

阴离子型三硅氧烷表面活性剂的合成及其性能

黄良仙* 丁洋 黄洁 高荣 安秋凤

(陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室 西安 710021)

摘要 在铂催化下,1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷(MDTMM)和端烯丙基聚醚(APE)经硅氢加成反应先制得端羟基聚醚三硅氧烷(HPETS),再将其与马来酸酐(MA)进行开环反应合成出一种羧酸盐型阴离子三硅氧烷表面活性剂(ATSS)。用IR对ATSS的结构进行了表征,并对ATSS的界面性能及在农药中的应用性能进行了测定。结果表明,ATSS具有优良的表面活性,其临界胶束浓度(cmc)为1.3 g/L,临界胶束浓度时的表面张力(γ_{cmc})为24.5 mN/m。在2.5%甲氨基阿维菌素苯甲酸盐乳油、41%草甘膦异丙胺盐水剂、36%甲基硫菌灵悬浮剂各1 000倍稀释液中分别添加质量分数为0.10%的ATSS后,可使3种农药稀释液的表面张力由31.92、55.20和39.66 mN/m分别降低至24.92、25.47和27.13 mN/m;使3种农药稀释液接触野菠菜的瞬间接触角由62.5°、68.0°和57.0°分别降低至37.0°、39.0°和40.5°。

关键词 三硅氧烷,阴离子型表面活性剂,羧酸盐型,农药助剂,界面性能

中图分类号:O627.4

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)06-0722-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00464

农药是农作物、果蔬生产中必须使用的化学品,用于杀灭各种害虫、病菌和清除杂草。目前使用的农药大多数具有毒性,而随着害虫和菌类抗药性的提高,各类农药使用量越来越大。此外,由施药器械喷撒出去的农药只有20%~50%能沉积在植物叶片上^[1-2]。农药使用量过大以及使用中的低效率,不仅浪费大量农药,还使大量农药流失到非靶标环境中,对土壤、水源等自然环境造成极大的污染,且农产品农药残留量增加^[2],此类问题已成为世界性的公害。为提高药效、降低用药量,这就迫切需要高性能的表面活性剂。一般情况下,表面活性剂的表面张力越低,其润湿和铺展的效果越好。非硅类表面活性剂只能将溶液表面张力降低至30~35 mN/m,而有机硅类表面活性剂可使溶液的表面张力达20 mN/m左右^[3]。三硅氧烷类表面活性剂属一类新型有机硅表面活性剂,因其具有良好的湿润性、较强的粘附力、极佳的延展性和良好的抗雨冲刷性而被广泛用作农药助剂、涂料流平剂等^[3-4]。近年来,关于非离子型三硅氧烷表面活性剂的研究报道颇多^[5-8],且国外已有商品销售,但据文献^[9-11]报道,非离子型三硅氧烷表面活性剂对草甘膦等农药在植物体内吸收有明显的拮抗作用,因此对其进行离子化改性或设计合成具有特殊结构的硅表面活性剂倍受人们关注,并成为研究热点之一。Liu等^[12]用聚乙二醇、马来酸酐和双端羟基聚硅氧烷等的聚合反应制得了马来酸酐改性聚醚有机硅表面活性剂,它对染料有良好的分散作用。夏建俊等^[13]用氨基基聚硅氧烷与 γ -氯代- β -羟丙磺酸钠(或2-溴乙磺酸钠)反应得磺酸盐型有机硅表面活性剂,研究发现它能显著降低溶液的表面张力,具有较好的润湿、乳化和分散等功能。作者将1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷和端烯丙基聚醚经硅氢加成反应先制得端羟基聚醚三硅氧烷,再将其与马来酸酐进行开环反应设计合成出一种羧酸盐型阴离子三硅氧烷表面活性剂。对其界面性能(如cmc、 γ_{cmc})和在农药中的应用性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

端烯丙基聚醚($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$, APE),平均相对分子质量 $\overline{M}_r=380$,工业品,南京威

