

可降解型低温精练助剂的制备及应用研究

赵 昱, 李昕昕, 黄 丹*

(江南大学 生态纺织科学与技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要:采用脂肪醇聚氧乙烯醚、顺丁烯二酸酐和反丁烯二酸为主要原料合成了系列羧化对称型脂肪醇聚氧乙烯醚马来酸双酯 Gemini 表面活性剂, 并将其作为棉织物的低温精练助剂。探讨了不同聚氧乙烯醚链段和不同脂肪链端基的双子表面活性剂用作精练剂的效果, 结果表明羧化对称型月桂醇聚氧乙烯醚(9)马来酸双酯双子表面活性剂(DLEO9)的效果最好。详细研究了该双子表面活性剂对棉织物精练时温度、时间、碱和表面活性剂用量与失重和毛效之间的关系, 精练后布样的失重率随精练温度的提高而增大, 但毛细管效应随温度变化不同。最佳精练工艺为: 温度为 85℃, 时间为 120 min, NaOH 质量浓度为 20 g/L, DLEO9 质量浓度为 1 g/L, 浴比为 1:30。在相同条件下, DLEO9 的精练效果优于常用的渗透剂 JFC。

关键词: 双子表面活性剂; JFC; 精练剂; 失重率; 毛细管效应

中图分类号: TQ423.3+1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0096-04

Preparation and application of biodegradable low-temperature scouring surfactant

ZHAO Yu, LI Xin-xin, HUANG Dan*

(Education Ministry Key Laboratory of Science & Technology for Eco-textiles, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: A serial of fatty alcohol polyoxyethylene ether carboxylate type symmetric maleic acid diester Gemini surfactants are synthesized using fatty alcohol ethoxylate, maleic anhydride and fumaric acid as raw materials. The Gemini surfactants are applied to low temperature scouring of cotton fabric. The influences of polymerization degree of polyoxyethylene ether chain and different aliphatic groups on scouring effect are performed. The results show that polyoxyethylene lauryl ether carboxylate type symmetric maleic acid diester Gemini surfactant (DLEO9) is the most effective. The detailed study about the relation between temperature, time, alkali content, surfactant content and weight-loss ratio, capillary effect of the cotton fabrics are investigated. Using the DLEO9 Gemini surfactant as the scouring agent, weight-loss ratio of the fabric samples increases with the increase of scouring-temperature, but capillary effect shows different change. The best scouring process is shown as follows: 85℃ of temperature, 120 minutes of time, 20 g/L and 1 g/L of the concentrations of NaOH and DLEO9, respectively, and 1:30 of bath ratio. Under the same conditions, the scouring effect of DLEO9 is better than JFC which is a conventional penetrant agent.

Key words: gemini surfactant; JFC; scouring agent; weight-loss ratio; capillary effect

新型精练剂是近几年印染助剂行业的热门话题,其用量大,多采用拼混工艺,制造容易^[1]。传统的棉织物精练是使用碱和表面活性剂,在 95 ~ 100℃ 高温下处理^[2],工艺用水量大,能耗高、耗时长,强度损伤严重,废水中的 COD 值很高^[3],既加重污水处理负担,又对纺织品造成伤害,是一种非环保的加工工艺。针对这些问题,目前可通过设计、制备高效环保型表面活性剂,降低表面活性剂和药品的使用量及煮练温度,从而达到节能减排。同时,可降解性表面活性剂可分解成一些更小的部分,便于废水处理^[4]。

由 2 个单链单头基普通表面活性剂在离子头基处通过化学键联结而成的 Gemini 表面活性剂在各领域具有较为广阔的应用前景,近年来也已成为纺

织、染整助剂研究的热点,其高效低耗的特点尤为引人注目^[5]。其中,聚醚马来酸双酯是一种阴离子非离子双子(Gemini)表面活性剂,利用顺丁烯二酸为连接基团将 2 个聚醚单体在其亲水基部位或靠近其亲水基部位通过化学键连在一起,形成一个具有 2 个亲水基团和 2 个亲油基团的结构,其活性远大于一般的表面活性剂;再通过过氧化自由基的作用,以反丁烯二酸为羧化试剂在聚氧乙烯链上进行羧化接枝,使分子链上带有大量的水溶性羧酸基团^[6-9]。这样亲水基团和疏水基团的交错排列使得其性能相比传统表面活性剂更为优异,可将其用作匀染剂^[10]、分散剂^[11]和皂洗剂^[12]等。笔者合成了一系列羧化脂肪醇聚氧乙烯醚马来酸双酯的可降解型 Gemini 表面活性剂,并应用于棉织物的精练助剂,

