

新型不对称结构荧光增白剂的合成及其性能

曹成波¹, 韩红滨¹, 纪春暖², 危冬发³, 李天铎³

(1. 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100; 2. 烟台师范学院化学系, 山东 烟台 264025; 3. 山东轻工业学院轻化工程系, 山东 济南 250100)

摘要:用4-硝基-4'-氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸替代4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸,与三聚氯氰和氨基化合物经过四步缩合得到2个新型不对称结构和用作参比的3个传统对称结构荧光分子。对比研究这两类增白剂在水溶液中的紫外吸收、荧光发射、光致异构化现象及其应用性能。结果显示不对称结构增白剂紫外吸收和染色性能提高,但其荧光发射性能下降,且同样存在较为明显的光致异构化现象,耐光性也较差。

关键词:荧光增白剂; 不对称型; 合成; 性质; 白度

中图分类号: TQ610.495

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)08-0038-05

Synthesis and properties of new style dissymmetrical fluorescent brighteners

CAO Cheng-bo¹, HAN Hong-bin¹, JI Chun-nuan², WEI Dong-fa³, LI Tian-duo³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. Department of Chemistry, Yantai Normal College, Yantai 264025, China; 3. Department of Light Chemical Engineering, Shandong Light Industry College, Jinan 250100, China)

Abstract: Two new style dissymmetrical and three conventional symmetrical fluorescent brighteners, as the contrastive, were synthesized through four steps of condensation reactions of cyanuric chloride with amino compound and 4-nitro-4-aminostilbene-2,2-disulfonic acid replacing 4,4-amino stilbene-2,2-disulfonic acid. The ultraviolet absorption in aqueous solutions, fluorescence emission properties, photoinduced isomerization phenomena and application properties of the two kinds of FBs were observed. It was found that the ultraviolet absorption and dyeing properties of dissymmetrical FBs increased compared with symmetrical FBs, but the fluorescence emission performance was lower, and at the same time the dissymmetrical FBs had obvious photoinduced isomerization phenomena and its light stability was also low.

Key words: fluorescent brightener; dissymmetry; synthesis; property; whiteness

三嗪基氨基二苯乙烯型荧光增白剂(简称FBs)是一类结构特殊而复杂的大分子有机化合物,它吸收300~400 nm波长的近紫外光,发射出420~480 nm波长的可见蓝紫色荧光,利用光学作用原理增强了物体对光的发射率^[1-2]。水溶液中此类FBs具有较低的光学稳定性,容易出现异构化,反式异构体是活性组分,而其顺式异构体不具有荧光性能^[3]。对称结构FBs的合成和性质被广泛研究,不对称结构FBs由于合成困难而少有文献报道^[4-8]。笔者从4-硝基-4'-氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸出发,合成新型不对称结构和参比对称结构FBs,并对其光物理化学性质及应用性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

三聚氯氰,化学纯,河北诚信有限责任公司;4-硝基-4'-氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸(简称ANSO酸),化学纯,河北衡水东港化工有限公司;对氨基苯磺酸,化学纯,保定市满城信誉化工厂;硫酸奎宁,化学纯,上海试剂三厂;二乙胺、三乙胺、二乙醇胺、三乙醇胺,分析纯,上海试剂三厂;氢氧化钠,优级。

分光光度计,UV-3000型,日本岛津;荧光光谱仪,LS55型,美国PE;LC-10AT高效液相色谱仪,日本岛津;纸浆标准打散器,H158200型,英国Messmer Buchel;抄片机,ZY1575型,北京鲁东有限责任公司;

收稿日期:2005-05-12

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,主要从事精细化工新材料的研究,0531-8392002,cbcao@sdu.edu.cn。

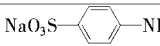
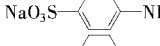
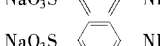
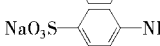
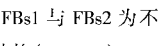
白度仪, YQ-Z-48B型, 杭州轻通有限责任公司。

