

分散染料染色法制备的彩色聚(苯乙烯-丙烯酸)纳米球

夏效杰 房宽峻* 任斌 蔡玉青 张建波 赵云国 郝龙云

(青岛大学化学化工与环境学院,纤维新材料与现代纺织国家重点实验室培育基地 山东 青岛 266071)

摘要 在低于聚合物纳米球玻璃化转变温度(110.69 °C)的条件下,用两种分散染料对聚(苯乙烯-丙烯酸)[P(St-co-AA)]纳米球染色,研究了染色温度(75~95 °C)和染料用量(1%~5%)对纳米球上染料吸附量的影响。结果表明,染色温度越高,分散染料用量越大,所得到聚合物纳米球的颜色越深越鲜艳。分子结构中氨基和羟基数量多的分散蓝2BLN在纳米球上的吸附量低于相同染料用量时分散红FB的吸附量。经过染色后纳米球的表面变得很粗糙,粒径增加23 nm。用彩色纳米球对经过阳离子化处理的棉织物进行染色,利用很少量的彩色纳米球,就可以使织物获得较深且鲜艳的颜色。

关键词 分散染料;苯乙烯-丙烯酸共聚物;彩色纳米球;吸附量

中图分类号:O641;O646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2015)01-0064-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.01.140117

彩色纳米球是一种以特定方式结合着色剂的新型功能性复合材料。它兼具聚合物纳米球的比表面积大、粒径均匀以及染料优异的颜色性能,所以在医学、生物技术、电子图像、喷墨打印和纺织印染等诸多领域具有广阔的应用前景^[1-3]。

制备彩色纳米球的方法可以分为两大类。第一类为将着色剂(颜料、染料等)吸附在所合成的聚合物纳米球上^[4-8]。Da等^[9]以荧光染料为着色剂,通过溶胀扩散技术制备了染料标记的彩色聚苯乙烯纳米球。第二类是在单体聚合过程中,添加着色剂,使其包覆于聚合物球形粒子中而形成彩色聚合物纳米球或者与其他单体共聚制成彩色纳米球^[10-18],用这种方法能够制备粒径范围在几十纳米到几百纳米的彩色纳米球。例如,Takasu等^[19]用乙烯基染料为单体和其他单体通过微乳液聚合法制备了彩色纳米球;Zhao等^[20]通过微乳液聚合法合成了聚苯乙烯/苏丹黑B彩色纳米球。

本文在前期工作的基础上^[22],在低于聚合物纳米球玻璃化转变温度的条件下,用两种分散染料对用无皂乳液聚合法合成的聚(苯乙烯-丙烯酸)[P(St-co-AA)]纳米球染色,研究了染色温度和染料用量对纳米球上染料吸附量的影响,探索了彩色纳米球对棉织物的染色效果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯乙烯(St),分析纯,青岛华东化玻实验仪器有限公司;丙烯酸(AA),分析纯,青岛华东化玻实验仪器有限公司;过硫酸铵(APS),分析纯,青岛华东化玻实验仪器有限公司;质量分数为36%的盐酸(HCl),分析纯,青岛华东化玻实验仪器有限公司;氢氧化钠(NaOH),分析纯,青岛华东化玻实验仪器有限公司;98%的环氧丙基三甲基氯化铵(EPTAC),工业级,东营艺胜石油技术开发有限公司。纯棉机织物,山东华纺股份有限公司。

722s型紫外-可见分光光度计(上海精科仪器有限公司);JEM-1200 EX型透射电镜(日本电子株式

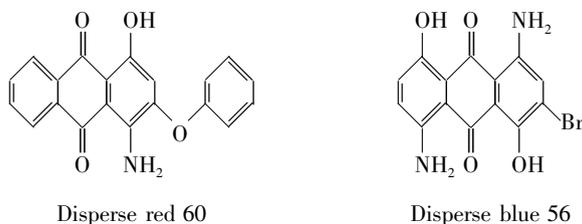
2014-04-08 收稿,2014-06-26 修回,2014-07-14 接受

国家自然科学基金(51173086)、山东省自主创新成果转化重大专项(2012ZHZX1A0914)、科技部国家科技支撑计划项目(2014BAC13B02,2014BAE01B01)资助

