

毛用反应性紫外线吸收剂的应用性能

唐金波^a, 陈维国^{a,b}, 崔志华^{a,b}

(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: 将自制的反应性苯并三唑类紫外线吸收剂 UV-WR 单独或与 Lanazol 活性染料同浴上染羊毛织物。结果表明,经毛用反应性紫外线吸收剂 UV-WR 上染的羊毛织物具有较好的紫外线防护效果,并且具有一定的耐洗牢度。与染料同浴上染时,紫外线吸收剂 UV-WR 和 Lanazol 活性染料对羊毛的上染率、固色率都略有下降,两者间表现出一定的竞染作用。

关键词: 羊毛; 苯并三唑; 紫外线吸收剂; 紫外线防护; 活性染料

中图分类号: TQ610.491 **文献标识码:** A

0 引 言

人类追求舒适生活的脚步不断地加快,促进了冰箱、空调等工业产品的发展,导致了地球臭氧层的破坏,从而使太阳光中的紫外线照射量和强度日益增大,严重危害人类生命健康、地球生物安全和各种材料的耐用性。在进入大气层太阳光中紫外线占 55%,其中紫外线中的 B 波段(即 290~320 nm 的中波段紫外线)不仅具有致癌性,也是导致很多高分子材料光降解的主要原因^[1]。

羊毛是一种天然的蛋白质纤维,羊毛纺织品具有柔和的光泽、优良的弹性、丰满的手感及良好的保暖性、耐磨性等。但是作为蛋白质纤维,羊毛容易受太阳光照射易泛黄、褪色。而近年来出于对紫外线的恐惧,人们也开始关注起了羊毛服装的紫外线防护功能^[2-5]。商品羊毛用水溶性紫外线吸收剂,如 BASF 公司的 Uvinul MS40(二苯甲酮的磺化产物)以及 Ciba 公司的 Cibafast W(2-羟基苯基苯并三唑的磺化产物)常用于羊毛织物以及织物上染料的光保护,但其耐洗性能较差。本文将实验室自制的紫外线吸收剂上染到羊毛织物上,水洗多次以后仍具

有较好的紫外线防护性能,既可以保护人体免受紫外线的伤害又能减轻羊毛纺织品的光致降解。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

织物:羊毛平纹织物(180 g/m²)。

染料及助剂:自制的紫外线吸收剂 UV-WR;冰乙酸、醋酸钠、硫酸铵、氨水均为分析纯试剂;染料 Lanazol Red 2G、Lanazol Yellow 4G、Lanazol Blue 3G 由 Huntsman 公司提供。

仪器:MRJ-1058 高温高压染样机(上海摩尔自动化控制设备厂);Cary 50 紫外/可见分光光度计(美国 Varian 公司);Lamada 900 紫外/可见/近红外分光光度计(美国 Perkin-Elmer 公司);SF600PLUS 计算机测色配色仪(美国 Data Color 公司);雷磁 PHS-3CpH 计(上海精密科学仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 织物的前处理

50 g 羊毛平纹织物在 50~60℃下,用 2 g/L 的净洗剂 209 溶液清洗处理 30 min,浴比 1:50,冷水

漂洗,晾干。

1.2.2 上染的配方及工艺^[6-7]

紫外线吸收剂、Lanasol 染料上染羊毛织物的工艺曲线见图 1。其工艺配方为 Lanasol 染料 0.05% (owf), 紫外线吸收剂 X% (owf), 醋酸钠 4% (owf), 硫酸铵 4% (owf), 氨水 3% (owf), 阿白格 B 2% (owf), 醋酸调节 pH 值, 浴比为 1 : 200。

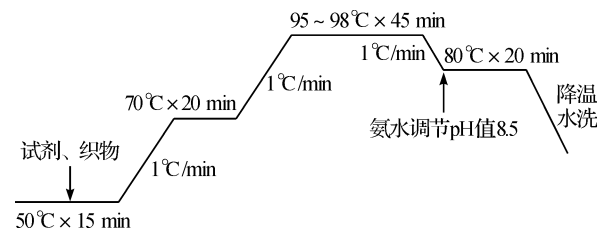


图 1 上染工艺曲线

1.2.3 水洗方法

采用 MRJ-1058 高温高压染样机, 将紫外线吸收剂上染后的 5 块羊毛织物(各为 1 g)固定在试样架的金属圈上, 并将其绷紧。用标准合成洗涤剂(上海白猫专用化学品有限公司提供)配成 4 g/L 的洗涤液, 将各块羊毛织物分别放入盛有 200 mL 洗涤液的染杯中, 在 50°C 下洗涤 30 min。

