

# 水性聚氨酯 - 染料超微囊形态的研究

胡津昕 刘德山 孙多先

(清华大学化工系,北京,100084) (天津大学化工学院)

**摘 要:**以超声分散的方法在二氯甲烷溶剂中制备硬段含羧基的水性聚氨酯(PU)纳米空白微球,并分别制得包裹不同含量染料油溶红 24 的 PU 超微囊,测试表明:随着染料投入量的增加,超微囊粒径增大,呈双峰分布,约在 100 ~ 300 nm 之间。在超微囊体系内染料存在 2 种形态:无晶形态和有序晶形态。PU 阻碍了染料分子的聚集结晶。

**关键词:**分散 动态光散射 X-射线衍射 超微囊

中图分类号:O633.4 文献标识码:A 文章编号:0253-9721(2004)02-0048-03

微胶囊能改变物料的物理性质、化学性质、热敏性,防止物料的氧化、挥发及其物料间反应,还能掩盖气味、毒性、臭气等<sup>[1-3]</sup>。将染料制成微胶囊可避免染料受工艺中水或其它助剂的影响,解决染色中的泳移现象,改善纺织行业排放大量染色废水对水质、环境严重污染的状况;用 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)筒体中心孔穴可以吸附染料分子起到“分子微胶囊”的作用<sup>[4]</sup>;用三聚氰胺、特定的蜜胺树脂<sup>[5]</sup>或亚烷基乙二醇和聚氯乙烯的溶液、聚乙烯醇或聚醋酸乙烯在二氯乙烯中的共聚物,包封香精或分散染料。一般合成的染料微胶囊由于过程中加入分散剂,故粒径范围一般在几至几十  $\mu\text{m}$  之间。目前,国内外正在研究 1  $\mu\text{m}$  以下的超微囊,使其具有至今其它物质尚未

具有的新性能。本文选用水性阴离子型 PU 作为壁材,采用自乳化法包封油溶性染料来制备 PU 染料超微囊,将油溶性染料转变成水性分散液状态,既符合现代环保要求,又能利用 PU 的优异粘合性能将 PU 染料超微囊与织物牢牢结合来增强织物耐洗性能,并对该超微囊的粒子形态进行了初步研究。

## 1 实 验

### 1.1 主要原料、合成与染料超微囊的制备

主要原料、合成、油溶红 24 分子式与染料超微囊的制备参见文献[6]。

### 1.2 PU 微乳液及超微囊性能测试

pH 值的测定:将 PU 微乳液放入小烧杯中,以

pHS-2C型酸度计监测 pH 值,滴加 TEA 调节 PU 微乳液的 pH 值为 8.9 ~ 9.2。PU 超微囊的形态结构的表征:将浓度为 0.5 % (wt) 的 PU 超微囊涂在预先处理过的 300 ~ 400 目的铜网上,在红外灯下干燥 20 min,用日本 JEOL JEM100CX II 型透射电子显微镜(TEM)观察,放大  $10^4 \sim 10^5$  倍。超微囊粒径的测定:配制 0.5 % (wt) 的 PU 染料超微囊溶液,用 BF-9000A I 型光子相关光谱仪测定粒径。X 射线衍射技术分析:测试仪器为 XBDX3300 型 X 射线衍射仪,北京大学仪器厂,测试条件为  $\text{CuK}\alpha$  靶,管压 36 kV,管流 20 mA,工作电压 950 V,量程为  $1\text{K} \times 2$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PU Dye 超微囊的形态过程的研究

由于 PU 胶束的特殊结构,其内核提供了水溶液中的良好疏水微环境,从而可大大增加憎水化合物(本体系为染料)在水中的溶解度,因此这种增溶作用是开发这些特殊功能材料的重要基础。加水过程中电导率极值提高可能是在未生成胶束的两亲 PU 微嵌段聚合物中就加入染料,给 PU 分子提供了更多类似于“晶核”的聚集点,使某些具有较大相对分子质量的 PU 链段容易生成胶束,从而提高了 PU 链段增溶能力。加入的染料越多,参加形成的胶束的疏水链段越多,胶束的聚集数越大,引起 PU 胶束化作用增强(表现为 CMC 下降)。这样,PU 的内核体积变大<sup>[7]</sup>,而增溶量与胶束内核的体积成正比,故染料增溶量增大;另一方面,较大 PU 胶束内核的弯曲界面产生的附加压力较小,也有利于染料的增溶。

