

表面活性剂

# 丁炔二醇醚改性有机硅表面活性剂的制备及构效关系

查达航<sup>1,2</sup>, 董勇<sup>1,2</sup>, 谈继淮<sup>1</sup>, 李仁爱<sup>1</sup>, 肖惠宁<sup>3</sup>, 刘祝兰<sup>1,2,4\*</sup>

(1. 南京林业大学 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏 南京 210037; 2. 南京林业大学 林产化学与材料国际创新高地, 江苏 南京 210037; 3. 加拿大新布伦瑞克大学 化学工程系, 弗雷德里克顿 新布伦瑞克 E3B5A3; 4. 华泰集团有限公司, 山东 东营 257000)

**摘要:** 以八甲基环四硅氧烷和四甲基环四硅氧烷为单体、六甲基二硅氧烷为封端剂, 在酸性条件下经缩聚反应制得了不同硅氧烷链长 (简称链长,  $m+n$ ) 和硅氧烷链节与含氢硅氧烷链节比 (简称链节比,  $m/n$ ) 的含氢聚硅氧烷 (LPMHS); 接着, LPMHS 与丁炔二醇二乙氧基醚 (BEO) 进行氢化硅烷化反应, 制得了一系列丁炔二醇醚改性有机硅表面活性剂 (PSi-EO)。采用 FTIR 和 <sup>1</sup>HNMR 对 PSi-EO 进行了表征, 测试了其性能, 探究了其结构与性能之间的构效关系。结果表明, 当  $m/n=4$  时, 随着  $m+n$  的增加 (5~30), PSi-EO 消泡能力持续降低, 抑泡能力呈先升高后降低的趋势, 当  $m+n=20$  时抑泡时间为 16.53 min, 而其水溶液的临界胶束浓度不断减小、最低表面张力不断提高, PSi-EO 水溶液的最低表面张力由链长决定; 当  $m+n=20$  时, 随着  $m/n$  的减小 (18/2~14/6), PSi-EO 的消泡能力增加, 而抑泡能力降低,  $m/n=17/3$  时的 PSi-EO 具有较优的消/抑泡能力 (消泡时间 71.28 s; 抑泡时间 19.34 min); 随着  $m+n$  的增加和  $m/n$  的降低, PSi-EO 分子链延长且亲水基接枝量增加, 其接触角也随之增大, 润湿能力降低; PSi-EO 在水溶液中均能形成球形胶束, 较小的聚集体可自组装形成大而复杂的聚集体, 平均粒径为 100~300 nm, 其聚集体形态与其链长和链节比无关; PSi-EO 分子更倾向吸附于气液界面, 可快速降低分子附近泡膜的表面张力, 从而促使气泡破灭。

**关键词:** 有机硅; 丁炔二醇醚; 氢化硅烷化; 消泡剂; 表面活性剂

中图分类号: TQ423 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 10-2206-10

## Preparation and structure-activity relationship of butynediol ether modified organosilicon surfactants

ZHA Dahang<sup>1,2</sup>, DONG Yong<sup>1,2</sup>, TAN Jihuai<sup>1</sup>, LI Ren'ai<sup>1</sup>, XIAO Huining<sup>3</sup>, LIU Zhulan<sup>1,2,4\*</sup>

(1. Jiangsu Co-innovation Center for Efficient Processing and Utilization of Forest Products, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. International Innovation Center for Forest Chemicals and Materials, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 3. Chemical Engineering Department, New Brunswick University, New Brunswick E3B5A3, Fredericton, Canada; 4. Huatai Group Co., Ltd., Dongying 257000, Shandong, China)

**Abstract:** A series of hydrogen-containing polysiloxanes (LPMHS) with different siloxane chain lengths (short for chain length,  $m+n$ ) and ratios of siloxane links to hydrogen-containing siloxane links (short for chain link ratio,  $m/n$ ) were prepared by polycondensation under acidic condition using octamethylcyclotetrasiloxane and tetramethylcyclotetrasiloxane as monomers, and hexamethyldisiloxane as terminating agent. Subsequently, a series of butynediol ether (BEO) modified organosilicone surfactants (PSi-EO) were prepared from hydrogensilanization of LPMHS, characterized by FTIR and <sup>1</sup>HNMR, analyzed for their properties, and evaluated for the structure-activity relationship. The results showed that when  $m/n=4$ , with the increase of  $m+n$  (5~30), PSi-EO exhibited a decrease in the antifoaming ability and the critical micelle concentration of its aqueous solution, a trend of increase first and then decrease in the foam-suppressing ability with the highest value reached when  $m+n=20$  (foam-suppressing time 16.53 min), and an increase in

收稿日期: 2023-10-20; 定用日期: 2023-11-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230881

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31670591, 31600473); 江苏省自然科学基金项目 (BK20160928); 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (PAPD); 中国博士后基金项目 (2022M711229)

作者简介: 查达航 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: chadh96@163.com。联系人: 刘祝兰 (1987—), 女, 高级实验师, E-mail: liuzhulan6202@sina.com。

the minimum surface tension with the lowest surface tension determined by chain length. When  $m+n=20$ , with the decrease of  $m/n$  (18/2~14/6), PSi-EO displayed an increment in the antifoaming ability and reduction in the foam-suppressing ability, while the PSi-EO with  $m/n=17/3$  showed an excellent antifoaming and foam-suppressing ability (antifoaming time 71.28 s, foam-suppressing time 19.34 min). With the increase of  $m+n$  and the decrease of  $m/n$ , the molecular chain of PSi-EO was extended and the amount of hydrophilic group grafting was increased, and its contact angle was also increased, and the wetting ability was reduced. The PSi-EO could form spherical micelles in aqueous solution, and the smaller aggregates could be self-assemble to form large and complex aggregates with an average particle size of 100~300 nm, and its aggregate morphology was independent of its chain length and chain link ratio. The PSi-EO molecules were more inclined to adsorb at the gas-liquid interface, and thus the surface tension of the bubble film in the vicinity of the molecules was rapidly reduced, which lead to the bubble bursting.

**Key words:** organosilicon; butynediol ether; hydrogensilanization; antifoaming agent; surfactants

制浆造纸行业中大量的泡沫会影响生产能力和产品的质量<sup>[1-2]</sup>, 可以通过使用消泡剂消泡的方法解决此类问题。常用的消泡剂有高碳醇类消泡剂、聚醚类消泡剂和有机硅类消泡剂。高碳醇类消泡剂具有强疏水性和弱亲水性, 能够吸附在纤维表面的细小泡沫上, 实现消泡效果<sup>[3]</sup>。但高碳醇类消泡剂对温度敏感, 其性能极易受到温度变化的影响<sup>[4]</sup>; 聚醚类消泡剂是一种水溶性非离子型表面活性剂, 能有效降低起泡体系的表面张力<sup>[5-6]</sup>。但它的破泡速率较低, 而且需在温度高于浊点时使用<sup>[7]</sup>, 添加大量消泡剂才能处理严重的泡沫问题, 这可能会影响纸张的施胶效果。

