



二氯均三嗪反应型紫外线吸收剂的合成与应用

田涛¹,戚栋明^{1,2},崔志华^{1,2}

(1. 浙江理工大学纺织科学与工程学院(国际丝绸学院),杭州 310018;2. 现代纺织技术创新中心(鉴湖实验室),浙江绍兴 312030)

摘要:为解决 C. I. 活性红 24:1 染色棉织物在日光照射下容易褪变色以及市场上缺乏对棉织物具有耐久反应性整理光稳定化助剂的问题,在苯并三唑紫外线吸收剂结构中引入二氯均三嗪活性基和磺酸基,设计开发了一种兼具优良水溶性和反应性且在合成过程中无需使用催化剂的新型紫外线吸收剂 R1,并通过质谱、红外光谱、紫外-可见吸收光谱、核磁共振氢谱对产物分子结构进行表征;将 R1 分别应用于未染色棉织物和 C. I. 活性红 24:1 染色棉织物,测试了固着率、UPF 值、光致褪色率、耐光色牢度与耐洗性。结果表明:R1 在未染色棉织物上的固着率达到 85.47%,UPF 值为 118.97,染色织物表现出优异的防紫外线透过能力;R1 在染色棉织物上的固着率为 65.41%,光致褪色率降低了 5.07%;耐光色牢度提升了 1.0 级,皂洗 10 次后,UPF 损失率降低不超过 3.20%。反应性紫外线吸收剂 R1 与棉织物反应机理与活性染料相近,将 R1 整理到棉织物及染色制品上,对提升棉织物防紫外线性能、染色棉织物耐光性能以及耐久性具有较好的应用价值。

关键词: 活性染料;反应性紫外线吸收剂;耐光色牢度;二氯均三嗪;水溶性

中图分类号: TS193.22

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2025)03-0221-08

引文格式:田涛,戚栋明,崔志华. 二氯均三嗪反应型紫外线吸收剂的合成与应用[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2025,53(2):221-228.

Reference Format: TIAN Tao, QI Dongming, CUI Zhihua. Synthesis and application of dichlorometriazine reactive ultraviolet absorbers[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2025,53(2):221-228.

Synthesis and application of dichlorometriazine reactive ultraviolet absorbers

TIAN Tao¹, QI Dongming^{1,2}, CUI Zhihua^{1,2}

(1. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Innovation Center of Advanced Textile Technology (Jianhu Laboratory), Shaoxing 312030, China)

Abstract: To solve the problem that C. I. reactive red 24:1 dyed cotton fabrics are easy to fade under sunlight and that the market lacks of light stabilization additives with durable reactivity for cotton fabrics, dichlorometriazine active group and sulfonic acid group were introduced into the structure of benzotriazole UV absorbers. A new UV absorbent R1 with excellent water solubility and reactivity was designed and developed without the use of catalysts in the synthesis process, and the molecular structure of the product was characterized by mass spectrometry, infrared spectroscopy, UV-vis absorption spectroscopy and hydrogen NMR spectroscopy. R1 was applied to an undyed cotton fabric and C. I. reactive red 24:1 dyed cotton fabric, and the fixing rate, UPF value, photofading rate, color fastness to light and washable ability were tested. The results showed that the fixed rate of R1 on the undyed cotton fabric reached 85.47%, the UPF value was 118.97, and the dyed cotton fabric showed excellent anti-ultraviolet

收稿日期:2024-05-31 网络出版日期:2024-09-13

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

作者简介:田涛(1996—),男,山西大同人,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:zhhcui@zstu.edu.cn

transmission ability. The fixation rate of R1 on the dyed cotton fabric was 65.41%, and the photofading rate was reduced by 5.07%. The color fastness to light was increased by 1.0 level, and the UPF loss rate was reduced by no more than 3.20% after soaping for 10 times. The reaction mechanism of the reactive UV absorbent R1 with cotton fabrics is similar to that of reactive dyes. When R1 is finished on cotton fabrics and dyed products, it has a good application value to improve the UV resistance of cotton fabrics, and light resistance and durability of dyed cotton fabrics.

Key words: reactive dye; reactive ultraviolet absorber; color fastness to light; dichlorotriazine; water soluble

0 引言

在棉织物印染中,含H酸结构的偶氮型染料是红色染料的主要发色体类型;相较于其他原色染料,含H酸结构的红色偶氮染料染色织物通常表现出较低的耐光色牢度^[1]。这主要因为H酸结构中同时存在羟基和氨基两个供电子基团,提高了偶氮键(—N=N—)的电子云密度,造成该结构易发生光氧化反应而产生光致褪色现象。例如市场上主流的含H酸结构的红色偶氮染料C.I.活性红24:1,其染色棉织物的耐光色牢度仅能达到3~4级^[2-3]。解决染料耐光色牢度问题的方案通常有两种:一种是选用耐光色牢度更高的染料品种,但对红色活性染料而言,缺乏同时具备高溶解性和耐光色牢度的非H酸结构染料品种;另一种是利用耐光色牢度增进剂对染色棉织物进行光稳定化后整理,该方案操作灵活,且相对成本较低^[4]。

