

DOI: 10.19333/j.mfkj.2017070140506

# 双亚芴基醌式噻吩型酸性染料对羊毛织物和桑蚕丝织物的染色性能对比研究

孙剑飞<sup>1</sup> 江 华<sup>1,2</sup> 崔志华<sup>1,2</sup> 陈维国<sup>1,2</sup>

(1. 浙江理工大学 纺织材料学院, 浙江 杭州 310018; 2. 浙江理工大学 生态染整技术教育部工程研究中心, 浙江 杭州 310018)

**摘要:**设计并合成了一只以双亚芴基醌式噻吩结构为发色母体的红色染料 Dye-R,其最大吸收波长为 551 nm,摩尔消光系数为 24 380 L/(mol·cm)。探讨了染料 Dye-R 在酸性条件下染浴温度、染浴 pH 值、元明粉用量等因素对羊毛、桑蚕丝织物染色效果的影响,获得羊毛织物染色的优化工艺:平平加 O 为 0.1 g/L,元明粉为 40 g/L,浴比为 1:50,pH 值为 3,温度为 100 ℃;获得桑蚕丝织物染色的优化工艺:平平加 O 为 0.1 g/L,元明粉为 30 g/L,浴比为 1:50,pH 值为 4,温度为 85 ℃。结果表明:染料 Dye-R 在酸性条件下对羊毛及桑蚕丝织物均具有较高上染百分率和得色量,染料提升性较好,染色织物具有较高的耐皂洗和耐摩擦色牢度。

**关键词:**双亚芴基醌式噻吩;酸性染料;染色性能;羊毛;桑蚕丝

中图分类号:TS 193.1 文献标志码:A

## Comparative study on dyeing property of difluorenylidene quinoidal thiophene type acid dye on wool and silk fabrics

SUN Jianfei<sup>1</sup>, JIANG Hua<sup>1,2</sup>, CUI Zhihua<sup>1,2</sup>, CHEN Weiguo<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China;  
2. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

**Abstract:** A red dye named Dye-R with difluorenylidene quinoidal thiophene as the chromophore backbone was designed and synthesized. The maximum absorption wavelength of Dye-R is 551 nm, and the molar absorption coefficient is 24 380 L/(mol·cm). The factors influencing dyeing process for wool and silk at acidic condition, such as dyeing temperature, pH value of dyeing bath, dosage of Glauber's salt were discussed. The optimal dyeing process for wool was obtained as, Peregol O 0.1 g/L, Glauber's salt 40 g/L, bath ratio 1:50, pH value 3, dyeing temperature 100 ℃; the optimal dyeing process for silk was obtained as, Peregol O 0.1 g/L, Glauber's salt 30 g/L, bath ratio 1:50, pH value 4, dyeing temperature 85 ℃. Dye-R showed promising dyeing properties, such as high dye uptake, good color yield both on wool and silk, good washing color fastness and rubbing color fastness of dyed fabric.

**Keywords:** Difluorenylidene quinoidal thiophene; acid dye; dyeing property; wool; silk

近年来,由于羊毛、桑蚕丝和锦纶等纺织品需求

量日益增加,酸性染料的使用量也相应增大。与此同时,国内外针对酸性染料的基础研究与开发工作获得较大进展<sup>[1]</sup>,其中,开发含杂环基团的新型酸性染料成为当前酸性染料的发展趋势之一。

染料分子中引入含硫、氮等杂环结构,能够使染料获得更高的摩尔消光系数、更鲜艳的颜色以及优良的染色性能<sup>[2]</sup>。染料分子中常见的杂环基团包括噻吩、苯并噻吩、噻唑、异噻唑、四氢喹啉、苯并吡啶及吡啶酮等衍生物,这些杂环结构本身没有颜色,

收稿日期:2017-07-17

基金项目:国家自然科学基金项目(51673176);浙江省公益技术研究项目(LGG18B060003);浙江省自然科学基金(LY16B060006)

