

文章编号 :0253-9721(2007)06-0092-04

聚苯乙烯-丙烯酸丁酯表面改性的超细颜料性质

孟庆豪,房宽峻,付少海

(江南大学 生态纺织教育部重点实验室,江苏 无锡 214122)

摘要 为提高涂料印花中织物摩擦牢度,减少黏合剂等助剂的使用,以苯乙烯、丙烯酸丁酯为单体用微乳液聚合对颜料蓝 15 1 进行表面包覆改性,探讨了表面活性剂用量、单体用量等对所制备的超细颜料平均粒径、粒径分布和分散稳定性的影响,用扫描探针显微镜观察了改性颜料的形貌。结果表明:随着单体用量的增加,颜料的平均粒径先增大后减少;颜料分散时表面活性剂的用量影响体系的分散稳定性及颜料的平均粒径;表面改性后的超细颜料在无黏合剂存在的情况下,对纯棉织物的摩擦牢度有一定的改善。

关键词 聚苯乙烯-丙烯酸丁酯;微乳液聚合;超细颜料;性质

中图分类号:TS194.21 **文献标识码**:A

Properties of nanoscale pigment surface-modified by polystyrene-butyl acrylate

MENG Qinghao, FANG Kuanjun, FU Shaohai

(Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract C. I. Pigment Blue 15 1 was encapsuled by miniemulsion polymerization with styrene and butyl acrylate for the purpose of improving the rubbing fastness and reducing the use of auxiliaries such as binders. The effects of the amount of surfactants and monomers on the average particle sizes, PDI, stability of the system were investigated. The morphologies of the ultrafine particles were observed by the scanning probe microscope. The results indicated that the average particle size of the pigment first increases and then decreases as the amount of the monomers increases; the amount of surfactant affects the average particle sizes and the stability of the system; the rubbing fastnesses of the modified pigment for pure cotton fabric is rather good with absence of binders.

Key words polystyrene-butyl acrylate; miniemulsion polymerization; ultrafine pigment; property

超细有机颜料具有比表面积大,着色强度高,色泽鲜艳等优点,近年来在纺织、塑料、橡胶、造纸、建筑等行业得到了广泛的应用。特别是喷墨印花和喷墨打印技术的发展,为超细颜料的开发和应用开辟了广阔的空间。然而,由于有机颜料主要是以凝聚体、聚集体等形态存在,表面极性低,在水相中很难被润湿和分散。尤其是将颜料分散到超细级,其比表面积和表面能急剧增大,自动凝聚的倾向增加,导致有机颜料在水相中很难被分散成超细级颗粒。

颜料表面胶囊化是近年来制备超细颜料分散体

系的重要方法,关于有机颜料包覆的方法主要有:溶剂蒸发法、喷雾干燥法、液相分离法、悬浮交联法等^[1]。微乳液聚合法具有操作简单,反应过程易于控制,对环境污染小等优点,是科技工作者研究的热点。文献[2]通过乳液聚合制备了粒径范围在131~225 nm的SiO₂-PMMA核壳结构的复合包覆粒子;文献[3-5]也利用乳液聚合方法对不同粒子进行了包覆。

本文以苯乙烯、丙烯酸丁酯为聚合单体,通过微乳液聚合法制备了稳定的超细颜料蓝 15 1 微胶囊,

收稿日期:2006-09-17

修回日期:2006-12-26

作者简介:孟庆豪(1983—),男,硕士生。研究方向为有机颜料改性。房宽峻,通讯作者,E-mail:fanguanjuan@vip.sina.com。

通过改变乳化剂用量、单体用量制备了不同粒径及其粒度分布的超细颜料分散体系,同时研究了该体系在涂料印花中的应用。

1 实验部分

1.1 材料

苯乙烯(St),化学纯;丙烯酸丁酯(BA),化学纯;过硫酸铵(APS),分析纯;十二烷基苯磺酸钠(SDBS),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;过氧化苯甲酰(BPO),化学纯;乳化剂 OP-10,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;氨水:化学纯,上海联试化工试剂有限公司;黏合剂 WB2,工业品,青岛海怡精细化工有限公司;颜料蓝 15-1 粉体,江苏五彩股份有限公司。

