

应用与开发

月桂酸聚乙二醇酯的合成及其
在丙纶油剂中的应用

杨海涛, 周向东

(浙江传化股份有限公司, 浙江 杭州 311215)

摘要:研究了月桂酸与 PEG400(聚乙二醇)进行酯化反应的合成工艺,探讨了反应摩尔比、真空度、温度、惰性气体、反应时间对产品的影响,以及 PEG400 月桂酸酯在丙纶油剂中的应用。

关键词:PEG400 月桂酸酯;合成;丙纶;油剂;应用

中图分类号:TS103.84⁺1 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-1116(2005)02-0038-03

月桂酸聚乙二醇酯具有较好的水溶性、乳化性和热稳定性,可以作为化纤油剂的主要成份^[1]。文献^[2]报道了 PEG800、PEG1000 与月桂酸的合成以及在涤纶短纤维油剂中的应用。其合成方法是在反应体系中加入酚类抗氧化剂,抗氧化剂的加入可防止产物颜色变深,但抗氧化剂的价格较贵且很难除去,并且会影响油剂的性能,给纺丝带来问题。本研究采用了与他们不同的合成工艺,采用在反应开始阶段通惰性气体带走水蒸气的方法。浙江传化股份有限公司利用自己强大的油剂开发能力和应用评价能力,把公司合成的 PEG400 月桂酸酯应用到 TF-730 系列丙纶长丝纺丝油剂中,油剂在纺丝过程中不仅赋予了丙纶纤维较好的平滑性和抗静电性,而且还能改善丙纶纤维的手感,TF-730 系列丙纶长丝纺丝油剂就是以 PEG400 月桂酸酯为主要成份而研制成功的,已经销售数百 t 油剂,客户比较满意。

PEG400 月桂酸酯(单、双酯)的合成可以有 2 种方法:一种方法是以月桂酸与环氧乙烷进行乙氧基化反应,采用碱性催化剂,反应式为: $\text{RCOOH} + n\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{RCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ 合成出来的产品主要以单酯为主,也有少量的双酯和聚乙二醇,其产品成本要低一些,但是,环氧乙烷属于易燃易爆物质,容易发生安全事故,生产管理要求极为严格。第 2 种

方法是以月桂酸与 PEG400 进行酯化反应,催化剂采用酸性催化剂,反应式为: $\text{RCOOH} + \text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H} \rightarrow \text{RCOO}(\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{H} + \text{RCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{OOCR} + \text{H}_2\text{O}$, 合成出来的产品主要是单、双酯的混合物,当反应物投料比摩尔比为 1:1 时,单、双酯的比例为 2:1^[3],若改变投料比也可生产以双酯占主要成份的产品,用第二种方法生产的产品成本要高一点。

当前安全生产越来越引起人们的重视,环氧乙烷具有很大的危险性。为了安全,本研究采用第二种方法用月桂酸与 PEG400 在不同的投料比和酸性催化剂催化作用下,在一定的温度和压力下并在反应起始阶段通惰性气体进行保护反应,得到性能优良、质量稳定的非离子表面活性剂 PEG400 月桂酸酯,并应用到丙纶纺丝油剂中,油剂的质量完全能满足丙纶纤维的纺丝要求。

1 试验

1.1 仪器与试剂

仪器:电动搅拌器,恒温油浴加热装置,ZL-2 型自动表面张力仪;ZD-2 型电位滴定计;JYT-10 电子天平;循环水式多用真空泵,毛细管粘度计。

收稿日期:2004-11-29

作者简介:杨海涛(1972-),男,陕西汉中,工程师,主要从事化纤油剂和其它助剂的研究和开发工作。电话:0571-82602688-8349。

试剂:PEG400,月桂酸,对甲苯磺酸,三乙醇胺,以上原料都为工业级。

1.2 PEG400月桂酸酯的合成

1.2.1 PEG400月桂酸单酯的合成

安装好反应装置,将计量好的PEG400和月桂酸按摩尔比1:1的比例投入反应瓶中,再加入0.5%~1.0%(质量分数,下同)的催化剂对甲苯磺酸,升温到100~150℃,反应2~4h,测酸值,酸值达到规定要求后,用三乙醇胺中和未反应的游离月桂酸和催化剂对甲苯磺酸,即可得到质量合格的产品。

