

# 松香聚醚酯消泡剂的制备研究



季永新

(南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037)

J I Y X

**摘 要:** 制备了松香聚醚酯消泡剂, 测定了消泡与控泡性能。实验结果为: 合成松香聚醚酯的催化剂对甲苯磺酸的用量为 0.12%, 反应温度 160~200℃, 反应时间 6~7 h。松香一元脂肪醇聚醚酯中, 环氧丙烷-环氧乙烷 (PO-EO) 聚醚的相对分子质量 ( $M_w$ ) 增大有利于消泡, 一元聚醚中  $n_{EO}$  与  $n_{PO}$  为 64~78:10~12, 即  $n_{PO}:n_E$  比值为 7.25 时消泡与控泡性能最优; 较大  $M_w$  的二元 PO-EO 聚醚的二松香酯消泡与控泡性提高, 但  $M_w$  大于 7000 时分散性下降, 不利于消泡。聚醚中 EO 的质量比影响消泡与控泡性, 当 EO 占松香聚醚酯质量的 10% 时, 消泡性最优。

**关键词:** 消泡剂; 松香聚醚酯; 脂肪醇聚醚

中图分类号: TQ351.472 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2005)04-0071-03

## STUDY ON SYNTHESIS OF ROSIN POLYETHER ESTER DEFOAMER

J I Y o n g - x i n

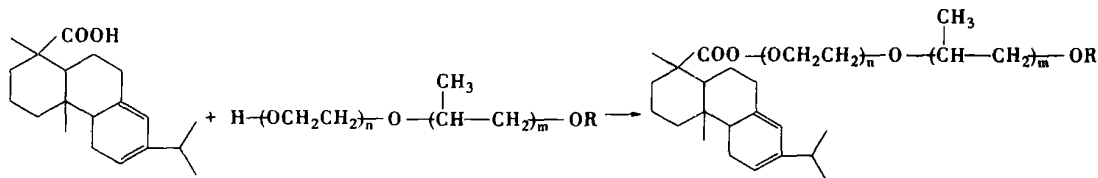
(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract** Synthesis of rosin polyether ester defoamer was studied in terms of approaching the optimum experimental condition of synthesis and tests of properties. The results for rosin polyether ester show that dosage of *p*-toluenesulfonic acid 0.12%, reaction temperature 160–200°C, reaction time 6–7 h. Increase of relative molecular weight ( $M_w$ ) of PO-EO polyether is favorable to defoaming and antifoaming abilities of fatty alcohol polyether at  $n_{EO}:n_{PO}$  64–78:10–12 or ratio value 7.25, defoaming and antifoaming abilities of the optimum; For rosin ester of two functional groups  $M_w$  of polyether greater than 4000 is favourable to defoaming and antifoaming abilities. However, when  $M_w$  is greater than 7000 dispersibility in water declines, which is unfavorable to defoaming ability. Mass ratio of EO in polyether influences defoaming ability. When EO accounts for 10% of rosin polyether ester, defoaming ability is the optimum.

**Key words** defoamer; rosin polyether ester; fatty alcohol polyether

脂肪酸聚醚酯是重要的水性消泡剂<sup>[1~5]</sup>, 用于造纸、涂料、油墨等行业。传统的脂肪酸以植物脂肪酸为主, 如油酸、豆油酸、葵子油酸、花生油酸、椰子油酸等, 但这些植物油酸普遍价高, 松香是林产化工的主要产品, 在我国有着丰富的资源, 且价格低廉, 利用其代替脂肪酸开发聚醚酯类消泡剂对降低成本, 充分提高松香的附加值有重要意义。

松香聚醚酯反应如下式:



R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>、C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>……;  
n=3~15; m=18~75

R 是脂肪醇的碳链, 其封端增加了亲油性, 对控泡有一定的作用,  $n_{PO}$  和  $n_{EO}$  的大小影响聚醚酯的水分散性,  $n_{EO}$  大, 水分散性增大, 但消泡性下降;  $n_{PO}$  大, 水分散性下降, 亲油性增强, 对消泡与控泡有利, 但  $n_{PO}:n_{EO}$  太大, 影响消泡剂向泡沫中的扩散, 消泡速度下降, 因而必须有一个平衡值。为了提高消泡剂在水中的扩散性, 一般加入液体矿物油、液态醇、酯等。为了提高其分散性, 加入一定量的乳化剂, 其 HLB 值为 8~9 乳化剂的量不宜过多, 否则会影响消泡性能。为了加速破坏泡沫的稳定性, 加入固体疏水剂, 如超细二氧化硅、亚乙基双硬脂酰胺, 添加量一般为 1%~2%<sup>[5]</sup>。

