

纺织染整助剂

## 脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯的合成及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:**以脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO<sub>3</sub>)为原料,以P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>为磷酸化试剂,合成脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯。考察了P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的投料方式、原料配比、酯化时间、酯化温度、搅拌速度对酯化率的影响,确定了最佳酯化条件:在40℃强烈搅拌下,分批加入P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,原料配比为 $n(\text{AEO}_3)/n(\text{P}_2\text{O}_5)=3$ ,酯化温度80℃,酯化时间4h。合成的产品经测试表明,脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯的抗静电性能可以满足丙纶纤维的生产需要。

**关键词:**脂肪醇聚氧乙烯醚;磷酸酯;丙纶;油剂

**中图分类号:**TQ414.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-5214(2005)08-0616-03

## Synthesis of Alkylpolyoxyethylene Alcohol Phosphate and It's Application in PP Finishes

YANG Hai-tao, ZHOU Xiang-dong

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

**Abstract:** Alkylpolyoxyethylene alcohol phosphate was synthesized with alkylpolyoxyethylene alcohol (AEO<sub>3</sub>) and phosphorus pentoxide. The effects of feeding way of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ratio of AEO<sub>3</sub> to P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, reaction temperature and reaction time on the yield were investigated. The proper feeding way was to feed in batches with strong stirring at 40℃. The optimum reaction conditions included  $n(\text{AEO}_3)/n(\text{P}_2\text{O}_5)=3$ , esterification temperature of 80℃ and esterification time of 4 h. The test stated that the product could meet the request of antistatic in production of PP fibre.

**Key words:** alkylpolyoxyethylene alcohol; phosphate; PP; finishes

在合成纤维加工过程中,由于纤维与多种固体表面进行相对的高速运动,合成纤维是非良性的导电高分子物质,静电的产生不可避免,由此会造成纤维磨损、缠辊、飞丝和断头等一系列纺丝和加工的问题,在油剂中,加入抗静电剂可减少和消除静电荷。根据分子中与长链烷基相连接的极性基的电荷性质,抗静电剂大致上可分为阴离子型、阳离子型、非离子型和两性表面活性剂型。一般,抗静电效果最好的是阳离子型和两性型,阴离子型次之,非离子型抗静电最差。阳离子型抗静电虽好,但对金属材料和设备腐蚀性大,且价格昂贵。两性型抗静电性好,耐热性亦好,但来源不广,价格昂贵,影响油剂成本和工业化生产。阴离子型抗静电剂,抗静电性能尚可,价格便宜,来源广泛,较适宜应用于纺丝油剂中。

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<sup>[1]</sup>,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。合成纤维纺丝工艺已由低速向高速纺丝工艺发展,纺丝速度的提高对油剂的要求也越

来越高。在纺丝过程中,纤维与纤维、纤维与金属之间的摩擦影响了纤维的均匀性、可纺性,在纺丝过程中会产生大量的静电,静电如不及时消除或减少,会影响纤维的纺丝,因此要求油剂要有良好的抗静电性能,特别是长丝纺丝速度越来越快,油剂的抗静电性能更加重要。

文献[2~4]报道了脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯的合成,但在纤维油剂应用方面的文献报道很少。作者以脂肪醇聚氧乙烯醚和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>为原料,通过考察反应温度、投料比、反应时间、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>投料方式等影响因素,得到合成脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯的最佳工艺条件。测试了脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯产品的抗静电性能,产品应用于本公司开发的TF-730系列丙纶长丝纺丝油剂中,油剂的抗静电性能可以满足丙纶纤维纺丝的需要,形成了批量生产,客户比较满意。

## 1 实验

## 1.1 仪器及试剂

仪器:ZD-2型电位滴定计;YG 321纤维比电阻仪;ZL-

收稿日期:2004-12-31;定用日期:2005-04-23

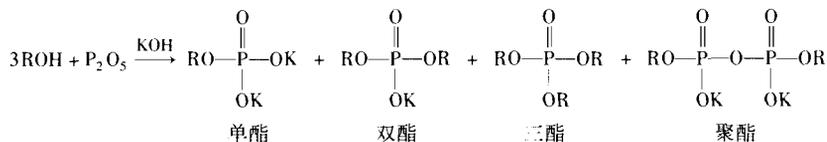
作者简介:杨海涛(1972-),男,陕西汉中,工程师,主要从事化纤油剂及其他助剂的研究与开发工作,E-mail:yht2004@163.com。

2 自动表面张力仪;JTY-10 电子天平;电动搅拌器;温控仪。

试剂:脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO<sub>3</sub>);P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;原料为工业品。