1.2 合成方法

FBs 取代基的选择如表 1 所示, 合成方程式如图 1 所示。三口烧瓶中加入 0.013 5 mol 三聚氯氰(简称 CC, **1**)和碎冰, 搅拌分散, 加入 0.013 5 mol R_1H 对氨基苯磺酸, 5°C 以下反应得到单取代三嗪化合物(**2**); 升温到 $40\sim 50^\circ\text{C}$, 加入 0.013 5 mol R_3H 或 R_4H 反应得到二取代三嗪化合物(**3** 或 **4**); $85\sim 90^\circ\text{C}$ 下三嗪化合物(**3**)和 ANSD 酸(**5**)反应; 在装有回流冷凝管的四口烧瓶中, 将铁粉和氯化铵配成还原液, 对硝基进行还原, 得到氨基化合物(**7**), 过滤除去铁泥; 然后 90°C 下加入三嗪化合物(**4**)反应, 生成 FBs

(**8**)。除去不溶物, 蒸发去水, 膏状物用丙酮冲洗 3 次, 80°C 烘箱中真空干燥, 得到固体 FBs, 测定收率, 运用高效液相色谱测定目标产物含量。

表 1 FBs 取代基的选择

FBs	$R_1H = R_2H$	R_3H	R_4H
FBs1		$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$
FBs2		$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$
FBs3		$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$
FBs4		$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
FBs5		$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$

注: FBs1 与 FBs2 为不对称结构 ($R_3 \neq R_4$), FBs3、FBs4、FBs5 为参比对称结构 ($R_3 = R_4$)

