



交联型氟硅改性聚丙烯酸酯乳胶及其在涤纶织物染色中的应用研究

段银河^{1a}, 蒋付良², 董慧娴^{1a}, 王 静^{1a}, 吴明华^{1b}, 王莉莉^{1b}, 余德游^{1b}, 王懿佳^{1b}

(1. 浙江理工大学 a. 纺织科学与工程学院(国际丝绸学院); b. 生态染整技术教育中心, 杭州 310018;

2. 嘉兴市食品药品与产品质量检验检测院, 浙江嘉兴 314050)

摘要: 为提高涤纶织物分散染料免水洗热熔染色织物的染色性能, 以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸异辛酯(2-EHA)为聚合单体, 以甲基丙烯酸三氟乙酯(3FMA)和侧链乙烯基聚硅氧烷(PDViS)为改性剂, 以烯丙基聚氧乙烯醚(F-6)和烯炔氧基磺酸盐(DNS-86)为乳化剂, 通过细乳液聚合法, 制备了交联型氟硅改性聚丙烯酸酯(PDViS-HPFA)乳胶, 通过 XPS、EDS 和 WAC 等手段表征 PDViS-HPFA 胶膜的表面化学组成和性能, 并将乳胶应用于涤纶织物分散染料免水洗热熔染色中; 探究 PDViS-HPFA 乳胶质量分数、焙烘温度和焙烘时间对染色织物 K/S 值和耐摩擦色牢度的影响, 并优化了染色工艺条件。结果表明: PDViS-HPFA 胶膜表面富集了氟硅元素, 且沿胶膜由内向外逐渐增加, PDViS-HPFA 胶膜的接触角为 103.2°, 吸水率为 5.21%, 具有较强的疏水性; 在 PDViS-HPFA 乳胶质量分数为 7%、焙烘温度为 200 °C、焙烘时间为 3 min 的轧染工艺条件下, 染色织物的 K/S 值高达 16.442, 耐干湿摩擦色牢度分别为 4~5 级和 4 级, 防泳移达 5 级, 高于同类改性聚丙烯酸酯乳胶。该文采用 3FMA 和 PDViS 协同改性聚丙烯酸酯乳胶, 有效提升了染色织物得色量、色牢度和染色均匀性, 为提高涤纶分散染料免水洗热熔染色性能提供参考。

关键词: 交联; 氟硅改性聚丙烯酸酯; 涤纶; 免水洗染色; 分散染料

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2024)05-0329-08

引文格式: 段银河, 蒋付良, 董慧娴, 等. 交联型氟硅改性聚丙烯酸酯乳胶及其在涤纶织物染色中的应用研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(3): 329-336.

Reference Format: DUAN Yinhe, JIANG Fuliang, DONG Huixian, et al. Preparation of cross-linked fluorosilicone-modified polyacrylate latex and its application in dyeing of polyester fabrics [J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(3): 329-336.

Preparation of cross-linked fluorosilicone-modified polyacrylate latex and its application in dyeing of polyester fabrics

DUAN Yinhe^{1a}, JIANG Fuliang², DONG Huixian^{1a}, WANG Jing^{1a}, WU Minghua^{1b},
WANG Lili^{1b}, YU Deyou^{1b}, WANG Yijia^{1b}

(1a. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk); 1b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education of China, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Jiaxing Food and Drug and Product Quality Inspection and Testing Center, Jiaxing 314050, China)

Abstract: To improve the dyeing performance of polyester fabrics dyed with disperse dyes by washing-free hot-melt dyeing, the cross-linked fluorosilicone-modified polyacrylate (PDViS-HPFA) latex was

收稿日期: 2023-11-15 网络出版日期: 2024-02-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(62173307); 浙江省重点研发计划项目(2021C01058)

作者简介: 段银河(1998—), 女, 云南大理人, 硕士研究生, 主要从事生态染整技术研发方向的研究。

通信作者: 吴明华, E-mail: wmh@zstu.edu.cn

prepared by mini-emulsion polymerization with methyl methacrylate (MMA) and 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA) as the polymerization monomers, trifluoroethyl methacrylate (3FMA) and side-chained vinyl polysiloxanes (PDViS) as the modifiers, and allyl polyoxylated ethoxylated ether (F-6) and olefinoxysulfonate (DNS-86) as emulgators. The surface chemical composition and properties of the PDViS-HPFA film were characterized by XPS, EDS and WAC and the latex was applied to the washing-free hot-melt dyeing of polyester fabrics with disperse dyes. The effects of the PDViS-HPFA latex's mass fraction, baking temperature and baking time on the K/S value and color fastness to rubbing of dyed fabrics were investigated, and the dyeing process conditions were optimized. The results showed that the surface of the PDViS-HPFA latex film was enriched with fluorosilicon elements, which gradually increased along the film from the inside to the outside; the contact angle of the PDViS-HPFA latex film was 103.2° , and the water absorption rate was 5.21%, indicating high hydrophobicity. When the PDViS-HPFA latex's mass fraction was 7%, the baking temperature was 200°C , and the baking time was 3 min under the conditions of pad dyeing process, the K/S value of the dyed fabrics was as high as 16.442, the color fastness to dry rubbing and color fastness to wet rubbing was between grades 4-5, and grade 4 respectively, and the anti-migrating was grade 5, which was higher than that of similarly modified polyacrylate latex. In this study, the synergistic modification of polyacrylate latex with 3FMA and PDViS can effectively improve the color yield, color fastness and dyeing uniformity of the dyed fabrics, which can provide reference for improving the washing-free hot-melt dyeing performance of polyester fabrics dyed with polyester disperse dyes.

