

二甲基硅油-液体石蜡复合乳液的制备

殷树梅, 李明春

(青岛科技大学化工学院, 山东青岛 266042)

摘要: 以二甲基硅油、液体石蜡为主要原料, 制备了硅油-液体石蜡复合乳液。考察了乳化条件对乳液性能的影响。结果表明, 液体石蜡代替部分二甲基硅油制备硅油乳液最适宜的质量分数为 20%。采用剂在油中法制备乳液的最佳工艺条件是: 采用 Span-80、Tween-80、硬脂酸、三乙醇胺、OP-10 的质量比为 6:3:2:1:2 的复配乳化剂且质量分数为 6%, 乳化温度 85℃, 搅拌速率为 1 200 r/min, 加入适量水, 乳化 30 min 后, 搅拌速度降至 200 r/min, 加入稀释水。在此条件下制备的二甲基硅油-液体石蜡复合乳液为白色细腻液体, 具有较好的离心稳定性和稀释分散性, 固体质量分数为 45%。

关键词: 二甲基硅油, 液体石蜡, 乳化剂, 乳液

中图分类号: TQ324.2⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-4369 (2013) 01-0020-05

硅油具有良好的化学稳定性, 表面张力小, 其乳液广泛用作造纸、发酵行业的消泡剂^[1]、塑料制品的脱模剂^[2]、建筑防水剂^[3]、日用化妆品的添加剂^[4-5]等。石蜡乳液具有无毒、低成本等优点, 在工业上的应用十分广泛, 如: 在木材加工行业用作防水剂, 在石油工业用作钻井润滑添加剂^[6], 在轻工、橡胶行业用作上光剂^[7], 在陶瓷、金属铸造工业用作脱模剂^[8]。

液体石蜡的价格比二甲基硅油便宜, 用液体石蜡代替部分二甲基硅油, 可降低硅油乳液的成本。为此, 本实验用液体石蜡代替部分二甲基硅油, 采用复合型非离子乳化剂制备了硅油-液体石蜡复合乳液。考察了乳化条件对乳液性能的影响。

1 实验

1.1 主要原料及仪器

二甲基硅油: 黏度 1 000 mPa·s, 山东大易化工有限公司; 液体石蜡: 10[#], 中国石化集团齐鲁分公司; 失水山梨糖醇脂肪酸酯-80 (Span-80)、聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯-80 (Tween-80)、壬基酚聚氧乙烯醚 (OP-10): 天津浩源精细化工有限公司; 硬脂酸: AR, 天津市博迪化工有限公司; 三乙醇胺: 工业级, 天津科密欧化学试剂有限公司。

恒温水浴锅: TDA-8002 型, 金坛市华特

实验仪器有限公司; 电动搅拌器: MYH-7401 型, 江苏金坛市金城国胜实验仪器厂; 离心机: TDL-4 型, 张家港恒瑞离心机制造有限公司。

1.2 复合乳液的制备

将适量二甲基硅油、液体石蜡和复配的乳化剂加入三口烧瓶中, 在恒温水浴锅中边搅拌、边升温至一定温度; 将预热水分两次沿烧瓶壁倒入, 同时提高搅拌器转速; 搅拌一定时间后, 加入一定量的水稀释, 以 200 r/min 的转速搅拌约 10 min, 自然降温, 即得二甲基硅油-液体石蜡复合乳液。

1.3 性能检测

离心稳定性: 按 GB/T 11543—2008 测试。将 10 mL 复合乳液装入离心试管, 以 4 000 r/min 的转速离心 15 min, 观察乳液是否分层。

水分离率: 取 10 mL 复合乳液, 称取质量; 装入离心试管, 经 4 000 r/min 转速离心 10 min; 若有水析出, 取出分离的水, 称取其质量, 按式 1 计算水分离率。

$$\text{水分离率} = \frac{\text{析出水的质量}}{\text{复合乳液的质量}} \times 100\% \quad (1)$$

乳液类型: 采用冲淡法。在少许复合乳液中

收稿日期: 2012-06-25。

作者简介: 殷树梅 (1952—), 女, 硕士生导师, 主要从事精细化工产品的合成与研究。

E-mail: yinshumei@163.com。

加入少量水,轻轻搅拌,易于和水渗混者为水包油型(O/W);反之,为油包水型(W/O)^[9]。

稀释分散性:参照农业乳油分散性测定方法^[10-11],将乳液滴入水中,观察乳液在水中的分散情况以及搅拌后的状况。测定结果分为五个等级,一级最好,五级最差。

固体质量分数:用称量瓶称取2 g左右复合乳液,置于105℃恒温鼓风烘箱中2 h;取出,置于干燥剂中冷至室温,称量,按式2计算固体质量分数。

$$\text{固体质量分数} = \text{烘后质量} / \text{烘前质量} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 液体石蜡用量对乳液性能的影响