第一作者简介:孙剑飞,硕士生,主要从事新型染整化学品及绿色合成技术研究工作。通信作者:江华,E-mail:jh@zstu.edu.cn。

需要经偶合反应成为偶氮类化合物才能作为染料化合物<sup>[3-5]</sup>。

在光电材料领域广受关注的醌式杂环化合物具有很多特殊的性质<sup>[6-7]</sup>,如具有高度分子平面性和骨架刚性,通常在可见光区域均具有强烈的光学吸收特性<sup>[8-9]</sup>,且轨道能级低、带隙窄、分子内电荷转移能力强以及化学性质稳定等。可以说,醌式杂环化合物是一类潜在的优异染料发色体,然而到目前为止,尚未见纺织品染料采用此类醌式杂环型结构。

本文以自制的红色水溶性双亚苄基醌式噻吩型染料 Dye-R 为研究对象,首先对其紫外-可见吸收光谱进行分析,然后采用单因素实验,研究染色温度、染浴 pH 值、元明粉用量等对羊毛和桑蚕丝织物上染百分率的影响,优化了其染色工艺,并通过测试染料的提升性能与色牢度进一步揭示其染色性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及仪器

染料:自制的双亚苄基醌式噻吩结构酸性染料 Dye-R(纯度 99.5%),其结构式见图 1。

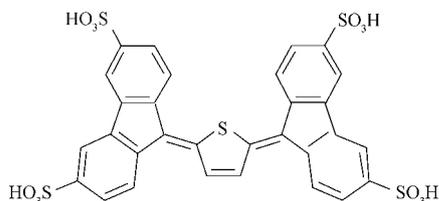


图 1 双亚苄基醌式噻吩型酸性染料 Dye-R 结构式

织物:精纺羊毛织物(200 g/m<sup>2</sup>),桑蚕丝织物(40 g/m<sup>2</sup>)。

试剂:无水硫酸钠(AR);冰醋酸(AR);平平加 O(AR);皂粉(实验室用,上海制皂厂);N,N-二甲基酰胺(DMF,AR)。

仪器:Cary50 紫外/可见分光光度计(美国瓦里安公司)、SF600 PLUS 计算机测色配色仪(美国 Data Color 公司)、SW-42AII 耐洗色牢度试验机(温州大荣纺织标准仪器厂)、YS71A 耐摩擦色牢度试验机(浙江温州纺织仪器厂)、YG611E 日晒气候色牢度仪(宁波纺织仪器厂)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 染料的吸收光谱测试

采用紫外-可见分光光度计测定染料 Dye-R 的最大吸收波长及半峰宽。

#### 1.2.2 染料标准工作曲线的制定

考虑到质子性溶剂(如 H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 等)中的质子易与溶质分子以氢键相缔合或形成配位阳离

子<sup>[10]</sup>,对其吸收光谱特性的分析存在影响,因此选取非质子性溶剂 DMF 作为其介质进行研究。准确称取 0.1 g 纯染料,用 DMF 溶解,并用 250 mL 容量瓶定容,然后逐层稀释等梯度浓度,用紫外-可见分光光度计测定不同浓度溶液所对应的吸光度,以所得数据进行线性拟合,拟合曲线即为该染料的标准工作曲线。

#### 1.2.3 染色实验

##### 1.2.3.1 羊毛织物染色工艺

将羊毛织物投入染液(染料 Dye-R 用量为 1% (owf),平平加 O 为 0.1 g/L,元明粉为 X g/L,浴比为 1:50, pH 值 Y)中,于 50 °C 入染,然后以 1 °C / (1.0 ~ 1.5 min) 的速率升温至 Z °C,保温 60 min,水洗,皂洗(皂片为 5 g/L,浴比为 1:50,温度为 50 °C),水洗,烘干。

##### 1.2.3.2 桑蚕丝织物染色工艺

将桑蚕丝织物投入染液中(染料 Dye-R 用量为 1% (owf),平平加 O 为 0.1 g/L,元明粉为 X g/L,浴比为 1:50, pH 值为 Y),于 40 °C 入染,然后以 1 °C / (1.0 ~ 1.5 min) 的速率升温至 Z °C,保温 60 min,水洗,皂洗(皂片为 5 g/L,浴比为 1:50,温度为 40 °C),水洗,烘干。