通讯联系人:房宽峻,教授;Tel/Fax:0532-85956039;E-mail:13808980221@163.com;研究方向:绿色纺织化学与染整新技术

会社);8400型爱色丽电脑测色配色仪(美国爱色丽公司);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)。

实验所用分散染料(分散红 FB/Disperse red 60,分散蓝 2BLN/Disperse blue 56)^[21]为宁波洪大集团提供的商品分散染料粉体,分子结构式如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Molecular structure of disperse dyes

1.2 P(St-co-AA)纳米球的合成

采用无皂乳液聚合法制制备 P(St-co-AA)纳米球^[22]。聚合反应结束后,过滤并测定固含量。

1.3 彩色 P(St-co-AA)纳米球的分散染料染色及分离提纯

取 10 g 固含量为 10% P(St-co-AA)纳米球于锥形瓶中,用 1:100 的浴比,加入定量的去离子水,在电磁加热搅拌下,加入分散染料(染料用量对纳米球干重分别为 1%、2%、3%、4%、5%),搅拌均匀后,于 50 °C 水浴恒温 10 min,随后在所需温度(温度分别为 75、85 和 95 °C),保温 1 h 染色结束。

取 5 mL 彩色 P(St-co-AA)纳米球于离心管中在 2000 r/min 下离心 10 min,将下层染料沉淀去除后继续离心,直至下层无染料沉淀。然后用 4 mol/L 的盐酸破乳,在 4000 r/min 下离心 10 min,去除上层清液,用 0.1 mol/L 的盐酸清洗 3 次后,用去离子水将下层沉淀洗出置于烘箱中 50 °C 烘干,得到纯的彩色纳米球粉体。

1.4 彩色纳米球的表征

1.4.1 TEM 测试 将样品用去离子水超声分散后,涂于铜网上,红外灯干燥后,用透射电子显微镜观测,并拍摄照片。

1.4.2 分散染料在纳米球上的吸附量的测定 准确称取提纯之后的质量为 0.01 g 的彩色纳米球粉体,用四氢呋喃溶解配制成 0.1 g/L 的稀溶液,所得稀溶液在 400~800 nm 波长的可见光区测定吸收光谱曲线,并读出光谱曲线最大吸收波长 λ_{\max} 处的吸光度 A_1 ,同时,按照染色纳米球标准配制的未入染的混合染液烘干,所得干燥的固体混合物也用四氢呋喃溶解并同样配制成 0.1 g/L 的稀溶液,测定吸收光谱曲线,读出光谱曲线最大吸收波长 λ_{\max} 处的吸光度 A_0 ,然后按下式计算分散染料的吸附量 W :

$$W/\% = \frac{A_1 m_1}{A_0 m_0} \times 100$$

式中, m_0 为 P(St-co-AA)纳米球干重(g), m_1 为染料用量(g)。

1.5 彩色纳米球染阳离子改性棉织物

1.5.1 纯棉织物的阳离子改性及染色 用 4 g/L 的 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(EPTAC)对纯棉机织物进行阳离子改性,改性时间为 60 min,温度为 60 °C,用 NaOH 调节 pH 值为 9。将改性之后的棉织物用 1 g/L 的醋酸洗之后再用水清洗 3 次,晾干备用。

将质量分数为 1% 的分散蓝 2BLN 染色的彩色蓝纳米球在水中用超声波细胞粉碎机重新分散后染阳离子改性棉织物(彩色纳米球用量分别为 17、22、29、35 和 40 mg/L),染色时间为 60 min,温度为 90 °C,用 NaOH 调节 pH 值为 10。染色后充分水洗之后自然晾干备用。

1.5.2 染色织物的色度学指标测试 将所有的染色织物折成八层(不透光),使用爱色丽电脑测色配色仪测定染色织物的明度值 L^* 、色品指数 a^* 和 b^* 、彩度 C 及表观深度 K/S 值。

