



水溶性对芳伯胺染料 Mannich 反应染色性能的影响

汪敏¹,陈维国¹,崔志华¹,江华¹,郭庆¹,张志强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.浙江厚源纺织股份有限公司,浙江嘉兴314511)

摘要:设计合成3只含桥基的H酸结构芳伯胺染料,探究水溶性基团对蚕丝织物上芳伯胺染料Mannich反应染色性能的影响。通过测试染料水溶液的紫外-可见光吸收光谱,分析染料的色光及最大吸收波长,探讨芳伯胺染料结构中水溶性基团数量对Mannich反应染色性能的影响。分别测试3只芳伯胺染料D1~D3按照常规酸性染料染色工艺和Mannich反应染色工艺对蚕丝织物染色的K/S值,比较染色蚕丝织物经过剥色前后的染色深度变化及各项染色牢度。结果表明:染料D1~D3在水溶液中的紫外-可见光吸收光谱随着—SO₃H基团数量变化表现出一定的差异性;芳伯胺染料结构中水溶性基团数量增多,使得蚕丝织物Mannich反应的染色效果先递增后下降。与常规酸性染料染色相比,染料D1~D3对蚕丝织物Mannich反应染色的色牢度均能够达到4级以上。该研究为芳伯胺染料在蚕丝上的Mannich反应染色提供了理论依据。

关键词:芳伯胺染料;水溶性基团;Mannich反应;上染;色牢度

中图分类号:TS193.5

文献标志码:A

文章编号:1673-3851(2023)07-0457-08

引文格式:汪敏,陈维国,崔志华,等.水溶性对芳伯胺染料Mannich反应染色性能的影响[J].浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(4):457-464.

Reference Format: WANG Min, CHEN Weiguo, CUI Zhihua, et al. Effect of water solubility on Mannich reaction dyeing performance of aromatic primary amine dyes[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(4): 457-464.

Effect of water solubility on Mannich reaction dyeing performance of aromatic primary amine dyes

WANG Min¹, CHEN Weiguo¹, CUI Zhihua¹, JIANG Hua¹, GUO Qing¹, ZHANG Zhiqiang²

(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, China;

2.Zhejiang Houyuan Textiles Inc., Jiaying 314511, China)

Abstract: Three aromatic primary amine dyes containing H acid structure with bridge groups were designed and synthesized to explore the effect of water-soluble groups on the Mannich reaction dyeing properties of aromatic primary amine dyes on silk fabrics. The effect of the number of water-soluble groups in the structure of aromatic primary amine dyes on the dyeing performance of Mannich reaction was investigated by measuring the UV-visible light absorption spectrum of aqueous solution of the dye and analyzing the color light and maximum absorption wavelength of the dyes. The K/S values of the three aromatic primary amine dyes of D1~D3 on silk fabrics were tested according to the conventional acid dye

收稿日期:2022-10-31 网络出版日期:2023-05-05

基金项目:国家自然科学基金项目(21808210);浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目(2023C01096);浙江省重点研发计划项目(2021C01058);“纺织之光”应用基础项目(J202108);桐乡市重点科技计划项目(202101006)

作者简介:汪敏(1995—),女,安徽淮南人,硕士研究生,主要从事染料设计合成与应用方面的研究。

通信作者:陈维国,E-mail:wgchen@zstu.edu.cn

dyeing process and Mannich reaction dyeing process, and the dyeing depth changes and color fastness of dyed silk fabrics before and after color stripping were compared. The results show that the UV-visible light absorption spectra of the three dyes in aqueous solution show certain differences with the number of SO_3H groups. The increase in the number of water-soluble groups in the structure of aromatic primary amine dyes makes the dyeing effect of the Mannich reaction of silk fabrics first increase and then decrease. Compared with the conventional acid dyes, the color fastness of the three dyes to the Mannich reaction dyeing of silk fabrics can reach more than grade 4. This study provides a theoretical basis for the Mannich reaction dyeing of aromatic primary amine dyes on silk.

Key words: aromatic primary amine dye; water-soluble group; Mannich reaction; dyeing; color fastness

0 引言

蚕丝是一种天然蛋白质纤维,具有良好的机械性能和生物相容性^[1-3],在纺织、服装、生物材料等领域具有很高的应用价值。蚕丝织物具有手感细腻柔滑、穿着舒适、吸湿透气等特性,深受广大消费者们的青睐。目前,蚕丝织物染色常用的染料是酸性染料和活性染料,酸性染料与纤维之间通过离子键、范德华力和氢键相结合,染色后蚕丝织物的湿处理牢度较差。活性染料和蚕丝之间虽然以共价键结合,湿处理牢度较好,但染料在储存及染色过程中会极易发生水解,大大降低了染料的利用率^[4-6],且染色过程中还需用盐来促染,会产生大量的有色废水,从而对生态环境造成一定的污染。