收稿日期:2013-12-18

基金项目:南通苏州大学纺织研究院资助课题(NS1211)

作者简介:赵昱(1989-),男,硕士生,从事表面活性剂、染整助剂研究,cumyzhao@163.com;黄丹(1957-),女,博士,教授,博士生导师,研究方向为绿色生态助剂的合成及应用、功能材料、天然生物质纤维资源的综合利用,废弃纤维的再利用,通讯联系人,huangdan6@163.com。

可在较低温度下获得理想的处理效果。

1 试验

1.1 材料、试剂和仪器

材料:全棉坯布,40 s × 40 s,118 × 89,张家港市华芳集团生产。

试剂:氢氧化钠、马来酸酐(MAH)、过氧苯甲酰、石油醚(60~90℃)、乙醇、反丁烯二酸、对甲苯磺酸、丙酮,均为分析纯;月桂醇聚氧乙烯醚(5)、月桂醇聚氧乙烯醚(9)、月桂醇聚氧乙烯醚(15)、十八醇聚氧乙烯醚(5)、十八醇聚氧乙烯醚(10)、十八醇聚氧乙烯醚(15)、JFC,以上均为工业品。

仪器:YG026C型电子织物强力机,常州第二纺织机械有限公司生产;YG(B)871型毛细管效应测定仪,温州大荣纺织标准仪器厂生产。

1.2 双子表面活性剂的制备

阴离子-非离子 Gemini 双子表面活性剂合成方法参考文献[13]。称取一定质量的 MAH 和月桂醇聚氧乙烯醚(9)(AEO9),置于 250 mL 的三口烧瓶中,加入相对于 MAH 质量 3% 的定量的对甲苯磺酸(TsOH)作为催化剂,缓慢升温至 200℃ 并反应 5 h,反应结束后冷却至 70℃,加入摩尔比(MAH/CP)为 1:2 的反丁烯二酸和相对于 MAH 质量 1% 的定量的 BPO,升温至 130℃,反应 8 h 后,反应混合物降至室温,用适量乙醇或石油醚提纯^[14],获得产物 DLEO9。以同样的方法合成了 DLEO15、DLEO5、OLEO5、OLEO10 和 OLEO15。

1.3 棉布的精练

1.3.1 棉布的退浆

棉布退浆的处方如下^[15]:NaOH 的质量浓度为 10 g/L;渗透剂 JFC 的质量浓度为 1 g/L;温度为 100℃;时间为 30 min;浴比为 1:50。

准确称取 12 g 左右的原布,放置 1 000 mL 的烧杯中,按照处方加入一定量的去离子水、NaOH、渗透剂 JFC,退浆半小时。取出棉布,先用 80~90℃ 的水充分洗 2 次,再用 50~60℃ 的水洗涤,最后用冷水充分洗至中性。放入 100℃ 的电热恒温鼓风干燥箱中烘干,用于棉布精练实验。

1.3.2 棉布的精练

棉布精练的处方如下^[16]:NaOH 的质量浓度为 20 g/L;精练剂的质量浓度为 1 g/L;温度为 80~90℃;时间为 120 min;浴比为 1:30。

分别称取出 2.000 0 g 左右烘干的退浆棉布和 2.000 0 g 原布,称重。放置于 100 mL 烧杯中,按照

处方加入一定量的去离子水、NaOH、精练剂,精练 120 min,精练过程中保持浴比。取出棉布,先用 90℃ 左右的水洗 10 min,再用 50~60℃ 的温水淋洗 2 次。将精练好的棉布置于 100℃ 的电热恒温鼓风干燥箱中烘至恒重。称重并测定毛效。

1.4 精练效果测试

失重率:失重率的计算公式如下^[17]:

$$\text{失重率} = [(G_0 - G_1)/G_0] \times 100\%$$

式中: G_0 为煮练前试样质量, g; G_1 为煮练后试样质量, g。

毛细管效应:采用 YG(B)871 型毛细管效应测定仪进行测定。

白度:采用 WSD-III 型全自动白度仪进行测定。

断裂强力:按国标 GB/T 3923—1997《纺织品织物拉伸性能 第 1 部分:断裂强力和断裂伸长的测定条样法》进行测定^[18]。

2 结果与讨论

2.1 Gemini 表面活性剂结构对剂精练效果的影响

用合成的 6 种双子表面活性剂处理棉布,分别考察煮练温度为 90、85℃ 和 80℃ 时的精练效果。精练后棉织物的失重和毛效结果为 5 组平行实验的统计值。结果见表 1。

