

# 新型染料印花增稠剂的开发

韩丽娟<sup>1,2</sup>, 罗艳辉<sup>1,2</sup>, 梁娟<sup>1,2</sup>, 谭弘<sup>1</sup>, 黄玉华<sup>1,2</sup>

(1.四川省纺织科学研究院, 四川 成都 610072;

2.高技术有机纤维四川省重点实验室, 四川 成都 610072)

**摘要:**采用水和白油为混合溶剂,引入自制特殊分散稳定剂,以N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,制备了一种新型染料印花增稠剂。讨论了不同溶剂、溶剂用量、特殊分散稳定剂用量、交联剂用量等因素对增稠剂各项性能的影响。

**关键词:**染料印花;增稠剂;分散稳定剂;溶剂;交联剂

**中图分类号:**TS194.2

**文献标识码:**A

**文章编号:**1673-0356(2018)11-0015-05

印花糊料是印花色浆的主要成分<sup>[1]</sup>,它控制着色浆的流变性、渗透性和迁移性,除染料外,它是决定印花质量的最主要因素。印花糊料在经历了天然淀粉的制浆困难,海藻酸钠的容易水解,A帮浆的污染环境、不安全后,逐渐步入了合成增稠剂时代<sup>[1-2]</sup>。

合成增稠剂分为阴离子型和非离子型,目前广泛使用的是阴离子型合成增稠剂。这类增稠剂具有给色量高、含固量低、易生产、成本低等优点,但存在以下问题:(1)在生产过程中使用了易挥发的煤油,会造成生产环境和使用环境的污染;(2)抗渗化能力差,印制的花纹易渗边,造成花纹不清晰、不搭色,不能印制精细花纹等;(3)耐电解质能力差;(4)洗脱性差,印后织物手感硬。针对以上问题,引入自制特殊分散稳定剂,开发出了不含煤油、抗渗化能力强、耐电解质能力强、手感柔软的新型染料印花增稠剂。

## 1 试验部分

### 1.1 材料、试剂及仪器

**材料:**纯棉织物、涤棉混纺织物

**试剂:**丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯、脂肪醇聚氧乙烯醚、航空煤油、白油、200#溶剂油、氢氧化钠、氢氧化钾(工业品),过硫酸铵、过硫酸钾、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、偶氮二异丁腈、甲醇、乙醇、异丙醇、对苯二酚(化学纯,成都市科龙化工试剂厂),活性红P-BN-01、分散红3B等染料(工业品)。

**仪器:**Scout SE 电子天平(奥豪斯仪器(常州)有限

公司),DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司),ZHE4 型实验室高剪切分散乳化机(常州市腾蛟机械厂),NDJ-8S 数显黏度计(上海平轩科学仪器有限公司);RC-MP2000 磁棒印花机(正崎机械),HZ-85 型小样定型机(日本制),Y571L 染色摩擦牢度仪(莱州市电子仪器有限公司),SCT 纺织品测色系统(美国 X-Rite)。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 特殊分散稳定剂的合成

在装有搅拌器、温度计、油水分离器和冷凝管的四口烧瓶中分别加入一定量的 $\alpha$ -羟基丙烯酸、脂肪醇聚氧乙烯醚、催化剂、阻聚剂和煤油,在回流温度下进行酯化反应,并严格控制反应条件,待油/水分离器底部的水量恒定时,反应到达终点,得到粗产品,再经阴离子交换树脂精制反应物,并减压蒸馏出煤油,即得到特殊分散稳定剂<sup>[3]</sup>。

#### 1.2.2 新型染料印花增稠剂的合成

将丙烯酸或甲基丙烯酸预先用一定浓度的氢氧化钠或氢氧化钾中和到特定的中和度,然后将交联单体、水溶性分散稳定剂、丙烯酰胺等水溶性单体加入和液中构成水相,接着将水相物在高速搅拌条件下加入由适量乳化剂、特殊型号的白油、特殊分散稳定剂、油性单体丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯等组成的油相中,高速乳化 30 min,最后将乳液倒入 500 ml 三口烧瓶中升温至一定温度,在氮气保护条件下加入引发剂引发,保持反应物温度为 65~70℃聚合反应 2 h,最后减压蒸馏去除白油,得到固含量大于 40%的 W/O 型胶乳,然后再加入一定量的不含 APEO 的反相乳化剂进行反相乳化,即得到 O/W 型环保染料印花增稠剂。

