

文章编号: 1000-5862(2015)06-0561-05

# 有机硅羧酸钠表面活性剂的合成及其应用研究

戴润英<sup>1</sup> 游胜勇<sup>2</sup> 王文敏<sup>1</sup> 蔡雪萍<sup>1</sup> 陈琼遥<sup>1</sup>

(1. 江西农业大学理学院, 江西 南昌 330045; 2. 江西省科学院应用化学研究所, 江西 南昌 330096)

**摘要:** 为提高农药的叶面展性和靶标生物作用率, 设计合成双疏水链的有机硅羧酸钠表面活性剂. 采用 FT-IR 光谱表征产物结构, 用拉环法测定其表面活性. 利用正交试验法优化硅氢加成反应条件, 并将 Si-H 转化率最高的有机硅羧酸钠用作辛硫磷助剂. 结果表明: 低含氢硅油和丙烯酸单体投料摩尔比为 1.00: 1.02, 氯铂酸催化剂加入量(以 Pt 计)为单体质量的 0.03%, 110 °C 下反应 6 h 制得的有机硅羧酸钠, Si-H 转化率达 87.8%. 有机硅羧酸钠表面活性剂水溶液在 298 K 时的临界胶束浓度( $c_{mc}$ )为  $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 最低表面张力( $\gamma$ )为  $17.87 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . 1% 质量浓度的辛硫磷溶液在树叶表面能完全铺展, 主要是由于双疏水链的有机硅羧酸钠表面活性剂分子的加入.

**关键词:** 硅氢加成; 双疏水链; 有机硅表面活性剂; 辛硫磷; 铺展性

**中图分类号:** TQ 423 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2015.06.03

## 0 引言

高性能、环保型农药是国家重大战略需求, 可通过生物源农药代替化学农药达到环保要求<sup>[1]</sup>. 但农药存在贮存期间絮凝、聚集或粘连; 使用时, 叶面附着力差、叶面脱靶等是待解决的问题<sup>[2]</sup>. 众所周知, 农作物的茎叶和害虫表面都存在一种疏水性蜡质层, 大多数农药本身是油溶的, 农药中加入普通烃类表面活性剂, 喷洒到植物上后, 润湿速度慢, 铺展面积小. 有机硅表面活性剂具有超润湿性, 可显著降低水和油类的表面张力<sup>[3]</sup>. 而有机硅表面活性剂的憎水性正和植物茎叶、害虫表面的疏水性相似, 可提高农药的润湿速度和铺展性能, 增强农药的功效<sup>[4]</sup>. 张宇等<sup>[5]</sup>报道加入质量分数为 0.1% 的有机硅表面活性剂, 能使 40% 毒死蜱对稻纵卷叶螟的杀虫效果提高 67% (1 d) 和 100% (7 d), 保叶效果提高 67%. 阴离子有机硅表面活性剂既具有有机硅表面活性剂的低表面张力又具有阴离子表面活性剂的高表面活性, 与各种表面活性剂配伍性好<sup>[6]</sup>. 阴离子有机硅表面活性剂加入到囊壁材料中, 制备的有机硅微胶囊在作物叶面具有较好的附着性<sup>[7]</sup>. 阴离子有机硅用作农药表面活性剂可有效减少农药用量, 降低对环境的污染<sup>[8]</sup>.

本文采用江西星火有机硅厂的副产物和废弃物为原料, 制备的低含氢硅油和丙烯酸单体发生硅氢加成反应制备一种新型的含双疏水链的阴离子有机硅表面活性剂——有机硅羧酸钠表面活性剂; 正交试验法优化反应条件, 并研究该表面活性剂用作农药助剂, 在树叶表面的铺展性能.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

高含氢硅油(含活性氢质量分数约为 1.6%)、六甲基二硅氧烷(MM)、八甲基环四硅氧烷(D<sub>4</sub>)均为工业品, 江西星火有机硅厂产品; 甲苯、浓硫酸、碳酸氢钠、十二烷基硫酸钠均为分析纯, 西陇化工股份有限公司产品; 氯铂酸(质量分数为 99.9%), 分析纯, 国药集团上海化学试剂有限公司产品; 异丙醇和丙烯酸均经重蒸脱水后 0.5 nm 分子筛干燥备用; 氢氧化钠, 分析纯, 上海外冈化工二厂产品; 辛硫磷, 河北邢台市农药有限公司产品; 其他试剂均为市售, 未经处理直接使用.

