

造纸化学品

香豆素修饰的碳量子点光稳定剂的制备与性能

郭明媛, 张光华*, 王子儒

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

摘要: 以柠檬酸为碳源, 通过水热反应制备碳量子点, 再采用 1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐/*N*-羟基琥珀酰亚胺 (EDC/NHS) 酰胺反应催化体系, 将 7-氨基-4-甲基香豆素 (AMC) 修饰至碳量子点上, 合成出一种香豆素修饰的碳量子点光稳定剂 (AMC-CQDs)。考察了其光学性能和纸张表面应用性能, 运用 1931-CIE 色度坐标, 初步探究了纸张返黄过程中色度变化规律。结果表明: 合成的 AMC-CQDs 粒径均匀, 平均粒径为 4.13 nm, 具有良好的水溶性和紫外吸收性能, 基本实现紫外区的全覆盖吸收, 其最大荧光发射波长为 431 nm, 荧光量子产率达到 38.7%, 适用于高得率浆纸张增白; 当涂布淀粉糊化液中 AMC-CQDs 含量为 0.6% (以糊化液的质量为基准, 下同) 时, 可将纸张的初始白度提高 4.71% ISO; 色度坐标显示, 该碳量子点光稳定剂对于色度坐标位于 $y=1.553x-0.184$ 附近的纸张具有良好的光物理增白效果。

关键词: 高得率浆; 光稳定剂; 碳量子点; 香豆素; 荧光增白; 造纸化学品

中图分类号: O482.31; TQ610.491 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 11-1948-09

Preparation and Properties of Coumarin-Modified Carbon Quantum Dots as Light Stabilizer

GUO Ming-yuan, ZHANG Guang-hua*, WANG Zi-ru

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

Abstract: Carbon quantum dots (CQDs) were successfully prepared by a hydrothermal reaction using citric acid as the carbon source, and then modified with 7-amino-4-methyl coumarin (AMC) in a catalyst system containing 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride and *N*-Hydroxysuccinimide (EDC/NHS), which produced a coumarin-modified carbon light stabilizer (AMC-CQDs). The optical properties of AMC-CQDs and its application properties on the surface of paper were studied. And the law of change on chromaticity of the paper was analyzed by 1931-CIE chromaticity coordinates. The results revealed that the synthesized AMC-CQDs had a uniform particle size distribution of 4.13 nm, and exhibited good water solubility and UV absorption, which could realize a full coverage absorption in UV light area. The maximum fluorescence emission wavelength of AMC-CQDs was 431 nm, and the fluorescence quantum yield reached 38.7%. The initial whiteness of the paper was increased by 4.71%ISO when the dosage of AMC-CQDs was 0.6%(based on the mass of coating starch gelatinizing solution, as the below) in coating starch gelatinizing solution, indicating that AMC-CQDs was suitable for high yield pulp paper whitening. In addition, the results of chromaticity coordinates showed that the carbon light stabilizer had a good light physical whitening effect for the paper with chromaticity coordinates in the vicinity of the line $y=1.553x-0.184$.

Key words: high yield pulp; light stabilizer; carbon quantum dots; coumarin; fluorescent brightening; papermaking chemicals

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (31670596)

收稿日期: 2017-09-29; 定用日期: 2018-02-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170788

基金项目: 国家自然科学基金 (31670596)

作者简介: 郭明媛 (1989—), 女, 博士生。联系人: 张光华 (1962—), 男, 教授, E-mail: zhanggh@sust.edu.cn。

扩大高得率浆(简称 HYP)的使用是解决造纸工业木材资源短缺和环境污染两大问题的有效途径之一^[1]。与传统的机械浆比较,高得率浆具有较高的强度和白度,但是由于其含有大量的木素和半纤维素,在光热的作用下容易发生光致返黄,导致其在多种纸张的应用中受到限制。Cockram 曾调查得出,如果高得率浆的白度损失在未来的 3~12 个月内控制在 3% 下,高得率浆用量可增加 2~6 倍^[2]。因此,如何避免或抑制机械浆、化学机械浆等高得率浆的返黄是多年来造纸工作者迫切期望解决的问题之一^[3-4]。通过添加光稳定剂来抑制高得率浆返黄被认为是最有希望实现产业化且经济的可行方法^[5-7]。但是传统的光稳定剂大多有毒,光稳定性差,水溶性差^[8]。因此,开发一种水溶性好、稳定性强、环境友好型光稳定剂具有重大意义。

碳量子点(Carbon dots, CQDs)是纳米尺寸的新型类球形结构的碳纳米荧光材料。因其具有化学稳定性好、耐光漂白、易于功能化和低生物毒性等特点而备受研究者的青睐。通过对碳量子点进行表面修饰可实现其功能化,使其在生物成像^[9-10]、荧光传感^[11-12]、光催化^[13]、纤维材料^[14]、医疗^[15]和光电子器件^[16-17]等领域具有广泛的应用前景,但将碳量子点应用于光稳定剂领域的研究却鲜有报道。

碳量子点本身水溶性极好,但是荧光性能较差,香豆素是一种无毒环保的强光稳定剂,但是自身水溶性差。本文采用 EDC/NHS 酰胺反应将 7-氨基-4-甲基香豆素修饰到碳量子点表面,通过协同作用制备出一种水溶性好且环保无毒的光稳定剂 AMC-CQDs。考察了其对于高得率浆纸张的增白和抗紫外老化效果;运用 1931-CIE 色度坐标,初步探究了纸张返黄过程的色度变化规律,浅析了运用 1931-CIE 色度坐标针对不同纸张选取不同光稳定剂的方法和意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

柠檬酸、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、*N*-羟基琥珀酰亚胺(NHS, BR)、1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDC, BR), 国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠(AR), 天津科密欧化学试剂有限公司;硫酸奎宁(AR), 上海阿拉丁生化科技股份