2 结果与讨论

2.1 染色温度对彩色聚合物纳米球颜色的影响

图 1 为 P(St-co-AA) 纳米球分散液中加入分散蓝 2BLN 后在不同温度下染色 60 min 所得到的颜色照片,图 1A 为纳米球分散液和染料混合后没有进行热处理的照片,分散体的颜色是非常暗淡的蓝色。这是由于常温下分散染料在水中的溶解度极小,大部分以颗粒的形式存在于分散体系中。体系中的纳米球和染料颗粒对入射光线发生反射和吸收,由于不同大小和性质的颗粒混合在一起,对入射可见光的吸收和反射没有规律性,所以呈现暗淡的蓝色。将混合液在 75 °C 温度下染色,所得到的分散液颜色如图 1B 所示,分散体的颜色呈现较为鲜亮的蓝色。继续升高温度到 85 °C,分散体的颜色(图 1C)更加鲜艳亮丽,当染色温度升到 95 °C(图 1D)时,分散体的颜色变得越发鲜艳亮丽。

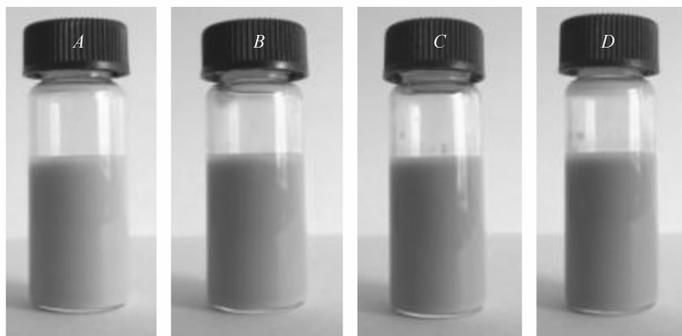


图 1 不同温度下用分散蓝 2BLN 染色后纳米球分散液的颜色

Fig. 1 Effect of dyeing temperature on the color of nanospheres and disperse blue 2BLN dispersion

A. the mixture before dyeing; B. the sample dyed at 75 °C; C. the sample dyed at 85 °C; D. the sample dyed at 95 °C

经过 DSC 测试^[22], 本研究所合成的 P(St-co-AA) 纳米球在干燥状态下的玻璃化转变温度为 110.69 °C。当热处理温度低于聚合物的玻璃化转变温度时,聚合物大分子链段处于冻结状态,大分子之间的自由体积很小,染料分子很难进入纳米球内部。

但是,图 1 的实验结果表明,在低于 P(St-co-AA) 纳米球玻璃化转变温度的条件下,分散染料分子仍然可以上染到纳米球上。这说明,在水中聚合物纳米球的玻璃化转变温度由于水分子的增塑作用而大大降低了。由于水分子能够和纳米球表面的羧基形成氢键,取代原来存在于聚合物大分子链之间的由羧基形成的氢键,增加大分子链之间的距离,使之在水中发生溶胀,为分散染料分子的上染提供了条件。温度越高,纳米球表面上大分子的运动越剧烈,水分子与大分子链之间的相互作用越剧烈,纳米球大分子链段的活动能力增加,染料分子与大分子链相互作用的机会越多。

此外,温度升高,染料分子在溶液中的溶解度增大,被溶解的染料分子增多,染料分子与纳米球接触的机会增大,以单分子形式与纳米球结合的染料分子就会增加,从而吸附在纳米球上的染料增多。当温度升高到 95 °C 后,经过 60 min 的染色水中的分散染料颗粒消失,纳米球转变成被染料负载的彩色粒子,对可见光的吸收和反射规律性增强,因此分散体的颜色显得更深、更鲜艳^[23-24]。

2.2 染料用量对纳米球上染料吸附量的影响

染料在纳米球上的吸附量除了与染色温度和时间有关外,染色时所采用的染料量也是非常关键的因素。将 90 °C 下染色提纯后的彩色纳米球粉体溶解于四氢呋喃中,根据朗伯-比尔定律用分光光度计测定染料的浓度。用染料与纳米球分散液混合后但没有进行热处理的样品作为初始样品,在同样条件下用四氢呋喃溶解后测定染料初始浓度,通过计算得到染料在纳米球上吸附量与染料用量之间的关系曲线,如图 2、图 4 所示。

图 2 表明,分散红 FB 在 P(St-co-AA) 纳米球上的吸附量随着混合液中染料浓度的增加呈直线上升

的趋势,当染料浓度达到 5% 时染料在纳米球上的吸附量为 3.06%。染色过程中染料和纳米球混合体系颜色的变化与吸附量的变化趋势一致,如图 3 所示,染料用量越大,分散体的颜色越深、越鲜艳。

