

PO 封端 FMEE 在皮革 深层脱脂中的应用

王琛

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620)

摘要: 脱脂是制革或毛皮制造过程中一道极为关键的工序。脱脂不仅需要去除皮革表面的油脂, 同时还要将胶原纤维内部皮脂腺中的油脂以及加工过程中沉积的脂肪酸金属皂去除。以 PO 嵌段 FMEE 为主体成分, 通过复配溶剂乙二醇叔丁醚、乳化剂 1308、渗透剂伯烷基磺酸钠获得深层乳化、防回沾性能均衡的皮革脱脂剂, 通过实验确定了 PO 嵌段 FMEE、乙二醇叔丁醚、1308、伯烷基磺酸钠的比例为 3 : 1 : 1 : 1, 其不仅能够去除皮革表面的油脂, 更能够渗透入纤维内部, 溶胀胶原纤维束, 深层清洗皮革内部油脂和聚集的金属皂。

关键词: PO 封端; FMEE; 深层乳化; 防回沾; 脱脂剂;

中图分类号: TS529.1 文献标识码: A 文章编号: 1674-0939(2022)05-0010-05

Application of FMEE End-capped with PO in the Deeply Leather Degreasing Process

WANG Chen

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

Abstract: Degreasing process is one of the most important process in leather manufacture. Leather degreasing agent not only removes oil from the leather surface, but also removes oil from the sebaceous glands of collagen fibrils and the fatty acid metal soap deposited on the fiber. A PO end-capping fatty acid methyl ester ethoxylate was used as the main component of the degreasing agent, and the deeply emulsifying and anti-staining leather degreasing agent was obtained by compounding solvent ethylene glycol tert-butyl ether, emulsifier 1308 and primary-alkyl sulfonate, the ratio of PO end-capping FMEE, ethylene glycol tert-butyl ether, 1308 and primary-alkyl sulfonate is 3 : 1 : 1 : 1, which can remove the oil on leather surface and penetrate into collagen fibrils. The degreasing agent can swell the fiber bundles and deeply clean the leather interior grease and accumulated metal soap.

Key words: end-capping with PO; FMEE; deeply emulsifying; anti-staining; degreasing agent

在制革加工过程中, 对于油脂含量高的猪皮、绵羊皮等, 脱脂是一道极为关键的工序, 脱脂不彻底会导致胶原纤维内残留的油脂迁移出皮革表层, 导致成革手感油腻^[1], 后续涂层容易开胶以及成革储存过程中发霉变质, 严重影响产品品质。

皮革脱脂不仅需要去除皮革表面的油脂, 同时还要将皮革内部胶原纤维中的油脂去除, 使胶原纤维彻底松散, 无脂肪填充, 因此为了完成深层的除油

脱脂^[2], 要求皮革脱脂剂不仅需要具备良好的表面去污能力, 还应具有渗入皮层内部将皮脂腺中的油脂迁出皮外的能力。PO 封端脂肪酸甲酯乙氧基化物, 不仅是低泡沫表面活性剂, 在低温条件下对动物油脂有很强的乳化力, 而且分子链中有酯基和甲基两种亲油性基团, 可以与油脂形成多点结合, 对深层油脂有极强的捕捉能力^[3]。为了进一步提高 PO 封端脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 的清洗油脂的能力, 以

收稿日期: 2022-02-11

作者简介: 王琛(1986-), 男, 汉族, 工程师, 主要从事精细化学品的研发及其在皮革化学中的应用。

PO 嵌段 FMEE、溶剂乙二醇叔丁醚、乳化剂 1308、渗透剂伯烷基磺酸钠四种原料复配适用于猪皮羊皮的深层脱脂剂。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

试剂与材料: 乙二醇叔丁醚, 日本丸善油化株式会社; PO 封端 FMEE, 上海喜赫精细化工有限公司; 乳化剂 1308、伯烷基磺酸钠, 上海清奈实业有限公司; 二氯甲烷、油酸钠, 上海化学试剂有限公司; 精炼猪油, 临沂裕升食用油有限公司; 纯碱, 湖北三环科技股份有限公司; 盐湿猪皮、盐湿羊皮, 河北无极鼎盛皮革有限公司; 涤纶织物, 嘉兴台华高新染整有限公司。

