

• 研究论文 •

农药助剂溶液在靶标表面的动态润湿性

庞红宇, 张现峰, 张红艳, 杜凤沛*

(中国农业大学 理学院 应用化学系, 北京 100094)

摘要: 通过测量 3 种常用助剂十二烷基苯磺酸钠 (LAS)、壬基酚聚氧乙烯醚 (OP-10) 及全氟辛磺酸四乙基胺 (FT-248) 水溶液的动态表面张力 (DST), 以及液滴在石蜡和玉米叶片上的动态接触角 (DCA), 讨论了 DST 对药液在靶标上的润湿性和铺展的影响。结果表明: 药液落在靶标上的瞬时 DST 越小, 则与靶标间的 DCA 越小, 越容易在靶标上润湿; DST 降低得越快, 铺展的速度也越快。应用平衡表面张力 (EST) 来评价雾滴在靶标上的动态润湿行为具有较大的局限性, 用 DST 能更确切地分析药液在靶标上的铺展过程。

关键词: 农药助剂; 平衡表面张力 (EST); 动态表面张力 (DST); 动态接触角 (DCA)

中图分类号: TQ450.6 S482.92

文献标识码: A

文章编号: 1008-7303(2006)02-0157-05

Dynamic Wettability of Pesticide Adjuvant Solution on Target

PANG Hong-yu ZHANG Xian-feng ZHANG Hong-yan, DU Feng-pei*

(Department of Applied Chemistry, College of Science, China Agricultural University, Beijing 100094 China)

Abstract For solving the bad wetting of the pesticide solution and the suitable concentration of the pesticide adjuvant for spraying the DST (dynamic surface tension) of several adjuvants (LAS, OP-10 and FT-248) and the dynamic contact angles (DCA) of little drop on paraffin and maize were determined. The effect of DST and DCA on wettability of spraying droplet was discussed. The results showed that the less DST, the less DCA, the better wetting effect and the faster decreasing of DST, the faster spreading of the solution. DST as a parameter for studying wetting progress was more authentic than equilibrium surface tension (EST).

Key words pesticide adjuvant equilibrium surface tension (EST); dynamic surface tension (DST); dynamic contact angle (DCA)

在表面活性剂的水溶液中, 新形成的表面在陈化过程中溶液表面张力会随时间而变化, 一定时间后达到稳定值, 这种随时间而变化的表面张力即动态表面张力 (dynamic surface tension, DST)。在某些体系中, DST 比平衡表面张力 (equilibrium surface tension, EST) 更能说明问题,

例如要求农药喷洒在叶面上后迅速铺展, 就需要用 DST 值来筛选助剂^[1]。20 世纪末, 国内外对表面活性剂溶液的动态表面张力、表面吸附动力学已开展了一些研究^[2~4], 对平衡表面张力在农药加工、应用领域的研究也已取得了相当的成果^[5,6], 但有关农药领域动态表面张力的研究报道却相对

收稿日期: 2005-12-09; 修回日期: 2006-04-01.

作者简介: 庞红宇 (1980-), 男, 在读硕士; * 通讯作者: 杜凤沛 (1968-), 男, 博士, 副教授, 主要从事农药在固液表面的吸附研究. 联系电话: 010-62732507; E-mail: dufp@cau.edu.cn

基金项目: 中国农业大学科研启动基金资助; 农业部农药化学及农药使用技术重点开放实验室资助项目.

较少。作者拟通过测量几种常用农药助剂水溶液的 DST 曲线, 以及液滴在石蜡和玉米叶片上的动态接触角 (dynamic contact angle, DCA), 以了解助剂溶液的动态表面张力对其在靶标上润湿性的影响, 同时对助剂的添加剂量进行了探讨。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

十二烷基苯磺酸钠 (LAS, 纯度 > 95%, 上海盛众精细化工有限公司), 壬基酚聚氧乙烯醚 (OP-10, 纯度 > 99%, 无锡市凌飞助剂厂), 全氟辛磺酸四乙基胺 (FT-248, 纯度 > 90%, 武汉德福经济发展有限公司), OCA-20 动态表面张力-接触角仪 (德国 Dataphysics 公司), JK99B 全自动张力仪 (上海中晨数字技术设备有限公司), Gastight-1750 型 500 μ L 微量注射器 (瑞士 Hamilton 公司)。

