

超分散剂在莠去津颗粒表面吸附的红外和拉曼光谱学研究

徐妍, 马超, 贾然, 蔡梦玲, 胡奕俊, 吴学民*

中国农业大学应用化学系, 农业部农药化学与应用重点开放实验室, 北京 100193

摘要 聚羧酸型梳状共聚物超分散剂在农药环保剂型悬浮剂的研究中起着重要的作用, 可使其理化稳定性得到明显改善, 因此研究聚羧酸型梳状共聚物超分散剂在莠去津颗粒表面的吸附行为具有重要的理论和实际意义。利用傅里叶红外光谱 (FTIR) 和傅里叶拉曼光谱 (FT-Raman) 对超分散剂在莠去津表面的吸附行为进行了光谱学表征, 结果表明, 氢键是超分散剂分子与莠去津表面结合的主要作用力, 是分散剂分子在莠去津表面吸附的重要推动力。但分散剂分子在莠去津表面究竟吸附多少和吸附厚度多大才能使悬浮体系得到稳定, 还需进一步采用光谱学表征手段进行定量分析加以确认。本文研究结果为开发稳定的莠去津悬浮剂和光谱学定量分析奠定理论基础, 为莠去津悬浮剂的应用提供了重要的信息。

关键词 傅里叶红外光谱; 傅里叶拉曼光谱; 莠去津; 超分散剂

中图分类号: O647.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)03-0640-04

引言

莠去津 (atrazine) 2-氯-4-乙氨基-6-异丙氨基-1,3,5-三嗪是三嗪类除草剂中吨位最大的优秀品种之一, 芽前芽后均可使用, 主要用于防除玉米、高粱、甘蔗、果树、苗圃、林地等一年生禾本科杂草和阔叶杂草, 对某些多年生杂草也有一定抑制作用^[1]。目前, 莠去津应用的剂型主要是悬浮剂, 但其悬浮剂存在着易分层、絮凝、结块等问题, 这在很大程度上影响了其药效的发挥^[2]。悬浮剂作为绿色化学所倡导的农药水基性制剂中安全、环保、性能优良的重要代表剂型之一^[3], 尽管在20世纪中叶就已出现, 但由于悬浮剂的制剂技术涉及到农药化学、农药制剂学、物理化学、胶体化学等多个学科, 研究和制造技术较复杂。因此, 作为热力学不稳定体系, 悬浮剂的物理稳定性问题, 一直影响其质量的提升, 而分散剂的合理选择则是提高悬浮剂稳定性的关键^[4]。近来, 聚羧酸型梳状共聚物超分散剂由于具有对分散质微粒的超分散性和超保持分散体系稳定性的特性, 吸引了人们的注意^[5,6]。

拉曼光谱是研究分子振动的一种简单、快速的光谱方法, 其原理和机制均与红外光谱有所不同, 提供的信息也有差异。但在分子结构分析中, 拉曼光谱可作为红外光谱的有力佐证和补充。近年来, 王靖等用 FT-Raman 光谱研究聚环

氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷嵌段共聚物^[7], 高书燕等用红外光谱与拉曼光谱研究羧基为核收敛的多醚树枝状大分子^[8], 但目前国内外尚未见到聚羧酸型梳状共聚物超分散剂对莠去津悬浮剂稳定性机理的光谱学研究报道。本文以除草剂中的优秀品种莠去津为研究对象, 首次用 FTIR 和 FT-Raman 光谱双重表征方法对聚羧酸型梳状共聚物超分散剂在莠去津颗粒表面的吸附行为开展了光谱学分析研究, 得到较全面的定性分析结果, 为开发稳定的、环境友好的农药悬浮剂并为更合理、高效、安全的使用莠去津奠定理论基础^[9-11]。

1 实验部分

1.1 实验材料

莠去津: 98% 原药, 安徽中山化工有限公司提供, 提纯后, 用高效液相色谱测其含量为 99.5%, 莠去津的结构如图 1^[1]。

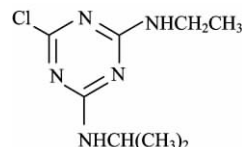


Fig 1 Chemical structure of atrazine

聚羧酸型梳状共聚物超分散剂 TERSPERSE® 2700;

收稿日期: 2010-09-08, 修订日期: 2010-12-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40671096) 资助

