

彩色共聚物微球的制备及其在涂料印花中的应用

赵高杰 刘秀明 房宽峻* 舒大武

(天津工业大学纺织学院,天津 300387)

摘 要 利用活性红 24 对聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-对乙烯基苄基三甲基氯化铵)微球染色,制备出表面带负电荷且染料含量高的彩色共聚物微球,对其形貌、粒径大小和 Zeta 电位进行表征,并探究其应用于棉织物涂料印花的效果。结果表明:染色前后共聚物微球均呈均匀的球形,平均粒径由 63nm 增加到 85nm,Zeta 电位由 +56.9mV 下降为 -28.9mV,染料含量为 561mg/g;当色浆中彩色共聚物微球用量从 0.1%(wt,质量分数,下同)增加至 0.3%时,印花织物的亮度值由 67.4 减小为 58.0。当色浆中无粘合剂时,织物具有更高的色彩饱和度。印花织物的耐摩擦和耐洗色牢度较好,均高于 4 级。

关键词 染料含量,彩色共聚物微球,涂料印花,色牢度

Preparation of colored copolymer microsphere and application in pigment printing

Zhao Gaojie Liu Xiuming Fang Kuanjun Shu Dawu

(School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract The colored copolymer microspheres with negative charge and high dye content were prepared by dyeing poly(styrene-butyl acrylate-vinylbenzyl trimethylammonium chloride) microspheres with reactive red 24. The morphology, particle size and zeta potential of microspheres were characterized. The effects of their applications in cotton fabrics pigment printing were studied. The results indicated that the microspheres were uniformly spherical. After dyeing, the particle size increased from 63nm to 85nm, the zeta potential decreased from +56.9mV to -28.9mV, and the dye content was 561mg/g. When the microsphere amount in paste was increased from 0.1% to 0.3%, the brightness of prints decreased from 67.4 to 58.0. The fabric had better color saturation when there was no binder in paste. The prints had favorable rubbing and washing color fastness, which were more than 4 grades.

Key words dye content, colored copolymer microsphere, pigment printing, color fastness

彩色共聚物微球具有形态多样、粒径均匀、单分散性好、比表面积大和光散射性强等优点。因此,在生物标记、临床诊断、电子显示、纤维染色和纺织印染等许多领域具有广泛的应用前景^[1-5]。

涂料印花是一种利用粘合剂将非水溶性有色物质(颜料)粘附在织物表面而形成各种花纹图案的印花方法。与传统印花工艺相比,涂料印花具有色泽鲜艳、色谱齐全、印制轮廓清晰、工艺简单、无废水排放和适用性广等优点^[6-7]。但由于颜料本身对纤维没有亲和力,色浆中需要加入大量的粘合剂,这导致印花织物手感和牢度等不理想^[6]。近年来,国内外

许多学者不断开发新型涂料及助剂,并获得了很大进展,但在手感、牢度和渗化等方面难以平衡^[8]。此外,一些学者利用高分子聚合物对有机颜料的包覆而形成花纹图案^[7,9],但其在织物印花中的应用效果,尤其是提高染料包覆量,解决印花织物手感差及牢度不理想等问题有待更进一步的研究。

本研究通过无皂乳液聚合法合成聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-对乙烯基苄基三甲基氯化铵)阳离子微球[P(St-BA-VBT)微球],利用 P(St-BA-VBT)微球与活性红 24 之间的静电引力,制备出表面带有大量负电荷且染料含量高的彩色共聚物微球,并将其应

基金项目:国家重点研发计划资助(2016YFC0400503 和 2017YFB0309803);国家科技支撑计划资助(2014BAC13B02 和 2014BAE01B01);天津市应用基础与前沿技术研究计划资助(14JCZDJC37200)

作者简介:赵高杰(1990-),女,硕士研究生,主要研究方向为纺织品清洁染整技术。

联系人:房宽峻。

用于棉织物涂料印花。在彩色共聚物微球表征的基础上,研究了彩色共聚物微球对印花织物颜色效果与牢度指标的影响,旨在论证无皂乳液聚合制备的彩色共聚物微球在涂料印花中应用的可行性。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、盐酸、冰乙酸,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;对乙烯基苄基三甲基氯化铵(VBT,分析纯),天津希恩思生化科技有限公司;偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA,分析纯),青岛柯信新材料科技有限公司;活性红 24(分析纯),天津德凯化工股份有限公司;棉针织物(125g/m²),愉悦家纺有限公司;环氧丙基三甲基氯化铵(EPTAC,分析纯),东营国丰精细化工有限责任公司;粘合剂 TK-S518,丙烯酸类增稠剂,东莞市泰康橡胶有限公司。