图 1 中展示 PU 空白微球[见图 1(a)]和 PU 载染料微球[见图 1(b),(c),(d)]的透射电镜(TEM)照片,其中微球的浓度均为 0.5 % (wt),载料微球的载料量为 2 % (wt)、5 % (wt)、10 % (wt)。从图 2 和文献[6]中来看,载料微球的粒子粒径分布均近似双峰分布,载料微球粒子形态相对规整。PU 空白微球的粒径一般为 30 ~ 40 nm,粒径分布比较均一。产生粒径呈双峰分布的原因是其周围存在着较强的压力波和相对速度波动,当液滴和周围流体相对速度达到足以使液滴边缘不稳定时,许多小液滴就会从大液滴上“剥离”,造成“腐蚀破碎”,使得大液滴破碎为一个“子液滴”和数个“卫星液滴”,由于“子液滴”体积远远大于“卫星液滴”,从而形成液滴直径的双峰分布<sup>[8]</sup>。载染料后微球的粒径分别增大了近 4 ~ 7 倍。这说明在染料微球的形成过程中,染料的参与有可能增大了微球与水之间的界面张力,为达到溶液体系平衡,微球之间发生了自聚结。

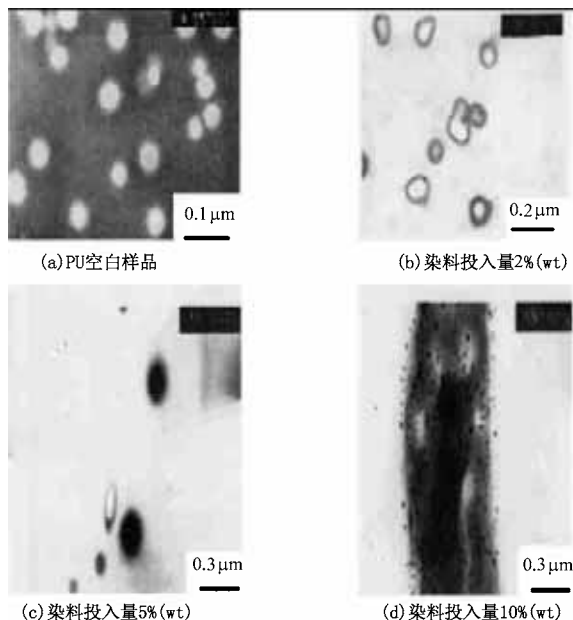


图 1 聚氨酯-染料超微囊的透射电镜照片

在染料投入量等于 2 % (wt) 时[见图 1(b)],载料微球的 TEM 照片显示染料分布在 PU 粒子内部边缘(PU 粒子边缘的黑色圆圈),粒径在 100 ~ 120 nm 和 10 ~ 30 nm 两范围之间分布,前者形态不规整,后者相对规整,无核/壳结构,这说明染料从  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  析出结晶是以 PU 粒子内部边缘为起点进行增长,该染料与 PU 疏水链段作用较强。在染料投入量等于 5 % (wt) 时图 1(c),油溶红 24 均匀分布在 PU 微球内,充满整个 PU 微球内腔,粒径在 200 ~ 240 nm 和 30 ~ 50 nm 之间分布,两者形态均规整,这说明染料从  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  析出的晶体可以很好的分散于 PU 聚合物微球之中。在染料投入量等于 10 % (wt) 时,观测到部分载料微球的 TEM 照片显示核/壳结构[见图 1(d)],粒径在 240 ~ 300 nm 和 10 ~ 20 nm(散布在周围的黑色细小颗粒)之间分布,前者形态不规整,后者粒子形态较为规整,说明染料油溶红 24 在 PU 中随含量增加 PU 与染料油溶红 24 之间的相容性逐渐变差,但贮存稳定性较好,原因是染料在微球内部是结晶的,载料量越大结晶颗粒越大,而大的结晶不利于染料从聚合物微球中扩散出来。

必须指出的是:PU 微嵌段(软硬段)上的醚氧原子具有孤对电子,而其上羰基有较大电负性,吸引电子,导致 PU 软段结构单元的微极性;油溶红 24 分子属于双偶氮化合物,与 PU 微嵌段可能存在 3 种作用:一是分子结构上的苯环易极化,和 PU 软段有较强的色散力作用;二是分子结构上羟基的氢原子易与 PU 软段上的醚氧原子发生氢键作用;三是分子结构上的苯环与 PU 硬段上的苯环通过  $\pi-\pi$  键以平