## 1.2 磷酸酯的合成

### 1.2.1 合成原理



聚酯在一定条件下可以水解为相应的单酯,单酯盐含有两个亲水基(活性基团),双酯盐含有一个亲水基团,故单酯盐比双酯盐抗静电性更有效,实际上使用的都是混合酯类。

### 1.2.2 合成工艺

向装有温度计及温控装置、搅拌器的三口烧瓶内投入称量好的 AEO<sub>3</sub>,在高速搅拌下分批缓慢地加入 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,加料时间为 1.5~2 h,加毕,再缓慢升温到 80 ℃,保温并连续反应 4 h 后,加入适量的水再水解 2 h,完成磷酸酯的合成,取样,测酸值。根据测得的酸值结果,再用 KOH 在 60 ℃中和磷酸酯到 pH=8 左右,即得到相应的磷酸酯钾盐。

## 1.3 测试分析

### 1.3.1 酸值的测定

酸值的测定方法见参考文献[4]。

### 1.3.2 单双酯含量的测定

用电位滴定法,主要是利用磷酸的三步离解常数不同,它的中和滴定曲线中有明显的三次突跃。安装好电极,调节零点。用磷酸二氢钾缓冲溶液校正仪器,洗净电极。称取 0.2 g 酸性磷酸酯样品于 100 mL 烧杯中,以 30 mL  $w(\text{甲醇})=50\%$  的水溶液溶解试样,加入甲基红指示剂 3~5 滴,放入电极及磁力搅拌棒,开动磁力搅拌器,用  $c(\text{KOH})=0.1 \text{ mol/L}$  的标准溶液滴定测量,记录 KOH 标准溶液消耗数及相应的 pH。在 pH=5.5~6.5 时有第一次突跃,此时样品溶液颜色由红色变为黄色,KOH 标准溶液的读数记为  $V_1$ ,然后加 2 滴酚酞指示剂,继续滴定,在 pH=9~9.5 时有第二次突跃,样品溶液颜色由黄色变为橙色,KOH 标准溶液的读数记为  $V_2$ ,然后再加入 10 mL  $w(\text{CaCl}_2)=10\%$  的水溶液,使烷基磷酸酯钾盐变为钙盐,溶液的 pH 由 9~9.5 变为 7 左右,继续滴定到 pH=7,KOH 标准溶液的读数记为  $V_3$ ,滴定完毕。计算公式如下:

$$\text{MAP(单酯)} = (2V_2 - V_1 - V_3) / V_1 \times 100\%$$

$$\text{DAP(双酯)} = (2V_1 - V_2) / V_1 \times 100\%$$

$$\text{AP(磷酸)} = (V_3 - V_2) / V_1 \times 100\%$$

### 1.3.3 转化率的测定

按照 GB 7384—87 测定磷酸酯钾盐的羟值  $M$ ,则转化率为  $R=(Y-M)/Y$ , $Y$  为反应体系的初始羟值。

### 1.3.4 抗静电性能

配制质量分数为 0.2% 的磷酸酯钾盐水溶液 500 g,称取丙纶无油丝 15 g,放入溶液中浸渍 10 min,取出后使丝的轧液率为 100%,在 100~105 ℃下烘干,平衡 24 h 后用 YG 321 纤维比电阻仪测丝的比电阻值,比电阻值越小表明抗静电越好。

### 1.3.5 吸湿性

准确称取磷酸酯钾盐 2 g,在湿度为 65% 的密封箱中平衡 48 h,测定磷酸酯钾盐的增重率,增重率大表明磷酸酯钾盐具有较好的吸湿性。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与含羟基的物料发生磷酸酯化反应,形成磷酸单酯(MAP)、磷酸双酯(DAP)、少量磷酸三酯和游离磷酸(AP)的混合物,以 ROH 代表羟基物料,反应式如下:

### 1.3.6 耐热性

准确称取磷酸酯钾盐 2 g,在 105 ℃烘干 2 h 称重,再在 150 ℃烘 2 h 称重,计算磷酸酯钾盐在 105 ℃的失重率,失重率越大表明磷酸酯钾盐的耐热性越差。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物料比对反应的影响

在酯化温度为 80 ℃,酯化时间 4 h 条件下考察了原料配比对酯化率及单双酯比例的影响。见表 1。

表 1 原料比对酯化率及单双酯比例的影响

Table 1 Effect of feed proportion on esterification rate and ratio of monoester and diester

