

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*

张淑芬 刘俊龙 杨锦宗

(大连理工大学精细化工国家重点实验室,大连 116012)

摘要 本文以乙酰苯胺为起始原料,经氯化后分别和不同碳链的正烷基胺反应制得4种不同碳链长度的对乙酰氨基苯磺酰烷基胺,将其水解后制得了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。上述四种碳链长度的对氨基苯磺酰烷基胺重氮化后与吡啶酮衍生物偶合,分别制得了对苯磺酰烷基胺偶氮吡啶酮系聚丙烯用黄色染料,最大吸收波长分别为430.2nm、431.6nm、430.5nm和430.4nm。在染色条件下,经过120分钟染色,4支染料在聚丙烯纤维上的上染率分别为52.1%、58.1%、60.5%和55%。

关键词 对苯磺酰烷基胺偶氮吡啶酮 黄色染料 聚丙烯纤维 染色

聚丙烯分子不含极性基团或可反应性基团,疏水性很强,结晶度很高,一般染料很难通过染色方法扩散至纤维内部,上色率很差,不能染深色,染色牢度差^[1]。分散染料广泛应用于疏水性纤维染色,因此自聚丙烯纤维投产以来,染色者首先用分散染料进行染色试验,但竭染率很低,即使染浴中加入大量染料也无法染成深色^[2]。本文根据相似相容原理,设计含长碳链基团染料分子结构,考察其分子结构对聚丙烯纤维的染色性能的影响。

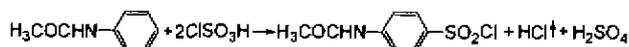
通常大多数黄色酸性染料、活性染料和分散染料是以吡啶酮和吡啶酮为偶合组分的单偶氮染料,而以吡啶酮为偶合组分的单偶氮黄色染料具有摩尔消光系数高、色光鲜艳等特点。本文以此为母体设计对苯磺酰烷基胺偶氮吡啶酮系聚丙烯用黄色染料,研究其合成条件并考察其染色性能。

1 实验

1.1 对氨基苯磺酰烷基胺的合成

(1) 对乙酰氨基苯磺酰氯的合成

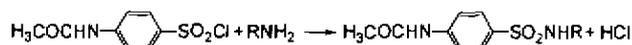
反应方程式:



合成操作:在装有搅拌器、温度计和带有盐酸吸收装置的回流冷凝管的500ml三口烧瓶中,一次加入300ml氯磺酸(约525g,4.5mol),冰水浴冷却至5℃以下,慢慢加入135g(1mol)干燥的乙酰苯胺,加料速度以物料不结块为宜,15分钟内升温至60℃,维持反应2小时左右,至无气泡为止。取样,在试管中加入1ml氢氧化钠,加热,冷却至室温,在搅拌下慢慢倒入

1000g冰中,析出沉淀,过滤,冰水洗至中性,于真空干燥器中保存。收率约76%,熔点149℃,与文献值^[3]相同。

(2) 对乙酰氨基苯磺酰烷基胺的合成
反应方程式:



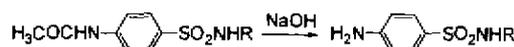
合成操作:在装有搅拌器、温度计和滴液漏斗的250ml三口瓶中,加入溶于50ml丙酮的18.5g正十二胺(0.1mol),搅拌下慢慢连续滴加含26.0g干品对乙酰氨基苯磺酰氯(0.11mol)的丙酮悬浮液,控制反应温度不超过30℃,在反应过程中慢慢滴加10%的NaOH溶液50ml,1小时内滴完。滴完后加热回流1小时左右,将上述反应液倒入800ml烧杯中,冷却后加入去离子水后析出乳白色细小颗粒,静置后抽滤,水洗得白色产物。

本文分别用正丁胺、正辛胺、正十二胺及正十八胺与对乙酰氨基苯磺酰氯进行磺酰胺化反应,得到四个对乙酰氨基苯磺酰烷基胺中间体产物。产物的收率及纯度见表1。

表1 对氨基苯磺酰烷基胺中间体的合成结果

对氨基苯磺酰烷基胺结构	R	收率(%)	纯度(%)
$\text{RHNO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCH}_3$	C ₄ H ₉	98.4	89.5
	C ₈ H ₁₇	96.5	91.2
	C ₁₂ H ₂₅	97.6	94.6
	C ₁₈ H ₃₇	93.3	89.4

(3) 水解反应合成对氨基苯磺酰烷基胺
反应方程式:

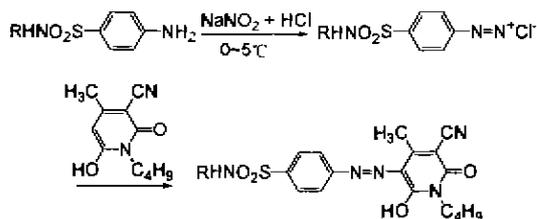


合成操作:将上述反应混合液中的丙酮蒸出,加入10%NaOH溶液120ml,加热回流1小时。将反应混合液转入烧杯中,冷却后加入盐酸直至混合物pH值为6,析出白色沉淀,水洗至中性。用95%乙醇进行重结晶,得白色结晶。产物的收率及纯度见表2。

表2 对氨基苯磺酰烷基胺中间体的合成结果

染料结构	R	收率(%)	纯度(%)	熔点(°C)
	C ₄ H ₉	91.1	95.7	141.2
	C ₆ H ₁₃	94.2	92.8	89.4
	C ₁₀ H ₂₃	89.4	96.6	90.3
	C ₁₈ H ₃₇	86.7	98.2	76.5

1.2 对苯磺酰烷基胺偶氮吡啶酮染料的合成反应方程式:



合成操作:重氮化反应:称取(0.1mol)对氨基苯磺酰烷基胺中间体,用95%乙醇50ml加热使之部分溶解后打浆,冷却后,加入3.6ml浓盐酸,15ml水,得到乳状物。搅拌下冷却至0~5℃,一次性加入含0.7g固体的30%亚硝酸钠水溶液,在此温度下反应40分钟,用埃利希试剂检验反应终点。

偶合反应:称取3-氨基-4-甲基-6-羟基-N-正丁基吡啶酮2.3g,加入10%的Na₂CO₃水溶液25ml,搅拌使之溶解,滤去不溶物,澄清溶液,在冰水浴中冷至0~5℃。搅拌下,用滴液漏斗将偶合液慢慢加入到重氮盐溶液中,控制温度不超过5℃,30分钟内滴完。滴加完毕后,继续搅拌2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,加水稀释后,搅拌20分钟抽滤,用水洗涤,晾干。

提纯:产物用95%乙醇重结晶,加热回流30分钟,趁热过滤,滤液冷却静置过夜,抽滤得滤饼。再重结晶一次,得黄色粉末,晾干,得产品。

本文以丁基吡啶酮衍生物为偶合组分,分别合成了对苯磺酰正丁胺偶氮吡啶酮、对苯磺酰正辛胺偶氮吡啶酮、对苯磺酰正十二胺偶氮吡啶酮和对苯磺酰正十八胺偶氮吡啶酮染料。

1.3 染色

染液的制备:由于对苯磺酰烷基胺偶氮吡啶酮系染料不溶于水,因此,用目前常用的溶液染色法不易实现。为使合成染料能够上染聚丙烯纤维,采用表面活性剂助溶配制成均匀的水乳化染液。

用去离子水分别配制浓度为1%和1‰的T-60

水溶液。在烧杯中加入1%的T-60水溶液55ml,加热并搅拌下滴加用少量乙醇或丙酮溶解的染料,待乙醇或丙酮挥发后,加入1%的T-60水溶液300ml,快速搅拌,得分散较好的乳化液。

染色工艺:准确称取0.75g聚丙烯纤维布用甲苯在50℃下处理10分钟,放入染浴中染色。浴比1:40;染色温度95±2℃;色度1%。考察上染率与时间的关系。染色后,用2‰的T-60水溶液洗涤,然后水洗晾干。

上染率的测定:用721分光光度计测定已知浓度的染料溶液的吸光度,找出最高吸收波长;在最高吸收波长处测定吸光度,用吸光度对浓度作出工作曲线。

用分光光度计测定染液的吸光度值,在工作曲线上找到相应的浓度,根据稀释倍数,换算成染液的实际浓度。纤维上的染料量D_r与最初加入染浴的染料量D₀的比值D_r/D₀即为上染率。实际中采用染浴浓度的变化量与染色前染浴浓度之比即得上染率。

