

## 蒽醌型弱酸性染料的合成与应用研究

程建伟<sup>a</sup>, 崔志华<sup>a,b</sup>, 陈维国<sup>a,b</sup>, 李 鑫<sup>a</sup>

(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)

**摘 要:** 以间苯二胺和对苯二胺为反应芳胺, 分别与溴氨酸通过乌尔曼缩合生成含间苯二胺基团的蒽醌型弱酸性染料 A 和含对苯二胺基团的蒽醌型弱酸性染料 B, 并采用红外光谱、核磁共振、质谱、紫外-可见光谱等分析方法验证了产物的分子结构, 而且改进的实验方法使染料产率得到提高。将两只染料分别用于蚕丝织物染色, 结果发现两只染料在蚕丝织物上的上染率均较高(96%以上)、耐日晒牢度为 5~6 级、耐摩擦和耐水洗牢度稍差, 且染料 B 着色蚕丝织物的各项色牢度优于染料 A。

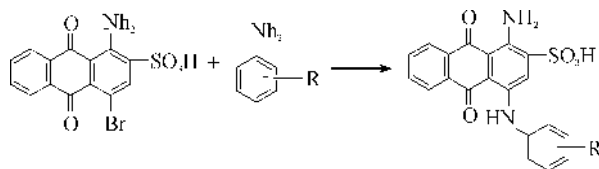
**关键词:** 蒽醌; 弱酸性染料; 产率; 染色; 色牢度; 蚕丝

**中图分类号:** TQ613.2

**文献标志码:** A

### 0 引 言

乌尔曼缩合反应在蒽醌类酸性染料的合成研究中具有重要应用, 它是以溴氨酸为原料, 铜或者铜盐为催化剂, 与芳胺类有机物在碱性水溶液中进行的一类反应<sup>[1-2]</sup>, 反应式如下:



研究发现, 此类蒽醌型酸性染料一方面可以用于蛋白质纤维的染色, 另一方面, 当选用的芳胺为二胺时( $R = -NH_2$ ), 合成的染料分子中存在相对活泼的芳伯氨基, 使得该类染料可用于重氮化等反应过程, 在蒽醌染料的基团转化及其用于进一步的合成应用等方面, 具有重要的实际意义<sup>[3]</sup>。但从传统的制备方法看, 溴氨酸转化率低, 导致染料产率较低, 而且提纯时采用柱层析方法比较耗时<sup>[4]</sup>, 因此有必要改进传统的合成方法。

另外, 从生成产物的结构可以看出, 蒽醌环上引入了憎水性强的芳环, 当其在弱酸性条件下上染蛋

白质纤维时, 使得湿处理牢度有所改善, 同时, 引入的芳环与蒽醌环可以共平面排列, 产生深色效应<sup>[5]</sup>。由于文献中并未提及染料的应用性能, 因此需要进一步研究。

本文选用间苯二胺和对苯二胺作为反应芳胺, 与溴氨酸反应合成带氨基的蒽醌型酸性染料。为方便起见, 将间苯二胺和对苯二胺与溴氨酸反应生成的染料记为染料 A 和染料 B。两只染料仅在芳伯氨基取代基位置上稍有差异, 为研究这两种染料的应用特性, 将合成的染料上染蚕丝织物, 分别测定其上染百分率、耐日晒色牢度、耐水色洗牢度和耐摩擦色牢度, 并做相应对比。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验材料及仪器

织物: 11205 电力纺练白坯(40 g/m<sup>2</sup>)。

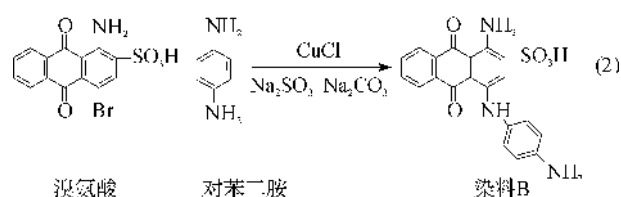
化学试剂: 无水乙醇、氢氧化钠、浓盐酸、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、溴氨酸、间苯二胺、对苯二胺、CuCl、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 均为市售分析纯。

