

FTIR, XPS 和 SEM 研究含多胺基锚固基团分散剂在 丙炔噁草酮颗粒表面的吸附性能

徐勇², 徐妍³, 姜震东², 黄元仿¹, 吴学民^{2*}

1. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193

2. 中国农业大学理学院, 北京 100193

3. 北京宇悦生物科技有限公司, 北京 100094

摘要 可分散油悬浮剂作为一种环境友好农药剂型, 近年来得到快速发展。但由于稳定机理研究相对薄弱以及精准、量化、微观的表征手段相对缺乏, 使得可分散油悬浮剂产品在生产和贮存的过程中容易出现析油分层、絮凝、膏化、结块等现象。X 射线光电子能谱作为一种重要的表面分析技术, 具有灵敏度高、制样简单、样品破坏性小等特点, 常用于固体表面元素定性定量分析及原子价态分析, 适用于分散剂吸附性能及稳定机理研究。本研究采用 X 射线光电子能谱、傅里叶变换红外光谱和扫描电子显微镜相结合的方式, 在油性介质中, 从微观角度研究含多胺基锚固基团油相分散剂在丙炔噁草酮颗粒表面的吸附性能, 为该分散剂在农药可分散油悬浮剂中的应用提供理论依据。研究结果表明: 丙炔噁草酮吸附多胺基锚固基团油相分散剂后, 丙炔噁草酮界面的 Cl, N 和 O 电子峰强度减弱, C 电子峰强度增强, 说明该分散剂在丙炔噁草酮表面形成了良好的吸附。以 Cl 元素为特征元素计算出该分散剂在丙炔噁草酮表面的吸附层厚度为 6.746 nm。分散剂吸附后, 红外光谱图中没有出现新的吸收峰, 分散剂与丙炔噁草酮之间的吸附是以范德华力为主要结合作用力的物理吸附。吸附前后样品微观形貌研究表明, 未吸附分散剂的丙炔噁草酮原药颗粒表面较为粗糙, 有晶面的层状结构, 吸附分散剂后, 原药颗粒表面变得较为光滑, 晶面层状结构消失, 说明分散剂在丙炔噁草酮表面形成了包覆, 并通过非极性溶剂化链提供空间位阻, 提高丙炔噁草酮可分散油悬浮剂体系的物理稳定性。

关键词 傅里叶变换红外光谱; X 射线光电子能谱; 扫描电子显微镜; 多胺基锚固基团分散剂; 丙炔噁草酮
中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)05-1431-05

引言

可分散油悬浮剂(oil-based suspension concentrate, OD)是一种环境友好的农药剂型, 具有安全环保、润湿铺展和渗透性强、药效高等特点, 近年来得到快速发展^[1]。可分散油悬浮剂作为非均相固液分散体系, 属于热力学不稳定体系, 在产品生产和贮存的过程中容易出现析油分层、絮凝、膏化、结块等现象, 严重影响产品质量和药效的发挥^[2], 这与农药可分散油悬浮剂的稳定机理研究相对薄弱以及精准、量化、微观的表征手段相对缺乏有关。分散剂对可分散油悬浮剂的稳定性起着重要的作用, 含多胺基锚固基团的油相分散

剂是一种应用于油性介质中增强物理稳定性的新型分散剂^[3-4], 多用在采油、油墨、染料等领域^[5-7], 近年来吸引了人们的关注。目前国内外尚未见含多胺基锚固基团的油相分散剂对丙炔噁草酮可分散油悬浮剂的稳定机理的报道。

X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)作为一种重要的表面分析技术, 具有灵敏度高、制样简单、样品破坏性小等特点, 常用于固体表面元素定性定量分析及原子价态分析, 适用于分散剂吸附性能及稳定机理研究^[8]。本文以环状亚胺类除草剂丙炔噁草酮作为研究对象, 采用 X 射线光电子能谱(XPS)技术研究油相体系中分散剂在丙炔噁草酮颗粒表面吸附前后表面组分的变化, 并结合扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)和傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)

收稿日期: 2019-04-10, 修订日期: 2019-07-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0201100)资助

作者简介: 徐勇, 1985年生, 中国农业大学理学院讲师 e-mail: sdauxy@126.com

* 通讯联系人 e-mail: wuxuemin@cau.edu.cn

研究吸附分散剂前后外观形貌和红外吸收光谱变化,得到较全面的微观、定性和定量分析结果,为含多胺基锚固基团油相分散剂对丙炔噁草酮可分散油悬浮剂稳定机理研究提供理论基础。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

