

新型可聚合蒽醌染料单体及其共聚物乳液的制备及性能*

李勃天 江一明 王吉帅 张 红 金青君 阚成友**

(清华大学化工系 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 通过多步有机反应合成了新型蒽醌染料单体 1-(间(2-(2-(丙烯酰氧基)乙氧基)乙基砒基)苯胺基)蒽醌(AVSAQ),对其化学结构进行了表征;然后将其与苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)和甲基丙烯酸(MAA)进行半连续乳液共聚,制备出了共价键合型 P(St-BA-MAA-AVSAQ)橙红色聚合物乳液,并对乳液以及乳胶膜的性能进行了表征,系统考察了 AVSAQ 和过硫酸铵(APS)用量对单体总转化率以及乳液胶体性质的影响.结果表明,当 AVSAQ 用量不高于单体总量的 4.0 wt%、APS 用量不低于单体总量的 0.5 wt% 时,聚合反应可以平稳进行,所得乳胶粒水合粒径均在 60 nm 左右.总单体转化率和 AVSAQ 转化率随着 AVSAQ 用量的增加而降低,当 AVSAQ 用量达到 4.0 wt% 时,二者分别为 95.0% 和 93.6%. P(St-BA-MAA-AVSAQ)的 UV-Vis 吸收光谱特性与 AVSAQ 完全一致,最大吸收波长均为 486.8 nm.与相应非共价键合型橙红色聚合物乳液相比, P(St-BA-MAA-AVSAQ)聚合物乳液具有良好的储存稳定性和保色性,乳胶膜的光色牢度和耐溶剂牢度也显著提高.

关键词 可聚合蒽醌染料,乳液聚合,稳定性,光色牢度

由于水性聚合物产品具有环境友好、成本低等显著特点,各种彩色水性聚合物乳液产品已经越来越多地应用于涂料、皮革、造纸等行业^[1-3].常用制备工艺主要有两种,一是在制备聚合物乳液时加入染料或颜料,使产品带有颜色^[4,5];二是在传统聚合物乳液中添加染色剂或水性色浆,经物理混合后得到所需颜色产品^[6,7].但由此获得的产品稳定性不好,储存过程中会出现染料的沉积和絮凝,导致乳液的褪色;另外还存在光色牢度、染色牢度和染色均匀性普遍较差、生物毒性强等问题,从而限制了这类产品的应用范围.产生上述缺陷的根本原因在于染料/颜料与聚合物基体的相容性较差,二者易于产生相分离所致.为了解决上述问题,许多学者对聚合物——染料/颜料复合乳液展开了系统研究,尤其是在聚合物包覆染料/颜料方面取得了很好的结果.例如, Wu 等^[8,9]利用细乳液聚合技术将亲水性或疏水性的染料包覆在乳胶粒内部,制备出了多种性能稳定的彩色聚合物乳液;Liu 等^[10]通过在细乳液聚合包覆染料过程中加入交联剂,合成出了一系列有机纳米色料;Wicks 等^[11]将聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)包覆

在染料纳米微球外面,得到了具有热响应性的彩色聚合物微球. Takasu 等^[12]针对染料迁移过程进行了详细的研究,发现即使采用聚合物包覆技术,在长期放置过程中,染料的沉积和乳液的褪色仍不可避免.

依据聚合物分子结构设计和聚合物结构与性能关系基本原理,将生色基团键合到聚合物分子链上,可以从根本上解决彩色聚合物乳液的稳定性、产品光色牢度、溶剂牢度差等问题,并能有效降低其生物毒性^[13]. Zhang 等^[14]在制备彩色聚氨酯乳液过程中使用有色二元醇进行扩链,将生色基团直接键合到了聚氨酯分子链中; Winnik 等^[15,16]合成了一类带有荧光生色基团的单体,然后通过乳液共聚合制得具有荧光显色功能的聚合物微球.我们也曾合成了不同结构的可聚合染料单体,并通过对其与丙烯酸类单体乳液共聚合规律的系统研究,合成出了性能稳定、色牢度良好的共价键合型彩色聚合物乳液^[17-20].为了进一步提高生色基团在聚合物中的含量和产物的光色牢度,本文首先合成了一种新型可聚合染料单体 1-(间(2-(2-(丙烯酰氧基)乙氧基)乙基砒基)苯胺

* 2013-03-11 收稿,2013-04-02 修稿.

