



可碱洗羧酸酯型分散染料的可循环性

金亮¹, 朱涛², 汪仁良³, 钱涛⁴, 陈维国¹, 江华¹, 崔志华¹

(1. 浙江理工大学, a. 生态染整技术教育部工程研究中心; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;
2. 浙江理工大学上虞工业技术研究院有限公司, 浙江上虞 312300; 3. 浙江龙盛集团股份有限公司, 浙江上虞 312368; 4. 杭州吉华高分子材料有限公司, 杭州 311228)

摘要: 利用羧酸酯型分散染料经碱溶液可水解为水溶性羧酸钠染料特性, 采用盐析方法, 使羧酸钠染料形成其他羧酸盐沉淀并加以过滤回收, 探讨了沉淀剂氯化钙、氯化钡、氯化镁对羧酸钠染料回收率的影响, 并与酸析方法进行比较; 通过研究沉淀剂浓度与回收率之间的关系, 优化适用于水溶性羧酸钠染料的最佳回收工艺。结果表明: 羧酸酯型分散染料经 1 g/L 碱溶液可水解为羧酸钠染料; 水解后形成的水溶性羧酸钠染料可通过加入氯化钡的方式实现高效回收, 并且在较低的盐浓度下回收率可超过 90%, 有利于降低染色废水色度; 回收获得的不溶性羧酸盐染料经酯化反应能够重新生成羧酸酯型分散染料, 证明了羧酸酯型分散染料的可循环性, 有利于染料行业的可持续发展。

关键词: 羧酸酯; 分散染料; 碱性水解; 酯化; 可循环

中图分类号: TS193.6

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2021)03-0178-07

The recyclability of alkali-clearable carboxylate-type disperse dyes

JIN Liang¹, ZHU Tao², WANG Renliang³, QIAN Tao⁴, CHEN Weiguo¹, JIANG Hua¹, CUI Zhihua¹

(1a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education;
1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Shangyu Industrial Technology Research Institute Co., Ltd., Zhejiang Sci-Tech University, Shangyu 312300, China;
3. Zhejiang Longsheng Group Co., Ltd., Shangyu 312368, China; 4. Hangzhou Jihua Polymer Material Co., Ltd., Hangzhou 311228, China)

Abstract: Utilizing the characteristic that carboxylate-type disperse dyes can be hydrolyzed into water-soluble sodium carboxylate dyes by alkali solution, and the sodium carboxylate dyes form other carboxylate precipitates and are filtered and recovered by the salt-out method. The influence of the precipitants calcium chloride, barium chloride, and magnesium chloride on the recovery rate of sodium carboxylate dyes was discussed and compared with the acid-out method. By studying the relationship between the concentration of precipitant and recovery rate, the optimal recovery process for water-soluble carboxylate dyes was optimized. The results showed that the carboxylate-type disperse dyes can be hydrolyzed into sodium carboxylate dyes in 1 g/L alkaline solution, and the water-soluble sodium carboxylate dye formed after

收稿日期: 2020-10-21 网络出版日期: 2021-01-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(21808210); 浙江省重点研发计划项目(2021C01058); 浙江省自然科学基金项目(LY21B060010)

作者简介: 金亮(1994-), 男, 安徽安庆人, 硕士研究生, 主要从事纺织品染整方面的研究。

通信作者: 崔志华, E-mail: zhhcui@zstu.edu.cn

hydrolysis can be efficiently recovered and recycled by adding barium chloride, and the recovery rate can exceed 90% at a lower salinity, which was beneficial to reduce the chromaticity of dyeing wastewater. In addition, the recovered insoluble carboxylate dyes can be regenerated into carboxylate-type disperse dyes through the esterification reaction, proving the recyclability of carboxylate-type disperse dyes, which was conducive to the sustainable development of the dye industry.