1.2 平衡表面张力 (EST)、动态表面张力 (DST) 和动态接触角 (DCA) 的测定

配制 LAS、OP-10、FT-248 3 种助剂的系列水溶液, 浓度分别为 0.001、0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50 g/L, 另配制了浓度为 1.00 g/L 的 FT-248 溶液。

用 JK99B 全自动张力仪测量各浓度 3 种助剂的 EST 值, 测试液温度控制在 $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ (下同)。

用动态表面张力仪及悬滴法测定 3 种助剂水溶液的 DST 值, 监测的时间范围为 0~300 s, 悬滴体积为 15~30 μ L。

用接触角测量仪的 CCD 拍摄液滴在石蜡与玉米叶片上的动态润湿过程, 记录 DCA 的变化。所用液滴体积为 3 μ L, 监测时间范围为 0~180 s。

以上试验至少重复 3 次, 表面张力的差值在 1 mN/m 以内, 接触角的差值在 2° 以内。

2 结果与讨论

2.1 平衡表面张力 (EST)

图 1 为 3 种助剂水溶液 EST 与浓度的关系。从中可以看出, 20°C 时 3 种助剂的临界胶束浓度 (CMC) 分别约为: LAS 0.10 g/L; OP-10 0.10 g/L; FT-248 0.50 g/L。在 CMC 状态下, 3 种助剂水溶液的 EST 分别为: LAS 33.30 mN/m; OP-10 34.34 mN/m; FT-248 20.35 mN/m。由表面张力数据可知, 有机氟表面活性剂 FT-248 具有超高的表面活性, 在 CMC 状态下, 其表面张力远小于 LAS 和 OP-10, 能够增强农药喷雾液在一些难润湿

靶标上的润湿性能。在低浓度 (< 0.20 g/L) 时, 相同浓度下 FT-248 降低水溶液表面张力的能力低于 LAS 和 OP-10, 表面活性较小。这说明在使用 FT-248 作为农药喷雾的添加助剂时, 如果添加浓度偏低或喷雾时药液稀释倍数过高, 其超高的表面活性则可能体现不出来。

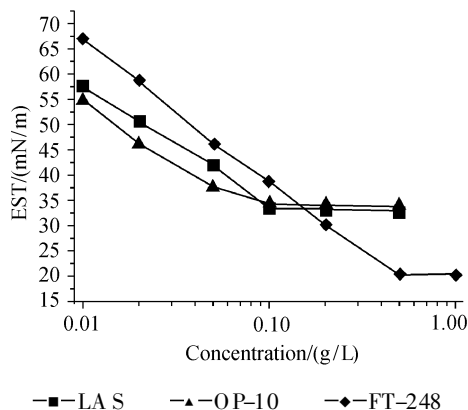


Fig 1 EST of surfactant solution in different concentration (20°C)

2.2 动态表面张力 (DST) 及其曲线特性

测量动态表面张力的方法很多, 其中悬滴法 (滴外形法) 有其独特的优点, 并已开展了一些有成效的研究工作^[7~9]。对表面活性剂溶液 DST 曲线的研究, 应用最广泛的是 Rosen^[10]的观点, 即把 DST 曲线分为 4 个阶段: 诱导区, 快速下降区, 介平衡区, 平衡区 ($t \rightarrow \infty$)。前 3 个区域对快速动态过程的研究十分重要。在诱导区, 由于吸附在界面层上的助剂浓度太低, 溶液的表面张力较大; 随着助剂大量被吸附到溶液表面, 表面张力急剧降低, 就形成了快速下降区; 而随着溶液表面助剂分子的积累, 吸附接近饱和时, 吸附速度变慢, 就形成了介平衡区; 足够长的时间后, 当表面吸附达到饱和, 体系进入动态平衡阶段, 表面张力达到平衡, 此即为平衡表面张力。

图 2~图 4 为 3 种表面活性助剂溶液的 DST 曲线。从中可知, 在较高浓度 (如在 CMC 状态下的 OP-10 和 FT-248 溶液) 下, 诱导期和快速下降区的时间很短, 很快就达到介平衡区 ($t < 5$ s)。在其他浓度下, DST 曲线可以用 Rosen^[10]的理论准确描述: 浓度较低时 (如 $c = 0.001$ g/L), 3 种助剂溶液的 DST 曲线几乎都是一条直线, 这表明表面活性助剂在体现其表面活性时是有浓度下限的。随着浓度的增大, 3 种助剂溶液的表面张力都逐渐

