



# 取代基效应对双亚苄基醌式噻吩类染料性能的影响

何思佳<sup>1a</sup>, 蔡金芳<sup>1a,2</sup>, 江 华<sup>1a,1b</sup>, 崔志华<sup>1a,1b</sup>, 陈维国<sup>1a</sup>

(1.浙江理工大学, a.生态染整技术教育部工程研究中心; b.上虞工业技术研究院有限公司, 浙江绍兴 310018;  
2.浙江桐昆新材料研究院有限公司, 浙江嘉兴 314500)

**摘要:** 由于醌式杂环染料的分子间作用力过大, 采用其对涤纶进行染色时存在上染率偏低、色深较浅等问题; 通过引入取代基, 可有效改善醌式杂环染料的染色性能。设计合成了 9 支双亚苄基醌式噻吩类染料 D1~D9, 系统分析了取代基效应对染料空间结构、分子间作用力以及染色效果的影响。结果表明: 烷氧基使醌式噻吩与亚苄基单元之间的二面角由 10° 增至 18°~19°, 染料分子间作用力降低, 使染料更易以单分子态上染纤维, 且染料在纤维上的显色能力也得到大幅提升。在常规高温高压染色条件下, 染料 D1 染色织物 *K/S* 值仅有 12.7, 而染料 D5 和 D6 染色织物 *K/S* 值大幅提升至 18.1~19.3 (染料用量为 1% owf)。染料 D5 在载体染色体系中的上染率进一步提升至 94.3%, *K/S* 值为 22.8; 染料 D6 在外加有机溶剂的染色体系中的上染率提升至 90.6%, *K/S* 值达 28.0 (染料用量为 1% owf)。该研究将为高性能醌式杂环染料的工业化应用提供有益参考。

**关键词:** 双亚苄基醌式噻吩; 染料; 取代基效应; 分子间作用力; 染色性能

中图分类号: TQ613.9

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 05-0283-10

## The impact of substituent effect on properties of difluorenylidene quinoidal thiophene dyes

HE Sijia<sup>1a</sup>, CAI Jinfang<sup>1a,2</sup>, JIANG Hua<sup>1</sup>, CUI Zhihua<sup>1</sup>, CHEN Weiguo<sup>1a</sup>

(1a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education ;  
1b. Shangyu Industrial Technology Research Institute Co., Hangzhou 310018, China;  
2. Zhejiang Tongkun Institute of Advanced Materials, Jiaxing 314500, China)

**Abstract:** The excessive intermolecular force would cause problems of low dye-uptake and light color depth when used for polyester dyeing. The dyeing properties of quinoidal heterocyclic dyes can be effectively improved by introducing various substituents into the dye molecule. In this study, nine difluorenylidene quinoidal thiophene dyes D1~D9 were designed and synthesized. The impacts of substituent effect on the spatial structure, intermolecular force and dyeing properties were systematically analyzed. The results show that alkoxy group increases the dihedral angle between quinoidal thiophene and fluorenylidene unit from 10° to 18°~19°. The decreased intermolecular force between dye molecules can facilitate the formation of single-molecule-state dyes and improve the chromogenic ability of dyes on fiber. Under the condition of conventional high-temperature-high-pressure dyeing, the *K/S* value of fabrics dyed by D1 was only 12.7, while the *K/S* value of fabrics dyed by D5 and D6 greatly improved to 18.1~19.3 (using the dye amount of 1% owf). The dye uptake of D5 in the carrier dyeing system further increased to 94.3%, with a *K/S* value of 22.8, while the dye uptake of D6 in the dyeing system containing

收稿日期: 2021-09-14 网络出版日期: 2021-12-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21808210); 中国博士后科学基金 (2021M692865); 浙江省重点研发计划项目 (2021C01058); 浙江理工大学基本科研业务费项目 (2021Q006)

作者简介: 何思佳 (1996—), 女, 浙江湖州人, 硕士研究生, 主要从事高性能染料设计开发方面的研究。

通信作者: 江 华, E-mail: jh@zstu.edu.cn

organic solvent increased to 90.6%, with a K/S value of 28.0 (using the dye amount of 1% owf). This research is expected to provide a useful reference for the industrial application of high-performance quinoid heterocyclic dyes.

**Key words:** difluorenylidene quinoidal thiophene; dye; substituent effect; intermolecular force; dyeing property

## 0 引言

分散染料的热迁移现象是指经分散染料染色的织物在热定形、树脂焙烘等高温处理过程中产生的染料从纤维内部转移到表层的现象<sup>[1]</sup>。该现象会造成染色织物色泽变化和色牢度下降等问题<sup>[1-2]</sup>。为解决分散染料受热易迁移的问题,一种策略是增大染料分子尺寸,从而降低染料受热后迁移的能力;具体方法包括制备双偶氮分散染料<sup>[3]</sup>、在分子中引入大位阻基团<sup>[4]</sup>、使用桥接基连接两个独立的染料分子<sup>[5]</sup>以及制备聚合型染料等<sup>[6]</sup>。然而,染料分子体积的增大势必影响染料对涤纶纤维的渗透,不利于获取高上染和高透染效果。另一种策略是通过增加染料-纤维间作用力来提升染色织物中染料的耐热迁移性能<sup>[7-8]</sup>;最常用的方法是采用在分子中具有诸如苯并二咪唑酮<sup>[9-10]</sup>、邻苯二甲酰亚胺<sup>[11]</sup>等平面结构的材料作为染料母体。