#### 1.2.4 上染百分率测试

采用 Dye-R 1% (owf) 染料分别对羊毛和桑蚕丝织物进行染色,用残液法测定上染百分率。采用紫外-可见分光光度计测定染色前后染浴中染料 Dye-R 最大吸收波长处的吸光度,根据 Lambert-Beer 定律计算染料对 2 种织物的上染百分率 R:

$$R = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

式中 A<sub>0</sub>、A<sub>1</sub> 分别为染液染色前后最大吸收波长处对应的吸光度。

#### 1.2.5 上染速率曲线绘制

采用用量为 1% (owf) 的染料 Dye-R 分别对羊毛和桑蚕丝织物进行染色,测定不同染色时间及温度下对应的上染百分率,以时间和温度对上染百分率的影响,分别绘制染料 Dye-R 上染羊毛及桑蚕丝织物的染色速率曲线。

#### 1.2.6 染色织物颜色特征值测试

采用 SF600 PLUS 计算机测色配色仪(D65, 10° 视场)测定染色织物的 K/S 值、λ<sub>max</sub>、L\*、a\*、b\* 等颜色特征值以及色饱和度 c\*。

#### 1.2.7 染料提升性实验

按上述染色工艺,将不同用量染料分别对羊毛和桑蚕丝织物染色,分别测定染料上染百分率及染色织物 K/S 值。

### 1.2.8 色牢度测试

耐皂洗色牢度测试参照 GB/T 3921—2008《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》测试,耐摩擦色牢度参照 GB/T 3920—2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》测试,耐日晒色牢度参照 GB/T 8427—2008《纺织品 色牢度试验 耐人造光色牢度:氙弧》测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 染料 Dye-R 的吸收光谱特性分析

染料 Dye-R 的可见吸收光谱如图 2 所示。可以看出, Dye-R 在 400 ~ 600 nm 区域具有较强的选择性吸收性质,存在 2 个较强的波峰,主波峰对应其最大吸收波长为 551 nm,副波峰吸收波长为 514 nm,吸收半峰宽为 71.5 nm。

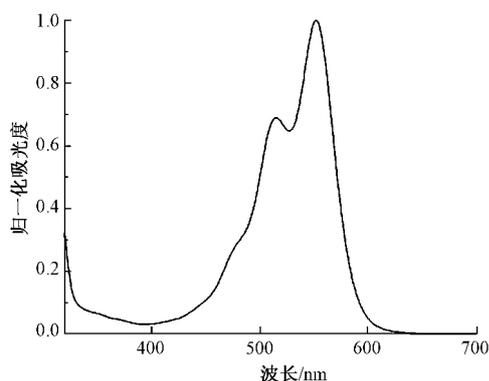


图 2 染料 Dye-R 的紫外可见吸收光谱

将染料 Dye-R 的浓度与其最大吸收波长处对应的吸光度进行线性拟合,如图 3 所示,经线性拟合分析,拟合度  $R^2 = 0.999\ 65$ ,符合 Lambert-Beer 定律。染料的标准工作曲线方程为:

$$y = 0.243\ 8x + 0.030\ 4$$

式中:  $y$  为吸光度;  $x$  为染料浓度,  $10^{-5}$  mol/L。

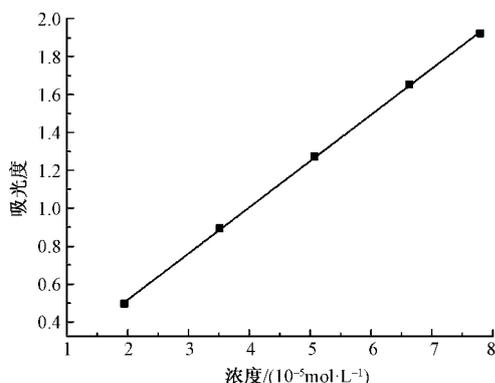


图 3 染料 Dye-R 在 DMF 中的标准工作曲线

通过线性拟合,计算出该染料的摩尔消光系数为 24 380 L/(mol · cm)。纯染料在固体状态时呈暗褐色,在溶液中呈现大红色。

### 2.2 染料 Dye-R 的染色工艺优化

#### 2.2.1 温度对上染百分率的影响

采用自制染料 Dye-R 在不同温度下分别对羊毛和桑蚕丝织物染色。染色温度对上染百分率的影响如表 1 所示。

表 1 温度对上染百分率的影响

温度 / °C	上染百分率 / %	
	羊毛织物	桑蚕丝织物
60	49.56	82.12
65	58.75	82.22
70	64.87	87.41
75	66.99	89.54
80	67.84	89.81
85	86.02	91.12
90	86.77	87.21
95	87.01	85.90
100	89.05	85.86