降低, 到达介平衡区的时间很快变短, 如浓度分别为 0.01、0.02 和 0.05 g/L 的 LAS DST 曲线达到介平衡区所需的时间分别约为 75、30 和 10 s。3 种助剂溶液 DST 降低到介平衡区时所需的时间不同, FT-248 最短, 在 CMC 浓度 ($c > 5.00$ g/L) 以上, 该值最低能小于 1 s。这表明此浓度下其表面张力能瞬间达到平衡, 此时测得的 DST 曲线几乎是一条平行于时间轴的直线, 见图 4。

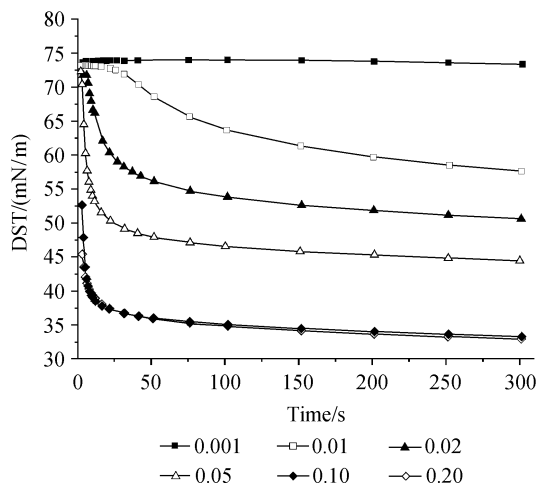


Fig. 2 DST of different concentration (g/L) of LAS at different time (20°C)

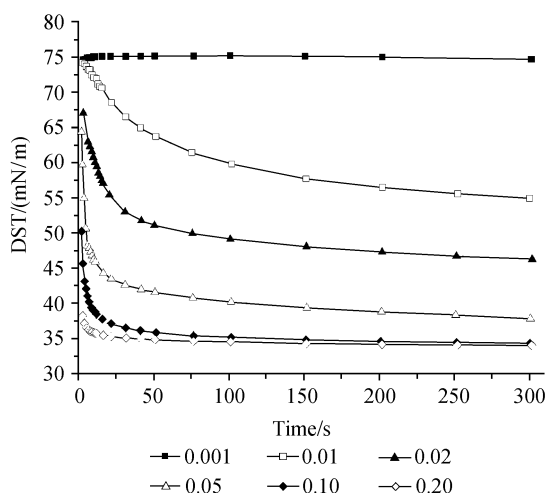


Fig. 3 DST of different concentration (g/L) of OP-10 at different time (20°C)

2.3 动态表面张力对动态润湿性的影响

用 CCD 摄录 0.20 g/L OP-10 液滴在石蜡上 180 s 内的动态润湿过程 (见图 5), 该过程记录了 DCA 和液滴底圆直径 (即液滴润湿的圆形区域的直径, drop base diameter, DBD) 的变化。图 6 给出了不同助剂溶液液滴在石蜡上润湿过程中对应不

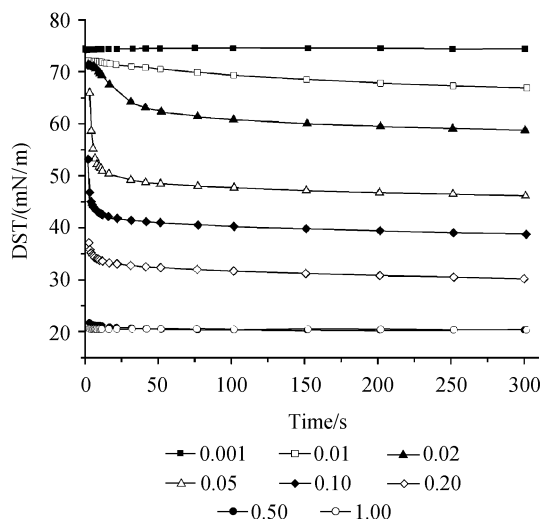


Fig. 4 DST of different concentration (g/L) of FT-248 at different time (20°C)

