

真丝绸数码印花活性染料墨水性能测试与评估

郭文登¹, 莫 杨¹, 黄 益², 汪可豪¹, 陈 妮¹

(1. 万事利集团有限公司 杭州 310018; 2. 浙江理工大学 生态染整技术教育部工程研究中心 杭州 310018)

摘要: 为探索研究适用于真丝绸数码印花用的活性染料墨水, 选择了国内市场上 8 个典型品牌的活性染料墨水, 从墨水 pH 值、电导率、吸收光谱特性、色域范围, 以及印制织物的得色、干湿摩擦色牢度等方面进行对比评估。结果表明, 各品牌墨水 pH 值范围处于中性或弱酸性, 可避免活性染料过度水解以改善其稳定性; 较低的电导率有利于避免盐类结晶而造成的喷嘴堵塞和腐蚀问题; 各品牌活性墨水中 CMY 三原色色相稳定, 而 BRO 三只专色则存在一定差别, 且在不同亮度水平下整体色域范围存在差异。同时, 真丝绸数码印花印制性能研究表明, 提高活性数码印花墨水的稳定性有利于改善印花织物的得色量和色牢度性能。

关键词: 真丝绸; 数码印花; 活性染料墨水; 性能评估; 稳定性

中图分类号: TS194.644 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2018)09-0001-06 引用页码: 091101

Performance testing and evaluation of reactive dye inks for silk digital printing

GUO Wendeng¹, MO Yang¹, HUANG Yi², WANG Kehao¹, CHEN Ni¹

(1. Wensli Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China; 2. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to explore suitable reactive inks for silk digital printing, reactive dye inks of eight brands were selected from the domestic market to evaluate their pH, conductivity, absorption spectrum, color gamut range and their application performance including color yield, dry and wet rubbing fastness. The results showed that pH values of ink of different brands ranged from neutral and weakly acidic property, which would be helpful to reduce hydrolysis of the reactive dye and improve their stability. Reactive inks with lower conductivity could avoid salt crystallization which would cause nozzle blocking and corrosion problem. The hue of three primary colors (CMY) was stable, while that of spot color (BRO) had some differences, and the overall gamut range of these ink sets were different at different brightness levels. The application performance of the printed silk demonstrated that the increase in the stability of reactive ink would improve the color yield and color fastness of the printed fabric.

Key words: silk; digital printing; reactive dye ink; performance evaluation; stability

真丝绸数码印花产品以其品种繁多、印制精美、花色新颖而闻名于世。应用数码印花技术可将人们喜爱的花色及图案完美地再现在白坯绸上, 使丝绸更加华丽并富有艺术性, 凸显真丝绸高贵典雅、华丽飘逸的风采。与传统的印花技术相比, 数码印花技术能显著缩短工艺流程, 减少污染及排放, 但其印花

颜色的准确性、稳定性和色彩表现力等方面仍亟待改善^[1-2]。这是因为传统印花可根据固定配方比例调制染料专色, 而数码印花技术则采用混色原理, 所有颜色均由有限的四色或多色墨水混合而成, 色域范围相对较小且混色的准确性和稳定性受墨水性能、环境温湿度、浆料、设备等因素影响^[3-4]。其中, 数码印花墨水的性能指标, 如墨水 pH 值、电导率、染料浓度、色域范围等均是影响数码印花织物品质的关键。为此, 本研究收集了国内市场上 8 家具代表性的活性墨水厂商产品, 对墨水的上述性能指标进

收稿日期: 2018-03-12; 修回日期: 2018-06-26

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0309800)

