

有机硅微乳液的研究进展

张小燕, 黄世强*

(湖北大学化学与材料科学学院, 湖北省高分子材料重点实验室, 武汉 430062)

摘要:近年来大量研究表明, 有机硅微乳液与有机硅乳液相比, 具有许多优异的性能, 如优异的热稳定性、渗透性等。本文主要阐述了有机硅微乳液的形成原理、制备方法及制备过程中的影响因素。在有机硅微乳液的形成原理里, 详细介绍了增溶理论和界面张力理论; 在有机硅微乳液的制备中, 着重讨论了表面活性剂、助表面活性剂、催化剂等对有机硅微乳液形成的影响。

关键词:有机硅; 微乳液; 增溶; 界面张力; 制备

20 世纪 40 年代以来, 有机硅因其独特的结构而具有许多优异的性能, 如良好的热稳定性、耐候性、表面疏水性、生理惰性、介电性以及较低的表面张力、玻璃化温度等, 在诸多领域有着广泛的应用, 被视为 21 世纪最有发展前途的新型“绿色材料”之一, 其中有机硅乳液是“绿色材料”中的佼佼者。有关有机硅乳液的研究, 国内外开展得较早。1959 年, 美国道康宁公司的 Hyde 等^[1]首先申请了制备有机硅乳液的专利, 我国也于 1975 年开始了有机硅乳液的研究。普通的有机硅乳液粒径较大, 一般为 $1\sim 3\mu\text{m}$, 颗粒表面的双电层较弱, 颗粒之间相互作用易导致水相和油相分离, 稳定性较差。近年来, 为了克服这一问题, 国内外相继研究开发了有机硅乳液的新品种—有机硅微乳液。

有机硅微乳液粒径小于 $0.15\mu\text{m}$, 外观呈半透明到透明状, 介于乳液和胶团溶液之间, 是一种各向同性、热力学稳定的分散体系。与传统的有机硅乳液相比, 有机硅微乳液的粒径较小, 具有优良的渗透性、贮存稳定性、耐热稳定性和抗剪切稳定性。目前, 有机硅微乳液受到了国内外的高度重视, 相继开发出各种系列和牌号的有机硅微乳液产品, 能广泛应用于皮革、涂料^[2]、织物整理、医药、化妆品^[3~6]等领域。

1 有机硅微乳液的形成原理

微乳液的形成理论主要有两类^[7], 一类是从物理化学的角度来讨论表面活性剂的作用机理, 研究表面活性剂对微乳液形成的影响, 主要有增溶理论、界面张力理论、界面弯曲理论、界面膜理论等; 另一类是从微观的角度来设计表面活性剂混合膜的结构, 研究表面活性剂混合膜对不同结构类型微乳液形成的影响, 主要有: 双重膜理论^[8]、几何排列理论^[9, 10]、R 比理论^[11]等, 此外, 不少学者还先后提出了一些结构模型, 如: 增溶胶束模型^[12]、三维周期性网络模型^[13]、TP 模型^[14]、de Gennes 模型^[15]、ACRS 模型^[16]等。

1.1 增溶理论

表面活性剂能使难溶于水的有机化合物在水中的表观溶解度明显提高, 这种现象就称为增溶。增溶理论认为, 有机硅微乳液的形成, 实质上是在一定条件下表面活性剂胶束溶液对油或水增溶形成增溶的胶束溶液。很显然, 增溶理论研究的重点是表面活性剂对有机硅微乳液形成过程的影响, 其后有详细的阐述。

在研究有机硅微乳液的形成时, 众多学者都集中研究了有机硅微乳体系的相行为^[17~19], 因为相平衡理论可以给予增溶理论合理的解释。在有机硅微乳体系中, 有机硅、水、表面活性剂、助表面活性剂等相间存在着相平衡, 当体系中水层增溶油的能力大于油层增溶水的能力时, 就形成 O/W 型微乳液, 反之, 则形

基金项目: 湖北省高分子重点实验室基金;

作者简介: 张小燕(1982-), 女, 在读硕士研究生, 现从事高分子材料有机硅聚合物乳液的研究;

