

高醚化度CMC印花糊料流变特性的研究

凌士雄 华 怡

(上海印染技术研究所)

王恩浦 黎秉环 刘跃平 朱新荣

(中科院广州化学研究所)

【摘要】 本文研究了4种原糊和Procion P-2R红调配的印花糊的流变性。发现HS-CMC(高醚化度的羧甲基纤维素醚)的流变性优于国产的CMC,与日本生产的CMC性能相当,其性能稍差于海藻酸钠。

无论是辊筒印花还是平网、圆网印花,糊料的品质对织物的印花质量有很大的关系。衡量糊料品质优劣的指标有增稠效率、流变特性等等。经研究,平网、圆网印花要求色浆有较高的粘度和一定的假塑性。辊筒印花的情况比较复杂,从印制而言,希望色浆有一定的假塑性;从印花效果而言,对精细花纹要求色浆粘度高些并接近牛顿流体。对大块面花型,则要求色浆在一定剪切力作用下粘度不太大,以提高色浆的渗透能力,获得均匀一致的印花效果。由此可见,由糊料配成的印花色浆其流变特性对印花质量的关系是很密切的。

本文拟用三种不同规格的CMC与海藻酸钠(它是一种用于活性染料印花较为理想的糊料)进行比较,从而评估不同规格CMC的流变特性。

一、实验部分

1. 糊料:日本进口CMC,商业牌号为WS-C,DS(醚化度)为0.70;国产CMC(工业级),DS为0.70;国产HS-CMC(中科院广州化学所研制,广州花县南秀化工公司生产),DS为0.95~1;海藻酸钠(工业级)。

2. 活性染料:活性棕红KB3R、活性艳红X-3B、活性翠蓝KN-G。

3. 其他药品:小苏打、尿素、防染盐S。

4. 印花糊配制处方(g):

(1) 活性染料(K-B3R)	1	1	1	1
尿素	10	10	10	10

防染盐 S	1	1	1	1
小苏打	1.5	1.5	1.5	1.5
HS-CMC(3%)	40	—	—	—
日产 CMC(4%)	—	40	—	—
国产 CMC(4%)	—	—	45	—
海藻酸钠(5%)	—	—	—	50
水	适 量			

	100	100	100	100
(2) 活性染料(KB3R)1(X-3B)1(KN-G)1				
尿素	10	10	10	
防染盐 S	1	1	1	
小苏打	1.5	1.5	1.5	
HS-CMC(3%)	35	35	35	
水	适 量			
	100	100	100	

5. 仪器及测试:

用Brabender Rheotron流变仪,在 $\dot{\gamma} = 0 \sim 214 \text{ 秒}^{-1}$,于25°C下($\pm 0.1^\circ\text{C}$)测定流动曲线,采用该流变仪的优点是可在上述较宽切变率下作三种糊料的比较实验并可较灵敏地测定触变滞后周线。

二、结果与讨论

众所周知,大多数印花原糊为假塑流体,其流动特征可用Ostwaldde Waele幂律模型来表述:

$$t = K \dot{\gamma}^m$$

由幂律方程和粘度定义式可推得原糊表现

粘度与剪切速率的关系:

$$\eta_a = K \dot{\gamma}^{n-1} = K \dot{\gamma}^{-m} \quad (-m = n-1)$$

式中: K 为稠度指数, 数值上等于剪切速率 $\dot{\gamma} = 1$ (秒⁻¹) 时的表观粘度; m 为剪切变稀指数, 可表征原糊结构粘度的大小。由 K 和 m 可完整地定量表征原糊的流变特性。本文根据

K 、 m 值的分析对下述三个问题予以讨论。

1. 不同规格 CMC 和海藻酸钠糊料流变特性

对浓度为 2.5% 的四种原糊 (国产 CMC、日本 CMC、HS-CMC、海藻酸钠) 的流变特性进行测定, 其结果见表 1。

表 1 各种印花糊料在不同切变速率下的表观粘度 (单位为 CP 下同)

$\dot{\gamma}$ (秒)	海藻酸钠		国产 CMC		日本 CMC		HS-CMC	
	I	II	I	II	I	II	I	II
29.85	917.7	952.0	8740	8959	26208	31200	30576	30888
59.70	884.9	895.9	6992	7211	18408	21528	21840	22464
89.75	874.0	888.6	6118	6227	14560	16848	17472	18096
119.80	852.0	874.0	5463	5517	12480	14040	14820	15288
149.15	839.0	856.5	4885	5004	10982	12106	13004	13354
179.50	830.0	848.5	4588	4589	9880	10764	11648	11960
214.90	825.0	843.4	4218	4249	8927	9687	10487	10500

表 2 各种印花糊料的稠度指数和剪切变稀指数

海藻酸钠		国产 CMC		日本 CMC		HS-CMC	
K_I	K_{II}	K_I	K_{II}	K_I	K_{II}	K_I	K_{II}
1012.3	略大于 K_I	24587	略大于 K_I	162755	略大于 K_I	217510	略大于 K_I
m_I	m_{II}	m_I	m_{II}	m_I	m_{II}	m_I	m_{II}
0.054	0.062	0.327	0.379	0.546	0.595	0.542	0.549

I 为新鲜原糊之表观粘度; II 为贮存三天后原糊之表观粘度 η_0 。

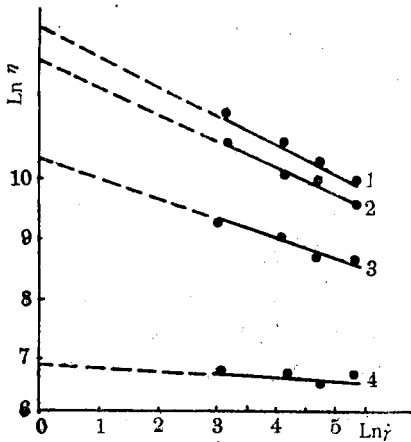


图 1 各种印花糊料的 $\ln \dot{\gamma} - \ln \eta$ 关系

小二乘法则可求出 m 值, 见表 2。

从上述数据可以看出:

(1) $K_{HS-CMC} > K_{日本CMC} > K_{国产CMC} > K_{海藻酸钠}$ 。由此说明 HS-CMC 有最大增稠效率, 日本 CMC 次之, 国产 CMC 再次之, 海藻酸钠最低。 K 值愈大说明分子运动时的“自由体积”愈小, 流动单元受限制愈大。从分子结构来看, 上述四种糊料的醚化度 (DS) 和粘度级见表 3。

表 3 不同糊料的醚化度和粘度级

	海藻酸钠	HS-CMC	日本 CMC	国产 CMC
DS	可看成 1	0.95~1	0.70	0.70
粘度级		1100~1300	800~900	300~600

由此可见, 从 K 值的排列顺序发现, 它与 DS 关系不大, 但与原糊粘度级直接有关。

对上述数据分别取对数, 作 $\ln \dot{\gamma} - \ln \eta$ 图用外推法求出 $\dot{\gamma} = 1$ 时的表观粘度即 K 值。用最

(2) 根据测定曲线可分别求出滞后周线的面积(用剪纸称重法), 其数值见表4。

表4 不同糊料求出的滞后周线的面积

糊料	海藻酸钠	HS-CMC	日本CMC	国产CMC
新鲜	近似零	0.0148	0.0296	0.0286
贮存三天后	近似零	0.0213	0.0538	0.0548

从曲线形态可知: 上述三种 CMC 均属假塑性流体, 有一定的触变性。触变性与滞后周线所组成的面积有关, 触变性愈大则面积愈大。故四种印花原糊的触变性顺序为国产 CMC = 日本 CMC > HS-CMC。

海藻酸钠糊料的曲线几乎成直线, 故它可视为牛顿流体。其滞后周线的面积近似为零, 所以触变性极弱。

(3) 上述四种糊料的 m 值如下: $m_{HS-CMC} \approx m_{日本CMC} > m_{国产CMC} > m_{海藻酸钠}$ 。由此说明 HS-CMC 和日本产 CMC 的结构粘度均大于国产 CMC 和海藻酸钠。根据前面的分析以及第七印绸厂的实践, HS-CMC 和日本 CMC 较适用于平网印花, 对精细花纹的印制则海藻酸钠更为合适。

2. 不同活性染料对印花糊流变特性影响

分别用 X、K、KN 型三种不同活性染料及相同的原糊(HS-CMC)配制成印花糊, 测定其流变特性曲线, 见图2。

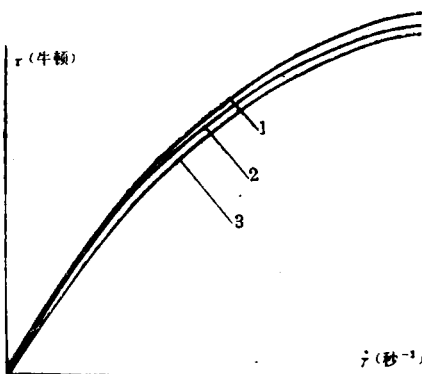


图2 不同类型活性染料色浆的 $\dot{\gamma}$ - τ 曲线
1—X型; 2—KN型; 3—K型。

根据流变特性曲线测得的切变速率 $\dot{\gamma}$ 和表观粘度 η 列于表5。

表5 色浆在不同切变速率下的表观粘度

$\dot{\gamma}$ (秒 ⁻¹)	KN型		K型		X型	
	I	II	I	II	I	II
29.85	2185	2535	2185	2360	2272	2535
59.70	1966.5	2185	1901	2098	2010	2207
89.75	1748.6	1923	1719	1865	1806	1981
119.80	1616.9	1770	1584	1726	1661	1814
149.65	1485.8	1626	1486	1582	1556	1678
179.50	1398.4	1515	1398	1486	1457	1573
213.43	1332.4	1442	1314	1406	1369	1452

