

二氟一氯嘧啶型活性染料和丝素的反应

夏 玉 书

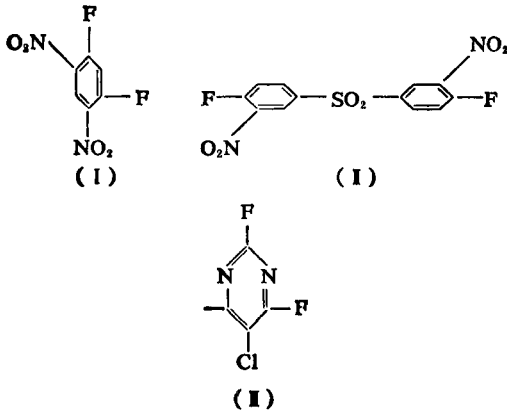
(浙江丝绸科学研究院)

【提要】 文章论述了丝织物用二氟一氯嘧啶型活性染料染色后, 在硫氰酸锂溶液中的溶解度降低, 增加了回弹性能, 这些效应是由于染料与丝素产生了二官能交联的结果; 比较了正常和用重氮甲烷改性的丝与染料的作用和溶解度; 阐明了丝素中酪氨酸的剩余酚基在与染料的作用中占有重要的位置。

真丝绸光泽柔和, 穿着舒适, 但印染加工时, 一般仅讲究色泽鲜艳, 而对染色坚牢度注意较少。近年来人们要求真丝绸产品在保持色泽鲜艳的同时, 还要具有良好的干洗牢度和水洗牢度。采用活性染料是改善真丝绸鲜艳度和色牢度的有效途径之一。研究活性染料和丝纤维之间的反应, 将为选用适当的染料和制定合理的染色工艺提供理论依据。

Zahn 等曾研究丝素和双官能团硝基氟苯的反应, 发现在弱碱性条件下, 1,3 二氟 4,6 二硝基苯 (I) 能和丝素发生单官能团和双官能团反应, 反应产物耐水解能力提高, 在铜乙二胺和溴化锂等溶剂中溶解度降低^{[1][2]}。在研究丝素和二硝基氟苯的反应中, 他们认为 96~97% 的酪氨酸酚羟基参与了反应^[3]。用对, 对二氟-间, 间' 二硝基二苯基砜(II)来处理丝素, 可得到 100% 的酪氨酸交联产物^{[4][5]}。

由于二氟一氯嘧啶基(III)和二氟二硝基



苯在结构上相似, 本文研究丝素用二氟一氯嘧啶型活性染料染色时生成共价交联的可能性和丝素中酪氨酸剩基在反应中的作用。

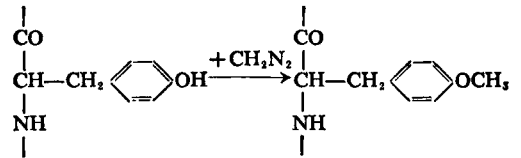
一、材料和实验方法

1. 材料: 实验所用的是真丝练白双绉, 实验前用蒸馏水洗净、凉干。所用的染料为二氟一氯嘧啶型活性染料。染料用二甲基甲酰胺和正丁醇精制后, 用光谱法测定纯度, 实验数据都根据纯度进行了校正。

2. 方法:

(1) 丝素中酪氨酸的甲醚化

原理:



① 重氮甲烷醚溶液的制备^[6]: 将 43 克 (0.2 克分子) 对甲苯磺酰甲基亚硝基酰胺溶解在 250 毫升乙醚中。上述溶液滴加到 60~65°C 的含 50 毫升 96% 乙醇、10 克氢氧化钾和 15 毫升水的混合液中, 蒸馏收集生成的重氮甲烷醚。

② 酪氨酸剩基的醚化^[7]: 上述制得的重氮甲烷醚溶液用乙醚稀释到 1200 毫升, 取两份 6 克丝绸各浸入 600 毫升的重氮甲烷醚溶液中, 在室温下分别震荡处理 24 小时和 48 小时。处理后依次用乙醚、乙醇和蒸馏水洗