在复配乳化剂质量分数为8% (相对于乳液质量,下同)、乳化温度85℃、乳化时间35 min、搅拌速率1 000 r/min条件下,液体石蜡质量分数(相对于硅油质量)对乳液性能的影响见表1,液体石蜡质量分数和乳液水分分离率的关系如图1。

表1 液体石蜡用量对乳液性能的影响

液体石蜡质量分数/%	乳液类型	离心稳定性	稀释分散性
15	O/W	不分层	一级
17	O/W	不分层	一级
19	O/W	不分层	一级
20	O/W	不分层	一级
21	O/W	略有分层	二级

由表1可见,液体石蜡质量分数为15%~20%时,乳液的离心稳定性和稀释分散性良好;当液体石蜡质量分数达到21%时,乳液的外观相差无异,但离心稳定性和稀释分散性不佳。这是由于二甲基硅油和液体石蜡分子结构不近相同,不易与液体石蜡共同被乳化。

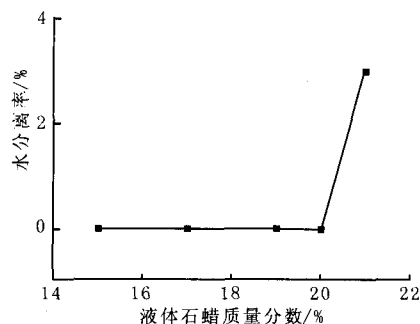


图1 液体石蜡用量与乳液水分分离率的关系

由图1可见,液体石蜡质量分数在15%~20%之间时,乳液的水分分离率为0,说明乳液的离心稳定性很好;当液体石蜡质量分数为21%时,乳液的水分分离率为3%,乳液不合格。因此,液体石蜡适宜的质量分数为20%。

2.2 乳化剂种类对乳液性能的影响

乳化剂种类对乳液性能的影响很大。采用单一乳化剂制成的乳液的稳定性不如采用复配乳化剂制成的乳液^[12]。不同乳化剂的质量比对乳液性能的影响见表2 (复配乳化剂的质量分数为6%)。

表2 不同乳化剂的质量比对乳液性能的影响

乳化剂质量比 ¹⁾ (A:B:C:D:E)	乳液类型	离心稳定性	稀释分散性
6:6:3:2:1	W/O	略有分层	五级
6:6:2:2:1	W/O	略有分层	四级
6:6:3:2:2	W/O	略有分层	五级
6:6:3:1:2	W/O	略有分层	五级
6:6:2:1:2	W/O	不分层	四级
3:6:2:1:2	O/W	不分层	二级
2:6:2:1:2	O/W	略有分层	三级
1:6:2:1:2	O/W	略有分层	三级
6:1:2:1:2	O/W	不分层	三级
6:2:2:1:2	O/W	不分层	二级
6:3:2:1:2	O/W	不分层	一级

注:1) A是Span-80, B是Tween-80, C是硬脂酸, D是三乙醇胺, E是OP-10。

由表2可知,当Span-80、Tween-80、硬脂酸、三乙醇胺、OP-10的质量比为6:3:2:1:2时,复配乳化剂的性能最好,用其制备的乳液为O/W型,离心稳定性好,且稀释分散性达到一级。

在液体石蜡质量分数20%、乳化温度85℃、乳化时间35 min、搅拌速率1 000 r/min条件下,复配乳化剂用量对乳液性能的影响见表3,乳液的水分分离率与乳化剂用量的关系如图2。

由表3可知,复配乳化剂质量分数在3%~4%时,用量太少,乳化效果不好,乳液的离心稳定性差,很容易分层,稀释分散性也达不到要求;乳化剂用量过多时,产生的泡沫较多,虽不影响乳液的离心稳定性,但其稀释分散性不理想,对墙体涂料的致密性和表面光洁度有影响,

