

Synthesis and Defoaming Properties of Amino Polyether-Modified Silicones from Hydrogen Silicone, Allyl Glycidyl Ether and Polyether Amines*

Donghui Zhang, Songlin Zhang[#], Huijun Fan, Ying Shi, Yuqiang Ding

School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi
Email: [#]slzhang@jiangnan.edu.cn

Received: Apr. 15th, 2013; revised: May 10th, 2013; May 17th, 2013

Copyright © 2013 Donghui Zhang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: We report herein the synthesis and defoaming ability of one kind of modified silicones by employing polyether amine compound as the source of both amino and polyether motifs. The synthetic route starts with hydrogen silicone and consists of two major steps: hydrosilylation and ring-opening nucleophilic addition. Hydrosilylation reaction between methyl end-up hydrogen silicone and allyl glycidyl ether would get intermediate epoxy-modified silicones. Subsequently, the epoxy-modified silicones undergo further ring-opening nucleophilic addition reaction of the epoxy group with polyether amine (M-600) to deliver the desired amino polyether-containing silicone products. Initial defoaming test of our products without any treatment showed good defoaming and foam-suppressing ability. After the treatment with other surfactants and necessary components, the defoaming and foam-suppressing ability becomes even better, which is superior to some commercialized antifoam products.

Keywords: Methyl End-Up Hydrogen Silicone; Polyether Amines; Amino Polyether Silicone; Defoaming Ability

氨基聚醚改性有机硅的合成与消泡性能研究*

张冬辉, 张松林[#], 范慧军, 施英, 丁玉强

江南大学化学与材料工程学院, 无锡
Email: [#]slzhang@jiangnan.edu.cn

收稿日期: 2013年4月15日; 修回日期: 2013年5月10日; 录用日期: 2013年5月17日

摘要: 本文研究一类胺基和聚醚改性的聚硅氧烷表面活性剂的合成工艺, 以及它们作为消泡剂时的消泡/抑泡性能。我们的合成路径分为两步: 首先以端含氢硅油和烯丙基缩水甘油醚为原料在铂催化剂的作用下, 利用硅氢加成反应合成了端环氧基改性硅油; 然后, 将上述环氧改性硅油和聚醚胺(M-600)进行亲核开环加成反应, 制备最终的氨基聚醚改性的有机硅产品。消泡/抑泡性能测试结果表明: 新方法制备的氨基聚醚有机硅产品具有良好的水分散性和一定的消泡抑泡性能。经过一定的复配之后, 氨基聚醚有机硅消泡迅速, 抑泡时间长, 其性能已经达到甚至超过一些已经市场化的消泡剂产品。

关键词: 端含氢硅油; 聚醚胺; 氨基聚醚有机硅; 消泡性能

1. 引言

*资助信息: 中国博士后科学基金面上项目(2012M520993)和江苏省自然科学基金(BK2012108)资助。
[#]通讯作者。

在许多工业生产过程中, 过量的泡沫会形成很严重的问题。因此在生产中必须加入各种添加剂(消泡剂或抑泡剂)以消除多余的泡沫, 比如在纸业生产、食品

加工、织物染整、发酵业(药物和食品生产)、废水处理以及石油工业中^[1]。如今消泡剂品种繁多,有的效率低,有的价格较贵,以至于矿物油还广泛用于造纸行业,既浪费能源,又产生污染,而且消泡效率低^[2]。

从德国物理学家 Quincke 采用乙醚进行消泡^[3],到今天为止消泡剂已经经历了四次更新,第一代消泡剂主要包括低级醇类,矿物油脂类等有机物。第二代消泡剂则主要是聚醚类消泡剂,美国 Wyandott 公司从 1954 年开始首先投产聚醚消泡剂,我国从 1967 年研发成功并进行了工业化生产。聚醚型的消泡剂主要有直链聚醚和由醇、氨为起始剂的聚醚或聚醚类衍生物^[4-6]。聚醚类消泡剂虽耐高温与强碱,但消泡效果不甚理想。第三代消泡剂主要是有机硅类消泡剂,我国从 70 年代开始研制并且使用有机硅消泡剂。国内一些进口装置上使用的高效有机硅消泡剂主要还是依赖国外进口^[5]。有机硅消泡剂以其低表面张力、消泡速度快、抑泡时间长、无毒等特点,深受人们青睐,但是它存在不耐高温与强碱,分散性差等缺点。第四代消泡剂是聚醚改性聚硅氧烷类消泡剂,该类消泡剂结合了聚醚和有机硅两代消泡剂的优点,是一种新型的复合型消泡剂。唐纳德等是在 50 年代初期率先合成出这类高效共聚物,并且发展迅速,成为与聚醚型、有机硅型鼎立的三大合成类消泡剂。聚醚改性聚硅氧烷消泡剂是近年来国内外研发的热点^[7]。

