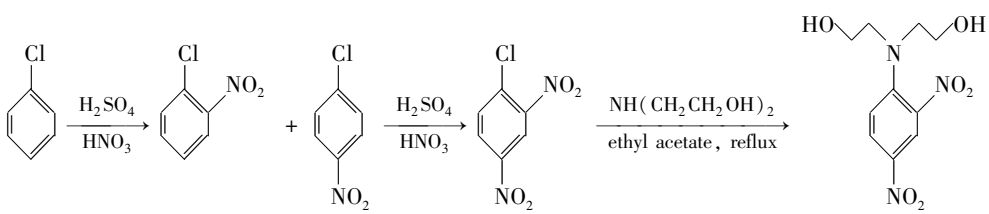
一种制备黄色聚氨酯弹性膜专用着色剂的合成与应用

尹志刚*　郭海燕　钱恒玉　张同艳　秦金婉　张应军
（郑州轻工业学院 材料与化学工程学院　郑州 450002）

摘　要　以氯苯为原料，采用混酸硝化得到单硝基氯苯（邻-、对-混合物不经分离），在 n（单硝基氯苯）∶n（硝酸）∶n（硫酸）= 1.00∶1.10 ~ 1.15∶2.20 及（100 ± 5）℃下，反应 65 ~ 75 min 合成 2,4-二硝基氯苯；然后在乙酸乙酯介质中，将得到的 2,4-二硝基氯苯在 n（2,4-二硝基氯苯）∶n（二乙醇胺）= 1.00∶2.20 及 65 ~ 70 ℃下，与二乙醇胺进行亲核取代反应 4 h，合成 *N*,*N*-二（β-羟乙基）-2,4-二硝基苯胺；利用熔点测试、红外、核磁共振等技术手段确认了合成产品的化学结构。将最终产物以一定比例和其它二元醇混合，并与二异氰酸酯反应得到一种黄色聚氨酯弹性膜。通过膜强度、色迁移、耐酸碱洗涤等实验发现，设计合成的 *N*,*N*-二（β-羟乙基）-2,4-二硝基苯胺的应用性能优于日本、韩国相应的反应型着色剂，完全达到美国米尔肯公司的反应型着色剂应用性能。

关键词　聚氨酯弹性膜，二硝基氯苯，*N*,*N*-二（β-羟乙基）-二硝基苯胺，合成，色迁移
中图分类号：O621.3　　文献标识码：A　　文章编号：1000-0518(2014)08-0901-10
DOI：10.3724/SP.J.1095.2014.30574

聚氨酯（简称“PU”）是由二异氰酸酯（如 TDI、MDI）和二元醇经分子间亲核加成，并经过交联剂（如各类多元醇、多元胺或水等）扩链制成的含有氨基酯键的高分子聚合物[1]。通过改变原料种类及组成，可以大幅度地改变产品形态及其性能，得到从柔软到坚硬的最终产品而广泛应用于航空、医疗、农业、石油化工、土木建筑、交通运输、机电、矿山机械、鞋类、合成革和织物等许多领域[2-4]，特别是在合成革领域的应用更为突出。众所周知，一般聚氨酯合成材料为无色透明或白色，而通常遇到五彩缤纷的合成革是在由聚氨酯制革过程中将颜料色浆涂敷在聚氨酯合成革表面而成，由于颜料本身不纯，同时在色浆中属于分散状态，制成产品后，色牢度较低，而且常常因为产品加工过程温度高而发生色迁移，导致产品革出现色差，无法满足市场要求。为此，英国艾夫西亚有限公司的研究者曾设计合成了一系列反应型染料中间体，但是他们主要以偶氮键作为发色母体[5]，所制备的彩色聚氨酯耐光牢度较差；之后，德国德意志戴斯达纺织品及染料两合公司的研究者又设计出一些耐光牢度较好的蒽醌基反应型染料[6]，但是这类中间体合成复杂，成本较高；我国研究者曾经以 1,5-二氯蒽醌为原料，合成了 1,5-双烷氧基黄色反应型聚氨酯染料[7]，然而，由于反应效率较低，无法工业化。本文根据色素化学原理[8]，采用硝基为发色基团，*N*,*N*-二烷基氨基为助色基团，羟甲基为活性基团，设计了一种双功能基分子，即 *N*,*N*-二（β-羟乙基）-2,4-二硝基苯胺，其合成路线见 Scheme 1 所示。分子中的 2 个羟甲基可与二异氰酸酯反应形成聚氨酯型高分子彩色浆料，将该浆料与聚氨酯合成革结合形成的彩色聚氨酯皮革，具有色牢度高，色强度可控，



Scheme 1　Synthetic route of *N*,*N*-bis(β-hydroxyethyl)-2,4-dinitroaniline

2013-11-15 收稿，2014-01-10 修回，2014-02-17 接受
河南省重点科技攻关资助（122102210046）
通讯联系人：尹志刚，教授；Tel：0371-86609673；E-mail：yinck@263.net；研究方向：功能有机中间体的合成与应用

无任何迁移现象。本文报道了 *N*,*N*-二(β-羟乙基)-2,4-二硝基苯胺合成工艺条件与该产品在聚氨酯革中的应用效果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氯苯(>99.8%,上海泰正化工有限公司);硝酸(>98%,洛阳市化学试剂厂);硫酸(>98%,烟台市双双化工有限公司);二乙醇胺(>99%,天津市富宇精细化工有限公司);乙酸乙酯(>99.5%,天津大茂化学试剂开发中心);二氯甲烷(>99.5%,天津市光复化学试剂有限公司);盐酸(36%~38%,烟台市双双化工有限公司);NaOH(>96%,北京化工厂);甲苯(>99.9%,烟台市双双化工有限公司);丁酮(>99.5%,烟台市双双化工有限公司);乙二醇(>99.0%,天津市大茂化学试剂厂);丁二醇(98.5%,深圳市科天化玻仪器有限公司);己二醇(99.0%,天津市科密欧化学试剂有限公司);PEG-400(99.0%,天津市致远化学试剂有限公司);PEG-600(99.0%,天津市致远化学试剂有限公司);PEG-1540(99%,上海振品化工有限公司);MDI(>95.0%,浙江罗星化工科技有限公司);聚醚多元醇(>99%,浙江罗星化工科技有限公司);日本、韩国、美国黄色染料样品均由浙江罗星化工科技有限公司提供。

