

表面活性剂合成性能及其在废纸脱墨中的应用

曹晓瑶

(江门职业技术学院, 江门 529090)

摘要: **目的** 研究合成应用于废纸脱墨的表面活性剂。 **方法** 采用脂肪酸和环氧乙烷直接合成有机酸聚氧乙烯嵌段酯(“醚-酯型”表面活性剂),采用氯乙酸法合成羧甲基化 AEO-9,用红外光谱对合成产物进行表征,并对其表面活性、起泡性、乳化性、增溶性、润湿性等表面性能进行研究,分析其结构与性能之间的关系。 **结果** 合成的新型有机酸聚氧乙烯嵌段酯表面活性剂各项性能均优于 Tween-80;将“醚-酯型”表面活性剂 A-107 复配应用于浮选法废纸脱墨中,当改性 AEO-9, AEO-9 与 A-107 按质量比 3:2:1 复配时,脱墨效果最好,脱墨浆料白度可达到 59.4%,残余油墨量为 51.4 mm²/m²。 **结论** 合成的“醚-酯型”表面活性剂 A-107 复配应用于浮选法废纸脱墨中具有良好的脱墨效果。

关键词: 有机酸聚氧乙烯嵌段酯;表面活性剂;复配;废纸脱墨

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)09-0150-05

Synthesis and Properties of Surfactant and Its Application in Deinking of Wastepaper

CAO Xiao-yao

(Jiangmen Vocational Technical College, Jiangmen 529090, China)

ABSTRACT: In order to study and develop high-performance surfactant varieties for deinking of wastepaper, we directly synthesize organic acid polyoxyethylene block esters namely "ether and ester type" surfactant using fatty acid and epoxy ethane. And carboxymethylated AEO-9 was synthesized using the chloroacetic acid method. The synthetic products were characterized with infrared spectrometry and the surface properties such as surface activity, foaming, emulsification, solubilization and wettability were studied. The relationship between the structure and the performance was studied. The results showed that the various properties of the novel "ether and ester type" surfactant A-107 synthesized were better than those of Tween-80. The synthesized "ether and ester type" surfactant A-107 was compounded and used in the flotation process of wastepaper deinking. The result showed that when m (modified AEO-9): m (AEO-9): m (A-107) = 3:2:1, the deinking agent had the best deinking effect, the whiteness of deinked pulp could reach 59.4%, and the residual ink quantity was 51.4 mm²/m². When compounded and used in the flotation process of wastepaper deinking, the synthesized "ether and ester type" surfactant A-107 had good deinking effect.

KEY WORDS: organic acid polyoxyethylene block ester; surfactant; compound; wastepaper deinking

纸是一种重要的包装材料,废纸的回收利用可缓解造纸行业原材料和能源的相对短缺。用废纸每生产 1 t 高档文化纸,可节约清水 100 t、电力 600 kWh、木材 4~5 m³、煤 1.2 t、化工原料 300 kg,少产生固体废物 3 m³、工业废气 27.24 kg^[1]。废纸的回收利用引起了社会越来越高的重视。

较好质量的废纸可以用来生产牛皮纸、书写和印刷纸,较低等级的废纸可以用来生产包装用瓦楞纸中间层的填充料,或生产纸浆模型容器的缓冲材料。废纸脱墨技术是废纸利用的关键技术,在此,自主合成表面活性剂,对表面活性剂的合成及其在废纸脱墨中的应用性能进行研究。表面活性剂中非离子表面活

收稿日期: 2014-09-30

作者简介: 曹晓瑶(1977—),女,福建龙岩人,硕士,江门职业技术学院讲师,主要研究方向为造纸化学品。

性剂是最重要的品种,具有良好的洗涤力、乳化力和增溶性^[2]。这里研究合成的有机酸聚氧乙烯嵌段酯是一种“醚-酯型”非离子表面活性剂,具有对油脂增溶性强、易生物降解^[3]等优点。“醚-酯型”非离子表面活性剂是废纸脱墨过程中应用的一种高效油墨分散剂,可以将油墨乳化为适当的颗粒(50~100 μm的粒径),而不至于过乳化增溶于纸浆中,最终可以将油墨颗粒强力分散而脱离纸浆纤维,并悬浮于水溶液中,因而具有良好的脱墨性能^[4]。