与高碳醇类和聚醚类消泡剂相比, 有机硅类消泡剂是目前消泡剂领域的研究开发重点<sup>[4,6]</sup>。有机硅类消泡剂的主要成分是有机硅, 其含有的疏水性聚硅氧烷链和亲水性端基表现出与传统烃类表面活性剂明显不同的特性, 结构中的疏水基团 Si—Si 键和 Si—O 键的键能大于传统碳链表面活性剂 C—C 键和 C—O 键的键能<sup>[8]</sup>, 带来优异的表面活性与较低的临界胶束浓度 (CMC)<sup>[9]</sup>。此外, 有机硅具有较大的相对分子质量 (简称分子量) 和多支的结构特性, 这使其同时具备良好的低温性能、配伍性能和环境相容性<sup>[10]</sup>, 但有机硅类消泡剂的消泡效果会受到其他成分的影响, 引发润湿铺展性下降, 在高表面张力体系中应用受到限制的问题。近几十年, 国内外学者在含氢硅油聚醚改性<sup>[11-16]</sup>、氟代烷基改性<sup>[17-18]</sup>、氨基聚醚改性<sup>[19]</sup>、氟烷基与聚醚共改性<sup>[20-22]</sup>等方面做了很多努力, 其中聚醚改性的有机硅类消泡剂, 既保持了原有优点, 又增加了与聚醚类消泡剂相似的强抑泡性能, 适用于类似制浆造纸环境的强碱发泡体系<sup>[23-28]</sup>, 但在高温下会发生断链反应, 减弱其消泡能力; 氨基聚醚改性有机硅消泡剂在一些体系中存在分散性较差的问题, 难以均匀分散于液体中, 从而影响消泡效果; 氟代烷基改性有机硅消泡剂中

含有氟元素, 具有一定的环境污染风险。考虑到硅氧烷两亲体在水溶液中的溶解度较差的问题, 可以在其中引入亲水基团以提高硅烷体系相容性并增强其消泡能力。

丁炔二醇二乙氧基醚 (BEO) 含有炔基和两个醇羟基, 具有低泡和润湿的优点, 常在涂料工业中用作润湿剂和流平剂<sup>[29-31]</sup>。其特殊的分子结构可与含氢聚硅氧烷发生氢化硅烷化反应, 制备有机硅表面活性剂, 产物可能兼具有有机硅表面活性剂和炔二醇表面活性剂的优点, 甚至可能会具有协同效应, 具有更优的消泡性甚至润湿性等多种性能。

本文拟自制不同链长 ( $m+n$ ) 和硅氧烷链节与含氢硅氧烷链节比 ( $m/n$ ) 的含氢聚硅氧烷 (LPMHS), 然后通过和 BEO 在 Speier 催化剂作用下进行氢化硅烷化反应, 制备了一系列具有不同链长和链节比的丁炔二醇醚改性有机硅 (PSi-EO), 测试其消/抑泡性能、表面活性和润湿铺展性等, 结合 PSi-EO 分子链的链长、链节比及化学连接结构等特性, 探究 PSi-EO 结构与性能之间的构效关系。进而指导生产合成兼具优异的消/抑泡性能和良好的润湿铺展性能的丁炔二醇醚改性有机硅表面活性剂。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

六甲基二硅氧烷 (MM)、八甲基环四硅氧烷 ( $D_4$ ), 工业级, 深圳市吉鹏硅氟材料有限公司; 四甲基环四硅氧烷 ( $D_4^H$ ), 工业级, 武汉拉那白医药化工有限公司; 丁炔二醇二乙氧基醚 (BEO), 分析纯, 广东名图化工有限公司; 浓硫酸 (质量分数 98%), 分析纯, 南京化学试剂股份有限公司; 氢氧化钙、无水硫酸镁、异丙醇、六水合氯铂酸、二氯甲烷、乙酸、氟代氯仿, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 液溴, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 碘化钾, 分析纯, 国药集团化学试

剂有限公司；四氢呋喃（THF，HPLC 级），上海阿拉丁生化科技有限公司；PARAFILM 膜、聚四氟乙烯，深圳益优源塑胶有限公司；阔叶木硫酸盐法蒸煮黑液（固含量为 15.67%），自制<sup>[32]</sup>。

Avance 600 MHz 型核磁共振波谱仪（NMR）、Vertex 80 型傅里叶变换红外光谱仪（FTIR），德国 Bruker 公司；JEM-1400 型透射电子显微镜（TEM），日本 JEOL 公司；Zetasizer Nano ZS 型纳米粒度及电位分析仪，英国 Malvern 仪器有限公司；SX09-I 型便携式消泡剂性能测试仪，南京四新科技应用研究所；GPC LC-20A 型凝胶渗透色谱-高效液相色谱仪，日本 Shimadzu 公司；T200-Auto3 Plus 型动态光学接触角测试仪，瑞典 Biolin Scientific 公司。

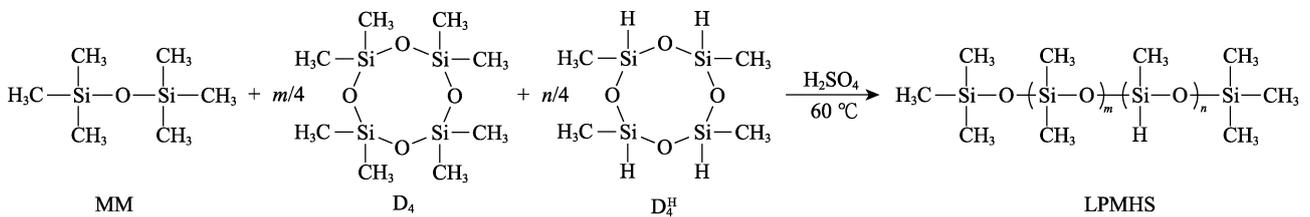


表 1 不同链长 LPMHS 的反应原料配比

Table 1 Reaction raw materia ratio of LPMHS with different chain lengths

样品	$m+n/mol$	$m/n$	MM/mol	$D_4/mol$	$D_4^H/mol$
L4-1	5	4	4	4	1
L8-2	10	4	2	4	1
L12-3	15	4	4	12	3
L16-4	20	4	1	4	1
L20-5	25	4	4	20	5
L24-6	30	4	2	12	3

## 1.2 方法

### 1.2.1 含氢聚硅氧烷的合成

制备不同链长和链节比的含氢聚硅氧烷，以 L4-1 的制备为例：将 4 mol MM、4 mol  $D_4$ 、1 mol  $D_4^H$  和催化剂浓硫酸（占单体总质量的 2%）加入配有温度计、搅拌器和回流冷凝器的四口烧瓶中，搅拌并加热至 60 °C 后保温 6 h。反应结束后，冷却至室温，加入过量氢氧化钙以中和催化剂，过滤弃掉固体，得到的滤液加入过量无水硫酸镁干燥，再过滤，并蒸发滤液除去低沸物，得到无色透明液体即为预期链长 ( $m+n$ ) 及链节比 ( $m/n$ ) 的含氢聚硅氧烷 LPMHS（标记为  $Lm-n$ ）。不同目标 LPMHS 反应原料配比见表 1 和表 2，反应路线如下所示。

表 2 不同链节比 LPMHS 的反应原料配比

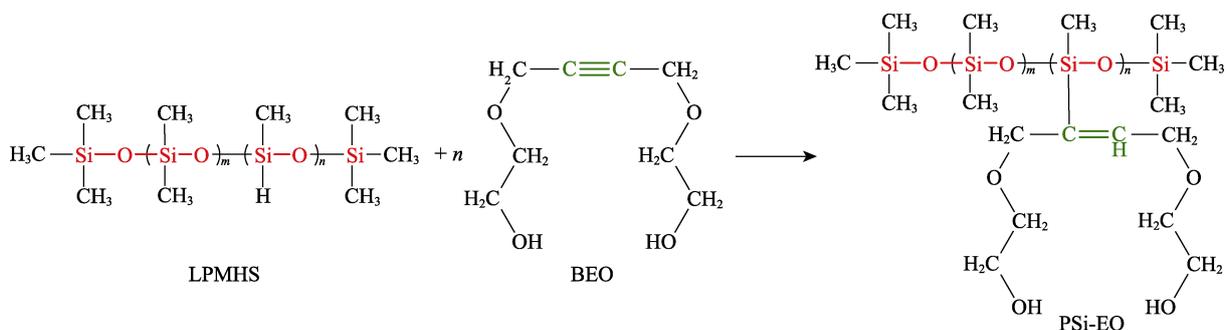
Table 2 Reaction raw material ratio of LPMHS with different chain link ratios