作者简介: 郭文登(1954—), 男, 教授级高级工程师, 主要从事丝绸印染技术和产品开发的研究。

行对比分析,并在常规数码印花工艺的基础上,评估印制后数码印花织物的得色量、渗透性、色牢度等应用性能,为丝绸数码印花生产加工提供有益借鉴。

1 实验

1.1 材料、药品及仪器

材料:素绉缎,平方米质量 68.89 g/m²(湖州九和丝绸有限公司)。

药品:青色(C)、品红(M)、黄色(Y)、黑色(K)、大红色(R)、橙色(O)、蓝色(B)、灰色(G)八色活性数码印花墨水,由韩国 Ink Eco 公司、永光化学工业股份有限公司、杭州德印达科技有限公司、浙江龙盛集团股份有限公司、深圳市墨库图文技术有限公司、青岛英杰泰新材料有限公司、上海安诺其集团股份有限公司、浙江蓝宇数码科技股份有限公司提供,本研究仅通过墨水性能比较筛选适用现行工艺的墨水产品,故按 1[#]~8[#]与上述品牌墨水随机对应;pink 浆(乔凡尼卜赛特(上海)化工商贸有限公司),碳酸氢钠(杭州龙山化工有限公司),尿素(安徽晋煤中能化工股份有限公司)。

仪器设备:EPSON S70680 数码喷墨印花机(爱普生(中国)有限公司),EIZO 显示器(艺卓显像技术(苏州)有限公司),颜色测量仪器 i1 Pro(爱色丽(上海)色彩科技有限公司),Datacolor SF650 测色配色仪(Datacolor 公司),FE30 型电导率仪(梅特勒-托利多仪器上海有限公司),PHS-3C 型 pH 计(上海雷磁仪器厂),Lambda 35 型紫外/可见分光光度计(美国 PerkinElmer 公司),Y571B 摩擦色牢度仪、Y902C 汗渍色牢度烘箱(南通宏大实验仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 数码印花浆料处方

表 1 为数码印花上浆前处理所用浆料的处方。

1.2.2 数码喷墨印花工艺流程

上浆(一浸一轧)→烘干(100℃)→喷印→烘干→蒸化(102℃,15 min)→水洗→皂洗(90℃,5 min)→水洗→烘干。

表 1 数码印花浆料处方

Tab. 1 Paste prescription of digital printing

浆料组分	质量分数/%
pink 浆	15
尿素	10
NaHCO ₃	3
水	72
总计	100

1.3 测试方法

1.3.1 pH 值测定

采用 PHS-3C 型 pH 计并根据 GB/T 9724—2007 《化学试剂 pH 值测定通则》测定不同活性数码印花墨水的 pH 值。

1.3.2 电导率测试

采用 FE30 型电导率仪并根据 HG/T 3506—1999 《表面活性剂 试验用水或水溶液电导率的测定》测定不同活性数码印花墨水电导率。

1.3.3 紫外/可见光吸收光谱测定

采用 Lambda 35 型紫外/可见分光光度计测定不同墨水在可见光区的吸收光谱,并确定其最大吸收峰的位置及对应强度。

1.3.4 K/S 值的测定

分别用青、品红、黄和黑四个单色,通道墨量限定为 100%,打印 10 cm × 10 cm 方块,蒸化水洗烘干。采用 Datacolor SF650 测色配色仪,在 D65 光源下测定三次取平均值以得到印花织物正反面的 K/S 值。

1.3.5 色域范围测定

采用 Neostampa 7.0 版 Rip 软件搭建墨水测试队列,设定喷印模式(色彩模式 8-color,质量 720 × 720 4 PASS)在上好浆的织物上喷印线性化标板,如图 1 所示。蒸化水洗烘干后,使用分光光度计 i1 Pro 测量线性化标板,生成各颜色墨水的喷印曲线。将混合油墨限制为 275%,在上好浆的织物上喷印色域测试标版(NS_i1_2250_RGBOptimized),使用分光光度计 i1 Pro 测试该标板,生成色彩特性文件(ICC 文件)。通过 ColorThink 软件将 ICC 文件表征为 2D 及 3D 的色域图。



图 1 色域测试标版

Fig. 1 Standard of color gamut test

1.3.6 色牢度的测试

选用青、品红、黄和黑四色墨水,设置通道墨量 100%,喷印 10 cm × 10 cm 尺寸织物。分别根据 GB/T3920—2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》和 GB/T 3922—2013《纺织品 色牢度试验 耐汗渍色牢度》测定样品织物的耐摩擦色牢度和耐汗渍色牢度。

