

②  
8-11

# 丙纶用染料的研究 I. 1,4-双对

## 正烷基苯胺基蒽醌的合成 TQ617.2

祁欣 杨锦宗  
(大连理工大学, 大连 116012)

TQ613.2

**摘要** 本文以1,4-二羟基蒽醌为原料合成了五个分子结构含长碳链烷基的丙纶用染料,研究了反应条件,测试了染料的吸收光谱和热稳定性,初步应用表明用于丙纶染色效果较好。

### Study on the Dyes for Polypropylene Fibers

#### I. Synthesis of 1,4-di(p-n-Alkylanilino)-Anthraquinone.

Qi Xin, Yangjinzong

(Dalian University of Technology, Dalian 116012)

**Abstract** Five anthraquinone dyes for polypropylene fibers with long chain alkyl group were synthesized from 1,4-dihydroxy anthraquinone and the reaction conditions have been studied. The adsorption spectra and stabilities to heat of these dyes have been measured. Dyeing on polypropylene fibers leads to better results.

聚丙烯纤维(丙纶)是本世纪六十年代出现的一类重要的合纤品种,近年来发展非常迅速,世界丙纶年产量已超过百万吨。丙纶具有比重小、价格低、化学稳定性好、织物效应高等特点,随着纤维级聚丙烯和丙纶纺丝技术的进步,已成为很有发展潜力的服用纤维品种。

由于聚丙烯为碳氢键高聚物,分子结构中没有极性基团和化学活性基团,因而染色困难,目前采用的丙纶原液着色和改性丙纶染色均有局限,不能从根本上解决服用丙纶纤维染色困难问题。近年来,国外开始研究新的染料结构<sup>[1,2]</sup>,并指出在分子结构中引入长碳链基团的染料有利于对丙纶染色,但报道甚少。

本文以1,4-二羟基蒽醌为母体,分别合成

了五个含长链烷基的染料,初步应用结果表明用于丙纶丝的染色效果较好。

#### 1. 实验部分

1.1 本文中所有化学试剂和溶剂除直链高碳脂肪醇为进口分装外,其余均为化学纯。

#### 1.2 分析仪器

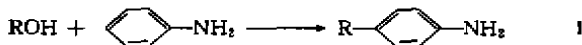
日本岛津 UV-3100 紫外-可见-近红外分光光度计

美国 PE2400-1 元素分析仪

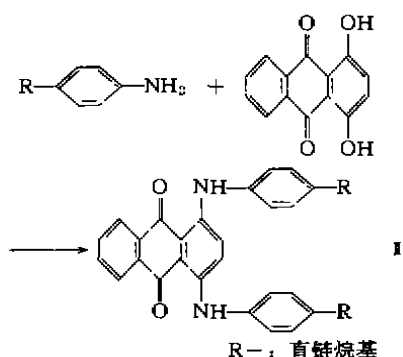
美国 TA 公司 910 DSC 型差热扫描量热仪

150 S 日晒及气候牢度仪

#### 1.3 合成实验



\* 该课题为国家自然科学基金资助项目。



### 1.3.1 对正烷基苯胺 (I) 的合成

在装有回流分水器的 100ml 三口瓶中加入 5.6ml 36% 盐酸, 冷水浴中缓慢滴加 3.44g 苯胺 (0.037mol), 加完后搅拌 10 分钟, 继续往三口瓶中加入 10.43g 苯胺 (0.112mol)、21.4g 直链十四醇 (0.1mol) 及 9.0g 氯化锌, 逐渐升温至 140°C, 保持 2 小时, 然后在 3 小时内升温到 200°C, 待分水器内无油滴分出后, 升温至 240~245°C, 保持 12 小时, 补加 9.0g 无水氯化锌, 保持 10 小时。

降温至 100°C, 加入 20ml 40% 氢氧化钠溶液, 加热回流至反应物中无块状物, 静置, 分出上层油状物, 水洗至中性, 干燥, 减压蒸馏。收集馏份 214~6°C/10mmHg, 重 11.0g, 收率 38%, 产物呈浅黄色。结构分析如下: 质谱 (m/e, 丰度%) 289 28; 106, 100 (基峰)。I. R. (石蜡糊,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\text{D}_{\text{NH}_2}$  3459, 3370,  $\gamma_{\text{N-C}}$  1275。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , ppm  $\text{CDCl}_3$ ) 6.85 (d), 6.5 (d), 3.2 (s), 2.4 (s), 0.8~1.3 (m)。

