

# 聚丙烯酸钠/CMC 复合糊料的制备及其印花性能

张军燚, 段鹏真, 黄璐, 张玲玲

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

**摘要:**以丙烯酸和 CMC 为单体、N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂、过硫酸铵为引发剂,通过共聚反应制备聚丙烯酸钠/CMC 复合型糊料。考察了单体浓度、单体配比、丙烯酸中和度、引发剂用量、交联剂用量、反应温度及时间对产物的粘度、粘度指数(PVI)及抱水性的影响,测试了其化学相容性及储存稳定性,并用红外分析光谱进行表征。结果表明,聚丙烯酸钠/CMC 复合糊料制备最佳工艺为: $m(\text{CMC}):m(\text{AA})=1:9$ ,单体浓度为 10%,丙烯酸中和度为 70%,引发剂的用量占单体的 0.5%,交联剂为 0.2%,反应温度为 60℃,反应时间为 2 h。制得的产物无需提纯可用作糊料,该糊料各项印花性能优于海藻酸钠,且稳定性较优,但其化学相容性不及海藻酸钠。

**关键词:**聚丙烯酸钠;羧甲基纤维素;复合型糊料;印花性能

**中图分类号:** TS194.2

**文献标志码:** A

## 0 引言

海藻酸钠由于其得色量高、脱糊率高等优点,一直被作为活性染料直接印花的主要印花糊料<sup>[1]</sup>。但伴随着印染技术的不断革新及人们对纺织品印花质量的要求越来越高,由于海藻酸钠原糊存在流变性差且不耐强酸碱等自身缺点,并且近年来受供求关系的影响,价格不断上涨,较大地限制了海藻酸钠的应用和发展。寻求一种性能好,价格便宜的新型糊料来替代海藻酸钠用于活性染料印花已经成为印染行业亟待解决的问题<sup>[2]</sup>。

近年来,经过国内外研究人员的不断努力,开发了一批可用于活性染料印花的海藻酸钠替代品,主要可以分为两大类:改性天然高分子(如:羧甲基纤维素、羧甲基淀粉、改性瓜尔胶等)和合成糊料(如:聚丙烯酸盐等)<sup>[3]</sup>。但单一的替代糊料自身存在各种不同的缺点,无法完全实现取代海藻酸钠,应用效果不理想,例如羧甲基纤维素虽然成糊率高、成本低廉,但是它的性能受到取代度的影响<sup>[4]</sup>,低取代度的羧甲基纤维素(一般为 0.6~0.8)不适合用于活性染料印花<sup>[2]</sup>,这是因为低取代度的羧甲基纤维素分

子上仍然含有大量羟基,易与活性染料分子上的活性基发生反应,影响染料上染织物,而高取代度的产品制备工艺不成熟,且成本较高。

本实验以过硫酸铵为引发剂,N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,以丙烯酸和低取代度的羧甲基纤维素为原料,通过聚合反应,制备聚丙烯酸钠/CMC 复合型糊料,以期能取代海藻酸钠用于活性染料印花。

## 1 实验部分

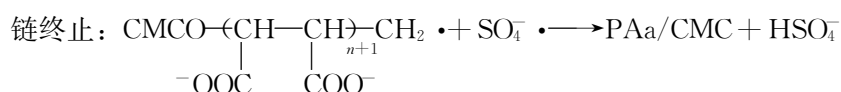
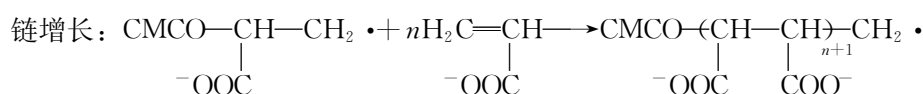
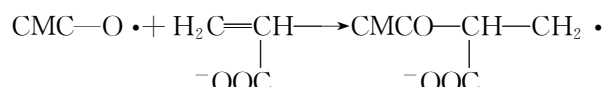
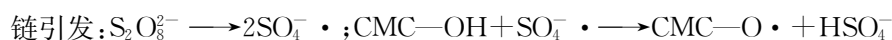
### 1.1 实验原料

羧甲基纤维素(DS≈0.8,任丘市亿邦化工有限公司);丙烯酸(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);过硫酸铵(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);N,N-亚甲基双丙烯酰胺(纯度≥97%,阿拉丁试剂(上海)有限公司);无水乙醇(分析纯,无锡市佳妮化工有限公司);氢氧化钠(分析纯,天津市永大化学试剂有限公司);丙酮(分析纯,兰溪市屹达化工试剂有限公司)。

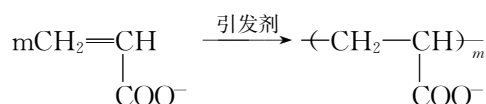
### 1.2 实验仪器

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(杭州惠创仪器设备有限公司);JJ-1 型精密增力电动搅拌

