

文章编号: 1673-3851 (2011) 05-0669-05

2-(2-羟基-5-磺酸基苯基)苯并三唑紫外线吸收剂的合成及应用

胡青青^a, 崔志华^{a,b}, 陈维国^{a,b}, 唐金波^a

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘 要: 以邻硝基苯胺为重氮组分、对羟基苯磺酸为偶合组分,合成邻位含有硝基的偶氮化合物中间体,再利用二氧化硫脲将此中间体还原,制得一种水溶性紫外线吸收剂 2-(2-羟基-5-磺酸基苯基)苯并三唑。将该紫外线吸收剂应用于羊毛织物上,并优化上染工艺。研究发现,pH 值和紫外线吸收剂的用量对上染率影响较大,处理后的羊毛织物具有较好的紫外线防护效果。

关键词: 苯并三唑; 紫外线吸收剂; 二氧化硫脲; 还原; 羊毛

中图分类号: TQ610.491 **文献标识码:** A

0 引 言

紫外线(UV)是位于日光高能区的不可见光线,是主要的“有机物杀手”之一,其中 320~400 nm 为长波紫外线(UVA),290~320 nm 为中波紫外线(UVB),100~290 nm 为短波紫外线(UVC)^[1]。由于臭氧层的存在,日光中的 UVC 几乎全部被臭氧层吸收,而 UVA 和 UVB 能够穿透大气层,对地球生态环境造成影响。

近年来由于碳氟系列溶剂的大量使用,臭氧层遭受严重破坏,导致到达地面的紫外线辐射量持续增加。过量的紫外线辐射不仅会使皮肤老化,诱发皮肤癌,还会引起人体 DNA 的损坏^[2]。服用纺织品在一定程度上可以吸收紫外线,减少紫外线对人体的伤害。对纺织品进行防紫外线整理不仅可以达到这个目的,同时也在一定程度上也可以减少纺织品本身受紫外线照射而引起的降解、老化,延长纺织品使用寿命。羊毛是一种天然的蛋白质纤维^[3-4],其分子中含有较多的氨基、羧基等亲水性基团。针对羊毛的结构特点,研究合成适用于羊毛的紫外线吸收剂,进而开发具有防紫外线功能的羊毛纺织品,具有重要意义。

目前市售的紫外线吸收剂除水溶性紫外线吸收剂 Cibafast W 外,其余绝大部分为疏水性化合物,它们在塑料、化妆品等行业有着广泛的应用。这些疏水性紫外线吸收剂与羊毛亲和力差,难以与羊毛织物形成牢固结合,即使通过某些工艺将其整理到羊毛织物上,也将会破坏羊毛所具有的光泽柔和、弹性优良、手感丰满以及保暖性、耐磨性和吸湿性俱佳^[5]等特点,同时也会增加羊毛后整理的工序。

本文依据羊毛的结构特点,设计合成出一种水溶性紫外线吸收剂 2-(2-羟基-5-磺酸基苯基)苯并三唑(以下简称 UV1)。UV1 的结构与酸性染料的类似,分子结构中含有水溶性基团(磺酸基),分子量与酸性染料的相接近,在酸性条件下,UV1 能以库仑力与羊毛织物上的氨基形成较为牢固的结合。此外,本研究还对 UV1 在羊毛织物上的上染工艺进行优化,同时考察了经 UV1 处理后羊毛织物紫外线防护性能。

收稿日期: 2010-10-29

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y4090227)

作者简介: 胡青青(1986—),男,江苏南通人,硕士研究生,主要从事纺织印染整理理论与新技术的研究。

通讯作者: 崔志华,电子邮箱: zhhcui@zstu.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验药品与材料

a) 主要试剂: 浓盐酸, 亚硝酸钠, 氢氧化钠均为分析纯; 邻硝基苯胺为化学纯; 对羟基苯磺酸(75%), 二氧化硫脲(TD)为工业级。

b) 织物: 丝光羊毛针织物(在 50~60℃ 下, 用 2 g/L 的净洗剂 209 溶液清洗处理 30 min, 冷水漂洗, 晾干)。

1.2 实验仪器

TBB100-A 红外染色机(杭州三锦科技有限公司); HH-6 数显恒温水浴锅(国华电器有限公司); Lambda 900 UV-VIS-NIR 紫外光谱仪(Perkin-Elmer 公司); SHIMADZU UV-2550 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司); BRUKER VERTEX70 红外光谱仪(德国 Bruker 公司); Avance-Av400 核磁共振仪(德国 Bruker 公司)。

