



国际染料应用学术讨论会论文集

INTERNATIONAL SYMPOSIUM

ON

TEXTILE PIGMENT APPLICATION

中国纺织工程学会

CHINA TEXTILE ENGINEERING SOCIETY

# 国际涂料应用学术讨论会(深圳)

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TEXTILE  
PIGMENT APPLICATION ( SHENZHEN )

## 主办单位:

中国纺织工程学会

## 协办单位:

中国纺织工程学会染整专业委员会

深圳市纺织工程学会

广东省纺织工程学会

## 赞助单位:

华联纺织(集团)有限公司

华联纺织机械器材有限公司

深圳中冠印染有限公司

上海市色科所印染技术发展部

武汉振兴化工厂

武汉华达企业集团

北京东方化工厂

北京东方罗门哈斯开发中心

深圳鸿华纺织印染实业有限公司

深圳海润纺织有限公司

深圳蛇口华丝企业股份有限公司

深圳华文印染技术有限公司

## 刊登广告单位:

联邦德国巴斯夫公司

( BASF CHINA LTD. )

香港合元化学有限公司  
(JIMTEX CHEMICAL CO., LTD.)

英国联合胶体有限公司  
(ALLIED COLLOIDS CO., LTD.)

香港北斗化学有限公司  
(TRIONES CHEMICALS INTERNATIONAL LTD.)

北京福金胜联合有限公司  
(HOPKINSON ASSOCIATES LTD.)

香港日升贸易公司  
(SUN LONG FAR EAST TRADING CO., LTD.)

香港东亚化学有限公司  
(HOPTEX EAST ASIA CO., LTD.)

香港大华化工贸易有限公司  
(GREAT CHINA TRADING CO., LTD.)

香港俊生公司、丰生公司

香港泰益企业公司

安徽合肥低温粘合剂厂

浙江省石油化学公司

上海市染料研究所、浙江省黄岩市华丰化工厂

上海染化一厂南翔分厂、江苏常州化工研究所

江苏省武进县寨桥粘合剂厂

江苏省常熟市辐照技术应用厂

上海油墨厂

上海助剂厂

浙江省洞头县化工二厂

北京印染厂

宁波印染厂

擴大國際學術交流，促

進印染、塗料、助劑科學

技術和工業生產以及發

祝國際塗料應用學術討論會召開

何正章  
12/1

---

Enhance international technological exchanges and promote science and technology of dyeing and finishing, pigments and auxiliaries, and development of industrial production.

Congratulation on the convening of the  
International Symposium on Textile  
Pigment Application

**Ho Zhengzhang**

(President of China Textile Engineering Society)

1989.12.1.

願會議不增進中國的好

世界各國在染料印染的

科技交流和經濟合作方面

作出貢獻。

吉國標

一九八九年十二月

Wishing this conference a complete success in making contributions to the promotion of technical exchanges and economic co-operation in pigment printing and dyeing between China and countries all over the world.

Ji Guobiao

(Vice-president of China Textile Engineering Society

Vice-minister of the Ministry of Textile Industry of China)

1989.12.

# 序 言

我国涂料制造与应用技术相传已有几千年的历史。举世闻名的湖南长沙马王堆古墓出土文物中保存较完整的印花丝织物，就是采用了涂料印花工艺。以后由于多种原因和技术条件上的限制，我国在涂料应用方面始终处于停滞状态。直到廿世纪五十年代国外传来了化学合成的粘合剂及其配套涂料和助剂，我国涂料应用开始有了新的进展，并逐步建立了自己的涂料、助剂制造业，不断增加和改进涂料的品种、质量；还逐步发展了丙烯酸酯类、苯乙烯、丁苯橡胶类等外交联、自交联和低温粘合剂，以及相应的应用工艺技术；不断开发了新的涂料加工产品。特别自进入八十年代以来，化工部门密切配合纺织染整行业，提供了不少适用的涂料和染整助剂；同时各地又积极开展了国内外印染技术的交流活动，使我国涂料应用技术逐步达到了一个新的水平。

据1985年调查统计，全国棉和涤棉织物印花中全涂料印花比重达到19.9%。特别纺织工业部提出发展涂料应用作为攻关项目，以及1985年、1986年中国纺织工程学会染整专业委员会召开了几次有关涂料和助剂应用的学术讨论会以后，大家进一步认识了涂料应用的许多优点，如工艺简便、能耗低、投资省、劳动生产率高、效益好；在应用工艺技术上互相之间又有了较大的促进与提高；各地涂料应用的范围也有了较大的扩展。目前，涂料不单应用于印花上，而且扩大应用于染色上；不单广泛应用于涤棉及纯棉上，而且扩大应用于针织、丝绸、毛麻等各类织物上；特种涂料印花，如珠光、钻石、立体、荧光、夜光、热敏、湿敏、防染、盖印等新颖产品不断涌现。现在涂料应用的比重日增，即以涂料印花一项而言，可能已在30%以上，而京、津、冀等地区的针织、巾被方面的涂料印花，几乎已达到其印花总产量的百分之百。

