

# 反应性荧光增白剂 RF-1 对棉纤维的应用性能研究

丁超<sup>1a</sup>, 崔志华<sup>1</sup>, 陈维国<sup>1</sup>, 江华<sup>1</sup>, 孙岩峰<sup>2</sup>

(1. 浙江理工大学, a. 生态染整技术教育部工程研究中心; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018; 2. 浙江吉华集团股份有限公司, 杭州 311227)

**摘 要:** 针对现有荧光增白剂在使用时耐湿处理牢度差的问题, 以自制的反应性荧光增白剂 RF-1 为研究对象, 通过紫外吸收-荧光发射光谱探究其增白机理。采用 4 因素 3 水平的正交试验优化其对棉织物的应用工艺, 并以白度为评价指标进一步优化了 RF-1 的用量, 最终确定其最优工艺为: RF-1 0.5%owf, 元明粉 60 g/L, pH 10, 染色温度 70 °C, 染色时间 60 min。通过 DMF 剥色和耐洗牢度测试, 证实 RF-1 对棉纤维具有反应性, 且具有良好的耐水洗牢度; 将 RF-1 和活性染料同浴染色, 证明两者存在竞染关系。

**关键词:** 荧光增白剂; 棉织物; 优化工艺; 共价键; 牢度

**中图分类号:** TQ619.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2017) 02-0165-05

## 0 引 言

荧光增白剂是一种无色或浅色的有机化合物, 也被称为荧光染料或白色染料。织物经漂白后, 使用荧光增白剂可以进一步提高其白度, 也能提高部分浅色织物的色彩鲜艳度。荧光增白剂自出现以来, 在纸张、塑料、皮革、洗涤剂等行业得到飞速发展, 同时在荧光探测器、染料激光器、防伪印刷等高科技领域也有广泛应用<sup>[1]</sup>。

荧光增白剂之所以能对织物起到增白作用, 是因为它能吸收日光中不可见的紫外线, 并发射出肉眼可见的蓝光(即 400~500 nm 的光线)<sup>[2-3]</sup>, 与织物因泛黄而反射的黄光叠加, 互补形成明亮的白色, 在视觉上达到增白效果<sup>[4-5]</sup>。

双均三嗪氨基二苯乙烯荧光增白剂是目前市场上最重要的一类荧光增白剂, 其品种数约占荧光增白剂总量的 60% 以上<sup>[6-7]</sup>。该类荧光增白剂具有价格低廉、增白效果好、应用 pH 范围广等优点<sup>[8-9]</sup>。但是, 目前针对棉织物的反应性荧光增白剂的品种开发较少, 增白效果持久性不佳<sup>[10]</sup>。针对上述问

题, 本文以自制的反应性荧光增白剂 RF-1 为研究对象, 优化其染色工艺, 探究了 RF-1 与棉纤维的结合方式, 并测试了其耐洗牢度; 通过同浴染色进一步探究 RF-1 与活性染料之间的相互影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及仪器

实验材料: 自制反应性荧光增白剂 RF-1 (含量为 70%, 其化学结构如图 1 所示), 棉布 (120 g/m<sup>2</sup> 平纹棉织物), 元明粉 (AR), 无水碳酸钠 (AR), 碳酸氢钠 (AR), 皂片 (上海市纺织工业技术监督所), Cibacron 蓝 FN-R。

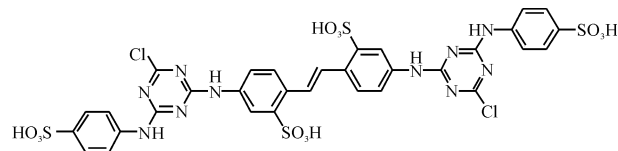


图 1 反应性荧光增白剂 RF-1 的化学结构

实验仪器: UV2600 紫外分光光度计 (日本岛津公司), F46001 荧光分光光度计 (日立建机株式会社), SF600X 测色光谱仪 (美国 DataColour 公司),

收稿日期: 2016-06-29 网络出版日期: 2017-01-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21106135)

