

# X型活性染料母体结构与其在丝绸上染色性能的关系\*

吴祖望 杨凌霄 林莉

(大连工学院)

**【提要】** 作者研究了20个X型活性染料和活泼氯原子被甲胺基取代的7个相应的酸性染料在中性介质中染丝绸的性能。高反应性的染料和带2或3个磺酸基的染料母体,有较好的上染速率和固色率。

我国丝绸印染生产传统以酸性染料为主,酸性染料的色泽鲜艳,印染工艺简单,价格低廉,但湿处理牢度欠佳。随着消费者对真丝绸色牢度和鲜艳度要求兼顾的呼声日益高涨,活性染料在真丝绸上用量将与日俱增。X型活性染料具有高反应性、在低温中性浴中即可与丝纤维反应结合<sup>[1~3]</sup>。由于纤维结构特性,相应的对染料结构也提出不同要求。因此,研究染料结构对染色的影响是一项既具理论意义,又有实际价值的课题。

活性染料染色时,染料的染色性能不仅与母体染料直接性有关,而且取决于活性基的结构和反应性。关于活性染料反应性对其在丝绸上染色性能的影响,已有若干文献发表<sup>[4]</sup>。但对母体结构与染色性能关系的研究,迄今尚未见诸文献记载。

作者合成了20个X型偶氮染料和7个相应结构的酸性染料,在接近中性介质中染丝绸,测定了上染曲线,上染率和固色率,旨在揭示其母体结构与染色性能的规律性,为合理设计染料分子结构提供依据。

## 一、实验部分

### 1. 染料

以H酸、K酸、J酸、r酸与三聚氯氰缩合物为偶合组分,然后与各重氮组分偶合,合成了色光由红光橙到蓝光红色20只活性染

料。为了对比活性染料与其相应结构酸性染料的吸附性能,以H酸或J酸与三聚氯氰缩合后,产物用甲胺处理,得到偶合组分经提纯并用元素分析和核磁共振分析证实其结构,再与苯胺磺酸重氮盐偶合,得到对比用的7只酸性染料。上述27只染料均经醋酸钾乙醇法提纯。

### 2. 绸坯

02双绉由上海丝绸公司提供。

### 3. 染色工艺

目前X型活性染料真丝绸有三种工艺:碱固着工艺、中性浴染色工艺和酸性浴染色工艺。中性浴染色易于控制,生产中対样,调整色光方便。

染色实验在M-2型多功能染色机中进行,于pH6.2±1缓冲液中加染料(用量按1/1标准深度)和40克/升元明粉,室温入染,20分钟至规定染色温度,保温100分钟,染毕,水洗后用1克/升OP-10皂煮,剥色液(尿素:OP-10:水=25:1:100)萃取。

实验结果按以下公式计算:

$$\text{上染率}(\%) = \frac{\text{皂煮后纤维上的染料量}}{\text{原染液中的染料量}}$$

× 100

\* 中国科学院科学基金资助的项目。

收稿日期: 1986年6月6日。

$$\text{固色率}(\%) = \frac{\text{萃取后纤维上的染料量}}{\text{原染液中的染料量}} \times 100$$

### 三、结果和讨论

#### 1. 染色温度

温度是染色工艺中的重要影响因素，以 H<sub>2</sub>染料为例，测得 pH=6.2时 40°、60°、80°C 的上染曲线(见图 1)及达染色平衡时的上染率和固色率(见表 1)

表 1 温度对 H<sub>2</sub>染料染色性能的影响

温度(°C)	上染率(%)	固色率(%)
40	81.58	81.25
60	82.96	82.67
80	83.08	82.95

从实践结果可以看出：温度对染色速度有明显影响，温度升高，染料分子动能增加，纤维膨化，有利于染料向纤维内部扩散，透染性好，加快了上染速率。温度降低，上染速率降低，有利于匀染和减轻丝纤维的灰伤。在60°C或80°C染色时，染色效果相差不大。说明60°C之后再升高温度对染色促进作用已不显著。40°C染色时染色速度比60°C明显降低，达染色平衡需要时间较长，其他染料试验结果基本相同。综合以上因素可见，X型活性染料染真丝绸，在60°C，中性浴染色，已可得到比较满意的效果。在此条件下