样品	$m+n/mol$	$m/n$	MM/mol	$D_4/mol$	$D_4^H/mol$
L19-1	20	19	4	19	1
L18-2	20	18/2	2	9	1
L17-3	20	17/3	4	17	3
L16-4	20	16/4	1	4	1
L15-5	20	15/5	4	15	5
L14-6	20	14/6	2	7	3

### 1.2.2 丁炔二醇醚改性有机硅的合成

以 LPMHS 与 BEO 经氢化硅烷化反应生成不同链长和 BEO 接枝量的丁炔二醇醚改性有机硅 ( $Pm-n$ )。首先将不同链长与链节比的 LPMHS、BEO（其加入量与 LPMHS 中 Si—H 等物质的量比，即  $n$  mol）、异丙醇（其加入量为 LPMHS 与 BEO 质量之和）和 Speier

催化剂〔质量分数 2% 的氯铂酸-异丙醇溶液，加入量为 110 mg/kg（以 LPMHS、BEO 和异丙醇质量为基准）〕加入反应釜中，然后在  $N_2$  保护下搅拌，30 min 内升温至 90 °C，反应 6 h。反应结束后，于 45 °C 减压蒸馏除去溶剂，再于 40 °C 真空干燥 36 h 即得丁炔二醇醚改性有机硅 PSi-EO，反应路线如下所示。



## 1.3 表征方法

### 1.3.1 LPMHS 中 Si—H 质量分数的测定

采用化学滴定法<sup>[33]</sup>测定 LPMHS 中 Si—H 质量

分数。酸性条件下，LPMHS 中的 Si—H 可与液溴反应生成溴化氢，过量的溴与碘化钾反应生成碘，以硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘即可计算 Si—H

质量分数。

### 1.3.2 消/抑泡性能测定

量取 500 mL 阔叶木硫酸盐法蒸煮黑液, 先使用 200 mL 黑液润洗鼓泡仪, 然后将剩余的 300 mL 黑液倒入清洁的鼓泡仪量筒中, 加热黑液至 40 °C 并保温, 以 6 L/min 的流速将黑液鼓泡至泡沫体积 350 mL, 此时将事先准备的 40 mg 的 P-Si-EO 快速加入到鼓泡仪中, 同时用秒表计时至泡沫体积降为 50 mL, 此时间为消泡时间 ( $t_1$ ); 泡沫体积降低至 0 mL 时重新鼓泡, 记录泡沫体积上升至 350 mL 的时间为抑泡时间 ( $t_2$ )。消泡时间越短代表消泡能力越强, 抑泡时间越长代表抑泡能力越强。

### 1.3.3 相对分子质量测定

将样品溶于 THF 配成质量浓度为 1 g/L 溶液, 使用有机排阻色谱柱 (KF-804, 300 mm × 8 mm, 内径 7  $\mu$ m) 通过凝胶渗透色谱-高效液相色谱仪进行相对分子质量测定。检测柱温为 40 °C, 标样为聚苯乙烯标准品。

### 1.3.4 表面活性测定

室温下, 使用动态光学接触角测试仪通过固着液滴法测量 P-Si-EO 在 PARAFILM 膜或聚四氟乙烯膜上的润湿铺展情况。通过悬滴法测量不同质量浓度梯度的样品溶液的表面张力, 样品溶液测试前需平衡 4 h, 测试时环境温度为 25 °C。

### 1.3.5 动态光散射 (DLS) 测试

配制质量分数 1% 的 P-Si-EO 水溶液, 经 0.8  $\mu$ m 微孔滤膜过滤后使用纳米粒度及电位分析仪进行测试。

### 1.3.6 TEM 表征

将质量分数为 1% 的样品水溶液滴加至超薄碳支持膜上, 用滤纸吸干表面后自然风干, 使用质量分数 2% 的磷钨酸水溶液对样品进行复染, 在白炽灯下烘干后使用 TEM 进行表征, 工作电压 100 kV。

### 1.3.7 FTIR 表征

采用全反射模式 (ATR-FTIR) 表征 LPMHS、BEO 和 P-Si-EO 的红外结构。波数范围 4000~500  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次, 分辨率 2  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.3.8 $^1\text{H}$ NMR 表征

将 30~50 mg 样品溶于 0.5 mL 氘代氯仿后的澄清溶液加入到洗净并干燥过的核磁管中, 在常温 600 MHz 下进行  $^1\text{H}$ NMR 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物结构表征

图 1 为 LPMHS (L8-2)、BEO 和 P-Si-EO (P8-2) 的 FTIR 谱图。

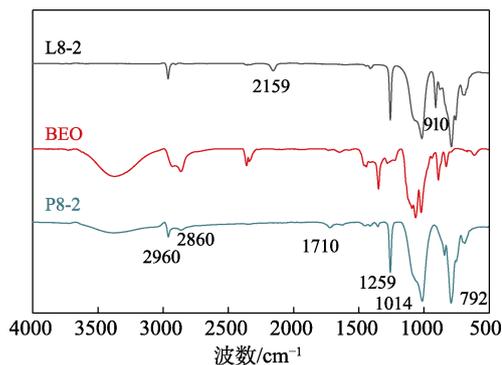


图 1 LPMHS、BEO 和 P-Si-EO 的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of LPMHS, BEO and P-Si-EO

由图 1 可知, LPMHS 和 P-Si-EO 关键官能团的特征峰均在谱图中出现。在 LPMHS 的 FTIR 谱图中, Si—H 键的伸缩振动吸收峰和变形振动吸收峰分别位于 2159 和 910  $\text{cm}^{-1}$  处; —CH<sub>3</sub> 和 —CH<sub>2</sub> 的伸缩振动吸收峰位于 2960  $\text{cm}^{-1}$  处; —CH<sub>3</sub> 的弯曲振动吸收峰位于 1259  $\text{cm}^{-1}$  处; Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰位于 1014  $\text{cm}^{-1}$  处; Si—C 的伸缩振动吸收峰位于 792  $\text{cm}^{-1}$  处。在 P-Si-EO 的 FTIR 谱图中, —CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>、Si—O—Si 和 Si—C 的特征峰均于相应位置出现, 并且 2159 和 910  $\text{cm}^{-1}$  处对应于 Si—H 键的伸缩振动吸收峰和变形振动吸收峰已消失不见, 在 1710  $\text{cm}^{-1}$  处出现对应于 C=CH 的伸缩振动吸收峰, 证实化合物的成功合成。

图 2 为 LPMHS、BEO 和 P-Si-EO 的  $^1\text{H}$ NMR 谱图。

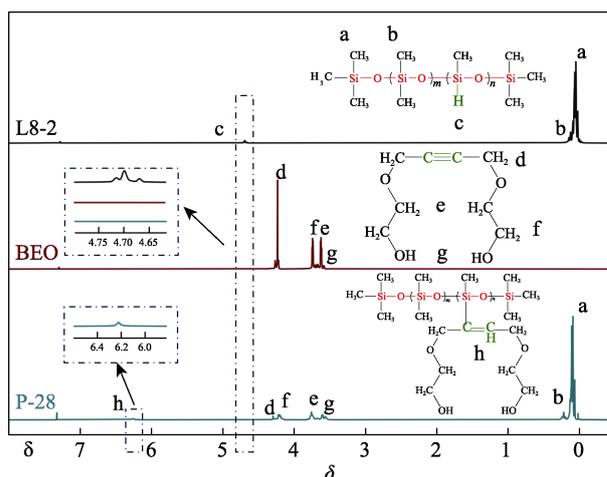


图 2 LPMHS、BEO 和 P-Si-EO 的  $^1\text{H}$ NMR 谱图  
Fig. 2  $^1\text{H}$ NMR spectra of LPMHS, BEO and P-Si-EO