2 结果与分析

2.1 活性染料墨水的稳定性

活性染料墨水因其染料结构中含有反应性基团,可与真丝纤维上的羟基、氨基等发生反应形成牢固的共价键,因此印花织物具有优异的耐摩擦色牢度。然而,染料活性基团的存在可使成品活性染料墨水在储存过程中发生不同程度的水解副反应,导致部分染料失去反应活性,从而降低印花织物的色牢度和得色量。活性染料的水解反应不仅与染料本身的化学结构有关,还与其所处的墨水环境,如 pH 值、盐浓度及染料浓度等有关^[5]。因此,上述性能指标的分析测试,对评估活性染料墨水品质并优化印花生产工艺具有重要意义。

2.1.1 活性染料墨水的 pH 值

在一定 pH 值条件(碱性)下,活性染料可与水溶液中的氢氧根离子发生亲核反应而失去活性^[6-7]。为提高商品化活性染料墨水的储存稳定性,通常需对墨水的 pH 值进行调控,以减少活性染料的水解副反应。本研究对 8 个品牌共计 64 只活性染料墨水的 pH 值进行了检测,结果如表 2 所示。从表 2 可知,绝大部分活性染料墨水的 pH 值处于中性范围(6.5 ~ 9),上述 pH 值范围可有效减少活性染料的水解副反应。值得注意的是,6# 活性染料 8 色墨水的 pH 值均处于弱酸性条件(4 ~ 5),这可能是弱酸性条件可抑

表 2 活性数码印花墨水的 pH 值

Tab.2 pH value of different reactive dye inks for digital printing

样品	C	M	Y	K	B	R	O	G
1#	7.94	7.78	7.74	7.64	7.88	7.51	7.91	7.84
2#	7.35	7.20	7.33	7.57	7.15	7.40	7.51	7.63
3#	6.72	6.95	7.08	7.31	7.08	7.01	7.37	7.47
4#	7.34	7.31	7.20	7.51	7.12	7.30	7.59	7.64
5#	8.09	8.32	8.68	8.84	8.57	8.24	8.47	8.43
6#	5.07	4.17	4.82	4.04	4.71	4.91	4.60	4.41
7#	7.08	6.95	7.02	6.48	6.92	7.06	7.24	7.23
8#	7.83	7.04	7.22	7.32	6.98	6.94	7.55	7.62

制染料溶液中氢氧根离子的产生,有利于提升活性染料墨水的水解稳定性。

2.1.2 活性染料墨水的电导率

电导率是物体传导电流的能力(电阻的倒数),等于溶液中各种离子电导率之和,它也间接衡量溶液中离子的总含量^[8]。数码印花墨水的电导率也可用于反映墨水中的含盐量。若墨水含盐量过高(>0.5%),一方面在喷印过程中盐类易在微小的喷头通道中形成结晶而导致喷嘴堵塞;另一方面长期高含量盐类物质的存在,也极易腐蚀喷头^[9]。因此,数码印花墨水的电导率是墨水稳定性的一项重要指标,高品质的墨水通常需要高精度的除盐工序,尽可能降低墨水的含盐量。本研究对活性染料墨水的电导率进行了检测,结果如表 3 所示。

表 3 不同墨水的电导率

Tab.3 Conductivity of different inks mS/cm

样品	C	M	Y	K	B	R	O	G
1#	6.15	5.85	6.77	14.23	2.52	8.68	6.16	5.05
2#	7.30	13.29	6.35	15.33	2.52	2.90	9.45	2.49
3#	5.33	9.71	5.05	11.73	7.70	8.12	8.59	2.50
4#	3.16	11.17	5.36	12.25	8.93	9.34	8.02	3.56
5#	9.12	6.46	8.10	13.45	9.80	9.56	7.63	3.16
6#	5.99	13.38	6.96	10.94	7.97	9.28	8.87	6.29
7#	5.01	14.78	7.69	14.77	10.76	10.28	7.65	4.59
8#	6.01	9.43	7.91	12.43	6.63	8.31	8.05	3.95

