

涤纶长丝用 VM 型浆料的研制及性能测试

谢剑萍 兰锦华 黄柏龄

(西北纺织学院)

【提要】 本文论述了用丙烯酸甲酯、丙烯酸、醋酸乙烯三种单体合成 VM 型浆料的方法，并对其物理机械性能进行了全面测试。另外，对浆液的润湿角、表面张力及粘度进行测试和理论分析，建立了浆液粘度随浓度及温度变化的经验方程。还对浆膜的力学松弛过程进行测定分析，得到了浆膜的力学松弛模型。

目前，用于长丝上浆的浆料主要有丙烯酸类、PVA、乙烯类共聚物三大类。由于丙烯酸类共聚物玻璃化温度偏低，织造过程中易产生再粘现象；PVA 虽有较好的浆膜性能，但对长丝的粘附力又略显不足。因此，这两者都不是长丝上浆的理想浆料，需要研制新型浆料来满足长丝上浆的要求。

一、合成工艺

1. 单体选择及反应机理

浆料合成的关键是单体的选择，针对 PVA、丙烯酸类浆料的不足及对涤纶长丝大分子结构的分析，选定醋酸乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸三种反应单体进行共聚反应。用廉价的醋酸乙烯来赋予浆膜足够的强伸度，并降低浆料成本；用丙烯酸甲酯提高浆料对聚酯长丝的粘着力，并改善浆膜性能；用丙烯酸作为水溶性单体增加浆料的溶解性。

三种单体的反应参数^[1]如表 1、2。

表 1 单体的 Q、e 值

单体	丙烯酸甲酯(M ₁)	丙烯酸(M ₂)	醋酸乙烯(M ₃)
Q	0.42	1.15	0.026
e	+0.80	+0.80	-0.22

表 2 单体的竞聚率

r ₁₂	r ₂₁	r ₂₃	r ₃₂	r ₁₃	r ₃₁
0.412	2.333	2.000	0.100	9.876	0.951

表 1 中，Q 值表示单体是否易于反应成自由基，e 值表示单体推、吸电子能力，正、负号表示吸电子性、推电子性。

表 2 中 r₁₂ 表示单体 M₁、M₂ 之间的竞聚率，其他类推。其中 r₁₂、r₂₁、r₁₃、r₃₁ 可由资料^[2]查得，通过计算得到 r₂₃、r₃₂，算式如下：

$$r_{23} = K_{22}/K_{23} = (Q_2/Q_3) \cdot e^{-e_2(e_3 - e_2)}$$

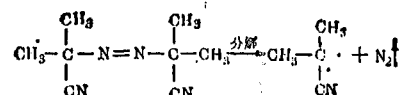
$$r_{32} = K_{33}/K_{32} = (Q_3/Q_2) e^{-e_3(e_2 - e_3)}$$

式中：K₂₂、K₂₃、K₃₃、K₃₂ 分别为两单体的反应速率常数，Q·e 值见表 1。

从表 1、2 可见，所选三种单体是完全可以聚合的，只是由于它们竞聚率的不同，反应活性有所差异。丙烯酸类单体反应活性远大于醋酸乙烯，若反应时一同投料，那么反应一段时间后，丙烯酸类单体大部分参加反应消耗掉了，而醋酸乙烯大部分仍残留在反应液中，大分子链中醋酸乙烯很少。为了使共聚物组成均匀，在实验中采用逐渐滴加易反应的丙烯酸类单体的方法来控制共聚物组成。

VM 浆料是以乙醇作溶剂，偶氮二异丁腈为引发剂，由丙烯酸甲酯、丙烯酸、醋酸乙烯三种单体经溶液聚合而制得的，其反应遵循自由基反应机理。

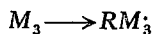
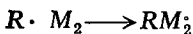
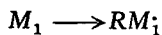
(1) 引发剂分解



收稿日期：1986年9月6日。

(2) 引发剂自由基引发单体聚合

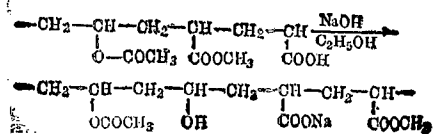
引发剂自由基由 R· 表示, 链反应:



(3) 链自由基引发各单体反应。

(4) 链终止反应(略), 歧化终止, 偶合终止。

(5) 皂化反应



2. 聚合条件

经过多次反复实验及正交设计, 最后确定了原料配比和反应条件。

表3 聚合工艺条件

原 料 配 方			共 聚		皂 化		
单体重量比	溶剂比	引发剂比	温度	时间	温度	时间	加碱量
$M_1 : M_2 : M_3$	(占 M_3 单体量)	(占单体总量)	($^{\circ}\text{C}$)	(小时)	($^{\circ}\text{C}$)	(小时)	(占单体克分子量)
3 : 1 : 6	50%	0.05%	70±3	4	65±3	4	0.07%

VM浆料的合成分聚合、皂化两步完成, 实验装置见图1。工艺流程包括: 单体提纯, 称样, 投料(由高位瓶滴加 MA、AA 单体)聚合反应、皂化, 最后可得到 VM 浆料。

等官能团。为了能定量地分析浆料中各官能团的比例, 又用化学分析方法测定了大分子中羟基、酯基及其钠盐的含量。

1. 酯基和醋酸根的测定

我们用过量的碱对聚合物进行处理, 而后, 用酸滴定未反应的碱含量, 测出醋酸根和酯基的含量为42%。

2. 羟基的测定^[3]

羟基通常用醋酐的吡啶溶液进行乙酰化来测定。将聚合物用酰化试剂处理, 加入吡啶和指示剂, 最后用碱滴定酰化中产生的醋酸, 从而测知羟基含量为49%。可推知 VM 浆料大分子中皂化后的酯类含量为9%, 用它对涤纶长丝上浆是完全可行的。浆料的大分子结构如下。

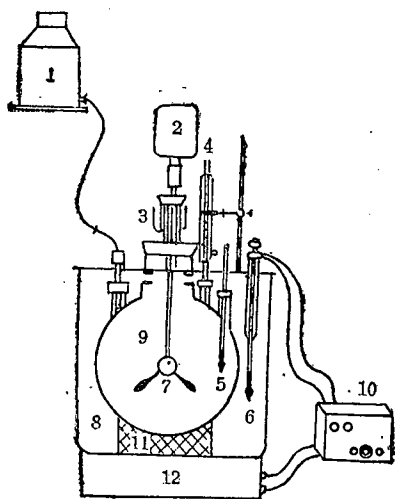
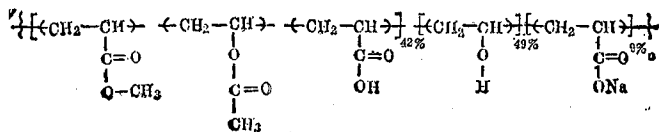


图1 聚合实验装置图

- 1—高位瓶; 2—变速电机; 3—水封; 4—冷凝管;
- 5—温度计; 6—电接点温度计; 7—搅拌器; 8—水浴锅; 9—反应瓶; 10—继电器; 11—橡皮垫圈;
- 12—电炉; 13—夹子。



二、VM型浆料的结构分析

用日本分光公司的 DS-701G 红外分光光度计对 VM 浆料进行红外光谱分析, 可知 VM 浆料大分子中主要含有酯基、羧基、羟基

三、VM 浆料的基本性能

1. 主要物性参数

- (1) 有效含固量36%。
- (2) 由 GPC 测得数均分子量52900, 多分散系数1.42。

(3) 粘度为3.3帕/秒 (浓度36%, 温度30°C)。

(4) 由示差热分析法测得玻璃化温度 T_g 为110°C。

(5) pH值6.5。

2. VM浆料浆液的表面性能

纱线的表面是极其粗糙且凹凸不平的, 凹凸的孔中含有大量气体, 浆液必须将空气挤出后, 才能接触纱线表面润湿它, 再进一步渗透到纱线中去。BiReman 和金丸^[4]分别对非牛顿流体的浸透导出如下公式:

$$Z^2 = K \cdot r \cdot \cos\theta \cdot \delta [B + (t/\eta)]$$

式中: Z 为 t 时间内浆液浸透深度; δ 为孔径; B 为延迟变形; $r \cos\theta$ 为润湿能; η 为浆液的粘度; K 为常数。

从上式看出, 影响 Z^2 的主要因素是润湿能和浆液粘度, 因此弄清它们各自变化对浸透的影响是很重要的。

(1) 实验

①润湿角: 润湿角 θ 的大小反映了浆液在纱线表面的润湿情况, 我们利用 JJC-F 型润湿角测定仪测试不同温度、浓度下 VM 浆料对聚酯薄膜的润湿情况。

②表面张力: 我们利用 JNHY-180 型界面张力仪测定了不同温度、浓度下表面张力变化的情况。

③粘度: 用 NDJ-79 型回转式粘度计测定浆液的粘度随浓度、温度变化的规律。

(2) 结果及讨论

①润湿角: 图 2 为温度30°C时浆液润湿角随浓度变化的曲线。图 3 为浆液浓度 3% 时润湿角随温度变化的曲线。从图 2 可知, 随着浆液浓度的增加, 润湿角不断减小, 当浓度在 2% 以上时, 润湿角变化平缓。从图 3 可知, 随着浆液温度的升高, 润湿角不断减小, 而当温度高于60°C时, 润湿角的变化不大。

由以上分析可知, 润湿角在浓度和温度一定条件下可以获最小值。VM浆料取浓度大

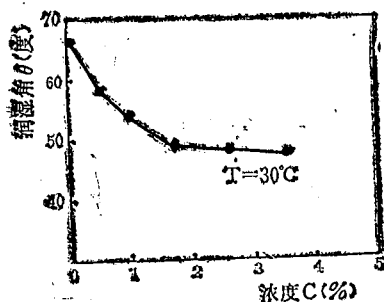


图2 润湿角-浓度曲线

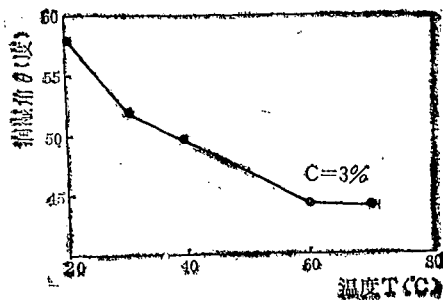


图3 润湿角-温度曲线

于 2%、温度高于60°C上浆, 即可满足上浆要求。

②表面张力: 表 4、5 为不同温度、不同浓度下的表面张力值。从表中可见, 随着浓度的增加, 温度的升高, 浆液的表面张力呈负指数关系下降。

表4 浓度 6% 时不同温度下浆液的表面张力值

温度(°C)	60	50	40	30	25
表面张力	37.933	39.158	41.105	44.719	47.511

注: 表面张力单位为(牛/米) $\times 10^5$ (表5同)。

表5 温度25°C时不同浓度下浆液的表面张力值

浓度(%)	3	5	5	4	2
表面张力	42.575	44.117	47.235	49.806	54.486

为了能更直观地分析浆液表面张力 γ 随浓度 C 及温度 T 变化的规律, 我们利用回归分析的方法得到回归方程:

$$r = 62.614 \cdot C^{-0.1835} \quad (1)$$

(相关系数为 0.99)

$$r = 109.475T^{-0.2623} \quad (2)$$

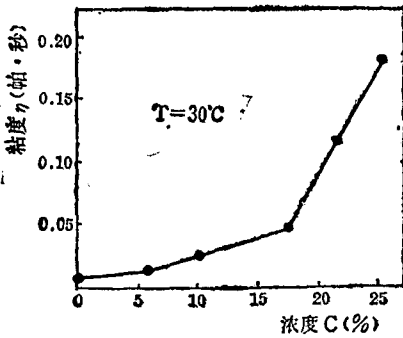


图4 粘度-浓度曲线

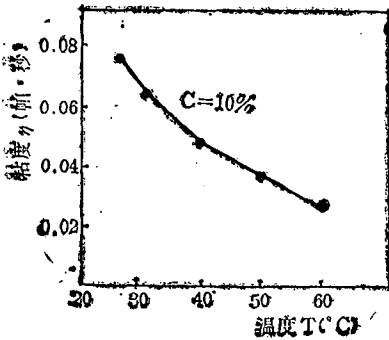


图5 粘度-温度曲线

(相关系数为0.96)

