



# 噻吩-喹啉型双杂环偶氮染料的偶氮- 胂式异构效应与染色性能

冯 野<sup>1</sup>, 姜怀领<sup>2</sup>, 江 华<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018; 2. 浙江龙盛集团股份有限公司, 绍兴 312300)

**摘 要:** 为探索染料的偶氮-胂式互变异构平衡对染色性能的影响, 以噻吩-2-胺衍生物和羟基喹啉衍生物为原料, 经重氮化-偶合反应, 合成了 4 支噻吩-喹啉型双杂环偶氮染料, 采用分光光度法研究了该类染料的偶氮-胂式互变异构效应, 并将该类染料应用于涤纶织物的染色。结果表明: 当溶剂种类、体系酸碱性及染料浓度变化时, 4 支染料均发生偶氮-胂式互变异构平衡移动, 其中氨基噻吩与 8-羟基喹啉组合的染料结构最为敏感, 酯基噻吩与 6-羟基喹啉组合的染料结构较为稳定; 互变异构平衡稳定的染料具有更好的上染效果。该研究可为具有互变异构特性染料的实际应用提供有益参考。

**关键词:** 双杂环染料; 羟基喹啉; 噻吩; 互变异构; 染色; 构效关系

**中图分类号:** TQ613.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2021) 11-0794-09

## Azo-hydrazone tautomerism and dyeing properties of thiophene-quinoline biheterocyclic azo dyes

FENG Ye<sup>1</sup>, JIANG Huailin<sup>2</sup>, JIANG Hua<sup>1</sup>

(1. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Longsheng Group Co., Ltd., Shaoxing 312300, China)

**Abstract:** In order to explore the influence of the azo-hydrazone tautomerism equilibrium of dyes on dyeing properties, four thiophene-quinoline biheterocyclic azo dyes were synthesized with thiophene-2-amine derivatives and hydroxyquinoline derivatives as the raw materials, through diazotization-coupling reaction. The azo-hydrazone tautomerism of these dyes was studied by spectrophotometry. And these dyes were applied to the dyeing of polyester fabrics. The results suggested that the azo-hydrazone tautomerism equilibrium of four dyes shifted when the solvent type, acidity and alkalinity of solvent or dye concentration changed. Among them, the dye structure of the combination of cyanothiophene and 8-hydroxyquinoline was the most sensitive, while the dye structure of the combination of ester-substituted thiophene and 6-hydroxyquinoline was relatively stable. The dyes with stable tautomerism equilibrium exhibited better dyeing performance. This study can provide a useful reference for the practical application of dyes with tautomeric properties.

**Key words:** biheterocyclic dye; hydroxyquinoline; thiophene; tautomerism; dyeing; structure-property relationship

## 0 引 言

偶氮染料是色谱齐全、合成简单、种类最多、应用最广的一类染料<sup>[1]</sup>,也是当今生产量最大的化学合成染料。其中,杂环类偶氮染料因具有更高的摩尔消光系数、鲜艳的颜色以及更好的染色效果等优点而成为染料领域的研究热点<sup>[2-3]</sup>。在染料合成过程中,若重氮组分和偶合组分均以杂环结构为母体,可以获得双杂环偶氮染料。当以吡啶酮<sup>[4]</sup>、吡唑啉酮<sup>[5]</sup>、羟基喹啉<sup>[6-7]</sup>等作为偶合组分时,所得染料均为含羟基偶氮染料。该类型染料因分子内质子转移而易产生偶氮-脞式互变异构现象。

大量相关研究表明,偶氮与脞式结构可以相互转化且存在着动态平衡过程,该互变异构平衡受染料结构、溶剂极性、介质酸碱性、染料浓度及温度等因素的影响<sup>[8]</sup>。Gilani 等<sup>[9]</sup>对羟基喹啉类染料的研究表明,溶质-溶剂的相互作用是该类染料发生偶氮-脞式互变异构的决定因素,偶氮与脞式结构之间的转化可以通过改变介质传输氢原子的能力来调控。Božić等<sup>[10]</sup>的研究结果表明,吡啶酮类染料随溶剂种类变化而变色的主要影响因素是溶剂极化率。Geng 等<sup>[11]</sup>对吡唑啉酮类染料的研究结果表明,溶剂的极性和 pH 值是该类染料发生互变异构平衡移动的关键影响因素。Dostanić等<sup>[12]</sup>对吡啶酮类染料的研究结果表明,介质酸碱度对该类染料的互变异构平衡具有决定性影响,并证实染料在酸性和中性介质中以脞式形式为主,碱性介质中则以偶氮阴离子形式为主。Zhao 等<sup>[13]</sup>对巴比妥酸型双杂环染料的研究结果表明,溶剂性质的改变会促使该类染料从脞式向去质子型偶氮式结构转变。尽管如此,当前对互变异构特性的研究仍然不够深入,取代基对偶氮-脞式互变异构平衡的影响机制仍然不够清晰。此外,具有偶氮-脞式互变异构性质的偶氮染料适用于作为各类指示剂<sup>[14]</sup>。但若在纺织领域中应用,则希望染料分子仅以偶氮或脞式的单一固定形式存在,以避免环境改变而影响染色织物的色泽<sup>[15-16]</sup>。Qian 等<sup>[17]</sup>将具有偶氮-脞式互变异构特性的噻吩-吡啶酮型双杂环染料应用于涤纶、尼龙、丝绸、羊毛和棉等纤维的染色,研究结果表明,在不同 pH 值环境下,织物表现出肉眼可见的变色行为。因此,明确染料的偶氮-脞式互变异构特性及其对染色性能的影响规律,对于该类型染料的应用具有重要的实际意义。

本文设计合成了 4 支新型噻吩-喹啉型双杂环

偶氮染料,研究了该类染料的偶氮-脞式互变异构效应,重点探讨了染料结构中取代基对稳定互变异构平衡的作用,采用高温高压染色法对涤纶织物染色,探讨了该类染料用作分散染料的可行性,为印染用噻吩-喹啉型双杂环偶氮染料的结构设计提供有益参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及仪器