收稿日期:2018-09-30

作者简介:韩丽娟(1980-),女,高级工程师,主要从事绿色环保纺织印染助剂的开发,E-mail:52406504@qq.com。

### 1.3 白浆和印花色浆的配方和印花工艺

白浆配方:增稠剂 2%,去离子水 98%。

活性染料印花色浆配方:活性染料 3%,增稠剂 5%,碱 1.5%,尿素 10%,防染盐 S 1%,去离子水 75.5%。

分散染料印花色浆配方:分散染料 2%,增稠剂 3%,尿素 2%,去离子水 93%。

活性染料印花工艺:印花→烘干(100℃)→汽蒸(102℃,10 min)→水洗(先冷水后热水)→皂煮(皂片 3 g/L,沸煮 10 min)→水洗(先热水后冷水)→烘干(100℃)。

分散染料印花工艺:印花→烘干(100℃)→焙烘(180~185℃,2~3 min)→水洗→皂洗(肥皂 3 g/L,95℃,3 min)→水洗→还原清洗(保险粉 2 g/L,NaOH 2 g/L,70℃,2 min)→水洗→烘干(100℃)。

### 1.4 性能测试<sup>[3-6]</sup>

#### 1.4.1 黏度

用 NDJ-8S 数显黏度计测试白浆黏度(4号转子,转速为 0.3 r/min)和色浆黏度(3号转子,转速为 3 r/min)。

#### 1.4.2 耐电解质性能

首先配制 5% 的白浆 200 g,然后加入 1 g NaCl,测试加 NaCl 前后的黏度。并按式(1)计算黏度保留率。黏度保留率越高,耐电解质能力越好。

$$\text{黏度保留率}(\%) = G_1/G_0 \times 100 \quad (1)$$

式中  $G_1$  为加 NaCl 后白浆的黏度; $G_0$  为加 NaCl 前白浆的黏度。

#### 1.4.3 流变性能

配制含一定量增稠剂的白浆和色浆,然后用 NDJ-8S 数显黏度计分别测定白浆和色浆在相同转子条件下 6 r/min 和 60 r/min 转速下的黏度  $A_6$  和  $A_{60}$ ,则该增稠剂的黏度指数  $PVI = A_6/A_{60}$ 。 $PVI$  值越小,黏度受剪切应力影响越大,触变性越大,越利于印花。

#### 1.4.4 增稠速率

配制一定含量的增稠剂白浆或色浆,用搅拌机定速搅拌,记录从搅拌开始到完全成糊所用时间。

#### 1.4.5 抱水性能

将不同增稠剂配成黏度基本一致的色浆,然后将 1 cm 宽的滤纸条浸入色浆 1 cm 深处,测定 5 min 后水分上升的高度。上升高度越低,抱水性越好,抗渗化能力越强。

#### 1.4.6 印花布脱糊率

印花后的织物在含皂片和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的 95℃ 溶液中皂洗 20 min,浴比为 1:50,取出织物后先用热水洗再用冷水洗,最后烘干。脱糊率按式(2)计算:

$$\text{脱糊率}(\%) = (m_1 - m_2)/(m_1 - m_0) \times 100 \quad (2)$$

式中  $m_0$  为印花前织物质量(g); $m_1$  为印花后未皂洗织物质量(g); $m_2$  为皂洗后织物质量(g)。

#### 1.4.7 印花布 K/S 值、渗透率

将印花织物折叠 4 层,用 X-rite 型电脑测色配色仪测试印花后织物的 K/S 值,渗透率按式(3)计算:

$$\text{渗透率}(\%) = \frac{\text{反面 K/S 值}}{\text{正面 K/S 值}} \times 100 \quad (3)$$

#### 1.4.8 印花布耐磨擦色牢度

参照 GB/T 3920-2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》方法测定染色织物的干摩擦牢度、湿摩擦牢度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂对增稠剂增稠性能的影响

