

丙烯酸系列化学品

基于蒽醌染料水性聚氨酯-丙烯酸酯 共聚乳液的合成及性能

胡继广, 杨建军*, 吴庆云, 吴明元, 张建安, 刘久逸

(安徽大学 化学化工学院 安徽省水基高分子材料高性能化工程实验室, 安徽 合肥 230601)

摘要: 以异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG)、二羟甲基丁酸 (DMBA)、1,4-丁二醇 (BDO) 和自制红色蒽醌染料 (DYE-R) 为原料合成聚氨酯 (PU), 以甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 为封端剂制得了双键封端的水性聚氨酯, 再采用无皂乳液聚合法与甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和丙烯酸丁酯 (BA) 单体共聚制备了玫红色水性聚氨酯-丙烯酸酯乳液, 采用 FTIR、纳米粒度仪、TEM、UV-Vis、TG 对乳液及胶膜进行了表征。结果表明, 随着丙烯酸酯单体用量的增加, 乳液粒径增加, 当 $m(\text{PU}) : m(\text{MMA} \text{ 与 } \text{BA})$ 为 10 : 2 时, 乳液的综合性能最好, 粒径为 81 nm, 稳定性好且有一定耐碱性。该乳液着色效果明显, 热迁移率为 3.54%, 耐干、湿摩色牢度为 4~5 级。当该乳液胶膜质量保留率为 50% 时, 所对应温度为 396.1 °C。

关键词: 蒽醌染料; 水性聚氨酯; 丙烯酸酯单体; 共聚; 显色; 丙烯酸系列化学品

中图分类号: TQ610.1; O648.23 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 09-1923-07

Synthesis and properties of waterborne polyurethane-acrylate copolymer emulsion based on anthraquinone dye

HU Jiguang, YANG Jianjun*, WU Qingyun, WU Mingyuan, ZHANG Jian'an, LIU Jiuyi

(Anhui High Performance Engineering Laboratory of Water-based Polymer Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China)

Abstract: Polyurethane (PU) was synthesized with isophorone diisocyanate (IPDI), polytetrahydrofuran ether glycol (PTMG), dimethylol butyric acid (DMBA), 1,4-butanediol (BDO) and self-made red anthraquinone dye (DYE-R), and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) was used as end-capping agent to prepare double-bond terminated waterborne polyurethane. Then rose red waterborne polyurethane-acrylate emulsion was prepared by soap-free emulsion polymerization with methyl methacrylate (MMA) and butyl acrylate (BA) monomers. The emulsion was tested and characterized by FTIR, nano-particle size analyzer, TEM, UV-Vis and TG. The results showed that the particle size of the emulsion increases with the increase of the amount of acrylate monomer, and when $m(\text{PU}) : m(\text{MMA} \text{ and } \text{BA})=10 : 2$, the emulsion with a particle size of 81 nm, good stability and certain alkali resistance, exhibited the best overall performance. Furthermore, the emulsion had obvious coloring effect with a thermal mobility 3.54% and color fastness to dry and wet rubbing 4~5 grades. When the mass retention rate of the emulsion film was 50%, the corresponding temperature was 396.1 °C.

Key words: anthraquinone dye; waterborne polyurethane; acrylic monomer; copolymerization; color; acrylic series chemicals

低分子染料使用时存在与被染材料结合力弱、易迁移、利用率低、对人体和环境有害等问题^[1-3]。

收稿日期: 2022-03-17; 定用日期: 2022-06-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220236

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51973001); 安徽省科技计划重点项目 (1704a0902018)

作者简介: 胡继广 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: 2417642755@qq.com。联系人: 杨建军 (1960—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: andayjj@163.com。

将染料高分子化可以避免此类问题^[4]。目前,溶剂型高分子染料应用较多,挥发性有机溶剂会造成污染^[5-6]。水性聚氨酯有优良的综合性能和环保性能,将染料母体接枝到聚氨酯(PU)分子链中,既保留了染料对光的吸收性和发色性等特点,又具有高分子材料的耐迁移和可加工等特性^[7-9]。

蒽醌型染料有良好的耐光牢度、耐热性能、色彩艳丽、应用范围广,在合成染料工业中占有重要地位^[10]。刘翔^[11]将分散蓝 60 引入到聚氨酯分子链中,制得的水性聚氨酯乳液具有良好的热稳定性和储存稳定性,但紫外吸收光谱相比分散蓝 60 发生了 61 nm 的蓝移,乳液为紫色,颜色也发生变化,且分散蓝 60 价格昂贵。柴春鹏等^[12]将 1-[(2-羟基乙基)氨基]蒽醌引入到聚氨酯中,合成出水性红色染料,该染料在棉布上有 4~5 级的耐磨色牢度和耐水渍褪色度,由于引入的染料为单羟基化合物,只分布在聚氨酯分子链的末端,限制了聚氨酯的相对分子质量(简称分子量)且含量有限。高分子材料趋向于与其他材料杂化,以实现高分子材料的功能化和高性能化^[13-14]。JIN 等^[15]用合成的 1-(1,1-二羟甲基)乙氨基-4-甲氨基蒽醌作为扩链剂,可嵌入到聚氨酯分子链中,最后与甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA)共聚制得蓝色聚氨酯-丙烯酸酯共聚物,颜色鲜艳,显色效果好。

