

文章编号:1671-9352(2008)09-0018-04

# 载毒死蜱液晶系形成影响因素研究

孔祥洁<sup>1</sup>, 李丽芳<sup>2\*</sup>, 王莉<sup>1</sup>, 徐明考<sup>2</sup>

(1. 山东农业大学植物保护学院, 山东 泰安 271018; 2. 山东农业大学化学与材料科学学院, 山东 泰安 271018)

**摘要:**为探讨载毒死蜱液晶体系形成规律,研究了有机溶剂种类、温度、正构醇碳数及无机盐对液晶相形成规律的影响。结果表明:苯(毒死蜱溶剂)环上取代基,有利于液晶“骨架”的形成及维持;高温导致液晶相形成及消失时,体系含水量均上升;随醇链的增长,体系形成液晶相所需最低含水量增加缓慢,而液晶相消失时的最高含水量则先上升后下降;添加无机盐,体系液晶相消失时所需最高含水量随阳离子水合半径降低而降低,说明液晶相结构易于破坏。

**关键词:**毒死蜱;溶致液晶;晶相结构

**中图分类号:**TQ450.6 **文献标志码:**A

## Study of the effects on the formation of the liquid crystal system loading Chlorpyrifos

KONG Xiang-jie<sup>1</sup>, LI Li-fang<sup>2\*</sup>, WANG Li<sup>1</sup>, XU Ming-kao<sup>2</sup>

(1. College of Plant Protection, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, Shandong, China;

2. College of Chemistry and Material Science, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, Shandong, China)

**Abstract:** Effects of organic solvents, temperature, *n*-alcohols and inorganic salt on the formation of the liquid crystal phase were investigated to discuss the formation law of the liquid crystal system loading chlorpyrifos. The results showed that the substituent in the phenyl ring was advantageous to the formation and maintenance of the liquid crystal phase. A high temperature could cause the system water content to rise when the liquid crystalline phase formed and vanished. With an increase of the chain length of *n*-alcohols, the minimum water content for the liquid crystal formation slowly increased. When the liquid crystal phase vanished, the maximum water content first rose and then dropped. It was found that, by adding inorganic salt, the maximum water content needed for the disappearance of the liquid crystal phase decreased with hydrated radius of positive ions decreasing, which showed that the liquid crystal structure was unstable.

**Key words:** chlorpyrifos; lyotropic liquid crystal; crystal phase structure

## 0 引言

农药微乳剂以其质点粒径小、体系稳定、活性成分易被吸收等优点,在国内外农药剂型研发上取得了重大进展<sup>[1-3]</sup>。但由于稳定的O/W型农药微乳液的配制,需加入大量的水组分,致使有效农药成份的含量只能局限在较低浓度范围内;同时由于微乳液常需较多的表面活性剂,致使这一剂型的生产成

本大大增加。

液晶相是某些微乳液体系相转变过程中的一种状态,具有短程无序和长程有序结构,其有序性介于各向同性的液体和普通的晶体之间。微乳液或乳状液体系中液晶相的存在可以明显提高体系的稳定性。因为液晶相的界面层有明显的粘弹性,这种粘弹性使界面膜有可扩张性和可压缩性,受到压力冲击时不易破裂,膜受损后也易于恢复<sup>[4]</sup>。除天然脂肪酸皂,所有表面活性剂缔合形成的液晶均为溶致

收稿日期:2008-06-04

作者简介:孔祥洁(1983-),女,山东日照人,硕士,主要从事农药剂型加工。Email:kxjie32@163.com

\* 通讯作者:李丽芳(1968-),女,山东莱芜人,副教授,硕士生导师,主要从事胶体分散体系及水基质农药制剂研究。Email:fangll@sdau.edu.cn

液晶<sup>[5]</sup>,用作药物载体,具有热力学稳定、生物可降解等优点,因此被广泛用作医药成分的药物载体,如立方液晶系作药物缓释载体曾引起人们极大的兴趣<sup>[6-9]</sup>。但由于立方液晶相粘度较大,导致体系流动性较差,实际应用会有不便。农药微乳液形成过程中会出现液晶相<sup>[10-12]</sup>,但具有双折射性质、粘度较小的非立方相液晶系做农药载体的研究未见报导,本文系统研究了溶剂、温度、醇、无机盐等各因素对载毒死蜱液晶系形成规律的影响,探讨载农药毒死蜱液晶体系研制开发的可行性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

