

羧乙基硫代丁二酸的合成及其在皂洗中的应用

李海洋¹, 刘满辉²

(1.华东理工大学 化工学院, 上海 200237;

2.上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201508)

摘要:介绍了羧乙基硫代丁二酸(CETSA)的制备工艺,研究了制备过程中,催化剂种类和溶剂种类对CETSA合成的影响,分析了CETSA作为酸性皂洗剂在活性染料染色皂洗中的应用。结果表明,CETSA最佳的制备条件是: α -巯基丙酸、丙烯酸甲酯和马来酸摩尔比3:1:1,采用自制催化剂WEA,以水为溶剂,在回流温度-5℃的条件下反应7 h后可制得收率为70%以上的CETSA。将CETSA应用于非连续染色织物的皂洗工艺中时,可省去弱酸洗步骤,将酸洗和皂洗两道程序合并一起,节约用水量,提高生产效率;将CETSA应用于梭织布长车连续皂洗工艺中,可代替传统的皂洗剂,降低皂洗工作液pH值,防止染料在碱性皂洗条件下发生的水解现象,提高皂洗后织物的色牢度。

关键词:羧乙基硫代丁二酸;CETSA;皂洗剂;合成;催化剂;分散剂;摩擦色牢度;沾色

中图分类号:TS 193.7+1

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2013)03-0044-04

Synthesis of Carboxyethylthiosuccinic Acid and its Application in Soaping

Li Haiyang¹, Liu Manhui²

(1.Chemistry College, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2.Shanghai Xihe Fine Chemicals Co.Ltd, Shanghai 201508, China)

Abstract:This paper introduced the preparation procedure of carboxyethylthiosuccinic acid(CETSA), studied the influence of catalyst types and solvent types on CETSA synthesis, and used CETSA as acidic soaping agent in the reactive dyes soaping process. The results show that the optimum preparation procedure of CETSA is: maintain molar ration between α -sulfhydryl propionic acid, methyl acrylate and maleic acid 3:1:1, use self-made catalyst WEA and water solvent under reflux temperatures -5℃ for 7 hours, and then can obtain CETSA with 70% yield can be obtained. If use CETSA in discontinuous coloring soaping process, weak acidic washing process can be omitted, due to merge acidic washing and soaping processes together, water is saved and productivity is enhanced; if use CETSA in continuous coloring soaping process for woven fabric, it can replace tradition soaping agent, reduce pH value of soaping solution, avoid dyes hydrolysis under basic condition and improve fabric color fastness after soaping.

Key words:Carboxyethylthiosuccinic Aci (CETSA); Soaping Agent; Catalyst; Dispersing Agent; Rubbing Fastness; Staining

在当今纺织品染色中,活性染料已成为纤维素纤维染色使用量最大的染料,并且已经延伸到合成纤维、羊毛等染色中。发展迅速的活性染料也存在着缺陷,如染料在染色、固色的同时会发生分子的水解,导致染料浪费,并且水解染料又会沾附到纤维表面形成浮色,降低织物染色后的各种色牢度。因

作者简介:李海洋(1985—),男,在读博士。主要从事有机化学品和绿色化工新材料的合成与应用研究。

通讯作者:徐峰(1963—),男,教授,博士生导师。E-mail:fxu1963@126.com。

此,活性染料染色后往往需要经过大量的水洗、皂洗来去除浮色,以提高织物的色牢度^[1]。

目前常见的皂洗工艺使用中性的皂洗剂,皂洗时工作液中pH值倾向于碱性,因为在碱性和高温条件下皂洗时,活性染料更容易水解断键;另一方面,在皂洗前需要进行多次热水洗和冷水洗,且需要加醋酸中和以降低皂洗工作液的pH值来提高织物的各种色牢度^[2]。

1 免中和酸性皂洗剂的优势与市场现状

据纺织工业印染协会的数据统计,整个印染加工近半的废水排放量和COD都由染色后的皂洗过程产生^[3]。

在“十二五”纺织印染面临着危机和产业转型期间,印染企业不得不把工作重心放在缩短流程,节约水、电、汽、人工费用以及选择可降低成本的染化助剂上,以此来提高企业的生存空间。

免中和酸性皂洗剂的开发与应用便是对减少印染皂洗工艺成本的变革。其可以减少织物水洗成本和时间,省去一道酸洗和几道水洗,减轻污水处理的压力,最终实现降低加工成本和人工的目的^[4]。

