

三嗪基氨基二苯乙烯型荧光增白剂 研究新进展

曹成波 韩红滨 田芳 于学丽

(山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100)

摘要:介绍了三嗪基氨基二苯乙烯型荧光增白剂的结构、性质、增白机理及影响其增白效果的因素,重点讨论了其合成与共聚改性、晶型改变与复配。按照亲核性由弱到强次序,原料依次与三聚氰氯反应,其中,含烯丙醇基或丙烯酰胺基的荧光增白剂与苯乙烯或丙烯腈共聚,可使其荧光反式活性分子固定在大分子链上,显著提高其增白性能、光化学稳定性和荧光量子产率,同时降低其光致异构现象;对得到的无定型增白剂进行转晶,可防止黄变,提高其商业价值;复配则对增白剂光吸收和荧光发射起到加和增效作用。指出今后应重点开发高效环保液态型及耐强酸强碱的荧光增白剂,并认为膜分离技术、中间体质量的提高以及复配增效将是研究热点。

关键词:三嗪基氨基二苯乙烯型荧光增白剂;结构;性质;聚合改性;复配增效

中图分类号:TQ610.495

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)09-0018-04

Research progress of triazine-stilbene fluorescent brighteners

CAO Cheng-bo, HAN Hong-bin, TIAN Fang, YU Xue-li

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

Abstract: The structure, properties, whitening mechanism and the factors influencing whitening effect of triazine-stilbene fluorescent brighteners are introduced. The synthesis, copolymerization modification, crystal form transition, commixture of different brighteners are discussed. According to size of nucleophilicity, materials react with cyanuric chloride in turn. Through the copolymerization of styrene or acrylon with fluorescent brighteners containing the substituent of allyl alcohol or acrylamide, the trans-activity molecules are fixed into long-chains. This method can enhance the whitening performance and photochemical stability, increase the quantum yield of fluorescence, and decrease photoinduced isomeric phenomena. The undefined structural crystals of product are changed. The yellow-stain phenomenon of products is prevented and commercial value is heightened. The mixed type of fluorescent brighteners has the function of synergy and can increase light absorption and emission. The development of brighteners having environment-friendly nature, liquid highly active, resistance to strong acid or base should be given the emphases. Membrane filtration, intermediate mend of quality and complex synergy are becoming research hotspots.

Key words: triazine-stilbene fluorescent brighteners; structure; property; polymerization modification; complex synergism

荧光增白剂也称光学增白剂,是一种能够发出荧光的特殊染料。其品种很多,其中三嗪基氨基二苯乙烯型荧光增白剂(简称 DSD-FBs)因其性能优良、价格低廉等特点被广泛应用于造纸、纺织、涂料、洗涤剂等行业^[1]。我国在该类增白剂的研制和应用方面与发达国家存在很大的差距,目前存在的主要问题是品种少、档次低,因此研究高效环保型荧光增白剂具有重要的现实意义。

1 结构、性质、增白机理及影响因素

1.1 结构与性质

DSD-FBs 的典型结构包括^[2]:①4,4'-二氨基-二苯乙烯-2,2'-二磺酸基团(简称 DSD 酸),它有相

对大的不饱和共轭体系、反式平面结构,吸收近紫外光后可以激发荧光;②给电子基团,分子由激发态跃迁到稳定态的过程中,把激发的荧光以蓝紫光波长发射;③羟基、磺酸盐基等基团。

DSD-FBs 分子中的双键使其存在顺式和反式 2 种异构体,其中反式异构体是具有荧光性的活性成分。在日光照射下,增白剂分子吸收 340~400 nm 的紫外光,使发色基团中的电子从基态 S_0 跃迁到激发态 S_1 。由于激发态不稳定,在很短时间内分子可通过几个途径降低能态,当通过辐射光子回到基态 S_0 时,就会发射出荧光^[3]。由于存在荧光的失活作用,荧光辐射的平均能量低于跃迁至激发态 S_1 时所吸收的能量,因此辐射出的荧光波长比吸收光的波

