

表面活性剂

# 有机硅基 RAFT 试剂制备聚醚 改性有机硅消泡剂

刘运钰<sup>1</sup>, 杨伦<sup>2</sup>, 季永新<sup>1\*</sup>

(1. 南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037; 2. 南通市哈泰化工有限公司, 江苏 南通 226000)

**摘要:** 以八甲基环四硅氧烷和巯丙基甲基二甲氧基硅烷为原料, 合成了巯基硅油; 再以巯基硅油、CS<sub>2</sub> 和 2-溴代异丁酸甲酯为原料, 合成了有机硅基可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 试剂 (RAFT-SSO); RAFT-SSO 与甲基封端的烯丙基聚氧乙烯醚 (EO)、甲基封端的烯丙基聚氧丙烯醚 (PO) 采用 RAFT 聚合反应合成了聚醚改性有机硅消泡剂 (RS-EOPO)。采用 FTIR、<sup>1</sup>HNMR, GPC 对 RS-EOPO 进行了结构表征, 对其消泡、抑泡、相容性进行了测试, 并将 RS-EOPO 与进口消泡剂性能进行对比。RS-EOPO 最佳合成工艺条件为 RAFT-SSO 相对分子质量为 2000、 $m(\text{EO}) : m(\text{PO})=1 : 4$ 、 $m(\text{RAFT-SSO}) : m[\text{醚}(\text{EO} \text{ 和 } \text{PO})]=1 : 1.15$ 、反应温度 75 °C、反应时间 8 h、引发剂用量为 EO (3.45 g) 和 PO 总质量的 2%。在上述条件下, RS-EOPO 收率为 91.8%。

**关键词:** 消泡剂; 有机硅基 RAFT 试剂; 改性; 硅油; 烯丙基聚醚; 表面活性剂

中图分类号: TQ423.95; TQ314.24 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 05-1043-07

## Preparation of polyether modified organosilicon defoamer by organosilicon-based RAFT reagent

LIU Yunyu<sup>1</sup>, YANG Lun<sup>2</sup>, JI Yongxin<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. Nantong Hantai Chemical Ltd., Co., Nantong 226000, China)

**Abstract:** Thiol silicone oil, prepared from octamethylcyclotetrasiloxane and mercaptopropyl methyl dimethoxy silane, was reacted with CS<sub>2</sub>, and 2-bromoisobutyrate methyl to synthesize organosilicon-based reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) reagent (RAFT-SSO). And polyether modified organosilicon defoamer (RS-EOPO) was finally obtained from RAFT polymerization of RAFT-SSO with methyl terminated allyl polyoxyethylene ether (EO) and methyl terminated allyl polyoxypropylene ether (PO). RS-EOPO was characterized by FTIR, <sup>1</sup>HNMR and GPC for structural analysis, and further evaluated for its performance on defoaming, antifoaming and compatibility in comparison to imported defoamer. The optimal synthesis conditions of RS-EOPO were obtained as follows: relative molecular mass of RAFT-SSO 2000,  $m(\text{EO}) : m(\text{PO})=1 : 4$ ,  $m(\text{RAFT-SSO}) : m[\text{ether}(\text{EO} \text{ and } \text{PO})]=1 : 1.15$ , reaction temperature 75 °C, reaction time 8 h, initiator amount being 2% of the total mass of EO (3.45 g) and PO. Under the above reaction conditions, the yield of RS-EOPO reached 91.8%.

**Key words:** defoamer; organosilicon-based RAFT reagent; modification; silicone oil; allyl polyethers; surfactants

工业化中大量的泡沫会影响生产的工序控制和质量<sup>[1-3]</sup>。要减少或消除泡沫, 最直接的方法

是使用消泡剂。其中, 有机硅类消泡剂具有表面张力低、化学性质稳定、安全性能高且与各类物质不

收稿日期: 2023-04-24; 定用日期: 2023-07-31; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230345

作者简介: 刘运钰 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: liuyunyu616@163.com。联系人: 季永新 (1962—), 男, 教授, E-mail: jiyongxin@njfu.com.cn。

相容,具有良好的消泡和抑泡性能;聚醚类消泡剂的最大优点是强抑泡能力、耐高温、耐强酸碱等<sup>[4-8]</sup>。聚醚改性有机硅消泡剂是将聚硅氧烷链和聚醚连接在一起,使其兼具有有机硅消泡剂和聚醚消泡剂的优点,因此成为近年来的研究热点<sup>[9-11]</sup>。

国内外对有机硅聚合物进行了大量的研究,先后合成了不同种类的共聚物,但是亲水单体与亲油单体极性相差太大、难相容,制备出的共聚物性能不稳定<sup>[12]</sup>。目前,传统的聚醚改性有机硅消泡剂是利用硅氢加成反应将聚硅氧烷链和聚醚连接在一起。而制备含氢硅油的过程为酸催化,后处理过程中遇碱会轻微分解;同时,硅氢加成反应是以氯铂酸为催化剂,不益于环保。因此,开发一种聚醚改性有机硅消泡剂的新制备方法非常有意义。可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合因其对各种功能单体的耐受性、不存在金属催化剂以及温和的反应条件而受到越来越多的关注<sup>[13-15]</sup>,并且可以使用 RAFT 聚合来制备具有可控相对分子质量和窄相对分子质量分布的有机硅共聚物<sup>[16-17]</sup>。

