

荧光增白剂 及其应用

宋 波 沈永嘉 董黎雯 编著

14.9
34

华东理工大学出版社

荧光增白剂及其应用

宋 波 沈永嘉 董黎芬 编著

华东理工大学出版社

(沪)新登字 208 号

荧光增白剂及其应用

宋 波 沈永嘉 董黎雯 编著

华东理工大学出版社出版发行

上海市梅陇路 130 号

邮政编码 200237 电话 64104306

新华书店上海发行所发行经销

上海展望印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 4 字数 106 千字

1995 年 12 月第 1 版 1995 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—2 000 册

ISBN 7-5628-0643-8/TQ·54 定价

T0614.9
3034

目 录

1 概述	(1)
1.1 荧光增白剂的定义和作用	(1)
1.2 荧光增白剂的发展史	(2)
1.3 荧光增白剂的生产和消费情况	(7)
2 荧光增白剂的分类与命名	(10)
2.1 按化学结构分类	(10)
2.1.1 二苯乙烯类荧光增白剂	(10)
2.1.2 香豆素类荧光增白剂	(11)
2.1.3 蔡二甲酰亚胺类荧光增白剂	(12)
2.1.4 唑类荧光增白剂	(12)
2.1.5 吡唑啉类荧光增白剂	(13)
2.1.6 其他类型荧光增白剂	(13)
2.2 按用途分类	(14)
2.3 荧光增白剂的命名与商品名	(14)
3 荧光增白剂的增白机理及性能	(17)
3.1 化合物结构与荧光色调	(17)
3.2 增白机理	(23)
3.3 荧光增白剂的一般性能与应用	(25)
3.4 影响荧光增白剂性能的一些因素	(26)
3.4.1 前处理	(27)
3.4.2 荧光增白剂的用量	(27)
3.4.3 酸碱度(pH 值)的影响	(27)
3.4.4 无机添加物的影响	(28)
3.4.5 溶液配制	(28)
3.4.6 表面活性剂的影响	(28)
3.4.7 后处理	(29)

3.5	荧光增白剂的加和增效作用	(29)
4	荧光增白剂的生产	(35)
4.1	二苯乙烯类荧光增白剂的生产	(35)
4.1.1	双(三嗪氨基)芪二磺酸类荧光增白剂的合成	(35)
4.1.2	含杂环芪类荧光增白剂的合成	(39)
4.1.3	酰基芪类荧光增白剂的合成	(41)
4.1.4	不含磺酸基的芪类荧光增白剂的合成	(43)
4.2	香豆素类荧光增白剂的合成	(45)
4.3	萘二甲酰亚胺类荧光增白剂的合成	(48)
4.4	唑类荧光增白剂	(50)
4.5	吡唑啉类型荧光增白剂的合成	(55)
4.6	其他类型荧光增白剂的合成	(58)
5	荧光增白剂的商品化加工	(60)
5.1	浆状荧光增白剂	(60)
5.2	粉状荧光增白剂	(61)
5.3	颗粒状荧光增白剂	(62)
5.4	微胶囊荧光增白剂	(62)
5.5	液状荧光增白剂	(63)
5.5.1	物理法生产液状荧光增白剂	(63)
5.5.2	化学法生产液状荧光增白剂	(64)
5.6	分散体状的荧光增白剂	(64)
6	荧光增白剂的应用	(66)
6.1	棉纤维的增白	(66)
6.1.1	棉纱的增白	(67)
6.1.2	棉布的增白	(68)
6.2	蛋白纤维的增白	(71)
6.2.1	蛋白质纤维的性质	(71)
6.2.2	纯毛制品的增白	(71)
6.2.3	浅色、杂色毛制品的增艳	(72)

