

植物油改性产品在醋纤纺丝油剂中的开发应用

杨占平, 陆书明

(南通醋酸纤维有限公司, 江苏南通 226008)

摘要: 综述了天然植物油改性及其衍生物产品开发与在化纤纺丝油剂领域应用研究现状; 介绍了源于植物油的脂肪酸乳酸酯和氢化植物油产品在醋纤工业纺丝油剂中替代矿物油的应用试验。当植物油改性产品用作醋纤纺丝浆液内油时浆液黏度下降, 用作醋纤纺丝外油时影响醋纤质量的纺丝断头率和飞花略有下降, 并对植物油改性产品在醋纤领域的应用开发研究进行了展望。

关键词: 植物油; 改性; 纺丝油剂; 醋纤

中图分类号: S215

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)10-0028-03

Application of vegetable oils derivatives in CA tow finish

YANG Zhan-ping, LU Shu-ming

(Nantong Cellulose Fiber Co., Ltd., Nantong 226008, China)

Abstract: The state of vegetable oils modification technologies and the application of their derivatives to synthetic fiber finishes is introduced. The research fruit is also reported in the aspect of hydrogenated vegetable oils, which is obtained by deep modification of vegetable oils, and their derivatives substituted for mineral oil in CA tow industry. The shear viscosity of CA tow spinning dope declines while they are used in dope mixtures, the spinning end-out ratio is a little lowered compared with mineral oils as CA tow finish. The prospect for a broader application of modified vegetable oils and their derivatives, which are friendly to environment, to synthetic fibers is shown in this paper.

Key words: vegetable oil; modification; finish; CA tow

随着人类环保意识的不断增强,对工业用油剂的环境要求也越来越苛刻,传统的工业油剂以矿物油为基础油剂,矿物油的生物降解性差,含多环芳烃等有害物质,对环境污染严重。因此,迫切需要开发新一代环境友好油剂。环境友好油剂的开发应用代表着化纤用纺丝油剂、机械摩擦界面用润滑剂等研究发展趋势。天然植物油及其改性衍生产品具有生物降解性良好、无毒及价格适中等优点,正逐步成为环境友好工业用油剂的首选基础油,用易生物降解的植物油改性产品代替难降解的石化类油剂的研究成为近年热点,许多研究开发成果已经产业化,生产出实用产品,进入市场推广应用阶段。

烟用醋酸纤维丝束工业纺丝油剂目前仍是以食品级矿物油为主的复配油剂,醋纤丝束中矿物油随香烟滤嘴遗弃,污染环境。开发无毒易降解的植物油改性产品替代醋纤用油剂中矿物油成为减焦降害“中式卷烟”可持续发展的课题之一。本文就植物油改性技术及其改性产品应用于化纤工业领域研究进

展进行了综述,并介绍了植物油改性产品在烟用醋纤领域的应用开发现状及展望。

1 植物油及其改性

天然植物油的主要成分是脂肪酸三甘油酯,其中脂肪酸主要为 $C_8 \sim 12$ 直链结构,包括饱和酸(棕榈酸、硬脂酸)、单不饱和酸(油酸)及多元不饱和酸(亚油酸、亚麻酸),植物油中还含有少量游离脂肪酸和单双甘油酯。因脂肪酸易氧化,不饱和双键的存在使植物油具有易腐败特性。植物油在机械工业和纺织工业领域的推广应用需要进行必要的化学改性,包括抗氧化性、抗磨极压性和两亲性等改性。

植物油抗氧化性化学改性是植物油工业应用的必须步骤,有选择氢化、加成、异构化、环氧化等方法,研究较深入且工业技术成熟。增加化学稳定性,主要是将碳链上多双键转化为单双键或无双键结构,或者通过添加抗氧化剂,使其氧化安定性能提高^[1-3]。

植物油型润滑油开发是植物油工业应用研究的热点之一,主要是将植物油转变为化学性质稳定的各种醇酸,合成或复配成各种润滑油^[4]。抗磨极压性化学改性目的是使植物油改性产品具有极压抗磨性能,拓展植物油改性润滑剂的适用领域,提高附加值。植物油本身为一种油性剂,叶斌等^[5]通过测试植物油PB指标等试验,证实了植物油没有无极压抗磨性。胡志孟等^[6]研制出硼化植物油,该油为无毒抗磨极压剂,能在金属摩擦界面形成高强度的吸附膜、摩擦化学反应膜。

