

· 研究论文 ·

^{17}O 核磁共振法研究农药微乳剂浊点与其组份之间的相关性

陈福良^{1,2*}, 杨海军³, 王 仪², 郑斐能², 张文吉¹

(1. 中国农业大学 理学院, 北京 100094; 2. 中国农业科学院 植物保护研究所, 北京 100094;
3. 清华大学 化学系, 北京 100084)

摘要: 农药微乳剂浊点是微乳剂的主要质量技术指标之一。研究了 3 种不同种类农药的微乳剂组份与浊点的关系, 并利用 ^{17}O 核磁共振 (^{17}O -NMR) 方法对其机理进行了探究。研究表明: 浊点与表面活性剂、助表面活性剂与水之间形成的氢键强度成正相关; 随着水质硬度的上升, 浊点下降。建议选用亲水性强的表面活性剂和极性较强的助表面活性剂来配制微乳剂, 同时为了节约成本和便于工厂生产, 可采用自来水来配制农药微乳剂, 而采取其他措施来提高农药微乳剂的浊点。

关键词: 农药微乳剂; 浊点; ^{17}O 核磁共振

中图分类号: TQ450.6

文献标识码: A

文章编号: 1008-7303(2005)03-0269-06

The Relativity between Its Component and Cloud Point of Pesticide Microemulsion by ^{17}O -NMR

CHEN Fu-liang^{1,2*}, YANG Hai-jun³, WANG Yi²,
ZHENG Fei-neng², ZHANG Wen-ji¹

(1. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100094, China;

2. Institute of Plant Protection, CAAS, Beijing 100094, China;

3. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The cloud point is one of the technical requirements for stable quality of the pesticide microemulsion. The relativity between its components and the cloud point of three kinds of pesticide microemulsion were studied by ^{17}O -NMR. It was shown that cloud point was increased with the strength of hydrogen bonds formed by the surfactants, co-surfactants and water increasing. It was found that the cloud point was decreased with the water hardness increasing. It is necessary to choose more hydrophilicity surfactants and more polarity co-surfactants for increasing cloud point of microemulsion. In order to save the cost and be convenient for plant production, the tap water should be the better choice for the pesticide plant in microemulsion manufacture, and the other measures may be taken to enhance the cloud point of microemulsion.

Key words: pesticide microemulsion; cloud point; ^{17}O -NMR

收稿日期: 2005-02-18; 修回日期: 2005-04-20.

作者简介: *陈福良 (1963-), 男, 通讯作者, 福建仙游人, 硕士, 副研究员, 从事农药剂型及生物测定研究. 联系电话: 010-62815939;

E-mail: chenful2003@tom.com

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目 (2001BA509B08; 2004BA308A25-3).

与其他农药剂型相比,水包油型农药微乳剂(Microemulsion, ME)具有药效好、不用或少用有机溶剂、贮运安全、环境相容性好等优点,将是取代乳油的新剂型之一。农药微乳剂浊点(Cloud point of microemulsion, 简称 CP)作为微乳剂质量技术指标的概念由笔者提出^[1]。浊点即微乳剂透明温度区域的上限,浊点越高,微乳剂越稳定。但考虑到生产成本,笔者建议将微乳剂浊点控制在 60 以上。

农药微乳剂属于水包油体系,含有大量水。水分子中的 -OH、助表面活性剂分子中的 -OH 可与非离子表面活性剂分子中的醚键以及有机溶剂如环己酮分子中的羰基形成氢键,从而使水缔合或形成团簇结构,形成透明单相液体。一般认为,随着温度升高到浊点以上,氢键将断裂,非离子表面活性剂与水产生的团簇结构随即被破坏,表面活性剂从水中析出,即产生浑浊^[2]。但到目前为止,对形成微乳剂浊点的作用机理并未完全研究清楚。

利用¹⁷O核磁共振(¹⁷O-NMR)的半峰宽(Half width of peak, 简称 HW)来表征水的团簇结构是近年发展起来的一种物理化学测试手段。关于用 NMR 半峰宽来表征液态水团簇结构平均相对大小的原理已有报道^[3-5]。在溶液状态下, NMR 的半峰宽主要受到核的横向弛豫过程的影响,横向弛豫时间与半峰宽成反比。一般说来,如果分子或团簇结构越大,则横向弛豫时间越短,半峰宽越宽。因此利用 NMR 半峰宽可以表征液态水团簇结构的平均相对大小:半峰宽越宽,团簇越大,水分子之间的氢键强度越强;半峰宽越窄,团簇越小,水分子之间的氢键强度越弱。利用¹⁷O-NMR

