

佶龙杯

第四届全国印花学术研讨会 论文集

2009年5月 中国·浙江



佶龙机械
JILONG MACHINE INDUSTRY CO., LTD

CaiDie series
rotary screen printing machine

不仅仅是操作的简便，更是运行效率的提升

双边操作面板控制，操作方便
网架可以单边抬起，易于维护
实用便捷对花系统，提高印花成品率
智能故障检测系统，减少停机时间
紧凑型高效烘房，节能降耗
循环水洗装置，节水减排



实用便捷的横向斜向
手动对花系统



更加顺畅宽敞的疏浆
通道设计。



独创的网架结构可以单
边抬起，易于维护。



针、梭织物两用进布
方式。

佶龙机械工业有限公司

福建省晋江市五里高新技术园区 / TEL: 086-595-88181856 / FAX: 88185908 / WEB: WWW.JILONG.NET / EMAIL: MAIL@JILONG.NET



主办单位：中国纺织工程学会

冠名单位：晋江市佶龙机械工业有限公司

承办单位：中国纺织工程学会染整专业委员会

支持单位：高乐纺织机械有限公司
江阴市镍网厂有限公司
山东金鲁化工有限公司
江苏德美科化工有限公司

佶龙杯

第四届全国印花学术研讨会

论文集

主办单位：中国纺织工程学会

冠各单位：晋江市佶龙机械工业有限公司

承办单位：中国纺织工程学会染整专业委员会

支持单位：高乐纺织机械有限公司

江阴市镍网厂有限公司

山东金鲁化工有限公司

江苏德美科化工有限公司

二〇〇九年五月 中国·浙江



省水降耗

高乐的连续湿处理可助您节省更多的水和能耗，减少蒸气排放

创造经济环保效益

优质环保的连续湿处理是进行绿色生产和保持盈利的基石



SINTENSA

除油洗水耗水量低至 **4-8 L/kg**

印花后洗水耗水量低至 **15 L/kg**



* 欲知更多环保设备信息, 欢迎浏览 www.goller-hk.com

立信工业集团 染整设备的首选

高乐纺织机械有限公司

香港青衣长达路22-28号8楼

电话: +852 2449 9280

传真: +852 2449 9638

电邮: enquiry@fongs.com

高乐纺织机械(深圳)有限公司

广东省深圳市龙岗区南湾街道

丹竹头工业区立信路17-19号

邮编: 518114

电话: +86 755 8441 9283

传真: +86 755 8441 9262



FONGS 立信工业集团成员公司



江苏德美科化工有限公司

Jiangsu Demeike Chemical Engineering Co., Ltd.

通过了ISO9001、ISO14001国际质量管理体系认证、环境管理体系认证
通过了欧盟化学品安全环保测试认证

江苏德美科化工有限公司位于风光秀丽、物产富饶的长江三角洲，座落在鱼米之乡的江苏宜兴经济开发区。是一个在发展中成长起来的新型化工公司。

主要产品

A、W型染色系列环保活性染料

具有较高溶解度(150g/L)、高得色率，匀染性能好。亲和力低，提升率高，染深性好，能减少染色用水。各项指标均优于同类产品。其配伍性和重现性较好。在染色过程中色相稳定，实际生产不会出现左右、前后色差和色花现象，染色效率高，也适用于冷堆。

B、P型印花系列环保活性染料

具有高溶解度，低直接性，高提升性和优异的易洗性及色牢度。其中部分品种可做防印、拔白、罩印等印花工艺。

C、K型、M型、KN型、ME型、DS型、B型等常规印花、染色环保活性染料

具有高溶解度。色泽鲜艳、色谱齐全。

特色新品推荐

A、用于轧染的活性棕WCE，连续轧染稳定性好。具有高溶解度，低直接性。特别适用于染中、深咖啡色。活性新橙W2R，具有特高色牢度，高溶解度，低直接性，高提升率，工艺重现好，可用于活性红WHE、活性藏青WBR、活性嫩黄WBR配色使用，具有较好的配伍性能。

B、用于印花拔印、防印、罩印的产品，活性黄PKR、活性红PKR、活性蓝WB、活性藏青PKB、活性黑PKB等品种，具有较高的溶解度和纯度，得色率高，有极好的配伍性，黑色品种乌黑度高。特别适用于拔白活性防活性等工艺，匀染性能好，对织物疵点具有较强的遮盖力，易洗去浮色，沾色牢度较好。

C、用于冷轧堆、染色、浸染的活性染料，活性黄WRN、活性橙W2R、活性大红W2RN、活性蓝WGB、活性黑WGN，具有高溶解度，低直接性，耐碱性能稳定，反应速度适中，亲和力低，具有优良的配伍组合，能得到常规活性染料难以达到的深度和匀染性。竭(浸)染中低温，在35-60℃最佳，得色深。

