

FMEE与FMES的合成及其在精练剂中的应用

王琛

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620)

摘要: 采用无水三氧化二铝和氧化钡为二元催化剂,十六碳脂肪酸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FMEE和FMES的泡沫性能、HLB值、乳化力、分散力等。单因素实验结果表明,FMEE和FMES以质量比为1:1进行复配可获得最佳精练效果。将非离子PO嵌段FMEE与阴离子磺酸盐FMES作为精练剂的主体表面活性剂,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以及其他助剂得到精练剂,应用于染厂的坯布前处理,毛效、白度、强力等指标均符合工厂的要求。

关键词: PO封端;FMEE;FMES;低泡沫;精练剂

中图分类号: TS195.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-9350(2023)02-0013-04

Synthesis of FMEE and FMES and its application in formulation of scouring agent

WANG Chen

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

Abstract: Using anhydrous aluminum oxide and barium oxide as binary catalysts, the hexadecyl fatty acid is first polymerized with ethylene oxide, then capped with propylene oxide, and finally the terminal methyl group is introduced through the methylation reaction to obtain PO terminated fatty acid methyl ester ethoxylate FMEE. The FMEE is further reacted with chlorosulfonic acid to obtain the sulfonated salt FMES. The foam performance, HLB value, emulsifying power, dispersing power and other properties of FMEE and FMES are tested. The results of single factor experiment show that the best scouring effect can be obtained when the mass ratio of FMEE and FMES is 1:1. The nonionic PO block FMEE and anionic sulfonate FMES are used as main surface active agents of the scouring agent, and the scouring agent is obtained by compounding the penetrating agent primary alkyl sulfonate sodium PAS-80, the phosphorus-free chelating agent ethylenediamine di-*o*-phenylacetate sodium EDDHA-Na and other auxiliary agents. It is used in the pretreatment production of grey fabric in dyeing factories, and the indicators such as wool efficiency, whiteness and strength all meet the requirements of the factory.

Key words: PO terminated; FMEE; FMES; low foam; scouring agent

精练是纯棉及其混纺织物前处理工艺中重要的工序,其主要目的是去除棉纤维中所含蜡质、果胶、棉籽壳等^[1]。目前在染厂应用最广泛的煮练工艺是高温碱氧法,利用碱和双氧水的协同作用达到对织物除杂和漂白的目的^[2]。该工艺常用的碱剂为片碱和偏

硅酸钠,这两种碱剂各有优缺点,片碱碱性强,处理后织物毛效高,但会使双氧水分解过快,织物强降严重;偏硅酸钠碱性温和,处理后的织物白度高,对纤维损伤小,但容易产生硅垢,硅垢沉积在纤维上会导致布面发灰、手感偏硬,沉积在设备或导辊上会形成

收稿日期: 2022-04-24

作者简介: 王琛(1986—),上海人,硕士,主要从事纺织化学品的研发与应用,邮箱:138651@qq.com。

硬点划伤织物。

新型精练剂的复配可以避免以上两种碱剂的弊端,片碱作为碱剂的煮练工艺可以通过提高精练剂的洗涤力和皂化力来减少片碱的用量,减小片碱对纤维的损伤;偏硅酸钠作为碱剂的煮练工艺可以通过提高精练剂的分散性和悬浮力来减少硅垢的沉积。PO嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE具有类似于棉蜡的长碳链结构,对蜡质乳化和果胶等杂质清洗效果明显,其磺酸盐FMES具有优异的分散性能,能有效地阻止浆料、硅垢的聚集与沉积,煮练的面料光泽感强。本实验以十六碳脂肪酸为起始原料合成低泡沫、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,并通过单因素实验确定了FMEE和FMES适用于精练工艺的最佳比例。

1 实验

1.1 材料与仪器

织物:标准圆帆布片(上海纺织科学研究院),纯棉梭织坯布(14.6 tex×14.6 tex, 433根/10 cm×354根/10 cm,滨州华纺股份有限公司)。

试剂: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),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),双氧水、片碱、碳酸二甲酯、氯磺酸(分析级,上海三爱思化学试剂有限公司)。

仪器:实验室轧车(金坛市实验设备制造有限公司),DFA100动态泡沫分析仪(德国KRUSS公司),YG091表面张力仪(莱州市电子仪器有限公司),OCMA-310实验室小型烘箱(泰安奥恺威实验仪器仪表有限公司),AB 104电子天平(上海凯德国际贸易有限公司),WSB-V倾点测试仪(兰州三拓智能电子设备有限公司)。

