

FMEE与FMES的合成及其在退浆中的应用

王 琛

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620)

摘 要: 以十六碳脂肪酸为原料, 三氧化二铝和氧化钡为二元催化剂, 先与环氧乙烷发生聚合反应, 再用环氧丙烷封端, 最后通过甲基化反应引入末端甲基, 得到PO封端的脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE。将FMEE进一步与氯磺酸反应得到磺化盐FMES, 测试产物FMEE和FMES的泡沫、HLB值、乳化力、分散力等性能。将非离子PO嵌段FMEE与阴离子磺酸盐FMES作为主要退浆剂, 复配渗透剂伯烷基磺酸钠PAS-80、无磷螯合剂乙二胺二邻苯基乙酸钠EDDHA-Na等, 用于染厂实际的坯布前处理生产, 织物退浆率高, 并能有效地防止浆料对织物的反沾。

关键词: 退浆剂; 低泡沫; PO封端; FMEE; FMES

中图分类号: TS192.21

文献标志码: B

文章编号: 1000-4017(2022)07-0041-04



PDF下载

Synthesis of FMEE and FMES and the application in desizing

WANG Chen

(Shanghai Xihe Fine Chemical Co., Ltd., Shanghai 201620, China)

Abstract: With aluminum oxide and barium oxide as binary catalysts, hexadecyl fatty acid is polymerized with ethylene oxide, and then terminated with propylene oxide. Finally, terminal methyl is introduced through methylation reaction to obtain PO terminated fatty acid methyl ester ethoxylate FMEE. FMEE is further reacted with chlorosulfonic acid to obtain sulfonated salt FMES. The foam, HLB value, emulsifying power, dispersing power and other properties of FMEE and FMES are tested. Nonionic PO block FMEE and anionic sulfonate FMES are used as the main desizing agents, combined with penetrant sodium primary alkyl sulfonate PAS-80 and phosphorus free chelator ethylenediamine di-o-phenylacetate sodium EDDHA-Na. They are used in the grey fabric pretreatment production in the dyehouse. The desizing rate of the fabric is high, and the anti staining of the size to the fabric can be effectively prevented.

Key words: desizing agent; low foam; PO end-capped; FMEE; FMES

0 前言

目前,棉织物的退浆主要有淀粉酶退浆、氧化剂退浆和表面活性剂洗涤退浆等。其中,淀粉酶只能应用于淀粉浆料退浆,多用于冷堆工艺或色织面料的低温退浆,有很大的局限性。氧化退浆剂适用性较广,但退浆的同时也会氧化脆损纤维,并对设备产生严重腐蚀性,氧化退浆剂多为亚溴酸钠和碘酸钾等强氧化粉末的复配物,属于危险品,有一定安全隐患。表面活性剂退浆法是利用表面活性剂的洗涤性能,在热碱和双氧水的帮助下,将纤维表面各种浆料洗去,表面活性剂退浆法适用于所有类型的浆料和工艺流程,化料方便、安全可靠,退浆的同时还能清洗纤维附带的棉蜡、果胶质

等其他杂质,兼有退浆与精练的作用。表面活性剂退浆法存在的最大问题是洗下的浆料仅被溶胀,没有降解,温度降低后极易相互聚集反沾织物、工作槽和轧辊。

试验以十六碳脂肪酸为原料,合成低泡沫、分散力强的PO嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE及其磺酸盐FMES,并分别应用于淀粉浆料、PVA浆料、PA浆料的清洗;通过复配螯合剂乙二胺二邻苯基乙酸钠EDDHA-Na、渗透剂伯烷基磺酸钠PAS-80以及其他助洗剂,制得不同类型的退浆剂,并应用于工厂实际退浆工艺。PO嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE及其磺酸盐FMES具有优异的分散性能和净洗力,能有效地阻止浆料的聚集与反沾,退浆后的面料光泽感强,特别是针对PVA浆料有很好的退浆效果。