图 4 表明,分散蓝 2BLN 在 P(St-co-AA) 纳米球上的吸附量随着混合液中染料浓度的增加一开始呈线性增加的趋势。当染料浓度达到 3% 后,染料在纳米球上的吸附量随着染料浓度的增加不再显著增加,染料在纳米球上的吸附量逐渐趋向饱和。

对比分散红 FB 和分散蓝 2BLN 的分子结构式(见 Scheme 1),可以看出,分散红 FB 分子比分散蓝 2BLN 少一个氨基和一个羟基,导致分散红 FB 与纳米球大分子链中的 AA 单元中羧基形成氢键的数量少,所以该染料吸附量随着染料浓度的变化呈现直

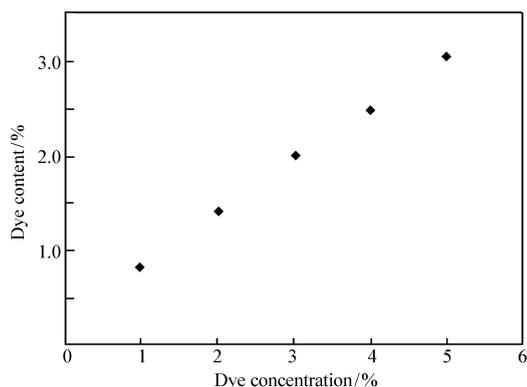


图 2 不同染料用量时 P(St-co-AA) 纳米球上分散红 FB 的吸附量

Fig. 2 Dye content on nanospheres vs the concentration of disperse red FB in the dispersion

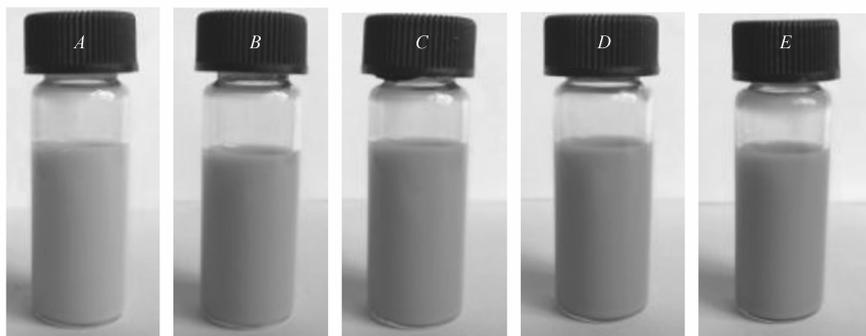


图 3 不同染料用量时分散红 FB 染色后纳米球分散液的颜色

Fig. 3 Effect of dye content on the color of nanosphere and disperse red FB dispersion

A. 1% ; B. 2% ; C. 3% ; D. 4% ; E. 5% dye concentration on mass of nanospheres

线增加的趋势。

对分散蓝 2BLN 来说,由于其分子结构中能够与纳米球大分子链中 AA 结构单元中羧基形成氢键的基因数量多,所以当染料浓度增加到 3% 后,大分子链中的大部分羧基已经被染料分子占用了,继续增加染料浓度染料吸附量的增加逐渐趋于缓慢^[22,25]。

2.3 彩色聚合物纳米球粉体的颜色

为了深入了解分散染料上染聚合物纳米球之后,彩色纳米球在干燥状态下的颜色,将染色后的纳米球分散液经过离心分离和稀盐酸充分洗涤等提纯处理后,进行干燥,所得到的纯彩色纳米球及所用分散染料粉末的颜色如图 5 所示。

与商品分散染料粉体分散红 FB、分散黄 E-GL 和分散蓝 2BLN 比较,经过相应的分散染料染色后聚合物纳米球粉体呈现非常鲜艳亮丽的红色、黄色和蓝色,说明染料分子已经完全染色在聚合物纳米球上。