本文首先合成一种红色蒽醌染料(DYE-R),其结构中含双羟基,可嵌入到聚氨酯分子链中。以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)、二羟甲基丁酸(DMBA)、1,4-丁二醇(BDO)和 DYE-R 为合成聚氨酯单体,甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)作为封端剂引入到聚氨酯主链上制备双键封端的水性聚氨酯;最后,与丙烯酸酯单体共聚制得玫红色水性聚氨酯-丙烯酸酯乳液,有效克服低分子染料在迁移、安全性等方面的不足,在涂料工业、印花墨水和皮革染色等方面具有广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

PTMG ($M_n=1000$),工业品,上海巴斯夫公司;IPDI,工业品,科思创聚合物有限公司;1,5-二氯蒽醌、3-氨基-1-丙醇、BDO、DMBA、三乙胺(TEA)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,氘代二甲基亚砷(DMSO- d_6),阿拉丁试剂(上海)有限公司;HEMA、MMA、BA、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),化学纯,天津市大茂化学试剂厂。

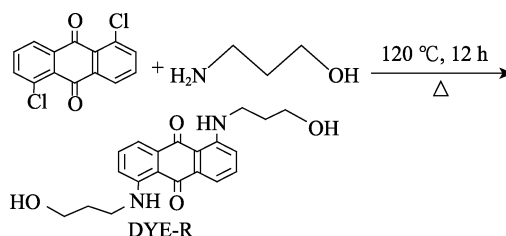
Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪、Pyris-1

型热重分析仪,美国惠普公司;Zetasizer Nano-100 型纳米粒度仪、Cary 50 紫外-可见分光光度计,美国珀金埃默公司;JEM-2100 透射电子显微镜,日本电子株式会社;TGL-16G 高速离心机,北京佳源兴业科技有限公司;YG571-B 型染色摩擦色牢度仪,温州百恩仪器有限公司;AVANCE II 400 MHz 全数字化核磁共振波谱仪,瑞士布鲁克公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 DYE-R 的制备

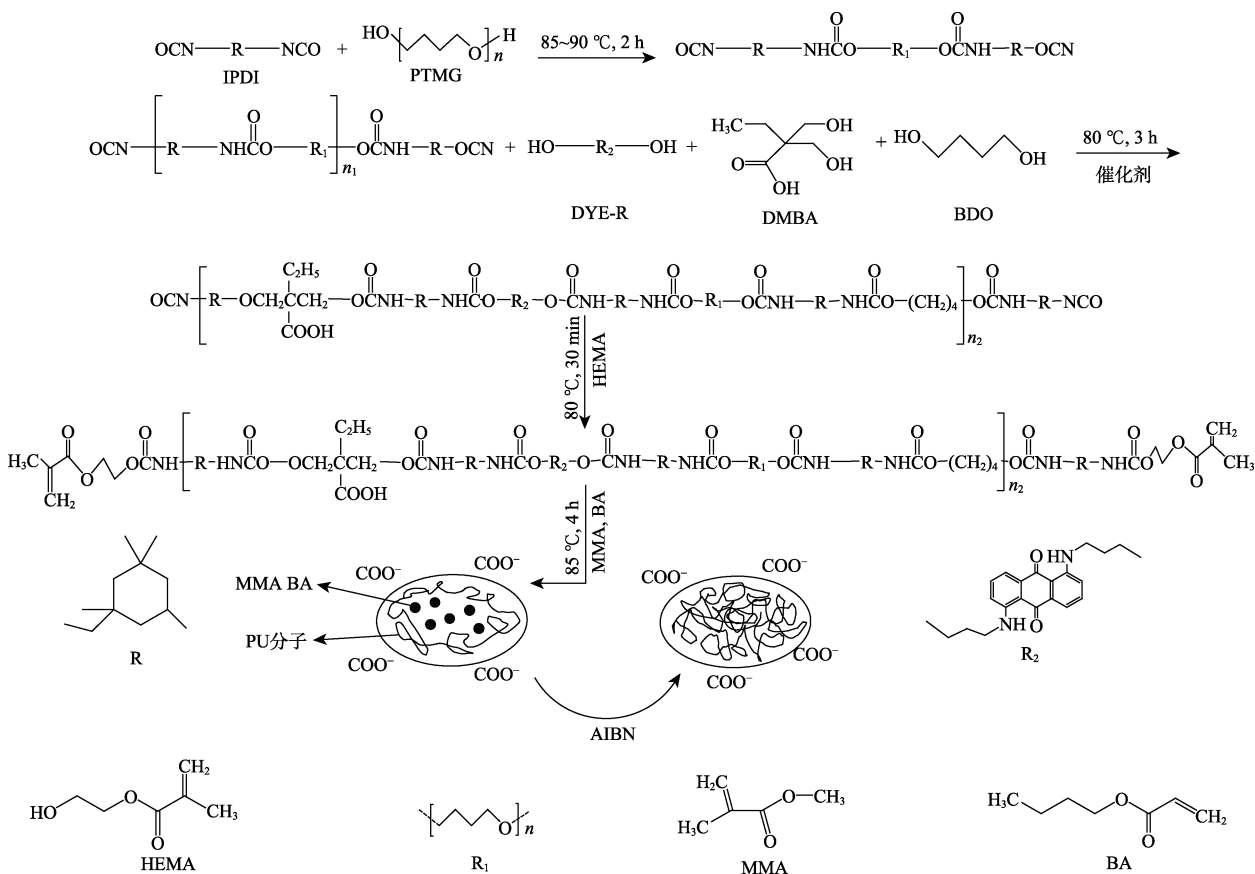
将 1,5-二氯蒽醌 10 g (0.036 mol) 加入到三口烧瓶中,25 °C 下缓慢加入 3-氨基-1-丙醇 20 g (0.266 mol) 后搅拌使之充分混合溶解,待其混合溶解后继续搅拌并且开始加热升温,将温度升至 120 °C 后,开始恒温加热 12 h。反应结束后,加入去离子水洗涤沉淀,最后用无水乙醇重结晶得到 DYE-R。DYE-R 制备路线如下所示:



1.2.2 DYE-R 接枝水性聚氨酯-丙烯酸酯乳液的制备

将 PTMG 预先在 110 °C 下真空脱水。在 N_2 保护下,将 PTMG 20 g (0.02 mol) 和 IPDI 14 g (0.063 mol) 加入装有回流冷凝管、温度计和搅拌桨的三口烧瓶中,于 85~90 °C 下反应 2 h;降温到 60 °C,加入 DYE-R 0.19 g (0.6 mmol)、BDO 1.9 g (0.021 mol)、DMBA 1.6 g (0.0108 mol) 和催化剂在 80 °C 下反应 3 h,当-NCO 的实际剩余量达到理论剩余量时(采用二正丁胺法^[16]滴定),停止反应,加入 HEMA 1.3 g (0.01 mol),80 °C 继续反应 30 min,之后开始降温,待温度降到 40 °C,加入成盐剂 TEA 1.1 g (0.01 mol),搅拌 10 min 后,将得到的聚氨酯(约为 38 g)在去离子水中高速剪切乳化 1 h,得到双键封端的水性聚氨酯(RPUA-0)乳液(固含量按 30% 计算)。

将丙烯酸酯单体(包括 MMA 和 BA,两者质量比为 1.5 : 1) MMA 4.56 g (0.0456 mol)、BA 3.04 g (0.0238 mol) 加入到双键封端的水性聚氨酯乳液中强力搅拌后溶胀 0.5 h,加入引发剂 AIBN 搅拌混合均匀,引发剂质量占单体总质量的 1.2%。在四口烧瓶中加入一半上述乳液和水搅拌升温至 85 °C,聚合 1 h 后匀速滴加剩余乳液继续进行聚合 3 h,即得到蒽醌染料接枝水性聚氨酯-丙烯酸酯 [RPUA-2, $m(\text{PU}) : m(\text{丙烯酸酯单体})=10 : 2$],其固含量按 33% 计算。不同乳液原料配方见表 1。反应式如下所示:



1.2.3 胶膜的制备

将 8~10 mL 聚氨酯乳液倒入聚四氟乙烯模具

中, 室温通风下放置 24 h, 再放入 40 °C 烘箱中烘干 24 h, 制成厚度约 1 mm 的胶膜。

表 1 不同乳液原料配比
Table 1 Ratio of different emulsion materials

样品	IPDI/g	PTMG/g	DMBA/g	DYE-R/g	BDO/g	HEMA/g	MMA/g	BA/g
PUA-R	14	20	1.6	0.19	1.9	1.3	4.56	3.04
PUA	14	20	1.6	0	1.9	1.3	4.56	3.04
RPUA-0	14	20	1.6	0.19	1.9	1.3	0	0
RPUA-1	14	20	1.6	0.19	1.9	1.3	2.28	1.52
RPUA-2	14	20	1.6	0.19	1.9	1.3	4.56	3.04
RPUA-3	14	20	1.6	0.19	1.9	1.3	6.84	4.56
RPUA-4	14	20	1.6	0.19	1.9	1.3	9.12	6.08

注: PUA-R 为 PUA 乳液和 DYE-R 物理混合所得乳液。

1.3 性能测试与表征

1.3.1 核磁共振氢谱测试

采用全数字化核磁共振波谱仪对合成的 DYE-R 进行测试, 所用溶剂为 DMSO-d₆。

1.3.2 FTIR 测试

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对用去离子水清洗干燥后的胶膜进行全反射测试, 分辨率 2 cm⁻¹, 测试范围为 500~4000 cm⁻¹。