Key words: cross-linked; fluorosilicone-modified polyacrylate; polyester; washing-free dyeing; disperse dyes

0 引言

传统粉状分散染料热熔染色后,须经还原清洗和水洗以获得良好的染色牢度,但还原清洗和水洗工序复杂,且耗能、耗水、耗时。目前市场推出了液体分散染料涤纶织物轧染染色,可以免除还原清洗和水洗^[1-2]。在实际生产中发现,该工艺只适用浅色染色品种;而对于深色染色品种,由于染料固着率低,染色涤纶织物表面浮色严重,仍需水洗去除浮色。且染色烘干过程染料泳移严重,容易产生色花、色斑等疵病。为改善上述问题,研究人员在轧染染液中添加聚丙烯酸酯类高分子乳胶^[3-5],在烘干、焙烘过程中使乳胶成膜,胶膜覆盖未上染纤维的染料,从而获得较好的色牢度。然而,聚丙烯酸酯的溶解度参数与分散染料相近^[6-8],在深色染色品种的染液中加入聚丙烯酸酯胶乳后,染色织物在高温焙烘时,分散染料较难离开胶膜向纤维表面扩散,造成染色织物得色量低、色牢度差等问题。为此,Wang等^[4,9]探究了丙烯酸酯聚合物溶解度参数与印花织物得色量之间的关系,制备了具有低溶解度参数的聚丙烯酸酯乳胶,并采用自制的双端乙烯基聚硅氧烷对其进行改性,结果发现:有机硅改性聚丙烯酸酯

有助于提高印花织物的得色量和色牢度;未交联的聚硅氧烷链段与聚丙烯相分离严重,导致聚硅氧烷链段留存在聚丙烯酸酯基材中少,难以提高改性聚丙烯酸酯与分散染料溶解度参数差值,进而影响染色的得色量和色牢度。

有机氟碳链化合物具有表面能低、疏水性强的特点^[10],有机硅具有分子链段柔软、表面能低、疏水性强和溶解度参数低的特点^[9,11-13]。利用有机氟和有机硅共同改性聚丙烯酸酯,分子中引入聚硅氧烷和氟碳链可降低改性胶膜的溶解度参数,赋予胶膜极低的摩擦系数、良好的低温柔韧性和耐水性,从而提高染色织物的得色量及色牢度^[14-15]。为避免低表面能氟硅分子链从聚丙烯酸酯胶膜过度迁移至胶膜表面,选用多交联功能基团的聚硅氧烷改性,能增加胶膜交联度,适当减弱低表面能氟硅分子链往胶膜表面富集程度,使低表面能氟硅分子链部分留在胶膜内,增加胶膜与分散染料的溶解度参数差,提高分散染料上染纤维的几率^[16-17]。此外,在改性聚丙烯酸酯乳胶制备过程中采用可聚合表面活性剂作乳化剂,可在乳胶成膜过程中减少乳化剂的迁移而引起的染料泳移程度^[18-19]。

本文以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸异辛

酯(2-EHA)为聚合单体,采用甲基丙烯酸三氟乙酯(3FMA)和自制的具有交联功能的侧链乙烯基聚硅氧烷(PDViS)为改性剂,采用可聚合乳化剂,通过细乳液聚合法制备交联型氟硅改性聚丙烯酸酯(PDViS-HPFA)乳胶,并应用于涤纶织物分散染料免水洗热熔染色。分析胶膜表面化学结构和性能,探究 PDViS-HPFA 乳胶质量分数、焙烘温度及时间对染色织物性能的影响,优化染色工艺条件,为提高涤纶分散染料免水洗热熔染色性能提供参考。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸异辛酯(2-EHA)、甲基丙烯酸三氟乙酯(3FMA)、丙烯酸(AA)、烯炔氧基磺酸盐(DNS-86)、过硫酸铵(APS),八甲基环四硅氧烷(D_4)、四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D_4Vi)、1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷(DVMS)、三氟甲基磺酸(CF_3SO_3H)和十二烷基硫酸钠(SDS)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;烯丙氧基聚氧乙烯醚(F-6)购自上海麦克林生化科技有限公司;正十六烷(HD)、十二烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)购自上海罗恩化学技术有限公司,以上试剂均为分析纯。双端乙烯基聚硅氧烷(DViS,分子量 6577)、工业级氨水购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;工业级分散红玉 5BL 购自浙江科峰有机硅有限公司;涤纶(156 g/m²)购自上海华纶印染有限公司。

