

doi : 10.3969/j.issn.1004-275X.2018.08.039

臭氧氧化反应法制备1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸

王力成, 王静月, 杨源源

(大连福思达专用化学有限公司, 辽宁 大连 116317)

摘要: 通过臭氧氧化四氢邻苯二甲酸酐的方法, 制备1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸(简称BTCA), 用熔点、质谱、红外表征, 合成产物与目标产物相符, 产物收率较高; 应用于免烫整理实验显示整理性能优于目前常用的HD整理树脂。

关键词: 免烫整理剂; 丁烷四羧酸; 制备

中图分类号: TQ225.18 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-275X(2018)08-100-03

Preparation of 1, 2, 3, 4-butane-tetracarboxylic acid by ozonation

Wang Licheng, Wang Jingyue, Yang Yuanyuan

(Dalian Fusida Special Chemical Co., Ltd., Dalian 116317, China)

Abstract: Use ozone oxidizing cis-1, 2, 3, 6, -Tetrahydrophthalic anhydride to synthesize 1, 2, 3, 4-butane-tetra-carboxylic acid (BTCA). The product was characterized by melting point, MS and IR and was found to be in accordance with the objective compound. The productivity is high; applying in experiment of finishing cotton show that the result of finishing was better than HD finishing resin.

Key words: DP finish; butane-tetra-carboxylic acid

多羧酸类无甲醛免烫整理剂近几年受到企业、科研部门广泛的关注, 特别是1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸由于其优异的整理性能成为目前公认的效果较好的整理剂之一, 据文献目前合成BTCA的方法有多种^[1-4], 但是BTCA昂贵的价格是阻碍其工业化推广应用的主要因素^[5]。BTCA较高的价格一方面由于其整理性能较好, 更主要的是由于较高的生产成本。为此, 我们从降低成本的角度出发, 通过选用价廉、易得的原料; 优化工艺路线^[6]、提高产品收率等方法综合考虑, 进行大量实验, 取得了一定进展, 提供一种新的合成方法。

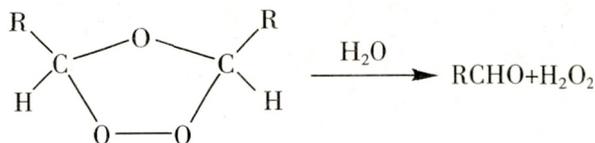
1 反应机理^[6-9]

Harries, C. 从1901年开始对臭氧氧化反应进行研究, 之后经过不断的探索, 使臭氧氧化反应的机理及对臭氧氧化物分解的产物种类的定性研究日趋完善, 这一反应主要用与分析反应的组成和推断原料烯烃的结构, 随着研究的逐步深入, 其应用范围将不断扩大。

将含臭氧(6%~8%)的氧气通入液体烯烃中, 臭氧能迅速与烯烃作用, 生成分子臭氧氧化物, 分子臭氧氧化物不稳定, 立刻分解转化为臭氧氧化物。

臭氧氧化物能发生氧化断裂或还原断裂, 形成醛、酮或羧酸, 所形成产物的性质依赖于所用的方法和烯烃的结构。根据与臭氧氧化物反应的原料的不同可分为如下几种分解反应。

1.1 臭氧氧化物的水解反应



生成的醛与双氧水反应可部分生成羧酸

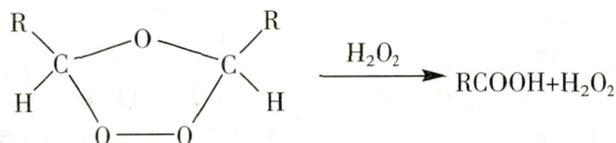


1.2 还原分解反应

烯烃的臭氧氧化物既可用还原剂进行还原分解, 也可进行催化氢化分解, 产物为羰基化合物。

1.3 氧化分解反应

臭氧氧化物用过氧化氢处理, 能使分解生成的醛氧化成羧酸。



2 合成实验部分

2.1 化学药品

四氢苯酐(工业级, 天津公司供), 氧气, 臭氧发生器, 35% 双氧水。

2.2 BTCA合成的反应路线

我们选用的起始原料四氢苯酐为工业级的, 其它原料都是工业易得的物料。

2.3 合成过程

1) 水解反应: 将四氢苯酐78g(0.5mol)加入600ml水中, 升温到沸腾进行水解反应, 反应1h, 然后冷却降温, 备用。

2) 将氧气通入臭氧发生器生成臭氧, 将臭氧和氧气的混合气体以1.5~3L/min的速度均匀通入水解液中进行臭氧氧化反应, 并用高速搅拌器充分搅拌, 反应温度控制在15~20°, 反应尾气用KI溶液吸收, 反应8~15h, 停止通臭氧。

3) 在臭氧反应液中加入双氧水升温到 60~80°, 进行反应, 8~9 h 后, 加入活性炭脱色, 随后冷却, 过滤出活性炭, 将滤液减压蒸发, 得干品为 BTCA 粗品 90 g, 收率 78%。

3 合成结果讨论

3.1 产品 BTCA 的标定

1) 测试仪器。高效液相色谱仪 / 质谱联机系统 (美国惠普公司产, 型号 HP1100); 红外光谱仪 (日本分光 JASCO 公司产, 型号 FT/IR-430); 数字熔点仪

2) 外观。白色微黄粉末。

3) 熔点 180~185°C, 标准为 192~194°C, 本产品的熔点比标准低, 可能是由于产物中有部分原料没有充分反应, 使产品纯度不是很高导致, 但实验证明, 这并不影响本产品的整理效果。

4) 质谱分析。取臭氧氧化后的溶液样品进行质谱分析, 发现在 $m/z=201.1$ 处有峰, 应该为产物 4 的碎片; 在 $m/z=218$ 处有峰, 应该为产物 3 的碎片, 同时也发现 $m/z=233$ 处有峰, 说明有部分 BTCA 产生。

取最终反应液进行质谱分析, 发现谱图中只有 $m/z=233$ 的分子离子峰, 而 BTCA 的相对分子质量为 234, 与分子离子峰相稳合。说明产物为目标产物, 而其它峰的丰度非常低, 说明大部分的原料都转化为目标产物。

3.2 产品收率

苯酚 19g (0.125 mol) + 水 150 g 放入自制的气液反应器中, 升温 100°, 回流进行水解反应 30~120 min, 冷却到 15°, 以 1.5~3 L/min 的速度通入臭氧与氧气的混合气, 打开搅拌, 开始臭氧化反应, 尾气用 KI 溶液吸收, 在通臭氧的过程中有泡沫产生, 凝聚在反应器壁, 所以反应 4 h 后, 停止搅拌和通入臭氧, 将反应器瓶壁上的物料再混入反应液中, 继续反应 3~5 h, 等到臭氧反应液成为无色透明液体, 停止反应, 得臭氧产物溶液 150 g; 加入 35% 的 H_2O_2 20 g (0.2 mol), 升温 75°, 反应 24 h, 再加入活性炭脱色, 升温到 95°, 反应 7.5~10 h, 用 KI 试纸测试, 试纸不变色, 冷却, 过滤掉活性炭, 将滤液减压蒸馏, 得白色晶体, 将其放入烘箱内烘干, 得产品 22.6 g (0.097 mol) (干重), 收率 77%, 外观微黄, 熔点 180~185°。

对臭氧化反应后的氧化反应进行重复实验, 结果见表 1。

表 1 氧化反应的重复性实验

反应时间 (t_1)	反应温度 /°C	脱色时间 (t_2)	脱色温度 /°C	总时间 (t_1+t_2)	收率 /%
12	80	2	84	14	75
11	78	4	80	15	75
13	76	3	76	16	84
19	87	4	86	24	78
15	92	10	92	25	71

在实验中发现, 臭氧能否与水解液充分反应是决定反应速度的关键。在实验过程中我们制作了专用的气体分布器, 并用高速搅拌充分搅拌, 极大的提高了臭氧化反应的速度。在收率实验中, 发现平均收率 76.6%。

4 应用实验

4.1 织物

用于整理的织物为 142g/m² 的纯棉白布。

4.2 应用设备

TFO/S.350 轧染装置 (英国 ROACHES 公司); YG 541A 织物折皱弹性测试仪 (宁波纺织仪器厂), 评定标准按 GB/T 3819-1997 《纺织品织物折痕回复性的测定 回复角法》; 电子测色配色仪 (美国 Hunter 公司)

4.3 配方

4.4 整理工艺

4.5 整理过程

将 BTCA、次亚磷酸钠、柔软剂按比例溶入去离子水中, 过滤掉其中的杂质, 配成整理液; 将织物浸如整理液中 3~5 min, 充分润湿, 然后按整理工艺进行轧制和焙烘, 将焙烘后的织物用 40~50° 的水洗涤 3 次, 再将织物按国家标准剪成测试样品进行测试。

4.6 实验结果

将准备好的样品按标准进行测试, 结果见表 2。

表 2 织物整理实验

焙烘温度 /°C	弹性回复角		白度 WI CIE	黄度 YI E313-98
	急弹 (T+W)	缓弹 (T+W)		
180	247	270	101	-8
190	273	285	98	-7
200	266	283	90	-5

注: 未经整理的布急弹 (T+W): 187; 缓弹 (T+W) 209; 白度 CIE: 125; 黄度 YI: -16

由表 2 可知: 整理后的棉布平均缓弹角为 279 度, 比未经整理的提高 33%; 白度平均 96, 黄度平均 -6.6, 白度越高, 黄度越低, 说明布越白, 白度的降低、黄度的增加一方面由于在焙烘过程中高温所致, 另一方面是由于整理剂本身对棉布在整理过程的影响。而本实验对白度、黄度的影响, 其主要原因是由于高温所致, 说明本整理剂对白度、黄度的影响不大。

4.7 BTCA 与国内现行免烫整理剂的比较

为了能够确认本工艺所制 BTCA 的整理效果, 我们将目前生产中常用的免烫整理剂二羟甲基乙烯脲树脂 (二羟甲基二羟基乙烯脲树脂的改性树脂, 简称 HD), 与 BTCA 进行折皱回复角, 白度, 黄度等方面的比较。见表 3。

由表 3 可知, 本产品的回复角、白度、黄度三个指标在相同整理条件下均优于 HD 树脂, 而且在合成过程中没有甲醛, 所以整理的棉布不含甲醛。 (下转第 104 页)

入水相中并沿着同一个方向不断地搅拌至冷凝，即得水包油型(O/W)润肤霜。从色泽、粘稠度、膏体细腻度、均匀性、涂展性、气味等6个方面进行评价，产品符合符合QB/T 1857-2013相关标准的要求。

3 结语

本文以天麻茎秆提取物多糖为原料，将天麻多糖应用于润肤霜中并通过正交实验得到天麻多糖提取物O/W润肤霜的配方。采用传统水提取方法提取天麻多糖，并优化了提取条件，以苯酚-硫酸法测定天麻多糖含量该方法简单快速，灵敏度高，显色稳定。运用正交实验优化润肤霜基质的配比，并以润肤霜膏体的感官试验和理化试验对润肤霜膏体进行评价，实验结果表明，膏体的感官指标和理化指标符合相关标准的要求。因此，天麻提取物多糖可作为一种绿色天然的护肤类化妆品特效成分，有望在更多化妆品领域获得开发及应用。

参考文献：

[1] 王锐,熊汝琴.4种天麻变型多糖的提取及含量测定[J].天津农业学,2017,23(02):12-15.
[2] 胡原.配方用天麻冲服饮片的药学研究[D].成都中医药大学

学,2007.

[3] 任守利,刘塔斯,刘宇婧,等.天麻多糖提取工艺的研究[J].湖南中医药大学学报,2010,30(01):37-40.
[4] 宗露.平武产栽培天麻的品质评价研究[D].成都中医药大学,2013.
[5] 王慧玲,张晓霞,韩美艳,等.桔梗多糖的含量测定[J].郑州铁路职业技术学院学报,2011,23(03):44-46.
[6] 杨孝延,孙玉军,邓世尧.植物多糖的提取及其在化妆品中的应用研究进展[J].长江大学学报(自科版),2017,14(22):54-59.
[7] 曲敏,王丽云,李伟,等.贻贝多糖润肤霜的制备及性能评价[J].河北渔业,2013,41(2):5-7.
[8] 杨嘉萌.植物提取物在化妆品中的应用及展望[J].日用化学工业,2013,43(4):313-316.
[9] 中华人民共和国工业和信息化部.QB/T 1857-2013,润肤霜[S].中国轻工业出版社,2014.

收稿日期：2018-08-03

基金项目：铜仁学院扶贫科研项目(FP201706)。

作者简介：杜士杰(1979-)，男，河北石家庄人，副教授，博士，研究方向：天然产物化学，计算机辅助药物设计。

(上接第101页)

表3 BTCA与免烫整理剂的比较

配方(g/L)	预烘	焙烘	弹性		白度 CIE	黄度 YI	
			急弹(W+T)	缓弹(W+T)			
BTCA	80℃, 120 s	180℃, 90 s	BTCA		110	-10	
次亚磷酸钠			60	278			290
柔软剂			33				
HD树脂	10℃, 180 s	190℃, 30 s	HD树脂(含量42%)		100	-7	
MgCl ₂			100	240			257

5 结语

1) 本工艺从提高产品收率、降低生产成本的角度出发，采用廉价的原料，用简单安全的工艺合成BTCA，收率75%以上。

2) 经质谱验证，合成物分子与BTCA的分子相吻合。

3) 经红外光谱分析，合成物所含官能团与BTCA的一致。

4) 通过应用实验，本产品的整理效果优于HD树脂的整理效果，不含甲醛。

5) 本合成路线用廉价的市售原料为起始原料，工艺路线简单，产品收率高，生产过程无三废，操作简单。

参考文献：

[1] J纪俊玲,无甲醛整理剂BTCA的制备[J].纺织助剂,1999,16

(2):19-21.

[2] 张俊彦.1,2,3,4-丁烷四羧酸的制备[J].化学试剂,1995,17(2),106:118.
[3] US Patent 3,284,492(1996).
[4] Eduardo Aurelio Casanova, et al. EP433260(1991).
[5] 胡逊.多元羧酸:一种无甲醛免烫整理剂[J].印染助剂,1998,15(5):6-15.
[6] United States Patent 5591893.
[7] 陈迪炎.烯炔臭氧化反应的讨论[J].高等函授学报,1999,2,31-34.
[8] G.Mare, Loudon, Org Chem, 1984:132-135.
[9] 钱佐国.译, W.Carruthers著,现代有机合成方法[M].青岛海洋大学出版社,1990.

收稿日期：2018-07-05