

# 氨基硅油微乳液的制备及其稳定机理模型

俞鹏勇 王树华<sup>#</sup> 詹晓力<sup>\*</sup> 陈丰秋 罗正鸿

(浙江大学化工系 杭州 310027 <sup>#</sup>浙江巨圣氟化学有限公司 衢州 324004)

**摘 要** 鉴于氨基硅油微乳液作为织物后整理剂用的众多优点, 而其制备又相对不易, 使得对氨基硅油微乳液的制备及其稳定机理模型的研究状况作一综述显得尤为重要; 本文从微观层次上对氨基硅油微乳液稳定机理及其微乳化制备技术作一综述; 最后结合目前的工业现状, 对氨基硅油微乳液的制备指出了不足并提出了今后发展的建议。

**关键词** 氨基硅油微乳液 微乳化技术 乳液聚合

## Preparation and Stability Mechanism Model of Aminosilicone Microemulsion

Yu Pengyong, Wang Shuhua<sup>#</sup>, Zhan Xiaoli<sup>\*</sup>, Chen Fengqiou, Luo Zhenghong

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(<sup>#</sup>Zhejiang Jusheng Fluorochemical CO., LTD, Quzhou 324004)

**Abstract** In view of the merits of aminosilicone microemulsion used as fabric finishing agents and its difficulty in preparation, a review on its preparation and stability mechanism model is obviously important. Stability mechanism model of aminosilicone microemulsion and its microemulsification technique are reviewed from microcosmic level in this article. The disadvantage of preparation of aminosilicone microemulsion and the advice of development in the future are indicated based on the present industry situation.

**Key words** Aminosilicone microemulsion, Microemulsification technique, Emulsion polymerization

氨基硅油广泛用于织物柔软处理高档后整理剂<sup>[1]</sup>, 其制备方法有本体聚合及乳液聚合两种。本体聚合反应介质中仅含单体与引发剂, 因此具有产品纯度高、工艺流程简单、能耗低等优点; 乳液聚合是指单体和介质(水)在乳化剂乳化下进行的聚合, 具有体系散热方便、提高反应速率及分子量可同时进行、产物可直接应用等优点。目前两种方法工业上都采用, 但仍是以本体聚合为主。不管哪种合成方法, 最终所制备的氨基硅油柔软机理<sup>[2]</sup>是一致的, 即均是借助氨基在纤维上的活性(范德华力)吸附, 而这种作用的前提是氨基硅油以微小粒子存在。因此, 氨基硅油必须以乳液状态存在才能使用, 并且乳液粒子粒径越小, 乳液越稳定, 使用效果越好。

从乳液粒径角度出发, 迄今为止所出现的氨基硅油乳液有三种: 普通乳液、微乳液和细乳液。普通乳液粒径为 0.5~1.0 $\mu\text{m}$ , 外观为蓝或灰的乳白色液体; 微乳液粒径通常小于 0.10 $\mu\text{m}$ ,

俞鹏勇 男, 24 岁, 硕士生, 现从事有机硅产品的制备及研究。 \*联系人  
2001-12-25 收稿, 2002-05-29 修回

外观为透明或半透明的液体；细乳液则介于两者之间。由于普通乳液粒径大，颗粒表面的双电层较弱，颗粒间易相互作用而凝聚，导致乳化状态破坏，水与油相分离；而微乳液粒径小，乳液呈热力学稳定的分散状态，其贮藏性、耐热及抗剪切稳定性均很优越，一般不破乳，且使用效果极佳。因而，工业场合均力求将氨基硅油进行微乳化。氨基硅油微乳化服从一般的微乳化规律，但又具有如下特点：（1）氨基硅油呈碱性；（2）氨基硅油中主要聚合物含多种基团；（3）氨基硅油的表面能远比水低，并且粘度高。这些特点尤其是（3）使得氨基硅油微乳化具有自己的特色，并且与其它体系相比，更不易微乳化。

总之，氨基硅油微乳液的众多优点及其微乳化的难点这一对矛盾，使得研究如何制得稳定的氨基硅油微乳液具有重要的意义。本文旨在为解决这一矛盾，从微观层次上对氨基硅油微乳液稳定机理及其微乳化制备技术作一综述，并结合目前的工业现状为氨基硅油微乳液的制备指出了不足并提出了今后发展的建议。