作者简介: 徐妍, 女, 1975 年生, 中国农业大学应用化学系博士研究生 e-mail: xuyanzy@gmail.com

* 通讯联系人 e-mail: wuxuemin@cau.edu.cn

Huntsman 公司提供。

1.2 样品及样品处理

准确称取一定质量(精确至 0.001 g)的莠去津和 TER-SPERSE® 2700 于砂磨机中,去离子水补至 100 g,用湿式超微粉碎法于 20 °C 砂磨 2 h,使莠去津在分散剂溶液达到吸附平衡。将吸附平衡后的悬浮液用离心机离心,弃去上清液,下层残余固体物经真空干燥后,用于测试。

红外分析的样品用溴化钾压片;拉曼分析的样品直接测试。

1.3 实验条件

红外光谱仪为美国 Nicolet 公司的 NEXUS-470 FTIR 型傅里叶变换红外光谱仪。光谱扫描范围为 4 000~400 cm^{-1} 的中红外区,分辨率为 4.0 cm^{-1} 。

拉曼光谱仪为德国 BRUKER 公司的 RFS100/S 型傅里叶拉曼光谱仪,Nd:YAG 激光光源(1 064 nm),液氮冷却 Ge 检测器。波数范围 50~3 500 cm^{-1} ,光谱分辨率 4 cm^{-1} ,扫描 50 次。

2 结果与讨论

2.1 吸附分散剂前后莠去津的红外光谱分析

莠去津是目前世界上使用最广泛也是最重要的除草剂之一,三嗪环的 2 位处连接氯原子,4 位处连接乙氨基,6 位处连接异丙氨基。

比较图 2 中的红外光谱图可以看出,吸附分散剂前后莠去津的红外谱图基本相同。对于莠去津(谱线 *b*)而言,2 973.24 和 2 935.56 cm^{-1} 的吸收峰分别是分子中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的 C—H 伸缩振动,1 439.73 和 1 404.51 cm^{-1} 为其弯曲振动,且在 1 345.09 和 1 306.17 cm^{-1} 产生双峰,这是分子中的异丙基的特征振动。1 600~1 400 cm^{-1} 左右的吸收峰是噻环上 C=C 与 C=N 的伸缩振动。1 265.49 和 1 243.57 cm^{-1} 为 C—N 振动产生。

与莠去津相比,吸附分散剂后的莠去津(谱线 *c*)中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的 C—H 伸缩振动分别为 2 972.73 和 2 872.75 cm^{-1} ,1 440.57 和 1 404.05 cm^{-1} 为其弯曲振动,异丙基的特征振动出现在 1 344.27 和 1 304.96 cm^{-1} 处,1 600~1 400 cm^{-1} 左右的吸收峰是噻环上 C=C 与 C=N 的伸缩振动。碳链上的 C—N 振动在 1 265.03 和 1 244.27 cm^{-1} ,谱线 *b* 和 *c* 基本无差别。但在 2 000~4 000 cm^{-1} 波数范围内,莠去津(谱线 *b*)与吸附分散剂的莠去津(谱线 *c*)相比,其分子中两个 $-\text{NH}-$ 的吸收峰由 3 259.59 和 3 117.18 cm^{-1} 处分别移至 3 258.02 和 3 116.53 cm^{-1} ,且谱带加宽,吸收强度加大,表明莠去津表面的 $-\text{NH}-$ 等极性基团与分散剂分子中的 $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$ 等极性基团之间存在较强的氢键作用。并且分散剂(谱线 *a*)的 $-\text{COOH}$ 吸收峰由 3 420.41 cm^{-1} 处移至 3 258.02 cm^{-1} ,向低频端移动较大。上述分析结果表明,氢键是聚羧酸型梳状共聚物超分散剂分子与莠去津颗粒表面结合的主要作用力^[12],是分散剂分子在莠去津颗粒表面吸附的重要推动力^[13,14]。

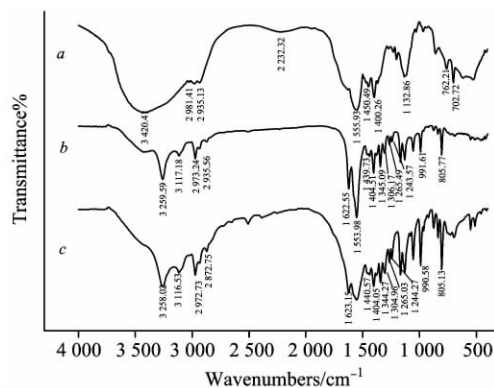


Fig 2 Infrared spectra of atrazine with or without adsorbed dispersant

a: Dispersant; *b*: Atrazine; *c*: Atrazine/dispersant

2.2 吸附分散剂前后莠去津的拉曼光谱分析

在多数情况下,单一的谱学表征信息往往难以对物质进行正确的定性分析,拉曼光谱作为红外光谱的有力佐证,可得到丰富的信息。因此,本研究同时对分散剂、莠去津、吸附分散剂的莠去津进行了拉曼光谱分析,作为红外光谱分析的补充。

