

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180402608

彩色聚合物微球的制备及其在纺织品印染中应用的研究进展

王东伟^{1,2}, 房宽峻^{1,3}, 刘秀明¹, 张健飞^{1,4}, 舒大武¹, 张鑫卿⁵

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387; 2. 中原工学院 纺织学院, 河南 郑州 450007;
3. 山东省生态纺织协同创新中心, 山东 青岛 266071; 4. 天津工业大学 先进纺织复合材料教育部
重点实验室, 天津 300387; 5. 河南工程学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450007)

摘要 为弥补纺织品着色用染料和颜料存在的不足, 开发彩色聚合物微球作为新型色素是有效途径之一。介绍了聚合物微球的制备方法, 综述了近年来国内外制备彩色聚合物微球的3种方法: 聚合包覆法、直接染色法和表面修饰法, 从彩色聚合物微球的粒径尺寸及单/窄分散性、染料在聚合物微球表面的吸附量及吸附稳定性、纯度和功能性4个方面探讨了由不同方法所制得的彩色聚合物微球的特点。结果表明: 将彩色聚合物微球用于织物的染色和印花, 可获得较高的颜色深度和鲜艳度, 主要色牢度指标均达到服用性能要求; 彩色聚合物微球具有染料色彩鲜艳和有机颜料耐久性好等优点, 在纺织品印染方面具有良好的应用前景。

关键词 新型色素; 彩色聚合物微球; 纺织品; 染色; 印花

中图分类号: TS 194.9 文献标志码: A

Preparation of colored polymer microspheres and research progress thereof in textile dyeing and printing

WANG Dongwei^{1,2}, FANG Kuanjun^{1,3}, LIU Xiuming¹, ZHANG Jianfei^{1,4},
SHU Dawu¹, ZHANG Xinqing⁵

(1. School of Textile Science and Technology, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;
2. School of Textiles, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, Henan 450007, China;
3. Collaborative Innovation Center for Eco-Textiles of Shandong Province, Qingdao, Shandong 266071, China;
4. Key Laboratory of Advanced Textile Composites, Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;
5. School of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou, Henan 450007, China)

Abstract In order to make up the inadequacy of dye and pigment used in textile dyeing and printing, the preparation of the colored polymer microspheres may be one of the effective ways to solve the problem. The preparation methods of the polymer microspheres were introduced. The three methods recently developed in preparation of the colored polymer microspheres, including the entrapment method, the direct staining method and the surface modification method, as well as their research progress were reviewed. The characteristics of the colored polymer microspheres prepared by various methods were analyzed and compared from four aspects, which include the size and single/narrow dispersion, the adsorption capacity and stability of the dye on the surface of the polymer microspheres, purity and functionality. The results show that the application of colored polymer microspheres in dyeing and printing of textiles achieve higher color depth and brightness, and the main color fastness can satisfy the requirement of wearability. With the advantages of good chromatic properties of dyes and good durability of organic pigments, the colored polymer microspheres show a good prospect in textile dyeing and printing.

Keywords novel colorant; colored polymer microsphere; textile; dyeing; printing

收稿日期: 2018-04-13 修回日期: 2018-10-17

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0309800 2016YFC0400503)

第一作者: 王东伟(1978—), 女, 博士生。主要研究方向为纺织品清洁染整技术。

通信作者: 房宽峻(1963—), 男, 教授, 博士。主要研究方向为纤维及织物的绿色化学加工。E-mail: 13808980221@163.com。

染料和颜料是纺织品着色最主要的色素。染料的应用工艺流程长,能耗、水耗高^[1-2],而且产生大量难以处理的有色废水^[3-4]。颜料着色工艺流程短,具有显著的节能减排优势,但其粒子形状不规则,几何尺寸差异较大,用于纺织品着色存在色泽萎暗、耐摩擦色牢度低和手感差等问题^[1,5]。为有效解决染料和颜料存在的问题,亟待开发一种新型色素以弥补上述不足,进一步推进纺织印染行业的可持续发展。

彩色聚合物微球是把着色剂和适当的聚合物微球组合在一起形成的新型色素粒子,不仅具有聚合物微球粒径尺寸小、比表面积大、表面组成多样等优点,还兼具染料色彩鲜艳和有机颜料耐久性好等优点。目前,彩色聚合物微球已在油墨^[6-7]、电子显示^[8]和生物医学^[9-10]等领域得到广泛应用,在纺织印染领域也逐步受到关注,因此,开发能够用于纺织品着色的彩色聚合物微球,或可成为解决目前纺织印染行业所面临的关键技术问题的重要途径之一。

本文在介绍聚合物微球制备方法的基础上,分析了彩色聚合物微球的研究现状,总结了彩色聚合

物微球的制备方法和特点,探讨了彩色聚合物微球在纺织品印染领域的应用,最后对彩色聚合物微球用于纺织品印染所存在的问题进行了总结。

1 聚合物微球的制备

聚合物微球是指直径在纳米级至微米级之间、形状为球形的高分子复合材料^[11]。它具有如下特征:粒径和体积小,比表面积大,可作为吸附、化学反应等的位点。通常 1 g 尺寸为 100 nm 的聚合物微球有数十平方米到数百平方米的表面积;由于尺寸分布窄,并且表面带有不同的功能性基团,聚合物微球在实际中的应用日益增多^[12]。

