

荧光增白剂

沈永嘉 李红斌 路炜 编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

荧光增白剂

沈永嘉 李红斌 路 炜 编著

化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

荧光增白剂/沈永嘉, 李红斌, 路炜编著. —北京:
化学工业出版社, 2004
ISBN 7-5025-5109-3

I. 荧… II. ①沈…②李…③路… III. 荧光增白
剂-基本知识 IV. TQ614.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 001926 号

荧光增白剂

沈永嘉 李红斌 路 炜 编著

责任编辑: 路金辉

文字编辑: 林 媛 咎景岩

责任校对: 凌亚男

封面设计: 潘 峰

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 13 $\frac{3}{4}$ 字数 370 千字

2004 年 2 月第 1 版 2004 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5109-3/TQ·1901

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

京朝工商广字第 740 号

前 言

荧光增白剂是一种本身无色或浅色的有机化合物，它吸收人肉眼看不见的紫外光，然后再发射出人肉眼可见的蓝紫色荧光。若在微微泛黄的底物上加入这种可发射蓝紫色荧光的物质，就会将人肉眼见到的黄色“遮盖”起来，呈现出悦目的白色。显然，由于荧光增白剂本身是无色或浅色的，加之其用量极少，所以它在底物中的存在不会影响底物本身的颜色，而它所发出的荧光则可使底物的白色更白、彩色更艳。

荧光增白剂的这种光学性能，原先仅在纺织品的印染行业得到实际应用，但是随着经济的发展，越来越多的行业开始使用荧光增白剂。如今，除了纺织品外，在许多产品中都加入了荧光增白剂，例如纸张、塑料、皮革、洗涤剂。在许多高科技的领域内也在使用荧光增白剂，例如荧光探测、染料激光器、防伪印刷等，甚至是高空摄影用的高感光度胶片为提高感光乳剂的感光度，也使用了荧光增白剂。

随着应用领域的不断扩大，荧光增白剂的产量越来越大，品种越来越多，许多以前很少使用的高档品种，如今都已被普遍使用。当然它们的售价也大幅度地降低。例如，现在非常流行的荧光增白剂 OB-1，在 20 世纪 90 年代初期刚开始进入我国市场时，售价高达 2600 元人民币/kg，而今，它在我国的售价为 260 元人民币/kg，仅相当于 10 年前的 1/10。当然，其使用量也大幅度攀升，从 1990 年的 1t 增加到 2001 年的 150t，而且这个数字还在不断扩大。

荧光增白剂在我国先是被划分为印染助剂类产品，然后又被划分为染料类产品。现在已与上述两个行业分开，成为单独的一类精细化工产品。虽然荧光增白剂的发展与纺织品的印染息息相关，但如今，荧光增白剂的第一大用户是洗涤剂，第二大用户是纸张，纺

织品仅位于第三。

在早期,荧光增白剂主要是水溶性的产品,但随着合成纤维与塑料工业的发展,水不溶性荧光增白剂的产品及其产量迅速增加,且大多数高档的品种是水不溶性的。

1990 年以前,我国荧光增白剂的年产量约 1.5 万吨,占当时染料年产量的 10%。经过 10 余年的发展,我国荧光增白剂的产量急剧增加到年产量 4 万吨,占染料年产量的比例仍为 10% 左右。这个数据说明,我国荧光增白剂随染料而同步发展。

我国生产荧光增白剂企业的规模也有了较大的发展,出现了一些大型企业,如河北华煜集团年产 DSD 酸超过万吨,成为全世界最大的 DSD 酸生产企业。江苏高邮助剂厂生产高档荧光增白剂的产值超过 2 亿元人民币,成为当地的明星企业,其产品有相当一部分外销到国际市场。

虽然我国荧光增白剂的生产技术有了很大的进步,产量有了明显提高,但是在某些方面仍存在不足,例如,某些高档的水溶性产品(如高级洗衣粉用的荧光增白剂 CBS-X),生产技术还远远落后于世界先进水平,以致国内的洗衣粉制造商大量使用国外产品。在行业管理上也有差距,至今尚未成立专门的行业协会。由于缺乏统一管理,以致各个生产企业自行其是,按照自己的习惯对产品命名。