仪器: Nicolet Avator 170 傅立叶红外光谱仪(美国尼高力公司)、FTNMR Digital 核磁共振仪

(瑞士 BRUKER 公司)、Cary50 紫外/可见分光光度计(美国瓦里安公司)、HP1100 高效液相色谱/质谱联机系统(美国安捷伦科技有限公司)、SF600PLUS 计算机测色配色仪(美国 Data Color 公司)。

## 1.2 蒽醌型弱酸性染料(染料 A、染料 B)的合成过程

蒽醌型弱酸性染料的合成反应方程式如下:



在 250 mL 的三口瓶中加入 100 mL 水,取 1.52 g 溴氨酸(4 mmol),1.74 g 间苯二胺(对苯二胺同理)(16 mmol)放入瓶中,再加入 0.2 g CuCl 作为催化剂,取 1 g 碳酸钠和 0.8 g 亚硫酸钠放入上述体系,反应 8 h。反应完毕后,向上述反应液中加入一定体积 5 mol/L 的盐酸,调节 pH 6 左右,用玻璃棒蘸取上述溶液于定性滤纸上点渗圈,检测染料的析出情况,待全部析出后,进行抽滤并真空干燥。取 2 g 染料于 20 mL 丙酮中,充分振荡搅拌后,过滤,将滤饼干燥后保存。

## 1.3 表征方法

通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)技术、FT-NMR Digital 核磁共振仪(瑞士 BRUKER 公司)、HP1100 高效液相色谱/质谱联机系统对染料 A 和染料 B 的结构进行综合表征,并且采用 Cary50 紫外/可见分光光度计(美国瓦里安公司)测定 2 只染料的最大吸收波长,确定其表现颜色。

## 1.4 染色工艺及上染率的测试

### (a) 染色工艺条件

染料 3%(owf),平平加 O 0.25 g/L,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  5 g/L, pH 5~6, 浴比 1:100, 温度 95~98℃, 时间 90 min 左右。

(b) 以残液法测定上染百分率<sup>[6]</sup>,用紫外-可见分光光度计测定染色前后染浴中蒽醌型弱酸性染料的吸光度,根据朗伯比尔定律进一步求出染料 A 和染料 B 对蚕丝的上染百分率,公式如下:

$$\text{上染率} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

式中: $A_0$ 、 $A_t$  分别为稀释后染液染色前后的吸光度。

## 1.5 耐日晒性测试

按照 GB/T 16991—1997《纺织品色牢度试验 高温耐光色牢度:氙弧》,在 XENOTEST 150S+ 风冷式日晒试验机中进行耐晒实验,曝晒条件:采用 420 nm 波长灯管,相对湿度 40%,辐照度为 1.1 w/m<sup>2</sup>,黑板温度 50℃。将一组蓝色羊毛标准样卡与待测试样一起进行曝晒,当达到曝晒终点时,取出样品。样品评级方法区别于标准 GB/T 16991—1997,按以下方法进行:采用 Data Color 测色配色仪测定样品日晒前后的 K/S 曲线、Lab 值的变化以及色差  $\Delta E^{[7]}$ ,并与各级蓝色羊毛标准样品日晒前后的色差进行对比,评定耐光色牢度级数。

## 1.6 耐水洗牢度测试

按照标准 GB/T 3921.3—1997《纺织品色牢度试验 耐洗色牢度》测试。

## 1.7 耐摩擦牢度测试

按照标准 GB/T 3920—1997《纺织品色牢度试验 耐摩擦色牢度》测试。

# 2 结果与讨论

## 2.1 合成产物的红外光谱分析

a) 将合成的染料 A 进行红外光谱表征,谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出:3 418 cm<sup>-1</sup> 为染料中胺基的 N-H 伸缩振动峰;3 067 cm<sup>-1</sup> 为苯环上 =C-H 伸缩振动吸收峰,1 497 cm<sup>-1</sup> 为苯环骨架 C=C 振动吸收峰;1 188 cm<sup>-1</sup> 和 1 025 cm<sup>-1</sup> 为蒽醌环上 -SO<sub>3</sub>H 反对称伸缩振动和对称伸缩振动;1 601 cm<sup>-1</sup> 为与芳环共轭的 -C=O 的伸缩振动吸收峰,此处羰基吸收峰比通常羧酰胺羰基吸收峰的波数要低,是由于该化合物以醌胺体结构存在,该结构中胺基上的氢原子与羰基形成强内分子氢键,降低了羰基的双键性,使其吸收峰位置向低波数移动,以上数据符合染料 A 的结构特征。

