电解质和 pH 值对毒死蜱微乳液透明温度范围的影响

李丽芳[a*] 孔祥洁[b] 代绍凯[a] 王 莉[b]
(山东农业大学[a]化学与材料科学学院;[b]植物保护学院 泰安 271018)

摘 要 研究了电解质和 pH 值对毒死蜱微乳剂透明温度范围的影响,表面活性剂采用特殊苯乙基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚和十二烷基苯磺酸钙(DBSCa)(质量比为 3:7)复合物,质量分数 75% 毒死蜱二甲苯溶液为油相。研究结果表明,电解质的加入对表面活性剂作用的微乳剂透明温度范围均有显著影响,使上限温度明显下降;随阳离子电解质质量分数增加,上限温度下降;随阴离子电解质价数增加,上限温度先略增加后下降。电解质及其价数对下限温度影响均不大。弱酸性介质有利于扩大体系的透明温度范围,使上限温度达到最大值;而强酸性和强碱性介质,均使体系的上限温度下降。体系下限温度随 pH 值的增加缓慢升高。

关键词 毒死蜱,微乳液,透明温度范围
中图分类号:O648 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2010)05-0558-05
DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90436

阴/非离子表面活性剂复配体系常用于微乳剂、水乳剂和乳油的制备与生产[1],因为二者有很强的协同作用,常能更有效地降低表面张力[2]。阴离子型表面活性剂的溶解度具有 Krafft 点,非离子型表面活性剂因与水形成氢键常具浊点现象[3~5]。透明温度范围是评价农药微乳剂质量的重要指标。透明温度范围越大,农药微乳剂的实际应用价值越高。以往研究证实微乳液的温度透明范围不仅与混合表面活性剂的类型及性质有关,还受添加剂的影响[6,7]。目前,关于表面活性剂体系影响因素的研究主要集中在多元体系的主要组份方面,如表面活性剂的种类及用量、助表面活性剂的种类及与表面活性剂的比值、原药的含量等方面[8],对体系水质方面的研究相对欠缺,而盐离子种类及浓度、pH 值等对农药微乳剂、水乳剂体系的形成和稳定具有重要影响。本文以杀虫谱广泛、毒性中等的杀虫剂毒死蜱为有效作用成分,研究了电解质和 pH 值对十二烷基苯磺酸钙(DBSCa)与特殊苯乙基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚混合表面活性剂/毒死蜱二甲苯溶液/水体系透明温度范围的影响,对于农药微乳剂的制备及使用将起一定的指导作用。

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),重结晶提纯后测得 mp 42.5 ℃。经气相色谱分析含量为 99.8%;非离子型表面活性剂特殊苯乙基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚(邢台市蓝天精细化工有限公司),阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钙(DBSCa,江苏钟山化工二厂);其它试剂均为分析纯,水为重蒸水。

PHS-3D 型酸碱 pH 计(上海雷磁有限公司);DDS-11A 型电导率仪(上海雷磁新泾仪器有限公司);DC-2006 型低温恒温槽(宁波市海曙天恒仪器厂)。

1.2 实验方法

(1)油相的配制:通过溶解度实验选择溶解性较好的二甲苯作溶剂,配制质量分数 75% 毒死蜱二甲苯溶液为油相。

(2)微乳液体系的确定:室温下恒定油相质量分数为 42.5%,根据微乳化效果实验确定混合表面活

2009-07-01 收稿,2009-10-13 修回
山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(2008BS07016)资助项目
通讯联系人:李丽芳,女,博士,副教授; E-mail:fangll@sdau.edu.cn; 研究方向:胶体分散体系及水基农药制剂

性剂(Saa)总质量分数分别为 16%、18% 及 20%(Saa 质量比 m(特殊苯乙基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚):m(DBSCa) =3:7,依据拟三元相图实验结果确定),改变 NaCl 的加入量,加重蒸水补至 100%。在低温恒温槽以 0.05 ℃/min 缓慢升温或降温,仔细观察体系出现浑浊的温度,分别作为体系透明温度范围的上限和下限,确定复合体系中 Saa 用量。

(3)电解质离子对透明温度范围的影响:恒定 Saa 总质量分数为 20%,油相质量分数为 42.5%,改变电解质种类(NaCl、Na_2SO_4、Na_3PO_4以及 $MgCl_2$、$AlCl_3$),考察电解质阴离子、阳离子分别对体系透明温度范围的影响。