仪器:超声波细胞粉碎机(宁波新芝生物科技股份有限公司)、微量注射泵(史密斯仪器有限公司)、测色配色仪(美国 Datacolor 公司)、DSA20 型视屏接触角测量仪(德国 Kruss 公司)、James Heal 耐摩擦色牢度仪(宁波纺织仪器厂)、M6 连续式烘焙机(杭州三锦有限公司)、PhabrOmeter 型织物智能风格仪(美国 Nu Cybertek 公司)和 YMPO-10 轧车(厦门瑞比精密机械有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 乳胶的制备

PDViS 的制备:将质量分数分别为 86.5% 的 D_4 、10.6% 的 D_4Vi 及 2.9% 的 DVMS 加入三颈烧瓶中,200 r/min 磁力搅拌,待温度升高至 70 ℃,加入质量分数 0.15% 的 CF_3SO_3H 催化剂,在 70 ℃ 下继续反应 6 h;反应结束后,将反应产物自然冷却至室温,用无水 Na_2CO_3 中和至 pH 值 6~7,将产物用真空抽滤机过滤 1 遍,获得无色透明黏稠状产物

PDViS。DViS 结构式如图 1 所示,PDViS 分子结构式如图 2 所示。

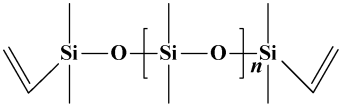


图 1 DViS 分子结构式

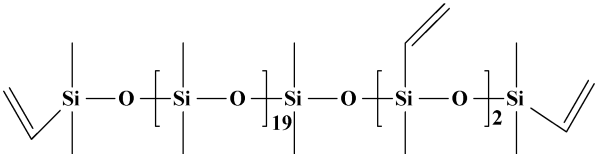


图 2 PDViS 分子结构式

PDViS-HPFA 的制备:将质量分数 43.0% MMA、35.1% 2-EHA、7.8% 3FMA、1.2% AA、4.3% HD 和 8.6% PDViS 搅拌均匀,置入由 1.6% F-6 和 2.4% DNS-86 组成的水溶液中,搅拌均匀后在冰浴中超声分散 20 min 得到细乳液;取 1/3 细乳液加入到反应器中,待升温至 78 ℃,加入 1/3 质量分数为 3% 的 APS 水溶液,作为种子乳胶;当种子乳胶略带蓝光时,升温至 80 ℃,将剩余 2/3 细乳液及质量分数为 3% 的 APS 水溶液用注射泵在 2 h 内滴加到搅拌反应器中,滴加完成后,继续保温反应 2 h;反应结束后,调节 pH 值至 7~8,过滤,得到氟硅改性聚丙烯酸酯乳胶 PDViS-HPFA。

HPA 的制备:采用 54.0% MMA、44.1% 2-EHA、1.9% AA 为聚合单体,其他反应条件及操作同 PDViS-HPFA 的制备,得到 HPA。

HPFA 的制备:采用 49.3% MMA、40.3% 2-EHA、9.1% 3FMA、1.3% AA 为聚合单体,其他反应条件及操作同上,得到 HPFA。

PDViS-HPA 的制备:采用 48.9% MMA、40% 2-EHA、1.3% AA 和 9.8% PDViS 为聚合单体,其他反应条件及操作同 PDViS-HPFA 的制备,得到 PDViS-HPA。

DViS-HPFA 的制备:采用 43.1% MMA、35.2% 2-EHA、7.8% 3FMA、1.2% AA 和 8.6% DViS 为聚合单体,其他反应条件及操作同 PDViS-HPFA 的制备,得到 DViS-HPFA。

PDViS-DPFA 的制备:采用 43.1% MMA、35.2% 2-EHA、7.8% 3FMA、1.2% AA 和 8.6% PDViS 为聚合单体,采用 1.6% OP-10 和 2.4% SDS 为乳化剂,其他反应条件及操作同 PDViS-HPFA 的制备,得到 PDViS-DPFA。

1.2.2 胶膜制备

将 10 g 乳胶倒入聚四氟乙烯模具中,室温干燥

成膜,然后 60 ℃烘干 6 h,160 ℃焙烘 3 min,恒温恒湿(20 ℃±1 ℃,(65±2)%)平衡 24 h 后待用。

1.2.3 染色工艺流程

染液配方:液体分散红玉 5BL 2 g,乳胶 0~10 g,去离子水 98~88 g,共 100 g。

染色工艺:涤纶织物→染色液→浸轧染色液(二浸二轧,轧液率 95%)→烘干(70 ℃,5 min)→高温焙烘(140~230 ℃,1~6 min)→成品。

1.2.4 结构表征与性能测试

胶膜表面化学结构表征:采用 XPS 能谱仪对胶膜表面元素进行测试分析,测试深度 3~10 nm。

EDS 能谱仪测试:采用 EDS 能谱仪对胶膜的膜-空气界面(膜表面)和膜-PET 界面的元素进行测试分析,测试深度 1~3 μm。

接触角测试:采用动态视频接触角测量仪测试胶膜表面的水接触。

吸水率测试:取部分胶膜,记录胶膜质量为 W_0 ,放入水中浸泡 1 d,记录吸水后胶膜的质量为 W_1 ,按式(1)计算胶膜的吸水率 G_R :

$$G_R/\%=(W_1-W_0)/W_0\times 100 \tag{1}$$

其中: W_0 为未浸泡前胶膜的质量, W_1 为浸泡 1 d 后胶膜的质量。

表面得色量 K/S 值测试及不匀度测试:采用测色配色仪测定染色织物上任意 5 个点的 K/S 值,取平均值。采用测色配色仪测定染色织物任意 10 个点的 K/S 值,以 K/S 值平均值的相对偏差表示不匀度。

K/S 值的相对固着率:以皂洗织物为标样,按式(2)计算,以表征织物表面浮色的多少:

$$\text{相对固着率}/\%=\frac{(K/S)_2}{(K/S)_1}\times 100 \tag{2}$$

其中: $(K/S)_1$ 和 $(K/S)_2$ 分别为未皂洗和皂洗织物的表现色深值。

表 1 HPFA、PDViS-HPFA 和 DViS-HPFA 胶膜表面深度 3~10 nm 区域元素含量 %

胶膜	C		O		Si		F	
	理论	实际	理论	实际	理论	实际	理论	实际
HPFA	76.73	56.29	20.51	28.99	0	0	2.76	14.72
DViS-HPFA	65.59	47.63	21.32	22.01	11.65	19.91	1.44	10.45
PDViS-HPFA	65.30	53.13	21.26	20.32	12.07	18.43	1.37	8.12

注:理论含量为该元素原子在分子中的含量,等同于没有相分离和富集时的该元素原子在胶膜中含量。理论元素百分含量=该元素的原子质量/分子总质量×100%。

考虑到 EDS 的测试结果为胶膜表面深度 1~3 μm 区域的元素含量,为进一步研究交联对氟硅链段迁移的影响,采用 EDS 能谱仪测试 PDViS-

耐摩擦色牢度测试:采用 James Heal 耐摩擦色牢度仪进行测试,根据国家标准 GB/T 251—2008《纺织品 色牢度试验 评定沾色用灰色样卡》沾色样卡评级。

手感值测试:采用 PhabrOmeter 型智能风格仪,将染色织物裁剪成面积为 100 cm² 的圆形后称重测试,评价染色织物的相对手感值。

防泳移性能测试:用评定变色用灰色样的级差来评定染色织物正面与反面间的色差,当色差相当于灰色样卡某级所具有的色差时,防泳移级别就是灰卡所标定的级别。

2 结果与讨论

2.1 胶膜表面元素分析

采用 XPS(测试深度 3~10 nm)测试 HPFA、DViS-HPFA 和 PDViS-HPFA 胶膜的表面元素含量,并与理论元素含量比较,结果如表 1 所示。从表 1 可以看出:与 PDViS-HPFA 和 DViS-HPFA 胶膜相比,HPFA 胶膜表面的实际氟元素含量远高于理论含量,这是因为 HPFA 胶膜在高温焙烘时,有机氟链段大量向胶膜表面迁移、富集在膜表面,相分离严重导致胶膜中低表面能的有机氟链段含量极少,不利于增大分散染料与胶膜间的溶解度参数差。在 HPFA 中引入聚硅氧烷后,其胶膜表面的实际氟元素含量与理论含量差值减小,且与 DViS-HPFA 胶膜相比较,交联型的 PDViS-HPFA 胶膜表面的实际氟硅元素含量与理论含量差值较小。这是因为交联型 PDViS-HPFA 分子交联,形成的交联型胶膜,适当减弱氟硅低表面能分子链向胶膜表面富集程度,避免氟硅低表面能分子链过度迁移而减少胶膜中氟硅低表面能分子链的含量,有利于增大分散染料与胶膜的溶解度参数差,这将促进染色时分散染料更多地向织物表面迁移,从而提高染色的 K/S 值。

HPFA 和 DViS-HPFA 胶膜的膜-空气界面(膜表面)和膜-PET 界面深度 1~3 μm 区域的元素含量,结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出:对于 DViS-HPFA 胶膜,胶膜中膜-空气界面和膜-PET 界面深度 1~3 μm 区域氟硅元素含量差值较大,但远低于表 1 中膜表面深度 3~10 nm 区域的氟硅元素实际含量,这说明 DViS-HPFA 胶膜相分离较严重,胶膜内低表面能的氟硅链段含量较少。与 DViS-HPFA 胶膜相比,PDViS-HPFA 胶膜中膜-空气界面和膜-PET 界面深度 1~3 μm 区域氟硅元素含量差值较小,与表 1 中 PDViS-HPFA 胶膜相比,PDViS-HPFA 胶膜表面深度 3~10 nm 区域的氟硅元素含量也小,这说明交联型的 PDViS-HPFA 胶膜内交联网络减弱了胶膜的相分离程度,胶膜内氟硅链段分布较多;交联

型 PDViS-HPFA 胶膜表面深度 3~10 nm 区域的氟硅元素含量大于膜-空气界面和膜-PET 界面处深度 1~3 μm 区域的氟硅元素含量,这说明胶膜从内至外氟硅链段含量呈梯度分布,胶膜内交联网络的交联密度呈现由胶膜表及内逐渐减少。因此,将 PDViS-HPFA 乳胶应用于分散染料免水洗热熔染色时,一方面,分散染料与其胶膜的溶解度参数差较大,可在染色时促使分散染料从胶浆层向涤纶织物表面迁移^[9];另一方面,PDViS-HPFA 胶膜中的交联网络也会在一定程度上减少胶膜内的分散染料在染色焙烘过程中向胶膜表面扩散,从而提高染色织物的得色量及色牢度^[17]。

表 2 PDViS-HPFA 和 DViS-HPFA 胶膜的膜-空气界面和膜-PET 界面深度 1~3 μm 区域元素含量 %

胶膜	位置	C	O	Si	F
DViS-HPFA	膜-空气界面	63.93	30.40	3.79	1.88
	膜-PET 界面	63.69	35.06	1.83	0.42
PDViS-HPFA	膜-空气界面	61.23	30.16	6.78	1.83
	膜-PET 界面	62.01	30.46	5.88	1.65

2.2 PDViS-HPFA 胶膜耐水性能分析

测试 HPA、HPFA、DViS-HPFA 和 PDViS-HPFA 胶膜水接触角和吸水率,考察 PDViS-HPFA 的耐水性,结果如表 3 所示。

表 3 不同类型胶膜的接触角和吸水率

胶膜	接触角/(°)	吸水率/%
PDViS-HPFA	103.2	5.21
HPA	90.6	10.43
HPFA	99.4	9.81
DViS-HPFA	105.6	7.42

从表 3 可以看出:PDViS-HPFA 胶膜具有优异的耐水性,接触角为 103.2°,吸水率低至 5.21%;HPA 和 HPFA 胶膜相比较,HPFA 胶膜接触角更大,具有更高的疏水性,但吸水率数值相近。这是因为 HPFA 胶膜中碳氟链表面能低,在成膜过程中趋向于乳胶膜表面富集,含氟基团较强的憎水性使得乳胶膜的疏水性强,接触角大,但有机氟链段在遇到极性溶液时会在胶膜表面发生构象重组,疏水性丧失,耐水性能下降^[20],因此在水中浸泡 24 h 后,HPFA 胶膜和 HPA 胶膜的吸水率数值相近,但 HPFA 胶膜的相对较小。在 HPFA 中引入聚硅氧烷链段后,DViS-HPFA 和 PDViS-HPFA 胶膜的吸水率下降,耐水性能提高。这是因为分子中引入具有交联功能的聚硅氧烷链段,交联网络可在一定程度上“冻结”聚合物的表面结构,阻止了表面氟化基团的重组,将氟化物固定在胶膜表面,增强耐水

性^[20]。与 DViS-HPFA 胶膜相比较,因为 PDViS-HPFA 胶膜的交联密度比 DViS-HPFA 胶膜大,胶膜中低表面能的氟硅链段含量较多,因此吸水率更低,耐水性更好。综上,相较于 HPA、HPFA、PDViS-HPA 和 DViS-HPFA 胶膜,PDViS-HPFA 胶膜表现出更优异的耐水性,将 PDViS-HPFA 乳胶用于涤纶分散染料免水洗热熔染色时,染色织物的耐湿摩擦牢度会更高。

2.3 涤纶分散染料免水洗热熔染色工艺优化

将 PDViS-HPFA 乳胶应用于液体分散染料免水洗热熔染色中,分析 PDViS-HPFA 乳胶质量分数、焙烘温度和时间等染色工艺条件对免水洗染色织物染色性能的影响,优化染色工艺条件。

2.3.1 PDViS-HPFA 质量分数优化

PDViS-HPFA 乳胶作为轧染染液中的重要成分,其质量分数会影响其胶膜对染料的载递及包覆作用。添加不同质量分数 PDViS-HPFA 乳胶于轧染染液,探究其质量分数对免水洗染色织物 K/S 值、耐摩擦色牢度及手感值的影响,结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出:随着 PDViS-HPFA 乳胶质量分数的增加,染色织物的 K/S 值先增大后趋于平缓,耐干湿摩擦牢度先增大后趋于稳定,手感值柔软度略微降低;当 PDViS-HPFA 质量分数为 7%时,染色织物的 K/S 值可达最高值 16.442,其耐干、湿摩擦牢度分别达到 4~5 级和 4 级。这是因为,一方面,染色焙烘过程中,PDViS-HPFA 乳胶在涤纶织

物表面成膜,有机氟硅链段向胶膜表面迁移、富集在膜表面,阻止分散染料向胶膜表面迁移以及升华^[9,17];另一方面,胶膜中 PDViS-HPFA 分子交联,形成的交联型胶膜,适当减弱氟硅低表面能分子链向胶膜表面富集程度,避免氟硅低表面能分子链过度迁移而减少胶膜中氟硅低表面能分子链的含量,从而有利于增大分散染料与胶膜的溶解度参数差,

促进分散染料更多地向织物表面迁移,提高染色的 K/S 值^[17]。同时,迁移至胶膜表面的氟硅链段提高胶膜的疏水性,增强了胶膜表面的柔滑性,进而提升了织物的耐摩擦色牢度。但质量分数超过 7% 后,PDViS-HPFA 胶膜对得色量及色牢度的提升并不明显,而手感反而变差。因此,综合考虑,PDViS-HPFA 乳胶质量分数选择 7% 为宜。

表 4 不同 PDViS-HPFA 质量分数下染色织物的 K/S 值和耐摩擦色牢度及手感值

PDViS-HPFA 质量分数/%	K/S 值	耐摩擦色牢度/级		手感值		
		干摩	湿摩	硬挺度	柔软度	光滑度
0	11.204	3~4	2~3	30.91	82.55	85.53
1	12.107	3~4	3	31.54	82.21	85.47
2	12.474	4	3	31.41	81.91	84.81
3	12.802	4	3	31.12	81.05	85.78
4	13.637	4~5	3	32.01	81.54	84.95
5	15.216	4~5	3	31.72	81.30	82.44
6	16.232	4~5	3~4	31.77	81.32	84.47
7	16.442	4~5	4	31.45	81.81	85.21
8	16.186	4~5	4	31.83	79.15	85.01
9	16.324	4~5	4	32.56	79.48	85.02
10	16.548	4~5	4	32.17	80.09	84.56

2.3.2 焙烘温度优化

固定 PDViS-HPFA 乳胶质量分数为 7%,焙烘时间为 3 min,采用不同的焙烘温度对涤纶织物进行液体分散染料免水洗热熔染色,探究焙烘温度对免水洗染色织物 K/S 值、耐摩擦色牢度的影响,结果如表 5 所示。

表 5 不同焙烘温度下染色织物的 K/S 值和耐摩擦色牢度

焙烘温度/℃	K/S 值	耐摩擦色牢度/级	
		干摩	湿摩
140	11.747	3~4	2~3
150	12.847	3~4	3
160	13.035	4	3
170	14.183	4~5	3
180	15.861	4~5	3~4
190	16.152	4~5	3~4
200	16.442	4~5	4
210	16.025	4~5	4
220	16.254	4~5	4
230	15.986	4~5	4

从表 5 可以看出:随着温度的升高染色织物的 K/S 值逐渐增大,耐摩擦牢度先增大后稳定;当温度为 200 ℃时,染色织物 K/S 值达到 16.442,耐干摩擦牢度达到 4~5 级,耐湿摩擦牢度达到 4 级。这是因为,随着焙烘温度的升高,分散染料的溶解度及扩散动能提高,增加了能够扩散进入纤维内部的活

化染料分子数目,且温度升高纤维内部的自由容积增大,降低了染料向纤维内部扩散的能阻和空阻,提高染料向涤纶纤维无定形区的扩散速率,因而提高了染色织物的得色量和色牢度。继续升温,染色织物色牢度的提升并不明显,得色量反而减小,这可能是高温对纤维损伤引起^[21]。综合考虑,选择焙烘温度 200 ℃为宜。

2.3.3 焙烘时间优化

固定 PDViS-HPFA 乳胶质量分数 7%和焙烘温度 200 ℃,采用不同的焙烘时间对涤纶织物进行液体分散染料免水洗热熔染色,探究焙烘温度对免水洗染色织物 K/S 值、耐摩擦色牢度的影响,结果如表 6 所示。

表 6 不同焙烘时间下染色织物的 K/S 值和耐摩擦色牢度

焙烘温度/℃	K/S 值	耐摩擦色牢度/级	
		干摩	湿摩
1	13.628	4~5	3
2	14.990	4~5	3~4
3	16.442	4~5	4
4	16.120	4~5	4
5	16.258	4~5	4
6	16.416	4~5	4

从表 6 可以看出:随着焙烘时间的延长,染色织物的 K/S 值先增大后趋于稳定,耐干摩擦牢度为 4~5 级,基本不变,耐湿摩擦色牢度先增大后稳定;

当焙烘时间为 3 min 时,染色织物的 K/S 值最高值可达 16.442,耐干摩擦牢度达到 4~5 级,耐湿摩擦牢度达到 4 级。这是因为,当焙烘时间较短时,分散染料没有充分时间扩散到织物内部无定形区发色,导致染色织物的得色量较低,当焙烘时间超过一定值后,染料扩散达到平衡,染色织物的得色量和色牢度趋于稳定^[21]。综合考虑,选择焙烘时间 3 min

表 7 不同乳胶类型染色织物 K/S 值、相对固着率、耐摩擦色牢度、手感值及防泳移效果

乳胶类型	K/S 值	相对固着率/%	耐摩擦色牢度/级		手感			防泳移效果	
			干摩	湿摩	硬挺度	柔软度	光滑度	不匀度	防泳移性/级
PDViS-HPFA	16.442	98.6	4~5	4	53.40	70.46	91.89	0.074	5
HPA	12.947	90.9	4	3~4	46.58	68.40	93.39	0.097	5
HPFA	15.196	94.7	4~5	3~4	48.83	63.65	92.45	0.091	5
PDViS-HPA	15.286	95.2	4~5	3~4	47.79	68.96	93.29	0.081	5
DViS-HPFA	15.169	94.4	4~5	3	48.73	67.03	93.46	0.087	5
PDViS-DPFA	16.145	95.5	4~5	3	51.08	69.46	92.25	0.211	4

从表 7 可以看出:染色时在染液中加入 PDViS-HPFA 乳胶,其染色织物的得色量最高, K/S 值高达 16.442,固着率高达 98.6%,耐干摩擦牢度达到 4~5 级,耐湿摩擦牢度达到 4 级,染色均匀性较好(不匀度 0.074),防泳移级别达到 5 级。与未改性的 HPA 乳胶在同等条件下染色的测试结果相比较,染色涤纶织物的表面得色量提高了 21.3%,固着率提高了 7.7%,耐干摩擦牢度从 4 级提高到 4~5 级、耐湿摩擦牢度从 3~4 级提升到 4 级;与传统乳化剂型 PDViS-DPFA 乳胶在同等条件下染色的测试结果相比较,不匀度提高了 14.7%,防泳移级别从 4 级提高到 5 级。相较于 HPA、HPFA、PDViS-HPA 和 DViS-HPFA 乳胶染色,PDViS-HPFA 乳胶染色织物有较高的得色量和色牢度,是因为利用 PDViS 和 3FMA 共同改性聚丙烯酸酯时。一方面,染色焙烘过程中,PDViS-HPFA 胶乳在涤纶织物表面成膜,有机氟硅链段向胶膜表面迁移、富集在膜表面,阻止分散染料向胶膜表面迁移以及升华^[9,17];另一方面,胶膜中交联型 PDViS-HPFA 分子交联,形成的交联型胶膜,适当减弱氟硅低表面能分子链向胶膜表面富集程度,避免氟硅低表面能分子链过度迁移而减少胶膜中氟硅低表面能分子链的含量,从而有利于增大分散染料与胶膜的溶解度参数差,促进分散染料更多地向织物表面迁移,提高染料利用率,进而提高染色的 K/S 值^[17]。同时,迁移至胶膜表面的氟硅链段赋予 PDViS-HPFA 胶膜极低的摩擦系数及疏水性。因此,PDViS-HPFA 乳胶染色涤纶织物的表面得色量

为宜。

2.4 PDViS-HPFA 免水洗染色性能

采用优化后的轧染工艺条件 PDViS-HPFA 乳胶质量分数 7%、焙烘温度 200 ℃和焙烘时间 3 min 进行液体分散染料免水洗热熔染色,并与 HPA、HPFA、PDViS-HPA、DViS-HPFA 和 PDViS-DPFA 乳胶染色织物进行比较,结果如表 7 所示。

和色牢度较高。与 PDViS-DPFA 相比,PDViS-HPFA 乳胶染色织物的染色均匀性较高,防泳移效果较好。这是因为,相较于传统乳化剂,可聚合乳化剂能通过双键键合到聚丙烯酸酯主链中,降低乳化剂解析和迁移的风险^[18-19],并减少因乳化剂迁移而引起的染料泳移程度。与传统乳化剂制得的涂层膜 PDViS-DPFA 相比,PDViS-HPFA 胶膜通常表现出更高的耐水性和疏水性,有利于提高染色织物的色牢度。因此,将 PDViS-HPFA 乳胶应用于涤纶织物液体分散染料免水洗热熔染色时,染色织物得色量高、色牢度好、染色均匀性好,且织物具有柔软的手感,适用于家居领域涤纶织物的染色加工,如窗帘、桌布等。

3 结 论

本文自制了交联型氟硅改性聚丙烯酸乳胶 PDViS-HPFA,并应用于涤纶分散染料免水洗热熔染色,得出主要研究结论如下:

- a)PDViS-HPFA 胶膜的接触角为 103.2°,吸水率为 5.21%,具有较强的疏水性。PDViS-HPFA 胶膜经高温焙烘后,相分离程度较 DViS-HPFA 胶膜小,PDViS-HPFA 胶膜内交联网络的交联密度呈现由胶膜表及内逐渐减少,PDViS-HPFA 胶膜内氟硅链段分布较 DViS-HPFA 胶膜多,且从胶膜内至外氟硅链段含量呈梯度分布。
- b)PDViS-HPFA 乳胶用于分散染料免水洗热熔染色优化工艺条件为 PDViS-HPFA 乳胶质量分数 7%,焙烘温度 200 ℃、焙烘时间 3 min,所染织物 K/S 值高达 16.442,相对固着率高达 98.6%,耐干

