

十、考察

在丝绸精练中应用蛋白酶的目的终究是为了在现有情况下改善精练后绸的风格，对此有很多必须解决的问题，这就是：

(1) 若仅用酶进行精练，虽然能够除去丝胶蛋白，但不能除去捻丝油等油分及其他污垢等不纯物。

(2) 由于精练温度不高，不能期望丝胶膨润。

(3) 温度变化，酶的活性将随之发生很大变化，因此必须控制精练液的温度。

(4) pH值变化，酶的活性将随之发生很大变化，因此必须控制精练液的pH值。

(5) 酶的价格高，精练的成本也高。

(6) 假设酶精练液可以连续使用，也必须对各种酶预先通过实验找出其条件。

(7) 除特殊的酶外，精练液的温度不宜过高，因此用还原剂不能一次完成精练漂白，所以必须通过其他途径进行漂白。

(8) 在60°C左右不能期待精练液的液循环。

诸如此类的问题很多，需要一一考虑其解决方法。例如，关于(1)需要用碱剂等进行某些前处理；关于(2)是否可以考虑在酶精练前预先在100°C的高温中浸渍一定时间，即使只有一次也可以使丝胶膨润。即使仅用水在100°C条件下进行前处理也比不前处理的练减率高，这就证明了这一点；关于(3)可以引入温度控制机；关于(4)可以在准备精练液时加入pH缓冲剂调节pH值；关于(6)今后在作实验时可以假设条件；关于(7)使用双氧水有可能一次完成精练漂白；关于(8)可以使用强制液循环装置。至于(5)只能期待厂家解决。

综合上列所述，一般认为现阶段仍以通过前处理尽可能除去丝胶，然后用少量的酶进行精练，最后进行漂白的工艺是最佳工艺。好在最后进行漂白操作仍能保持酶精练的良好风格。最大的问题是，上衣用面料的坯布必然要经过染色加工，而一般认为染色后的风格与传统的精练相比没有变化，有关这一点，必须考虑恢复其风格的染色方法。此外，最适宜的pH值为3的酶有可能一次精练染色，故今后打算在这方面作些实验。

王正好译 蔡一本校

摘译自《纤维加工》，40卷，7期，
8—17页(1988)

聚丙烯纤维的热粘合

S. B. Warner

热粘合是织造布工业中使用广泛的一种热轧光方法。虽然还有各种各样其他的热粘合方法，但是热轧光仍是一种用简单的制造方法来生产织物的工艺。正如使用该方法的许多公司，此技术起源于造纸工业。热轧工艺经常用于纸制品的固结或轧花，因为该方法主要是在生产部门得到发展的，所以在这种热粘合过程中出现的热—力学机制在公开文献上很少发表，多数公司把粘合技术当作专利信息。

热粘合是这样一种方法，使低密度织物穿过两根辊筒中间，对辊筒之一或两根予以加热，其中一根辊筒通常具有专门设计的粘合花型。但是用两根光滑的辊筒能够有效地模拟该方法，如图1所示。当织物通过钳口时，纤维经受加热和横向压缩，选择适当的粘合状态，实现熔触以使织物粘合。本文论述织物通过钳口时出现的颇为复杂的热学和力学过程。

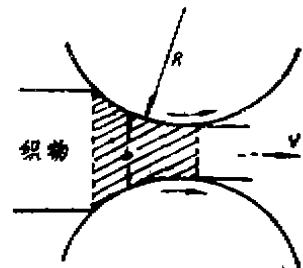


图1 轧光机热粘合的简图

推动本项研究的主要起因是想弄清楚为什么在用加热的方法粘合聚丙烯(PP)时在粘合区周围会形成脆性失效。根据平面各向同性的虎克材料的研究表明：织物强力接近于纤维平均强力的3/8的理论值。注意到本文研究的织物里PP纤维满足在平面上随机取向这一条件，但是这些纤维在定向过程中有明显的排列成行的倾向，人们有理由假设：织物张力大于纤维平均张力的3/8。然而事实与此相反，纤维和非织造物的力学试验表明：织物的强度显著地低于理论估计值。例如，织物在单向的拉力试验中，断裂伸长仅仅大约为纺粘聚丙烯纤维的10~15%。

以上提到的粘合方法在织物上产生某种粘结现象,使用光学显微术和扫描电子显微术(SEM)能够很容易地看清楚,为了详细描述粘合过程,了解粘合过程的特征是必要的。

在本文中用差微扫描测热法(DSC)研究织物样品,用刀片将粘合区和未粘合区分开。用一Dupont1090热分析仪在 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的情况下对1—1.5mg样品扫描,结果如图2所示。注意到不管在粘合区或未粘合区,显示出熔化温度高于静止状态(即在DSC再加热)下冷却的聚合物的温度。再次表明在粘合时保持了纤维的完整性。粘合区和未粘合区之间的差异是很清楚的。用差微“DSC”表示在图3上,将粘合部份放置到试验容器里,将相同重量的织物放置到对照容器里,人们很容易看到粘合的热效应,粘合部分比起未粘合的纤维有稍高的热稳定性。

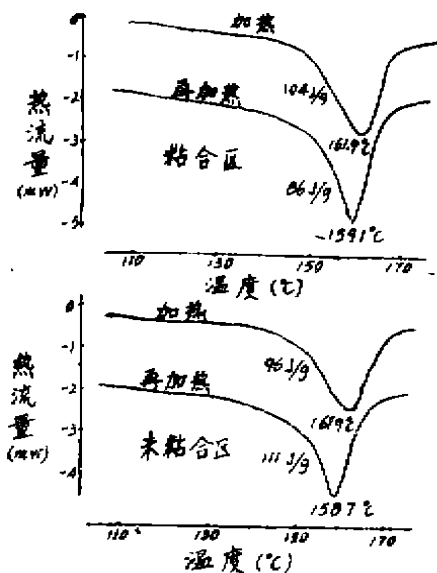


图2 在聚丙烯织物的粘合和未粘合区上差微扫描测热法的结果

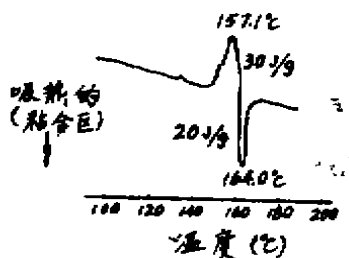


图3 在粘合(样品)和未粘合(对照)部分的差微DSC

扫描电子显微术也表明,大量的剪切现象如同因几何学关系引起的变形一样出现在粘合过程中。显微照片十分清晰地显示出,粘合厚度小于未粘合纤维直径的两倍,即 $33\mu\text{m}$ 粘合厚度和 $18\mu\text{m}$ 纤维直径。断裂面检验表明,大多数纤维在断裂纤维的端部有“足踵”状,这种“足踵”现象的来源在显微照片上很清楚,在粘合区的周围断裂纤维带有不太明显的塑性变形,不再附着在变了形的且热处理过的纤维基干上。鉴于这些纺粘纤维在单向试验中自身应变大于100%,这一现象颇为出人意料。关键的问题是为什么四周的材料成了脆弱的?在粘合区四周的材料的热变化过程究竟是怎样的?

热粘合织物力学行为的另一重要方面是织物力学,即纤维的应力分布等,这一问题没有在本文中论述,但可能是以后论文的主题。

实验

因为热粘合应用于各色各样的聚合物和织物,在本文中作了一般性的讨论。一种织物即Kimberly-Clark Corp, Roswell Georjin销售的Spunguard卫生护理织物将用作所有粘合的例子,它的实际制造过程未曾公布,但是通过评价织物的性质和热粘合中的工艺状况,在此可以足够精确地重现其工艺变量,对其他织物可类似地进行分析。

Spunguard织物测得的基本重量约为 $47.5\text{g}/\text{m}^2$,在叠层制品的结构中由三层组成,外层用纺粘PP,中心用熔喷PP,织物的大约2/3是纺粘PP,纺粘纤维直径约 $18\mu\text{m}$,熔喷的纤维直径从 $<1\mu\text{m}>10\mu\text{m}$ 。

在织物的光学和扫描电子显微照片上,粘合点成菱形,粘合点周缘相对粘合面积用光学和电子显微术判断,与文献报道的相一致,该值分别约为1mm和20%,粘合区在光学显微镜检查中是半透明的,散射光比等效纤维厚度时的小得多。因为纤维余下部分高度定向,粘合区域是随机双折射的,不可能很方便地测定双折射。

用在纺粘聚丙烯织物时的温度,压力和线速度在分析中是需要的,但是能够比较简单地予以估计,根据文献用作粘合PP的典型辊筒温度为 $150\sim 170^{\circ}\text{C}$,因为本分析中需要下限,所以温度用 155°C ,比最高的熔化点低 5°C ,可能使用的线速度约为 $100\sim 300\text{m}/\text{min}$,钢辊筒之间产生的压力可从已

知的接触长度、辊筒直径和载荷利用赫芝公式进行计算。辊筒加压一般在 10^4kgf/m 的范围里,对钢制或钢-尼龙辊筒钳口中的柔软聚合物的压力进行计算,需另作分析。

本文中应用简单的实验估计压力,在 150°C 的热压容器中,织物的样品用一个冷的压头相连,压头和加热的板在已知压力下短暂地发生接触,其粘合过程与压力在 $2.5 \sim 7 \times 10^6 \text{kgf/m}^2$ 的范围批量生产织物中的粘合过程相近,结果和更细致的计算结果一致。

热学—力学机理

在加热粘合期间同时发生许多过程。这一节介绍主要概念。通过熟悉这些概念,读者可以深入地理解粘合过程。不准备对提到的影响作精确的计算,在这一节里缺少实验数据这一点不能看作是缺点;我们所介绍的概念主要建立在基础原理上。

热量传递

进入钳口的织物基本上是在温室。辊筒温度约 155°C ,热量从辊筒穿过接触面传到聚合物。该过程相当于热量流到一块有限的平板,可用常用的方法计算。困难之处在于织物通过钳口时其密度发生变化,因此热传递系数,热传导率,板的厚度等也发生变化的。然而该问题已有文章近似地作出了解答。Kerekes的研究表明:加工中纤维从大约厚 $300\mu\text{m}$ 压缩到 $30\mu\text{m}$ 其静止时间大约为 13 毫秒,粘合点相对说来不存在孔隙,使用梯度柱密度测定法表明粘合区的空隙率约为 5%。

另外的试验结果认为:通过热传导进行的热传递是很少的,事实上,根据织物性能最有利的估计进行计算表明:织物中心的温度仅上升到 120°C 左右。这样织物中心的温度显著低于聚丙烯的最高熔化温度。因此单靠热传递大概不能给粘合中心提供所需要的热量,以使粘合部位达到这种特性:局部熔化的迹象,95%的理论密度、合理的强力等。

变形热

应予考虑的热量输入的另一重要源泉是变形引起的加热现象,通过大的压缩力所需要的变形功将足以在粘合点加热聚合物。

$2.5 \sim 7 \times 10^6 \text{kgf/m}^2$ 的压力引起织物的压崩,从大约 $300\mu\text{m}$ (满密实的 $1/6$) 到大约 $33\mu\text{m}$ 的最终厚度 ($52\mu\text{m}$ 将是满密实的),这样出现物质的流动。

用 May 等发展的一种分析方法,可以粗略地估计变形热。这里的情况比他们的模拟更复杂。May 等考虑了颈缩拉伸的情况。另一方面,作为流动和在变形过程中从粘合点的下面挤压出的物质,热粘合包括不等温压缩。研究表明:在变形过程中产生使温度升高 $35 \sim 40^\circ\text{C}$ 的热量,然而,聚合物的熔化热消耗掉热量的一部份,这样,变形可以使温度升高 $30^\circ \sim 35^\circ\text{C}$ 。

总之,考虑在粘合点下,PP 织物的中心所呈现的温度,辊筒的热传递是不够的。在粘合点下变形热是主要的,有助于温度升高,但是粘合材料的性能表明将会同时发生另一重要过程。

Clapeyron 效应

Clapeyron 效应是一个简单的概念,压缩下的聚合物分子的熔化比起大气压下熔化需要输入更多的热量。根据 Wunderlich,压力提高聚丙烯熔化温度的作用为 $38\text{k}/\text{kbar}$ 。在粘合点,那里压力最高,聚合物的熔化温度增高。如果压力单纯是静水压力式的,那末熔化温度增高大约 15°C ,虽然流体不是静水压力式的,从粘合点下面流动是困难的,表明聚合物经受的大部分压力作为静水压力式的,粘合点下面的聚合物的熔化温度将相应增高,远离粘合点的聚合物的熔化温度限制了辊筒温度。因此织物表面的温度在没有粘结的情况下从来不可能升高到约 155°C 以上,在粘合点下压力限制着熔化的范围。

同另一些聚合物一样,聚丙烯并不固定在单一温度时熔化;更确切地说,它是在一定的温度范围内熔化的,如图 2 所示。在粘合点,PP 的实际熔化温度上升大约 10°C ,超过在大气压下使用 DSC 所显示的熔化温度。这样在 155°C 的均匀温度和压力作用下的织物部分熔化。通过对大约 145°C 以上范围的 DSC 曲线进行积分,可以计算熔化的范围。结果表明晶体的大约 10%—热稳定性最差的晶体—已熔化。这样,更稳定(定向)的晶体并不熔化,保护了纤维的完整性,至于我们研究的多层叠合织物,一般熔喷纤维