本文拟以八甲基环四硅氧烷(D4)和硫丙基甲基二甲氧基硅烷为原料来合成巯基硅油;以自制巯基硅油、二硫化碳(CS<sub>2</sub>)和2-溴代异丁酸甲酯来制备有机硅基 RAFT 试剂;通过 RAFT 聚合的方式将聚硅氧烷链和甲基封端的烯丙基聚醚连接在一起,以获得具备优良稳定性、优异消泡性能和抑泡性能的聚醚改性有机硅消泡剂,为聚醚改性有机硅消泡剂的制备提供一种新方法。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

D4,工业级,南通市哈泰化工有限公司;硫丙基甲基二甲氧基硅烷、甲基封端的烯丙基聚氧乙醚(EO)、甲基封端的烯丙基聚氧丙烯醚(PO)、润

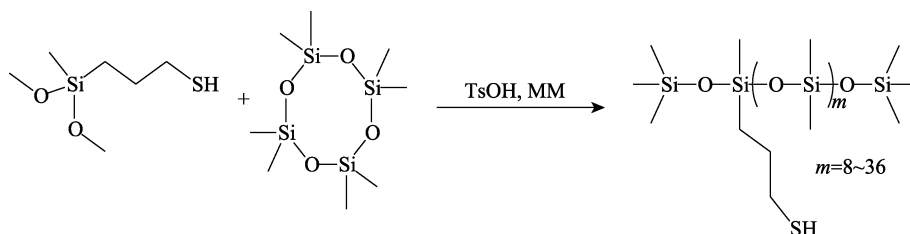
湿分散剂、钛白粉,工业级,安徽嘉智信诺化工有限公司;对甲苯磺酸(TsOH)、CS<sub>2</sub>、2-溴代异丁酸甲酯、偶氮二异丁腈(AIBN),AR,上海麦克林生化科技股份有限公司;六甲基二硅氧烷(MM),AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;三乙胺(TEA)、四氢呋喃、正己烷、十二烷基硫酸钠、乙酸丁酯,AR,国药集团化学试剂有限公司;二甲基亚砜(DMSO)、无水 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、无水 MgSO<sub>4</sub>、NaCl,AR,南京化学试剂股份有限公司;6402 乳液,工业级,江苏紫石化工有限公司;毕克 028 消泡剂(BYK028),工业级,毕克化学(铜陵)有限公司;进口消泡剂 901W,工业级,德国迪高助剂总代理有限公司;环氧底漆、丙烯酸乳液、PUD 体系、2KPU 体系,工业级,安徽嘉智信诺化工有限公司;实验用水均为去离子水,自制。

AVANCE III HD 型 600 MHz 全数字化超导核磁共振波谱仪,瑞士 Bruker Biospin 公司;Vertex 80 V 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;JSM-7600F 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社;Waters 凝胶渗透色谱仪(GPC),沃特世科技(上海)有限公司;RE-52 型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;SHZ-D(III)型循环水式真空泵,巩义市予华仪器有限责任公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 巯基硅油的制备

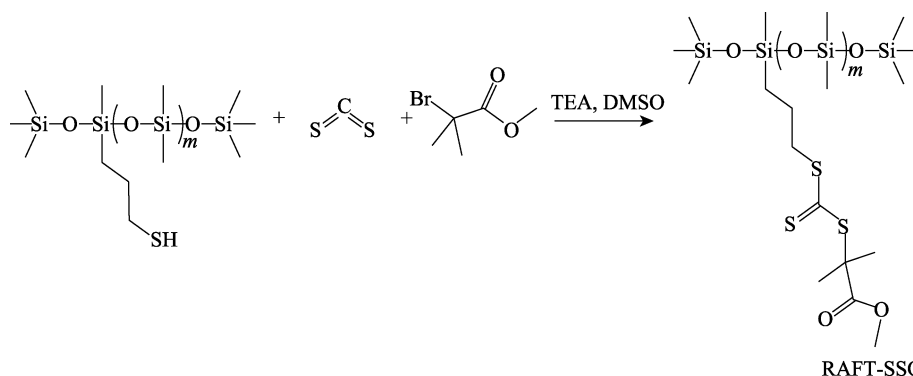
将 64.00 g (0.22 mol) D4、22.44 g (0.12 mol) 硫丙基甲基二甲氧基硅烷、16.42 g (0.10 mol) MM 和 2.01 g (0.11 mol) H<sub>2</sub>O 置于有 N<sub>2</sub> 保护且有回流装置的四口烧瓶中,25 °C 下搅拌 10 min 后加入 1.68 g (9.80 mmol) TsOH,于 70 °C 油浴下反应 10 h。待反应液冷却至室温,分液除去水层,有机层加入无水 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 调至 pH 到 7 左右,无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥,抽滤,得到澄清透明的液体巯基硅油,收率 85.6% (不计过程损失)。反应式如下所示:



#### 1.2.2 有机硅基 RAFT 试剂 (RAFT-SSO) 的制备

将 89.57 g 巯基硅油、20.30 g (0.20 mol) TEA、89.57 g (1.15 mol) DMSO 置于有 N<sub>2</sub> 保护的四口烧瓶中,25 °C 下搅拌均匀后加入 10.24 g (0.13 mol) CS<sub>2</sub>,10 min 后加入 19.29 g (0.11 mol) 的 2-溴代异丁酸甲酯,室温下继续反应 16 h,得到黄色

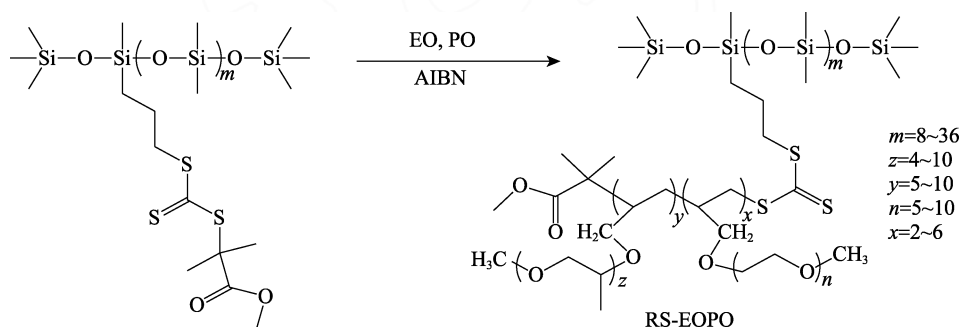
或橙黄色的浑浊液体。反应液用正己烷萃取,除去下层溶液,上层液用饱和 NaCl 水溶液洗涤 1 次,水洗 3 次。加入无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥,抽滤,旋蒸,得到澄清透明的淡黄色或黄色液体 RAFT-SSO,收率 86.3% (不计过程损失)。反应式如下所示:



### 1.2.3 聚醚改性有机硅消泡剂 (RS-EOPO) 的制备

将 15.00 g RAFT-SSO、3.45 g EO、13.80 g PO、0.12 g (0.73 mmol) AIBN、32.25 g (0.28 mol) 乙酸丁酯置于装有  $N_2$  保护及回流装置的四口烧瓶中,

于 75 °C 油浴下反应 1 h, 再补充加入 0.225 g (1.30 mmol) AIBN 继续反应 7 h, 反应结束后减压蒸馏除去乙酸丁酯, 得到淡黄或黄色液体 RS-EOPO, 收率 91.8% (不计过程损失)。其中, 引发剂用量为 EO 和 PO 总质量的 2%。反应式如下所示:



## 1.3 表征方法

### 1.3.1 $^1\text{H}$ NMR 测试

对制备的巯基硅油、RAFT-SSO、RS-EOPO 进行  $^1\text{H}$ NMR 测定, 以氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ) 为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内参比物。

### 1.3.2 FTIR 测试

对制备的巯基硅油、RAFT-SSO、RS-EOPO 进行 FTIR 测定, 波数范围为  $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$ 。

### 1.3.3 GPC 测试

使用包含 Waters 1525 HPLC 泵、Waters 2414 折射率检测器和 Waters 717 自动取样器的 Waters GPC 进行测定。其中, 洗脱液为四氢呋喃, 流速为  $1.0\text{ mL/min}$ , 温度为  $35\text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 1.3.4 SEM 测试

采用 SEM 对膜表面进行观察。

## 1.4 性能测试

### 1.4.1 消泡剂消泡、抑泡性能测试

起泡液为质量分数 3% 的十二烷基硫酸钠水溶液。

消泡时间测试: 选用添加 30 mL 起泡液的 100 mL 具塞量筒, 用振荡法将泡沫振动到 100 mL 的位置, 加入质量分数 0.1% 的 RS-EOPO, 当泡沫完全消失时用秒表记录消泡时间, 测试 3 次取算术平均值为最后结果<sup>[18]</sup>。

抑泡时间测试: 对上述泡沫完全消失的起泡液继续用振荡法将泡沫振动到 100 mL 的位置时按下秒表, 记录泡沫下降至 50 mL 时所用时间, 测试 3 次取算术平均值为最后结果。

比重测量: 将 60 g 6402 乳液、0.18 g 消泡剂置于四口烧瓶中, 在  $800\sim1000\text{ r/min}$  的机械搅拌下高速分散 30 min; 然后将得到的乳液倒入比重杯中, 无倾斜地盖上杯盖, 并小心擦去溢出液体, 记录装满液体的比重杯质量, 按式 (1) 计算比重 ( $\text{g/mL}$ ):

$$\text{比重} = \frac{G_2 - G_1}{V} \quad (1)$$

式中:  $G_1$  为比重杯的空杯质量, g;  $G_2$  为比重杯的满杯质量, g;  $V$  为比重杯的体积, mL。

消泡性能: 乳液高速分散后的当天比重,  $\text{g/mL}$ 。

抑泡性能: 乳液高速分散后的隔天比重,  $\text{g/mL}$ 。

### 1.4.2 消泡剂的相容性测试

将 60 g 6402 乳液、0.18 g 消泡剂置于四口烧瓶中, 在  $800\sim1000\text{ r/min}$  的机械搅拌下高速分散 30 min, 刮板涂膜, 观察涂膜缩孔情况。缩孔情况划分为 5~0 级, 数字越大, 缩孔现象越严重<sup>[19]</sup>。