新春佳节，祝新老客户
身体健康，万事如意！



谨防假冒；违者必究

本公司是独立的活性染料生产企业，无任何其他注册挂靠公司！
良好的信誉 诚信的服务 热忱欢迎来人来电咨询选用

厂址：江苏省宜兴市经济开发区(配亭镇)永安西路3号

董事长：史美红 总经理：王晓军 手机：13601530199

电话：0510-8786 0333

传真：0510-8786 0338

邮编：214213

E-mail: dmk@dmkchem.com

网址：//www.dmkchem.com

目 录

·工艺技术和产品开发·

涂料印花的创新与发展动向	黄茂福 (1)
各种印花用白地防沾污皂洗剂	唐增荣 (9)
高效蒸化技术在两相法印染工艺中的应用与发展	俞思琴 (14)
提高纯棉、T/C产品涂料印花质量的工艺分析	李淑亮 (20)
活性染料防印, 拔印, 罩印等应用	王 燕 (29)
纯棉及涤棉混纺织物热转移印花新技术	(33)
防沾色剂ZS—96在活性染料印花后处理中的应用	宋慧君 俞显芳 王 波 (37)
牛仔布的涂料拔染印花	房宽峻 林 强 蔡玉青 郝龙云 (40)
大麻/棉迷彩印花织物的开发	赵雅飞 张 华 周永凯 张建春 (43)
弹性织带光敏变色、夜光印花工艺研究	周晓东 朱 平 张建波 孙培景 (48)
仿丝绸织物的立体印花	尚红燕 (51)
纺织品四色印花中颜色表现力的研究	胡婷莉 屠天民 李 戎 戴瑾瑾 (54)
服饰夜光印花浆	吴粤宁 宋义新 常 英 (61)
瓜尔胶的研究及其在纺织印花中的应用	寇勇琦 段亚峰 党旭艳 洪益明 (63)
国内外纺织品立体印花技术研究	唐增荣 (68)
立体印花面临的问题及解决方法探讨	张运生 (78)
棉织物发泡 / 烂花圆网共同印花	张瑞萍 仇玉琴 (84)
南通传统蓝印花布的色彩创新	沈雯晔 陆建华 (89)

牛仔服免压烫碱拨印花工艺	刘永庆 (93)
偶发性色彩在蓝印花布创新设计中的应用	潘春宇 高卫东 (97)
泡纱印花工艺	彭志忠 (101)
浅谈活性染料印花固色率	胡平藩 (104)
天然纤维冷堆印花试验	郭文登 林 旭 (111)
羊绒针织服装的特种印花	(117)
印花图案的技法表现与拓展	雍自鸿 (122)
织物蓄光印花工艺	齐 成 (125)

·涂料印花·

丙烯酸酯涂料印花粘合剂研究进展	杨 振 权 衡 (129)
常温干燥环保型涂料印花粘合剂的研究	雷生山 (135)
改性 PVB 印花粘合剂的研究	谭正德 唐 丽 (141)
合成水性涂料印花粘合剂的新材料和新工艺	杨 斌 林汉昭 叶家灿 (148)
互穿网络型涂料印花粘合剂的制备	胥正安 陆建辉 严向军 徐小飞 (152)
环保型低温涂料印花粘合剂的研制和应用	沈翠慧 杨成龙 朱光林 董擎之 马 飞 (158)
棉针织物涂料圆筒双面印花工艺探讨	梁海波 王国纶 (167)
深色地涂料罩印印花技术	刘治禄 杨德生 吴培莲 陈 一 (170)
提高涂料印花浆遮盖力的新技术	刘永庆 (177)
涂料印花调色质量控制	梁海波 赵海林 (181)

·喷墨印花、转移印花·

喷墨印花织物的前处理技术	余一鹤 (184)
数字喷墨印花及其应用	房宽峻 (194)

改性棉织物分散染料转移印花

- 管 宇 关钰林 冒亚红 郑庆康 (201)
- 热升华转印技术在织物印花中的应用 (209)
- 酸性染料喷墨印花墨水的喷射流畅性 那世煜 张 庆 (212)
- 常压空气等离子体处理后真丝织物的喷墨印花
- 王少华 冯超波 房宽峻 (218)
- 纺织品数码印花产品及市场 陈德才 (223)
- 羊绒披肩双面数码印花产品的开发
- 吴砚文 刘峰利 李晓峰 苗晓光 (229)
- 用于棉织物转移印花的C.I.分散蓝56改性研究
- 董朝红 吕 洲 朱 平 展义臻 吴 丹 (234)
- 颜料墨水对织物喷墨印花的适应性能 王潮霞 汪 毅 朱 锋 (240)
- 棉织物热转移印花的机制 王红凤 陈玲玲 (246)

·机 械·

- 圆网印花技术的节能减排 陈立秋 (252)
- 高效节能印花后水洗机介绍 黎 刚 (258)
- 多色双面印花机的简介与应用 朱建兵 (262)
- 活性针织印花平幅水洗加工 陈 湘 赖国祥 王仁贵 张旺笋 (265)
- 中国镍网的现状与特征 孙兴焕 (269)
- 染整行业的未来—泡沫染色印花和整理技术 (275)
- 从2008中国国际纺机展暨ITMA亚洲看印花设备的技术进步 胡大宛 (280)
- PLC和TD200文本显示器在平网印花控制单元中的应用
- 景军锋 康雪娟 李鹏飞 (284)
- 大型地毯喷射印花机简介 何增良 (290)
- 单片机控制SA4828芯片在印花单元上的设计
- 景军锋 康雪娟 李鹏飞 (300)
- 基于PFGA的集中式圆网印花机控制器的设计 (305)

基于图像识别的多套色印花对花定位技术研究

..... 高晓丁 左 贺 高 鹏 (308)

快速匹配算法及其在圆网印花机上的应用

..... 李 鹏 郝矿荣 丁永生 (312)

剖析圆网印花机色浆液位控制器 何 新 (319)

浅谈全毛印花毯的设备改造 陈建国 葛文卿 (323)

全数字永磁交流伺服在平网印花单元上的设计

..... 景军锋 康雪娟 李鹏飞 (327)

·节约回用·

纺织印花圆网超声波脱膜的生产实践 夏新保 (3332)

蜡染印花含蜡废水的处理与蜡回收

..... 柳荣展 张 玮 朱术军 解晓敏 孙树旺 (334)

·参 阅·

纺织工业物品编码项目工程 (338)

水刺非织造布的染色与印花 黄利利 译 钟 毅 校 (344)

彩印锦纶地毯的印花工艺探讨 张 洁 张广传 (348)

回归反射印花材料与工艺 刘永庆 (351)

牛仔面料激光艺术整理应用技术 (354)

纯棉针织品的直接印花和雕印印花工艺实践 (355)

静电在织物印花中的应用 (362)

水刺法非织造布生产线在线印花工艺分析 张万智 郭合信 (367)

