

文章编号: 0253-9721(2008)02-0068-05

酮肼交联型丙烯酸酯-聚氨酯涂料印花黏合剂

杨建军^{1,2}, 张建安^{1,2}, 吴庆云^{1,2}, 吴明元^{1,2}, 瞿贤超³,
崔国庭³, 王小君^{1,2}, 唐礼道^{1,2}

(1. 安徽大学 化学化工学院, 安徽 合肥 230039; 2. 安徽大学 安徽省绿色高分子材料重点实验室, 安徽 合肥 230039;
3. 合肥安大天辐新材料有限公司, 安徽 合肥 230088)

摘要 针对目前所用涂料印花黏合剂存在的色牢度低和甲醛含量高的缺陷, 采用钴 ⁶⁰Co- γ 辐射法聚合工艺, 利用丙烯酸酯单体、双丙酮丙烯酰胺(DAAM)合成出含活性酮羰基的丙烯酸酯乳液; 然后同含端肼基聚氨酯乳液按一定的比例混合, 制备出酮肼交联型丙烯酸酯-聚氨酯(PUA)复合乳液。通过红外光谱、力学性能和耐水性能检测对该复合乳液进行了分析和表征, 并对涂料印花黏合剂的色牢度和环保性能进行检测。结果表明: DAAM 的质量分数为 1.30% ~ 1.40% 时, PUA 复合乳液的性能较好, 基于该乳液制备的黏合剂为无醛、无 APEO 的环保型产品; 用于织物的涂料印花, 其耐刷洗色牢度和耐摩擦色牢度提高, 甲醛含量满足婴幼儿服装要求。

关键词 辐射聚合; 乳液; 聚氨酯; 丙烯酸酯; 酮肼交联; 涂料印花

中图分类号: TS 194.443 文献标识码: A

Ketone-hydrazide crosslinking polyurethane-acrylate pigment printing binder

YANG Jianjun^{1,2}, ZHANG Jian'an^{1,2}, WU Qingyun^{1,2}, WU Mingyuan^{1,2},
QU Xianchao³, CUI Guoting³, WANG Xiaojun^{1,2}, TANG Lidao^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei, Anhui 230039, China;
2. The Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials of Anhui Province, Anhui University, Hefei, Anhui 230039, China; 3. Hefei Anda Tianfu New Materials Co., Ltd., Hefei, Anhui 230088, China)

Abstract Aiming at the shortcomings of high formaldehyde content and low soaping and crocking fastnesses of currently used pigment printing binder, by ⁶⁰Co- γ radiation polymerization process, the waterborne polyacrylate (PA) emulsion containing active keto groups was synthesized from acrylate monomers and diacetone acrylamide (DAAM). Then ketone-hydrazide polyurethane-acrylate (PUA) hybrid emulsions were obtained by blending the adipic dihydrazides (ADH) groups-terminated PU emulsion and the PA emulsion according to a given proportion of DAAM and ADH. The mechanical properties and water-resisting properties of PUA hybrid emulsions were studied by means of FT-IR, etc. The colour fastness and environmental protection behavior of the pigment printing binder based on PUA hybrid emulsions were tested. The results showed that the PUA hybrid emulsions provides optimum properties when the contents of DAAM are around 1.30 - 1.40 percent, and the pigment printing binder is an environmental-friendly product free from formaldehyde and APEO. And the properties of the printed fabrics using the binder such as soaping and crocking fastnesses are excellent, and the formaldehyde content of the printed fabrics can meet the criteria of products for babies.

Key words radiation polymerization; emulsion; polyurethane; polyacrylate; ketone-hydrazide crosslinking; pigment printing

涂料印花工艺简单、清洁、经济, 常规的丙烯酸酯(PA)乳液型涂料印花黏合剂存在手感较硬、色牢度

不理想, 轧染时粘轧辊等问题。市场上多数 PA 型涂料印花黏合剂中含有一定量的 N-羟甲基丙烯酰胺

收稿日期: 2007-04-18

修回日期: 2007-09-13

基金项目: 安徽省科技攻关计划重点资助项目(07010202036); 合肥市科研计划重点资助项目(合科[2007]115号)

作者简介: 杨建军(1960—), 男, 研究员, 硕士。研究方向为涂料、黏合剂、纺织助剂的研发。E-mail: andayjji@163.com.

(NMA)交联单体,印花织物在焙烘和储存过程中会释放甲醛,使产品出口受到限制^[1],因此,对常规 PA 型乳液进行改性已经成为纺织行业的热点之一^[2-3]。

本文采用钴 60- γ 辐射法聚合工艺,合成出含有活性酮羰基的 PA 乳液,再合成出端酰肼基聚氨酯(PU)乳液。将二者混合,制备出酮肼交联型丙烯酸酯-聚氨酯(PUA)复合乳液,可用于涂料印花黏合剂。与常规 PA 型涂料印花黏合剂相比,本文制备的酮肼交联型 PUA 复合乳液具有以下优点:1)辐射法生产的 PUA 乳液解决了透网率低、易塞网的问题,并在印花生产中可以不再使用溶剂油(改善织物手感),避免生产中易燃易爆的危险性和环境污染。2)采用酮肼交联固化机制,常温下即可固化交联,无须焙烘,节约能源。3)黏合剂本身不释放甲醛且不含有 APEO,其环保性能符合生态纺织品要求。4)印花织物手感柔软,耐刷洗色牢度和耐摩擦色牢度较好,不发黏。

1 实验部分

1.1 材料

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA),均为工业品,北京东方化工厂生产;双丙酮丙烯酰胺(DAAM),分析纯,上海化学试剂厂生产;己二酰肼(ADH),分析纯,天津化学试剂六厂生产;平平加 O,工业级,浙江金华第二制药厂生产;聚酯二元醇,实验室自制;异氰酸二异氰酸酯(IPDI),工业品,德国拜耳公司生产;二羟甲基丙酸(DMPA),工业品,瑞典 Perstorp 公司生产;一缩二乙二醇(DEG)、丙酮(AT)、工业品;三乙胺(TEA),化学纯,北京益利精细化学品公司生产;去离子水,自制。

钴源(⁶⁰Co- γ 射线辐射源),约 7.4×10^{14} Bq。

1.2 合成工艺

1.2.1 含有活性酮羰基 PA 乳液的制备

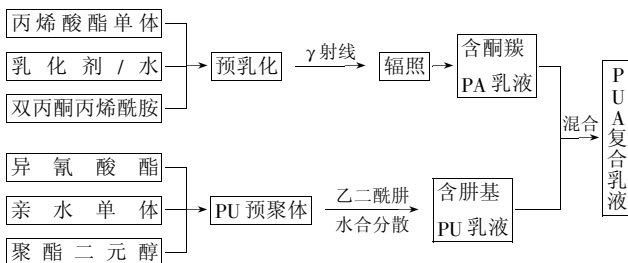
将丙烯酸酯混合单体和平平加 O,按比例搅拌制成预乳液,投入辐照罐内搅拌,按辐照剂量要求将辐照罐置于辐照场内一定位置,通氮气 5 min,除去预乳液中的氧,升钴源辐射引发,辐射剂量 2.0 kGy,辐照时间约 60 min,即制备出含有活性酮羰基的 PA 乳液。

1.2.2 肼基封端 PU 乳液的制备

首先合成端基为异氰酸酯基团,分子链含亲水基团的 PU 预聚体,再将 PU 预聚体中和制备出 PU 离聚体,在水合分散的同时加入适量的 ADH 单体,制备出含肼基的 PU 乳液^[4-5]。

1.2.3 酮肼交联型 PUA 复合乳液的制备

取已制备的含有活性酮羰基的 PA 乳液和肼基封端的 PU 乳液按照一定的酮肼基物质的量比混合均匀,调节 pH 值至 7~7.5,即制备出稳定的酮肼交联型 PUA 复合乳液。工艺路线如下:



1.2.4 酮肼交联型 PUA 涂料印花黏合剂的制备

根据织物的种类及性能要求,将酮肼交联型 PUA 复合乳液添加各种相应助剂,并调节 pH 值和黏度至合适值,即制备出酮肼交联型 PUA 涂料印花黏合剂。

1.3 PUA 乳液及成膜物的测试与表征

1.3.1 PUA 乳液的胶膜制备

将合成的 PUA 复合乳液在聚四氟乙烯板上流延成膜,放入烘箱中,在 80 °C 下烘 2 h,制备出厚度约 1 mm 的胶膜。

1.3.2 PUA 胶膜吸水性的测定

称取质量为 W_1 的胶膜,浸入蒸馏水中,24 h 后取出,用滤纸擦去表面的水,称得质量为 W_2 ,吸水率按下式计算:吸水率 = $(W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$ 。

1.3.3 PUA 胶膜力学性能的测定

按照 GB 7124—1986,用济南蓝光机电技术发展中心的智能电子拉力试验机测 PUA 胶膜的拉伸强度和断裂伸长率。

1.3.4 红外光谱分析

用美国 NICOLET 公司的 NEXUS-870 型傅里叶红外光谱测试仪测定。

1.4 PUA 涂料印花黏合剂的性能测试

耐洗色牢度按 GB/T 3921—1997《纺织品 色牢度试验 耐洗色牢度》进行检测;耐摩擦色牢度按 GB/T 3920—1997《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》进行检测;耐刷洗色牢度按 GB/T 420—1990《纺织品 耐刷洗色牢度试验方法》进行检测。

2 结果与讨论

2.1 DAAM 用量对 PA 乳液稳定性的影响

DAAM 是一种水溶性单体,其用量对 PA 乳液

的稳定性有影响。DAAM 质量分数对 PA 乳液性能的影响见表 1。

表 1 DAAM 质量分数对乳液性能的影响
Tab.1 Effect of DAAM content on properties of the PUA hybrid emulsion

DAAM 质量分数/%	外观	储存稳定性	凝胶率/%
1.00	乳白带蓝光乳液	>6 个月	0.04
1.25	微蓝乳白乳液	>6 个月	0.05
1.50	乳白微蓝乳液	6 个月	0.07
1.75	乳白色乳液	3 个月	0.11
2.00	乳白色乳液	2 个月	0.17

由表 1 可知,随着 DAAM 质量分数的增加,合成过程中凝胶率(合成过程中产生的凝胶物占单体总质量的百分率)增加,乳液稳定性变差。这是因为 DAAM 具有一定的水溶性,随其在混合单体中质量的增加,聚合过程中水相成核的几率增多,由于水相成核消耗了部分初级自由基,降低了胶束的成核几率,致使成核时间延长,形成的乳胶粒子数减少,粒径增大,因而乳液的稳定性变差,聚合过程中凝聚物的质量增多。因此,DAAM 质量分数在 1.3% ~ 1.4% 为宜。

2.2 辐射加工条件对 PA 乳液的影响

2.2.1 辐照时间对聚合反应的影响

PA 乳液的合成属自由基聚合反应,单体的反应放热较多。在辐射剂量 2.0 kGy 的条件下,随着辐照时间的增加,体系受照射总剂量增加,聚合物的分子量也提高,但如果辐射时间过长,即辐射剂量太大,致使乳液的反应温度迅速上升,会引起交联反应发生,使聚合物的溶解性降低,继续辐照会形成较大的凝胶物,从而使辐照反应失败。本文试验辐照时间控制在 60 min 左右为宜。

2.2.2 辐照温度对聚合反应的影响

在辐射剂量一定的条件下,PA 乳液的起始温度低,反应速度较慢,辐照温度易控制,辐照时间须延长,聚合物的分子量较高;若起始温度高,反应速度较快,单体转化率较高,但由于低聚物所占的比例较大,故分子量较低;温度过高,反应速度加快,辐照温度难控制,体系易发生交联反应,甚至形成凝胶物。本文试验辐照温度控制在 30 ~ 60 °C 范围内为宜,辐照设备须带冷却装置。

2.3 红外光谱表征

2.3.1 PUA 复合乳液红外光谱

图 1 为 PUA 复合乳液胶膜的的红外光谱图。

由图 1 可以看出,1 172、1 244 cm^{-1} 处为

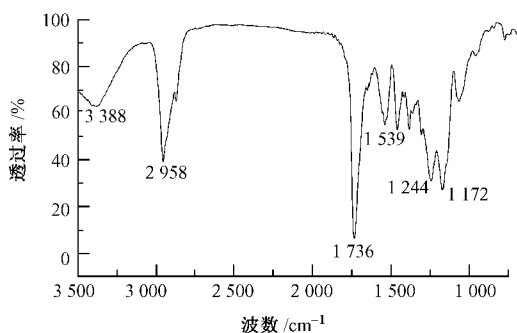


图 1 PUA 复合乳液的红外光谱

Fig.1 FT-IR spectrum of the PUA hybrid emulsion

—COOR—酯基中 C—O 键的振动吸收;1 736 cm^{-1} 处的强峰为 C=O 基的特征吸收;2 958 cm^{-1} 处为甲基和亚甲基的 C—H 振动吸收峰;PU 分子链端的胍基—NH—NH₂ 和氨酯结构—NH—中的 N—H 伸缩振动则在 3 388 cm^{-1} 附近形成了一个较宽的吸收带^[6]。

2.3.2 PUA 胶膜的 ATR 光谱

图 2 为 $n(\text{DAAM}):n(\text{ADH})$ 分别为 0.2:1 和 1:1 时,PUA 胶膜的 ATR 谱图。

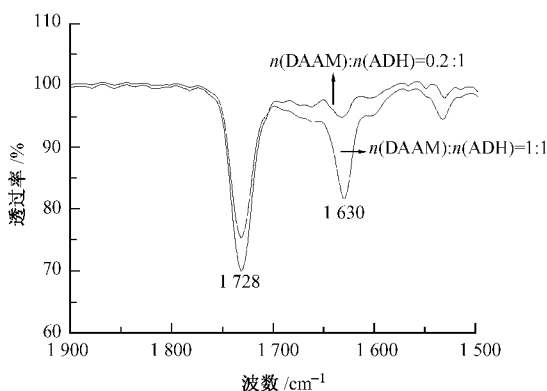


图 2 PUA 胶膜的 ATR 谱图

Fig.2 ATR spectrum of film former of PUA with different molar ratio of ketone to hydrazide

由图 2 可以看出,1 630 cm^{-1} 处出现了 C=N 键的特征吸收峰,这证明 PUA 乳液成膜后,随着水分和氨盐的挥发,PU 分子链中的胍基和 PA 分子链中的活性羰基之间发生了酮肟交联反应。而且,随着酮肟物质的量比的增大,1 630 cm^{-1} 处的吸收峰强度增大,说明酮肟交联密度随着酮肟物质的量比的增大而增加。

2.4 DAAM 含量对 PUA 力学性能的影响

图 3、4 显示了 DAAM 质量分数对 PUA 复合乳液胶膜的拉伸强度和断裂伸长率的影响。

由图 3 可知,随着 DAAM 质量分数的增加,PUA

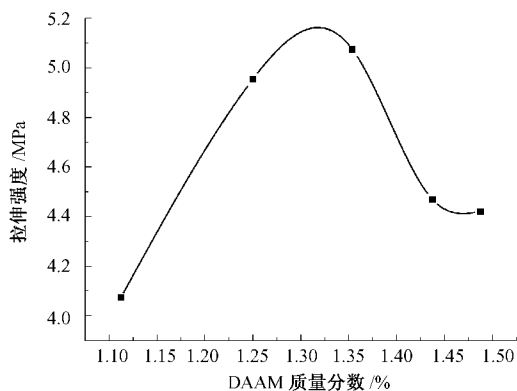


图 3 DAAM 质量分数对复合乳液膜拉伸强度的影响

Fig.3 Effect of DAAM contents on tensile strength of film former of the hybrid emulsion

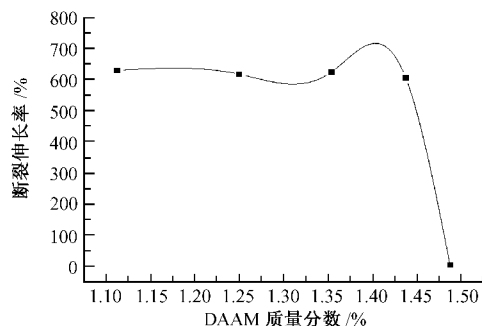


图 4 DAAM 质量分数对复合乳液膜断裂伸长率的影响

Fig.4 Effect of DAAM contents on breaking elongation rate of film former of the hybrid emulsion

胶膜的拉伸强度迅速增加,但是,当 DAAM 质量分数超过一定程度后拉伸强度又开始下降。这是由于在复配时,PU 乳液质量不变,改变 DAAM 质量分数即导致酮肼物质的量比改变,从而导致酮肼交联密度的变化^[7]。随着 PUA 胶膜中酮羰基和肼基之间交联密度上升,胶膜拉伸强度显著增加;当 DAAM 质量分数超过一定值,交联密度过大,反而使得胶膜拉伸强度下降。

由图 4 可知,随着 DAAM 质量分数的增加,PUA 胶膜断裂伸长率总体呈下降趋势,这是由于交联度的增加所致。当 DAAM 质量分数超过一定值时,PUA 胶膜的断裂伸长率急剧下降,表现出明显的交联过度倾向。综合考虑,DAAM 质量分数控制在 1.30%~1.40% 为宜。

2.5 DAAM 含量对 PUA 胶膜耐水性的影响

图 5 示出不同 DAAM 质量分数下 PUA 复合乳液膜的吸水率曲线。

由图可知,随着 DAAM 质量分数的增加,PUA 复合乳液胶膜的吸水率迅速降低。这是因为随着

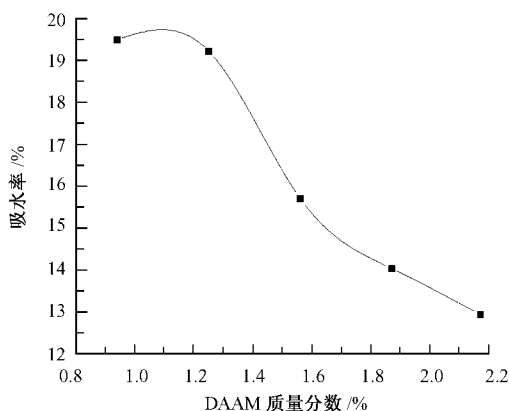


图 5 DAAM 质量分数对 PUA 复合乳液膜耐水性能的影响

Fig.5 Effect of DAAM contents on water-resistance of film former of the hybrid emulsion

DAAM 质量分数的增加,PUA 胶膜的酮肼交联密度也随之增加,形成的网状结构增强了 PA 和 PU 乳液的相容性,使得 PU 分子链中的亲水单体被有效包裹,从而使得胶膜吸水率降低,耐水性增强^[8]。另外,交联密度的增加也导致胶膜的致密性增强,阻碍了水分子的进一步渗透,也是胶膜吸水率下降的原因之一。

2.6 PUA 涂料印花黏合剂性能分析

评价涂料印花黏合剂的主要指标是印花织物染色牢度、摩擦牢度和耐刷洗色牢度等性能。将 PUA 涂料印花黏合剂用于织物的印花整理,各项色牢度检测如表 2 所示。

表 2 涂料印花黏合剂整理的印花织物性能指标

Tab.2 Performance indexes of processed fabrics printed by pigment printing binder					级
耐洗色牢度		耐摩擦色牢度		耐刷洗色牢度	
变色	沾色	干	湿		
4	4~5	4	3~4	2~3	

由表 2 结果可知,该 PUA 涂料印花黏合剂整理的印花织物,其各项色牢度检测结果均达到或优于国家标准。

2.7 PUA 涂料印花黏合剂的环保性能

评价涂料印花黏合剂的环保指标包括黏合剂的甲醛含量和 APEO 含量,以及黏合剂用于织物印花整理后织物成品的甲醛含量。

将 PUA 环保型涂料印花黏合剂送欧盟标准在华指定检测机构检测,检测结果:甲醛含量 < 5 mg/kg (检测极限 5 mg/kg); APEO 含量 < 100 mg/kg (检测极限 100 mg/kg),因此,该涂料印

花黏合剂可属无醛、无 APEO 的环保型产品。

将 PUA 涂料印花织物送检,按婴幼儿服装标准检测。检测结果:甲醛含量为 0.02 mg/kg,低于婴幼儿服装甲醛含量 0.05 mg/kg 的标准,因此,经该涂料印花黏合剂整理后的织物甲醛含量满足婴幼儿服装要求。

3 结 论

1)采用辐照工艺制备出性能稳定的含酮羰基 PA 乳液,其最佳工艺条件为:控制辐射剂量 2.0 kGy,辐照温度 30 ~ 50 ℃,辐照时间控制在 60 min 左右。

2)采用含有端脒基的 PU 乳液对含酮羰基的 PA 乳液进行复合改性,制备出酮脒交联型 PUA 复合乳液。该乳液室温成膜后形成的酮脒化学交联,明显改善 PUA 胶膜的力学性能和耐水性能。其中 PA 乳液中的 DAAM 质量分数在 1.30% ~ 1.40% 范围内为佳。

3)酮脒交联型 PUA 涂料印花黏合剂,印花性能优良,各项色牢度指标均达到或优于国家标准;产品不含甲醛和 APEO,其印花织物的甲醛含量满足婴幼儿服装要求,是符合环保要求的生态纺织品。

参考文献:

- [1] 杨建军,吴庆云,张建安,等.环保型印花黏合剂的辐射聚合及性能研究[J].染整技术,2006,28(7):28-31.
- [2] 高宇,房宽峻,张霞.核壳型超级柔软印花粘合剂的制备及应用[J].纺织学报,2006,27(5):10-12.
- [3] 杨建军,吴庆云,张建安,等.丙烯酸酯改性聚氨酯无皂乳液聚合的研究[J].纺织学报,2006,27(1):38-41.
- [4] 崔月芝,张庆思,段洪东,等.水性聚氨酯与丙烯酸酯乳液交联反应的研究[J].塑料工业,2002,30(1):10-12.
- [5] 张旭东,沈慧芳,蓝仁华.制备聚氨酯-丙烯酸酯分散体的物料体系及工艺[J].涂料工业,2003,33(3):33-37.
- [6] 成时亮,刘德辉,张婷.室温交联单组份聚氨酯-聚丙烯酸酯乳液的合成[J].化工进展,2005,24(1):61-64,81.
- [7] 张梅,冯柏成,杨晶巍,等.室温交联丙烯酸乳胶漆的研制[J].化学建材,2005,21(1):3-5.
- [8] Hirose M, Kadowaki F, Zhou Jianhui. The structure and properties of core-shell type acrylic-polyurethane hybrid aqueous emulsions[J]. Prog Org Coat, 1997, 31: 157-169.