

单凝聚法制备酞菁铜颜料 纳米微胶囊的研究

赵娟娟, 陈琳琳, 高明

(华北科技学院环境工程学院, 北京 101601)

摘要:以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为壁材,通过单凝聚法制备酞菁铜颜料纳米微胶囊。结果表明,PVP质量、分离剂的加入方式以及搅拌速度等工艺条件对微胶囊粒径和分散性有影响,其中较佳的制备条件为:芯壁比为1.07,分离剂 Na_2SO_4 按10 mL/min的速度加入,搅拌速度为1 000 r/min。此时,可以制得粒径分布窄,平均粒径小于100 nm的酞菁铜微胶囊,分散体系稳定性良好。

关键词:酞菁铜;聚乙烯吡咯烷酮;纳米微胶囊;单凝聚法

中图分类号:TQ622.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0072-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.017

Monophase coagulation for preparation of phthalocyanine copper pigment micro-/nano-capsule

ZHAO Juan-juan, CHEN Lin-lin, GAO Ming

(Department of Environmental Engineering, North China Institute of Science & Technology, Beijing 101601, China)

Abstract: The phthalocyanine copper (CuPc) pigment micro-/nano-capsule is prepared by the monophase coagulation method with polyvinylpyrrolidone(PVP) as shell material. The results show that the factors such as the best ratio of core to wall, the addition of the separating agent and the stirring speed, have influence on the mean size and the dispersion of the obtained CuPc microcapsule. An optimal process for the preparation of microcapsulation is determined as follows: 1.07 of the best ratio of core to wall, Na_2SO_4 as separating agent with 10 mL/min of addition rate and 1 000 r/min of the stirring speed. The prepared CuPc microcapsules exhibit mean size below 100 nm, more uniform size distribution and good dispersion.

Key words: phthalocyanine copper (CuPc); polyvinylpyrrolidone (PVP); micro-/nano-capsules; monophase coagulation

酞菁铜(Phthalocyanine Copper, CuPc)是一种价廉易得的有机颜料,具有鲜明的蓝色,优异的化学稳定性、热稳定性、难燃性,以及耐光、耐辐射等优良性能,广泛应用于涂料、油墨、纺织和塑料等领域的着色^[1-2]。但酞菁铜颜料颗粒在制备、贮存以及随后加工过程中极易凝聚或团聚,其强烈的不稳定性严重影响其应用性能。为了改善颜料的表面性质,常采用微胶囊处理工艺^[3]。

微胶囊技术(Microencapsulation Technology)是一种微包装技术,是用天然或合成高分子成膜材料把分散的固体、液体或气体包覆而形成微小粒子的方法。微胶囊具有改善和提高物质外观及其性质的能力^[4]。微胶囊化颜料可以明显改善颜料粒子表面极性、在油墨中的流动性及在分散体系中的稳定性,且形成的胶囊可保持颜料的良好色泽,又使颜料的耐光性大为提高^[5-6]。张天永等^[7-8]用液相分离法制备了以聚苯乙烯(PS)为壁材,粒径0.28~

0.4 μm 的酞菁铜颜料微胶囊,改善了酞菁铜在溶剂中的流动性、分散性和润湿性;戚栋明等^[9]用原位微悬浮聚合制备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;Isao Kimura等^[10]用界面聚合法制备了以硅酸盐为壁材,光敏颜料为芯材的颜料微胶囊;S Lelu等^[11]利用细乳液聚合法制备了聚苯乙烯乳胶粒包覆酞菁蓝颜料。虽然国内外报道了多种有机颜料微胶囊化的方法,但有机颜料水基体系的超细化和稳定性等问题仍没有得到彻底解决。笔者以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为壁材,通过单凝聚法制备了粒径分布窄且平均粒径小于100 nm的酞菁铜微胶囊水基分散体系,并对其制备工艺进行探讨。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

