

DSD 酸-三嗪型荧光增白剂 研发新进展及发展趋势

曹成波, 朱艳丽, 陶武松, 吕荣晖, 朱芳莲
(山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100)

摘要:在简要介绍荧光增白剂发展状况的基础上,着重介绍了近几年 DSD 酸-三嗪型荧光增白剂的研究进展,包括改变取代基、开发复配产品、两性荧光增白剂的研究、研制稳定易储存液态型产品、改进基础原料与中间体、应用膜技术纯化荧光增白剂以及不对称型荧光增白剂的研究等,并叙述了此类荧光增白剂的发展趋势,指出具有良好应用性能的产品国产化 and 产业化,高档专用、复配、两性、不对称型产品的开发,剂型及后处理工艺的研究等可能成为新的研究重点。

关键词:DSD 酸; 荧光增白剂; 合成; 复配; 性能

中图分类号: TQ610.495

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)10-0025-04

New progress in and development trend of DSD acid-triazine fluorescent brighteners

CAO Cheng-bo, ZHU Yan-li, TAO Wu-song, LU Rong-hui, ZHU Fang-lian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: On the basis of a brief introduction of fluorescent brighteners development status, the new progress in the development of DSD acid-triazine fluorescent brighteners in the past few years is reviewed, including in changing substitutes, developing compound products, investigation of amphoteric fluorescent brighteners, stability and storable liquid products in an easy way, improving basic raw materials and intermediates, using membrane technology in the purification of fluorescent brighteners and researching on asymmetric fluorescent brighteners. The development trend of such fluorescent brighteners and the localization and commercialization of products with good application properties, the development of high-grade and special varieties, compound varieties, amphoteric varieties and asymmetric varieties and the research on formulation and post-treatment processes may possibly become a new focus.

Key words: DSD acid; fluorescent brighteners; synthesis; compound; property

荧光增白剂作为染料工业的一个重要分支,新开发并得到实际应用的品种众多。近 5 年来,世界新增商品染料 1 300 余个,其中荧光增白剂就占 230 余种,占新增染料总数的近 18%,而且不断开发出新的品种。我国染料年产量约为 30 万 t,荧光增白剂染料占总产量的 10%左右,其中 DSD 酸-三嗪型荧光增白剂占荧光增白剂总产量的 80%以上^[1]。

1 起源及发展状况

从 1929 年天然香豆素类化合物具有增白效果的发现,到 1934 年合成 DSD 酸类荧光增白剂的诞生,标志着荧光增白剂历史的开始。在发展过程中,荧光增白剂经历了几个阶段,1945 年到 1955 年的稳步增长期;20 世纪六七十年代的大规模工业化生产的蓬勃发展期;20 世纪 80 年代以后的稳定发展期。

到目前为止,世界上荧光增白剂产品已有近 2 500 个商品牌号^[1]。

世界上研究与生产荧光增白剂的主要公司有瑞士汽巴(Ciba)、德国 Clariant、美国 Eastman、德国 Bayer、德国 BASF 等公司^[2],他们的品种既有交叉又各有自己的特色,引导不同领域荧光增白剂的发展。

我国荧光增白剂的生产始于 20 世纪 60 年代初,真正的研究开发工作到了 1980 年以后才开始,在此之前无论从品种还是规模化上都与国外先进水平差距明显。高校及科研院所与生产企业合作,提高了荧光增白剂的研究水平和产品档次,缩小了与发达国家的差距,同时也为造纸、洗涤剂等行业的发展提供了原材料基础。

我国现有荧光增白剂生产厂家不少于 100 个^[2],主要集中在北京、山东、江苏、浙江和广东,规

收稿日期:2007-07-18

基金项目:山东省重点科技攻关项目(22120117)

作者简介:曹成波(1965-),男,教授,博士生导师,国家“百千万人才工程”第一、二层次人选,主要从事精细化工新材料的研究,0531-8392002,cbcao@sdu.edu.cn。

模较大的专业生产厂有 10 多家,生产的荧光增白剂主体化学结构约 25 个,其产量占荧光增白剂总量的 90% 以上,不同剂型因各企业名称不同没有详细统计,估计有几百个,其中 DSD 酸-三嗪型产品占 70% 以上^[3]。