** 通讯联系人, E-mail: kancy@tsinghua.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13099

基)蒽醌(AVSAQ),然后通过半连续乳液共聚合工艺制备出了共价键合型 P(St-BA-MAA-AVSAQ)橙红色聚合物乳液,考察了 AVSAQ 和 APS 用量对乳液聚合反应、乳液及乳胶膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸(MAA),天津化学试剂一厂,经减压蒸馏提纯;过硫酸铵(APS),上海爱建试剂厂,用水溶液重结晶法提纯;1-氨基蒽醌(>97%),河北吴桥顺达化工有限公司,直接使用;间羟基乙基砒苯胺(>98%),江苏泰州润鹏化工有限公司,直接使用;丙烯酸羟乙酯(HEA),十二烷基硫酸钠(SDS),壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10),二甲亚砜(DMSO),及其他常见无机试剂均为分析纯,直接使用;所用水为去离子水。

1.2 橙红色蒽醌染料单体(AVSAQ(5))的制备

橙红色染料单体 1-(间(2-(2-(丙烯酰氧基)乙氧基)乙基砒基)苯胺基)蒽醌(AVSAQ)(5)通过如图 1 所示的 6 步有机反应制得。

1.2.1 1-碘蒽醌(1)的制备

将 6.69 g 1-氨基蒽醌加入到 250 mL 单口烧瓶中,然后加入 80 mL 10 wt% 稀硫酸,搅拌下冰水浴冷却至 0 ℃。将 2.28 g 亚硝酸钠溶于 10 mL 水后慢慢滴加到反应瓶中,并在搅拌下继续反应 0.5 h,制得 1-蒽醌重氮盐。另取 5.9 g KI 溶于 15 mL 水中,并慢慢将其滴加到冰水浴冷却下的反应体系中,反应 2 h 后得到黑色悬浊液。加入碳酸钠溶液中和至体系呈碱性,再加入硫代硫酸钠溶液,直到没有气泡产生为止。过滤,滤饼用水冲洗至滤液为中性,真空干燥,得 9.92 g 产物 1-碘蒽醌(1),产率为 99%。

1.2.2 1-(间(羟乙基砒基)苯胺基)蒽醌(2)的制备

将 6.68 g 1-碘蒽醌(1)、3.60 g 醋酸铜、6.03 g 间羟基乙基砒苯胺和 0.05 g 碳酸钠放入 100 mL 单口瓶中,然后加入 40 mL DMSO,搅拌并加热至 120 ℃,反应 2 h。冷却至室温,然后将其倾入 400 mL 水中,静置过夜后过滤,滤饼用水冲洗 3 次,真空干燥后得到粗产物。再经柱层析提纯(溶剂为二氯甲烷与乙酸乙酯的混合物,二者体积比为 5:1),得到 4.10 g 产物 1-(间(羟乙基砒

基)苯胺基)蒽醌(2),产率为 50%。

1.2.3 1-(间(2-硫酸酯乙基砒基)苯胺基)蒽醌(3)的制备

将 3.26 g 1-(间(羟乙基砒基)苯胺基)蒽醌(2)置于 100 mL 烧杯中,缓缓加入 30 g 浓硫酸(98%),用玻璃棒小心搅拌混合,直至体系中无明显固体颗粒为止。将烧杯置于干燥器中,室温静置 6 h,然后将其小心地倾入 300 mL 水中,冷却后过滤,滤饼用水冲洗 3 次,真空干燥后得到 3.50 g 产物 1-(间(2-硫酸酯乙基砒基)苯胺基)蒽醌(3),产率为 90%。

1.2.4 1-(间(乙烯砒基)苯胺基)蒽醌(4)的制备

将 4.87 g 1-(间(2-硫酸酯乙基砒基)苯胺基)蒽醌(3)、1.06 g 碳酸钠和 50 mL 水依次加入到烧杯中,搅拌下加热至 50 ℃,反应 2 h。冷却至室温,加入 300 mL 水,静置后过滤,滤饼用水冲洗 3 次,真空干燥后得到 3.70 g 产物 1-(间(乙烯砒基)苯胺基)蒽醌(4),产率为 95%。

1.2.5 1-(间(2-(2-(丙烯酰氧基)乙氧基)乙基砒基)苯胺基)蒽醌(AVSAQ)(5)的制备

将 3.12 g 1-(间(乙烯砒基)苯胺基)蒽醌(4)、20 g HEA 和 20 mL DMSO 依次加入到单口瓶中,搅拌升温至 80 ℃;将 3 mL 溶有 0.50 g 碳酸钠的水溶液加入到反应瓶中,反应 8 h。然后加入 400 mL 水,依次经过滤、水洗和真空干燥,得到红色块状粗产物。然后经柱层析提纯(溶剂为二氯甲烷与乙酸乙酯的混合物,二者体积比为 20:1),得到 3.03 g 产物 AVSAQ,产率为 77%。

