

FMEE 与 FMES 的合成及其在化纤除油剂配方中的应用

王 琛

上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620

摘要: 文章的实验以十六碳脂肪酸为起始原料, 采用无水的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, 并将喜赫非离子 PO 嵌段 FMEE 与阴离子磺酸盐 FMES 作为除油剂的主体表面活性剂, 复配无磷整合剂乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 以及渗透剂伯烷基磺酸钠 PAS-80 得到除油剂, 应用于染厂实际的化纤坯布前处理生产, 实验结果显示, 除油率、手感等指标均符合工厂的要求。
关键词: PO 封端; FMEE; FMES; 低泡沫; 除油剂
分类号: TS190.2

化学合成纤维在染色加工前需将纺丝油剂清洗干净, 纤维表面残留的油剂含有羟基 (-OH), 会和染料分子中的活性基团形成氢键结合, 导致色斑、色点出现, 引起牢度下降, 多次水洗后出现露白现象^[1]。常规的化纤除油工艺能量消耗大, 生产效率低, 为了符合节能减排的环保要求, 很多染厂开始采用 80 ℃ 低温除油工艺或高温除油染色一浴法工艺, 这就要求除油剂具备良好的低温除油功能和分散匀染性能^[2]。PO 嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物的分子链中有酯基和甲基两种亲油性基团, 可以与油剂形成多点结合, 对油剂有极强的捕捉能力, 在 80 ℃ 就有良好的除油功能。

为了进一步提高 PO 嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 的分散性能, 将 FMEE 进一步与氯磺酸反应, 得到的磺化盐 FMES 具有优异的悬浮和分散性能, 能有效防止油污的聚集与反沾, 具有一定的匀染性。将乳化分散力强的 PO 嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE

及其磺酸盐 FMES 共同应用于化纤除油工艺, 测试两种表面活性剂以不同比例组成的除油剂的除油率和分散力。

1 FMEE 与 FMES 的合成

1.1 带 PO 支链 FMEE 的合成路线

脂肪酸甲酯没有活泼的羟基 (-OH), 分子链的末端甲基 (-CH₃) 使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, 即便与活泼的环氧乙烷在高温、强碱性反应条件下, 其加成反应的转化率也很低。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, 以十六碳脂肪酸为起始原料, 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^[3], 反应机理如下:

乙氧基化反应 $\text{RCOOH} + m\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{RCO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{OH}$

丙氧基化反应 $\text{RCO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{OH} + n\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \rightarrow \text{RCO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{OH}$

甲基化反应 $\text{RCO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{OH} + \text{CH}_3\text{OCOCH}_3 \rightarrow \text{RCO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{OCH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2$

1.2 FMES 的合成路线

将得到的 PO 嵌段的 FMEE 与氯磺酸发生磺化反应^[4]:

磺化 $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{OCH}_3 + \text{ClSO}_3^- \rightarrow \text{R}-\text{CHSO}_3\text{H}-\text{CO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{OCH}_3 + \text{Cl}^-$

中和 $\text{R}-\text{CHSO}_3\text{H}-\text{CO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{OCH}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{R}-\text{CHSO}_3\text{Na}-\text{CO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

1.3 FMEE 与 FMES 的合成工艺

将 1 517 g 脂肪酸和 14.5 g 催化剂 (Al₂O₃ 与 BaO 混合物), 加入 5.2 L 高温高压不锈钢反应釜, 氮气吹

作者简介: 王琛, 男, 硕士, 工程师, 研究方向为绿色纺织化学品的研发。

扫反应釜与进料管道 1 min, 开启低速搅拌; 将原料搅拌均匀后加热, 以 5 °C/min 升温至 110 °C, 抽真空 5 min 并排空水分, 吸入一定数量的环氧乙烷, 冷却水循环降温, 温度控制在 120±1 °C, 反应时间为 2.5 h, 抽真空吸入一定数量的环氧丙烷, 控制升温速率 3 °C/min 升温至 140 °C 继续反应 3 h, 反应完毕后开启循环水, 冷却降温至 95 °C; 依次加入 385 g 碳酸二甲酯和 21.5 g 催化剂碳酸钾, 反应 1.5 h, 冷却后用单乙醇胺将 pH 值调整为 7, 得到淡黄色的液体, 放料^[5]。

