



阳离子无皂乳液的制备及其 在涂料染色中的应用

沈飞叶¹, 丁磊¹, 房宽峻^{2,1}

[1. 生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏无锡 214122; 2. 青岛大学纤维新材料与
现代纺织国家重点实验室培育基地, 山东青岛 266071]

摘要: 选择合适的阳离子单体和引发剂,采用无皂乳液聚合的方法,合成了稳定的阳离子型聚合物乳液.分析了单体(软单体丙烯酸丁酯 BA、硬单体苯乙烯 St、阳离子单体 DMC)、引发剂过硫酸铵 APS 用量和搅拌速度等因素对乳液粒径及稳定性的影响.结果表明:当单体 DMC、BA、St 用量分别为 13.14%(对体系质量)、6.18%(对体系质量)和 2.32%(对体系质量),引发剂用量 0.5%(对单体质量),搅拌速度 250 r/min 时,合成的阳离子乳液粒径为 383.3 nm,具有较好的稳定性.应用于涂料染色织物,经过改进的阳离子聚合物乳液具有比商品粘合剂高的干摩擦牢度和较好的湿摩擦牢度.电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)的观察结果说明,阳离子乳液能够在织物表面形成更完整均匀的聚合物薄膜.

关键词: 无皂乳液聚合; 阳离子乳液; 制备; 涂料染色; 牢度

中图分类号: TQ316.33⁴ 文献标识码: A 文章编号: 1004-0439(2009)10-0010-05

Preparation of cationic soap-free emulsion and its application in pigment dyeing

SHEN Fei-ye¹, DING Lei¹, FANG Kuan-jun^{2,1}

[1. Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi 214122, China;
2. Laboratory of Fiber Materials and Modern Textiles, the Growing Base for
State Key Laboratory, Qingdao University, Qingdao 266071, China]

Abstract: Cationic polymer emulsion was prepared with soap-free emulsion polymerization by selecting appropriate cationic monomer and initiator. The effect of the amount of soft monomer butyl acrylate BA, hard monomer styrene St, cationic monomer DMC and initiator APS, and stirring speed on emulsion particle size and stability was investigated. The results showed that when the amounts of DMC, BA and St were 13.14% (based on the mass of system), 6.18% (based on the mass of system) and 2.32% (of the system of quality), the amount of initiator was 0.5% (owm) and the stirring speed was 250 r/min, the particle size of synthesized cationic emulsion was 383.3 nm and had good stability. Used in pigment dyed fabrics, the modified cationic emulsion had higher dry rubbing fastness than a commercial binder and good wet rubbing fastness. The observation result of SEM and AFM indicated that the cationic emulsion could form more perfect polymer membrane on the surface of fabric.

Key words: soap-free emulsion polymerization; cationic emulsion; preparation; pigment dyeing; fastness

收稿日期: 2008-11-17

基金项目: 本研究得到(1)国家自然科学基金资助,项目批准号:20474025;(2)教育部新世纪优秀人才支持计划资助,批准号:NCET-04-0495;(3)江苏省自然科学基金资助,项目编号:BK2007021;(4)国家科技支撑计划资助,课题编号:2007BAE40B01;(5)江南大学创新团队发展计划资助.

作者简介: 沈飞叶(1984-),女,浙江湖州人,在读硕士研究生,主要从事阳离子聚合物乳液合成及应用的研究.

通信作者: 房宽峻(1963-),男,山东淄博人,教授,博士生导师.