相同方法制得其余四个烷基芳胺, 见表 1。

### 1.3.2 染料 (I) 的合成

在装有回流分水器的 100ml 四口瓶中加入 5.75g 对正十二烷基苯胺 (0.022mol)、36% 盐酸 1.6g、2.40g 1,4-二羟基蒽醌 (0.01mol)、20ml 正丁醇, 搅拌下加热至 60°C, 加入 1.48g 硼酸 (0.024mol)、2.1 ml 冰乙酸 (0.035mol), 通入氮气, 分二次加入 0.26g 锌粉 (0.004mol), 缓慢升温至 93°C, 保持 3 小时, 再在 5 小时内逐渐升温至 115°C, 保持至反应液中无 1,4-二羟基蒽醌 (薄层色谱法 (TLC) 检测。展开剂: 环己烷: 乙酸乙酯 = 9:1, 下

同), 加水 40ml, 共沸蒸出正丁醇。剩余物中加入稀酸回流, 再加碱、乙醇回流, 经 95% 乙醇打浆回流处理至无一缩合物, 干燥得染料, 重 5.93g, 收率 81.7%, 产物结构分析如下: 质谱 (m/e, 丰度) 726, 100%; I. R. ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1257, 728; 元素分析 (82.3, H 10.43, N 3.73% ( $\text{C}_{50}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_2$ ) 计算值 C 82.6, H 9.09, N 3.86%)。

相同方法制得其余四个染料, 见表 1。

表 1 化合物 I、II 的结构

R-	I			II		
	馏份°C /mmHg	M (%)	收率 %	M (%)	收率 (%)	色光
$\text{C}_8\text{H}_{17}$	162-4/12	205 (20)	22.7	614 (100)	82.0	绿光蓝
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	210-2/12	261 (20)	24.1	726 (100)	81.7	绿光蓝
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	214-6/10	289 (28)	38.0	782 (100)	87.2	绿光蓝
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	220-3/8	317 (34)	24.5	838 (100)	77.5	绿光蓝
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	227-30/8	343 (30)	21.2	894 (100)	75.4	绿光蓝

注: M 为质谱中分子离子峰, 括号内为丰度;

色光: 指染在丙纶上的颜色

### 1.3.3 染色

1.0g 丙纶丝 (辽化产) 于四氯化碳中处理 24 小时后, 水溶液中染色, 染浴条件如下:

色度 2% o. w. f 吐温-40 1.5g/l  
 浴比 80:1 碱木素 0.5g/l  
 温度 100°C 氯化钠 若干  
 时间 1 小时

## 2. 结果与讨论

### 2.1 反应条件

1,4-二取代氨基蒽醌的合成有几条路线<sup>[3-5]</sup>, 本文选择 1,4-二羟基蒽醌锌粉部分还原、硼酸催化路线。由于长碳链烷基苯胺合成的收率较低且回收困难, 反应中不宜过量较多, 实验中对文献所介绍的反应条件进行了改进。

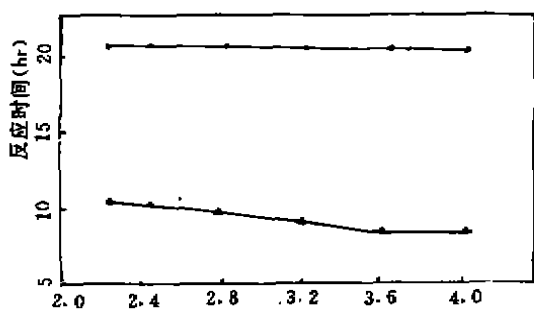
#### 2.1.1 溶剂

本文中染料 (I) 的合成所用芳胺量过量较少, 不同于一般该类反应使用数倍过量的芳胺, 因而反应物传质不均匀, 即使延长反应时间也不易达到反应终点。为此, 实验中加入正丁醇作为溶剂。由于正丁醇既与芳胺相混, 又与水微溶, 因而可大大改善反应的传质情况; 利

