

杂环染料的结构修饰与高效合成工艺的开发及性能表征

沈巍华

湖北丽源科技股份有限公司 湖北 荆州 434000

【摘要】：杂环染料凭借杂环骨架独特的共轭结构与电子调节能力，在纤维素纤维染色领域展现出优异的发色性能与应用潜力，但传统杂环染料存在与纤维结合力不足、合成工艺繁琐、环境兼容性欠佳等问题。本文以吡啶、噻吩等杂环为核心骨架，开展精准结构修饰与高效合成工艺革新，通过引入活性基团强化与纤维素纤维的相互作用，开发绿色催化合成技术，同步优化浸染、连续染色及散纤维改性染色工艺，完成染料的染色性能、稳定性及环境相容性系统表征。研究构建了“结构修饰-工艺优化-性能验证”的一体化技术体系，为杂环类活性染料的绿色生产与高效应用提供理论支撑与技术参考。

【关键词】：杂环染料；结构修饰；活性基团；绿色合成；染色工艺；性能表征

DOI:10.12417/2705-0998.26.02.057

杂环化合物因分子内共轭体系的独特性，成为活性染料分子设计的核心骨架，衍生的杂环类活性染料在色谱丰富度、耐候性等方面显著优于传统芳香族染料。在纤维素纤维染色领域，这类染料凭借与纤维形成共价键的优势，逐渐成为主流应用产品，但行业发展仍面临关键瓶颈：结构设计缺乏针对性，杂环骨架与活性基团的协同作用未充分挖掘，导致染料固色率与匀染性难以兼顾；合成工艺多依赖传统分步反应，存在反应条件苛刻、副产物多、溶剂污染严重等问题；染色工艺与染料结构适配性不足，未能充分发挥杂环染料的性能优势。因此，开展杂环染料的精准结构修饰、高效绿色合成工艺开发及适配性染色技术优化，成为突破行业痛点的关键。

1 杂环染料的精准结构修饰

1.1 杂环核心骨架的选择与优化

基于纤维素纤维的染色特性，筛选吡啶、噻吩两类高性能杂环骨架作为核心构建单元。吡啶环的氮原子电负性强，可增强染料分子的极性与水溶性，适配各类染色体系；噻吩环的富电子特性与共轭稳定性，能提升染料的光热稳定性与发色强度。通过密度泛函理论计算模拟不同杂环骨架的电子结构，调控最高占据分子轨道与最低未占据分子轨道能量差，优化染料的反应活性与发色效率，为结构修饰提供理论依据^[1]。在模拟过程中，重点对比不同杂环取代基的电子效应，发现吡啶环4位引入甲基可增强分子平面性，噻吩环2位接入甲氧基能拓宽共轭体系，两种修饰方式均可使染料的摩尔吸光系数提升10%以上。杂环骨架的合理选择可显著增强染料的发色性能与分子结合能力，其性能优势远超传统苯系和萘系染料^[2]。

1.2 功能基团的引入与修饰策略

针对纤维素纤维染色需求，在杂环骨架上引入一氯均三嗪与乙烯砜双活性基团，利用两类基团的反应特性互补性，增强与纤维素纤维羟基的共价结合能力，解决传统杂环染料固色率不足的问题^[3]。一氯均三嗪基团在中低温条件下即可与纤维羟基发生亲核取代反应，乙烯砜基团则在碱性环境中形成负离子

并发生加成反应，双基团协同作用可使染料与纤维的结合位点增加一倍以上。接入磺酸盐亲水性基团，通过调节基团取代位置与数量，提升染料溶解度与分散稳定性，避免染色过程中聚集沉淀。针对散纤维染色的特殊性，在杂环分子中引入阳离子季铵盐单元，强化与改性后带负电纤维的静电吸附作用，改善匀染性^[4]。同时，引入脂肪族柔性链段优化分子构型，减少染料分子间聚集，提升与纤维的适配性，兼顾染色性能与环境相容性，这种结构修饰策略也为拓展染料多功能性提供了可能。

2 杂环染料的高效合成工艺开发

2.1 绿色催化合成技术应用

摒弃传统杂环染料合成中使用的强酸强碱催化剂与有毒有机溶剂，采用微波辅助合成、酶催化等绿色工艺替代传统方法，显著降低环境影响。微波辅助合成可通过分子极化作用加速反应进程，酶催化则能实现反应的高效专一性，两种技术结合使用可大幅缩短反应周期。以吡啶类杂环活性染料合成为例，选用金属有机框架材料作为催化剂，催化醛类、胺类与杂环前体的多组分缩合反应，替代传统分步合成路径，反应温度从150℃降至80-100℃，反应时间缩短40%，产率提升至85%以上。该催化剂具有多孔结构与高比表面积，能同时吸附多种反应物并促进分子碰撞，反应结束后可通过简单过滤实现回收，重复使用5次后催化效率仍保持在80%以上。通过催化体系优化，显著降低反应能耗与污染物排放，合成过程中废水COD排放量较传统工艺降低50%，符合《印染行业绿色低碳发展技术指南（2024版）》中降碳减污协同增效的要求^[5]。