6.2.4	蚕丝制品的增白	(73)
6.3	维纶及其混纺织物的增白	(73)
6.3.1	维-棉混纺织物(50:50)的增白	(74)
6.3.2	维-棉混纺织物(33:67)漂白府绸的增白	(74)
6.4	锦纶及其混纺织物的增白	(74)
6.4.1	锦纶的增白	(75)
6.4.2	锦-棉混纺织物的增白	(76)
6.5	涤纶及其混纺织物的增白	(76)
6.5.1	聚酯原液的增白	(77)
6.5.2	涤纶纤维的增白	(77)
6.5.3	涤纶绞丝的增白	(79)
6.5.4	涤纶混纺织物的增白	(80)
6.6	腈纶及其混纺织物的增白	(82)
6.6.1	纯腈纶纤维的增白	(83)
6.6.2	腈纶与羊毛混纺(50:50)织物的增白	(84)
6.6.3	腈纶与涤纶混纺织物的增白	(85)
6.6.4	腈纶与纤维素纤维(棉、粘胶等)混纺织物 的增白	(87)
6.7	粘胶纤维的增白	(87)
6.7.1	粘胶织物的增白和增艳	(88)
6.7.2	人造丝织物的增白和增艳	(88)
6.8	醋酸酯纤维的增白	(89)
6.8.1	醋酸酯丝织物的增白	(89)
6.8.2	醋酸酯绞丝的增白	(90)
6.9	荧光增白剂在织物印花中的应用	(90)
6.9.1	涂料印花浆(涂白浆)	(90)
6.9.2	织物印花拔白浆	(92)
6.9.3	印花防白浆	(94)
6.10	荧光增白剂在非纺织品中的应用	(96)
6.10.1	荧光增白剂在塑料加工中的应用	(96)

6.10.2	荧光增白剂在纸张增白中的应用	(99)
6.10.3	荧光增白剂在皮革增白中的应用	(102)
6.10.4	荧光增白剂在洗涤剂中的应用	(104)
7	荧光增白剂的分析与性能测定	(107)
7.1	荧光增白剂的常规分析	(107)
7.1.1	水分的测定	(107)
7.1.2	挥发物的测定	(108)
7.1.3	固体含量的测定	(109)
7.1.4	灰分的测定	(109)
7.1.5	熔点的测定	(109)
7.1.6	相对密度的测定	(110)
7.1.7	细度的测定	(110)
7.2	荧光增白剂的纸上层析	(111)
7.3	荧光增白剂的薄板层析	(112)
7.4	荧光增白剂的牢度	(113)
7.5	荧光增白剂的白度	(115)
7.6	荧光增白剂的紫外分光光度法	(115)
7.7	荧光增白剂的分子荧光光度法	(116)
主要参考文献		(118)

1 概 述

1.1 荧光增白剂的定义和作用

荧光增白剂(Fluorescent Whitening Agent)是一种无色的有机化合物,它能吸收人肉眼看不见的紫外光(波长 300~400nm),然后再发射出人肉眼可见的蓝紫色荧光(波长约 420~480nm)。荧光增白剂能显著地提高被作用物的白度和光泽,所以被广泛地用于纺织、造纸、塑料及合成洗涤剂等行业。荧光是一种光致发光现象,许多能吸收光的物质并不一定能发出荧光;能发出荧光的化合物也不一定可作为荧光增白剂使用。一个化合物能成为荧光增白剂,必须同时具备下列条件:1) 化合物本身接近无色或略带微黄色;2) 有较高的荧光量子产率;3) 对被作用的物体具有较好的亲和性,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都是人工合成的有机化合物。

荧光增白剂之所以对被作用物能起增白作用,是因为荧光增白剂吸附在被作用物上后吸收了波长为 350nm 左右的紫外光,同时反射了波长 450nm 左右的蓝色或蓝紫色的可见光,这种反射光与原来被作用物上的泛黄色调相补,给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。从这个意义上来说,荧光增白剂是可增加物体白度的白色染料。然而,利用荧光增白剂增白物体实际上是一种光学效应,故它常常又被称作光学增白剂。这种增白作用不能代替化学漂白。含有色素的纤维如果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,利用它的氧化作用使纤维中的色素褪色。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,用其处理过的产品如长期曝晒在日光下,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;而后者则吸收可见光并发出波长较长的可见荧光,见图 1-1。

