

鉴定材料之一

*
* 防风透湿涂层工作总结 *

纺织部研究院纺织所

一九八九年十二月

关于如何解决园网印花机土料工艺印花

堵网眼、提高质量的探讨

园网印花新技术始于六十年代初期。她是在滚筒印花和平板绢网印花的基础上的一次重大革新。在十几年的时间内发展很快，逐步广泛地被采用。已经部分地取代了滚筒印花和平板绢网印花的传统方法。并继续向前发展。据国外杂志报导，滚筒印花的发源地——英国。在1968年园网印花的产量仅占印花总产量的4%，1975年则增为42%，预计1980年可达到47%。而另据世界印花生产的一个典型地区，西欧市场的统计。园网印花占印花总产量的比重，1968年仅为5%，而1975年则激增至49%，预计1980年将达到58%。在短短的时期内，园网印花的产量跃居首位，遥遥领先。这是一个值得引起我们注意的问题。就印制品种和采用工艺来看，国外各家情况不尽相同。仅据荷兰介绍，西欧各家以印制涤纶及其混纺织物为多。其采用的工艺90%为土料。其余为分散染料与活性染料、印地科素等拼用较多。其他地区，目前涤/棉织物采用全土料工艺印花也日益增多。致所以如此是因为土料印花的特点多，即全土料印花适用于多种纤维、品种。土料色谱齐全，日晒牢度较高。可印深浓色泽，印花轮廓清晰，细线条精细。印花过程短，后处理工艺简单，白地白。不用水洗，减少污染。白土料印花白度好，立体感强等（它的缺点主要是摩擦牢度、搓洗、刷洗牢度差和大面积花型手感较硬，目前正在研究改进）。

就国内情况来看，从1974年进口两台荷兰STOCK RD-III-HD型园网印花机开始，到去年五月份止，据不完全统计（进口9台，其中7台荷兰STOCK，瑞士BUSER 2台；国产（上印机制）11台，各地自制9台）总计近30台，今年还将进口10台左右，可增到近40台。就已有的30台而言，尤其是进口的9台，据去年五月份，苏州（园网印花感光胶鉴定）会议园网印花交流情况来看，有不少地区未能开车或未能顺利开车，除设备问题（主要是国产、自制者）外，在工艺上的主要原因之一就是采用土料工艺印花。因土料色浆堵网眼成为主要的关键问题，我们在会上曾简单地介绍了我厂园网印花采用土料工艺印制涤/棉出口织物，如何解决土料色浆堵网眼问题，使开车顺利，产量增加，质量由完成不好而一跃提高到90%以上的情况，受到纺织部领导和与会代表的重视。现仅就我厂园网印花土料工艺印制涤/棉织物的生产实践和试验情况，谈谈关于如何解决土料色浆堵网眼，提高质量的一点体会和探讨。

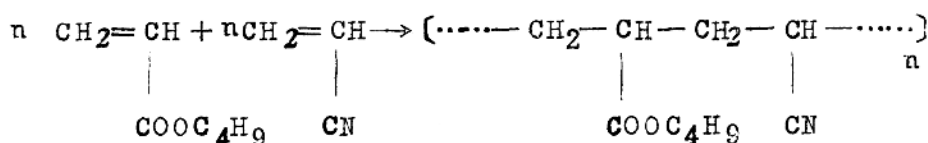
一、涤/棉织物园网印花，土料色浆中加入醋酸胶着剂是解决堵网眼的方法之一

涤/棉织物的土料工艺滚筒印花目前已较普遍采用，而土料工艺的园网印花则尚不多，其主要原因就是因为在印花过程中或订车时，色浆中的粘合剂易结膜堵塞网眼，不仅造成次布，而且影响开车。这是土料工艺园网印花影响质量的关键问题。为此，曾先后试验了几个粘合剂，在当时的条件下，试验结果都不大理想，从牢度、开车等全面考核，选