1955 年,美国里海大学的 Vanderhoff 和 Brodford 通过乳液聚合法首次合成了粒径均一的聚苯乙烯微球^[13],之后,各种聚合物微球的制备方法相继问世。目前,聚合物微球的主要制备方法包括乳液聚合法^[14-15]、悬浮聚合法^[16-17]、分散聚合法^[18-19]和沉淀聚合法^[20-21]。这 4 种制备方法的比较如表 1 所示。

表 1 聚合物微球制备方法的比较

Tab.1 Comparison of preparation methods of polymer microspheres

制备方法	微球尺寸/ μm	分散度	表面活性剂	引发剂	反应介质	主要特点
乳液聚合	<1	较宽	乳化剂	水溶性	水相	粒径较小
悬浮聚合	20~1 000	较宽	悬浮剂	油溶性	水相	粒径较大
分散聚合	0.1~10	较窄	稳定剂	水溶性或油溶性	水相或超临界 CO ₂ 或有机溶剂	单或窄分散性好
沉淀聚合	0.1~100	较窄	无	水溶性或油溶性	水相或超临界 CO ₂ 或有机溶剂	产物纯净

乳液聚合法是制备聚合物微球非常重要的方法^[15]。本文着重对其进行论述。在乳液聚合法制备聚合物微球的过程中,乳化剂、引发剂和单体的种类与用量对合成微球的粒径及分布、形貌、表面电荷密度及玻璃化转变温度等均具有很大影响^[22-23]。

王飞等^[24]分别以十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)和乙撑基-双(十六烷基二甲基氯化铵)(G16-2-16)为乳化剂,采用半连续种子乳液聚合法制备了聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-2-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵)[P(St-BA-DMC)]微球。结果发现:微球粒径随乳化剂用量的增加而减小;微球 Zeta 电位随乳化剂 CTAC 用量的增加先增大后趋于稳定,随乳化剂 G16-2-16 用量的增加不断减小。此外,在乳化剂用量相同时,使用 CTAC 制备的微球粒径较小,但单分散性较差。赵会霞等^[25]分别使用偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐(AIBI)和偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)为引发剂,以间歇式阳离子乳液聚合法制备 P(St-BA)微球,探讨了引发剂的分子结构和

用量对聚合物微球粒径和形貌的影响。结果发现:引发剂用量越大,聚合物微球粒径越小,分布越宽;以 AIBI 为引发剂时聚合物微球粒径较小,而以 AIBA 为引发剂时聚合物微球的形貌和分散性较好。为提高体系的稳定性,在聚合物微球的制备过程中,通常会添加阳离子表面活性剂作乳化剂,而乳化剂在最终合成产物中属于杂质,且难以彻底去除。鉴于此,刘燕等^[26]采用无皂乳液聚合法,使用 2 种季铵盐阳离子单体 2-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)和对-乙烯基苄基三甲基氯化铵(VBT),分别制备了不含表面活性剂的三元共聚物阳离子微球 P(St-BA-DMC)和 P(St-BA-VBT),分析了 2 类季铵盐阳离子单体对共聚物微球结构、表面电荷密度以及玻璃化转变温度的影响。

2 彩色聚合物微球的制备

综合国内外的研究报道,彩色聚合物微球的主

要制备方法包括聚合包覆法^[27]、直接染色法^[11, 28]和表面修饰法^[29-30]等。目前, 彩色聚合物微球制备技术的理论研究主要集中在4个方面: 1) 彩色聚合物微球的粒径尺寸及单/窄分散性; 2) 着色剂(染料、颜料等)在聚合物微球表面的吸附量及吸附稳定性; 3) 彩色聚合物微球的纯度; 4) 彩色聚合物微球的功能性。

2.1 聚合包覆法

聚合包覆法是在单体的聚合过程中, 添加染料或者颜料, 使其包覆于聚合物微球中而形成彩色聚合物微球的方法^[27]。

Gao等^[31]制备了分别包含有3种不同染料(苏丹黑、苏丹红7B、油蓝N)的聚(甲基丙烯酸甲酯-二甲基丙烯酸乙二醇酯) [P(MMA-EGDMA)] 彩色微球。在制备过程中添加甲醇, 可使微球的尺寸小于100 nm, 而且染料在聚合物微球内部的吸附量提高4~5倍。为进一步提高彩色聚合物微球的耐光色牢度, Liu等^[32]通过细乳液聚合法制得了粒径小于100 nm的核/壳结构的彩色聚合物微球, 并引入水性聚氨酯作为表面活性剂, 制得的彩色聚合物微球颜色饱和度、耐光色牢度均较好。Hu等^[33]通过细乳液聚合法制得了分别包含有红、黄、蓝3种蒽醌型染料且粒径小于100 nm的彩色聚合物微球; 并引入反应型受阻胺类光稳定剂r-HALS, 这种反应型光稳定剂可与聚合物微球共价交联, 使制得的彩色聚合物微球的耐光色牢度大大提高, 彩色聚合物微球涂覆纸的色差仅分别为相应3种染料的18.5%、27.2%和25.6%。

