

聚乙烯醇改性荧光增白剂的制备及其在洗涤剂中的应用

张光华, 解攀, 刘静

(陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要:三聚氰氨与 4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸和 2 种氨基化合物经过三步缩合反应可得到三嗪基氨基二苯乙烯型荧光增白剂,本文用聚乙烯醇(PVA)代替其中一种氨基化合物,合成聚乙烯醇改性高分子荧光增白剂(PVA-FBs)。实验显示,添加了 PVA-FBs 的洗涤剂增白性能以及耐光性均得到明显改善。确定了 PVA-FBs 在液体洗涤剂中的适宜用量。

关键词:聚乙烯醇;荧光增白剂;洗涤剂;制备;应用

中图分类号:TQ649

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)04-0054-03

Preparation of fluorescent brighteners modified by polyvinyl alcohol and application in detergent

ZHANG Guang-hua, XIE Pan, LIU Jing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science&Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Triazinyl aminostilbene fluorescent brighteners (FBs) can be synthesized through three-step condensation reaction of 4,4'-diamino stilbene-2,2'-disulfonic acid (DSD acid) with cyanuric chloride (CC) and two kinds of amino compounds. In this paper the fluorescent brighteners modified by polyvinyl alcohol (PVA-FBs) are synthesized by changing a reactant in the third condensation reaction, in which PVA is used to replace one of the two amino compounds. The experimental results show that fabric brightening effect and light stability of liquid detergent through adding PVA-FBs have improved. The optimal amount of FBs in liquid detergent is also confirmed.

Key words: PVA; fluorescent brighteners; detergent; preparation; application

荧光增白剂是洗涤剂中常用的添加剂,它能减少织物在使用及洗涤过程中的泛黄现象,使洗涤后的织物明亮鲜艳^[1]。三嗪氨基二苯乙烯型荧光增白剂(简称 DSD-FBs)因其性能优良,价格低廉在洗涤剂中得到广泛应用,但是此类增白剂显著缺点为耐光牢度差,其耐光性仅为 3^[2](根据纺织品的蓝色标准)。DSD-FBs 均是以三聚氰氨与 DSD 酸反应产物为母核,再用伯胺、仲胺、醇或其他羟基类化合物取代三聚氰氨上其他的氯原子,一般经过 3 步缩合反应^[3-4]。笔者用聚乙烯醇(PVA)代替其中一种氨基化合物合成聚乙烯醇改性荧光增白剂(PVA-FBs)。以聚乙烯醇改性此类荧光增白剂,使其中的荧光活性组分同聚乙烯醇高分子链以共价键相连,能够显著改善其结构稳定性以及耐光性^[5]。

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

三聚氰氨、4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸

(即 DSD 酸)、聚乙烯醇(1099),均为工业品;苯胺、二乙醇胺、丙酮、氢氧化钠,均为分析纯。FTS240 傅里叶变换红外光谱仪(IR),美国 BIO-RAD 公司;YQ-Z-48B 白度仪,杭州轻通有限责任公司。

1.2 FBs 的合成

反应方程式见图 1。

三口烧瓶中加入 20 g 含有 3 g 三聚氰氨的丙酮溶液,强烈搅拌下滴加 20 g 15% (质量分数) DSD 碱性溶液,控制反应温度 0~5℃,在此过程中通过加入 20% (质量分数)的 Na₂CO₃ 调整 pH 为 5~6,反应至氨基值为 0 后,升温到 10℃,加入 0.75 g 苯胺和适量 5% 的聚乙烯醇溶液,控制 pH 为 6~7,同时逐步升温至 35~40℃,反应至氨基值消失后,继续升温至 88~90℃,同时缓慢蒸出丙酮,控制 pH 为 7~8,继续反应至 pH 不再变化后加入 2 g 二乙醇胺,继续升温至 93~98℃,同时控制 pH 为 8~9,反应至 pH 不再变化得淡黄色 PVA-FBs 乳液。