·其 它·

纺织品印花工艺的现状和不足 武祥珊 (372)

涂料印花的创新与发展动向

东华大学 黄茂福

摘 要：涂料印花的创新实际上是助剂的创新。在综合国内外文献和专利的基础上，对涂料印花的创新过程进行剖析，并提出近期和远期发展方向。本文从使用无致癌裂解物的颜料、无甲醛自交联单体、聚氨酯-丙烯酸酯粘合剂、羟苯基亚磺酸钠还原剂等以解决涂料印花的毒性；使用微胶囊颜料及改性丙烯酸酯粘合剂解决手感与染色牢度的矛盾；使用聚氨酯-丙烯酸酯齐聚物以适应喷墨印花的需要；使用纳米颜料提高鲜艳度和力份，以及用 UV、电子束固着代替高温焙固以节能减排等等创新内容进行较详细的介绍与分析。

关键词：印花，涂料印花，喷墨印花，粘合剂，UV 固化，电子束固化，等离子处理，微胶囊，纳米颜料，纤维改性，游离甲醛，自交联粘合剂

一、引言

涂料印花是传统的滚筒印花、圆网印花和平网印花中的常用工艺，也是服装及衣片印花中最主要的印花工艺，在喷墨印花法中也占 65% 的比例。在国外使用涂料印花的比重超过染料印花（约 60:40），而国内则仅占 20%。涂料印花因使用场合不同，其使用方法及粘合剂的组成有很大区别。涂料印花的发展其实是随着时代要求的进步而与不断创新的过程，例如为改进染色牢度、改善手感而改进涂料及粘合剂以适应大块面花纹的印花；为达到环保要求而禁用释放甲醛的粘合剂、交联剂及拔染剂；为改善皮膜透气舒适性、手感和拉伸性而选用聚氨酯粘合剂及聚氨酯/聚丙烯酸酯互穿网络或聚（氨酯-丙烯酸酯）粘合剂以适应针织服装印花的需要，以及为改进粘合剂的堵网性而采用核壳聚合法以减少印花堵网而提高印花正品率。涂料印花的发展历程实际上就是逐步解决上述这些问题的过程。今后的发展方向在近期阶段内作者认为主要还是深化、提高和完善上述问题的解决，寻找更佳的效果，使创新成果产业化，以及使涂料印花适应喷墨印花的需要。远期发展可能用光固着或电子束固着粘合剂以取代当前的热固着方法，用光或电子束固色取代焙烘固色；还有希望使用经交联树脂预处理的织物印涂料色浆，经焙固使交联树脂与涂料和纤维交联，而不再使用粘合剂。既消除因粘合剂而造成的手感变硬和印花时产生堵网问题，又可以与染料同印，到那时就不分颜料与染料，只要分子中含有可交联基团就可用于印花。颜料与染料可以 100% 固着，无需洗涤后工序。交联树脂与纤维交联，还可提高纤维强度，提高织物的回弹性，交联树脂中若含有磷、卤素等元素，还可提高阻燃性，如含有氟元素，还能产生拒水性。

本文在综合国内外文献和专利的基础上，对涂料印花的发展过程予以回顾综述，还对已初显效果的新专利予以介绍，提出发展前景看好的发展动向。但由于收集的资料有限和自己知识的局限性，所提出的看法与观点不一定正确，望指正。

二、为解决涂料印花的毒性物而创新

涂料印花中产生毒性物的毒性源有三：一是涂料中的有机颜料在降解过程中产生疑致癌性物质，主要是某些联苯胺结构的颜料及重氮组分中含某些硝基苯胺的偶氮结构的颜料，被欧盟列为禁用颜料；二是织物上含有游离甲醛，欧盟规定童装内衣不能超过 20ppm (mg/L) 的游离甲醛；三是在印花过程中和服装使用时产生有毒的气体，主要是粘合剂中具有挥发性的游离单体和印花时所加入的尿素在焙烘时分解出来的各种有毒分解物，甚至有氰类剧毒产物。这些毒性物必须达标，为应对这些毒性物进行了各种途径的研究，已取得成效。

（一）有机颜料的创新

禁用有机颜料的品种和取代有大量的著作及文献报导，陈荣圻和章杰等同志为此作出贡献，现在涂料印花中的禁用有机颜料已为无致癌裂解物的有机颜料所取代，而且杂环结构的耐高温颜料也有很大发展。颜料毒性问题已完成取代任务，目前是向提高鲜艳度、提升性和色牢度进行创新。

（二）为解决游离甲醛而不断创新

涂料印花织物上的游离甲醛源有三：一是产生于粘合剂，二是产生于交联剂，三是产生于拔染印花时所用的拔染剂雕白粉。必须把这三者制成不会释放甲醛的物质，此外，还必须克服印染厂生产车间内环境中来自树脂整理或阻燃剂 Pyrovatex CP 所释放出来的甲醛被织物所吸收而使织物带有甲醛。

1. 为制备无甲醛粘合剂而不断创新

粘合剂中的甲醛来源于用羟甲基丙烯酰胺单体制成的自交联粘合剂，羟甲基丙烯酰胺是由丙烯酰胺用甲醛羟甲基化而制得，制备时甲醛用量是过剩的，因此，在羟甲基丙烯酰胺中含有未反应的残余甲醛，另外，游离甲醛的主要产生是源于羟甲基酰胺的释放甲醛，酰胺基与甲醛的羟甲基化反应是可逆反应，因此羟甲基化好的羟甲基丙烯酰胺会不断释放出游离甲醛，据测定，在含有总单体 5% 羟甲基丙烯酰胺自交联单体的粘合剂中，其化学平衡时的游离甲醛量达 500mg/kg (ppm)。此外在羟甲基缩合时也会释放出甲醛，在印花后不洗的织物上游离甲醛量可达 500-2000mg/kg。要消除粘合剂的游离甲醛必须解决羟甲基丙烯酰胺的释放甲醛。现在从三个不同途径进行创新：

