

有机颜料酞菁蓝微胶囊的原位微悬浮法制备及其表征^{*}

戚栋明^{1,2,**} 张 睿¹ 许玲玉² 袁 艳¹ 雷 琳¹

(¹ 生态染整技术教育部工程研究中心 ² 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室 浙江理工大学 杭州 310018)

摘 要 通过简单的超声分散及强力剪切将滤饼中的有机颜料颗粒以初级粒子形式均匀稳定地分散到单体分散液和微悬浮液中的单体小液滴内,经有机颜料单体分散液的预聚处理和原位微悬浮聚合制备得到一系列具有高颜料包裹率和窄粒径分布特点的微米级聚合物胶粒.实验观察和粒径分析 DLS 证明,预聚处理可明显提高微悬浮体系中单体液滴相的黏度,因而可有效改善微悬浮体系的聚合稳定性,并降低聚合物胶粒的粒径及其分布;通过协同调节体系分散剂磷酸三钙(TCP)用量和搅拌速率可在保持聚合胶粒较窄分布的同时,在较大范围内实现对胶粒大小的有效调控.光学显微镜(OM)和透射电镜(TEM)观察证明,大量铜酞菁小颗粒已完全被均匀稳定地包裹在具有规整球状特征的聚合物胶粒内,聚合胶粒均具有典型的“石榴状”微胶囊结构.

关键词 有机颜料,微胶囊,原位微悬浮聚合,结构形态

有机颜料品种多、色谱全、色彩鲜艳,具有优异的耐久性、耐热性和日晒牢度等应用性能,因而已广泛应用于印染、涂料、塑料及油墨等领域^[1].但有机颜料表面极性低、可反应性差,在水相难润湿、难分散,所以往往需要借助大量分散剂的分散作用和黏合剂的黏附作用才能将其较为均匀牢固地附着到纤维等目标基质表面,这些物理附着助剂的大量存在严重影响了着色产品的品质,同时也给工业应用带来了诸多不便.

国内外多个课题组尝试通过乳液聚合^[2]、微乳液聚合^[3-5]、细乳液聚合^[6,7]、悬浮聚合^[8-10]和微悬浮聚合^[11]等原位聚合方法来实现对有机颜料颗粒的微胶囊化预先包裹,从而希望能在提高着色产品品质(分散性、润湿性、自黏性等)的同时大大减少助剂的用量.在这些方法中,微悬浮聚合是在常规悬浮聚合基础上,通过添加少量乳化剂和加强剪切强度等措施来实现单体液滴及其聚合胶粒小型化的一种较新型聚合方法.内容物存在下的原位微悬浮聚合,即保留了悬浮聚合小液滴直接成核为主要成粒机理的胶粒成形特点^[12],同时还具有体系简单、形态结构可控性强、聚合胶粒尺寸适中和分布较窄等优点,因而更利于实现对有机颜料颗粒高效稳定均匀的微胶囊化包裹.例如,Widiyandari^[11]等通过原位微悬浮聚合成功

制备得到了颜料微胶囊.但是该研究以铜酞菁分子沉积于 SiO₂ 颗粒表面的纳米颜料颗粒为原料,对颜料要求高,不利于该研究成果在生产实际中的应用和推广.

在上述研究和课题组已有工作^[3-15]基础上,本文尝试以市售的商品铜酞菁滤饼为原料,通过原位微悬浮聚合制备有机颜料微胶囊.系统考察了颜料颗粒在单体分散液、悬浮小液滴以及聚合微胶囊内的存在形式和分散状态,重点研究了有机颜料单体分散液预聚处理、分散剂用量和聚合搅拌速率等因素对聚合反应体系稳定性和聚合产物粒径的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

单体苯乙烯(St,上海凌峰化学试剂有限公司)、丙烯酸丁酯(BA,天津市博迪化工有限公司)和 α -甲基丙烯酸(MAA,上海五联化工厂)经提纯后使用,交联剂二乙烯基苯(DVB-55, Aldrich)经碱、水洗后使用,2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN,上海试四赫维化工有限公司)、磷酸三钙(TCP,上海试四赫维化工有限公司)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS,天津市科密欧化学试剂有限公司)均为分析纯,有机颜料铜酞菁蓝(PB 15:3,滤饼)

^{*} 2010-01-13 收稿,2010-03-29 修稿;国家自然科学基金(基金号 50803058)、浙江省自然科学基金(基金号 Y4100221)、浙江省级科研计划(2009C31089)和浙江省新苗人才计划资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: dongmingqi@zstu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10008

由浙江杭州百合化工集团提供.