长要长。

DSD-FBs 耐光性差使其易出现光致异构化现象^[4]。三嗪环上取代基大多是能发射出荧光的烷氧基或胺基。随着取代基的不同,可以得到不同的增白剂,它们既可对称,也可不对称。取代基的类型对光吸收和荧光分配影响并不显著,但取代基的性质却决定了产物中反式和顺式异构体的比例大小、荧光强度和色光类型等;取代基上磺酸根、羟基的多少则影响其溶解性、耐酸性及其与纤维的亲合力^[5]。

1.2 增白机理

DSD-FBs 对基材的增白增艳是一种光学物理作用,其增白机理是^[6]:①吸附了荧光增白剂的物质能将近紫外不可见光以可见光形式发射出来,增强了物体对光的发射率,反射光强超过了投射在被处理物体上的可见光强,所以视觉上物体被增白了;②利用黄色与蓝色为互补色的原理,在光谱性能上吸收近紫外波段的不可见光而发射出可见光波段的高强度蓝紫色荧光,从而与白色物体上的黄光相互弥补,给人以更白、更亮、更艳的感觉。

1.3 影响因素

增白剂的结构和组成决定其性能,但在使用中以下主要因素对增白效果影响很大:①纤维前期处理。荧光增白和化学漂洗不能等同,在加入增白剂之前,纤维必须经过化学漂白并清洗残存的酸和氯,从而发挥最佳增白效果。②增白剂的用量。在低浓度范围内,增白效果与荧光增白剂的浓度成正比,一旦超过泛黄点,其增白效果反而下降。不同的增白剂、不同的纤维有不同的泛黄点。③添加物的影响。有些增白剂在使用时,添加钠盐(如硫酸钠)或表面活性剂可以提高其在纤维上的吸附率^[7]。在增白剂用量较低时,少量无机添加物的加入能够提高增白效果,过多反而会降低泛黄点,对增白不利。④纤维后处理。荧光增白剂处理的纤维,通常需后处理,其途径主要有物理法、化学法和热处理方法等。

2 合成与改性

2.1 合成

结构对称的 DSD-FBs 的合成路线可归纳为 2 种:①传统的合成路线是三聚氯氰先和 DSD 酸缩合,再分别与 1~2 种具有吸电子效应的化合物 R₁、R₂(相同或不同)进行第二、三步缩合;②如果 R₁ 是烷氧基的衍生物或带有磺酸根的芳香胺,由于它们的亲核性很弱,三聚氯氰应先与 R₁ 缩合,再依次与 DSD 酸及 R₂ 进行反应。

2.2 共聚改性

若 R₁ 或 R₂ 为烯丙醇、丙烯酰胺等含不饱和键的化合物时,通过聚合把 DSD-FBs 单体固定在长链上^[8],可大大提高发色团的稳定性、耐湿处理、耐有机溶剂性。这方面的研究以苯乙烯、丙烯腈与 DSD-FBs 共聚最多^[9]。

2.2.1 与苯乙烯聚合

在惰性气体 N₂ 保护下,以二过氧苯甲酰为引发剂,一定比例的增白剂单体与苯乙烯聚合^[10],反应可以得到乳液状聚合型荧光增白剂,若 R₁ 为丙烯酰胺基,产物分子式如图 1 所示。

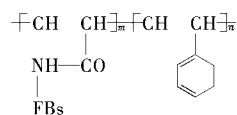


图 1 聚苯乙烯-丙烯酰胺型荧光增白剂

聚合链中的增白剂活性组分 FBs 决定了光物理性质,但对聚合物分子质量和聚合度影响不大。乳液经过滤干燥得到固态聚合物,其吸收和荧光发射光谱与乳液型存在明显的差异^[11],它在 338~344 nm 吸收最多的光,在 418~422 nm 发射大量的荧光。与乳液型相比,其最大吸收波长有 4~9 nm 的轻微蓝移,而最大荧光波长蓝移了 14~20 nm,这种现象说明了发色团能更好地固定在聚合体链上,FBs 组分的异构化趋势相对更小。