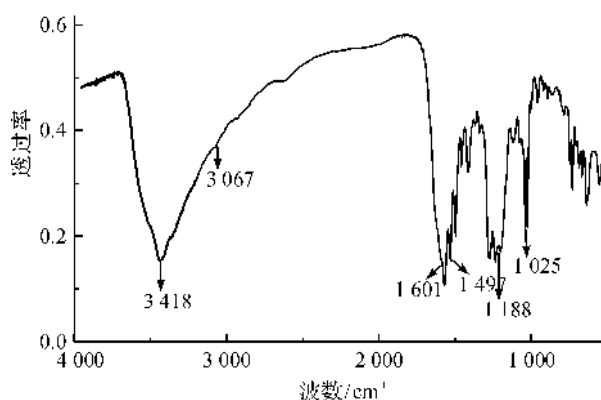


图 1 染料 A 的红外光谱

b) 将合成的染料 B 进行红外光谱表征, 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,  $3\,423$ 、 $3\,356\text{ cm}^{-1}$  为染料中胺基的 N-H 伸缩振动峰;  $3\,068\text{ cm}^{-1}$  为苯环上  $=\text{C}-\text{H}$  伸缩振动吸收峰,  $1\,458\text{ cm}^{-1}$  为苯环骨架  $\text{C}=\text{C}$  振动吸收峰;  $1\,202$ 、 $1\,040\text{ cm}^{-1}$  为蒽醌环上  $-\text{SO}_3\text{H}$  反对称伸缩振动和对称伸缩振动;  $1\,610$ 、 $1\,595\text{ cm}^{-1}$  为与芳环共轭的  $-\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动吸收峰, 峰位置波数偏低, 原因同染料 A 的红外光谱分析, 以上数据符合染料 B 的结构特征。

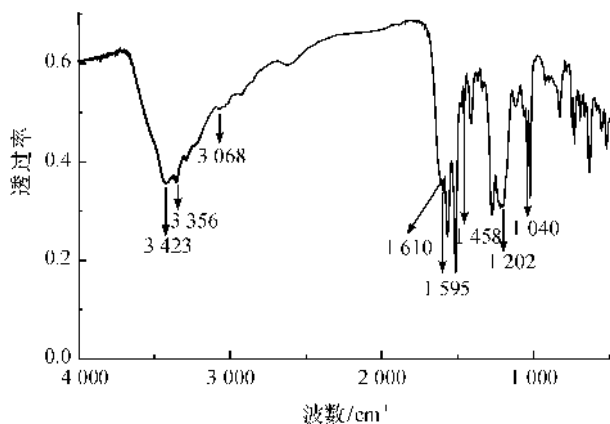


图 2 染料 B 的红外光谱

## 2.2 合成产物的核磁共振分析

a) 染料 A 的核磁数据:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  12.04 (s, 1H, NH), 10.12 (s, 1H,  $\text{SO}_3\text{H}$ ), 8.27 (m, 2H, Ar-H), 8.02 (s, 1H, Ar-H), 7.84 (m, 2H, Ar-H), 7.06 (dd, 1H, Ar-H), 6.42 (m, 3H, Ar-H)。

b) 染料 B 的核磁数据:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  12.11 (s, 1H, NH), 10.21 (s, 1H,  $\text{SO}_3\text{H}$ ), 8.29 (m, 2H, Ar-H), 7.84 (m, 2H, Ar-H), 7.82 (s, 1H, Ar-H), 6.98 (d, 2H, Ar-H), 6.66 (d, 2H, Ar-H)。