涤数次,放入0.1N碳酸钠溶液中,室温处理18小时,以皂化可能和丝素中游离羧基生成的甲酯,再用蒸馏水洗净,室温下凉干。

③酪氨酸含量的测定^[8]:一定量的绸样用6N盐酸液水解后,稀释到规定浓度,各取出5毫升,分别放入两只试管。在一只试管内加入1毫升 α 亚硝基- β 萘酚溶液,另一只试管中加入1毫升95%酒精作为参比溶液。然后在两只试管中各加2毫升浓盐酸和1毫升硝酸溶液,将试管放在沸水浴中,加热47秒钟。取出后迅速放入室温的水浴中,冷却1分钟。在8分钟之内测定在波长为500nm处的光密度。以纯酪氨酸溶液作标准,计算出试样的酪氨酸剩基含量。

(2) 染色

在实验室染色机上进行。染液的组成为:染料为5% (对织物重),无水硫酸钠50克/升,纯碱5克/升,浴比1:100,染色温度40°C。先将染料和一半量的无水硫酸钠配成染液,放入织物后30分钟再加入另一半预先溶解的无水硫酸钠,续染30分钟,加入溶解好的纯碱,再染60分钟。染色结束时染浴的pH值约为10.5。染后试样用蒸馏水洗净,室温凉干。

将染色、水洗、凉干重复操作五次,每次处理后留取一部分试样。在相同条件下,不加染料,将丝绸进行一次到五次的空白处理,作对照用。

①上染率、固着比和固着染料量的测定

$$\text{上染率} = [(D_B - D_U) / D_B] \times 100\%$$

$$\text{固着比} = [D_F / (D_F + D_E)] \times 100\%$$

$$= \{ [D_B - (D_U - D_E)] / (D_B - D_U) \} \times 100\%$$

$$\text{固着染料量} = D_F / W_S$$

$$= [D_B - (D_U + D_E)] / W_S$$

式中: D_B 为染色前在染浴中的染料量; D_U 为染色结束后残留在染浴中的染料量; D_E 为吸附在丝绸上可萃取剥除的染料量; D_F 为和丝绸共价结合的染料量; W_S 为染色绸重量。

D_B 和 D_U 分别在染色开始前和结束后用比色法测定, D_E 用尿素-表面活性剂萃取剥色法测定^[6]。

②丝绸在硫氰酸锂中的溶解度测定

0.05克试样剪成小块后放入5毫升49%的硫氰酸锂溶液中,在室温下震荡90分钟,用砂芯漏斗过滤后,测定溶解前后的重量损失。

③物理机械性能测定

取织物的经丝按ASTM试验法^[9],在附有自动积分器的Instron试验仪上测应力回复功。

萃取剥色试验和溶解度试验取两次测定结果的平均值,物理性能试验取五次的平均值。

二、结果和讨论

为研究丝素用二氟一氯嘧啶型活性染料染色时酪氨酸剩基的作用,制备了表1中的两种不同程度的酪氨酸上的酚羟基甲醚化的试样。

表1 丝素中酪氨酸剩基的醚化率

试 样	酪氨酸含量 (毫克分子/100克丝素)	甲醚化率 (%)
原 样	62.12	0
醚化24小时	36.26	41.63
醚化48小时	28.55	50.04

从表1可知,丝绸用重氮甲烷醚溶液处理24小时后,约40%的游离酚羟基被封闭了,处理48小时后,一半以上的酪氨酸发生了甲醚化。

上述醚化后的试样和未处理试样,在相同条件下用二氟一氯嘧啶染料染色,其固着染料量和染色次数的关系见图1。

从染色结果可看出,醚化度高的试样,由于游离酚羟基少,固着染料量较低,但未经醚化处理的试样,游离酚羟基量最高,按理固着染料应最多,但实际上却比醚化试样少,故必有其他影响染料和纤维反应的原因。再看上染率和固着比的数据(表2),未处理

试样的固着比最高达98~99%，在试样上的二氟一氯嘧啶染料基本上都已和丝素发生共价结合。但染料在未处理试样上的上染率却比相应的醚化试样低。故可作以下的推测：未处理试样上含有较多的游离酚羟基，故较易与二氟一氯嘧啶染料发生双官能团反应，在丝素大分子链间或链内生成交联，结果影响了纤维的膨化，不利于染料进一步扩散和吸附，导致染料固着量降低，且使染料较快地达到最大染着量(参见图1)。