2.2.2 与丙烯腈的聚合

在惰性气体环境下,丙烯腈与增白剂单体反应^[12],若 R₁ 为烯丙醇基,聚合后分子式如图 2 所示。

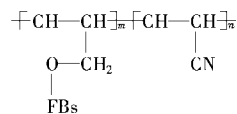


图 2 聚丙烯腈-烯丙醇型荧光增白剂

聚合体系中,丙烯腈和增白剂单体浓度、反应温度和时间、引发剂用量对共聚物的分子质量影响很大。聚合物与增白剂单体相比,其光学性质差别不大;但在由激发态 S₁—基态 S₀ 过程中,荧光的失活作用就小得多,荧光量子产率明显提高,其荧光光谱亦有明显的迁移。

3 晶型改变与复配增效

3.1 晶型改变

研究表明^[13],固体增白剂存在无定型和晶型两种,前者经光照后其外观由淡黄色变为绿色,当光照移去后,再逐渐变为淡黄色,这就是光致变色现象;

后者则比较稳定,经光照后几乎看不出光致变色现象。将无定型固体转化为晶型产品,不仅能改善产品外观,更能够防止黄变并提高增白效果。

董仲生^[14]对晶型转换进行了详细研究,介绍了在酸性、碱性及其他介质中的转变方法,认为 DSD-FBs 适宜选择在碱性介质中进行转晶。

3.2 复配

多组分复配增效代替单组分增白剂是当今发展趋势,其加和增效作用的原因主要为^[15-16]:

(1) 荧光增白剂在纤维中主要以单分子状态存在,因此可将其在纤维中的光物理行为类推到溶液中的光物理行为。德国科莱恩(Clariant)公司^[17]对增白剂混合物的吸收和荧光发射光谱进行了测试,发现紫外吸收和荧光发射光谱是每一组分光谱的叠加而互不干扰。

(2) 在增白剂适宜的使用浓度范围内,荧光量子产率随浓度增加而下降,一般荧光物质的溶液浓度越高,其荧光强度也越高,但当浓度过高时,其荧光量子产率要下降。只有当染色浓度接近泛黄点时,增白效果才最大。混合使用时,某一增白剂组分的存在就等于降低了另一组分的浓度,从而提高了每个组分的荧光量子产率和混合物的荧光强度,进而提高了对纤维总的增白效果。德国赫司特(Hoechst)公司^[18]研制了用于塑料的荧光增白剂复配物,与单一组分相比表现出优良的量子产率。

(3) 在泛黄点范围内,对纤维白度的提升率随荧光增白剂浓度的提高而下降。混合使用时,每一组分的浓度相对下降,都以较高的白度提升率增白。瑞士汽巴精化(Ciba Speciality Chemicals)公司^[19]开发的混合型增白剂表现出高的增白度,强化了对纤维的增白效果。

(4) 三嗪环上取代基不同,荧光增白剂所呈现的色调和最大吸收光的波长就不同,把最大吸收波长不同的产物复配,增大最大吸收波长范围,使得混合荧光增白剂在纤维中发射的荧光强度增加,增加对纤维黄色的补正作用,从而使纤维更加洁白悦目,Grabchev 等^[20]对复配物的光物理化学性质进行研究后发现,复配物最大紫外光吸收和发射荧光的能力大大拓宽。

4 发展趋势

DSD-FBs 是传统的荧光增白剂,它具有好的纤维素亲和力和增白性能,但也存在一定的不足,其主要发展趋势为:

(1) 研制高效环保液态型产品。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^[21]。

(2) 加强增白剂复配增效研究。复配增效往往能收到事半功倍的效果,经复配后产品在保持原增白效果的前提下用量和成本降低。国外各大化学品生产公司如瑞士 Ciba^[22]、美国 Procter&Gamble^[23] 等都有专利或商品问世,而国内对增白剂复配的研究几乎是空白。

