

文章编号 : 0253-9721 (2006) 09-0009-05

乙烯砜型活性染料水解动力学的 HPLC 研究

王正佳, 邵敏, 邵建中

(浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018)

摘要 采用反相离子对高效液相色谱法研究了活性艳蓝 KN R (C.I. 活性蓝 19) 在不同时间、温度、pH 值条件下的水解反应。在染料转变为乙烯砜型后, 当 $[\text{OH}^-]$ 为常数时, 该水解反应为准一级反应, 水解速率随温度的增加而显著增加。就染料的水解特性而言, 活性艳蓝 KN R 的最佳应用条件为温度 50 ~ 70 °C, pH 值 8 ~ 9, 时间 40 ~ 80 min。

关键词 活性染料; 水解动力学; 高效液相色谱

中图分类号: TSI93.632 文献标识码: A

Study on the hydrolysis kinetics of vinylsulfone reactive dyes with HPLC analysis

WANG Zheng-jia, SHAO Min, SHAO Jian-zhong

(The Key Laboratory for Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract The hydrolysis kinetics of vinylsulfone dye, Reactive Brilliant Blue KN-R (C.I. Reactive Blue 19), was studied using reversed-phase ion-pair high performance liquid chromatography (HPLC) under the conditions of varied time, temperature and pH value. After the dyes have converted to vinylsulfone structure, the hydrolysis is a pseudo first-order reaction as long as $[\text{OH}^-]$ keeps constant. The velocity of hydrolysis increases with increasing the temperature. In terms of the hydrolysis characteristics, the optimized application conditions for Reactive Brilliant Blue KN-R are as follows: temperature is 50 ~ 70 °C, pH value is 8 ~ 9, time is 40 ~ 80 min.

Key words reactive dyes; hydrolysis kinetics; HPLC

活性染料的发展和应用可能从根本上解决蚕丝制品水洗色牢度问题, 因此近年来活性染料在蚕丝上的应用受到越来越多的关注。然而, 在实际应用中也暴露出许多问题, 主要问题之一是染色的一次正确率低, 重演性差, 回修困难。为提高蚕丝活性染料染色的一次正确率和重演性, 以往的研究大都着眼于应用工艺的改进和控制, 而从项目组前期研究结果看, 要实现活性染料在蚕丝上的稳定可控染色, 蚕丝丝素结构、活性染料性能以及它们之间内在关系中的许多深层次问题尚待探明。本文研究了蚕丝丝素结构与活性染料键合性能, 主要应用高效液相色谱 (HPLC) 分析技术研究乙烯砜型活性染料的水

解动力学, 以期对乙烯砜型活性染料和具有乙烯砜基的双官能团活性染料在蚕丝上的应用提供一定的理论指导。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

仪器: Agilent1100 Series 高效液相色谱仪。

材料: 活性艳蓝 KN R (C.I. 活性蓝 19) (乙烯砜型活性染料, 商品级), 碳酸钠 (AR 级), 碳酸氢钠 (AR 级), 盐酸 (36% ~ 38%), 醋酸铵 (大于或等于 98%), 乙腈 (HPLC 级), 四丁基溴化胺 (离子对试剂),

收稿日期: 2005-11-02 修回日期: 2006-01-07

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目 (ZC0207)

作者简介: 王正佳 (1981-), 女, 硕士生。主要研究方向为活性染料与蚕丝的键合机理。邵建中, 通讯作者, E-mail: jshao@zist.edu.cn。

大于或等于 99.0%) ;二次蒸馏水。

1.2 染料的水解反应

将 0.01 g 的染料用 pH 值为 2~10 的缓冲溶液配制成 100 mL 溶液,加热至预先设定的温度(40、50、60、70、80 ℃),加热 120 min,按一定的时间间隔取样,每次 10 mL,冷却,并用盐酸中和至中性。

1.3 高效液相色谱(HPLC)分析条件

应用反相离子对高效液相色谱法对已中和的染料样品进行分析。色谱柱为 Hypersil ODS, 5 μm, 4.6 mm × 250 mm 的 C18 柱;流动相为离子对缓冲溶液(含 0.002 mol/L 四丁基溴化胺和 0.05 mol/L 醋酸铵)与乙腈的混合液(混合比为 40:60),流速 1 mL/min;DAD 检测,测定波长为活性艳蓝 KN R 染料的最大吸收波长 λ_{\max} (595 nm),测定灵敏度 0.04 AUFS。