（1）不用羟甲基丙烯酰胺作为自交联单体

a. 用多羧酸单体作自交联单体

在纺织物树脂整理中也由于羟甲基酰胺类树脂整理剂如 2D 树脂，会产生释放甲醛而采用多羧酸类化合物如 BTCA 进行取代，羧酸基在催化剂存在下（如次磷酸），高温焙烘时能与纤维交联而达到抗皱防缩、耐久压烫整理的目的。因此在上世纪九十年代时，国外很多专利陆续报导使用二个羧基的不饱和单体来取代羟甲基丙烯酰胺作为自交联单体，制成的粘合剂在催化剂存在下进行焙固，可以达到自交联和与纤维交联的目的，以提高染色牢度。使用的单体有衣康酸、马来酸酐，甲基马来酸等。专利介绍可达到用羟甲基丙烯酰胺制成的自交联粘合剂相同的染色牢度，而无游离甲醛问题。

b. 用其它反应性单体作自交联单体

① 使用丙烯酸缩水甘油酯为自交联单体

能用作自交联基团除羟甲基和羧基外，还有环氧基、环氮乙烷基等，其中以环氧基最为常用。例如甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA，又称甲基丙烯酸 2.3 环氧丙酯），它的制备一是由（甲基）丙烯酸甲酯与缩水甘油进行酯交换而得，使用的催化剂有氰化钾、甲醇钠、醋酸钾、三乙胺和四

烷基羧酸铵或四烷基羧酸磷等,用缩水甘油为原料制成的丙烯酸缩水甘油酯的贮存稳定性差,在室温下也因易水解而不能久贮;方法二是将(甲基)丙烯酸(钠)在相转移催化剂季铵盐存在下与环氧氯丙烷酯化闭环而得(甲基)丙烯酸环氧丙酯,但有大量氯化物和游离氯残留,还有0.1-1%的未反应环氧氯丙烷存在,及2-3%的水解物2,3-二氯丙醇,造成污染。因此而进行了大量的研究,现用相转移催化法合成丙烯酸缩水甘油酯,它是将丙烯酸钠在相转移催化剂三乙基苄基氯化铵或四甲烷基氯化铵存在下与环氧氯丙烷进行固/液相反应,并使用去催化活性剂,使转化率和产品纯度提高,转化率达99%,收率达78%,纯度达99.7%,2,3-二氯丙醇含量为0.002%,残留环氧氯丙烷0.1%。用丙烯酸缩水甘油酯制成的粘合剂其质量往往与丙烯酸缩水甘油酯的纯度和制取方法有关。对比目前已发表的文献,国内自制自交联单体的质量指标还远远未达到此水平。因此影响粘合剂质量。

采用环氧乙烷基作反应性自交联基的粘合剂其特点是反应性高,其环氧基能在100℃及以下与羧基、羟基、氨基、环氧基和乙烯基交联,因此称之为低温自交联粘合剂。它还可以进行UV交联固化。国内外目前生产的低温自交联粘合剂大多采用GMA、GA与丙烯酸酯等单体的共聚。国内有大量文献报导。

②使用自交联有机硅作自交联单体

使用自交联有机硅单体与丙烯酸酯等单体共聚的乳液粘合剂或涂层剂是近年来受关注的研究方向,可使粘合剂主链中引入化学键稳定性高的硅氧键,表面能低且手感柔软,人们称之为硅丙乳液。它是带有乙烯基双键与自交联基的有机硅单体如采用含水解阻碍性官能团的乙烯基三异丙氧基硅氧烷,与丙烯酸酯进行自由基乳液共聚,制成硅丙乳液,是综合性能优异的自交联型粘合剂。其合成方法已有不少人研究成功,还未见商品供应。

(2) 将羟甲基丙烯酰胺进行改性

用丙烯酰胺在催化剂存在下与环氧氯丙烷缩合而制成环氧丙基丙烯酰胺作自交联剂。它具有与丙烯酸缩水甘油酯自交联基低温交联相同的特性。

另外,有人认为从理论上解释羟甲基丙烯酰胺释放甲醛的原因是由于酰基的吸电子性较强而导致羟甲基亚胺键不稳定,提高亚胺键的供电子或吸电子性就可以提高此键的稳定性,便能从根本上消除羟甲基丙烯酰胺的释放甲醛问题,而不必用取代自交联单体的方法也能达到释放甲醛为零的目的,这一设想被事实所证实。在丙烯酰胺单体上接一个烷基成为N-烷基丙烯酰胺,进行甲醛羟甲基化而作为自交联单体,用N-甲基取代的羟甲基丙烯酰胺制成的粘合剂其释放甲醛几近于零,乙基或丙基取代的可达零释放。羟甲基丙烯酰胺用醇醚化,也可提高亚胺键的稳定性,从而减少释放甲醛,醇的碳原子数越多,稳定性越好,释放甲醛越少,因此用乙二醇或聚乙二醇醚化,也同样可以达到甲醛的零释放,而这种单体可用一步法制备,比GMA制备容易。这种方法叫改性法。

在使用改性法时,为消除自交联单体中的残余甲醛,在粘合剂中常加入高效甲醛捕捉剂,国内目前常用的甲醛捕捉剂是肼,它的捕捉效率不高,以致难于达到零甲醛,目前已经找到不少可达到零甲醛的捕捉剂,诸如2,4-戊二酮,2-氰基乙酸酯等等。它们非但能捕捉粘合剂中已存在的甲醛,还能消除逐步释放的甲醛,以及消除织物在存放时吸收环境中的甲醛,使布疋上的游离甲醛量控制在0-20mg/kg。