来研究水的团簇结构已有报道^[6,7],但用其研究农药微乳剂浊点尚未见报道。笔者尝试采用¹⁷O-NMR方法,通过研究微乳剂中的氢键来揭示微乳剂浊点的形成机理。

1 实验部分

1.1 实验材料

由 92% 高效氯氰菊酯(*beta*-cypemethrin)原药(北京市顺义农药厂提供)配制 5% (质量分数,下同)微乳剂(*beta*-cypemethrin 50 ME);由 97% 啶虫脒(acetam iprid)原药(江苏省南京第一农药厂提供)配制 5% 微乳剂(acetam iprid 50 ME);由 97% 氟铃脲(hexaflumuron)原药(山东省德州恒东农药化工有限公司提供)配制 3% 微乳剂(hexaflumuron 30 ME)。非离子表面活性剂 NP-10、NP-20(烷基酚聚氧乙烯醚类),阴离子表面活性剂农乳 500#(十二烷基苯磺酸钙, DBS-Ca),均为工业品;助表面活性剂甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇,有机溶剂环己酮、二甲苯,无水 CaCl₂ 和 MgCl₂ · 6H₂O,均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 微乳剂配制 按浊点合格(大于 60)的配方组成(有效成分、表面活性剂、有机溶剂、助表面活性剂和水)配制微乳剂,然后改变其中某一组份的种类或质量分数,如表面活性剂、有机溶剂、助表面活性剂、水质等。配制方法为把原药溶解在有机溶剂中,加入表面活性剂、助表面活性剂,混合均匀,再加入水,搅匀,即得各种在室温下外观合格的微乳剂试样。几种农药微乳剂的基本配方见表 1。

Table 1 The formulations of microemulsions(%)

| Microemulsions | Xylene | Cyclohexanone | Ethanol | NP-10 | NP-20 | 500# | 2201 | 0201B |
|--------------------------------|--------|---------------|---------|-------|-------|------|------|-------|
| <i>beta</i> -Cypemethrin 50 ME | 10 | | 10 | 12 | | | 8 | |
| Acetam iprid 50 ME | | 13 | 10 | 15 | | 3 | | |
| Hexaflumuron 30 ME | 15 | 20 | 10 | | 3 | | | 17 |

1.2.2 硬水的配制 按照 GB 1603—2001《农药乳液稳定性测定方法》中的方法,配制 342 mg/L 标准硬水和 1 026 mg/L 硬水。

1.2.3 表面活性剂空白对照的配制 按微乳剂配方要求,分别配制质量分数为 12.0%、13.0%、14.0%、15.0% 的 NP-10 水溶液, 1.0%、2.0%、

3.0%、4.0% 的 NP-20 水溶液, 2.0%、3.0%、4.0%、5.0% 的农乳 500#水溶液(农乳 500#必须与非离子表面活性剂搭配,配成的试样中 NP-10 的质量分数均为 15.0%)。

1.2.4 微乳剂浊点测定 参照文献[8]方法进行,数据为 3 次重复的平均值。

1.2.5 核磁共振测定方法 按 1.2.1 配制系列微乳剂试样,进行核磁共振测定,典型的 NMR 波谱图见图 1、2、3,¹⁷O 峰是微乳剂组合物中的氧原子的总信号。¹⁷O-NMR 半峰宽在 ECA-600 (JEOL 公司)核磁共振波谱仪上测得,采用外标法测定,外标物为重水 (D₂O),磁场强度为 14.096 T,¹⁷O 共振频率为 81.359 MHz,测试温度为 25,单脉冲扫描,脉冲宽度为 11.8 μs,扫描次数为 2 048 次,半峰宽值是多次测定的平均值。