同时间的侧视图。液滴在石蜡表面上形成一段圆弧, 从圆弧的顶点作其切线, 切线与石蜡表面构成的夹角即为 DCA 值。该过程的俯视图是液滴润湿的圆形区域不断扩大。

由图 5 可知, DCA 随时间变小。其主要影响因素有两个: 接触角滞后效应和液滴表面张力的变化。实验首先测定了接触角滞后效应的影响, 通过测量水在石蜡上的 DCA (水的表面张力不变, 只受滞后效应影响) 表明, 3 min 内该数值在 $111^{\circ} \sim 108^{\circ}$ 内变化, 变化范围较小, 因此在石蜡上测定时接触角滞后效应对误差的影响不大。DCA 的理论初值为 180° , 由于铺展开始的速度极快, 实验所能测到的最大接触角视为初值 ($t \rightarrow 0$), 初值之前的铺展时间可以忽略。结合图 2 可知, DST 随着时间而降低, DCA 也随之变小; 再结合图 6 可知, DST 越小时, DCA 的初值很小; DST 数值较小且降低越快时, 则 DCA 降低也越快, DBD 增大得也越快。由此可知液滴的 DST 越小、降低越快, 则在石蜡上的润湿性越好。

由图 6 的 、 和 可见, 浓度为 0.20 g/L 的 LAS、OP-10 和 FT-248 3 种溶液液滴中, OP-10 的润湿性最强, 液滴有明显的铺展; FT-248 的润湿性能较差, 但其 0.20 g/L 的浓度小于 CMC 值, 在达到 CMC 值 (0.50 g/L) 时, 则其在所测溶液中润湿性最强。从 、 可以看出, 对于 0.10 和 0.20 g/L 的 OP-10 溶液, 尽管其 EST 值差别并不大, 分别为 34.34 和 34.02 mN/m, 但由于 0.20 g/L OP-10 液滴的 DST 较小, 其在石蜡表面的润湿性能和铺展

效果明显改善。由此可知, 浓度大于 CMC 的农药助剂溶液, 尽管其 EST 不变, 但由于达到平衡时所需的时间变短, 因此增大浓度有利于液滴在石蜡上的润湿及迅速铺展。