1 实验

1.1 仪器与试剂

仪器:GSH-0.5L型反应釜,RE-52A旋转蒸发器, JJ型精密电动搅拌器, HHS-2S型电子恒温水浴锅, QBZY系列全自动表面张力仪, JB/T9327-1999智能白度测定仪, ZQS2-23型打浆机, ZCYG-1型纸样抄取器, JA5003数显电子天平, 101A-1B型电热鼓风干燥箱, ZCA-625纸张尘埃度测定仪。

试剂:合成试剂有氮气、氢氧化钾、环氧乙烷、冰乙酸、AEO-9、氯乙酸、氢氧化钠、稀硫酸;脱墨试剂有NaOH, Na₂SiO₃, EDTA, MgSO₄, H₂O₂,均为化学纯;表面活性剂有十二烷基苯磺酸钠(LAS)、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)、脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9)、辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10)、聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯(Tween-80),均为化学纯。

1.2 有机酸聚氧乙烯嵌段酯合成

根据废纸脱墨的特点设计计算出HLB值从8~15.5共3个样品,并逐一进行合成。

合成步骤:先向1.5 L不锈钢高压反应釜内加入要求质量的起始剂(有机酸),以KOH为催化剂,于100℃下进行真空脱水,当体系内水分达到规定要求后升温至160~170℃;在1~3个大气压条件下慢慢加入一定量的环氧乙烷,滴加完成后在140~150℃下保温反应2 h,减压除去体系内剩余未反应的环氧乙烷;用冰乙酸调节反应产物的pH值为6~8,过滤得产品。

1.3 烷基醚羧酸类表面活性剂合成

研究的烷基醚羧酸类表面活性剂(AEC),是对现有的AEO和OP系列表面活性剂进行改性。通过羧甲基化反应合成的AEC,既具有非离子性质又兼有阴离子特性,复配性能好,易生物降解,耐酸、碱等,因而广

泛应用于日化、纺织、印染等领域^[5]。羧甲基化法是在碱性条件下用氯乙酸或其盐直接同醇醚进行反应^[6]。

合成步骤:称取89.8 g(0.154 mol) AEO-9和16 g氯乙酸放入三口烧瓶中,在30℃下搅拌0.5 h,使氯乙酸完全溶解;分几次加入12.5 g的NaOH,在30℃左右搅拌反应1 h;加热升温到70~90℃下反应至体系pH值降至7左右时停止反应;产物用稀硫酸调节pH值至6左右,加热至90℃左右分层为2层,用分液漏斗分离得到上层溶液;用旋转蒸发器脱水即得到目的产品。

1.4 合成产物表征

有机酸聚氧乙烯嵌段酯A-107的红外光谱见图1。由图1可以看出,在2800~3000 cm⁻¹处的饱和C—H对称与不对称伸缩振动吸收峰、1470 cm⁻¹处的—CH₂的特征吸收峰^[7]、1120 cm⁻¹处的聚醚C—O—C特征吸收峰^[8]和1720 cm⁻¹处的羰基C=O伸缩振动吸收峰,均符合理论有机酸聚氧乙烯嵌段酯A-107的结构。

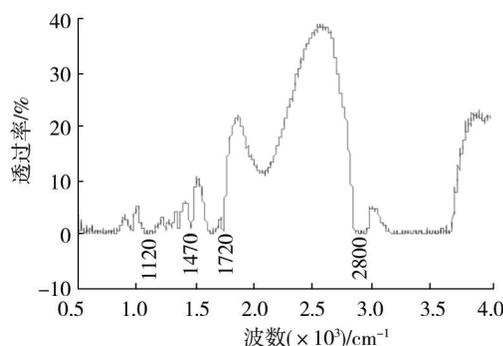


图1 有机酸聚氧乙烯嵌段酯A-107的红外光谱
Fig.1 Infrared spectrum of embedded organic acid polyoxyethylene ester A-107