^{1}H NMR 采用 Bruker-400 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司)测定(TMS 作内标,$CDCl_3$ 作溶剂);Waters 600 型高效液相色谱(美国 Waters 公司)(Water 2487 紫外检测器,检测波长:254 nm,色谱柱:Agilent C_{18},流动相:*V*(甲醇):*V*(水)=80:20,流速:0.8 mL/min);TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪配备智能型衰减全反射(ATR),附件(美国Thermo Nicolet 公司);X-4 显微镜数字熔点测定仪(深圳福凯科仪科技有限公司);DHG-9055A 型电热恒温干燥箱(上海一恒科技有限公司);JA5002 型电子天平(上海精天电子仪器有限公司);WSB-2 型白度计(上海精科配套仪器)。

1.2 中间体合成

1.2.1 2,4-二硝基氯苯的合成 参考相关文献[9-11],在 500 mL 三口瓶中加入事先配制好的 225 g 混酸(98% 硝酸 70 g+98% 硫酸 155 g),搅拌并升温至 60 ℃,将 102 mL 氯苯(约 1.0 mol)缓缓加入,加入过程中,维持温度不超过 70 ℃,加毕,维持(70±3) ℃继续搅拌 2~3 h,直至所有氯苯转变为硝基氯苯,降低反应温度至 50 ℃以下,将其倾入盛有 500 g 碎冰的 1000 mL 烧杯中,倾去上层水溶液,得到黄色粘稠状液体约 160 g,搅拌下将其慢慢加入盛有 255 g 混酸(98% 硝酸 80 g+98% 硫酸 175 g)的 500 mL 三口瓶中,加料过程同样维持温度不超过 70 ℃,加毕,缓缓升温至 100 ℃,并维持 100~105 ℃反应直至全部单硝化物变成二硝化物(约需 2 h),反应结束,将反应混合物再次倾入盛有 500 g 碎冰的 1000 mL 烧杯中,得到黄色沉淀,抽滤,并用蒸馏水洗涤至中性,干燥得到粗制 2,4-二硝基氯苯约 200 g,用二氯甲烷重结晶后得到精制 2,4-二硝基氯苯约 186.7 g,产率 92.6%;熔点 52.2~53.5℃;^{1}H NMR,δ:8.76(d,$J_{1,3}$=0.006 Hz,1H,Ar—H)、8.399(q,$J_{1,2}$=0.022 Hz,$J_{1,3}$=0.006 Hz,1H,Ar—H)、7.807(d,$J_{1,2}$=0.022 Hz,1H,Ar—H);^{13}C NMR,δ:147.795、146.314、133.942、133.199、127.257、121.105;IR(KBr 压片),σ/cm^{-1}:3107.8、1603.8、1590.3、1541.7、1531.2、1457.6、1346.1、900.7、850.2、835.3、758.4、748.1、730.1。

1.2.2 *N*,*N*-二(β-羟乙基)-2,4-二硝基苯胺的合成 在 500 mL 三口瓶中加入 80 mL 二乙醇胺,机械搅拌下,缓慢滴加 2,4-二硝基氯苯的乙酸乙酯溶液(2,4-二硝基氯苯 40 g+乙酸乙酯 160 mL),加毕,加热回流,直至 2,4-二硝基氯苯消失(用薄层层析色谱跟踪反应进程)。降至室温,静置分层,上层回收乙酸乙酯 137.2 mL(回收率 85.8%),下层加入适量水,搅拌 30 min,过滤,所得滤饼用 100 mL×3 二氯甲烷洗涤,干燥,即得黄色染料 *N*,*N*-二(β-羟乙基)-2,4-二硝基苯胺约 51.5 g,产率>95%;熔点 101.0~102.6 ℃;^{1}H NMR,δ:8.610(d,$J_{1,3}$=0.007 Hz,1H,Ar—H)、8.242(q,$J_{1,2}$=0.024 Hz,$J_{1,3}$=0.007 Hz,1H,Ar—H)、7.425(d,$J_{1,2}$=0.023 Hz,1H,Ar—H)、3.827(q,$J_{1,2}$=0.012 Hz,4H,—O—CH_2—)、3.602(q,$J_{1,2}$=0.013 Hz,4H,—CH_2—N—CH_2—)、2.462(b,2H,OH);IR(KBr 压片),σ/cm^{-1}:3276.4、3077.5、2922.4、2874.6、1601.1、1579.3、1525.6、1498.0、1445.7、1355.8、1320.5、1295.4、1218.1、

1199.7、1111.6、1030.3、891.1、868.7、832.1、802.1。合并二氯甲烷洗涤液,回收大部分二氯甲烷后,残渣分离得到 1.38 g 油状液体,即为副产物 **8**,产率 2.2%;^{1}H NMR,δ:8.638(d,$J_{1,3}$ = 0.007 Hz,1H,Ar—H)、8.253(q,$J_{1,2}$ = 0.022 Hz,$J_{1,3}$ = 0.007 Hz,1H,Ar—H)、7.309(t,$J_{1,2}$ = 0.023 Hz,1H,Ar—H)、4.270(t,$J_{1,2}$ = 0.014 Hz,2H,ArO—CH_2—)、3.806(q,$J_{1,2}$ = 0.013 Hz,2H,—O—CH_2—)、3.577(t,$J_{1,2}$ = 0.012 Hz,4H,—CH_2—N—CH_2—)、2.442(b,1H,OH)。

1.3　弹性薄膜的制备

1.3.1　*黄色聚氨酯弹性膜制备*　根据文献[12]方法,黄色聚氨酯弹性膜(PUEM:polyurethane elastic membrane)的制备分三步进行:

1)预聚物 A 组分的制备:将含有 3% ~20%(质量分数)*N*,*N*-二(β-羟乙基)-2,4-二硝基苯胺的聚醚多元醇 0.010 mol,加入 250 mL 三口瓶中,机械搅拌下,缓缓打开扩散泵,抽真空至 0.02 MPa,当稳定后,升温至 120 ℃脱水 1 h,降温至 50 ℃,解除真空,将其缓慢加入到盛有 0.014 mol MDI 的混合溶剂(一体积甲苯 + 一体积丁酮)之中,加入完毕后缓慢升温至 80 ~85 ℃,反应 3 ~4 h,而后在 0.01 MPa 下搅拌至无气泡产生,即制得黄色粘稠状预聚物 A 组分。