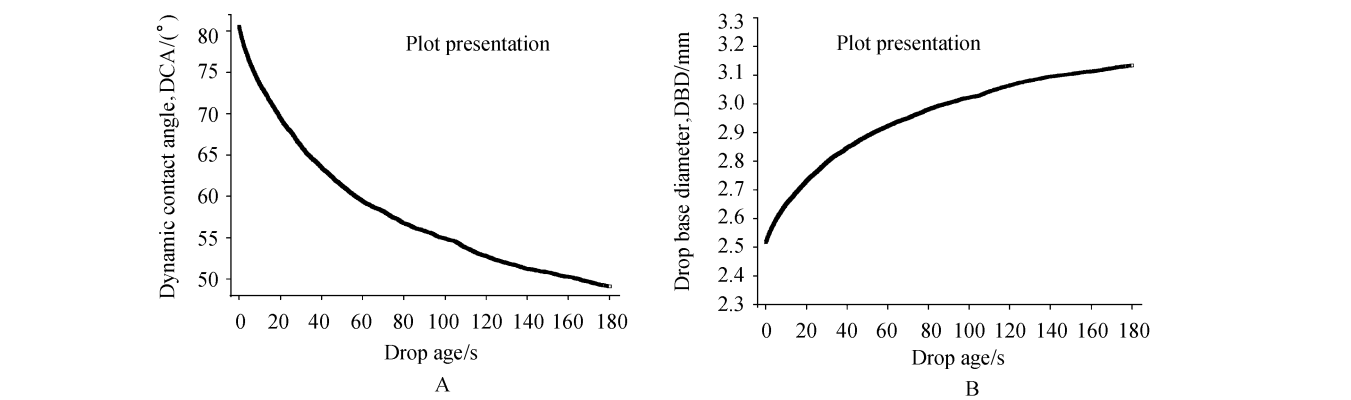


Fig 5 DCA (A) and DBD (B) of 0.2 g/L OP-10 on the paraffin surface

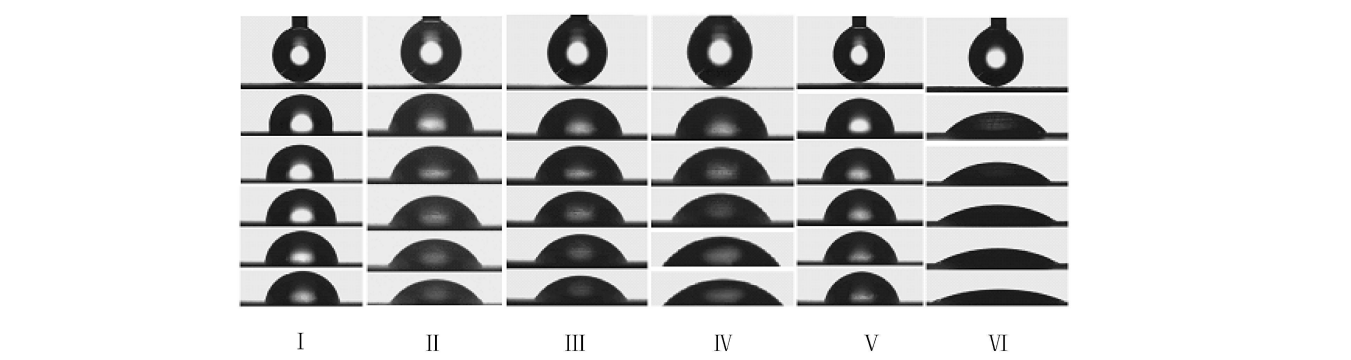


Fig 6 The spread of pesticide adjuvant drops on the paraffin surface

0.10 g/L LAS; 0.20 g/L LAS; 0.10 g/L OP-10; 0.20 g/L OP-10; 0.20 g/L FT-248; 0.50 g/L FT-248

Note Side elevation at the time of initial value in theory, $t \rightarrow 0$ (initial value), 20, 60, 120 and 180 s from the top to the bottom of the figure

表 1 是玉米叶片上 3 种助剂水溶液液滴在不同时刻的 DCA 值。从中可见, 玉米叶片上液滴 DCA 的变化与在石蜡上类似, 均随时间增加而变小, 同时随助剂溶液浓度增大而变小, 助剂溶液浓度增大润湿性增强。此外相对石蜡而言, 玉米叶片的 DCA 较大, 更难以润湿, 液滴在其表面更难铺展, 只有达到 CMC 的 FT-248 才能在其表面较好地润湿, 其他液滴的 DCA 均呈钝角或接近 90°。

浓度为 0.10、0.20 和 0.50 g/L 的 LAS 溶液均已达到 CMC, 其 EST 都约为 33 mN/m, 但其表面张力降低到 40 mN/m 所需的时间分别为 6.4、5.7 和 < 1.0 s (见图 2), 由于 DST 降低的速度不同, 动态润湿性有很大差异。0.20 g/L FT-248 的浓度低于 CMC (0.50 g/L), 与玉米之间的 DCA 在所测溶液中最大, 润湿性也最差; 在其浓度达到 CMC 时, DCA 急剧变小, 润湿性反而最好。

Table 1 DCA of several surfactant solution spread on the maize leave surface

Surfactant	Concentration /(g/L)	Time/s					
		0	$\rightarrow 0$	20	60	120	180
LAS	0.10	180	137.0	136.7	132.4	121.3	118.3
	0.20	180	135.6	121.5	106.7	92.1	86.4
	0.50	180	112.1	106.3	99.1	91.9	79.3
OP-10	0.10	180	123.5	118.7	114.3	110.4	106.5
	0.20	180	107.1	99.3	91.3	87.5	85.2
FT-248	0.20	180	133.0	132.8	132.3	130.7	129.8
	0.50	180	81.8	63.8	53.4	40.3	32.5

药液的表面张力对其在靶标上的润湿性有直接影响, 前人的研究多集中在平衡表面张力上^[11, 12], 也取得了一些具有指导意义的定性、定量关系。但是, 实际的喷雾过程也是一个动态过程, 不同的是雾滴尺寸较液滴小, 喷雾过程中雾滴表面是新形成的, 用平衡表面张力不能客观地说明雾滴在靶标上的动态行为。而且喷雾药液中添加的农药助剂分子又比较大(一般大于 8 个碳), 表面张力达到平衡的时间较长, 如图 2 中 0.02 g/L 的 LAS 溶液, 刚形成的液滴的表面张力约为 72 mN/m, 1 min 后才降到 55 mN/m。因此农药喷雾过程中对药液动态表面张力的研究更有实际意义。

