

荧光增白剂 VBL 与阳离子 Gem ini 表面活性剂 溶液的光谱研究

李 伟 刘学民 陈凤生 卞正贵

(江南大学化学与材料工程学院 江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号 214122)

摘 要 研究了荧光增白剂 VBL 在阳离子 Gem ini 表面活性剂相互作用的紫外光谱和荧光光谱。当加入表面活性剂浓度较低时, 由于 VBL 和表面活性剂单体形成离子缔合物, 紫外吸收下降, 荧光发生静态猝灭; 进一步加大表面活性剂的浓度到形成胶束时, 由于胶束微环境的影响, 使 VBL 的紫外吸收和荧光光谱增强; 当表面活性剂的浓度远大于 CMC ($1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 25) 时, 这种变化趋缓。结果表明, 在合适的表面活性剂浓度下, 荧光增白剂 VBL 与阳离子 Gem ini 表面活性剂之间存在强的相互作用。

关键词 Gem ini 表面活性剂, 荧光增白剂 VBL, 紫外光谱, 荧光光谱。

中图分类号: O 657. 32 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2008)04-0519-04

1 前言

荧光增白剂在纺织、造纸、涂料等行业的应用越来越广泛, 尤其在纺织行业, 为了提高织物的鲜艳及颜色的清晰度, 用荧光增白剂增白后再染色的织物更是越来越多^[1-3]。荧光增白剂品种众多, 其中用量最大的一类是二苯乙烯双三嗪型, 约占全部荧光增白剂产品的 60% 以上。二苯乙烯双三嗪型中又以 VBL 占主导地位, 是我国产量最大、应用最多的一种^[4,5], 经常与表面活性剂一起使用, 但荧光增白剂与表面活性剂的相互作用方面文献则较少报道。因此, 本文选择荧光增白剂 4, 4'-双-(4-羟乙氨基-2-苯胺基-1, 3, 5-三嗪) 氨基-二苯乙烯-2, 2'-二磺酸钠盐 (VBL) 和新型阳离子双-[2-羟基-3(十二烷基二甲基胺基) 丙基]-十二胺氯化物 (Gem ini) 表面活性剂作为研究对象, 用紫外光谱法和荧光光谱法研究它们之间的相互作用。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

AR1140 电子分析天平 (美国 Ohaus 公司)、TU-1901 双光束紫外分光光度计 (北京普析通用仪器公司)、RF-5301 型荧光分光光度计 (日本岛津公司, 1cm 石英比色皿)、SHZ-82 型恒温振荡水浴 (江苏金坛市环宇科学仪器厂)。

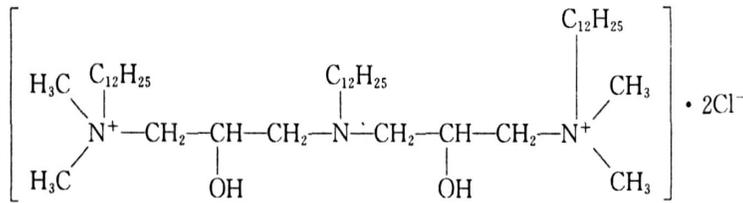
粉状荧光增白剂 VBL (南通丽思有机化工有限公司), 无水乙醇重结晶两次, 以超纯水配制成 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 标准溶液, 避光保存, 使用时适当稀释。

实验室自制阳离子 Gem ini 表面活性剂, 结构如下:

联系人, 电话: (0510) 89880706; E-mail: liu65xm@yahoo.com.cn

作者简介: 李伟 (1982—), 男, 安徽省界首市人, 研究生, 主要从事表面活性剂合成与应用工作。

收稿日期: 2008-01-12; 接受日期: 2008-02-25



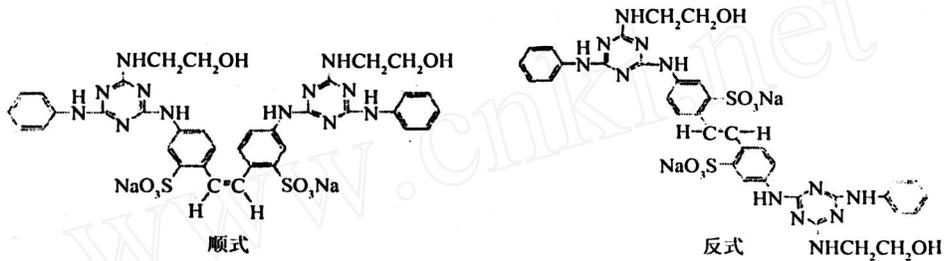
合成方法见参考文献[6]。经体积滴定法测定,表面张力曲线上无最低点,其临界胶束浓度(CMC)为 $1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (25^o),配成浓度为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的储备液。实验用水均为超纯水。

2.2 实验方法

在一系列 10mL 比色管中分别加入不同体积的 Gem ini 表面活性剂和 VBL 溶液,用水稀释至刻度。在 TU-1901 双光束紫外分光光度计上,用 1.0cm 石英比色皿,以超纯水做空白测定其吸收光谱;在 RF-5301 型荧光分光光度计上测定其荧光光谱,扫描速度 1200nm/min,激发光狭缝宽度 10nm,激发波长 347nm,发射波长 432nm,记谱范围 300—550nm。

3 结果与讨论

荧光增白剂 VBL 分子式结构有顺式和反式两种异构体,其结构如下:



荧光增白剂在光照下能发射荧光,是由于处于同一平面的反式异构体中,二苯乙烯共轭体系的 π 电子云重叠的结果。顺式异构体分子中,由于相邻基团的空间位阻,其分子不能处于同一平面,从而二苯乙烯共轭体系被破坏,故不能发射荧光。因此,这类荧光增白剂的活性成分就是它的反式异构体^[7,8]。

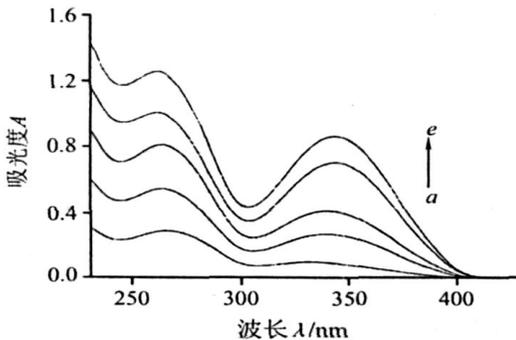


图 1 不同浓度 VBL 溶液的吸光度曲线
VBL 浓度 a—: $6.9 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$;
b— $1.37 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; c— $1.72 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$;
d— $2.41 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; e— $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

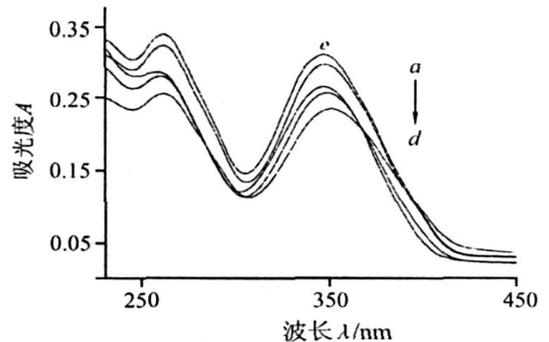


图 2 加入不同浓度表面活性剂的 VBL 溶液的吸光度曲线
 C_{VBL} — $1.42 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; Gem ini 表面活性剂浓度
a—0; b— $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; c— $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$;
d— $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; e— $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

图1为不同浓度的荧光增白剂VBL水溶液的紫外可见吸收光谱,不同浓度的荧光增白剂VBL溶液的吸光度曲线的形状相似,在267nm和347nm处呈明显吸收,其中267nm的吸收是苯胺基团的吸收峰,347nm的吸收相当于反式二苯乙烯分子的共轭体系的吸收峰^[7],390以上波长范围,溶液中的荧光增白剂几乎不见吸收。荧光增白剂VBL在300—400nm波段,吸光度随波长变化的图形几乎呈正态分布,在347nm处的吸光度最大;当荧光增白剂VBL溶液的浓度增大时,其吸光度增大,符合朗伯-比耳定律。