器(金坛市晶玻实验仪器厂);EL-300A 型电子天平(常州市天之平仪器设备有限公司);SHB-III-A 型循环水式多用真空泵(杭州大卫科教仪器有限公司);DZF-6050 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);DVI-II + Pro 型粘度计(普利塞斯国际贸易(上海)国际贸易有限公司);Nicolet 5700 型傅立叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔有限公司)。



在反应过程中,引发剂过硫酸铵产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  离子自由基可能会引发丙烯酸单体的自聚合,形成丙烯酸的均聚物,其过程如下所示:



#### 1.4 复合糊料的制备

在带有搅拌棒、回流冷凝管以及氮气导入管的三口烧瓶中加入定量水和羧甲基纤维素;在  $30^\circ\text{C}$  下搅拌使之完全溶解;向烧瓶中加入定量的过硫酸铵引发剂,同时将定量的丙烯酸置于烧杯中,在冰水浴条件下,用定量  $\text{NaOH}$  溶液中和。随后将中和的丙烯酸溶液加入烧瓶中,并加入定量的  $\text{N,N}$ -亚甲基双丙烯酰胺,通入氮气,升温至反应温度,反应 3 h,冷却至室温。将复合糊料挤入无水乙醇中,沉淀抽滤洗涤,在  $60^\circ\text{C}$  下真空干燥至恒定质量备用。

复合糊料的纯化<sup>[6-7]</sup>:将反应制备的复合糊料置于滤纸套袋内,将套袋装入索式抽提器内,用丙酮进行抽提,回流温度为  $75^\circ\text{C}$ ,抽提 16 h,以除去均聚物。提取结束取出提纯物,将其在  $50^\circ\text{C}$  的真空干燥箱内烘至恒重,得到复合糊料的提纯物,备用。

#### 1.5 测试方法

##### 1.5.1 粘度测试

取 1 g 制备的聚丙烯酸钠/CMC 复合糊料,加入蒸馏水制成 100 g 原糊,在室温下采用 4 号转子在 DVI-II + Pro 型粘度计上测定原糊在 6 r/min 的转速下的粘度值。

##### 1.5.2 PVI 测试

用上述方法分别测定原糊在 60 r/min 和 6 r/min

#### 1.3 反应机理

本实验中发生的反应属于自由基引发的聚合反应,过硫酸铵引发体系在引发反应的过程中首先产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  离子自由基,然后低取代度 CMC 上的羟基被氧化成  $\text{CMC-O}^{\cdot}$  自由基,CMC 自由基在丙烯酸单体存在下引发聚合反应,其过程如下所示<sup>[5]</sup>:

转速下对应的粘度,原糊的印花黏度系数(PVI)为<sup>[8]</sup>:

$$\text{PVI} = \frac{\eta_{60}}{\eta_6} \quad (1)$$

其中  $\eta_{60}$ 、 $\eta_6$  分别表示转速为 60、6 r/min 时原糊的黏度。

印花粘度系数 PVI 反映了原糊的流变性或触变性,数值越小,触变性就越大,则流体粘度随剪切应力变大而减小的程度越显著,假塑性越强。

##### 1.5.3 抱水性测试

称取 25 g 质量分数 1% 原糊放入烧杯中,加入 25 mL 的蒸馏水,不断搅拌使其混合均匀,将长  $\times$  宽为  $10\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  划有刻线标记的定量滤纸插入糊中,使最低处的刻线与糊面保持一致,30 min 后用游标卡尺量取水在滤纸上的爬升高度<sup>[9]</sup>。水爬升的高度越低说明糊料的抱水性越好。

##### 1.5.4 化学相容性

活性染料印花需要加入大量的化学试剂,这些试剂的加入对采用的糊料的性能是否有影响,需要对制备的原糊的化学相容性进行测试。

在活性染料印花过程中,常加入的试剂有:尿素、 $\text{NaHCO}_3$  和防染盐 S,需要测试对这三者的化学相容性,其溶液浓度分别为:尿素 10%, $\text{NaHCO}_3$  4%,防染盐 S 2%。实验方法:在 70 g 原糊中加入 30 mL 蒸馏水,搅拌均匀,用 DVI-II + Pro 型粘度计测定转速为 6 r/min 的粘度值,作为参比粘度。分别取 70 g 的原糊,分别加入上述配置好的浓度的化学药品 30 mL,搅拌均匀,测定转速为 6 r/min 的粘度,并在放置 2、4 h 和 48 h 后,再测定粘度,用加入化学药品的粘度与加入蒸馏水的参比粘度差值与参比粘度的比值来表示粘度变化率<sup>[10]</sup>。

### 1.5.5 储存稳定性

将原糊在 30℃ 左右存放 6 d, 测定原糊的粘度变化。按式 2 计算 6 d 内原糊的粘度离散度。原糊粘度离散度值越大, 表示原糊的储存稳定性越差<sup>[11]</sup>。

$$\text{粘度离散度} = \frac{\sqrt{\frac{1}{5} \sum_{i=2}^6 (\eta_i - \eta_1)^2}}{\eta_1} \times 100\% \quad (2)$$

其中:  $\eta_i$  表示第 2 天到第 6 天原糊的经日粘度;  $\eta_1$  表示第一天原糊的粘度。

### 1.5.6 红外分析光谱测试

采用 Nicolet 5700 型傅立叶变换红外光谱仪, 以溴化钾压片法测定复合糊料提纯物与羧甲基纤维素的红外光谱, 对比分析分子基团的变化。分别取 2 mg 烘干纯化的聚丙烯酸钠/CMC 复合糊料和羧甲基纤维素, 与 200 mg 溴化钾混合, 充分研磨, 压片, 测定 FTIR 光谱。测试分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数为 32 次。

### 1.5.7 羧基含量的测定

羧基含量的测定按照 ASTM D1926—2000 (2006) 纤维素羧基含量测定标准方法测试, 具体测试步骤如下:

称取烘干至恒重的样品 2.50 g (精确至 0.01 g), 水中溶解过滤, 将试样分解到体积分数 1% 的 HCl 溶液中, 2 h 后过滤收集样品。称取一定的湿浆, 立即转移至 250 mL 的玻璃锥形瓶中, 添加 50 mL 的 NaCl-NaHCO<sub>3</sub> 溶液 (5.85 g NaCl 和 0.42 g NaHCO<sub>3</sub> 每升的溶液), 震荡均匀, 室温混合 1 h, 清洁过滤, 烘干。用移液管移取 25 mL 的滤液至锥形瓶中, 然后用盐酸标准溶液 (0.01 mol/L) 滴定, 甲基红作为指示剂, 当第一次颜色变化时, 煮沸滤液 1 min, 接着滴定至终点。再移取 25 mL 的 NaCl-NaHCO<sub>3</sub> 溶液至锥形瓶中, 如上述滴定至终点。

$$c = \left( b - a - \frac{av}{50} \right) \frac{2}{G} \quad (3)$$

其中:  $c$  表示样品羧基含量, mg/100 g;  $G$  表示烘干的样品的质量, g;  $v$  表示湿浆的质量, g;  $a$  表示滴定 25 mL 滤液需要的盐酸标准溶液的体积, mL;  $b$  表示滴定 25 mL NaCl-NaHCO<sub>3</sub> 溶液需要的盐酸标准溶液的体积, mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单体总浓度对聚丙烯酸钠/CMC 复合糊料印花性能的影响

实验采用单因素变量的方法, 制备复合糊料时

改变加入单体的总浓度, 而固定其他反应条件不变:  $m(\text{CMC}) : m(\text{AA}) = 1 : 9$ , 丙烯酸中和度 80%, N, N-亚甲基双丙烯酰胺 0.1% (对单体质量), 过硫酸铵 0.5% (对单体质量), 反应温度 50℃, 反应时间 3 h, 测定各产物配制的 1% 原糊的粘度、PVI 值、抱水性, 以评价产物的性能。实验结果如表 1 和图 1 所示。

表 1 单体总浓度对复合糊料原糊抱水性及 PVI 值的影响

单体总浓度/%	5	10	15	20	25
原糊抱水性/mm	5.22	5.28	5.34	5.32	6.00
原糊 PVI 值	0.71	0.65	0.72	0.68	0.75

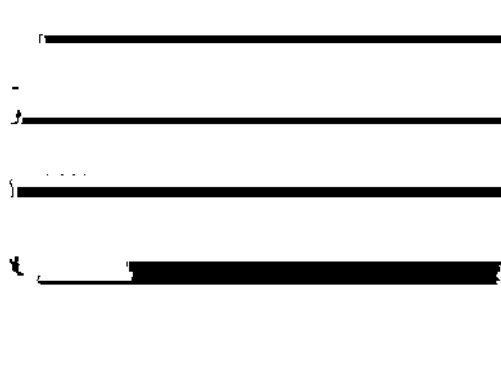


图 1 单体总浓度对复合糊料原糊粘度的影响

由图 1 和表 1 可知, 当 CMC 和 AA 的总质量浓度为 10% 时, 得到的复合糊料的 1% 原糊的粘度值最高, PVI 和抱水性较好; 当单体浓度低于 10% 时, 浓度增加, 复合糊料原糊的粘度逐渐增加, PVI 值减小, 抱水性保持良好。因为单体浓度过低, 单体之间的碰撞几率较小, 反应的发生几率较小; 随着单体浓度的增加, 碰撞几率增加, 从而促进聚合反应的进行, 复合糊料原糊的性能随之提升; 当单体浓度高于 10%, 随着单体浓度的增加, 复合糊料配制的原糊的性能随之变差, 这是因为低取代的 CMC 单体上具有较多的羟基, 本身就具有良好的亲水性, 可以形成良好的空间网状吸水结构, 当单体浓度过高, 溶液体系的粘度增大, 使单体之间的碰撞减少, 丙烯酸的接枝链变短, 不利于形成微交联的网状保水结构, 所以控制单体的总浓度为 10%。