耐光色牢度增进剂根据其作用机制可分为两类:一类是吸收单线态氧或超氧负离子的抗氧化剂或抗还原剂;另一类则是能够优先吸收紫外线的紫外线吸收剂^[5]。在印染领域中,紫外线吸收剂被认为是更适宜、高效的光稳定剂类型^[6]。市场上存在大量的紫外线吸收剂品种,如UV-P、UV-326、UV-FAST W等,它们对波长范围在300~400 nm的紫外线具有较强的吸收能力。将这些紫外线吸收剂应用到涤纶或羊毛织物上,织物的耐光色牢度得到明显提升。然而,采用这些紫外线吸收剂对棉织物进行整理时,存在水溶性差或与纤维缺乏亲和力等问题,导致应用性能不佳、耐久性差^[7-8]。本课题组前期设计开发了两种水溶性反应型紫外线吸收剂,并将其应用于棉织物整理,但由于结构中水溶性基团过多,造成固着率和UPF值偏低^[9]。市场上的三嗪类阴离子型紫外线吸收剂DM-3095适用于棉织物整理且具备良好的紫外线防护性能,但该助剂需要通过傅克酰基化反应添加大量三氯化铝作为催化剂

制备,在合成阶段环保压力较大。综上可知,当前适用于棉织物、应用性能与环境友好的耐光色牢度提升剂依然较为匮乏^[10-12]。

本文设计开发了一种兼具优良水溶性和反应性,且在合成过程中无需使用催化剂的新型紫外线吸收剂,以解决C.I.活性红24:1在棉织物上耐光色牢度与耐久性问题。在分子结构中引入苯并三唑紫外线吸收片段、二氯均三嗪活性基和磺酸基,合成了一种反应性紫外线吸收剂R1;对其在未染色棉织物和C.I.活性红24:1染色棉织物上的固着率、UPF值、光致褪色率、耐光色牢度、反应性、耐久性与耐水性进行分析。该研究为设计合成适用于棉织物的新型反应性紫外线吸收剂提供了理论参考。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:C.I.活性红24:1和棉织物(平方米质量120 g/m²)购自杭州天马思宏数码科技有限公司;3-氨基-4-羟基苯磺酸钠和间苯二胺购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;亚硝酸钠(Na_2NO_2)和无水硫酸铜(CuSO_4)购自上海易恩化学科技有限公司;三聚氯氰购自安徽泽升科技股份有限公司;冰醋酸(CH_3COOH)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、氨水、无水碳酸钠(Na_2CO_3)和尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)购自杭州高晶精细化工有限公司。以上试剂均为分析纯。

仪器:HZC-A1506型数显智能超声波清洗机(福建华志电子科技有限公司)、JJ-1型精密增力电动搅拌器(常州普天仪器制造有限公司)、DF-101 S型集热式恒温加热磁力搅拌器(杭州惠创仪器设备有限公司)、SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司)、FD-1A-50型冷冻干燥机(上海比朗仪器制造有限公司)、Scientific LCQ fleet型质谱仪(美国Thermo公司)、Thermo Scientific Nicolet iS20型傅里叶红外光谱仪(美国Thermo公司)、Bruker 400 M核磁共振波谱仪(德国Bruker公

司)、UV-2501 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)、UV-2000F 型纺织品抗紫外因子测试仪(青岛佳鼎分析仪器有限公司)、SF600X 型测色配色仪(温州方圆仪器有限公司)和 YG611 M 型日晒气候色牢度仪(美国 Datacolor 公司)。

1.2 反应性紫外线吸收剂 R1 的合成方法

反应性紫外线吸收剂 R1 具体的合成路线如图 1 所示。合成的具体方法如下:将一个 250 mL 的三口烧瓶固定在机械搅拌器上,分别量取 7 mL(约 0.120 mol)的乙酸(冰醋酸)和 10 mL 的去离子水,在冰浴条件下(0~5 °C),设置机械搅拌器的转速为 200 r/min,将上述溶剂加入到三口烧瓶中进行搅拌;称取 5.67 g(0.030 mol)2-氨基苯酚-4-磺酸钠,缓慢加入到三口烧瓶中,并将搅拌器转速提升至 300 r/min,以加速药品的溶解。待药品完全溶解后,迅速加入 2.18 g(约 0.031 mol)亚硝酸钠。在冰浴条件下维持反应温度在 0~5 °C,反应持续约 30 min。通过淀粉-碘化钾试纸进行检测亚硝酸钠是否过量,若存在过量,则添加尿素以去除多余的亚硝酸钠。最终制得 2-羟基-5-磺基苯重氮盐溶液(a)。

在 250 mL 的三口烧瓶中,将 6 mL 的盐酸并加入烧瓶中,称取 3.24 g(0.030 mol)间苯二胺加入烧瓶,采用超声振荡的方式,确保间苯二胺完全溶解于盐酸,形成均匀的溶液。在冰浴条件下,保持反应温度在 0~5 °C 的范围内,并将溶解的间苯二胺溶液缓慢加入到先前制备的(a)中。待滴加完成后,继续在低温下反应约 4 h,采用渗圈法确认偶合反应达到