2 结果与讨论

2.1 对氨基苯磺酰烷基胺的红外光谱分析

使用美国NICOET公司的FTIR-20-DXB型红外光谱对对氨基苯磺酰烷基胺进行结构分析,其红外光谱图分别见图1至图3。

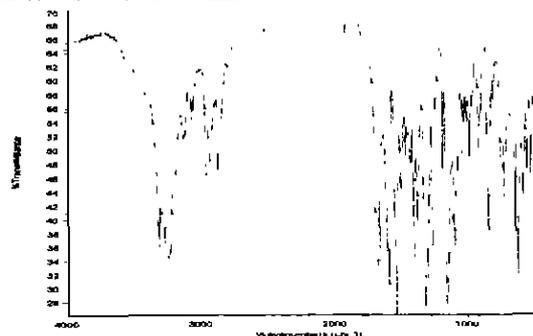


图1 对氨基苯磺酰正丁胺的红外光谱图

从图1中可以看出,3040 cm⁻¹处(弱)的肩峰为苯环的C-H伸缩振动峰,1600 cm⁻¹处(尖)、1500 cm⁻¹(弱)、和1450 cm⁻¹(弱)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。2970 cm⁻¹处为CH₃的C-H不对称伸缩振动峰,2880 cm⁻¹处为CH₂的C-H对称伸缩振动峰,1470 cm⁻¹处为CH₃的C-H不对称弯曲振动峰;2930 cm⁻¹和2850 cm⁻¹处(肩)为CH₂的C-H不对称和对称伸缩振动峰,720 cm⁻¹处为CH₂的C-C骨架振动峰。3430~3510 cm⁻¹处的两个强吸收带为与苯环相连伯胺的N-H伸缩振动峰,1620 cm⁻¹处为伯胺的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, 1180cm^{-1} 处为S-N对称伸缩振动峰。

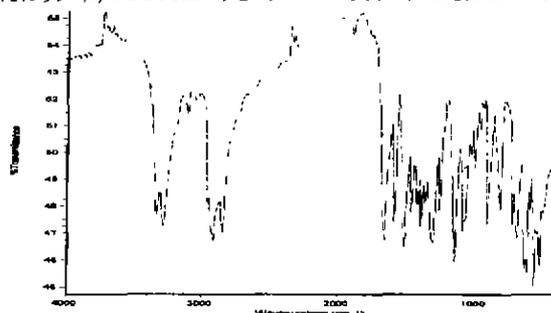


图2 对氨基苯磺酰十二胺的红外光谱图

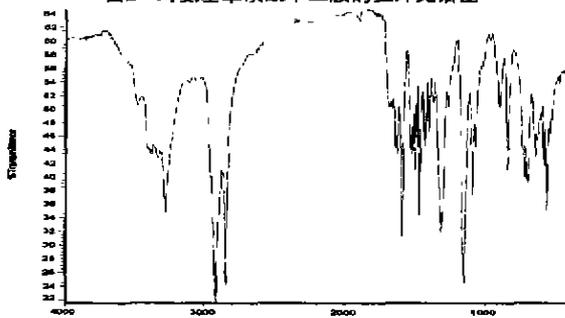


图3 对氨基苯磺酰十八胺的红外光谱图

图2和图3与图1相比,由于分子中只有碳链长度的差别,因此,红外谱图中峰的强度有所差别,但出峰位置基本相同,并且碳链增长造成 $-\text{CH}_2-$ 红外特征峰掩盖了 $-\text{CH}_3$ 的特征峰。

红外光谱证明了合成的对氨基苯磺酰烷基胺分子结构中特征峰的存在,说明结构正确。

2.2 合成对氨基苯磺酰烷基胺反应条件研究

对乙酰氨基苯磺酰氯与正烷基胺反应生成对乙酰氨基苯磺酰烷基胺,如表1所示,对乙酰氨基苯磺酰烷基胺中间体的收率较高,说明该反应容易进行。当正烷基胺碳数超过8时,随着正烷基胺碳链的增长,正烷基胺在反应介质丙酮中的溶解能力下降,因此,反应收率下降。尽管该反应的收率较高,但对乙酰氨基苯磺酰烷基胺纯度不是很高。这是因为该反应放出氯化氢,为使反应顺利进行,需加入氢氧化钠作为缚酸剂,氢氧化钠的存在使少量的乙酰氨基水解^[4],造成产品纯度不是很高。实验中发现,在氢氧化钠水溶液中的反应,即使严格控制温度在 30°C 以下,用埃利希试剂检验也有黄色生成,说明乙酰氨基很易水解,要控制其水解反应必须在吡啶等非水溶剂中进行。由于目标产物正是对乙酰氨基苯磺酰烷基胺水解物,即对氨基苯磺酰烷基胺,因此,在实际操作中将反应溶剂丙酮蒸出后,直接加入液碱进行水解反应就得到了对氨基苯磺酰烷基胺。

