

④ 染料, 邻甲基, 正烷基, 本册, 总第...  
聚丙烯纤维染料工业染色

# 丙纶用染料的研究

## Ⅲ 1,4 - 双邻甲基对正烷基苯胺基蒽醌的合成及染色性能

16-18

祁欣 杨锦宗(大连理工大学精细化工系, 大连 116012)

TQ 613.2

丁龙福

徐莉

(南京大学化工系, 南京 210093)

(大连轻工学院, 大连 116034)

18

摘要 以 1,4 - 二羟基蒽醌和邻甲基对正烷基苯胺为原料, 合成了四只丙纶用染料, 进行了结构鉴定, 并讨论了染料在丙纶上的染色性能。

### *Study on the Dyes for Polypropylene Fibers III. Synthesis of 1,4 - di(o - Methyl - p - n - alkylanilino) - anthraquinone and Their Dyeing Properties*

Qi Xin Yang Jinzong

(Department of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Ding Longfu

(Department of Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210093)

Xu Li

(Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034)

Abstract Four dyes for unmodified polypropylene(PP)fibers have been synthesized from 1,4 - dihydroxy anthraquinone and o - methyl - p - n - arylanilines. Their structures have been confirmed by MS, I. R. and element analyses. The dyeing properties of these dyes on PP fibers have also been discussed.

#### 一、前言

未改性丙纶染色困难己为人所公认, 随着丙纶在服装工业中的应用逐渐扩大, 对其染色要求也将越来越高。前文<sup>[1]</sup>中指出, 分子结构中含有长烷基链基团的蒽醌染料可用于丙纶的直接染色。本文中以邻甲基对正烷基苯胺为原料合成了另一系列蒽醌染料, 并进行了染色应用实验。

#### 二、实验部分

##### 1. 原料及试剂

邻甲基对正烷基苯胺为自制(合成方法将

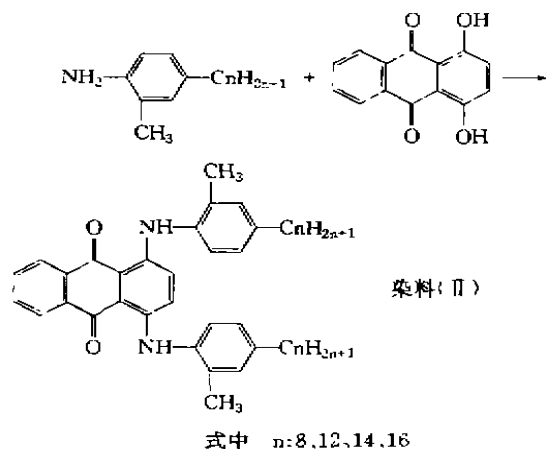
另文发表)。1,4 - 二羟基蒽醌为大连红星化工厂生产, 工业级, 其余为市售化学级。

##### 2. 分析仪器

Finnigan MAT 312/SS200 质谱仪, PE 2400 - II 元素分析仪, Nicolet FT - IR 20DXB 红外光谱仪, 岛津 UV - 3100 分光光度计, TA 910 DSC 差热扫描量热仪, 150 S 日晒及气候牢度仪。

##### 3. 实验步骤

###### (1) 染料合成



邻甲基对正烷基苯胺与经氯苯重结晶的 1,4-二羟基萘醌按前文<sup>[2]</sup>中合成方法, 得到四只蓝色染料。

### (2) 结构鉴定

合成的染料用质谱及红外光谱进行了结构鉴定, 并测定了染料的吸收光谱和热稳定性。

### (3) 染色

按前文<sup>[1]</sup>中溶剂溶解法制备染液并以相应的染色条件染色, 分光光度法测定上色率。

## 三、结果与讨论

### 1. 结构鉴定

表 1 中为所合成四只染料的质谱分析及相应产率, 各分子离子峰同各自的分子量是一致的。

表 1 染料 II 的质谱分析

序号	结构(n)	分子离子峰	产率(%) <sup>*</sup>
II <sub>a</sub>	8	642	78.2
II <sub>b</sub>	12	754	80.7
II <sub>c</sub>	14	810	85.1
II <sub>d</sub>	16	866	76.4

