

醚化植物胶 DFPP-104 印花糊料合成和流变性能的研究

叶方正 唐学军 曹幼鸣 徐元菊 潘益东

(上海市纺织科学研究院)

【提要】 本文叙述了醚化植物胶的合成原理和工艺过程；介绍了它的流变性能和其它优良的特性——较高的纯度、极小的滞后性以及抱水性好等，因而该糊料适宜用于精细花样的印花。由于该糊料渗透性、水溶性好，给色量高及属于非离子性，因而适应广泛。并对某些重要特性采用分子结构理论加以讨论。

印花糊料的性能是决定织物印制效果的一个重要因素。由于合成高分子化合物对于电解质比较敏感，它在涂料印花中仅有部分被采用，一般印花工艺不宜采用。从国外生产的糊料来看，除了海藻酸钠以外，以天然变性的化合物为主，其中以西德和意大利产品的质量较好，商品牌号为Printex, Meypro, Indalca，并形成了系列产品。我国用于印染行业的天然变性糊料——合成龙胶，由于采用未经降聚便直接醚化的合成工艺，因而透网效果很差，一般不能用于平网和圆网印花。另外，在提纯技术上还存在着一定问题，经常会发生嵌花筒的现象而造成疵品。又由于流动性较差，即使应用在辊筒印花工艺中尚不能印制精细花样。现将我院研制的醚化植物胶DFPP-104 合成糊料介绍如下：

一、合成原理

选择自然资源丰富含有丰富半乳糖甘露聚糖的多糖类植物，野生或人工栽培的块茎植物(山药类)为原料。这些多糖类化合物必须首先经过醚化，才能适应于印花要求。为了能广泛适应于防拔染印花要求以及糊料对各种助剂的相容性，必须是属于非离子型的。所以选择了羟烷基醚化，以提高糊料的稳定性，增加易洗性，改善渗透性和耐化学

药品性等。

羟烷基是属于亲水性基团，醚化度越高，糊料的水溶性越好。

羟烷基醚化是吸热反应，在一定温度、压力下持续一定时间便可完成。根据有机化学结构理论，可知伯羟基的活性大于仲羟基和叔羟基，实际所控制的反应工艺参数就是以伯羟基进行羟烷基化所需的活化能为准，同时尽可能防止其它一切副反应的产生。

二、合成方法

(一)合成工艺流程

原料 → 清洗 → 除杂 → 烘干 → 粉碎 → 醚化
 → 中和 → 离心分离 → 液相 → 蒸馏 → 固相 → 烘干 → 粉碎 → 成品

(二)醚化反应条件的确定

多糖分子与环氧乙烷在催化剂存在下所进行的是一种多相催化反应。

1. 催化剂用量的选择

选用以碱性物质为主体的混合型催化剂。催化剂用量与等级关系见图1。等级是根据糊料的稳定性和其他性能综合来评定的。一般来说，醚化度越高，等级越高。

配方：polysaccharide 325 克/升

收稿日期：1986年5月6日。

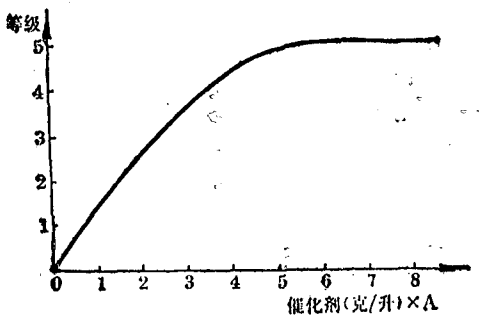


图1 催化剂用量与等级关系

醚化剂 $7 \times A$ 克/升

反应温度 $7 \times D^\circ\text{C}$

反应时间 $7 \times C$ 小时

从图1可以确定 $5 \times A$ 克/升为催化剂用量。催化剂加入到反应体系中去,可改变反应历程,降低反应所需要的活化能。事实证明,反应速度随着催化剂浓度的增加而增加,但达到一定值时,就不会再提高反应速率。