同时造成乳液黏稠,影响其流动性,且增加成本。

表3 复配乳化剂用量对乳液性能的影响

乳化剂质量分数/%	乳液类型	离心稳定性	稀释分散性
3	O/W	分层明显	五级
4	O/W	略有分层	四级
5	O/W	不分层	三级
6	O/W	不分层	二级
7	O/W	不分层	三级
8	O/W	不分层	三级

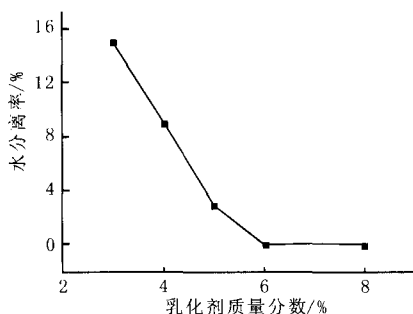


图2 乳化剂用量与乳液水分分离率的关系

从图2可以看出,随着乳化剂用量的增多,乳液的水分分离率逐渐减少;当乳化剂的质量分数增加到6%~8%之间时,水分分离率变化不大。考虑到生产成本并参考表3,确定复配乳化剂的质量分数为6%。

2.3 乳化温度对乳液性能的影响

在液体石蜡质量分数20%、乳化剂质量分数6%、乳化时间35 min、搅拌速率1 000 r/min条件下,乳化温度对乳液性能的影响见表4,乳化温度与水分分离率的关系如图3。

表4 乳化温度对乳液性能的影响

乳化温度/℃	乳液类型	离心稳定性	稀释分散性
75	O/W	分层明显	四级
80	O/W	略有分层	三级
85	O/W	不分层	二级
90	O/W	不分层	二级
95	O/W	略有分层	二级

由表4可知,乳化温度较低时,影响乳化的进程,乳液的稳定性和稀释分散性也不好;乳化温度太高时,乳化剂分子运动剧烈,降低乳化剂分子在油、蜡和水界面的定向吸附作用,乳液稳定性差,同时增加生产成本。

由图3可以看出,随着乳化温度的升高,乳

液的水分分离率先降后升,在85~90℃时达到最低。考虑到温度升高,水的蒸发速率加快,乳化温度选择85℃。

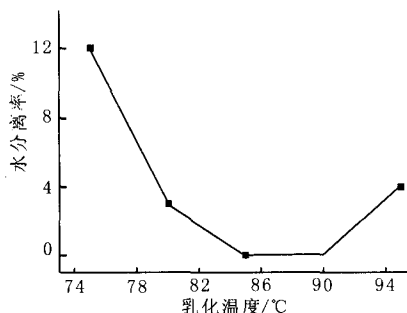


图3 乳化温度与乳液水分分离率的关系

2.4 搅拌速率对乳液性能的影响

在液体石蜡质量分数20%、乳化剂质量分数6%、乳化温度85℃、乳化时间35 min条件下,搅拌速率对乳液性能的影响见表5,搅拌速率与乳液水分分离率的关系如图4。

表5 搅拌速率对乳化性能的影响

搅拌速率/r·min ⁻¹	乳液类型	离心稳定性	稀释分散性
700	膏状	分层明显	五级
1 000	O/W	分层明显	三级
1 200	O/W	不分层	一级
1 500	O/W	略有分层	二级
2 000	O/W	分层明显	三级

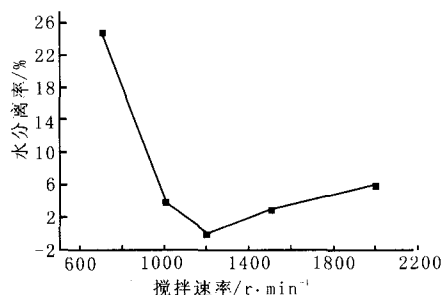


图4 搅拌速率与乳液水分分离率的关系

由图4可知,随着搅拌速率的增大,乳液的水分分离率先降后升;搅拌速率达到1 200 r/min时,水分分离率最低。硅油乳化需要的搅拌速率较一般合成反应需要的搅拌速率高;但搅拌速率过高时,有可能将形成的乳胶粒打破,造成破乳,影响产品的稳定性,同时增大动力消耗。综合表5考虑,搅拌速率选择1 200 r/min。

