

环保型无甲醛涂料印花遮盖白浆的研究

韩丽娟, 罗艳辉, 吴晋川, 李密转, 廖正科, 黄玉华, 蒲宗耀, 蒲实

(四川省纺织科学研究院, 四川 成都 610072)

摘要:将具有自主知识产权的无甲醛粘合剂、螯合分散稳定剂与抗凝剂、钛白粉、乳化剂、柔软剂、保湿剂等按一定比例混匀后, 先经高速乳化, 再经三辊机研磨, 均质机均质, 得到一种细度细、质地均匀的白色细腻膏状遮盖白浆产品。该遮盖白浆具有不含甲醛、遮盖力强、色牢度好、不堵网、可用合成增稠剂增稠等优点, 可在 140~160 °C 焙烘 2~3 min 的条件下用于棉、麻、丝绸、涤纶及腈纶等各类纤维及其混纺或交织物的有色或白色织物上罩印白色花纹, 还可加入一定量的有色涂料作为有色织物上的各种彩色罩印印花, 印花织物的各项色牢度均达到或超过国家标准。

关键词:环保型; 无甲醛; 涂料印花; 遮盖白浆

中图分类号:TS190.2

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2013)06-0001-04

涂料印花遮盖白浆是为了满足织物拔白或防白的需要而研究的, 即在底色织物上直接印上遮盖白即可达到拔白或防白的效果, 而在遮盖白浆中加入一定量的有色涂料还可代替防拔染印花, 大大简化织物防拔染印花的手续, 使多纤维混纺织物的防拔染印花可通过简单的涂料印花方式实现^[1-3]。涂料印花遮盖白浆是一种低碳纺织助剂, 但目前市面上的遮盖白浆一般存在含甲醛、结膜速度快、易堵网、不能用合成增稠剂增稠、遮盖性差、牢度差、产品存放稳定性差等缺点。为此, 本文开发了一种遮盖力强、无甲醛、不堵网、不反沾、牢度优良、可用合成增稠剂增稠、存放稳定的环保型无甲醛涂料印花遮盖白浆, 并对其应用工艺进行了探讨。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

织物:涤/棉(80/20)织物, 304×252/10 cm 纯棉织物。

原料:各种涂料, 工业级。

药品:聚乙烯醇(化学纯, 成都市科龙化工试剂厂); 丙烯酸羟乙酯(工业级, 无锡威尔化工有限公司); 双丙酮丙烯酰胺(工业级, 无锡市梁溪精细化工); 丙烯酸(工业级, 上海高桥); 丙烯酸丁酯(工业级, 兰州石化); 甲基丙烯酸甲酯(工业级, 吉林化工); 环氧氯丙烷(工业级, 韩国产); 烯丙基胺(工业级, 山东鲁岳化工);

聚氨酯(自制); α -羟基丙烯酸(自制); α -烯炔磺酸盐(自制); 丙烯酰胺(工业级); 衣康酸(工业级); 甲基丙烯酸(工业级); 十二硫醇(化学纯, 成都市科龙化工试剂厂); 抗凝剂 KLJ-1(工业级, 四川益欣科技有限责任公司); 无磷耐碱高效螯合分散稳定剂(工业级, 四川益欣科技有限责任公司); 钛白粉(工业级, 成都吉和科技有限公司)。

仪器:RC-MP2000 磁棒印花机(正崎机械); HZ-85 型小样定型机(日本制); Y571L 染色摩擦色牢度仪(莱州市电子仪器有限公司); SBDY-1 白度仪(上海悦丰仪器厂); Zatastzer Nano S90 型纳米粒度仪(英国马尔文公司)。

1.2 无甲醛纳米乳液的制备

按照预先设定的工艺处方分别制备核预乳液和壳预乳液及聚氨酯乳液, 在装有温度计、搅拌器、冷凝管的三颈烧瓶中加入一定量的水, 开动搅拌, 加入一定量的核预乳液, 升温至 60 °C 左右, 加入引发剂引发, 引发后于 75~80 °C 对滴剩余核预乳液和引发剂, 滴加完后保温 30 min, 再滴加壳预乳液和引发剂, 壳预乳液滴加完后, 于 85~90 °C 保温反应 0.5 h, 然后将预先制备好的聚氨酯乳液滴加入反应物中, 滴加完后于 85~90 °C 保温反应 2 h; 反应完成后, 将反应物的温度降到 60~70 °C, 在高速搅拌下滴加氨水, 进行氨化反应, 并将乳液的 pH 值调到 7~8, 最后过滤, 出料, 得无甲醛纳米乳液^[4-5]。

