

芳伯胺染料的合成及其对蚕丝的 Mannich 法染色研究

李 鑫^{1a}, 王会敏², 欧 其³, 汪仁良³, 范素菊^{1a}, 崔志华^{1b}

(1. 浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018;
2. 贵州大学化学与化工学院, 贵阳 550001; 3. 浙江龙盛集团股份有限公司, 浙江上虞 312368)

摘 要: 以对硝基苯胺为重氮组分, 1-(4-磺酸苯基)-3-甲基-5-吡唑啉酮为偶合组分, 通过重氮化、偶合、还原等化学反应合成了一只分子内含有芳伯胺基团的橙色染料, 并通过紫外、红外、质谱和核磁等手段对最终产物进行了结构表征, 证明其结构与设计相符。将合成的染料利用 Mannich 反应对蚕丝进行染色, 结果发现与普通酸性染料蚕丝染色法相比, Mannich 染色法获得的蚕丝织物皂洗后的色深明显高于酸性染料染色法, 并且耐湿处理牢度较好, 其中耐摩擦色牢度达到 3 级, 耐水洗牢度达到 4~5 级, 断裂强力损失低于 5%。

关键词: 蚕丝; 耐湿处理牢度; Mannich 反应; 色牢度; 含芳伯胺的染料

中图分类号: TQ613.1

文献标志码: A

0 引 言

蚕丝纤维色牢度不佳的问题一直存在, 目前适用于蚕丝纤维染色方法各有不足。现在常用于蚕丝染色的染料主要有酸性染料、活性染料和金属络合染料^[1]。虽然酸性染料色泽鲜艳、色谱齐全、上染率高, 但它是通过离子键力与蚕丝纤维结合, 容易受到水的溶剂化作用影响, 导致耐湿处理牢度不佳^[2]。活性染料分子结构中带有能够反应的基团, 染色时能与蚕丝纤维的大分子链端氨基以及酪氨酸残基中的酚羟基发生反应生成共价键染着在蚕丝纤维上, 但活性染料在固色过程中存在严重的水解问题, 产生大量的废水, 污水治理难度大^[3], 金属络合染料借助金属(钴、铬)离子的作用在蚕丝纤维上形成络合物, 具有很好的湿处理牢度, 不过纤维与染液中的大量金属离子残留极易对人体健康与环境造成负面影响^[4]。因此, 开发一种能使染料与蚕丝纤维形成牢固共价键结合并且降低排污量的新型染色方法, 对染整行业的发展具有很大的现实意义。

蚕丝纤维染色一般以水为介质, 染料分子进入蚕

丝纤维无定形区和氨基酸形成物理或化学结合, 其染色性能与纤维的聚集态结构、形态结构、氨基酸的组成密切相关^[5]。蚕丝由丝胶和丝素两部分构成, 在构成蚕丝纤维的氨基酸中, 只有酪氨酸含有酚式的结构, 不仅含量高, 而且多数分布在水溶液容易渗入的纤维无定形区内。例如, 柞蚕丝素桑蚕丝素的酪氨酸残基摩尔含量分别为 0.48 mmol/g 和 0.65 mmol/g 纤维, 远远超过染至深浓色纤维的染席需求。

Mannich 反应属于经典的三组分反应, 反应物分别为含有活泼 α -H 酸组分(酚, 酯, 酮), 醛组分(甲醛, 芳香醛或脂肪醛)以及碱组分(通常为胺)。传统的 Mannich 反应指在酸催化作用下, 甲醛与氨(胺)首先缩合失去水分子得到亚甲胺碳正离子, 然后再与含活泼 α -H 的酸组分发生亲电加成反应, 得到 β -氨(胺)甲基酮类化合物, 称为 Mannich 盐^[6]。在 Mannich 反应过程中, 含有活泼 α -H 的化合物都可以作为 Mannich 反应中的酸组分, 而蚕丝中的酪氨酸含有活泼 α -H, 因此可以作为 Mannich 反应中的酸组分, 所以能够与含芳伯胺的染料在醛的作用下发生 Mannich 反应, 使染料牢固地连接在蚕丝纤

收稿日期: 2014-07-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(21106135)

