

# 有机硅消泡剂的制备研究\*

李 荣<sup>1</sup>, 张洪武<sup>2</sup>, 余世刚<sup>3</sup>, 高洁莹<sup>1</sup>, 曾少华<sup>1</sup>

(1. 重庆师范大学 化学学院, 重庆 400047; 2. 重庆科仕默化工有限公司, 重庆 400020;

3. 永川市公路管理所, 重庆 永川 400216)

**摘 要:**以二甲基硅油和二氧化硅组成的硅膏为主体成分, Span-Tween 为复合乳化剂, 采用普通搅拌装置对硅膏在水相中进行复合乳化, 制备了有机硅消泡剂。通过 L9 正交实验优化了有机硅消泡剂的合成条件, 得到了稳定性较高的消泡剂。复合乳化剂用量对反应的影响为主要影响因素, 二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )用量和亲油亲水平衡值(HLB 值)的影响次之; 二甲基硅油用量的影响较小。当二甲基硅油的质量分数为 16.0%, 二氧化硅的质量分数为 2.0%, 复合乳化剂的质量分数为 6.0%, 亲油亲水平衡值为 9.6 时, 制备的有机硅消泡剂的稳定性最好。

**关键词:**有机硅消泡剂 稳定性 正交设计

中图分类号: TQ423

文献标识码: A

文章编号: 1672-6693(2007)04-0067-04

振动、搅拌和沸腾常常会使发酵、造纸制浆、涂料等工业生产产生泡沫, 而影响生产操作、产品质量及生产能力, 造成生产效率低、次品增加、产品装载率降低等问题, 故在生产过程中如何有效地控制泡沫长期为研究者所重视<sup>[1-4]</sup>。工业上常用消泡剂一般可分为有机消泡剂、有机硅消泡剂和聚醚型消泡剂 3 类<sup>[5]</sup>。有机硅消泡剂具有成本低廉、用量少、应用范围广、化学惰性、无污染等优点, 某些性能优良的消泡剂在较苛刻的条件下, 也能取得满意的效果<sup>[6-7]</sup>, 具有较好的经济效益和广泛的应用前景。笔者用二甲基硅油、二氧化硅为主要原料, 配以乳化剂和助剂, 通过正交设计实验筛选制备有机硅消泡剂的最优条件。

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品和仪器

二甲基硅油: 工业级, 山东大易化工有限公司; 二氧化硅: 工业级, 重庆科仕默化工有限公司; Span-80 及 Tween-80: 工业级, 重庆科仕默化工有限公司; 助剂: 重庆科仕默化工有限公司; 40% 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES): 工业级, 辽宁白猫有限公司; 10% 脂肪醇聚氧乙烯(3)醚(AEO<sub>3</sub>): 工业级, 中国沙索化学有限公司; 10% 十六/十八天然脂肪醇: 工

业级, 辽阳华兴化学品有限公司。电热恒温干燥箱(202-0 型): 上海东星建材试验设备有限公司; 高速分散均质机(FJ-200 型): 上海标本模型厂; 800 离心机: 江苏金坛城西晓阳电子仪器厂。

### 1.2 合成方法

1) 硅膏的制备。在烧杯中加入二甲基硅油和二氧化硅搅拌, 升温至 110 ~ 40 °C, 同时不断搅拌 1 h 后, 放入电热恒温干燥箱( $T = 120\text{ °C}$ )中恒温 3 h 取出即可。

2) 消泡剂的制备。在烧杯中加入一定量的硅膏和乳化剂, 控制温度 70 ~ 80 °C 使乳化剂完全溶解, 然后将一定量事先加水溶解的助剂加入, 搅拌均匀, 最后缓慢加入余量的水, 用 FJ-200 高速分散均质机分 4 次搅拌 6 min 后即得消泡剂。

### 1.3 消泡剂稳定性的测定

将有机硅消泡剂乳液置于 800 离心机中, 以 3 000 r/min 的转速离心 5 min, 观察其是否分层, 作为乳液稳定标准<sup>[8]</sup>(表 1)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 消泡剂各成分用量范围的初步选择

二甲基硅油在乳液中的含量对消泡剂性能及乳液的制备过程有一定的影响, 含量太低消泡效果差,

\* 收稿日期 2007-04-10 修回日期 2007-07-30

资助项目: 重庆市教委科技项目( No. KJ050803 )、重庆师范大学重点项目( No. 06XLZ001, No. 06XLB002 )

