

含苯并三唑基团抗紫外辐射活性染料合成与应用性能研究

宫国梁¹, 张朋¹, 赵德丰^{*1,2}

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012;

2. 浙江吉华集团有限公司, 浙江 杭州 311234)

摘要: 以 2-(2-羟基-5-磺酸基苯基)-5-氨基-2H-苯并三唑基团为封闭基, 对位酯或磺化对位酯为重氮组分, 合成了黄、橙、红和蓝色 4 只 M 型活性染料, 并用质谱对其结构进行了表征. 用合成的染料对棉纤维染色, 测定了染料的上染率和固色率, 发现黄色染料的染色性能较差. 与未染色的棉纤维相比, 染色后棉纤维的紫外线透过率大大降低. 未染色纤维的 *UPF* 值为 1.3, 经过黄、橙、红和蓝色染料染色的棉纤维的 *UPF* 值分别为 5.9、13.7、18.8、17.5, 除黄色外都达到了很好的抗紫外线效果. 通过对比也发现深色织物的抗紫外线效果比浅色的好.

关键词: 苯并三唑; 活性染料; *UPF* 值; 抗紫外线

中图分类号: TQ615.5 **文献标志码:** A

0 引言

近些年来, 随着臭氧层的破坏, 照射到地球表面的紫外线逐渐增加, 强烈的紫外线长时间照射到皮肤上会对皮肤造成很大的伤害, 比如形成红斑、皮肤老化等, 严重的还可引起皮肤癌^[1,2]. 因此需要开发具有良好抗紫外性能的纺织品来减少紫外线对皮肤的伤害.

纤维素纤维是夏季常用的服装面料, 但是它是所有织物中紫外线透过率最高的, 通常采用外加紫外屏蔽剂和紫外吸收剂两种方法对棉织物进行抗紫外整理. 紫外屏蔽剂的原理是反射紫外线来减少紫外线的透过, 多将纳米级 TiO_2 、 ZnO 等加入到纤维中, 这种方法能起到很好的效果, 但是对织物的穿着舒适性, 比如透气性、柔软度等有一定的影响^[3]. 紫外吸收剂的原理是吸收高能量的紫外线, 然后以热能的方式释放出去, 常选用含有活性基团的紫外吸收剂对纤维素纤维进行整理, 使紫外吸收剂与纤维以化学键牢固结合^[4~6], 与其直接应用相比具有毒性小、牢度高等优点. 这种方法主要应用在未染色的织物上, 但是会影响织物的白度; 如果应用在有色织物上, 需要经过染色和整理两个步骤.

苯并三唑是一种常用的、性能优良的紫外吸收剂, 主要吸收 280~380 nm 的紫外线. 本文合

成含苯并三唑基团的活性染料, 通过对棉纤维染色来提高织物的抗紫外性能.

1 试验部分

1.1 药品与仪器

药品: 2-(2-羟基-5-磺酸基苯基)-5-氨基-2H-苯并三唑按照文献[7]的方法合成, 其他染料中间体由浙江龙盛集团生产.

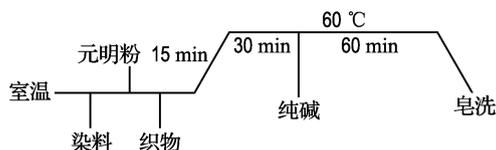
仪器: HP 1100 高效液相色谱/质谱联机系统(美国 HP 公司); HP 8453 紫外可见分光光度计(日本岛津公司); V-550 紫外可见分光光度计(日本岛津公司).

1.2 染色

染色用的棉纤维为上海三枪集团生产的精梳 32 只针织棉.

染色处方: 染料, 2% (o. w. f.); 元明粉, $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 纯碱, $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 浴比, 1: 20.

工艺曲线如下:



固色后的棉织物用 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的皂液于 95 °C 煮 15 min, 然后水洗, 晾干.

