

功能彩色高分子合成技术进展*

张淑芬 崔秀兰** 杨锦宗

(大连理工大学精细化工系, 大连, 116012)

提要 本文通过实例对功能彩色高分子的合成方法以及每种合成方法的原理、特点、发展历史和可实行性作了较详细的综述。

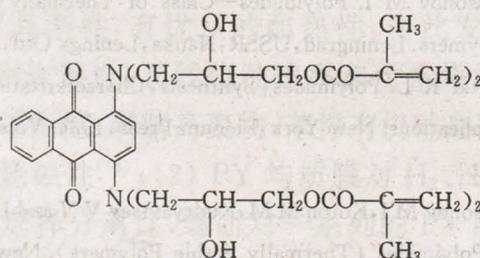
关键词 功能彩色高分子, 加成聚合法, 缩合聚合法, 化学改性法, 金属络合法, 梯度彩色高分子

功能彩色高分子是一类具有中或高摩尔质量、新型的、具有特定功能的彩色大分子^[1]。染料分子与高分子化合物之间的化学键结合, 使这类新型高分子化合物集染料与高分子的性质于一体, 既具有染料母体的光吸收、光发射、光导电、酸碱变色、酶的选择性吸附等功能, 同时也具有高分子化合物所特有的性质, 并且由于两者的结合赋予这类新型材料以新的特性。功能彩色高分子在应用上已从传统的纺织品工业拓展到化妆品、涂料、填料、食品、示踪材料等广阔领域^[2,3]。

60年代初, 国外就开始对彩色高分子进行合成研究, 但进展缓慢^[4]。90年代初, 彩色高分子才得到人们高度重视并取得了可喜进展^[5~7]。经过30多年的不断探索和总结, 按其反应特性, 功能彩色高分子的合成方法可分为单体聚合法(加成聚合法和缩合聚合法)、聚合物化学改性法(官能团反应法)、金属络合法和梯度彩色高分子。

1 单体聚合法

Asahi Kasei Kogyo 公司在60年代初期用蒽醌衍生物与甲基丙烯酸甘油酯进行反应, 制备了含双键的蒽醌型染料单体^[8]:



采取分散染料染色法在醋酸纤维上印染后, 染料单体中的双键经过氧化还原引发剂引发产生有效聚合, 生成具有优良水洗牢度的高度交联的染料结构。1965年, BASF 公司报道了丙烯酸酰胺蒽醌与适当的乙烯单体共聚合成了彩色高分子。此后, 类似的报道在各类文献中陆续发表。

通过染料分子结构中带有某些可聚合基团进行本体聚合或参与其他聚合单体的聚合反应生成彩色高分子的方法称之为单体聚合法。该法可进一步分为加成聚合法和缩合聚合法。

1.1 加成聚合法

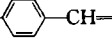
加成聚合法采用可聚合染料与高分子单体

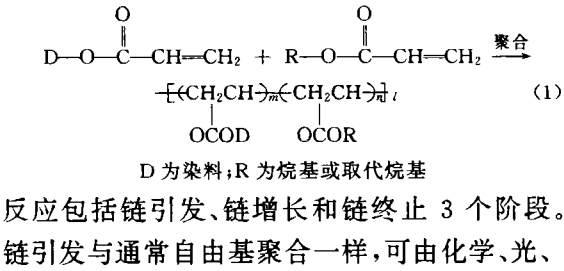


张淑芬 女, 1960年生, 现为大连理工大学博士研究生。1982年大学毕业后, 曾参加过ZSM-5分子筛催化剂合成及评价、聚乙二醇类表面活性剂的研制工作等。硕士论文“丝绸易雕活性黑色染料的研究”为国家“八五”攻关项目, 已通过中试鉴定, 文章“丝绸用黑色活性染料可雕性研究”获辽宁省化工学会一等优秀论文。现正从事功能彩色高分子的研究。