表2为由对乙酰氨基苯磺酰氯与烷基胺缩合反应后直接将乙酰氨基水解得到的结果。该结果表现

出随着正烷基胺碳链的增长,反应收率下降,并且比对乙酰氨基苯磺酰烷基胺的收率下降迅速,说明正烷基胺的碳数超过8时,随着正烷基胺碳链的增长,在水中的溶解能力迅速下降和在丙酮中的溶解能力下降同时影响反应收率。随着正烷基胺碳链的增长,也表现出产品的纯度提高,这也是因为烷基胺在95%乙醇中的溶解度差别所致。

2.3 对苯磺酰烷基胺偶氮吡啶酮反应条件研究

由于对氨基苯磺酰烷基胺随着烷基碳链的增长,在水中的溶解度降低,因此,采用95%乙醇加热使其溶解,重氮化后进行偶合反应。实验中发现,当在 $\text{pH}4\sim 5$ 的酸性介质中进行偶合时,得到的染料为黄色,当在弱碱性介质中进行偶合时,得到的是黄绿色染料,即这类染料存在酸碱变色现象。实验中还发现,该系列染料的熔点始终有两个,起初认为是由于样品提纯不好造成的,但经各种方法反复提纯的染料仍具有两个熔点,见表3。

表3 含对苯磺酰烷基胺偶氮吡啶酮系列染料的熔点和产率

No.	染料结构	R	收率(%)	熔点($^\circ\text{C}$)	
				1	2
1		C_2H_5	80.5	100.5	151.1
2		C_4H_9	91.1	100.2	154.7
3		$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	80.0	90.5	120.7
4		$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	77.4	84.9	112.1

关于吡啶酮为偶合组分的偶氮染料的酸碱变色已有多篇报道^[5,6],这主要是由于吡啶酮系偶氮染料存在偶氮-醌腭体互变异构体。

2.4 对苯磺酰烷基胺偶氮吡啶酮系染料的应用性能

含对苯磺酰烷基胺偶氮吡啶酮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,结果见表4。

表4 含烷基链吡啶酮系偶氮染料的最大吸收波长和摩尔消光系数

No.	1	2	3	4
最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	430.2	430.6	430.5	430.4
摩尔消光系数 $\epsilon (\times 10^4)$	4.27	4.81	4.64	4.47
耐日晒牢度级	5	6	5	3-4
$T_m(^\circ\text{C})$	100.5	100.2	90.5	84.9
$T_d(^\circ\text{C})$	151.1	154.7	120.7	112.1
	276.0	279.9	240.5	224.8

从图4中可以看出,随着染色时间的增长,各染料在丙纶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,并且对苯磺酰丁胺偶氮吡啶酮染料在染色条件下在丙纶纤维上的上

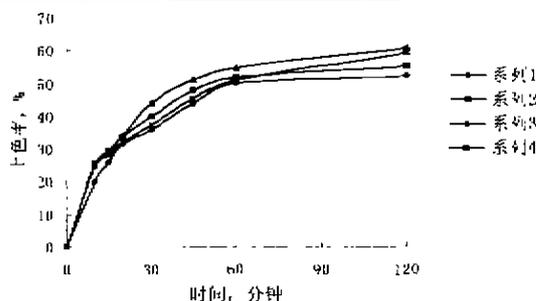


图4 对苯磺酰烷基胺偶氮吡啶酮系列染料上染曲线

染率最低。随着胺基碳链的增长,对苯磺酰烷基胺偶氮吡啶酮染料在丙纶纤维上的上染率增大,增大顺序为:对苯磺酰十二胺偶氮吡啶酮>对苯磺酰十八胺偶氮吡啶酮>对苯磺酰辛胺偶氮吡啶酮>对苯磺酰丁胺偶氮吡啶酮,这种现象较好地吻合了该系列染料分子设计思路,即烷基链增长可以增加染料分子与聚丙烯纤维的结构相溶性。从染色过程中发现,在相同量的表面活性剂作用下,对苯磺酰十八胺偶氮吡啶酮在染色体系中的乳化能力低,被乳化的染料上染到纤维表面,充分乳化的染料量下降,因此,未被乳化或未被充分乳化的染料被充分乳化,继续上染纤维。而在乳化-吸附-增溶和乳化-吸附-解吸的平衡过程中,染料中碳链越长,其解吸能力越低,因此,当碳链长度超过 C_{12} 时,上染速度变慢。造成图4中当染色时间超过20分钟后,对苯磺酰十八胺偶氮吡啶酮染料的上染率较低、染色60分钟后上染率曲线上升趋势仍很明显。

