



# 含偶氮H酸结构的红色偶氮活性染料的合成及其光稳定性研究

杨威<sup>1</sup>,戚栋明<sup>2</sup>,单树明<sup>3</sup>,刘金凤<sup>3</sup>,陈维国<sup>1</sup>,崔志华<sup>1,2</sup>

(1.浙江理工大学, a.生态染整技术教育部工程研究中心; b.先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;  
2.浙江省现代纺织技术创新中心, 浙江绍兴 312030; 3.浙江闰华数码喷印科技有限公司, 浙江绍兴 312300)

**摘要:**为了解决红色墨水染料耐光色牢度差问题,选择含偶氮H酸结构的红色墨水染料作为发色体,以C.I.活性红1为原料,与芳胺化合物缩合,合成含有不同光稳定片段的红色偶氮活性染料D1、D2、D3,采用质谱、红外光谱、紫外-可见光谱、核磁共振氢谱对合成染料进行表征。以结构相近的墨水染料C.I.活性红24:1作为参照,分析合成染料的固色率、光致褪色率以及色牢度。结果表明:在C.I.活性红1的分子结构中引入不同的光稳定片段后,含受阻胺光稳定片段染料D1的固色率降低,光致褪色率以及色牢度无明显变化;含苯并三唑紫外线吸收片段染料D2的固色率上升,光致褪色率和色牢度无明显变化;含氰基苯片段的染料D3的性能优异,固色率及耐光色牢度均有提升,光致褪色率降低。与常用红色活性墨水染料C.I.活性红24:1相比,染料D3固色率接近,且耐光色牢度提高了1级。在染料结构中引入对UVB区域紫外线有强吸收的紫外线吸收片段更有利于提升染料耐光色牢度,对染料耐晒色牢度的提升有较好的应用价值。

**关键词:**活性染料; 氰基; 光稳定化; H酸; 耐光色牢度

**中图分类号:** TS194.9

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2023)07-0440-09

**引文格式:**杨威,戚栋明,单树明,等.含偶氮H酸结构的红色偶氮活性染料的合成及其光稳定性研究[J].浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(4):440-448.

**Reference Format:** YANG Wei, QI Dongming, SHAN Shuming, et al. Synthesis and photostability of red azo reactive dyes containing azo H acid[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(4): 440-448.

## Synthesis and photostability of red azo reactive dyes containing azo H acid

YANG Wei<sup>1</sup>, QI Dongming<sup>2</sup>, SHAN Shuming<sup>3</sup>, LIU Jin Feng<sup>3</sup>, CHEN Wei Guo<sup>1</sup>, CUI Zhi Hua<sup>1,2</sup>

(1a.Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education of China; 1b.Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;  
2.Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312030, China;  
3.Zhejiang Runhua Digital Printing Technology Co., Ltd., Shaoxing 312300, China)

**Abstract:** In order to solve the problem of poor color fastness to light of red ink dyes, azo H acid structure was selected as the chromophore of red ink dyes, and C.I. reactive red 1 was used as the raw material to synthesize red azo reactive dyes D1, D2, D3 containing different light stable segments by condensation with aromatic amine compounds. The synthesized dyes were characterized by mass spectrometry, infrared spectroscopy, ultraviolet visible spectroscopy and nuclear magnetic resonance

收稿日期: 2022-11-01 网络出版日期: 2023-01-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(21808210); 浙江省重点研发计划项目(2021C01058); 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目(2023C01096)

作者简介: 杨威(1998-),男,云南昭通人,硕士研究生,主要从事纺织化学与染整方面的研究。

通信作者: 崔志华, E-mail: zhcuicui@zstu.edu.cn

hydrogen spectroscopy. With the ink dye C.I. reactive red 24:1 with similar structure as a reference, the fixation rate, light induced fading rate and color fastness of the synthetic dye were compared. The results show that: after introducing different light stable segments into the molecular structure of C.I. reactive red 1, the fixation rate of the light stable segment dye D1 containing hindered amine decreased, while the light-induced fading rate and color fastness did not change significantly; the fixation rate of dye D2 containing benzotriazole ultraviolet absorption segment increased, while the light fading rate and color fastness did not change significantly; dye D3 containing cyanobenzene structure segment had excellent performance, and its fixation rate and light fastness were improved, while its light fading rate was reduced. Compared with the common red reactive ink dye C.I. reactive red 24:1, dye D3 had similar fixation rate, and its color fastness to light was improved by 1 grade. The above results show that the introduction of UV absorption segments with strong absorption of UV rays in the UVB region into the dye structure is more conducive to improving the color fastness to light of the dye, and has good application value for improving the color fastness to light of the dye.

**Key words:** reactive dye; cyano group; light stabilization; H acid; colour fastness to light

## 0 引言

数码印花是一种基于计算机技术的个性化、快速反应的染色技术,颠覆了传统制版印花的工艺,具有无需制版、简单快捷、灵活高效的特点。活性染料墨水主要用于棉织物的数码印花,具有色彩鲜艳、耐摩擦牢度和水洗牢度较高等优点。但是,适宜于制作活性染料墨水的染料品种较少,且部分品种耐光色牢度不高或与其他墨水染料匹配性差<sup>[1-4]</sup>。C.I.活性红 24:1是目前市场上配制红色活性墨水的主流染料,在棉织物上的耐光色牢度为3~4级,而与之匹配使用的黄色墨水染料 C.I.活性黄 95 和蓝色墨水染料 C.I.活性蓝 49 的耐光色牢度均达到5~6级。与黄、蓝墨水染料混合使用,光照后红色墨水染料的耐光色牢度比黄、蓝色墨水染料明显偏低,容易出现红色染料率先褪色现象,引起印花纺织品变色。