用了104粘合剂TC，但堵网眼问题不能解决，仍是关键问题。为什么会造成堵网，首先从粘合剂TC的组成来分析如下：

104粘合剂TC是天津染化八厂的产品，为油/水相乳化体。它以OT-10或平平加O为乳化剂，聚乙烯醇为保护胶体，四氯化碳为分子链控制剂，过硫酸铵为引发剂，由丙烯腈和丙烯酸丁酯采用滴加聚合而成的热塑性树脂。当它们共聚时，这两种单体分子双键中的一个键各自打开，相互连接而成为高分子的聚合物。

其反应式如下：



这两种单体的性质各不相同，丙烯腈成膜胶慢，成膜不粘，且较硬，强度较高，延伸性较差，均聚体透明度差。当它的含量较高时，其耐摩、耐洗和搓洗牢度都较好，唯手感不好，大面积印花更为突出，如含量降低，手感虽可改善，但其主要牢度都随之下降。而丙烯酸丁酯易于成膜，其膜粘性大，但柔松，延伸性高、弹性好，均聚体透明度高。属于丙烯酸酯类，其性质随着碳链的变化而变化，其碳链愈长，含量愈高时，其弹性、手感及均聚体的透明度亦愈好，但其成膜快，粘性大，极易堵网眼，不利开车（在104粘合剂TC的实际生产中，如条件控制不当，易造成质量不稳定，可直接影响到印花的质量）。基于104粘合剂TC由丙烯腈和丙烯酸丁酯配比为1：4组成，因丙烯酸丁酯含量较高（含

量低时手感等不好)，所以由它做成的土料色浆，在粘合剂TC含量较高（40%以上，含量低时，中、深色牢度不好）时，园网印花就不可避免地易造成堵网眼问题，影响开车（色浆愈厚愈严重），这已为我们生产实践所验证。为了提高质量，并保证完成和超额完成质量，顺利开车，必须解决这一问题。我们通过多次试验，选用了一种叫作醋酸胶着剂的溶液加入土料色浆中（约5%~20%），既解决了堵网眼问题，又不影响牢度（试验已证实），开车顺利，使质量大大提高（质量由过去不加醋酸胶着剂前完成不好而加后提高到90%以上），保证了任务的完成。

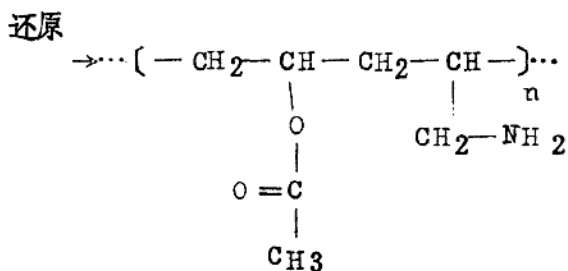
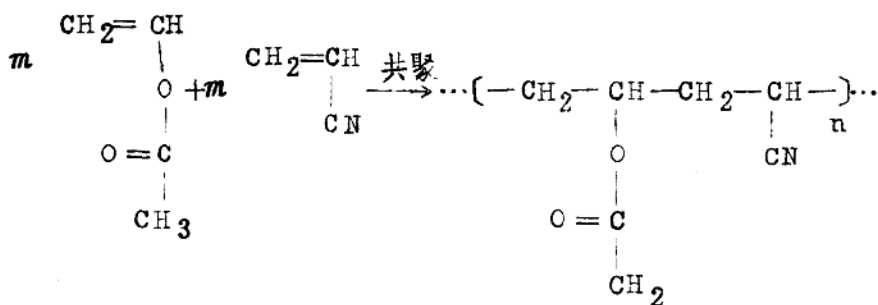
醋酸胶着剂的组成是什么？为什么它能解决这一问题？笔者认为主要是下述原因所致。