## 1 氨基硅油及其微乳液制备技术

从理论上讲氨基硅油微乳液仍属于微乳液，因而也应服从于微乳液的有关定义及微乳液有关的规律。根据微乳液通常定义，把由两种不互溶的液体（氨基硅油与水）形成的热力学稳定的、各向同性、外观透明或半透明的分散体系称为氨基硅油微乳液。应指出，微乳液这一概念最早是由 Hoar 和 Schulman 等<sup>[3]</sup>于 1943 年提出的，其后曾广泛用于石油开采。直到 20 世纪 80 年代才由 Dow corning 公司将微乳化技术用于硅油乳化并首次得到较为成功的氨基硅油微乳液。其后，氨基硅油微乳液得到广泛的应用，这也促进了其制备技术的发展。

### 1.1 氨基硅油微乳液与普通乳液的区别

氨基硅油微乳液与普通乳液的区别列于表 1

表 1 微乳液与普通乳液的性质比较  
Tab.1 Difference between microemulsion and emulsion

性质	微乳液	普通乳液
分散性	液滴尺寸小于 100nm，分布均匀	液滴尺寸在 100nm 以上，有一定分布
稳定性	属于热力学稳定体系	动力学稳定体系、非热力学稳定体系
乳化剂	离子型、非离子型乳化剂。用量大，约需单体用量的 20%~50%，含助乳化剂	离子型乳化剂、非离子型乳化剂。用量较少，不需添加助乳化剂
混溶性	与油、水在一定范围内可混溶	O/W 型与油不混溶，W/O 型与水不混溶

### 1.2 氨基硅油微乳化技术

考评氨基硅油微乳化技术，就必然要对其微乳化难点及微乳化过程的影响因素进行分析。从理论上讲，氨基硅油因为含有极性的氨基而较聚二甲基硅油易乳化，但由于硅氧烷上的甲基的疏水性和低氨基含量，与水相比氨基硅油仍具有很低的表面能，这样使乳化受到一定的限制，表现在随着分子量的升高，乳化难度增加。所以实际中氨基硅油的微乳化往往是比较困难的。另一方面，氨基硅油微乳化过程只存在物理反应，即通过物理作用把聚合物尽可能“打碎”（粒径符合微乳液范围）。因而，影响“打碎”能力的因素都将影响微乳化，从而影响氨基硅油微乳液的形成。

1.2.1 表面活性剂的选择 表面活性剂是微乳化过程的主要影响因素。它主要是通过降低油水界

面的表面张力及增溶作用来实现微乳化。

表面活性剂的选取主要是考虑它能否尽可能降低油水界面的表面张力。文献报道中大部分使用的是非离子乳化剂,如 Span、Tween、OP、TX、平平加 AEO、甘油单酸硬脂酸酯、脂肪酸聚氧乙烯酸酯等<sup>[5-10]</sup>;也有两性表面活性剂,如  $C_{12}\sim C_{15}$  的烷基二甲基叔胺或羧基型、磺酸型两性咪唑啉等;阴离子表面活性剂则主要是十二烷基苯磺酸钠、醇醚磷酸酯钠盐<sup>[11]</sup>、Aerosol MA-80 (二己基磺基琥珀酸钠)和 GAFAC LO-529 (烷基酚聚氧乙烯醚磷酸酯钠)<sup>[4]</sup>等;阳离子表面活性剂使用较少,如 Ethoquaol C/12 (季化聚氧乙烯椰子胺)<sup>[4]</sup>。实际上常采用多种乳化剂进行复配。

乳化剂的复配原则目前主要是基于乳化剂的 HLB 值法。复配乳化剂时,复合乳化剂的 HLB 值应当大体和被乳化的氨基硅油的 HLB 值相同。国内外有很多报道采用多种乳化剂复配乳化剂,在一定的乳化条件下乳化得到了透明或半透明的氨基硅油微乳液<sup>[4-6,10,12-14]</sup>。

Gee<sup>[12]</sup>采用旋转液滴界面张力仪测出了一些表面活性剂水溶液与氨基硅油的最小界面张力。界面张力越小,越容易形成微乳液,并且形成的微乳液粒径越小,稳定性越高。采用这种方法选择乳化剂是比较有效的,但由于仪器的限制,超低界面张力很难测定。