毒死蜱(含量为95%,山东华阳集团有限公司提供),重结晶提纯后测得熔点42.5℃。经气相色谱分析含量为99.8%;十二烷基苯磺酸钙(江苏钟山化工二厂提供);苯乙烯苯酚聚氧乙烯醚 NR602(江苏钟山化工二厂提供)的纯化和表征见参考文献<sup>[13]</sup>。其它试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

仪器:双折射偏光显微镜(BHSP型,日本);电子天平(BS210S型,西德赛多利斯);超级恒温槽(ZH-1C型,南京多助科技发展有限公司);磁力搅拌器(94-2型,上海梅颖浦仪有限公司);旋转蒸发仪(RE-52AA,上海亚荣生化仪器厂);循环水式多用真空泵(SHB-III,郑州长城科工贸有限公司);电导率仪(DDS-11A型,上海雷磁仪器公司)。

### 1.2 实验方法

**油相溶剂的选择** 选择对毒死蜱溶解性能较好的苯同系物(苯,甲苯,二甲苯)做溶剂,配制成75%毒死蜱溶液备用。25℃恒温条件下,于具塞试管中加入油相(75%的毒死蜱溶液)和混合表面活性剂(十二烷基苯磺酸钙+苯乙烯苯酚聚氧乙烯醚,质量比为1:1)共1g,恒定油相:混合表面活性剂质量比为7:3,逐渐滴加二次蒸馏水,通过偏振现象观察液晶相出现和消失时水的加入量,计算水的质量分数;利用电导率数值确定液晶相区域外微乳液或乳状液的结构。

**温度影响** 以二甲苯毒死蜱溶液做油相,恒定油相:混合表面活性剂质量比为7:3,改变实验恒温槽温度,逐渐滴加二次蒸馏水,考察温度对液晶相形成之影响。

**正构醇的影响** 以二甲苯毒死蜱溶液做油相,加入油相和混合表面活性剂共1g(比例同上),恒温25℃,分别添加0.002 mol正构醇(甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇),考察醇对液晶相形成

的影响。

**电解质的影响** 以二甲苯毒死蜱溶液做油相,加入油相和混合表面活性剂共1g(比例同上),恒温25℃,以0.05 mol/L的无机盐水溶液替代二次蒸馏水,考察无机盐对液晶相形成之影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 毒死蜱溶剂及温度对载毒死蜱液晶系形成规律的影响

图1为毒死蜱溶剂对载毒死蜱液晶系形成规律的影响。由图中结果可以看出,随苯环上甲基取代基个数的增加,载毒死蜱体系W/O型微乳液向液晶相转变所需的水含量逐渐降低;而液晶相向O/W型微乳液转变所需的水含量逐渐增高。即随甲基取代基个数增加,体系所形成液晶区逐渐变宽,液晶相越容易形成。这是由于苯类有机溶剂上取代基的存在调整了表面活性剂极性基与油相的紧密结合,一方面降低了极性头基的有效面积;另一方面使烷基链在短程空间排列上的无序性增强,从而有利于液晶相结构的形成与维持。这与李学静等人的研究结果(增加油相的憎水性,能够增加油相与乳化剂和助乳化剂之间的烷基链的亲水性,显著增加乳化剂排列的稳定性)一致<sup>[14]</sup>。

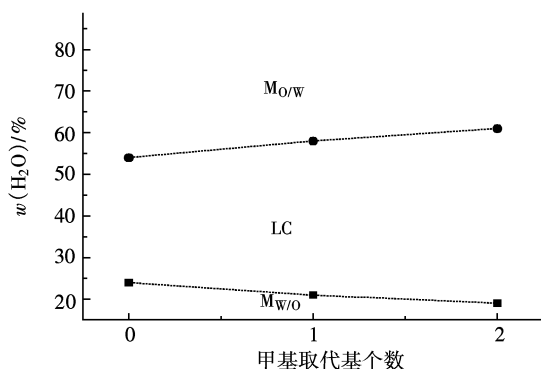


图1 溶剂中甲基取代基个数对液晶相形成的影响  
LC:液晶区;M:微乳液区

Fig.1 The formation of liquid crystal phase with different solvents

LC: liquid crystal phase; M: microemulsion phase

溶致液晶是两亲分子以分子聚集为胶团,并进一步规则堆积而成的高级有序结构。它随表面活性剂的浓度及温度的变化而变化。温度变化不仅能改变表面活性剂疏水链的堆积效应,对亲水基溶解性能或水合性能也有重要影响,从而影响体系液晶相有序组合体的结构。图2中显示随温度升高,体系由W/O型微乳液向液晶相转变所需的水含量上升缓慢,而液晶相向O/W型微乳液转变所需的水含量