本书作者结合自身的科研实践,围绕国内外常用的荧光增白剂品种的发展历史、合成(生产)、应用、毒性以及对环境和人类安全诸方面的影响进行详细论述,还介绍了国内外荧光增白剂的生产 and 消费现状。应该说本书是迄今为止国内外论述荧光增白剂内容最多的专著,特别适合生产和应用荧光增白剂企业的工程技术人员阅读,也适合作为大学高年级本科生和研究生的教学参考书。

书中对常用的荧光增白剂品种除给出国内外生产厂商的名称与商品名(牌号)外,还给出了它们的化学结构式,有些在《染料索引》(Color Index)上都查不到的化学结构式,在本书中也有体现。为了方便从事荧光增白剂贸易的商务人员使用,书中还给出了

上述品种的 C.I. 索引号和 CAS 登录号。掌握这些数据，可使上述人员在从事荧光增白剂贸易时避免因商品名称（牌号）的雷同、重复或混淆而造成误解和损失。

相对于染料和颜料，荧光增白剂的品种数要少得多，所以生产荧光增白剂的中间体相对集中，为此，书中还给出了生产荧光增白剂常用的关键中间体的名称、CAS 登录号以及它们的合成（生产）方法，这些信息对于化工中间体的生产企业十分有用。

本书编写分工为：李红斌编写第 15 章和第 17 章，路炜编写第 16 章，宋波编写第 13 章和第 14 章，其余部分由沈永嘉编写。

中国染料工业协会有机颜料专业委员会主任张水鹤先生、上海金泰色母粒公司陈信华高级工程师在本书的编写过程中给予不少帮助，华东理工大学胡莹玉博士对本书的编写也有贡献，借此机会一并对他们表示衷心的感谢。

限于作者的水平，本书疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

作 者

2003 年 12 月 8 日于华东理工大学

内 容 提 要

本书系统论述了荧光增白剂的分类和命名、增白机理、合成方法、商品剂型、工业品种及应用、分析与性能测定、毒性、对人类安全和环境方面的影响。本书还简要介绍了国内外荧光增白剂的生产和消费现状,混合型荧光增白剂的加和增效现象,荧光增白剂的同质多晶性以及隐形荧光颜料。书中对常用的荧光增白剂品种除给出国内外生产厂商的名称与商品名外,还给出了其化学结构式、染料索引号,以方便读者使用。

本书适合生产和应用荧光增白剂企业的工程技术人员阅读,也可作为相关专业大专院校师生的教学参考书。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 荧光增白剂的定义和作用	1
1.2 荧光增白剂的历史	3
1.3 荧光增白剂的生产和消费	8
参考文献	14
第 2 章 荧光增白剂的分类与命名	15
2.1 碳环类	16
2.2 三嗪基氨基二苯乙烯类	17
2.3 二苯乙烯-三氮唑类	18
2.4 苯并噁唑类	19
2.5 呋喃、苯并呋喃和苯并咪唑类	20
2.6 1,3-二苯基吡唑啉类	20
2.7 香豆素类	21
2.8 萘酰亚胺类	21
2.9 杂类	22
2.10 荧光增白剂的命名	24
参考文献	26
第 3 章 荧光增白剂的增白机理及性能	28
3.1 化合物结构与荧光色调	28
3.2 荧光增白机理	34
3.3 荧光增白剂的一般性能与应用	37
3.4 影响荧光增白剂性能的一些因素	38
参考文献	40
第 4 章 荧光增白剂的合成	41
4.1 碳环类荧光增白剂的合成	41
4.2 三嗪基氨基二苯乙烯类荧光增白剂的合成	49
4.3 二苯乙烯三氮唑类荧光增白剂的合成	57

