

ISSN 1001-0564
CODEN BFXUEN

北京服装学院学报

(原北京化纤工学院学报)



JOURNAL OF BEIJING INSTITUTE OF
CLOTHING TECHNOLOGY

ISSN 1001-0564



1997
第 17 卷

2

北京服装学院学报
BEIJING FUZHUANG XUEYUAN XUEBAO
1998年 第18卷 第2期
(1981年创刊 · 总第32期)

JOURNAL OF BEIJING INSTITUTE OF
CLOTHING TECHNOLOGY
Vol. 18 No. 2 1998
(Sum No. 32 Started in 1981)

主 办 单 位：北京服装学院(100029 北京和平街北口)
编辑、出版及发行者：《北京服装学院学报》编辑室
主 编：武荣瑞
印 刷 单 位：北京邮电大学出版社印刷厂
定 价：每期 3.00 元，全年 6.00 元
发 行 范 围：公开发行 半年刊
订 购 处：高校自然科学学报联合征订发行组
(首都医科大学期刊社,100054)

Sponsored by Beijing Institute of
Clothing Technology
Edited, Published & Distributed by
Editorial Department of the Journal
Editor-in-Chief: Prof. Wu Rongrui
Address: North End of Heping Street
Beijing 100029

刊号： $\frac{\text{ISSN } 1001-0564}{\text{CN } 11-2523/\text{TS}}$

1998年10月出版

《北京服装学院学报》第4届编辑委员会

主 编 董纪震

副主编 郭 英 于伯龄

常务委员 (按姓氏笔划为序)

于伯龄 于乾标 华正权 李继生

沈淦清 郭 英 董纪震

委 员 (按姓氏笔划为序)

马贵璋 尹元根 王文博 朱承武

吕逸华 张立昂 吴 刚 吴敦汉

陆黎仙 周亚夫 周绍箕 武荣瑞

姜胶东 高名伟 黄定生 潘强余

北京服装学院学报

1997年

第17卷

第2期

目次

- EAS对CPA/LDPE共混体系的增容作用.....李梅 姜胶东 付中玉(1)
- 机械发泡法制备PVF泡沫塑料的稳定性研究
.....王锐 陈放 臧已 卓旭辉(7)
- 苯乙烯-马来酸酐共聚物的合成.....刘成凯 纪箴 周卫华(13)
- 纯棉织物次氯酸钠法冷轧堆前处理.....沈淦清 伍良(20)
- 羊毛织物的蛋白酶处理及苋菜红染色研究.....赵学恒 于伯龄(25)
- 80/20中空涤/棉混纺织物的舒适性能测定
.....周璐瑛 王越平 刘慧萍 盛安子 方新宇(34)
- 直接酯化法合成对苯二甲酸双羟丁酯反应中1,4-丁二醇含量的测定
.....刘尔嘉 谢晓峰 何进章 陈星枚(40)
- 工业废水中痕量三乙胺的直接气相色谱分析.....田树盛 薛凤兰(44)
- 硬盘维护工具的设计.....李雪飞 修毅(48)
- 高速公路计算机收费系统EFCS01管理软件的设计.....张亮 华正权 孟庆昌(55)
- 空间RSSP传动机构的运动综合法.....潘慧明 王文博(62)
- 二阶线性微分方程解的有界性和无界性.....单洪忠(69)
- 服装消费行为与个人基本属性的关系.....赵平 吕逸华 何群 任子中(74)
- 综 述 ·
- 车缝附件在服装生产中的应用.....姜蕾(83)
- 专 论 ·
- 纤维的结构和性能(X).....清水二郎(90)
- 简 讯.....(12,19,47,68,73,90)