醋酸胶着剂的组成如下：（或称阿克拉明FWR醋酸法溶液）

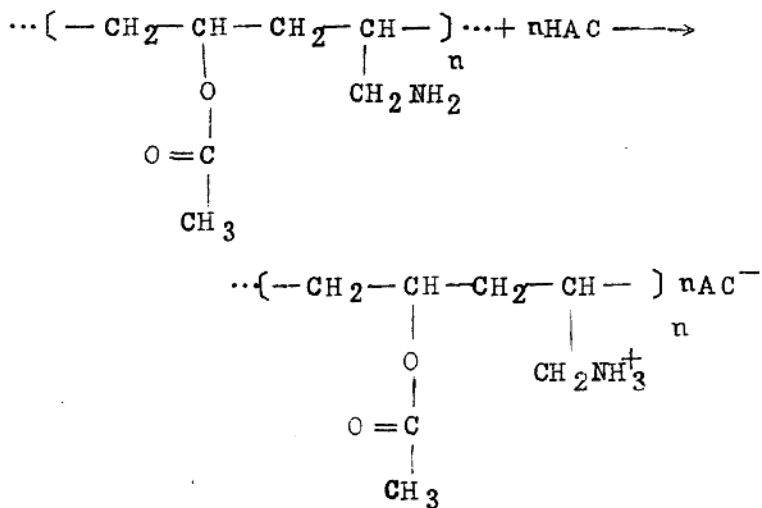
	稀溶液	厚溶液
阿克拉明(ACyamin)FWR粉	7 Kg	10 Kg
醋酸(98%)	8 Kg	12 Kg
水	X Kg	X Kg
	100 Kg	100 Kg

阿克拉明FWR(ACyaminFWRPOWG γ)为含有双官能团或多官能团的多胺化合物，是一种不溶于水，而能在醋酸溶液中溶解的白色细而轻的粉末，具有优良的稳定性，目前普遍认为可能是由醋酸乙烯和丙烯酸两种单体，在一定条件下共聚后，再经还原而成的一种溶于醋酸的热

塑性树脂。其反应式如下：



因长分子链中具有氨基— NH_2 ，所以能与醋酸作用生成盐而呈离子状态。即：



反应中多余的醋酸可为该溶液所形成的胶体保护起来，则不易挥发。该溶液呈透明状态，具有持久稳定性。做成色浆印到织物上经高温或过碱时，醋酸即挥发或中和后形成透明无色的薄膜。

土料色浆中的104粘合剂TC呈弱酸性，PH值为4~5。在酸性介质中稳定性好。随着色浆的PH值的提高或温度的上升或风干，其稳定性逐渐下降，易于结膜。不利开印。所以，色浆中加入醋酸胶着剂后，由于该醋酸胶着剂及其所含醋酸的PH值较低，使其色浆稳定性提高，粘合剂不易结膜，所以在园网印花时不会因土料色浆厚、粘度大或刮刀摩擦等原因造成的温度升高，或风干而使色浆中的104粘合剂合成膜或发粘造成堵塞网眼。印后经烘干和焙烘，使醋酸全部挥发，不影响104粘合剂成膜牢度（生产实践与试验均已证实）所以这样既不影响牢度，又使土料色浆在印花过程中不结膜。（不影响焙烘时成膜），即解决了土料工艺色浆堵网眼的关键问题。根据此理，土料色浆中仅加入醋酸可否？为此曾试验。单加醋酸从理论上说可达此目的。但在实际生产中存在下列问题：①醋酸的加入，不仅味大（加入时），而且易于挥发，放置时间长更为显著；②由于涤/棉织物园网土料印花含浆量大（需要厚浆），如果色浆中加有醋酸或水（我厂土料色浆中一律不加水），则印花时极易造成渗化现象，轻者使花型边缘不正齐，严重者阴边造成次布。所以，在土料色浆中直接加入醋酸来稳定色浆印制涤/棉织物或纯涤织物都是不适宜的。如果用一种胶体物质如聚乙烯醇等，把醋酸保护起来再加入，是否可

以？一般情况下是不行的。因这种胶体若选择不当，不仅影响牢度，更重要的是使其手感硬，如果选择的胶体能克服以上两个问题就可采用。

加入醋酸胶着剂虽然不影响土料色浆成膜，而使土料色浆稳定性提高，不易结膜，解决了园网印花堵网眼问题，提高了质量，但它也存在一定的缺点，即醋酸胶着剂成膜经高温和长期日晒易于泛黄，影响浅亮土料的色光，但可控制用量，实践说明，一般影响不显著，尤其是用量低时更不明显。