2010-08-09 收稿,2010-11-18 修回

陕西省教育厅自然科学专项科研计划(09JK349)和陕西省教育厅重点实验室重点科研计划(09JS060)资助项目

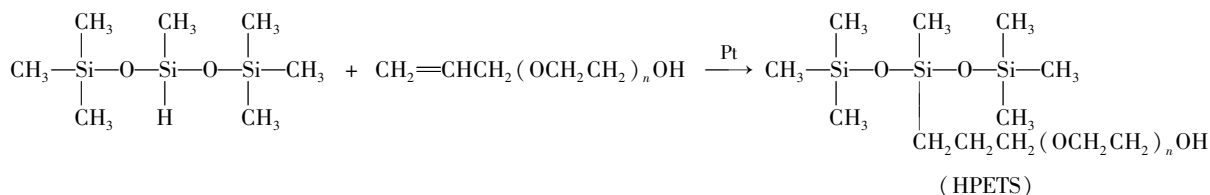
通讯联系人:黄良仙,副教授; Tel:029-86168315; Fax:029-86168319; E-mail:hlxw-1@163.com; 研究方向:有机硅材料的合成及其应用与基础

尔化工有限公司;1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷(MD^HM),工业品,浙江润禾新材料有限公司;氯铂酸,分析纯,广东省汕头市达濠精细化学品有限公司;马来酸酐(MA),苯,均为分析纯,天津市化学试剂六厂;2.5%甲氨基阿维菌素苯甲酸盐乳油,广东惠州中迅化工有限公司;41%草甘膦异丙胺盐水剂,山东亿尔化学有限公司;36%甲基硫菌灵悬浮剂,上海农乐生物制品股份有限公司。

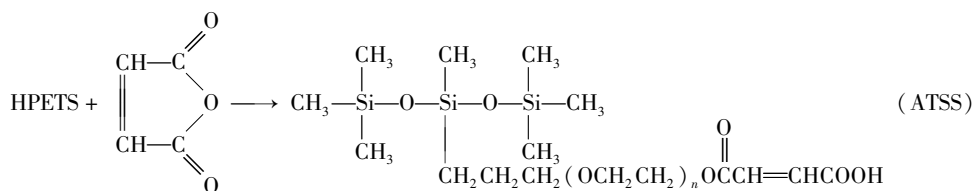
VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪(德国布鲁克公司),KBr 涂膜法制样;XJZ-200 型全自动界面张力仪(承德市金建检测仪器有限公司);JC2000C 型接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司);NDJ-79 型旋转黏度计(上海天平仪器厂);WAY 型阿贝折射仪(上海申光仪器仪表有限公司)。

1.2 合成方法

1.2.1 中间体端羟基聚醚三硅氧烷的制备 在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的三颈瓶中,按比例依次加入 MD^HM、APE[$n(\text{Si}-\text{H}):n(\text{C}=\text{C})=1.0:1.1$]和溶剂苯(占 MD^HM 和 APE 质量分数的 40%),通 N₂ 气,搅拌下加热升温至 80~100℃,再滴加铂催化剂溶液(以铂计,占 MD^HM 和 APE 质量分数的 0.004%),保温反应 4~6 h 后,蒸出溶剂,并于 90℃、60 kPa 真空度脱低沸物 30 min,冷却,得浅褐色透明液体,即中间体端羟基聚醚三硅氧烷(HPETS),收率 87.1%(以 MD^HM 和 APE 为基准)。反应式为:



1.2.2 阴离子型三硅氧烷表面活性剂的制备 将 HPETS 和 MA[$n(\text{HPETS}):n(\text{MA})=1.0:1.05$]及苯(占 HPETS 和 MA 质量分数的 40%)加入装有搅拌器、回流冷凝管和温度计的三颈瓶中,搅拌下加热升温至 60~90℃,反应 2~4 h 后,蒸出溶剂,并于 80~85℃、60 kPa 真空度脱低沸物 30 min,然后降温,得褐色透明液体,即阴离子型三硅氧烷表面活性剂(ATSS),收率 89.6%(以 HPETS 和 MA 为基准)。其黏度为 900 mPa·s、折射率(n_D^{20})为 1.4557,并溶于冷、热水。反应式为:



1.3 性能测定

取 3 种农药,分别用蒸馏水稀释 1 000 倍,配制成不含表面活性剂的相应药液;另在 3 种 1 000 倍稀释药液中各自分别添加质量分数为 0.05% 和 0.10% 的 ATSS,配成含表面活性剂的相应药液。配制好的药液均在 24 h 内测定。表面张力(γ)的测定重复 5 次计算平均值。采集新鲜的野菠菜叶片,将其裁剪成面积大小合适的小片,在不破坏叶面结构并使叶面保持自然状态下用两面胶将其固定在载玻片上,并置于工作台面。用微量注射器取 10 μL 不同药液自然滴落于叶面,测定药液接触野菠菜叶片瞬间和 30 s 时的接触角。重复 5 次计算平均值。

2 结果与讨论

2.1 产物结构表征

原料 MD^HM、中间体 HPETS、产物 ATSS 的红外光谱见图 1。由图 1 可知,和 MD^HM 谱线相比,HPETS 谱线在 3 400~3 500 cm^{-1} 处出现羟基 O—H 特征伸缩振动吸收峰,而 2 950~2 870 cm^{-1} (s, $\nu_{\text{C-H}}$, CH₃、CH₂) 处的 C—H 伸缩振动峰变宽和峰强度明显增强,这是由被引入到 MD^HM 支链上聚醚中所含大量亚甲基引起的;1 500~1 400 cm^{-1} 处是—CH₃、—CH₂ 中 C—H 的弯曲振动吸收峰;1 260 cm^{-1} (m, $\delta_{\text{C-H}}$, Si(CH₃)₃)、840 cm^{-1} (m, $\nu_{\text{Si-C}}$, Si(CH₃)₃) 和 750 cm^{-1} (w, $\nu_{\text{Si-C}}$, Si(CH₃)₃) 3 处 (CH₃)₃SiO—的特征吸收带峰减弱,归因于聚醚基被引入 MD^HM 中导致 (CH₃)₃SiO—基团在整个分子中所占的比例

减小之故。另外,1 100 ~ 1 150 cm^{-1} 处为聚醚基中的 C—O—C 伸缩振动峰,它与 1 020 ~ 1 080 cm^{-1} 特有的 Si—O—Si 伸缩振动峰部分重叠,引起 Si—O—Si 峰峰形不对称变化;1 450、1 350 和 950 cm^{-1} 3 处出现了聚氧乙烯醚链节—[CH₂CH₂O]_n—的特征峰;更主要的是 Si—H 在 2 160 cm^{-1} 处伸缩振动吸收峰和 910 cm^{-1} 处弯曲振动吸收峰完全消失,说明 MD^HM 和 APE 之间的硅氢加成反应确实发生。证明 APE 接枝到 MD^HM 分子链上,中间体合成成功。

与 HPETS 谱线相比,ATSS 的 IR 谱在 3 400 ~ 3 500 cm^{-1} 处羟基 O—H 特征伸缩振动吸收略减弱,而 1 728 cm^{-1} (s, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, α,β -不饱和酯基和羧基中的 C=O) 和 1 642 cm^{-1} (m-w, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$) 两峰的出现,说明中间产物中羟基参加了反应,同时酯基和羧基(—COOH)引入中间物分子中。另外,在 1 860 ~ 1 780 cm^{-1} 处未出现马来酸酐中酸酐吸收峰,表明马来酸酐与 HPETS 已参加反应且反应完全。此均证明端羟基聚醚三硅氧烷和马来酸酐成功进行了开环反应。据此检测证明合成达到预期的目标分子 ATSS。

2.2 ATSS 的界面性能

临界胶束浓度(cmc)和临界胶束浓度时的表面张力(γ_{cmc})是衡量表面活性剂表面活性的重要指标。图 2 为 ATSS 的质量浓度 ρ 和其在水中的表面张力(γ)的关系。由图 2 可知,当 $\gamma \sim \lg \rho$ 曲线出现转折时,转折点对应的 ATSS 的 $\rho = 1.3 \text{ g/L}$,此时的 γ 为 24.5 mN/m。故其 cmc 为 1.3 g/L, γ_{cmc} 为 24.5 mN/m。说明该表面活性剂表面活性优良。ATSS 能在浓度很低时即可显著降低溶液的表面张力,主要归因于甲基在表面的紧密堆积排列,这种紧密堆积和硅氧烷间较低的黏附力会导致三硅氧烷表面活性剂溶液较低的表面张力^[14]。另外,在硅氢加成反应中,一般聚醚须稍加过量以确保硅氢键的全部转化。赵祖培^[15]提到适当过量的聚醚可能提高有机硅表面活性剂的湿润性,在药剂叶面施用时对提高表皮渗透性有利。因此,ATSS 的低表面张力主要是源于其分子结构,也可能会存有 ATSS 和残留物过量聚醚间的协同增效作用。

