

# 乙二胺二邻羟苯基乙酸钠的合成及其在皂洗中的应用

于兴凯<sup>1</sup> 卫杰刚<sup>2</sup> 左建民<sup>3</sup>

(1. 东华大学化学化工与生物工程学院, 上海 201610; 2. 上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201508; 3. 宁波雅戈尔日中纺织印染有限公司, 宁波 315000)

**摘要:** 本文介绍了 EDDHA 的合成方法, 通过红外和元素分析表征了实验室合成物的分子结构。将其用于活性染料皂洗工艺中, 结果显示, 自制的 EDDHA-Na 和进口的同类产品具有相当的牢度性能和防沾色效果。

**关键词:** 乙二胺二邻羟苯基乙酸钠; 皂洗剂; 防沾色; 活性染料

中图分类号: TQ612 文献标识码: A 文章编号: 1672-1179(2012)03-28-03

乙二胺二邻羟苯基乙酸钠 (EDDHA-Na) 是一种性能优异的分散剂, 可以广泛地用于颜料分散、洗涤剂增效、化妆品螯合等领域, 是一种高效、无毒、无污染、易降解的环境友好型分散剂。乙二胺二邻羟苯基乙酸钠具有酰胺基团, 可以吸附、结合水解染料, 因此其也特别适用于印染领域, 用作活性染料防沾色皂洗剂使用<sup>[1]</sup>。

乙二胺二邻羟苯基乙酸钠的生产工艺有两种, 分别是以日本三井化学为代表的 2-氯乙磺酸钠扩链法和以墨西哥喜赫石油为代表的乙二胺磺酸钠扩链法。前者可以得到高纯度的产品, 但是工艺复杂, 成本较高, 产品可用于高分子合成、医药等领域。后者只能得到低含量 (55% 左右) 工业级产品, 价格便宜, 多用于工业用途。本研究参考喜赫化学的生产工艺, 在实验室合成 EDDHA-Na。

## 1 实验部分

### 1.1 合成实验

#### 1.1.1 药品和仪器

药品: 乙二胺 (EDA, 分析纯, 天津市博迪化工有限公司); 5-氯代水杨酸 (分析纯, 上海国药集团); 2-氯乙磺酸钠 (分析纯, 上海天聘化学试剂有限公司); 氢氧化钠 (工业级, 上海氯碱化工); 乙酸 (分析纯, 上海巴斯夫化工有限公司); 癸酰氯 (工业级, 浙江湖州沙龙化工有限公司); 乙二胺二邻羟苯基乙酸钠 (标样: 工业级, 上海喜赫精细化工有限公司); 其他试剂均为分析纯。

仪器: 磁力搅拌器 (大连佐竹搅拌设备有限公

司 S260 型立式); 减压蒸馏器 (德国 UIC 公司 LZN-C 型); 傅立叶红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司 AVATAR360 FT-IR 型); 热导元素分析仪 (德国 Elementar 公司 Vario EL II 型); 精密天平 (上海精密仪器仪表有限公司 FA2004N 型)。

#### 1.1.2 乙二胺二邻羟苯基乙酸钠的合成

将 15 mL (0.2 mol) 乙二胺、80 mL 水加到四口烧瓶中, 冰浴冷却至 0 °C。将 68.8 g (0.4 mol) 5-氯代水杨酸与 56.4 g (0.2 mol) 2-氯乙磺酸钠溶于 40 mL 蒸馏水中, 用 30% 液体氢氧化钠中和。将乙酸溶液缓慢滴入到乙二胺溶液中, 同时滴加 30% 氢氧化钠溶液保持反应液 pH = 12, 约 2 小时滴完。将反应液于室温静置 24 小时后, 调节 pH = 7, 室温下强烈搅拌, 缓慢滴加癸酰氯和催化剂 A<sup>[2,3]</sup>。反应在 140 °C 保持 16 小时, 充分反应后, 将反应产物减压蒸馏。除去其中多余未反应的 EDA, 静置 24 小时后分层, 取上层红褐色粘稠物, 制得率约为 57%。