醌式杂环化合物是指杂环类分子经脱氢氧化后 $\pi$ -共轭体系发生重排而形成的一类有色物质<sup>[12]</sup>。其分子结构中各单元以双键相连,使得醌式杂环结构具有刚性平面的结构特征<sup>[13]</sup>。同时,醌式杂环化合物通常具有极高的摩尔消光系数<sup>[14]</sup>,使得醌式杂环结构成为用于纺织染料设计开发的潜在发色体。本课题组前期探索了酯基氰基亚甲基醌式联噻吩<sup>[15]</sup>、噻吩吡啶<sup>[16-17]</sup>和双亚苄基醌式噻吩<sup>[18]</sup>等醌式杂环染料对涤纶染色的可行性,证明了醌式杂环染料与涤纶纤维间具有高于常规偶氮/蒽醌染料与涤纶纤维间的作用力,部分染料具有优异的耐热迁移性能。然而,以刚性平面结构材料为母体的染料存在分子间作用力过强的问题,导致醌式杂环染料需要更多的能量才能形成单分子态染料,从而在常规高温高压染色体系中产生染料聚集、难以分散、染色时上染率低等现象<sup>[19-20]</sup>。解决该问题的一种方法是在该类染料分子中引入一定体积的位阻基团,通过增加染料分子间距离来削弱染料分子间作用力,从而促进染料上染涤纶纤维<sup>[15]</sup>。双亚苄基醌式噻吩是以亚苄基为端基的醌式单噻吩化合物,符合常规分散染料要求的分子量,且具有远高于常规偶氮

或蒽醌染料的摩尔消光系数,其溶解度参数也与涤纶相近<sup>[18]</sup>。因此,双亚苄基醌式噻吩具有对涤纶染色的理论可行性。然而,前期实验结果表明,采用高温高压染色法对涤纶染色时,该染料的上染率仅有65%<sup>[18]</sup>。这可能是由于双亚苄基醌式噻吩分子间作用力过强所致<sup>[21]</sup>。

本文对双亚苄基醌式噻吩进行结构修饰,通过在醌式噻吩结构上引入烷基、烷氧基或卤素,设计合成9支双亚苄基醌式噻吩类染料D1~D9,重点研究该类染料分子的空间结构及在各类染色体系中的染色性能,试图揭示出取代基效应对染料分子间作用力的调控作用,从而实现双亚苄基醌式噻吩类染料对涤纶的高上染及高色深等染色效果。该研究可为高性能醌式杂环染料的工业化应用提供指导。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及仪器

涤纶(平纹,150 g/m<sup>2</sup>);商品染料 C.I.分散红 167(D10,浙江龙盛集团股份有限公司,结构式见图1);染料 D1~D9(自制);亚甲基双萘磺酸钠(分散剂 NNO,浙江龙盛集团股份有限公司);锆珠(直径0.2 mm,浙江金琨锆业有限公司);N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氢氧化钠、乙酸乙酯、二氯甲烷、无水硫酸镁、连二亚硫酸钠(杭州高晶精细化工有限公司);9-苄醇、噻吩、三氯化硼·乙醚、2,3-二氯-5,6-二氰对苯醌(DDQ)(上海阿拉丁试剂有限公司)。

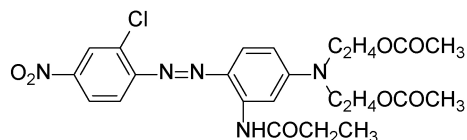
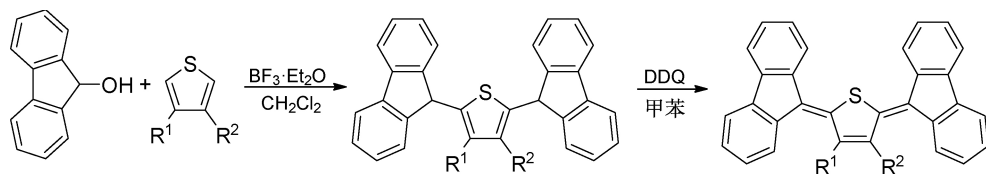


图1 C.I.分散红 167(D10)的结构式

仪器:UV-2600型紫外分光光度仪(日本岛津公司);DYE-24可调向式打色机(上海千立自动化设备有限公司);SF-600型计算机测色配色仪(美国Datacolor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);Zetasizer Nano S 纳米粒度及分子量分析仪(英国马尔文仪器有限公司)。



a1: R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H, 40%	D1: R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H, 73%
a2: R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = H, 35%	D2: R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = H, 78%
a3: R <sup>1</sup> = <sup>n</sup> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> , R <sup>2</sup> = H, 37%	D3: R <sup>1</sup> = <sup>n</sup> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> , R <sup>2</sup> = H, 78%
a4: R <sup>1</sup> = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br, R <sup>2</sup> = H, 29%	D4: R <sup>1</sup> = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br, R <sup>2</sup> = H, 75%
a5: R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = OCH <sub>3</sub> , 40%	D5: R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = OCH <sub>3</sub> , 85%
a6: R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O, 42%	D6: R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O, 80%
a7: R <sup>1</sup> = Cl, R <sup>2</sup> = H, 10%	D7: R <sup>1</sup> = Cl, R <sup>2</sup> = H, 20%
a8: R <sup>1</sup> = Br, R <sup>2</sup> = H, 25%	D8: R <sup>1</sup> = Br, R <sup>2</sup> = H, 38%
a9: R <sup>1</sup> = I, R <sup>2</sup> = H, 22%	D9: R <sup>1</sup> = I, R <sup>2</sup> = H, 30%

图2 染料D1~D9的分子结构及合成路线

合成中间体 a1~a9 的一般步骤:在氮气保护下,0℃时,向干燥的100 mL 三口瓶中依次加入9-芴醇(10 mmol, 1.82 g)、二氯甲烷(30 mL)、噻吩或噻吩衍生物(5.0 mmol),再逐滴加入三氟化硼·乙醚(10 mmol)的二氯甲烷溶液(2.96 g)。保持低温搅拌1 h后,经薄层色谱检测完全反应,停止搅拌,采用饱和氯化钠水溶液和二氯甲烷进行萃取,有机层经饱和氯化钠水溶液洗涤,无水硫酸镁干燥。在30℃时旋转蒸发除去有机溶剂,残留固体采用硅胶柱层析进行分离(洗脱剂: $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{二氯甲烷}}=7:1$ ),得到相应中间体。