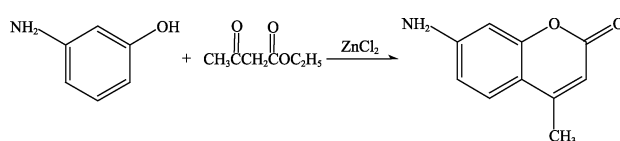
有限公司;1000D 透析袋(截留相对分子质量 1000 Da), 美国 Viskase 公司;杨木化机浆, 湖南岳阳纸业股份有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), VECTOR-22 型, 德国 Bruker 公司;透射电子显微镜(TEM), Tecnai G2 F20 S-TWIN 型, 美国 FEI 公司;X 射线光电子能谱仪(XPS), AXIS SUPRA 型, 日本 Shimadzu 公司;纳米粒度分析仪, ZEN-3690 型, 英国 Malvern 公司;紫外-可见分光光谱仪(UV-vis), Specord50 型, 德国 Jena 公司;荧光热释光谱仪, FluoroMax-4P 型, 日本 HORIBA-Scientific 公司;台式数显白度仪, HD-A822 型, 厦门海达仪器有限公司;台式紫外耐气候试验箱, ZW-100L 型, 西安同晟仪器制造有限公司;纸片抄取器, BBS-3 型, 德国 HG 公司;偏光显微镜, DK-POL 型, 重庆奥特光学仪器有限公司;磁力搅拌仪, MYP11-2 型, 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司。

1.2 制备

1.2.1 7-氨基-4-甲基香豆素(AMC)的合成

参照文献[18]方法合成 AMC, 产量 6.11 g, 产率 40.3%, 合成路线如下。

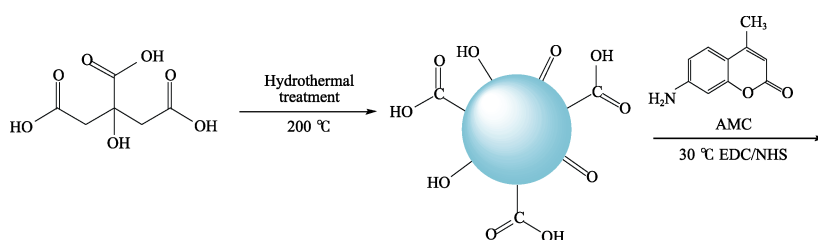


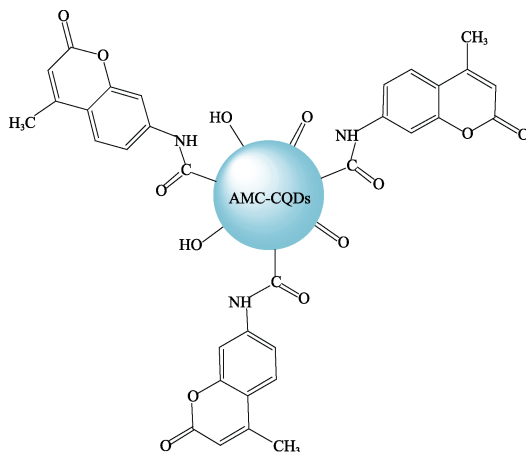
1.2.2 未修饰碳量子点光稳定剂(CQDs)的制备

参照文献[19]方法合成 CQDs。然后,用质量分数为 10% 的氢氧化钠溶液调体系 pH 至 6,通过离心(10000 r/min)取上清液,即为未修饰的碳量子点溶液。

1.2.3 AMC-CQDs 的制备

称取 0.1 g (0.869 mmol) NHS、0.2 g (1.04 mmol) EDC 溶于 20 mL 磷酸缓冲液(10 mmol/L, pH=6)^[20-21]后,迅速与 30 mL 未修饰的碳量子点溶液共混,并置于水热反应釜中,室温避光磁力搅拌反应 1 h。然后加入 0.21 g (1.2 mmol) 7-氨基-4-甲基香豆素,室温避光磁力搅拌反应 6 h。所得反应液用 0.22 μm 滤膜过滤并透析纯化 48 h 后,旋蒸干燥,即得淡黄色粉末状碳量子点光稳定剂(AMC-CQDs),合成路线如下所示。





作为对比,将 1.2.2 节制备的未修饰的碳量子点进行纯化干燥得到乳白色固体 CQDs。

1.3 测试条件

1.3.1 结构表征

采用 FTIR (KBr 压片)对 CQDs 和 AMC-CQDs 进行结构表征。

通过 XPS 在真空条件下对 AMC-CQDs 进行成分和化学态分析。

1.3.2 形貌表征

采用透射电子显微镜和纳米粒度分析仪分别对 AMC-CQDs 的形貌和粒径分布进行表征。

1.3.3 光学性能测试

采用紫外-可见分光光谱仪和荧光热释光谱仪对 CQDs 和 AMC-CQDs 进行光学性能分析(样品水溶液质量浓度为 0.2 g/L)。

1.3.4 荧光量子产率计算

荧光量子产率 (QY) 用来表征荧光物质吸光后发射的光子数与所吸收光子数之比,其计算公式为^[22]:

$$QY_s = QY_r (m_s/m_r) (n_s/n_r)^2$$

式中: QY_s 和 QY_r 分别表示待测物质和标准物质的荧光量子产率; m_s 和 m_r 分别为待测物质和标准物质的荧光峰面积积分强度与吸光度直线关系图的斜率; n_s 和 n_r 为待测物质和标准物质测定时溶液的折射率。