终点。反应结束后,酸析抽滤得到的滤饼即为(Z)-3-(2,4-二氨基苯基)二氨基-4-羟基苯磺酸(b)。

将 90 mL 的氨水加入 250 mL 的三口烧瓶中,并放入磁子以供搅拌,将此烧瓶固定在油浴锅上,并在室温下快速搅拌,向其中加入 14.00 g 无水硫酸铜粉末,形成深蓝色的铜氨溶液;将(b)加入到铜氨溶液中,并将油浴加温至 90 °C。在三口烧瓶的中间颈口装上冷凝管,并开启回流冷却,反应时间约 3 h;反应结束后,将混合物静置,使之自然冷却至室温,然后进行酸析、抽滤,将所得滤饼在盐酸中酸洗 2 h,随后再次进行抽滤、干燥,获得 2-(2-羟基-4-氨基苯基)-5-磺酸苯并三唑(c)。

在 250 mL 三口烧瓶中加入 20.00 g 碎冰,再将 5.53 g(0.030 mol)三聚氯氰加入三口烧瓶中,在 0~5 °C 的温度条件下,对三聚氯氰进行剧烈搅拌,持续 30~40 min,以形成均匀的分散体系;将制备好的苯并三唑中间体(c)慢慢加入到上述烧瓶中,并使用氢氧化钠作为缚酸剂,调节反应液的 pH 值在 5~7。在整个反应过程中,保持温度在 0~5 °C,反应时间约为 3 h;反应结束后,酸析、抽滤、真空干燥,最终所得反应性紫外线吸收剂 R1。

R1: 产率为 95%; λ_{\max} : 325 nm; FTIR: 3448 (N—H)、3043 (O—H)、1203、1033 (—SO₃H). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.87 (s, 1 H), 8.54 (s, 1 H), 8.07—8.00 (m, 3 H), 7.64 (d, *J*=8.4 Hz, 2 H), 7.51 (s, 1 H), 7.18 (d, *J*=8.6 Hz, 1 H). ESI MS (*m/z*, 100%): 452.139 [M-H]⁻。

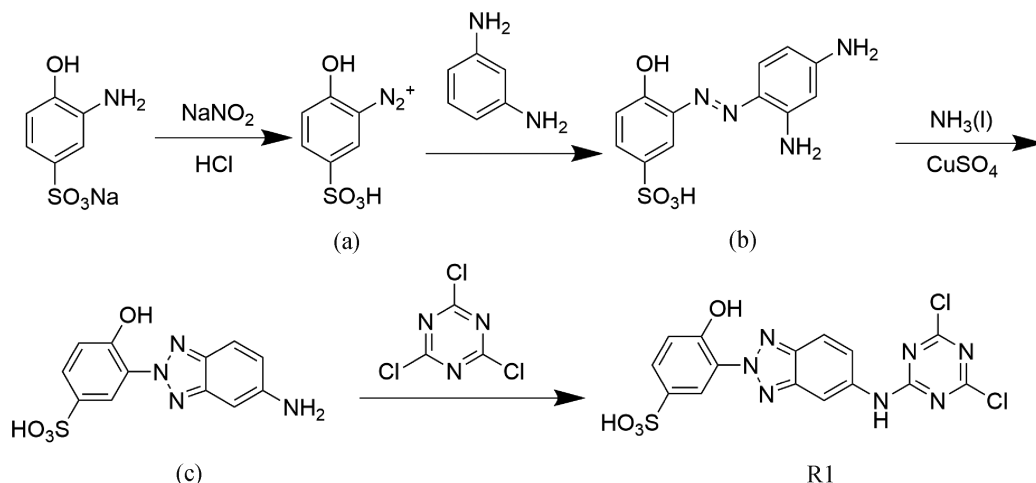


图1 反应性紫外线吸收剂 R1 的合成路线

1.3 结构表征方法

1.3.1 质谱

采用质谱仪测试 R1 质谱。测试条件:ESI 为离子源,流动相为 HPLC 梯度级甲醇与超纯水,体积比为 30:70,流速为 0.25 mL/min。在负离子模式

下,测试反应性紫外线吸收剂 R1 在 350~580 nm 内的质荷比。

1.3.2 红外光谱

采用红外光谱仪测试 R1 压片的透过率。扫描参数:波长范围 4000~400 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,扫

描次数 32 次。

1.3.3 核磁共振氢谱

采用核磁共振波谱仪测试 R1 核磁共振氢谱。测试温度为室温,测试溶剂为 DMSO- d_6 、TMS 为内标。

1.3.4 紫外-可见光吸收光谱

采用紫外分光光度计测定 R1 溶液的紫外-可见光吸收光谱。测试波长范围为 200~800 nm,R1 溶剂为去离子水,R1 溶液浓度 2×10^{-5} mol/L。

1.4 织物防紫外线性能测定

采用纺织品抗紫外因子测试仪,测定空白棉织物、R1 整理前后的棉织物及其染色制品的紫外线防护系数 UPF 值和 UVA 区的紫外线透过率 $T(\text{UVA})_{\text{AV}}$ 。测试方法参照 GB/T 18830—2009《纺织品 防紫外线性能的评定》,测试波长范围为 280~400 nm。