明显上升;且升高温度导致液晶区域明显增大。这与其它体系的研究结论相同<sup>[11,15]</sup>。即表面活性剂浓度高时的液晶相在低温下容易形成;而表面活性剂浓度低时,高温下反而有利于液晶相高级有序结构的维持。以往的研究认为高温的液晶态向非液晶态的转变是由于温度上升,分子链柔性增加而造成的<sup>[16]</sup>。但该理论并不能合理解释低表面活性剂浓度下的液晶相体系。这可能与表面活性剂的浓度变化会引起不同的液晶相之间的转变,从而改变了双亲分子的堆积排列方式有关。

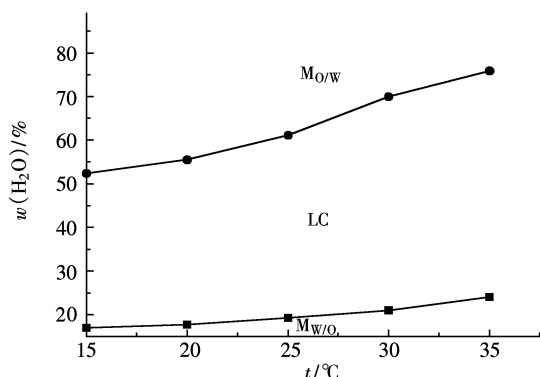


图2 温度对体系液晶相形成的影响  
LC:液晶区; M:微乳液区

Fig.2 The formation of liquid crystal phase with different temperature

LC: liquid crystal phase; M: microemulsion phase

## 2.2 正构醇碳数及加入量对载毒死蜱液晶系形成的影响

根据 Prince 的混合膜理论,油和水分布于由各组分形成的混合膜的两侧,从而形成具有不同特性的油/膜界面和水/膜界面。表面活性剂-油-水体系液晶相的形成在于混合膜两侧受力相等而不发生弯曲,可形成液晶。国内一些有关液晶形成的研究也显示<sup>[17,18]</sup>,表面活性剂浓度较大时,随水的加入,表面活性剂分子间、表面活性剂与醇分子间能够依靠范德华力和氢键形成类似于线型大分子的骨架,从而出现液晶区。

图3为不同链长的正构醇对载毒死蜱液晶系形成的影响。结果表明体系形成液晶相的最低含水量随碳链的增长缓慢升高,而最高含水量随碳链增长呈先上升后下降的趋势,且当 $N \geq 6$ 时,体系经液晶相后不能形成稳定的O/W型微乳液。

由于醇的加入既能参与液滴界面膜的形成,又能促使表面活性剂在水油两相中浓度发生改变,改善体系的界面性质,进而影响到各相区之间的形成与转变。体系含水量较低时,随醇链碳原子数的增加,疏水性增强,与非离子型表面活性剂NR602形成的复配界面膜有序性增强,调整了界面膜与油、水

两相界面间的压力,从而有利于油相对水的增溶,导致形成液晶相的最低含水量增加。形成液晶相后,醇分子依靠范德华力和氢键参与液晶相的类似线型大分子“骨架”的形成<sup>[19]</sup>。当 $N \leq 5$ 时,醇的碳链较短,穿插于表面活性剂分子的栅栏层靠近极性头的部分,增强了液晶相的有序性,有利于液晶“骨架”的维持,因此最高含水量边界随醇碳链的增长而上升;且 $N < 5$ 时,液晶相形成及消失时水的质量分数差变化不大;当 $5 < N \leq 8$ 时,水的百分含量差越来越小,到 $N = 8$ 时几乎不能形成液晶相,此区域液晶相的透明度随碳链的增长明显下降。说明长链醇在油相中溶解度增大,不能有效形成稳定的界面层有序结构,导致体系渐变成混浊乳状液。

