

# 有色聚氨酯的合成与性能研究

王成忠<sup>1</sup> 黄 丽<sup>1\*</sup> 徐德胜<sup>2</sup> 李 革<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 烟台万华超纤股份有限公司, 山东 烟台 264002)

**摘 要:** 采用 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)和端羟基染料合成了有色聚氨酯,通过红外光谱表征了其分子结构。利用这种有色聚氨酯作为高分子染料对聚氨酯树脂进行着色,研究了有色聚氨酯及其着色后聚氨酯的色牢度、耐溶剂性能、热机械性能。结果表明:有色聚氨酯及其着色的聚氨酯树脂具有优异的色牢度,干湿摩擦色牢度均达到 5 级;有色聚氨酯的耐溶剂性能与聚氨酯树脂相同,在水及甲苯中无溶解掉色现象;有色聚氨酯的玻璃化转变温度与聚氨酯树脂接近,可以作为一种性能优异的高分子染料用于聚氨酯着色。

**关键词:** 有色聚氨酯; 高分子染料; 色牢度

**中图分类号:** TB324

## 引 言

在合成革的生产中通常采用在聚氨酯树脂浆料中添加颜料或染整后处理的方式进行着色,制备多色彩的合成革材料。然而添加颜料的着色方式常导致合成革色牢度差,尤其湿摩擦掉色严重,染整处理的合成革颜色耐久性 & 耐溶剂性能不佳。

采用高分子染料对聚合物着色是一种新型的着色方法<sup>[1-2]</sup>,可以获得优异的色牢度<sup>[3-5]</sup>,且无污染无毒害。Milliken 公司<sup>[6]</sup>制备了 Reactint 系列染料,在染料单体上接枝上高分子链用于聚氨酯泡沫着色,提高了色牢度与耐久性;Rainer<sup>[7]</sup>与陈林等<sup>[8]</sup>分别以溶液聚合法合成了高分子染料用于聚酯材料着色,具有良好的色牢度与耐光性,且改善了加工性能。

本文采用端羟基活性染料合成了有色聚氨酯。通过调整分子结构,活性染料可以作为有色聚氨酯基体材料直接用于合成革制备,也可以作为一种高分子染料添加到聚氨酯树脂浆料中进行着色,这种新型的着色方式在其他高分子材料着色领域也具有较大的研究与应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI),烟台万华超纤股份有限公司;端二羟基染料,Reactint-Black 黑色,羟值 123,美国 Milliken 化学品公司;聚醚多元醇 N220,烟台万华超纤股份有限公司;1,6-己二醇,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;颜料炭黑,HB1405,济南汇百川化工有限公司;染料直接黑,L-3BQ,国药集团化学试剂有限公司;聚氨酯树脂,固含量 21.5% (本文均为质量分数,溶剂为 DMF),烟台万华超纤股份有限公司。

### 1.2 实验方法

在烧瓶中加入溶剂 DMF,加入计量的 MDI、Reactint-Black 染料以及聚醚多元醇,70 ~ 75 °C 下搅拌反应 2 h,生成预聚体,加入扩链剂己二醇,80 °C 反应 1 h,得到固含量 40% 的有色聚氨酯。通过调整染料与聚醚多元醇的比例获得染料单体含量不同的有色聚氨酯。

将合成的有色聚氨酯涂覆于玻璃板表面,烘干溶剂后得到有色聚氨酯薄膜;将合成的有色聚氨酯按固含量 5% 加入到聚氨酯树脂中,搅拌均匀后涂膜烘干;另外分别将颜料炭黑和直接黑按 2% 加入到聚氨酯树脂,搅拌均匀后涂膜烘干。

### 1.3 分析测试

将合成的有色聚氨酯以 KBr 压片法在 VECTOR-22 红外光谱仪上进行 FT-IR 分析。

将有色聚氨酯膜及不同方式着色的聚氨酯树脂

收稿日期: 2009-12-01

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划(2007BAE47B04)

第一作者: 男,1971 年生,博士

\* 通讯联系人

E-mail: huangli@mail.buct.edu.cn

膜按照色牢度试验耐摩擦色牢度 GB/T3928—2008 进行耐摩擦色牢度测试。

将有色聚氨酯膜裁成 50 mm × 6 mm × 0.05 mm 的样条在 V 型动态热机械分析仪 (Rheometric Scientific 公司) 上进行 DMTA 分析, 频率 1 Hz, 升温速度 10 °C/min。

