



保湿剂对改性特种矿物土平网印花堵网性能的影响

翁柳燕,王莉莉,黄 益,马俊然,王成龙,邵建中
(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

摘 要: 针对改性特种矿物土易干结而导致的堵网问题,通过在色浆中加入四种不同的保湿剂,改变保湿剂种类和用量来探究其对改性特种矿物土堵网性能以及印制效果的影响。研究表明:质量分数为 9.0%的丙三醇或质量分数为 4.0%的三乙醇胺可以有效改善改性特种矿物土的堵网性能,但两者的印花织物表面得色量低;质量分数为 10.0%的尿素和质量分数为 2.0%的保湿剂-Z 可以有效改善改性特种矿物土的堵网性能,且其印制效果能与传统海藻酸钠/尿素活性染料印花工艺相媲美。使用改性特种矿物土/保湿剂-Z 活性染料印花工艺可实现无尿素印花,并且能够解决常规海藻酸钠/尿素印花中存在的氨氮、生化需氧量和化学需氧量超标的问题,符合环保要求。

关键词: 特种矿物土;堵网;保湿剂;活性染料;印花

中图分类号: TS194.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2019) 05-0277-07

Effect of humectants on the screen blocking performance of flat screen printing of modified mineral soil
WENG Liuyan, WANG Lili, HUANG Yi, MA Junran, WANG Chenglong, SHAO Jianzhong
(Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The modified special mineral soil is easy to be dry and hard, thus leading to screen blocking problem. The influence of humectant type and dosage on screen blocking property and printing effect of modified special mineral soil was explored through adding four different humectants in color paste. The results showed that 9.0% glycerol or 4.0% triethanolamine could effectively improve the screen blocking property of modified special mineral soil, but the printed fabrics showed low color yield. 2.0% humectant-Z and 10.0% urea could effectively improve the screen blocking property of modified special mineral soil, and the printing effect could be comparable to traditional sodium alginate/urea printing process. Application of modified mineral soil/humectant-Z reactive dye printing process could realize urea-free printing, and solve the problems of ammonia nitrogen, COD and BOD existing in the traditional sodium alginate/urea printing process, and it meets the requirements of environmental protection.

Key words: special mineral soil; screen blocking; humectant; reactive dye; printing

0 引 言

目前,海藻酸钠是活性染料印花最常用的糊料之一,由于海藻酸钠在食品方面的应用逐渐扩大,导

致海藻酸钠的价格不断上涨^[1-2]。为此,国内外的学者一直在寻求一种性能良好、价格低廉的印花糊料来代替海藻酸钠^[3-6]。

特种矿物土是我国境内发现的一种新型混层粘

土矿,是天然的纳米细度材料,储量丰富,价格低廉,具备作为纺织品新型印花糊料的潜力^[7]。曹刚^[8]研究发现,该特种矿物土具有良好的增稠、粘结、膨胀、稳定和触变性等性能,具有作为印花糊料的潜质。黄嘉敏等^[9-10]和黎涛等^[11]以特种矿物土为印花糊料,研究其基本理化性能及其用于活性染料和分散染料印花的印制性能,并对特种矿物土糊料进行了改性,研究结果表明:改性特种矿物土不与活性染料反应,印制性能佳,可作为替代海藻酸钠的新型印花糊料。但在后续的实际生产应用过程中发现,改性特种矿物土糊料易出现网印花版堵网问题。同时,经过一系列的探索研究发现,造成改性特种矿物土堵网的最主要原因是该原糊的含固率高(12.0%),相应的含水率低,从而容易干结。Lee 等^[12]研究发现在墨水加入二甘醇、三甘醇和聚乙二醇作为保湿剂可防止数码印花墨水中溶剂挥发堵塞喷头。曹万里等^[13]通过以喷嘴连续印花 3 min 后观察喷嘴堵塞情况来对墨水进行堵塞性能的评级。项伟等^[14]以三甘醇与尿素以 7:3 的比例作为吸湿膨化剂在真丝织物印花中代替纯尿素。

本文通过在色浆中加入丙三醇、三乙醇胺、尿素和保湿剂-Z 四种保湿剂,以改善改性特种矿物土的堵网性能。采用连续印制的方式评价堵网性能,以表面得色量和印制花纹轮廓清晰度表征印制性能。探究四种不同的保湿剂对改性特种矿物土堵网情况以及在活性染料印花中印制效果的影响,得到优化工艺,以期实现改性特种矿物土的产业化应用。