作者简介: 丁超 (1991-), 男, 浙江宁波人, 硕士研究生, 主要从事新型染整化学品及绿色合成技术方面的研究。

通信作者: 陈维国, E-mail: wgchen62@126.com

WSD3U 荧光白度仪(北京康光光学仪器有限公司)。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 紫外-可见吸收光谱测试

采用 UV2600 紫外分光光度计对 RF-1 的紫外-可见光谱进行测试。

### 1.2.2 荧光发射光谱测试

采用 F46001 荧光分光光度计对 RF-1 的荧光发射光谱进行测试。

### 1.2.3 染色工艺正交试验

为了探究 RF-1 的最优染色工艺,本实验选取“染色 pH 值、元明粉用量、染色时间、染色温度”设计成 4 因素 3 水平的正交实验,在 RF-1 用量为 3% owf 下试验,通过上染率筛选各因素最优水平。其中,各因素变量设计见表 1。

表 1 正交实验 4 因素 3 水平

染色 pH 值	元明粉用量/(g·L <sup>-1</sup> )	染色时间/min	染色温度/℃
8	40	60	70
9	50	90	80
10	60	120	90

注:因素分别为染色 pH 值、元明粉用量、染色时间、染色温度,水平为各因素下的不同变量。

### 1.2.4 染色方法:

采用一浴法染色:干坯下缸,将染杯移到振荡水浴锅,在不断振荡下加热。前半段时间分两次加入元明粉。到规定时间后加碱,续染完剩余时间后取出布样。皂洗 30 min,清水洗,晾干。

### 1.2.5 上染率测试

a 染浴加入棉布,按表 1 配方进行染色。b 染浴不加入棉布,同样按表 1 配方进行染色。染色结束后将染浴稀释至一定体积,分别用紫外-可见分光光度计测取 a、b 染浴在最大吸收波长(348 nm)处的吸光度  $A_a$  和  $A_b$ ,根据式(1)计算:

$$x/\% = 1 - \frac{A_a V_a}{A_b V_b} \times 100 \quad (1)$$

式中: $x$  为上染率,%; $A_a$  为 a 染浴稀释后最大吸收波长 348 nm 处的吸光度; $V_a$  为 a 染浴稀释后的体积,L; $A_b$  为 b 染浴稀释后最大吸收波长 348 nm 处的吸光度; $V_b$  为 b 染浴稀释后的体积,L。