化学修饰是一种对蛋白质纤维功能化改性的有效手段。基于蚕丝中非结晶区含有较多易发生亲电取代反应的酪氨酸残基^[7],本课题组提出了可提升蚕丝织物湿处理牢度的 Mannich 反应染色法^[8-10]。Mannich 反应染色利用芳伯胺化合物、醛及酪氨酸残基的特征性三组分反应,对蚕丝中酪氨酸残基进行高选择性修饰,形成 C—C—N 共价键牢固结合,从而可获得较高的湿处理牢度。然而,目前基于 Mannich 反应的染色研究还不够成熟。当前可用于芳伯胺染料种类较少,且芳伯胺染料氨基的位置、染料的水溶性等对反应效率影响较大。Chen 等^[11-12]发现芳伯胺染料氨基在对位和间位时, Mannich 反应效率较高;郭庆等^[13-14]研究了氨基上电子云密度对 Mannich 反应的影响,发现氨基上电子云密度越大, Mannich 反应染色的相对固色率越高。

通过引入磺酸基,降低氨基上电子云密度对反应的负面影响,本文设计并合成 3 只含有桥基的水溶性芳伯胺染料。将芳伯胺染料反应性基团与染料母体结构用合适的桥基隔开,引入磺酸基取代基,这

样既不影响原发色团的作用,又可有效增加染料的水溶性;借助 Mannich 反应,通过共价键将含有芳胺基团的染料与蚕丝纤维中的酪氨酸残基结合,从而达到蚕丝织物 Mannich 反应高效、共价键合染色的目的。探究 3 只含桥基的 H 酸结构芳伯胺染料 D1~D3 溶液的紫外-可见光光谱特性,分析染料 D1~D3 应用于蚕丝 Mannich 反应染色性能的影响。对蚕丝分别采用常规酸性染料染色工艺方法和 Mannich 染色工艺方法染色,比较两种染色工艺方法对蚕丝染色牢度的影响。本文的研究可为蚕丝织物上芳伯胺染料的 Mannich 反应染色提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

主要材料:蚕丝织物(练白真丝绸, 40 g/m²), 购于杭州迈锐泰纺织品有限公司;H 酸(分析纯), 购于武汉北国丰化工有限公司;4'-氨基乙酰苯胺(分析纯)和二氯甲烷(分析纯), 购于上海阿拉丁试剂有限公司;浓盐酸(浓度 36%)、尿素(分析纯)、亚硝酸钠(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、碳酸钠(分析纯)、甲醇(分析纯)、甲醛(分析纯)和冰醋酸(分析纯), 购于杭州高晶精细化工有限公司;苯胺(分析纯), 购于天津市科密欧化学试剂有限公司;无水乙酸钠(分析纯)、乙酸酐(分析纯)、氘代二甲基亚砜(分析纯)和 N,N'-二甲基甲酰胺(分析纯), 购于上海麦克林生化科技有限公司;丙酮(分析纯), 购于浙江汉诺化工科技有限公司。

主要仪器:PHS-2F 型 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司);SHB-III 循环水式多用真空泵(杭州慧创仪器设备有限公司);FD-1A-50 冷冻干燥机(上海比朗仪器制造有限公司);LCQ-Fleet 型质谱仪(美国 Thermo 公司);AVANCE AV400 MHz

型核磁共振波谱仪(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); UV-2600 型紫外分光光度仪(日本岛津公司); AS-12/24 常温震荡式小样机(佛山市精柯纺织印染设备有限公司); SF600X-PLUS 型测色配色仪(美国 Datacolor 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 染料 D1~D3 的合成