#### 2.1.1 溶剂种类对增稠剂增稠性能的影响

分别选择航空煤油、白油和 200# 溶剂油作为乳化溶剂,其他条件不变,按 1.2 方法合成增稠剂,按 1.3 方法配成白浆和色浆并测定其黏度,结果如表 1 所示。

表 1 不同溶剂对增稠剂增稠性能的影响

单位:Pa·s			
溶剂类型	2%白浆黏度	分散印花色浆黏度	活性印花色浆黏度
航空煤油	306	19.147	5.282
白油	274	17.166	4.622
200#溶剂油	229	11.664	3.301

从表 1 的数据可以看出,航空煤油增稠剂的黏度最好,其次为白油增稠剂,最后是溶剂油增稠剂。但是航空煤油沸点相对较低,易挥发,常造成生产车间有难闻的煤油味及航空煤油的浪费,因此不予选用。而溶剂油增稠剂的黏度较低,印花时需要增加增稠剂用量,增加了印花成本,也不予选用。因此,本文采用了黏度介于航空煤油和溶剂油之间的白油作为合成增稠剂的溶剂,可达到在生产和使用过程中对环境无污染、对人体无害的目的,使得所合成的染料印花增稠剂成为真正意义上的环保型增稠剂。

#### 2.1.2 溶剂用量对增稠剂性能的影响

改变白油的用量,使其分别占单体重量的 30%、38%、45%,其他条件不变,按 1.2 方法合成增稠剂,按

1.3 方法配成白浆和色浆并测定其黏度,结果如表2所示。

表2 溶剂用量对增稠剂增稠性能的影响

溶剂用量 / %	2%白浆黏度 / Pa·s	分散印花色浆黏度 / Pa·s	活性印花色浆黏度 / Pa·s
30	241	13.552	3.649
38	274	17.166	4.622
45	258	14.496	3.903

由表2可以看出,增稠剂黏度随着白油用量的增加而增加,这是由于聚合反应主要发生在水相,白油用量少时有利于链的增长,分子量大,增稠能力好。但是当白油用量达到38%后,继续增加白油的用量增稠剂黏度反而下降。这是因为白油用量过大不利于聚合反应的发生,增稠剂黏度下降。综合考虑,白油用量控制在38%时较佳。

## 2.2 特殊分散稳定剂对增稠剂各项性能的影响

改变特殊分散稳定剂的用量,使其分别占单体重量的0%、0.23%、0.46%、0.69%、0.92%,其他条件不变,按1.2方法合成增稠剂,按1.3方法配成白浆和色浆并测定其主要性能,结果如图1、图2、表3、表4所示。

### 2.2.1 特殊分散稳定剂用量对增稠剂白浆黏度的影响

从图1可以看出,随着特殊分散稳定剂的加入,合成的增稠剂白浆黏度增加,但是加入量有一个最大值,超过此值再继续增加特殊分散稳定剂的用量反而会降低白浆黏度。当特殊分散稳定剂的用量为0.46%~0.69%时,增稠剂白浆的黏度最大。这是由于该特殊分散稳定剂含有疏水性较强的长链基团( $C \geq 12$ ),当其在水中达到一定含量时,随着增稠剂大分子链的伸展,分子链内或分子间的疏水性基团发生缔合,形成部分以微胶束为物理交联点的聚合物网络,因而黏度最大,但随着聚合物主链中疏水基团的增多,聚合物分子链内缔合的几率也会增加,使聚合物链段不能充分伸展而呈卷曲状态。同时,由于疏水性基团增多,使聚合物亲水性减弱,由静电斥力引起的分子链伸展减弱,从而使所合成的增稠剂的白浆黏度下降。因此,特殊分散稳定剂的最佳用量为0.46%~0.69%。

### 2.2.2 特殊分散稳定剂用量对增稠剂耐盐性的影响

从图2可以看出,特殊分散稳定剂能提高合成增稠剂的耐盐性,且随着特殊分散稳定剂用量的增加,增稠剂耐盐性增加,当特殊分散稳定剂的用量大于0.46%后,黏度保留率的变化不大。这是由于特殊分