作者简介: 李 鑫(1989-), 男, 吉林四平人, 硕士研究生, 主要从事新型染整化学品及绿色合成技术方面的研究。

通信作者: 崔志华, E-mail: zhhcui@zstu.edu.cn

维上。与活性染料染色相比,Mannich 染色法是在染料和纤维之间形成—C—N—桥基(图1),理论上比活性染料与蚕丝形成的酰胺基和酯基更加牢固。此外,该种染色方法还存在着染料稳定、不易水解,以及室温染色、能耗低等优点。

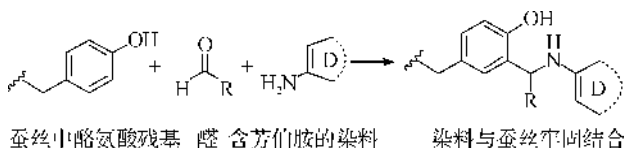


图1 蚕丝 Mannich 法染色通式

本文首先将对硝基苯胺制备成重氮盐溶液,再与1-(4-磺酸苯基)-3-甲基-5-吡唑啉酮(磺酸吡唑啉酮)偶合生成含有硝基的酸性染料,之后将硝基还原为氨基,制备成含有芳伯胺基团的橙色染料 B^[7]。再利用 Mannich 反应将含有芳胺基团的橙色染料 B 在醛类物质存在下与蚕丝纤维中的酪氨酸残基发生三组分反应,形成牢固的共价键结合。Mannich 法染色完成后,分别测试了蚕丝织物的耐洗色牢度、耐摩擦色牢度和断裂强力等,并与传统酸性染料染色法进行了对比。

1 试验

1.1 实验材料和仪器

实验材料 11205 电力纺(40 g/m²)、对硝基苯胺、1-(4-磺酸苯基)-3-甲基-5-吡唑啉酮、氢氧化钠、醋酸钠、亚硝酸钠、碳酸氢钠、浓盐酸、尿素、硫化钠、碳酸氢钠、乙酸(均为市售分析纯)、C.I. 酸性黄 4(工业级)。

仪器 Nicolet Avator 170 傅立叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)、FTNMR Digital 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司)、LCQ Fleet 质谱仪(美国 Thermo 公司)、Cary40 紫外/可见分光光度计(美国 Varian 公司)、SF600PLUS 计算机测色配色仪(美国 Data Color 公司)。

1.2 含芳伯胺的染料 B 的合成方法

含芳伯胺染料 B 合成路线如图2所示,具体制备方法如下:

a) 对硝基苯胺重氮盐的制备

在带有电动搅拌和冷凝器的三口烧瓶中,放入 0.05 mol 对硝基苯胺,依次加入浓盐酸(10 mL)及水(50 mL),加热到 75℃,溶解 30 min 使之充分溶解,然后冷却到 0℃;称取 3.6 g 亚硝酸钠,溶解于 15 mL 水中,向三口烧瓶中缓慢滴加亚硝酸钠溶液,控制在 15 min 左右滴加完成,控制反应温度在 0~5℃,滴加完后继续反应 30 min,用淀粉-碘化钾试纸检验亚硝酸是否过量,反应结束后,用尿素除去

过量的亚硝酸,用淀粉-碘化钾试纸检验亚硝酸的除完,最后保存在冰水浴中待用。

b) 对硝基苯胺重氮盐与 1-(4-磺酸苯基)-3-甲基-5-吡唑啉酮的偶合

称取 12.7 g 1-(4-磺酸苯基)-3-甲基-5-吡唑啉酮于烧杯中,加入 70 mL 水,再加入 2.5 g NaOH 溶解。将对硝基苯胺重氮盐滴加进去,并且用碳酸钠溶液控制 pH 值在 7~8,用渗圈法检测滴加终止,继续反应 2 h。

向反应完毕的上述溶液中加入盐酸,调节 pH 为 3~4,点渗圈检测染料的析出情况,全部析出后,进行抽滤,真空干燥,得到中间体 A。

c) 橙色染料 B 的合成

在带有电动搅拌和冷凝器的三口烧瓶中,放入 0.01 mol 中间体 A,加入 50 mL 水,加热到 75℃,溶解 30 min,然后将 0.02 mol Na₂S·9H₂O 和 0.02 mol NaHCO₃ 溶解于 50 mL 水中,并在 1 h 之内滴加到上述溶液中,之后在 75℃下反应 4 h,再用 HCl 调节 pH 值 5~6 左右,进行过滤,干燥,再用乙酸重结晶得到染料 B。