油酸(AR)、硫酸钠(AR),天津市光复精细化

工研究所生产;氢氧化钠(AR),天津市北方天医化学试剂厂生产;聚乙烯吡咯烷酮(AR),天津市瑞金特化学品有限公司生产;酞菁蓝;平平加 O-20。

纳米粒度仪(Winner 2000),济南微纳颗粒仪器股份有限公司生产;可见分光光度计(722G),上海精科生产;电动搅拌器(R30),金坛市荣华仪器制造有限公司生产;电子恒温水浴锅(HH-1),黄骅市新仪器厂生产。

1.2 酞菁铜颜料微胶囊的制备

在 70℃ 水浴条件下,将油酸滴加到等物质的量的氢氧化钠水溶液中,充分搅拌均匀。加入酞菁铜颜料和平平加 O-20,以 1 000 r/min 转速搅拌 1 h。在 40℃ 水浴条件下,加入 PVP 溶液,搅拌均匀后,以 10 mL/min 的速度滴加质量分数为 17% 的无机盐溶液 15 mL,在 1 000 r/min 转速条件下搅拌 1 h,制备颜料微胶囊溶液。

1.3 粒径的测定

颜料微胶囊分散液在 20℃ 水浴条件下超声分散 30 min,用纳米粒度仪(Winner 2000)测定颜料微胶囊平均粒径及粒径分布,所得原始数据用 Origin 软件处理。

1.4 分散体系分散性的测定

用移液管从颜料微胶囊分散液液面下 2 cm 处取分散液 0.2 mL,稀释 180 倍,在 20℃ 水浴条件下超声分散 30 min,用可见分光光度计测定稀释液在波长 320 ~ 1 000 nm 的吸光度,选取最大吸光度下的波长 613 nm 为最大波长。在最大波长 613 nm 处测定稀释液透过率 T 。

试样的分散性($D.E. \%$)计算式为^[12]:

$$(D.E. \%) = (1 - T) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 酞菁铜颜料微胶囊的制备原理

在制备微胶囊前,首先需要解决的问题是酞菁铜颜料的超细化和稳定性。实验表明,油酸钠可以有效地调控有机颜料酞菁蓝的粒子尺寸及形貌^[13]。油酸钠是一种结构简单且价廉易得的阴离子表面活性剂,在微胶囊制备过程中,体系中适量的油酸钠分子几乎全部被吸附在酞菁铜颜料颗粒表面,油酸钠分子在水溶液中电离出大量的 $-COO^-$ 基团,使颜料粒子表面带相同的负电荷,从而可以通过提高颗粒间静电排斥作用来提高稳定性。非离子型表面活性剂平平加 O-20 与颜料颗粒表面油酸钠之间没有静电排斥作用,存在着较强的范德华力作用,因此,

平平加 O-20 可以进一步吸附到颜料颗粒表面,降低界面张力,进而提高体系的稳定性。

在此基础上,颜料分散液分散于壁材 PVP 溶液中,加入分离剂,使壁材 PVP 在溶液中溶解度降低而在芯材表面凝聚出来,实现对芯材酞菁铜颜料的包裹,降低了颗粒密度,增大颗粒间相互作用的空间障碍,增强颗粒间的静电排斥作用,从而有效提高分散体系稳定性。

2.2 PVP 质量对微胶囊的影响

壁材 PVP 的质量对微胶囊的粒径和体系分散稳定性的影响如表 1 所示。由表 1 可以看出,PVP 的加入有效地减小颜料颗粒的粒径和粒径分布,提高体系分散稳定性。当 PVP 质量在 0.75 ~ 0.95 g 时,可以制备粒径大体上在 100 nm 以下的酞菁铜微胶囊。当壁材质量为 0.75 g 时,芯壁比为 1.07,微胶囊的平均粒径为 69.09 nm,分散指数为 0.214 5,此时,微胶囊的粒径最小且粒径分布最窄。随着 PVP 质量的增加,芯壁比发生变化,制备的微胶囊粒径变大且粒径分布变宽。这是因为多余的壁材包覆在芯材表面,形成薄厚不均匀的膜,使微胶囊粒径变大。并且随着过量壁材的加入,被颜料颗粒吸附的壁材分子伸展到水溶液中,这些伸展的部分有能力与其他壁材分子相互作用并吸附在颜料粒子上时,可能发生由附着于不同粒子的伸展部分的相互作用而产生交联,即发生“架桥”现象,因而颜料粒子易于团聚,粒径分布较宽。