表 1 OLEO 和 DLEO 型 Gemini 表面活性剂的精练效果

精练剂	温度/℃	失重率/%	毛效/cm
OLEO15	90	1.65 ± 0.04	10.50 ± 0.03
	85	1.42 ± 0.09	10.70 ± 0.02
	80	0.78 ± 0.08	9.85 ± 0.03
OLEO10	90	1.66 ± 0.09	9.15 ± 0.01
	85	1.19 ± 0.13	9.34 ± 0.05
	80	0.79 ± 0.02	9.75 ± 0.01
OLEO5	90	1.69 ± 0.05	7.23 ± 0.03
	85	1.49 ± 0.05	8.60 ± 0.02
	80	0.78 ± 0.02	6.95 ± 0.01
DLEO15	90	1.60 ± 0.09	11.10 ± 0.05
	85	1.38 ± 0.09	10.80 ± 0.06
	80	1.19 ± 0.02	9.90 ± 0.04
DLEO9	90	1.96 ± 0.08	11.30 ± 0.05
	85	1.81 ± 0.09	11.00 ± 0.06
	80	1.56 ± 0.02	10.70 ± 0.02
DLEO5	90	1.65 ± 0.03	10.20 ± 0.05
	85	1.31 ± 0.07	10.00 ± 0.05
	80	0.66 ± 0.02	10.80 ± 0.08

注:用 20 g/L NaOH 和 1 g/L 精练剂,在 1:30 的浴比中煮练 120 min。

由表 1 可知:温度越高,处理的布样的失重率越

高。而毛细管效应则因精练剂不同表现出不同的变化。在其条件相同的情况下,月桂醇聚氧乙烯醚系列的双子表面活性剂的毛细管效应好于十八醇聚氧乙烯醚系列的表面活性剂。这是因为脂肪醇聚氧乙烯醚脂肪醇碳数在 9~14 能更好地乳化去除棉纤维蜡状物质中的高级脂肪醇(如棉醇)和碳氢化合物,改善棉布的润湿能力。

双子表面活性剂中环氧乙烷的聚合度(n)对失重率和毛细管效应均有影响,对于 n 为 9 或 10 的失重率好于 n 为 5 或 15。这是因为 n 为 9 或 10 的双子表面活性剂 HLB 值稳定在 10.97 左右, n 值为 5 或 15 的双子表面活性剂 HLB 值分别为 9.55 和 12.85,而对于直链聚氧乙烯醚类表面活性剂,HLB 值为 10.37~11.37 时,棉织物中的果胶残存率最低^[19]。

综合考虑失重率和毛细管效应,在月桂醇聚氧乙烯醚系列双子表面活性剂中,DLEO9 的表现均最好;在十八醇聚氧乙烯醚双子表面活性剂系列中,随着聚氧乙烯醚链的增大,失重率基和毛细管效应均增大。在试验的 3 个温度下,DLEO9 的精练性能均最好。因此,选择 DLEO9 作为棉织物的精练助剂探讨精练工艺。

2.2 DLEO9 精练助剂精练工艺的优化

为了确定最佳精练工艺,在固定浴比为 1:30 的条件下,选择时间、NaOH 的质量浓度和双子表面活性剂的质量浓度为变量,进行三因素三水平的正交实验,其中时间分别为 90、120、150 min,双子表面活性剂的质量浓度分别为 0.5、1、1.5 g/L,NaOH 的质量浓度 15、20、25 g/L,按照梯度变化取 1、2、3 每个试验号做 5 组平行实验,正交实验结果如表 2 所示。

表 2 DLEO9 精练剂正交实验结果

编号	时间/ min	表面活性剂的质量 浓度/(g·L ⁻¹)	NaOH 的质量 浓度/(g·L ⁻¹)	失重率/ %	毛细管效 应/cm
1	90	0.5	15	1.29	11.06
2	90	1	20	2.39	10.45
3	90	1.5	25	2.40	10.45
4	120	0.5	20	2.42	11.60
5	120	1	25	2.48	11.28
6	120	1.5	15	2.37	8.36
7	150	0.5	25	2.82	10.22
8	150	1	15	2.41	9.96
9	150	1.5	20	2.68	10.56