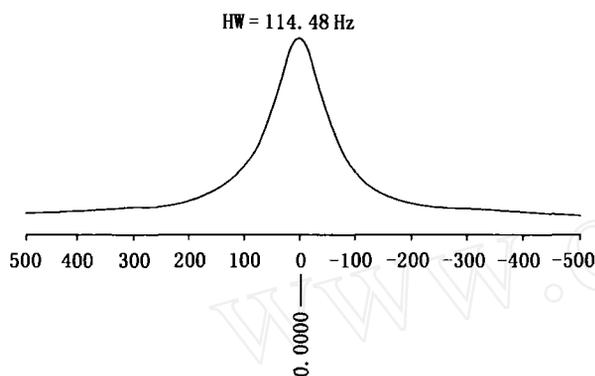


Fig 1 The spectrum of ¹⁷O-NMR of beta-cypermethrin 50 ME

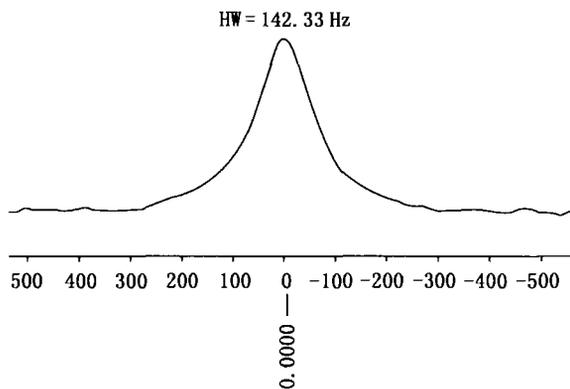


Fig 2 The spectrum of ¹⁷O-NMR of hexaflumuron 30 ME

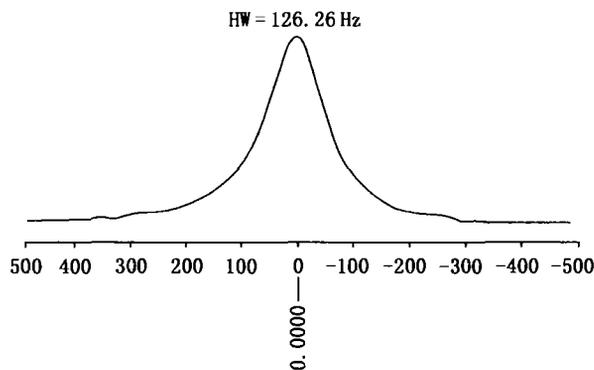


Fig 3 The spectrum of ¹⁷O-NMR of acetamiprid 50 ME

2 结果与分析

2.1 表面活性剂对微乳剂浊点与半峰宽的影响

2.1.1 空白对照中表面活性剂对半峰宽的影响 为了便于比较,空白对照中表面活性剂的质量分数与在微乳剂中的质量分数相同。表面活性剂浊点的测定一般采用质量分数为 1% 的表面活性剂水溶液^[2],而配制微乳剂所用的表面活性剂质量分数均大大超过 1%,这样浊点就会超过 100,在水浴锅中难以测定,故只比较表面活性剂对半峰宽的影响。

空白对照中不同种类的表面活性剂对半峰宽的影响不同(见表 2)。随着表面活性剂质量分数的增加,表征氢键的半峰宽值增大。选用的 NP-10 质量分数最大,但半峰宽值最小;农乳 500#和 NP-20 的半峰宽值升幅较大,NP-10 升幅较小。

NP-10 和 NP-20 均为非离子表面活性剂,前者具有平均 10 个聚环氧乙烷 (PEO) 链长,后者具有平均 20 个 PEO 链长。PEO 链越长,醚键越多,亲水性越强,与水形成的氢键强度越强。虽然 NP-10 质量分数大,但形成的氢键强度反而不如 NP-20,选用后者测出的半峰宽值和升幅明显高于前者。

Table 2 The HW of surfactants/water mixtures

| Surfactants | HW /Hz(Contents of surfactants, %) | | | |
|-------------|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| NP-10 | 78.54(12.0) | 79.25(13.0) | 80.19(14.0) | 81.34(15.0) |
| NP-20 | 97.01(1.0) | 100.2(2.0) | 102.8(3.0) | 109.6(4.0) |
| 500# | 85.48(2.0) | 86.36(3.0) | 95.59(4.0) | 102.3(5.0) |

