

# \*180自身交链型丙烯酸酯乳液粘合剂的理化性能及其应用

上海市纺织科学研究院

张瑞聪

丙烯酸酯类粘合剂具有良好的粘合性能,手感软硬易于调节,所成薄膜有透明、强力好、耐光耐热、耐老化、不泛黄、耐海水和耐油、耐酸等特性,其中乳液型更具有聚合工艺简便、便于应用、价廉、含固量高且又无毒性及火灾危险性等特点,所以它是纺织加工应用得最多的类型之一。

## 一、乳液型丙烯酸酯粘合剂的结构及类型

丙烯酸酯乳液粘合剂的化学结构是以含有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯类单体及其衍生物作为主链结构的高分子聚合物。其聚合物结构上可分成三大类别:

### 1. 非交链型丙烯酸酯乳液粘合剂

此化学结构是一般的线型热塑性聚合物,不具有可和其他化学药剂起反应的基团,有较好的粘合力,但耐洗牢度有限,耐溶剂

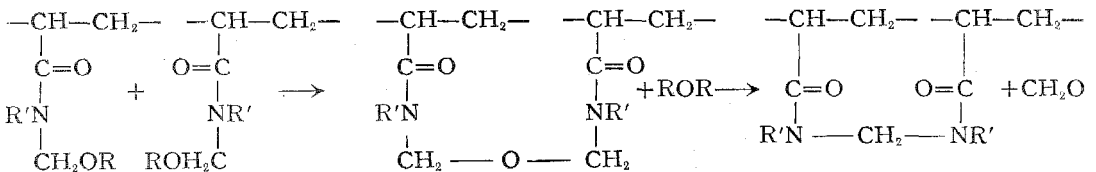
性能更差。

### 2. 可交链型丙烯酸酯乳液粘合剂

此类粘合剂是在共聚时将带有羧基—COOH、氨基—NH<sub>2</sub>、或羟基—OH的单体参与共聚,以使长链分子具有反应性基团,可和具有双官能基团以上的交链剂如环氧化物或尿醛氰醛树脂等,在一定条件下反应生成三度空间网状结构高聚物。这类粘合剂由于交链剂的作用,改进了耐水和耐溶剂性能,并能增加回能性和减少蠕变性。缺点是操作麻烦、工作液稳定性差、加工后产品手感较粗糙和含醛量高。

### 3. 自身交链型丙烯酸酯乳液粘合剂

此类粘合剂是在共聚时将含有反应性官能团的单体如羟甲基丙烯酰胺、羟甲基甲基丙烯酰胺及其醚化物等单体参与共聚,以使长链分子上具有上述较强烈的反应性基团,在合适的条件下,分子内部交链形成三度空间网状结构高聚物。其化学反应式如下:



这类粘合剂具有上述二类粘合剂所远不能比拟的良好的粘合性能及耐水耐溶剂性能,且具有强力高、含醛量低等优点,又由于

不需外加交链剂,故手感较柔软;但在需要时它亦可加入具有双官能团的交链剂使之产生交链,故亦属可交链类型。

## 二、丙烯酸酯粘合剂的理化性能及其对加工后织物性能的影响

丙烯酸酯粘合剂应用于纺织加工一般是以薄膜形式与织物结合。要了解丙烯酸酯粘合剂对加工后织物性能的影响，必先了解乳液成膜过程及薄膜性能和聚合物化学结构之间的关系。

### 1. 成膜机理

丙烯酸酯粘合剂乳液的颗粒大小、乳液稳定性等，都直接影响到乳液成膜后的各项理化性能和加工效果，故必须加以控制。不论是在自由状态下成膜或在纤维材料上成膜，聚合物颗粒必须有效地聚集起来，这要求成膜前颗粒质点不凝集，能在力的作用下变形，否则成膜强力就差。此类高聚物颗粒直径在 $0.1\sim 5\mu$ 之间。在烘干时，颗粒在巨大的毛细压力影响下粘结而形成连续薄膜，成膜过程如图1所示。

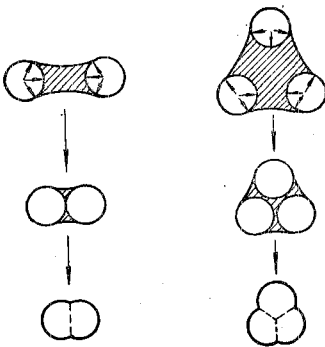


图1 乳液中颗粒成膜机理示意图

### 2. 粘合剂薄膜的性能

#### ① 薄膜的硬度

粘合剂薄膜的硬度可以其玻璃化温度来显示，见图2。曲线显示出甲基丙烯酸酯类烷基碳原子数为12以前薄膜玻璃化温度随碳原子数的增加而降低，而当碳原子数高于12以上后玻璃化温度又重复上升，同时聚合物呈蜡状，而丙烯酸酯类的这一特性发生在

碳原子数为8时。

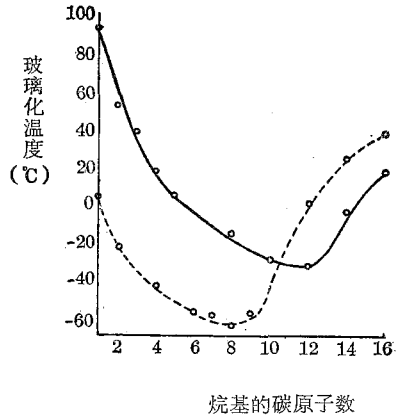


图2. 烷基对聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯玻璃化温度的影响

——聚甲基丙烯酸正烷基酯类；  
---聚丙烯酸正烷基酯类。

在具有同样碳原子数但排列不同时，玻璃化温度有显著差异。例如，聚甲基丙烯酸异丙酯为 $81^{\circ}\text{C}$ ，而聚甲基丙烯酸正丙酯为 $33^{\circ}\text{C}$ ，即其支链异构物的玻璃化温度高，因而也较脆。共聚物的玻璃化温度一般介于其所选择的单体均聚物各玻璃化温度之间。

薄膜的物理性能除和玻璃化温度有关外，也和聚合物的分子量及分子量分布等因素有关。分子量较低的聚合物的薄膜揉曲性(或柔韧性)较差，较粘，较同类型的分子量高的聚合物耐溶剂性能差些。丙烯酸酯烷基链愈长其聚合物的吸水性愈差，耐皂化的性能一般随烷基的增大而增大，当烷基具交链性基团时耐皂化性能特别高。

#### ② 粘合剂薄膜的断裂强度和伸长

当粘合剂用于背面涂层以减少织物纱线间位移滑动时，决定效果的是伸长的函数而不是断裂强度的函数。可能产生的过份变形或滑动位移是由于粘合剂薄膜的伸长和较差的回能度，而不是薄膜的破裂。当粘合剂用于粘合无纺布以支持纤维的结合时，决定效果的则主要是粘合剂薄膜的强力函数，该织物的断裂是由于薄膜的破裂。所以，聚合物的伸长和断裂强度同样起着重要的作用。

薄膜的断裂强度随玻璃化温度升高而增加，伸长随玻璃化温度升高而降低。

在相同单体组成下，引入少量反应性基团的交链型丙烯酸酯与非交链型丙烯酸酯粘合剂的玻璃化温度是相同的，但自身交链型

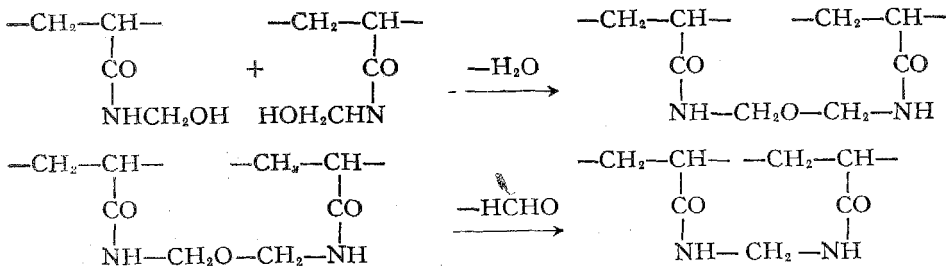
丙烯酸酯聚合物较之可交链型与非交链型丙烯酸酯聚合物的薄膜显示出有强力大大提高、伸长相应有所减小、耐水耐溶剂性能也大为增加。同一组分而不同类型丙烯酸酯乳液聚合物薄膜的物理性能的比较见下表：

	玻璃化温度 (°C)	断裂强力 (公斤/厘米 <sup>2</sup> )	断裂伸长 (厘米)	回弹性损失 (拉伸 500%)	耐水耐溶剂性
非交链型	-15	100	>1600	75-85	差
可交链型	-15	250~300	—	75	优良
自身交链型	-15	600	600	37	优良
非交链型	+13	960	760	72	较好
自身交链型	+15	1600	450	18	优良

### 三、\*180自身交链型丙烯酸酯乳液粘合剂的性能

\*180型粘合剂的主要理化性能与参与共聚的单体原料有密切关系，现简述各主要单体原料对粘合剂性能的关系如下：

1. 反应性单体 羟甲基丙烯酰胺 N-MAM 是一种反应性化合物，含有一个可聚合的乙烯基团和一个可缩合的羟甲基基团，在合适的条件下，这两个基团可各自进行反应。



下列试验为在丙烯酸甲酯、丁酯用量相同的情况下，加入不同量 N-MAM，对薄膜断裂强度和伸长的影响，见图 3。从图上可看出在共聚乳液中如不加 N-MAM (为非交链型丙烯酸酯) 时，伸长极大，而断裂强力极小(无读数)；但当加入 1% N-MAM 时，强力即显著上升到 33.7 公斤/厘米<sup>2</sup>。这一数据充

N-MAM 的乙烯基团可和其他具乙烯基团的单体共聚。由于在所合成的共聚物分子中引入了反应性强的羟甲基—CH<sub>2</sub>OH 基团，使这一共聚物在合适条件下自身交链成为网状结构高聚物。与天然纤维及某些合成纤维也有一定的交链能力。N-MAM 的均聚物及其共聚物的水溶液是比较稳定的，虽在酸性条件下，室温时 N-MAM 的羟甲基基团之间的缩聚反应亦较难发生，但是当 N-MAM 的均聚物及其共聚物在热处理后，大量水份蒸发，聚合物形成薄膜就发生交链反应。

分显示出共聚物内部交链反应的发生，使性能起了质的变化，因而物理性能显著改善。当 N-MAM 用量逐步增加，薄膜强力也随之增加，伸长减少，显示出聚合物分子内部交链度增加。

2. 丙烯酸 丙烯酸亦系一反应性单体，用于参与共聚使粘合剂成膜后形成交链，表

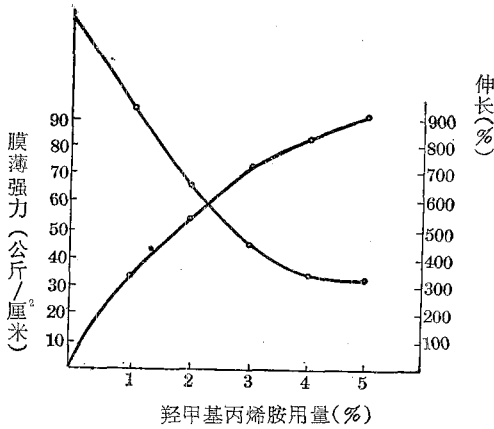


图3. 不同羟甲基丙烯酰胺用量对薄膜强力及伸长的影响

甲酯 (%)	丁酯 (%)	丙烯酸 (%)	薄膜强力 (公斤/厘米 <sup>2</sup> )
37.5	60.0	2.5	<10
36.0	59.0	5.0	<10
33.5	56.5	10.0	25.5

现在增加了其薄膜强力。在丙烯酸甲酯及丁酯用量基本相同的情况下，曾做了不同丙烯

酸用量对薄膜强力的影响见左表，从表中可见当丙烯酸用量大到10%时强力才上升到25.5公斤/厘米<sup>2</sup>，可以看出其交链性能远不及N-MAM。但在含有丙烯酸的交链型共聚乳液中由于长链上含有很多羧基—COOH，原来在水中呈线团状态存在的长链分子，当用氨水或烧碱中和后，羧基电离呈阴离子。由于分子链间同性电荷相斥，使高分子线团膨胀开来，分子链间可吸收大量水分子并大大减少溶液中的自由水份，使溶液变稠粘度增大。利用这类增大了粘度的高聚物可使用在只需表面涂有粘合剂的整理中，如织物的表面涂层及静电植绒等，这样可以减少粘合剂用量，并可避免因粘合剂渗入到织物内部而使手感变硬的缺点。

3. 丙烯酸酯类 在合成#180粘合剂时除上述交链剂N-MAM及丙烯酸外，长链分子的主链结构是由丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类组成的。聚合时可根据不同使用对象及性能要求来选择不同单体组成及浓度配比合成不同型号的粘合剂。现列举几种单体均聚合物的性能如下表：

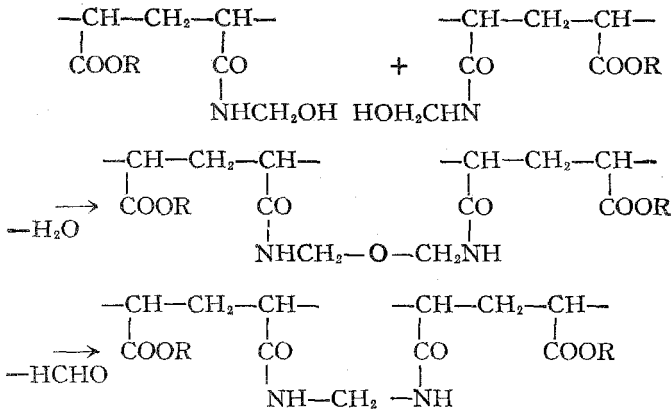
单体	硬度	粘性	强力	伸长	玻璃化温度 (°C)	在水中24小时吸水性 (%)	发硬温度 (°C)	剥离强度
甲基丙烯酸甲酯	↑	↓	↑	↓	105	/	90	160
丙烯酸甲酯	↑	↓	↑	↓	3	18.8	0	250
丙烯酸乙酯	↑	↓	↑	↓	-23	13.1	-28	240
丙烯酸丁酯	↑	↓	↑	↓	-70	8.4	-70	280
丙烯酸辛酯	↑	↓	↑	↓	-75	/	/	/

根据上述原理合成了#180粘合剂\*，现将其理化性能介绍如下：#180自身交链型丙烯酸酯乳液粘合剂的主要技术特征是以羟甲基丙烯酰胺N-MAM为交链剂，以前述二种或几种单体为主链结构的共聚乳液；由于在聚合物长链分子中引入了具有较强烈的反应性羟甲基—CH<sub>2</sub>OH基团，这就赋予了长链分子以自身交链能力，在合适的条件下，长链分子以自身交链形成具有三度空间网状结构的高

聚物，化学反应式如下(次页)：

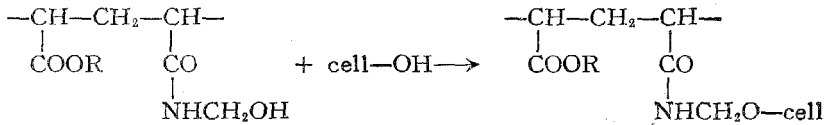
它所形成的薄膜强力高(可达87公斤/厘米<sup>2</sup>)，耐水耐溶剂性能好，且对拒水性合成纤维有良好的粘合力，能以涤纶等合成纤维为原料制成无纺布。

\* 羟甲基丙烯酰胺的合成和#180型粘合剂的合成，请参阅《上海纺织技术》1975年第5~6期p.77“#180交链型丙烯酸酯乳液粘合剂的合成”一文。



式中: R=CH<sub>3</sub> 或 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

当 \*180 粘合剂与含有一OH 基的纤维素粘合时亦能产生如下交链:



自身交链型丙烯酸酯粘合剂分子之间除有一般的物理键外,还产生较物理键强烈得多的化学键结合,故内聚力较高,导致薄膜具有较高的断裂强度,强烈的化学键结合使水及溶液分子不易进入粘合剂分子之间,使薄膜不易膨化及蠕变,导致了其耐水、耐溶剂性能好,且有助于维护纤维与粘合剂的粘合,如前所述\*180 粘合剂具有上述特有的各项优良性能,故可适用于多种纺织加工整理。

#### 四、\*180 自身交链型丙烯酸酯粘合剂在纺织整理上的应用

1. 用于涤纶变形丝纬编针织外衣防起球勾丝整理

经过三十多种粘合剂的使用,对比了它们对防起球勾丝的效果。初步选出了东风 F 粘合剂, BN 填充树脂及 \*180 粘合剂三只防起球勾丝效果较好的粘合剂,其大样试验样品测试对比数据如下表所示。

试验内容 织物名称	起毛试验					勾丝试验		吸灰试验	
	圆盘起毛起球仪 (级数)			织物开始起毛 (次数)		方箱勾丝仪 (200厘米 <sup>2</sup> 内平均勾丝只数)			
	不洗	洗10次	洗20次	不洗	洗20次	不洗		不洗	洗20次
不整理	4.5	1.0	1	15	20	26.0		多	多
东风 F 粘合剂整理	4.5	4.5	5	531	188	14.5		无	有
BN 填充树脂整理	4.5	4.5	5	805	300	2.5		无	有
*180 粘合剂整理	4.5	5.0	5	2505	2415	1.5		无	有

表中: 1 级最差, 5 级最佳

表中三只粘合剂中\*180 粘合剂的效果最好,不整理的织物经刷摩 15 次就起毛,而经

\*180 粘合剂整理后的织物经摩 2500 次以上才起毛,耐洗性亦较好,经洗涤 20 次后仍和

不洗的差不多。

同一规格织物用\*180粘合剂整理前后经摩擦 250 次后起毛情况的对比如图 4 所示。

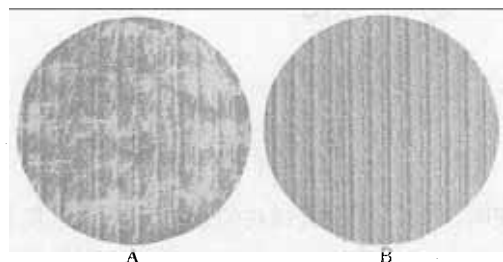


图 4. 织物整理前后经摩擦试验  
250 次后起毛对比

A-未整理织物起毛； B-经整理织物未起毛。

配方：

\*180-29 粘合剂 60 克/升；

平平加 O 1.5~克/升。

工艺：

浸轧 三辊平斜轧车二浸二轧(轧液率约 100%)。

烘燥 N642 针夹拉幅机 70~80 °C；车速 12~14 米/分。

焙烘 Z921 热定型机，180 °C，45 秒；车速 15 米/分。

## 2. 用于羊绒衫防止起毛起球

配方：

\*180-3 粘合剂 75 克/升；

渗透剂 JFC 1 克/升。

工艺：

将羊绒衫在上述乳液中浸渍 5 分钟→置于离心甩水机甩干至含液 40%→烘干→平板压烫。

试验结果：

品 种	起球级数
国产羊绒衫原样	2.5--3
国产羊绒衫用*180-3粘合剂整理后	4.5-5
进口羊绒衫(规格同上)	4.5-5

注：方箱式起球仪测得。

将同一规格经整理与未经整理的羊绒衫进行试穿比较试验，经穿着四个月后，得出未整理者起球严重，而整理后的起球显著减少，如图 5 照片所示。经整理的且仍能保持羊绒衫手感柔软、丰满的特点。

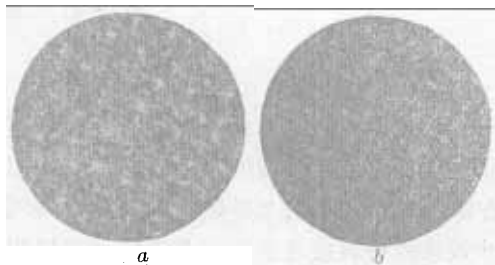


图 5. 羊绒衫试穿后起球对比

a-未整理羊绒衫起球多； b-经整理羊绒衫起球少。

## 3. 用于无纺布的制造

\*180 粘合剂对拒水性合成纤维具有良好的粘合力，能应用于涤纶等化纤来制造高档的无纺布，为无纺布提高质量，扩大品种打下了良好的基础，目前上海红卫棉织厂使用 \*180 粘合剂粘涤纶纤维制造的无纺布有：无纺空气过滤材料布、无纺服装衬布、无纺贴墙布和无纺绝缘布等。

## 4. 其他应用

曾在上海部分毛巾厂进行了中小样毛巾涂料印花试验。结果色光鲜艳度及牢度均较原用阿克拉明 FWR 好，且印制工艺性能好，印刷 8 小时后仍不塞网板，产品手感柔软不发粘，有待进一步研究推广。

此外，还进行了关于人造毛皮背面涂层及静电植绒等试验，也取得了不同程度的效果。