

FMEE/M800 二元体系作为 壬基酚聚氧乙烯醚 (TX-10) 替代品的研究

王成信

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620)

摘要: 壬基酚聚氧乙烯醚 (TX-10) 是一种非离子表面活性剂。其生产成本低, 且有较好的润湿、渗透、乳化和洗涤特性。但 TX-10 属于环境激素, 具有一定的毒性, 生物降解性差, 会对水资源和土壤造成污染, 损伤动物和人体的机能。我国生态环境部 2023 年印发的《重点管控新污染物清单》, 明确表述自 2023 年 3 月 1 日起将 TX-10 作为限制与管控使用产品。为了开发 TX-10 的替代品, 将分散性能优异的环氧丙烷嵌段油酸甲酯乙氧基化物 (FMEE) 与乳化力优异的 M800 复配, 可以获得润湿、乳化以及分散性能均衡的复配体系, 用以替代 TX-10。

关键词: 壬基酚聚氧乙烯醚; 毒性; 生物降解性; 替代品

中图分类号: TQ423

文献标志码: A

文章编号: 1008-1100 (2023) 06-0033-04

DOI: 10.19482/j.cn11-3237.2023.06.09

FMEE/M800 binary system as a substitute of nonylphenol polyoxyethylene ether TX-10

WANG Cheng-xin

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

Abstract: Nonylphenol Ethoxylates (TX-10) is a non-ionic surfactant with low cost and balanced wetting, permeating, emulsifying and washing effects. However, TX-10 belong to a kind of environmental hormone, it has certain toxicity and poor biodegradability, which can cause pollution to water resources and soil, damage the function of animal and human body. Our ministry of ecology and environment issued a 2023 "List of new pollutants under key control (2023 version)", which clearly states that TX-10 will be a restricted and controlled product from January onwards in 2023. In order to develop a substitute for TX-10 and a feasible scheme, the mixture system of FMEE with excellent dispersion and M800 with excellent emulsifying power can be obtained, it's a perfect replacement for the TX-10.

Key words: nonylphenol ethoxylates; toxicity; biodegradability; substitute

壬基酚聚氧乙烯醚 (Nonylphenol Ethoxylates, 商品名 TX) 是壬基酚 (Nonylphenol, NP) 和环氧乙烷 (ethylene oxide, EO) 经缩合反应生成的一类表面活性剂, 是以 KOH 或者 NaOH 为催化剂, 在 160~200℃ 温度下, 通过聚合反应生成一系列不同 EO 聚合度的宽分布混合物^[1]。在壬

基酚聚氧乙烯醚及其衍生物中, TX-10 是生产和使用量最大的一种型号。TX-10 具备耐酸碱及抗氧化性特点, 去污能力高、价格低廉, 在金属表面清洗、酒店布草清洗以及工业乳化聚合等领域应用广泛^[2]。

TX-10 在环境中不稳定, 分子结构中乙氧基加

收稿日期: 2023-02-26

作者简介: 王成信 (1962-), 男, 硕士, 主要从事绿色化学品的研发与应用。

成单元会通过各种途径逐级分解脱离,生成低 EO 加成数的 TX-1 或 TX-2 等产物,部分产物继续被氧化生成相应的羧酸,最终降解为壬基酚^[3]。壬基酚及其衍生物在结构上与内源性雌激素 17 β -雌二醇相似,毒性较大,代谢物的可降解性差,进入动物或人体内会产生雌激素病变作用,具有致癌、致畸形以及致突变的效应,影响机体的生长、发育与繁殖能力^[4]。

壬基酚对环境造成的毒害较为严重,我国近年来也相应出台了相关规定。2017 年生态环境部将壬基酚相关衍生物列入优先控制化学品名录,2019 年国家发改委发布《产业结构调整指导目录》;将壬基酚相关衍生物相关产品的生产和使用列为淘汰类产品;2022 年 12 月生态环境部门印发了《重点管控新污染物清单(2023 年版)》,将于 2023 年 3 月 1 日起禁止使用壬基酚生产壬基酚聚氧乙烯醚。为了响应国家限制壬基酚相关衍生物产品使用的号召,需要筛选性能优异的环保型表面活性剂作为 TX-10 的替代品。本研究将环氧丙烷嵌段油酸甲酯乙氧基化物 FMEE 与乳化剂 M800 复配,并探讨替代 TX-10 的可行性。其中 FMEE 是一种绿色环保的表面活性剂,具有泡沫低、低温条件下对油污的剥离与悬浮效果较好的特点^[5]。M800 是不饱和油酸甲酯与马来酸共聚衍生物,分子碳链长,亲油效果好,对油脂乳化力强。将 FMEE 与乳化剂 M800 复配可以获得均衡的润湿、乳化以及分散等性能,可以替代 TX-10 在清洗行业中的应用。