合成染料D1~D9的一般步骤:向干燥的50 mL 单口烧瓶中依次加入甲苯(5 mL)、中间体a1~a9(1 mmol)、DDQ(2 mmol),搅拌加热至100℃后,继续搅拌0.5 h。经薄层色谱检测完全反应后,加入100 mL冰水继续搅拌数分钟,停止搅拌,采用饱和氯化钠水溶液和乙酸乙酯进行充分萃取,直至水层呈无色,无水硫酸镁干燥。在40℃时旋转蒸发除去有机溶剂,残留固体采用硅胶柱层析进行分离(洗脱剂 $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{二氯甲烷}}=1:1$ ),得到目标产物。

### 1.2.2 紫外-可见吸收光谱测试方法

采用紫外-可见分光光度计测试配制成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可根据朗伯比尔定律计算,如式(1):

$$\epsilon = \frac{A}{cb} \quad (1)$$

其中:A为吸光度;c为染料浓度,mol/L;b是比色皿的厚度,cm。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 染料D1~D9的合成方法

染料D1~D9的分子结构及合成路线见图2。

### 1.2.3 染色工艺

染料预处理工艺:在微型研磨装置中,将染料(50 mg)、分散剂NNO(100 mg)、水(20 mL)和锆珠(20 mg)的混合物快速研磨4 h后,过滤后将滤液定容至50 mL容量瓶中制备得到染料分散液,备用。

染色工艺:使用1%(owf)(染料相对织物的重量比)的染料对涤纶进行染色,浴比1:50,pH 5。染色起始温度30℃,升温速率2℃/min,保温温度130℃,保温时间1 h。染色结束后,冷却,取出织物,水洗,还原清洗(氢氧化钠1.0 g/L,连二亚硫酸钠1.7 g/L,浴比1:80,80℃,15 min),水洗,晾干,备用。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 上染率测试

取1 g染后布样投入DMF溶液,在100℃加热10 min,更换溶剂直至布样成白色,收集所使用的DMF溶液,测试其紫外-可见吸收光谱,记录最大吸收波长处的吸光度值A,并根据式(2)计算上染率:

$$W/\% = \frac{AVM}{\epsilon bm} \times 100 \quad (2)$$

其中:W为上染率,%;A为剥色液的吸光度值;V为剥色液的总体积,L;M为染料分子的摩尔质量,g/mol; $\epsilon$ 为染料的摩尔消光系数,L/(mol·cm);b为比色皿厚度,cm;m为染色1 g布样所投入的染料量,g。

### 1.3.2 色深值测试

采用测色配色仪在D65光源和10°视角下测定染色涤纶的K/S值,每个布样在随机位点测量3次后取平均值。

### 1.3.3 上染速率曲线测试

配制染料用量为1%(owf)的染液对0.5 g 织物进行染色,染色工艺如1.2.3节所示。在染色过程中,每隔一定时间取出染后织物,测其 $K/S$ 值和染料上染率。以时间及对应的温度为横坐标,染色织物 $K/S$ 值或上染率为纵坐标,作图得到上染速率曲线。

### 1.3.4 色牢度测试

耐皂洗色牢度参照《纺织品 色牢度试验 耐洗色牢度》(GB/T 3921—2008)进行测试;耐摩擦色牢度参照《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》(GB/T 3920—2008)进行测试;耐升华色牢度参照《纺织品 色牢度试验 耐干热(热压除外)色牢度》(GB/T 6152—1997)进行测试。

### 1.3.5 染料迁移性表征

将一块染色后的涤纶织物(样品A,1%(owf)染色深度)与一块同等面积、同等质量未被染色的涤纶织物(样品B)紧密缝合在一起,并将织物放入染色缸进行加热测试(浴比1:30,pH 5)。染色起始温度30 °C,升温速率2 °C/min,保温温度130 °C,保温时间1 h,待冷却后,将织物取出、洗净、干燥<sup>[16]</sup>,测试织物的 $K/S$ 值,并根据式(3)计算迁移率:

$$\text{迁移率}/\% = \frac{(K/S)_B}{(K/S)_A} \times 100 \quad (3)$$

其中: $(K/S)_A$ 为样品A处理后的 $K/S$ 值, $(K/S)_B$ 为样品B处理后的 $K/S$ 值。

### 1.3.6 密度泛函理论计算

采用高斯09软件和密度泛函理论计算方法<sup>[16,22-23]</sup>在B3LYP/6-31 g水平上对染料D1~D9进行结构优化,并对优化后的染料分子在B3LYP/6-311 g(d,p)水平上计算其能级信息。

## 2 结果与讨论

### 2.1 取代基对分子空间结构的影响

通过理论计算,获得了染料D1~D9的优化结构,结果如图3所示。由于亚苄基与醌式噻吩之间以双键相连,因此双亚苄基醌式噻吩呈刚性结构特征。染料D1分子结构具有左右对称特征,其中亚苄基与醌式噻吩单元之间形成的两个二面角均约为10°。当在醌式噻吩结构上引入一个取代基后,分子结构的对称性遭受破坏,取代基的空间位阻还会使与该取代基相近的二面角显著增大<sup>[24]</sup>。计算结果显示,染料D2~D4和D7~D9分子中与取代基相近的二面角约为26°~28°,而与取代基较远的二面角则仅有略微增大,导致分子产生一定程度的扭曲。经烷氧基修饰的染料D5和D6分子中两个二面角大约为18°~19°。相比其他染料分子,染料D5和D6分子的二面角提升较小,这可能与氧原子和邻近苄环上氢原子的排斥力较小甚至可以形成氢键吸引力有关。取代基的空间位阻效应及其所引起的二面角增大都会增加染料分子间距离,从而调节染料分子间作用力<sup>[25]</sup>,最终影响染色效果。