然而，我国与国外先进国家、地区相比，不论在涂料及其配套助剂的品种、质量上，应用工艺技术上，加工产品品种上，以及涂料使用范围上，都还存在着不小的差距。为此，中国纺织工程学会特于1989年发起召开一次国际性的涂料应用学术讨论会，目的为了进一步交流国内外涂料印花、涂料染色及其相应涂料、配套助剂的最新发展及其前景；促进与港、沃、台及国外染整工作者的友谊与合作；以及扩大会工作的影响，并且进一步发挥其更大的作用，决定于1990年4月10日到12日在深圳市纺织学会和广东省纺织学会的协助下，组织召开1990年国际涂料应用学术讨论会（深圳）。

总会责任染整专业委员会和各地学会组织发动撰写论文，从全国各地共征集到有关文章91篇，接着组织国内专家加以仔细评审，评出论文26篇，后又加入联邦德国巴斯夫公司两篇论文合计28篇（有些国外公司希望自行印刷论文，所以并未编入），内容包括涂料应用工艺技术以及理论探讨等各个方面，比较丰富，编成《1990年国际涂料应用学术讨论会论文集》，以供大会以及今后大家相互学习、交流、参考之用。在汇编过程中得到了国内外专家以及有关单位的支持，我们深表感谢，不足之处，请予指正。

中国纺织工程学会

《国际涂料应用学术讨论会论文集》编辑组

一九九〇年二月

# 目 录

## 序言

- 提高涤/棉织物涂料印花染色牢度的探讨……………黄茂福、杨玉琴( 1 )
- 涂料印花最佳加工工艺的探讨……………胡根水( 9 )
- 圆网涂料印花不塞网机理探讨……………温云峰( 16 )
- 丝绸涂料直接印花……………李启光( 22 )
- 特种涂料印花研究……………薛迪庚( 29 )
- 涤棉涂料着色深色半防拔染印花工艺探讨……………陈家玲( 40 )
- 涂料印花与涂料染色……………蔡 勒( 46 )
- 同浴染色与整理工艺……………蔡 勒( 52 )
- 涂料染色新工艺及 PD 粘合剂的研究……………顾德中等( 55 )
- 涂料染色的基础理论和工艺分析……………宋心远( 65 )
- 深色涂料轧染技术的探索……………唐志翔等( 79 )
- 粘合剂 Tg 对 涂料染色织物性能影响及涂料染色工艺参数的研究……………许玉珍( 93 )
- 新型磨花牛仔面料生产工艺研究……………周璐瑛等( 102 )
- 涂料印染甩色布介绍……………金荣祥( 108 )
- 涂料染整一浴一步工艺的研究……………叶婷婷( 113 )
- 国产涂料在染色中的应用……………王丽佳、陶庆仪( 122 )
- 涂料轧染中、深色织物工艺的商榷……………薛大荣等( 128 )
- 涂料轧染工艺技术探讨……………黄承尧( 135 )
- 无溶剂合成增调剂 NBH-1 在 涂料印花上的应用……………胡平藩( 147 )
- 涂料印花高效催化剂及其快速固化工艺……………李宾雄、边伯芬( 153 )
- 涂料染色粘合剂与配套助剂的选用及应用工艺研究……………吴庆源、王 蓉( 160 )
- 合成增稠剂的选择及应用……………孙 琦( 169 )
- 涂料染色、印花低温快速焙固催化剂ATS的合成及应用研究……………傅 葵、蒲宗耀( 175 )
- KG 系列低温粘合剂及合成增稠剂在毛圈织物上的应用……………田 军( 184 )
- DK-880 系列低温自交联快固型涂料印花粘合剂的研制……………李建宗等( 194 )
- 涂料印花粘合剂性能测试的探讨……………杨玉琴等( 201 )
- 测色配色系统在涂料印染上的应用……………潘煜标( 208 )
- 涂料印花的现状与发展前景……………岑乐衍( 210 )

