

现代纺织工程②

化学助剂分析与应⼤手册

中 册

黄茂福 主编



中国纺织出版社

内 容 提 要

本手册共分三十六章,分上、中、下三册。上册为一至十二章;中册为十三至二十六章;下册为二十七至三十六章及附录。其中一至六章介绍常用的酸、碱、盐、氧化剂、还原剂和有机化合物的性状、规格及化学分析方法;物理常数和物理常数的测试方法;表面活性剂的定性定量分析及其特性的测试方法,以及纤维素纤维的粘度测试方法等。适用于各行各业进行化学品的分析与效果、性能测试。内容详尽,适应性和可操作性强。七至三十六章介绍各类化学助剂的性能、作用原理及化学结构特征,分别介绍 4000 多种化学助剂(包括表面活性剂)的分子组成、性状、应用范围及使用方法,内容新颖详实。为便于检索,本手册的文前与文后分别附有中文与英文索引。本手册的附录采用最新权威资料。

可供各行各业特别是纺织、印染、石化、日化、化工、酶制剂、制糖、塑料、机械加工、高分子材料、橡胶、涂料、制革等行业使用化学助剂时查阅与参考,也是助剂生产者必备的参考书。本手册也可作为大专院校相关专业师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学助剂分析与应用手册. 中册/黄茂福主编. —北京:中国纺织出版社,2001.

(现代纺织工程②)

ISBN 7—5064—1947—5/TS·1455

I. 化… II. 黄… III. 助剂—手册 IV. TQ047.1-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 74491 号

责任编辑:黄崇芬 责任校对:俞坚沁
责任设计:胡雪萍 责任印制:刘 强

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街 6 号

邮政编码:100027 电话:010—64168226

<http://www.c-textilep.com/>

E-mail:faxing@c-textilep.com

印刷厂印刷 各地新华书店经销

2001 年 月第一版第一次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:

字数: 千字 印数: — 定价: .00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

主 编

黄茂福

编 委

王春兰

王式绪

沈孝昂

严黛云

齐同元

吴庆源

杨荫堂

缪兴才

张壮余

汪进先

顾振亚

陆雪龙

王鹏飞

杨栋□

周 □

陈水林

金咸穰

张济邦

郑瀛濠

施予长

责任编辑

黄崇芬

编 审

鲍 靖

出版者的话

中国是一个纺织大国。“十五”期间,我国将加入世界贸易组织,为中国经济纳入世界经济运行轨道、增强竞争力创造有利条件。纺织工业面向新世纪的国际化竞争,将以结构调整为重点,用高新技术改造传统产业,大力培育新的经济增长点,积极开拓国内外市场,使我国纺织行业的劳动生产率和管理水平有一个较大提高,全面实现产业升级,完成向纺织强国的转变。

“十五”期间,纺织行业技术改造重点将以面料为突破口,从纤维到纺织染进行一条龙配套改造,积极采用和推广电子技术,重点在以下五大方面加快技术改造。

纤维生产技术:加大新型纤维的开发力度,加快多功能复合纤维、高仿真纤维、功能化纤维等差别化纤维工艺、技术的研制。

纺纱技术:发展气流纺、喷气纺等新型的纺纱技术,增加先进的清梳联、细络联、自动络筒机的使用比例,提高精梳纱比重。

织造技术:重点发展新型织造技术、电子提花技术,积极采用新型织机,大力提高无梭织机比重,争取到 2005 年总量超过 20 万台。

染整技术:采用电脑花型设计、电子分色、电子制版、电子调色和电子控制系统,开发和使用新型的染化料和助剂,大力推进新型环保技术,争取到 2005 年 40% 的染整设备达到国际先进水平。

设计与开发创新技术:采用电脑辅助设计、制造和管理技术,抓好织物组织设计和花型图案设计,跟上国际流行趋势。

通过五大技术攻关,力争到 2005 年使 40% 以上成龙配套设备达到国际先进水平,出口服装面料自给率达到 80% 以上。

为了配合行业发展需要,我社将在“十五”期间以“现代纺织工程”为题,陆续组织出版一系列与纺织各专业有关的工具书,力求反映近年来国内外先进的生产技术、新型材料、先进设备、新型产品,为业内技术人员、管理人员、商贸人员提供实用的新资料。

中国纺织出版社

2001 年 3 月

前言

当今科学技术突飞猛进,新技术、新材料、新工艺不断涌现。21 世纪是人类步入知识经济的时代,知识是决定生产力发展的重要要素,知识也是商品。随着信息技术的高速发展,人们将利用科技信息资源,加速创造更大的财富。为此,在信息技术本身不断创新的情况下,信息资源也就成为提供信息源的重要内容。近几年来,大量手册的出版就是迎合信息技术发展的需要,而且随着全球经济一体化的向前推进,通过信息源利用网站了解国内外有关科学技术和商品信息已成为大家必备的手段。过去要花长时间才能寻找的资料,现在就能迅速掌握。信息技术的发展不仅推动和促进了科学技术的发展,而且为科学技术提供了发展空间。