2-氨基-3-乙氧基羰基-4,5,6,7-四氢苯并[*b*]噻吩<sup>[18]</sup>和 2-氨基-3-氰基-4,5,6,7-四氢苯并[*b*]噻吩<sup>[19]</sup>采用文献方法自行合成;6-羟基喹啉、8-羟基喹啉、浓盐酸(36%)、亚硝酸钠(分析纯)、碳酸钠(分析纯)和分散剂 MF(工业品)等购于杭州高晶精细化工有限公司;涤纶平纹机织漂白布(160 g/m<sup>2</sup>),购自嘉兴耀翔纺织有限公司。

实验仪器:AVANCE AV400 MHz 核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司);Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞公司);LCQ-FLEET 型质谱仪(美国赛默飞公司);UV-2600 型紫外分光光度计(日本岛津公司);SF-600 型计算机测色配色仪(美国 Data Color 公司);SW-24 A II 型耐洗色牢度试验机(温州大荣纺织仪器有限公司);万能型纺织品耐磨试验机(温州大荣纺织仪器有限公司);YG(B)605D 型耐熨烫升华牢度试验仪(温州大荣纺织仪器有限公司);YG611 M 型日晒气候色牢度仪(温州方圆仪器有限公司)。

### 1.2 染料 D1-D4 的合成及表征

重氮化反应:在三口烧瓶(100 mL)中加入 4,5,6,7-四氢苯并[*b*]噻吩衍生物(10 mmol),加入浓盐酸(20 mL)和水(20 mL),剧烈搅拌使之溶解,将反应瓶放置于冰水浴中降温至 0 ℃左右;缓慢滴加预先配制好的亚硝酸钠水溶液(0.759 g NaNO<sub>2</sub>/5 mL 水),保持温度在 0 ℃左右,反应 30 min 后,使用淀粉碘化钾试纸检测亚硝酸是否过量,并加入尿素去除过量亚硝酸,得到重氮盐溶液。

偶合反应:在另一三口烧瓶(100 mL)中加入羟基喹啉衍生物(10 mmol)和水(20 mL),并加入碳酸钠使该水溶液 pH 值保持在 9~10,将反应瓶放置于冰水浴中降温至 0 ℃;滴加重氮盐溶液,滴加过程中监测温度和 pH 值,使其保持稳定;滴加完后,继续反应 2 h 反应结束后,滴加盐酸溶液(2 mol/L),调节溶液 pH 值小于 3,静置,抽滤,滤饼用去离子水清洗至滤液呈中性,最后在 60 ℃烘箱内干燥,即

得目标产物。4 支染料的表征数据如下:

D1, 红棕色固体,  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 M)  $\delta$  13.24 (s, 1H), 8.92 (d,  $J=8.4$  Hz, 1H), 8.85 (d,  $J=3.2$ , 1H), 8.12 (d,  $J=9.2$  Hz, 1H), 7.50 (dd,  $J^1=8.4$  Hz,  $J^2=4.0$  Hz, 1H), 7.44 (d,  $J=9.2$  Hz, 1H), 2.81 (t,  $J^1=4.8$  Hz,  $J^2=5.6$  Hz, 2H), 2.75 (t,  $J^1=5.6$  Hz,  $J^2=4.8$  Hz, 2H), 1.92—1.90 (m, 4H). IR (KBr)  $\nu=3425$  (OH), 2214 (CN). ESI-MS ( $m/z$ , 100%): 333  $[\text{M-H}]^-$ .

D2, 红棕色固体,  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 M)  $\delta$  14.73 (s, 1H), 8.91 (d,  $J=8.4$  Hz, 1H), 8.80 (dd,  $J^1=4.0$  Hz,  $J^2=1.6$  Hz, 1H), 8.03 (d,  $J=9.2$  Hz, 1H), 7.47 (dd,  $J^1=8.4$  Hz,  $J^2=4.0$  Hz, 1H), 7.33 (d,  $J=9.2$  Hz, 1H), 4.48 (q,  $J=7.2$  Hz, 2H), 2.88 (t,  $J^1=6.0$  Hz,  $J^2=5.2$  Hz, 2H), 2.80 (t,  $J^1=5.2$  Hz,  $J^2=5.6$  Hz, 2H), 1.88—1.83 (m, 4H), 1.45 (t,  $J=7.2$  Hz, 3H). IR (KBr)  $\nu=3417$  (OH), 1701 ( $\text{C=O}$ ). ESI-MS ( $m/z$ , 100%): 382  $[\text{M+H}]^+$ .

D3, 橙黄色固体,  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 M)  $\delta$  9.34 (d,  $J=8.0$  Hz, 1H), 8.90 (d,  $J=4.0$  Hz, 1H), 8.09 (d,  $J=8.0$  Hz, 1H), 7.67 (dd,  $J^1=8.0$  Hz,  $J^2=4.0$  Hz, 1H), 7.35 (d,  $J=8.0$  Hz, 1H), 4.46 (q,  $J=7.2$  Hz, 2H), 2.98 (t,  $J^1=J^2=6.4$  Hz, 2H), 2.66 (t,  $J^1=6.0$  Hz,  $J^2=6.4$  Hz, 2H), 1.87—1.84 (m, 4H), 1.46 (t,  $J=7.2$  Hz, 3H). IR (KBr)  $\nu=3415$  (OH), 1703 ( $\text{C=O}$ ). ESI-MS ( $m/z$ , 100%): 382  $[\text{M+H}]^+$ .

D4, 暗橙色固体,  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 M)  $\delta$  8.83 (d,  $J=3.2$  Hz, 1H), 8.21 (d,  $J=7.6$  Hz, 1H), 7.53—7.47 (m, 2H), 7.23 (d,  $J=7.6$  Hz, 1H), 2.83—2.75 (m, 4H), 1.97—1.93 (m, 4H). IR (KBr)  $\nu=3415$  (OH), 2219 (CN). ESI-MS ( $m/z$ , 100%): 333  $[\text{M-H}]^-$ .