由图 2 可知, LPMHS、BEO 和 P-Si-EO 不同质子峰均在谱图中出现。在 LPMHS 的  $^1\text{H}$ NMR 谱图中,  $\delta$  4.71 处为 Si—H 质子峰,  $\delta$  0.10 处为 Si—CH<sub>3</sub> 质子峰; 在 BEO 的  $^1\text{H}$ NMR 谱图中,  $\delta$  4.24 处为炔键和醚键间的 —CH<sub>2</sub>— 质子峰,  $\delta$  3.75 处为亚甲基和羟基

间的—CH<sub>2</sub>—质子峰, δ 3.63 处为醚键和亚甲基间的—CH<sub>2</sub>—质子峰, δ 3.59 处为—OH 质子峰;在 PSi-EO 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图中, δ 4.71 处的 Si—H 质子峰消失, δ 6.22 处出现 C=CH—质子峰, 其余质子峰均于相应位置出现, 证实目标化合物合成成功。

### 2.2 链长对 PSi-EO 消/抑泡性能的影响

表 3 为不同链长 LPMHS 的基本物性数据。

表 3 不同链长 LPMHS 的 Si—H 质量分数、相对分子质量和黏度

Table 3 Si—H mass fraction, relative molecular mass and viscosity of LPMHS with different chain lengths

样品	Si—H 质量分数/%		理论相对分子质量	实测相对分子质量	黏度/(mPa·s)
	理论值	实测值			
L4-1	0.193	0.188	518	553	3
L8-2	0.229	0.228	874	914	6
L12-3	0.244	0.242	1230	1272	10
L16-4	0.252	0.250	1586	1633	14
L20-5	0.257	0.253	1942	1989	19
L24-6	0.261	0.259	2298	2325	24

由表 3 可知, 反应得到的 LPMHS 实际相对分子质量和 Si—H 质量分数与预期值相近, 且随着链长增加, 分子链柔性加大、缠节点增多, 分子链运动过程中重心移动减缓, 链解脱和滑移困难, 流动阻力增大, 从而导致其黏度增加。

表 4 为不同链长 PSi-EO 的基本物性数据。

表 4 不同链长 PSi-EO 的相对分子质量、HLB 值和黏度  
Table 4 Relative molecular mass, HLB value and viscosity of PSi-EO with different chain lengths

样品	理论相对分子质量	实测相对分子质量	HLB 值	黏度/(mPa·s)
P4-1	692	765	2.5	41
P8-2	1222	1287	2.9	61
P12-3	1752	1828	3.0	82
P16-4	2282	2354	3.1	103
P20-5	2812	2876	3.1	125
P24-6	3342	3415	3.1	148

注: HLB 值根据 Griffin 公式计算[HLB=E/5, 其中, E 为表面活性剂的亲水部分, 即乙氧基(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)的质量分数], 下同。

由表 4 可知, PSi-EO 实际相对分子质量与目标相对分子质量基本一致, 证实了系列 PSi-EO 的成功制备, 且随着链长的增加, PSi-EO 相对分子质量与黏度随之提高。但由于该系列 PSi-EO 的链节比 (m/n=4) 固定一致, 使得其结构中疏水基团和亲水基团比例基本保持不变, 因此, 其 HLB 值变化并不明显, 由此可知, 在保持硅氧烷链段中亲、疏水链节比的条件下, 增加硅氧烷链长可提高产品黏度。

图 3 为链节比为 4, 不同链长 PSi-EO 的消/抑泡能力测试结果。

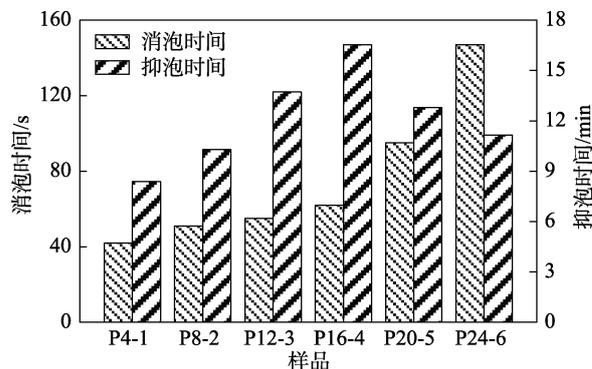


图 3 不同链长 PSi-EO 的消/抑泡能力

Fig. 3 Antifoam and foam-suppressing ability of PSi-EO with different chain lengths

由图 3 可知, 当 m/n=4 时, 在链长为 5~30 的范围内, 随着 PSi-EO 链长的增加, 其消泡能力降低, 抑泡能力在一定范围内有所提高, 但之后出现降低趋势; 当链长 m+n=20 时具有最强的抑泡能力, 抑泡时间为 16.53 min。这是因为, 随着链长的增加, PSi-EO 相对分子质量提高, 黏度随之增加, PSi-EO 在泡沫液膜表面扩散能力减弱, 从而导致其消泡能力降低; 同时, 较高相对分子质量的 PSi-EO 在起泡体系中具有更强的稳定性, 因此其抑泡能力增加, 但过高的相对分子质量又会影响 PSi-EO 的性能。综合比较, 硅氧烷链长 m+n=20 的丁炔二醇醚改性有机硅 (P16-4) 更适用于制浆黑液的消泡。

### 2.3 链节比对 PSi-EO 消/抑泡性能的影响

表面活性剂分子中同时含有疏水性基团和亲水性基团, 两者比例直接关系到其表面活性。表 5 为链长为 20, 不同链节比 LPMHS 的基本物性数据。

表 5 不同链节比 LPMHS 的 Si—H 质量分数、相对分子质量和黏度

Table 5 Si—H mass fraction, relative molecular mass and viscosity of LPMHS with different chain link ratios

样品	Si—H 质量分数/%		理论相对分子质量	实测相对分子质量	黏度/(mPa·s)
	理论值	实测值			
L19-1	0.061	0.060	1628	1677	15
L18-2	0.124	0.121	1614	1661	15
L17-3	0.188	0.185	1600	1646	14
L16-4	0.252	0.250	1586	1633	14
L15-5	0.318	0.314	1572	1591	14
L14-6	0.385	0.386	1558	1613	14

由表 5 可知, 制备得到的 LPMHS 实际相对分子质量和 Si—H 质量分数与预期值相近, 证实得到与预设结构一致的 LPMHS。此外, 因链长固定为

20, 则其相对分子质量变化较小, 导致其黏度基本保持不变。这一结果与 2.2 节一致。

表 6 为链长为 20, 不同链节比 PSi-EO 的基本物性数据。由表 6 可知, 制备得到的 PSi-EO 实际相对分子质量与目标相对分子质量基本一致, 初步证实系列 PSi-EO 的成功制备。随着链节比的降低, PSi-EO 中 BEO 接枝量增加, 引入更多的丁炔二醇结构, 从而导致其相对分子质量和黏度增加; 且 BEO 量的增加也意味着 PSi-EO 分子中亲水链段比例增加, 其 HLB 值也随之升高。由此可见, 在保持链长不变的条件下, 降低其链节比, 则可增加丁炔二醇接枝量, 从而增加相对分子质量并提高亲水基团比例, 减少疏水基团比例, 从而提高 PSi-EO 的相对分子质量、黏度和 HLB 值。

表 6 不同链节比 PSi-EO 的相对分子质量、HLB 值和黏度  
Table 6 Relative molecular mass, HLB value and viscosity of PSi-EO with different chain link ratios

样品	理论相对分子质量	实测相对分子质量	HLB 值	黏度/(mPa·s)
P19-1	1802	1714	1.0	36
P18-2	1962	1953	1.8	69
P17-3	2122	2174	2.5	85
P16-4	2282	2354	3.1	103
P15-5	2442	2535	3.6	127
P14-6	2602	2713	4.1	160

