

毛纱用浆料SW-1的合成与测试

申光琳 兰锦华 黄柏龄

(西北纺织学院)

【摘要】 本文介绍了毛纱上浆的特点, 论述了毛纱用SW-1型浆料的分子设计与合成方法, 建立了浆料的链结构模型并进行了浆纱小试和浆料、浆纱的性能测试。

一、浆料的合成

1. 单体选择及分子设计

毛纺用纤维主要是羊毛、涤纶和粘胶, 大分子结构单元和特性基团见表1, 据上浆机理和相似相容原理, 应选含有类似基团的单体。

表1 几种纤维的性能

纤维	组成	特性基团	性能
羊毛	氨基酸	$-\text{NH}_2$	耐酸
涤纶	对苯二甲酸乙二醇酯	$-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OR} \end{matrix}$	耐酸
粘胶	纤维素	$-\text{OH}$	耐弱碱

对毛纱上浆, 首先要求浆膜有良好的弹性和伸长, 对精纺股线产品, 上浆以贴伏毛羽为主, 故需浆料有良好的粘着力和被覆性; 对精纺单纱产品, 因纱的强度和耐磨性较差, 上浆以毛羽贴伏, 增加强度、保伸和提高耐磨性为目的。

综上所述, 选定醋酸乙烯酯、丙烯酸和丙烯酰胺三种单体进行共聚, 其中丙烯酸和丙烯酰胺与粘胶、羊毛纤维有良好的粘着力和柔和性, 并能赋予浆料良好的水溶性。此外, 丙烯酰胺还可以改善浆料对重金属和硬水成分的相容性^[1]; 以醋酸乙烯酯来提高与涤纶的亲合性和粘着力, 并赋予浆料足够的强伸性, 同时还可降低浆料的成本。另外, 这三种单体均与羊毛、粘胶、涤纶有相近的溶度参数和较小的表

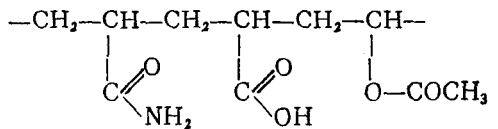
表2 纤维、聚合物的临界表面张力和溶度参数^[2~4]

纤维	临界表面张力 ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	溶度参数 ($\text{cal}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$)
羊毛纤维	45	
纤维素	45	15
涤纶	43	10.7
尼纶66	41	13.6
聚丙烯酸	29~35	9.9
聚丙烯酰胺		10.8
聚醋酸乙烯酯	37	9.4

面张力, 见表2。

由表2可知, 浆料与纤维有良好的相容性, 并能很好地浸润纱线, 在其表面自动展开。

SW-1型浆料的分子结构为:



2. SW-1型浆料的合成

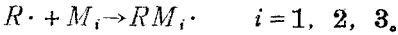
(1) 共聚合反应机理: SW-1型浆料所选

单体均为烯类单体, 有吸电子基团 $-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ 和推电子基团 $-\text{OCOCH}_3$ 存在。其中醋酸乙烯酯适于自由基聚合, 丙烯酸和丙烯酰胺可实施自由基聚合或阴离子聚合。因此对三者拟用自由基共聚, 反应机理为:

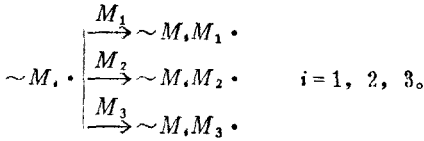
① 链引发

(a) 引发剂(I)分解: $\text{I} \rightarrow 2\text{R} \cdot$

(b) 初级自由基形成:



② 链增长反应



③ 链终止反应 $\sim M_i \cdot + \cdot M_j \sim \rightarrow P$
 $i=1, 2, 3; j=1, 2, 3.$

式中: M_i 为单体 i ; $R \cdot$ 为引发剂自由基; P 为聚合物。

(2) 竞聚率与共聚

物组成: 竞聚率是表征共聚反应中不同单体与同一种链自由基反应的相对活性, 其值的大小直接影响着共聚物的组成, 决定着不同单体能否共聚及共聚反应的类型。

$$D = \begin{vmatrix} [M_1] - \sum_{h=1}^n \frac{[M_h]}{r_{1h}} & \frac{[M_1]}{r_{21}} & \frac{[M_1]}{r_{31}} & \dots & \frac{[M_1]}{r_{n1}} \\ \frac{[M_2]}{r_{12}} & [M_2] - \sum_{h=1}^n \frac{[M_h]}{r_{2h}} & \frac{[M_2]}{r_{32}} & \dots & \frac{[M_2]}{r_{n2}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{[M_n]}{r_{1n}} & \frac{[M_n]}{r_{2n}} & \frac{[M_n]}{r_{3n}} & \dots & [M_n] - \sum_{h=1}^n \frac{[M_h]}{r_{nh}} \end{vmatrix} = 0$$

影响竞聚率的因素有: ① 单体结构; ② 反应条件; ③ 聚合方法。竞聚率的计算如下:

$$r_{ij} = Q_i/Q_j \cdot \exp[-e_i(e_i - e_j)]$$

对含有 n 种单体 M_1, M_2, \dots, M_n 的 n 元共聚反应, 假定处于统计稳态, 这时所形成的共聚物组成为^[5]:

$$d[M_i]/d[M_j] = \left(D_{ii} \sum_{h=1}^n \frac{[M_h]}{r_{ih}} \right) / \left(D_{jj} \sum_{h=1}^n \frac{[M_h]}{r_{jh}} \right)$$

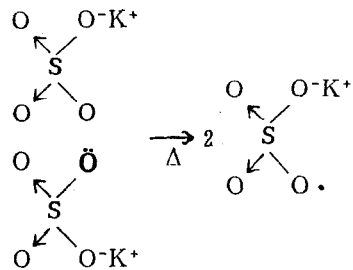
式中: $D_{ii} = k_{ii}[M_i \cdot]$ $D_{jj} = k_{jj}[M_j \cdot]$

除去 D 中 i 行 i 列和 j 行 j 列后的二子行列式之比 D_{ii}/D_{jj} 。而后对 $n(n-1)/2$ 组 M_i 与 M_j 的二元共聚体系的竞聚率进行计算即得 n 元共聚物组成。由此知, 共聚物的组成与单体间的竞聚率和体系中单体的浓度有关。在竞聚率不可变的情况下, 要得到理想的共聚物组成, 须合理控制体系中各单体的浓度。

(3) 合成工艺设计

① 单体处理一为除去单体中的阻聚剂, 在聚合反应之前, 本实验对醋酸乙酯和丙烯酸进行了减压蒸馏, 对丙烯酰胺进行了重结晶。

② 引发剂一据引发剂的特征和使用范围, 结合所选单体, 经试验选定过硫酸钾为引发剂, 特征键 $-O:O-$ 的键能为 30kcal/mol , 50°C 以上均裂, 分解方程为:



其分解速度与添加物的种类、浓度及乳液的 pH 值密切相关。

表 3 单体的 Q, e 值^[2]

单体	醋酸乙酯 M_1	丙烯酸 M_2	丙烯酰胺 M_3
Q	0.026	1.150	1.120
e	-0.220	0.770	1.190

表 3 中, Q 值表示单体的反应活性, 与共轭效应有关; e 值表示自由基和单体的极性, 与极性效应有关。其正值表示吸电子性, 负值表示推电子性。

表 4 单体的竞聚率

单体 i \ 单体 j	M_1	M_2	M_3
M_1	1	20.6377	8.0543
M_2	0.0182	1	0.5908
M_3	0.0170	1.4188	1

表 4 为单体 M_i 与 M_j 之间的竞聚率, $r_{ij} > 1$ 表示单体 M_i 易于均聚; $r_{ij} = 1$ 表示二者活性相同; $r_{ij} < 1$ 表示 M_i 易与 M_j 聚合, 生成共聚物。

③乳化剂—聚合中，乳液的稳定性十分重要。据乳化剂的 HLB 值、化学结构和乳液的特点，通过对多种乳化剂单独和配合试用，选定两种不同 HLB 值的非离子乳化剂混用。

