

文章编号: 0253-9721(2007)07-0062-04

GMA 改性聚丙烯酸酯黏合剂的应用

董俊哲, 房宽峻, 张霞, 付少海, 田安丽, 王潮霞, 蒋学

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要 为了改善涂料印花织物的手感和牢度, 探讨用半连续种子乳液聚合的甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA)改性的聚丙烯酸酯黏合剂在涂料印花中的应用。研究分析黏合剂用量、黏合剂 pH 值、焙烘温度和焙烘时间等因素对涂料印花织物干湿摩擦牢度、表观得色量和印花织物手感的影响。结果表明: 该黏合剂获得较佳印花效果的应用工艺是其用量为 10%, pH 值范围为 7~8, 焙烘温度为 150 °C, 焙烘时间为 3 min; 与国内外同类产品相比, GMA 改性的聚丙烯酸酯黏合剂更能有效增加印花织物的表观得色量, 且印花后织物的手感良好。

关键词 甲基丙烯酸环氧丙酯; 聚丙烯酸酯; 黏合剂; 涂料印花; 表观得色量

中图分类号: TSI 94.22 文献标识码: A

Application of glycidyl methacrylate modified polyacrylate binder

DONG Junzhe, FANG Kuanjun, ZHANG Xia, FU Shaohai, TIAN Anli, WANG Chaoxia, JIANG Xue

(Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textiles, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract A glycidyl methacrylate (GMA) modified polyacrylate binder for pigment printing, which was synthesized by seeded semi-continuous emulsion polymerization, was applied to improve the handle and fastness of printed textile. The effects of dosage of binder, pH value and baking temperature and time on dry and wet rubbing fastness, color strength (expressed as K/S value) and the handle of pigment printed goods were studied and analyzed. And The results indicate that better printing effect can be obtained with this product when the dosage of this binder is about 10% of printing pastes, the range of pH value in 7-8, the baking at 150 °C for 3 min. Compared with other homemade or imported similar products, the GMA modified acrylate binder can enhance more the color strength of printed goods and give softer handle.

Key words glycidyl methacrylate; polyacrylate; binder; pigment printing; color strength

涂料印花是最简单的印花方法, 它借助黏合剂将涂料黏着在纤维表面以获得所需印花图案。由于涂料印花具有污染小、生产简单等诸多优点, 因而得到了广泛应用。然而, 涂料印花一直存在着印花织物摩擦牢度不够理想、手感较硬等问题^[1-3]。这除了与涂料粒径大小有关外, 关键还在于黏合剂性能的优劣, 可以说, 涂料印花的发展在一定程度上依赖于黏合剂的发展。

随着人们对节能和环保等方面的关注, 黏合剂体系在印花过程中甲醛和二氧化碳释放量等因素成为必须考虑的对象, 同时还要具备较好的摩擦牢度、手感以及良好的不堵网性能^[1]。为了解决上述问题, 在黏合剂聚合时单体中往往引入含有羟甲基、环

氧基等交联基团的活性单体^[2], 或者引入有机硅成分^[4], 抑或将 2 种不同黏合剂低聚合物进行共聚^[5]。本文尝试用含有活性环氧基团的 GMA 对聚丙烯酸酯进行改性, 研制一种新型的无甲醛涂料印花黏合剂。经过各项应用实验及性能检测表明, 该产品具有色牢度好、黏度低、手感柔软、印制花型轮廓清晰等特点, 在实际生产中能够较显著地降低加工成本, 节省能源, 具有良好的推广应用价值。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

GMA 改性聚丙烯酸酯黏合剂(实验室自制): 在装有搅拌器、温度计、冷凝管以及滴液漏斗的四口烧

收稿日期: 2006-10-13 修回日期: 2007-01-05

作者简介: 董俊哲(1981—), 男, 硕士生。主要研究方向为纺织精细化学品。房宽峻, 通讯作者, E-mail: fangkuanjun@vip.sina.com。

瓶中加入一定量的复配乳化剂和去离子水,搅拌升温,待溶解均匀后加入一定比例的丙烯酸丁酯和GMA混合物,通氮气,高速搅拌预乳化一段时间后,降低转速,逐渐升温,向其中加入少量引发剂过硫酸铵,反应至无回流;待反应温度回落至77℃,滴加一定比例的苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸混合物,同时慢慢滴入剩余引发剂溶液(约滴加1.5h)。滴定结束恒温反应一段时间,恒速搅拌使自然冷却,用氨水调节pH值至7~8,过滤,出料即得固体质量分数为(35±2)%,黏度为8.22 mPa·s的乳白色黏合剂;印花涂料大红(无锡新光化工有限公司);增稠剂(HY-FS201,青岛海怡精细化工有限公司);纯棉平布(14.5 tex,经密532根/10 cm,纬密400/10 cm)。

Mini Thermo350型烘箱(英国Roaches公司);Y571L型摩擦牢度试验仪(莱州市电子仪器有限公司);X-Rite 8400型测色仪(美国爱色丽公司);KES FB-2型织物风格评价系统自动弯曲试验仪(日本加藤技研株式会社);Mettler Toledo 320型pH计。

1.2 实验方法

1.2.1 涂料印花色浆配比

涂料大红质量分数5%,黏合剂质量分数5%~20%,其余为增稠剂和去离子水,总计100g。

1.2.2 工艺流程

白布→印花→预烘(75℃×3 min)→焙烘→在室温回潮1 h后测其柔软度、K/S值及干湿摩擦牢度。

1.3 性能测试

按GB/T 3920—1997用Y571L型摩擦牢度试验仪对印花织物进行干湿摩擦牢度测试;采用X-Rite 8400测色仪进行K/S值测定的沾色评级;印制面积为20 cm×20 cm的印花棉布,在KES FB-2型织物风格评价系统自动弯曲试验仪上进行织物经纬向印花前后柔软度的对比实验。

2 结果与讨论

2.1 黏合剂用量对摩擦牢度及K/S值的影响

黏合剂作为涂料印花糊料的主要组分,其用量对印花效果有着极其重要的影响。采用不同用量的黏合剂对织物印花,测定其印花效果,结果见图1。由图可知,随着黏合剂用量的增加,印花织物的干湿摩擦牢度和K/S值均呈现出先增大后减小的变化趋势。随着黏合剂用量的提高,其中所含环氧基团的

量也相应增加,从而提高了黏合剂的成膜能力,增强了黏合剂膜对颜料的包覆能力。然而,K/S值的变化趋势说明虽然黏合剂用量增加可以增强其成膜能力^[6-8],但是其成膜厚度也会随之增加,会降低黏合剂膜对涂料色光的反射等,从而使印花棉布的表现得色量降低,因此,依据图1,确定黏合剂的用量应该为印花糊料的10%,此时不仅具有较好的摩擦牢度,而且表现得色量也较好。

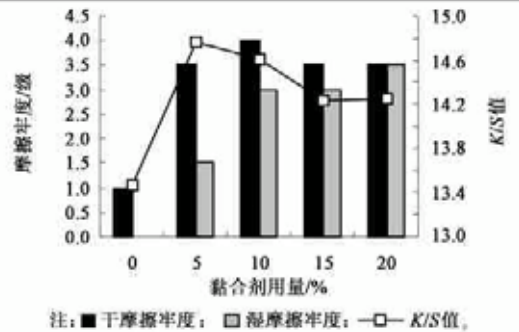


图1 黏合剂用量对摩擦牢度和K/S值的影响

Fig.1 Effect of dosage of binder on rubbing fastness and K/S value

2.2 焙烘条件对摩擦牢度及K/S值的影响

每种黏合剂均有较为适合的焙烘条件,不同的焙烘温度和焙烘时间会使黏合剂的成膜性能发生改变。GMA改性的聚丙烯酸酯黏合剂所适应的焙烘条件如表1、2所示。

表1 焙烘温度对摩擦牢度及K/S值的影响

Tab.1 Effect of baking temperatures on rubbing fastness and K/S value

焙烘温度/℃	摩擦牢度/级		K/S值
	干	湿	
100	2~3	3~4	13.706
120	3	3~4	14.675
140	3~4	3	14.766
150	4	3	14.603
160	4	2~3	14.668

注:黏合剂用量为10%,处理时间为3 min。

表2 焙烘时间对摩擦牢度及K/S值的影响

Tab.2 Effect of baking time on rubbing fastness and K/S value

焙烘时间/min	摩擦牢度/级		K/S值
	干	湿	
1	2~3	3	14.256
2	3	3	14.813
3	4	3	14.603
4	3	2	15.057
5	3~4	2~3	14.846

注:黏合剂用量为10%,焙烘温度为150℃。

由表1可以看出,随着焙烘温度的提高,印花织

物的干摩擦牢度呈现增大趋势,湿摩擦牢度只是在 160 ℃前略有降低。说明黏合剂中的环氧基团随焙烘温度的升高,其所含氧原子反应活性增强^[6-9],与包覆在乳液粒子表面 -COOH 以及棉织物自身的 -OH 等活性基团发生交联,形成了致密的颜料包覆膜。然而,在温度高于 150 ℃后,湿摩擦牢度降低了 0.5 级,这说明黏合剂膜随着温度的升高,脆性也随之变大,降低了包覆颜料的能力,从而导致湿摩擦牢度的降低。同时,由表 2 可知,随焙烘时间的延长,干摩擦牢度在 3 min 处达最大值后降低,湿摩擦牢度也开始降低。说明在焙烘温度一定的情况下,焙烘时间的延长会增大黏合剂膜的脆性,降低膜对颜料的包覆能力。综合表 1、2,印花棉布的表现得色量随焙烘条件的变化并不是很大,从摩擦牢度和表现得色量以及节省能源等角度综合考虑,该黏合剂适宜的焙烘温度为 150 ℃,焙烘时间为 3 min。

2.3 pH 值对摩擦牢度及 K/S 值的影响

在织物涂料印花时,由于环氧基团的特殊化学活性,不同 pH 值的乳液对印花织物的摩擦牢度和表现得色量有一定的影响,因此,在保证乳液稳定性的前提下(pH 稳定性范围测试为 2~13),对合成的黏合剂乳液选择从反应结束时的 pH ≈ 4 进行了部分 pH 值的调整,以查看乳液 pH 值对印花效果的影响,结果如表 3 所示。

响,结果如表 3 所示。

表 3 pH 值对摩擦牢度及 K/S 值的影响

Tab.3 Effect of pH values on rubbing fastness and K/S value

pH 值	摩擦牢度/级				K/S 值
	经向		纬向		
	干	湿	干	湿	
4.2	3~4	3	3~4	3	14.023
5.4	3~4	2~3	3~4	3	14.275
6.3	3~4	2~3	3	3	14.556
7.5	4	3	3~4	3~4	14.603

注:黏合剂用量为 10%,焙烘温度为 150 ℃,焙烘时间为 3 min。

由表 3 可见,随着 pH 值的增加,黏合剂乳液的 pH 值对印花织物干湿摩擦牢度的影响不是很明显,而 K/S 值则逐渐增大。这可能是由于随着 pH 值的增大,部分已开环会呈现闭合趋势,使得其与黏合剂表面的 -COOH 和棉织物自身的 -OH 作用逐渐增强,从而使黏合剂成膜更加牢固和均匀,提高了对颜料的包覆能力。

2.4 与其它黏合剂的对比

选择进口黏合剂 A、国产黏合剂 B 及自制 GMA 改性丙烯酸酯黏合剂,进行应用效果对比实验。采用不同黏合剂调制的印花浆在纯棉织物上进行印花加工,测试结果见表 4。

由表 4 可以看出,3 种黏合剂应用于纯棉平布

表 4 不同黏合剂摩擦牢度和 K/S 值的比较

Tab.4 Comparison of different binders on rubbing fastness and K/S value

黏合剂种类	摩擦牢度/级		柔软度/(N·cm ² ·cm ⁻¹)				K/S 值
	干	湿	B		2 HB		
			经向	纬向	经向	纬向	
未印花白布	1	0	0.075 7	0.140 3	0.067 0	0.112 0	0.199
进口产品 A	4	2	0.083 0	0.264 3	0.069 8	0.228 9	10.761
自制 GMA 改性黏合剂	4	3	0.108 6	0.202 5	0.092 4	0.165 5	14.603
国产产品 B	4	3	0.117 6	0.419 7	0.107 1	0.336 3	10.836

注:涂料大红 5%,黏合剂 10%,其余为增稠剂和去离子水,共计 20 g;焙烘温度为 150 ℃,焙烘时间为 3 min。

涂料印花后的干摩擦牢度相同,但是,黏合剂 A 的湿摩擦牢度较之另 2 种黏合剂低 1 级。同时,也可以看出在表现得色量方面,自制 GMA 改性丙烯酸酯黏合剂的 K/S 值最高。在手感方面,黏合剂 B 的手感是最差的,而自制 GMA 改性黏合剂和 A 的手感均较好,但二者相比前者的经向柔软度略差,而纬向柔软度却较好,总体手感二者相当。

过程中完全没有甲醛释放,但却具有较好的摩擦牢度和手感。GMA 中所含的环氧基团活性很好,随着焙烘时间和时间的变化,确实起到了较好的交联作用,促进了黏合剂的成膜,既使颜料被很好的包覆,又使膜具备很好的柔韧性。结果表明:在黏合剂用量为 10%,pH 值范围为 7~8,焙烘温度为 150 ℃,焙烘时间为 3 min 时能获得较好的印花效果。

3 结 论

与传统添加 N-羟甲基丙烯酰胺作交联单体的黏合剂相比,用 GMA 改性的丙烯酸酯黏合剂在印花

参考文献:

[1] El-Molla M M, Schneider R. Development of ecofriendly binders for pigment printing of all types of textile fabrics[J]. Dyes & Pigments, 2006, 71(2): 130 - 137.

(上接第 64 页)

- [2] 余一鸮. 涂料印染技术[M]. 北京:中国纺织出版社, 2003.
- [3] Levy O. A pigment system to replace dyestuffs [J]. International Dyer, 2002, 187(10): 29 - 32.
- [4] 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.
- [5] 黄茂福. PU/PA 互穿网络涂料印花粘合剂的研究[J]. 印染, 2004, 30(24): 1 - 5.
- [6] Magnet S, Guillot J, Guyot A, et al. Crosslinking ability of

styrene-butyl acrylate copolymer latices functionalized with glycidyl methacrylate [J]. Progress in Organic Coatings, 1992, 20(1): 73 - 80.

- [7] 张洁, 翟金清, 张心亚, 等. 环氧改性苯丙乳液的合成及性能[J]. 涂料技术与文摘, 2004, 25(2): 24 - 29.
- [8] 李忠晟. 环氧功能化丙烯酸酯共聚物的制备及改性研究[D]. 广州:华南理工大学, 2004.
- [9] 山正晋三, 金子束助. 交联剂手册[M]. 纪奎江, 译. 北京:化学工业出版社, 1990: 51.