在聚合过程中引入添加剂, 不但可制得粒径小于100 nm的彩色聚合物微球, 还可提高彩色聚合物微球的耐光色牢度, 但染料在聚合物微球表面的吸附稳定性欠佳。鉴于此, Polpanich等^[34]通过细乳液聚合法制得了粒径在80~200 nm之间的聚(苯乙烯-丙烯酸) [P(St-AA)] 彩色聚合物微球。选取的染料是带有2个烯丙基的萘酰亚胺衍生物。由于烯丙基不但使染料与聚合物单体共价结合, 而且还使染料起到交联剂的作用, 从而促进聚合物外层结构变得更加紧密, 染料不易泄漏。Li等^[35]合成了蓝色的可聚合蒽醌型染料AHMAQ, 通过半连续化乳液聚合法制得了粒径为60~70 nm的彩色聚合物微球聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸-蒽醌型染料) [P(St-BA-MAA-AHMAQ)], 使得染料在聚合物微球表面的吸附稳定性大大提高。Hu等^[36]合成了季铵盐类的蒽醌型染料TAQMAB, 通过半连续化乳液聚合法制得了粒径为38~58 nm的紫色聚合物微球聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-蒽醌型染料) [P(St-BA-

TAQMAB)]。这种染料可与聚合物共价交联, 不仅提高了聚合物微球的稳定性, 而且染料的两性结构赋予染料一定的水溶性, 可提高染料从单体液滴迁移进入聚合物微球中的包覆率, 从而提高了微球的颜色深度。

乳液聚合法是聚合包覆法制备彩色聚合物微球的常用方法, 但在很多情况下, 在聚合反应过程中添加染料会使聚合反应变得混乱, 影响彩色聚合物微球的数量和尺寸分布。采用分散聚合二步法, 在聚合反应过程中把颗粒的形成阶段与染料的化学结合阶段分开。Song等^[37]制备了带有甲基丙烯酸基团染料的聚苯乙烯微球; Wu等^[38]制备了双色聚苯乙烯微球, 制得的彩色聚合物微球粒径尺寸均一, 但尺寸较大(微米级)。

选用常规的纺织印染颜料为着色剂, 制备包覆有颜料颗粒的彩色聚合物微球。任斌等^[13]利用超声工艺将颜料黄74颗粒粉碎成超细颗粒, 以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)为单体, $MgCO_3$ 为分散剂, 通过悬浮聚合工艺, 制得颜料/聚合物微球, 提高了颜料的耐候性。利用该方法可使聚合物微球的粒径从600 μm 降至10 μm 。张连兵等^[39]通过细乳液聚合法, 采用PSt和PMMA等对偶氮结构的有机颜料进行表面包覆, 制得了粒径为0.5~3.5 μm 的彩色聚合物微球。孟庆豪等^[40]通过添加吸附促进剂的方法, 采用P(St-BA-AA)对有机颜料进行表面包覆, 制得了粒径为0.1~0.5 μm 的彩色聚合物微球, 并通过焙烘工艺增强了颜料的使用性能。

2.2 直接染色法

直接染色法是对已制备的聚合物微球进行着色的方法, 不仅可扩宽彩色聚合物微球的色谱范围, 还可使制得的产物纯度较高, 而且不影响其形貌及粒径分布。

Braga等^[41]首先使用溶剂对聚合物增塑, 然后染料扩散吸附在聚合物微球上, 制得了阳离子染料/聚苯乙烯彩色聚合物微球。Lee等^[28]通过溶胀—扩散工艺采用具有生物相容性的非水溶性荧光染料对粒径为10 μm 的聚苯乙烯微球染色, 制得了3种不同颜色的彩色聚合物微球。

直接染色法可制备纯度较高的彩色聚合物微球, 为进一步提高着色剂在聚合物微球表面的吸附稳定性, Bosma等^[42]合成了2种荧光染料, 通过共价键将荧光染料交联在聚合物链上, 有效地解决了染料的泄漏问题。Jerca等^[43]首先采用2-异丙基-2-噁唑啉和甲基丙烯酸甲酯共聚得到交联的功能性聚合物微球(650~750 nm), 然后使用含有羧基的荧光偶氮染料与微球的噁唑啉基团发生加成反应, 制