* 通讯联系人。E-mail: huangsq @hbu.edu.cn

成 W/O 型微乳液;若油层和水层的增溶能力相当,则形成层状液晶结构;若部分油层的增溶能力大于水层,同时有部分水层的增溶能力大于油层,则有可能形成双连续相结构的微乳液;若表面活性剂的亲水性较强,在富水区,有利于形成 O/W 微乳液,在富油区,可达到 O/W 微乳液和过量油的平衡,若亲油性较强,在富油区,有利于形成 W/O 微乳液,在富水区,可达到 W/O 微乳液和过量水的平衡。

Li 等^[20]研究了水/聚氧乙烯型三硅氧烷表面活性剂($M(D'E_n)M$, 分子结构如图 5 所示)/低分子量有机硅油(D_4 , 八甲基环四硅氧烷)三元体系的相行为。实验结果表明,在室温下, $H_2O/M(D'E_6)M/D_4$ 体系显示出 Winsor II 型相行为,而 $H_2O/M(D'E_{10})M/D_4$ 体系显示出 Winsor I 型相行为。 $H_2O/M(D'E_6)M/D_4$ 在 20℃ 下的等温三元相图如图 1(a) 所示,相图中存在两个很窄的微乳区(L_1, L_2),在大约含水 80%~90% 处,近似平行于 H_2O-D_4 轴的区域可形成 O/W 微乳区 L_1 ;而在靠近 $M(D'E_6)M-D_4$ 轴,大约含水 20% 以内的区域可形成 W/O 微乳区 L_2 ;此外在含水约 30%~70% 的区域内可形成一个很大的层状相区 L_α , 由小角度 X 射线散射(SAXS)测量层间距 d , 发现三元混合物的 d 值与表面活性剂的质量分数成反比。 $H_2O/M(D'E_{10})M/D_4$ 在 20℃ 下的等温三元相图如图 1(b) 所示,相图中也存在两个较窄的微乳区(L_1, L_2),与(a)图相比, L_1 不再近似平行于 H_2O-D_4 轴,而是沿着 $H_2O-(D'E_{10})M$ 轴; L_2 仍然靠近 $M(D'E_6)M-D_4$ 轴,但仅位于表面活性剂富集的区域。与(a)图相比,相图中存在的层状相区域 L_α 明显变小;此外,相图中还出现了一个六方液晶相区 H_1 和一个立方液晶相区 I_1 , 实验研究表明,这是由 $M(D'E_n)M$ 的 n 值($n=6-12$)引起的,随着 n 值的增大, $H_2O/M(D'E_n)M$ /硅油体系中,除存在 W/O、O/W 微乳结构外,会依次出现层状液晶、六方液晶、立方液晶等结构,如图 2 所示。

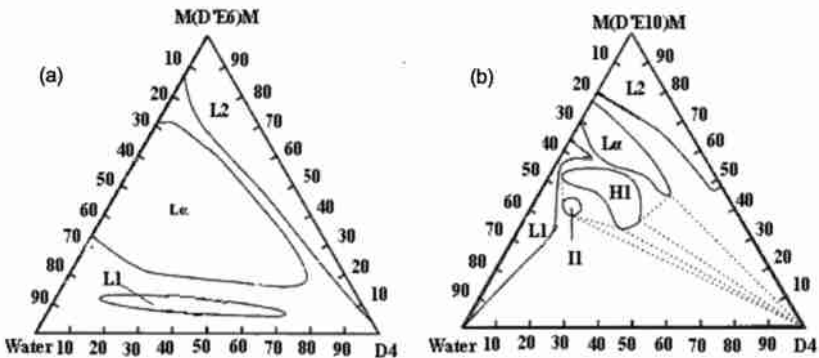


图 1 $H_2O/M(D'E_n)M/D_4$ 体系在 20℃ 下的等温三元相图

(a) $H_2O/M(D'E_6)M/D_4$ 体系在 20℃ 下的等温三元相图

(b) $H_2O/M(D'E_{10})M/D_4$ 体系在 20℃ 下的等温三元相图

Figure 1 Isothermal ternary phase diagram of the water/ $M(D'E_n)M/D_4$ system at 20℃

