

可碱洗羧酸异丙酯分散染料 AC-1 的合成及应用

孟 娇^{1a},刘妮萍²,崔志华¹,陈维国¹,欧 其²,汪仁良²,高怀庆²

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

摘 要:分散染料对涤纶织物染色后,通常需要经过还原清洗除去织物表面浮色,从而提高纺织品的色牢度。鉴于还原清洗时保险粉的使用会提高排放废水的危害性及处理难度,选用 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮、对氨基苯甲酸、异丙醇为原料通过重氮-偶合反应和酯化反应合成出一只可碱洗羧酸异丙酯分散染料 AC-1,该染料合成方法简单,制备、应用过程环保性好,有利于实现绿色生产;此外,该染料还能够免除染色涤纶织物还原清洗过程中保险粉的使用,以碱洗工艺替代还原清洗工艺,能够获得与还原清洗相当的色牢度。

关键词:可碱洗;羧酸异丙酯;分散染料;涤纶;酯化

中图分类号: TS190.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2017) 02-0159-06

0 引 言

分散染料对涤纶织物染色后需进行还原清洗(常规还原清洗工艺为 2 g/L 保险粉,1 g/L NaOH,浴比 1:100,70℃,15 min)去除织物表面浮色^[1]。还原清洗废液中存在着大量未反应的保险粉以及其他有害物质,直接排放会对水体造成严重污染^[2]。

为解决分散染料还原清洗处理过程中存在的环境问题,国内外学者在免用保险粉的方面进行了大量研究。韩国学者开发了含有疏水性基团的磺酰氟、邻苯二甲酰亚胺的两类可碱洗分散染料^[3]。在碱性条件下,磺酰氟基团和邻苯二甲酰亚胺基团容易发生水解,分别生成磺酸根离子和邻苯二甲酸根离子;在此反应过程中染料分子的偶氮键不发生断裂,生成了亲水性基团,即可从纤维表面除去^[4]。该过程免除了保险粉的使用,有效的减少了在还原清洗过程中有害物质的产生。但是,这两类可碱洗分散染料在应用时也存在不足。磺酰氟染料水解后会

产生高浓度含氟废水,加重了处理废水的难度及成本;而邻苯二甲酰亚胺染料的生产成本过高,不利于工业化。而国内学者开发了含酯基的分散染料,在碱洗过程中酯基断裂,生成易溶于水的羧酸型染料。但在合成过程中该类含酯基分散染料选取的原料复杂且易产生有毒物质^[5]。

针对上述问题,本课题组设计合成了吡唑啉酮羧酸乙酯型分散染料,但由于乙醇的结构简单,与纤维分子的亲和力小,造成该染料与涤纶织物的染色牢度相对较差。根据以上经验,本文选用 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮、对氨基苯甲酸和低毒的异丙醇为原料通过重氮-偶合反应和酯化反应合成出一只分子量较大的可碱洗羧酸异丙酯分散染料 AC-1(图 1),该染料理论上同样具有免用保险粉的可碱洗性能,降低排放废水的处理难度与成本。参照文献^[6]对合成的 AC-1 通过质谱、红外光谱、紫外-可见光谱、核磁共振氢谱等方法来确认其分子结构,并通过测试上染率和色牢度来判定染色性能。

收稿日期:2016-07-21 网络出版日期:2017-01-03

基金项目:国家自然科学基金项目(21106135);浙江省科技厅公益项目(2015C31032)

作者简介:孟 娇(1989-),女,河南周口人,硕士研究生,主要从事轻工化学品及应用方面的研究。

通信作者:崔志华,E-mail:3887401@qq.com



图1 AC-1的分子结构

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

实验药品:1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮、浓盐酸、对氨基苯甲酸、亚硝酸钠、尿素、碳酸钠、异丙醇、氢氧化钠、丙酮,保险粉、皂片、分散剂 NNO,以上试剂均为分析纯。

实验仪器:Cany50 紫外-可见分光光度计(瓦里安公司,美国)、Nicolet 5700 傅立叶红外光谱仪(热电公司,美国)、FTNMR Digital 核磁共振仪(瑞士 BRUKER 公司)、LCQ-Fleet 液质联用仪(美国 Thermo 公司)、RY-25016 III 红外染样机(杭州三锦科技有限公司)、SF600X 测色配色仪(美国 Datecolor 公司)、Y571L 染色摩擦色牢度仪(浙江温州纺织仪器厂)、YG605-III 型熨烫升华色牢度仪(温州方圆仪器有限公司)。