农乳 500#为阴离子表面活性剂,与非离子表面活性剂相互作用形成混合胶束。离子表面活性剂可插入胶束界面膜内,形成以非离子表面活性剂为主的胶束,使胶束界面带有电荷^[2]。二者形

成混合物的电荷密度越高,胶束间的排斥力越大,导致含水量增加,与水形成的氢键强度增强,半峰宽值增大。随着农乳 500#质量分数的增加,半峰宽值升幅增大,表明农乳 500#达到一定的质量分

数,半峰宽明显变宽。

2.1.2 表面活性剂对微乳剂浊点与半峰宽的影响

结果见图 4,微乳剂中表面活性剂对半峰宽的影响与 2.1.1 基本吻合。微乳剂中含有多种组份,其中表面活性剂分子中的醚键、有机溶剂环己酮分子中的羰基均可与助表面活性剂分子中的 -OH 形成氢键,表征氢键的半峰宽值明显高于空白对照。

从图 4 可见,微乳剂浊点随着半峰宽值增加而上升,二者基本上呈正相关。随着表面活性剂质量分数的增加,NP-10 半峰宽值升幅减小,浊点上升的幅度也较小,NP-20、农乳 500#半峰宽值升幅大,浊点也明显上升。

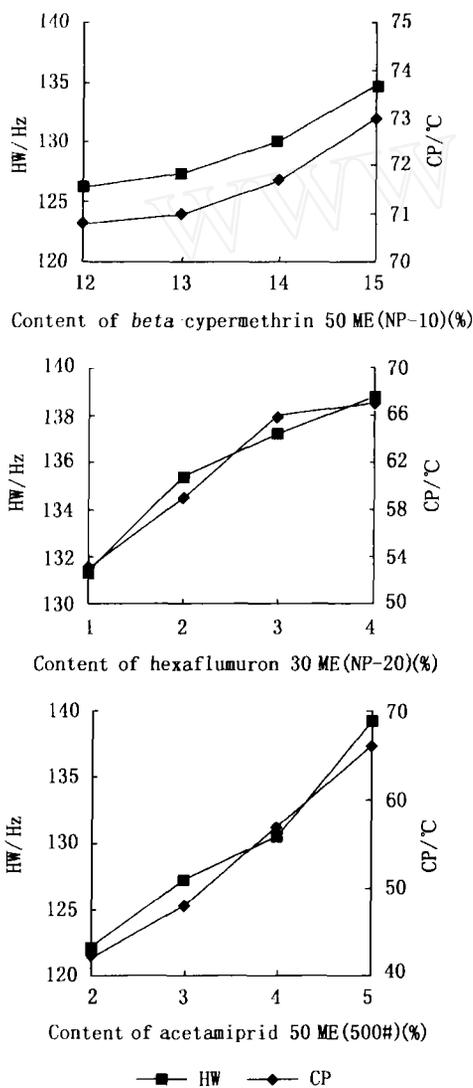


Fig 4 Effects of surfactants on CP and HW of the microemulsions

2.2 有机溶剂对微乳剂浊点与半峰宽的影响

结果见图 5。随着有机溶剂质量分数的增加,

浊点下降,高效氯氰菊酯微乳剂半峰宽值变小,啮虫脒微乳剂半峰宽值增大。

高效氯氰菊酯易溶于有机溶剂,故采用二甲苯作为有机溶剂。随着有机溶剂质量分数的增加,组份中水的质量分数相应减少(样品总量恒定,配方中任一组份增加,则作为连续相的水的用量必然减少),从而减弱当水分子间或与表面活性剂间形成氢键的强度,使半峰宽和浊点随之下降。

啮虫脒极性较强,难以在二甲苯中溶解,故采用环己酮作为有机溶剂。环己酮分子中含有羰基,具有一定极性,在油水界面上可与吸附在栅栏层中的助表面活性剂分子中的 -OH 形成氢键,因此随着其质量分数增加,半峰宽值增大。