1.2.2 助剂的选择 一般认为,在氨基硅油微乳液体系中加入少量辅助表面活性剂有助于澄清透明微乳液的形成。有报道在配制乳液过程中添加含氨基的酸及乙二醇单异丙醚,可使配制的微乳的贮存稳定性、透明性等各项性能都得到提高<sup>[15]</sup>。Merrifield 等<sup>[13]</sup>提出加入低级脂肪酸或无机酸可提高微乳液的透明度。Katayama 等<sup>[16]</sup>认为在离子型表面活性剂中,助剂醇可以使界面易弯曲,对层状液晶起到去稳定作用。

1.2.3 乳化工艺的选择 氨基硅油微乳化工艺主要有三种:水相乳化法、逆相乳化法、PIT 法。

(1) 水相乳化法。水相乳化法是指将乳化剂溶于水,一边高速搅拌,一边慢慢加入氨基硅油制成 O/W 型微乳液,这种方法操作比较简单,工业上使用较多。

(2) 逆相乳化法。逆相乳化法是指先将乳化剂和氨基硅油混合,然后加水实现 W/O 向 O/W 的转变,即转相乳化法。Gee 对这种方法进行了详细的研究<sup>[4,12]</sup>。Berthiaume 等<sup>[4]</sup>将含极性基团的聚硅氧烷、表面活性剂和少量水混合制得油浓缩液,然后将浓缩油迅速分散到水中得到透明或半透明的微乳液。Gee<sup>[12]</sup>采用了旋转液滴界面张力仪、三元相图和粒径分析等方法对水包油型微乳液中表面活性剂、水和氨基硅油的相互结构进行了研究。Gee 绘制了油、水、表面活性剂三元相图(图 1)。图中五个单相区分别是:含水溶性氨基硅油的胶束区(M);凝胶六方形液晶区(H);两个分离的各向同性区( $I_1$ ,  $I_2$ );层状液晶区(L)。取相图中不同组成的混合物分散到大量水中,结果表明只有从各向同性区取出的混合物迅速分散到大量水中才能得到透明的微乳液。同时分散粒径与油浓缩物分散到水中的时间成线性关系,如图 2,即分散越快,粒径越小。根据实验和分析,Gee 认为所谓的各向同性区中的油浓缩液是由水和非离子表面活性剂的氧原子与氨基硅油的氨基之间通过氢键结合形成的逆胶束,这种油浓缩液与水存在一个随时间变化的超低界面张力(小于  $0.0001\text{mN/m}$ ),并且出现的时间很短,这就是为什么油浓缩液分散到水中的时间越短,粒径越小的原因。

(3) PIT (相转变温度)方法。Berthiaume<sup>[14]</sup>认为在相转变温度下,表面活性剂在油相和水相中的溶解达到平衡,此时表面活性剂、水相和油相处于热力学最小自由能状态,而最小自

由能状态又对应着乳液的最小粒径。因此提出了在略低于相转变温度时进行乳化, 然后加水迅速搅拌得到粒径仅为 10~25nm 的微乳液, 这种方法得到的微乳液粒径比其它方法得到的小得多。

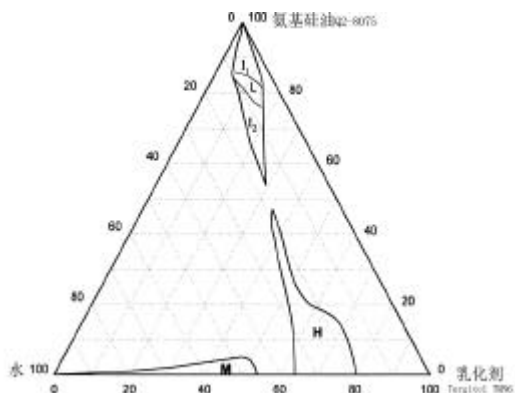


图1 氨基硅油 Q2-8075、乳化剂 Tergitol TMN6 和水的三元相图 (质量百分含量) [12]

Fig.1 Three-component phase diagram by weight of mixtures of Q2-8075 Fluid, Tergitol TMN6 and water [12]

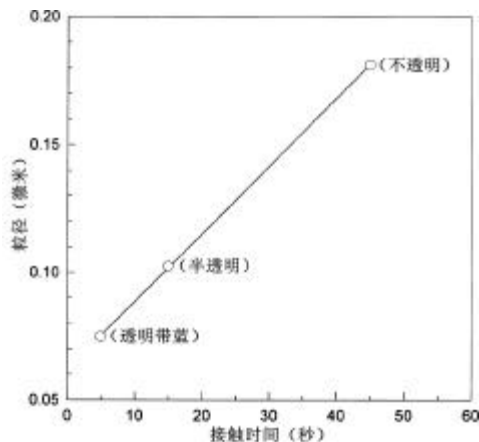


图2 油浓缩液与水接触时间 (震荡混合前) 和形成的 (微) 乳液粒径 (微米) 的关系图 [12]