### 1.3 紫外-可见吸收光谱测试方法

采用紫外-可见分光光度仪测试配制一定浓度的染料溶液, 得到吸收光谱曲线, 记录最大吸收波长处的吸光度。染料的摩尔消光系数  $\epsilon$  可根据朗伯比尔定律计算, 公式为:

$$\epsilon = \frac{A}{cL}$$

其中:  $A$  为吸光度;  $c$  为染料浓度, mol/L;  $L$  为比色皿的厚度, cm。

体系酸碱性对吸收光谱影响规律实验具体操作如下: 称取 0.05 mmol 染料, 放入 50 mL 容量瓶中, 用 DMF 或  $\text{CHCl}_3$  溶液进行定容, 得到浓度为  $1 \times 10^{-3}$  mol/L 染料溶液, 进一步使用 DMF 或  $\text{CHCl}_3$  稀释 25 倍, 得到浓度为  $4 \times 10^{-5}$  mol/L 的染料溶液。取 5 支离心管各装取 4 mL 溶液, 使用微量注射器向内分别加入 20、40、60、80  $\mu\text{L}$  和 100  $\mu\text{L}$  哌啶或乙酸, 摇匀静置后, 利用紫外-可见分光光度仪测试记录该溶液吸收光谱曲线。

### 1.4 染色工艺

染料预处理: 将所合成染料 (100 mg) 与分散剂 MF (70 mg) 分别加入研磨装置, 加入水 (40 mL) 和锆珠 (20 g), 快速搅拌研磨 2 h, 待研磨结束后, 过滤, 滤液转至 100 mL 容量瓶, 定容, 摇匀, 得染料母液, 备用。

染色工艺: 染料用量为 1.0% (owf), 浴比 1:50, pH 4~5; 30  $^{\circ}\text{C}$  入染, 以 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至 130  $^{\circ}\text{C}$ , 保温 60 min 后降至室温, 取出织物, 水洗, 烘干, 待测<sup>[20]</sup>。

### 1.5 染色性能测试方法

#### 1.5.1 表观色深值的测定

采用计算机测色配色仪在 D65 光源和 10 $^{\circ}$  视角下测定 360~700 nm 波长范围内染色织物的反射率曲线, 记录最大吸收波长处的  $K/S$  值, 每个试样测量 3 次, 取平均值。按照 Kubelka-Munk 理论, 计算公式如下式所示:

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

其中:  $K$  为吸收系数;  $S$  为散射系数;  $R$  为样品的光谱反射率。

#### 1.5.2 上染率的测定

采用残液法测定上染率, 分别向染前液和染后液中加入 DMF 使其稀释至一定浓度, 用分光光度计测量在最大吸收波长处的吸光度, 使用下式计算上染率。

$$E/\% = \left(1 - \frac{n_0 A_0}{n_1 A_1}\right) \times 100$$

其中:  $E$  为上染率;  $A_0$  为染前液被 DMF 溶剂稀释后测出的吸光度;  $A_1$  为染后液被 DMF 溶剂稀释后测出的吸光度;  $n_0$  为染前液稀释倍数;  $n_1$  为染后液稀释倍数。因部分染料在 DMF 稀释过程中存在吸收波长移动的现象, 均记录最大吸收波长处的吸光度。测试过程中, 波长移动范围分别为: 496~512 nm (D1)、485~487 nm (D2)、446 nm (D3) 和

509~522 nm(D4)。

### 1.5.3 色牢度性能测试

耐皂洗色牢度依据《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》(GB/T 3921—2008)的方法测定;耐摩擦色牢度依据《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》(GB/T 3920—2008)的方法测定;耐升华色牢度依据《纺织品 色牢度试验 耐热压色牢度》(GB/T 6152—1997)的方法测定;耐日晒色牢度依据《纺织品 色牢度试验 耐人造光色牢度: 氙弧》(GB/T 8427—2008)的方法测定。

### 1.6 理论计算方法

采用高斯 09 程序包软件进行理论计算,其中,结构优化计算方法为 DFT/B3LYP/6-31 g,能

量信息计算方法为 DFT/B3LYP/6-311 g(d,p),吸收光谱计算方法为 TD-SCF/B3LYP/6-311 g(d,p)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 染料的合成及结构特征

染料 D1~D4 的分子结构及合成路线见图 1。以 4,5,6,7-四氢苯并[*b*]噻吩-2-胺衍生物为原料,在亚硝酸的作用下制备相应结构的重氮盐,随后与 6-羟基喹啉或 8-羟基喹啉进行偶合反应,即合成得到噻吩-喹啉型双杂环偶氮染料 D1~D4。采用核磁共振氢谱、红外光谱及质谱对 4 支染料的化学结构进行了表征。

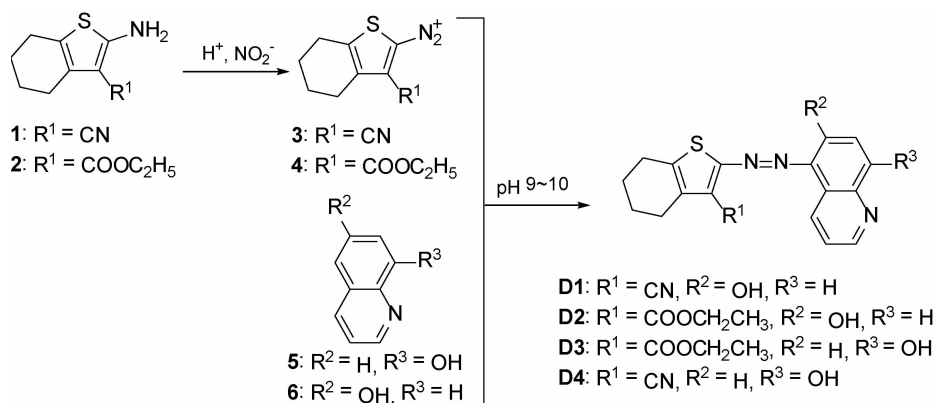


图 1 染料 D1~D4 的分子结构及合成路线

羟基喹啉染料的偶氮-腈式互变异构机理如图 2 所示(图中省去了噻吩基团上的取代基)。6-羟基喹啉染料和 8-羟基喹啉染料均可能存在两种互变

异构形式,即偶氮-烯醇式(构型 A 和构型 C)和酮-腈式(构型 B 和构型 D),在脱去一个质子后,可以分别得到偶氮式负离子和腈式负离子形式<sup>[21]</sup>。