* 为中国石油化工科技开发公司基金资助项目。

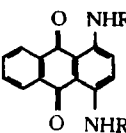
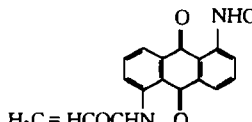
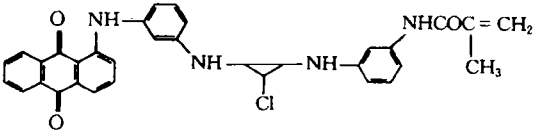
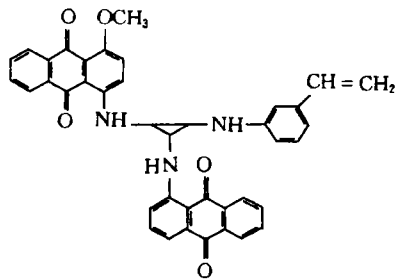
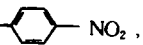
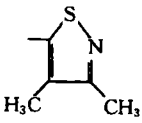
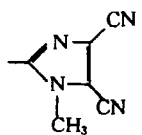
** 内蒙古工业大学教师, 于1993.9~1994.7在大连理工大学做访问学者。

或高分子中含有的可聚合基团进行共聚加成反应制备彩色高分子。可聚合基团包括乙烯基(—CH=CH₂)、乙烯砜基(—SO₂—CH=CH₂)、腈丙烯基(—CH=CH—CN)、丙烯酸酯基(—O—CO—CH=CH₂)、丙烯酰胺基(—NH—CO—CH=CH₂)、苯乙烯基() 等。选择的染料结构见表 1。



加成聚合法属自由基聚合机理:

表 1 加成聚合法合成彩色高分子的染料结构

编号	染料结构	颜色	共聚体系	应用领域
1	 R 为  CH=CH₂,  SO₂CH=CH₂,  CH=CH₂,  NHOC(CH₃)=CH₂	蓝	聚苯乙烯 聚丙烯酸	塑料着色 原浆着色
2		橙	聚苯乙烯	
3		蓝		
4		红		
5	$\text{R}_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{R}_1)-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ R₁ 为 H, CH₃, C₂H₅, C₂H₄CN; R₂ 为 , , 	金黄 ↓ 红	聚苯乙烯 聚甲基丙烯酸甲酯 聚甲基丙烯酸乙酯	聚丙烯塑料着色, 尼龙、丙烯腈纤维 染色

续表

编号	染料结构	颜色	共聚体系	应用领域
6	$R_2 - N = N - \text{C}_6\text{H}_3(R_1) - \text{SO}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ R_1 为 H, CH_3, OCH_3 R_2 为	红 黄		
7	R 为 $-\text{OCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$, $-\text{NHCOCH} = \text{CH}_2$, $-\text{NHCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	黄	聚苯乙烯 聚丙烯腈 聚甲基丙烯 酸甲酯	
8			聚苯乙烯	
9		黄	聚甲基丙烯 酸羟乙酯	塑料着色 油墨
10			苯乙烯	

辐射和热引发。

结构不同的染料母体参与加成聚合反应，对最终产物的分子量、色度和收率都有不同程度的影响。一般情况下，共聚制得的分子量比均聚的低。共聚物的组成分析也表明，染料单体与其共聚物的活性单体相比，其反应活性是相当低的。例如，含烯基水溶性蒽醌染料(质量百分数 0.03%~2.5%)和丙烯腈(质量百分数 99.7%~97.5%)共聚反应时，聚合物的产率和

分子量大大降低^[9]。

在很多情况下，参与共聚反应的单体浓度一定时，聚合物的数均分子量 M_n 与特性粘度 $[\eta]$ 随着染料单体的浓度变化出现一最大值^[10]。现已证明聚合收率 R 依赖于染料结构。在图 1 的 0.003 处，当染料是对-酞亚胺肉桂腈时，收率几乎没有降低。当单体是对-氨基肉桂腈时，所观察到的急剧降低显然是由于氨基作用的结果。