红外光谱(FT-IR)仪: Bruker 公司 Vector II 型傅里叶红外光谱仪, KBr 涂膜法; 液体表面张力系数测定仪, 上海复旦天欣科教仪器有限公司 FO-TX-NST-1.

收稿日期: 2015-04-26

基金项目: 江西省自然科学基金(20132BAB213014)和江西省科技支撑计划(20121BBG70060)资助项目.

作者简介: 戴润英(1983-), 女, 江西泰和人, 讲师, 硕士, 主要从事精细化学品和高分子新型材料的研究.

## 1.2 合成

1.2.1 低含氢硅油(I)的制备 参照文献[9]制备中间产物 I.

1.2.2 有机硅羧酸钠表面活性剂的合成 在带有搅拌器、滴液漏斗、冷凝回流装置的 250 mL 三口烧瓶中加入丙烯酸的异丙醇溶液和低含氢硅油,加热至 85 °C,缓慢滴加氯铂酸的异丙醇溶液(控制 0.5 h 滴完),升温至 100 ~ 120 °C,恒温反应数小时,产物经减压蒸馏、冷却、过滤,再和 NaOH 的异丙醇溶液中和、减压蒸馏即可.

合成路线示意图如图 1 所示.

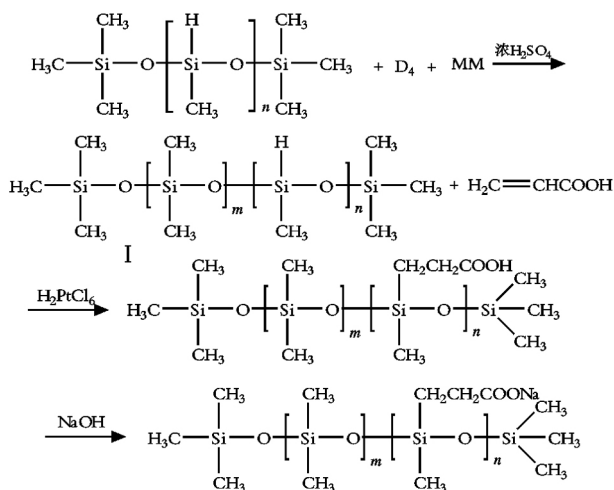


图 1 有机硅羧酸钠的合成示意图

## 1.3 应用研究

将正交试验法优化的 Si-H 转化率最高的有机硅羧酸钠表面活性剂加入到质量浓度为 1% 的辛硫磷农药液中配成乳液,比较研究不加表面活性剂、加入 1% 普通烃类表面活性剂和 1% 有机硅羧酸钠的辛硫磷乳液的分散稳定性,并研究这 3 种乳液在树叶表面的铺展性能.

## 1.4 性能测试

Si-H 转化率: 参考文献[10]中的化学滴定法测定端侧氢硅油中活性氢的含量,再根据反应前后活性氢含量可计算 Si-H 转化率.

活性氢含量的计算公式为

$$\omega_H = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 10^{-3} \times 1.008}{2m} \times 100\%, \quad (1)$$

Si-H 转化率的计算公式为

$$Y = \left(1 - \frac{\omega_{H2}}{\omega_{H1}}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

其中  $V_1$  为滴定空白耗用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液的体积 (mL),  $V_2$  为滴定样品耗用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的体积 (mL),

$c$  为  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $m$  为样品质量 (g),  $\omega_H$  为活性氢含量 (%),  $\omega_{H1}$  为反应前活性氢的质量分数 (%),  $\omega_{H2}$  为反应后活性氢的质量分数 (%),  $Y$  为含氢硅油的 Si-H 转化率 (%).

悬浮稳定性: 在 3 支洁净的试管中装有 1% 质量浓度的辛硫磷水溶液. 第 1 支试管中不加表面活性剂; 第 2 支试管中加 1% 的十二烷基硫酸钠; 第 3 支试管中加 1% 的有机硅羧酸钠. 3 支试管均经震荡静置, 观察辛硫磷溶液的悬浮稳定性.