1.2 超细颜料分散体系的制备

通过减压蒸馏对单体苯乙烯和丙烯酸丁酯提纯;通过重结晶对过硫酸铵提纯。在定量去离子水中加入一定量的乳化剂 SDBS、OP-10,颜料 5 g,在输出功率 400 W,间隔 1 s/3 s 的条件下超声波处理 30 min 后,转移至装有搅拌装置、冷凝管、恒压滴液漏斗、温度计的四口烧瓶中。将定量单体、引发剂 BPO 混合均匀缓慢滴加到反应器中,以 600 r/min 的转速搅拌 1 h,再在超声波作用下处理 5 min,形成微乳液。将微乳液在机械搅拌的同时升温至 80 ℃,引发聚合反应一定时间后,加入剩余的引发剂 APS 和分散剂,并恒温保持 5 h。反应结束后,降至室温,用氨水调 pH 值为 7~8,过滤,得到超细颜料分散体系。

1.3 颜料的颗粒形貌

采用 CSPM4000 型扫描探针显微镜(广州本原纳米仪器有限公司)观察改性前后颜料分散体系粒子形貌。

1.4 颜料的 Zeta 电位、粒径分布

取少量试样,用去离子水稀释 2 000 倍,采用 Nano-ZS90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(英国 Malvern 公司)测试颜料粒子的 z 均粒径、粒度分布以及 Zeta 电位。

1.5 离心检测

准确称取一定量的颜料分散液,采用 Centrifuge 5415D 型离心机(德国 Eppendorf 公司)以 3 000 r/min 的转速离心 30 min,除去上层液体,将沉淀物烘干至恒重,计算沉淀量占颜料分散液的质量分数。

1.6 涂料印花及其摩擦牢度

分别采用未改性颜料、超细颜料对纯棉平纹织物进行印花。印花工艺处方为:颜料 2 g,增稠剂 0.9 g,去离子水 17.1 g。工艺流程:印花 烘干(70 ℃,5 min) 高温焙烘(150 ℃,3 min)。

采用 Y571L 型摩擦牢度试验仪(莱州市电子仪器有限公司)测试印花织物的颜色牢度,采用 X-Rite 8400 测色配色仪(美国爱色丽公司)进行沾色评级。

2 结果与讨论

2.1 单体用量对颜料包覆改性的影响

保持颜料用量等条件不变,分散剂用量为颜料和聚合单体总质量的 5%,改变聚合单体的用量,对颜料进行表面改性。聚合单体用量对颜料包覆改性的影响如表 1 所示。

表 1 聚合单体用量对颜料包覆改性的影响

单体用量/%	粒径/nm	PDI	Zeta 电位/mV	沉淀量/%
0	150.7	0.187	-20.5	1.21
60	156.3	0.190	-20.7	1.07
100	163.2	0.197	-21.9	1.13
200	159.2	0.226	-21.3	1.09
300	150.4	0.235	-22.1	1.11

从表 1 可以看出,经改性后,颜料粒子的平均粒径增大,由未改性的 150.7 nm 增长至聚合单体用量 100% 时的 163.2 nm,但随着单体用量的增加,体系的平均粒径逐渐减小,体系的多分散指数 PDI 变大。改性前后,体系的 Zeta 电位变化不大,但改性后颜料经离心产生的沉淀物减少。

随着聚合单体用量的提高,分散体系的平均粒子粒径先增大后减小,这种现象产生的原因可能是:反应体系中加入的单体吸附在颜料表面,经引发聚合对颜料进行包覆,使颜料粒子的粒径增大。聚合单体的加入量越多,颜料的包覆层越厚,体系的平均粒径越大;但随着聚合单体用量继续增加,未吸附在颜料表面的单体逐渐增多,最终单独形成粒径较小的乳胶粒,当乳胶粒的数量足够多时,将导致体系的平均粒径下降,形成体系的平均粒子粒径随聚合单体用量的增多而减小的现象。同时,体系的 PDI 随聚合单体用量的增多而增大,也反映出体系中粒子粒径的分布范围增大,粒子分散的均匀性变差。