(4)pH 值对透明温度范围的影响:恒定 Saa 总质量分数为 20%,油相为 42.5%,在 NaCl 分别为 0.24% 及 0.72% 这 2 个电解质条件下,用 NaOH 和 HCl 溶液调节体系的 pH 值,测定 pH 值对体系透明温度范围的影响。

2　结果与讨论

2.1　电解质对毒死蜱微乳液体系透明温度范围的影响

图 1 为 NaCl 对不同表面活性剂含量毒死蜱微乳液体系透明温度范围的影响。由图 1 可知,增加表面活性剂含量使体系透明温度范围增加。表面活性剂含量的增加有利于增强在油/水界面的吸附,一方面是由于阴离子表面活性剂在油/水界面的吸附使乳液的油滴带电,在油/水界面产生了双电层;另一方面非离子表面活性剂,吸附膜产生位阻效应,从而阻止了油珠的不可逆絮凝和液珠的聚结,使体系稳定性提高。

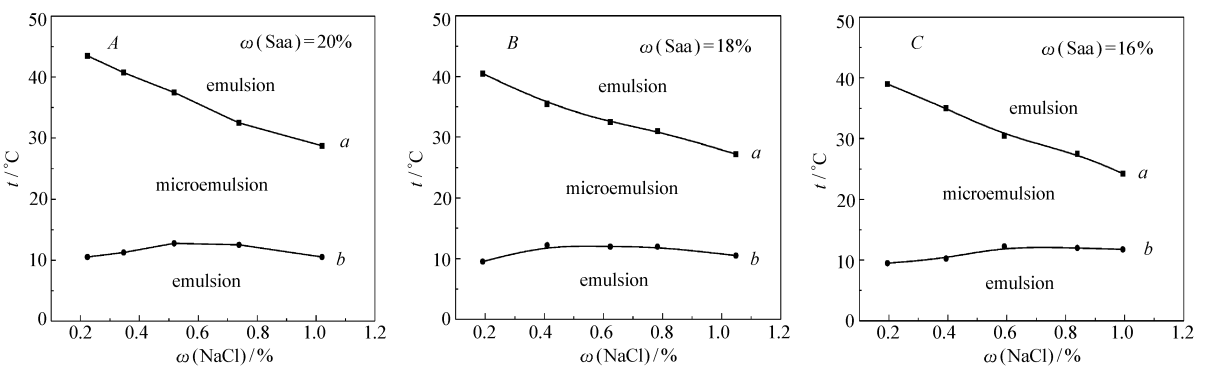


图 1　NaCl 对不同表面活性剂含量体系透明温度范围的影响

Fig. 1　Effect of NaCl on the transparent temperature region of chlorpyrifos microemulsion systems at different surfactant content

a. upper limit of transparent temperature region; *b*. lower limit of transparent temperature region

图 1 结果还表明,Saa 质量分数不同时,NaCl 的存在导致体系温度透明范围变窄:上限温度明显下降,下限温度略有上升。

电解质对非离子表面活性剂浊点主要存在 2 个方面的影响[9~10]:一是由于离子与离子及离子与偶极子之间存在电性作用,使水分子聚集在离子的周围,自由水减少,即盐析作用;另一方面由于离子与非离子表面活性剂之间的相互作用(如色散作用、离子与极性头间的电性作用等),将水从离子和非离子表面活性剂周围的水化层排除,自由水增加,导致盐溶。电解质作用下的非离子表面活性剂溶液应是 2 种因素共同作用的结果。

较高温度时,非离子表面活性剂的聚氧乙烯链与溶剂水的氢键作用减弱,非离子表面活性剂自聚能力增强,结果产生两相分离,形成表面活性剂贫相和表面活性剂富相[11]。引起相分离的主要因素是体系熵值的增加[12]。离子型表面活性剂由于胶束之间存在静电斥力,不容易引起相分离;但在低温时,其水溶性变差,易于聚集析出。因此,透明温度范围上限主要取决于温度对非离子表面活性剂的作用,下限主要取决于对阴离子型表面活性剂的作用。

本实验中采用的阴/非离子复合表面活性剂为特殊苯乙基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚和 DBSCa 复合

物,前者亲水性较强,而后者主要是亲油性的。添加 NaCl 时,由于电解质的溶剂化作用,减小了非离子表面活性剂中聚氧乙烯醚极性头截面积,减弱了其与水分子间的氢键作用,使疏水作用增强,引起胶束长大,导致浊点降低[13,14]。而阴离子型表面活性剂烷基苯磺酸钙则由于具疏水性,受电解质影响不大。