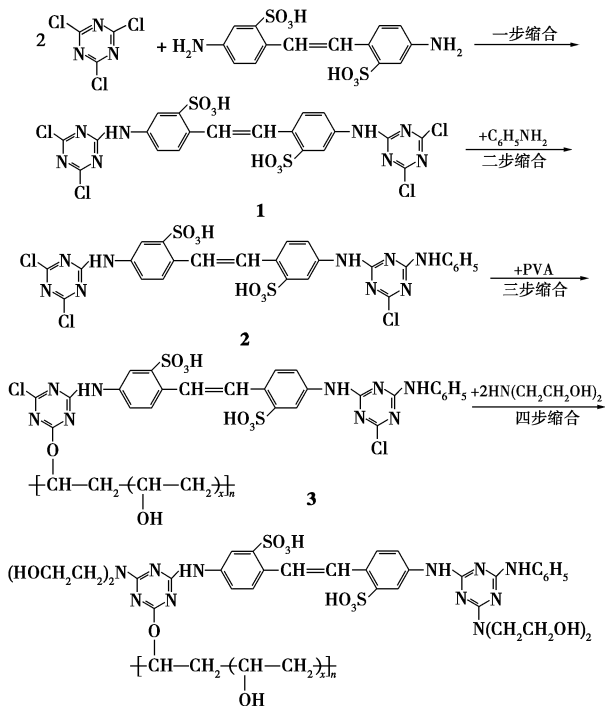


图1 PVA-FBs的合成

1.3 PVA-FBs乳液性能测试

恒温水浴控制被测乳液的温度在 25°C ,用黏度计测定荧光增白剂乳液的黏度。将10 mL乳液注入离心分离管中,在3 000 r/min条件下,离心分离10 min,检查其机械稳定性。将乳液在 0°C 下放置48 h,然后将其加热至 60°C ,保温1 h,观察现象以确定其热稳定性^[6]。

2 实验结果与讨论

2.1 反应参数优化

通过调整反应过程中聚乙烯醇的加入量,可以控制改性荧光增白剂中聚乙烯醇的含量。将反应所得PVA-FBs乳液用丙酮与水反复洗涤得到固体的PVA-FBs纯品,寻找各步缩合的最佳反应参数并计算反应收率可知,第一步缩合反应采用温度 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=5\sim 6$ 、反应时间120 min、反应物三聚氯氰与DSD酸的摩尔比为2:1;第二步缩合反应采用温度 $35\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=6\sim 7$ 、反应时间90 min、反应物摩尔比为中间产物(1)与苯胺摩尔比为1:1;第三步缩合反应采用温度 $88\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=7.5\sim 8.5$ 、反应时间180 min、反应物之比可调,即聚乙烯醇中羟基对中间产物(2)摩尔比可调;第四步缩合反应采用温度 $93\sim 98^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=8\sim 9$ 、反应时间120 min。反应中间产物(3)与二乙醇胺的摩尔比为1:2,结果发现在其他反应条件不变的情况下,在第三步缩合反应中,随

着聚乙烯醇加入量的增加,副反应受到抑制,反应产率迅速提高。但是当羟基含量达到荧光单体的30倍(mol)以后,产率的变化幅度开始减小,如表1所示。

表1 羟基倍量对PVA-FBs的产率

羟基倍量	5	10	20	30	40
产率/%	37.8	46.7	54.4	56.8	57.2

注:羟基倍量为针对荧光单体的摩尔比(倍数),下同。

2.2 乳液性能

固含量、黏度等乳液性能见表2。

表2 PVA-FBs的乳液性能

羟基倍量	固含量/%	黏度/mPa·s	机械稳定性	热稳定性
5	8.6	51.8	分层	分层
10	8.5	56.4	分层	分层
20	7.6	58.7	分层	稳定
30	7.8	53.5	稳定	稳定
40	6.9	49.3	分层	稳定

2.3 红外谱图解析

考虑到荧光增白剂活性成分含量及乳液稳定性的原因,取30倍羟基量的PVA-FBs纯品采用KBr压片法进行红外光谱分析。PVA-FBs的IR谱图解析:3 444 cm^{-1} 处强而宽的吸收峰为—OH的缔合伸缩振动;1 024 cm^{-1} ,伯醇上C—O;914 cm^{-1} 处弱峰,—CH₂的面外弯曲振动;1 631、1 562、1 535、1 489 cm^{-1} 处,苯环骨架伸缩振动的4条谱带;837 cm^{-1} 强吸收,二取代苯环上2个相邻H的面外弯曲振动峰;1 083 cm^{-1} ,醚键的特征峰,这也是区别聚乙烯醇型和非聚乙烯醇型FBs的显著标志;623 cm^{-1} 处弱峰,单取代苯环的面内摇摆振动;其他吸收峰是DSD酸母体的表征^[7]。

2.4 在洗涤剂中的应用

取30倍羟基倍量的荧光增白剂乳液并按表3所述配方制备液体洗涤剂,通过改变其中荧光增白剂的加入量,检验其在洗涤剂中的应用性能。

表3 洗涤剂配方

原料	质量分数/%
十二烷基苯磺酸钠	21
脂肪酸皂	10
乙醇	8
柠檬酸钠	3
硅酸钠	2

续表	
原料	质量分数/%
TX-10	3
CMC	1
EDTA	0.5
荧光增白剂 ^①	变量
去离子水	余量

注:①荧光增白剂浓度指其纯品浓度,下同。

2.4.1 增白性能

按照循环洗涤的方法,用含有不同加量荧光增白剂的洗涤剂对纯棉白布处理,进行织物白度变化的实验(初始白度值为 80.1),实验结果见表 4。由表 4 数据可知,随着增白剂用量的增加,白度迅速提高,并达到某一个峰值。峰值后随着增白剂用量增加,白度峰值变化很小,甚至下降;同时当 PVA-FBs 与 CxiteX BHT 的加入量相同时,PVA-FBs 的增白效果更好,这是因为 PVA-FBs 中含有大量的羟基,从而与织物纤维的结合力大大增加,从而更多的 PVA-FBs 留着在织物上,因此增白效果更好。

表 4 增白剂加入量对织物白度效果的影响

加入量/%	白度(SBD)	
	PVA-FBs	CxiteX BHT
0	79.2	79.2
0.01	85.4	84.3
0.05	87.5	85.2
0.1	89.6	87.5
0.5	94.5	89.6
1	104.8	96.7
2	106.9	99.8
5	94.7	105.2
10	86.4	89.6
20	77.6	81.3

注:洗涤织物为纯棉白布,增白剂加入量指在洗涤剂配方中的质量分数。

2.4.2 耐光性

将洗涤过的棉布在阳光下晾晒 3 天后重新测试其白度,结果见表 5。经过日光下的晾晒,经过添加了 PVA-FBs 的洗涤剂洗涤过的棉布白度几乎没有变化,但是经加入 CxiteX BHT 的洗涤剂处理过的棉

布白度却有明显下降。经过聚乙烯醇改性,FBs 中的荧光活性组分同聚乙烯醇高分子链以共价键相连,顺反异构现象得到抑制,从而其结构稳定性以及耐光性得到明显改善。

表 5 增白剂加入量对耐光性的影响

加入量/%	白度(SBD)	
	PVA-FBs	CxiteX BHT
0	78.9	78.9
0.01	85.4	84.2
0.05	87.6	84.8
0.1	89.4	86.9
0.5	94.3	89.3
1	104.8	96.5
2	106.7	99.4
5	94.5	104.9
10	86.4	89.6
20	77.8	81.2

3 结语

PVA 的加入量越大,PVA-FBs 的产率越高,同时当 PVA-FBs 中羟基含量为荧光增白剂单体的 30 倍时,其稳定性最好。PVA-FBs 在洗涤剂中的最佳添加量为 2‰。与传统 DSD-FBs 相比,PVA-FBs 的合成条件变化不大,但在洗涤剂中的应用测试显示,经过聚乙烯醇改性,荧光增白剂的增白性能以及耐光性都得到了明显提升。

参考文献

- [1] 王明娟. 荧光增白剂在洗涤剂中的应用及发展[J]. 日用化学工业, 2001, 31(1): 39-40.
- [2] 杨新玮. 国内外荧光剂发展概况[J]. 化工进展, 1991, 10(4): 20-21.
- [3] Lee Joon-kyun, Um Seong-II, Kang Yonghan, *et al.* The synthesis and properties of asymmetrically substituted 4,4'-bis(1,3,5-triazin-6-yl) diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid derivatives as fluorescent brighteners [J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 64(1): 25-30.
- [4] 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.
- [5] 曹成波, 于学丽, 王振芳, 等. 聚合型荧光增白剂[J]. 化工学报, 2005(3): 375-381.
- [6] GB/T 11543-1989. 表面活性剂中、高黏度乳液的特性测试及其乳化能力的评定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [7] 周海滨. DSD 酸的合成新技术[D]. 大连: 大连理工大学, 2002. ■

2008 全国精馏技术交流与展示大会论文征文已经开始, 欢迎大家踊跃投稿, 详见《现代化工》网站 www.xdhg.com.cn。