目前的有机硅类及改性的有机硅类消泡剂大部分亲水性较差,这导致这些消泡剂稳定性较差,易出现破乳等现象,不利于储存和实际应用。本研究拟结合胺基聚醚与有机硅材料的性能优点,以工业级别的低含氢硅油和烯丙基缩水甘油醚在铂催化剂的作用下合成端环氧基改性硅油,再与聚醚胺(M-600)进行环氧基团的开环反应合成,同时将氨基和聚醚链段引入到聚有机硅氧烷骨架上,使之兼有硅油和聚醚两类消泡剂的优点。同时,由于胺基极性基团的引入,还增加了最终产品的亲水性,可改善在水中的分散性而用于水溶液中的消泡,对于消泡剂的乳化起到促进作用,克服了其他消泡剂难乳化的缺点,这对于消泡剂的复配和实际应用具有重要的意义。另外,氨基可以离子化,起到良好的破泡作用。我们系统地对反应条件进行了优化,并研究了最终的氨基聚醚改性有机硅产品的消泡/抑泡性能:包括未复配和复配后的性能。

2. 实验部分

2.1. 试剂、仪器

试剂:十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、盐酸、异丙醇、氢氧化钠、邻苯二甲酸氢钾、甲苯均为国药试剂,烯丙基缩水甘油醚(AGE)为 J&K 百灵威试剂。含氢硅油,工业级,无锡全立化工有限公司,聚醚胺(M-600),工业级,恒益隆贸易有限公司。氯铂酸催化剂,橙黄色液体,自制。

仪器:傅立叶红外光谱仪,FTLA 2000-104,加拿大;旋转蒸发器,RE-52A,上海亚荣生化仪器厂;磁力加速搅拌器,78-1,金坛市医疗仪器厂;循环水式真空泵,SHZ-D(III),浙江黄岩求精真空泵厂。

2.2. 环氧改性硅油的合成

在配有通氮装置、恒压滴液漏斗及回流冷凝装置的 250 ml 的三颈烧瓶中加入一定量的烯丙基缩水甘油醚和铂催化剂,加热到 80℃ 后开始滴加含氢硅油的甲苯溶液,滴加完毕后,反应 2~3 h 后出料。减压除去低沸物,得到淡黄色粘稠状透明液体。通过活性氢的测定,计算反应转化率。

2.3. 氨基聚醚有机硅的合成

在配有通氮装置,回流冷凝管的 250 ml 的三颈烧瓶中加入一定量的环氧改性硅油、聚醚胺(M-600)、乙醇,加热至 60℃,2~3 h 后出料,减压蒸馏除去溶剂,得到淡黄色透明粘稠状液体。通过环氧值的测定,计算反应转化率。

2.4. 硅油活性氢含量的测定

称取 0.05 g 左右的试样于 250 mL 碘量瓶中,加入 25 mL CH₂Cl₂ 溶解试样。用移液管精确移取 10 mL 0.05 mol/L 的溴-乙酸溶液,再加入 0.5 mL 去离子水,摇匀后置于暗处 20 min。加入 10 mL 5% 的 KI 溶液,用 0.1 mol/L 的 Na₂S₂O₃ 标准溶液滴定至淡黄色,再加入 1~2 mL 0.5% 的淀粉指示液,继续滴定到蓝色消失^[8]。同时做空白试验(Na₂S₂O₃ 先用碘酸钾进行标定)。

活性氢含量计算公式:

$$W_H = \frac{(V_1 - V_2) C \times 10^{-3} \times 1.008}{2m} \times 100\%$$

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, mol/L; m 为样品质量, g。

2.5. 环氧值的测定方法

准确称取样品 0.150~0.200 g 于 150 mL 锥形瓶中, 用移液管精确移取 10 mL 盐酸-异丙醇(1 mL:40 mL)溶液于锥形瓶, 使样品溶解, 再加入 2~3 d 甲基红-异丙醇指示剂, 置于暗处 10 min。用 0.1000 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定至淡黄色即为滴定终点。同时做空白试验(NaOH 先用邻苯二甲酸氢钾进行标定)^[8]。

环氧含量 X (mol/100 g) 的计算公式:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)C}{10m}$$