1.2 原位微悬浮聚合

将研磨后的 PB 颗粒分散在含有油溶性引发剂 AIBN 和交联剂 DVB 的 St、BA、MAA 的混合单体中,冰水浴中超声 20 次(JY92-II 超声波细胞粉碎机,宁波新芝生物科技股份有限公司制造,超声 5 s,间歇 5 s,功率 400 W)得到有机颜料的单体分散液.将此分散液在 40℃ 条件下预聚 45 min 后得到相应的预聚产物.

将上述预聚产物加入到含有分散剂 TCP 的 SDBS 水溶液,在高速乳化机(上海威宇, WL500CY 型)中于 $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下剪切一段时间,得到微悬浮分散液.放入 N_2 保护的玻璃夹套釜中,升温至 70℃ 于一定转速下进行微悬浮聚合 5 h,后期升温至 95℃ 熟化 0.5 h,得到聚合产物.将聚合产物用过量 HCl 洗涤,除去 TCP,再水洗至中性,得到有机颜料微胶囊.

基础配方(g)中 PB, 8.00; AIBN, 0.50; St, 26.75; BA, 20.00; MAA, 2.50; DVB, 0.25; TCP, 4.00; SDBS, 0.020; H_2O , 188.0. 酸洗干燥后收集到 49.4 g 胶状物,对应于 88% 的单体转化率.

采用日本 Horiba 公司产 LB-550V 激光粒度仪测量单体分散液中有机颜料颗粒的粒度;采用美国 Coulter 公司产 LS-230 激光粒径仪测量有机颜料微胶囊的粒度;采用日本 JEOL 公司产 JSM-1230EX T20 透射电镜(TEM)和蔡康 XSP-8C 生物显微镜(OM)观察颜料颗粒和颜料微胶囊的形貌;采用美国 Brookfield 公司产的 DV-II + Pro 旋转式黏度计测试有机颜料单体分散液的黏度.采用美国 PE 公司产 Pyrris 热失重仪测定有机颜料微胶囊的热失重特性,氮气气氛,升温速度 10 K/min ,温度范围 $100 \sim 700^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 有机颜料在单体相中的分散状态

在超声作用下将有机颜料 PB 滤饼分散到混合单体中,得到了体系均匀稳定的有机颜料单体分散液,分别对其进行透射电镜和粒度分析.从其典型 TEM 照片(图 1)可见,铜酞菁 PB 颗粒具有较为规整的棒状晶体结构,相互之间有一定的聚集现象,但聚集颗粒之间分隔较为清晰,紧密团聚特征不明显.从有机颜料单体分散液的粒度分析(图 2)可知,颜料颗粒在单体中的表观粒径为 $50 \sim 220 \text{ nm}$,平均粒径为 120.1 nm ,峰形满足正态

单峰分布.该分布范围与 TEM 照片中颜料颗粒初级粒子的分布大小基本接近,明显小于较大聚集体的当量粒径(聚集体可能主要来源于 TEM 抽真空阶段随着单体挥发而导致的颜料颗粒聚集过程).因而认为有机颜料 PB 与单体具有较好的相容性,颗粒可以以初级粒子或较小规模聚集体形式在单体中达到较为均匀稳定的分散.

