

文章编号 : 0253-9721(2007)05-0077-04

P(AM-co-AA) 浆料的共聚组成对其黏附性能的影响

祝志峰, 柴燕, 刘启凯

(安徽工程科技学院, 安徽 芜湖 241000)

摘 要 以轻浆粗纱条的最大强力、断裂伸长和断裂功为量化指标,研究了 P(AM-co-AA) 浆料的共聚组成对其上浆涂/棉纱黏附性能的影响。所研究的聚丙烯酸类浆料包括 P(AM-co-AA) 及其相应的均聚物 PAM 和 PAA,它们都是用相应的单体通过自由基引发剂引发的聚合反应制备。实验结果表明,这些浆料的共聚组成对其上浆涂/棉纱的黏附性能有显著影响,P(AM-co-AA) 浆料的黏附性能显著优于均聚物 PAM 和 PAA。

关键词 聚丙烯酸盐浆料;黏附性能;共聚组成;涂/棉纱

中图分类号:TS103.846 文献标识码:A

Influence of copolymer composition on the adhesion of P(AM-co-AA) sizes

ZHU Zhifeng, CHAI Yan, LIU Qikai

(Anhui University of Technology and Science, Wuhu, Anhui 241000, China)

Abstract The influences of copolymer composition on the adhesion of polyacrylic sizes to polyester/cotton yarn are investigated by an impregnated roving method for warp sizing. The adhesion is evaluated in terms of the maximum strength, breaking elongation and work to break of a slightly sized roving. The polyacrylic sizes investigated include biopolymer of P(AM-co-AA) and homopolymers of PAA and PAM. The polymeric sizes were prepared through the polymerization of their corresponding monomers by free radical initiator. It was found that the adhesion of the polymeric sizes to the fibers is strongly depends on the type and amount of the structural units incorporated into the copolymer chains. The adhesion of the biopolymer sizes with appropriate ratio of AM to AA units on the fibers is superior to the homopolymers of PAM and PAA.

Key words polyacrylic size; adhesion; copolymer composition; polyester/cotton yarn

黏附性能是浆料最重要的基本性能指标之一,其主要作用是将经纱内的单纤维相互黏结以提高上浆纱强力,贴服毛羽,强化浆膜与纱体的结合牢度,使之被覆于经纱表面,以保护经纱^[1-2]。已有研究结论表明,浆料的黏附性能会影响到浆纱的物理机械性能,决定了上浆率的需求数值^[3],甚至会影响到织机生产效率和坯布质量,所以该性能目前已受到普遍关注^[4-6]。聚丙烯酸类浆料的主要优势是黏附性能良好,它对改善浆纱质量的贡献也主要源于其黏附性能。

P(AM-co-AA) 浆料是聚丙烯酸盐类浆料中的一

个主要品种,是以丙烯酸和丙烯酰胺为原料,通过自由基共聚合反应制成的一种合成浆料。一般认为,聚丙烯酸盐类浆料适用于纯棉等纤维素纤维类经纱的上浆,但目前纺织企业在涂/棉类经纱的上浆生产中,也在大量使用 P(AM-co-AA) 聚丙烯酸盐类浆料。另一方面,经纱上浆生产实践表明,不同浆料生产企业所生产的 P(AM-co-AA) 浆料,在用于涂/棉经纱上浆生产时性能差异很大,这与 PVA 合成浆料形成了鲜明的对照。究其原因,主要在于它的上浆性能与共聚单体以及聚合方法密切相关。为了减小 P(AM-co-AA) 浆料的差异并提高使用效果,必须对这种浆

