

二硅烷表面活性剂的合成与表面性能测定

王春光 于 丽 张培龙 庞立飞 贾寿华*
(山东农业大学化学与材料科学学院 泰安 271018)

摘 要 合成了一种新型有机硅表面活性剂——聚醚改性二硅烷。首先以 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$ 为原料,金属钠作还原偶合剂,二甲苯作溶剂,用 Wurtz 偶合法合成了含氢二硅烷,对其结构进行了红外光谱、紫外吸收光谱和气相色谱表征,并确定了合成最佳反应条件: $n((\text{CH}_3)_3\text{SiCl}):n((\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}) = 1.2:1$,反应物浓度为 1.8 mol/L ,助剂 15-冠醚-5 用量为总反应原料质量的 2%,反应温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为 11 h。再以合成的含氢二硅烷和甲基封端烯丙基聚醚($M_n = 400$)为原料,在 Karstedt 铂催化剂作用下进行硅氢加成反应,合成了聚醚改性二硅烷表面活性剂,确定的合成反应最佳温度为 $95 \text{ }^\circ\text{C}$,时间为 4 h;该表面活性剂的表面张力为 22.49 mN/m ,临界胶束浓度为 0.9 g/L ,在 pH 值为 6.94 和 4.12 的水溶液中,具有良好的水解稳定性。

关键词 有机硅表面活性剂,含氢二硅烷,聚醚,水解稳定性

中图分类号:O647.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)10-1130-08

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00516

我国农药的利用率与发达国家相比还有很大差距,除喷洒器具、喷洒方式等因素外,农药制剂本身的性质是导致农药利用率低的主要因素^[1-2]。目前我国农药用有机硅表面活性剂几乎都是聚醚改性的三硅氧烷和聚硅氧烷,其表面张力低、润湿和铺展性好、乳化作用大、配伍性能好,且无毒、无副作用,比一般表面活性剂具有更多的优越性^[3-6],例如,在阿维菌素中添加 0.05% Silwet-77,当阿维菌素用量为 $3.75 \times 10^{-5} \text{ L/m}^2$ 时,对桔细潜蛾的防治效率从 46% 增加至 91%,Silwet-309 能够提高除草剂毒草定和 2,4-滴混剂防除黑云杉及胶冷杉的效果^[7],但这类表面活性剂存在的问题是抗水解性能差,在酸性水溶液中易发生水解而失去表面活性,使其在农药制剂中的应用受到了限制^[8]。目前,国内外对抗水解有机硅表面活性剂的研究较多,主要集中在改变硅氧烷分子结构和采用硅碳烷作疏水链方面^[9-11],对疏水链为 Si—Si 键的有机硅表面活性剂的合成报道很少,对其抗水解性能的研究未见报道。Kumada 等^[12]以五甲基氯二硅烷为原料,氢化铝锂为还原剂,在无水乙醚中加热回流 12 h,合成五甲基二硅烷,并用相同的方法合成各种主链在 4 个硅以内的含氢硅烷。Maki 等^[13]以含氢硅烷和三甲基硅烯丙基醚为原料,在二叔丁基过氧化物(DTBP)催化剂作用下进行加成反应,然后水解,在 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 催化作用下与乙二醇反应,合成了疏水链为 Si—Si 的聚醚改性有机硅表面活性剂,其最低表面张力为 28 mN/m 左右。本文采用比较简单的工艺两步合成了新型的聚醚改性二硅烷表面活性剂,首先采用 Wurtz 偶合法合成含氢二硅烷,然后在 Karstedt 铂催化剂作用下,使其与甲基封端烯丙基聚醚进行硅氢加成反应,合成了疏水链为 Si—Si 的聚醚改性二硅烷表面活性剂,测定了其表面张力及水解稳定性,以期对硅烷表面活性剂的开发提供参考。

1 实验部分

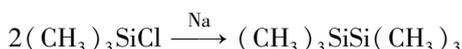
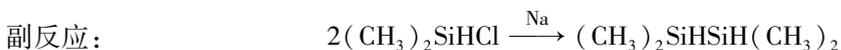
1.1 试剂和仪器

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$,工业级,吉林华丰有机硅有限公司; $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$,工业级,嘉兴凯华有机硅材料有限公司;甲苯、二甲苯均为分析纯试剂,天津市凯通化学试剂有限公司,经钠脱水回流 24 h 后蒸馏;金属钠,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司,二甲苯中熔融,脱氧化皮;甲基封端烯丙基聚醚,平均相对分子质量 400,江苏钟山化工有限公司研究所;氯铂酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;Karstedt 铂

催化剂:参照文献[14]自制;15-冠醚-5,纯度 97%,苏州市贝克生物科技有限公司;Nicolet-380 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);GC-2010 型气相色谱仪(日本岛津公司);UV-2450PC 型紫外分光光度计(日本岛津公司);DP-AW 型精密数字压力计(南京桑力电子设备厂)。