### 1.4.3 消泡剂加入不同乳液时光泽度测试

按照 GB 1743-79—1989 的规定进行光泽度检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 RS-E OPO 制备条件筛选

在 RAFT-SSO、EO 和 PO 为原料制备 RS-EOPO 的反应中, 经过大量实验研究发现, 不同相对分子质量的 RAFT-SSO、不同 EO 与 PO 的质量比和不同 RAFT-SSO 与甲基封端的烯丙基聚醚的质量比都对 RS-EOPO 的性能有显著影响, 结果见表 1~3。

表 1 RAFT-SSO 的相对分子质量对聚醚改性有机硅消泡剂的影响

Table 1 Effect of relative molecular mass of RAFT-SSO on polyether modified organosilicon defoamer

	相对分子质量				
	1000	1500	2000	2500	3000
分散系数 (PDI)	1.189	1.152	1.121	1.163	1.217
消泡时间/s	55	51	42	38	36
抑泡时间/min	36	33	29	21	21
消泡性能/(g/mL)	0.847	0.862	0.930	0.961	1.029
抑泡性能/(g/mL)	0.863	0.878	0.946	0.978	1.041
相容性 <sup>①</sup>	1	2	2	3	4

①用 1.4.2 节中缩孔情况表达, 下同。

表 2 EO 与 PO 的质量比对聚醚改性有机硅消泡剂的影响

Table 2 Effect of mass ratio of EO to PO on polyether modified organosilicon defoamer

	$m(\text{EO}) : m(\text{PO})$				
	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5
PDI	1.266	1.214	1.138	1.169	1.124
消泡时间/s	67	56	52	42	44
抑泡时间/min	35	32	31	29	29
消泡性能/(g/mL)	0.807	0.839	0.865	0.930	0.913
抑泡性能/(g/mL)	0.825	0.853	0.880	0.946	0.922
相容性	1	1	2	2	3

由表 1 可知, 随着 RAFT-SSO 相对分子质量的增加保持 [ $m(\text{EO}) : m(\text{PO})=1 : 4$ 、 $m(\text{RAFT-SSO}) : m(\text{EO+PO})=1 : 1.15$  恒定], RS-EOPO 的消泡时间和抑泡时间逐渐减少, 消泡性能和抑泡性能逐渐增强, 但由于巯基硅油具有疏水性, 所以 RS-EOPO 与乳液的相容性逐渐变差。

由表 2 可知, 随着 PO 用量的逐渐增大 [保持 RAFT-SSO 相对分子质量 2000、 $m(\text{RAFT-SSO}) : m(\text{EO+PO})=1 : 1.15$  恒定], RS-EOPO 的消泡时间和抑泡时间大体上呈逐渐下降的趋势, 消泡性能和抑泡性能先增强后减弱, RS-EOPO 与乳液的相容性逐渐变差。这可能是因为 EO 具有亲水性, 而 PO 具有疏水性和渗透性, 渗透性有助于降低表面张力, 所以对消泡性能和抑泡性能有益, 但当 PO 用量过多时, 会使 PO 的疏水性占据主导, 从而影响 RS-EOPO

与乳液的相容性。

表 3 硅醚质量比对聚醚改性有机硅消泡剂的影响

Table 3 Effect of silicone ether mass ratio on polyether modified organic silicon defoamer

	$m(\text{RAFT-SSO}) : m(\text{EO+PO})$				
	1 : 0.85	1 : 1.00	1 : 1.15	1 : 1.30	1 : 1.45
PDI	1.170	1.156	1.186	1.135	1.136
消泡时间/s	35	37	42	58	65
抑泡时间/min	27	27	29	33	38
消泡性能/(g/mL)	0.928	0.943	0.930	0.836	0.815
抑泡性能/(g/mL)	0.942	0.959	0.946	0.851	0.833
相容性	4	3	2	2	2

由表 3 可知, 随着 RAFT-SSO 用量的降低 [保持 RAFT-SSO 相对分子质量 2000、 $m(\text{EO}) : m(\text{PO})=1 : 4$  恒定], RS-EOPO 的消泡时间和抑泡时间呈上升趋势, 消泡性能和抑泡性能先增强后减弱, RS-EOPO 与乳液的相容性逐渐变好。这可能是因为 EO 具有亲水性和起泡性, 而巯基硅油具有疏水性和消泡性, 随着甲基封端的烯丙基聚醚比例的增加, EO 在 RS-EOPO 中的占比加大, 使 RS-EOPO 更好地分散在水性乳液中, 从而表现出 RS-EOPO 消泡性能和抑泡性能增强的趋势; 当甲基封端的烯丙基聚醚占比过高时, EO 的起泡性会与巯基硅油的消泡性相抵消, 从而表现出 RS-EOPO 的消泡性能和抑泡性能减弱的趋势。

综合考虑后选用理论相对分子质量为 2000 的 RAFT-SSO、 $m(\text{EO}) : m(\text{PO})=1 : 4$ 、 $m(\text{RAFT-SSO}) : m(\text{醚}(\text{EO} \text{ 和 } \text{PO}))=1 : 1.15$  的条件下, 于 75 °C 油浴下反应 8 h 制备 RS-EOPO, 其中 EO 3.45 g。