收稿日期:2005-10-18 修回日期:2006-02-08

作者简介:祝志峰(1958—),教授,博士。从事浆料化学、高分子材料和纺织加工化学的研究。E-mail:zhuzhifengwu@sina.com。

料的共聚组成与上浆性能的关系进行认真研究。通过改变共聚组成来提高上浆性能,探索共聚组成与黏附性能的内在规律。

本文根据自由基共聚合原理,在实验室合成了一系列共聚组成呈连续变化的 P(AM-co-AA) 浆料样品,并通过测试这些浆料样品的黏附性能,来探讨其结构单元的类型及配比与黏附性能之间的变化规律,揭示共聚组成对涤/棉纱黏附性能的影响,为浆料的生产和使用提供参考。

1 实验部分

1.1 材料

丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)均为化学纯试剂,上海化学试剂厂产品。

涤/棉粗纱由中国人民解放军 3509 工厂提供,其混纺比为涤 65%,棉 35%,捻系数为 62.0,棉纤维长 30 mm,线密度 1.72~1.78 dtex,涤纶纤维为 38 mm × 1.56 dtex。

1.2 合成

在装有机械搅拌装置、冷凝管、滴液漏斗和温度计的四口烧瓶中,加入一定量的蒸馏水和铺底单体,搅拌下升温至 73 ℃,加入引发剂溶液引发聚合反应。反应一段时间后,通过漏斗滴加剩余的混合单体和引发剂溶液,调节滴加速度以控制反应温度。单体滴加完成之后,继续在搅拌下保温反应 2 h。对于混合单体中含有 AA 的试样,以氨水中和至 pH 值为 7。

1.3 表征

1.3.1 黏度

称取经折算相当于 4.00 g 绝干质量的试样,在三角磨口烧瓶中加入适量的蒸馏水稀释至 4%,以磁力搅拌器搅拌溶解。用超级恒温水浴锅的循环水控制浆液温度,在 30 ℃ 下以 NDF-79 型旋转式黏度计测定浆液黏度,取 2 次测定的算术平均值为测试结果。

1.3.2 残留单体质量分数

准确称取 0.4~0.6 g 试样,加入到盛有 30 mL 0.5% 十二烷基硫酸钠的 250 mL 碘量瓶中,摇匀后加入 50 mL 0.05 mol/L 溴化钾-溴酸钾溶液,再迅速加入 10 mL 6 mol/L 盐酸溶液,将瓶塞塞紧摇匀,以溴化钾溶液封口。放置暗处静置 15 min,然后加入 20 mL 10% 碘化钾溶液,立即用 0.05 mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定至接近终点,加入 2 mL 淀粉指示剂,再继续滴

定至蓝色完全消失为止。同时做一空白实验,按照下式进行计算:

$$\text{残留单体质量分数} = \frac{(v_0 - v)c}{7.99w} \times \frac{M_t}{2} \times 100\%$$

式中: v_0 为空白实验所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积(mL); v 为试样滴定实验所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积(mL); c 为硫代硫酸钠标准溶液的浓度(mol/L); w 为样品干重(g); M_t 为混合单体的摩尔加权分子量。

1.3.3 含固量

测定方法参见文献[1]。

1.4 黏附性能

称取经折算相当于 22.0 g 绝干质量的试样,以蒸馏水配成质量分数为 1% 的浆液,移入三口烧瓶并装上冷凝管,在机械搅拌下加热到 95 ℃,然后将该浆液倒入一个不锈钢金属槽中,并以水浴保持在 93~96 ℃,再将绕在一个金属框上的涤/棉粗纱条在该浆液中浸渍 5 min。将粗纱框取出挂起晾干,再将轻浆粗纱条小心剪下,收集备用。轻浆粗纱力学性能测试参见文献[6]。

2 结果与讨论

根据实验要求,首先合成纯聚丙烯酸盐(PAA)浆料、纯聚丙烯酰胺(PAM)浆料以及 4 种共聚组成呈连续变化的 P(AM-co-AA) 浆料,然后通过比较各浆料样品的黏附性能,来揭示该浆料的共聚组成与黏附性能之间的内在规律。所合成的浆料样品的含固率、黏度、pH 值及残留单体质量分数见表 1,它们对涤/棉纱的黏附性能如表 2 所示。

表 1 浆料样品表征

Tab.1 Characterization of the polyacrylic sizes prepared

样品类别	共聚组成比	残留单体质量分数/%	含固率/%	黏度/(mPa·s)	pH 值
PAA	100:0	0.016	20.22	32	7
P(AA-co-AM)-1 [#]	70:30	0.016	20.93	45	7
P(AA-co-AM)-2 [#]	50:50	0.029	20.22	60	7
P(AA-co-AM)-3 [#]	30:70	0.050	20.58	65	7
P(AA-co-AM)-4 [#]	15:85	0.080	20.19	68	7
PAM	0:100	0.060	20.56	12	7

对于用粗纱法来测试浆料的黏附性能而言,轻浆粗纱条的最大强力 S_m 和断裂功 W_b ,都是表征浆料黏附性能的重要指标。由表 2 中轻浆粗纱条的最大强力和断裂功可知,在 $n(\text{AM}):n(\text{AA}) < 70:30$ 时,所合成的共聚物对涤/棉纱的黏附性能随该比值

表 2 共聚组成对浆料黏附性能的影响

Tab.2 Effect of copolymer composition on the adhesion of the size

$n(\text{AM}): n(\text{AA})$	最大强力		断裂伸长		断裂功	
	S_m/N	变异系数/%	$E_b/\%$	变异系数/%	W_b/J	变异系数/%
0:100	41.2	12.5	8.65	11.4	0.200	25.5
30:70	58.7	7.12	11.37	5.64	0.370	12.6
50:50	60.1	9.72	11.44	7.99	0.391	18.4
70:30	71.2	7.20	12.80	7.13	0.515	13.8
85:15	62.3	8.20	11.60	6.31	0.402	14.1
100:0	54.4	8.45	10.54	7.22	0.316	15.6

的增加而增大;当 $n(\text{AM}): n(\text{AA}) > 70: 30$ 时,这种共聚物对涤/棉纱的黏附性能又随该比值的增大而降低。P(AM-co-AA) 共聚物对涤/棉纱的黏附性能,在 $n(\text{AM}): n(\text{AA}) = 70: 30$ 时达到最大值。此外,P(AM-co-AA) 共聚物对涤/棉纱的黏附性能明显优于 PAA 和 PAM 这 2 种均聚物。

在经纱上浆过程中,浆液会对经纱产生浸透和被覆作用。浸透到经纱内部的浆液,黏附于经纱纤维之间,烘干之后便在纤维之间形成黏合性的胶层;而被覆于经纱表面的浆液,在被烘干之后会在经纱表面形成浆膜。有研究表明,黏合接头在外力作用下的破坏形式,根据其破坏的位置可分为内聚破坏、界面破坏和混合破坏^[7]。内聚破坏完全发生在胶层的内部,这种破坏形式表明黏合剂的黏合性能已满足要求,但黏合剂所形成的胶层本身强度不够。界面破坏是指胶层与被黏物分离,它说明黏合界面两相分子间的作用弱,黏附力低。兼有内聚破坏和界面破坏的破坏形式称之为混合破坏。一般而言,当被黏物强度较大而又黏合良好时,混合破坏是主要的破坏形式。出现这种混合破坏的黏合强度一般都比较 高,是较为理想的情况^[8]。由此可见,就浆料对纤维的黏合而言,仅当出现内聚破坏或界面破坏时,浆料的黏附性能通常是不高的,浆料本身的内聚力以及浆料胶层与纤维之间的界面力,都是决定黏附性能的重要因素。

在大多数涤/棉混纺纱中,涤纶纤维在数量上占主导地位,所以涤纶纤维对这种轻浆粗纱条的强度影响很大。对于 P(AM-co-AA) 浆料而言,随着 $n(\text{AM}): n(\text{AA})$ 值的逐渐增大,大分子链中 AM 结构单元增多,AA 结构单元减小,共聚物的极性减小。涤纶纤维属于低能表面的高分子物质,是非极性的材料,根据 Traube 规则^[9]:非极性吸附剂总是易于从极性溶剂中优先吸附非极性组分,所以当涤纶从以

水为溶剂的 P(AM-co-AA) 溶液中吸附共聚物大分子时,吸附难度随着浆料大分子链中 AM 与 AA 物质的量比的增加而下降。值得注意的是吸附不仅是黏合过程中的一个环节,也是两相界面间扩散的基础。吸附好则有利于在浆料与纤维之间形成分子级的紧密接触,减少胶层与纤维之间界面破坏发生的可能性。另一方面,AM 结构单元的吸湿性远比 AA 结构单元小得多,在胶层中更容易形成氢键,这显然会提高胶层分子的内聚力,减少内聚破坏发生的可能性。所以,当 AM 与 AA 单元的物质 的量比较低时,P(AM-co-AA) 对涤/棉纱的黏附性能随该比值的增加而增大。

然而,当大分子链中 AM 与 AA 结构单元的物质 的量比过大时,过强的分子间作用力会使胶层的韧性下降,这不仅增大了胶层与纤维界面上的内应力,还容易产生应力集中。当局部应力超过局部强度时,就会产生银纹或裂纹,裂纹的顶部是应力集中的主要部位,其数值通常比平均应力大很多倍^[10],因此,均质材料的裂纹往往发展较快,易于造成界面破坏。由此可见,当 P(AM-co-AA) 浆料大分子链中的 AM 结构单元过大时,其黏附性能就会受到影响。

3 结 论

1) 聚丙烯酸盐浆料的共聚组成(结构单元的种类及其物质的量比),对涤/棉纱的黏附性能有显著影响。

2) 当 $n(\text{AM}): n(\text{AA}) < 70: 30$ 时,按本文聚合方式所制备的 P(AM-co-AA) 浆料,对涤/棉纱的黏附性能随该比值的增加而增大;当该比值大于 70: 30 时,其黏附性能随该比值的增加而降低。P(AM-co-AA) 对涤/棉纱的黏附性能,在该比值等于 70: 30 时达到最好。

3) P(AM-co-AA) 共聚物对涤/棉纱的黏着性能,优于 PAM 和 PAA 这 2 种均聚物。 FZXB

参考文献:

- [1] Zhu Z F, Qiao Z Y, Kang C Z, et al. Effects of acrylate constitutional units on the bond strength of polyacrylate sizes to fiber substrates [J]. J Appl Polym Sci, 2004, 91(5): 3016 - 3022.
- [2] 李跃华,祝志峰.几种常见聚丙烯酸类浆料黏着性能的评估[J].棉纺织技术,2004,32(3): 5 - 9.

(下转第 88 页)

(上接第 79 页)

- [3] Zhu Z F, Cao S J. Modifications to improve the adhesion of cross-linked starch sizes to fiber substrates [J]. Textile Res J, 2004, 74(3) : 253 - 258 .
- [4] Aggarwal V K. Evaluation of starch and acrylic sizes [J]. Ind J Textile Res, 1987, 12(2) : 97 - 99 .
- [5] 祝志峰,张媛媛,喻翠云,等.表面活性剂对淀粉/PVA混合浆液黏着性能的影响[J].纺织学报,2004,25(5) : 51 - 54 .
- [6] 钱坤,顾晓良,祝志峰.电解质对淀粉和 PVA 浆料黏着性能的影响[J].纺织学报,2004,25(5) : 54 - 56 .
- [7] 张留成.高分子材料导论[M].北京:化学工业出版社,1993 .
- [8] 张开.高分子界面科学[M].北京:中国石化出版社,1997 .
- [9] 沈钟,王果庭.胶体与表面化学[M].北京:化学工业出版社,1997 .
- [10] Brewis D M. Surface analysis and pretreatment of plastics and metals [M]. London: Applied Science Pub, 1982 .