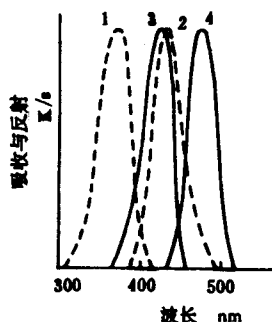


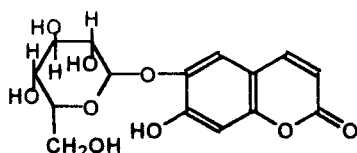
图 1-1 荧光增白剂、荧光染料吸收与反射光的示意图

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

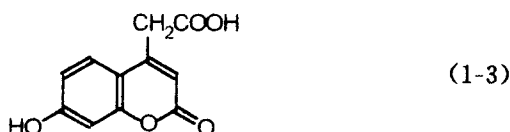
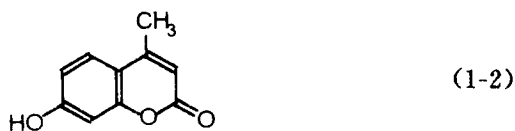
1.2 荧光增白剂的发展史

1921 年, A. V. Lagorio 观察到物体的白度可通过荧光物质的处理而提高。1929 年, 德国人 Kraus 采用 Lagorio 的原理证明, 将黄色人造丝浸入 6,7-二羟基香豆素配糖体(1-1)(为简便起见, 本书中后面叙述到化学物质时常用其结构式序号代表——编者注)的溶液中, 干燥后发现人造丝的黄褐色已被清除。

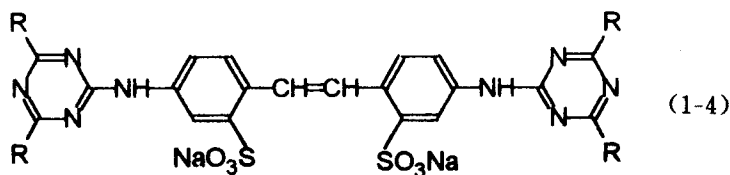


(1-1)

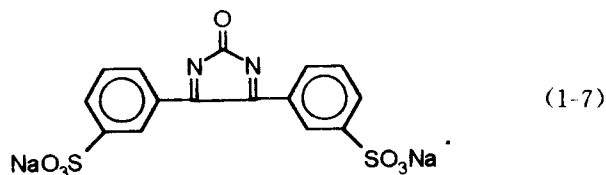
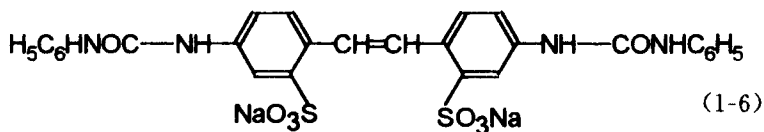
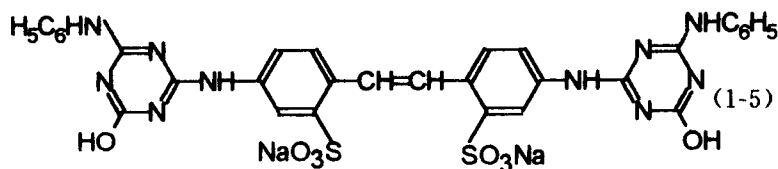
化合物(1-1)是存在于马栗树皮中的一种无色物质,它在紫外光的照射下能发出蓝色荧光,将未经漂白的亚麻织物浸渍在马栗树皮的水提取液中,过后取出该织物,经自然干燥后就可观察到其白度已明显增加。但是化合物(1-1)不易得到,其性能也不稳定,水洗和耐晒牢度差,一经曝晒其荧光强度就迅速降低,无工业化利用价值。然而受这一发现的启发,许多人参与了对这种增白剂的研究,终于在1930年人类首次用人工合成的方法制造出两种香豆素结构的荧光增白剂(见1-2、1-3)。



