

具有超高固色效应的多胺型交联染料合成及应用研究

李英玲, 张淑芬*, 杨锦宗

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要: 合成了吡唑啉酮单偶氮黄色和 1,4-二氨基蒽醌系蓝色四乙烯五胺型交联染料, 利用分子链上剩余氨基的高反应性及同一分子链上存在多个可反应基团的优点, 通过交联染色和固色实现染料在纤维上的超高固色率, 实现染色的绿色化. 用浸染和轧染的染色方法将交联染料应用于丝绸和棉纤维染色, 然后用硫酸酯乙基砒型交联剂, 两浸两轧、焙烘固色染色纤维, 研究结果表明在 pH 为 4 时该两只染料竭染率最高, 并且用交联剂固色后交联率均大于 98%, 染色纤维具有较好的日晒牢度、摩擦色牢度和水洗色牢度.

关键词: 交联染料; 交联剂; 共价键; 固色率

中图分类号: TQ615.5 **文献标志码:** A

0 引言

活性染料通过共价键与纤维结合, 彻底解决了染色纤维的湿处理牢度问题^[1], 但其致命的弱点在于其在储存及使用过程中由于活性基的水解, 造成染料的浪费, 据估计每年有 20%~50% 的染料由于此原因而流失^[2], 由此又引起了严重的环境污染. 目前主要的解决方法有两种: (1) 改进活性染料的染色性能, 如增加活性基的个数、提高活性基团的反应活性以及采用高亲和力染料母体结构以提高固色率, 但是仍然没有取得理想结果; (2) 开发交联染色体系, 实现活性基与发色母体的分离, 通过交联剂实现染料与纤维的共价键结合, 实现高固色、低污染的要求. 目前开发的交联染色体系包括 Basazol 交联染料^[3]、Indosol 交联染料^[4]和烷氨基交联染料^[5] 3 种染色体系. Indosol 和 Basazol 交联染料通过交联剂固定在纤维上, 均有很好的染料固色率. 但是这两类染料由于可交联的亚氨基或酰胺基团处于发色体上, 在染色过程中发生色变等问题阻碍了它们的工业化应用. Lewis 等研发了氨乙基 CI Reactive Red 3、氨烷基 CI Reactive Red 120、氨乙基 CI Reactive Red 58 等氨烷基交联染料, 并为此设计了交联剂

2-氯-4,6-二氨基苯-4'-磺酸酯乙基砒均三嗪, 实现了在羊毛纤维上 98% 的固色. 由于这些交联染料通过交联剂与纤维共价键结合, 以交联染料染色的羊毛纤维也具有很好的染色牢度^[5].

交联染料克服了酸性染料耐洗牢度不好、活性染料利用率低的缺点, 具有染料利用率高, 牢度高, 整理、固色同步的优点. 交联染色能够实现染料在纤维上 98% 以上的固色率, 相对于高固色率活性染料在纤维上的固色率仅在 80%~90%, 本文将固色率超过 98% 的交联染料称之为“超高固色效应”染料. 研究“超高固色效应”及超高固色率和染料牢度之间的关系, 可为实现染色绿色化提供依据. 因此含多个可交联基团的交联染料为高固色率染料的研究与开发提供了广阔的前景. 本文以四乙烯五胺为原料合成吡唑啉酮单偶氮黄色和 1,4-二氨基蒽醌系蓝色多胺型交联染料, 并将其应用于丝绸和棉纤维的染色, 考查其上色率和固色率.

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

酸性黄 4, 上虞市光明化工厂, 用 DMF-乙醚法

提纯;1,4-二羟基蒽醌,浙江龙盛化工有限公司;交联剂 DAST (2-chloro-4,6-di(aminobenzene-4'- β -sulphatoethylsulphone)-1,3,5-s-triazine),自制^[6]. 实验中所用对氨基苯磺酸、氢氧化钠、无水碳酸钠、亚硝酸钠、N,N-二甲基甲酰胺、二氯亚砷、苯、三氯甲烷、丙酮、保险粉、四乙烯五胺均为市售分析纯试剂;浓盐酸为化学纯试剂;1,4-二羟基蒽醌、吡唑啉酮染料中间体为工业品.

红外光谱用 FT/IR-430 型(日本 JASCO 公司)红外光谱仪测定,KBr 压片;核磁共振氢谱用 Varian INOVA 400 NMR(美国 Varian INOVA 公司)测定,CDCl₃ 为溶剂,YMS 为内标;质谱用 HP1100 高效液相色谱/质谱联机系统(美国惠普公司)测定;熔点用显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司)测定,温度未经校正.

1.2 合 成

(1)4-(4-氯磺酰苯胺基)-3-甲基-1-苯基吡唑-5-酮(1)的合成

室温搅拌下向酸性黄 4(3.80 g,0.01 mol)和氯化亚砷(20 mL)的混合液中滴加 DMF(0.2 mL).然后将混合物加热至 60 ℃保温反应 2 h.减压蒸馏回收氯化亚砷,将残留物冷却至室温,然后倒入冰水混合物中(150 mL),用少量丙酮润洗烧瓶中残存的少量固体,一同倒入冰水中,静置后抽滤,并用冰冷水洗涤滤饼至滤液无色且呈中性,将滤饼真空干燥得黄色固体,产率 98%.用苯重结晶, t_m 为 164~165 ℃.

(2)吡唑啉酮单偶氮黄色染料(2)的合成

向 100 mL 三口瓶中加入四乙烯五胺 3.8 mL(0.02 mol)、三氯甲烷 20 mL.将 8.0 g(0.02 mol)磺酰氯溶于 40 mL 三氯甲烷中,在室温搅拌下缓慢滴入三口瓶中,约 30 min 加完,反应 6 h.蒸出三氯甲烷.加入 50 mL 水,然后搅拌下滴加 6 mol/L 的盐酸,调 pH=4,搅拌至无块状物,倾入 500 mL 烧杯中,加碱调 pH=8.5,抽滤,干燥后得产物,收率 97%(λ_{max} = 387 nm).

(3)1,4-二氨基蒽醌系蓝色染料(3)的合成

以 500 mL 的三口烧瓶为反应器,安好搅拌和氮气保护,称取 10 g 1,4-二羟基蒽醌(0.04 mol)、10 g Na₂CO₃(0.09 mol),量取 200 mL 水,加入三口瓶中,开动搅拌,通氮气 15 min,升温至 80 ℃;加入保险粉 25 g(50%含量,0.072 mol),

控温在 80~82 ℃反应 1.5 h,抽滤,用温水洗滤饼 4~5 次,洗至滤液呈浅黄色.过滤得淡黄色固体 9.3 g,收率 93%.

取四乙烯五胺 7.6 mL(0.04 mol)、乙二醇单甲醚 20 mL,加入三口瓶中,室温下搅拌,通氮气 30~45 min,将 1,4-二羟基蒽醌隐色体 4.8 g(0.02 mol)溶于 30 mL 乙二醇单甲醚并滴加到三口瓶中.升温至 50 ℃反应 13 h,通入空气 1 h,反应液呈亮蓝色,冷至室温,过滤,在冰浴中搅拌下滴加浓盐酸至溶液呈强酸性,冰浴中放置 20 min,过滤,收集滤饼,干燥,提纯,得 14.4 g 蓝色粉末,收率 82%.

1.3 染 色

(1)浸染方法染丝绸

称取交联染料 0.020 g(色度 2%)于 100 mL 烧杯中,加入 30 mL 水.染料溶解后,调节 pH 到 4.准确称取丝绸 1.000 g,水煮后晾干,将丝绸浸入其中,在 1 h 内升温至 90 ℃,再保持 1 h.染毕将纤维取出,收集残液冷却后定容并测吸光度值.然后将纤维烘干.交联染料在丝绸上的竭染率 E 的计算公式为

$$E = (1 - A_1/A_0) \times 100\% \quad (1)$$

其中 A_0 和 A_1 为染色前后染液的吸光度.

交联反应:取浓度为 10% 的交联剂 DAST 溶液 20 mL,调节 pH 到 2,将染色后的纤维浸入其中,每次浸 2 min,两浸两轧,然后将布样放置烘箱中于 50 ℃烘 10 min,取出后用 0.2% 的皂液 95 ℃皂煮 10 min,水洗后烘干.将交联残液、皂煮液及水洗液倒入容量瓶中测其吸光度为 A_2 .交联反应率 C 和最终固色率 F 的计算公式如下:

$$C = [1 - A_2/(A_0 \times E)] \times 100\% \quad (2)$$

$$F = E \times C \quad (3)$$

(2)轧染方法染棉

取一定量的交联染料配制成 3% 的染液 20 mL,用 10% Na₂CO₃ 溶液调 pH 到 7.0 左右,将棉(1.000 g)两浸两轧,每次浸 3 min,轧染后,在 50 ℃下将织物烘干.交联反应的方法采用和丝绸反应同样的工艺.固色率 F 的计算公式为

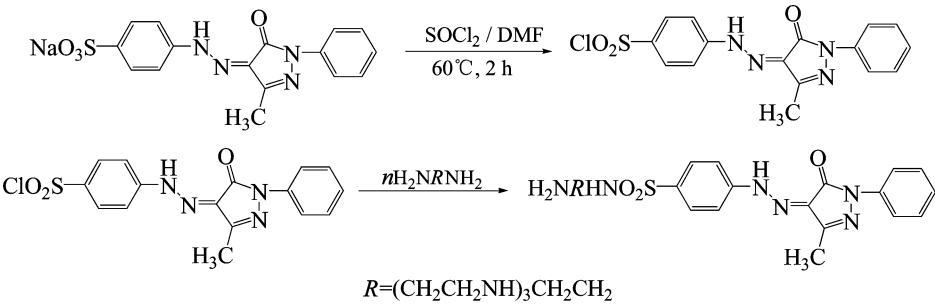
$$F = [(K/S)_a / (K/S)_b] \times 100\% \quad (4)$$

其中 K/S 值是将试样叠成 8 层,在 Pye-Unicam SP8400 型分光光度计上于染料的最大吸收波长处测定, $(K/S)_b$ 为皂煮前的值, $(K/S)_a$ 为皂煮

后的值。

(3)牢度

染色纤维的牢度测试参照国标,耐洗色牢度的测定参见国标 GB/T 3921—97,摩擦色牢度的测定参见国标 GB/T 3920—97,日晒色牢度的测定参见国标 GB 8427—87。



酸性黄 4 的氯磺化反应是用氯化亚砷做氯磺化试剂、DMF 做催化剂进行反应,氯磺化产物收率为 98%^[7]。磺酰氯与胺的反应非常容易,可以在室温下进行。磺酰氯在氯仿中成浆状悬液,溶解度较大,所以选用氯仿作溶剂,而且氯仿还可回收再用。为了使四乙烯五胺与磺酰氯尽可能按照 1:1 的物质的量比进行反应,即尽可能避免一个

2 结果与讨论

2.1 染料的合成及结构表征

2.1.1 吡唑啉酮单偶氮黄色多胺交联染料(2)的合成及结构表征 吡唑啉酮单偶氮黄色多胺交联染料(2)的合成反应方程式如下:

四乙烯五胺分子与多个磺酰氯分子缩合,采用了向四乙烯五胺的溶液中缓慢滴加磺酰氯溶液的方式,以使四乙烯五胺在反应初期大大过量,这样,吡唑啉酮单偶氮黄色多胺交联染料的收率可达 97%,其结构表征数据见表 1。通过几种谱图的综合分析可知,合成产物结构与设计分子结构相符。

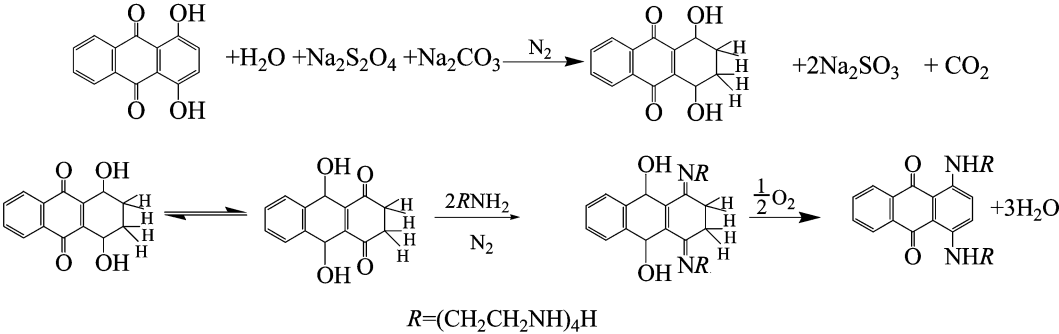
表 1 合成产物的 IR、¹HNMR 及 MS 数据
Tab. 1 The IR, ¹HNMR and MS data of the compounds

	ν/cm^{-1} (IR, KBr)	$\delta(^1\text{HNMR}, 400\text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$	m/z (MS)
1	1 667(C=O), 1 375,	13.55(s, 1H), 8.05(d, 2H, $J=8.8\text{ Hz}$),	377($[M+H]^+$, 100),
	1 172(S=O, SO ₂ Cl)	7.92(d, 2H, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.54(d, 2H,	379($[M+2+H]^+$, 42)
	3 395, 1 607(NH ₂ —, NH—),	$J=8.8\text{ Hz}$), 7.42(t, 2H, $J=8.0\text{ Hz}$),	
2	2 974(CH ₂ —), 1 370,	7.22(t, 1H, $J=7.2\text{ Hz}$), 2.38(s, 3H)	530($[M+H]^+$, 30),
	1 153(S=O, SO ₂ —)		552($[M+Na]^+$, 100)

2.1.2 1,4-二氨基蒽醌系蓝色多胺交联染料的合成及结构表征 1,4-二氨基蒽醌系蓝色多胺交

联染料合成反应方程式如下:

主反应:



交联反应才能使染料通过化学键固定在纤维上。交联染料可以通过交联剂与纤维呈共价键结合，同时，交联染料也可与纤维靠氢键和范德华引力结合(见图 2)^[4]。

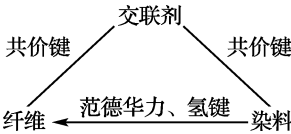


图 2 交联染料与纤维、交联剂交联染色示意图
Fig. 2 Hypothetical action mechanism of crosslinking dyeing

交联剂浓度对交联染色交联率的影响见表 3。

表 3 交联剂浓度对交联率的影响
Tab. 3 Effect of crosslinking agent concentration on dye fixation

交联剂的浓度/ (g · L ⁻¹)	F/%			
	黄色		蓝色	
	丝	棉	丝	棉
1	66.7	63.9	68.3	65.7
2	69.3	65.1	70.8	70.3
5	75.8	74.2	80.7	78.5
10	98.2	98.0	99.4	99.1
20	97.8	97.5	98.0	97.8
30	97.5	97.3	97.6	97.2
50	97.4	96.5	97.2	96.9

由表 3 可见，在交联剂浓度为 10 g/L 时，得到最高的交联率(F)。在交联染色过程中，通过交联剂实现纤维-染料间的共价键结合，但同时通过交联剂也可以实现纤维-纤维、染料-染料间的共价键结合。一个染料分子需要一个交联剂分子与纤维交联，当交联剂浓度为 10 g/L 时，可以使上染到纤维上的染料近 100% 交联到纤维上。交联剂浓度过高可能引起染料-染料间的共价键结合，由此产生交联率的轻微下降。

为了研究交联剂是否对该类交联染料在纤维上的近 100% 固色率产生至关重要的影响，进行染色纤维交联固色和未交联固色对比。采用轧染染色工艺先将染料轧在棉织物上，一部分织物未

经交联剂处理，一部分织物经交联剂处理，再将交联剂轧在染色织物上，然后都在烘箱中于 50 ℃ 烘 10 min，其固色率见表 4。

表 4 交联染料交联前后的固色率比较
Tab. 4 Comparison of fixation of crosslinking dye before and after crosslinking

染料	F/%	
	不用 DAST 固色	DAST 固色(2%)
蓝色	12	99
黄色	50	98

由表中数据可见，采用交联剂进行交联反应后，黄色交联染料的固色率从 50% 提高到 98%，蓝色交联染料的固色率从 12% 提高到 99%。这充分说明了交联固色后染料与纤维通过交联剂呈共价键结合。DMF 剥色法是验证活性染料染色后纤维与染料之间是否形成共价键的一个常用方法。本文以蓝色交联染料为例，考查了交联固色后织物皂洗和 DMF 剥色处理后的交联固色率，结果见表 5。发现纤维不但没有变白，而且色深基本不变，这也说明了交联固色后的纤维与染料之间的结合力已经不再仅仅是未交联固色时的氢键、范德华引力等弱键，而是以共价键强力结合的。

表 5 蓝色交联染料 DMF 剥色前后的固色率比较

Tab. 5 Fixation of crosslinking dyed fabrics before and after bleeding with DMF

织物	F/%	
	不用 DMF 剥色	DMF 剥色
丝绸	99.4	98.9
棉	99.1	96.7

2.2.3 交联染料染丝绸和棉织物的各项牢度
交联染料在丝绸和棉上的日晒牢度、摩擦色牢度和水洗(沾色)色牢度见表 6。可见交联染料在丝绸和棉上均具有较好的日晒、摩擦色牢度和水洗(沾色)色牢度，这也是因为交联固色后染料与纤维通过交联剂呈共价键结合。

表 6 交联染料染丝绸的各项牢度

Tab. 6 Fastness properties of crosslinking dyes on silk

染料	日晒牢度		摩擦色牢度				水洗(沾色)色牢度			
	丝绸	棉	丝绸		棉		丝绸		棉	
			干	湿	干	湿	丝绸	棉	棉	羊毛
黄色	4	4	4	4	3-4	3	4	4-5	3	3
蓝色	4-5	4	4	3-4	4	3-4	4-5	4-5	4-5	4-5

3 结 语

本文合成了吡唑啉酮单偶氮黄色和 1,4-二氨基蒽醌系蓝色四乙烯五胺型交联染料. 利用无盐浸染的清洁染色工艺对所合成的多胺型可交联染料对丝绸和棉织物染色, 并通过交联剂固色, 交联染料在丝绸和棉上的固色率均为 98% 以上. 通过考查染色纤维色牢度发现其牢度性能与活性染料相当, 即耐洗色牢度 3 级以上和耐摩擦色牢度 3-4 级, 耐日晒牢度 4 级.

参考文献:

- [1] 杨锦宗. 活性染料与反应性染色[J]. 大连理工大学学报, 1999, **39**(2):235-242
(YANG Jin-zong. Reactive dyes and reactivity dyeing [J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 1999, **39**(2):235-242)
- [2] KELSHAW P. The future for west European dyestuff manufacturers [J]. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1998, **114**(2):35-37

- [3] LEUTZEL G. Dye fixation by means of polyfunctional crosslinking agents [J]. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1966, **82**:293-299
- [4] EGGER W B, KISSLING B, ROBISON T. Economic durable cellulose dyeings with reactant-fixable dyes [J]. *American Dyestuff Reporter*, 1982, **71**(9):55-61
- [5] LEWIS D M, WANG Y N, LEI X P. Level fast dyeing of wool with nucleophilic aminoalkyl dyes and crosslinking agents. Part 1-using a trifunctional crosslinking agent [J]. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1995, **111**(1-2):12-18
- [6] TANG Bing-tao, ZHANG Shu-fen, YANG Jin-zong. Synthesis and dyeing performance of a novel yellow crosslinking polymeric dye [J]. *Coloration Technology*, 2004, **120**:180-183
- [7] 汤立军, 张淑芬, 杨锦宗, 等. 含磺酰氨基吡唑啉酮系偶氮染料的合成与应用[J]. 染料与染色, 2004, **41**(2):95-97
- [8] 张壮余, 吴祖望. 染料应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991

Study of synthesis and application of polyamine crosslinking dyes with superhigh fixation

LI Ying-ling, ZHANG Shu-fen*, YANG Jin-zong

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Two tetraethylene pentamine type crosslinking dyes, pyrazolone mono azo yellow and 1,4-diaminoanthraquinone blue were synthesized. As the dyes contain high reactivity of residual amino and a certain number of reactive groups, a super-high dye fixation on fibre is expected to be achieved through crosslinking dyeing and fixation which realizes the green dyeing. The silk and cotton dyed with the polyamine dyes were fixed via crosslinking agent (sulphatoethylsulphone type), which acted as a bridge between the fibre and the dye molecule through two times of dipping and rolling as well as baking. The results show that the best pH for dyeing is 4, and the overall fixation efficiency of the crosslinking dye of high affinity is more than 98%. The dyed samples exhibit good fastness to light, washing and rubbing.

Key words: crosslinking dyes; crosslinking agent; covalent bond; fixation