3 结论

(1) 本文将乙酰苯胺氯磺化后,分别和正丁胺、正辛胺、正十二胺和正十八胺反应制得4种不同碳链长度的对乙酰氨基苯磺酰烷基胺,将其水解后分别制得了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,其收率分别为91.1%、94.2%、89.4%和86.7%;纯度分别为95.7%、92.8%、96.6%和98.2%;熔点分别为141.2℃、89.4℃、90.3℃和76.5℃。红外光谱证明结构正确。

(2) 本文用上述4种碳链长度的对氨基苯磺酰烷基胺重氮化后与3-氨基-4-甲基-6-羟基-N-正丁基吡啶酮偶合,分别制得了对苯磺酰正丁胺偶氮吡啶酮、对苯磺酰正辛胺偶氮吡啶酮、对苯磺酰正十二胺偶氮吡啶酮和对苯磺酰正十八胺偶氮吡啶酮系聚丙烯用黄色染料。

(3) 本文测定了对苯磺酰正烷基胺偶氮吡啶酮系聚丙烯用黄色染料有两个熔点,分别为对苯磺酰正丁胺偶氮吡啶酮熔点100.5℃和151.1℃,对苯磺酰正辛胺偶氮吡啶酮熔点100.2℃和154.7℃,对苯磺酰正十二胺偶氮吡啶酮熔点90.5℃和120.7℃,对苯磺酰正十八胺偶氮吡啶酮熔点84.9℃和112.1℃,它们热分解点分别为276.0℃、279.9℃、240.5℃和224.8℃。

(4) 合成对苯磺酰正丁胺偶氮吡啶酮、对苯磺酰正辛胺偶氮吡啶酮、对苯磺酰正十二胺偶氮吡啶酮和对苯磺酰正十八胺偶氮吡啶酮系聚丙烯用黄色染料的最大吸收波长分别为430.2nm、430.6nm、430.5nm和430.4nm。在染色条件下,经过120分钟染色,4支染料在聚丙烯纤维上的上染率分别52.1%、58.1%、60.5%和55%,染液可以进一步使用(套用)。

参考文献

- [1] 祁欣,杨锦宗.聚丙烯纤维染色的现状与展望.染料工业.1995 32(4), 40-44
- [2] 刘俊龙,张淑芬,杨锦宗.聚丙烯纤维着色技术进展.化工进展.2000, 19(3), 37-41
- [3] Pavia D L, Lampman G M, Kriz G S著,丁新腾译.现代有机化学实验技术导论.北京:科学技术出版社.1985: 231-232
- [4] 杨锦宗.工业有机合成基础.北京:中国石化出版社.1998 829
- [5] 彭勤纪,刘辉,李慕洁等.有机化学.1993:13(2), 255-259
- [6] Coe A., Horakova B., Lyecka A. Dyes and Pigments. 1998: (9)357

Synthesis of p-Phenylsulfonylalkylaminoazopyridone Yellow Dyes and Application for Polypropene Fibers

Zhang Shufen Liu Junlong Yang Jinzong

(Dalian University of Technology, The State Key Lab. of Fine Chemicals, Dalian 116012)

Abstract In this paper, acetanilide used as start material was chlorosulfonated, then reacted with alkylamines with different length of carbon chain to prepare 4 p-acetylaminophenylsulfonylalkylamine. p-Aminophenylsulfonyl-n-butylamine, p-aminophenylsulfonyl-n-octylamine, p-aminophenylsulfonyl-n-laurylamine and p-aminophenylsulfonyl-n-octadecylamine was prepared by hydrolysis of p-acetylaminophenylsulfonylalkylamine. The above 4 p-aminophenylsulfonylalkylamines were diazotized and then coupled with pyridone derivatives to prepare p-phenylsulfonylalkylaminoazopyridone yellow dyes for PP. The maximum absorption was, respectively, 430.2 nm, 430.6nm, 430.5nm, 430.4nm. Under the dyeing condition, after 120min, the exhaustion of the 4 dyes on PP fibers was 52.1%, 58.1%, 60.5% and 55% respectively.

Keywords p-phenylsulfonylalkylaminoazopyridone yellow dye PP fiber dyeing

(收稿日期:2002年2月)