

# 丙烯酸酯在纺织及其他方面的应用

陆 辟 疆

## 一、概 述

丙烯酸酯类的单体，除能用作化学反应的中间体以外，还可做成水溶性的和水不溶性的聚合物（其中包括水可溶胀而不溶于水的聚合物），从状态来说，它可做成从软橡胶到硬塑料等一系列高分子材料。它们不仅能彼此聚合，而且能和其他类型的单体共聚，从而几乎能无限地改变共聚物的性质。这些共聚物的特点是耐候性、耐溶剂性能好，其新的应用不断发现，产量逐年增长。

目前生产丙烯酸酯的主要国家有美、日、西德、法、英、加拿大、意等国。1978年美国六个公司产量为50万吨左右，约占世界产量的一半。日本和西德各约20余万吨。近年来，美国和日本每年产量递增约10~20%。

最近水溶性丙烯酸酯类树脂的用途日广。现将美国的需要量和生产量列于表1~3。其中包括部分丙烯酸酯、丙烯酸胺、甲基丙烯酸及其酯的树脂。

表 1 美国按用途需要推测

按用途区分	需要量推测				年增长率 (%)
	1978		1983		
	(百万磅) <sup>①</sup>	(百万元) <sup>①</sup>	(百万磅)	(百万元)	
纺织经纱密料	24	18	30	32	4~5
石油回采	11	18	22	50	15
纸处理	2.7	5	4.3	11	10
多价整合剂、分散剂	6	6	9	13	8~9
增加洗涤剂清除油污作用的物质	2	2	3	4	5~10
增稠剂 (包括下列各项)	9	14	14	30	
化妆品和药品	1	3	1.3	5	6
纺织印染	4	7	6.5	16	10
乳胶漆	0.8	0.8	2.5	3.5	25
地毯背胶粘剂	1.1	1.1	1.5	2	6
植绒胶粘剂	0.5	0.7	0.6	1.2	4
建筑胶粘剂	1.5	1.5	1.9	2.7	5
沥青乳液	0.03	0.02	0.03	0.03	—
总计	55	64	82	140	8

① 百万磅指需要量；百万元指金额。

资料来源：水全镇朝：《高分子化工》，29（1），16-23。（1980）

表 2 美国各种丙烯酸酯的需要量

组成树脂的类型	需要量 (百万磅)	
	1978	1983
聚丙烯酸和盐	5	7
丙烯酸酯/丙烯酸共聚物	4	9
水解的聚丙烯酸酯和/或水解的聚丙烯酰胺	7	13
丙烯酸酯类/丙烯酸酯	33	45
甲基丙烯酸酯类/甲基丙烯酸	3	4.5
聚丙烯酸的其它衍生物	2.5	4
总 量	55	82

资料来源：同表1。

从上表可看出：石油回采的需要量、金额和年增长率最高。

美国的年增长率推测为8%，日本也如此。

从三个表来看，在需求量中，丙烯酸酯及其盐类占主要地位。在用途方面，从发展来看，应对纺织工业的经纱上浆和印染、石油回采以及多价整合剂方面的应用，予以重视。本文将就丙烯酸酯在上述几方面的应用作一简介。

表 3 美国各公司的生产量  
和主要用途(1978)

公司名称	(百万磅)	(百万元)	主要用途
B. F. 古德里奇	6.5	12	化妆品、增稠剂、洗涤剂、多价螯合剂
胶体	8	7	染料、多价螯合剂、增稠剂
聚合物工业	8	7	染料
美国原矿	5	8	石油回采
马拉逊制油	4	7	石油回采
罗姆、哈斯	3~4	3~4	增稠剂、多价螯合剂
W. R. 格瑞斯	2~3	2~3	多价螯合剂、洗涤剂
国家淀粉	2~3	4~5	造纸助剂
纳普克(大帮)	2~3	2~3	染料
美国苯胺和萃取	2~3	2~3	染料
德卡福里人造丝	2	2	染料
塞德曼-乌菲	2	2	染料
陶氏	1~2	3	石油回采
海利科	1	1	多价螯合剂
帕拉化学	1	1	增稠剂
其它	3	2	
总计	55	64	