植物油具有不溶于水的性质,为了适用于水环境,需要对植物油进行亲水改性,增加其亲水性。通过亲水改性使植物油具有理化性质稳定的两亲性,适合配成乳液(如油田驱油剂、高附加值的纺丝油剂等)。植物油亲水性改性一般为深度改性,通常利用酯交换改性^[7]的方法实现,由植物油水解提取脂肪酸,与亲水性强的路易斯碱试剂(如乳酸、聚醚、胺等)二次酯化,这类植物油产品兼有油润滑和亲水亲油的特性,适用领域广,日益成为植物油开发应用的另一重点研究方向。

植物油脂肪酸可合成各类表面活性剂。曾小君等^[8]以蓖麻油、甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚乙二醇(PEG)为原料制备非离子水性聚氨酯表面活性剂,并研究其水溶液的最低表面张力、临界胶团浓度(CMC)等表面性能。植物油与有机胺作用,制备酰胺型阴离子表面活性剂。以菜籽油为原料,采取甲醇进行改性,将改性菜籽油与乙醇胺进行酰胺化反应,并与磷酸化试剂进行磷酸化反应,可制得新型脂肪酸烷醇酰胺阴离子表面活性剂^[9]。通过植物油可制备羧酸型或磺酸型阴离子表面活性剂,利用天然可再生植物油为原料,经过酰胺化反应,得到动植物油酰胺中间体,再通过环氧氯丙烷连接建立连接基团,磺化反应加入亲水基团,最后通过特定连接基团使其连接起来,得到了聚合型植物油磺酸型表面活性剂^[10]。大庆石油管理局技术开发实业公司^[11]研究成功应用天然植物油脂制备三次采油用羧酸盐表面活性剂的方法。姚志刚等^[12]探索了一种反应型表面活性剂蓖麻油酸甲酯硫酸铵的合成方法。专利^[13]提供了一种蓖麻油改性制得表面活性剂的方法。

2 植物油改性产品在化纤纺丝油剂中应用

化纤纺织油剂主要由平滑剂、抗静电剂、抑菌剂、乳化剂组成,其中平滑剂(常为矿物油)具有改善化纤丝束表面摩擦性能的作用,降低丝束在生产和

后加工过程中的磨损。植物油及其改性产品可作为平滑剂用于化纤油剂,替代目前常用的矿物油。另外,亲水性改性产品可用作纺丝油剂的乳化剂,这方面的应用研究报道日渐丰富。Fok等^[14]介绍了10种纺丝油剂组分在空气中暴露及加热条件下的自动氧化情况,包括HCO-6、TMP、润湿剂、乙氧基椰子油、磺化椰子油等。李瑞洲等介绍了植物油纤维油剂的研制与应用,植物油与乙醇胺在120~140℃酰胺化反应3~4h,得到表面活性剂型化纤油剂植物油烷醇酰胺。毛羽平等^[15]探讨了国产FDY油剂的性能和使用条件对生产过程、产品质量的影响,其FDY油剂基本组成为酰胺类化合物、乳化剂、矿物油平滑剂和天然植物油。郝朋林等^[16]以高碳醇磷酸酯盐为主体,以脂肪胺醚、高碳酯醚为平滑剂,以高碳甜菜碱为柔软剂,以蓖麻油聚氧乙烯醚和烷基酚聚氧乙烯醚为乳化剂,设计了湿法腈纶短纤维油剂。摩尔科技实业有限公司提供黏胶纤维油剂配方,其中包含矿物油和植物油,其作用为降低纤维和金属间的动摩擦^[17]。Yodice等^[18]介绍了一种纺丝油剂,包括35%~45%(质量分数,下同)的酯、15%~25%的乳化剂以及35%~50%的椰子油衍生物。

在纺丝油剂制备中,以植物油及其改性衍生物为平滑剂、乳化剂的国内外专利亦很多。吴江市良燕纺织助剂厂^[19]在涤纶FDY纳米纺丝油剂及其制备方法中,使用植物油作为平滑剂。沃尔冈·贝克尔等^[20]提供了精梳毛条生产用的纺丝油剂、用途及润滑羊毛的方法,以植物源C_{6~22}脂肪酸甲酯,优选椰油脂肪酸甲酯、棕榈仁脂肪酸甲酯、棕榈油脂肪酸甲酯和它们的混合物作平滑剂,提高产率。专利^[21]提供了一种用于合成纤维纺丝油剂的组分,其中包括蓖麻油、椰子油衍生物。专利^[22]提供了一种应用于合成纤维的纺丝油剂,其中包括蓖麻油成分。专利^[23]提供了一种聚酰胺纤维用纺丝油剂,其中包括椰子油转酯衍生物和蓖麻油乙氧基衍生物。专利^[24]提供了一种由椰子油、聚氧乙烯油基醚、壬烷基酚聚乙二醇醚组成的性质稳定的纺丝油剂。专利^[25]提供了一种用于聚酰胺和聚酯线纱加工的纺丝油剂,其中含有5%~20%的矿物油、植物油。

