

文章编号: 1000-7032(2018)04-0466-09

聚苯乙烯荧光乳液的制备及其性能研究

吕彤, 张光华*, 郭明媛

(陕西科技大学 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 为了实现萘酰亚胺水性化以及提高与纸张的结合性,通过乳液聚合法制备了聚苯乙烯荧光乳液,并对其合成条件进行了优化。通过红外、凝胶渗透色谱法确定其结构;利用紫外、荧光光谱测定其光学性能;采用扫描电镜和透射电镜对其形貌进行了观测。通过计算得出其荧光量子产率为78.57%。聚合物涂布于纸张表面后,初始白度增大了8.19%(ISO)。在紫外老化箱老化48 h后,涂有聚合物的纸张的白度分别比空白纸和涂有小分子荧光增白剂的纸张下降了3.68%(ISO)和3.16%(ISO),说明所制得的聚合物乳液与纸张结合性好,具有一定的增白及返黄抑制作用。

关键词: 荧光增白剂;萘酰亚胺;苯乙烯;聚合物乳液稳定性

中图分类号: O482.31; TQ610.491 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20183904.0466

Preparation of Polystyrene Fluorescent Emulsion and Its Properties

LYU Tong, ZHANG Guang-hua*, GUO Ming-yuan

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhanggh@sust.edu.cn

Abstract: In order to improve the water solubility of naphthalimide and the combination with the paper, the polystyrene fluorescent emulsion was prepared by emulsion polymerization, and its synthesis conditions were optimized. The structure was determined by FT-IR and gel permeation chromatography (GPC). The optical properties were measured by UV and fluorescence spectra. Its morphology was observed by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The fluorescence quantum yield is 78.57%. After polymer coats on the surface of the paper, its initial whiteness increases by 8.19% (ISO). After 48 h UV light irradiation, compared with that of the blank paper and the paper which coats the micromolecule fluorescent whitening agent, the whiteness of the paper which coats the polymer decreases by 3.68% (ISO) and 3.16% (ISO), respectively. The results show that the prepared polymer emulsion and paper adhesion are good, with whitening and yellowing inhibition.

Key words: yellowing inhibitor; naphthalimide; styrene; stability of polymer emulsion

1 引 言

近年来,由于木材资源的短缺,造纸行业开始

大力推行高得率浆的使用,但是它存在一个致命的问题——含有大量木素、半纤维素,这些物质会在外界环境下,形成醌式结构发色团,使纸张发

收稿日期: 2017-08-15; 修订日期: 2017-10-12

基金项目: 国家自然科学基金(31670596)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(31670596)

黄,因此荧光增白剂应运而生。传统的荧光增白剂大致可以分为三类:二苯乙烯型、萘酰亚胺型和苝类化合物。其中,萘酰亚胺型荧光增白剂因其结构稳定、性质优良,在有机合成中有着重要的地位。虽然1,8-萘二酸酐有荧光,但是没有引入供电子基荧光十分微弱,引入供电基后的1,8-萘酰亚胺,具有良好的光学性能。在萘环的一端接供电子基另一端接吸电子基,形成了一个大的“供-吸电子的共轭体系”——一个大 π 键,光照条件下荧光分子中的价电子会吸收能量发生跃迁到激发态,然后释放能量(发射荧光)回到基态。如果两端都接吸电子基,将不会产生荧光^[1]。

文献[2]报道,烷氧基取代萘环4位的荧光物质,在365 nm处会出现最大紫外吸收波长,在445 nm处出现最大荧光发射波长,因此这种荧光增白剂一般用在造纸和洗涤剂等行业^[3-6]。萘酰亚胺类衍生物具有良好的光化学性质,很多学者开始研究萘酰亚胺类衍生物在荧光探针中的应用开发与拓展^[7-15],不仅应用于抗癌药物以及光诱导DNA切断剂等领域^[6-19],还可以作为荧光增白剂^[3-4,20]。

但是,传统的萘酰亚胺荧光增白剂基本都存在水溶性、毒性、稳定性等问题,根据国家开发委要求,水性助剂是现在发展的主流,前人也已经对萘酰亚胺做了大量的水溶性改性。水性助剂可分为水溶型和水乳型两种,本文将制备一种荧光增白剂乳液,在纸张表面使用。

2 实验

2.1 试剂与仪器

实验试剂4-溴-1,8-萘酐(山东西亚化学股份有限公司)、丙烯酰氯(天津天力化学试剂有限公司)、二氯甲烷(天津大茂化学试剂)、苯乙烯(阿拉丁试剂)、十六烷基三甲基溴化铵(麦克林试剂)、过硫酸铵(天津天力化学试剂有限公司)等均为分析纯。

实验仪器包括:VECTOR-22 红外光谱仪(德国Bruker公司);Waters 凝胶色谱仪 GPC(美国Waters公司);Cary100UV-Vis 紫外-可见分光光度计(美国安捷伦公司);FluoroMax-4P 荧光分光光度计(日立公司);S4800 场发射扫描电镜(日本理学公司)纸样抄片器(陕西科技大学机械设备厂);WS-SD 色度白度计(温州仪器仪表有限公司);ZN-100N 台式紫外灯耐气候试验箱(西安同晟仪器制造有限公司)。