④反应时间、温度和共聚物组成的控制—实验证明，反应时间，温度对共聚物的组成、分子量的大小、转化率的高低均有较大影响。温度升高，产物分子量减小；时间延长，引发剂效率、产物收率提高，并可增加共聚物中醋酸乙烯酯的含量。

为使共聚物组成符合设计要求，对 M_1 一次性投入，对引发剂、 M_2 及 M_3 进行滴加，保证了共聚物中 M_1 的含量。

⑤SW-1 型浆料的合成

(a) 配方： $M_1:M_2:M_3=9:5:5$ ，水 50 份 乳化剂 0.4 份，引发剂 0.03 份。

(b) 实验方法：按图 1 装置，先将 M_1 乳化，而后在 N_2 保护下加入引发剂、 M_3 、 M_2 ，整个反应分两段升温，时间 2.5 小时，最后除去多余的 M_1 单体。

二、结构分析与性能测试

通过对 SW-1 型浆料的红外光谱分析，发现因大分子链上其他邻近基团的影响，对应的特征谱带的波数和强度均发生了变化，表明 SW-1 型浆料是 M_1 、 M_2 、 M_3 键合而成的共聚物。

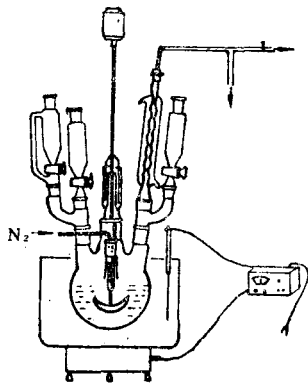


图 1 合成反应装置

1. 理化性能

(1) SW-1 型浆料呈白色乳状外观，含固量 20.4%，PH 值为 5.5，略有醋酸乙烯酯味。

(2) 水溶性：SW-1 型浆料易溶于水，室温下搅拌 10~20 分钟即可全部溶于水中。

(3) 粘附性：用单搭接拉伸剪切法^[9]对

SW-1 型浆料的粘着性进行了测试，并与 PVA 对比如下：

表 5 浆料的拉伸剪切强度

浆料	浓度 (%)	浆液涂量 (ml)	拉剪强度 (N/cm ²)	
			毛涤华达呢	全毛华达呢
PVA	6	1.0	3.82	1.76
SW-1	6	1.0	6.14	4.09

(4) 用 DT-I 型差热—热机械同时测定仪测得 SW-1 型浆料的玻璃化温度 $T_g=40^{\circ}C$ ，熔融温度 $T_m=140\sim 160^{\circ}C$ ，分解温度 $T_d=325^{\circ}C$ 。

(5) 表面性能：浆液的润湿性直接影响着浆纱质量。润湿性好(接触角 $< 90^{\circ}$)，浆液能较好地渗入纱线中，增强效果显著，浆膜附着强度也高；反之相反。

由图 2、3 知，随着浆液浓度的增加，接触

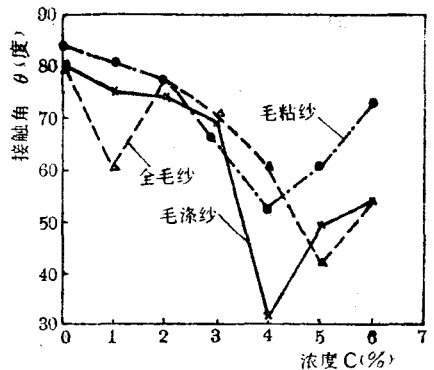


图 2 C-θ 关系图

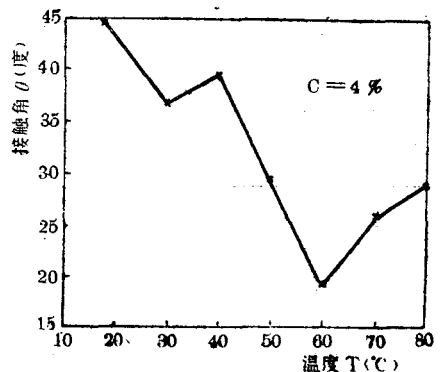


图 3 T-θ 关系图

角逐渐减小。在浓度为4~5%取得最小值，而后又逐渐增加，随着浆液温度的升高，接触角逐渐变小，于60℃达到最小值，后随温度的增加而变大。由此知，SW-1型浆料在60℃左右，浓度4~5%上浆可得到满意的上浆效果。

