

马来酸酐-丙烯酸共聚物/FMES二元体系在皂洗中的应用

王 琛¹, 卢吉超²

(1.上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620; 2.南充嘉美印染有限公司, 四川 南充 637500)

摘 要: 马来酸酐-丙烯酸共聚物具有螯合水解染料的能力,而脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐FMES具有优异的清洗性能与防止染料聚集的性能,试验将二者复配得到二元皂洗体系(相对分子质量3 800),并用于印花织物的皂洗。结果表明,其对印花织物具有良好的皂洗效果,色牢度、防沾色均有明显提高,且缩短了皂洗流程。

关键词: 皂洗剂; 防沾色; 螯合; 马-丙共聚物

中图分类号: TS193.71

文献标志码: B

文章编号: 1000-4017(2022)03-0050-03



PDF下载

Application of the binary system of maleic anhydride-acrylic acid copolymer/ FMES in soaping process

WANG Chen¹, LU Jichao²

(1.Shanghai Xihe Fine Chemical Co., Ltd., Shanghai 201620, China; 2.Nanchong Jiamei Dyeing & Printing Co., Ltd., Nanchong 637500, China)

Abstract: Maleic anhydride-acrylic acid copolymer has excellent chelating performance for hydrolyzed dyes. Fatty acid methyl ester ethoxylate sodium sulfonate is a kind of high-effective cleanser with excellent anti-fouling performance. In the experiment, the two are compounded into a soaping agent (relative molecular weight 3 800), which is used for the soaping of printed fabrics. The results show that it has a good soaping effect on printed fabrics, the color fastness and anti-staining of the prints are significantly improved, and the soaping process is shortened.

Key words: soaping agent; anti-staining; chelate; maleic anhydride-acrylic acid copolymer

0 前言

马来酸酐-丙烯酸共聚物作为活性染料防沾色皂洗剂,在实际生产中存在一些缺陷,如渗透性能差,只能清洗织物表层的水解染料,螯合性能容易受盐的干扰等^[1]。

脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐(FMES)具有低泡沫和优异的分散净洗性能,以及较好的表面活性,能溶胀纤维并对纤维内部的染料进行深层皂洗,同时FMES不受 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的影响。将FMES应用于马来酸酐-丙烯酸共聚物皂洗工艺中,可弥补后者在皂洗中不耐盐和皂洗能力差的缺陷,能获得理想的皂洗与防沾色效果^[2]。

1 试验部分

1.1 材料、试剂与仪器

材料 全棉平纹半漂布(14.6 tex×14.6 tex, 523根/10 cm×283根/10 cm, 117 g/m²)

试剂 马来酸酐、丙烯酸(国药集团化学试剂有限公司),亚硫酸氢钠、过硫酸铵(陕西宝化科技有限责任公司),元明粉、纯碱、片碱(湖北三环科技股份有限公司),FMES(上海喜赫精细化工有限公司),活性红C-B、活性橙C-3R、活性黑C-G(泰兴锦鸡染料有限公司)

仪器 PLgel MIXED色谱柱(美国安捷伦公司),电子天平(梅特勒-托利多仪器公司),pH计(上海仪电科学仪器有限公司),磁力搅拌器(常州舜华电器有限公司),恒温水浴锅(金华东科仪器设备有限公司),721分光光度计(上海精密科学仪器有限公司),Spectra flash SF 450电子测色配色仪(美国Datacolor公司),Y571L耐摩擦色牢度仪(湖州市志达电子仪器有限公司),振荡染色机(南通凯德来纺织设备有限公司)

1.2 马来酸酐-丙烯酸共聚物的合成^[3]

以过硫酸钠为引发剂,亚硫酸氢钠为稳定剂组成复合氧化-还原引发体系,采用水溶液聚合法,通过改变马来酸酐与丙烯酸的配比获得不同相对分子质量的马来酸酐-丙烯酸共聚物。具体合成工艺为:在四颈烧瓶中加入135 g去离子水,2.75 g过硫酸钠,升温至

收稿日期:2021-11-01; 修回日期:2022-02-18

作者简介:王琛(1982—),男,硕士,主要从事纺织品染整生产与研究。

E-mail:138651@qq.com.