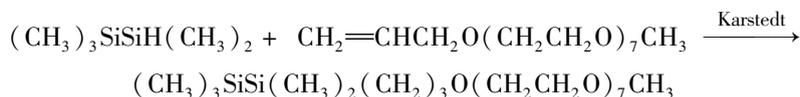
1.2 含氢二硅烷的合成

取二甲苯(原料浓度为 0.2 mol/L)于装有恒压滴液漏斗、回流冷凝管、温度计和通 N₂ 气装置的四口烧瓶中,在 N₂ 气保护下,加与原料等摩尔的新处理过的钠块、占反应原料总质量 2% 的 15-冠醚-5,开启磁力搅拌器,升温至 100 °C 使钠融化,并调快搅拌速度制成钠砂,向四口烧瓶中滴加少量 (CH₃)₃SiCl 和 (CH₃)₂SiHCl 的混合液,待引发反应后,控制温度在 80 °C,继续滴加反应液。反应 11 h 后,抽滤,滤渣于烧杯中用乙醇和水进行处理,滤液于三口烧瓶中进行精馏分离,收集沸程为 94 ~ 105 °C 馏分,作为合成二硅烷表面活性剂的中间产物,收集沸程为 95 ~ 98 °C 馏分,作为合成的含氢二硅烷进行结构表征。



1.3 二硅烷表面活性剂(DSS)的合成

取甲苯(占总反应原料质量的 5%)于装有恒压滴液漏斗、回流冷凝管、温度计和 N₂ 气装置的四口烧瓶中,N₂ 气保护下开动磁力搅拌器,并加入新蒸出的中间产物,加占总反应物料质量分数 0.001% 的 Karstedt 铂催化剂(以铂原子计),在 80 °C 下活化 15 min;然后缓慢升温至反应温度 95 °C,滴加甲基封端烯丙基聚醚进行硅氢加成反应。反应 4 h 后,减压蒸馏除尽溶剂及未反应物,得产品。



1.4 分析方法

红外光谱测定:采用 KBr 压片表面涂覆法。

紫外光谱测定:用正己烷作溶剂,在波长 200 ~ 400 nm 范围扫描。

气相色谱测定:色谱柱柱长 3 m,内径 4.00 mm,不锈钢柱;固定相:101 白色担体,15% SE(聚甲基二硅氧烷)作固定液;柱温 110 °C;气化室 130 °C;检测器:氢火焰离子化检测器,温度 120 °C;载气:高纯 N₂ 气,总流量 40 mL/min;H₂ 流速 47 mL/min,空气流速 400 mL/min;进样量 1 μL。

表面张力的测定:用重蒸水配置不同浓度的产品水溶液,采用最大泡压法于 25 °C 下测定它们的表面张力 γ,作图法求临界胶束浓度(CMC)和 γ_{CMC}。

2 结果与讨论

2.1 中间产物的结构表征

2.1.1 红外光谱分析 图 1 为含氢二硅烷的红外光谱图,其中 2957.5 cm⁻¹ 为 C—H 伸缩振动峰;2096.7 cm⁻¹ 为 Si—H 伸缩振动峰;1254.7 和 848.8 cm⁻¹ 为 Si—(CH₃)₃ 伸缩振动峰;768.5 cm⁻¹ 为 Si—CH₃ 伸缩振动峰;其中 1056 cm⁻¹ 为 Si—O—Si 伸缩振动峰,说明中间产物中有副产物二硅氧烷存在,可能是因为在合成过程中由于少量水和空气的存在,生成副产物导致的^[15],通过对反应溶剂、N₂ 进行脱水处理,Si—O—Si 的吸收峰明显减少;由于 Si—Si 键在振动时几乎没有偶极矩变化,因此在红外光谱中很难观察到 Si—Si 峰^[16-17]。

2.1.2 紫外吸收光谱分析 全甲基低聚硅烷[Me(SiMe)_nMe,n:2 ~ 10]在紫外区有强的电子吸收谱带,这些吸收现在被确切地认为是涉及 Si—Si 键中容易离子化的电子的 σ-σ* 的跃迁^[18],当 n = 2 时,激发能最高,随着链长增加,这些吸收谱带增强并移向低能^[19];陈德本等^[20]合成的多种聚硅烷均在 260 ~ 350 nm 内有强吸收,认为这是 Si—Si 键的特征吸收峰,邢欣等^[21]合成的低聚甲基硅烷最大吸收波长为 280 nm。从图 2 可以看出,本实验合成的中间产物在波长 264 nm 处存在最大吸收峰,可以认为是 Si—Si

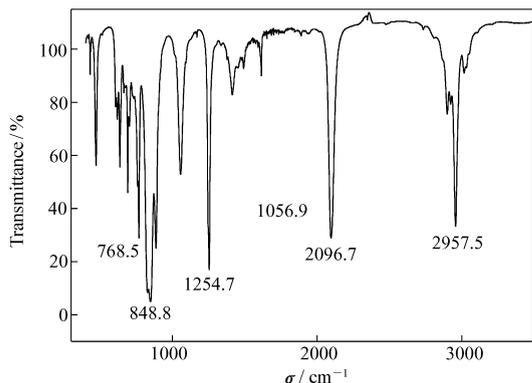


图1 含氢二硅烷的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of hydrogen-containing disilane