透射电子显微镜(TEM,H7650 型),日本 Hitachi 公司;纳米粒度电位分析仪(Nano-ZS90 型),英国 Malvern 公司;电脑测色仪(SF-600 型),美国 Datacolor 公司;摩擦色牢度仪(Y571B 型)、耐洗色牢度试验机(SW-12 型),浙江温州方圆仪器有限公司。

1.2 彩色共聚物微球的制备

采用无皂乳液聚合法制备 P(St-BA-VBT)阳离子微球分散液^[5,10],并测定其固含量。移取 15mL 一定浓度的活性红 24 染液至 50mL 三口烧瓶中,调节数显搅拌器搅拌速度为 500N/min,在 1h 内滴加 10mL 1.0g/L P(St-BA-VBT)分散液。滴加结束后,用 0.1mol/L HCl 调节混合液的 pH=5.0,并开始计时,25℃下染色 2h,制得彩色共聚物微球分散液,然后经透析得到纯净的彩色共聚物微球分散液^[11]。

1.3 彩色共聚物微球的表征

采用 TEM 测定彩色共聚物微球的形态及粒径大小;采用纳米粒度电位分析仪测试染色前后共聚物微球的 Zeta 电位,测试温度 25℃。

1.4 棉针织物阳离子化改性

将织物置于 20g/L EPTAC 改性液中(浴比为 50:1),转速 200N/min,以 3℃/min 升温至 70℃,改性 30min 后,向改性液中加入 5g/L NaOH 溶液,继续改性 30min。改性完成后将织物用清水洗涤 5 次,继而使用 2g/L 的冰乙酸溶液对织物上的碱液进行中和,最后用清水洗涤两次,40℃下烘干^[12]。

1.5 织物印花

按照表 1 色浆处方在烧杯中准确称取彩色共聚物微球、粘合剂、增稠剂和水,混合后搅拌均匀。用平网印花机将制备好的色浆印制于织物上,于 100℃烘干 3min,然后在 150℃下焙烘 3min。

表 1 色浆处方

彩色共聚物微球分散液	粘合剂/%	增稠剂/%	水	色浆总量/g
X	5	2	Y	50

1.6 印花织物颜色指标测试

将印花织物折叠 4 层,平整地放置在测色仪的测试孔处,并设置测试参数为 D65 光源,6mm 测量孔径,10°视角;测试印花织物的颜色指标 L^* 、 a^* 、 b^* 、 C^* 和 h° 。在织物的每一层上测试两次,然后取平均值。

1.7 印花织物色牢度测试

印花织物的耐摩擦、耐洗色牢度分别按照 GB/T 3920—2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》和 GB/T 3921—2008《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》所述方法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

无皂乳液聚合法制备的共聚物微球因阳离子单体表面的季铵盐基团而带正电荷,活性红 24 在水中电离生成 SO_3^- 而带负电荷,所以两者之间能通过静电引力相结合得到彩色共聚物微球。P(St-BA-VBT)微球和彩色共聚物微球的 TEM 图见图 1。

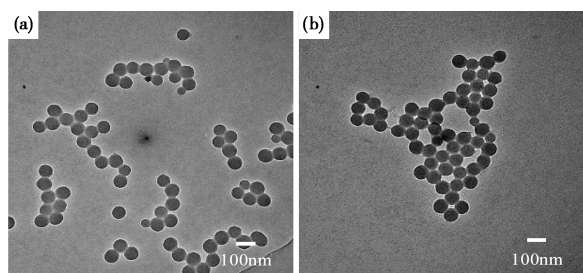


图 1 P(St-BA-VBT)微球(a)和彩色共聚物微球(b)的 TEM 图

由图可知,P(St-BA-VBT)微球呈规则的球形,表面光滑,平均粒径为 63nm;彩色共聚物微球的形态没有明显改变,平均粒径为 85nm,增加了 22nm。此外,由图还可知,彩色共聚物微球具有良好的单分散性,可以避免由彩色微球聚集而导致的棉织物印花不匀的现象。

2.2 染料用量对共聚物微球的 Zeta 电位和染料含量的影响

在 P(St-BA-VBT)微球分散液浓度为 1g/L、搅拌速度 500N/min、温度 25℃、染色 pH=5.0、染色时间 2h 的条件下,考察染料用量对彩色共聚物微球的 Zeta 电位和微球上染料含量的影响,结果见表 2。

表 2 染料用量对共聚物微球的 Zeta 电位和微球上染料含量的影响

染料用量/%	0	30	45	60	75	90
Zeta 电位/mV	+56.9	-20.5	-24.8	-26.6	-28.6	-28.9
染料含量/(mg·g ⁻¹)	—	277	349	500	553	561