## 1 实验

### 1.1 原料

脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚, 自制; 复合乳化剂, 自配; 松香、矿物油、异辛醇、疏水剂、疏水表面改性剂、对甲苯磺酸, 以上均为工业级。

### 1.2 实验

将松香加入釜中, 加热至 80℃ 左右熔化后, 加入催化剂, 按  $n_{-COOH}:n_{-OH}$  比值 0.95 加入聚醚, 在 160~200℃ 反应, 每隔 1 h 测酸值, 当酸值达 5 mg/g 时降温冷至 70℃, 加入适量二乙醇胺中和, 并加入部分矿物油和异辛醇。

将疏水表面改性剂、部分矿物油加入另一釜内, 搅拌下加入疏水剂, 200℃ 反应 3 h 降温至 80℃ 以下, 加入其它组分和松香聚醚酯, 搅拌均匀。

### 1.3 性能测试

在 100 mL 量筒中加水 50 mL, 加 2 滴 OP-10, 1 滴 6501, 振荡产生泡沫至 100 mL 处。加消泡剂 1 滴, 测泡沫消除所需时间, 然后封住量筒顶部, 上下振荡 30 次测泡沫高度和控泡性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 松香聚醚酯的合成

在对甲苯磺酸催化下, 以松香与聚醚酯的  $n_{-COOH}:n_{-OH}$  比值为 0.9 加料进行酯化反应, 一定时间后测定酸值, 反应温度、时间是决定酸值的主要因素。温度高反应时间短, 但色泽深; 温度低反应时间长, 色泽浅。以相对分子质量 ( $M_w$ ) 3 900 的聚醚

为例, 其结果见表 1。从表 1 可知温度低于 170℃ 时, 反应时间长达 8 h 以上, 而 200℃ 时虽然反应时间短, 但反应壁部物料易碳化变黑, 故适宜的反应温度为 180~190℃, 反应时间 6~7 h。

研究中未对其它催化剂作实验, 对甲苯磺酸用量在 0.05%~0.2% 的范围内的实验结果表明, 用量高于 0.12% 后对酸值下降影响不大, 故以 0.12% 计。

### 2.2 环氧乙烷和环氧丙烷 (PO-EO) 加成数对消泡性的影响

以丁醇为起始剂, 先加成 PO, 再加成 EO, 其与松香酯化形成聚醚酯, 以 EO 占松香聚醚酯的质量分数 10% 计, 配以液体扩散剂和其它助剂, 则加成数对消泡和控泡的影响如表 2。

表 1 反应温度和时间对酸值的影响

Table 1 Effects of time and temp on acid number

时间 /h time	不同温度的酸值 acid number at different temp / (mg g <sup>-1</sup> )				
	200℃	190℃	180℃	170℃	160℃
3	7.2	7.9	8.3	8.9	9.4
4	5.5	6.3	7.1	7.7	8.2
5	4.8	5.3	6.2	6.8	7.1
6		4.9	5.4	5.9	6.3
7			4.9	5.2	5.7
8				4.8	5.1

表 2 EO 与 PO 加成数对消泡性的影响

Table 2 Effect of PO and EO adduct numbers on defoaming property

EO 加成数 EO number	PO 加成数 PO number	消泡时间 /s defoaming time	控泡高度 /mm foaming height
3	15	116	26
4	22	101	24
5	29	98	21
6	36	93	17
7	43	85	15
8	50	77	15
9	57	68	12
10	64	58	12
11	71	60	8
12	78	59	11

表 2 结果表明, 随着 EO、PO 加成数的增加, 消泡与控泡性能均提高, 因而提高脂肪醇聚醚酯的  $M_w$  是关键。由于脂肪醇的 EO 与 PO 的混合聚醚商业产品较少, 本研究与聚醚厂合作加工, 制备大  $M_w$  混合聚醚有一定困难, 最多的  $M_w$  只能达 4 000~5 000。本研究合成了  $M_w$  在 1 400~5 200 的脂肪醇聚醚, 随着  $M_w$  的增大, 消泡时间从 120 s 降至 60 s, 但  $M_w$  在 4 000~5 000 范围内, 消泡时间很接近, 可能是 EO 与 PO 未完全共聚, 形成部分均聚物,  $M_w$  大时, 在一个分子链上单向接枝难度加大。