# CONTENT

## Introduction

Investigation on Improving Fastness of Pigment Printing on Polyester/Cotton Fabrics .....	Wang Maofu et al. ( 1 )
Discussion on the Optimum Process for Pigment Printing .....	Hu Genshui ( 9 )
Discussion of Preventing Blockage of Screen during Pigment Printing with Rotary Screen .....	Weng Yunfeng ( 16 )
Pigment Direct Printing of Silk .....	Li Quguang ( 22 )
Special Pigment Printing .....	Xue Digeng ( 29 )
A Discussion on the Process for T/C Pigment Deep Color Half Resist-Discharge Printing .....	Chen Jialing ( 40 )
Pigment Printing/Pigment Dyeing .....	Sailer ( 46 )
Simultaneous Dyeing and Finishing .....	Sailer ( 52 )
New Pigment Dyeing Process and the Synthesis of the Pigment Dyeing Binder PD .....	Gu Dezhong et al. ( 55 )
Basic Mechanism of Pigment Dyeing .....	Song Xinyuan ( 65 )
A Preliminary Trial on the Technology of Pigment Pad-dyeing in Deep Shades .....	Tang Zhixiang et al. ( 79 )
Study of the Influence of Binders' Tg on the Properties of Pigment Dyed Fabrics and Investigation on the Technical Parameters of Pigment Dyeing Process .....	Xu Yuzhen ( 93 )
Development of the Process for Making New Jean Materials .....	Zhou Luying et al. ( 102 )
The Introduction of "Decolourable Cloth" .....	Jin Rongxiang ( 108 )
The Study on One-bath-one-step Process in Pigment Dyeing and Finishing .....	Ye Tingting ( 113 )
Application of Home-made Pigment in Dyeing .....	Wang Lijia et al. ( 122 )
Discussion on the Pigment Pad-dyeing Process on Mid-deep Shades .....	Xue Darong et al. ( 128 )
A Study of the Pigment Pad-dyeing .....	Huang Chengyao ( 135 )
The Application of Solvent-free Synthetic Thickening NBH-1 on Pigment Printing .....	Hu Pingfan ( 147 )
Application of the High-performance Catalyst to Pigment Printing in Rapid Curing Process .....	Li Binxiang et al. ( 153 )

③

H



Selection and Investigation of the Binder and Other Auxiliaries Used in Pigment Dyeing and Their Application Technology .....	Wu Qingyuan et al. ( 160 )
The Selection & Application of Synthetic Thickening Agents .....	Sun Ji ( 169 )
A Research on Synthesis and Application of Catalyst ATS Suitable for Low Temperature and Fast Rate of Curing of Pigment Dyeing and Printing.....	Fu Kui et al. ( 175 )
The Application of KG Low-temperature Binder and KG Synthetic Thickening Agent in Pigment Printing on Loop Pile Fabrics.....	Tian Jun et al. ( 184 )
Study of the Preparation of Self-crosslinking Low-temperature Rapid Curing Binders of DK-880 Series.....	Li Jianzong et al. ( 194 )
Testing for Properties of Binders on Pigment Printing .....	Yang Yuqin et al. ( 201 )
The Application of Computer Color Matching System on Pigment Dyeing and Printing.....	Pan Yubiao ( 208 )
The Present Conditions and Developing Prospects of Pigment Printing .....	Cen Leyan ( 210 )

# 提高涤/棉织物涂料印花染色牢度的探讨

INVESTIGATION ON IMPROVING FASTNESS OF PIGMENT  
PRINTING ON POLYESTER/COTTON FABRICS

上海纺织工业专科学校 黄茂福、杨玉琴

## 提 要

涂料印花印涤/棉时,染色牢度和手感是两个关键问题。在我国因洗衣方法不一和穿着要求高,对染色牢度(特别是搓洗牢度)的要求特别高,为此,印花色浆中粘合剂的用量很高。作者通过大量试验,证实影响搓洗牢度的因素有:

1. 粘合剂的分子组成及其配比,搓洗牢度随着硬组分比例的提高而提高。

2. 粘合剂的乳化状态、液滴的大小及其分布的情况直接影响牢度,分子量及组成相同的粘合剂因贮存而液滴增大,牢度就下降。因此,聚合时增加适量的丙烯酸单体及选用理想的乳化剂是提高牢度的有效措施。

3. 乳化糊的物理状态。乳化糊的乳化状态也影响涂料印花的牢度,选用良好的拼用乳化剂很为重要。

4. 交联及催化体系。合适的交联度是提高牢度的重要因素,选用N-羟甲基交联剂及相应的催化剂就很为必要。

5. 印花色浆中的金属离子,它的存在会降低乳液稳定性和成品牢度。

6. 作为补救,印花后树脂整理,可以改善牢度。

It has been proved that the color-fastness may be influenced by following factors:

1. The fastness to brushing depends on the composition of the binders, and may be improved by increasing amount of the hard components, but the handle of prints has the reverse effect.

2. The physical state of emulsion binder is an important factor. The fastness to brushing decreases with the increasing sizes of binder droplets. With the time of storage, the size of binder droplets may become larger, and the distribution may become uneven, thus the brushing fastness will be lowered. By adding adequate quantity of acrylic acid as a monomer, and by careful selection of mixed emulsifiers for manufacturing the binder, it is very useful to improve the fastness.

3. The physical state of emulsion thickening is also important.

Better brushing fastness may be obtained by using mixed emulsifiers to make the emulsion thickening homogeneous and stable.

4. Selecting adequate crosslinker and catalyst is essential to improve the brushing fastness. N-methylol resin and related catalyst are useful in this respect.

5. Metallic ions in the pigment printing paste is unfavorable to the fastness, so they must be avoided.

6. As a remedy, resin finishing after printing can improve the fastness of printing fabrics.

We have examined all above factors theoretically.

