



液体分散染料免水洗印花用高锁色黏合剂的制备及应用

谢鹏杰¹, 顾挺业¹, 陈涛^{1,2}, 戚栋明^{1,2}, 崔志华^{1,2}

(1. 浙江理工大学绿色低碳染整技术浙江省工程研究中心, 杭州 310018;

2. 浙江省现代纺织技术创新中心, 浙江绍兴 312030)

摘要: 针对传统分散染料印花水洗能耗高、废水多,以及现有免水洗聚丙烯酸酯黏合剂耐水性不足且缺乏紫外屏蔽能力等问题,以自制的端乙烯基含氟聚硅氧烷(DVFS)和丙烯腈(AN)为功能单体,采用细乳液聚合法制备氟硅改性聚丙烯酸酯(F/Si-PA)乳液,利用DVFS的低表面能特性在成膜时向界面迁移以提升疏水性,同时利用AN中氟基的强极性与紫外吸收能力增强胶膜内聚力并抑制紫外线对染料分子的破坏;通过FT-IR、¹H NMR和XPS表征F/Si-PA的化学结构,并将其应用于液体分散染料免水洗印花场景;系统评估乳液性能、胶膜耐水性、紫外阻隔性能及F/Si-PA乳液在免水洗印花中的应用效果。表征结果表明:氟硅链段与氟基成功引入,Si与F元素在胶膜表面显著富集;最优配方下乳液平均粒径为45 nm,胶膜吸水率和质量溶胀度分别降至38.86%和16.20%,紫外防护系数(UPF)达105.48。应用结果显示:印花织物的干/湿摩擦色牢度分别达到4~5级和3~4级,耐水洗褪色率低至1.1%,且100 h日晒褪色率仅为1.9%,综合性能显著优于市售主流黏合剂MCH-206。该研究表明,氟硅链段与氟基的协同改性策略有效提升了胶膜的疏水致密性与紫外防护能力,满足液体分散染料免水洗印花体系的高锁色需求。

关键词: 液体分散染料;免水洗印花;氟硅改性聚丙烯酸酯;色牢度;紫外防护

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2026)09-0573-09

引文格式: 谢鹏杰,顾挺业,陈涛,等. 液体分散染料免水洗印花用高锁色黏合剂的制备及应用[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2026,55(5):573-581.

Reference Format: XIE Pengjie, GU Tingye, CHEN Tao, et al. Preparation and application of a high color-retention binder for wash-free printing with liquid disperse dyes[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2026, 55(5): 573-581.

Preparation and application of a high color-retention binder for wash-free printing with liquid disperse dyes

XIE Pengjie¹, GU Tingye¹, CHEN Tao^{1,2}, QI Dongming^{1,2}, CUI Zhihua^{1,2}

(1. Zhejiang Provincial Engineering Research Center for Green and Low-Carbon Dyeing & Finishing, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312030, China)

Abstract: To address the issues of high energy consumption and excessive wastewater discharge in traditional disperse dye printing, as well as the inadequate water resistance and lack of ultraviolet (UV) shielding ability in existing wash-free polyacrylate binders, this study prepared a fluorosilicone-modified polyacrylate (F/Si-PA) emulsion via miniemulsion polymerization. Self-made vinyl-terminated fluorosilicone (DVFS) and acrylonitrile (AN) were employed as functional monomers. This system

收稿日期: 2026-01-16 网络出版日期: 2026-04-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(52273216)

作者简介: 谢鹏杰(2000—),男,河南信阳人,硕士研究生,主要从事印染助剂方面的研究。

通信作者: 陈涛, E-mail: tao.chen@zstu.edu.cn

utilizes the low surface energy of DVFS, which migrates to the interface during film formation, to enhance hydrophobicity. Simultaneously, it leverages the strong polarity and UV-absorbing capacity of the cyano groups in AN to strengthen the film's cohesion and inhibit UV-induced degradation of dye molecules. The chemical structure of F/Si-PA was characterized using FT-IR, ^1H NMR, and XPS, and it was subsequently applied to a wash-free printing process for liquid disperse dyes. The emulsion properties, film water resistance, UV-blocking performance, and the practical application effects of the F/Si-PA emulsion in wash-free printing were systematically evaluated. Characterization results indicated that the fluorosilicone segments and cyano groups were successfully incorporated, with Si and F elements significantly enriched on the film surface. Under the optimal formulation, the emulsion exhibited an average particle size of 45 nm, while the water absorption and mass swelling degree of the film substantially decreased to 38.86% and 16.20%, respectively, achieving an ultraviolet protection factor (UPF) of 105.48. Application results demonstrated that the treated printed fabrics achieved excellent dry and wet rubbing color fastness of grades 4-5 and 3-4, respectively. The color fading rate after washing was as low as 1.1%, and the fading rate after 100 hours of sunlight exposure was merely 1.9%, indicating that its comprehensive performance is significantly superior to that of the mainstream commercial binder MCH-206. This study concludes that the synergistic modification strategy employing fluorosilicone segments and cyano groups effectively enhances the hydrophobic compactness and UV protection capability of the film, successfully meeting the requirements for high color-retention performance in wash-free printing systems for liquid disperse dyes.