1.3 特殊交联剂的制备

将烯丙基胺、链中止剂及其他辅助助剂, 按一定比例加入装有温度计、冷凝器、搅拌器的 250 ml 的三颈烧瓶中, 先将烯丙基胺聚合成具有一定分子量的低聚

收稿日期: 2013-11-07; 修回日期: 2013-11-14

基金项目: 四川省科研院所科技成果转化资金项目(10010303)

作者简介: 韩丽娟(1980-), 女, 工程师, 硕士学位, 主要研究方向为印染助剂的开发, E-mail: 52406504@qq.com。

物,在规定温度范围内,按一定的滴加速度滴加规定量的环氧氯丙烷,滴加完成后,在一定温度下保温反应一定时间,降温,过滤,调节 pH 值至规定值即得特殊交联剂。

1.4 纳米级无甲醛涂料印染粘合剂的制备

将无甲醛纳米乳液、自制特殊交联剂及其他辅助助剂按一定比例复配,即得纳米级无甲醛涂料印染粘合剂。

1.5 环保型无甲醛涂料印花遮盖白浆的制备

将纳米级无甲醛涂料印染粘合剂、无磷耐碱高效螯合分散稳定剂、抗凝胶剂、钛白粉、乳化剂、柔软剂、保湿剂及其他辅助助剂按一定比例混合后,经高速乳化、三辊机研磨、均质机均质和过滤,即得到环保型无甲醛涂料印花遮盖白浆 STZB^[6-7]。

1.6 应用工艺

配制色浆→印花→100℃烘干→140~160℃焙烘 2~3 min。

1.7 性能测试

1.7.1 遮盖白浆印染织物牢度

按照 GB/T3920—2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》、GB/T420—2009《纺织品 色牢度试验 颜料印染纺织品耐刷洗色牢度》和 JJF(纺织)026—2010《耐洗色牢度试验机校准规范》,测试印染织物的摩擦牢度、刷洗牢度和耐洗色牢度。

1.7.2 遮盖白浆甲醛含量

将遮盖白浆按如下的工艺处理织物:遮盖白直接印制在纯棉和涤棉织物上→100℃烘干→150℃焙烘 2 min,然后将织物上有遮盖白浆的部分按照 GB/T2912.1—2009《纺织品甲醛的测定第1部分:游离水解脱的甲醛(水萃取法)》测试织物上的甲醛含量。

1.7.3 粘合剂粒径

将遮盖白浆稀释成 0.5‰的水溶液,用英国马尔文公司 Zatastzer Nano S90 型纳米粒度仪测定粘合剂的粒径。

1.7.4 遮盖白浆流变性

将遮盖白浆送四川大学高分子研究所用进口的熔体流变仪测量其流变性。

1.7.5 遮盖白浆遮盖力

按 GB/T1726—79 测定。

1.7.6 遮盖白浆白度测试

将遮盖白浆直接印于白色的涤棉或纯棉织物上,用 SBDY-1(上海悦丰仪器厂生产)白度仪测量遮盖白

部分的白度。

1.7.7 无火油增稠性的测试

将遮盖白浆加入一定量的水稀释,然后用合成增稠剂对其进行增稠,观察其相溶性及增稠性。

1.7.8 手搓牢度的测试

取印花布样 50 mm×200 mm 先用水润湿,放入少量洗衣粉,用手沿横纹方向进行搓洗 100 次,观察花纹及脱落程度,以级表示。I 级,有严重裂纹及脱落;II 级,有裂纹及脱落;III 级,有少许裂纹及脱落;IV 级,无裂纹无脱落。

2 结果与讨论

2.1 焙烘温度对遮盖白浆性能的影响

表 1 为不同焙烘温度和焙烘时间时遮盖白浆印花布的各项性能比较。从表 1 可看出,在 100℃时,印花织物的各项色牢度已达到国家标准,但需要焙烘 5 min,焙烘时间过长,很难实现连续化的大生产;随着焙烘温度的升高,印花织物的各项色牢度逐渐提高,当焙烘温度高于 140℃后,织物的各项色牢度变化不大,但温度太高会造成能耗的增加。因此,焙烘温度在 140~160℃为最佳。

2.2 焙烘时间对遮盖白浆性能的影响

表 2 为焙烘温度为 150℃时,不同焙烘时间遮盖白浆印花布的各项性能比较。从表 2 可看出,随着焙烘时间的增长,印花织物的各项色牢度提高,当焙烘时间达到 2 min 时,织物的各项色牢度已达到国家标准;当焙烘时间达到 3 min 后,织物的各项色牢度不再变化;但焙烘时间过长,会造成能耗的增加。因此,焙烘时间选择在 2~3 min 为最佳。