化学助剂是各行各业常用的原材料,它的发展速度很快,人们逐渐认识到化学助剂不仅是加工时必不可少的物质,而且它可以改善材料的物理化学性质,达到多功能、多特点、多样化的目的,甚至达到意想不到的效果。因此,近年来,人们在研究材料科学的同时,也注重化学助剂的研究,这就促使化学助剂的快速发展。不仅产品品种增加,而且用途也日益拓展。化学助剂中除一部分常用化工产品外,大部分是专用产品,它属于精细化工范畴,产品的附加值较高,目前已成为一个化工门类。了解各类助剂的作用原理、化学结构、使用方法是各行各业从业人员的必备知识,选用自己所需的产品,以及进行质量测试也是大家所必须掌握的手段。助剂的使用几乎覆盖了人们的衣、食、住、行和各行各业,其涉及领域之广、专业性之强,是其

他行业所无法比拟的。尤其是人们已越来越注重环境保护,注意到对生态环境的影响,所以对化学助剂的选用及正确使用已成为专业人员十分关注的问题。

本手册为读者提供了丰富、翔实的技术信息和市场信息,以适应信息技术的需要。为了能够检测助剂的性能和成分,还介绍了常用的酸、碱、盐、氧化剂、还原剂、有机化合物的化学分析方法以及物理常数、化学常数,以及助剂(特别是表面活性剂)的有关性能的检测方法,供助剂生产和应用单位进行生产前的检验和测试,防止伪劣商品的应用。对染整、塑料、橡胶、纤维、涂料、石油化工,特别是纺织印染行业使用的助剂,按助剂概念、特点、作用机理、化学结构进行系统叙述,使读者能了解各类助剂的基本内容,便于合理选用。各类助剂中还介绍目前的产品品种的化学组成、性状、用途及使用方法。本手册共收录 4000 多种助剂品种。

在编写时,我们力求做到实、全、新,收集品种之多,为其他同类手册之最,读者可以通过本手册的检索,查阅到所需助剂的资料与数据,特别是如何正确使用该助剂的方法,这将对使用者有所裨益。

本手册共分三十六章,分上、中、下三册。上册为一至十二章;中册为十三至二十六章;下册为二十七至三十六章。其中一至六章介绍分析及测试方法,七至三十六章介绍各类助剂。文前与文后分别附有中文与英文索引。本手册的附录采用最新权威资料。本书主要编写人员:第一章由王式绪编写,第二章由严黛云编写,第三章由沈孝昂编写,第四章由王春兰编写,第五章到第三十六章由黄茂福编写,全书由黄茂福审稿。黄崇

芬同志也参与了部分内容的编写以及审稿的工作。

虽然我们收集了各企业的产品,包括杂志上发表的文章,力求使收集在本手册的产品既全又新,但由于国外企业在华各地开设的公司、办事处很多,未能全部联系到,而且它们提供的材料也往往不全,国内企业更多,加上新产品层出不穷,因此,遗漏是必然的。为弥补这一缺憾,我们准备尽早再出版增补篇,敬希各助剂生产企业尽快能提供材料。可直接寄给编者。

在为时二年多的编写过程中,曾获得很多同志的帮助,由他们提供助剂产品的初稿,再由编者改写而成。这些同志有:杨关雨、陈立嘉、商成杰、罗巨涛、宣国平、沈锡、宋肇棠、杨晓东、张贻新、黄信德、钟雷、钱咸芳、顾士杰、唐增荣、黄承尧、邹海清、周希人、欧阳倚玲、高伟、何朝丹、陈雪芬、鄢清佳、李春林、郭奕梯、陈祖鑫、倪根荣、陶文虎、戴军、茅维和、宋军、余春华、陈圣华、夏建明、宋华、姚国光、郁健、张友军、王绪荣、夏旭珍、许锋、洪树鹏、万金龙、汪德林、潘跃进、陈永雄、马骏、汤品康、惠云恋、徐冠巨、高维雁、冯程燕、孙飞达、路敏俊、汤浩然、陆建辉、王士浦、潘长俭、陆春勤、胡玲、黄冶平、叶遇雨、曾士遇、杜曙光、徐捷光、沈国春、金东辉、屠柏林、陈伟明、徐君杰、冯国伟、许红兵、袁博、潘恒国、顾群、江伟民、张杰、郑秀芳、周志翔、林祖夏、储开俊、董屹、李树良、严欣宁、曹战学等。对他们给予的帮助和支持在此一并致谢。

由于编者水平和知识有限,特别是本手册涉及的范围较广,存在不少错误和缺点,敬希读者指正。

编 者

2000年9月

编辑说明

一、本手册按商品名收录的化学助剂,基本上是按它的主要用途进行分类,并分列于各章,但这样的分类只是相对的,有不少助剂,兼有两种或两种以上的用途,为了避免重复,只列于其中之一。在每章的概述中介绍了这一类助剂的作用原理、分类、应用及测试方法,以求读者对该类助剂有全面的、系统的知识。

二、本手册设有总目录,并在各章前设有分目录。

三、各分章目录按中文商品品种的英文型号字母顺序排列,条目号无英文型号的品种列于本章之首(列表品种除外)。

四、每章的条目号用 $\times$ — $\bigcirc\bigcirc\bigcirc$ 表示,其中 $\times$ 表示章号, $\bigcirc\bigcirc\bigcirc$ 为条号。例如(4—010)表示第四章第十条。在手册的书眉上分别标注了本页所列的条目号,以便于查阅。