#### 1.1.3 乙二胺二邻羟苯基乙酸钠的测试与表征

(1) 红外光谱分析: 用 KBr 盐均匀涂膜, 干燥后, 用美国 Nicolet AVATAR360 FT-IR 型傅立叶红外光谱仪分析产物的结构特征。

(2) 元素分析: 采用德国 Elementar Vario EL II 型热导元素分析仪, 分析产物中 N、C 和 H 三种元素的含量, 样品分解温度为 850 ~ 1050 °C, 升温速率设定为 5 °C/分钟, 保护气体为氦气。

### 1.2 应用实验

#### 1.2.1 材料

织物: 大红、艳橙、深蓝和浓黑色纯棉染色针织汗布 (未经皂洗后处理); 染料: 分别为活性红 KE-7B 4% (o. m. f., 下同)、活性橙 KE-G 4%、

作者简介: 于兴凯 (1984-), 男, 浙江湖州人, 东华大学染整专业在读博士生, 研究方向为精细化学品的合成及其在纺织印染中的应用。

活性深蓝 K-R 3%, 和活性黑 K-BR 6%; 漂白后的纯棉针织布; 纯棉标准贴衬织物(棉)。

药品: 乙二胺二邻羟苯基乙酸钠 EDDHA-Na (自制); 乙二胺二邻羟苯基乙酸钠 EDDHA-Na (标准样品, 喜赫化学)。

仪器: PL2006-03 型电子天平(梅特勒-托利多公司); 221-5 型电加热鼓风恒温干燥箱(北京实验仪器总厂); KLOP-3 型标准光源对色用灯箱(上海立言科学器材有限公司); BBV-17-200 型常温水浴振荡小样机(河北石家庄加热设备机械厂); YMS-12-140 型高温小样染色机(台湾瑞比试验器械); MO-L 型分光光度计(梅特勒-托利多公司); XV-501S 型测色配色仪(瑞士瑞彩公司)。

### 1.2.2 皂洗工艺

皂洗(乙二胺二邻羟苯基乙酸钠用量 1g/L, 95°C, 20 分钟, 浴比 1:15) → 冷水洗 → 烘干

### 1.2.3 防沾色工艺

漂白纯棉针织布沾色(乙二胺二邻羟苯基乙酸钠用量 1g/L, 水解活性大红 KE-7B 1%, 95°C, 20 分钟, 浴比 1:15) → 冷水洗 → 烘干

### 1.2.4 牢度性能测试

(1) 耐摩擦色牢度 按 GB/T 3920-2008 《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》进行, 并按 GB/T 251-2008 《纺织品 色牢度试验 评定沾色用灰色样卡》进行评定。

(2) 耐皂洗色牢度 按 GB/T 3921-2008 《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》进行。按规定工艺条件处理后、干燥、平衡 24 小时, 于 Datacolor 电脑测色配色仪上测试标准贴衬白布的 K/S 值, 并评定沾色级别。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外分析

取辐射频率为 6.5 时所得测试样品的红外光谱分析, 在  $3428\text{ cm}^{-1}$  波峰处出现了伯胺与酰胺结构影像, 待测样品由缔合态产生的吸收峰与标准样品的吸收峰完全叠加; 在  $2919\text{ cm}^{-1}$  和  $2832\text{ cm}^{-1}$  为两个对称苯环和酰胺基团的伸缩振动吸收峰。实验室合成的 EDDHA-Na 的波峰图与国外标准样品的波峰特点完全一致<sup>[4]</sup>。

### 2.2 产物元素分析

将元素分析所得产物中 N、C 和 H 的元素含量

换算为三种元素的物质的量比。产物的 N、C 和 H 元素的理论物质量比的一致性也是表征待测物与标样的相符性的数据, 并且随辐射频率的增大, 实测产物中 nN:nC:nH 越来越接近目标产物<sup>[5]</sup>。