染料 D1~D3 的分子结构式及合成路线见图 1, 合成过程主要涉及 H 酸乙酰化反应、重氮化反应和偶合反应。

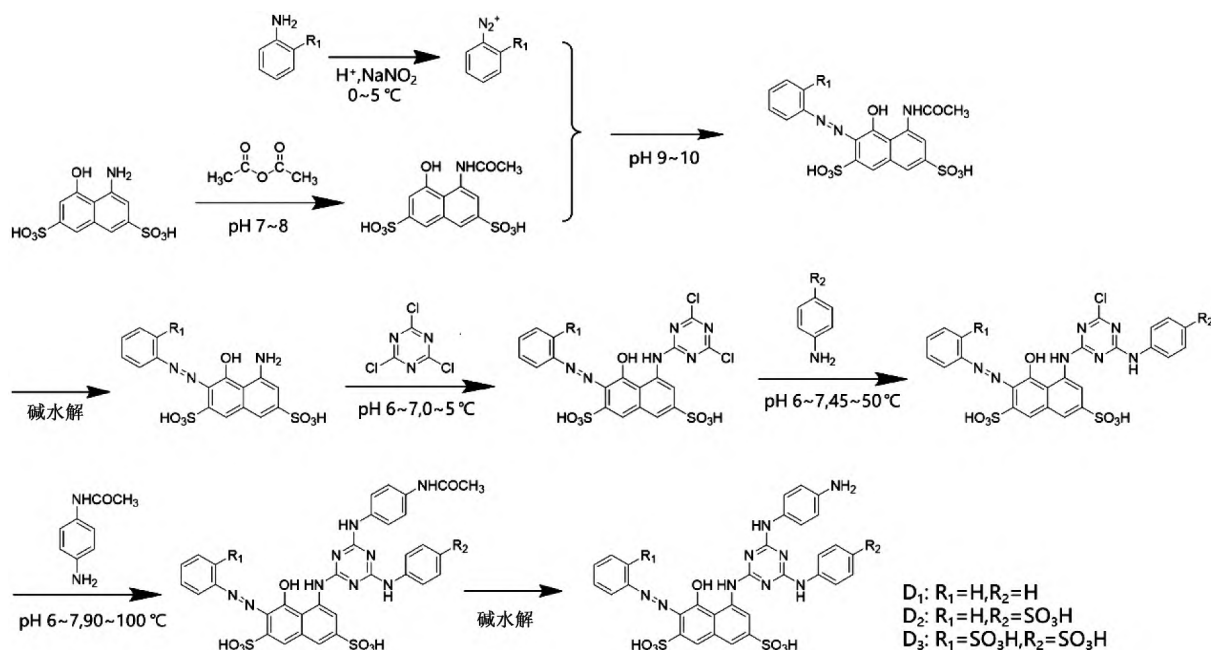


图 1 染料 D1~D3 的分子结构式及合成路线

H 酸乙酰化反应: 用去离子水溶解 H 酸 (0.02 mol), 调节 pH 7~8, 随后倒入三口烧瓶中, 迅速加入乙酸酐(H 酸与乙酸酐的摩尔比 1:2), 待反应完成后, 用 200 mL 的乙醇进行重结晶, 静置后抽滤、干燥及室温保存备用。

重氮化反应: 将三口烧瓶置于冰水浴中, 先后加入苯胺衍生物水溶液、10 mL 浓盐酸, 控制反应温度 0~5 °C, 再缓慢滴加预先配制好的亚硝酸钠水溶液, 保持反应体系温度在 0~5 °C; 待反应 30 min 后, 用淀粉-碘化钾试纸检验反应体系中产生的亚硝酸是否过量, 若亚硝酸过量, 则加入尿素除去过量的亚硝酸; 最后用淀粉-碘化钾试纸不变蓝色判断反应终点, 并将得到的重氮盐溶液放置于冰水中保存备用。

偶合反应: 先将 H 酸乙酰化产物(0.02 mol)加入氢氧化钠水溶液中, 随后将混合液倒入三口烧瓶中, 接着将烧瓶置于冰水浴中, 用碳酸钠调节 pH 9~10, 缓慢滴加预先备用的重氮盐溶液, 并在滴加过程中监测反应瓶中溶液 pH 值; 采用薄层色谱法监测偶合反应的完成终点, 随后酸析、静置后抽滤, 干燥即可得到偶合产物, 室温保存备用。

水解反应: 将偶合产物溶于水中, 在 100 °C 的条

件下加入质量分数为 7% 的氢氧化钠水溶液进行水解反应, 采用薄层色谱法监测反应完成终点, 待反应结束后进行酸析, 静置后抽滤、干燥, 得到中间产物。

缩合反应: 将上述干燥的中间产物溶于水中, 滴加至混合有三聚氯氰的丙酮(15 mL)溶液中, 保持该溶液温度在 0~5 °C, 反应体系 pH 6~7, 并在保持反应体系温度为 0~5 °C 的情况下搅拌 30 min。采用甲醇、二氯甲烷(体积比 2:3)为流动相的薄层色谱法监测反应的完成情况, 随后经酸析、静置后抽滤、干燥, 并用乙醇重结晶后得到产物。将上述的产物经冷冻干燥后, 在 45~50 °C 的条件下, 与苯胺衍生物发生二缩合反应, 反应完成后进行酸析、抽滤、干燥; 再接着将干燥后的产物在 90~100 °C 的温度下与 4'-氨基乙酰苯胺发生三缩合反应, 待反应完成后, 在 100 °C 的条件下加入质量分数为 7% 的氢氧化钠水溶液进行水解反应, 采用薄层色谱法监测反应完成终点, 待反应结束后进行酸析, 静置后抽滤、干燥, 得到目标合成染料 D1~D3。

1.2.2 蚕丝织物的染色

常规酸性染料染色方法: 染料量为 2% (owf), 元明粉质量浓度定为 8 g/L, 浴比 1:50, 用乙酸和乙酸钠缓冲液调节 pH 4, 按升温速率为 1 °C/min 升温

至 90 ℃,并保温染色 1 h。染色结束后冷却至室温(降温速率约 1 ℃/min),从锥形瓶中取出染色织物,随后用冷水清洗、皂洗、清洗、晾干。

Mannich 反应染色方法:染料量为 2%(owf),染料量与甲醛量的摩尔比为 1:30,用乙酸和乙酸钠缓冲液调节 pH 4,温度控制为 30 ℃,浴比为 1:50,时间 10 h。待染色结束,随后用冷水清洗、皂洗、清洗、晾干。

