

聚醚改性有机硅消泡剂的合成与制备

张雷 胡苏瀚 罗运桥 田世超

中南林业科技大学 土木工程学院, 中国·湖南 长沙 410004

摘要: 本研究通过硅氢加成法制备了聚醚改性硅油, 并以自制聚醚改性硅油和硅膏作为主要消泡活性成分制备得到聚醚改性有机硅消泡剂。通过设计单因素实验, 考察了复合乳化剂 HLB 值、类型及用量对消泡剂乳液的稳定性和消泡、抑泡性能的影响。测试结果表明, X-1 消泡剂固含量达到 29%, 离心稳定性测试及静置 30d 后均未出现分层现象, 展现出良好的储存稳定性。其消泡时间仅为 3.9 s, 抑泡时间长达 38.6min, 综合性能卓越。

关键词: 聚醚改性硅油; 消泡剂; 稳定性; 消泡性能; 抑泡性能

Synthesis and Preparation of Polyether-Modified Silicone Defoamer

Zhang Lei, Hu Suhan, Luo Yunqiao, Tian Shichao

School of Civil Engineering, Central South University of Forestry & Technology, China Hunan Changsha 410004

Abstract: In this study, polyether-modified silicone oil was synthesized via the hydrosilylation method, and a polyether-modified silicone defoamer was further prepared using the self-synthesized polyether-modified silicone oil and silicone paste as the core defoaming active components. Single-factor experiments were designed to systematically investigate the effects of HLB value, type, and dosage of composite emulsifiers on the storage stability, defoaming efficiency, and foam inhibition performance of the defoamer emulsion. Test results demonstrated that the X-1 defoamer achieved a solid content of 29%, with no phase separation observed after centrifugal stability test or 30 days of static storage, indicating excellent storage stability. Additionally, it exhibited outstanding comprehensive performance, with a defoaming time of only 3.9 seconds and a foam inhibition duration of up to 38.6 minutes.

Keywords: Polyether-modified silicone oil; Defoamer; Stability; Defoaming performance; Foam inhibition performance

0 引言

现有消泡剂种类繁多, 包括脂肪类、聚醚类、有机硅类及聚醚改性有机硅类等。其效果存在显著差异。脂肪类消泡剂的主要成分为天然油脂, 具有良好的环保性且价格便宜, 但消泡性能和稳定性较差, 组分易发生分层。KIYOKAZU 等^[6]通过调控疏水二氧化硅粒径与矿物油的协同作用, 开发出消泡性能优于有机硅且能维持建筑涂料光泽度的新型矿物油基消泡剂。聚醚类消泡剂水溶性和生物降解性较好, 但破泡率低, 当泡沫量过多时, 需增加用量才能起效^[7]。QIAO 等^[8]通过改变环氧乙烷(EO)和环氧丙烷(PO)单元的用量与顺序, 可以使聚醚类消泡剂的消泡能力随 EO 用量增加而降低, 有利于新型合成聚醚型混凝土消泡剂的开发与应用。有机硅类消泡剂以硅油为主要活性成分, 具备较好的耐高低温性能、低表面张力和化学惰性, 但硅油在水中分散性差, 通常须与疏水白炭黑、乳化剂及增稠剂复配使用^[9]。黎方潜等^[10]采用二甲基硅油与疏水白炭黑制备硅膏, 并与乳化剂、增稠剂复配得到有机硅类消泡剂, 其稳定性和消泡性能均优于市售同类产品。

聚醚改性有机硅消泡剂作为新型高效消泡剂, 通过化学改性将聚醚与有机硅结合, 兼具聚醚耐高温、耐强碱、抑泡能力强及有机硅无毒、无污染、挥发性低、破泡能力强等优点。该类消泡剂分子结构中的聚醚链段与有机硅链段协同作用, 可降低气泡表面张力及气泡膜稳定性, 有效控制气泡大小与分布。本文通过设计单因素试验, 研究得出了聚醚改性有机硅消泡剂的最优合成与制备工艺。