仪器: 电子天平 AB 104, 梅特勒 - 托利多; 立式小轧车, 佛山市亚诺精密机械制造有限公司; SOX-406 索氏提取器, 上海新仪微波化学科技有限公司; MYP19-2 恒温磁力搅拌器, 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司; GB 型四联不锈钢控温比色转鼓, 无锡市宏源皮革机械厂。

1.2 测试方法

1.2.1 乳化力测试

将猪油 10 g 和一定量的脱脂剂混和, 水浴加热至 60℃, 充分搅拌乳化均匀后与 500 g 水共同加于烧杯中, 开动磁力搅拌器搅拌 30 min, 再将溶液倒入 20 mL 的带有刻度的具塞量筒中, 秒表计时, 记录水相分离出 10 mL 的时间, 数值越大, 表明乳化力越好。

1.2.2 渗透性测试

参照标准 HG/T2575-94, 无外力存在下将标准帆布片轻放于待测溶液表面, 记录从样布放入到开始沉降的时间。

1.2.3 分散力测试

取一定数量的待测样品和 500 mL 硬水于带塞量筒中, 加入 0.5% 浓度的油酸钠至量筒内液体开始出现絮凝物, 记录所消耗油酸量。油酸钠的滴加量表征分散力, 滴加量越大, 分散性越好。

1.2.4 自制含油织物除油率

纯涤纶化纤织物彻底洗净后, 105℃ 烘干, 室温保持 24 h, 记录自身重量 m_0 ; 浸泡于 60℃ 的猪油, 小轧车浸轧两次, 室温晾干, 记录重量 m_1 ; 除油工艺后

的织物 105℃ 烘干, 室温保持 24 h, 记录重量 m_2 。除油率 $= [1 - (m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)] \times 100\%$ 。

1.2.5 油污反沾率

纯涤纶化纤织物彻底洗净后, 105℃ 烘干, 室温保持 24 h, 记录自身重量 m_0 , 油污反沾工艺处理后 105℃ 烘干, 室温保持 24 h, 记录重量 m_1 。油污反沾率 $= [(m_1 - m_0) / m_0] \times 100\%$ 。

1.2.6 盐湿皮除油率

盐湿皮 105℃ 烘干 30 min, 室温保持 24 h 后, 索氏油脂抽提器对脱脂前后的盐湿皮萃取残留的油脂, 萃取量分别记录为 m_0 与 m_1 , 除油率 $= [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100\%$ 。

1.3 除油工艺

转鼓内放入自制含油织物或盐湿皮, 液比 1 : 3, 脱脂剂 2%, 温度保持 40℃, 清洗时间 50 min; 排液后水洗 10 min。

1.4 油污反沾工艺

将脱脂剂与猪油 1 : 1 搅拌均匀待用, 转鼓内放入洗净涤纶布, 液比 1 : 3, 脱脂剂和猪油混合物 10%, 温度保持 40℃, 清洗时间 50 min; 排液后烘干织物测试。

2 结果与讨论

2.1 正交试验因素水平的确定

PO 封端 FMEE 具有除油性能好、泡沫低的特点, 其分子链结构中有末端甲基和引入的环氧丙烷甲基, 多个极性甲基基团可同步吸附于油脂分子表面, 将油脂更稳定地分散于工作液中; 异构醇醚 1308 的 HLB 值为 12, 与猪油的 HLB 值相近, 更容易与猪油形成水包油胶束, 主要对猪油起到助乳化作用; 乙二醇叔丁醚能降低胶原纤维内部缝隙表面张力, 可加速油脂在纤维内部卷曲脱离, 有助于油脂迁移出皮革表层^[4], 从而提高脱脂的效率, 减少表面活性剂的用量; 伯烷基磺酸钠提高体系的渗透力和穿透力, 能将工作液快速渗透入胶原纤维内部以及突破脂肪细胞的外膜层, 有利于对皮革内部的油脂进行深层清洗^[5]。因此以 FMEE 作为脱脂剂的主体成分, 1308、乙二醇叔丁醚、伯烷基磺酸钠为辅, 用量为 FMEE 的 10%~30%, 确定的正交试验因素水平如表 1, 试验测试结果与极差分析见表 2、表 3。