产物中 H 元素实测值与理论值存在偏差, 主要与分析测试环境有关, 尤其是反应产物极易吸湿, 影响测试结果。但从实测的 N、C 物质的量比, 可得出测试样品与标样结构完全一致。表 1 为合成待测产物与标准样品的 nN:nC:nH 实测值。

表 1 合成待测产物与标准品的 nN:nC:nH 实测值

辐射频率	待测名称	nN:nC:nH
1.5	合成待测物	2:4.68:16.21
	国外标准样品	2:4.63:16.28
2.5	合成待测物	2:4.09:16.29
	国外标准样品	2:4.00:16.21
3.5	合成待测物	2:3.77:17.01
	国外标准样品	2:3.56:17.09
4.5	合成待测物	2:3.29:17.38
	国外标准样品	2:3.17:17.20
5.5	合成待测物	2:3.08:17.91
	国外标准样品	2:3.04:17.90
6.5	合成待测物	2:2.57:18.27
	国外标准样品	2:2.57:18.27

通过红外光谱分析与元素分析, 实验室合成的 EDDHA-Na 与国外公司的产品完全具有相同结构, 为一种物质。

### 2.3 乙二胺二邻羟苯基乙酸钠在皂洗中的应用

活性染料色谱齐全, 拼色容易, 色泽鲜艳, 染色工艺成熟, 因此被广泛用于纯棉、粘胶纤维等面料的印染加工。但活性染料的活性基团除能与纤维素分子中的羟基发生化学键结合外, 还能发生水解反应, 生成水解染料, 水解染料吸附在纤维上会严重影响织物的色牢度<sup>[6-7]</sup>。

皂洗主要是通过皂洗剂-染料-纤维三者之间的物理或化学作用, 洗脱沾在纤维上的水解染料、未与纤维有任何键合的染料以及其他杂质, 最后洗下来的浮色被皂洗剂捕捉, 并利用皂洗剂的分散、悬浮、络合作用使之不再返沾到织物和纤维上, 从而达到提高皂洗牢度同时具有防止沾色、串色的目的<sup>[8]</sup>。

乙二胺二邻羟苯基乙酸钠(EDDHA-Na)本身是一种分散剂, 并含有酰胺键, 可以牢牢结合水解染料, 从结构上分析, 适合作为皂洗剂使用<sup>[9]</sup>。

按“1.2.2 皂洗工艺”和“1.2.3 防沾色工艺”进行试验, 并测试样品的摩擦牢度(见表 2), 和防沾色性能(见表 3)。

表 2 摩擦牢度测试结果

布样	干摩擦牢度 (级)			湿摩擦牢度 (级)		
	空白	1#	2#	空白	1#	2#
大红纯棉针织布	3	5	5	2	3	3
艳橙纯棉针织布	4	5	5	3	4	4
深蓝纯棉针织布	4	5	5	3	4-5	4-5
黑色纯棉针织布	4	5	5	3	4-5	4-5

注: 空白 - 未加皂洗剂; 1 - 皂洗剂为自制乙二胺二邻羟苯基乙酸钠; 2 - 皂洗剂为国外公司生产乙二胺二邻羟苯基乙酸钠。以下同。

表 3 沾色测试结果

布样	K/S			衬布白度 (%)		
	空白	1#	2#	空白	1#	2#
大红纯棉针织布	0.2667	0.1035	0.1031	37.12	69.01	67.58
艳橙纯棉针织布	0.1982	0.0822	0.0831	29.10	67.55	67.93
深蓝纯棉针织布	0.1329	0.0543	0.0520	38.16	72.19	73.27
黑色纯棉针织布	0.2880	0.1101	0.1116	22.66	70.21	70.09