2 结果与讨论

乙烯砜型活性染料一般采用溶解度和稳定性均较高的酯化形式作为商品染料,通常是 β -乙烯砜硫酸酯型,活性艳蓝 KN R 的化学结构见图 1。在碱性条件下, β -乙烯砜硫酸酯基发生消除反应而生成真正的活性基团乙烯砜基。乙烯砜基既能与纤维上的亲核基团反应形成共价结合而使染料固着在纤维上,也容易与水发生加成反应而水解失效,见图 2。

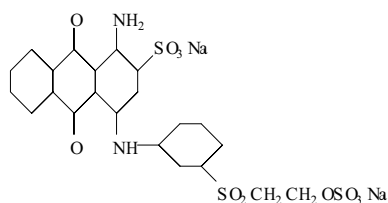


图 1 活性艳蓝 KN R (C.I. 活性蓝 19) 的分子结构

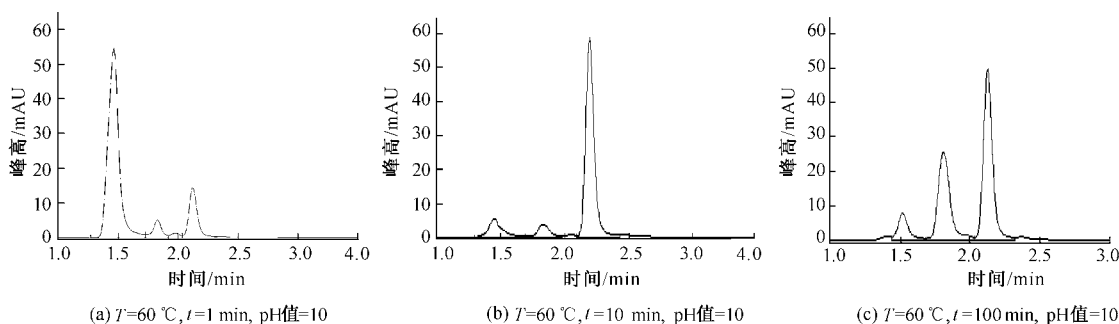


图 3 乙烯砜型活性染料在 3 种水解处理条件下的代表性 HPLC 图谱

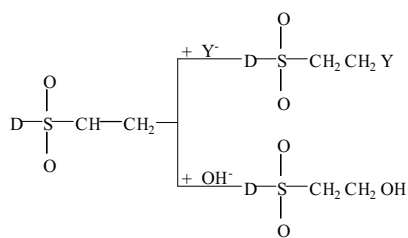


图 2 乙烯砜型染料的固着和水解反应

2.1 峰的定性分析

乙烯砜型活性染料在水溶液中存在 3 种形式: $D-SO_2CH_2CH_2OSO_3Na$ (β -乙烯砜硫酸酯型), $D-SO_2CH=CH_2$ (乙烯砜型), $D-SO_2CH_2CH_2OH$ (水解染料), 按极性从大到小的排列顺序为 $D-SO_2CH_2CH_2OSO_3Na$ 、 $D-SO_2CH_2CH_2OH$ 、 $D-SO_2CH=CH_2$ ^[1,2]。由反相高效液相色谱的原理可知,极性强的物质先出峰,极性弱的物质后出峰^[3,4],因此可以初步判断谱图上 3 个主要的峰分别对应的是硫酸酯型染料、水解染料和乙烯砜型染料。

分析在不同水解处理条件下的高效液相色谱图(代表性 HPLC 图谱见图 3)记录可知,在一定的碱性及温度条件处理下,随着时间的增加, t_R 为 1.47 min 色谱峰的峰高、峰面积逐渐减小, t_R 为 1.83 min 色谱峰的峰高、峰面积逐渐增加, t_R 为 2.12 min 色谱峰的峰高峰面积先增加后减小。从而可进一步确定, t_R (保留时间) 为 1.47 min 的色谱峰是 $D-SO_2CH_2CH_2OSO_3Na$, t_R 为 1.83 min 的色谱峰是 $D-SO_2CH_2CH_2OH$, t_R 为 2.12 min 的色谱峰则是 $D-SO_2CH=CH_2$ 。

2.2 pH 值、温度、时间对染料水解的影响

β -乙烯砜硫酸酯型活性染料在碱性条件下转化成乙烯砜基,乙烯砜基又会发生水解反应。根据乙烯砜型染料的特性,能与纤维发生键合反应的是乙烯砜型($D-SO_2CH=CH_2$)染料。水解染料不能与

