓的湿法，就是将农药、助剂、辅助剂等混合后，以水为介质，在砂磨机中研细，制成水悬浮体系，然后进行造粒。其方法有喷雾干燥造粒、流化床造粒、冷冻干燥造粒等。该工艺无粉尘，污染

小，但成本高，且影响水悬浮体系的因素较多，配方技术难度大，不易定型。所谓干法，就是先将农药、助剂、辅助剂等用气流粉碎或超细粉碎加工成可湿性粉剂（粒径约为 2~5 μm），再将粉料加入到造

粒容器中，将含有黏结剂的水溶液喷在流动的粉料上，然后进行造粒，该方法有转盘造粒、挤压造粒、高速混合造粒和流化床造粒，此法快速、简单，易于掌握，生产成本较低。所谓的干、湿结合法，就

是将难粉碎、对细度有特殊要求的原药和助剂采用湿法制得的悬浮剂为湿基，与通过干法粉碎得到的物料为干基予以混匀，捏合制粒，它不仅成本比湿法低，而且解决了干法粉碎解决不了的问题。



试验室一般采用较为简单、易操作的双螺旋挤出型造粒和旋转刮板挤出型造粒。

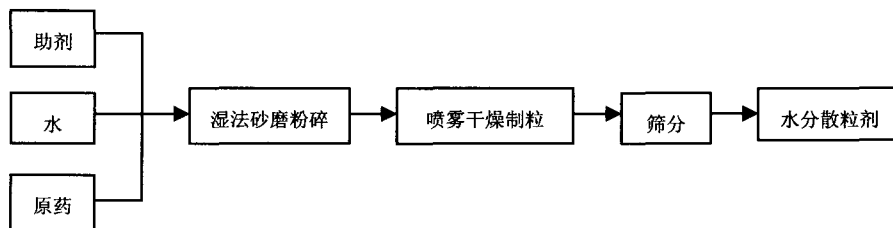
通过上述方法制得的水分散粒剂需要干燥，其颗粒剂的干燥方法有很多种，按干燥过程中颗粒的运动状态可分为动态（例如沸腾床干燥、真空回转干燥）和静态（例如带式干燥、箱式干燥）两种；按出料方式来分，可分为连续（例如连续沸腾干燥、带式干燥）和间歇式（真空回转干燥、箱式干燥）两种。挤压造粒出来的颗粒，含液量偏高，动态干燥容易结团；含液量适中或偏低时破损率较高，适

宜选用静态干燥法。连续干燥设备主要适用于大吨位的单一品种，对于中小吨位、多品种的中试，选用间歇式干燥法比较合适。

下面简单介绍几种制备水分散粒剂的方法。

1.2.1 喷雾干燥造粒法

按配方要求，将农药原药、分散剂、润湿剂、黏结剂加入到砂磨机中，以水为介质，经砂磨粉碎得到目的粒径，制得喷雾浆状物，在喷雾干燥器中喷雾、造粒、干燥，即可制得产品。其工艺流程为：