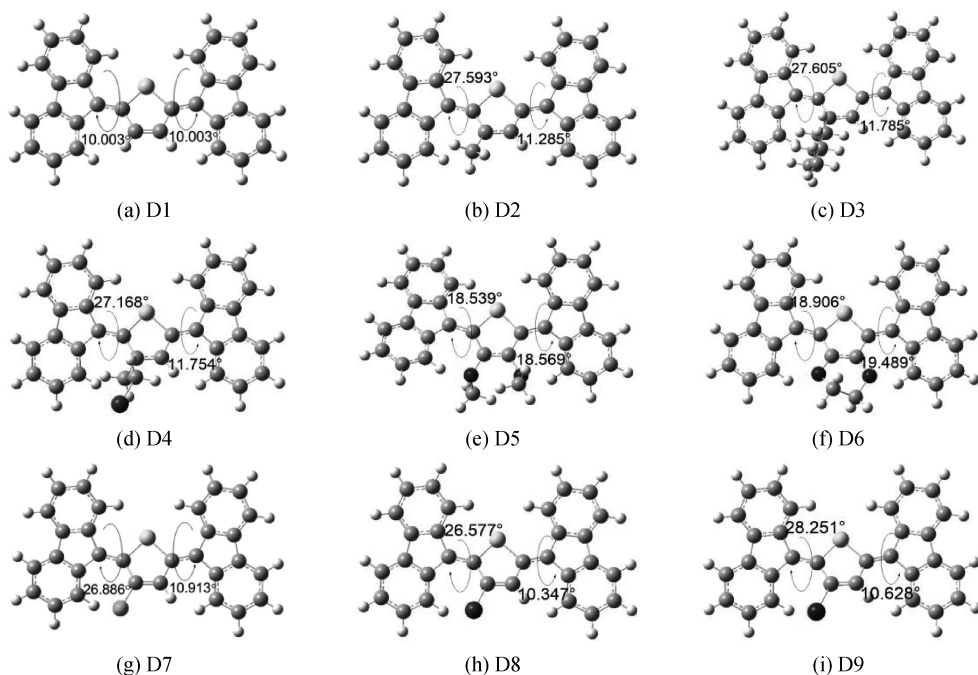


图3 染料D1~D9的空间结构

## 2.2 取代基对吸收光谱特性的影响

将染料 D1~D9 溶解于二氯甲烷中,定容至溶液浓度为  $10^{-5}$  mol/L。其中,染料 D1 溶液颜色为红色,染料 D2~D4 溶液呈暗紫色,染料 D5 和 D6 溶液为紫红色,而染料 D7~D9 溶液呈现紫至兰紫色。测试各溶液的紫外-可见吸收光谱,其数据如表 1 所示。染料 D1 的最大吸收波长为 534 nm。相比 D1,引入取代基后的染料 D2~D9 的最大吸收波长均出现红移现象,红移范围为 10~40 nm。采用理论计算方法获得了染料 D1~D9 的前线轨道能级,

表 1 染料 D1~D9 的可见光吸收光谱数据

染料	颜色 <sup>a</sup>	$\lambda_{\max}/\text{nm}^b$	$\epsilon \times 10^4 / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})^c$	$\Delta\nu_{1/2}/\text{nm}^d$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}^e$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}^f$	$\Delta E/\text{eV}^g$
D1	红色	534	6.56	66	-5.32	-2.99	2.33
D2	暗紫	560	5.79	81	-5.26	-3.04	2.22
D3	暗紫	565	5.37	83	-5.22	-3.02	2.20
D4	暗紫	567	4.69	85	-5.39	-3.20	2.19
D5	紫红	548	6.63	88	-5.20	-2.99	2.21
D6	紫红	544	6.12	79	-5.15	-2.86	2.29
D7	紫色	562	5.76	82	-5.44	-3.24	2.20
D8	兰紫	570	5.04	82	-5.42	-3.23	2.19
D9	兰紫	574	5.68	80	-5.28	-3.01	2.27

注:上标字母 a 表示染料在二氯甲烷溶液中的颜色,b 表示最大吸收波长,c 表示摩尔消光系数,d 表示半峰宽,e 表示最高占据轨道能级计算值,f 表示最低空轨道能级计算值,g 表示能级带隙  $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ 。

## 2.3 取代基对染色性能的影响

### 2.3.1 上染率及染色织物颜色

将染料 D1~D9 进行研磨处理配制成染液后,采用高温高压染色法使用 1% owf 的染料对涤纶织物进行染色,并采用一支商品偶氮染料 C.I.分散红 167(D10)进行对比,结果如表 2 所示。在相同条件染色时,商品染料 D10 的上染率高达 92%,而双亚苄基醌式噻吩染料 D1~D9 的上染率则普遍不足 70%。染料 D1 的上染率仅为 62%,这主要是由于较强的染料分子间作用力所致。由染料 D1~D4 的数据看出,上染率随烷基链长度增加而显著下降,这可能是由于取代基的位阻效应过大使得染料分子难以进入纤维内部所致。染料 D5 和 D6 的上染率与染料 D1 接近。染料 D7~D9 的上染率则不足 25%。在染色过程中发现,双亚苄基醌式噻吩染料在染色后会有部分染料降解,尤以染料 D2~D4 和染料 D7~D9 较为严重,这可能是未能进入纤维的染料在长时间高温酸性条件下引发了分解造成的<sup>[15]</sup>。

染色涤纶织物的颜色与染料在有机溶剂中的颜色相类似。从染色织物 K/S 值来看,染料 D1~D4 及 D7~D9 染色涤纶 K/S 值与上染率呈现对应关

根据计算结果推断,结构修饰引起的红移现象是由于取代基的电子效应减小了染料分子的能级带隙造成的。与 D1 相比,经取代基修饰后,大部分染料的摩尔消光系数略有下降,而染料 D5 和 D6 的摩尔消光系数仍然能维持与 D1 相当的水平。该结果表明,二面角增大后可能会影响电子在染料分子共轭体系上的流动,进而降低电子跃迁的概率<sup>[26]</sup>,从而使摩尔消光系数下降。另外,吸收光谱的峰型也随取代基的引入而发生变化。染料 D1 的半峰宽仅为 66 nm。相比之下,染料 D2~D9 的半峰宽则增加至 79~88 nm。

表 2 染料 D1~D10 染色涤纶织物的上染率及颜色数据

染料	上染率/ % <sup>a</sup>	颜色 <sup>b</sup>	K/S	L	a	b
D1	62	鲜红	12.7	46.18	61.37	0.02
D2	45	深紫	9.0	37.28	1.19	-23.64
D3	5	浅紫	1.2	65.71	10.82	-3.21
D4	27	紫色	4.0	50.18	28.71	-25.77
D5	54	深红	19.3	29.85	45.57	-18.59
D6	68	红色	18.1	40.35	53.59	-12.09
D7	18	紫红	3.5	50.16	23.35	-15.62
D8	20	兰紫	3.0	52.73	20.73	-29.61
D9	24	浅兰紫	2.6	53.29	11.27	-19.04
D10	92	深红	21.0	32.40	47.30	11.80