傅里叶变换红外光谱仪 VECTOR-22, 德国 BRUKER 公司; 可控温振荡培养箱 HZC-250, 苏州培英实验设备有限公司; X 射线光电子能谱仪 Axis Ultra, 英国 Kratos 公司; 扫描电子显微镜 S-4800, 日本 HITACHI 公司; 小型台式多功能离心机 FC5706, 美国奥豪斯; 电热恒温鼓风干燥箱 DHG-9123A, 上海东麓仪器设备有限公司; 精密电子天平 BT124S, 德国 Sartorius 公司; 圆盘式气流粉碎机, 昆山强威粉体设备有限公司。

丙炔噁草酮, 含量 98%, 佛山盈辉作物科学有限公司提供。丙炔噁草酮结构见图 1。含胺基锚固基团的油相分散剂 T204, 南通德益化工有限公司提供, 结构见图 2。分析纯正辛烷, 阿拉丁试剂有限公司。

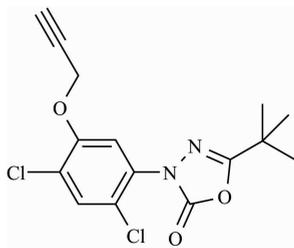


图 1 丙炔噁草酮结构式

Fig. 1 Chemical structure of oxadiargyl

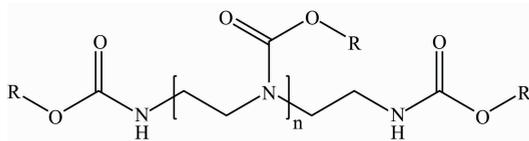


图 2 分散剂 T204 结构

Fig. 2 Chemical structure of dispersant T204

1.2 方法

1.2.1 傅里叶变换红外光谱与 X 射线光电子能谱分析

准确称取一定质量经气流粉碎机粉碎后的丙炔噁草酮原药, 置于 50 mL 浓度为 $2\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 T204 正辛烷溶液中, 在 $25\ ^\circ\text{C}$ 下恒温震荡 24 h 后, 对样品进行离心分离, 取下层过滤后真空干燥, 进行 XPS 检测和红外光谱扫描(溴化钾压片), 同时测定丙炔噁草酮原药和 T204 XPS 与 IR 作为对照。

1.2.2 微观形貌表征

将丙炔噁草酮原药粉末和吸附分散剂 T204 后的样品干燥后进行喷金处理, 用扫描电子显微镜对样品表面微观形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 X 射线光电子能谱分析

丙炔噁草酮吸附分散剂 T204 前后的 XPS 全扫描测量谱图见图 3, 吸附分散剂后, 颗粒表面的 Cl, N 和 O 三种元素电子峰强度减弱, C 元素电子峰强度增强。分析认为丙炔噁草酮含有 Cl, N, O 和 C 四种元素, 分散剂中含有 N, O 和 C 元素不含 Cl 元素, 且分散剂中 N 和 O 两种元素的含量比丙炔噁草酮中的含量低, C 元素的含量比丙炔噁草酮中 C 元素的含量高, 因此, 当吸附分散剂后, 丙炔噁草酮颗粒表面的 Cl, N 和 O 元素比例减少, 光电子经过吸附层后强度减弱, 而 C 元素比例增加, 电子峰强度增强。以上特征元素电子峰的增强或减弱说明分散剂在丙炔噁草酮颗粒表面形成了良好的吸附。

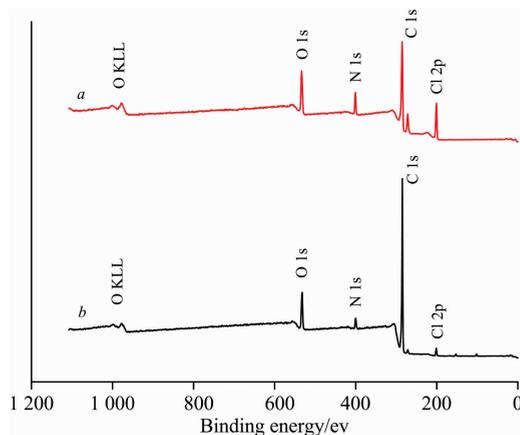


图 3 吸附分散剂 T204 前后丙炔噁草酮的 XPS 全扫描测量谱图

a: 丙炔噁草酮; b: 丙炔噁草酮+T204

Fig. 3 XPS survey scan of oxadiargyl before and after T204 adsorption

a: T204; b: oxadiargyl+T204

通过对吸附分散剂前后丙炔噁草酮颗粒 XPS 谱图中 Cl, N, O 和 C 元素精细谱进行解叠, 可以更深入地研究吸附分散剂前后丙炔噁草酮颗粒表面各元素的电子状态。丙炔噁草酮吸附分散剂前后各元素的解叠结果见表 1。