目前市场上存在很多种类免中和的酸性皂洗剂,但普遍存在以下问题:

a. 中和能力差,市场上绝大多数免中和酸性皂洗剂为马来酸-丙烯酸共聚物,其酸性主要由未参与反应的马来酸或丙烯酸提供,因此中和能力有限,会导致长车皂洗工艺的工作液前后pH值不稳定、间歇式皂洗工艺不同皂洗缸次的pH值有差异,最终导致皂洗不一致,出现色差;

b. 耐盐性能差,免中和酸性皂洗剂皂洗工艺由于减少了水洗

次数,导致皂洗工作液中的各种电解质浓度(纯碱、元明粉等)较高,而很多种类的免中和酸性皂洗剂不耐盐,致使实验室小样酸性皂洗没问题,一进入实际生产环节却出现很多问题^[5]。

2 羧乙基硫代丁二酸的合成

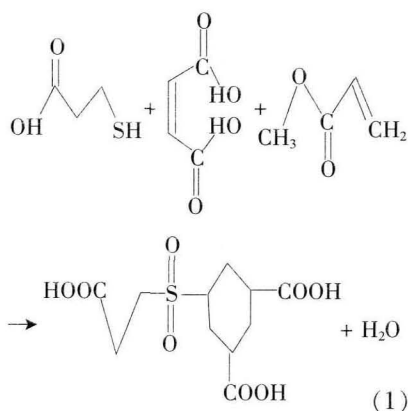
2.1 工艺路线

羧乙基硫代丁二酸(CETSA)每个分子中含有3个羧基和1个磺酸基,具有极强的酸性,其酸性相当于等量50%冰醋酸的酸性,CETSA亦具有较强的分散和防止二次沉积的能力,在高温条件下耐盐性能良好,因此其各种性能均很适合作为免中和酸性皂洗剂使用。

CETSA生产工艺有两种:一种为 α -巯基丙酸甲酯和马来酸酐在甲酮-丁酮混合溶剂中反应制得,此工艺反应时间长,工艺条件苛刻,成本较高;另一种方法为 α -巯基丙酸、丙烯酸甲酯和马来酸在阳离子型催化剂存在下以冰水作为溶剂反应制得,该工艺生产简单,生产成本低廉,产品又容易分离,易于工业化生产^[6]。

2.2 反应机理

依照饱和硫醇与不饱和烷烃的加成反应特点, α -巯基丙酸、丙烯酸甲酯与马来酸在阳离子树脂催化剂作用下会发生顺势的亲核加成反应,机理如方程式(1)^[7-8]。



2.3 合成方法

2.3.1 试验仪器

MKOP型调温电加热套(北京华聚伟业仪器有限公司)、S-8835多功能搅拌器(上海兴凯科学仪器厂)、三口烧瓶与球形冷凝管(上海玻璃仪器公司)、KKMB-790真空干燥箱(上海天益科技有限公司)。

2.3.2 药品

α -巯基丙酸($\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_2$)、丙烯酸甲酯($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$)、马来酸($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$)、马来酸酐($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$)(以上均为化学纯,上海国药集团),催化剂WEA(聚酰胺类结构,实验室自制),盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)、丁酮($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)、石油醚、甲苯(C_7H_8)、氯化钾(KCl)(以上均为工业纯,由上海华凯化工贸易有限公司提供)。

2.3.3 反应条件

将一定量的反应物、催化剂和溶剂加入到三口烧瓶中,控制反应温度,冰水降温至0~5℃,通入硫化氢气体3mol,压力表读数为2kg压力,慢慢升温至75℃,压力为5kg,反应7h后放气(氢氧化钠吸收硫化氢气体),搅拌回流一定时间,分离出树脂,产物收率为70%。

2.4 合成条件分析

在反应物 α -巯基丙酸、丙烯酸甲酯和马来酸摩尔比3:1:1,相同回流温度和相同反应时间条件下,考察溶剂和催化剂种类对合成羧乙基硫代丁二酸反应的影响。

其中溶剂主要有水、丁酮、丙酮,溶剂用量均为反应物总量的2.5倍;催化剂主要有NaOH、HCl和催化剂WEA;用量均为反应物总量的3%,得到的产物以氯仿作萃取剂进行提纯。

2.4.1 催化剂的选择

在反应物 α -巯基丙酸、丙烯酸甲酯和马来酸摩尔比3:1:1,回流

温度恒定-5℃、反应时间7h、水作溶剂、其他反应条件相同的情况下,考察催化剂种类对合成CETSA的影响,结果如表1所示。

从表1中可以看出,用催化剂WEA作为合成CETSA的催化剂,产物收率和纯度均较高;用氢氧化钠作催化剂时,氢氧化钠会先与反应物中的羧基反应,使产物含有较多的钠盐,降低成品酸性;盐酸也可以对反应起到催化作用,但其成品的收率不及催化剂WEA的好。