注:上标字母 a 表示染色工艺 1% (owf), pH 5, 130 °C, 60 min, 浴比 1:50;上标字母 b 表示染色织物颜色。

系,即上染率越高,K/S 值越高。虽然染料 D5 和 D6 的上染率与染料 D1 接近,但 D5 和 D6 染色织物的 K/S 值(分别为 19.3 和 18.1)却远高于染料 D1,甚至接近商品染料 D10 染色织物的 K/S 值(21.0)。这可能是由于染料分子中引入的两个烷氧基改善了染料在纤维上的分子排列状态,从而很好地提升了染料的发色能力<sup>[27]</sup>。染料 D1 染色织物的 a 值为 61.37,b 值为 0.02,因此呈现鲜艳的红色。

染料 D2~D9 的  $a$  值均为正值,而  $b$  值均为负值,表明红色中掺杂了一定的蓝色光,从而使织物呈现出紫色光。

### 2.3.2 染色织物的色牢度

分别测试了染料 D1~D10 所染涤纶织物的耐皂洗、耐摩擦和耐升华色牢度,结果如表 3 所示。染料 D1~D10 染色涤纶织物均具有优异的耐皂洗色牢度。染料 D1 和 D2 染色织物的耐摩擦色牢度等级略低,经取代基修饰后,染料 D3~D9 染色织物的耐摩擦色牢度均有显著提升。染料 D1~D9 染色织物的耐升华色牢度普遍表现良好,并显著优于染料 D10 染色织物的耐升华色牢度。

表 3 染料 D1~D10 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		
	变色	沾色		干	湿	变色	沾色	
		涤沾	棉沾				涤沾	棉沾
D1	5	5	5	4	3	4~5	4	4
D2	5	5	5	4	3	5	4	5
D3	5	5	5	5	5	5	5	5
D4	5	5	5	5	5	5	4~5	5
D5	5	5	5	4~5	4	5	3~4	4~5
D6	5	5	5	4~5	4~5	5	4~5	5
D7	5	5	5	4~5	4~5	5	5	5
D8	5	5	5	4~5	4	5	5	5
D9	5	5	5	5	4~5	5	5	5
D10	5	5	5	4~5	4	4~5	3~4	4

### 2.3.3 染料迁移性

为进一步明确具有刚性平面结构特征的醌式杂环染料所具备的耐热迁移优势<sup>[28]</sup>,测试获得染料 D1~D10 染色涤纶织物的染料迁移率,结果如图 4 所示。其中偶氮染料 D10 染色织物的染料迁移率高达 83.0%。相比之下,双亚苄基醌式噻吩类染料的迁移率普遍较低,母体结构中引入取代基会使迁移率略有升高,但仍然维持在较低水平,表明该类染料具有很好的耐热迁移性质。以己基修饰的染料 D3 由于位阻过大,染色时可能有大量染料富集于纤维表面,从而导致其迁移率升高至 55.8%。

### 2.3.4 染料提升性和显色性

鉴于烷氧基修饰的染料所显示出的良好上染和发色能力,以染料 D5 和 D6 为代表,并以染料 D1 和 D10 作为对比,考察了双亚苄基醌式噻吩染料的染色提升性和显色性,结果如图 5 所示。

偶氮染料 D10 在 3%(owf)的染料用量范围内均表现出优异的上染率。染色织物得色量则在低浓

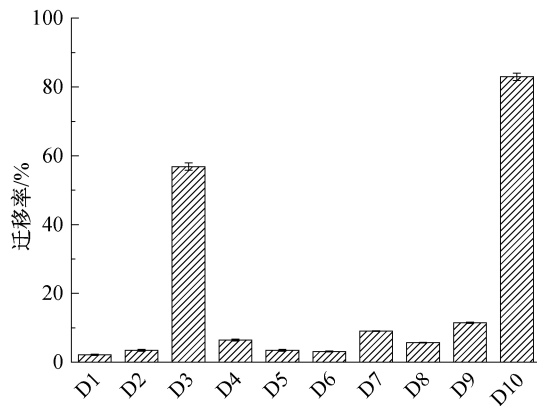
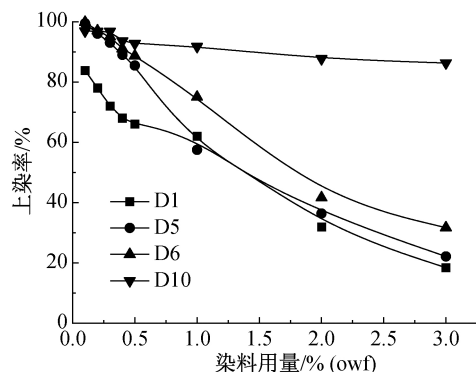
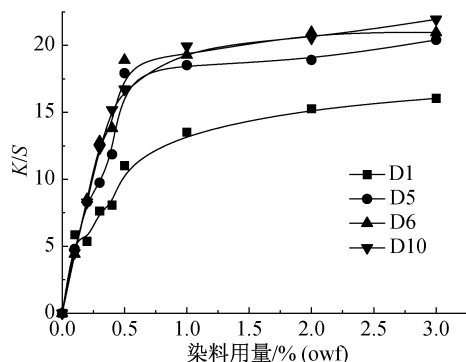