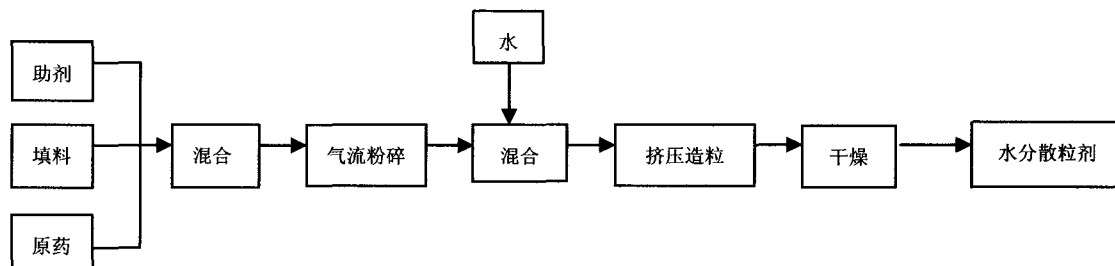


该法制得的颗粒近似球形，具有良好的分散性，流动性好，但密度低，抗压能力差。

1.2.2 挤压造粒法

按配方要求，将农药原药、分散剂、润湿剂、

填料混合均匀，经气流粉碎机进行粉碎后，加一定量的含有黏结剂的水溶液，进行捏合、挤压造粒、干燥，即可制得产品。其工艺流程为：



采用挤压造粒法造粒的用水量比流化床造粒方法多，制得的颗粒为圆柱状，颗粒均匀、强度高、不易破碎，生产量大，具有优异的抗压性和较高的

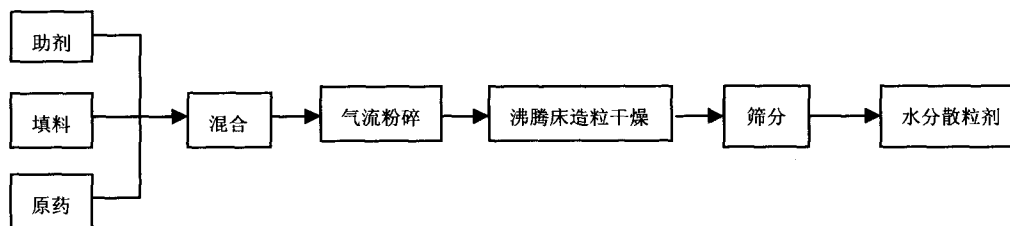
密度，但分散性差。

1.2.3 沸腾床造粒法

按配方要求，将农药原药、分散剂、润湿剂、

崩解剂、填料混合均匀后，经气流粉碎机进行粉碎，然后与含有黏结剂的水溶液混合后，经流化床造粒

机内进行造粒、干燥，即得产品。其工艺流程为：



制得的颗粒近似球形，用水量少，颗粒蓬松，制粒、干燥一次性完成。它具有良好的分散性、悬浮性、流动性，但抗压能力差，虽然制粒分布宽；通常为 40 目~100 目，但需要分筛，产量低。

1.2.4 影响因素

由于水分散粒剂的加工过程相对比较复杂，不同工艺对制剂的性能影响较大。同一个配方，粉碎方式不同，物料的细度和均匀度也大不相同。如采用单一机械粉碎方式，所得的物料粗、粒谱宽、悬浮率低；采用机械粉碎和气流粉碎结合，粉碎后的物料大部分(90%)细度可以达到 0.26~15.78 μm ，其中 50%的粒子可以达到 5 μm ，悬浮率可达到 90%以上，因此经过机械和气流粉碎后生产出的水分散粒剂，稀释后，较容易得到稳定的、高悬浮率悬浮液。

相同的物料，相同的粉碎方式，不同的造粒方式，制剂的外观，粒子的强度或者破碎率，崩解性也都存在一定程度的不同。旋转刮片挤压造粒造出的粒子强度较低，且微孔较多，具有易崩解、润湿分散性较好等优点，而双螺旋挤压法造出的粒子外观较为整齐圆润，粒子强度较好，由于 2 种造粒法造出的粒子悬浮液稳定性差异不大，因此，两种造粒方式各有所长，可视情况选择。总之，应综合考虑性能和成本因素，优化粉碎方式，才能得到性能与成本兼顾的优良制剂配方及工艺。

除配方因素外，干燥器的结构、雾化器型式、干燥热风温度、尾气温度、物料含固量、产品含水量等也都是影响产品的粒度和悬浮率的因素。

1.3 三角坐标法在水分散粒剂配方优选中的应用

将三角坐标法引入到在农药制剂加工是英国 ICI 集团有利凯玛 (Unikema) 首先介绍的。三角坐标法是指在一个等边三角形中利用坐标来表示 A、B、C 三种组分在体系中的组成。每条直线代表一种组分的含量，三角形内部的任何由三条直线交叉形成的一点都代表一个三组分体系，也就是说，任何一点

的组分组成都可以通过三条直线所代表组分的百分比确定。通过考核、比较技术指标，最终确定 A、B、C 三种物质最佳配比的方法。

使用三角坐标法优化配方的前提条件为：(1)配方中所有的组分固定；(2)最多只允许有三个变量，且三个变量的总含量固定，其它各组分的含量固定，再来确定三个变量的最佳配比。