滚筒印花土料色浆中加入醋酸胶着剂对稳定色浆（使成膜慢），减少拖浆、刮道等毛病，顺利开车，提高质量也起着一定的作用。

二、尿素在104粘合剂的土料色浆中，对解决粘合剂成膜发粘、堵网起着特殊作用（与其它吸湿剂对比）。

尿素为无味的白色晶体或粉末，其水溶液呈微碱性，并且弱还原性。在含有染料的色浆中，对染料主要是溶解，助溶和吸湿作用。而在以土料（颜料）与104粘合剂调制的色浆中，尿素究竟起什么作用，一般认为主要是起吸湿、稳定的作用。因尿素为吸湿剂，所以在土料色浆中加入尿素，是为了防止或减少在印花过程中色浆中水份蒸发而使粘合剂早期结膜，产生粘结刀口，嵌花筒或堵网眼等毛病。同时尿素加入色浆中，在溶解过程中为吸热反应，可使色浆温度降低亦达稳定作用。但除了上述的作用外，还起着特殊的作用。情况是这样的，我厂土料色浆处方中原不加尿素，当时仅加入10%的醋酸胶着剂（FWR 7%）开车顺利，各方面都正常，但有一时期，换用一批新制的104粘合剂TC后，

调制的土料色浆在园网印花中极易结膜堵网眼，开车有困难（当时滚筒印花机土料印花开车也极不顺利）。针对这一问题，我们专门调制了醋酸含量高的厚的（FWR 10%、醋酸 12%）醋酸胶着剂加入料色浆中 20%，堵眼问题基本解决。但发现该色浆印到织物上烘干，焙烘后发粘，外销服装打包加压后，有花型地方的织物相互粘结严重，并造成复印（色浆粘性愈大，结膜越快，堵网越严重），引起我们重视。我们测试 104 粘合剂 TC 的 PH 仍为 4~5，并无变化，与制造厂一起经分析认为，是 104 粘合剂 TC 在制造过程中，可能由于操作和加料的不准，而导致丙烯酸丁酯的比例增大，或其它原因造成。为解决这一问题，针对这批粘合剂，笔者做了影响发粘的对比试验。目的是针对这批 104 粘合剂 TC（当时已存货约 8~10 吨），找出影响发生粘的因素，加以解决。在当时用的土料色浆处方中（此处方附于后面注①），固定其它用料成份，只变动其一成份，试验情况简述于下：

1. 变动 104 粘合剂用量：从 30%、40%、50%、60% 分四档试验（土料兰 FFG 5%），结果说明，粘合剂越多，则成膜越快而粘，越易堵网，复印最重，牢度（以下均指摩擦、刷洗和手搓牢度注②）除 30% 稍差外，其余均合格（干摩擦牢度 2~3 级以上，湿摩擦 2 级以上，刷洗、手搓牢度均 2~3 级以上，皂洗退、沾色均在 3~4 级以上），降低粘合剂用量虽可改善成膜的发粘程度，复印减轻或无复印，但对牢度有影响。

2. 交链剂 101 的不同用量试验：分四档 0、2%、3%、10%，

试验结果表明，101交键剂的用量多少对料色浆成膜粘性、复印影响很小。

3.醋酸胶着剂不同用量试验：试验分七档，即0、5%、10%、15%、20%、25%、30%，试验结果表明，不加者色浆最厚、粘性大、成膜快、复印、堵网最重，随着醋酸胶着剂的用量增加，其色浆逐渐变薄（因醋酸胶着剂比104粘合剂制的色浆稀），色浆内含的醋酸逐渐增多，所以其成膜速度越来越慢，成膜粘性越来越小，直到不粘（不堵网）、无复印。30%效果较好，但由于加入量多，色变薄，易造成阴边，对园网印花不适宜。

4.不同用量的吸湿剂——尿素试验：分五档，即0、3%、6%、9%、12%，试验结果表明：不加尿素的色浆厚，稳定性差。成膜快且粘性大，印花后花型部分相压复印重，而加入3%尿素的色浆微薄一些，粘度下降，色浆较稳定，不易成膜，印花后成品花型部分相压基本上无发粘和复印现象。而随着尿素用量的增加，色浆厚度逐渐变薄，成膜速度变慢，成膜粘性愈来愈小（3%以上成膜即不粘了），色浆稳定。但尿素为6%时，色浆已较薄，对园网印花亦不适用（滚筒印花、土料色浆中可加到10%也无问题），易造成花阴。所以，我们选用了3%的尿素加入色浆中，通过试验和生产实践，既不影响粘合剂成膜牢度达到要求，又解决了色浆粘性和复印问题。同时，由于色浆稳定性提高，成膜慢，对解决堵网、开车顺利也起着一定的作用。

