

MF 多功能涂料印花粘合剂的合成 及应用性能研究

荣瑞萍 范雪荣

(纺织工程系)

摘要 研究了氧化-还原引发体系乳液聚合的工艺,确定了反应温度、时间、引发剂用量等参数。通过印花效果等性能测试,验证了 MF 为多功能粘合剂。

主题词 聚合;印花;粘结剂

中图分类号 TS194.2

0 前言

涂料印花是高分子粘合剂在织物上形成薄膜,并将涂料机械地固着在织物上的一种印花方法。涂料印花色浆调制的简易与否和印花后织物的手感及牢度,都与粘合剂的性能有直接关系。随着粘合剂性能的提高,使得涂料印花织物的手感和牢度得到了改善,但在调制色浆时仍需加 70%左右的增稠剂。因此,研制开发集粘合、增稠、自交联于一体的多功能粘合剂,对促进涂料印花的进一步发展具有重要意义。MF 粘合剂就是采用氧化-还原引发剂乳液聚合制得的多功能粘合剂。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 单体 丙烯腈、丙烯酸酯、丙烯酸,南京石油化工公司提供。丙烯酰胺、N-N'-亚甲基双丙烯酰胺,江苏无锡藕塘粘接材料厂提供。

1.1.2 引发剂 过氧化剂,上海桃浦化工厂提供。还原剂,江苏宜兴化学试剂厂提供。

1.2 合成工艺流程

通氮气
↓
部分单体乳化 → 引发聚合 → 部分单体滴加 → 聚合反应 → 降温 → 过滤 → 出料

1.3 印花工艺

收稿日期:1994-10-18

1.3.1 MF 色浆配方 涂料 5%;MF 粘合剂 95%。

1.3.2 印花工艺 白布→平网手工印花(二道)→焙烘(130℃,3min)

1.4 性能测试

1.4.1 印花织物色牢度 按国家标准测试。

1.4.2 粘度 NDJ-79 型回转式粘度计测定。测定温度 25℃,转速 750r/min。

1.4.3 含固量 取适量粘合剂乳液放入干燥洁净的称量瓶中,精确称量后置于 105℃~110℃烘箱中烘至恒重,精确称量并计算含固量。

1.4.4 印花色浆表现给色量(印花深度) 在 SBD-1 型数字白度仪上测定印花织物的 Y 值,按式 $L = 116(Y/Y_0)^{1/3} - 16$ 计算印花深度 L 值($Y_0 = 100.00$)。

1.4.5 红外光谱 将 MF 粘合剂制成薄膜,在 IR-4400 型红外光谱仪上测定。

2 结果与讨论

2.1 聚合工艺路线的比较

在乳液聚合中,过氧化物引发聚合和氧化-还原引发聚合是两种不同的合成工艺。前者是靠过氧化物受热分解出具有引发活性的自由基来引发单体聚合的,它要求反应过程中有较高的温度。后者是由组成它的氧化剂和还原剂之间发生氧化还原反应而产生能引发单体聚合的自由基,因此它可在较低的温度下进行聚合反应。粘合剂的生产要求产品稳定性好,凝聚物少,尽量不出现聚爆现象。

以上两种工艺路线的试验结果如表 1。因此,MF 粘合剂的生产宜选用氧化-还原引发体系。

表 1 两种聚合工艺路线的比较

	氧化-还原引发聚合	过氧化物引发聚合
过硫酸根分解活化能(J/mol)	41.87	140.26
聚合温度(℃)	60~65	75~82
含固量(%)	10	13
产品粘度($\times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$)	540	280
产品稳定性	好	较差
凝聚物	较少	较多
聚爆现象	无	有

2.2 反应温度

反应温度是影响聚合反应转化率和反应速率的重要因素。温度升高,虽然可以加速自由基的形成,使聚合速度加快,但温度过高则会使引发剂浓度在反应过程中变化大,造成反应前后期的反应速率不均衡,反应过程难以控制,以致引起早期交联,使凝聚、聚爆现象增多,影响产品的质量和生产过程的正常进行。相反,温度过低则不能满足引发剂分解产生自由基所需的活化能,使得引发剂不能引发单体聚合。氧化-还原引发体系的乳液聚合中,反应温度对聚合物粘度的影响列于表 2。实验结果表明:当反应温度为 60℃时,不仅聚合物分子量大,产品粘度高,而且产品外观及稳定性都好。

表 2 反应温度对聚合物粘度的影响

反应温度(℃)	57	60	65	68
聚合物粘度($\times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$)	360	710	550	100

2.3 反应时间

反应时间对聚合物粘度的影响如图 1。

由图 1 可见,当反应进行时间短时聚合反应进行得不够完全,产物分子量低,粘度小。随着反应时间的延长,聚合物分子量增加。但反应时间过长,粘度反而降低,产品增稠效果变差。因此,反应时间控制在 90min 为宜。

2.4 引发剂用量

引发剂的作用是促使乳液中单体分子的双键打开,其用量大小会影响单体反应程度、反

应速度和聚合物分子量。引发剂用量大,聚合速度快,分子量分布不均匀;用量小,反应速度慢,反应不充分,分子量低,游离单体量多,气味大。图 2 为引发剂用量对聚合物粘度的影响。表 3 为引发剂用量与产品稳定性及残留单体气味的关系。

