

有机颜料微胶囊在涂料染色中的应用及其染色效果分析

陈智杰^{1a}, 赵晓丽^{1a}, 徐畅^{1b}, 郭文登², 戚栋明^{1a,1b}

(1. 浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室;
b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018; 2. 浙江华泰丝绸有限公司, 杭州 310011)

摘要: 将原位细乳液聚合制得的有机颜料微胶囊应用于棉织物的涂料染色,通过粒度分析、显微观察和服用性能比较,考察微胶囊化处理对于颜料颗粒聚集状态、染色织物表面形貌和染色性能的影响。在此基础上,探讨微胶囊涂料染色与传统涂料染色在成膜过程和染色效果上的区别。发现:传统涂料染色过程中颜料颗粒易发生大规模聚集,因而其织物的K/S值、耐摩擦牢度和手感很难得到兼顾。准纳米级有机颜料微胶囊具有良好的分散性和自粘性,在浸轧过程中易渗透进入纱线内部,并均匀附着于单纤维表面,进而在焙烘过程中颜料颗粒可稳定地分散于单纤维外的连续黏合剂胶膜内,因而相应的涂料染色织物具有更好的色深性、色牢度和柔软性。

关键词: 有机颜料微胶囊; 涂料染色; 形态结构; 成膜过程

中图分类号: TS194.436 **文献标志码:** A

0 引言

有机颜料涂料染色具有工艺简单、流程短、不受纤维类别限制等优点,特别适合中浅色布和混纺织物染色,因而被广泛认为是一种具有明显节能减排特点的染整方法。但颜料本身与纤维无亲和力,须借助大量外加黏合剂的连续成膜作用才能将其较为有效地粘附到织物表面,而又由于有机颜料颗粒与黏合剂间结合力弱、复合程度低,因而黏合剂的粘附效率往往较低,导致很难同时提升涂料染色织物的色深性、色牢度和柔软性等服用性能^[1]。

最近十年,国内外研究人员分别通过悬浮^[2-5]、微乳液^[6-8]、乳液^[9]、细乳液^[10,11]等原位聚合方法,在不同程度上实现了高聚物对有机颜料的有效包覆。这些具有微胶囊形态结构特征的有机颜料胶乳目前已部分应用于建筑涂料、电子墨水、喷墨印刷等领域^[3,5,11]。

本课题组^[12-14]以软单体丙烯酸丁酯为主反应

物,通过原位细乳液聚合制得了一系列自粘性的有机颜料微胶囊,并将其调浆后应用于棉织物的涂料印花,得到了一种具有良好柔软性和较高色牢度及色深性的微胶囊印花织物。本文将在在此基础上,讨论有机颜料微胶囊应用于棉织物涂料染色的可行性,以期同时提升涂料染色织物的色深性、色牢度和柔软性。此外,还重点探讨了微胶囊涂料染色与传统工艺涂料染色在成膜过程及其染色效果等方面的区别。

1 实验部分

1.1 材料

有机颜料铜酞菁蓝滤饼干粉 PB15:3(工业级,由浙江杭州百合化工集团提供)。P25型纳米TiO₂粉末(工业级,购自德国德固赛公司)。丙烯酸丁酯(BA,天津市博迪化工有限公司)、苯乙烯(St,上海凌峰化学试剂有限公司)、辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10,江苏省海安石油化工厂)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS,天津市科密欧化学试剂有限公司)、十六烷

收稿日期: 2012-08-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(50803058, 51273182); 浙江省自然科学基金项目(Y4100221); 浙江省重点科技创新团队项目(2010R50038); 浙江省新苗人才计划项目

作者简介: 陈智杰(1989-),男,浙江温州人,硕士研究生,主要从事功能性复合乳胶的合成及应用研究。

通信作者: 戚栋明,电子邮箱: dongmingqi@zstu.edu.cn

(HD,天津市化学试剂研究所)、过硫酸钾(KPS,无锡市展望化工试剂有限公司)等试剂均为分析纯。黏合剂 VTECO(工业级,BASF 公司提供)。丙烯酸丁酯和苯乙烯的共聚胶乳 P(BA+St)(其中 $w(\text{BA}):w(\text{St})=9:1$),在实验室通过细乳液聚合自制。全棉纱卡(3/1斜纹,经纬密均为 320 根/10 cm,经纬纱线密度均为 12 tex),市购。