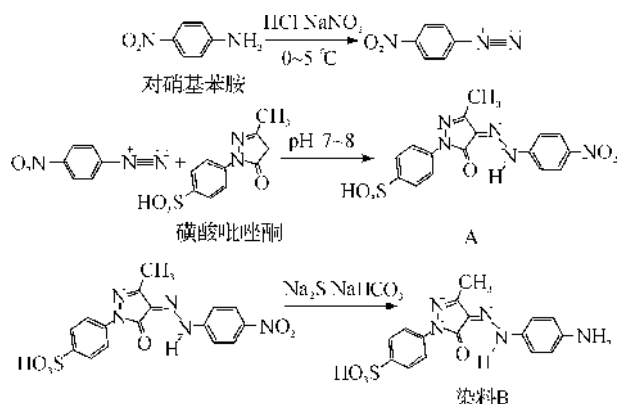


图2 含芳伯胺染料 B 的合成路线

1.3 表征方法

通过傅里叶变换红外光谱仪、核磁共振仪、质谱仪对染料的结构进行综合表征,并且采用紫外/可见分光光度计测定染料的最大吸收波长,确定其表现颜色。

1.4 蚕丝织物染色工艺及皂洗工艺

a) 蚕丝织物染色方法

方法一(染料 B Mannich 法染色):

染料 B 浓度 4%(owf), $n(\text{甲醛}) : n(\text{染料}) = 3 : 1$,用乙酸和乙酸钠调节 pH 5.5,温度 30℃,时间 10 h。

方法二(染料 B 无甲醛法染色):

染料 B 浓度 4%(owf),用乙酸和乙酸钠调节

pH 5.5, 温度 30℃, 时间 10 h。

方法三(染料 B 酸性染料法染色)

染料 B 浓度 4%(owf), 平平加 O 0.25g/L, Na_2SO_4 15 g/L, 用乙酸和乙酸钠调节 pH 5.5, 浴比 1:40, 温度 90℃。

方法四(酸性黄 4 酸性染料法染色):

染料(酸性黄 4)浓度 4%(owf), 平平加 O 0.25g/L, Na_2SO_4 15 g/L, 用乙酸和乙酸钠调节 pH 5.5, 浴比 1:40, 温度 90℃。

b) 蚕丝织物皂洗条件

1 g/L 碳酸钠 1 g/L 皂片, 60℃下皂洗 30 min。

1.5 耐水洗牢度测试

按照国家标准 GB/T 3921.3—2008《纺织品 耐洗色牢度》测试。

1.6 耐摩擦牢度测试

按照国家标准 GB/T 3920—2008《纺织品 耐摩擦色牢度》测试。

2 结果与讨论

2.1 染料 B 结构分析

a) 染料 B 的红外谱图表征与分析

图 3 为染料 B 的红外光谱数据。从图 3 中可以看出, 3481 cm^{-1} 、 3361 cm^{-1} 为染料中胺基的 N—H 伸缩振动峰; 2943 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动峰; 1660 cm^{-1} 为吡唑啉酮结构中 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰; 1591 cm^{-1} 、 1497 cm^{-1} 为 Ar—H 的振动吸收峰; 1116 cm^{-1} 、 1032 cm^{-1} 为苯环上 $-\text{SO}_3\text{H}$ 反对称伸缩振动和对称伸缩振动; 通过分析红外谱图中各基团的特征吸收峰, 能够找到染料 B 的各种特征峰。

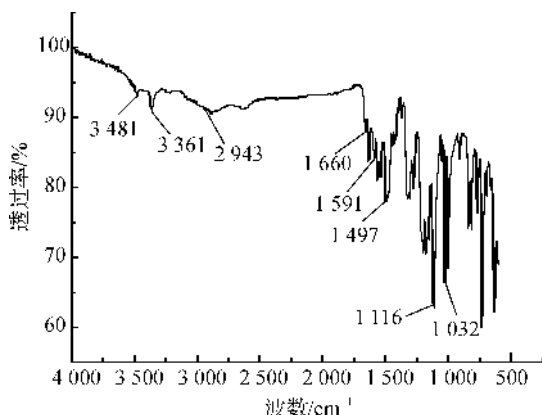


图 3 染料 B 的红外谱图

b) 染料 B 的质谱谱图表征与分析

染料 B 的质谱图如图 4 所示。图 4 中存在很强的 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 准分子离子峰 m/z 372.2, 从而确定分子