也有用羟乙酸丙烯酰胺作为自交联剂,因引入羧酸基而不会释放出甲醛 us4774283

(3) 制备交联型粘合剂以取代自交联粘合剂

AcraminFWR 是典型的交联型粘合剂, 20 世纪五、六十年代时是我国使用最广泛的粘合剂, 它分子中具有氨基, 可与交联剂 AcrafixFH 交联, 后来逐渐被丙烯酸酯粘合剂所取代, 因为它的手感和透明度不如丙烯酸酯粘合剂, 还有轻度泛黄。但在丙烯酸酯粘合剂的组分中, 因当时无含有反应性基团的单体供应, 所以制成非交联型粘合剂, 后来加入了羟甲基丙烯酰胺单体才制成自交联型粘合剂, 现在情况有了很大变化, 含氨基的和含羟基的单体均有供应, 为制成交联型粘合剂创造了条件, 比如用丁烯胺 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) 和 α 羟基丙烯酸乙酯 [$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH})-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$] 作为交联单体与丙烯酸丁酯、丙烯腈等共聚而制成交联型粘合剂, 印花时在印浆中加入交联剂, 经汽蒸, 交联剂便与粘合剂和纤维交联而获得坚牢的皮膜, 不需要焙烘固着, 又没有游离甲醛问题。新型的涂料印花粘合剂常采用此方法。

2. 使用无甲醛交联剂

即使使用自交联型粘合剂, 为了提高染色牢度, 在粘合剂产品中常加入交联剂, 用得最多的是醚化的六羟甲基三聚氰胺, 它的残余甲醛量高, 虽经醚化, 但释放甲醛量也很高, 后来用醚化 2D 树脂取代, 降低了游离甲醛, 但仍是具有相当多的游离甲醛产生, 为此, 要取代之。

无甲醛交联剂品种很多, 国内外各著名化工公司都有无甲醛交联剂品种供应, 就化学结构来说有环氧基的, 如交联剂 EH, AcrafixFH, 也有丙烯基的, 如交联剂 P, 也有环氧乙烷基的, 也有两个以上嵌段异氰酸酯基的, 它们可以与含羟基、氨基的粘合剂交联。但它们只能添加到印花浆中使用, 不能加在粘合剂中, 因它们的反应活泼剂较高, 能在较低温度下发生交联反应。

要取代醚化六羟甲基三聚氰胺而用于添加在粘合剂中作为交联剂, 只有降低它的释放甲醛量, 使之达到零释放, 目前正在为此而创新。

3. 为无甲醛拔染剂而创新

雕白粉、德可林 (Decroline)、氯化亚锡和二氧化硫脲是常用的拔染剂, 适用于各种纤维材料的拔染印花。使用最广泛的是前三种。二氧化硫脲因还原电位高, 易造成过还原而采用较少。雕白粉是纤维素纤维拔染剂, 它与德可林在还原时都会释放甲醛, 拔染后经洗涤而可以洗去, 而后就不会再释放甲醛, 相对而言, 造成织物上游离甲醛提高的可能性较小。但也是一种释放源。为减少游离甲醛, 国外专利介绍使用无甲醛拔染剂羟苯甲基亚磺酸钠 [$\text{HOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SO}_2\text{Na}$], 俗称苯甲醛合次硫酸钠。它是由苯甲醛与保险粉反应而得。使用时不会产生游离甲醛。

三、为解决手感、染色牢度和提高质量而创新

涂料印花与染料印花比较, 存在着涂料印花鲜艳度、色泽提升性不如染料印花, 以及手感差, 粘搭感强和吸尘性高与印花时容易堵网等缺点, 和手感与染色牢度间的矛盾难以平衡等致命伤。要是这些问题全部获得解决, 那末染料印花必定失去市场, 涂料印花将成为无可取代的工艺。涂料印花具有工艺流程短, 印花后不需进行水洗, 且适用于各种纤维材料的印花, 达到节能减排的目的, 所以在服装印花上占最主要的地位。涂料印花革命性的创新就是围绕解决上述问题而展开的。现将已经研究且取得一定成效的创新项目汇总如下:

(一) 为制取鲜艳度好、给色量高的纳米涂料而创新

涂料的鲜艳度取决于颜料的粒径大小、颜料颗粒的形状和颜料的晶型及晶体的完整性, 它们影响颜料的分散性、着色强度、耐候性、耐光性和耐热性以及电致发光 (EL) 能力。在喷墨印花中, 控制颜料颗粒大小及其颗粒分布情况非常重要。为适应喷墨印花的需要, 对涂料中的颜料

颗粒进行了较多的研究。过去在使用研磨法粉碎颜料颗粒时,发现颗粒越细则鲜艳度越差的现象,现在证实这是因为机械法研磨时损伤了晶体的完整性和改变了颜料粒子的形状而导致光反射差而影响了色泽鲜艳度,如果能保持晶体的完整性和保持颗粒形状,则颗粒粒径越细,因反射光的表面积增加而使鲜艳度大大提高,给色量也随之递增。所以使用纳米级的涂料浆(20-100nm)可以克服涂料印花鲜艳度差的缺点。这已经为实验所证实。

使用纳米涂料进行涂料印花,除鲜艳度和给色量提高外,其干磨和湿摩牢度可提高半级到一级,渗透性和印花均匀性明显提升,但皂洗牢度则下降,这是因为纳米级颜料的渗透力强所致。

纳米涂料是否有生命力是目前众所关注的问题,纺织品上是否适宜采用纳米材料加工其观点不一,但持否定态度的人数越来越多。过去一段时间大家热衷于纳米材料的宣传,印染助剂也赶时髦而贴上“纳米”的照牌,以此招揽客户,其实纳米材料的应用应一分为二,有其渗透力强而可渗入到过去难于渗透入内的材料中去而产生独特的效果,也因渗透力强而能渗入人的皮肤而进入内脏并累积,造成慢性病的危险,汽车尾气是纳米级的,它的危害不仅是尾气含有少量有毒物,而是它渗入人体内脏并累积,造成耐久性的毒害,大气中的酸雾和沙尘暴的危害性也是因为它含有纳米级的粉尘。织物上印有纳米涂料是否会渗入人体内脏而致病害,这是要经过长期动物试验和考核才能得出结论。纳米材料的应用希望大家持审慎态度。纳米涂料也因此而不断研究,目前有人认为可改用亚纳米涂料(粒径 100-300nm),使它不会渗入皮肤而杜绝病患。或将纳米涂料制成微胶囊,在纳米颜料芯材外包上反应性的囊衣,使之成为一个整体,以克服其渗透力强的缺点,而保持鲜艳度佳给色量高的优点。