图 4 染料 D1~D10 的耐热迁移性



(a) 上染率与染料用量的关系



(b) 织物 K/S 值与染料用量的关系

图 5 染料 D1、D5、D6 和 D10 的上染率及 K/S 值与染料用量的关系曲线

度时快速上升,当染料用量达到 1%(owf)后,染色织物 K/S 值基本达到饱和,但颜色仍然会加深(K/S 值曲线向两端扩展)。另一方面,染料 D1 的上染率则随着染料用量的增加而大幅下降,且染色织物得色量的提升也较差。相对而言,染料 D5 和 D6 在低染料用量(低于 0.5%(owf))时,其上染率和得色量增加速率均与染料 D10 相当。继续提升染料用量时,上染率则大幅降低,而得色量虽与染料 D10 染色织物相当,但实际上颜色并未明显加深(K/S 值曲线未有明显拓宽)。相比染料 D1,经结构修饰的染料 D5 和 D6 的上染率和染色织物得色量均有显著提升。

## 2.4 取代基对染料分子间作用力的影响

### 2.4.1 染料分散性

疏水性染料需要经过研磨,使染料颗粒粒径小于500 nm,并在分散剂作用下分散于染液中才能很好地上染涤纶。染色时,染料颗粒在高温作用下会进一步裂解成单分子状态上染涤纶。对于醌式噻吩染料来说,由于染料分子间作用力较大<sup>[29]</sup>,因此,染料颗粒粒径越小,才越有利于染料上染纤维。

本文考察了染料D1、D5、D6和D10在研磨时,染料颗粒粒径随时间的变化规律,结果如图6所示。偶氮染料D10在研磨0.5 h内,染料颗粒平均粒径迅速下降至269 nm,继续研磨,染料颗粒平均粒径仅有缓慢下降,研磨4 h后,染料D10粒径稳定在210 nm左右。另一方面,染料D1平均粒径的下降速率明显较慢,直至研磨1 h后才使曲线出现拐点,研磨4 h后所得染料平均粒径为303 nm。这显然是由于染料D1强烈的分子间作用力而导致其粒径难以进一步下降。在相同时间条件下,染料D5和D6的平均粒径都要显著小于染料D1,染料D5在研磨0.5 h后的平均粒径甚至低于偶氮染料D10。染料D5和D6在研磨4 h后的平均粒径分别为152 nm和249 nm。该结果表明,取代基的空间效应可显著降低醌式噻吩染料分子间作用力,从而提升染料研磨效率,并降低染料的平均粒径。而更小的粒径将有利于双亚苄基醌式噻吩染料更好地上染涤纶。

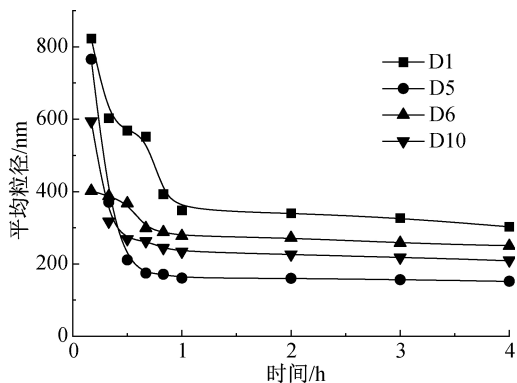


图6 染料D1、D5、D6和D10的粒径随研磨时间变化曲线

### 2.4.2 染色速率曲线

以染色时间为横坐标,染色涤纶织物 $K/S$ 值为纵坐标,测试并记录了染料D1、D5、D6和D10对涤纶染色的上染速率曲线,如图7所示。其中,偶氮染料D10在染色30 min后即开始快速上染纤维,至染色50 min后基本达到染色平衡。相比之下,染料D1的上染速率明显较慢,直至保温60 min后,尚未完全达到染色平衡。该结果表明,醌式噻吩染料需

要更多能量来克服分子间作用力以形成单分子态染料。染料D5和D6分子中的烷氧基可以减小染料分子间作用力,使得其染色速率稍有加快。对比上染率变化曲线和 $K/S$ 值变化曲线,可以看出,引入烷氧基后,不仅调控了染料分子间作用力,而且显著提升了染料发色力,这对染色性能的整体提升非常有利。

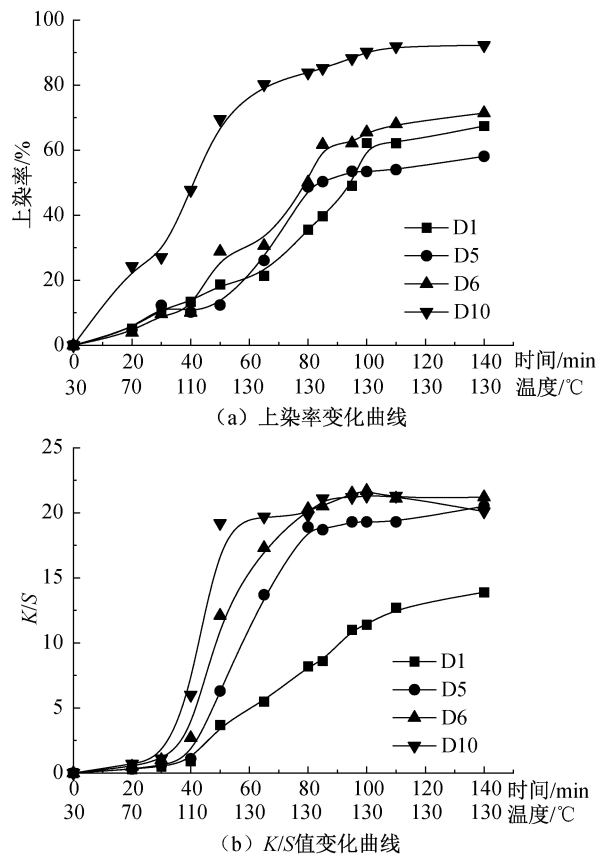


图7 染料D1、D5、D6和D10对涤纶染色的上染速率及 $K/S$ 值变化曲线

## 2.5 染色工艺对染色性能的影响

### 2.5.1 染色温度

为促进双亚苄基醌式噻吩染料形成单分子态染料来上染涤纶,设想通过提升染色温度来克服分子间作用力以提升上染率。本文考察了保温温度对双亚苄基醌式噻吩染料染色性能的影响规律,结果如表4所示。可以看出,染料D10在110 °C时的上染率便高达70%,色深值可达15.5。相比之下,双亚苄基醌式噻吩类染料在较低温度时的上染率和 $K/S$ 值普遍低于染料D10。随染色温度的升高,染料D1、D5和D6的上染率和染色织物 $K/S$ 值均大幅升高。继续将染色温度提升至135 °C时,染料D1、D5和D6的上染率和染色织物 $K/S$ 值仍然可以进一步提升。该结果表明,提高染色温度有助于

