

涤纶织物亲水整理工艺的研究

鉴定材料之三

纺织部纺织科学研究所合成纤维研究所

一九八七年八月

一、前言

为了改进涤纶吸水性、抗静电性差的缺点，我们曾用 MAA / 涤纶在涤纶织物上接枝共聚，当接枝率在 10% 左右时，其钠盐获得较好的吸湿抗静电性。但这种混合单体在接枝后却存在着离子交换的缺点，因此经硬水洗涤后会失去抗静电性。而且还要求在膨润剂存在下，获得较高的接枝率，方能得到一定效果，这给工业化带来了困难。

为了改进以上不足之处，研究选用一种单体（简称 AWO），涤纶接枝后，在接枝率较低时，就能获得理想的亲水、及抗静电性能，而且还能有效的防止 Ca^{++} ， Mg^{++} 等离子的交换作用。

经研究采用浸轧、汽蒸的接枝方法，在一定的工艺条件下，可以得到耐久的亲水效果。这种工艺可以在印染厂的设备中进行，为实现工业化，创造了有利条件。

二、实验部分

1. 实验设备及原料

(1) 实验设备

a、浸轧机：瑞士 MATHIS 浸轧机，配有压力显示表。

b、汽蒸机：瑞士 MATHIS 汽蒸机，配有调温、调湿、定时装置
调温精度 $\pm 1^{\circ}C$ 。

c、高压汽蒸锅：YXQ 601 280 型高压蒸汽消毒锅（上海医用核子仪器厂）

配有气阀、压力、温度表。

() 原料

() 涤纶织物

a、低弹网络涤纶(羊毛机织物坯布系北京国棉二厂试制品(经纬密度 375×326 根/10cm、 $150d/30f$ 、 $110g/m^2$ 未热定型)

b、58201斜纹涤纶消静调系上海针织六厂产品(经纬密度 47×38 根/cm、 $68d/f$ 、 $75g/m^2$ 、未热定型)。

② A型、B型抗静电剂：本组自己合成，20%水溶液。

③ 引发剂： $(NH_4)_2S_2O_8$ 系北京化工厂产品。化学纯。

④ 表面活性剂：JFC系北京洗涤剂厂产品，工业级。含量86%。

2 实验步骤

① 坯布精练(2g/1洗衣粉100，沸2小时再用水洗净)。

② 将准确称量的引发剂加入到含有一定量的单体及表面活性剂的蒸馏水(或去离子水)中搅匀。

③ 取精练后的织物放入浸透。用浸轧机在一定压力下浸轧，二浸二轧。

④ 轧后织物放在汽蒸设备中汽蒸。控制一定的温度和时间。

⑤ 汽蒸后织物用清水在70℃洗涤10min，不时搅动，以除去均聚物。最后用冷水漂洗三遍、晾干。

3. 分析方法

(1) 表观接枝率G%

$$G\% = \frac{\text{接枝后布重} - \text{未接枝布重}}{\text{未接枝布重}} \times 100$$

注：接枝和未接枝布重均为105℃恒重六小时后的重量。

(2) 起电电压及半衰期 V/S (单位伏/秒)

仪器：LFY-4型感应式静电仪(山东纺织研究所)

针尖离织物距离20mm。

感应头离织物距离14mm。

高压放电电压：8000伏。

放电时间：30秒

温湿度：20℃，45%RH

(3) 表面电阻率 ρ_s (单位欧姆)

仪器：ZC36型超高电阻测试仪(上海第六电表厂产)

温湿度：20℃，45%RH

(4) 摩擦电压：V (单位：伏)

仪器：RST-201型摩擦电压测试仪(日本株式会社兴亚)

商会产)

摩擦时间: 1分钟

温湿度: 20°C, 45% RH

(5) 洗涤试验

水仙牌双缸洗衣机, 双向, 中性洗衣粉 2g/l, 浴比

1: ≥ 200。

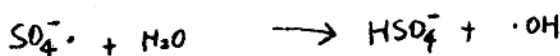
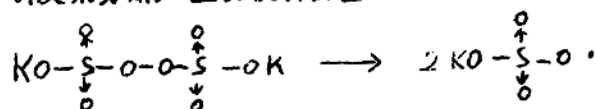
洗涤方法