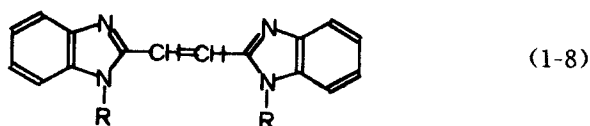
上述两种物质虽对织物有增白作用,但是不耐水洗。1934年英国ICI公司在它的一项专利中首次提出4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-双磺酸(简称DSD酸)的二酰基衍生物可作为荧光增白剂,它对纤维素织物和纸张可产生直接的增白效果。1940年德国的Bruno Wendt及其同事发现:具有结构式(1-4)的化合物也可作为荧光增白剂,它能在碱性介质中对纤维素纤维的增白并可用于洗涤剂中。时至今日,这种结构类型的荧光增白剂仍被广泛使用并且是荧光增白剂中最大的“家族”。

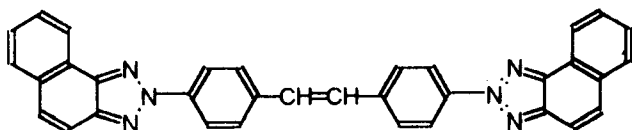
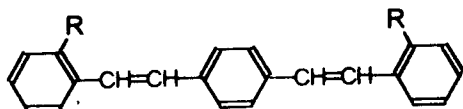
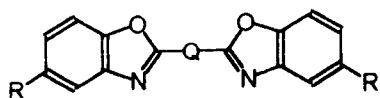


40年代,德国 Bayer 公司以商品名 Blankophor 向市场推出了荧光增白剂 BlankophorB (1-5)、Blankophor R (1-6) 和 Blankophor WT(1-7),从此,荧光增白剂的生产实现了商品化和实用化。

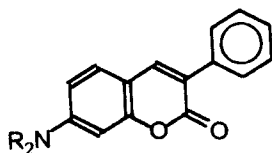


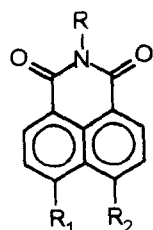
在此期间,瑞士 Ciba 公司在咪唑类的化合物研究方面有特长,进而开发出这类结构的荧光增白剂(1-8),它可用于毛纺织品和尼龙的增白。以后他们又开发出噁唑结构的荧光增白剂(1-9), 1,4-双苯乙烯类型的荧光增白剂(1-10)和 4,4'-双三唑二苯乙烯类型的荧光增白剂(1-11),在当时它们主要用于醋酸酯纤维的增白。荧光增白剂(1-12)则可用于腈纶的增白。



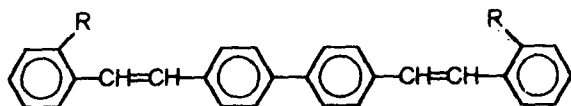


50年代,相继又有新的荧光增白剂产品问世,它们的化学结构为 3-苯基-7-氨基取代的香豆素(1-13)类型、萘酰亚胺(1-14)类型、联苯乙烯(1-15)类型、吡嗪(1-16)类型。从 1955 年以后,世界上有更多的国家开始研究与生产荧光增白剂,如:前苏联、波兰、捷克、日本以及中国等国,其中日本是后起之秀,它的发展相当迅速,至 70 年代已能生产上百种商品牌号的荧光增白剂。

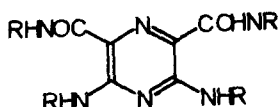




(1-14)



(1-15)



(1-16)