(6) 粘度特性：浆液的粘度，不仅与浆料的分子量有关，还与浆液的浓度、温度有关。

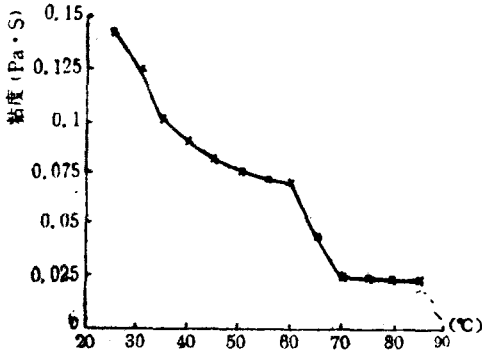


图 4 粘度与温度关系

$$\lg \eta_0 = K + (E_n/RT) \text{ 和 } \lg \eta_0 = A + BC^m \quad [7]$$

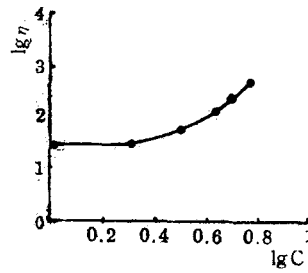


图 5 粘度与浓度关系

式中： η_0 为零切粘度； E_n 为液体活化能； T 为绝对温度； C 为浓度； $m=1\sim 0.5$ ； K, A, B 为常数。温度升高，粘度降低；浓度增加，粘度变大。

(7) 混溶性：通过对 SW-1 型浆料和 PVA, CMC, PAM, 淀粉的溶度参数估算，发现除 CMC 外，其值均比较相近，见表 7。由高聚物溶液混溶的热力学理论知，彼此也易于混溶，测试结果见表 8。

表 7 几种浆料的溶度参数

浆料	SW-1	PVA	CMC	PAM	淀粉
溶度参数	7.63	7.52	6.45	7.20	7.70

表 8 浆料的混溶性

浓度	2%				3%				4%			
	20 ml				15 ml				10 ml			
体 积	淀粉	PVA	CMC	PAM	淀粉	PVA	CMC	PAM	淀粉	PVA	CMC	PAM
	浆料混溶	0	0	φ	0	0	0	φ	0	0	0	0

注：(1) 0 为室温下混合 12 小时后无分层与不匀；(2) φ 为室温下混合 6 小时后无分层与不匀，但 12 小时后有不匀出现；(3) 实验室温度 24℃。

(8) 化学稳定性：分别用盐酸，NaOH 溶液和 NaCl 溶液对 SW-1 型浆料的化学稳定性进行试验，结果为：对碱和盐的稳定性良好；

表 9 SW-1 型浆料的化学稳定性

滴加试剂	0.5NHCl	0.5N NaOH	5% NaCl
滴加量	1 ml	10 ml	10 ml
滴加后 pH 值	2.5	11	
放置时间	2~3 分钟	5 小时	5 小时
现象	有凝絮	无分层、凝絮	无分层、凝絮

注：表中 SW-1 型浆液的数量为 10ml，浓度为 4%，pH 值为 4.5。

对酸的稳定性稍差，见表 9。

2. 浆膜性能(见表 10、11、12)

表 10 SW-1 型浆膜的强伸性能

平均厚度 (mm)	平均强力 (牛)	强 度 (牛/1×5mm ²)		伸 长 度 (%)	
		平均值	均方差	平均值	均方差
0.0431	13.0957	303.84	24.80	4.80	0.65

注：试验条件：温度 12℃，干燥状态。表中强度为 5mm 宽 1mm 厚的强力。

由表 10, 11, 12 知，SW-1 型浆料是毛纱上浆的理想浆料。

表 11 耐磨性能

平均厚度 (mm)	砂轮加压 (牛)	平均圆磨 (次)	折合 1 毫米厚 耐 磨 (次)
0.105	2.500	253	2410

表 12 浆料的水溶性

平均厚度 (mm)	平均 溶断时间 (秒)	加载重量 (克)	折合 1 毫米厚 溶断时间 (秒)
0.09	20.3	5	225.56

注：所用砂轮为 A-150；浆膜为干燥状态。

表 13 浆纱的强伸性

试 样(特)		20.4W/T 单 纱		26.7W/T 单 纱		27.5W/V 单 纱		35.7W/T 股 线		50 全毛股线		100W/T 单 纱	
强 伸 性		强力 (N)	伸长 (mm)	强力 (N)	伸长 (mm)	强力 (N)	伸长 (mm)	强力 (N)	伸长 (mm)	强力 (N)	伸长 (mm)	强力 (N)	伸长 (mm)
原 纱	平均	1.82	85.5	2.46	102.8	1.97	34.6	5.27	121.1	3.82	72	5.94	45.9
	方差	0.31	15.9	0.29	16.4	0.24	4.8	0.84	11.8	0.38	11.5	0.52	6.1
浆 纱	平均	2.51	92.0	3.20	92.7	2.80	26.8	6.53	128.7	4.73	71.6	6.86	29.9
	方差	0.32	17.3	0.33	19.5	0.38	3.5	0.69	6.8	0.43	22.2	0.87	5.3
增加率(%)		37.9	7.6	30.1	-9.8	42.1	-22.5	23.9	6.3	23.8	-0.6	15.5	-34.9

表 14 浆纱的抱合力

试 样(特)		20.4W/T 单纱	26.7W/T 单纱	27.5W/V 单纱	35.7W/T 股线	50 全毛股线	100W/T 单纱
加 载(克)		70	100	70	200	170	200
耐 摩 次 数	原 纱	42.9	23.8	22.0	150.5	95.8	40.9
	浆 纱	209.5	148.1	122.2	190.3	123.2	100.8
	增加率(%)	388.3	522.3	455.5	26.4	28.6	146.5

注：室温 24℃，相对湿度 71%，上浆率 7~9%。

三、浆纱性能测试

由表 13 测试结果知，对于精纺纱，尤其是单纱，上浆后强度显著增加，伸长除 26.7 特和 27.5 特单纱减小较多外，50 特股线几乎不变，20.4 特单纱和 35.7 特股线的伸长还略有增加；对于粗纺纱，上浆后强度增加较少，伸长损失较多。关于伸长增加的原因：①是上浆消除了原纱中纤维的应力应变，使处于张紧状态的纤维得到了适当的松弛；②是上浆过程中纱线张力小，在热湿作用下发生了长缩。

由表 14 知，无论单纱还是股线，上浆均使其抱合力增加，尤以单纱最为显著，这对抵抗织造中箱、梭子和综丝对经纱的磨损有利。

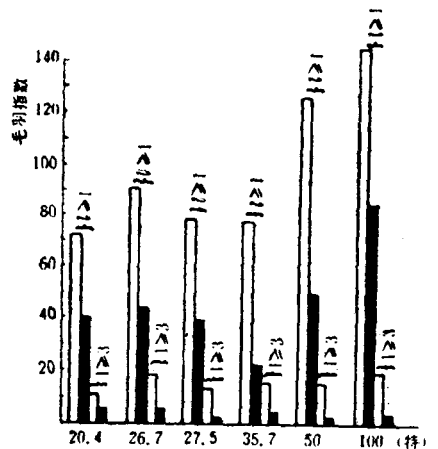


图 6 原纱、浆纱的毛羽指数比较
□ 为未浆纱毛羽指数； ■ 为上浆纱毛羽指数。

由图6知, 上浆后毛羽显著贴伏, 尤其是长毛羽, 贴伏率最高达85.4%, 最低为56.2%, 这有利于消除织造中毛羽造成的经纱纠缠和开口不清现象, 特别是对于开口小的新型织机, 有利发挥其高速高效之长。