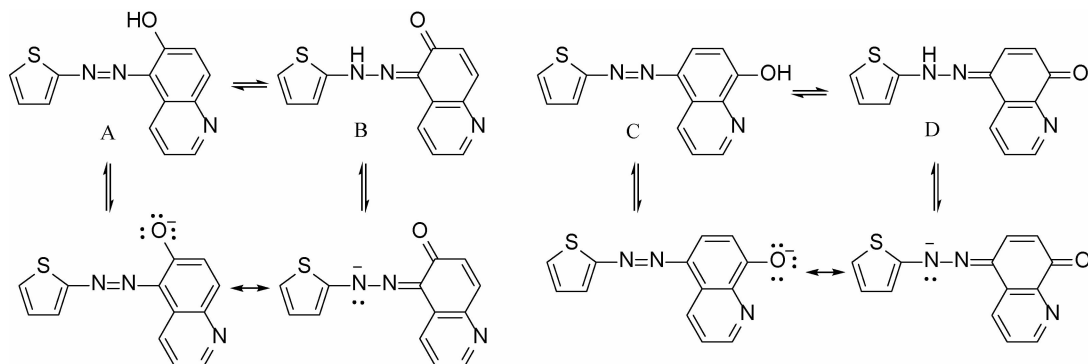


图 2 羟基喹啉染料可能的偶氮-腈式异构机理

采用理论计算方法研究了羟基喹啉染料各互变异构形式的电子结构信息,并计算了相应的吸收光谱,结果如图 3 所示。偶氮式时(构型 A 和构型 C),HOMO 和 LUMO 能级的电子云密度都较为均匀地分布于整个  $\pi$ -共轭体系上,而当分子处于腈式时(构型 B 和构型 D),HOMO 电子云密度

主要分布于噻吩结构一侧,LUMO 电子云密度主要分布于喹啉结构一侧<sup>[22]</sup>。因此,羟基喹啉染料处于腈式时会具有更加有效的分子内电荷转移。吸收光谱计算结果表明,该类染料在腈式时具有更加红移的吸收光谱,与电子云密度分布情况吻合。

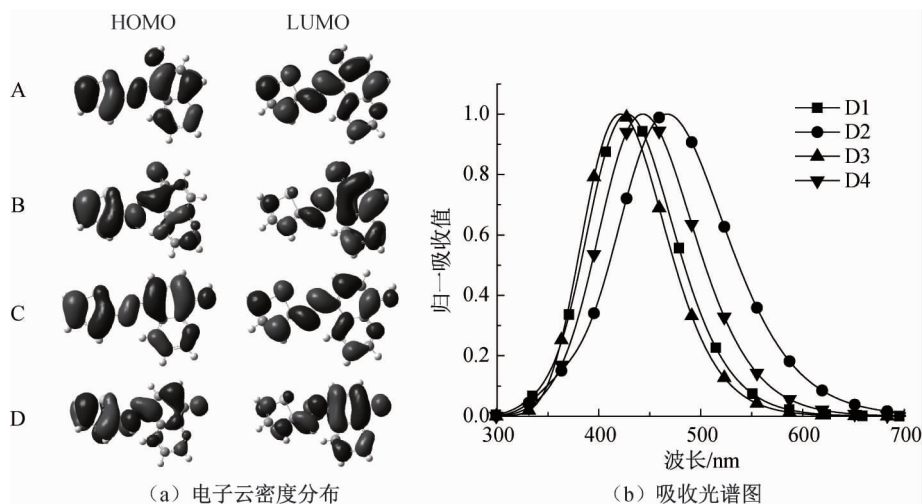


图3 羟基喹啉染料各互变异构形式电子云密度分布及紫外-可见吸收光谱图

将染料 D1~D4 溶于二氯甲烷,配制成染料溶液 ( $10^{-4}$  mol/L),其中 D1 和 D2 溶液颜色呈红棕色,D3 和 D4 溶液颜色为橙色。染料 D1~D4 的最大吸收波长(摩尔消光系数)依次为 495 nm( $25100 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ )、497 nm( $17600 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ )、432 nm( $6300 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ )和 450 nm( $10900 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ )。可以看出,6-羟基喹啉染料的最大吸收波长较 8-羟基喹啉染料有大幅红移,且摩尔消光系数更高,这可能是由于 6-羟基喹啉染料更易形成分子内氢键使偶氮发色母体能够呈现更好分子平面性所致。

## 2.2 溶剂种类对互变异构平衡的影响

为探究噻吩-喹啉型双杂环偶氮染料的偶氮-脞式互变异构效应,将染料 D1~D4 分别溶解于氯仿、乙酸、甲醇、乙腈、DMF 和 DMSO 中( $10^{-4}$  mol/L),测试其紫外-可见吸收光谱,结果如图 4 所示。其中,染料 D1 在各个溶剂中均存在一个主要吸收峰,其最大吸收波长范围为 478~505 nm,且最大吸收波长随溶剂极性增加略有红移。当染料 D1 溶解在 DMF 中时,颜色呈浅紫色,相应地,在吸收光谱 550~650 nm 范围出现了一个新的波峰(波长 579 nm)。染料 D2 和 D3 在不同溶剂中的颜色差异较小,其吸收光谱也仅随溶剂极性增加略有红移。4 支染料中,染料 D4 受溶剂种类影响最大。在可见光区域,染料 D4 在氯仿和乙酸溶液中均仅有一个主要吸收峰;而以甲醇、乙腈和 DMSO 为溶剂时,在 550~700 nm 范围内出现新的肩峰;以 DMF 为溶剂时,溶液呈蓝色,其吸收光谱主峰出现在 500~700 nm,最大吸收波长为 593 nm。

根据羟基喹啉类偶氮染料的偶氮-脞互变异构特性,4 支染料在 400~550 nm 范围出现的吸收

峰应归属于偶氮-烯醇式,染料 D1 和 D4 在 550~700 nm 范围新出现的吸收峰则归属于脞-脞式<sup>[23]</sup>。根据图 4 中染料脞式结构在各溶剂中表现出的吸收峰强度结果推断,染料 D4 最易受溶剂种类影响导致偶氮-脞式互变异构平衡发生移动,D1 次之,D3 和 D2 最难。