图 4 为不同链节比 PSi-EO 的消/抑泡能力测试结果。

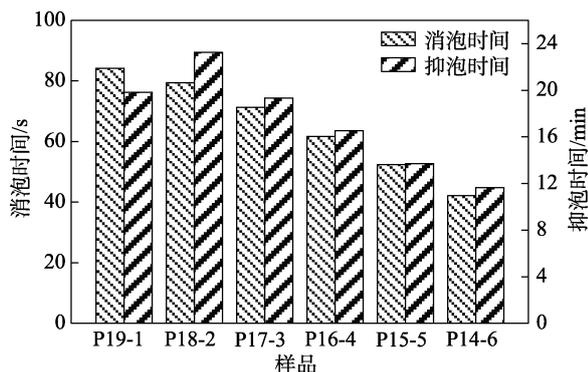


图 4 不同 BEO 接枝量 PSi-EO 的消/抑泡能力

Fig. 4 Antifoam and foam-suppressing ability of PSi-EO with different grafting number of BEO

由图 4 可知, 在链长不变 ( $m+n=20$ ) 的条件下, 链节比的变化导致 PSi-EO 中 BEO 接枝量的变化。当  $m/n=18/2\sim 14/6$  时, 即 PSi-EO 中 BEO 接枝量为 2~6, PSi-EO 的消泡能力随硅氧烷链上 BEO 接枝量的增加而增加, 抑泡能力降低; 当  $m/n=17/3$  时 PSi-EO 具有较优的消抑泡能力 (消泡时间 71.28 s; 抑泡时间 19.34 min)。这是因为, 随着  $m/n$  的降低,

BEO 接枝量增加, PSi-EO 的 HLB 值增大, 其亲水性也随之提高, 亲水性更强的 PSi-EO 在泡沫表面具有更强的铺展能力, 因此其消泡能力增强; 而具有较高  $m/n$  的 PSi-EO 则含有较少 BEO 接枝量, 导致其具有更强的疏水性, 在水性起泡体系倾向于逃离水相, 吸附于气液界面处, 可及时消除新生泡沫, 因此具有较高  $m/n$  的 PSi-EO 中因 BEO 接枝量更少而具有更强的抑泡性能。当  $m/n=19$ , 即 BEO 接枝量降至 1 时, 相较于 P18-2, P19-1 的消/抑泡性能均降低, 这是因为, 当 BEO 接枝量过低时, PSi-EO 分子中的亲水基团过少, 表面活性过低, 因此其消/抑泡能力均降低。

图 5 为 PSi-EO (P19-1、P18-2 和 P17-3) 样品实物图。由图 5 可知, 当 LPMHS 中 Si—H 质量分数降至 0.188% 以下, 即 PSi-EO 分子中 BEO 接枝量为 1 或 2 时, 由于 LPMHS 含氢量过低, 氢化硅烷化反应活性降低, 以 1.2.2 节反应条件制备的 PSi-EO 反应不完全, P18-2 与 P19-1 产物浑浊, 其中 P19-1 样品底部有明显未反应的 BEO。结合相同链长、不同链节比 PSi-EO 的消抑泡能力和产品性状, 表明 P17-3 为性能优异的 BEO 改性有机硅。



图 5 PSi-EO 样品实物图 (从左至右分别为 P19-1、P18-2 和 P17-3)

Fig. 5 Pictures of real PSi-EO samples (from left to right: P19-1, P18-2 and P17-3)

## 2.4 PSi-EO 分子结构对其表面张力的影响

图 6 为不同链长和不同链节比 PSi-EO 的表面张力-质量浓度关系曲线。

由图 6 可知, 在 25 °C 时, 随着 PSi-EO 质量浓度的增加, 不同硅氧烷链长和链节比 PSi-EO 水溶液的表面张力均逐渐下降至最低点后不再变化。表面张力随质量浓度的增加而降低, 表明 PSi-EO 分子吸附于气液界面, 当 PSi-EO 分子在气液界面的界面分布基本饱和后, PSi-EO 分子会在水溶液中形成聚集体, 因此表面张力不再继续降低, 表面张力值达到最低, 该点对应的质量浓度即为 PSi-EO 的 CMC。对于一般表面活性剂而言, 其分子都倾向吸附分布于气液界面, 而表面活性剂在气液界面的定向排列可降低体系的表面张力, 因此在表面活性剂质量浓

度较低时，随着表面活性剂质量浓度的增加，表面活性剂分子在气液界面的排列愈加紧密，表面张力随之逐渐降低。当表面活性剂在气液界面的排列趋于饱和，即其质量浓度达到 CMC 后，气液界面无法容纳多余的表面活性剂分子，分子只能进入水溶液内部，体系表面张力不再变化。基于能量最低原则，表面活性剂分子在水溶液中会而形成有序排列，表面活性剂的亲水基朝向水相，疏水基相互聚集以远离水相，从而形成各种各样的聚集体。

通过表面张力-质量浓度曲线可以计算得到 PSi-EO 的其他表面活性参数，如：表面张力降低效率 ( $p\rho_{20}$ )、表面张力降低效能 ( $\pi\text{CMC}$ )、单分子最小占有面积 ( $A_{\min}$ )、气液界面饱和吸附量 ( $\Gamma_{\max}$ )、标准胶束自由能 ( $\Delta G_{\text{mic}}^0$ ) 和标准吸附自由能 ( $\Delta G_{\text{ads}}^0$ )。其中， $p\rho_{20}$  代表 PSi-EO 降低纯水表面张力的效率， $\pi\text{CMC}$  代表 PSi-EO 降低纯水表面张力的最大幅度， $p\rho_{20}$  和  $\pi\text{CMC}$  越大，代表 PSi-EO 降低表面张力的能力越强； $A_{\min}$  代表单个 PSi-EO 分子吸附于气液界面所需要的最小面积； $\Gamma_{\max}$  代表 PSi-EO 在单位面积气液界面吸附的最大分子数量， $A_{\min}$  越小或  $\Gamma_{\max}$  越大，代表 PSi-EO 分子在气液界面排列得更加紧密； $\Delta G_{\text{mic}}^0$  代表 PSi-EO 在水溶液中形成胶束的吉布斯自由能改变量； $\Delta G_{\text{ads}}^0$  代表 PSi-EO 在气液界面吸附的吉布斯自由能改变量， $\Delta G_{\text{mic}}^0$  和  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  数值的正负与否代表 PSi-EO 分子在气液界面的行为是否自发进行，该数值为负值，表示能自发进行，该值的绝对值越大代表该行为进行的趋势更大。

表 7 为不同硅氧烷链长和不同链节比 PSi-EO 的聚集与吸附参数 ( $\gamma_{\text{CMC}}$  为溶液浓度达 CMC 时对应的表面张力)。

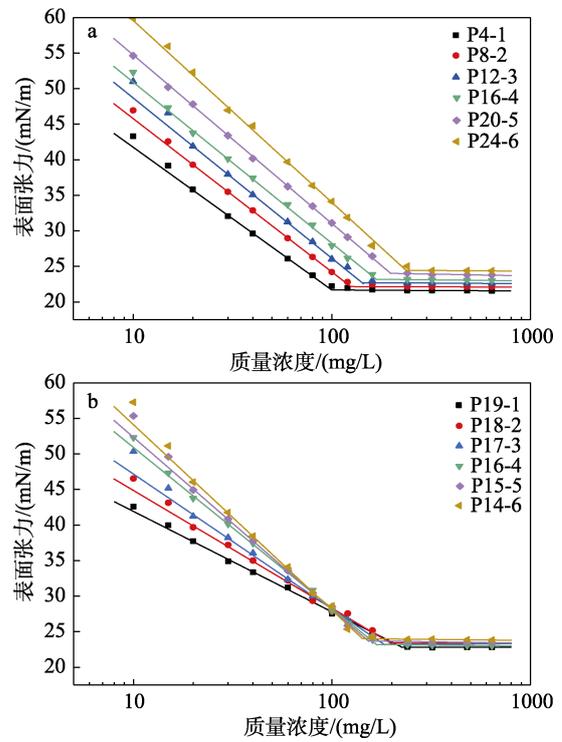


图 6 不同链长 (a) 和链节比 (b) PSi-EO 样品的表面张力-质量浓度关系曲线

Fig. 6 Surface tension-mass concentration curves of PSi-EO samples with different chain lengths (a) and different chain link ratios (b)