1.3 测试方法

1.3.1 Lanasol 染料、紫外吸收剂各自单独上染羊毛织物上染率的测试方法

采用残液比色法, 测定最大吸收波长下残液吸光度。按下列公式计算:

$$E=(1-A_1/A_0)\times 100\%$$
 (1)

式中: A_0 —原液吸光度; A_1 —残液吸光度。

1.3.2 Lanasol 染料固色率的测试方法

$$T=[1-(A_1+A_2)/A_0]\times 100\%$$
 (2)

式中: A_0 —原液吸光度; A_1 —残液吸光度; A_2 —皂洗液吸光度。

1.3.3 紫外线吸收剂 UV-WR 固色率的测试方法

a) 紫外线吸收剂单独上染羊毛织物固色率的测试方法

单独紫外线吸收剂上染羊毛织物的固色率与染料单独上染羊毛织物的固色率测试方法相同。

b) 同浴上染时紫外线吸收剂固色率的测试方法^[9]

本实验采用双波长分光光度法测试同浴上染时紫外线吸收剂的固色率, 以紫外线吸收剂 UV-WR 和 Lanasol Red 2G 为例, 根据紫外线吸收剂和 Lanasol 染料溶液在紫外区和可见光区的吸收光谱来选定分析波长 λ_1 和参比波长 λ_2 , 见图 2。

图 2 中选定 λ_1 作为分析波长, 作 λ_1 垂直于横坐

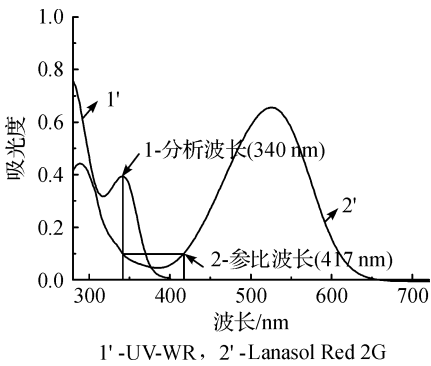


图 2 双波长的选取

标的垂线相交曲线 2 于一点, 过此点作平行于横坐标的直线与曲线 2 相交, 此交点的横坐标为 λ_2 。可见 λ_1 和 λ_2 为等吸光点。由此来确定 λ_1 为紫外线吸收剂分光光度法分析的分析波长, λ_2 为参比波长。

配置不同浓度的紫外线吸收剂, 根据以上所得的波长组合, 绘制紫外线吸收剂双波长分光光度法的标准工作曲线, 用紫外可见分光光度仪测定残液的吸收谱图, 根据标准工作曲线得到紫外线吸收剂在处理溶液(残液和皂煮液)中的浓度, 计算其在织物上的含量, 并进一步计算紫外线吸收剂的固色率。

根据紫外线吸收剂的标准工作曲线计算出紫外线吸收剂的浓度, 并求得固色率, 计算公式如下:

$$\text{固色率}=\left(1-\frac{C_B}{C_A}\right)\times 100\%$$
 (3)

式中: C_A 和 C_B —处理前后溶液的浓度。

1.3.4 织物表观颜色深度的测试

利用 SF600 PLUS 计算机测色配色仪测定染色后织物的表观颜色深度值(K/S)。

1.3.5 织物透过率的测试

用 Lamada 900 紫外/可见/近红外分光光度仪测定织物的紫外线分光透过率曲线, 用面积比求某一紫外线区域的紫外分光透过率。测试波长范围 250~400 nm; 测试波长间隔 1 nm。取距离布边至少 5 cm 处干燥、平整部分, 剪成尺寸 50 mm×50 mm 的样品进行测试。