2.2.1 C(1s) X 射线光电子能谱分析

丙炔噁草酮原药表面 XPS 谱图中 C(1s) 的解叠谱图见图 4, C(1s) 光电子能谱可解叠为 5 个峰, 主峰 C1 为丙炔噁草酮上单键 C 原子的 SP³ 杂化; 次主峰 C2 为丙炔噁草酮苯环上 SP² 杂化的 C 原子; 峰 C3 为丙炔噁草酮内与 N 原子相连的 C 原子; 峰 C4 和 C5 分别为丙炔噁草酮丙炔基团上的 SP 杂化 C 原子。

由图 5 可以看出, 分散剂吸附后, 由于分散剂中 C 元素含量高于丙炔噁草酮中 C 元素含量, 颗粒表面的 C 元素比例升高使得 C(1s) 光电子峰面积增大; 同时由于分散剂中 C 元素大部分以 CH₂ 的形式存在, 多数 C 原子所处的化学环境相同, 因此 C(1s) 光电子峰由吸附前可解叠的 5 个峰变成 1 个

表 1 丙炔噁草酮吸附分散剂前后各元素光电子峰参数及相对含量
Table 1 Electron bonding energy and concentration of each elemental in oxadiargyl before and after dispersant adsorption

Name	Position/eV		FWHM/eV		Area/(eV · s ⁻¹)		Conc. /%	
	Oxadiargyl	With T204	Oxadiargyl	With T204	Oxadiargyl	With T204	Oxadiargyl	With T204
O(1s)	533.53	532.00	3.70	2.47	13 439.00	10 795.10	12.99	8.44
N(1s)	400.83	399.40	2.21	3.06	8 882.43	4 200.78	8.58	3.28
Cl(2p)	200.63	200.70	1.37	1.02	8 400.56	1 308.32	8.12	1.02
C1(1s)	284.80	284.80	1.45	1.13	37 475.00	110 591.00	36.25	86.44
C2(1s)	286.13	—	1.55	—	25 444.80	—	24.61	—
C3(1s)	287.38	—	1.10	—	5 363.67	—	5.19	—
C4(1s)	289.55	—	1.03	—	3 044.13	—	2.94	—
C5(1s)	291.70	—	1.98	—	1 285.10	—	1.24	—