偶氮染料容易被日光中紫外线激发,发生光氧化或光还原反应<sup>[5-7]</sup>,造成染料褪色。在染料分子结构中引入紫外线吸收片段或受阻胺光稳定化片段,有望抑制染料的光氧化或光还原反应,常被用于染料的光稳定化改性中。但是,该方法对染料耐光色牢度的提升效果与分子结构相关,通常需要开展染料分子结构设计、合成与构效分析等系列工作<sup>[8-15]</sup>。

为了解决红色墨水染料在纺织品上的耐光色牢度差问题,本文选择含偶氮H酸结构的红色墨水染料作为发色体,以含有二氯均三嗪结构的 C.I.活性红 1 为原料,与受阻胺光稳定片段、苯并三唑紫外线吸收片段以及氰基苯片段缩合制备出3只含不同光稳定片段的红色偶氮活性染料,以 C.I.活性红 1 和

结构相近的主流红色墨水染料 C.I.活性红 24:1 作为参照,研究光稳定性染料结构在棉织物上的固色率、光致褪色率以及色牢度。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

实验材料:C.I.活性红 1,购自天津晶丽数码科技有限公司;棉织物(平方米质量 120 g/m<sup>2</sup>),海藻酸钠(99%),由杭州天马思宏数码科技有限公司提供;碳酸氢钠、硫酸钠、2-氨基苯酚-4-磺酸钠、醋酸、亚硝酸钠、间苯二胺、氨水、无水硫酸铜、尿素、无水醋酸钠,购自杭州高晶精细化工有限公司;四甲基哌啶胺和对氨基苯腈,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。以上化学试剂均为分析纯。

实验仪器:JJ-1 型精密增力电动搅拌器(常州普天仪器制造有限公司)、UV-2501 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)、LCQ Fleet 型质谱仪(美国 Thermo 公司)、Nicolet 5700 型傅立叶红外光谱仪(美国 Thermo 公司)、SF600X 型测色配色仪(美国 Datacolor 公司)、YG611M 型日晒气候色牢度仪(温州方圆仪器有限公司)、FD-1A-50 型冷冻干燥机(上海比朗仪器制造有限公司)。

### 1.2 合成

#### 1.2.1 紫外线吸收剂 M1 合成

紫外线吸收剂 M1 参考文献<sup>[7]</sup>进行合成。紫外线吸收剂 M1 合成路线如图 1 所示。具体方法如下:在 250 mL 三口烧瓶中加入 2.3 mL(0.04 mol)冰醋酸和 10 mL 去离子水,剧烈搅拌,然后向三口烧瓶中缓慢加入 1.11 g(0.01 mol)2-氨基苯酚-4-磺

酸钠,继续搅拌 30 min 后,冰浴条件下迅速降温至 0~5℃。取 0.76 g(0.011 mol)亚硝酸钠溶解于 2 mL 水中,备用。待反应体系温度降至 0~5℃,再向三口烧瓶中滴加亚硝酸钠溶液,继续保持 0~5℃的反应体系温度,滴加完亚硝酸钠溶液后继续反应 30 min,用淀粉-碘化钾试纸检测亚硝酸钠是否过量,最后用尿素除去过量的亚硝酸钠,制得重氮盐溶液。

另取一个 250 mL 三口烧瓶,向其中加入 50 mL 去离子水和 0.85 mL 浓盐酸,然后缓慢加入 1.08 g(0.01 mol)间苯二胺,快速搅拌溶解,待全部溶解后,加入 8.2 g 无水醋酸钠和 10 mL 去离子水,

冰浴降温至 0~5℃,将制备好的重氮盐溶液缓慢滴加至上述溶液当中。滴加完毕后继续反应 3 h,用渗圈法检测反应终点。反应结束后将其静置 3 h,抽滤,烘干,得中间体 A1。

向 250 mL 三口烧瓶中加入 30 mL 氨水和 20 mL 去离子水,快速搅拌,加入 8 g 无水硫酸铜,搅拌后得深蓝色铜氨溶液。将 A1 缓慢加入到铜氨溶液中,加热至沸腾,回流反应 2.5 h,待反应结束,冷却至室温并静置 1 h,抽滤;将所得滤饼置于 30 mL 5 mol/L 盐酸溶液中搅拌 1 h,静置 1 h,抽滤,烘干,得紫外线吸收剂 M1。产品 M1 收率为 56.5%。

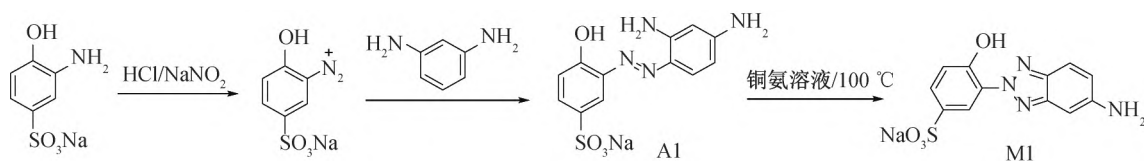


图 1 紫外线吸收剂 M1 的合成路线

### 1.2.2 染料合成

染料 D1~D3 合成路线如图 2 所示。

D1 合成步骤:称取 C.I.活性红 1 3.58 g(0.005 mol)置于三口烧瓶中,加入 100 mL 去离子水,加热搅拌,待全部溶解后加入 0.78 g(0.005 mol)四甲基哌啶胺,保持反应体系温度在 35~40℃。利用碳酸钠作为缚酸剂,将反应液 pH 值调节至 5~6。整个反应过程用薄层色谱法监测,待反应结束后盐析、抽滤、烘干。将含盐染料 D1 溶于 DMF 中,搅拌 30 min,抽滤得滤液,在滤液中加入乙酸乙酯析出、抽滤、烘干,得到染料 D1。染料 D2、D3 合成步骤同 D1,四甲基哌啶胺替换为相同物质的量的 M1、对氨基苯腈。