2.2 实验过程

2.2.1 荧光单体的制备

根据文献[3]报道,将制备出的萘酰亚胺小分子溶于二氯甲烷后置于三口烧瓶中,冰浴条件下强烈搅拌30 min,然后缓慢滴加适量丙烯酰氯,继续搅拌30 min后,开始升温至45℃,用直形冷凝管回流,避光反应过夜。得到澄清的黄色液体,旋蒸干燥后得到黄色针状晶体。反应路线如图1所示。

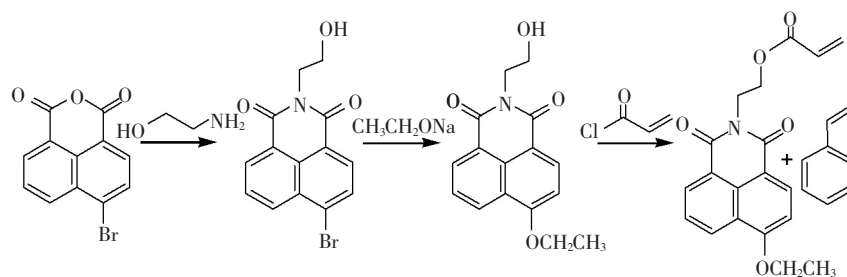


图1 荧光单体的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of fluorescent monomer

2.2.2 荧光聚合物乳液 PFBs 的合成

称取十六烷基三甲基溴化铵 CTMAB(阳离子乳化剂)0.3 g 溶于 25 mL 水中搅拌均匀,置于三口烧瓶中,然后缓慢升温至 70℃,将适量小分子

荧光单体溶于苯乙烯中,缓慢滴加入反应体系,同时滴加丙烯酰胺水溶液,30 min 后将引发剂过硫酸铵水溶液缓慢滴入体系,恒温反应 8 h,得到乳白色泛蓝光乳液,反应路线如图 2 所示。

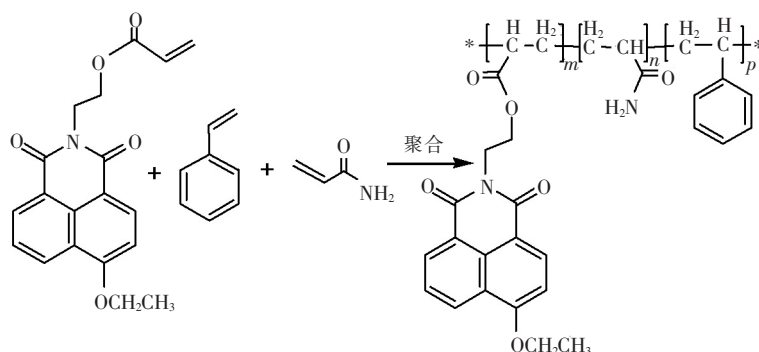


图 2 荧光聚合物乳液的合成路线

Fig. 2 Synthetic route of polymeric fluorescent material

2.3 产物的表征与测试

采用 KBr 压片通过 VECTOR-22 傅里叶红外光谱仪对荧光聚合物进行表征;通过 Waters 凝胶色谱仪 GPC (Waters 2695 GPC) 对产物进行分子量测定;将聚合物配成 1.0×10^{-4} kg/L 的水溶液,以纯蒸馏水为参比液,通过 Cary100UV-Vis 紫外-可见光谱仪测试产物的紫外吸收光谱;配制 1.0×10^{-5} kg/L 的待测物溶液,使用荧光磷光热释光谱仪 (FluoroMax-4P) 对产物进行激发-发射光谱测定;采用 Turbiscan Lab 稳定性分析仪测定其乳液稳定性;通过透射电镜 TEM 对聚合物乳液进行了形貌观测;采用 S4800 场发射扫描电镜 (日本理学公司) 观察了聚合物乳液与纸张表面的附着情况。图 3 为 1,8-萘酰亚胺化合物分子内的电荷转移示意图。

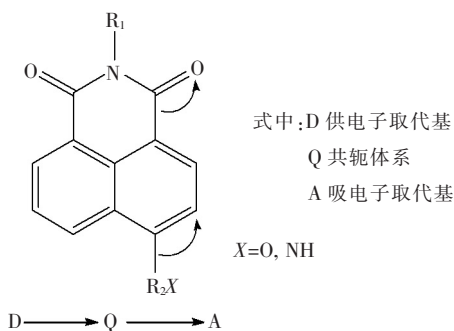


图 3 1,8-萘酰亚胺化合物分子内的电荷转移示意图

Fig. 3 Intramolecular charge transfer of 1,8-naphthylamines

3 结果与讨论

3.1 最佳合成条件的确定

3.1.1 乳化剂种类的确定

在乳液聚合的过程中,乳化剂种类对乳液的稳定性影响比较大,通过使用不同种类乳化剂的

聚合实验,进而确定乳化剂种类。从表 1 可以看出,当乳化剂为阳离子乳化剂 CTMAB 时,制得的聚合物乳液静置一段时间后在瓶底有沉淀,测得乳液平均粒径为 132.5 nm, PDI 为 0.224, 粒径较大,而且分布系数较大,分布不均匀。乳化剂为非离子乳化剂 OP-10 时,平均粒径为 139.1 nm, PDI 为 0.161, 粒径和分布系数较之前变小,静置瓶底有少量沉淀。乳化剂为 CTMAB 和 OP-10 时,平均粒径为 129.3 nm, PDI 达到了 0.007, 粒径变化不太大,但是分布却变得很窄,静置瓶底无沉淀。粒径分布越均一,乳液稳定性越好。所以,最佳乳化剂种类为 CTMAB 与 OP-10 复配使用。