## 2.3 体系酸碱性对互变异构平衡的影响

为进一步探究所合成噻吩-喹啉型双杂环偶氮染料的偶氮-脞式互变异构效应,采用乙酸或哌啶来调节溶液酸碱性,测试了不同酸碱条件下染料 D1~D4 溶液的紫外-可见吸收光谱曲线。根据前文结果,染料 D1 在纯 DMF 中以偶氮结构形式为主,同时存在一定含量的脞式结构。在染料 D1 的 DMF 溶液中仅加入 0.5%(所加入酸或碱体积与 DMF 溶液体积的比值,下同)的哌啶后,在 450~500 nm 处的吸收带消失,仅留有最大吸收波长在 579 nm 的主要吸收峰,染料溶液呈蓝色;而当加入 1.5%的乙酸后,579 nm 处的肩峰消失,染料溶液变回红棕色。虽然染料 D2 和 D3 在纯 DMF 中仅以偶氮形式存在,但在加入 0.5%的哌啶后,染料溶液颜色发生变化,其吸收光谱产生 550~700 nm 范围的吸收峰。该结果表明,染料 D2 和 D3 在碱的作用下也会引发偶氮-脞互变异构平衡移动。根据吸收峰的转化程度可以判断,染料 D3 较 D2 的互变异构平衡移动程度更大。染料 D4 在纯 DMF 中主要以脞式形式存在,在该 DMF 溶液中逐渐加入乙酸(每次 0.5%)时,可明显观察到 591 nm 处的吸收峰逐步降低的过程;相应地,染料 D4 的纯氯仿溶液在逐步加入哌啶(每次 0.5%)后,吸收光谱中 452 nm 处的吸收峰逐步降低,而 559 nm 处的吸收峰逐步升高。