V_1 为滴定空白耗用 NaOH 标准溶液的体积, mL; V_2 为滴定样品耗用 NaOH 的体积, mL; C 为 NaOH 溶液的浓度, mol/L; m 为样品质量, g。

2.6. 消泡/抑泡性能测试

消泡、抑泡性能: 参照 ASTM-D892-46T 标准方法: 在 600 mL 量筒中加入 100 mL 质量分数为 2.5% 的十二烷基苯磺酸钠水溶液, 将 N_2 以 3 L/min 的气速持续通过, 使浸在发泡液中倒置的喷头鼓泡; 当泡沫体积达到 500 mL 时, 用胶头滴管加入一定量(发泡液质量的 0.05%)的消泡剂, 同时开始计时, 记录泡沫全

部消除的时间, 时间越短, 说明消泡性越好。再记录泡沫体积再一次达到 500 mL 所需时间, 时间越长, 说明消泡剂的抑泡性越好。

3. 结果与讨论

3.1. 红外表征

用加拿大 FTLA 2000-104 红外光谱仪测定环氧改性硅油的红外光谱。端环氧基改性硅油的红外光谱如图 1 所示。

端环氧基改性硅油的红外光谱表征: 3050 cm^{-1} (弱)左右为三元环中 $-\text{CH}_2$ 的反对称伸缩振动吸收峰, 2970 cm^{-1} (中)为 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动吸收峰, 2933 、 2873 cm^{-1} (中)分别为 $-\text{CH}_2$ 的反对称伸缩和对称伸缩振动峰, 1268 、 797 cm^{-1} (强)为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的吸收峰, 1104 、 1037 cm^{-1} (强)为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的吸收峰, 1382 、 1369 cm^{-1} (强)为 $-\text{CH}_3$ 的对称变形吸收峰, 2153 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{H}$ 的吸收峰, 很弱, 证明硅氢加成基本进行完全。