60 ℃, 搅拌 5 min, 使过硫酸钠完全溶解。准备两只滴液漏斗 A 和 B, 将 X g 马来酸酐、1.5 g 过氧化氢、15 g 去离子水混合均匀, 加入滴液漏斗 A 内; 将 Y g 丙烯酸、2 g 亚硫酸氢钠、18 g 去离子水混合均匀后加入滴液漏斗 B 内。氮气排空四颈烧瓶内的空气, 缓慢升温至 95 ℃, 控制滴液漏斗 A 和 B 在 1 h 内同步滴加完毕, 95 ℃ 继续保温搅拌反应 2 h, 用 30% 液碱中和至 pH=7~8, 过滤得产物。

1.3 马来酸酐-丙烯酸共聚物与 FMES 的皂洗工艺

染色工艺: 活性红 C-B 0.95% (omf), 活性橙 C-3R 1.75% (omf), 活性黑 C-G 0.23% (omf), 元明粉 90 g/L, 浴比 1:10。60 ℃ 入染, 以 2 ℃/min 升温至 90 ℃, 加入 10 g/L 纯碱促染 30 min。

皂洗工艺: 染色织物于 40 ℃ 水洗 2 min, 浴比 1:10, 冰醋酸中和水洗 2 min, 加入皂洗剂(马来酸酐-丙烯酸共聚物与 FMES) 1.5 g/L, 并升温至 95 ℃ 水洗 5 min, 排液。以浴比 1:20, 60 ℃ 水洗 2 min, 最后用常温水洗 5 min, 烘干。

1.4 测试方法

1.4.1 平均分子量

采用凝胶色谱柱(GPC)法测定马来酸酐-丙烯酸共聚物的相对低分子质量和相对高分子质量以及二者的分布系数, 并计算聚合物的平均分子量^[4]。

1.4.2 螯合值

将 1 g 马来酸酐-丙烯酸聚合物和 5 mL 草酸钠指示剂加入到 100 mL 容量瓶中, 加水定容并摇匀。用氯化钙溶液滴定至出现浑浊, 为滴定终点。计算所消耗的 Ca^{2+} , 即可得到 1 g 马来酸酐-丙烯酸共聚物的钙离子螯合值。

1.4.3 分散力

称取 1 g 马来酸酐-丙烯酸聚合物与 2 g 碳酸钙至 100 mL 容量瓶中, 加水定容并摇匀, 静置 30 min, 通过滴定上层清液所含碳酸钙的质量, 计算 1 g 马来酸酐-丙烯酸共聚物能分散碳酸钙的质量。

1.4.4 皂洗残液吸光度

采用 721 型分光光度计, 测试皂洗剂 95 ℃ 水洗后残液的吸光度值, 计算皂洗残液中染料的浓度, 评价皂洗剂的净洗能力。

1.4.5 织物 K/S 值及色差

采用电子测色配色仪测试皂洗后织物的 K/S 值, 织物折叠 4 层, 测 5 个点, 取平均值。

1.4.6 色牢度

按照 GB/T 3920—1997《纺织品 色牢度试验 耐摩

擦色牢度》测定织物的耐干/湿摩色牢度, 根据灰色样卡评定沾色级数。按照 GB/T 3921.5—1997《纺织品耐洗色牢度测试方法》评定试样和贴衬织物的变色。

2 结果与讨论

2.1 马来酸酐-丙烯酸共聚物的性能

表 1 是不同配比合成的马来酸酐-丙烯酸共聚物的相对分子质量、螯合值与分散力。

表 1 马来酸酐-丙烯酸共聚物的相对相对分子质量、螯合值与分散力

Table 1 Relative molecular weight, chelation value and dispersing power of maleic anhydride-acrylic acid copolymer