注:羊毛织物染色条件为染料用量为 1% (owf),平平加 O 为 0.1 g/L,元明粉为 40 g/L,浴比为 1:50, pH 值 3;桑蚕丝织物染色条件为染料用量为 1% (owf),平平加 O 为 0.1 g/L,元明粉为 30 g/L,浴比为 1:50, pH 值 4。

由表 1 可知,随着温度的升高,染料对羊毛织物的上染百分率逐渐增大,对桑蚕丝织物的上染百分率呈现先增大后减小的趋势。这主要是由于羊毛外层存在致密的鳞片层结构,温度较低时鳞片层对染料的扩散存在较大的阻力,升高温度后纤维溶胀度变大,染料可顺利进入纤维内部。桑蚕丝亲水性很好,很快吸收水溶液及其中的染料,纤维溶胀度随着温度的升高而增大,上染百分率也逐渐增大,当超过某一温度后,纤维剧烈溶胀,部分染料又重新从纤维解吸到溶液当中,因而达到一定温度后上染百分率反而下降。故选取羊毛织物染色温度为 100 °C,桑蚕丝织物染色温度为 85 °C。

#### 2.2.2 染浴 pH 值对上染百分率的影响

染料的结构不同,对纤维的亲力和平衡上染百分率也不同,上染所需要的 pH 值也不一样。采用自制染料 Dye-R 在不同 pH 值条件下分别对羊毛和桑蚕丝织物染色。染色 pH 值对上染百分率的影响如表 2 所示。

由表 2 可知,随着染浴 pH 值的降低,羊毛及桑蚕丝织物的上染百分率呈现逐渐增大的趋势。这是由于蛋白质纤维上含有大量的氨基,当染浴 pH 值在蛋白质纤维等电点以下时,纤维表面氨基离子化带正电<sup>[11]</sup>,此时染料阴离子主要借助电荷间力的作用并同时以范德华力和氢键的作用力上染纤维,上染百分率较高。当染浴 pH 值在蛋白质纤维等电点

表 2 pH 值对上染百分率的影响

pH 值	上染百分率 / %	
	羊毛织物	桑蚕丝织物
2	89.78	92.05
3	89.05	91.21
4	72.23	91.12
5	46.31	66.84
6	43.62	29.43

注:羊毛织物染色条件为染料用量为 1% (owf), 平平加 O 为 0.1 g/L, 元明粉为 40 g/L, 浴比为 1:50, 染色温度 100 °C; 桑蚕丝织物染料用量为 1% (owf), 平平加 O 为 0.1 g/L, 元明粉为 30 g/L, 浴比为 1:50, 染色温度为 85 °C。

以上时,纤维表面呈电负性,对染料阴离子有电荷排斥作用,此时染料仅靠范德华力和氢键作用吸附在织物上,因而上染百分率较低。考虑到 pH 值过低时上染速率快,极易造成染色不匀、染花等弊病<sup>[12]</sup>,故选取羊毛织物染色 pH 值为 3,桑蚕丝织物染色 pH 值为 4。

### 2.2.3 元明粉质量浓度对上染百分率的影响

在染色过程中,当染浴 pH 值在蛋白质纤维等电点以下时,常加入元明粉缓染,用来提高匀染效果,其匀染作用与染料亲和力的大小及染料的磺酸基数目有关,且对亲和力低和磺酸基数目多的染料的匀染作用更大<sup>[13]</sup>。采用自制染料 Dye-R 在不同元明粉质量浓度条件下分别对羊毛和桑蚕丝织物染色。元明粉质量浓度对上染百分率的影响如表 3 所示。

表 3 元明粉质量浓度对上染百分率的影响

元明粉质量浓度 / (g · L <sup>-1</sup> )	上染百分率 / %	
	羊毛织物	桑蚕丝织物
10	90.22	92.57
20	90.16	91.76
30	89.79	91.12
40	89.05	85.31
50	86.70	82.07
60	83.81	83.05
70	82.25	78.98