Fig.2 Effect contact time (before mixing by shaking) between the oil concentrate and dilution water on particle size of (micro)emulsion formed [12]

**1.2.4 硅油结构的影响** 氨基硅油的氨值和粘度对乳化都有一定程度的影响, 一般认为氨值越大, 越容易乳化, 而分子量越大, 粘度越高, 越难乳化。Katayama 等<sup>[16]</sup>用离子型乳化剂和醇助剂乳化 Dow Corning 公司的 SF-8417 氨基硅油, 得到透明的微乳液, 而用同样的配方和方法乳化 SH-200 聚二甲基硅氧烷却无法得到微乳液, 因此 Katayama 等认为氨基硅油中的氨基对微乳液的形成具有很大作用。Gee<sup>[4]</sup>采用相同的工艺对聚合度分别为 50、200 和 300 的氨基硅油进行乳化, 结果聚合度为 50 和 200 的氨基硅油得到粒径小于 70nm 的微乳液, 而聚合度为 300 的氨基硅油得到粒径为 198nm 的乳液。

### 1.3 氨基硅油乳液聚合

国外有关氨基硅油乳液聚合的文献报道不多, Gee<sup>[17]</sup>介绍了一种制备氨基硅油微乳液的方法: 将环硅氧烷和氨基硅烷 (溶度参数  $\leq 10$ ) 在表面活性剂和催化剂的水中进行乳液聚合得到氨基硅油微乳液, 与以往的专利<sup>[18~20]</sup>相比 Gee 认为此工艺可以明显提高氨基硅烷转化率, 从而提高最终产物的氨基含量。

毛燕红等<sup>[21]</sup>通过预乳化再开环聚合制得半透明的氨基改性有机硅微乳液, 刘建平等<sup>[22]</sup>也按类似方法制得了氨基硅油微乳液, 他们都认为在氨基硅油乳液聚合中单体的预乳化是非常关键。刘少杰等<sup>[23]</sup>研究了以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为表面活性剂, 正戊醇 ( $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ ) 为助表面活性剂, 八甲基环四硅氧烷 ( $\text{D}_4$ ) 为油相及水四组分组成的微乳液, 结果表明在该体系中易形成微乳液 (微乳液区占 20%), 温度升高, 有利于微乳液形成。

氨基硅油乳液聚合过程是一个动态包含物理、化学反应的过程, 原则上在乳液聚合的各个时间点都应该使体系呈微乳液状态。因此, 影响聚合物微乳化的因素在这里仍起作用。但是对

各因素(如表面活性剂、助剂等)更苛刻,甚至还有如加料方式、pH、水硬度等影响因素,所以制备更加困难。

## 2 氨基硅油微乳液稳定机理模型

氨基硅油微乳液仍遵循微乳液有关的稳定机理,但又具有本身的特点,目前关于其形成的稳定机理(形成原理及结构理论)仍然停留在“微乳液”这个大范畴下,并无专用于氨基硅油微乳液的稳定机理模型出现。有鉴于此,本文仍将沿用经典微乳液理论讨论氨基硅油微乳液的形成和稳定机理。

### 2.1 微乳液形成原理

Schulman 和 Prince<sup>[25]</sup>提出了微乳液的瞬时负界面张力形成机理。他们认为油和水之间的界面张力在表面活性剂的存在下大大降低,一般为几个 mN/m,这样低的界面张力只能形成普通乳状液,但在助表面活性剂存在下,由于产生混合吸附,界面张力进一步下降至超低(在  $10^{-3} \sim 10^{-5}$  mN/m 内),以至产生瞬时负界面张力 ( $g < 0$ )。由于负界面张力是不能存在的,因此体系将自发扩张界面,使更多的表面活性剂和助表面活性剂吸附于界面而使其体积浓度降低,直至界面张力恢复至零或微小的正值。