2.2 不同氯化物阳离子对体系透明温度范围的影响

结合图 1*A* 和图 2 可以看出,氯化物中不同阳离子对特殊苯乙基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚和 DBSCa 复合物/毒死蜱溶液/水体系透明温度范围的影响。结果表明,随氯化物金属阳离子质量分数的增加,体系上限温度均下降;Mg^{2+} 与 Al^{3+} 相比,后者对体系透明温度上限影响较大。但下限温度受阳离子含量和价数影响较小。当体系中电解质含量增至某一定值时,体系将不能形成透明溶液。

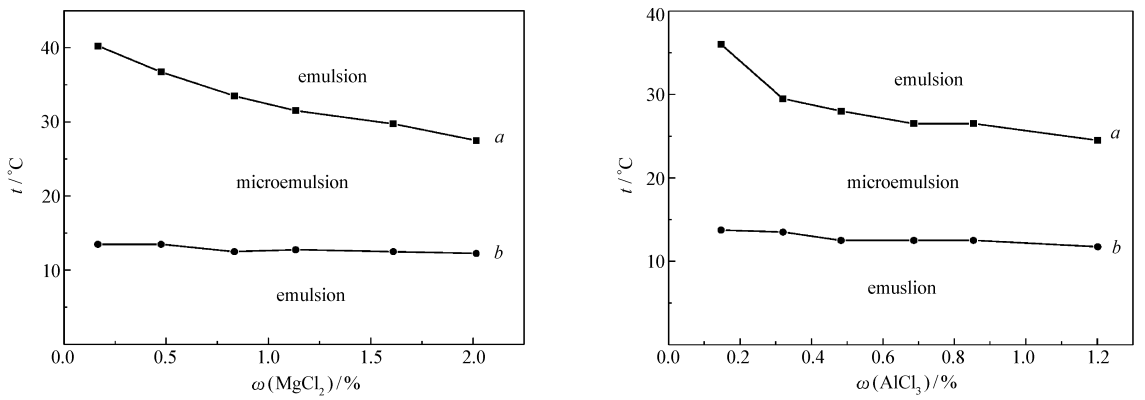


图 2 阳离子对 20% Saa/油/水体系透明温度范围的影响

Fig. 2 Effect of cationic content on the transparent temperature region of 20% Saa/oil/water systems

通常,添加的金属阳离子易与非离子表面活性剂的醚键络合,发生盐溶作用。若达相同的浊点温度,金属阳离子价数增加,所需电解质的量较少。表明阳离子与醚键的络合能力随金属离子价数的增加而增强,所以体系的上限温度降低。一价金属离子 Na^+、K^+ 不能与醚键络合,只与非离子表面活性剂争夺水分子,而导致体系浊点降低。

由本实验结果也可以推证,本体系所采用的复合表面活性剂微乳化作用形成的体系,其微观结构的外壳应是由非离子表面活性剂的聚氧乙烯链及醚键原子与水结合构成的界面膜,DBSCa 位于微乳栅栏层靠近内核部分,所以阳离子对其影响较小,体系的下限温度影响不大。本推论也可由电导率测定结果证实(电导率:微乳液 0.1 ~0.2 S/m,蒸馏水 9.73×10^{-4} S/m;二甲苯 2.0×10^{-6} S/m)。

2.3 阴离子对体系透明温度范围的影响

图 3 为 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 钠盐对特殊苯乙基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚和 DBSCa 复合物/毒死蜱溶液/水体系透明温度范围的影响。结合图 1*A* 可以看出,对二价以上阴离子来说,随阴离子含量的增加,体系的上限温度先略有升高后急剧下降;下限温度影响不大。