AEO-9(C₁₂H₂₅O(CH₂CH₂O)₉H)和羧甲基化改性的AEO-9红外光谱见图2。由图2可以看出,AEO-9和改性AEO-9都具备2800~3000 cm⁻¹处的饱和C—H

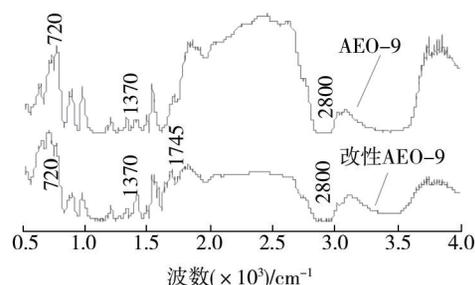


图2 AEO-9和改性AEO-9的红外光谱
Fig.2 Infrared spectra of AEO-9 and modified AEO-9

对称与不对称伸缩振动吸收峰、 1370 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}$ 基团特征吸收峰和 720 cm^{-1} 处的 $-(\text{CH}_2)_n$ 基团^[8]吸收峰;不同的是改性AEO-9在 1745 cm^{-1} 处出现羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,而AEO-9没有,说明其发生了羧甲基取代反应。

2 表面活性剂性能检测

2.1 表面活性剂检测

2.1.1 表面张力

配制一系列质量浓度的表面活性剂溶液,用表面张力测定仪测定不同质量浓度溶液的表面张力,以表面张力对质量浓度作图,确定临界胶束浓度(ρ_{CMC}),测量结果见图3。图3中系列号A-103,A-105,A-107是指聚氧乙烯基团数目分别为3,5,7的有机酸聚氧乙烯嵌段酯。由图3可以看出,在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时所合成的A-103,A-105,A-107系列表面活性剂溶液,在不同质量浓度条件下的表面张力均比Tweeen-80的低;同时,A-103,A-105,A-107的表面张力随质量浓度的变化规律为:在相同表面活性剂溶液质量浓度条件下,表面活性剂溶液的表面张力随着碳链长度的增加而减小,表面活性递增。

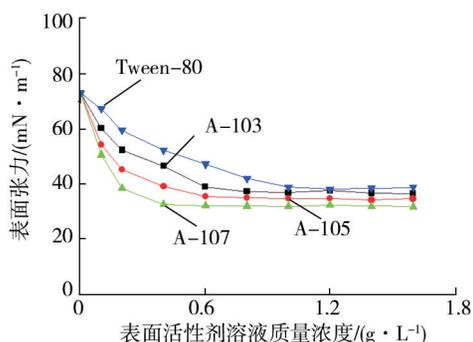


图3 不同质量浓度表面活性剂溶液的表面张力

Fig.3 Surface tension of different concentrations of surfactant solution

2.1.2 临界胶束浓度

表面活性剂的各种性质在临界胶束浓度附近会发生突变。例如,表面张力、密度、折射率、黏度和光散射强度等皆呈现此种规律^[9]。由图1曲线得到表面活性剂A-103,A-105,A-107的临界胶束浓度 ρ_{CMC} 依次为 $720.0, 650.0, 410\text{ mg/L}$,比Tweeen-80(1076 mg/L)低,表明其具有更高的表面活性。表面活性剂A-103,A-105,A-107的临界胶束浓度的变化规律为:随着聚氧乙烯基团数目(即非离子表面活性剂亲水基团)的

增加,表面活性剂的 ρ_{CMC} 减小,即加入少量表面活性剂就可以体现较高的表面活性,效率较高;同时,临界胶束浓度越小,溶液降低后的表面张力越低,表面活性越高。有机酸聚氧乙烯嵌段酯A-107的 ρ_{CMC} 最小,降低后溶液的表面张力也是最小的,是一种很有应用前途的“醚-酯型”非离子型表面活性剂。