2.3 遮盖白浆的流变性比较

从图 1 可看出,环保型无甲醛涂料印花遮盖白浆 STZB 与上海生产的 M90 的流变性均较好,即随着速度梯度 S^{-1} 的增加(剪切应力增加),色浆的粘度均有较明显地降低,也就是说遮盖白浆在印花之前粘度较大,而在印花时(有剪切应力作用)色浆的粘度迅速降低,色浆变稀,十分有利于印花。从图 1 还可看出, M90 的粘度远远大于 STZB 的粘度。印花效果与色浆的粘度关系密切,要获得良好的印花效果,色浆必须有适当的且稳定的粘度。一般说来,精细线条,雪花点子,猫爪干笔需要高粘度的色浆;大块面或满地花型,云纹等,色浆粘度不宜高。同时印花方式不同,要求的色浆粘度也不同,其大致范围为:滚筒印花 500~1 500

mPa·s,平网印花 6 000~15 000 mPa·s,手工筛网印花 10 000~20 000 mPa·s。

从图 1 可看出,环保型无甲醛涂料印花遮盖白浆

STZB 对于各种印花方式均适合,而遮盖白浆 M90 用于滚筒印花时显得太稠,需稀释,而稀释后其遮盖性降低,影响其使用性能。

表 1 焙烘温度对遮盖白浆性能的影响

焙烘温度 / $^{\circ}\text{C}$	焙烘时间 /min	干摩牢度 /级	湿摩牢度 /级	刷洗牢度 /级	皂洗牢度/级		甲醛含量 /ppm
					原样变色	白布沾色	
80	8	2-3	2-3	2-3	3	3	未检出
90	6	2-3	2-3	2-3	3	3	未检出
100	5	3	3	3	3-4	3-4	未检出
110	5	3	3	3	4	4	未检出
120	4	3	3	3-4	4	4	未检出
130	3	3-4	3-4	3-4	4	4	未检出
140	3	3-4	4	4	4	4	未检出
150	2	3-4	4	4	4	4	未检出
160	2	3-4	4	4	4	4	未检出
国家标准		3-4	2-3	3	3-4	3-4	≤ 75

表 2 焙烘时间对遮盖白浆性能的影响

焙烘时间/min	干摩牢度/级	湿摩牢度/级	刷洗牢度/级	皂洗牢度/级		甲醛含量/ppm
				原样变色	白布沾色	
1	3	2	2	4	4	未检出
2	3	2-3	2-3	4	4	未检出
3	3-4	3	3-4	4-5	4-5	未检出
4	4	4	4	4-5	4-5	未检出
5	4	4	4	4-5	4-5	未检出
6	4	4	4	4-5	4-5	未检出
国家标准		3-4	2-3	3	3-4	≤ 75

注:焙烘温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ 。

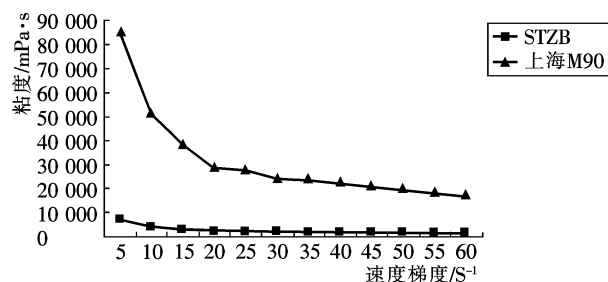


图 1 25 $^{\circ}\text{C}$ 时遮盖白的流变曲线

2.4 不同遮盖白浆性能比较

从表 3 中的各项指标可明显看出,环保型无甲醛涂料印花遮盖白浆 STZB 由于采用了特殊的配方和研磨方法,其各项性能均明显优于上海遮盖白浆 M90、浙江江山遮盖白 JS02 及福建某厂生产的遮盖白,其牢度比 M90 高 1 级左右,比 JS02 高 2 级左右。意大利进口遮盖白的牢度与 STZB 相当,但含甲醛(甲醛含量在国标范围内)。同时,STZB 遮盖力强,白度好(白度好则其遮盖性也更好),结膜速度慢,不易粘辊、堵网,可与 PTF 相溶,克服了长期以来遮盖白浆、白涂料等不能用 PTF 增稠这一大障碍。另一方面,几种遮盖白浆的含固量和粒度相

差不多,几种遮盖白所用的钛白粉的量相差不多,即成本相差不多,但 STZB 的性能要好,STZB 的性价比要高些。

3 结论

(1)将纳米级无甲醛涂料印染粘合剂、无磷耐碱高效螯合分散稳定剂、抗凝剂、钛白粉、乳化剂、柔软剂、保湿剂及其他辅助剂按一定比例混合,并经过乳化、研磨、均质和过滤,得到一种环保型无甲醛涂料印花遮盖白浆。