\* 以 1,4-二羟基萘醌量计算

作为系列产物, 选取染料 II<sub>b</sub> 进行了红外光谱分析, 1257cm<sup>-1</sup> 和 728cm<sup>-1</sup> 的强峰表明其结构为萘醌 1,4-二取代氨基物, 上述结果确证了产物结构。

### 2. 染料的吸收光谱

表 2 中列出本文中测定的染料在三种溶剂中的吸收光谱情况。可以看出, 染料分子结构中碳链长度的变化对其最高吸收波长( $\lambda_{\max}$ )

及相应的摩尔消光系数影响不大; 溶剂极性增加,  $\lambda_{\max}$  略有增加, 而  $\epsilon_{\max}$  变化不大。

表 2 染料的吸收光谱

序号	环己烷		丙酮		DMF	
	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon_{\max}$ $\times 10^4$	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon_{\max}$ $\times 10^4$	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon_{\max}$ $\times 10^4$
II <sub>a</sub>	589.4	2.06	591.8	2.08	598.4	2.03
II <sub>b</sub>	591.0	2.18	594.2	2.16	599.4	2.12
II <sub>c</sub>	628.8	2.15	630.0	2.17	633.6	2.15
II <sub>d</sub>	592.6	2.11	594.4	2.12	602.0	2.14

图 1 为染料 II<sub>b</sub> 的吸收曲线, 属于典型的萘醌 1,4-二取代氨基结构的吸收光谱, 包括在 590~640nm 间两个强度相近的吸收峰。与相应碳链长度的 1,4-双对正烷基苯胺基萘醌

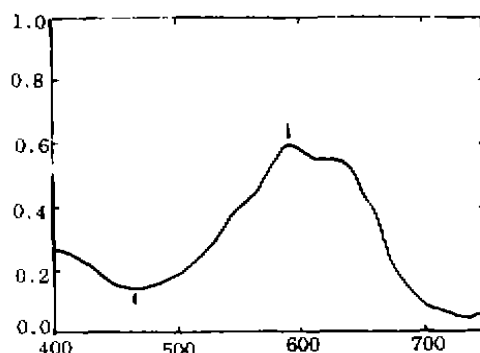


图 1 染料 II<sub>b</sub> 的吸收曲线

对比可以看出, 当氨基邻位引入甲基后, 染料的  $\lambda_{\max}$  均降低, 且在  $\lambda_{590\text{nm}}$  附近的吸收强度相对要强, 从而导致染料色光偏蓝, 绿光减弱, 这可能与邻位甲基迫位、降低了苯胺环与萘醌环的共平面性有关。

### 3. 染料的热稳定性

表 3 中为染料的热稳定性分析结果, 各染料熔点均较低, 且随着烷基碳链的增加, 熔点, 逐渐降低; 染料的分解温度较高, 热稳定性良好。

表 3 染料的热稳定性分析

序号	熔点(°C)	分解点(°C)
II <sub>a</sub>	93.6	288
II <sub>b</sub>	81.2	280.7
II <sub>c</sub>	60.0	290.4
II <sub>d</sub>	51.4	311.7