1 试验

1.1 主要原料

丙酸酐: 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 烯丙基聚氧乙烯醚、烯丙基聚氧乙烯聚氧丙烯醚: 工业级, 江苏省海安石油化工有限公司; 含氢硅油: 工业级, 深圳天启新材料公司; 疏水性气相二氧化硅: AR, 德固赛公司; 二甲基硅油: 工业级, 山东隆汇化工有限公司; Tween80: CP, 金克隆公司; Span80: CP, 铂铈钛公司; 1-烯丙氧基-3-(4-壬基苯酚)-2-丙醇聚氧乙烯(10)醚(SN-10): CP, 南通市哈泰化工有限公司; 羟乙基纤维素: CP; 氯铂酸: AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限

公司; 异丙醇: AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 乳液型消泡剂的制备

首先用烯丙基聚氧乙烯聚氧丙烯醚和烯丙基聚氧乙烯醚与含氢硅油在 $20 \mu\text{g/g}$ 氯铂酸-异丙醇催化剂作用下 80°C 加成反应 4h 以下, 其中 C=C 与 Si-H 物质的量比为 1.1:1 制得聚醚改性有机硅; 复合乳化剂由 Tween、Span、OP-10 及 SN-10 乳化剂经两种或两种以上按一定比例混合后 40°C 搅拌 1h 制得; 硅膏用质量比为疏水气相二氧化硅: $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 二甲硅油 = 1 : 9 经 110°C 搅拌 1h 制备; 最后将聚醚改性有机硅、硅膏与复合乳化剂混合, 并滴加增稠剂水溶液, 在 55°C 下搅拌 1h 以上, 经 $10000\text{r}/\text{min}$ 高速剪切 10min 得到乳液型消泡剂 X-1。

1.3 性能测试及表征

依次对样品开展离心稳定性、储存稳定性、消泡-抑泡性能及固含量的系统测试: 离心稳定性测试取 15mL 消泡剂样品置于离心管, 以 $3000\text{r}/\text{min}$ 转速离心 30min 后观察体系分层状态; 储存稳定性测试则将样品密封后于常温环境静置 1 个月, 通过目视观测是否出现分层、沉淀等现象判断稳定性; 消泡与抑泡性能测试均以 1% 十二烷基苯磺酸钠水溶液为标准起泡液, 其中抑泡性能测试量取 100mL 起泡液于 500mL 量筒中, 滴加 1mL 消泡剂后以 $2\text{L}/\text{min}$ 流速通入氮气, 记录泡沫体积达到 500mL 刻度的时间, 平行测定 3 次取平均值; 消泡性能测试先将 100mL 起泡液通氮气至泡沫体积达 500mL 刻度, 停止鼓泡后滴加 1mL 消泡剂, 记录泡沫完全消散的时间, 同样平行测试 3 次取平均值; 固含量测试采用干燥失重法, 精确称取 1g 消泡剂乳液于已恒重的表面皿中, 经烘箱干燥至连续两次称量质量差 $\leq 0.01\text{g}$, 通过干燥前后的质量差值计算样品固含量。

2 试验结果与讨论

在聚醚改性有机硅消泡剂的复配体系中, 复合乳化剂的亲水亲油平衡值 (HLB 值)、类型、以及用量均会对消泡剂的综合性能产生显著影响, 涉及体系稳定性、分散性及消泡效率等关键指标。本研究中, 消泡剂的核心活性组分采用硅膏与聚醚改性有机硅复配, 二者质量配比为 1:4, 且活性组分在整个消泡剂体系中的质量分数为 20%; 复合乳化剂则选取 Span80 (以下简称 S80)、Tween80 (以下简称 T80)、OP-10 与 SN-10 中的两种或多种进行复配制备。

2.1 复合乳化剂的 HLB 值对消泡剂性能的影响

复合乳化剂的类型差异会直接作用于消泡剂的分散

稳定性与界面活性, 通过调控复合乳化剂的 HLB 值, 可实现对消泡剂乳液分散性与疏水性的精准调控。本研究选取 S80、T80 与 SN-10 复配形成的复合乳化剂体系, 系统考察了 HLB 值分别为 7.27、8.34 和 9.41 时, 复配消泡剂的稳定性、消泡性能及抑泡性能变化规律。试验体系中复合乳化剂的质量分数固定为 6%, 增稠剂质量分数为 0.6%, 相关试验结果详见表 1、表 2:

表1 复合乳化剂HLB值对消泡剂稳定性的影响

S80、T80及SN-10的质量比	HLB值	固含量 (%)	离心稳定性	1月分层现象
7:2:1	7.27	33.5	分层	分层
6:3:1	8.34	29	不分层	不分层
5:4:1	9.41	30.1	分层	分层

表2 复合乳化剂的HLB值对消泡剂性能的影响

S80、T80及SN-10的质量比	HLB值	固含量 (%)	消泡时间 (s)	抑泡时间 (min)
7:2:1	7.27	31.5	26.6	27.3
6:3:1	8.34	29	7.9	38.6
5:4:1	9.41	30.1	15.7	20.7

结合表 1 的试验数据来看, 当复合乳化剂的 HLB 值为 8.34 时, 消泡剂乳液经过离心稳定性测试及常温静置 1 个月的长期稳定性考察后, 均未出现分层、沉淀或相分离现象, 表明该 HLB 值下的复合乳化剂与消泡剂各组间相容性优异, 可形成稳定的乳液体系。而当 HLB 值为 7.27 或 9.41 时, 消泡剂乳液均出现明显分层, 这是由于乳化剂的亲水亲油平衡特性与体系需求不匹配, 难以促使乳化剂分子在油水界面有序排列形成致密稳定的界面膜, 无法有效包裹分散相组分, 进而引发分层等不稳定问题。因此, 复配消泡剂时应优先选择 HLB 值在 8.34 附近的复合乳化剂体系。

由表 2 的性能测试结果可见, 当复合乳化剂 HLB 值为 8.34 时, 消泡剂展现出最优的综合消泡抑泡性能: 泡沫完全消散时间仅为 7.9s, 抑泡时长可达 38.6min; 而当 HLB 值为 7.27 或 9.41 时, 消泡剂的消泡速度与抑泡持久性均显著下降。这主要是因为乳化剂的 HLB 值与消泡剂油相组分的亲水亲油需求不匹配, 无法将硅膏、聚醚改性有机硅等核心消泡活性成分充分乳化, 导致活性成分难以均匀分散于乳液中, 无法快速抵达泡沫界面发挥作用; 尤其当 HLB 值升至 9.41 时, 复合乳化剂中亲水性组分 T80 与 SN-10 占比过高, 这类亲水性乳化剂与泡沫接触时反而会吸附于气液界面, 起到一定的稳泡效果, 进一步削弱消泡性能。综合稳定性与消泡性能的双重表现, 最终确定最优复合乳化剂配比为 Span-80:Tween-80:SN-10=6:3:1, 对应

HLB 值为 8.34。

2.2 复合乳化剂类型对消泡剂性能的影响

单一表面活性剂因形成的界面膜致密性不足、机械强度偏低,难以维持消泡剂乳液的长期稳定状态。相比之下,由不同碳链长度、分子结构的非离子表面活性剂复配而成的复合体系,可更充分地覆盖油水界面,通过分子间横向疏水作用紧密排列,强化水相与油相间的界面亲和力,从而构建更稳定的乳状液结构。基于这一原理,本研究固定复合乳化剂质量分数为 6% (HLB 值控制在 8.8 左右)、增稠剂质量分数为 0.6% 的配方基础,系统考察三类复合乳化剂体系对消泡剂稳定性及消泡、抑泡性能的调控作用,分别为: S80 与 T80 组成的二元复合体系、S80+T80+OP-10 三元复合体系、S80+T80+SN-10 三元复合体系,具体试验结果详见表 3 和表 4:

表3 复合乳化剂类型对消泡剂稳定性的影响

乳化剂类型	HLB值	固含量 (%)	离心稳定性	1月分层现象
S80+T80	8.05	28.8	分层	分层
S80+T80+OP-10	8.24	28.3	分层	分层
S80+T80+SN-10	8.34	29.5	不分层	不分层