2.3 ATSS 在农药中的应用性能

2.3.1 ATSS 对稀释药液表面张力的影响 在各稀释药液中添加不同质量分数的 ATSS 后,药液的表面张力变化结果见表 1。

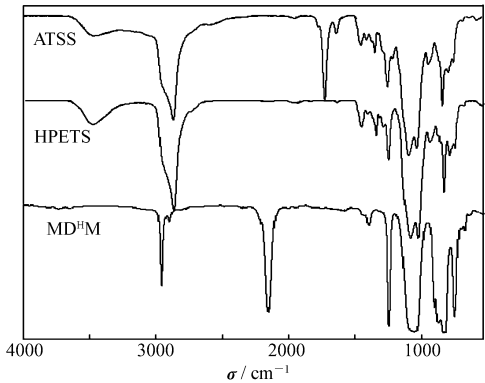


图 1 ATSS、HPETS 和 MD^HM 的 IR 谱
Fig. 1 IR spectra of ATSS, HPETS and MD^HM

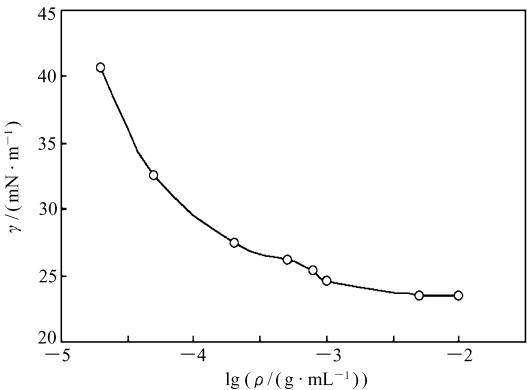


图 2 ATSS 的质量浓度与其水溶液表面张力的关系
Fig. 2 Relationship between the mass concentration and surface tension of ATSS aqueous solution

表 1 处理药液的表面张力

Table 1 Surface tension of pesticide diluents

Pesticide	1 000 times diluent of emamectin benzoate 2.5% EC			1 000 times diluent of glyphosate isopropylamin 41% AS			1 000 times diluent of thiophanate-methyl 36% SC		
Added with <i>w</i> (ATSS)/%	0	0.05	0.10	0	0.05	0.10	0	0.05	0.10
$\gamma/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	31.92	26.05	24.92	55.20	26.79	25.47	39.66	28.50	27.13

由于农药制剂加工中添加了多种助剂,且不同农药所加助剂各异,因此 2.5% 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐乳油、41% 草甘膦异丙胺盐水剂、36% 甲基硫菌灵悬浮剂各 1 000 倍稀释药液的表面张力由纯水的约 72 mN/m 分别降低至 31.92、55.20 和 39.66 mN/m。当在这 3 种农药稀释液中再各添加不同质量分

数(如0.05%和0.10%)的ATSS后,可进一步降低药液的表面张力。由表1可见,ATSS降低3种农药稀释液表面张力的能力明显不同,3种农药稀释液表面张力降幅依次分别为7.00~5.87 mN/m、29.73~28.41 mN/m和12.53~11.16 mN/m。显见,ATSS对41%草甘膦异丙胺盐水剂1000倍稀释液的表面张力影响最显著。说明ATSS更适合作农药41%草甘膦异丙胺盐水剂的添加剂。

2.3.2 ATSS对稀释药液在野菠菜叶片上接触角的影响 取各种处理药液10 μL分别滴在植物叶片如野菠菜叶片上,按1.3节所述方法测定接触角,结果见表2。

表2 各处理药液在野菠菜叶片上的接触角
Table 2 Contact angle of pesticide diluents on potherb spinach leaf

Pesticide	1 000 times diluent of emamectin benzoate 2.5% EC			1 000 times diluent of glyphosate isopropylamin 41% AS			1 000 times diluent of thiophanate-methyl 36% SC		
	0	0.05	0.10	0	0.05	0.10	0	0.05	0.10
Added with <i>w</i> (ATSS)/%	0	0.05	0.10	0	0.05	0.10	0	0.05	0.10
Contact angle/(°)	0 s	62.5	50.5	68.0	50.0	39.0	57.0	44.0	40.5
	30 s	49.5	33.5	56.0	38.0	28.0	45.0	27.0	25.5