在这里，尿素的吸湿性能，能否起到这样的特殊作用吗？针对这一

问题进行了下列分析试验工作。

取四种不同的吸湿剂进行对比试验，分析情况于下：

吸湿剂：

①尿素：吸湿量为24.40% ②三乙醇胺：吸湿量21.5%

③甘油：吸湿量为22.60% ④氨水

(吸湿量是以原布为基础，原布吸湿量为1.35%)

以上四种吸湿剂分别按一定量或一定PH值的要求加入以下三种粘合剂中：104粘合剂TC，750粘合剂BF，东风粘合剂(石家庄市树脂厂生产)

其PH值及稳定性的简况如下表所示：

简 吸湿 剂名称	粘合剂 名称 况	104粘合剂TC (50克)			750粘合剂BF (50克)			东风粘合剂 (50克)		
		加入量	PH	稳定性	加入量	PH	稳定性	加入量	PH	稳定性
尿素		5克	4.5 ~5	正常	5克	5.5 ~6	正常	5克	6.5 ~7	正常
氨水		适量	8	不正常 (渣状)	适量	8	不正常 (渣状)	适量	8	正常
三乙醇胺		适量	8	稍差	适量	8	稍差	适量	8	正常
甘油		适量	4~ 4.5	正常	适量	5	正常	适量	6	正常
/		0	4~ 4.5	正常	0	5	正常	0	6	正常

(以上试验均在显微镜(600倍)下观察其变化情况。这里从略)

这里重点谈谈104粘合剂TC受不同吸湿剂影响的变化情况。吸

湿剂加入粘合剂内后搅拌均匀，每天观察一次，放置一周，现将放置2小时后及一周后的观察情况综述于下：

加入 吸湿剂种类	粘合剂的 稳定性	104粘合剂的变化情况
不加吸湿剂的 104粘合剂		粘合剂浆厚无变化（原来较厚），结膜速度快，第二天已结膜，薄膜透明，呈微黄色。粘性大，弹性好，韧性好（显微镜观察，呈规则的约1~2 μ 似蜂窝状纹。上面有流动的园型小油珠约40~50个/大的约10 μ 小的约3 μ ）
加入尿素的 104粘合剂		粘合剂浆厚度变化较大，变薄，结膜慢，薄膜呈乳白色，透亮度很差（基本不透明），不粘，弹性和韧性均差（显微镜下观察，呈规则的约1 μ 似蜂窝状纹，上面有流动的园形小油珠，数量约30~40个，大的10 μ ，小的3 μ 左右。
加入氨水的 104粘合剂		粘合剂微变薄，但已呈渣状，泡多，结筋状物。结膜稍慢，膜薄较透明，呈微黄色（比不加稍黄），粘性大，弹性及韧性均较好。
加入三乙醇胺的 104粘合剂		粘合剂浆稍有腐状，结膜透明，粘性较大，弹性、韧性均较好，膜呈淡黄色。
加入甘油的 104粘合剂		粘合剂浆基本无变化，正常。结膜透明，粘性较大，弹性、韧性均较好，膜呈淡黄色。