五、在本手册的文前附有中文索引,内容包括:(1)分章目录中的所有条目名,(2)产品的商品名,(3)产品的别名。例如硫代硫酸钠,在分章目录中为硫代硫酸钠,但在索引中,查硫代硫酸钠、海波、大苏打等条目号也均能查到。

六、中文索引按第一字笔画数目顺序排列,同笔数的按笔顺从〔一〕、〔丨〕、〔丿〕、〔㇏〕、〔㇀〕为序。第一字相同的词目,当字数不同时,少者列前,多者列后;字数相同时,再按词目第二字的笔画和笔顺排列。其余类推。中文条目后带有数字或(和)外文的,则该数字或(和)外文不作正式字数计算,而排列在相同的汉字条目下面。每条词目后,标注其条目号,读者只需查阅书眉即可。

七、中文条目名称凡以阿拉伯数字,或英文字母及希腊字母为字首者,均按数字顺序或字母顺序集中排在中文索引的末尾。

八、本手册末附有英文索引,内容包括:品种学名的英文词条,还有商品名、别名及国外同类产品的英文词目。每条词目后,标注其条目号。

九、英文索引不论单词或复合词,一律按字母顺序排列,缩写词的词目按字头为序,列于该字头之首,字头为希腊字母 α 、 β 、 γ 或阿拉伯数字时,则按字母顺序或数字顺序集中排在词目英文索引的末尾。

总 目 录

[上 册]

编辑说明	1
中文索引	3~
第一章 酸类、碱类	1
第二章 盐类	57
第三章 氧化剂、还原剂	120
第四章 一般有机化合物	209
第五章 物质的物理与化学常数测定方法	315
第六章 助剂特性的测试方法	384
第七章 表面活性剂	546
第八章 乳化剂	662
第九章 净洗剂(洗涤剂)	764
第十章 润湿剂与渗透剂	865
第十一章 分散剂、减水剂	921
第十二章 抗静电剂	980

[中 册]

第十三章 消泡剂	1047
第十四章 水处理剂	1124
第十五章 螯合剂	1172
第十六章 增塑剂	1223
第十七章 酶制剂	1260
第十八章 荧光增白剂	1348
第十九章 化纤油剂及和毛油	1494
第二十章 增稠剂、纺织浆料与印花糊料	1563
第二十一章 紫外线吸收剂	1739
第二十二章 防腐剂、杀菌剂	1767
第二十三章 精练剂	1794

第二十四章	漂白剂与漂白助剂	1907
第二十五章	匀染剂	1981
第二十六章	固色剂	2126

〔下 册〕

第二十七章	泡丝剂	2231
第二十八章	染色用助剂	2245
第二十九章	印花用助剂	2300
第三十章	粘合剂、交联剂、涂层剂	2441
第三十一章	柔软剂、脱模剂	2492
第三十二章	卫生整理剂、防虫防蛀剂	2822
第三十三章	树脂整理剂	2858
第三十四章	拒水、拒油剂	2945
第三十五章	阻燃剂	3028
第三十六章	羊毛防缩剂、硬挺剂、易去污剂及其他	3077

附录一	1999 年国际原子量表	3138
附录二	化验分析中的法定计量单位	3141
附录三	弱酸和弱碱的电离常数(25℃)	3143
附录四	难溶化合物的溶度积常数(18~25℃)	3144
附录五	配位化合物稳定常数(18~25℃)	3146
附录六	滴定分析换算因数	3147
附录七	常用稀酸和稀碱的配制	3149
附录八	常用试纸的制备	3150
附录九	酸、碱、盐的溶解性表(20℃)	3151
附录十	容量分析用标准溶液的配制与标定	3152
附录十一	化学试剂——杂质测定用标准溶液的制备	3166
附录十二	化学试剂——试验方法中所用制剂及制品的 制备方法	3175
附录十三	化学试剂——酸碱指示剂 pH 变色域测定 通用方法	3183
英文索引		3191

第十三章 消 泡 剂

(13—001)

概述

在工业生产中,泡沫会带来很多麻烦,消灭有害的泡沫可以利用静置、减压(抽真空)、加温或加压等办法,但是当需要在短时间内,迅速而有效地消除泡沫时,就需要借助于添加消泡剂。目前消泡剂的用量不断增加,使用领域也越来越广,例如:生产四环素、链霉素、味精等医药、食品工业原来每年要耗用花生油来消泡,其量惊人,现在逐步被高效的聚醚消泡剂 L61、L62 取代。

泡沫可以在含有表面活性剂的溶液中发生,也可以用于不用表面活性剂的场合,例如造纸、发酵、制糖、石油蒸馏等行业,由于某些其他因素,有时也产生泡沫而影响生产的正常运行,因而消泡剂的用途十分广泛。

在印染行业中,形成泡沫会使染料上染不匀而形成泡沫色斑,也会使织物漂浮而打结,特别是在溢流、喷射染机中很容易因泡沫而形成布匹打结或堵塞管道,给生产带来不利,造成疵品。