本文以硫酸奎宁 (荧光量子产率 55.0%) 作为标准物。其在水中的折光率为 1.3325, 0.1 mol/L 硫酸奎宁中的折光率为 1.369。

1.4 应用性能测试

1.4.1 手抄片纸的制备

取适量杨木化机浆纸料置于 3 L 烧杯中,加入去离子水 ($m_{\text{绝干纸料}} : m_{\text{去离子水}} = 1 : 9$) 不断搅拌使纸料均匀分散,随后加入过氧化氢、硅酸钠和乙二胺四乙酸 (EDTA) ($m_{\text{绝干纸料}} : m_{\text{过氧化氢}} : m_{\text{硅酸钠}} : m_{\text{EDTA}} = 1.00 : 0.01 : 0.05 : 0.005$) 并调节 pH 至 9~10。通过水浴加热,70 °C 恒温 1.5 h,再用去离子水洗漆

浆料至中性,挤压平衡水分后于室内避光处风干。称取风干后浆料,在抄片机上抄取定量为 100 g/m² 的手抄片纸^[8]。

1.4.2 紫外光加速老化实验

将氧化淀粉 (质量分数 4%) 水溶液于 95 °C 下糊化 0.5 h,在糊化液中加入 0.2% (以糊化液的质量为基准,下同)、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、1.2% 的 CQDs 和 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8% 的 AMC-CQDs 配成表面施胶胶料,将其涂布于 76 mm × 82 mm 的手抄片纸表面,于室内避光处阴干。测试阴干后纸样的初始白度后,将纸样平铺于台式紫外耐候试验箱中 (紫外光源 $\lambda = 340 \text{ nm}$,功率 $P = 5.3 \text{ mW/cm}^2$,纸样距光源 $L = 30 \text{ cm}$,实验温度 25 °C),按设定间隔时间取出进行白度测定,并计算返黄值 (PC)^[23]。

2 结果与讨论

2.1 AMC-CQDs 的表征

2.1.1 红外光谱表征

CQDs 和 AMC-CQDs 的红外光谱如图 1 所示。

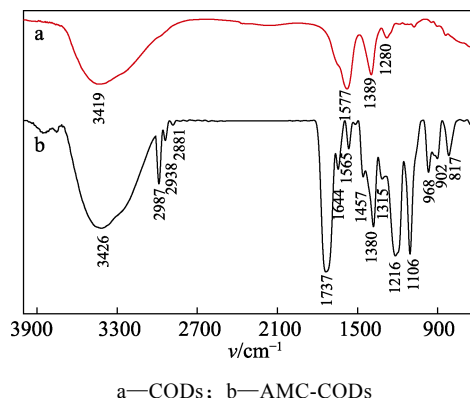


图 1 CQDs 与 AMC-CQDs 的红外光谱
Fig. 1 FTIR spectra of CQDs and AMC-CQDs

由图 1 可以发现,曲线 b 在 3426 cm⁻¹ 处的宽峰为—OH 和 N—H 的伸缩振动峰;2987 cm⁻¹ 处为苯

环上=CH 的伸缩振动峰; 2938、2881 cm^{-1} 处为甲基 C—H 反对称和对称伸缩振动峰; 1737 cm^{-1} 处为碳量子点和吡喃环上 C=O 伸缩振动峰; 1644 cm^{-1} 处为仲酰胺 C=O 伸缩振动峰; 1565、1315 cm^{-1} 处为仲酰胺 II 带和 III 带吸收峰; 1515、1457 cm^{-1} 处为苯环的骨架振动峰; 1380 cm^{-1} 处为甲基 C—H 变形振动峰; 1216、1106 cm^{-1} 处为六元环内酯 C—O—C 反对称和对称伸缩振动峰; 1737 cm^{-1} 处为碳量子点 =CH 摇摆振动峰; 902、817 cm^{-1} 处为苯环 C—H 变形振动峰。由此说明, AMC 成功接枝到碳量子点表面, 合成产物为目标产物。

2.1.2 X 射线光电子能谱表征

采用 XPS 对 AMC-CQDs 的表面组成和结构进行了分析, 图 2 和图 3 分别为 AMC-CQDs 的 XPS 全谱图和 C 1s 谱图。图 2 显示了 C、N、O、Na 元素的存在。图 3 显示了 284.7 eV 处的 sp^2 (C=C)、285.4 eV 处的 C—N、286.6 eV 处的 C—OH 以及 288.8 eV 处酰胺基和羧基等的 C=O 存在, 同样说明 AMC 已成功接枝到碳量子点表面。

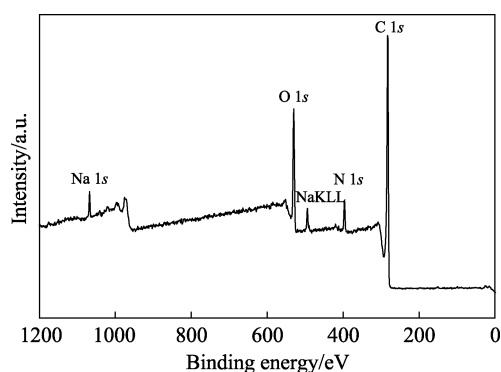


图 2 AMC-CQDs 的 X 射线光电子全谱
Fig. 2 Survey XPS spectrum of AMC-CQDs

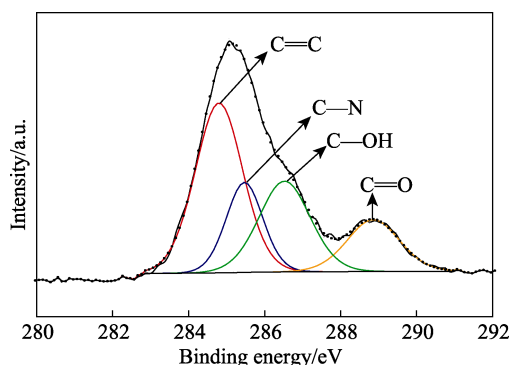


图 3 AMC-CQDs 的 X 射线 C 1s 光电子能谱
Fig. 3 High-resolution C 1s XPS spectra of AMC-CQDs

