

精细化工[®]

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

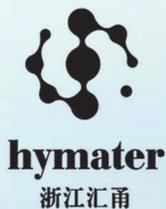
报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



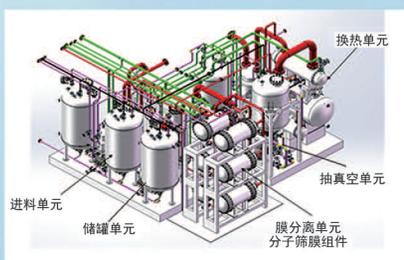
扫描二维码关注我们

《精细化工[®]》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

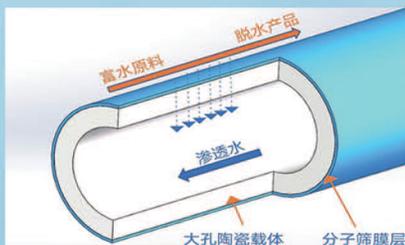


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

双羟基染料改性有色水性聚氨酯的制备与性能

鲍艳^{1,2}, 韩旆^{1,2}, 刘锋³, 刘超⁴, 颜红侠⁵, 张文博⁴

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 3. 杭州棕榈地科技开发有限公司, 浙江 杭州 311215; 4. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西 西安 710021; 5. 西北工业大学 理学院, 陕西 西安 710129)

摘要: 为了探究双羟基染料不同引入方式对水性聚氨酯 (WPU) 乳液及其成膜性能的影响, 采用异佛尔酮二异氰酸酯、聚四氢呋喃 (PTMG)、2,2-二羟甲基丙酸和 1,4-丁二醇 (BDO) 合成了 WPU 乳液。将酸性红 87 作为扩链剂部分替代 BDO 制备了有色化学共聚聚氨酯 (ARWPUA-1~3) 乳液; 将酸性红 87 作为软段部分替代 PTMG 制备了有色化学共聚聚氨酯 (ARWPUB-1~3) 乳液; 将酸性红 87 与 WPU 共混制备了 WPU/AR。采用 FTIR、¹HNMR 和 UV-Vis 对样品的结构进行了表征; 考察了不同有色 WPU 的贮存稳定性、耐溶剂性、颜色特征值、耐干/湿摩擦色牢度以及力学性能, 并对其进行了分子动力学模拟。结果表明, 由 $n(\text{酸性红 87}) : n(\text{BDO}) = 1 : 4$ 制备的 ARWPUA-2 具有优异的贮存稳定性; 在不同溶剂中均不会发生溶解脱色现象; 具有良好的耐干/湿摩擦色牢度和较高的力学性能, 其拉伸强度 22.6 MPa, 断裂伸长率为 810%。

关键词: 水性聚氨酯; 酸性红 87; 高分子染料; 色牢度; 分子动力学模拟; 功能材料

中图分类号: TQ323.8; TQ610.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 04-0840-08

Preparation and properties of colored waterborne polyurethane modified by dihydroxyl dye

BAO Yan^{1,2}, HAN Pei^{1,2}, LIU Feng³, LIU Chao⁴, YAN Hongxia⁵, ZHANG Wenbo⁴

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Hangzhou Palmland Technology Development Co., Ltd., Hangzhou 311215, Zhejiang, China; 4. Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry & Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 5. School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, Shaanxi, China)

Abstract: In order to investigate the effects of dihydroxyl dye introduction methods on waterborne polyurethane (WPU) emulsion and its film forming properties, a waterborne polyurethane emulsion was synthesized from isophorone diisocyanate, polytetrahydrofuran (PTMG), 2,2-dimethylolpropionic acid, and 1,4-butanediol (BDO). Colored chemical copolymerized polyurethane (ARWPUA-1~3) emulsions were then prepared using Acid Red 87 instead of BDO as chain extender. Colored chemical copolymerized polyurethane (ARWPUB-1~3) emulsions were prepared with Acid Red 87 as partial substitute for PTMG. WPU/AR was prepared by blending Acid Red 87 with WPU. The samples obtained were characterized by FTIR, ¹HNMR and UV-Vis absorption spectroscopy, and further evaluated for analyses on their storage stability, solvent resistance, color fastness to dry/wet friction, and mechanical properties. Molecular dynamics simulation was employed to analyze the binding energy of polyurethane systems. The results indicated that ARWPUA-2 prepared with $n(\text{Acid Red 87}) : n(\text{BDO}) = 1 : 4$ exhibited excellent storage stability and had no dissolving and decolorization in different solvents with good color fastness to dry/wet friction and high mechanical properties. The tensile strength was 22.6 MPa and the elongation at break was 810%.