1.2 制备工艺

1.2.1 PO嵌段FMEE的合成路线^[3]

脂肪酸甲酯没有活泼的羟基(—OH),分子链的末端甲基(—CH₃)使得碳链的空间位阻增大,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、强碱条件下反应(加成反应),其转化率也很低。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,以十六碳脂肪酸作为起始原料,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3步合成工艺制备PO嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物FMEE。反应机理如下:



1.2.2 FMES的合成路线^[4]

将PO嵌段FMEE与氯磺酸发生磺化反应。反应



1.2.3 FMEE与FMES的制备工艺^[5]

将1 517.0 g脂肪酸和14.5 g催化剂(Al₂O₃与BaO混合物),加入4.5 L高温高压不锈钢反应釜,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 ℃/min升温至110 ℃,抽真空5 min排空水分,吸入一定量的环氧乙烷,冷却水循环降温,温度控制在(120±1) ℃,反应时间200 min,抽真空吸入一定量的环氧丙烷,以3 ℃/min继续升温至140 ℃继续反应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

机理如下:

酸钾,反应40 min,冷却,加单乙醇胺将pH控制为7,得到淡黄色的液体,放料。

将3 800 g FMEE和300 g二丙二醇二甲醚置于4.5 L反应釜,升温至90 ℃,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 ℃,继续搅拌2 h,冷却后滴加氢氧化钠中和,调节pH约为7,得到黄色的液体,放料。

1.3 测试

泡沫性能:参照GB/T 7462—1994《表面活性剂发泡力的测定 改进Rossmiles法》进行测试,用罗氏

泡沫仪测试 2.5 g/L 的待测溶液,测定温度为(40±2)℃,以液流停止后 30 s、3 min 所形成的泡沫体积表示发泡性能。

凝固点:参照 GB/T 3535—2006《石油产品倾点测定法》进行测试。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。

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》,在无外力存在条件下,将标准圆帆布片轻放于 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时间和开始下沉的时间。

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 硬水于带塞量筒中,加入一定量的待测溶液,至量筒内液体无沉淀无絮凝

物。按下式计算分散指数 LSDP,分散指数越小分散力越好。

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

毛效与白度:纯棉坯布浸轧工作液(片碱 20 g/L,精练剂 10 g/L,27% 双氧水 60 g/L),两浸两轧,带液率 80%,汽蒸 30 min 后充分水洗并烘干。参考 FZ/T 01071—2008《纺织品 毛细效应试验方法》测试 30 min 毛效;参照 GB/T 8424.2—2001《纺织品 色牢度试验 相对白度的仪器评定方法》测试白度。

2 结果与讨论

2.1 FMEE 和 FMES 的理化性能对比

参照 1.3 测试方法,测试 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 FMEE 和 FMES 的各项理化性能

名称	HLB 值	凝固点 /℃	泡沫高度/mL		表面张力 /($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	润湿性 /s	渗透力 /s	乳化力 /mL	分散力 /%	浊点 /℃	凝胶现象
			30 s	3 min							
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

由表 1 可知,FMEE 用环氧丙烷封端后,具有较低的泡沫性能,可避免化料槽泡沫外溢遮挡对实际液面的观察,还可避免轧液槽碱剂和双氧水混合后产生大量细腻的泡沫影响浸轧效果^[6]。PO 嵌段 FMEE 的表面张力低,渗透性优异,可实现烧毛后的坯布直接轧液进煮漂机;优异的渗透性也有助于提高双氧水生成的活性氧在工作液和纤维之间的交换频率,从而提升漂白效率。PO 嵌段 FMEE 继续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,有助于脱落的污垢稳定地悬浮在工作液中不会反沾到设备或纤维表面^[7]。FMEE 和 FMES 均具有较低的凝固点,抗冻性优异,冷水易溶,低温条件下几乎没有凝胶现象,可直接化料,适用于染厂前处理工艺。

2.2 FMEE 和 FMES 复配后的精练效果

非离子表面活性剂在退浆过程中表现出优异的乳化和耐硬水性能^[8],缺点是持久力不够。而非离子表面活性剂是通过亲水亲油端将各种脱落的污垢包裹成 O/W 型微乳颗粒并悬浮于工作液中,随着污垢脱落量的增加,非离子表面活性剂消耗越多,导致净

洗力下降越严重^[9]。阴离子表面活性剂的亲水基带负电荷,可与带负电荷的污垢产生静电排斥作用,与带正电荷的污垢产生静电吸引作用,两种静电作用都可加速纤维表面的棉籽壳、果胶、蜡质、浆料剥离脱落^[10]。因此,将非离子和阴离子表面活性剂复配是提高精练工作液耐久力最有效的途径。将乳化力优异的非离子表面活性剂 PO 嵌段 FMEE 和分散力优异的阴离子表面活性剂 FMES 复配,并通过单因素实验确定 FMEE、FMES 的最佳精练用量比例。