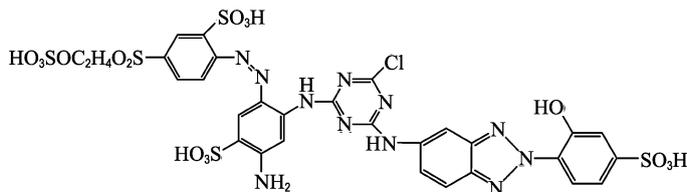
1.3 织物抗紫外线性性能评价方法

按照国家标准 GB/T 18830—2002 的方法对织物的抗紫外线效果进行评价。

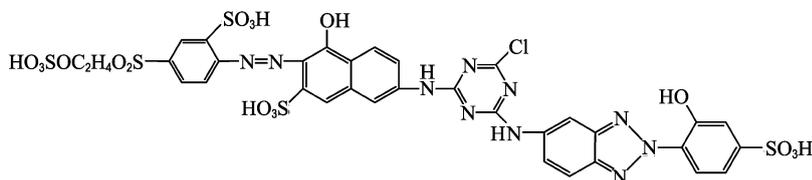
1.4 染料的合成

各染料结构如下：

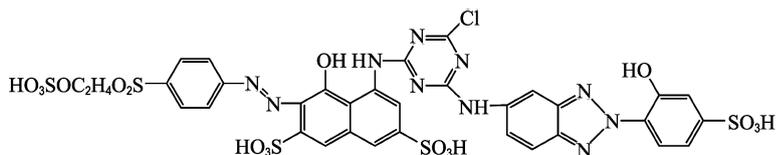
染料Y



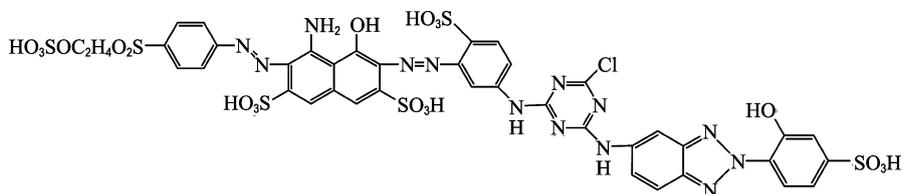
染料O



染料R



染料B



本文以染料 Y 的合成作为例介绍染料的合成方法。

1.4.1 磺化对位酯的重氮化 在烧杯中加入 24.07 g (7.5%, 5 mmol) 磺化对位酯溶液, 降温至 0 °C, 加入 2 mL 浓盐酸。称取 0.35 g NaNO₂ (5.1 mmol) 用 5 mL 水溶解, 搅拌下滴加到磺化对位酯溶液中, 5~10 °C 反应 0.5 h, 用氨基指示剂检测无氨基物, 淀粉 KI 试纸检测亚硝酸盐微过量为反应终点。加入少量尿素破坏过量的亚硝酸盐。

1.4.2 三聚氯氰与间苯二胺邻磺酸一缩 在烧杯中加入 0.94 g (5.1 mmol) 三聚氯氰、10 mL 水、10 g 碎冰, 0 °C 打浆 0.5 h。在 1.15 g (82%, 5 mmol) 间苯二胺邻磺酸中加入 10 mL 水, 用 20% NaOH 溶液调 pH=6~7 至全部溶解, 滴加到三聚氯氰悬浊液中。滴加完后用 20% NaOH 溶液调 pH=2~3, 于 0~5 °C 反应 4 h。

1.4.3 偶合反应 将重氮液于 0.5 h 内滴加到一缩液中, 调 pH=6.5~7.0, 5~10 °C 反应 5 h,

用渗圈试验检测无重氮盐存在后继续搅拌 2 h 为反应终点。

1.4.4 与 2-(2-羟基-5-磺酸基苯基)-5-氨基-2H-苯并三唑二缩 取 1.656 g (92.4%, 5 mmol) 2-(2-羟基-5-磺酸基苯基)-5-氨基-2H-苯并三唑固体, 加入 20 mL 水, 用 20% NaOH 溶液调至全溶, 再用稀盐酸调 pH=6~7, 此时固体颗粒析出。将苯并三唑悬浊液滴加到偶合液中, 于 1 h 左右升温至 40~42 °C, 调节 pH=6.5~7.0, 反应 4 h。

加入一定量的 NaCl 盐析, 过滤, 干燥后得到黄色染料 Y。

染料 Y 的质谱: 291.9 ([M-HSO₄K-3K]³⁻/3), 337.5 ([M-3K]³⁻/3), 457.5 ([M-HSO₄K-2K]²⁻/2), 526.3 ([M-2K]²⁻/2)。

染料 O 的质谱: 256.2 ([M-4K]⁴⁻/4), 309 ([M-HSO₄K-3K]³⁻/3), 354.4 ([M-3K]³⁻/3), 483 ([M-HSO₄K-2K]²⁻/2), 551 ([M-2K]²⁻/2)。

染料 R 的质谱: 256.1 ([M-4K]⁴⁻/4), 309

($[M-HSO_4K-3K]^{3-}/3$), 354.4 ($[M-3K]^{3-}/3$), 483($[M-HSO_4K-2K]^{2-}/2$), 551($[M-2K]^{2-}/2$).

染料 B 的质谱: 315 ($[M-4K]^{4-}/4$), 388.3 ($[M-HSO_4K-3K]^{3-}/3$), 433.4 ($[M-3K]^{3-}/3$), 483($[M-HSO_4K-2K]^{2-}/2$).

