

对苯磺酰烷基胺偶氮-2-萘酚系聚丙烯纤维用橙色染料的合成及应用*

张淑芬 刘俊龙 杨锦宗

(大连理工大学精细化工重点实验室, 大连 116012)

摘要 本文以对氨基苯磺酰烷基胺重氮盐与2-萘酚偶合, 分别制得了对苯磺酰正丁胺偶氮-2-萘酚、对苯磺酰正辛胺偶氮-2-萘酚、对苯磺酰正十二胺偶氮-2-萘酚和对苯磺酰正十八胺偶氮-2-萘酚系聚丙烯纤维用橙色染料, 其熔点分别为187.6℃、165.9℃、138.0℃和108.1℃, 热分解点309.5℃、302.5℃、262.1℃和215.8℃; 最大吸收波长分别为480.2nm、480.2nm、480.0nm和480.0nm。在染色条件下, 经过120分钟染色, 四只染料在聚丙烯纤维上的上染率分别为51.1%、54.0%、55.9%和57.9%。

关键词 对苯磺酰烷基胺偶氮-2-萘酚 染料 聚丙烯 染色

以2-萘酚为偶合组分合成的酸性橙Ⅱ在丝绸、毛织品、皮革和纸张染色中广泛使用。本文以此为母体设计对苯磺酰烷基胺偶氮-2-萘酚系聚丙烯用橙色染料, 研究其合成条件并考察其染色性能。

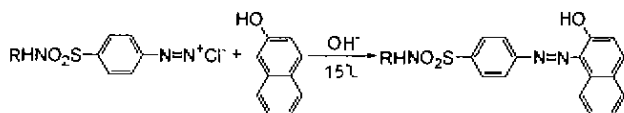
1 实验部分

1.1 对氨基苯磺酰烷基胺及其重氮盐的合成

对氨基苯磺酰烷基胺及其重氮盐的合成见《对苯磺酰烷基胺偶氮吡啶酮系聚丙烯用黄色染料的合成及应用》^[1]。

1.2 以2-萘酚为偶合组分的系列橙色偶氮染料的合成

偶合反应方程式:



(1) 实验操作

称取2-萘酚7.2g放入50ml水中, 加入30%的 Na_2CO_3 水溶液10ml, 搅拌并加热使之溶解, 冷却至15℃。搅拌下, 将重氮盐溶液加至偶合组分中, 边滴加边用 Na_2CO_3 水溶液调节pH在8左右, 控制温度不超过15℃, 30分钟内滴完。滴加完毕后, 继续搅拌0.5小时, 用1%对硝基苯胺重氮盐溶液和1%H-酸溶液进行渗圈检验终点。反应到达终点后, 抽滤, 用水洗涤, 低温干燥, 得到染料。

(2) 提纯

产物用95%乙醇重结晶两次, 得橙红色片状结晶。

本文以2-萘酚为偶合组分, 分别合成了对苯磺

酰丁胺偶氮-2-萘酚、对苯磺酰辛胺偶氮-2-萘酚、对苯磺酰十二胺偶氮-2-萘酚和对苯磺酰十八胺偶氮-2-萘酚四只染料。

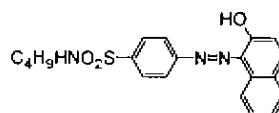
1.3 染色

染色操作见《对苯磺酰烷基胺偶氮吡啶酮系聚丙烯用黄色染料的合成及应用》^[1]。

2 结果与讨论

2.1 中间体与染料的结构鉴定

对氨基苯磺酰烷基胺中间体结构鉴定见《对苯磺酰烷基胺偶氮吡啶酮系聚丙烯用黄色染料的合成及应用》^[1]。对苯磺酰正丁胺偶氮-2-萘酚橙色染料的结构如下所示:



本文用红外光谱法及MS法对其进行了结构表征, 以证明合成的对苯磺酰烷基胺偶氮-2-萘酚系橙色染料的结构。对苯磺酰正丁胺偶氮-2-萘酚红外光谱图见图1。

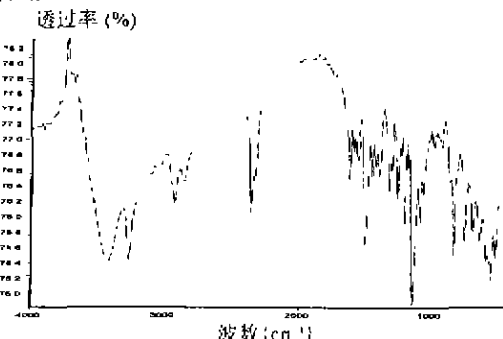


图1 对苯磺酰正丁胺偶氮-2-萘酚红外光谱图

图1中可以看出, 3020 cm^{-1} 处(弱)的肩峰为苯环的C-H伸缩振动峰, 1600 cm^{-1} 、1500 cm^{-1} 和1450 cm^{-1} 为芳香环的C-C伸缩振动峰。830 cm^{-1} 处显示出苯环对位取代的特征。2920 cm^{-1} 和2850 cm^{-1} 处(肩)为 CH_2 的C-H不对称和对称伸缩振动峰。3260~3420 cm^{-1} 处的两个强吸收带分别为磺酰胺的N-H伸缩振动峰和羟基的O-H伸缩振动峰, 1620 cm^{-1} 处(弱肩峰)为伯胺的N-H面内弯曲振动峰, 1320 cm^{-1} 处为C-N伸缩振动峰; 1370 cm^{-1} 处为磺酰胺的S-N不对称伸缩振动峰, 1160 cm^{-1} 处为磺酰胺的S=O伸缩振动峰, 1580处为N=N伸缩振动峰。由此可以证明合成的对苯磺酰正丁胺偶氮-2-萘酚分子中特征基团的存在。

对苯磺酰正丁胺偶氮-2-萘酚质谱图见图2。

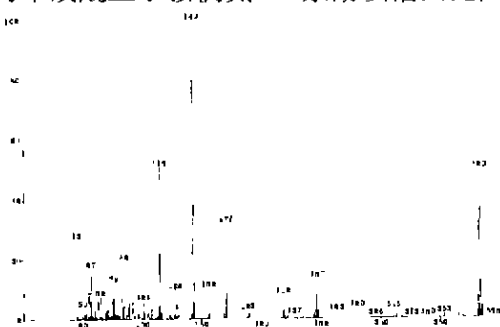
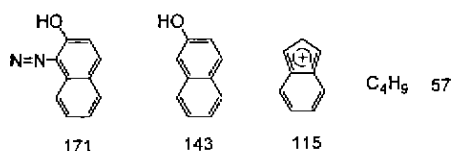


图2 对苯磺酰正丁胺偶氮-2-萘酚质谱图

使用美国FINNIGAN MAT 312/SS200作质谱分析, 对苯磺酰正丁胺偶氮-2-萘酚分子离子峰为383, 与分子量相符。几个主要碎片峰可能结构如下:



2.2 对苯磺酰烷基胺偶氮-2-萘酚系染料的应用性能

对苯磺酰烷基胺偶氮-2-萘酚系染料在水溶液中经过T-60分散可得均匀乳化的染料稀溶液, 测得的染料的最大吸收波长、摩尔消光系数、染色聚丙烯纤维的耐日晒牢度、熔点及热分解点见表1。四只染料在聚丙烯纤维上的上染曲线见图3。

表1 对苯磺酰烷基胺偶氮-2-萘酚系染料的最大吸收波长和摩尔消光系数

No	染料结构	最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	摩尔消光系数 $\epsilon (\times 10^4)$	耐日晒牢度	T_m (°C)	T_d (°C)
1		C_9H_9 480.2	2.00	4	187.6	309.5
2		$\text{C}_{11}\text{H}_{17}$ 480.2	2.26	3~4	165.9	302.5
3		$\text{C}_{13}\text{H}_{25}$ 480.0	1.67	3	138.0	262.1
4		$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 481.0	1.46	3	108.1	215.8