(a) Isothermal ternary phase diagram of the water/ $M(D'E_6)M/D_4$ system at 20℃

(b) Isothermal ternary phase diagram of the water/ $M(D'E_{10})M/D_4$ system at 20℃

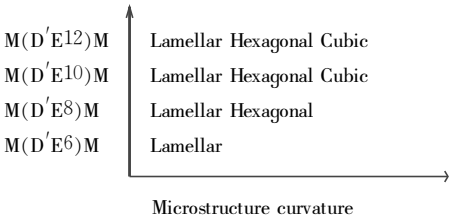


图 2 $H_2O/M(D'E_n)M$ /硅油体系中出现的微结构

Figure 2 Microstructures found in water/ $M(D'E_n)M$ /silicone oil systems

1.2 界面张力理论

界面张力理论主要考虑的是表面活性剂、水、油体系的界面张力与形成稳定微乳液的关系。实验研究表明,当油水界面张力低于 10^{-5} N/m 时,就可以获得稳定的微乳液。瞬时界面张力理论^[21]对微乳液的形成有以下解释:在微乳体系中,表面活性剂在油相和水相中的溶解度很小,被吸附在油水界面上,从而降低了两相间的界面张力,同时在助表面活性剂的协同作用下产生混合吸附,界面张力可降至零,甚至出现瞬间负值。一旦界面张力低于零后,体系将会自发扩张界面,然后吸附更多的表面活性剂和助表面活性剂,直至其本体浓度降至使界面张力恢复至零或微小的正值为止,从而自发形成稳定的微乳液。