表 1 乳化剂对乳液粒径的影响

Tab. 1 Effect of emulsifier on emulsion particle size

乳化剂种类	平均粒径/nm	PDI	静置沉淀情况
CTMAB	132.5	0.224	少许
OP-10	139.1	0.161	少许
CTMAB + OP-10	129.3	0.007	无

3.1.2 乳化剂用量对乳液稳定性的影响

稳定指数 TSI 是通过透射光和背散射光的信号直接计算得到的,其值反映了样品不稳定的程度,TSI 数值越高,体系越不稳定。通过对不同乳化剂用量的乳液进行稳定性测试,得到了乳液 TSI 值随时间的变化曲线。如图 4 所示,当乳化剂 CTMAB:OP-10 为 1:3 时,体系的 TSI 值随着时间不断增大,而且越到后期增长幅度越大,所以体系稳定性较差;而当 CTMAB:OP-10 为 1:2 时,TSI 值大幅下降,但是最后,TSI 值并没有趋于平稳,还有不断增大的趋势,所以该乳液稳定性也较差;而当 CTMAB:OP-10 为 1:1 时,TSI 值继续下降,但是后期 TSI 值不断增大并没有趋于平稳,所以该

乳液稳定性也较差;而当 CTMAB: OP-10 为 3:2 时, TSI 值均小于 1, 而且从 500 min 开始, 乳液的 TSI 值基本没有变化, 趋于平稳。所以, CTMAB: OP-10 为 3:2 时, 体系稳定性最好。

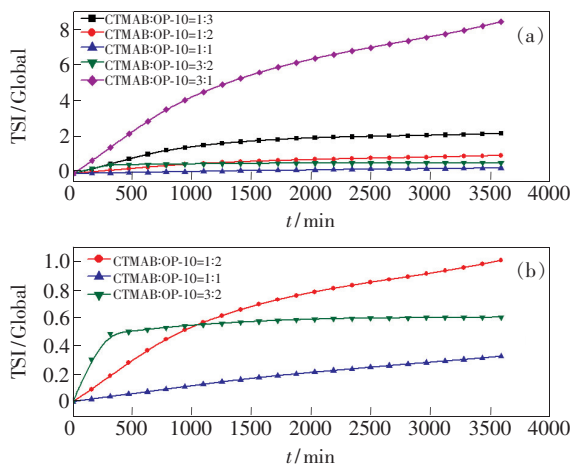


图4 乳化剂用量对乳液稳定性的影响

Fig. 4 Effect of emulsifier dosage on emulsion stability

图5给出了 CTMAB: OP-10 为 3:2 乳化剂用量条件下制备的 O/W 型荧光增白剂乳液的 T (透射光强度) 和 BS (背散射光强度) 随样品高度的变化曲线。样品高度是横坐标 (底部为 0), 透射光强度和背散射光强度分别为图的纵坐标, 不同时间的测试结果为不同颜色的图线。从 T 谱图能看出, 随着时间的变化, 乳液在透射光区瓶底出现了峰值, 由于测试室内壁可能会出现局部反射光对背散射光信号产生干扰, 因此在该区域研究 T 随时间的变化更为准确^[21]。在该乳液中, T 谱图出现左侧的峰是由于水相的下沉, 0 ~ 1.30 mm 处瓶底区的 T 值随时间的变化逐渐升高, 乳液底部发生的是澄清现象。出现这种现象是因为胶束内部的油相浓度减小, 分散相水下沉所导致的。乳液失稳通常有两种原因^[22]: (1) 液滴聚集 (絮集现象) 或液滴直径变大 (聚并现象); (2) 液滴迁移 (上浮或下沉)。絮集和聚并都是不可逆的, 而上浮和下沉过程是可逆的。而该乳液底部发生的是胶束迁移, 即第二类失稳, 是水相的下沉和油相的上浮造成的。乳液中部是不透光的浓缩体系, 这个区域 T 为零, 用 BS 来考察该区域乳液的变化。样品测试室中部 4.61 ~ 45.27 mm 处的 BS 值随时间几乎不变, 表明其内部没有发生絮集和聚并而是保持稳定状态。在瓶顶处 BS 图有一个峰, 但是由于油状液滴的上浮而产

生的现象。以上现象都能够说明该乳液稳定性良好。

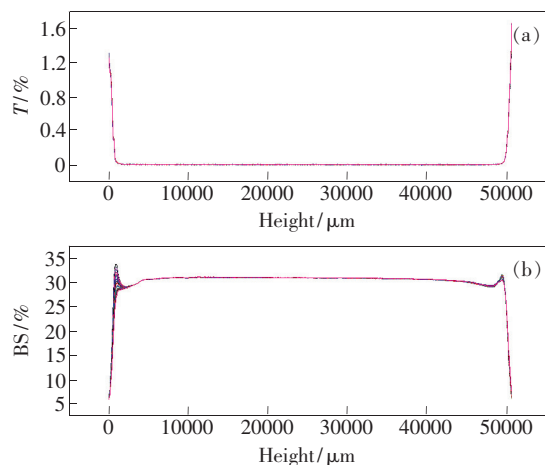


图5 T 和 BS 随样品高度的变化曲线

Fig. 5 Curves of T and BS with height of sample

3.2 合成产物的红外光谱

采用 KBr 压片法测定可聚合荧光小分子制备前后红外谱图, 其红外对比图如图 6 所示。从图中可以看出在荧光小分子上 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰为 $-\text{OH}$ 峰, $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 处左边没有不饱和碳的峰, 但是与丙烯酰氯反应后得到的荧光单体在 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰消失了, 说明分子中的 $-\text{OH}$ 反应完全了, 而且在 $3\ 008\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了一个峰, 是 $\text{C}=\text{C}$ 不饱和碳的伸缩振动峰。这两个地方都是比较明显的变化, 能够直观地看出来荧光小分子上成功地引入了可聚合双键官能团。