2.2 分散剂用量对颜料包覆改性的影响

保持颜料用量不变,聚合单体用量为颜料质量

的 100 % ,分散剂用量对颜料包覆改性的影响如表 2 所示。

表 2 分散剂用量对颜料包覆改性的影响

Tab. 2 Effect of the dispersant amount on modified pigments

分散剂用量/ %	粒径/nm	PDI	Zeta 电位/mV	沉淀量/ %
4.0			反应结束生成大量沉淀	
4.6	163.2	0.197	- 18.7	1.16
5.0	162.4	0.211	- 20.3	1.09
6.0	145.3	0.227	- 22.5	0.89

注:分散剂用量 = 分散剂质量/聚合单体和颜料的总质量 × 100 %。

表 2 说明当分散剂用量为 4.0 % 时,分散体系的稳定性较低,放置一段时间后生成了大量沉淀,无法评价各项指标。当分散剂用量达到 4.6 % 时,体系较稳定,颜料粒径为 163.2 nm。当分散剂用量为 6.0 % 时,颜料粒径为 145.3 nm,而 PDI 由 0.197 增大到 0.227。随着分散剂用量的增加,体系的 Zeta 电位绝对值也随之增加,并且体系离心后的沉淀量减少。

颜料蓝 15 1 表面极性低,需加入分散剂帮助分散。如果分散剂用量过少,颜料表面不能被分散剂全部包围,颗粒间的空间位阻作用和静电排斥作用小,在反应过程中粒子之间发生有效碰撞的几率提高,从而导致分散体系中出现大量的沉淀。当分散剂用量为 4.6 % 时,分散体系的稳定性较好,没有出现沉淀,同时,聚合单体在渗透压的作用下能够吸附在颜料表面,经引发聚合后在颜料表面形成胶囊。当分散剂用量为 6 % 时,颜料表面吸附的分散剂增多,分散剂在颜料表面产生的位阻作用较强,且过多的分散剂将分散到液相中形成胶束,引发聚合后生成的乳胶粒增多,导致颜料的粒径下降,PDI 增大。由于分散剂的用量增加,起到的空间位阻和静电排斥作用增强,体系的 Zeta 电位绝对值增加,离心后沉淀量下降,体系的稳定性提高。

2.3 颜料的外观形貌

利用 CSPM4000 型扫描探针显微镜对改性前后颜料粒子进行扫描,观察颜料粒子表面形态的变化。图 1 为改性前后颜料表面形态的扫描探针显微镜图片。图 1(a)说明改性前颜料粒子呈不规则的棒状,表面凹凸不平;图 1(b)表明,改性后颜料粒子呈长椭圆型,表面光滑。改性后形成的聚合物包覆颜料粒子,使得表面形态发生变化。