表 1 PVP 质量对微胶囊粒径和体系分散稳定性的影响

$m(\text{PVP})/\text{g}$	芯壁比	平均粒径 (X_{av})/nm	分散指数 (PI)	透光率 (T)	分散性 ($D.E.$)/%
0	∞	166.93	0.3755	81.4	18.6
0.75	1.07	69.09	0.2145	12.8	87.2
0.85	0.94	105.98	0.2377	29.9	70.1
0.95	0.84	87.98	0.4044	26.2	73.8

从表 1 还可以看出,没有加 PVP 的试样透光率最高,分散性最差;被 PVP 包覆后的颜料微胶囊的透光率都明显减小,分散性增强。其中,0.75 g PVP 包覆后的微胶囊分散性可达到 87.2%。此时微胶囊粒径小且分布均匀,分散性好,体系稳定。从力学角度来分析颜料粒子,分散体系中颗粒主要受到重力、浮力和扩散力。由于颜料酞菁蓝颗粒的密度(1.61 g/cm^3)比分散介质水大,颗粒会因重力作用而降沉,粒度在微米级以下的颗粒的沉降速率遵循 Stokes 定律,即粒子的沉降速度除了与颗粒直径、密

度、相互排斥力等相关,颜料粒子微胶囊化后,一定程度上颗粒密度降低,体积增大,颗粒所受的浮力变大,与分散介质水的密度差减小,有利于分散体系的稳定。同时,颗粒的布朗运动则驱使颗粒在介质中均匀离散分布,在一定条件下达到平衡。

2.3 分离剂加入方式对微胶囊的影响

在微胶囊的形成过程中,选择 Na_2SO_4 为分离剂,这是因为 SO_4^{2-} 对 PVP 吸引力大,沉积效果好^[14]。分离剂 Na_2SO_4 的添加速度对壁材是否能完整地包覆芯材起着重要的作用。微胶囊制备过程中,将 15 mL 质量分数为 17% 的硫酸钠溶液分别一次性加入、分 3 次加入和以 10 mL/min 的速度加入体系中,对微胶囊分散体系的影响如表 2 所示。

表 2 分离剂的加入方式对微胶囊粒径和体系分散稳定性的影响

分离剂的加入方式	平均粒径 (X_{av})/nm	分散指数 (PI)	透光率 (T)	分散性 (D. E.)/%
一次性加入	104.33	0.4117	29.9	70.1
分 3 次加入	93.60	0.4203	15.3	84.7
10 mL/min 加入	69.09	0.2145	12.8	87.2

由表 2 可以看出,在微胶囊的制备过程中,分离剂的滴加方式不同,微胶囊的粒径及其分布不同,体系的透光度和分散性也会随之改变。一次性加入硫酸钠溶液,分散剂会迅速使壁材沉积,致使 PVP 还没有完全在颜料粒子表面沉积就团聚在一起,导致有些粒子没有完全包覆,而有些粒子包覆粒径过大,所以一次性加入硫酸钠溶液的微胶囊粒子粒径分布比较宽,平均粒径大,分光光度计测得的透光率小,其分散性差;分 3 次加入硫酸钠溶液的粒径较小,但粒径分布也较宽;以 10 mL/min 匀速滴加硫酸钠溶液能够均匀地使壁材沉积在颜料粒子表面,得到的粒子平均粒径为 69.09 nm,且分布集中,分散性较好。