Key words: carboxylate; disperse dyes; alkaline hydrolysis; esterification; recycle

0 引言

近年来,我国分散染料的出口产量迅速增长^[1]。分散染料按发色体类型分类,主要分为偶氮型、蒽醌型和杂环型,其中偶氮型分散染料具有发色力高、成本低、合成简单等优点,是分散染料中产量最大的一类。分散染料的分子结构中不含水溶性基团,仅含有少量的极性基团,需要借助分散剂的作用悬浮在水体系中,使聚酯等疏水性纤维着色;染料分子主要依靠范德华力和氢键力与纤维相结合,染色结束后纤维表面会吸附一部分染料聚集体形成浮色,从而影响了织物的鲜艳度和色牢度^[2-3]。通常,需要采用还原清洗的方法去除纤维表面的浮色,但该方法需要使用较高浓度的还原剂保险粉,因而会造成分散染料的偶氮键断裂,还原生成有毒的芳香胺化合物,由此造成环境污染^[4-5]。当前研究发现:羧酸酯型分散染料可通过碱洗的方法来去除浮色而无需使用保险粉,其作用机理是不溶性羧酸酯型分散染料与氢氧化钠反应水解为水溶性的羧酸钠染料,利用碱液对羧酸钠染料具有良好溶解度的性质来达到去除浮色的目的^[6-9]。然而,碱洗后的水解染料存在于溶液中,使染色废液具有深浓的颜色,不利于生化和氧化后处理,因此需要有效去除废液中的水解染料^[10-11]。

本课题组曾采用酸析的方式,将水溶性羧酸钠染料转化为不溶性羧酸染料,实现从染后液中分离的目的^[12-13]。该方法虽然能够有效降低染色废液的颜色,但需要将强碱性溶液中和至强酸性,才能获得较高的羧酸钠染料回收率。该酸析过程不仅消耗大量的酸液,提高了生产成本,还会形成大量强酸性废液,增加污水的处理难度。

为了解决上述问题,本文利用羧酸根离子易与碱土金属离子结合生成沉淀从而降低其解离性能的特点^[14-15],对羧酸钠染料的回收方法以及可循环性能进行了研究。首先,利用重氮化偶合反应,合成一只具有较高摩尔消光系数且含有吡啶酮结构的羧酸酯型分散染料D1,将该染料水解后得到羧酸钠染料溶液;接着向羧酸钠染料溶液中加入可溶性的金属

盐(氯化钡、氯化钙、氯化镁)溶液或大量酸溶液,生成不溶性羧酸盐染料或羧酸染料沉淀;对比盐析法和酸析法的回收率,并将回收的不溶性羧酸盐染料通过酯化反应合成染料D1';对染料D1、D1'通过液质联用、红外光谱、核磁共振氢谱等分析手段来确认目标染料分子结构,验证羧酸酯型分散染料的可循环性。本文研究羧酸酯型分散染料经过水解后易于酯化的特点,得到其水解染料具有可循环性的结论,以期有利于染料行业的可持续发展。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

实验材料:对氨基苯甲酸乙酯(工业级)、1,4-二甲基-3-氟基-6-羟基-2-吡啶酮(工业级)、氢氧化钠(分析纯)、亚硝酸钠(分析纯)、浓盐酸(37%)(分析纯)、氯化钡(分析纯)、氯化钙(分析纯)、氯化镁(分析纯)、碳酸钠(分析纯)、氯化钠(分析纯)、N,N-二甲基甲酰胺(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、浓硫酸(分析纯),均购自阿拉丁生化科技股份有限公司(中国上海)。

实验仪器:FTNMR Digital 核磁共振波谱仪(瑞士BRUKER公司)、HP1100 高效液相色谱/质谱联机系统(美国安捷伦科技有限公司)、Nicolet Avator170 傅里叶红外光谱仪(美国尼高力公司)、DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(杭州惠创仪器设备有限公司);FA224 型电子分析天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 羧酸酯染料D1的合成