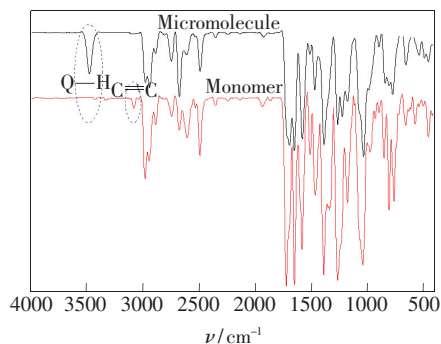


图6 荧光单体制备前后红外谱图对比

Fig. 6 FTIR spectra of fluorescent monomers and micro-molecules

图7是制得的荧光聚合物的红外谱图。 $3\ 455\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 处是 NH_2 的伸缩振动峰; $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 以上是苯环上 $=\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰和不饱和三嗪环上的 $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰; $3\ 000$

cm^{-1} 以下的吸收峰是饱和碳 C—H 的伸缩振动峰; $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动峰, 与 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 多位置的吸收峰相对应; $830, 1\,180, 1\,365\text{ cm}^{-1}$ 处为 1,3,5-三嗪环骨架振动峰; $1\,600, 1\,493, 1\,450\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是苯环的 C=C 伸缩振动即骨架变形振动; 755 cm^{-1} 与 697 cm^{-1} 处的双峰是苯环的 C—H 面外弯曲振动, 说明苯环是单取代; 而且 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 左右没有强的吸收峰说明双键基本完全反应了。以上结果说明目标产物已成功制备。

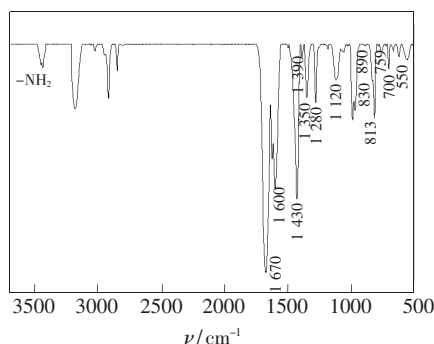


图 7 聚合物红外光谱

Fig. 7 FTIR spectra of PFBs

3.3 分子量测定

通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定聚合物分子量及其分布的结果见图 8, 分析结果见表 2。通过分子量测定, 可以看出荧光聚合物的分子量为 $83\,666$, 分子量分布为 $1.527\,947$, 该聚合物的分子量大小适中, 且分子量分布较窄, 大小均一。这个结果都可以和粒径分布窄、透射粒子大小均一互相印证。

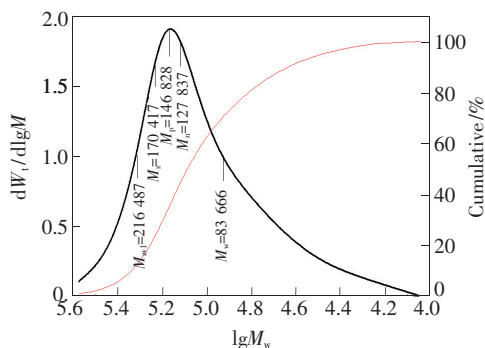


图 8 聚合物 GPC 测定结果

Fig. 8 GPC determination results of PFBs

表 2 PFBs 的 GPC 分析结果

Tab. 2 GPC analysis results of PFBs

样品	M_n	M_w	M_p	PDI
PFBs	83 666	127 837	146 828	1.527 947

3.4 聚合物乳液的透射电镜图

图 9 是聚合物乳液的透射电镜图, 将 CTMAB: OP-10 为 3:2 用量条件下制备的聚合物乳液稀释 1 000 倍后超声分散, 通过透射电镜观察其形貌, 如图 9 所示。从图中可以看出所制得的聚合物乳液形状呈球形, 而且形状规范, 边界较清晰, 粒径大小均一, 粒径基本都在 100 nm 左右, 与之前所测的粒径结果——平均粒径为 $129.3(\text{nm})$ 、粒径分布系数 PDI 为 0.007 基本符合, 这也为聚合物乳液体系稳定性良好提供了条件。因为胶束粒子中加入了大量的成膜物质聚丙烯酰胺, 所以可以看出胶束粒子表面包裹了一层膜。