作者简介: 李荣(1970-)男, 四川宜宾人, 副教授, 博士, 研究方向为功能材料。

太高不易乳化,在乳液中的含量为 20% 左右为宜<sup>[9]</sup>。为控制固含量在 20% ~ 25% ,将二甲基硅油用量定为 18.00%。二氧化硅和二甲基硅油是消泡剂的主要成分,其对比消泡剂的性能有很大的影响,以 100: 5 ~ 100: 10 左右为好<sup>[10]</sup>。乳化剂分子的亲油亲水平衡值,即 HLB 值必须适中,配制的乳液才能稳定,乳化硅油在水中所需的 HLB 值为 9 左右<sup>[11]</sup>。二甲基硅油难于乳化,Span 类及 Tween 类乳化剂与二甲基硅油在化学结构上相似,两者亲和力较好,本文选择 Span-80 与 Tween-80 进行复配<sup>[10]</sup>。乳化剂随其用量增加,乳状液稠度增大,离心稳定性提高,但消泡性能降低,考虑到各种因素,乳化剂的用量以 5% 为宜<sup>[10]</sup>。

以二氧化硅用量  $A$ 、HLB 值  $B$ 、乳化剂总用量  $C$  作为可变因素进行考察,每个因素各取 3 个水平,选

用  $L_9(3^3)$  正交表进行试验,实验结果见表 2。

从表 2 可以看出,根据表 1 进行正交实验设计制备的消泡剂都不稳定,只有二甲基硅油与二氧化硅用量比在 18.00: 1.80 时稳定性稍微好一些。这可能与实验时制备的硅膏较稀有较大关系,应适当提高  $\text{SiO}_2$  的用量,同时降低二甲基硅油的量。

## 2.2 消泡剂各成分用量范围的进一步选择

将二甲基硅油用量降为 16.00% , $\text{SiO}_2$  用量定在 1.60% ~ 2.00%。因实验 1 中整体乳化情况都较差,应适当增加乳化剂的用量,将乳化剂用量提高到 5.00% ~ 7.00%。同样将  $\text{SiO}_2$  用量( $A$ )、HLB 值( $B$ )、乳化剂用量( $C$ )作为可变因素,同样采用  $L_9(3^3)$  正交设计方案,结果见表 3。各种因素所对应的稳定性如图 1。

表 1 正交试验因素水平表

指标	得分										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
分 层	明显	明显	明显	明显	明显	明显	不明显	不明显	不明显	不明显	不明显
沉 淀	极多	极多	极多	极多	极多	较多	较多	较少	极少	极少	无
表面物质	极多	较多	较少	极少	无	极多	较少	较少	较少	极少	无
稠 度	较稀	较稀	较稀	较稀	较稀	较稀	较稀	较稀	适中	适中	适中

表 2 正交实验设计及结果

编号	$A$	$B$	$C$	离心稳定性
	$\text{SiO}_2$ 用量/%	HLB	乳化剂用量/%	
1	1(0.90)	1(8.5)	1(4.00)	0
2	1(0.90)	2(9.5)	2(5.00)	0
3	1(0.90)	3(10.5)	3(6.00)	0
4	2(1.30)	1(8.5)	2(5.00)	0.5
5	2(1.30)	2(9.5)	3(6.00)	0.5
6	2(1.30)	3(10.5)	1(4.00)	0.5
7	3(1.80)	1(8.5)	3(6.00)	2
8	3(1.80)	2(9.5)	1(4.00)	2
9	3(1.80)	3(10.5)	2(5.00)	2

表 3 正交实验结果

编号	$A$	$B$	$C$	离心稳定性
	$\text{SiO}_2$ 用量/%	HLB	乳化剂用量/%	
1	1(1.60)	1(8.5)	1(5.00)	3
2	1(1.60)	2(9.5)	2(6.00)	4
3	1(1.60)	3(10.5)	3(7.00)	3
4	2(1.80)	1(8.5)	2(6.00)	2
5	2(1.80)	2(9.5)	3(7.00)	2
6	2(1.80)	3(10.5)	1(5.00)	4
7	3(2.00)	1(8.5)	3(7.00)	2
8	3(2.00)	2(9.5)	1(5.00)	5
9	3(2.00)	3(10.5)	2(6.00)	6