编号	马来酸酐/ g	丙烯酸/ g	平均分子量/ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Ca^{2+} 螯合值/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	分散力/ g
1#	0	80	103 000	22	0.73
2#	10	70	25 000	19	1.03
3#	20	60	17 800	33	0.87
4#	30	50	13 600	36	0.85
5#	40	40	9 080	42	0.79
6#	50	30	4 200	39	0.60
7#	60	20	3 800	46	0.52
8#	70	10	2 500	41	0.53
9#	80	0	400	30	0.28

从表 1 可见, 马来酸酐-丙烯酸共聚物的结构和相对分子质量与马来酸酐的用量关系密切。马来酸酐的反应活性远低于丙烯酸, 马来酸酐的用量越大, 共聚物的相对分子质量越低。马来酸酐的用量对产物螯合力的影响也很大, 其用量越大, 共聚物中的羧基数量越多, 螯合性能就越优异。

马来酸酐-丙烯酸共聚物对皂洗效果的影响, 主要体现在分散力和螯合性能。活性染料分子结构中的亲水基团 $-\text{SO}_3^{2-}$ 会与染液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等生成不溶于水的磺酸盐, 马来酸酐-丙烯酸共聚物的羧基可以与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子形成稳定的环形螯合物, 同时也将 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 结合的水解染料一并螯合并分散于皂洗液中, 使水解染料无法继续反沾纤维^[5]。

2.2 马来酸酐-丙烯酸共聚物与 FMES 复配的皂洗效果

在皂洗的过程中, 分散力和螯合力都有助于水解染料的反沾污, 考虑到 FMES 的分散力较强, 试验选择螯合力较强的 3#、4#、5#、6#、7# 的马来酸酐-丙烯酸产物与 FMES 复配用于织物的皂洗, 通过测定皂洗残液的吸光度、布面 K/S 值以及耐摩擦色牢度和耐水洗色牢度, 评价二者的协同皂洗效果, 如表 2 所示。

表2 马来酸酐-丙烯酸共聚物与FMES皂洗体系的皂洗效果

Table 2 Soaping results with different soaping agents

马来酸酐-丙烯酸共聚物+FMES	吸光度	原布 K/S值	衬布 K/S值	色牢度/级			
				湿摩	干摩	变色	沾色
100%3#	0.406	2.555	0.157	3	3~4	4~5	3~4
50%3#+50%FMES	0.721	2.102	0.231	3~4	4~5	4	4
100%4#	0.491	2.416	0.390	3	4	5	3~4
50%4#+50%FMES	0.763	1.672	0.673	3~4	4~5	4	4
100%5#	0.348	2.271	0.635	3	4	4	3~4
50%5#+50%FMES	0.703	1.556	0.757	4	4~5	4	3~4
100%6#	0.464	1.890	0.701	3~4	4~5	4~5	3
50%6#+50%FMES	0.832	1.342	0.725	4	5	4	3~4
100%7#	0.491	1.908	0.738	3~4	4~5	4~5	3~4
50%7#+50%FMES	0.731	1.445	0.912	3~4	5	4	4
100%FMES	0.757	1.426	0.951	4	4~5	3~4	4

对表2分析可知,添加了FMES的复配皂洗剂的皂洗残液吸光度要比单独用马-丙共聚物的皂洗残液吸光度高,这说明FMES具有优异的净洗能力,能将更多的染料剥离清洗到皂洗液中。

对于耐摩擦色牢度,相比单独使用马来酸酐-丙烯酸共聚物,添加了FMES的皂洗剂均能提升0.5~1级。皂洗剂的洗涤力越强,布面未结合的染料就被清洗越干净,耐洗色牢度就越好。但是另一方面,皂洗剂的洗涤力过高,会导致布面变色严重,如表2中添加了FMES的皂洗剂,原布的K/S值均较小,说明皂洗后原布颜色变浅。因此,在生产实践中,若在皂洗剂中添加过多的FMES,会导致织物皂洗前后的色差明显。

在防沾色方面,马来酸酐-丙烯酸共聚物和FMES都有很好的协同防沾色效果,马来酸酐-丙烯酸共聚物优异的螯合力能锁定水解染料并形成胶体团,FMES的分散性能将水解染料形成的胶团分散于皂洗液中,如表2所示,添加了FMES的皂洗剂体系的衬布防沾色等级能提高0.5级。