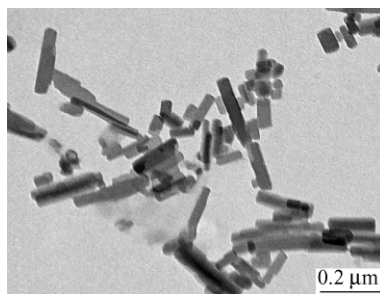


Fig. 1 Typical TEM image of organic pigment-PB

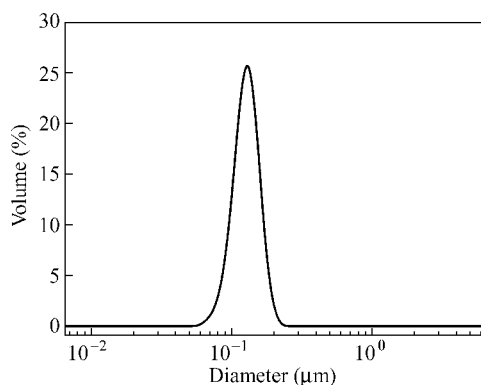


Fig. 2 Particles size distribution of PB in the mixed monomer of St and BA

搅拌作用下分别将有机颜料 PB 滤饼和无机颜料 TiO_2 粉末加入到等量混合单体和水的混合液中(颜料含量 2 wt%),观察颜料颗粒在水油两相中的分配和分散情况.观察发现,亲水性较强的 TiO_2 总是存在于下层水相中;而颜料颗粒在全过程中则始终可以均匀稳定地充斥在整个单体相中.由此推测,有机颜料 PB 具有较强的亲油性,总是趋向于均匀稳定地分散于悬浮聚合体系中的单体液滴内部.

所以从亲水亲油性和与单体的相容性角度考虑,在悬浮聚合、细乳液聚合等以单体液滴直接成核为主要成粒机理的非均相聚合反应体系中,有机颜料 PB 具有远好于 TiO_2 等无机内容物的可包裹性^[3],因此更适合于进行微胶囊化处理.

2.2 有机颜料单体分散液预聚处理的作用

将有机颜料单体分散液直接或经不同程度的预聚处理后加入含有分散剂 TCP 的 SDBS 水溶液中,经高速剪切得到相应的悬浮液后进行原位微悬浮聚合.实验发现,在单体分散液不经预聚处理情况下,聚合初期在反应体系上层总是会出现大量深蓝色的油状漂浮物,这些油状物最终演化为聚合产物中的不规则疏松块.而将颜料单体分散液进行预聚处理 30 min 以上后,在整个反应过程中基本无明显的漂浮物或沉降物出现,悬浮反应体系稳定性得到了明显的改善.将经和不经预聚处理的两种聚合产物进行粒度分析(已除去不经预聚处理情况下聚合产物中的块状物),结果如图 3 所示.

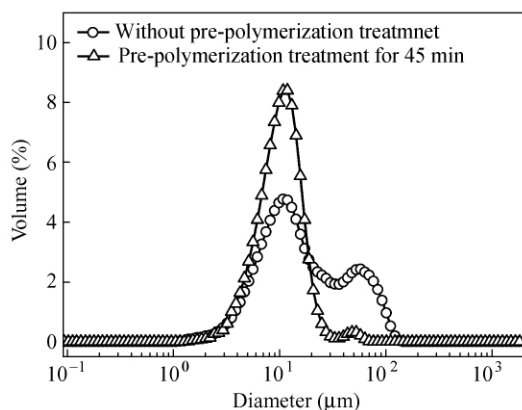


Fig. 3 The particle size distribution of microcapsule particles with and without pre-polymerization treatment

从图 3 可见,不经预聚处理情况下,聚合产物粒径分布比较宽,在 2 ~ 120 μm 范围内存在两个较为明显的粒径分布峰.经预聚处理后的聚合产物粒径分布明显变窄,主要以单峰形式出现,峰形基本满足正态分布,平均粒径约为 11.2 μm ,大于 30 μm 部分比重已小于 1.6%,且颗粒分布跨度系数 $\text{Span} = (D_{0.9} - D_{0.1}) / D_{0.5}$ 已从前者的 4.32 降低到 1.22,接近纳米颜料的微米微胶囊在低颜料含量时的分布系数^[5,6].由此说明有机颜料单体分散液的预聚处理对于聚合过程中胶粒的形成,特别是对其尺寸大小和分布具有较为明显的影响.

经典悬浮聚合理论^[12]认为,悬浮体系稳定性存在一个危险期(黏并期),这个危险期与分散相的黏度密切相关.颜料颗粒存在下的微悬浮体系经强力剪切场作用,液滴粒径更小,失稳可能性更大.因而在聚合过程中更容易出现漂油现象.而这些漂浮物一旦在液面形成,剪切场对其作用有限,

因而不易再次进入反应体系,最终演化成聚合产物中的块状物.

