

# 一种高分子染料的合成及染色性能研究

刘拥君, 吴红艳, 陈华宝

(湖南工程学院 化工系, 湖南 湘潭 411104)

**摘要** 用甲苯二异氰酸酯(TDI)与聚乙二醇(PEG400)反应得到聚醚型预聚体,然后分别与分散红 R 和丙烯酸羟乙酯(HEA)反应得到染料封端的大单体,均聚得到高分子染料。并用该高分子染料对涤纶织物进行了染色处理,同时对其染色性能进行了研究。结果表明高分子染料具有更高的摩擦牢度和皂洗牢度。

**关键词** 分散红 R; 预聚体; 大单体; 均聚; 高分子染料; 染色性能

中图分类号: TS 190.2 文献标识码: A 文章编号: 0253-9721(2005)03-0079-03

## Study on synthesis and properties of a polymeric dye

LIU Yong-jun, WU Hong-yan, CHEN Hua-bao

(Hunan Institute of Engineering, Xiangtan, Hunan 411104, China)

**Abstract** A polyether prepolymer was obtained by TDI and PEG, and a polymeric dye monomer was synthesized by linking the Disperse Red R and HEA to polyurethane prepolymer, then a polymeric dye was obtained by monopolymerization. PET fabric was dyed with the polymeric dye and its dyeing behaviour was tested, it was shown that the rubbing fastness and soap-washing fastness are better than those of low-molecular weight dye.

**Key words** Disperse Red R; prepolymer; polymeric monomer; monopolymerization; polymeric dye; dyeing behaviour

高分子染料是将染料小分子结合到聚合物的主链或侧链上,用于各种染色过程的一种新型精细高分子材料。与低分子染料相比,高分子染料具有耐溶剂、耐热、耐迁移、对生物体无害等一系列优点<sup>[1-3]</sup>。本文采用甲苯二异氰酸酯(TDI)与聚乙二醇(PEG400)反应得到聚醚型预聚体,然后分别与分散红 R 和丙烯酸羟乙酯(HEA)反应得到染料封端的大单体,均聚得到高分子染料,并用该染料对涤纶织物进行了染色处理。探讨了高分子染料的合成条件,并利用红外光谱分析方法证实了合成的成功,同时对其染色性能进行了测试和分析。

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验材料与仪器

白色涤纶平纹织物。

甲苯二异氰酸酯 TDI,分析纯;聚乙二醇 PEG 400,分析纯;丙烯酸羟乙酯 HEA,分析纯;过氧化二苯甲酰(BPO),分析纯;分散红 R,工业品;分散剂 MF,化学纯。

高温高压染色样机, Y571-B 型摩擦牢度仪, Avater370 红外光谱仪。

### 1.2 高分子染料的合成

1.2.1 染料封端的大单体制备 取一定量 TDI 倒入装有搅拌器、温度计、冷凝管、滴液漏斗的三颈瓶中,搅拌下慢慢滴加适量的 PEG400,温度控制在 50℃左右,滴加完毕后继续反应 30 min,得到液态聚醚型聚氨酯预聚体。然后在氮气保护、搅拌条件下相继滴加适量的 HEA 和分散红 R 丙酮溶液与预聚体液体反应,温度控制在 70℃左右,得到液态染料封端的大单体。

1.2.2 高分子染料的合成 在液态染料封端的大单体中加入一定量的引发剂(BPO),氮气保护,搅拌,温度控制在 70℃左右,反应 1 h,得到较粘稠的高分子染料液体。用无水甲醇沉淀,抽滤,抽滤物用丙酮溶解,再用无水甲醇沉淀,反复 3 次,将最终的抽滤物在真空条件下烘干,得到纯高分子染料备用。

### 1.3 高分子染料的染色处理

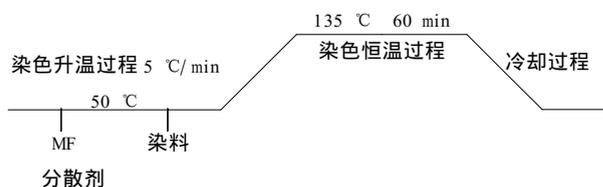
工艺流程:涤纶织物练漂处理→高温高压染色→还原清洗→焙烘。

工艺配方:染料(o.w.f)1%;分散剂 MF 1 g/L; pH 值 5.0;浴比 1:30。

还原清洗:烧碱 2 g/L;保险粉 4 g/L;浴比 1:30;

温度 85 °C ; 时间 20 min。

升温曲线 :