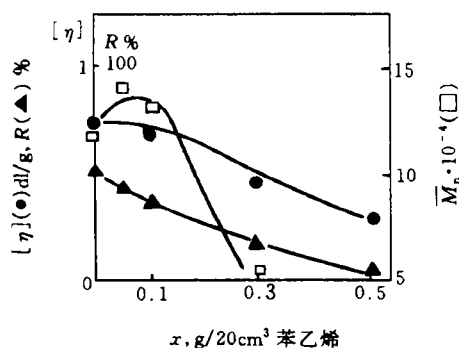


图1 可聚合染料(如表1,5所示)与苯乙烯的共聚作用

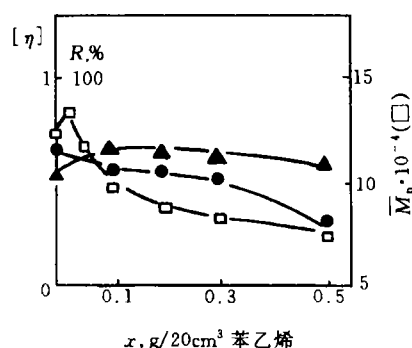


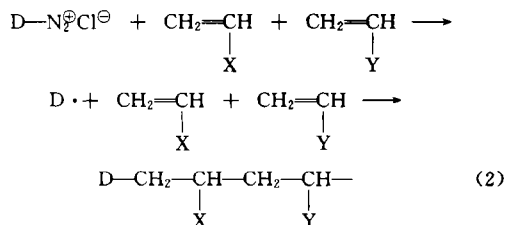
图2 可聚合染料(如表1,10所示)与苯乙烯的共聚作用

染料单体中硝基、羟基、氨基等的存在对共聚反应起到了强抑制作用,因此在选择染料单体参与共聚反应时应避免结构中含有这些基团。

加成聚合法制备的彩色高分子分子量通常较低,不能用于纺织纤维的表面着色。水溶性丙烯酰胺/*N*-乙烯基吡咯烷酮/乙烯基蒽醌的共

聚物由于毒性低,可用在毛发染色中。交联的不饱和树脂与乙烯基蒽醌共聚物可用于玻璃纤维增强塑料^[4]。

在加成聚合法中值得注意的是重氮热引发聚合反应合成彩色高分子的方法。这种方法利用重氮盐分解形成染料分子自由基引发聚合,最终生成链端基为发色体的彩色高分子:



其中D为染料母体,X和Y分别为烷基、取代烷基或芳基。

堀口等人采用酞菁、稠环系染料以及偶氮和蒽醌型染料^[11]分别得到了水溶性和油溶性彩色高分子。这种在加热下自身交联的彩色高分子合成相当方便,应用于合成纤维的原浆着色、树脂共混着色、皮革染色、金属表面涂装以及液体洗涤剂着色等方面,均取得了很好效果。

1.2 缩合聚合法

缩合聚合制备彩色高分子的方法通常使用分子中含有两个或两个以上的 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{COOR}$ 基团的发色体。所用染料结构举例如表2。

缩合聚合反应示意如下:

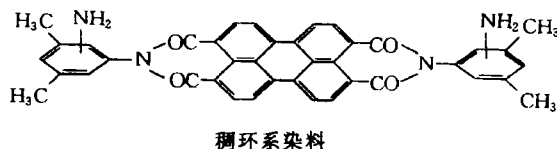
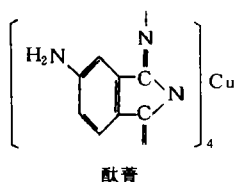
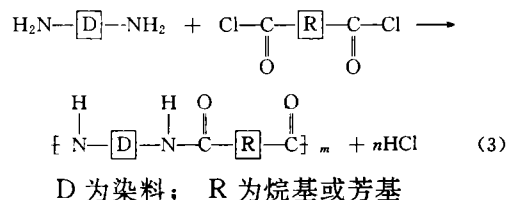
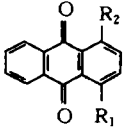
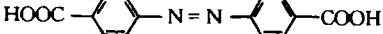
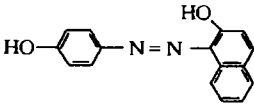
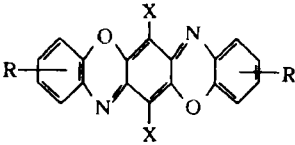
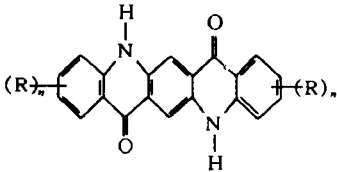
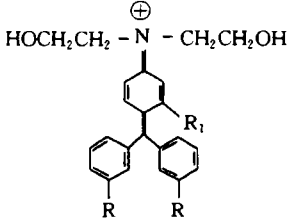
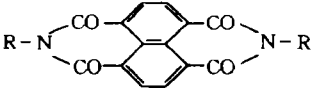
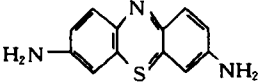
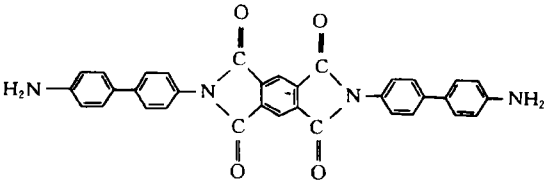
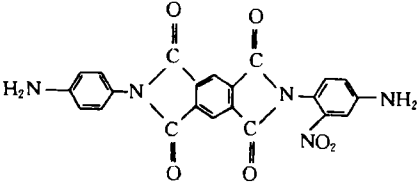