苯酰菌胺是一种具有高效的保护性杀菌剂，具有长的持效期和很好的耐雨水冲刷性。在卵菌纲杀菌剂中它的作用机制很独特，主要用于防治卵菌纲病害如：马铃薯和番茄晚疫病、黄瓜霜霉病，并对葡萄霜霉病有特效。该药剂主要用于茎叶处理，有效成分使用剂量为 100~250 g/hm^2 。

以 50% 苯酰菌胺水分散粒剂加工配方筛选为例，来具体说明三角坐标的使用方法。

固定其它组分及其含量，以分散剂 NNO、GY-D04、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为变量，比较图 1 中 1、13、16、21、33、40、44、57、62、67 各点所配制样品的技术指标情况。试验结果表明，13、21、33、40、44 号区域较好，能满足配方的要求，再通过进一步试验，并结合原料成本，确定了 50% 苯酰菌胺水分散粒剂的优惠配方。其配方组成为：

苯酰菌胺	50%
十二烷基硫酸钠	2.0%
扩散剂 NNO	4.5%
分散剂 GY-D04	3.0%
甲基纤维素	2.0%
硫酸铵	10.0%
高岭土	补足至 100%

同理，通过运用三角坐标图法，并结合原材料成本，得到了 25% 噻虫嗪水分散粒剂的配方组成，其最佳配比和用量为：噻虫嗪原药 25%，GY-D04 4.2%，十二烷基硫酸钠 2.8%，膨润土 20%，蔗糖 1%，硫酸铵补足至 100%。

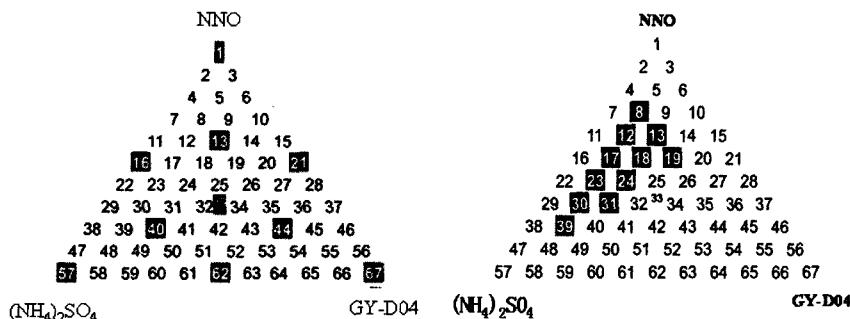


图 1 三角坐标法示意图例

1.4 实例

1979 年世界上第一个工业化的水分散粒剂产品是 90%莠去津水分散粒剂，商品名为 Aatre Nine-079，由瑞士汽巴——嘉基公司投放市场，随后，美国杜邦公司、ICI 公司等相继开发制造出：75%嗪草酮水分散粒剂、75%氯磺隆水分散粒剂、75%苯磺隆水分散粒剂、60%甲磺隆水分散粒剂、25%豆磺隆水分散粒剂、70%吡虫啉水分散粒剂、20%醚磺隆水分散粒剂、50%抗蚜威水分散粒剂、20%扑草津水分散粒剂、80%敌菌丹水分散粒剂等产品。下面仅列举几个水分散粒剂的配方组成。

1.4.1 配方一：10%苯醚甲环唑水分散粒剂

苯醚甲环唑属于三唑类杀菌剂，是甾醇脱甲基化抑制剂，具有良好的内吸性作用。其作用机理是通过抑制麦角甾醇的生物合成而干扰病菌的正常生长，对植物病原孢子形成强烈的抑制作用。它的配方如下，药剂施用后能被植物迅速吸收。

苯醚甲环唑	10%
分散剂 GY-D04	5%
润湿剂 EFW	2%
硫酸铵	10%
甘露醇	5%
甲基纤维素	3%
白炭黑	10%
高岭土	补足至 100%

1.4.2 配方二：90%莠去津水分散粒剂

莠去津为均三嗪类、选择性内吸传导型，苗前、苗后除草剂。该药剂用于玉米、高粱、甘蔗、茶树及果园林地防除一年生禾本科杂草和阔叶杂草，对由根茎或根芽繁殖的多年生杂草有抑制作用。其配方如下：