2 开发现状

近几年,我国加入 WTO,轻纺工业、洗涤剂 and 塑料工业的发展速度加快,荧光增白剂的需求量增长幅度较大,但同发达国家相比,差距还是很大的,主要表现在:科研力量薄弱,化学结构单一,高档品种欠缺,品种少,质量差,远远不能满足发展的需要。因此,荧光增白剂成为一些高校和科研机构的研究热点之一。

荧光增白剂种类繁多,其中 DSD 酸-三嗪型荧光增白剂因其性能优良、价格低廉等特点被广泛应用于造纸、纺织、涂料、洗涤剂等行业^[4],主要产品包括 VBL、BBU、CXT 等。VBL,化学名 4,4'-双-(4-羟乙胺基-苯胺基-1,3,5-三嗪-2-氨基)-二苯乙烯-2,2',2''-二磺酸钠盐,其结构式见图 1,占荧光增白剂总量的 60% 以上,产量最大,在洗涤业、造纸业用量较大。但该产品存在一些不足,如水溶性不太理想,冷水使用效果不好,在较低 pH 条件下使用会产生凝聚或沉淀,另外泛黄点较低,在要求较高的增白产品应用上受到限制。

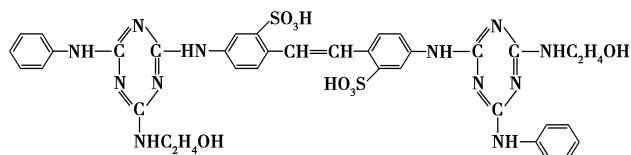


图 1 荧光增白剂 VBL 的结构

荧光增白剂 BBU 是 VBL 的改进产品,是用对氨基苯磺酸、二乙醇胺分别替代了传统的苯胺和乙醇胺,不仅提高了水溶性,而且大大降低了产品的毒性,符合现今对荧光增白剂低毒、高效、环保的要求。其结构式如图 2。

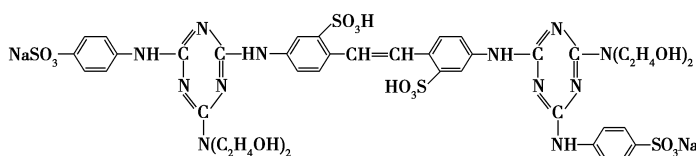


图 2 荧光增白剂 BBU 的结构

20 世纪 80 年代后期,高档次荧光增白剂出现并实现产业化,其中最为典型的是 CXT,此荧光增白剂在 Ciba 公司的牌号是 Tinopal DMS,由于其白度为

VBL 的 2 ~ 3 倍,并具有优良的耐晒性和耐氯漂性能,在某些方面可以看作 VBL 的换代品种,广泛用于洗涤剂行业。其结构式见图 3。

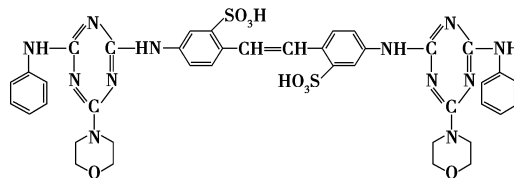


图 3 荧光增白剂 CXT 的结构

三嗪氨基二苯乙烯类荧光增白剂的合成与性能研究是笔者所在课题组的研究重点,也是国内外一些高校和科研机构研究的热点。由 1998 年到 2006 年收录到《美国化学文摘》(CA)上的荧光增白剂和发表在期刊上的文献看,对此类荧光增白剂的研究主要集中在以下几方面。

2.1 改变取代基以改善产品性能^[5]

国内外得到推广和应用的 DSD 酸-三嗪型荧光增白剂仅限几种常见类型,数量较少,不能满足市场各方面的需要。国内对此方面的研究较多,主要是通过改变三嗪环上的取代基,力求降低成本与毒性,使之有更广的应用范围。专利 WO96/00221 中叙述了以改变三嗪环上取代基的方式合成了不同的荧光增白剂产物,其中三嗪环上的取代基为脂肪胺或者芳香胺,芳香胺苯环上的氢被 -OH 或 -SO₃H 取代。笔者所在课题组用对氨基苯磺酸或者对氨基苯乙酮代替传统 VBL 的苯胺,利用谷氨酸、甘氨酸、亚氨基二乙酸、间氯苯胺等代替传统的乙醇胺、二乙胺和二乙醇胺,制备出了多种单一 DSD 酸-三嗪环型荧光增白剂,大部分产品具有比其他荧光增白剂更好的紫外吸收性能、耐光性和增白效果。

2.2 运用复配技术开发混合型产品

两组分或多组分荧光增白剂固着在同一物体上,对光的吸收和辐射互不干扰,辐射光谱波长范围变宽,使总的表现荧光强度增强,产生了比单一组分更强的增白效果。2 种或 2 种以上荧光增白剂混合使用其效果往往比单独使用其中的一种荧光增白剂效果要好得多,这是因为复配后的产品具有协同增效作用。国外各大化学品生产公司如汽巴^[6](Ciba)、宝洁^[7](Procter & Gamble)等关于混合复配型荧光增白剂的研究都有专利或商品问世,而国内对增白剂复配工作研究较少。笔者所在课题组利用 2 种方法进行混合型荧光增白剂的制备,其一是利用单一荧光增白剂进行直接混合;其二是在三步缩合时按比例加入 2 种取代基,制备出包含 2 种对称型荧

光增白剂和一种不对称型荧光增白剂的混合物产品。产品具有很强的紫外吸收性能、荧光强度、耐久性和较好的增白效果,具有很高的性价比。将2种方法制备的产品相比较可知,直接混合的荧光增白剂耐光性较高,而反应复配的荧光增白剂紫外吸收性能、荧光性能和增白效果较好,但是其耐光性较差,其原因是反应复配的产品中存在耐光性较差的不对称型产品,导致了整个产品的耐光性变差^[8]。

2.3 开发在强酸、强碱条件下使用的荧光增白剂

目前现有产品大多在pH为中性和微碱性条件下使用,耐强酸性比较差,在酸性条件下容易沉淀,不能满足在强酸或强碱性条件下应用的要求^[9]。笔者所在课题组利用季铵化反应,以三乙胺或者三乙醇胺作为原料,合成2种季铵盐型荧光增白剂。季铵盐化的磺酸型增白剂是两性化合物,它兼有光学增白剂和阳离子辅助剂的活性,提高了其耐强酸性、与纤维的结合性和耐洗牢度,实用性大大提高^[8,10]。

2.4 研制稳定且易储存的环保高效液态型产品

随着人们环保意识的日益提高,传统粉剂型向液态环保、可生物降解型产品的转变势在必行,这也符合绿色生态工业的要求^[11]。笔者所在课题组制备多磺酸取代的DSD酸-三嗪型荧光增白剂,产品为液体,不需要分离等操作,可作为商品直接出售,现今此技术已被山东招远等地的荧光增白剂厂家采用,获得了很好的经济效益^[8,12]。

2.5 改进基础原料与中间体

高性能的三嗪基氨基二苯乙烯型荧光增白剂必须有高质量的中间体作保障。作为基础原料,DSD酸和三聚氯氰的合成工艺有很大的改进空间^[13],南京理工大学和大连理工大学等研究了在催化剂存在下液相催化加氢还原4,4'-二硝基二苯乙烯-2,2'-二磺酸钠制备DSD酸的合成方法^[14],在最佳反应条件下,DSD酸的收率可达98.7%,纯度高达99.5%,加入助催化剂OVN,很好地抑制了还原副产物芞基物的生成,提高了DSD酸的质量,为生产高质量的荧光增白剂打下坚实的基础。

2.6 使用膜技术纯化荧光增白剂

传统生产中,通过酸析或蒸发来去除杂质,产品质量受到限制,能耗也很大。膜分离技术处理荧光增白剂,不仅可以提高收率与纯度,降低能耗和单位成本,而且可以减少环境污染,符合清洁生产工艺的要求,表现出良好的应用前景^[15-17]。杨刚等^[18]采用卷式纳滤膜技术,对三嗪基氨基二苯乙烯型增白剂水溶液进行了研究,考察了溶液的纳滤脱盐和浓

缩过程以及工业可行性,被纯化的染料截流率大于99.8%;工艺生产表明,运用卷式纳滤膜来浓缩和纯化此类荧光增白剂染料,具有良好的技术经济效益。

2.7 不对称型荧光增白剂的研究

不对称型产品相对于对称型产品来说具有特殊的性质,但是由于合成路线复杂,合成困难,因此国内外研究较少。笔者所在课题组利用4-硝基-4'-氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸(简称ANSD酸)和三聚氯氰为原料合成系列新型不对称型荧光增白剂,将合成的不对称型荧光增白剂和传统的对称型荧光增白剂进行对比,发现改进后的不对称型荧光增白剂具有相对较高的紫外吸收性能和较好的增白效果,但其耐光性较差,需要避光保存^[8,19]。

3 发展趋势

由于此类荧光增白剂具有良好的应用效果,广泛应用于各下游产业,因此具有广泛的发展空间。新材料的不断出现还会对DSD酸-三嗪型荧光增白剂的合成提出更多要求,因此应重点开展以下研究:

(1) 良好应用性能产品的国产化和产业化

国内对荧光增白剂的研究已经提高到了比较高的水平,但是和国外产品相比仍有一定差距,因此积极引进国外先进生产技术和生产工艺,促进良好应用性能产品的国产化和产业化,具有一定的现实意义。

(2) 新产品的开发

随着各行业对荧光增白剂要求的提高,现有品种已经不能满足要求,需要开发多种新型产品,如高档专用、复配、两性、不对称型产品等。其中,高档专用荧光增白剂的开发与研究是当今此类荧光增白剂的研究热点。有的产业对荧光增白剂的增白效果、产品环保性等要求很高,而现有荧光增白剂产品主要为低中档通用型产品,不能满足这些行业的要求,因此开发高档专用荧光增白剂和复配增效研究,具有广泛的发展前景。

(3) 剂型及后处理工艺的研究

荧光增白剂的剂型正向多元化发展。液状水溶性荧光增白剂的需求和产量逐年增加,制备低盐、无脲的环保型新品种已迫在眉睫;对颗粒状、分散液状荧光增白剂提出更高的要求,应该在助剂、后处理方法、设备上加大开发力度:①引用超滤技术,提高产品的有效成分和增白强度,提高液状水溶性荧光增白剂的溶解度;②在超滤技术基础上,选择适宜的助剂制备低盐、无脲液状水溶性荧光增白剂新品种;③

采用喷雾干燥、造粒技术和添加分散剂等,改善粉状产品粉尘及溶解性能;④完善稳定剂、砂磨技术、提分散液体的储存稳定性。

(4) 基本单元反应的研究

荧光增白剂化学结构式中二苯己烯双键占有相当大的比重。因此,在开发新品种的同时加强对这 2 类单元反应进行较系统的研究,对提高荧光增白剂的开发和生产水平具有重要意义。

总之,DSD 酸-三嗪环型荧光增白剂作为重要的荧光增白剂已受到部分研究者的重视,新品种的合成、复配产品、环保液态产品的研制、基础原料和中间体的改进等新成果不断出现,为我国荧光增白剂及其下游产业的发展奠定了良好的基础。但 DSD 酸-三嗪环型荧光增白剂的研发仍具有很大的潜力,特别是良好应用性能产品的国产化和产业化,高档专用、复配、两性、不对称型产品开发,剂型及后处理工艺的研究等都需要科研工作者和企业深入合作。

参考文献

- [1] 杨薇,杨新玮.国内外荧光增白剂发展(1)[J].上海染料,2006(6):7-12,25.
- [2] 王景国.荧光增白剂的状况及技术发展趋势[J].中小企业科技,2002(6):5.
- [3] 曹成波,韩红滨,田芳,等.三嗪基氨基二苯乙烯型荧光增白剂研究新进展[J].现代化工,2004,24(9):18-21.
- [4] Veleva S, Valcheva E, Valchev I, et al. Application of an exponential kinetic equation to the interaction of optical brighteners with pulp[J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2001, 72(2):355-364.
- [5] 王家丰.荧光增白剂国内外情况简介[J].印染助剂,1990(7):13-16.
- [6] Ciba Speciality Chemicals Holding Inc. Fluorescent whitening agent, its preparation and use: WO, 00/46336A1 [P]. 2000-08-10.
- [7] The Procter & Gamble Company. Mixtures of fluorescent whitening agent for synthetic fibers: WO, 01/31113A1 [P]. 2001-05-03.
- [8] 韩红滨.新型高效环保系列三嗪基氨基二苯乙烯类荧光增白剂的合成与性能研究[D].济南:山东大学,2005.
- [9] Milliken Research Corporation. Water-soluble complexes of optical brighteners and quaternary ammonium compounds which are substantially free from unwanted salts: WO, 99/55796A1 [P]. 1999-04-14.
- [10] Hörsch P, Speck A, Frimmel F H. Combined advanced oxidation and biodegradation of industrial effluents from the production of stilbene-based fluorescent whitening agents[J]. Water Research, 2003, 37(11): 2748-2756.
- [11] 曹成波,韩红滨,王德义,等.季铵盐类荧光增白剂的合成及性能[J].化学学报,2006,57(12):3010-3015.
- [12] 田芳.新型高效环保系列三嗪基氨基二苯乙烯类荧光增白剂的合成与性能研究[D].济南:山东大学,2003.
- [13] Rosenau T, Potthast A, Kosma P. Studies into reactions of *N*-methylmorpholine-*N*-oxide (NMMO) and its hydrates with cyanuric chloride[J]. Tetrahedron, 2002, 58(49):9809-9815.
- [14] 周海滨. DSD 酸合成新技术研究[D].大连:大连理工大学,2002.
- [15] Alexander P, Gerd B, Astrid R. Process monitoring of anaerobic azo dye degradation by high-performance liquid chromatography-diode array detection continuously coupled to membrane filtration sampling modules [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 987(1/2):395-402.
- [16] Molinari R, Gagliardi R, Drioli E. Methodology for estimating saving of primary energy with membrane operations in industrial processes[J]. Desalination, 1995, 100(1/2/3):125-137.
- [17] Navpreet S. Membrane technology in optical brightener production[J]. Filtration and Separation, 1999, 36(9):38-39.
- [18] 杨刚,刑卫红,徐南平.膜技术提纯水溶性染料的研究[J].膜科学与技术,2002,22(2):24-28.
- [19] 曹成波,韩红滨,纪春暖,等.新型不对称结构荧光增白剂的合成及其性能[J].现代化工,2005,25(8):38-42. ■

BP 携手艾默生开发无线技术为 BP 的业务带来增值

艾默生过程管理部门 2007 年 9 月 18 日宣布, BP 将著名的数字通信技术(DCT) Helios 大奖颁给了与艾默生合作开发创新无线技术的 BP 团队。BP 的内部 DCT Helios 奖项旨在肯定与嘉奖为 BP 全球各地业务提供附加价值的最佳数字技术项目。

DCT Helios 奖项的“最佳成就奖”颁给了采用无线创新技术的华盛顿州 BP Cherry Point 炼油厂。为了安全高效地运营,炼油厂和公司业务平台需要了解诸如设备温度、压力和旋转设备的振动状况等数据。BP 与艾默生紧密合作,开发出了全球首个基于 Mote 的本质安全系统,用于在 BP 富有挑战性的炼油环境中捕捉有价值的测量数据(Mote 是一种带有内置电源、内存模块和通信能力的传感器,它能够收集大量的传感输入,并通过自身配置的无线网络进行通信)。这种无线系统降低了传感器的安装成本,监测能力更强,可维护性和安全性也得到提升。

BP 还为采用无线监测安全阀技术的加州 Carson 炼油

厂颁发了 DCT Helios 奖项的“绿色环保奖”,充分显示了 BP 为了不断加强和巩固它在环保方面的领导地位所做的努力。

BP 数字通信技术高级顾问 David Lafferty 说:“以前我们由于成本原因,或者地理上存在各种障碍,根本无法布线和监测,新的无线技术都可以实现。我们与艾默生公司在 Cherry Point 炼油厂和 Carson 炼油厂共同进行了成功的现场试验,这是一项双赢的结果。BP 团队获得了发掘这项新技术商业价值的经验,艾默生则获得了进行有效测试的真实环境和技术反馈”。

艾默生过程管理总裁 John Berra 说:“非常荣幸能够与 BP 员工一起获得 DCT Helios 奖项提名。该奖项充分展示了智能无线技术的创新之处与真正的业务价值,该技术是艾默生目前为工厂内部应用专门推出的。同时,该奖项也显示出我们与 BP 之间的技术开发合作伙伴关系是非常成功的,我们相信这也是打造和验证无线技术等新技术的理想模式”。(马)