### 2.2 结构表征

#### 2.2.1 <sup>1</sup>HNMR 分析

巯基硅油、RAFT-SSO 及 RS-EOPO 的 <sup>1</sup>HNMR 谱图见图 1~3。

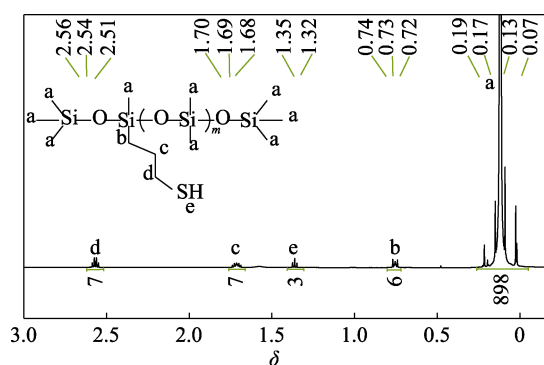


图 1 巯基硅油的 <sup>1</sup>HNMR 谱图

Fig. 1 <sup>1</sup>HNMR spectrum of thiol-silicone oil

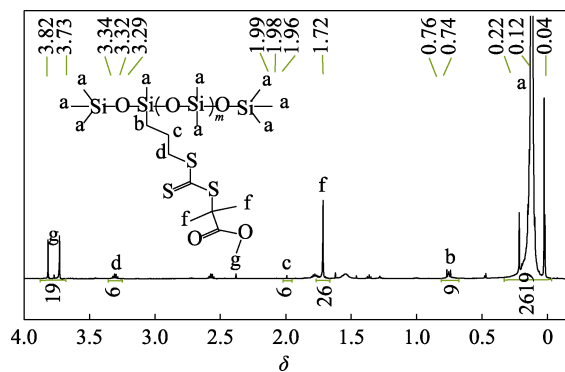


图2 RAFT-SSO的<sup>1</sup>H NMR谱图  
Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR spectra of RAFT-SSO

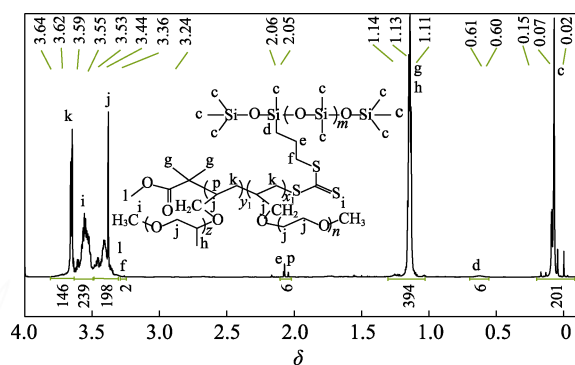


图3 RS-EOPO的<sup>1</sup>H NMR谱图  
Fig. 3 <sup>1</sup>H NMR spectrum of RS-EOPO

如图3所示,<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 3.64~3.59 (m, 146H), 3.59~3.53 (m, 239H), 3.53~3.36 (m, 198H), 3.24 (m, 2H), 2.06~2.05 (m, 6H), 1.14~1.11 (m, 394H), 0.61~0.60 (m, 6H), 0.15~0.02 (m, 201H)。

如图1所示,<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 2.56~2.51 (m, 7H), 1.70~1.68 (m, 7H), 1.35~1.32 (m, 3H), 0.74~0.72 (m, 6H), 0.19~0.07 (m, 898H)。

如图2所示,<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 3.82~3.73 (m, 19H), 3.34~3.29 (m, 6H), 1.99~1.96 (m, 6H), 1.72 (m, 26H), 0.76~0.74 (m, 9H), 0.22~0.04 (m, 2619H)。

### 2.2.2 FTIR 分析

巯基硅油、RAFT-SSO 和 RS-EOPO 的 FTIR 谱图如图4所示。

由图4可见, 巯基硅油在 691 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为 Si—O—Si 的伸缩振动; 1052 cm<sup>-1</sup> 附近为 Si—O—CH<sub>3</sub> 中 Si—O 的不对称伸缩振动吸收峰和 C=S 的特征吸收峰; 1258 cm<sup>-1</sup> 处为 Si—CH<sub>2</sub> 中 C—H 键的伸缩振动吸收峰; 799 cm<sup>-1</sup> 处为 Si—C 的伸缩振动峰; 2503 cm<sup>-1</sup> 附近为 S—H 键的特征吸收峰; 2963 cm<sup>-1</sup> 处为 —CH<sub>2</sub>— 结构和 —CH<sub>3</sub>— 结构中 C—H 键的伸缩振动吸收峰。RAFT-SSO 在 1741 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为酯结构中 C=O 的特征峰; 1453 cm<sup>-1</sup> 处为 O—C=O

键的对称伸缩振动吸收峰; 2503 cm<sup>-1</sup> 附近并未出现吸收峰, 说明产物中基本没有 S—H, 反应较为完全。RS-EOPO 在 2858~2963 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰相较于反应前明显变宽, 这种现象是由于甲基封端的烯丙基聚醚中含有大量亚甲基; 1630~1680 cm<sup>-1</sup> 附近并未出现吸收峰, 说明产物中基本无 C=C 键, 甲基封端的烯丙基聚醚反应较为完全。