比较图 3 中的拉曼光谱图可以看出,吸附分散剂前后莠去津的拉曼谱图基本相同。莠去津(谱线 *b*)中波数为 2 973.21 和 2 870.25 cm^{-1} 分别为分子中 $-\text{CH}_3$ 的反对称和对称伸缩振动,2 936.36 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动,1 596.81 cm^{-1} 为分子中三嗪环的环伸缩,1 446.01 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动,强度中等。1 247.06 cm^{-1} 为 C—N 伸缩振动产生。962.06 cm^{-1} 出现一个强峰,为分子中噻环的“环呼吸”。与谱线 *b* 相比,吸附分散剂的莠去津(谱线 *c*)中 2 972.43 和 2 869.71 cm^{-1} 分别为分子中 $-\text{CH}_3$ 的反对称和对称伸缩振动。2 936.36 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动,强度较大。1 598.01 cm^{-1} 为分子中三嗪环的环伸缩,1 446.10 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动,强度中等,与谱线 *b* 无显著差异。1 249.74 cm^{-1} 为 C—N 伸缩振动产生。962.65 cm^{-1} 为分子中噻环的“环呼吸”,强度较大,与谱线 *b* 相似。但在 2 000~4 000 cm^{-1} 波数范围内,莠去津(谱

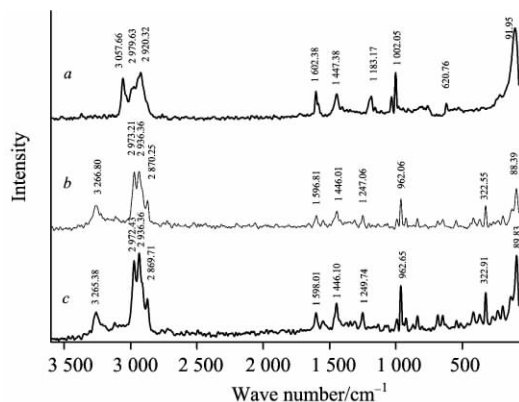


Fig 3 Raman spectra of atrazine with or without adsorbed dispersant

a: Dispersant; *b*: Atrazine; *c*: Atrazine/dispersant

线 *b*) 与吸附分散剂的莠去津(谱线 *c*) 相比, 其分子中—NH—的吸收峰由 $3\,266.80\text{ cm}^{-1}$ 处移至 $3\,265.38\text{ cm}^{-1}$, 且谱带加宽, 吸收强度加大, 可以说明吸附后莠去津与分散剂分子之间存在较强的化学键作用, 这也证实了红外分析中的推测^[16]。

3 结 论

本研究对聚羧酸型梳状共聚物超分散剂(TERSPERSE® 2700)在莠去津颗粒表面吸附的 FTIR 和 FT-Raman 光谱进行了大致归属, 对其特征谱峰进行了指认, 从而确定了氢键是聚羧酸型梳状共聚物超分散剂分子与莠去津颗粒表面结合

的主要作用力, 是分散剂分子在莠去津颗粒表面吸附的重要推动力。在农药悬浮剂的研制过程中, 分散剂分子表面往往存在含氢原子的极性官能团, 如羟基、巯基、羧基、磺酸基等, 这些官能团上的氢原子同吸附分子中电负性较大的氧、硫、氮、氟的孤对电子作用形成氢键, 它是分散剂在农药颗粒表面稳定吸附的基础之一。吸附分散剂后, 莠去津颗粒表面形成高分子保护膜, 包围了颗粒表面, 并具有一定厚度, 所以当颗粒相互接近时, 其吸引力大为减弱, 增加了颗粒间的稳定分散性。本文研究结果为莠去津悬浮剂的应用提供了重要的信息。但分散剂在莠去津颗粒表面究竟吸附多少和吸附厚度多大才能得到稳定的悬浮体系, 还需进一步采用光谱学表征手段对吸附量和吸附厚度的定量分析加以确认。