### 2.2 单体对比对聚丙烯酸钠/CMC 复合糊料印花性能的影响

固定其他的反应条件不变, 改变 CMC 与 AA 的质量配比, 考察其对复合糊料的印花性能的影响, 结果如表 2 和图 2 所示。

表2 CMC与AA质量比对复合糊料原糊的抱水性及PVI值的影响

CMC与AA质量比	1:5	1:7	1:9	1:15	1:20
原糊抱水性/mm	4.42	5.32	5.28	6.46	5.88
原糊PVI值	0.65	0.67	0.65	0.68	0.70

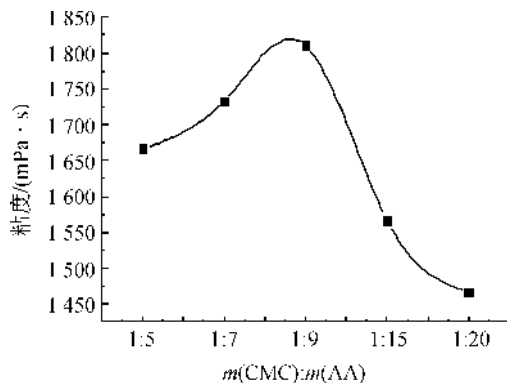


图2 CMC与AA质量比对复合糊料原糊粘度的影响

由图2和表2可知,单体的配比对复合糊料原糊的PVI值影响较小,均保持在0.65左右,和原料CMC的PVI=0.68接近;当 $m(\text{CMC}):m(\text{AA})=1:9$ 时,复合糊料原糊的粘度最高,抱水性良好;当CMC与AA的质量比大于1:9时,随着AA浓度的增加,粘度增大,因为部分中和的丙烯酸具有大量的羟基,聚合反应的发生,使复合糊料上的阴离子增多,由于交联剂的存在,易于形成空间网状结构,使得粘度上升;当比例小于1:9时,丙烯酸的量的增多,由于丙烯酸是部分中和,所以带有一定的酸性,中和使用的碱剂为NaOH,阳离子效应和酸性作用,使得原糊体系的粘度下降,抱水性降低。故CMC和AA的质量比应为1:9。

### 2.3 丙烯酸中和度对聚丙烯酸/CMC复合糊料印花性能的影响

根据合成增稠剂聚丙烯酸钠的增稠机理,丙烯酸单体的中和度影响羧基离子化程度,从而对糊料的增稠能力有影响,所以在制备复合糊料的过程中,需要控制丙烯酸的中和度。固定其他条件不变: $m(\text{CMC}):m(\text{AA})=1:9$ ,单体浓度10%,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.1%(对单体质量),过硫酸铵0.5%(对单体质量),反应温度50℃,反应时间3h,改变丙烯酸单体的中和度,研究产物原糊印花性能变化,其结果如图3和表3所示。

如图3及表3可知,当丙烯酸的中和度小于70%时,随着中和度的增加,复合糊料原糊的粘度增加,抱水性变好,PVI逐渐降低。这主要是因为随着丙烯酸中和度的增加,复合糊料中的强亲水性基

团—COONa增多,有利于水分子的抱合;当中和度大于70%时,由于分子中的羧基阴离子过多,丙烯酸的反应活性低,接枝聚合的速率变慢,并且分子间的氢键由于羧基的氢被 $\text{Na}^+$ 替代而被破坏,从而一定程度破坏了网状结构,此外,大量电解质的存在,也使分子间存在的静电斥力减小,从而降低了复合糊料原糊的粘度及抱水性。所以丙烯酸单体的最佳中和度为70%。

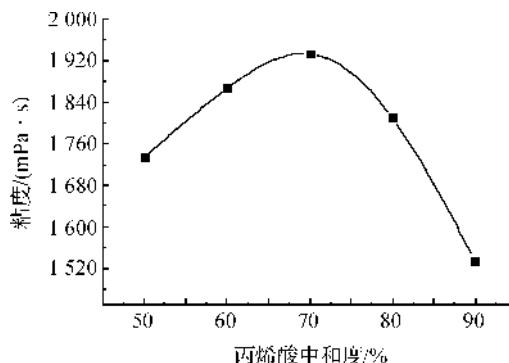


图3 丙烯酸中和度对复合糊料的原糊粘度的影响

表3 丙烯酸中和度对复合糊料的原糊抱水性及PVI值的影响

丙烯酸中和度/%	50	60	70	80	90
原糊抱水性/mm	5.62	5.26	5.14	5.28	5.32
原糊PVI值	0.60	0.59	0.57	0.62	0.65

### 2.4 引发剂用量对聚丙烯酸/CMC复合糊料印花性能的影响

本实验采用过硫酸铵作为聚合的引发剂,固定其他条件不变: $m(\text{CMC}):m(\text{AA})=1:9$ ,单体浓度10%,丙烯酸中和度70%,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.1%(对单体质量),反应温度50℃,反应时间3h,改变过硫酸铵的使用量,观察复合糊料原糊的粘度、PVI、抱水性的变化,确定最佳引发剂用量,其结果如图4及表4所示。



图4 引发剂的用量对复合糊料的原糊粘度的影响

表 4 引发剂的用量对复合糊料的原糊的抱水性及 PVI 值的影响

引发剂用量/% (占丙烯酸单体质量分数)	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0
原糊抱水性/mm	5.80	5.14	5.42	5.54	5.40
原糊 PVI 值	0.66	0.59	0.60	0.62	0.63

由图 4 及表 4 可知,引发剂的用量在 0.5%时(对单体质量),所得到的复合糊料原糊的粘度最高,抱水性最好,PVI 最小;当引发剂的用量较低时,在 CMC 上产生的接枝点过少,相对分子质量降低,不利于空间网格的形成,原糊粘度较低,抱水性较差;当引发剂的用量大于 0.5%时,随着引发剂的用量的不断增加,产生的自由基增多,反应剧烈,链转移反应增强,空间网状结构产生密集,反而降低了原糊的粘度、抱水性,而原糊的 PVI 值基本保持不变。所以引发剂的最佳使用量为对单体总质量的 0.5%。

#### 2.5 交联剂用量对聚丙烯酸/CMC 复合糊料印花性能的影响

在制备聚合物的过程中,CMC 自身具有轻微交

表 5 交联剂的用量对复合糊料原糊的抱水性及 PVI 值的影响

交联剂用量/(%占丙烯酸单体质量分数)	0	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	1.00
原糊抱水性/mm	6.12	5.88	5.14	4.62	4.68	4.64	4.66
原糊 PVI 值	0.68	0.62	0.59	0.58	0.59	0.58	0.59

由图 5 及表 5 可得,在聚合的过程中,不加入交联剂,制备的复合糊料原糊的粘度较原料 CMC 原糊的粘度有略微的上升,抱水性和 PVI 基本相近。当交联剂的量低于 0.2%(对单体质量)时,随着交联剂的用量增加,原糊的粘度明显提高,PVI 值降低,抱水性提高,原糊的性能不断改善。这主要是因为随着交联剂的用量的增加,空间网状结构增强,有利于网状结构的抱水。当交联剂的量高于 0.2%,随着交联剂的增加,原糊的抱水性,粘度和 PVI 的略微有所下降。这是因为交联剂用量过多,交联点太多,抱水网格增密变小,不利于水分子进入网格,从而降低了原糊的性能。所以,交联剂的最佳用量为单体总质量的 0.2%。

#### 2.6 反应温度及时间对聚丙烯酸/CMC 复合糊料印花性能的影响

固定其他的反应条件不变,改变聚合的反应温度,观察产物原糊性能的变化,其结果如图 6 和表 6 所示。

由图 6 和表 6 可知,当反应温度低于 60℃时,原糊的粘度和抱水性随着温度的升高而提高,粘度系数基本不变。这主要是因为体系反应温度较低,分子运动速度较慢,碰撞几率较小,影响反应的效

联的性能,但是交联能力过低,形成的空间网状结构不稳定,所以在聚合的过程中加入少量的交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺,从而有利于形成空间网状结构,提高原糊的增稠和抱水能力。固定其他条件不变: $m(\text{CMC}):m(\text{AA})=1:9$ ,单体浓度 10%,丙烯酸中和度 70%,过硫酸铵 0.5%(对单体质量),反应温度 50℃,反应时间 3 h,加入不同含量的交联剂,观察产物原糊性能的变化,其结果如图 5 及表 5 所示。

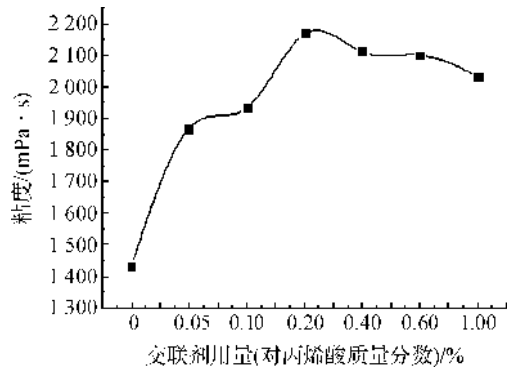


图 5 交联剂的用量对复合糊料原糊粘度的影响

率。当反应温度为 60℃时,原糊的粘度达到最高,抱水性最好,PVI 低,当温度继续升高,原糊的粘度、抱水性降低,PVI 升高,原糊的整体性能降低。这主要是因为反应温度过高,引发剂的分解速度较高,引起爆聚,影响反应体系粘度和接枝效率。所以反应温度应该选取为 60℃为宜。

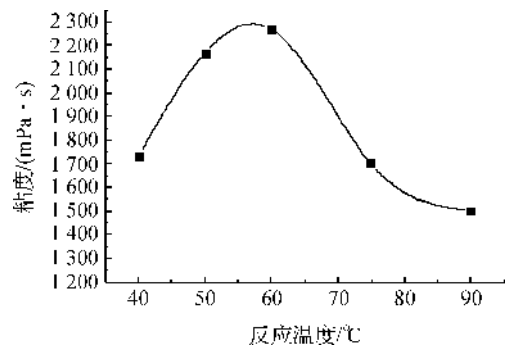


图 6 反应温度对复合糊料原糊粘度的影响

表 6 反应温度对复合糊料原糊抱水性及 PVI 值的影响

反应温度/℃	40	50	60	75	90
原糊抱水性/mm	4.88	4.62	4.44	5.88	6.12
原糊 PVI 值	0.59	0.58	0.59	0.60	0.68

固定其他条件不变: $m(\text{CMC}):m(\text{AA})=1:9$ , 单体浓度 10%, 丙烯酸中和度 70%, 过硫酸铵 0.5% (对单体质量), 交联剂用量 0.2%, 反应温度 60℃, 改变反应的时间, 测定反应产物原糊的性能, 所测结果如图 7 和表 7 所示。

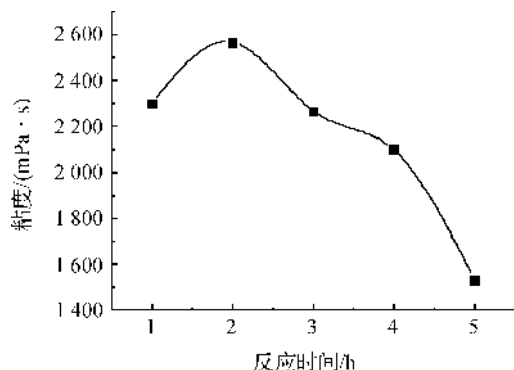


图 7 反应时间对复合糊料原糊粘度的影响

表 7 反应时间对复合糊料原糊抱水性及 PVI 值的影响

反应时间/h	1	2	3	4	5
原糊抱水性/mm	4.96	4.30	4.50	4.70	5.90
原糊 PVI 值	0.54	0.48	0.51	0.53	0.59

由图 7 和表 7 可知, 当反应时间为 2 h 时, 原糊的粘度和抱水性最好, PVI 最小, 原糊的性能最优; 当时间为 1~2 h 时, 粘度都随着时间的延长而增高, 抱水性和 PVI 都得到逐渐改善。这是因为在聚合反应的开始, 单体和自由基反应浓度都比较高, 反应速率较快, 时间增加, 使反应更加充分, 聚合完全, 原糊的性能随之提高。当反应的时间高于 2 h, CMC 上的接枝点已经饱和, 空间网状结构已经形成, 在一定温度下, 体系中存在有  $\text{Na}^+$ , 替代一部分分子间的氢键的氢, 一定程度上破坏网状结构, 且  $\text{Na}^+$  减弱了分子链上静电斥力, 从而原糊的性能降低。

通过讨论各个因素对聚丙烯酸钠/CMC 复合糊料的印花性能的影响, 可以得到制备复合糊料的最佳工艺, 同时得知以上讨论的各个因素均对复合糊料原糊的粘度和抱水性影响较大, 而复合糊料原糊的 PVI 值的主要影响因素有: 单体的浓度、丙烯酸的中和度及交联剂用量。

## 2.7 原糊化学相容性对比

活性染料印花配方中主要加入的化学助剂为尿素、 $\text{NaHCO}_3$  和防染盐 S。这三种助剂的加入对糊料的原糊性能会产生一定的影响, 所以, 需要测试糊料对这三种化学品的相容性。在 3% 海藻酸钠、1% 低取代度 CMC、1% 复合糊料和 1% 提纯的复合糊料配制的四种原糊中分别加入 10% 尿素、4%

$\text{NaHCO}_3$ 、2% 防染盐 S 溶液后测定其粘度变化情况, 结果如表 8 所示。

表 8 各种糊料的化学相容性

糊料	时间/h	粘度变化率/%		
		尿素	$\text{NaHCO}_3$	防染盐 S
SA	0	9.08	-9.11	-18.19
	2	10.02	-9.99	-9.99
	4	8.32	-16.68	-8.33
	48	7.69	-15.37	-7.69
CMC	0	16.65	-16.65	-33.35
	2	12.49	-25.01	-37.50
	4	11.10	-33.33	-22.23
	48	12.49	-12.49	-25.01
复合糊料	0	4.76	-33.33	-28.57
	2	8.69	-43.49	-34.79
	4	12.50	-41.66	-29.16
	48	8.34	-45.84	-33.34
提纯物	0	4.99	-50.00	-25.01
	2	8.00	-48.00	-31.99
	4	12.00	-43.99	-28.00
	48	11.54	-42.31	-23.08

由表 8 数据对比可知, 加入尿素后各个糊料的粘度有所增加。这是因为尿素吸湿膨化作用导致原糊的粘度增加, 随后又有所下降。CMC 原料加入尿素后粘度变化率较大, 而聚合得到的复合产物与提纯物和海藻酸钠的粘度变化率接近, 说明对于尿素而言, 聚合接枝后化学相容性增加。而防染盐 S 和  $\text{NaHCO}_3$  的加入使原糊的粘度下降。CMC 原料、复合糊料与提纯物的粘度较海藻酸钠下降较大, 这主要是因为防染盐 S 和  $\text{NaHCO}_3$  存在电解质, CMC 原料本身耐电解质性能不佳, 聚合之后的阴离子增加, 电解质效应更加明显, 所以粘度下降较大, 而复合糊料和提纯物的化学相容性接近。

## 2.8 原糊存储稳定性对比

在糊料的实际使用过程中, 配置好原糊不会直接用于配置色浆, 这就要求原糊具有一定的储存稳定性, 不至于原糊变质或变稀。表 9 是 3% 海藻酸钠、1% CMC 原料、1% CMC 与 AA 的复合糊料和 1% 的提纯物的原糊在 30℃ 下存放 6 d 的粘度变化结果, 用离散度表示, 以此来判断原糊的储存稳定性。

表 9 各种原糊的经日粘度离散度

原糊类型	海藻酸钠	CMC 原料	CMC 与 AA 复合糊料	CMC 与 AA 提纯物
离散度/%	5.72	12.36	5.93	10.31

原糊的经日离散度值越大表明原糊的储存稳定性越差。由表 9 可知,CMC 与 AA 的复合糊料的储存稳定性较好,与海藻酸钠接近。经过制备的复合糊料的储存稳定性均得到提升,复合糊料的稳定性比提纯物的好。这主要是因为复合糊料中含有一定量的丙烯酸均聚物,聚丙烯酸钠原糊的稳定性好,从而使得 CMC 与 AA 的复合糊料的储存稳定性好。

2.9 原糊基本印花性能对比

对制备的复合糊料的原糊性能进行测定,并且与原羧甲基纤维素和海藻酸钠进行对比,其结果如表 10 所示。

表 10 不同原糊的印花性能对比

糊料类型	含固量/%	抱水性/mm	PVI	粘度/(mPa·s)
原 CMC	1	6.18	0.620	1033
复合糊料	1	4.30	0.483	2567
海藻酸钠	3	4.82	0.690	1767

由表 10 可得,制备的复合型糊料的抱水性、PVI 和粘度较原羧甲基纤维素均有所提高,且 1% 的原糊的各项性能均优于 3% 海藻酸钠,制备的复合型糊料可用于活性染料印花。

2.10 红外光谱分析

对原料的 CMC 与提纯的复合糊料进行 FT-IR 红外分析,结果见图 8。谱图中 CMC 和复合糊料提纯物在 3 400、2 922、1 550、1 402、1 060  $\text{cm}^{-1}$  附近出现同样的吸收峰,其中,3 400  $\text{cm}^{-1}$  处为羟基的特征峰;2 922  $\text{cm}^{-1}$  和 1 402  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—H 键的伸缩振动吸收峰;1 550  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{COO}^-$  不对称伸缩振动峰;1 060  $\text{cm}^{-1}$  处为醚键的伸缩振动峰。由于羧甲基纤维素在改性前后都含有一定量的  $\text{COO}^-$ ,所以在红外谱图对比中,没有新的特征峰的出现。但是,b 曲线中,因与 CMC 发生缔合作用,使得—OH 的特征峰向低波数方向移动,且部分羟基被丙烯酸取代,使得羟基的特征峰变得尖锐,且 2 922  $\text{cm}^{-1}$  处的亚甲基峰明显增强,证明糊料通过复合可以减少 CMC 上一定量的羟基,降低其反应性。而且,1 060  $\text{cm}^{-1}$  处的醚键和 1 550  $\text{cm}^{-1}$  处的  $\text{COO}^-$  吸收峰的强度均比原 CMC 有所增强,证明制备的复合糊料也可以增加原 CMC 的羧基含量,按照 1.5.7 中的方法测试复合糊料与原 CMC 的羧基含量,原 CMC 上的羧基含量为 4.05%,而复合糊料的羧基含量为 8.97%,表明羧基含量增加,增加了糊料对染料的斥力。

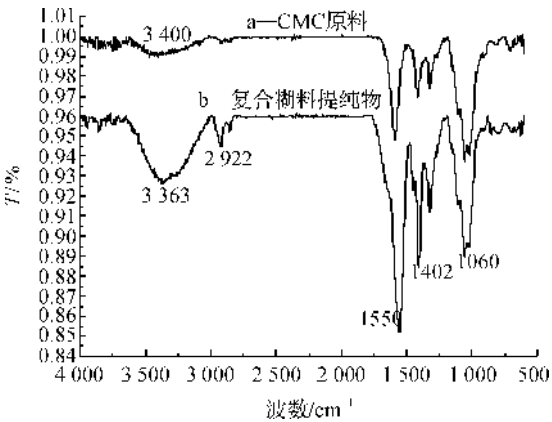


图 8 原 CMC 与复合糊料提纯物红外谱图

3 结 论

a) 聚丙烯酸/CMC 复合糊料的制备最佳工艺为: $m(\text{CMC}) : m(\text{AA}) = 1 : 9$ ,单体浓度为 10%,丙烯酸单体的中和度为 70%,引发剂的用量占单体的 0.5%,交联剂的用量占单体的 0.2%,反应温度为 60℃,反应时间为 2 h。以上各个因素均对复合糊料原糊的粘度与抱水性影响较大,而复合糊料原糊的 PVI 值的主要影响因素有:单体的浓度、丙烯酸的中和度及交联剂用量。