将各种着色膜分别置入 95 °C 热水、质量分数 5% HCl 溶液、质量分数 5% NaOH 溶液、甲苯、DMF 中振荡 2 h, 观察其溶解及溶色情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有色聚氨酯的分子结构控制及红外分析

Reactint Black 染料分子两端含有羟基, 可以与二异氰酸酯发生共聚反应, 生成氨基甲酸酯结构的有色高分子。由于 Reactint Black 染料分子链刚性较大, 直接与 MDI 聚合后产物较硬, 脆性大, 失去使用价值, 所以添加聚醚多元醇共聚以调整产物分子结构, 提高柔韧度。如表 1 所示, 各反应物不同配比时产物成膜情况, 当端羟基染料单体含量在 50.2% 以上时, 产物成膜后仍有一定脆性; 增加聚醚多元醇含量, 控制染料单体为 36.9% 时, 产物成膜韧性较好, 呈深黑色, 与聚氨酯树脂相容性良好, 可以作为高分子染料用于 PU 着色; 随聚醚多元醇含量增加, 产物柔性提高, 当染料单体含量在 8.7% 以下时, 产物有色聚氨酯外观性能接近革用聚氨酯树脂性能, 染料单体可以作为反应型着色材料用于聚氨酯着色。

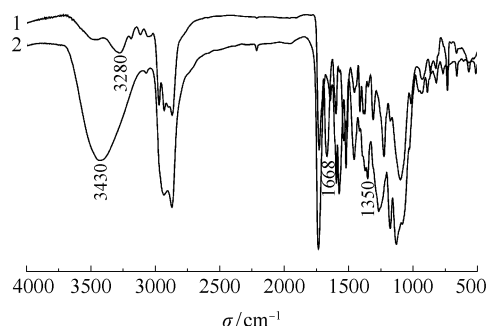
表 1 有色聚氨酯的单体配比及成膜情况

Table 1 Effect of the monomer ratio in the synthesis of the colored polyurethane on the state of the film

$n(\text{MDI}):n(\text{Reactint}):$ $n(\text{N220}):n(\text{二醇})$	$w(\text{染料})/$ %	成膜 情况
6:4:1:1	50.2	深黑, 脆性
4:2:1:1	36.9	深黑, 韧性
4:1:2:1	15.0	深黑, 柔韧
6:1:4:1	8.7	黑色, 柔性

对合成的有色聚氨酯产物进行红外分析, 验证其分子结构。不同染料含量的各样品谱图基本相似, 图 1 是染料单体含量为 36.9% 的有色聚氨酯与端羟基染料的红外谱图。图 1 中端羟基染料的 3430 和 1350  $\text{cm}^{-1}$  处的羟基峰基本消失, 合成产物 3280  $\text{cm}^{-1}$  处出现 NH 特征峰, 2270  $\text{cm}^{-1}$  处没有异氰

酸酯的特征峰, 说明 MDI 反应完全; 1670  $\text{cm}^{-1}$ 、1540 和 1230  $\text{cm}^{-1}$  处的氨基甲酸酯特征峰明显, 说明产物为聚氨酯结构。



1—有色聚氨酯; 2—端羟基染料

图 1 有色聚氨酯及端羟基染料的 FTIR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of the colored polyurethane and the hydroxy terminated dye

### 2.2 色牢度分析

将合成的不同染料单体含量的有色聚氨酯成膜, 另外以 36.9% 染料含量的有色聚氨酯添加到革用聚氨酯树脂中 (添加量 5%) 成膜, 对比颜料炭黑及染料直接黑着色的革用聚氨酯树脂膜, 研究各着色膜的干湿摩擦牢度, 结果见表 2 所示。有色聚氨酯膜及其着色膜在一定压力下对白布进行干湿摩擦, 均无任何掉色情况, 干湿摩擦牢度均达到 5 级; 炭黑着色的聚氨酯膜干摩擦有轻微掉色, 色牢度为 3~4 级, 而湿摩擦色牢度较差, 只有 2~3 级; 直接黑染料着色的聚氨酯膜色牢度最差, 湿摩擦色牢度仅 1~2 级。

表 2 各种着色膜的摩擦色牢度

Table 2 Rubbing fastness of different colored films

着色膜	干摩擦牢度/级	湿摩擦牢度/级
8.7% 染料单体的有色 PU 膜	5	5
36.9% 染料单体的有色 PU 膜	5	5
5% 有色 PU 着色聚氨酯树脂膜	5	5
2% 炭黑着色聚氨酯树脂膜	3~4	2~3
2% 直接黑着色聚氨酯树脂膜	2~3	1~2