保持VBL的浓度不变,改变表面活性剂的浓度得到荧光增白剂VBL和Gemini表面活性剂混合水溶液的紫外吸收光谱。从图2可以看到,加入表面活性剂后,吸收光谱仍呈现267nm和347nm两个吸收峰,但吸光度随表面活性剂浓度的变化而变化,同时吸收光谱出现红移。体系中表面活性剂浓度较低($2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$)时,347nm处吸收峰的相对强度开始减小;当表面活性剂浓度增大到 $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时,吸收峰强度降至最低,此时混合溶液出现极细微的白色絮状物。这一现象表明,表面活性剂和荧光增白剂之间形成了表面活性剂-荧光增白剂难溶盐,而吸收光谱同时出现红移,是由于形成了难溶盐所形成的生色团的跃迁偶极矩横向排列的多聚体,理论上VBL顺式异构体分子在与Gemini表面活性剂结合时空间位阻较小。若使表面活性剂的浓度增大到 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,此时,267nm和347nm两处吸光度均增大,数值大于不加表面活性剂时的吸光度数值。此时,表面活性剂浓度已经大于CMC($1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 25),由于溶液中有大量的胶束而导致难溶盐的解离,致使吸光度的增大。再进一步增加表面活性剂浓度吸收光谱不再变化。

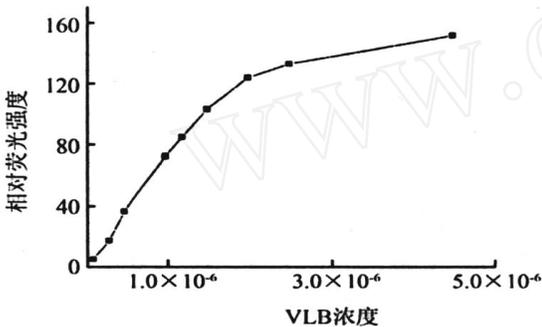


图3 不同浓度VBL的荧光强度变化

C_{VBL} —— 1.0×10^{-7} — $4.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

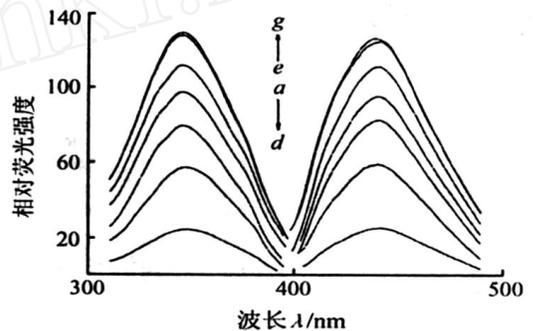


图4 混合体系的激发和发射光谱

C_{VBL} —— $1.42 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; Gemini表面活性剂浓度 a —— 0;
 b —— $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$; c —— $1.25 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$;
 d —— $1.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; e —— $1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$;
 f —— $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; g —— $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

在极稀的溶液中,如果荧光强度与浓度成正比,证明体系中VBL分子之间通过分子碰撞产生的动态猝灭可以忽略。相反,在高浓度溶液中,其荧光强度与浓度不成正比,则证明体系中VBL分子之间通过分子碰撞产生自猝灭^[5]。图3给出了VBL浓度与荧光强度的变化关系。可以看出,当VBL浓度小于 $1.8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时,VBL浓度增加与荧光强度的变化呈线性关系;但是 $1.8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 是一个拐点,从这一点开始,荧光强度增加变缓慢了,VBL溶液的动态猝灭就发生了;如果VBL的浓度小于 $1.8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$,VBL的荧光强度呈线性变化,它的动态猝灭可以忽略。为进一步研究表面活性剂对VBL荧光性能的影响,选择VBL浓度为 $1.42 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$,研究加入表面活性剂后其荧光光谱的变化。

固定VBL浓度不变,改变阳离子Gemini表面活性剂的浓度,得到Gemini表面活性剂和VBL混合体系的激发和发射光谱。从图4的结果发现,当加入表面活性剂后,刚开始表面活性剂浓度很

低时, 同样由于发生阴阳离子缔合生成无荧光的离子缔合物, 使荧光减小, 当表面活性剂浓度达到 $1.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时, 荧光强度降到最小值, 但激发光谱和发射光谱峰值都未发生位移, 这是静态猝灭所引起的^[5]。