表 1 正交试验因素水平表
Tab. 1 Design of orthogonal test

	因 素			
	FMEE 用量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1308 用量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	乙二醇叔丁醚用量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	伯烷基磺酸钠用量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
1	0.3	0.2	0.2	0.2
2	0.6	0.4	0.4	0.4
3	0.9	0.6	0.6	0.6

表 2 正交实验结果
Tab. 2 Results of orthogonal test

项目	FMEE 用量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (A)	1308 用量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (B)	溶剂用量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (C)	伯烷基磺酸钠用量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (D)	乳化力 /s	渗透性 /s	钙皂分散力 /g	除油率 /%	反沾率 /%
1	0.3	0.2	0.2	0.2	300	31	1.25	15.22	8.9
2	0.3	0.4	0.4	0.4	452	25	1.78	19.26	8.3
3	0.3	0.6	0.6	0.6	563	15	1.91	22.43	8.1
4	0.6	0.2	0.4	0.6	349	19	1.86	27.19	6.5
5	0.6	0.4	0.6	0.2	477	26	2.19	26.32	6.7
6	0.6	0.6	0.2	0.4	572	17	2.30	24.28	6.8
7	0.9	0.2	0.6	0.4	397	20	2.51	26.09	3.5
8	0.9	0.4	0.2	0.6	499	14	2.88	29.47	4.1
9	0.9	0.6	0.4	0.2	601	19	2.96	26.12	3.3

表 3 正交试验极差分析
Tab. 3 Range Analysis of orthogonal test

项目		A	B	C	D
乳化力	均值 1	438.333	348.667	457	459.333
	均值 2	466	476	467.333	473.667
	均值 3	499	578.667	479	470.333
	极差	60.667	230	22	14.334
渗透性	均值 1	23.667	23.333	20.667	25.333
	均值 2	20.667	21.667	21	20.667
	均值 3	17.667	17	20.333	16
	极差	6	6.333	0.667	9.333
钙皂分散力	均值 1	1.647	1.873	2.143	2.133
	均值 2	2.117	2.283	2.200	2.197
	均值 3	2.783	2.390	2.203	2.217
	极差	1.136	0.517	0.060	0.084
除油率	均值 1	18.970	22.833	22.990	22.553
	均值 2	25.930	25.017	24.190	23.210
	均值 3	27.227	24.277	24.947	26.363
	极差	8.257	2.184	1.957	3.810
油污反沾率	均值 1	8.433	6.3	6.600	6.300
	均值 2	6.667	6.367	6.033	6.200
	均值 3	3.633	6.067	6.100	6.233
	极差	4.8	0.3	0.567	0.1

2.2 各因素对猪油乳化的影响

通过表3可知,各因素对猪油乳化的影响大小排序为1308>FMEE>乙二醇叔丁醚>伯烷基磺酸钠。异构醇醚1308带有支链,HLB值为12.0,属于亲水性表面活性剂,易与猪油形成稳定的O/W型微乳液,从而使憎水的脂肪转变为亲水的油脂油粒,因此1308对动物油表现出较好乳化作用,对猪油的乳化影响明显;PO嵌段FMEE有类似动物油的油酸结构,根据相似相溶的原理FMEE对猪油有很好的溶解作用,能促进水-油两相的相互融合;乙二醇叔丁醚对油脂有萃取作用,能改变油脂与水之间的表面张力,产生乳化、分散作用;而伯烷基磺酸钠属于阴离子型表面活性剂,碳链短没有支链结构,对猪油几乎无乳化力。

2.3 各因素对渗透力的影响

伯烷基磺酸钠是末端伯羟基经磺化得到的单亲水基表面活性剂,分子量小,具有较短的憎水碳链,能迅速铺展于物体的表面降低表面张力,并能快速渗透入硬表面的毛细管内部,因此具有极佳的渗透力。1308是具有格尔伯特醇结构的短支链异构醇醚,在非离子表面活性剂中一般带有短支链,并且EO加成数在5~10之间的渗透性较好^[9];PO嵌段FMEE在分子链中引入带有甲基的环氧丙烷基团,因在亲水基团结构中引进部分支链,改善了FMEE亲水基的直链结构,所以也具有很好的渗透力。通过表3极差分析,各因素对渗透力的影响大小排序为伯烷基磺酸钠>1308>FMEE>乙二醇叔丁醚,伯烷基磺酸钠对脱脂剂体系的渗透力影响最为明显,1308与FMEE作为非离子表面活性剂对体系渗透力的影响程度明显大于乙二醇叔丁醚。