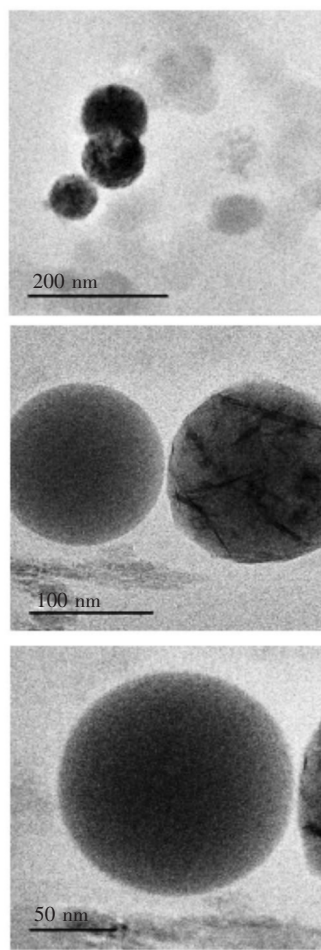


图 9 聚合物乳液的 TEM 图

Fig. 9 TEM images of polymer emulsion

3.5 涂布前后纸张形貌观测

图 10 为聚合物涂布前后纸张表面 SEM 图。(a) 为空白纸的 $6\,000$ 倍 SEM 图, (b) 为空白纸 $50\,000$ 的 SEM 图, (c) 为涂布 PFBs 纸张的 $6\,000$ 倍 SEM 图, (d) 为涂布 PFBs 纸张的 $50\,000$ 倍 SEM 图。能够看出空白纸的表面光滑, 但是有较

多的裂纹;(c)、(d)图为样品涂布到纸张表面后的SEM图,可以看出,胶束粒子在纸张表面吸附的较多,而且分布比较均匀,Zata 电位测量其电位为 +16.4 eV,所以它与纸张的静电吸附作用较强;由于聚合物中含有成膜物质聚丙烯酰胺,所以经过处理的纸张表面的裂缝几乎消失了。

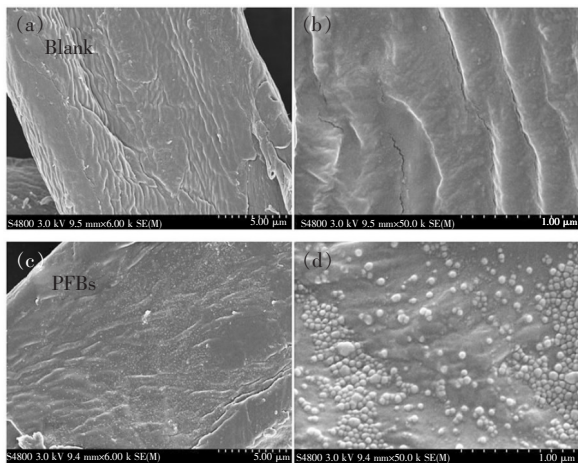


图10 聚合物涂布前后纸张表面 SEM 图。(a)空白纸 × 6.00k; (b)空白纸 × 50.0k; (c)涂布 PFBs 纸 × 6.00k; (d)涂布 PFBs 纸 × 50.0k。

Fig. 10 SEM images of paper surface before and after polymer coating. (a) Blank paper × 6.00k. (b) Blank paper × 50.0k. (c) PFBs coating paper × 6.00k. (d) PFBs coating paper × 50.0k.

3.6 荧光小分子和聚合物乳液水溶性对比

将荧光小分子和聚合物乳液分别溶于水中(浓度为 1×10^{-4} g/mL),自然光条件下得到了图 11 中的 a 和 b,再将聚合物水溶液置于紫外灯照射条件下,得到了图中的 c。从图中可以看出,a 中的荧光小分子水溶性极差,溶液浑浊,且瓶底有沉淀;b 中的聚合物水溶液澄清,胶束分散均匀,因为粒径较小,泛蓝紫色光;c 中的聚合物水溶液

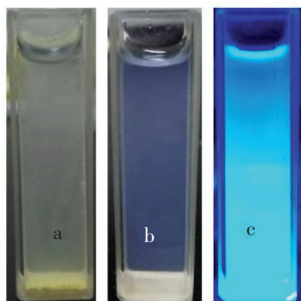


图11 聚合物乳液和荧光小分子水溶液对比

Fig. 11 Comparison of polymer emulsion and fluorescent micro-molecule aqueous solution

在紫外灯照射下能够吸收紫外光发出明亮的蓝光。这就说明,目标产物水性改性成功,而且具有能抑制纸张返黄的条件——吸收紫外光,发射蓝光与返黄纸张达到色补偿。

3.7 紫外-可见吸收光谱

图 12 是聚合物与荧光单体的紫外吸收光谱,从图中可以看出,荧光单体的紫外吸收较窄,在 340 nm 左右有最大吸收峰,而 PFBs 的紫外吸收范围明显变宽,在 340 nm 位置处的吸收较荧光单体略低一点,最大吸收波长红移。导致这种变化的原因应该是聚苯乙烯自带的共轭双键具有紫外吸收能力,与荧光单体共聚以后,基本上可以达到紫外区全吸收的作用,并能使荧光聚合物的最大吸收波长发生红移;而且在自由基聚合过程中,由于荧光单体上吸电子基较多,会导致自由基猝灭现象,因此荧光单体在聚合物中的含量一般不高于 0.1%,这就会导致聚合物的紫外吸收峰强度有所下降。