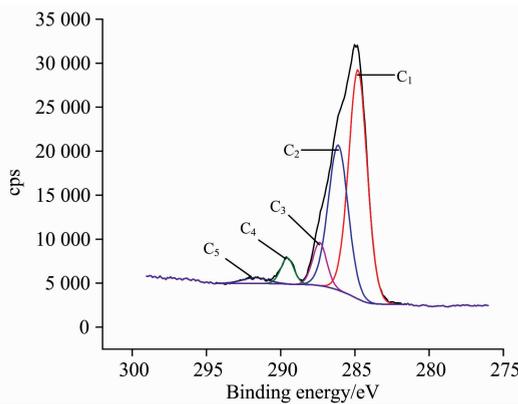


图 4 丙炔噁草酮 C(1s) XPS 谱图

Fig. 4 C(1s) XPS scanning spectra of oxadiargyl

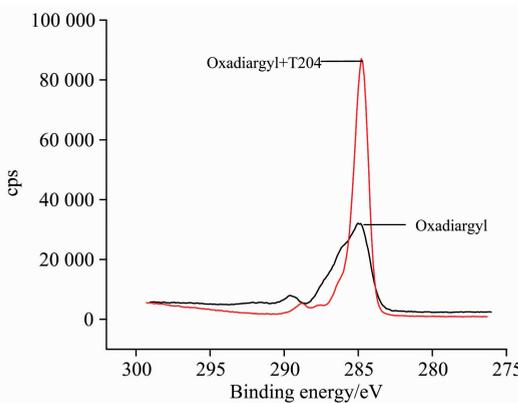


图 5 丙炔噁草酮吸附分散剂 T204 前后 C(1s) XPS 谱图

Fig. 5 C(1s) XPS scanning spectra of oxadiargyl before and after T204 adsorption

尖锐的单峰。

2.2.2 Cl(2p) X 射线光电子能谱分析

由图 6 可以看出, 吸附分散剂后, 丙炔噁草酮颗粒表面的 Cl(2p) 光电子峰强度明显减弱。由于 Cl 元素仅存在于丙炔噁草酮中, 因此可以将 Cl 元素作为特征元素, 通过吸附前后 Cl(2p) 电子峰强度变化, 按照式(1)和式(2)来近似计算分散剂在丙炔噁草酮颗粒表面的吸附层厚度, 通过计算吸附层

厚度为 6.746 nm。

$$I_d = I_0 \exp[-d/\lambda_{(EK)}] \quad (1)$$

$$\lambda_{(EK)} = 49E_K^{-2} + 0.11(EK)^{0.5} \quad (2)$$

式(1)中, I_0 和 I_d 分别为初始和经过厚度 d 的光电子强度; d 为吸附层厚度, nm; EK 为光电子动能, eV; $\lambda(EK)$ 为光电子的平均逸出深度, nm^[8-9]。

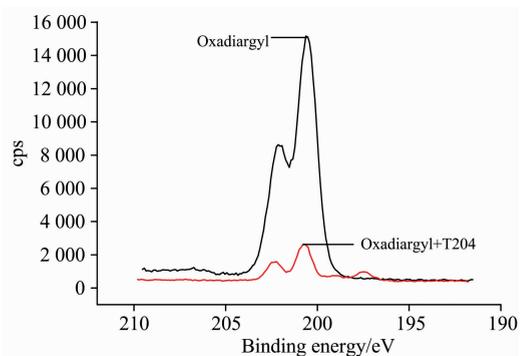


图 6 丙炔噁草酮吸附分散剂前后 Cl(2p) XPS 谱图

Fig. 6 Cl(2p) XPS scanning spectra of oxadiargyl before and after T204 adsorption

2.2.3 N(1s) 和 O(1s) X 射线光电子能谱分析

由图 7 和 8 可以看出, 吸附分散剂后, 颗粒表面 N(1s)

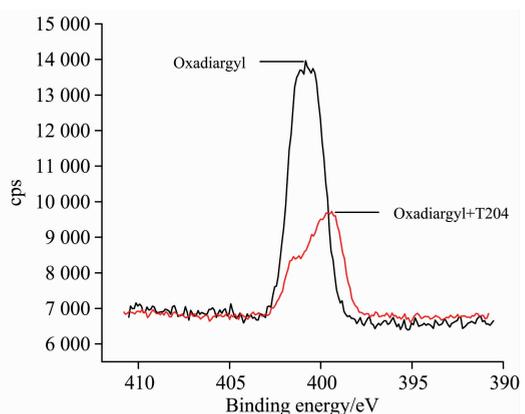


图 7 丙炔噁草酮吸附分散剂前后 N(1s) XPS 谱图

Fig. 7 N(1s) XPS scanning spectra of oxadiargyl before and after T204 adsorption

光电子峰面积从 8 882.43 降至 4 200.78, O(1s) 电子峰面积从 13 439.00 降至 10 795.10, 这是由于分散剂中的 N 和 O 元素含量低于丙炔噁草酮中的相对含量, 分散剂吸附后光电子穿过吸附层后强度减弱; 同时由于 O 原子所处的化学环境不同, 结合能由 533.53 eV 移动到 532.00 eV。

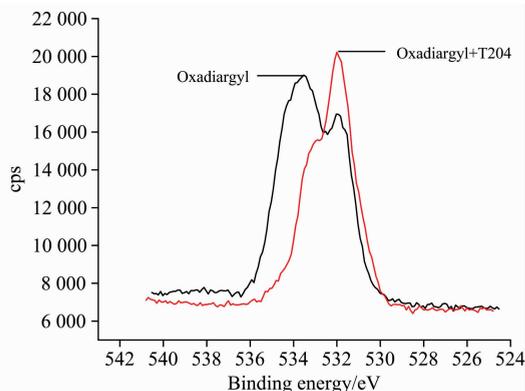


图 8 丙炔噁草酮吸附分散剂前后 O(1s) XPS 谱图
Fig. 8 O(1s) XPS scanning spectra of oxadiargyl before and after T204 adsorption