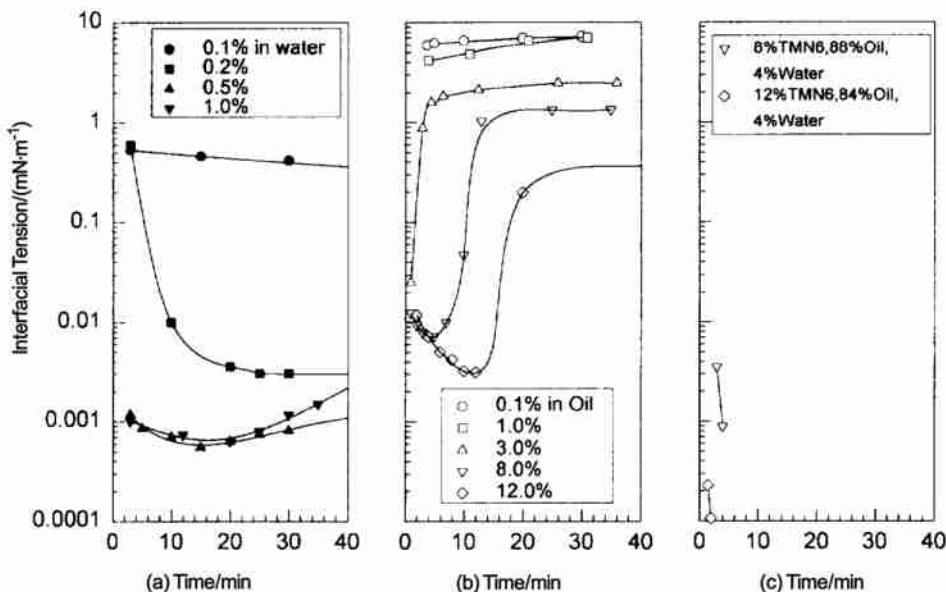


图 3 Q2-8075 氨基硅油在水中的界面张力随时间的变化

Figure 3 Interfacial tension of Q2-8075 aminosilicone oil against water

Gee^[22]采用旋转液滴界面张力仪测量了一些非离子表面活性剂水溶液与氨基硅油产生的最小界面张力值,其结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,表面活性剂 Tergitol TMN6 与氨基硅油 Q2-8075 产生的最小界面张力值最小,为 0.00062 mN/m,远低于 10^{-5} N/m,根据界面张力理论,它可以与氨基硅油 Q2-8075 形成稳定的微乳液。图 3 是一系列界面张力随时间变化的曲线。图 3(a)是一组浓度为 0.1 到 1.0% (wt) 的 Tergitol TMN6 水溶液在水中的界面张力随时间变化的曲线,由图可知在浓度为 1.0% 时测得最小界面张力为 0.0006 mN/m,历时 18 min。图 3(b)是一组浓度为 0.1 到 12.0% 的 Tergitol TMN6 氨基硅油溶液在水中的界面张力随时间变化的曲线,由图可看出,当 Tergitol TMN6 在氨基硅油中的浓度较低时,很难测得最小界面张力。图 3(c)是两组不同组分在水中的界面张力随时间变化的曲线,两组分分别得到了低于 0.0008 和 0.0001 mN/m 的界面张力。由图 3 的三组图,可得出一个结论:无论是在水中、氨基硅油中,还是在水/氨基硅油中,表面活性剂 Tergitol TMN6 对水的最小界面张力都随其浓度的升高而降低。

此外,Gee 还研究了 Tergitol TMN6/氨基硅油 Q2-8075/ H_2O 三元体系的相图(见图 4),发现图中存在五个单相区:两个各向同性区 I_1 、 I_2 ,一个六方液晶相区 H_1 ,一个层状液晶区 L ,一个含水溶性氨基硅油的胶束区 M 。实验

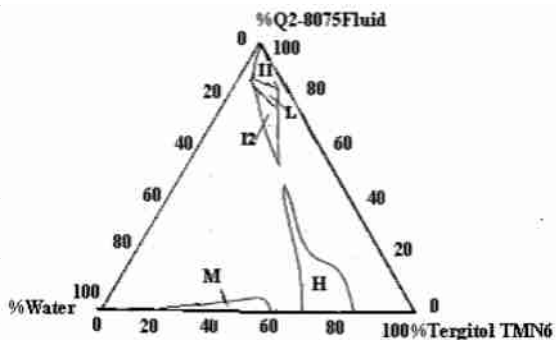


图 4 Tergitol TMN6/氨基硅油 Q2-8075/ H_2O 三元体系的相图

Figure 4 Three-component phase diagram by weight of mixtures of Q2-8075 Fluid/Tergitol TMN6/Water

研究表明,沿着相图上油-表面活性剂的一边,往混合物中加足量的水,可形成各向同性区,在此区域内,油/表面活性剂/水体系对水能产生超低界面张力,从此区域取出的混合物只有迅速分散在大量水中才能形成透明的微乳液,若是逐渐稀释,只能得到不透明的两相或多相混合物。

表 1 1.0% (wt) 表面活性剂溶液与氨基硅油 Q2-8075 产生的最小界面张力值

Table 1 Value of interfacial tension minimum of 1.0% (wt) surfactant solutions against Q2-8075 aminosilicone fluid				
Surfactant	Lipophile	Hydrophile (EO) _n	Interfacial tension/(mN·m ⁻¹)	
Triton X114	Octylphenyl	8	0.0065	Minimum
Triton X100	Octylphenyl	10	0.045	Increasing
Trycol 5940	Tridecyl	6	0.017	Minimum
Tergitol TMN-6	Trimethylnonyl	6	0.00062	Minimum
Tergitol TMN-10	Trimethylnonyl	10	0.019	Minimum

2 有机硅微乳液的制备

2.1 有机硅微乳液的制备方法

有机硅微乳液的制备方法主要有三类:机械乳化法、常规乳液聚合法和微乳液聚合法。工业生产中常采用前两种方法,而理论研究较多的却是第三种方法^[23-26]。有关这方面的综述报道较多^[27,28],本文不详述,而重点阐述影响有机硅微乳液制备的主要因素。

2.2 有机硅微乳液制备过程中的主要影响因素

2.2.1 表面活性剂 表面活性剂是有机硅微乳液的一个重要组成部分,对有机硅微乳液的形成有着重大影响。为了得到稳定的有机硅微乳液,通常选用增溶能力较强的表面活性剂,同时兼有显著降低界面张力、与吸附的分子一起形成稳定界面膜的能力。表面活性剂的增溶能力与表面活性剂的结构密切相关,在表面活性剂的同系物中,随着亲油基碳数的增加,形成的胶团增大,临界胶束浓度(CMC)减小,胶团聚集数增加,增溶作用增强;当具有相同的亲油基时,亲水基的结构对增溶作用亦有明显影响,阴离子、阳离子、非离子表面活性剂对烃类及极性有机物的增溶作用依次增强,其原因是非离子比相应的离子表面活性剂具有更低的 CMC 和更大的胶团聚集数,而阳离子比阴离子表面活性剂可能具有更疏松的胶团。^[29]然而,在实际应用中,综合考虑乳化剂的水化作用、乳胶粒间的静电作用以及相同质量的离子型乳化剂比非离子型生成的胶束多等因素^[30],一般选用离子型乳化剂。此外,增溶能力还与表面活性剂的浓度有关,只有当浓度高于临界胶束浓度时,才有明显的增溶效果,且增溶能力随浓度的增大而增强。

实验研究中,常用的阴离子表面活性剂主要有:十二烷基硫酸钠(SDS),琥珀酸二异辛酯磺酸钠(AOT)等;常用的阳离子表面活性剂主要有季铵盐类,如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等;常用的非离子型表面活性剂主要有:烷基聚氧乙烯醚(OP 系列),失水山梨醇酯(Span 系列)和聚氧化乙烯失水山梨醇酯(Tween 系列)等。在有机硅微乳液中,常将两种或两种以上的表面活性剂进行复配,复配后的乳化剂在微乳体系中能产生协同效应,如吸附量增加、临界胶束浓度降低、临界表面张力(γ_{cmc})下降等^[31],有效提高微乳液的稳定性。工业应用中,常用阳/非离子复合乳化剂制备氨基硅氧烷微乳液,而在有机硅/丙烯酸酯的共聚微乳液中,常使用阴离子/非离子混合乳化体系。许多非离子表面活性剂与多种树脂和其它柔软剂配伍性好,也常常混合应用以改善性能和降低成本,以其生成的有机硅微乳液整理各类织物,可达到超级柔软的效果,使化纤织物达到仿毛、仿丝、仿绸、仿麻等仿真效果^[32]。

在有机硅微乳体系中,表面活性剂的含量有一定范围,过少的乳化剂不足以使有机硅分散成稳定的微小液滴,不能形成微乳液;而过多又会溶解或分散在水中,导致乳液浑浊,稳定性下降。一般情况下,为了维持整个聚合过程中有机硅微乳液的稳定性,阳离子或非离子乳化剂的含量通常在 10% 左右,而有机硅单体的含量也常低于 7%,否则最后所得的微乳液将呈不透明状^[33]。最近几年来,为了解决固含量低和乳化剂含量高的问题,国内外学者采用了许多新途径,如采用间歇种子微乳液和半连续微乳液聚合等聚合方法,以及使用一些新型的合成高效乳化剂,其中最典型的是有机硅表面活性剂^[34~37],常用于有机

硅微乳液的有机硅表面活性剂主要是聚氧乙烯型三硅氧烷表面活性剂^[38,39]。聚氧乙烯型三硅氧烷表面活性剂的分子结构如图 5 所示。

2.2.2 助表面活性剂 助表面活性剂多为中等链长的两亲性物质,本身没有乳化能力,但可成倍提高表面活性剂的活性,有效促进微乳液的形成。在有机硅微乳液中,常用的助表面活性剂有:乙二醇、异丙醇、正丁醇、异戊醇等。一般而言,助表面活性剂的用量都较少,小于 5%。张墩明等^[40]在进行 D₄ 的非离子微乳液聚合时,研究了助表面活性剂的种类及用量对聚合速率的影响。研究表明,在相同的反应条件下,用氨基乙醇(AE)作助表面活性剂比乙二醇(EG)的聚合速率要快得多。同时,实验还发现要使 D₄ 的 R_p 达到最大,EG 存在一最佳值。EG 量增大,液滴直径减小, R_p 增大;但由于催化剂活性随 EG 量的增大而降低,EG 量增大,会降低 R_p ,故存在一最佳值。

2.2.3 催化剂 在有机硅微乳液聚合中,聚合反应发生在乳胶粒表面,酸或碱都可以作催化剂,在阳离子微乳液聚合中起催化作用的是阳离子乳化剂和碱金属的氢氧化物形成的季铵碱;在阴离子微乳液聚合中起催化作用的是酸性阴离子乳化剂或者阴离子乳化剂和无机酸形成的酸性阴离子乳化剂。王绪荣^[41]在研究氨基改性聚硅氧烷的微乳液中,发现催化剂用量对氨基改性聚硅氧烷的摩尔质量影响很大。催化剂用量大,摩尔质量就小;反之,用量小,则摩尔质量大。

此外,水质、体系的 pH 值、搅拌强度、单体的滴加速度和滴加方式以及反应温度都对有机硅微乳液的形成有很大影响。

3 结束语

(1)有机硅微乳液是有机硅乳液的新品种,目前国内外对其形成的研究仍基于经典的微乳液形成原理,主要集中在增溶理论和界面张力理论上,而关于有机硅粒子的成核机理及对整个有机硅微乳聚合过程的研究报告鲜有出现。随着有机硅微乳液研究工作的进一步开展,有望在这方面能取得突破性进展。

(2)目前有关有机硅微乳液的研究主要侧重于其在某些方面的应用,故其制备多是从工艺的角度来探讨,对其合成理论研究方面的工作现在虽然也取得了一定的进展,但仍需进一步的深入。

(3)利用有机硅微乳液的特性,开发其在制备多孔材料^[42,43]、喷墨打印^[44,45]、作为药物载体^[46~48]以及携带光电材料等领域的应用,应该有一定的价值。

参考文献:

- [1] James F. Hyde, et al. USP 2891920, 1959.
- [2] 侯有军,任力,曾幸荣,等. 离子交换与吸附, 2003, 19(1): 1~8.
- [3] Halloran, Joseph D. US P6147038, 2000.
- [4] Peffly, Mossman M, Kuhlman, et al. US P6149898, 2000.
- [5] Kahre, Joerg, Busch, et al. USP 6616706, 2003.
- [6] Finel, Michel C, Gibson. USP 5990059, 1999.
- [7] 俞鹏勇,王树华,詹晓力. 化学通报, 2002, 65: 1~7.
- [8] Prince L M. Microemulsions. Theory and Practice, Academic Press, N.Y., 1977, Chapter 5.
- [9] Robbins M L. Micellization. Solubilization and Microemulsion, Plenum Press, N.Y., 1977, 2: 713.
- [10] Michell D J, Ninham B W. J Chem Soc Faraday Trans, 1981, 77(2): 601.
- [11] Bourrel M, Schechter R S. Microemulsion and Related Systems: Formulation, Solvency, and Physical Properties, Surfactant Science Series, New York and Basel, 1988, Chapter 1.
- [12] Friberg S, Lapczynska I, Gillberg G. J Colloid Interface Sci, 1976, 56(1): 19~32.
- [13] Scriven L E. Nature, 1976, 263: 123~125.

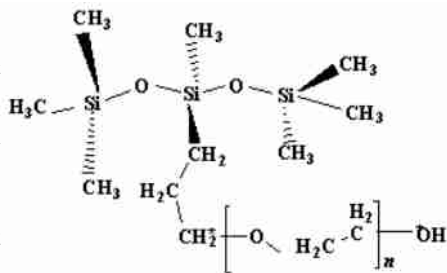


图 5 聚氧乙烯型三硅氧烷表面活性剂的分子结构

Figure 5 Molecular structure of the trisiloxane polyoxyethylene surfactants

- [14] Talmon Y, Prager S. J Chem Phys, 1982, 76(3); 1535~1538.
- [15] deGennes P G, Taupin C. J Phys Chem, 1982, 86; 2294.
- [16] Andelman D, Cates M E, Roux D, et al. J Chem Phys, 1987, 87; 7229~7241.
- [17] John A C, Uchiyama H, Nakamura K, et al. J Colloid Interface Sci, 1997, 186; 294~299.
- [18] Friberg S E, Yang C C, Sjoblont J. Langmuir, 1992, 8; 372~376.
- [19] Silas J A, Kaler E W. Langmuir, 2001, 17; 4534~4539.
- [20] Li X, Washenberger R M, Scriven L E, et al. Langmuir, 1999, 15; 2278~2289.
- [21] Prince L M. Microemulsions Theory and Practice, Academic Press, N. Y, 1977, Chapter 5.
- [22] Gee R P. Colloids and Surfaces A; Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 137; 91~101.
- [23] Friberg S E, Yang C C, Goubran R, et al. Langmuir, 1991, 7; 1103~1106.
- [24] Donescu D, Teodorescu M, Serban S, et al. J Eur Polym, 1999, 35; 1679~1686.
- [25] Scherl W, Roos C, Graf C, et al. Prog Colloid Polym Sci, 1999, 112; 214~220.
- [26] Baumann, Frank, Schmidt, et al. Macromolecules, 1994, 27; 6102~6105.
- [27] 张墩明, 蒋锡群, 杨昌正. 有机硅材料, 2003, 17(1); 17~21.
- [28] 许涌深, 赵宁. 天津化工, 2003, 17(2); 50~52.
- [29] 梁梦兰编著. 表面活性剂和洗涤剂制备性质应用, 科学技术文献出版社, 1992; 321~326.
- [30] Stoffer J O, Bone T. J Polym Sci; Polym Chem Ed, 1980, (18); 2641~2648.
- [31] Rosen M J. Prog Colloid Polym Sci, 1994, 95; 39.
- [32] 张济邦. 印染, 1996, 22(7); 36~39.
- [33] Xu X L, Zhang Z C, Ge X W, et al. Colloid Polym Sci, 1998, 276; 534~538.
- [34] Hill R M. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2002, 7; 255~261.
- [35] Garti N, Aserin A, Wachtel E, et al. J Colloid Interface Sci, 2001, 233; 286~294.
- [36] Steytler D C, Sargeant D L, Robinson B H. Langmuir, 1994, 10; 2213~2218.
- [37] Kumar A, Uddin M H, Kunieda H, et al. J Dispersion Sci and Technol, 2001, 22; 245~253.
- [38] Hironobu K, Hidemi T, Tetsuro I, et al. Langmuir 1998, 14; 5113~5120.
- [39] Li X, Washenberger R M, Scriven L E, et al. Langmuir, 1999, 15, 2267~2277.
- [40] Zhang D M, Jiang X Q, Yang C Z. J Appl Polym Sci, 2003, 89; 3587~3593.
- [41] 王绪荣. 有机硅材料, 2001, 15(4); 22~26.
- [42] Jang J, Bae J. Chemical Communications, 2005, (9); 1200~1202.
- [43] Ye Q, Zhou W, Liu H R, et al. Acta Polymerica Sinica, 2005, (1); 40~46.
- [44] Maglassi S, Moshe M B. Langmuir, 2003, 19; 939~942.
- [45] Kamyshny A, Moshe M B, Aviezer S, et al. Macromolecular Rapid Communications, 2005, 26 (4); 281~288.
- [46] Gupta R R, Jain S K, Varshney M. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 2005, 41 (1); 25~32.
- [47] Parrott N R, Hammad A Q, Watson C J E, et al. Transplantation, 2005, 79 (3); 344~348.
- [48] Cui Z R, Lockman P R, Atwood C S, et al. Eur J Pharm and Biopharm, 2005, 59 (2); 263~272.

Development of Studies on Polysiloxane Microemulsion

ZHANG Xiao-yan, HUANG Shi-qiang

(Faculty of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: In recent years, abundant researches show us that polysiloxane microemulsion has many excellent performances such as thermal stability and permeability. This paper gave emphasis to the formation principles and the methods of the preparation of polysiloxane microemulsion. For the formation principles, Solubilization Theory and Interfacial Tension Theory were introduced in detail; and the effects of surfactant, cosurfactant and catalyst on the preparation of polysiloxane microemulsion were discussed particularly.

Key words: Polysiloxane; Microemulsion; Solubilization; Interfacial Tension; Preparation