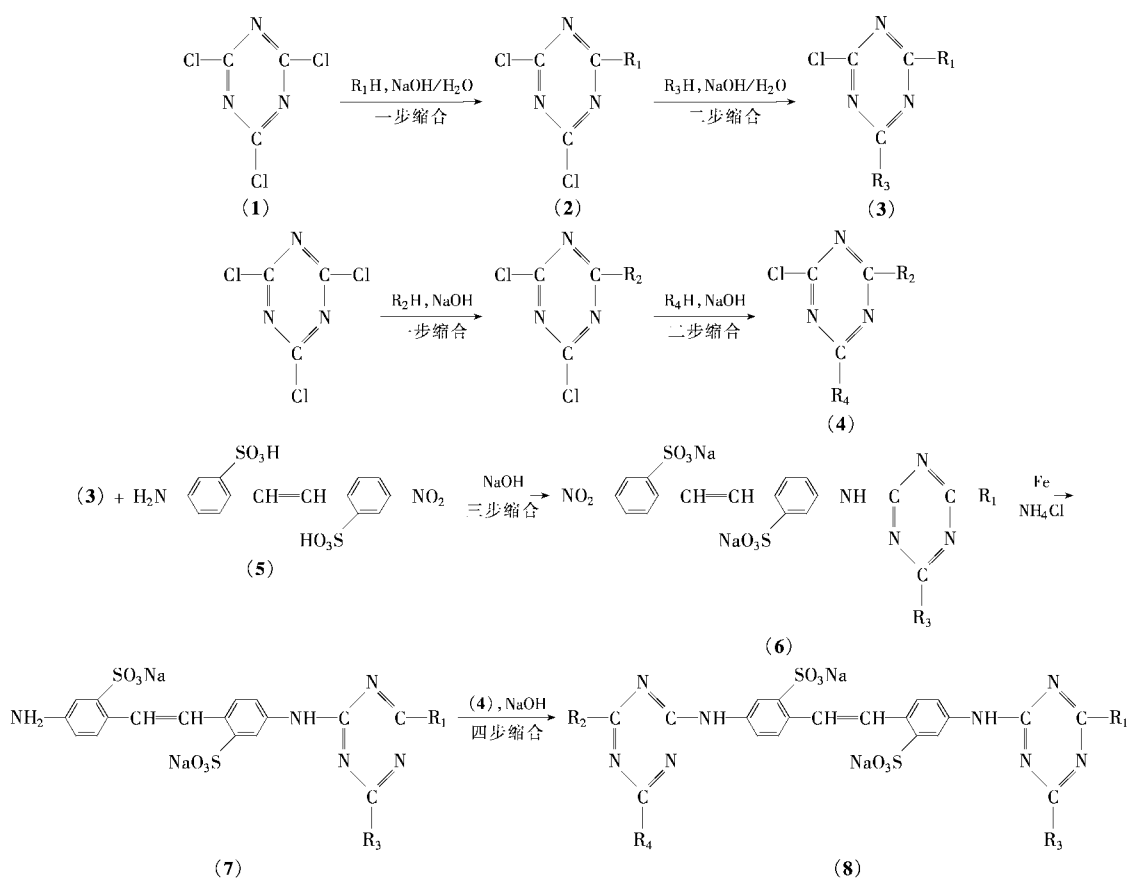


图 1 FBs 的合成步骤

1.3 产物分析

FBs 紫外吸收性能: 称取固体产物 0.2 g, 配制 0.02 g/L 的溶液, 取 200 ~ 500 nm 区间测定紫外吸收图谱, 可知是否含有 FBs 共轭体系, 并得到最大吸收波长及吸光度。

FBs 溶液耐光性及顺-反式产物的比例变化^[9]: 测定不同光照时间对吸光度、紫外-可见吸收光谱及顺-反式异构化的影响。

荧光发射光谱^[10]: 以最大吸收波长为激发波长, 高压汞灯光源, 测定 FBs 和硫酸奎宁参照品的荧光发射光谱, 进而研究其光物理化学性能。

1.4 染色应用性能

称取纯硫酸盐木浆 2.5 g, 用打浆机分散均匀备用。准确称取合成 FBs 0.250 0 g, 置于烧杯中, 用蒸馏水溶解并转移至 250 mL 棕色蒸馏瓶中, 定容、摇匀, 即得到 1 g/L 的 FBs 溶液。调节浆料 pH 值到

7~8, 分别取不同体积的 FBs 溶液加入到均匀浆料中, 配成总体积为 300 mL 的染溶液, 电动搅拌, 20℃ 下染色 15 min。染毕, 抄纸, 烘干, 室温下测定白度。

2 结果与讨论

2.1 反应参数优化及合成结果

缩合反应优化同文献报道^[8-9], 最佳反应参数、收率及目标产物含量如表 2 所示。

表 2 反应参数优化结果及产物收率和含量

FBs	FBs1	FBs2	FBs3	FBs4	FBs5
一步缩合	0~5℃, pH 值为 2.0, 反应 110 min, 摩尔比 1:1, 转化率 99.0%				
二步缩合	40℃, pH 值为 4.0, 反应 90 min, 摩尔比 1:1, 转化率 99.1%				
三步缩合	80℃, pH 值为 8.0, 反应 140 min, 摩尔比 1:1, 转化率 98.8%				
硝基还原	铁粉、氯化铵与三聚氯氰摩尔比为 3.8:0.5:1, 反应 150 min, 转化率 90.7%				
四步缩合	85℃, pH 值为 8.5, 反应 180 min, 摩尔比 1:1				
收率/%	98.1	97.6	98.2	98.0	97.7
目标产物质量分数/%	81.0	80.4	80.7	81.1	80.8

2.2 最终产物性能鉴定

2.2.1 紫外吸收性能

不对称及其参比 FBs 的紫外吸收数据如表 3 所示。

表 3 FBs 的紫外吸收性能

FBs	顺式异构体		反式异构体		等吸收点/ nm
	λ_A /nm	λ_A /nm	A	A	
FBs1	295	349	0.564	308	
FBs2	295	347	0.570	308	
FBs3	294	349	0.518	307	
FBs4	295	346	0.533	307	
FBs5	294	350	0.593	309	

新型不对称结构 FBs 展现出较好的效果, 相比传统对称结构 FBs3 和 FBs5 吸光度的平均值, FBs1 最大吸光度提高率为 1.5%; 相比 FBs4 和 FBs5, FBs2 最大吸光度的提高率为 1.2%。由此可见不对称结构 FBs 的紫外吸收性能得到了提高, 这是因为三嗪环上取代基类型越多, 其各自不同的光化学物理性质相互促进, 可起到加和增效的作用。