1.5 DMF 剥除实验

采用 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)非质子性极性溶剂对 R1 整理后的棉织物进行剥除,以去除吸附在棉织物表面未与棉织物形成牢固共价键结合的 R1。剥除工艺:DMF 浴比 1:50,温度 95 °C,时间 30 min。

1.6 染料印花工艺

印花糊料:向 250 mL 三口烧瓶中加入 3.00 g 碳酸氢钠、3.00 g 无水硫酸钠、8.00 g 尿素和 83 mL 水,使用机械搅拌器剧烈搅拌,使上述药品全部溶解在水中。在三口烧瓶中加入 2.80 g 海藻酸钠搅拌 4 h,制得 100.00 g 糊料备用。

染料色浆:称取 0.25 g C. I. 活性红 24:1 于 5 mL 水中,配置成染料溶液。使用 2 mL 移液管移取 2 mL 的 C. I. 活性红 24:1 染料溶液,滴加至糊料中,使用机械搅拌器搅拌均匀。

印花工艺:使用磁力印花机将制备好的染料色浆印制在 10 cm×20 cm 棉织物上,烘干、汽蒸(温度为 100 °C,时间为 12 min)、水洗、皂洗(皂液配方:0.20 g 无水碳酸钠、100 mL 水、0.20 g 十二烷基苯磺酸钠,皂洗温度 90 °C,皂洗时间 30 min)、烘干,制得 C. I. 活性红 24:1 印花棉织物。

1.7 反应性紫外线吸收剂 R1 整理工艺

分别将 R1 整理到棉织物和 C. I. 活性红 24:1 染色棉织物上。

工艺配方:R1 用量为 1%、2%、3% (o. w. f),无水硫酸钠 30 g/L,无水碳酸钠 10 g/L,浴比 1:30。

工艺曲线如图 2 所示。其中皂洗次数为 10 次。

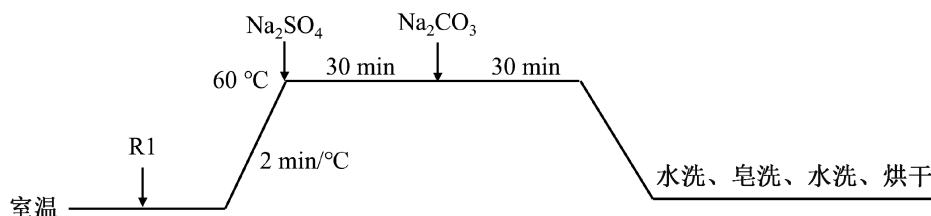


图 2 R1 整理工艺曲线

1.8 性能测试

1.8.1 固着率测定

收集 R1 整理织物后的残液,根据残液法测定织物上 R1 的固着率。采用紫外-可见分光光度计测试 R1 的最大吸收波长 λ_{max} ,再分别测试 R1 整理前后在相同 λ_{max} 下的吸光度,由式(1)计算 R1 的固着率:

$$F_i/\% = \frac{mA_0 - nA_i}{mA_0} \times 100 \quad (1)$$

其中: F_i 为固着率; A_0 为 R1 整理前稀释的吸光度; A_i 为 R1 整理后稀释的吸光度; m 为 R1 原液稀释倍数; n 为 R1 残液稀释倍数。

1.8.2 UPF 损失率测定

将经 R1 整理的 C. I. 活性红 24:1 染色棉织物皂洗前后的 UPF 值,按式(2)计算 UPF 损失率:

$$F_s/\% = \frac{F_{\text{UP},0} - F_{\text{UP},i}}{F_{\text{UP},0}} \times 100 \quad (2)$$

其中: F_s 为光致褪色率; $F_{\text{UP},i}$ 表示染色棉织物洗涤前的 UPF 值; $F_{\text{UP},0}$ 表示染色棉织物洗涤后的 UPF 值。

1.8.3 光致褪色率测定

准备氙灯晒 20 h 和 44 h 的空白 C. I. 活性红 24:1 染色棉织物及 R1 整理后的染色棉织物。使用测色配色仪分别测试准备织物晒前、后的最大 K/S 值,并按式(3)计算光致褪色率:

$$F_a/\% = \frac{F_{K/S,0} - F_{K/S,i}}{F_{K/S,0}} \times 100 \quad (3)$$

其中: F_a 为光致褪色率; $F_{K/S,i}$ 表示氙灯晒后织物的最大 K/S 值; $F_{K/S,0}$ 表示氙灯晒前织物的最大 K/S 值。

1.8.4 耐光色牢度测试

依照 GB/T 8427—2019《纺织品 色牢度试验 耐人造光牢度:氙弧》对 R1 整理过的 C. I. 活性红 24:1 染色棉织物和使用氙灯分别晒 20 h 和 44 h 后的 R1 整理过的 C. I. 活性红 24:1 染色棉织物进行耐光色牢度测试。