(2)环保型无甲醛涂料印花遮盖白浆的较佳应用工艺为:印花 \rightarrow 100~130 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 \rightarrow 140~160 $^{\circ}\text{C}$ 焙烘 2~3 min,具体工艺需根据印花织物的颜色深浅、色牢度要求及焙烘条件等而定。遮盖白浆 STZB 用于涂料印花后,织物各项色牢度均达到或超过了相应的涂料印染色牢度标准 GB/T5326—2009《精梳涤棉混纺印染布》的要求。

(3)环保型无甲醛涂料印花遮盖白浆与国内同类产品相比较而言,具有流变性优良、稳定性好、与合成

增稠剂的配伍性好、不用火油增稠、印制不结皮堵网、印花产品牢度优异、遮盖效果好、立体感强、花纹洁白

而清晰、不含甲醛及APEO等对环境不利的化学物质,使用成本低等优点。

表3 不同遮盖白浆的性能比较

遮盖白	手搓牢度/级	与合成增稠剂配伍性	刷洗牢度/级	摩擦牢度/级		遮盖力 /g·m ⁻²	甲醛含量 /ppm	含固量 /%	结膜速度	粒度 /μm	耐洗/级	
				干摩	湿摩						变色	沾色
国家标准			2-3	2-3	2		≤75			<100	3-4	4
福建某厂生产	II	好	1-2	2	1-2	190	未检测出	68.07	18'	≤1	1	1-2
上海M90	III	不好	2-3	3	3	116	未检测出	63.0	15'	≤1	1	1-2
浙江江山JS02	I	不好	1-2	2	1-2	212	未检测出	69.47	13'	>1	3	4-5
意大利遮盖白	IV	好	4	3-4	3-4	52.5	51.6	55.66	21'	≤1	4	4-5
STZB	IV	好	4	4	3-4	66.2	未检测出	68.21	20'	≤1	4	4-5

(4)遮盖白浆STZB不含甲醛、APEO及直链烷基苯磺酸盐等有毒、有害化学物质,且可不用火油增稠剂增稠,有利于减少环境污染和绿色纺织产品的开发。

参考文献:

- [1] 刘治禄. 涂料遮盖白和ML-929透明遮盖浆罩印花工艺探讨[J]. 杭州化工, 2000, 30(4): 24-28.
- [2] 刘治禄. 深色地涂料罩印花技术[J]. 染料与染色, 2008, 45(5): 40-43.
- [3] 刘永庆. 提高涂料印花浆遮盖力的新技术[J]. 染整技术, 2008, 30(4): 18-20.

- [4] 刘梅. 水性聚氨酯涂料印花粘合剂的合成与应用[J]. 印染助剂, 2009, 26(9): 45-47.
- [5] 四川省纺织工业研究所, 四川益欣精细化工有限责任公司. 一种纳米级无甲醛涂料印染粘合剂的制备方法和应用: 中国, ZL2006 1 0081238. 7[P]. 2009-9-9.
- [6] 四川省纺织工业研究所, 四川益欣精细化工有限责任公司. 一种无磷耐碱高效螯合分散稳定剂及其制备方法和应用: 中国, ZL2006 1 0127989. 8[P]. 2008-8-6.
- [7] 四川省纺织工业研究所, 四川省益欣纺织化工有限责任公司. 无甲醛涂料印花遮盖白浆: 中国, ZL99 1 17406. 2[P]. 2004-3-17.

Study of the Eco-friendly Formaldehyde-free Covering White Paste for Pigment Printing

HAN Li-juan, LUO Yan-hui, WU Jin-chuan, LI Mi-zhuan, HUANG Yu-hua, PU Zong-yao, PU Shi
(Sichuan Institute of Textile Science, Chengdu 610072, China)

Abstract: The eco-friendly formaldehyde-free printing covering white paste with independent intellectual property of good fineness and uniform texture was prepared through several processes, such as well mixed in certain ratio of formaldehyde-free adhesive and chelating dispersant with anticoagulant, titanium powder, emulsifier, softener, humectant, emulsified by high-speed disperse mill, grinded in three rollers machine and homogenized by homogenizer. The covering white paste had the properties of formaldehyde-free, strong covering power, good color fastness, non blocking network and could be used with synthetic thickener. The covering white pulp could be used to print white pattern and various colored patterns by adding a certain amount of the colored pigments for cotton, linen, silk, polyester, acrylic and other kinds of fiber under the temperature of 140~160°C, baking time of 2~3 min. The color fastness of printed fabric reached or exceeded the national standard.

Key words: environmental protection; formaldehyde-free; coat printing; covering white paste

欢迎订阅《纺织科技进展》杂志!

邮发代号: 62-284
海外发行代号: DK51021