皂洗工艺:碱性皂片 5 g/L, pH 9.70,浴比 1:50,温度 50 ℃,时间 45 min,再经去离子水充分洗涤干净后晾干。

1.2.3 溶剂萃取实验

通过溶剂萃取实验^[15]证实 Mannich 反应染色反应中,染料和蚕丝纤维之间以共价键方式进行结合。采用 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)非质子极性溶剂对染色蚕丝织物进行剥色,以去除吸附在蚕丝表面的未与蚕丝形成牢固共价键结合的染料。DMF 剥色浴比 1:50,剥色温度为 95 ℃,剥色时间为 30 min。

1.3 测试与表征

1.3.1 LC-MS 分析测试

质谱(MS)使用离子源 APCI/ESI 的 Thermo LCQ Fleet 仪器检测,鉴定样品化合物分子结构信息。

1.3.2 核磁共振氢谱测试

以氘代二甲基亚砷(DMSO)为溶剂,将得到的目标产物溶解,随后用核磁共振波谱仪测定染料的¹H NMR 谱图。

1.3.3 红外光谱测试

取染料的固体粉末,通过傅立叶红外光谱仪进行溴化钾压片法测试,分析样品化合物的官能团结构。傅立叶红外光谱仪分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 32 次。

1.3.4 摩尔消光系数的计算

将染料用水溶解配制成浓度为 1×10⁻⁵ mol/L 的溶液,通过紫外分光光度计测定染料的吸收光谱曲线。记录溶液中最大吸收波长处的吸光度,根据朗伯-比尔定律计算出染料化合物的摩尔消光系数 ε,计算见式(1):

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

其中:A 为吸光度;c 为染料溶液浓度, mol/L;b 为比色皿的厚度, cm。

1.3.5 溶解度测试

测试染料 D1、D2、D3 在 30 ℃水中的溶解度,按照预计的溶解度极限值浓度梯度,分别制备溶解度极限值浓度梯度的界限值已知浓度的待测染料溶液,观察染料在水溶液中的溶解情况。结合实测 D1~D3 染料溶解度浓度梯度界限值染料的溶解情况和 GB/T 21879—2015《水溶性染料 溶解度的测定 点滤纸法》标准来确定染料 D1~D3 溶解度的范围。

1.3.6 表观色深值、匀染性及相对固色率测试

使用测色配色仪测试蚕丝织物色深值(K/S)。设置 D65 光源、10°视角测试条件,测量时间为 0.15 s,每块染色织物测试 3 次,所得 K/S 值取平均值。匀染性测试是随机取蚕丝织物表面上 10 个点,得到 10 个数据,进而计算出平均 K/S 值和该组数据与平均 K/S 值之间的标准偏差,见式(2)~(3):

$$\overline{K/S} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (K/S)_i \quad (2)$$

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{(K/S)_i}{\overline{K/S}} - 1 \right]^2}{n-1}} \quad (3)$$

其中:样本容量 n 为 10; $\overline{K/S}$ 为 10 个点的平均 K/S 值; S_r 为标准偏差。通常,标准偏差越小,则匀染性越好。

相对固色率根据式(4)计算:

$$T/\% = \frac{(K/S)_t}{(K/S)_0} \times 100 \quad (4)$$

其中:(K/S)₀ 为剥色前织物 K/S 值,(K/S)_t 为剥色后织物 K/S 值。

1.3.7 上染率测试

分别配制 3 只染料常规酸性染料染色和 Mannich 染色蚕丝织物时染料水溶液,吸取染色前和染色后染液,用紫外分光光度计测试紫外-可见(UV-vis)吸收光谱,设置波长为 380~700 nm。根据式(5)计算染料上染蚕丝织物的上染率 F:

$$F/\% = 1 - \frac{A_t \times V_t}{A_0 \times V_0} \times 100 \quad (5)$$

其中:A₀ 为染色前染料溶液最大吸收波长处的吸光度值;A_t 为染色后染料溶液最大吸收波长处的吸光度值;V₀ 染色前染料溶液体积稀释倍数;V_t 染色后染料溶液体积稀释倍数。

1.3.8 染色牢度测试

耐皂洗牢度:根据 GB/T 3921—2008《纺织品色牢度试验 耐皂洗色牢度》标准进行测试染色蚕

丝织物的耐皂洗牢度。

耐摩擦牢度:根据 GB/T 3920—2008《纺织品色牢度试验 耐摩擦色牢度》标准进行测试染色蚕丝织物的耐摩擦牢度。

2 结果与讨论

2.1 染料 D1~D3 的结构分析

根据 1.2.1 中的合成路线,对染料 D1、D2、D3 分别采用核磁共振氢谱、红外光谱和质谱进行表征,结果如下:

D1: λ_{\max} 531 nm. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 15.45 (s, 1H), 9.43 (s, 1H), 9.01 (s, 1H), 8.91 (s, 1H), 8.84 (s, 1H), 8.32 (t, 1H), 7.98~7.89 (m, 2H), 7.73 (d, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.64~7.55 (m, 1H), 7.55~7.45 (m, 5H), 7.44 (d, 2H), 7.27~7.17 (m, 3H), 4.52 (s, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3504 (NH_2), 1205, 1049 (SO_3H). ESI-MS (m/z , %): 698.68 ($[\text{M}-\text{H}]^-$, 100).