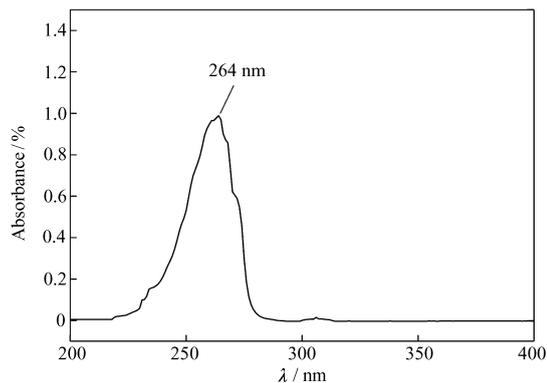


图2 含氢二硅烷的紫外吸收光谱图

Fig. 2 UV/Vis spectrum of hydrogen-containing disilane

键的吸收。由于中间产物仅含有2个硅原子,紫外吸收波长相对较小。

2.1.3 气相色谱分析 图3为合成含氢二硅烷的气相色谱图。与标样谱图比较可知,图3中,保留时间14.373 min处为溶剂二甲苯的吸收峰,7.943 min处为六甲基二硅烷 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_3]$ 的特征吸收峰,无原料 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ 的吸收峰;从反应原理分析,保留时间为6.771和5.833 min的2个较大吸收峰应为主产物五甲基二硅烷 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}(\text{CH}_3)_2]$ 和四甲基二硅烷 $[(\text{CH}_3)_2\text{HSiSiH}(\text{CH}_3)_2]$ 的吸收峰,因为反应目的产物为 $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}(\text{CH}_3)_2$,其沸点为 $97\text{ }^\circ\text{C}$ ^[12],测定的含氢二硅烷样品的沸程为 $95\sim 98\text{ }^\circ\text{C}$,因此 $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}(\text{CH}_3)_2$ 的含量较高,而反应原料中 $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ 的性质较活泼,易发生自聚反应,可能会生成较多的 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiSiH}(\text{CH}_3)_2$;为确定保留时间6.771和5.833 min两个吸收峰的归属,以 $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ 为原料,用同样的方法合成了 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiSiH}(\text{CH}_3)_2$,精馏后作为标样进行气相色谱分析,结果见图4,图4中 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiSiH}(\text{CH}_3)_2$ 的保留时间为5.845 min,与图3中保留时间5.833 min的吸收峰仅相差0.012 min,可以判定两峰同为 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiSiH}(\text{CH}_3)_2$,而6.771 min处的吸收峰为 $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}(\text{CH}_3)_2$ 。从图4可以看出,六甲基二硅烷的量很少,说明 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 不易发生自聚反应,所以在合成实验中,可通过增大 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 与 $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ 的摩尔比,提高 $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}(\text{CH}_3)_2$ 的产率。

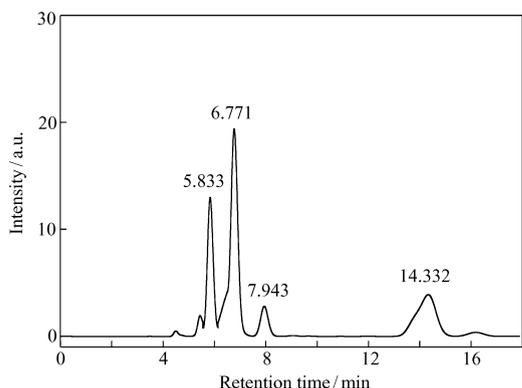


图3 含氢二硅烷的气相色谱图

Fig. 3 Gas chromatogram of hydrogen-containing disilane

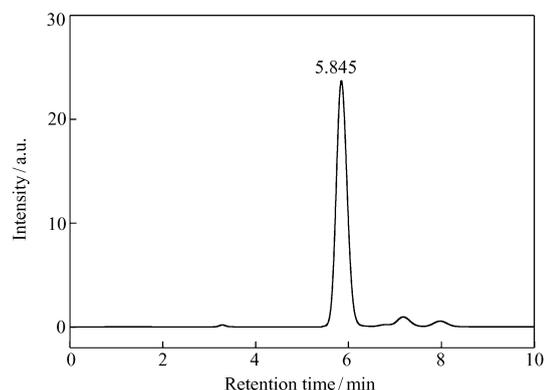


图4 四甲基二硅烷的气相色谱图

Fig. 4 Gas chromatogram of tetramethyl disilane

2.2 含氢二硅烷的合成条件

按1.2节的方法,分别考察了含氢二硅烷合成过程中原料配比、反应物浓度、15-冠醚-5占总反应原料的质量分数、反应温度及反应时间对中间产物收率的影响,并确定了最佳反应条件。

2.2.1 原料配比的影响 固定反应物浓度 2 mol/L ,金属钠与反应原料的摩尔比 $1:1$,15-冠醚-5质量分数为 2% ,反应温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 11 h ,考察反应原料摩尔比对中间产物收率的影响,结果如图5所示。从图5可以看出,原料摩尔比 $n((\text{CH}_3)_3\text{SiCl})/n((\text{CH}_3)_2\text{HSiCl})$ 小于 1.2 时,中间产物收率随摩