### 2.3 $n_{PO}:n_{EO}$ 对消泡性的影响

以  $M_w$  4 000 左右的 PO-EO 脂肪醇聚醚与松香酯化, 改变其摩尔比 ( $n_{PO}:n_{EO}$ ), 则聚醚酯的水分散性发生变化,  $n_{PO}:n_{EO}$  小, 水分散性大,  $n_{PO}:n_{EO}$  大, 水分散性小, 其对消泡性影响见表 3。

表 3 结果表明, 当脂肪醇聚醚的  $M_w$  为 4 000 左右,  $n_{PO}:n_{EO}$  比值 7.25 (EO 质量分数约占脂肪醇聚醚的 10%) 附近时, 松香聚醚酯具有较好的消泡性能。

### 2.4 聚氧丙烯聚氧乙烯二松香酯

上述研究表明聚醚  $M_w$  增加有利于消泡, 由于本研究难以合成较高  $M_w$  单官能混醚, 因而以丙二醇为起始剂合成 PO 与 EO 二羟基混醚, 这样可增大  $M_w$ , 与松香酯化形成二松香聚醚酯, 如前述, 设计 EO 质量分数占聚醚的 10%, 则  $M_w$  对消泡性能的影响见表 4。

表 4 结果表明, 随着二元混醚  $M_w$  的增加, 消泡时间缩短, 当  $M_w$  达 7 000 时, 消泡性最好,  $M_w$  增大时消泡性反而下降, 说明  $M_w$  太大, 消泡剂在水中不易分散, 影响消泡性。

### 2.5 性能对比

将松香聚醚酯与油酸聚醚酯类消泡剂 D-127 环氧油类消泡剂 SPA-202 比较, 消泡时间分别为 56.49 和 76 s。松香聚醚酯消泡性接近油酸聚醚酯, 优于环氧油类消泡剂。

## 3 结论

3.1 松香聚醚酯合成的催化剂对甲苯磺酸的用量为 0.12%, 反应温度 160~200 °C, 反应时间 6~7 h。

3.2 脂肪醇 PO-EO 聚醚的松香酯具有较好的消泡与控泡性。脂肪醇 PO-EO 聚醚的  $M_w$  增大有利于消泡与控泡。但单向混醚  $M_w$  难以超过 5 000。脂肪醇 PO-EO 聚醚中适宜的 PO 与 EO 摩尔比范围为 64~78:10~12, 当该比值为 7.25 时, 消泡与控泡性能最佳。

3.3  $M_w$  较大的二官能度 PO-EO 聚醚的松香酯消泡性优于一元脂肪醇 PO-EO 聚醚, 但当  $M_w$  大于 7 000 时, 水分散性下降, 消泡性下降。

3.4 EO 在聚醚酯中的比例影响消泡性, 当 EO 占聚醚酯中的质量比为 10% 时, 消泡性能最优。

### 参考文献:

- [1] 姜丹蕾, 逮春平. 醚型消泡剂的合成与应用[J]. 吉林化工学院学报, 2003, 20(3): 232-234.
- [2] THOMAS F.M. Defoamer composition[P]. US Patent 3 652 453, 1972-03-28.
- [3] HUGH J.S. Defoamer composition[P]. US Patent 3 723 342, 1973-03-27.
- [4] FRANCIS J.E. Defoamer[P]. US Patent 3 076 768, 1963-02-05.
- [5] 胡惠仁. 造纸化学品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 302-306.

表 3  $n_{PO}:n_{EO}$  对消泡性的影响

Table 3 Effect of  $n_{PO}:n_{EO}$  on defoaming property

$n_{PO}:n_{EO}$	消泡时间 /s defoaming time	控泡泡高 /mm foaming height
45:25	78	27
48:21	72	23
52:16	69	18
55:12	63	17
58:8	56	11
60:6	59	9

表 4 二元 PO-EO 聚醚  $M_w$  对消泡的影响

Table 4 Effect of PO-EO polyether  $M_w$  on defoaming property

$M_w$	消泡时间 /s defoaming time	控泡泡高 /mm foaming height
4000	63	11
5000	56	11
6000	48	9
7000	42	9
8000	45	8