D2: λ_{\max} 535 nm. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 9.43 (s, 1H), 9.01 (s, 1H), 8.91 (s, 1H), 8.77 (s, 1H), 8.53 (s, 1H), 8.34 (d, 1H), 7.97~7.88 (m, 4H), 7.86 (d, 2H), 7.49~7.28 (m, 5H), 7.20 (t, 1H), 6.96 (d, 1H), 6.60 (s, 1H), 4.52 (s, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3508 (NH_2), 1209, 1109, 1037 (SO_3H). ESI-MS (m/z , %): 388.54 ($[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$, 100).

D3: λ_{\max} 531 nm. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 9.43 (s, 1H), 9.01 (s, 1H), 8.91 (s, 1H), 8.52~8.41 (m, 4H), 8.34 (s, 1H), 8.30~8.28 (m, 1H), 7.97~7.88 (m, 3H), 7.75~7.66 (m, 1H), 7.57~7.45 (m, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.36 (d, 1H), 7.26 (d, 1H), 7.16 (t, 1H), 4.52 (s, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3492 (NH_2), 1205, 1174, 1120, 1047 (SO_3H). ESI-MS (m/z , %): 858.49 ($[\text{M}-\text{H}]^-$, 100).

按照合成工艺流程合成的 3 只含 H 酸结构桥基芳伯胺染料 D1~D3, 采用核磁共振氢谱、红外光谱和质谱对染料分子结构表征, 以确认合成染料分子结构的正确性。芳伯胺染料存在偶氮和脘两种互变异构现象^[16], 互变异构现象示意图如图 2 所示。根据核磁数据分析可以得出, 染料 D1 主要以脘形式存在, 染料 D2 和 D3 主要以偶氮形式存在。

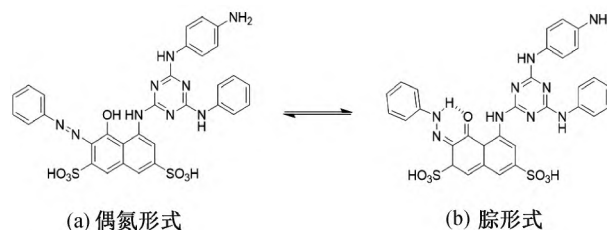


图2 芳伯胺染料结构中偶氮-脘互变异构现象示意图

2.2 合成芳伯胺染料溶液的紫外-可见光光谱特性分析

测试染料 D1~D3 在水溶液中的紫外-可见光吸收光谱, 如图 3 所示。经计算得出, 染料 D1~D3 的摩尔消光系数大小顺序为 D1、D2、D3。通常, 摩尔消光系数越大, 表明该染料对该波长光的吸收能力越强, 显色反应的灵敏度越高。由图 3 可知, 染料 D1~D3 的最大吸收波长(λ_{\max})分别为 531、535 nm 和 531 nm。染料 D1~D3 的结构相似, 它们区别在于具有不同数量的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 水溶性基团, 染料 D1~D3 在水溶液中的紫外-可见吸收光谱随着 $-\text{SO}_3\text{H}$ 数量变化表现出差异性。产生这种现象的原因是由于染料化学结构中表现出偶氮、脘互变异构和取代基效应, 会影响染料紫外可见光光谱最大吸收波长的测定^[16]。染料 D2 与染料 D1 相比, 最大吸收波长向长波方向移动; 染料 D3 与染料 D2 相比, 最大吸收波长向短波方向移动。随着不同个数的磺酸基的引入, 芳伯胺染料水溶液的紫外可见光吸收光谱最大吸收波长先向长波方向移动后向短波方向移动, 整体呈现先上升后下降的趋势。产生以上现象的原因主要和引入磺酸基和氨基有关。由于引入的取代基具有吸电子作用, 使直接相连的大 π 键产生电子云偏移、极化, 供吸电子基的协同作用使染料对该波长光的吸收能力增强, 致分子吸收峰发生偏移。从图 3 中还发现, 染料 D1 的半峰宽比 D2 和 D3 的半峰宽大, 产生这种现象的原因是芳伯胺染料结构中产生偶氮脘互变异构所造成的; 染料 D1 主要以脘结构形式存在, 而脘结构形式的染料通常具有较宽大的吸收峰。

2.3 芳伯胺染料的染色性能分析

随着不同数量磺酸基的引入, 芳伯胺染料溶解度增加, 其水溶液最大吸收波长发生变化, 芳伯胺染料对蚕丝织物进行 Mannich 反应染色也表现出不同的染色反应性能。表 1 显示了染料 D1、D2、D3 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 水中的溶解度极限值。从表 1 可以看出, 染料 D1 溶解度介于 10~50 g/L, 染料 D2 溶解度介于 50~100 g/L, 染料 D3 溶解度介于 100 g/L 以上。

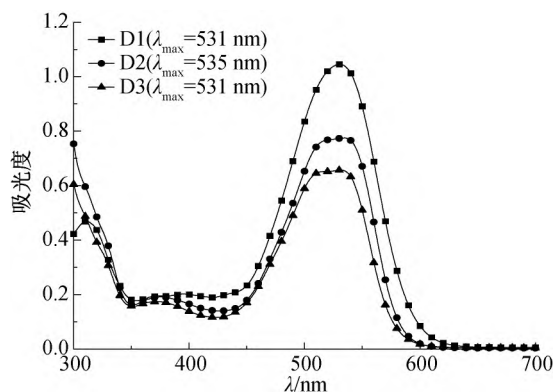


图3 染料 D1~D3 在水溶液中的紫外-可见光吸收光谱

表1 染料 D1~D3 在水中溶解度

染料	预计的染料溶解度/(g·L ⁻¹)	实测染料溶解度梯度/(g·L ⁻¹)
—	1~10	10
D1	10~50	10、50
D2	50~100	50、100
D3	>100	>100

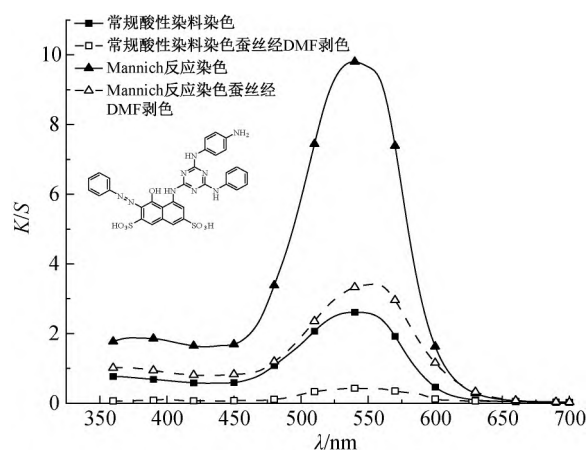
采用 1:50 的浴比,在 30 ℃ 的温度下,用 Mannich 反应染色工艺的方法染色。染色后按照 1.4.6 的方法计算了蚕丝织物染色 K/S 值的标准偏差,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,染料 D2 所染蚕丝织物 K/S 值的标准偏差 S_r 比染料 D1 和染料 D3 的 S_r 大,说明了染料 D1 和染料 D3 相较于染料 D2 有更好的匀染性,且染料 D2 的匀染性最差。

表2 染料 D1~D3 对蚕丝 Mannich 反应染色匀染性

染料	$\overline{(K/S)}$	标准偏差 S_r
D1	3.15	0.05
D2	8.88	0.18
D3	3.97	0.08

用设计合成的 3 只含桥基的 H 酸结构芳伯胺染料,分别对蚕丝织物进行常规酸性染料染色和 Mannich 反应染色。芳伯胺染料对蚕丝织物利用常规酸性染料染色法染色的过程中,染料与蚕丝蛋白质纤维大分子主要通过离子键、范德华力和氢键相结合。芳伯胺染料通过 Mannich 反应可以和蚕丝蛋白质纤维大分子之间形成共价键结合,用 DMF 对染色蚕丝织物进行剥色,去除吸附在蚕丝表面的未与蚕丝形成牢固共价键结合的染料。将染料 D1~D3 常规酸性染料染色和 Mannich 反应染色的蚕丝织物分别进行 DMF 剥色,分别测试染料 D1~D3 染色蚕丝织物经剥色前后的 K/S 曲线,结果如图 4—图 6 所示。将染料 D1~D3 采用常规酸性染料染色的蚕丝织物进行剥色后, K/S 值都降到了

0.30~0.40 左右,剥色后的蚕丝织物接近于白色。DMF 非质子极性溶剂会将蚕丝蛋白质纤维大分子上以离子键、范德华力和氢键相结合的染料解吸脱落,故常规酸性染料染色的蚕丝织物经 DMF 剥色后,绝大部分染料被剥落,织物 K/S 值趋近于 0。染料 D1 采用 Mannich 反应染色蚕丝织物进行剥色后,其 K/S 值从 9.80 下降到 3.40;染料 D2 经 Mannich 反应染色蚕丝织物, K/S 值从 12.20 下降到 9.27;染料 D3 经 Mannich 反应染色蚕丝织物, K/S 值从 6.09 下降到 4.29。染料 D2、D3 经 Mannich 反应染色的蚕丝织物在 DMF 剥色后, K/S 值虽有下降,但下降的幅度与常规酸性染料染色的蚕丝织物相比较小,产生这种现象的原因是由于在 Mannich 反应染色过程中染料大部分以共价键的方式结合在蚕丝织物上。染料 D1 的 K/S 值的下降程度大是由于染料 D1 的水溶性较差,染色时会有部分染料直接附在蚕丝织物表面,未与蚕丝形成化学键结合,导致部分染料直接被剥落下来。因此,染料 D1 经 Mannich 反应染色的蚕丝织物在 DMF 剥色后, K/S 下降程度会比染料 D2、D3 的更大一些。显然,受芳伯胺染料水溶性基团数的影响,染料 D1、D2、D3 对蚕丝织物 Mannich 反应染色表现出不同的染色性能。

