

· 研究论文 ·

萘磺酸甲醛缩合物分散剂在氟铃脲颗粒表面的吸附性能研究

庄占兴^{1, 2}, 路福绥^{*1}, 刘月¹, 陈甜甜¹, 罗万春¹

(1. 山东农业大学 化学与材料科学学院, 山东 泰安 271018; 2 山东省农药研究所, 济南 250100)

摘要:采用残余质量浓度法、电位仪、红外光谱 (IR) 和 X 射线光电子能谱 (X-Photoelectron spectroscopy, XPS) 系统地研究了萘磺酸甲醛缩合物 (NNO) 分散剂在氟铃脲颗粒表面的吸附量、吸附状态、电位、吸附作用力、吸附层厚度等性能。结果表明: NNO 在氟铃脲表面的饱和吸附量、Langmuir 吸附平衡常数 k 和 电位均随 NNO 相对分子质量增加而增大, NNO 分散剂在氟铃脲表面呈多点吸附, 吸附了 NNO 的氟铃脲的 IR 谱具有明显的“红移”现象, 说明氢键是分散剂 NNO 与氟铃脲表面结合的重要作用力, NNO 在氟铃脲颗粒表面的吸附层厚度为 5.97 nm, 分析认为, NNO 在氟铃脲颗粒表面吸附后具有静电排斥和空间位阻双重作用, 可以较好地维持氟铃脲悬浮剂的分散稳定性。

关键词: 氟铃脲; 分散剂 NNO; 吸附; 红移; 电位; 吸附层厚度

中图分类号: O647.3

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2008)04-0477-06

Studies on the Adsorption Properties of NNO Dispersant on the Surface of Hexaflumuron Particles

ZHUANG Zhan-xing^{1,2}, LU Fu-sui^{*1}, Liu Yue¹, CHEN Tian-tian¹, LUO Wan-chun¹

(1. College of Chemistry and Materials Science, Shandong Agricultural University, Taian 271018, Shandong Province, China;

2 Shandong Province Pesticides Research Institute, Jinan 250100, China)

Abstract: The adsorption properties of naphthyl sulfonate formaldehyde condensation (NNO) dispersant on the surface of hexaflumuron, such as adsorbed amounts, adsorption state, potential, adsorption force, the adsorption layer thickness, were studied with remnants of concentration, potential instrument, IR and XPS (X-photoelectron spectroscopy) at laboratory conditions. The results showed that the saturated adsorption of NNO dispersant on the surface of hexaflumuron particles and potential increased with dispersant molecular weight and the fitting Langmuir equilibrium constant k of the adsorption of NNO dispersant increased with the molecular weight. The adsorption state is shown to be a multipoint type, and the clear “red shift” phenomenon was found on the surface of hexaflumuron particles adsorbed NNO. Hydrogen bond is important force in the combination and the surface layer thickness of the adsorption is 5.97 nm. Electrostatic exclusion and stereo-hindrance effect produced on the surface of hexaflumuron particles absorbing NNO dispersant can maintain the stability of

收稿日期: 2008-08-05; 修回日期: 2008-09-26

作者简介: 庄占兴 (1965-), 男, 在职博士研究生, 研究员, 主要从事农药剂型加工及应用技术研究, 联系电话: 0531-88631876, E-mail: zhzhx206@126.com; *通讯作者 (Author for correspondence): 路福绥 (1957-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事物理化学及其应用研究。

联系电话: 0538-8213980; E-mail: lfs@sdau.edu.cn

基金项目: 教育部高等学校博士学科点专项研究基金 (20070434006) 资助项目。

hexaflumuron SC system.