由表2可知,各处理药液在野菠菜叶片上的接触角不同,且随时间在变化。接触角不同显然与药液组成有关,而接触角随时间的变化可以用叶子表面亲油性降低或者被亲水性表面活性剂单分子层取代来解释^[16]。随着稀释液在叶面的铺展,叶子表面亲油性逐渐降低,溶液的气-液界面增大,溶液中的表面活性剂便向新的界面转移,而转移需要时间,因此会出现新界面的接触角随时间而变化的现象。在2.5%甲氨基阿维菌素苯甲酸盐乳油、41%甘草膦异丙胺盐水剂、36%甲基硫菌灵悬浮剂各1000倍稀释液中各添加不同质量分数(如0.05%和0.10%)的ATSS后,3种农药稀释液接触野菠菜的瞬间接触角降幅依次分别为12°~25.5°、18°~29°、13°~16.5°;接触30 s时降幅依次分别为16°~23°、18°~28°、18°~19.5°。可见,ATSS提高了各稀释液的润湿铺展性能,并且对41%草甘膦异丙胺盐水剂润湿铺展效果最好,对2.5%甲氨基阿维菌素苯甲酸盐乳油润湿铺展效果次之。

3 结 论

用1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷、端烯丙基聚醚和马来酸酐经硅氢加成反应、开环反应制得了一种阴离子型三硅氧烷表面活性剂(ATSS)。用红外光谱确证合成产物为预期的ATSS。ATSS溶液的临界胶束浓度为1.3 g/L,临界胶束浓度时表面张力(γ_{cmc})为24.5 mN/m。合成的ATSS具有优良的表面活性。在41%甘草膦异丙胺盐水剂1000倍稀释液中添加质量分数为0.05%~0.10%的ATSS后,可使农药稀释液表面张力降幅达28.41~29.73 mN/m;使农药稀释液接触野菠菜的瞬间接触角降幅达18.0°~29.0°。

参 考 文 献

[1] MA Hongwei, MA Hongmei, ZHANG Jinhua. Safety Measures for Rational Using of Pesticides[J]. *Agric Technol Serv*, 2007, **24**(7):70-71(in Chinese).
马红伟,马红梅,张金华. 农药安全合理使用的措施[J]. *农技服务*, 2007, **24**(7):70-71.

[2] ZHUANG Zhanxing, LU Fusui, LIU Yue, *et al.* The Progress of Surfactant Application Research in the Pesticide[J]. *Agrochemicals*, 2008, **47**(7):469-474(in Chinese).
庄占兴,路福绥,刘月,等. 表面活性剂在农药中的应用研究进展[J]. *农药*, 2008, **47**(7):469-474.

[3] LI Xianghong. Trisiloxane Surfactant[J]. *Silicone Mater*, 2004, **18**(1):32-34(in Chinese).
李祥洪. 三硅氧烷表面活性剂[J]. *有机硅材料*, 2004, **18**(1):32-34.

[4] Randal M H. Silicone Surfactants—New Developments[J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2002, **7**(5/6):255-261.

[5] Wagner R, Wu Y. Silicone-modified Surfactants and Wetting: IV. Spreading Behaviour of Trisiloxane Surfactants on Energetically Different Solid Surfaces[J]. *Appl Organomet Chem*, 2000, **14**(4):177-185.

[6] Chengara A, Nikolov A, Darsh W T. Surface Tension Gradient Driven Spreading of Trisiloxane Surfactant Solution on Hydrophobic Solid[J]. *Colloids Surf A*, 2002, **206**(1/3):31-39.

