

羧乙基硫代丁二酸的合成以及在酸性皂洗工艺中的应用

李海洋¹ 刘满辉²

1. 华东理工大学化工学院(中国)
2. 上海喜赫精细化工有限公司(中国)

摘要: 羧乙基硫代丁二酸(CETSA)是近年来研发的新型酸性分散剂。这类物质中每个分子含有三个羧基和一个磺酸基,具有极强的酸性(相当于等量的质量分数为50%的冰醋酸)。羧乙基硫代丁二酸亦具有较强的分散能力和防止二次沉积的能力,因此,在酸性条件下具有广泛的应用。主要探讨了羧乙基硫代丁二酸的合成,以及在纺织印染免中和酸性皂洗工艺中的应用。

关键词: 羧乙基硫代丁二酸,分散剂,皂洗剂,摩擦色牢度,沾色

当今纺织品染色行业中,活性染料已成为纤维素纤维染色使用量最多的品种,并已延伸到化纤、羊毛等纤维染色领域。但发展迅速的活性染料也存在着缺陷,如染料分子在染色、固色的同时会发生水解,导致染料浪费,且水解的染料又会沾附到纤维表面形成浮色,降低面料染色后的各种色牢度。因此,活性染料染色后往往需经过大量的水洗、皂洗来去除浮色,提高织物色牢度,以达到客户对织物色牢度的要求^[1]。

目前,皂洗工艺通常采用中性皂洗剂。皂洗时,工作液pH值倾向于碱性,活性染料在碱性和高温皂洗条件下更易水解断键。皂洗前需进行多次热水洗、冷水洗,以及加醋酸中和,降低皂洗工作液的pH值,以提高织物的各种色牢度^[2]。据纺织工业印染协会的数

据统计,整个面料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]。

1 免中和酸性皂洗剂的优势与市场现状

“十二五”纺织印染面临着危机和产业转型,印染企业不得不把工作重心放在缩短流程,节约电、气及人工费用,选择可降低成本的染化助剂上,以扩大企业的生存空间。免中和酸性皂洗剂的开发与应用便是减少印染加工成本的皂洗工艺变革的产物。其可减少织物的水洗成本和时间,可省去一道酸洗和多道水洗工序,减轻污水处理的压力,最终实现降低成本的目的^[4]。

目前市场上也存在很多种类的酸性皂洗剂,但普遍存在以下问

题:

- 中和能力差。目前,绝大多数酸性皂洗剂为马来酸-丙烯酸共聚且未经碱中和的产品。皂洗剂的酸性主要由未参与反应的马来酸或丙烯酸决定,因此,中和能力有限,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,最终使得皂洗不一致,出现色差。

- 耐电解质性能差。酸性皂洗工艺由于减少了水洗的道数,导致皂洗工作液中各种电解质浓度(如纯碱、元明粉等)较高。一般实验室小样酸性皂洗没问题,但一进入实际生产环节问题却很多^[5]。

2 羧乙基硫代丁二酸的合成

羧乙基硫代丁二酸中每个分子含有三个羧基和一个磺酸基,具有极强的酸性,其酸性相当于等量的质量分数为50%的冰醋酸。羧乙基硫代丁二酸亦具有较强的分散性和防止二次沉积的能力,在高温条件下耐盐性能良好,因此很

适合作为酸性皂洗剂使用。下文主要探讨了羧乙基硫代丁二酸的合成,以及在酸性皂洗工艺中的应用。

2.1 羧乙基硫代丁二酸的合成

羧乙基硫代丁二酸的生产工艺有两种:

— 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、条件苛刻、成本较高;

— α -巯基丙酸、丙烯酸甲酯和马来酸在阳离子类型催化剂的存在条件下以冰水作为溶剂反应制得,该工艺生产简单、成本低廉,且产品易分离,易于工业化生产^[4]。

本文通过阳离子类型催化剂催化合成羧乙基硫代丁二酸,并讨论了其在酸性皂洗工艺中的应用。

2.1.1 羧乙基硫代丁二酸的合成反应机理

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类型催化剂作用下发生顺势的亲核加成反应,机理如图1所示^[4]。

