

# 硅丙乳液涂料印花黏合剂的分子设计原理概述

黄伟初<sup>1</sup>,樊武厚<sup>2,3,\*</sup>

(1.昆明金泽实业有限公司,云南 昆明 650111;

2.四川省纺织科学研究院有限公司,四川 成都 610083;

3.高性能有机纤维四川省重点实验室,四川 成都 610083)

**摘要:**硅丙乳液是通过有机硅对聚丙烯酸酯乳液进行化学或物理改性而制备的高分子复合乳液,在纺织品涂料印花中有着广泛的应用,对涂料印花织物的性能起着决定性作用。介绍硅丙乳液涂料印花黏合剂的基本要求和分子设计原理,以期对国内该领域的研究和产品开发提供指导。

**关键词:**涂料印花;黏合剂;硅丙乳液;分子设计原理

**中图分类号:**TS 190.2

**文献标识码:**A

**文章编号:**1673-0356(2022)06-0017-04

涂料印花是在增稠剂的作用下,借助黏合剂中高分子聚合物的成膜和交联特性将对纤维表面无亲和力和反应性的颜料粒子粘附在织物上,从而呈现出所需颜色和图案的纺织品加工技术<sup>[1]</sup>。不同于传统的染料印花工艺,涂料印花无需汽蒸和水洗工序,能耗更低且无废水排放,是一种环境友好的生态印花工艺<sup>[2]</sup>。黏合剂作为涂料印花色浆的主要组成部分,对涂料印花纺织品的性能起着决定性的作用。聚丙烯酸酯乳液具有黏结性强、成膜性好、耐候性佳等优点,同时其合成原料方便易得,可通过常规乳液聚合、无皂乳液聚合、细乳液聚合、核壳乳液聚合和互穿网络乳液聚合等多种方法制备,兼具较低成本和良好的综合性能,成为目前使用最为广泛的一类涂料印花黏合剂<sup>[1-3]</sup>。然而,聚丙烯酸酯乳液成膜后还存在手感僵硬、“热粘冷脆”和耐水性不佳的缺陷,特别是在需要兼具优异手感和良好摩擦色牢度的仿活性涂料印花中,往往达不到实际应用的需求,成为制约仿活性涂料印花的关键技术<sup>[4]</sup>。

聚硅氧烷分子中含有键长较长和键角较大的 Si—O—Si 键,加之硅原子上有机基团的空间位阻作用,使得聚硅氧烷具有已报道聚合物中最低的玻璃化温度(—123 ℃),表现出优异的大分子柔顺性<sup>[5]</sup>;同时,硅原子上通常连有多个甲基,使得聚二甲基硅氧烷表现出极低的表面张力(约 22 mN/m)和表面能,具有极佳

的疏水性能<sup>[6]</sup>。通过聚硅氧烷对聚丙烯酸酯乳液进行改性制备硅丙乳液,可以显著改善聚丙烯酸酯的大分子柔顺性、摩擦性能和疏水性,进而提升涂料印花织物的手感和摩擦色牢度,成为当前涂料印花黏合剂的主要研究方向之一<sup>[7-15]</sup>。近年来,国内外纺织科技工作者开展了大量硅丙乳液涂料印花黏合剂的合成及应用研究,也有不少综述性论文对聚丙烯酸酯乳液的有机硅改性方法进行报道<sup>[1,16-17]</sup>,然而鲜有硅丙乳液涂料印花黏合剂分子设计原理方面的报道。本文结合作者在硅丙乳液涂料印花黏合剂合成及应用方面多年的工作经验,主要介绍了硅丙乳液涂料印花黏合剂的基本要求和分子设计原理,以期对国内该领域的研究和产品开发提供指导。

## 1 硅丙乳液涂料印花黏合剂简介

硅丙乳液是通过有机硅对聚丙烯酸酯乳液进行化学或物理改性而制备的高分子复合乳液,在纺织品涂料印花中有着广泛的应用。在早期研究中,硅丙乳液涂料印花黏合剂主要以硅烷化学接枝改性<sup>[18-20]</sup>和聚硅氧烷乳液物理共混改性<sup>[21-23]</sup>为主。化学接枝改性所用硅烷主要为乙烯基三甲(乙)氧基硅烷和  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,利用其与(甲基)丙烯酸酯单体的自由基共聚引入含硅组分,并通过硅烷中硅甲(乙)氧基的水解缩合作用形成含 Si—O—Si 键的局部三维网状结构,能够显著改善聚丙烯酸酯“热粘冷脆”的问题和提高胶膜的耐水性。然而,硅丙乳液合成中硅甲(乙)氧基容易发生水解缩合,在硅烷用量较高时乳液凝胶率较高;同时,硅烷水解缩合后形成三维网状

收稿日期:2022-05-07

基金项目:四川省重点研发项目(2022YFG0128)

第一作者:黄伟初(1963—),男,高级工程师,硕士,主要研究方向为印染技术及工业污水处理,E-mail:hwckm@163.com。

\* 通信作者:樊武厚(1988—),男,高级工程师,博士,四川大学产业研究生导师,主要研究方向为功能纺织化学品及生态印染助剂,E-mail:fanwuhou1988@163.com。

结构,而非线性结构的长链聚硅氧烷大分子,使得硅丙聚合物大分子柔顺性的提高不显著,对涂料印花织物手感的改善有限<sup>[18-20]</sup>。物理共混改性所用聚硅氧烷乳液主要为阴离子型或弱阳离子型聚硅氧烷柔软剂,具有制备方便的优点,但需要保证不同乳液体系的离子配伍性。通过物理共混引入聚硅氧烷柔软剂能够显著改善涂料印花织物的手感,但对摩擦色牢度的提升通常不明显,在聚硅氧烷乳液用量较高时往往还会降低织物的摩擦色牢度<sup>[21-23]</sup>。通过反应性聚硅氧烷化学接枝改性来制备硅丙乳液,可以避免硅烷化学改性时乳液凝胶率高不易控制和印花织物手感提升不显著的问题,同时改善物理共混改性时聚硅氧烷和聚丙烯酸酯组分相容性较差的问题<sup>[24]</sup>,成为当前硅丙乳液仿活性涂料印花黏合剂的主要发展方向。

## 2 硅丙乳液涂料印花黏合剂的基本要求

涂料印花是将黏合剂、增稠剂、颜料粒子、柔软剂及交联剂等组分配成印花色浆后,通过平网或丝网印制在织物表面,烘干焙烘后获得所需颜色和花型图案。硅丙乳液涂料印花黏合剂是印花色浆中最重要的组成部分,要得到综合性能优异的涂料印花纺织品,通常需要同时满足如下要求:(1)单体转化率高(>98.0%),游离单体含量少,乳液凝胶率低(<0.5%);(2)乳液无分层现象,具有良好的耐电解质稳定性、耐热稳定性、冻稳定性及离心稳定性,存在半年以上不发生乳液分层;(3)硅丙乳液合成时不使用 Oeko-Tex Standard 100 中禁用的反应单体及表面活性剂,严格控制合成时含甲醛或释放甲醛的交联单体用量以及乳液中残留八甲基环四硅氧烷(D<sub>4</sub>)的含量;(4)化学接枝改性的硅丙乳液具有较高的接枝率,未接枝的聚硅氧烷在乳液体系中不能出现明显的漂油现象,否者将极大地影响硅丙乳液的外观状态以及涂料印花后纺织品的手感、着色均匀性和得色率等性能;(5)硅丙乳液成膜后具有一定的力学强度和弹性,良好的耐水性,胶膜柔软、透明度高、不发粘、不泛黄;(6)黏合剂与印花色浆中的增稠剂和柔软剂具有良好的离子配伍性及相容性;(7)黏合剂与印花色浆中的颜料粒子具有良好的相容性,能够促进颜料粒子在水中均匀分散;(8)黏合剂与印花色浆中外加交联剂复配后具有较好的稳定性,色浆体系在一周内不发生分层和凝胶,且涂料印花后织物的摩擦色牢度和手感不受影响;(9)加入涂料印花黏合剂后

配制的印花色浆在印制时不发生塞网和沾滚筒现象,易于清洗;(10)满足不同纤维组成织物涂料印花时不同焙烘温度和时间的要求,特别是在低温焙烘时仍具有良好的摩擦色牢度。

## 3 硅丙乳液涂料印花黏合剂的分子设计原理

不同反应单体原料的硅丙乳液胶膜性能见表 1。硅丙乳液涂料印花黏合剂合成所用的硬单体主要包括甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)和丙烯腈(AN),主要在硅丙共聚物大分子中提供刚性结构单元,赋予涂料印花织物良好的耐磨性、耐洗涤性和摩擦色牢度;软单体主要包括丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸异辛酯(EHA)和丙烯酸十八酯,主要在硅丙共聚物大分子中提供柔性结构单元,赋予涂料印花织物良好的柔软度和弹性;硅单体主要为端基和/或侧基上含有乙烯基、丙烯酰氧(氨)基、羟基、氨基和硅氢键等反应基团的聚硅氧烷大分子,赋予硅丙共聚物大分子优异的柔顺性,提升硅丙共聚物膜的耐磨性、疏水性和耐水性,进而显著改善涂料印花纺织品的手感和摩擦色牢度;亲水单体主要包括丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)和丙烯酰胺(AM),主要在硅丙共聚物大分子中提供亲水结构单元,赋予硅丙共聚物大分子良好的水分散性能,同时提供羧基团作为后续分子内/间交联位点;交联单体主要包括(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸环氧丙酯、N-羟甲基丙烯酰胺、二甲基丙烯酸乙二醇酯、双丙酮丙烯酰胺和乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯等,赋予硅丙共聚物大分子良好的交联特性,使得焙烘后形成三维网状结构的硅丙共聚物大分子网络,同时还能与纤维素纤维上的羟基形成化学键合,提高织物表面聚合物膜的强度、弹性以及涂料印花织物的摩擦色牢度和耐洗牢度等性能。

在硅丙乳液涂料印花黏合剂合成时,可根据具体要求科学设计其硬单体、软单体、硅单体、亲水单体和交联单体的组成,并通过 Gibbs-Dimarzio 公式(式(1))来初步估算所制备硅丙共聚物的玻璃化转变温度( $T_g$ )。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{W_n}{T_{gn}} \quad (1)$$

式中: $T_g$ 为硅丙共聚物的理论玻璃化转变温度,K; $T_{g1}$ 、 $T_{g2}$ 和 $T_{gn}$ 分别为各聚合单体所形成均聚物的玻璃化温度,K; $W_1$ 、 $W_2$ 和 $W_n$ 分别为各聚合单体质量与聚合单体总质量的比值<sup>[25]</sup>。

需要注意的是 Gibbs-Dimarzio 公式只能粗略估算硅丙共聚物的  $T_g$ , 其实际  $T_g$  还与硅丙共聚物的交联程度、分子量及外加乳化剂等因素有关, 需要通过差示扫描量热法(DSC)、动态热机械分析法(DMA)等方法进行准确测定<sup>[26]</sup>。通过硅丙聚合物分子设计、硅丙乳

液合成、乳液性能测试、硅丙共聚物化学结构分析及  $T_g$  测试、涂料印花应用及性能分析等流程, 可以优化出硅丙乳液涂料印花黏合剂的合成配比及合成工艺条件, 进而得到综合性能优异的硅丙乳液涂料印花黏合剂产品。

表 1 不同反应单体原料的硅丙乳液胶膜性能<sup>[8-9]</sup>

单体类型	单体	玻璃化转化温度/°C	弹性	柔软度	耐洗性	耐溶剂性	耐热性	耐干摩擦性	耐湿摩擦性
硬单体	MMA	105	中等	中等	良好	良好	优异	提高	降低
	St	100	中等	中等	良好	中等	中等	提高	提高
	AN	96	优异	中等	良好	优异	良好	提高	提高
软单体	MA	9	良好	中等	中等	良好	优异	提高	提高
	EA	-22	良好	良好	中等	良好	优异	提高	降低
	BA	-56	中等	优异	良好	良好	优异	降低	提高
	EHA	-70	中等	优异	良好	中等	中等	降低	提高
硅单体	PDMS	-123	良好	优异	良好	优异	优异	提高	提高
亲水单体	AA	106	中等	中等	较差	中等	中等	无变化	降低
	MAA	185	中等	中等	较差	中等	中等	无变化	降低
	AM	165	中等	中等	较差	中等	良好	无变化	降低

## 4 结束语

主要介绍了硅丙乳液涂料印花黏合剂合成的基本要求, 阐述了硅丙乳液合成中硬单体、软单体、硅单体、亲水单体及交联单体类型对硅丙乳液胶膜性能的影响, 给出了硅丙乳液共聚物玻璃化转变温度的计算方法, 提出了硅丙乳液涂料印花黏合剂的分子设计原理。对硅丙乳液涂料印花黏合剂的合成单体选择、分子结构设计及胶膜性能给出了基本方向, 有助于纺织科技工作者了解该领域的研究进展, 熟悉其合成时的分子设计原理, 便于开展该领域的相关研究和产品开发工作。

## 参考文献:

- [1] 张敬芳, 李雪峰, 王夏琴. 丙烯酸酯类涂料印花粘合剂的研究进展[J]. 印染助剂, 2011, 28(11):5-8.
- [2] 李辉, 赵振河. 核壳型丙烯酸酯涂料印花粘合剂综述[J]. 染整技术, 2013, 35(11):4-9.
- [3] 王智英, 胡瑛, 邓锐, 等. 硅丙乳液制备方法及稳定性研究进展[J]. 有机硅材料, 2011, 25(1):44-49.
- [4] 项伟, 杨宏林, 陈光杰. 超柔软涂料印花工艺在纯棉织物上的应用[J]. 纺织学报, 2013, 34(10):102-106.
- [5] WANG F, LI J, LU L, et al. One-step mini-emulsion copolymerisation of waterborne polysiloxane-modified polyacrylate/pigment hybrid latex and its application in textile pigment printing[J]. Coloration Technology, 2021:1-13.
- [6] JI X, WANG H, MA X, et al. Progress in polydimethyl-

siloxane-modified waterborne polyurethanes[J]. RSC Advances, 2017, 7(54):34086-34095.

- [7] 樊武厚, 黄玉华, 韩丽娟, 等. 端羟乙基硅油的合成及其在硅丙乳液制备中应用[J]. 纺织学报, 2013, 37(2):112-118.
- [8] MIAH M R. Eco-friendly modified silicone poly-acrylate binder synthesis and application of textiles pigment printing[J]. American Journal of Applied Chemistry, 2016, 4(5):201-206.
- [9] MAHMUD S, HABIB M A, PERVEZ M N, et al. Organic dilicone based poly-acrylate binder synthesis for textile pigment printing[J]. American Journal of Applied Chemistry, 2015, 3(1):119-128.
- [10] CHEN J P, QUAN H, SHI W L, et al. The synthesis of eco-friendly silicone-modified polyacrylate pigment printing binding agent [J]. Advanced Materials Research, 2012, 476-478:661-664.
- [11] WANG L, CUI S, NI H, et al. New washing-free printing binder based on organosilicon-modified polyacrylate for polyester fabric printing of disperse dyes[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 123:75-81.
- [12] ZHANG L, ZHOU Q, ZHANG Q, et al. New washing-free printing binder based on fluorosilicone-modified polyacrylate for polyester fabric printing with a disperse dye [J]. Fibers and Polymers, 2021, 22(2):396-404.
- [13] JIANG J, SHEN Y, YU D, et al. Sustainable washing-free printing of disperse dyes on polyester fabrics enabled by crosslinked fluorosilicone modified polyacrylate binders

- [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32 (2): 641-650.
- [14] CHEN Z, HU X, WANG X, et al. The morphology of poly (terminal vinyl dimethicone-co-methyl methacrylate-co-n-butyl acrylate)/pigment composite film and its application in pigment printing of polyester fabric[J]. *RSC Advances*, 2020, 10 (9):4949-4955.
- [15] ZHANG Q, WU M. Structure of vinyl polysiloxane on properties of polyacrylates film and its pigment printing application[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2020, 17(4):937-948.
- [16] 卢杰宏,王峰,胡剑青,等. 涂料印花用粘合剂研究进展[J]. *热固性树脂*, 2012, 27 (1): 53-57.
- [17] 马红霞,李耀仓. 新型环保涂料印花粘合剂的研究进展[J]. *中国胶粘剂*, 2010, 19 (10): 47-50.
- [18] 隋智慧,杨康乐,宋佳. 含硅聚丙烯酸酯乳液黏合剂的合成及应用[J]. *印染*, 2015(21):15-18.
- [19] 刘锦. 新型无皂聚丙烯酸酯乳液的合成及性能研究[D]. 西安:西安工程大学,2016.
- [20] 卢杰宏. 涂料印花用有机硅改性聚丙烯酸酯乳液的合成研究[D]. 广州:华南理工大学,2012.
- [21] 巫若子,苏毅. 涂料印花专用柔软剂 YKM[J]. *印染*, 2018, 44(1):47-49.
- [22] 韩莉颖,毛为民,李天栋,等. 柔软剂 TranSoft 4917[J]. *印染*, 2016, 42(2):36-39.
- [23] 李超,谭艳君,陈秀娜. 自制涂料印花粘合剂的应用性能[J]. *染整技术*, 2013, 35(10): 29-31,34.
- [24] KOZAKIEWICZ J, OFAT I, TRZASKOWSKA J. Silicone-containing aqueous polymer dispersions with hybrid particle structure[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, 233: 1-39.
- [25] 王季昌. 丙烯酸树脂玻璃化温度( $T_g$ )的设计和选择[J]. *中国涂料*, 2008, 23(10): 52-56.
- [26] 徐颖,张勇. 测量玻璃化转变温度的几种热分析技术[J]. *分析仪器*, 2010(3): 57-60.

## Molecular Design Principles of Silicone-acrylate Copolymer Emulsions for Pigment Printing Adhesives

HUANG Weichu<sup>1</sup>, FAN Wuhou<sup>2,3,\*</sup>

(1.Kunming Kingem Industry Co., Ltd., Kunming 650111, China;

2.Sichuan Textile Scientific Research Institute Co., Ltd., Chengdu 610083, China;

3.High-tech Organic Fibers Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu 610083, China)

**Abstract:** Silicone-acrylate copolymer emulsions are polymer composite emulsions prepared by modifying polyacrylate emulsions with organic silicones using chemical or physical methods, which are widely used as adhesives in pigment printing of textile, and are critical to the properties of pigment printed fabric. The basic requirements and molecular design principles of silicone-acrylic copolymer emulsions for pigment printing adhesives were introduced in order to provide guidance for the research and product development in this field.

**Key words:** pigment printing; adhesives; silicone-acrylate copolymer emulsion; molecular design principle

创新节能减排 引领循环经济

节能减排,大有可为,功在当代,利在千秋