纤维键合,而且该反应是一个不可逆反应,因此染料的水解会降低活性染料的利用率。研究染料的水解特性,有利于合理优化活性染料的染色工艺。

2.2.1 pH 值对染料水解的影响

图 4 为 pH 值对染料水解影响的典型色谱图。图 5 则显示了 50 °C 水浴加热 60 min 时,在不同 pH 值

下染料 3 种形式的变化曲线。

由图 5 可见,在 50 °C 水浴加热 60 min 时, pH 值为 8~9 的条件下,乙烯砷型染料含量最高。当碱性继续增加时,乙烯砷型染料含量开始下降,同时水解染料的含量开始明显增加。显然,这是由于溶液中 OH⁻ 的含量加大,促进了乙烯砷基的水解反应。

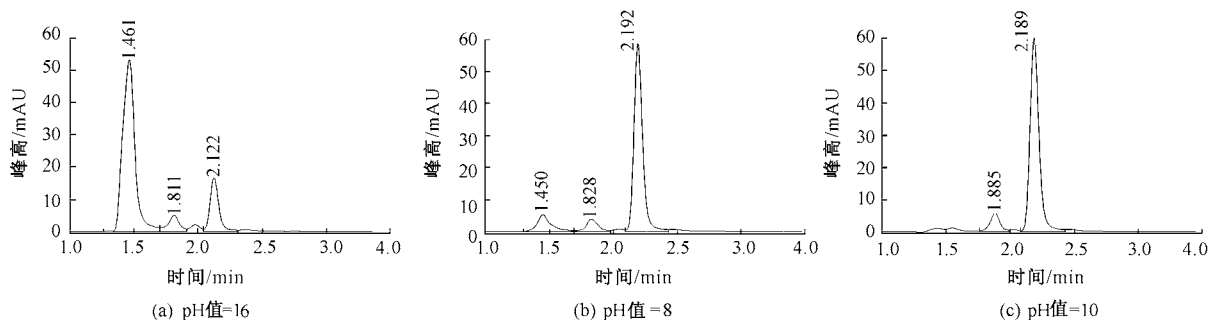


图 4 活性艳蓝 KN-R 在不同 pH 值条件下的 HPLC 图谱 (50 °C, 60 min)

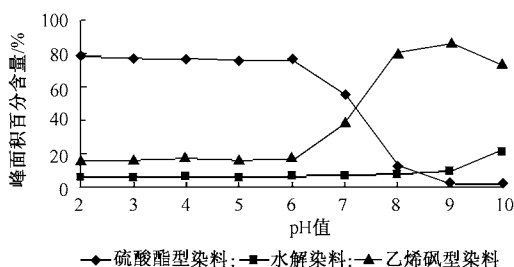


图 5 不同 pH 值条件下活性艳蓝 KN-R 的存在形式变化曲线 (50 °C, 60 min)

2.2.2 温度对染料水解的影响

表 1、2 分别列出了染料在不同 pH 值和温度条件下处理 60 min 时水解染料和乙烯砷型染料的高效液相色谱峰面积。由表 1 知,随着温度和 pH 值的增加,水解染料的含量增加;在 pH 值大于或等于 9 的条件下,当温度升高至 80 °C 时,水解染料量急剧增加;而在 pH 值为 8 时,在实验范围内随温度变化水解染料量变化不大。这表明,温度和 pH 值对染料的水解存在相关性,温度越高, pH 值对染料水解的影响越显著。由表 1、2 可见,在 pH 值为 8,温度为 50~80 °C 或 pH 值为 9,温度为 50~70 °C 时,乙烯砷型染料的含量较高,且水解染料很少;当温度为 80 °C 时,随着 pH 值增加,水解染料迅速增加,同时水解染料和乙烯砷型染料之间会生成部分醚型化合物^[2]。因此可以认为,就染料的性质而言,温度为 50~70 °C, pH 值为 8~9 时,乙烯砷型活性染料比较稳定和利用率相对较高的应用条件。

表 1 水解染料峰面积随 pH 值和温度的变化

温度/ °C	pH 值		
	8	9	10
40	26.3	30.2	46.5
50	33.7	32.1	89.2
60	39.3	58.3	98.1
70	42.8	61.5	138.4
80	46.2	201.6	226.6

注:处理时间 60 min。

表 2 乙烯砷型染料峰面积随 pH 值和温度的变化

温度/ °C	pH 值		
	8	9	10
40	199.9	292.7	362.5
50	276.3	339.8	392.7
60	283.9	349.1	280.5
70	391.6	371.0	255.7
80	368.7	127.7	87.3