2)扩链剂 B 组分的制备:将 0.015 mol 混合多元醇(包括己二醇、丁二醇、乙二醇)溶解在上述混合溶剂之中,120 ℃、真空度 0.2 MPa 下脱水 1 h,制得扩链剂 B 组分。

3)黄色聚氨酯弹性薄膜的制备:将上述黄色粘稠状预聚物 A 组分降温至 60 ℃,加入上述扩链剂 B 组分,在真空度 0.01 MPa 下搅拌 30 min,然后在抛光白色纸板上均匀涂抹成约 0.05 mm 黄色薄层,120 ℃下固化成膜。均匀涂抹多张弹性膜,用以膜强度与色牢度性能的测试。

1.3.2　*无色透明 PUEM 膜制备*　按照上述黄色 PUEM 膜制备方法,将其中 *N*,*N*-二(β-羟乙基)-2,4-二硝基苯胺全部更换为相应的聚醚多元醇与己二醇重复 1.3.1 节实验即可。

1.4　*N*,*N*-二(β-羟乙基)-2,4-二硝基苯胺的应用性能检测方法

1.4.1　*PUEM 膜色迁移性能检测方法*　先将 1.3 节中铺有黄色透明 PUEM 膜与无色透明 PUEM 膜的纸板分别平放在一块稍大的瓷板上,用剪刀裁剪两张同样大小的白色聚氨酯底布(50 mm × 100 mm),将白色面紧紧贴在上述 PUEM 膜上,用同样大小的瓷板压在上述聚氨酯底布上,分别将两块瓷板固定后,放入 240 ℃烘箱处理 2 h,取出冷却至室温,去掉两边瓷板,小心将聚氨酯底布与纸板剥离,此时,黄色聚氨酯膜与无色聚氨酯膜均完全粘贴在白色聚氨酯底布,分别观察白色纸板上有无颜色,并用白度仪测试其白度变化情况,以百分比表示白度,将涂过黄色膜的纸板的白度增加值减去涂过无色透明膜的纸板的白度增加值即可。

1.4.2　*PUEM 膜耐洗牢度性能检测方法*　1)耐酸洗牢度:将 1.3 节中的黄色与无色透明弹性膜剪碎(≤5 mm × 5 mm),并按照 100 mL/g 比例加入到 200 mL 5% HCl 溶液中,搅拌下,加热到 50 ℃处理 0.5 h。分别以 5% HCl 溶液作参比,对酸洗液进行(λ_{max} = 388 nm)可见吸收度(A_i值)测试,以 ΔA 值($\Delta A = A_{黄色} - A_{无色}$)评价其耐酸洗牢度,重复测定 3 次,取其平均值。ΔA 越小,耐酸洗牢度越高。

2)耐碱洗牢度:将上述耐酸洗测试中的 5% HCl 溶液更换为 5% 洗衣粉清液即可。同样重复测定 3 次,取其平均值。

1.4.3　*PUEM 膜强度性能检测方法*　同等情况下,先将配成的聚氨酯浆料按照 1.3.1 节 PUEM 膜制备方法制成三块(350 mm × 100 mm × 0.05mm)均匀的弹性膜,接着用裁刀将每块弹性膜连同纸板再裁剪成长方形(15 mm × 60 mm)弹性膜(试样),测试时,每大块弹性膜取 3 个完整弹性膜试样:用刀片小心将两端弹性膜与纸板分离,均匀向长方形膜中心各卷起 10 mm,用两个强度较好的小书夹(20 mm)将两端卷起部分夹紧,小心将纸板与弹性膜实现分离,将其中一个小书夹垂直挂高度不低于 400 mm 的不锈钢挂架上;另用一个 50 mL 塑料杯和 3 根约 100 mm 长的细尼龙线做一个小称量桶,并将做好的小称量桶小心固定在前述夹有弹性膜的小书夹上,然后,将不同规格砝码由大(10 g)到小(1 g)依次加入小称量桶,观察弹性膜断裂时,承受砝码克数(粗测)。根据粗测结果对弹性膜进行精确测定:当距离断裂 2 g 时,用小角勺取少量石英砂,慢慢加入自制的托盘中,仔细观察弹性膜的伸长率与弹性膜断裂时,承受的重物(书夹、称量桶、砝码、沙粒)的克数,即为弹性膜的相对拉伸强度;而弹性膜断裂伸长率(%)可以计

算如下：

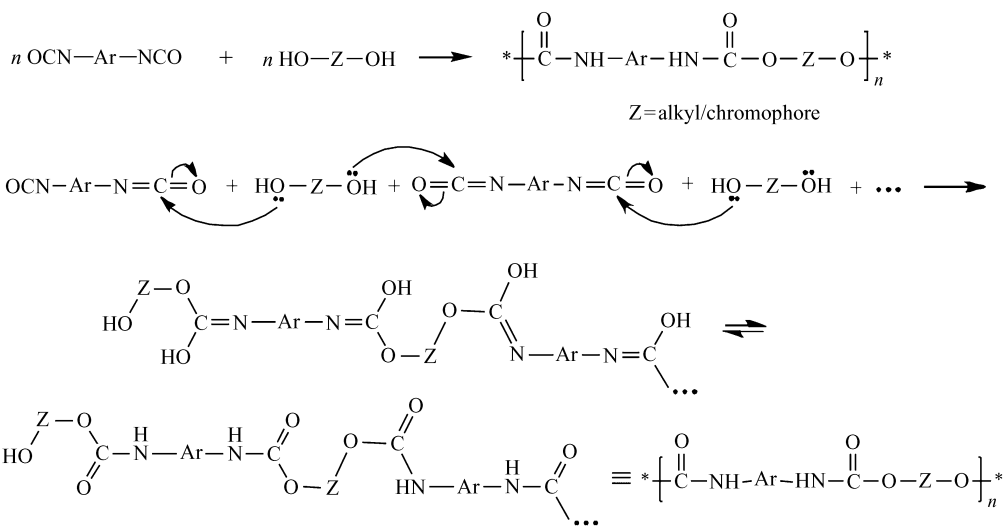
$$\text{弹性膜断裂伸长率}/\% = \frac{\text{悬挂弹性膜断裂之前长度}(L_1) - \text{未悬挂弹性膜长度}(L_0)}{\text{未悬挂弹性膜长度}(L_0)} \times 100$$