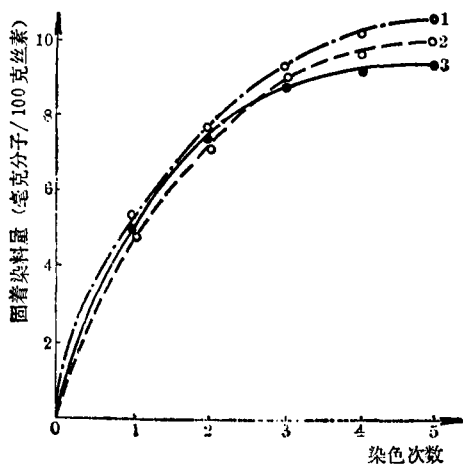


图1 试样上染次数与固着染料量关系
1-醚化24小时试样; 2-醚化48小时试样; 3-未处理试样。

表2 各试样的上染率和固着比

	染色次数	原 样	醚化24小时	醚化48小时
上染率(%)	1	55.71	61.12	59.57
	2	28.42	30.25	29.93
	3	14.22	17.93	17.34
	4	4.46	7.43	7.03
	5	2.03	5.60	5.01
固着比(%)	1	97.94	93.49	90.12
	2	98.28	93.62	90.98
	3	98.61	94.46	92.27
	4	98.82	95.19	93.74
	5	98.46	95.38	93.38

溶解度试验的结果证实了在染色过程中，染料和纤维发生了这种交联反应。硫氰酸锂是一种很强的氢键拆散剂。天然丝素大分子链间不存在共价交联，是靠氨基酸极性基团之间生成氢键而结合在一起。硫氰酸锂

溶液呈中性，不会引起丝素肽链的水解，是最好的丝素溶剂。丝素大分子链间的氢键被硫氰酸锂拆散，发生无限膨化而溶解。如在丝素中引入了共价交联，则在硫氰酸锂溶液中的溶解度就会降低。从图2所示的结果可看出：三个试样的溶解度都随着染色次数的增加而降低。未处理试样的溶解度最小，醚化度高的试样溶解度较大。这事实再次表明，丝素中的酪氨酸剩基在和二氟一氯嘧啶染料的交联反应中起了重要的作用。

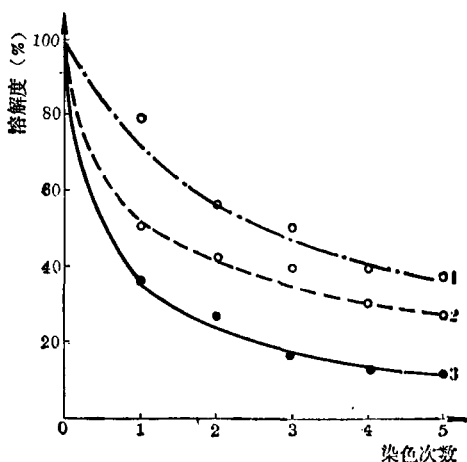


图2 试样在49%硫氰酸锂中的溶解度
1-醚化48小时试样; 2-醚化24小时试样; 3-未处理试样。

仅以丝素溶解度的降低还不足以证明丝素中共价交联的存在，因为某些单官能团试剂，如二硝基氟苯也能降低处理丝素的溶解度^[11]。然而结合本文的染色结果来看，未处理试样的固着染料量最低，溶解度最小，其原因只能解释为在未处理试样中存在较多的染料交联。

众所周知，在纤维分子间引入交联能提高纤维和织物的弹性。测定纤维受拉伸后的应力回复和回复功，可反映纤维的弹性。从表3中可见，除极个别的数据外，染色一次和染色五次试样的应力回复和回复功都比相应的空白处理试样高，显然这是由于染料的交联作用引起的。