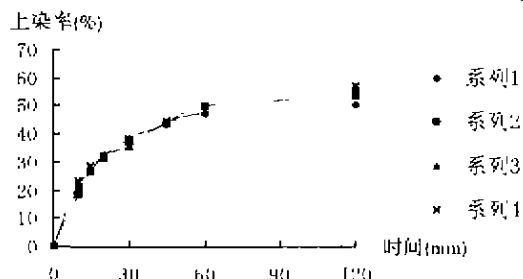


图3 对苯磺酰烷基胺偶氮-2-萘酚系染料上染曲线

从图3中可以看出, 随着染色时间的增长, 各染料在聚丙烯纤维上的上染率不断增加, 当上染时间超过60分钟时, 上染率增加速度缓慢, 但由于对苯磺酰正十八胺偶氮-2-萘酚在染色体系中的乳化能力低, 使得染色60分钟后上染曲线上上升趋势仍很明显。随着胺基碳链的增长, 对苯磺酰烷基胺偶氮-2-萘酚染料在聚丙烯纤维上的上染率增大, 增大顺序为: 对苯磺酰正丁胺偶氮-2-萘酚>对苯磺酰正辛胺偶氮-2-萘酚>对苯磺酰正十二胺偶氮-2-萘酚>对苯磺酰正十八胺偶氮-2-萘酚, 染色120分钟时的上染率分别为57.9%、55.9%、54.0%和51.1%, 即烷基链增长可以增加染料分子与聚丙烯纤维的结构的相溶性^[2, 3]。

3 结论

(1) 本文以对氨基苯磺酰正丁胺、对氨基苯磺酰正辛胺、对氨基苯磺酰正十二胺和对氨基苯磺酰正十八胺重氮盐与2-萘酚偶合, 分别制得了对苯磺酰正丁胺偶氮-2-萘酚、对苯磺酰正辛胺偶氮-2-萘酚、对苯磺酰正十二胺偶氮-2-萘酚和对苯磺酰正十八胺偶氮-2-萘酚系聚丙烯用橙色染料, 使用红外光谱和质谱验证了合成的对苯磺酰正丁胺偶氮-2-萘酚结构正确, 以此证明合成的对苯磺酰烷基胺偶氮-2-萘酚系橙色染料结构正确。

(2) 本文测定了对苯磺酰正烷基胺偶氮-2-萘酚系聚丙烯用橙色染料的熔点和热分解点分别为对苯磺酰正丁胺偶氮-2-萘酚187.6°C和309.5°C, 对苯磺酰正辛胺偶氮-2-萘酚165.9°C和302.5°C, 对苯磺酰正十二胺偶氮-2-萘酚138.0°C和262.1°C, 对苯磺酰正十八胺偶氮-2-萘酚108.1°C和215.8°C。

(3) 合成对苯磺酰正丁胺偶氮-2-萘酚、对苯磺酰正辛胺偶氮-2-萘酚、对苯磺酰正十二胺偶氮-2-萘酚和对苯磺酰正十八胺偶氮-2-萘酚系聚丙烯用橙色染料的最大吸收波长分别为480.2nm、480.2nm、480.0nm和480.0nm。在染色条件下, 经过120分钟染色, 四只染料在聚丙烯纤维上的上染率分别为

(下转第17页)

见表1。这也就证实了本文提出的蒽醌衍生物的热分解途径。

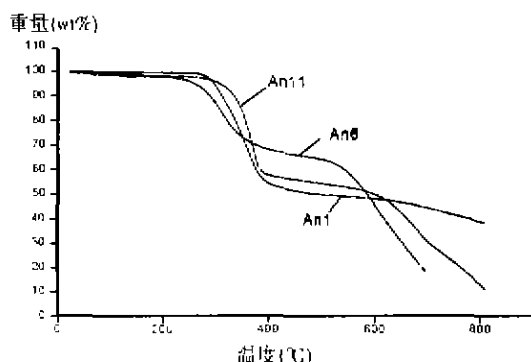


图8 染料单体An1, An6和An11的热重分析

表1 染料单体热分解中间产物

染料单体 编号	分子量	TG中间产物		
		分子量	理论残重(wt %)	实测残重(wt %)
An1	326	162	49.7	49.6
An6	238	162	68.1	66.3
An11	326	41	55.8	55.3