2.1.3 AMC-CQDs 的形貌表征

AMC-CQDs 的 TEM 图见图 4。由图 4a 可观察到多而密的 AMC-CQDs 颗粒, 颗粒大小较为均匀, 呈类球形结构, 且无明显团聚现象。说明 AMC 接枝

后碳量子点在水溶液中仍具有较好的分散性。图 4b 可以观察到 AMC-CQDs 直径大概在 4 nm, 并存在晶格条纹, 说明 AMC-CQDs 具有一定的结晶性。通过纳米粒度分析仪对 AMC-CQDs 的颗粒大小进行测试, 求得 AMC-CQDs 平均粒径为 4.13 nm。

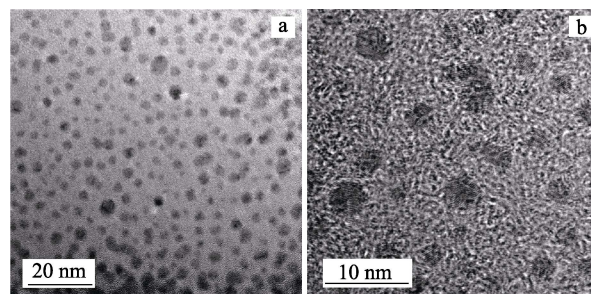
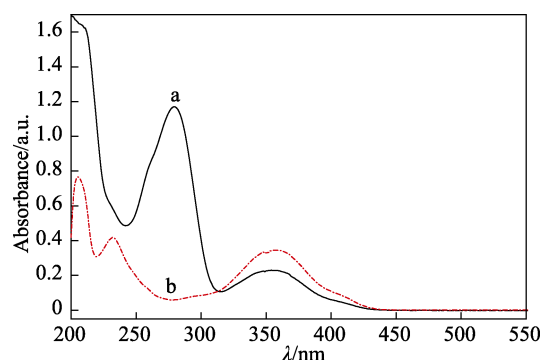


图 4 AMC-CQDs 的 TEM 图
Fig. 4 TEM images of AMC-CQDs

2.2 AMC-CQDs 的光学特性

2.2.1 紫外吸收光谱表征

AMC 和 AMC-CQDs 水溶液的紫外吸收光谱图见图 5。由图 5 可知, AMC 在 357 nm 处出现特征吸收峰, 232 nm 处吸收峰归属于 AMC 结构中苯环的 E2 带 (苯环上共轭二烯基的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁) 吸收。同样地, AMC-CQDs 在 357 nm 处也出现吸收峰, 为碳量子点表面接枝的 AMC 引起的特征吸收。与以往碳量子点不同的是, AMC-CQDs 在 279 nm 处出现另一个强吸收峰, 这可能由于 AMC 作为一个荧光分子, 自身就具有紫外吸收引起电子跃迁的特性, 将其接枝到碳量子点表面后, AMC 分子中处于激发态的电子可能会被碳量子点的边缘缺陷所捕获, 或通过荧光共振能量转移作用将能量传递至碳量子点的表层电子, 使碳量子点部分表层电子处于次激发态, 因此吸收具有较低能量的长波便能跃迁至激发态。通过 AMC 接枝后, AMC-CQDs 具有了较宽的紫外吸收范围, 基本实现紫外光区的全覆盖, 可对纸张起到更好的保护作用。



a—AMC-CQDs; b—AMC
图 5 AMC-CQDs 与 AMC 的紫外吸收光谱
Fig. 5 UV-vis absorption spectra of AMC-CQDs and AMC

为了验证 AMC-CQDs 在 279 nm 处出现的吸收峰归属于碳量子点本体, 将 AMC-CQDs 水溶液在紫外灯下照射 3、6、9、12 h, 然后获得相应紫外吸收光谱。选择 279 nm 处吸收峰位为标记, 将不同照射时间获得的紫外吸收强度乘以相关系数 (相关系数 = F_0/F_t 。其中, F_0 指辐射 0 h 时 279 nm 处的吸收峰强度, F_t 指辐射 t h 时 279 nm 处的吸收峰强度), 以保证各紫外吸收光谱在 279 nm 处吸收峰强度一致, 对比 357 nm 处吸收峰强弱变化, 结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 随着光照时间增加, 357 nm 处吸收峰强度减弱的速率快于 279 nm 处吸收峰。结合图 5 中 AMC 和 AMC-CQDs 的紫外吸收光谱, 认为 357 nm 处吸收峰归属于 AMC 特征吸收, 279 nm 处吸收峰归属于 AMC 影响下的碳量子点本体吸收。

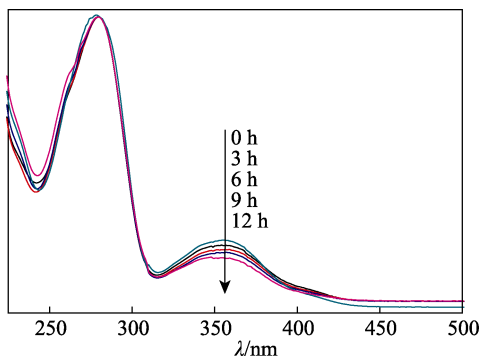


图 6 AMC-CQDs 的紫外吸收光谱随紫外光照射时间的变化

Fig. 6 Change of absorbance of AMC-CQDs with UV irradiation time

不同质量浓度 AMC-CQDs (0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 g/L) 在 357 nm 下质量浓度与吸光度的关系图见图 7。

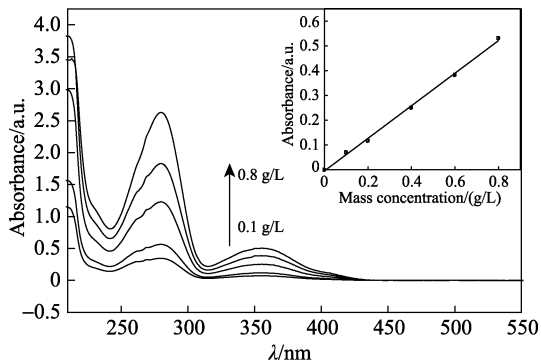


图 7 不同质量浓度 AMC-CQDs 水溶液的紫外吸收光谱
Fig. 7 UV-vis absorption spectra of AMC-CQDs dispersed in water with various mass concentrations