莠去津原药	90%
RhodaponLs/94-WP(润湿剂)	1%
Gerpon SC/213 (分散剂)	5%
水(黏结剂)	2.2%

TIXOSIL38A (填料) 补足至 100%

1.4.3 配方三：80%烟嘧磺隆水分散粒剂

烟嘧磺隆为磺酰脲类除草剂，通过抑制植物乙酰乳酸合成酶(支链氨基酸合成抑制剂)而致效。它可用于防除玉米田一年生和多年生禾本科杂草、莎草和某些阔叶杂草，对禾本科杂草活性超过阔叶杂草，且对玉米安全。推荐用量 40 g/hm²。它的配方如下：

烟嘧磺隆原药	80%
润湿分散剂 HY	6%
黏结剂聚乙二醇	2%
崩解剂硫酸铵	3%
载体	补足至 100%

1.5 造粒设备

制备水分散粒剂常用的设备有：超微气流粉碎机、流化床造粒机、砂磨机、锥形混合机、挤出造粒机、鼓风机、引风机、输送机、干燥机、空压机、袋式除尘器、水幕除尘器、旋风分离器、螺杆式空压机、冷却干燥机、无重力混合机等。

实验室常用的主要设备有：超细粉碎机、气流粉碎机、粒度分布仪、双螺旋挤压造粒、摇摆制粒、刮板造粒等。

1.5.1 干法造粒设备

主要有：压力式喷雾造粒(产品外观为球形，粒度：100~200 μm)、离心式喷雾造粒(产品外观为球形，粒度：100~300 μm)和喷雾流化造粒(产品外观为球形，粒度：100~200 μm)等。

1.5.2 湿法造粒设备

主要有：流化床气流粉碎机，喷动床制粒(产品外观为球形，粒度：0.5~2 mm，工作方式：连续)、挤压制粒(产品外观为非球形，工作方式：连续)、圆盘制粒(产品外观为球形或近似球形，粒度：1~2 mm，工作方式：连续)、旋转制粒(产品粒度：1~4 mm，工作方式：连续)、摇摆制粒、水平圆盘造粒机和单

螺杆挤压制粒机等。

1.5.3 干燥设备

主要有：流化床喷雾干燥、箱式干燥器、带式干燥器、流化床干燥器、圆形流化床干燥器和沸腾床干燥器等。

2. 悬浮剂

农药悬浮剂是以水为介质，通过砂磨粉碎，将固体农药分散于水中，形成一种高度分散的多相的复杂体系。其具有粒径小、分散性好、流动性好、悬浮率高、生物活性高，使用剂量低、耐雨水冲刷、残留低、对人畜安全等特点。该剂型不仅能更加充分发挥原药的作用特性，而且在生产与使用中无粉尘漂移，不易燃、易爆，提高了包装、运输和贮藏的安全性。

2.1 加工配方

悬浮剂是一种农药以固体小颗粒形式分散在水中，并能较好地保持稳定的悬浮体系，在农药悬浮剂配方中，除有效成分及分散介质外，还有较多的助剂，由于它始终以浓缩悬浮液的形态存在，在贮存期间，尤其是长期贮存，农药有效成分与分散介质、助剂和制剂中其它成分的相互作用都会对制剂的稳定性产生影响，可能会出现化学不稳定性，而更经常遇到的则是物理稳定性问题主要涉及以下三方面：(1)粒子间因存在相互作用而引起的絮凝和聚集现象；(2)奥氏熟化，即粒子在制剂中出现的晶体长大现象；(3)因重力作用导致的分层和粒子沉积现象)。因此，要保持农药悬浮剂贮存期间物理稳定性，也就是说，在贮存过程中要使悬浮剂中分散粒子的粒度及其分布要保持不变，这就需要通过选择适宜的助剂与农药配伍和加工工艺来解决。影响制剂稳定性的因素很多，最主要的因素是粒径、润湿分散剂和黏度调节剂。

2.1.1 助剂对制剂的影响

将不溶于水的固体农药经研磨制成的悬浮剂，其本身是一种介于胶体和粗分散体系之间的热力学不稳定体系。由于经过砂磨粉碎后的农药颗粒表面积增大，从而使这种体系存在着很大的界面和界面能，从热力学角度来看是不稳定的，这是由于其界面能逐渐减小，会使原本分散的颗粒出现聚结、絮凝、奥氏成熟等现象，进而破坏了制剂的稳定性。因此，在制备悬浮剂过程中，需要添加适当的润湿分散剂。润湿分散剂主要作用为：增加分散介质的黏度；降低分散介质和分散相之间的比重差。具体为：一方面，它可以吸附于原药颗粒的表面，形成

较密集的吸附层，以“位阻”的相互作用使粒子间相互排斥，从而使其均匀分散，形成一种颗粒细小的高悬浮、能流动的、比较稳定的液固态体系，另一方面，可将不溶的有效成分置于表面活性剂胶束中增溶，避免研磨过程中物料变得过于粘稠，甚至生成糊状物而无法使研磨继续进行，同时还能阻止农药粒子在调剂和储藏期间再度聚集，使其保持良好的悬浮性、分散性、外观稳定性及热贮稳定性。

要得到性能良好的农药悬浮剂，选择适当的分散剂至关重要。由于原药品种繁多，其分子结构、理化性能千差万别，选择的分散剂品种也各异。然而，不论使用哪种分散剂，都应当具备下列条件：(1)结构中必须具有亲水基和亲油基（疏水基）；(2)亲油基必须对农药有一定的吸附能力，并能显著提高农药悬浮剂的分散稳定性；(3)不降低农药有效成分的生物活性；(4)环境相容性好。

2.1.2 黏度对制剂的影响

要想使农药悬浮剂在贮藏过程中不沉降，必须使农药悬浮剂形成一定结构。理想的悬浮剂在静止时，这种结构能承托药物颗粒阻碍其沉降，使农药悬浮剂在贮藏过程中不沉降，不分层，保持其悬浮稳定性，并在一定外力（如摇动）作用下，其结构被破坏，可恢复其流动性而易于倒出。农药悬浮剂的这种结构必须适当，结构太弱不能达到承托颗粒阻碍其沉降的目的；结构太强，经摇动不能破坏时，则难以从包装物中倒出。

悬浮剂是一种热力学不稳定的分散体系，根据Stokes公式 $V = \frac{d^2(\rho_s - \rho)}{18\eta}$ （式中： d 为粒子直径； ρ_s 为粒子密度， ρ 为分散液即水的密度； g 为重力加速度； η 为悬浮液的黏度），粒子的沉降和分散相的黏度成反比。为了阻止粒子沉降，一般通过添加黏度调节剂来提高分散介质的黏度，以减少原药与介质的密度差，达到阻碍农药颗粒的沉降，提高制剂悬浮稳定性的目的。选用的黏度调节剂与有效成分必须具有良好的相容性，且其黏度随温度变化要小。

常用的黏度调节剂有水合性强的无机物，如膨润土、硅酸铝镁等，以及某些亲水性好的高分子聚合物如聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠、黄原胶、聚丙烯酸钠、可溶性淀粉等。如在介质水中，许多细的固体粉末如膨润土等有很好的触变性，在振摇时黏度降低，有好的倾倒性；静止时，则形成凝胶网状结构，黏度增加。

2.1.3 粒径对制剂的影响

由Stokes公式可见，悬浮剂中分散的农药颗粒在介质中沉降与农药颗粒的粒径密切相关，粒径越小，沉降速度越慢。但粒径太小，设备要求高，能耗也增加。因此，在实际操作中，应综合考虑黏度、表面活性剂等其它因素，将粒径 d_{90} 控制在5 μm 以下，这样可制备出性能优良的悬浮剂产品。