JOURNAL OF BEIJING INSTITUTE OF CLOTHING TECHNOLOGY

Vol. 17

No. 2

1997

CONTENTS

- The Promoted Effect of EAS on Compatibility
of CPA/LDPE Blend Li Mei, et al (1)
- Study on the Foam's Stability of PVF Cellular
Plastics Prepared by Mechanical Foaming Wang Rui, et al (7)
- The Preparation of Styrene-Maleic Anhydride Copolymer Liu Chengkai, et al (13)
- The Cold Pad-Batch Pretreatment to Cotton Fabric
with Sodium Hypochlorite (NaClO) Shen Ganqing, et al (20)
- Enzymatic Treatment and Amaranth Dyeing of Wool Fabric
..... Zhao Xueheng, et al (25)
- Determination of Comfort of 80/20 High Absorbent
Hollow PET/Cotton Fabric Zhou Luying, et al (34)
- Determination of 1,4-Butandiol in the Process of Direct Esterification
Synthesis of Bishydroxybutyl Terephthalate Liu Erjia, et al (40)
- Direct Analysis of Triethylamine at Trace Level in the Industrial
Wastewater by Gas Chromatography Tian Shusheng, et al (44)
- The Design on A Maintenance Tool of Harddisk Li Xuefei, et al (48)
- The Software Design for the Management Computer of
Expressway Fare Collecting System EFCS01 Zhang Liang, et al (55)
- Kinematic Synthesis of the Spatial
RSSP Drive Mechanism Pan Huiming, et al (62)
- Boundedness and Unboundedness of Solution
of Second Order Linear Differential Equation Shan Hongzhong (69)
- Study On The Relationship Between Personal
Basic Attribute And Clothing Consuming Behaviour Zhao Ping, et al (74)
- Application of Sewing Attachments in Clothing Production Jiang Lei (83)
- Structure and Properties of Fiber (X) Jiro Shimizu DE (90)
-

EAS 对 CPA/LDPE 共混体系的增容作用

李梅* 姜胶东 付中玉

(纤维材料工程系)

摘要:采用扫描电镜(SEM)、红外光谱(IR)、Molau 实验等方法,研究了乙烯-丙烯酸无规共聚物(EAS)对共聚酰胺(CPA)和低密度聚乙烯(LDPE)共混体系的增容作用. 研究表明:EAS可以明显改善 CPA/LDPE 共混体系的相容性,其增容机理是氢键作用及在熔融共混过程中 EAS 分子上的部分-COOH 基与部分 CPA 的端氨基发生酰胺化反应所生成的 EAS-g-CPA 恰为共混组分的界面相容剂.

关键词:共聚酰胺;低密度聚乙烯;相容剂;共混

中图分类号:TQ323.6;TQ316.6

0 前言

CPA 的用途之一是作为热熔胶^[1],广泛应用于服装、民用装饰、汽车内装修等领域. 本实验用的 CPA 为 PA6,PA66,PA1010 三元无规共聚物. 由于此 CPA 结晶能力差, t_g 低,吸湿力强,当用熔喷法制造薄型无纺布时,存在成形时间长,易发粘,尺寸稳定性不佳等问题. 本文试图通过将 CPA 与适量的具有高结晶性又几乎不吸湿的聚烯烃(LDPE)共混的办法来改善上述缺点.

因 CPA/LDPE 为不相容体系,为获得理想的、稳定的相形态和良好的可纺性,需要添加适宜的相容剂. 本文仅讨论 EAS 对 CPA/LDPE 共混体系相容性的影响,即 EAS 对 CPA/LDPE 是否有增容作用及其增容机理.

对于 PA(聚酰胺均聚物)/PE 共混体系,不少文献报导可以用羧基化 PE^[2,3]、离子聚合物(Ionomer)^[4,5]、以及马来酸酐接枝聚乙烯^[3,6~9]作为相容剂,但对于 CPA/LDPE 共混体系还未见有关报道.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

(1) CPA:PA6,PA66,PA1010 三元无规共聚物(粒料),天津中和化工厂生产. 其熔融

收稿日期: 1996-10-03. 第一作者通讯处: 200051 中国纺织大学纤维材料学院.

* 本院 93 级研究生.

指数 (MI) 为 $18 \text{ g}/10 \text{ min}$ ($190 \text{ }^\circ\text{C}$, 2160 g); 用平行板流变仪在 $190 \text{ }^\circ\text{C}$, 切变速率 $\dot{\gamma} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 时测定的熔体粘度为 $6 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$; 熔点 $t_m = 80 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$.

(2) LDPE: 北京燕山化工一厂生产(粒料), 型号为: 1F7B, $MI = 6.75 \text{ g}/10 \text{ min}$ ($190 \text{ }^\circ\text{C}$, 2160 g), 熔体粘度为 $3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (测试条件同 CPA).

(3) EAS: 德国 BASF 公司提供的乙烯-丙烯酸共聚物, 其中部分羧基以 Na 或 Zn 盐形式存在, 具体组成比不详, $t_m = 60 \sim 98 \text{ }^\circ\text{C}$.

(4) 甲酸: 北京化工厂生产, 分析纯.

1.2 共混及纺丝设备

(1) 共混设备: 上海轻机模具厂生产的 SJ-20A \times 25 单螺杆挤出机. 螺杆直径 20 mm ; 长径比为 $25:1$; 共混温度: 一区 $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 二区 $160 \text{ }^\circ\text{C}$, 三区 $170 \text{ }^\circ\text{C}$, 四区 $130 \text{ }^\circ\text{C}$; 螺杆转速为 $30 \text{ r}/\text{min}$.