注:处理时间 60 min。

2.2.3 处理时间对染料水解的影响

图 6 显示了在温度为 50 °C 以及 pH 值为 9 的条件下,水解染料随时间变化的色谱图,图 7 则反映了在不同 pH 值条件下,水解染料含量随时间变化的曲线图(50 °C)。由图 6、7 可见,时间和 pH 值对染料的水解也存在着相关性。碱性越强,随着时间的延长,水解染料含量的增加越显著。

综上所述,乙烯砷型活性染料的水解反应受温度、时间和 pH 值的共同影响。就染料的水解特性而言,活性艳蓝 KN-R 的最佳应用条件为:温度 50~70 °C, pH 值 8~9,时间 40~80 min。

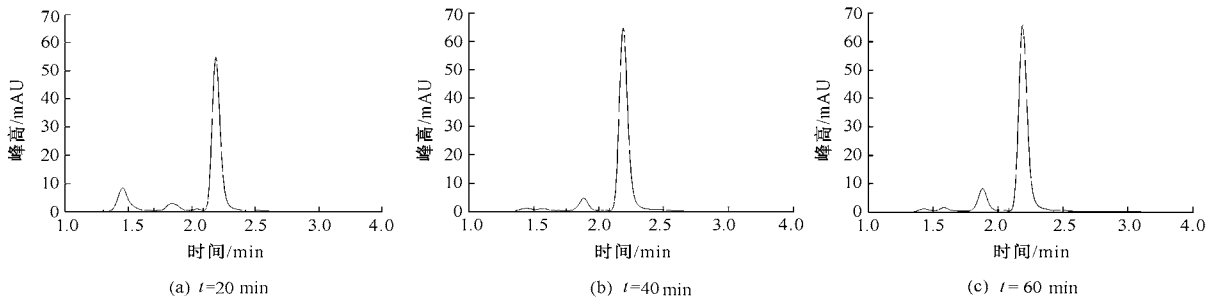


图 6 活性艳蓝 KN R 在不同水解时间下的 HPLC 图谱 (50 °C, pH 值 9)

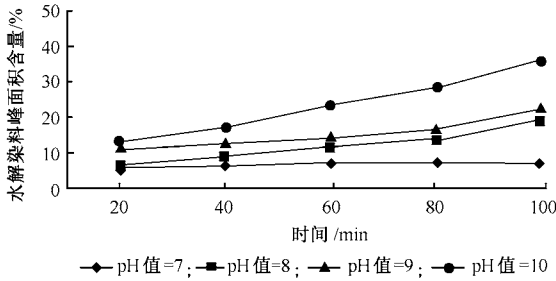


图 7 活性艳蓝 KN R 的水解染料随时间的变化曲线 (50 °C)

2.3 染料的水解动力学研究

图 8 显示了活性艳蓝 KN R 在一定条件下,染料 3 种形式随时间变化的曲线。由图 8 可见,随着时间的延长,硫酸酯型染料(A)逐渐减少,这和简单一级反应的反应物浓度变化规律相同;在反应过程中,中间产物乙烯砷型染料(B)先逐渐增大,在 40 min 时达到最大值,然后又逐渐下降;与此同时,水解染料(C)逐渐上升。这些曲线的变化规律符合一级连串反应(A → B → C)的动力学曲线^[5]。中间物达到最大浓度所需的反应时间称为生成中间物的最佳时间。就染料的水解特性而言,在此条件下的固着反应速率最大。在乙烯砷型活性染料的染色过程中,起到和纤维键合作用的正是中间物 B,因而本文主要考察乙烯砷型染料的水解动力学。

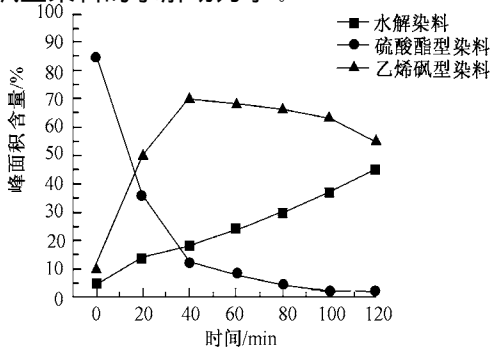
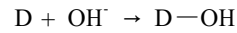


图 8 活性艳蓝 KN R 的 3 种形式随时间变化的曲线 (50 °C, pH 值 10)