2.1 傅里叶变换红外光谱分析

加入吸附分散剂前后的 FTIR 见图 9a, b, c, 由图 9c 可以看出, 3 294.42 cm^{-1} 为炔烃 C—H 伸缩振动吸收峰, 2 980.02 cm^{-1} 为烷基 C—H 伸缩振动吸收峰, 2 121.70 cm^{-1}

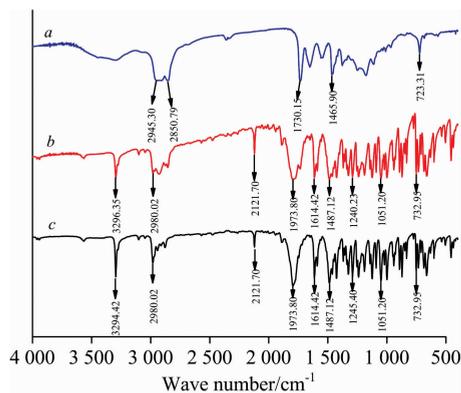


图 9 吸附分散剂 T204 前后丙炔噁草酮的傅里叶变换红外光谱图

a: T204; b: 丙炔噁草酮+T204; c: 丙炔噁草酮

Fig. 9 Infrared spectra of oxadiargyl before and after T204 adsorption

a: T204; b: oxadiargyl + T204; c: oxadiargyl

为 C=C 伸缩振动吸收峰, 1 973.80 cm^{-1} 为 C=N, C=O 伸缩振动吸收峰, 1 614.42 cm^{-1} 为苯环 C=C 伸缩振动吸收峰, 1 487.12 cm^{-1} 为烷基 C—H 弯曲振动吸收峰, 1 245.40 cm^{-1} 为芳香醚 C—O 伸缩振动吸收峰, 1 051.20 cm^{-1} 为脂肪醚 C—O 伸缩振动吸收峰, 732.95 cm^{-1} 为 C—Cl 键伸缩振动吸收峰。吸附分散剂后红外谱图(图 9b)没有出现新的吸收峰, 表明分散剂与丙炔噁草酮之间没有新的化学键产生, 二者之间属于物理吸附, 主要作用力为范德华力^[9-10]。

2.3 丙炔噁草酮颗粒吸附分散剂前后的表面微观形貌

从图 10(a)可以看出, 吸附分散剂前丙炔噁草酮原药颗粒表面较为粗糙, 有晶面的层状结构。吸附分散剂后[见图 10(b)], 丙炔噁草酮原药颗粒表面变得较为光滑, 看不到明显的晶面层状结构, 说明分散剂对丙炔噁草酮原药颗粒形成了包覆, 从而阻止丙炔噁草酮颗粒间的相互聚集, 提高丙炔噁草酮可分散油悬浮剂体系的物理稳定性。

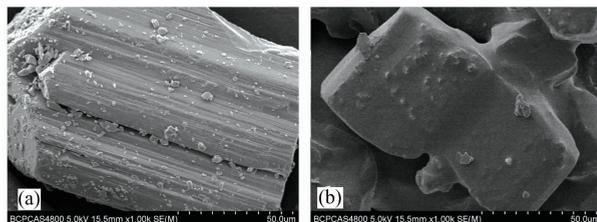


图 10 丙炔噁草酮吸附分散剂 T204 前后的表面形貌扫描电镜图

(a): 丙炔噁草酮; (b): 丙炔噁草酮+T204

Fig. 10 SEM images of surface morphology of oxadiargyl before and after T204 adsorption

(a): Oxadiargyl; (b): Oxadiargyl+T204

3 结论

利用傅里叶变换红外光谱、X 射线光电子能谱和扫描电子显微镜相结合的方式, 从微观的角度研究油相分散剂 T204 在丙炔噁草酮颗粒表面的吸附情况。丙炔噁草酮吸附分散剂后, 红外光谱表征结果中未出现新的吸收峰, 表明分散剂与丙炔噁草酮的吸附类型是以范德华力为主要作用力的物理吸附。X 射线光电子能谱能够分析吸附前后表面元素变化及吸附层厚度, 丙炔噁草酮吸附分散剂后, 颗粒表面的 Cl, O 和 N 特征电子峰强度减弱, C 电子峰强度增加且变成一个尖锐的单峰, 说明分散剂在丙炔噁草酮颗粒表面形成了良好的吸附。以 Cl 元素作为特征元素, 通过其吸附前后能量衰减程度计算出分散剂在丙炔噁草酮表面的吸附层厚度约为 6.746 nm。