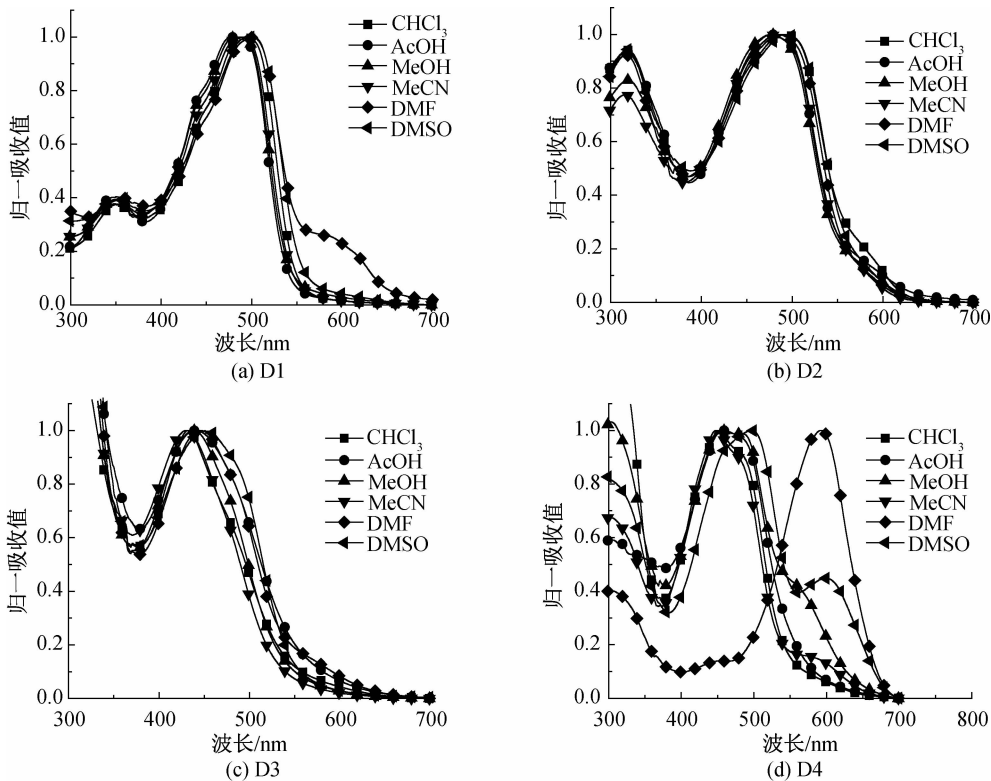


图 4 染料 D1~D4 的紫外-可见吸收光谱图

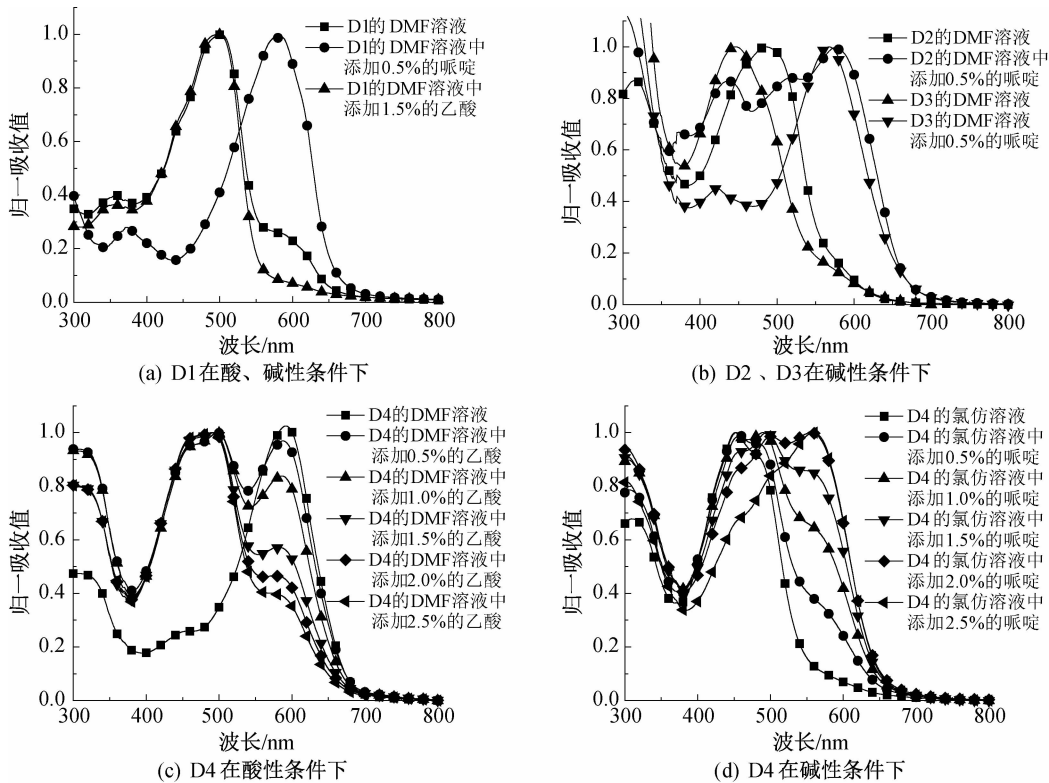


图 5 染料 D1~D4 在不同酸碱条件下的紫外-可见吸收光谱图

## 2.4 染料浓度对互变异构平衡的影响

染料浓度变化对染料 D1~D4 溶液颜色具有不同的影响程度,其中,染料 D1 和 D3 受浓度影响较深。测试了染料 D1~D4 在不同浓度条件下的紫

外-可见吸收光谱,结果如图 6 所示。染料 D1 在 DMF 中的吸收光谱随着染料浓度由  $2\times 10^{-4}$  mol/L 降低至  $2\times 10^{-5}$  mol/L 的过程中,在 583 nm 处逐渐形成一个新的吸收峰。染料 D3 则在浓度降至  $3.3\times$



$10^{-5}$  mol/L 后,长波处的吸收峰已占主导。而染料 D2 和 D4 溶液的吸收光谱受染料浓度影响很小。综合考察溶剂种类、体系酸碱性和染料浓度对吸收

光谱的影响规律后,可以推断,染料 D4 的偶氮-胺式互变异构平衡最易受环境改变而变化,染料 D1 和 D3 次之,染料 D2 受影响最小。

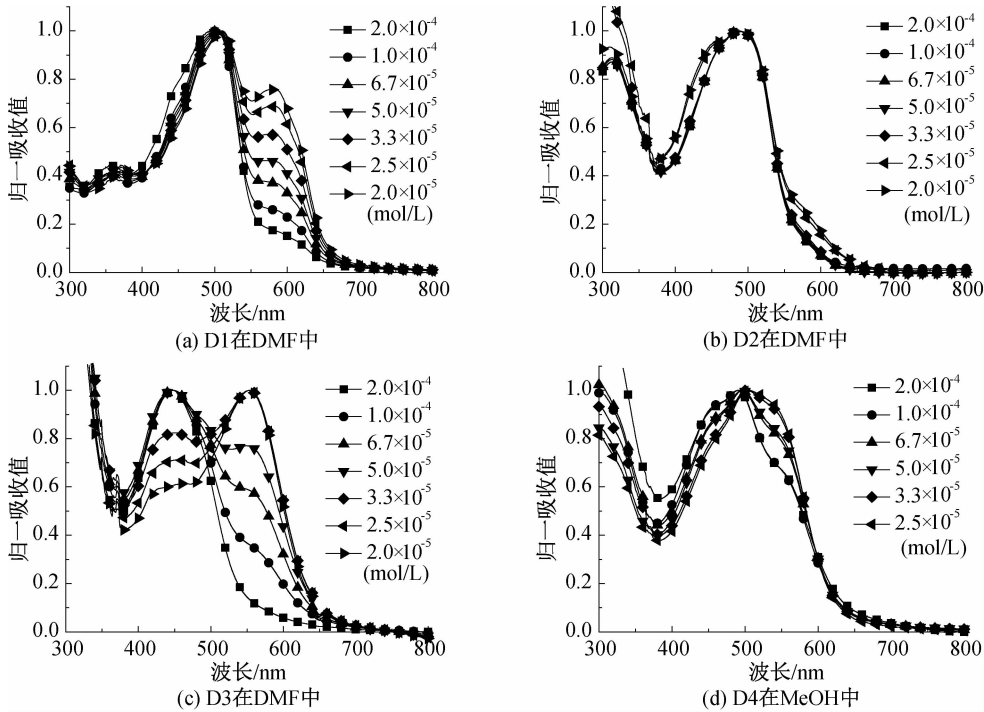


图6 染料D1~D4在不同浓度条件下的紫外-可见吸收光谱图

2.5 互变异构平衡对染料D1~D4染色性能的影响

2.5.1 染浴pH值对上染率及色深值的影响

将染料D1~D4进行研磨处理配制成染液后,采用高温高压染色法对涤纶织物进行染色。鉴于染料的互变异构平衡受体系酸碱性影响较大,首先在染料用量为1%(owf)、染色温度为130℃且保温时间为60min的染色条件下,考察了染浴pH值对上染性能的影响,结果如图7所示。相比之下,染料

D1~D3的上染率受染浴pH值的影响均较小,而染料D4的上染率受pH影响较为显著。其中,当染浴pH值为6时,染料D4的上染率仅为17%;随着染浴pH值降低,上染率大幅提升;当染浴pH值为3时,上染率升至66%。染色织物K/S值表现出类似的规律。由于染料D4的互变异构平衡受体系酸碱性影响最为显著,在强酸性条件下染色时,可以使染料D4较好地维持在偶氮式,从而有利于上染纤维。