悬浮剂体系属于热力学上不稳定体系，随时间推移，会表现出粒子的分布朝较大粒子方向移动即结晶长大问题，粒子粒径不断增大，沉降速度加快，悬浮率降低，致使悬浮液分层甚至结块。这种依靠消耗小粒子形成大粒子的过程称谓奥氏熟化。产生分子长大现象主要表现为：（1）农药晶体直接析出，固液分离，在高含量制剂中更为显著；（2）活性物微粒与连续相中的分子相互桥结，而形成分子的长大，最终成半固化状，而无法使用；（3）部分包装材料诱发晶体析出并长大。控制晶体长大一般可采取以下措施：（1）应选择晶型稳定，水溶性尽可能小的固体农药加工成悬浮剂；（2）经研磨后的固体农药粒子，其粒径分布宜窄不宜宽；（3）悬浮剂贮存温度不要过高，波动不要频繁，幅度不要大；（4）选择适宜的润湿分散剂，使其牢固地吸附在粒子表面上，减慢界面层溶解速度，或大幅度改变表面能，使溶质难以接近晶体表面，抑制晶体长大；（5）选用适宜的晶体增大抑制剂；（6）利用几种活性成分复配，有时也能起到抑制晶体长大的作用。一般来

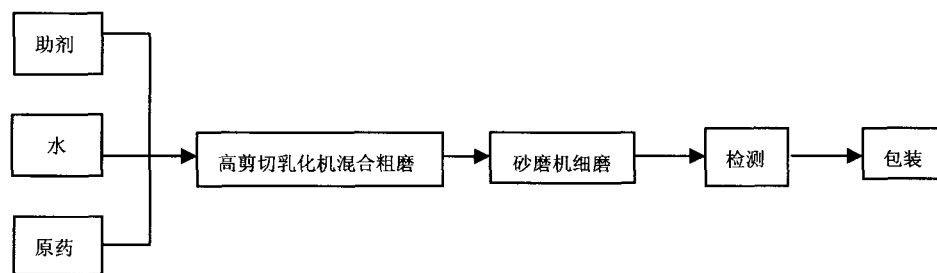
说，当农药活性成分在水中的溶解度低于 100 mg/L 时，将很少产生这种结晶长大现象。

此外，原药的质量和制剂的主含量直接影响制剂的性能，一般来说，对于一个特定的原药，制剂含量越高，性能越难控制；原药质量太低，杂质情况较复杂，在制剂中占的比例相对较高，也很难加工出高品质高含量的制剂。

必须指出，在悬浮剂中，各种助剂都可能对制剂的物理稳定性造成影响，而助剂之间亦互相影响，只有所选用的助剂在一定的质量和数量范围内，互相协调，才能使制剂成为一种稳定的悬浮体，这就需要通过深入细致的助剂筛选、配方优化工作去完成。

2.2 加工工艺

控制悬浮剂贮存物理稳定性是以合理的剂型配方作为基础。但悬浮剂的加工质量及效率与加工设备及加工工艺条件也密切相关。在砂磨过程中，磨料的相对密度、颗粒直径及球形度、机械强度以及装填系数、物料流量、循环次数以及研磨过程中物料的温度及密度的变化等都会对制剂加工效率以及质量指标产生显著影响。悬浮剂粒子的粒径、粒谱分布与加工时间直接相关。随着研磨时间的延长，悬浮颗粒逐渐变小，粒谱变窄，当达到一定研磨时间后，粒径和粒谱分布的变化便不再明显。粒径趋小，粒谱变窄，悬浮剂黏度会有所提高，这也有利于制剂保持贮存物理稳定性。该药剂的工艺流程为：



2.3 实例

农药悬浮剂是将农药有效成分与分散剂、润湿剂、增稠剂、消泡剂、防冻剂等分散在基质水中而形成的高分散、稳定的悬浮体。下面列出几个悬浮剂配方组成：

2.3.1 配方一：5%氟虫腓悬浮剂配方

氟虫腓是一种含吡啶类广谱性杀虫剂，活性高，应用范围广，对半翅目、缨翅目、鞘翅目、鳞翅目等害虫及菊酯类、氨基甲酸酯类杀虫剂已产生抗性害虫均显示极高的敏感性，其有效成分使用剂量为：12.5~150 g/hm²。配方有：