References

- [1] ZHANG Zong-jian, ZHANG Peng(张宗俭, 张鹏). Agrochemicals(农药), 2016, 55(6): 391.
- [2] WANG Kai, LI Bei-xing, ZHANG Da-xia, et al(王凯, 李北兴, 张大侠, 等). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2015, 32(6): 695.
- [3] SHEN Yan-yu, HE Gui-jin, GUO Yong-sheng, et al(沈燕宇, 何桂金, 郭永胜, 等). Acta Petrolei Sinica(石油学报), 2017, 33(4): 605.

- [4] CHEN Wen, XIN Xiu-lan, XU Bao-cai(陈 文, 辛秀兰, 徐宝财). *Paint & Coatings Industry(涂料工业)*, 2018, 48(8): 15.
- [5] Pirouz S, Wang Y, Chong J M, et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(37): 12202.
- [6] Duboislochard M C, Durand J P, Delfort B, et al. *Langmuir*, 2015, 17(19): 5901.
- [7] Zhang M, Li L, Xu J, et al. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2013, 431(33): 133.
- [8] WANG Li-ying, XU Yan, JIANG Zhen-dong, et al(王丽颖, 徐 妍, 姜震东, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(11): 87.
- [9] MA Chao, XU Yan, GUO Xin-yu, et al(马 超, 徐 妍, 郭鑫宇, 等). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2013, 34(6): 1441.
- [10] HAO Han, FENG Jian-guo, MA Chao, et al(郝 汉, 冯建国, 马 超, 等). *CIESC Journal(化工学报)*, 2014, 65(3): 1126.

A Study of Adsorption Property of Containing Polyamine Anchoring Group Dispersant onto Oxadiargyl Particles Surface by Using FTIR, XPS and SEM

XU Yong², XU Yan³, JIANG Zhen-dong², HUANG Yuan-fang¹, WU Xue-min^{2*}

1. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China

2. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China

3. Beijing Yuyue Biotechnology Co., Ltd., Beijing 100094, China

Abstract As an environmentally friendly pesticide formulation, oil-base suspension concentrate has been rapidly developed in recent years. However, due to the relatively weak research on the stability mechanism and the relative lack of precise, quantitative and microscopic characterization methods, the oil-base suspension concentrate products are prone to oil stratification, flocculation, paste and agglomeration during production and storage. As an important surface analysis technology, XPS has the characteristics of high sensitivity, simple sample preparation and small sample destructiveness. It's often used for qualitative and quantitative analysis of solid surface elements and atomic valence analysis, which is very suitable for dispersant adsorption performance and stability mechanism research. In this research, XPS, FTIR and SEM were used to study the adsorption performance of oil phase dispersant containing polyamine anchoring group onto the surface of oxadiargyl particles in oil phase from the microscopic view, which provided a theoretical basis for the application of the dispersant in the oil-based suspension concentrate of pesticide. The results showed: after the dispersant was adsorbed, the Cl, N, O electron peak intensity at the interface of oxadiargyl was weakened, and the C electron peak intensity was enhanced, indicating that the dispersant formed good adsorption on the surface of oxadiargyl. The thickness of the adsorbed layer of the dispersant on the surface of oxadiargyl was calculated to be 6.746 nm using the Cl element as a characteristic element. There was no new absorption peak in the infrared spectrum of oxadiargyl after the adsorption of the oil-base dispersant containing polyamine anchoring group, which indicated that the adsorption between the dispersant and oxadiargyl was physical adsorption with van der Waals force as the main binding force. From the micromorphology of the sample before and after adsorption, it was showed that the surface of the oxadiargyl particles before absorbing the dispersant was rough and had a lamellar structure, while the surface became smooth and the layered structure disappeared after absorbing the dispersant. The difference illustrated that the dispersant containing polyamine anchoring groups formed a coating on the surface of oxadiargyl and improved the physical stability of oxadiargyl oil-base suspension concentrate by providing steric hindrance through the non-polar solvated chains.

Keywords Fourier transform infrared spectroscopy; X-ray photoelectron spectroscopy; Scanning electron microscopy; Polyamine anchoring group dispersant; Oxadiargyl

(Received Apr. 10, 2019; accepted Jul. 30, 2019)

* Corresponding author