将0.84 g(5.00 mmol)对氨基苯甲酸乙酯溶于1.45 g 稀盐酸中,混合搅拌均匀后用冰水浴降温至0~5℃,随后在混合物中快速加入0.37 g 亚硝酸钠,在0~5℃下反应1.5 h,反应结束后用尿素去除过量的亚硝酸,并用淀粉KI试纸检测反应终点。偶合反应是将4.10 g(5.00 mmol)1,4-二甲基-3-氟基-6-羟基-2-吡啶酮加少量冰水打浆,向偶合组分中投入上述重氮盐溶液,并调节溶液pH值为4.5~

5.5 弱酸性环境,在温度 $0\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 3.0 h。用渗圈法检测偶合反应终点,过滤、干燥后得分散黄染

料 D1。粗产率:1.61 g (94.71%), LC-MS: M340。染料 D1 的合成路线如图 1 所示。

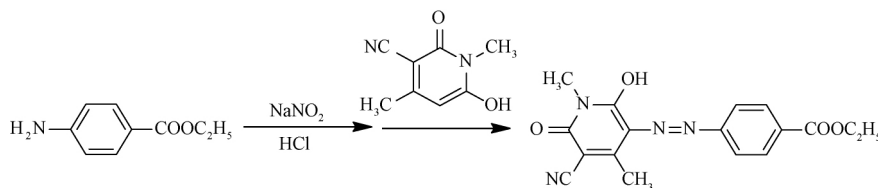


图 1 羧酸酯染料 D1 的合成路线

1.2.2 羧酸酯染料的碱洗工艺

称取 0.62 mmol 染料 D1 加入 1 g/L 的氢氧化钠水溶液中,在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴锅中加热水解

2.0 h,并不断搅拌直至染料水解完全,用冰水浴冷却至常温,得到深黄色的羧酸钠染料溶液 A1,水解机理如图 2 所示。

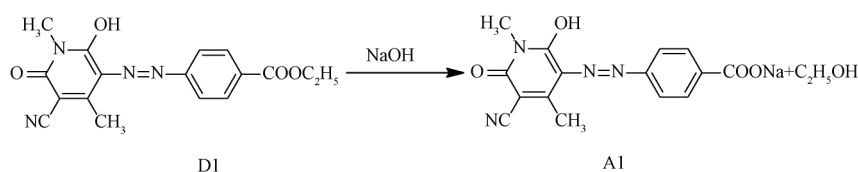


图 2 羧酸酯染料 D1 的水解反应

1.2.3 羧酸钠染料回收工艺

分别选择氯化钡、氯化钙、氯化镁作为沉淀剂,将每种沉淀剂加入 1.37 mmol/L 的羧酸钠染料水溶液 A1 中(回收路线如图 3 所示),金属盐的浓度依次为:1.37、2.74、4.11、5.48、6.85、8.22 mmol/L。选

取酸析作为对照试验,用吸量管吸取相同浓度的羧酸钠染料溶液,分别用稀盐酸滴定不同 pH,并用玻璃棒不断搅拌至溶液混合均匀,静置 24.0 h,析出来的不溶性羧酸盐黄色染料沉淀命名为 B1。