资料来源: 图表 1。

## 二、在纺织工业中的应用

### (一) 浆料

在纺织厂, 浆纱是准备工程的重要环节。上浆的好坏, 对织机效率和成品质量都有很大影响。由于聚丙烯酸酯类浆料性能良好, 它已与 PVA (聚乙烯醇)、淀粉三者, 并称为三大浆料。

实际上, 用做浆料的聚丙烯酸酯, 一般聚合度为 200~2,000。聚丙烯酸酯类浆料应用技术如下:

1. 聚丙烯酸的酸性较强, pH 值 2~3。由于丙烯酸分子中的羧基与尼龙的酰胺基之间, 能产生氢键结合而具有很好的粘结性, 因此, 在国外它已广泛应用于尼龙纤维的上浆。但它不能与淀粉并用。

2. 聚丙烯酸钠浆膜的吸湿性极强, 而过于柔软是它的缺点。但如与少量淀粉并用, 即易于糊化, 可以提高上浆纱的耐屈曲强度。它与局部皂化的 PVA 混合较好, 但与完全皂化的

PVA, 则难于混合。

3. 在聚丙烯酸类浆料中, 以聚丙烯酸酯系列的商品为最多。因为丙烯酸酯虽是疏水性的, 将酯基局部皂化为碱金属盐、铵盐、胺或丙烯酰胺等之后, 则成为水溶性的聚合物。

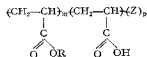
还有许多与其它各种成分混用的, 如和 PVA 混用, 或其它各种单体共聚, 可以制成具有各自特性, 从而适应各种用途的浆料。

近年来在国际会议上发表过数十篇有关浆纱课题的论文, 其中西德巴斯夫公司生产的浆料 CB 特别引人注目, 其为丙烯酸酯共聚物的 25% 水溶液, 棕褐色透明的中性粘性液体, 无臭味, 易溶于水, 贮藏稳定。适用于棉、纤维素纤维、黄麻、亚麻、涤纶和纤维素纤维混纺纱等。用于上浆时不需加入油脂或石蜡等添加剂。据称, 此种浆料对处理涤纶与棉或粘胶纤维的混纺纱特别优越。退浆时, 易从织物上洗掉, 不需要酶处理。

近有日本松本油脂制药株式会社生产的商品名称为玛珀佐尔的聚丙烯酸酯类浆料, 它有多种型号, 其中 S-50 是由丙烯酸甲酯 87%、丙烯酸钠 8%、丙烯腈 5% 三个组分经阴离子聚合而成, 聚合度为 700, 有效成分 50%。适用于涤/棉、涤/粘混纺薄织物及锦纶、醋酸纤维素等。

### (二) 印染助剂中的整理剂

整理剂是指那些能赋予纺织品成品以刚性或柔性、增加其丰满性、重量、手感, 使织物减少折皱度、增加形状保持性、提高疏水性的制剂, 它还可使织物耐久、坚硬、耐洗, 从而提高商品价值和改善服用性能。例如美国 Deering Milliken 公司的一种易去污整理剂专利, 近年来仍受到日本的推荐, 其为一种丙烯酸、丙烯酸酯等的共聚合物。其结构式为:



在此式中: R 是一较低级的烷基;

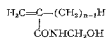
Z 是顺丁烯二酸酐、甲基丙烯酸酯、醋酸乙烯酯、丙烯酸酯、乙酯、氯乙烯、丙烯腈或苯乙烯单体。

m 和 n 等于零或整数, n ≥ 1。

它在纤维上可形成易去污的聚合物膜，这与酸的部分有关；而其耐洗性则由水不溶的丙烯酸酯部分起作用。主要的缺点是对纤维产生不利的硬化影响，通过把亲水的基团嵌入到疏水的聚合物上，可实现其化学改性。