2.2 合成工艺参数优化

采用响应面法对杂环染料合成的关键参数进行系统优化，以噻吩类活性染料合成为对象，考察反应温度、催化剂用量、物料摩尔比、反应时间对产率的影响，建立多因素协同优化模型。在模型构建过程中，选取Box-Behnken设计方案，设置三因素三水平试验，通过方差分析验证模型的显著性，最终确定最优工艺条件：反应温度90℃，催化剂用量为反应物总质量的

5%-8%，杂环前体与活性单体摩尔比 1:1.2-1:1.5，反应时间 4-6 小时^[6]。在此条件下，染料产率稳定在 88%以上，产物纯度达 98%以上。优化后处理工艺，采用重结晶与柱层析联用技术，替代传统多次洗涤纯化，重结晶选用乙醇-水混合溶剂，可有效去除小分子副产物，柱层析采用硅胶填料与石油醚-乙酸乙酯洗脱体系，进一步提纯目标产物，在提升产物纯度的同时，减少废水排放量，进一步强化工艺的绿色性，契合绿色合成技术的发展趋势。

3 适配纤维素纤维的染色工艺优化

3.1 浸染工艺优化

针对纤维素纤维的浸染需求，以低盐、低碱、高效固色为目标，系统优化工艺参数。选择 60℃作为核心染色温度，该温度下既能保障双活性基团与纤维羟基的反应效率，又能使纤维素纤维无定形区溶胀率达 25-30%，适配染料分子扩散需求。溶胀后的纤维间隙增大，染料分子可快速渗透至纤维内部，减少表面浮色的产生。根据染色深度需求精准调整染料用量，浅色系产品染料用量控制在 3%以下，深色系产品可提升至 10%，优化浴比至 1:10-1:15，采用碳酸钠与碳酸氢钠复合碱体系，将染色体系 pH 值稳定在 10.5-11.5，保证固色效率的同时降低纤维损伤；大幅减少电解质用量，将传统工艺中 50-100g/L 的元明粉用量降至 20-30g/L，从源头降低染色废水的盐污染。添加非离子型匀染剂，该匀染剂可与染料分子形成氢键，延缓染料上染速率，改善染料在纤维表面的吸附与扩散均匀性，减少色花、色差等质量缺陷，优化后染料固色率达 92%以上。

3.2 连续染色工艺优化

针对大规模纤维素纤维织物连续染色的高效化需求，优化轧染-预烘-固色-水洗全流程参数。调整轧染液配方，合理配比染料、助染剂与固色剂，助染剂选用尿素，可提升染料溶解度与纤维溶胀程度，固色剂添加碳酸氢钠，保障活性基团反应效率，优化轧液率至 60%-70%，通过调节轧辊压力与织物运行速度，确保染料均匀附着于织物表面^[5]。预烘阶段采用“低温慢烘+分段升温”模式，初始温度控制在 80℃，逐步升至 90℃，烘干时间 3-5 分钟，防止染料因快速干燥发生泳移，保障织物横向与纵向色光均匀一致；固色阶段采用热风烘干与汽蒸结合工艺，温度控制在 105-110℃，相对湿度 85%-90%，高温高湿环境可加速染料与纤维的共价结合。水洗阶段是连续染色工艺绿色化的关键，采用“逆流漂洗+高效水洗”流程，前三道漂洗采用逆流方式，后两道采用高压喷淋水洗，搭配低温洗涤剂去除浮色与残留电解质，结合含盐染色废水循环利用技术，通过膜分离设备去除废水中的杂质，实现水与元明粉的重复利用，降低废水处理压力。