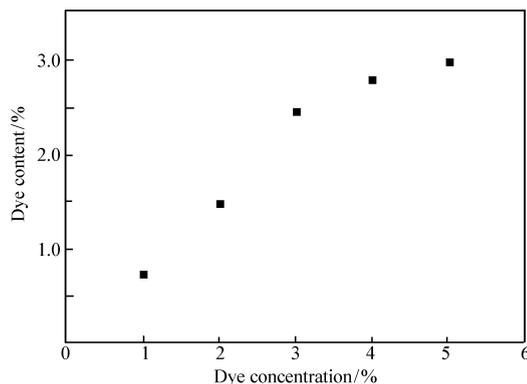


图 4 不同染料用量时 P(St-co-AA) 纳米球上分散蓝 2BLN 的吸附量

Fig. 4 Dye content on nanospheres vs the concentration of disperse blue 2BLN in dispersion

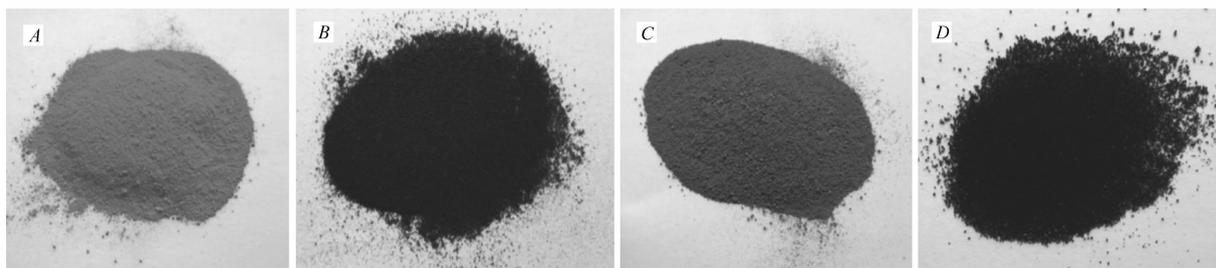


图 5 提纯后的彩色 P(St-co-AA) 纳米球及所用分散染料粉末的颜色

Fig. 5 Purified colored P(St-co-AA) microspheres and the commercial disperse dyes

A. the nanospheres colored with disperse red FB; B. the commercial dye disperse Red FB; C. the nanospheres colored with disperse blue 2BLN; D. the disperse blue 2BLN

无皂乳液聚合制备的 P(St-co-AA) 纳米球, 未染色前 P(St-co-AA) 纳米球呈现光滑均匀的球形, 单分散性比较好, 平均粒径 375 nm。用分散红 FB 染色后纳米球虽然也呈现均匀的球形, 但表面变得很粗糙, 平均粒径为 398 nm, 与未染色的纳米球相比粒径增加了 23 nm^[22]。这是因为分散染料分子上的氨基或羟基与聚合物大分子链表面的羧基相互作用形成的氢键破坏了纳米球大分子链段之间的相互作用, 从而增加了大分子链段的活动性, 使纳米球表面的大分子在染色过程中充分溶胀, 导致纳米球粒径和粗糙度增加。

2.4 彩色纳米球染棉织物的色度学指标

将分离提纯后的彩色纳米球对阳离子改性棉织物进行染色, 利用棉纤维表面所带的正电荷和彩色纳米球表面所带的负电荷之间的静电吸引力, 使彩色纳米球上染到棉织物上, 经过充分水洗后测定棉织物的颜色指标, 得到表 1 所示的结果。

表 1 经过蓝色 P(St-co-AA) 纳米球染色后的纯棉织物颜色指标

Table 1 Color parameters of cotton fabrics dyed with blue P(St-co-AA) nanospheres

Nanosphere concentration/(mg·L ⁻¹)	L*	a*	b*	C*	K/S
17	75.75	-6.84	-14.79	16.30	0.48
22	76.12	-6.95	-15.03	16.56	0.48
29	74.23	-6.39	-16.64	17.83	0.56
35	74.35	-6.05	-17.16	18.19	0.56

从表 1 可以看出, 增加彩色纳米球的浓度, 织物的 L* 和 b* 值减小, C*、a* 和 K/S 值增加, 说明染色后织物的蓝色深度增加, 鲜艳度提高。由于 a* 和 b* 值均小于 0, 说明织物整体偏蓝光。这个结果说明, 不能直接用于棉纤维染色的分散染料经过纳米球负载后, 在棉纤维上具有很好的颜色效果。并且, 使用极少的染料(毫克级的彩色纳米球)就可以得到比较深且鲜艳的颜色, 这对于创新目前的纤维染色基础理论, 提高染料利用率, 降低纺织印染工业的有色废水排放, 具有重要意义。