Key words: liquid disperse dyes; wash-free printing; fluorosilicone-modified polyacrylate; color fastness; ultraviolet protection

0 引言

传统分散染料印花工艺需经高温焙烘与多道水洗,单位耗水量高、废水治理负荷大;同时,传统分散染料依赖大量分散剂维持染料稳定性,印花时残留于织物表面,造成摩擦色牢度偏低,难以满足高品质纺织品的应用标准^[1-2]。作为替代方案,免水洗印花技术通过“印花-焙烘”短流程省去了水洗工序,但这对黏合剂的成膜性能提出了更严苛的要求^[3]。目前主流的聚丙烯酸酯黏合剂存在耐水性不足(湿态下易溶胀致染料迁移)和缺乏紫外屏蔽能力(染料光降解)两大缺陷,导致印花织物的耐候性与色牢度受限^[4]。

为改善黏合剂性能,研究人员通过引入有机硅或氟单体降低胶膜表面能^[5-7],但在单一改性体系中,往往难以平衡疏水性、耐磨性与乳液稳定性^[8-9]。此外,随着液体分散染料应用的推广,如何通过黏合剂结构设计,在增强对染料颗粒物理包覆的同时,利用化学基团特性抑制光降解,已成为研究重点。理论研究表明,氰基可通过 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁吸收紫外线,这为提升分散染料的耐日晒色牢度提供了化学结构设计依据^[10-13]。针对上述问题,亟须开发兼具优异锁色能力与紫外防护性能的高性能印花黏合剂。

端乙烯基含氟聚硅氧烷(DVFS)具有较低表面能,并在成膜过程中易向界面迁移,有利于提高胶膜

的耐水性与耐磨性;丙烯腈(AN)中的氰基具有较强极性 & 紫外吸收能力,可增强分子链间作用力并提升材料的耐光稳定性。因此,本文采用细乳液聚合法,以 DVFS 与 AN 为功能单体对聚丙烯酸酯体系进行改性,制备氟硅改性聚丙烯酸酯(F/Si-PA)乳液;通过对其化学结构、乳液性能及胶膜性能进行系统表征,重点考察其在液体分散染料免水洗印花中的应用效果,并评估其对织物摩擦色牢度及耐日晒性能的提升作用,旨在开发一种性能优良的印花黏合剂,为涤纶织物清洁化印花提供参考。

1 实验部分

1.1 主要材料

99%丙烯酸丁酯(BA)、99%丙烯腈(AN)、98%丙烯酸(AA)、98% N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)、98%三氟甲基磺酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)、97%甲基三氟丙基环三硅氧烷(D_3F)、98%正十六烷(HD)、98%1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷(DVMS)和 98%八甲基环四硅氧烷(D4),均购自上海易恩化学技术有限公司;辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10)和丙烯氧基丙基烷基酚基聚醚硫酸铵(V-20S)购自上海忠诚精细化工有限公司;增稠剂(PTF)购自上海市誉辉化工有限公司;黏合剂(MCH-206)购自无锡宜澄化工有限公司;液体分散染料(分散橙 288、分散红 167、分散蓝

79)和端乙烯基含氟聚硅氧烷(DVFS,数均分子量为 7488,双键值为 0.4 mmol/g)均为自制。

1.2 主要仪器

Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司)、AVANCE III HD 400 MHz 核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司)、Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司)、Zetasizer Lab 激光粒度仪(英国马尔文仪器有限公司)、YG611N-16R 日晒气候测试仪(宁波纺织仪器厂)、YB-571B 摩擦牢度仪(苏州东宏仪器有限公司)、Datacolor 2100 分光光度测色仪(美国德塔公司)、超声波细胞粉碎机(宁波新芝生物科技股份有限公司)和紫外透过率测试仪(上海精科仪器有限公司)。

1.3 端乙烯基含氟聚硅氧烷(DVFS)的合成

取 250 mL 三口烧瓶,依次装配机械搅拌器、温度计与回流冷凝管;向装置内持续通入高纯氮气以充分置换瓶内空气,随后维持氮气氛围保护;按顺序向烧瓶中加入 29.70 g D4 与 1.00 g DVMS,开启机械搅拌进行预混合;待体系温度升温至 65 ℃时,投加催化剂 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 及 2.34 g D3F,在此温度下恒温反应 6 h;反应结束后自然冷却至室温,向体系中加入无水碳酸钠,搅拌至 pH 值呈中性,经定性滤纸减压过滤去除固体杂质,将滤液转移至真空烘箱干