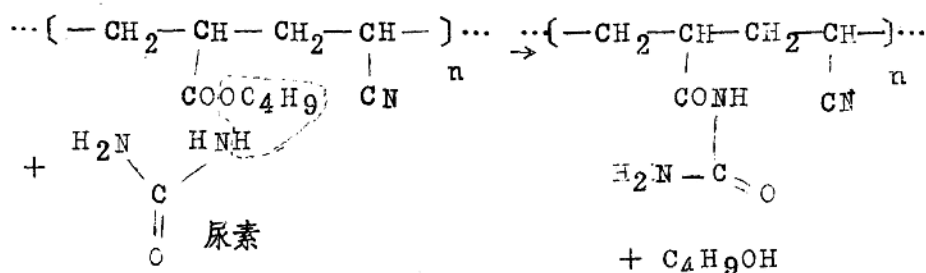
综上所述，加尿素的104粘合剂，其粘合剂性质的变化，尤其是成膜的性质与加其它三种吸湿剂是截然不同的。加入的其它三种吸湿剂的粘合剂的成膜性质与不加吸湿剂的104粘合剂基本相似。仅结膜速度稍慢而已。从这些性质变化分析来看，虽然尿素的吸湿量比其它吸湿剂略高一点，若单纯作为吸湿剂的加入，是不会起到如此显著地改变成膜性质的作用。对此种情况，又进一步用尿素对不同粘合剂进行了对比试验，用同样重量的尿素（10g）加入重量分别为100克的104粘合剂TC、750粘合剂BF、东风粘合剂、醋酸胶着剂（FWR7%）及乳化浆A，搅拌放置观察变化情况如下：东风粘合剂和104粘合剂TC在成膜性质上有很多相似之处，如成膜慢，膜为乳白色，不粘，弹性和韧性都差等，但也有不同之处。东风成膜较硬，强度较高，粘性更小，东风不加尿素其粘性就较小，显微镜下观察二者基本一样。在750粘合剂BF和醋酸胶着剂中，加尿素与不加尿素其粘合剂成膜性质变化很小，显微镜下观察变化也不大。在乳化浆A中加入10%尿素时，其乳化浆无变化。以上试验说明，尿素的加入仅对东风粘合剂和104粘合剂TC起着上述的相似的作用。至所以如此，主要是二者的组成及结构基本相同所致。它们都是丙烯酸丁酯和丙烯腈（以不同比例）聚合的热型性树脂。笔者认为，加入尿素会使104粘合剂性质发生变化，很可能是尿素与丙烯酸丁酯和丙烯腈的共聚物发生某种化学作用的结果。丙烯酸丁酯与丙烯腈的性质不同（前面已经论述），二者的比例是4:1，是按其所需性质而定的。但尿素的加入，却改变了二者聚合物成膜的性

质，使粘性大大降低，成膜不粘，弹性、韧性均差，透明度差等，在此，提出几点看法：

1. 基于尿素的性质（前已述），加入 104 粘合剂 TC 中不会使线型聚合物断键，改变性质；假若有些断键，但如不改变丙烯酸丁酯和丙烯腈的性质，即使变为单体，仍不会改变其性质，而使成膜粘性等性质发生大的变化。

2. 基于尿素微弱的还原性和丙烯腈的氰基的可还原性，即使少量氰基被尿素还原为氨基，但其成膜性能基本无大变化（前面已谈到阿克拉明 FWR 的丙烯腈的氰基被还原后其成膜性能、透明度、弹性等均无变化），何况尿素的还原性又是那么弱，所以即使有些氰基被还原，对成膜性质也无大的影响。

3. 粘合剂的聚合体的丙烯酸丁酯属于酯类，有美酯的性质，即它遇氨类可起氨解反应，注④，尿素属于氨类，所以聚合物中的丙烯酸丁酯与尿素将发生氨解作用（这种作用，在常温下可进行，并为不可逆反应）反应式如下：



由于这个新的基团的引入，使生成的这个新的聚合物有可能部分失

去丙烯酸丁酯的一些性质（这决定于氨解的多少），这样丙烯酸丁酯的主要性质，如均聚体成膜透明度、粘性、弹性等均有较大改变。性能改变的大小决定于加入尿素数量的多少（已为试验情况所证实），10%尿素的加入已使其成膜性能有较大改变。这可解释为随着尿素用量的增加，这种氨解作用由少到多其成膜性能的变化就越来越大。

这里存在着一个问题，就是氨水和三乙醇胺都是含氨物质，它们的加入也应起氨解作用，而实验的结果又为什么与加入尿素的情况不同呢？这可能是由于引入的基团不同而产生不同的作用，尿素的引入部分地改变了原酯类的一些性能，而起到这种特殊的作用。