湿摩擦色牢度分别为4~5级和4级,染色均匀性较好(不匀度0.074),防泳移级别5级。

c)采用甲基丙烯酸三氟乙酯(3FMA)和侧链乙烯基聚硅氧烷(PDViS)协同改性聚丙烯酸酯乳胶,可以有效提升染色织物得色量、色牢度和染色均匀性,实现涤纶分散染料免水洗热熔染色。

参考文献:

- [1] Ai L, Cao H M, Zhu Y W. Ultralow emission micro-printing process for PET fibers using liquid disperse dye [J]. Textile Research Journal, 2021, 92(5-6):788-800.
- [2] Lee W J, Kim J P. Aftertreatment of polyester fabric dyed with temporarily solubilised disperse dyes [J]. Coloration Technology, 2010, 116(11):345-348.
- [3] Li L, Chu R, Yang Q, et al. Performance of washing-free printing of disperse dye inks: Influence of water-borne polymers[J]. Polymers, 2022, 14(20): 4277.
- [4] Wang L, Cui S, Ni H, et al. Preparation and application of polyacrylate binder for washing-free printing on polyester with disperse dyes [J]. Textile Research Journal, 2018, 89(13):2721-2728.
- [5] Tian Y, Huang X, Cheng Y, et al. Applications of adhesives in textiles: A review[J]. European Polymer Journal, 2022,167:111089.
- [6] Hansen C M. Polymer additives and solubility parameters [J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 51(2):109-112.
- [7] Ataefard M, Mohseni M, Moradian S. Polypropylene/clay nanocomposite: Kinetic and thermodynamic of dyeing with various disperse dyes [J]. The Journal of The Textile Institute, 2015, 107(2):182-190.
- [8] Venkatram S, Kim C, Chandrasekaran A, et al. Critical assessment of the Hildebrand and Hansen Solubility Parameters for polymers [J]. Journal of Chemical Information and Modeling, 2019, 59(10):4188-4194.
- [9] Wang L L, Cui S S, Ni H G, 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.
- [10] Fang C, Xue J. Preparation and characterization of polyacrylate emulsion pressure-sensitive adhesives with various lengths of fluorinated side chains[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2021,36(10):1041-1059.
- [11] Jiao C, Shao Q, Wu M, et al. 2-(3, 4-Epoxy) ethyltriethoxysilane-modified waterborne acrylic resin: Preparation and property analysis[J]. Polymer, 2020, 190:122196.
- [12] Ai L, Cao H M, Zhu Y W. Preparation of silicone-modified acrylate latex and its application for low-emission printing of PET fibre [J]. Autex Research Journal, 2019, 19(3): 293-300.
- [13] Gong Y, Shao T, Chen X, et al. Silicone acrylate dispersion based on semi-continuous seed emulsion polymerization using polymerizable emulsifiers [J]. Chemical Papers, 2020,74(9):2875-2882.
- [14] Bao Y, Ma J Z, Zhang X, et al. Recent advances in the modification of polyacrylate latexes [J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(21):6839-6863.
- [15] Wang X M, Zhang C F, Xu T T, et al. Fluoro-silicone modified polyacrylate latex emulsified with green surfactants [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2017, 20(4): 905-912.
- [16] Xu W, An Q F, Hao L F, et al. Synthesis and characterization of self-crosslinking fluorinated polyacrylate soap-free latices with core-shell structure [J]. Applied Surface Science, 2013, 268:373-380.
- [17] Jiang J T, Shen Y F, Yu D Y, et al. Sustainable washing-free printing of disperse dyes on polyester fabrics enabled by crosslinked fluorosilicone modified polyacrylate binders [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 32(2): 641-650.
- [18] Wang Y, Yuan Y E, Zheng X M, et al. Polymerizable allyl anionic and nonionic emulsifier: synthesis and properties of its emulsion for architectural coating [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2021, 18(6): 1579-1590.
- [19] Zhang J L, Zhao Y X, Dubay M R., et al. Surface enrichment by conventional and polymerizable sulfated nonylphenol ethoxylate emulsifiers in water-based pressure-sensitive adhesive [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(25): 8616-8621.
- [20] Qiu X Z, Li J W, Gu J J, et al. Novel self-cross-linking fluorinated polyacrylate latex films with short chain perfluoroalkyl group: Surface free energy and surface reorganization [J]. Reactive and Functional Polymers, 2022, 172:105185.
- [21] Wang X Y, Wang J, He J P, et al. A comparative study on dyeing properties of iterative polyester and ordinary polyester dyed with disperse dyes [J]. The Journal of The Textile Institute, 2022, 114(5): 774-781.