

# 精细化工产品中纸用荧光淬灭剂的产品成本降低研究

马建兵 (浙江传化华洋化工有限公司, 浙江 杭州 311231)

程 艺 (传化智联股份有限公司, 浙江 杭州 311215)

范约明 (浙江传化华洋化工有限公司, 浙江 杭州 311231)

**摘要:** 随着生活水平的提高, 人们对食品包装纸及其与之相关的纸种的标准要求更加严格。其中, 无荧光纸种就是一个典型的例子。如何才能快速实现由普通含荧光增白剂的浆料、白水系统向无荧光系统转变并改产无荧光纸种是众多造纸企业关注的焦点。当造纸车间需要严格控制荧光物时, 需要投入大量的精力对整个流程彻底串洗, 此时可以使用荧光消除剂来消除各罐体、管道表面的荧光物来减少洗车时间, 提高生产效率。本文介绍了白水中荧光淬灭剂的作用和影响因素, 同时, 介绍了我公司根据近些年研究项目的相关内容。旨在开发一种能替代目前市场上价格偏高的荧光淬灭剂, 为降低企业成本, 提高企业经济效益提供方案。

**关键词:** 荧光; 淬灭; 经济效益; 产品

随着许多生产各种类型纸或纸板的大型纸机的投产, 纸产品市场竞争愈加激烈, 故改产无荧光纸或纸板也是部分造纸企业缓解库存压力并且不影响经济效益的方式之一, 这也给造纸企业的产品差异化设下了铺垫。目前, 纸机在生产过程中, 往往在白水中留有荧光增白剂, 对于切换生产无荧光纸有影响。现纸厂使用次氯酸钠等氧化物, 破坏荧光增白剂的分子结构, 但不能较好的消除荧光。为了得到更好的效果, 纸厂需要一种有效去除白水中荧光增白剂成分的淬灭剂。但是其市场价格普遍偏高, 因此, 本公司开发一种 BN 类荧光淬灭剂, 降低企业成本, 提高市场经济效益。

## 1 荧光的基本概念

### 1.1 荧光的产生

物质分子吸收光子能量而被激发, 然后从激发态 (第一激发单重态) 的最低振动能级返回到基态时所发出的辐射。物质的大多数分子在室温时均处在基态 ( $S_0$ ) 的最低振动能级, 物质分子吸收 (a) 光子能量而由原来的能级跃迁至第一电子激发态或第二电子激发态中各个不同振动能级和转动能级。由第一电子激发态的最低振动能级继续回落至基态的各个不同振动能级时, 则以光的形式释放能量, 所发出的光即是荧光 (d), 如图 1。有机物质产生荧光的首要条件是物质分子必须具有吸收特征频率光能的基团。

纸浆中荧光的产生纸浆, 尤其是废纸浆, 由于各种原因其内常含有一些荧光物质。荧光物的来源有二: 其一, 纤维本身的荧光基团; 其二, 混杂在纸浆

当中的荧光物质, 主要是荧光增白剂。这两种产生荧光现象的物质, 在结构上存在很大的相似性, 都具有能够产生  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的共轭双键的分子结构。

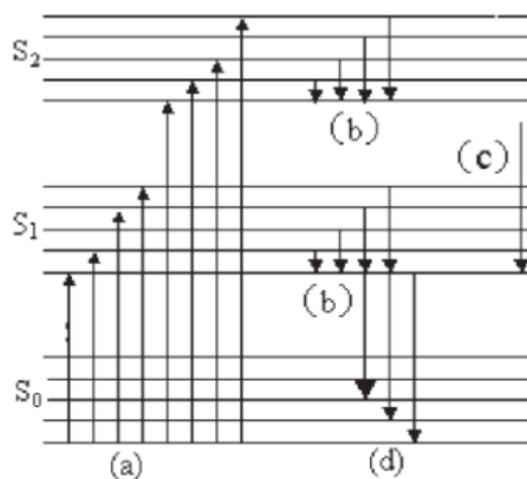


图 1 荧光产生的能谱跃迁图

### 1.2 荧光增白剂

传统的纸的生产, 增加纸的白度主要通过纸的生产中加入荧光增白剂。纸张表面总的光反射率增加了, 从而在视觉上显著提高了纸张的白度和光泽。另外荧光增白剂作用于纸浆中的纤维, 所反射的荧光可以抵消纤维中的微黄色而起到补色作用, 同样起到了提高纸张视觉白度的效果。造纸用的荧光增白剂绝大多数是双三嗪氨基一二苯乙烯衍生物。由结构式可以看出这类分子具有对称结构, 并具有荧光基团, 即二氨基二苯乙烯基, 即一个大共轭基, 是荧光增白剂的基本结构, 其结构可被紫外线激发而发出荧光。

### 1.3 木素、纤维素中荧光结构

荧光发色基团通常包括下列结构之一：共轭双键，带羰基的共轭双键，芳环。因此，木素中含有荧光基团，它们包含大量的高取代的石蜡和芳环结构。

### 1.4 消除荧光的方法

纸浆中荧光的脱除，有研究认为废纸制浆中用的漂白剂，其不但不能除去荧光，实际上还可能增加纤维中的残余荧光，而是由于白度增加而导致原有荧光物质的增强。已知的纸浆中荧光脱除的手段，可分为物理方法和化学方法。