2.4 搅拌速度对微胶囊的影响

在微胶囊制备过程中,搅拌速度对微胶囊粒径的影响也很大。搅拌速度过小,剪切应力太小,搅拌不充分,使粒子直径过大,容易团聚在一起;搅拌速度过大,由于离心力作用将圆正微囊拉长,并且可能破坏该乳液体系,从而影响体系的分散稳定性。为确定适宜的搅拌速度形成较为稳定的、分布较均匀的、直径较小的微胶囊粒子,分别在 500、1 000、1 500 r/min 搅拌条件下制备微胶囊分散体系,测得数据如表 3 所示。

表 3 搅拌速度对微胶囊粒径和体系分散稳定性的影响

搅拌速度/ ($r \cdot \text{min}^{-1}$)	平均粒径 (X_{av})/nm	分散指数 (PI)	透光率 (T)	分散性 (D. E.)/%
500	101.82	0.1874	24.7	75.3
1000	69.09	0.2145	12.8	87.2
1500	94.42	0.3415	19.1	80.9

从表 3 可以看出,搅拌速度为 500 r/min 时微胶囊的粒径较大,这是因为此时的剪切应力小,不足以将囊芯物分散成小颗粒,由于芯材颗粒的直径较大,包覆后的微胶囊粒子直径也会较大,且粒径分布不均匀,透光率最大,稳定性最差;随着搅拌速度的增大,体系中芯材的颗粒被充分地分散开,微胶囊粒子的直径也会减小,所以当搅拌速度为 1 000 r/min 时,聚沉度降低到零,这意味着所有的因聚沉而形成的团聚均被打散,因而制得的微胶囊粒径小,分散体系的透光率最小,分散性最好;但是当搅拌速度达到 1 500 r/min 时,搅拌强度过大,壁材不能紧密地包覆在芯材的外表面,从而使微胶囊的囊壁变薄,微胶囊之间容易发生破乳而聚集,因而微胶囊分散不均匀,体系的稳定性相对较差。综合分析,当搅拌速度为 1 000 r/min 时,微胶囊粒子在水中的分散性较好,所得微胶囊粒径较小且分布较为集中。

3 结论

以 PVP 为壁材,通过单凝聚法制得粒径分布均匀且平均粒径小于 100 nm 的酞菁酮微胶囊,微胶囊化可以有效地改善颜料粒子表面状况,提高微胶囊体系的分散性。PVP 质量、分离剂的加入方式和搅拌速度等工艺条件对微胶囊的粒径和分散性有影响,制备酞菁酮颜料微胶囊的较佳工艺条件为:芯壁比为 1.07,分离剂 Na_2SO_4 按 10 mL/min 的速度加入,搅拌速度为 1 000 r/min。

参考文献

- [1] 何智兵,黄勇刚,张溪文. 酞菁酮的性能和应用研究进展[J]. 材料导报,2000,14(10):51-55.
- [2] 沈永嘉. 酞菁的合成与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2000:1-8.
- [3] 周春隆. 有机颜料商品化及表面改性(修饰)技术[J]. 染料工业,2002,39(4):1-7.
- [4] 宋健,陈磊,李效军. 微胶囊化技术及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2001:8-11.
- [5] Jules Rothmayer, Cincinnati, Ohio. Encapsulated pigments: US, 4036652[P]. 1977-07-19.

定的抑制作用。有机酸作为一种相对温和的酸类,对反应器腐蚀小,有望作为有效的催化剂替代无机酸^[17]。

微波加热能在极短的时间内迅速加热反应底物,从而使一些在常规条件下不能被活化而无法进行或难以进行的反应得以发生^[18-20]。笔者采用有机酸结合微波反应器对稻草秸秆进行辅助催化反应,探索了不同反应条件下不同有机酸对稻草秸秆的处理效果。利用有机酸取代无机酸作催化剂,简化了后续反应液的处理步骤,并能实现纤维素原料的高效预处理。

1 实验部分

1.1 主要原料和试剂

稻草秸秆取自常州农田,将其剪成 2~3 cm,洗净烘干后粉碎备用,其主要成分如表 1 所示。纤维素酶、β-葡萄糖苷酶和木聚糖酶均购自 Sigma。

表 1 稻草秸秆的主要成分

组成	纤维素	半纤维素	木质素	灰分	其他
质量分数/%	36.1	24.9	17.5	2.6	18.9

1.2 实验方法

1.2.1 原料预处理

称取 1 g 稻草秸秆于锥形瓶中,加入稀酸,搅匀后在 200~600 W 的微波条件下反应 5~10 min,处理后的秸秆洗净烘干备用。

1.3 分析与测定

1.3.1 还原糖测定^[23]

还原糖质量浓度采用 DNS 法测定^[11]。用紫外分光光度计在 520 nm 下测其 OD 值,并按下式计算

还原糖产率(mg/mL):

$$\text{还原糖产率} = \frac{\text{还原糖浓度}}{(\text{纤维素浓度} + \text{半纤维素浓度})} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.2 各种糖质量浓度的测定

采用 Waters 高效液相色谱仪分析葡萄糖的含量。色谱柱为 Aminex[®] HPX-87H 柱,色谱条件:流动相采用 0.005 mol/L H₂SO₄;流速为 0.6 mL/min;柱温为 65℃,单次进样 20 μL。

1.3.3 组分测定

组分测定方法依据 NREL 标准实验方法^[22],其中糖质量浓度用 HPLC 测得。半纤维素质量分数及纤维素质量分数计算式分别如下,式中的糖均为质量浓度:

$$\text{半纤维素质量分数} = \frac{[(\text{木糖} + \text{半乳糖} + \text{阿拉伯糖}) \times 87 \times 0.88]}{(0.3 \times 1000)} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{纤维素质量分数} = \frac{[(\text{纤维二糖} + \text{葡萄糖} + \text{甘露糖}) \times 87 \times 0.9]}{(0.3 \times 1000)} \times 100\% \quad (3)$$

2 实验结果与讨论

2.1 微波结合小分子有机酸预处理工艺

2.1.1 小分子有机酸的筛选

在相同条件下选取小分子有机酸(醋酸、丙酸、苹果酸、丁二酸、柠檬酸)进行预处理。酸质量分数为 5%,固液比为 1:30,在微波强度 400 W 的条件下预处理 8 min。预处理后的固体经酶水解^[21-22],结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,未处理的稻草秸秆 96 h 时糖化产率为 22.5%,而利用微波结合小分子有机酸预处理后糖化率大大提高,尤其采用柠檬酸所得到的糖化率最高为 30.0%,其次是苹果酸,约为 26.6%。

(上接第 74 页)

[6] Leelajariyakul S, Noguchi H, Kiatkamjornwong S. Surface-modified and micro-encapsulated pigmented inks for ink jet printing on textile fabrics[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 62:145-161.

[7] 张天永,周春隆. 聚苯乙烯对酞菁铜颜料微胶囊化的研究[J]. *应用化学*, 1999, 16(2):96-98.

[8] Zhang Tianyong, Fei Xuening, Song Jian, et al. Properties of copper phthalocyanine microencapsulated in polystyrene by phase separation[J]. *Dyes and Pigments*, 2000, 44:1-7.

[9] 戚栋明,张睿,许玲玉. 有机颜料酞菁蓝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.

[10] Isao Kimura, Sen-Ichi Ikarashi, Natsukaze Aaito. Microencapsulation of thermal-sensitive pigment with inorganic wall material by in-

terfacial reaction in multiple dispersion[J]. *Advanced Powder Technol*, 1997, 8(1):1-13.

[11] 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]. *Polymer International*, 2003, 52:542-547.

[12] Zhang Tianyong, Zhou Chunlong. Properties of copper phthalocyanine blue (C. I. pigment blue 15:3) treated with poly(ethylene glycol)s[J]. *Dyes and Pigments*, 1997, 35(2):123-130.

[13] 周雪琴,赵娟娟,刘东志,等. 油酸钠对酞菁铜颜料的分散作用[J]. *染料与染色*, 2009, 46(1):11-13.

[14] 荀育军. 微胶囊化有机颜料耐晒黄 G 的研制[D]. 长沙:中南大学化学化工学院, 2003:21-25. ■