1.2.2 PEG400月桂酸双酯的合成

安装好反应装置,将计量好的PEG400和月桂酸按摩尔比1:2的比例投入反应瓶中,再加入1.0%的催化剂对甲苯磺酸,升温到100~150℃,反应2~4h,测酸值,酸值达到要求后,用三乙醇胺中和未反应的游离月桂酸和催化剂对甲苯磺酸,即可得到质量合格的PEG400月桂酸双酯产品。

1.3 分析测试

1.3.1 酸值的测定

取2~3g样品于150mL三角瓶中,用50mL中性乙醇溶液溶解样品,滴入3~5滴酚酞试剂,再用KOH标准溶液滴定,当溶液变微粉红色时即为滴定终点。计算公式为:

$$\text{酸值} = (C \times V \times 56.1) / m$$

其中: C 为KOH的标准浓度;56.1为KOH的摩尔质量; V 为滴定所耗用的KOH标准溶液体积(mL); m 为样品的质量(mg)。

1.3.2 粘度的测定

称取5g样品,配制成5g/100mL的水溶液,在40℃恒温下,用毛细管粘度计测定粘度值。

1.3.3 皂化值的测定

称取5g样品,置于250mL锥形瓶中,吸取50mL KOH乙醇溶液加入锥形瓶内,烧瓶接空气冷凝管,煮沸至脂肪完全皂化(约30mL),冷却,加酚酞指示剂,用0.5000 mol·L⁻¹ HCl标准溶液滴定,用同一移液管吸取50mL KOH乙醇溶液,按样品分析方法进行空白滴定,并计算皂化值。皂化脂肪所消耗的KOH质量(mg) = 28.05(B - S)/样品质量,其中 B 和 S 分别为测定空白和样品时所消耗的HCl标准溶液的体积(mL)。

1.3.4 PEG400月桂酸酯的质量指标

表1是用本实验合成的PEG400月桂酸酯的质量指标。

表1 PEG400月桂酸酯的质量指标

项 目	指 标
w (单酯)/%	52.0
w (双酯)/%	27.0
w (游离聚乙二醇)/%	20.6
酸值/(mgKOH·g ⁻¹)	4.2
皂化值/(mgKOH·g ⁻¹)	94.3
pH(质量分数为1%的水溶液,常温)	4.1
表面张力(质量分数为1%的水溶液,常温)/(10 ⁻³ N·m ⁻¹)	30.4
黏度(质量分数为5%的水溶液)/(10 ⁻⁶ m ² ·s ⁻¹)	2.2

注: n (PEG400): n (月桂酸)=1:1。

2 结果与讨论

2.1 月桂酸与PEG400不同摩尔比对产品性能的影响

酯化反应中,月桂酸与PEG400的摩尔比对产品的成分影响很大,若摩尔比为1:1时,产品中单酯成分多,产品水溶性好;若摩尔比为2:1时,则双酯含量多,产品水溶性较差,但具有较好的平滑性。因此根据不同的使用情况,选用不同的摩尔配比来进行合成反应。不管反应摩尔比是1:1或2:1,生成的产品都是单酯、双酯和未反应的PEG400、月桂酸的混合物。月桂酸与PEG400进行酯化反应时,月桂酸的投量不能太多,否则后一步用来中和游离酸的三乙醇胺也随之增加,导致体系中小分子化合物增多,体系黏度下降,性能降低而且不稳定。

2.2 反应温度、真空度对产品性能的影响

反应温度、真空度对产品的黏稠性、颜色、气味都有较为显著的影响,当真空度较低时,反应温度升高,引起相对分子质量降低,且易碳化,从而降低产品的黏度,产品的颜色加深,产生不愉快的气味,同时酯化反应的副产物水不容易排出反应体系,影响反应速度和反应进行的程度。温度对产品性能的影响与真空度的影响相似,当温度高于130℃时,键断裂程度增加,产品黏度降低,性能不稳定;低于110℃时,酯化反应程度低,反应时间长,产品黏度低,性能也不稳定。

2.3 惰性气体对产品性能的影响

由于酯化反应为可逆反应,通常需连续除去反应生成的水,以使平衡右移而抑止逆反应。用不与水混溶的溶剂进行共沸蒸馏,用干燥剂或使用惰性气体均可除去反应生成的水。由于干燥剂和溶剂对产品都有不同程度的影响,因此选择了用惰性气体

