

15-19.14

乳液型, 聚丙烯纤维, 织物, 涂层胶

# PXC-1 乳液型丙纶织物涂层胶

杭州市化工研究所 陈恒澄 谢亮

FD 94 TS 195.29

## 一、前言

丙纶纤维以其高强度、低比重、低热导率等优异的性能及原料丰富、价格低廉等优势,使其成为继涤纶、锦纶和腈纶以后发展的第四大合成纤维。近年来,以丙纶为原料织造的各类织物新产品、新品种不断地投放市场。但是,由于丙纶的高结晶度、低表面能、低熔点等特性,给织造及深加工的发展带来一定的限制。为进一步发展丙纶纤维的深加工,提高丙纶织物的附加值,开展深加工配套助剂的研制与开发,已势在必行。涂层胶只是丙纶纤维深加工中市场容量较大的配套助剂之一。

PXC-1 丙纶织物涂层胶为一种乳液型丙烯酸树脂涂层胶,具有自增稠、施工粘度高、内交联、焙固温度低;安全,无污染等特点。

本文讨论了水溶性单体用量与表观粘度的关系;乳化剂用量及其HLB值对转化率及乳胶粒径的影响;分子量调节剂对分子量分布的影响;以及体系PH值对乳液流变性的影响等等。在此基础上确立了PXC-1涂层胶的最佳合成条件与配方。经小批量生产及应用试验,PXC-1涂层胶用于丙纶牛津布可起到较好的防水和固位作用,得到广大用户的好评。

## 二、实验部份

### 1. 主要原料

软单体: 丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸丁酯(BA)。

硬单体: 丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯腈(AN)、醋酸乙烯酯(VAc)。

水溶性单体: (甲基)丙烯酸(MAA、AA) 马来酸酐(MAH)

交联单体: N-羟甲基丙烯酰胺(N-MA)、 $\beta$ -丙烯酸羟乙酯( $\beta$ -HEA)、丙烯酰胺(AM)。

引发剂: 过硫酸盐。

乳化剂: 烷基酚高环氧乙烷缩合物、烷基硫酸盐。

调节剂 烷基硫醇。

### 2. 实验操作

乳液聚合法。按单体、引发剂后添加法进行,反应温度 $80\sim 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### 3. 产品规格

外观: 带莹光的乳白色粘性液体。

固体含量:  $38\sim 40\%$

乳液粘度:  $8\sim 12\text{ mPa}\cdot\text{S}$  (GB2794)

增稠粘度:  $2000\sim 3000\text{ mPa}\cdot\text{S}$  (GB2794)

离子型: 阴离子型

乳液PH值:  $2\sim 4$  (GB2954)

乳胶粒径:  $\leq 150\text{ nm}$

贮存稳定性:  $\geq$ 三个月( $-5\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

## 三、结果与讨论

### 1. 单体配比

各种单体的均聚物都具有其独特的性能和不同的表面能。为使织物经涂层整理后具有防水、挺刮、柔软、滑爽等性能,且涂层剂与织物具有较好的亲和力。因此软、硬单体的选择与配比至关重要。我们选用不同的丙

烯酸酯软、硬单体或乙烯基单体组成不同的配方, 根据FOX公式计算共聚物Tg的近似值。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{W_i}{T_{gi}}$$

其中:  $W_i$ ——单体i的重量百分比

$T_{gi}$ ——单体i的均聚物Tg值(°K)

在进行理论计算设计的同时, 我们根据各均聚物的物化性能, 综合考虑共聚物的性能与粘接性能来调节软、硬单体、官能单体的比例, 以满足产品手感、抗渗水压、粘着力等要求。结果见表1。

表1 单体配比

配方编号	Tg计算 (°C)	耐水压 (mmH <sub>2</sub> O)	手 感
1	-20	205	稍硬, 耐水洗差
2	-25	200	稍硬, 耐水洗差
3	-32	235	柔软, 耐水洗稍好