Key words: waterborne polyurethane; Acid Red 87; polymer dye; color fastness; molecular dynamics simulation; functional materials

近年来,有色聚合物因在许多领域具有广泛的应用前景而备受关注^[1-3]。传统制备有色聚合物的方法是将小分子染料与聚合物物理共混。但是,由于染料与聚合物基质之间的结合较弱,导致其固着率低,易发生迁移和褪色现象。而且,当聚合物与人体接触时,迁移出的染料可能会对人体健康造成潜在危害^[4]。此外,还存在染料利用率低导致成本增加以及环境污染等问题^[5-7]。

解决上述问题的有效方法之一是将染料通过化学键合的方式锚定在聚合物基体上,制备聚合物染料^[8-10]。聚合物染料具有许多优异的性能^[11-13],包括高强度、易成膜性、耐溶剂性、耐迁移性、耐热性和可加工性等。此外,聚合物染料还具有对光的强吸收性和颜色的多样性。与小分子染料相比,聚合物染料更为安全,因为聚合物大分子不易被皮肤吸收^[14-16]。值得注意的是,染料通过化学键合的方式锚定在聚合物基体上,将有效提高染料固着率,降低褪色风险,减少对环境的有害影响。因此,制备聚合物染料是一种非常有前途的方法,具有重要的研究价值。

然而,大多数聚合物染料为溶剂型染料,其挥发性的有机溶剂会造成环境污染和生产废水难以处理等问题。因此,水性聚合物染料的研究显得尤为重要。水性聚氨酯(WPU)是一种优异的聚合物材料^[17-19],具有无污染、不燃、机械性能好和易改性等优点,在纺织、印刷等领域有广泛应用^[20-21]。郭松等^[22]分别采用物理共混和自乳化法以酸性红B为原料合成了红色水性聚氨酯乳液,物理共混法制备的乳液成膜后,膜表面有不溶染料颗粒,其摩擦色牢度有待进一步提升;自乳化法制备的乳液成膜后,膜表面均匀光滑且具有优异的耐干/湿摩擦色牢度。酸性红B含有单羟基,作为封端剂接在聚氨酯链两端,其结构限制了染料的加入量。为了提高染料的加入量以及染料与聚氨酯的结合力,选取双官能团的小分子染料接入聚氨酯主链上,可以得到颜色更加鲜艳、性能更加优异的水性聚氨酯材料。周超等^[23]在聚氨酯链段中引入含蒽醌基团的酸性红337染料,得到一款颜色稳定、性能良好的水性聚氨酯油墨连接料。当染料加入量为聚氨酯质量的2%时,合成的水性聚氨酯基高分子染料胶膜综合性能最佳,其断裂强度达到12.2 MPa,断裂伸长率达到742.9%。彭帅等^[24]采用多种双官能团的小分子染料作为扩链剂合成了有色聚氨酯材料,具有优异的耐溶剂性和力

学性能。

本文拟选取易溶于水、可溶于乙醇的酸性红87作为小分子染料^[25],利用其具有双羟基结构的特点作为聚氨酯合成过程中的扩链剂和软段部分替代1,4-丁二醇(BDO)和聚四氢呋喃(PTMG),来制备两种新型水性聚氨酯染料,考察染料的不同引入方式对水性聚氨酯乳液及其成膜性能的影响。旨在探究具有优异色牢度及力学性能的有色聚氨酯的制备工艺。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、PTMG(数均相对分子质量为2000)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),化学纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;酸性红87(Acid Red 87,质量分数90%),上海谱振生物科技有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、BDO、三乙胺(TEA),化学纯,上海阿拉丁生物试剂有限公司;白棉布,市售。

VECTOR-22傅里叶变换红外光谱仪、AVANCE NEO 600 MHz核磁共振波谱仪,德国Bruker公司;Cary 5000紫外-可见-近红外分光光度计,美国Agilent科技公司;Ci7800-色度测量仪,美国Alice公司;AATCC色牢度仪,广东越联仪器有限公司;AI-7000-NGD伺服材料多功能高低温控制实验机,中国高特威尔有限公司。

1.2 化学共聚聚氨酯(ARWPUA/B)乳液的制备

1.2.1 水性聚氨酯乳液的制备

实验方法:在装有机械搅拌器、冷凝管的三口烧瓶中制备水性聚氨酯,具体步骤如下:

预聚阶段:依次向三口烧瓶中加入8.95 g(17.50 mmol)IPDI、20.00 g(4.50 mmol)PTMG和2滴催化剂DBTDL,在150 r/min搅拌下升温至80 °C,反应1 h。

扩链阶段:在80 °C下加入0.93 g(4.50 mmol)BDO和1.39 g(4.5 mmol)DMPA,同时加入10 mL丙酮,继续反应5 h。

中和阶段:反应温度降至50 °C,加入0.91 g(4.5 mmol)TEA作为中和剂,反应0.5 h。

乳化阶段:将反应物倒入乳化桶中,逐滴加入120 g去离子水,在1000 r/min高速搅拌下得到固含量30%的水性聚氨酯乳液,记为WPU。

1.2.2 ARWPUA/B 乳液的制备

在 1.2.1 节基础上,采用酸性红 87 部分替代 BDO 或 PTMG 制备有色水性聚氨酯乳液 ARWPUA-1~3

或 ARWPUB-1~3, 其配方如表 1 所示。

不同聚氨酯乳液的制备工艺流程示意图如图 1 所示。

表 1 不同水性聚氨酯乳液制备的原料配比
Table 1 Raw material ratio of different waterborne polyurethane emulsions

样品	IPDI/mmol	PTMG/mmol	BDO/mmol	酸性红 87/mmol	DBTDL/滴	DMPA/mmol	TEA/mmol
WPU	17.5	4.50	4.50	0	3	4.5	4.5
ARWPUA-1	17.5	4.50	4.05	0.45	3	4.5	4.5
ARWPUA-2	17.5	4.50	3.60	0.90	3	4.5	4.5
ARWPUA-3	17.5	4.50	2.25	2.25	3	4.5	4.5
ARWPUB-1	17.5	4.05	4.50	0.45	3	4.5	4.5
ARWPUB-2	17.5	3.60	4.50	0.90	3	4.5	4.5
ARWPUB-3	17.5	2.25	4.50	2.25	3	4.5	4.5