4.4	苯并噻唑类荧光增白剂的合成	60
4.5	呋喃、苯并呋喃和苯并咪唑类荧光增白剂的合成	67
4.6	1,3-二苯基吡唑啉类荧光增白剂的合成	71
4.7	香豆素类荧光增白剂的合成	74
4.8	萘酰亚胺类荧光增白剂的合成	79
4.9	杂类荧光增白剂的合成	82
	参考文献	85
第5章	混合型荧光增白剂与加和增效现象	87
5.1	加和增效的定义	87
5.2	加和增效的类型	87
5.3	产生加和增效现象的机理	88
5.4	混合型荧光增白剂应用实例	90
5.5	非离子型和阴离子型荧光增白剂混合应用实例	100
5.6	化学型混合物	105
	参考文献	113
第6章	聚合型荧光增白剂	114
6.1	聚酯型聚合物	114
6.2	共轭型荧光共聚物	118
6.3	悬挂型聚合物	120
6.4	包覆-共聚型聚合物	121
	参考文献	122
第7章	含乙烯结构的荧光增白剂的光物理化学性质	123
7.1	顺反异构与顺反异构体	123
7.2	环烷化二聚反应	125
	参考文献	129
第8章	荧光增白剂的同质多晶性	130
8.1	同质多晶现象	130
8.2	晶型问题的实际意义	132
8.3	多晶体间晶型的转化	133
8.4	荧光增白剂 CBS-X 的晶型研究	142
	参考文献	147
第9章	荧光增白剂与隐形荧光颜料	148

9.1 无机隐形荧光颜料的品种、结构和性能	149
9.2 有机隐形荧光颜料的品种、结构和性能	150
9.3 隐形荧光颜料的应用	154
9.4 隐形荧光颜料的生产	157
参考文献	157
第 10 章 常用工业荧光增白剂的品种	159
10.1 纤维素纤维增白用品种	159
10.2 聚酰胺纤维增白用品种	162
10.3 聚丙烯腈纤维增白用品种	163
10.4 聚酯纤维增白用品种	165
10.5 其他纤维增白用品种	167
10.6 洗涤剂使用的品种	168
10.7 造纸工业使用的品种	170
10.8 塑料和合成纤维原液增白用品种	171
10.9 其他用途的品种	173
参考文献	173
第 11 章 高聚物增白增艳用荧光增白剂	175
11.1 用于高聚物增白增艳对荧光增白剂的性能要求	175
11.2 用于高聚物增白增艳时荧光增白剂的添加量	176
11.3 适用于高聚物增白增艳的荧光增白剂品种	176
第 12 章 荧光增白剂的商品剂型	187
12.1 浆状荧光增白剂	187
12.2 粉状荧光增白剂	187
12.3 颗粒状荧光增白剂	189
12.4 微胶囊荧光增白剂	189
12.5 液状荧光增白剂	190
12.6 分散体状荧光增白剂	191
12.7 造纸用溶液状荧光增白剂	192
12.8 稳定的三嗪基氨基二苯乙烯类的荧光增白剂溶液	195
12.9 对次氯酸钠稳定的液体荧光增白剂	198
参考文献	199
第 13 章 荧光增白剂的应用	200

13.1	棉纤维的增白	200
13.2	蛋白质纤维的增白	204
13.3	维纶及其混纺织物的增白	206
13.4	尼龙及其混纺织物的增白	207
13.5	涤纶及其混纺织物的增白	208
13.6	腈纶及其混纺织物的增白	213
13.7	黏胶纤维的增白	218
13.8	醋酸酯纤维的增白	219
13.9	荧光增白剂在织物印花中的应用	220
13.10	荧光增白剂在非纺织品中的应用	225
	参考文献	252
第 14 章	荧光增白剂的分析与性能测定	253
14.1	荧光增白剂的常规分析	253
14.2	荧光增白剂的纸上层析	256
14.3	荧光增白剂的薄板层析	257
14.4	荧光增白剂的牢度	258
14.5	荧光增白剂的白度	260
14.6	荧光增白剂的含量分析	261
	参考文献	268
第 15 章	荧光增白剂的毒性	269
15.1	荧光增白剂在皮肤上的吸附量	269
15.2	代谢和排泄	270
15.3	急性毒性	272
15.4	对真皮的过敏	276
15.5	对黏膜的刺激	277
15.6	对伤口治愈过程的影响	278
15.7	过敏性的试验	278
15.8	光毒性	279
15.9	光过敏性	280
15.10	对血液凝结的影响	281
15.11	对雌激素的影响	281
15.12	致癌性	281
15.13	对胚胎的影响	282