1.2 染料合成

通过重氮-偶合反应和酯化反应制得可碱洗羧酸异丙酯型分散染料^[7],具体合成路线如图2所示。

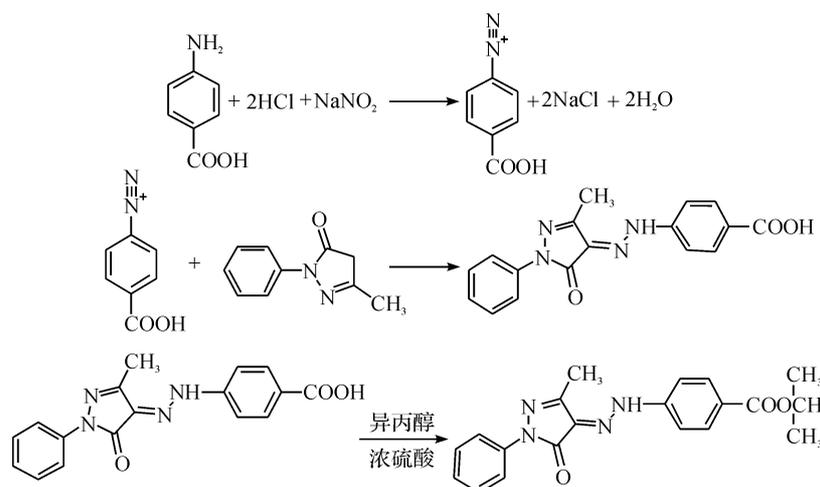


图2 AC-1的合成路线

a) 重氮盐制备

在 250 mL 烧杯中加入 25 mL 水、0.52 g 氢氧化钠(0.013 mol)及 1.37 g 对氨基苯甲酸(0.01 mol),加热至 80℃ 溶解;1 mL 浓度为 0.011 mol 亚硝酸钠于,滴加到上述溶液中;滴加完毕后温度控制在 0~5℃,然后缓慢向上述反应液中滴加 10 mL 浓度 30% 稀盐酸(),滴加完毕后反应 30 min,然后在冰水浴中放置 15 min 以确保反应完全;用适量尿素除去过量的亚硝酸。

b) 偶合反应

在 250 mL 烧杯中加入 0.4 g 氢氧化钠、30 mL 水及 1.74 g 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮,加热至 50℃ 溶解;将温度降至 0~5℃,并把上述重氮盐悬浮液缓慢滴加到吡唑啉酮溶液中,滴加完后继续搅拌约 3 h(渗圈法检验反应终点),得产物酸性黄;用 30% 碳酸钠溶液调节 pH 值为 8.5~10.0 左右。

酯化反应

在 250 mL 中加入酸性黄 0.7 g,异丙醇 70 mL 及浓硫酸 4 g,加热至 90℃ 回流约 21 h(薄层色谱法确定反应终点)。反应结束后将产物冷却至室温,然后用饱和碳酸钠溶液调节 pH 至中性,静置 30 min,染料析出后抽滤,即得到粗产品 0.66 g,产率为 83%。

1.3 合成表征

1.3.1 紫外-可见吸收光谱测试

将合成的 AC-1 溶解在丙酮中,以 120 nm/min 的扫描速率,在 Cany50 紫外-可见分光光度仪上进行测试,得到紫外-可见吸收光谱图。

1.3.2 红外光谱测试

采用傅里叶变换光谱技术,使用 ATR 法在红外分光光度仪上测定 AC-1 的红外光谱图。

1.3.3 高效液相色谱-质谱联用分析测试

将产物溶于甲醇中,使用高效液相色谱-质谱联用仪测定其分子量。

1.3.4 核磁共振测试

将产物以氘代氯仿为溶剂,用 FTNMR Digital 核磁共振仪测定其¹H 谱图。

1.4 染色实验

1.4.1 涤纶织物染色前处理

精练配方:氢氧化钠 1 g/L、净洗剂 209 2 g/L、浴比 1:100、温度 50~60℃、时间 20 min,洗净晾干^[8]。

1.4.2 染料磨砂分散

参照文献^[9]称取 0.5 g AC-1、0.5 g 分散剂、8 g 铅珠(粒径 1~2 mm)及 100 mL 水,砂磨约 8 h 后用细尼龙滤布过滤染料分散液,定容至 100 mL 容量瓶中备用。