四、结论

1. SW-1型浆料是以丙烯酸、丙烯酰胺和醋酸乙烯酯为单体的三元共聚物, 聚合工艺简单, 反应平稳。

2. SW-1型浆料含 $-C(=O)OH$, $-C(=O)NH_2$ 和 $-O-C(=O)OH$ 基团, 与全毛, 毛涤和毛粘纱有着良好的亲和性, 上浆效果理想。

3. SW-1型浆料性能稳定, 水溶性好, 具有易与其他浆料混用且有调浆简便、退浆容

易之特点。

4. SW-1型浆料粘着力强, 浆纱强度高, 抱合力大, 毛羽贴伏好, 有利开清梭口减少织疵和经纱断头。

收稿日期: 1989年7月3日。

参考资料

- [1] 纤维加工 Vol. 33, No. 2, 1981<ポリアクリル系糊剂による纺织用の糊付い>.
- [2] J. Brandrup et al, <Polymer Handbook>, John Wiley & Sons 1975, Second edition.
- [3] 何曼君等编: <高分子物理>, 复旦大学出版社, 1983.
- [4] 吴培熙等: <聚合物共混改性原理及工艺>, 轻工出版社, 1984.
- [5] 应圣康等: <共聚合原理>, 化学工业出版社, 1984.
- [6] 杨玉崑等: <合成胶粘剂>, 科学出版社, 1983.
- [7] 周永元: <浆料化学与物理>, 纺织工业出版社, 1985.

(上接第44页)

表4 织物风格试样

项 目	织物拉伸功 WT (g.cm/cm ²)			拉伸弹性回复率 (RT%)			拉伸线性度 (LT)		
	经向	纬向	\bar{X}	经向	纬向	\bar{X}	经向	纬向	\bar{X}
松结构锡莱呢	9.35	14.17	12.24	49.8	47.33	48.30	0.7715	0.704	0.738
全毛花呢	12.48	16.05	14.28	53.14	60.90	57.02	0.640	0.676	0.658
全毛华达呢	17.47	7.3	12.39	38.45	47.18	42.82	0.931	0.891	0.911

管织物毛纱外包锦纶丝, 但仍有羊毛织物回弹率。

① 剪切性试验(如表5)。

2HG和2HG5分别为剪切角0.5°和5°时的滞后距剪切刚度G为单位宽度剪切力P与剪切角φ之比。它是以0.5°~5°之间的平均斜率计算并正负侧平均。单位g/cm·度。一般剪切滞后距小, 表示剪切恢复性优。以上数据表明: 松结构锡莱呢的G值最小。

② 织物表面检验(见表6)

表5 织物剪切性能

项 目	剪切刚度G	剪切滞后距	
		2HG	2HG5
松结构锡莱呢	0.371	0.777	1.05
全毛花呢	0.758	0.94	1.78
全毛华达呢	1.0325	0.935	2.455

表6 织物质地性能试验

织 物	厚度 (毫米)			重量(毫克/厘米 ²)			硬挺度	丰满度	光滑度
	T	W	\bar{X}	T	W	\bar{X}			
松结构锡莱呢	1.523	1.577	1.55	25.43	25.46	25.45	5.17	6.49	4.41
全毛花呢	0.75	0.685	0.7175	29.92	30.126	30.03	6.16	5.36	6.11
全毛华达呢	0.73	0.72	0.725	29	28.82	28.91	6.42	4.04	5.49

由表可见, 松结构锡莱呢的厚度大重量轻, 织物丰满。它主要利用粗支羊毛自身纤维硬挺性强, 和包缠纱的独特结构要比传统毛纱织物的摩擦大, 它们间的交织阻力大, 所以手感硬挺。同时纱线中间

纤维平行, 结构疏松, 即使在染整加工过程中受拉、压其织物的内应力不大, 相对来说较松软, 不会呆滞板结。它是一种新型的松结构呢绒面料。