### (三) 非织造织物 (无纺布) 用粘剂及制品

非织造织物的生产方法很多，而粘合法非织造织物是最早投入生产的品种。自1943年美国开始工业化以来，最初用做医用手巾、餐巾等“用即弃”商品 (或称一次性用品)，随后品种不断扩大，产量迅速增加。聚丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，一般说来，具有较好的粘合性能，手感柔软。其缺点是耐热性、耐溶剂性和蠕变性较差。为改善其缺点，往往将2~3种丙烯酸酯或与其它乙烯类单体共聚。在聚合物分子中，引入可以交联的基团，如—COOH、—OH、—NH<sub>2</sub>、—CONH<sub>2</sub>等，这是普通反应型粘剂；在聚合物分子中，引入一种可以自身交联的基团，如环氧基团等，它不需要交联剂就能发生交联反应，这一类称为自交联型粘剂。这种自交联型粘剂，最初是美国罗姆·哈斯公司1964年的专利。它是在丙烯酸酯聚合时，加入0.5—6% (重量) 的N-羟甲基丙烯酸酯，通式为：



n是1或2的整数。丙烯酸酯和0.5—25% (重量) 丙烯酸酯的共聚物，可做无纺布的粘剂。据称其纤维制品的柔软性、耐紫外线变色性、耐溶剂性、耐洗涤剂、透气性、特别是水蒸汽透过性良好。可以做软垫、隔热和吸音材料、液体和气体的过滤材料以及纸、织物、皮革和层压制品表面改性剂。另外，还可用丙烯酸树脂粘剂，生产外科手术医生使用的质轻而不易弄脏、用后即弃的无纺织鞋、帽等。

用丙烯酸树脂生产的“用即弃”制品，如尿布、门垫、擦手及擦脸纸、外科用海绵等，在美国已商品化了。最近有专利谈及生产干燥

的、水可溶胀而水不溶的吸收性制品的操作方法为：

1. 制备由25~98% (重量) 含烯键的不饱和单磺酸盐，如苯乙烯磺酸盐或一元羧酸的碱金属盐 (如丙烯酸钠)，2~50% (重量) 含烯键的不饱和一元羧酸 (如丙烯酸) 以及0.1~5% (重量) N-取代的 (甲基) 丙烯酸酯  $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CONHCH}_2\text{OR}'$  (式中R是H或甲基，R'是H或1~8个碳的烷基)，制成可交联共聚物的5~60% (重量) 的水溶液和/或低级醇溶液；

2. 在不渗透的基体上，如在一平板上或金属筒上、塑料上涂敷该溶液；

3. 加热至30℃以上，最好是90~150℃，使之交联；

4. 从基体上剥离薄膜；

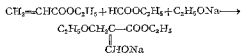
5. 破碎薄膜成片状、窄条或粉末，存储或使用。

配料时可加入少量表面活性剂，如烷基苯磺酸钠和烷基苯酚的环氧乙烷的衍生物，可增加吸收性膜片的润湿性。制造过程，不需要加固剂，也不需要加增塑剂。可用纤维素片、纸、织品或无纺布等做基片。其薄膜是轻度交联的聚合物，它吸水的能力良好且无毒。“用即弃”制品使用方便且卫生，并可节省大量纤维和纸浆。

## 三、在其他方面的新的应用

### (一) 在医药方面的应用

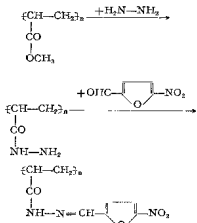
1. 合成维生素B<sub>1</sub>：丙烯酸乙酯已成功的取代了维廉姆 (Williams) 维生素B<sub>1</sub>合成法开始步骤的β-乙氧基丙酸乙酯。用丙烯酸乙酯和甲酸乙酯、乙醇钠同样可得到甲酸衍生物，且提高了产率。反应式为：



此甲酸衍生物再与盐酸乙酐结合，即可得维生素B<sub>1</sub>分子的噻吨部分。

2. 在聚丙烯酸酯上引入低分子的口服药

物可延长药效；将低分子药物接在 高分子链上，由于高分子药物与粘膜的粘接力较高，药物的有效组分解放较慢，从而延长了药效。例如，5-硝基咪唑具有抗菌性，与聚丙烯酸甲酯大分子反应，其产物的药理作用虽比小分子同类药物低，但其抗菌活性，在72小时内仍未消失。反应过程如下：



同样，也可利用维生素B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>，维生素C中的羟基，分别与聚丙烯酰胺、聚丙烯酸反应而高分子化。