尔比增加逐渐增大,之后产品收率变化趋于平稳,由于原料 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$ 容易发生自聚反应且价格较高,所以采用过量的 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 进行反应,但原料摩尔比达 1.2 后继续增加摩尔比意义不大,因此确定最佳原料配比(摩尔比)为 1.2:1。

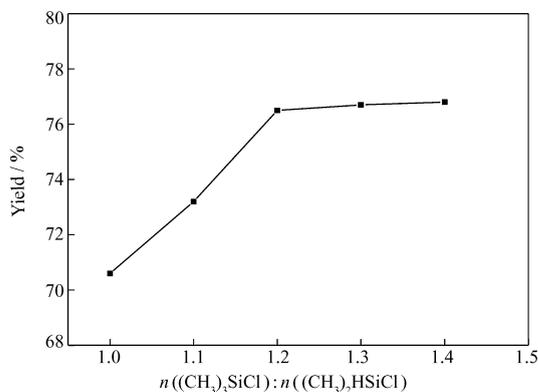


图 5 反应原料摩尔比对收率的影响

Fig. 5 Effect of the molar ratio of reactants on the yield

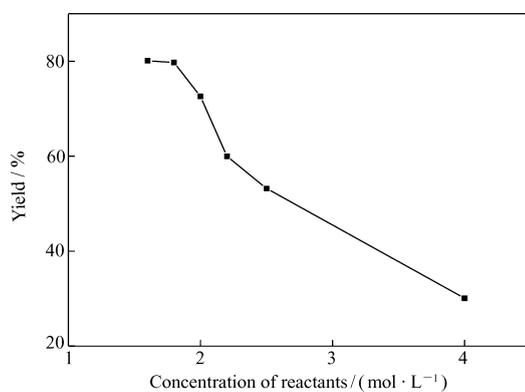


图 6 反应物浓度对收率的影响

Fig. 6 Effect of the concentration of reactants on the yield

2.2.2 反应物浓度的影响 固定原料配比 1.2:1、金属钠与反应原料的摩尔比 1:1、反应温度 90 °C、反应时间 11 h、15-冠醚-5 用量 2%, 考察反应物浓度对中间产物收率的影响, 结果见图 6。从图 6 可以看出, 当反应原料浓度为 1.8 mol/L 时, 收率最高, 达到 78.8%, 稍降低浓度收率变化不大, 但随着浓度的增大收率逐渐减小, 当浓度为 4 mol/L 时, 收率降至 30.1% 左右。分析反应原料浓度增大收率减小的原因可能是: 1) 该反应体系为串联反应, 本实验的目标产物含氢二硅烷是串联反应中第一步反应的产物, 且化学性质较活泼, 当反应物浓度高时, 反应后期含氢二硅烷浓度增大, 易引发第二步硅氢交联副反应, 生成沸点高或不溶于水的大分子聚硅烷, 使目标产物的收率大大降低; 并且副反应一旦引发, 反应速率很快, 能在较短时间内使溶液粘度增大, 反应难以控制; 2) 合成过程中反应原料和金属钠的比例不变, 反应物浓度高, 即溶剂用量小, 单位体积中金属钠的含量大, 搅拌打成的钠砂易碰撞聚集, 使金属钠表面积减小, 影响反应速率; 考虑到原料浓度太低, 溶剂用量过大, 需要更大的反应容器, 不利于反应的进一步放大, 因此确定最佳反应物浓度为 1.8 mol/L。

2.2.3 15-冠醚-5 的影响 Wurtz 偶合法合成聚甲基硅烷方法简单、可操作性较强, 但存在反应时间长、收率低^[22] 的缺点。本实验在探索性阶段, 未添加 15-冠醚-5, 反应 14 h 的中间产物收率仅为 38.2%; 在添加 2% 的 15-冠醚-5 后, 反应 11 h 收率可达 78.8%, 说明 15-冠醚-5 对反应速率的影响很大。分析原因可能是: 1) 15-冠醚-5 对金属钠的强络合作用, 能使金属钠以冠醚环内的 Na^+ 和环外的 Na^- 的形式进入到溶剂中, 变原来的非均相催化为均相催化, 使反应速率大大提高, 15-冠醚-5 起到了相转移剂的作用^[23]; 2) Wurtz 偶合反应机理为 $[(\text{CH}_3)_2\text{HSi}^-]$ 阴离子聚合, 该反应的活性中间体为 $[(\text{CH}_3)_2\text{HSi}^- \text{Na}^+]$, 主要以紧离子对的形式存在, 15-冠醚-5 对 Na^+ 的络合作用, 使紧离子对变成松离子对^[24-25], 从而增大反应速率。