#### 1.4.1 热处理

研究表明，在加热/冷却的循环过程中，通过对几种纤维素的样品进行监测发现：加热时，纤维素的荧光发射强度下降；冷却时，纤维素的荧光发射强度会逐渐恢复。其主要原因是分子内部能量的转换作用（图1中c过程），温度升高，分子运动加快，通过碰撞而将能量转移给其他分子，同时激发分子和溶剂分子之间发生某些可逆的光化学反应也是荧光强度下降的原因之一。

#### 1.4.2 荧光抑制剂

荧光抑制剂，又称荧光淬灭剂，也可用于除去荧光。它是典型的聚酰季胺类化合物的结构，具有使用方便的特点。但荧光抑制剂不能破坏或除去发荧光的分子，而只能抑制它们发荧光的性质，一旦聚酰季胺类化合物被水解，则荧光增白剂又恢复了它的荧光性。并且荧光抑制剂价格较贵，而且没有漂白作用，因此只能把消除荧光和漂白过程分开，程序复杂，在现实生产中操作难度大。

## 2 荧光淬灭剂的分类和基本原理

能降低荧光体发光强度的分子称为淬灭剂。淬灭剂有动态淬灭剂和静态淬灭剂之分。动态淬灭是淬灭剂与荧光激发态分子之间的相互作用致使荧光强度降低的过程；静态淬灭是指淬灭剂与基态荧光体分子形成不发光配合物来降低荧光强度的过程。失活可通过能量转移、电子转移或某种化学途径。

纸类荧光淬灭剂的有机合成可以通过一系列的有机合成反应来实现。具体的合成步骤因所选择的荧光淬灭剂的不同而异。但是，通常需要从原料物质开始，通过一系列的有机化学反应进行合成。如合成三聚氰胺类荧光淬灭剂，如邻苯二甲酸二苯酯（DOPO）。这通常需要使用一种叫做 Michael 聚合的有机合成反应。合成四聚氰胺类荧光淬灭剂，如二苯并噻吩（BODIPY）。

这通常需要使用合成有机化合物的特定基础化合物，并且通常需要使用特定的有机合成技术，如 Suzuki 聚合。

而一般纸张中使用的无机荧光淬灭剂分为以下几类：①氧化钛类：这类淬灭剂是目前使用最广泛的，因其具有优异的淬灭效果和安全性；②氧化铈类：这类淬灭剂具有良好的淬灭效果，但由于其环境毒性较大，应用较为有限；③过渡金属氧化物类：这类淬灭剂具有较好的淬灭效果，但由于生产成本较高，应用较为有限；④钼酸盐类：这类淬灭剂具有较好的淬灭效果，但由于生产成本较高，应用较为有限。

纸张的淬灭原理往往因使用方法的不同差异性很大，主要包括：①传统氧化还原法。采用氧化剂如次氯酸钠等与荧光增白剂进行氧化还原反应，破坏其发色体系，导致其失去荧光发色功能。主要依靠分子式中  $-NH-$  亚氨基中含有活泼氢，可被氧化成亚硝基化合物等； $-C=C-$  不易被氧化。但是这一方法存在着很大的缺点：a. 需要氧化剂浓度高，且荧光淬灭效果差；b. 对造纸设备和管道等腐蚀；②沉淀法。采用阳离子化合物、阳离子聚合物等与水溶液中增白剂形成类似完全沉淀化合物，从而达到消除荧光目的。这一方案主要依靠 BN 和 PAS 与增白剂分子中  $—SO_3^-$  形成沉淀反应。该方法的优点在于药品消耗用量少，反应过程沉淀完全，且荧光淬灭效果好。同时，对造纸系统设备和管道等影响小，减少设备折损管道增加使用寿命。

荧光淬灭剂使用及对系统的影响：在消除纸浆荧光过程中，荧光淬灭剂的使用时间很关键，一般包括机外白水池；纸机停机前，尽量把各个浆池的浆料用完，停机后白水全部排放；清洗纸机各工段三个流程。其中，浆持和各流送系统中尤为重要。

投料过程需注意，从白水塔和碎浆机到纸机的流浆箱的先用清水串洗干净，尽量不要有死角，水全部排掉；从白水塔和碎浆机到纸机的流浆箱的各个设备部件均用酸液串洗干净；从白水塔和碎浆机到纸机的流浆箱的各个设备部件均用碱液串洗干净；根据成品纸面上的荧光情况，调整荧光淬灭剂的用量。加入荧光淬灭剂对系统水质往往会有一定的影响，主要体现在加入荧光淬灭剂后，成品纸的强度会略有下降；加入不同荧光淬灭剂抄成纸后，再作为损纸抄纸，成品纸的耐光性会有差异；荧光淬灭剂中含有的 N 和 COD 会略上升。