散稳定剂的疏水性基团的侧链较长( $C \geq 12$ ),其空间位阻较强,对消弱屏蔽效应的能力较强,黏度保留率增大,耐盐性增加,抗电解质能力增强。因此,特殊分散稳定剂的最佳用量为0.46%~0.69%。

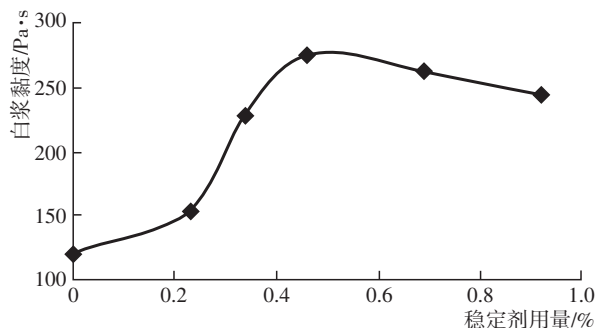


图1 特殊分散稳定剂用量对增稠剂白浆黏度的影响

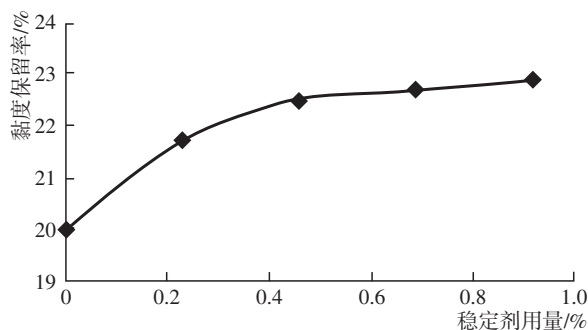


图2 特殊分散稳定剂用量对增稠剂耐盐性的影响

### 2.2.3 特殊分散稳定剂用量对增稠剂抗渗化性的影响

由表3可以看出,不加特殊分散稳定剂的染料增稠剂用于染料印花后织物有渗边现象,而加了特殊分散稳定剂的染料增稠剂印花后织物均无渗边现象;随着特殊分散稳定剂用量的增加,其抱水性降低,抱水能力增强;染料印花增稠剂用于分散染料印花色浆时其抱水能力好于活性染料印花色浆。这是因为特殊分散稳定剂的疏水性长链降低了水从增稠剂大分子上渗出的毛细作用力,从而增强了增稠剂的抱水能力。同时由于活性染料和分散染料结构的不同,而造成色浆抱水性也不同。当特殊分散稳定剂用量大于0.69%后,增稠剂的抱水性变化不大,而增稠剂白浆黏度下降较多,因此,特殊分散稳定剂的最佳用量为0.46%~0.69%。

### 2.2.4 特殊分散稳定剂用量对增稠剂脱糊性的影响

由表4可以看出,随着特殊分散稳定剂用量的增加,增稠剂的脱糊性增加,这是由于特殊分散稳定剂分子中既含有疏水性基团又含有亲水性基团,印花后水

洗时亲水性基团对水有亲和性,因而易洗涤下来,从而增加了增稠剂的脱糊性。当特殊分散稳定剂用量大于0.69%后,增稠剂的脱糊率增加不多,而增稠剂白浆黏度下降较多,因此,特殊分散稳定剂的最佳用量为0.46%~0.69%。

表3 特殊分散稳定剂用量对增稠剂抗渗化性的影响

特殊分散 稳定剂用量/%	活性染料印花		分散染料印花	
	抱水性/cm	抗渗化性	抱水性/cm	抗渗化性
0	0.50	有渗边现象	0.20	有渗边现象
0.23	0.21	不渗化	0.15	不渗化
0.46	0.17	不渗化	0.09	不渗化
0.69	0.10	不渗化	0.05	不渗化
0.92	0.05	不渗化	0.02	不渗化

表4 特殊分散稳定剂用量对增稠剂脱糊性的影响

单位:%

特殊分散 稳定剂用量	活性染料印花	分散染料印花
	脱糊率	脱糊率
0	73.10	69.54
0.23	73.27	72.22
0.46	74.61	73.33
0.69	75.73	74.96
0.92	76.59	75.85

## 2.3 交联剂用量对增稠剂性能的影响

选用N,N-亚甲基双丙烯酰胺作为反相乳液聚合合成增稠剂的交联剂。改变交联剂的用量,使其分别占单体重量的0%、0.05%、0.10%、0.15%、0.20%、0.25%、0.30%、0.35%、0.40%,其他条件不变,按1.2方法合成增稠剂,按1.3方法配成白浆并测定其黏度和黏度保留率,结果如图3、图4所示。

### 2.3.1 交联剂用量对增稠剂增稠性能的影响

从图3可以看出,随着交联剂用量的增加,合成增稠剂白浆呈先增加后降低的趋势。这是由于在线性聚丙烯酰胺(钠)及其丙烯酸酯共聚物中引入交联剂后,所合成的聚合物形成网状结构,当其遇水后,对自由态的水分子的限制作用大大增加,但若交联剂用量超过一定量后,继续增加交联剂用量,交联度过大,聚合物的溶胀性较差,吸水能力下降,则增稠剂的白浆黏度反而下降。因此,交联剂的最佳用量为0.20%。

### 2.3.2 交联剂用量对增稠剂耐电解质性能的影响

从图4可以看出,随着交联剂用量的增加,增稠剂的黏度保留率降低,这是因为增稠剂分子中引入交联剂后,聚合物大分子链上形成许多交联点,交联点在水溶液中,高分子链充分拉伸,在纯净的水介质中,高分子链上的负电荷产生的静电斥力较强,使得大分子链

上的交联点改变其构象,并且在静电斥力和交联点的回弹力之间达到一种平衡。而在水中加入电解质NaCl等时,同离子效应使大分子链上的负电荷密度减小,静电斥力降低,交联点的回弹力大于静电斥力,大分子链由伸展状态回缩成卷曲状态,交联度越高,回弹力越大,回缩卷曲越严重,因而黏度保留率越低,耐电解质能力越差。当交联剂用量大于0.20%后,黏度保留率下降很快,因此,交联剂用量为0.05%~0.20%较佳。

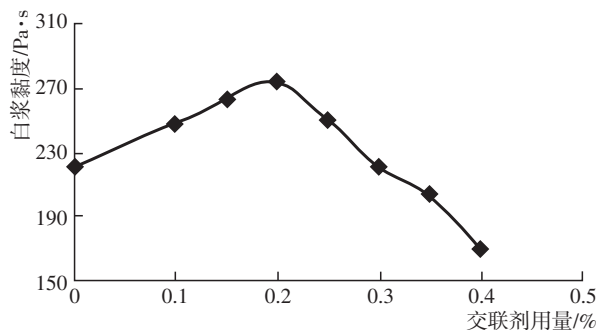


图3 交联剂用量对增稠剂白浆黏度的影响

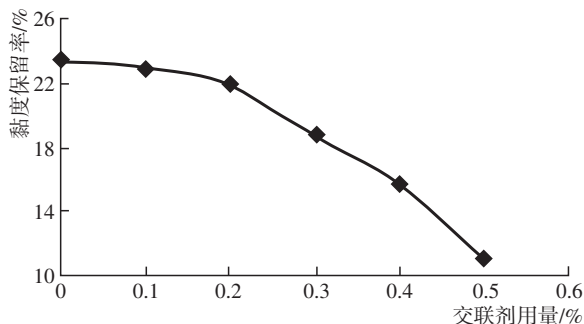


图4 交联剂用量对增稠剂耐盐性的影响

## 2.4 新型染料印花增稠剂与市售增稠剂性能比较

将新型染料增稠剂与自制普通分散染料印花增稠剂、市售分散染料印花增稠剂、自制普通活性染料印花增稠剂、市售活性染料印花增稠剂按照1.3方法配制白浆和色浆,并测试其主要性能,结果如表5、表6所示。