3.2. 环氧改性硅油合成条件的优化

3.2.1. 反应温度对环氧改性硅油产率的影响

在催化剂作用下, 接枝反应可在 70°C ~ 90°C 下进行, 其他条件同 2.2, 考察反应温度对环氧改性硅油产率的影响, 试验结果见图 2。

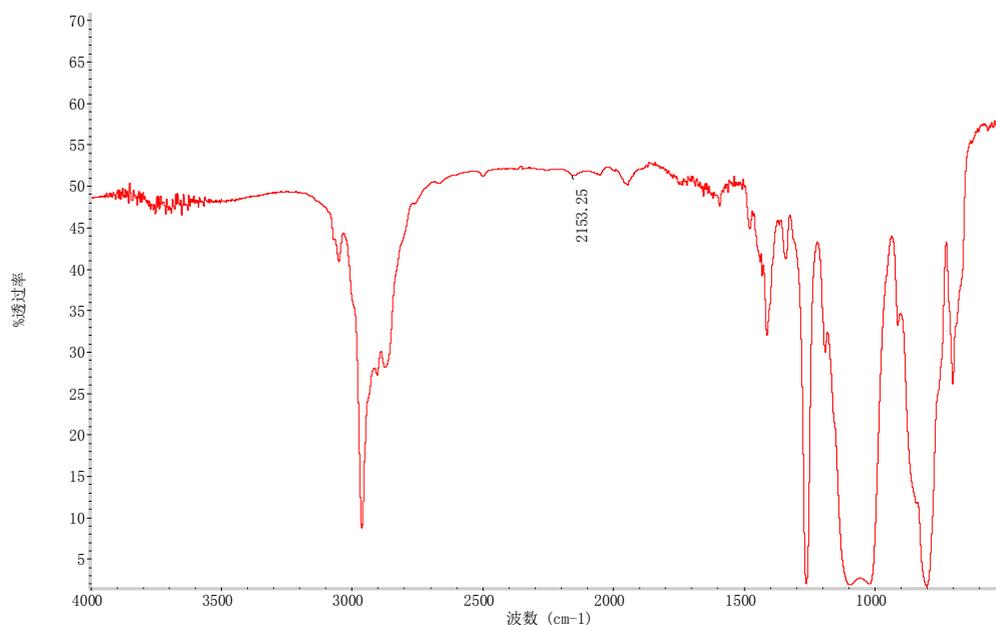


Figure 1. IR spectrum of epoxy end-group silicone oil
 图 1. 端环氧基改性硅油的红外谱图

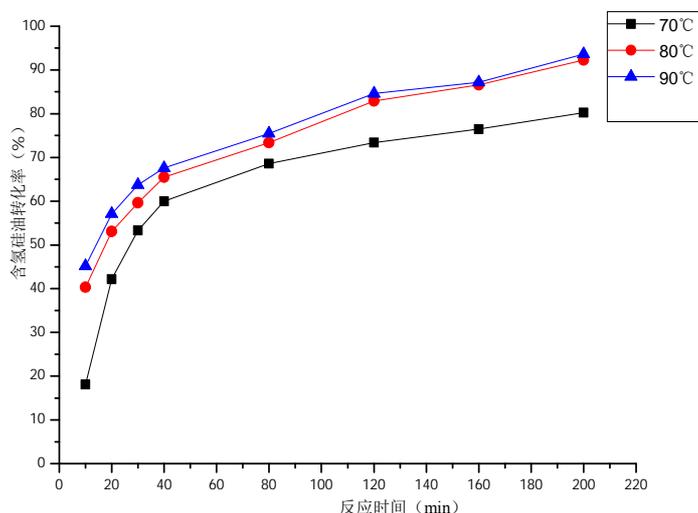


Figure 2. The effect of reaction temperature to the yield of epoxy end-group silicone oil
图 2. 反应温度对端环氧基改性硅油产率的影响

由图 2 可以看出, 反应前期, 温度越高反应越快, 含氢硅油转化率也越高, 因为高温有利于 Si-H 键的断裂, 从而有利于反应的进行。但是当温度达到 80°C~90°C 时, 含氢硅油转化率几乎相等, 选择反应温度 80°C, 时间 200 min。

3.2.2. 催化剂用量对环氧改性硅油产率的影响

固定硅氢加成反应温度 80°C, 反应时间 200 min, 考察催化剂用量对环氧改性硅油产率的影响, 试验结果见图 3。

由图 3 可以看出, 随着催化剂用量的增加, 反应前期转化率明显加快, 到后期渐渐趋缓。但是催化剂用量的增加会促使含氢硅油 Si-H 脱水交联的程度加剧, 烯丙基缩水甘油醚转化率降低, 并且残留的 Pt 会使产物颜色加深, 从淡黄色变为深黄色。因此合适的催化剂用量为 30 ppm (以 Pt 计)。

3.3. 氨基聚醚有机硅的合成条件的优化

环氧基和胺基的开环聚合可在 60°C~80°C 下进行, 其他条件同 2.3, 考察反应温度和反应时间对氨基聚醚有机硅产率的影响, 实验结果见图 4。

由图 4 可以看出, 反应前期, 随着反应温度的增加, 环氧基转化率逐渐增大, 到反应后期(大约 150 分钟后), 环氧基转化率渐渐趋缓, 并达到饱和。可见, 开环亲核加成反应大约在 150 分钟左右基本上已经进行完全。考虑到反应转化率和能耗的因素, 选择反应温度 60°C, 反应时间 150 分钟是一个可行和经济的方法。

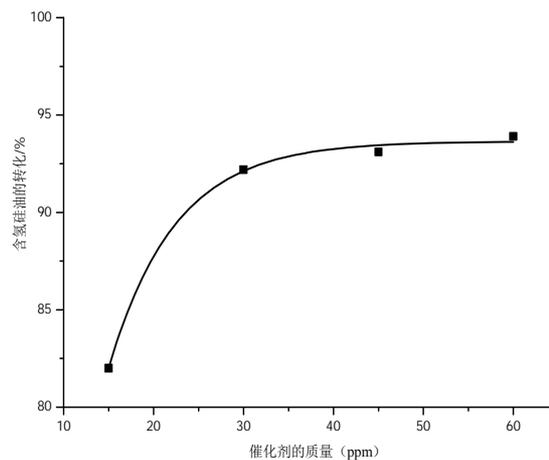


Figure 3. The effect of catalyst dosage to the yield of epoxy end-group silicone oil
图 3. 催化剂用量对环氧改性硅油产率的影响

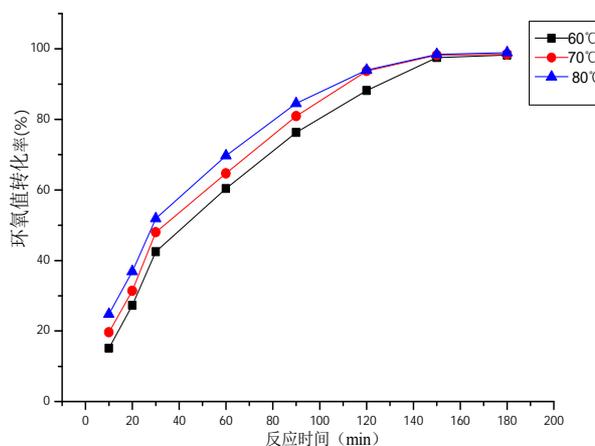


Figure 4. The effect of reaction temperature to the yield of amino polyether silicone
图 4. 反应温度对氨基聚醚有机硅产率的影响