从表 3 中可以看出,随着时间和质量浓度的增加,失重率随之增加,并且在 3 个因素中梯度变化从

1 到 2 的过程中,失重率变化幅度大;在 2 到 3 的变化过程中,变化幅度减慢,趋于平稳。由极差 R 值得出在 3 个因素中,时间的影响最大。仅仅从失重率考虑,选择的精练处方为:温度为 85℃,时间为 150 min,表面活性剂质量浓度为 1.5 g/L,NaOH 质量浓度为 25 g/L。

表 3 正交试验失重率与毛细管效应分析

	失重率/%			毛细管效应/cm			
	A	B	C	A'	B'	C'	
K1	6.08	6.53	6.07	K1'	31.96	32.88	29.38
K2	7.27	7.28	7.46	K2'	31.24	31.69	32.61
K3	7.91	7.45	7.70	K3'	30.74	29.37	31.95
k1	2.02	2.17	2.02	k1'	10.65	10.96	9.79
k2	2.42	2.42	2.50	k2'	10.41	10.56	10.87
k3	2.63	2.48	2.56	k3'	10.25	9.79	10.65
R	0.61	0.31	0.54	R'	0.40	1.17	1.06

最佳失重率 $A_3B_3C_3$ $A>C>B$ 最佳毛效 $A'_1B'_1C'_2$ $B'>C'>A'$

从表 3 可以看出,3 个因素对毛细管效应的影响截然不同。随着时间的增加和双子表面活性剂质量浓度的增高,毛细管效应逐渐减弱,棉布的润湿性减弱。而 NaOH 的质量浓度为 20 g/L 有峰值,此时的毛细管效应处于最大。由极差可以看出,双子表面活性剂对毛细管效应的影响最大,时间的影响最小。仅仅从毛细管效应考虑,选择的精练处方为:时间为 90 min,表面活性剂质量浓度为 1 g/L,NaOH 质量浓度为 20 g/L。

综合考虑失重率和毛细管效应,既能较好的去除织物上天然杂质和残留的浆料、油剂,又要保持良好的棉布的润湿性,以维持影响后序加工的质量,如匀染性、上染率、牢度等。考虑到时间和试剂应用的高效、节约,选择的最佳处理工艺为:温度为 85℃;时间为 120 min,NaOH 质量浓度为 20 g/L,精练剂质量浓度为 1 g/L,浴比为 1:30。

在温度为 85℃,时间为 120 min,NaOH 质量浓度为 20 g/L,精练剂质量浓度为 1 g/L,浴比为 1:30 工艺条件下进行 DLEO9 最佳处理工艺验证试验,棉织物的失重率和毛效分别为 2.43% 和 11.20 cm,符合棉织物的精练标准,且达到高效、节约的目的。

2.3 DLEO9 与 JFC 精练效果的比较

由表 1 可以看出,DLEO9 的精练效果要明显好于其余合成的双子表面活性剂和 JFC。进一步比较了 DLEO9 与 JFC 在不同温度下的精练效果,结果如表 4 所示。

表4 DLEO9与JFC的精练效果对比

精练温 度/°C	JFC		DLEO9	
	失重率/%	毛细管效应/cm	失重率/%	毛细管效应/cm
95	2.31 ± 0.10	10.00 ± 0.02	3.00 ± 0.08	11.30 ± 0.02
90	1.77 ± 0.11	10.93 ± 0.02	1.96 ± 0.08	11.30 ± 0.05
85	1.69 ± 0.02	10.93 ± 0.02	1.81 ± 0.09	11.00 ± 0.06
80	1.41 ± 0.03	11.50 ± 0.01	1.56 ± 0.02	10.70 ± 0.02
75	1.03 ± 0.05	10.94 ± 0.02	1.14 ± 0.09	8.91 ± 0.02

由表4可以看出,随温度增高,JFC与DLEO9处理布样的精练效果都随之增加,在75~80°C,DLEO9的精练效果增加幅度大,在80°C时,精练效果明显,在80°C之后,精练效果虽仍有增加,但变化幅度减慢。在85°C时的精练效果就优于JFC在90°C时的精练效果。

2.4 精练棉织物的性能

JFC和DLEO9精练过的棉布分别作了白度和断裂强度的测定,数据如表5所示。

表5 白度和断裂强度测试数据

试样	精练剂	精练温度/°C	白度	断裂强度/N
1	—	—	83.54 ± 0.22	589.0
2	JFC	95	87.60 ± 0.52	554.5
3	JFC	85	87.36 ± 0.22	567.0
4	DLEO9	95	87.73 ± 0.31	563.0
5	DLEO9	85	87.42 ± 0.16	572.5

