

浆料的混溶性与粘着性能

祝志峰

(江南大学 全国浆料检测中心,江苏 无锡 214063)

摘要 简介混溶性的基本概念以及浆料对纤维的粘合作用,根据粘合的破坏形式,探讨纤维间的浆料粘结层的形态结构对其力学性能的影响,从理论上分析浆料组分间的混溶性与粘着性能之间的内在联系。结果表明,如果浆料组分间的混溶性太差,浆料共混物将很难具备良好的粘着性能;反之,则有助于改善它对纤维的粘着性能。

关键词 浆料;混溶性;粘着性能;浆料组分

中图分类号:TS 103.846

文献标识码:A

文章编号:0253-9721(2005)01-0120-03

Compatibility and adhesive capacity of warp sizes

ZHU Zhi-feng

(The National Test Center for Warp Sizes, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214063, China)

Abstract The basic concept of size compatibility and the adhesion role of sizes to fibers in warp yarns are introduced. In accordance with the damage manner of adhesion joint, the influences of morphological structure of the adhesion layer formed among fibers in sized warp yarns upon the mechanical properties of sizes blends are discussed. The correlation between the compatibility and adhesive capacity of sizes is surveyed. It is concluded that the size blends will not show good adhesive capacity when the compatibility of size components is too low. On the contrary, improvement on the compatibility of warp sizes certainly favors the adhesive capacity.

Key words warp sizes; compatibility; adhesive capacity; size components

浆料是织造生产过程中一种不可缺少的专用高分子材料,是保障织造生产得以正常进行的关键性助剂。经纱上浆对浆料的要求颇高,仅主要性能要求就有十几个指标,浆料的这些基本性能指标仅是获得良好浆纱质量的必要条件,而各种浆料组分间的配伍性也是决定浆纱质量的一个重要因素。

浆料组分间的混溶性是决定浆料配伍性的一个重要因素。尽管浆料组分间的热力学相容性在经纱上浆中并不是必须的,但要求主浆料组分之间应具有机械混溶性,以便使混合浆液具有良好的稳定性。热力学相容性是聚合物之间均匀混合的主要推动力^[1],如果浆料组分间的混溶性太差,则混合浆液的分相分离速度过快,会使浆液分层或沉淀,沉淀太多还会使配浆成分受到破坏,产生上浆不匀、浆纱起毛及浆斑疵点^[2]。浆料粘着性能的好坏决定着浆纱内单纤维之间的相互粘结程度和浆膜与纱体的结合牢固度,因而会影响到浆纱的增强、耐磨及毛羽等物理机械性能指标。所以,浆料的混溶性和粘着性能都是浆料最重要的基本性能要求,二者都对浆纱质量有显著影响,任何一个性能指标过差都会影响浆纱质

量和织造效率。对于由不同浆料组分组成的浆料共混物而言,这两种性能之间是否在理论上存在着某种联系,目前尚未有明确的理论分析。因此,探索这两种性能之间的内在联系,无论对于指导经纱的上浆生产,还是新型浆料的研究与开发,都具有重要的实用价值和理论意义。

1 混溶性的基本概念

在分子学科有关聚合物共混的研究中,经常使用 2 个术语,即相容性与混溶性。相容性是指热力学相互溶解,共混时的混合自由能 $\Delta G_m \leq 0$,这表示 2 种聚合物在分子水平上相互溶解,即使在大分子链段的水平上,也不会发生相分离现象。混溶性是以是否能够获得比较均匀和稳定的聚合物共混体系为判据,而不论该共混体系是否具有热力学相容性^[3]。换言之,即使 2 种聚合物在热力学上是不相容的,但是若能设法使它们混合均匀,使共混体系稳定,且不发生宏观上的相分离现象,就可以称为混溶。这种混溶性又称为工程相容性、机械混溶性或工程混溶性。

根据热力学理论,当 2 种聚合物共混时,混合自由能为负值是 2 种聚合物热力学相容的必要条件,要完全相容还必须使混合自由能组成关系曲线上无拐点。如果只能满足第一个条件,而不满足第二个条件,则仅具有部分相容性。理论分析结果表明,如果 2 种聚合物分子间有较强的相互作用,是有可能具有相容性的;若 2 种聚合物之间不存在较强的相互作用,一般都是不相容体系^[4]。

必须指出,混溶性与相容性之间既有联系,又有区别,但这二个概念常被相互误用,对此应引起注意。真正满足热力学相容性条件的聚合物对仅有数百对,是非常少的。淀粉与 PVA 两类聚合物之间就不满足热力学相容条件,但它们却具有一定的混溶性,因此,在评价浆料共混物的相分离行为、探讨混合浆液的稳定性时,必须使用混溶性一词。

2 浆料的粘着性能

浆料必须具备良好的粘着性能,这是因为浆料需要借助于这种性能将经纱内的单纤维相互粘结以增加抱合力,同时强化浆膜与纱体的结合牢度,使之被覆于经纱表面,以保护经纱并贴服毛羽。浆料的粘着性能会影响到浆纱的物理机械性能,决定着上浆率的需求数值^[5],也会影响到织机效率和坯布质量,所以该性能已受普遍关注,专题研究文献^[5-8]正逐渐增多。通过对包括粘着性能等浆料基本性能的研究和改进,曾有大幅度提高变性淀粉浆料上浆性能^[9]的研究报道。

浆料粘着性能的测试方法有织物条试验法和粗纱法两种^[10]。织物条试验法通过测试剥离 2 块由浆料粘合的条形织物试样所需功的大小来反映浆料粘着性能,这种方法的影响因素较多,对实验条件的要求相对较高。粗纱法是以轻浆粗纱条的最大强力或断裂功来表示浆料的粘着性能,所测得的最大强力是纤维与浆料之间的粘合强度与浆料本身内聚力的综合体现,这与上浆生产的实际情况极为相似^[10]。测试时以粗纱作为浆料试料的被粘材料较为合适,因为粗纱法的影响因素较少,对实验条件的要求也相对较低。尽管粗纱法的测试数据还会受到粗纱强度和上浆率的影响,但由于粗纱本身强度很低,一般都在 0.5 N 以下,在比较轻浆粗纱条的强度时,粗纱的这种自身强度可以忽略不计;对于上浆率的差异,可以用比粘附力作为粘附性能的评价指标,以便将上浆率差异对测试结果的影响减少到最低限度^[8,10]。为此,目前大多都采用粗纱法来测试浆料的粘着性能,粗纱法已作为变性淀粉浆料和聚丙烯

酸(酯)浆料粘着力测试方法的测试方法,分别规范在《纺织常用变性淀粉浆料质量行业标准》(试行稿)和《纺织用聚丙烯酸类浆料质量行业标准》(讨论稿)之中。

3 粘合与粘合破坏

在经纱上浆过程中,由于浆液的流动性和较小的表面张力,混合浆液与经纱接触后借助纤维间孔隙的毛细管作用渗透到经纱的内部,取代和解吸纤维表面所吸附的气体,对纤维产生润湿作用,使浆液与纤维在界面上形成分子级的紧密接触。鉴于纤维固体表面上的原子力场具有不饱和性,这种表面可以产生吸附浆液分子以降低其表面能的吸附势,使浆液中的浆料大分子线团除了无规则运动之外,还能借助于这种吸附势在纤维表面形成由浆料分子堆砌而成的吸附层。这种吸附层一方面由于分子紧密接触产生了分子间作用力(次价力),另一方面也会在一定条件下进行跨越界面的扩散作用,形成扩散界面层。粘附于经纱纤维之间的混合浆液,烘干之后便在经纱的纤维之间形成粘合性的粘接层。因此,润湿、铺展、吸附及扩散是形成良好粘合的关键。

粘合在外力作用下的破坏形式,根据其破坏的位置可分成以下几种情况:1) 粘接层内发生破坏,称为内聚破坏。这种破坏形式表明浆料的粘着性能已满足要求,但浆料所形成的粘接层自身强度不够。2) 粘接层与被粘物分离,称为界面破坏或粘附破坏。这说明粘合界面两相分子间的作用弱,界面粘着力低,浆料的粘着性能或上浆工艺不能满足要求。3) 兼有内聚破坏和界面破坏,称之为混合破坏。高分子材料学科对粘合问题的研究结果表明,当被粘物强度较大而又粘合良好时,混合破坏是主要的破坏形式,且出现这种混合破坏的粘合强度一般都比较^[11]。所以,浆料粘接层本身的内聚力及界面粘着力的大小,是决定浆料粘着性能的关键因素。由于印染退浆的要求,浆料属于非反应性粘合剂,在浆料所形成的粘接层与纤维之间不允许存在化学键接。要提高浆料对纤维的粘着性能,就必须同时注意以下两点:1) 提高浆料粘接层-纤维界面间的次价力;2) 增大浆料粘接层本身的内聚力。必须指出在以往有关的研究中,通常对前者探讨较多,而对后者则认识不够,因为这里毕竟存在着一个跨学科的问题。对此,在探讨粘接层-纤维界面间的次价力以提高界面粘着力的同时,必须充分注意到浆料粘接层自身内聚力对粘着性能的影响,以提高浆料的研究水平。

4 淀粉/PVA浆料组分的混溶性与粘着性能

高分子材料科学与工程领域中的相关理论指出,如果组成共混物的聚合物不是热力学相容性体系,那么这种共混物本体在微观结构上必然呈现2个或2个以上相的复相结构,每一相都以一定的聚集形态存在,相与相之间相互交错,不连续的相被分成许多独立存在的区域,这种区域称为相畴。聚合物不同,或共混的工艺不同,其相畴的形状和大小亦不相同。2种聚合物各自独立的二相之间常存在着界面层,是两种聚合物链段之间相互扩散的产物。界面层的结构,特别是2种聚合物之间界面的粘合强度,对共混物的力学性能影响很大。

在共混过程中,使2种聚合物之间高度分散并适当减小相畴尺寸,对于提高二相之间的界面力无疑是有利的。当2种聚合物相互接触时,在一定条件下会发生链段之间的相互扩散。这种扩散的推动力是混合熵(即链段的热运动),最终的扩散程度或界面层的厚度,主要是由2种聚合物之间的相容性决定的。聚合物共混物存在着2种极端情况^[1]:1)2种聚合物完全不相容,链段之间相互扩散的倾向极小,相界面明显,其结果是混合较差,相畴尺寸较大,相界面之间的粘合力很弱,共混物的力学性能显然不好。2)2种聚合物完全相容,这时2种聚合物可以相互溶解,达到了分子水平上的分散程度,从而形成均相体系。这显然是由于2种聚合物大分子之间存在着强烈的相互作用的缘故。此时大分子链的活动性大幅度降低,使自由体积下降,脆性增大,所以共混物的力学性能也不好。由此可见,这2种极端情况都不利于提高共混浆料粘接层的力学性能,以达到提高浆料粘着性能的目的。通常情况下,如果2种聚合物之间的混溶性适中,能够制成相畴大小适宜、相界结合力较强的聚合物共混物,则完全有可能通过共混来改善其力学性能。

众所周知,淀粉与PVA都是最常用的主浆料,用量很大,然而它们并不是热力学相容性聚合物体系。在经纱上浆生产过程中,2种浆料组分在混合浆液中及浆纱上(烘干之前)的相分离现象是客观存在的^[12,13]。这种相分离现象必然会使经纱纤维间的浆料粘接层为复相结构,其中一相为淀粉相,另一相为PVA相。因此,淀粉与PVA组分间的混溶性,会影响这种粘接层的形态结构,混溶性不良会使粘接

层中这2种组分相间的界面清晰,相畴增大,相间结合力减弱,由浆料共混物所构成的粘接层的强度下降,导致内聚破坏加剧,进而使粘着性能下降。因此,淀粉/PVA混合浆液的混溶性,又会影响到浆料共混物对纤维的粘着性能。

淀粉与PVA浆料组分间的共混,与前面第一种情况极为类似。在淀粉与PVA共混物的相界面之间,2种聚合物链段之间的相互扩散很差,相界面清晰,相畴尺寸较大,相界面间的作用力很弱。因此,提高淀粉与PVA浆料组分间的混溶性,也将有助于改善浆料共混物对纤维的粘着性能,从而提高其使用效果,改善浆纱质量。上述分析表明,通过一定的方法对淀粉/PVA共混体系进行增容,提高它们的混溶性,不仅能够改善混合浆液的稳定性,还能提高浆膜的力学性能和对纤维的粘着性能。

参考文献:

- [1] 张留成. 高分子材料导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993.
- [2] Z F Zhu, Y H Li. Effects of some surfactants as stabilizer to reduce the phase separation of blended pastes for warp sizes[J]. Text Research J, 2002, 72(3): 206 - 210.
- [3] 吴培熙, 张留成. 聚合物共混改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1991. 309 - 312.
- [4] 姜胶东. 聚合物共混. II 聚合物的相容性[J]. 高分子通报, 1993, (3): 178 - 184.
- [5] J Trauter, R Vialon, T Stegmeier. Correlation between the adhesive strength of sizes and the clinging tendency when weaving[J]. Mellind Eng, 1991, 72(8): 251 - 252.
- [6] Z F Zhu, Y Y Zhou, W G Zhang. The adhesive capacity of starch graft copolymers to polyester/cotton fiber[J]. J China Text Univ(Eng Ed), 1995, 11(1): 28 - 35.
- [7] V K Aggarwal. Evaluation of starch and acrylic sizes[J]. Ind J Text Res, 1987, 12(2): 97 - 99.
- [8] Z F Zhu, R X Zhuo. Degree of substitution of the ionized starches and their adhesive capacity to polyester/cotton fibers[J]. J China Text Univ(Eng Ed), 1997, 14(1): 43 - 48.
- [9] 祝志峰, 周永元, 张文康, 等. 接枝变性淀粉浆料在细支涤/棉混纺经纱上浆中的应用实践[J]. 纺织学报, 1996, 17(4): 24 - 27.
- [10] 周永元. 浆料化学与物理[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1985.
- [11] 张开. 高分子界面科学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997.
- [12] Z F Zhu. Study on the method for evaluating the phase separation of polyvinyl alcohol-starch blended pastes[J]. J China Text Univ(Eng Ed), 2000, 17(4): 66 - 70.
- [13] Z F Zhu. Starch mono-phosphorylation for enhancing the stability of starch/PVA blend pastes for warp sizing[J]. Carbohydrate Polym.