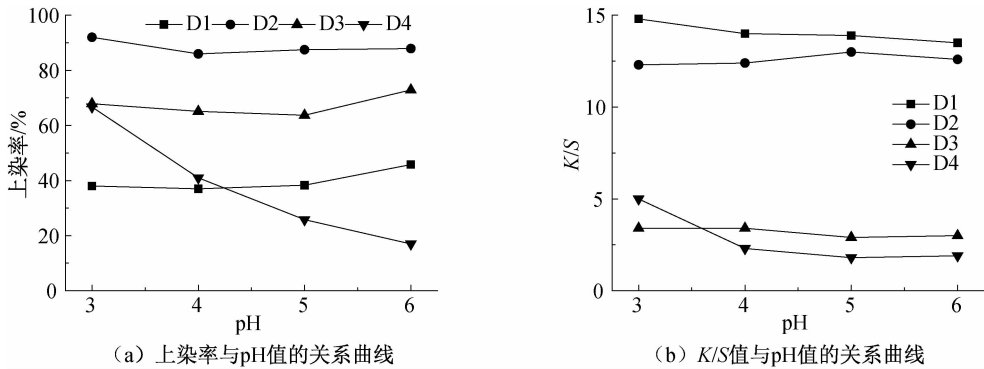


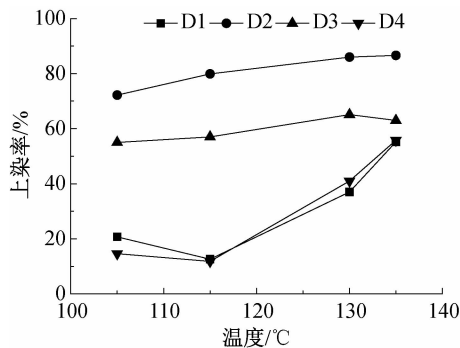
图7 染料D1~D4的上染率和染色涤纶K/S值与染浴pH值的关系曲线

2.5.2 染色温度对上染率及色深值的影响

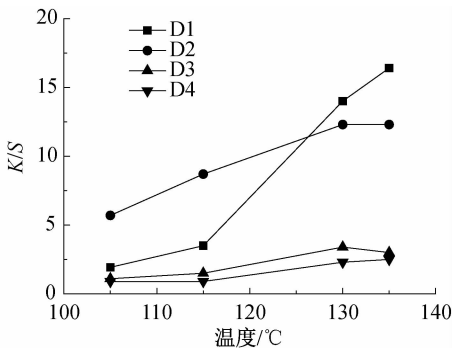
在染料用量为1%(owf)、染液pH值为4(D4为pH3)且保温时间为60min的染色条件下,考

察了染色温度对该类染料上染性能的影响,结果如图8所示。随着温度的升高,4支染料的上染率和染色织物K/S值均有明显上升。这是因为温

度的提升一方面可以有效提升纤维大分子绕动程度,从而容纳更多染料分子,另一方面可以促使染料聚集体解离成染料单分子而上染纤维。在相同温度染色时,染料 D2 和 D3 的上染率显著高于染料 D1 和 D4。



(a) 上染率与染色温度的关系曲线



(b) K/S值与染色温度的关系曲线

图 8 染料 D1~D4 的上染率和染色涤纶 K/S 值与染色温度的关系曲线

2.5.3 染色织物的 K/S 曲线特性

在染料用量为 1%(owf)、染色温度为 130 °C、染液 pH 值为 4(D4 为 pH 3)且保温时间为 60 min 的染色条件下,考察了染料 D1~D4 条件下染色涤纶织物的 K/S 曲线特性,结果如图 9 所示。其中,染料 D1 和 D2 染色织物的最大波长均位于 500 nm 处,染料 D3 和 D4 则分别位于 450 nm 和 490 nm 处。该规律与染料在二氯甲烷溶液中的吸收峰类似。各染色织物的 K/S 曲线半峰宽不同,使得染料 D1~D4 染色涤纶织物的颜色分别表现为橙色、棕红色、浅黄色和黄棕色。染色涤纶织物的 K/S 值则以染料 D1 和 D2 所染织物较好,分别为 14.0 和 12.4。虽然 D1 的上染率偏低,但借助于其较高的摩尔消光系数,染料 D1 所染织物反而具有最高的色深值;染料 D3 因摩尔消光系数偏低,使得染色织物 K/S 值较小,仅为 3.4。染料 D4 则因同时具有较差的上染率和较低的摩尔消光系数而使其所染织物色深值也仅有 5.0。

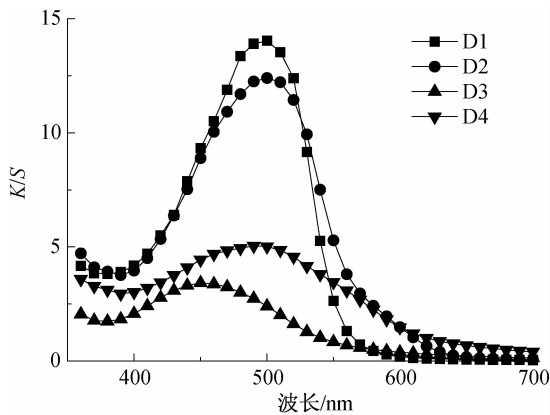


图 9 染料 D1~D4 染色涤纶织物的 K/S 曲线

料 D1 和 D4。这可能与 D2 和 D3 分子中含有酯基,从而提升了染料-纤维间亲和力有关<sup>[24]</sup>。在 130 °C 染色时,染料 D1~D4 的上染率分别为 37%、86%、65%和 41%。

2.5.4 色牢度

分别测试了染料 D1~D4 所染涤纶织物的耐皂洗、耐摩擦、耐升华和耐日晒色牢度,结果如表 1 所示。4 支染料所染织物的耐皂洗和耐摩擦色牢度均能达到 4 级及以上。耐升华色牢度同样表现良好,变色牢度达到 4 级及以上。但染料 D2 和 D3 所染织物具有更为显著的涤沾现象,再次表明染料 D2 和 D3 与涤纶亲和力更强,使得在高温下染料更易从染色涤纶织物转移到白色涤纶贴衬上<sup>[24]</sup>。染料 D1~D4 所染织物的耐日晒色牢度结果表明,分子中氰基与 6-羟基喹啉的组合最佳。一方面,强吸电性的氰基能够有效降低偶氮结构的高电子云密度,减少光氧化过程,从而提升耐日晒色牢度;另一方面,含氰基和 6-羟基喹啉结构的染料 D1 的偶氮-脞式互变异构程度较低,可以减少异构过程中因光照导致的结构降解。

3 结 论

本文合成了 4 支噻吩-喹啉型双杂环偶氮分散染料 D1~D4,研究了它们的偶氮-脞式互变异构效应及对涤纶织物染色性能的影响,得出以下主要结论:

a)4 支噻吩-喹啉型双杂环偶氮染料在受到溶剂种类、体系酸碱性及染料浓度改变时,均能引发偶氮-脞式互变异构平衡移动,其中,D4 敏感程度最大,D1 和 D3 次之,D2 最为稳定;

b)异构平衡不稳定的染料在强酸性条件下染色可以获得更好的上染效果,在该类染料分子中,6-羟基喹啉染料的综合染色性能优于 8-羟基喹啉染料,噻吩上氰基有助于提升染料耐日晒色牢度,酯基则有助于提升染料-纤维亲和力。