1.3 P(St-BA-MAA-AVSAQ)聚合物乳液的合成

按表 1 配方将 AVSAQ 溶于 St、BA 和 MAA 中,得到单体混合物;将 APS 溶于 5 mL 水中得到 APS 水溶液。将 25 mL 水、OP-10、SDS 和 NH_4HCO_3 依次加入到三口瓶中,搅拌下加入 3 g 混合单体,待升温至 80 ℃时加入 2 mL APS 水溶液引发聚合,然后在 1 h 内将剩余混合单体匀速滴加到反应瓶中。单体滴加过程中,每隔 15 min 加入 0.5 mL APS 水溶液。滴加完毕后继续反应 0.5 h,然后加入 1 的 1 mL APS 水溶液,保温反应 1 h,得到橙红色聚合物乳液。

作为对比实验,采用同样的聚合配方和工艺,采用 0.15 g 本文制备的非聚合染料 1-(间(羟乙基砒基)苯胺基)蒽醌(2)(总单体质量的

Table 1 Recipes for the preparation of colored polymer latexes

Ingredient	Amount (g)
AVSAQ	Variable ^a
St	7.50
BA	7.50
MAA	0.15
SDS	0.30
OP-10	0.15
NH ₄ HCO ₃	0.075
APS	Variable ^b
H ₂ O	30

^a0 wt% ~ 4 wt% based on the total monomers; ^b0.3 wt% ~ 1 wt% based on the total monomers

1.0 wt%)代替 AVSAQ 染料单体,制得非共价键合型橙红色乳液.

1.4 表征

染料单体 AVSAQ 及中间体的化学结构用¹H-NMR 和 FTIR 来表征.¹HNMR 在 JNM-ECA600 型核磁共振波谱仪 (JEOL, 日本)上测定,FTIR 在 Nicolet 560 型红外光谱仪 (Nicolet, 美国)上测定.染料单体 AVSAQ 和乳液共聚物的 UV-Vis 吸收光谱在 T6 紫外-可见分光光度计 (普析通用, 中国)上测得. AVSAQ 的熔点在 X-4 型数字显微熔点测定仪上测定 (泰克仪器, 中国).

乳液聚合总单体转化率用重量法测定.染料单体 AVSAQ 的转化率按如下方法测定:将聚合物乳液在 60 ℃下干燥,制成厚度约为 (250 ± 10) μm 的乳胶膜,然后将其放入索式提取器中,以甲醇为溶剂抽提 6 h;利用紫外分光光度法在 T6 紫外-可见分光光度计上测定萃取液中未聚合染料单体 AVSAQ 的浓度,换算出未聚合染料 AVSAQ 的质量,再根据配方中 AVSAQ 的质量,计算得到染料单体的转化率.

聚合物乳液的水合粒径 (D_{DSL})、粒径分布 (poly index) 和 zeta 电位在 Zetasizer 3000HS 型激光粒度分析仪 (Malvern, 英国)上测定.聚合物乳胶粒的干态粒径 (D_{TEM}) 在 H-7650B 型高分辨透射电子显微镜 (Hitachi, 日本)上测定,染色剂为 2 wt% 的磷钨酸水溶液.

聚合物乳胶膜的光色牢度按以下方法测定:将聚合物乳胶膜放入氙灯老化箱中,在光照强度为 180 W/m²、40 ℃、相对湿度 50% 的条件下进行老化试验,每隔 24 h 取出样品,在白纸上用精密色差仪 HP-200 (汉谱, 中国)测定样品光照前后的色差.

2 结果与讨论

2.1 橙红色染料单体 AVSAQ (5) 的结构设计与表征

我们曾合成了不同颜色的可聚合蒽醌染料单体,并由此成功地制备出了共价键合型彩色聚合物乳液^[18~20].但由于可聚合蒽醌染料单体在混合单体和水相中的溶解度均很小,导致乳液聚合反应中染料单体转化率不高,乳液聚合物中生色基团含量较低.为了进一步提高共价键合型彩色聚合物乳液产物的性能,本文设计并合成了一种同时带有蒽醌生色基、可聚合双键、酯基、砒基和柔性臂的新型可聚合蒽醌染料单体 AVSAQ,其合成路线和结构式如图 1 所示.结果表明,所得蒽醌染料单体 AVSAQ 为鲜艳的橙光红色,具有令人满意的色深和饱和度. AVSAQ 及中间体的化学结构已通过¹H-NMR 和 FTIR 进行了表征,与设计结构相吻合.