注:羊毛织物染色条件为染料用量为 1% (owf), 平平加 O 为 0.1 g/L, 浴比为 1:50, pH 值为 3, 染色温度为 100 °C; 桑蚕丝织物染色条件为:染料用量为 1% (owf), 平平加 O 为 0.1 g/L, 浴比为 1:50, pH 值为 4, 染色温度为 85 °C。

由表 3 可知,随着元明粉质量浓度的增加,羊毛及桑蚕丝织物的上染百分率均有所下降,说明元明粉在染色过程中有一定的缓染作用。这是由于染浴 pH 值在蛋白质纤维等电点以下时,元明粉在染浴中电离生成的硫酸根阴离子可以抢先与纤维上的氨基阳离子基团结合,减缓了染料阴离子吸附到带正电

荷纤维的速度,从而提高了匀染效果,但过量的元明粉会对织物的上染百分率造成明显影响,且加重污水处理负担<sup>[14]</sup>。综合考虑,选取羊毛织物染色元明粉质量浓度为 40 g/L,桑蚕丝织物染色元明粉质量浓度为 30 g/L。

### 2.3 染料 Dye-R 的上染速率

采用优化的染色工艺制作染料 Dye-R 对羊毛织物的染色速率曲线,如图 4 所示。可以看出,染料上染羊毛织物时,在前 20 min,上染速率较为缓慢,这是因为羊毛外层具有结构紧密的鳞片层,当染浴温度较低时,羊毛在染浴中的溶胀度较小,鳞片层对染料的扩散有较大的阻力,因而染料的扩散速率较低。随着温度逐渐升高,羊毛的溶胀不断增加,且在酸性条件下纤维间的氢键被打开,纤维中空隙变大,染料顺利扩散进入羊毛纤维内部,上染速率加快;在 60 min 以后,上染百分率不再升高,基本维持不变,达到染色平衡。

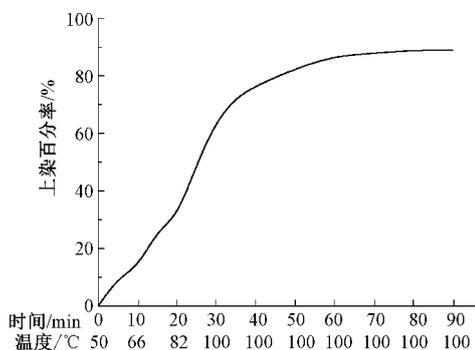


图 4 染料 Dye-R 对羊毛织物的染色速率曲线

采用优化的染色工艺制作染料 Dye-R 对桑蚕丝织物的染色速率曲线,如图 5 所示。可以看出,染料上染桑蚕丝织物时,在前 20 min,上染速率较快,这是因为桑蚕丝无鳞片层,其无定形区比较松弛,因此在染料上染时,扩散比较容易。随着时间的增加,染色接近平衡,上染速率逐渐缓慢;在 60 min 以后,上染百分率不再升高,基本维持不变,达到染色平衡。

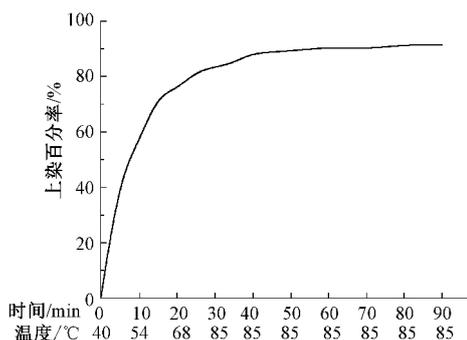


图 5 染料 Dye-R 对桑蚕丝织物的染色速率曲线

## 2.4 染料 Dye-R 染色织物的颜色特性

以染料用量为 1% (owf) 分别上染羊毛织物及桑蚕丝织物, 染色织物的颜色特征值如表 4 所示。 $\lambda_{\max}$  为其可见光区 (380 ~ 780 nm) 的最大吸收波长;  $K/S$  值是色深值, 表示色彩的深度;  $L^*$  值是色彩的明度值, 表示色彩的明暗程度;  $a^*$  值和  $b^*$  值为色彩的色度值,  $a^*$  值从红 (+  $a^*$ ) 到绿 (-  $a^*$ ) 渐变,  $b^*$  值从黄 (+  $b^*$ ) 到蓝 (-  $b^*$ ) 渐变;  $c^*$  为色饱和度, 表示色彩的鲜艳程度。