由图 7 可知, 随着 AMC-CQDs 质量浓度的增大, 吸光度也不断增强, 呈现出线性关系, 符合 Lambert-Beer 定律。这表明, 在一定浓度范围内, AMC-CQDs 在水中具有较好的溶解性, 碳量子点与 AMC 的结合, 利用碳量子点自身良好的水溶性, 在一定程度上

上解决了 AMC 水溶性较差的缺点, 二者具有较好的互补作用。

2.2.2 荧光光谱表征

AMC-CQDs 水溶液 (质量浓度为 0.2 g/L) 的荧光光谱如图 8 所示。由图 8 可知, AMC-CQDs 的荧光发射光谱与激发光谱呈现较好的镜面对称, 其最大激发波长为 372 nm, 最大发射波长为 431 nm, 荧光发射位于蓝紫光区, 说明 AMC-CQDs 具有蓝色荧光。

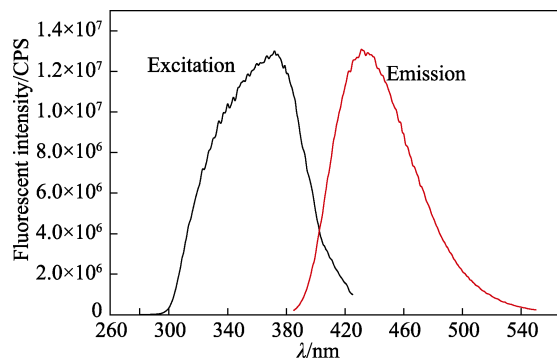


图 8 AMC-CQDs 的荧光光谱图
Fig. 8 Fluorescence spectra of AMC-CQDs

将 AMC-CQDs 水溶液在激发波长 250~400 nm 内每间隔 4 nm 进行一次激发, 得到三维荧光发射光谱图, 如图 9 所示。由图 9 可知, 随着激发波长红移, 荧光发射强度不断增强, 在 370 nm 波长激发下荧光达到最大值, 当激发波长继续红移时, 荧光发射强度逐渐减弱。此外, 在不同激发波长下, 荧光发射峰位基本不变, 这可能源于 AMC 接枝后, 使碳量子点形成了稳定的表面态, 且该碳量子点的表面态对荧光发射贡献最大, 因而不显示激发波长依赖性。

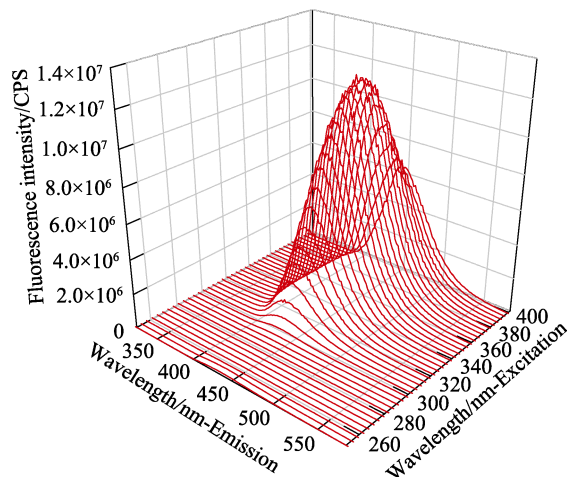


图 9 AMC-CQDs 的三维荧光光谱
Fig. 9 3D FL spectra of AMC-CQDs

2.2.3 AMC-CQDs 的荧光量子产率

根据 AMC-CQDs 的三维荧光光谱数据可知, 在 370 nm 激发时, AMC-CQDs 荧光强度最高。同时考虑标准物 (硫酸奎宁) 的紫外吸收范围, 因此 AMC-

CQDs 的荧光量子产率测试和计算都基于 370 nm 处的吸光度, AMC-CQDs 和标准物的荧光积分强度与吸光度关系如图 10 所示。

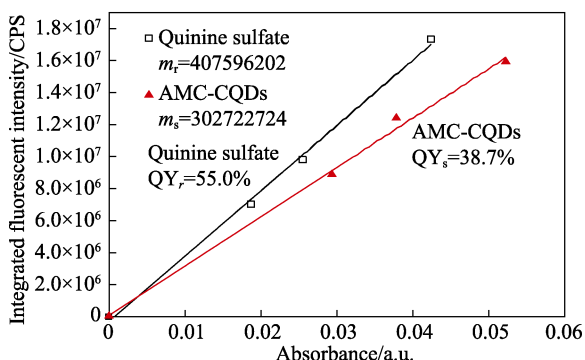


图 10 AMC-CQDs 的荧光量子产率

Fig. 10 Photoluminescence quantum yield of AMC-CQDs

经计算, AMC-CQDs 的荧光量子产率 $QY_s = 38.7\%$ 。这是由于 AMC 接枝到碳量子点表面后, 一方面减少了碳量子点表面的非辐射复合, 从而提高碳量子点荧光量子产率; 另一方面, AMC 作为荧光基团, 本身具有较高的荧光量子产率, 能够与碳量子点产生互补作用, 使修饰后的碳量子点具有较好的荧光发射强度。

2.3 抗紫外老化性能分析

取 CQDs 和 AMC-CQDs 分别加入糊化好的淀粉液中, 配制得到助剂浓度不同的糊液, 并涂布于手抄片纸上, 在室内避光自然风干。通过白度仪测试涂布后的纸张白度, 随后将涂布纸张置于紫外灯耐候试验箱中进行紫外加速老化实验, 考察返黄抑制效果。