量为 373.2, 与染料 B 的理论分子量 373.0 相符, 表明染料 B 的分子量正确。

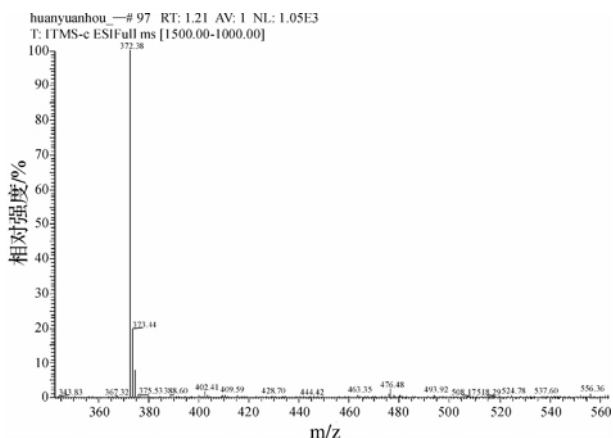


图 4 染料 B 的质谱谱图

c) 染料 B 的紫外-可见吸收光谱分析

使用 Cary50 紫外-可见分光光度仪对染料 B 的水溶液进行光谱分析(图 5), 染料在可见光区范围内的主要吸收范围在 420~480 nm 之间, 最大吸收波长在 447 nm 处, 染料在水溶液中呈现橙色。

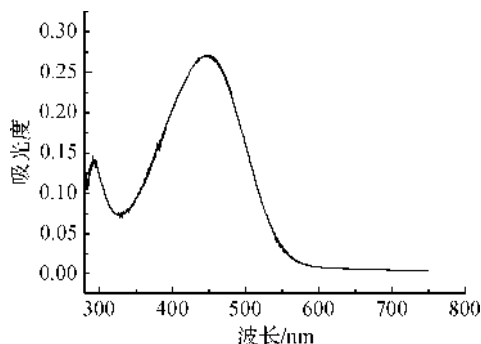


图 5 染料 B 在水溶液中的紫外-可见光谱图

d) 染料 B 的核磁谱图表征与分析

染料 B 的核磁氢谱如图 6 所示, $\delta 13.63$ 处出现了一个单峰, 这是由于 $-\text{NH}-$ (6 号氢) 受 $-\text{C}=\text{O}$ 双键影响, 形成分子内氢键, 使其化学位移向低场方向偏移所致; 苯环上八个质子化学环境两两相同, 1 号和 2 号氢化学环境相同, 3 号和 4 号氢化学环境相同, 1、3 号氢和 2、4 号氢分别相互耦合分裂为二重峰, 由于受到磺酸基吸电子作用的影响, 其共轭位上氢原子的化学位移向低场方向偏移, 故可确定 1、2 号氢的化学位移为 $\delta 7.90$, 3、4 号氢的化学位移在 $\delta 7.65$; 同理, 可确定 7、8 号氢的化学位移为 $\delta 7.90$, 9、10 号氢的化学位移在 $\delta 7.65$ 。甲基上氢原子的化学位移在 $\delta 2.28$, 苯环上的伯胺所显示的峰一般是矮而宽的峰, 氢积分数为 2, 相对应的质子数也刚好为两个, 故 11 号氢的化学位移为 $\delta 5.56$ 处。图 6 中没有出现分子中磺酸基的质子峰, 这可能是由于活