2.2 表面性能分析

2.2.1 实验方法

1) 起泡性及泡沫稳定性测定。配制一定质量浓度的表面活性剂溶液,置于具塞量筒中,摇动20次后放回水浴锅中,记录初始泡沫高度和30 min时的泡沫高度。泡沫稳定性由30 min时的泡沫高度与初始泡沫高度的比值衡量,比值越大,泡沫稳定性越好。

2) 乳化能力测定。配制一定质量浓度的表面活性剂溶液,置于具塞量筒中,加入25 mL的大豆油, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 左右水浴恒温5 min,剧烈摇动数次后放回水浴锅中并开始计时,记录分出10 mL水所用的时间。

3) 增溶能力测定。配制一定质量浓度的表面活性剂溶液100 mL,取10 mL配制的溶液在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中预热5 min,然后将煤油逐滴加入,记录煤油刚好不再消失时所滴加的煤油量。煤油用量越大,增溶能力越强。

4) 润湿性测定。在室温下,配置100 mL表面活性剂溶液于烧杯中,在其液面上放1 mm × 1 mm的帆布片,以帆布片从液面沉降到杯底所用的时间来表征润湿性。时间越短,润湿性越好。

2.2.2 表面性能测试结果分析

废纸脱墨碎浆过程要求能有效地从纤维表面剥离油墨,这需要表面活性剂具备一定的润湿、乳化、起泡、分散和增溶等特性。此特性最终、最明显的体现就是表面活性剂的泡沫性能,其包含起泡力和泡沫稳定性等方面,起泡力是生成泡沫的能力,泡沫稳定性是指生成泡沫的持久性。浮选法脱墨是利用表面活性剂降低溶液的表面张力后容易产生泡沫,与矿业浮选类似,利用产生的泡沫将碎解后的浆料油墨粒子带到表层,因此对产生的泡沫性质要求较高,泡沫量要适中,且泡沫膜的厚度、强度要合适,否则可能造成过多、过稳的泡沫问题。

选择几种常规的表面活性剂,与实验室合成的有机酸聚氧乙烯嵌段酯表面活性剂(A-103,A-105,A-107)和烷基醚羧酸类表面活性剂(改性OP-10和改性AEO-9)进行性能比较,结果见表1。

由表1可以看出,羧甲基化改性后的OP-10和

表1 表面活性剂性能比较
Tab.1 Comparison of surfactant performance

| 类别 | 名称 | h_0/mm | h_1/mm | h_1/h_0 | 乳化力/s | 增溶能力/mL | 润湿性/s |
|------|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------|-------|---------|-------|
| 阴离子型 | 十二烷基硫酸钠(K_{12}) | 22 | 117 | 5.32 | 63 | 0.6 | 2.9 |
| | 十二烷基苯磺酸钠(LAS) | 21 | 110 | 5.24 | 94.1 | 0.5 | 1.7 |
| | AES | 19 | 105 | 5.53 | 45.2 | 0.9 | 1.8 |
| | 改性AEO-9 | 24 | 63 | 2.63 | 100 | 0.65 | 2 |
| | 改性OP-10 | 19 | 62 | 3.26 | 106 | 0.6 | 1.8 |
| 非离子型 | Tween-80 | 19 | 12 | 0.63 | 62.5 | 0.3 | 2.2 |
| | A-103 | 4 | 3 | 0.75 | 56.3 | 0.32 | 1.6 |
| | A-105 | 7 | 7 | 1 | 60.4 | 0.44 | 1.8 |
| | A-107 | 11.5 | 32 | 2.78 | 76.8 | 0.6 | 2.0 |

AEO-9既有非离子性质又兼有阴离子特性,其起泡力与AES、十二烷基硫酸钠相当,但是泡沫稳定性(用30 min时泡沫高度 h_1 与初始泡沫高度 h_0 的比值 h_1/h_0 表示,比值越大表示稳定性越好)不如 K_{12} 、LAS和AES,结合废纸脱墨应用的实际要求,即起泡力及泡沫的稳定性适当即可,因此,改性OP-10和改性AEO-9较适合应用于废纸浮选脱墨。另外,改性OP-10和AEO-9的乳化力、增溶性和润湿性也与常用的LAS相当,进一步说明其具有优良的表面活性。