表 2 缩合聚合法合成彩色高分子用染料结构

编号	染料结构	颜色	共聚体系	应用领域
11	 R_1, R_2 为 $-H$, $-NHCH_2CH_2OH$, $-NH-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2OH$, $-NH-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$	红→蓝	聚酯	色母粒 纤维着色
12			聚酰胺	纤维着色 纺丝
13		深红	聚酯	
14	 X 为卤素, 酯基 R 为 $-H$, 酯, 醚或酰胺	黄→蓝	聚酯	
15	 $n = 0, 1, 2$ R 为酯, 醇, 酸, 醚, 醇-酯为 ($+COOCH_2CH_2OH$)	蓝→红	聚酯	
16	 R_1 为 $-H$, $-CH_3$ R 为 $-H$, $-N(CH_3)_2$	绿蓝	聚酯 聚氨酯 聚乙烯亚胺	色母粒 原浆着色
17	 R 为 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, $-(CH_2)_6NH_2$, $-CH_2CH_2OH$	橙黄 深蓝 褐色	聚碳酸酯 聚酰胺 聚亚胺 聚酯, 聚脲脘	
18			聚酰胺	光学记录材料

续表						
编号	染料	结 构	颜色	共聚体系	应用领域	
19				聚酰胺		
20				聚酰胺		

目前使用的缩合聚合工艺包括界面聚合和熔融反应两种,较少采用溶液聚合。

Bykov 等人研究己内酰胺与 1-氨基蒽醌和 1,5-二氨基蒽醌聚合制备彩色聚酰胺。在合成过程中发现,当原料中染料含量质量百分数为 0.2%~2%时,所得聚酰胺具有可纺性。但当染料含量增加到 5%~15%时,由于彩色聚酰胺的分子量急剧下降(27500→200),不能纺成丝。这种低分子量的聚酰胺只能用于尼龙 6 或醋酸纤维的色母粒着色。一般地说,彩色聚酰胺的稳定性比无色聚酰胺的稳定性高。

尼龙盐与染料进行共缩聚时,随着进料中发色组分质量分数的变化,特性粘度也出现最大值,最大值的位置取决于染料的性质。图 3、图 4 分别表明表 2,19 和表 2,20 染料母体与尼龙盐在 270℃共缩聚时,染料母体中苯环被联苯胺取代,其染料的质量分数 x 与特性粘度关系有明显差别。

Asquith 等在制备彩色聚酯时,采用了 1~2 个活性羧基和 1~2 个活性羟基。染料中如只含一个活性基团,它起到了活性链的终止剂作用,应在终止反应之前就形成大分子链。Loginova 和 Bykov 发现,无论用含单官能团还是含双官能团的发色体参与缩合聚合时,均降低了聚合物的分子量。只有使用给色率高的染料,在