在反应开始阶段带走水蒸汽。在反应升温及保温过程中,惰性气体的通否对产品性能的影响很大,通惰性气体一方面起到保护反应体系,避免氧气进入反应物料体系中,发生氧化反应,使产品颜色变深,副反应变多,更重要的是惰性气体可以把酯化反应生成的水以水蒸汽的形式一起带出,能加快反应速度和反应进行的程度。

2.4 催化剂对产品的影响

酯化反应也可不用催化剂而在 180 ~ 250 °C 的高温下进行反应,但 PEG400 月桂酸酯在温度超过 130 °C 时,键断裂程度增加,因此不适合高温反应。若 PEG400 与月桂酸进行酯化反应时不用催化剂,则需要提高温度并延长反应时间。酯化反应选用催化剂种类很多,聚氧乙烯-磺酸型阳离子交换树脂可提高产品得率减少有色产物,是一类有效的催化剂,但价格较高且反应后还要除去操作也麻烦。硫酸一直是主要的催化剂,价格也便宜,但硫酸氧化性过于强烈,酯化合成的产品颜色太深。目前用的最多的是对甲苯磺酸等有机酸,其催化合成的酯气味小色泽浅。

2.5 PEG400 月桂酸酯在丙纶油剂中的应用

成纤聚丙烯通常是等规聚合物,具有高度结晶性,是分子相互交错地连接起来的立体嵌段结构^[4],分子中无极性基团,它具有很低的吸湿性、抗静电性、润滑性,高的耐化学性、脱色性及 F/M 摩擦系数。丙纶纤维对金属的摩擦系数较高,要求油剂有较好的平滑性和较高的油膜强度^[5]。

PEG400 月桂酸酯作为丙纶长丝油剂的组分,分子中的大量聚氧乙烯链节增加了纤维的亲水性^[6],并与阴离子表面活性剂磷酸酯钾盐抗静电剂起协同作用,这样就增强了纤维的抗静电效果。另外 PEG400 月桂酸酯使纤维具有较好的饱和性,并赋予

纤维静摩擦系数高和动摩擦系数低的特性;具有较好的平滑性,并使丙纶纤维具有良好的手感。此外因其热稳定性好,虽其油膜强度高,但易去除,能满足化纤加工过程的需求,因此是一种性能良好的丙纶纺丝油剂组分。

3 结论

(1) 月桂酸与 PEG400(聚乙二醇)进行酯化反应采用以下合成工艺:PEG400 和月桂酸按摩尔比 1:2 的比例进行反应;催化剂用对甲苯磺酸,用量为 0.5% ~ 1.0%,在反应起始阶段通惰性气体,反应温度为 100 ~ 150 °C;反应时间 2 ~ 4 h。

(2) PEG400 月桂酸酯作为丙纶长丝油剂的组分,具有较好的抗静电性、乳化性,使纤维具有较好的饱和性,并赋予纤维静摩擦系数高和动摩擦系数低,具有较好的平滑性,并使丙纶纤维具有良好的手感,此外其热稳定性好,虽其油膜强度高,但易去除,能满足化纤加工过程的需求,因此是一种性能良好的油剂组分。

参考文献:

- [1] 任华明,李德绵编.实用化学纤维油剂[M].北京:纺织工业出版社,1988.63 ~ 65.
- [2] 刘方.聚乙二醇月桂酸酯的制备及其在化纤油剂中的应用[J].中南林学院学报,1999,19(1):35 ~ 36.
- [3] 陆用海,胡征宇译.工业脂肪酸及其应用[M].北京:中国轻工业出版社,1992.228 ~ 230.
- [4] 董纪震等编.合成纤维生产工艺学(下册)[M].北京:中国纺织出版社,1994.294 ~ 298.
- [5] 杨海涛,周向东.丙纶 POY 高速纺丝油剂的研制[J].合成纤维,2004,33(6):36 ~ 38.
- [6] 杨海涛,周向东.丙纶 FDY 油剂的研制[J].精细与专用化学品,2005,13(2):20 ~ 22.

Synthesis and Application of PEG400 Dilaurate in PP Finishes

YANG Hai-tao, ZHOU Xiang-dong

(Zhejiang Transfar Co., Ltd, Hangzhou 311215, China)

Abstract: In this short paper the synthetic technological process of PEG400 and lauric acid to form ester is studied, and the effect of the molar ratio, vacuum degree, temperature and reaction time on the product is explored. Additionally, the application of PEG400 dilaurate in the finish of PP fiber is discussed.

Key words: PEG400 dilaurate; synthesis; PP; finishes; application