染色，上染率和固色率都可达80%以上，表明染料的利用率较好。

#### 2. 反应性与上染率

染色条件在pH6.2, 60°C时测定了 H<sub>1</sub>~H<sub>4</sub>染料的上染率曲线和相应的酸性染料HM<sub>1</sub>~HM<sub>3</sub>模拟物上染曲线(见图 2)。

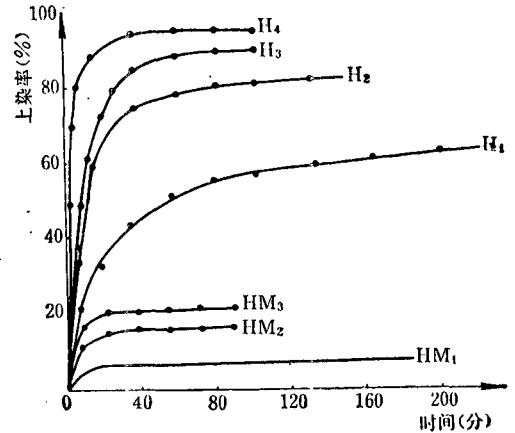
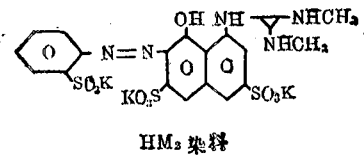
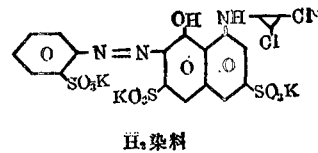


图 2 活性染料与酸性染料上染曲线比较

考察相应的活性染料和酸性染料结构，其差别在于二个活泼氯原子为甲胺基所封闭，例如：



就分子量和分子容积而言，相应的活性染料和酸性染料相似，磺酸基个数及位置也相同。如果上染的机理相同，则理应得到相近的上染率。但实验结果表明，活性染料上染率远高于相应的酸性染料。例如：HM<sub>1</sub>在 pH6.2的平衡时的上染率仅8%，而相应的活性染料 H<sub>1</sub> 却为64%，固色率为62%。另一方面，如用尿素和 OP 萃取液剥色，酸性染料全部被剥下，而活性染料染色绸仅能被萃出1~2%，说明上述条件下吸附在真丝双链

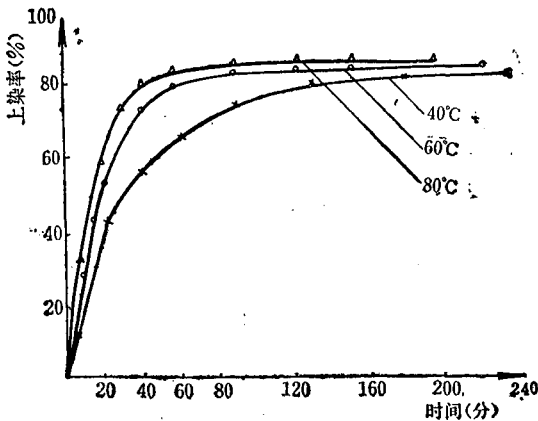


图 1 H<sub>2</sub>染料在不同温度下的上染曲线

上的活性染料基本上全部以共价键与纤维结合。由此可见，酸性染料由于是非共价结合，很快到达平衡，而活性染料则由于一面吸附，一面向纤维内部扩散，并与纤维发生化学结合而固着，打破原有的平衡，建立新的吸附平衡，使染料不断从染浴吸附到纤维上，提高了上染率和固色率。

从另一个角度看，酸性染料的平衡吸附率越高，上染速度越快，则其对应的活性染料的上染率和固色率也越高，上染速率也越快。如同一系列的 H<sub>1</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>3</sub>、H<sub>4</sub> 的上染速率都随着磺酸基的增加依次递减，与 HM<sub>1</sub>、HM<sub>2</sub>、HM<sub>3</sub> 的次序完全一致。可见活性染料在丝绸上的上染率既由于存在活性基而增加吸附，又受其母体的直接影响，母体的直接性增加，有利于活性染料的吸附和反应固着。

