

纺织品数码喷印用蓝光固化颜料 墨水之柔性聚合体系研究

黄益^a, 张海东^a, 孟一丁^a, 许陈莹^a, 邵建中^{a,b}

(浙江理工大学, a. 生态染整技术教育部工程研究中心; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 针对当前纺织品颜料数码印花存在的问题, 提出将纺织品颜料数码印花技术与蓝光固化技术相结合, 以实现安全、高效、环保以及具有广泛织物适应性的纺织品印花新技术。为满足颜料数码印花墨水固化膜对柔性、弹性和强度的要求, 研究墨水中低聚物和单体的结构与蓝光固化共聚膜物理机械性能的构效关系, 确立和优化了适用于蓝光固化技术的颜料数码印花墨水的三组分聚合体系构成(SM 6202/丙烯酸异冰片酯/丙烯酸羟乙酯的质量分数为 60:30:10)。蓝光固化颜料数码印花的模拟实验表明: 喷印过程流畅, 织物上的印花图案线条精细、轮廓清晰、颜色鲜艳且手感柔软, 其耐干、湿摩擦色牢度分别可达 4 级和 4~5 级。

关键词: 纺织品; 颜料数码喷墨印花; 蓝光固化; 低聚物; 单体

中图分类号: TS195.644 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851(2016)01-0009-08 **引用页码:** 010102

0 引 言

随着数码印花设备的长足进步和喷印墨水市场化进程的不断加快, 印花速度、精度和墨水成本等这些曾制约纺织品数码印花产业发展的瓶颈问题已得到很大程度的改善, 全球数码印花产量也随之迅速增长。然而, 就现有的数码喷墨印花技术而言, 其生产加工过程中仍存在一些制约因素: 染料型数码喷墨印花在后道加工中仍需经过汽蒸、皂洗、水洗和烘干等工序, 存在耗水耗能大以及环境污染问题^[1-4]; 同时, 染料对纤维具有选择性吸附和固着的性能, 以致染料型数码喷墨印花对承印织物, 特别是广受市场青睐的多组分织物存在局限性^[5]。颜料型数码印花技术采用大分子粘合剂作为成膜物质, 将着色剂颜料包覆固着于纤维表面以完成印花着色过程^[6-7], 可以缩短后道流程, 减少水耗和废水排放, 同时还解决了数码印花对织物的承印局限性问题。然而, 由于颜料型数码印花墨水体系中含有具有聚集倾向的粘合剂大分子, 极易造成喷嘴堵塞^[8-9], 影响生产效

率和产品品质, 这在很大程度上限制了颜料喷墨印花技术的发展。针对颜料型数码印花技术喷嘴易堵塞问题, 将安全、高效、低耗以及环保的蓝光固化技术与纺织品颜料数码印花技术相结合, 为解决上述问题提供了全新的思路^[10]。

蓝光固化的颜料数码喷墨印花技术以小分子的低聚物和单体取代常规颜料墨水中的大分子粘合剂, 以保证光固化墨水在喷印过程中良好的流动性, 解决喷嘴堵塞的难题; 喷印完成后通过蓝光辐照引发低聚物和单体在织物表面发生原位聚合固化, 形成的固化膜包裹着色剂颜料粒子而使印花织物获得良好的色牢度。

蓝光固化聚合体系是光固化配方主体, 决定了聚合体系固化膜的基本性能, 尤其是物理机械性能。目前, 蓝光固化技术主要应用于牙科修复领域^[11-12], 在纺织品颜料喷墨印花上的应用至今鲜有报道, 这主要归咎于牙科材料等硬质复合材料上的蓝光固化与柔性纺织高分子材料上的蓝光固化具有很大差异性。为满足蓝光固化颜料数码印花纺织品的服用性能, 需调控墨水聚合体系固化膜的物理机械性能以保证服

收稿日期: 2015-02-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51273180)

作者简介: 黄 益(1986—), 男, 江苏太仓人, 博士研究生, 主要从事纺织品数码印花技术方面的研究。

通信作者: 邵建中, E-mail: jshao@zstu.edu.cn

用纺织品的柔软性和舒适性。本研究以聚合体系共聚膜的物理机械性能为主要考量指标,研究了不同的常规低聚物和单体结构与共聚膜物理机械性能之间的构效关系及其优化构成,以满足柔性纺织品对蓝光固化聚合体系共聚膜物理机械性能的要求。

1 实验部分

1.1 主要实验试剂、材料与仪器

实验试剂:芳香族聚醚型聚氨酯二丙烯酸酯(SM 6201)、脂肪族聚醚型聚氨酯二丙烯酸酯(SM 6202)、双酚 A 环氧二丙烯酸酯(SM 6104)、改性聚酯 UV 丙烯酸酯(UVD 5220),上述低聚物为市售商品,江苏三木集团;超支化聚酯丙烯酸酯(CN2302),市售商品,美国 Sartomer;自制聚氨酯丙烯酸酯(PUA),自制;丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸月桂酸酯(LA)、丙烯酸异辛酯(2-EHA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、甲基丙烯酸甲酯(HEMA)、丙烯酸异冰片酯(IBOA)、甲基丙烯酸异冰片酯(IBOMA)、己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、二丙烯酸酯(TPGDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),上述单体均为分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;樟脑醌(CQ),N,N-二甲氨基苯甲酸乙酯(EDMAB)均为分析纯,美国 Sigma Aldrich;酞菁蓝颜料 BF435KP,工业级,江苏亚邦颜料有限公司。