以 30 mL CQDs 为基准, AMC 分别为 0.5、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、2.0 mmol 得到的 AMC-CQDs 涂布后纸张白度测试结果见图 11。由图 11 可知, 当 AMC 的加入量为 1.2 mmol 时, 增白效果最佳。所以后续实验中均采用该原料比例得到的 AMC-CQDs 进行测试。

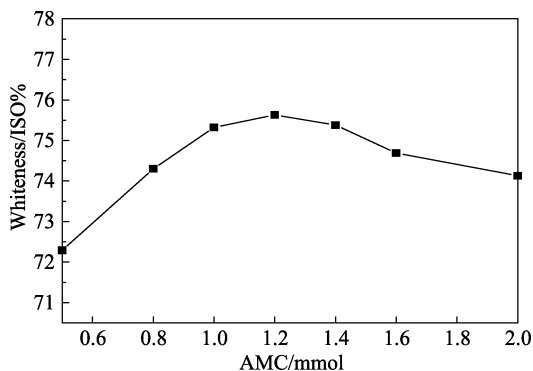


图 11 不同 AMC 用量得到的 AMC-CQDs 涂布后纸张白度测试结果

Fig. 11 Effect of AMC-CQDs samples with different dosage of AMC on the paper whiteness

图 12 为不同含量的 CQDs 和 AMC-CQDs 涂布后纸张的初始白度。

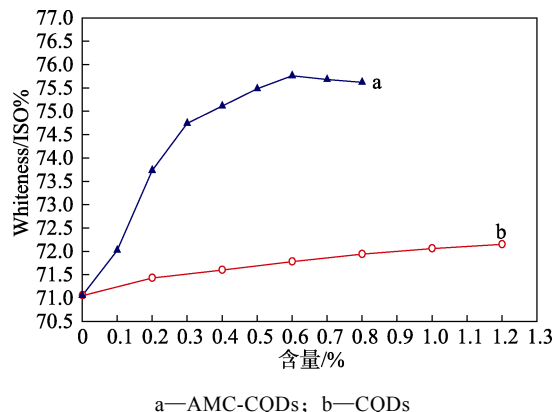


图 12 CQDs 与 AMC-CQDs 用量对纸张白度的影响
Fig. 12 Effect of CQDs dosage and AMC-CQDs dosage on the paper whiteness

由图 12 可知, AMC-CQDs 的涂布增白效果较好。随着涂布淀粉液中 AMC-CQDs 含量的增加, 纸张涂布白度也不断提高。当 AMC-CQDs 含量为 0.6% 时, 对纸张增白效果最佳。可提高纸张初始白度 4.71% ISO。相应地, CQDs 最佳涂布用量为 1.0% 时, 仅提高纸张初始白度 1.01% ISO。将 CQDs 和 AMC-CQDs 最佳涂布含量下的纸样, 经 48 h 光老化处理, 得到其对纸样抗紫外老化的作用效果, 结果如图 13 和图 14 所示。

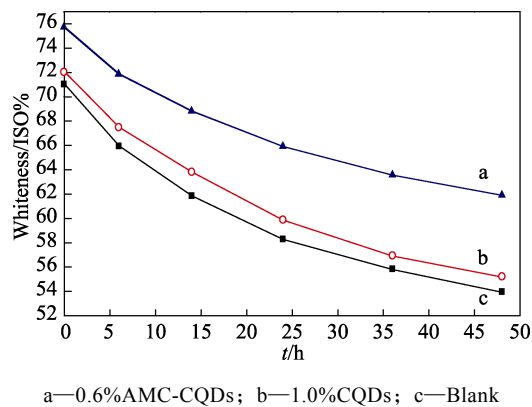
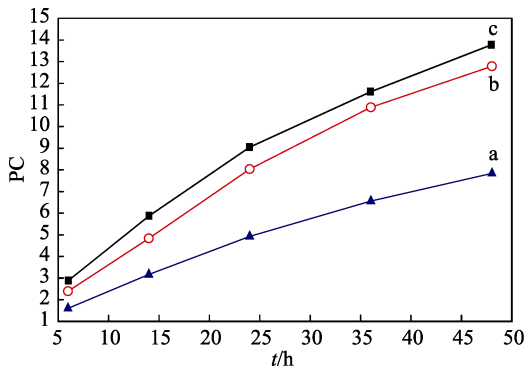


图 13 CQDs 与 AMC-CQDs 处理纸张后白度随紫外光照照射时间的变化
Fig. 13 Effect of UV light irradiation time on the whiteness of paper

从图 13 和 14 可以看出, 经紫外光老化 48 h 后, 空白纸样以及 CQDs 和 AMC-CQDs 涂布后纸样的白度分别降至 53.93% ISO、55.18% ISO 和 61.90% ISO, 与初始白度相比, 分别下降了 17.12% ISO、16.88% ISO 和 13.86% ISO; 而空白纸样、CQDs 和 AMC-CQDs 涂布后纸样的 PC 分别是 13.78、12.79、7.85。修饰后的碳量子点具有更好的抗紫外老化效果。随着 AMC 的引入, 增强了碳量子点对紫外光的吸收能力。此外, AMC 荧光基团也具有较

好的紫外吸收性能，且 AMC 紫外吸收峰的位置与碳量子点本体紫外吸收峰的位置互不重叠，致使 AMC-CQDs 的紫外吸收范围较宽，基本实现紫外光区全覆盖，对纸张形成良好的紫外光屏蔽保护。同时，较强的蓝色荧光与返黄的纸张形成了较好的光物理增白作用，令纸张的视觉感更明亮。



a—0.6%AMC-CQDs; b—1.0%CQDs; c—Blank

图 14 CQDs 与 AMC-CQDs 处理纸张后 PC 随紫外光照时间的变化

Fig. 14 Effect of UV light irradiation time on the PC of paper

取适量漂白后的杨木化机浆置于 AMC-CQDs (AMC 浓度为 0.04 mol/L) 的水溶液中，在室温下磁力搅拌 30 min 后过滤得到纸浆纤维，并用去离子水重复洗涤 3 次。然后，将纸浆纤维置于偏光显微镜上，在自然光及紫外光条件下观察成像情况，结果见图 15。