3. 用聚丙烯酸酯（如丁酯），可做丸、片剂药品的薄膜包衣材料。

### （二）石油回采（三次采油）的驱油剂

油层原始储量的1/4至3/4用一般方法是无法采出的。为了采出更多的油，可以采用注水驱油的方法。但是水的流动性比油大，对难于渗透的储油地带，注入的水不能穿透。若在水中加入水溶性聚合物，则可降低水相的流动性，使注入的水相向前推动的效率较大，从而可回采出大量的油。这个方法称为“聚合物注入”。做为驱油剂的聚合物，主要要求具有下列综合性能：

- ① 线状结构，分子量分布均匀，胶体或粉状，溶解快；
- ② 增稠能力强；
- ③ 优良的剪切稳定性与低摩阻压力；
- ④ 与盐类的相容性，即耐盐类的性能良好。在各种粘土稳定体系中，例如KCl, CaCl<sub>2</sub>

和NaCl等，对分子量的影响很小；

- ⑤ 适用的pH值和温度范围广；
- ⑥ 在长时间的操作条件下，聚合物不降解；
- ⑦ 特别重要的一点是聚合物对地层的吸附作用极小，因为过量的吸附将导致：

第一，浪费聚合物；

第二，造成部分或完全堵塞，因而降低了地层的渗透能力；

第三，为了补偿吸附作用的损失，就需要提高注入聚合物的浓度，即提高聚合物溶液的粘度，这样要求注入压力就较大，因而使油走向地层破裂的危险性增加了。如果地层破裂则将妨碍油的回采，因为注入的液体穿过裂缝损失了，不能通过地层推动油。

困难在于找到一种具有所需要的性能、并且经济的聚合物。

很多专利采用丙烯酰胺的共聚物，包括水解和不水解的聚丙烯酰胺、丙烯酰胺与甲醛或与丙烯酸盐等的共聚物。

美国纳尔科化学公司是用丙烯酸与丙烯酰胺的共聚物。酸：甲酯（克分子比）为4:1到5:1，共聚物的分子量最好是6,000~8,000。它是用过硫酸铵作催化剂，巯基乙酸作还原剂和链转移剂，反应混合物于15~25℃，加入完全冷却的催化剂溶液。诱导期30秒至3分钟，即发生强烈的放热反应，说明进行了聚合作用。5分钟左右聚合作用完成，加入足量的NaOH溶液，以中和此溶液。该共聚物在含有1%（重量）沉淀物，5,000毫克钙/升（按CaCO<sub>3</sub>计）及5% NaCl的卤水中，当pH10、160°F时，经1小时仍然稳定，特别适用于油井注水系统，用以三次采油，并可防止在金属表面或接触含有CaCO<sub>3</sub>、CaSO<sub>4</sub>的水的其它表面结垢，做防垢剂用。

### （三）处理化学污染的水或废水

聚丙烯酸与重金属离子，能在很宽的pH值范围内，形成水溶性的络合物。在此络合物溶液中，加入多元碱，例如聚乙烯胺，立即产生金属-多元酸-多元碱的不溶物沉淀。这

出沉淀，再用少量的无机酸(pH为1)分解。多元酸-多元碱保持不溶，而金属进入滤液滤出，形成高浓度的金属溶液，即可回收金属。不溶的多元酸-多元碱化合物，能再用于络合金属，因此聚合物的损失很小。

此操作可完全除去 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 和 $CN^-$ 。 $Mg^{2+}$ 和 $Pb^{2+}$ 一次沉淀可除去70%。pH值在10以下时 $CN^-$ 离子可与聚电解质生成白色沉淀。 $Fe^{3+}$ 的络合物(桔红色)用无机酸(pH为1)难于分解，所以铁不溶物易从络合物中回收。

此方法可用于各种类型污染的水或废水处理。(1982年10月收稿。)

#### 主要参考文献

- [1] 《Chem. Econ. Handbook (CEH)》，243-244 (1980, 4)
- [2] 《高分子加工》(日)，29 [1]，16-23，38-43；29 [2]，38-43 (1980)
- [3] U. S. P., 2,516,158; 2,591,313; 4,008,164; 4,059,686; 4,060,598; 4,076,928; 4,079,029.
- [4] 天津大学化工系高分子教研室编：《高分子化学》，324-5 (1979)
- [5] B.P., 1,439,248; 1,465,704.
- [6] 《J. Polym. Sci.》，Part A-1, 7(8), 2445-9 (1969)