1.2 颜料胶乳的制备

将有机颜料 PB 和助乳化剂 HD 依次加入到 BA 与 St 的混合单体中,冰水浴下在 JY92-II 型超声波细胞粉碎机(宁波新芝生物科技股份有限公司制造)中于 400 W 下超声 100 s,得到有机颜料的单体分散液。搅拌状态下加入乳化剂 SDBS 和 OP-10 的水溶液,继续超声 250 s,得到含有有机颜料和单体的细乳化液。将其转移到氮气保护的玻璃夹套釜中,加入引发剂 KPS 后,于 70℃ 进行共聚反应 5 h,得到相应的复合型颜料胶乳(简称 P(BA+St)/PB)。标准配方(g):PB 0.50;St 1.00;BA 9.00;HD 0.30;OP-10 0.30;SDBS 0.30;KPS 0.50;H₂O 90.0。

在与复合型颜料胶乳相近配方下,(1)将有机颜料 PB 和表面活性剂 OP-10 及 SDBS 混合后,再通过超声处理将其与细乳液聚合所制共聚胶乳 P(BA+St)进行物理混合,得到相应的共混型颜料胶乳(简称 P(BA+St)+PB);(2)将有机颜料 PB 和表面活性剂 OP-10 及 SDBS 混合后,再通过超声处理将其与常用黏合剂 VTECO 胶乳进行物理混合,得到相应的共混型颜料胶乳(简称 VTECO+PB);(3)将有机颜料 PB 和表面活性剂 OP-10 及 SDBS 混合后进行超声处理,得到 PB 颜料胶体。

1.3 棉织物涂料染色

分别向上述复合型和共混型颜料胶乳体系中加入 4 倍重量的水,配成相应的涂料染液,再在 RJ-350 型自动浸轧染样机(上海双翼实业公司)中通过以下工艺进行涂料染色:二浸二轧(轧液率 50%)—预烘(80℃×5 min)—焙烘(140℃×5 min)。为进行与常规涂料染色的效果比较,在相近的染浴配方下进行染色。

1.4 测试和表征

分别采用纳米激光粒度仪(LB-550, Horiba)测定有机颜料、共混型颜料胶乳、复合型颜料胶乳的粒径分布;采用透射电镜 TEM(JSM-1230EX T20, JEOL, 电压 120 kV)观察共混型和复合型颜料胶乳的形态结构;采用扫描电镜 SEM(JSM-5610, JEOL)观察织物表面形貌;采用测色光谱仪(SF600X,

DataColour)测试涂料染色织物的 K/S 值;采用电子硬挺度仪(LYB-05,莱州市电子仪器有限公司)测试织物的硬挺度;按 GB/T3920—1997《纺织品色牢度试验 耐摩擦色牢度》标准在摩擦牢度仪(Y571A,莱州市电子仪器有限公司)上测试涂料染色织物的耐干湿磨擦牢度。

2 结果与讨论

2.1 颜料乳胶结构形态的比较

无机颜料 TiO₂ 和有机颜料铜酞菁蓝 PB 在单体和水两相中的分配情况如图 1 所示。从中可见,相对于无机颜料 TiO₂,有机颜料 PB 具有更好的亲油性和单体相容性,因而可完全且充分均匀地分散在单体油相内。进而通过非均相聚合,可较容易地实现颜料颗粒在乳胶粒内的有效包裹^[13]。

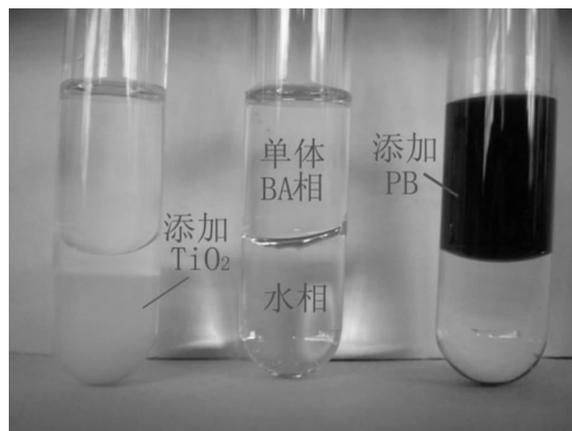


图 1 无机颜料 TiO₂ 和有机颜料 PB 在单体 BA 和水两相中的分配情况

对单体分散液中的有机颜料颗粒、共聚胶乳 P(BA+St)、共混型颜料胶乳 P(BA+St)+PB 和原位细乳液聚合制得复合型颜料胶乳 P(BA+St)/PB 进行粒径分析,其结果如图 2 所示。