1.4.3 染色工艺配方

分散染料染色配方^[10]:

分散染料, 1% (owf);

醋酸-醋酸钠, pH 5.5;

染色温度, 130℃;

浴比, 1:50。

染色工作曲线如图 3 所示。

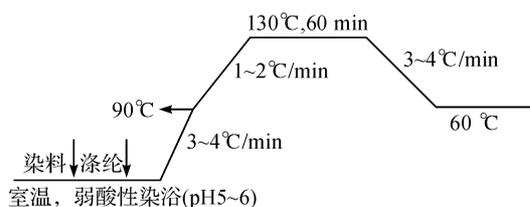


图 3 涤纶染色工艺曲线

1.5 染色涤纶织物后处理

本文选取三种染色涤纶织物后处理方案,分别为原布样、还原清洗样、碱洗样来进行对比实验,工艺配方详见表 1。

表 1 涤纶织物后处理工艺

配方	保险粉 (g·L ⁻¹)	氢氧化钠 (g·L ⁻¹)	温度 /℃	时间 /min	浴比
原布样	—	—	70	30	1:100
还原清洗	2	1	70	30	1:100
碱洗	—	1	70	30	1:100

1.6 上染率测试

根据残液法测定上染率,分别取染色前、染色后的染液 1 mL,用丙酮定容于 10 mL 的容量瓶内,用紫外-可见分光光度计测定最大吸光度 A_0 、 A_t ,由 Lamber-Beer 定律计算其上染率:

$$\text{上染率}/\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: A_0 为染色前染液的吸光度、 A_t 为染色后染液的吸光度。

1.7 染料标准曲线的制定

准确称取 0.01 g 纯染料,用丙酮定容至 250 mL,然后逐层稀释等梯度浓度,用紫外-可见分光光度计测定不同浓度的溶液吸光度。对所得的曲线进行线性回归,拟合曲线即为相应染料的标准工作曲线。

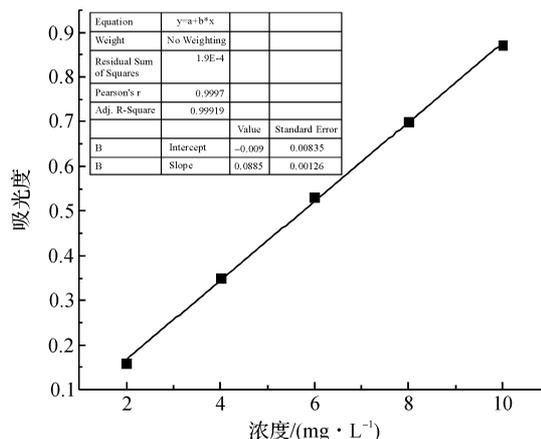


图 4 AC-1 在丙酮溶液中的标准曲线

选取 AC-1 浓度为 0~10 mg/L,且染料浓度与吸光度的关系经线性拟合后均达到 0.9987 的拟合度,符合 Lamber-Beer 定律。

染料的标准工作曲线方程为

$$y = 0.0036 + 0.0903x \quad (2)$$

式中: y 为吸光度; x 为染料浓度,mg/L。

1.8 摩尔消光系数的测试

$$\epsilon = \frac{A}{CL} \quad (3)$$

式中: A 为吸光度, C 为浓度, L 为比色皿厚度。

1.9 色牢度测试

耐摩擦牢度:参照 GB/T3920—2008《纺织品色牢度试验 耐摩擦牢度》测试方法;

耐洗色牢度:参照 GB/T3921—2008《纺织品色牢度试验 耐洗色牢度》测试方法;

耐升华牢度:参照 GB/T6152—1997《纺织品色牢度试验 耐升华牢度》测试方法。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光谱分析

从图5中可以看出,AC-1在丙酮溶液中的最大吸收波长为393 nm,符合黄色染料的波长范围;当AC-1浓度为6 mg/L,L为1 cm,吸光度为0.545,根据式(3)得消光系数为 $33076 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,说明AC-1对蓝紫光具有较强的选择性吸收能力,染料表现颜色为黄色。