将 9 次测试结果平均，即可得到所制备的彩色 PUEM 膜的强度数据（表 7）。

2 结果与讨论

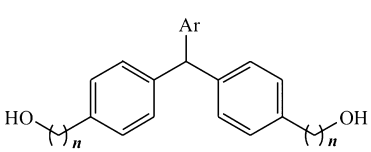
2.1 反应型染料分子设计

众所周知，二异氰酸酯与二元醇在一定条件下发生亲核加成形成聚氨酯，其过程可以用 Scheme 2 表示。

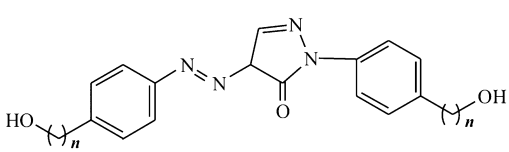


Scheme 2 Formation of colorless or colored polyurethane

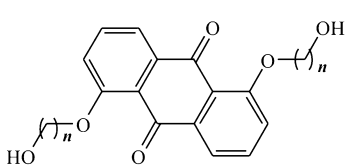
根据这一原理，结合色素化学原理，分别选择三苯甲烷、偶氮吡唑啉酮、蒽醌、三苯二噁嗪等 4 个系列发色基，分别设计了化合物 **1**～**4** 结构的反应型染料分子：



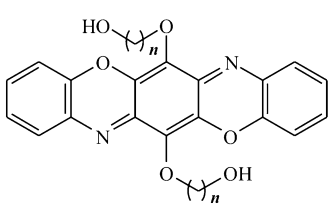
1 (*n* =1, 2, ...)



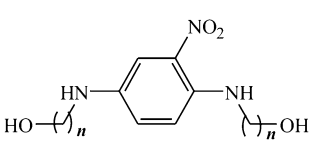
2 (*n* =1, 2, ...)



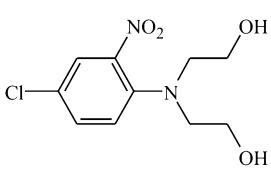
3 (*n* =1, 2, ...)



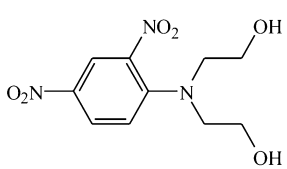
4 (*n* =1, 2, ...)



5 (*n* =1, 2, ...)



6



7

然而，在进行这四类化合物的合成时，均遇到目标化合物产率低、难以分离等困惑。特别是化合物 **4**，苯胺与四氯苯醌缩合产物的闭环效率十分低下，不适于工业化生产，因此，确定以硝基为发色基

团,并借助其吸电子效应,制备黄色反应型染料。分别设计了化合物 **5** ~ **7**。实验发现,化合物 **5** 只能够在高压条件下合成,而且为红色,而化合物 **6** 为红色粘稠状液体,只有化合物 **7** 才显示出黄色。于是主要对化合物 **7** 进行合成。文献[13]曾报道利用碳酸二甲酯与芳香伯胺在乙二醇介质中可以形成 *N*-*β*-羟乙基胺,为此,曾用 2,4-二硝基氯苯氨解得到的 2,4-二硝基苯胺与碳酸二甲酯在乙二醇介质中反应试图得到目标分子 **7**,结果仅仅得到少量 *N*-单烷基化产物,即使在高温高压,且有沸石分子筛催化剂[14-15]存在下,几乎得不到目标分子 **7**。为此,确定采用 2,4-二硝基氯苯与二乙醇胺直接作用形成目标分子。

2.2　中间体合成

2.2.1　2,4-二硝基氯苯的合成　1)氯苯分步硝化产生的影响:将 0.1 mol 氯苯在含有 0.22 mol 硝酸的混酸中进行高温(100 ~ 105 ℃)一步二硝化 4 h,将一定量硝化产物倾入盛有碎冰的烧杯中,过滤,用冰水将滤饼洗至中性,尽量将水抽干,得到黄色滤饼。用甲苯将布氏漏斗充分洗涤,合并上述所有滤液与洗涤液,用适量甲苯萃取 3 次,合并萃取液,并将所得滤饼溶解在合并的萃取液中,用高效液相色谱测定其中各种硝基氯苯相对含量,结果(表 1 括号外数据)表明,反应产物总是存在单硝化副产物,同时随着硫酸用量加大,二硝化产物增多,但会出现少量磺化产物;同时硫酸用量加大意味着废酸处理负荷增高,既不环保,也不节能。因此,一步二硝化难以达到预期结果。

表 1　氯苯混酸硝化反应结果

Table 1　The nitrating results of chlorobenzene in nitro-sulfuric acid

Entry	Composition of mixed acid/mol		Product distribution of dinitration/%		Product distribution of mononitration/%	
	nitric acid	sulfuric acid	2,4-	3,4-	*ortho-*/*para-*	*mera-*
1	0.22	0.44	49.8(57.9)	1.0(0.2)	38.9(30.7)	4.9(3.8)
2	0.22	0.73	57.1(62.4)	0.9(0.3)	32.4(27.4)	6.3(5.0)
3	0.22	0.95	67.2(69.9)	1.3*(0.3*)	24.6(21.5)	3.4(3.9)
4	0.22	1.15	76.5(81.8)	2.7*(0.7*)	14.2(9.9)	2.1(4.4)

* Containing a small amount of 2-chloro-4-nitrobenzenesulfonic acid.

为此,按照表 1 中混酸构成,将氯苯单硝化与二硝化分步进行,即先将 0.1 mol 氯苯与混酸在 70 ~ 75 ℃硝化 3 ~ 3.5 h,接着将温度调至 100 ~ 105 ℃,硝化约 1.5 h,按照前述同样方法进行高效液相色谱分析。结果(表 1 中括号内数据)可知,氯苯分步硝化优于一步二硝化操作。

但是,要想得到比较理想的产率,硫酸用量必须加大,而硫酸用量过大,后处理十分麻烦,副产物仍然较多,且分离困难。基于此,先将氯苯进行单硝化,并将单硝化产物分离出来,然后,重新在混酸中进行二硝化,结果(表 2)发现,不仅目标分子产率显著提高,而且能够有效避免磺化副反应,硫酸用量大为降低,后处理相对容易,比较适合工业化生产。

表 2　单硝基氯苯二次硝化结果

Table 2　The results of the second nitration of mononitro-chlorobenzene

Entry	Product yield and distribution of mononitration/%			Product yield and distribution of dinitration/%		
	Yield*/g	*ortho-*/*para-*	*mera-*	Yield/g	2,4-	3,4-
1	16.4	91.03	0.08	19.5	94.01	0.58
2	15.9	94.71	0.12	18.8	95.51	0.60
3	16.1	94.35	0.09	17.9	93.97	0.74
4	16.3	93.98	0.07	18.1	94.56	0.69

* Based on 11.2 g chlorobenzene, mononitration using mixed acid 22.5 g(containing 98% nitric acid 7 g and 98% sulfuric acid 15.5 g); dinitration of mononitration product using mix acid 25.5 g(containing 98% nitric acid 8 g, 98% sulfuric acid 17.5 g); mononitration and dinitration were carried at 70 ~ 75 ℃ and 100 ~ 105 ℃ respectively.

2)反应温度对单硝基氯苯进一步硝化的影响:为了得到更高产率的 2,4-二硝基氯苯,先按照 1.2.1 节中的方法,将氯苯单硝化得到黄色粘稠状的单硝基氯苯混合物,然后固定 n(单硝基氯苯):n(硝酸):n(硫酸) = 1.00:1.10:2.20 投料比,快速将反应体系升温至 75 ℃以上,从(80 ± 1) ℃开始算起,保持反应 2 h,分别考查不同硝化温度对 2,4-二硝基氯苯产率的影响。图 1 为将氯苯单硝化后得到单硝基氯苯混合物在不同温度下二硝化的结果。由图 1 可知,2,4-二硝基氯苯的产量随温度的升高而

增大,但是,当温度达到 95 ℃时产量趋于稳定,并在 100 ℃时取得最大产量。此后,随着温度超过 110 ℃,目标分子产率反而下降,这是因为,随着反应温度提高,硝化反应选择性下降,此时形成非定位二硝基物几率增大。因此,制备 2,4-二硝基氯苯最佳硝化反应温度选定为(100 ±5) ℃。

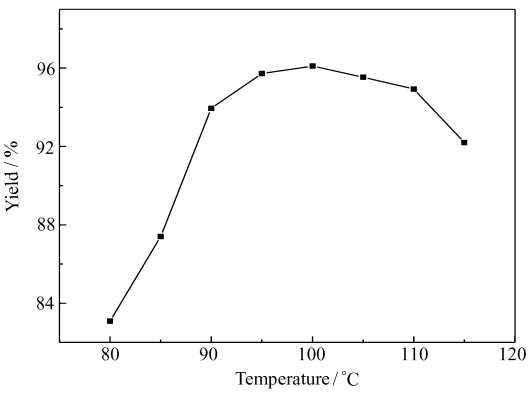


图 1 反应温度对单硝基氯苯二次硝化的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on the second nitration of mononitro-chlorobenzene

3) 硝酸用量对单硝基氯苯进一步硝化的影响:固定上述单硝基氯苯混合物与硫酸的相对用量,快速将反应体系(分别用不同硝酸含量的混酸)升温至 90 ℃以上,在(100 ±5) ℃下,保持反应 2 h。图 2 为用不同硝酸含量的混酸将单硝基氯苯混合物的二硝化结果。由图 2 可知,当硝酸过量 10% ~15% 摩尔分数时,2,4-二硝基氯苯产率最高(≥97.5%),但是,当硝酸过量 20% 以上时,因为副产物增多,导致目标分子产率反而下降。硝酸过量摩尔数应控制在 10% ~15% 区间。

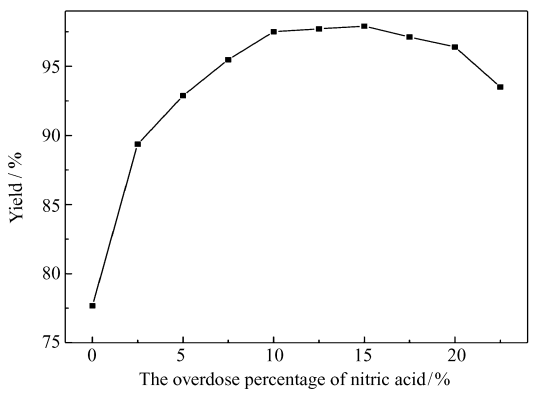


图 2 硝酸用量对单硝基氯苯二次硝化的影响

Fig. 2 Effect of the amount of HNO_3 on the second nitration of mononitro-chlorobenzene

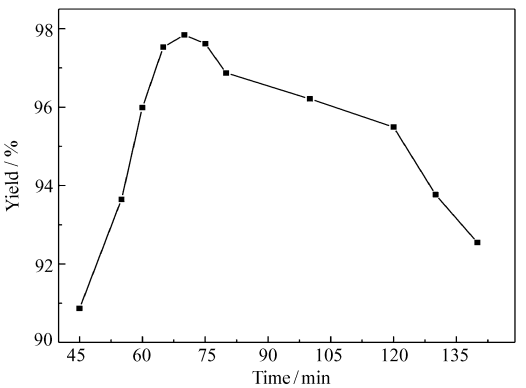


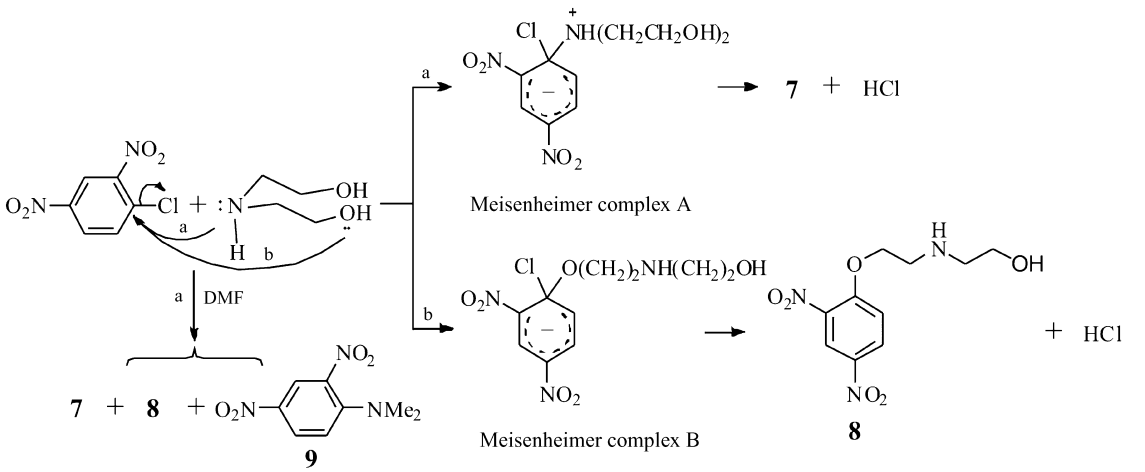
图 3 反应时间对单硝基氯苯二次硝化的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the second nitration of mononitro-chlorobenzene

4)反应时间对单硝基氯苯进一步硝化的影响:固定 n(单硝基氯苯):n(硝酸):n(硫酸) = 1.00:1.10 ~1.15:2.20 投料比,快速将反应体系升温至 90 ℃以上,在(100 ±5) ℃下进行反应,图 3 为维持不同反应时间所得到的 2,4-二硝基氯苯产率结果。由图 3 可知,反应时间 65 ~75 min,2,4-二硝基氯苯产率相对较高,而当反应时间超过 2.0 h 时,目标分子产率反而下降,这主要因为,随反应时间延长,副反应加剧。因此,最佳反应时间控制在 65 ~75 min 之内较好。

2.2.2 *N*,*N*-二(*β*-羟乙基)-2,4-二硝基苯胺的合成 2,4-二硝基氯苯分子中的氯原子受到邻、对位硝基吸电子效应影响,极易被二乙醇胺分子中氮或氧原子亲核进攻,形成 Meisenheimer 络合物 A 与 B[16],最终取代形成目标分子 **7** 与副产物 **8**(Scheme 3)。

1)溶剂选择:2,4-二硝基氯苯与二乙醇胺的反应为亲核取代过程,因此,非质子型极性溶剂有利于反应进行。表 3 为选择不同非质子型极性溶剂在 65 ~70 ℃下反应 5 h 后,目标分子 **7** 的产率情况。由表 3 可知,随着溶剂极性增大,目标分子 **7** 的产率小幅升高,但副产物 **8** 也随之增加,值得注意的是,在 DMF 介质中,副产物除了 **8** 之外,还有相当量 2,4-二硝基氯苯转变成 *N*,*N*-二甲基-2,4-二硝基苯胺,即副产物 **9**(参见 Scheme 3)。这是因为,在较高温度下,DMF 分子中的 N 原子孤对电子进攻 2,4-二硝基氯苯中心碳原子所致[17]。相比之下,乙酸乙酯极性适中,反应效果较好,因此,后面单因素考察中均选择乙酸乙酯作为反应溶剂。



Scheme 3　Nucleophilic substitution of 2,4-dinitrochlorobenzene by diethanolamine

表 3　不同溶剂对目标分子 7 产率的影响*

Table 3　Effect of different solvents on the yield of TM 7*

Entry	Solvent	Yield of TM **7**/%	Yield of by-product **8**/%	Notes
1	dichloromethane	65.3	2.5	reflux(~40 ℃)
2	ethyl acetate	92.1	4.8	
3	THF	55.1	2.1	
4	acetone	61.5	2.9	reflux(~56 ℃)
5	DMF	73.2	7.3	forming *N*,*N*-dimethyl-2,4-dinitrobenzenamine with the yield of 16.9%

* Raw materials retio: *n*(2,4-dinitrochlorobenzene) : *n*(diethanol amine) = 1.00 : 2.20; dosage of ethyl acetate: 4 mL/g (2,4-dinitrochlorobenzene).

2)反应温度与反应时间:二乙醇胺分子中,尽管 O 原子亲核能力小于 N 原子[18],但在反应温度下,仍可进攻 2,4-二硝基氯苯中心碳原子,形成副产物 **8**(其化学结构已经为^{1}H NMR 所证实,参见 1.2.2 节)。为有效避免副产物 **8** 的形成,考察不同反应温度与反应时间,目标分子 **7** 与副产物 **8** 产率分布情况,结果(表 4)说明,副反应从 15 ℃就会产生,随着反应时间延长,副产物增加较为明显,随着温度增高,主反应提高比副反应更为明显,因此,比较合适的反应温度区间为 65 ~ 70 ℃;比较合适的反应时间为 4 h。

表 4　反应温度与反应时间对目标分子 7 与副产物 8 分布的影响

Table 4　Effect of the reaction temperature on the distribution of TM 7 and by product 8

Entry	Temperature/℃	Time/h	Yield of **7** and **8**/%		Notes
			7	**8**	
1	−10 ~ 0	−	−	−	diethanol amine frozen solid
2	15 ~ 20	>15	60.1	0.2	raw material not reacting completely
3	25 ~ 30	>15	77.3	1.3	raw material not reacting completely
4	35 ~ 40	7.0	84.0	1.6	raw material not reacting completely
5	45 ~ 50	5.5	87	5.9	raw material not reacting completely
6	55 ~ 60	4.5	89.3	3.0	raw material not reacting completely
7	55 ~ 60	5.5	91.7	5.7	
8	65 ~ 70	5.0	92.1	4.8	
9	65 ~ 70	4.0	95.9	2.2	
10	65 ~ 70	3.5	91.4	1.8	raw material not reacting completely
11	reflux (~74)	4.0	94.3	2.6	

* Raw materials retio: *n*(2,4-dinitrochlorobenzene) : *n*(diethanol amine) = 1.00 : 2.20; dosage of ethyl acetate: 4 mL/g (2,4-dinitrochlorobenzene).

3)二乙醇胺用量:在该反应中,二乙醇胺不仅作反应试剂,还起到缚酸作用,它和反应中生成的 HCl 作用生成二乙醇胺盐酸盐。所以,理论上 1 mol 2,4-二硝基氯苯需要 2 mol 二乙醇胺,该反应才能进行完全。以乙酸乙酯作溶剂,考察不同投料比在 65 ~ 70 ℃下反应 4 h 反应结果(表 5)。由表 5 知,n(2,4-二硝基氯苯):n(二乙醇胺) = 1.00:2.20 时,目标分子产率最高,达 95.9%,继续增大二乙醇胺用量,副反应加剧,反而对反应不利,因此,二乙醇胺比较合适的用量为 n(2,4-二硝基氯苯):n(二乙醇胺) = 1.00:2.20。

表 5 二乙醇胺用量对反应结果的影响

Table 5 Effect of the amount of diethanol amine on the reaction results

Entry	n(2,4-dinitrochlorobenzene):n(diethanol amine)	Yield of TM **7**/%
1	1.00:2.00	87.1
2	1.00:2.10	91.3
3	1.00:2.20	95.9
4	1.00:2.50	95.3
5	1.00:2.75	95.4

2.3 *N*,*N*-二(*β*-羟乙基)-2,4-二硝基苯胺应用性能评价

2.3.1 *彩色聚氨酯弹性膜色牢度性能* 按照 1.4.1 节与 1.4.2 节中所述色牢度检测方法,将合成的 *N*,*N*-二(*β*-羟乙基)-2,4-二硝基苯胺制成 PUEM 膜,分别考察了其色迁移、耐酸、耐碱等洗涤牢度。并将结果在同等条件下与传统染色聚氨酯以及国外同类产品进行对比,结果(表 6)表明,由目标分子 **7** 制成 PUEM 膜不发生色迁移,且其耐酸洗与碱洗牢度完全达到美国样品指标,超过日本、韩国进口样品。值得注意的是,目标分子 **7** 使用量小于所有进口样品,说明合成样品比进口样品更具优越性。

表 6 不同反应型染料制备的彩色聚氨酯弹性膜的色牢度比较

Table 6 Color fastness comparison of various PUEMs made from TM 7 and other reactive dye intermediates

Colorant source	Dosage/%	Yellow elastic membrane appearance	The color migration/%	Resistance to acid/ΔA	Resistance to alkali/ΔA
Synthesie	6	Transparent	0	0.04	0.01
Commercially available	10	Opaque	0.36	0.57	0.48
U.S.	15	Transparent	0	0.04	0.01
Japan	10	Translucent	0.02	0.06	0.07
Korea	10	Translucent	0.03	0.09	0.06

2.3.2 *彩色 PUEM 膜的强度性能* 按照 1.3 节中的实验方法,分别将自制的反应型染料与来自美国、日本、韩国以及国内市场的着色剂平行做成弹性膜;接着按照 1.4.3 节中的方法进行彩色 PUEM 膜强度测试。表 7 为不同反应型染料制备的彩色聚氨酯弹性膜的强度数据。由表 7 可知,由目标分子 **7** 制成 PUEM 膜,其拉伸强度与美国米尔肯产品基本相同,略高于日本同类产品,明显优于韩国进口与国内市售同类产品;其断裂伸长率略高于日本进口的同类产品,明显高于美国、韩国进口与国内市售的同类产品。这就意味着在达到同样强度下,聚氨酯使用量相应减少,成本降低。综合 2.3.1 与 2.3.2 节,合成的反应型聚氨酯染料分子的综合应用性能很好,完全可以投放市场。

表 7 不同反应型染料制备的彩色 PUEM 膜的断裂伸长率与断裂强度数据比较

Table 7 Comparison of the tensile strength and breaking elongation of various PUEMs made from TM 7 and other reactive dye intermediates

Colorant source	Dosage/%	Tensile strength/g	Breaking elongation/%
Synthesis in paper	6	219.46	174.29
Commercially available	10	129.62	135.71
U.S.	15	220.89	165.71
Japan	10	211.86	170.27
Korea	10	157.85	142.86

3 结　论

1)以氯苯为原料,采用分步硝化法合成 2,4-二硝基氯苯,其最佳工艺条件为:温度(100 ± 5) ℃,n(单硝基氯苯):n(硝酸):n(硫酸) = 1.00:1.10 ~ 1.15:2.20,反应时间为 65 ~ 75 min。2)以乙酸乙酯为溶剂,将 2,4-二硝基氯苯和二乙醇胺反应合成一种反应型聚氨酯用黄色染料 *N*,*N*-二(β-羟乙基)-2,4-二硝基苯胺,其有效的合成工艺条件为:n(2,4-二硝基氯苯):n(二乙醇胺) = 1.00:2.20,65 ~ 70 ℃下,反应 4 h。3)所合成的黄色染料 *N*,*N*-二(β-羟乙基)-2,4-二硝基苯胺制成聚氨酯弹性体后,其断裂强度、色迁移、耐酸洗、耐碱洗等性能与美国米尔肯公司的反应型聚氨酯染料几乎相同,而其断裂伸长率则优于所有进口反应型聚氨酯染料,完全可以投放市场。

参 考 文 献

[1] XU Peilin, ZHANG Shuqin. Handbook of Polyurethane Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 7-16 (in Chinese).
徐培林,张淑琴. 聚氨酯材料手册[M]. 北京:化学工业出版社,2002:7-16.

[2] Osman A F, Edwards G A, Schiller T L, *et al*. Structure-Property Relationships in Biomedical Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2012, **45**(1): 198-210.

[3] Scholten E, Bromberg L,. Rutledge G C, *et al*. Electrospun Polyurethane Fibers for Absorption of Volatile Organic Compounds from Air[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, **3**(10): 3902-3909.

[4] Wynne J H, Fulmer P A, McCluskey D M, *et al*. Synthesis and Development of a Multifunctional Self-Decontaminating Polyurethane Coating[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, **3**(6): 2005 2011.

[5] Gregory P, James M R, Pierce D A, *et al*. Colored Polyurethane: CN1295586A[P], 2001-05-16 (in Chinese).
P. 格雷戈里, M. R. 詹姆斯, D. A. 皮尔斯, 等. 着色聚氨酯: CN1295586A[P], 2001-05-16.

[6] Jordon H, Roos W. Anthraquinone Dyes Used for Coloring Polyurethane: CN1011326243A[P], 2006 -12-01 (in Chinese).
哈特维希·乔丹, 维尔纳·鲁斯. 用于对聚氨酯进行着色的蒽醌染料: CN1011326243A[P], 2006 -12-01.

[7] SU Jieping. Syhthesis and Optical Properties of Colored Waterborne Polyurethane[D]. University Science Technology China, 2011 (in Chinese).
苏结平. 彩色聚氨酯的合成与光学性能研究[D]. 中国科学技术大学, 2011.

[8] Zollinger H. Color Chemistry-Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments[M]. WU Zuwang, CHEGN Lvbai, ZHANG Zhuangyu Trans. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 2-267 (in Chinese).
海因利希·左林格. 色素化学-有机染料和颜料的合成、性能和应用[M]. 吴祖望, 程侣柏, 张壮余译. 北京:化学工业出版社, 2005:2-267.

[9] MIN Yunhao. Study on the Reason of No Layer Seperation after Nitrating Chlorobenzene[J]. *Hubei Chem Ind*, 1988, (1): 61-63 (in Chinese).
闵运豪. 氯苯硝化终了物料不易分层原因浅析[J]. 湖北化工, 1988, (1): 61-63.

[10] LI Jiangshi. Nitrochlorobenzene[J]. *Liaoning Chem Ind*, 1991, (3): 60 (in Chinese).
李江石. 硝基氯苯[J]. 辽宁化工, 1991, (3): 60.

[11] ZHANG Cuijuan, ZHANG Hongxia. The Comprehensive Utilization of Nitrochlorobenzene Tar[J]. *Chem Eng Equip*, 2008, (5): 137-138 (in Chinese).
张翠娟, 张红霞. 硝基氯苯焦油状废液的综合利用[J]. 化学工程与装备, 2008, (5): 137-138.

[12] GU Lizheng, WANG Zhengxiang, WANG Jianlong. Optimum Technology Condition, Elected by Orthogonal Experiment for Synthesis of Waterbome-Polyurethane[J]. *Packaging*, 2012, **4**(1): 44-47 (in Chinese).
顾丽争, 王正祥, 王建龙. 正交试验优选水性聚氨酯合成的最佳工艺条件[J]. 包装学报, 2012, **4**(1): 44-47.

[13] Shivarkar A B, Gupte S P, and Chaudhari R V. Tandem Synthesis of β-Amino Alcohols from Aniline, Dialkyl Carbonate, and Ethylene Glycol[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, **47**(8): 2484-2494.

[14] Fu Z, Ono Y. Selective *N*-Monomethylation of Aniline with Dimethyl Carbonate over Y-Zeolites[J]. *Catal Lett*, 1993, **18**(1-2): 59-63.

[15] Selva M, Tundo P, Perosa A. Reaction of Primary Aromatic Amines with Alkyl Carbonates over NaY Faujasite: A Convenient and Selective Access to Mono-*N*-alkyl Anilines[J]. *J Org Chem*, 2001, **66**(3): 677-680.

[16] XING Qiyi, PEI Weiwei, XU Ruiqiu, *et al*. Fundamental Organic Chemistry[M]. 3nd Ed. Beijing: Higher Education Press, 2005: 788-791. (in Chinese)
刑其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学[M]. 第 3 版. 北京:高等教育出版社, 2005:788-791

[17] Cho Y H, Park J C. A Very Convenient Dimethylamination of Activated Aromatic Halides Using *N*,*N*-Dimethylformamide

and Ethanolamines[J]. *Tetrahedron Lett*, 1997, **38**(48): 8331-8334.
[18] XU Shouchang. Organic Chemistry[M]. 2nd Ed. Beijing: Higher Education Press, 1993: 193(in Chinese).
徐寿昌. 有机化学[M]. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1993: 193.

Synthesis and Application of a Special Colorant Used in Preparing Yellow Polyurethane Elastic Membrane

YIN Zhigang*, GUO Haiyan, QIAN Hengyu, ZHANG Tongyan, QIN Jinwan, ZHANG Yingjun
(*School of Material & Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou* 450002, *China*)

Abstract The nitrochlorobenzene (a mixture of *o*-nitrochlorobenzene and *p*-nitrochlorobenzene) made by mononitrating chlorobenzene using mixed acid was transformed into 2,4-dinitro-chlorobenzene at the ratio of *n*(nitrochlorobenzene): *n*(nitric acid): *n*(sulfuric acid) = 1.00: 1.10 ~ 1.15: 2.20, and at (100 ± 5) ℃ for 65 ~ 75 min. The resulting compound was then attacked by nuceophilic diethanol amine in ethyl acetate at the ratio of *n*(2,4-dinitrochloro- benzene): *n*(diethanol amine) = 1.00: 2.20 and at 65 ~ 70 ℃ for 4 h to give *N*, *N*-bis(β-hydroxyethyl)-2,4-dinitroaniline, of which the chemical structure was determined by melting point measurement, IR, and NMR. The final product was transferred into a yellow polyurethane elastic membrane when mixed with other diols in a certain proportion, and then by reacting with diisocyanate. The performance of the designed target molecule is better than that of the corresponding reaction dyes from Japan or Korea, but comparable to that from Milken Co. Ltd. USA by investigating the color fastness, tensile strength, and breaking elongation of polyurethane elastic membrane.

Keywords polyurethane elastic membrane, dinitrochlorobenzene, *N*, *N*-bis(β-hydroxyethyl)-dinitroaniline, synthesis, color shift

Reveived 2013-11-15; Revised 2014-01-10; Accepted 2014-02-17
Supported by Key Science and Technology Foundation of Henan Province (No. 122102210046)
Corresponding author: YIN Zhigang, professor; Tel: 0371-86609673; E-mail: yinck@263.net; Research interests: synthesis and application of functional organic intermediates