

浆料的现状及展望

沈 言 行

(华东纺织工学院分院)

我国在浆料生产方面,产量及品种已有不少,但质量稳定和具有特色的浆料,以及形成核心基地还不多见。在国际上也不例外,常规的多,有特色的少。在浆料性能及上浆机理等方面研究得较系统而有成效的应推西德罗伊特林根纺织研究所。日本深田要^[1]认为上浆技术已经历了三个阶段:第一阶段从1955年开始,熟浆的开发,PVA及合成浆料的引入;第二阶段从1968年开始,双浆槽的引入;第三阶段从1980年开始,高压上浆的开发。他同时指出,现在要使上浆技术进一步发展,则必须加强浆料及上浆基础技术的研究。作者认为这也是我国当前存在的主要问题。

据1983年ITMA统计,全世界约有50万台无梭织机,占织机总数的1/6。由于无梭织机的发展,美国也深感上浆工程已成为生产优质织物的关键因素^[2]。美国的AATCC也为此召开了经纱上浆讨论会,并发表了专题论文集^[3]。当前,西方国家主要的研究课题是降低上浆成本,减少能源消耗。

由于化学纤维的引入和发展,品种的增加,无梭织机的扩展,经纱上浆已不能单纯用浸透与被覆的比例来评价,传统的经纱增强率与减伸率指标也不能说明它的质量与效果。国内外不少文献已明确指出^[1,4~6]:短纤纱上浆主要是通过贴伏毛羽达到耐磨;长丝上浆主要是通过集束达到耐磨。因此,对浆料的粘附性、成膜性及水溶性就成为主要考虑的内容。现对各类浆料分述如下。

一、淀粉浆料

淀粉是沿用已久的浆料,由于它的价格低廉,资源丰富,具备必要的上浆工艺性能及易于变性等特点,至今在国内外仍然是一种主要的浆料,使用量仍占首位。但淀粉的使用结构却在不断变化。

天然淀粉由于品种、土壤及气候条件不同而性能波动大,质量不稳定,上浆效果存在明显的缺

陷。因而天然淀粉直接用于上浆的比例在不断下降。用化学或物理等方法对天然淀粉加以变性,可提高上浆效果,稳定浆液质量。因此,七十年代以来变性淀粉在国外发展很快,近年来,也引起了国内的注意。主要的变性淀粉分类如下^[7]。

1. 分级淀粉:有直链淀粉和支链淀粉。

2. 分解淀粉:有酸处理淀粉(酸化淀粉、可溶性淀粉)、氧化淀粉、焙烘淀粉(白糊精、黄糊精、印染胶)。

3. 淀粉衍生物:有淀粉醚(淀粉醋酸酯、淀粉磷酸酯、淀粉丁二酸酯、淀粉黄原酸酯),淀粉醚(甲基淀粉、羧甲基淀粉、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉、丙烯基淀粉、阳离子淀粉)。

4. 交联淀粉:有甲醛交联淀粉,磷酸交联淀粉,丙烯醛交联淀粉。

5. 物理处理淀粉:有辐射线处理(α 、 β 、 γ 或中子射线)淀粉,高频处理淀粉,热湿处理淀粉。

6. 接枝淀粉:有丙烯酰胺接枝淀粉,丙烯酸酯接枝淀粉。

美国主要以玉米淀粉为原料,制成酸化淀粉、氧化淀粉、淀粉醚等。欧洲主要以马铃薯淀粉为原料,制成醚类变性淀粉,如羧甲基醚、羟乙基醚等。日本则进口玉米制取变性淀粉。西德汉高公司(Hercules Inc.)生产的变性淀粉浆料(Suter size 100及200)是用于短纤维上浆的产品^[8]。当前,国际市场上较著名的变性淀粉浆料如表1所示。

自八十年代初,国内对淀粉及变性淀粉的研究日益重视。1984年我国玉米产量达5000万吨,广东、广西的木薯,东北的土豆都有很大产量。按我国实际情况,变性淀粉的研究主要应着眼于氧化淀粉、淀粉醚及淀粉醚。变性淀粉浆料不仅可用于棉、麻及粘胶纤维等亲水性纤维的上浆,达到简化调浆、稳定上浆质量、提高织造效能的效果,而且不少变性淀粉还可代替一部分或大部分化学浆料用于化纤

表1 几种主要变性淀粉浆料

商 品 名 称	生 产 的 公 司	主 要 组 份
Amaize 300	Maize (美)	酸化淀粉
Amaize 888	同上	淀粉酯
Avetex CMA	Avebe (荷兰)	羧甲基淀粉
Blattman	Blattman Co. (瑞士)	磷酸淀粉
Claro 5541, 5581	CPC Int. InC. (美)	氧化玉米淀粉
Clineo 350B	Clinton Corn Prc. Co. (美)	氧化淀粉
Clineo 740B	Clinton Corn Pro. Co. (美)	羟乙基淀粉
Eosize Starch	CPC Inter. InC. (美)	羟乙基淀粉
Kollotex 5	Avebe (荷兰)	醋酸淀粉
Kollotex SW	Avebe (荷兰)	淀粉酯(用于喷水织机经纱上浆)
Polotex	波兰	氧化淀粉
Quellax TA-40	HenKel (西德)	淀粉酯
Resonolin A	朝仓淀粉公司(日)	低粘度可溶性淀粉
Solvitose XI	Avebe (荷兰)	羧甲基淀粉
Sutar Size 100, 200	HenKel (西德)	变性淀粉

混纺纱上浆，都具有明显的经济效益。

显然，要使用好天然淀粉，开发好变性淀粉，对淀粉基本性能的研究是不可忽视的。如荷兰的变性淀粉制造已有较长的历史，但仍很重视对淀粉的基础研究，最近发表了一系列对各种淀粉的糊化性能研究^[9]，证实各种天然淀粉的糊化、成浆及凝冻性能有十分明显的区别，具有一定的参考价值。

阳离子淀粉、接枝淀粉等在上浆中应用还处于试验研究阶段，除经济因素外，它们都是很有开发前途的变性淀粉。

二、纤维素衍生物浆料

这是一类用途较广的天然高分子粘合剂，主要着眼于水溶性纤维素衍生物。它们的主要品种如表2所示^[10]。

用于经纱上浆的这类材料主要是甲基纤维素、羧甲基纤维素及羟乙基纤维素等。它们的主要特点是水溶性好，便于上浆及退浆。变更取代度及聚合度在一定程度上可改变它们的性能。它们对合成纤维的粘附性较差，粘度大，吸湿性强，浆纱易起毛，价格较贵。一般只适用于棉纱、粘纤纱上浆，也有混用于其它化学浆料中起混溶作用与增稠作用。近年来对这类浆料研究不多，使用量也在逐年减少。西欧有些国家仍在用这类浆料，主要用于中号棉纱及粘纤纱上浆，是因为这类浆料易退浆，易回收再用，有利于降低上浆成本和减少环境污染。西欧主要使用羧甲基纤维素，苏联及东欧主要使用羟乙基纤维素。

甲基纤维素的冷水可溶性及热水不溶性的特点，也引起一些上浆工作者的注意，用于低温上浆。

表2 水溶性纤维素醚

名 称	简 称	醚 化 试 剂	水 溶 性 取 代 度 范 围
甲基纤维素	MC	一氯甲烷	1.2~2.4
乙基纤维素	EC	氯乙烷	0.8~1.3
羧甲基纤维素	CMC	一氯醋酸	0.4~1.5
羟乙基纤维素	HEC	环氧乙烷	0.5~1.5
羟乙基-甲基纤维素	HEMC	氯甲烷-环氧乙烷	1.5~2.0
羟丙基-甲基纤维素	HPMC	氯甲烷-环氧丙烷	1.5~2.0
羧甲基-羟乙基纤维素	CMHEC	一氯醋酸-环氧乙烷	0.3~0.7
乙基-羟乙基纤维素	EHEC	环氧乙烷-氯乙烷	1.4~1.6
乙基-甲基纤维素	EMC	氯甲烷-氯乙烷	1.0~1.3

低温退浆及高温回收。

三、聚乙烯醇(PVA)

PVA是一种水溶性的合成高分子化合物,具有优异的成膜性,对多种纤维有较好的粘附性,适宜的吸湿性,使它成为一类不可忽视的浆料。日本是世界上PVA生产量最大的国家(年产25万吨),约有80%用于粘合剂及浆料。美国及西欧生产的PVA几乎全部用作各种粘合剂。我国的PVA产量仅次于日本,但绝大部分是用于纺制维纶。

PVA的许多性能主要取决于它的聚合度与醇解度。一般也以这两个指标值来命名它的商品。最著名的是日本的Poval及美国的Elvanal PVA,它们的规格多达近百种,其中用得最广泛的是1799PVA及1788PVA,由于这类型号的浆膜强度太高,造成分纱困难,出现毛羽增多的现象,且对长丝上浆又嫌聚合度太高,流动性差,集束效果不好。因此,国际上已有聚合度为1400、1000的PVA用于短纤纱上浆,聚合度为500、300的PVA用于长丝上浆。在我国,过去实际使用的国产PVA主要是纺丝用的纤维级PVA,故溶解和退浆都较困难。近年来,也有1795、1792、1788的PVA产品供作浆料用。

通过对PVA的基础研究,在使用中已注意了PVA液的pH值及碱的影响。PVA浆液不宜与碱混用,pH值不宜过高,这些观点已为大家所接受,因为碱不仅会使PVA的醇解度升高,而且会被PVA吸收,削弱它的成膜性能^[12]。

经多年的使用及试验结果分析,部分醇解型PVA在对合纤的粘附性、浸透性、浆膜柔软性、伸度、各种浆料的相容性及浆液的稳定性方面优于完全醇解型PVA。前者适用于化纤上浆,后者适用于天然纤维上浆。

PVA的易结皮、起泡及对涤纶纤维粘附性不理想等缺点,一度使浆料研究者注意搞变性PVA,如T型PVA(丙烯酰胺变性)、磺化PVA、内酯环PVA等。但由于技术及经济效益都不十分显著,故对PVA的变性研究进展不大。

鉴于PVA已被公认为污染物,故对PVA的回收再用研究得较多。1974年美国Gaston公司在Stavens工厂装了第一套PVA超滤回收装置,使用满意,它在逐步推广中。1976年西德及日本也研究过这个问题,采用无机盐类作凝聚剂。我国也研究了PVA的回收,主要也采用凝聚方法,有的已进行了技术鉴

定,处于逐步推广中。

四、丙烯酸类浆料

丙烯酸类浆料是丙烯酸类单体的均聚物、共聚物及其共混物的总称。这类浆料的主要特点是对疏水性合成纤维有优异的粘附性,但存在吸湿大、易再粘的缺点。六十年代以来,这类浆料一直为上浆工作者所注目,它们可通过单体组份的变化,聚合方式及条件、聚合度及皂化度的控制,以及阳离子盐类的选择达到预期所需性能的浆料。浆膜可从硬脆到柔软而富有延伸性^[13]。

国际上对丙烯酸类浆料研究得较多的是西德和日本。西德的BASF公司自七十年代推出Size CB及Size CR浆料后,前两年又在欧洲市场上推行Size SF浆料^[14],它可用于喷水织机的经纱上浆。日本松本油脂公司和互应公司都有正规的系列产品。印度生产的Calicryl浆料(新型丙烯酸酯)在印度市场上有较多的销售量^[15]。

近年来,国内丙烯酸类浆料的发展也较快,主要是酯类浆料的开发与生产。品种已达数十种,有乳液聚合的产品,也有溶液聚合的产品,可分别用于短纤纱、长丝和变形丝。但没有形成有影响的系列产品。

丙烯酸类浆料研究的主要方面是:如何保持优异粘附性的同时,尽可能减少吸湿性和降低再粘性能。主要方法是:(1)使用能获得聚合物的玻璃化温度较高的单体;(2)使用二价以上的金属盐皂化。

五、水溶性聚酯浆料

涤纶纤维上浆至今未取得完美的效果,它仍是一个值得研究的课题。根据化学上的“相似相容”观点,自七十年代起就有人致力于聚酯树脂用作浆料的研究。美国Eastman公司生产的Eastman WD就是一种水分散性聚酯浆料,它对涤纶纤维有优异的粘附性,但由于再粘性大,使其实际效果受到了限制。八十年代初,该公司又推出了固体的WD及Eastman WJL等新品种。法国的Rhone Poulenc公司也制得了水溶性聚酯浆料,有含固率为50%的液状和粉状的水溶性聚酯浆料^[16]。

水溶性聚酯浆料的化学结构类似于涤纶纤维,是一种缩聚物,分子量为4000~5000,约为丙烯酸酯浆料的十分之一,具有高浓度、低粘度,浸透性

好, 但被覆性差。在短纤纱上浆中还不能单独使用, 多与变性淀粉混合使用。这类浆料对碱较敏感, 易水解, 在高温下(80~85℃)不宜久置, 价格较贵(约比丙烯酸酯类浆料贵一倍)。目前主要用于聚酯长丝的上浆。

据了解, 这类浆料在国内还没有开始研究, 但已引起人们的注意。上海曾在一些工厂试用过Eastman WD 浆料, 但效果不理想。作者认为, 这类浆料今后在国内会有所发展, 因为它对涤纶纤维的粘附能力是其它浆料所不及的, 而且制成粉状的固体浆料比丙烯酸酯类浆料容易。

六、现成浆料

现成浆料又称组合浆料或一次性浆料。近几年来, 国内对这类浆料似乎发生了浓厚兴趣, 不少地方和单位在研究, 已有商品出现在市场上。在国外的学术文献上很少提及, 但出现在杂志的广告栏中。这几年来我国推销这类浆料的厂商不少, 有美国、日本等。对他们介绍的样品剖析后, 得知实质上是天然高分子物、合成高分子物及各种助剂的混合物, 在技术上或学术上没有多大的突破, 试用结果也不十分理想。其中典型的是Bevaloid 4032, 是用美国生产的变性淀粉、PVA及各种助剂在小型上浆机试验后, 以一定配比混合而成的。国内的某些现成浆料也是几种常用浆料的液体混合物, 实质上是预先调制好的浆液。

从长远来看, 这类浆料确是一个方向, 但不能是现有浆料的机械混合。应在对粘性材料的完善与发展基础上, 再配以少量助剂, 才能保证有稳定的质量和良好的上浆效果。最好是一种单一组份的浆料, 这方面的技术路线可有两个方面: 一是对PVA变性, 用一些柔性较大、对疏水性合成纤维粘附性好的单体进行接枝共聚; 另一是对淀粉的变性, 选用符合上浆要求的单体, 接枝到变性淀粉上。

七、结 语

综上所述, 可见不论变性淀粉、化学浆料、现成浆料都有许多问题需要解决, 还有不少课题可以进行研究。因此, 加强这方面的研究与开发是刻不容缓的事。

参 考 资 料

- [1] 《纤维机械学会誌》, 1985, Jan, p.161~169, Feb, p.199~206.
- [2] 《Textile Horizons》, 1985, June, p.42.
- [3] AATTC: «Sizing: Keystone to Quality Fabrics», 1981, March 6-7, p.1~51.
- [4] 周永元: «浆料化学讲座», p.34~37, 华东纺织工学院, 1980.
- [5] «Melliand Textiberichte», 1983, July, p.449~455.
- [6] «Textile World», 1984, Oct. p.59.
- [7] 周永元: «浆料化学与物理», p.102, 纺织工业出版社, 1985.
- [8] «Textile Industry», 1983, Apr. p.58.
- [9] «Stärke», 1985, Jan. p.1~5.
- [10] «Textile World», 1983, Oct, p.243.
- [11] «棉纺织技术», 1982, No.10, p.20~23.
- [12] «Textile Chemist and Colorist», 1983, Oct, p.193.
- [13] «Chemiefasern/Textilindustrie», 1984, Oct, p.740.
- [14] «Textile Dyer & Printer», 1982, Dec, p.21~29.
- [15] «Melliand Textiberichte», 1983, Oct, p.666.

《纺织学报》合订本

第一卷(1979、1980年)

平装每卷	3.60元	邮费	0.50元
精装每卷	5.00元	邮费	0.50元

第二卷(1981年)

平装每卷	2.70元	邮费	0.50元
精装每卷	4.00元	邮费	0.50元

第三卷(1982年)

平装每卷	4.50元	邮费	0.50元
精装每卷	5.90元	邮费	0.60元

第四卷(1983年)

平装每卷	4.50元	邮费	0.50元
精装每卷	5.90元	邮费	0.60元

第五卷(1984年)

平装每卷	4.50元	邮费	0.50元
精装每卷	5.90元	邮费	0.60元

第六卷(1985年)

平装每卷	5.00元	邮费	0.50元
精装每卷	6.50元	邮费	0.60元

需购者请汇款上海市乌鲁木齐北路197号《纺织学报》编辑部 电话: 581667
帐号: 中国工商银行上海静办静分处 5589135号