纳米涂料的制备方法很多。有研磨法,硫酸重结晶法,溶剂沉淀法等等,都可使用,选用原则是以保证其晶体、颜料形状和晶型不受破坏为前提。最新专利介绍使用溶剂再沉淀法制取纳米颜料可减少污染,制得较理想的纳米颜料,它是将颜料溶于有机溶剂中,然后在搅拌下倒入溶解力差的溶剂中,使有机颜料重结晶而制成纳米颜料,例如酞菁颜料可溶于硫酸中,在搅拌下倒入水中而制成纳米酞菁。

(二) 为制备 PU/PA 互穿网络(IPN)粘合剂而创新

作者曾做过 PU/PA(聚氨酯/聚丙烯酸酯)的 IPN 粘合剂试验,在中国印染行业协会印花专业委员会第二届印花学术会议上做过报告。而后国外厂商陆续在国内销售 IPN 的 PU/PA 型粘合剂,受印染厂的欢迎,其特点是通过互穿网络,使 PU 与 PA 强迫互容而达到手感比 PA 粘合剂柔软,耐高温、低温性能提高,耐溶剂性提高而透网性改善等效果。制造方法简便,原料供应没问题,是改善 PA 粘合剂简易可行的方法,但迄今还未被国内所重视,至今未见有国内产品供应。

IPN 的特点有四:一是使两种参与 IPN 的 PU 与 PA 性能互补,发挥 PA 的粘度低、透明度好,和 PU 的手感软、透网性好的特长;二是产生特殊的协合作用,达到单独时所不能获得的效果,例如因粘着力提高而提高染色牢度,可使干磨和湿磨牢度提高;三是可以制成高含固量的粘合剂;四是可使玻璃化温度(T_g)靠近而使手感柔软,抗蠕变性增强而适应针织物的印花。

(三) 为制备聚氨酯改性的丙烯酸酯粘合剂而创新

聚氨酯用作涂料印花粘合剂已有很长时间,主要用于服装和针织物的印花,它具有弹性好,拉伸回能性佳,手感柔软等特点,但存在耐溶剂性、耐温性和耐老化性差,价格较高等缺点。聚氨酯粘合剂有溶剂型和水分散型两类,前者是用有机溶剂如 DMF,甲苯或二甲苯溶解聚氨酯,后者是以水分散性基团封端而制成粘合剂,印花清晰度和染色牢度以前者为佳,但溶剂有毒,污染环境,目前在服装印花中两者都用。

用脂肪基或芳香基的二异氰酸酯与二元醇缩合成聚氨酯预聚体,再与丙烯酸进行酯化反应制成丙烯酸聚氨酯酯 (polyurethane-acrylate),然后与其它单体共聚,制成聚氨酯改性的 PA 粘合剂,就具有比 PU 与 PA 的 IPN 粘合剂更具特色的柔软型自交联型粘合剂。它保持丙烯酸酯骨架,具有丙烯酸酯粘合剂的固有特性,又有聚氨酯侧键,具有聚氨酯的特点,是比较理想的粘合剂。研究报告指出若丙烯酸用 PEG、PPG 为 2000 为基础的聚氨酯酯化所制成的粘合剂可获得最佳的给色量和染色牢度。摩擦牢度也可提高,手感特别柔软,可接近染料印花。

(四) 为制备有机硅改性的丙烯酸酯粘合剂而创新

有机硅具有柔软,光滑的特性,是常用的柔软剂。为改善粘合剂的手感和提高摩擦牢度,在 20 世纪 50 年代时,就试验在涂料印花色浆中添加甲基硅油柔软剂,结果发现,在印浆中加入 0.1-0.3% 的有机硅柔软剂,印花下机时手感有所改善,但在汽蒸(焙烘)后,则无明显提高,对湿摩牢度略有增加,但达不到半级,而干磨则反而下降,尤其在用量超过 1%,使用焙烘固色时,干摩下降半级,用量越多趋势越明显。氨基硅油也有类似现象。发生这种现象的原因久而不得其解,现在知道有机硅与粘合剂高聚物是独立存在于织物上,相互间没有纠缠,各自行动,在成膜过程中,有机硅被挤入粘合剂乳液颗粒的缝隙间,因分子量小有一部分便渗透到纤维中,既不产生柔软的手感感觉,也不影响牢度,另一部分及颜料颗粒则留在粘合剂皮膜的孔隙中,因为有机硅的表面能小,摩擦系数低,而使颜料颗粒与粘合剂的粘着力减小,在摩擦时,颜料颗粒易被从皮膜中擦下来,从而使干摩牢度下降,还有一小部分有机硅滞留在皮膜表面,但其数量随热处理温度提高和时间增加而减少,另外,它在热处理时向皮膜和纤维转移,所以造成手感无明显改进。这种现象的产生归咎于有机硅分子与粘合剂分子不成为一体,因此产生了用有机硅对丙烯酸酯进行改性的设想。

用有机硅对丙烯酸酯粘合剂改性现在已取得可喜的效果,改性的途径和方法各异,从文献报导来看,有用含氢硅油与丙烯酸酯粘合剂中的单体反应,利用含氢硅油中氢的活泼性而可与多种官能团进行化学反应的特性而引入有机硅,然后乳液聚合制成粘合剂,使粘合剂侧链中具有有机硅基团;也有用有机硅的端羟基与丙烯酸酯化而引入有机硅;还有用含乙烯基的有机硅油作为单体参与自由基乳液聚合。用各种方法把有机硅对丙烯酸酯粘合剂进行改性,将有机硅引入丙烯酸酯粘合剂的主链或侧链,制成有机硅丙烯酸酯乳,俗称硅丙乳液,它兼具有有机硅与丙烯酸酯聚合物两者的优点,手感大大改善,耐高温、耐化学品及耐紫外、红外及耐辐射性显著提高。引入主链的有机硅,利用其 Si-O 键键能大、表面能低的特性,可改善其耐水洗、耐高、低温性和耐老化性。可耐水洗达 4 万次。是其它改性粘合剂无法比拟的,因此具有很好的发展前途,值得重视和研究。

前面已介绍使用含水解阻碍性官能团的乙烯基三异丙氧基硅氧烷既是自交联单体,又是有机硅改性剂,制成的粘合剂兼具自交联和有机硅改性的效果。

有机硅改性丙烯酸酯粘合剂印花后手感特别软,牢度也好,因为有机硅接在粘合剂分子中,不会迁移或渗透入纤维内部,而覆盖在织物表面,不象普通的氨基硅油微乳油在熨烫时会快速渗入纤维内部而致手感变差,所以若以等摩尔的效果来比,粘合剂中有机硅的效率远超过柔软剂。印花后不用氨基硅油柔软剂处理,也能产生滑、爽、软的感觉。

(五) 为制备核/壳结构粘合剂而创新

核/壳结构是解决粘合剂手感与牢度一对矛盾的有效手段,已为大家所认识并在实践中取得证实。

制备核/壳结构粘合剂是我国最早运用于改善印花性能,改善网印堵网的一种制造方法,但至今我国还没有做成真正的核/壳结构粘合剂,缘于缺乏系统试验和周密的检测。把简单地理解成聚合时先加的单体是粘合剂的核,后加的单体是壳,对反应过程中单体选择,竞聚率,引发剂和乳化剂的选用,核的形成情况,核与壳的大小以及乳液颗粒粒径及其分布情况,溶液中游离单体量都未作周密研究与检测,对核壳间聚合物的相互渗透与共聚更是不大清楚,这样制成不出真正的核壳结构粘合剂,因此没有达到预期的目的。真正的核/壳结构粘合剂决定其性能的,起主导作用的是壳的成分,比如, T_g 是表征手感的一个指标, T_g 低则手感好,决定 T_g 大小是壳的单体组分,壳由软单体组成,则 T_g 低,手感软,为改善丙烯酸酯粘合剂的手感大多采用硬单体为核,软单体为壳的核/壳结构,又如最低成膜温度(MFFT)除决定于 T_g 外,还与乳液颗粒粒径有关, MFFT 随粒径增大而提高,平均粒径增大一倍,其 MFFT 升高 2.8°C 。因此,制备真正的核/壳结构粘合剂还值得进一步研究,因为我们可以利用它来改变粘合剂的手感和牢度,在感觉和牢度一对矛盾中寻求解决方法。

(六) 为制备涂料微胶囊而创新

将颜料颗粒用粘合剂制成微胶囊能显著提高染色牢度,特别是摩擦牢度,大幅度降低粘合剂用量,从而解决粘合剂手感硬的问题。使手感与牢度一对矛盾得到妥善解决。

涂料微胶囊技术早就提出,但至今还未见产品,是因为它涉及面较广,要从颜料制备开始,从制成微细状颗粒的颜料开始,再制成颜料微胶囊,颜料品种和色谱要齐全,印染厂印花时根据花样式色泽选用颜料微胶囊浆进行拼色,不需要再加粘合剂,印花后经焙烘或汽蒸固着,印花工艺简化。国内已有人申请专利涂料微胶囊的制造是先制造超微细粒颜料,以它为囊芯,加入粘合剂单体进行聚合,使粘合剂单体在颜料颗粒外聚合成高聚物,把颜料包埋而成为囊衣,使每个颗粒外都在粘合剂囊衣包埋之中,印花后成膜时,每个颜料粒子外都有粘合剂,这与印花色浆中加粘合剂和涂料不一样,在印浆中大部分涂料是分散在水相中的,粘合剂成油滴分散在水中,两者不成一体,成膜时粘合剂液滴相互靠拢而变形成为连续性的皮膜,颜料粒子有的被粘合剂包埋,有的则在皮膜表层,只有部分与粘合剂粘着,它就很容易被摩擦下来而造成摩擦牢度欠佳,现在制成微胶囊,每个颗粒都包埋在粘合剂中,就不容易被擦掉,所以摩擦牢度好,同时粘合剂成膜可以不是连续性的,而可以是点状的,所以粘合剂用量可减少,可节省 $1/3$ 到 $1/2$,因此手感也就不是问题了。

此法的实施关键在于颜料微细颗粒的制取、囊衣材料的选择和微胶囊化技术,以及粘合剂的制备方法,要做到商品化还有大量工作要做。

四、为节能减排而创新

一般在涂料印花后要经过 150°C 高温焙烘固着 3-5min,以使粘合剂成膜及自交联剂进行交联反应,耗能较多,是否可以低温交联或使用耗能小的方法进行固着,是当前研究的课题。现在正在试验且初见成效的有几种方法:

(一) 使用低温自交联粘合剂

前面已经介绍,使用丙烯酸缩水甘油酯作为自交联基,可将交联温度从 150°C 降到 100°C ,只要经 100°C 汽蒸 5min 即能进行交联反应,可节省能源。

(二) 紫外线(UV)固着法

紫外线使树脂固化在其它行业中已成熟应用,例如牙医对牙病患者进行补牙时使用的便是UV固化法,补牙树脂与光引发剂拌匀后嵌入补牙处,然后用紫外光照射仪照射,在10s内即能使补牙树脂固化为坚硬的固体。

UV固化在涂料印花上的使用始于喷墨印花,原来使用粘合剂的齐聚物作印墨的树脂,加涂料后经喷咀喷射到织物上,然后再经焙烘固着,固着时齐聚物在引发剂存在下聚合和交联,使涂料固着在织物上,现在采用UV固着法,将粘合剂单体与齐聚物(因喷墨用印墨要控制粘度)、光引发剂、涂料制成的印墨喷射到织物上,经紫外线照射,能在1-10s内使印墨发生引发、聚合、交联反应而固着在织物上,用不到再经焙烘处理。使能源消耗降低到几近于零。现在紫外光源就安装在喷墨印花机上。在这基础上现已开始研究常规印花法UV固化,并已申请了专利。

(三) 电子束固着法

电子束固化法(electronbeamcure,简称EB)也可用于固化棉和涤纶织物上的涂料印花。在棉和涤纶织物上印上涂料印花浆,印浆中含有粘合剂单体如丙烯酸四氢呋喃酯及齐聚物如三官能团的聚氨酯-丙烯酸酯,作为电子束能固化的基材,印花后经1.5meV(25W)电子束发射器发射的电子束照射,就能使固化基材固化,与传统的涂料印花相比,用电子束固化法固着的效果,比传统涂料印花给色量高,手感软,摩擦牢度自洗牢度汗渍牢度均高于传统的涂料印花,而能源可大为节省,值得研究。

(四) 纤维变性法

纤维变性法在涂料染色上已广泛使用,先将棉纤维用阳离子变性剂变性,使纤维具有阳荷性,然后用涂料染液浸染或轧染,因涂料颗粒表面吸附了阴离子的分散剂,而带阴荷性,因此而能被阳荷性的纤维靠静电引力而吸附,具有一定的染色牢度,特别适用于仿旧服庄如牛仔面料的染色,染色时不需加粘合剂。目前使用的变性剂大多是带环氧基的或带一氯均三嗪基的叔胺或季铵化合物,它们与纤维反应而引入阳荷性,也有用双丙烯基季铵盐单体,在纤维上引发聚合,使之与纤维反应而引入季铵基。这种方法现在移植到印花上,也获得良好效果。关键是选用阳离子变性剂,有不少研究论文发表,选用的变性剂范围较广,在研究中发现,若变性剂中含有两个以上反应性较高的反应性基团,即使是弱阳荷性的,它们便能与带氨基、羟基、羧基、酰胺基、磺酰胺基等可交联基团的颜料或染料进行交联,便能使之形成共价键而牢固染着,变性剂中的反应性基团有异氰酸酯基、环氧基、二氯均三嗪基、乙烯砜基等等。据报导,可达到100%的固着率,可克服白地沾色和减少排污。如果这种方法能完全解决色谱问题,将有无限发展前途。

各种印花用白地防沾污皂洗剂

唐增荣 上海市印染技术研究所

摘 要:介绍了不同染料(活性、酸性、分散、阳离子),不同织物(机织物、毛巾、扎染印花)印花用的白地防沾污皂洗剂。

纺织品用染料印花后,都必须进行充分严格的水洗,皂洗或者还原清洗工艺,才能达到一定的色牢度,它比染色的后的皂洗难度更大,这是因为印花后的皂洗浴中含有大量的高聚物浆料,这些从织物上洗下来的高聚物浆料与未固着的染料,印花助剂等溶和在一起,很容易回沾污到印花织物的白地上和花纹图案处,沾污白地上造成白地不白,沾污到花纹上造成花纹色光变色或者色牢度下降。其所用的皂洗剂根据不同的纤维,不同的染料和不同的印花工艺是不一样的,但必须都有防止沾污的功能。从而达到白地洁白,印花色泽纯真鲜艳。

目前印花用白地防沾污皂洗剂可分为活性染料在棉布上印花用的白地防沾污皂洗剂、酸性染料在丝绸、羊毛上印花用的白地防沾污皂洗剂、分散染料在涤/棉织物上印花用的白地防沾污皂洗剂、冰染染料在棉布上印花用的白地防沾污皂洗剂、阳离子染料在腈纶织物上印花用的白地防沾污皂洗剂、活性染料在毛巾织物上全幅地印花用的白地防沾污皂洗剂,冰染染料与活性染料在棉布上共印印花用的白地防沾污皂洗剂,还有扎染印花用白地防沾污皂洗剂等等。其中活性染料在棉布上印花用的白地防沾污皂洗剂最为广泛。

一、活性染料印花用白地防沾污皂洗剂研制

活性染料色谱齐全、色泽鲜艳、是纤维素纤维印花的首先染料。

活性染料印花后的皂洗工艺,其机理很复杂,不仅发生物理交换和冲稀作用,而且还有物理化学作用,虽然国内外研究都很活跃,但至今还没有一个十分可靠的皂洗标准,实际生产时多半靠经验来判断和制定皂洗工艺。

1、防沾污概念

印花白地防沾污是较通俗的名称,沾污顾名思义是在印花生产中洁白的织物上(白地色)沾上污色(不需要的色泽),有时亦称沾色,它和印花搭色不一样,印花搭色疵病是印花色浆粘搭或复印于印花织物表面,产生无一定规律形状的色斑。

印花后的皂洗工艺、其皂洗剂可用下列关系式表示:

纤维污垢+皂洗剂 $\rightleftharpoons$ 纤维、皂洗剂+污垢、皂洗剂

其中污垢包括印花浆料,水解染料和印花助剂,上述平衡式中的逆向符号表示存在的污垢再回沾于纤维表面的可能,皂洗剂如果没有防沾污效果,就会造成污垢(浆料、水解染料等)再沉积于纤维表面,皂洗工艺不能很好完成。

从上述平衡式中也可以看到皂洗剂应与纤维有较强的亲和力,也要与污垢(染料、浆料等)