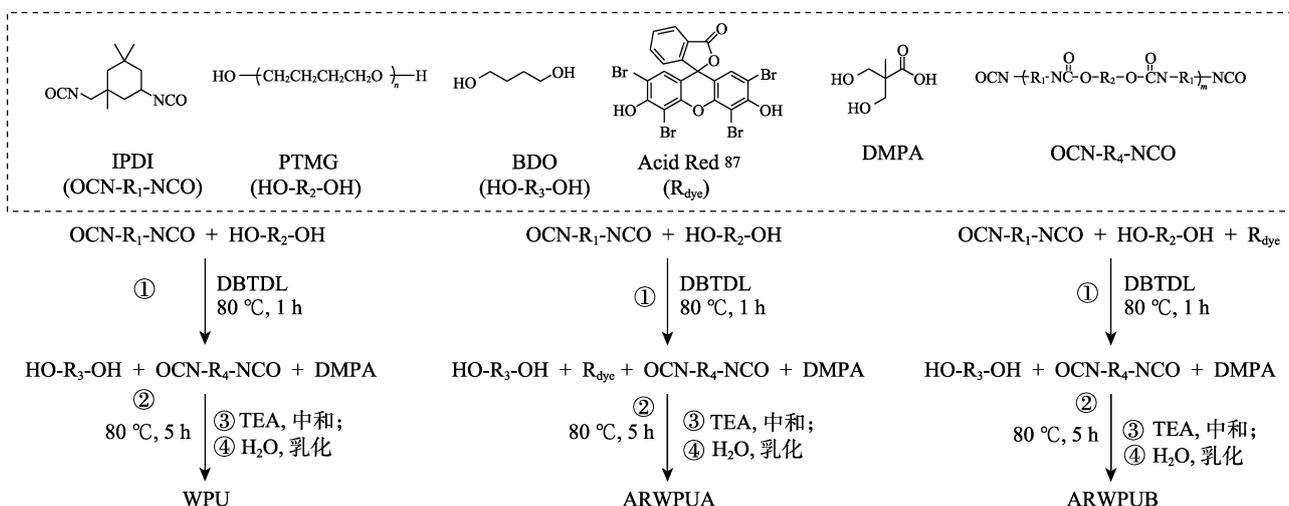


图 1 不同聚氨酯乳液的制备工艺流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of different polyurethane emulsions

图 1 所示的水性聚氨酯乳液的制备工艺包括预聚、扩链、中和及乳化 4 个步骤。在预聚阶段,异氰酸酯单体 IPDI 和聚醚醇 PTMG 通过缩合反应形成异氰酸酯预聚体。加入催化剂 DBTDL 促进反应进行。扩链阶段中, BDO 和 DMPA 加入反应体系, 起到扩链剂的作用。中和阶段中, 加入中和剂 TEA, 中和异氰酸酯基团 (—NCO), 防止异氰酸酯基团与水性聚氨酯乳液中的水分发生反应。乳化阶段中, 在反应物中逐滴加入去离子水, 利用高速搅拌、剪切等条件, 使其形成细小的水性聚氨酯乳液颗粒。使用不同的单体和添加剂可制备不同性质的水性聚氨酯乳液。本文使用酸性红 87 部分替代 BDO 和 PTMG 分别制备 ARWPUA-1~3 和 ARWPUB-1~3, 可获得不同性质的有色聚氨酯乳液。

1.2.3 固化膜的制备

将制备好的 ARWPUA-1~3 和 ARWPUB-1~3 均匀地涂覆在聚四氟乙烯成膜板上, 室温下静置 48 h, 待水分蒸发后, 放入真空烘箱中, 在 60 °C 下干燥

至恒重, 得到待测膜样品。同时, 取水性聚氨酯乳液 (WPU) 10.0 g 加入 0.2 g 酸性红 87 混合均匀, 制备得到有色聚氨酯膜 WPU/AR, 在相同条件下干燥, 作为对比。

1.3 表征方法与性能测试

1.3.1 FTIR 测试

记录酸性红 87、ARWPUA-1~3 膜和 ARWPUB-1~3 膜的 FTIR 光谱, 扫描范围为 4000~500 cm⁻¹。将制备好的乳液均匀地涂覆在聚四氟乙烯成膜板上, 室温下静置 48 h, 待水分蒸发后, 在真空烘箱中 60 °C 下干燥至恒重, 得到待测膜样品。其中, 样品膜是通过直接固定于探头附件上进行测试。

1.3.2 ¹HNMR 测试

采用 DMSO-d₆ 为氘代溶剂, 将样品溶解在溶剂中, 测试其 ¹HNMR 谱图。

1.3.3 UV-Vis 吸收光谱测试

分别配制质量浓度为 0.05 g/L 的 ARWPUA-1~3 乳液、ARWPUB-1~3 乳液和酸性红 87 溶液, 测试

其吸收光谱,记录范围为 200~800 nm,样品池厚度为 15 mm。所有的实验均在 25 °C 下进行。

1.3.4 乳液稳定性测试

根据 GB/T 6753.3—1986 测试乳液的贮存稳定性,在离心机中以 3000 r/min 的转速离心 15 min,静置后若无明显沉淀,通常认为测试样品有 6 个月以上的贮存稳定性。

1.3.5 颜色特征值测试

在标准光源为 D65、10 °C 条件下测试 ARWPUA-1~3 和 ARWPUB-1~3 膜的 Lab 表色系统,在不同部位测试 3 次,取算数平均值。*L* 表示亮度,*a* 表示从红色至绿色的范围,*b* 表示从蓝色至黄色的范围。

1.3.6 耐摩擦色牢度测试

根据 GB/T 3920—2008,通过干摩擦和湿摩擦测试方法评估色牢度。测试过程中,选取测试布固定在摩擦头上,摩擦次数为 10 次,垂直压力为 9 N。同时,在测试湿摩擦牢度时,测试布含水量应达到 7%。测试完成后,参考 GB/T 250—2008 中的灰色样卡进行评级。

1.3.7 耐溶剂性测试

为了研究待测样品的溶解性及其溶解在不同溶剂中的溶色情况,将其分别置于 95 °C 热水、质量分数均为 5% 的盐酸和 NaOH 溶液、甲苯和 DMF 中,并进行 2 h 的振荡。在此期间,观察样品的溶解情况,并记录其在各个溶剂中的溶色情况。

1.3.8 聚氨酯物理性能测试

根据 GB/T 1040—2006 和 GB/T 2918—1998,采用标准哑铃型样条制备待测样品,进行拉伸测试,以测定膜的拉伸强度和断裂伸长率。测试时,拉伸速率为 50 mm/min。

1.3.9 分子动力学模拟

为了研究染料不同引入方式制备的水性聚氨酯乳液内各个组分之间的亲和性,采用结合能进行分析,利用 Materials Studio 软件,通过建立酸性红 87 和水性聚氨酯各个组分的单体结构,并对其进行几何

优化、退火和分子动力学优化,计算得出其结合能。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 2 为酸性红 87、ARWPUA-1 和 ARWPUB-1 膜的 FTIR 谱图。

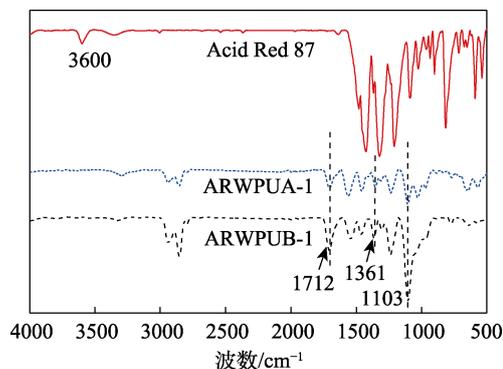


图 2 酸性红 87、ARWPUA-1 和 ARWPUB-1 膜的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of Acid Red 87, ARWPUA-1 and ARWPUB-1 films

由图 2 可见,酸性红 87 在 3600 cm^{-1} 处的吸收峰为—OH 的伸缩振动。ARWPUA-1 和 ARWPUB-1 膜在 1712、1361 cm^{-1} 处的吸收峰为氨基甲酸酯中 C=O 的伸缩振动和 N—H 的弯曲振动,1103 cm^{-1} 处的吸收峰为水性聚氨酯中 O—C—O 的伸缩振动。这些峰的出现表明聚氨酯链的生成,同时在 2270 cm^{-1} 处没有吸收峰,证明—NCO 已经与—OH 完全反应。同时,ARWPU-1 和 ARWPU-2 膜在 600 cm^{-1} 处—OH 的伸缩振动吸收峰消失,这是由于酸性红 87 中的—OH 与聚氨酯中的—NCO 反应,这些峰的出现与消失说明酸性红 87 可能引入到聚氨酯分子链中。

2.2 ^1H NMR 分析

图 3 和图 4 为 ARWPUA-1 的结构式和 ^1H NMR 谱图。

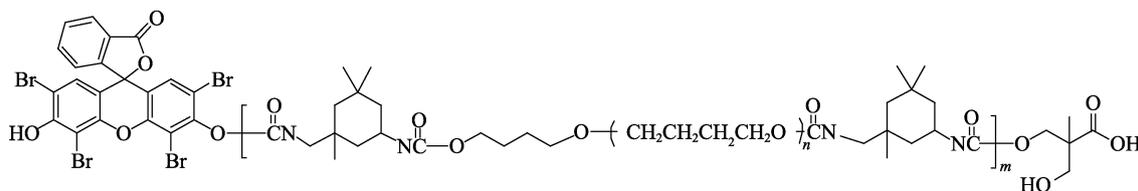


图 3 ARWPUA-1 的结构式

Fig. 3 Structural formula of ARWPUA-1

如图 4 所示, $\delta=1.22\sim 2.10$ 主要为 IPDI 中烷烃质子的化学位移。 $\delta=2.18\sim 2.69$ 归属于扩链剂 DMPA 的质子化学位移。 $\delta=3.51\sim 4.80$ 处归属于软链段

PTMG 和 BDO 亚甲基质子的化学位移。 $\delta=8.29$ 处为酸性红 87 中—OH 的质子化学位移。ARWPUA-1 的 ^1H NMR 谱图显示酸性红 87 与聚氨酯骨架连接^[26]。

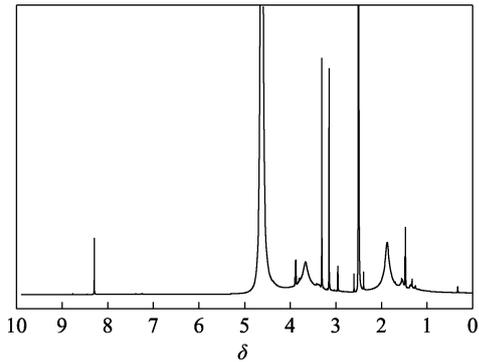


图 4 ARWPUA-1 的 ¹H NMR 谱图
Fig. 4 ¹H NMR spectrum of ARWPUA-1

2.3 UV-Vis 吸收光谱分析

图 5 为酸性红 87、ARWPUA-1、ARWPUB-1 和 WPU 的 UV-Vis 吸收光谱。

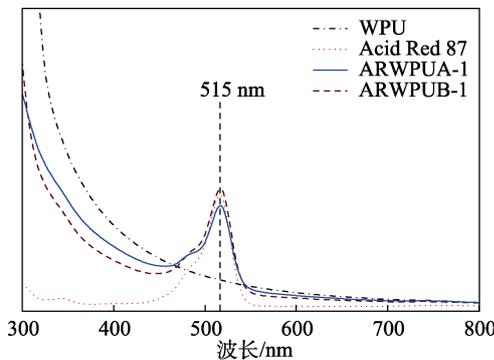


图 5 酸性红 87、ARWPUA-1、ARWPUB-1 和 WPU 的 UV-Vis 吸收光谱
Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of Acid Red 87, ARWPUA-1, ARWPUB-1 and WPU

从图 5 可见，酸性红 87 溶液在 515 nm 处出现特征吸收峰。与此同时，ARWPUA-1 乳液和 ARWPUB-1 乳液在相同的波长处也出现了特征吸收峰，而 WPU 乳液在该波长处无吸收峰，表明酸性红 87 成功引入到水性聚氨酯的分子链段上，使 ARWPUA-1 和 ARWPUB-1 呈现出与酸性红 87 类似的吸收峰。

2.4 乳液稳定性分析

图 6 为不同聚氨酯乳液离心结果。



图 6 不同聚氨酯乳液离心后照片
Fig. 6 Photos of different polyurethane emulsions after centrifugation

从图 6 可见，WPU、ARWPUA-1~3 和 ARWPUB-1~3 7 种乳液均无沉淀，分散均匀，表明所制备的水性聚氨酯乳液具有良好的贮存稳定性，可长期贮存，并且符合应用需求。

2.5 颜色特征值分析

表 2 为不同聚氨酯膜的 Lab 值，其中，L*代表物体明亮度，L*越大，表示颜色越透明；a*代表物体的红绿色，a*为正，表示颜色偏红，a*为负，表示颜色偏绿；b*代表物体的黄蓝色，b*为正，表示颜色偏黄，b*为负，表示颜色偏蓝；C 为彩度，C 越大，表示颜色越艳丽。

表 2 不同聚氨酯膜的 Lab 值
Table 2 Lab values of different polyurethane films

样品	L*	a*	b*	C
ARWPUA-1	48.85	38.64	20.10	43.56
ARWPUA-2	44.51	55.24	42.85	69.91
ARWPUA-3	34.61	61.88	49.68	79.35
ARWPUB-1	50.83	26.54	18.44	32.32
ARWPUB-2	45.02	47.78	40.11	68.53
ARWPUB-3	33.59	55.57	50.72	71.15

由表 2 可知，对于 ARWPUA-1~3 和 ARWPUB-1~3，随着酸性红 87 含量的增加，膜 L* 变小，亮度变小；a* 变大，颜色变红。且当加入相同含量的酸性红 87 时，不同工艺制备的聚氨酯膜 Lab 值近似，与图 6 结果相符。

2.6 色牢度分析

表 3 为不同聚氨酯膜的干/湿摩擦色牢度。对于干摩擦色牢度，ARWPUA-1~3 均为 5 级；ARWPUB-1 和 ARWPUB-2 为 5 级，ARWPUB-3 为 4 级；而物理共混的 WPU/AR 仅为 3 级。对于湿摩擦色牢度，ARWPUA-1~3 达到了 4 级和 3 级；ARWPUB-1~3 分别为 4 级、3 级和 2 级；而 WPU/AR 为 2 级。这是因为，ARWPUA-1~3 和 ARWPUB-1~3 是将染料以共价键结合在聚氨酯链段中的，只要聚氨酯的分子聚集态结构不被破坏，就不会发生颜色的脱落，因此具有优异的耐干/湿摩擦色牢度。

表 3 不同聚氨酯膜色牢度测试结果
Table 3 Test results of color fastness for different polyurethane films

样品	成膜性态	干摩擦色牢度/级	湿摩擦色牢度/级
WPU/AR	均匀光滑	3	2
ARWPUA-1	均匀光滑	5	4
ARWPUA-2	均匀光滑	5	4
ARWPUA-3	均匀光滑	5	3
ARWPUB-1	均匀光滑	5	4
ARWPUB-2	均匀光滑	5	3
ARWPUB-3	不光滑	4	2

而物理共混制备的有色聚氨酯则易受外力影响, 染料分子容易脱落, 并且在遇到水或溶剂时, 容易发生染料溶解或染料与聚氨酯膜之间的脱落, 导致色牢度较低。对于共聚制备的有色聚氨酯, 随着染料含量的增加, 其色牢度逐渐降低。这是因为, 聚氨酯体系内可能含有部分未反应的小分子染料, 以物理共混的形式存在于聚氨酯体系内, 导致色牢度降低。此外, ARWPUB-3 的色牢度大幅降低可能是由于染料大量替换了软段 PTMG, 导致聚氨酯体系内硬段比例上升, 分子链段长度减少, 对于染料分子的包覆能力不足, 导致较多的染料以物理共混的方式存在于聚氨酯体系内, 因此色牢度不佳。

2.7 耐溶剂性分析

表 4 为不同聚氨酯膜的耐溶剂性。由表 4 可知, 分别以质量分数为 5% 的盐酸和甲苯为溶剂时, 所有聚氨酯膜均无脱色现象, 溶液仍然保持无色透明。

在质量分数为 5% 的 NaOH 溶液中, 只有 WPU/AR 和 ARWPUB-3 发生了脱色现象, 溶液变红, 且 WPU/AR 的脱色现象更严重, 表明这两种聚氨酯膜在碱性溶剂中易发生脱色, 不能长久保存。在 95 °C 热水中, WPU/AR、ARWPUA-3、ARWPUB-2 和 ARWPUB-3 发生了脱色现象, 溶液颜色较深的是 WPU/AR 和 ARWPUB-3, 表明制备的聚氨酯膜在热水中易发生脱色现象, 且随着酸性红 87 含量的增加而加重。在染料含量较少时, 如 ARWPUA-1、ARWPUA-2 (由 $n(\text{酸性红 } 87) : n(\text{BDO}) = 1 : 4$ 制备) 和 ARWPUB-1, 在热水中依然保持良好的耐溶剂性。WPU/AR 耐溶剂性较差的原因是染料是以物理共混的方式存在于聚氨酯体系内, 在溶剂中易发生溶解脱色现象。而 ARWPUB-3 耐溶剂性较差的原因是有部分未反应的染料以共混的方式存在于聚合物体系内。

表 4 不同聚氨酯膜的耐溶剂性
Table 4 Solvent resistance of different polyurethane films

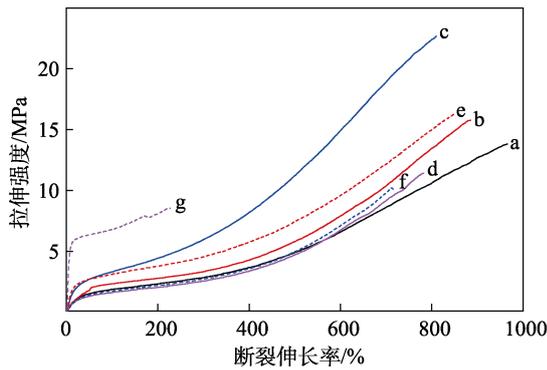
溶剂	WPU/AR	ARWPUA-1	ARWPUA-2	ARWPUA-3	ARWPUB-1	ARWPUB-2	ARWPUB-3
95 °C 热水							
质量分数 5% 的 NaOH 溶液							
质量分数 5% 的盐酸							
甲苯							

ARWPUA-1 和 ARWPUA-2 在所有溶剂中均无溶解和脱色现象, 具备良好的耐溶剂性, 可以应用于需要长期使用且需要耐受多种介质侵蚀的领域。同时, 也从侧面证明了小分子染料成功接入到聚氨酯分子链段中。

2.8 力学性能分析

图 7 和图 8 为 ARWPUA-1~3 和 ARWPUB-1~3 的拉伸强度和断裂伸长率。从图中可以看出, 随着酸性红 87 含量的增加, ARWPUA 膜的拉伸强度呈先上升后下降的趋势; ARWPUB 膜的拉伸强度逐渐减小。同时, 两种聚氨酯膜的断裂伸长率均逐渐降低, 这是因为, 酸性红 87 分子中含有两个活性基团, 可以作为扩链剂进行扩链。当加入少量酸性红 87 时, 其分子刚性大于 BDO, 导致分子链的刚性增加, 拉伸强度升高。但由于酸性红为粉末状, 在反应体

系中分散不均匀, 与体系相容性可能稍差, 因此, 随着染料含量的增加, 部分酸性红无法完全反应, 以小分子形式残留在反应体系中, 导致扩链程度不够, 链段偏短, 拉伸强度随之下降。ARWPUB-1~3 拉伸强度不佳的原因可能是刚性染料分子替代了软段 PTMG, 聚氨酯分子链的刚性增加, 分子链段的长度可能发生变化, 导致断裂伸长率下降。由 $n(\text{酸性红 } 87) : n(\text{BDO}) = 1 : 4$ 制备的 ARWPUA-2 具有最佳的力学性能, 其拉伸强度由 WPU/AR 的 13.8 MPa 提升至 22.6 MPa, 断裂伸长率仅从 WPU/AR 的 964% 下降至 810%。这可能是由于在 ARWPUA-2 中, 酸性红 87 的含量经过优化, 既可以作为扩链剂, 又不会导致聚氨酯的断裂伸长率下降, 同时反应体系中酸性红 87 的分散性较好, 扩链程度较高, 聚氨酯链段较长, 导致其力学性能更佳。



a—WPU/AR; b—ARWPUA-1; c—ARWPUA-2; d—ARWPUA-3; e—ARWPUB-1; f—ARWPUB-2; g—ARWPUB-3

图 7 不同水性聚氨酯膜的断裂伸长率曲线

Fig. 7 Elongation at break curves of different waterborne polyurethane films

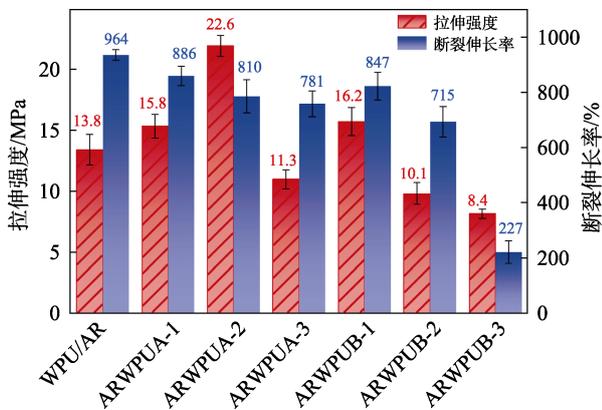
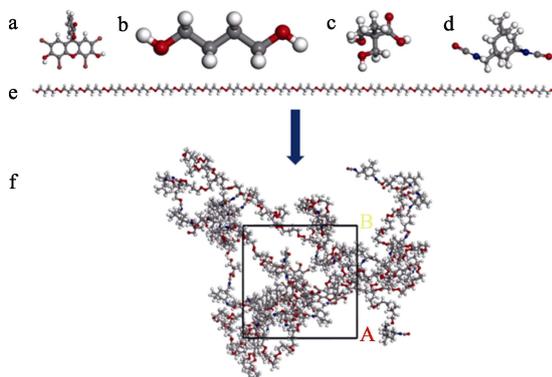


图 8 不同水性聚氨酯膜的力学性能

Fig. 8 Mechanical properties of different waterborne polyurethane films

2.9 模拟计算分子间结合能

图 9 为酸性红 87 和水性聚氨酯各个组分的单体结构建模。



a—酸性红 87; b—BDO; c—DMPA; d—IPDI; e—PTMG; f—ARWPUA-2

图 9 交联模型

Fig. 9 Cross-linking model

采用分子动力学模拟和实验研究相结合的方式，研究不同聚氨酯组分之间的结合能 (E)，以便

将实验数据与模拟结果相互对比，从微观角度分析实验结果的内在机制，从而阐明制备工艺和酸性红 87 加入量对聚氨酯体系稳定性的影响，探索在不同条件下聚氨酯分子之间结合能的变化规律。

使用 Materials Studio 软件按照不同聚氨酯的制备工艺，建立含不同比例酸性红 87 的水性聚氨酯的周期性盒子并进行优化。对其进行模拟计算，通过结合能分析聚氨酯体系内不同组分之间的亲和力，侧面证明了染料接入聚氨酯体系后的稳定性。

结合能是指将体系中紧密结合的各组分由“零距离”拉伸至“无穷远”处所需做功的大小，是衡量混合体系中不同组分之间相互作用力大小的重要参数。结合能越大，则各个组分间的结合越紧密。若 $E > 0$ ，则说明结构稳定；若 $E < 0$ ，则说明结构不稳定。其计算公式如式 (1) 所示：

$$E = E_T - (E_1 + E_2) \quad (1)$$

式中： E_T 为 ARWPUA/ARWPUB 体系的总能量，kJ/mol； E_1 为纯聚氨酯体系的总能量，kJ/mol； E_2 为酸性红 87 体系的总能量，kJ/mol。

不同水性聚氨酯建模后的结合能如表 5 所示。

表 5 不同水性聚氨酯结合能

Table 5 Binding energy of different waterborne polyurethanes

	$E_T/(\times 10^6 \text{ kJ/mol})$	$E_1/(\times 10^6 \text{ kJ/mol})$	$E_2/(\times 10^3 \text{ kJ/mol})$	$E/(\times 10^6 \text{ kJ/mol})$
ARWPUA-1	93.98	93.22	3.28	0.76
ARWPUA-2	143.59	142.35	6.56	1.23
ARWPUA-3	160.51	159.01	9.78	1.49
ARWPUB-1	56.35	55.81	3.29	0.54
ARWPUB-2	107.46	106.61	6.55	0.84
ARWPUB-3	158.74	157.23	9.84	1.50

由表 5 可知，随着酸性红 87 含量的增加， E 逐渐增大，表明水性聚氨酯体系的稳定性也随之增加。在色牢度测试结果中，ARWPUA-3 的稳定性小于 ARWPUA-2，这是因为，在理论模拟中，所有的小分子染料均与聚合物发生反应，而在实际制备过程中，部分小分子染料未参与反应，以共混的形式存在于体系内，因此导致聚合物体系稳定性降低。

3 结论

本文利用酸性红 87 部分替代 BDO 和 PTMG 制备了两种水性聚氨酯乳液 ARWPUA-1~3 和 ARWPUB-1~3，对其进行 FTIR 和 UV-Vis 表征，测试了贮存稳定性、耐溶剂性能、耐干/湿摩擦色牢度、力学性能，并通过分子动力学模拟计算了分子间结合能。所得结论如下：

(1) 酸性红 87 成功地引入到水性聚氨酯分子链

段中,制备的水性聚氨酯乳液均表现出良好的贮存稳定性。

(2) 由 $n(\text{酸性红 } 87) : n(\text{BDO})=1 : 4$ 制备的 ARWPUA-2 展现出优异的成膜性能、耐干/湿摩擦性能和耐溶剂性能,且具有高拉伸强度(22.6 MPa)和断裂伸长率(810%)。

(3) 分子动力学模拟进一步验证了实验结果的可靠性。

参考文献:

- [1] LI N, ZHANG X K, YU J R, *et al.* Synthesis and characterization of easily colored meta-aramid copolymer containing ether bonds[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, 37(3): 227-234.
- [2] DING L, JIANG Y, WANG B J, *et al.* A waterborne bio-based polymer pigment: Colored regenerated cellulose suspension from waste cotton fabrics[J]. Cellulose, 2018, 25(12): 7369-7379.
- [3] ZHANG W B (张文博), ZHANG H (张惠), MA J Z (马建中), *et al.* Research progress on methods and techniques for improving leather dyeing properties[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(3): 521-531.
- [4] ROVIRA J, DOMINGO J L. Human health risks due to exposure to inorganic and organic chemicals from textiles: A review[J]. Environmental Research, 2019, 168: 62-69.
- [5] XU S L, NIU X L, HOU Z S, *et al.* A multifunctional gelatine-quaternary ammonium copolymer: An efficient material for reducing dye emission in leather tanning process by superior anionic dye adsorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 383: 121142.
- [6] HU X H (胡先海), ZHANG X Y (张兴元), DAI J B (戴家兵). Synthesis and film forming properties of waterborne polyurethane dyes based on acid medium black[J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2011, 42(2): 351-354.
- [7] HU J G (胡继广), YANG J J (杨建军), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Synthesis and properties of water-based polyurethane-acrylate copolymer emulsion based on anthraquinone dyes[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(9): 1923-1929.
- [8] GUO S, LIU N, DING W, *et al.* Graphene oxide modified waterborne polyurethane-based dye with high color-fastness performance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138(19): 50390.
- [9] FLEISCHMANN C, LIEVENBRÜCK M, RITTER H. Polymers and dyes: Developments and applications[J]. Polymers, 2015, 7(4): 717-746.
- [10] LIU Z H (刘占会), BAO L H (鲍利红). Synthesis and spectroscopic properties of dihydroxy-heptamethylcyanine dyes[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(3): 609-614.
- [11] TANG B T, ZHANG S F, YANG J Z, *et al.* Synthesis of a novel water-soluble crosslinking polymeric dye with good dyeing properties[J]. Dyes and Pigments, 2006, 68(1): 69-73.
- [12] MAO H Y, QIANG S Y, XU Y, *et al.* Synthesis of polymeric dyes based on UV curable multifunctional waterborne polyurethane for textile coating[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(2): 619-627.
- [13] MAO H Y, WANG C X, WANG Y J. Synthesis of polymeric dyes based on waterborne polyurethane for improved color stability[J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(5): 3543-3550.
- [14] HU X H, LI M J, XIAN Y X, *et al.* Waterborne polyurethane-based dye with covalently bonded to disperse blue 60[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 137(28): 48862.
- [15] CHALITANGKOON J, MONVISADE P. Synthesis of chitosan-based polymeric dyes as colorimetric pH-sensing materials: Potential for food and biomedical applications[J]. Carbohydr Polym, 2021, 260: 117836.
- [16] CUI Z D, ZHANG H B, LI B L, *et al.* New type of eco-friendly polymeric dye by covalently bonding anthraquinone into polyphenylsulfone[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2019, 304(4): 1800692.
- [17] BAI H Y (白慧英), ZHAO Z H (赵振河), LIU Z X (刘宗旭). Synthesis and application of room temperature self-crosslinking waterborne polyurethane[J]. Adhesion (粘接), 2013, 34(7): 54-57.
- [18] DING L Y (丁李钰), HUANG Y P (黄毅萍), BAO J J (鲍俊杰), *et al.* Effect of long alkyl chains on adhesion of waterborne polyurethanes on non-polar substrates[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(2): 424-429.
- [19] YUAN Y (袁野), YANG J J (杨建军), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Preparation and properties of room temperature self-healing aqueous polyurethane based on imine and disulfide bonds[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(12): 2449-2455.
- [20] HU X H, DING Y S, LIU J, *et al.* Synthesis and fluorescence properties of a waterborne polyurethane-acrylic hybrid polymeric dye[J]. Polymer Bulletin, 2016, 74(2): 555-569.
- [21] ZHU J, LI J, SANG C, *et al.* The synthesis of polymeric dyes based on waterborne polyurethane: A reaction kinetics study using UV absorption spectroscopy[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(7): 2930-2940.
- [22] GUO S (郭松), PANG X Y (庞晓燕), DING Z W (丁志文). Preparation and properties of red polyurethane polymer leather dye[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2016, 33(11): 1249-1253.
- [23] ZHOU C (周超), LI X (李鑫), ZHANG J S (张晶书), *et al.* Synthesis and characterization of waterborne polyurethane based polymer dye ink[J]. Journal of Changchun University of Technology (长春工业大学学报), 2022, 43(4/5): 507-512.
- [24] PENG S (彭帅), TANG M Q (唐茂强), WANG C Z (王成忠). Study on synthesis of colored polyurethane and its application in microfiber leather[J]. Polyurethane Industry (聚氨酯工业), 2022, 37(2): 19-22.
- [25] AHMED L M. Photo-decolourization kinetics of Acid Red 87 dye in ZnO suspension under different types of UV-A light[J]. Asian Journal of Chemistry, 2018, 30(9): 2134-2140.
- [26] 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.