表 2 和表 3 数据显示, 在皂洗工艺中采用实验室自制的乙二胺二邻羟苯基乙酸钠, 其皂洗牢度和防沾色性能完全达到国外同类产品的水平。

#### 2.4 生产实践

为了进一步验证实验室自制乙二胺二邻羟苯基乙酸钠的皂洗效果, 于 2011 年 7 月在浙江雅戈尔印染有限公司染色分厂进行了大试, 在 J 型溢流染色机中共试验 11 缸, 取得非常理想的效果。皂洗工艺如下:

活性染料染色后→边进水边排水 3 分钟→排脚水→进清水→皂洗 (乙二胺二邻羟苯基乙酸钠, 1g/L, 90℃, 10~15 分钟) →剪样→水洗→出缸→烘干→测试。

该厂一直使用马来酸-丙烯酸共聚物作为皂洗剂, 换用实验室自制的乙二胺二邻羟苯基乙酸钠, 连续生产 7 天, 共 11 缸, 经该厂质检部门测试, 所

有指标均完全合格。同时, 在价格方面, 折算成 50% 含量计算, 与马丙共聚物相比, 乙二胺二邻羟苯基乙酸钠价格便宜近 2 元/kg, 在印染加工企业面临各种生产成本不断上升的压力下, 乙二胺二邻羟苯基乙酸钠作为皂洗剂更有优势。

#### 4 结论

实验室合成的乙二胺二邻羟苯基乙酸钠的分子结构与国外厂家生产的产品完全一致。将自制的乙二胺二邻羟苯基乙酸钠应用于活性染料的皂洗工艺, 皂洗牢度和防沾色效果接近于目前常用的马来酸-丙烯酸共聚物, 并在价格上显示出巨大优势。

#### 参考文献

- [1] 马克·欧文斯. 乙二胺二邻羟苯基乙酸钠的制造、性能和分析 [M]. 北京: 轻工业出版社, 2009: 7-9.
- [2] Ciba-Geigy Corporation. Process for washing off prints or dyeings on cellulosic textile materials [P]. US5490866 (A). 1996-02-13.
- [3] Burlington Chemical Co., Inc.. Stain blocking agent [P]. US5820638 (A). 1998-10-13.
- [4] 徐慧兰. 常用元素分析方法在表面活性剂成分剖析中的应用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999-33.
- [5] 小谷卓. 活性染料的短时间清洗 [EB/OL]. [http://www.kotani-chemical.co.jp/cn/01\\_seiren0301spring.html](http://www.kotani-chemical.co.jp/cn/01_seiren0301spring.html)
- [6] K 李伟忠等. 乙二胺二邻羟苯基乙酸钠在氧漂稳定剂中的应用研究 [C]. 第二届中华纸业浆纸技术论坛, 论文集—2010, 22-25.
- [7] (意) Ken Shabul 著, 徐元巨等译. 印染助剂新品种的开发现状 [M]. 北京: 纺织工业出版社, 2008, 220-227.
- [8] 陈颖译. 活性染料的水解及洗除 [J]. 印染, 2006, 32 (5): 50-51.
- [9] Ciba-Geigy Corporation. Detergent composition for washing off dyeing obtained with fibre-reactive dyes and washing process comprising the use thereof [P]. US4545919 (A). 1985-10-08.

### Synthesis of EDDHA-Na and Its Application in Reactive Dyes Soaping Process

YU Xing-kai<sup>1</sup> WEI Jie-gang<sup>2</sup> ZUO Jian-min<sup>3</sup>

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering & Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Shanghai Xihe Fine Chemicals Co., Ltd., Shanghai 201508; 3. Youngor Sunrise Textile Dyeing & Finishing Co., Ltd., Ningbo 315000, Zhejiang China)

**Abstract:** The synthesis method of EDDHA was introduced. The molecular structure of EDDHA-Na was characterized by IR and elemental analysis. The results of application in reactive dyes soaping process showed that fastnesses and anti-staining effects of self-made EDDHA-Na could match that of imported products.

**Keywords:** ethylenediamine-N,N'-bis(2-hydroxyphenylacetic acid); soaping agent; staining; reactive dye

(收稿日期: 2012 年 3 月)