2.4.2 溶剂的选择

在反应物 α -巯基丙酸、丙烯酸甲酯和马来酸摩尔比3:1:1,WEA作催化剂、回流温度恒定-5℃,反应时间7h以及其他反应条件相同的情况下,考察溶剂种类对合成CETSA反应的影响,结果如表2所示。

从表2中可以看出,用水作溶剂的产物收率较高,且价格低廉;用丁酮作溶剂所得到的产物收率较低,略显微蓝色,且较难控制反应温度;用丙酮作溶剂,成本较高,并且蒸发掉大部分丙酮后产生黄色黏稠状液体,难于分离,提纯困难。

因此水比较适合作为合成羧乙基硫代丁二酸的溶剂,当然,如果条件允许,使用纯水作溶剂则更加环保和安全。

2.5 最佳合成工艺

最终确定的CETSA最佳合成工艺为:反应物 α -巯基丙酸、丙烯酸甲酯和马来酸摩尔比3:1:1,催化剂WEA用量为反应物的3%,水作为溶剂,用量是反应物的2.5倍;将上述试剂加入到三口烧瓶中,控制反应温度,冰水降温(回流温度)至-5℃,通入硫化氢气体3mol,压力表读数为2.5kg压力,然后慢慢升温至75℃,压力保持5kg,反应

表1 催化剂种类对合成反应的影响

催化剂	收率/%	产物形态	澄清度	pH值
WEA	73	红色液体	透明	1.3
NaOH	71	黄色液体	浑浊	3.5
HCl	67	黄色液体	透明	0.7

表2 溶剂种类对合成反应的影响

溶剂	提纯温度/℃	收率/%	产物形态	澄清度	pH值
水	100	88	红褐色液体	透明	1.3
丙酮	85	72	淡黄色液体	透明	1.6
丁酮	60	66	淡蓝色液体	透明	1.3

7h,放气后(氢氧化钠吸收硫化氢气体),搅拌回流一定时间;最后分离出催化剂树脂WEA,并以氯仿作萃取剂对产物进行提纯,产物收率在70%以上。

3 CETSA在酸性皂洗中的应用

3.1 非连续皂洗

织物:纯棉织物。

染色设备:GM-38型常温常压溢流染色机染色,每缸布质量为350kg,染色液3600L。

染色处方与条件:

活性染料	3%
元明粉	60 g/L
纯碱	16 g/L
温度	65℃
时间	60 min
浴比	1:8

3.1.1 非连续皂洗工艺流程

常规非连续皂洗工艺流程:活性染料染色、固色→两次水洗→醋酸中和→水洗→皂洗(常规皂洗剂,90℃,10min)→水洗。

酸性非连续皂洗工艺流程:活性染料染色、固色→两次水洗→酸性皂洗(酸性皂洗剂,90℃,10min)→水洗。

3.1.2 皂洗后试样性能的测试方法

a. 皂洗色牢度

按照GB/T 39213—1997《纺织品色牢度试验 耐洗色牢度:试验

3》测试纺织品的皂洗色牢度,然后用标准灰卡评价皂洗后的沾色级别。

皂洗条件:

标准皂片	5 g/L
纯碱	2 g/L
温度	60℃
时间	30 min
浴比	1:50

b. 摩擦色牢度

按照AATCC 8—2001《耐摩擦色牢度》进行测试。

c. 布面pH值

按照GB/T 7573—1987《纺织品水萃取液pH值的测定》进行测试。

d. 褪色程度

用表观颜色深度K/S值表征。将被测织物叠成8层,在测色配色仪上测定试样K/S值。

3.1.3 非连续皂洗后试样的性能对比

非连续皂洗后,常规皂洗剂皂洗的试样与酸性皂洗剂皂洗的试样性能结果对比如表3所示。

通过表3试验结论可知,使用羧乙基硫代丁二酸作为免中和的酸性皂洗剂,可省去酸中和以及中和后的水洗过程,约节省时间30min,少用两缸水,降低了废水的排放,皂洗后织物各项性能指标均与常规皂洗工艺一致。

3.2 连续皂洗

织物:纯棉织物。

染色处方:

SNE 型活性红 SNE 32 g/L

SNE 型活性橙 SNE 12 g/L

SNE 型活性蓝 DS-DN 3 g/L

3.2.1 连续皂洗工艺条件

皂洗剂用量 5 g/L, 设定皂洗温度 95 °C, 过皂洗槽时间约为 1 min, 车速 50 m/min(轧车生产)。

水洗槽第 1~5 格大流量冷水洗, 第 6~8 格皂洗(实测温度 94~97 °C), 第 9 格温水洗(70~75 °C), 第 10 格温水洗(50~55 °C)。