b) 制备的复合型糊料的储存稳定性均有所提升,且聚丙烯酸/CMC 复合糊料储存稳定性优于复合糊料的提纯物,与海藻酸钠相近。而制备的复合糊料及其提纯物的化学相容性较原料 CMC 有所降低,这是由于阴离子增多,电解质效应明显,但复合糊料与其提纯物的化学相容性接近,则制备的复合糊料可以不经提纯直接应用。

c) 制备的复合型糊料原糊的抱水性、PVI 和粘度较原羧甲基纤维素均有所提高,且各项性能均优于海藻酸钠,制备的复合型糊料可用于活性染料印花。

d) 对比原 CMC 与复合糊料的提纯物的红外谱图,糊料复合之后,3 400  $\text{cm}^{-1}$  处—OH 的特征峰向低波数方向移动且变得尖锐,在 2 922  $\text{cm}^{-1}$  处的亚甲基峰明显增强,证明糊料通过复合可以减少 CMC 上一定量的羟基。而且,1 060  $\text{cm}^{-1}$  处的醚键和 1 550  $\text{cm}^{-1}$  处的  $\text{COO}^-$  吸收峰的强度均比原 CMC 有所增强,证明制备的复合糊料,也可以增加原 CMC 的羧基含量,测得原 CMC 羟基含量为 4.05%,复合糊料提纯物的羧基含量为 8.97%。

## 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] 李丽, 范雪荣, 王强. 高取代 CMC 用作活性染料印花糊料[J]. 纺织学报, 2006, 27(11): 75-78.
- [3] 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(1): 53-57.
- [4] Bai G, Wang Y, Nichifor M, et al. Critical role of the degree of substitution in the interaction of biocompatible choric acid-modified dextrans with phosphatidylcholine leptosomes[J]. *Langmuir*, 2013, 29(43): 13258-13268.
- [5] 王存国, 何丽霞, 董献国, 等. 富含纤维素类农作物秆与丙烯酸接枝共聚制备高倍率吸水树脂[J]. 高等学校化学学报, 2007(9): 1787-1790.
- [6] 李林, 黄小华. 丙烯酸接枝淀粉的制备及其印花性能[J]. 纺织学报, 2013, 34(3): 93-97.
- [7] Athawale V D, Rathi S C. Graft polymerisation of N-methylol acrylamide onto starch using  $Ce^{4+}$  as initiator[J]. *Journal of Polymer Materials*, 1996, 13(4): 335-340.
- [8] 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(8): 92-96.
- [9] 朱富荣. 黄原胶的改性及其在棉织物印花中的应用[D]. 上海: 东华大学, 2013.
- [10] 贺奔. 新型 CMC 取代海藻酸钠作糊料的可行性研究[D]. 上海: 东华大学, 2011.
- [11] 林细娇. 染整试化验[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2005: 156-178.

## Preparation and Printing Properties of Sodium Polyacrylate/CMC Composite Paste

ZHANG Jun-yi, DUAN Peng-zhen, HUANG Lu, ZHANG Ling-ling

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,  
Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Sodium polyacrylate/CMC composite paste was prepared through copolymerization by taking acrylic acid and CMC as monomer, N, N - methylene double acrylamide as crosslinking agent and ammonium persulfate as initiator. The effects of the concentration of monomers, the ratio of monomer, neutralization degree of acrylic acid, the dosage of initiator, the dosage of crosslinking agent, reaction temperature and time on the composite paste viscosity, viscosity index (PVI) and water retaining were studied. The chemical compatibility and storage stability were tested, and the composite paste was characterized by infrared spectra. The results show that the best preparation conditions of sodium polyacrylate/CMC composite paste are as follows:  $m(\text{CMC}) : m(\text{AA}) = 1 : 9$ ; monomer concentration 10%; neutralization degree of acrylic acid monomer 70%; the dosage of initiator accounts for 0.5% of the total monomer; the dosage of crosslinking agent accounts for 0.2% of the total monomer; reaction temperature 60°C; reaction time 2 h. The product can be directly used without purification. The printing properties and storage stability are better than sodium alginate, but not the chemical compatibility is inferior to sodium alginate.

**Key words:** sodium polyacrylate; carboxymethyl cellulose; composite paste; printing properties

(责任编辑: 许惠儿)