在医学上进行心脏手术的外循环,如果血液内有气泡,可以致人于死命,使用消泡物质消泡就可避免。

在洗衣粉行业,泡沫虽然有助于去杂,但是在洗衣机中因泡沫而使皂液外溢,如在江河中洗衣也会形成泡沫山,不仅影响航运,污染环境,且使水中鱼类等生物致死,因此人们欢迎使用低泡或无泡洗衣粉。

在油漆、涂料、制糖、合成氨、化肥、合成纤维、豆制品加工,地下储油罐的合成树脂材料、纸上涂层、造纸废液处理、液体产品的包装、石油开采等行业,都会因泡沫而造成麻烦,需大量使用消泡剂。

1. 消泡剂的要求 理想的消泡剂,其物化性能必须满足使用体系的要求,一般地说,选择消泡剂时必须考虑下列要求:

- (1) 消泡能力强,使用极少量时就能有效地消除泡沫;
- (2) 具有被消泡体系更低的表面张力,也就是说,消泡剂本身的表面张力要低;
- (3) 消泡剂加入以后,不会影响被消泡体系的基本性能;
- (4) 不溶于被消泡体系中,也不易被体系中的表面活性剂所增溶,若被增溶后,便失去消泡能力而失去抑泡的性能;
- (5) 表面的平衡性要好;
- (6) 与被消泡介质不起反应,也不会被其分解降解,具有良好的化学稳定性;
- (7) 具有良好的扩散性和渗透性,也就是说在泡沫介质中具有正的扩散系数,具有在泡沫表面能很快铺展的能力;
- (8) 消泡剂的耐热性能要好,在高温时不致失去效力;
- (9) 具有良好的气体溶解性和透过性,使气体不易聚集而从泡沫中消失,泡沫也就容易消

除；

(10) 在被消泡体系中具有高的生理活性,安全性高;消泡剂本身最好是无毒性,至少是低毒物质;

(11) 具有低的 COD、BOD 和 TOD 值;

(12) 具有良好的贮存稳定性;

(13) 具有长时间的消泡效应,有的消泡剂能迅速消泡,但时间一长即失效;

(14) 成本要低;

(15) 不增加表面活性剂水溶液的表面粘度。

要同时达到上述要求的消泡剂是很难的,只能在主要性能上满足被消泡体系的要求,每一种消泡剂,只能对某一体系或数种体系有效,不能企求用一种消泡剂都能达到消泡的目的。另外,同一个泡沫体系也可选用多种不同的消泡剂,正因为如此,消泡剂的品种很多,至少在 500 个以上。使用者就得进行试验,选用最有效最经济的消泡剂。现在消泡剂的研究已引起广大研究者的兴趣,每年发表的文献在百篇以上,新品种和新专利层出不穷。

2. 消泡机理 泡沫的消泡机理至今尚未完全清楚,有一些不同的理论观点,还有待进一步研究。消泡剂具有两方面的性能,一是破泡性,即将已形成的泡沫迅速破泡的性能,一般地说,铺展性(分散性)好的物质,其破泡性好;二是抑泡性,抑泡性是指抑制溶液起泡的能力,一般地说,溶解度小的物质其抑泡性好,抑泡剂必须具有破泡能力。所以,理想的消泡剂是既具有良好的铺展性又是溶解度小的化学品。

大家都知道,纯净的水是不易形成稳定的泡沫的,加入表面活性物质后便易形成泡沫,这是因为形成泡沫必须具备下列因素:

(1) 降低界面张力,使气体易在液体中分散;

(2) 具有稳定的泡沫膜,膜的弹性能耐气泡的压力,一般在液膜表面吸附了表面活性剂的双分子层。液膜的弹性可以抵制液膜局部减少或抵制液膜的伸展压力,在液膜伸展或液膜减薄过程中能产生反伸展或反减薄的力,这些都是吸附了双分子层的表面活性剂的结果;

(3) 为防止液膜间液体的流失,要有一定的粘度,它能阻止气泡的并合,另外,液膜表面最好有较高的动电层电位,能抑止气泡的并合。

当液体容积大于气体容积时,形成的泡沫是球形的;当气泡超过最致密的球形分布时,就形成多面体泡沫,气泡失去了独立性,形成一群体,泡沫间的通道,就构成了节点所连接成的相互有联系的网络。液体的流失是通过节点(P 点)而抽吸出去的,因为节点 P 的压力小于液膜 A 点的压力,故液体自动地从 A 点向 P 点流动,于是液膜逐渐变薄(图 13-1)。当液膜变薄到临界厚度[约 $(50 \sim 100) \times 10^{-8} \text{cm}$, 即 $50 \sim 100 \text{\AA}$]时,由于气泡内部压力会使气泡破裂。