### 1.2.6 荧光增白剂用量(%owf)优化试验

对荧光增白剂用量(%owf)进行优化,设置了 6 个荧光增白剂用量(%owf):0.25、0.50、0.75、1.0、

2.0、3.0,并采用最优工艺染色。以蓝光白度为指标优化荧光增白剂用量。

### 1.2.7 织物反射率与明度、亮度测试

采用 SF600X 测色光谱仪对织物反射率曲线及明度、亮度进行测试。

### 1.2.8 耐洗牢度测试

将染色后布样分别皂洗 5、10、15、20 次。通过测定其白度变化来判断反应性荧光增白剂的耐洗牢度。

皂洗工艺:皂片 5 g/L,浴比 1:50,温度 90℃,时间 10 min。

### 1.2.9 剥色测试

对染色后织物采用 DMF 剥色处理,验证 RF-1 与棉纤维的结合方式。

DMF 剥色工艺:浴比 1:75,温度 90℃,时间 30 min。

### 1.2.10 荧光增白剂 RF-1 与活性染料同浴染色

采用上述试验优选出的最优工艺,对荧光增白剂 RF-1 与活性蓝色染料 FN-R 进行同浴染色。

## 2 结果与讨论

### 2.1 荧光增白剂 RF-1 的紫外吸收-荧光发射光谱分析

为了探究 RF-1 的荧光增白机理,对 RF-1 的紫外-可见光谱以及荧光发射光谱进行测试,结果如图 2 所示。

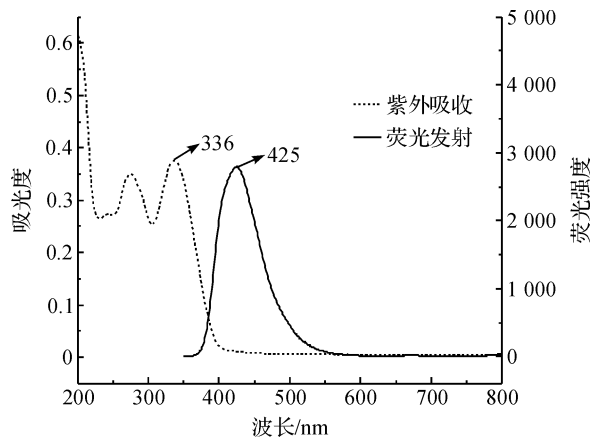


图 2 RF-1 紫外吸收-荧光发射光谱图

由图 2 可以看出,RF-1 在 336 nm 附近存在紫外吸收,以 336 nm 为激发波长,得到最大荧光发射波长为 425 nm,证明该荧光增白剂具有较好的吸收紫外线并发射蓝色荧光的性能。其发出的蓝色荧光与织物本身的黄光互补成白光,可起到增白作用。

2.2 正交试验优化染色工艺

为了探究荧光增白剂 RF-1 的最优染色工艺,设计了一组正交实验,以上染率为评价指标进行优化,数据见表 2。

表 2 正交实验染料上染率

序号	pH 值 (A)	元明粉用量 (g · L <sup>-1</sup> )(B)	温度 /℃(C)	时间 /min(D)	上染 率/%
1	8	40	70	60	34.6
2	9	40	80	90	27.2
3	10	40	90	120	16.9
4	8	50	80	120	35.1
5	9	50	90	60	19.4
6	10	50	70	90	38.5
7	8	60	90	90	23.3
8	9	60	70	120	39.6
9	10	60	80	60	37.9
$\overline{k_1}$	26.2	31.0	37.6	30.6	
$\overline{k_2}$	31.0	28.7	33.4	29.7	
$\overline{k_3}$	33.6	31.1	19.7	30.5	
优水平	A3	B3	C1	D1	

由表 2 可知,根据正交试验极差分析法分析,选取各因素下的最大平均值所在水平为最优水平,且按最大平均值大小排列各因素影响程度,4 因素对上染率的影响从大到小为温度、pH 值、元明粉用量、时间。且综合各因素最优工艺为温度 70℃、pH 10、元明粉用量 60 g/L、染色时间 60 min。在 RF-1 用量为 3% owf 时,按最优工艺染色上染率达到 40.4%,高于上述 9 组实验结果。

2.3 荧光增白剂用量优化

为了探究荧光增白剂 RF-1 最佳用量,选取多组不同用量(%owf),以蓝光白度为评价指标进行优化,实验数据如图 3 所示。

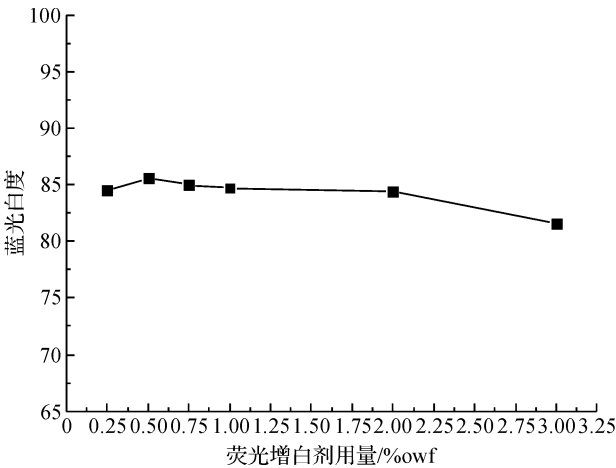


图 3 蓝光白度与荧光增白剂用量关系图

根据荧光增白剂作用原理,其增白效果主要取决于照射日光中紫外线的组成、含量以及纤维或织物上荧光增白剂的浓度。当照射日光中紫外线充足,织物上荧光增白剂的浓度在一定范围内变化时,发射的蓝光强度随着荧光增白剂的浓度增加而增加。当增白剂的用量达到最佳用量时,织物上发射出的蓝色荧光的强度与织物上由于泛黄引起的黄光强度恰好相等,根据补色原理,彼此之间恰好形成互补,此时,可以得到最佳的增白效果,获得的白度值最高。但如果荧光增白剂的用量大于此理论上的最佳用量时,织物上发出的蓝光强度大于吸收的蓝光强度,织物所发出的蓝光表现得极为明显,反而造成白度下降。由图 3 可以看出,在所选取的几个 RF-1 用量中,当用量为 0.5% owf 时,出现染色后蓝光白度最高点,为选取用量中的最佳用量。

综上所述,荧光增白剂 RF-1 的染色最优工艺为 pH 10,元明粉用量 60 g/L,染色温度 70℃,染色时间 60 min,荧光增白剂用量为 0.5% owf。其最优工艺下 RF-1 上染率 75.5%,染色白度为 85.56。

2.4 荧光增白剂 RF-1 应用增白效果及织物反射率

为了证实荧光增白剂 RF-1 对棉织物增白效果,按上述最优工艺条件对其(处理样)进行处理。并设置相应对照组,即不加荧光增白剂 RF-1 而其他染色工艺相同的样品(对比样)。将处理样、对比样、原样的蓝光白度进行比较,结果如表 3 所示,并测定对应织物反射率曲线,结果如图 4 所示。

表 3 增白效果对照

样品	蓝光白度
原样	72.97
对比样	76.13
处理样	85.56

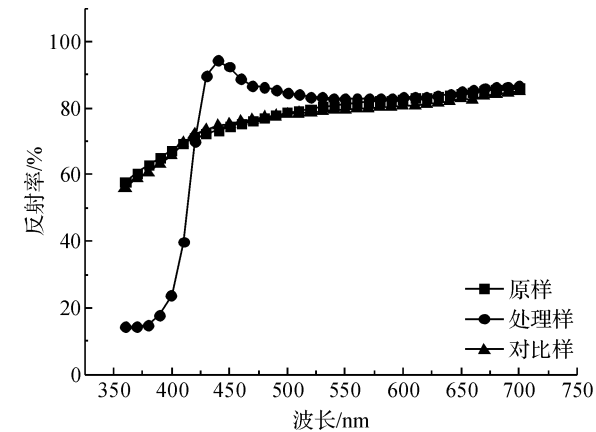


图 4 增白处理反射率曲线对照

从表3的数据可以看出,不加荧光增白剂而染色工艺相同的对比样,其蓝光白度比未经任何处理的原样蓝光白度高,可见碱处理能在一定程度上提高半漂棉布的白度。而添加荧光增白剂染色布样(处理样),其白度值高于原样和对比样,可见在加碱固色的基础上,使用荧光增白剂能进一步提高织物白度,由此证明荧光增白剂 RF-1 具有增白效果。其对应织物反射率曲线图4所示。从图4可以发现,在420~480 nm的波段范围内,处理样有一个明显突起的波峰,在该波段范围内,处理样对蓝光的反射率明显高于相同波段内原样和对比样,这是由于 RF-1 吸收紫外线后发出蓝光所致,而蓝光能与黄光互补形成白光,从而对织物起到增白效果。

## 2.5 耐洗牢度测试

为了测试 RF-1 的耐洗性。对按最优工艺处理完的织物分别进行多次皂洗,以皂洗后的蓝光白度为评价指标来测试其耐洗牢度,皂洗结果如图5所示。从图5可以看出,皂洗5次,处理样的蓝光白度从83.10提高到85.55,皂洗10次至20次蓝光白度始终维持在85.5左右,处理样的蓝光白度变化不大,证明其具有良好的耐洗牢度。皂洗后蓝光白度上升的原因,可能是由于0.5% owf 荧光增白剂用量略高于织物达到最高白度时所需荧光增白剂用量,皂洗过程中洗去部分没有与棉纤维形成共价键结合的荧光增白剂,使其更加接近实际最佳用量,从而造成织物白度略微提升。

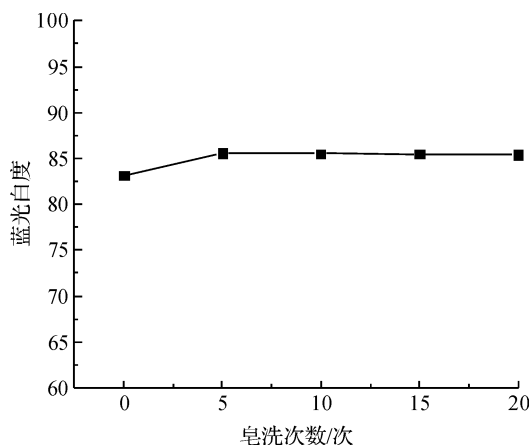


图5 耐洗牢度结果

## 2.6 剥色结果分析

为了证实 RF-1 与棉纤维的结合方式,采用 DMF 对荧光增白剂处理后织物进行剥色处理。剥色结果见表4。从表4中可以看出,经 DMF 剥色后织物的蓝光白度为80.47,虽然较剥色前81.33略

有下降,但仍远高于原样,证明荧光增白剂 RF-1 与棉纤维形成了稳定的共价键结合<sup>[11]</sup>。

表4 剥色后白度对比结果

样品	蓝光白度
原样	72.97
处理样	81.33
剥色样	80.47

注:处理样为 RF-1 用量 1% owf, 未皂洗,其余按最优工艺染色样品。

## 2.7 荧光增白剂 RF-1 与活性染料同浴染色

为了探究 RF-1 与活性染料同浴染色时的相互影响,通过对比荧光增白剂和 FN-R 蓝色活性染料单独上染棉织物,以及同浴上染棉织物的上染率变化来进行考察。结果如图6所示。从图6可以看出,荧光增白剂 RF-1 和蓝色活性染料分别单独上染棉织物时,其上染率分别为75.5%和77.1%。两者同浴染色,RF-1 的上染率从75.5%降至72.9%,蓝色活性染料的上染率从77.1%降至63.2%,说明在同浴染色时荧光增白剂 RF-1 和蓝色活性染料间存在竞染现象,且 RF-1 对棉纤维的亲合性更强。这是由于 RF-1 分子的平面性和共轭体系较大,对棉纤维的亲合性能也更好所致。

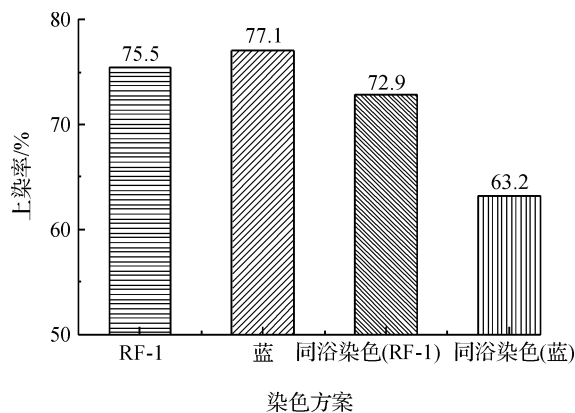


图6 同浴染色实验上染率对比

本实验对染色后织物的明度和亮度进行了测试,从表5可以看出,将 RF-1 与蓝色活性染料同浴染色后的处理样的明度与亮度较单独用蓝色活性染料染色的对照样有显著的提高。

表5 同浴染色明度与亮度对照

样品	明度	亮度
对照样	38.61	22.90
处理样	43.19	28.11

注:对照样为蓝色活性染料单独染色样品,处理样为 RF-1 与蓝色活性染料同浴染色样品。



### 3 结 论

a)通过紫外吸收-荧光发射光谱探究了荧光增白剂 RF-1 的增白机理。发现 RF-1 具有较好的吸收紫外光并发出蓝光性能,从而以发出的蓝色荧光与织物本身的黄光互补成白光,起到增白作用。