综上所述，从试验和生产实践中看，尿素在土料色浆中起到了和一般吸湿剂不同的作用。这不仅对园网印花机土料工艺印花解决粘合剂发粘，防止堵网，提高质量有着它的特殊的作用，而且在滚筒印花机的土料工艺印花中，对减少拖浆、刮道、提高质量、开车顺利也起到一定的作用。

三、750粘合剂BF加入104粘合剂的土料色浆中，对稳定色浆，解决堵网也起到一定的作用

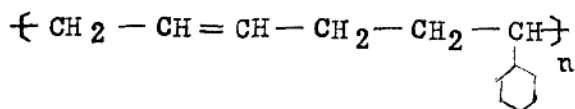
104粘合剂的性能前已叙述，单独用于土料工艺的园网印花易堵网眼，不利开车，影响质量，而750粘合剂以一定比例加入（同时加入少量的醋酸胶着剂），对稳定色浆，解决堵网，提高质量，顺利开车是有一定的作用的（这已为我们生产实践所验证），它为什么起到这种作用，笔者看法如下：

750粘合剂BF是丁苯橡胶乳液与甲壳质醋酸溶液的白火油乳化液(类似粘合剂BF或707),其组成成份大致如下:

	750粘合剂BF	707粘合剂
丁苯乳液	293.6	166.0
甲壳质	21.5	10.0
冰醋酸	18.0	4.4
水	700.0	240.0
平平加或乳化剂D	11.5	5.0
火油	281.1	/

组成中的甲壳质是有机胶状含氮多糖的物质,是一种黄色粉末或纯白半透明的片屑,不溶于水,也不溶于碱性物质,只溶于1~2%的稀醋酸溶液中而形成玻璃状的粘液,甲壳质含有游离氨基,能与醋酸生成醋酸盐而溶解,当醋酸挥发或中和时便结膜。甲壳质成膜后脆性强,弹性差,不能单独使用。丁苯乳液中不加甲壳质醋酸液时牢度也不好,而互相拼用时,性能便大有改善。但作为印制涤/棉织物的土料粘合剂来说,据实际生产体会,单用750粘合剂进行园网印花(T/C织物)不仅牢度较差,而且有时透网性差。通过试验和生产实践知,750粘合剂粘性小,长时间放置不易结膜(放置7天还较稳定),尿素对它无大作用,基本无变化(但氨水、三乙醇胺、烧碱使它极不稳定),从这些性能来看,它与104粘合剂TC拼用(1:2或1:3比例,总量不超过50%),可以取长补短,这是由于750粘合剂组成中有甲壳

质醋酸溶液，就其对104粘合剂的稳定性来说，能起到如前所述的醋酸胶着剂中的醋酸稳定土料色浆的作用，同时，加入750粘合剂拼用时，相对地降低了104粘合剂的用量，这样使混合浆的稳定性提高，成膜慢，不易堵网眼，利于园网印花，适当地加入些醋酸胶着剂等则更为有利。但因750粘合剂的丁苯乳液中，含有不饱和的键，即：



因此成膜后它的耐老化性不好，皮膜易于氧化，经高温或日晒易于泛黄，特别是树脂整理后更易泛黄，严重影响土料的浅色色光。土料白更严重。又因750粘合剂BF中含有醋酸甲壳质，所以它不易与活性染料，分散染料共同印花，因这些染料常选用海藻酸钠做糊料，这种糊料迁醋酸凝聚，易造成堵网。同时海藻酸钠为阴离子，而甲壳质为阳离子，相迁后也易凝聚结块，造成堵网眼。

104粘合剂TC与750粘合剂BF混用比例，应视具体情况而定，一般为2:1或3:1。如迁高成分的土料兰FFG或土红FFG（一般7%以上）单色或拼色的色浆印花，则104粘合剂TC的比例用量应酌情增加（处方已加入3%交链剂101），否则湿摩、搓洗和刷洗牢度不好。

四、关于园网土料工艺印花，防止堵网眼的其它途径探讨

1. 707粘合剂与其它粘合剂混用

707粘合剂为乳白色或米色的均匀乳化液，它的组成成份与750