	$n(\text{AEO}_3)/n(\text{P}_2\text{O}_5)$			
	2	2.5	3	4
$w(\text{AP})/\%$	17.63	17.87	13.89	24.64
$w(\text{MAP})/\%$	57.35	52.26	49.27	31.72
$w(\text{DAP})/\%$	26.02	31.87	36.85	43.64
酯化转化率/ $\%$	83.37	84.13	86.11	75.36

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 是常用的磷酸化试剂,它与 AEO<sub>3</sub> 进行酯化反应可生成单酯、双酯和三酯的混合物。投料比  $n(\text{AEO}_3)/n(\text{P}_2\text{O}_5)=2$  时单酯多,配比在 4 时双酯多,合适的单双酯比例对于磷酸酯的润湿、抗静电性能很重要。在磷酸酯产品中全是单酯也不好,过高的单酯含量虽然抗静电性能很好,但它不能很好地吸附在纤维上,不能很好地发挥抗静电性能。只有产品中含有适当的双酯才会既对纤维有良好的吸附又能发挥抗静电性能。从表 1 可看出,只有  $n(\text{AEO}_3)/n(\text{P}_2\text{O}_5)=3$  时,产品中的单双酯质量分数及酯化转化率都比较高,因此选择  $n(\text{AEO}_3)/n(\text{P}_2\text{O}_5)=3$ 。

### 2.2 温度对反应的影响

在  $n(\text{AEO}_3)/n(\text{P}_2\text{O}_5)=3$ ,酯化时间 4 h 条件下考察了反应温度在 70、80、90 ℃时,对磷酸酯的单双酯质量分数及酯化转化率的影响。见表 2。

表 2 温度对单双酯质量分数及酯化转化率的影响

Table 2 Effect of temperature on content of monoester or diester and conversion rate of esterification

	$\theta/\text{℃}$		
	70	80	90
$w(\text{AP})/\%$	35.82	13.92	7.34
$w(\text{MAP})/\%$	28.34	48.52	53.19
$w(\text{DAP})/\%$	35.28	37.56	40.25
酯化转化率/ $\%$	63.62	86.08	93.44

从表 2 可知,温度在 80 ℃ 时单、双酯质量分数,酯化转化率都好;温度在 70 ℃ 时酯化转化率不高,反应也不完全;温度在 90 ℃ 时单双酯质量分数及酯化转化率都没有大的变化,因此,把反应温度定为 80 ℃。

### 2.3 反应时间对反应的影响

在  $n(\text{AEO}_3)/n(\text{P}_2\text{O}_5) = 3$ , 反应温度为 80 ℃ 的条件下考察了反应时间在 3、4、5 h 时,对单双酯质量分数及酯化转化率的影响。见表 3。

表 3 反应时间对单双酯质量分数及酯化转化率的影响

Table 3 Effect of time on content of monoester or diester and conversion rate of esterification

	t/h		
	3	4	5
w(AP) / %	4.01	13.78	12.95
w(MAP) / %	37.88	49.87	51.76
w(DAP) / %	24.02	36.94	36.17
酯化转化率 / %	61.90	86.81	87.93

从表 3 可知,当反应时间为 3 h 时,单双酯质量分数及酯化转化率均低;当  $t = 4$  h 时,单双酯质量分数及酯化转化率都有很大的提高;当  $t = 5$  h 时,单双酯质量分数及酯化转化率变化不大,因此,选  $t = 4$  h 为最佳反应时间。

### 2.4 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的加料方式及搅拌速度对产品的影响

$\text{P}_2\text{O}_5$  极易吸潮结块,又因磷酸化反应属于放热反应,如果一次性粉状加料,反应过于剧烈,甚至于局部温度过高,  $\text{AEO}_3$  被脱水碳化并将未反应的  $\text{P}_2\text{O}_5$  包裹于其中,阻碍了  $\text{P}_2\text{O}_5$  的继续反应。当磷酸酯化反应结束后,在三口烧瓶的底部沉积有较多的棕黑色胶状物质,这主要也是由于初始物料投得太快,反应过激脱水所致,当然也有生成多聚磷酸酯的可能,因此采用间歇式加料方式分批投入  $\text{P}_2\text{O}_5$ 。搅拌速度的快慢对产品的影响也很大,搅拌速度低,投  $\text{P}_2\text{O}_5$  时,使其不能均匀分散到反应体系中,引起反应体系局部过热,反应物料脱水碳化,产物颜色变深。在投  $\text{P}_2\text{O}_5$  的过程中,搅拌速度在允许的条件下高一些对反应有好处。综上所述,确定最佳反应条件为:在 40 ℃ 强烈搅拌下,分批加入  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,原料配比为  $n(\text{AEO}_3)/n(\text{P}_2\text{O}_5) = 3$ ,酯化温度 80 ℃,酯化时间 4 h。在此条件下,所得产物中的单酯的质量分数为 49.22%,双酯的质量分数为 37.12%,酯化转化率为 86.33%。