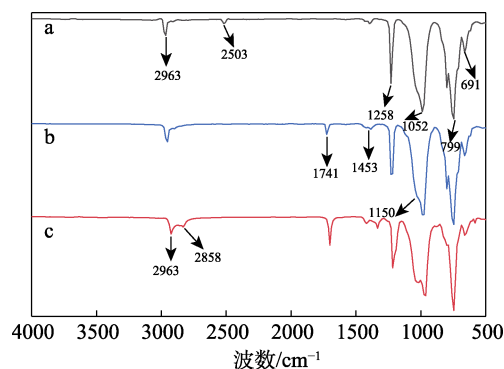


图4 巯基硅油 (a)、RAFT-SSO (b) 和 RS-EOPO (c) 的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of sulfhydryl silicone oil (a), RAFT-SSO (b) and RS-EOPO (c)

<sup>1</sup>H NMR 和 FTIR 结果表明, 巯基硅油、RAFT-SSO 和 RS-EOPO 被成功合成。

### 2.2.3 RAFT-SSO 的活性测定

用 GPC 测试了 RAFT-SSO 的相对分子质量分布及 RAFT 聚合的活性特征。对 RS-EOPO 的制备反应每隔 1 h 取样进行 GPC 测试, 得到不同反应时间下的 RS-EOPO 的 GPC 谱图, 结果见图5。

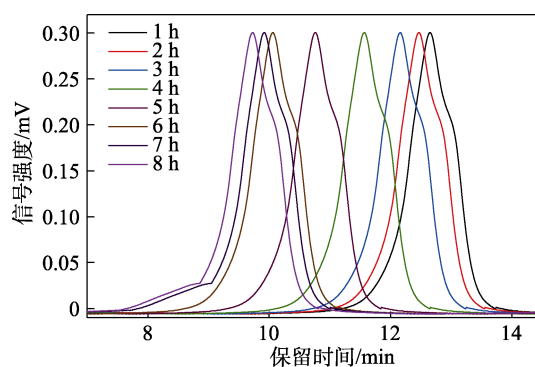


图5 不同反应时间下的 RS-EOPO 的 GPC 谱图  
Fig. 5 GPC chromatogram of RS-EOPO at different reaction times

由图5可知, 随着反应时间的增加, RS-EOPO 的相对分子质量增加速度先由慢到快, 再由快到慢; RS-EOPO 的重均相对分子质量 ( $M_w$ )、数均相对分子质量 ( $M_n$ ) 和 PDI 的数据见表4。

表 4 RAFT 聚合对 RAFT-SSO 不同反应时间的影响  
Table 4 Effect of RAFT polymerization on different reaction time of RAFT-SSO

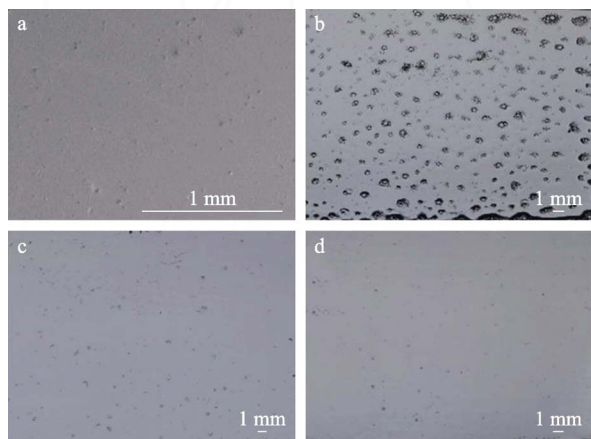
	反应时间/h							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$M_w$	2140	2239	2397	2659	3094	3487	3625	3779
$M_n$	1847	2011	2121	2399	3644	3951	3135	3337
PDI	1.16	1.11	1.13	1.11	1.17	1.18	1.16	1.09

由表 4 可知, RS-EOPO 的 PDI 在小范围内波动 (1.09~1.18), 表明这种 RAFT 聚合具有活性。由图 5 可以发现, 反应 7 和 8 h 时, 有宽的相对分子质量分布的聚合物形成, 这可能是因为在 RAFT 聚合结束时, EO 和 PO 在 RAFT 嵌段共聚物外围生长, 导致 EO 与 EO 颗粒或 PO 与 PO 颗粒或 EO 与 PO 颗粒之间发生一些聚集<sup>[20]</sup>。然而, 这些颗粒在外围形成的聚合比较少, 不会影响到 RS-EOPO 的合成与应用。

### 2.3 RS-E OPO 的应用性能

#### 2.3.1 RS-EOPO 与 BYK028 在 6402 乳液中的相容性对比

对未机械搅拌的 6402 乳液、机械搅拌的 6402 乳液、分别添加 BYK028 和 RS-EOPO 的 6402 乳液在机械搅拌下高速分散, 进行刮板涂膜, 观察膜表面的缩孔情况, 并对膜进行 SEM 测试, 结果见图 6。



a—未机械搅拌的 6402 乳液; b—机械搅拌的 6402 乳液; b—添加 BYK028 机械搅拌的 6402 乳液; c—添加 RS-EOPO 机械搅拌的 6402 乳液