无皂乳液聚合指在反应过程中不加或加微量乳化剂(其用量小于临界胶束浓度 cmc)的乳液聚合过程。传统乳液聚合由于产品含乳化剂,在薄膜和涂层中,乳化剂可以从乳胶粒表面解吸下来,乳化剂的存在会对其产生不利影响。^[1]无皂乳液聚合克服了传统乳液聚合的弊端,且无皂乳液粒子粒径均匀、表面清洁,广泛用于生物、医学、化工等领域。^[2-4]有关阴离子无皂乳液聚合的研究较多,但关于阳离子无皂乳液聚合的报道并不多见。^[5]阳离子聚合物乳液的基本特征是乳胶粒表面或聚合物本身带正电荷,对于带负电荷的表面具有较强的粘结力,同时也可以中和材料表面的负电荷,消除静电斥力,改善材料表面性能,满足应用或后续加工过程中的要求。在纺织印染行业中,大多数纤维在水相中带负电荷,阳离子乳液的正电性有利于它与织物的结合,经过特殊工艺增稠后,用于静电植绒产品涂料印花能获得特殊风格;用于活性染料、直接染料、硫化染料染色产品固色,能不同程度地提高其干湿摩擦牢度。^[6]在涂料染色中,带正电性的阳离子乳液形成的薄膜能将涂料颗粒牢牢地粘接在织物的表面,可在较少用量情况下,获得较高的各项牢度和好的手感。乳液粒径对其使用性能有着重要的影响,乳液颗粒粒径小,在织物表面形成的膜均匀细腻,并且乳液颗粒之间间隙较小,形成的膜密度较高,抵抗外力的能力较好。而且,乳液的粒径及分布越小,其稳定性越高。本研究通过无皂乳液聚合方法合成阳离子聚合物乳液,着重考察了各个因素如单体用量、搅拌速度等对阳离子聚合物乳液粒径的影响,将该乳液应用到涂料染色中,并与阴离子型粘合剂进行了比较。

1 试验

1.1 材料与仪器

试剂:丙烯酸丁酯 BA、苯乙烯 St(均为化学纯),引发剂过硫酸铵 APS(分析纯),阳离子单体 DMC(工业级),涂料红色浆(试验室自制,固含量 26.61%,粒径 147.2 nm);表面活性剂 JFC(工业级),阴离子型粘合剂 WB2(青岛海怡精细化工有限公司)。

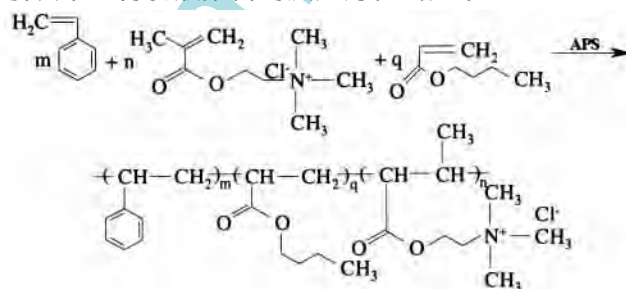
织物:漂白棉机织布(40×40,无锡红豆印染厂),标准贴衬织物(GB 7565-1987,上海市纺织工业技术监督所)。

仪器:R-S 型调速控制搅拌器(上海申顺生物科技有限公司),WMZK-01 恒温控制仪(上海华晨医用仪表厂),5415D 型离心机(德国 Eppendorf),Nano-Zs90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(英国 Malvern 公司),X-rite

premier 8400 计算机测色配色仪(美国 Ceretag Macbeth 公司),EHP 350MM 型微调水平轧车(英国 ROACHES 公司),Y571L 染色摩擦色牢度仪(莱州市电子仪器有限公司),Quanta-200 型扫描电子显微镜(荷兰 FEI 公司),CT-Research 原子力显微镜(Thermo 公司)。

1.2 阳离子聚合物乳液的合成

在带有搅拌装置、冷凝管、温度计、滴液漏斗的四口烧瓶中,按配比加入 1/3 混合单体、保护胶体 PVA、部分去离子水,逐渐升温到 60 ℃,加入 1/5 引发剂,升温到(82±1)℃,在 1.5~2 h 内滴加剩余 2/3 单体和 3/5 引发剂,(84±1)℃保温且加入剩余 1/5 引发剂,保温 2.5~3.5 h 后降温到 40 ℃,过滤出料。St、BA、DMC 在 APS 的引发下进行乳液聚合的反应方程式如下:



1.3 涂料染色工艺流程

浸轧 5 g/L 涂料红色浆(表面活性剂 JFC 1 g/L,两浸两轧,轧余率 60%~70%)→烘干(90 ℃,2 min)→浸轧乳液或粘合剂 40 g/L(两浸两轧,轧余率 60%~70%)→焙烘(120 ℃,3 min)。

1.4 测试

粒径及 Zeta 电位:取一定量合成乳液,用去离子水稀释 1 000 倍,用 Nano-Zs90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪对乳液粒径及其分布进行测试。

固含量:准确称取一定量样品,放入洁净干燥的称量瓶中,110 ℃下烘干至恒重,于干燥器中 1 h 后称重,按公式计算固含量 $X = [(W_2 - W_0) / (W_1 - W_0)] \times 100\%$ 。其中, W_0 为称量瓶质量; W_1 为产品和称量瓶总质量; W_2 为烘干后产品和称量瓶总质量。