固定原料配比 1.2:1、金属钠与反应原料的摩尔比 1:1、反应物浓度 1.8 mol/L、反应温度 90 °C、反应时间 11 h, 考察 15-冠醚-5 用量对中间产物收率的影响, 结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, 在 15-冠醚-5 质量占反应原料的 2% 之前, 中间产物收率随用量增大逐渐升高, 当 15-冠醚-5 质量分数为 2% 时, 收率达到最高 79%, 再增加 15-冠醚-5 的质量分数, 收率反而快速降低; 同时注意到, 当 15-冠醚-5 的用量大时, 在反应结束后, 滤渣中不溶于水的白色固体多。这可能是由于当 15-冠醚-5 的量较大时, 易引发含氢二硅烷的硅氢交联副反应, 从而使目标产物收率大大降低。因此, 确定最佳 15-冠醚-5 用量为反应原料总质量的 2%。

2.2.4 反应温度的影响 固定原料配比 1.2:1、金属钠与反应原料的摩尔比 1:1、反应物浓度 1.8 mol/L、冠醚质量分数 2%、反应时间 11 h, 考察反应温度对中间产物收率的影响, 结果如图 8 所示。

Wurtz 偶合反应一般速率较小, 反应几小时后仍有大量的反应原料存在, 升高温度可以提高反应速

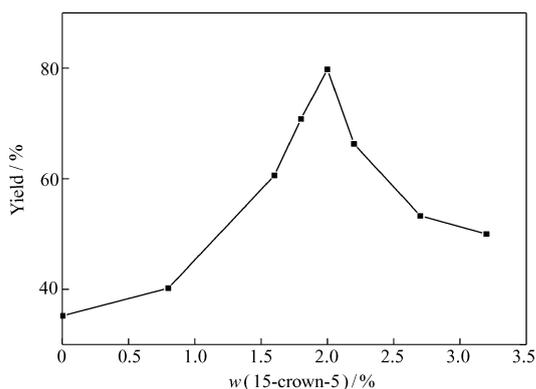


图 7 15-冠醚-5 用量对收率的影响

Fig. 7 Effect of the 15-crown-5 dosage on the yield

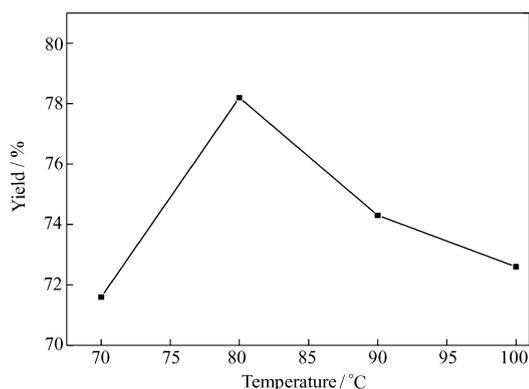


图 8 温度对收率的影响

Fig. 8 Effect of the reaction temperature on the yield

率。由图 8 可见,温度由 70 °C 升至 80 °C 时中间产物收率随着温度的升高而增大,80 °C 达到最高 78.2%,再升高温度收率反而明显降低,因此,确定最佳反应温度为 80 °C。

反应温度的影响主要有两个方面:1)温度高金属钠容易被打成钠砂,钠的有效表面积增加,反应速率提高;2)中间产物中含有大量活泼氢,温度太高容易引发硅氢交联反应,产生高聚物。在本实验中,通过对反应及蒸馏前后进行物料衡算发现,温度超过 80 °C 后,不溶于水的高聚物增加,收率降低。

2.2.5 反应时间的影响 固定原料配比 1.2:1、金属钠与反应原料的摩尔比 1:1、反应物浓度 1.8 mol/L、反应温度 80 °C、冠醚质量分数 2%,考察反应时间对中间产物收率的影响。由图 9 可以看出,反应 5 h 收率仅为 31.1%,体系内含有大量未反应的单体,随着反应时间的延长,收率也逐渐上升,反应 11 h 后收率达到 79.7%,再增加反应时间收率增长很少,且反应 13 h 后,由于中间产物浓度增大,继续反应中间产物发生硅氢交联反应导致收率降低,所以确定最佳反应时间为 11 h。

综上所述,合成含氢二硅烷的最佳反应条件为:原料配比为 1.2:1、反应物浓度为 1.8 mol/L、15-冠醚-5 用量为 2%、反应温度 80 °C 及反应时间 11 h。

2.3 DSS 的合成条件

目前,利用硅氢加成反应合成有机硅表面活性剂的研究较多,硅氢加成反应所用催化剂主要有 Speier 和 Karstedt 铂催化剂,Karstedt 比 Speier 的催化效率更高^[26],本实验参照文献[14]制备了 Karstedt 铂催化剂,在其用量为反应原料质量的 0.001% (以铂原子计算)、含氢二硅烷和烯丙基聚醚摩尔比 1:1 的条件下,对 DSS 合成的反应温度和反应时间进行了考察。

2.3.1 反应温度的影响 温度对收率的影响见表 1。

表 1 温度对收率的影响

Table 1 Effect of the reaction temperature on the yield

Number	Temperature/°C	Time/h	Yield/%	Product color
1	90	4	88.3	yellowish
2	95	4	90.2	yellowish
3	100	4	90.5	deep yellow
4	105	4	89.8	deep yellow