1.3 合成

1.3.1 合成路线

以邻硝基苯胺为重氮组分、对羟基苯磺酸为偶合组分, 合成出中间体 A; 再将中间体 A 在二氧化硫脲的碱性体系中、80℃ 下还原闭环, 得到目标产物 UV1。其合成路线如图 1 所示。

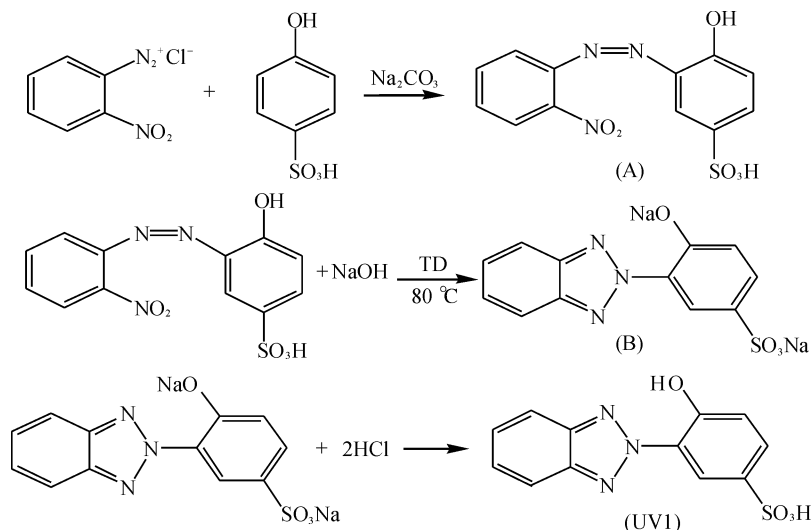


图 1 UV1 的合成路线

1.3.2 邻硝基苯胺的重氮化反应

在 100 mL 三口烧瓶中加入浓盐酸和水, 剧烈搅拌, 然后缓缓加入一定量的邻硝基苯胺, 室温下搅拌 30 min 后, 将温度降至 0~5℃。称取适量的亚硝酸钠, 溶解于 5 mL 水中, 向三口烧瓶中缓慢滴加上述溶液, 并将反应温度保持在 0~5℃, 滴加完后继续反应 30 min, 用淀粉碘化钾试纸检验反应终点, 最后用尿素除去过量的亚硝酸, 得澄清透明的淡黄色溶液。

1.3.3 偶合反应

称取对羟基苯磺酸于 500 mL 烧杯中, 加入水以及碳酸钠粉末, 剧烈搅拌, 将温度降至 0~5℃, 向其中缓慢滴加一半量的重氮盐溶液; 滴完后再加入等量的碳酸钠粉末, 继续慢慢滴加另一半量的重氮盐溶液, 滴加完后继续反应 2 h, 并使温度保持在 0~5℃, 最后用渗圈法检测反应终点。反应结束后将其酸析、抽滤、酸洗、烘干, 得到中间体 A, 收率 91.8%。

1.3.4 中间体 A 的还原

向 250 mL 三口烧瓶中加入水和氢氧化钠, 剧烈搅拌, 缓缓加入上述中间体 A, 同时将温度升至 70℃, 分批加入适量的二氧化硫脲(TD), 约 30 min 加完, 将温度升至 80℃, 继续反应 3 h。待反应结束后, 迅速将反应液倒入碎冰中, 冷却后, 向溶液中缓慢滴加盐酸溶液将其酸化, 并快速搅拌, 有白色颗粒析出, 抽滤、烘干,

得白色固体 UV1, 收率 95.3%。

1.4 测试方法

1.4.1 UV1 标准工作曲线的绘制

准确称取 0.210 0 g 纯 UV1, 用水将其定容至 1 L 的容量瓶中。用移液管分别移取 5、10、20、30、40、50 mL 的 UV1 水溶液于 250 mL 容量瓶中, 用水定容后利用紫外可见分光光度计测定吸光度。以浓度为横坐标, 最大波长下的吸光度为纵坐标作图, 并对 6 个点进行线性回归, 所得拟合曲线即为 UV1 的标准工作曲线。