15.14	诱变效应	283
15.15	对鱼的毒性研究	284
15.16	家用洗涤剂常用的荧光增白剂对人体的影响	285
	参考文献	303
第 16 章 洗涤剂用荧光增白剂对人类安全和环境方面的		
	影响	313
16.1	美国洗涤剂用荧光增白剂的研究现状	313
16.2	欧洲洗涤剂用荧光增白剂的研究现状	334
16.3	结论	344
	参考文献	344
第 17 章 白度与白度测量		
	350	
17.1	“荧光白”效应	351
17.2	“白”的色光和白度的测量	353
17.3	Ciba 公司的白度公式	353
17.4	白度的评价	354
	参考文献	367
第 18 章 重要中间体的合成		
	370	
18.1	对苯二甲酸	370
18.2	氰基氯苄	370
18.3	4,4'-二苯乙烯二甲酸	371
18.4	噻吩-2,5-二甲酸	373
18.5	4,4'-二氯甲基联苯	374
18.6	4-溴-1,8-萘酐/4-氯-1,8-萘酐	375
18.7	氰基苄基磷酸二乙酯	376
18.8	甲酸乙酯基苄基磷酸二乙酯	376
18.9	4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸	377
18.10	三聚氯氰	381
18.11	间-N,N-二乙基氨基苯磺酸钠	381
18.12	间-N,N-二乙基氨基苯酚	382
18.13	邻氨基苯酚	382
18.14	对甲基邻氨基苯酚	383
18.15	DL-苹果酸	384

18.16	吗啉	385
18.17	邻苯二胺	386
18.18	苯胺	387
18.19	邻甲酰基苯磺酸钠	387
18.20	亚磷酸三乙酯	388
	参考文献	389
第 19 章	荧光增白剂品种的染料索引号	391

第 1 章 绪 论

1.1 荧光增白剂的定义和作用

荧光增白剂 (fluorescent whitening agents) 是一种无色的有机化合物, 它能吸收人肉眼看不见的近紫外光 (波长范围在 300~400nm 之间), 再发射出人肉眼可见的蓝紫色荧光 (波长范围在 420~480nm 之间)。荧光增白剂能显著地提高被作用物 (底物) 的白度和光泽, 所以被广泛地用于纺织、造纸、塑料及合成洗涤剂等行业。荧光增白剂也可被看作是一种白色染料, 或者是白色的荧光染料, 利用荧光给予视觉器官以增加白度的感觉。荧光是一种光致发光现象, 许多会吸收光的物质并不一定会发荧光; 会发荧光的化合物也不一定可作为荧光增白剂使用。一个化合物欲作为荧光增白剂使用, 必须同时具备下列条件: ①化合物本身接近无色或浅色; ②有较高的荧光量子产率; ③对被作用物 (底物) 具有较好的亲和性, 但相互间不可发生化学作用; ④有较好的热化学和光化学稳定性。目前工业上使用的荧光增白剂全都是人工合成的有机化合物。

底物之所以呈微黄色光, 是因为底物中含有一种有色的杂质, 它会吸收波长为 450nm 左右的蓝色或蓝紫色的可见光 (当然该杂质对光的吸收能力不强, 或者说该杂质的量非常少)。荧光增白剂之所以能对呈黄色光的底物起增白作用, 是因为荧光增白剂吸附在底物上后可吸收波长为 350nm 左右的紫外光, 同时可发射波长为 450nm 左右的蓝色或蓝紫色的可见光。它发出的光补偿了被底物吸收的光, 由物理学原理得知两组互为补色的光相叠加, 则形成白色光, 所以人眼的感觉是该物体的白度和鲜艳度增加了, 也就说物体被增白增艳了, 荧光增白剂对底物增白的光学原理如图 1-1 所示。