研究染料的水解速率时,一般是用少量染料在过量碱溶液中进行水解^[2]。在实验中发现,在碱性较强时,硫酸酯型染料很快转变成乙烯砷基型染料,随着时间的继续延长,乙烯砷型染料不断水解,在研究时忽略硫酸酯型染料转变成乙烯砷型染料反应而仅考虑乙烯砷型染料水解。在碱性缓冲溶液中水解, $[OH^-]$ 可看作常数,在恒温下,水解反应速率仅由下式决定。



$$-d[D]/dt = K[D] \quad (1)$$

$$\text{式(1)积分后得: } \ln[D_0]/[D] = Kt \quad (2)$$

式中, $[D_0]$ 为乙烯砷型染料的初始浓度; $[D]$ 为经过一段时间水解后乙烯砷型染料的浓度。

HPLC 色谱分析中,在同样的分析条件下,色谱峰面积与所测组分的量(浓度)成正比,因此在式(2)中,它们的浓度可由各自的峰面积 A 代替,根据高效液相色谱结果作 $\ln(A_0/A)$ 对 t 的关系图(见图 9)。由图 9 可见, $\ln(A_0/A)$ 与时间 t 之间成较好的线性关系,表明该反应为准一级反应。

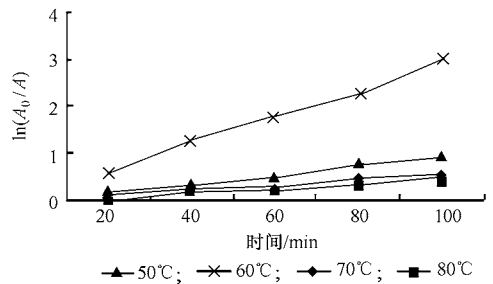


图 9 $\ln(A_0/A)$ 对 t 的关系图

根据反应动力学原理可知,温度对反应速率和反应机理来说都是非常重要的影响因素。因而,本文考察了温度对乙烯砷型活性染料水解速率常数的影响,以利合理控制活性染料的染色温度。

该染料的水解反应是准一级反应,图 9 中直线的斜率与水解反应速率常数 K 非常吻合。将图 9

的曲线线性关系常数(R)的平方与水解反应速率常数列于表3中。

表3 活性艳蓝 KN R 在不同温度下的准水解速率常数 K

温度/ $^{\circ}\text{C}$	K/min^{-1}	R^2
50	3.8×10^{-3}	0.998 4
60	5.4×10^{-3}	0.996 8
70	7.5×10^{-3}	0.995 7
80	2.95×10^{-2}	0.976 6

由表3可见,随温度升高,水解速率常数相应增加。在实验中也观察到,在 pH 值为 9,反应温度为 80°C 下反应 20 min 时,染料水解已非常显著,而在 50 、 60°C 的情况下,反应 20、60 min 时染料水解的情况变化不大。因而,从理论和实践都说明该反应受温度影响显著。虽然提高温度有利于染料从硫酸酯型转化成乙烯砒型,但同时也会加速乙烯砒型染料的水解,因而认为乙烯砒型活性染料的最佳染色温度为 $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 。

3 结 论

1) 乙烯砒型活性染料的水解反应受温度、pH 值

和时间的共同影响。在温度高于 80°C , pH 值大于 9 的情况下,染料急剧水解。就染料的水解特性而言,活性艳蓝 KN R 的最佳应用条件为:温度 $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$, pH 值 $8 \sim 9$, 反应时间 $40 \sim 80$ min。

2) 当硫酸酯型染料完全转变为乙烯砒型染料后,在 $[\text{OH}^-]$ 为常数时,乙烯砒型染料的水解反应为准一级反应。准一级水解速率常数随温度的增加而增加。虽然提高温度有利于促进染料从硫酸酯型转化成乙烯砒型,但同时也会促进乙烯砒型染料的水解,因而乙烯砒型活性染料的染色温度应控制在适当的范围。

FZXB

参考文献:

- [1] Hunter A, Renfrew M. Reactive Dyes for Textile Fibres [M]. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 1999.
- [2] 陈荣圻. 染料化学 [M]. 北京:纺织工业出版社,1989. 153 - 157.
- [3] 陈立仁,蒋生祥,刘霞,等. 高效液相色谱基础与实践 [M]. 北京:科学出版社,2001. 99.
- [4] Beck K R, Salley C T. Advances in the Analysis of Reactive Dyes by HPLC [Z]. Boston: Proceeding of AATCC, 2005.
- [5] 林智信,安从俊,刘义,等. 物理化学 [M]. 武汉:武汉大学出版社,2003. 48.