## 前 言

涂料印花在涤/棉织物上的优点为人们所共知，毋须多加讨论。但由于涂料印花的成本没有全面核算，各说纷纭。总的来说，印浅色时，成本比分散/活性高；印深浓色时，涂料反而便宜。在涂料印花中存在两个相互制约的问题，即手感和牢度问题。在我国，对涂料印花牢度的考核过严，刷洗及摩擦牢度均需达到三级，为了提高牢度，就增加粘合剂用量，手感问题就更为突出。因此，提高涂料印花的牢度，相应降低粘合剂的用量，就成为当务之急。这样非但可以克服这二者之间的矛盾，而且还可以降低成本，涂料印花便可以大幅度地使用。

在提高涂料印花的牢度方面，我国研究得很多<sup>[1]</sup>，但只是从应用的角度来设法提高，因此见效不大。涂料印花的牢度主要取决于粘合剂，在提高牢度时，应该首先研究粘合剂，再配合其他方面，方能见效。为此，作者在这方面做了一些工作，企图从制造、应用等方面取得最佳工艺，通过试验，找到了一些关键。

本文想就下面六个方面讨论和论证影响涂料印花的牢度：

1. 粘合剂的分子组成及其配比对牢度的影响。
2. 粘合剂乳液的物理状态对牢度的影响。
3. 乳化糊的物理状态对牢度的影响。
4. 交联及催化体系对牢度的影响。
5. 印花浆中金属离子对牢度的影响。
6. 印花后树脂整理对牢度的影响。

### 一、粘合剂的分子组成 及配比对牢度的影响

作为涂料印花的粘合剂都是高聚物。虽然历史上出现过多种类型，到目前，使用的粘合剂不外两大类：

1. 丁苯或丁腈合成乳胶与其他线型高

聚物的复配物。

2. 丙烯酸酯类合成高聚物。

丁苯或丁腈类乳胶粘合剂虽然手感柔软，但因易于泛黄而应用时受到限制。丙烯酸酯类粘合剂是目前较常用的品种<sup>[1]</sup>。丙烯酸酯有甲酯、乙酯、丁酯和异辛酯，目前常用者为丁酯。异辛酯虽然手感好，但粘合剂

皮膜发粘。我们的试验集中在丁酯与其他硬单体组分的共聚。所谓硬单体就是指在成膜后使手感变硬的单体，有甲基丙烯酸酯类、丙烯腈、苯乙烯、丙烯酰胺、羟甲基丙烯酰胺等数种，这些共聚单体的选择是根据粘合皮膜的牢度、手感、耐溶剂性、泛黄性、耐光性等因素而决定的。其中最主要的是牢度和耐溶剂性，试验按不同配比进行共聚，然后测定其剥离强度和印花布的刷洗牢度与手感。试验结果表明，无论哪个硬单体与丙烯酸丁酯共聚后，其剥离强度、刷洗牢度都随硬组分比例的增加而提高，而手感则相反。如图1所示。

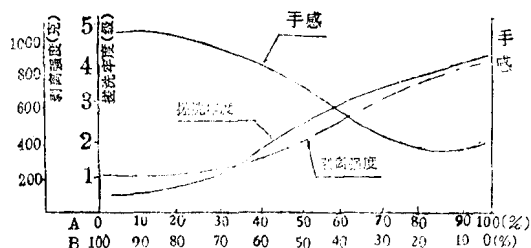


图1 硬软组分变化时性能的变化情况  
A为硬组分；B为丙烯酸丁酯。

虽则趋势相同，但各硬组分所表现的递增能力是不同的，大致情况如下：N-羟甲基丙烯酰胺 > 丙烯酰胺 > 苯乙烯腈 > 苯乙烯。这与它们对纤维的引力正好相符。引力大的硬组分，在相同配比时，增加剥离强度的能力便大。

值得一提的是在硬组分中增加丙烯酸，它是水溶性的单体，但加入后，既能提供交联的基团和部位，同时又可以提高乳液的稳定性。它在聚合后，就能使高聚物的表面增加羧基。它既能使高聚物亲水性提高，又可以增加表面电荷，更能使乳液稳定，还能增加对纤维的引力，从而提高染色牢度，因而在粘合剂分子中常加入少量的丙烯酸单体，是目前新型粘合剂的一个方向。

多元共聚的组分取决于粘合剂的要求，目前一般都用三元以上的共聚物，最常用的

是丙烯酸丁酯、丙烯腈或丙酰胺与羟甲基丙烯酰胺和少量的丙烯酸。

选好共聚物的组成及配比是提高牢度的关键，但决不是唯一的因素，乳液聚合的方法以及分子量的控制也是很重要的。操作控制失灵，同时会使良好的效果失败。

## 二、粘合剂的乳化状态对牢度的影响

### (一) 同一粘合剂牢度变化的原因

西安全国印花学术会议上，不同地区对日本的麦佐明粘合剂MR-96的评价不同。有的说牢度最好，印制方便，有的说牢度差，印制困难，各有各的数据。为此，我们进行了同一批粘合剂贮存期不同的试验，其结果如图2所示。