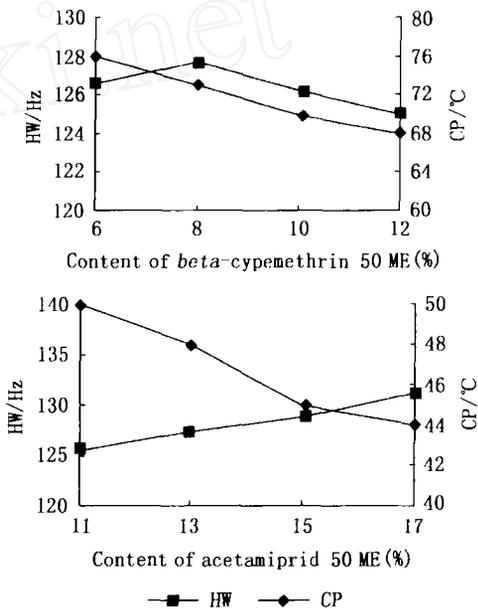


Fig 5 Effects of organic solvents on CP and HW of the microemulsions

2.3 助表面活性剂对微乳剂浊点与半峰宽的影响

2.3.1 不同种类助表面活性剂对微乳剂浊点与半峰宽的影响 结果见图 6。选用乙醇作为助表面活性剂时的半峰宽与浊点明显高于其他醇。对高效氯氰菊酯微乳剂,选用甲醇与正丙醇作为助表面活性剂的半峰宽值相当,但浊点前者比后者低 12 ;选用正丁醇和正戊醇作为助表面活性剂,半峰宽值与浊点迅速下降。在同等条件下,啮虫脒微乳剂选用正丁醇和正戊醇作为助表面活性剂不能形成微乳,选用甲醇与正丙醇作为助表面活性剂的半峰宽值相当,但选用甲醇的浊点比选用正丙醇的高出 19 。

Miyagishi等研究了醇在表面活性剂胶束中的吸附过程,认为醇分子处于表面活性剂分子之间,其 -OH 位于胶束的界面,可与水分子接触,而其烃链朝向胶束的内核^[9]。根据相似相溶原理,极性较强的吡虫脒,采用极性较强的环己酮作溶剂,选择的表面活性剂体系亲水性较强,难以与亲油性的正丁醇和正戊醇形成微乳。正丙醇亲水性比甲醇、乙醇弱,主要吸附于胶束界面及栅栏层,易于与环己酮的羰基形成氢键,故表征氢键的半峰宽与选用甲醇的相当,但与羰基形成氢键的作用降低了助表面活性剂的水合能力,使浊点下降;甲醇、乙醇碳链短,亲水性强,在胶束中大部分溶于水,部分吸附于胶束界面及栅栏层,易于与水形成氢键,从而使浊点升高。

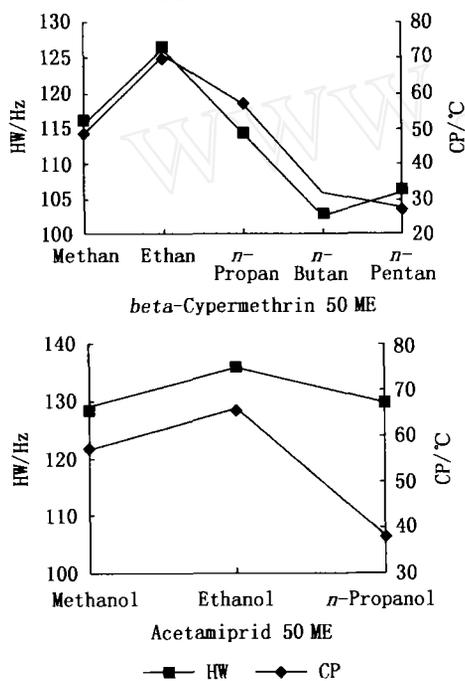


Fig 6 Effects of co-surfactants on CP and HW of the microemulsions

高效氯氰菊酯极性较弱,所选择的表面活性剂体系亲油性较强,故可选用亲油性的正丁醇和正戊醇形成微乳。但正丁醇和正戊醇的空间阻碍效应使之多数富集在栅栏层中,其 -OH 难以与其他分子形成氢键,使浊点与半峰宽值均下降。选用甲醇的浊点低于正丙醇,其机理有待于深入研究。