1.3.6 织物紫外线防护因子(UPF 值)的计算

织物的紫外线防护性能一般都用紫外线防护因子(Ultraviolet Protect Factor 即 UPF 值)来表示。其计算方法参照国家标准 GB/T 18830—2002, 按以下公式计算。

$$UPF=\frac{\sum_{\lambda=290}^{\lambda=400}E(\lambda)\times\epsilon(\lambda)\times\Delta\lambda}{\sum_{\lambda=290}^{\lambda=400}E(\lambda)\times T(\lambda)\times\epsilon(\lambda)\times\Delta\lambda}$$
 (4)

式中: $E(\lambda)$ —日光光谱辐照度, 单位 $W\cdot m^{-2}\cdot$

nm^{-1} ; $\epsilon(\lambda)$ —相对的红斑效应; $T(\lambda)$ —试样在波长为 λ 时的光谱透射比; $\Delta\lambda$ —波长间隔, 单位 nm 。

2 结果与讨论

2.1 紫外线吸收剂 UV-WR 的结构

紫外线吸收剂 UV-WR 是实验室自制的一种苯并三唑类紫外线吸收剂, 具有反应性和水溶性基团, 能与羊毛织物上的氨基以共价键结合。其结构如图 3 所示。

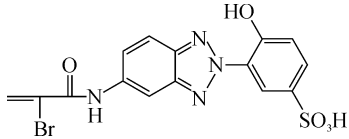


图 3 紫外线吸收剂 UV-WR 结构示意图

2.2 紫外线吸收剂 UV-WR 的紫外吸收光谱

准确称取一定质量的 UV-WR, 以水为溶剂及参比液, 并将其配成物质的量浓度为 $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液, 测其在最大吸收波长下的吸光度。所得紫外吸收光谱曲线如图 4 所示。

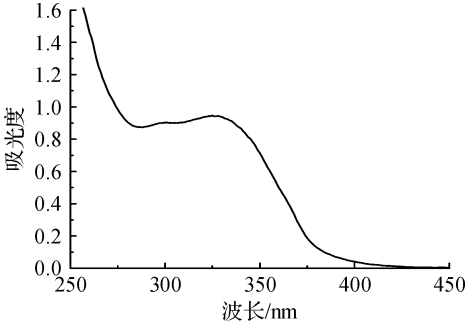


图 4 紫外线吸收剂 UV-WR 的紫外吸收光谱图

从 UV-WR 在水溶液的紫外吸收曲线可以看出, 在 UVB、UVA 波段内, UV-WR 对紫外线有较好的吸收; 在可见区, 几乎没有吸收; UV-WR 的最大吸收波长为 340nm。

2.3 UV-WR 单独上染羊毛织物的上染率和固色率

图 5~图 7 分别反映了 UV-WR 的用量、pH、阿白格 B 的用量对 UV-WR 单独上染羊毛织物的上染率和固色率的影响。

在 pH 为 4.0, 阿白格用量为 2%(owf) 的条件下, 考察 UV-WR 的用量对其上染率和固色率的影响。从图 5 可以看出, UV-WR 的固色率随着 UV-WR 用量的增加呈先增加再下降趋势。当 UV-WR 用量为 1% 时, 其固色率能达到 90% 左右; 继续增加 UV-WR 用量, 固色率开始下降, 但下降的幅度并不是太大, 用量增至 4% 时, 固色率降至 74% 左右。这可能是由于当紫外线吸收剂 UV-WR 用量较少时, 羊毛织物上有足够的染座, UV-WR 吸附到织物上