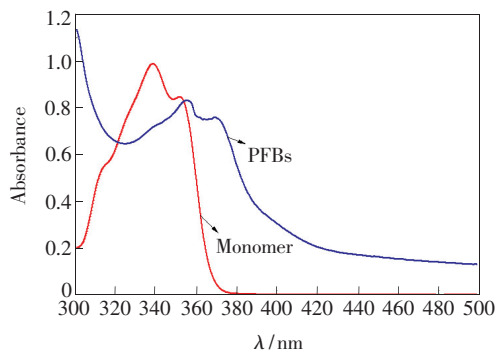


图12 荧光单体和聚合物的紫外吸收光谱

Fig. 12 UV absorption of monomer and PFBs

3.8 荧光光谱分析

将聚合物乳液稀释到 1×10^{-5} g/mL,通过荧光光谱仪对聚合物溶液的荧光性能进行了测试,以激发波长扫描发射光谱,再以发射波长扫描激发光谱,最终得到了对称性良好的激发-发射光谱,如图 13 所示。从图中能够看出最大激发波长为 365 nm,最大发射波长为 430 nm,而且荧光发射强度可以达到 2.5×10^6 ,说明荧光聚合物中的发光基团能够吸收 300 ~ 420 nm 范围的紫外光,从基态 S_0 跃迁到激发态 S_1 ,由于分子处于激发态极不稳定,会在极短的时间内返回基态,过程中会伴随着发光的现象,即有荧光发射,在 380 ~ 550 nm 范围发出光。两种聚合物的激发发射光谱都呈比较完整的镜像对称,聚合物在紫外光区吸收能量,

在可见光区发射,发出蓝色的光,与纸张的黄色光进行色补偿。

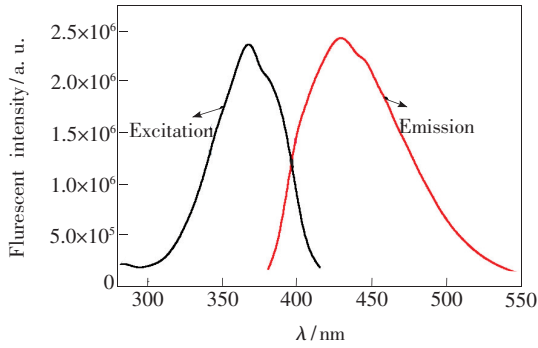


图 13 荧光聚合物的激发-发射光谱

Fig. 13 Excitation-emission spectra of fluorescent polymers

3.9 荧光量子产率

荧光物质吸光后发射的光子数与所吸收光子数之比称为荧光量子产率,计算公式^[23]如下:

$$K_{QY_s} = K_{QY_r} (m_s/m_r) (n_s/n_r)^2, \quad (1)$$

式中, K_{QY_s} 和 K_{QY_r} 分别为待测物和标准物(硫酸奎宁, 荧光量子产率 0.55)的荧光量子产率, m_s 和 m_r 为待测物和标准物的荧光积分强度与吸光度直线关系图的斜率, n_s 和 n_r 为待测物(水的折光率为 1.332 5)和标准物溶液的折射率(0.1 mol/L 硫酸的折光率为 1.369)。由于 PFBs 的紫外吸收峰在 365 nm 左右, 而且在 365 nm 激发下的荧光强度最高。因此 PFBs 的荧光量子产率测试和计算都基于 365 nm 处的吸光度, PFBs 和标准物的荧光强度积分与吸光度关系如图 14 所示。经计算, PFBs 的荧光量子产率为 0.785 7。

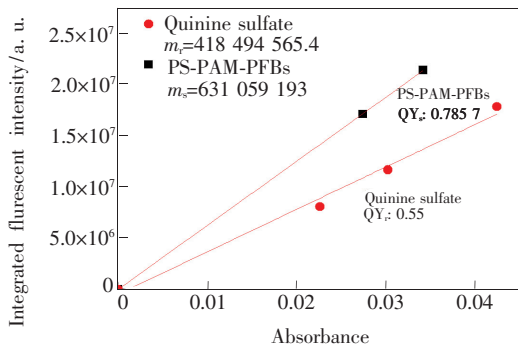


图 14 PFBs 的荧光积分强度与吸光度值关系

Fig. 14 Photoluminescence and absorbance of PFBs

3.10 合成产物对纸张的返黄抑制效果

在自制的手抄片上分别将一定浓度的 PFBs 和小分子萘酰亚胺的淀粉溶液用涂布机涂布均匀, 在室内阴干, 然后在紫外老化箱中进行加速老

化实验, 检测其对纸张的返黄抑制效果, 整个实验在恒温恒湿的室内进行。图 15 是涂布后纸张表面白度随紫外老化时间的变化, 从图中可以看出, 该聚合物乳液涂布后与荧光小分子对纸张表面白度的提升程度不相上下, 从 72.34% (ISO) 增大到 80.53% (ISO) 与 80.28% (ISO), 涂有荧光聚合物的纸张在老化 48 h 后, 白度分别比空白纸和涂有荧光小分子的纸张少下降了 3.68% (ISO) 和 3.16% (ISO)。整个过程中涂布了荧光聚合物的纸张白度始终远高于空白纸, 这说明制得的荧光聚合物对纸张返黄的抑制作用比较明显。

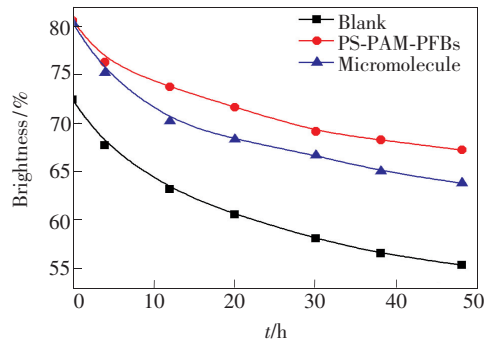


图 15 PFBs 和荧光小分子涂布后纸张表面白度随紫外老化时间的变化

Fig. 15 Effect of different light irradiation time on paper whiteness treated by PFBs and micromolecule