表 7 不同链长和链节比 PSi-EO 的聚集与吸附参数

Table 7 Aggregation and adsorption parameters of PSi-EO with different chain lengths and chain link ratios

聚集与吸附参数	不同链长 PSi-EO ( $m/n=4$ )						不同链节比 PSi-EO ( $m+n=20$ )					
	P4-1	P8-2	P12-3	P16-4	P20-5	P24-6	P19-1	P18-2	P17-3	P16-4	P15-5	P14-6
$\gamma_{\text{CMC}}/(\text{mN/m})$	21.59	22.12	22.63	23.05	23.81	24.40	22.78	23.34	23.26	23.05	23.49	23.88
$\text{CMC}/(\text{mmol/L})$	0.132	0.097	0.079	0.071	0.069	0.067	0.130	0.103	0.085	0.071	0.060	0.052
$p\rho_{20}$	5.33	5.31	5.30	5.29	5.25	5.23	5.48	5.43	5.28	5.29	5.22	5.21
$\pi\text{CMC}/(\text{mN/m})$	51.01	50.48	49.97	49.55	48.79	48.20	49.82	49.26	49.34	49.55	49.11	48.72
$A_{\min}/\text{nm}^2$	0.4312	0.6756	0.9178	1.1762	1.3733	1.5109	1.3728	1.3339	1.2963	1.1762	1.1850	1.1768
$\Gamma_{\max}/(\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2})$	3.85	2.46	1.81	1.41	1.21	1.10	1.21	1.25	1.28	1.41	1.40	1.41
$\Delta G_{\text{mic}}^0/(\text{kJ/mol})$	-12.77	-13.07	-13.28	-13.38	-13.41	-13.39	-12.79	-13.01	-13.21	-13.38	-13.54	-13.68
$\Delta G_{\text{ads}}^0/(\text{kJ/mol})$	-15.18	-22.38	-29.26	-36.56	-41.55	-44.78	-43.36	-41.54	-40.14	-36.56	-36.27	-35.70

由表 7 可知，相同链节比 ( $m/n=4$ ) 时，随着 PSi-EO 硅氧烷链长 ( $m+n$ ) 增加，其水溶液的 CMC 不断减小，水溶液的最低表面张力不断提高，这是因为，较长的硅氧烷链有助于 PSi-EO 在较低质量浓度下形成胶束<sup>[34-35]</sup>。短硅氧烷主链的 PSi-EO 具有更大的  $p\rho_{20}$  和  $\pi\text{CMC}$ ，表面张力降低效力更强，可以产生更低的表面张力，其  $A_{\min}$  更小、 $\Gamma_{\max}$  更大，更易在气液界面进行有效堆积，更有效的表面张力降

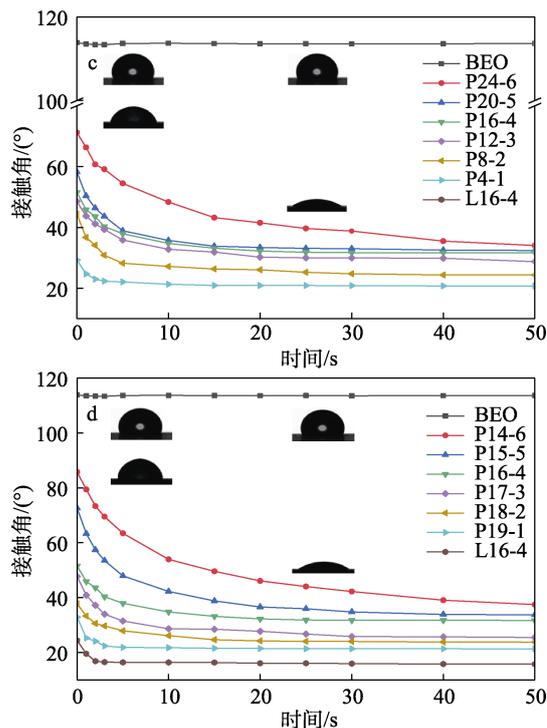
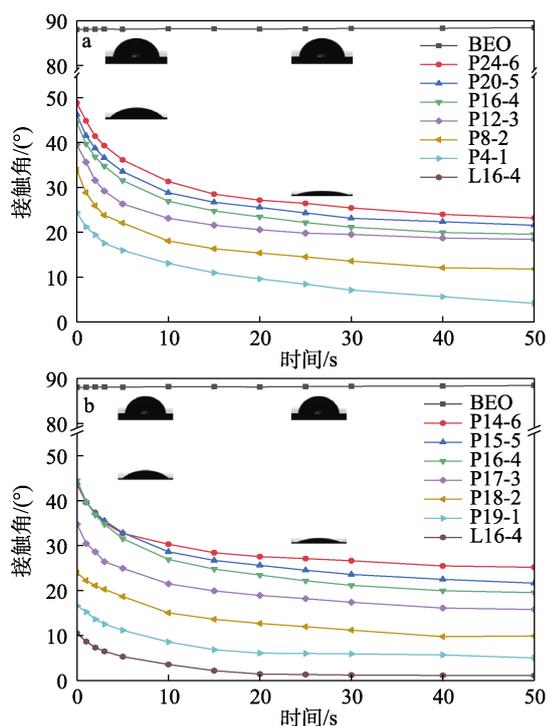
低效力和更强的气液界面铺展能力赋予短硅氧烷链 PSi-EO 更强的瞬时消泡能力。 $\Delta G_{\text{mic}}^0$  和  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  均为负值，表明不同硅氧烷链长的 PSi-EO 在水溶液中形成胶束以及在气液界面的吸附行为均自发进行， $\Delta G_{\text{ads}}^0$  的绝对值大于  $\Delta G_{\text{mic}}^0$ ，说明在水溶液中吸附行为是主导事件。

由表 7 还可以发现，相同硅氧烷链长 ( $m+n=20$ )，但不同链节比 ( $m/n$ ) 的 PSi-EO 在水溶液中的

最低表面张力差距不明显, 因此, 推测 P*Si*-EO 水溶液的最低表面张力由硅氧烷链长决定, 而具有较低  $m/n$  的 P*Si*-EO 具有较高亲水基接枝量, 其水溶液具有更小的 CMC, 说明一定数量亲水基的存在有利于促进 P*Si*-EO 胶束的形成。具有较高链节比  $m/n$  的 P*Si*-EO, 亲水基数量较少,  $\rho\rho_{20}$  和  $\pi\text{CMC}$  更大, 表面张力降低效力更强, 具有较低链节比  $m/n$  的 P*Si*-EO, 亲水基数量较多, 其  $A_{\min}$  更小、 $\Gamma_{\max}$  更大, 更易在气液界面进行有效堆积。在  $m/n=19\sim 14/6$  范围内, 即 P*Si*-EO 亲水基接枝量为 1~6 时, 虽然高亲水基含量的 P*Si*-EO 表面张力降低效力稍弱, 但其气液界面铺展能力更强, 宏观表现为亲水基含量较多的 P*Si*-EO 消泡能力更强。虽然 P*Si*-EO 表面张力降低效力随亲水基含量增加而减小, 但仍具备不俗的表面张力降低效力, 因此, P*Si*-EO 的气液界面铺展能力对其消泡效力的影响更大。 $\Delta G_{\text{mic}}^0$  和  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  仍均为负值, 说明相同硅氧烷链长 ( $m+n$ )、不同链节比的 P*Si*-EO 在水溶液中形成胶束以及在气液界面的吸附行为均自发进行; 且仍然是  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  的绝对值大于  $\Delta G_{\text{mic}}^0$ , 说明水溶液中吸附行为仍是主导事件。随着链节比 ( $m/n$ ) 降低, 亲水基含量增加,  $|\Delta G_{\text{mic}}^0|$  不断提高,  $|\Delta G_{\text{ads}}^0|$  不断减小, 表明 P*Si*-EO 在水溶液中形成胶束的倾向增强, 在气液界面吸附的倾向减弱, 因此低链节比, 也就是高亲水基含量的 P*Si*-EO 具有较低的抑泡能力。