消泡剂的消泡机理有多种说法,现在常用的是 ROSS 理论。此理论认为,消泡剂都是在溶液表面易于铺展的液体,此液体在溶液表面铺展时会带走邻近表面的一层溶液,使液膜变薄,于是达到临界液膜厚度以下,导致液膜破裂,泡沫破坏(见图 13-2)。在一般情况下,消泡剂在溶液表面上铺展得越快,则使液膜变得越薄,消泡作用也就越强,例如 $n\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OH}$ 在十二烷基硫酸钠的水溶液表面的铺展速度(为 4.6cm/s)比 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ 的铺展速度(为 3.6cm/s)大,所以前者对十二烷基硫酸钠水溶液所生成的泡沫的消泡能力比后者强。一般消泡剂的表面张力较低,凡表面张力低的物质,容易被液膜表面吸附,吸附后消泡剂分子取代了起泡剂分子,并使液膜局部的表面张力降低(即表面压增高),于是铺展即从此局部开展,铺展时带走了靠近表面

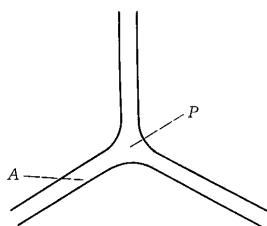


图 13-1 多面体泡沫的节点 P 与液膜

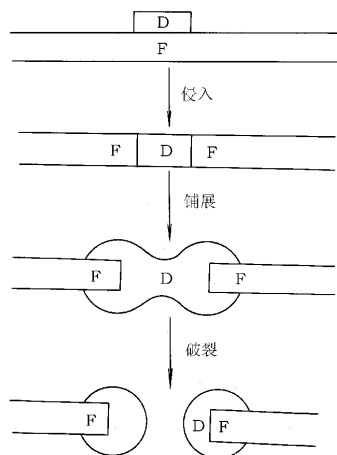


图 13-2 破泡示意图

F—泡膜 D—消泡剂

的液体,使液膜变薄,同时形成了弹性较差、强度较低的液膜,这也加快了排水速度,因此泡沫即破裂。乙醚、异戊醇及 $n\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OH}$ 、有机硅、聚醚即属于此类消泡剂,例如聚醚消泡剂 L 61 在 0.1% 浓度时,其表面张力为 $36 \times 10^{-5} \text{N/cm}$,因其分子大小和结构性质与起泡剂不相容而相互干扰,与起泡剂分子混杂时,即在泡沫膜间打进了一个楔子,再进行快速铺展而使泡沫膜破坏,导致破泡。

另一种消泡剂是通过与起泡剂发生化学反应而使起泡剂失去起泡能力,例如用脂肪酸皂作为起泡剂的水溶液,可以加入酸类,使其成为脂肪酸而消泡,也可以用加入钙、镁、铝盐等形成不溶性脂肪酸盐使泡沫破坏。但这种方法容易引起设备管道堵塞和设备腐蚀等缺点。

为什么有的消泡剂缺乏长效性?在消泡剂加入泡沫液中经一定时间后就丧失了效力。这主要是因为消泡剂被泡沫液中的起泡剂增溶,当起泡剂浓度超过 c. m. c. 值后,在溶液中便形成胶团,消泡剂有可能被增溶(也称加溶),在胶团中,使消泡剂失去铺展力。在初加入消泡剂时,表面铺展速度大于增溶速度,具有良好的消泡作用,随着时间的推移,消泡剂逐步被增溶,即失去消泡能力,例如油酸钠作为起泡剂时,其浓度为 0.2%,已超过 c. m. c.,它对磷酸三丁酯(消泡剂)的加溶量约为 0.3%,所以当磷酸三丁酯浓度较小时,消泡剂的长效性较差。

为什么消泡剂缺乏泛用性能呢?一个消泡剂只能对某些泡沫溶液有效,而对有些泡沫则无效,这是因为加入的消泡剂若与起泡剂的分子从分子结构大小和性能上不干扰,那就不会破坏泡沫,没有消泡作用,这就是消泡剂有选择性的原因,对使用者来说,切莫认为消泡剂是万能的。

抑泡的机理是破坏泡沫形成的条件。抑泡作用的机理有两种:一是抑泡剂首先被泡膜吸附,然后排挤或消除起泡剂的吸附层。由于抑泡剂的铺展性强,而内聚力小,所以抑制了泡沫的形成。二是抑泡剂取代泡膜中的起泡剂,形成缺乏弹性的泡膜,在气体压力下易于破坏,致使泡沫不能形成。因为抑泡剂是一种脆性的、排列紧密的表面膜,例如脂肪酸钙可以阻止十二烷基

苯磺酸钠或十二烷基硫酸钠溶液形成泡沫就是形成这种脆性膜的缘故。

消泡剂在泡沫液中的用量是比较小的,一般为 $0.02\% \sim 0.1\%$ (对液重),甚至更少就可以达到目的。这是因为破坏泡沫膜有少数几个消泡剂分子在泡沫膜上打上一个缝隙就可以破坏泡沫了,用量不宜太高,用量高了有时反而会形成消泡剂与介质的吸附而制造不必要的麻烦。