氟虫腓	5%
分散剂 MF	3%
农乳 0201B	2%
白炭黑	0.3%
黄原胶	0.1%
乙二醇	4%
消泡剂	0.2%
水	补足至 100%

2.3.2 配方二：10%醚菊酯悬浮剂

醚菊酯是一种拟除虫菊酯类杀虫剂，杀虫谱广，杀虫活性高，击倒速度快，持效期长，对益虫、天

敌杀伤小，对鱼虾等水生生物低毒，对作物安全，具有触杀、胃毒、强渗透作用，对同翅目、鳞翅目、双翅目等害虫防效显著。它主要用于防治水稻田稻飞虱，有效成分用量为 75~105 g/hm²。配方如下：

醚菊酯	10.0%
分散剂 D425	1.5%
农乳 1601	1.0%
农乳 700#	1.0%
农乳 0203B	3.0%
白炭黑	0.1%
乙二醇	4.0%
水	补足至 100%

2.3.3 配方三：15%硝磺草酮悬浮剂

硝磺草酮是一种芽前、芽后用于防除玉米田阔叶杂草及禾本科杂草的酮类除草剂，是目前国内市场上较理想的除草剂。药效试验证明，15%硝磺草酮悬浮剂可安全、有效地防除玉米田一年生阔叶杂草和部分禾本科杂草如苘麻、苋菜、藜、稗草、马唐等。有效成分用药量为 105~150 g/hm²，喷雾。其配方为：

硝磺草酮	15.0%
分散剂 NNO	3.5%
农乳 1601	1.5%
农乳 700#	1.0%
白炭黑	0.2%
黄原胶	0.1%
乙二醇	4.0%
水	补足至 100%

2.3.4 配方四：20%SYP-2815 悬浮剂

SYP-2815 是我院自主创制的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂，具有杀菌谱广、持效期适中、植物体内移动性等特点，并兼具保护活性和治疗活性。在 25~75 g/hm²

的有效成分使用剂量于黄瓜上应用，可同时防治霜霉病、白粉病和炭疽病；在水稻上应用，可同时防治稻曲病、纹枯病和稻瘟病；在葡萄上应用，可同时防治霜霉病和白粉病。它的配方例为：

SYP-2815	20.0%
分散剂 D425	2.0%
分散剂 NN0	1.8%
农乳 700#	1.0%
农乳 1601	1.0%
白炭黑	0.1%
乙二醇	5.0%
水	补足至 100%

2.4 砂磨设备

生产悬浮剂的主要设备有：高剪切乳化机、卧式砂磨机、配制釜、过滤泵、罐装机、贮罐、多功能自动旋盖机、电磁感应铝箔封口机等。

3. 展 望

21 世纪的今天，人类对环保的意识愈来愈强，对农药的低毒、低残留等无公害要求越来越高。而开发出一种既高效又符合环保要求的化学农药产品的难度越来越大，周期越来越长，耗资也越来越高。这就要求农药工作者们在剂型研发上多下些功夫，将现有的农药加工成适应不同农作物的特殊要求的相应制剂，最大限度地发挥药效，延缓现有农药的抗药性，提高农药的无公害性。这不仅在毒理学、环境生物学和保护人类健康和生态环境方面有重要意义，而且对科学使用化学农药，提高经济效益和社会效益方面具有现实意义。

参 考 文 献 (略)

展会信息

中国环境科学学会、国际节能环保协会、广东博昌展览服务有限公司等联合组办：

2009 中国广州国际化工机械与设备展览会

2009 中国广州国际精细化工展览会

网站: www.huanbaozhan.com.cn

时间: 2009 年 9 月 10 日~12 日 地点: 广州琶洲·广州国际采购中心展览馆 (中国广州市海珠区琶洲大道东 2~8 号)

敬请参展企业和观众及时联络, 获取最新展会信息。

组委会: 中国·广州市广园西路 83 号宇航通讯大厦四楼 E-mail: ktb8@163.com

电话: 020-86531208 62691088 62691099 传真: 020-62691066 联系人: 吴经理 13726769885

同期举办: 第四届中国广州环保产业与新能源技术博览会