(3) 改进中间体。高性能的 DSD-FBs 必须有高纯度的中间体作保障。作为基础原料,DSD 酸和三聚氰氨^[24]合成工艺有很大的提升空间,南京理工大学^[25]和大连理工大学^[26]等高校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 酸的工艺过程,DSD 酸含量提高到 97.21%, 收率增加 8% 以上。

(4) 开发能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 值为中性和微碱性下使用,不能满足在强酸或强碱性^[27]条件下应用的要求。开发两性荧光增白剂,通过与非离子或阳离子表面活性剂联合使用来拓展 pH 值的应用范围^[28]。

(5) 采用膜技术。传统生产中,通过酸析或盐析来去除杂质,产品质量受到限制,能耗也很大。采用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^[29-31]。杨刚等^[32]采用卷式纳滤膜技术,对三嗪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其工业可行性。

随着社会的发展,此类高性能荧光增白剂的市场需求急剧扩大。其研发受到各化学品厂家的重视,但由于我国基础原料生产工艺落后和国外技术垄断,造成国内此类高性能增白剂奇缺,而研制应用此类高性能的荧光增白剂,对提高我国造纸、纺织等产品的质量,满足国际市场对高档品需求具有积极的作用。

参考文献

- [1] Veleva S, Valcheva E, Valchev I, et al. [J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2001, 72(2): 355 - 364.
- [2] Wong-Wah-Chung P, Mailhot G, Bolte M. [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 138(3): 275 - 280.
- [3] Grabchev I, Philipova T. [J]. Dyes and Pigments, 2000, 44(3): 175 - 180.

- [4] Grabchev I. [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000, 135(1): 41 - 44.
- [5] 刘奉岭, 宁世光. [J]. *山东师范大学学报(自然科学版)*, 1989, 4(2): 42 - 50.
- [6] Stoll Jean-Marc A, Ulrich M M, Giger W. [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(13): 1875 - 1881.
- [7] Ciba Speciality Chemicals Holding Inc. Liquid fluorescent whitening agent formulation [P]. WO 01/12771A1, 2001 - 02 - 22.
- [8] Patrick I. G F, Whiting A. [J]. *Dyes and Pigments*, 2002, 55(2 - 3): 123 - 132.
- [9] Irick Gether Jr. Non-exuding optically brightened polyolefin blend [P]. US 2002/0136912A1, 2002 - 09 - 26.
- [10] Grabchev I. [J]. *Dyes and Pigments*, 1995, 29(2): 155 - 160.
- [11] Grachev I, Bojinov V. [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 139(2 - 3): 157 - 160.
- [12] Grabchev I, Rossica B. [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 142(1): 73 - 78.
- [13] Grabchev I, Moneva I. [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 74(1): 151 - 157.
- [14] 董仲生. [J]. *印染工业*, 1998, 35(5): 10 - 12.
- [15] 沈永嘉, 李红斌, 路炜. 荧光增白剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 87 - 103.
- [16] Ciba Speciality Chemicals Holding Inc. Trazinylaminostilbene derivative as fluorescent whitening agents [P]. WO 01/19804A1, 2001 - 03 - 22.
- [17] Clariant GmbH. Mixtures of optical brighteners [P]. US 6120704, 2000 - 09 - 19.
- [18] Hoechst AG. Mischungen von optischen Aufhellern für Kunststoffe [P]. DE 19607046A1, 1997 - 08 - 28.
- [19] Ciba Speciality Chemicals Holding Inc. Fluorescent brightener pigment compositions [P]. WO 01/98446A1, 2001 - 12 - 27.
- [20] Grabchev I, Moneva I. [J]. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1998, 263(1): 1 - 4.
- [21] Hörsch P, Speck A, Frimmel F H. [J]. *Water Research*, 2003, 37(11): 2748 - 2756.
- [22] Ciba Speciality Chemicals Holding Inc. Fluorescent whitening agent, its preparation and use [P]. WO 00/46336A1, 2000 - 08 - 10.
- [23] The Procter & Gamble Company. Mixtures of fluorescent whitening agent for synthetic fibers [P]. WO 01/31113A1, 2001 - 05 - 03.
- [24] Rosenau T, Potthast A, Kosma P. [J]. *Tetrahedron*, 2002, 58(49): 9809 - 9815.
- [25] 李斌栋. 催化氢化合成 DSD 酸工艺研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2002.
- [26] 周海滨. DSD 酸合成新工艺的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2002.
- [27] Milliken Research Corporation. Water-soluble complexes of optical brighteners and quaternary ammonium compounds which are substantially free from unwanted salts [P]. WO 99/55796A1, 1999 - 04 - 14.
- [28] Ciba Specialty Chemicals Corporation. Fluorescent whitening agents [P]. US 6210449B1, 2001 - 04 - 03.
- [29] Plum A, Braun G, Rehorek A. [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 987(1 - 2): 395 - 402.
- [30] Molinari R, Cagliardi R, Drioli E. [J]. *Desalination*, 1995, 100(1 - 3): 125 - 137.
- [31] Navpreet S. [J]. *Filtration and Separation*, 1999, 36(9): 38 - 39.
- [32] 杨刚, 刑卫红, 徐南平. [J]. *膜科学与技术*, 2002, 22(2): 24 - 28.