分别用常规皂洗剂和酸性皂洗剂 CETSA 处理 1 000 m 棉布, 并比较皂洗效果。其中, 皂洗剂追加的量为 44 g/L, 轧液槽是两个 1 000 L 的连在一起, 织物需浸轧两次。

3.2.2 连续皂洗后试样的性能对比

皂洗色牢度、摩擦色牢度以及褪色程度的测定按照 3.1.2 中所述进行。

连续皂洗后, 常规皂洗的试样与酸性皂洗剂皂洗的试样性能对比如表 4 所示。

通过表 4 试验结果可知, 酸性皂洗剂 CETSA 皂洗的织物色牢度优于常规皂洗剂的, 湿摩擦色牢度提高 0.5 级, 皂洗色牢度提高 1 级。

这是因为在常规的碱性条件下高温皂洗时, 活性染料中的活性基与纤维结合形成的化学键会结合不牢固, 醚键容易断裂, 导致色牢度下降, 沾色严重; 而使用酸性皂洗剂 CETSA 在酸性条件皂洗时, 可有效减少染料的水解, 提高织物色牢度。

4 结论

4.1 α -巯基丙酸、丙烯酸甲酯和马来酸摩尔比 3:1:1, 采用自制催化剂 WEA, 以水为溶剂可以合成羧乙

表 3 非连续皂洗工艺对试样性能的影响

试样	布面 pH 值	K/S 值	干摩擦色牢度/级	湿摩擦色牢度/级	皂洗色牢度/级
未皂洗	11.3	10.68	3	2	2
常规皂洗	5.8	9.11	4~5	3~4	4~5
CETSA 酸性皂洗	6.6	9.28	4~5	3~4	4

表 4 连续皂洗工艺对试样性能的影响

试样	K/S 值	干摩擦色牢度/级	湿摩擦色牢度/级	皂洗色牢度/级
常规皂洗	20.7	4~5	3~4	3
CETSA 酸性皂洗	22.3	4~5	4	4

注: 未经皂洗试样的 K/S 值为 25.5。

基硫代丁二酸, 收率为 70% 以上。该产品具有优秀的分散、洗涤和抗再沾污功能, 是一种性能优异的免中和酸性皂洗剂。

4.2 在非连续(适合针织物或筒纱)皂洗工艺中, 采用羧乙基硫代丁二酸作为酸性皂洗剂, 将酸洗和皂洗两道程序合并一起, 省去了弱酸洗步骤, 节约了用水量, 提高了生产效率。

4.3 在连续(适合梭织物)皂洗工艺中, 羧乙基硫代丁二酸可以代替传统的皂洗剂, 降低皂洗工作液 pH 值, 有效地防止染料在碱性皂洗条件下发生水解, 提高皂洗后织物的色牢度。

参考文献

- [1] 李建华, 郝龙云, 房宽峻. 活性染料皂煮净洗剂 L-HY 应用性能研究[J]. 针织工业, 2007(8): 57-59.
- [2] 任宝勇, 张玉芳, 聂锦梅. 合成羧乙基硫代丁二酸的热力学计算与分析

[J]. 广州化工, 2009(37): 31-37.

[3] 刘克杰, 应健康, 段利波. 羧乙基硫代丁二酸的合成研究[J]. 四川化工, 2008(29): 18-22.

[4] 崔浩然. 活性染料轧染实践(二)[J]. 印染, 2005, 31(5): 15-17.

[5] 唐人成, 常新亮, 蒋珠红, 等. 影响活性染料染色物皂洗效果因素的探讨[J]. 印染助剂, 2008, 25(1): 16-19.

[6] 张向军. 喜赫化学新型分散剂羧乙基硫代丁二酸的环保评价[C]//第 16 届石油精细化学品与应用年会论文集. 上海: 第 16 届石油精细化学品与应用年会, 2009, 25(1): 316-319.

[7] BONTINCK D, CETSA M, LOU TZ J M, et al. Synthesis and application of acidic soaping agent: US, 588349 [P]. 1996-03-17.

[8] CHEN D S, HSIEN M. Acidic and anti-back staining soaping agent for reactive dyes: US, 629770 [P]. 1994-11-05.

收稿日期 2012 年 7 月 12 日

《针织工业》以服务行业为己任,
传播、发表行业实用技术信息。
欢迎大家订阅!