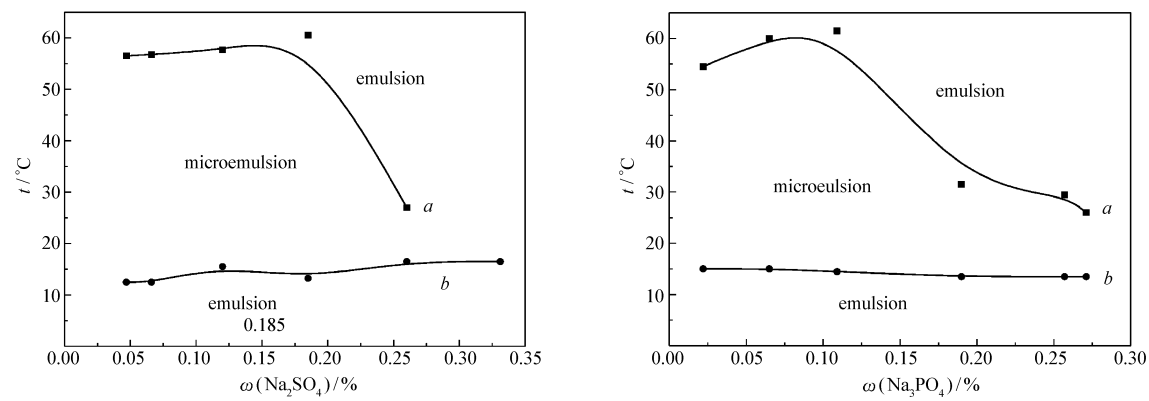


图 3 阴离子对 20% Saa/油/水体系透明温度范围的影响

Fig. 3 Effect of anionic content on the transparent temperature region of 20% Saa/oil/water systems

在水溶液中,非离子表面活性剂上的氧原子易于发生质子化而带有部分正电荷。所以当向体系中添加带有较高负电荷的 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 钠盐时,对体系上限温度影响很大。在 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 为较低浓度时,水合化的电解质阴离子与非离子表面活性剂的极性头发生静电结合,增大了极性头的截面积,使浊点升高;水合离子半径越大,越能有效的使浊点增加[13]。电解质浓度继续增加,则会发生电性中和,电解质的水合作用,使非离子极性头附近水分子脱落,截面积减小,浊点因此急剧降低。另外, DBSCa 是油溶性表面活性剂,在与非离子表面活性剂进行配伍时,阴离子表面活性剂趋向于微乳核内,导致阴阳离子对其影响较小,故体系的下限温度影响不大。

2.4　介质 pH 值对体系透明温度范围的影响

图 4 为介质 pH 值对特殊苯乙基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚和 DBSCa 复合物/毒死蜱溶液/水体系透明温度范围的影响。图 4*A* 和 4*B* 为 2 个不同的含盐量体系。结果显示,在强酸性或强碱性溶液中,体系的上限温度均下降,在弱酸性介质中有最大值;下限温度随 pH 值升高稍有增加。

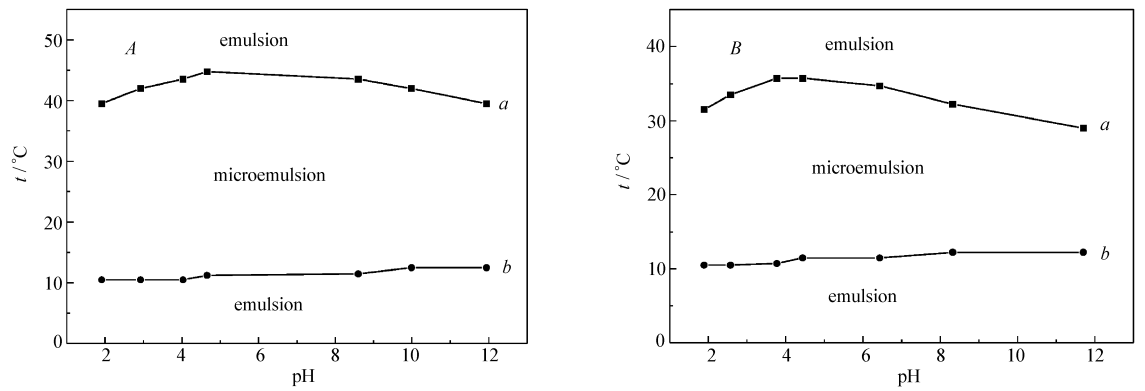


图 4　pH 值对 20% Saa/油/水体系透明温度范围的影响

Fig. 4　Effect of pH value on the transparent temperature region of 20% Saa/oil/water systems

ω(NaCl)/%: *A*. 0.24; *B*. 0.72

介质 pH 值对体系上限温度的影响主要是 H^+ 及 OH^- 对非离子表面活性剂浊点的影响。弱酸性介质有利于特殊苯乙基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚分子中氧原子的质子化,增强其与水分子的结合能力,所以浊点最高。强酸性或强碱性介质中的 H^+ 和 OH^-,均类似于阳离子和阴离子电解质的作用,从而导致体系透明温度上限下降。pH 值对体系下限温度的影响主要是对阴离子表面活性剂溶解度的影响。酸性介质可以增加 DBSCa 的溶解度,使透明温度范围增大,所以下限温度稍有降低。

参　考　文　献

1　ZHAO Guo-Xi(赵国玺),ZHU Bu-Yao(朱珌瑶). Principles of Surfactant Action(表面活性剂作用原理)[M]. China Light Industry Press(中国轻工业出版社),2003:68

2　CHEN Fu-Liang(陈福良),TIAN Hui-Qin(田慧琴),WANG Yi(王仪),ZHENG Fei-Neng(郑斐能),ZHANG Wen-Ji(张文吉). *Chinese J Pesticide Sci*(农药学学报)[J],2005,**7**(1):63

3　GU Qiang(顾强),LI Gan-Zuo(李干佐),YUAN Shi-Ling(苑世领). *China Surf Detergent Cosmetic*(日用化学品科学)[J],1999,(8):40

4　TENG Hong-Ni(滕弘霓),SUN Mei-Juan(孙美娟),WANG Li(王利). *Chem Res Appl*(化学研究与应用)[J],2004,**2**(16):239

5　Dale P J,Kijlstra J,Brian V. *Colloids Surf A*:*Physicochem Eng*[J],2006,**291**:85

6　JIANG Xu-Chuan(蒋绪川),YANG Yong-Hui(杨永会),SUN Si-Xiu(孙思修),YANG Yan-Zhao(杨延钊),YIN Zhi-Lei(印志磊). *J Shandong Univ*(Nat Sci)(山东大学学报(理学版))[J],1998,**33**(4):422

7　Md Hamidul Kabir,Kenji Aramaki,Masahiko Ishitobi,Hironobu Kunieda. *Colloids Surf A*:*Physicochem Eng*[J],2003,**216**:65

8　LI Li-Fang(李丽芳),WANG Kai-Yun(王开运),SONG Dong-Sheng(宋东升),SUN Xu-Bing(孙绪兵),WANG Feng-Zhi(王凤芝). *Chinese J Pestic*(农药)[J],2008,**47**(2):100

9 MO Xiao-Gang(莫小刚),LIU Shang-Ying(刘尚营). *Chemisty*(化学通报)[J],2001,(8):483
10 WU Jin-Ping(吴锦屏),GU Ti-Ren(顾惕人). *Acta Phys Chim Sin*(物理化学学报)[J],1996,**12**(11):965
11 Raghavan S R,Edlund H,Kaler E W. *Langmuir*[J],2002,**18**:1 056
12 Kabir-ud-Din,Sharma D,Khan Z A,Aswal V K,Sanjeev K. *Colloid Interface Sci*[J],2006,**302**:315
13 Ahmad T,Kumar S ,Khan Z A,Kabir-ud-Din. *Colloids Surf A*:*Physicochem Eng*[J],2007,**294**:130
14 Rajib K M,Bidyut K P. *Colloids Surf A*:*Physicochem Eng*[J],2005,**255**:165

Effects of Electrolytes and pH on the Transparent Temperature Region of Chlorpyrifos Microemulsion Systems

LI Li-Fang[a*], KONG Xiang-Jie[b], DAI Shao-Kai[a], WANG Li[b]
([a]*College of Chemistry and Material Science*;[b]*College of Plant Protection*,
Shandong Agricultural University,*Tai'an* 271018)

Abstract Nonionic surfactant of special phenylethyl phenol formaldehyde resin polyoxyethylene ether and anion surfactant of calcium dodecylbenzene sulfonate were used as mixed surfactants with mass ratio at 3 to 7, with chlorpyrifos xylene solusion at 75% mass percentage as oil phase, to form chlorpyrifos microemulsion. The transparent temperature region of the microemulsion was determained by turbidness phenomena when temerpature was slowly raised or desreased. Effects of electrolytes and pH on the transparent temperature region of chlorpyrifos microemulsion were investigated. The results show that the addition of electrolyte and the surfactant content could influence on the transparent temperature region of chlorpyrifos microemulsion. The upper limit of transparent temperature of the systems gradually decreased with the increasing of cationic content, but the change of the lower limit of transparent temperature was relatively small. The upper limit of transparent temperature increased firstly with the increasing of anionic content, and then decreased. In both strong acid and strong base solutions, the upper limit of transparent temperature decreased, with a maximum value achieved at weak acid medium. The lower limit of transparent temperature region increased slightly with the increase of pH value.

Keywords chlorpyrifos, microemulsion, transparent temperature region