而经预聚处理后有机颜料单体分散液中生成了少量的聚合物,这些聚合物均匀地分散在单体相以及微悬浮化后的悬浮液滴内部,可显著提高单体液滴相黏度(预聚处理 45 min,颜料单体分散液的黏度已从 55000 增大到 148000 $\text{Pa}\cdot\text{s}$),进而增加了液滴抵抗被撕裂的能力,因而在整个聚合过程中单体液滴尺寸相对比较稳定.同时,预聚形成的少量聚合物在单体液滴内可通过产生渗透压抑制 Ostwald 陈化效应的方式,起到类似助稳定剂(如细乳液聚合体系中的十六烷)的作用^[6].此外,从爱因斯坦-布朗运动平均位移公式^[8]可知,液滴相的黏度越大,颜料颗粒游移出液滴相所需经历的当量扩散长度越大.

因此预聚处理可明显提高单体液滴在微悬浮体系中的分散稳定性以及颜料颗粒在有机相内的分散稳定性和可包覆性.

2.3 微悬浮聚合产物的形态结构

对预聚后的有机颜料单体分散液进行微悬浮化处理,悬浮液的光学显微照片如图 4(a)所示,相应的原位微悬浮聚合产物(未酸洗)的光学显微照片如图 4(b)所示.从中可见聚合前后有机相的形态和尺寸变化较少,在介质水中均具有较好的球形度和分散性,聚合物颗粒粒径大小及其分布与粒度测试结果(图 3)基本相一致.更为重要的是聚合前后的单体液滴和聚合胶粒整体均呈明显的蓝色,而连续水相区域则无明显颜色,说明铜酞蓝颜料颗粒在聚合过程中始终存在于有机相内.由此认为通过原位微悬浮聚合,聚合物已实现了对有机颜料颗粒的微胶囊型包裹.

将充分酸洗后的微胶囊样品(胶囊内颜料含量为 16.2%)进行透射电镜分析,结果如图 5(a)所示.图中所有聚合物胶粒均整体呈深黑色,而连续水相清洁,未发现游离颜料颗粒.通过调整聚合配方得到了颜料含量为 0.86% 的微胶囊,其典型 TEM 照片如图 5(b)所示.从中可见整个微胶囊具有明显的“石榴状”结构特征,特别是在胶粒边缘区域具有明显的明暗对比特点.考虑到颜料分子中的 Cu 原子具有较高的原子数,透射电镜发射的电子束不易从中透过.因此认为其中连续的浅灰色区域为聚合物相,黑色的颗粒部分对应于有机颜料的投影区域.从图中可见这些颜料颗粒以相对比较独立的形式较均匀地分散在聚合物相

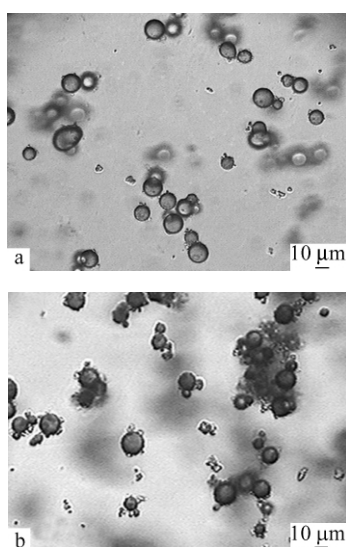


Fig. 4 Typical OM images of microcapsulation before (a) and after (b) *in situ* microsuspension polymerization

内。而颜料含量较高时,大量小粒径的颜料颗粒均匀地充斥在整个聚合物胶粒内,因而胶粒整体呈现深黑色。上述 TEM 观察同样证明有机颜料颗粒已经被完全而又均匀地包裹在微胶囊内部。

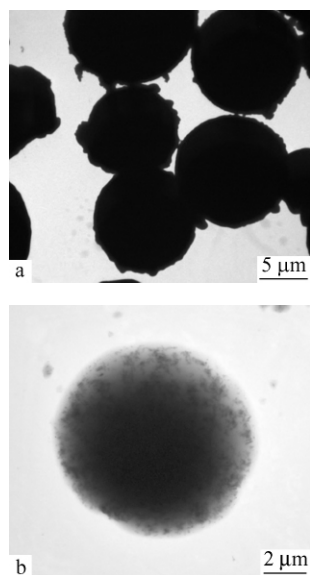


Fig. 5 TEM images of microcapsulation with different organic pigment content
a) PB = 16.2%; b) PB = 0.86%

进一步的实验发现,在颜料单体分散液经预聚处理的前提下,通过协同调节分散剂 TCP 用量和搅拌速率,可以在保持体系稳定性和微胶囊较小粒径分布的同时,在一个相对较大范围内有效调控颜料微胶囊的粒径大小。如图 6 微胶囊的 OM 照片和图 7 微胶囊的 DLS 图所示,当分散剂