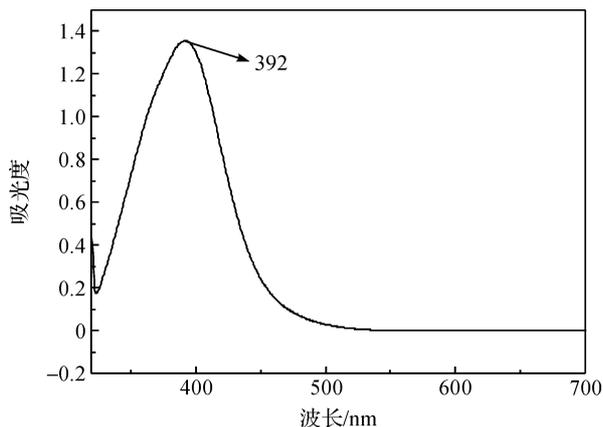


图5 AC-1在丙酮溶液中的紫外可见光谱图

2.2 红外光谱图

图6的红外光谱图显示,2970、2885 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}$ 的伸缩振动峰;1693 cm^{-1} 为酯基上羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰;1660 cm^{-1} 为吡唑啉酮上羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰;1607 cm^{-1} 为亚胺基 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰;1257 cm^{-1} 为酯基上 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰;通过分析红外光谱中各基团的特征吸收峰,证明AC-1结构正确。

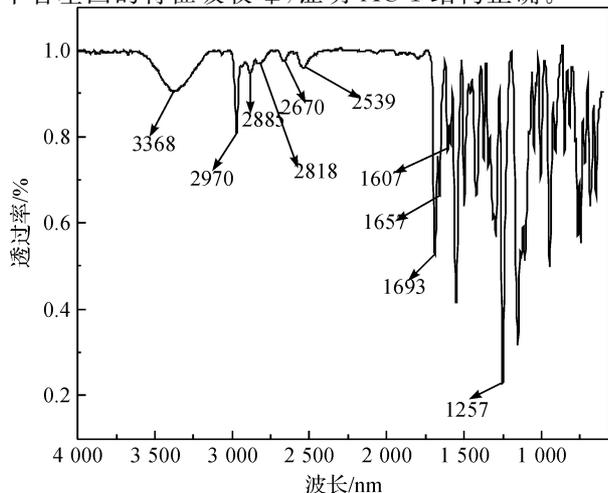


图6 AC-1红外光谱图

2.3 质谱图分析

AC-1质谱图如图7所示,从图中可以看出:在 m/z 365.52时出现很强的 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 准分子离子峰,在正模式下AC-1结合H质子后,分子量增加1,从而可以确定产物的相对分子质量为364.52,这与AC-1的理论分子量364.15相吻合。

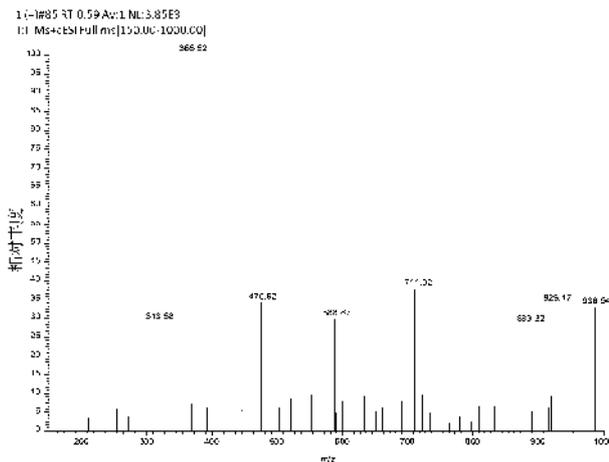


图7 AC-1质谱图

2.4 核磁共振图谱分析

AC-1核磁氢谱图如图8所示,图中表明, δ 13.59处是氢积分为1的单峰,代表16号亚氨基上的氢,由于亚氨基中的氢与羰基中的氧形成分子内氢键,导致其化学位移向低场移动; δ 8.09处为双峰,氢积分为2,可确定为21、19号氢,由于其受到吸电子基羰基的影响较大,化学位移偏向低场; δ 7.90处为双峰,可确定处为18、22号位氢的质子归属; δ 7.42~ δ 7.47处为多重峰,氢积分为2,可确定为3和7号,由于其受到2号位氢的影响,故耦合裂分成多重峰; δ 7.21处是氢积分为1的单峰,可确定为是2号位氢的质子归属; δ 5.24处是氢积分为1的单峰,代表25号的氢,由于其受到吸电子基影响,化学位移向低场移动;在 δ 1.56和 δ 1.35处各有一个单峰的出现,推测是由于双键作用使14号位氢的化学位移向低场移动,26、27号位氢的对称性使峰的叠加,故 δ 1.56是14号位氢质子的归属; δ 1.35是26、27号位氢质子的归属; δ 7.26为 CDCl_3 的溶剂峰,所以通过分析,证明合成所得的分子结构与AC-1的结构一致。