收稿日期:2022-05-02; 修回日期:2022-07-20

作者简介:王琛(1986—),硕士,毕业于东华大学染整专业,主要从事纺织化学品的研发与应用。E-mail:138651@qq.com。

1 试验部分

1.1 材料、试剂与仪器

试剂与材料 标准圆帆布片,十六碳脂肪酸(工业级,连云港科菲化工有限公司),环氧乙烷、环氧丙烷(工业级,嘉兴三江化工有限公司),无磷乙二胺二邻苯基乙酸钠EDDHA-Na、伯烷基磺酸钠PAS-80(工业级,上海喜赫精细化工有限公司),碳酸二甲酯、氯磺酸(分析级,上海三爱思化学试剂有限公司),纺织浆料1799PVA、淀粉浆、PA浆(工业级,上海岚凯实业有限公司)

仪器 实验室轧车(金坛市实验设备制造有限公司),DFA100型动态泡沫分析仪(德国KRUSS公司),YG091型表面张力仪(莱州市电子仪器有限公司),OC-MA-310实验室小型烘箱(泰安奥恺威实验仪器仪表有限公司),AB104型电子天平(上海凯德国际贸易有限公司),WSB-V型倾点测试仪(兰州三拓智能电子设备有限公司)

1.2 测试方法

1.2.1 泡沫性能

参照GB/T 17462—1994《表面活性剂发泡力的测定 改进Ross-Miles法》方法,使用罗氏泡沫仪测试质量浓度为2.5 g/L的待测溶液,测定温度为 (40 ± 2) °C,以液流停止后30 s和3 min所形成的泡沫体积表示发泡性能。

1.2.2 凝固点

参照GB/T 3535—2008《石油产品倾点测定法》方法,将待测样品原液置入试管中,在设定系列温度条件下放置60 min,将试管倾斜90°放平,5 s无明显流动即为凝固状态,记录出现凝固状态的温度。

1.2.3 润湿性与渗透性

参照HG/T 2575—1994《表面活性剂润湿力的测定 浸没法》,无外力存在下将标准帆布片轻放于2 g/L待测溶液表面,记录帆布片从放入到表面完全润湿所需的时间和开始下沉的时间。

1.2.4 分散力

采用分散指数法测定钙皂分散力。取50 mL 0.5%的油酸钠和300 mL硬水于具塞量筒中,加入待测溶液,至量筒内液体无沉淀、无絮凝物质量记为 $m_{\text{分散剂}}$ 。按照式(1)计算分散指数LSDP,分散指数越小,分散力越好。

$$\text{LSDP} = \frac{m_{\text{分散剂}}}{0.25} \times 100\% \quad (1)$$

1.2.5 退浆率

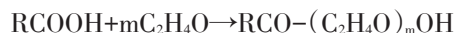
用乙醇浸泡针织涤纶布60 min,洗净织物上的油剂,取出烘干后准确称量(记为 m_0)。涤纶布浸轧浆料,带液率80%,两浸两轧,于130 °C烘箱中干燥60 min;取出涤纶布,称量(记为 m_2)。将上浆的涤纶布放入染色机,浴比1:5,退浆剂质量分数1%(omf),95 °C保温10 min,水洗3道,烘干,称量(记为 m_1)。按照式(2)计算退浆率。

$$\text{退浆率} = [(m_1 - m_0) / (m_2 - m_0)] \times 100\% \quad (2)$$

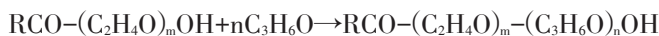
1.3 带PO支链FMEE的合成路线^[3]

脂肪酸甲酯没有活泼的羟基,分子链的末端甲基使得碳链的空间阻位增大,导致脂肪酸甲酯的聚合反应活性很低,即使与活泼的环氧乙烷在高温、强碱反应条件下,其加成反应转化率也很低。为了在脂肪酸甲酯分子式中同时引入环氧乙烷与环氧丙烷基团,用自制催化力更强的碱土类氧化物代替氢氧化钾作为催化剂,以十六碳脂肪酸为原料,先在脂肪酸分子式中分两步引入环氧乙烷和环氧丙烷基团,再通过甲基化反应引入甲酯基团,采用三步合成工艺制备PO嵌段的脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE,反应机理如下:

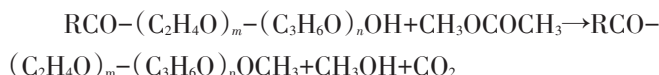
乙氧基化反应:



丙氧基化反应:



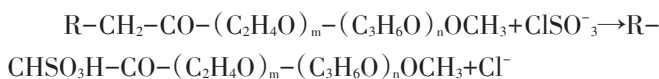
甲基化反应:



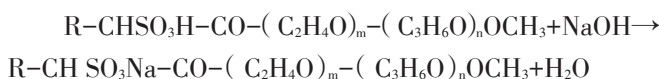
1.4 FMES合成路线^[4]

将1.3节得到的PO嵌段FMEE与氯磺酸发生磺化反应。

磺化反应:



中和反应:



1.5 FMEE与FMES的制备工艺^[5]

将1 517 g脂肪酸和14.5 g催化剂(Al_2O_3 与BaO混合物),加入高温高压不锈钢反应釜中,氮气吹扫反应釜与进料管道1 min,开启低速搅拌,将原料搅拌均匀;以3 °C/min升温至110 °C,抽真空5 min排空水分,吸入一定量的环氧乙烷后放热严重,需冷却水循环降温,温

度控制 120 ℃,反应时间 200 min;抽真空吸入一定量的环氧丙烷,控制升温速率以 3 ℃/min 继续升温至 140 ℃,反应 120 min;反应完毕后开启循环水,冷却降温至 95 ℃,依次加入 385 g 碳酸二甲酯和 21.5 g 催化剂碳酸钾,反应 40 min;冷却,用单乙醇胺控制 pH 为 7,得到淡黄色的液体,放料。

将 3 800 g 脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE、60 g 氨基磺酸和 300 g 二丙二醇二甲醚置于反应釜中,升温至 90 ℃,开启搅拌,缓慢滴加一定量的氯磺酸。滴毕后缓慢升温至 120 ℃,继续搅拌 2 h,冷却后滴加氢氧化钾,中和 pH 约为 7,得到黄色的液体,放料。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂 FMEE 与 FMES 的性能

参照 1.2 节测试方法,测试产物 PO 嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 及其磺化盐 FMES 的 HLB 值、凝固点、泡沫性能、表面张力等理化性能,结果如表 1 所示。

表 1 表面活性剂 FMEE 与 FMES 的性能指标
Table 1 Performance index of surfactant FMEE and FMES

表面活性剂	FMEE	FMES
HLB 值	13.3	15.0
凝固点/℃	-5	-10
30 s 泡高/mL	5	1
3 min 泡高/mL	0	0
表面张力/(mN·m ⁻¹)	27	29
润湿性/s	8	22
渗透力/s	13	45
乳化力/mL	12	6
分散力/%	80	53
浊点/℃	95	无
凝胶现象	有	无

表 1 表明,FMEE 引入环氧丙烷基团后,具有较低的泡沫性,避免生产环节化料槽或轧液槽出现泡沫外溢现象^[6]。PO 嵌段 FMEE 的表面张力低,渗透性优异,有利于工作液沿浆料层的缝隙渗透到纤维表面,降低浆料与纤维的结合力,加速浆料的脱落。PO 嵌段 FMEE 磺化后得到阴离子型表面活性剂 FMES,渗透力有所降低,但分散性大幅度提升。FMES 优异的分散性有助于脱落的浆料稳定地悬浮在工作液中,不会反沾设备或纤维表面^[7]。PO 嵌段 FMEE 和磺化盐 FMES 有较低的凝固点,抗冻性优异,冷水易溶,低温条件下几乎没有凝胶现象,化料方便,适用于染厂退浆工艺。