3. 消泡剂的种类 消泡剂的分类方法很多,有人分为破泡剂和抑泡剂。破泡剂又称暂时性消泡剂,加入泡沫液中即使能使泡沫破裂,但摇动溶液,再起泡时就失去作用。抑泡剂又称耐久性消泡剂,可在相当长的时间内抑制泡沫的形成,摇动溶液不再发生泡沫。最理想的消泡剂是既有破泡能力又有抑泡能力,但很难做到,具有破泡能力的液体,其表面张力都较低(如醇类),且易吸附铺展于泡沫的液膜上。当破泡剂铺展吸附于泡沫膜上后,能使液膜的局部表面张力降低,同时带走液膜下部邻近液体,导致液膜变薄而破裂。一般地说,破泡剂在液膜上铺展得越快,液膜变得越薄,破泡能力越强。具有破泡能力的破泡剂不一定有抑泡能力,反之亦然。有效的消泡剂常用破泡剂与抑泡剂拼混,例如汽巴精化公司的 Albegel FFB 即是有机硅与醇类的拼混物。

有人把消泡剂分为有机硅消泡剂、非硅消泡剂和聚醚型消泡剂三类。有机硅消泡剂消泡效果好,但乳化不完全则严重影响其效果,如甲基硅油、乙基硅油则属此类,它对油溶液的消泡效果满意,而改性硅油则对水性体系的消泡效果好。非硅消泡剂是指脂肪酰胺及磷酸酯型有机化合物,这一类消泡剂对致密型泡沫的消除能力较差,应用上有某些局限性。聚醚型消泡剂是指环氧丙烷与环氧乙烷的嵌段共聚物(商品名称是 Pluronic),下面分别介绍(按化学组分来分):

(1) 醇类:常用的醇类是具有支链的醇,如二乙基己醇、环己醇、十六烷醇(鲸蜡醇)、异辛醇、异戊醇、二异丁基甲醇等。醇类一般都有异味,这些品种常用于制糖、发酵、石油精制、骨胶和动物胶、造纸和印染工业中,醇的碳原子数多和支链长,其消泡能力较好,如二乙基己醇、二异丁基甲醇。

醇类消泡剂使用时,其用量在 $0.01\% \sim 0.10\%$ 之间。

(2) 脂肪酸及脂肪酸酯类:脂肪酸及脂肪酸酯类消泡剂有牛油、猪油、失水山梨醇单月桂酸酯、三油酸酯、甘油脂肪酸酯、硬脂酸异戊酯、二甘醇酯、双乙二醇月桂酸酯、蓖麻油、豆油、甘油、蓖麻油酸酯、链烯基琥珀酸衍生物、失水山梨醇三油酸酯、聚氧乙烯单月桂酸酯、天然蜡、聚氧乙烯山梨醇单月桂酸酯、琥珀酸二硬酯、硬脂酸乙二醇酯。其中油脂类用于食品工业。矿物油虽不属于脂肪酸一类,但也可用作消泡剂,用于印花色浆、造纸行业的消泡,如火油、松节油、液体石蜡。上述脂肪酸及其酯的消泡剂可用于造纸、纸浆、染色、建筑涂料、发酵、石油精制、酒精、锅炉、粘合剂、食品、不冻胶等使用。如失去山梨醇单月桂酸酯(Span 20)用于奶糖液的蒸发、干燥、鸡蛋蛋白及蜜糖液的浓缩时的消泡。Span 85 用作酪素胶液的蒸发。

油脂类消泡剂使用时的用量为 $0.05\% \sim 2\%$,脂肪酸酯类消泡剂用量为 $0.002\% \sim 0.2\%$ 。

(3) 酰胺类:酰胺类消泡剂有二硬脂酰乙二胺、二棕榈酰乙二胺、油酰二乙烯三胺缩合物、聚丙烯酰胺、双十八酰基呱啶、聚氧烷基酰胺等。相对分子质量较大的多酰胺是锅炉用水的防泡剂。此外,此类消泡剂还用于浆粕及造纸和涂料。其中二硬脂酰乙二胺、二棕榈酰乙二胺以及油酰二乙烯三胺缩合物等,使用效果较好。使用用量为 $0.002\% \sim 0.005\%$ 。

(4) 磷酸酯类:磷酸酯类消泡剂最常用的是磷酸三丁酯,其他如磷酸三辛酯及磷酸戊、辛酯有机胺盐、磷酸三(丁氧乙基)酯亦常应用。不溶于水的磷酸酯,可先溶于与水易混溶的有机溶剂如乙酸、丙酮、异丙醇等中,然后再用作水溶液的消泡,有较好的效果。这类消泡剂常用于

纤维、润滑油的消泡,特别是齿轮润滑油的消泡。

磷酸酯类消泡剂使用时的用量为 0.025%~0.25%。

(5) 有机硅类:有机硅类消泡剂是目前染整、食品、发酵、造纸、化工生产、粘合剂、胶乳、润滑油等行业中使用较广泛的消泡剂。有机硅类消泡剂,其表面张力很低,在水/油中溶解度小,容易吸附于泡膜表面,在泡膜上及液面上易铺展,而且其形成的表面膜弹性差、强度低、挥发性低,二甲基硅油在 100℃ 的蒸气压为 6.67 mPa,在 220℃ 为 40 mPa,属化学惰性物质;无毒性,聚合度较高,口服 LD₅₀ 达 100 g/kg,因此是一种优良的消泡剂。硅油不仅能用于水溶液体系,对非水体系也有效,而且用量较少。由于这些优点,此类消泡剂的商品品种较多,使用量也较大,已成为消泡剂中的主要品种。有机硅消泡剂有强的破泡力,能长时间反复持续地进行破泡、抑泡。但并不是万能的消泡剂。