2.2.2 溶液耐光性及顺-反式异构化

以 FBs1 为例, 其吸光度随光照时间的变化曲线

如图 2 所示。与对称结构 FBs 相比, 不对称结构 FBs 同样存在耐光性差的特点, 这是由于它们都含有三嗪氨基二苯乙烯共轭体系。随着光照时间的延长, 反式异构体含量逐渐减少, 其在 340~360 nm 处的紫外吸收逐渐变小; 相反顺式异构体含量逐渐增加, 其在 290~300 nm 处的紫外吸收逐渐变大。反式和顺式异构体最大吸收波长分别出现蓝移和红移, 这也从侧面说明了随着光照时间的延长, 反式异构体向顺式异构体转化, 分子紧密性消失, FBs 有效性也就降低了。FBs 分子的 trans(*E*)→cis(*Z*)异构化过程如图 3 所示。

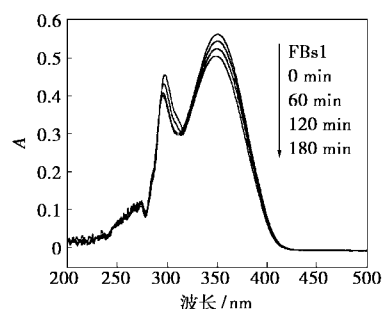


图 2 不同光照时间对吸收光谱的影响

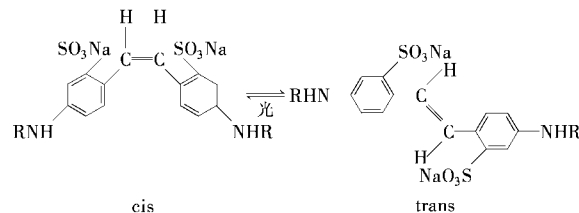


图 3 FBs 的光致顺式(cis)-反式(trans)异构化

采用 FBs 反式异构体最大吸收波长两端 20 nm 范围内的紫外吸收积分面积来表征光照前后紫外吸收强度的变化, 说明其耐光性和异构化的差异, 结果见表 4。

表 4 光照前后 FBs 积分紫外吸收性能的变化

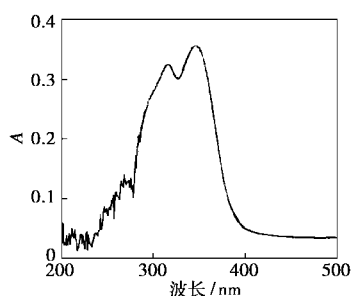
FBs	积分范围	积分强度	反式异构体		180 min 光照后积分强度	紫外吸收强度下降率/%
			λ_A /nm	A		
FBs1	339~359	11.574	348	0.507	10.419	9.98
FBs2	337~357	11.703	343	0.507	10.633	9.14
FBs3	339~359	10.629	346	0.483	9.927	6.61
FBs4	336~356	10.961	344	0.487	10.043	8.38
FBs5	340~360	12.170	348	0.555	11.375	6.53

光照 180 min 后, FBs1 和 FBs2 反式异构体最大吸光度下降率为 6.76% 和 8.63%。与 FBs3 和 FBs5 相比, FBs1 反式异构体存在更大的光致异构化现

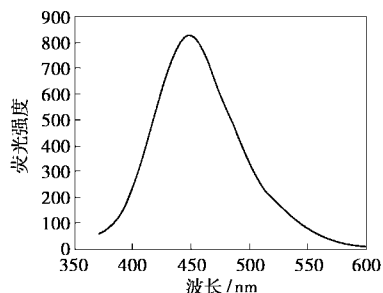
象,最大紫外吸光度和紫外吸收积分强度下降率更大,而且光照 180 min 后,FBs1 反式异构体的最大吸光度小于两者的平均值。FBs2 也表现出同样的现象。由此可见取代基类型的增多使不对称结构 FBs 的光致异构化趋势更大。

2.2.3 荧光发射光谱及光物理化学性质^[11]

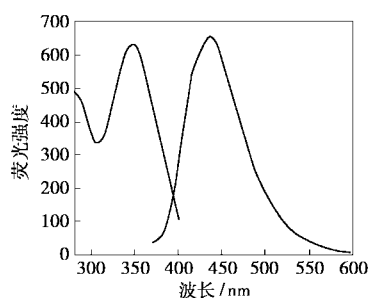
以 0.05 mol/L 硫酸为溶剂,质量浓度为 0.02 g/L 的硫酸奎宁的紫外-可见吸收光谱,以最大吸收波长为激发波长照射下,质量浓度为 2×10^{-4} g/L 的硫酸奎宁和以 FBs1、FBs3 及 FBs5 为例的荧光发射光谱如图 4 所示。



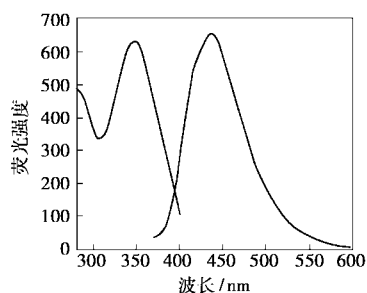
(a) 紫外-可见吸收, 0.02 g/L 硫酸奎宁, 0.05 mol/L 硫酸



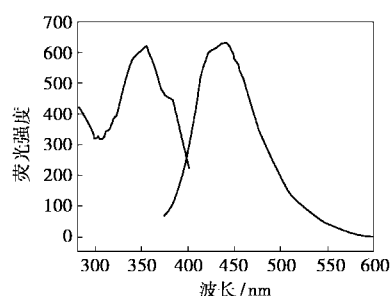
(b) 荧光发射, 0.02 g/L 硫酸奎宁, 0.05 mol/L 硫酸



(c) 荧光激发和发射, FBs1



(d) 荧光激发和发射, FBs3



(e) 荧光激发和发射, FBs5

图 4 FBs 和硫酸奎宁的紫外吸收、荧光激发和发射性能

由图 4 可知,FBs 在 370 ~ 550 nm 发射出剧烈荧光,其中以 425 ~ 445 nm 附近发射峰最为显著,由于具有共同的三嗪基氨基二苯乙烯母体结构,它们的荧光激发和发射光谱曲线形状类似。以硫酸奎宁为标准物,计算出 FBs 的荧光量子产率,同时表征 FBs 吸收和荧光发射关系的参数也被测量,结果见表 5。

表 5 FBs 的光物理化学参数

FBs	最大荧光波长 λ_F /nm	积分荧光强度	最大激发波长处的吸光度	荧光量子产率 Φ_F	Stokes 位移/ cm^{-1}	能量产率 E_r
FBs1	435.5	55548	0.560	0.262	5691	0.441
FBs2	436.5	56800	0.570	0.263	5909	0.437
FBs3	435.5	54357	0.518	0.277	5691	0.441
FBs4	432.0	54478	0.533	0.270	5754	0.441
FBs5	433.5	56597	0.589	0.254	5503	0.444

Stokes 位移(ΔV)是描述荧光分子吸收光能发生跃迁时基态 S_0 和第一激发态 S_1 差异性的参数。5 个 FBs 的 ΔV 在 $5\,500 \sim 5\,910 \text{ cm}^{-1}$ 之间,数值越大说明 FBs 分子从 S_0 跃迁到 S_1 过程中能量损失越大,分子空间位置变化越大。相比 FBs3、FBs4、FBs5,FBs1 和 FBs2 的 ΔV 值更大,由此可见三嗪环上取代基的增多使不对称结构 FBs 的最大荧光发射波长和最大紫外吸收波长相差更大,在吸收能量跃迁过程中,分子的共平面性降低更大。

荧光量子产率(Φ_F)是表征荧光物质吸光后发射的光子数与所吸收的激发光的光子数之比,它是由水溶液中 FBs 的紫外吸收和荧光光谱范围决定的。其数值小于 1 说明了在水溶液中,FBs 分子从 S_0 跃迁到 S_1 后,由于存在失活作用,在由 S_1 返回 S_0 的过程中并不能完全释放出荧光, Φ_F 值展现如下规律: $\text{FBs1} < 0.5 \times (\text{FBs3} + \text{FBs5})$, $\text{FBs2} < 0.5 \times (\text{FBs4} + \text{FBs5})$, 和 FBs3、FBs4 和 FBs5 相比,结构不对称引起

FBs1、FBs2 的荧光量子产率下降。

能量产率(E_F)也常被用作表征 FBs 的吸收和荧光发射性能。从 ΔV 、 Φ_F 、 E_F 的数据结果,可知在从 S_1 返回 S_0 的跃迁中,不发射出荧光的失活进程部分是由于反式异构体向无荧光的顺式异构体的异构化现象。

2.3 染色应用性能

分别采用质量分数为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8% 的 FBs 溶液进行染色,白度测量采用标准 ISO R457,各个 FBs 的染色白度性能见表 6。

表 6 FBs 的染色白度性能(白度值)

质量分数/%	FBs1	FBs2	FBs3	FBs4	FBs5
0	82.1	82.1	82.1	82.1	82.1
0.2	92.4	92.7	91.5	92.1	93.2
0.4	95.7	95.9	95.2	95.5	96.4
0.6	97.5	97.8	96.4	97.2	98.3
0.8	98.1	98.4	97.3	97.9	98.8

由白度值可知,较低染色浓度下,白度值的提升率较高,随着 FBs 染色浓度的增大,纸张的白度值提高,但白度提升率下降。在染色浓度为 0.2%,FBs 的染色白度值都超过了 91,同时 FBs1、FBs2 体现出更好的性价比,其染色白度性能高于对应的对称结构的平均值,即 $FBs1 > 0.5 \times (FBs3 + FBs5)$, $FBs2 > 0.5 \times (FBs4 + FBs5)$ 。

3 结语

与传统对称结构 FBs 相比,同样合成条件下不对称结构 FBs 的收率和含量没有差别,虽然荧光量子产率较低,光致异构化现象更为明显,但其紫外吸收性能和染色应用性能更好,应用性价比更高。

参考文献

- [1] Stoll J-M A, Ulrich M M, Giger W. [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(13): 1875 - 1881.
- [2] Veleva S, Valcheva E, Valchev I, *et al.* [J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2001, 72(2): 355 - 364.
- [3] Wong-Wah-Chung P, Mailhot G, Bolte M. [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 138(3): 275 - 280.
- [4] Grachev I. [J]. *Dyes and Pigments*, 1995, 29(2): 155 - 160.
- [5] 曹成波, 韩红滨, 田芳, 等. [J]. *现代化工*, 2004, 24(9): 18 - 21.
- [6] 曹成波, 于学丽, 王振芳, 等. [J]. *化工学报*, 2005, 56(3): 375 - 381.
- [7] 田芳. 高效环保型液体双三嗪氨基二苯乙烯类荧光增白剂的合成及性能初探[D]. 济南: 山东大学, 2003.
- [8] Konstantinova T N, Konstantinov Hr I, Betcheva R I. [J]. *Dyes and Pigments*, 1999, 43(3): 197 - 201.
- [9] Grachev I, Bojinov V. [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 139(2 - 3): 157 - 160.
- [10] Grachev I, Rossica B. [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 142(1): 73 - 78.
- [11] 陈国珍, 黄县智, 郑朱梓. *荧光分析法*[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 1990. ■

中国化工学会化工新材料委员会成立大会 暨第一届化工新材料技术报告会将于 9 月 18 日在扬州召开

中国化工学会是中国科协领导下的全国性化工科技工作者的学术组织,其宗旨是促进化学工业科学技术的发展和繁荣,促进人才的成长。长期以来由于化工新材料品种多、领域广、专业面较宽,至今没有一个专门的机构,深入有效地开展化工新材料的技术交流、学术活动、对外合作及协调专业内部的学术发展等事务。因此在众多化工新材料专家的积极倡议下,经中国化工学会常务理事会议研究决定并经国家民政部、中国科协批准同意,组建和成立“中国化工学会化工新材料委员会”。

“中国化工学会化工新材料委员会成立大会暨第一届化工新材料技术报告会”将于 2005 年 9 月 18—20 日在江苏省扬州市召开。

会议主要包括:

1. “中国化工学会化工新材料委员会”成立大会;
2. 化工新材料技术报告会(有关报告详情请见 <http://www.ciesc.cn/>);
3. 研讨我国化工新材料发展的方向及有关问题。

欢迎相关单位和个人参会并提交论文。“中国化工学会化工新材料委员会”成立大会和报告会相关具体事宜请直接查看中国石油和化学工业协会(www.cpcia.org.cn)或中国化工学会(www.ciesc.cn)网站。(林莉)