3 结论

聚合染料合成的难点与关键在于设计与合成具有足够热稳定性的可聚合染料单体。采用MOPAC

程序包中的半经验AM1程序,对蒽醌染料单体的空间构型进行优化,在此基础上计算出化学键的键级。由于两个羰基的影响,蒽醌分子中环不显示芳香性,中环上的单键是整个分子的最弱键,引入可聚合基团后,最弱键仍出现在蒽醌中环上;亚胺基与烷基相连的N-C键也显示出较弱键级,这两种化学键在高温热分解时均可能率先断裂。蒽醌染料单体的热重分析曲线证实了热分解途径。

参考文献

- [1] E. Marchal, Progress in Organic Coatings, 1982, 10, 3, 251
- [2] 吴致宁,赵德卡,杨锦宗,染料工业,1993, 29, 3, 20
- [3] 辛忠,冯岩,黄德音,功能高分子学报,1994, 7, 3, 344
- [4] 孟庆华,黄德音,方明等,功能高分子学报,2000, 13, 3, 271
- [5] 孟庆华,上海交通大学博士学位论文,2001
- [6] 张铸勇,精细有机合成单元反应,上海:华东理工大学出版社,1990: 251
- [7] 庞孝铁,辛忠,戴干策,功能高分子学报,1998, 11, 3, 355
- [8] 孟庆华,黄德音,方明等,染料工业,2000, 37, 5, 10
- [9] 孟庆华,冯骏材,刘斌,无机化学学报,1997, 13, 4, 445
- [10] 张克立,袁继兵,袁良杰等,中国稀土学报,1999, 17, 3, 203
- [11] 刘振海,热分析导论,北京:化学工业出版社,1991: 18
- [12] L. Zhang, P. Kalamegham, M. Romero, Chem. Phys., 1999, 245: 99
- [13] 黎新,武汉大学学报(自然科学版),1999, 45, 4, 407
- [14] S. Hong, J. Mol. Struc. Theochem., 1995, 331, 245

An Investigation on the Thermal Stability of Polymerizable Anthraquinone Dyes

Meng Qinghua Xiang Liang Luo Xianjin Huang Deyin

(School of chemistry & chemical engineering, Shanghai Jiao Tong Univ., Shanghai 200240)

Abstract The molecule geometry of monomeric anthraquinone dyes were fully optimized on the basis of AM1 model and the bond orders of them were calculated. The 'mid-ring' of anthraquinone did not show aromaticity. The single bonds in the 'mid-ring' of anthraquinone and the N-C bonds of the substituents exhibited a weaker bonding force and were easily ruptured at high temperature. The thermal decomposition pathways of monomeric anthraquinone dyes were supported by TG curves.

Keywords anthraquinone dye AM1 model bond order thermal decomposition

(收稿日期:2001年8月)

(上接第19页)

51.1%、54.0%、55.9%和57.9%,染液可以进一步使用(套用)。

参考文献

- [1] 张淑芬,刘俊龙,杨锦宗,对苯磺酰烷基胺偶氮吡啶酮系聚丙烯腈用黄色染料的合成及应用,染料工业,2002, 39, 2, 13
- [2] 祁欣,杨锦宗,丙纶用染料的研究I,染料工业,1996, 33, 2, 8-11
- [3] 祁欣,杨锦宗,丙纶用染料的研究IV,染料工业,1996, 33, 6, 11-12

Synthesis of p-Phenylsulfonylalkylaminoazo-2-naphthol Orange Dyes and Their Applications on Polypropene Fiber

Zhang Shufen Liu Junlong Yang Jinzong

(The state key lab. of fine chemicals, Dalian Univ. of Techn., Dalian 116012)

Abstract Monoazo Orange dyes were prepared from p-(n-alkylaminosulfonyl) aniline and 2-naphthol(n-butyl, n-octyl, n-lauryl and n-octadecyl) for dyeing polypropene fiber. Their melting points were 187.6°C, 165.9°C, 138.0°C and 108.1°C respectively. the thermal decomposition temperatures were 309.5°C, 302.5°C, 262.1°C and 215.8°C. The maximum absorption wavelengths were 480.2, 480.2, 480 and 480nm respectively. The dyeing exhaustions after 120min for polypropene fiber were 51.1%, 54.0%, 55.9% and 57.9% respectively.

Keywords Monoazo orange dye polypropene fiber p-(n-alkylaminosulfonyl) aniline

(收稿日期:2002年2月)