泼氢和氘代试剂中的氘交换了,使磺酸基的峰变宽甚至消失。综合分析表明,该核磁氢谱结果符合染料 B 的分子结构。

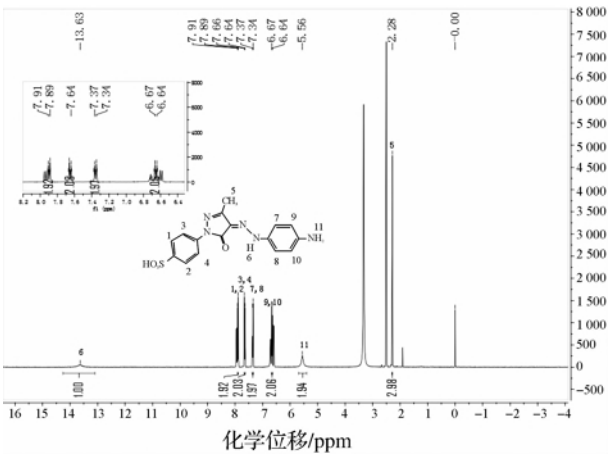


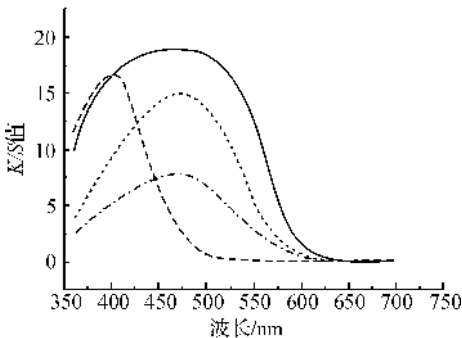
图 6 染料 B 的核磁谱图

2.2 染料的应用性能

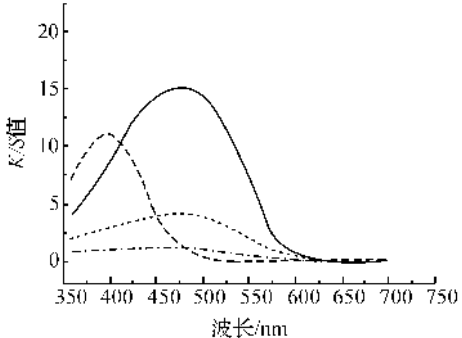
2.2.1 4 种染色方法对蚕丝皂洗前后 K/S 值的影响

4 种不同方法对蚕丝染色,测得皂洗前后的 K/S 值如图 7 所示,方法一即 Mannich 法染色,方法二没有加甲醛,其他条件与方法一相同;方法三和方法四都是正常酸性染料染色蚕丝方法,染色温度都较前两种方法高,不同点是方法三选用的是染料 B,方法四选用的染料是 C. I. 酸性黄 4。通过对比图 7(a)和图 7(b)中皂洗前后 K/S 值的变化,说明方法一和方法四染色后织物表面都有一定的浮色,并且皂洗后 K/S 值都大于 10,说明两种方法染色后染料与纤维结合力都较大,方法二染色后 K/S 值较小,皂洗后 K/S 值接近 0,这说明方法二染色时大部分染料吸附在纤维表面,导致皂洗后染料从纤维中脱落下来,方法三染色后 K/S 值较高,皂洗后 K/S 值下降很大,说明染色温度对染色织物 K/S 值影响较大。在图 7(b)中,通过比较方法一和二,加入甲醛皂洗后的 K/S 值远远高于没有加甲醛的皂洗后 K/S 值,我们可以认为在 Mannich 法染色蚕丝中,甲醛起到了至关重要的作用。而方法三和方法四都是用酸性染料染色方法,方法四的 K/S 值高于方法三,这是由于方法三中的染料 B 分子中既含有氨基又含有磺酸基,导致染料分子形成内盐,即它是以偶极离子形式存在,与 C. I. 酸性黄 4 与纤维结合的力相比,方法三与纤维结合力差,若方法一没有发生 Mannich 反应,染料应该很容易从织物上洗除,这间接说明方法一中 Mannich 反应的发生。方法一染色温度较低,这是由于当温度较高时,副反应增多,染料发生 Mannich 反应的