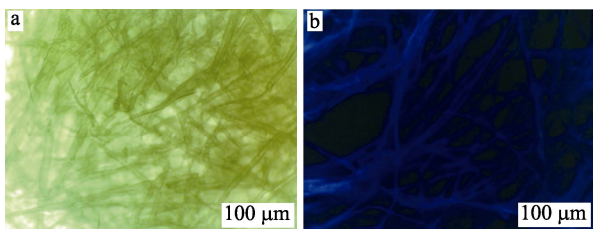


图 15 AMC-CQDs 处理后纸浆纤维在自然光 (a) 及紫外光 (b) 下的图像

Fig. 15 Images of paper fiber treated by AMC-CQDs under natural light (a) and UV light (b)

由图 15 可知，在紫外光条件下，纸浆纤维具有清晰可见的蓝色荧光，源于 AMC-CQDs 的荧光发射，说明 AMC-CQDs 与纸浆纤维具有较好的结合能力。这可能是由于 AMC-CQDs 的颗粒尺寸较小，具有较大的表面张力，以及碳量子点表面 AMC 具有苯环刚性结构，因而更容易与纸浆纤维结合。

2.4 纸张光照返黄过程探究

纸张在长期自然光照作用下出现返黄的现象普遍存在。在实际生产应用中，人们通过添加光稳定剂来抑制或延缓纸张的返黄过程。因此，正确认识

纸张光照返黄过程所产生的变化，对实际生产中合理选择和使用光稳定剂具有重要意义。选取未添加光稳定剂的空白纸样，通过紫外灯耐候实验箱进行紫外光加速老化，并按一定时间间隔取出进行白度测试，同时计算纸样的黄变参数。结果见表 1。

表 1 不同老化时间的纸样黄变参数

Table 1 Paper yellowing parameters of different light irradiation time

老化时间/h	白度/%ISO	三刺激值			色度坐标	
		X	Y	Z	X'	Y'
0	69.75	82.53	79.95	69.26	0.3561	0.3450
2	67.28	81.66	78.89	66.89	0.3590	0.3469
4	66.07	81.30	78.29	65.66	0.3609	0.3476
8	64.16	80.38	77.28	63.68	0.3632	0.3491
12	62.67	79.60	76.41	62.15	0.3649	0.3502
16	61.46	79.25	75.84	60.93	0.3669	0.3511

注: $X' = X/(X+Y+Z)$; $Y' = Y/(X+Y+Z)$ 。

根据计算的纸样黄变参数，采用色度坐标作图，考察纸张黄变过程的轨迹，结果见图 16，并将黄变轨迹用 1931-CIE 坐标图表示，见图 17。

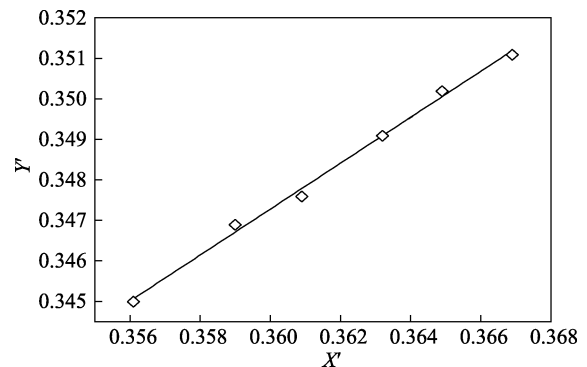


图 16 纸样黄变过程的色度坐标轨迹

Fig. 16 Color coordinates of paper yellowing process

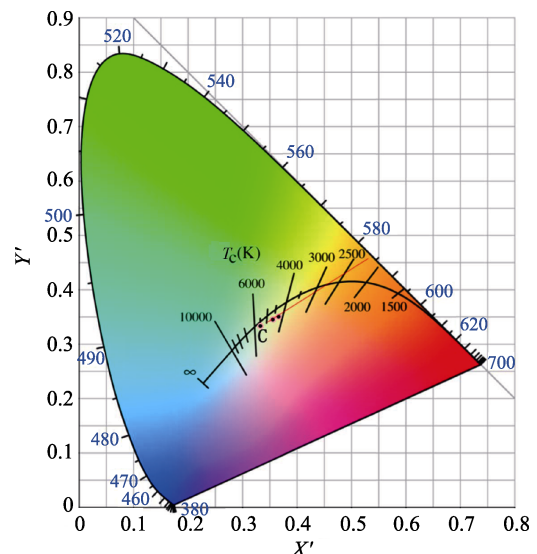


图 17 纸样黄变过程的 1931-CIE 图像

Fig. 17 1931-CIE image of paper yellowing process

图中舌形曲线的中部, 跨过白色区, 有一条向下弯的曲线, 这就是黑体色温轨迹线。这条曲线表示黑体在不同温度下发光颜色的变化轨迹。色温的变化范围从 1000 K 到无穷大, $T_c(K)$ 代表色温及其单位 K。

