浙江理工大学学报，第 28 卷，第 6 期，2011 年 11 月
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
Vol. 28, No. 6, Nov. 2011

文章编号：1673-3851 (2011) 06-0846-04

吡啶酮型苯并三唑紫外线吸收剂的合成与光谱特性

曹益宁[a]，**崔志华**[a,b]，**陈维国**[a,b]，**郭江潮**[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：以二氧化硫脲为还原剂，将 C. I. 分散黄 119 还原为吡啶酮型苯并三唑紫外线吸收剂 UV-1，采用紫外-可见光谱、红外光谱、核磁氢谱、质谱等分析手段验证了还原产物的分子结构。研究结果表明，紫外线吸收剂 UV-1 在乙醇溶液中的最大吸收波长为 329 nm，摩尔消光系数较高。紫外线吸收剂 UV-1 在涤纶织物上有一定的上染能力，适合作为涤纶用紫外线吸收剂。

关键词：吡啶酮；紫外线吸收剂；苯并三唑；还原

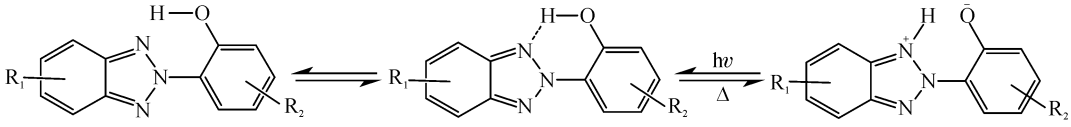
中图分类号：TQ610.491　　**文献标识码**：A

0　引　言

随着世界经济的发展和人类对舒适生活的过分追求，地球生态环境正在遭受越来越严重的破坏。氯氟烃类等化学物质的过量使用，导致全球范围内臭氧层的厚度变薄，透过臭氧层照射到地面的紫外线辐射强度增加，特别是具有较高能量的短波段紫外线照射量的增加，对人体健康以及各种天然或人工合成材料都构成很大威胁，受到了人们越来越多的重视[1]。

为了减少紫外线对人体以及材料带来的危害，通常在化妆品、纺织品、高分子材料中添加光稳定剂，从而抑制或延缓有机物光降解。紫外线吸收剂是纺织品常用的光稳定剂，而苯并三唑类紫外线吸收剂是目前产量最大、品种最多的紫外线吸收剂[2-3]。

苯并三唑类紫外线吸收剂通常在 300～385 nm 内有较高的摩尔消光系数，紫外线吸收效果好，对 400 nm以上的可见光几乎不吸收，应用后无着色弊端。此外，其熔点高、毒性小、与树脂的相容性好的特点也适宜于在纺织、塑料、汽车涂料等方面应用[4-5]。苯并三唑类紫外线吸收剂的作用机理是吸收紫外光后发生分子内质子重排(ESIPT)，随后放出热量并重新回到基态，将光能转化为热能放出，整个过程效率极高，并可反复使用，其作用原理如图 1 所示[6-7]。



R_1：H, Cl
R_2：H, CH_3, $-C(CH_3)_3$, $-OC_8H_{17}$

图 1　苯并三唑类紫外线吸收剂的通式及其作用原理

苯并三唑类紫外线吸收剂是邻硝基偶氮染料还原闭环后形成的产物，在化学结构和生产工艺上与偶氮

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：曹益宁(1985－)，男，浙江海宁人，硕士研究生，主要从事纺织品染整理论与新技术的研究。

通讯作者：崔志华，电子邮箱：zhhcui@zstu.edu.cn

染料具有相似性。大量研究结果表明,杂环型偶氮染料的摩尔消光系数明显高于苯环型偶氮染料[8],这是由于偶氮染料结构中杂原子的存在能够改变共轭体系的吸(供)电性质,影响其光谱吸收性能。因此推断杂环型苯并三唑紫外线吸收剂光谱吸收特性同样会受到杂原子的影响。笔者以含杂环的邻硝基偶氮吡啶酮型分散染料作为反应物,经还原合成出新型含杂环结构的苯并三唑紫外线吸收剂,并研究其光谱吸收特性,该目标产物的结构与性能未在国内外相关文献中有过报道。

1　实验部分

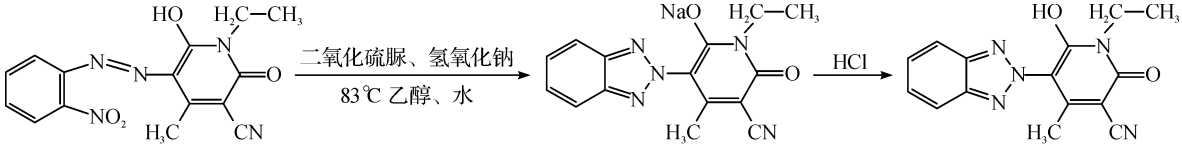
1.1　试剂及仪器

实验所用无水乙醇、氢氧化钠、浓盐酸、*N*,*N*-二甲基二酰胺(DMF)、丙酮、二氧化硫脲均为市售分析纯;C. I. 分散黄 119(杭州吉华化工有限公司)。

实验中用到的仪器有集热式磁力搅拌器(金坛市晶玻试验仪器厂);Nicolet Avator170 傅立叶红外光谱仪(美国尼高力公司);FTNMR Digital 核磁共振仪(瑞士 BRUKER 公司),其中溶剂为氘代 DMSO,内标为 TMS;Cary50 紫外/可见分光光度仪(美国瓦里安公司);HP1100 高效液相色谱/质谱联机系统(美国安捷伦科技有限公司)。

1.2　吡啶酮型苯并三唑紫外线吸收剂(UV-1)的制备过程

UV-1 的制备过程见图 2。



注:摩尔用量比:C. I. 分散黄 119∶TD∶NaOH=1∶5∶11

图 2　化合物 UV-1 的反应方程式

在 250 mL 的三口烧瓶中分别放入 C. I. 分散黄 119(6.54 g)和氢氧化钠(8.8 g),加入去离子水、乙醇各 75 mL,室温搅拌均匀后升温至 83℃,在 10 min 内分次加入(10.8 g)二氧化硫脲,继续保温反应 2 h。蒸馏回收乙醇后,将残留物倒入冰水混合物中(50 mL),冷却后抽滤,取滤饼。把滤饼放入烧杯中,用少量水溶解后加入 2 mL HCl 酸化,搅拌均匀后抽滤,并用少量清水冲洗,将滤饼烘干后得到 2.3 g(39.0%)淡黄色产物,熔点 152～155℃。

1.3　吡啶酮型苯并三唑类紫外线吸收剂的结构分析

1.3.1　红外光谱测试

采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)技术,使用 KBr 法在红外分光光度仪上测定 UV-1 的红外光谱图。

1.3.2　核磁共振测试

将产物以氘代 DMSO 为溶剂,用 FTNMR Digital 核磁共振波谱仪测定其^{1}H 谱图。

1.3.3　液相色谱-质谱联用分析测试

将产物溶于甲醇中,使用 HP1100 高效液相色谱/质谱联机系统测定其分子量。

1.3.4　紫外-可见吸收光谱测试

将合成的吡啶酮型苯并三唑类紫外线吸收剂 UV-1 与邻硝基偶氮吡啶酮结构的染料 C. I. 分散黄 119 分别溶解在乙醇中,以 120 nm/min 的扫描速率,在 Cary50 紫外/可见分光光度仪上进行测试,对比其紫外-可见吸收光谱图。

1.4　砂磨工艺

称取 5 g 合成的紫外线吸收剂 UV-1 放入砂磨器中,加入 5 mL 分散剂,12 mL 水,砂磨 4 h 后过滤,把分散液定容至 250 mL 备用。

1.5　上染工艺

采用相对涤纶织物 0.5%、1.0%、1.5%(owf)的紫外线吸收剂,在浴比 1∶50 染杯中,以 2 ℃/min 升温

至 130℃并保温 60 min。升温曲线如图 3。

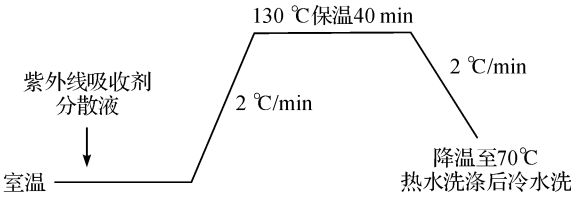


图 3 涤纶织物整理升温曲线

1.6 紫外线吸收剂对涤纶上染量的测试

将提纯的紫外线吸收剂溶解在 DMF 中配制成一系列浓度的溶液，分别测定其吸光度，作紫外线吸收剂的浓度与吸光度之间的关系曲线，即标准工作曲线。对上染紫外线吸收剂的涤纶织物使用 DMF 在 130℃下萃取 2 h，按紫外线吸收剂在 DMF 中的标准工作曲线，求得其对涤纶的上染量。

2 结果与讨论

2.1 吡啶酮型苯并三唑类紫外线吸收剂 UV-1 的结构表征

2.1.1 UV-1 的红外光谱分析

将所合成的吡啶酮型苯并三唑类紫外线吸收剂 UV-1干燥除水后使用红外光谱法进行表征，红外谱图如图 4 所示。从图 4 可以看出，在 3 412 cm^{-1}处为酚羟基在氢键缔合状态—OH 的吸收峰(ν_{O-H})，在 2 990 cm^{-1}，2 937 cm^{-1}处为甲基、乙基的 C—H 伸缩振动(ν_{C-H})，在 2 205 cm^{-1}处为腈基的伸缩振动($\nu_{-C\equiv N}$)，在 1 640 cm^{-1}处为羰基吸收峰($\nu_{C=O}$)，1 582 cm^{-1}、1 454 cm^{-1}处的吸收峰为芳环的骨架振动($\nu_{C=C}$)，符合 UV-1 的结构特征。

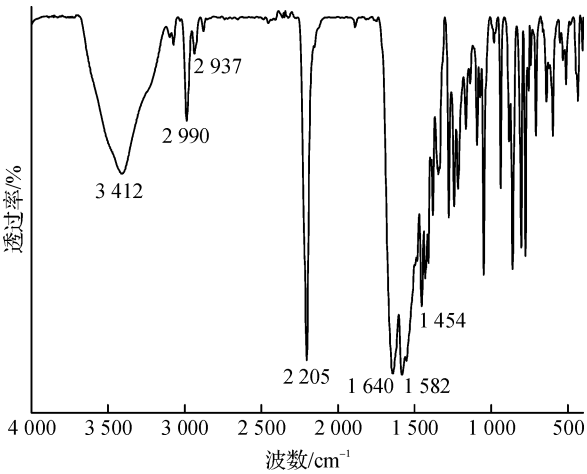


图 4 UV-1 的傅里叶变换红外光谱

2.1.2 UV-1 的核磁共振分析

图 5 为 UV-1 的^{1}H NMR 谱图。由图 5 可知，与氮原子相连的乙基上甲基的 3 个质子化学位移在 δ1.037～1.071，杂环上甲基的 3 个质子的化学位移在 δ1.660，亚甲基的 2 个质子化学位移在 δ3.857～3.840，苯环上 4 个质子所处的化学环境两两相同，因此其中 2 个质子的化学位移在 δ7.454～7.438，另外 2 个质子的化学位移在 δ7.932～7.948。图 5 中没有出现分子中的羟基质子峰，这可能是由于活泼氢和氘代试剂中的氘交换了，使羟基的峰变宽甚至消失。因此符合 UV-1 的分子结构，具体数据如表 1 所示。

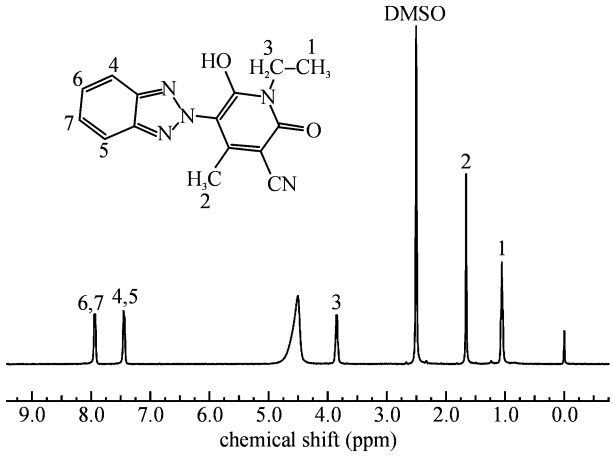


图 5 UV-1 的^{1}H NMR 谱

表 1 UV-1 的核磁共振氢谱分析

化学位移/ppm	特征峰	质子数/个	质子归属
δ1.037～1.071	t	3	1
δ1.660	s	3	2
δ3.857～3.840	q	2	3
δ7.454～7.438	d	2	4,5
δ7.932～7.948	d	2	6,7

2.1.3 UV-1 的液相色谱-质谱联用分析

在 UV-1 的 MS 数据中，化合物有很强的[M—H]$^-$准分子离子峰 m/z 294.1，这说明该物质的分子量为 295。由此可以证明 UV-1 的分子量是 295 是正确的。

2.1.4 UV-1 的紫外-可见吸收光谱分析

使用 Cary50 紫外/可见分光光度仪对 UV-1 进行光谱性能分析，测试其在紫外-可见光区的吸收能力，并且与邻硝基偶氮吡啶酮结构的染料 C.I.分散黄 119 的吸收谱图进行对比。图 6 为吡啶酮型苯并三唑类紫外线吸收剂 UV-1 以及邻硝基偶氮吡啶酮结构的染料 C.I.分散黄 119 在乙醇溶液中的紫外-可见光谱图。

由文献可知,吡啶酮型分散染料与普通偶氮染料相比吸收光谱较窄,因此具有色泽鲜艳,摩尔消光系数高,耐光色牢度好的优点。图 6 可见吡啶酮型染料 C. I. 分散黄 119 在可见光区的吸收峰峰型较窄,最大吸收波长在 436 nm 处,在 300～400 nm 的紫外区吸收能力较弱;经过还原反应后,新生成的紫外线吸收剂 UV-1 在可见光区无吸收峰出现,300～400 nm 的紫外区出现了强烈吸收峰,同时最大吸收峰出现在 329 nm,与 C. I. 分散黄 119 相比,最大吸收波长出现明显蓝移。

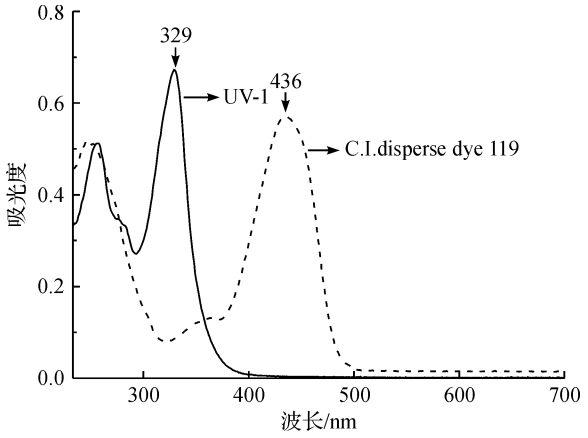


图 6　UV-1 及 C. I. 分散黄 119 在乙醇中的紫外-可见光谱图

2.2　吡啶酮型苯并三唑类紫外线吸收剂对涤纶织物上染性能

对合成的吡啶酮型苯并三唑类紫外线吸收剂 UV-1 进行砂磨,采用本文中 1.5 的上染工艺对涤纶织物进行上染,再通过使用 DMF 萃取织物上的紫外线吸收剂,按其在 DMF 中的标准工作曲线,求得对涤纶的上染量(见表 2)。

表 2　UV-1 在 2 g 涤纶织物中的上染量

UV-1 对织物用量/%	0.5	1	1.5
UV-1 在织物中的上染量/($\times10^{-3}$ g/g 涤纶)	1.521	3.093	4.413

由表 2 可见,UV-1 对涤纶的上染量随着紫外线吸收剂用量的增加而增加,与分散染料上染涤纶的规律相符,与分散染料同浴上染涤纶,以期能改善织物抗紫外线性能和耐光色牢度。

3　结　论

将邻硝基偶氮吡啶酮结构的染料 C. I. 分散黄 119,通过二氧化硫脲-氢氧化钠体系还原反应制备吡啶酮型苯并三唑类紫外线吸收剂 UV-1,通过紫外-可见光谱、傅里叶红外光谱、核磁共振、质谱等分析,结果表明已成功制得含吡啶酮结构的苯并三唑类紫外线吸收剂,该化合物尚未见文献报道。在对其紫外-可见光谱的分析中显示,紫外线吸收剂 UV-1 最大吸收波长为 329 nm,且有较高摩尔消光系数,在紫外区有很好的吸收能力;在高温高压条件下,吡啶酮型苯并三唑类紫外线吸收剂 UV-1 能够上染涤纶织物,在涤纶织物的抗紫外线整理和提高耐光色牢度方面具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] 王建宁. 纺织品抗紫外整理剂的开发与应用研究[D]. 上海:东华大学, 2005: 1-3.
[2] 安秋凤, 王　雁, 路德待, 等. 织物用抗紫外线整理剂的研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(6): 819-824.
[3] 李　宇, 李宗石. 苯并三唑类紫外线吸收剂的现状及发展趋势[J]. 精细与专用化学品, 2007, 15(5): 5-7.
[4] 丁著明, 刘丽湘, 周淑静, 等. 紫外线吸收剂的研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2005, 13(13): 5-10.
[5] 于淑娟, 郑玉斌, 杜　杰, 等. 防晒剂的发展综述[J]. 日用化学工业, 2005, 35(4): 248-251.
[6] Paterson M J, Robb M A, Blancafort L, et al. Theoretical study of benzotriazole UV photostability: ultrafast deactivation through coupled proton and electron transfer triggered by a charge-transfer state[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126: 2912-2922.
[7] John C. Crawford. 2(2-Hydroxyphenyl)2H-benzotriazole ultraviolet stabilizers[J]. Progress in Polymer Science, 1999, 24: 7-34.
[8] Hunger K. Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications[M]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2003: 14-35.

(下转第 880 页)