2 结果与讨论

2.1 染料的合成及性质

在合成染料过程中,发现如果用对位酯做重氮组分,染料 Y 和 O 的溶解度很小,不利于染色,所以改用磺化对位酯做重氮组分增加染料 Y 和 O 的溶解度.染料的染色性质见表 1.

表 1 染料的染色性质
Tab.1 Dyeing properties of dyes

染料	$E/\%$	$F/\%$	λ_{max}/nm	$\epsilon_{max}/(dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$	K/S
Y	35.8	30.6	—	—	2.1
O	64.4	52.6	454	19 300	8.9
R	70.9	60.8	521	16 000	12.7
B	76.9	57.7	615	32 300	15.0

注: E 为上染率; F 为固色率

由表 1 可知,黄色染料 Y 的 K/S 很低,只有 2.1,说明这只染料结构的发色性能不好,该染料在可见光谱区域没有最大吸收波长也证明了这一点.其原因可能是引入的苯并三唑基团影响了染料的发色.另外,这只染料的上染率和固色率也比较低,只有 35.8% 和 30.6%,也影响了染料在布样上的发色,导致不能染得深色,这可能与染料在水中的溶解度低有关.

其他 3 只染料,在染色深度为 2% (o. w. f.) 时,布样的 K/S 均在 8.9 以上,并且随着颜色的加深, K/S 相应升高,这与母体染料的发色性质是相同的.

染料 O、R、B 的固色率分别为 52.6%、60.8% 和 57.7%,符合这种类型染料的固色率.所设计的染料结构中,硫酸酯基活性基和一氯均三嗪活性基分别位于染料分子的异侧,在染色时缺乏协同效应,所以只相当于单乙烯砜活性基染料的固色率.分子中的一氯均三嗪活性基只起到连接基的作用,没有在染色时起作用.如欲提高该类染料的上染率,可对分子结构进一步改进.

2.2 染料的牢度测试

由于所合成黄色染料 Y 的染色深度未达到标准色深,只对其余 3 只染料染棉纤维的耐洗和耐摩擦牢度进行测试,测试标准为 GB/T 3920—97 和 GB/T 3921—97(方法 3),结果见表 2.

表 2 染料的耐洗和耐摩擦牢度

Tab.2 Wash and rubbing fastness of dyes

染料	耐摩擦牢度		耐洗牢度		
	干	湿	颜色变化	沾色	
				棉	毛
O	4-5	3-4	4	4	4-5
R	4	4	4-5	4-5	4-5
B	3	3	4	4	4-5

由表 2 可知,染料 O、R、B 的耐洗牢度都在 4 级以上,较好,对棉和毛的沾色牢度也在 4-5 级,基本不沾色.耐摩擦牢度蓝色染料 B 较差,只有 3 级,其余两只染料耐摩擦牢度较好,在 4 级以上.

2.3 抗紫外线测试

紫外线按照波长划分为 3 部分:UVA(315~400 nm)、UVB(280~315 nm)和 UVC(100~280 nm).UVA 危害较小,但长期作用能够使皮肤老化;UVB 对皮肤伤害最大,可导致过敏和慢性反应,引起皮肤红肿和灼伤;由于臭氧层的吸收几乎无 UVC 达到地面.所以人体防紫外线就是要防止 UVA 和 UVB.实验中测得织物在波长 280~400 nm 的紫外线透过率 T ,结果见图 1 和 2.

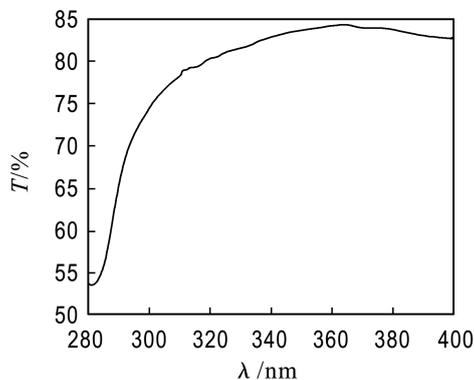


图 1 未染色棉纤维的紫外线透过率曲线
Fig.1 Spectral transmittance results of undyed cotton fabrics