2.2 PO 嵌段 FMEE 与 FMES 复配的退浆效果

非离子型表面活性剂在退浆过程中,表现出优异的乳化和耐硬水的性能^[8],缺陷是持久力不够。非离子表面活性剂是通过亲水亲油端,将浆料包裹成 O/W 型微乳颗粒并悬浮于工作液中,随着浆料脱落量的增加,非离子表面活性剂的消耗量多,导致净洗力下降严重^[9]。阴离子型表面活性剂的亲水基带负电荷,可以与带负电荷的浆料产生静电排斥作用,与带正电荷的浆料产生静电吸引作用,两种静电作用都可将浆料松动并加速剥离脱落^[10]。因此,将非离子型和阴离子型表面活性剂复配是提高退浆工作液耐久力的最有效途径之一。将乳化力优异非离子表面活性剂 PO 嵌段 FMEE 和分散力优异的阴离子类表面活性剂 FMES 复配,并通过单因素试验确定 PO 嵌段 FMEE 和 FMES 的最佳用量配比。

表 2 不同比例 FMEE 与 FMES 的退浆性能

Table 2 Desizing performance of FMEE and FMES with different proportion

w(FMEE)/%	w(FMES)/%	退浆率/%		
		淀粉浆	PVA 浆	PA 浆
100	0	82.09	62.38	77.16
80	20	81.88	62.90	76.39
66.6	33.4	82.36	67.43	80.51
50	50	95.17	66.79	83.22
33.4	66.6	94.52	72.35	83.70
20	80	83.81	67.80	82.85
0	100	86.79	70.26	81.64

由表 2 可知,对于三种不同类型的浆料,单独使用 FMES 的退浆效果要好于单独使用 PO 嵌段 FMEE 的效果,说明对于浆料的清洗,FMEE 的乳化净洗作用不如 FMES 的剥离和分散作用效果理想。FMES 的 HLB 值较高,更容易吸附在纤维表面,对表面浆料产生排斥作用,表现出更强烈的剥离作用。将清洗力强的 FMEE 与剥离效果好的 FMES 复配后具有明显的协同增效作用,对于淀粉浆,当 FMEE 和 FMES 配比为 1:1 时,退浆效果最好;对于 PVA 和 PA 浆,当 FMEE 和 FMES 配比为 1:2,退浆效果最好。

2.3 FMEE 与 FMES 在退浆剂配方中的应用

根据 2.2 节的试验结果,设定 PO 嵌段 FMEE 和磺酸盐 FMES 配比为 1:2,作为退浆剂的主要表面活性剂成分,复配其他必要的助洗剂成分,得到退浆剂的配方如表 3。

表 3 退浆剂配方

Table 3 Formulation of de-sizing agents

类别	名称	退浆剂配方/%		
		1# 冷堆工艺	2# 浸渍工艺	3#连续 汽蒸工艺
主要表面活性剂	低泡 PO 嵌段 FMEE	5	5	5
主要表面活性剂	磺酸盐 FMES	10	10	10
渗透剂	伯烷基磺酸钠 PAS-80	10	5	10
螯合剂	乙二胺二邻苯基乙酸钠	1	2	1
耐碱剂	OEP70	5	0	10
分散剂	焦磷酸钾	3	3	3
其他	去离子水	66	75	61
固含量	-	25	20	25

按照表 3 的原料配比,1#与 3#工艺配方成本约 7 元/kg,2#工艺配方成本约 6 元/kg。将三种退浆剂应用于染厂实际的坯布前处理生产,退浆工艺流程与退浆效果如表 4。

表 4 退浆剂应用效果

Table 4 Application of de-sizing agents

参数	1#退浆剂	2#退浆剂	3#退浆剂
织物	纯棉布	涤纶布	涤棉布
设备	烧毛冷堆联合机	HJF-500KG 高温高压溢流染色机	JF2800 高效退煮漂一体机
工艺	检验、翻布、缝头,出烧毛口后立即进入烧毛冷堆联合机轧料槽浸轧退浆工作液降温,卷装冷堆 15 h	升温速率 2 ℃/min, 95 ℃保温 30 min,降温至 80 ℃排液,冷水洗 2 次	检验、翻布、缝头,快速烧毛并进入退煮漂机,60 ℃浸轧碱氧液,以 3 ℃/min 升温至 90 ℃,保温 40 min;以 2 ℃/min 降温至 80 ℃,排出退浆碱氧液
工作液	片碱 30 g/L,退浆剂 10 g/L,带液率 80%	浴比 1:5,碱液 6 g/L,退浆剂 2 g/L	片碱 30 g/L,退浆剂 10 g/L,35%双氧水 60 g/L,水玻璃 18 g/L,带液率 80%
退浆效果	浆料退净,手感柔软,无浆料反沾	浆料退净,手感柔软,无浆料反沾	浆料退净,手感柔软,无浆料反沾