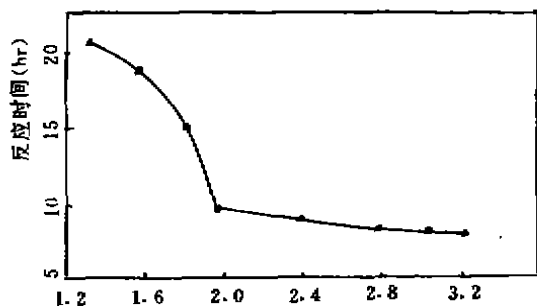
用正丁醇回流便于移除生成的水，且可控制反应温度，反应后正丁醇可以通过与水共沸方便地除去。

2.1.2 物料比

实验中着重研究了芳胺和硼酸用量两个因素对反应进程的影响，如图 1。a 中当硼酸比为 1.3 时，芳胺量的变化对反应速度几乎没有影响，而硼酸比为 2.0 时，芳胺量增加，反应时间有所缩短，表明芳胺浓度并不是反应进行的决定性因素。



a 芳胺比



b 硼酸比

芳胺比：芳胺与 1,4-二羟基萘醌的摩尔比  
 硼酸比：硼酸与 1,4-二羟基萘醌的摩尔比  
 反应温度：115°C

• 硼酸比 1.3; △ 硼酸比 2.0; ▲ 芳胺比 2.4

图 1 芳胺和硼酸用量的影响

b 中可以看出硼酸用量对反应速度影响较大。硼酸比在 2.2 以上与 1.8 以下相比，反应时间相差一半以上，用 TLC 法对这两种情况下反应终点时的反应液进行分析，硼酸比 2.4 时紫色杂质（一缩合物）很少，而硼酸比 1.6 时

杂质质量较大，如图 2，延长反应时间或增加芳胺用量作用不大，而过多的一缩合物的存在，使产物的分离提纯困难，收率降低。综合上述因素，本文中采用如下物料比：1,4-二羟基萘醌：芳胺：硼酸为 1：2.2：2.4（摩尔比），并得到了很好的反应结果。

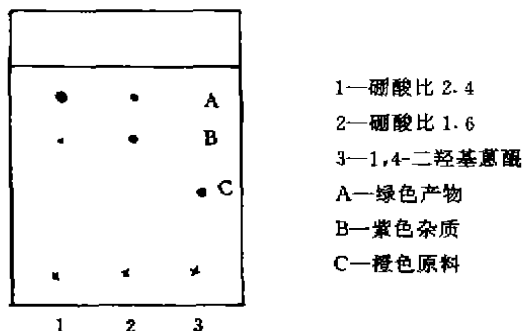


图 2 反应液 TLC 图

2.2 染料的吸收光谱

图 3 为染料的吸收光谱，属于典型的萘醌 1,4-二取代氨基物的吸收曲线，包括两个强度相近的吸收峰。表 2 中可以看出，分子结构中碳链 R 的变化对最高吸收波长  $\lambda_{max}$  及相应的摩尔消光系数  $\epsilon_{max}$  影响不大。

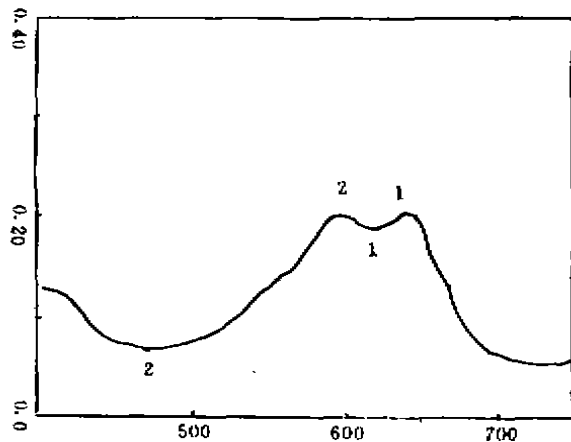


图 3 染料的吸收光谱

表 2 染料的吸收光谱（环己烷）

R-	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>
$\lambda_1$ (nm)	597.6	595	594.6	596	595.4
$\log \epsilon_1$	4.33	4.30	4.34	4.30	4.34
$\lambda_2$ (nm)	638	639	637	637	636.6
$\log \epsilon_2$	4.31	4.36	4.28	4.36	4.36