(上接第 17 页)

- [18] Spicer P T, Chaoul O, Tsantilis S, *et al.* [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2002, 33(1): 17 - 34.
- [19] Johannessen T, Pratsinis S E, Livbjerg H. [J]. *Powder Technology*, 2001, 118(3): 242 - 250.
- [20] Yang G X, Zhuang H R, Biswas P. [J]. *Nanostructured Materials*, 1996, 7(6): 675 - 689.
- [21] Schleich D M, Walter B. [J]. *Nanostructured Materials*, 1997, 8(5): 579 - 686.
- [22] Arabi-Katbi O I, Wegner K, Pratsinis S E. [J]. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2002, 27(6): 37 - 46.
- [23] Gablenz S, Voltzke D, Abicht H P, *et al.* [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, 17: 537 - 539.
- [24] Ahonen P P, Tapper U, Kauppinen E I, *et al.* [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 315(1 - 2): 113 - 121.
- [25] Ahonen P P, Richard O, Kauppinen E I. [J]. *Materials Research Bulletin*, 2001, 36(11): 2017 - 2025.
- [26] 胡黎明, 郑柏存, 占宏晨, 等. [J]. *华东化工学院学报*, 1992, 18(4): 433 - 439.
- [27] Nippon Soda Co Ltd. Method for the preparation of spherical, fine particle titanium oxide [P]. US 5200167, 1993 - 04 - 06.
- [28] 日本曹达株式会社. 表面钝理された球状微粒子酸化チタンの嚙造方法 [P]. JP 特开平 2 - 18325, 1990 - 01 - 22.
- [29] 出光兴产株式会社. 表面フッ素化超微粒子状酸化チタンおよびその嚙造法 [P]. JP 特开平 3 - 40919, 1991 - 02 - 21.
- [30] Ahonen P P, Moisala A, Tapper U, *et al.* [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2002, 4(1 - 2): 43 - 52.
- [31] 杨纪民, 胡黎明. [J]. *华东化工学院学报*, 1992, 18(4): 444 - 449.
- [32] 井上博愛, 小宮山宏, 出光兴产株式会社. 超微粒子状酸化チタンの嚙造方法 [P]. JP 特开昭 60 - 186418, 1985 - 09 - 21.
- [33] Oh S M, Kim S S, Lee J E, *et al.* [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 435(1 - 2): 252 - 258.
- [34] Ishigaki T, Li Y L, Kataoka E. [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(9): 1456 - 1463.
- [35] 傅鹤鉴, 江庆华, 马洪, 等. [J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 1996, 33(5): 564 - 567.
- [36] 孙一军, 夏冠群. [J]. *材料科学与工程*, 1999, 17(4): 7 - 9.
- [37] Nakagawa Y, Grigoriu C, Masugata K, *et al.* [J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(2): 529 - 533.
- [38] Tani T, Watanabe N, Takatori K, *et al.* [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(6): 898 - 904. ■