### 3. 磺酸的影响

合成的 20 只 X 型活性染料在 pH6.2, 60°C 染真丝双绉时上染率、固色率 (见表 2)。

表 2 X 型活性染料的染色性能

编号	$\lambda_{max}$ (nm)	磺酸基数	染料用量 (%)	上染率 (%)	固色率 (%)
H <sub>1</sub>	510	4	3.0	63.62	63.23
H <sub>2</sub>	510	3	2.1	84.08	83.50
H <sub>3</sub>	528	3	1.8	87.92	87.11
H <sub>4</sub>	538	2	1.2	94.34	93.66
H <sub>5</sub>	538	4	1.7	83.55	82.90
H <sub>6</sub>	520	3	1.5	91.33	90.64
H <sub>7</sub>	524	3	1.5	92.87	92.20
H <sub>8</sub>	546	4	1.6	77.01	76.39
K <sub>1</sub>	505	4	2.0	76.90	76.30
K <sub>2</sub>	510	3	2.0	85.90	85.20
K <sub>3</sub>	510	3	2.0	84.00	83.50
J <sub>1</sub>	488	3	2.0	85.44	84.99
J <sub>2</sub>	490	2	1.8	87.54	86.65
J <sub>3</sub>	490	2	1.5	88.50	87.54
J <sub>6</sub>	500	2	1.3	94.40	93.50
J <sub>7</sub>	504	2	1.2	95.67	94.05
J <sub>8</sub>	500	3	1.4	87.54	86.60
r <sub>1</sub>	500	3	2.4	86.40	86.00
r <sub>2</sub>	500	2	2.2	90.90	89.70
r <sub>3</sub>	500	2	2.0	88.90	88.50

从表 2 可以看出，上染率和固色率与分子中磺酸基数目密切相关，在以苯-偶氮-萘骨架的 X 型活性染料中，含 4 个磺酸基的 H<sub>1</sub>、K<sub>1</sub> 固色率较低，3 个磺酸基的染料为 83~87%，而 2 个磺酸基的 7 个染料在 87~89%。个别的活性艳红 X-3B(H<sub>4</sub>) 较高，达到 93.66%。随着磺酸基的增多，上染速度下降，上染率和固色率也下降。在以萘-偶氮-萘骨架的染料 H<sub>5</sub>~H<sub>8</sub>、J<sub>6</sub>~J<sub>8</sub> 中也有上述规律。

考察相似母体中磺酸基数目差异时还可发现，在苯-偶氮-萘系染料中，对比 4 个磺酸基和 3 个磺酸基染料的上染率和固色率差别及 3 个磺酸基与 2 个磺酸基的差别，前者明显比后者大，而磺酸基在染料中的位置对上染率和固色率的影响很小。

### 4. 芳环大小的影响

对比下述五组相同偶合组分，但重氮组分相差一个苯环的染料，染色性能见表 3。

从上述差值可以明显看出，引入萘环后，上染率与固色率对比相应的苯系重氮组分的染料约增加 5~20%，其中 4 个磺酸基的染料尤为明显。这一结果与总结酸性染料用萘环取代苯环后亲和力增加的规律是一致的。说明活性染料的母体共轭系统增长，直接性增加，上染率、固色率也随之增加，上染速率也增大。但在萘-偶氮-萘系列染料染色时，应注意其匀染性。

### 5. 色牢度

染料的日晒、水浸、汗渍、皂洗牢度见表 4。

表 4 说明：X 型活性染料结构变化对水浸、皂洗牢度无影响，均为 4 级以上；汗渍牢度萘系为重氮组分比相应的苯系染料略低，而磺酸基增加，则略有提高的趋势。这可解释为亲和力较大的染料其水解染料易洗涤性略差的缘故。J 酸系列染料由于其分子中偶氮基和活性基三嗪环处于 2, 6 位，即线性结构位置，有利于棉布沾色，所以汗渍牢