2.3 马来酸酐-丙烯酸共聚物/FMES皂洗体系的应用

在印花织物皂洗过程中,不仅要清洗未附着的染料,还要彻底清洗残留的印花糊料,这就需要皂洗体系具备润湿、溶胀、洗涤、分散和防沾污等性能。马来酸酐-丙烯酸共聚物/FMES皂洗体系有优异的净洗与防沾色能力,适用于印花织物的白地防沾污皂洗^[6]。

大生产皂洗工艺:印花布以60 m/min车速,平幅对中进布,绳状水洗机。洗涤工艺流程:染色织物浸轧10 g/L盐酸→重轧车→2格高水位溢流平幅水洗→平幅轧车→2格高水位逆流平洗(前两格冷水,第三格45℃,第四格60℃)→J型容布槽堆置→1#绳洗槽80℃热洗→轧车(轧车压力0.3 MPa)→2#绳洗槽85℃热洗

→轧车→3#绳洗槽95℃热洗(3#绳洗槽皂洗剂质量浓度为3 g/L)→三辊高效轧车轧干,开幅进85℃水洗箱和95℃水洗箱热洗(水洗箱轧车压力0.25 MPa,涨力架0.15~0.3 MPa)→1道冷水水洗槽→出布轧车。

以相对分子质量3 800的马来酸酐-丙烯酸共聚物与FMES按照1:1组成皂洗体系,测试织物皂洗后的外观质量和防沾色等指标,结果如表3所示。

表3 织物皂洗后的外观质量和色牢度

Table 3 Appearance quality and color fastness of fabrics after soaping

织物	外观质量				色牢度/级			
	纬斜/cm	扭度/cm	折子	花色	干摩	熨烫	皂煮	湿摩
1#	2.7	1.3	无	符样	4	3	4	3
2#	2.2	1.4	无	符样	4~5	3~4	4	3~4
3#	1.6	0.7	无	符样	4	3~4	3	3~4

注:1#织物为纯棉巴厘纱蓝色印花布(24 tex×24 tex,283根/10 cm×236根/10 cm),2#织物为全棉迷彩面印花布(14.6 tex×14.6 tex,378根/10 cm×378根/10 cm),3#织物为全棉满底大花印花布(14.6 tex×14.6 tex,378根/10 cm×378根/10 cm)。

从表3可知,由马来酸酐-丙烯酸共聚物/FMES皂洗体系处理的三种印花布,各项指标均符合客户和市场的要求。该二元皂洗体系具有低泡沫和很好的洗涤力,与常规的皂洗剂工艺相比,可至少减少一道热水洗和一道冷水洗,节约用水,减少废水排放,可节能减排。

3 结论

(1)马来酸酐-丙烯酸共聚物/FMES组成的皂洗体系,兼具马来酸酐-丙烯酸共聚物捕捉水解染料和FMES的强力洗涤的特点,而且FMES能明显提高马来酸酐-丙烯酸共聚物的渗透性与净洗力,特别适用于印花皂洗工艺,可以获得良好的色牢度与防沾色效果。

(2)该二元皂洗体系能节省一道热水洗,一道冷水洗,有利于节能减排。◻◻

参考文献:

- [1] 杨海涛,周向东,王伟,等.多羧助洗剂P(MA-AA)的合成与应用[J].印染,2002,(21):22-26.
- [2] 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
- [3] 张建英.马来酸酐丙烯酸共聚物阻垢剂的研究与应用能研究[D].杭州:浙江大学,2007.
- [4] 刘鹏,李浪,肖遥.凝胶色谱柱的选择对聚合物相对分子质量测定结果的影响[C].中国化学会第22届全国色谱学术报告会及仪器展览会论文集(第二卷),2019:395-396.
- [5] 郑丽娟.染色织物低温环保皂洗工艺研究[D].上海:东华大学,2020.
- [6] 王梦梦.活性染料低温皂洗剂及净洗剂洗涤性能研究[D].上海:东华大学,2020.