3 植物油改性产品在醋酸纤维工业中的应用

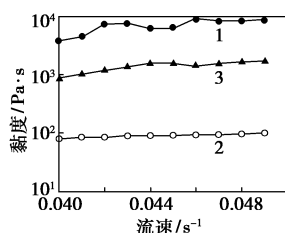
目前,世界各大醋纤生产公司均以矿物油作为浆液内油和纺丝外油。醋酸纤维采用干纺技术生产,由于醋酸纤维素纤维强度低,生产过程中丝束容易被机械损伤,导致断头和飞花量增加,需要使用大

量油剂。在纺丝浆液制备中,添加浆液内油作为浆液减阻剂,有助于二醋酸纤维素大分子溶液通过微米级喷丝帽孔时大分子链解缠与形态重整。在纺丝工序中,使用纺丝外油,增加丝束集束性和降低丝束在拉伸、卷曲中的损伤,减少丝束断头和飞花量。

南通醋酸纤维有限公司率先开展了以环保型植物油改性产品替代食品级矿物油的开发研究,并取得阶段性成果,申请了相关专利,相关的研发工作仍在继续之中。

3.1 植物油型浆液内油的开发

用植物油改性产品配制醋纤纺丝浆液内油,要满足化学性质稳定和无毒、无味、无色的基本要求。从椰子油和玉米油中提取脂肪酸,并二次酯化,用 $C_9\sim_{18}$ 脂肪基乳酸酯,复配成一定黏度的混合油状物,作为浆液内油,满足上述基本要求。使用该植物油改性混合油剂配制纺丝浆液,使用美国 TA 仪器公司生产的高级旋转流变系统(型号 ARES-RFS)测量纺丝浆液的低剪切稳态流变曲线,如图 1。



1—植物油改性内油质量分数 0.5%; 2—植物油改性内油质量分数 0.3%; 3—矿物油质量分数 0.3%

图 1 纺丝浆液的低剪切稳态流变曲线

在相同使用质量分数(即 0.3%)时,使用该植物油改性产品内油的二醋酸纤维素溶剂浆液的剪切黏度较使用矿物油为内油时要低;当质量分数达到 0.5%时,二醋酸纤维素溶剂浆液的剪切黏度升高,且高于使用矿物油为内油配制的浆液黏度。该现象可能和植物油型内油的乳酸基团的亲水极性及其脂肪酸碳数有关,在溶剂中的浓度达到 CMC 后,形成胶团,均匀分布于浆液中的胶团促进了溶液体系黏度的上升。说明使用该类植物油改性产品作为内油时能满足降黏减阻的要求,但用量需要谨慎控制。

3.2 植物油型纺丝外油的开发

天然植物油应用于醋纤纺丝外油,需满足产品存放周期内丝束中不变质并且无异味的要求。在试验中,以矿物油配制醋纤油剂的物理指标为标准,选择了高度氢化的椰子油、玉米油、脂肪酸乳酸酯与乳化剂进行醋纤油剂复配,试制醋纤油剂。将氢化植

物油配制的醋纤油剂试用于醋纤丝束生产,考察工艺可行性和断头、飞花量等质量指标,见表 1。

表 1 植物油型醋纤油剂的试用数据

醋纤外油	上油量/ %	上油轮速 度/ $r \cdot \min^{-1}$	断头率/ t^{-1}	飞花量/ $mg \cdot (30 \min^{-1})$
矿物油型(7%)	1	85	0.25	13.2
植物油型(7%)	1	100	0.20	13.2
植物油型(10%)	1	83	0.15	12.0

注:表中百分数均指质量分数。

表 1 数据显示,当使用相同纺丝油剂乳剂质量分数的植物油型醋纤外油时,上油轮速度要较矿物油型油剂快,说明上油速度要较矿物油慢,丝束生产中每吨丝束产品丝股的断头率要略低,醋纤丝束飞花指标与矿物油型油剂相当;提高纺丝油剂乳剂质量分数,上油轮速度下降,且断头和飞花量下降。本试验表明,植物油型醋纤纺丝油剂满足醋纤纺丝的使用要求。

4 结语

植物油为不饱和脂肪酸和甘油(醇)组成的酯化物,通过加氢、硼化或磺基化反应改性,消除碳链中的不饱和键,在保持植物油润滑性能的同时,可显著增加植物油的稳定性。由植物油提取的脂肪酸产物经二次酯化,如获得脂肪酸酰胺盐等多品种衍生物,其理化性质稳定,具有非离子或阴离子表面活性剂的界面特性。试验表明,这些植物油改性产品可作为醋纤纺丝油剂配方中的平滑剂和乳化剂,也可作为醋纤纺丝浆液内油,在醋纤纺丝领域被开发应用,替代矿物油,满足环境保护需求,应用前景广阔。

在烟用醋纤工业的发展中,为满足中国烟草总公司倡导的减焦降害“中式卷烟”行业可持续发展的需要,用植物油改性产品替代非环保矿物油型油剂成为行业研究课题之一。随着植物油改性技术的进步及改性植物油油剂品种和产量的增加,必将推动环保型植物油改性产品在纺丝油剂中使用复配技术的研究更加深入。

参考文献

- [1] 王怀文,刘维民.植物油作为环境友好润滑剂的研究概况[J]. 润滑与密封,2004,15(1165):127-129.
- [2] 刘军海,裘爱泳.植物油氢化技术研究进展[J].中国油脂,2003,28(8):13-17.
- [3] 刘磊,吕伟,孙洪伟.植物油改性作润滑油的研究进展[J].化工进展,2008,27(2):184-186.

(下转第 36 页)

- 150:131 – 141.
- [17] Kim N, Yia K Y, Yoo S, *et al.* Synthesis and photochromic properties of phenanthropyran derivative substituted with styryl group [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2005, 170: 169 – 175.
- [18] Piech M, George M C, Bell N S, *et al.* Patterned colloid assembly by grafted photochromic polymer layers [J]. *Langmuir*, 2006, 22: 1379 – 1382.
- [19] Konorov S O, Sidorov-Biryukov D A, Bugar I, *et al.* Femtosecond time-resolved two-photon absorption resonant four-wave mixing in three-dimensional spiropyran-PMMA samples [J]. *J Raman Spectrosc*, 2003, 34: 1013 – 1017.
- [20] Irie M. Diarylethenes for memories and switches [J]. *Chem Rev*, 2000, 100: 1685 – 1716.
- [21] Saita S, Yamaguchi T, Kawai T, *et al.* Two-photon photochromism of diarylethene dimer derivative [J]. *Chem Phys Chem*, 2005, 6: 2300 – 2306.
- [22] Pu S Z, Tang H H, Chen B, *et al.* Photochromic diarylethene for two-photon 3D optical storage [J]. *Materials Letters*, 2006, 60: 3553 – 3557.
- [23] 唐火红, 周拥军, 蒋中伟, 等. 双光子吸收光致变色三维光存储实验研究 [J]. *中国激光*, 2005, 32: 92 – 96.
- [24] Corredor C C, Belfield K D, Bondar M V, *et al.* One- and two-photon photochromism of 3, 4-bis-(2, 4, 5-trimethyl-thiophen-3-yl) furan-2, 5-dione [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2006, 184: 177 – 183.
- [25] Harada J, Nakajima R, Ogawa K. X-ray diffraction analysis of photochromic reaction of fulgides: Crystalline state reaction induced by two-photon excitation [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 7085 – 7091.
- [26] Khedhiri L, Corval A, Casalegno R, *et al.* Molecular conformation and structural changes in crystalline photochromism of 3-furylfulgide [J]. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 7473 – 7478.
- [27] Dy J T, Maeda R, Nagatsuka Y, *et al.* A photochromic porphyrin-perinaphthothioindigo conjugate and its two-photon absorption properties [J]. *Chem Commun*, 2007: 5170 – 5172.
- [28] Naumov P, Sekine A, Uekusa H, *et al.* Structure of the photocolorized 2-(2', 4'-dinitrobenzyl) pyridine crystal: Two-photon induced solid-state proton transfer with minor structural perturbation [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 8540 – 8541.
- [29] Sasaki J, Phillips B J, Chen X, *et al.* Different dark conformations function in color-sensitive photosignaling by the sensory rhodopsin I-HtrII complex [J]. *Biophys J*, 2007, 92: 4045 – 4053.
- [30] Suzuki D, Sudo Y, Furutani Y, *et al.* Structural changes of salinibacter sensory rhodopsin I upon formation of the K and M photointermediates [J]. *Biochemistry*, 2008, 47: 12750 – 12759.
- [31] Dedecker P, Flors C, Hotta J, *et al.* 3D nanoscopy: Bringing biological nanostructures into sharp focus [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 8330 – 8332.
- [32] Corredor C C, Huang Z L, Belfield K D. Two-photon 3D optical data storage via fluorescence modulation of an efficient fluorene dye by a photochromic diarylethene [J]. *Adv Mater*, 2006, 18: 2910 – 2914.
- [33] Corredor C C, Huang Z L, Belfield K D, *et al.* Photochromic polymer composites for two-photon 3D optical data storage [J]. *Chem Mater*, 2007, 19: 5165 – 5173.
- [34] Belfield K D, Bondar M V, Corredor C C, *et al.* Two-photon photochromism of a diarylethene enhanced by Förster resonance energy transfer from two-photon absorbing fluorenes [J]. *Chem Phys Chem*, 2006, 7: 2514 – 2519. ■
- (上接第 30 页)
- [4] 白杨, 杜继超. 植物油型润滑油研究概况 [J]. *科技创新导报*, 2009(3): 14 – 16.
- [5] 叶斌, 陶德华. 绿色润滑剂的特点 [J]. *表面技术*, 2002, 31(3): 64 – 68.
- [6] 胡志孟, 刘麒荣. 硼化植物油的摩擦化学研究 [J]. *润滑与密封*, 1999(2): 57 – 58.
- [7] 韩恒文, 刘学滨. 植物油环境友好润滑油的改性研究进展 [J]. *润滑油*, 2008, 23(6): 6 – 13.
- [8] 曾小君, 郁燕萍. 新型非离子水性聚氨酯表面活性剂的制备及性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(3): 129 – 132.
- [9] 陈玉萍, 宁红梅, 崔秀兰. 菜花籽油表面活性剂的制备研究 [J]. *内蒙古工业大学学报: 自然科学版*, 2004(3): 169 – 172.
- [10] 张云志. 聚合型阴离子表面活性剂及制备方法: 中国, 200610010283.3 [P]. 2006 – 07 – 13.
- [11] 大庆石油管理局技术开发实业公司. 应用天然植物油脂制备三次采油用羧酸盐表面活性剂的方法: 中国, ZL0010137.8 [P]. 2003 – 07 – 23.
- [12] 姚志刚, 戴云信, 周汉章, 等. 反应型表面活性剂: 蓖麻油酸甲酯硫酸铵的合成 [J]. *化学世界*, 2001(12): 641 – 643.
- [13] Hoechst A G. Surfactants based on modified castor oil fatty materials: EP, 582928 [P]. 1994 – 02 – 16.
- [14] Fok W Y, Hild D N, Petrick L M. Autoxidation of spin finishes [J]. *Textile Research Journal*, 2006, 76(8): 614 – 618.
- [15] 毛羽平, 秦怡生, 敖成钢. 国产涤纶 FDY 油剂的应用探索 [J]. *合成纤维工业*, 1999(2): 44 – 46.
- [16] 郝朋林, 周存, 刘燕君, 等. 湿法腈纶短纤维油剂的研制 [J]. *合成纤维工业*, 2006(4): 21 – 24.
- [17] 摩尔科技实业有限公司. 粘胶纤维油剂 [DB/OL]. <http://www.hxhgw.cn/buildHTML/buildHTMLfiles/pres/20088161544209.shtml>.
- [18] Yodice R, Lentz G A. Spin fiber lubricant compositions [DB/OL]. http://www.okpatent.us/frequency-narrowed_high_power_diode/spin_fiber_lubricant_compositions.shtml.
- [19] 吴江市良燕纺织助剂厂. 涤纶 FDY 纳米纺丝油剂及其制备方法: 中国, 200810018651.8 [P]. 2008 – 03 – 07.
- [20] 沃尔冈·贝克尔, 雷蒙德·马西西安德烈亚斯·利普曼. 精梳毛条生产用的纺丝油剂、用途及润滑羊毛的方法: 中国, ZL99812115.0 [P]. 2004 – 10 – 13.
- [21] Henkel, Kommanditgesellschaft Auf Aktien. Spinning preparations in the form of aqueous emulsions or aqueous solutions containing polymers: US, 5382372 [P]. 1996 – 02 – 13.
- [22] Henkel, Kommanditgesellschaft Auf Aktien. Spinning finishes for synthetic filament fibers: US, 6204353 [P]. 2001 – 03 – 20.
- [23] Allied Corporation. Polyamide yarn spin finish containing a glyceride and oxidized polyethylene: US, 4371658 [P]. 1983 – 02 – 01.
- [24] Allied Corporation. Soil resistant yarn finish for synthetic organic polymer yarn: US, 4283292 [P]. 1982 – 11 – 01.
- [25] Hall D N. Spin finish composition for polyamide and polyester yarns: US, 5232742 [P]. 1993 – 08 – 03. ■