a. 一次洗涤: 皂洗 (20°C) 4分, 脱水 → 清水洗 2分, 脱水 → 清水 2分, 脱水。

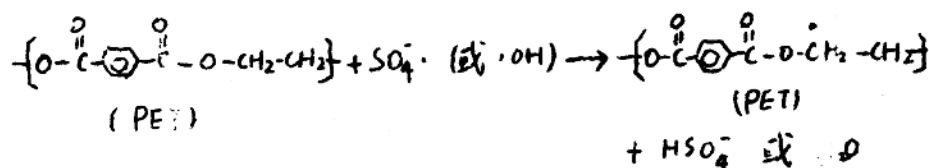
b. 五次洗涤: 皂洗 (20°C) 20分, 脱水 → 清水洗 2分, 脱水, 重复漂洗 3次 → 清水洗 28分, 脱水 → 清水洗 2分, 脱水, 重复漂洗 3次 (清水漂洗共 40分钟)。

4. 接枝共聚原理

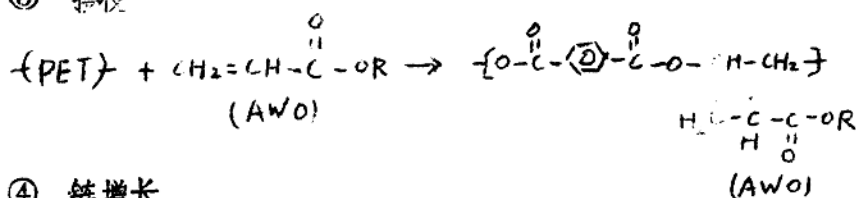
① 引发剂分解产生初级自由基



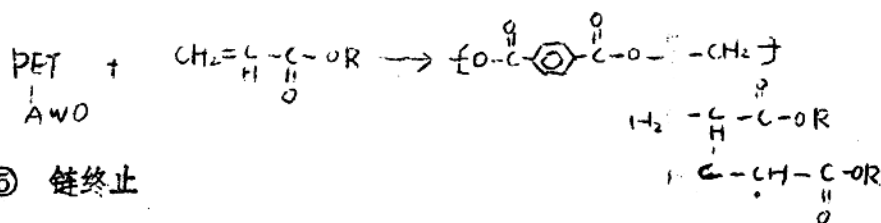
② 聚酯被活化 (以聚酯的一段链节为代表)



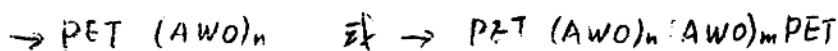
③ 接枝



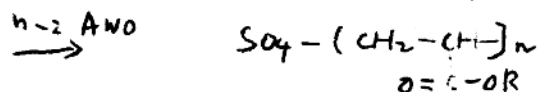
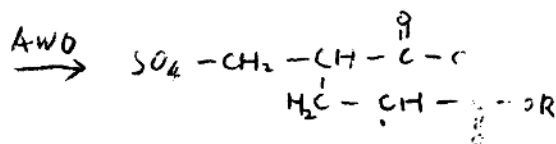
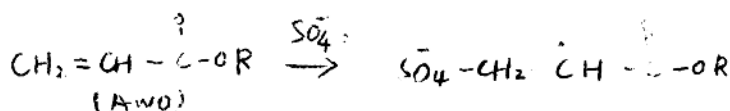
④ 链增长



⑤ 链终止



⑥ 主要副反应



三、结果与讨论

(一) 接枝效果重现性差的原因分析及防止措施。

在实验过程中发现接枝效果重现性较差。我们首先在耐洗方法上。采用大浴比(浴比大:1:200)以防止洗涤搅拌不均引

起的干扰。并着重在工艺操作方面检查问题。

1. 接枝基本条件

表一、(洗涤5次)

NO	方 法	半衰期(秒)
1	烘干 150°C ，5分钟	>200
2	包在锡纸内 110°C ，10分钟	17
3	凉干汽蒸 120°C ，5分钟	>200
4	湿样汽蒸 120°C ，5分钟	1

从以上四个实验可以看出蒸汽对接枝反应的重要性。在水相中的抗静电剂及引发剂等，由于被蒸汽带入纤维的非晶区而发生接枝反应使耐洗效果不好。NO:2由于样品基本封在锡纸里，是靠样品带入的水份发生蒸汽的，所以也有一定效果，但NO1和NO3，都只可能在表面聚合，所以不耐洗。

因此，蒸汽在过程中，不但作为加热介质，而且能使纤维微细结构(非晶区)松弛，并有传送反应原料的载体作用。

2 与蒸汽的接触情况

表二 (洗涤次数: 5次)