3 结论

将无皂乳液聚合得到的 P(St-co-AA) 纳米球分散液和分散染料混合, 在低于聚合物纳米球玻璃化转变温度的条件下进行染色, 可以使分散染料上染到纳米球上, 赋予其鲜艳的颜色。染色温度越高, 分散染料用量越大, 所得到聚合物纳米球的颜色越深越鲜艳。分子结构中氨基和羟基数量多的分散蓝 2BLN 在纳米球上的吸附量低于相同染料用量时分散红 FB 的吸附量。经过染色后纳米球的表面变得很粗糙, 粒径增加。分离提纯后的彩色纳米球粉体用超声波分散后可以对经过阳离子化处理的棉织物进

行染色,彩色纳米球用量很少就可以使织物获得较深且鲜艳的颜色。

参 考 文 献

- [1] Peterson J I. Dye-containing Polymer Composition;US,4194877 [P]. 1980-05-25.
- [2] Reza Arshady. Microspheres for Biomedical Application;Preparation of Reactive and Labeled Microspheres[J]. *Biomaterial*, 1993, **14**(1):5-15.
- [3] Dong G Y,Jeong H A,Jin Y B,*et al.* Preparation and Characterization of Acrylic-based Electronic Inks by *in Situ* Emulsifier-free Emulsion Polymerization for Electrophoretic Displays[J]. *Chem Mater*,2004, **16**(23):4693-4698.
- [4] Mohammad S K,Mohammad E Y,Mohammad R N. Effect of Cationization on Adsorption of Silver Nanoparticles on Cotton Surfaces and its Antibacterial Activity[J]. *Cellulose*,2009, **16**(6):1147-1157.
- [5] Wang P H,Pan C Y. Polymer metal Composite Particles: Metal Particles on Poly(St-co-MAA) Microspheres[J]. *J Appl Polym Sci*,2000, **75**(14):1693-1698.
- [6] Wang P H,Pan C Y. Preparation of Styrene/Methacrylic Acid Copolymer Microspheres and Their Composites with Metal Particles[J]. *Colloid Polym Sci*,2000, **278**(6):581-586.
- [7] Wang P H,Pan C Y. Ultrafine Palladium Particles Immobilized on Polymer Microspheres[J]. *Colloid Polym Sci*,2001, **279**(2):171-177.
- [8] Wan Ngah W S,Teong L C,Hanafiah M A. Adsorption of Dyes and Heavy Metal Ions by Chitosan Composites:A Review [J]. *Carbohydr Polym*,2011, **83**(4):1446-1456.
- [9] Da L,Yuan L,Hou X,*et al.* Colored Nanoparticles Dispersions as Electronic Inks for Electrophoretic Display[J]. *Synth Met*,2011, **161**(13/14):1270-1275.
- [10] Weiss C K,Katharina L. Miniemulsion Polymerization as a Means to Encapsulate Organic and Inorganic Materials[M]. Berlin:Springer-Verlag,2010:185-236.
- [11] Ru Q,Zhang X L,Young S K. Synthesis of Functional Microcapsules by *in Situ* Polymerization for Electrophoretic Image Display Elements[J]. *Colloids Surf A:Physicochem Eng Asp*,2008, **313/314**:347-350.
- [12] Liu H,San D. Encapsulation of Pigment Particles by Polymerization;US,7741384 B2[P]. 2010-06-22.
- [13] Solans C,Izquierdo P,Nolla J,*et al.* Nano-emulsions[J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*,2005, **10**(3/4):102-110.
- [14] Yu D G,An J H,Bae J Y,*et al.* Negatively Charged Ultrafine Black Particles of P(MMA-co-EGDMA) by Dispersion Polymerization for Electrophoretic Displays[J]. *Macromolecules*,2005, **38**(17):7485-7491.
- [15] Ibrahim E H,Denizli A,Bektas S. Cadmium Removal from Human Plasma by Cibacron Blue F3GA and Thionin Incorporated into Polymeric Microspheres[J]. *J Chromatogr B:Biomed Sci Appl*,1998, **720**(1/2):217-224.
- [16] Takasu M,Kawaguchi H. Preparation of Colored Latex with Polyurea Shell by Miniemulsion Polymerization[J]. *Colloid Polym Sci*,2004, **283**(7):805-811.
- [17] Antonietti M, Landfester K. Polyreactions in Miniemulsions[J]. *Prog Polym Sci*,2002, **27**(4):689-757.
- [18] Takasu M, Shiroya T,Takeshita K,*et al.* Improvement of the Storage Stability and Photostability of Colored Latex Prepared by Miniemulsion Polymerization[J]. *Colloid Polym Sci*,2003, **282**(7):740-746.
- [19] Takasu M,Shiroya T,Takeshita K,*et al.* Preparation of Colored Latex Containing Oil-soluble Dyes with High Dye Content by Mini-emulsion Polymerization[J]. *Colloid Polym Sci*,2003, **282**(2):119-126.
- [20] Zhao X,Zhou S,Chen M,*et al.* Effective Encapsulation of Sudan Black B with Polystyrene Using Miniemulsion Polymerization[J]. *Colloid Polym Sci*,2009, **287**:969-977.
- [21] Colour Index International,Fourth Edition Online[M/OL]. Society of Dyers and Colourists and the American Association of Textile Chemists and Colorists.
- [22] Fang K,Ren B. A Facile Method for Preparing Colored Nanospheres of Poly(styrene-co-acrylic acid)[J]. *Dyes Pigm*, 2014, (10):50-56.
- [23] Deng W,Wang M Y,Chen G,*et al.* Morphological Evolution of Multistage Polymer Particles in the Alkali Post-treatment [J]. *Euro Polym J*,2010, **46**(6):1210-1215.
- [24] Kim T K,Son Y A,Lim Y J. Thermodynamic Parameters of Disperse Dyeing on Severalpolyester Fibers Having Different Molecular Structures[J]. *Dyes Pigm*,2005, **67**(3):229-234.
- [25] Karst D>Nama D,Yang Y. Effect of Disperse Dye Structure on Dye Sorption onto PLA Fiber[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2007, **310**(1):106-111.