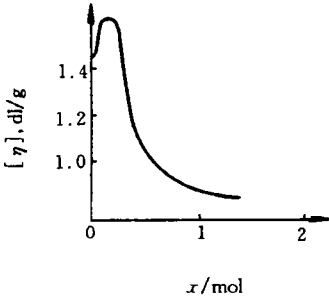


图 3 缩合染料(表 2,19)与尼龙盐共缩聚作用

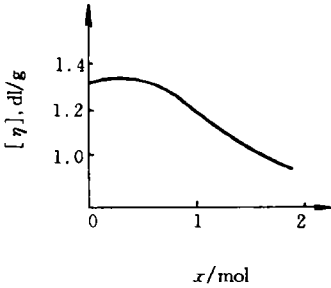


图 4 缩合染料(表 2,20)与尼龙盐共缩聚作用

其含量非常低时才能获得适合作为纤维材料的高分子化合物。

与加成聚合法相比,缩合聚合法合成出的彩色高分子具有较高的分子量,耐日晒、耐漂洗

和抗有机溶剂性能都较好,可在纺丝、原浆着色、油漆、色母粒和光学材料中使用^[12]。

2 聚合物化学改性法

聚合物化学改性法是利用现有的高分子链上反应活性官能团与染料中可反应基团进行化学反应生成彩色高分子的方法(图 5)。

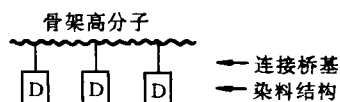
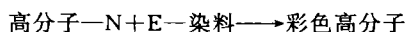
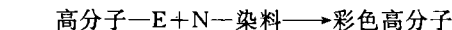


图 5 聚合物化学改性法制备的彩色高分子示意图

含反应活性基团的高分子化合物由于反应基团的亲电、亲核性不同而分为亲电、亲核型,对发色体也可进行类似的分类。化学改性法原则上分为下述两类:



其中 N 表示亲核基团, E 表示亲电基团。

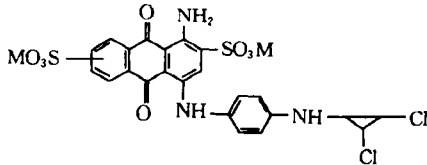
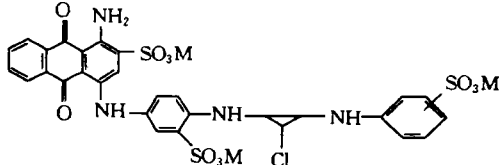
由于亲核试剂(如水等)容易引起含亲核中心高分子的不希望有的反应,所以使用含亲核中心的高分子合成彩色高分子更容易,也是实际大量采用的方法。亲核高分子的例子包括含有 $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$ 重复单元的高分子, X 可以是巯基($-\text{SH}$)、羟基($-\text{OH}$)、酰胺基($-\text{CONH}_2$)、氨基(NH_2)等。因此,聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、藻酸盐类、琼脂、甲壳质等均可作为实际可行的亲核高分子。

Harvey 等人使用琼脂糖、葡萄糖、葡聚糖或丙烯酰胺聚合物作为高分子载体,与偶氮和蒽醌的一氯三嗪或二氯三嗪染料进行化学连接合成出彩色琼脂糖^[13],所用染料列举于表 3。

表 3 合成彩色琼脂糖的染料单体结构

染料名称	结构式
Procion Red H8BN	
Procion Red MX2B	
Procion Yellow MXR	
Procion Yellow H5G	

(续表)

染料名称	结构式
Procion Blue MX3G	
Cibacron Blue F3GA	

很多研究者曾采用各种化学改性法合成彩色高分子,如聚丙烯酰氯与 1,4-二氨基蒽醌反应得到了醇溶的彩色聚丙烯酰氯^[14];丙烯酰胺基蒽醌与乙烯或丁二烯聚合物进行接枝加成聚合反应等^[15]。

用染料单体对聚合物进行化学改性,由于空间位阻等因素影响,高分子化合物中只有少数官能团参与反应,目前所见报道中,高分子官能团反应比例最高达 54.6%^[2]。彩色高分子本体取代基以及染料母体都能对其牢度、溶解性、吸附性、老化性能、电解质稳定性、热稳定性、pH 稳定性等产生影响。当染料用量足够少时,基本上不影响高分子化合物本身具有溶解性和可加工性等。