Key words: hexaflumuron; dispersant NNO; adsorption; red-shift; potential; adsorption layer thickness

氟铃脲 (hexaflumuron) 是苯甲酰脲类杀虫剂, 对鳞翅目害虫具有很高活性, 主要用于蔬菜和果树害虫的防治, 其杀虫机理是抑制昆虫几丁质的合成, 具有毒性低、选择性强、对益虫及天敌影响小等优点^[1,2]。该产品目前使用的剂型主要是以二甲苯等为主要载体的 5% 乳油^[3]。随着人们环保意识的日益增强, 以有机溶剂为主要载体的乳油将逐步受到限制, 安全、环保和价格低廉的水基性制剂越来越受欢迎^[4-6]。农药悬浮剂是 20 世纪 70 年代发展起来的一种友好剂型, 正处在不断完善中^[7], 近年来国内外就农药悬浮剂的研究和开发虽然已经做了许多工作, 并取得了一定的进展和成果, 但普遍存在析水、稠化、沉积、结块等贮存物理稳定性问题, 这主要与农药悬浮剂制备的关键技术如悬浮与分散机理、制剂形成与稳定机理等方面的基础理论研究不足有关^[8-10]。到目前为止, 鲜见有关分散剂在农药颗粒表面吸附方面的报道。笔者在研究中发现, 萘磺酸甲醛缩合物 (naphthyl sulfonate form aldehyde condensation, NNO) 分散剂对氟铃脲悬浮剂具有较好的分散稳定性, 为了揭示 NNO 分散剂对氟铃脲悬浮剂分散稳定性机理, 笔者系统研究了 NNO 分散剂在氟铃脲颗粒界面的吸附量、吸附作用力以及吸附层厚度等吸附性能, 分析了不同相对分子质量的 NNO 对其吸附性能的影响, 以期开发稳定的农药悬浮剂提供实验数据和理论依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器设备

超滤设备 (CL-25 蠕动泵, 中空纤维膜, 超滤膜) (北京旭邦膜有限公司); Nicolet Nexus 670 型傅立叶红外光谱仪 (Thermo Nicolet Corp, 美国); UV-2450 紫外分光光度计 (日本岛津公司); JS94H 微电泳 (上海中晨数字技术设备有限公司); PH15300 型 X 射线光电子能谱仪 (Perkin-Elmer Corp, 美国)。

1.2 氟铃脲与分散剂

96% 氟铃脲 (hexaflumuron) 原药由山东省安

丘玉成农化有限公司提供, 按照文献报道方法^[11]提纯后, 用高效液相色谱 (HPLC) 测定, 其含量为 99.8%, 用超微粉碎设备粉碎至 425 目 (粒径 33 μm)。

萘磺酸甲醛缩合物 (NNO) 分散剂: 将 NNO 工业品经过阴阳离子交换树脂纯化, 除去无机盐、糖类、半纤维素和少量水溶性小分子。

1.3 NNO 的超滤分级

用超滤设备将纯化后的 NNO 进行分级, 超滤膜截留相对分子质量 M_w 分别为 10 000、30 000 两种规格, 按相对分子质量小于 10 000、10 000 ~ 30 000 和大于 30 000 将 NNO 分为三级。

1.4 红外光谱分析

取一定质量氟铃脲粉末置于 100 mL 浓度为 10 g/L 的 NNO 溶液中, 于恒温摇床上在 25 °C 下振荡 5 h, 再用高速离心机离心 (4 000 r/min) 2 h, 取下层滤饼经真空干燥后存放在干燥器内, 待红外光谱 (IR) 测定 (溴化钾压片法)。

1.5 吸附量及吸附等温线的测量

用残余质量浓度法^[12]测量氟铃脲对 NNO 的表观吸附量。准确称取一定量的氟铃脲颗粒于锥形瓶中, 加入一定质量浓度的 NNO 溶液, 加塞后于 25 °C 下恒温振荡 5 h, 静置, 使其达到吸附平衡。取出少量悬浮液在 4 000 r/min 下离心 2 h 分离出上清液, 用去离子水稀释使其符合紫外分光光度计的测量范围, 测定其质量浓度。同时做空白实验以校正由于氟铃脲试样浸泡过程中的溶出物对紫外吸收的干扰。由分散剂原溶液与吸附平衡后溶液的质量浓度差根据式 (1) 计算出氟铃脲颗粒对分散剂的静态吸附量, 得其吸附等温线。

$$= \frac{(c_0 - c_t + c_{\text{blank}}) \times V}{m} \quad (1)$$

式中, m —单位质量氟铃脲颗粒吸附分散剂的质量, mg/g; c_0 —原分散剂溶液的质量浓度, g/L; c_t —吸附平衡后溶液的质量浓度, g/L; c_{blank} —氟铃脲空白试样紫外测出的质量浓度, g/L; V —溶液总体积, mL; m —氟铃脲颗粒质量, g。