如图 16 所示, 随着老化时间的递增, X' 和 Y' 也不断增大。在纸样老化过程中, 纸样色度坐标的变化呈现出直线轨迹, 即黄变轨迹。此外, 在 1931-CIE 图像中显示纸样的色度坐标均位于黄色区域, 即老化后纸样出现的返黄现象。同时, 该纸样的直线黄变轨迹认为通过 C 点(白光点)。其经过 C 点后的延长线位于蓝色区域。根据色彩互补原理认为, 位于其延长线上或附近的蓝色光点能够与该返黄纸样形成最匹配的光物理增白作用, 这也是光稳定剂通常具有蓝色荧光的原因。另外, 纸张黄变轨迹呈直线变化的特点, 由此认为, 选择一种匹配的光稳定剂即能对纸张的整个老化过程起到光物理增白作用。通过 1931-CIE 图像进行计算, 能够较好地表征任意一种纸浆的黄变轨迹, 从而精确选择光物理增白匹配度最高的光稳定剂进行应用。同理, 也可以分析任意一种具有荧光的光稳定剂适合哪种纸浆应用。对减少造纸生产过程中光稳定剂的多用、滥用现象具有积极作用。

AMC-CQDs 的 1931-CIE 图像见图 18。AMC-CQDs 的色度坐标根据其荧光发射光谱进行软件计算获得。由图 18 可知, 图像中的 S 点即 AMC-CQDs 的色度坐标点 (0.1505, 0.0494), 位于蓝光区域, 具有较好的色饱和度。C 点为白光点, 经过 C 点和 S 点做直线, 得到直线方程为 $y=1.553x-0.184$ 。当纸张的色度坐标位于该直线上或附近时, 认为使用 AMC-CQDs 作为该纸张的光稳定剂能够获得最佳的光物理增白效果。

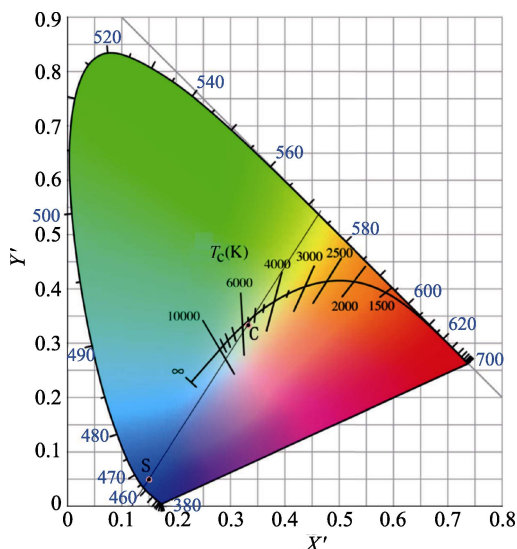


图 18 AMC-CQDs 的 1931-CIE 图像
Fig. 18 1931-CIE image of AMC-CQDs

3 结论

(1) 采用 EDC/NHS 酰胺反应催化体系, 以 7-氨基-4-甲基香豆素作为修饰剂接枝到碳量子点表面, 合成出一种碳量子点光稳定剂 AMC-CQDs。通过 FTIR、XPS、TEM、紫外光谱和荧光光谱对合成产物进行了表征。

(2) 在 TEM 图中, AMC-CQDs 不存在明显的团聚现象, 且粒径较为均匀, 平均粒径为 4.13 nm。紫外光谱和荧光光谱表明, AMC-CQDs 在一定范围内具有较好的水溶性。7-氨基-4-甲基香豆素接枝后, 对碳量子点本体的紫外吸收性能起到增强作用, 且 AMC-CQDs 基本实现紫外光区全覆盖。在荧光光谱中, AMC-CQDs 的最大荧光发射波长为 431 nm, 荧光量子产率达 38.7%。

(3) 通过涂布纸张紫外光老化实验, 与 CQDs 进行对比可知, AMC-CQDs 具有更好的纸张涂布应用和抗紫外老化性能, 其在最佳用量 (AMC-CQDs 质量分数为 0.6%) 时, 能提高纸张初始白度 4.71 %ISO, 48 h 紫外老化后, PC 值为 7.85。

(4) 运用 1931-CIE 色度坐标, 初步探究了纸张返黄过程的色度变化规律。碳量子点作为光稳定剂的应用仍处于起步阶段, 在今后研究中, 可以利用更广泛的功能化合物对碳点进行修饰, 以提高荧光量子产率和实现功能化应用。碳量子点作为环境友好型光稳定剂, 不应只局限于在纸张上应用, 还应扩展到织物纤维和塑料等抗老化保护中, 其潜在价值不可估量。

参考文献:

- [1] Fang Guigan (房桂干), Shen Zhaobang (沈兆邦), Huang Deyu (黄德裕). Ustainable development of China's paper industry relying on high yield pulping technology[J]. Biomass Chemical Engineering (生物质化学工程), 2000, 34(4): 7-9.
- [2] Cannell Eric, Cockram R. The future of BCTMP[J]. Pulp and Paper, 2000, 74(5): 68-70.
- [3] Krishna Krishna B, Blok Kornelis, Patel Martin K. Innovations inpapermaking: An LCA of printing and writing paper from conventional and high yield pulp[J]. Science of the Total Environment, 2012, 439(1): 307-320.
- [4] Ni Yonghao, He Zhibing, Zhang Hongjun. Characteristics of high yield pulp and its effect on some typical wet-end issue[J]. Journal of Biobased Materials & Bioenergy, 2011, 5(2): 181-186.
- [5] Hu Thomas Q, Williams T, Pikulik I I. Design, synthesis and studies of yellowing inhibitors with high affinity to mechanical pulps[J]. Journal of Pulp & Paper Science, 2005, 31(3): 109-115.
- [6] Beaton Christa R, Argyropoulos Dimitris S. Photostabilizing milled wood lignin with benzotriazoles and hindered nitroxide[J]. Photochemistry & Photobiology, 2001, 73(6): 605-612.
- [7] Hu Thomas Q, Osmond David A, Schmidt John A. Design, synthesis and fibre-reactivity study of a water-soluble, monochloro-s-triazinyl hindered nitroxide on mechanical pulps[J]. Polymer Degradation & Stability, 2004, 83(3): 547-553.

(下转第 1973 页)