

两种反应性紫外线吸收剂对棉的应用研究

程 宏^{1a}, 崔志华¹, 陈维国¹, 江 华¹, 孙岩峰²

(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. 浙江吉华集团股份有限公司, 杭州 311227)

摘 要: 自制了两种适用于棉的反应性紫外线吸收剂 UV-A1 和 UV-A2, 通过正交试验对这两种反应性紫外线吸收剂在棉织物上的应用工艺进行了优化, 分别获得最佳工艺。UV-A1 的最佳工艺为: 温度 90 ℃, pH 10, 整理时间 90 min, 硫酸钠用量为 60 g/L; UV-A2 的最佳工艺为: 温度 90 ℃, pH 10, 整理时间 90 min, 硫酸钠用量为 40 g/L。在最佳工艺条件下, UV-A1 和 UV-A2 对棉织物的上染率分别为 5.40% 和 47.00%, 固着率分别为 4.04% 和 39.90%。UV-A1 和 UV-A2 所含磺酸基数量的差异是造成上染率显著差异的主要原因, 含有三个磺酸基的 UV-A1 解离后所带负电荷大于含有两个磺酸基的 UV-A2, 因此与水中呈负电性的棉织物存在更大的电荷斥力, 造成其上染率严重偏低。对 UV-A2 整理后的棉织物经过 20 次洗涤后, UV-A2 整理的棉织物 UPF 值仍在 30 以上, 说明了其具有较好的湿态耐久性, 能够达到持久的紫外线吸收效果。

关键词: 反应性; 紫外线吸收剂; 棉织物; 工艺优化

中图分类号: TS195.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2017) 02-0170-05

0 引 言

随着工业的快速发展, 大气的污染日趋严重, 导致了臭氧层的空洞。太阳光中波长在 280~320 nm 和 320~400 nm 的紫外线能够穿过大气层到达地球表面^[1-2], 影响人类生活。长期强烈的紫外线照射不仅会诱发皮肤癌^[3], 还会引发各种材料的降解^[4-6]。棉质服装可以一定程度地阻挡紫外线, 但仍有大量紫外线穿透棉织物照射到人体皮肤上, 对人类的健康造成威胁。因此, 降低紫外线对棉织物的透射率, 保护人体免受紫外线的伤害非常重要。目前, 降低紫外线透过率的方法有两种, 第一种是反射紫外线, 第二种是吸收紫外线^[7-8]。前者主要借助黏着剂的作用用无机屏蔽剂整理织物, 通常影响棉织物的手感; 后者借助有机物质对紫外线持久的吸收作用, 实现有害化辐射向无害化能量的转化, 但该类紫外线吸收剂大多缺乏反应性^[9], 耐水洗牢度差, 耐

久性不佳。因此, 为解决上述存在的两种问题, 本文将两只自制的反应性紫外线吸收剂 UV-A1 和 UV-A2 应用于棉织物整理, 并深入研究应用性能。这两种反应性紫外线吸收剂含有一氯均三嗪活性基, 能与棉织物产生共价键。因此, 存在很好的耐湿处理牢度, 能达到即阻挡紫外线又具有耐久性的效果。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

实验材料: 120 g/m² 平纹棉织物(浙江吉华集团股份有限公司)。

实验仪器: DSHZ-100A 旋转式水浴恒温振荡器(太仓市实验设备厂)、UV-2600 紫外可见分光光度计(日本岛津企业管理有限公司)、UV-2000F 纺织品抗紫外因子测试仪(美国蓝菲光学有限公司)。

收稿日期: 2016-08-07 网络出版日期: 2017-01-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51673176)