2.4 包覆改性前后超细颜料的摩擦牢度

使用改性前后的颜料对纯棉织物进行印花,测得干湿摩擦牢度的变化情况如表 3 所示。表 3 表明包覆改性后颜料的摩擦牢度明显好于未改性超细颜料,

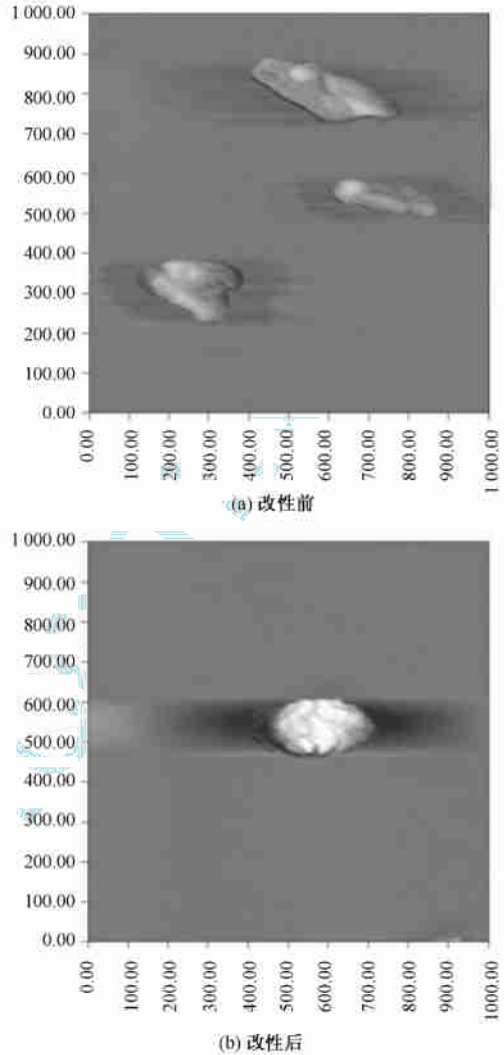


图 1 包覆改性前后颜料粒子的表面形态

Fig. 1 Surface morphology of no-modified pigment (a) and modified pigment (b)

且优于加入黏合剂的未改性超细颜料的印花牢度。

表 3 包覆改性前后颜料印花摩擦牢度

Tab. 3 Rubbing fastness of the modified pigment and no-modified pigment

样品	级			
	干摩擦牢度		湿摩擦牢度	
	经向	纬向	经向	纬向
1	1~2	2	1	1
2	3	3	1~2	2
3	3~4	3~4	2	2

注:样品 1 为未改性超细颜料印花;样品 2 为未改性超细颜料加黏合剂印花,黏合剂用量为印花浆质量的 10 %;样品 3 为改性后超细颜料印花。

颜料颗粒与纤维之间没有直接化学键的结合,相互亲和力较差,故使用普通颜料直接印花牢度很差。如果印花时使用黏合剂,黏合剂经高温焙烘成膜,将颜料颗粒包覆或镶嵌在膜内,聚合物膜与纤维

发生结合,黏附在织物表面,使颜料的印花牢度提高。但由于颜料粒子被机械地固定在黏合剂膜内,同时部分颗粒暴露在黏合剂膜外部,当织物受到摩擦等外力作用时,颜料颗粒容易脱落,因此牢度将受到影响。

本文实验中,通过微乳液聚合形成超细颜料微胶囊,利用聚合物包覆颜料颗粒。这层聚合物的玻璃化温度较低,高温焙烘后聚合物发生变形,通过范德华力、氢键等作用力与纤维结合,吸附在织物表面。由于颜料粒子被完全包覆,不直接受到外力作用,当受到摩擦时,只有颜料粒子外部的膜被破坏,才能将颜料脱落。同时,每个颜料粒子都是单独与纤维结合,增加了与纤维之间的接触面积,即使受到摩擦时部分颜料粒子脱落,也不会对其他粒子产生影响,这也是改性颜料摩擦牢度提高的原因。

3 结 论

1) 随着聚合单体用量的增加,分散体系的平均粒子粒径先增大后减小,PDI增大。

2) 颜料分散时分散剂用量过少将影响体系的稳定性,生成大量沉淀,过多会产生乳胶粒,使体系

的平均粒径下降。

3) 包覆改性后的颜料干湿摩擦牢度得到明显提高,与未改性的超细颜料相比,干摩擦牢度提高1.5级,湿摩擦牢度提高1级,与加入黏合剂的超细颜料印花相比,干湿摩擦牢度均提高半级。 FZXB

参考文献:

- [1] 张天永,周春隆.有机颜料的微胶囊化方法[J].现代涂料与涂装,1997(1):11-13.
- [2] Zhang Kai, Zheng Linli, Yang Bai. Silica-PMMA core-shell and hollow nanospheres [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2006, 277:145-150.
- [3] Franca Tiarks, Katharina Landfester, Markus Antonietti. Encapsulation of carbon black by miniemulsion polymerization [J]. Macromol Chem Phys, 2001, 202:51-60.
- [4] Adriano Marim de Oliveira, Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva, Amilton Martins dos Santos, et al. Encapsulation of TiO₂ by emulsion polymerization with methyl methacrylate (MMA) [J]. Polymer Bulletin, 2005, 55:477-484.
- [5] Lelu S, Novat C, Graillat C, et al. Encapsulation of an organic phthalocyanine blue pigment into polystyrene latex particles using a miniemulsion polymerization process [J]. Polym Int, 2003, 52:542-547.