References

- [1] Tomlin C D S. The Pesticide Manual. 12th ed. The British Crop Protection Council, 2000. 42.
- [2] Institute for Control of Agrichemicals, Ministry of Agriculture, People's Republic of China(中国农业部农药检定所). Pesticide Management Information Compendium(农药管理信息汇编). Beijing: China Agricultural Press(北京: 中国农业出版社), 2009.
- [3] XU Yan, MA Chao, LIU Shi-lu, et al(徐 妍, 马 超, 刘世禄, 等). Modern Agrochemicals(现代农药), 2010, 9(2): 18.
- [4] Butt H J, Berger R, Bonaccorso E, et al. Advances in Colloid and Interface Science, 2007, 133(2): 91.
- [5] Yoshioka K, Sakai E, Daimon M, et al. J. Am. Ceram. Soc., 1997, 80(10): 2667.
- [6] Tadros Th F. Suspension Concentrates, United Nations Industrial Development Organization Vienna, 1998. 169.
- [7] WANG Jing, GUO Chen, LIU Hui-zhou(王 靖, 郭 晨, 刘会洲). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2001, 29(1): 35.
- [8] GAO Shu-yan, WANG Dong-mei, ZHANG Hong-jie(高书燕, 汪冬梅, 张洪杰). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2007, 35(9): 1314.
- [9] GUO Peng-ran, JIA Xiao-yu, MU De-hai, et al(郭鹏然, 贾晓宇, 牟德海, 等). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 2010, 31(8): 1510.
- [10] Baran Jan A, Drozd Marek A, Ratajczak Henryk. Journal of Molecular Structure, 2010, 976: 226.
- [11] Durig James R, Ward Rachel M, Conrad Andrew R, et al. Journal of Molecular Structure, 2010, 975: 5.
- [12] Seah M P, Dench W A. Surface and Interface Analysis, 1979, 1(1): 2.
- [13] XUE Qi(薛 奇). Spectra Analysis on Macromolecule Structure(高分子结构研究中的光谱方法). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 1995. 170.
- [14] LIUFU Sheng-cong, XIAO Han-ning, LI Yu-ping(刘付胜聪, 肖汉宁, 李玉平). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 2005, 26(4): 742.
- [15] HUANG Hui, GUO Zhong-cheng(黄 惠, 郭忠诚). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, 26 (10): 1180.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy and FT-Raman Spectrometer Study of Hyperdispersant on Atrazine Surface

XU Yan, MA Chao, JIA Ran, CAI Meng-ling, HU Yi-jun, WU Xue-min*

Department of Applied Chemistry, China Agricultural University, Key Laboratory of Pesticide Chemistry and Application, Ministry of Agriculture, Beijing 100193, China

Abstract The main methods in performing the study of the adsorption properties of hyperdispersant on atrazine surface were fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and FT-Raman spectrometer (FT-Raman), and the results suggested that the hydrogen bond force was the main force combining the surface of atrazine particles and the dispersant. And it also promoted the adsorption of dispersant on atrazine particles. However, the information of what accurate quantity of the dispersant adsorbed on the surface of atrazine should a successful suspension ability of the suspension concentrate acquire is still not available. And researches on this question still need to be done with the help of quantized spectroscopy method. The result of this study provided a theoretical foundation for the development of stable atrazine suspension concentrate and the spectroscopy quantitative analysis of it. This result provided significant information for the application of atrazine suspension concentrate at the same time.

Keywords Fourier transform infrared spectroscopy; FT-Raman spectrometer; Atrazine; Hyperdispersant

(Received Sep. 8, 2010; accepted Dec. 6, 2010)

* Corresponding author

新书快讯：《傅里叶变换红外光谱分析》（第 2 版）简介

由北京大学翁诗甫教授级高工编著的《傅里叶变换红外光谱分析》（第 2 版）一书已于 2010 年 5 月由化学工业出版社出版。

本书系统地介绍了红外光谱的基本概念、傅里叶变换红外光谱学的基本原理、傅里叶变换红外光谱仪的结构、傅里叶变换红外光谱仪附件原理和使用技术、红外光谱样品制备和测试技术、红外光谱数据处理技术、红外光谱的定量分析和未知物的剖析、基团的振动频率分析以及红外光谱仪的保养和维护技术。

本书可供教学、科研、厂矿企业、分析测试部门从事红外光谱分析测试工作者学习参考。本书既可作为红外光谱培训班的教学用书，也可作为高等院校与红外光谱相关的各学科教师、研究生和本科生的教学或参考用书。

本书为大 32 开，389 页，书号 978-7-122-07638-0，定价 38 元。由化学工业出版社出版（100011 北京市东城区青年湖南街 13 号），详情可登录 www.cip.com.cn 查询。联系电话：010-64518888，64518899。