从表 3 可知,所有测试墨水的电导率值均小于 20 mS/cm,符合数码喷印加工对墨水含盐的要求^[10]。但由于各品牌墨水的除盐工艺存在差别,不同品牌同一颜色墨水的电导率存在显著差异。此外,各品牌黑色(K)墨水的电导率较其他颜色墨水均普遍偏高。这是由于受限于黑色染料在水中的溶解性和稳定性,获得深黑色印花效果一直是数码印花技术的难点。为提高黑色墨水中的染料浓度,可以通过在墨水中添加高效的醇类或醚类等有机增溶剂,来提高黑色染料在墨水中电离和溶解性^[11]。电离和溶解状态的活性染料浓度越大,则黑色墨水的电导率愈大。

2.1.3 活性染料墨水紫外/可见光吸收光谱

纺织品数码印花加工中追求良好的色彩还原性,即通常所说的“所见即所得”。色彩还原性主要指所加工的数码印花织物与设计稿或实物样品在颜色明度、饱和度和色相方面的一致性^[12]。而上述一致性的实现,不仅与其生产工艺的稳定性有关,而且

与染料基本色的偏差及色彩管理方案密切相关。本研究对活性染料墨水的紫外/可见光光谱进行了测试,通过其最大吸收峰的位置评估染料主要基本色的准确性,结果如图2所示。从图2可知,不同品牌CMY染料三原色的色彩准确性相对稳定,而BRO三只专色的最大吸收峰位置存在一定差异。因此,选用8色墨水进行生产加工时,不同品牌墨水的色域范围存在差异。

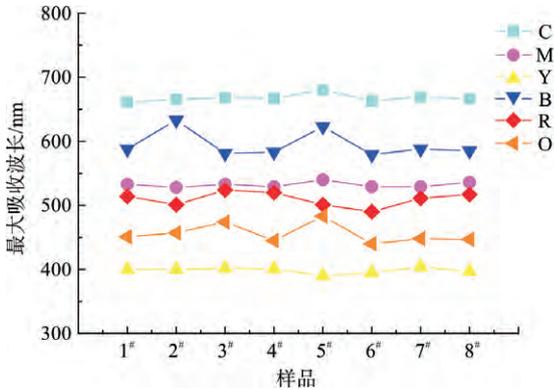


图2 不同品牌活性染料墨水的最大吸收光谱

Fig. 2 Comparison of maximum absorption spectra of reactive dye inks of different brands

2.2 色域范围

纺织品数码印花技术是通过CMYK等基色的混合生成其他各色,是典型的减法混色方法。相对于加法混色原理,减法混色中基本色的相互叠合会降低混合色的亮度,无法通过混色得到亮度较高的颜色,因此减法混色的色域空间相对较小。为解决上

述问题并提高数码印花的色域范围,通过增加专色染料参与色彩表现,从而增加色彩的多样性,是解决CMYK色域空间不足的通用方法。

本研究选用各品牌活性染料墨水制备色域测试标版,测试其在明度(L)为75和25时(分别代表高明度和低明度)相对sRGB的色域空间占比,从而评估各品牌墨水在色域空间和色彩表现力方面的特性,结果如图3和图4所示。由图4可知,各品牌墨水在高低明度下的色域范围均存在差异,在高明度时(L为75),2#、4#墨水表现出较大的色域占比,表明其在浅色图案中更具色彩表现力;在低明度时(L为25),3#和5#墨水则表现出较大的色域范围,说明其在打印深色图案时能表现出更广的色彩效果。因此,在实际生产中可根据不同产品的色彩要求,根据墨水色彩表现性能进行优化配置,实现产品品质和成本的最优化。

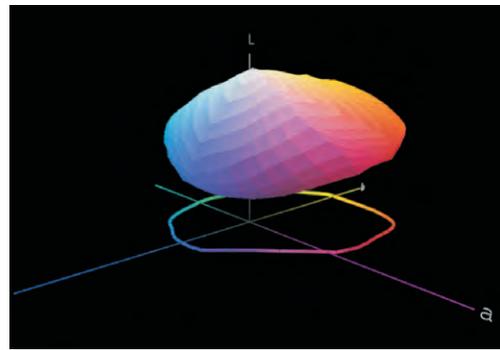
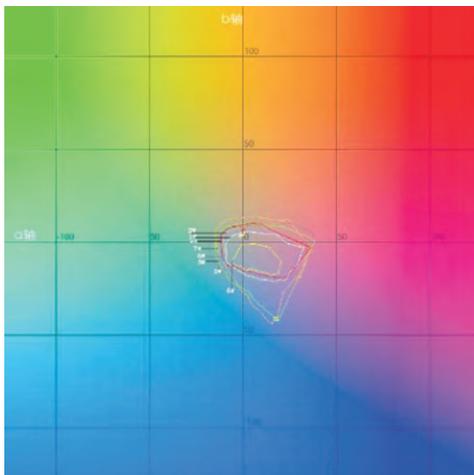
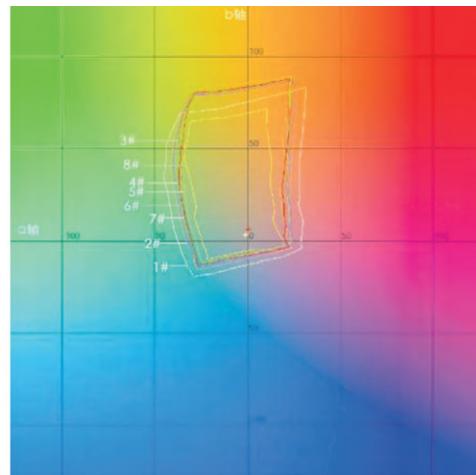


图3 4#品牌墨水的三维色域

Fig. 3 3D color gamut range of 4# brand ink



(a) 8个品牌墨水25明度下的平面色域范围



(b) 8个品牌墨水75明度下的平面色域范围

图4 活性印花墨水的色域范围对比

Fig. 4 Comparison of color gamut range of reactive printing inks

2.3 不同墨水印制后织物的得色量

丝绸数码印花织物的得色量是评价活性印花墨水稳定性及工艺合理性的重要指标之一。活性印花墨水在存放和汽蒸固色过程中将不可避免地发生水解反应,使部分活性染料失去与纤维发生共价结合的能力,最终影响印花织物的得色量^[13]。本研究通过测试单色数码印花织物的表观颜色深度 K/S 值,来对比评估各品牌数码印花墨水在印制织物得色量方面的性能,结果如图 5 所示。由图 5 可知 3[#]、4[#]和 5[#]分别在 CMYK 四个单色中得色量最高。而整体上 3[#]数码印花墨水印制织物的得色量最佳,6[#]最差。该结果一方面归因于活性染料墨水在稳定性方面的差异,另一方面也可能与实验工艺条件适用性相关。由前文可知 6[#]墨水的 pH 值呈弱酸性且明显低于其他品牌墨水,因此在相同工艺及配方下,其将消耗浆料中的部分碱剂而改变最佳的固色工艺条件,最终导致印制织物得色量的显著下降。

此外,为进一步评估各品牌活性印花墨水的久置稳定性,将活性印花墨水常温避光放置 6 个月后,

表 4 放置 6 个月后不同墨水的表观得色量

Tab. 4 Color yield of different inks after placement for six months

样品	C		M		Y		K	
	放置前	放置后	放置前	放置后	放置前	放置后	放置前	放置后
1 [#]	19.365	18.354	18.589	16.921	16.251	14.243	19.249	15.489
2 [#]	20.025	19.442	17.625	14.671	16.215	14.844	19.295	13.483
3 [#]	19.823	18.407	18.481	17.225	17.925	14.839	21.995	16.780
4 [#]	18.706	17.266	19.553	18.127	16.286	12.898	19.203	13.234
5 [#]	20.226	19.096	17.019	15.713	17.765	15.589	21.461	17.745
6 [#]	17.957	15.188	16.290	14.686	15.927	13.355	17.416	15.434
7 [#]	19.094	17.784	17.839	16.516	17.166	14.215	18.827	14.131
8 [#]	18.614	17.527	19.044	17.491	15.440	13.350	16.974	13.573

2.4 不同墨水印制后织物的色牢度

本研究对各品牌数码印花墨水印制后织物的耐干湿摩擦色牢度和耐汗渍色牢度进行评估,结果分别如表 5 和表 6 所示。从表 5、表 6 可知,由于活性染料在固色过程中主要以共价键形式与纤维发生反应,因此大部分品牌活性染料墨水印制后的织物表现出良好的耐摩擦色牢度和耐汗渍色牢度。个别样品较低的湿摩擦色牢度主要是因为部分水解染料在水洗后仍可能以物理形式吸附于纤维表面,在湿摩擦过程中发生转移沾色所致。

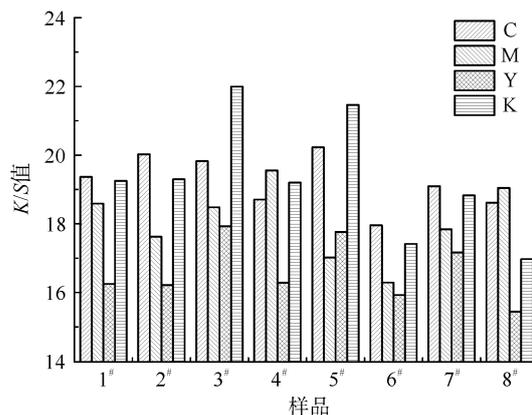


图 5 不同墨水的表观得色量

Fig. 5 Color yield of different inks

再次印制 CMYK 单色色块并测试其 K/S 值,前后对比结果如表 4 所示。从表 4 可知,数码印花墨水在久置存放后,其印制织物的表观颜色深度均出现不同程度的下降,这主要归因于久置过程中活性染料的水解副反应。值得注意的是 6[#]数码印花墨水在久置前后对织物得色量的影响最小,可能是与弱酸性 pH 值环境对活性染料水解副反应的抑制作用有关。

表 5 不同墨水的耐干湿摩擦色牢度

Tab. 5 Color fastness to friction of different inks

样品	C		M		Y		K	
	干摩	湿摩	干摩	湿摩	干摩	湿摩	干摩	湿摩
1 [#]	4	3~4	4	3~4	4~5	4~5	4	3~4
2 [#]	4	3~4	4	3~4	4~5	4~5	4~5	4
3 [#]	4~5	4	4~5	4	4~5	4~5	4	3~4
4 [#]	4	3~4	4~5	3~4	4~5	4~5	4~5	4
5 [#]	4	3	4	3	4~5	4~5	4	3~4
6 [#]	4~5	3~4	4~5	4	4~5	4	4~5	4
7 [#]	4~5	4	4	3~4	4~5	4~5	4~5	4
8 [#]	4~5	4	4	3~4	4~5	4~5	4~5	4

表6 不同墨水的耐汗渍色牢度

Tab.6 Color fastness to perspiration of different inks

样品	C	M	Y	K
1 [#]	3	2	2~3	3~4
2 [#]	4	2~3	2~3	4
3 [#]	3	2~3	3~4	3~4
4 [#]	3~4	2	3	4
5 [#]	2~3	3	3~4	3~4
6 [#]	3	2	2~3	3~4
7 [#]	3~4	2	3	3~4
8 [#]	3~4	2~3	3	4

3 结 论

1) 控制活性染料墨水的 pH 值范围于中性或弱酸性,可避免活性染料发生过度水解副反应,提高存放稳定性;各品牌墨水电导率值均小于 20 mS/cm,可避免盐类结晶聚集及对喷嘴的堵塞和腐蚀作用;各品牌墨水 CMY 染料三原色的色相准确性稳定,而 BRO 专色存在差异。

2) 各品牌活性染料墨水在不同亮度水平下的色域范围存在差异,在实际生产过程中可依据产品颜色要求综合选择适宜品牌墨水。

3) 真丝绸数码印花织物的印制性能表明,数码印花织物的得色量、色牢度等指标与墨水的稳定性相关。提高活性数码印花墨水的稳定性,有利于改善印花织物的得色量和色牢度性能。上述规律的总结,可为后续上浆、汽蒸等工艺条件优化提供一定的理论基础。

参考文献:

[1]徐强. 利用数码印花技术减少丝绸产品在印花中的能耗与污水排放[J]. 辽宁丝绸, 2008(3): 23-24.
XU Qiang. Reduce the energy consumption and sewage discharge in silk printing by using inkjet printing technology [J]. Liaoning Tussah Silk, 2008(3): 23-24.

[2]TYLER D J. Textile digital printing technologies [J]. Textile Progress, 2005, 37(4): 1-65.

[3]余卫华. 真丝用数码印花水基染料墨的研究[J]. 四川丝绸, 2008(1): 21-24.
YU Weihua. Research on water-based dye ink for silk inkjet printing [J]. Sichuan Silk, 2008(1): 21-24.

[4]陈妮,李练. 浅谈丝绸的数码印花色彩管理[J]. 数字印刷, 2017(9): 40-42.
CHEN Ni, LI Lian. Discussion on color management of silk inkjet printing [J]. Digital Printing, 2017(9): 40-42.

[5]黄旭明,金雅,蔡再生. 液体活性染料的水解性分析及水解控制[J]. 纺织科技进展, 2005(6): 17-19.
HUANG Xuming, JIN Ya, CAI Zaisheng. The hydrolyze analysis and control of liquid reactive dye [J]. Progress in Textile Science & Technology, 2005(6): 17-19.

[6]赵涛. 染整工艺原理[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2008: 74-76.
ZHAO Tao. Process and Principle Dyeing and Finishing [M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2008: 74-76.

[7]NOGUCHI H, SHIROTA K. 14-Formulation of Aqueous Inkjet Ink [M]// UJIE H. Digital Printing of Textiles. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2006: 233-251.

[8]吴浩. 影响喷墨墨水电导率因素分析[J]. 印刷世界, 2012(6): 43-46.
WU Hao. Analysis of the factor on conductivity of inkjet ink [J]. Print World, 2012(6): 43-46.

[9]胡骥川. 数码印花墨水品质异常判断与分析[J]. 丝网印刷, 2017(4): 37-39.
HU Qichuan. Quality judgment and analysis of inkjet printing ink [J]. Screen Printing, 2017(4): 37-39.

[10]QBT 4973.1-2016. 纺织品印染喷墨 第1部分: 活性染料墨水[S]. 北京: 中国轻工业联合会, 1996.
QBT 4973.1-2016. Inkjet ink for digital textile printing-part 1: reactive dye ink [S]. Beijing: China National Light Industry Council, 1996.

[11]胡元元,郝龙云,蔡玉青,等. 有机溶剂对活性染料墨水稳定性的影响[J]. 染整技术, 2008, 30(6): 5-9.
HU Yuanyuan, HAO Longyun, CAI Yuqing, et al. Effect of organic solvents on the stability of ink of reactive dyes [J]. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2008, 30(6): 5-9.

[12]周峰江,胡正明. 喷墨印花的色彩表达方法[J]. 印染, 2010, 36(15): 19-21.
ZHOU Fengjiang, HU Zhengming. Color expression in digital inkjet printing [J]. Dyeing & Finishing, 2010, 36(15): 19-21.

[13]CAMPBELL J R. 9-Controlling Digital Colour Printing on Textiles [M]// XIN John H. Total Colour Management in Textiles. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2006: 160-190.