表4 复合乳化剂类型对消泡剂性能的影响

乳化剂类型	HLB值	固含量 (%)	消泡时间 (s)	抑泡时间 (min)
S80+T80	8.05	28.8	14.1	24.7
S80+T80+OP-10	8.24	28.3	13.6	29.6
S80+T80+SN-10	8.34	29.5	7.9	38.6

从表 3 的测试数据可见, S80+T80+SN-10 三元复合乳化剂制备的消泡剂稳定性表现最优: 经离心测试后体系无明显分层, 常温静置 1 个月也未出现相分离或漂油现象, 显著优于另外两组体系。相比之下, S80+T80 二元复合体系的稳定性最差, 乳液易出现分层和漂油问题; S80+T80+OP-10 三元体系的稳定性则处于两者之间。这一性能差异主要源于 SN-10 的协同作用: 它不仅增强了乳化剂与硅膏、聚醚改性有机硅等活性成分的相容性, 更通过三元乳化剂分子间的互补作用进一步降低了油水界面张力, 从而强化了乳液体系的分散稳定性。

结合表 4 的测试结果来看, S80+T80 二元复合乳化剂制备的消泡剂消泡效率最低, 泡沫完全消散时间长达 14.1s, 反映出该二元体系对活性成分的乳化分散效果不佳, 导致消泡活性成分无法快速抵达泡沫界面发挥作用。而 S80+T80+SN-10 三元复合体系制备的消泡剂则展现出卓越的综合消泡能力: 消泡时间仅为 7.9 s, 能快速破除已生成的泡沫; 抑泡时长更是达到 38.6 min, 可长期抑制泡

沫再生。综合稳定性与消泡性能的双重表现, S80、T80 与 SN-10 复配的三元乳化剂是本研究中制备聚醚改性有机硅消泡剂的最优乳化剂组合。

2.3 复合乳化剂用量对消泡剂性能的影响

乳化剂用量是乳液型有机硅消泡剂生产中调控分散稳定性与应用性能的核心工艺变量, 其添加量会显著影响油相液滴表面的乳化剂吸附密度及界面膜机械强度: 若乳化剂添加量不足, 无法在所有油相液滴表面形成致密连续的界面保护膜, 油相液滴易因相互碰撞发生聚结, 进而引发乳液分层、破乳等失稳现象; 若添加量过高, 则会增强消泡剂乳液自身的起泡倾向, 还会降低体系流动性, 同时抬高生产成本、削弱产品的市场竞争力。因此, 复合乳化剂的用量需兼顾分散效果、成本控制与消泡性能三者的平衡, 以确定最优添加区间。基于此, 本研究采用 HLB 值为 8.34 的 S80+T80+SN-10 三元复合乳化剂体系, 在固定增稠剂质量分数为 0.6% 的条件下, 系统考察复合乳化剂用量分别为 4%、5%、6% 和 7% 时, 对消泡剂分散稳定性、消泡速率及抑泡持久性的影响, 相关试验结果详见表 5 和表 6:

表5 乳化剂用量对消泡剂稳定性的影响

乳化剂用量	固含量 (%)	离心稳定性	1月分层现象
4%	26.9	分层	分层
5%	28	分层	分层
6%	29.5	不分层	不分层
7%	31.8	不分层	不分层

表6 乳化剂用量对消泡剂性能的影响

乳化剂用量	固含量 (%)	消泡时间 (s)	抑泡时间 (min)
4%	26.9	10.5	26
5%	28	8.6	35.1
6%	29.5	7.9	38.6
7%	31.8	9.5	36.3