化学改性法制备彩色高分子灵活易行,产品的性质可根据使用的染料结构和用量进行控制,交联的色泽稳定,并能通过超滤等手段制得高纯产品。

3 金属络合彩色高分子

采用双络合基团染料和适当的双络合基团

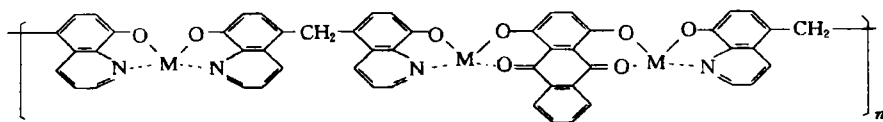
桥基化合物中孤对电子的配价原子与金属络合形成配价键,可制得一系列有机金属络合彩色高分子。配位络合制备的彩色高分子的颜色除与原染料结构有关外,主要取决于配位的金属原子,并且由于金属的引入而使彩色高分子具有许多特殊功能。

Korshak 等人采用锌、镍、钴、铜或锰原子与双(8-羟基喹啉)甲烷及 1,4-二羟基蒽醌缩合得到如下所示的金属络合彩色高分子。化合物中的氧、氮、硫原子都可作为配位原子。常见金属络合彩色高分子如表 4 所示。

金属络合彩色高分子性能超越颜色和大分子量特性,分子中的金属原子给这类彩色高分子增添了电磁性。因此,除在纸张、塑料、纺织品、涂料等方面应用外,金属络合彩色高分子在光学记录材料、有机磁性材料等方面具有独特的应用效果。

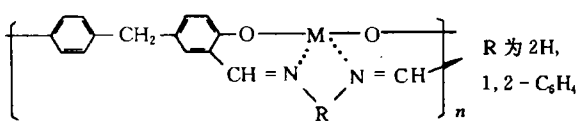
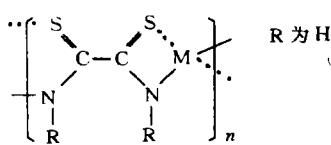
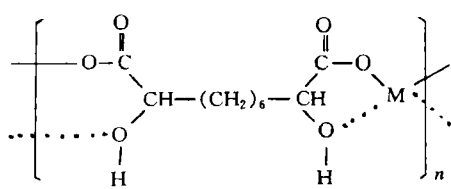
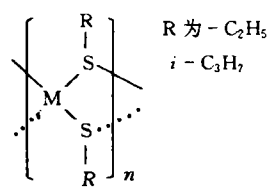
4 梯度彩色高分子

梯度彩色高分子(ladder polymers)是高分子链沿着长度方向以两支点形成平面带状结



双(8-羟基喹啉)甲烷与 1,4-二羟基蒽醌缩合后与金属络合的彩色高分子

表 4 金属络合彩色高分子结构

金属络合彩色高分子结构	金属原子	颜色	配位原子	配位基团
	Cu(Ⅰ)	绿色	氧、氮	西佛碱
	Cu(Ⅰ)	棕色		双(氨基酸)
				双(羟型唑啉)
				双(2-羟基偶氮基)
				双(N=O 配位基)
	Hg(Ⅰ)	白	氧、硫	双(硫代恶脒)
				双(硫代考皮啉酰胺)
				双(硫代恶酰胺)
	Cd(Ⅰ)	蓝	氧	双(羧酸)
	Co(Ⅰ)	紫		双(乙酮)
	Cu(Ⅰ)	蓝		双(1,2-二羟基酮)
	Ni(Ⅱ)	绿		
	Zn(Ⅱ)	蓝		
	Pd	橙	硫	巯基
	Ni	紫		黄原酸
	Co	红		