量减少,导致染料利用率降低,因此通过低温增加染色时间来增加着色率。并且低温有利于减少纤维损伤,减少能耗。



(a)皂洗前K/S值曲线变化



(b)皂洗后K/S值曲线变化

— Mannich法 --- 无甲醛法
····· 传统法 - · - · 酸性黄4传统法

图 7 4 种不同染色方法染色蚕丝
皂洗前后 K/S 值曲线变化

2.2.2 色牢度和 K/S 值测试结果分析

由表 1 可以看出,方法一染色蚕丝的耐洗色牢度 4~5 级,耐干摩擦色牢度为 3~4 级,湿摩擦色牢度为 3 级,方法四染色的耐洗色牢度 3 级,耐干摩擦色牢度为 3~4 级,湿摩擦色牢度为 3 级,这是由于两种方法的结合力不同,方法一是染料与纤维共价键结合,而方法四是利用分子间作用力和氢键与纤维结合,与方法一相比,结合力较弱,所以 Mannich 法表现出较高的耐水洗色牢度。而对耐摩擦牢度无明显影响。

表 1 耐摩擦和耐洗色牢度测试结果

织物	耐摩擦牢度/级		耐洗色牢度/级		
	干摩	湿摩	原样变色	沾棉	沾丝
方法一	3~4	3	4~5	4~5	4~5
方法四	3~4	3	3	4	3~4

2.2.3 断裂强力测试结果分析

由表 2 可以看出,着色织物断裂强力损失率低于 5%,说明 Mannich 法染色对织物的机械性能无明显不利影响。

表 2 染色织物断裂强力测试结果

样品	蚕丝 原样/N	Mannich 法 染色织物/N	断裂强力 损失率/%
经向	306.3	293.4	4.21
纬向	285.5	279.3	2.17

3 结 论

通过重氮化、偶合、还原反应合成的含芳伯胺基团的染料,通过傅里叶红外光谱、核磁氢谱、紫外-可见光谱、质谱等分析,结果表明已成功制得所设计的含芳伯胺的染料,其表观颜色为橙色。将合成的含芳伯胺染料利用 Mannich 法对蚕丝进行染色,实验表明,利用 Mannich 法染色蚕丝可使染色织物水洗牢度显著提高,其耐洗色牢度 4~5 级;同时测定染色织物的其他色牢度,耐摩擦牢度为 3 级,断裂强力损失率低于 5%,说明 Mannich 法染色对蚕丝纤维的机械性能无明显不利影响。

参考文献:

- [1] 赵 涛. 染整工艺学教程: 第 2 分册[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2005: 123-124.
- [2] 吴晓侠, 王国建, 毛庆辉, 等. 酸性染料耐洗色牢度提升剂的合成及应用[J]. 印染助剂, 2009, 26(10): 19-22.
- [3] 郭常青. 蚕丝织物活性染料染色性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2007.
- [4] 张红燕, 吴 彬, 蔡 宇, 等. 酸性染料固色剂 TF-506S 的合成及性能研究[J]. 印染助剂, 2010, 27(9): 36-38.
- [5] 蔡再生. 纤维化学与物理[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009: 223-234.
- [6] 王暖升. 乙二胺与对甲基苯酚的 Mannich 反应[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2011.
- [7] Deng Y, Tang B, Zhao H, et al. Dyeing method and properties of polymaleic acid dyes on cotton [J]. Coloration Technology, 2013, 129(2): 144-149.

Synthesis of Aromatic Primary Aniline Dye and Its Dyeing Behaviors on Silk Through Mannich Reaction

LI Xin^{1a}, WANG Hui-min², OU Qi³, WANG Ren-liang³, FAN Su-jun^{1a}, CUI Zhi-hua^{1b}

(1a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education of China; 1b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550001, China; 3. Zhejiang Longsheng Group Co., Ltd, Shangyu 312368, China)

Abstract: An orange dye containing aromatic primary amine group was synthesized through diazotization, coupling and reduction reactions with paranitroaniline as heavy nitrogen component and 1-(4-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone as the coupling component. Besides, structural characterization was conducted for final product through UV, FTIR, mass spectrum and nuclear magnetism. It has been proven that the structure conforms to the design. The synthesized dye dyed silk through Mannich reaction. The results show that compared with common acid dyes, color depth of silk fabric gained through Mannich reaction is significantly higher than that of silk fabric dyed through acid dyes. Besides, wet processing fastness is good, where color fastness to rubbing reaches Level 3 and washing color fastness reaches Level 4-5. Breaking strength loss is less than 5%.

Key words: silk; wet processing fastness; Mannich reaction; color fastness; dyes containing aromatic primary amine

(责任编辑: 许惠儿)