醌式杂环染料克服分子间作用力以形成单分子态染料,从而提升染料上染率和染色织物  $K/S$  值。

表4 染料 D1、D5、D6 和 D10 在不同温度下染色所得涤纶织物的上染率和  $K/S$  值

染料	110 °C		120 °C		130 °C		135 °C	
	上染率/%	$K/S$	上染率/%	$K/S$	上染率/%	$K/S$	上染率/%	$K/S$
D1	10.0	3.4	6.0	3.3	44.8	6.6	71.4	15.5
D5	46.3	9.1	39.9	14.7	58.0	13.6	86.4	20.6
D6	62.1	12.7	54.0	19.3	68.0	18.1	91.7	21.0
D10	64.3	14.9	57.4	22.1	75.0	19.3	90.6	20.7

### 2.5.2 载体用量

在染色体系中加入载体时,载体因体积较小可以抢先渗入涤纶内部,有效膨胀涤纶,提升涤纶对染料的容纳能力,从而改善染色性能<sup>[30]</sup>。本文探讨了在染色过程中使用载体(邻苯基苯酚)对双亚苄基醌式噻吩染料染色性能的影响,结果如表5所示。随着载体用量的增加,四支染料的上染率和  $K/S$  值均有所提高,但提升程度各不相同。其中,染料 D1

受载体影响较小,而染料 D5 和 D6 提升效果最为明显。当载体用量为 8 g/L 时,染料 D5 的上染率提升至 94.3%, $K/S$  值达到 22.8,染料 D6 的上染率为 71.4%, $K/S$  值提升至 24.2。由此可见,当染料分子间作用力受烷氧基调控后,在载体染色体系中可以进一步促进醌式杂环染料发挥出更好的上染及得色等效果。

表5 染料 D1、D5、D6 和 D10 在不同载体用量下所得染色涤纶织物的上染率和  $K/S$  值

染料	0		2 g/L		4 g/L		6 g/L		8 g/L	
	上染率/%	$K/S$	上染率/%	$K/S$	上染率/%	$K/S$	上染率/%	$K/S$	上染率/%	$K/S$
D1	62.1	12.5	64.2	13.0	64.4	13.3	64.8	13.4	65.2	13.7
D5	54.7	19.3	85.2	20.4	91.3	21.5	93.7	22.6	94.3	22.8
D6	66.2	18.1	68.4	22.6	70.3	23.8	70.5	23.9	71.4	24.2
D10	91.7	21.0	95.2	23.5	94.4	23.4	94.1	22.8	93.5	22.7

注:所用染色温度为 130 °C。

### 2.5.3 DMF 用量

为进一步克服醌式杂环染料分子间作用力,促进单分子态染料的形成及对涤纶的上染,本文还尝试在染色体系中加入有机溶剂(DMF)进行染色,结果如表6所示。随着 DMF 用量的增加,染料 D1、D5 和 D6 的上染率和  $K/S$  值均有大幅提升,当 DMF 用量达到 15% 后,不再显著升高。当 DMF 用量为 20% 时,D1 的上染率提升至 82.4%, $K/S$  值达到 18.7,D5 的上染率提升至 87.7%, $K/S$  值达

到 21.4,D6 的上染率提升至 90.6%, $K/S$  值达到 28.0。由此可见,当醌式杂环染料分子间作用力被有机溶剂破坏后,单分子态染料更容易形成,从而大幅改善了该类染料的染色效果。同时,分子中烷氧基能够进一步促进染色效果的提升。相比之下,偶氮染料 D10 在 DMF 染色体系中的上染率和  $K/S$  值均呈下降趋势,这可能是由于偶氮染料分子间作用力较弱,且在 DMF 中溶解性更好,从而导致 D10 滞留在染浴中而不能较地上染纤维。

表6 染料 D1、D5、D6 和 D10 在不同 DMF 用量下所得染色涤纶织物的上染率和  $K/S$  值

染料	0		5%		10%		15%		20%	
	上染率/%	$K/S$	上染率/%	$K/S$	上染率/%	$K/S$	上染率/%	$K/S$	上染率/%	$K/S$
D1	62.1	12.5	70.8	17.4	72.4	17.6	81.5	18.4	82.4	18.7
D5	54.7	19.3	66.7	19.8	71.1	20.7	85.4	21.2	87.8	21.4
D6	66.2	18.1	73.4	25.6	81.1	26.9	89.4	27.3	90.6	28.0
D10	91.7	21.0	95.7	19.5	91.5	18.7	87.7	15.7	72.9	13.8

注:DMF 用量是指 DMF 相对染液的体积比。

## 3 结论

本文设计合成了 9 支双亚苄基醌式噻吩类染料 D1~D9,重点研究了该类染料分子的空间结构及在各类染色体系中的染色性能,揭示了取代基效应对

染料分子间作用力的调控作用,并实现了双亚苄基醌式噻吩类染料对涤纶的高上染及高色深等染色效果。所得主要研究结论如下:

a) 烷氧基使醌式噻吩与亚苄基单元之间的二面角由 10° 增至 18°~19°,致使染料分子间作用力被削



弱,使染料分散效率得到提升,染料更易以单分子上染纤维,且染料在纤维上的显色能力也得到大幅度提升。在常规高温高压染色条件下,相比染料 D1 染色织物  $K/S$  值仅有 12.7,染料 D5 和 D6 染色织物  $K/S$  值大幅提升至 18.1~19.3(染料用量为 1% owf)。

b)相比染料 D1,染料 D5 和 D6 分子间作用力经烷氧基调控后,在外加载体或有机溶剂的染色体系中更易发挥出高上染和高得色效果。其中:染料 D5 在载体染色体系中的上染率达到 94.3%, $K/S$  值达到 22.8;染料 D6 在外加 DMF 的染色体系中的上染率达到 90.6%, $K/S$  值达到 28.0(染料用量为 1% owf)。