表3 苯系与萘系染色性能比较

染料组	染料结构	上染率(%)	差值(%)	固色率(%)	差值(%)
H <sub>1</sub> -H <sub>5</sub>		63.62	19.93	63.23	19.87
		83.55		82.90	
H <sub>2</sub> -H <sub>6</sub>		84.08	7.25	83.50	7.14
		91.33		90.34	
H <sub>3</sub> -H <sub>7</sub>		87.92	4.95	87.11	5.09
		92.87		92.20	
J <sub>2</sub> -J <sub>6</sub>		87.54	6.86	86.65	6.85
		94.40		93.50	
J <sub>3</sub> -J <sub>7</sub>		88.30	7.17	87.54	6.54
		95.67		94.05	

表4 染色牢度

染料编号	染料用量 (%)	日晒牢度*	汗渍		水浸		皂洗	
			棉沾	丝沾	棉沾	丝沾	棉沾	丝沾
H <sub>1</sub>	3.0	4	4	3-4	4	4	4	4
H <sub>2</sub>	2.1	4-5	4	3-4	4	4	4-5	4-5
H <sub>3</sub>	1.8	4	4	3-4	4	4	4	4-5
H <sub>4</sub>	1.2	4	3	3-4	4	4	4-5	4-5
H <sub>5</sub>	1.7	4	4	3	4	4	4	4
H <sub>6</sub>	1.5	4	3-4	2-3	4	4	4-5	4-5
H <sub>7</sub>	1.5	3-4	4	3	4	4	4	4-5
H <sub>8</sub>	1.6	3-4	4	3-4	4	4	4	4-5
J <sub>1</sub>	2.0	6	3	4	4	4	4	4-5
J <sub>2</sub>	1.8	5	2-3	3-4	4	4	4-5	4
J <sub>3</sub>	1.5	5	3	4	4	4	4	4-5
J <sub>6</sub>	1.3	4-5	2-3	3-4	4	4	4-5	4
J <sub>8</sub>	1.2	4	3-4	4	4	4	4	4-5
r <sub>1</sub>	2.4	4	4	3	4	4	4	4
r <sub>2</sub>	2.2	4	4	3	4	4	4	4-5
r <sub>3</sub>	2.0	4	3-4	3-4	4	4	4	4
K <sub>1</sub>	2.0	4-5	4	3-4	3-4	4	4-5	4
K <sub>3</sub>	2.0	4	4	3	4	4	4	4-5

\* 碳弧灯。

度中棉布沾色牢度偏低，而结构相似的r酸系列则相对较高。

日晒牢度则J酸系列普遍较高，可以满足消费者需要。重氮组分为萘系的染料较相应的苯系染料略低；磺酸基处于偶氨基邻位的染料H<sub>2</sub>、H<sub>6</sub>，较磺酸基处于对位的H<sub>3</sub>、H<sub>7</sub>，高半级。这可能是目前商品染料多采用邻氨基芳香磺酸为重氮组分的原因之一。

### 三、结 语

1. X型活性染料在60℃接近中性介质上染丝绸，可获得较高的上染率和固色率。

2. 丝绸用X型活性染料在中性介质染色过程是吸附、扩散、反应固着，在反应固着的同时，又打破吸附平衡，继续吸附、反应固着，所以既要求活性基有高反应性，

又要求母体有适当亲和力,其上染率、固色率随母体染料直接性增加而增大。

3. X型活性染料分子中磺酸基数目对染料上染率、固色率有很大影响,随磺酸基数目的增加,染料上染速度和上染率下降,未发现磺酸基位置对上染性能有明显影响。

4. X型活性染料母体中用萘环取代苯环,则因染料的直接性增加而导致上染率、固色率增加,上染速率也相应增快。

5. 本文研究的丝绸用X型活性染料,苯

-偶氮-萘系列一般以2~3个磺酸基为宜,萘-偶氮-萘系列一般以含有3个左右磺酸基为宜。

### 参 考 资 料

- [1] 《中国化学学会染料学会第二届全国染料学术报告论文集》, p. 52。
- [2] 《大连工学院学报》, 1985, No. 2, p. 115, p. 47。
- [3] 《丝绸》, 1982, No. 8, P. 40。
- [4] Y. Xia JSDC 99, 56(1983); 102, 6(1986)。