图4 染料 D1 染色蚕丝织物及其 DMF 剥色后的 K/S 曲线

染料 D1~D3 分别对蚕丝织物常规酸性染料染色和 Mannich 反应染色的上染率,如表 3 所示。芳伯胺染料 D1~D3 以常规酸性染料染色和 Mannich 反应染色蚕丝织物,它们的最大吸收波长并没有发生变化。这主要是由于芳伯胺染料反应性基团与染料发色母体结构之间是用合适的桥基隔开了,芳伯胺基与染料发色母体结构不直接相连,不影响芳伯胺染料反应性基团周围的电子云密度,从而使得蚕丝织物色光基本保持不变。从表 3 可以看出,采

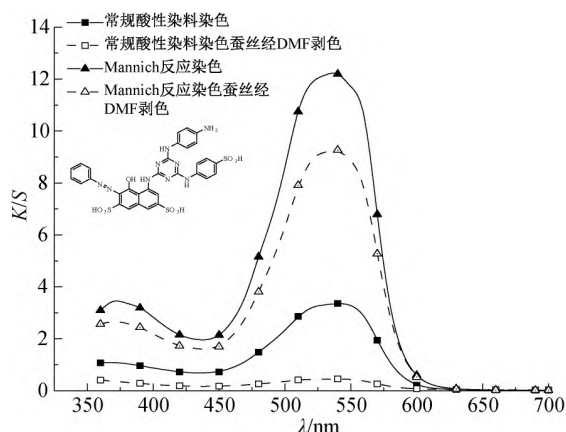


图 5 染料 D2 染色蚕丝织物及其 DMF 剥色后的 K/S 曲线

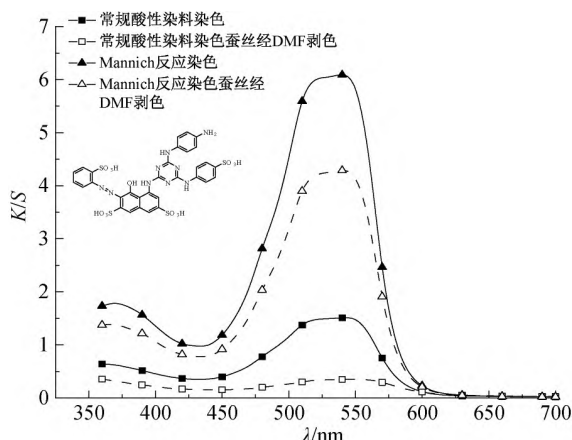


图 6 染料 D3 染色蚕丝织物及其 DMF 剥色后的 K/S 曲线

用 Mannich 反应染色蚕丝织物的相对固色率与染料含有的磺酸基数量有关。2 个磺酸基的染料 D1 为 34.69%, 3 个磺酸基的染料 D2 为 75.98%, 4 个磺酸基的染料 D3 为 70.44%, 增加磺酸基数量改善其水溶性, 水浴中染料浓度增加, 透入纤维并参与反应的染料增加, 提高了染料的 Mannich 反应染色性能; 但过多的磺酸基数量降低了其对纤维的直接性, 促使更多的染料分子留在水中而吸附到纤维上的染料减少, 使蚕丝织物 Mannich 反应染色效果有所降低。因此, 蚕丝 Mannich 反应染色性能受到磺酸基数量的影响, 合适数量的水溶性基团, 可获得较理想的染色性能。

2.4 芳伯胺染料对蚕丝织物 Mannich 反应染色色牢度分析

按照国家标准测试了芳伯胺染料 D1~D3 对蚕丝进行常规酸性染料染色和 Mannich 反应染色织物的耐皂洗牢度和耐干/湿摩擦牢度, 结果如表 4 所示。由表 4 可看出, 芳伯胺染料 D1~D3 对蚕丝织物进行 Mannich 染色方法染色, 蚕丝织物的耐皂洗牢度得到极大地提升, 耐皂洗牢度和耐干/湿摩擦牢度均能够达到 4 级以上, 比常规酸性染料染色方法染色, 蚕丝织物的耐皂洗色牢度和耐干/湿摩擦牢度均有较大的提升。

表 3 染料 D1~D3 常规酸性染料染色和 Mannich 染色蚕丝织物的染色性能

染色工艺-染料	磺酸基数量/个	上染率/%	剥色前 K/S 值	剥色后 K/S 值	相对固色率/%
常规酸性染料染色-D1	2	56.07	2.61	0.43	16.47
Mannich 反应染色-D1	2	83.07	9.80	3.40	34.69
常规酸性染料染色-D2	3	61.84	3.34	0.46	13.77
Mannich 反应染色-D2	3	95.87	12.20	9.27	75.98
常规酸性染料染色-D3	4	50.03	1.51	0.35	23.18
Mannich 反应染色-D3	4	89.54	6.09	4.29	70.44