1 实验部分

1.1 实验的主要材料和仪器

织物:纯棉府绸织物(上海华伦印染厂,支数为 40×40,经密为 133 根/10 cm,纬密为 72 根/10 cm)。

本文所用的实验药品见表 1。本文所用保湿剂的基本信息见表 2。

表 1 实验药品		
药品名称	规格	生产厂家
改性特种矿物土	工业级	广西上思县矿富石矿业有限公司
海藻酸钠	工业级	青岛明月海藻集团有限公司
防染盐 S	分析纯	济南宝达染料化工有限公司
碳酸氢钠	分析纯	杭州高晶精细化工有限公司
碳酸钠	分析纯	杭州高晶精细化工有限公司
活性红 P-3B	工业级	亚邦染料股份有限公司
活性橙 K-7R	工业级	亚邦染料股份有限公司
活性蓝 P-R	工业级	亚邦染料股份有限公司
活性黑 P-G	工业级	亚邦染料股份有限公司
皂片	工业级	上海纺织工业技术监督所

表 2 保湿剂的基本信息			
保湿剂名称	结构式	纯度	来源
丙三醇	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	分析纯	杭州高晶 精细化工 有限公司
三乙醇胺	$\begin{array}{c} \text{HOH}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	分析纯	上海麦克 林生化科 技有限公司
尿素	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	分析纯	上海麦克 林生化科 技有限公司
保湿剂-Z	$\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2-\text{R}_3-\text{OH}$	纯度 99%	自行开发

本文所使用的主要仪器见表 3。

表 3 实验仪器		
仪器名称	型号	生产厂家
磁棒印花机	MINIMDF/767	奥地利 Zimmer 公司
旋转流变仪	MCR52	奥地利安东帕商贸有限公司
精密增力电动搅拌机	JJ-1	金坛市城东新瑞仪器厂
电脑测色配色仪	SF-600	美国 DataColor 公司
电热鼓风干燥箱	DHG-9140 A	上海一恒科技有限公司
DigiEye 成像系统	Digifull	锡莱亚太拉斯(深圳)有限公司
恒温水浴锅	SL	上海树立仪器仪表有限公司

1.2 原糊和色浆制备

原糊制备:将改性特种矿物土糊料和海藻酸钠分别与定量的蒸馏水混合,用电动搅拌机搅拌,直至成稳定均一无颗粒的糊料体系,静置 24 h 使原糊充分膨化溶胀。

色浆制备:称取质量分数为 1.0%的染料溶于定量的蒸馏水中,然后依次加入保湿剂和防染盐 S,搅拌至完全溶解,再加入 3.0%碳酸氢钠,搅拌至完全溶解,最后加入原糊,搅拌均匀。

色浆处方:活性染料质量分数 1.0%,防染盐 S 质量分数 1.0%,碳酸氢钠质量分数 3.0%,保湿剂质量分数 0~5.0%,原糊质量分数 70.0%,加蒸馏水至 100 g。

1.3 印花工艺

1.3.1 工艺流程

调制色浆→印花→烘干(80 ℃,2 min)→汽蒸(102 ℃,10 min)→冷水洗→热水洗(50~60 ℃)→皂煮(皂片 3 g/L,纯碱 2 g/L,浴比 1:50,95 ℃,10 min)→热水洗(50~60 ℃)→冷水洗→烘干。

1.3.2 印制条件

花版网目 200 目,磁棒直径 10 mm,磁力 3 档,车速 6 档。

1.4 性能测试

1.4.1 堵网性能

2.8%质量分数的海藻酸钠原糊按照色浆配方并加入 15.0%尿素配制成色浆,在白色棉布样上连续刮印 10 次直径为 100~4000 μm 的 31 个

竖排圆点图案,烘干,目测图案中点的缺失情况,并以此作为标准评价糊料的堵网性能。评级标准详见图 1(a)—(j)及表 4,其中 10 级为堵网最为严重。一般认为,糊料的堵网性达到 3 级就可用于连续化生产。