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 5.2 L 反应釜, 升温至 90 °C, 开启搅拌; 缓慢滴加一定量的氯磺酸, 滴加完毕后缓慢升温至 120 °C, 继续搅拌 2 h, 冷却后滴加氢氧化钾, 中和 pH 值在 6 ~ 7, 得到黄色的液体, 放料。

2 实验结果与讨论

2.1 PO 嵌段 FMEE 与 FMES 的性能概述

根据行业测试标准测试产物 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, 数据如表 1 所示。

表 1 表面活性剂 FMEE 与 FMES 的各项性能指标

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

表 2 不同比例 FMEE 与 FMES 的除油性能

性能	FMEE 与 FMES 配比						
	100%FMEE+ FMES	80%FMEE+ 20%FMES	66.6%FMEE+ 33.4%FMES	50%FMEE+ 50%FMES	33.4%FMEE+ 66.6%FMES	20%FMEE+ 80%FMES	FMEE+ 100%FMES
除油率	82.1%	83.7%	82.2%	79.6%	78.4%	74.5%	70.6%
分散力	13.1	13.9	15.2	15.1	16.3	16.4	16.4

由表 1 可知, FMEE 引入环氧丙烷基团后, 具有较低的泡沫性, 即使在 80 °C 的较低温度下也不易产生泡沫, 可以避免面料在小浴比的工作液里面随气泡上浮, 堵塞喷头, 降低工作液的喷射扬程; 同时, 较低的泡沫性有助于提高清水漂洗效率^[6]。喜赫 PO 嵌段 FMEE 同时具有甲酯基和长碳链两种亲油性基团, 可以与油剂形成多点结合, 对油剂的乳化力更强, 在低温 80 °C 就有良好的除油脱脂效果。PO 嵌段 FMEE 继续磺化后得到阴离子型表面活性剂 FMES, 渗透力和乳化力有所降低, 但分散性大幅度提升, FMES 优异的分散

性有助于将脱落的油污稳定地悬浮在工作液中, 当工作液的温度降低后不会反沾设备或纤维表面, 也有助于对染料的分散, 具有一定的匀染性能^[7]。喜赫 PO 嵌段 FMEE 和磺化盐 FMES 均有较低的凝固点, 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, 适用于染厂前处理工艺。

非离子表面活性剂是通过亲水亲油端, 将各种油污包裹成 O/W 型微乳颗粒并悬浮于工作液中, 随着油污脱落量的增加, 非离子表面活性剂消耗增加, 导致净洗力严重下降^[9]。阴离子型表面活性剂的亲水基带负电荷, 可以与带负电荷的油污产生静电排斥作用, 与带正电荷的油污产生静电吸引作用, 两种静电作用都可将纤维表面的油污加速剥离脱落^[10]。因此, 将非离子和阴离子复配是提高除油剂工作液耐久力和除油效果的最有效途径。将乳化力优异的喜赫 PO 嵌段 FMEE 和分散力优异的阴离子类表面活性剂 FMES 复配, 测试两种表面活性剂在不同比例用量条件下的除油率和分散力, 如表 2 所示。

2.3 FMEE 与 FMES 在除油剂配方中的应用

根据实验结果, 考虑喜赫 PO 嵌段 FMEE 与 FMES

由表 2 可知, 单独用 PO 嵌段 FMEE 的除油率高于单独用 FMES 的除油率, 说明对于化纤油剂的清洗, PO 嵌段 FMEE 的乳化净洗作用比 FMES 的剥离和分散作用效果更理想。将喜赫 FMEE 和喜赫 FMES 以 4 : 1 复配后除油率最高, 在分散方面, FMES 的分散力要好于 PO 嵌段 FMEE, 二者复配后, 随 FMES 用量的增加, 分散力逐渐提高。

2.2 PO 嵌段 FMEE 与 FMES 复配用于除油实验

非离子类型表面活性剂在除油脱脂的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,

不同的应用特点,以及几种不同除油工艺对除油剂的要求,复配其他必要的助洗剂成分,得到几种除油剂的配方,如表 3 所示。

将 3 种精练剂按照表 3 的原料配比进行生产加工,3 种配方成本为 5 ~ 6 元/kg,将 3 种除油剂应用染厂实际的化纤布前处理生产,除油工艺流程与效果如表 4 所示。