### 参考文献:

- [1] 安源,朱清,李栋,等.后整理对超细涤纶织物上分散染料迁移性的影响[J].现代纺织技术,2018,26(6):76-81.
- [2] 李晓攀,张友刚,余志成.阻燃整理及对分散染料热迁移性能的影响[J].现代纺织技术,2019,27(1):66-69.
- [3] Sokołowska J, Podsiadły R, Sochocka E. Synthesis and properties of some disazo disperse dyes derivatives of 2-amino-6-phenylazobenzothiazole and 2-amino-6-(4'-nitro)-phenylazobenzothiazole[J]. Dyes and Pigments, 2007, 72(2): 223-227.
- [4] Kim S D, Kim M J, Lee B S, et al. Effects of thermomigration on the washfastness of disperse dyes having different molecular size[J]. Fibers and Polymers, 2004, 5(1): 39-43.
- [5] Feng G F, Qian H F, Bai G, et al. Synthesis, characterization, and application of diester/diurethane tethered azo disperse dyes: A new strategy to improve dye's fastness properties[J]. Dyes and Pigments, 2016, 129: 54-59.
- [6] Joshi M, Jauhari S, Desai K R. Polyurethanes as polymerizable dyes for hydrophobic polyester fabric[J]. Research on Chemical Intermediates, 2012, 38(9): 2137-2148.
- [7] Zhan Y Z, Zhao X, Wang W. Synthesis of phthalimide disperse dyes and study on the interaction energy[J]. Dyes and Pigments, 2017, 146: 240-250.
- [8] 漏秀文,赵雪,展义臻.分散染料分子结构对涤纶织物染色性能的影响[J].印染,2021,47(1):15-19,23.
- [9] 谢玲芝,赵雪,展义臻. $\pi$ - $\pi$ 作用能在分散染料染色中的作用[J].印染,2018,44(10):14-20.
- [10] 展义臻,王伟.苯并二咪唑染料分子环间作用能研究[J].国际纺织导报,2016,44(6):40-42,44.
- [11] Zhao X. Study on the hydrolysis performance of phthalimide disperse dyes[J]. Dyes and Pigments, 2019, 163: 600-606.
- [12] 蔡金芳,江华,崔志华,等.醌式杂环化合物的设计、合成及应用性能研究进展[J].有机化学,2020,40(2):351-363.
- [13] Burrezo P M, Zafra J L, López Navarrete J T, et al. Quinoidal/aromatic transformations in  $\pi$ -conjugated oligomers: Vibrational Raman studies on the limits of rupture for  $\pi$ -bonds [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(9): 2250-2259.
- [14] Colella L, Brambilla L, Nardone V, et al. Outside rules inside: The role of electron-active substituents in thiophene-based heterophenanthrenes [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(16): 10426-10437.
- [15] Jiang H, Zhang L, Cai J F, et al. Quinoidal bithiophene as disperse dye: Substituent effect on dyeing performance[J]. Dyes and Pigments, 2018, 151: 363-371.
- [16] Jiang H, Hu Q, Cai J F, et al. Synthesis and dyeing properties of indophenine dyes for polyester fabrics[J]. Dyes and Pigments, 2019, 166: 130-139.
- [17] 胡倩,江华,王鹏,等.N-甲基靛吩染料对涤纶织物染色性能及其上染机理[J].浙江理工大学学报(自然科学版),2020,43(2):166-172.
- [18] 张丽,江华,崔志华,等.双亚苄基醌式噻吩染料对涤纶的染色性能研究[J].浙江理工大学学报(自然科学版),2018,39(2):139-144.
- [19] 江华,蔡金芳,郑天依,等.醌式噻吩染料的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.
- [20] 胡倩,江华,刘俊英,等.靛吩染料的分散性及其对染色性能的影响[J].印染,2019,45(19):1-7.
- [21] Kawata S, Pu Y J, Saito A, et al. Singlet fission of non-polycyclic aromatic molecules in organic photovoltaics[J]. Advanced Materials, 2016, 28(8): 1585-1590.
- [22] Deng Y F, Sun B, He Y H, et al. Thiophene-S, S-dioxidized indophenine: A quinoid-type building block with high electron affinity for constructing n-type polymer semiconductors with narrow band gaps[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(10): 3459-3462.
- [23] Dodangeh M, Yousefi N, Mohammadian M. Synthesis and functionalization of polyamidoamine dendrimers with thiazol derivatives to prepare novel disperse dyes and their application on polyethylene terephthalate (PET)[J]. Dyes and Pigments, 2015, 116: 20-26.
- [24] Zhang T, Han Y N, Chen Q, et al. Electric and steric

- hindrance effects of substituents on luminescence and force-stimuli response of cyanovinyl phenothiazine derivatives [J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 190: 109296.
- [25] Jiang H, Oniwa K, Xu Z Q, et al. Synthesis and properties of dicyanomethylene-encapped thienopyrrole-based quinoidal S, N-heteroacenes [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2017, 90(7): 789-797.
- [26] Usta H, Risko C, Wang Z M, et al. Design, synthesis, and characterization of ladder-type molecules and polymers. air-stable, solution-processable n-channel and ambipolar semiconductors for thin-film transistors via experiment and theory[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(15): 5586-5608.
- [27] Zhan Y Z, Zhao X, Wang W. Synthesis of phthalimide disperse dyes and study on the interaction energy[J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 146: 240-250.
- [28] 李欢欢, 方帅军, 钱红飞. 分散染料热迁移性的影响因素分析[J]. *印染*, 2018, 44(10): 51-54.
- [29] Li P F, Sun D, Liu N C, et al. Synthesis, spectroscopic characterization and one and two-photon absorption properties of  $\pi$ -expanded thiophene and truxene BODIPYs dyes[J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 192: 109418.
- [30] 关昶, 周玉莹, 刘群. 载体对涤纶纤维分散蓝染料染色动力学与热力学性能的影响[J]. *毛纺科技*, 2019, 47(10): 36-41.

(责任编辑:刘国金)