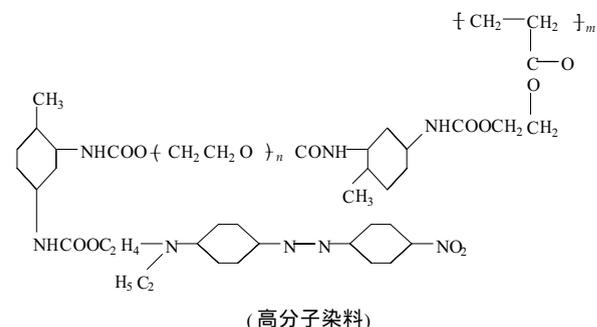
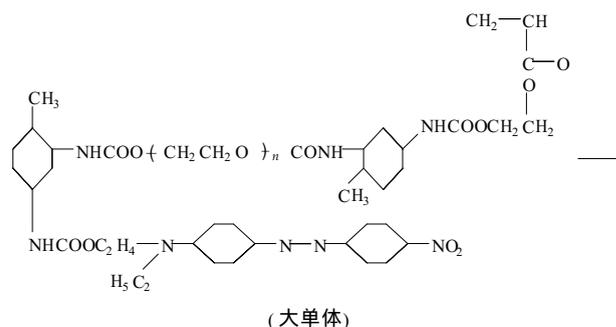
## 1.4 分析测试

**摩擦牢度:** 实验方法参照 GB 3920—83 ; **皂洗牢度:** 实验方法参照 GB 3921—83 ; **IR 检测:** 采用 kBr 压片法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成原理与工艺

高分子染料的合成原理为 :



在 高 分 子 染 料 的 合 成 过 程 中 , 端 基 结 构 和 分 子 量 是 控 制 的 关 键 。

**2.1.1 单体比对预聚体的影响** 在预聚体的制备中,两单体的配比是控制的关键,因为配比不同,不仅预聚体分子量不同,而且端基结构也不同。本实验制备预聚体时,要求为液态,且两端端基均为异氰酸酯基,因此 TDI 必须过量。单体的比对预聚体分子量的影响结果见表 1。从表 1 可知,当  $n(\text{TDI}) : n(\text{PEG})$  为 2 ~ 2.5 时,可得到粘度适中,符合实验要求的预聚体,以满足下一步的反应。

**2.1.2 加料方式与比配对大单体结构的影响** 制备大单体时,必须保证其一端为不饱和结构,另一端为染料结构。要达到此目的,关键要控制好丙烯酸羟乙酯和分散红 R 溶液的加入量和加入方式。从

理论上讲,丙烯酸羟乙酯和分散红 R 的加入量应为预聚体的一半(物质的量比),但为了不使预聚体的两端同时接上双键结构或染料结构,必须控制其加料方式,使丙烯酸羟乙酯和分散红 R 的溶液分别在充分搅拌条件下慢慢滴加到液态预聚体中与之反应,否则大单体结构不能满足要求。

表 1 TDI/PEG 不同比对预聚体分子量的影响

$n(\text{TDI}) : n(\text{PEG})$	预聚体分子量
>1 且 <2	过大
>2 且 <2.5	适中
>2.5	过小

**2.1.3 引发剂用量对高分子染料的影响** 由大单体聚合得到高分子染料的机理为自由基机理。由自由基理论可知,引发剂用量不仅影响反应速度,还影响到聚合物的分子量。要得到液体的高分子染料,引发剂用量的控制是关键。引发剂用量对高分子染料分子量的影响结果见表 2。从表 2 看出,BPO 用量控制在 大 单 体 质 量 的 0.4% ~ 0.6% 较 理 想 。

表 2 引发剂(BPO)用量对高分子染料分子量的影响

BPO 用量(大单体的质量分数)/%	高分子染料粘度	染色效果
<0.4	过大	较差
>0.4 且 <0.6	适中	较好
>0.6	过小	较差

### 2.2 高分子染料结构的红外表征

用红外光谱仪检测的分散红低分子染料和高分子染料的对比红外光谱图见图 1。在图 1(a)中可看到,3459  $\text{cm}^{-1}$  处是 —OH 存在最明显的标志,而在图 1(b)中不难看出光谱图已经发生了变化,3447  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\nu_{\text{N-H}}$  吸收峰,1638  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\nu_{\text{C=O}}$  吸收峰,1232  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\delta_{\text{N-H}}$  所产生吸收峰,这 3 个明显的峰显示酰胺基的存在;600  $\text{cm}^{-1}$  左右产生了一个新的峰,是由  $\delta_{\text{CH}_2}$  振动产生,这是因为聚醚中大量的 —CH<sub>2</sub>— 键接入而产生的。这些都证明了高分子染料的成功合成。