的热稳定性低于纺粘纤维。这样最适度的假定是：通过粘合大约有30~40%的PP保持为结晶体。除了已远高出其玻璃态温度的非晶体材料之外，只有表层和不稳定晶体是熔化的并变成可以流动。更多的热稳定聚合物基本上在温度和压力下经短暂的热处理。然而，X线衍射术表明并无 β 相聚丙烯生成的迹象。

流 动

这一节的问题不是要估算流动量，而是简单地指明：对一种良好的、坚固的粘合的形成，流动大概是至为重要的。在粘合过程中，或多或少地保持了纤维的完整性，在出现了熔化和流动之后至少是已经固化了的聚合物的机械联结作用使纤维粘合起来了。我们可以小心地对纤维的粘结点加以试验，扩散对获得好的粘合是否必要，这是最后章节的课题。

增加温度和压力会改善流动，但是压力也增高了聚合物的熔点，温度和压力皆能增强热处理，热处理可使聚合物的粘度增高，导致流动性下降。增加工艺速度明显地将以复杂的关系改变流动—更少的时间、更高的剪切速率、更低的温度。

在粘合过程终了，粘结辊筒分离之际，聚合物在新的环境中凝固、结晶过程发生在熔化了的那些区域。特别是在粘结点周围的材料在工艺过程中可以从粘结点的下面受挤出作用，周围的材料在粘合温度下进行热处理之后可以结晶成非定向状态。不论是非定向状态的结晶化或热处理均能使半结晶聚合物脆化。松弛、结晶和粘合强度之间的关系已有文献讨论。在这些或那些粘合织物离开粘结辊筒之后，它们是怎样冷却的人们还不知道。

扩 散

经典扩散分析理论不能确定熔化的聚合物分子是否有充分的时间完全扩散。这样，Reptation理论已被用来估计扩散距离，分析结果认为产生了一些扩散。在热粘合中经历的时间和温度不足以消除分界面的储存作用或纤维的完整性，扩散的距离为10埃（ 10^{-8} 厘米）而不是100埃，扩散仅发生熔化流形成接触的粘合部份。研究结果认为：

对形成一种坚固的粘合，流动比扩散更为不可缺少。但是这个结论需要实验数据来证实。

结 论

运用工艺条件的简单估计和粗略的计算以评价聚丙烯中的热粘合，分析表明：热粘合的工艺过程是不简单的，织物的压实和加热，织物变形和部份熔化，聚合物流动和因凝固作用机械地固结到相应的位置。

分析结果明确指出：单靠在13毫秒的粘合时间里传到织物里的热量是不足以使织物中心的纤维达到熔化温度的。变形热足以使PP的温度大约升高35°C，该温度升高是计算的上限，据许多理由聚合物获得该温升的最高值是不可能的，由于出现（吸热的）晶体熔化。压力使得在粘结点下的聚合物的熔化温度升高约10°C，压力也促进流动，使热量传到粘合的中心，对于一个好的粘合的形成，流动大概是一个基本的要素。聚合物自行扩散的范围仅限于几十个埃，不大可能对粘合作用起关键性影响。由于它的热—力过程，在粘结点周围的材料是脆弱的，大多数用热轧工艺生产的粘合织物的强度受粘结点周围的材料力学性能所限制。

于正书译 张善同校

译自Text. Res. J., 3期, 151—156页

(1989)

(上接第25页)

以说明加捻区长度是非常重要的。

为了更充分的估价，应该考虑纺纱参数

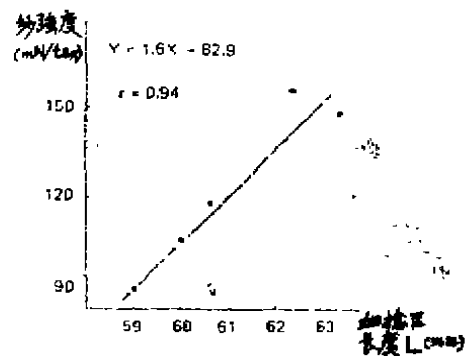


图 12

和机器参数对摩擦纺纱的成纱机理的影响。这些参数可以是纱线捻度、原材料种类、吸风力大小、摩擦性能、纺纱速度等等。

陈克彰译 编辑部校

译自Text. Asia, 9期, 130—133页(1989)