由表5可以看出,经过精练,棉布的白度均明显提高,精练温度越高,白度越好;在同样温度下,DLEO9白度好于JFC。结果与失重率的变化一致,随着棉布失重率的提高,白度相应增加。

棉布经过精练后断裂强力都有所下降,而在95°C用JFC精练后的强力损失较大,而用DLEO9处理后的棉织物的断裂强力相对损失较小,95°C的强力损失与85°C JFC处理后的强力损失相近;DLEO9在85°C精练后的棉布强力损失最小。

3 结论

采用脂肪醇聚氧乙烯醚、顺丁烯二酸酐和反丁烯二酸为主要原料合成了一系列脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐对称型马来酸双酯 Gemini 表面活性剂,将其作为棉织物的低温精练助剂进行应用性能探讨。研究发现,相同试验条件下,DLEO型 Gemini 表面活性剂精练性能好于OLEO型 Gemini 表面活性剂;

DLEO型 Gemini 表面活性剂中,DLEO9精练性能最好;DLEO9精练剂在85°C的精练效果优于JFC在90°C的精练效果,并且白度好于JFC,强力损失小于JFC,可用于棉织物的低温精练。

参考文献

- [1] Rudolph E S J, Bovendeert M J, Loos T W D, *et al.* Influence of methane on the phase behavior of oil + water + nonionic surfactant [J]. *Systems Phys Chem*, 1998, 102: 200 - 205.
- [2] Bombelli C, Ciansanti L, luciani P, *et al.* Gemini surfactant based carriers in gene and drug delivery [J]. *Chem*, 2009, 16: 171 - 183.
- [3] 唐育民. 精练剂的演变及前处理清洁生产的必然性 [J]. *印染助剂*, 2009, 23(9): 1 - 4.
- [4] 黄茂福, 钱志忠, 赵有芳, 等. 棉低温练漂的研发和应用 [J]. *染整技术*, 2007, 12(29): 16 - 19.
- [5] 杨晓辉. 棉低温前处理研究 [D]. 上海: 东华大学, 2007.
- [6] Lai C C, Chen K M. Preparation and properties of novel water-soluble surfactants: I. Synthesis and surface activity of polycarboxylated multihydrophilic surfactants [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(4): 3559 - 3564.
- [7] Lai C C, Chen K M. Preparation and surface activity of polyoxyethylene-carboxylated modified Gemini Surfactants [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2008, 320(1): 6 - 10.
- [8] 黄丹, 朱文峰, 蒋学, 等. 阴离子-非离子 Gemini 表面活性剂的合成与性能 [J]. *精细化工*, 2009, 6: 15 - 19.
- [9] 陶磊, 朱文峰, 蒋学, 等. 羧化不对称聚氧乙烯醚马来酸双酯表面活性剂的合成及性能 [J]. *现代化工*, 2010, 30(3): 57 - 60.
- [10] Liu H J, Lin L H, Chen K M. Preparation and properties of water-soluble polyester surfactants. II. Preparation and surface activity of silicone-modified polyester surfactants [J]. *Appl Polym Sci*, 2002, 86: 3005.
- [11] Liu H J, Lin L H, Chen K M. Preparation and properties of water-soluble polyester surfactants. III. Preparation and wetting properties of polyethyleneglycol-polydimethylsiloxane polyester surfactants [J]. *Appl Polym Sci*, 2003, 88: 1236.
- [12] Menger F M, Keiper J S. Gemini surfactants offer unusually high performance [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 1906.
- [13] 黄丹, 朱文峰, 高卫东. 阴离子-非离子表面活性剂的合成与性能 [D]. 无锡: 江南大学, 2010.
- [14] 韩非, 黄飞, 方东林, 等. 棉针织物低温练漂助剂 TF-179 [J]. *印染*, 2012, 4: 37 - 39.
- [15] 陈英. 染整工艺实验教程 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009: 37 - 45.
- [16] 王强, 范雪荣, 高卫东. 生物酶在棉织物精练加工中的应用 [J]. *纺织学报*, 2006, 27(8): 113 - 116.
- [17] 阎克路. 染整工艺与原理. 上册 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009: 54 - 62.
- [18] GB/T3923-1997. 纺织品 织物拉伸性能 第1部分: 断裂强力和断裂伸长的测定 条样法 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [19] 杜莉娜, 闵洁. 稿织物低温精练剂表面活性剂的选择 [D]. 上海: 东华大学, 2012. ■