面方式结合。从 TEM 照片可以看出,染料平均分布在 PU 内部表面/内核,故推断染料与 PU 粒子 3 种作用都存在,但很难判断哪一种作用占主导地位。

## 2.2 PU 染料超微囊的 X 射线衍射图分析

为表征染料与 PU 复合的情况,本文分别测试了油溶红 24、PU 空白样品、PU-染料超微囊 X 射线衍射图(见图 2)。

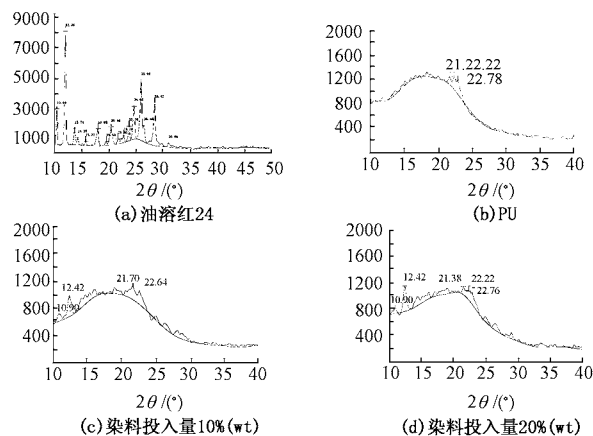


图 2 聚氨酯-染料超微囊的广角 X 射线衍射图

从图 2(a)分析,此染料在  $2\theta = 10.44^\circ/12.04^\circ/24.62^\circ/25.92^\circ/28.42^\circ$  处出现较强的晶型衍射峰,其中  $2\theta = 12.04^\circ$  峰最强,可视为该染料特征峰。图 2(b)为空白 PU 微球粉末的 X 射线晶型衍射图,它只在  $2\theta = 21.22^\circ/22.78^\circ$  出现微弱的晶型衍射峰,与之相比,分别表示包封染料 10%(wt)、20%(wt)的 X 射线晶型衍射图图 2(c)和图 2(d),除在  $2\theta = 21.2^\circ/22.7^\circ$  左右出现 PU 的微弱晶型衍射峰外,均在  $2\theta = 10.90^\circ/12.42^\circ$  产生明显的晶型衍射峰,该位置的晶型衍射峰与染料的特征峰很吻合,认为这就是染料

的结晶特征峰。包封染料的量较多的晶型衍射峰略强,这说明在 PU-染料体系内染料存在至少 2 种形态:一部分是无晶型态,一部分是有序晶型态,并随包封量增加,PU 微囊内有序晶型态的染料也在增多。另外,与图 2(a)比较,图 2(c)和图 2(d)缺少其它 3 个明显的晶型衍射峰,可能是染料被 PU 囊壁分隔,造成了染料分子相互之间聚集形成大块晶体困难,染料颗粒的微晶体成长不完全,这也从另一侧面间接说明染料是被包在 PU 微囊内部的。

## 3 结 论

阴离子型 PU 能够包封油溶红 24,某染料超微囊粒径在 100 ~ 300 nm 之间。广角 X 射线衍射扫描图说明在 PU-染料超微囊体系内染料存在两种形态:无晶形态和有序晶型态,PU 阻碍了染料分子的聚集结晶。

## 参 考 文 献

- 1 罗 艳等.分散染料微胶囊缓释扩散性能的研究.印染助剂,2000(4):8~10.
- 2 李春燕等.染料微胶囊的制造与应用.印染助剂,2000(6):1~3.
- 3 罗 艳等.分散染料微胶囊多次转移印花效果初探.染料工业,2000(5):35~36.
- 4 蒋 红等.染料的分子微胶囊包封技术.丝绸,2002(6):22~24.
- 5 王连艳等.微胶囊技术及其在造纸上的应用.黑龙江造纸,1999(3):6~9.
- 6 胡津昕等.水性聚氨酯-染料超微囊形成的研究.纺织学报,2004(1):97~99.
- 7 Thierry Nivaggioli Paschalis Alexandridis et al. Fluorescence Probe Studies of Pluronic Copolymer Solution as a Function of Temperature. Langmuir.1995(3):730~737.
- 8 何 虹等.悬浮聚合法制备磁性微球的粒度分布特性.高校化学工程学报,2001(3):277~281.

## 欢迎订阅 2004 年《纺织科普》报

《纺织科普》报是由中国纺织工程学会主办和编辑出版的科普性内部刊物。为四开半月刊,全年 24 期,订费 24 元。需订阅者,请与发行部联系。

地 址:北京朝外延静里中街 3 号六层

邮 编:100025

电 话:010-65017772/3/4/5/6-8008

传 真:010-65016538

帐 户:中国纺织工程学会

开户银行:工商银行八里庄分理处

帐 号:02000038090144201-10