乳液稳定性:离心稳定性,将适量样品放入离心管中,置于 5415D 型离心机中,3 000 r/min 处理 0.5 h;稀释稳定性,将待测聚合物乳液稀释到固含量为 3%,把稀释后的乳液倒入试管中,液柱高约为 20 cm,放置 72 h。若无分层现象,则说明待测乳液稀释稳定性好,若有分层现象,测量清液高度,清液高度越高,则其稀释稳定性越差。^[7]

薄膜的表面形貌:将少许乳液滴到云母片上,自然干燥后,用 CT-Research 原子力显微镜测定。

染色织物颜色深度:采用测色配色仪测定染色后织物的 K/S 值。

耐摩擦色牢度:按 GB/T 3920-1997《纺织品耐摩擦色牢度试验方法》测试。

试样表面形貌:将待测样品表面进行喷金处理,用扫描电子显微镜放大 3 000 倍,对试验样品摩擦前后的表面形貌进行对比观测。

2 结果与讨论

2.1 影响乳液粒径的因素

2.1.1 BA 用量

BA 作为合成反应的软单体,可使共聚物玻璃化温度降低,赋予聚合物好的柔软性、粘结性以及成膜性。其用量对乳液粒径的影响如图 1 所示。

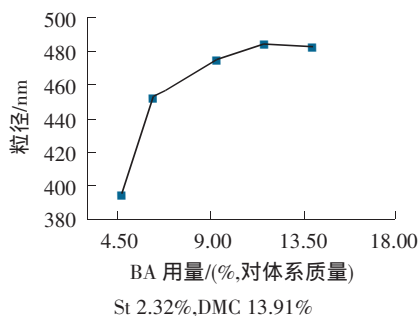


图 1 BA 用量对乳液粒径的影响

从图 1 中可发现,聚合物乳液的粒径随着 BA 用量的增加而增大。因为当其他单体用量保持不变时,亲水单体 DMC 所能提供的亲水性链段数量是一定的,疏水单体 BA 的用量增加时,疏水链的长度或数量必然增加。为了保持乳液体系的稳定性,乳胶粒的粒径只能不断增加。如果 BA 的用量太多,体系将失去稳定性,形成较多的凝聚物或沉淀,如表 1 所示。

表 1 BA 用量对乳液性质的影响

BA 用量/%	固含量/%	离心沉淀	外观	凝聚物
4.64	18.90	无	蓝光足	几乎没有
6.18	20.30	无	蓝光足	几乎没有
9.27	22.93	无	蓝光足	很少
11.59	25.00	无	蓝光不足	有
13.91	26.48	多	无蓝光	多

从表 1 中可以看出,当 BA 用量小于 9.27% 时,乳液的稳定性很好,继续增加 BA 用量,乳液的粒径增加,逐渐失去蓝光,离心后的沉淀物也逐渐增加。因此,在合成过程中应当将 BA 用量控制在一个合适的范围内。在本文中的试验条件下,综合考虑各方面的因素,

BA 用量以 6.18% 为宜。

2.1.2 DMC 用量

DMC 是一种反应活性很高易溶于水的阳离子型单体,在本文中,当 DMC 用量少于 8.5% 时,所得到的不是乳液,而是呈水油分层状的液体。产生这种现象的原因是 DMC 本身带有离子基团,较强的亲水性使之倾向于排列在聚合物粒子与水的界面上,发挥类似乳化剂的作用。当 DMC 的用量太少时,就不能将其他单体很好地“乳化”。

图 2 表明,随着 DMC 用量的增加,乳液粒径先减小而后增加。因为 DMC 用量增加,提供的活性中心增加,单体发生自由基聚合的场所增加,链增长的趋势减小,粒径逐渐减小,分布相对集中。当其用量为 13.14% 时合成的乳液粒径达到最小值,但是再增加 DMC 用量,亲水链变长,并在水中伸展,使得到的乳液粒径变大。此外,由于粒子表面水溶性太强,乳液的亲水亲油平衡被破坏,聚合物表面溶胀,乳液粒子间容易架桥聚集,也会导致乳液的粒径增大。所以 DMC 的用量不能太大,13.14% 较适宜。