染料 D1:收率 76.6%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): $\delta$  9.05 (s, 1H), 8.49 (d,  $J=7.9$  Hz, 1H), 8.32 (d, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.45 (t, 1H), 1.94 (d, 1H), 1.63 (d, 2H), 1.56 (s, 6H), 1.43 (s, 2H), 1.38 (d, 6H). ESI MS( $m/z$ , 100%): 813.26 [M-Na]<sup>-</sup>。

染料 D2:收率 75.5%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): $\delta$  8.33 (d, 1H), 8.29 (d, 1H), 8.09 (d, 1H), 7.92 (s, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.70-7.67 (m, 2H), 7.64 (s, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.21 (d,  $J=4.4$  Hz, 1H), 7.19 (d,  $J=4.4$  Hz, 1H). ESI MS( $m/z$ , 100%): 985.35 [M-Na]<sup>-</sup>。

染料 D3:收率 87.2%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): $\delta$  8.32 (d, 1H), 8.06 (t, 2H), 7.92 (s, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.47 (d, 2H), 7.26 (d, 2H). ESI MS( $m/z$ , 100%): 775.28 [M-Na]<sup>-</sup>。

### 1.3 结构表征方法

#### 1.3.1 紫外-可见吸收光谱

以水为溶剂,配置  $2 \times 10^{-5}$  mol/L 染料溶液,用分光光度计测定染料溶液的 UV-vis 光谱,波长范围为 280~700 nm。

#### 1.3.2 离子阱质谱

以甲醇作为流动相,采用美国 LCQ Fleet 质谱仪,离子源为 ESI,负离子模式,质荷比  $m/z$  在 150~2000 内测试 D1~D3。

#### 1.3.3 傅里叶红外光谱

取  $1 \times 10^{-5}$  mol D1~D3 粉末与溴化钾混合均匀压片,利用傅里叶红外光谱仪对目标产物 D1~D3 进行表征。波长的扫描范围为 4000~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为 64 次,取平均值。

### 1.4 印花工艺

糊料制备:称取质量分数 3%的碳酸氢钠、3%的硫酸钠、8%的尿素,加入质量分数 83.2%的水,搅拌至全部溶解,缓慢加入质量分数 2.8%的海藻酸钠搅拌 5 h,备用。

染料 D1 色浆制备:称取 0.25 g 染料 D1 溶于

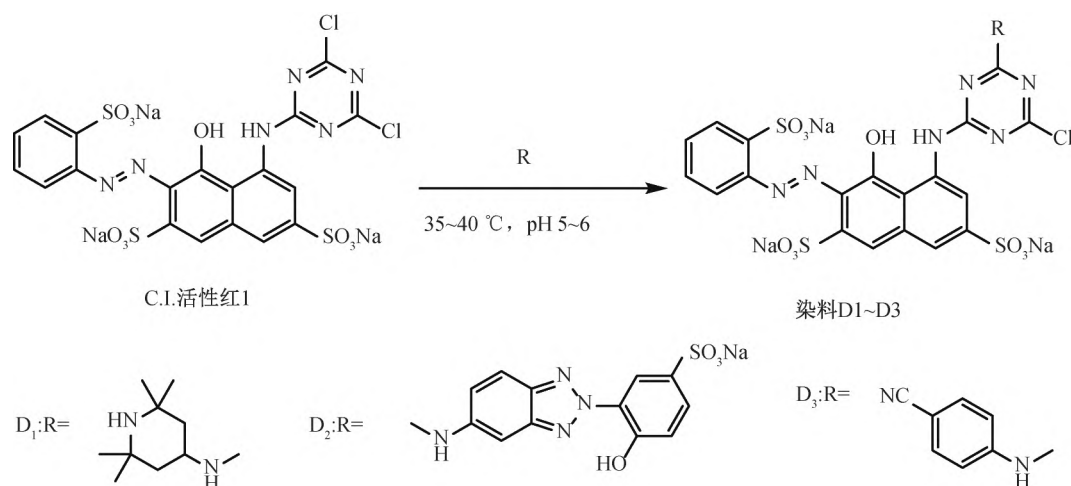


图2 染料D1~D3的合成路线

4.75 mL水中,配置成染料溶液。称取20 g糊料,滴加2 mL染料D1溶液,搅拌均匀。D2、D3、C.I.活性红1、C.I.活性红24:1色浆制备与印花步骤同D1。

**印花工艺:**将制备的色浆利用磁力印花印制在10 cm×20 cm的棉织物上,低温烘干,103 °C汽蒸15 min,热水洗2~3次、皂洗(皂洗液组成为2 g/L碳酸钠、2 g/L十二烷基苯磺酸钠,60 °C下皂洗15 min)、烘干,得印花棉织物。

#### 1.5 固色率测试

取印花后棉织物分为两块相同大小的布样,汽蒸其中一块布样。将汽蒸前布样放置在150 mL烧杯中,冷水洗涤2次,再用沸腾的热水洗涤4次,最后用冷水洗涤1次,每次洗涤用水量为60 mL,每次洗涤时间为5 min,用玻璃棒轻轻搅拌,洗涤结束后将布样挤干拿出。收集所有洗涤液到500 mL容量瓶中,用去离子水定容。采用同样的方法对汽蒸后布样进行洗涤,并收集洗涤液定容到500 mL,以备比色用。