编号	操作及设备特点	V/S(绸)	V/S(呢)
1 a	日本 WAKAYA 间歇式汽蒸箱, 挂在外层 120°C, 45 分 (含升温时间)	220/3.5	360/5
1 b	设备同上, 织物紧夹在衬布中间 120°C, 45 分 (含升温时间)	430/360	600/360
2 a	东德 zittau 连续式蒸化机缝在衬布上 116°C, 12 分钟	240/3	340/3.5
2 b	设备同上, 连接在布之间 116°C, 12 分	180/5	170/1
3 a	A 法, 用高压消毒锅布置在有底的内筒上 120°C, 5 分 (不含升温时间)	260/9	300/2.5
3 b	B 法, 设备同上, 布置在无底的内筒上 120°C, 5 分 (不含升温时间)	280/2	360/2.5

注: 每组除汽蒸外, 其他条件都相同

从以上三组试验看出, a 都不如相应的 b。这进一步提示了蒸汽的作用对整个过程的敏感性和重要性。

3. 汽蒸时空气的影响

表三 (汽蒸用 B 法) 洗涤次数: 20 次

放气时间	0	3 分	5 分	10 分
半衰期 (秒)	760	12	12	6

~ ~ ~

从上看，在高温高压 加热到 100°C 时，由于排汽时间不同，对效果也有明显的影响。可见系统中存在空气，其中少量氧气。会促使活化物链增长终止。使接枝率降低，效果变差。

4. 浸轧织物放置时间的影响

在生产条件下不可能浸轧后立即去汽蒸。考虑到引发剂的分解，单体的自聚，我们做了以下实验。

表四。轧布放置与半衰期关系

编号	放置时间 (hr)	V/S (L20)*
145-1	0	300/2.5
145-2	0.5	440/2.5
145-3	1	400/4
145-4	2	420/3
150-4	6	270/3
164-14	24	630/200

* 20次洗涤结果

注。轧后织物都用塑料袋密封贮存

由上表看出，在密封下，放置6小时，抗静电效果基本没有变化。但时间太长，则不安全，因此在生产中，必需注意生产组织。

5. 浸轧液放置

表五. 轧液放置与半衰期的关系

编 号	放置时间 (hr)	V/S (L20)
165-4	0	370/7
169-4	4	340/10
150-3	24	440/41

从上表看出。浸轧液放置时间较长超过半天。有可能使引发剂分解。抗静电剂自聚。使效果变坏。因此在生产中。必需随用随配。

6. 浸轧液的连续使用

考虑到生产的实际情况。我们做了在放置轧液中补加引发剂的实验。

表六. 补加引发剂对轧液放置的影响

编 号	放置时间 (hr)	V/S (L20)	补加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.8%
144-3	0	230/3.5	0.5
147-2	24	370/17.5	0.5
149-2	96	310/7	0.5
149-5	100	380/17	0.5

以上实验。证明引发剂的分解是影响轧液放置的主要因素。可以通过补加引发剂解决。

7. 稳定性验证实验

找到稳定性差的原因后。我们连续进行了若干次实验。结果见表

七。

表七、稳定性实验

编 号	165-4	166-1	167-1	171-3	172-4
V/S(20)	380/6	380/3.5	240/2	480/4	370/9

上表说明。只要严格控制各步操作条件。即可得到重复性较好的结果。

(二)、抗静电剂溶液组成对抗静电性能的影响

1、抗静电剂浓度的影响

抗静电剂浓度是影响抗静电效果的重要因素。我们在 MATHISY 蒸机上进行实验的结果见表八。

表八： 抗静电剂浓度的影响

编 号	抗静电剂浓度	0 次	5 次洗涤后		
		V/S	V/S	$\rho_s(\Omega)$	摩擦电压V
96-6	0	520/60	800/60	3.6×10^9	840
96-1	1 %	320/28	640/60	1.6×10^9	440
96-2	2 %	150/15	340/15	7.6×10^8	128
96-3	4 %	80/0.5	200/2	6.4×10^8	34
96-4	6 %	82/0.5	120/2	3.2×10^9	26
96-5	8 %	78/0.5	80/0.5	7.2×10^8	10