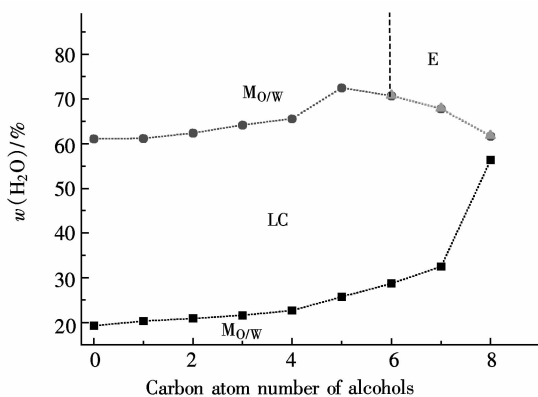


图3 正构醇碳数对体系液晶相形成的影响  
LC:液晶区; M:微乳液区; E:乳状液区

Fig.3 The formation of liquid crystal phase with different chain length

LC: liquid crystal phase; M: microemulsion phase; E: emulsion phase

图4表明了正戊醇的加入量对载毒死蜱液晶系形成规律的影响。由图中结果也可以看出,液晶相形成及消失时水的百分含量差随正戊醇的加入先升高后下降,与图3结果有些相似。说明少量戊醇参

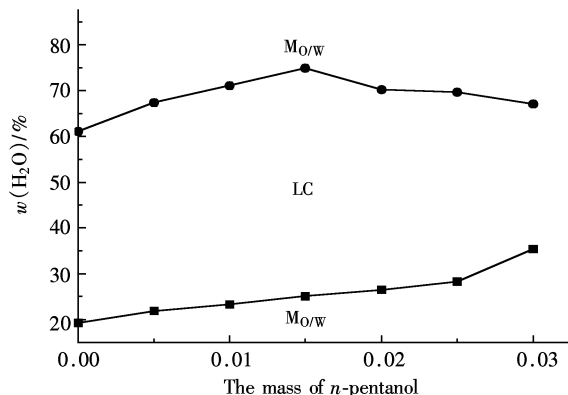


图4 正戊醇加入量对体系液晶相形成的影响  
LC:液晶区; M:微乳液区

Fig.4 The formation of liquid crystal phase with the content of n-pentanol

LC: liquid crystal phase; M: microemulsion phase

与界面膜形成,调整界面膜与油、水两相间压力差<sup>[11]</sup>,有助于液晶相的形成,但戊醇含量增加,造成在油、水两相中溶解度差异变大,从而导致界面膜与油、水两相间压力差变大,不利于液晶结构的维持。

### 2.3 无机盐对载毒死蜱液晶系形成的影响

图5、6为不同阴阳离子体系对载毒死蜱液晶系形成的影响。图中显示:阴阳离子均导致体系W/O型微乳液向液晶相转变所需含水量升高,但随离子种类的不同变化并不明显。液晶相向O/W型微乳液转变不同的是阳离子对含水量的影响明显较大,这与阳离子作为该体系的反离子,参与液晶有序结构的构成有关,且随阳离子水合半径的降低液晶相消失时的含水量逐渐降低,即阳离子的水合半径越小形成的液晶区域越小。用0.05 mol/L的盐溶液代替去离子水后,体系经液晶相后均不能形成稳定的O/W微乳液。因此,比较两类离子对体系液晶区边界的影响,可得结论:阳离子对载毒死蜱液晶系形成的影响比阴离子大。