## 3 产品应用

### 3.1 磷酸酯盐抗静电剂的性能对丙纶油剂的影响

用  $\text{P}_2\text{O}_5$  法合成的磷酸酯产物主要由单酯、双酯组成,另外还常含有未反应的  $\text{AEO}_3$ 、游离的磷酸以及少量聚磷酸酯。其中单酯亲水性好,具有较好的抗静电性和集束性;而双酯结构中含有两个长链烷基,因而具有较好的平滑性、乳化性,但抗静电性和集束性较差。磷酸酯合成应根据丙纶纺丝工艺要求选择适宜的单、双磷酸酯比例,使之具有较好的综合性能;另外,磷酸酯产品中的未反应  $\text{AEO}_3$  和游离磷酸是影响磷酸酯耐热性的主要因素,由于  $\text{AEO}_3$  在水中的溶解性比较差,会使磷酸酯盐产品的水溶性下降,而游离磷酸在中和后变为无机磷酸盐,在受热后易结焦,使摩擦辊及导热器的光洁度下降,纤维与金属、陶瓷之间的摩擦系数变大,诱生毛

丝断头现象;在丙纶纺丝油剂中,若磷酸酯的抗静电性达不到要求就会出现毛丝断头现象,因而产品中的游离磷酸越低越好。

### 3.2 脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯盐抗静电剂在丙纶油剂中的应用

脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯盐抗静电剂能赋予纤维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,油膜强度高,且易去除,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。对于丙纶纤维来说,上油后的纤维比电阻只有在  $10^7 \Omega$  数量级才能很好地满足纤维抗静电要求<sup>[5]</sup>。用本文 2.3.4 节的抗静电性能测试方法测定了无油丙纶丝,和用本实验方法合成的脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯钾盐抗静电剂对丙纶纤维的抗静电效果。结果见表 4.5。

表 4 单双酯质量分数对丙纶纤维抗静电性的影响

Table 4 Effect of content of monoester or diester on antistatic property of PP

单酯/双酯	上油率 / %	纤度 / (dtex/36f)	丙纶纤维比电阻 / $\Omega$
1.32	1.2	167	$6.7 \times 10^6$

表 5 不上油丙纶纤维的纤维比电阻

Table 5 Specific resistance of PP fiber without preparation agent

纤度 / (dtex/36f)	丙纶纤维比电阻 / $\Omega$
167	$3.5 \times 10^{12}$

从表 4.5 可看出,不用抗静电剂处理的无油丙纶纤维的比电阻高达  $3.5 \times 10^{12} \Omega$ ,纤维根本就无法生产。用本实验所确定的最佳反应条件合成的磷酸酯的抗静电剂来处理丙纶纤维,纤维的比电阻只有  $6.7 \times 10^6 \Omega$ ,磷酸酯产品完全可以满足丙纶纤维的抗静电要求。

## 4 结论

脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯合成的最佳反应条件:反应物料比  $n(\text{AEO}_3)/n(\text{P}_2\text{O}_5) = 3$ ,室温加料,加料过程温度不超过 40 ℃,在强烈搅拌下分批缓慢加入  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,酯化合成温度 80 ℃,反应时间 4 h,加适量的水再水解 2 h。

本研究合成的脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯具有较好的抗静电性能,经处理后的丙纶纤维的比电阻为  $6.7 \times 10^6 \Omega$ ,可以满足丙纶纤维纺丝的抗静电要求。

### 参考文献:

- [1] 董纪震. 合成纤维生产工艺学(下册)[M]. 第二版. 北京:中国纺织出版社,1994. 294 - 298.
- [2] 陈树大,吴建一. 脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯钾盐的合成与性能[J]. 嘉兴学院学报,2003,15(3),32 - 34.
- [3] 何浩东,陈科. 脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯合成新工艺研究[J]. 精细石油化工,1998,1,4 - 7.
- [4] 郑鹏武,高丽新. 脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯钾盐的合成及物性测试[J]. 鞍山钢铁学院学报,1998,21(4),13 - 15.
- [5] 任华明,李德绵. 实用化学纤维油剂[M]. 北京:纺织工业出版社. 1988,173 - 175.