Colored Poly(styrene-*co*-acrylic acid) Nanospheres Prepared by Dyeing with Disperse Dyes

XIA Xiaojie, FANG Kuanjun^{*}, REN Bin, CAI Yuqing, ZHANG Jianbo, ZHAO Yunguo, HAO Longyun
(*The Growing Base for State Key Laboratory of Fiber Materials and
Modern Textiles, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China*)

Abstract Two disperse dyes were used to color poly(styrene-*co*-acrylic acid) [P(St-*co*-AA)] nanospheres at temperatures below the glass transition temperature of the nanospheres (110.69 °C). Then we studied the effect of temperature (75 ~ 95 °C) and dye concentration (1% ~ 5%) on the dye content adsorbed on the nanospheres. The results show that the higher the dyeing temperature the more the dye stained on the nanospheres. Increasing the dye concentration of dyeing bath results in higher dye contents on the nanospheres. Higher dye contents gave brighter and deeper colors of the nanospheres. The dye contents of the nanospheres colored with disperse blue 2BLN, which has two amino groups and two hydroxyl groups, are lower than the dye contents of the nanospheres colored with disperse red FB, which has one amino group and one hydroxyl group. After being dyed, the nanospheres become very rough and the size increases 23 nm. The cotton fabrics after cationic modification were dyed with the colored nanospheres. The dyed cotton fabrics obtain deep and bright colors with a very small amount of the colored nanospheres.

Keywords disperse dye; poly(styrene-*co*-acrylic acid); colored nanosphere; dye content

Received 2014-04-08; Revised 2014-06-26; Accepted 2014-07-14

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51173086), National Key Technology R&D Program (No. 2014BAC13B02, No. 2014BAE01B01), Industrialization Projects of Major Independent Innovation Achievements of Shandong Province (No. 2012ZHZX1A0914)

Corresponding author: FANG Kuanjun, professor; Tel/Fax: 0532-85956039; E-mail: 13808980221@163.com; Research interests: green textile chemistry and new technology of dyeing and finishing