测试结果表明，粘合剂的分子量没有变化。说明在室温下贮存时，自交联基团并不会发生自交联作用。分子组成不变，分子量不变，而其牢度随贮存期的延长而下降。这主要是由于乳液的颗粒在变大，而且颗粒的分布也显然有变化，见图3。

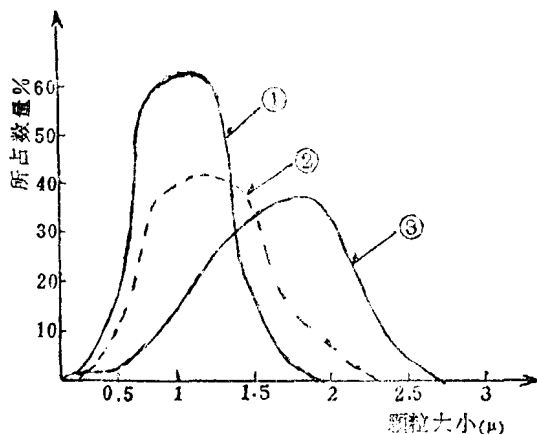


图2 粘合剂MR-96颗粒分布图  
①刚到 ②2个月后 ③4个月后

由此可见乳液的物理状态是影响牢度相当重要的因素，这便是不同地区、不同时期对同一粘合剂有不同评价的原因。当然，这并不排斥制造厂制造工艺控制不好而影响粘合剂牢度的因素。

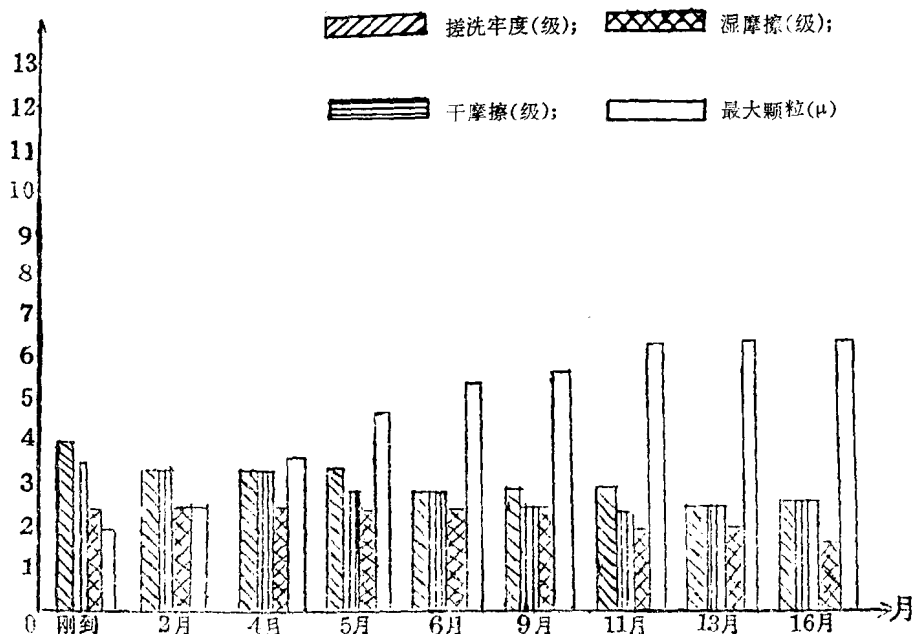


图3 粘合剂MR-96不同贮存期的变化

## (二) 粘合剂乳液的不同状态与乳液稳定性的关系

市售的粘合剂有三种形态不同的乳液。海立柴林粘合剂TS为稀薄的乳白色液体，粘合剂MR-96近乎透明的粘稠液，东风牌粘合剂RFN则是类同雪花膏状的乳液。它们的含固量相同，而其物理状态不一，因采用的乳化剂、乳化技术和加入保护胶体不同而致。东风牌粘合剂在制造时加入火油和PVA，实际上是在粘合剂乳液中存在乳化糊；而TS和MR-96中则没有乳化糊，这种状态对牢度和稳定性有没有影响呢？我们对丁苯乳液作了试验。分别加PVA、聚丙烯酰胺、PVA和火油的乳液等。将这四种状态的丁苯乳液存贮在不同时间后，临印前按粘合剂707的比例加入甲壳质醋酸液，印花试验结果如表一所示。

在丁苯乳液中加入保护胶体，能提高乳液的稳定性，在贮存时间长时，使搓洗牢度下降较少，但是对湿摩擦牢度有影响。因此，如果乳液的稳定性有限，加入保护胶体可使乳液外相粘度增加，降低液滴的碰撞频率，

从而提高稳定性，这是有好处的。如果乳液稳定性基本解决，可不必添加稳定剂。加入火油乳液，反而会造成火油液滴并入粘合剂液滴中，而使颗粒增大。值得指出的是在单体中加入少量丙烯酸是有利于乳液的稳定，比加入其它保护胶体好。