1.6 电位的测定

分别配制一系列不同浓度的分散剂溶液, 在

50 mL 溶液中加入 0.1 g 氟铃脲颗粒试样,搅拌均匀,静置 5 min 后用电泳仪测定其电位。

1.7 分散剂吸附层厚度的测定

样品制备同 1.4 节。用 X 射线光电子能谱(XPS)仪,以 Al 的特征 K 射线为 X 射线源,光电子能量为 1 486.6 eV 测定分散剂在氟铃脲表面的吸附层厚度,通过测量吸附分散剂前后 F1s 光电子经过氟铃脲表面分散剂吸附层后强度的衰减程度,近似计算出分散剂吸附层的厚度。

2 结果与讨论

2.1 吸附分散剂前后氟铃脲表面的 IR 谱图分析

吸附分散剂 NNO 前、后的氟铃脲表面的 IR 图见图 1。

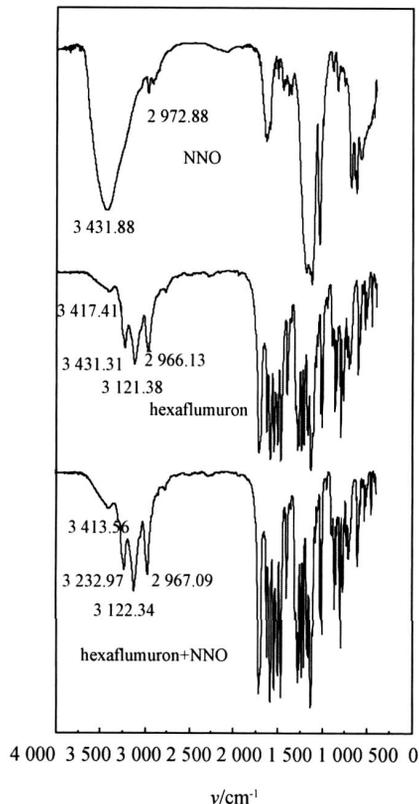


图 1 吸附 NNO 前后的氟铃脲红外光谱图

Fig 1 Infrared spectra of hexaflumuron with or without adsorbed NNO

由图 1 可见,吸附 NNO 前、后氟铃脲的 IR 谱图基本相同。吸附了分散剂的氟铃脲表面谱线的 N—H 吸收峰明显向低频端移动(由 3 417 cm^{-1} 处移至 3 413 cm^{-1}),表明氟铃脲表面的 N—H 等极性基团与分散剂分子中的 —SO₂OH、—O—

等极性基团之间存在强烈的氢键作用^[12,13]。氢键是 NNO 与氟铃脲表面结合的重要作用力。

2.2 分散剂 NNO 在氟铃脲水界面的吸附等温线

25 下不同相对分子质量的 NNO 在氟铃脲表面的吸附等温线见图 2。

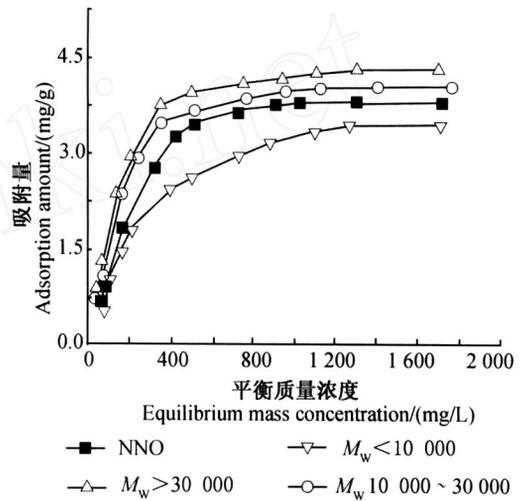


图 2 不同分子质量分散剂在氟铃脲表面的吸附等温线
Fig 2 Adsorption isotherms of different molecular weight dispersants on hexaflumuron