叶面铺展性: 分别在上述 3 支试管中, 取样滴加在洁净平整的树叶表面, 观察辛硫磷溶液在叶面的铺展情况.

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外图谱分析

在图 2 中, 曲线 1 表示产物 I 的红外图谱, 曲线 2 表示最终产物的红外图谱. 曲线 1 中  $2165 \text{ cm}^{-1}$  和  $922 \text{ cm}^{-1}$  处有明显的 Si-H 键特征吸收峰, 说明所得产品具有硅氢键, 为低含氢硅油. 而曲线 2 没有出现, 同时在  $2966 \text{ cm}^{-1}$  处出现烷烃 C-H 伸缩振动峰;  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰的归属于  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1255 \text{ cm}^{-1}$  附近为 Si-CH<sub>3</sub> 的特征吸收峰;  $1053 \text{ cm}^{-1}$  是 Si-O-C 的特征吸收峰. 羰基峰的存在和 Si-H 峰的消失, 正说明丙烯酸已经通过硅氢加成反应接到低含氢硅油上, 已获得有机硅羧酸钠.

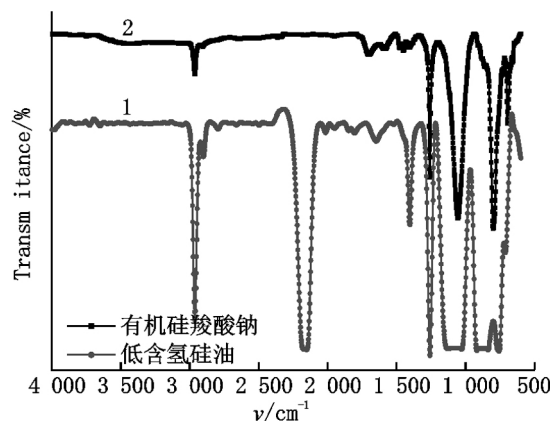


图 2 低含氢硅油和有机硅羧酸钠的红外图谱

### 2.2 正交试验法优化有机硅羧酸钠的制备工艺条件

2.2.1 正交试验因素及水平的选定 有机硅羧酸钠的制备是通过低含氢硅油和丙烯酸单体在催化剂  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  作用下发生硅氢加成反应. 影响硅氢加成反应的因素主要有: 低含氢硅油和丙烯酸单体的摩尔比 (A)、催化剂 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) 的用量 (B) (以单体质量百分比计)、反应时间 (C)、反应温度 (D). 以低含氢

硅油的 Si-H 转化率衡量生成有机硅羧酸钠的产率 , 这里以 Si-H 转化率为主要性能指标. 选择正交表  $L_9(3^4)$  , 即 4 个因素、3 个水平值的正交表 , 只做 9 次试验就能反映出  $3^4 = 81$  次试验所代表的规律<sup>[11]</sup> , 详见表 1 ~ 表 3.

表 1 因素的水平值表

水平值	低含氢硅油和单体的摩尔比 (A)	催化剂的用量 (B) /%	反应时间 (C) /h	反应温度 (D) /℃
1	1.00: 1.00	0.01	6	100
2	1.00: 1.02	0.02	8	110
3	1.00: 1.04	0.03	10	120

表 2 9 次方案对应的 Si-H 转化率

序号	低含氢硅油和单体的摩尔比 (A)	催化剂用量 (B) /%	时间 (C) /h	温度 (D) /℃	Si-H 转化率 /%
1	1.00: 1.00	0.01	6	100	83.7
2	1.00: 1.00	0.02	8	110	84.6
3	1.00: 1.00	0.03	10	120	85.5
4	1.00: 1.02	0.01	8	120	83.5
5	1.00: 1.02	0.02	10	100	85.3
6	1.00: 1.02	0.03	6	110	87.8
7	1.00: 1.04	0.01	10	110	80.9
8	1.00: 1.04	0.02	6	120	82.2
9	1.00: 1.04	0.03	8	100	83.4