2.4 各因素对钙皂分散力的影响

各因素对钙皂分散力的影响大小排序为FMEE>1308>伯烷基磺酸钠>乙二醇叔丁醚,分散力首先与分子链的复杂程度有明显的关系,分子链越长,支链越多,分散性越好。PO嵌段FMEE为十六碳油酸结构,环氧乙烷作为亲水基与亲油基交替存在形成梳状结构,其与被分散物形成立体网状结合后结构更稳定,而1308、伯烷基磺酸钠与乙二醇叔丁醚的分子量较小,分散力明显差于PO嵌段FMEE。

2.5 各因素对猪油清洗的影响

各因素对猪油清洗的影响大小排序为FMEE>

伯烷基磺酸钠>1308>乙二醇叔丁醚,在40℃低温条件下胶原纤维内部猪油黏度高,对纤维吸附性强,仅靠乳化作用很难将猪油清洗掉,影响猪油清洗的主要因素还是剥离和渗透。FMEE对猪油清洗影响最大,FMEE结构中的环氧乙烷作为亲水基,能与水结合形成清洗工作液,而另一端有多个亲油基团,可以与猪油形成多点结合,亲油基团作为亲水基的一个桥梁,能将油脂捕捉到清洗工作液中^[9];阴离子伯烷基磺酸钠能有效协助工作液渗透入皮革内层,具有很好的渗透与剥离效果;1308对脱落的油脂能产生乳化作用,形成稳定的水包油乳液,使油脂不再相互聚集;溶剂乙二醇叔丁醚和1308对脱脂清洗影响程度较小,乙二醇叔丁醚可以润湿纤维降低纤维表面的表面张力,有助于油污卷离,使之更容易脱离纤维。

2.6 各因素对油污反沾的影响

各因素对油污反沾的影响大小排序为FMEE>乙二醇叔丁醚>1308>伯烷基磺酸钠。PO嵌段FMEE为长碳链十六碳油酸甲酯分子结构,分子量较大并有多个甲基结构,对油污分散力强,对油污的反沾污效果影响明显;乙二醇叔丁醚润湿织物后能降低皮革纤维表面张力,形成拒染效应,起到防沾污作用,乙二醇叔丁醚还能在皮革或设备表面形成一层低表面张力液膜,对油污产生隔离效果,防止脱落的油污反沾污毛被或转鼓;异构醇醚1308能将油污乳化增溶于工作液中,处于乳化状态油污的极性基团被乳化剂的亲油基包围,难于在纤维表面聚集,乳化力也是影响油污反沾的重要因素;伯烷基磺酸钠对防止油污聚集作用不明显。

2.7 除油剂的用量对猪皮除油效果影响

通过正交实验分析,PO嵌段FMEE对脱脂剂的分散性能和油污清洗与反沾性能影响最明显,因此将FMEE作为脱脂工作液的主体成分。乳化剂1308对脱脂剂的乳化力影响较大,但是1308溶于水后易起泡,过多地添加1308会导致泡沫较多,漂洗困难。伯烷基磺酸钠对渗透力影响较大,但其本身带有离子电荷,容易吸附于皮革纤维表面,难以被清洗干净,用量也不能太大。乙二醇叔丁醚对渗透、分散、乳化以及清洗的影响不明显,主要起到协助脱脂工作液沿油脂边缘进入油脂内部,加快油层撕裂与剥离的作用,另外,乙二醇叔丁醚有刺激性气味且成本较高,在脱脂剂体系中也是少量添加即可。综合考虑四