经过理论计算和试验, 综合涂层效果、手感、成本, 我们选用3号配方, 单体配比为软单体80%, 硬单体20%。

PXC-1涂层胶的玻璃化温度(Tg)计算值为-34°C。

经测定PXC-1涂层胶的最低成膜温度(MFT)为4°C。

### 2. 水溶性单体:

(甲基)丙烯酸等水溶性共聚单体的引入, 使乳液的胶粒在酸性条件下, 表层羧基呈卷曲状态, 但在碱性条件下, 羧基(-COOH)电离成-COO<sup>-</sup>阴离子电荷, 共聚物大分子链中的阴离子相互排斥, 使大分子链迅速扩张伸展。乳液粘度则显著提高, 从而使乳液具有可加工性。

混合单体配方中, 水溶性单体用量与表观粘度的关系如图1所示。当用量小于4%或大于7%时, 不仅涂层胶的施工性能不佳, 而且直接影响涂层织物的性能。特别是水溶

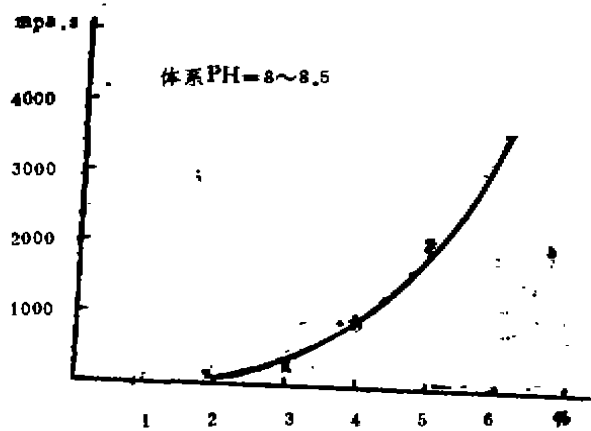
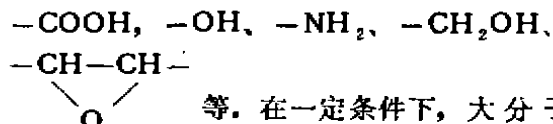


图1

性单体用量大于6%时, 涂层织物的耐水性较差。对浮头刮刀式涂层机, 我们将用量控制在4~6%。

### 3. 交联单体:

共聚物大分子链上引入活性基团如:



链能交联而形成网状结构, 从而增加了膜的强度。涂层织物的耐水压和耐洗性也随之而提高。由于丙纶具有低熔点、高结晶度的特点, 在加工中要求低焙烘温度、高交联度。因此, 交联单体的选择, 用量将直接影响乳液的性质, 涂层织物的性能。不饱和氨基化合物活性大、不稳定, 在聚合反应中控制不当很容易出现凝胶, 乳液稳定性较差。经试验比较我们选用了不饱和羟基化合物为交联单体。交联温度在100~110°C, 3分钟交联度可达50~70%。涂层织物耐水压随交联单体制量的增加而有所提高, 结果见表2。综合

表2 耐水压和交联单体

编 号	交联单体制量 %	耐水压 mmH <sub>2</sub> O	
5#	2.0	225	
6#	4.0	250	
3#	6.0	280	凝胶粒子较多

织物性能、乳液稳定性、成本等因素，交联单体用量为2~4%较为合适。

#### 4. 乳化剂:

乳化剂在乳液聚合中是一个关键组份，虽不参加化学反应，但对反应却起到举足轻重的作用。乳化剂的选择与用量将直接影响聚合速率、转化率及乳液的稳定性。

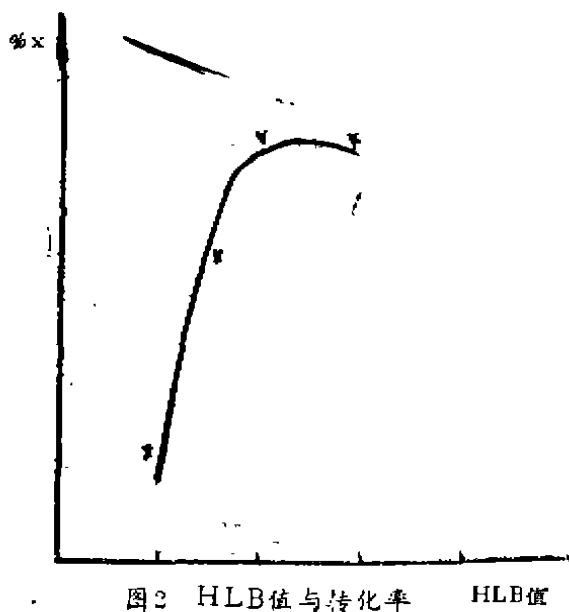
非离子型、阴离子型乳化剂均为常用类型，我们结合非离子型乳化剂的稳定性好、易凝胶，阴离子型乳化剂的乳化效果好、分散力强、稳定性差等特性，采用阴、非离子型乳化剂共用的乳化剂体系。

乳化剂用量增大，乳胶胶束和胶粒数量增多，聚合反应速度加快。在其它条件相同的情况下，增加乳化剂用量、转化率提高。结果见表3。乳化剂的HLB值与转化率的

表3 乳化剂量与转化率

编号	乳化剂量 % 单体	转化率%
12#	1.0	94.1
13#	1.5	95.5
14#	2.0	95.8

关系，根据试验得到图2的结果。



根据试验结果确定：乳化剂用量为单体量的1.0~1.5%，HLB值为20~22。

#### 5. 调节剂与分子量分布的关系:

调节剂又称链转移剂，其主要作用是控制聚合物分子量及分布。另外能减小聚合反应发生支化、交联及凝胶的产生。我们选用高碳硫醇作为调节剂，能起到较好的调节作用。根据凝胶色谱图分析，我们可以列出表4的结果。

表4 调节剂与分子量分布情况

编号	调节剂 % 单体	$M_n$			
		>15万%	≈10万%	>8万%	<0.1万%
0#	0.1	15.73			80
15#	0.2		63.67		33.28
16#	0.3			46.20	53.7

从凝胶色谱中得知调节剂用量增加、分子量下降、分布范围集中。试验证明不加调节剂乳液中凝胶粒子明显增多。我们选择用量为0.1~0.2%之间。

#### 6. 乳化剂对乳液性能的影响:

乳化剂用量及HLB值不仅对聚合反应转化率有较大的影响，同时对乳液的物化性能也有很大的影响。当乳化剂用量加大时，乳胶粒度范围分布集中，如18#样。当乳化剂HLB值降低时，不仅在聚合过程中凝胶粒子较多，而且胶粒变大，分布宽、外观莹光减小，乳液稳定性相对差，如11#样。

我们选择乳化剂用量为单体的1.0~1.5%，HLB值为20~22。聚合时凝胶粒子少，乳液外观较好，贮放稳定性好。乳液平均粒度 $\leq 150\text{nm}$ ，结果见表5。

#### 7. 体系PH值对乳液流变性的影响:

在水溶性单体用量确定的条件下，严格调整体系的PH值，对涂层胶的刮涂性、加工性有着重要的现实意义。我们选用易挥发的氨水作为PH调节剂。体系PH值与表观粘

表5 乳化剂对乳液性能的影响

项目	10*	11*	12*	13*
乳化剂用量%单体	1	1	1	1.5
HLB	22	20	17.8	20
外观	带莹光	带莹光	带莹光	带莹光
乳液粘度: mPa·S	12	9	8	10
凝胶物量	几乎无	有	较多	几乎无
粘度范围 $\mu$	0.15—0.20	0.12~0.19	0.21~0.34	0.13~0.16
平均粒度 $\mu$	0.17	0.15	0.29	0.14

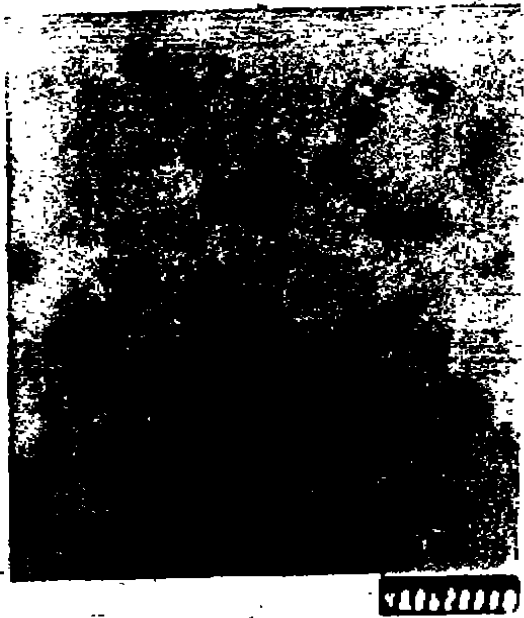


图3

编号: 11\* 倍率: 40k



编号: 13\* 倍率: 30k

度的关系见图4。图示表明、乳液的流动性，随PH值的上升表现粘度增大，流动性降低，最后形成膏状物。当PH值为6.5~7时，体系发生触变，粘度迅速增大，PH值为8~8.5时，粘度达最大值。当PH>8.5时，粘度下降。因此，在增稠过程中，控制体系PH值7~8。

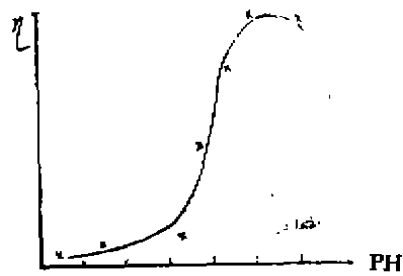


图4 PH与表现粘度

#### 四、应用试验结果与讨论

涂层设备：普通浮刀式涂层机。

烘道长度：10m。

烘道温度：85~95℃。

热定型设备：LM734A—160型。

烘道长度：14m。

烘道温度：120~140℃。

涂层工艺：

调胶(中和)→刮胶→烘干(90℃左右、车速10m/min)→有机硅拒水浸轧→焙烘、定型(120~140℃,车速20m/min)→检尺→成品→包装。

织物防水涂层整理,只有在织物具有一定的经纬密度时,才有现实意义和可行性。松结构的织物经涂层整理,仅可达到挺刮和定位的作用,贴塑才能起到防水作用。

现将两种规格的丙纶牛津布经PXC—1涂层胶整理后的测试结果列于表6和7。

表6

丙纶牛津布规格	结构	耐水压 mmH <sub>2</sub> O	上胶量
400D 48×28	疏松、薄	几乎无	80g/m <sup>2</sup>
600D 38×31	稍紧密、厚	250	60~70g/m <sup>2</sup>
尼纶伞石绸	紧密、薄	405	40~50g/m <sup>2</sup>

未涂层  
倍率：  
100x



图5 未涂层牛津布电镜图

600D38×31规格的丙纶牛津布涂层后,经电镜放大观察得图5和6刮刀式涂层机涂敷不均匀,加捻后的纱成圆形,织造过程中重叠,因此宜采用先轧光、后涂层的工艺,以改善涂层的均匀性,提高涂层织物的抗渗水性。

400D46×28规格的丙纶牛津布涂层后,测试结果列于表7。

表7 涂层牛津布的性能

项 目		结 果	
		未经涂层	涂 层
密度 根/10cm	经向	178	186.0
	纬向	108	112.0
断裂强度 牛顿	经向	1180	1353
	纬向	760	840
伸长率 %	经向	31.0	33.0
	纬向	32.8	33.0
缝口脱开程度 mm	经向	5.0	3.7
	纬向	18.0	10.0

经PXC—1涂层胶整理后的织物均能达到一定的抗渗水压,松结构织物的经纬固位尤为明显。

涂层后  
倍率：  
100x



图6 涂层牛津布电镜图 (下转第14页)

防止醪渣的沉积堵塞,其脉冲周期宜取开1分钟后,泵停5分钟为好。

#### 5. 不同抑菌剂对控制染菌的试验

采用固定化酵母细胞进行酒精发酵,工艺上具有连续性。因而,发酵过程中,杂菌污染是一个比较突出的矛盾。经对几种不同抑菌剂使用效果的对比,我们采用了青霉素作为抑菌剂,有效解决了发酵过程中杂菌污染问题。

表8 抑菌剂对控制染菌的影响

抑菌剂种类	进罐糖度	原料出酒率(%)	备注
土霉素	13.6	32.54	20批次平均值
NaF	13.7	30.5	3批次平均值
青霉素	13.9	35.86	8批次平均值

#### 结论

1. 本生物反应器试验表明: 酵母的固定

化载体、固定化操作和增殖工艺是适用和可行的。固定化酵母细胞数从包埋时的  $1.9 \times 10^7$  cells/ml 逐步增加到  $1.5 \times 10^9$  cells/ml, 凝胶的稳定性良好, 发酵活性高而持久。

2. 生物反应器结构设计合理, 可以用于带渣薯干原料酒精发酵, 在84批次的相继运转中从未发生过醪渣和泥沙的堵塞。

3. 生物反应器及其附属设备管路配置合理, 可冲洗和灭菌, 避免了杂菌污染。在固定化酵母细胞数处于优势的情况下并结合适时添加微量青霉素或土霉素, 可以有效地抑制杂菌的繁殖生长, 实现了装置的长周期正常运转。

4. 本生物反应器用于酒精发酵, 淀粉利用率可达91~92%; 乙醇生产能力为9.5kg酒精/M<sup>3</sup>·hr左右, 比传统式酒精发酵约可提高效率10~12倍, 吨酒精的酒母消耗量低100倍。

(上接第9页)

#### 五、结 论

1. PXC—1 丙纶织物涂层胶为乳液型丙烯酸树脂涂层胶。是以水为介质, 丙烯酸为主要原料, 经乳液聚合法而制成的一种内交联、自增稠的低温热固性涂层胶。

2. 该乳液具有施工粘度大(2000~3000 mpa·s)低成膜温度(MFT=4℃), 低焙烘温度(100~110℃), 因此加工性能好、干燥速度快, 使用方便无污染。

3. 涂层整理后的丙纶牛津布 600 D38 × 31, 经浙江省进出口商检所测定: 耐水压 > 200 mmH<sub>2</sub>O、水洗5次后耐水压下降率 < 5%。松结构牛津布 400 D46 × 28, 经浙江省纺监中心测试, 断裂强度可提高15%以上, 经纬向不移位, 缝口脱开程度下降30~

40%。

4. PXC—1 丙纶织物涂层胶, 不仅能用于丙纶织物的涂层整理, 同时还可作为无纺布、人造毛皮等粘合剂用。作为取代有毒、价高的溶剂型涂层剂用于尼龙、涤纶的后整理, 有着广阔的前景。

PXC—1 涂层胶的研制成功, 将有利于促进丙纶涂加工的发展。

#### 参考文献:

- [1] 胡金生等编“乳液聚合”, 化学工业出版社(1991)
- [2] [日] 大森英三著“丙烯酸酯及其聚合物”, 化学工业出版社(1991)
- [3] 张济邦“织物涂层剂现状和对国内发展的看法”, “印染” Vol16, NO4, 1990
- [4] JP54~72, 765; JP62~28, 826
- [5] DE2, 156, 908,