荧光增白剂一经问世,立即引起纺织印染行业的重视,故它的品种不断增加,产量不断扩大。1956年出版的《染料索引》第二版上仅登录不同结构的荧光增白剂品种78个。1971年出版的《染料索引》第三版上面登录的荧光增白剂品种数增加了184个,达到了262个。而1982年出版的《染料索引》第三版补编上,荧光增白剂的品种已增加到了359个。目前,世界上已生产的荧光增白剂约有15种基本结构类型,300种以上的化合物,计有2500个以上的商品牌号。有关荧光增白剂的专利数已超过3000件。由此可见,荧光增白剂的发展是非常迅速的。从1970年至1980年,《美国化学文摘》上收录的荧光增白剂专利约1000件,平均每年100件,占染料专利总数的10%。在1980年到1990年的10年间,有关荧光增白剂的专利数有所减少,但这并不意味着荧光增白剂开始走下坡路,相反由于荧光增白剂的应用领域不断开拓,使得其产量大大增加。目前荧光增白剂的产量约占染料总产量的12%,而且其产量的年增长率大于染料或颜料的年增长率。

迄今为止,已生产的荧光增白剂品种不仅有适合天然纤维用的,而且有适合合成纤维用的,同时还从中派生出很多用于纸张、洗涤剂、塑料等的品种,这就大大地拓宽了荧光增白剂在工业中的

应用范围。随着用户不断发展着的需求,新的荧光增白剂品种及其新的用途也在不断地发展着。但是由于用户的要求越来越高,所以开发荧光增白剂新品种的难度也越来越高。

1.3 荧光增白剂的生产 and 消费情况

荧光增白剂的商品化生产始于欧洲,进入 50 年代,荧光增白剂被引入洗涤剂工业后,化学家合成了数以百计的荧光化合物,以满足市场的要求。与此同时,生产厂家数和生产量迅速增加,荧光增白剂的用途也不断地扩大。目前世界上生产荧光增白剂的主要厂商和主要商品名称见表 1-1。

表 1-1 世界上荧光增白剂的主要生产厂商和商品名称

Producer	Name of the product
American Cyanamide Company, USA	Fluorwhite
BASF, FRG	Blankit, Blankofil
Bayer, FRG	Blankophor
Ciba-Geigy, Switzerland	Uvitex, Tinopal
Daiton Kagaku, Japan	Daitophor
Eastman Chemical Company, USA	Eastobrite
Hoechst, FRG	Hostalux
Farbenfabriken Delft, Netherland	Delftwhite-, Delftweiss-, Blancophor, Tintofen
ICI, Great Britain	Fluolite
Mitsui Kayaku, Japan	Mikephor
Nippon Kayaku, Japan	Kayakoll, Mikowhite
Nihon Soda K. K., Japan	Kayakoll
Sandoz, Switzerland	Leukophor, Sandowhite
Sumitomo, Japan	Whitex
Sigma, Italy	Optibla
Russia	Belyj, Belophor

美国是世界上荧光增白剂产量较大的国家,其荧光增白剂的

产量仅次于分散染料和还原染料,占染料总产量的 25%以上。1980 年产量为 17 191 吨,销售额近 4 555 万美元;1985 年出口量猛增到 27 876 吨,销售额达到 7 390 万美元。日本也是荧光增白剂产量较大的国家之一,从 1984 年以来年产量一直高达 9 000 余吨,占染料总产量的 18%。我国的荧光增白剂产量在 70 年代以前较低,进入 80 年代荧光增白剂的产量才有较大的增加。1988 年我国的荧光增白剂产量为 1.5 万吨,占当年染料总产量的 10%。然而,我国的荧光增白剂在品种数量上却很少,至今经常性生产的品种才十几个,而且档次也较低,许多高档的品种还依赖进口。目前我国生产荧光增白剂的主要品种及生产厂家见表 1-2。