纸张返黄的程度采用返黄值 (PC 值) 表示, 检测和计算方法参照相关国家标准, 其计算方法见式(2):

$$R_{PC} = \left[\left(\frac{k}{s} \right)_t - \left(\frac{k}{s} \right)_0 \right] \times 100, \quad (2)$$

其中, $\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$, k 和 s 分别为光吸收系数与光散射系数, R_∞ 为测得的纸张白度, 0 表示初始值, t 表示老化后的值。

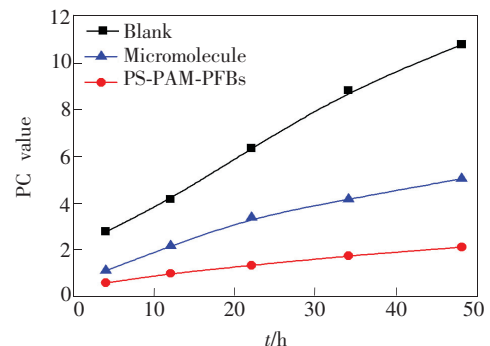


图 16 荧光聚合物对纸张 PC 值的影响

Fig. 16 Effect of fluorescent polymer on paper PC value

两种荧光增白剂对纸张 PC 值的影响见图 16。由图可知,聚合物降低了纸张的初始 PC 值,而且其光稳定性较好,增长幅度最小,经过 48 h 紫外光老化后,其返黄程度低于空白纸和小分子荧光增白剂,说明该荧光聚合物对纸张返黄有比较明显的抑制作用。

4 结 论

利用乳液聚合反应,以 4-溴-1,8-萘酞为原料制备荧光单体,再以苯乙烯为疏水单体、丙烯酰胺为亲

水单体,合成出一种新型萘酞亚胺荧光乳液。所合成的乳液粒径分布均匀,平均粒径为 129.3 nm,与纸张的作用力较强,分布均匀。紫外光谱和荧光光谱表明,萘酞亚胺聚合物乳液具有很好的紫外吸收和荧光发射,其最大荧光发射波长为 430 nm。荧光量子产率为 78.57%。通过涂布纸张紫外光老化实验与空白纸进行对比,初始白度增加 8.19% (ISO),老化 48 h 后,纸张 PC 值为 2.17。结果表明萘酞亚胺聚合物乳液具有良好的抗紫外老化性能,可以作为纸张的增白剂和光稳定剂。

参 考 文 献:

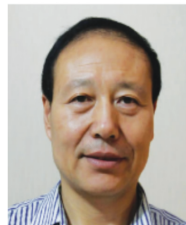
- [1] 汪波,梁智博,刘正阳,等. N-取代-1,8-萘二甲酰亚胺类荧光物的合成 [J]. 中山大学学报(自然科学版), 1997(2): 72-76.
WANG B, LIANG Z B, LIU Z Y, *et al.*. Synthesis of N-substituted-1,8-naphthalimide fluorescence [J]. *J. Zhongshan Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, 1997(2):72-76. (in Chinese)
- [2] 蒋伟,季俊烽,王华林,等. 新型萘酞亚胺类衍生物的合成及发光性能的研究 [J]. 有机化学, 2008, 28(2): 304-307.
JIANG W, JI J F, WANG H L, *et al.*. Synthesis of new 1,8-naphthalimide derivatives and their light emitting property [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, 2008, 28(2):304-307. (in Chinese)
- [3] 郭锦鸽,张光华,徐海龙,等. 水溶性紫外线吸收剂与萘酞亚胺荧光增白剂协同使用的抑制返黄研究 [J]. 中国造纸, 2012, 31(10):24-28.
GUO J G, ZHANG G H, XU H L, *et al.*. Study on synergistic use of water-soluble UVA and naphthalimide fluorescent brighteners in inhibition of yellowing [J]. *China Pulp Paper*, 2012, 31(10):24-28. (in Chinese)
- [4] 张光华,郭锦鸽,徐海龙,等. 基于萘酞亚胺荧光增白剂的返黄抑制剂的合成及应用 [J]. 中国造纸学报, 2012, 27(2):29-34.
ZHANG G H, GUO J G, XU H L, *et al.*. Synthesis and application of yellowing inhibitor based on naphthalimide fluorescent brightening agent [J]. *Trans. China Pulp Paper*, 2012, 27(2):29-34. (in Chinese)
- [5] BARDAJEE G R, LI A Y, HALEY J C, *et al.*. The synthesis and spectroscopic properties of novel, functional fluorescent naphthalimide dyes [J]. *Dyes Pigment.*, 2008, 79(1):24-32.
- [6] SHAKI H, GHARANJIG K, ROUHANI S, *et al.*. Synthesis and photophysical properties of some novel fluorescent dyes based on naphthalimide derivatives [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2010, 216(1):44-50.
- [7] JIA L, ZHANG Y, GUO X, *et al.*. A novel chromatism switcher with double receptors selectively for Ag^+ , in neutral aqueous solution: 4,5-diaminoalkeneamino-N-alkyl-1,8-naphthalimides [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45(20):3969-3973.
- [8] XU Z, QIAN X, CUI J. Colorimetric and ratiometric fluorescent chemosensor with a large red-shift in emission: Cu(II)-only sensing by deprotonation of secondary amines as receptor conjugated to naphthalimide fluorophore [J]. *Org. Lett.*, 2005, 7(14):3029-3032.
- [9] XU Z, BAEK K H, KIM H N, *et al.*. Zn^{2+} -triggered amide tautomerization produces a highly Zn^{2+} -selective, cell-permeable, and ratiometric fluorescent sensor [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(2):601-610.
- [10] CUI L, ZHONG Y, ZHU W, *et al.*. A new prodrug-derived ratiometric fluorescent probe for hypoxia: high selectivity of nitroreductase and imaging in tumor cell [J]. *Org. Lett.*, 2011, 13(5):928.
- [11] ZHANG J F, KIM S, HAN J H, *et al.*. Pyrophosphate-selective fluorescent chemosensor based on 1,8-naphthalimide-DPA-Zn(II) complex and its application for cell imaging. [J]. *Org. Lett.*, 2011, 13(19):5294-5297.
- [12] 蒋伟,孙岳明. 新型萘酞亚胺类化合物的合成及光学性能的研究 [C]. 中国功能材料及其应用学术会议, 武汉,