## (三) 乳液聚合时采用不同乳化剂的影响

决定乳液稳定性的最关键因素是乳化剂的选用和乳化技术。目前采用的粘合剂，除少数具有氨基、羧基、酰胺基端基和羟甲基丙烯酰胺基的亲水性高聚物外（如阿克拉明粘合剂FWR和甲壳质），其它粘合剂都是疏水性单体进行乳液聚合而成。乳液的稳定性，取决于乳化剂的乳化效率、液膜的弹性、和电性斥力、以及被乳化物HLB值与乳化剂的HLB值<sup>[3]</sup>。丙烯酸酯类单体及聚合体乳化时所需的乳化剂，其HLB值在13~16之间。但HLB相同还不行，还必须选用合适的混配方法。乳化时选用离子型乳化剂，因电性斥力强而往往能提高乳液的稳定性，但由于交联剂带有阳荷性，因而阴离子

型乳化剂不宜多用。我们使用丙烯酸丁酯与丙烯腈以单体比3:1用不同乳化剂进行乳化，在75℃以过硫酸铵为引发剂、以平平加为乳

化剂进行乳液聚合。以CCl<sub>4</sub>链为终止剂。试验结果如表2。由此可见，选用好混合乳化剂是做好粘合剂的关键。

表1 丁苯乳液中添加不同保护物质后的数据

乳液聚合时添加物	不加			加PVA			加聚丙烯酰胺			加PVA和火油		
	1月	3月	6月	1月	3月	6月	1月	3月	6月	1月	3月	6月
贮存时间												
最大颗粒(μ)	2.5	3.5	5	2.5	3	3.5	2.5	2.5	3.5	2.5	2.5	4.5
1μ所占量(%)	70	55	30	72	60	58	72	61	59	72	66	60
搓洗牢度	3	3	2~3	3~4	3~4	3	3~4	3~4	2	3~4	3~4	3~4
湿摩擦	2~3	2~3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
干摩擦	3~4	3~4	3~4	4	4	3~4	4	4	3~4	4	3~4	3~4

表2 不同乳化剂对丙烯酸丁酯与丙烯腈(3:1)乳液聚合的粘合剂性能的影响

	最大颗粒(μ)		μ颗粒所占%	2000RPM离心后分层(20分钟)量(%)	搓洗牢度	干摩	湿摩	相对粒均分子量
	一个月	六个月						
平平加 3%	一个月	3.5	55	0.1	3	3~4	2~3	100
	六个月	5.0	15	6.5	2~3	3~4	2	101
JFC 3%	一个月	5.0	25	11	2~3	3~4	2	90
	六个月	6.5	15	20	2	3	1~2	91
乳化剂OP 3%	一个月	4.5	40	8	2~3	3~4	2	88
	六个月	5.0	26	23	2	3	2	90
十二烷基硫酸钠 2%	一个月	3.0	70	0.05	3	3~4	2~3	130
	六个月	3.5	66	0.15	2~3	3~4	2~3	133
混合乳化剂#1 3%	一个月	2.0	80	0.05	3~4	3~4	2~3	156
	六个月	2.5	70	0.08	3~4	3~4	2~3	158
混合乳化剂#2 3%	一个月	2.0	85	0.05	3~4	3~4	2~3	161
	六个月	2.0	82	0.05	3~4	3~4	2~3	162
十二烷基硫酸钠JFC+平平加(1:1) 1.5%	一个月	2.5	68	0.08	3	3~4	2~3	110
	六个月	3.5	34	4.5	2~3	3~4	2~3	115
十二烷基硫酸钠JFC+平平加(1:1:2) 3%	一个月	3.5	70	0.1	3	3~4	2~3	108
	六个月	4.0	36.5	2.8	2~3	3~4	2~3	107

注：试验条件同表1

注：1. 上述试验用DMDHEu为交联剂，150℃焙烘固色。

2. 混合乳化剂#1及#2均为自制乳化剂，其HLB值为1.5。混合乳化剂#1是两种聚氧乙烯非离子及少量阴离子表面活性剂混合而成；混合乳化剂#2加有两性表面活性剂。

### 三、交联及催化体系的影响

众所周知，在粘合剂涂料印花浆中添加

交联剂和催化剂都可以提高牢度，问题是加什么交联剂和催化剂为宜。

我们的试验证明：

1. 在非交联型粘合剂中。印浆中添加外交联剂，如交联剂FH、EH等为宜，弱酸性盐可作为催化剂。

2. 在交联型粘合剂中。印浆中添加外交联剂比内交联剂为宜，但差异没有上述大，弱酸性盐是催化剂。

3. 在自交联粘合剂中，粘合剂中添加内交联剂，以N-羟甲基树脂预缩体为宜， $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合物是良好的催化剂。

这是因为内交联剂的交联活化能较外交联剂高，适宜于高温交联；而自交联粘合剂中的羟甲基正好是在相同条件下作用的，所以效果较好，交联度高，而牢度优良。

#### 四、乳化糊的物理状态对牢度的影响

乳化糊是油与水的乳液，它的稳定性同样受到上述因素的影响。乳化糊的粘度和稳定性的变化，主要取决于所采用的乳化剂和其用量，以及保护胶体<sup>[2]</sup>。我们的试验发现，乳化糊的稳定性和乳化剂的不同，还影响到印花织物的刷洗牢度，其数据见表3。