### 2.3 染料的热稳定性

表 3 中的 DSC 数据表明由于分子结构中含有长烷基链, 该类染料熔点均较低, 且随碳链增长有逐渐降低的趋势; 染料的分解温度均高于 280°C, 热稳定性较好。

表 3 染料的热稳定性分析

R <sup>-</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>
熔点/°C	119.9	91.4	54.0	83.7	78.4
分解点/°C	282.1	285	>300	>300	300

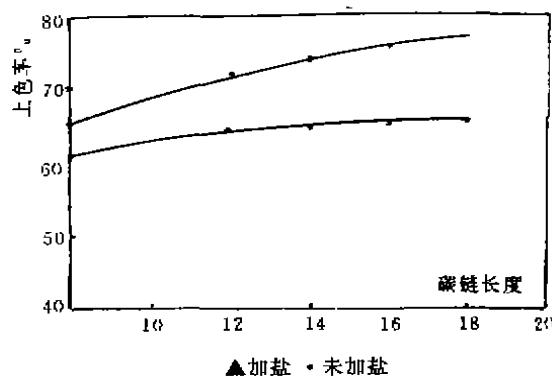


图 4 烷基 R 对染色的影响

### 2.4 上色率及牢度

图 4 为合成染料用于丙纶的染色情况, 染浴中适量加盐有一定促染作用, 一般可使上色率提高 10% 左右。染料分子结构中碳链 R 的长度对上色率有一定影响, 不论染浴中是否加盐, 碳链增加, 上色率增加, 但增幅不大。

图 4 中所示染料的上色率较文献方法一般高出约 15~20%<sup>[1]</sup>。

染料 (I) 的耐晒牢度均为 6 级, 分子结构中烷基的长度变化, 对耐晒牢度影响较小。

### 3. 结论

3.1 本文合成了五个分子结构含长碳链烷基的蒽醌染料。染料合成中以正丁醇为溶剂, 采用芳胺、硼酸和 1, 4-二羟基蒽醌用量为 2.2 : 2.4 : 1 (摩尔比), 减少了芳胺的用量及损失, 且反应在 115°C 下 7 小时内可完成, 产物质量好。

3.2 合成染料用于丙纶染色, 上色率可达 70% 左右, 耐晒牢度较好。

3.3 染料熔点较低, 热稳定性良好。

(下转第 26 页)

## 《精细化工中间体工业生产技术》一书出版发行 ——BIOS、FIAT、PBREPORTER

《精细化工中间体工业生产技术》一书从闻名于世的珍贵技术资料—BIOS、FIAT 和 PB 报告中精选编译了 624 种精细化工中间体的工业生产技术, 其中有苯系 406 个、萘系 97 个、蒽醌系 56 个、杂环系 50 个、脂肪系 15 个, 全书约 50 万字。其特点是: 真实、成熟、可靠, 主要工艺条件完备, 完全可以以本书为依据进行工业化生产。

当前国内许多精细化工中间体新品种的开发仍依靠这些特种文献。这些特种文献国内只有中科院等几家图书馆拥有, 且馆藏零散, 没有目录和索引, 查阅困难。

本书编有分子式索引, 便于查阅, 适于科研院所、大专院校从事精细化工领域研究的科研工作者, 尤其适用于染料、农药、医药等生产厂家的技术人员参考使用。

本书由沈阳化工研究院高级工程师张澍声编译, 由《染料工业》编辑部出版发行, 订价 258.00 元。现已开始办理订购手续, 有订购的单位或个人请向本编辑部函索订单。

联系地址: 沈阳市铁西区沈辽东路 8 号

邮编: 110021

《染料工业》编辑部

联系电话: 024-5605301 联系人: 杨 威