1-(间(羟乙基砒基)苯胺基)蒽醌(2):¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, TMS, δ): 11.29 (s, 1H, NH), 7.63 ~ 8.29 (m, 11H, Aryl H), 4.94 (t, 1H, OH), 3.73 (q, 2H, —CH₂—OH), 3.52 (t, 2H, SO₂—CH₂—). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3062 (=C—H), 2918 (C—H), 1664 (AQ C=O stretch), 1632, 1585, 1508 (AQ and benzene ring).

1-(间(乙烯砒基)苯基)蒽醌(4):¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, TMS, δ): 11.27 (s, 1H, NH), 7.61 ~ 8.28 (m, 11H, Aryl H), 7.21 (d × d, 1H, 1-vinylsulphonyl H), 6.39 (d, 1H, 2-vinylsulphonyl *cis* H), 6.26 (d, 1H, 2-vinylsulphonyl *trans* H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3049 (=C—H), 1657 (AQ C=O stretch), 1632, 1585, 1520 (AQ and benzene ring). mp: 165 ~ 166 ℃.

1-(间(2-(2-(丙烯酰氧基)乙氧基)乙基砒基)苯胺基)蒽醌 (AVSAQ) (5):¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, TMS, δ): 11.29 (s, 1H, NH), 7.63 ~ 8.28 (m, 11H, Aryl H), 6.27 (d, 1H, 3-acryloyl *cis* H), 6.12 (d × d, 1H, 2-acryloyl H), 5.90 (d, 1H, 3-acryloyl *trans* H), 4.03 (t, 2H, —CH₂OCO—), 3.77 (t, 2H, —SO₂CH₂C—H₂O—), 3.70 (t, 2H, —SO₂CH₂—), 3.53 (t, 2H, —CH₂CH₂OCO—). FTIR (KBr, cm⁻¹):

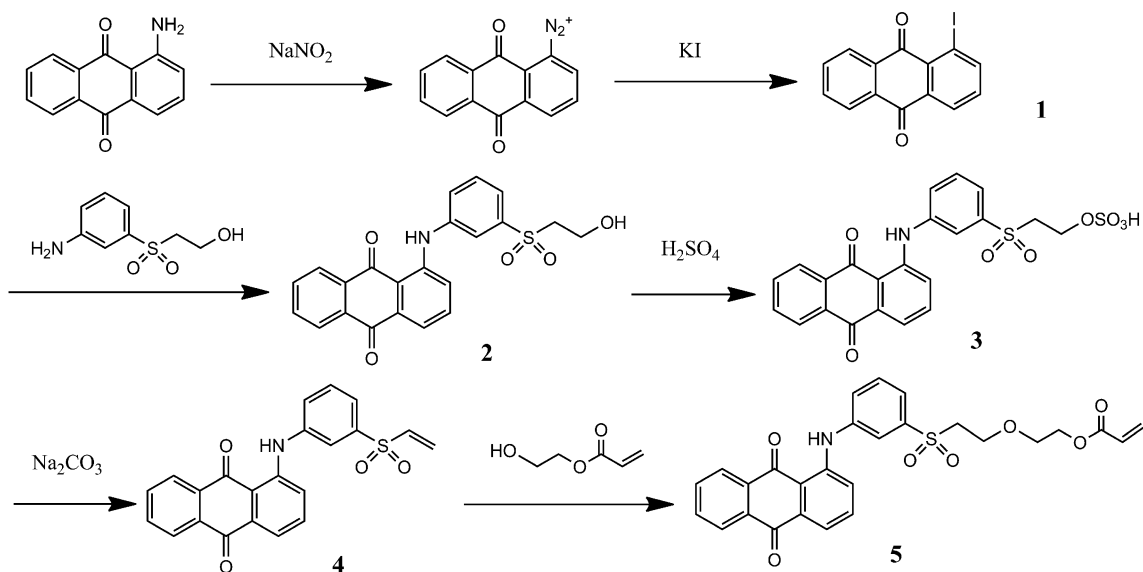


Fig. 1 Synthesis of the polymerizable dye AVSAQ (5)

3079 (= C—H), 2953, 2908, 2875 (C—H), 1730 (acryloyl C = O stretch), 1659 (AQ C = O), 1633, 1585, 1524 (AQ and benzene ring). mp:105 ~ 106 ℃ .