1.3.3 乳液粒径及稳定性测试

采用纳米粒度仪测定乳液粒径。乳液的离心稳定性测试: 取 5 mL 不同乳液倒入离心试管中, 在 3000 r/min 离心 15 min, 观察乳液是否有沉淀。

1.3.4 乳液的显色稳定性及酸碱敏感性测定

将现制备的 PUA、PUA-R 和 RPUA-2 乳液和放置 7 d 后的乳液对比, 观察其颜色外观变化。

将 RPUA-2 配制成一定浓度的水分散液, 分别用 0.1 mol/L HCl 溶液和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH, 比较颜色、水溶性的变化情况。

1.3.5 着色性实验

用 DYE-R、PUA-R 和 RPUA-2 分别对棉织物进行着色, 乳液的 DYE-R 含量相同。

1.3.6 乳液形貌测试

用去离子水将乳液稀释至固含量为 0.5%, 超声分散 5 min, 采用透射电子显微镜 (TEM) 观察乳

液形貌。

1.3.7 紫外-可见吸收光谱测试

将胶膜和 DYE-R 分别溶解于 NMP 中配成质量浓度约为 0.05 g/L 溶液。用紫外-可见分光光度计以快速模式测试其在 350~700 nm 下的吸光度。

1.3.8 热迁移率和耐色牢度测试

热迁移率 (M_p) 按照美国纺织化学师与印染师协会标准方法 AATCC 140—1992 测试。在玻璃板面涂上待测乳液, 成膜厚约 0.2 mm。测试中划分两块区域 A 和 B (A 和 B 面积相等)。其中, A 区域用 90 mm 直径表面皿覆盖, B 区域暴露在空气中。然后, 将玻璃板在 60 °C 恒温封闭烘箱中放置 24 h。取出玻璃板, 裁取 A、B 区域胶膜配成相同浓度 NMP 溶液, 并测试各自紫外-可见吸收光谱。读取最大波长处的吸光度值, M_p 按下式计算:

$$M_p / \% = \frac{A_{\max B} - A_{\max A}}{A_{\max A}} \times 100 \quad (1)$$

式中: $A_{\max A}$ 和 $A_{\max B}$ 分别代表 A、B 区域胶膜 NMP 溶液的最大吸光度值。

采用“二浸二轧”固色工艺, 按 GB/T3920—2008 测试染色后棉布的耐干摩、耐湿摩色牢度。色牢度根据 GB/T 250—2008 中的灰色样卡进行评级。

1.3.9 热重测试

TGA 测试: N_2 氛围, 温度区间为 30~800 °C, 升温速率为 10 °C/min

2 结果与讨论

2.1 1H NMR 分析

DYE-R 的 1H NMR 谱图如图 1 所示。

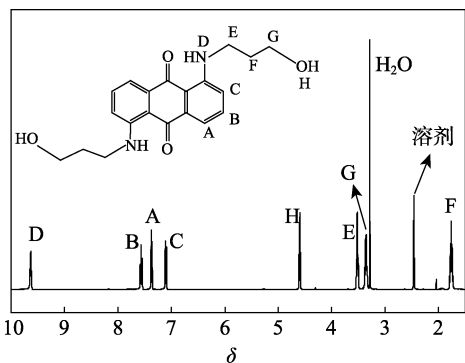


图 1 DYE-R 的 1H NMR 谱图
Fig. 1 1H NMR spectrum of DYE-R

由图 1 可以看出, δ 7.56、7.37、7.10 是芳环上氢原子的化学位移, δ 3.52、3.36 和 1.76 是亚甲基质子的化学位移, δ 9.63 和 4.60 处分别是连接在芳环仲胺基上的氢和羟基氢的化学位移, 说明成功合成了目标产物。

2.2 FTIR 分析

图 2 为 DYE-R 的 FTIR 谱图。可以看出, 1251 cm^{-1} 处属于胺和芳香碳原子连接 C—N 键的伸缩振动吸收峰; 2938、2886 cm^{-1} 处是亚甲基的对称和不对称伸缩振动峰; 1632~1590 cm^{-1} 是蒽醌中羰基 C=O 键和苯环骨架的伸缩振动峰; 3387 cm^{-1} 处是单峰而不是双峰, 说明是仲胺而非伯胺中 N—H 的伸缩振动吸收峰。