稳定性表示 1、2、3 位级所对应离心稳定性评分之和,如  $\text{SiO}_2$  用量 1.6% 时的离心稳定性评分之和  $3 + 4 + 3 = 10$ ,级差  $R$  表示每因素的最大位级之和减去最小位级之和,如  $\text{SiO}_2$  用量  $R = 13 - 8 = 5$ ,级差越大表明此因素对离心稳定性的影响越大,通过表 3 和极差  $R$  分析可得,HLB 值对乳液稳定性起主要影响。由图 1 可知, $\text{SiO}_2$  用量为 2.00% ,乳化剂用量为 5.00% ~ 6.00% 时,乳液稳定性较好。

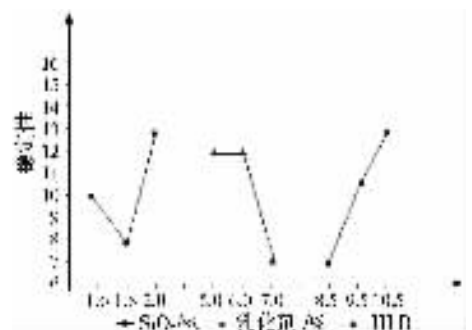


图 1 正交试验结果水平趋势图

### 2.3 消泡剂各成分用量的优选

根据表 3 进行的实验离心稳定性相对于表 1 实验有较大改变,但评分也不高,所以需要对比消泡剂各成分用量进一步优选。现以二甲基硅油用量 A (15.90% ~ 16.10%), SiO<sub>2</sub> 用量 B (1.90% ~ 2.10%), HLB 值 C (9.4 ~ 9.6)、乳化剂用量 D (5.90% ~ 6.10%) 作为可变因素进行考察,每个因素各取 3 个水平,选用 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交设计方案,结果见表 4。各种因素所对应的稳定性如图 2。

表 4 正交实验设计及结果

编号	A	B	C	D	离心稳定性
	二甲基硅油用量/%	SiO <sub>2</sub> 用量/%	HLB	乳化剂用量/%	
1	1(15.90)	1(1.90)	1(9.4)	1(5.90)	4
2	1(15.90)	2(2.00)	2(9.5)	2(6.00)	8
3	1(15.90)	3(2.10)	3(9.6)	3(6.10)	7
4	2(16.00)	1(1.90)	2(9.5)	3(6.10)	4
5	2(16.00)	2(2.00)	3(9.6)	1(5.90)	8
6	2(16.00)	3(2.10)	1(9.4)	2(6.00)	8
7	3(16.10)	1(1.90)	3(9.6)	2(6.00)	8
8	3(16.10)	2(2.00)	1(9.4)	3(6.10)	6
9	3(16.10)	3(2.10)	2(9.5)	1(5.90)	5

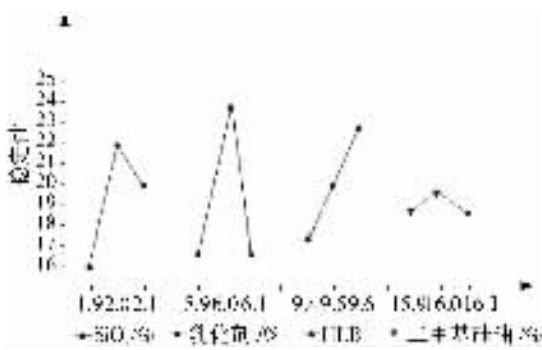


图 2 正交试验结果水平趋势图

从表 4 及图 2 可以看出,乳化剂用量为主要影响因素, SiO<sub>2</sub> 用量和 HLB 值次之,二甲基硅油用量对消泡剂稳定性的影响较小。乳化剂的级差最大,为 7,由此判断乳化剂用量为主要影响因素。离心稳定性评分和为 24,说明乳化剂用量为 6.0 时所制备的消泡剂的稳定性最佳, SiO<sub>2</sub> 用量和 HLB 值影响次之。从图 2 中可看出 HLB 越大,消泡剂的稳定性越佳。当 SiO<sub>2</sub> 用量在 2.00% 时,消泡剂的稳定性最佳;二甲基硅油用量的级差最小,为 1,表明它对