2.2 P (St-BA-MAA-AVSAQ) 聚合物乳液的制备

前期研究表明^[19~21],可聚合蒽醌染料单体的溶解性和阻聚作用是影响乳液聚合反应和产物性能的关键因素. 本文采用半连续乳液聚合工艺,在其他聚合配方(表1)和工艺条件不变的情况下,

考察了 AVSAQ 及 APS 用量对乳液聚合过程及聚合物乳液性能的影响.

2.2.1 染料单体 AVSAQ 用量的影响

固定 APS 用量为单体量的 1.0 wt%, 改变染料单体 AVSAQ 在总单体中的用量,所得乳液聚合结果列于表 2. 在本研究范围内,乳液聚合反应均可以平稳进行,总单体转化率和 AVSAQ 转化率均随着 AVSAQ 用量的增加而降低;当 AVSAQ 用量增加到 4.0 wt% (样品 A8),总单体转化率和 AVSAQ 转化率分别为 95% 和 93.6% .

Table 2 Influence of AVSAQ amount on the emulsion polymerization and the latex properties^a

Sample	AVSAQ (wt%)	Conversion of monomer (%)	Conversion of AVSAQ (%)	<i>D</i> _{DSL} (nm)	Poly index	Zeta potential (mV)
A1	0	99.7	—	58.4	0.0881	-72.3
A2	0.10	99.9	96.8	60.4	0.0767	-81.1
A3	0.50	96.6	96.0	57.3	0.1190	-74.2
A4	1.00	99.8	96.1	60.5	0.0873	-64.3
A5	1.50	99.2	97.2	58.8	0.0765	-79.1
A6	2.00	97.2	97.3	67.1	0.0541	-82.2
A7	3.00	95.5	95.1	65.5	0.0554	-73.4
A8	4.00	94.8	93.6	64.8	0.0931	-77.8

^a1.0 wt% APS based on the total monomers was used.

对于共价键合型彩色聚合物乳液,染料单体在聚合过程中的转化率非常关键,它决定了生色基团键合在分子链上的比例. 前期的研究表明,乳液聚合中染料单体转化率主要受其分子在水相中迁移能力的限制. 由于染料单体的强疏水性和较大的分子量,聚合过程中从单体液滴迁移到乳胶粒中相对困难,部分染料单体会在聚合过程中

沉积出来,导致其转化率不高和聚合稳定性的降低. 同时,染料单体的用量越高沉积出来的就越多,其转化率随着其用量的增加而降低. 相对于已报道的可聚合染料单体,由于 AVSAQ 单体具有较高的水相迁移能力,更容易从单体液滴迁移到乳胶粒中参与聚合,从而大幅度提高了染料单体转化率. 当 AVSAQ 用量小于等于 3.0 wt% 时,

AVSAQ 转化率均高于 95%,但当其浓度达到 4.0 wt% 时,AVSAQ 转化率降至 93.6%,意味着在高染料单体用量的条件下,仍然会有少量 AVSAQ 分子不能迁移至乳胶粒中参与聚合,使其转化率略有降低.

从对比实验的结果(表 3)可以看出,在非聚合染料 1-(间(羟乙基砒基)苯胺基)蒽醌(**2**)用量为单体总量的 1 wt% 时,聚合反应的单体转化率仅为

Table 3 The properties of unreactive dye 2 colored polymer latex^a

	Conversion of monomer (%)	Dye fixation rate (%)	D_{DSL} (nm)	Poly index	Zeta potential (mV)
Dye 2 colored latex	92.9	26.2	71.6	0.2120	-84.9

^a1 wt% APS and 1 wt% unreactive dye 2 based on the total monomers were used.

2.2.2 引发剂 APS 用量的影响

固定 AVSAQ 用量为单体总量的 1.0 wt%,考察了 APS 用量对乳液聚合过程和乳液性能的影响,结果见表 4. 当 APS 用量为 0.3 wt% 时,不加 AVSAQ 乳液聚合可以顺利进行,但加入 1.0 wt% AVSAQ 后(样品 B1),乳液聚合过程很不稳定,总单体转化率和 AVSAQ 转化率均低于 80%,粒径分布也较宽. 将 APS 用量提高到 0.5 wt%,聚合反

应即可平稳进行,总单体转化率和 AVSAQ 转化率分别达到 98.8% 和 95.7%;再进一步增加 APS 用量,转化率变化不大. 众所周知,蒽醌类化合物对自由基聚合有一定的阻聚作用,可以形成蒽醌自由基而阻碍聚合反应的进行^[22],但从表 4 数据可以看出,AVSAQ 分子中蒽醌基的阻聚作用较弱,较少量的 APS 即可顺利引发聚合反应,并得到较高的单体转化率.