- 2007:172-173.
- JIANG W, SUN Y M. Synthesis and optical properties of novel naphthalimide compounds [C]. *China Conference on Functional Materials and Applications, Wuhan*, 2007:172-173. (in Chinese)
- [13] 李辉. 3,4-二取代-1,8-萘酰亚胺衍生物荧光分子探针的合成及性能研究 [D]. 齐齐哈尔:齐齐哈尔大学, 2011.
LI H. *Synthesis and Performance Study of 3,4-Disubstituted-1,8-Naphthalimide Fluorescent Molecular Probes* [D]. Qiqihar: Qiqihar University, 2011. (in Chinese)
- [14] AGUILERASIGALAT J, PAIS V F, DOMÉNECHCARBÓ A, *et al.*. Unconventional fluorescence quenching in naphthalimide-capped CdSe/ZnS nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117(14):7365-7375.
- [15] LEE J F, HSU L C. Green polymer-light-emitting-diodes based on polyfluorenes containing N-aryl-1,8-naphthalimide and 1,8-naphthoiline-arylimidazole derivatives as color tuner [J]. *Polymer*, 2009, 50(24):5668-5674.
- [16] 曲宝源. 含硫(氧)稠环萘酰亚胺 DNA 嵌入剂和光敏切断剂及其抗肿瘤应用 [D]. 上海:华东理工大学, 2003.
QU B Y. *Sulfur-containing (Oxygen) Fused Naphthalimide DNA Intercalator and Photosensitive Cut-off Agent and Its Anti-tumor Application* [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2003. (in Chinese)
- [17] 李永刚. 含硫稠环萘酰亚胺 DNA 嵌入剂和光敏切断剂及其抗肿瘤应用 [D]. 上海:华东理工大学, 2003.
LI Y G. *Sulfur-containing Fulvane Naphthalimide DNA Intercalator and Photosensitive Cut Agent and Its Anti-tumor Application* [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2003. (in Chinese)
- [18] 孙元社, 李志刚, 杨青, 等. 含氨基萘酰亚胺类 DNA 嵌入剂切割质粒 DNA [J]. *化学通报*, 2006, 69(10):767-771.
SUN Y S, LI Z G, YANG Q, *et al.*. Plasmid DNA cleavage by aminoalkyl naphthalimide-intercalator containing amino groups [J]. *Chemistry*, 2006, 69(10):767-771. (in Chinese)
- [19] 林彦杰. 萘酰亚胺类 DNA 靶向抗癌药物的设计及其性能研究 [D]. 大连:大连理工大学, 2011.
LIN Y J. *Design and Properties of Anti-cancer Drugs Targeted by Naphthylamine DNA* [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011. (in Chinese)
- [20] 刘丽娟, 张光华, 牛恒, 等. 4 种萘酰亚胺类荧光增白剂的合成及性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2011, 39(11):88-89.
LIU L J, ZHANG G H, NIU H, *et al.*. Synthesis and properties of four naphthalimide fluorescent brighteners [J]. *New Chem. Mater.*, 2011, 39(11):88-89. (in Chinese)
- [21] 周邵萍, 张杰, 葛晓陵, 等. 浓度对超细钛白悬浮液结构及沉降性的影响 [J]. *硅酸盐通报*, 2009, 28(1):21-26.
ZHOU SH P, ZHANG J, GE X L, *et al.*. The influence of concentration on the suspension structure and particle sedimentation of TiO₂ [J]. *Bull. Chin. Ceram. Soc.*, 2009, 28(1):21-26. (in Chinese)
- [22] BURON H, MENGUAL O, MEUNIER G, *et al.*. Optical characterization of concentrated dispersions: applications to laboratory analyses and on-line process monitoring and control [J]. *Polym. Int.*, 2004, 53(9):1205-1209.
- [23] 王子儒, 张光华, 郭明媛. N 掺杂碳量子点光稳定剂的制备及光学性能 [J]. *发光学报*, 2016, 37(6):655-661.
WANG Z R, ZHANG G H, GUO M Y. Preparation and optical properties of N-doped carbon dots as light stabilizer [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016, 37(6):655-661. (in Chinese)



吕彤(1993 -),女,陕西咸阳人,硕士研究生,2014 年于陕西科技大学获得学士学位,主要从事荧光增白剂方面的研究。

E-mail: lvtong210@163.com



张光华(1960 -),男,陕西永寿县人,博士,教授,博士生导师,2003 年于西安交通大学获得博士学位,主要从事精细有机合成及功能高分子材料方面的研究。

E-mail: zhanggh@sust.edu.cn