[7] Churaev N V, Ershov A P, Esipova N E. Application of a Trisiloxane Surfactant for Removal of Oils From Hydrophobic

- Surfaces[J]. *Langmuir*, 2001, **17**(5):1349-1352.
- [8] Policello G A, Leatherman M D, Peng W Q, *et al.* Hydrolysis Resistant Organommodified Trisiloxane Surfactants: WO, 2008111928[P], 2008-09-18.
- [9] Policello G A. Terminally Modified, Amino, Polyether Siloxanes: US, 2001028892[P], 2001-10-11.
- [10] Shipurkamp J, Kennedy W, Humble G D. Application of Non-dispersive Siloxanes Surfactant in Agricultural Chemical Composition: CN, 101103718[P], 2008-01-16 (in Chinese).
- J·辛普尔坎普, W·肯尼迪, G·D·亨布尔. 非扩散性硅氧烷表面活性剂在农用化学组合物中的用途: CN, 101103718 [P], 2008-01-16.
- [11] XU Xiaohua, JIAO Qingze, ZHANG Qiang, *et al.* Synthesis of Amino Modified Polyether-silicone Surfactant for Agrochemical Additives and Its Applied Properties[J]. *Agrochemicals*, 2007, **46**(4):235-237 (in Chinese).
- 许晓华, 矫庆泽, 张强, 等. 氨基聚醚改性有机硅助剂的合成及性能[J]. 农药, 2007, **46**(4):235-237.
- [12] Liu H J, Liu L H, Chen K M. Synthesis and Surface Activity of Polyethylene Glycol – maleic Anhydride-polydimethylsiloxane Polyester Surfactants[J]. *Colloids Surf A*, 2003, **215**:213-219.
- [13] XIA Jianjun, WANG Limin, TIAN He. Organicsilicone Anionic Surfactant and its Synthesis Methods: CN, 1229173[P], 2005-11-30 (in Chinese).
- 夏建俊, 王利民, 田禾. 一种有机硅阴离子表面活性剂及其合成方法: CN, 1229173[P], 2005-11-30.
- [14] ZHANG Guodong, HAN Fu, ZHANG Gaoyong. Synthesis and Interfacial Properties of a New Family of Trisiloxanes[J]. *Acta Chim Sin*, 2006, **64**(11):1205-1208 (in Chinese).
- 张国栋, 韩富, 张高勇. 新型三硅氧烷表面活性剂合成与界面性能[J]. 化学学报, 2006, **64**(11):1205-1208.
- [15] ZHAO Zupei. Silicone Surfactants for Adjuvant of Pesticide[J]. *Translated Collect Pestic*, 1994, **16**(6):34-42 (in Chinese).
- 赵祖培. 农药助剂用有机硅表面活性剂[J]. 农药译丛, 1994, **16**(6):34-42.
- [16] Zhang Y, Zhang G Y, Han F. The Spreading and Superspreading Behavior of New Glucosamide-based Surfactants on the Hydrophobic Foliage[J]. *Colloids Surf A*, 2006, **276**:100-106.

Synthesis of Anionic Trisiloxane Surfactant and Its Properties

HUANG Liangxian*, DING Yang, HUANG Jie, GAO Rong, AN Qiufeng

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021)

Abstract A new kind of anionic trisiloxane surfactant (ATSS) was synthesized by the ring-opening reaction of maleic anhydride (MA) with hydroxyl terminated polyether group trisiloxane (HPETS). HPETS was prepared by hydrosilylation from 1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane (MD^HM) and allyl polyoxyethylene ether (APE) in the presence of platinum catalyst. The chemical structure of ATSS was characterized by IR. The interfacial properties of ATSS were measured, and its application was investigated in pesticide. Experimental results show that ATSS exhibits excellent surface activity. The critical micelle concentration (cmc) of ATSS solution is 1.3 g/L. The surface tension (γ_{cmc}) of ATSS solution in cmc is 24.5 mN/m. When ATSS was respectively added with 0.1% into emamectin benzoate 2.5% EC, glyphosate isopropylamin 41% AS and thiophanate-methyl 36% SC diluted to 1000 times with water, the surface tension of emamectin benzoate solution, glyphosate isopropylamin solution and thiophanate-methyl solution was decreased respectively from 31.92 mN/m, 55.20 mN/m and 39.66 mN/m to 24.92 mN/m, 25.47 mN/m and 27.13 mN/m; while the contact angle on *pothorb spinach* leaf was reduced respectively from 62.5°, 68.0° and 57.0° to 37.0°, 39.0° and 40.5°.

Keywords trisiloxane, anionic surfactant, carboxylic acid, pesticide auxiliaries, interfacial property