由表 2 可知,单独使用 FMES 的毛效好于单独使用 FMEE 的毛效,说明对于棉纤维精练,FMEE 的乳化净洗作用不如 FMES 的剥离分散作用。FMEE 和 FMES 以质量比 1:1 复配后,处理织物的毛效最高为 11.6 cm。在白度方面,单独使用 FMES 的白度较差,原因是 FMES 的渗透力较弱,导致双氧水在纤维内部的漂白不彻底。当 FMEE 比例超过 30% 后,漂白白度变化不明显,说明影响白度的主要因素是双氧水及其稳定剂,精练剂只是起到了辅助作用。综合考虑织物的白度与毛效,FMEE 和 FMES 质量比为 1:1 时有最好的精练效果。

表2 不同比例 FMEE 与 FMES 的煮练性能

精练剂质量分数/%		毛效/cm	白度/%
FMEE	FMES		
100.0	0	10.1	76.01
80.0	20.0	10.7	76.97
66.6	33.4	11.2	76.29
50.0	50.0	11.6	76.16
33.4	66.6	11.4	76.17
20.0	80.0	10.5	71.33
0	100.0	10.6	70.25

2.3 FMEE 与 FMES 在精练剂配方中的应用

根据 2.2 的实验结果,以 FMEE 和 FMES 质量比 1:1 作为主要表面活性剂,复配其他助剂,得到精练剂的配方如表 3 所示。

表3 精练剂配方

类别	名称	无磷多功能精练剂配方/%		
		1#冷堆	2#浸渍	3#连续汽蒸
主要表面活性剂	低泡 PO 嵌段 FMEE	10	10	10
	磺酸盐 FMES	10	10	10
渗透剂	伯烷基磺酸钠 PAS-80	10	5	10
螯合剂	乙二醇二邻苯基乙酸钠	1	2	1
耐碱剂	异辛醇醚硫酸酯	5	0	10
其他	去离子水	64	73	59

将 3 种精练剂按照表 3 配方进行生产加工,1#与 3#配方的成本约 7 元/kg,2#配方的成本约 6 元/kg,将 3 种精练剂应用于染厂实际的坯布前处理,其中冷堆精练工艺的片碱用量比原工艺减少 30%,练漂工艺流程与效果如表 4 所示。

表4 精练剂应用效果

配方	织物	设备	工艺	工作液	煮练效果
1#	纯棉布	烧毛冷堆联合机	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	片碱 20 g/L,精练剂 10 g/L,带液率 80%	手感光滑、柔软,毛效 11.8 cm,蜡质全部去除而不留蜡丝,匀染性好
2#	针织纯棉布	HJF-500 kg 高温高压溢流染色机	预定形后进入染色机,2 °C/min 升温至 95 °C 保温 30 min,降温至 80 °C 排液,冷水洗 2 次	浴比 1:5,片碱 2 g/L,精练剂 2 g/L,双氧水 8 g/L	下机织物布面干净,手感柔软,毛效 14.7 cm
3#	涤棉布	JF2800 高效退煮漂一体机	检验、翻布、缝头,快速烧毛并进入退煮漂机,60 °C 浸轧碱氧液,3 °C/min 升温至 90 °C 保温 40 min,2 °C/min 降温至 80 °C,排出退浆碱氧液	无水偏硅酸钠 30 g/L,精练剂 10 g/L,35% 双氧水 60 g/L,氧漂稳定剂 5 g/L,带液率 80%	白度 83.5%,毛效 11.6 cm,手感柔软,无硅垢沉积,无粘辊现象

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,与环氧乙烷聚合,再用环氧丙烷封端后得到 PO 嵌段 FMEE,可以降低泡沫性能,提高渗透性。PO 嵌段 FMEE 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 (质量比 1:1)作为精练剂的主体成分,并复配渗透剂伯烷基磺酸钠 PAS-80、无磷螯合剂乙二醇二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 以及其他助剂,最终得到适用于不同工艺的精练剂配方。针对使用片碱的坯布前处理工艺,片碱的用量可减少 30%,处理后的面料毛效、白度指标均符合工厂要求;针对使用偏硅酸钠的坯布前处理工艺,煮练后的织物可避免硅垢沉积。

参考文献:

[1] 渠少波,寇笃敬,文卓,等.棉针织物低温前处理工艺的探究[J].染整技术,2019,41(9):42-44.

- [2] 冯富添,李冬梅,黄伙然.针织物平幅连续前处理清洁生产工艺[J].染整技术,2018,40(10):33-35.
- [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):38-41.
- [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(7):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,卢吉超.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):13-15.
- [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.