2.2.2 正交试验分析 表 3 中 I、II、III 分别表示某一因素的 3 个水平的性能之和, R 是极差, 代表某一因素的最好水平与最差水平之差. 从表 3 可知, 影响有机硅羧酸钠的制备条件的次序为: 低含氢硅油和单体的摩尔比 > 催化剂用量 > 反应时间 > 反应温度. 反应物摩尔比是影响 Si-H 转化率的最主要因

素, 单体稍微过量有利于硅氢加成反应的进行, 过量太多, 单体容易发生自聚合, 反而不利于 Si-H 转化. 实验表明制备有机硅羧酸钠的最优化条件为: 低含氢硅油和单体的摩尔比为 1.00: 1.02, 催化剂用量为 0.03%, 反应时间为 6 h, 反应温度为 110 ℃, 此时 Si-H 转化率高达 87.8%.

表 3 Si-H 转化率的直观分析表

序号	低含氢硅油和单体的摩尔比 (A)	催化剂用量 (B) /%	时间 (C) /h	温度 (D) /℃
I	253.8	248.1	253.7	252.4
II	256.6	252.1	251.5	253.3
III	246.5	256.7	251.7	251.2
R	10.1	8.6	2.2	2.1

2.3 有机硅羧酸钠的表面张力和临界胶束浓度

拉环法测定有机硅羧酸钠表面活性剂的表面张力, 结果如图 3 所示. 由图 3 可知, 水溶液中加入少量有机硅羧酸钠表面活性剂, 表面张力降低很快. 当有机硅羧酸钠物质的量浓度  $c$  为  $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 表面张力可降低到  $17.87 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . 继续增加有机硅羧酸钠物质的量浓度, 表面张力几乎不变, 这说明  $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  是有机硅羧酸钠的临界胶束浓度  $c_{\text{mc}}$ . 相比于普通的烃类表面活性剂, 如十二烷基硫酸钠, 其  $c_{\text{mc}}$  和表面张力分别为  $8.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $40.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ <sup>[11]</sup>, 低很多. 这可能是由于有机硅羧酸钠分子中存在双疏水链段, 包括聚二甲基硅

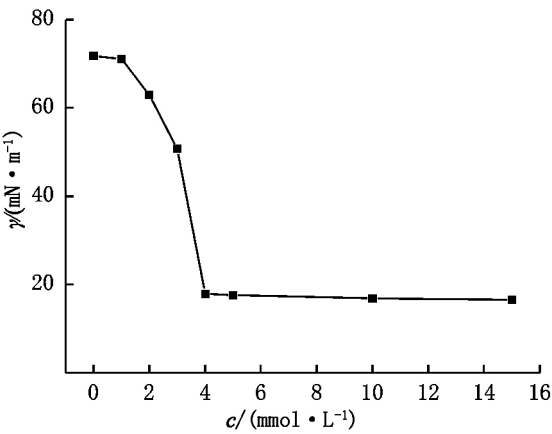
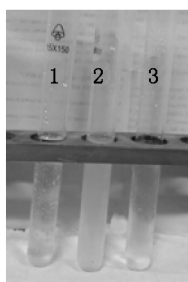


图 3 有机硅羧酸钠表面活性剂的表面张力与浓度的关系  
氧烷链段和三甲基硅烷链段. 疏水链段越长, 越能降

低水的表面张力. 疏水链段越长, 有利于提高疏水基团的抗水解能力, 从而提高有机硅表面活性剂的稳定性<sup>[12]</sup>.

## 2.4 有机硅酸钠在农药中的应用及机理探讨

2.4.1 辛硫磷溶液的悬浮稳定性 从图 4 可看出, 试管 1 中的辛硫磷沉在试管底部, 与水互不相溶. 试管 2 中部分辛硫磷分散, 还有少许辛硫磷还附着在试管底部, 溶液浑浊, 主要是由于十二烷基硫酸钠是一种亲水性的表面活性剂, 能使互不相溶的液体之间部分发生乳化( $\gamma = 40.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ). 而试管 3 中的辛硫磷完全分散在水中, 这是由于有机硅酸钠的表面张力更低( $\gamma = 17.87 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ), 能更好地使油水间乳化, 而且疏水性的有机硅酸钠表面活性剂能更好地使油状辛硫磷分散在水中.