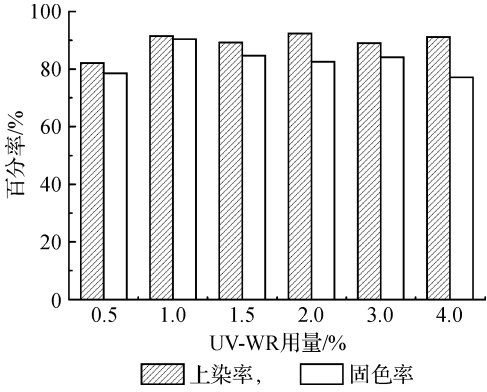


图 5 UV-WR 用量的影响

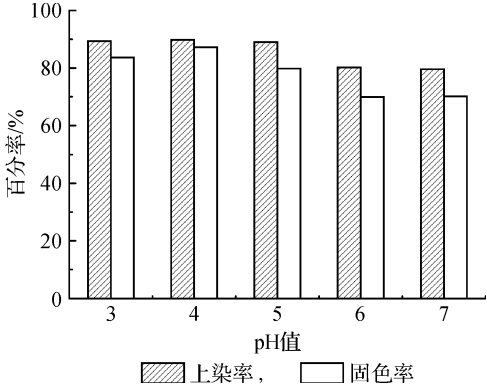


图 6 pH 的影响

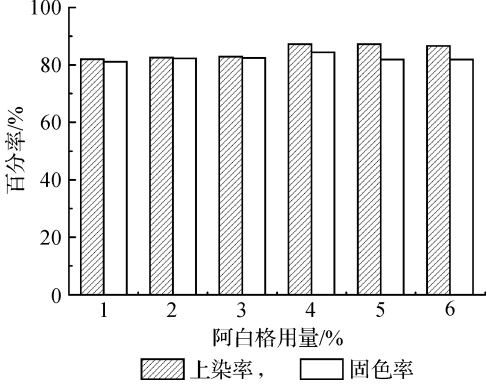


图 7 阿白格 B 用量的影响

后, 在羊毛纤维表面和内部形成浓度差, UV-WR 因浓度差的存在而扩散到织物内部。当增加紫外线吸收剂 UV-WR 的用量后, 在羊毛上的吸附量会有所增大, 同时会有一部分紫外线吸收剂扩散到纤维内部, 与羊毛上的氨基进行反应固着, 固着量会增大。本实验中, 增加 UV-WR 的用量, 其在羊毛织物上的紫外线透过率曲线没有较为明显的变化。由于用量为 1% 时, 上染后羊毛织物的紫外线透过率已经很低, 综合考虑, 故 UV-WR 用量以 1% 左右为宜。

在紫外线吸收剂用量为 1%(owf), 阿白格用量为 2%(owf) 条件下, 考察 pH 对 UV-WR 上染率和

固色率的影响。从图 6 中可以看出,随着染浴 pH 的增大,上染率和固色率逐渐减小,但是下降的幅度不大。当 pH 为 4.0~5.0 时,上染率和固色率能达到 85% 左右;pH 为 7.0 时,上染率和固色率只有 76% 左右。这是因为 UV-WR 和 Lansol 染料一样,与羊毛纤维是通过共价键、离子键、范德华力、偶极作用和氢键等多种形式结合。羊毛属两性分子,羊毛大分子会随 pH 的不同而带有不同的电荷,在酸性条件下,羊毛上的氨基会形成铵根离子,使羊毛大分子表面带正电荷,UV-WR 阴离子与纤维间有库仑引力,此时 UV-WR 的吸附量高,即固着量也相应提高;而在中性条件下的情况与在酸性条件下正好相反,UV-WR 的吸附量低,固着量也随之下降。但如果酸性太强,pH 低于羊毛的等电点时,羊毛织物上的氨基全部转变为铵根离子,UV-WR 在羊毛织物上的吸附速度也会更快,这容易使造成羊毛织物的染色不匀。综合考虑,染浴的 pH 应控制在 4.0~5.0 左右。

在紫外线吸收剂 UV-WR 的用量为 1%(owf),pH 为 4.0 的条件下,考察阿白格 B 的用量对 UV-WR 上染率和固色率的影响。从图 7 中可以看出,随着阿白格 B 用量的增加,上染率和固色率逐渐增大。当用量小于 3% 时,上染率和固色率在 81% 左右;当阿白格 B 用量达到 4% 时,上染率和固色率达到最高在 84% 左右;当阿白格 B 用量继续增加时,UV-WR 的上染率变化很小,而固色率有所减小在 80% 左右。综合考虑,染浴的阿白格 B 用量应以 4% 左右为宜。

2.4 紫外线吸收剂 UV-WR 单独上染羊毛织物的耐洗牢度

将 UV-WR 上染到羊毛织物上,对其进行水洗,将水洗的羊毛织物进行紫外线透过率测试,结果如图 8 所示。

从图 8 中可以看出,经 UV-WR 处理的羊毛织物紫外线透过率比未经 UV-WR 上染的羊毛织物透过率要低很多。在 250~300 nm 范围内,羊毛织物原样已具有较低的透过率,但未经上染的羊毛织物因受日光照射容易受到损伤;经过 UV-WR 上染后,羊毛织物具有更低的透过率,这是因为织物上 UV-WR 对短波的紫外线具有较好的吸收能力,减少了紫外线对羊毛织物的透过,从 UV-WR 的紫外吸收光谱也可以得到验证。

对经过 UV-WR 上染处理后的羊毛进行水洗,结果表明:在 250~380 nm 范围内,未水洗和经过

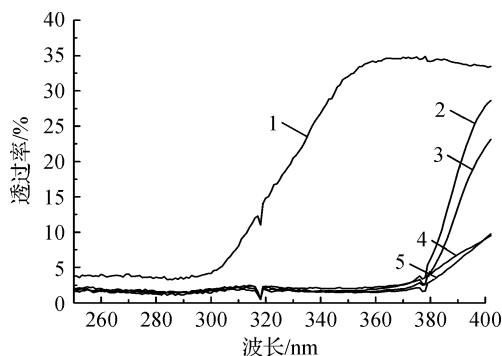


图 8 经 1%(owf)UV-WR 上染的羊毛织物
水洗后紫外线透过率曲线

注:1-空白羊毛,2-未水洗,3-水洗 1 次,4-水洗 2 次,5-水洗 20 次
各次水洗的羊毛织物紫外线透过率基本相当,这是因为 UV-WR 和活性染料一样,UV-WR 分子结构中含有反应性基团,能与羊毛上的氨基进行反应,形成了较为牢固的 C-N 共价键,尽管经过多次水洗,羊毛织物上的紫外线吸收剂仍具有持久的吸收紫外线的的能力,表明了经 UV-WR 上染后的羊毛织物具有较好的耐水洗牢度。

图 8 中显示在 380~420 nm 范围内,UV-WR 上染的经过水洗后,其紫外线透过率比未经水洗的有降低的趋势;水洗 2 次后,UV-WR 上染羊毛织物的紫外线透过率与水洗 20 次后的结果相当。这可能是偏碱性洗涤液产生羊毛织物上泛黄色素的吸收所致,但 UV-WR 对羊毛织物具有较好的耐水洗牢度,偏碱性洗涤并没洗去以共价键结合的 UV-WR。

综上所述,经过 UV-WR 上染的羊毛织物具有较好的抗紫外效果;紫外线吸收剂 UV-WR 上的反应性基团能与羊毛织物上的氨基反应,形成较为牢固的共价键,经过多次水洗,UV-WR 与羊毛织物间的共价键仍不断裂,具有较好的耐洗性,使羊毛织物上的紫外线吸收剂具有持久的吸收紫外线的的能力,对人体起到较好的保护作用,也能降低紫外线对羊毛织物的损伤。

2.5 同浴上染羊毛织物时紫外线吸收剂和 Lanasol 染料的固色率

测定 Lanasol 染料与紫外线吸收剂同浴上染羊毛织物时紫外线吸收剂的固色率,并与其单独上染羊毛织物的固色率进行比较。紫外线吸收剂与 Lanasol 染料同浴上染羊毛织物,将同浴及单独上染的 Lanasol 染料的固色率进行比较,比较结果如图 9 所示。由图 9 可见,紫外线吸收剂和 Lanasol 染料同浴上染羊毛织物,紫外线吸收剂和 Lanasol 染料的固色率都有不同程度的降低。

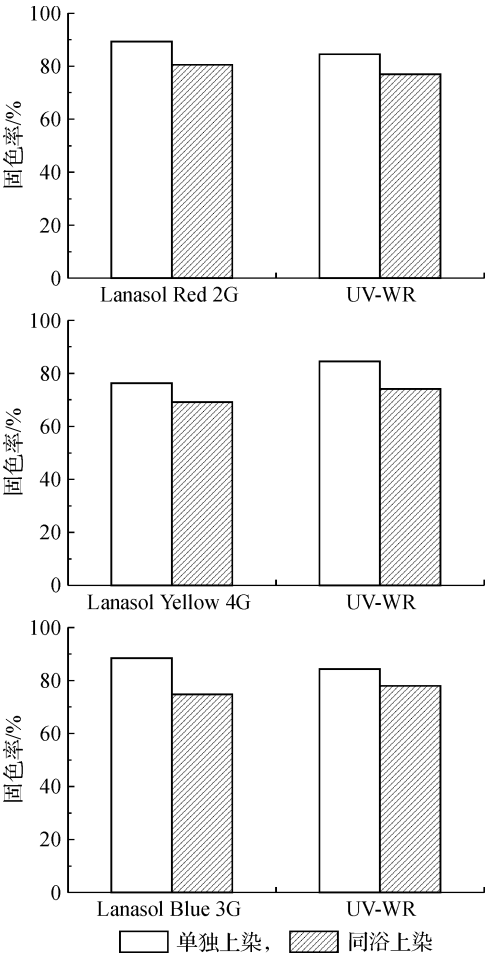


图9 紫外线吸收剂与 Lanazol 染料单独以及同浴上染时各自的固色率

从 UV-WR 的分子结构来看,结构中含有水溶性和反应性基团,与 Lanazol 染料的结构相类似,能与羊毛上的氨基进行反应,可将 UV-WR 视为一种无色染料。在两者同浴上染过程中,都按照吸附、扩散、固着三个步骤进行,但因为羊毛上的染座是有限的,因此两者在上染羊毛织物时起到了竞染的作用。

2.6 紫外线吸收剂和 Lanazol 染料同浴染色对羊毛织物色光的影响

紫外线吸收剂和 Lanazol 染料同浴上染羊毛织物,用电脑测色配色仪测定染后织物在各波长下的表观颜色深度值,以 UV-WR 和 Lanazol Blue 3G 为例,测定结果如图 10 所示。

由图 10 可以看出,紫外线吸收剂和 Lanazol 染料同浴上染羊毛织物后的色光基本没有变化,但是由于紫外线吸收剂对染料上染的竞染作用,所以织物的表观颜色深度值有不同程度的下降。同浴上染的织物上含有紫外线吸收剂 UV-WR,所以同浴上染的织物的表观颜色深度值在接近紫外区较大。

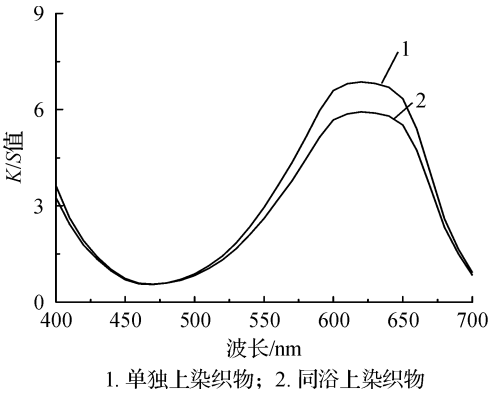
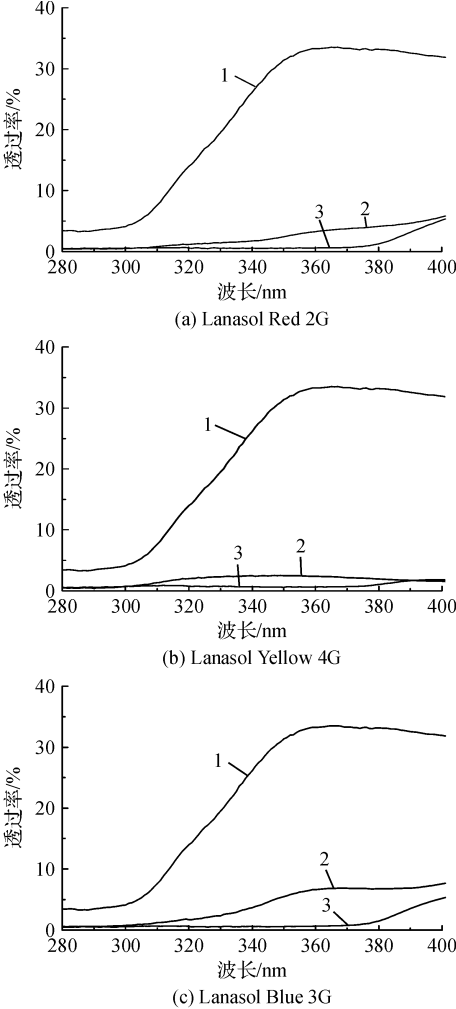


图10 Lanazol Blue 3G 染色羊毛织物的表观颜色深度值

2.7 紫外线吸收剂处理羊毛织物的紫外线防护性能

采用紫外/可见分光光度仪测定白色羊毛织物、Lanazol 单独上染的织物、紫外线吸收剂与 Lanazol 染料同浴上染织物的紫外线透过率,其结果见图 11。由图 11 可以看出:与空白织物相比,染料单独上染的织物在紫外区紫外线透过率也较低,这是



1. 白色织物, 2. 单独染料上染, 3. 紫外线吸收剂与染料同浴上染

图11 各试样紫外线防护性能

由于 Lanazol 染料自身的作用,对紫外线也有吸收。但紫外线吸收剂与染料同浴上染的织物紫外线透过率在 300~400 nm 范围内降低更为明显,具有更好的紫外线吸收效果。

评价紫外线防护性能的指标常用 UPF 值表示,根据图 11,结合公式,计算各织物的 UPF 值,结果如表 1 所示。

表 1 羊毛织物上染前后的 UPF 值

紫外线吸收剂	白色织物	Lanasol Red 2G	Lanasol Yellow 4G	Lanasol Blue 3G
无	10	100	65	74
UV-WR	65	155	153	124

由表 1 可以看出,单独染料上染 UPF 值也能达到 60 以上,相对于白色织物的 UPF 值,有较大提高。但这种染料对紫外线的吸收将存储在织物及染料分子中,会引起蛋白质分子和染料分子的降解、变色。而紫外线吸收剂不仅能更好地改善羊毛织物紫外防护性能,而且可以将吸收的紫外线能量通过热能、荧光等低能量形式散发出去,保护蛋白质分子和染料分子免受降解。所以,紫外线吸收剂和染料同浴上染,可以更大程度地提高羊毛织物的 UPF 值,从而使染色羊毛织物的紫外防护性能大大加强。

3 结 论

a)含有活性基团的反应性紫外线吸收剂 UV-WR 具有水溶性,对紫外线具有良好的吸收性能,可用于羊毛织物的抗紫外线整理。

b)反应性紫外线吸收剂 UV-WR 对羊毛织物

具有较高上染率、固着率和良好的耐水洗性能。

c)紫外线吸收剂 UV-WR 可以和 Lanazol 染料同浴上染羊毛织物,并表现出相互竞染的特性;与各自单独上染相比,同浴上染时两者的固色率都有一定程度的下降。紫外线吸收剂 UV-WR 与 Lanazol 染料同浴上染羊毛织物,对羊毛织物的色光基本没有影响。

d)紫外线吸收剂 UV-WR 上染羊毛织物上后,织物的紫外线透过率明显降低,羊毛织物的 UPF 值大大提高,使该羊毛织物具有很好的紫外线防护作用。

参考文献:

[1] 金锡鹏, 吴玉霞. 紫外线辐射对人体健康的不良影响[J]. 环境与职业医学, 2002, 19(1): 44-48.

[2] 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.

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

[4] 吴茂英. 聚合物光老化、光稳定机理与光稳定剂: 下[J]. 高分子通报, 2006(6): 89-96.

[5] 肖 刚. 溴代丙烯酰胺基活性染料的发展[J]. 染料工业, 2002, 39(2): 1-5.

[6] 王海峰, 邵建忠, 王光明. α-溴丙烯酰胺型染料在真丝上应用探讨[J]. 四川丝绸, 2004(4): 21-23.

[7] 张晓楠. 双波长分光光度法[J]. 四川教育学院学报, 1999(4): 104-108.

The Study and Application of Reactive Ultraviolet Absorber on Wool

TANG Jin-bo^a, CHEN Wei-guo^{a, b}, CUI Zhi-hua^{a, b}

(Zhejiang Sci-Tech University, a. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Dyeing wool fabric with reactive benzotriazole ultraviolet absorber UV-WR which is synthesized in my laboratory or with lanazol reactive dyes together. The results of the study show that the wool fabric dyed with UV-WR has good ultraviolet radiation protection capability, its laundry resistance is also good. When UV-WR and Lanazol dyestuff dyed in the same dyebath, the fixing ratios of them on the wool fabric are discovered to go down slightly compared with the fixing ratios when they are dyeing wool fabric individually.

Key words: wool; benzotriazole; ultraviolet absorber; UV protection; reactive dyes

(责任编辑: 许惠儿)