2.1.2 羧乙基硫代丁二酸的合成方法与步骤

2.1.2.1 试验用仪器

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

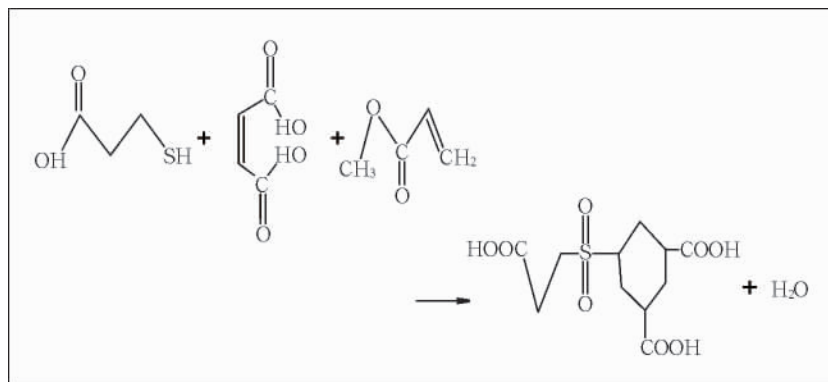


图1 羧乙基硫代丁二酸合成反应机理

干燥箱(上海天益科技有限公司)。

2.1.2.2 药品

反应物: α -巯基丙酸($C_3H_6SO_2$)、丙烯酸甲酯($C_4H_6O_2$)、马来酸($C_4H_4O_4$)、马来酸酐($C_4H_2O_3$),四种均为CP级,采购于上海国药集团;

催化剂:WEA(聚酰胺类结构),实验室自制;盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH),均为工业级,由上海华凯化工贸易有限公司提供;

溶剂:丙酮(C_3H_6O)、丁酮($C_4H_8O_3$),均为工业级,由上海华凯化工贸易有限公司提供。

2.1.2.3 反应条件

将一定量的反应物、催化剂和溶剂加入三口烧瓶中,控制反应温度,后冰水降温至 $0\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$,通入硫化氢气体 3 mol ,压力表读数 $1.96\times 10^5\text{ Pa}$;慢慢升温至 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$,压力表读数 $4.90\times 10^5\text{ Pa}$,反应 7 h 后排气(用氢氧化钠吸收排出的硫化氢气体),压强降至标准大

气压($1.013\times 10^5\text{ Pa}$),搅拌回流一定时间,分离出催化剂,最后产物制得率为 70% ^[4]。

2.2 试验结果与分析

在反应物 α -巯基丙酸、丙烯酸甲酯和马来酸摩尔比 $3:1:1$ 、相同恒定回流温度和相同反应时间条件下,考察催化剂和溶剂种类对羧乙基硫代丁二酸合成反应的影响。其中,催化剂主要有WEA、NaOH和HCl,用量均为反应物总质量的 3% ;溶剂主要有水、丙酮、丁酮,溶剂用量均为反应物总质量的 2.5 倍。通过试验选择合适的萃取剂,得到产物的提纯方法。

2.2.1 催化剂的选择

反应物 α -巯基丙酸、丙烯酸甲酯和马来酸摩尔比 $3:1:1$,回流温度恒定为 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$,水为溶剂且用量相同,反应时间均为 7 h ,观察催化剂种类对羧乙基硫代丁二酸合成反应的影响,结果如表1所示。

从表1可以看出:WEA作为

表1 催化剂种类对合成反应的影响

催化剂	制得率/%	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/ $^{\circ}\text{C}$	制得率/%	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	淡黄色液体	透明	1.3

催化剂,产物制得率和纯度均较高;NaOH 作为催化剂,其先与反应物中的羧基反应,生成钠盐,故产物中钠盐含量较多,并会降低成品的酸性;HCl 作为催化剂时,成品制得率不及 WEA。