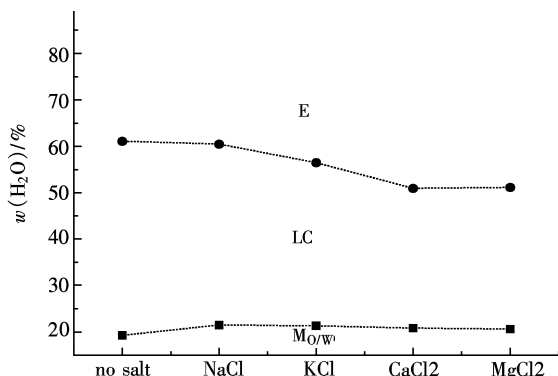


图5 不同阳离子对体系液晶相形成的影响  
LC:液晶区; M:微乳液区; E:乳状液区

Fig.5 The formation of liquid crystal phase with different positive ions

LC: liquid crystal phase; M: microemulsion phase; E: emulsion phase

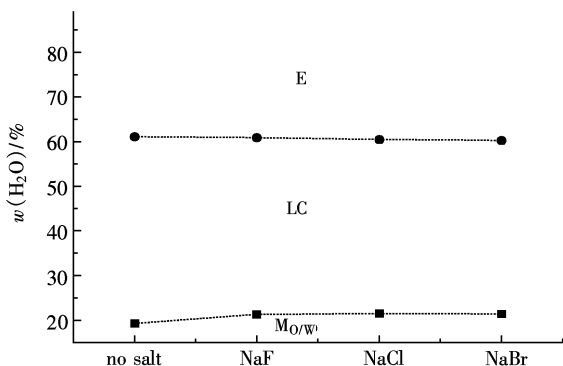


图6 不同阴离子对体系液晶相形成的影响  
LC:液晶区; M:微乳液区; E:乳状液区

Fig.6 The formation of liquid crystal phase with different anions

LC: liquid crystal phase; M: microemulsion phase; E: emulsion phase

### 参考文献:

- [1] 陈福良,王仪,郑斐能.几种微乳剂制剂与相应其他剂型的药效对比研究[J].农药,2003,42(4):26-28.
- [2] WANG Lijuan, LI Xuefeng, ZHANG Gaoyong, et al. Oil-in-water nanoemulsions for pesticide formulations[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 314(1):230-235.
- [3] 陈立.10%甲氰菊酯微乳剂的研制[J].农药,2000,39(3):17-20.
- [4] 赵国玺,朱■瑶.表面活性剂作用原理[M].北京:中国轻工业出版社,2003:576.
- [5] 肖进新,赵振国.表面活性剂应用原理[M].北京:化学工业出版社,2003:133.
- [6] ENGSTROM S. Cubic phases as drug delivery systems[J]. Polymer Preprint, 1990, 31(2):157-158.
- [7] SADHALE Y, SHAH J C. Stabilization of insulin against agitation-induced aggregation by the GMO cubic phase gel[J]. International J Pharm, 1999, 191(1):51-64.
- [8] SADHALE Y, SHAH J C. Biological activity of insulin in GMO gels and the effect of agitation[J]. Int J Pharm, 1999, 191(1):65-74.
- [9] 刘少杰,王连成,张晋,等.立方液晶作为药物载体的研究[J].山东大学学报,1998,33(4):422-426.
- [10] Monzer Fanun. Conductivity, viscosity, NMR and diclofenac solubilization capacity studies of mixed nonionic surfactants microemulsions [J]. Journal of Molecular Liquids, 2007, 135:5-13.
- [11] 李丽芳,王开运,宋东升,等.毒死蜱微乳液拟三元相图影响因素研究[J].农药学报,2007,9(2):172-177.
- [12] 赵辉,路福绥,李培强,等.醇对高效氯氟菊酯微乳液相图的影响[J].应用化学,2006,23(5):503-507.
- [13] 蒋绪川,杨永会,孙思修,等.NaDEHP/醇/正庚烷/水微乳液体系的结构参数研究[J].山东大学学报,1998,33(4):422-426.
- [14] 李学静,Christian Quellet, Claire Vautrin,等.层状液晶乳液的相形为[J].应用化学,2006,23(10):1152-1155.
- [15] 陆杨燕,夏强,夏勇,等.载药微乳液相形为研究[J].物理化学学报,2005,21(1):98-101.
- [16] 林嘉平,周达飞.分子链构象变化对高分子液晶相行为的影响[J].高分子学报,1999,8(4):436-443.
- [17] Bin Lin, Alon V McCormick, H Ted Davis, et al. Solubility of sodium soaps in aqueous salt solutions [J]. J Colloid and Interface Sci, 2005, 291:543-549.
- [18] 戴乐荣,卜林涛.离子型与非离子型混合表面活性剂体系溶致液晶相图及结构的研究[J].北京大学学报,1999,35(2):138-147.
- [19] 张晓光,张高勇,王红霞,等.农药微乳液相行为及微乳结构的研究[J].精细化工,2003,20(8):475-477.

(编辑:胡春霞)