作者简介: 程 宏(1990-), 男, 安徽合肥人, 硕士研究生, 主要从事新型染整化学品及绿色合成技术方面的研究。

通信作者: 陈维国, E-mail: wgchen62@126.com

实验药品:反应性紫外线吸收剂 UV-A1 和 UV-A2(自制,结构如图 1 所示);碳酸钠、碳酸氢

钠、硫酸钠(均为 AR,天津市永大化学试剂有限公司)。

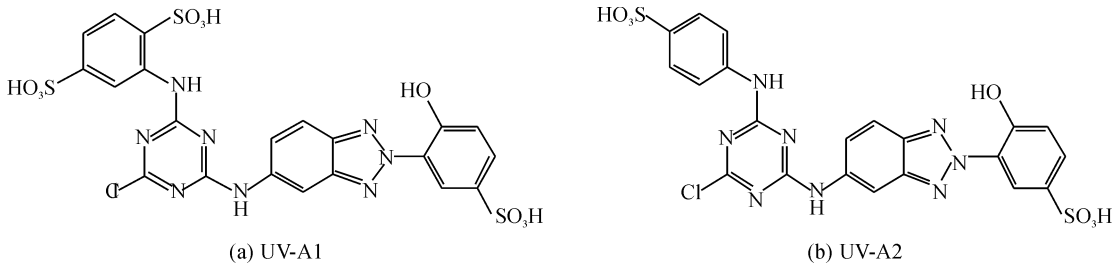
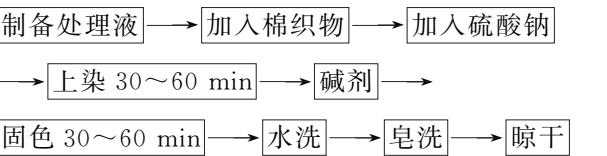


图 1 反应性紫外线吸收剂 UV-A1 和 UV-A2 的分子结构

1.2 实验方法

1.2.1 反应性紫外线吸收剂上染棉织物的工艺优化实验

工艺配方:
反应性紫外线吸收剂, 3 %(owf);
Na₂SO₄, 40~60 g/L;
pH 值, 8~10;
温度, 70~90℃;
上染时间, 30~60 min;
固色时间, 30~60 min;
浴比, 1:50。
工艺流程:



采用三水平四因素正交实验,对两种紫外线吸收剂在棉上的应用工艺进行优化,具体实验设计见表 1。

表 1 反应性紫外线吸收剂整理棉的正交实验因子水平表

实验 序号	温度 /℃	pH 值	时间* /min	Na ₂ SO ₄ /(g·L ⁻¹)	反应性	浴比
					紫外线吸 收剂用量 /(%owf)	
1	70	8	60	40		
2	70	9	90	50		
3	70	10	120	60		
4	80	8	90	60		
5	80	9	120	40	3	1:50
6	80	10	60	50		
7	90	8	120	50		
8	90	9	60	60		
9	90	10	90	40		

注: * 表示上染时间和固色时间的总和。

1.2.2 反应性紫外线吸收剂整理棉的耐久性实验

对反应性紫外线吸收剂整理后的棉织物进行 1、5、10、15、20 次洗涤,并测试洗涤后织物的 UPF 值,从而来评价紫外线吸收剂在棉织物上的耐久性。皂洗条件见表 2。

表 2 皂洗配方及条件	
皂片/(g·L ⁻¹)	0.5
Na ₂ CO ₃ /(g·L ⁻¹)	0.5
温度/℃	95
时间/(min·次 ⁻¹)	10

1.3 测试方法

1.3.1 上染率和固着率测试

采用正交实验优化出的最佳工艺条件整理棉织物,并使用紫外可见分光光度计用残液法测试其上染率。上染率计算公式为:

$$S/\% = \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \times 100 \tag{1}$$

其中:A₁ 为加碱后残液的吸光度,A₀ 为未加织物前的吸光度。固着率计算公式为:

$$T/\% = \left(1 - \frac{X_1}{X_0}\right) \times 100 \tag{2}$$

其中:X₁ 为加碱后残液和皂洗残液合并后的吸光度,X₀ 为未加织物前的吸光度。

1.3.2 紫外透过率

采用 UV-2600 紫外可见分光光度计测试织物的透过率,得到透过率曲线。

1.3.3 UPF 值

按照 GB/T 18830—2002,采用 UV-2000F 纺织品抗紫外因子测试仪测试织物 UPF 值,测 5 个点取平均值。

2 结果与讨论

2.1 反应性紫外线吸收剂对棉织物的应用工艺优化及结果讨论

为了研究反应性紫外线吸收剂的结构对其在棉织物上的上染(固着)性能的影响,设计并合成了两只基本结构相同、磺酸基团($-\text{SO}_3\text{H}$)数量不同的反应性紫外线吸收剂 UV-A1 和 UV-A2。这两只紫外线吸收剂都含有相同的一氯均三嗪反应性基团,可以和棉纤维上的羟基反应,形成共价键。为了研究两种反应性紫外线吸收剂对棉纤维的适用性,本文对整理温度、时间、pH 值和盐用量等因素设计正交实验,优化应用工艺,并探讨水溶性基团的数量对其在棉纤维上上染和固着的影响规律。

表 3 为反应性紫外线吸收剂整理棉织物与原棉织物的 UPF 值,经过极差分析得到两种反应性紫外线吸收 UV-A1 和 UV-A2 正交工艺的 4 个因素的 \bar{k} 值。从表 3 可以发现,反应性紫外线吸收剂 UV-A1 整理棉的最佳工艺条件为:温度 90°C , pH 10, 时间 90 min, 硫酸钠用量 60 g/L; 反应性紫外线吸收剂 UV-A2 整理棉的最佳工艺条件为:温度 90°C , pH 10, 时间 90 min, 硫酸钠用量 40 g/L。表 4 为反应性紫外线吸收剂最佳工艺对棉织物的上染率和固着率,由表 4 可知,UV-A1 整理棉织物的上染率明显低于 UV-A2 整理棉织物。这两种反应性紫外线吸收剂的基本结构相同,唯一不同的是 UV-A1 分子结构中含有三个磺酸基,比 UV-A2 多了一个磺酸基,因此,UV-A1 在水溶液中电离后比 UV-A2 所带的负电荷多。同时,由于水溶液中的棉织物表面呈现负电性,这就使 UV-A1 扩散到棉纤维上受到的电荷斥力比 UV-A2 扩散到棉纤维上受到的电荷斥力更大,导致了 UV-A1 对棉的上染率远低于 UV-A2。UV-A1 的上染率为 5.40%, 固着率为 4.04%, UV-A2 的上染率为 47.00%, 固着率为 39.90%。这说明在皂洗的过程中从织物上解析下来的反应性紫外线吸收剂较少。由此可见,两种反应性紫外线吸收剂的反应性基团对棉织物结合的能力是较强的。UV-A1 的固着率低的主要原因是其上染率低造成的。

表 3 反应性紫外线吸收剂整理棉织物与原棉织物的 UPF 值

实验组	UPF 值		
	棉织物原样	UV-A1 整理棉织物	UV-A2 整理棉织物
1	4.75	5.40	10.30
2	5.13	5.34	12.12

表 3 续

实验组	UPF 值		
	棉织物原样	UV-A1 整理棉织物	UV-A2 整理棉织物
3	5.10	6.16	18.34
4	5.35	5.93	17.03
5	5.57	5.94	18.50
6	5.55	6.31	16.92
7	4.94	5.68	18.20
8	5.33	5.97	17.96
9	5.25	6.56	35.41
\bar{k}_{11}	4.99	5.63	13.59
\bar{k}_{12}	5.49	6.06	17.48
\bar{k}_{13}	5.17	6.07	23.86
\bar{k}_{21}	5.01	5.67	15.18
\bar{k}_{22}	5.34	5.75	16.19
\bar{k}_{23}	5.30	6.34	23.56
\bar{k}_{31}	5.21	5.89	15.06
\bar{k}_{32}	5.24	5.94	21.52
\bar{k}_{33}	5.20	5.93	18.35
\bar{k}_{41}	5.19	5.97	21.40
\bar{k}_{42}	5.21	5.78	15.75
\bar{k}_{43}	5.26	6.02	17.78

表 4 反应性紫外线吸收剂在最佳工艺下对棉织物的上染率和固着率

样品	上染率/%	固着率/%
UV-A1	5.40	4.04
UV-A2	47.00	39.90

2.2 反应性紫外线吸收剂对棉织物白度及紫外线透过率的影响

表 5 为反应性紫外线吸收剂最优工艺整理棉织物及原棉织物的白度。由表 5 可以看出,反应性紫外线吸收剂 UV-A1 和 UV-A2 整理棉织物对棉织物的白度都有一定的影响,但影响不大。图 2 为反应性紫外线吸收剂整理棉织物的紫外线透过率曲

线,由紫外线透过率曲线可以看出经过 UV-A1 和 UV-A2 整理的棉织物紫外线透过率都有所下降,UV-A2 整理的棉织物紫外线透过率下降较多。由于 UV-A1 和 UV-A2 对棉织物固着率不同导致了整理后棉织物白度和紫外线透过率的差异。UV-A1 对棉织物的固着率远低于 UV-A2,因此,UV-A1 整理后的棉织物紫外线透过率远高于 UV-A2 整理的棉织物。此外,苯并三唑类紫外线吸收剂在 400 nm 左右存在吸收,吸收了部分蓝紫光,从而使得反应性紫外线吸收剂整理的棉织物呈现淡黄色,因此高固着率的 UV-A2 整理棉织物白度降低明显。

表 5 反应性紫外线吸收剂最优工艺整理棉织物及原棉织物的白度

样品	亨特白度
棉原样	83.24
UV-A1 整理棉	81.58
UV-A2 整理棉	75.64

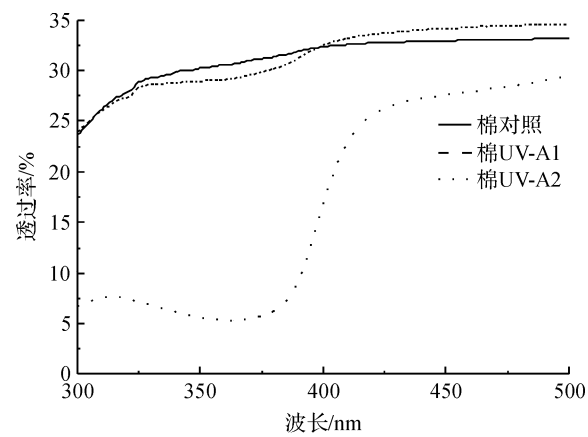


图 2 反应性紫外线吸收剂整理棉织物的紫外线透过率曲线

2.3 反应性紫外线吸收剂对棉织物的耐久性测试

两种反应性紫外线吸收剂 UV-A1 和 UV-A2 都含有一氯均三嗪反应性基团,因此可以和活性染料一样,上染棉纤维并与其形成共价键结合。表 6 反映了 UV-A1 和 UV-A2 上染棉织物的紫外线防护能力与洗涤次数的关系。比较 UV-A1 和 UV-A2 整理后棉织物的 UPF 值可以发现,UV-A2 整理后的棉织物具有良好的紫外线吸收能力。UV-A2 整理的棉织物在经过 20 次洗涤后,其 UPF 值仍保持在 30 以上,与洗涤一次的 UPF 值相差不大,说明这种反应性紫外线吸收剂整理的棉织物具有优异的湿态耐久性。

表 6 反应性紫外线吸收剂整理棉织物洗涤次数与 UPF 值的关系

洗涤次数	棉织物 UPF 值	UV-A1 处理棉 UPF 值	UV-A2 处理棉 UPF 值
1	5.47	6.85	36.37
5	5.52	6.82	34.86
10	5.53	6.03	34.61
15	5.55	5.77	31.46
20	5.56	5.67	31.29

3 结 论

a)UV-A1 和 UV-A2 整理棉织物最佳工艺为:UV-A1:温度 90℃,pH 10,整理时间 90 min,硫酸钠用量为 60 g/L;UV-A2:温度 90℃,pH 10,整理时间 90 min,硫酸钠用量为 40 g/L。UV-A1 和 UV-A2 最佳工艺整理棉织物的上染率分别为 5.40% 和 47.00%,固着率分别为 4.04% 和 39.90%。

b) 比较 UV-A1 和 UV-A2 整理棉织物的 UPF 值,UV-A2 整理的棉织物有更好的紫外吸收能力。

c) 对 UV-A2 最佳工艺整理的棉织物进行 20 次洗涤后,UV-A2 整理的棉织物 UPF 值仍在 30 以上,说明 UV-A2 整理后的棉织物具有优异的湿态耐久性,具有较高的开发应用价值。

参考文献:

[1] 王宗乾. 蚕丝蛋白质酪氨酸残基化学修饰及其耐光稳定性研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2016:3-4.

[2] 杨丽,杨俊玲. 织物抗紫外线整理[J]. 印染助剂,2006,23(8):15-18.

[3] 张莉. 防紫外纤维的开发与应用[J]. 合成纤维,1999,8(5):53-55.

[4] SHI Z Q. Ultraviolet aging of ARMOS fiber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2009,26(2):107-112.

[5] 明津法. 桑蚕丝织物不同形式的紫外光老化性能分析[J]. 苏州大学学报,2011,32(2):43-46.

[6] YANG X. Effect of UV irradiation on mechanical properties and structure of poly fibers [J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(12):2467-2473.

[7] 安秋凤. 纺织用抗紫外整理剂的研究进展[J]. 化工进展,2007,26(6):819-821.

[8] 邓桦. 纳米 TiO₂ 的抗紫外线整理应用研究[J]. 纺织学报,2005,26(6):47-49.

[9] 严玉蓉. 紫外吸收剂及紫外屏蔽纤维/织物的发展[J]. 产业用纺织品,2001,8(19):5-8.

Studies on Application of Two Reactive UV Absorbers in Cotton Fabrics

CHENG Hong^{1a}, CUI Zhihua¹, CHEN Weiguo¹, JIANG Hua¹, SUN Yanfeng²

(1a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education;

1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology

Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Jihua Group Co., Ltd., Hangzhou 311227, China)

Abstract: Our lab made two reactive UV absorbers, UV-A1 and UV-A2 which are applicable to cotton fabrics. The orthogonal test was used to optimize the application process of the two kinds of reactive UV absorbers in cotton fabrics, and the optimum process conditions were obtained: for reactive UV absorber UV-A1, processing temperature 90 °C, pH value 10, time 90min, the amount of sodium sulfate 60 g/L; for reactive UV absorber UV-A2, processing temperature 90 °C, pH value 10, time 90min, the amount of sodium sulfate 40 g/L. Under the optimum conditions, the dye uptake rates of UV-A1 and UV-A2 were 5.40% and 47.0%; the fixation rates were 4.04% and 39.9%, respectively. The significant differences in the rate of dye uptake between UV-A1 and UV-A2 are due to different amount of sulfonic acid groups. After dissociation of UV-A1 containing three sulfonic acid groups, the negative charge was larger than UV-A1 containing two sulfonic acid groups. Thus, greater charge repulsion existed with the electronegative cotton fabrics in water. This leads to low dye-uptake rate. After cotton fabrics treated by UV-A2 were washed for 20 times, the UPF value of the cotton fabrics treated by UV-A2 was still above 30. This indicates the cotton fabrics treated with UV-A2 have good wet durability and can achieve a long-lasting ultraviolet absorption effect.

Key words: reactive; Ultraviolet absorbers; cotton fabrics; optimization technology

(责任编辑:唐志荣)