从表 5 的稳定性测试结果可见, 消泡剂的分散稳定性随复合乳化剂用量增加呈逐步提升趋势: 当乳化剂用量为 4%、5% 时, 由于乳化剂分子数量不足, 仅能部分吸附于油相液滴表面, 形成的界面膜厚度较薄、分子排列疏松, 无法抵御离心过程中的剪切力和长期静置时的重力作用, 油相液滴易发生聚结沉降, 因此出现明显分层。而当乳化剂用量提升至 6% 及 7% 时, 充足的乳化剂分子可完全覆盖油相液滴表面, 形成致密且机械强度优异的界面保护膜, 有效阻隔液滴间的聚结行为, 使乳液长期保持稳定均一状态, 未出现分层或相分离现象。

结合表 6 的数据来看, 随着复合乳化剂用量从 4% 增加至 7%, 消泡剂的消泡时间呈现先缩短后延长的变化规

律:当用量为4%时,乳化剂不足以完全包裹消泡活性成分,导致活性组分分散不均,消泡效率较低;当用量提升至6%时,消泡时间达到最短,同时抑泡时长也升至峰值,这是因为适宜的乳化剂用量可将硅膏、聚醚改性有机硅等活性成分充分乳化为纳米级液滴,使其均匀分散于水相中,能快速扩散至泡沫界面并发挥破泡作用。但当乳化剂用量进一步增至7%时,过量的乳化剂会在泡沫气液界面吸附形成具有稳泡作用的吸附层,反而削弱消泡、抑泡性能,同时过高的乳化剂浓度也会导致乳液黏度上升、流动性下降。综合分散稳定性与消泡性能的双重指标,确定复合乳化剂的最优添加量为6%。

3 结语

本文采用自制的聚醚改性有机硅和硅膏作为主要消泡活性成分,加入复合乳化剂和增稠剂复配制得乳液型消泡剂,通过单因素法研究了复合乳化剂的配方和增稠剂的用量对复配消泡剂的稳定性、消泡、抑泡性能等的影响。试验结果表明,消泡剂的复配选用活性组分为聚醚改性有机硅与硅膏质量比为4:1,复合乳化剂类型为Span80、Tween80和SN-10,其HLB值为8.34,复合乳化剂的用量为消泡剂质量分数的6%,增稠剂的用量为消泡剂质量分数的0.6%,自制消泡剂X-1固含量为29%,消泡时间仅为7.9s,抑泡时间长达38.6min,表现出良好的稳定性。

参考文献:

[1] Feng Y, Zongke L, Ningxia Y. Effect of the compounding of an antifoaming agent and a viscosity modifying agent on the frost resistance of mold bag concrete[J].

Construction and Building Materials, 2021, 308.

[2] Ke G J, Zhang J, Tian B, et al. Characteristic analysis of concrete air entraining agents in different media[J]. Cement and Concrete Research, 2020, 135: 7.

[3] 杜迎东,王起才,张戎令等.复掺外加剂体系对低水胶比混凝土强度及耐久性影响试验研究[J].铁道科学与工程学报,2016,13(04):654-661.

[4] Zhang P, Liu G, Pang C, et al. Influence of pore structures on the frost resistance of concrete[J]. Magazine of Concrete Research, 2017, 69(6): 271-9.

[5] 贾恒琼,魏翌,吴韶亮等.CRTS I型水泥乳化沥青砂浆各组成对其性能的影响[J].铁道科学与工程学报,2013,10(02):62-65.

[6] Jo K, Ishizuka M, Shimabayashi K, et al. Development of New Mineral Oil-Based Antifoams Containing Size-controlled Hydrophobic Silica Particles for Gloss Paints[J]. Journal of Oleo Science, 2014, 63(12): 1303-1308.

[7] 张峰.聚醚改性聚硅氧烷消泡剂的制备及其在洗衣液中的应用研究[D].浙江大学,2013.

[8] Min Q, Jingzhi W, Nanxiao G, et al. Preparation and Properties of Different Polyether-Type Defoamers for Concrete[J]. Materials, 2022, 15(21): 7492-7492.

[9] 董丹丹.混凝土高性能引气剂、消泡剂的制备及性能研究[D].贵州大学,2023.

[10] 黎方潜,杨世极,陆强等.高效有机硅消泡剂的制备及性能评价[J].电力科技与环保,2016,32:1-4.