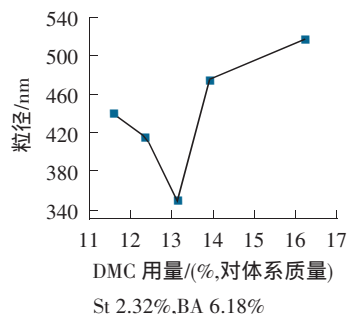


图 2 DMC 用量对乳液粒径的影响

2.1.3 引发剂用量

APS 用量对乳液性质的影响见表 2。

表 2 APS 用量对乳液性质的影响

APS 用量/%	粒径/nm	外观
0.3	499.6	残余单体味道重,有蓝光
0.5	452.4	乳液稳定,蓝光足
0.7	381.6	乳液中存在大颗粒

由表 2 可以看出,乳液粒径随着引发剂用量的增加而减小。引发剂用量较少时,体系中自由基的浓度低,使得单体与自由基碰撞的机会减少,单位体积中胶粒数少,聚合反应速率慢,残余单体较多。当用量增大至 0.5% 时,乳液稳定且蓝光足。再继续增加引发剂的用量时,反应过于剧烈,聚合热不能及时排出,反应不易控制,造成反应物体系中瞬时颗粒过于集中,引起

集聚,产生凝胶,在一定程度上降低了胶粒的内聚力,活性链的终止速率增大.同时,过量的引发剂起到了电解质的作用,所形成的带负电荷的自由基可能会与阳离子单体发生静电中和,产生沉淀,使乳液的稳定性变差.因此,选择引发剂用量为 0.5%(对单体质量).

2.1.4 搅拌速度

搅拌强度对乳液稳定性的影响主要体现在聚合物乳液稳定性方面.在乳液聚合过程中,搅拌将单体分散为单体珠滴,同时可以强化传质和传热,防止体系局部过热,搅拌强度直接影响乳胶粒的直径.

由图 3 知,在搅拌速度为 250 r/min 时,乳液粒径最小.搅拌速度太小,单体的分散均匀性不好,粒径变大,且粒子大小不均匀.搅拌作用赋予乳胶粒动能,若动能大于乳胶粒之间的斥力和空间位阻效应,会使乳胶粒相互之间聚集,合并成大粒子,甚至沉淀.因此,当搅拌速度大于 250 r/min 时,再继续增大搅拌速度,乳胶粒的粒径增大,乳液外观变得粗糙,细腻感消失^[8],分布不均匀,有大颗粒物质存在.因此,250 r/min 是最佳的搅拌速度.

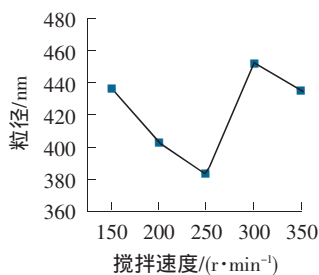


图 3 搅拌速度对乳液粒径的影响

2.2 无皂阳离子乳液的性能

2.2.1 理化性能

在最佳的试验条件下,即溶剂水为 100 g,阳离子单体 DMC、软单体 BA、硬单体 St 用量分别为 13.14%、6.18%、2.32%,搅拌速度为 250 r/min,引发剂用量为单体总量的 0.5%时,通过无皂乳液聚合得到了具有较好稳定性和较小粒径的阳离子乳液[外观:带蓝光的白色乳液;稀释稳定性:放置 72 h 不分层;pH 值:4~5;离心稳定性:3 000 r/min 处理 0.5 h 不分层;粒径:383.3 nm;固含量:20.88%;水溶性:与水以任意比例混溶].

2.2.2 原子力显微镜观测图

图 4 和图 5 分别从乳液的二维和三维显示了乳液所形成薄膜的表面形貌.从中可以看出,所合成乳液形成的薄膜厚薄均匀,表面起伏不大.薄膜表面的最高和最低处只相差 30 nm 左右,说明乳液粒径大小均匀,相差较小,分布窄.