表 1-2 我国荧光增白剂的主要生产厂家及品种

品 种	主要生产厂家
荧光增白剂 VBL	上海助剂厂、上海合成洗涤剂三厂、上海纺织助剂厂、山东招远化工总厂、河南安阳助剂厂、湖北武汉化学助剂总厂、浙江金华染料化工厂、江苏南通有机化工厂
荧光增白剂 DT	上海助剂厂、上海针织厂、天津亚中化工厂、北京纺织助剂总厂、山东招远化工总厂、江苏高邮助剂厂、江苏南通有机化工厂、河南安阳助剂厂、湖北武汉化学助剂总厂、浙江金华染料化工厂、广东坚红化工厂
荧光增白剂 EBF	湖北武汉化学助剂总厂、河南安阳助剂厂、江苏高邮助剂厂
荧光增白剂 BSL	上海助剂厂、河南安阳助剂厂、湖北武汉化学助剂总厂
荧光增白剂 BC	浙江金华染料化工厂、河南安阳助剂厂、山东招远化工总厂
荧光增白剂 JD-3	湖北武汉化学助剂总厂、山东招远化工总厂、上海合成洗涤剂三厂
荧光增白剂 CXT	湖北武汉化学助剂总厂、上海合成洗涤剂三厂、上海助剂厂
荧光增白剂 PF	上海针织厂、江苏高邮助剂厂、山东招远化工总厂
荧光增白剂 PB	江苏高邮助剂厂
荧光增白剂 OB	江苏高邮助剂厂、浙江黄岩皇冠感光助剂公司
荧光增白剂 DCB	上海染料研究所

荧光增白剂 WG	上海染料研究所
荧光增白剂 VBU	上海助剂厂、江苏南通有机化工厂
荧光增白剂 DBS	华东理工大学精细化工研究所、 伊士曼化工上海分公司
荧光增白剂 WS	天津染料研究所、广东广州坚红化工厂(CD)
荧光增白剂 PEB	上海助剂厂
荧光增白剂 FCH	福建福州市塑料橡胶厂
荧光增白剂 PBL	上海助剂厂、山东招远化工总厂
荧光增白剂 AD	上海助剂厂、江苏南通有机化工厂
荧光增白剂 ER330	江苏南通有机化工厂、广东广州坚红化工厂
荧光增白剂 CH	上海染料研究所

荧光增白剂的用途在发达国家已不再是传统的纺织印染工业,据有关的统计资料表明,在美国荧光增白剂的应用比例为:合成洗涤剂占 50%,造纸工业占 25%,纺织工业占 22%。在日本这三者的比例大致均等。我国产的荧光增白剂主要还是用于纺织工业,其次是造纸工业,而用于洗涤剂中的量不多。总之,尽管在最近几年中我国荧光增白剂的产量每年都净增几千吨,但是在品种方面仍然满足不了市场的需求,尤其是不能满足造纸行业和洗涤剂行业的需求。

2 荧光增白剂的分类与命名

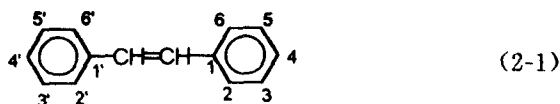
荧光增白剂可按化学结构或其用途来分类。

2.1 按化学结构分类

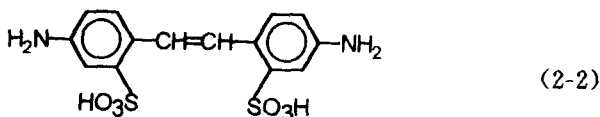
荧光增白剂大致可分为二苯乙烯类、香豆素类、萘酰亚胺类、联苯类、唑类等。由于荧光增白剂的分子结构通常比较复杂,有时一个荧光增白剂分子中同时含有几种发色基团,此时就按最重要的那一个基团分类,因此这种分类法不是很严格的。

2.1.1 二苯乙烯类荧光增白剂

二苯乙烯,也称为芪,结构式为:



由二苯乙烯衍生的 4,4'-二氨基-二苯乙烯-2,2'-二磺酸(4,4'-diamino-stilbene-2,2'-disulfonic acid, 简称 DSD 酸)是生产荧光增白剂的一个主要中间体,其化学结构为:



以上述两个二苯乙烯基团为主体结构,可以派生出 100 多种荧光增白剂(其主要品种将在第 3 章中叙述),这些二苯乙烯衍生物又可分成下述四个类型: