

高分子染料

范浩军 石 碧 栾世方

(四川大学皮革化学与工程教育部重点实验室 成都 610065)

摘 要 高分子染料是通过一定的化学反应将发色基团引入高分子的主链或侧链而形成的一类新的着色高分子聚合物。通常高分子染料的制备有两条路线：单体合成路线（即通过含生色侧基单体的加聚、缩聚、配位聚合等制备高分子染料）和大分子的改性路线（即通过大分子的侧链功能化）来获得高分子染料，本文主要对高分子染料的不同合成方法及其应用作一评述。

关键词 高分子染料 合成 应用

Polymeric Dyestuff

FAN Haojun, SHI Bi, LUAN Shifang

(The Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065)

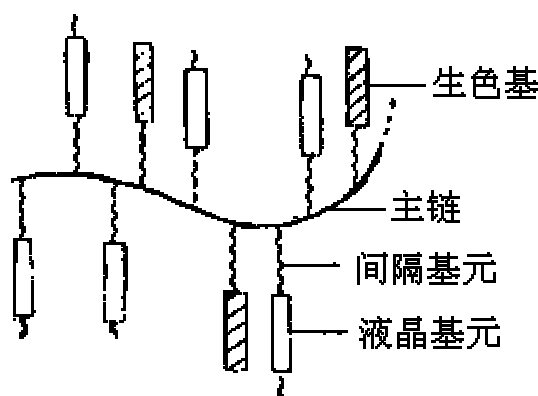
Abstract Polymeric dyestuff is a new type of polymer material with chromospheres on its backbone or side-chain. It can be prepared by monomer polymerization and/or macromolecules modification. In this paper, various preparation methods of polymeric dyestuff and their application were introduced.

Key words Polymeric dyestuff, Synthesis, Application

引言 尽管小分子染料在纺织品、皮革、毛皮、纸张、塑料、橡胶、涂料、油墨、食用色素、化妆品、感光材料、液晶显示、太阳能转换等方面获得了广泛应用^[1]，但小分子染料的毒性（少数除外）、坚牢度差、非透明性、不耐溶剂性和不耐迁移性以及低的耐热性严重地限制了小分子染料在食品、油墨、涂料、纤维、塑料等着色材料以及显示材料等领域中的应用^[2]。而高分子染料是通过一定的化学反应将发色基团引入高分子的主链或侧链上而形成的一类新的有色高分子聚合物，这种结合赋予高分子染料双重的功能：即高分子的高强度、易成膜性、耐溶剂性、耐迁移性、耐热性和可加工性以及有机染料对光的强吸收性和多彩性。如用高分子染料着色，其着色率高，色泽鲜艳，坚牢度高^[3-5]；生色基与聚合物连成一体，故可获得高度均匀的耐热、耐迁移、无毒和使用方便等特性。

近年来，高分子染料的研究进展十分迅速，现已成为功能性高分子和染料化学的一个新领域。高分子染料除了具备小分子染料的一般功用外，特别是在液晶显示、半导体材料、激光记录、非线性光学(NLO)材料、医药、食品、亲和色素等多种高新技术领域中得到应用^[6-7]。

高分子的特殊功用归因于其特殊的分子结构。例如，将小分子染料用于液晶显示时，通常是把二色性染料（宾材料）溶于小分子液晶（主材料）中形成宾主体系，用于彩色显示。但是这种宾主体系经常因为染料在液晶中溶解度不够和溶解度依赖于温度而受到限制^[8]，若将染料（通常为偶氮染料和蒽醌染料）和液晶基元以共价键键合到同一高分子主链上（如下图）可以得到生色侧基浓度高和浓度不依赖于温度的高分子液晶显示用染料^[9]，这类聚合物在电场作用下，呈现和宾主体系相似的电光效应。作为新型宾主彩色显示材料时，其显示容量大，分辨率和灵敏度^[10]



将非线性光学生色基团以侧链的形式键接到聚合物主链上,可制备作为迈向 21 世纪信息时代的关键材料—非线性光学材料^[11~12]。尽管在短短的时间内 NLO 材料的研究进展迅速,但目前存在的三个主要问题:即非线性光学性不足,非线性光学热稳定性不足和成型加工困难等问题,其中特别是非线性光学热稳定性问题是制约其广泛应用的关键。同掺杂型非线性光学材料相比,聚合物 NLO 材料(如主链为聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、聚氨酯等)生色侧基含量高(非线性光学性高)、生色侧基在高温下稳定(NLO 热稳定性高)、成型加工容易,

特别是具有刚性或半刚性芳杂环结构的聚酰亚胺(PI),因其分子的高超极化能力和优良的耐热性能,已称为 NLO 材料研究的热点^[13~14]。

小分子染料生色基团对光的吸收与发散的波长范围通常在 400~700nm,依据不同的生色基团而呈现不同的颜色。高分子染料的一个共同特点就是染料单体聚合前后,其吸光波长变化不大,即颜色变化不大,这主要是染料单体与高分子链的连接基团不参与加长染料分子的共轭体系,这一点对于合成目标聚合物是非常重要的。

高分子染料有多种合成方法。常见的方法有单体聚合法如加聚法、缩聚法、配位聚合法以及大分子的修饰、改性法等。本文主要就高分子染料的合成方法及其应用作一评述。

1 单体合成路线制备高分子染料

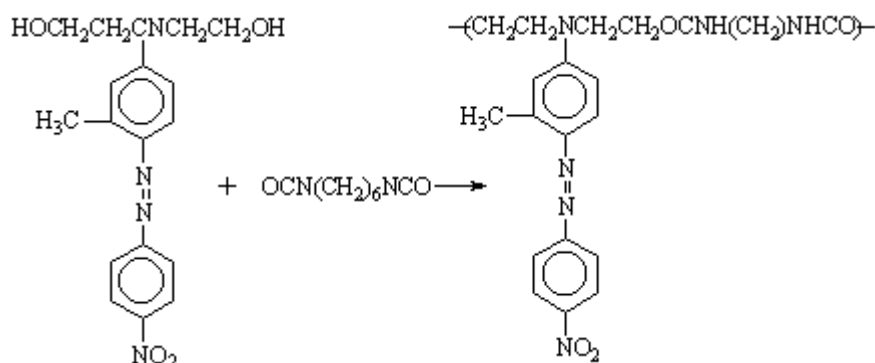
1.1 自由基加聚法

加聚法是制备高分子染料的重要方法。从理论上,凡染料单体中含有一O—CH₂—CH=CH₂, —NH—CH₂—CH=CH₂, —SO₂—CH=CH₂ 等不饱和基团^[3,15],均可采用此法制备。但是,通过加聚方法合成的高分子染料通常存在染料单体和共聚单体转化率低,染料在聚合物链中含量低的缺点。染料单体参与共聚反应的程度取决于染料单体的活性以及染料单体引发后生成自由基的活性,并影响到最终产物的分子量和色度。Batty 等的研究表明:染料单体与其共聚的单体的活性相比,其反应活性是相当低的^[16]。张淑芬、杨锦宗等用含乙烯砜的活性染料和丙烯腈进行均相和非均相聚合,结果表明:染料分子结构中必不可少的助色基团—氨基、硝基是该类反应的阻聚基团^[17]。阻聚基团会使聚合活性下降,自身均聚物分子量极低,与其它不饱和单体共聚则得到分子量远低于后者均聚物的聚合物,聚合物的收率随色素的结构差异及用量不同也呈现较大差异。

1.2 聚加成反应法^[18]

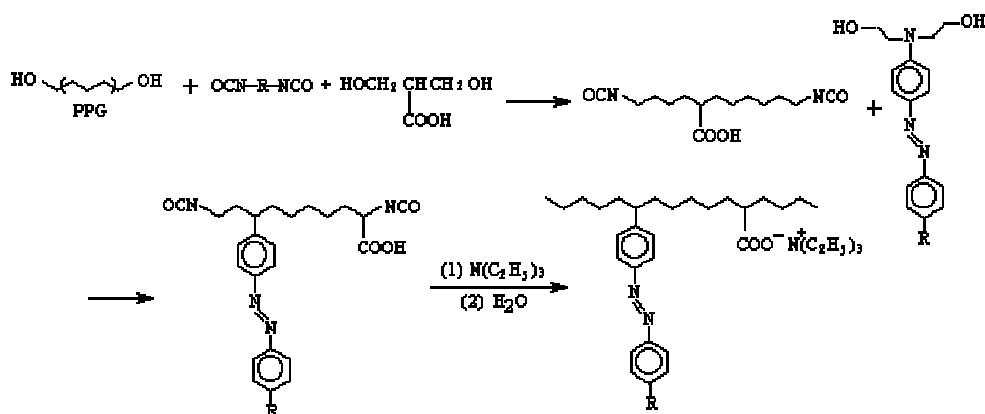
将含生色侧基的二醇与二异氰酸酯反应,可制备出主链为聚氨酯的高分子染料,其合成路

线如下:



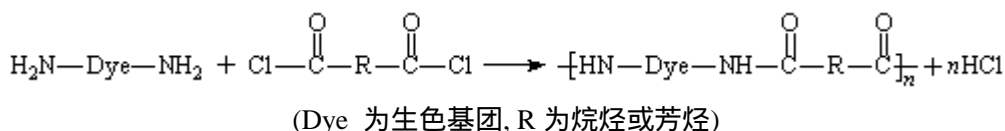
这类染料能被激光束变形, 用于薄层光学吸收层的光吸收剂。

本课题组将二异氰酸酯、聚丙二醇 (PPG1000, PPG2000) 和二羟甲基丙酸反应制得含亲水基团的聚氨酯预聚体, 然后和含生色侧基的二醇反应, 经三乙胺中和后, 乳化于水中, 制备了水溶性含生色侧基的聚氨酯染料, 这类染料用于皮革的染色, 耐热压、耐溶剂、耐水洗、耐迁移, 不足之处是色调单一, 和其它染料配色性略差, 深入的研究工作尚在进行之中 (文献待发表)。该染料的制备路线如下:



1.3 缩合聚合法

缩合聚合适用于带有两个或两个以上的 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 的染料分子^[19], 其缩聚反应的实施, 通常采用界面缩聚或熔融本体缩聚法, 而较少采用溶液聚合, 其聚合物的分子量通常随色素的性质和用量不同而有所变化, 并且随色素的增加, 分子量有一个最大值。缩聚法可用下式描述^[20]。

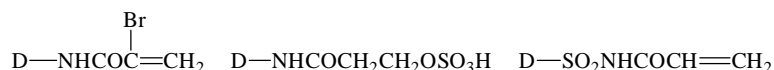


一般地, 界面缩聚法是将染料溶解在弱或中等碱性液中, 然后在强烈搅拌下, 将此溶液慢慢倒入酰卤化的碳氢化合物溶液中。聚合产物可通过离心分离得到。某些直接染料如 C.I 直接黄 4、C.I 直接橙 10、C.I 直接红 28、C.I 直接绿 6(命名方法参见文献^[21])都可以采用此法, 蒽醌型染料也同样适用。

将含生色侧基的芳族二胺和芳族四酸二酐共缩合所制得的含生色侧基聚酰亚胺被广泛地用作非线性光学材料^[22~23]、光电材料^[24]和光折变材料^[25]。

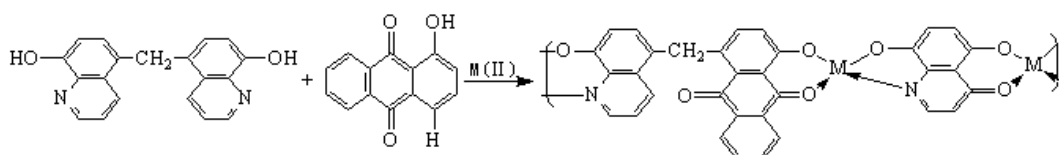
1.4 乳液聚合法制备含水溶性基团骨架高分子染料

该类染料由乙烯砜活性染料和相应的单体在碱性介质中乳液聚合而得^[26~27]。产品适合于水乳涂层、印花、墨水、家庭用和化妆品等着色。除了乙烯基砜硫酸酯活性染料外，还可以用含下列基团的活性染料(D 为生色基团)：



另一单体可以用乙烯、醋酸乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯腈，羟乙基丙烯酸酯等。

1.5 配位聚合法



有机金属络合聚合物染料常用此法制备，它是通过金属离子配位键将有机物交联而形成。下面是一个有代表性的聚合物染料的合成示意图^[6]：

配位聚合得到的聚合物颜色，除与原色素结构有关外，主要取决于配位的金属离子，不同的金属离子使得色泽差别很大，一般以深色为主。

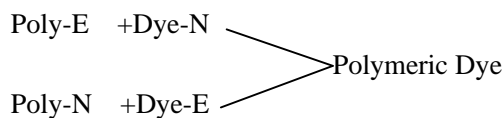
聚合物的高导电率来源于聚合物链具有长的共轭长度和导电高分子链的高度取向^[28]，光、电用高分子染料是利用聚合物所键合的染料的对光、电作用产生分子结构互变或原子价态之间的变化。由于配位聚合物染料分子中金属络离子、大的共轭体系、强的极性基团等的存在，因而具有电导性^[29]、有机磁性、抗海洋生物污染^[30~31]等独到功用，尤其是在光、电材料^[32]、航空材料等高新技术领域的应用，日益受到人们关注^[6]。

2 通过大分子的化学改性制备高分子染料^[33]

由于聚合法合成高分子染料存在着各自的弊端，故化学改性法合成高分子染料成为近年来研究的热点。根据高分子骨架不同，可分为聚丙烯酸垂挂高分子染料、聚硅氧烷垂挂高分子染料、聚多乙烯多胺垂挂高分子染料、聚乙烯垂挂高分子染料、由染料自身亲核和亲电基团交联的骨架高分子染料等。

2.1 由染料亲核基团和亲电基团交联的骨架高分子染料

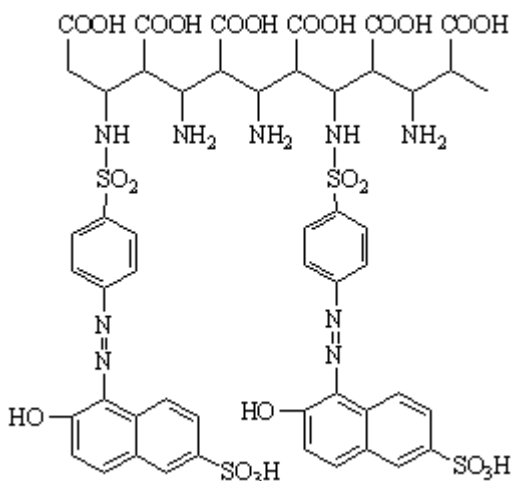
聚合物骨架上或多或少地具有亲电或亲核性，具有亲电性的基团称为亲电聚合物（记为 Poly-E）；具有亲核性基团的称亲核型聚合物（记为 Poly-N）。它们分别与亲核性、亲电性染料分子反应，可得到垂挂色素的聚合物，这一过程可用下式表示（Dye 为生色基团）：



这类聚合物色素在医药、食品^[34~35]、油墨及某些特殊领域（如动物标志、亲和色谱等方面）取得应用，由于其较大的溶解度和交联的色泽稳定性及高纯度，显示出其它合成方法不可替代的优越性。

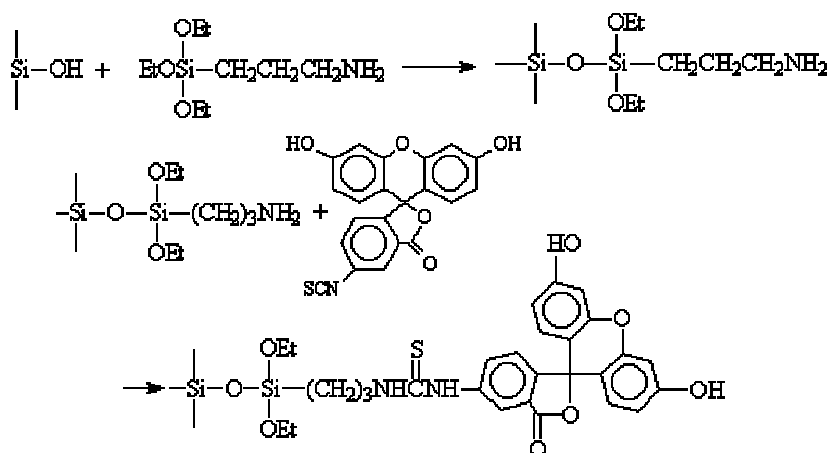
2.2 聚丙烯酸垂挂高分子染料^[36]

该类染料的制备是先在聚丙烯酸分子链上引入氨基，将此氨基与对乙酰氨基苯磺酰卤进行磺胺化反应，乙酰基水解成氨基，重氮化后与 2-萘酚-6 磺酸偶合成高分子染料^[18]。该染料用于粘弹性材料的着色具有很高的亲和性，例如对橡胶的着色，产品不会发生颜色迁移，耐久性非常优异。



2.3 聚硅氧烷垂挂高分子染料

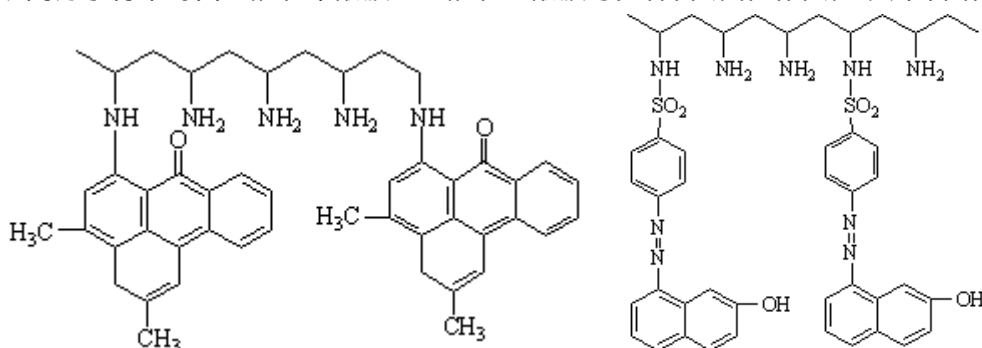
此类染料可用于测量人体细胞的组织和液体的化学和生理学参数，这种传感器对 pH 值和氧特别敏感，这类染料的制备如下^[37]：



2.4 聚乙烯垂挂高分子染料

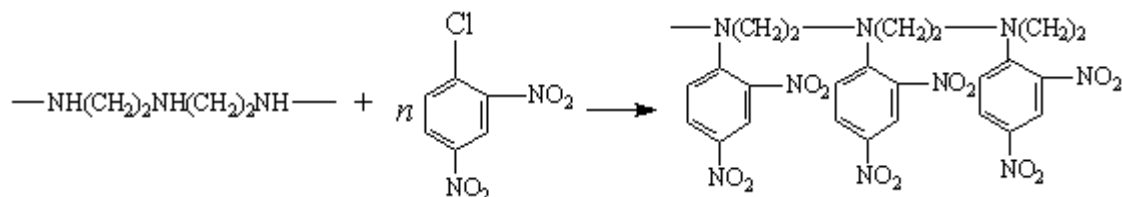
该类高分子染料溶于 pH=2~4 的水溶液中，不溶于中性或碱性水溶液中，要求游离氨基有一半以上垂挂上染料母体，分子结构中无磺酸基、磷酸基和羧基。该染料带正电荷，可染带负电荷的物质，如羊毛、头发，也可在有机溶剂和水、醇介质中染色，然后用水洗净表面。

该高分子骨架可由乙醛和甲酰胺、乙醛和乙酰胺等多种合成路线合成, 其染料结构如下:



2.5 多乙烯多胺垂挂高分子染料^[36]

多乙烯多胺在水、醇介质中与 2,4-二硝基氯苯缩合, 即可制备多乙烯多胺垂挂高分子染料, 该反应很容易进行, 到达终点后经脱醇精制后再配成 pH=9.1、浓度为 20wt% 的溶液用于头发染色, 上色速度快, 并且结合牢度高。



3 结语

高分子染料被提出到现在仅 20 年时间, 尽管已得到广泛重视, 但可用于实际的高分子染料少之又少, 这一者源于高分子染料的应用还处于探索性阶段, 更重要的是高分子染料的合成方法存在着这样或那样的缺陷, 如通过加聚反应合成高分子染料时, 含生色基团的活性单体制备困难, 单体转化率低, 生色基团或助色基团往往成为聚合体系的阻聚剂^[17]; 通过化学改性法或大分子改性法合成高分子染料时, 生色侧基的接枝率低, 接枝点少, 产物难于纯化, 且溶剂体系难于选择, 这些都限制着高分子染料的研究进展, 但随着高分子染料在油墨^[38~40]、涂料^[41~42]、纤维^[3,43]与塑料^[44]的染色、着色、液晶显示^[45]、光—电变色材料^[46]以及在食品、医药、皮革制造^[47]等行业的广泛应用, 高分子染料必将成为新型材料学科研究的热点。

参考文献

- [1] 张壮余, 吴祖望. 染料应用. 北京: 化学工业出版社, 1991: 448~486.
- [2] Anisimov A M, Lobanova L A, Anisimova O M et al. International Journal of Polymeric Materials 1993, 19(3): 127~136.
- [3] Marechal E. pure. Progress in organic coatings, 1982, (10): 251~287.
- [4] 吴致宁, 杨锦宗. 化工进展, 1983, (2): 5.
- [5] 张淑芬, 杨锦宗. 高分子学报, 1996, (1): 8.
- [6] 辛忠, 冯岩, 黄德音. 功能高分子学报, 1994, (3): 344.
- [7] Guthrie J T. Rev. Prog. Coloration, 1990, (20): 40~52.
- [8] 罗朝辉, 张先亮. 化工新型材料, 1995, (3): 1~7.
- [9] Yitzchaik S, Cabrera I, Buchholtz F et al. Macromolecules, 1990, 23(3): 707~713.
- [10] Helmut R, Hans-werner S. Makromol. Chem, 1984, 185(7): 1327~1334.
- [11] Yu D, Yu L. Macromolecules, 1994, 27(23): 6718.
- [12] Yu D, Gharavi A, Yu L. Macromolecules, 1995, 28(3): 784.
- [13] Miller R D, Burland D M I. Polymer Preprint, 1994, (2): 122.

- [14] Alex K Y, Kevin J. Drost . Polymer Preprint , 1994,(2):130.
- [15] Francoise M. J. Eur.Polym. 1987,23(8):617~622.
- [16] Batty N S, Guthrie J T. Polymer, 1975,(16):43.
- [17] 吴致宁,杨锦宗. 高分子学报, 1994,(1):103; 1995,(3):296; 1995,(5):513.
- [18] 贾叙东,余学海. 功能高分子学报, 1998,(4):461~465.
- [19] Arndt W K. Eur.Pat.Appl. EP 339 421, 1989.
- [20] Shiba M. J.Polym, 19734, (4):376.
- [21] 候毓汾,朱振华,王任之编著. 染料化学. 北京:化学工业出版社, 1994:37~40.
- [22] Dong Y, Ali G. Macromolecules, 1996,(29):6139~6142.
- [23] Dong Yu, Ali G. J. Am .Chem. Soc, 1995,(117):11680~11686.
- [24] Haythem S. Macromolecules , 1997,(30):5403~5407.
- [25] Peng Z H, Ali G. Polymer Preprint, 1995,(8):41~45.
- [26] Griffiths J J. Soc. Dye Color,1988,(104):416.
- [27] Guthrie J. Encycl. Polym. Sci. Eng., 1986, (5):277.
- [28] 沈之荃. 功能高分子学报, 1992,(2):102~110.
- [29] Fenton D E, Parker J M, Wright P V. Polymer, 1973,(14):589.
- [30] Patricia C. US:4 302 399, 1981.
- [31] Batty N S, Guthrie J D . Polymer, 1975,(16):370.
- [32] Cicek A, Guthrie J T. Dyes and Pigments, 1984,(5):225.
- [33] 张淑芬, 杨锦宗. 染料工业, 1998,(6):12~15.
- [34] Beddows G, Guthrie J T. Polymer Bulletin, 1986,(16):43.
- [35] Harvey J, Atkinson A. US:4 546 161, 1985.
- [36] 张淑芬, 杨锦宗. 第三次全国精细化工青年科技学术交流会议论文集. 大连:1998:290.
- [37] Asquith R S. J. Soc. Dyes. Colour, 1977,(93):115.
- [38] (1)Wingard R E. US:4 375 357, 1983.(2) Sally A. US:4 381 185 , 1983.
- [39] Matsumura Y. JP:8 8 30 567, 1987.
- [40] Ariga T. JP:8 8 30 567, 1988.
- [41] Rogello R. Polymer Chemistry, 1990,(28):1~13.
- [42] Brear P, Guthrie J T. Polym.Photochem, 1989, (2):56.
- [43] Etzbach H. Ger P. DE 3 211 400, 1983.
- [44] V.Z.Masionsh V Z. 俄罗斯专利: Russ. Pat. 703 544, 1979.
- [45] Ringsdorf H. Liq. Cryst. 1986,(1):319.
- [46] Yeshida Z, Kitao T. Chemistry of Functional Dyes Mitapress, Tokyo. 1989:330.
- [47] 张淑芬, 杨锦宗. CN:1 123 318, 1997.