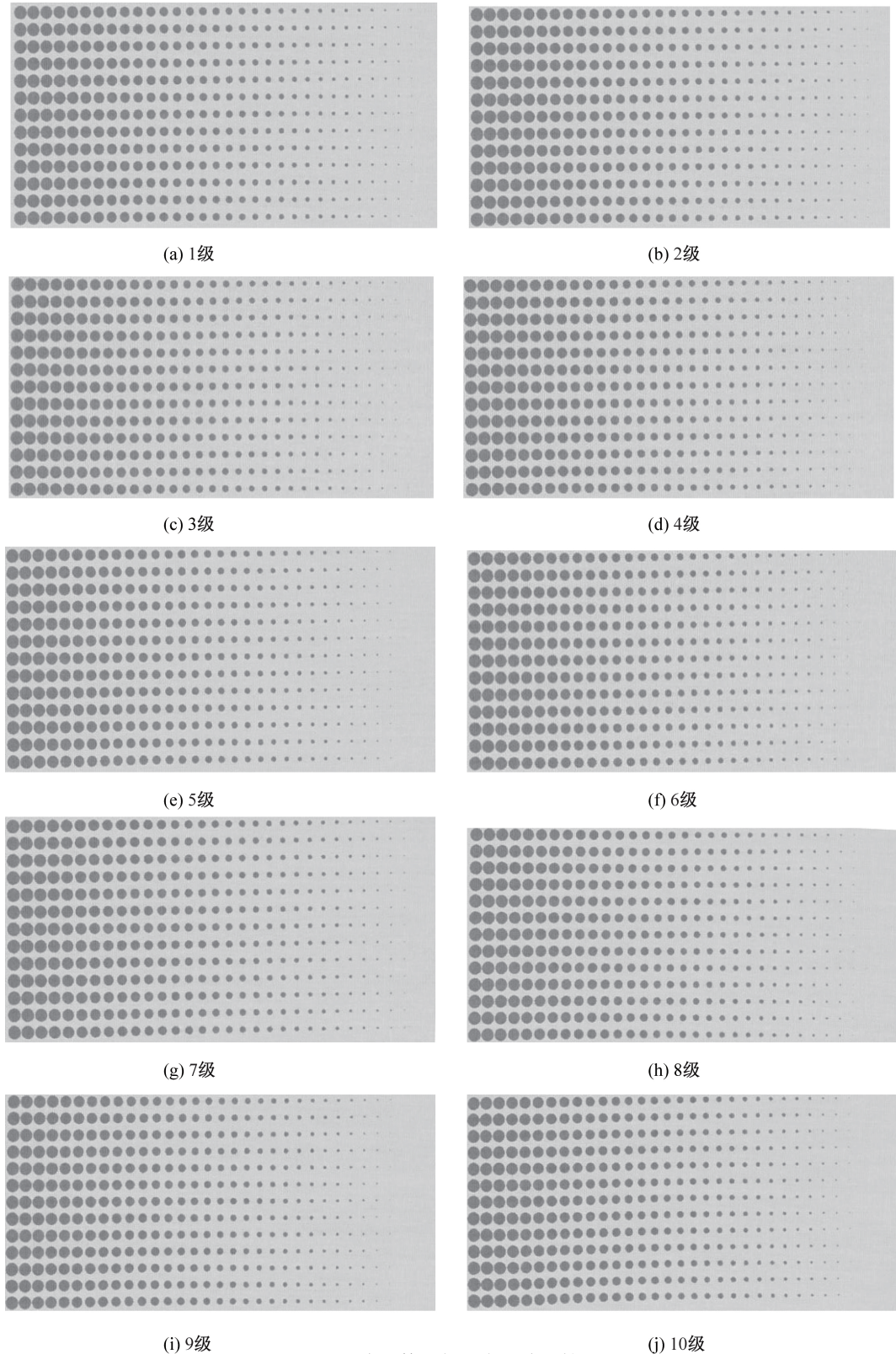


图 1 堵网等级与对应的堵网情况

表 4 堵网等级与对应的堵网情况

级数	堵网情况
1 级	如图 1(a)所示,共 31 排点全,且每排的点都很清晰,评定堵网性为 1 级
2 级	如图 1(b)所示,共 31 排点全,直径最小的点(第 31 排)直径稍有减小,评定堵网性为 2 级
3 级	如图 1(c)所示,共 31 排点全,直径最小的点(第 31 排)有 1~3 个点缺失,评定堵网性为 3 级,可用于连续化印制
4 级	如图 1(d)所示,共 31 排点全,直径最小的点(第 31 排)有 3~6 个点缺失,评定堵网性为 4 级
5 级	如图 1(e)所示,缺失了一排点,第 30 排点都很清晰,评定堵网性为 5 级
6 级	如图 1(f)所示,共 30 排点,缺失了一排点,但第 30 排点仍都很清晰,评定堵网性为 6 级
7 级	如图 1(g)所示,共 30 排点,缺失了一排点,第 30 排有 1~3 个点缺失,评定堵网性为 7 级
8 级	如图 1(h)所示,共 30 排点,缺失了一排点,第 30 排有 3~6 个点缺失,评定堵网性为 8 级
9 级	如图 1(i)所示,共 29 排点,缺失了两排点,评定堵网性为 9 级
10 级	如图 1(j)所示,缺失至少两排点,点的缺失更严重,评定堵网性为 10 级

1. 4. 2 粘度测定

将溶胀 24 h 的原糊在 MCR52 旋转流变仪上测试粘度,设定温度为 25 ℃±1 ℃,固定剪切速率 10 s⁻¹,扫描 21 个点;最后计算所得的平均值即为原糊的粘度。

1. 4. 3 表面得色量(K/S 值)

在白色棉布样上印制 10 cm×10 cm 的有色方形图案,经汽蒸、水洗后用测色配色仪测试印花织物正面不同位置的 12 个点的 K/S 值,最后取平均值即为表面得色量。

1. 4. 4 花纹轮廓清晰度

分别印制精细花纹图案,烘干后以目测法评定清晰度等级。

2 结果与讨论

2. 1 保湿剂的优选

改性特种矿物土原糊含固率较高,在印制过程中色浆易失水干结,造成堵网问题。因此,选用合适的保湿剂可望改善此问题。本文选用丙三醇、三乙醇胺、己内酰胺、尿素和保湿剂-Z 五种保湿剂来探究其对特种矿物土堵网性以及印制效果的影响。

2. 1. 1 丙三醇对改性特种矿物土堵网性和印制效果的影响

丙三醇能与水形成氢键,是一种具有良好吸湿性和助溶性的物质^[12]。按照印花色浆配方,取质量分数为 0%、3.0%、6.0%、9.0%和 12.0%的丙三醇,分别调制色浆后对棉织物进行印花,印花后测得印花织物表面得色量、堵网性以及花纹轮廓清晰度,结果如表 5 和图 2 所示。由表 5 和图 2 可知,随着丙三醇质量分数的增加,改性特种矿物土原糊的堵网性不断改善,印制后图案花纹轮廓清晰度变化不大,但是表面得色量下降明显,其原因可能是丙三醇分子上羟基含量高,具有较强的吸湿性,改善特种矿

物土的干结堵网情况;由于丙三醇分子上三个活泼羟基会与活性染料分子反应,使得印花织物表面得色量下降^[12]。因此,虽然丙三醇能够有效改善改性特种矿物土的堵网性能,但是印制后花纹表面得色量下降明显,难以应用于改性特种矿物土活性染料印花。

表 5 丙三醇对改性特种矿物土堵网性和印制效果的影响

丙三醇用量/%	粘度/(Pa·s ⁻¹)	堵网性	花纹轮廓清晰度
0	18.43	6 级	较好
3.0	18.47	4 级	好
6.0	19.16	4 级	好
9.0	19.99	3 级	好
12.0	20.04	2 级	好

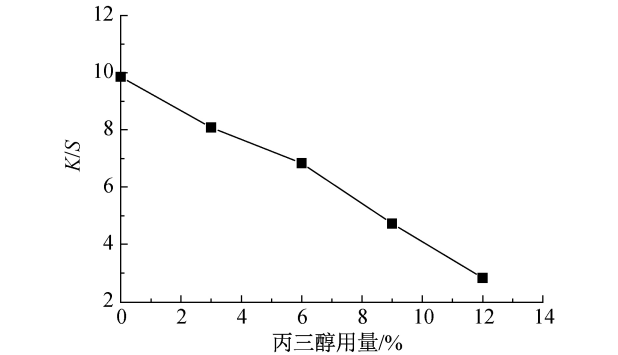


图 2 不同丙三醇用量下改性特种矿物土印花织物的表面得色量

2. 1. 2 三乙醇胺对改性特种矿物土堵网性和印制效果的影响

按照印花色浆配方,取质量分数为 0、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%和 5.0%的三乙醇胺,分别调制成色浆后对棉织物进行印花,印花后测得的印花织物表面得色量、堵网性以及花纹轮廓清晰度,结果如表 6 和图 3 所示。由表 6 和图 3 可知,三乙醇胺质量分数为 4.0%可有效改善改性特种矿物土的堵网性,并且不影响印花花纹轮廓清晰度,但印花织物表面得色量很低,其原因可能是:由于三乙醇胺分子中含有三个伯羟基,与水形成大量的氢键^[13],在印花过程中起

到了很好的保湿作用,防止色浆干结而堵网;但分子中的伯羟基能与活性染料反应,从而导致印花织物表面得色量降低^[13]。综上可知,三乙醇胺应用于改性特种矿物土糊料印花存在一定的局限性。

表 6 三乙醇胺对改性特种矿物土堵网性和印制效果的影响

三乙醇胺用量/%	粘度/(Pa·s ⁻¹)	堵网性	花纹轮廓清晰度
0	15.85	6 级	较好
1.0	16.95	6 级	好
2.0	17.33	5 级	好
3.0	18.06	4 级	好
4.0	18.85	3 级	好
5.0	19.27	3 级	好

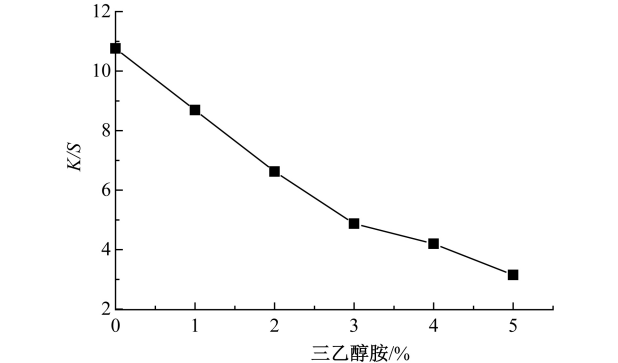


图 3 不同三乙醇胺用量下改性特种矿物土印花织物的表面得色量

2.1.3 尿素对改性特种矿物土堵网性和印制效果的影响

尿素中的氨基能与水形成氢键结合,发生水合作用,具有保水吸湿的性能^[14]。按照印花色浆配方,取质量分数为 0、5.0%、10.0%、15.0% 和 20.0% 的尿素,分别调制成色浆后对棉织物进行印花,印花后测得织物表面得色量、堵网性以及花纹轮廓清晰度如表 7 和图 4 所示。

表 7 尿素对改性特种矿物土堵网性和印制效果的影响

尿素用量/%	粘度/(Pa·s ⁻¹)	堵网性	花纹轮廓清晰度
0	15.85	6 级	好
5.0	15.25	4 级	好
10.0	14.79	3 级	较好
15.0	13.86	3 级	较好
20.0	13.30	2 级	较差

由表 7 和图 4 可知,随着尿素用量的增加,改性特种矿物土原糊的堵网性明显改善,当尿素质量分数超过 10.0% 后堵网性从 6 级改善到了 3 级。由于尿素具有很好的吸湿性能,在刮印过程中能够保持印花花版上色浆的湿度,减缓水分的蒸发;尿素分子中羰基的吸电子效应使得分子中氨基的反应性减

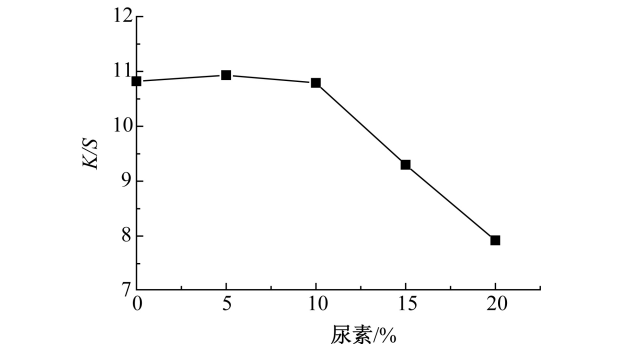


图 4 不同尿素用量下改性特种矿物土印花织物的表面得色量

弱^[14],所以当尿素用量在低于 10.0% 时,印花织物的表面得色量几乎不受影响;而当尿素用量大于 10.0% 时,随着尿素用量的增加,印制后织物表面得色量明显降低,且花纹轮廓清晰度也明显下降,这是因为尿素的加入使色浆变稀,粘度下降,渗透性增强,从而使织物表面的色浆易渗透到反面,导致印花织物的表面得色量下降。综上所述,选择尿素的质量分数为 10.0% 较合理。

2.1.4 保湿剂-Z 对改性特种矿物土堵网性和印制效果的影响

保湿剂-Z 分子中含有羟基和醚键,因而具有良好的吸湿性和助溶性,且其分子中不含有氮元素,不会产生氨氮。按照印花色浆配方,取质量分数为 0、1.0%、2.0%、3.0%、4.0% 和 5.0% 的保湿剂-Z,分别调制成色浆后对棉织物进行印花,印花后测得的印花织物表面得色量、堵网性以及花纹轮廓清晰度如表 8 及图 5 所示。

表 8 保湿剂-Z 对改性特种矿物土堵网性和印制效果的影响

保湿剂-Z 用量/%	粘度/(Pa·s ⁻¹)	堵网性	花纹轮廓清晰度
0	15.85	6 级	较好
1.0	17.08	4 级	较好
2.0	17.86	3 级	好
3.0	18.45	2 级	好
4.0	19.24	1 级	好
5.0	20.41	1 级	较好

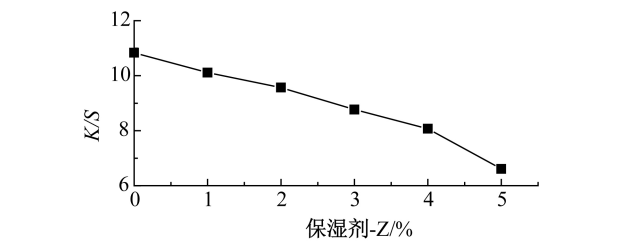


图 5 不同保湿剂-Z 用量下改性特种矿物土印花织物的表面得色量

表 8 表明,加入少量保湿剂-Z 可明显改善特种

矿物土的堵网性,质量分数为 2.0%就可应用于连续印制;随着保湿剂-Z 用量增加,改性特种矿物土原糊的粘度有所增大,印花织物花纹轮廓清晰度随之改善。由图 5 知,虽然保湿剂-Z 分子中含有羟基,但质量分数为 2.0%的保湿剂-Z 对印花织物表面得色量的影响很小,远远低于丙三醇和三乙醇胺的加入对表面得色量的影响程度,丙三醇和三乙醇胺分子中的羟基是反应活泼性强的自由羟基,易与活性染料反应^[14];而如图 6 所示,保湿剂-Z 分子中的羟基与自身醚键上的氧形成了分子内氢键,成为较稳定的五元环,减弱了羟基的活泼性,减缓了其活性染料反应;但保湿剂-Z 用量超过 2.0%时,对印花织物表面得色量的影响逐渐增大,且保湿剂-Z 分子中不含有氮元素。因此综合考虑,选用保湿剂-Z 质量分数为 2.0%,在解决改性特种矿物土印花堵网问题的同时,也降低了印花废水中氨氮的排放量。