b)采用四因素三水平的正交实验对 RF-1 的染色工艺进行优化,以白度为指标进一步对 RF-1 用量深入优化,最终确定最优染色工艺为:pH 10,元明粉用量 60 g/L,染色温度 70℃,染色时间 60 min,染料用量 0.5% owf。采用最优工艺对棉织物进行染色后,其蓝光白度从 72.97 提升到 85.56,上染率达到 75.5%,RF-1 在 450 nm 左右具有良好的蓝光发射性能。

c)通过 DMF 剥色和耐洗牢度测试,证实 RF-1 对棉纤维具有反应性,且具有良好的耐水洗牢度。通过与蓝色活性染料 FN-R 同浴染色进一步探究了其活性染料之间的竞染关系,发现 RF-1 对棉纤维的亲合性更强。此外,将 RF-1 与活性染料同浴染色后可以有效提高染色织物的明度以及亮度。

#### 参考文献:

- [1] 范约明,张瑞合,冯新丽,等.棉纤维用荧光增白剂的合成方法及应用特征[J].染料与染色,2010,47(3):42-46.
- [2] 章杰.荧光增白剂的技术进展和对环境的影响[J].染料与染色,2015(2):34-42.
- [3] 王名扬. DSD 酸—三嗪荧光增白剂的合成与性能研究[D]. 济南:山东大学,2013:38-50
- [4] 田芳,曹成波,主沉浮,等.荧光增白剂及其应用与发展[J].山东大学学报(工学版),2004,34(3):119-124.
- [5] MILLINGTON K R. Photoyellowing of wool. Part 2: Photoyellowing mechanisms and methods of prevention [J]. Coloration Technology, 2006, 122(6): 301-316.
- [6] HUSSAIN M, SHAMEY R, HINKS D, et al. Synthesis of novel stilbene-alkoxysilane fluorescent brighteners, and their performance on cotton fiber as fluorescent brightening and ultraviolet absorbing agents[J]. Dyes and Pigments, 2012, 92(3):1231-1240.
- [7] 袁跃华,朱永军,田茂忠.荧光增白剂的应用及发展趋势[J].山西大同大学学报(自然科学版),2010,26(5):40-43.
- [8] 曹成波,朱艳丽,陶武松,等. DSD 酸-三嗪型荧光增白剂研发新进展及发展趋势[J].现代化工,2007,27(10):25-28.
- [9] BAKER R L. Fluorescent whitening agent, its preparation and use:US,6,165,973[P]. 2000-12-26.
- [10] 喻坤,韩熠,张承明,等.荧光增白剂分析方法研究进展[J].化学试剂,2013,35(5):417-422.
- [11] 宋心远.活性染料近代染色技术及助剂[J].印染助剂,2008,25(1):1-8.

## Study on Application Performance of Reaction Fluorescent Whitening Agent RF-1 on Cotton Fiber

DING Chao<sup>1a</sup>, CUI Zhihua<sup>1</sup>, CHEN Weiguo<sup>1</sup>, JIANG Hua<sup>1</sup>, SUN Yanfeng<sup>2</sup>

(1a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education;

1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,

Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Ji-Hua group Co., Ltd., Hangzhou 312368, China)

**Abstract:** The existing fluorescent whitening agent has poor moisture-proof fastness. For this problem, home-made fluorescent whitening agent RF-1 was used as the object of study, and its whitening mechanism was explored through ultraviolet absorption - fluorescence emission spectrum. The orthogonal test involving four factors and three levels was applied to optimize its application process for cotton fabrics. Besides, whiteness was used as the evaluation index to further optimize the dosage of RF-1. Ultimately, the optimal process was confirmed as follows: RF-1 0.5% owf, anhydrous sodium sulphate 60 g/L, pH 10, dyeing temperature 70℃, and staining time 60 min. The DMF stripping and wash fastness tests verify that RF-1 has a reaction on the cotton fiber, and has good washing fastness. The one-bath dyeing of RF-1 and reactive dyes proves competitive dyeing relationship between the two.

**Key words:** fluorescent whitening agent; cotton fabric; optimization technology; covalent bond; fastness

(责任编辑:唐志荣)