(2) 纺丝设备: 北京服装学院纺机教研室制造的. 单纺丝位 FMS400 型纺丝机. 螺杆直径 25 mm ; 纺丝温度: 一区 $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 二区 $230 \text{ }^\circ\text{C}$, 三区 $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 四区 $265 \text{ }^\circ\text{C}$; 螺杆电机转速 $40 \text{ r}/\text{min}$; 卷绕机转速 $800 \text{ r}/\text{min}$; 泵供量 $1.25 \text{ mL}/\text{min}$.

1.3 测试仪器

(1) SEM: 国产 AMRAY KYKY1000 B-1 型.

(2) IR: 美国 PE 公司产 FT-IR1750 型.

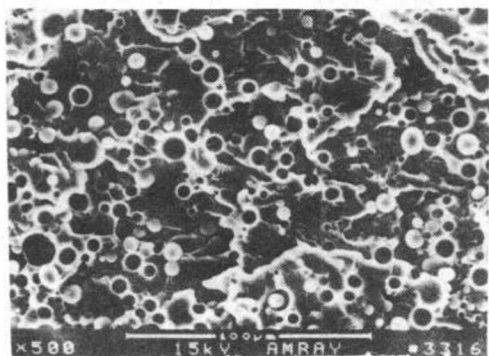
1.4 Molau 实验^[10]

分别称取 1 g CPA/LDPE(80/20), CPA/EAS(80/4), CPA/LDPE/EAS(80/20/4) 试样, 各加入 50 mL 甲酸, 加热搅拌使之完全分散溶解后, 静置 3 d (3 天), 观察其分层及乳化情况.

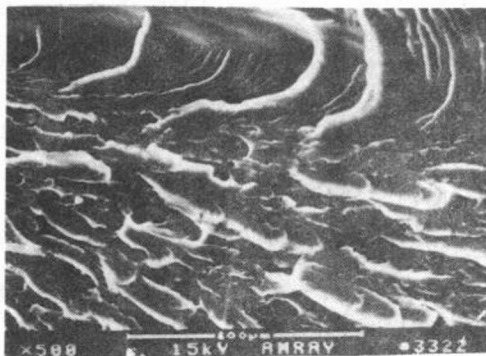
2 实验结果与讨论

2.1 电子显微镜观察结果

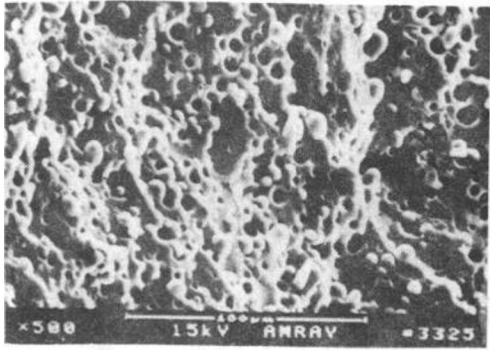
将共混样条经液氮冷却, 脆断后镀金, 在 SEM 下观察其断面形态, 结果如图 1 所示. 图 1 中 a 为 CPA/LDPE(80/20), 由照片可以看出分散相 LDPE 呈园球形分散在 CPA 中, 粒子表面光滑, 相界面清晰. 照片中白色的圆球为 LDPE 粒子, 黑色的圆洞为脆断时 LDPE



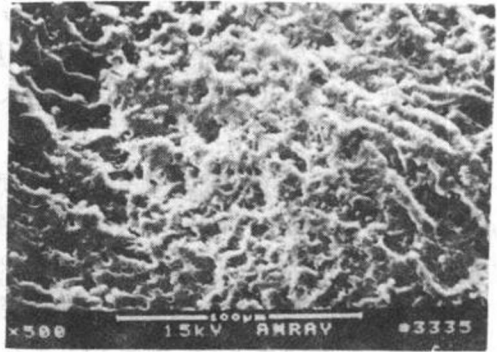
a. CPA/LDPE(80/20)



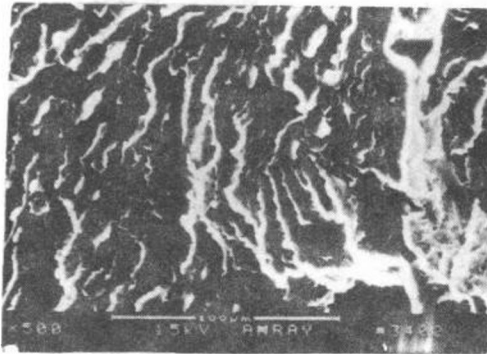
b. CPA/EAS(80,4)



c. CPA/LDPE/EAS(80/16.8/3.2)



d. CPA/LDPE/EAS(80/15/5)

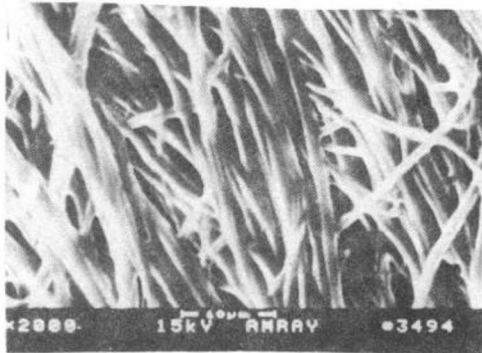


e. CPA/LDPE/EAS(80/14/6)

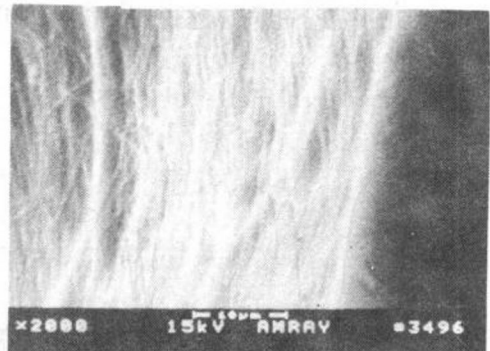
图 1 共混物断面的 SEM 照片

CPA 为“海”,LDPE 为“岛”.对比图 2 中 a 和 b 可以看出,添加 EAS 能够明显降低原纤的直径.

粒子被拔出后留下的洞,这说明两相间不存在界面相互作用.图 1 中 b 为 CPA/EAS(80/4),从照片上未发现相分离现象,这说明二者相容性好.从图 1 中 c 可以看出,随着 EAS 含量增加,LDPE 粒子尺寸变小,两相间界面变模糊.当 EAS 含量大于 5%(CPA/LDPE+EAS 保持 80/20)时已观察不到相分离现象.说明 EAS 可以有效地促进 LDPE 在 CPA 基体中的分散程度,明显改善了二者的相容性.图 2 为纺丝所得单根初生纤维经甲酸溶解除去 CPA 组分后的 SEM 照片.可以看出,剩下的 LDPE 呈原纤状,这说明所得纤维为“海-岛”形态,即



a. CPA/LDPE(100/20)



b. CPA/LDPE/EAS(100/14/6)

图 2 共混物初生纤维经甲酸溶解除去 CPA 后的 SEM 照片

2.2 Molau 实验

纯 CPA 能溶于甲酸形成清澈溶液,LDPE,EAS 则不溶于甲酸.为了证实 EAS 对 CPA/LDPE 共混物的增容效果,我们进行了 Molau 实验,即把等量的共混物按同样方法溶

于甲酸,静置 3 d(3 天)以后,观察各种溶液分散情况. 观察结果如图 3 所示. 图 3 中 a 为 CPA/LDPE(80/20),其溶液呈明显的相分离,上层白色部分为不溶于甲酸的 LDPE,下层是透明的 CPA 甲酸溶液. 图 3 中 b 为 CPA/EAS(80/20)共混物,可以看出它是稳定的、均匀的白色乳液. 这说明 EAS 精细地分散在 CPA 的甲酸溶液中. 究其原因,一是 EAS 中的

—COOH 与 CPA 分子中的 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—NH—} \end{matrix}$ 间可以形成氢键;二是在 CPA/EAS 熔融共混时, EAS 分子中的部分 —COOH 有可能与 CPA 的端氨基 —NH₂ 发生酰胺化反应,而反应生成的 EAS-g-CPA 可起乳化剂作用(下面的 IR 分析结果也证实了这种可能性). 对比图 3 中 a 和 c 可以看出,后者不溶于甲酸的 LDPE 层(上层白色部分)明显减少,下层则变成乳白色液体. 这也说明 EAS 与 CPA 相和 LDPE 相均有一定的亲合力,即 EAS 起到了增容效应和“乳化剂”的作用.