### 3 本公司在 BN 合成的基础上做的一些工作

基于 BN 类物质具有上述优点, 本公司通过合成中间体实现了 BN 荧光淬灭剂的合成。主要包括以下步骤。

#### 3.1 中间体 I 合成

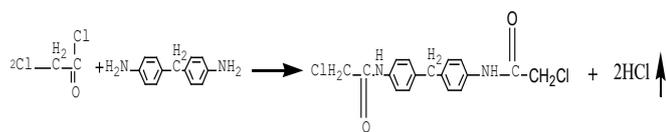


图 2 中间体 I 合成

其合成过程主要在于二氨基联苯投入到苯(溶剂)中, 搅拌升温至 50℃, 溶解后降至室温, 滴加氯乙酰氯, 反应放热, 控制温度不超过 60℃, 反应产生的盐酸气用碱液吸收, 反应进行中产品逐渐析出, 滴加完成后升温至 125℃保温反应 2h。降温至室温, 过滤, 苯洗涤, 过滤, 母液去回收苯, 滤饼进行烘干处理, 得中间体 I。

#### 3.2 中间体 II 合成

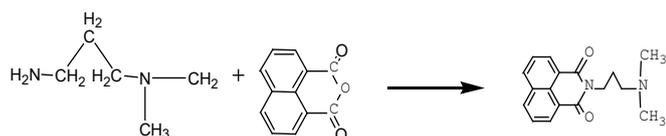


图 3 中间体 II 合成

合成过程主要在于在带有冷凝器、分水器的反应釜装置中, 向釜中加入溶剂苯及催化剂冰醋酸, 然后滴加胺溶剂, 滴完后再加热回流反应, 当分水器中不再有水分产生, 反应可视为结束, 降温至 90℃, 趁热过滤, 母液回收, 滤饼进行烘干处理, 得到中间体 II。

#### 3.3 荧光淬灭剂 BN 合成

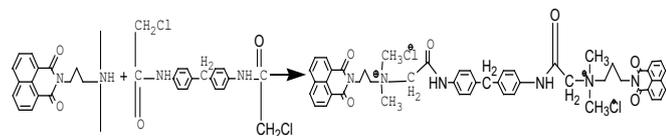


图 4 荧光淬灭剂 BN 合成

其合成过程主要在于将中间体 I 和 II 加入到釜内乙二醇中(溶剂), 加热到 100℃反应 3 小时, 反应开始形成透明溶液, 然后析出固体, 反应完成后降至室温, 过滤, 异丙醇洗涤, 母液进行回收, 滤饼进行烘干, 得到产品。

### 4 本公司产品的经济竞争优势

本公司研发出的产品经验证在性能较强具有较强的优势, 包括有较好的水溶性; 能与增白剂阴离子形

成完全沉淀; 能吸收增白剂发射出的荧光; 无毒、无刺激性; 其 BN 化学性质比较稳定, 可适合长期储存。同时, 在性能对比上, 和国外进口产品也有很大的优势。从表一分析可知, 本公司所研发的产品性能与现有市场上相近, 因此可替代市场现有产品。且产品的生产成本相对较低, 可以为行业成本的降低带来更多的经济利益。

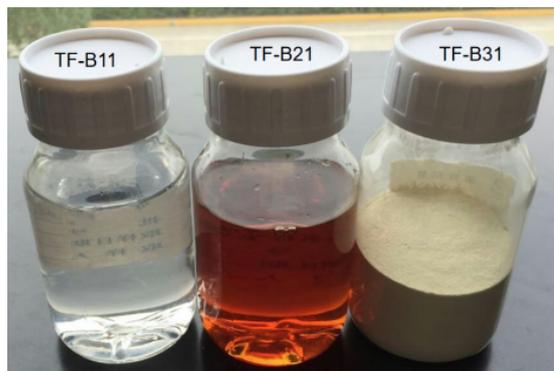


图 5 相关产品图片

表 1 荧光淬灭剂的对比分析

样品名称	TF-B11 (国产样)	TF-B21 (国外样)	TF-B31 (自研发)
外观	无色或淡黄色透明液体	琥珀色透明液体	淡黄色均匀粉体
固含量 (%)	14-16	≥ 30	≥ 97
pH	8.0-10.0	3.0-5.0	/
粘度 (25℃, MPa·a)	≤ 500	≤ 500	/
水分 (%)	/	/	≤ 3
不溶物 (%)	/	/	≤ 1

#### 参考文献:

- [1] 陈国珍, 黄贤智, 郑朱梓等. 荧光分析法(第 2 版)[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [2] 马德高. 荧光增白剂 [M]. 北京: 化工出版社, 1990.
- [3] 杨新玮. 国内外荧光增白剂发展概况 [J]. 化工进展, 1991(4):20.
- [4] 刘卉, 李小瑞, 郑顺姬. 双三嗪氨基—二苯乙烯型造纸用荧光增白剂 [J]. 西南造纸, 2002(2):25.
- [5] 劳嘉葆. 用二氧化氯消除再生纤维中的荧光 [J]. 中华纸业, 2001, 22(9):44.
- [6] 惠岚峰. 纸浆中荧光的研究进展 [J]. 天津造纸, 2006 (1):20.