实验材料:160 g/m² 市售纯棉平纹机织布。

主要仪器:Instron 2365 万能材料试验机(美国 Instron)、Q800 动态热机械分析仪(美国 TA 公司)、QTX 漆膜柔韧性测定器(天津亚兴实验仪器)、电子数显测厚规(上海川陆)、KQ-250DB 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)、TS-300B 桌面式三维液体分配系统(深圳市腾盛工业设备有限公司)、蓝光 LED 装置(自组装)、680MD 摩擦牢度测试仪(英国 James H. Heal 公司)、PhabrOmeter 智能织物风格仪(美国 Nucybertek 公司)。

1.2 实验与测试方法

1.2.1 拉伸机械性能测试

参考国际标准 ISO 1184—1983《塑料薄膜拉伸性能的测定》,使用万能材料试验机对不同聚合体系的蓝光固化薄膜进行拉伸实验。测试温度 20℃±2℃、相对湿度为 65%±3%、夹距 20 mm,拉伸速度 10 mm/min。不同聚合体系中低聚物和单体用量均按质量百分比进行配制。

1.2.2 动态热机械性能测试

采用动态热机械分析仪(DMA)在拉伸模式下对

不同聚合体系组分蓝光固化膜的动态热机械性能和热转变过程进行分析。设置测试时频率为 1 Hz,温度范围为-20℃至 120℃,升温速率为 3℃/min。

1.2.3 薄膜柔韧性测试

根据国标 GB/T 1731—93《漆膜柔韧性测定方法》,采用 QTX 漆膜柔韧性测定器对不同聚合体系固化膜的柔韧性进行测试。

1.2.4 耐摩擦色牢度测试

根据国标 GB/T 3920—2008《纺织品 耐摩擦色牢度测试方法》,采用摩擦牢度测试仪测试蓝光固化颜料喷墨印花织物的干、湿摩擦色牢度。

1.2.5 印花织物风格测试

将待测印花织物布样裁剪成直径为 12 cm 的圆形,采用 PhabrOmeter 织物风格仪测试织物刚度、柔软度和光滑度等织物手感指标。

1.2.6 蓝光固化颜料墨水制备及模拟数码喷印

分别准确称取质量分数为 1.0%的樟脑醌和质量分数为 1.0%的 N,N-二甲氨基苯甲酸乙酯溶解于优化的聚合体系中,然后称取质量分数为 0.5%的酞菁蓝颜料在聚合体系中避光超声,分散均匀后注入棕色针管通过三维液体分配系统将蓝光固化墨水喷印至棉织物表面。喷印完成后在氮气氛围下采用蓝光 LED 灯辐照固化。

2 实验结果与讨论

2.1 低聚物结构与共聚膜物理机械性能的关系

低聚物组分是光固化聚合体系的主体,构成了固化墨水的基本骨架,并决定了固化后材料的物理机械性能^[13]。本研究选取 5 种不同结构的常规丙烯酸酯低聚物,探讨低聚物主链结构、官能团数量等对蓝光固化共聚膜物理机械性能的影响。

由图 1 可知,典型单体 HEA 与不同种类丙烯酸酯低聚物共聚膜的应力应变曲线差异很大。其中 SM 6104 和 CN 2302 体系的固化膜呈现高初杨氏模量,高应力以及低断裂延伸率,而其余低聚物体系则表现出较低的初杨氏模量,较低的应力以及较高的断裂延伸率。不同种类低聚物体系固化膜应力应变的差异主要归因于不同低聚物的主链结构差异。对于 SM 6104 而言,其低聚物链段由两个苯环构成刚性的主链结构,降低了分子链的柔顺性,从而导致固化膜脆而硬的特点。而 CN 2302 体系固化膜脆而硬的特点则归因于其六官能团结构导致的高交联密度。对于柔软的纺织面料而言,脆而硬的固化膜性质无法满足纺织品的服用要求。相比之下,基于

SM 6202、SM 6201 和 UVD 5220 体系的固化膜初杨氏模量较低且手感柔软。与改性聚酯 UV 丙烯酸酯 UVD 5220 相比,SM 6202 和 SM 6201 具有较高的断裂延伸率和断裂强力。这是由于 SM 6202 和 SM 6201 均属于聚醚型聚氨酯二丙烯酸酯,一方面其结构中的长链聚醚结构使共聚膜中大分子链段具有很好的活动性,赋予了共聚膜良好的柔性和弹性;另一方面,其结构中少量的氨基甲酸酯结构可通过氢键作用在一定程度上增加共聚膜大分子链段间的相互作用,保证了共聚膜具有一定的断裂强力。然而,由于 SM 6201 属于芳香族丙烯酸酯低聚物,其结构中的苯环结构会在长期日晒过程中产生泛黄和老化问题。综合考虑纺织品服用中的柔性、耐老化、耐黄变等指标,优选脂肪族聚醚型聚氨酯二丙烯酸酯 SM 6202 作为蓝光固化颜料喷墨印花墨水聚合体系中的低聚物组分。

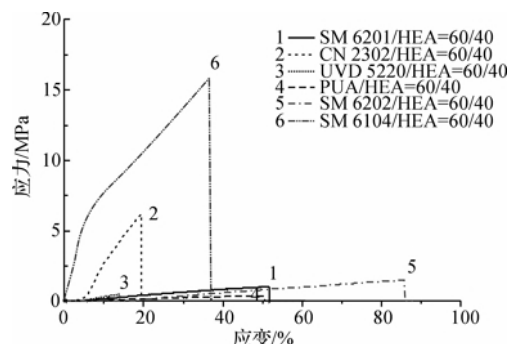


图1 不同低聚物种类与 HEA 共聚膜的应力应变曲线

2.2 单体结构与共聚膜物理机械性能的关系

2.2.1 单体支链链长的影响

不同支链链长的丙烯酸酯单体与低聚物共聚膜的应力应变曲线如图2所示。4个共聚膜的应力应变曲线均无显著的屈服点出现,处于弹性形变区。此时,共聚膜的形变主要是由于分子链的内旋转作用以及大分子链段由卷曲状态变为伸展状态引起的。随着单体烷基链长的不断增加,共聚膜的断裂延伸率和断裂强力不断降低,且初杨氏模量略有下降。在本体自由基聚合过程中,丙烯酸酯单体的烷基支链越长,活性自由基进攻丙烯酸酯双键所受到的空间位阻越大,聚合性能受阻导致聚合产物的线性分子量下降,且分子量分布不均匀。这将直接造成共聚膜体系的不均一性并出现显著的强力弱点,最终导致共聚膜断裂强力和延伸率的下降。而固化膜初杨氏模量的降低主要归因于丙烯酸酯单体柔性支链对固化膜的增塑作用,减少了分子链间的相互作用力并降低了固化膜的玻璃化温度^[14]。

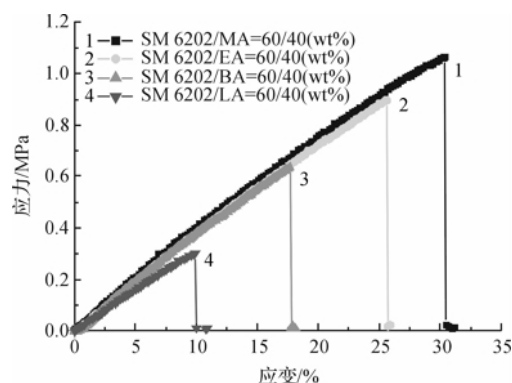
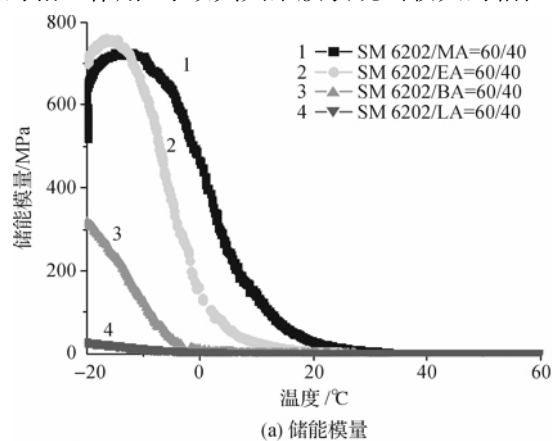
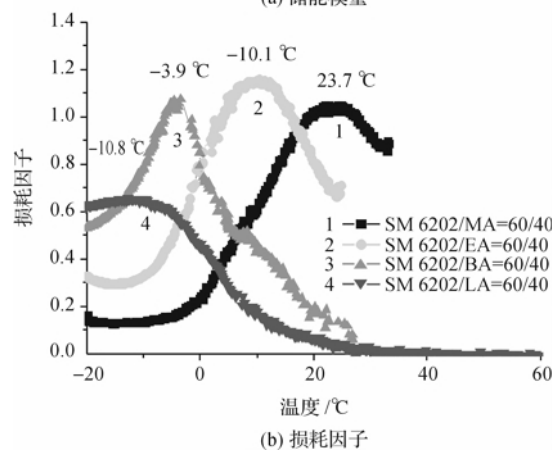


图2 丙烯酸酯单体支链链长对蓝光固化共聚膜物理机械性能的影响

采用动态热机械性能测试进一步探究单体支链链长与共聚膜粘弹性能之间的构效关系,如图3所示。图3(a)中,共聚膜的储能模量随着温度的升高而不断下降,当接近玻璃化转变温度(T_g)时,共聚膜中分子链逐步解冻并加剧运动,使共聚膜材料逐渐从弹性转变为粘性特征。对比不同共聚膜的储能模量发现,由于 LA 的支链链长最长,其长链烷基的空间位阻效应和增塑作用将显著降低共聚膜分子链间的相互作用,导致其共聚膜表现出较大的粘性。



(a) 储能模量



(b) 损耗因子

图3 不同链长丙烯酸酯单体与 SM 6202 共聚膜的动态机械性能

而 MA 的支链链长最短,因此其共聚膜显示出较大的弹性。高分子材料的弹性特征越明显表明其发生形变时可储存的能量越大,这也是含有 MA 的共聚膜具有较大拉伸断裂强力和延伸率的主要原因。玻璃化转变温度是高分子材料的一项重要指标,其表明高分子链段从冻结状态至运动状态的转变温度,可通过动态热机械性能分析中的损耗因子的峰确定。从图 3(b)中各共聚膜的玻璃化转变温度可以看出,其玻璃化转变温度均低于 25°C ,表明常温状态下各共聚膜均处于高弹态,且丙烯酸酯单体支链越长,共聚膜的玻璃化温度越低。这一结论与拉伸机械性能分析中烷烃支链对共聚膜的增塑作用原理一致。

2.2.2 单体侧基类型的影响

选择 EA 和 HEA, IBOA 和 IBOMA 作为典型单体,研究不同侧基类型的丙烯酸酯单体对共聚膜的拉伸机械性能的影响如图 4 所示。低聚物 SM 6202 与 EA 和 HEA 的共聚膜均无显著的屈服点出现,处于弹性形变。同时,含有 HEA 的共聚膜具有较高的断裂强力和断裂延伸率,但初杨氏模量并无显著变化。这是因为 HEA 中的羟基侧基可通过相互之间氢键的弱交联增加共聚膜大分子链段间的相互作用,从而提高共聚膜的断裂强力和断裂延伸率。低聚物 SM 6202 与 IBOA 和 IBOMA 共聚膜的应力应变曲线存在显著差异,含有 IBOMA 的共聚膜在拉伸过程中呈现显著的韧性断裂,同时具有较高的初杨氏模量和断裂强力,但断裂延伸率较低。而含有 IBOA 共聚膜在拉伸过程中出现了非典型的屈服现象,其初杨氏模量较低且断裂延伸率较高。两种共聚膜拉伸机械性能的差别主要归因于 IBOMA 中甲基侧基的空间位阻效应对分子链段活动性的限制,导致了其共聚膜玻璃化转变温度的提高^[15],因此在室温下呈现出玻璃态聚合物韧性断裂的特征。

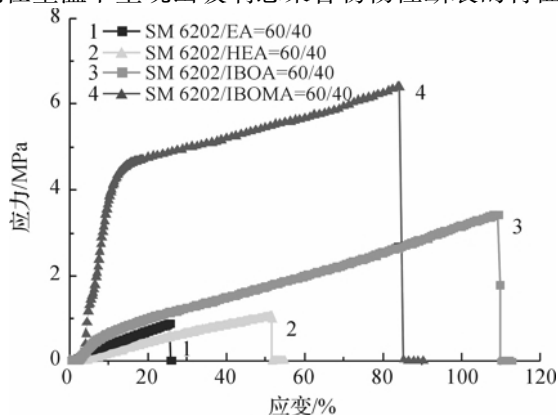


图4 丙烯酸酯单体侧基对蓝光固化共聚膜物理机械性能的影响

采用动态热机械性能测试进一步探究单体侧基类型与共聚膜粘弹性能之间的构效关系,如图 5 所示。对比图 5(a)中不同共聚膜的储能模量发现,带有侧基单体的共聚膜均显示出较高的储能模量。这是由于羟基和甲基侧基分别可通过氢键作用和空间位阻效应提高共聚膜的玻璃化转变温度,因此带有侧基单体的共聚膜在相同温度下显示出较高的弹性。同时,从图 5(b)中各共聚膜的玻璃化转变温度可以看出,单体结构中的侧基均可在一定程度上提高共聚膜的玻璃化转变温度。含 EA 和 HEA 共聚膜的玻璃化转变温度分别为 1.1°C 和 26.7°C ,因此其在室温下应力应变曲线表现为高弹态的弹性形变;而含 IBOA 和 IBOMA 共聚膜的玻璃化转变温度分别为 46.0°C 和 74.6°C ,分别表现出了不同程度的屈服现象,上述结果与图 4 中共聚膜的应力应变行为一致。

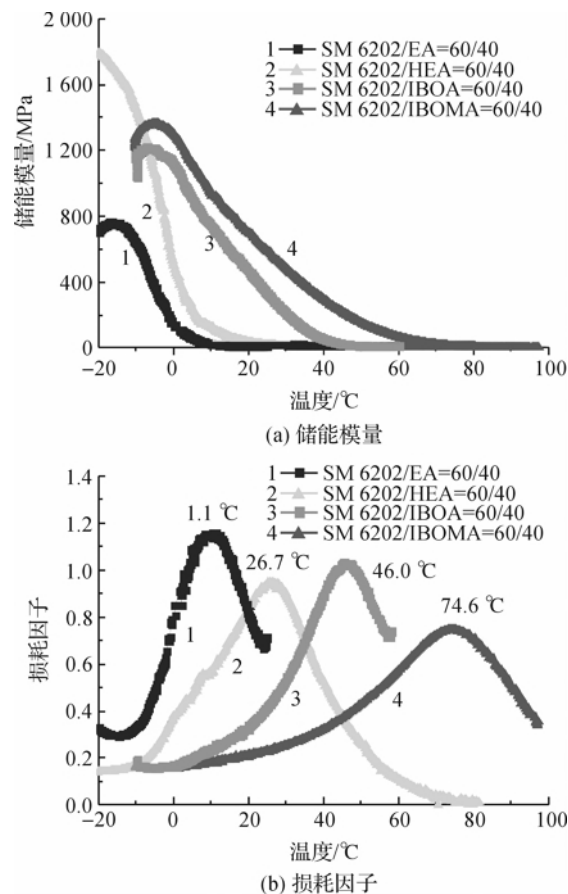


图5 丙烯酸酯单体侧基与 SM 6202 共聚膜的动态机械性能

2.2.3 单体官能团数量的影响

单体官能团数量也是影响共聚膜物理机械性能的关键因素之一^[16]。由图 6 可知,单体官能团数量对共聚膜的拉伸机械性能影响较大。随着单体官能

团数量的增加,共聚膜的初杨氏模量、断裂强力显著提高,而断裂延伸率不断降低。根据应力应变测试中初杨氏模量(E)与交联密度的关系公式(1)^[17]可知,共聚膜初杨氏模量与其交联密度成正比。共聚体系中多官能团单体引起的高交联密度将显著增大共聚膜的初杨氏模量。

$$E = 3\nu_e RT \quad (1)$$

其中: ν_e 为交联密度, R 为普通气体常数 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T 为绝对温度(K)。

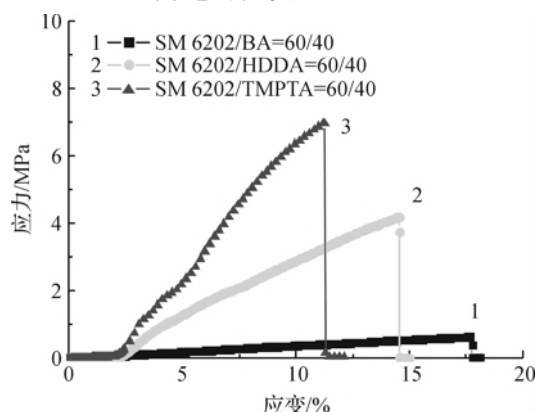


图 6 丙烯酸酯单体官能团数量对蓝光固化共聚膜物理机械性能的影响

多官能团单体的加入同时增加了分子链段间的联结,使得相邻交联点之间的平均链长(M_c)降低,在一定程度上限制了分子链段的运动以及分子链段间的相对滑移^[18-19],从而提高了共聚膜的断裂强力而降低了断裂延伸率,如图 7 所示。从应用性能而言,脆而硬的共聚膜手感并不适用于柔性纺织品的服用要求,因此在设计聚合体系组分构成时应适当控制体系的交联密度以保证柔软的手感。

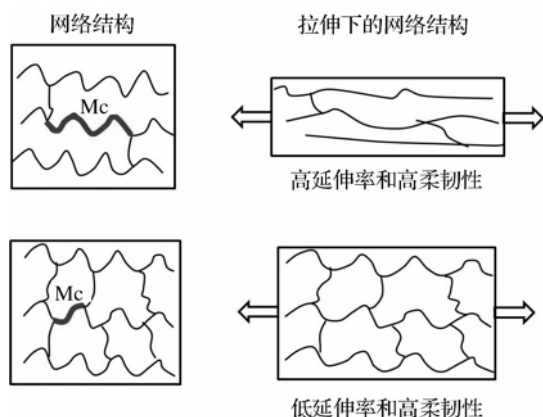


图 7 共聚膜交联密度对拉伸物理机械性能的影响

采用动态热机械性能测试进一步探究单体官能团数量与共聚膜粘弹性能之间的构效关系,如图 8 所示。从图 8(a)可知,不同官能团数量单体共聚膜

的储能模量差异较大,且随着温度的升高模量差异性不断缩小。随着单体官能团数量的增加,共聚膜中分子链段之间通过多官能团单体相互联结,形成了更为紧密的三维网络结构,限制了分子链的运动^[20],因此高交联密度共聚膜在外力作用下产生的形变较小,模量得以提高。而随着温度的提高,共聚膜逐渐从玻璃态转变为高弹态,此时各共聚膜的储能模量均不断降低,相互间的模量差异也逐渐缩小。此外,随着共聚膜体系交联密度的提高,共聚膜的损耗因子峰逐渐向高温方向移动且不断变宽,如图 8(b)所示。这是因为共聚膜交联密度的增加将提高其玻璃化转变温度,同时提高共聚膜体系中链段的活性差异^[21]。

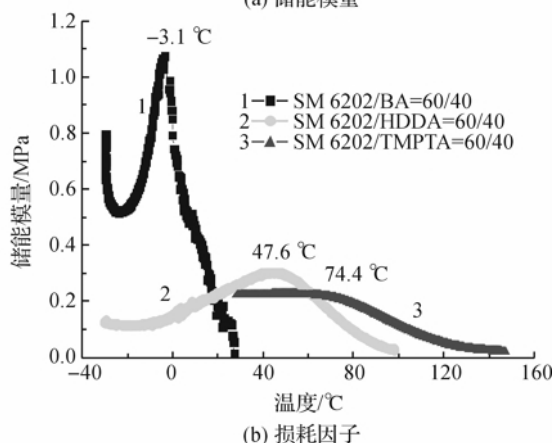
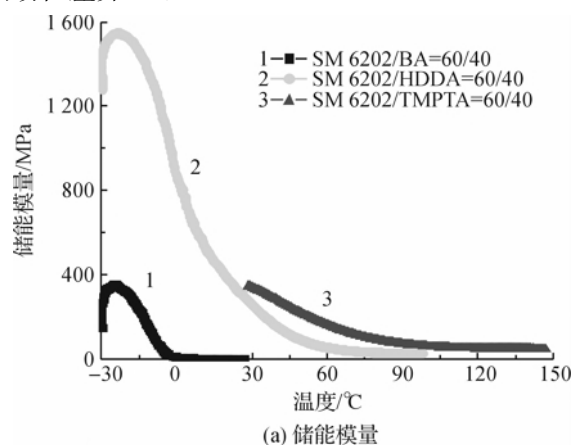


图 8 不同官能团数量丙烯酸酯单体与 SM 6202 共聚膜的动态机械性能

2.3 单体类型与共聚膜物理机械性能的关系

在上述对单体结构和低聚物类型的研究和优选的基础上,以 SM 6202 为优选低聚物,进一步研究单体类型对两种共聚膜物理机械性能的影响。从图 9 和表 1 可知,不同单体对共聚膜的拉伸性能影响较大。随着单体官能团数量的增加,共聚膜的初杨氏模量和断裂强力随之升高,而断裂延伸率和柔韧性则随之降低。这是因为在含有 TMPTA, HDDA

等多官能团单体的聚合体系中,单体可与低聚物发生共聚交联反应,使共聚膜具有较高的交联密度^[22-23],呈现出硬、脆、强的性能特点。而含有 BA, 2-EHA 和 HEA 单官能团单体的共聚膜总体上表现为柔而弱的性能特点。由于 HEA 带有极性侧基—OH, 可通过氢键作用增加分子链段间的相互作用^[24-25], 因此其共聚膜的断裂强度和断裂延伸率要优于含 BA, 2-EHA 单体的共聚膜。对于其他单官能团单体, 如 HEMA 和 IBOA, 其共聚膜的拉伸机械性能呈现韧性破坏。不仅在拉伸过程中出现屈服现象, 而且因强迫高弹形变使共聚膜获得较高的断裂延伸率。这主要归因于 HEMA 中的甲基侧基和 IBOA 中的环状侧基均会由于空间位阻效应, 导致分子链运动受阻并引起共聚膜 T_g 升高。

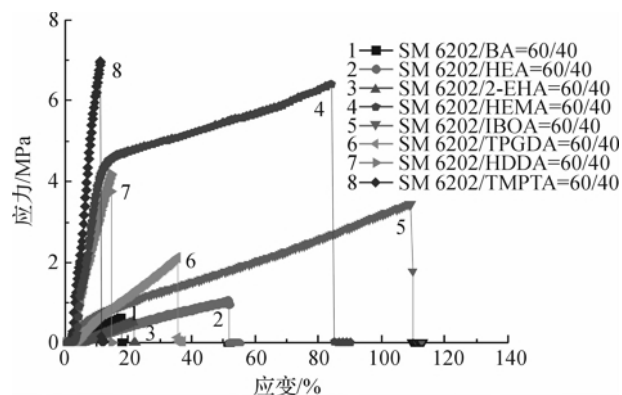


图9 不同类型单体与 SM 6202 共聚膜的应力应变曲线

表1 不同类型单体与 SM 6202 共聚膜的物理机械性能参数

| 聚合体的组成 | 断裂强力 /MPa | 断裂延伸率/% | 柔韧性/mm |
|---------------|--------------|---------|--------|
| SM 6202/BA | 0.64 | 17.68 | 0.5 |
| SM 6202/2-EHA | 0.51 | 21.71 | 0.5 |
| SM 6202/HEA | 1.04 | 51.46 | 0.5 |
| SM 6202/HEMA | 6.40 | 84.25 | 1.0 |
| SM 6202/IBOA | 3.44 | 109.17 | 0.5 |
| SM 6202/TPGDA | 2.11 | 35.46 | 1.0 |
| SM 6202/HDDA | 4.19 | 14.55 | 1.0 |
| SM 6202/TMPTA | 6.96 | 11.25 | 1.5 |

注: SM 6202 与单体的质量比为 60 : 40。

对比不同单体类型与 SM 6202 共聚膜的应力应变曲线发现, SM 6202/IBOA 聚合体系共聚膜具有较高的断裂延伸率和断裂强力, 然而其初杨氏模量较高, 在应用过程中将造成织物手感发硬。为解决上述问题, 本文尝试在 SM 6202/IBOA 二组分聚合体系中加入第三单体 HEA 以调节共聚薄膜的初

杨氏模量, 以满足服用纺织品对固化膜柔、弹、强的性能要求。图 10 中复配前后聚合体系共聚薄膜的拉伸应力应变曲线表明, 当第三组分 HEA 加入 SM 6202/IBOA 聚合体系后, 三组分共聚薄膜的初杨氏模量显著降低。这是因为少量 HEA 单体的加入, 可打破因连续 IBOA 环形侧基所形成的刚性链段结构, 改善了共聚链段的柔顺性, 从而降低了三组分共聚膜的初杨氏模量。同时, 由于 HEA 可通过—OH 的氢键作用增加共聚膜大分子链段间的相互作用, 三组分共聚膜的断裂延伸率进一步提高至 130% 左右。在 SM 6202/IBOA/HEA 三组分复配体系下, 固化薄膜手感柔软具有弹性, 且具备一定的断裂强力, 基本满足蓝光固化数码喷墨印花墨水对聚合体系固化薄膜物理机械性能的要求。