1.4.2 UV1 上染率百分率的计算

把上染残液和试样清洗液混合, 将其定容至 250 mL 容量瓶中, 再稀释数倍后, 测得最大吸收波长下的吸光度, 从 UV1 的标准工作曲线上读出相应的浓度, 并换算成残液的最终浓度 C_1 。即采用残液法测定上染百分率:

$$\text{上染率} = (1 - C_1 / C_0) \times 100\%$$

其中 C_0 和 C_1 分别是处理前后溶液的浓度。

1.4.3 上染工艺

用醋酸-醋酸钠调节 pH 值, UV1 用量为 2%~15% (owf), 浴比 1:30, 处理液在红外染色机升温至 50℃, 放入织物, 然后以 1℃/min 的速度升温至 95~98℃, 保温 45 min, 再以 2℃/min 速度降温至 40℃, 水洗。上染工艺曲线如图 2 所示。

1.4.4 UPF 值的计算

采用国家标准 GB/T 18830—2002 计算织物 UPF 值。

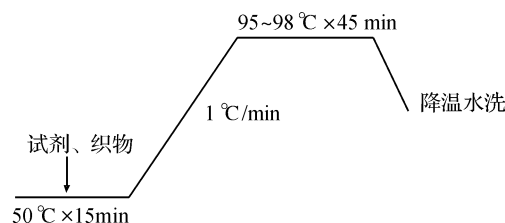


图 2 UV1 的上染工艺曲线

2 结果与讨论

2.1 合成产物的结构分析与表征

对中间体 A 及目标产物 UV1 进行紫外-可见光谱 (UV-Vis)、红外光谱 (FTIR)、质谱 (MS) 和核磁共振氢谱 (^1H NMR) 的表征。紫外光谱以水作为溶剂及参比液; FTIR 测试样品用 KBr 压片法, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次; MS 分析采用 ESI 源, 弱电离负模式, 以甲醇做溶剂; ^1H NMR 以氘代 DMSO 为溶剂, TMS 为内标。

2.1.1 中间体 A 的结构表征

对中间体 A 进行红外测试, 3096 cm^{-1} 为苯环上碳氢键伸缩振动吸收峰; 1580 cm^{-1} 和 1489 cm^{-1} 为苯环碳碳骨架振动吸收峰; 1529 cm^{-1} 和 1345 cm^{-1} 分别为硝基反对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰; 853 cm^{-1} 为硝基与苯环相连的碳氮键弯曲振动峰; 1128 cm^{-1} 和 1045 cm^{-1} 分别为磺酸基反对称伸缩振动和对称伸缩振动。通过分析红外谱图中各基团的特征吸收峰, 表明中间体 A 结构中有苯环、硝基和磺酸基的存在。

2.1.2 目标产物 UV1 的结构表征

目标产物 UV1 的谱图表征数据如下:

UV-Vis: 以水为溶剂及参比液, 将 UV1 配成 25.224 mg/L 的水溶液进行测试, 测得最大吸收波长 287 nm 下的吸光度为 0.7616。

FTIR: 3503 cm^{-1} 为苯环上羟基的伸缩振动峰; 3076 cm^{-1} 为苯环上碳氢键伸缩振动吸收峰; 1591 cm^{-1} 和 1494 cm^{-1} 为苯环碳碳骨架振动吸收峰, 1567 cm^{-1} 为碳氮键伸缩振动吸收峰; 1125 cm^{-1} 和 1044 cm^{-1} 分别为磺酸基反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰。

MS: 在 m/e 290.0 处有很强的 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 分子离子峰。

^1H NMR: 10.8 ppm (s, 1H, —OH), 7.1~8.1 ppm (m, 7H, 苯环上 7 个氢)。

对目标产物 UV1 进行紫外光谱测试, 从图 3 可以看出, UV1 在 200~380 nm 内具有较好的紫外吸收, 最大吸收波长为 287 nm; 通过对 FTIR 谱图中特征吸收峰的分析, 确定了分子结构中各基团的存在; 从 MS

谱图中可以分析得出,在 m/e 290.0 处有很强的 $[M-H]^-$ 分子离子峰,从而可以确定 UV1 的分子量为 291.0,这与理论分子量 291.28 相符,表明其分子量的正确;在 1H NMR 谱图中, δ 10.8 处显示 1 个质子单峰,这是由于羟基与苯并三唑形成六元整合环,导致羟基上氢的化学位移向低场移动,故可确定 δ 10.8 处为羟基中的氢,在 δ 7.1~8.1 处为苯环上 7 个氢的多重峰,经分析与苯环上的氢质子数相符。通过紫外、红外、质谱和核磁的相互佐证,证明了 UV1 结构的正确性,与预期设计的目标产物结构相符。