表 1 染料 D1~D4 染色涤纶织物的各项色牢度等级

染料	耐皂洗色牢度			耐摩擦色牢度		耐升华色牢度			耐日晒色牢度
	变色	沾色		干	湿	变色	沾色		
		涤沾	棉沾				涤沾	棉沾	
D1	4~5	4~5	4~5	4	4	4~5	4	4~5	6~7
D2	4~5	5	4~5	4	4	4~5	3~4	4	3~4
D3	4~5	5	5	4~5	4	4	3~4	4~5	4
D4	4	5	5	4~5	4	4	4	4~5	4~5

参考文献:

[1] 何菊兰,陈赛龙,程瑶,等. KN 型双偶氮活性蓝色染料的制备及其染色性能研究[J]. 广州化工, 2019, 47(15): 72-74.

[2] 宋希雨,陈煌煌,谢孔良,等. 硝基取代苯并噻唑杂环分散染料的结构与染色性能关系研究[J]. 染料与染色, 2019, 56(3): 1-5.

[3] 曹苏毅,鲍利红. 双羟基杂环偶氮染料的合成及其光谱研究[J]. 北京服装学院学报(自然科学版), 2017, 37(4):23-29.

[4] Tadić J D, Lađarević J M, Vitnik Ž J, et al. Novel azo pyridone dyes based on dihydropyrimidinone skeleton: Synthesis, DFT study and anticancer activity[J]. Dyes and Pigments, 2021, 187: 109123.

[5] Tao T, Zhao X L, Wang Y Y, et al. 5-Hydroxy-1-phenyl-1H-pyrazole-3-carboxylic acid based heterocyclic dyes[J]. Dyes and Pigments, 2019, 166: 226-232.

[6] Lađarević J, Mijin D A, Antonov L. Tautomerism in 8-(phenyldiazenyl) quinolin-5-ol: An attempt for pH activated rotary switch[J]. Dyes and Pigments, 2020, 182: 108628.

[7] Rashidnejad H, Ramezanitaghartapeh M, Pesyan N N, et al. A comprehensive spectroscopic, solvatochromic and photochemical analysis of 5-hydroxyquinoline and 8-hydroxyquinoline mono-azo dyes [J]. Journal of Molecular Structure, 2021, 1223: 129323.

[8] 吴祖望,张蓉,荣泽明. 论偶氮染料的偶氮-腈互变异构[J]. 化工学报, 2015, 66(1): 52-59.

[9] Ghanadzadeh G A, Moghadam M, Zakerhamidi M S, et al. Solvatochromism, tautomerism and dichroism of some azoquinoline dyes in liquids and liquid crystals[J]. Dyes and Pigments, 2012, 92(3): 1320-1330.

[10] Božić B D, Alimmari A S, Mijin D, et al. Synthesis, structure and solvatochromic properties of novel dyes derived from 4-(4-nitrophenyl)-3-cyano-2-pyridone[J]. Journal of Molecular Liquids, 2014, 196: 61-68.

[11] Geng J, Xu D, Chang F F, et al. From heterocyclic hydrazone to hydrazone-azomethine dyes: Solvent and pH induced hydrazone and azo-keto transformation for a family of pyrazolone-based heterocyclic dyes[J]. Dyes and Pigments, 2017, 137: 101-110.

[12] Dostanić J, Mijin D, Ušćumlić G, et al. Spectroscopic and quantum chemical investigations of substituent effects on the azo-hydrazone tautomerism and acid-base properties of arylazo pyridone dyes[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, 123: 37-45.

[13] Zhao X L, Zheng W, Miao X P, et al. Barbituric acid-based mono/bi-heterocyclic dyes showing distinct spectral behaviors induced by solvents and pH[J]. Dyes and Pigments, 2021, 187: 109087.

[14] De Melo C E A, Dominguez M, Rezende M C, et al. Solvatochromism of dyes inspired in Effenberger's probe[J]. Dyes and Pigments, 2021, 184: 108757.

[15] 吴祖望,张蓉,荣泽明. 偶氮染料的偶氮-腈异构:一[J]. 染料与染色, 2014, 51(3):1-7.

[16] 吴祖望,张蓉,荣泽明. 偶氮染料的偶氮-腈异构:二[J]. 染料与染色, 2014, 51(4): 1-11.

[17] Qian H F, Zhao X L, Dai Y, et al. Visualized fabric discoloration of bi-heterocyclic hydrazone dyes [J]. Dyes and Pigments, 2017, 143: 223-231.

[18] 陈玉,柏舜,贺红武,等. 新型四氢苯并[4,5]噻吩并[2,3-d]嘧啶酮衍生物的合成及其抗肿瘤活性[J]. 有机化学, 2014, 34(11): 2362-2369.

[19] 刘建超,贺红武. 噻吩并[2,3-b]吡啶类化合物的合成及生物活性[J]. 应用化学, 2010, 27(10): 1161-1164.

[20] 江华,蔡金芳,郑天依,等. 酞式噻吩染料分散性及其对染色性能的影响[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2018, 39(6): 673-679.

[21] 汤军,汪大巍,操燕明,等. 酪氨酸偶氮化合物的合成及偶氮-腈互变异构性质研究[J]. 中国科技论文, 2017, 12(12): 1422-1426.

[22] Ramugade S H, Warde U S, Sekar N. Azo dyes with ESIPT core for textile applications and DFT study[J]. Dyes and Pigments, 2019, 170: 107626.

[23] Saylam A, Seferoğlu Z, Ertan N. Azo-8-hydroxyquinoline dyes: The synthesis, characterizations and determination of tautomeric properties of some new phenyl-and heteroarylazo-8-hydroxyquinolines[J]. Journal of Molecular Liquids, 2014, 195: 267-276.

[24] 胡仁杰,熊远福,赵莹,等. 二乙酸乙酯基系列分散染料合成及染色研究[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2020, 43(2): 69-76.

(责任编辑:刘国金)