可以使用的有机硅有二甲基硅油、乙基硅油、变性硅油等,它们常与白炭黑(二氧化硅气溶胶)一起乳化成乳液。

1) 二甲基硅油及乙基硅油,两者是指聚二甲基硅氧烷及聚二乙基硅氧烷,它们溶解度极小,而且难以乳化,乳液的稳定性是消泡剂好坏的关键。硅油的粘度、二氧化硅的种类、浓度以及制备条件都会影响最终产品的性能和性状,决定于如何控制这些参数。

乳化时选用 HLB 值 >12 的与 <6 的(最好是小于 3.5)的乳化剂相拼混。硅油的 HLB 值为 7~9(过去有人认为是 10),乳化时最好用含甲基纤维素或羟乙基纤维素的聚合度为 1200 ± 200 的聚乙烯醇(PVA)以 40% 浓度,用量为乳液重的 0.1%~5% 作为增稠稳定剂,乳化剂用量为被乳化物重量的 20%~50%,制成 O/W 乳液,除通常的乳化方法外,也可以用转相法,先制成 W/O 乳液,再稀释而转化成 O/W 乳液(先把硅油与乳化剂搅拌均匀,而后逐步加入温水)。也可以把有机硅吸附在无水三聚磷酸钠、过硼酸钠、硅酸钠、硅酸镁或硅酸钠与纯碱混合物(用作载体),使乳液更趋稳定,单独使用白炭黑也能使有机硅乳化。白炭黑采用 5 号白炭黑,其规格为:

比表面积	150~200 m ² /g
吸油值(蓖麻油)	2.6~2.8 mL/g
密度	0.04~0.05 g/mL
失重(110℃, 2 h)	<1.5%
(100℃, 2 h)	<3%

乳化剂可选用吐温 60 和司盘 60 拼混。

二甲基硅油中如果不含硅胶,制成的消泡剂其抑泡能力较低,尤其对于水性泡沫体系效能更差。

有机硅消泡剂的含硅油量较低,一般为 10% 左右。

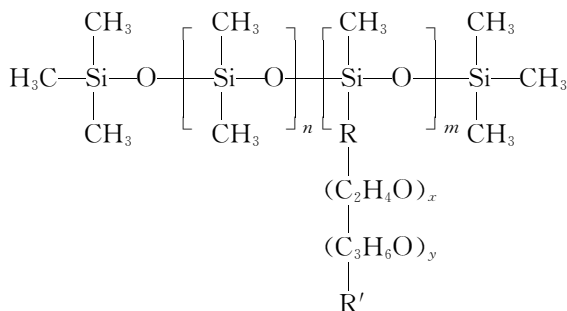
有机硅消泡剂乳液的颗粒直径大小非常重要,小于 2 μm 以下是乳化过度的乳液。因为乳液液滴过小难以在泡沫液面铺展,本身易被吸收于泡沫介质中,还能加溶到表面活性剂的胶团中,因而导致无消泡效能。如果液滴直径大于 50 μm 以上,则乳液是不稳定体系,易破乳,但很容易从泡沫介质中脱离出来使长期的抑泡力下降,将污染织物,并在织物上形成油斑,因此乳化时必须控制其液滴大小,一般常用乳化剂及乳化操作来控制。

增稠稳定剂的选择也极为重要,由于甲基纤维素在 80℃ 以上时呈不溶解性,所以不能用作高温高压染色用的消泡剂,只能使用羟乙基纤维素、聚羧酸高聚物和 PVA。

不同相对分子质量的聚二甲基硅氧烷,其消泡性能也不同。相对分子质量较低的,常温时消泡效果好,消泡速度也快;相对分子质量较高的,高温液中消泡效果好,并且持久。为了兼顾高、低温效果,商品中常使用数种不同相对分子质量的聚二甲基硅氧烷复配而成。

聚硅氧烷的消泡能力强,使用浓度很低,当溶液中含有 $1\sim 60\text{ mg/kg}$ 时就能发挥良好的持久的消泡作用。有机硅的高消泡性能主要是由于其主链为 —Si—O—Si— , Si 的金属性和原子半径比 C(碳)大,因此键能大,热稳定性好。另外,硅原子上的烷基(—CH_3 , $\text{—C}_2\text{H}_5$)能自由旋转,使聚烷基硅氧烷分子间作用力减弱,易于铺展而弹性降低,所以具有较强的破泡和抑泡能力,且热稳定性高。

2)改性有机硅:由于甲基、乙基硅油乳化困难,因此近年来发展改性有机硅用作消泡剂。如二甲基硅氧烷与烯烃环氧化物(环氧乙烷及环氧丙烷)的共聚物,通过改变硅氧烷与乙二醇的摩尔比或其相对分子质量,则可得到不同消泡能力的一系列产品。其分子式如下:

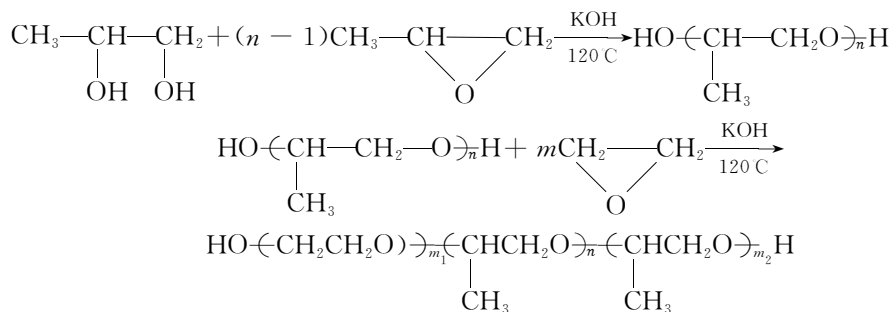


这种新产品只要温度超出其浊点,溶解度即行下降,从而能继续保持良好的消泡效果,改变了一般聚硅氧烷消泡剂在高温时效果较差的缺陷,特别适用于喷射、溢流高温高压染机的使用,道康宁公司的 Dorconin 544 即是这种品种。它溶于冷水,在高温下不溶于热水而呈现良好消泡效果,是一种具有逆溶解性的有机硅消泡剂。它具有极低的表面张力,在使用时能有效控制泡沫,在染液冷却后,由于其可溶而不会产生油斑。使用时将用 10% 的 Dorconin 544 溶于水中,加入 0.15% 合成增稠剂(作为保护胶体),用氨水调节 pH 值至 8,加 0.1% 的对羟基苯甲酸甲酯制成 100% 的消泡剂。

将聚氟硅氧烷溶于溶剂中也可制成效能很强的有机硅消泡剂,但价格较昂。因此,将醇类消泡剂与有机硅消泡剂拼用,制成复合型消泡剂,可以降低成本。

(6) 聚醚类:聚醚是美国 Wyandotte 化学公司 1950 年研制生产的表面活性剂。商品名为 Pluronic 系列,发展极快,我国在 1967 年研制成功,并投入生产。

聚醚是环氧乙烷与环氧丙烷的嵌段共聚物,其反应为:



$m_1+m_2=m$

Pluronic L61(消泡剂)是环氧乙烷聚合部分的质量分数为 10%，而环氧丙烷聚合部分的平均相对分子质量为 1750 左右,HLB 值为 3.Pluronic L62(消泡剂)是环氧乙烷聚合部分的质量分数为 20%，而环氧丙烷聚合部分的平均相对分子质量为 1750 左右,HLB 值为 7,在水中溶解度为 0.5%(25℃)。

聚醚系列品种具有降粘作用,可广泛用作消泡剂,用于阴离子洗涤剂及皂类的消泡,制成低泡净洗剂。用于发酵过程中消泡,可以用于蒸气发生系统阻止泡沫的形成;用于骨科、淀粉胶溶液的消泡、金属电镀前的电解酸洗处理。聚醚 F68 可用于心肺的循环血液中消泡,能提高充氧作用。用作塑料、玻璃器皿硬表面的低泡洗涤。还用作低泡洗涤蛋品和医治家禽腹胀药剂。总之,聚醚消泡剂的用途和使用领域极广。

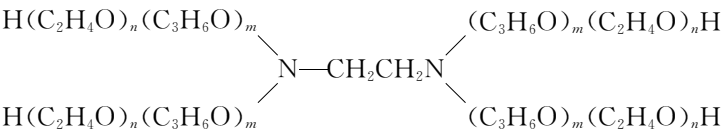
环氧乙烷聚合部分其质量分数在 10%~20%的 Pluronic L 系列品种有:L31、L61、L81、L101、L121、L42、L62、L72、L92、L122 等都是很好的消泡剂(见下表)。

Pluronic 系列品种

环 氧 丙 烷 聚 合 部 分 的 相 对 分 子 质 量	环 氧 乙 烷 聚 合 部 分 的 质 量 分 数 (%)	10	20	30	40	50	60	70	80
4000 (12)		L 121	L 122						F 128
3250 (10)		L 101		P 103	P 104				F 108
2750 (9)			L 92		P 94				F 98
2250 (8)		L 81			P 84			F 87	F 88
2050 (7)			L 72					F 77	
1750 (6)		L 61	L 62		L 64				F 68
1450 (5)					L 54				
1200 (4)			L 42		L 44				
950 (3)		L 31							F 38
		消泡 (润湿)		分散,润湿 破乳,清洗			乳化 破乳		清洗 分散

注 L 为液态;P 为膏状;F 为固态。

用乙二胺作为起始剂的环氧丙烷、环氧乙烷聚合产品有 Tetronic 系列聚醚产品,其中 Tetronic 1501 是著名的消泡剂,其结构式为:



亦有用多烯多胺类为起始剂(如二乙烯三胺、三乙烯四胺……)制备的环氧丙烷、环氧乙烷的聚醚。或者用多元醇为起始剂(如甘油、山梨醇、葡萄糖、蔗糖……)制备的聚醚,或用烷基胺、烷基酚、高碳醇、酚醛缩合树脂……具有活泼氢的化合物作为起始剂的聚醚种类繁多。

若用聚醚与有机硅类化合物反应制备出的有机硅聚醚是高效消泡剂,例如: