

文章编号: 1673-3851 (2011) 03-0328-05

高效液相色谱研究 C. I. Reactive Blue 194 的水解性能

丁 燕, 邵建中, 邵 敏

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 应用高效液相色谱研究异双官能团(VS/MCT)型活性染料 C. I. Reactive Blue 194 在不同条件下的水解行为及其水动力学, 结果表明: C. I. Reactive Blue 194 的两个活性基 VS 和 MCT 在碱性下均发生水解, 染料的主要水解产物有 3 种, 即染料的 VS、MCT 活性基分别被水解及同时被水解的产物; 同时, 染料的水解过程中还伴有亚胺基桥基的断裂。研究同时证实了 C. I. Reactive Blue 194 的总水解反应为准一级动力学反应, 随着 pH 和温度的增加, 染料水解速率递增。

关键词: 活性染料; 高效液相色谱; 水解

中图分类号: TS193.1 **文献标识码:** A

活性染料是唯一能与纤维以共价键结合的反应性染料, 其优异的性能已成为解决棉、毛、丝、麻等天然纤维染色牢度问题的最有效途径^[1]。但活性染料由于其分子结构中活性基的存在, 在上染纤维的同时, 水解反应不可避免, 从而形成水解染料, 影响染料利用率, 从而影响色牢度^[2]。目前, 单官能团型或同双官能团型活性染料^[3-6]的碱水解问题已有较多研究, 而异双官能团型活性染料的碱水解问题研究则较薄弱。异双官能团型活性染料含有两个不同的活性基, 一氯均三嗪活性基(MCT)和乙烯砒活性基(VS)。MCT 和 VS 这两类活性基具有不同的反应性能, 主要表现为两者的活性大小、活性区间, 及其与纤维形成价键的稳定性等方面的不同。当 MCT 和 VS 活性基同时存在于染料母体上, 活性基性能的差异将带来异双官能团型活性染料复杂的水解反应性, 同时染液中将存在多种形式的水解染料。活性染料的母体和活性基之间一般通过亚胺基桥基连接, 有文献报道称, 亚胺连接基^[7]在碱性介质中能够发生离解。

近年来活性染料的快速发展, 多官能团型活性染料已逐步取代单官能团型活性染料, 其中异双官能团型活性染料以其非凡的活性和优异的性能成为多官能团型活性染料的主流。故研究异双官能团型活性染料的水解性能是必需和必要的, 本研究选用异双官能团型活性染料—活性深蓝 M-2GE(C. I. Reactive Blue 194), 应用反相离子对高效液相色谱(HPLC)分离活性染料水解样品中各组分并对其定量分析, 旨在为异双官能团型活性染料在蛋白质纤维上的应用提供一定的理论指导依据。其染料分子结构式如图 1 所示。

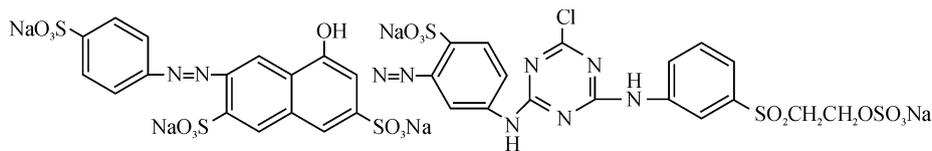


图 1 活性深蓝 M-2GE(C. I. Reactive Blue 194)的分子结构

收稿日期: 2010-07-23

作者简介: 丁 燕(1986-), 女, 江苏南通人, 硕士研究生, 主要从事染整理论和染整新技术研究。

通讯作者: 邵建中, 电子邮箱: jshao@zstu.edu.cn

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1100 型高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司);pHS-3C 精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司);数显恒温水浴振荡器(国华企业 SHA-C)。

碳酸钠、碳酸氢钠、无水乙酸钠、冰乙酸、硫酸钠、四丁基溴化铵、醋酸铵等均为分析纯,乙腈为 HPLC 级;活性深蓝 M-2GE 为商品染料。

1.2 HPLC 色谱条件

色谱柱:Agilent ZORBAX Extend C18(4.6×150 mm,5 μm);流动相:A 为 100%乙腈,B 为离子对去离子水缓冲液(含 2 mmol/L 四丁基溴化铵和 0.05 mol/L 醋酸铵);梯度洗脱;流速 1.0 mL/min;进样量 10 μL;柱温 30℃;检测波长(活性深蓝 M-2GE)598 nm。

1.3 染料的水解

配制不同 pH 值的缓冲液(碳酸钠和碳酸氢钠缓冲体系)100 mL,恒温水浴锅保温,加入准确称量的染料 0.1 g,振荡。每隔数分钟取样 5 mL,加入 20 mL pH=4 冷的缓冲液(醋酸和醋酸钠缓冲体系)中,过滤, HPLC 分析。

2 结果与讨论

2.1 峰的定性分析

在商品染料中,乙烯砷活性基(VS)以稳定性较高的 β-乙烯砷硫酸酯基形式存在;在碱性溶液中,β-乙烯砷硫酸酯基发生消除反应生成真正的活性基团—乙烯砷活性基。

C. I. Reactive Blue 194 具有两个不同的活性基 VS 和 MCT,染料水解时有仅 VS 发生水解的产物 III,有仅 MCT 水解的产物 IV,还有 MCT 和 VS 同时发生水解的产物 V。水解过程中,染料母体与活性基相连的亚胺基桥基也会发生水解生成产物 VI、VII。这些产物的形成及先后关系通过高效液相色谱法可以进行实时捕捉,以高效色谱图的形式展示(见图 2),从而探明活性染料水解的主要历程。

高效液相色谱图纪录了在不同时间、温度、pH 值下活性染料水解的色谱峰图。图 2 为 4 个时间段的色谱图,均为在同一色谱条件下,不同反应时间内所得。在初始反应时间内,最主要的成分乙烯砷型染料(II)的 VS 活性基发生水解,生成 Cl—D—SO₂CH₂CH₂OH(III);随着反应时间的延长,III 成为体系中主要的水解产物并继续水解生成 HO—D—SO₂CH₂CH₂OH(V),II 同时也逐步水解,生成 HO—D—SO₂CH=CH₂(IV)、D—NH₂(VI)、 $\begin{matrix} \text{D-NH} & \text{OH} \\ \diagdown & / \\ \text{C} & \\ / & \diagdown \\ \text{OH} & \end{matrix}$ (VII);

从图 3 可以看出,反应达到一定时间后,V 成为染液中最主要且含量最大的产物,并达到平衡。水解染料 V 没有活性中心,不与纤维发生亲核反应,为失效染料。

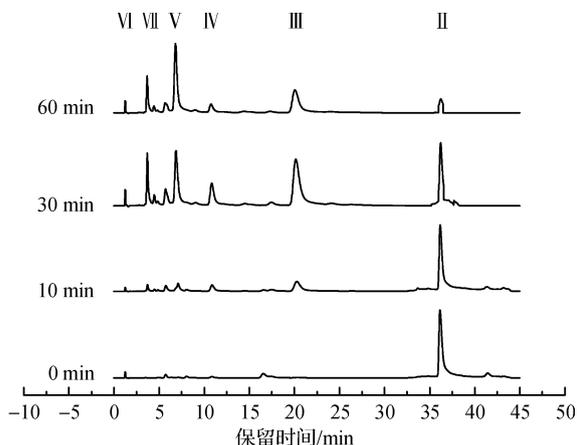


图 2 不同反应时间下活性深蓝 M-2GE 的水解色谱图(pH=11、t=80℃)

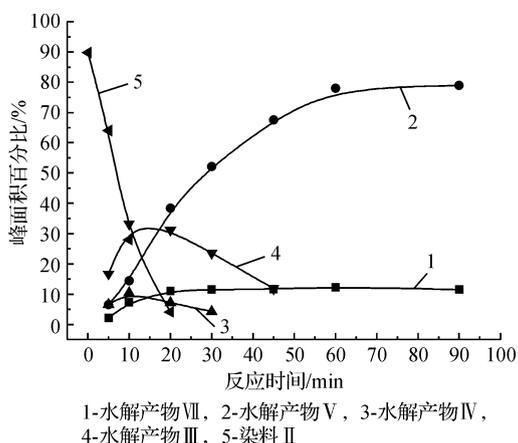


图 3 pH=11、t=90℃时,水解体系中染料及水解产物的峰面积百分比随时间的变化曲线

在本课题组前期关于一氯均三嗪活性染料和乙烯砜型活性染料水解性能的研究^[3-4]基础上,根据本实验对 C. I. Reactive Blue 194 水解行为的高效液相色谱分析,对 C. I. Reactive Blue 194 的反应机制作如图 4 描述。

2.2 温度、pH 值、时间对活性深蓝 M-2GE 水解行为的影响

活性染料在碱液中的水解反应主要由染料结构、温度、pH 值、时间等因素决定,这些因素同时也是实际染色过程中影响染料水解性能的重要因素。

表 1 列出了染料在不同温度和 pH 值条件下处理 60 min 时总水解染料的峰面积百分比。由表 1 知,随着温度和 pH 值的增加,水解染料的含量增加;温度升高至 80℃,pH 增大至 10 时,总水解染料的含量急剧增加,较 pH=9 时约增大 15 倍。这表明,温度和 pH 值对染料的水解影响较大。

图 5 显示了 80℃ 水浴加热 60 min 时,不同 pH 值下有亲核能力的染料(有效染料)和完全水解的无亲核能力水解染料(失活染料)的变化曲线。图 6 为 80℃ 水浴加热 60 min 时,染液中总水解染料随 pH 值的变化曲线。综合两图可见,在 80℃ 水浴加热过程中,pH 值为 9 时,有效染料的含量在整个处理时间内变化幅度不大,含量很高,尤其是两个活性基都水解,即失活染料的含量很低。当碱性继续增强时,有效染料含量开始出现明显下降,同时总水解染料的含量开始较大增加,尤其是失活染料的含量,以 pH=11 时最为明显。显然,这主要是由于溶液中氢氧根负离子的含量加大,促进了染料与溶液中氢氧根离子的亲核取代反应,在反应初期,主要是乙烯砜型活性基的水解,其后主要是一氯均三嗪活性基的水解;碱性越强,乙烯砜型活性基水解越严重。

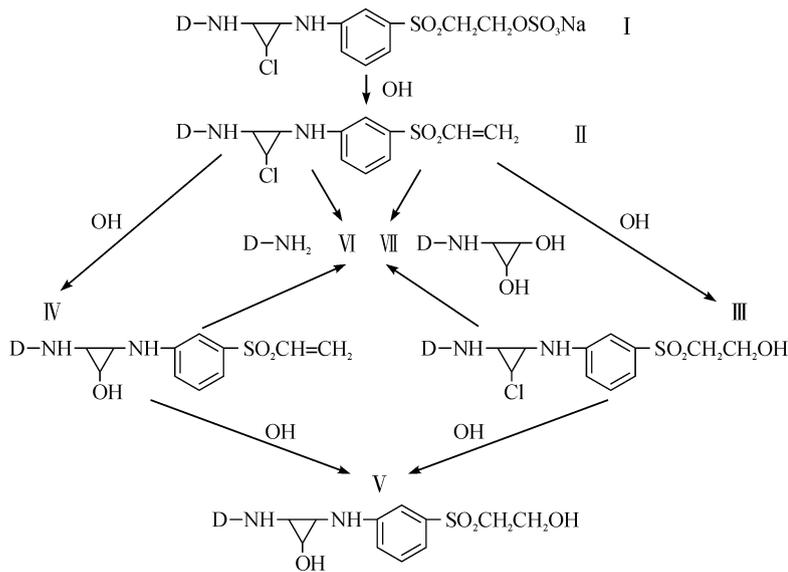


图 4 异双官能团型活性染料的水解反应机制

表 1 水解染料峰面积百分比随温度和 pH 值的变化 ($t = 60 \text{ min}$)

温度/℃	总水解染料峰面积百分比/%		
	pH9	pH10	pH11
60	—	5.975	34.513
70	—	7.090	66.126
80	3.715	49.278	90.190
90	6.788	65.363	91.993

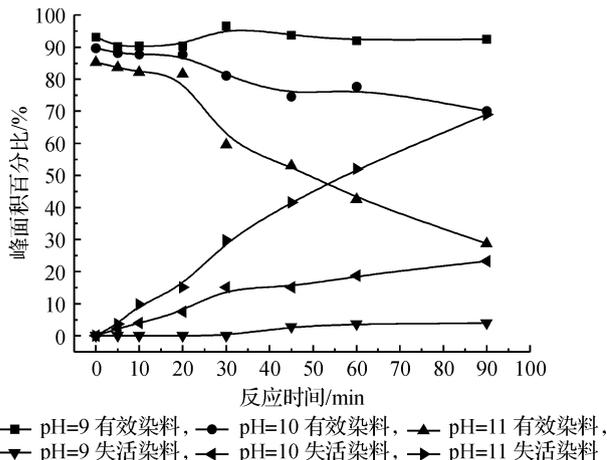


图 5 不同 pH 值条件下活性深蓝 M-2GE 的有效染料与失活染料的变化曲线 ($t = 80^\circ\text{C}$)

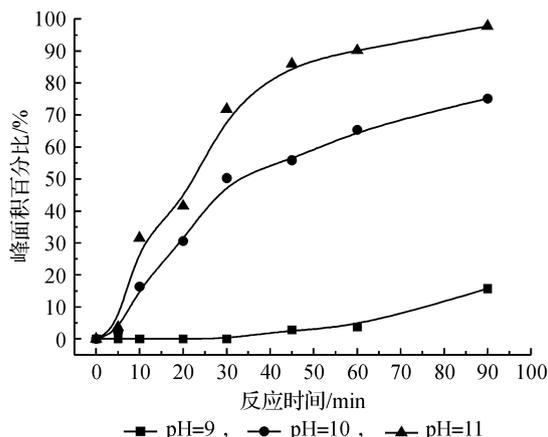


图 6 活性深蓝 M-2GE 的总水解染料含量在不同 pH 值下随时间的变化曲线 ($t = 80^\circ\text{C}$)

3 染料的水解动力学研究

研究染料的水解速率时,一般是用少量的染料在过量的碱液中进行。在碱性条件下,染料硫酸酯型很快转变为乙烯砷型,随着时间延长,乙烯砷型染料不断水解,在研究染料的水解动力学时忽略硫酸酯型转变为乙烯砷基型的反应仅考虑乙烯砷型染料水解。在碱性缓冲和溶液中水解,过量的碱性缓冲液可以保证亲核试剂的浓度是恒定的。染料在碱性缓冲液中水解,反应体系中亲核离子(OH⁻)的浓度视为常数,在恒温下,染料的总水解反应速率由下式决定:

$$\begin{aligned} \text{水解反应速率为: } D + \text{OH}^- &\longrightarrow D - \text{OH} \\ -d[D]/dt &= k[D] \end{aligned} \quad (1)$$

对式(1)的两边积分,用色谱图中的积分面积代替染料的浓度,得到式(2)

$$\ln[D_0]/[D_t] = kt \quad (2)$$

式中,[D₀]和[D_t]分别为反应 0 min 和 t min 时经过一段时间水解后染料的色谱峰面积。

图 7 为 pH 值为 11,不同温度下 ln[D₀]/[D_t] 随时间的变化关系图。由图 7 及表 2 可见,一定 pH 条件下,ln(D₀/D_t) 与时间 t 之间成较好的线性关系,且图 7 中直线的斜率与水解总反应速率常数 k 非常吻合,表明该反应为准一级动力学反应^[6];同时还看出染料的水解受温度的影响较大,一定的 pH 条件下,温度越高,水解愈明显。图 7 中曲线线性关系系数(R)的平方与总反应速率常数列于表 2 中。

表 2 不同温度下曲线线性关系系数(R)的平方与总反应速率常数

温度/°C	K/min ⁻¹	R ²
60	1.19 × 10 ⁻²	0.997 53
70	3.03 × 10 ⁻²	0.999 03
80	6.51 × 10 ⁻²	0.999 57
90	1.01 × 10 ⁻¹	0.999 83

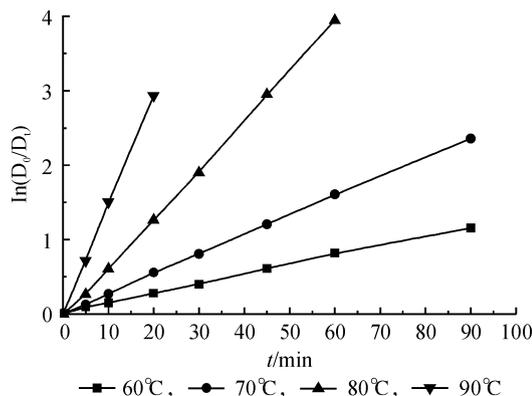


图 7 活性深蓝 M-2GE 在 pH=11、不同温度条件下 ln(D₀/D_t) 随时间 t 的变化关系

由表 2 可见,温度升高,活性深蓝 M-2GE 总水解反应速率常数增加,即总反应速度增加,90℃的总水解反应速率常数远远大于 60℃的总反应速率常数,约为 8.49 倍左右。这表明在一定的 pH 值下,温度越高,水解速率越快,水解越明显。这是因为温度较高时,染料的活性增强,活性基团发生离解作用的能力加强,染料碳原子的正电性下降,染液中的氢氧根离子越易与活性基团发生亲核取代反应所致。

4 结 论

a) C. I. Reactive Blue 194 的水解反应受温度、pH 值和时间的共同影响。在温度高于 80℃, pH 值大于 10 时,染料水解急剧。温度越高, pH 值越大,水解越严重。

b) C. I. Reactive Blue 194 在硫酸酯型形式染料完全转变为乙烯砷型形式染料后,染料的总水解反应表现为准一级反应;水解速率常数随温度的增加而增加,90℃时水解速率常数是 60℃时的 8.49 倍左右。

c) C. I. Reactive Blue 194 在碱性条件下水解,主要生成三种水解产物,分别为一氯均三嗪活性基、乙烯砷型活性基水解及一氯均三嗪活性基和乙烯砷型活性基同时水解的产物;乙烯砷活性基碱水解较一氯均三嗪活性基更严重。

参考文献:

- [1] 宋心远. 多组分纺织品活性染料生态染色技术: 一[J]. 印染, 2009(11): 43-46.
- [2] 宋心远, 沈煜如. 活性染料的色牢度及其影响因素: 一[J]. 印染, 2006(11): 41-44.
- [3] 王正佳, 邵 敏, 邵建中. 乙烯砷型活性染料水解动力学的 HPLC 研究[J]. 纺织学报, 2006, 27(9): 9-13.
- [4] 邵 敏, 邵建中. 丝素与一氯均三嗪型活性染料反应性的 HPLC 研究[J]. 纺织学报, 2007, 28(4): 83-87.

- [5] Liu Dong-zhi, Gao Kun-yu, Cheng Lu-bai. The hydrolysis kinetics and dyeing propertie of 3~carboxypyridino-triazine reactive dyes[J]. *Dyes and Pigments*, 1997, 33(4): 87-96.
- [6] MAJA Klannik. The influence of temperature on the kinetics of concurrent hydrolysis and methanolysis reactions of a monochlorotriazine reactive dye[J]. *Dyes and Pigments*, 2000, 46: 9-15.
- [7] Morita Z, Yamada A, Shigehara K, et al. The hydrolysis of the reactive groups, and side reaction for a mixed bifunctional reactive dye (C. I. Reactive Red 194) and related compounds[J]. *Dyes and Pigments*, 1996, 30(2): 151-171.

A Study on Hydrolysis of C. I. Reactive Blue 194 by High Performance Liquid Chromatography

DING Yan, SHAO Jian-zhong, SHAO Min

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology (Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The research uses high performance liquid chromatography to study hydrolysis behavior and hydrolysis kinetics of mixed bifunctional(VS/MCT)reactive dyes—C. I. Reactive Blue 194 in different conditions. The results show that: the two activity group(VS/MCT) of C. I. Reactive Blue 194 are hydrolyzed under alkaline condition. There are three kinds of main hydrolysis products which are hydrolyzed by VS, MCT and both; simultaneously, the process of hydrolysis is accompanied by the fracture of imino bridge. The study also confirms that the hydrolysis of C. I. Reactive Blue 194 is a pseudo first-order reaction as long. With the increase of pH value and temperature, the hydrolysis rate of dye increases.

Key words: reactive dyes; HPLC; hydrolysis

(责任编辑: 许惠儿)