构,可以图 6 表示。假如以局部平面联结,称之为半梯度彩色高分子(partial ladder polymers)(图 7)。

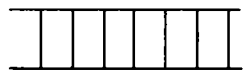


图 6 梯度彩色高分子示意图



图 7 半梯度彩色高分子示意图

梯度和半梯度彩色高分子除在甲磺酸和硫酸中溶解外,在常见的有机溶剂中均不溶解,因

此,其制备比较困难。通常采用两种方法,一种是选择能够溶解高分子的溶剂,采用稀溶液制备梯度和半梯度彩色高分子;另一较常用的方法是制备溶剂溶解的预聚体,然后形成最终聚合物。例如:1,2,5,6-四氨基蒽醌与 2,3,7,8-四氯四氮杂蒽在吡啶中形成预聚体,预聚体在 300~350℃ 延长加热时间完成闭环过程产生最终的梯度彩色高分子(图 8)。缩合聚合的聚苯并咪唑半梯度彩色高分子结构如图 9^[16]。大多数梯度和半梯度彩色高分子是多环结构。蒽醌型发色体由于本身具有三元环结构,因此为梯度和半梯度彩色高分子的首选单体。

虽然该类彩色高分子制备困难,但其具有特种性能,如绝缘性、抗高温性,某些材料在 900℃ 时仍不分解,有的具有极好的抗溶剂性等,纺出的纤维强度高、柔韧性好,这是任何其他有机高分子材料所不能比拟的。

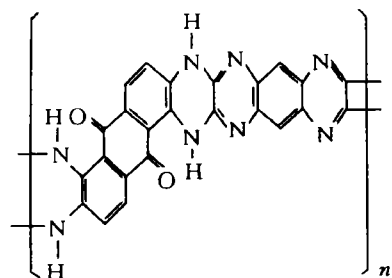


图8 梯度彩色高分子结构

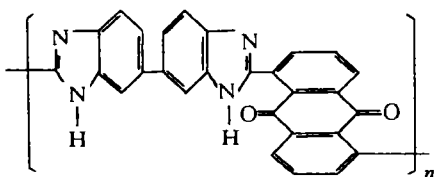


图9 聚苯并咪唑半梯度彩色高分子结构

综上所述,功能彩色高分子是一类新型的高分子材料,不仅赋予高分子以艳丽色彩,并且赋予高分子以光电、光刻等由于可见光引发的各种效应的功能,在高科技和新科技中将得到广泛应用。染料同高分子化学键结合之后,

耐光、耐溶剂、耐水等性能都大大提高,是常规高分子物理着色法所不能及的。正确设计染料单体、高分子单体或高分子结构,优选反应条件,可以合成出理想的功能彩色高分子,并且将得到广泛应用。

5 参考文献

- 1 Guthrie J T. Rev Prog Coloration, 1990, 20: 40
- 2 吴致宁. 大连理工大学: [博士论文]. 1992, 2: 13
- 3 吴致宁, 杨锦宗. 染料工业, 1992, 3: 20
- 4 Raymond S Asquith, et al. JSDC, 1977, 4: 114
- 5 吴致宁, 杨锦宗. 化工进展, 1993, 2: 5
- 6 吴致宁, 杨锦宗. 精细石油化工, 1992, 6: 26
- 7 吴致宁, 杨锦宗. 高分子学报, 1994, 1: 103
- 8 Asahi Kasei Kogyo Company. G B, 1 046 751. 1963
- 9 Arkhipov B and Borodkin. Khim. Volokna, 1967, 2: 13
- 10 Marechal E. Prog Org Coatings, 1982, 10: 251
- 11 堀口. 有机合成化学(日), 1965, 23: 789
- 12 Levine, et al. DE, 2 147 158. 1972
- 13 Michael J Harvey, et al. US, 4 546 161. 1985
- 14 Oreal S A. US, 3 567 678. 1971
- 15 Vomov. RU, 362 848. 1972
- 16 Bailey and Carke. Chemistry in Britain, 1970, 6: 484

The Development of the Synthesis of Functional Coloured Polymer

Zhang Shufen, Cui Xiulan, Yang Jinzong

(Dalian University of Technology, Dalian, 116012)

Summary In this paper, the synthesis of the functional coloured polymers and its mechanism, characteristics, developing history and possibility have been reviewed in detail through numerous examples.

Key words Functional coloured polymers, Additional polymerization, Polycondensation, Modification by chemical reaction, Metal - complex, Ladder polymer