2.2 UV1 上染羊毛的工艺因素分析

UV1 分子结构中含有水溶性基团(磺酸基),其结构与酸性染料的结构相类似,故参照酸性染料的工艺要求对 UV1 进行工艺因素分析。

2.2.1 pH 值对 UV1 上染率的影响

为了能在上染过程中提供足够的 H^+ ,同时能提供一个较为稳定的 pH 值环境,实验中用醋酸-醋酸钠缓冲液来调节溶液 pH 值,结果如图 4 和表 1 所示。

表 1 处理前后溶液 pH 的变化(醋酸-醋酸钠缓冲液调节)						
序号	1	2	3	4	5	6
处理前溶液 pH 值	3.0	4.0	5.0	6.0	6.9	6.9
处理后溶液 pH 值	4.4	4.1	5.2	6.7	7.1	7.3

从图 4 可以看出,当采用醋酸-醋酸钠缓冲液调节 pH 值为 3.0~4.0 时,UV1 上染率较高,均在 90% 以上。这是因为染浴 pH 值在羊毛的等电点以下,羊毛上的氨基基本上是以胺正离子形式存在,能够提供足够的染座,带负电荷的 UV1 可以与羊毛纤维以库仑力结合;当 pH 值高于羊毛等电点时,胺正离子的量减少,不能提供足够的染座,导致 UV1 的上染率降低。UV1 上染羊毛,其染浴 pH 值不宜超过羊毛的等电点。综上所述,染浴 pH 值一般以 3.0~4.0 为宜。从表 1 可以看出,处理前后染浴的 pH 值变化不大,这表明缓冲液可以在上染过程中提供一个较为稳定的 pH 值环境。

2.2.2 UV1 用量对其上染率的影响

从图 5 可以看出,UV1 的上染率总体上随着 UV1 用量的增加而呈下降趋势。当 UV1 用量为 1%~3% 时,其上染率均能达到 90% 以上;当用量超过 3% 时,上染率会明显下降;当用量为 15% 时,上染率只有 77% 左右。这是因为 UV1 上染到羊毛织物上的机理与酸性染料染羊毛的机理一样,UV1 能以库仑力与羊毛织物上的胺正离子结合。当用量较低时,羊毛织物上的染座没有达到饱和,增加 UV1 用量,UV1 仍能继续上染;当羊毛织物提供的有效染座达到饱和,即达到吸附平衡时,UV1 则不再上染到纤维上,增加用量会导致上染率明显降低,故用量在 1%~3% 为宜。

2.3 UV1 改善羊毛织物的紫外防护性能

2.3.1 经 UV1 处理羊毛织物的紫外线透过率

在较佳上染工艺条件下(以醋酸-醋酸钠为缓冲体系,染液 pH 为 4.0,UV1 用量为 1%~3%),对经 UV1 整理的羊毛织物进行紫外透过率测试,结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出,未经 UV1 整理的羊毛织物的紫外透过率比较高,而经过 1%UV1 处理的羊毛织物紫外透过率即已显著降低。表明 UV1 上染羊毛织物能有效地吸收紫外线,从而使羊毛织物具有较好的紫外

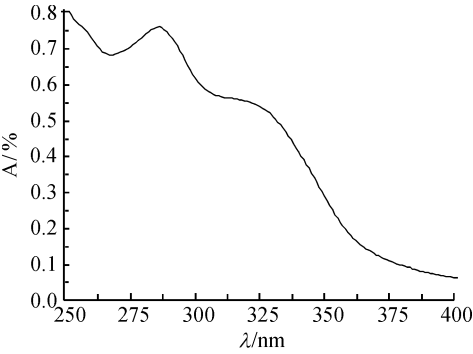


图 3 UV1 的紫外吸收光谱曲线

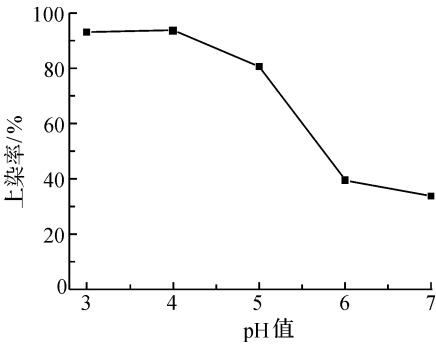


图 4 pH* 值对 UV1 上染率的影响
(醋酸-醋酸钠缓冲液调节)
注: pH* 是指处理前溶液的 pH 值

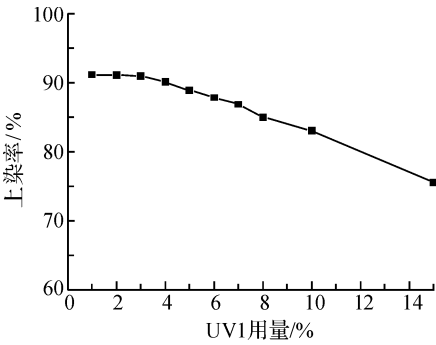


图 5 不同 UV1 用量(owf)对其上染率的影响

线防护功能。用量为 3% 时,羊毛织物上 UV1 的上染量比用量为 2% 时羊毛织物上 UV1 的上染量多,紫外线透过率有一定程度的降低。综上所述,UV1 用量为 1%~2% 即可使整理的羊毛织物具有较好紫外线防护功能。