由表可知,无皂乳液聚合法制备的 P(St-BA-VBT)微球(染料用量为 0)表面带正电荷,Zeta 电位为+56.9mV;当染料用量为 30%时,彩色共聚物微球的 Zeta 电位为-20.5mV,这是由于活性红 24 上的—SO₃⁻通过静电引力吸附到阳离子 P(St-BA-VBT)微球上,且大量染料吸附使微球表面转变为负电荷;当染料用量从 30%增加到 90%时,Zeta 电位变化相对缓慢,从-20.5mV 减小至-28.9mV。带负电荷的活性红 24 可以被表面带负电荷的彩色共聚物微球吸附,说明染料分子与彩色共聚物微球之间除静电作用力外还存在疏水作用力。同时,当染料用量由 30%增加至 90%时,P(St-BA-VBT)微球上的染料含量由 277mg/g 增加至 561mg/g,增加了 284mg/g。当染料用量较低时,P(St-BA-VBT)微球表面的一NH⁴⁺通过静电引力吸附活性红 24 上的一SO₃⁻;随着染料用量的增加,P(St-BA-VBT)微球吸附的染料增多,共聚物微球表面带负电荷,染料与共聚物微球之间的疏水作用力克服两者之间的静电斥力使得 P(St-BA-VBT)微球上的染料含量继续增加^[13-14]。

2.3 印花效果分析

通过染色法制得的彩色共聚物微球呈负电性,阳离子化改性的棉织物表面带正电荷,两者之间能通过静电作用力相结合,使微球与织物结合更加紧密。传统涂料印花工艺中,由于颜料对织物没有亲和力,须借助粘合剂的连续成膜作用将其粘附于织物表面,这使得织物的手感发硬,印花成本昂贵。与传统印花工艺相比,彩色微球本身对改性织物具有较强的亲和力,且高温融化成膜,无需加入粘合剂,不仅节约成本,更加绿色环保。

在染料用量为 75%、搅拌速度 500N/min、温度

25℃、染色 pH=5.0、染色时间 2h 的条件下,制得彩色共聚物微球用于棉织物印花。采用两种印花工艺得到的印花织物的颜色指标见表 3。

表 3 彩色共聚物微球印花织物的颜色指标

彩色微球用量/%	L*	a*	b*	C*	h°
0.1	67.4	40.5	-14.1	42.8	340.8°
0.2	62.4	47.6	-14.9	49.9	342.6°
0.3	58.0	52.5	-14.8	54.6	344.3°
0.2(无粘合剂)	62.3	47.5	-16.3	50.3	339.9°

由表可知,随着色浆中彩色共聚物微球用量的增加,印花织物的 L* 值减小,a* 值、C* 值、h°值增大,说明微球越多,印花织物的颜色更深、更鲜艳。当微球用量相同时,不加粘合剂的印花织物颜色指标中 L* 值、a* 值基本不变,b* 值减小,C* 值增大,说明不加粘合剂的印花织物偏蓝光,色彩饱和度更高。添加粘合剂不仅使印花织物手感变差,还会影响织物的颜色;直接采用共聚物微球印花,高温焙烘时微球在织物表面融化成膜,不仅可以避免由粘合剂造成的手感差等问题,还能获得更好的颜色效果,当色浆中彩色共聚物微球用量从 0.1%增加至 0.3%时,印花织物的亮度值由 67.4 减小为 58.0。

经两种工艺印花的改性棉织物的色牢度测试结果见表 4。由表可知,不同用量彩色微球印花织物的干摩擦色牢度均达到 5 级,湿摩擦色牢度随着彩色共聚物微球用量的增加由 5 级降至 4—5 级。当不加粘合剂时,印花织物的耐湿摩擦色牢度达到 4—5 级,说明当印花色浆中不含粘合剂时,印花织物的耐摩擦性能也较好。随着彩色微球用量的增加,印花织物的变色等级变化不大,印花织物的棉沾和毛沾等级均为 5 级,印花织物具有较好的耐洗色牢度。

表 4 印花织物色牢度

彩色微球 用量/%	耐摩擦牢度/级			耐水洗牢度/级	
	干摩	湿摩	变色	棉沾	毛沾
0.1	5	5	5	5	5
0.2	5	5	5	5	5
0.3	5	4~5	4~5	5	5
0.2(无粘合剂)	5	4~5	4~5	5	5

3 结论

利用无皂乳液聚合法制备了单分散性好和染料

含量高的彩色共聚物微球。结果表明,染色后,共聚物微球的平均粒径由 63nm 增加到 85nm,Zeta 电位由 +56.9mV 下降为 -28.9mV,随着染料用量的增加,P(St-BA-VBT)微球上的染料含量逐渐增加。对改性棉织物印花过程中,当色浆中彩色共聚物微球用量由 0.1% 增加到 0.3% 时,印花织物颜色深度增加,色彩饱和度增加。当印花色浆中无粘合剂时,织物具有更好的手感和色彩饱和度,印花织物的耐摩擦和耐洗色牢度较好,均大于 4 级。