2. 醚化剂用量的确定

当催化剂用量确定之后,再固定其他工艺参数,来确定醚化剂的用量(见图2)。

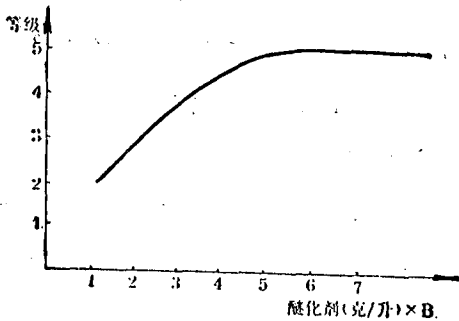


图2 醚化剂用量与等级关系

配方: polysaccharide 325 克/升

催化剂 $5 \times A$ 克/升

反应温度 $7 \times D^\circ\text{C}$

反应时间 $7 \times C$ 小时

从图2可以确定 $5 \times B$ 克/升为醚化剂用量。

3. 反应温度的选择

配方: polysaccharide 325 克/升

催化剂 $5 \times A$ 克/升

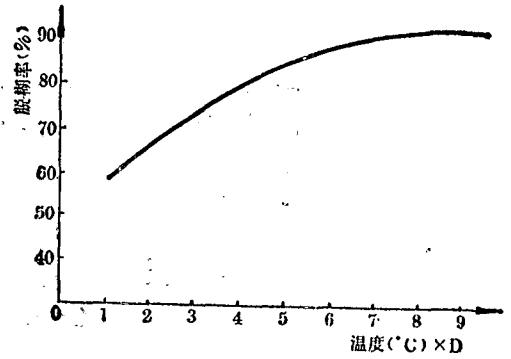


图3 反应温度与脱糊率关系

醚化剂 $5 \times B$ 克/升

反应时间 $6 \times C$ 小时

从图3可以确定 $9 \times D^\circ\text{C}$ 为反应温度。

4. 反应时间的选择

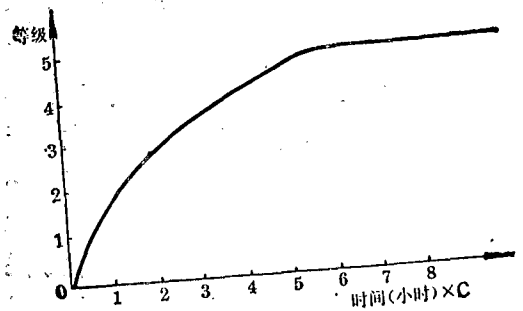


图4 反应时间与等级关系

配方: polysaccharide 325 克/升

催化剂 $5 \times A$ 克/升

醚化剂 $5 \times B$ 克/升

反应温度 $9 \times D^\circ\text{C}$

从图4可以确定 $6 \times C$ 小时为反应时间。

根据图1, 2, 3, 4可归纳为如下合成

工艺参数。

配方: polysaccharide 325 克/升

催化剂 $5 \times A$ 克/升

醚化剂 $5 \times B$ 克/升

反应温度 $9 \times D^\circ\text{C}$

反应时间 $6 \times C$ 小时

文中 A、B、C、D 数据均由实验所得。

5. 溶剂的选择

为了使醚化剂与多糖分子充分反应,加

入溶剂与膨润剂。反应过程中,既要防止物料不产生糊化现象,又要给物料以微膨润的作用,使醚化剂能深入到多糖分子的结晶区。

三、结果与讨论

该糊料系淡黄色粉末,水溶性好,耐化学药品性好,采用撒粉法(即边搅拌边向水中撒粉)在冷水中很快能成糊,pH值为6~7。用NDJ-I型粘度计在温度为24°C、转速12转/分,测定了糊料浓度不同时的粘度,其相关曲线(见图5)。

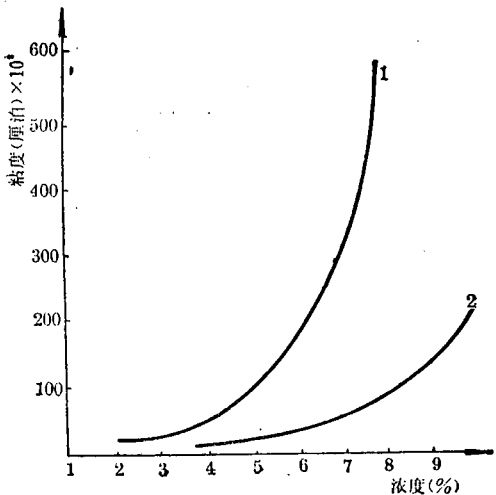


图5 糊料浓度与粘度的关系曲线
1-DFPP-104; 2-PA-40。

现对该糊料的特性讨论如下。

(一) 糊料的流变性

糊料的流变性是评价印花糊料的一个很重要的物理量。

各种糊料在不同剪切速率下的表现粘度见图6。可见,淀粉与合成龙胶假塑性特别强,当剪切应力增加时,表现粘度发生明显下降,然而糊料DFPP-104与PA-40十分相似,当剪切速率与剪切应力增加,表现粘度下降不十分明显。因而,对于辊筒印花特别适宜,不但能适宜块面花样,也能适宜精细花样的印花浆,因为在高剪切应力作用