表3 不同乳化糊的物理状态和与牢度的关系

乳 化 剂	最大颗粒 ( $\mu$ )	刷洗 牢度	摩 擦		粘 度 (CP)
			干	湿	
平平加 (5%)	3	3~4	3~4	2~3	7736
平平加 (3%) 与乳化剂*1 (3%)	2.5	4	4	2	7880
平平加 (3%) 与乳化剂*1 (5%)	1	4	4	3~4	7946

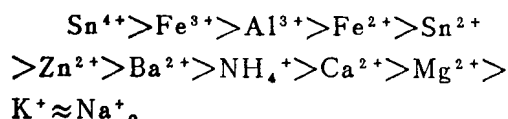
注：乳化剂\*1为自制特定结构的乳化剂，为聚氧乙烯非离子乳化剂，其HLB值约为16。

使用混合乳化剂制成的乳液，其稳定性提高。对印花色浆加入的助剂敏感性下降，更可喜的是刷洗牢度能够提高半级。所以配合使用良好的乳化糊，便可降低粘合剂的用量。

#### 五、金属离子对牢度的影响

印花时印花色浆中常加入不同的助剂和电介质，大多数粘合剂耐电介质稳定性是有限的，原因有二：一是电介质能降低双电层电位，从而使乳液液膜电性阻挡层减弱。使乳化液聚集成大液滴；二是由于离子性乳化剂受电介质离子的影响而降低其溶解性能，从而改变其HLB值，使液膜的机械强度受到影响，因此乳液多般是不耐电介质的。各种粘合剂的耐电介质性质与粘合剂的化学结构和共聚单体比例无关（亲水性的水分散粘合剂例外），而决定于所采用的乳化剂和保护胶体的性质。电介质加入后，加速了液滴的聚集，最终可导致分层，其结果使牢度降低。我们试验了 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 离子的影响，分别加入0.01和0.1摩尔的两种离子浓度。

试验结果表明：除锡离子外，金属离子的价数越高，其对乳液的聚集影响越大；离子浓度越高，聚集作用越大。离子效应的次序为：



在防拔染时，使用的金属离子对乳液稳定性和染色牢度的影响是很明显的，因此，在凡拉明防染时，宜用酒石酸、柠檬酸等代替硫酸铝为防染剂，对提高刷洗牢度有好处。

必须指出，各粘合剂因使用的乳化剂不同，它们对金属离子的敏感性是不同的，即使采用同一乳化剂，也会因乳化剂中含的电介质质量不同，和乳液聚合时使用的方法而异、在实际使用时，应通过试验验证。

#### 六、印花后树脂整理对牢度的提高

涂料印花后，如果经树脂整理，可以提高牢度。我们曾使用了常用的树脂以不同浓

度进行树脂整理。发现TMM树脂整理效果最好，一般能提高半级，2D树脂的效果较小。同时，即使不上树脂，印花织物经树脂整理工艺进行处理，牢度也有所好转。这就说明在焙烘时，粘合剂还在进一步进行交联，如果有TMM树脂存在，则交联度更高。所以TMM树脂的用量并不要求太高，1~1.5%树脂即可达到提高牢度的目的，树脂量过高，并无明显效果；6MD树脂也有相同的效果。

### 七、理论分析

上述试验说明，粘合剂和乳化糊的稳定性，和颗粒大小分布的均匀性，是影响涂料印花牢度的重要因素。那么，为什么不同乳化剂会有不同的效果？为什么乳化液的颗粒大小会影响牢度呢？乳化液的物理状态与印花性能还有何影响呢？对此，我们提出下列理论分析。

#### (一) 乳液稳定性与乳化剂的关系

众所周知，在油、水界面上吸附了表面活性剂，使界面能下降，而形成乳液。乳液界面膜和弹性好坏，取决于乳化剂的内聚力。在液滴运动时和被刮刀切割时，如果液滴破裂，则先要使液膜破坏，这与液膜的机械强度有关。液膜的机械强度取决于乳化剂在液膜上排列的紧密程度<sup>[3]</sup>。不同的乳化剂所形成的液膜机械强度相差很大，而混合乳化剂由于形成栅状结构而机械强度则较好。因此，纯粹的乳化剂往往不能获得良好的乳化液，在切割下易于破裂。

另外液滴碰撞时，会相互聚集而成大液滴，小液滴很容易并入大液滴。阻止液滴碰撞的电性斥力，液滴表面带有双电层而有斥力，即使是非离子乳化剂也会因吸附离子而带电荷。这电性阻挡层的强弱与乳化剂有关，也与电介质浓度有关，因而阴离子及两性乳化剂可以提高乳液稳定性。同时在单体中加入少量丙烯酸可以提高电性阻挡层，还

可能提高乳液液滴的亲水性，从而形成较稳定的乳液状态。

#### (二) 乳液的不稳定性影响牢度的原因

众所周知，粘合剂成膜是水分蒸发乳液变形和粘合剂分子的流动而成膜<sup>[4]</sup>。颗粒大小不同的乳液，在水分蒸发后，小液滴因内部压力大而易变形，而粘合剂在变形时的流动距离是有限的。因此，颗粒大小不均匀，其成膜后的膜也就不均一。大颗粒处成膜后膜层较厚；小颗粒处膜层较薄，其粘合涂料的能力就差，就形成脆弱点，在皂液中溶胀时，薄层处易于溶胀，在牢度试验时，涂料就易从此处被擦去，这就降低了牢度，可用图四来表示。

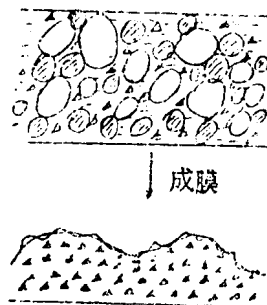


图4 粘合剂液滴大小不同的成膜情况

图例：

- ：代表粘合剂液滴；
- ：代表乳化糊液滴。

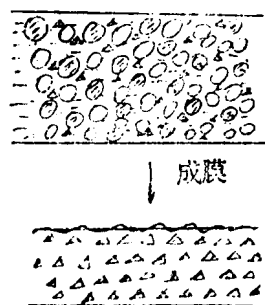


图5 粘合剂液滴大小均匀时的成膜情况

图例：

- △：代表涂料颗粒；
- ⋯⋯：代表水份。



如果乳液液滴小而且分布均匀,则印花后在织物上形成均匀分布的乳液液滴,成膜后,膜层也均匀一致,包复涂料的能力强,在水中溶胀也均匀,因此耐刷洗的牢度就好,如图5所示。

乳化糊的不均一性影响牢度的原因与粘合剂相似。粘合剂与乳化糊都是液滴,在印花浆都具有相同行为,可看作是易变形的球。但是印到织物上去时,在同一处的印浆是相同的,如果乳化糊液滴大,势必使粘合剂的液滴减少,这样就会形成粘合剂在皮膜中分布不均匀,粘合剂乳液液滴少的地方,其粘着和包覆能力就较差,造成牢度下降。如果粘合剂的液滴与乳化糊的液滴均很小,而且大小分布均一的话,那么皮膜粘合剂量也就几乎一致,这就可以获得最佳的牢度。

(三)乳液的物理状态与印花性能的关系。

机印时粘刀口是常见疵病,粘刀口的原因之一是刮刀处的温度较高,使易成膜的粘合剂在刮刀上蒸发水分而成膜。但最主要的原因还是乳液的物理状态,刮刀切割时,刮刀使粘合剂液滴先变形,而后液膜切割而破裂。液膜的机械强度增高而液滴很小时,在刮刀刮时,就不会被刮破,粘合剂不会从液滴中流出而成膜。所以乳化剂的内聚力大小和液膜的弹性是影响粘刮刀刀口的重要因素。我们认为造成粘刀口的原因,首先取决于乳化剂内聚力和液膜的弹性,其次才取决于粘合剂的成膜速度。当选用好的乳化剂以后,粘刀口的问题就可大为改观。

与粘刀口相似的情况是网印的塞网。塞网既与粘合剂有关,也与色浆的流变性有关。如果使用假塑流型流体的保护胶体,塞网也可以有所改善。在网印时,网茎对乳化的

液滴的切割作用不亚于机印刮刀,因而乳液液滴越小和液膜的机械强度越好,则塞网造成的可能性越小。

## 八、结 论

影响涂料印花的牢度除涂料因素本文未加讨论外,总的说来有下列几项:

1. 粘合剂中单体的性能及其配比,这是决定粘合剂牢度的主要因素。
2. 乳液聚合时,使用混配乳化剂,使乳液液滴小而均匀,提高其稳定性能,获得最佳牢度。
3. 在单体中增加少量丙烯酸单体有助于乳液稳定,可提高乳液稳定性和牢度。
4. 选择良好的乳化剂以制取乳化糊,使乳化糊的液滴分布均匀,液滴变小,可提高牢度。
5. 印花浆中不加或少加多价的金属离子,防止印花浆中乳液聚集。
6. 粘合剂和乳化糊不宜搁置过久。
7. 在印花后用TMM树脂整理可提高牢度。
8. 在自交联粘合剂中加入树脂和释酸剂有助于交联,可提高牢度。
9. 改善乳液的物理状态,还可以改善嵌花筒和塞网等疵病。

## 参 考 文 献

- (1) 任绳武,“涂料印花粘合剂的发展”,1983年,9月,纺织学会报告
- (2) 杨玉琴,《乳化糊的制备和粘合剂性能测试》,印染,1986, No.3.
- (3) P. Becher Emulsions, Theory and Practice 2nd. ed. Chap. 5. Reinhold, New York(1979).
- (4) 黄茂福、杨玉琴.《涂料印花粘合剂的成膜机理》,粘合剂,1982, No.4.