2.5 乳化时间对乳液性能的影响

在液体石蜡质量分数20%、乳化剂质量分

数6%、乳化温度85℃、搅拌速率1 200 r/min条件下, 乳化时间对乳液性能的影响见表6, 乳化时间和乳液水分分离率的关系如图5。

表6 乳化时间对乳液性能的影响

时间/min	乳液类型	离心稳定性	稀释分散性
20	膏状	分层明显	五级
25	O/W	略有分层	三级
30	O/W	不分层	一级
35	O/W	略有分层	二级
40	O/W	分层明显	二级

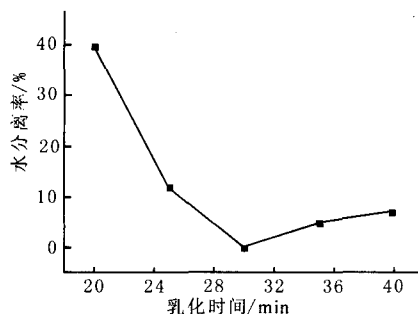


图5 乳化时间与乳液水分分离率的关系

由图5可见, 随着乳化时间的延长, 乳液的水分分离率先降后升; 当乳化时间达到30 min时, 水分分离率最小, 乳液性能最稳定。这是因为乳化时间过短, 硅油和液体石蜡不能被充分乳化; 乳化时间过长时, 由于本身是高速乳化, 很容易造成乳化界面破裂、破乳, 导致乳液黏稠, 形成胶团。参考表6, 乳化时间选择30 min。

3 结论

液体石蜡代替部分二甲基硅油制备硅油乳液最适宜的质量分数为20%。采用剂在油中法制备乳液的最佳工艺条件是: 采用Span-80、Tween-80、硬脂酸、三乙醇胺、OP-10的质量比为6:3:2:1:2的复配乳化剂且质量分数6%,

乳化温度85℃, 搅拌速率为1 200 r/min, 加入适量水, 乳化30 min后, 搅拌速率降至200 r/min, 加入稀释水。在此条件下制备出的乳液为白色细腻液体, 具有较好的离心稳定性和稀释分散性, 固体质量分数为45%。

参考文献

- [1] 殷树梅, 王志浩. 高校有机消泡剂的研究[J]. 有机硅材料, 2010, 24 (4): 218-221.
- [2] 白德, 孙攀. 有机硅在塑料加中的应用[J]. 塑料助剂, 2004, 43 (1): 33-35.
- [3] 殷正坤, 周卫青, 王心. 乳液型有机硅建筑防水剂[J]. 有机硅材料, 2000, 14 (4): 12-14.
- [4] 杨飘. 超高粘度硅油乳液的研制及其在香波中的应用[J]. 日用化学工业, 2002, 32 (1): 85-86.
- [5] 张利萍, 袁立新, 韩恒, 等. 有机硅在满足发用护理品多样化需求中的特殊作用[J]. 有机硅材料, 2010, 24 (4): 222-226.
- [6] 李梦, 商平, 刘美荣. 乳化石蜡的制备与应用[J]. 天津化工, 2010, 24 (4): 14-15.
- [7] 李凤艳, 赵天波, 李福田. 乳化型汽车上光剂的研制[J]. 北京石油化工学院学报, 1995, 3 (1): 53-65.
- [8] 纪桂花, 刘涛, 张颖, 等. 乳化石蜡在耐火材料成型脱模中的应用[J]. 山东理工大学学报, 2003, 17 (5): 49-51.
- [9] 蒋金芝, 阎智勇. 超高浓度石蜡乳状液的研制[J]. 化工进展, 2008, 27 (10): 1632-1635.
- [10] 陈剑波, 孟巨光, 叶建忠. 阳离子蜡乳液的制备工艺[J]. 化学工业与工程, 2006, 23 (4): 336-338.
- [11] 郑忠, 胡纪华. 表面活性剂的物理化学原理[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1995: 2-6.
- [12] 杨锦宗, 张淑芬. 表面活性剂的复配及其工业应用[J]. 日用化学工业, 1999 (2): 26-32.

Preparation of Composite Emulsion of Dimethyl Silicone Oil-Liquid Paraffin

YIN Shu-mei, LI Ming-chun

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, Shandong)

Abstract: A composite emulsion of dimethyl silicone oil-liquid paraffin was prepared by dimethyl silicone oil and liquid paraffin as the main materials and the effect of emulsification on the property of emulsion was investigated. Results showed that the most suitable content of liquid paraffin was 20% based on the weight of silicone oil. The optimal processing conditions by emulsifier-in-oil method were that the compound emulsifier

prepared by Span-80, Tween-80, stearic acid, triethanolamine, OP-10 at a weight ratio of 6:3:2:1:2 with 6 wt% of compound emulsifier, and 85°C emulsifying temperature. When the stirring speed were 1 200 rpm with suitable amount of emulsified water were added after 30 min, then the stirring speed reduced to 200 rpm. Under the above conditions, the delicate white silicone oil emulsion was prepared with better stability and dispersion with 45 wt% solid content.