上述数据显示, 蒽醌型弱酸性染料 (染料 A 和染料 B) 中的质子个数、各质子的化学位移以及裂峰与核磁数据完全对应, 符合所合成染料的结构特性。

## 2.3 合成产物的质谱分析

经质谱分析, 合成的染料有很强的  $[\text{M}-\text{H}]^-$  准分子离子峰  $m/z$  408.2, 从而确定染料的分子量为 409.2, 与染料的理论分子量 409.7 相符, 表明所合成染料的分子量正确。

## 2.4 产物的紫外-可见吸收光谱分析

使用 Cary50 紫外-可见分光光度计对合成的蒽醌型弱酸性染料进行光谱分析, 染料 A 在可见光区范围内的主要吸收范围在  $570\sim 630\text{ nm}$  之间, 最

大吸收波长在  $606\text{ nm}$  处, 染料 B 在可见光区范围内的主要吸收范围在  $590\sim 650\text{ nm}$  之间, 最大吸收波长在  $628\text{ nm}$  处。由以上数据可以得出: 染料 A 在水溶液中呈现蓝色, 染料 B 在水溶液中呈现绿蓝色, 与溴氨酸在水溶液中的红色 ( $\lambda_{\text{max}}=489\text{ nm}$ ) 不同, 由此也可进一步表明染料 A 和染料 B 结构的正确性。

## 2.5 染料的产率

通过绘制蒽醌型酸性染料的标准工作曲线和朗伯比耳定律得出: 染料 A 的产率为 86.2%, 染料 B 的产率为 65.3%, 两种染料的产率均高于文献中所述类似反应的产率 (51%)。实验方法的改进 (包括催化剂和芳胺用量的增加以及酸析方法的采用) 提高了染料的产率。

## 2.6 染料 A 和染料 B 的应用性能

### 2.6.1 上染百分率

采用本文中 1.3 的染色工艺条件对蚕丝织物进行上染, 按公式计算出的染料 A 和染料 B 的上染百分率分别为 98.5% 和 96.1%。

### 2.6.2 耐日晒性能

#### a) 染料 A 的耐日晒性分析

由图 3 可以看出, 染料 A 着色蚕丝织物的最大吸收波长从日晒前的  $610\text{ nm}$ , 变为日晒后的  $600\text{ nm}$ , 且最大吸收波长处的  $K/S$  值减小了 1.96, 而在  $390\sim 520\text{ nm}$  范围内,  $K/S$  值稍有增大。从以上分析得出: 日晒后织物表观颜色变黄和变红。

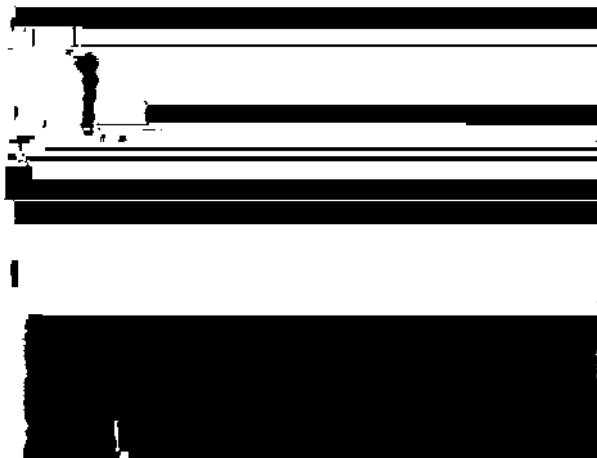


图 3 染料 A 着色织物日晒前后的  $K/S$  曲线变化

从表 1 可以看出,  $\Delta L^*$  略大于 0, 说明经日晒后, 织物颜色有些变暗;  $\Delta a^* < 0$ , 且数值较大, 说明日晒后织物颜色比日晒前要发红;  $\Delta b^* < 0$ , 且数值较大, 说明经日晒后织物颜色比日晒前向黄色偏移, 与  $K/S$  值曲线变化得出的结论相符; 总色差  $\Delta E = 4.12 > 1.5$ , 颜色变化相对明显, 肉眼能够清晰分辨

日晒前后织物颜色的变化,耐日晒牢度为 5~6 级。

表 1 染料 A 和染料 B 着色蚕丝织物日晒前后的色差变化及色牢度级数

染料	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	总色差 $\Delta E$	耐日晒牢度/级
A	0.44	-3.08	-2.71	4.12	5~6
B	-2.1	-0.08	-0.39	2.14	5~6

注:  $\Delta L^* = L_{前} - L_{后}$ ,  $\Delta a^* = a_{前} - a_{后}$ ,  $\Delta b^* = b_{前} - b_{后}$ ,  $\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$ 。

#### b) 染料 B 的耐日晒性分析

由图 4 可以看出,染料 B 着色蚕丝织物的最大吸收波长从日晒前的 630 nm,变为日晒后的 620 nm,且最大吸收波长处的 K/S 值减小了 2.35,而在 390~570 nm 范围内,K/S 值稍降低。从以上分析得出:日晒后织物表面颜色稍微变黄和变红。

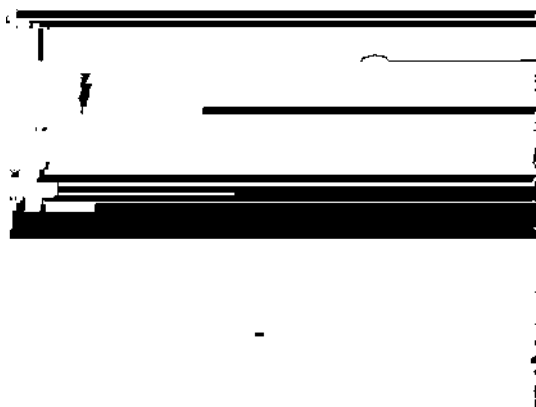


图 4 染料 B 重氮盐着色织物日晒前后的 K/S 曲线变化

从表 2 可以看出,  $\Delta L^* < 0$ , 且数值较大, 说明经日晒后, 织物表面颜色变亮;  $\Delta a^*$  略小于 0, 说明日晒后织物颜色比日晒前略微发红;  $\Delta b^* < 0$ , 说明经日晒后织物颜色比日晒前向黄色偏移; 总色差  $\Delta E = 2.14 > 1.5$ , 肉眼可以看出日晒前后织物颜色的变化, 耐日晒色牢度为 5~6 级。

综上分析, 染料 A 和染料 B 上染的蚕丝织物经日晒后, 颜色都会有相对明显的变化, 耐日晒色牢度均为 5~6 级。但是, 总色差  $\Delta E_A - \Delta E_B = 1.98$ , 说明染料 B 上染的蚕丝织物耐日晒性比染料 A 要好。

#### 2.6.3 耐水洗色牢度

将合成的染料 A 和染料 B 上染的蚕丝织物进行耐水洗色牢度的测试, 由表 2 可以看出, 皂洗前后, 染料 A 着色织物的色差大于染料 B 着色织物的色差, 说明染料 A 着色蚕丝织物的耐水洗色牢度稍差。

#### 2.6.4 耐摩擦色牢度

将合成的染料 A 和染料 B 上染的蚕丝织物进行耐摩擦色牢度测试, 由表 2 数据得出, 两种染料上染

表 2 染料 A 和染料 B 着色蚕丝织物耐摩擦和耐水洗色牢度测试结果

染料	耐摩擦牢度/级		耐水洗牢度/级		
	干摩	湿摩	沾丝	沾棉	原样变色
A	3	2~3	4	4~5	3~4
B	4	3~4	4	4~5	4

的蚕丝织物耐摩擦色牢度均较低。相对于染料 B, 染料 A 着色织物的摩擦色牢度较差, 原因可能是染料 B 的分子结构比染料 A 的直线性和同平面性要好, 因此与织物之间的作用力比较强, 使得其色牢度较好。

### 3 结 论

合成的含间苯二胺基团的蒽醌型酸性染料 A 和含对苯二胺基团的蒽醌型酸性染料 B, 通过傅里叶红外光谱、核磁共振、质谱等分析, 结果表明已成功制得所设计的蒽醌型酸性染料, 其表面颜色分别为蓝色、绿蓝色。与传统乌尔曼反应相比, 本实验加大催化剂和芳胺的用量, 采用酸析的方法提纯产物, 将产率从传统方法的 51% 提高到 86.2% (染料 A) 和 65.3% (染料 B)。实验表明, 经染料 B 染色的蚕丝织物在耐日晒性、耐水洗色牢度、耐摩擦色牢度方面优于染料 A 染色的蚕丝织物, 所合成的染料 B 染色的蚕丝织物具有较好的染色牢度。

#### 参考文献:

- [1] Glänzel Markus, Bültmann Ralph, Starke Klaus, et al. Frahm. constitutional isomers of Reactive Blue 2-selective P2Y-receptor antagonists[J]. Eur J Med Chem, 2003, 38(3): 303-312.
- [2] Younis Baqi, Christa E Müller. Rapid and efficient microwave-assisted copper(0)-catalyzed ullmann coupling reaction; general access to anilinoanthraquinone derivatives[J]. Org Lett, 2007, 9(7): 1271-1274.
- [3] 唐培堃. 精细有机合成化学及工艺学[M]. 天津: 天津大学出版社, 2002: 325-328.
- [4] Glänzel Markus, Bültmann Ralph, Starke Klaus, et al. Structure-activity relationships of novel P2-receptor antagonists structurally related to Reactive Blue 2[J]. Eur J Med Chem, 2005, 40(12): 1262-1276.
- [5] 叶惟勤, 钱崇谦. 染料发色原理新论[J]. 印染助剂, 2000, 17(1): 37-39.
- [6] 刘 梅. 染料拼色上染率测定的实际应用[J]. 染整技术, 2012, 34(11): 47-50.
- [7] 董振礼, 郑宝海, 轩桂芬, 等. 测色与计算机配色[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2007: 49-53.

(下转第 662 页)

## Experimental Study on Shear Thickening Properties of Nano<sup>1</sup>SiO<sub>2</sub>/Polyethylene Glycol Non-Newtonian Fluid

WU Hui-min, WANG Jing, FU Xiang, DING Juan, FU Ya-qin

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

**Abstract:** This study prepares nano-SiO<sub>2</sub>/polyethylene glycol fluids (shear thickening fluid, STF) with different PEG molecular weight and nano-SiO<sub>2</sub> mass fraction with nano-SiO<sub>2</sub> with grain size (50±5) nm as dispersion phase and PEG as dispersion medium and investigates the influence of PEG molecular weight, nano-SiO<sub>2</sub> mass fraction and environment temperature on shear thickening property of SiO<sub>2</sub>/PEG fluid by using rotational rheometer. The result shows that the system has a good shear thickening effect when SiO<sub>2</sub> mass fraction is higher than 20%; the higher the SiO<sub>2</sub> mass fraction, the more significant the shear thickening effect of fluid; PEG molecular weight has significant influence on the thickening effect of the system; when PEG400 and PEG600 blend, shear thickening fluid has a better shear thickening effect; the higher the environment temperature of shear thickening fluid, the weaker the shear thickening effect.

**Key words:** shear thickening; rheological properties; nano-SiO<sub>2</sub>; polyethylene glycol (PEG)

(责任编辑: 张祖尧)

(上接第 657 页)

## Study on Synthesis and Application of Anthraquinone Weak Acid Dyes

CHENG Jian-wei<sup>a</sup>, CUI Zhi-hua<sup>a,b</sup>, CHEN Wei-guo<sup>a,b</sup>, LI Xin<sup>a</sup>

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education;

b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** This research produces anthraquinone weak acid dye A containing m-phenylenediamine group and anthraquinone weak acid dye B containing p-phenylenediamine group with m-phenylenediamine and p-phenylenediamine as reactive arylamine which respectively condense with bromamine acid through Uhlmann; verifies the molecular structure of the product with analytical methods such as infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, mass spectrum and ultraviolet-visible spectrum. The improved experimental method improves the productivity of dyes. The result of using both dyes respectively for dyeing of silk fabric shows that both dyes have a high dye-uptake (over 96%) on silk fabric, color fastness to sunlight of grade 5~6 and poor fastness to rubbing and washing; moreover, various color fastnesses of silk fabric dyed by dye B are better than dye A.

**Key words:** anthraquinone; weak acid dyes; productivity; dyeing; color fastness; silk

(责任编辑: 许惠儿)