种原料的特点与性能,参考正交实验中原料的用量与结果,将 PO 嵌段 FMEE、1308、伯烷基磺酸钠、乙二醇叔丁醚四种原料按照 3:1:1:1 复配制得皮

革脱脂剂。将皮革脱脂剂在不同用量条件下应用于猪皮和羊皮的脱脂工艺并测试脱脂效果,且将脱脂后的转鼓静止 6 h 评价其防止油污聚集反沾性能。

表 4 除油测试

Tab. 4 The test of oil removal

助剂用量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	脱脂率/%		油污聚集反沾	
	猪皮	羊皮	猪皮	羊皮
0.5	13.15	19.25	液面出现油污漂浮	液面出现油污漂浮
1.0	27.88	31.67	液面出现油污漂浮	液面出现油污漂浮
1.5	30.73	42.92	乳液稳定无漂油	乳液稳定无漂油
2.0	33.15	46.03	乳液稳定无漂油	乳液稳定无漂油

由表 4 可知,随着除油剂用量的增加,猪皮和羊皮上残余的油量越来越少,除油也更彻底,但当脱脂剂用量超过 $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,除油效果则提升不明显,脱脂剂用量为 $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时猪皮的脱脂率为 30.73%,羊皮的脱脂率为 42.92%。在防止油污反沾设备方面,脱脂剂用量越大,油污漂浮的现象越不明显,说明该脱脂剂能有效地防止油污反沾污转鼓或毛被。

3 结 论

(1) 通过正交实验对各因素的影响分析,PO 嵌段 FMEE 对钙皂分散力、猪油的清洗以及油污反沾污影响较大,异构醇醚 1308 对猪油的乳化影响较大,而伯烷基磺酸钠对脱脂剂的渗透力影响较大。

(2) 将 PO 嵌段 FMEE、1308、伯烷基磺酸钠、乙二醇叔丁醚四种原料按照 3:1:1:1 复配制得皮革用脱脂剂。将皮革用脱脂剂在不同用量条件下分

别应用于猪皮和羊皮的除油工艺,当脱脂剂用量为 $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,猪皮和羊皮的脱脂率分别为 30.73% 和 42.92%,工作液静止 6 h 后转鼓内壁几乎没有油污聚集。

参考文献:

- [1] 王福玲. 我国皮革加工助剂的现状与进展 [J]. 杭州化工, 1995, (04): 1- 8.
- [2] 徐桂云,范金石,姚金水. 皮革脱脂剂的发展方向[J]. 皮革化工, 1999,(04): 23- 24.
- [3] 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.
- [4] 吕晓东,安斌,王义成,冷东斌,郑英杰. 乙二醇叔丁基醚催化剂及工业应用[J]. 精细与专用化学品, 2020, (01): 21- 24.
- [5] 杜彦芳. 阴离子表面活性剂的应用及发展报[J]. 榆林高等专科学校学报, 2001, (02): 53- 55.
- [6] 刘贺. 浅谈非离子表面活性剂的特点与应用[J]. 皮革与化工, 2012, (02): 20- 26.

2023 年《皮革与化工》征订启事

《皮革与化工》创刊于 1983 年,系中国皮革协会皮革化工专业委员会会刊,由中国皮革化工材料研究开发中心与中国皮革协会共同主办,国内外公开发行人(刊号 ISSN1674-0939, CN21-1557/TS),中国科技核心期刊,入编《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》,为《中文科技期刊数据库》收录期刊、《万方数据—数字化期刊群》全文上网期刊、《美国化学文摘(CA)》摘录期刊、“超星期刊域出版平台”全文收录期刊。

《皮革与化工》是刊登关于制革领域中皮革、合成革及其化工材料的制作、合成、应用等方面文章的专业期刊,重点报道国内外制革工艺及皮革化工方面的新技术、新工艺、新产品,并密切关注国内外制革技术的发展动态。设有理论探讨、

发展综述、专题研究、实用技术、技术交流、行业论坛、协会传真、园区建设等栏目。

《皮革与化工》为大 16 开本,年订价 120 元,双月刊,由丹东市邮政局发行(邮发代号 8-19)。全国各地邮政局(所)均可订阅;也可向本刊编辑部索取订单,经邮政局、银行汇款订阅或通过全国非邮发报刊发行部,随时办理订阅。

《皮革与化工》杂志作为技术交流的平台,将继续努力地为制革行业服务,在企业与市场之间起到桥梁与纽带的作用。

地址:辽宁省丹东市人民街 141 号

邮编:118002

电话:0415-6161315

邮箱:pgyh@sina.com