A-107的临界胶束浓度较小,更易形成胶束,而增溶能力也比Tween-80强。与A-103, A-105相比,在疏水基相同的条件下,聚氧乙烯非离子表面活性剂的浊点随其聚氧乙烯中环氧乙烷加成数(EO数)的增加、亲水性的增强而升高^[10],油墨粒子更容易溶解在疏水基构成的胶团内,使油墨粒子从疏水表面变成亲水表面,并随着水流除去。A-107的起泡性和泡沫稳定性也比A-103, A-105好。

3 脱墨试验

3.1 纸浆制备

经除尘除渣后的废纸(废弃报纸与书写纸的质量比为2:3)切碎,于水中浸泡1 d后倾倒入黄水,而后把浆料浓缩备用。

3.2 脱墨工艺流程

将浆料的质量分数控制在9%→加入相对于绝干浆NaOH, Na_2SiO_3 , EDTA, MgSO_4 , H_2O_2 的质量分数分别为2%, 3%, 0.5%, 0.05%, 2%→在温度50~60 °C条件下破碎15 min→加入质量分数为1.8%的脱墨剂,

并在水浴锅中恒温50~60 °C熟化15 min(以保证脱墨剂与油墨充分乳化、分散、反应,有利于脱墨效果的提高)→稀释浆料的质量分数为1%,浮选20 min→抄成定量为100 g/m²的纸样片→烘干→用白度仪检测白度,并按GB/T 1541—1989《纸张尘埃测定法》测量残余油墨量。

3.3 结果讨论

实验采用阴离子表面活性剂,其具有良好的发泡性和去油污作用,加入少量非离子表面活性剂后,其体系表面活性增加,原因在于离子表面活性剂本身相互吸附时,由于同电荷相斥,分子排列得不够紧密,占有的分子横截面积较大,而加入非离子表面活性剂后,由于疏水效应和可能产生的偶极-离子相互作用,易插入松散离子表面活性剂的吸附层中,减小了同电荷相斥,增大了疏水链密度,故分子排列得较为紧密,从而表面活性得到提高。将阴离子与非离子表面活性剂配合使用,可以形成紧密稳定的分散体系,有利于油墨与纤维的分离和除去。

实验中合成的改性AEO-9兼有非离子和阴离子特性,而脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠AES是在非离子表面活性剂AEO上引入硫酸基阴离子基团,也兼有非离子型和阴离子型的性能,因此,与非离子表面活性剂AEO-9、脂肪酸聚氧乙烯嵌段酯A-107的相溶性好,将其复配后能够充分发挥各表面活性剂的协同脱墨作用。选择其与上述表面活性剂复配,同时加入抗再沉积剂和去离子水等即成产品。实验复配方案和结果见表2。

由表2可以看出,表面活性剂的复配均不同程度地提高了脱墨效果,特别是改性AEO-9, AEO-9和A-107按照质量比3:2:1复配后脱墨效果最好,脱墨浆

表2 表面活性剂复配的脱墨效果
Tab.2 Deinking effect of compounded surfactant

| 表面活性剂 | 质量比 | 白度/% | 残余油墨量/(mm ² ·m ⁻²) |
|-----------|-------|------|---|
| 空白样 | | 48.2 | 88.5 |
| AES | | 51.3 | 74.6 |
| AEO-9 | | 51.0 | 76.6 |
| | 1:1 | 56.2 | 62.0 |
| AES+AEO-9 | 1:2 | 55.6 | 64.6 |
| | 2:1 | 56.9 | 60.2 |
| 改性 | 1:1 | 56.5 | 61.8 |
| AEO-9+ | 1:2 | 55.8 | 64.3 |
| AEO-9 | 2:1 | 57.5 | 58.4 |
| | 2:1:1 | 57.8 | 57.2 |
| AES+AEO- | 3:1:1 | 58.1 | 56.0 |
| 9+A-107 | 3:2:1 | 58.5 | 54.4 |
| 改性AEO-9+ | 2:1:1 | 58.3 | 55.0 |
| AEO-9+ | 3:1:1 | 59.0 | 53.0 |
| A-107 | 3:2:1 | 59.4 | 51.4 |