## 2.5 P*Si*-EO 分子结构对其铺展性的影响

图 7 为 BEO、LPMHS (L16-4) 和 P*Si*-EO 在不同固体介质上的接触角。



a、b—PARAFILM 膜; c、d—聚四氟乙烯膜

图 7 BEO、L16-4 和 P*Si*-EO 在不同固体介质上的接触角与时间的关系及 BEO、P14-6 在 0 及 30 s 的光学照片 (插图)

Fig. 7 Relationship between contact angle and time of BEO, L16-4 and P*Si*-EO on different solid media and optical photos of BEO and P14-6 at 0 and 30 s (insert)

润湿作用是固体表面的气体被某种流体所取代的过程, 一般以该流体在固体表面形成的接触角是否  $<90^\circ$  为润湿标准, 接触角越小, 润湿性能越好<sup>[36]</sup>。

由图 7 可知, 随着时间的延长, P*Si*-EO 与 LPMHS 的接触角从初始值逐渐减小直至平衡, 遵循经典润湿模型, 而 BEO 的接触角基本保持不变, 因此, LPMHS 赋予了 P*Si*-EO 一定的铺展能力。短链长 ( $m+n$ ) 及高链节比 ( $m/n$ ) 的 P*Si*-EO, 分子链较短且亲水基含量低, 具有更快的铺展速度, 可快速达到平衡。随着硅氧烷链长 ( $m+n$ ) 的增加和链节比 ( $m/n$ ) 的降低, P*Si*-EO 分子链延长且亲水基接枝量增加, 其接触角也随之增大, 润湿能力降低。

## 2.6 不同分子结构 P*Si*-EO 的聚集行为

图 8 和图 9 是不同结构 P*Si*-EO 水溶液 (质量分数 1%) 高于 CMC 形成的聚集体的 TEM 图和粒径分布曲线。

表面活性剂分子结构中同时含有亲水基团和疏水基团, 当其在水溶液中的质量浓度超过临界胶束质量浓度后, 其分子结构中的亲水基趋向于水相形成外壳, 疏水基则聚集在一起形成内核, 形成特定结构的聚集态。

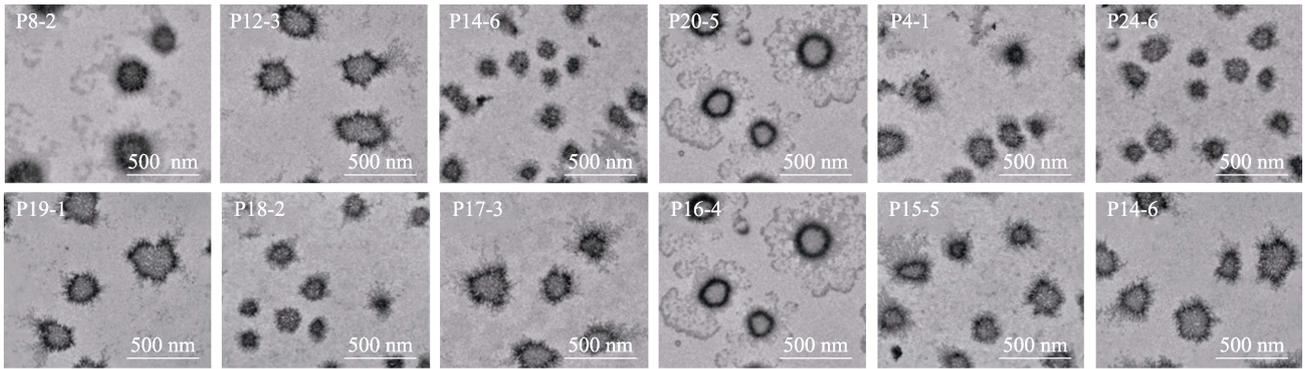


图 8 不同结构 PSi-EO 水溶液在浓度高于 CMC 后形成聚集体的 TEM 图

Fig. 8 TEM images of aggregates formed when the concentration of PSi-EO aqueous solutions with different structures higher than CMC

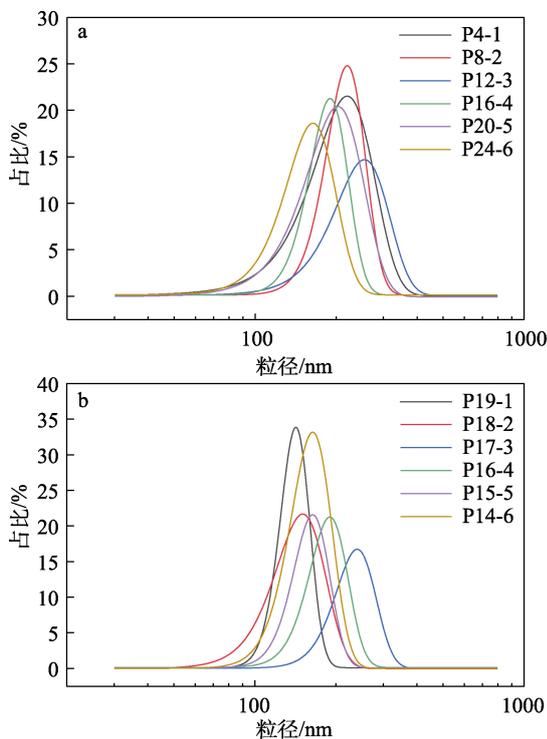


图 9 不同链长 (a) 和链节比 (b) PSi-EO 水溶液的粒径分布曲线

Fig. 9 Particle size distribution curves of aqueous solutions of PSi-EO with different chain lengths (a) and different chain link ratios (b)

由图 8 可知, 不同硅氧烷链长及链节比的 PSi-EO 在水溶液中均能形成球形胶束, 但胶束形貌差别并不明显, 平均粒径为 100~300 nm, 这与图 9 的动态光散射数据基本一致, 表明 PSi-EO 在水溶液中形成的聚集体形态与其硅氧烷链长和链节比无关。因为其形成的球形胶束尺寸明显大于传统表面活性剂 (6~10 nm), PSi-EO 具有强于传统表面活性剂的疏水作用与吸附作用。PSi-EO 的亲水基中含有羟基, 因此, PSi-EO 聚集体亲水外壳间存在氢键或范德华力的作用, 较小的聚集体可自组装形成大而复杂的聚集体。

### 3 结论

以 LPMHS ( $Lm-n$ ) 与 BEO 经氢化硅烷化反应生成不同硅氧烷链长 ( $m+n$ ) 和 BEO 接枝量的丁炔二醇醚改性有机硅 PSi-EO ( $Pm-n$ )。

(1) 不同分子结构 PSi-EO 的标准吸附自由能 ( $\Delta G_{\text{ads}}^0$ ) 的绝对值均高于标准胶束自由能 ( $\Delta G_{\text{mic}}^0$ ) 的绝对值, 表明 PSi-EO 分子更倾向吸附于气液界面, 吸附于泡膜气液界面的 PSi-EO 分子可迅速降低分子附近泡膜的表面张力, 从而促使气泡破灭。

(2) 短链长的 PSi-EO 具有更高的表面张力降低效能以及更强的气液界面铺展能力, 因此具有更强的消泡能力; 但其在起泡体系中的稳定性较差, 因此其抑泡能力较低。