消泡剂稳定性有一定影响,但相对于其他 3 种因素,二甲基硅油的影响较小。由以上 3 次试验可确定制备消泡剂的最优条件应该为 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>D<sub>2</sub>,即当二甲基硅油用量在 16.00%、SiO<sub>2</sub> 用量在 2.00%、乳化剂用量在 6.00%、HLB 值为 9.6 时消泡剂稳定性最好。

### 3 结论

通过 4 因素 3 水平正交实验设计,优化了有机硅消泡剂的合成条件,得到了稳定性较高的消泡剂。在有机硅消泡剂制备实验中,乳化剂用量为主要影响因素, SiO<sub>2</sub> 用量和 HLB 值次之,二甲基硅油用量对消泡剂稳定性的影响较小。当二甲基硅油用量在 16.00%、SiO<sub>2</sub> 用量在 2.00%、乳化剂用量在 6.00%、HLB 值为 9.6 时消泡剂稳定性最好。

### 参考文献:

- [1] 陈红,温嘉琪,王杰峰. 复配消泡剂的制备[J]. 精细石油化工进展, 2000, 1(11): 17-20.
- [2] 陈中兰. HQS 螯合负载聚氨酯泡沫塑料在分离富集痕量金属中的应用[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2001, 22(3): 247-249.
- [3] PELTON R. A Review of Antifoam Mechanisms in Fermentation[J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2002, 29(4): 149-154.
- [4] GYÖRGY R, KALMAN K, DARSH T. Mechanisms of Antifoam Deactivation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 181(1): 124-135.
- [5] 赵玉素. 工业生产过程中的泡沫及消泡技术[J]. 浙江工业大学学报, 1999, 27(3): 260-263.
- [6] 张万鹏. FH 型高效有机硅乳液消泡剂的研制[J]. 石油化工高等学校学报, 1997, 10(1): 1-3.
- [7] 张宝银,孙军玲,夏红兵,等. 复合型有机硅乳液消泡剂的制备. 山东化工, 2001, 30(2): 9-10.
- [8] 李坚,傅荣兴. 硅油与二氧化硅复合物乳化的研究[J]. 河南化工, 1990, (5): 33-35.
- [9] 韦异,翁立新,蒋茂胜,等. 新型高温消泡剂的研制[J]. 广西工学院学报, 2001, 12(1): 89-92.
- [10] 肖继波,胡有勇,谢磊. PGA-II 型消泡剂的制备及性能研究[J]. 中华纸业, 2003, 24(6): 36-38.
- [11] 马洛平. 消除有害泡沫技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987.

## Study of Preparation of the Organ Silicon Defoamer

*LI Rong*<sup>1</sup> , *ZHANG Hong-wu*<sup>2</sup> , *YU Shi-gang*<sup>3</sup> , *GAO Jie-ying*<sup>1</sup> , *ZENG Shao-hua*<sup>1</sup>

( 1. College of Chemistry , Chongqing Normal University , Chongqing 400047 ;

2. Chongqing Cosmochemical Company Limited , Chongqing 400020 ;

3. Yongchan Highway Administration Agency , Yongchuan Chongqing 400216 , China )

**Abstract** Organic silicon defoamer can attract an alluring prospect of development and application in future for its numerous advantages , for example , few raw materials , well defoamation , good capability of inhibiting foamings , no poison and no pollution and so on. In this paper , organic silicon defoamer is prepared by using a paste composed of dimethyl silicone and silicon dioxide as the main material ; Span/Tween blent as emulsifying agent. The emulsification process is carried out under water phase condition in a usual stirring device. The condition of synthesizing organic silicon defoamer is optimized by using L9 orthogonal design methods and the defoamer with preferable stability is obtained finally. The results show that the amount of compounded emulsifier is the most dominant to affect the stability of organic silicon defoamer , then the amount of SiO<sub>2</sub> and HLB is next , and the last is the amount of dimethyl silicone. The best stability of organosilicon defoamer is achieved when the value of HLB is 9.6 and the mass fraction of dimethyl-silicon oil, silicon dioxide and emulsifier are 16.0%、2.0% and 6.0% separately.

**Key words** organosilicon defoamer ; stability ; orthogonal design

( 责任编辑 欧红叶 )