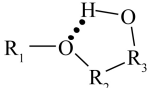


图 6 保湿剂-Z 分子内氢键示意

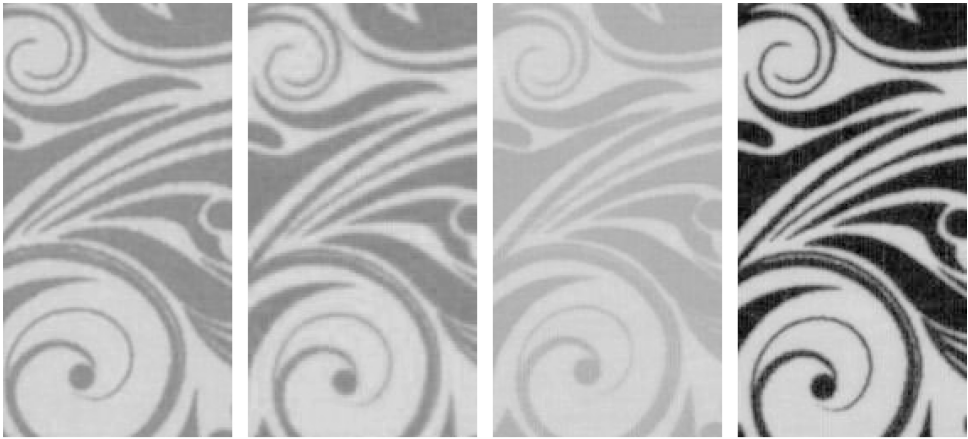
2.2 优选工艺的印制性能

长期以来,活性染料印花常用的糊料是海藻酸钠,吸湿剂主要是尿素,其工艺已经成熟,印制效果好。因此选用海藻酸钠(2.8%)/尿素(10.0%)原糊为对比进行印花试验,以此来评价本课题所优化开发的改性特种矿物土(12.0%)/保湿剂-Z(2.0%)和改性特种矿物土(12.0%)/尿素(10.0%)两种原糊的印制性能,印制结果如表 9 和图 7(a)——(c)所示。

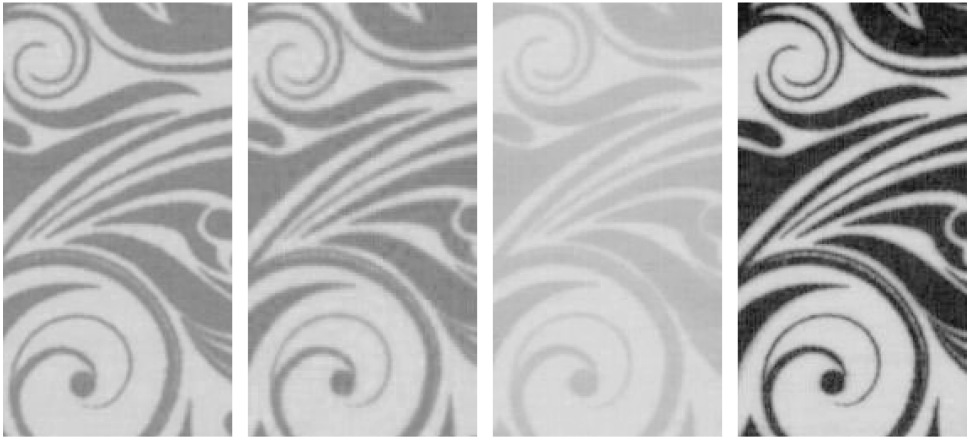
表 9 不同印花工艺下改性特种土印花织物的表面得色量

原糊	保湿剂	K/S			
		红色	橙色	蓝色	黑色
改性特种矿物土	2.0%保湿剂-Z	9.57	9.92	1.33	8.67
	10.0%尿素	10.79	9.53	1.28	9.64
海藻酸钠	10.0%尿素	8.70	9.44	1.28	7.62

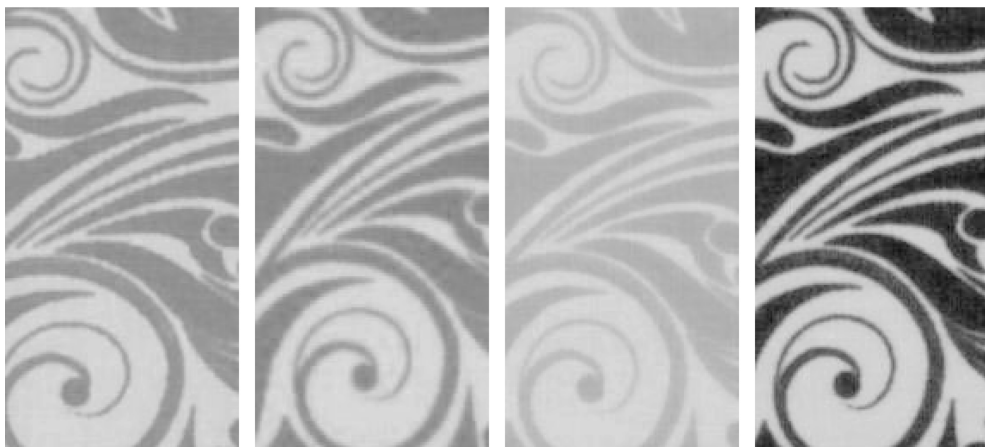
由表 9 和图 7 可知,添加质量分数为 2.0%的保湿剂-Z 或 10.0%尿素可解决改性特种矿物土在印花过程中的干结堵网问题,同时其印制效果相对于传统海藻酸钠/尿素印花工艺的表面得色量更高,



(a) 改性特种矿物土/保湿剂-Z(2.0%)



(b) 改性特种矿物土/尿素(10.0%)



(c) 海藻酸钠/尿素(10.0%)

图7 不同印花工艺印制的花型效果

且花纹轮廓清晰度更好。进一步比较两组优化工艺,改性特种矿物土中添加 2.0%保湿剂-Z 印制所得 K/S 值与加入 10.0%尿素的 K/S 值相当,甚至优于尿素工艺。综合考虑印花废水的氨氮、生化需氧量和化学需氧量指标,选用质量分数为 2.0%保湿剂-Z 更为合理。

3 结 论

本文针对改性特种矿物土堵网问题,在其色浆中分别加入三种常用的保湿剂和一种自行研究开发的保湿剂,探究保湿剂用量和种类对其堵网性能和印制效果的影响,所得主要研究结果如下:

a) 质量分数为 9.0%的丙三醇或质量分数为 4.0%的三乙醇胺可以改善改性特种矿物土的堵网问题,但两者的印花织物表面得色量很低;添加质量分数为 2.0%的保湿剂-Z 或质量分数为 10.0%的尿素可解决改性特种矿物土的堵网问题,且基本不影响印花织物的表面得色量。

b) 添加质量分数为 2.0%的保湿剂-Z 或质量分数为 10.0%的尿素不仅可有效改善特种矿物土糊的堵网性能,而且其印制效果也能与传统海藻酸钠/尿素活性染料印花工艺相媲美。使用改性特种矿物土/保湿剂-Z(2.0%)印花工艺可实现无尿素印花,解决常规海藻酸钠/尿素印花的氨氮问题,符合环保需求。

参考文献:

- [1] 黄艳,朱平,王炳,等. 活性染料用印花糊料现状[J]. 印染助剂,2008,25(5):5-8.
- [2] 唐增荣. 活性染料印花糊料概述[J]. 印染助剂,2000,17(2):1-6.

- [3] 赵涛. 染整工艺与原理[M]. 北京:中国纺织出版社,2009:268-285.
- [4] 赵军子,翁志学. 活性染料印花糊料研究进展[J]. 精细石油化工,2002(1):53-57.
- [5] Turk S Ş, Schneider R. Printing properties of a high substituted guar gum and its mixture with alginate[J]. Dyes & Pigments, 2000, 47(3):269-275.
- [6] 王小奇,易长海,邹汉涛,等. 活性染料印花糊料 NDY 的印花性能[J]. 纺织学报,2010,31(8):92-96.
- [7] 恽建荣,周立群. 膨润土糊料在活性染料印花中的应用[J]. 染整技术,1999(3):25-26.
- [8] 曹刚. 广西某伊利石粘土矿的特征和开发利用研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2013:20-46.
- [9] 黄嘉敏. 特种矿物土的流变性能及其在棉织物活性染料印花中的应用研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2017:15-62.
- [10] Huang J, Wang L, Li T, et al. Rheological studies of mineral clay and its application in reactive dye printing of cotton [J]. Textile Research Journal, 2017 (1): 233-256.
- [11] 黎涛,黄嘉敏,王莉莉,等. 特种矿物土糊料在涤纶分散染料印花中的应用研究[J]. 染整技术,2017(6):16-20.
- [12] Lee H K, Joyce M K, Fleming P D. Interpretation of paper gloss and associated printability in terms of pigment particle size and composition for glossy ink jet papers [C]//International Conference on Digital Printing Technologies,Media,2004: 174-183.
- [13] 曹万里,屠天民,杨辉,等. 纺织品喷墨印花墨水的研制[J]. 轻纺工业与技术,2001,30(4):2-7.
- [14] 项伟,杨宏林,刘今强. 真丝织物低尿素活性染料喷墨印花工艺研究[J]. 丝绸,2014,51(4):74-74.

(责任编辑:廖乾生)