2.2.2 溶剂的选择

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,回流温度恒定为 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间均为 7 h,观察溶剂种类对羧乙基硫代丁二酸合成反应的影响,结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出:用水作溶剂,产物制得率较高,价格低廉,且更环保、更安全;用丙酮作溶剂,成本较高,且在蒸发掉大部分丙酮后会形成黄色黏稠状液体,难于分离,提纯困难;用丁酮作溶剂,所得产物因含有少量杂质而显淡黄色,且反应温度较难控制。因此,水较适合作为合成羧乙基硫代丁二酸的溶剂。

2.3 羧乙基硫代丁二酸的最佳合成工艺

羧乙基硫代丁二酸的合成工艺最终确定为: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 用量为全部反应物总质量的 3%,水为溶剂,水用量为全部反应物总质量的 2.5 倍,将其全部加入三口烧瓶中,控制反应温度,冰水降温至 $0\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$,通入硫化氢气体 3 mol,压力表读数为 $1.96\times 10^5\text{ Pa}$;缓慢升温至 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$,压力表读数保持在 $4.90\times 10^5\text{ Pa}$,反应 7 h 后排气(用氢氧化钠吸收硫化氢气体),压力降至常压,搅拌回流一定时间,分离出阳离子类型催化剂 WEA,并

表 3 非连续皂洗工艺,常规中性皂洗与酸性皂洗性能比较

皂 洗 工 艺	布面 pH 值	布面 K/S 值	干摩擦色牢度/ 级	湿摩擦色牢度/ 级	衬布沾色牢度/ 级
未皂洗	11.3	10.68	3	2	2
常规中性皂洗	5.8	9.11	4~5	3~4	4~5
羧乙基硫代丁二酸免中和酸性皂洗	6.6	9.28	4~5	3~4	4

得到最终产物,制得率在 70% 以上。

3 羧乙基硫代丁二酸在酸性皂洗工艺中的应用

3.1 非连续皂洗工艺

柯桥某厂,GM-38 型常温常压溢流染色机染色,每缸布质量 350 kg,染色液 3 600 L。

织物:全棉斜纹织物,面密度为 290 g/m^2 ;标准棉贴衬织布(GB7565,上海纺织工业技术监督所)。

3.1.1 染色与皂洗工艺流程

3.1.1.1 染色工艺

活性染料 3%(相对织物质
量百分比);
元明粉 60 g/L;
纯碱 16 g/L;
浴比 1:8;
染色温度 $65\text{ }^{\circ}\text{C}\times 60\text{ min}$ 。

3.1.1.2 常规中性皂洗工艺

活性染料染、固色→两次水洗→醋酸中和→水洗→皂洗(常规皂洗剂, $90\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{ min}$)→水洗。

3.1.1.3 酸性皂洗剂皂洗工艺

活性染料染、固色→两次水洗→酸性皂洗(酸性皂洗剂, $90\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{ min}$)→水洗。

3.1.2 皂洗性能测试

皂洗牢度:GB/T 39213—1997
纺织品色牢度试验耐洗色牢度标

准,5 g/L 标准皂片工作液,2 g/L 纯碱,浴比 1:50, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下处理 30 min。利用标准灰卡评价皂洗后的沾色级别。

摩擦牢度:AATCC 8—2001 (耐摩擦色牢度)标准。

布面 pH 值:按照 GB/T 753—1987 标准进行测定。

皂洗褪色测定:用表观颜色深度 K/S 值表征。将被测织物叠成 8 层,用测色配色仪测定 K/S 值。

3.1.3 皂洗性能测试结果

皂洗性能测试结果归纳于表 3。

通过表 3 的测试结果可知,使用羧乙基硫代丁二酸作为免中和酸性皂洗剂,省却酸中和以及中和后水洗过程,节约时间约 30 min,减少了两缸的水洗用量和废水的排放,且皂洗后织物各项测试值均与常规皂洗工艺接近。

3.2 连续式皂洗

山东济宁某厂,选用 3/1 斜纹棉织物。

染料:SNE 型活性染料(活性红 SNE 32 g/L,活性橙 SNE 12 g/L,活性蓝 DS-DN 3 g/L)。

皂洗剂(常规中性皂洗剂和酸性皂洗剂羧乙基硫代丁二酸)用量 5 g/L,皂洗温度 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$,过皂洗槽时间约为 1 min。