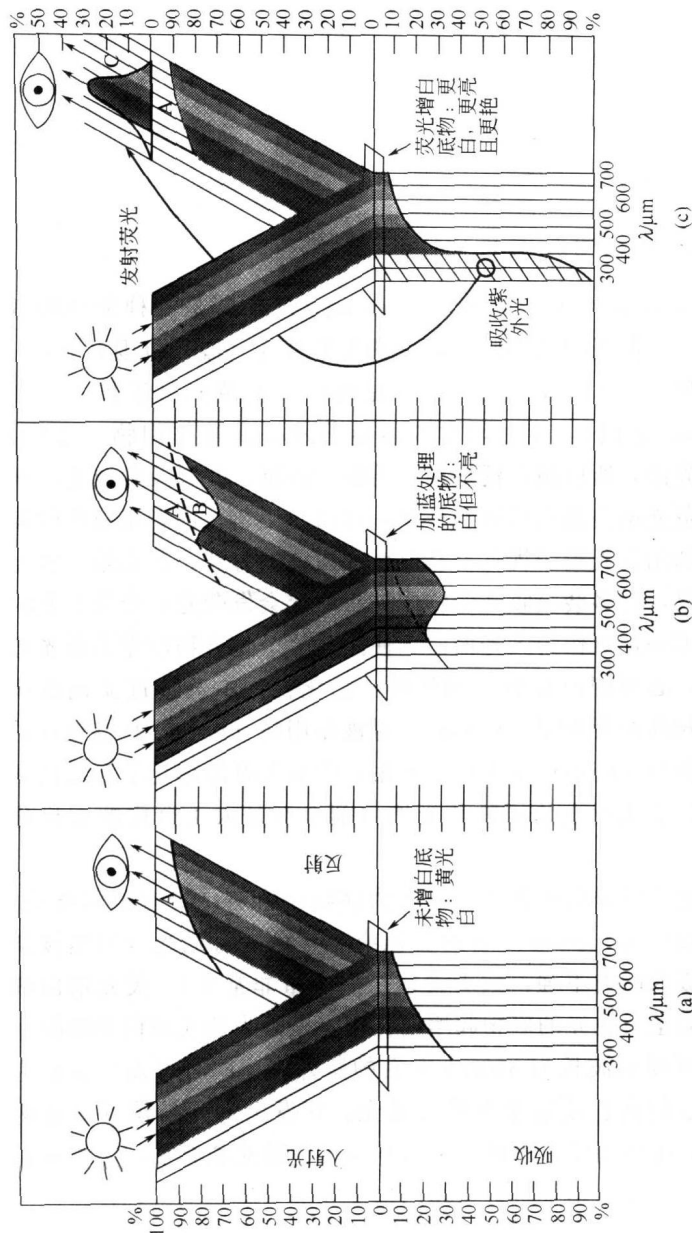


图 1-1 荧光增白剂对底物增白的光学原理

(a) 未增白底物主要吸收蓝光(A)→黄色投影; (b) 加蓝处理的底物: 黄色投影由额外吸收绿黄光(B)而补偿→失去亮度; (c) 荧光增白底物: 反射+荧光→黄色投影由过量的蓝光(C)得到补偿

正是从这个意义上说, 荧光增白剂是可增加物体白度的白色染料。

利用荧光增白剂增白物体实际上是一种光学效应, 故它们常常又被称做光学增白剂 (optical brighteners)。这种增白作用不能代替化学漂白。如果含有有色杂质的纤维不经化学漂白就用荧光增白剂处理该纤维, 是得不到增白效果的。化学漂白剂实际上是氧化剂或还原剂, 利用它们的氧化作用或还原作用使纤维中的有色杂质褪色, 其实质是该杂质分子中的化学键 (一般为不饱和键) 经氧化作用断裂为无色的小分子或经还原作用成为饱和键而失去颜色。很显然, 这种漂白会不同程度地损伤纤维组织。而荧光增白剂的增白是一种光学作用, 故不会对纤维组织造成损伤。然而, 荧光增白剂对紫外线相当敏感, 用其处理过的制品如果长期曝露在日光下, 其白度会因荧光增白剂分子的逐渐被破坏而下降。荧光增白剂和荧光染料共同点是两者都可发出荧光, 不同之处在于前者是吸收了不可见的紫外光, 发出波长较短的可见荧光; 而后者是吸收可见光并发出波长较长的可见荧光, 见图 1-2。