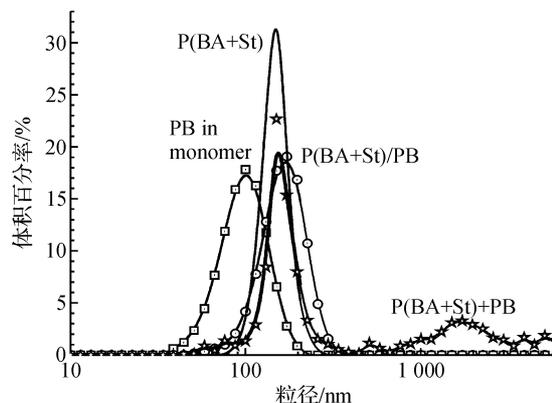


图 2 有机颜料 PB、复合型颜料胶乳 P(BA+St)/PB、共聚胶乳 P(BA+St)及其共混型颜料胶乳 P(BA+St)+PB 的粒径分布

从图 2 可见:有机颜料在单体相中的确具有优良的润湿性和可分散性,经超声处理后可实现在单体相中的小粒径窄分布分散,其平均粒径约为 100 nm,最大粒径小于 210 nm。相应的复合型颜料乳胶 P(BA+St)/PB 也为单峰分散,但分布峰有明显的右移现象,其平均粒径增大到 168.3 nm,由此推测有机颜料与聚合物间已构成有效复合。共聚乳胶 P(BA+St)粒径分布窄,平均粒径在 150 nm 左右,最大粒径小于 260 nm。而即使是在大量表面活性剂分散作用下、经长时间高强度的超声处理后,共聚型颜料胶乳体系中仍可检测到大量微米级的大颗粒,甚至有部分颗粒的尺寸已超出仪器测量范围。

为进一步了解上述颜料乳胶中颜料颗粒的存在形式,对共混型颜料乳胶 P(BA+St)+PB 和复合型颜料乳胶 P(BA+St)/PB 进行形态结构比较,相应的典型透射电镜照片如图 3 所示。

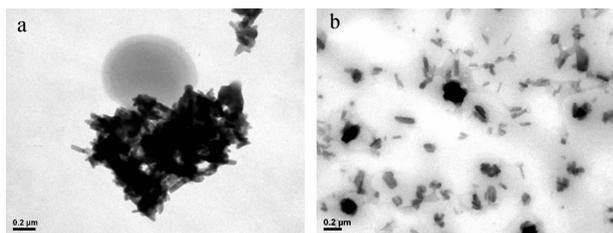


图 3 共混型颜料乳胶 P(BA+St)+PB(a)和复合型颜料乳胶 P(BA+St)/PB (b)的典型 TEM 照片

在对共混型颜料乳胶进行观察时发现其中有大量的微米级颜料颗粒聚集体,这些聚集体严实紧密,内含上百颗颜料颗粒(其典型形貌如图 3a 所示),其尺寸与图 2 内 P(BA+St)+PB 曲线中微米级粒径峰相吻合。同时,从图 3a 颜料聚集体上方还可看到,乳胶相所产生投影球直径明显大于图 2 中 P(BA+St)乳胶粒的最大直径。认为这可能与 TEM 制样和拍摄过程中,低玻璃化转变温度乳胶粒在 TEM 高能电子束热效应持续作用下发生的软化、黏流和铺展现象有关。而进一步从乳胶粒与颜料聚集体的相连界面可见,乳胶相在该方向上的扩散和铺展现象较弱、较不完整,由此说明在上述黏流过程中,乳胶粒不但不会自动包裹颜料颗粒,反而会与颜料聚集体产生相斥,即乳胶对颜料颗粒的润湿渗透性和共混复合能力较弱。