3.4. 消泡/抑泡性能测试

用自制的氨基聚醚有机硅消泡剂与几种市售消泡剂进行性能对比实验, 结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出, 1[#]消泡剂(我们的氨基聚醚改性的有机硅产品溶于水后的溶液, 未经任何其它处理)与市售消泡剂相比, 消泡时间较长, 抑泡时间短, 并且消泡结束后还有泡沫残留; 2[#]消泡剂(氨基聚醚有机硅产品与 1[#]消泡剂中相同)将氨基聚醚有机硅与硅膏、span-60、tween-60 进行复配后, 消泡抑泡性能均优于市售消泡剂。由于硅膏中含有气相法白炭黑, 作为高效消泡剂中的重要组分, 有着分散、吸附、增稠防沉的作用, 产品的消抑泡性能得到了很大的提升。另外, 由于我们产品中聚醚和氨基的同时引入, 它的亲水性也很好, 有利于复配, 且对消泡和抑泡作用均有有利的促进作用。

4. 结论

本文采用硅氢加成法制备了端环氧基改性硅油, 并对反应条件进行了优化, 确定了最佳反应条件为: 反应温度 80℃, 反应时间 200 min, 催化剂用量为 30 ppm(以 Pt 计)。然后, 以端环氧基改性硅油与聚醚胺(M-600)为原料, 通过氨基与环氧基的开环反应, 合成氨基聚醚有机硅, 同时讨论了反应温度、反应时间对反应的影响, 最终确定了最佳反应条件为: 反应温度 60℃, 反应时间 150 min。通过对复配后的氨基聚醚有机硅消泡剂以及未复配的氨基聚醚有机硅的消泡性能的测试, 发现与硅膏、span-60、tween-60 进行复配后, 氨基聚醚有机硅的消泡抑泡性能有了显著提高。因此, 后续研究中我们将对消泡剂的复配方法进行更系统和深入的研究, 进一步提升性能。

Table 1. Antifoam antifoaming performance comparison
表 1. 消泡剂的消泡性能比较

消泡剂	组成	消泡时间/s	抑泡时间/min
有机硅消泡剂 KM73	二甲基硅油	19.6	16.80
有机硅消泡剂 LD2002	二甲基硅油	22.5	12.30
有机硅消泡剂 ND130	二甲基硅油	16.2	18.70
1 [#] 消泡剂 (自制, 未复配)	氨基聚醚有机硅	41.6	2
2 [#] 消泡剂 (自制, 复配)	氨基聚醚有机硅	13.5	60

5. 致谢

感谢中国博士后科学基金第 52 批面上项目(批准号: 2012M520993)和江苏省自然科学基金(批准号: BK2012108)对本论文研究的资助。

参考文献 (References)

- [1] N. D. Denkov. Mechanisms of foam destruction by oil-based antifoams. *Langmuir*, 2004, 20(22): 9463-9505.
- [2] 李书赠, 徐洁, 迟彩霞. 改性聚醚硅油型消泡剂的研制[J]. 长春理工大学学报, 2006, 29(2): 91-93.
- [3] 梁百胜, 王睿. 有机硅消泡剂的应用[J]. 化学工业与工程技术, 2002, 23(4): 6-7.
- [4] 李祥, 王旭, 马素德. 乳液型有机硅消泡剂的研制[J]. 造纸化学品, 2002(4): 28-31.
- [5] 张林雅, 卢义和, 宫素芝. 聚醚改性聚硅氧烷消泡剂的合成及性能[J]. 日用化学工业, 2003, 33(6): 366-368.
- [6] 陈忻, 陈纯馨, 赖兴华. 酯型消泡剂的合成[J]. 合成化学, 2002, 10(3): 232-234.
- [7] 李春静, 卢义和, 宫素芝. 聚醚改性聚硅氧烷消泡剂的合成及复配[J]. 河北化工, 2005(5): 20-23.
- [8] 刘杰, 唐丽, 李炎. 一种快速实用的环氧值测定方法[J]. 皮革与化工, 2012, 29(1): 26-28.