(3) PSi-EO 分子中亲水基的存在可促进其在低质量浓度下形成胶束, 并促进其在气液界面的有效堆积, 因此提高了 PSi-EO 的消泡能力。随着链节比中  $n$  链段 (BEO 接枝量) 的增加, PSi-EO 分子结构中亲水基含量增加, PSi-EO 在水溶液中形成胶束的倾向增强, 在气液界面吸附的倾向减弱, 导致其抑泡能力降低。

(4) PSi-EO 分子中的硅氧烷链段 ( $m$ ) 赋予其良好的润湿能力; PSi-EO 在水溶液中形成的胶束大小与其硅氧烷链长和链节比无关。

(5) 综合产品性状、制备难易程度及其消/抑泡能力, 硅氧烷链长为 20、链节比为 17/3 的 PSi-EO 最适合应用于消泡剂领域。

### 参考文献:

- [1] WANG X R (王小荣), ZHAO W (赵维), WANG D (王丹), *et al.* Preparation of organosilicon defoamer for waterborne coatings[J]. Chemical Engineer (化学工程师), 2023, 37(6): 6-8, 13.
- [2] WU X L, HOU Z W, WANG H F, *et al.* Synergistic effects between anionic surfactant SDS and hydrophilic silica nanoparticles in improving foam performance for foam flooding[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 390: 123156.

- [3] WANG T F, CHANG D J, HUANG D, *et al.* Application of surfactants in papermaking industry and future development trend of green surfactants[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2021, 105(20): 7619-7634.
- [4] FAICZAK K, BROOK M A, FEINLE A. Energy-dissipating polymeric silicone surfactants[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2020, 41(11): 2000161.
- [5] REZENDE D A, BITTENCOURT R R, MANSUR C R E. Evaluation of the efficiency of polyether-based antifoams for crude oil[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2011, 76(3): 172-177.
- [6] CHEN J, SHAN G C, WU J Z, *et al.* Branched alkyl polyethers as novel defoamers for concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2022, 157: 106821.
- [7] LI Z W, SHI Z Y, ZHAO S L, *et al.* Synthesis and properties of a novel branched polyether surfactant[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2016, 19(6): 1107-1120.
- [8] TAN J L, LI Y, ZHONG J R, *et al.* Effect of spacer length on the micellization of cationic trisiloxane surfactants[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 364: 120002.
- [9] ZHANG D Q (张德琪), TARIQ A, FAN H (范宏). Progress and trend in synthesis and application of fluorine contained silicone oil[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(8): 841-849.
- [10] BAUER J, HÜSING N, KICKELBICK G. Tunable block copolymers based on a polysiloxane backbone by anionic ring-opening polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42(16): 3975-3985.
- [11] LIU Y Y (刘运钰), YANG L (杨伦), JI Y X (季永新). Preparation of polyether modified organosilicon defoamer by organosilicon-based RAFT reagent[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41 (5): 1043-1049.
- [12] QIAO M, WU J Z, GAO N X, *et al.* Preparation and properties of different polyether-type defoamers for concrete[J]. *Materials*, 2022, 15(21): 7492.
- [13] ZHANG X D, MACOSKO C W, DAVIS H T. Effect of silicone surfactant on air flow of flexible polyurethane foams[M]. *Polymeric Foams*. Washington DC: American Chemical Society, 1997: 130-142.
- [14] CHUNG D W, LIM J C. Study on the effect of structure of polydimethylsiloxane grafted with polyethyleneoxide on surface activities[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 336(1/2/3): 35-40.
- [15] KEKEVI B, BERBER H, YILDIRIM H. Synthesis and characterization of silicone-based surfactants as anti-foaming agents[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2012, 15(1): 73-81.
- [16] WANG T T (王婷婷), AN Q F (安秋凤). Preparation of organic silicone defoamer that resisting to high temperature and strong alkali and its application[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(10): 1211-1214.
- [17] WU F (吴飞). Study on synthesis and breaking & inhibiting foam performance of polysiloxanes modified with fluoroalkyl groups[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology (南京理工大学), 2008.
- [18] TAN J L, XIAO M H, HU Q H. Aggregation behavior of "Linear" trisiloxane surfactant with different terminal groups (CH<sub>3</sub>—, ClCH<sub>2</sub>—, and CF<sub>3</sub>—) in aqueous solution[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2019, 123(16): 3543-3549.
- [19] ZHANG D H (张冬辉). Synthesis of amino polyether modified silicones and their application as defoaming reagents[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2013.
- [20] WU F, CAI C, YI W B, *et al.* Antifoaming performance of polysiloxanes modified with fluoroalkyls and polyethers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(3): 1950-1954.
- [21] SUN N N (孙娜娜). The synthesis of fluorinated polyether silicone defoamer and performance research[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology (西安科技大学), 2012.
- [22] WANG C C, SUN C, DING F C, *et al.* Study on the synthesis of fluoroalkyl and polyether co-modified polysiloxane and appraisal of its foam-breaking and inhibiting performance[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2017, 64(6): 674-682.
- [23] PUTZIEN S, NUYKEN O, KÜHN F E. Functionalized polysilalkylene siloxanes (polycarbosiloxanes) by hydrosilylation—Catalysis and synthesis[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(6): 687-713.
- [24] GARRETT P R. Defoaming: Antifoams and mechanical methods[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2015, 20(2): 81-91.
- [25] ZHANG L (张露), TANG X (唐璇), LIU M F (刘蔓飞), *et al.* Synthesis of polyether grafted organosilicon by microwave radiation and the defoaming performance of organosilicon emulsion[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2016, 45(5): 905-907, 911.
- [26] WANG Q J (王前进), ZHANG C S (张存社), XI J (习娟), *et al.* Progress in the fourth generation of organosilicon finishing agent[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2015, 44(11): 2107-2110, 2114.
- [27] HU T (胡廷), LI X C (李新超), WANG C M (王超明), *et al.* Preparation of silicone emulsion defoamer and its application in Bohai oilfield[J]. *Silicone Material (有机硅材料)*, 2015, 29(1): 38-41.
- [28] CHEN T (陈挺), YANG B (杨彬), SHAO Z E (邵泽恩), *et al.* Performance evaluation and field application of polyether modified silicone defoamer[J]. *Petrochemical Industry Application (石油化工应用)*, 2017, 36(5): 90-93.
- [29] MUSSELMAN S W, CHANDER S. Wetting and adsorption of acetylenic diol based nonionic surfactants on heterogeneous surfaces[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 206(1): 497-513.
- [30] ZHANG M, NING B, BAI Y Y, *et al.* Solution properties of mixed system containing butynediol-ethoxylate polysiloxanes and polyether trisiloxane surfactant[J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2021, 41: 100367.
- [31] 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 papermaking industry[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 898-906, 927.
- [32] YU J D, XU X W, MIAO C, *et al.* Relationship between the change in E/T ratio and the cooking performance of eucalyptus and acacia woods during Kraft pulping process[J/OL]. *Molecules*, 2023. DOI: 10.3390/molecules28124637.
- [33] PING X L (平翔林). Advances in the instrumental analysis of hydrogen content of hydrogen-containing polysiloxanes[J]. *Chemical Engineering & Equipment (化学工程与装备)*, 2021(1): 218-220.
- [34] EL-SUKKARY M M A, ISMAIL D A, RAYES S M E, *et al.* Synthesis, characterization and surface properties of amino-glycopolysiloxane[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(5): 3342-3348.
- [35] HAO C M, CUI Y Z, YANG P F, *et al.* Effect of siloxane spacer length on organosilicon bi-quaternary ammonium amphiphiles[J]. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2015, 128: 528-536.
- [36] ALMEHAIDEB R A, GHANNAM M T, ZEKRI A Y. Experimental investigation of contact angles under oil-microbial solution on carbonate rocks[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2004, 22(3/4): 423-438.