而在原位细乳液聚合所制复合型颜料乳胶(图 3b)中,深色铜酞菁蓝棒状颗粒表现出较小的尺寸

和较均匀的分散状态,且在上述颜料颗粒及其小型聚集体的周围总是无一例外地存在着一圈浅色的阴影区域。认为这些区域以及连续相中的一些类球状阴影区可对应于高能电子束轰击作用下 P(BA+St)乳胶软化黏流所形成的铺展粘膜。由此认为,通过原位细乳液聚合所生成的大量粘附性高聚物已与有机颜料颗粒构成了较好的复合关系^[15],并形成了微胶囊型的有效包裹。

综上所述,颜料颗粒在共混型胶乳中的分散能力差,与黏合剂乳胶复合程度低,会形成大量微米级颜料颗粒聚集体。而在复合型胶乳中,颜料颗粒可预先实现与黏合剂的微胶囊型复合,并能保持较小的聚集尺寸和较高的分散均匀性。

2.2 涂料染色织物染色效果比较

在优化涂料染色工艺基础上,在相近的染浴配方下,将有机颜料微胶囊 P(BA+St)/PB 用于棉织物的涂料染色,并与传统工艺所制涂料染色棉织物进行染色效果比较,其结果如表 1 所示。

表 1 微胶囊涂料染色与传统涂料染色棉织物的染色效果

染液构成	黏合剂	K/S 值	硬挺度 /cm	耐摩擦牢度/级	
				干	湿
PB 颜料胶体	0	1.34	1.31	1	2
VTECO+PB 颜料胶乳	VTECO	1.96	1.46	2	4
P(BA+St)+PB 颜料胶乳	$w_{BA} : w_{St} = 4 : 1$	1.74	1.37	2	4
P(BA+St)/PB 颜料胶乳	$w_{BA} : w_{St} = 4 : 1$	2.96	1.34	3	4~5

从表 1 可见:与(1)有机颜料直接涂料染色棉织物、(2)有机颜料与常用商品黏合剂 VTECO 物理共混后涂料染色棉织物、(3)共混型颜料乳胶 P(BA+St)+PB 涂料染色棉织物相比,有机颜料微胶囊 P(BA+St)/PB 涂料染色棉织物具有更高的 K/S 值、耐摩擦牢度和较低的硬挺度,即微胶囊涂料染色棉织物表现出更好的色深性、色牢度和较好的手感。

2.3 涂料染色织物形貌的比较

对上述涂料染色织物进行表面形貌观察,原棉、P(BA+St)+PB 传统工艺涂料染色棉织物、P(BA+St)/PB 微胶囊涂料染色棉织物的典型 SEM 照片如图 4 所示。

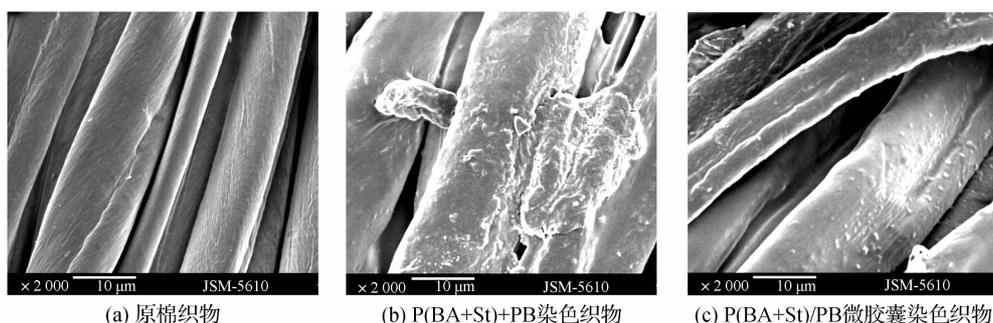


图4 原棉、传统工艺涂料染色机制织物、微胶囊涂料染色机制织物的典型 SEM 照片($\times 2000$)