从图 2 可以看出,吸附等温线接近 Langmuir 型,可以认为不同相对分子质量的 NNO 在氟铃脲表面的吸附为单分子层吸附^[14]。采用 Langmuir 等温吸附方程对图 2 的吸附等温线进行拟合,由拟合直线回归方程求得吸附平衡常数 k 和饱和吸附量,见表 1。

Langmuir 吸附模型:

$$q = \frac{kc}{1 + kc} \quad (2)$$

式中, q 为吸附量, mg/g ; q_m 为平衡时的饱和吸附量, mg/g ; c 为平衡质量浓度, mg/L ; k 为 Langmuir 吸附平衡常数。

由表 1 可见,不同相对分子质量的 NNO 在氟铃脲表面的吸附等温线以 Langmuir 方程拟合后相关系数都大于 0.97,拟合相关度较高。对比不同饱和吸附量可以看出,随着 NNO 相对分子质量的增大,其在氟铃脲表面的饱和吸附量增大,分别为 4.266 2、4.628 8、4.934 9 mg/g ,而未分级的 NNO 在氟铃脲表面的饱和吸附量为 4.623 0 mg/g ,不同相对分子质量的 NNO 和未分级的 NNO 在氟铃脲表面的平衡常数 k 分别为 0.003 21、

0.006 29、0.006 30和 0.004 46,这表明随着 NNO 相对分子质量的增大,其在氟铃脲表面的吸附能力增强。分析认为,随着 NNO 分散剂相对分子质量的增加,分子中的吸附基团增加,因而与氟铃脲表面的吸附亲和力随之增加。

表 1 Langmuir 吸附等温线参数

Table 1 Parameters for Langmuir isotherm adsorption equation

| 分散剂 Dispersant | K | f (mg/g) | R^2 |
|------------------------------|----------|------------|---------|
| NNO | 0.004 46 | 4.623 0 | 0.978 5 |
| M_w 10 000 | 0.003 21 | 4.266 2 | 0.986 4 |
| $M_w = 10\ 000 \sim 30\ 000$ | 0.006 29 | 4.628 8 | 0.976 1 |
| M_w 30 000 | 0.006 30 | 4.934 9 | 0.976 8 |

Victor 等^[15]认为,研究聚合物在胶体颗粒表面的饱和吸附量与相对分子质量的关系可推测其在颗粒表面的吸附形态,对于聚合物在固体颗粒表面吸附,其饱和吸附量与其相对分子质量存在如下的关系:

$$= kM_w \quad (3)$$

式中, 为平衡时的饱和吸附量, k 为与溶剂有关的常数, M_w 为分散剂相对分子质量, 是与分散剂的吸附状态有关的参数, 在 0~1 之间。由表 1 的数据利用式 (3) 可求出 $= 0.131 8$, 说明 NNO 分散剂在氟铃脲表面的吸附状态介于垂直 ($= 1$) 与水平 ($= 0$) 之间, 且小于 0.5, 应该属于以水平状态为主的多点吸附。

2.3 不同相对分子质量 NNO 对氟铃脲表面电位的影响

氟铃脲的表面电性是一个综合效应, 它不仅由农药表面官能团决定, 还受溶液中各种离子质量分数的影响。为了排除各种因素的干扰, 充分揭示分散剂对氟铃脲颗粒表面电化学性质的影响, 实验时用去离子水作分散介质, 测得的 NNO 质量分数的改变对 电位的影响曲线见图 3。DLVO 理论认为, 颗粒稳定分散的先决条件是颗粒间的静电斥力超过颗粒间的范德华引力^[17]。离子型分散剂除能改善农药颗粒表面的亲水性外, 还可以在水中离解, 产生电荷。NNO 作为阴离子表面活性剂吸附在氟铃脲颗粒表面, 增大了氟铃脲颗粒的负电性, 增强了氟铃脲颗粒表面的静电斥力。