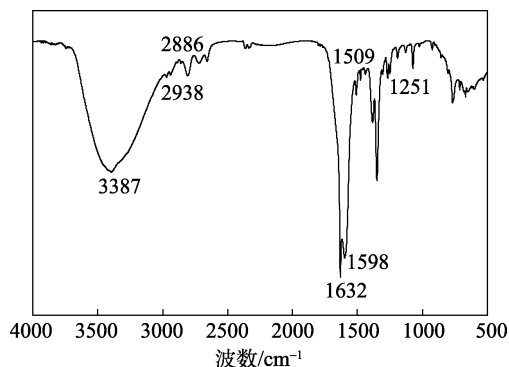


图 2 DYE-R 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectrum of DYE-R

图 3 为 RPUA-0 和 RPUA-2 的 FTIR 谱图。

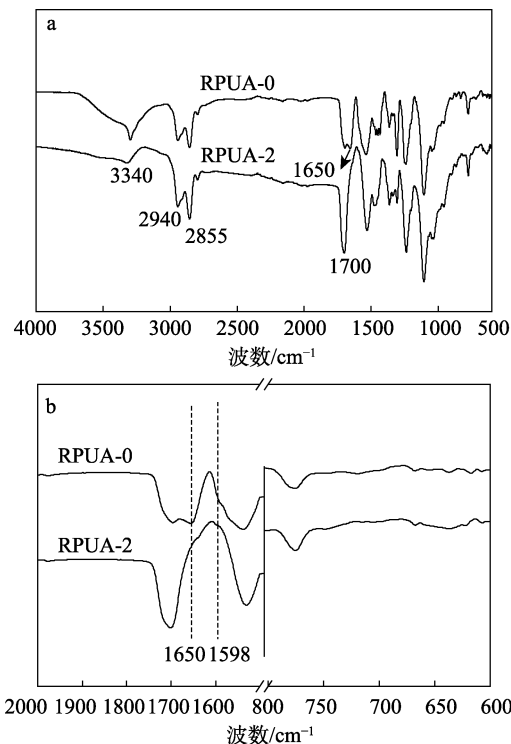


图 3 RPUA-0 与 RPUA-2 的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of RPUA-0 and RPUA-2

由图 3 可以看出, 3340 cm^{-1} 处出现了氨基甲酸酯上的氨基特征峰, 表明合成了聚氨酯。2270 cm^{-1}

处没有—NCO基团的特征峰出现,表明其已反应完全。如图3b所示,在 $3650\sim 3610\text{ cm}^{-1}$ 处无羟基吸收峰, 1700 cm^{-1} 处为羰基 $\text{C}=\text{O}$ 键的吸收峰,RPUA-0在 1650 cm^{-1} 处有明显的 $\text{C}=\text{C}$ 双键特征吸收峰,这说明HEMA已被成功引入到聚氨酯末端,而在RPUA-2中此处无吸收峰,说明HEMA与MMA、BA单体反应且共聚完全。在 1598 cm^{-1} 处是DYE-R结构上的羰基吸收峰且无游离的羟基,说明DYE-R已接枝到聚氨酯分子链上。

2.3 乳液粒径分析

表2为乳液的平均粒径、离心稳定性及储存稳定性数据。如表2所示,随着丙烯酸酯单体增加,乳液粒径逐渐增加。

表2 RPUA乳液的平均粒径、离心稳定性及储存稳定性
Table 2 Average particle size, centrifugal stability and storage stability of RPUA emulsion

样品名称	$m(\text{PU}) : m(\text{丙烯酸酯单体})$	平均粒径/nm	离心稳定性	储存稳定性/月
PUA-R	10 : 2	78	少量沉淀	<6
PUA	10 : 2	75	无沉淀	>6
RPUA-0	10 : 0	58	无沉淀	>6
RPUA-1	10 : 1	68	无沉淀	>6
RPUA-2	10 : 2	81	无沉淀	>6
RPUA-3	10 : 3	104	微量沉淀	<6
RPUA-4	10 : 4	129	少量沉淀	<6

当 $m(\text{PU}) : m(\text{丙烯酸酯单体})$ 分别为10 : 0、10 : 1、10 : 2时,乳液粒径分别为58、68、81 nm,且稳定性好。继续增加丙烯酸酯单体,RPUA-3乳液粒径为104 nm,乳液经离心测试后有微量沉淀出现,是由于在RPUA乳胶粒中,疏水性的丙烯酸酯单体被聚氨酯包裹,乳胶粒子逐渐增大所致^[17];再增加单体质量比,RPUA-4乳液粒径为129 nm,聚氨酯分子就不能完全将单体包裹,乳液的稳定性下降。

2.4 乳液的显色稳定性及酸碱敏感性分析

图4a、b分别为现制备的乳液和制备7 d后乳液的照片。

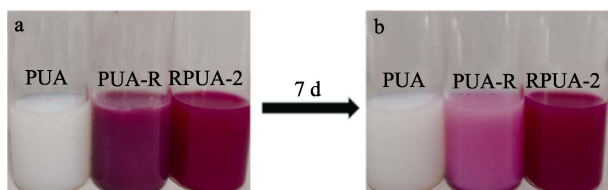


图4 PUA、PUA-R和RPUA-2乳液照片

Fig. 4 Photos of PUA, PUA-R and RPUA-2 emulsions

由图4a、b对比可以看出,PUA和RPUA-2乳

液颜色外观均无变化,PUA-R乳液颜色由玫红色变为浅粉色,原因是PUA乳液和DYE-R物理混合所得PUA-R乳液不稳定,DYE-R沉淀导致乳液显色效果极大减弱。

图5为RPUA-2乳液在不同pH下颜色及水溶性变化。可以看出,RPUA-2乳液的最佳pH为8.2。pH为5、7时,乳液有少量絮状物沉淀,当pH为3时乳液完全破乳。RPUA-2乳液的水溶性依赖于亲水扩链剂中的羧酸盐,在酸性条件下乳液中的三乙胺被中和,导致乳液的离子平衡被破坏^[18]。在碱性条件下,pH为9、11时乳液的黏度增加,pH为8.2~11.0时能以乳液形式存在,当pH为13时,乳液破乳。