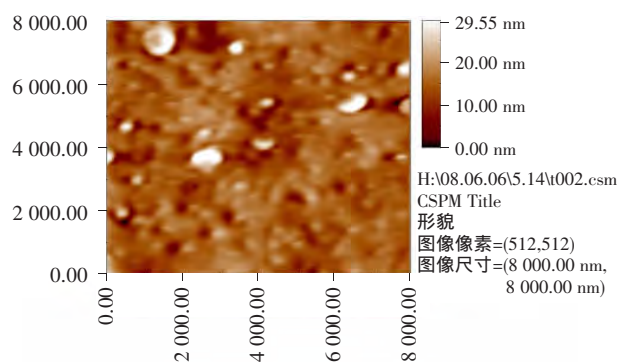


图 4 原子力显微镜下乳液形成薄膜表面的二维观测图

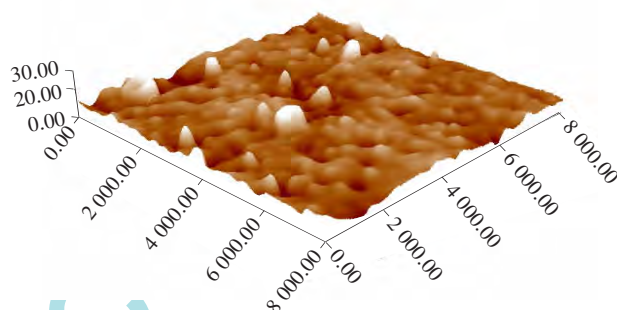


图 5 原子力显微镜下乳液形成薄膜表面的三维观测图

2.3 在涂料染色中的应用性能

2.3.1 K/S 值、摩擦牢度

从表 3 可以看出,在相同的染色深度下,与阴离子型粘合剂相比,阳离子型无皂乳液的干摩擦牢度较好.其原因是阳离子乳液与纤维表面存在较强的结合力,形成了较好的聚合物薄膜,将涂料颗粒较紧密地包覆在织物表面.对阴离子聚合物乳液来说,织物的湿摩擦牢度较好.这是因为合成的阳离子无皂乳液中阳离子单体较多,其亲水性较大,遇到水时聚合物薄膜容易溶胀,从而降低了织物的湿摩擦牢度.

表 3 阳离子乳液与阴离子粘合剂对织物 K/S 值、摩擦牢度的影响

染色织物	K/S 值	摩擦牢度/级	
		干摩	湿摩
不加粘合剂	2.05	2	1
阴离子粘合剂	2.09	3	3
阳离子乳液	2.06	3~4	1~2

为了提高阳离子无皂乳液的湿摩擦牢度,在原来三元体系的基础上加入了交联单体,合成了新的无皂阳离子乳液,应用到涂料染色中.从表 4 看出,改进后的阳离子乳液具有和阴离子粘合剂相近的湿摩擦牢度,说明交联单体的加入,在成膜后形成了比较耐水的聚合物薄膜,能够有效地降低聚合物薄膜的亲水性.

表 4 改进后的阳离子乳液与阴离子粘合剂对织物 K/S 值、摩擦牢度的影响

染色织物	K/S 值	摩擦牢度/级	
		干摩	湿摩
不加粘合剂	2.05	2	1
阴离子粘合剂	2.09	3	3
改进后阳离子乳液	2.09	4	3

2.3.2 扫描电镜

从图 6 扫描电镜观察结果可知,空白样经过湿摩

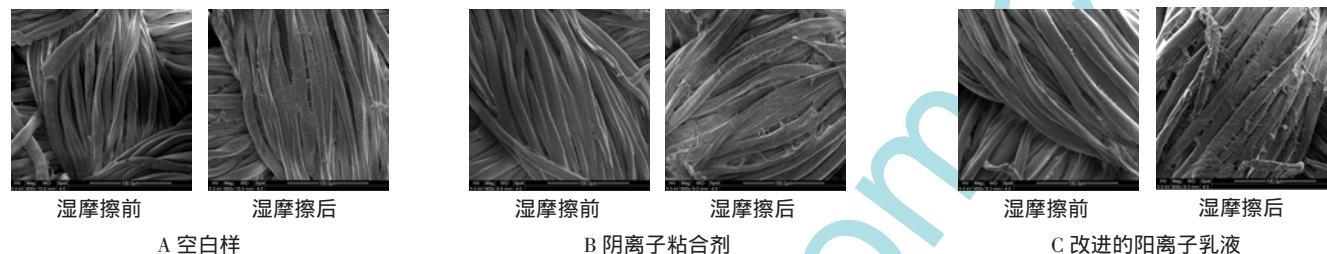


图 6 湿摩擦前后织物表面形貌电镜照片($\times 3000$)