Keywords: dimethyl silicone oil, liquid paraffin, emulsifier, emulsion

研发动态

瓦克展示适合于中国涂料行业的系列硅树脂

在2012年11月28~30日于广州举行的第十七届中国国际涂料展(CHINACOAT 2012)上,瓦克集团推出一系列面向中国涂料行业的高性能产品,包括以SILRES® BS为基础的更环保的涂料用硅树脂乳液、添加剂、底漆及罩面,和可在室温下固化的耐高温硅树脂SILRES® MSE 100。以SILRES® BS为基础的硅树脂涂料具有优异的呼吸透气性、极低的吸水性和特别长的使用寿命,是生产拒水建筑物涂料、建筑化学产品和建筑材料的原料。作为涂料pH值调节剂的SILRES® BS 168具有良好的pH值调节能力,对涂料中的杀菌剂的影响最小,同时还有助分散功能,可使涂料保持稳定的黏度,提高涂料的储存稳定性;此外,本身无味,不含挥发性有机化合物(VOC),可用于生产更环保的净味涂料;而且,由有机硅组成的3D网络结构可显著改善涂料的耐湿擦洗性。可室温固化的耐高温硅树脂SILRES® MSE 100是一种带甲氧基的液体甲基聚硅氧烷。该产品几乎不含溶剂,在湿气和催化剂的共同作用下会迅速发生水解和缩合反应,即便在室温下也能在15 min内固化,形成高硬度的漆膜;且不会由于加热而明显软化。而基于传统硅树脂配方的耐高温涂料由于溶剂的挥发和干燥会形成表干漆膜,当首次被加热到开始固化的温度200°C之前,漆膜会重新软化,通常还会伴随有冒烟等现象。MSE 100可用于配制汽车排气管、烟囱和烤箱用耐热涂料。

瓦克展出的其它重点产品还包括SILRES® MP 50E水基硅树脂乳液。作为目前市面上为数不多的可用于水性涂料配方体系的硅树脂产品,MP 50E用水取代了绝大部分有机溶剂,辅以高

效且稳定的非离子型乳化剂,与适宜的颜填料以及其它基料配合,可用于制备各种水性耐高温涂料,一般耐温至500°C(基于配方)。MP 50E的固体质量分数为50%,具有极低的黏度($<200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)及低有机溶剂含量,满足美国食品药品监督管理局的要求(例如FDA175.300)。这样就能配制用做厨房设备、厨房用具和烧烤用具的涂层的水基硅树脂涂料。(龚晓琳)

瓦克推出织物涂层用新产品

2012年12月18日,瓦克化学集团研发出两种新型织物涂层用缩合交联硅橡胶ELASTOSIL® E 91和ELASTOSIL® E 92 N。产品配方均不含有机锡化合物,能满足国际公认的koTex Standart 100纺织品生态认证对有机锡化合物极限值的规定要求。两种产品均为单组分,可通过常规方式进行加工,并能牢固地附着于织物基材,形成柔软的、具有优异防滑功能的弹性体。E 91专为蒸汽炉应用而设计,E 92 N则便于在室温下进行迅速加工。

新产品属于脱醋酸型,在空气中的水分作用下即可硫化,硅橡胶中含有硫化所需的催化剂,无需再加催化剂。这两种新产品具有流动性,极易加工,使用这类产品为织物上涂层时不需改变以往的操作习惯或硫化流程;而黏度的设计使之既可以很好地润湿织物表面,同时又不会透过织物的网格;硫化速度也近似于常规有机硅产品。E 92 N与E 91的不同之处在于它的透明度特别高,可应用于各类颜色的时装。这两种新产品的催化剂系统也不同,因此加工特性亦有区别:E 91使用的催化剂能承受更高的硫化温度,在提升温度下硫化只需几分钟,因此是蒸汽炉加工的理想选择;E 92 N在室温下便可迅速硫化。其典型应用是为(如尼龙袜的)吊带配上防滑层,或为防滑袜底配上橡胶小点。(龚晓琳)