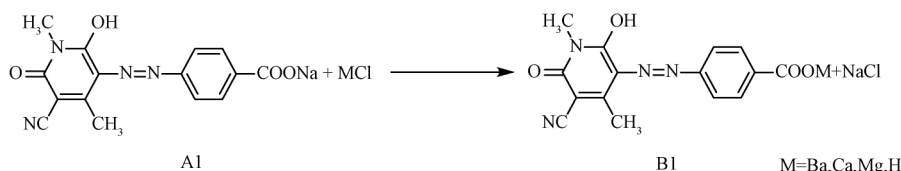


图 3 羧酸钠染料 A1 的回收路线

1.2.4 羧酸酯染料的酯化

1.2.4.1 合成路线

将盐析出来的染料沉淀 B1 过滤,洗涤,干燥后

与无水乙醇、浓硫酸进行催化共热反应,得到染料 D1' (图 4)。

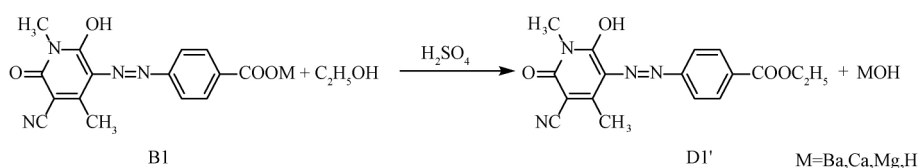


图 4 羧酸盐染料 B1 的酯化反应

1.2.4.2 实验步骤

分别称量 1.00 mmol 羧酸盐染料 B1、150 mL 无水乙醇于装有回流冷凝管的 250 mL 三口烧瓶内,温度由室温缓慢升至 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$,并在磁力搅拌下使溶液充分混合均匀。待混合液混合均匀过后,向溶液中缓慢滴加 6 mL 充当反应体系催化剂的 H_2SO_4 ,用 TLC 检测反应终点。实验结束之后可观察到溶液变成黄色,且有固体颗粒生成,用氢氧化钠中和反应液中的硫酸至溶液呈中性,中和溶液的过

程注意要缓慢滴加并用玻璃棒不断搅拌防止染料分解。随后将中性的反应液放在冰水浴中待其自然冷却结晶,5.0 h 后观察到溶液中有细小的染料颗粒析出,减压抽滤并用水洗涤滤饼至滤液呈无色,放入真空箱干燥得到粗产品^[16]。

1.3 测试与表征

1.3.1 羧酸钠染料回收率的测定

将 0.62 mmol 羧酸酯染料在一定温度下水解生成羧酸钠染料溶液,并用紫外可见吸收光谱测得

其溶液中的吸光度记为 A_0 。再向相同浓度的羧酸钠溶液中加入不同浓度(pH)的沉淀剂,测得上层清液的吸光度,记为 A_t 。则对应的羧酸钠染料回收率公式为: $Y/\% = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100$ 。

1.3.2 红外光谱测试

采用傅里叶变换光谱技术,使用 ATR 法在仪器型号为 Thermo Nicolet 5700 分光光度计测定样品的红外光谱图。

1.3.3 核磁共振氢谱测试

将产物以氘代氯仿为溶液,用 FTNMR Digital 核磁共振仪测定样品的 ^1H NMR 谱图。

1.3.4 质谱表征

质谱(MS)使用配备电喷雾(ESI)离子源的 Thermo LCQ Fleet 仪器测定,样品浓度为 1 mg/mL,主要测试样品的相对分子质量。

2 结果与讨论

2.1 羧酸钠染料 A1 的制备与表征

将羧酸酯染料 D1 在 1 g/L 的氢氧化钠溶液中水解,水解反应的终点可以通过薄层色谱(TLC)来定性监测,TLC 分析示意图如图 5,其中硅胶板为固定相,以甲苯与丙酮(1:1)为展开剂。由图 5 可知,羧酸酯染料 D1 的反应产物经甲苯与丙酮展开之后出现了极性很大的点 A1,且产物单一,表明羧酸酯染料在氢氧化钠溶液中发生了水解反应;进一步采用质谱确认在 m/z 311.1 处出现了很强的 $[\text{M}-\text{Na}]^-$ 离子峰,与 A1 的理论分子量相吻合。综合 TLC 与质谱两种表征手段,可以确认羧酸钠染料 A1 分子结构的正确性。

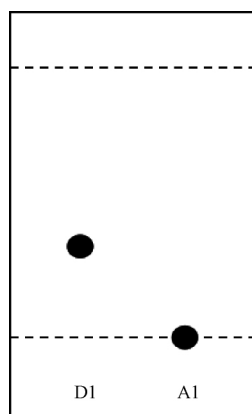


图5 水解反应 TLC 分析示意图

2.1.1 回收方法对羧酸钠染料回收率的影响

2.1.1.1 酸析对回收率的影响

向一定浓度的羧酸钠染料溶液中加入不同摩尔比的可溶性金属盐,搅拌均匀后溶液中有羧酸盐染料沉

淀生成,讨论了酸析和盐析对羧酸钠染料回收率的影响。图 6 为酸析条件下的回收率曲线,由图可知:随着水解溶液 pH 值逐渐降低,羧酸钠染料 A1 的回收率逐渐升高,在 pH 值为 2 时,羧酸钠染料 A1 回收率达到 90.00%;在碱性条件下,回收率较低。由此可知要使染料 A1 完全析出,酸析过程必须将碱性溶液中和至强酸性,所消耗酸的摩尔比接近 80:1,所加入沉淀剂酸的用量过大,增加了生产成本和污水的处理难度。