油水界面的界面张力可用著名的 Gibbs 多组分体系的等温吸附式<sup>[24]</sup>描述:

$$-dg = \sum \Gamma_i d\mathbf{m} = \sum \Gamma_i RT d\ln c_i$$

式中:  $g$  是油/水界面张力,  $G_i$  为组分  $i$  在界面的吸附量,  $\mathbf{m}$  是组分  $i$  的化学位,  $c_i$  为  $i$  组分在体相中的浓度。

根据这一机理,助表面活性剂在微乳液的形成中似乎是不可缺少的,但事实上一些离子表面活性剂和非离子表面活性剂也能形成微乳液而无需加入助表面活性剂,这表明该机理尚不能完全解释微乳液的形成,还有其它因素对微乳液的形成在起作用。

### 2.2 微乳液的结构理论

与普通乳液一样,微乳液也有 O/W 型和 W/O 型,但不同的是有时还会出现液晶相。微乳液的结构除了与油/水比有关外,更主要取决于界面的优先弯曲,因此与界面的弯曲不稳定性有关。关于微乳液的类型或结构理论很多<sup>[24]</sup>,主要有双重膜理论、几何重排理论和  $R$  比理论。

2.2.1 双重膜理论 Schulman 和 Bowcott 将吸附单层作为第三相,混合膜具有两个面<sup>[25]</sup>,油和水分别分布于由各组分形成的混合膜的两侧,从而形成具有不同特性的油/膜界面与水/膜界面。设  $p$  为此二维膜的总界面压力,它可分为油侧界面压力  $p_o$  和水侧界面压力  $p_w$ , 即  $p = p_o + p_w$ 。至于形成的微乳液是 W/O 型还是 O/W 型,主要决定于  $p_o$  和  $\delta_w$  的大小。当油/水界面上混合膜两侧受力不等时,就会引起膜的一侧扩张而造成膜的弯曲,直到膜的两侧压力相等为止。若  $p_w > p_o$ , 界面膜扩张向油相弯曲,形成 O/W 型微乳液;若  $p_w < p_o$ , 界面则扩张向水相弯曲,形成 W/O 型微乳液;若  $p_w = p_o$ , 则混合膜两侧受力相等而不发生弯曲,可形成液晶。

2.2.2 几何排列理论<sup>[24]</sup> 该理论在双重膜理论的基础上认为界面膜是一个双重膜,即极性的亲水基头和非极性的烷基链分别与水和油构成分开的均匀界面。在水侧界面,极性基头水化形成水化层,而在油侧界面,油分子是穿透到烷基链中的。几何排列理论考虑的核心问题是表面活性剂在界面上的几何填充,用填充系数  $u/a_0 L_C$  来说明问题。其中  $u$  为表面活性剂分子中烷基链的体

积,  $a_0$  为平界面上每个表面活性剂极性基头的最佳界面积,  $L_C$  烷基链的长度 (为充分伸展的长度的 80%~90%)。当  $u/a_0L_C > 1$  时, 烷基链的横截面积大于极性基头的横截面积, 形成 W/O 型微乳液; 当  $u/a_0L_C < 1$  时, 形成 O/W 型微乳液; 当  $u/a_0L_C = 1$  时, 形成层状液晶。

2.2.3  $R$  比理论 与双重膜理论及几何排列理论不同,  $R$  比理论<sup>[26]</sup>直接从最基本的分子间相互作用考虑问题。既然任何物质间都存在相互作用, 此作为双亲分子, 表面活性剂必然同时与水与油之间有相互作用力, 这些作用力的叠加决定了界面膜的性质。该理论的核心是定义了一个内聚作用能比值, 并将其变化与微乳液的结构和性质相关联。考虑到界面层中所有分子之间的相互作用,  $R$  比定义如下<sup>[26]</sup>:

$$R = \frac{A_{co} - A_{oo} - A_{ll}}{A_{cw} - A_{ww} - A_{hh}}$$

其中,  $A_{co}$  为表面活性剂亲油基与油分子之间的内聚能;  $A_{oo}$  为油分子间内聚能;  $A_{ll}$  为表面活性剂亲油基间内聚能;  $A_{cw}$  为表面活性剂亲水基与界面层水分子之间的相互作用能;  $A_{ww}$  为水分子之间内聚能;  $A_{hh}$  为表面活性剂亲水基间内聚能。

当  $R \ll 1$  时, 形成正常胶团, 随着  $R$  比的增大, 形成 O/W 型微乳液; 当  $R \gg 1$  时, 形成反胶团, 随着  $R$  的减小, 形成 W/O 型微乳液; 当  $R = 1$  时, 形成层状液晶或双连续相。