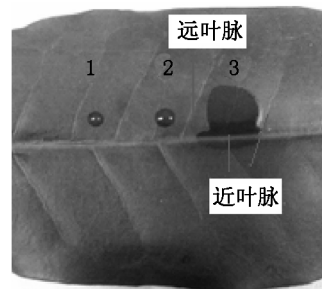
1. 没加表面活性剂; 2. 加 1‰ 十二烷基硫酸钠;  
3. 加 1‰ 有机硅酸钠.

图 4 辛硫磷溶液的悬浮稳定性照片

(1% 质量浓度的辛硫磷水溶液中)

2.4.2 辛硫磷溶液在树叶表面的铺展性 图 5 是上述 3 支试管中分别取 1 滴辛硫磷溶液滴于树叶上. 从图 5 可看出, 1 号辛硫磷液滴在树叶表面完全不润湿, 2 号辛硫磷液滴在树叶表面少许润湿, 1 号和 2 号辛硫磷溶液在树叶表面由于重力影响容易滚落, 导致农药利用率低. 而 3 号辛硫磷液滴在树叶表面向四周铺展, 而且铺展速度是距叶脉近的方向快

于距叶脉远的方向, 这和吕国强等<sup>[13]</sup>报道的相似. 辛硫磷溶液在树叶表面的完全铺展, 正说明有机硅酸钠的憎水性和叶面叶脉的疏水性相似, 有利于提高农药在植物叶面的附着力和铺展性能, 降低农药流失率, 从而提高农药利用率和靶标作用率.



1. 没加表面活性剂; 2. 加 1‰ 十二烷基硫酸钠;  
3. 加 1‰ 有机硅酸钠.

图 5 辛硫磷溶液在树叶面铺展性照片

(1% 质量浓度辛硫磷水溶液中)

2.4.3 有机硅酸钠辛硫磷溶液与树叶表面的作用机理 图 6 是加入有机硅酸钠表面活性剂的辛硫磷溶液与树叶表面的作用示意图. 有机硅酸钠分子是亲水基团在中间, 双疏水链在两端的表面活性剂. 当有机硅酸钠物质的量浓度  $c < c_{mc}$  时, 有机硅酸钠分子在水溶液中亲水基朝向水中, 亲油基朝向油相的定向排列, 如图 6(a) 所示; 当有机硅酸钠物质的量浓度  $c \geq c_{mc}$  时, 有机硅酸钠分子在水溶液中形成胶束, 即亲水基朝向水中, 亲油基向辛硫磷分子靠拢, 使得辛硫磷分子能很好地分散在水中, 如图 6(b) 所示; 图 6(c) 中, 双疏水链的有机硅酸钠分子, 一条疏水链和其他分子的疏水链形成胶束, 另一条疏水链能很好地锚固在同样疏水的树叶表面, 这样使得有机硅酸钠辛硫磷溶液在树叶表面可以完全铺展, 为图 4(3)、图 5(3) 的现象提供理论依据.

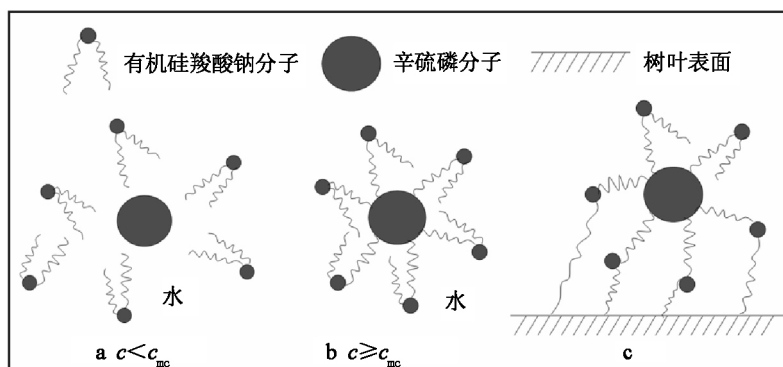


图 6 有机硅酸钠表面活性剂辛硫磷溶液与树叶表面的作用示意图

### 3 结论

本文采用硅氢加成法合成有机硅羧酸钠,通过正交试验优化反应条件为:低含氢硅油和单体的摩尔比为1.00:1.02,催化剂氯铂酸加入量为单体质量的0.03%,反应时间为6 h,反应温度为110 ℃可获得最高Si-H转化率为87.8%;有机硅羧酸钠表面活性剂水溶液在298 K时的 $c_{mc}$ 为 $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,最低表面张力为 $17.87 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ;1%质量浓度的辛硫磷溶液由于双疏水链的有机硅羧酸钠表面活性剂分子的加入,在树叶表面完全铺展,有利于提高农药利用率和靶标作用率。