3.2.1 连续皂洗工艺

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 94~97℃ 高温皂洗,第 9 格 70~75℃ 温水洗,第 10 格 50~55℃ 温水洗。分别用常规中性皂洗剂和酸性皂洗剂羧乙基硫代丁二酸处理 1 000 m 棉布,比较皂洗效果。

皂液:底料皂洗剂 10 kg(标准底水为 1 000 L),高位槽补充液的浓度为 22 kg/(500 L)。

3.2.2 性能测试

皂洗牢度:按照 GB/T 39213—1997 标准,用标准灰色卡评价皂洗后的沾色级别。

摩擦牢度: AATCC 8—2001 (耐摩擦色牢度)。

皂洗褪色测定:用表观颜色深度 K/S 值表征。将被测织物叠成 8 层,利用测色配色仪测定 K/S 值。

3.2.3 皂洗性能试验结果

皂洗性能试验结果比较见表 4。

通过表 4 试验结果可知:酸性皂洗剂羧乙基硫代丁二酸皂洗的织物各项色牢度均优于常规中性皂洗剂,特别是衬布沾色牢度提高了 1 级。这是因为在常规中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部分不牢固,醚键容易断裂,导致色

表 4 连续皂洗工艺,常规中性皂洗与酸性皂洗性能比较

皂 洗 工 艺	干摩擦色牢度/	湿摩擦色牢度/	原布变色	衬布沾色牢度/
	级	级	K/S 值	级
常规中性皂洗	4~5	3~4	20.7	3
羧乙基硫代丁二酸免中和酸性皂洗	4~5	4	22.3	4

牢度下降,沾色严重;而使用酸性皂洗剂羧乙基硫代丁二酸在酸性条件下皂洗,可有效减少染料的水解,提高各项牢度。

有效防止了染料在碱性皂洗条件下发生水解,提高了皂洗后织物的各项色牢度。

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,2006(1):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 [J]. 第 16 届石油精细化学品与应用年会论文集,2009:316-319.
- [7] BONTINCK D, CETSA M, LOUTZ J M, et al. A new process of CETSA's synthesis: US, 1256549 [P]. 1996-08-18.
- [8] CHEN D S, HSIEN M. Purification for CETSA: US, 5630503 [P]. 1994-12-09.

4 结 论

α -巯基丙酸、丙烯酸甲酯和马来酸摩尔比 3:1:1,自制 WEA 为催化剂,水为溶剂,在一定条件下可合成羧乙基硫代丁二酸,制得率在 70%。所得羧乙基硫代丁二酸产品具有优秀的分散、洗涤和抗再沾污性能,是一种性能优异的免中和酸性皂洗剂。

在非连续皂洗工艺中,采用羧乙基硫代丁二酸作为皂洗剂,将酸洗和皂洗两道工序合并,减少了一道弱酸洗,节约了用水,提高了生产效率。

在连续式皂洗工艺中,羧乙基硫代丁二酸代替了传统的中性皂洗剂,降低了皂洗工作液的 pH 值,

CETSA's synthesis and application in soaping process

Li Haiyang¹, Liu Manhui²,

1. College of Chemistry, East China University of S&T, Shanghai/China
2. Shanghai Xihe Fine Chemicals Co., Ltd., Shanghai/China

Abstract: Carboxyethylthiosuccinic acid was the novel acidic dispersing agent in recent years. Carboxyethylthiosuccinic acid's molecule contained three carboxyl groups and one sulfonic acid group, so CETSA was a kind of strong acid, which acid was equivalent to the equivalent of 50% acetic acid. Carboxyethylthiosuccinic acid also had strong dispersion ability and prevent-deposition ability, therefore CETSA had wide application under acidic conditions. The Carboxyethylthiosuccinic acid's synthesis and it's application as escaping neutralization of acidic soaping process in the textile printing and dyeing industry were mainly discussed.

Keywords: CETSA, dispersant, soaping agent, fastness to rubbing, stain