通过紫外-可见光谱、红外光谱、质谱、核磁共振氢谱的综合分析证明,合成出的AC-1与设计的分子结构一致。

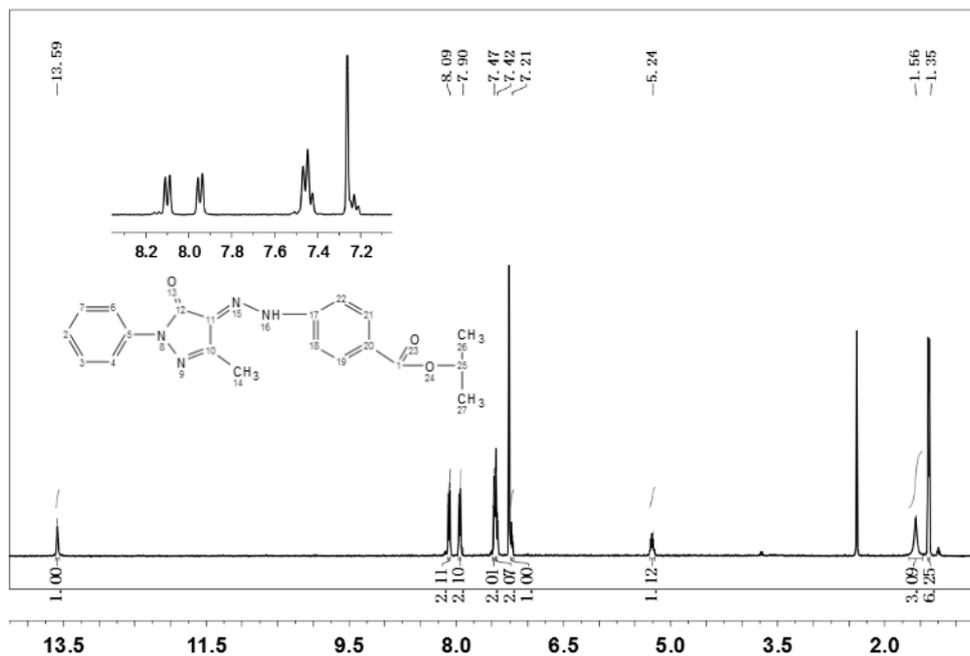


图 8 AC-1 核磁氢谱图

2.5 染色后的涤纶织物经还原清洗和碱洗的各项色牢度值

为探究 AC-1 的碱洗能否达到还原清洗的效果,故设计了三组实验,其中还原清洗为常规工艺;

空白样为不加保险粉、氢氧化钠,其它则和还原清洗工艺相同;碱洗为不加保险粉,其它则和还原清洗工艺相同;经过三种后处理方法所得的各项染色牢度值见表 2。

表 2 AC-1 和吡唑啉酮羧酸乙酯分散染料的染色性能级

染料	后处理方法	耐洗色牢度			耐升华牢度			耐摩擦色牢度	
		变色	沾涤	沾棉	变色	沾涤	沾棉	干	湿
AC-1	原布样	3	4	3~4	3~4	3~4	3~4	3~4	3~4
	还原清洗	4	4~5	4~5	4	4~5	4~5	4	4
	碱洗	4	4~5	4~5	4	4~5	4~5	4	4
吡唑啉酮羧酸乙酯分散染料	原布样	3	4	3	3	3	2~3	3	3
	还原清洗	4	4~5	4	3~4	3~4	4	4~5	4
	碱洗	4	4	4	4	4	4	4~5	4

注:AC-1 上染率为 92%,吡唑啉酮羧酸乙酯分散染料上染率为 91%。

通过对比 AC-1 和吡唑啉酮羧酸乙酯分散染料的色牢度值可知,虽然吡唑啉酮羧酸乙酯分散染料的各项色牢度值均达到了分散染料染色涤纶织物的要求,但还是略差于 AC-1,这是由于吡唑啉酮羧酸乙酯分散染料的结构中所含的乙酯基结构简单,造成染料与纤维的亲合力较低。