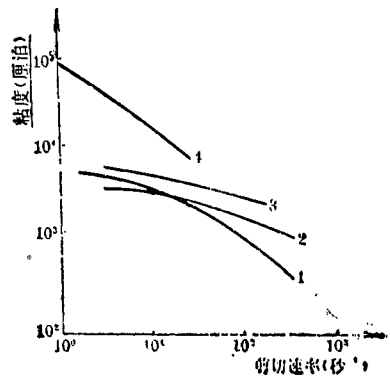


图6 各种糊料在不同剪切速率下的表现粘度
1-合成龙胶; 2-PA-40; 3-DFPP-104; 4-淀粉。

下,粘度不会突然下降而造成轮廓渗化和不清,细茎线条粗糙。使用时可以将浆配得很薄,例如,一般色浆可以控制在2500~4000厘泊,选择这种印花糊料在网印中便可取得很好的透网性和渗透性以及高的给色量。因而,它又能作为平网和圆网的印花糊料。

(二) 糊料的滞后性与弹性

在外力作用下,高分子链不可避免地要顺外力的方向伸展,即在高聚物进行粘性流动的同时必然会伴随一定量的高弹性形变。这部分高弹性形变是可逆的,外力消失以后高分子又要蜷曲起来,因而整个形变,要恢复一部分这种流动过程。

高弹性形变的恢复过程也是一个松弛过程。恢复的快慢与高分子链本身的柔顺性和高分子物质所处的温度有关,柔顺性好、温度高,恢复快。

采用HAAK流变仪对PA-40及DFPP-104糊料作了滞后曲线,如图7、8所示。

当剪切速率增加(称为上行),原糊的剪切应力也随之增加,虽然上升时剪切速率与下行时相同,而原糊所呈现的剪切应力的变化不一定相同,这就是所谓滞后现象,这与糊料的印制性能有较大关系。