表 4 染色织物颜色特征值

织物	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$K/S$ 值	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$c^*$
羊毛	560	7.18	45.25	34.05	-12.81	36.38
桑蚕丝	560	5.60	59.88	36.56	-14.86	39.47

由表 4 可知, 在染料用量为 1% (owf) 时, 桑蚕丝织物及羊毛织物在可见光区的最大吸收波长均为 560 nm, 桑蚕丝织物较羊毛织物的  $K/S$  值稍小, 明度值略大, 并且相对更偏向红色和蓝色, 颜色饱和度也相对较高。2 种染色织物的表现颜色均为桃红色。

## 2.5 染料 Dye-R 的提升性能

染料在纤维上的提升性能反映染色后纤维的得色量随染料用量的增大而增大的性能。染料 Dye-R 用量与织物  $K/S$  值及上染百分率的关系分别如图 6 和表 5 所示。

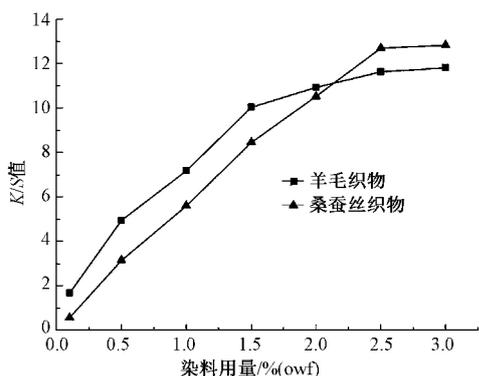


图 6 染料用量与织物  $K/S$  值的关系

由图 6、表 5 可知, 染料 Dye-R 在羊毛和桑蚕丝织物上的得色量均具有较好的提升性能。对于羊毛织物, 当染料用量小于 2% (owf) 时, 织物的  $K/S$  值随染料用量的增大而逐渐增大, 上染百分率无明显变化, 大于 2% (owf) 以后,  $K/S$  值基本维持不变, 上染百分率呈下降趋势。对于桑蚕丝织物, 上染百分率无明显变化, 当染料用量小于 2.5% (owf) 时, 织物的  $K/S$  值随染料用量的增大而逐渐增大, 大于 2.5% (owf) 以后,  $K/S$  值基本维持不变, 上染百分率呈下降趋势。这主要是由于在染色过程中, 当染料

表 5 染料用量与织物上染百分率的关系

染料用量 / % (owf)	上染百分率 / %	
	羊毛织物	桑蚕丝织物
0.1	89.81	92.21
0.5	89.11	92.32
1.0	89.08	91.12
1.5	89.29	90.85
2.0	88.81	91.23
2.5	77.29	90.93
3.0	56.33	86.41

注: 羊毛织物染色条件为平平加 O 为 0.1 g/L, 元明粉为 40 g/L, 浴比为 1:50, pH 值 3, 染色温度为 100 °C; 桑蚕丝织物染色条件为平平加 O 为 0.1 g/L, 元明粉为 30 g/L, 浴比 1:50, pH 值 4, 染色温度为 85 °C。

用量较低时, 染料在染浴中不易发生聚集, 被吸附到纤维上的染料分子尺寸较小, 所以较容易向纤维内部扩散, 因而在一定范围内, 纤维得色量随着染料用量的增加而逐渐增大, 且上染百分率较高。但是由于织物上的染座有限, 当染料用量超过一定范围后, 过量的染料无法再与纤维结合, 所以此时再增加染料用量, 上染百分率反而下降, 且纤维得色量几乎不再发生明显的变化。

## 2.6 染料 Dye-R 的染色牢度

优化染色条件下染色牢度的测试结果见表 6。可以看出, 染料对羊毛织物的变色、毛沾色及耐摩擦色牢度较好, 均达到 4 ~ 5 级, 棉沾色及耐日晒色牢度稍差。对于桑蚕丝织物, 其丝沾色及耐摩擦色牢度较好, 均达到 4 ~ 5 级, 变色、棉沾色及耐日晒色牢度较差。染料对于羊毛织物的各项色牢度优于桑蚕丝织物, 这可能是由于染料主要与羊毛及桑蚕丝中的氨基发生离子键的结合, 而羊毛纤维中具有较多的极性氨基, 尤其是氨基远多于桑蚕丝织物<sup>[15]</sup>, 与染料在酸性条件下可以发生更多的离子键结合。同时羊毛表面有一层致密的鳞片层, 可以将进入纤维中的染料包裹在纤维内部, 因而较桑蚕丝具有较好的色牢度。