用量为 16 g/L,搅拌速率为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,有机颜料微胶囊的平均粒径约为 $17.2 \mu\text{m}$ 。而当分散剂 TCP 用量增至 48 g/L,搅拌速率增至 $375 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,微胶囊的平均粒径降低至 $3.5 \mu\text{m}$ 。

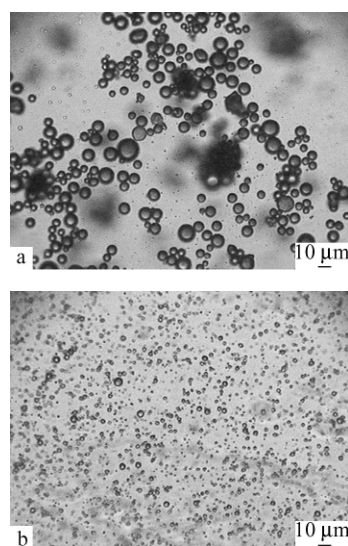


Fig. 6 OM images of microcapsulation with different TCP contents and stirring rate
a) TCP = 16 g/L, stirring rate $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; b) TCP = 48 g/L, stirring rate $375 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$

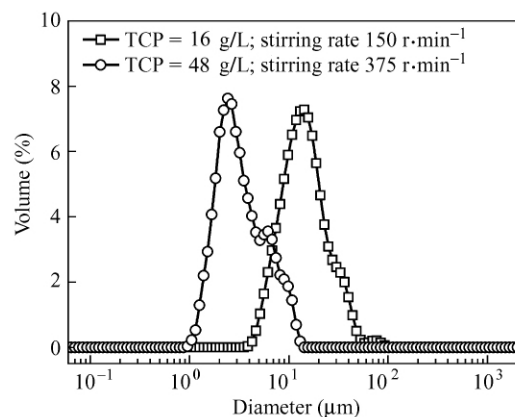


Fig. 7 The particle size distribution of microcapsulation with different TCP contents and stirring rate

通过 TG 对有机颜料、有机颜料微胶囊及其壁材聚合物进行热重分析,结果如图 8 所示。图中壁材聚合物失重区域主要在 $335 \sim 440^\circ\text{C}$ 范围内,颜料 PB 的主失重区为 $540 \sim 660^\circ\text{C}$,而颜料微胶囊在上述二个区域均存在独立的失重区域,分别对应着微胶囊内的聚合物壁材和颜料。由重量法计算可得微胶囊内颜料含量约为 16.2%,该值较大于涂料印花织物表面涂层中有机颜料的有效含量。

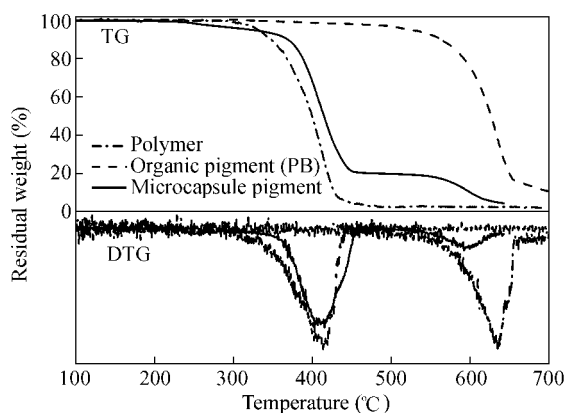


Fig. 8 TGA curves of polymer, organic pigment PB and microcapsulation

3 结论

有机颜料与单体具有较好的相容性,可以稳定均匀地分散在微悬浮化处理后的单液液滴内,因而通过有机颜料单体分散液的预聚处理和原位微悬浮聚合可制备得到均匀高效包裹有机颜料酞菁颗粒在聚合物胶粒内的微米级“石榴状”颜料微胶囊,且通过简单改变体系分散剂用量、搅拌速率等工艺参数即可在较大范围内实现对微胶囊粒径的连续可调. 本研究所开发的有机颜料微胶囊制备技术具有制备工艺简单、体系稳定、对颜料适应性强、微胶囊形态结构可控性好等优点,产品有望应用于喷墨打印、涂料染色、涂料印花等着色领域.