图 6 不同膜的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of different films

由图 6 可知, RS-EOPO 和 BYK028 对 6402 乳液的起泡都有较强的抑制作用; 在同等面积内添加 RS-EOPO 的 6402 乳液比添加 BYK028 的 6402 乳液缩孔数量更少, 说明在 6402 乳液中, RS-EOPO 比 BYK028 具有更好的相容性。

#### 2.3.2 RS-EOPO 与进口消泡剂性能对比

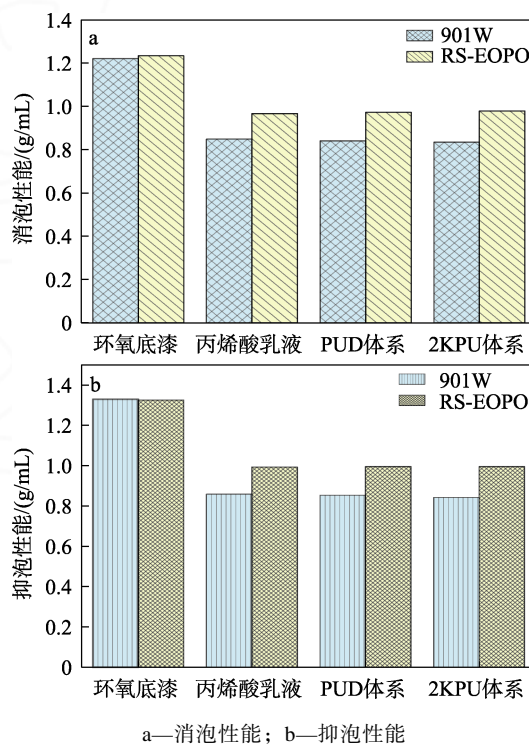
将进口消泡剂 901W 和 RS-EOPO 按照一定的配方 (22.9% 去离子水, 7.0% 润湿分散剂, 0.1% 消泡剂, 70.0% 钛白粉, 以上均为质量分数) 制成无树脂白色浆, 将无树脂白色浆加到不同的基础漆里, 测试基础漆的比重并在黑色卡纸上刮板涂膜, 观察不同消泡剂在不同乳液中的相容性、有无缩孔及对基础漆光泽度的影响, 结果见表 5 和图 7、8。

表 5 进口消泡剂 901W 和 RS-EOPO 在不同乳液中的相容性

Table 5 Compatibility of imported defoamer 901W and RS-EOPO in different emulsions

	901W	RS-EOPO
环氧底漆 <sup>①</sup>	0	0
丙烯酸乳液 <sup>①</sup>	0	0
PUD 体系 <sup>②</sup>	0	0
2KPU 体系 <sup>②</sup>	0	0

①水性树脂体系; ②水性聚氨酯 (PU) 体系。



a—消泡性能; b—抑泡性能

图 7 进口消泡剂 901W 和 RS-EOPO 在不同乳液中的消泡、抑泡性能

Fig. 7 Defoaming and foam inhibition performance of imported defoamer 901W and RS-EOPO in different emulsions

由表 5 可知, RS-EOPO 和 901W 在不同的基础漆里均具有良好的相容性。由图 7 可知, 应用在环氧底漆中时, RS-EOPO 与进口消泡剂 901W 在消泡性能和抑泡性能上相近; 应用在丙烯酸乳液和水性聚氨酯 (PU) 体系中时, RS-EOPO 的消泡性能和

抑泡性能明显优于进口消泡剂 901W。由图 8 可知, RS-EOPO 对不同乳液光泽的影响与进口消泡剂 901W 相当。因此, RS-EOPO 是一种应用性能良好的消泡剂产品。

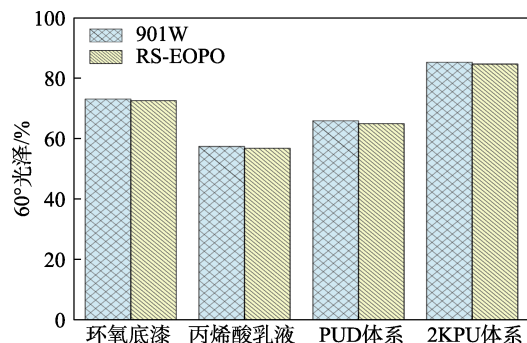


图 8 进口消泡剂 901W 和 RS-EOPO 对不同乳液的 60° 光泽影响

Fig. 8 Influence of imported defoamer 901W and RS-EOPO on 60° gloss of different emulsions

### 3 结论

(1) 成功合成了巯基硅油, 并用其制备 RAFT-SSO, RAFT-SSO 与 EO 和 PO 通过 RAFT 聚合反应成功制备了 RS-EOPO, 在 RAFT-SSO 相对分子质量为 2000、 $m(\text{EO}) : m(\text{PO}) = 1 : 4$ 、 $m(\text{RAFT-SSO}) : m[\text{醚}(\text{EO} \text{ 和 } \text{PO})] = 1 : 1.15$ 、反应温度 75 °C、反应时间 8 h、引发剂用量为 EO 和 PO 总质量的 2%、EO 3.45 g 的条件下, 收率可达 91.8%。

(2) 将 RS-EOPO 与 BYK028 和进口消泡剂 901W 进行对比评价发现, 合成的 RS-EOPO 具有良好的消泡性能和抑泡性能, 与不同乳液有较强的相容性, 在环氧底漆中, RS-EOPO 的消泡性能和抑泡性能与进口消泡剂 901W 相当; 在丙烯酸乳液和水性聚氨酯体系中, RS-EOPO 的消泡性能和抑泡性能优于进口消泡剂 901W。

(3) RS-EOPO 的成功合成为聚醚改性有机硅消泡剂的制备方法提供了一种新思路, 并且此方法也有很好的工业化应用前景。

### 参考文献:

- [1] TANG L X (唐季兴). Technical progress of mineral oil based defoamers[J]. Henan Chemical Industry (河南化工), 2022, 39(10): 5-8.
- [2] DONG Y (董勇), WU J X (伍锦秀), XU M (徐媚), et al. Development and application progress of defoamers for pulp and paper industry[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(5): 898-906, 927.
- [3] CAI M (蔡苗), CHEN H P (陈海平), XU H L (徐海露), et al. Preparation of organosilicon defoamers[J]. Silicone Material (有机硅材料), 2018, 32(2): 124-127.
- [4] LIN H (林慧), LIU D (刘达), HUANG B S (黄本胜), et al. Summary of research on foam drainage in siphon wells of Binhai Power Plant[J]. China Water Transport [中国水运(下半月)], 2023, 23(2): 64-66.
- [5] WANG K J (王魁江), YANG L (杨磊), LIU X X (刘潇潇), et al. Preparation and performance study of silicone defoamer for polyacrylate lotion[J]. Silicone Materials (有机硅材料), 2023, 37(1): 61-67.
- [6] HUANG X P (黄新平), ZHAO Y J (赵跃佳). A type of organic silicon solid defoamer for oil well cement[J]. Chemical Management (化工管理), 2022, 647(32): 144-146.
- [7] HU T (胡廷), ZHANG G X (张国欣), LU Y (陆原), et al. Synthesis of organosilicon defoamers and evaluation of residual oil defoaming performance[J]. Fine Petrochemical (精细石油化工), 2022, 39(5): 28-30.
- [8] WANG Y L (王艳丽), BAI S M (白世明), LI N (李娜), et al. Research progress of defoamers in industrial production[J]. Chemical Management (化工管理), 2021, 587(8): 81-82.
- [9] JIANG X Q (蒋晓青), CHEN Y K (陈永康), JI Y X (季永新). Synthesis and performance study of lotion polyether modified silicone defoamer[J]. Paint & Coatings Industry (涂料工业), 2017, 47(8): 33-37, 44.
- [10] LI F Q (黎方潜), TANG H (唐昊), ZHUANG K (庄柯), et al. Preparation and performance evaluation of polyether modified organosilicon defoamer[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2017, 46(9): 1695-1699.
- [11] HE Y (何银), WANG T Q (王天琦), MENG T T (孟婷婷), et al. Synthesis of polyether modified silicone defoamer and its application in lotion[J]. Paint & Coatings Industry (涂料工业), 2016, 46(9): 58-64.
- [12] WANG M (王敏), GUO R (郭睿), ZHANG K F (张凯峰), et al. Synthesis and application of organosilicon defoamers[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2017, 34(3): 274-278, 306.
- [13] PERRIER S. 50th anniversary perspective: RAFT polymerization—An user guide[J]. Macromolecules, 2017, 50: 7433-7447.
- [14] ZETTERLUND P B, THICKETT S C, PERRIER S, et al. Controlled/living radical polymerization in dispersed systems: An update[J]. Chemical Reviews, 2015, 115: 9745-9800.
- [15] XU J, JUNG K, ATME A, et al. A robust and versatile photoinduced living polymerization of conjugated and unconjugated monomers and its oxygen tolerance[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136: 5508-5519.
- [16] MOAD G, RIZZARDO E. A 20th anniversary perspective on the life of RAFT (RAFT coming of age)[J]. Polymer International, 2020, 69: 658-661.
- [17] HE Y Z, WANG Z G, LIU P, et al. Facile topological transformation of ABA triblock copolymers into multisite, single-chain-folding and branched multiblock copolymers via sequential click coupling and anthracene chemistry[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12: 725-735.
- [18] ZHANG H (张浩), PI L (皮力), WANG Y (王元). Preparation of organosilicon defoamer from chlorosilane hydrolyzed slag[J]. Silicone Material (有机硅材料), 2022, 36(4): 43-45.
- [19] MAO X Q (毛霄庆), WENG Y H (翁义湖), LI B (李滨), et al. Synthesis and application of branched fluorine defoamers[J]. Materials Research and Application (材料研究与应用), 2023, 17(1): 61-66.
- [20] ZENG R, CHEN Y, ZHANG L, et al. R-RAFT or Z-RAFT well-defined star block copolymer nano-objects prepared by raft-mediated polymerization-induced self-assembly[J]. Macromolecules, 2020, 53: 1557-1566.