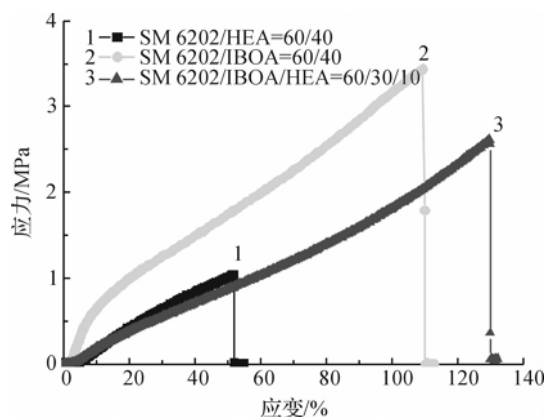


图10 三组分聚合体系 SM 6202/IBOA/HEA 共聚膜的应力应变曲线

2.4 蓝光固化颜料数码印花墨水聚合体系应用性能初探

纺织品颜料喷墨印花作为一种织物表层着色技术, 通过对纺织品按需定点、定量的颜料墨水施加, 能在保证印花织物表观颜色深度的前提下减少着色剂及助剂用量, 是一种经济、环保的纺织品着色加工技术。

以不同聚合体系制备蓝光固化颜料数码印花墨水, 采用自控三维液体分配系统对棉织物进行模拟喷印加工以制备蓝光固化颜料数码喷印织物。蓝光固化颜料数码印花墨水具有优异的流动性且喷印过程流畅。图 11 中蓝光固化颜料数码喷印织物图样表明, 模拟数码喷印的线条图样线条精细、轮廓清晰, 块面图样着色均匀、颜色鲜艳。得益于颜料数码喷印技术定点、定量的表层着色技术, 在相对低的颜料浓度下蓝光固化颜料喷墨印花织物便可获得浓艳的表观颜色效果。

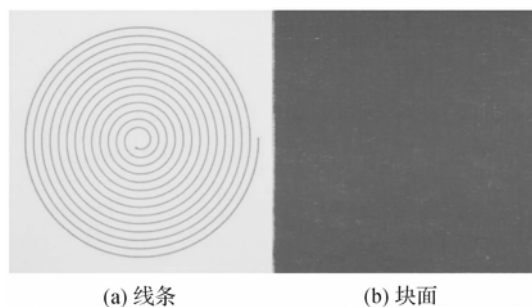


图 11 蓝光固化颜料数码喷印织物图样

表 2 中不同蓝光固化聚合体系的数码喷印织物服用性能测试表明,蓝光固化墨水的聚合体系构成对数码喷印织物的耐摩擦色牢度和手感指标影响均有不同程度的影响。应用柔而弱聚合体系(SM 6202/BA 和 SM 6202/HEA)和脆而硬的聚合体系(SM 6202/TPGDA 和 SM 6202/TMPTA)制备的印花织物在摩擦过程中分别由于固化膜的撕裂和脆性断裂而造成颜料颗粒的裸露,导致较低的耐摩擦色牢度。而优化得到的 SM 6202/IBOA/HEA 聚合体系由于其固化膜具有柔、弹、强的特点,固化膜在摩擦过程中不易破损,对颜料颗粒仍具有良好的包覆保护作用,因此其具有较好的耐干湿摩擦色牢度。此外,不同聚合体系对蓝光固化颜料喷墨印花织物手感性能的影响表明,应用柔性聚合体系(SM 6202/BA、SM 6202/HEA 和 SM 6202/IBOA/HEA)制备的印花织物其刚度较低、柔软度较好。综上所述,应用 SM 6202/IBOA/HEA 三组分聚合体系可使蓝光固化颜料数码印花织物获得满意的耐摩擦色牢度和良好的手感。

表 2 不同蓝光固化聚合体系的数码喷印
织物服用性能指标

| 聚合体系组成 | 耐摩擦色牢度/级 | | 手感 | | |
|------------------|----------|-----|-------|-------|-------|
| | 干摩 | 湿摩 | 刚度 | 柔软度 | 光滑度 |
| 空白样 | — | — | 47.82 | 75.22 | 86.59 |
| SM 6202/BA | 2~3 | 4 | 47.95 | 73.18 | 86.98 |
| SM 6202/HEA | 3 | 4~5 | 47.72 | 72.47 | 88.22 |
| SM 6202/TPGDA | 3 | 4 | 50.27 | 70.22 | 87.58 |
| SM 6202/TMPTA | 3~4 | 3~4 | 51.58 | 69.15 | 88.75 |
| SM 6202/IBOA/HEA | 4 | 4~5 | 49.91 | 71.94 | 87.14 |

注: SM 6202 与单体的质量比为 60 : 40, [CQ] = [EDMAB] = 1.0 wt%, $I_0 = 16.2 \text{ mW/cm}^2$, $t = 2 \text{ min}$ 。

3 结 论

a) 颜料墨水体系中低聚物和单体的结构对相应蓝光固化共聚膜物理机械性能的测试表明,脂肪族聚醚型聚氨酯二丙烯酸酯低聚物 SM 6202 可通过其结构中的长链聚醚结构和氨基甲酸酯结构赋予共聚膜良好的柔性、断裂延伸率和断裂强力。丙烯酸单体结构中的支链、侧基和官能团数均可通过改变共聚膜大分子链段的活动性和相互作用来影响蓝光固化共聚膜的物理机械性能;

b) 蓝光固化聚合体系优选结果表明,三组分复配体系 SM 6202/IBOA/HEA 质量分数为 60 : 30 : 10 中 HEA 单体的加入打破了 IBOA 环形侧基所形成的连续刚性结构,改善了共聚膜大分子链段的柔顺性,调节了共聚膜的玻璃化转变温度,使三组分共聚膜获得了较低的初杨氏模量、较高的断裂延伸率和断裂强力,基本满足了服用纺织品对蓝光固化聚合体系共聚膜柔、弹、强性能的要求;

c) 模拟数码喷墨印花试验表明,蓝光固化颜料数码印花的喷印过程流畅、图案线条精细、轮廓清晰、着色均匀、色泽鲜艳。应用三组分聚合体系(SM 6202/IBOA/HEA)的蓝光固化颜料墨水印花织物具有优异的耐摩擦色牢度(干摩 4 级,湿摩 4~5 级)和良好的手感。然而,上述研究结果在纺织品数码喷墨印花设备上的应用仍然面临诸多挑战,蓝光固化颜料数码印花墨水的流变性能、蓝光聚合性能、分散稳定性能等有待进一步研究。