③粘度：图4、5分别为浆液的粘度随浓度及温度变化的曲线。从图中可见，随着浆液浓度增加，粘度增加，而随着温度的升高，粘度降低。实际上浆液的粘度是受温度、浓度共同制约的。为了弄清粘度随这两者变化的规律，我们进行了大量测试，并对实验数据进行了多元回归分析^[5]。

根据实验数据的变化规律，可以初步确定如下的回归模型：

$$\eta = A \cdot C^\alpha / T^\beta$$

式中：A、α、β为待定系数。

利用实验数据进行回归计算得出：

$$A = 80.696, \alpha = 1.824, \beta = 1.554.$$

浆液粘度随浓度及温度变化的方程为：

$$\eta = 80.696 \cdot C^{1.824} / T^{1.554} \quad (3)$$

此方程的相关系数 R=0.98。说明此方程能准确地描述浆液粘度随浓度及温度变化的规律。部分实测值和计算值见表6。可以发现，它们吻合很好。因所得公式直观地反

映了η、C、T间的关系，对于控制粘度稳定、保证浆纱质量提供了有利条件。

表6 浆液粘度的实测值与计算值

浓度 (%)	22		18		14		10	
	1	2	1	2	1	2	1	2
40°C	42.0	45.87	32.0	32.87	24.0	21.87	13.5	12.94
55°C	52.0	52.47	39.0	37.63	26.0	25.04	15.0	14.82
50°C	60.0	60.86	45.0	43.64	30.0	29.04	18.0	17.19

注：粘度单位为帕·秒×10³；1—实测值，2—计算值。

3. 浆膜性能。

(1) 浆膜物理机械性能

从表7可见，VM浆液成膜时间最短，其溶解速度和MA浆料相近，浆膜伸长优于日本J-7浆料，证明VM浆料综合了PVA和丙烯酸的优点，具有良好上浆效果。

表7 浆膜物理机械性能

浆料	VM	MA	PVA	J-7
成膜厚度(μm)	139×10 ⁻⁴	86×10 ⁻⁵	139×10 ⁻⁶	140×10 ⁻⁶
成膜时间(秒)	43800	86400	144000	
膜厚不均率(%)	3.42	7.23	6.28	
溶解速度(秒/米)	690×10 ³	507×10 ³	965×10 ⁵	840×10 ⁷
速度不均率(%)	11.35	12.03	5.13	
强力(牛/米)	20.23×10 ³	10.11×10 ³	41.87×10 ³	11.17×10 ³
强力不均率(%)	16.58		20.26	
伸长率(%)	159.95	400	480.2	119.3
回潮率(%)	6.163	7.760	13.260	3.300

注：MA为国产丙烯酸甲酯浆；J-7为日本丙烯酸系浆料。

(2) 浆膜的粘弹性

浆膜的粘弹性反映浆膜在一定应力、应变作用下的变形情况。纱线在上浆及织造过程中要承受较大的应力和应变，因此，常常伴随着蠕变和松弛现象的发生。为了使浆膜和纱线具有较好的粘附性，应该弄清楚两者的力学松弛性能。

在不同的温湿度条件下，对浆膜的蠕变性能进行测定，发现温、湿度对浆膜的蠕变性能影响很大。随着相对湿度的升高，浆膜不断吸收水分，此时大分子运动变得容易了，因此变形量增加很快，而湿度小于50%时，