从表 1 可以看出,当温度为 90 °C 时,收率为 88.3%,升高温度,收率增大,100 °C 时达到最大,但颜

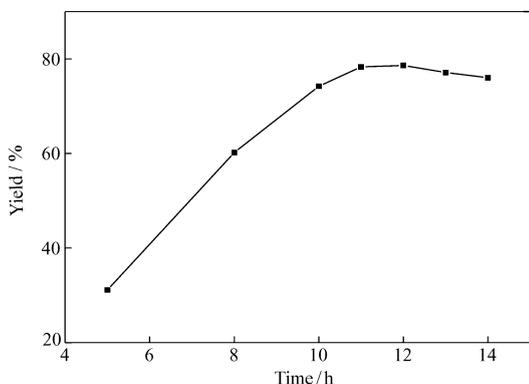


图 9 反应时间对收率的影响

Fig. 9 Effect of the reaction time on the yield

色加深,再升高温度,收率反而下降。分析原因可能是:1)温度升高有利于催化剂的活化,加快反应速率;2)碳碳双键在高温下不稳定,容易被氧化,且高温容易使铂析出,使颜色加深。因此,确定最佳反应温度为 95 °C。

2.3.2 反应时间的影响 反应时间对收率的影响见表 2。从表 2 可以看出,反应时间为 3 h 时,收率为 87.0%,当反应延长至 5 h 时,收率达到最大 90.9%,但产品颜色变为黄色;继续延长反应时间,收率下降,产品颜色加深,说明在 95 °C 下反应时间过长也容易导致有机物氧化,影响产品质量。因此,确定最佳反应时间为 4 h。

表 2 时间对收率的影响

Table 2 Effect of the reaction time on the yield

Number	Temperature/°C	Time/h	Yield/%	Product color
1	95	3	87.0	yellowish
2	95	4	90.2	yellowish
3	95	5	90.9	yellow
4	95	6	89.7	deep yellow

2.4 DSS 的性能研究

2.4.1 表面张力及 CMC 用最大泡压法测定不同浓度的产品溶液的表面张力值,结果见图 10。由图 10 可知,产品 CMC 为 0.9 g/L,对应的表面张力 γ_{CMC} 为 22.49 mN/m,低于 Maki^[13] 合成的主链为 Si—Si 键的有机硅表面活性剂的表面张力。

2.4.2 水解稳定性 配制不同 pH 值含本实验产品 0.1% 的水溶液,室温保存,测定保存一定时间后水溶液的表面张力,考察产品的水解稳定性,结果见表 3。从表 3 可以看出,pH = 6.94 和 pH = 4.12 的产品水溶液,30 d 内表面张力变化较小,稳定在 24.40 mN/m 之内,说明合成的二硅烷表面活性剂产品在中性和酸性水溶液中稳定;而 pH = 9.04 的产品水溶液,表面张力较大,并且随着时间的延长,表面张力增大较多,直到 32 mN/m 左右后趋于稳定。

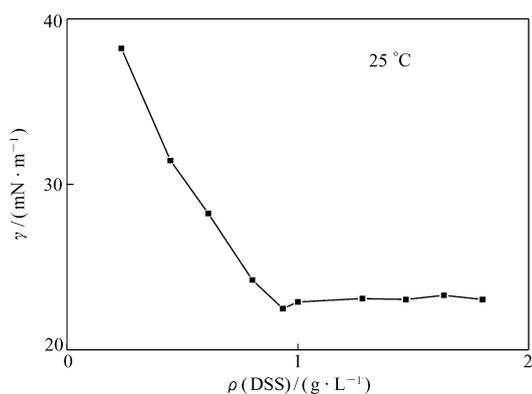
图 10 合成产物的浓度与表面张力 γ 的关系曲线Fig. 10 Relationship curve of ρ - γ of the product

表 3 不同 pH 值下表面张力随时间的变化

Table 3 Surface tension versus time under different pH

Time/d	Surface tension/(mN·m ⁻¹)			Time/d	Surface tension/(mN·m ⁻¹)		
	pH = 4.12	pH = 6.94	pH = 9.04		pH = 4.12	pH = 6.94	pH = 9.04
0	22.69	22.97	28.18	12	23.99	23.32	32.20
1	23.04	23.22	28.50	15	23.94	23.57	32.56
2	23.04	22.56	30.30	19	24.12	23.40	32.92
3	22.98	23.40	31.60	21	24.40	23.32	30.41
5	23.12	23.50	32.40	23	24.30	24.10	29.70
7	23.40	23.40	32.20	30	24.30	24.20	32.10
10	23.76	23.23	32.10				

分析硅氧烷表面活性剂和硅烷表面活性剂水解性不同的原因可能是:在硅氧烷表面活性剂的 Si—O—Si 主链中, Si—O 键自身极性很大,离子性为 50%,加之 Si—O 键的键长较长,使得键对侧基转动的位阻小,故易受到质子酸、无机酸酐、水、醇等亲核试剂的进攻,导致 Si—O—Si 键对酸性、强碱性等水溶液比较敏感,而在中性和弱碱中可以稳定存在。而硅烷表面活性剂中的 Si—Si 键键能虽然较低, Si—Si 无离子性,不容易受到质子酸、水等亲核试剂的进攻,甚至在强酸条件下也非常稳定,但 Si—Si 键在碱性条件下或遇到胺类物质容易分解,所以产品水溶液在碱性条件下表面张力大。