料白度可达到59.4%,残余油墨量为51.4 mm²/m²。

4 结语

1) 合成的新型有机酸聚氧乙烯嵌段酯即“醚-酯型”非离子表面活性剂的表面活性、泡沫性、乳化性、增溶性和润湿性等均优于Tween-80。

2) 合成单体有机酸碳链长度一定时,即在疏水基相同的条件下,有机酸聚氧乙烯嵌段酯的表面活性、起泡性、乳化性、增溶性和润湿性等随着聚氧乙烯中环氧乙烷加成数(EO数)的增加而增强。

3) 合成的有机酸聚氧乙烯嵌段酯A-107复配应用于浮选法废纸脱墨中,当改性AEO-9, AEO-9与A-107按质量比3:2:1复配时,脱墨效果最好,脱墨浆料白度可达到59.4%,残余油墨量为51.4 mm²/m²。

参考文献:

[1] 高玉杰. 废纸再生实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

- GAO Yu-jie. Waste Paper Practical Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [2] DIALLO M S, ABRIOLA L M, WEBER W J. Solubilization of Non-aqueous Phase Liquid Hydrocarbons in Micellar Solutions of Dodecyl Alcohol Ethoxylates[J]. Environ Sci Technol, 1994, 28: 1829.
- [3] 顾民达. 扩大二次纤维回收利用的对策[J]. 纸和造纸, 2000(3): 7—9.
GU Min-da. Strategy of Expanding the Secondary Fiber Recycling[J]. Journal of Paper and Paper-making, 2000(3): 7—9.
- [4] 夏天南. 废纸的回收及其利用(续)[J]. 包装工程, 1991, 12(3): 147—151.
XIA Tian-lan. Waste Paper Recovery and Utilization (Continue)[J]. Packaging Engineering, 1991, 12(3): 147—151.
- [5] 姜健. 白色长链脂肪醇醚羧酸盐的合成研究[J]. 江苏农业科学, 2010(2): 324—326.
JIANG Jian. Study on Synthesis of White Long Chain Fatty Alcohol Ether Carboxylate[J]. Jiangsu Agricultural Science, 2010(2): 324—326.
- [6] 刘红芹, 刘静伟, 赵秋瑾. 油脂基表面活性剂研究进展[J]. 精细化工, 2013, 30(4): 378—384.
LIU Hong-qin, LIU Jing-wei, ZHAO Qiu-jin. Progress in Research of Oil Based Surfactant[J]. The Fine Chemical Industry, 2013, 30(4): 378—384.
- [7] 许晓冰, 刘淮. 脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)的合成探讨[J]. 复旦大学学报, 2011(8): 16—20.
XU Xiao-bing, LIU Wei. The Study of the Synthesis of Fatty Acid Methyl Ester Ethoxylate (FMEE)[J]. Journal of Fudan University, 2011(8): 16—20.
- [8] 恽魁宏. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
YUN Kui-hong. Organic Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1990.
- [9] 姜文清, 郝京诚. 水相和特殊介质中有序聚集体的结构、性质和应用(I)—表面活性剂在水相和离子液体中的有序聚集体[J]. 日用化学工业, 2008, 38(4): 257—266.
JIANG Wen-qing, HAO Jing-cheng. Structure, Properties and Applications of Ordered Aggregates in Aqueous and Special Media (I)—Ordered Aggregates of Surfactants in Aqueous and Ionic Liquids[J]. Daily Chemical Industry, 2008, 38(4): 257—266.
- [10] 金谷. 表面活性剂化学[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 2008.
JIN Gu. The Chemistry of Surface Active Agents[M]. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2008.