表 4 染料 D1~D3 染色蚕丝织物的色牢度

染色工艺-染料	耐皂洗色牢度			耐摩擦色牢度	
	变色	沾色		干	湿
		丝	棉		
常规酸性染料染色-D1	3	3	2~3	3	2~3
Mannich 反应染色-D1	4	5	4	5	4
常规酸性染料染色-D2	3	3	2~3	3	2~3
Mannich 反应染色-D2	4~5	5	4~5	5	4~5
常规酸性染料染色-D3	3	3	2~3	3	2~3
Mannich 反应染色-D3	4~5	5	4~5	5	4

3 结 论

本文设计并合成了 3 只含桥基的 H 酸结构芳

伯胺染料 D1~D3, 通过核磁共振氢谱、红外光谱和质谱等表征手段验证所合成染料分子结构的正确性, 探究芳伯胺染料 D1~D3 溶液的紫外-可见光光

谱特性,并将染料 D1~D3 分别对蚕丝织物进行常规酸性染料染色和 Mannich 反应染色,揭示水溶性基团对芳伯胺染料 Mannich 反应染色性能的影响,主要得到如下结论:

a) 含不同数量磺酸基的芳伯胺染料 D1、D2、D3 在水中的溶解度随着磺酸基数量的增加逐渐增大,在水溶液中的紫外-可见吸收光谱也随着引入磺酸基数量变化表现出差异性,紫外可见光吸收光谱最大吸收波长会先向长波方向移动再向短波方向移动。

b) 利用 3 只芳伯胺染料 D1~D3 分别对蚕丝织物进行常规酸性染料染色和 Mannich 反应染色,发现使用 Mannich 反应方法染色蚕丝织物的上染率、色深值、相对固色率均优于常规酸性染料染色方法。随着芳伯胺染料结构中水溶性基团数量的增加,蚕丝织物 Mannich 反应染色效果呈现的趋势是先递增后下降,在芳伯胺染料中引入合适数量的水溶性基团有助于在 Mannich 反应染色中获得优异的染色效果。

c) 含桥基的 H 酸结构芳伯胺染料对蚕丝 Mannich 反应染色,所得染色蚕丝织物的耐皂洗色牢度和耐干/湿摩擦色牢度均能够达到 4 级以上。

参考文献:

- [1] 高立斌,武晓平.蛋白质纤维研发现状[J].中国纤检,2002(9):41-42.
- [2] 胥鑫萌,刘伟,童天娇,等.天然蚕丝在纺织中的应用[J].蚕桑茶叶通讯,2021(3):9-12.
- [3] 马艳,李智,冉瑞龙,等.蚕丝在生物医用材料领域的应用研究[J].材料导报,2018,32(1):86-92.
- [4] 刘辅庭.酸性染料染色[J].现代丝绸科学与技术,2017,32(2):36-40.
- [5] 陈玉梅,蔡再生,葛凤燕,等.雄蚕丝酸性染料染色性能研究[J].丝绸,2009,46(10):16-18.
- [6] 宋心远,沈煜如.活性染料染色[M].北京:中国纺织出版社,2009:319-325.
- [7] Cui Z H, Gao P, Zheng J H, et al. The selectivity of Mannich-reaction-based modification on amino acid residues in silk fibroin[J]. Dyes and Pigments, 2022, 200:110100.
- [8] Zhao X J, Cui Z H, Wang R L, et al. Synthesis of an electron-rich aniline-containing dye and its dyeing behaviors on silk through a three-component Mannich-type reaction[J]. Chinese Chemical Letters, 2015, 26(2):259-262.
- [9] 范素菊,欧其,汪仁良,等.基于 Mannich 反应的水溶性芳伯胺染料对蚕丝染色及性能研究[J].浙江理工大学学报(自然科学版),2016,35(1):1-8.
- [10] 范素菊.芳伯胺酸性染料对蛋白质纤维 Mannich 反应染色及构效关系[D].杭州:浙江理工大学,2016:77.
- [11] Chen W G, Gao P, Jiang H, et al. A novel reactive dyeing method for silk fibroin with aromatic primary amine-containing dyes based on the Mannich reaction[J]. Dyes and Pigments, 2019, 168:300-310.
- [12] 高普.基于 Mannich 反应的蚕丝丝素蛋白质芳伯胺染料显色性修饰及其机理研究[D].杭州:浙江理工大学,2020:49-72.
- [13] 郭庆.含 H 酸芳伯胺染料的设计合成及其 Mannich 染色性能[D].杭州:浙江理工大学,2021:62.
- [14] Guo Q, Chen W G, Gao P, et al. Synthesis and spectral properties of H acid-containing dyes and their Mannich-type dyeing performances on silk fibroin[J]. Dyes and Pigments, 2022, 204:110469.
- [15] 江华,张志恒,蔡金芳,等.芳伯胺染料对蚕丝织物的重氮化-偶合染色及工艺调控[J].纺织学报,2019,40(11):100-105.
- [16] Porobić S J, Božić B Đ, Dramić anin M D, et al. Absorption and fluorescence spectral properties of azo dyes based on 3-amido-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone: Solvent and substituent effects[J]. Dyes and Pigments, 2020, 175:108139.

(责任编辑:刘国金)