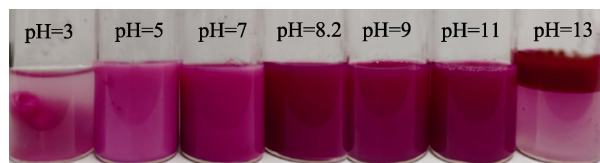


图5 RPUA-2乳液在不同pH下颜色及水溶性变化照片
Fig. 5 Photos of changes in color and water solubility of RPUA-2 emulsion at different pH

2.5 着色性分析

样品DYE-R丙酮溶液、PUA-R和RPUA-2乳液各20 g(DYE-R质量分数均为0.125%)对棉织物着色后进行对比,效果见图6。a为空白棉布;b、c、d分别为DYE-R、PUA-R和RPUA-2着色后的棉布。着色前后颜色对比列于表3。

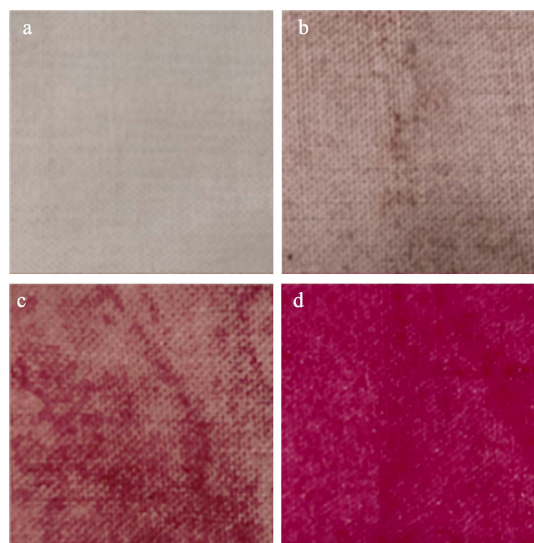


图6 DYE-R、PUA-R和RPUA-2乳液对棉织物着色后效果图

Fig. 6 Dyeing effect of DYE-R, PUA-R and RPUA-2 on cotton fabric

如表3所示,样品在着色前均为玫红色。由图

6 可见, DYE-R 对棉织物着色后, 颜色不均匀, 着色效果不佳。PUA-R 着色后, 棉织物颜色为砖红色, 同时在织物上伴有红色小颗粒。RPUA-2 着色后, 棉布为均匀的玫红色, 这是因为 DYE-R 存在于聚氨酯分子中, 其分散达到了分子级别。因此, RPUA-2 的着色效果最好。

表 3 着色前后颜色对比
Table 3 Comparison table before and after coloring

样品名称	着色前	着色后
DYE-R	透明状玫红色	暗红色 (不均匀)
PUA-R	不透明状玫红色	砖红色 (不均匀)
RPUA-2	不透明状玫红色	玫红色 (均匀)

2.6 乳液形貌分析

图 7 为 RPUA-2 的 TEM 图。可以看出, 乳胶粒呈现出规则的球形, 平均粒径为 81 nm, 聚氨酯与 BA、MMA 发生了共聚反应, 丙烯酸酯与聚氨酯有很好的相容性, 呈现核壳结构, 阴离子聚氨酯为外壳, 丙烯酸酯为核, 成为稳定的乳液^[19]。

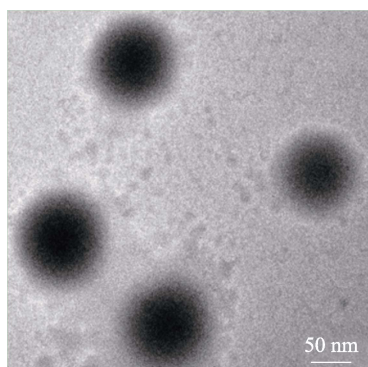


图 7 RPUA-2 乳液的 TEM 图
Fig. 7 TEM image of RPUA-2 emulsion

2.7 紫外-可见吸收光谱分析

图 8 为 DYE-R 和 RPUA-2 的 NMP 溶液的紫外-可见吸收光谱。

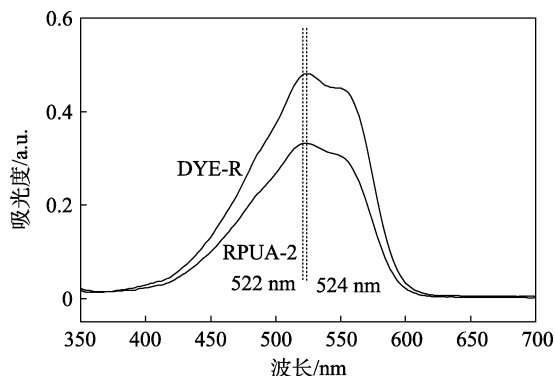


图 8 DYE-R 与 RPUA-2 的 NMP 溶液 UV-Vis 吸收光谱
Fig. 8 UV-Vis absorption spectra of DYE-R and RPUA-2 NMP solutions

如图 8 所示, DYE-R 的最大吸收波长为 524 nm, RPUA-2 最大吸收波长为 522 nm, 合成的乳液相比 DYE-R 发生了 2 nm 微弱的蓝移, 这可能是蒽醌结构和聚氨酯中的脲基甲酸酯的共轭作用, 以及 PU 分子中偶极分子与离子的相互作用, 削弱了蒽醌结构的供电子能力, 导致发生蓝移。

2.8 胶膜热迁移率和耐色牢度分析

胶膜的热迁移率和耐色牢度测定数据列于表 4。

表 4 胶膜热迁移率和耐色牢度
Table 4 Thermal mobility rate and colour fastness of adhesive films

样品名称	A_{maxA}	A_{maxB}	$M_p/\%$	耐干摩擦色牢度/级	耐湿摩擦色牢度/级
DYE-R	—	—	—	3	2~3
PUA-R	0.316	0.447	41.46	3~4	3
RPUA-0	0.290	0.304	4.83	4~5	4
RPUA-1	0.345	0.360	4.35	4~5	4~5
RPUA-2	0.311	0.322	3.54	4~5	4~5

注: “—”代表无数据。

如表 4 所示, PUA-R 的热迁移率为 41.46%, RPUA-0 的热迁移率为 4.83%, RPUA-2 的热迁移率降至 3.54%。小分子染料具有易迁移和聚集的特性, 链式结合使染料能够在高分子中稳定均匀地分布, 并在很大程度上减少迁移^[3]。DYE-R 的耐干、湿摩色牢度分别为 3 级、2~3 级。RPUA-1 和 RPUA-2 的耐干、湿摩色牢度均为 4~5 级, 色牢度有明显提高。色牢度主要取决于聚合物和织物的黏结性^[20]。通过化学反应将 DYE-R 接入到高分子链中, 高分子的成膜性使得 PUA-R 在织物表面形成薄膜, 与织物的黏结性最好。

2.9 胶膜热重分析

RPUA-0、RPUA-1 和 RPUA-2 胶膜的 TG 曲线见图 9。

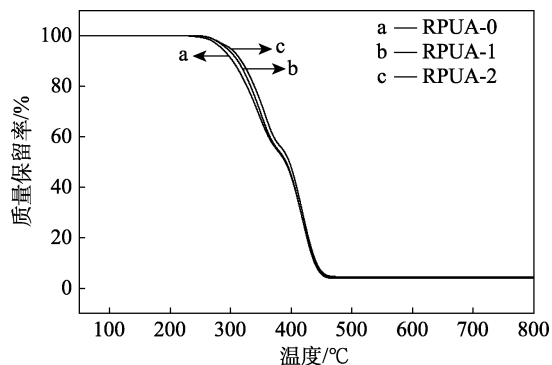


图 9 RPUA-0、RPUA-1 和 RPUA-2 胶膜的 TG 曲线
Fig. 9 TG curves of RPUA-0, RPUA-1 and RPUA-2 adhesive films

如图 9 所示, 胶膜均有二个失重阶段, 分别为

234~376 °C和 376~455 °C, 这是由于胶膜具有软硬段的相分离体系。当 RPUA-0 胶膜质量保留率分别为 50%、70%、90%时, 所对应的温度为 388.2、343.3 和 301.0 °C。当 RPUA-2 胶膜质量保留率分别为 50%、70%、90%时, 所对应的温度为 396.1、355.4 和 318.3 °C。RPUA-2 胶膜的热稳定性高于 RPUA-0 和 RPUA-1 胶膜。这是因为, 丙烯酸酯单体加入后, 胶膜热分解温度升高, 丙烯酸酯单体与用 HEMA 封端的聚氨酯发生共聚反应使胶膜的耐热性得以提高^[21]。

3 结论

(1) 通过对合成染料进行 ¹HNMR 测试, 结果证明成功合成了染料 DYE-R, 通过 FTIR 测试, 结果表明已将 DYE-R 引入到聚氨酯主链上。

(2) 随着丙烯酸酯单体含量的增加, 乳液的粒径增大, 当 $m(\text{PU}) : m(\text{丙烯酸酯单体})$ 为 10 : 2 时 RPUA-2 乳液粒径为 81 nm, 稳定性较好。紫外-可见吸收光谱测试发现, RPUA-2 相比 DYE-R 发生了 2 nm 微弱的蓝移。RPUA-2 的稳定性优于 PUA-R, 且在 pH 为 8.2~11 时不会破乳, 有一定的耐碱性。