图4(a)中的原棉织物表面光滑清洁,纤维间基本无粘连。共混型颜料胶乳涂料染色织物图4(b)表面局部区域粘附有大量微米级的颜料聚集体,这些聚集体尺寸普遍大于共混型颜料胶乳中颜料聚集体的平均粒径(图2和图3a),甚至部分聚集体的尺寸已大于纤维直径。这些大尺寸的聚集体主要以突出物的形式裸露在纱线表面,因而在耐摩擦牢度测试时较易脱落。同时,这种颜料颗粒在染色织物表面的分布不均不但会导致颜料颗粒投影面积的急剧减少,进而导致 K/S 值下降;而且这种颜料颗粒及其黏合剂在纤维间局部区域的大量积聚,还会阻碍纱线内单纤维间的相对滑移,进而影响涂料染色织物的柔软性。

而在微胶囊涂料染色织物(图4(c))表面,颜料聚集体个数较少,尺寸较小,说明在此体系下颜料颗粒分散更为均匀和细密。同时还可观察到,所形成的连续膜层主要以单纤维为包裹对象,且在以整根单纤维为包裹对象的连续薄膜中可清晰地观察到大量的准纳米级颜料颗粒,这些颜料颗粒与黏合剂膜间连接平顺、光滑。这些形态特征与微胶囊涂料染色织物所具有的良好色深性、色牢度和柔软性相佐证。

2.4 颜料乳胶涂料染色的成膜模型

综合上述表征和分析的结果,推测不同涂料体系下纱线表面及内部的染色成膜过程,如图5所示。

传统涂料染色工艺中,采用的是有机颜料与黏合剂胶乳物理共混的现配现用型染浴配制方式,两者间不存在预先的紧密结合。且有机颜料颗粒本身具有较强的憎水性和小尺寸性,因此即使是在大量乳化剂的乳化作用和超声分散的强力均质化作用下,其在色浆制备和浸轧过程中仍不可避免地会发生不同程度的颜料颗粒自聚现象。而在之后的预干燥和高温焙烘成膜阶段,随着介质水的快速挥发和黏合剂乳胶的不断融合黏流,纱线表面颜料颗粒的泳移、聚集和粘连现象会进一步加剧。上述作用持续累积和叠加,最终导致在纱线表面形成大量微米级颜料聚集体。

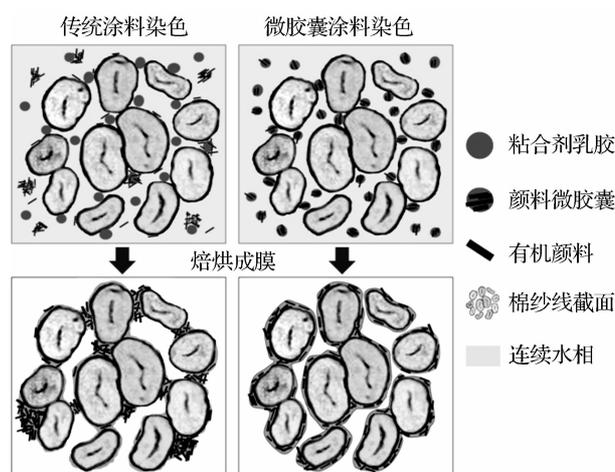


图5 传统工艺涂料染色与颜料微胶囊涂料染色的成膜模型

原位细乳液聚合所制颜料微胶囊尺寸较小(远小于纤维直径),包裹程度较好,流动能力较强,自粘性聚合物壁材与纤维表面相容性好、亲合力强,因而颜料微胶囊更易渗透进入纱线内部,并均匀薄型地附着于纱线内众多单纤维的表面。而进一步通过预干燥和焙烘过程,自粘性微胶囊壁材会在整根单纤维表面形成相对独立的连续薄膜。这层聚合物膜的形成不但可有效抑制焙烘环境下颜料颗粒间的聚并趋势,并且还可将其中的颜料颗粒以初级粒子形式高度均匀牢固地包埋在单纤维外层的黏合剂薄膜内,从而赋予颜料微胶囊涂料染色织物更好的色深性、色牢度和较好的手感。

3 结论

原位细乳液聚合所制准纳米级有机颜料微胶囊适用于涂料染色这一具有明显节能环保特征的绿色加工技术。有机颜料经微胶囊化处理和涂料染色,可较容易地实现颜料颗粒在织物单纤维表面的均匀、牢固、薄型附着,因此相应的染色织物表现出更好的色深性、色牢度和较好的柔软性。

参考文献:

- [1] 王菊生. 染整工艺原理: 第 4 册[M]. 北京: 中国纺织出版社, 1987: 123-124, 135.
- [2] Yang Jun, Wang Tingjie, He Hong, et al. Particle size distribution and morphology of in situ suspension polymerized toner[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42: 5568-5575.
- [3] Suda K, Pisnu P. Synthesis and characterization of styrenic-based polymerized toner and its composite for electrophotographic printing[J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 238-248.
- [4] Vivaldo-Lima E, Wood P E, Hamielec A E, et al. An updated review on suspension polymerization [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36(4): 939-965.
- [5] Widiyandari H, Iikandar F, Hagura N, et al. Preparation and characterization of nanopigment-poly(styrene-co-n-butyl acrylate-co-methacrylic acid) composite particles by high speed homogenization-assisted suspension polymerization [J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108: 1288-1297.
- [6] Fu Shaohai, Fang Kuanjun. Preparation of styrene-maleic acid copolymers and its application in encapsulated Pigment Red 122 dispersion [J]. *J Appl Polym Sci*, 2007, 105: 317-321.
- [7] Christopher J, Hogan J, Ki M Y, et al. Controlled size polymer particle production via electrohydrodynamic atomization[J]. *Colloid Surface A*, 2007, 311: 67-76.
- [8] Hendri W, Christopher J, Hogan J, et al. Production of narrow-size-distribution polymer-pigment-nanoparticle composites via electrohydrodynamic atomization [J]. *Macromol Mater Eng*, 2007, 292: 495-502.
- [9] Duc N, Hollie S Z, Jason M F, et al. Pigment encapsulation by emulsion polymerization using macro-RAFT copolymers[J]. *Langmuir*, 2008, 24(5): 2140-2150.
- [10] 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.
- [11] Nico S, Katharina L. Encapsulation of organic pigment particles via miniemulsion polymerization [J]. *Macromol Mater Eng*, 2007, 292: 1111-1125.
- [12] 雷琳, 吴明华, 袁艳, 等. 有机颜料微胶囊在涂料印花中的应用研究[J]. *纺织学报*, 2010, 31(8): 97-102.
- [13] 戚栋明, 张睿, 徐玲玉, 等. 有机颜料微胶囊的原位微悬浮法制备及其表征[J]. *高分子学报*, 2011(2): 145-150.
- [14] 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, 91.
- [15] 孟庆豪, 房宽峻, 付少海. 聚苯乙烯-丙烯酸丁酯表面改性的超细颜料性质[J]. *纺织学报*, 2007, 28(6): 92-95.

Application of Organic Pigment Microcapsule in Pigment Dyeing and Its Dyeing Results

CHEN Zhi-jie^{1a}, ZHAO Xiao-li^{1a}, XU Chang^{1b}, GUO Wen-deng², QI Dong-ming^{1a,1b}

(1. Zhejiang Sci-Tech University, a. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China;
2. Zhejiang Huatai Silk Co., Ltd., Hangzhou 310011, China)

Abstract: This thesis applies a series of organic pigment microcapsules prepared by in-situ miniemulsion polymerization to pigment dyeing of cotton fabric. In addition, it systematically studies the effects of microencapsulation of organic pigment on the dispersion state of organic pigment, surface morphology of dyed yarn and dyeing results of dyed fabric via DLS, TEM, SEM and performance tests. Besides, it builds the film formation mechanism of organic pigment microcapsule on fiber and focuses on its different with the one of conventional pigment dyeing. As a result, the authors find that it is easy to aggregate pigment particles in the conventional pigment dyeing process, so the *K/S* value, handle, dry and wet fastness of dyed fabric are poor. Organic pigment microcapsule with quasi-nanometer size has good dispersibility and self-adhesive. Thus, the pigment with adhesive can effectively infiltrate into the inner of yarn and then evenly attach onto fiber surface in the padding process. During baking process, the adhesive can form a continuous adhesive film on the whole fiber surface and the pigment can disperse in the film at a stable and uniform state. Therefore, the organic pigment microcapsule dyed fabric possesses good color fastness, color depth and feel.

Key words: organic pigment microcapsule; pigment dyeing; morphology; film-forming process

(责任编辑: 许惠儿)