参考文献

- [1] Fang K J, Zhang L, Cai Y Q, et al. Hollow disperse dyes/copolymer composite nanospheres[J]. Dyes Pigments, 2017, 136:191-196.
- [2] Gao H Y, Kim S, An J H. Preparation of sub-micron colored particles by controlled emulsion polymerization[J]. J Ind Eng Chem, 2013, 19(4):1184-1190.
- [3] Fang K J, Ren B. A facile method for preparing colored nanospheres of poly(styrene-co-acrylic acid)[J]. Dyes Pigments, 2014, 100(1):50-56.
- [4] 张涛, 马玉兰, 欧阳艳, 等. 白色荧光粉 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Dy}^{3+}$, Eu^{3+} 的合成及荧光性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(5):121-123.
- [5] Fang K J, Liu Y, Hao L Y, et al. Cationic styrene-butyl acrylate-quaternary ammonium copolymer nanospheres for surface modification of cotton fibers[J]. Fiber Polym, 2015, 16(5):982-990.
- [6] 陈智杰, 申兴丛, 徐杰, 等. 有机颜料微胶囊形态对棉织物涂料印花效果的影响[J]. 纺织学报, 2011, 32(8):81-86.
- [7] 张丽, 房宽峻, 蔡玉青, 等. 棉织物的彩色空心聚合物微球印花[J]. 染整技术, 2016, 38(5):42-45.
- [8] 张敬芳, 李雪峰, 王夏琴. 丙烯酸酯类涂料印花粘合剂的研究进展[J]. 印染助剂, 2011, 28(11):5-8.
- [9] Nguyen D, Zondanos H S, Farrugia J M, et al. Pigment encapsulation by emulsion polymerization using macro-RAFT copolymers[J]. Langmuir, 2008, 24(5):2140-2150.
- [10] Liu Z F, Xiao H N, Wiseman N. Emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene with quaternary ammonium cationic monomers[J]. J Appl Polym Sci, 2000, 76(7):1129-1140.
- [11] 韩冬梅, 房宽峻, 蔡玉青, 等. 反应性 P(St-BA-VBT)/染料复合纳米球的制备[J]. 功能高分子学报, 2015, 28(2):220-224.
- [12] 周岚, 邵建中, 柴丽琴. 阳离子改性剂在棉纤维天然染料染色中的应用[J]. 纺织学报, 2009, 30(10):95-100.
- [13] Uygun M, Uygun D A, Altunbas C, et al. Dye attached nanoparticles for lysozyme adsorption[J]. Sep Sci Technol, 2014, 49(8):1270-1278.
- [14] Hu Y Q, Guo T, Ye X S, et al. Dye adsorption by resins: effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions[J]. J Chem Eng Data, 2013, 228(28):392-397.

收稿日期:2017-07-18

兰州化物所在醛和酮的碳硼化转化方面取得新进展

中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室/苏州研究院刘超课题组致力于基于有机硼化学的羰基化合物转化研究,并取得了一系列研究成果。

2017 年,该研究团队首次实现了醛、酮类化合物的脱氧双硼化反应转化合成偕二硼化合物,并于最近成功将偕二硼化合物应用于羧酸的转化构建烯醇硼物种。为新型羰基化合物的转化提供了新的途径,为有机硼化合物的合成与应用提供了新的思路。

近期,刘超课题组以羰基作为双亲核试剂等价物为理念,首次成功实现了醛、酮化合物的碳硼化转化合成一系列官能化的二级、三级烷基硼酸酯。

烷基硼化合物作为重要的有机合成中间体,广泛应用于合成化学、药物化学以及材料化学等各个领域。但该类化合物的合成大多只能通过烯炔和烷基卤(类卤)化合物的催化硼化获得。因此,利用廉价易得的醛、酮等羰基

化合物的转化制备烷基硼化合物为该类化合物的制备提供了新方法,同时也为羰基化合物的高值化利用提供了新的途径。

该反应过程中,羰基首先与 B2pin2 加成得到 α -OBpin 烷基硼中间体。随后,锂试剂或格氏试剂作为碳亲核试剂对 α -OBpin 烷基硼进攻形成 C—B—O 键以及 C—B—C 键。由于 C—B—O 结构的形成使得 1,2-迁移难以进行,而研究人员通过加入廉价易得的氯甲酸甲酯构建新的离去基团,顺利解决了这个难题。

同时,当使用手性催化剂时,反应可以顺利地制备高对映选择性的手性硼酸酯衍生物,实现了在含有离去基团的四配位硼迁移化学领域中催化剂控制立体选择性构建手性烷基硼化合物。由于避免了当量手性诱导试剂的使用,因此该过程与传统底物控制手性的过程相比更有优势。最后,通过在线红外对反应机理进行了初步的探究,验证了反应过程中新离去基团的成功构筑。(新型)