有色聚氨酯是将带显色基团的染料分子聚合到高分子链段中, 所呈现的颜色是高分子本身的颜色, 在不破坏高分子聚集态结构时不会发生颜色脱落问题, 所以具有极高的色牢度。而分散性颜料或染料着色聚合物时, 在外力作用下颜料微粒容易发生脱落, 在有水或溶剂存在时加快了脱落过程甚至溶解, 造成色牢度下降。

### 2.3 耐溶剂性能

将有色聚氨酯成膜以及各种着色膜分别置入 95℃ 热水、5% HCl 溶液、5% NaOH 溶液、甲苯、DMF 中振荡 2 小时,观察其溶解及溶色情况(如表 3 所示)。不同染料含量的有色聚氨酯及其着色膜在热水、5% HCl 水溶液、5% NaOH 水溶液、甲苯中均不溶,颜色无任何变化,在 DMF 中溶解性良好;炭黑着色的聚氨酯膜在 5% NaOH 水溶液中颜色有少量脱落,溶液略有变色,在热水、酸溶液及甲苯中均无变化;而染料直接黑着色的聚氨酯膜在各介质中脱色严重,溶液变黑。

表 3 有色聚氨酯膜及着色膜的耐溶剂性能

Table 3 Solvent resistance of colored polyurethane films and colored film without polyurethane

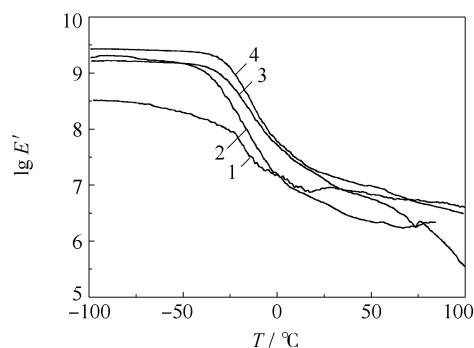
着色膜	95℃ 水	5% HCl 溶液	5% NaOH 溶液	甲苯	DMF
8.7% 染料单体的有色 PU 膜	无变化	无变化	无变化	无变化	溶解
36.9% 染料单体的有色 PU 膜	无变化	无变化	无变化	无变化	溶解
5% 有色 PU 着色的树脂膜	无变化	无变化	无变化	无变化	溶解
2% 炭黑着色的聚氨酯树脂膜	无变化	无变化	略溶色	无变化	溶解
2% 直接黑着色的树脂膜	溶色	溶色	溶色	溶色	溶解

有色聚氨酯是以链段中的发色基团显色,在非溶剂中不会产生脱色现象,有色聚氨酯与聚氨酯树脂具有相同的耐溶剂性能。而添加型颜料或染料以小分子分散在聚氨酯聚集态中,容易被介质抽出。在聚氨酯生产及应用中采用有色聚氨酯着色可以获得优异的色牢度和耐溶剂性能。

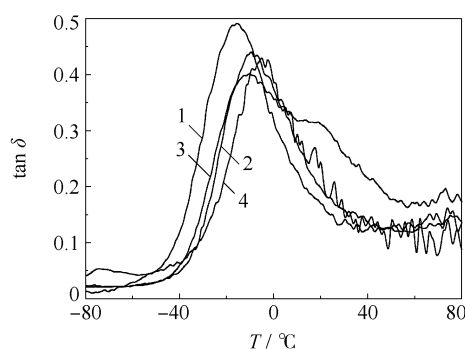
### 2.4 热机械性能

将有色聚氨酯膜与聚氨酯树脂膜进行动态热机械分析(DMTA),分析聚氨酯膜模量及玻璃化转变温度  $T_g$  的变化,结果见图 2 所示。图 2(a)是有色聚氨酯膜储能模量随温度变化情况,可以看出随有色聚氨酯中染料单体含量增加,其储能模量  $E'$  略有提高,有色聚氨酯膜的储能模量较革用聚氨酯树脂高;从图 2(b)的损耗因子  $\tan\delta$  变化情况看出,不同染料单体含量的有色聚氨酯其玻璃化转变温度差别不大,随染料单体含量增加,  $T_g$  略有增加,但都在