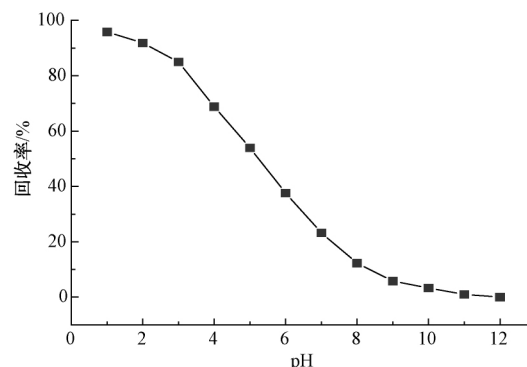


图6 不同 pH 值条件下 A1 的回收率变化曲线

2.1.1.2 盐析法对回收率的影响

图 7 为不同摩尔比沉淀剂与 A1 羧酸钠染料回收率的关系。从图 7 中可以看出,随着沉淀剂浓度的增加,羧酸钠染料的回收率也逐渐增加。在每种浓度的比例下,氯化钡的回收率最高,氯化钙次之,氯化镁最低。当氯化钡与 A1 摩尔比为 3:1,浓度为 4.11 mmol/L 时羧酸钠染料回收率即可超过 90.00%,而氯化钙和氯化镁在该摩尔比时,回收率为 70.03%和 33.25%。氯化钙和氯化镁的回收率较低推测是溶液中有部分氢氧化镁和氢氧化钙生成,导致镁离子和钙离子浓度降低,造成羧酸盐结合生成的沉淀减少。对比酸析过程羧酸钠染料的回收率可以看出,染料完全析出时酸析过程消耗沉淀剂的摩尔比远远超过盐析过程,而消耗过多的酸会增加印染企业的生产成本和污水的处理难度,所以选择盐析的方法对羧酸钠染料回收更优。

2.2 羧酸盐染料 B1 的酯化反应与产物结构表征

将回收得到的羧酸盐染料沉淀洗涤、过滤、干燥后与无水乙醇在浓硫酸的催化作用下进行酯化反应,得到染料 D1'。分别采用红外光谱、核磁共振氢谱、质谱表征手段来确认染料的分子结构。

2.2.1 D1'和 D1 的红外光谱分析

图 8 为 D1'和 D1 的红外光谱图,从中可以看出: 2967、2931 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰, 2230 cm^{-1} 为 $-\text{CN}$ 的伸缩振动吸收峰, 1693 cm^{-1} 为酯基上羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 1660 cm^{-1} 为吡

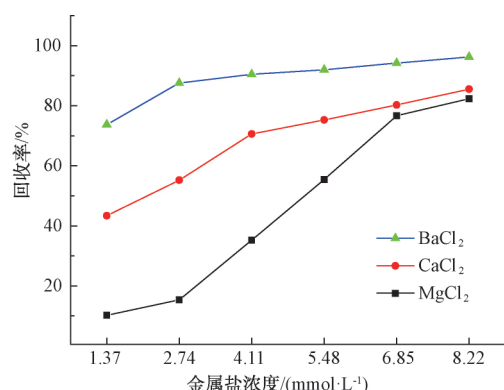


图7 不同金属盐浓度下羧酸钠染料A1回收率变化曲线
 吡酮结构上羰基C=O的伸缩振动吸收峰。通过分析红外光谱中各基团的特征吸收峰,可认为染料D1'的各个基团吸收峰与羧酸酯染料D1基本相同。