由表 2 可得 AC-1 在经碱洗后能得到很好的色牢度值,其耐洗牢度、升华牢度、摩擦牢度均在 4 级以上,达到了我们设计合成的可碱洗羧酸异丙酯型分散染料的目的,即该染料的碱洗工艺能达到与还原清洗相同甚至更好的浮色清洗结果。

3 结 论

本文以 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮、对氨基苯甲酸和异丙醇为原料,利用重氮-偶合反应和酯化反应合成出可碱洗羧酸异丙酯型分散染料 AC-1。该染料避免了在还原清洗过程中保险粉的使用且在生产过程中所选取的原料易得、低毒,能够有效减少有害物质的产生,有利于实现绿色生产,也在一定程度上减少了废水处理的成本和难度。对合成出的 AC-1 通过紫外-可见光谱(UV)、红外光谱(ATR)、质谱(MS)、核磁共振波谱、进行了表征并验证了 AC-1 分子结构的正确性。同时也探究了 AC-1 在涤纶织

物上的染色性能,结果为:上染率达到92%,染色涤纶织物经过碱洗和还原清洗处理后的色牢度均能达到4级以上,证明了该染料能够满足涤纶织物染色的要求。最后通过分析AC-1经碱洗处理的色牢度值,证明了其碱洗工艺能够达到与还原清洗相同甚至更好的浮色清洗效果。

参考文献:

- [1]章杰.我国分散染料发展趋势[J].印染,2006,31(10):44-48.
- [2]王彤凝,杨林.国内外印染废水研究进展[J].环境保护与循环经济,2015,36(04):28-31
- [3]刘玉莉.高色牢度的含酯杂环偶氮分散染料[J].国外纺织技术,1999,26(08):23-27.
- [4]毕潇平.涤纶分散染料碱性染色工艺探讨[J].纺织报告,2015,19(02):57-60.
- [5]张坤.含酯基结构分散染料的合成及应用性能研究[D].上海:东华大学,2014:52-55.
- [6]林雨佳.偶氮型分散染料用杂环化合物[J].染料与染色,1982,25(06):12-15.
- [7]KOH J. Alkali-hydrolysis kinetics of alkali-clearable azo disperse dyes containing a fluorosulphonyl group and their fastness properties on PET/cotton blends[J]. Dyes and Pigments,2005,64(1):17-23.
- [8]KOH J. Synthesis and application of an alkali-clearable azo disperse dye containing a fluorosulfonyl group and analysis of its alkali-hydrolysis kinetics [J]. Dyes and Pigments,2001,50(2):117-126.
- [9]赵涛.染整工艺学教程(第二分册)[M].北京:中国纺织出版社,2005:36-39.
- [10]沈羽.节能型偶氮类分散染料的工艺研究[D].上海:华东理工大学,2012:58-62.

Synthesis and Application of Alkali-Cleaning Carboxylic Acid Isopropyl Ester Disperse Dye

MENG Jiao^{1a}, LIU Niping², CUI Zhihua¹, CHEN Weiguo¹, OU Qi², WANG Renliang², GAO Huaiqing²

(1a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education;

1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018; Zhejiang Long-Sheng Group Co., Ltd., Shangyu 312368, China)

Abstract: Conventional disperse dyes need to remove floating on the surface of fabric through reduction cleaning after dyeing polyester fabric so as to improve the fastness of the fabric. Since the use of sodium hydrosulfite in reduction cleaning will increase wastewater discharge damage and handling difficulty, 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone, p-aminobenzoic acid and isopropanol were used as the raw materials to synthesize alkali-cleaning carboxylic acid isopropyl ester disperse AC-1 through diazo coupling reaction and esterification reaction. The synthetic method of this dye is simple, and its environmental protection property is good in the preparation and application process, so it is beneficial to green production. Besides, this dye can exempt the use of sodium hydrosulfite in reduction cleaning of dyed polyester fabric, replace reduction cleaning process with alkali wash process and gain the fastness equal to that gained in reduction cleaning.

Key words: alkali-cleaning; carboxylic acid ethyl ester; disperse dye; polyester fabric; esterification

(责任编辑:许惠儿)