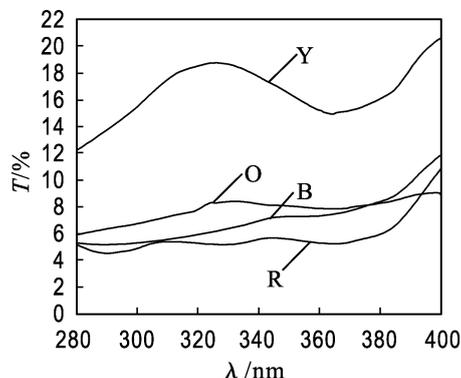


图 2 染色后棉纤维的紫外线透过率曲线
Fig.2 Spectral transmittance results of dyed cotton fabrics

由图1和2可看出染色后的织物在波长280~400 nm对紫外线都有很好的吸收,与未染色的相比透过率大大降低;经染料Y染色的织物的透过率要高一些,O、R和B的透过率差不多。普通的活性染料在紫外区的吸收主要在UVB区,UVA区的吸收较少。经染料O、R和B染色的棉纤维在280~380 nm的抗紫外线透过率曲线较平,正好是苯并三唑的特征吸收(280~380 nm),说明在染料结构中引入苯并三唑基团确实起到了吸收紫外线的作用。

表3 未染色和染色后棉纤维的紫外线透过率和UPF值

Tab. 3 Spectral transmittance and ultraviolet protection factor of cotton fabrics dyed and undyed

染料	T/%		UPF	K/S
	UVA	UVB		
—	82.80	74.00	1.3	—
Y	17.33	16.01	5.9	2.1
O	8.22	6.89	13.7	8.9
R	6.14	5.02	18.8	12.7
B	7.75	5.37	17.5	15.0

由表3可看出未染色织物的UPF值仅为1.3,只能阻挡25%左右的紫外线,防紫外线的效果很有限,染色后织物的UPF值都有了很大提高。染色织物中染料Y的UPF值为5.9,与未染色织物相比提升得最少,可能是其固色率较低,K/S较小的缘故;染料O、R和B的UPF值分别为13.7、18.8、17.5,达到很好的抗紫外效果。

结合K/S数据可看出,染色织物中染料Y、O和R的K/S逐渐增大,其UPF值也逐渐增大,存在一定的正比关系,也印证了织物的颜色越深,抗紫

外效果越好的说法。染料B的K/S为15.0,比染料R的大2.3,但UPF值染料R比染料B高1.3,其原因在于在同等色度条件下,染料B中紫外吸收基团的含量少,而染料的发色性能却高于红色染料(染料B为双偶氮染料),导致出现这种结果。

3 结 语

本文合成了4只新结构的含2-(2-羟基-5-磺酸基苯基)-5-氨基-2H-苯并三唑基团的活性染料。通过对用合成的染料染色的棉纤维的测试,发现染色后棉纤维的抗紫外线效果有极大的提高;颜色较深的橙色、红色和蓝色织物UPF值分别达到13.7、18.8、17.5,抗紫外线效果较好。

参 考 文 献:

- [1] 王万秀. 抗紫外线纺织品的应用研究[C]//第三届功能性纺织品及纳米技术应用研讨会论文集,北京:北京纺织工程学会,2003
- [2] 张 玲. 紫外线的危害及防护[J]. 技术物理教学,2005,13(1):47-49
- [3] 于湖生. 纳米抗紫外整理对棉织物服用性能的影响[J]. 纺织学报,2003,24(4):334
- [4] WOJCIECH C, JOANNA P, ROLAND S. Synthesis of reactive UV absorbers, derivatives of monochlorotriazine, for improvement in protecting properties of cellulose fabrics [J]. *Dyes and Pigments*, 2006, 71:224-230
- [5] BACHER J P, KAUFMANN W, REINEHR D. Triazine ultraviolet absorbers useful for improving the sun protection factor of textiles;US, 5741905[P]. 1998-04-21
- [6] 高 原. 反应性抗紫外整理剂的合成及其应用性能的研究[D]. 上海:东华大学,2002
- [7] 王 芳. 苯并三唑类活性紫外吸收剂的合成研究[D]. 沈阳:沈阳化工学院,2003

Research on synthesis and application of anti-UV reactive dyes containing a built-in benzotriazol group

GONG Guo-liang¹, ZHANG Peng¹, ZHAO De-feng^{*1,2}

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;
2. Jihua Group, Hangzhou 311234, China)

Abstract: Four M-type reactive dyes (yellow, orange, red and blue) containing a built-in 2-(2-hydroxy-5-sulphophenyl)-5-amino-2H-benzotriazol group were synthesized using p-ester and sulphonated p-ester as diazo component, and their structures were identified by MS. Cotton fabrics were dyed with prepared dyes, the reactivity degree and exhaustion degree of dyes were measured, and the dyeing property of yellow dye was worse. Compared with the undyed cotton fabric, the UV transmittance of dyed fabrics has a great decrease. The UPF values of undyed cotton fabric is 1.3, and cotton fabrics dyed with yellow, orange, red and blue dyes are 5.9, 13.7, 18.8, 17.5 respectively, which show good anti-UV properties except yellow dyes. It is also found that the anti-UV property of dark fabrics is better than that of light fabrics.

Key words: benzotriazol; reactive dyes; UPF; anti-UV