上行与下行曲线之间的面积越大,滞后现象越大。滞后现象主要是由于原糊的结构粘度所造成的。当撤除剪切应力时,因恢复

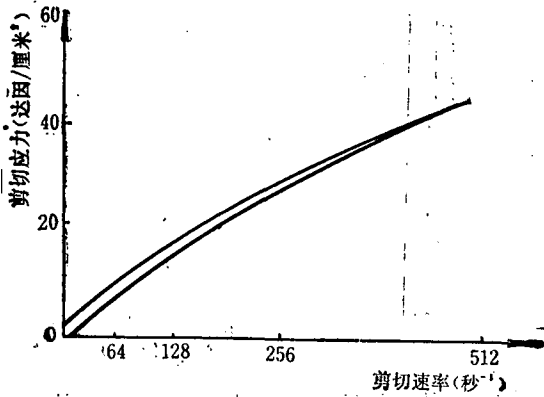


图7 PA-40 糊料的滞后曲线

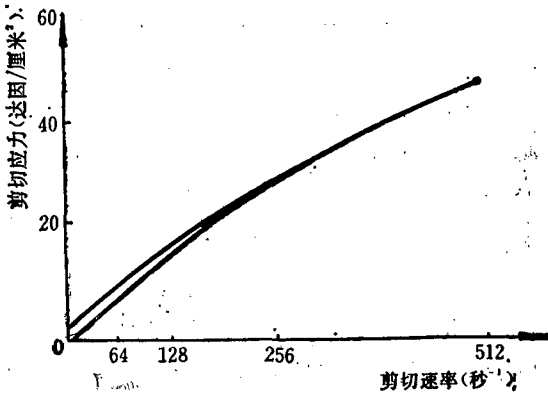


图8 DFPP-104 糊料的滞后曲线

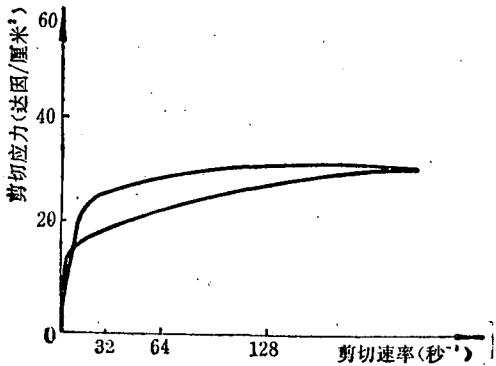


图9 淀粉的滞后曲线

结构粘度需要一定时间而出现滞后现象。

图9、10是淀粉与合成龙胶的滞后曲线。

比较图7、8、9、10得出淀粉的滞后性最为严重，合成龙胶次之，DFPP-104与PA-40最小。对于印花糊料要求滞后性小，有一定的弹性，这是糊料不致造成渗化的又

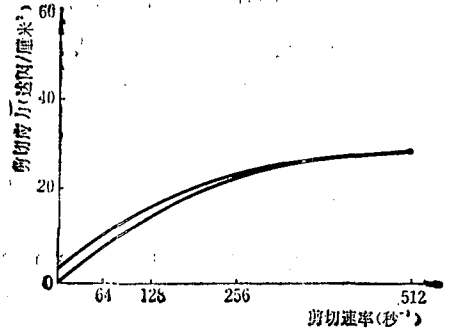


图10 合成龙胶的滞后曲线

一重要原因。

(三)分子的柔顺性与透网性的关系

糊料透网性的好坏主要是与多糖类分子的内聚力有关，内聚力越大，透网性越差。反之，则好。然而糊料分子本身的柔顺性好的话，内聚力便比较小。DFPP-104糊料分子的柔顺性比较好，例如，配制7%的DFPP-104糊料与10%的PA-40糊料的粘度相同，而DFPP-104糊料的网目残留率为5%以下，PA-40达11%，说明DFPP-104糊料的透网率比PA-40高，而合成龙胶的网目残留率为40%，透网效果极差。

由于DFPP-104糊料的分子柔顺性比PA-40好，因此，能以高的成糊率取得高的透网效果，大大提高了糊料的经济价值，节省了糊料的用量，又提高了糊料的给色量，并取得满意的印制效果。

(四)糊料的纯化与细度

影响透网性的另一个因素是糊料的不溶性颗粒。为了要获得纯净的植物胶，必须将植物的皮和茎等杂质彻底除尽。如果杂质微粒的尺寸大于筛网的网目尺寸，就会堵塞网版而造成病疵。同样在辊筒印花中，即使是微量的杂质嵌入花筒，造成的损失也很大。因此，糊料的纯化和高细度是保证产品质量的必要条件。

(五)结语

多糖类植物胶经过羟烷基醚化后，增加了它的亲水性基团和非离子性，其效果为：

1. 糊料的流动性好，分子柔顺性好，因

此,有较高的渗透性。糊料抱水性好,滞后现象小,能适用于辊筒印花浆和网印印花浆。

2. 大大增加了糊料的水化速率,能冷水制糊。

3. 脱糊率高,经水洗后织物手感柔软。

4. 糊料的纯度高,醚化均匀。

5. 能广泛用于直接、酸性、中性、分散、不溶性偶氮染料,酞菁、阳离子、以及部分活性染料。

6. 原糊与所配制的色浆存放稳定性好。

表1 糊料性能对比

项 目	DFPP-104	PA-40	淀 粉
PVI值	0.75	0.8	0.2
抱水性(厘米)	0.4	0.4	3
相容性(级)	1	1	3
透网性(%) (网目残留率)	5	11	9
给色量(%)	91.6	85.4	86.9
渗透性(%)	91.5	91.85	27.7
匀染性(不匀度)	0.04	0.04	0.12
耐磨性(ΔE)	1.4	1.4	3.18
脱糊性(%)	90~95	94.38	51.5
轮廓清晰度	0.55	0.56	0.64

在合成中可根据印制效果和印花方式,制成不同醚化度和不同成糊率的系列产品。

DFPP-104 糊料用于丝绸印花已达到了意大利的PA-40糊料的技术性能,在色泽鲜艳度、吊白度、成糊率和给色量等方面超过PA-40(见表1、2,图5)。DFPP-104 糊料目前应用于棉、合纤、丝、毛及其混纺物印花。棉布印染行业认为:水溶性、纯度和流动性等大大超过合成龙胶,给色量略优于合成龙胶。

表2 糊料吊白度值对比

还原剂	氯化亚锡		特古林		吊白块	
	经	纬	经	纬	经	纬
DFPP-104	30.8	29.8	37.2	37.2	47.3	46.9
PA-40	27.8	27.3	35.5	35.4	46.7	46.6

注:表中的数据系上海市丝绸科学研究所测试,其中耐磨性是根据色差来测定的。

本研究工作是在上海丝绸研究所叶佩玉、方宇佩等同志合作下进行的。同时还得到上海丝绸一、三、七印染厂,上海第三印染厂,上海第十二毛纺织厂,上海绒布厂青岛印染厂、大庆毛毯厂、湘潭纺织印染厂等大力协作,谨此表示谢意。