燥,制得端乙烯基含氟聚硅氧烷 DVFS。

1.4 氟硅改性聚丙烯酸酯(F/Si-PA)乳液的制备

采用细乳液聚合法制备 F/Si-PA,合成路线示意如图 1 所示,具体实验配方参见表 1。为考察 DVFS 和 AN 用量对乳液及胶膜性能的影响,设计 S1~S4 为固定 AN 用量、改变 DVFS 用量的样品;S5~S8 为固定 DVFS 用量、改变 AN 用量的样品。预乳化阶段:按表 1 配方称取单体(BA、AN、DVFS、AA)和助乳化剂 HD 于烧杯中,磁力搅拌均匀制备油相;称取 2.5 g SDS、1.7 g OP-10、1.7 g V-20S 和 2.0 g NMA 溶解于去离子水中制备水相;将水相与油相混合,搅拌 30 min 制成乳液,冰浴条件下用超声波细胞粉碎机超声处理 20 min(功率 200 W,工作 3 s,间歇 2 s),得到乳白色稳定细乳液。配制 10.0 g 质量分数为 3% 的 APS 水溶液待用,将上述细乳液的 1/3 转移至 250 mL 四口烧瓶中,开启机械搅拌(转速 300 r/min),加热至 78 ℃,加入 1/3 上述 APS 水溶液,待温度稳定且乳液呈现蓝光时,升温至 80 ℃并且搅拌转速保持在 300 r/min,通过蠕动泵将剩余细乳液与 APS 溶液在 2 h 内匀速滴加至四口烧瓶;滴加完毕后继续反应 60 min;反应结束后自然冷却至室温,加入氨水调节 pH 值至中性,经 300 目尼龙滤网过滤,去除少量凝胶颗粒,得到乳白色乳液 F/Si-PA。

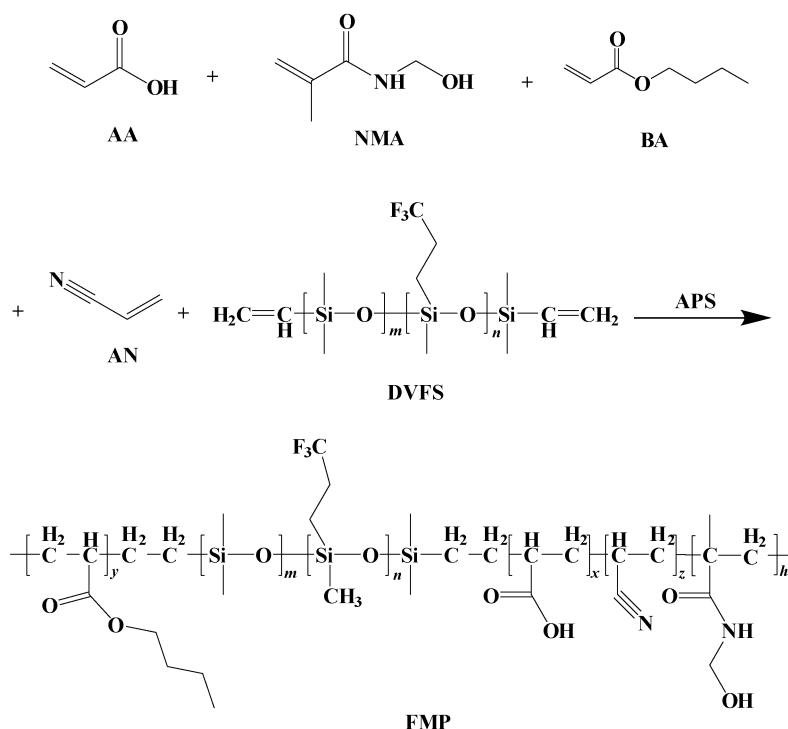


图 1 F/Si-PA 的合成路线示意图

表 1 单体投料配比

样品 编号	单体质量/g				
	BA	AN	DVFS	AA	HD
S1	15.4	9.6	1.4	0.8	1.5
S2	15.4	9.6	2.8	0.8	1.5
S3	15.4	9.6	4.2	0.8	1.5
S4	15.4	9.6	5.6	0.8	1.5
S5	15.4	6.6	2.8	0.8	1.5
S6	15.4	9.6	2.8	0.8	1.5
S7	15.4	12.6	2.8	0.8	1.5
S8	15.4	15.6	2.8	0.8	1.5

1.5 F/Si-PA 胶膜的制备

将消泡后的 F/Si-PA 乳液倒入聚四氟乙烯模具中,室温干燥成膜后移入烘箱,60 ℃烘至恒重,最后在 150 ℃下焙烘 3 min,所得胶膜置于干燥器中保存待测。

1.6 测试与表征

1.6.1 化学结构表征

FT-IR 分析:取约 1.0 g 的 F/Si-PA 乳液于培养皿中,80 ℃真空干燥 24 h 制成胶膜;采用 ATR 模式测试,扫描范围 4000~500 cm⁻¹,扫描分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 32 次。

¹H NMR 分析:以氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷为内标,室温下测试胶膜化学结构。

XPS 分析:以单色化 Al Kα(1486.6 eV)为激发源,在 0~1350 eV 范围内进行全谱扫描,对 C、N、O、F、Si 元素进行高分辨窄谱扫描,测试数据以污染碳 C 1s 峰(284.8 eV)进行荷电校正,用于定性分析样品表面 C、N、O、F、Si 元素的存在状态。

1.6.2 粒径和耐水性测试

粒径:将 F/Si-PA 乳液用去离子水稀释至质量分数 0.1%,超声分散 5 min,平行测试 3 次,取平均值。

胶膜耐水性:裁取 1 cm×3 cm 胶膜试样,精确称重(m_1);25 ℃去离子水中浸泡 24 h 后取出,滤纸吸干表面水分称重(m_2);80 ℃干燥 24 h 后称重(m_3),按式(1)、(2)计算吸水率与质量溶胀度:

$$\text{吸水率} / \% = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 100 \tag{1}$$

$$\text{质量溶胀度} / \% = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \tag{2}$$

其中: m_1 表示胶膜浸泡前质量,g; m_2 表示胶膜浸泡后湿质量,g; m_3 表示胶膜浸泡后干质量,g。需要说明的是,聚合物胶膜的溶胀度通常包含体积溶胀度与质量溶胀度。受限于薄膜样品的体积测量误

差较大,且本文主要考查水分渗透对胶膜质量的影响,因此式(2)实际计算的是胶膜的质量溶胀度(下文称“溶胀度”)。

1.6.3 印花工艺与应用性能测试

印花色浆配方:基础印花色浆以质量分数进行配制,液体分散染料 3%、增稠剂 PTF 3%、黏合剂 10%,去离子水补至 100%;F/Si-PA 用量梯度配方为分散染料 3%、PTF 3%、F/Si-PA (0%、5%、10%、15%)、去离子水补至 100%。

印花工艺参数:磁棒印花机压力 0.3 MPa,印花速度 10 cm/s;印花后织物 80 ℃预烘 5 min,180 ℃焙烘 3 min,自然冷却至室温后测试性能。

耐摩擦色牢度:按《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》(GB/T 3920—2008)测试,摩擦介质为标准白布(干态)、浸湿标准白布(湿态,含水率 100%),评级标准 1~5 级(5 级最优),平行测试 3 次。

耐日晒牢度:按《纺织品 色牢度试验 耐光色牢度:氙弧》(GB/T 8427—2019),采用 YG611N-16R 日晒气候测试仪分别照射 100 h,照射前后用 Datacolor2100 测色仪测试 K/S 值。

水洗色牢度:按《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》(GB/T 3921—2008)测试,依据式(3)评价褪色率:

$$\text{褪色率} / \% = \frac{K/S_0 - K/S_t}{K/S_0} \times 100 \tag{3}$$

其中: K/S_0 为洗前织物的 K/S 值; K/S_t 为洗后织物的 K/S 值。

紫外防护性能:按《纺织品 防紫外线性能的评定》(GB/T 18830—2009)测试 280~400 nm 波长范围内的紫外透过率,计算胶膜的平均紫外防护系数(UPF_{av})。

2 结果和讨论

2.1 F/Si-PA 的结构表征及胶膜表面元素分析

2.1.1 FT-IR 分析

为验证氟硅链段与氰基是否成功引入聚合物分子链及单体反应程度,采用 FT-IR 对合成胶膜进行了结构表征,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出:F/Si-PA 胶膜在 2243 cm⁻¹ 处出现氰基(—CN)的伸缩振动峰,1728 cm⁻¹ 处为酯基(C=O)的特征吸收峰,1000~1100 cm⁻¹ 范围内的强吸收峰对应 Si—O—Si 键的伸缩振动,1262 cm⁻¹ 和 802 cm⁻¹ 处为 C—F 键的特征吸收峰,表明氟硅链段与氰基成功引入聚丙烯酸酯分子链中;1620~1680 cm⁻¹

区间无明显吸收峰,说明单体聚合反应完全。

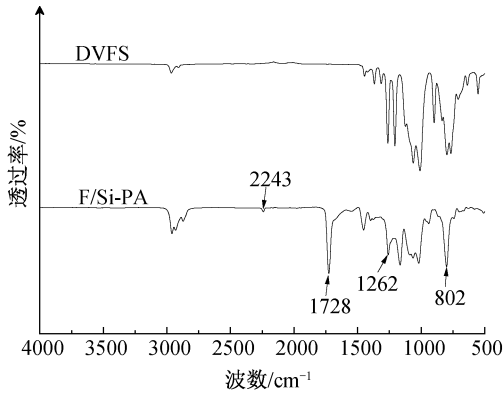


图2 DVFS与F/Si-PA的FT-IR曲线

2.1.2 ¹H NMR 分析

为确认聚合物分子结构并分析功能单体的接入情况,对纯化后的 F/Si-PA 样品进行了¹H NMR 表征。图 3 为 F/Si-PA 的¹H NMR 谱图,从图中可以看出:0.1~0.2 ppm 处的强峰归属于 Si-CH₃ 质子,证实 DVFS 的引入;2.0~2.2 ppm 处的信号可归属于受-CF₃ 去屏蔽影响的亚甲基质子,表明含氟侧链的成功接枝;0.9 ppm 的三重峰及 1.3~1.6 ppm 的多重峰分别对应 BA 的侧链甲基及主链/侧链亚甲基质子;2.3~2.6 ppm 的宽峰归属为与-CN 或-C=O 相邻的主链次甲基质子,反映了 AN 与 AA 的共聚;4.0 ppm 处的特征峰对应 BA 中的-COO-CH₂-结构,在 5.5~6.5 ppm 区域未检测到明显的烯烃质子信号,表明 C=C 双键转化完全。

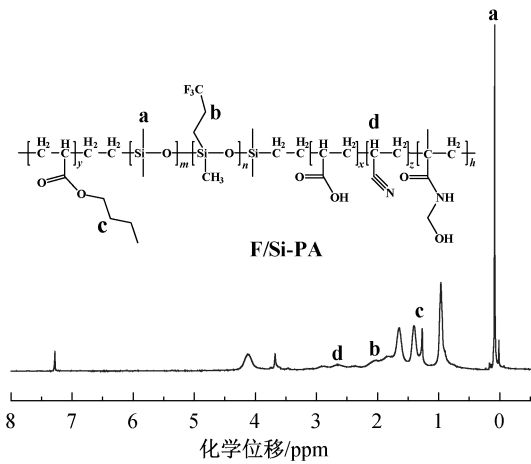


图3 F/Si-PA的¹H NMR 图谱

2.1.3 XPS 分析

为探明功能元素在胶膜表面的分布情况,采用 X 射线光电子能谱对 F/Si-PA 胶膜进行表面分析,结果如图 4 所示,胶膜表面元素的结合能与原子百分比结果见表 2。从图 4 可清晰地观察到 C 1s、

N 1s、O 1s、Si 2p 和 F 1s 的特征峰,表明胶膜表面含有 C、N、O、Si 和 F 元素,各元素结合能及原子百分比列于表 2。N 元素(0.70%)的检出证实 AN 参与共聚并存在于胶膜;Si 2p(101.24 eV)和 F 1s(687.47 eV)信号对应的原子含量分别为 15.15% 和 2.21%,表明含氟硅链段在成膜过程中向空气-胶膜界面发生显著的表面迁移与富集;AN 投料占比较高,但其在表面原子百分比(0.70%)远低于 Si 和 F,说明 AN 更倾向于分布于胶膜体相,通过氰基的强极性作用增强链间作用力与内聚强度^[14];Si/F 则富集于表面,协同提升胶膜的综合性能。

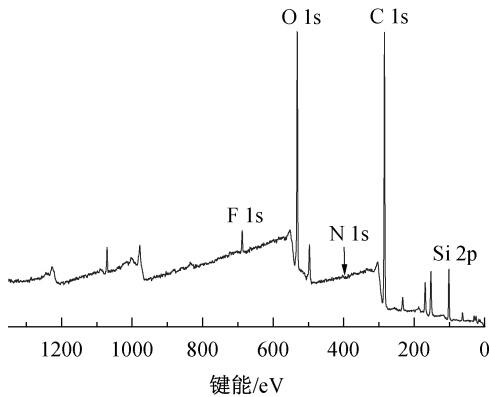


图4 F/Si-PA 胶膜的 XPS 全谱图

表 2 F/Si-PA 胶膜表面元素的结合能与原子百分比

元素峰	结合能/eV	原子百分比/%
C 1s	283.88	57.98
O 1s	531.32	23.96
Si 2p	101.24	15.15
N 1s	403.07	0.70
F 1s	687.47	2.21

2.2 F/Si-PA 乳液性能与胶膜基础性能

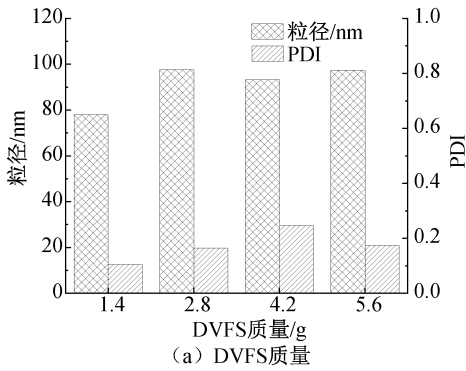
2.2.1 乳液粒径及粒径分布指数分析

图 5 为 F/Si-PA 乳液粒径及粒径分布指数(PDI)。从图 5 可以看出,DVFS 和 AN 的用量变化均会对乳液粒径及 PDI 产生显著影响,但其变化规律存在差异。

首先,从 DVFS 用量的影响来看,当 DVFS 质量由 1.4 g 增至 2.8 g 时,F/Si-PA 乳液粒径由约 78 nm 显著增大至约 98 nm;当 DVFS 质量继续增至 4.2 g 时,粒径回落至约 94 nm;当 DVFS 质量进一步增至 5.6 g 时,粒径再次回升至约 98 nm。与此同时,在 DVFS 质量为 1.4 g 时 PDI 最低,约为 0.12;在 2.8 g 时升至约 0.19;在 4.2 g 时达到峰

值,约为 0.29;随后在 5.6 g 时回落至约 0.21。这一结果表明,DVFS 作为含氟硅单体,疏水性较强,在乳液聚合过程中易于在乳胶粒表面富集。当 DVFS 用量较低时,其在体系中分散较均匀,乳胶粒成核与生长过程较为稳定,因此粒径较小且分布较窄;随着 DVFS 质量增加,疏水链段间的相互作用增强,促使乳胶粒发生轻微聚集,导致粒径增大、分布变宽;而当 DVFS 质量过高时,过量氟硅链段在乳胶粒表面形成一定空间位阻,从而抑制乳胶粒进一步聚集,使粒径和 PDI 的变化趋于平缓^[15]。

其次,从 AN 用量的影响来看,随着 AN 质量由 6.6 g 增至 12.6 g,F/Si-PA 乳液粒径由约 162 nm



显著减小至约 45 nm,PDI 也由约 0.25 降至约 0.08;当 AN 质量继续增至 15.6 g 时,粒径回升至约 72 nm,PDI 升至约 0.18。这说明,适量引入 AN 有利于减小乳液粒径并改善粒径分布。其原因可能在于,AN 具有较高极性,更倾向于分布在水相和乳胶粒表面,从而增强乳胶粒的亲水性,并在一定程度上抑制乳胶粒间聚并,因此在 AN 用量适中时可获得较小粒径和较窄分布。当 AN 用量不足时,体系整体极性较低,乳胶粒易发生聚集,导致粒径偏大;而当 AN 用量过高时,过量极性单体会使水相黏度增加,并导致乳胶粒成核与生长失衡,最终使粒径和 PDI 再次升高^[16-17]。

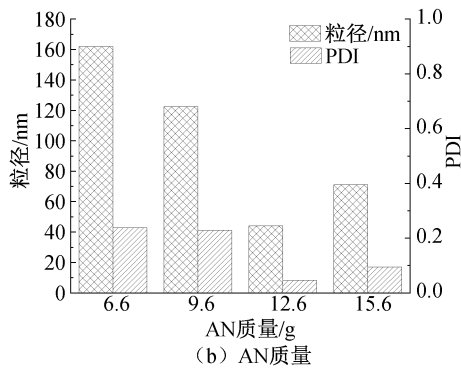


图 5 F/Si-PA 乳液的粒径及 PDI 变化

2.2.2 胶膜耐水性

胶膜耐水性直接影响印花织物的湿摩擦色牢度,表 3 为 S1~S8 F/Si-PA 胶膜的吸水率、溶胀度及 UPF 值。从 DVFS 用量的影响来看,当 DVFS 质量由 1.4 g(S1)增加至 2.8 g(S2)时,胶膜吸水率和溶胀度分别由 75.76%和 37.24%降至 53.80%和 30.89%,说明适量引入氟硅链段有利于提高胶膜的耐水性能。这主要与氟硅链段较低的表面能及其在成膜过程中的表面富集有关,从而在一定程度上阻滞了水分子的浸润^[18-19];当 DVFS 质量进一步增至 4.2 g(S3)时,吸水率和溶胀度分别升高至 122.78%和 90.17%,且胶膜出现明显泛白与失透现象,表明过量氟硅组分可能诱发了其与丙烯酸酯基体之间的微观相分离,导致膜层致密性下降^[20];当 DVFS 质量继续增至 5.6 g(S4)时,吸水率和溶胀度又分别回落至 50.01%和 27.34%,这可能与更多氟硅链段向表面迁移并形成相对连续的疏水层有关,从而在一定程度上缓解了相分离带来的不利影响。从 AN 用量的影响来看,随着 AN 质量由 6.6 g (S5)增加至 12.6 g(S7),胶膜吸水率和溶胀度持续下降,其中 S7 分别降至 38.86%和 16.20%,表明适量 AN 的引入有利于进一步改善胶膜耐水性。这可

能是由于氰基的强极性增强了分子链间作用力,提高了胶膜网络的致密性,从而抑制了水分渗透与膜层溶胀。当 AN 质量继续增至 15.6 g(S8)时,吸水率略回升至 43.12%,可能与硬单体比例过高导致玻璃化转变温度升高、乳胶粒融合不完全并形成水分渗透通道有关。此外,S3 的 UPF 值异常升高,达到 206.47,可能与其膜层相分离后产生的光散射增强及组分局部富集有关;相比之下,S7 的 UPF 值为 105.48,在保持较好耐水性的同时,也表现出较优的紫外防护性能,说明其综合色牢度和功能性更具优势。

表 3 F/Si-PA 胶膜的吸水率、溶胀度及 UPF 值

样品编号	吸水率/%	溶胀度/%	UPF 值
S1	75.76	37.24	36.18
S2	53.80	30.89	38.50
S3	122.78	90.17	206.47
S4	50.01	27.34	116.78
S5	61.86	36.04	13.58
S6	55.67	27.91	43.32
S7	38.86	16.20	105.48
S8	43.12	25.62	30.78

2.3 F/Si-PA 黏合剂在液体分散染料免水洗印花中的应用性能

2.3.1 DVFS 和 AN 用量对印花效果的影响

为探究单体配比对印花织物固色性能的调控规律,测试了不同配方 F/Si-PA 黏合剂印花织物的色牢度与耐光性,结果如表 4 所示。从表 4 可以看出:S7 配方对应印花织物的综合色牢度表现最佳,其耐干、湿摩擦色牢度分别达到 4~5 级和 3~4 级,且 100 h 日晒褪色率仅为 2.1%;性能欠佳的 S3 配方对应的干、湿摩擦色牢度分别仅为 2~3 级和 2 级,日晒褪色率达 4.5%,这一显著差异可能与 S3 胶膜因过量 DVFS 引发的微观相分离有关(如 2.2.2 节所述),导致膜结构疏松,锁色能力下降;S7 配方则通过氨基增强的链间作用力与适度氟硅表面富集,形成了致密稳固的胶膜,实现对染料的有效包覆与固定。

表 4 不同配方 F/Si-PA 黏合剂在印花织物上的干湿摩擦色牢度与褪色率

配方	100 h 日晒褪色率/%	摩擦色牢度	
		干	湿
S1	3.7	4	3
S2	2.9	4~5	3~4
S3	4.5	2~3	2
S4	2.7	4	3~4
S5	4.2	3~4	3
S6	3.7	4~5	3~4
S7	2.1	4~5	3~4
S8	2.9	4	3~4

2.3.2 F/Si-PA 黏合剂用量优化

图 6 为 F/Si-PA 用量对印花织物摩擦色牢度的影响。从图 6 可以看出:当 F/Si-PA 质量分数为 5%时,干摩擦色牢度即达到稳定水平(4~5 级),表

明该条件下已足以形成连续膜层,从而有效降低表面摩擦。湿摩擦色牢度则在 F/Si-PA 质量分数为 10%时达到最佳(3~4 级)。当 F/Si-PA 质量分数较低(0%)时,染料由于缺少膜层保护,导致摩擦过程中染料脱落;而当 F/Si-PA 质量分数较高(15%)时,过厚的膜层会在一定程度上阻碍焙烘阶段染料向纤维内部迁移,使部分未进入纤维的染料滞留于膜层中,并在湿摩擦过程中随膜层吸水溶胀而脱落,从而导致色牢度下降。

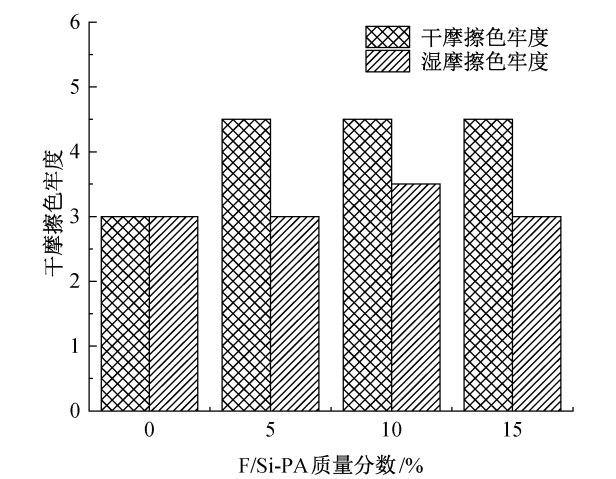


图 6 F/Si-PA 在色浆中的质量分数对印花织物干、湿摩擦色牢度的影响

2.3.3 F/Si-PA 黏合剂对比商用黏合剂的印花效果

为客观评价本文制备的 F/Si-PA 的性能水平,将其与市售主流黏合剂 MCH-206 进行了系统的应用性能对比,结果如表 5 所示。从表 5 可以看出:在摩擦色牢度方面,F/Si-PA 与 MCH-206 的干摩擦色牢度均达到 4~5 级,显著优于未使用黏合剂的对照组;在湿摩擦色牢度方面,F/Si-PA 对分散橙 288 和分散蓝 79 可达 3~4 级,对分散红 167 为 3~4 级,整体性能与 MCH-206 相当或略优。

表 5 不同黏合剂体系对印花织物摩擦色牢度及褪色率的影响

染料	黏合剂	摩擦色牢度/级		褪色率/%	
		干	湿	水洗	耐晒
C. I. 分散橙 288	F/Si-PA	4~5	3~4	1.1	2.4
	MCH-206	4~5	3	1.1	4.1
	无黏合剂	2~3	2	9.4	6.7
C. I. 分散红 167	F/Si-PA	4~5	3~4	1.1	1.9
	MCH-206	4~5	3	1.5	5.8
	无黏合剂	3	2	8.2	8.4
C. I. 分散蓝 79	F/Si-PA	4~5	3~4	2.8	2.9
	MCH-206	4~5	3~4	2.3	4.7
	无黏合剂	2~3	2	10.3	10.7

在水洗稳定性方面,F/Si-PA 对分散橙 288 和分散红 167 的褪色率低至 1.1%,与 MCH-206 持平;对分散蓝 79 的褪色率为 2.8%,虽略高于 MCH-206(2.3%),但远优于无黏合剂组。这种稳定性主要得益于胶膜“外疏水、内致密”的结构特征:表面的氟硅链段抑制了水分渗透与溶胀,而引入的氰基增强了分子间作用力,使胶膜更加致密,有效减少了洗涤过程中染料的迁移与流失。

在耐日晒性能方面,F/Si-PA 黏合剂组表现出显著优势,其对 3 种染料的 100 h 日晒褪色率(2.4%,1.9%,2.9%)均显著低于 MCH-206(4.1%,5.8%,4.7%)。以分散红 167 为例,F/Si-PA 组褪色率仅为 1.9%,远低于 MCH-206 组的 5.8%。这一差异表明氰基的引入起到了积极作用:其通过吸收紫外线,降低了作用于染料分子的辐射强度,从而抑制了染料发色基团的光降解。结果表明,氟硅链段与氰基的协同引入,在保持常规色牢度的同时,显著提升了印花织物的耐光性能。

3 结 论

本文以自制的端乙烯基含氟聚硅氧烷和丙烯酸腈为功能单体,成功制备了兼具高效锁色与紫外防护功能的氟硅改性聚丙烯酸酯黏合剂,主要研究结论如下:

a)FT-IR、¹H NMR 及 XPS 分析证实,氟硅链段与氰基已成功引入聚合物分子链。胶膜表面元素分析表明,含氟硅链段在成膜过程中向空气-胶膜界面发生了显著迁移与富集。在最优配方 S7 条件下,F/Si-PA 乳液平均粒径为 45 nm,PDI 为 0.08,胶膜吸水率和溶胀度分别降至 38.86%和 16.20%,表明 DVFS 与 AN 的协同引入有利于提升乳液稳定性及胶膜的疏水致密性。

b)F/Si-PA 黏合剂应用于液体分散染料免水洗印花后,印花织物表现出较好的综合色牢度与耐光性能。其干、湿摩擦色牢度分别达到 4~5 级和 3~4 级,水洗褪色率低至 1.1%;其中,分散红 167 印花织物的 100 h 日晒褪色率仅为 1.9%,明显优于市售主流黏合剂 MCH-206。

c)本研究提出了氟硅链段与氰基协同改性的设计思路,并通过细乳液聚合实现了强疏水功能单体在聚丙烯酸酯体系中的稳定引入。该体系兼顾了胶膜表面疏水调控与本体致密化需求,在提升印花织物综合色牢度、紫外防护性能及耐日晒性能方面表现出一定优势,为高锁色免水洗印花黏合剂的设计提供了新思路,也为绿色印染助剂开发提供了参考。

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, 2022, 92(5/6): 788-800.
- [2] Rosa J M, Tambourgi E B, Vanalle R M, et al. Application of continuous H₂O₂/UV advanced oxidative process as an option to reduce the consumption of inputs, costs and environmental impacts of textile effluents[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 246: 119012.
- [3] Wang L L, Dong H X, Zheng K Y, et al. Divinyl polysiloxane modified polyacrylate for promoting the directional migration of disperse dyes in digital jet dyeing of polyester fabric without washing[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 190: 108389.
- [4] 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.
- [5] 段银河, 蒋付良, 董慧娟, 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.
- [6] Zhang Q P, Wu M H. Divinyl-terminated polysiloxane as an effective polyacrylates modifier for pigment printing: a study with different molecular weights and quantities[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(39): 47961.
- [7] 鄒少奇, 蒋慧, 姜建堂, 等. 氟硅改性聚丙烯酸酯乳液在液体分散染料免水洗印花中的应用[J]. 染料与染色, 2019, 56(6): 35-38.
- [8] 黄伟初, 樊武厚. 自由基聚合制备硅丙乳液涂料印花粘合剂的研究进展[J]. 有机硅材料, 2022, 36(5): 76-81.
- [9] 戴霄霞, 殷英, 周青, 等. 有机硅改性聚丙烯酸酯预处理对涤纶织物喷墨印花性能的影响[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(5): 681-690.
- [10] Lu W, Qiu X Z, Shao Y, et al. Shorter process washing-free cleaner dyeing technology of polyester/polyamide blended superfine fabrics with liquid disperse dyes [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2025, 45: e01489.
- [11] Ma Z T, Gu F Y, Wang X Y, et al. Preparation of stable liquid disperse dye using the antisolvent precipitation method for enhancing dyeability and eco-friendliness [J]. Dyes and Pigments, 2025, 236: 112655.
- [12] Jin L, Qian T, Cheng Y J, et al. Synthesis, recovery, and application of environmentally friendly disperse dyes with high light fastness[J]. Textile Research Journal, 2024, 94(5/6): 566-582.
- [13] Quilez-Molina A I, Marini L, Athanassiou A, et al. UV-Blocking, transparent, and antioxidant polycyanoacrylate films [J]. Polymers, 2020, 12(9): 2011.
- [14] Liu B, Xu Z, Fan C, et al. A solvent-free and water-resistant dipole-dipole interaction-based super adhesive[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2021, 42(9): 2100010.
- [15] Cheng L, Guo H N, Gu Z B, et al. Effects of compound emulsifiers on properties of wood adhesive with high starch content[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives,

2017, 72: 92-97.

[16] Reimers J L, Schork F J. Predominant droplet nucleation in emulsion polymerization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60(2): 251-262.

[17] Chern C S, Chang H T. Particle nucleation and growth mechanisms in miniemulsion polymerization of styrene [J]. Polymer International, 2002, 51(12): 1428-1438.

[18] Hu D S G, Chou K J N. Kinetics of water swelling and development of porous structure in ionic poly (acrylonitrile-acrylamide-acrylic acid) hydrogels[J]. Polymer, 1996, 37(6): 1019-1025.

[19] Tian X P, Yi L M, Meng X M, et al. Superhydrophobic surfaces of electrospun block copolymer fibers with low content of fluorosilicones [J]. Applied Surface Science, 2014, 307: 566-575.

[20] Danielsen S P O. Chemical compatibilization, macro-, and microphase separation of heteroassociative polymers [J]. Macromolecules, 2023, 56(16): 6527-6542.

团队介绍

陈涛教授团队研究方向包括绿色染整助剂、功能性纺织品,现有在读硕士生 10 名。陈涛,男,博士(后),教授;主持国家自然科学基金 2 项、省自然科学基金 1 项、省公益项目 1 项及省重点创新团队子课题及其他横向项目多项,作为校内负责人参与浙江省重点研发项目和浙江省“尖兵”计划项目各 1 项,发表学术论文 50 余篇,授权发明专利 10 余件;科研成果获中纺联科技进步奖二等奖、浙江省科技进步三等奖,指导学生多次获得校“百篇优秀学士论文”、校优秀硕士学位论文、硕士研究生国家奖学金等奖项。

(责任编辑:张会巍)