### 4. 染色

(1) 温度:图2中为染料Ⅱ<sub>b</sub>在三种温度下的上染曲线。随着染浴温度的提高,上染速率及

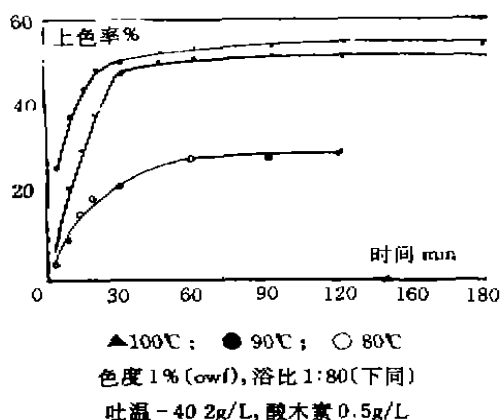
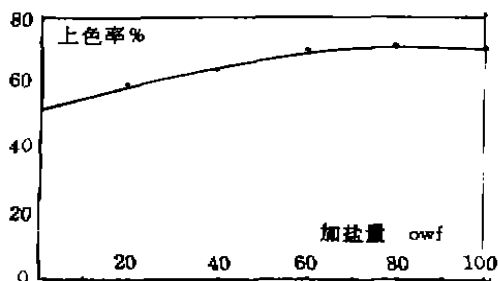


图2 染料Ⅱ<sub>b</sub>的上染曲线

上染率均有提高,有利于染料的上染。对比前文中1,4-双对正十二烷基苯胺基蒽醌的上染情况,可以发现分子结构中氨基邻位甲基的引入使上染情况略差<sup>[1]</sup>,这可能是由于甲基迫位引起的结构扭曲造成染料分子同纤维间接触时增加一定的空间障碍,从而降低了染料分子同纤维间的分子间作用力所致。

#### (2) 加盐量

前文中指出染浴中加入一定的盐可以起到促染作用,进一步研究表明其促染作用同用量



吐温-40 1.5g/L; 碱木素 0.5g/L; 90℃ 2小时

图3 加盐量的影响

有关,如图3,当用量超过60% (owf)后促染作用不再明显增加,因此,加盐量在40~60%较为合适。

#### (3) 碳链长度

图4为染料结构同上色率的关系曲线,对同一系列染料,烷基碳链增加,竭染率相应提高,加盐后碳链长的染料竭染率提高的幅度稍大些,表明染料结构中烷基长同丙纶纤维间的分子间作用要强,但当碳链超过12以后,其竭染率提高并不大,染色性能接近。

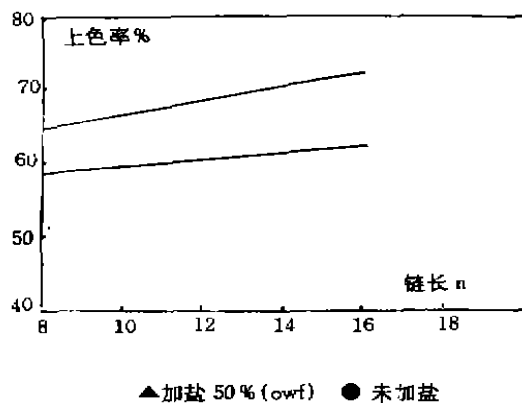


图4 染料结构的影响

#### (4) 光牢度

染色后的丙纶按 GB 8427 - 87 标准测试了耐光牢度,见表4。

表4 染料的光牢度分析

序号	Ⅱ <sub>a</sub>	Ⅱ <sub>b</sub>	Ⅱ <sub>c</sub>	Ⅱ <sub>d</sub>
光牢度	5~6	6	6	5~6
色光	蓝色	蓝色	蓝色	蓝色

#### 四、结论

1. 以1,4-二羟基蒽醌和邻甲基对烷基苯胺合成了四只分子结构中含长碳链基团染料,并进行了结构确证。染色试验表明该系列染料可用于未改性丙纶的染色。

2. 由于染料结构中氨基邻位甲基迫位的作用,导致苯环同蒽醌环共平面性下降,染料色光较未有甲基的绿光减弱,且染色情况略差。

3. 染料分子结构中烷基链加长,有利于上色率的提高,但增幅较小。

#### 参考文献

1. 祁欣、杨锦宗、丁龙福、徐莉,染料工业,33,4(1996)。
2. 祁欣、杨锦宗,染料工业,33,2(1996)。

(收稿日期:1996年2月)