在一定的喷雾条件下, 雾滴的表面张力对其在靶标上的运动行为起着关键作用。手动喷雾过程中, 喷头一般距离靶标 40~60 cm, 雾滴脱离喷头的速度为 2~5 m/s, 从雾滴形成到落到靶标上的时间小于 1 s。因此, 即使喷雾液的 EST 与靶标的临界表面张力匹配, 但雾滴落在靶标上的瞬时表面张力并不一定能很快降低到 EST。如浓度为 0.10 g/L 的 LAS 和 OP-10 溶液, 它们的 EST 分别为 33.37 和 34.34 mN/m (见图 1), 小于常见靶标的临界表面张力, 但 DST 从 72.8 mN/m 降低到 40 mN/m 所需的时间较长, 分别为 6.4 和 6.8 s (见图 2 图 3), 远大于雾滴从形成到降落至靶标上所需的时间, 因此在疏水性较强的靶标上的润湿性较差, 初期(7 s 内)的铺展不容易进行, 从而容易从靶标上滚落^[13]。

3 结论

EST 只能描述液滴的平衡态, 作为参数用来表征液滴在靶标上的动态润湿行为有很大的局限性, 而用 DST 来描述液滴的动态行为更接近实际过程。

在接近 CMC 的浓度下, FT-248 不仅平衡表面活性比 LAS 和 OP-10 好, 而且还有更高的动态表面活性。浓度大于 CMC 值的助剂溶液 EST 差别不大, 但达到平衡表面张力的时间和 DST 却有很大差别。

药液的 DST 比 EST 更能说明液滴在靶标上的润湿和铺展行为, 液滴落在靶标上的瞬时 DST 越小, 则与靶标间的 DCA 越小, 动态润湿性越好; DST 降低得越快, 则 DCA 减小得越快, 液滴铺展的速度越快。液滴在玉米叶片上的行为有着类似

在石蜡上的动态润湿过程。

参考文献:

- [1] LI Gan-zuo (李干佐), MU Jian-hai (牟建海), SUI Hua (隋华). 表面活性剂溶液的动态表面张力与吸附动力学研究 [J]. *China Surfactant Detergent and Cosmetics* (日用化学工业), 1999, 21(4): 21-33.
- [2] Easbe J, Dalton J S. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2000, 85: 103-144.
- [3] CHEN Wen-jun (陈文君), LI Gan-zuo (李干佐), CHAI Jin-ling (柴金岭), et al. 十八烷基三甲基氯化铵水溶液动态表面张力及吸附动力学研究 [J]. *Acta Chim Sinica* (化学学报), 2002, 60(4): 669-673.
- [4] LI Ben-gang (李本刚), CHEN Zheng-guo (陈正国). 表面活性剂溶液动态表面张力及吸附动力学研究 [J]. *Progress in Chemistry* (化学进展), 2005, 17(2): 233-241.
- [5] Moritz K, Martin JB. Effect of Triton X-100 concentration on NAA penetration through the isolated tomato fruit cuticular membrane [J]. *Crop Protection*, 2004, 23: 141-146.
- [6] Richard M T, Roderick D F Y. The effects of six adjuvants on the rainfastness of chlorpyrifos formulated as an emulsifiable concentrate [J]. *Pesticide Science*, 1999, 55: 197-218.
- [7] LI Xiao-feng (李啸风), CHEN Zhi-rong (陈志荣), PAN Hai-hua (潘海华), et al. 结合图像数字化技术用悬滴法测动态界面张力 [J]. *J Chemical Industry and Engineering* (化工学报), 2001, 52(6): 545-546.
- [8] Song B, Springer J. Determination of interfacial tension from the profile of a pendant drop using computer-aided image processing [J]. *J Colloid and Interface Science*, 1996, 184: 64-91.
- [9] LUO Shi-di (罗世地), MO Chun-sheng (莫春生). 液界面上十六烷基溴化吡啶水溶液动态表面张力的研究 [J]. *Chemical Research and Application* (化学研究与应用), 2005, 17(2): 180-182.
- [10] Rosen M J, Song L D. Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions [J]. *J Colloid and Interface Science*, 1996, 179: 261-268.
- [11] Duncan A W, Peter J H, Nigel M W. Effects of some surfactants on foliar impenetration and retention of mono size water droplets [J]. *Pesticide Science*, 1999, 55: 343-389.
- [12] GU Zhong-yan (顾中言), XU Xiao-long (许小龙), HAN Li-juan (韩丽娟). 一些药液难在水稻、小麦和甘蓝表面润湿展布的原因分析 [J]. *Chin J Pestic Sci* (农药学报), 2002, 4(2): 75-80.
- [13] GU Zhong-yan (顾中言), XU Xiao-long (许小龙), HAN Li-juan (韩丽娟). 表面活性剂在农药使用中的作用研究 [J]. *Modern Agrochemicals* (现代农药), 2003, 12(2): 21-23.

(Ed. TANG J)