3 结论

当单体 DMC、BA、St 用量分别为 13.14%、6.18% 和 2.32% 时,以 0.5% 的 APS 和 250 r/min 的搅拌速度,可以用无皂乳液聚合法合成粒径小、稳定性好的阳离子聚合物乳液,该乳液与纤维具有较强的结合力,能在织物表面形成更完整均匀的聚合物薄膜。将改进的阳离子聚合物乳液应用到涂料染色中,织物的干摩擦牢度高于阴离子粘合剂,湿摩擦牢度与粘合剂相当。

参考文献:

- [1] YANG Shi-fang, XIONG Ping-ting, GONG Tao, et al. St-BA copolymer emulsion prepared by using novel cationic maleic dialkyl polymerizable emulsifier[J]. *European Polymer Journal*, 2005(41):2 973-2 979.
- [2] 胡忠良, 马承银, 黄可龙, 等. 无皂乳液聚合的理论研究及其制备方法[J]. *安徽化工*, 2001(4):46-48.
- [3] 王俊恩, 吴华强, 王安明, 等. 小粒径无皂阳离子聚苯乙烯胶乳纳米粒子的制备与稳定[J]. *合成化学*, 2004, 12(3):213-215.
- [4] KANG Kai, KAN Cheng-you, DU Yi, et al. Synthesis and properties of soap-free poly(methyl methacrylate-ethyl acrylate-methacrylic acid) latex particles prepared by seeded emulsion polymerization[J]. *European Polymer Journal*, 2005(41):439-445.
- [5] LI Pei, XU Jian-jun, WU Chi. Functionalization of poly(methylstyrene) latex particles in an emulsifier-free system[J]. *Colloids and Surfaces*, 1999(153):363-366.
- [6] 龚金南, 彭 华, 李茂辉. 阳离子型聚丙烯酸酯乳液的合成与应用[J]. *印染助剂*, 2000, 17(5):26-28.
- [7] 耿耀宗, 曹同玉. 合成聚合物乳液制造与应用技术[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1999:54-55.
- [8] 秦少雄, 傅和清, 张新亚, 等. 乳液聚合过程中搅拌对产品质量的影响[J]. *现代涂料与涂装*, 2004(4):42-43.

擦后,由于没有粘合剂的粘结作用,涂料颗粒从织物表面脱落,湿摩擦牢度较低。加入阴离子型粘合剂的染色织物在湿摩擦前(见图 B),粘合剂相互之间在织物表面形成了大块较完整的薄膜覆盖在织物表面,摩擦后薄膜虽然被破坏,但还能较好地将涂料包覆,因此湿摩擦牢度较高。从图 C 看出,改进后的阳离子无皂乳液在摩擦前均匀地将涂料包覆在纤维表面,形成了均匀完整的薄膜,湿摩擦后薄膜虽然受到一定程度的损伤,但仍然比较完整,因此,湿摩擦牢度明显提高。

响[J]. *现代涂料与涂装*, 2004(4):42-43.

(上接 9 页)

6 结语

纺织助剂的安全性要求是纺织行业选用助剂的必要指标,特别是欧盟 REACH 法规已正式实施,国内外市场对纺织助剂中禁用与限用的新化学物质不断出台等,都对纺织助剂的安全性提出了更严格的要求,反映了当前市场的发展趋势和法律新约束,因此纺织助剂生产企业和纺织企业必须高度重视,才能促进两个行业的健康发展。

参考文献:

- [1] 章 杰. 关于禁用和限用纺织助剂中的几个热点问题[C]//江苏省印染助剂情报站第 22 届年会论文集. 2006:9.
- [2] 章 杰, 张晓琴. APEO 的限用和对我国纺织助剂的影响[J]. *纺织导报*, 2005(12):79-82.
- [3] 张晓琴, 章 杰. 含氟多功能织物整理剂及其生态问题[C]//第六届全国印染行业新材料、新技术、新工艺、新产品技术交流会论文集. 2007:22-27.
- [4] 王建平. REACH 法规实施中的若干问题[C]//第四届全国清洁生产节能降耗新技术交流会论文集. 2007:55.
- [5] http://echa.europa.eu/consultations/authorization/svhc/svhc_cons_en.asp.
- [6] 章 杰. 禁用染料和环保型染料[M]. 北京:中国化学工业出版社, 2001:2.
- [7] E C. European commission criteria for the award of eco-label to textile products[J]. *Colorage*, 2002(10):39-48.