### 2.3 染色工艺及性能

**2.3.1 高分子染料的摩擦牢度与皂洗牢度** 原低分子染料和合成的高分子染料的摩擦牢度与皂洗牢度的对比见表 3。

表 3 低分子染料与高分子染料的摩擦牢度、皂洗牢度对比 级

名称	皂洗牢度	干摩擦牢度	湿摩擦牢度
低分子	2~3	4~5	3~4
高分子	4~5	4~5	4~5

从表 3 看出,高分子染料的摩擦牢度和皂洗牢度都高于低分子染料,特别是皂洗牢度大为提高,这

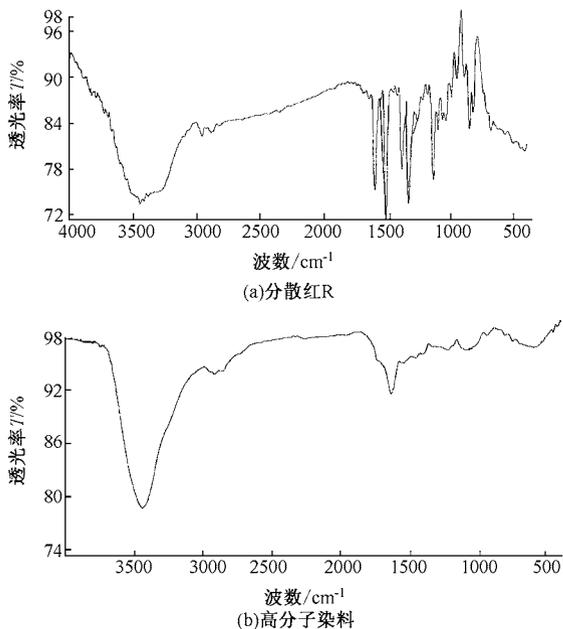


图 1 红外光谱图

是因为高分子染料与织物大分子之间的范德华力、氢键明显高于低分子染料;此外,高分子染料的成膜也有利于摩擦牢度和皂洗牢度的提高。

2.3.2 焙烘温度及次数对摩擦牢度的影响 焙烘温度、焙烘次数对摩擦牢度的影响结果见表 4。

表 4 焙烘温度与焙烘次数对摩擦牢度的影响

焙烘温度/℃	焙烘次数	干摩擦牢度/级	湿摩擦牢度/级
130	1	5	3
130	2	5	3
150	1	5	4
150	2	5	4~5
170	1	5	5
170	2	5	5

从表 4 中看出,随着焙烘温度的提高,焙烘次数的增加,摩擦牢度略有提高。这是因为高分子染料与涤纶织物大分子具有相似的聚酯结构,提高温度有利于提高高分子染料与涤纶织物大分子的共结晶程度;此外,适当提高温度也有利于高分子染料在涤纶织物表面成膜,从而使高分子染料与纤维结合更牢固,使摩擦牢度略有提高。但焙烘温度过高,摩擦牢度反而有所下降,且温度过高,织物色泽变暗。因此,焙烘温度不宜过高,以 150 ℃最佳。

### 3 结 论

1) 通过用 TDI 与 PEG 反应制备了聚醚型预聚体,成功的把带有  $-OH$  的染料接到了预聚体上,并用 HEA 引入  $-C-C-$  制备了染料大单体。通过均聚得到了高分子染料。

2) 分别利用 2 种染料对织物染色,并对其摩擦牢度和皂洗牢度进行对比测试,结果显示高分子染料具有更好的摩擦牢度和皂洗牢度,特别是皂洗牢度,比普通染料提高 1~2 级。

3) 由焙烘温度与牢度关系可知,提高焙烘温度有利于提高高分子染料与纤维的结合力,但不宜过高,以 150 ℃为最佳。

### 参考文献:

- [1] 杨虎,朱谱新,吴大诚. 高分子染料的合成与应用及展望[J]. 染料工业, 2000, 37(6): 4-7.
- [2] 庞孝轶,辛忠,戴干策. 聚合色素的研究—IX 侧链悬挂偶氮染料的聚合膦腈酸多氟烷基酯的合成和性能[J]. 功能高分子学报, 1998, 11(3): 355-360.
- [3] 阳明书,李建科. 聚-N-乙基-4-乙烯基吡啶/甲基橙复合物染料的合成及性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(5): 34-36.