其变形却很困难。温度的影响也是如此。这就要求，在使用不同的浆料时一定要弄清浆膜的蠕变性能，严格控制车间温湿度。

由实验测得，VM浆料浆膜松弛曲线如图6所示。通过分析发现，此曲线可以用麦克斯韦尔模型^[6]来描述，见图7。在一定外力作用下浆膜的运动方程为：

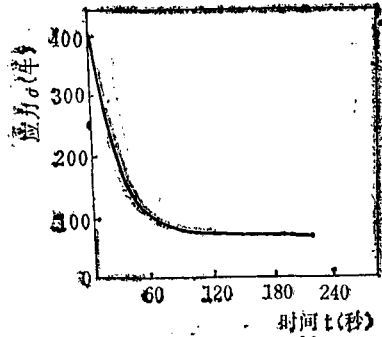


图6 浆膜松弛曲线 图7 Maxwell模型

$$de/dt = (d\sigma/Edt) + (\sigma/\eta)$$

式中：E为弹簧的刚度；ε为浆膜的应变；η为粘壶的粘度。

解上式可得出

$$\sigma(t) = \sigma(0) \cdot e^{-t/\tau} \quad (5)$$

用所测数据进行处理、修正后得：

$$\sigma(t) = \sigma(0) \cdot e^{-0.2773/0.746 t} \quad (6)$$

(6)式即浆膜松弛方程。

浆膜的力学松弛性能还与浆膜的屈曲强度及耐疲劳性有关，应力恢复越快，其屈曲强度越大，耐疲劳性越好。通过对浆膜松弛性能的研究，也间接地分析了浆膜的屈曲强度及耐疲劳性。

四、浆纱性能

1. 浆纱的物理机械性能

从表8可见，采用VM浆料上浆时，浆纱具有较高的强伸度、抱合力(与MA及PVA浆料比较)。另外，用自制小样织机对三种浆料所浆的纱进行织造断头测定，结果证明VM浆料浆纱断头率最低。

2. 抱合力

利用表8中的数据进行相关分析可得出

表8 浆纱物理机械性能

长丝纤度(特)	16.6			8.3		
	VM	MA	PVA	VM	MA	PVA
强力(牛)	5.498	5.076	5.302	2.989	2.852	2.956
增强率(%)	12.470	6.949	8.470	8.875	5.714	7.928
伸长率(%)	21.670	21.590	20.769	27.290	25.170	23.680
减伸率(%)	4.900	5.807	8.948	13.598	20.310	24.330
回潮率(%)	0.560	0.632	0.800	0.840	1.200	0.980
上浆率(%)	7.73	8.70	6.23	7.54	5.80	4.50
抱合力(次)	111	74	51	467	397	239
摩擦系数	静	0.317	0.423	0.435	0.353	0.383
	动	0.318	0.470	0.453	0.451	0.423

注：表中数据由自制的小样浆纱进行上浆实验测得。

如下结果：

强力(牛) 伸长(%) 摩擦系数 抱合力
抱合力0.5448 0.7620 0.4820 1

由上面相关系数看出，影响抱合力的主要因素是浆纱伸长率。因此，上浆过程中要掌握好浸透和被覆的比例，保证浆纱的伸长，从而获得较理想的上浆效果。

五、结 论

VM型浆料采用廉价的醋酸乙烯作为反应单体之一，合成工艺简单。它具有良好的成膜性及粘着性，上浆性能好。经实验证明，其浆纱织造断头率也低。VM浆料是一种较好的长丝用浆料，若能用于生产中将获得较高的经济效益。

参 考 资 料

[1] 冯新德：《高分子合成化学》，上册，p. 178，科学出版社，1980。
 [2] 《J. AM. Chem SOC》，1946，Vol. 11. p. 1513。
 [3] J、欧班斯克：《合成聚合物及塑料手册》，p. 11，化学工业出版社，1982。
 [4] 日本高分子学会：《高分子的分子设计》，p. 367，1982。
 [5] 茆诗松：《回归分析及试验设计》，p. 38，华东师范大学出版社，1981。
 [6] 何曼君：《高分子物理》，p. 246，复旦大学出版社，1982。