从表5和表6可以看出,新型染料增稠剂的色浆黏度最大,抱水性最小,黏度保留率最高,PVI指数最小,说明新型染料增稠剂的增稠性能、抱水性能、耐电解质能力均优于自制普通增稠剂和市售增稠剂;同时,新型染料印花增稠剂印花织物的K/S值最高,渗透率最高,脱糊率最高,说明新型染料印花增稠剂的得色量和洗脱能力优于其他2种增稠剂;就摩擦色牢度而言,3种增稠剂印花织物的干摩擦色牢度均在4级以上,湿摩擦色牢度均在3级以上,差别不大,符合国家标准。

表5 新型染料增稠剂与市售分散染料印花增稠剂性能比较

增稠剂	色浆黏度 /Pa·s	抱水性 /cm	黏度保 留率/%	PVI 指数	印花后织物性能				
					K/S 值	渗透率/%	脱糊率/%	干摩擦牢度/级	湿摩擦牢度/级
自制普通分散增稠剂	48.3	0.11	13.30	0.207	26.653	50.54	69.54	4	3
市售分散增稠剂	53.4	0.16	12.18	0.178	27.734	53.21	74.82	4-5	3-4
新型染料增稠剂	88.2	0.02	22.70	0.170	29.992	60.52	74.93	4-5	3-4

表6 新型染料增稠剂与市售活性染料印花增稠剂性能比较

增稠剂	色浆黏度 /Pa·s	抱水性 /cm	黏度保 留率/%	PVI 指数	印花后织物性能				
					K/S 值	渗透率/%	脱糊率/%	干摩擦牢度/级	湿摩擦牢度/级
自制普通活性增稠剂	15.6	0.13	13.30	0.372	25.628	68.37	73.10	4	3
市售活性增稠剂	10.9	0.18	12.18	0.450	25.714	69.59	74.98	4-5	3-4
新型染料增稠剂	28.3	0.05	22.70	0.332	26.264	71.01	75.73	4-5	3-4

### 3 结论

(1)以白油和水为乳化溶剂,特殊分散稳定剂为功能单体,N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,合成了一种新型染料印花增稠剂,其优化工艺为白油用量为38%(对单体重量),特殊分散稳定剂用量为0.46%~0.69%(对单体重量),交联剂用量为0.20%(对单体重量)。

(2)按照优化工艺合成的新型染料印花增稠剂不含煤油,抗渗化能力强,耐电解质能力强,印花织物手感柔软。该新型染料印花增稠剂既可用于分散染料印花,也可用于活性染料印花,得色量和脱糊率均优于市售染料印花增稠剂,色牢度和市售印花增稠剂差别不大,均符合国家标准。

### 参考文献:

- [1] 康跃惠,郝军,侯彦平,等.活性染料印花用增稠剂 RPT 的研制、性能及应用[J].印染助剂,2000,17(6):4-9.
- [2] 张玉芳,周向东.耐电解质增稠剂的合成与应用[J].印染,2013,39(18):1-6.
- [3] 蒲宗耀,黄玉华,蒲实,等.环保型耐电解质涂料印花增稠剂的开发[J].纺织科技进展,2004,(6):12-17.
- [4] 倪成涛,周明.可替代海藻酸钠的印花增稠剂 FS-160 [J].针织工业,2012,(11):32-33.
- [5] 张海玲,周向东,史亚鹏,等.耐盐增稠剂的合成与性能 [J].印染,2011,37(23):9-13.
- [6] 陈英.染整工艺实验教程[M].北京:中国纺织出版社,2004.

## Development of New Dye Printing Thickening Agent

HAN Li-juan<sup>1,2</sup>, LUO Yan-hui<sup>1,2</sup>, LIANG Juan<sup>1,2</sup>, TAN Hong<sup>1</sup>, HUANG Yu-hua<sup>1,2</sup>

(1.Sichuan Textile Research Institute, Chengdu 610072, China;

2.High-tech Organic Fibers Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu 610072, China)

**Abstract:** A novel dye printing thickening agent was prepared by using water and white oil as mixture solvent, N, N-methylene bisacrylamide as crosslinking agent and self-made special dispersible stabilizer. The effects of different solvents, solvent dosage, special dispersant stabilizer dosage and crosslinking agent dosage on the performance of thickening agent were discussed.

**Key words:** dye printing; thickening agent; dispersion stabilizer; solvent; crosslinking agent

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