分别将汽蒸前后布样定容到500 mL的洗涤液于分光光度计上测吸光度值,然后按式(1)计算固色率:

$$F_i/\% = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

其中: $F_i$ 为固色率; $A_0$ 为汽蒸前试样定容到500 mL洗涤液的吸光度; $A_1$ 为汽蒸后试样定容到500 mL洗涤液的吸光度。

#### 1.6 褪色率测试

分别测出染料D1~D3、C.I.活性红1和C.I.活性红24:1印花棉织物光照20、40 h和60 h前后的 $K/S$ 曲线,根据印花棉织物日晒前后最大 $K/S$ 计算染色棉织物褪色率。按式(2)计算褪色率:

$$F_a/\% = \frac{K/S_0 - K/S_1}{K/S_0} \times 100 \quad (2)$$

其中: $F_a$ 为褪色率; $K/S_0$ 为日晒前最大吸收波长对应的 $K/S$ 值; $K/S_1$ 为日晒后最大吸收波长对应的 $K/S$ 值。

#### 1.7 色牢度测试

按照《纺织品 色牢度实验 耐人造光牢度:氙弧》(GB/T 8427—2019)对耐光色牢度进行测试。按照《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》(GB/T 3921—2008)对染色织物的耐皂洗色牢度进行测试。按照《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》(GB/T 3920—2008)对染色织物的耐摩擦色牢度进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 染料结构分析

#### 2.1.1 紫外—可见光谱

苯基偶氮H酸型红色染料通常在510 nm和530 nm附近会出现两个强度相近的吸收峰<sup>[15]</sup>。例如,C.I.活性红1最大吸收波长为510 nm和532 nm,C.I.活性红24:1最大吸收波长为515 nm和535 nm。染料D1~D3、C.I.活性红1、C.I.活性红24:1在水溶液中的紫外—可见光谱图如图3所示。从图3可见,染料D1~D3较C.I.活性红1色光未发生明显变化;染料D1的最大吸收波长为515 nm和532 nm,在紫外光区的吸收与C.I.活性红1相近,是由于引入受阻胺片段后,受阻胺片段在紫外光区没有强烈吸收所致;染料D2的最大吸收波长为512 nm和533 nm,在UVA区域具有强吸收,说明苯并三唑紫外线吸收片段成功引入到染料分子中;染料D3的最大吸收波长为515 nm和534 nm,在UVB区域具有强吸收,说明氰基苯片段成功引入到染料分子中。

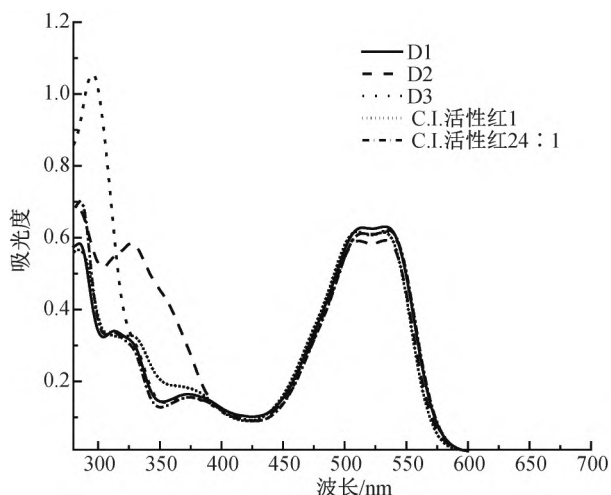


图3 染料D1~D3、C.I.活性红1和C.I.活性红24:1的紫外-可见光谱图

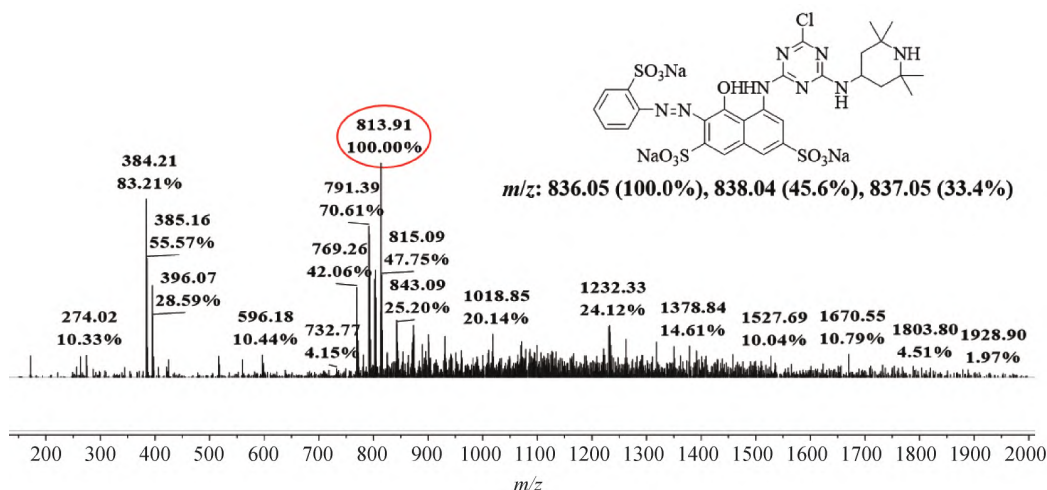
### 2.1.2 质谱

在质谱ESI负模式下,染料D1~D3均有较强的 $[M-Na]^-$ 准离子分子峰。D1质谱图如图4(a)所示,

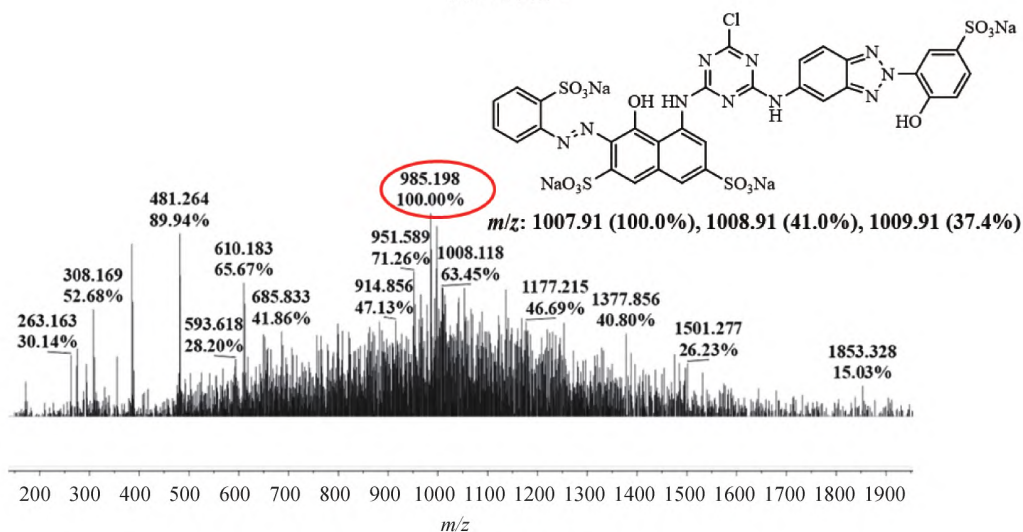
质荷比为813.91,与D1理论分子量836.05相吻合;D2质谱图如图4(b)所示,质荷比为985.19,与D2理论分子量1007.91相吻合;D3质谱图如图4(c)所示,质荷比为775.28,与D3理论分子量797.94相吻合。

### 2.1.3 红外光谱

染料D1的红外谱图如图5(a)图所示,  $3451\text{ cm}^{-1}$ 为 $-NH_2$ 或 $-OH$ 伸缩振动峰,  $1618\text{ cm}^{-1}$ 和  $1493\text{ cm}^{-1}$ 为苯环骨架伸缩振动峰,  $2851\text{ cm}^{-1}$ 为 $-CH_3$ 伸缩振动峰,  $1242\text{ cm}^{-1}$ 和  $1045\text{ cm}^{-1}$ 为 $-SO_3H$ 伸缩振动峰,其中发现了 $-CH_3$ 伸缩振动峰,表明在C.I.活性红1分子结构中成功引入受阻胺片段,证明了D1的分子结构;染料D2红外谱图如图5(b)图所示,  $3435\text{ cm}^{-1}$ 为 $-NH_2$ 或 $-OH$ 伸缩振动峰,  $1618\text{ cm}^{-1}$ 和  $1480\text{ cm}^{-1}$ 为苯环骨架伸缩振动峰,  $1213\text{ cm}^{-1}$ 和  $1047\text{ cm}^{-1}$ 为 $-SO_3H$ 伸缩振动峰,通过上述基团特征峰分析,证明了染料D2的分子

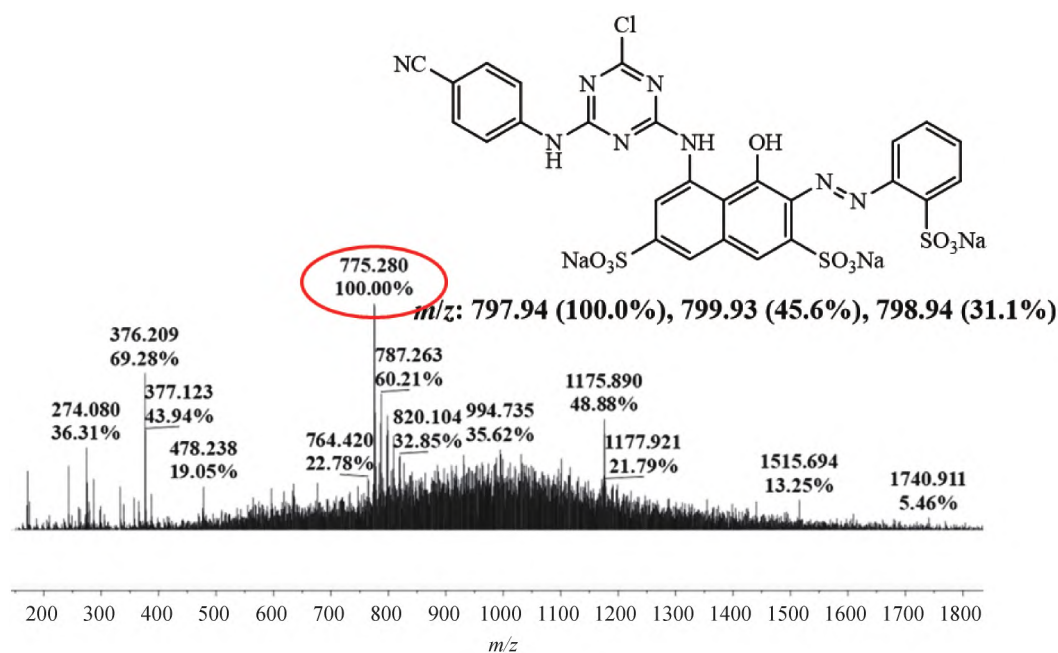


(a) D1质谱图



(b) D2质谱图





(c) D3质谱图

图4 染料D1~D3的质谱图

结构。染料D3红外谱图如图5(c)图所示,  $3448\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{—NH}_2$  或  $\text{—OH}$  伸缩振动峰,  $2227\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{—CN}$  伸缩振动峰,  $1619\text{ cm}^{-1}$  和  $1490\text{ cm}^{-1}$  为苯环骨架伸缩振动峰,  $1222\text{ cm}^{-1}$  和  $1040\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{—SO}_3\text{H}$  伸缩振动峰, 其中发现  $\text{—CN}$  的伸缩振动峰, 表明在 C.I. 活性红 1 分子结构中成功引入氰基苯片段, 证明了染料D3的分子结构。

## 2.2 固色率

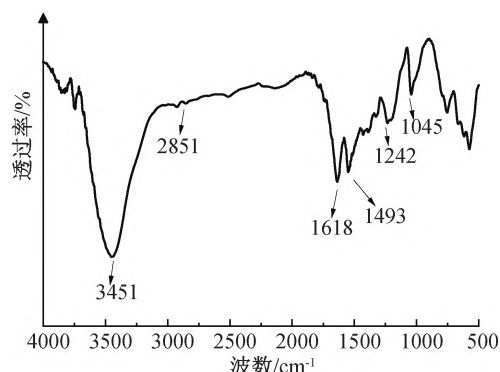
活性染料活性基反应能力大小是影响染料固色率的重要因素。染料D1~D3、C.I. 活性红 1 和 C.I. 活性红 24:1 固色率的测试结果见表1。表1显示: C.I. 活性红 1 具有两个活性基, 反应性高、易水解, 且水溶性较好, 导致对棉织物的固色率偏低, 仅为 42.6%; C.I. 活性红 1 经疏水性片段改性后, 可制得 C.I. 活性红 24:1, 其对棉织物的固色率显著提升, 达到 61.5%。

表1 染料D1~D3以及商品染料的固色率

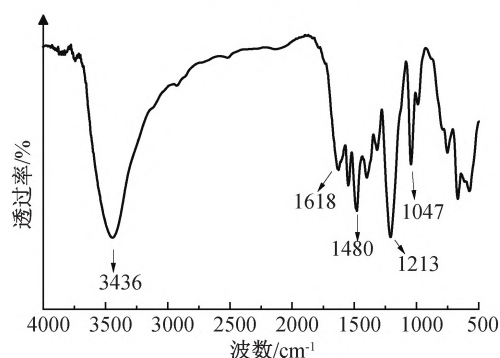
染料名称	$F_i/\%$
D1	39.6
D2	54.9
D3	61.3
C.I. 活性红 1	42.6
C.I. 活性红 24:1	61.5

染料D1是C.I. 活性红 1 经受阻胺改性后的产物, 受阻胺片段中的氨基能够与染料结构中的磺酸基形成内盐, 降低了染料的溶解度, 造成染料D1对

棉织物的固色率偏低, 仅为 39.6%; 染料D2是C.I. 活性红 1 经苯并三唑结构改性后的产物, 由于染料D2分子结构变大, 亲和力提升, 使得染料D2固色率为 54.9%, 略低于 C.I. 活性红 24:1; 染料D3是C.I. 活性红 1 经疏水性氰基苯片段改性后的产物, 其亲疏水性适宜, 对棉织物的固色率与 C.I. 活性红 24:1 相近, 达到 61.3%。



(a) D1红外光谱图



(b) D2红外光谱图

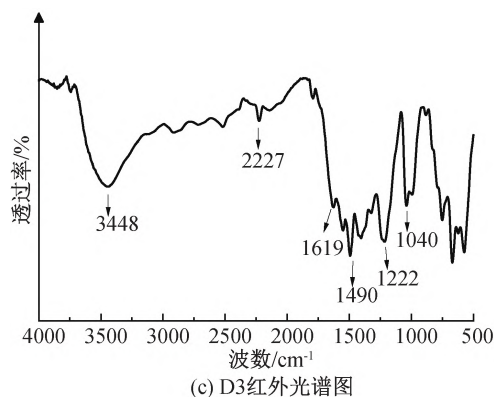


图 5 染料 D1~D3 的傅里叶红外光谱图

### 2.3 光致褪色率

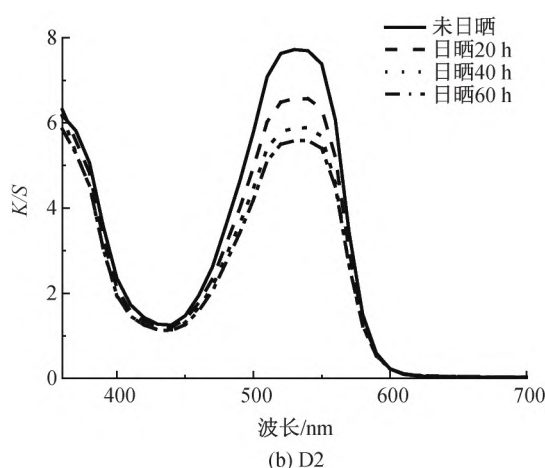
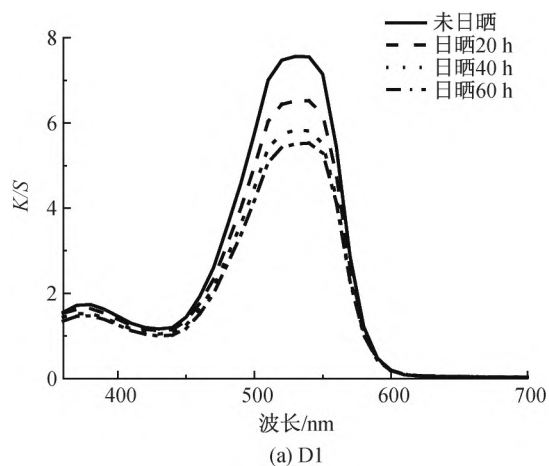
染料 D1~D3、C.I.活性红 1 和 C.I.活性红 24:1 印花棉织物光致褪色率的测试结果如图 6 所示,具体数据见表 2。

染料 D1 印花布样日晒前后  $K/S$  曲线如图 6(a)所示,较 C.I.活性红 1 的光致褪色率在日晒 20 h、40 h 和 60 h 后分别降低了 0.2%、0.1% 和 0.4%,较 C.I.活性红 1 褪色率无明显变化。日晒过程中染料 D1 可能主要发生光氧化反应,所以受阻胺片段的引入,对光氧化反应抑制作用较小;染料 D2 印花布样日晒 20、40 h 和 60 h 后的  $K/S$  曲线如图 6(b)所示,苯并三唑紫外线吸收片段的引入使

得印花布样在 UVA 区域具有吸收强烈,较 C.I.活性红 1 在不同时间段的褪色率分别升高了 0.9%、0.6% 和 0.3%,耐光性能无明显变化,可能为 UVB 区域的紫外线对染料破坏起主导作用,导致引入苯并三唑紫外线吸收片段后耐晒性能没有明显变化;染料 D3 印花布样日晒 20、40 h 和 60 h 后的  $K/S$  曲线如图 6(c)所示,苯基苯基片段的引入使得染料在 UVB 区域有强吸收,较 C.I.活性红 1 在不同时间段的褪色率分别降低了 3.3%、4.4% 和 4.4%,染料 D3 褪色率降低,证明 UVB 区域的紫外光对染料的破坏起主导作用;C.I.活性红 1 日晒前后  $K/S$  曲线如图 6(d)所示,日晒 20、40 h 和 60 h 后光致褪色率分别为 14.0%、23.1% 和 27.3%。C.I.活性红 24:1 日晒 20、40 h 和 60 h 后的  $K/S$  曲线如图 6(e)所示,日晒 20、40 h 和 60 h 后光致褪色率分别为 13.3%、22.3% 和 25.7%。与 C.I.活性红 24:1 相比,引入苯基苯基片段的染料 D3 耐晒性能优异,在不同时间段光致褪色率分别降低了 2.6%、3.6% 和 2.8%。根据上述结果推测:苯基偶氮 H 酸结构活性染料在棉织物上主要为光氧化褪色机理,UVB 区域的紫外线对染料分子的破坏作用更强,引入在 UVB 区域具有强吸收的紫外线吸收片段,能够有效提升染料耐晒性能。

表 2 染料 D1~D3、C.I.活性红 24:1 和 C.I.活性红 1 印花布样日晒前后  $K/S$  及其褪色率

染料名称	日晒 0 h		日晒 20 h		日晒 40 h		日晒 60 h	
	$K/S$	$F_a/\%$	$K/S$	$F_a/\%$	$K/S$	$F_a/\%$	$K/S$	$F_a/\%$
D1	7.56	0	6.52	13.8	5.82	23.0	5.53	26.9
D2	7.72	0	6.57	14.9	5.89	23.7	5.59	27.6
D3	7.58	0	6.77	10.7	6.16	18.7	5.84	22.9
C.I.活性红 1	7.59	0	6.53	14.0	5.84	23.1	5.52	27.3
C.I.活性红 24:1	7.75	0	6.72	13.3	6.02	22.3	5.76	25.7



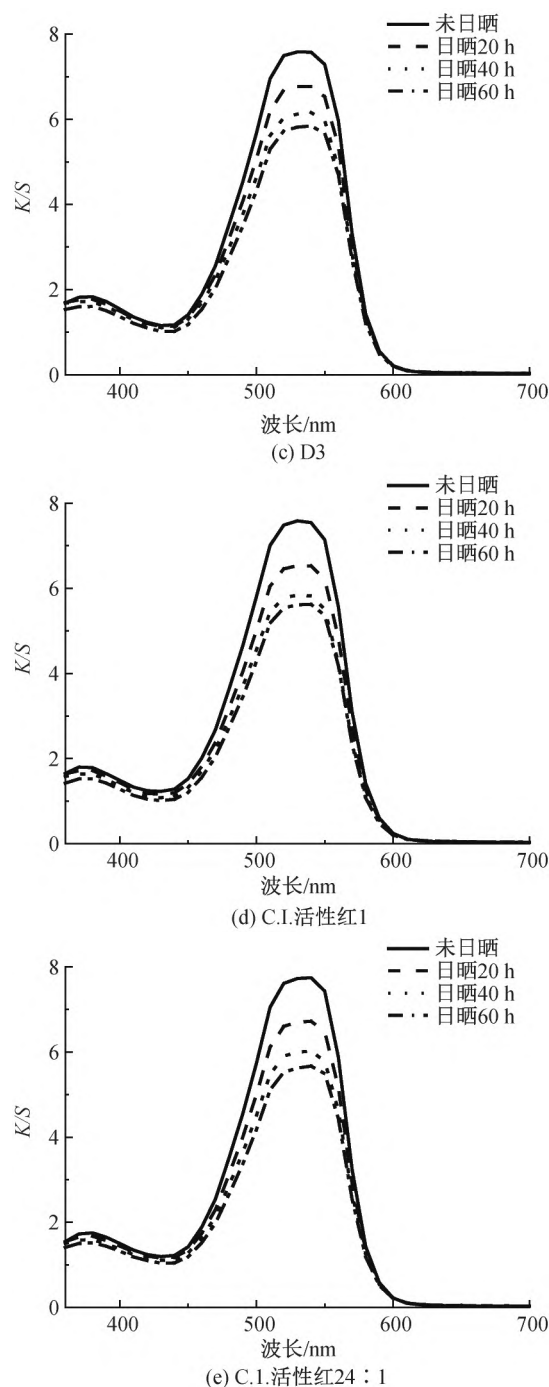


图 6 染料 D1~D3、C.I.活性红 1 和 C.I.活性红 24:1日晒前后 K/S 曲线图

## 2.4 色牢度

染料 D1~D3、C.I.活性红 1 和 C.I.活性红 24:1 印花棉织物色牢度测试结果见表 3。由表 3 可知, D1、D2、D3、C.I.活性红 1 和 C.I.活性红 24:1 在沾色、变色以及干湿摩擦牢度中,均为 4~5 级;D1、D2、C.I.活性红 1 和 C.I.活性红 24:1 耐光色牢度等级均为 3~4 级, D3 耐光色牢度等级为 4~5 级,其中 D3 的耐光色牢度等级较 C.I.活性红 1、C.I.活性红 24:1 均提升了 1 级。

表 3 染料 D1~D3、C.I.活性红 1 和 C.I.活性红 24:1 色牢度测试结果

染料名称	沾色	变色	耐摩擦色牢度/级		耐光色牢度/级
			干摩	湿摩	
D1	4~5	4~5	4~5	4~5	3~4
D2	4~5	4~5	4~5	4~5	3~4
D3	4~5	4~5	4~5	4~5	4~5
C.I.活性红 1	4~5	4~5	4~5	4~5	3~4
C.I.活性红 24:1	4~5	4~5	4~5	4~5	3~4

## 3 结 论

为解决含 H 酸结构的红色偶氮染料墨水耐光色牢度差问题,本文设计合成了 3 只含不同光稳定片段的红色偶氮活性染料 D1、D2 和 D3,其中 D3 耐光色牢度较 C.I.活性红 24:1 提高,能够更好地与黄色墨水染料 C.I.活性黄 95 和蓝色墨水染料 C.I.活性蓝 49 复配使用,主要的结论如下:

a) 以 C.I.活性红 1 作为原料,与芳胺化合物缩合制备含不同光稳定片段的红色 K 型活性染料 D1、D2、D3。较 C.I.活性红 1,染料 D2 在 UVA 区域吸收明显, D3 在 UVB 区域吸收明显。

b) 与结构相近的主流红色墨水染料 C.I.活性红 24:1 比较,含氟基苯片段的红色染料 D3 与其固色率接近,耐光色牢度更高,其中耐光色牢度较 C.I.活性红 24:1 提升 1 级。

本文合成的光稳定化染料,应用于棉织物上主要发生光氧化反应,且对 UVB 区域吸收明显的活性染料耐晒色牢度更好。通过引入光稳定片段提高染料在 UVB 区域的吸收,对染料耐晒色牢度的提升有较好的应用价值。

## 参考文献:

- [1] 张昭燕,李政,张健飞,等. 数码印花染料墨水的研究进展[J]. 针织工业, 2020(6): 48-52.
- [2] Dawson T L, Ellis H. Will ink jets ever replace screens for textile printing? [J]. Coloration technology, 2010, 110(10): 331-337.
- [3] S Andrade R, Torres D, Ribeiro F R, et al. Sustainable cotton dyeing in nonaqueous medium applying protic ionic liquids [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(10): 8756-8765.
- [4] Allen N S, Binkley J P, Parsons B J, et al. Photofading of anthraquinone disperse dyes in epoxy resin films: Photoreduction, energy transfer and photostabilisation processes[J]. Dyes and Pigments, 1983, 4(1): 11-24.



- [5] 崔志华,唐炳涛,张淑芬,等.偶氮染料结构与日晒牢度关系研究[J].染料与染色,2007,44(6):25-28.
- [6] 何亮,鲁莉华,唐炳涛,等.蒽醌染料的日晒牢度与其结构的构效关系研究进展[J].染料与染色,2007,44(3):10-13.
- [7] 张静,王芳,王静,等.2-(2-羟基-4-氨基苯基)-5-磺酸氢化苯并三唑的合成[J].沈阳化工学院学报,2002,16(3):206-208.
- [8] 张静,阎峰,许红球,等.2-(2-羟基苯基)-5-氨基-2H-苯并三唑的合成研究[J].沈阳化工大学学报,2003,17(3):171-173.
- [9] 王善伟,杨成洁,杜新胜.苯并三唑类光稳定剂的研究进展[J].塑料制造,2011(9):66-68.
- [10] 高树珍,宋丹阳,唐蓉蓉,等.二苯甲酮类紫外线吸收剂对棉织物的整理工艺[J].上海纺织科技,2022,50(2):10-13.
- [11] 高树珍,白欣宇,唐蓉蓉,等.二苯甲酮类紫外线吸收剂的合成[J].印染,2021,47(11):58-61.
- [12] 郭振宇,丁著明.二苯甲酮类紫外线吸收剂的研究进展[J].塑料助剂,2018(2):1-5.
- [13] 孙艳.含三嗪类基团抗紫外辐射活性染料的研究[D].大连:大连理工大学,2008:32-52.
- [14] 宫国梁,张朋,赵德丰.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[J].大连理工大学学报,2009,49(1):24-27.
- [15] Qing Guo, Weiguo Chen, Pu Gao, et al. Synthesis and spectral properties of H acid-containing dyes and their Mannich-type dyeing performances on silk fibroin[J]. Dyes and Pigments,2022,204:110469.

(责任编辑:张会巍)