综上所述,目前已商品化的硅氧烷表面活性剂在中性和弱碱性水溶液中稳定,而本实验合成的新型二硅烷表面活性剂在中性和酸性水溶液中具有较好的水解稳定性,弥补了硅氧烷表面活性剂在酸性水溶液中不稳定的不足,为有机硅表面活性剂在农药新剂型方面的应用创造了更好的条件。

3 结 论

以 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$ 为原料,金属钠作还原偶合剂,二甲苯作溶剂,Wurtz偶合法合成了含氢二硅烷,通过IR、UV和GC表征,确定了Si—H和Si—Si的存在。合成含氢二硅烷的最佳反应条件:原料摩尔比 $n((\text{CH}_3)_3\text{SiCl}):n((\text{CH}_3)_2\text{HSiCl})=1.2:1$,反应物浓度为 1.8 mol/L ,15-冠醚-5用量为总反应原料质量的2%,反应温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为11 h,该条件下的收率为79.7%;以含氢二硅烷和甲基封端烯丙基聚醚为原料,Karstedt铂作催化剂,采用硅氢加成反应合成了聚醚改性二硅烷表面活性剂,最佳反应温度为 $95\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为4 h,收率达到90.2%。该表面活性剂的临界胶束浓度为 0.9 g/L ,对应的表面张力为 22.49 mN/m ,表面活性较好;对合成的聚醚改性二硅烷表面活性剂的水解稳定性进行了测定, $\text{pH}=6.94$ 和 $\text{pH}=4.12$ 的聚醚改性二硅烷表面活性剂水溶液的表面张力在30 d内变化较小,稳定在 24.4 mN/m 之内,具有良好的水解稳定性;但 $\text{pH}=9.04$ 的水溶液,表面张力较大,30 d内达到 32 mN/m 左右。

参 考 文 献

- [1] GU Zhongyan, XU Xiaolong, HAN Lijuan. Study on the Function of Surfactant in the Application of Pesticides[J]. *Mod Agrochem*, 2003, **2**(4): 21-23 (in Chinese).
顾中言, 许小龙, 韩丽娟. 表面活性剂在农药使用中的作用研究[J]. *现代农药*, 2003, **2**(4): 21-23.
- [2] SHAO Zhenrun, GUO Yongwang. Situation and Strategies of Spraying Facilities and Pesticide Application Technology in China[J]. *Plant Prot*, 2006, **32**(2): 5-8 (in Chinese).
邵振润, 郭永旺. 我国施药机械与施药技术现状及对策[J]. *植物保护*, 2006, **32**(2): 5-8.
- [3] Randal M H. Silicone Surfactants-new Developments[J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2002, (7): 255-261.
- [4] Peter J G. Organosilicon Surfactants as Adjuvants for Agrochemicals[J]. *Pestic Sci*, 1993, **38**: 103-122.
- [5] 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.
- [6] XU Xiaohua, JIAO Qingze, ZHANG Qiang. 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. 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.
- [7] YU Chunxin, XUE Zhanqiang, LI Xuefeng, et al. Application of Silicone Surfactants for Pesticide Adjuvants in the World[J]. *J Chinese Agrochem*, 2007, (4): 21-24 (in Chinese).
于春欣, 薛占强, 李学锋, 等. 农用有机硅表面活性剂在世界范围内的应用[J]. *中国农药*, 2007, (4): 21-24.
- [8] HAN Fu. Synthesis and Properties of Novel Trisiloxane Surfactants[D]. Wuhan: Wuhan University, 2004 (in Chinese).
韩富. 新型三硅氧烷表面活性剂的合成及表征[D]. 武汉: 武汉大学, 2004.
- [9] YIN Danna, ZHENG Cheng, ZHANG Liping, et al. Synthesis and Characterization of Polyether Modified Trisiloxanes[J]. *CIESC J*, 2010, **61**(6): 1565-1570 (in Chinese).
尹丹娜, 郑成, 张丽萍, 等. 聚醚改性三硅氧烷表面活性剂的合成与表征[J]. *化工学报*, 2010, **61**(6): 1565-1570.
- [10] Mark D L, PENG Wenqing, George A P, et al. Hydrolysis Resistant Organomodified Silylated Surfactants; US, 20070249560A1[P]. 2007-10-25.
- [11] Mark D L, George A P, Suresh K R. Hydrolysis Resistant Organomodified Disiloxane Surfactants; US, 7507775B2[P]. 2009-03-24.
- [12] Kumada M, Ishikawa M, Saji M. Preparation of Some Derivatives of Disilane, Trisilane and Tetrasilane[J]. *J Organomet Chem*, 1964, **2**: 478-484.
- [13] Maki H, Saeki S, Ikeda I, et al. Faculty of Engineering. Syntheses and Properties of Surfactants Containing Organometals: IV[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1969, **46**: 635-638.
- [14] ZHAO Yancui. Synthesis and Application of Karstedt Catalyst Used for Hydrosilylation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006 (in Chinese).
赵延翠. 硅氢加成 Karstedt 催化剂的合成及应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [15] Boury B, Bryson N. Borate Catalyzed Thermolysis of Polymethylsilane[J]. *Chem Mater*, 1998, **10**: 297-303.