注: I 为新鲜印花糊的表观粘度; II 为贮存三天后的印花糊的表观粘度 η 。

从表5可知: (1)印花色浆在贮存三天以后, 表观粘度均有不同程度的上升。由此说明贮存三天后分子运动的自由体积变小, 流动单元受到限制的作用力变大。其原因是染料分子与原糊分子之间形成一定数量的共价键, 在宏观上导致表观粘度的上升。(2) 三种不同结构活性染料用相同原糊配制的印花色浆其 m 值均有上升趋势。顺序为: $m_{KN型} > m_{X型} > m_{K型}$ 数据见表6。

表6 色浆经贮存三天后 m 的变化率

色浆	m_{KN}	m_X	m_K
新鲜 m_I	0.251	0.257	0.258
贮存三天后 m_{II}	0.287	0.284	0.263
m 值变化率(%)	14.3	10.5	1.9

m 值变化率以 KN 型最大, X 型次之, K 型最小。根据染料结构分析: KN 型与纤维素反应活性最大, X 型次之, K 型最差。因此可以认为 m 值的变化率与染料反应活性有关。染料反应活性愈大则 m 值的变化率亦愈大。

3. 不同醚化度 CMC 印花色浆的流变特性

用相同染料(procion P-2R 红), 不同醚化度的 CMC 及海藻酸钠配制而成的印花色浆, 其流变特性曲线见图3。

表 7 相同染料不同糊料在不同的剪切速率下对应的表现粘度

剪切速率 $\dot{\gamma}$ (秒 ⁻¹)	HS-CMC		国产 CMC		日本 CMC		海藻酸钠	
	I	II	I	II	I	II	I	II
29.85	3409	3758	2010	2360	1923	2010	1398	1363
59.70	2841	3146	1814	1967	1617	1748	1354	1355
89.55	2476	2739	1690	1777	1457	1515	1340	1311
119.40	2229	2458	1595	1639	1289	1355	1311	1289
149.25	2063	2237	1512	1530	1171	1224	1294	1259
179.10	1916	2083	1449	1449	1078	1122	1267	1252
213.42	1803	1956	1389	1380	1020	1051	1247	1210
m 值	0.324	0.332	0.1910	0.2758	0.3180	0.329	0.058	0.059
m 值变化率(%)	2.4		44		3.4		1.7	

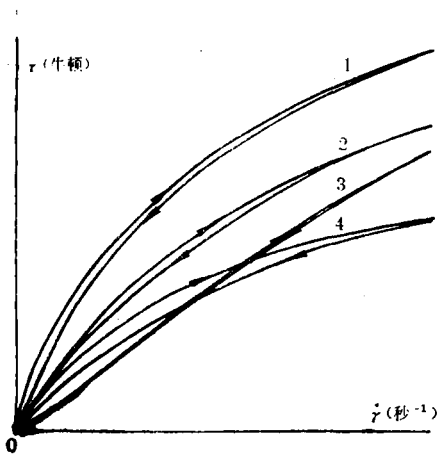


图 3 相同染料不同糊料印花色浆的 $\tau-\dot{\gamma}$ 曲线
1-HS-CMC; 2-国产 CMC; 3-海藻酸钠;
4-日本 CMC。

据图 3 按公式计算出 $\dot{\gamma}$ 与相应的表现粘度,其数据列于表 7,由表 7 可得出如下结论:

(1) m 值是表征印花糊结构粘度大小的一种指标。结构粘度愈大,则剪切速率愈大其表现粘度愈小、流动性愈好、色浆的渗透能力高。如前所述则适用于大块面花型,故而日本 CMC、HS-CMC 的 m 值较大,适用于大块面花型的印制。

(2) m 值的变化率表示了印花色浆结构粘度的不稳定性。由表 7 可知,国产 CMC 的 m 值变化率最大,说明它是最不稳定;日本 CMC

和 HS-CMC 次之;而海藻酸钠最小。由此说明海藻酸钠印花浆的结构粘度稳定性最好。

(3) 结构粘度的变化主要可能是由于糊料与活性染料发生键合反应,因此其稳定性取决于醚化度的高低和分布的均一性。在三种 CMC 中,HS-CMC 的醚化度最高,分布亦相对均一,故其结构粘度变化率最小。而日本 CMC 和国产 CMC 虽然醚化度大致相同,但可能由于日本 CMC 醚化度分布均一,故其结构粘度变化率仍明显低于国产 CMC。

三 结 论

1. 根据四种糊料 K 值的测定,发现 HS-CMC 糊料的 K 值最大,说明其增稠效率最高。

2. 对相同糊料和不同类型活性染料制成的印花色浆的 m 值及变化率比较发现:KN 型染料的 m 值及其变化率最大;K 型最小,即 K 型色浆的结构粘度最小,表现粘度的稳定性最高。

3. 对四种糊料 m 值变化率的分析,海藻酸钠 m 值及其变化率最小,故其结构粘度亦最小,稳定性最高。HS-CMC 比海藻酸钠略差。

参 考 资 料

[1] 1988 年度《上海印染学术年会论文集》。
[2] 《印染助剂》, 1990, № 9, p. 3~5。
[3] 《A. D. R.》, 1986, Vol. 75, No. 5, p. 32~39。
[4] 《T. R. J.》, 1985, Vol. 55, No. 8, p. 498~507。