得荧光聚合物微球(850~950 nm),染料在聚合物微球表面的吸附稳定性得到了很大提高。

以纺织印染中常用的染料为着色剂对聚合物微球进行直接染色的方法较为简便、高效且通用性强,为制备彩色聚合物微球提供了新途径。Fang 等^[44]制得了分别包含有 3 种分散染料(分散红 60、分散蓝 56、分散黄 64),纯度较高、颜色鲜艳的 P(St-AA)彩色聚合物微球。聚合物微球凭借疏水作用和范德华力及氢键等作用与染料结合,使微球粒径增加了 23 nm。夏效杰等^[45]制得了平均粒径为 398 nm 的分散染料/P(St-AA)彩色聚合物微球,指出染色温度越高,分散染料用量越大;染料在聚合物微球表面的吸附量越大,制得的彩色聚合物微球的颜色越深、越鲜艳。韩冬梅等^[46]采用活性红 195 制得了平均粒径为 143 nm 的具有反应性的活性染料/P(St-BA-VBT)彩色聚合物微球。该彩色聚合物微球粒径分布窄,染料在聚合物微球表面的吸附量随染液 pH 值的增加而降低。郭子婧等^[47]采用活性蓝 49 制得了平均粒径为 100 nm 的高吸附量的活性染料/P(St-BA-VBT)彩色聚合物微球,发现搅拌速度增大,彩色聚合物微球的平均粒径减小,粒径分布变窄,染料在聚合物微球表面的吸附量增大。

2.3 表面修饰法

聚合物微球表面官能团的数量一般较少,所以很难制备具有高吸附量的彩色聚合物微球。表面修饰法是通过在聚合物微球表面进行改性处理,增加聚合物微球表面官能团的数量,从而提高染料的吸附量^[29],且改性后的聚合物微球与染料多以共价键结合,结合牢固不易脱除。同时,聚合物微球表面引入的官能团,还可赋予彩色聚合物微球特殊的功能性。

刘宏波等^[29]采用无皂乳液聚合法制备了粒径为 200~800 nm 的单分散聚合物微球聚(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-二乙烯基苯)[P(MMA-GMA-DVB)],利用乙二胺使微球表面的环氧基团开环,并在微球表面接枝树枝状聚酰胺(PAMAM)达到微球表面的官能化,通过微球表面的反应性氨基与荧光分子四甲基异硫氰酸罗丹明键合,得到不同尺寸、分散性稳定的红色荧光微球。Cannizzo 等^[30]首先对微粒表面进行氯化,得到聚合物微球 NP-Cl;然后通过迈克尔加成反应在 NP-Cl 外层接枝树状的聚胺试剂。利用聚合物微球表面的苄基氯和氨基与偶氮苯染料的发色团(吡啶基、磺酰基、异硫氰酸酯基团)发生共价交联,制得粒径为 15~20 nm 的偶氮苯染料/聚合物微球。氨基树形分子的取代度越高,键合的染料量越大。偶氮苯发

色团具有可逆的顺-反光异构化,可用于设计新的光敏纳米材料。Cannizzo 等^[48]由乙烯基苄基氯、二乙烯基苯及苯乙烯乳化聚合制备表面带有苄基氯离子的聚合物微球,再与 3-氨基苯基硼酸发生取代反应生成带有硼酸粒径为 16 nm 的聚合物微球。该聚合物微球与邻苯二酚染料和茜素红 S 键合,可使制得的彩色聚合物微球用于竞争性测试中监测果糖,也用于核苷酸的分离、细胞内部转运、药物递送等。Dong 等^[49]首先采用分散聚合制备聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)微球母体,PGMA 的环氧基和乙二胺反应使微球上获得氨基,然后将 Fe₃O₄ 纳米颗粒引入微球中获得超顺磁性,最后通过微球表面的氨基与叶酸和荧光异硫氰酸酯结合,制得了有磁性的荧光微球。该微球具有选择性识别和检测癌细胞的功能。

综上所述,聚合包覆法由于染料和聚合物在聚合反应过程中同时加入,二者相容性较好,在储存过程中染料迁移较少,可赋予彩色聚合物微球较好的稳定性,但染料的添加也阻碍了聚合反应过程,影响了彩色聚合物微球的粒径分布。而采用二步法的分散聚合制备的彩色聚合物微球粒径均一,但尺寸较大。此外,在彩色聚合物微球制备过程中,各种单体之间的瞬间反应会导致相分离,在很多情况下很难得到纯度较高的彩色聚合物微球。直接染色法工艺简单,制备过程不会影响聚合物微球的形态和粒径分布,通过控制染料的用量可控制聚合物微球的粒径和颜色深度,易制备纯度较高的彩色聚合物微球。表面修饰法实际上是从直接染色法发展而来,目的是提高染料在聚合物微球表面的吸附量及稳定性,从而提高彩色聚合物微球的颜色深度及储存稳定性,并赋予彩色聚合物微球特殊的功能性。

3 彩色聚合物微球在印染中的应用

在纺织品印染方面,首先研究了聚合物微球在纤维素纤维表面的吸附行为。Liu 等^[50]制得了粒径为 40 nm 的阳离子聚合物微球聚(苯乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酰氧乙基十六烷基二甲基溴化胺)[P(St-MA-DMHB)],采用散色光浊度法研究了阳离子聚合物微球对经羧甲基纤维素(CMC)改性的棉纤维的吸附性能,发现聚合物微球在改性棉纤维表面呈单层吸附,并符合 Langmuir 吸附模型。贺东琴等^[51]运用电导滴定法建立了阳离子聚合物微球[P(St-BA-DMHB)]浓度与其表面反离子浓度的线性关系,以此为基础测定了微球在纤维上的吸附速率和吸附等温线,研究了阳离子聚合物微球在棉纤

维和天竹纤维表面的吸附性能。Fang等^[52]采用阳离子三元聚合物微球P(St-BA-DMC)和P(St-BA-VBT)对棉纤维表面改性,研究表明,与聚合物微球P(St-BA-VBT)相比,聚合物微球P(St-BA-DMC)在纤维表面的分布均匀性欠佳。Fang等^[53]首先对经CMC预处理的棉织物采用阳离子聚合物微球P(St-BA)改性,然后在无盐条件下使用酸性染料染色,得到的棉织物颜色较深,且不影响织物的透气性和手感。Fang等^[54]对棉织物采用阳离子聚合物微球P(St-BA-VBT)改性,然后使用活性染料湿短蒸工艺对其染色。与未处理的棉织物相比,改性棉织物的K/S值和染料固色率分别提高了39.4%和14.3%,耐摩擦色牢度和耐水洗色牢度分别达到3级和4~5级,且不影响棉织物的断裂强力。

彩色聚合物微球对改性棉织物具有较好的染色性能,可以提高染料利用率,减少印染行业废水排放,有利于环境保护。夏效杰等^[45]采用少量的分散染料/P(St-AA)彩色聚合物微球对经环氧丙基三甲基氯化铵(EPTAC)改性的棉织物染色,可使织物获得较深且鲜艳的颜色。韩冬梅等^[46]采用活性染料/P(St-BA-VBT)彩色聚合物微球对经EPTAC改性的棉织物染色,所得织物与相同染料用量的织物相比颜色更深。郭子婧等^[47]采用活性蓝49/P(St-BA-VBT)彩色聚合物微球对经EPTAC改性的棉针织物浸染,可使染色织物的耐摩擦色牢度、耐水洗色牢度和耐日晒色牢度均达到纺织标准的要求,且染色织物具有很好的疏水性。在染色过程中,无需使用无机盐促染,实现了棉织物的活性染料无盐染色。

彩色聚合物微球也可应用于印花。宋亚伟^[55]将分散染料/P(St-BA-MAA)彩色聚合物微球配制成墨水,该墨水颜色鲜艳,耐摩擦色牢度优良,且具有较高的不透明性,经喷墨印花后,织物上的色块颜色艳丽,具有较强的遮盖力。Fang等^[56]采用4种不同结构的蒽醌型和偶氮型分散染料制得了空心的分散染料/P(St-AA)彩色聚合物微球,着色后空心聚合物微球的粒径从288.5 nm增加到302.5 nm。该聚合物微球具有很高的折射率,使印制花纹的遮盖能力显著增强。通常,在有色纺织品上印制明亮的图案难度很大,然而使用空心聚合物微球作为印花涂料,可以在有色纺织品上得到颜色鲜艳、光泽生动的图案^[57]。印花纺织品的耐摩擦色牢度良好,手感没有明显变化。

综上所述,利用彩色聚合物微球对纺织品进行印染加工,色泽独特且主要色牢度可达到服用性能要求。由此可见,彩色聚合物微球在纺织品印染领域具有广阔的应用前景。

4 结束语

彩色聚合物微球具有微球粒径尺寸小,比表面积大,表面组成多样,以及染料色彩鲜艳和有机颜料耐久性等优点。利用彩色聚合物微球对改性的纤维素织物进行印染加工,色泽独特,主要染色牢度可达服用性能要求。作为一种新型色素粒子,彩色聚合物微球可用于纺织品染色和印花,在纺织品印染领域具有良好的应用前景。然而,彩色聚合物微球的制备及其在纺织品印染领域的应用仍存在一些值得深入研究的问题,如进一步提高染料在聚合物微球表面的吸附量及稳定性;探究彩色聚合物微球对纺织品的着色机制,优化着色工艺,以提高彩色聚合物微球的着色性能。 FZXB

参考文献:

- [1] 宋心远, 涂料应用及节能减排: 一[J]. 印染, 2013(12): 44-47.
SONG Xinyuan. Pigment dyeing and energy-saving and emission reduction: I [J]. China Dyeing & Finishing, 2013(12): 44-47.
- [2] 舒大武, 房宽峻, 刘秀明, 等. 活性染料无盐连续轧-蒸与冷轧堆染色效果的比较[J]. 纺织学报, 2018, 39(4): 77-81.
SHU Dawu, FANG Kuanjun, LIU Xiuming, et al. Comparison on dyeing effect of reactive dyes by salt-free continuous pad-steam dyeing and cold pad-batch dyeing [J]. Journal of Textile Research, 2018, 39(4): 77-81.
- [3] 贾艳萍, 姜成, 郭泽辉, 等. 印染废水深度处理及回用研究进展[J]. 纺织学报, 2017, 38(8): 172-180.
JIA Yanping, JIANG Cheng, GUO Zehui, et al. Research progress on deep treatment and recycling of dye wastewater [J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(8): 172-180.
- [4] KHATRI A, PEERZADA M H, MOHSIN M. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution [J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 87: 50-57.
- [5] 陈智杰, 吴明华, 史鹤鹤, 等. 涂料印染用自黏性有机颜料亚微胶囊的细乳液法制备[J]. 纺织学报, 2017, 38(3): 91-98.
CHEN Zhijie, WU Minghua, SHI Hehe, et al. Preparation of self-adhesive submicron organic pigment-containing capsules by miniemulsion polymerization for paint coloring [J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(3): 91-98.
- [6] WILSON J H, BRADBURY R, ANNABLE T, et al. Inkjet printable aqueous composite dye-polymer nanoparticles [J]. Dyes and Pigments, 2012, 95(2):

- 201–205.
- [7] FU S H, ZHANG G F, DU C S, et al. Preparation of encapsulated disperse dye dispersion for polyester inkjet printing ink [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121(3): 1616–1621.
- [8] LI D, LE Y, HOU X Y, et al. Colored nanoparticles dispersions as electronic inks for electrophoretic display [J]. *Synthetic Metals*, 2011, 161(5): 1270–1275.
- [9] IBRAHIM E H, DENIZLI A, BEKTAS S, et al. Cadmium removal from human plasma by cibacron blue F3GA and thionin incorporated into polymeric microspheres [J]. *Journal of Chromatography B*, 1998, 720(9): 217–224.
- [10] GOKAY O, KARAKOC V, ANDAC M, et al. Dye-attached magnetic poly (hydroxyethyl methacrylate) nanospheres for albumin depletion from human plasma [J]. *Artificial Cells Nanomedicine and Biotechnology*, 2015, 43(1): 1–9.
- [11] 任斌. 彩色聚合物微球的制备及其性能研究 [D]. 青岛: 青岛大学, 2012: 1–6.
REN Bin. Preparation and properties of color polymer microspheres [D]. Qingdao: Qingdao University, 2012: 1–6.
- [12] 张晗, 杨新林. 多层聚合物微球及其功能性空心聚合物微球的研究进展 [J]. *高分子通报*, 2010(7): 9–23.
ZHANG Han, YANG Xinlin. Progress of monodisperse multi-layer polymer microspheres and the corresponding hollow functional polymer microspheres [J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2010(7): 9–23.
- [13] 任斌, 房宽峻, 蔡玉青. 超声悬浮共聚法制备聚合物微球及其形态 [J]. *功能高分子学报*, 2011, 24(3): 292–296.
REN Bin, FANG Kuanjun, CAI Yuqing. Preparation and morphology of polymer microspheres by ultrasonic suspension copolymerization method [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2011, 24(3): 292–296.
- [14] 张海超. 聚合物微球的表面改性及阴离子染料染色 [D]. 青岛: 青岛大学, 2012: 1–4.
ZHANG Haichao. Surface modification of polymer microspheres and anionic dye staining [D]. Qingdao: Qingdao University, 2012: 1–4.
- [15] 张洪涛, 黄锦霞. 乳液聚合新技术及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 74–99.
ZHANG Hongtao, HUANG Jinxia. *New Technology and Application of Emulsion Polymerization* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 74–99.
- [16] 潘祖仁, 翁志学, 黄志明. 悬浮聚合 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 49–192.
PAN Zuren, WENG Zhixue, HUANG Zhiming. *Suspension Polymerization* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996: 49–192.
- [17] REN B, FANG K J, CAI Y Q. Preparation and morphology of polymer microspheres by ultrasonic suspension copolymerization method [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2011, 24(3): 292–296.
- [18] 张凯, 雷毅, 王宇光, 等. 单分散聚苯乙烯微球的制备及影响因素研究 [J]. *功能高分子学报*, 2002, 15(2): 189–193.
ZHANG Kai, LEI Yi, WANG Yuguang, et al. Studies of the preparation of monodisperse polystyrene microspheres and its influence factors [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2002, 15(2): 189–193.
- [19] 党高飞, 付志峰. 分散聚合技术及其研究进展 [J]. *高分子通报*, 2008, 4(10): 41–46.
DANG Gaofei, FU Zhifeng. Progress on research and technology of dispersion polymerization [J]. *Polymer Bulletin*, 2008, 4(10): 41–46.
- [20] ROMACK T J, MAURY E E, DESIMONE M. Precipitation polymerization of acrylic acid in supercritical carbon dioxide [J]. *Macromolecules*, 1996, 28: 912–915.
- [21] 潘祖仁. 高分子化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 18–120.
PAN Zuren. *Polymer Chemistry* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997: 18–120.
- [22] 张海超, 房宽峻, 蔡玉青. 阳离子表面活性剂与聚合物乳液相互作用 [J]. *印染助剂*, 2012, 29(5): 10–13.
ZHANG Haichao, FANG Kuanjun, CAI Yuqing. The interaction of cationic surfactants and polymer emulsion [J]. *Textile Auxiliaries*, 2012, 29(5): 10–13.
- [23] 张彩云, 房宽峻, 蔡玉青. 阳离子红 X-GRL 与聚合物乳液的相互作用 [J]. *纺织学报*, 2012, 33(10): 62–65.
ZHANG Caiyun, FANG Kuanjun, CAI Yuqing. Interaction of cationic red X-GRL with polymer emulsion [J]. *Journal of Textile Research*, 2012, 33(10): 62–65.
- [24] 王飞, 房宽峻. 乳化剂对阳离子乳液聚合及乳胶粒性能的影响 [J]. *功能高分子学报*, 2012, 25(4): 404–409, 438.
WANG Fei, FANG Kuanjun. Influence of emulsifiers on cationic emulsion polymerization and colloidal feature [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2012, 25(4): 404–409, 438.
- [25] 赵会霞, 房宽峻. 水溶性偶氮引发剂对阳离子乳液聚合的影响 [J]. *功能高分子学报*, 2013, 26(4): 417–422.
ZHAO Huixia, FANG Kuanjun. Influence of water-soluble azo initiators on cationic emulsion polymerization [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2013, 26(4): 417–422.
- [26] 刘燕, 房宽峻, 王玉平. 季铵盐阳离子单体对三元无皂乳液共聚物纳米球的影响 [J]. *功能高分子学报*,

- 2014, 27(1): 75-82.
- LIU Yan, FANG Kuanjun, WANG Yuping. Effect of cationic comonomers on the emulsifier-free emulsion ternary copolymer nanospheres [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2014, 27(1): 75-82.
- [27] 石进荣. 活性黑5染料/聚合物微球的制备与染色应用[D]. 天津: 天津工业大学, 2018: 1-3.
- SHI Jinrong. Preparation of reactive black 5 dye/polymer microspheres and its application in dyeing [D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2018: 1-3.
- [28] LEE J H, GOMEZ I J, SITTER V B. Dye-labeled polystyrene latex microspheres prepared via a combined swelling-diffusion technique [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 363: 137-144.
- [29] 刘宏波, 汪长春. 不同尺寸单分散 PMMA/GMA/DVB 聚合物荧光微球的制备 [J]. *化学学报*, 2008, 66(10): 1269-1273.
- LIU Hongbo, WANG Changchun. Preparation of mono-dispersed fluorescent PMMA/GMA/DVB polymer microspheres with different sizes [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008, 66(10): 1269-1273.
- [30] CANNIZZO C, AMIGONI-GERBIER S, FRIGOLI M, et al. A versatile preparation of azobenzene-dye functionalized colored polymer nanoparticles by surface modification [J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46: 3375-3386.
- [31] GAO H Y, KIM S, AN J H. Preparation of sub-micron colored particles by controlled emulsion polymerization [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19: 1184-1190.
- [32] LIU T, LI Z H, WU Q F, et al. Synthesis of nanocolorants with crosslinked shell by miniemulsion polymerization stabilized by waterborne polyurethane [J]. *Polymer*, 2001, 64: 511-521.
- [33] HU Z K, XUE M Z, ZHANG Q, et al. Nanocolorants: a novel class of colorants, the preparation and performance characterization [J]. *Dyes and Pigments*, 2008, 76: 173-178.
- [34] POLPANICH D, ASAWAPIROM U, THIRAMANAS R, et al. Self-colored nanoparticles containing naphthalene-bisimide derivatives: synthesis and protein adsorption study [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129: 495-500.
- [35] LI B T, SHEN J, JIANG Y M, et al. Preparation and properties of covalently colored polymer latex based on a new anthraquinone monomer [J]. *Applied Polymer*, 2013, 129: 1484-1490.
- [36] HU Y, SHEN B Y, LI B T, et al. Preparation and properties of a novel polymerizable amphiphilic anthraquinone derivative and its cationic colored copolymer latexes [J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 37765-37772.
- [37] SONG J S, TRONC F, WINNIK M A. Monodisperse, controlled micron-size dye-labeled polystyrene particles by two-stage dispersion polymerization [J]. *Polymer*, 2006, 47: 817-825.
- [38] WU W B, WANG M L, SUN Y M, et al. Dual-color polystyrene microspheres by two-stage dispersion copolymerization [J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 2603-2606.
- [39] 张连兵, 房宽峻, 张霞. 聚合物包覆偶氮结构有机颜料的制备 [J]. *印染助剂*, 2011, 28(2): 25-28.
- ZHANG Lianbing, FANG Kuanjun, ZHANG Xia, et al. Preparation of polymer-encapsulated organic pigment with azo structure [J]. *Textile Auxiliaries*, 2011, 28(2): 25-28.
- [40] 孟庆豪, 房宽峻, 付少海. 苯乙烯共聚物包覆颜料及其超细化 [J]. *染料与染色*, 2007, 44(3): 1-3, 7.
- MENG Qinghao, FANG Kuanjun, FU Shaohai. Properties of nanoscale pigment surface-modified by polystyrene-butyl acrylate-acrylic acid [J]. *Dyestuffs and Coloration*, 2007, 44(3): 1-3, 7.
- [41] BRAGA M, LEITE C A P, GALEMBECK F. Hydrophobic polymer modification with ionic reagents: polystyrene staining with water-soluble dyes [J]. *Langmuir*, 2003, 19: 7580-7586.
- [42] BOSMA G, PATHMAMANOHRAN C, HOOG E H A D, et al. Preparation of monodisperse, fluorescent PMMA-latex colloids by dispersion polymerization [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 245: 292-300.
- [43] JERCA V V, NICOLESCU F A, TRUSCA R. Oxazoline-functional polymer particles graft with azo-dye [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2011, 71(4): 373-379.
- [44] FANG K J, REN B. A facile method for preparing colored nanospheres of poly(styrene-co-acrylic acid) [J]. *Dyes and Pigments*, 2014, 100(1): 50-56.
- [45] 夏效杰, 房宽峻, 任斌, 等. 分散染料染色法制备的彩色聚(苯乙烯-丙烯酸)纳米球 [J]. *应用化学*, 2015, 32(1): 64-70.
- XIA Xiaojie, FANG Kuanjun, REN Bin, et al. Colored poly(styrene-co-acrylic acid) nanospheres prepared by dyeing with disperse dyes [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2015, 32(1): 64-70.
- [46] 韩冬梅, 房宽峻, 蔡玉青, 等. 反应性 P(St-BA-VBT)/染料复合纳米球的制备 [J]. *功能高分子学报*, 2015, 28(2): 220-224.
- HAN Dongmei, FANG Kuanjun, CAI Yuqing, et al. Preparation of reactive P(St-BA-VBT)/dye composite nanospheres [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2015, 28(2): 220-224.
- [47] 郭子婧, 刘秀明, 房宽峻. 染料/聚合物复合共聚物微球的制备 [J]. *纺织学报*, 2017, 38(7): 80-84.
- GUO Zijing, LIU Xiuming, FANG Kuanjun. Preparation of reactive dye/polymer composite copolymer microspheres [J]. *Journal of Textile Research*, 2017,

- 38(7): 80–84.
- [48] CANNIZZO C, AMIGONI-GERBIER S, LARPENT C. Boronic acid-functionalized nanoparticles: synthesis by microemulsion polymerization and application as a reusable optical nanosensor for carbohydrates [J]. *Polymer*, 2005, 46: 1269–1276.
- [49] DONG X Q, ZHENG Y H, HUANG Y B, et al. Synthesis and characterization of multifunctional poly(glycidyl methacrylate) microspheres and their use in cell separation [J]. *Analytical Biochemistry*, 2010, 405: 207–212.
- [50] LIU D M, HAO L Y, FANG K J. Adsorption of cationic copolymer nanospheres onto cotton fibers investigated by a facile nephelometry [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 425: 82–88.
- [51] 贺东琴, 房宽峻. 电导滴定法研究阳离子乳胶粒的导电性能及其在棉织物上的吸附 [J]. *应用化学*, 2014, 31(5): 581–588.
HE Dongqin, FANG Kuanjun. Studies on the conductivity of cationic latexes and its adsorption on cotton fabrics by conductometric titration [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2014, 31(5): 581–588.
- [52] FANG K J, LIU Y, HAO L Y. Cationic styrene-butyl acrylate-quaternary ammonium copolymer nanospheres for surface modification of cotton fibers [J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16(5): 982–990.
- [53] FANG K J, ZHAO H X, LI J Z, et al. Salt-free dyeing of cotton fabrics modified with cationic copolymer nanospheres using an acid dye [J]. *Fibers and Polymers*, 2017, 18(2): 400–406.
- [54] FANG K J, SHU D W, LIU X M, et al. Reactive pad-steam dyeing of cotton fabric modified with cationic P(St-BA-VBT) nanospheres [J]. *Polymers*, 2018, 564(10): 1–11.
- [55] 宋亚伟. 分散染料/P(St-BA-MAA) 聚合物微球的制备及喷墨性能研究 [D]. 青岛: 青岛大学, 2016: 1–6, 43.
SONG Yawei. Preparation and inkjet performance research of disperse dye/P(St-BA-MAA) polymer microspheres [D]. Qingdao: Qingdao University, 2016: 1–6, 43.
- [56] FANG K J, ZHANG L, CAI Y Q. Hollow disperse dyes/copolymer composite nanospheres [J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 136: 191–196.
- [57] LEE J Y, TSAI M C, CHEN P C, et al. Thickness effects on light absorption and scattering for nanoparticles in the shape of hollow spheres [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119: 25754–25760.