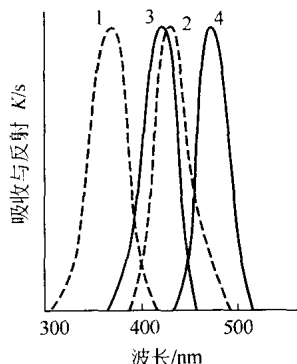
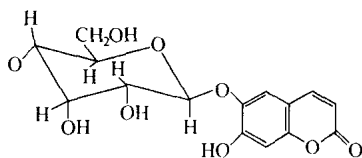


图 1-2 荧光增白剂、荧光染料吸收与发射光的示意
1—荧光增白剂吸收曲线;
2—荧光增白剂反射曲线;
3—荧光染料吸收曲线;
4—荧光染料反射曲线

1.2 荧光增白剂的历史

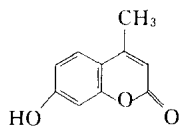
人类首次从理论上阐述荧光现象是在 1852 年, 当时 G. G. Stokes 首次提出了被后人称为 Stokes 定律的有关荧光的理论^[1]。1921 年 V. Lagorio 观察到荧光染料发出的可见荧光能量高于它所吸收的可见光能量, 为此, 他推论, 荧光染料具有将不可见的紫外光转换为可见荧光的能力。他还发现天然纤维的白度可通过用荧光物质的水溶液处理而提高。1929 年, P. Kraus^[2] 采用 Lagorio 的原理证明, 将泛黄色的人造丝 (一种早期的黏胶纤维) 浸入到 6,7-

二羟基香豆素配糖体 [531-75-9] (1-1) 的溶液中, 干燥后发现该人造丝的白度有了明显的提高。

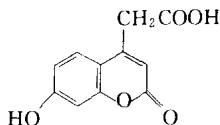


1-1

化合物 (1-1) 是存在于马栗树皮中的一种无色物质, 它在紫外光的照射下能发出蓝色荧光, 将经漂白的亚麻织物浸渍在马栗树皮 (horse-chestnuts) 的水提取液中, 过后取出该织物, 经自然干燥后就观察到其白度明显增加。但是化合物 (1-1) 不易得到, 其化学性能也不稳定, 水洗和耐日晒牢度差, 一经阳光曝晒其荧光强度就迅速降低, 无工业化利用价值。然而受这一现象的启发, 许多人参与了对这种增白剂的研究, 终于在 20 世纪 30 年代初人类首次用人工合成的方法制造出两种基于香豆素母体结构的荧光增白剂, 即化合物 (1-2) [90-33-5] 和化合物 (1-3) [19491-88-4]^[3]。



1-2



1-3

上述两种化合物虽然对纺织品有增白作用, 但是不耐水洗, 或者说耐水洗牢度太差。1934 年, 英国 ICI 公司在它的一项专利中首次将 4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-双磺酸 (4,4'-diamino-stilben-2,2'-disulfonic acid, 简称 DSD 酸) 的二酰基衍生物用作荧光增白剂, 它对纤维素织物和纸张可产生直接的增白效果。1940 年德国的 Bruno Wendt 及其同事发现, 具有结构式 (1-4) 的化合物也可作为荧光增白剂, 它能在碱性介质中对纤维素纤维增白并可用于洗涤剂中^[4]。时至今日, 这种结构类型的荧光增白剂仍被广泛使用并且是荧光增白剂“家族”中最大的类别。