随着分散剂 NNO 质量分数的增加, 电位增加, 达到一定值后, 又都有下降的趋势。这主要是

由于当分散剂在颗粒表面的吸附达到饱和时, 吸附层的电位不再变化, 再增加分散剂的质量分数, 剩余的分子分布在扩散层中, 分散剂分子中带相反电荷的离子将进入吸附层, 压缩双电层, 使颗粒表面的 电位下降。

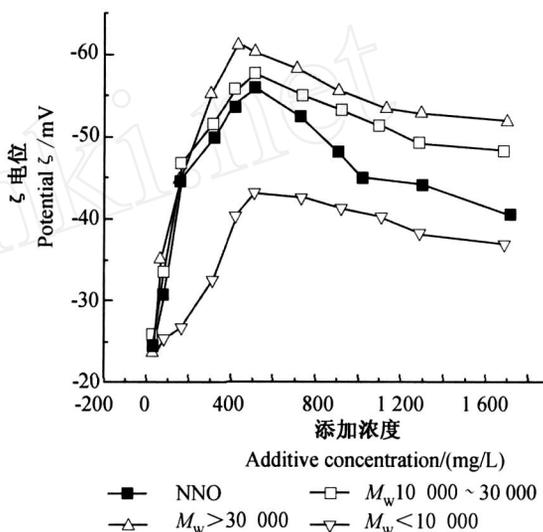


图 3 NNO 质量分数对 电位的影响

Fig 3 Effect of dispersants on potential

2.4 分散剂在氟铃脲表面吸附层的厚度

采用 XPS 法测定吸附 NNO 前后氟铃脲表面的 XPS 元素扫描图, 见图 4。

由图 4 可见, 相对于氟铃脲试样, 吸附了 NNO 后的氟铃脲表面的 C、O 峰吸收强度明显增强, F 峰吸收强度减弱。这是由于 NNO 分子中的 C、O 含量高于氟铃脲, 所以吸附了 NNO 后氟铃脲表面层的 C、O 元素含量增加。NNO 分子中不含有 F、N、Cl, 但吸附了 NNO 后氟铃脲表面的 F、N、Cl 峰仍然存在, 这是由于分散剂层薄, 吸附层下氟铃脲中的 F、N、Cl 原子被激发的缘故。

由于分散剂分子不含 F, 而氟铃脲中含有 F, 因此以 F 作为特征元素, 通过测定 F1s 光电子经过分散剂吸附层后强度的衰减程度, 可近似计算出分散剂吸附层的厚度。实验分别测定了未吸附分散剂的氟铃脲及吸附了 NNO 后的氟铃脲表面的 F1s XPS 谱图, 结果见图 5。

由图 5 可知, 与未吸附分散剂的氟铃脲相比, F1s 光电子通过吸附了 NNO 的氟铃脲后, 强度明显降低。通过对吸附 NNO 前后的峰面积进行积分, 可计算出通过吸附层后的光电子强度和起始光电子强度的比值, 根据文献^[18, 19]方法可计算出 NNO 在氟铃脲表面的吸附层厚度为 5.97 nm。吸

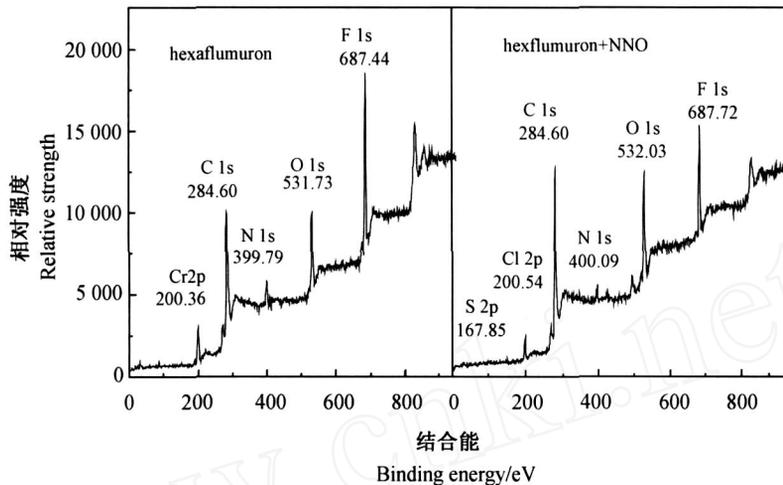


图 4 吸附 NNO 前后的氟铃脲 XPS 电子能谱图

Fig. 4 XPS elemental scanning spectrum of hexaflumuron with or without adsorbed NNO

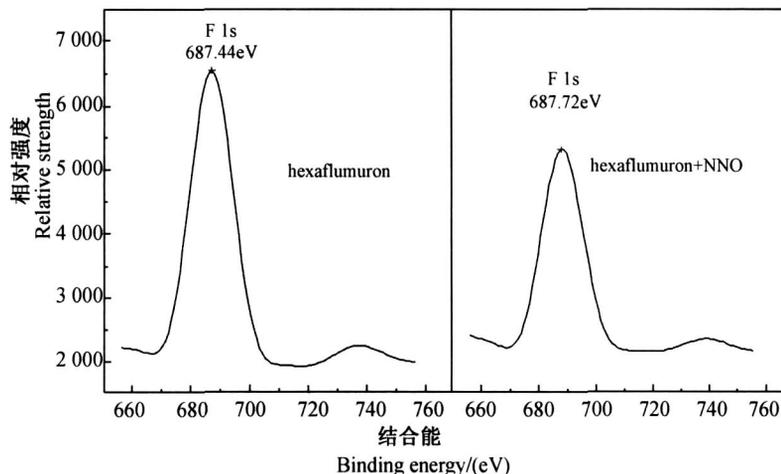


图 5 吸附 NNO 前后的氟铃脲 F1s 的 XPS 电子能谱图

Fig. 5 F1s XPS elemental scanning spectrum of hexaflumuron with or without adsorbed NNO

附 NNO 分散剂的颗粒在氟铃脲表面形成一定厚度,说明 NNO 在氟铃脲表面存在空间位阻效应。

3 结论

研究表明:分散剂 NNO 在氟铃脲界面的吸附为单分子层吸附,且符合 Langmuir 吸附等温式,其饱和吸附量和吸附平衡常数 k 均随分散剂相对分子质量增加而增大;NNO 分散剂在氟铃脲界面呈多点吸附,氢键是 NNO 与氟铃脲界面结合的重要作用力,NNO 在氟铃脲颗粒界面的吸附层厚度为 5.97 nm;NNO 在氟铃脲界面吸附后其电位增大,说明 NNO 分散剂在氟铃脲颗粒界面吸附后具有静电排斥和空间位阻双重作用,这对维持氟铃脲悬浮剂的分散稳定性具有重要意义。

参考文献:

- [1] ZHANG M in-heng (张敏恒). Handbook of Pesticide Products (农药商品手册) [M]. Shenyang (沈阳): Shenyang Press (沈阳出版社), 1999: 392-393.
- [2] SONG Yu-quan (宋玉泉), FAN Deng-jin (范登进), ZHANG Hong (张宏), et al 氟铃脲活性与应用研究 [J]. Pesticides (农药), 1996, 35 (9): 10-14.
- [3] Institute for Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, People's Republic of China (中华人民共和国农业部农药检定所). Pesticide Management Information Compendium (农药管理信息汇编) [M]. Beijing (北京): China Agriculture Press (中国农业出版社), 2008.
- [4] CRYER S A, MANN R K, ERHARDT-ZABIK S, et al Designing Herbicide Formulation Characteristics to Maximize Efficacy and Minimize Rice Injury in Paddy Environments [J]. Pest Management Science, 2001, 57: 479-490.
- [5] HUANG Qi-liang (黄啟良), LI Gan-zuo (李干佐), ZHANG

- Wen-ji(张文吉), et al 高效氯氟菊酯微乳化复合表面活性剂体系的相行为及增溶 [J]. Scientia Agricultura Sinica (中国农业科学), 2006, 39 (6): 1173-1178.
- [6] LIANG Wen-ping (梁文平), ZHENG Fei-neng (郑斐能), WANG Yi(王仪), et al 21世纪农药发展的趋势:绿色农药与绿色农药制剂 [J]. Pesticides (农药), 1999, 38(9): 1-2
- [7] TU Yu-qin(屠豫钦), WANG Yi-yan(王以燕). 农药的剂型问题与我国农药工业的发展 [J]. Pesticides (农药), 2005, 44 (3): 97-102.
- [8] LU Fu-sui(路福绥). 农药悬浮剂的物理稳定性 [J]. Pesticides(农药), 2000, 39 (10): 8-10.
- [9] PAN Li-gang (潘立刚), TAO Ling-mei(陶岭梅), ZHANG Xing(张兴). 农药悬浮剂研究进展 [J]. Plant Protection (植物保护), 2005, 31(2): 17-20.
- [10] XIE Yi(谢毅), WU Xue-min(吴学民). 浅谈现代农药剂型进展 [J]. World Pesticides(世界农药), 2007, 29(2): 19-22.
- [11] ZOU Ming-qiang ((邹明强), WANG Fei(王飞), ZHANG Suo-qin(张锁秦), et al 分析用标准样品氟铃脲的合成、纯化及表征 [J]. Chinese J Anal Sci (分析科学学报), 2005, 21 (6): 630-632.
- [12] XUE Qi (薛奇). Spectra Analysis on Macromolecule Structure (高分子结构研究中的光谱方法) [M]. Beijing (北京): Higher Education Press (高等教育出版社), 1995: 170-195.
- [13] LIUFU Sheng-cong(刘付胜聪), XIAO Han-ning(肖汉宁), LI Yu-ping(李玉平). 聚丙烯酸在纳米 TiO_2 表面吸附行为的研究 [J]. Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 2005, 26 (4): 742-746.
- [14] QIU Xue-qing(邱学青), WANG Wei-xing(王卫星), ZHOU Ming-song(周明松). 不同分子质量木质素磺酸钠对煤粉分散作用研究 [J]. J Fuel Chem Tech (燃料化学学报), 2005, 33 (2): 179-183.
- [15] VICTOR K D, ROBERT D V. The Effect of Adsorbed Polystyrene on the Stability of Graphon Dispersions in Toluene [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1976, 54 (1): 22-26.
- [16] REN Guang-jun (任广军), ZHAI Yu-chun(翟玉春), SONG En-jun (宋恩军), et al. 水中硝基苯在柱撑膨润土上的吸附行为 [J]. J Chem Ind Engin (化工学报), 2004, 55 (11): 1833-1836.
- [17] HIEMENZ P C. Principles of Colloid and Surface Chemistry [M]. New York: Marcel Dekker, NC, 1986.
- [18] WU Gang(吴刚). Structure Characterization and Application of Material(材料结构表征与应用) [M]. Beijing (北京) Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002: 356-357.
- [19] SEAH M P, DENCH W A. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids[J]. Surface and Interface Analysis, 1979, 1(1): 2-11.

(Ed. JIN S H)

中国农药工业协会会刊 中国农药网网刊 欢迎订阅 2009年《农药市场信息》

《农药市场信息》杂志是由中国农药工业协会主办的国内创刊最早的一份报道科技、经济、市场动态及农药应用知识内容的大型农药(农资)专业类综合信息刊物。自1986年创刊以来,一直深受广大读者喜爱和欢迎,已成为农药生产企业、科研院所、经营应用推广部门从事农药生产、科研、开拓市场必备资料,也是农药(农资)行业中影响最大、发行量最大的刊物之一。本刊为《中国知识资源总库》和《中国期刊全文数据库》全文收录期刊。

本刊主要内容:重点宣传国家的政策法规;报道科技、经济、市场动态;探讨营销新理念、新模式;发布供求信息;推广新产品、新技术、新成果;传播实用农业技术以及农作物病虫害防治的新经验、新方法;介绍农药知识及加工使用知识等;评述农药行业现状及前景;反映农药行业热点及难点。

欢迎新老客户广告惠顾!

地址:江苏南通市姚港路 35号《农药市场信息》编辑部 (226006)

电话:0513-83511907(兼传真) 83558239 13706298456

网址: <http://www.pesticide.com.cn>

联系人:顾旭东

Email: gxd@info.net.cn