(▲上接第 28 页)

(2)经优化的低温煮漂一浴工艺处理后,织物的白度、毛效等布面指标均能接近常规工艺的水平,工艺安全性高,强力损伤小,破洞风险低,且具有极佳的布种稳定性,可满足后续各种生产需求。

(3)相比常规冷堆+水洗及常规煮练+氧漂二步法前处理工艺,低温煮漂一浴工艺可大幅缩短工艺流程,减少水、电、蒸汽消耗,大幅降低污水排放量。低温煮漂一浴工艺的残液 COD 值可达到冷堆+水洗工艺的

3 结论

(1)十六碳脂肪酸甲酯乙氧基化物碳链长,分散性能优异,在 FMEE 引入环氧丙烷结构得到 PO 嵌段 FMEE,可以降低泡沫和提高渗透性。以 PO 嵌段 FMEE 为原料,与氯磺酸发生取代反应引入磺酸钠基团,可以获得对浆料剥离效果更好的磺化盐 FMES。

(2)将非离子 PO 嵌段 FMEE 与阴离子磺酸盐 FMES 以 1:2 的配比作为退浆剂的主体成分,并复配渗透剂伯烷基磺酸钠 PAS-80、无磷螯合剂乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 以及其他助剂,得到三种适用于不同工艺的退浆剂配方,分别应用于染厂实际的坯布前处理生产,处理后的面料浆料退净,手感柔软,无浆料反沾,三种工艺均符合工厂要求。

参考文献:

[1] 陈龙勇,张健飞.棉蜡印布的酶退浆-煮漂两步法前处理[J].印染,2018,43(2):22-24.

[2] 龚梓琴,黄智豪,徐华君,等.棉织物的低共熔溶剂退浆[J].印染,2021,47(10):1-5.

[3] 唐安喜.低泡沫环氧丙烷封端 FMEE 的合成与性能研究[J].精细与专用化学品,2022,30(3):38-42.

[4] 徐铭勋.脂肪酸甲酯乙氧基化物及其磺酸盐的生产技术与应用[J].化学工业,2012(30):30-32.

[5] 唐安喜.二元催化剂在脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 合成中的应用[J].中国洗涤用品工业,2022(2):34-39.

[6] 贾路航.表面活性剂的复配及其在除油清洗中的应用[J].安徽化工,2013,39(6):37-40.

[7] 王琛.马来酸酐-丙烯酸共聚物/FMES 二元体系在皂洗中的应用[J].印染,2022,48(3):50-52.

[8] 房秀敏.非离子表面活性剂复配与浊点的关系[J].印染助剂,1999,(2):3.

[9] 闫建荣,杨亚玲,赵红芳.NaCl 对阴离子/非离子复配表面活性剂的性能影响[J].云南化工,2008,(2):4-6.

[10] 张伟娜,殷永泉,冉德钦,等.阴-非离子表面活性剂复配修复石油污染的土壤[J].河北大学学报(自然科学版),2014,34(3):279-283.

37%~39%,常规煮练+氧漂二步法工艺的 27%~29%,最终实现环保、节能、降耗、减排、增效的目的。

参考文献:

[1] 曹机良,曹毅,孟春丽.棉织物改性茶皂素退煮漂一浴工艺[J].印染,2010,36(6):19-21.

[2] 刘佳,金福江.纯棉针织物碱氧已于前处理工艺的优化[J].西安工程大学学报,2009,23(4):5-8.

[3] 闫克路主编.染整工艺学教程(第二分册)[M].北京:中国纺织出版社,2005.

[4] 岳仕芳,高介平.棉针织物低温一浴煮漂工艺[J].印染助剂,2017,(8):44-48.