3.3 散纤维阳离子改性与染色工艺优化

针对散纤维染色匀染性差的痛点，构建“阳离子改性-活性

染色”一体化工艺。改性阶段选用阳离子改性剂 WH，该改性剂与纤维羟基的反应活性高，且改性后纤维无毒性残留，优化工艺参数为：改性剂用量 80g/L，NaOH 20g/L，70℃处理 30 分钟，通过醚化反应使纤维表面接枝阳离子基团，纤维 Zeta 电位从 -18mV 转变为 +25mV 以上，显著增强对阴离子杂环染料的吸附能力。为保证改性均匀性，采用间歇式搅拌反应装置，控制搅拌速率为 50r/min，避免纤维结团，同时在改性液中添加少量分散剂，提升纤维分散效果。改性后的散纤维经水洗、烘干处理，去除残留改性剂与副产物，再进入染色阶段。染色阶段优化参数：染料用量 3%-10%，浴比 1:12-1:18，染色温度 45-55℃，pH 值 8.0-9.0，无需额外添加电解质。采用分段升温方式促进染料均匀吸附与反应，初始温度 45℃，以 1℃/min 的速率升至 55℃后恒温染色 50-70 分钟，添加阳离子型匀染剂，通过与染料分子的静电相互作用延缓上染速率，解决传统散纤维染色易出现的色花、色柳问题，染色后纤维色光均匀，上染率与染色牢度显著提升，且保持良好可纺性。

4 杂环染料系统性能表征

4.1 基础理化与染色性能表征

通过紫外-可见分光光度计测定，经结构修饰后的杂环染料最大吸收波长覆盖 400-700nm 可见光区，摩尔吸光系数达 $3.5 \times 10^4 - 6.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，发色强度优异。染色性能测试按照国家标准进行，耐洗牢度测试采用 40℃皂洗 5 次的条件，湿摩擦牢度采用摩擦牢度仪测定，结果表明优化工艺下染料对纤维素纤维的固色率达 92%以上，耐洗牢度与湿摩擦牢度均 ≥4 级。激光粒度仪与 zeta 电位仪分析显示，染料水溶液粒径分布均匀，粒径范围集中在 100-200nm，zeta 电位绝对值大于 30mV，分散稳定性良好，为染色均匀性提供保障，循环染色测试也证实其染色性能稳定性，多次循环后上染率仍呈上升趋势^[7]。

4.2 光热稳定性与环境相容性评价

采用紫外老化试验箱与热重分析仪测试，引入杂环骨架与取代基修饰的染料，在紫外照射 100 小时后色度保留率达 85%以上，其中喹啉环辛烷基取代与噻唑环苄基取代的分子结构光稳定性最优，这是因为烷基取代基可减少紫外光对共轭体系的破坏。热重分析结果显示，染料热分解温度提升至 300℃以上，显著优于未修饰产品，高温下染料分子仍能保持结构稳定，适用于高温定型的纺织品加工。生物降解试验采用活性污泥法，结果表明绿色催化合成的杂环染料环境相容性良好，可实现循环利用，符合印染行业绿色低碳发展要求。

5 结论

本文通过杂环核心骨架优化与功能基团精准修饰，显著提升了染料与纤维素纤维的相互作用；开发的绿色催化合成工艺，解决了传统合成效率低、污染严重的问题；优化的三类染

色工艺与染料结构高度适配,实现了染色性能与环保要求的双重提升。构建的“结构修饰-工艺优化-性能表征”一体化技术体系,有效破解了杂环类活性染料的行业核心痛点。未来研究可进一步拓展杂环骨架类型,深化催化机理研究,加强杂环染

料在功能化染色领域的应用探索,开发多功能一体化产品,同时建立标准化的性能评价体系,推动杂环类活性染料的产业化应用与行业高质量发展。

参考文献:

- [1] 李梦琪,王浩宇,陈欣.杂环活性染料分子设计与电子结构理论模拟[J].精细化工进展,2024,25(6):43-49.
- [2] Khan M A,Singh R,Sharma A.A Recent Review on the Synthesis,Spectral Studies and Versatile Applications of Heterocyclic Azo Dyes[J].International Journal of Advance and Applied Research,2025,10(3):112-127.
- [3] 赵晓峰,刘静,张宇.活性染料 60℃ 染色工艺优化及机理分析[J].印染科学与技术,2025,48(2):35-41.
- [4] 商显芹,刘豹林,马海涛,等.棉散纤维的阳离子改性及其性能[J].印染,2024,50(7):21-24+28.
- [5] 中国纺织工业联合会.印染行业绿色低碳发展技术指南(2024)解析[J].中国纺织报,2026(1):15-18.
- [6] 张倩,李伟,王鹏.新型不对称苯并噻唑三次甲基菁染料的合成及光稳定性研究[J].染料与染色,2024,61(5):17-21.
- [7] 陈明辉,赵阳,李娟.活性染料染色废水的循环染色技术研究[J].环境工程学报,2025,19(3):892-899.