(2) 将喜赫非离子 PO 嵌段 FMEE 与阴离子磺酸盐 FMES 作为除油剂的主体成分,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 及其他乳化剂,最终得到适用于不同工艺的除油剂配方,分别应用于坯布的除油工艺,除油效果均符合染厂要求。

表 3 除油剂配方

类别	名称	无磷多功能除油剂配方		
		1# 低温除油剂	2#130 °C 练染同溶剂	3# 氨纶除油剂
主要表面活性剂	喜赫低泡 PO 嵌段 FMEE	15%	10%	10%
主要表面活性剂	喜赫 FMES	5%	10%	5%
渗透剂	喜赫伯烷基磺酸钠 PAS-80	0%	2%	0%
螯合剂	喜赫乙二胺二邻苯基乙酸钠	2%	5%	2%
乳化剂	异构醇醚 1308	10%	0%	0%
乳化剂	异构醇醚 1306	0%	0%	10%
乳化剂	脂肪胺聚醚 1815	0%	5%	0%
乳化剂	十二烷基苯磺酸	0%	3%	0%
其他	去离子水	68%	65%	73%

表 4 除油剂应用效果

类别	1# 除油剂	2# 除油剂	3# 除油剂
织物	纯涤纶布	涤棉布	锦氨混纺布
设备	常温溢流染色机	高温高压染色机	常温溢流染色机
工艺	180 °C 预定型后,进染色机,温度为 80 °C,除油 30 min,50 °C 温水洗加醋酸中和进入染色工艺	180 °C 预定型后,进染色机,温度为 130 °C,同浴染色除油 50 min,排液后 80 °C 还原皂洗进入染棉工序	180 °C 预定型后,进染色机,温度为 80 °C,除油 30 min,50 °C 温水洗加醋酸中和
工作液	浴比 1 : 5,纯碱 3 g/L,除油剂 2 g/L	浴比 1 : 7,除油剂 1 g/L,醋酸 1 g/L,醋酸钠 0.3 g/L,分散染料对布重 2%	浴比 1 : 5,纯碱 3 g/L,除油剂 3 g/L
除油效果	手感光滑、柔软,毛效 12.6 cm	无染色斑,染色均匀	手感光滑、柔软,无褶皱,毛效 11.8 cm

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 中引入环氧丙烷结构得到 PO 嵌段 FMEE,可以减少发泡沫和提高渗透性。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,可以获得对污垢分散效果更好的磺化盐 FMES。除油剂的外观为淡黄色,稳定、透明,无分层现象,如图 1 所示。



图 1 除油剂外观

参考文献

[1] 曾涛.除油剂 TF-115D 除油染色一浴工艺的生产应用[J]. 针织工业, 2019(10):38-43.

[2] 秦文利.染整前处理工艺及助剂的研究进展[J]. 化纤与纺织技术, 2015,44(3):10-13.

[3] 刘奇鑫.脂肪酸甲酯乙氧基化物的合成及其性能研究[D]. 大庆:东北石油大学,2019.

[4] 杨树勋,卢博为,卢俊瑞,等.烷基苯氯磺酸磺化反应动力学研究[J]. 天津理工大学学报,2016,32(4):48-52.

[5] 丁莉荣,孙永强,周婧洁,等.油酸甲酯乙氧基化物的合成和性能研究[J]. 印染助剂,2018,35(12):10-13.

[6] 吕素真,曾凡龙,曹谦芝,等.PTFE 表面改性及其对油污的吸/脱附性能[J]. 化工新型材料,2016,44(8):240-242.

[7] 袁颖,敬加强,尹然,等.阳离子型表面活性剂与聚合物复配体系协同减阻作用[J]. 化工进展,2022,41(5):2593-2603.

[8] 黄伟,张嘉煜,庄小雄,等.油剂处理工艺对 Lyocell 纤维性能的影响[J]. 纺织学报,2022,43(2):105-109.

[9] 刘艳梅,郑丽娟,苏梦,等.表面活性剂结构与其皂洗防沾性能的关系研究[J]. 针织工业,2021(8):35-39.

[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.