当表面活性剂浓度在 $1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, 混合体系中开始有胶束生成, 胶束对离子缔合物的影响逐渐增大, 体系的荧光强度不断增大。此时, 由于表面活性剂胶束的存在, 电荷被中和的疏水性离子缔合物容易被胶束增溶, 形成一种类混合胶束, 离子缔合物在混合胶束内可能会解离而重新排列, 正是这种胶束微环境的影响, 使 VBL 荧光强度发生变化。表面活性剂胶束的不断增多相当于增强了溶剂效应, 改变了介质的极性, 实验结果表明, 在胶束环境与在溶剂环境中具有较好的一致性。进一步提高表面活性剂浓度, 增大到临界胶束浓度以上时 ($1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、 $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$), 疏水性离子缔合物已全部进入胶束, 被胶束全部解离, 因此, 再提高表面活性剂浓度对离子缔合物的影响已起不了作用, 体系的荧光强度也停止变化。

4 结论

通过对阳离子 Gem ini 表面活性剂与荧光增白剂 VBL 混合体系光谱性能的研究, 得出: (1) 当体系内没有表面活性剂时, 稀 VBL 溶液中分子以反式单体形式存在吸收光谱 347nm 处呈现良好吸收。(2) 当体系内有少量表面活性剂时, 表面活性剂和 VBL 由于正负电荷的相互作用生成难溶盐多聚体, 导致混合体系的吸光度、荧光强度下降。(3) 当表面活性剂浓度大于临界胶束浓度时, 体系内的荧光增白剂分子已经被增溶于胶束, 荧光增白剂分子所处微环境的变化致使混合体系的吸光度、荧光强度增大。

参考文献

- [1] 许夕峰, 宋艳茹, 竹百均等. 双三嗪氨基二苯乙烯类型荧光增白剂新结构品种[J]. 精细化工原料与中间体, 2007, (8): 12—15.
- [2] 曹成波, 韩红滨, 田芳等. 三嗪氨基二苯乙烯荧光增白剂研究新进展[J]. 现代化工, 2004, 24(9): 18—21.
- [3] 黄茂福. 荧光增白剂(一)[J]. 印染, 2001, (4): 37—41.
- [4] 黄君礼, 鲍治宇. 紫外吸收光谱法及其应用[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1992.
- [5] 陈国珍, 黄县智, 郑朱梓. 荧光分析法[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 1990.
- [6] 迟田功, 崔正刚. 新型 Gem ini 阳离子表面活性剂的合成和性能(2)-从长链烷基甲基胺及其盐酸盐和环氧氯丙烷和合成双季铵盐阳离子[J]. 日用化学工业, 2001, (6): 27—30.
- [7] 张红兵, 吕荣文. 日光照射对荧光增白剂 VBL 顺-反异构现象影响的研究[J]. 染料与染色, 2004, 41(5): 275—278.
- [8] 董仲生. 光对荧光增白剂 VBL 的影响[J]. 印染助剂, 2002, 19(6): 21—23.

Spectroscopic Studies of Fluorescent Whitening Agent VBL Interaction with Cationic Gem ini Surfactant Solution

LI Wei LU Xue-Min CHEN Feng-Sheng BAN Zheng-Gui

(School of Chemical & Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, P. R. China)

Abstract The UV-absorption spectrum and fluorescence spectrum of fluorescent whitening agent VBL interaction with cationic Gem ini surfactant solution were studied. At low concentration of Gem ini surfactant, fluorescence quenching of VBL appears because it reacts with the cationic monomer of surfactant. When the concentration of surfactant is up to its critical micelle concentration ($1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 25), a new stronger fluorescence is obtained because the ion-associates react with the micelle of the surfactant. But this change decreases when the concentration of surfactant is much higher than its critical micelle concentration. There were strong interaction between fluorescent whitening agent VBL and cationic Gem ini surfactant in proper concentration of surfactant.

Key words Gem ini Surfactant, Fluorescent Whitening Agent VBL, UV Spectra, Fluorescence Spectra