2.3.2 不同质量分数乙醇对微乳剂浊点与半峰宽的影响 不同质量分数的乙醇对浊点的影响较大,随着乙醇质量分数的增加,浊点上升,半峰宽值增大。结果见图 7。

乙醇在胶束中大部分溶于水,部分吸附于胶束界面及栅栏层,易于与水形成氢键而使浊点升高,使半峰宽值增大。但是在不同微乳剂中,均出现一个突变点 (Sport point)。高效氯氰菊酯微乳剂中,乙醇质量分数从 8% 增加到 10%,浊点突升 14,半峰宽值上升约 11 Hz;吡虫脒微乳剂中,乙醇质量分数从 10% 增加到 12%,浊点突升 22,半峰宽值上升约 7 Hz。

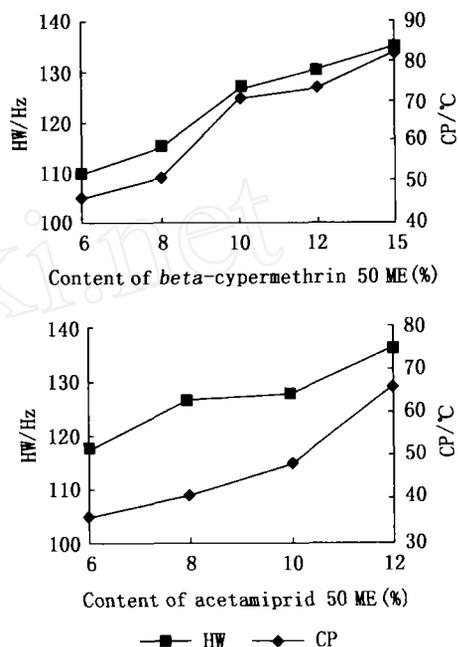


Fig 7 Effects of ethanol contents on CP and HW of the microemulsions

2.4 不同水质对微乳剂浊点与半峰宽的影响

测定的水质分别为蒸馏水、自来水(笔者所在地区自来水硬度为 320 mg/L)、342 mg/L 标准硬水和 1026 mg/L 硬水,结果见图 8。随着水质硬度的提高,浊点下降;对半峰宽的影响,高效氯氰菊酯微乳剂稍微变窄,而吡虫脒和氟铃脲微乳剂则稍微变宽,但变化幅度均很小,说明水的硬度对氢键的影响较小。

硬水中阴离子 Cl⁻ 对水的亲和力大于水与表面活性剂氢键的结合力,使水分子聚集在 Cl⁻ 周围,自由水减少,即盐析作用使非离子表面活性剂易于从水中析出,导致浊点下降;硬水中阳离子 Mg²⁺、Ca²⁺ 易与非离子表面活性剂的醚键络合^[10],因此易发生盐溶作用,自由水增加,使浊点升高。但当 Cl⁻ 的数量大于 Mg²⁺、Ca²⁺ 时,即阴离子的盐析作用大于阳离子的盐溶作用,则加和作用的结果将使浊点下降。

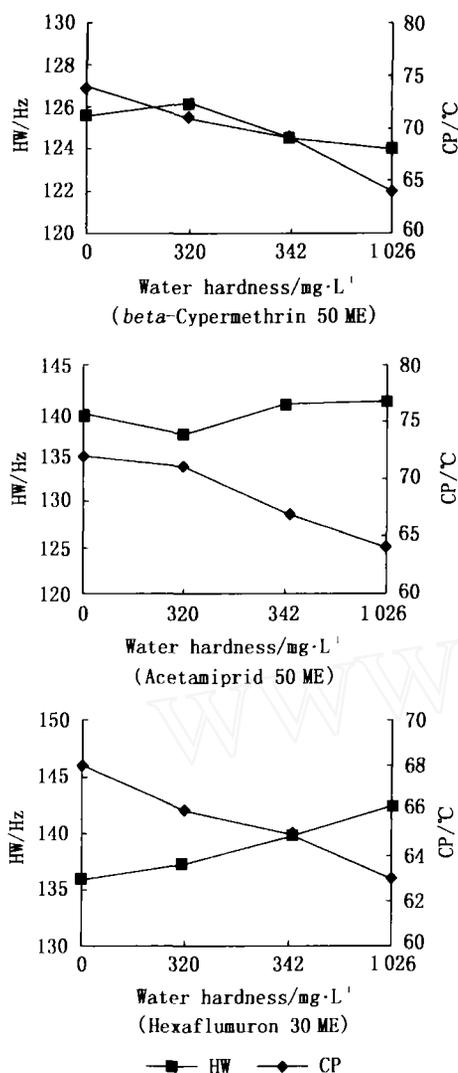


Fig 8 Effects of water hardness on CP and HW of the microemulsions

3 讨论

1) 选用亲水性强的非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂,可明显提高浊点,而极性较弱的非离子表面活性剂对半峰宽和浊点影响较小,表明微乳剂浊点与表征氢键的半峰宽密切相关。在配方筛选上可以通过添加亲水性强的表面活性剂来提高微乳剂的浊点。