-10 ~ -5℃ 之间,  $\tan\delta$  峰高也差别不大,说明染料单体的含量对有色聚氨酯的热性能影响不大;聚氨酯树脂的  $T_g$  为 -18℃,与有色聚氨酯的  $T_g$  接近,二者分子链柔性相当,混合后不影响聚氨酯树脂的柔韧性,而有色聚氨酯储能模量更高,可改善聚氨酯树脂的力学性能。



(a) 储能模量  $E'$  随温度的变化



(b) 损耗因子  $\tan\delta$  随温度的变化

1—革用聚氨酯树脂;2—8.7% 染料单体的有色聚氨酯;3—15% 染料单体的有色聚氨酯;4—36.9% 染料单体的有色聚氨酯

图 2 有色聚氨酯及革用聚氨酯树脂的 DMTA 谱图

Fig. 2 The DMTA spectra of the colored polyurethane and the polyurethane resin

## 3 结论

以端羟基黑色染料分子与 MDI 合成了有色聚氨酯,通过调整染料单体含量获得了不同表现性能的有色聚氨酯;有色聚氨酯及其着色的聚氨酯树脂具有优异的色牢度,干湿摩擦色牢度均达到 5 级;有色聚氨酯的耐溶剂性能与聚氨酯树脂相同,在水及甲苯中无溶解掉色现象;有色聚氨酯的玻璃化转变温度与聚氨酯树脂接近,可以作为一种性能优异的高分子染料用于聚氨酯着色。

### 参考文献:

[1] 唐人成,程万里. 高分子染料的合成途径及其在纤维

- 着色方面的应用[J]. 苏州大学学报:工科版, 2002, 22(2): 18-23.
- Tang R C, Cheng W L. The Synthesis Methods of Polymeric Colorants and Their Application to Fiber Coloring [J]. Journal of Soochow University: Engineering Science, 2002, 22(2): 18-23. (in Chinese)
- [2] 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.
- Yang H, Zhu P X, Wu D C. Polymeric Dyes-Synthesis Applications and Prospect[J]. Dyestuff Industry, 2000, 37(6): 4-7. (in Chinese)
- [3] Gangneux P Y E. Coloration of linear polymers by co-poly-condensation with pigments; US, 4002591 [P]. 1977-06-11.
- [4] Marechal E. Polymeric dyes-synthesis, properties and uses[J]. Progress in Organic Coatings, 1982, 10(3): 251-287.
- [5] Champenois M M L, Esnard L M E. Dyed polymers and co-polymers having a cyanoviny-azo dye incorporated in the structure thereof; US, 4101269 [P]. 1978-07-18.
- [6] Champennis M M L, Esnard L M E. Copolymers of dyes and acrylamides; US, 4132841 [P]. 1979-06-02.
- [7] Rainer H. Dyeing or printing of manufactured natural polymer and synthetic hydrophobic fibre materials; WO, 2002051942 [P]. 2002-07-04.
- [8] 陈林, 孟庆华, 黄德音, 等. 含偶氮共聚酯型聚合染料的合成与性能研究[J]. 金山油化纤, 2001(4): 11-13.
- Chen L, Meng Q H, Huang D Y, et al. Study on Synthesis and Properties of the Copolyester Dye Bearing Azo Group[J]. Petrochemical Technology in Jinshan, 2001(4): 11-13. (in Chinese)

## Synthesis and Properties of Colored Polyurethane

WANG ChengZhong<sup>1</sup> HUANG Li<sup>1</sup> XU DeSheng<sup>2</sup> LI Ge<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Yantai Wanhua Super Fibre Inc, Yantai Shandong 264002, China)

**Abstract:** Colored polyurethane has been synthesized by reaction of 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate (MDI) with the hydroxy-terminated dye Reactint Black. The molecular structure of the colored polyurethane was characterized by FT-IR spectroscopy. This colored polyurethane was used as a polymeric dye to color polyurethane resin and the color fastness, solvent resistance, and thermal-mechanical properties of the resulting colored polyurethane resin and the colored polyurethane itself were studied. The results showed that: the colored polyurethane and the colored polyurethane resin had excellent color fastness, with the fastness to dry or wet rubbing being 5; the solvent resistance of the colored polyurethane was the same as the polyurethane resin, and there were no dissolution or fading phenomena; the glass transition temperature of the colored polyurethane was close to that of the polyurethane resin. The colored polyurethane can be used as a high performance polymeric dye to color polyurethane.

**Key words:** colored polyurethane; polymeric dye; fastness