### 3 结论及展望

(1) 目前关于氨基硅油微乳化技术国内外都有一些文献报道, 主要侧重于乳化剂、助乳化剂的选择和复配以及乳化工艺的研究上, 这正是微乳化技术的关键之处, 但对于工艺及配方的优化缺少系统的研究。另外, 国内虽有不少厂家采用国产乳化剂乳化氨基硅油, 得到质量较好的产品, 但与国外产品相比仍存在一定的差距。

(2) 乳液聚合与本体聚合相比较, 具有操作简单、成本低的优点, 工业应用极为推崇, 目前国内现状是: 产品漂油, 不稳定, 国外虽然有较好的产品, 但报道不多。另外, 在 (微) 乳液聚合理论研究方面, 报道较多的是以苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯为单体的自由基聚合, 对合成氨基硅油的离子型聚合研究较少。

(3) 关于微乳液的理论主要有: 瞬时负界面张力形成机理、双重膜理论、几何排列理论、 $R$  比理论。第一种理论是从物理化学角度解释了成因。后三者则从微观上提出了表面活性剂混合膜的结构模型, 研究了混合膜对微乳液类型的影响。这些理论均建立在热力学角度上, 从微观角度阐明了微乳液的一些情况, 寻求微乳液形成过程的微观理论解释, 但真正实用的理论模型不见报道。

(4) 随着中国加入 WTO, 国外硅油产品将进一步进军国内市场, 中国有机硅行业将面临巨大的挑战, 因此如何提高氨基硅油微乳化技术, 并积极开发乳液聚合工艺已成为当务之急。

### 参考文献

- [1] 韩 富, 张高勇, 王军. 日用化工, 2001, 31(2): 38~41.
- [2] 陈荣圻. 印染助剂, 1999, 16(1): 1~5.
- [3] Hoar T P, Schulman J H. Nature, 1943, 152: 102~103.
- [4] Gee Ronald P. USP: 4620878, 1986.
- [5] 姜 杰, 迟秀海. 氨基硅油微乳化技术. 印染助剂, 2000, 17(6): 17~19.

- [6] 吕世静, 高会宁, 庞春燕. 北京服装学院学报, 1998, 18(1): 34~37.
- [7] 陈全伦, 孔 艳. 印染助剂, 1997, 14(4): 9~11.
- [8] 郭丽霞, 梅玉娇, 李立平. 北京服装学院学报, 2000, 20(1): 24~27.
- [9] 李立平, 吕世静, 李 照 等. 印染助剂, 1998, 15(2): 30~32.
- [10] 钟泰宣. 有机硅材料及应用, 1996, (2): 9~11.
- [11] 夏毅然, 张 蔚, 扬 兵. 第九届中国有机硅学术交流会论文集. 杭州: 1998.
- [12] Gee R P. Collid and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 137: 91~101.
- [13] Merrifield J H, Thimineur R J, Traver F J. USP: 5244598, 1993.
- [14] Berthiaume M D, Merrifield J H. USP: 5578298, 1996.
- [15] 黄文润. 有机硅材料及应用, 1998, (6): 15~17.
- [16] Katayama H, Tagawa T, Kunieda H. Journal of Colloid and Interface Science, 1992, 153(2): 429~436.
- [17] Gee R P. USP: 5852110, 1998.
- [18] Graiver D, Tanaka O. USP: 4999398, 1991.
- [19] Ona J, Ozaki M, Tanaka O. USP: 4784665, 1988.
- [20] Gee R P. EP: 0459500, 1991.
- [21] 毛燕红, 沈 卫, 黄 朝. 江西化工, 1999(1): 6~23.
- [22] 刘建平, 纪俊玲. 有机硅材料及应用, 1999(6): 15~17.
- [23] 刘少杰, 李干佐, 周明莹 等. 有机硅材料及应用, 1996, (6): 8~10.
- [24] 崔正刚, 殷福珊. 微乳化技术及应用. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 83~99.
- [25] Prince L M. Microemulsions Theory and Practice. New York: Academic Press, 1977: 83~88.
- [26] Bourrel M, Schechter R S. Microemulsion and Related Systems: Formulation, Solvency, and Physical Properties. Chapter 1, Surfactant Science Series Vol. 30, New York and Basel: Marcel Dekker, Inc., 1988: 15~25.