(3) TEM 测试结果表明, 乳胶粒为规则的球形, PU 与 BA、MMA 发生了接枝共聚反应, 呈现出聚氨酯为外壳、丙烯酸酯为核的稳定乳液。通过着色性实验、热迁移率和色牢度测试, 结果表明 RPUA-2 着色效果明显, 热迁移率降低到 3.54%, 耐干、湿摩色牢度为 4~5 级。

(4) 热重测试结果表明, RPUA-2 胶膜的热稳定性好于 RPUA-0 和 RPUA-1 胶膜。RPUA-2 胶膜质量保留率为 50%、70%、90%时, 所对应的温度分别为 396.1、355.4 和 318.3 °C, 丙烯酸酯的引入提高了胶膜热稳定性。

参考文献:

[1] WANG X K (王新科), QIANG X H (强西怀), DING Z W (丁志文), *et al.* Preparation of polyurethane polymer dye and its coloring property of leather coating[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2019, 50(4): 4192-4196.

[2] SU J P (苏结平), ZHANG X Y (张兴元), DAI J B (戴家兵), *et al.* Synthesis and properties of yellow waterborne polyurethane based on yellow diol[J]. *Paint Technology and Abstract (涂料技术与文摘)*, 2011, 32(1): 7-11.

[3] HU X, LI M, XIAN Y, *et al.* Waterborne polyurethane-based dye with covalently bonded to disperse blue 60[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(28): 48862.

[4] DONG Z J (董振江), YANG X X (杨小祥), CHEN J F (陈嘉峰), *et al.* Preparation and coating of hydrophilic polyurethane polymer dyes[J].

Polyurethane Industry (聚氨酯工业), 2016, 31(6): 54-56.

[5] HU X, LIU X, LIU M, *et al.* A waterborne polyurethane-based polymeric dye with covalently linked disperse red 11[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2018, 132: 1-8.

[6] HONARKER H. Waterborne polyurethanes: A review[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2018, 39(4): 507-516.

[7] SU J P, ZHANG X Y, DAI J B, *et al.* Synthesis and characterization of new self-colored blue waterborne polyurethane based on a colorant diol as chain extender[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2012, 33(9): 1373-1378.

[8] FENG D (封丹), WANG W (王伟), GAO Y X (高柚昕), *et al.* Preparation and acid chromic properties of waterborne polyurethane polymer dyes[J]. *Printing and Dyeing (印染)*, 2019, 45(21): 14-17, 22.

[9] CHEN W (陈炜), WU J J (吴锦京), CHEN X (陈新). Research progress of adjustable color waterborne polyurethane for synthetic leather[J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 2015, 43(21): 22-23, 26.

[10] XIONG C D (熊重铎). Study on the degradation process of anthraquinone dye alizarin green simulated wastewater by microwave electrodeless UV photocatalysis[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2015.

[11] LIU X (刘翔). Synthesis and properties of anionic waterborne polyurethane polymer dyes[D]. Hefei: Anhui Jianzhu University (安徽建筑大学), 2019.

[12] CHAI C P (柴春鹏), ZHAO J (赵佳), HOU J H (侯靖辉), *et al.* Preparation and characterization of red water-based polyurethane containing anthraquinone structure[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology (北京理工大学学报)*, 2021, 41(4): 432-438.

[13] SUN J G (孙家干), YANG J J (杨建军), ZHANG J A (张建安), *et al.* New progress in composite modification and application of waterborne polyurethane[J]. *China Leather (中国皮革)*, 2009, 38(23): 42-46.

[14] LI X N (李小宁). Research progress of waterborne polyurethane modification[J]. *China Leather*, 2021, 50(9): 139-142.

[15] JIN Q J, LI B T, WANG J S, *et al.* Preparation and properties of anthraquinone blue chain extender and PUA copolymer emulsion[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015(5): 610-616.

[16] WANG X C (王学川), LU X B (卢先博), QIANG T T (强涛涛). Determination of isocyanate group in polyurethane prepolymer[J]. *West Leather*, 2009, 31(5): 18-19, 33.

[17] LUO Q, SHEN Y, LI P, *et al.* Synthesis and characterization of crosslinking waterborne fluorinated polyurethane-acrylate with core-shell structure[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(21): 40970-40978.

[18] MAO H, WANG C, WANG Y. Synthesis of polymeric dyes based on waterborne polyurethane for improved color stability[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(5): 3543-3550.

[19] QI M C (齐明超), LI X X (李晓萱). Study on acrylate modified waterborne polyurethane composite emulsion[J]. *New Building Materials*, 2010, 37(3): 88-90.

[20] WANG F (王凡), WU X Q (吴晓青), SUN Q (孙谦), *et al.* Synthesis and properties of self-coloring waterborne polyurethane fabric dyeing agent[J]. *Polyurethane Industry (聚氨酯工业)*, 2018, 33(1): 12-15.

[21] ZHANG H L (张洪礼), WANG W J (王文君), HUANG Y P (黄毅萍), *et al.* Crosslinked waterborne polyurethane adhesive modified by acrylate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(9): 1962-1967.