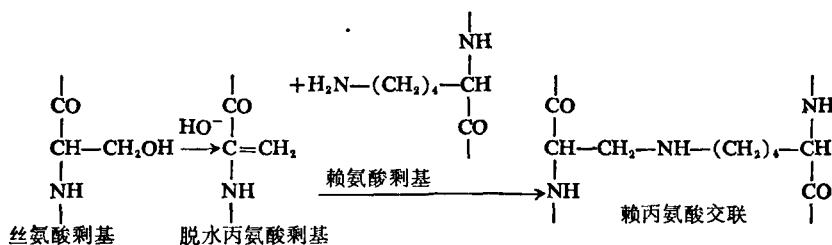
最后还应当指出，丝素受碱处理后，本

表3 未经醚化的试样弹性性能测定

弹性	拉伸度 (%)	染色一次 A ₁ - 空白处理一次 B ₁ $\frac{A_1 - B_1}{B_1} \times 100\%$			染色五次 A ₅ - 空白处理五次 B ₅ $\frac{A_5 - B_5}{B_5} \times 100\%$		
		应力回复 (%)	2	74.6	60.7	22.9	66.2
	3	62.9	59.9	5.0	60.3	53.2	13.3
	4	59.9	52.3	14.5	58.3	50.1	16.4
	5	54.8	49.0	11.8	57.0	47.2	20.8
回复功 (%)	2	48.4	32.2	50.3	33.9	34.2	-0.8
	3	34.5	28.7	20.2	27.8	28.2	-1.4
	4	26.8	23.7	13.1	25.0	23.5	6.4
	5	23.3	21.1	10.4	23.2	20.7	12.1

身也可能生成交联，主要是丝氨酸剩基在碱作用下脱水，生成脱水丙氨酸剩基，后者和赖

氨酸剩基反应生成赖丙氨酸交联^{[10][11][12]}。丝素用0.7M碳酸钾在50°C处理24小时，



16.7%的丝纤维被溶解，不溶部分含赖丙氨酸2.0毫克分子/100克丝素^[13]，如处理条件为55°C和72小时，则23%的丝进入溶液，不溶部分含赖丙氨酸2.12毫克分子/100克丝素^[14]。本文的染色条件比上述碱处理无论在碱性、温度、时间方面都温和得多，因此在染色过程中可能生成的赖丙氨酸交联量相对于固着染料量肯定要小得多。故由赖丙氨酸交联引起的纤维物理、化学和机械性能的变化可略去不计。为证实这假设，进行了空白处理试样和染色试样溶解度试验(见表4)。

67.50%。这说明有一定数量的赖丙氨酸交联生成，但是相应的染色五次试样的溶解度却低达12.74%，可见在染色中由染料生成的交联是主要的。

从以上结果的分析中可得出这样的结论，丝绢用二氟一氯嘧啶染料染色时，染料上的两个氟原子可能同时被丝素中的亲核基团取代而生成交联，而酪氨酸的酚羟基在这反应中起了重要的作用。

参考资料

表4 空白处理试样和染色试样在硫氰酸锂中的溶解度

试样(未醚化)	溶解度 (%)
染色一次	35.43
空白处理一次	99.83
染色五次	12.74
空白处理五次	67.50

丝绢经空白处理一次后和未处理试样一样，完全溶解在49%的硫氰酸锂溶液中；而染色一次的试样，溶解度下降为35.43%；重复空白处理五次，试样的溶解度降低到

[1] «Melliand Textilberichte», 1950, Vol.31, p.762.
 [2] «Kolloid-Z», 1951, Vol.121, p.39.
 [3] «Biochem. Z», 1952, Vol.322, p.327.
 [4] «Monatsh», 1954, Vol.85, p.759.
 [5] «J. Chem. Ber.», 1956, Vol.89, p.407.
 [6] «Recueil», 1954, Vol.73, p.229.
 [7] «J. Text. Inst.», 1968, Vol.59, p.353.
 [8] «Archives of Biochemistry», 1944, Vol.5, p.175.
 [9] Tentative Method of Test for Elastic Properties of Fibres, ASTM Designation D.1774-617.
 [10] «J. Biol Chem.», 1964, Vol.239, p.2878.
 [11] «J. Biol Chem.», 1964, Vol.239, pc.2713.
 [12] «J. Amer. Chem. Soc.», 1964, Vol.86, p.1860.
 [13] «Chem. Commun», 1965, Vol.17, p.396.
 [14] «J. Text. Inst.», 1967, Vol.58, p.267.