注： $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.75% FFC 0.1% 20°C 汽蒸5分

仿毛织物

由上表可见，在实验范围内，抗静电剂浓度增大，织物的各种抗静电性能变好。符合自由聚合动力学方程。

$$R_p = K(\text{cat})^{1/2} \cdot (\text{PETI})^2 (M)$$

从抗静电性能和经济观点综合考虑，选用 4 % 的抗静电剂浓度较合适。

2、引发剂浓度对抗静电性能的影响

引发剂的用量对织物的抗静电性能影响见表九。

表九： 引发剂浓度对抗静电性能的影响

编 号	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ %	V/S (20 次洗)
165-9	0.25	420/9
156-2	0.50	200/2
165-10	0.75	200/3
165-11	1.00	280/2.5
144-16	1.50	220/5.5

注：织物为消静电，用医用高压锅汽蒸

实验表明，引发剂的浓度在 0.5 ~ 1.5 % 范围内，抗静电效果均较理想。在 0.25 % 以下，引发效果差，抗静电效果变坏，主要是由于引发剂的自由基浓度不足造成的。

3、混合单体比例对抗静电性能的影响

用 A、B 两种不同结构的抗静电剂单体，观察单独及混合接技的效果，结果见表十：

表十:

单体比例的影响

编 号	原 料	$\rho_s(L_5)$	$V/S(L_5)$
	A型(%):B型(%)		
79-3	4:0	1.5×10^{10}	420/2
79-6	3:1	5.7×10^{11}	400/2
79-5	1:3	4.6×10^{11}	400/1.5
78-6	0:4	2.4×10^{11}	500-2.5

注: 仿毛织物 交链剂浓度 2% 其它 表八

实验说明, A:B 为 3:1 或 1:3 均比单独使用时抗静电剂效果好, 这可能是因为二种不同的单体混合后具有协同作用。

4. 单体的分子量对抗静电性能的影响

抗静电剂所含亲水基团的大小, 直接影响其抗静电性能, 实验结果列于表十一:

表十一： 单体分子量对抗静电性能的影响

编 号	分子量 X_1	织 物	$V/S(5)$
8-1	X_1	呢	520/60→440
94-1	X_2	呢	170/1.5
165-7	X_3	绸	290/1.5
94-2	X_4	呢	150/2
4-4	X_5	呢	340/60→280
94-4	X_6	呢	880/60→800

注： X_1 表示抗静电剂的分子量。1 越大分子量越大。条件同表八。抗静电剂浓度 4 %。

实验表明，当抗静电剂的分子量为 X_1 、 X_5 、 X_6 时，经处理的织物抗静电效果差。因为 X_1 分子量太小，所以亲水性小。而分子量过高时，则导电性少。都不利于得到持久的抗静电性能。所以，我们选择抗静电剂的分子量为 $X_2 \sim X_4$ 。

3. pH 值对抗静电性能的影响

表一二 溶液 pH 值对抗静电性能的影响

编 号	pH	$V/S(5)$ 绸	$V/S(5)$ 呢
83-1	4	380/3	450/4
83-2	6	450/4	600/1
83-3	7-8	400/6	580/3

由表十二可见，在实验范围内， pH 值对织物的起始电压和半衰期基本无影响。

6. 交链剂的影响

表十三 交链剂对抗静电性能的影响

编 号	六羟 (%)	G %	V/S (20)
172-4	0	0.20	280/9
172-8	1	0.26	340/4.5
172-9	2	0.30	400/9
172-10	4	0.35	400/15

由上表可见，加入交链剂（六羟甲基三聚氰氨），抗静电性能基本变化，但可使接枝率提高，这是由于交链剂只能与抗静电剂中少量的羟基发生交链，故接枝率提高主要是交链剂的影响，而交链剂本身无亲水效果，且使织物手感变差，所以实验条件下以不加交链剂为宜。（用N-羟甲基丙烯酰胺也有同样的情况）

7. 表面活性剂的影响

表十四 表面活性剂对抗静电性能的影响

编 号	JFC (%)	V/S (20)
172-7	0	440/30
172-4	0.1	280/9
172-5	0.2	400/6
172-6	0.4	520/23

由上表可见添加1%~2%的表面活性剂,可使半衰期缩短,因为表面活性剂可增加溶剂向织物内部的渗透能力。当表面活性剂浓度由2%增至4%时,起始电压升高,半衰期延长。可以推断,这是表面活性剂中聚氧乙烯醚链段上的 α -碳原子被活性剂消耗了单体,致使接枝率降低半衰期延长。

(三)、汽蒸工艺的研究

1、汽蒸温度和时间对抗静电性的影响

经过探索实验,本接枝反应只能在织物浸轧后湿态下,在蒸汽气氛中才能进行接枝反应,下表即为浸轧后,迅速用MATHIS 蒸发机汽蒸的结果。