1.9 密度泛函计算

1.9.1 DFT 计算

采用 B3LYP/6-31 G(d)、弥散函数 GD3、极化连续介质模型 (PCM), 优化 R1 在水中的分子结构。

1.9.2 TD-DFT 计算

采用 B3LYP/6-31 G(d), 极化连续介质模型 (PCM), 计算 R1 的 20 个激发态, 得到紫外-可见光吸收预测光谱图曲线。

2 结果与讨论

2.1 反应性紫外线吸收剂 R1 结构分析

分别使用质谱、红外光谱和核磁共振氢谱对反应性紫外线吸收剂 R1 分子结构进行表征, 结果如图 3 所示。

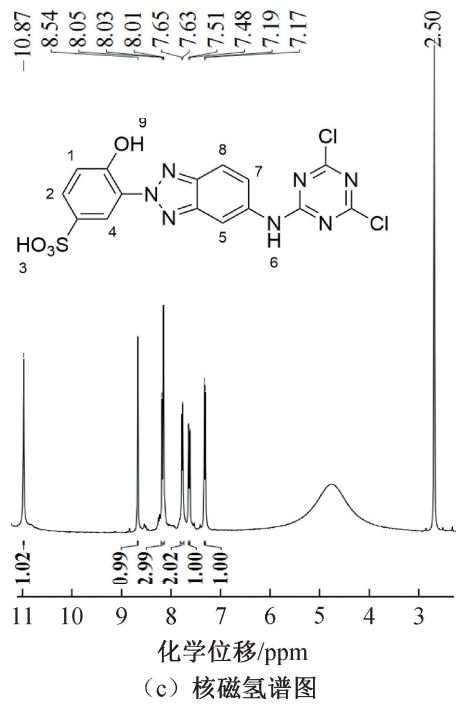
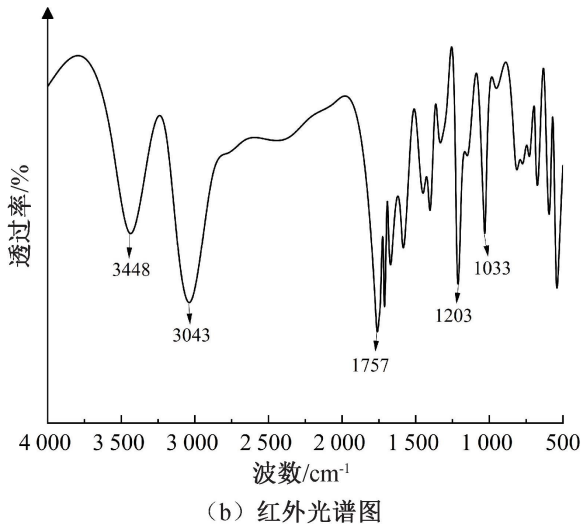
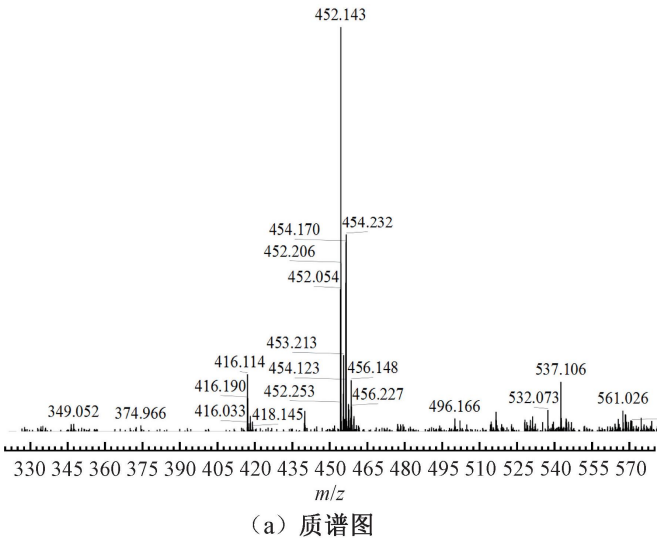


图 3 R1 的质谱图、红外光谱图和核磁氢谱图

图 3 显示: 在负离子模式下, R1 有非常强的 $[M-H]^-$ 准离子吸收峰, 质荷比为 452.139, 与 R1 $[M-H]^-$ 理论分子质荷比 451.975 相近。R1 的红外光谱图中的 3448 cm^{-1} 归属于 N—H 基团伸缩振动峰, 3043 cm^{-1} 归属于形成整合六元环的 O—H 基团伸缩振动峰, 1757 cm^{-1} 归属于胍基伸缩振动峰, 1203 cm^{-1} 和 1033 cm^{-1} 归属于—SO₃H 基团伸缩振动峰。R1 的核磁氢谱图解析为 ^1H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.87 (s, 1 H), 8.54 (s, 1 H), 8.07—8.00 (m, 3 H), 7.64 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.51 (s, 1 H), 7.18 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H)。

R1 核磁共振氢谱解析见表 1。化学位移 10.87 ppm 处的峰为 9 号羟基的核磁共振吸收峰, 化学位移 8.54 ppm 处的峰为 6 号叔氨基的核磁共振吸收峰, 化学位移 8.07~8.00 ppm 处的峰为 3 号磺酸基或者苯环上 8 号和 5 号氢的核磁共振吸收峰, 化学位移 7.64 ppm 处的峰为苯环上 2 号和 4 号氢的核磁共振吸收峰, 化学位移 7.51 ppm 处的峰为苯环上 7 号氢的核磁共振吸收峰, 化学位移 7.18 ppm 处的峰为苯环上 1 号氢的核磁共振吸收峰。

表 1 R1 核磁共振氢谱解析

氢序号	化学位移/ppm	波谱归属
9	10.87	OH
6	8.54	NH
3,8,5	8.07~8.00	SO ₃ H/ArH
2,4	7.64	ArH
7	7.51	ArH
1	7.18	ArH

2.2 反应性紫外线吸收剂 R1 的紫外-可见吸收光谱的预测与实测结果

紫外-可见吸收光谱学是研究分子吸收特性的重要手段,反应性紫外线吸收剂 R1 的紫外-可见吸收光谱图实测曲线如图 4(a)所示。图 4(a)显示:R1 在 251 nm 和 325 nm 两处具有显著的吸收峰,说明 R1 分子能够有效地吸收 UVC 和 UVA 波段的紫外线。在合成 R1 之前,为了深入了解 R1 分子结构的吸收特性,根据密度泛函理论(DFT),采用 B3LYP/6-31 G(d)方法和基组对其进行了结构优化处理。在优化过程中,所有振动模式均未出现虚频现象,由此确认所得几何构型为稳定状态。接着,利用时间依赖的密度泛函理论(TD-DFT)对 R1 的紫外-可见吸收光谱进行了预测,预测结果如图 4(b)所示,其中在 250 nm 和 317 nm 处出现了明显的吸收峰。这一预测结果支持了参考文献[13]中合成的 2-(2-羟基-4-氨基苯基)-5-磺酸苯并三唑,与三聚氯氰缩合后得到的 R1 分子,在 200~380 nm 的紫外光区域内具备理想的吸收性能。值得注意的是,实际测

得的 R1 吸收波长与理论预测值相接近,其中实测的 251 nm 与 325 nm 吸收峰与理论预测的 250 nm 与 317 nm 吸收峰仅存在较小的偏差。这一验证过程有效地证实了 Gaussian 09 计算方法在预测合成结构紫外光谱方面的准确性。

2.3 反应性紫外线吸收剂 R1 应用研究

2.3.1 固着率测试

R1 分子结构中的二氯均三嗪反应能力是影响反应性紫外线吸收剂固着率的重要因素。随着 R1 用量的逐步增加,R1 在未染色棉织物和染色棉织物上的固着率呈现出稳步上升的趋势,其最高值分别可达 85.47%和 65.41%,R1 整理到棉织物和 C. I. 活性红 24:1染色棉织物上的固着率 F_i 相关数据如表所示 2。由表 2 数据可知:相较于 R1 整理到未染色棉织物上的固着率,R1 在染色棉织物上的固着率相对较低。这是由于染色棉织物的部分羟基反应位点已被 C. I. 活性红 24:1染料所占据,导致 R1 与染色棉织物的固着率降低。

表 2 R1 整理到棉织物和 C.I. 活性红 24:1 染色棉织物上的固着率 F_i

R1 用量/ %(owf)	F_i /%	
	R1 整理到 未染色棉织物	R1 整理到 C. I. 活性红 24:1染色棉织物
1	81.62	61.41
2	83.59	63.73
3	85.47	65.41

注:%(owf)表示 R1 染料相对棉织物的重量比,下同。

2.3.2 紫外线防护性能测试

R1 整理棉织物剥离前后的紫外线防护性能的相关数据见表 3。通过溶剂剥离实验探究了 R1 在未染色棉织物上的持久防护能力,利用二甲基甲酰胺(DMF)这一非质子性极性溶剂对棉织物进行处理,DMF 能够有效地去除未以共价键形式结合在棉纤维上的 R1^[14]。表 3 显示:在溶剂剥离前后,R1 整理后的未染色棉织物的 UPF 值与 $T(UVA)_{AV}$ 值的变化幅度较小,说明 R1 与棉纤维通过共价键结合。验证了 R1 整理后的棉织物在紫外线防护方面具有反应性和耐久性。另外,R1 整理后的棉织物的 UPF 值均超过 50,同时 $T(UVA)_{AV}$ 的百分比均低于 5%,符合 GB/T 18830—2009《纺织品 防紫外线性能的评定》中防紫外线产品的认定标准。

R1 整理 C. I. 活性红 24:1染色棉织物皂洗 10 次前后的紫外线防护性能的相关数据见表 4。通过多次洗涤实验分析 R1 在 C. I. 活性红 24:1染色棉

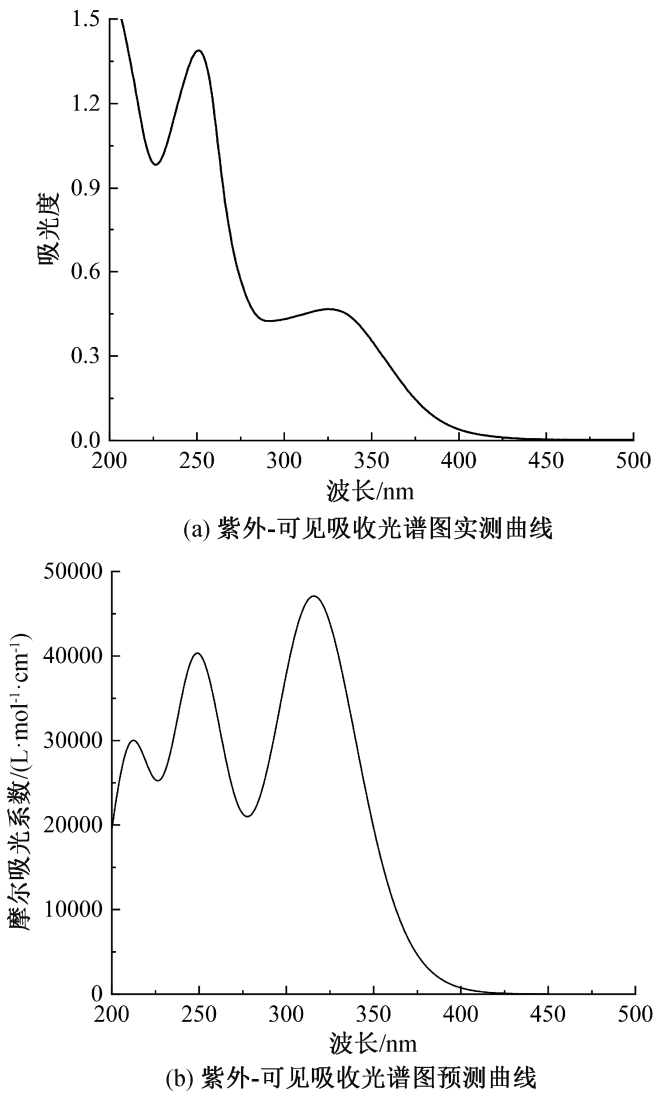


图 4 R1 紫外-可见吸收光谱图实测曲线和紫外-可见吸收光谱图预测曲线

织物上的持久防护能力。R1 整理过的 C. I. 活性红 24:1 棉织物在皂洗 10 次前后,其 UPF 值与 $T(\text{UVA})_{\text{AV}}$ 值的变化幅度较小。这表明 R1 不仅可以有效整理到 C. I. 活性红 24:1 染色棉织物之上,而且 R1 在染色棉织物上具有较好的耐久性。由表 4 可知,未经 R1 整理过的 C. I. 活性红 24:1 染色棉织物的 UPF 值为 101.34, $T(\text{UVA})_{\text{AV}}$ 为 23.12%,根据 GB/T 18830—2009《纺织品 防紫外线性能的评定》的相关规定,C. I. 活性红 24:1 染色棉织物自身不具备紫外线防护性能。随着 R1 用量的增加,经 R1 整理过的 C. I. 活性红 24:1 染色棉

织物的 UPF 值呈现上升趋势,而 $T(\text{UVA})_{\text{AV}}$ 百分比则相应下降。R1 整理过的 C. I. 活性红 24:1 染色棉织物可称为防紫外线产品。

表 3 R1 整理未染色棉织物在 DMF 剥离前后的紫外线防护性能

R1 用量/ %(owf)	剥离前		剥离后	
	UPF 值	$T(\text{UVA})_{\text{AV}}/\%$	UPF 值	$T(\text{UVA})_{\text{AV}}/\%$
0	5.23	22.55	5.17	23.12
1	93.48	1.53	87.01	1.61
2	104.80	1.44	99.69	1.53
3	122.36	1.32	118.97	1.39

表 4 R1 整理 C. I. 活性红 24:1 染色棉织物皂洗前后的紫外线防护性能

R1 用量/%(owf)	皂洗前		皂洗后		$F_s/\%$
	UPF 值	$T(\text{UVA})_{\text{AV}}/\%$	UPF 值	$T(\text{UVA})_{\text{AV}}/\%$	
0	104.56	22.55	101.34	23.60	3.08
1	172.90	1.53	167.38	1.65	3.19
2	204.21	1.44	198.76	1.57	2.67
3	235.95	1.32	228.41	1.45	3.20

2.3.3 耐光性能测试

R1 整理 C. I. 活性红 24:1 染色棉织物的耐光性能的相关数据见表 5。由表 5 可知:相较于空白对照的 C. I. 活性红 24:1 染色棉织物,经过 R1 整理的染色棉织物在氙灯照射 20 h 后,其光致褪色率分别降低了 3.11%、4.39%和 5.07%,耐光色牢度则相应提升了 0.5 级、0.5 级和 1.0 级;当氙灯照射时间

延长至 44 h 时,光致褪色率的降低幅度更为明显,分别为 7.51%、11.86%和 17.87%,耐光色牢度同样分别提升了 0.5 级、0.5 级和 1.0 级。说明 C. I. 活性红 24:1 分子结构在 UVA 区域的紫外线照射下,其结构破坏较为严重,苯并三唑类紫外线吸收剂在提升染色棉织物的耐光色牢度方面起到了关键作用。

表 5 R1 整理 C. I. 活性红 24:1 染色棉织物的耐光性能

R1 用量/ %(owf)	氙灯晒 20 h				氙灯晒 44 h			
	K/S 值		$F_a/\%$	耐光色牢度	K/S 值		$F_a/\%$	耐光色牢度
	晒前	晒后			晒前	晒后		
0	12.412	10.825	12.79	3~4	12.412	8.745	29.54	3
1	12.404	11.180	9.68	4	12.404	9.674	22.01	3~4
2	12.330	11.294	8.40	4	12.330	10.150	17.68	3~4
3	12.257	11.311	7.72	4~5	12.257	10.827	11.67	4

3 结 论

本文在苯并三唑紫外线吸收剂结构中引入二氯均三嗪活性基和磺酸基,设计合成了一种反应性紫外线吸收剂 R1,并通过质谱、红外光谱、紫外-可见吸收光谱、核磁共振氢谱对产物分子结构进行表征;研究了 R1 在未染色棉织物上的反应性、耐久性与紫外线防护性能;探讨了 R1 在 C. I. 活性红 24:1 染色棉织物上的耐洗性、紫外线防护性能与耐光性能。主要结论如下:

a)R1 作为一种反应性苯并三唑类紫外线吸收剂,在 325 nm 处有吸收特征峰,表明 R1 在 UVA

波段内表现出明显的吸收特性。经过 R1 整理的棉织物,其 UPF 值超过 50,同时 $T(\text{UVA})_{\text{AV}}$ 值低于 5%,充分证明了 R1 整理后的棉织物具有良好的紫外线防护效果。

b)使用 DMF 对 R1 整理后的棉织物进行剥除,其剥除前后的 UPF 值和 $T(\text{UVA})_{\text{AV}}$ 值变化较小,表明 R1 与棉纤维间形成牢固的共价键。确保了 R1 在棉织物上的持久稳定性。

c)将 R1 整理过的 C. I. 活性红 24:1 染色棉织物皂洗 10 次,其皂洗前后的 UPF 值和 $T(\text{UVA})_{\text{AV}}$ 值变化较小,证明 R1 能有效整理到该织物上,R1 在染色棉织物上具有耐洗性。

d)与未经 R1 整理的 C. I. 活性红 24:1 染色棉织物相比,经过 R1 整理的染色棉织物在氙灯照射 20 h 后,其光致褪色率显著降低了 5.07%,耐光色牢度提升了 1.0 级;而在照射 44 h 后,光致褪色率进一步下降了 17.87%,耐晒牢度同样提升了 1.0 级。这表明 R1 在增强棉织物耐晒性能方面具有显著效果。

反应性紫外线吸收剂 R1 兼具优良水溶性和反应性,且在合成过程中无需使用催化剂,在提高棉织物紫外线防护性能的同时,还能增强 C. I. 活性红 24:1 染色棉织物的耐光性能,为设计合成适用于棉织物的新型反应性紫外线吸收剂提供了理论参考。

参考文献:

- [1] Andrade R S, 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.
- [2] Akhtar M S, Thombal R S, Inductivo Tamargo R J, et al. Eco-friendly organocatalyst- and reagent-controlled selective construction of diverse and multifunctionalized 2-hydroxybenzophenone frameworks for potent UV-A/B filters by cascade benzannulation[J]. Green Chemistry, 2020, 22(14): 4523-4531.
- [3] 张京彬,刘淑云,李荣,等. 活性染料耐汗光色牢度的研究[J]. 染料与染色, 2024, 61(1): 36-39.
- [4] 张海燕,钱涛,余培泽,等. C. I. 活性黑 5 染色棉织物的光汗复合褪色机理[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2021, 45(6): 763-772.
- [5] 王丹,刘育,毛竹. 纺织品耐光、汗复合色牢度影响因素的探讨[J]. 中国纤检, 2018(10): 66-68.
- [6] 黄珊珊,赵岩,李进京. 新型紫外线吸收剂研究进展[J]. 化学通报, 2024, 87(5): 579-585.
- [7] 杨丹,瞿建刚,何瑾馨. 抗紫外整理剂提高活性染料耐光汗复合色牢度的研究[J]. 染料与染色, 2013, 50(4): 33-36, 47.
- [8] 徐从刚,王宗乾,崔志华,等. 紫外线吸收剂增进氨基酸光稳定性的作用研究[J]. 浙江理工大学学报, 2014, 31(3): 112-116, 132.
- [9] 程宏,崔志华,陈维国,等. 两种反应性紫外线吸收剂对棉的应用研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2017, 37(2): 170-174.
- [10] 张会京,范晓鹏,孙春光. 三嗪类紫外线吸收剂的发展状况及发展趋势[J]. 精细石油化工, 2020, 37(4): 67-72.
- [11] Chen K L, Xu C Y, Zhou J L, et al. Multifunctional fabric coatings with slow-releasing fragrance and UV resistant properties from ethyl cellulose/silica hybrid microcapsules[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 232: 115821.
- [12] Xue J Q, Chen X Y, Zhao Y Y, et al. Exposure to high-performance benzotriazole ultraviolet stabilizers: Advance in toxicological effects, environmental behaviors and remediation mechanism using in-silica methods[J]. Chemosphere, 2023, 315: 137699.
- [13] 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.
- [14] 汪敏,陈维国,崔志华,等. 水溶性对芳伯胺染料 Mannich 反应染色性能的影响[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2023, 49(4): 457-464.

(责任编辑:张会巍)