表 6 染料的染色牢度 级

织物	耐皂洗色牢度			耐日晒色牢度	耐摩擦色牢度	
	变色	棉沾色	毛/丝沾色		干摩	湿摩
羊毛	4 ~ 5	3 ~ 4	5	3 ~ 4	5	4 ~ 5
桑蚕丝	2 ~ 3	3 ~ 4	5	1 ~ 2	4 ~ 5	4 ~ 5

## 3 结 论

① 双亚苄基醌式噻吩型酸性染料 Dye-R 能够上染羊毛和桑蚕丝织物, 适合于羊毛织物染色的工艺

为:平平加 O 质量浓度 0.1 g/L,元明粉质量浓度 40 g/L,浴比 1:50,pH 值 3,染色温度 100 °C;适合于桑蚕丝织物染色的工艺为:平平加 O 质量浓度 0.1 g/L,元明粉质量浓度 30 g/L,浴比 1:50,pH 值 4,染色温度 85 °C。

②双亚芬基醌式噻吩型酸性染料 Dye-R 染色羊毛织物和桑蚕丝织物具有较好的上染百分率、得色量以及提升性能,但用于桑蚕丝织物染色时,其耐皂洗色牢度和耐日晒色牢度不太理想。为此,需开展进一步的研究工作。

#### 参考文献:

- [1] 杨新玮. 国内外酸性染料的进展[J]. 染料与染色, 2006, 43(2): 1-6.
- [2] 何瑾馨. 染料化学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2013.
- [3] 雷俊,李红. 吩嗪类酸性染料的合成及其染色性能[J]. 大连工业大学学报, 2016, 35(1): 45-47.
- [4] 林诗钦. 羊毛染色用酸性染料[J]. 上海染料, 2004, 32(1): 42-44.
- [5] 李伟雄. 噻唑杂环分散染料的应用性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.
- [6] CASADO J, ORTICA R P, JUNA T, et al. Quinoidal oligothiophenes: new properties behind an unconventional electronic structure[J]. Chem Soc Rev, 2012, 43(45): 5672-5686.
- [7] BURREZO P M, ZAFRA J L, NAVARRETE T L, et al. Quinoidal/aromatic transformations in  $\pi$ -conjugated oligomers: vibrational raman studies on the limits of rupture for  $\pi$ -bonds[J]. Angew Chem Int Ed, 2017, 56: 2250-2259.
- [8] COLELLA L, BRAMBILLA L, NaARDONE V, et al. Outside rules inside: the role of electron-active substituents in thiophene-based heterophenones[J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17: 10426-10437.
- [9] JIANG H, ONIWA K, XU Z, et al. Synthesis and properties of dicyanomethylene-encapped thienopyrrole-based quinoidal S,N-heteroacenes[J]. Bull Chem Soc Jpn, 2017, 90(7): 789-797.
- [10] 贡淑珍,薛惠茹. 溶剂化和溶剂效应[J]. 河南科技学院学报(自然科学版), 1988(1): 69-74.
- [11] 李冬霞,王越平,莫茜婷. 羊绒与羊毛的天然染料染色性能比较[J]. 毛纺科技, 2016, 44(1): 37-42.
- [12] 赵涛. 染整工艺学教程: 第2分册[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2005.
- [13] ASPLAND J R. Chapter 10: The application of ionic dyes to ionic fibers: nylon, silk and wool and their sorption of anions[J]. Textile Chemist & Colorist, 1993, 25(2): 22-26.
- [14] 沈加加,陈维国,王俊苏. Lanaset 染料在牛奶蛋白纤维上的染色性能[J]. 印染, 2007, 33(6): 17-19.
- [15] 梅士英,姜凤杰,李瑞英. 桑蚕丝/羊毛复合丝织物酸性染料染色性研究[J]. 染整技术, 1995(4): 15-18.