

合 成 增 稠 剂
在 涂 料 印 花 中 的 应 用

北京化纤工学院 钱润琴 张春安

北京市纺织工业局 岑乐衍

北京第二印染厂 程霞云 施守孚 崔福英

一九八三年四月

合成增稠剂在涂料印花中的应用

一、前言

涂料印花的应用已有数十年的历史，是重要的印花方法之一。

这个方法的最大优点是工艺简单、流程短，印花后一般不需要进行水洗处理，有利于节约能源。由于涂料对纤维无直接性，靠粘合剂将涂料牢固地粘着在纤维上，所以涂料印花适用于各种纤维及其混纺织物。目前，已大量应用于家具、窗帘、床上用品装饰用布和衣着用布等，均有良好的效果。特别是用在化纤混纺织物上，不象染料印花那样往往需要用两种以上不同性质的染料来进行印花和固色，工艺繁复。涂料印花色谱范围广，不仅具有染料印花同样的色谱，而且还能表现一些特殊的印制效果。如荧光涂料、白涂料和金银粉印花，植绒印花，发泡印花等。总之，涂料印花的应用范围是非常广的。据统计，世界涂料印花为印花布总产量的40~45%，全年约为80亿平方米。欧美市场报导，涤/棉布采用涂料印花甚多，约占80~90%。

涂料印花除涂料着色剂（颜料）本身外，很重要的组成部分是粘合剂与增稠剂。粘合剂质量的优劣，影响着涂料印花布的成品质量，尤其是在色牢度与手感方面。粘合剂按其分子结构而言，基本上可以分成三代产品：第一代是非交联型粘合剂，分子中不存在产生交联的官能团，一般色牢度较差，可以说已经属于淘汰产品之列；

第二代为外交联型粘合剂，应用时需外加交联剂，以促进粘合剂形成网状皮膜，现在国内常用的东风粘合剂属于这一类；第三代为自交联型粘合剂，即粘合剂本身具有自相交联的基团，如羟甲基、环氧基、乙烯亚胺基等，这样应用更为方便，可以不用另加交联剂，通过高温焙烘后，粘合剂本身即能自行交联而形成网状皮膜。国内近年引进的粘合剂如麦芝明MR—96，印奈妥（Inatol）K—200等都属于这一类。由于它们有能提高摩擦牢度，刷洗牢度的特点，颇受涂料印花工作者的欢迎。但在应用时，仍还需要依靠高温（150℃以上）焙烘固色。近年，为了进一步节约能源与简化工艺，有些国家正在致力于低温焙固型粘合剂的研究，即所谓第四代的产品。我们期待着这种新一代粘合剂的问世，以便使涂料印花技术取得更新的发展。

增稠剂有各种不同的类型，其发展可分为天然增稠剂，溶剂增稠剂（或称乳化增稠剂）与合成增稠剂几个阶段。在1930年，涂料印花的早期，曾用过淀粉、变性淀粉等的天然增稠剂，但效果很差，存在给色量低、色牢度差、手感硬等缺点。1937年后，开始出现了溶剂增稠剂，即乳化浆的应用，由于它有较好的性能，使涂料印花有了迅速的发展。这种溶剂型增稠剂可分两大基本类型。即水/油型乳化浆与油/水型乳化浆两种。水/油型即水分子悬浮于连续的油相中（常用的有煤油），所形成的乳化体。虽煤油用量少，但仍存在易着火的安全和在印花时设备、用具不易洗清的缺点。50

~60年代,较多的发展油/水型乳化浆,它具有易洗涤、手感好、鲜艳度高的特点。油/水型乳化浆,按煤油含量,又可分为高溶剂(70%左右煤油)、中溶剂(40%煤油)及低溶剂(15%~20%煤油)三种。见图1~图4。

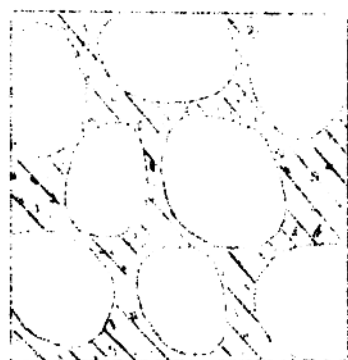


图1 水/油相



图2 油/水相(高溶剂)

粘合剂 -
涂 料
水
油 (M)

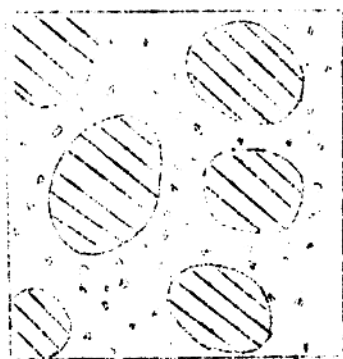


图3 油/水相
(中溶剂)

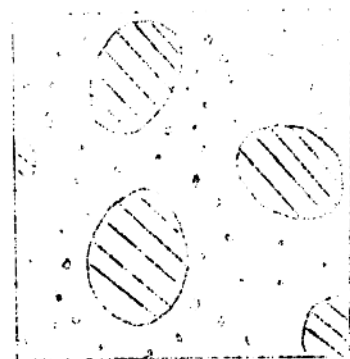


图4 油/水相
(低溶剂)

$$\text{印花浆消耗 } 50 \text{ g/m}^2 = 5 \text{ kg/100 m}^2$$

但印花浆如要求高粘度时，则需采用70%煤油的乳化浆，但这样就要浪费大量的煤油，这种溶剂又很难回收，散逸到空气中，造成环境极大的污染。所以近年已成为涂料印花生产应用中的一大难题。如按全世界涂料印花产量为80亿平方米，平均的煤油含量为30~40%，印花浆消耗按50克/米²计算，则全年煤油消耗量将是

$$\frac{50 \times 80 \times 30-40\% \times 10^8}{10^3 \times 10^3 \times 10^3} = 12 \sim 16 \text{ 万吨}$$

10³ kg, 10³ 吨, 10³ 万吨

当惊人的数字。随着世界能源的紧张，为此欧美各国正在致力于研究低溶剂型乳化浆，以及更新的无煤油的合成增稠剂。据闻有的国家，如西德、英国为了防止环境污染，已制定了法令，禁止使用煤油乳化浆。因此这种全水性的合成增稠剂的应用就更为迫切了。

随着四化建设的进展，国家对节约能源和控制环境污染也日益重视，因此在涂料印花中开发对合成增稠剂的应用研究是势在必行，同时采用合成增稠剂后，能给涂料印花工艺带来更多的优点，这使我们进一步认识到这项课题研究的重要性和必要性。

二、涂料印花用合成增稠剂的试验

1. 合成增稠剂的流变特性

合成增稠剂的流变特性将对其色浆印花效果起着重要的影响，因此合成增稠剂的流变性是^{修正}含量其印花效果的重要标志。

配制1.4%合成增稠剂PTF原糊，在迴转式粘度计上（民主德国RV型）在不同的剪切速率下测定其粘度的变化。结果见表1。

合成增稠剂 PTF (1.4%) 剪切速率对粘度的影响

1) 以上用 r

切应力 (Z) 达因/厘米 ²	1243	1529	1416	1561	1734	1994	2254	2688	3179	3874	4682
剪切速率 ($\frac{du}{dr}$) 秒 ⁻¹	3.00	5.40	9.00	16.20	27.00	48.60	81.00	145.8	243.0	437.4	729.0
粘度 (η) $\times 10$ 厘泊	4.140	2.460	1.570	0.963	0.642	0.430	0.278	0.184	0.131	0.085	0.064

(p7)

把切应力对切变速率作图得曲线图 10。从图 10 可以看出，合成增稠剂 PTF 的流动特性是属于假性流体类。当切应力小于该体系流动屈服值 1000 左右达因/厘米² 时，

非牛顿型

体系虽受切应力作用但不显示流动。

这样的体系是由于分子间引力的作用，使得大分子的一些地方形成了“结构”，即网状结构，这些“结构”虽然不很牢固，但能起到牵制大分子的作用，使体系流动性下降。这种体系一般初始粘度很高。若剪切应力一超过它的屈服值时，体系的粘度随着剪切力的增加而迅速下降。见图 12。因此在印花过程中，当这样的色浆受到一定的剪切力作用时，粘度会急剧下降。剪切力越大，粘度下降愈明显。但这样的下降不是永久性的，当剪切力消除，色浆的粘度就会恢复原状。如平网或圆网印花中刮浆刀作用于色浆时，瞬间色浆的粘度下降，显示出好的流动性，这时色浆易透过

较高目数的网和较好的渗透过织物。当刮刀作用力除去时，粘度立刻恢复色浆重新变稠，因此色浆不易渗化，印制图案清晰。

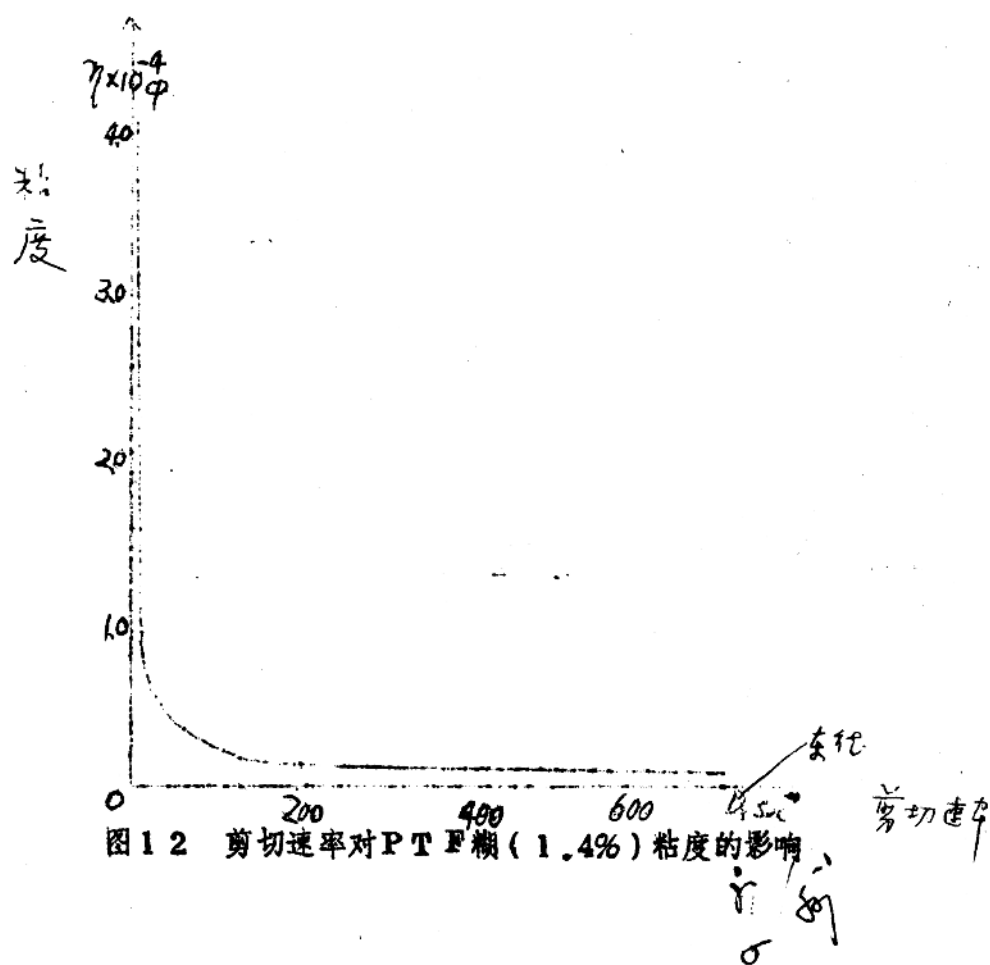


图12 剪切速率对PTF糊(1.4%)粘度的影响

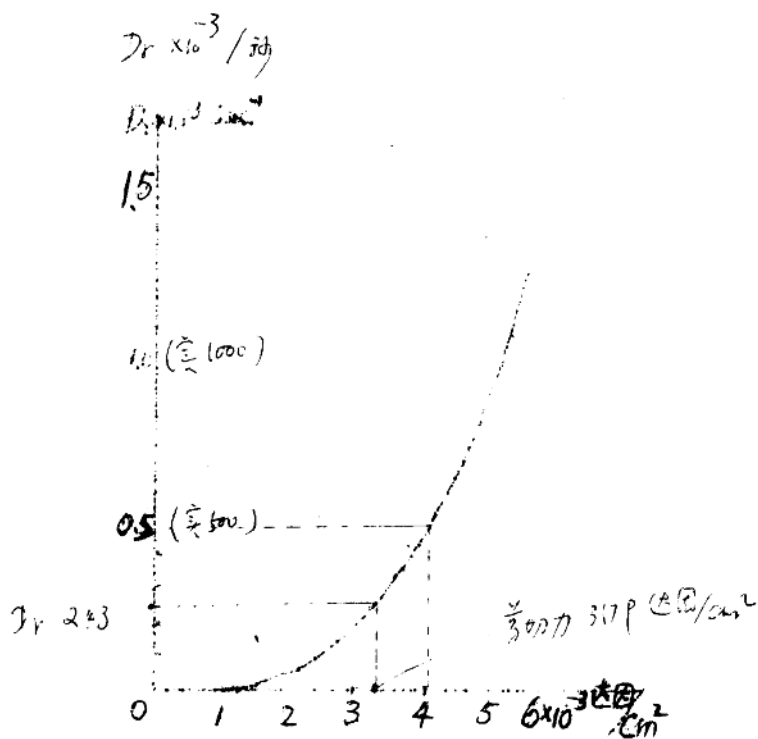


图10 合成增稠剂PTF的流变曲线

2 加入氨水对合成增稠剂 PTF 原糊粘度的影响

配制合成增稠剂 PTF (1.3%) 原糊, 然后分别加入 0.25%、0.5%、0.75%、1%、1.25%、1.5% 氨水 (浓度 27%) 于原糊, 测定氨水用量对原糊粘度的影响。结果见表 2。

表2 氨水用量对合成增稠剂 PTF 原糊粘度的影响

编 号	1	2	3	4	5	6	7
氨水 %	0	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25	1.5
粘度(η) $\times 10^{-4}$	0.963	1.034	0.907	0.838	1	0.785	0.713

从实验结果看, 加入氨水确实可使原糊的粘度上升, 加入 0.25% 氨水时, 粘度已达到最大, 再加入时, 粘度反而下降, 这是因为 PTF 产品本来部分已经是铵盐形式, 因此只需加入适量即可使电离出最多数量的 $-\text{COO}^-$ 负离子。PTF 大分子上有带有许多负离子, 同性电荷相斥, 使得本来呈卷曲态的大分子线团膨松舒展开来。在链段之间吸引了许多水分子, 使自由态的水分子减少, 造成分子链间相对位移困难, 使原糊的粘度升高。但加入氨水过多, 由于同离子 (NH_4) 效应, 使得大分子上羧酸基的电离度反而下降, 使原来已膨松的大分子线团又收缩起来, 导致原糊粘度下降。

3 涂料对色浆粘度的影响

白浆组成⁽¹⁾ 7601 粘合剂 25%, 合成增稠剂 PTF 1.4%, 用氨水调 pH 值至 7—8, 在白浆中分别加入 2%, 4%, 6%,

8%，10%的涂料，调制成涂料浓度不同的色浆，测定其粘度。

结果见表3（图13）

表3 涂料用量对色浆粘度的影响

涂料用品称 色浆粘度 $\eta \times 10$ 涂料用料	0%	2%	4%	6%	8%	10%
涂料红 FFG	3.90	3.90	3.80	3.63	3.63	3.63
涂料绿 FFB	3.70	3.60	3.20	2.80	2.50	2.20
涂料黄 FG	3.70	3.20	3.00	2.80	2.50	2.6
涂料兰 FG	4.10	3.70	4.00	3.90	3.80	3.78
涂料白	3.82	4.14	4.21	4.18	4.18	4.10

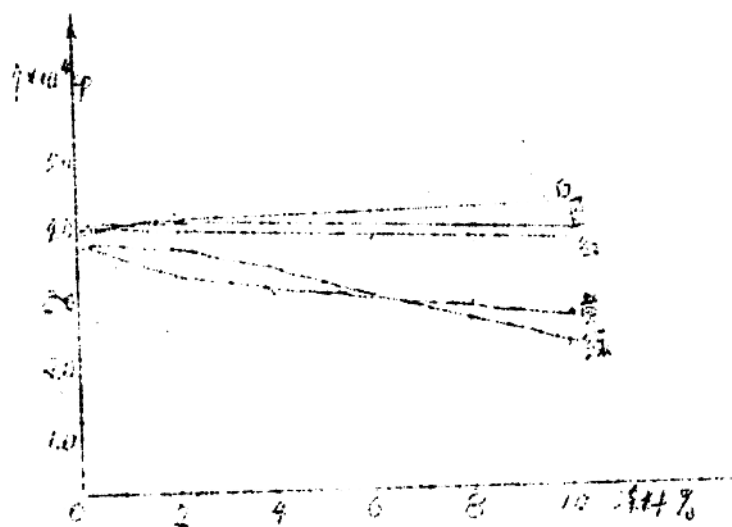


图13 涂料用量对合成增稠剂PTF色浆粘度的影响

实验结果表明：实验中所采用的五只涂料随用量增加(0~10%)，对色浆粘度的影响是不同的，涂料绿 F F B 和涂料黄 F G 对色浆粘度的影响较其它三只涂料为大。实际上，其它三只涂料用量从 0%~10%，对色浆粘度几乎无影响。因此若应用象涂料绿 F F B 那样的涂料，也只需对增稠剂的用量作适当调正即可。

4 不同粘合剂与增稠剂的配伍对涂料印花效果的影响

色浆增稠采用全乳化糊， $\frac{2}{3}$ 乳化糊 + 合成增稠剂， $\frac{1}{3}$ 乳化糊 + 合成增稠剂和全合成增稠剂等四种煤油用量不同的增稠办法，选用了 MR-96, 7601, 东风, Alcoprint PBA 和 FZ-A 等粘合剂和涂料红 F F G, 黄 F G, 绿 F F B, 兰 F G 等进行试验。

处方

名称 \ 用量	全乳化糊色浆	$\frac{2}{3}$ 乳化糊色浆	$\frac{1}{3}$ 乳化糊色浆	全合成增稠剂 PTF	
粘合剂%	30	30	30	30	30
涂料%	6	6	6	6	6
乳化糊%	58	38	19	0	0
氨水	/	PH=7-8	PH=7-8	PH=7-8	0.5
磷酸二氢铵	2	/	/	/	
增稠剂 PTF	/	$\eta=5 \times 10^{-4}$ 左右	$\eta=5 \times 10^{-4}$ 左右	$\eta=5 \times 10^{-4}$ 左右	PTF 121~2 g
水	1	25	43	62	62 100

工艺：手工网印 (满地实块花纹) → 烘干 (80℃ 左右) → 焙烘

30M

($140 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 4分钟)。

调制全乳化糊色浆时，往往由于色浆粘度不能满足印制所需要粘度，还需加少量增稠剂M，使色浆达到印制要求的粘度。调制含有PTF色浆时，不加释酸剂磷酸氢二铵，因为合成增稠剂PTF铵盐在高温焙烘时，铵盐分解，PTF回复成多聚羧酸形式。靠羧酸基的电离提供 H^{+} ，而起到磷酸氢二铵的释酸剂作用。所以色浆不需再加 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 。

印制的样品按部颁标准分别进行摩擦，皂煮，刷洗等牢度测定。结果见表4~8。

表 4

表 4

		粘 合 剂 7601						
色浆名称	牢度	摩擦牢度		皂 洗		刷 洗	手感	表面 色 深
		干 摩	湿 摩	棉沾色褪色				
涂 料 绿 FFB	全乳化糊	3	2	5	5	3	好	14.6
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	3-4	2-3	5	5	3-4	次	—
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	3-4	3	5	5	3-4	次	—
	全 PTF	3	3	5	5	4	较差	14.6
涂 料 红 FPG	全乳化糊	3-4	—	5	5	4	好	12.5
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	3-4	3	5	5	4	次	12.9
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	3	3	5	5	4-5	次	12.9
	全 PTF	3	3	5	5	4-5	较差	12.5
涂 料 黄 FG	全乳化糊	4	4	5	5	4	好	14.6
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	4	4	5	5	4	次	14.6
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	4-5	4	5	5	4	次	14.2
	全 PTF	4	4-5	5	5	4-5	较差	14.2
涂 料 兰 FG	全乳化糊	4	2	5	5	3	好	15.7
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	3-4	2-3	5	5	3	次	16.9
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	3-4	3	5	5	3	次	—
	全 PTF	3-4	3	5	5	3	较差	16.3

表 5

MR-96								
色浆名称		牢 度		摩 擦 牢 度		皂 洗		表面 色 深
		干 摩	湿 摩	棉 沾	色 褪 色	刷 洗	手 感	
涂 料 绿 FFB	全乳化糊	3-4	2	5	5	2	好	18.2
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	3	2-3	5	5	2	次之	18.2
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	3	3	5	5	2-3	次之	18.2
	全合成增稠剂	3	4	5	5	2-3	较差	18.2
涂 料 红 FFG	全乳化糊	3	2	5	5	2-3	好	15.7
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	2-3	2-3	5	5	3	次之	15.2
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	2-3	2-3	5	5	3	次之	15.7
	全合成增稠剂	2-3	3-4	5	5	3	较差	15.2
涂 料 黄 FG	全乳化糊	4	2-3	5	5	3	好	10.4
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	3-4	3	5	5	3	次之	12.5
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	3-4	3-4	5	5	3-4	次之	10.9
	全 PTF	3-4	4	5	5	3-4	较差	12.2
涂 料 兰 FG	全乳化糊	3	1-2	5	5	3	好	16.9
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	2-3	2	5	5	3	次之	/
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	2-3	2-3	5	5	3	次之	16.9
	全 PTF	2-3	3-4	5	5	3	较差	17.5

表 6

色浆名称		东 风							表面 色深 k/g
		牢 度		摩擦牢度	皂	洗	刷洗	手感	
		干摩	湿摩						
涂 料 绿 FFB	全乳化糊	3	1	5	5	2	次之	／	
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	3	2	5	5	2	差	15.2	
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	3-4	2	5	5	2	"	14.6	
	全 P T F	3	3	5	5	2	"	15.7	
涂 料 红 FEG	全乳化糊	2	1	5	5	2	次之	14.6	
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	3	2-3	5	5	／	差	12.9	
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	3-4	2-3	5	5	／	差	13.3	
	全 P T F	3-4	3	5	5	／	差	12.9	
涂 料 黄 EG	全乳化糊	2-3	1-2	5	5	2	次	12.5	
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	3-4	3	5	5	2-3	差	14.6	
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	3-4	3	5	5	3	差	13.7	
	全 P T F	3-4	3-4	5	5	3	差	13.3	
涂 料 兰 FG	全乳化糊	2	1	5	5	1-2	次之	16.9	
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	2-3	2-3	5	5	1-2	差	／	
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	2-3	2-3	5	5	1-2	差	18.2	
	全 P T F	3	3	5	5	1-2	差	17.5	

表7

FZ-A								
牢度 色浆名称		摩擦牢度		皂	洗	刷洗	手感	表面 色深 k/s
		干摩	湿摩	沾色	褪色			
涂 料 绿 FFB	全乳化糊	3-4	2	5	5	2	好	—
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	2-3	2	5	5	2	次之	17.5
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	2-3	2-3	5	5	2	"	16.9
	全PTF	2-3	3	5	5	2-3	较差	16.9
涂 料 红 FFG	全乳化糊	3	1-2	5	5	2	好	14.6
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	2	2-3	5	5	2-3	次之	14.6
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	2	2-3	5	5	3	"	14.6
	全PTF	2	3-4	5	5	3-4	较差	15.2
涂 料 黄 FG	全乳化糊	3-4	2-3	5	5	3	好	12.9
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	3	3-4	5	5	3-4	次之	13.7
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	2	2-3	5	5	3	"	11.8
	全PTF	3	4	5	5	3-4	较差	15.2
涂 料 兰 FG	全乳化糊	3	1-2	5	5	1-2	好	16.3
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	2-3	2	5	5	1-2	次之	18.3
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	2	2	5	5	1-2	"	18.2
	全PTF	2	3	5	5	2	较差	17.5

表8

粘 合 剂 P B A								
色浆名称		牢 度		摩擦牢度	皂洗牢度 沾色	刷洗	手感	表面色深 K/S
		干摩	湿摩					
涂 料 绿 FFB	全乳化糊	3	2	5	3-4	好	16.9	
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	2-3	4	5	3-4	次之	15.2	
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	2-3	4	5	3-4	"	15.7	
	PTF	2-3	4-5	5	3-4	较差	16.3	
涂 料 红 FFG	全乳化糊	3	2-3	5	4	好	14.6	
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	3	4	5	4	次之	12.9	
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	2-3	4	5	4	"	12.9	
	全PTF	3	4	5	4	较差	12.2	
涂 料 黄 FG	全乳化糊	4	3	5	4	好	14.2	
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	3-4	4-5	5	4	次之	13.7	
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	3-4	4-5	5	4	"	13.7	
	全PTF	3-4	5	5	4	较差	13.3	
涂 料 兰 FG	全乳化糊	/	2	5	3	好	/	
	$\frac{2}{3}$ 乳化糊	1-2	3-4	5	3	次之	16.3	
	$\frac{1}{3}$ 乳化糊	1-2	3-4	5	3	次之	16.9	
	全PTF	1-2	3-4	5	3	较差	15.7	