Table 4 Influence of APS amount on the emulsion polymerization and the latex properties^a

Sample	APS (wt%)	Conversion of monomer (%)	Conversion of AVSAQ (%)	D_{DSL} (nm)	Poly index	Zeta potential (mV)
B1	0.3	78.8	71.2	67.9	0.2000	-64.2
B2	0.5	98.8	95.7	59.4	0.0506	-80.4
B3	0.8	97.5	96.5	62.0	0.0683	-75.9
A4	1.0	99.8	96.1	60.5	0.0873	-64.3

^a1.0 wt% AVSAQ based on the total monomers was used.

2.2.3 聚合物乳液的胶体性质

从表 2 可以看出,染料单体 AVSAQ 的用量对聚合物乳液的水合粒径、粒径分布和 Zeta 电位没有明显影响. 聚合物乳胶粒为规则的球形(图 2),干态粒径在 50 nm 左右,稍小于其水合粒径,和预期结果一致. 聚合物乳液的 zeta 电位较低,说明乳液具有很好的稳定性,室温下放置 6 个月也未发现絮凝和染料沉积现象,乳液也没有明显的褪色.

2.3 P (St-BA-MAA-AVSAQ) 共聚物的光色性质

吸收波长和吸光度决定了材料的颜色和色深,而材料的光色牢度不仅取决于生色基团的种类,还与生色基团所处的化学环境以及材料所处的环境因素密切相关. 本文通过对比试验,研究了

P (St-BA-MAA-AVSAQ) 乳液共聚物的 UV-Vis 吸收特性和乳胶膜的光色牢度.

2.3.1 UV-Vis 光谱吸收特性

将 P (St-BA-MAA-AVSAQ) 聚合物乳胶膜溶于乙酸乙酯中,配成浓度为 4.0 g/L 的透明溶液,并以乙酸乙酯作为空白来测定聚合物的 UV-Vis 吸收光谱. 另外将染料单体 AVSAQ 溶于乙酸乙酯中,配成浓度为 120 mg/L 的溶液,并测定其 UV-Vis 吸收光谱. 从图 3 可以看出,随着合成配方中 AVSAQ 用量的增加,共聚物溶液的吸光度逐渐升高,说明生色基团键合到聚合物中的量逐渐增加,和预期结果一致. 同时,共聚物和染料单体的光谱曲线形状一致,最大吸收峰均出现在 486.8 nm 处,说明在乳液聚合过程中,蒽醌生色

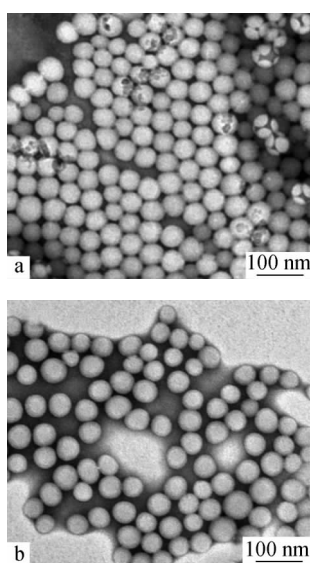


Fig. 2 TEM images of latex particles (a) the colorless P(St-BA-MAA) latex (A1) and (b) the covalently colored P(St-BA-MAA-AVSAQ) latex (A4)

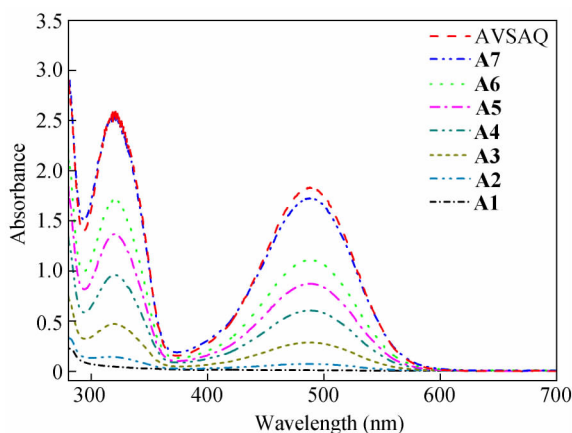


Fig. 3 UV-Vis spectra of AVSAQ and the covalently colored P(St-BA-MAA-AVSAQ) latex polymers prepared with different AVSAQ amounts

基团的结构没有发生任何变化^[23], 所得共聚物和染料单体具有完全相同的颜色.

2.3.2 乳胶膜的光色牢度

将 P(St-BA-MAA-AVSAQ) 乳胶膜 (样品 A4, 膜厚 $(250 \pm 10) \mu\text{m}$) 和对比实验中由非聚合染料 1-(间(羟乙基砒基)苯胺基)蒽醌(2)制得的相同厚度的乳胶膜同时放入氙灯老化箱中老化, 测定样品光照前后的色差, 并扣除聚合物乳胶膜 A1 的空白光照色差, 得到 2 种乳胶膜的光致色差 ΔE 与老化时间的关系 (图 4). ΔE 越大, 说明光照前后颜色变化越大, 则光色牢度越差. 可以看出, 共

价键合型 P(St-BA-MAA-AVSAQ) 乳胶膜老化 7 天后其色差变化较小, ΔE 小于 0.3, 但对于非共价键合型乳胶膜, 其色差随老化时间的延长明显增加, ΔE 已超过 2.8, 说明生色基团键合到高分子链上后, 其褪色速度显著降低. 这可能是由于高分子化的生色团本身更加稳定, 受到光照后, 其激发态的能量更容易通过共价键传递而耗散, 从而降低了生色基团被破坏的几率. 同时, 生色基团分布在聚合物基体当中, 与外界的氧气相互隔离, 也使得单线态氧破坏染料的可能性大大减少^[24].

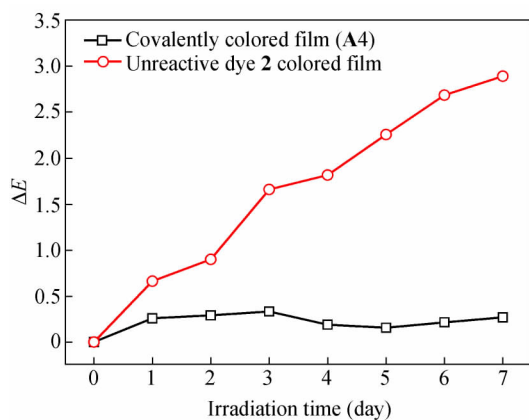


Fig. 4 The color difference of the latex films versus irradiation time: (□) the covalently colored P(St-BA-MAA-AVSAQ) latex film (sample A4) and (○) the P(St-BA-MAA) latex film colored with the unreactive dye 2

3 结论

设计并合成了一种同时带有蒽醌生色基、可聚合双键、酯基、砒基和柔性臂的可聚合染料单体 AVSAQ, 并通过半连续乳液聚合法制备出了共价键合型 P(St-BA-MAA-AVSAQ) 橙红色聚合物乳液. 当 AVSAQ 用量不高于单体总量的 4.0 wt%、APS 用量不低于单体总量的 0.5 wt% 时, 乳液聚合可以平稳进行; 当 AVSAQ 用量达到 4.0 wt% 时, 总单体转化率和 AVSAQ 转化率分别为 95.0% 和 93.6%. P(St-BA-MAA-AVSAQ) 和 AVSAQ 的 UV-Vis 光谱吸收特性完全一致, 最大吸收波长均为 486.8 nm. 与相应非共价键合型橙红色聚合物乳液相比, P(St-BA-MAA-AVSAQ) 聚合物乳液具有良好的储存稳定性和保色性, 乳胶膜的光色牢度和耐溶剂牢度也显著提高.

REFERENCES

1 Lelu S,Novat C,Graillat C,Guyot A,Bourgeat-Lami E. Polym Int,2003,52(4):542~547

2 Koskinen M,Wilén C E. J Appl Polym Sci,2009,112(3):1265~1270

3 Wang H H,Tzai G M,Chang C C. J Appl Polym Sci,2005,96(6):2324~2335

4 Takasu S,Shiratani T,Takeshita K,Murayama T,Shimizu K. 2002,JP 2002146156-A. 2002-05-22

5 Yu D G,An J H,Bae J Y,Jung D J,Kim S,Ahn S D,Kang S Y,Suh K S. Chem Mater,2004,16(23):4693~4698

6 Nistor C L,Donescu D,Purcar V,Petcu C,Serban S,Ghiurea M,Corobea M C. e-Polymers,2008,8(1):1332~1342

7 Liu Y Y,Lin H M,Chen H. Mol Cryst Liq Cryst,2011,534:124~133

8 Zhao X,Zhou S X,Chen M,Wu L M. Colloid Polym Sci,2009,287(8):969~977

9 Zhao X,Zhou S X,Chen M,Wu L M,Gu G X. J Appl Polym Sci,2011,119(6):3615~3622

10 Hu Z K,Xue M Z,Zhang Q,Sheng Q R,Liu Y G. Dyes Pigments,2008,76(1):173~178

11 Yuan B,Wicks D A. J Appl Polym Sci,2007,105(2):446~452

12 Takasu M,Shiroya T,Takeshita K,Sakamoto M,Kawaguchi H. Colloid Polym Sci,2004,282(7):740~746

13 Grabchev I,Bojinov V. J Photochem Photobiol A-Chem,2001,139(2-3):157~160

14 Zhang J,Zhang X Y,Dai J B,Li W H. Chinese Chem Lett,2010,21(2):143~145

15 Bardajee G R,Vancaeyzeele C,Haley J C,Li A Y,Winnik M A. Polymer,2007,48(20):5839~5849

16 Oh J K,Wu J,Winnik M A,Craun G P,Rademacher J,Farwaha R. J Polym Sci A Polym Chem,2002,40(10):1594~1607

17 Wang Jingxia(王京霞),Kan Chengyou(阚成友),Liu Deshan(刘德山). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(3):445~447

18 Li B T,Shen J,Liang R B, Ji W J,Kan C Y. Colloid Polym Sci,2012,290(18):1893~1900

19 Li B T,Shen J, Ji W J,Cheng G Z,Kan C Y. Chinese J Chem,2012,30(10):2338~2342

20 Li B T,Shen J,Jiang Y M,Wang J S,Kan C Y. J Appl Polym Sci,2012,DOI:10. 1002/app. 38848

21 Holzapfel V,Musyanovych A,Landfester K,Lorenz M R,Mailänder V. Macromol Chem Phys,2005,206(24):2440~2449

22 Yen G C,Duh P D,Chuang D Y. Food Chem,2000,70(4):437~441

23 Polpanich D,Asawapirom U,Thiramanas R,Piyakulawat P. Mater Chem Phys,2011,129(1-2):495~500

24 Grabchev I,Bojinov V. Polym Degrad Stabil,2000,70(2):147~153

PREPARATION AND PROPERTIES OF A NEW POLYMERIZABLE ANTHRAQUINONE DYE AND ITS COVALENTLY COLORED POLYMER LATEX

Bo-tian Li, Yi-ming Jiang, Ji-shuai Wang, Hong Zhang, Qing-jun Jin, Cheng-you Kan

(Department of Chemical Engineering and Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education of China,
Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A new polymerizable anthraquinone dye, 1-(m-(2-(2-(acryloyl)ethoxy)ethylsulfonyl)anilino)anthraquinone (AVSAQ), was designed and synthesized *via* multiple reactions, and then copolymerized with styrene (St), butyl acrylate (BA) and methacrylic acid (MAA) by semi-continuous emulsion polymerization to fabricate the covalently colored P(St-BA-MAA-AVSAQ) latex. The chemical structure of AVSAQ, the properties of the P(St-BA-MAA-AVSAQ) latexes and their latex films were characterized, and the influences of the AVSAQ and ammonium persulfate (APS) on the monomer conversion and the colloidal properties of the latexes were investigated. Results showed that the emulsion polymerization performed smoothly with AVSAQ amount equal to or less than 4.0 wt% and APS amount equal to or more than 0.5 wt% based on the total monomers, and the average hydrodynamic diameter of the latex particle was about 60 nm. Both the conversion of the total monomers and the conversion of AVSAQ decreased with increasing amount of AVSAQ, and when AVSAQ amount reached 4.0 wt%, the conversion of the total monomers and AVSAQ was 95.0% and 93.6%, respectively. The UV-Vis spectrum of the covalently colored P(St-BA-MAA-AVSAQ) was as same as that of AVSAQ with $\lambda_{\max}$ 486.8 nm. Comparing with the non-covalently colored polymer latex, P(St-BA-MAA-AVSAQ) latex exhibited advanced storage stability and color retention, and the latex film possessed excellent fastness towards light and solvent.

Keywords Polymerizable anthraquinone dye, Emulsion polymerization, Stability, Light fastness