REFERENCES

- 1 Zhou Chunlong (周春隆), Mu Zhenyi (穆振义). Organic pigment chemistry and technology (有机颜料化学及工艺学). Beijing (北京): China Petrochemical Press (中国石化出版社), 2002. 1 ~ 8
- 2 Nguyen D, Zondanos H S, Farrugia J M, Serelis A K, Such C H, Hawke B S. Langmuir, 2008, 24 (5): 2140 ~ 2150
- 3 Fu S H, Fang K J. J Appl Polym Sci, 2007, 105: 317 ~ 321
- 4 Hogan C J, Yun K M, Chen D R, Lenggono I W, Biswas P, Okuyama K. Colloid Surface A, 2007, 311: 67 ~ 76
- 5 Widiyandari H, Hogan C J, Yun K M, Iskandar F, Biswas P, Okuyama K. Macromol Mater Eng, 2007, 292: 495 ~ 502
- 6 Lelu S, Novat C, Graillat C, Guyot A, Bourgeat L E. Polym Int, 2003, 52: 542 ~ 547
- 7 Steiert N, Landfester K. Macromol Mater Eng, 2007, 292: 1111 ~ 1125
- 8 Yang J, Wang T J, He H, Wei F, Jin Y. Ind Eng Chem Res, 2003, 42: 5568 ~ 5575
- 9 Kiatkamjornwong S, Pomsanam P. J Appl Polym Sci, 2003, 89: 238 ~ 248
- 10 Vivaldo-Lima E, Wood P E, Hamielec A E, Penlidis A. Ind Eng Chem Res, 1997, 36 (4): 939 ~ 965
- 11 Widiyandari H, Iskandar F, Hagura N, Okuyama K. J Appl Polym Sci, 2008, 108: 1288 ~ 1297
- 12 Pan Zuren (潘祖仁), Weng Zhixue (翁志学), Huang Zhiming (黄志明). Suspension polymerization (悬浮聚合). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1997. 169 ~ 178.
- 13 Wu Minghua (吴明华), Lü Nana (吕娜娜), Lei Lin (雷琳), Qi Dongming (戚栋明), Lin Heming (林鹤鸣). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (5): 445 ~ 450
- 14 Qi D M, Bao Y Z, Weng Z X, Huang Z M. Polymer, 2006, 47: 4622 ~ 4629
- 15 Qi Dongming (戚栋明), Bao Yongzhong (包永忠), Huang Zhiming (黄志明), Weng Zhixue (翁志学). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2006, (6): 774 ~ 778

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ORGANIC PIGMENT PHTHALOCYANINE BLUE MICROCAPSULES BY *in situ* MICRO-SUSPENSION POLYMERIZATION

QI Dongming^{1,2}, ZHANG Rui¹, Xu Lingyu², YUAN Yan¹, LEI Lin¹

(¹ Engineering Research Center of Eco-Dyeing and Finishing of Textiles,

² Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,

Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract The organic pigment phthalocyanine blue (PB) was hydrophobic and compatible with monomer, it can be dispersed into monomer dispersion and monomer drops in primary particles form just through ultrasonic and strenuous stirring procedures. Thus a series of organic pigment microcapsules with high pigment encapsulated efficiency and sharp particles size distribution can be prepared *via* pre-polymerization treatment and *in situ* micro-suspension polymerization. It was found that the pre-polymerization treatment of monomer dispersion can effectively increase the viscosity of monomer drop phase in suspension and then improve its resistivity to tear, which is conducive to improving the polymerization stability and controlling the microcapsules particles size and size distribution. Optical microscope (OM) and transmission electron microscope (TEM) images of polymerization product show that almost all of the organic pigment particles have been successfully encapsules into pigment microcapsules in a homogeneous state, and thus the spherul microencapsules possess a typical 'guava-like' structure characterization. It was also found from OM and dynamic light scattering (DLS) that the microencapsules particles size distribution can be controlled in a narrow level, and its mean size can be effectively adjusted in a rather large range just changing tricalcium phosphate (TCP) amount and stirring rate in the *in situ* micro-suspension polymerization. The microcapsules of pigment by adhesive polymer can remarkably improve the adhesion between the pigment and the target matrix, and simultaneously the dispersion of pigment particles on the matrix surface, thus the resulting organic pigment microcapsules are promising for a number of applications, *e. g.* pigment printing, pigment dyeing and ink printing.

Keywords Organic pigment, Microcapsulation, *in situ* Micro-suspension polymerization, Morphology