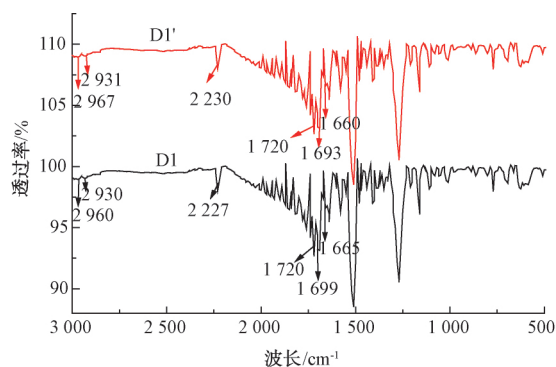


图8 D1'和D1的红外谱图

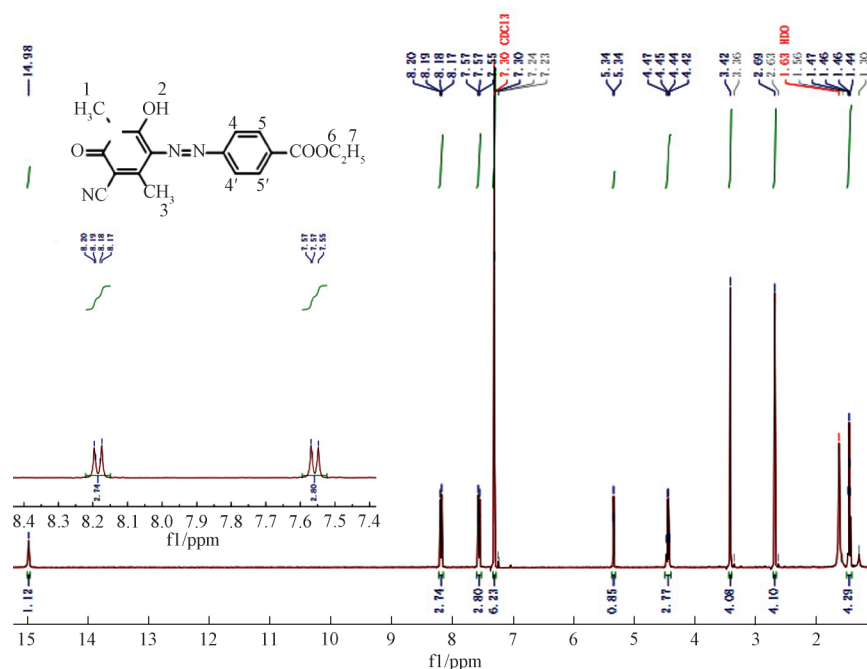


图9 D1'的核磁共振氢谱

2.2.2 D1'和D1的核磁共振氢谱分析

D1'的核磁谱图如图9所示,与N相连的-CH₃上1号位上的氢由于吸电子作用,电子云密度较低,化学位移向低场方向移动,显示于 δ 3.42处;2号氢由于O原子的吸电子作用,导致电子云密度降低,化学位移向低场方向移动,显示于 δ 14.98处;饱和烃C-CH₃属于3号氢位置,化学位移显示在 δ 2.69处;H-4、4'和5、5'化学位移分别在 δ 8.18和7.57处,表现为邻位偶合双峰;6号位-CH₂上的氢与吸电子基O相连,并与邻位-CH₃相互耦合,于低场 δ 4.45显示多重峰;H-7号位上的-CH₃电子云密度较高,化学位移向高场移动,与邻位-CH₂相互耦合,在 δ 1.46处出现三重峰,通过与羧酸酯染料D1(图10)核磁谱图比较特征氢的质子归属相同。

2.2.3 D1'和D1的质谱和液质分析

D1'和D1的MS和LC-MS分析分别如图11和图12所示。从图11中可以看出,D1'在 m/z 339处出现了很强的[M-H]⁻离子峰,在负离子模式下失去H后,分子量减少1,从而可以确定产物的相对分子质量为340。如图12所示,在保留时间11.466 min处出现了纯度较高的单峰,对应的相对分子质量为340。说明染料D1'与羧酸酯染料D1的理论相对分子质量340相吻合。

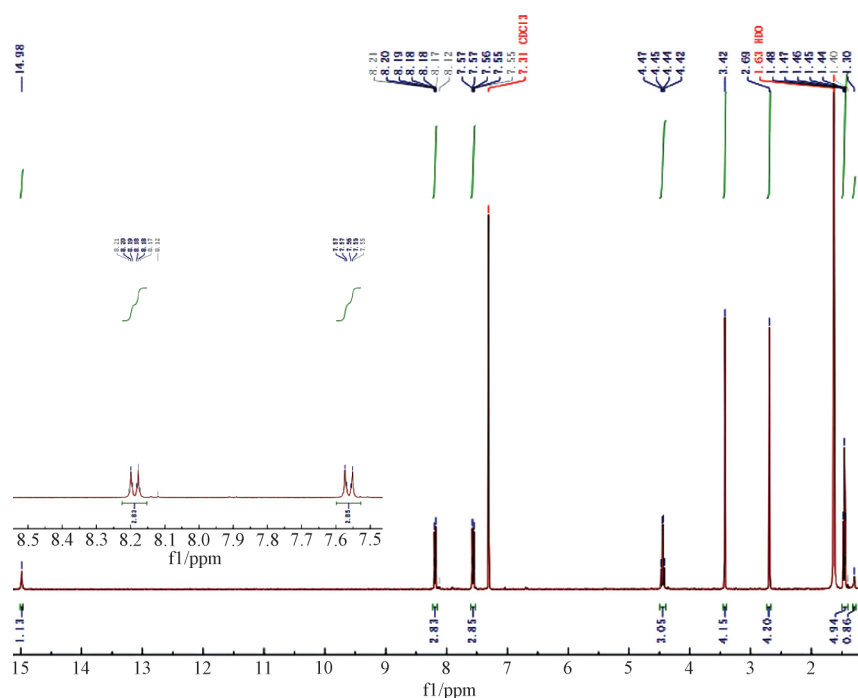


图10 D1的核磁共振氢谱

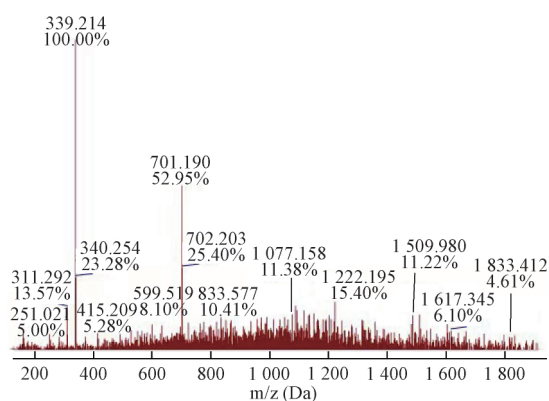


图11 D1'的MS谱图

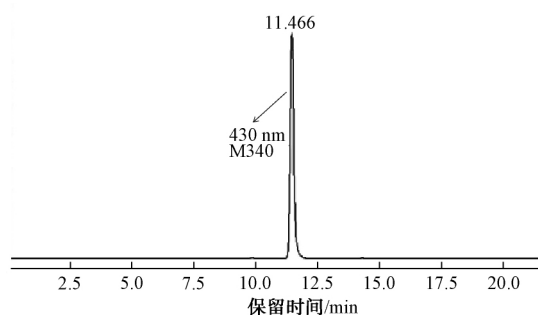


图12 D1的LC-MS谱图

3 结论

本文通过重氮偶合反应合成了具有可碱洗性能的羧酸酯型分散染料D1,证实该染料可经过水解、盐析、酯化反应实现循环转化,并探究了沉淀剂种类和浓度对羧酸钠染料回收率的影响。得到以下主要结论:

a)羧酸酯型的分散染料可经碱溶液水解为可溶性羧酸钠染料,采用薄层色谱(TLC)和质谱确认了分子结构的正确性,表明该染料具有可碱洗的特性。

b)通过向水解溶液中加入碱土金属离子,可使羧酸钠染料以羧酸盐沉淀的形式过滤回收,研究了不同沉淀剂对羧酸钠染料回收率的效果,结果显示:氯化钡对羧酸钠染料的回收率较高,氯化钙次之,氯化镁较低,且在金属盐的浓度为4.11 mmol/L时,氯化钡就能使羧酸钠染料的回收率超过90.00%。而酸析过程要获得相同的回收率需要消耗大量的酸,增加了生产成本和染色废液的处理难度,所以选择盐析对羧酸钠染料回收的方法更优。

c)回收的羧酸钠染料可以进一步通过酯化反应合成出羧酸酯染料,并采用红外、核磁共振氢谱、质谱等手段,确认了羧酸酯染料分子结构的正确性,表明羧酸酯型分散染料经碱洗水解后,不仅可以通过盐析法回收,降低废水中溶液的色度,还可以将回收的羧酸钠染料与无水乙醇进行酯化反应,进而循环转化为原结构羧酸酯型分散染料。

参考文献:

- [1] 毛志平. 我国涤纶超细纤维专用分散染料的发展现状和 市场分析[J]. 现代化工, 2009, 29(6):1-2.
- [2] 展义臻. 高水洗牢度分散染料的研究现状[J]. 国际纺织 导报, 2018, 46(8):26-28.
- [3] 彭志忠. 高色牢度细旦涤纶弹性织物的染整加工[J]. 印

- 染, 2010, 36(20): 21-22.
- [4] 展义臻, 赵雪, 王炜. 邻苯二甲酰亚胺分散染料的水解与水洗性能[J]. 国际纺织导报, 2019, 47(1): 26-34.
- [5] Zhao X. Synthesis and application of N-butyl substituted phthalimide disperse dyes[J]. Textile Research Journal, 2019, 89(15): 3034-3047.
- [6] Song X Y, Chen H H, Hou A Q, et al. Relationship between the molecular structure, molecular polarities and dyeing properties of benzisothiazole dyes containing multi-ester groups for PET fabric [J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 296: 111892.
- [7] 刘凯, 崔志华, 陈维国. 羧酸酯型分散染料的 PLA 纤维染色[J]. 印染, 2010, 36(18): 5-8.
- [8] 孟娇, 刘妮萍, 崔志华, 等. 可碱洗羧酸异丙酯分散染料 AC-1 的合成及应用[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2017, 37(2): 159-164.
- [9] 任海舟, 张维, 邓旺. 涤纶织物碱性染色工艺[J]. 国际纺织导报, 2018, 46(4): 40-42.
- [10] 刘宏华, 刘军. 针织物染色污水处理工艺路线的探讨[J]. 针织工业, 2016(7): 38-41.
- [11] 孟辉. 纤维素丁酸胺基酯在吸附废水分散染料中的应用[J]. 辽东学院学报(自然科学版), 2018, 25(3): 161-164.
- [12] Cui Z H, Cheng X H, Li X, et al. Facile synthesis and properties of alkali-clearable azo disperse dye containing a carboxylic ester moiety [J]. Chinese Chemical Letters, 2014, 25(8): 1121-1124.
- [13] Cui Z H, Xia G, Gao J R, et al. Synthesis and properties of alkali-clearable azo disperse dyes containing a carboxylic ethyl ester group[J]. Fibers and Polymers, 2017, 18(9): 1708-1717.
- [14] 丁际昭, 符仁义, 张荣伟, 等. 高温高压直接法合成硬脂酸钙的工艺研究及工业化生产[J]. 广东化工, 2016, 43(13): 57-58.
- [15] 李海燕, 李泽贤, 高雪萍, 等. 水相清洁合成硬脂酸钙的研究及其产业化[J]. 邵阳学院学报(自然科学版), 2015, 12(3): 67-73.
- [16] 程晓红. 可碱洗羧酸乙酯型偶氮分散染料的合成及应用性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016: 10-30.

(责任编辑: 刘国金)