### 4 参考文献

- [1] 李存焕,郭静怡,张心,等.生物源农药防治草坪蛴螬效果研究[J].江西师范大学学报:自然科学版,2014,38(1):30-33.
- [2] Jia Xin, Sheng Wenbo, Li Wei, et al. Adhesive polydopamine coated avermectin microcapsules for prolonging foliar pesticide retention [J]. Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(22): 19552-19558.
- [3] Soni S S, Vekariya R L, Sastry N V, et al. Nonelectrolyte-induced micellar shape changes in aqueous solutions of silicone surfactants [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2014, 35(10): 1419-1426.
- [4] 陈杰,何亮.有机硅表面活性剂在农药中的应用[J].吉林化工学院学报,2012,29(9):29-31.
- [5] 张宇,张利萍,尹丹娜,等.有机硅农药超润湿剂的农田应用[J].农药,2009,48(11):808-810.
- [6] 幸松民,王一璐.有机硅合成工艺及产品应用[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [7] 戴润英,游胜勇,卢丽敏,等.一种含有机硅农药微胶囊的制备方法[P].CN104012528A,2014-06-16.
- [8] 王楠,张桂菊,赵莉,等.表面活性剂的性能与应用:表面活性剂的分散作用及其应用[J].日用化学工业,2014,44(12):666-671.
- [9] 叶楚平. CHS-121 含氢硅油的研制[J].湖北大学学报:自然科学版,1999,21(4):370-372.
- [10] 张院萍,杨祥.硅氢加成合成环氧改性聚硅氧烷的研究[J].中国塑料,2011,25:24-27.
- [11] 宋启煌,王飞镝.精细化工工艺学[M].3版.北京:化学工业出版社,2013.
- [12] 于丽,王春光,张培龙,等.农用抗水解有机硅表面活性剂合成研究进展[J].农药,2012,51(9):634-638.
- [13] 吕国强,芮洪梅,左雯,等.几种表面活性剂对农药雾滴在小白菜叶面上蒸发的影响规律研究[J].西南大学学报:自然科学版,2014,36(3):1-8.

## The Synthesis and Application of Sodium Silicone Carboxylate

DAI Runying<sup>1</sup>, YOU Shengyong<sup>2</sup>, WANG Wenmin, CAI Xueping<sup>1</sup>, CHEN Qiongyao<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry, Jiangxi Agricultural University, Nanchang Jiangxi 330045, China;

2. Institut of Applied Chemistry, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang Jiangxi 330096, China)

**Abstract:** A series of sodium silicone carboxylate surfactants with double hydrophobic chain have been designed and synthesized to improve the spreadability of pesticide on the leaves and the utilization of the target organism. The structure of products have been characterized by FT-IR. The surfactivity of the sodium silicone carboxylate surfactants have been tested by pulling ring method. The best condition of hydrosilylation was optimized by orthogonal method and the silicone carboxylate surfactants with highest Si-H conversion rate are applied in phoxim solution. The results show that the sodium silicone carboxylate was obtained by the low hydrogen silicone oil and acrylic acid with the molar ratio of 1.00 to 1.02, with the catalyst (Pt dollars) of 0.03% in the mass of monomer with the temperature of 110 ℃ for 6 h as well as the conversion rate of Si-H is 87.8%. The critical micelle concentration ( $c_{mc}$ ) and the surface tension of sodium silicone carboxylate surfactant is  $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $17.87 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  respectively. The 1% phoxim pesticide emulsion spread completely on the leaves which due to sodium silicone carboxylate surfactant with double hydrophobic chain be added.

**Key words:** hydrosilylation; double hydrophobic chain; organosilicone surfactant; phoxim pesticide; spreadability

(责任编辑:刘显亮)