参考文献:

- [1] ASTON S O, PROVOST J R, MASSELINK H. Jet printing with reactive dyes[J]. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1993, 109(4): 147-152.
- [2] YANG Y, NAARANI V. Effect of steaming conditions on colour and consistency of ink-jet printed cotton using reactive dyes[J]. Coloration Technology, 2004, 120(3): 127-131.
- [3] UJIIE H. Digital Printing of Textiles[M]. Boca Raton: Woodhead Publishing Ltd, 2006:201-288.
- [4] CHANG I S, LEE S S, CHOE E K. Digital textile printing (DTP) wastewater treatment using ozone and membrane filtration[J]. Desalination, 2009, 235(1-3): 110-121.
- [5] 房宽峻. 数字喷墨印花技术:四[J]. 印染, 2006, 32(21): 44-46.
- [6] MIKUŽ M, TURK S Š, TAVČER P F. Properties of

- ink-jet printed, ultraviolet-cured pigment prints in comparison with screen-printed, thermo-cured pigment prints[J]. *Coloration Technology*, 2010, 126(5): 249-255.
- [7] TYLER D J. Textile digital printing technologies[J]. *Textile Progress*, 2005, 37(4): 1-65.
- [8] CALVERT P. Inkjet printing for materials and devices [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(10): 3299-3305.
- [9] DAPLYN S, LIN L. Evaluation of pigmented ink formulations for jet printing onto textile fabrics [J]. *Pigment & Resin Technology*, 2003, 32(5): 307-318.
- [10] HUANG Y, CAO B, XU C, et al. Synthesis process control and property evaluation of a low-viscosity urethane acrylate oligomer for blue light curable ink of textile digital printing[J]. *Textile Research Journal*, 2015, 85(7): 759-767.
- [11] BENNETT A W, WATTS D C. Performance of two blue light-emitting-diode dental light curing units with distance and irradiation-time [J]. *Dental Materials*, 2004, 20(1): 72-79.
- [12] RUEGGERBERG F A. State-of-the-art: Dental photocuring-Areview[J]. *Dental Materials*, 2011, 27(1): 39-52.
- [13] 陈用烈, 曾兆华, 杨建文. 辐射固化材料及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 431.
- [14] BEATTY M W, SWARTZ M L, MOORE B K, et al. Effect of crosslinking agent content, monomer functionality, and repeat unit chemistry on properties of unfilled resins[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1993, 27(3): 403-413.
- [15] SAFRANSKI D L, GALL K. Effect of chemical structure and crosslinking density on the thermo-mechanical properties and toughness of (meth)acrylate shape memory polymer networks[J]. *Polymer*, 2008, 49(20): 4446-4455.
- [16] ALI K, KHAN M A, ZAMAN M, et al. Reactive diluent effect on properties of UV-cured films [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 54(3): 309-315.
- [17] SCHWALM R, HÖUÖLING L, REICH W, et al. Tuning the mechanical properties of UV coatings towards hard and flexible systems [J]. *Progress in Organic Coatings*, 1997, 32(1-4): 191-196.
- [18] ORTEGA A M, KASPRZAK S E, YAKACKI C M, et al. Structure-property relationships in photopolymerizable polymer networks: effect of composition on the crosslinked structure and resulting thermomechanical properties of a (meth)acrylate-based system [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110(3): 1559-1572.
- [19] SHENOY M A, D'MELO D J. Effect of cross-linking density on coating properties of a polyurea coating system [J]. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 2006, 89(3): 221-230.
- [20] 程伟, 孙社营, 韦璇. 交联密度对丁腈橡胶阻尼性能的影响[J]. *特种橡胶制品*, 2006, 27(4): 19-21.
- [21] ZHOU H, LI Q, SHIN J, et al. Effects of Monomer Functionality and Hydrogen Bonding on the Polymerization Kinetics and Properties of Thiol-Ene Networks[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(8): 2994-2999.
- [22] LEE A, MCKENNA G B. Effect of crosslink density on physical ageing of epoxy networks[J]. *Polymer*, 1988, 29(10): 1812-1817.
- [23] CHARLESWORTH J M. Effect of crosslink density on the molecular relaxations in diepoxide-diamine network polymers. Part 1. The glassy region [J]. *Polymer engineering & science*, 1988, 28(4): 221-229.
- [24] FRISCH H, FRISCH K, KLEMPNER D. Glass transitions of topologically interpenetrating polymer networks[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1974, 14(9): 646-650.
- [25] KRUMOVA M, LÓPEZ D, BENAVENTE R, et al. Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol)[J]. *Polymer*, 2000, 41(26): 9265-9272.

(下转第 28 页)