- [16] Timokhin V I, Zaborovskii A B, Ferreri K, *et al.* Liquid-Phase Oxidation of Pentamethyldisilane with Oxygen[J]. *Russ J Gen Chem*, 2004, **74**(3):469.
- [17] Smith A L. Analysis of Silicones[M]. New York: Wiley, 1974:247.
- [18] Richard G J, Wataru A, Julian C. Silicon-Containing Polymers-The Science and Technology of Their Synthesis and Applications[M]. Holland: Kluwer Academic Publishers, 2000:379.
- [19] Burger C, Hertler W R, Kochs P, *et al.* Silicon in Polymer Synthesis[M]. Beijing: World Publishing Corporation, 1998: 245.
- [20] CHEN Deben, LI Gaoquan, FU Hejian, *et al.* Studies on the Synthesis and Characterization of Polysilane Copolymers[J]. *J Sichuan Univ*, 1997, **34**(5):673-677 (in Chinese).
陈德本, 李高全, 傅鹤鉴, 等. 聚硅烷共聚物的合成及表征的研究[J]. 四川大学学报, 1997, **34**(5):673-677.
- [21] XING Xin, LI Xiaodong, LIU Lin, *et al.* Synthesis and Characterization of Trimethylsilyl-Substituted Polysilane[J]. *Acta Polym Sin*, 2007, (5):428-433 (in Chinese).
邢欣, 李校东, 刘琳, 等. 三甲基硅基取代聚硅烷的合成与性能研究[J]. 高分子学报, 2007, (5):428-433.
- [22] Miller R D, Thompson D, Sooriyakumaran R, *et al.* The Synthesis of Soluble, Substituted Silane High Polymers by Wurtz Coupling Techniques[J]. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 1991, **29**(7):813-820.
- [23] XUE Lianbao, JIN Guantaihe. Theory and Application of Anionic Polymerization[M]. Beijing: China Friendship Publishing Company, 1990:19, 85 (in Chinese).
薛联宝, 金关泰合. 阴离子聚合的理论和应用[M]. 北京: 中国友谊出版公司, 1990:19, 85.
- [24] LI Jinhui, CHEN Lai, PAN Jianfeng, *et al.* Effects of Additives on Wurtz Polymerization of Dimethyldichlorosilane[J]. *Silicone Mater*, 2005, **19**(2):5-8 (in Chinese).
李金辉, 陈来, 潘健峰, 等. 助剂对二甲基二氯硅烷 Wurtz 聚合反应的影响[J]. 有机硅材料, 2005, **19**(2):5-8.
- [25] HU Huiping, HUANG Kelong, PAN Chunyue, *et al.* Studies on Syntheses and Characterizations of Polysilanes[J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2001, **17**(2):149-153 (in Chinese).
胡慧萍, 黄可龙, 潘春跃, 等. 聚硅烷的合成, 表征及光敏性研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, **17**(2):149-153.
- [26] ZHOU Junchang, REN Yujuan, WANG Xurong. Synthesis of Alkyl Siloxane[C]//The Seventh National Symposium on Printing and Dyeing Post-processing. Wuxi: Wuxi Keguang Silicone New Material Institute, 2008:344-348 (in Chinese).
周军昌, 任玉娟, 王绪荣. 长链烷基硅油的制备[C]//第七届全国印染后整理学术研讨会. 无锡: 无锡科光有机硅材料研究所, 2008:344-348.

Synthesis and Property Determination of Disilane Surfactant

WANG Chunguang, YU Li, ZHANG Peilong, PANG Lifei, JIA Shouhua*

(College of Chemistry and Material Science, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China)

Abstract A novel organic silicon surfactant, polyether modified disilane, was prepared *via* a two-step reaction. The hydrogen-containing disilane was first prepared by $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$ based on Wurtz coupling method using sodium as the reductive coupling agent and xylene as the dissolvant, and the obtained product was characterized by IR, UV and GC. The optimum experiment conditions of the synthesis were as follows: $n((\text{CH}_3)_3\text{SiCl}):n((\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}) = 1.2:1$, the concentration of reactants with 1.8 mol/L, 15-crown-5 dosage with 2% of the reaction materials, the reaction temperature and time were 80 °C and 11 h, respectively. The polyether modified disilane surfactant was then synthesized *via* hydrosilation of the obtained hydrogen-containing disilane and methoxy-terminated polyether polyols using Karstedt Pt as catalysts, the experiment conditions of the synthesis were as follows: the reaction temperature was 95 °C and the reaction time was 4 h. Experimental results showed that the critical micelle concentration (CMC) was 0.9 g/L and the surface tension was 22.49 mN/m. The hydrolytic stability of product was good under pH = 6.94 and pH = 4.12 conditions.

Keywords organosilicone surfactant, hydrogen-containing disilane, polyether, hydrolytic stability