2.3.2 UV1 处理羊毛织物的 UPF 值

采用国家标准 GB/T 18830—2002 计算 T(UVA)、T(UVB)、UPF 值,结果见表 2。

表 2 UV1 处理羊毛织物的紫外线透过率和 UPF 值

UV1 用量/%	T(UVA)/%	T(UVB)/%	UPF
0	15.81	3.43	18
1	4.96	1.50	53
2	4.17	1.23	65
3	4.56	1.44	58

从表 2 可以看出,经用量为 1% 以上的 UV1 处理的羊毛织物 UPF 值大于 50,远大于未处理的。说明本研究合成的紫外线吸收剂可用于羊毛织物的处理,处理所得羊毛织物具有较好的紫外线防护效果,有效防止紫外线对人体的伤害。

3 结 论

a)通过重氮、偶合、还原,合成出 2-(2-羟基-5-磺酸基苯基)苯并三唑,并通过紫外-可见光谱、红外光谱、核磁氢谱、质谱等分析手段对其进行结构分析,确定了目标产物的分子结构与预期设计的结构一致。

b)通过考察不同因素对 UV1 上染率的影响,优化了 2-(2-羟基-5-磺酸基苯基)苯并三唑上染羊毛织物的工艺,发现染浴 pH 值和 UV1 的用量对上染率影响较大,综合比较得出较佳的上染工艺为:pH 值为 3.0~4.0,用量 1%~2%,在该工艺条件下,UV1 在羊毛织物上的上染率能达到 92%。

c)经 UV1 处理的羊毛织物紫外线透过率明显低于未经处理的,从其 UPF 值可以发现经过 UV1 处理的羊毛织物对人体有较好的紫外防护效果。

参考文献:

[1] 蒲爱萍,宋琦如,汪 岭. 紫外线对皮肤的损伤及其防护[J]. 华夏医学院报, 2003, 25(4): 302-303.

[2] 张慧明,王海涛,董银卯,等. 紫外线诱导皮肤过敏的损伤类型和机理[J]. 香料香精化妆品, 2010, 2(1): 42-45.

[3] 张 娜,王家俊. 羊毛的凉爽舒适性[J]. 纺织学报, 2006, 27(11): 110-112.

[4] Wang Pingyueh, Chen Yuping, Yang Peizhen. The effect of a UV-absorber on the photostability of acid dyes on silk[J]. Dyes and Pigments, 1996, 30(2): 141-149.

[5] 谢 英,杨利永,沈 宇,等. 防紫外与凉爽性精纺毛织物产品开发[J]. 山东纺织技, 2008(2): 17-19.

[6] Church J S, Davie A S, Scammells P J, et al. Lanazol dyes and wool fibres, part 1: model studies on the mechanism of dye fixation in a mixed solvent system[J]. Dyes and Pigments, 1998, 39(4): 291-312.

(下转第 679 页)

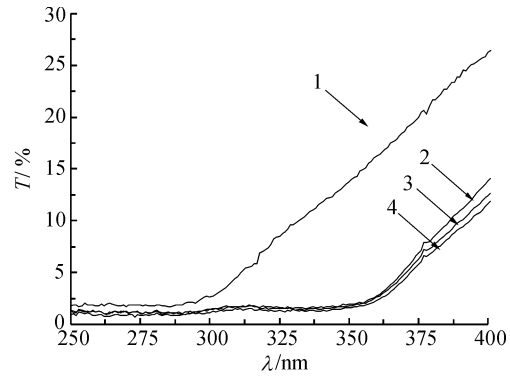


图 6 羊毛织物的紫外线透过率曲线
注:1 为未经 UV1 处理的羊毛织物,2 为经 1% (owf) UV1 处理的羊毛织物,3 为经 2% (owf) UV1 处理的羊毛织物,4 为经 3% (owf) UV1 处理的羊毛织物