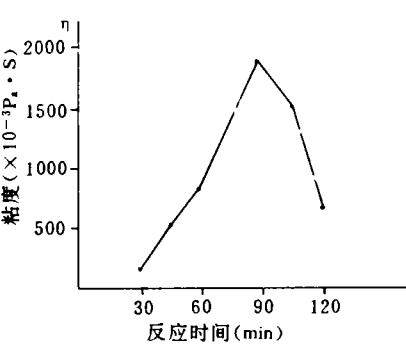


图 1 反应时间对聚合物粘度的影响

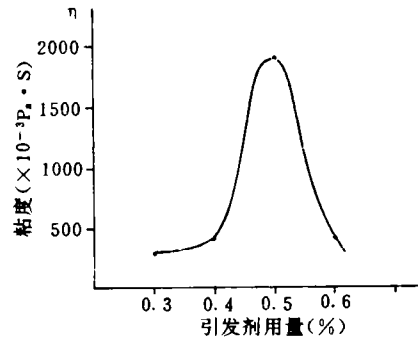


图 2 引发剂用量对聚合物粘度的影响

表 3 引发剂用量与产品稳定性及残留单体气味的关系

引发剂用量 (%)	0.3	0.4	0.5	0.6
聚合乳液色泽	浅蓝	浅蓝	乳白	白
产品稳定性	稳定	稳定	稳定, 少量凝聚物	稳定, 少量凝聚物
残留单体气味	较浓	少量	很少	很少

2.5 过氧化物与还原剂用量比例

氧化-还原引发体系中,还原剂的种类及用量均会影响过氧化物的分解率。一般情况下,还原剂与过氧化物之摩尔比应小于 1。这是因为初级游离基与还原剂的反应速度远大于其引发单体的速度。在乳液聚合中常用水溶性引发剂,所用引发剂首先是溶解在水相中,分解为初级游离基,之后再从水相迁移至胶束内的油相,开始引发胶束内的单体进行聚合。此阶段中初级游离基自水相迁移至油相有一个时间过程。还原剂用量比例对聚合物粘度的影响如表 4。

表 4 还原剂用量比例对聚合物粘度的影响

还原剂与过氧化物摩尔比	聚合物粘度 (× 10⁻³ Pa · s)
0.6	520
0.7	1900
0.8	450

2.6 增稠性单体用量

MF 粘合剂的组分中,含有丙烯酸类增稠性单体。聚合过程中,增稠性单体随机分布在大分子主链上,中和后羧酸基立即转化为离子状态,并沿着聚合物大分子链阴离子中心产生静电排斥效应,使大分子链迅速扩张伸展开来。同时分子链段间可吸附大量水分子,大大减少了体系中自由状态的水,使高聚物大分子之间的运动阻力增加,从而体系粘度提高,起到增稠作用。在一定范围内,增稠性单体含量越高,增稠效果越好。但含量不能过高,超过一定比值后,聚合乳液稳定性差,同时还会使粘合剂薄膜手感发粘。图 3 为增稠性单体用量与聚合物粘度的关系(含固量为 10%)。

2.7 交联性单体与丙烯酰胺用量

N-N'-亚甲基双丙烯酰胺(又名甲叉)是一种活泼的反应单体。它不仅能参加聚合,而且还能在聚合物大分子间形成轻度交联,成为网状结构,从而使粘合剂增稠后的粘度提高。很

显然,甲叉的用量影响大分子之间交联点的多少,即影响产品的粘度。在一定范围内,甲叉用量大,粘合剂的增稠效果增加。但用量超过一定值后,会使聚合乳液稳定性下降,且印花织物手感发硬,甚至还会出现产品凝胶现象而使整个产品报废。

聚合时加入一定量的亲水性单体丙烯酸胺进行共聚,有利于提高粘合剂颗粒的亲水性,降低成膜速度,防止粘合剂使用时出现堵网现象。同时有利于提高聚合乳液的稳定性。但丙烯酸胺用量也不宜多,否则将影响聚合反应的顺利进行。甲叉、丙烯酸胺用量对产品的影响如表 5。

表 5 甲叉、丙烯酸胺用量对产品的影响

甲叉用量 (%)	0.050	0.050	0.050	0.050	0.075	0.100
丙烯酸胺用量(g)	/	1.00	1.25	2.00	1.00	1.00
产品粘度($\times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$)	1100	390	1500	2200	550	55
产品稳定性	不稳定	稳定	不太稳定	不稳定	稳定	稳定

注 被测产品含固量为 10%

2.8 MF 粘合剂的性能

2.8.1 印花色牢度 MF 粘合剂印花工艺采用的焙烘温度为 130℃,时间为 3min。表 6 是 MF 粘合剂在 14.5×523.5×393 纯棉防羽布和 13×13×433×283 65/35 涤棉细布上的印花牢度。结果表明 MF 粘合剂的各项印花牢度指标,完全达到国家标准。

2.8.2 其他印花效果 由于在 MF 粘合剂的组分中,既含有保证皮膜手感柔软的丙烯酸酯类软性单体,又含有提高皮膜弹性、耐干洗性、干湿摩擦性的丙烯腈类硬性单体,且两者比例适当,保证了印制织物既有柔软的手感,又有较好的弹性。采用 MF 粘合剂与涂料配成的印花色浆,印制的织物手感柔软,不发粘,颜色均匀,轮廓清晰。由于色浆厚薄适中流变性和触变性好,印制过程中无塞网现象,筛网易洗涤。

MF 粘合剂印花色浆的表观给色量(印花深度)较高,与目前使用较广泛的 KG101 粘合剂基本相当,见表 7(色深值 L 越大,颜色越浅)。

表 6 MF 粘合剂的印花牢度

织物品种	皂洗牢度		摩擦牢度		刷洗牢度
	褪色	沾色	干摩	湿摩	褪色
纯棉	5	4	4~5	4	3~4
涤棉	5	4~5	4~5	4~5	4~5

表 7 MF 与 KG101 表观给色量比较

粘合剂	色深值 L	
	涤棉	纯棉
KG101	68.2	67.4
MF	68.0	67.9

2.8.3 粘合剂含固量与增稠效果 如图 4 所示。从图中可见,当含固量达 10%以上,只要含固量略有提高,粘度则迅速增加。这说明 MF 粘合剂的自增稠性能很好,符合印花色浆粘度的要求。

2.8.4 耐电解质性能 粘合剂的耐电解质性能是考虑粘合剂对染料印花的适应性。电解质 NaCl 对 MF 粘合剂增稠后粘度的影响如图 5。图 5 表明,NaCl 对 MF 粘合剂的粘度有影响,但粘度下降值较其他种类粘合剂为小。

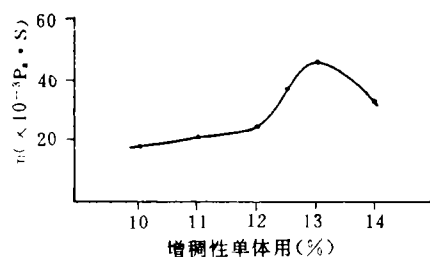


图 3 增稠性单体用量与聚合物粘度的关系

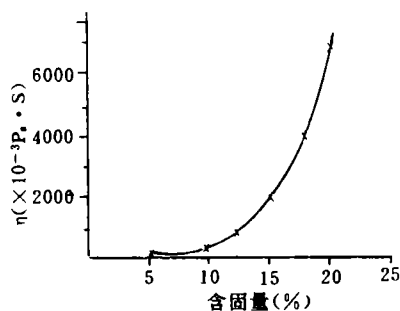


图4 含固量与增稠效果的关系

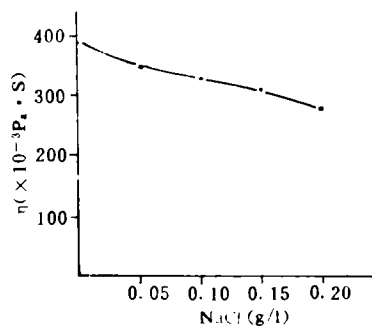


图5 MF 粘合剂的耐电解质性能

2.8.5 红外光谱 如图6. 图6中各特征吸收峰表明,MF 粘合剂是以碳链为骨架,并含有酯基、腈基、羧基及少量酰胺基等的高分子聚合物,其分子结构符合设计要求。

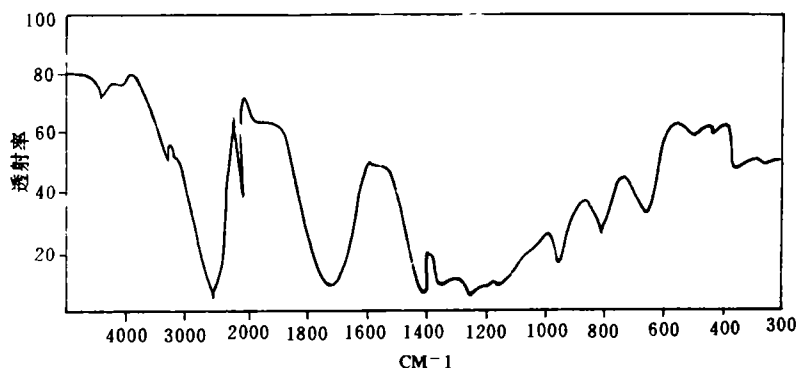


图6 MF 粘合剂薄膜红外光谱图

Studies on Synthesis and Application Property of MF Multifunctional Pigment Printing Binder

Rong Ruiping Fan Xuerong
(Dept. of Textile Eng.)

Abstract The emulsion polymerization technology of MF binder is studied by means of oxidation-reduction initiating system. The influence of reaction temperature time, the amount of initiating agent etc on polymerization has been determined. MF printing properties including some physical and chemical indexes measured show that MF is a new type of multifunctional binder.

Subject-words Polymerization; Printing; Caking agents