2) 采用碳链长度在甲醇与正丙醇之间的乙醇作为助表面活性剂来配制微乳剂,其浊点和半峰宽明显高于其他醇,其机理有待于进一步探讨。但在配方筛选上可以利用该特性,采用乙醇作为助表面活性剂可配制出高浊点、稳定的微乳剂。利用助表面活性剂质量分数存在突变点的这一规律,在配方筛选上,可选择突变点上限的助表面活

性剂的质量分数,而不用增加太多,即可大幅度提高微乳剂浊点,以节约生产成本。

3) 有机溶剂二甲苯质量分数的改变会影响浊点而对半峰宽影响不大,而具有羰基的环己酮质量分数的改变会影响浊点和半峰宽的实验结果表明,形成微乳剂浊点的原因之一是氢键的作用力。

4) 水质硬度提高,微乳剂浊点下降,这与文献报道配制微乳剂最理想的水质为蒸馏水或软化水相吻合^[11]。但也可以通过其他措施提高微乳剂的浊点,从而采用自来水配制出稳定的微乳剂。

5) 研究表明,微乳剂浊点与表面活性剂、助表面活性剂和水之间形成的氢键强度成正相关,揭示了分子间氢键的作用力是形成浊点的根本原因。

参考文献:

- [1] CHEN F L, WANG Y, ZHENG F N, *et al* Studying on cloud point of agrochemical microemulsions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, (175): 257-262
- [2] LI Ying (李英), LI Gan-zuo (李干佐), MU Jian-hai (牟建海), *et al* 添加剂对非离子十二烷基聚氧乙烯聚氧丙烯醚浊点的影响[J]. *Chin J Chin Univ* (高等学校化学学报), 1998, 19(9): 1457-1461.
- [3] LI Fu-zhi (李福志), ZHANG Xiao-jian (张晓健), L Ü Mu-jian (吕木坚). 用¹⁷O核磁共振研究液态水的团簇结构[J]. *Acta Sci Circum* (环境科学学报), 2004, 24(1): 6-9.
- [4] George G A. An Introduction to Hydrogen Bonding[M]. New York: Oxford University Press, 1997. 228.
- [5] Rahman A, Stilingier F H. Hydrogen bond patterns in liquid water [J]. *J Am Chem Soc*, 1973, 95: 7943-7948.
- [6] LI Rui-hua (李睿华), JIANG Zhan-peng (蒋展鹏), SHI Shao-qi (师绍琪), *et al* ¹⁷O-NMR 研究 Al(III), Fe(III) 盐对水缔合的影响[J]. *Envir Chem* (环境化学), 2003, 22(2): 189-192
- [7] LI Rui-hua (李睿华), JIANG Zhan-peng (蒋展鹏), YANG Hong-wei (杨宏伟). 离子对水的¹⁷O-NMR 化学位移和水结构的影响[J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2004, 20(1): 98-102.
- [8] CHEN Fu-liang (陈福良), WANG Yi (王仪), ZHENG Fei-neng (郑斐能). 微乳剂质量技术指标的确定及测定方法研究[J]. *Chin J Pestic* (农药), 2004, 23(2): 67-69.
- [9] Miyagishi S, Nishida M. NMR study about solubilization of phenyl alkyl alcohol in sodium dodecyl sulfate micelle and in brij 35 micelle[J]. *J Coll Inter Sci*, 1980, 78(1): 195-199.
- [10] Schott H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants [J]. *J Coll Inter Sci*, 1995, 173: 265-277.
- [11] WU Xiu-hua (吴秀华), CHEN Wei-lin (陈蔚林), WANG Fei (王飞). 农药微乳液物理稳定性的探讨[J]. *Chemistry* (化学通报), 1999, (3): 36-38.

(Ed TANG J)