1 实验部分

1.1 实验材料、试剂与仪器

试剂与材料:环氧丙烷嵌段油酸甲酯乙氧基化物 FMEE、油酸甲酯与马来酸共聚物 M800,上海喜赫精细化工有限公司;TX-10,石家庄新凯化工原料有限公司;50mm \times 50mm \times 3mm 铁片,菏泽天华金属加工制品有限公司;60mm \times 60mm 纯棉漂白白布,淮安明星实业有限公司;炭黑污布、蛋白污布、油脂污布,均为自制。

仪器:TM003 型气动立式小轧车,济南平丰

生物科技有限公司;LK-200 型红外加热烘箱,桐乡良恺精密仪器设备有限公司;SC903 型电子精密天平,楚雄市锦歌国际贸易有限公司;700UK 型供氧机,上海森森水处理设备有限公司。

1.2 测试方法

1.2.1 泡沫性

50mL 待测液(质量浓度为 1g/L),供氧机鼓泡 3min,记录泡沫高度以及泡沫消失的时间,单位分别为 cm 和 s。

1.2.2 润湿与渗透性

帆布片的润湿与沉降法测试 5g/L 溶液的润湿与渗透性时间,单位为 s。

1.2.3 乳化力

50mL 待测液(质量浓度为 5g/L)与 5g 矿物油充分混合均匀,记录油水出现明显分层的时间,单位为 s。

1.2.4 分散力

100mL 待测液(质量浓度为 5g/L)将 CaO 分散成稳定悬浮液,分散 CaO 的最大量表征待测液的分散力,单位为 mg。

1.2.5 耐碱性

25 $^{\circ}$ C 温度条件下,保持溶液澄清透明的最大 NaOH 浓度,单位为 g/L。

1.2.6 凝固点

保持流动性的最低温度,即为凝固点,单位为 $^{\circ}$ C。

1.2.7 去污力与耐洗性

参照 GB/T 13174—2008 标准选用自制炭黑污布(JB-01)、蛋白污布(JB-02)和皮脂污布

(JB-03)共 3 种污布进行去污力实验,以洗涤前后的白度差值 ΔF 表征去污力。将污布依次按照上述工艺清洗并计算去污力,当去污力低于第一块污布去污力 50%时,计量清洗的污布的数量。

2 结果与讨论

2.1 FMEE 与 TX-10 的性能比较

按照测试方法 1.2.1~1.2.6 分别测试 FMEE 与 TX-10 的发泡以及润湿等性能,所得结果见表 1。

表 1 FMEE 与 TX-10 的性能对比

品种	泡沫高度/cm	消泡时间/s	润湿/s	沉降/s	乳化/s	分散/mg	耐碱/(g/L)	凝固点/ $^{\circ}$ C
FMEE	6.3	31	7	9	77	228	60	0~5
TX-10	8.2	>300	12	12	373	95	70	10~15

由表1可知, FMEE的起泡高度低于TX-10, 消泡时间明显比TX-10短。原因是嵌段FMEE分子结构中具有EO和环氧丙烷交错排列的结构, 由于环氧丙烷含有甲基(-CH₃)支链, 分子间相互排列参差不齐, 在甲基位置形成应力弱点, 使泡沫容易破裂^[6]。FMEE的润湿与渗透性能好于TX-10。这是因为TX-10结构中含有苯环结构, 增加碳链的运动阻力, 明显减弱TX-10的润湿和渗透力。在乳化力方面, TX-10的乳化效果明显好于FMEE。这是因为TX-10分子结构中的苯环属于强非极性基团, 极易插入油脂胶束内部, 可以明显提高其乳化力。FMEE的分散力明显好于TX-10。这是因为FMEE结构中含有的甲酯基可以与乙氧基或丙氧基发生氢键结合, 相互聚集成多分子网状胶团, 具有优异的分散力, 在清洗过程中对污垢有强烈的分散与悬浮作用^[7]。FMEE的耐碱性稍差于TX-10, 凝固点低于TX-10。

FMEE与TX-10相比, 具有泡沫低、渗透性能好、分散力强、凝固点低于0℃以及冬天使用更加方便优势, 在乳化力方面FMEE明显差于TX-

10, 耐碱性稍差。为了使FMEE更全面有效替代TX-10, 可进一步通过复配乳化剂M800来提高FMEE的乳化性能。

2.2 FMEE与M800不同比例复配后对各项性能的影响

M800是不饱和油酸甲酯与马来酸共聚物, 可以与油污结合形成油性分子结构中存在多个羧酸结构, 增加了亲水性, 使得油性胶束在水溶液中更加稳定, 其分子结构式见图1。

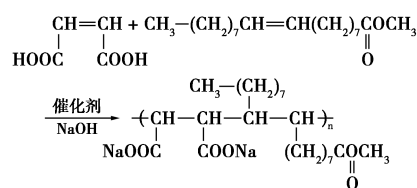


图1 M800分子结构

这种强亲水亲油结构使M800乳化力出众, 在乳化过程相比其他类型乳化剂所需要的剪切力更低, 乳化后的体系更加稳定。将M800与FMEE以不同的质量比复配, 可以提高FMEE的乳化力。将FMEE/M800复配体系与TX-10的乳化力等性能进行对比, 所得结果见表2。

表2 FMEE与M800复配后的性能测试

	泡沫高度/cm	消泡时间/s	润湿/s	沉降/s	乳化/s	分散/mg	耐碱/(g/L)	凝固点/℃
FMEE:M800=4:1	7.1	49	8	10	85	256	60	0~5
FMEE:M800=3:1	7.4	62	10	12	107	269	60	0~5
FMEE:M800=2:1	7.9	102	10	13	262	281	60	0~5
FMEE:M800=1:1	8.7	195	14	15	289	297	60	0
FMEE:M800=1:2	9.3	>300	19	22	326	301	60	-5~0
FMEE:M800=1:3	9.7	>300	39	39	401	307	60	5~0
FMEE:M800=1:4	10.2	>300	47	47	459	312	60	5~0
TX-10	8.2	>300	12	12	373	95	70	10~15

注: 表中配比为质量比。

由表2可知, 复配体系随着M800用量的增加, 泡沫逐渐提高, 润湿和渗透性能变差。原因是M800自身发泡力较强, M800分子量大, 以多个分子链共聚形式存在, 润湿和渗透性能较差, 复配后会提高体系的发泡性能, 降低体系的渗透性^[8]。M800的乳化力要好于FMEE, 因此复配后有助于提高体系的乳化力, 且随着M800比例的提高, 体系的乳化力相应提高。在分散力方面, FMEE和M800复配后体系的分散力并没有下降。这说明

M800自身复杂的网状分子结构, 以及多个亲水的羧基基团, 使其具有较高的分散力。FMEE和M800复配后耐碱性和凝固点几乎没有变化。通过与TX-10的各项性能对比, 当FMEE与M800以质量比2:1复配后, 油水分离时间由85s提高至262s, 分散力明显优于TX-10, 其他指标基本相近。继续提高M800的比例, 乳化力会进一步提高, 但是泡沫、润湿以及分散等指标开始不及TX-10。最终选择FMEE与M800以质量比2:1作为

最优复配比例,并将该比例条件下的复配体系与 TX-10 一同应用于污布清洗,比较其清洗效果。

2.3 FMEE 与 M800 复配体系与 TX-10 对金属表面除油

按照 1.2.6 实验步骤,将 FMEE 与 M800 按照质量比 2:1 复配,并与同等用量的 TX-10 清洗污布表面的油污,对比二者的清洗效果,所得结果见表 3。

表 3 复配体系与 TX-10 清洗效果对比

	JB-01 炭黑污布		JB-02 蛋白污布		JB-03 皮脂污布	
	去污力	耐洗性	去污力	耐洗性	去污力	耐洗性
	FMEE/ M800	14.79	5	7.22	11	10.35
TX-10	8.51	3	4.56	7	9.02	6

由表 3 可知,FMEE 与 M800 的复配体系,对炭黑污布和蛋白污布的去污力明显好于 TX-10,对皮脂污布的清洗效果稍好于 TX-10。原因是 TX-10 的分散力较弱,3 种污布均含有拒水效果明显的炭黑, TX-10 对炭黑的分散与剥离效果差,因此对 3 种污布的去污力不及 FMEE 与 M800 的复配体系。在耐洗性方面,FMEE 与 M800 的复配体系对 3 种污布的耐洗性均好于 TX-10。原因是 TX-10 属于非离子表面活性剂,通过亲油基团包裹污垢颗粒,随着污布表面油污的脱落,亲油基团快速损耗,导致油污颗粒相互聚集,洗涤力迅速下降^[9]。FMEE 与 M800 复配后,在非离子表面活性剂的体系中引入了带负电荷的羧基,使体系中的包裹污垢的胶束带相同的负电荷,相互排斥减少了聚集倾向,增大了清洗液对污垢的溶解能力^[10],因此表现出比 TX-10 更优异的洗涤持久力。

3 结论

(1) FMEE 的泡沫性低于 TX-10,渗透润湿和分散性能优于 TX-10,在乳化方面明显差于 TX-10。将 FMEE 与 M800 进行复配,可以提升复配体系的乳化力,复配后体系的分散性、耐碱和凝固点几乎没有变化,乳化力提升明显。

(2) 将 FMEE 与 M800 以质量比 2:1 复配后,乳化力接近 TX-10,分散力明显优于 TX-10,其他指标基本相近。将该比例条件下的复配体系与 TX-10 应用于污布清洗,复配体系对炭黑污布、蛋白污布的去污力明显好于 TX-10,对油脂污布的去污力稍好于 TX-10。复配体系对 3 种污布的洗涤持久性均好于 TX-10。将 FMEE 与 M800 以质量比 2:1 的复配体系替代禁用的 TX-10 具有可行性。

参考文献

- [1] 刘仁彬,姜锦林,张宇峰,等.壬基酚聚氧乙烯醚对斑马鱼精巢组织的影响[J].生态毒理学报,2019,14(3):155-162.
- [2] 刘荣,黎钢,徐念,等.壬基酚聚氧乙烯醚双子表面活性剂的合成[J].石油化工,2008,37(10):1039-1044.
- [3] 鲍国芳,叶琼,童珈珈,等.儿童服装中壬基酚聚氧乙烯醚的风险及管控[J].印染,2016,42(17):39-41.
- [4] 周自坚,刘文俊,魏清伟,等.壬基酚聚氧乙烯醚在碱性印染废水中的降解[J].环境科学学报,2015,35(6):1809-1816.
- [5] 王琛.环氧丙烷封端脂肪酸甲酯乙氧基化物的除油应用[J].合成纤维,2022(3):50-53.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 安红,王慧敏,史春雨.调聚型化合物丙烯酸甲酯与马来酸酐共聚反应的研究[J].齐齐哈尔轻工学院学报,1996(4):46-49.
- [9] 刘贺.浅谈非离子表面活性剂的特点与应用[J].皮革与化工,2012,29(2):20-26.
- [10] 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.

2023 年 4 月全国规模以上工业增加值同比增长 5.6%

据国家统计局日前公布的统计数据显示,2023 年 1~4 月,全国规模以上工业增加值同比增长 3.6% (增加值增速均为扣除价格因素的实际增长率)。其中,4 月份规模以上工业增加值同比增长 5.6%; 环比下降 0.47%。

分行业看,4 月,41 个大类行业中有 25 个行业增加值保持同比增长。其中,石油和天然气开采业增长 5.5%,化学原料和化学制品制造业增长 7.5%,橡胶和塑料制品业增长 2.9%。

分产品看,4 月,620 种产品中有 358 种产品产量同比增长。其中,原油产量 1728 万 t,增长 1.4%; 原油加工量 6114 万 t,增长 18.9%; 天然气产量 189 亿 m³,增长 7%; 硫酸(折 100%)产量 779 万 t,增长 0.5%; 烧碱(折 100%)产量 336 万 t,增长 4.9%; 乙烯产量 274 万 t,增长 17.9%; 化学纤维产量 588 万 t,增长 13.5%。

(申桂英)