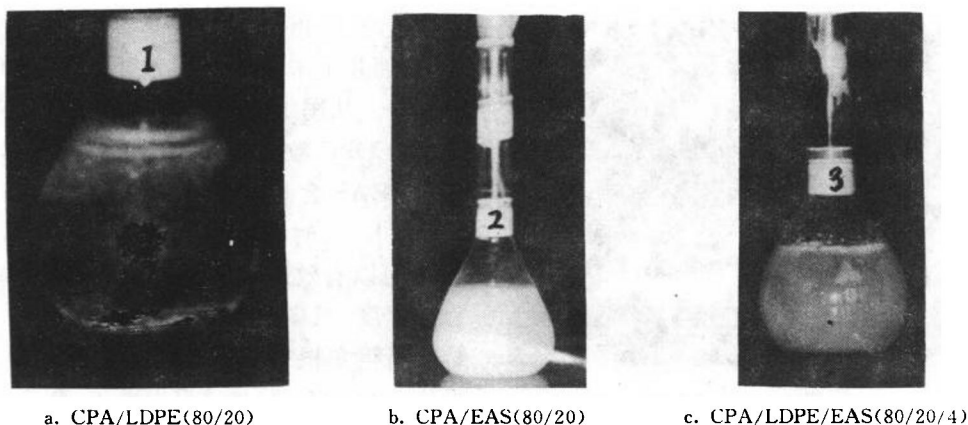


图 3 Molau 实验的照片

2.3 红外光谱分析结果

先在索氏抽提器中用甲酸将共混物抽提 16 h,充分除去共混物中游离的 CPA,再将剩余物热压成膜后测 IR. 图 4 中 a 为纯 LDPE, b 为 CPA/LDPE(50/100). 将两图对比,可以看出二者几乎完全相同. 这说明 CPA/LDPE(50/100)共混物中的 CPA 组分完全被甲酸溶解抽提而除去.

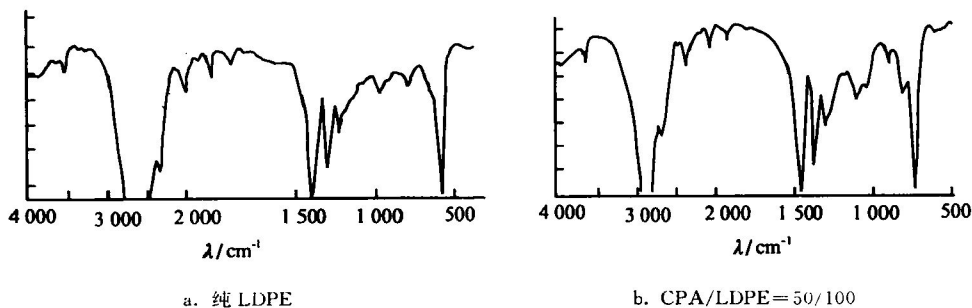


图 4 LDPE 和 CPA/LDPE 经甲酸抽提后剩余物的 IR 图

图 5 中 a 和 b 分别为纯 EAS 和 CPA/LDPE/EAS(100/56/24)抽提后的红外谱图. 对

参 考 文 献

- 1 福本 修编·施相培,杨维榕,唐立春译. 聚酰胺树脂手册. 北京:中国石化出版社,1994. 400~405
- 2 MACKNIGHT W J, LENZ R W. Binary Alloys of Nylon6 and Ethylene-Methacrylic Acid Copolymer: Morphological, Thermal and Mechanical Analysis. *Polymer Engineering and Science*, 1985,25(18):1124~1134
- 3 林明德,俞强,龚方红等. 尼龙6与羧基化改性LDPE共混体系的结构研究. *高分子材料科学与工程*,1992,(6):38~43
- 4 FAIREY, G PRUD'HOMME R E. A Contribution to the Understanding of Polyethylene/Ionomer/Polyamide-6 Blends. *Polymer Engineering and Science*, 1987,27(20):1495~1503
- 5 方淑嫫. 尼龙共混改性. *广州化工*,1986,(3):2~7
- 6 SUBRAMANIAN P M, MEHRA V. Lamina Morphology in Polymer Blends; Structure and Properties. *Polymer Engineering and Science*,1987,27(9):663~668
- 7 欧玉春,蔡维真,钟宇. 马来酸酐改性聚乙烯的制备及其与尼龙的共混物. *高分子学报*,1991,(3):301~307
- 8 欧玉春,冯宇鹏,梁恩芳. 尼龙-聚乙烯共混物的界面相互作用. *高分子学报*,1991(5):526~531
- 9 陈询,陈萍. 尼龙66/接枝聚乙烯共混体系的研究. *塑料科技*,1987,4(1):1~5
- 10 Molau G E. *J polym sci*, 1965,(A-3):4235
- 11 沈德言. 红外光谱法在分子研究中的应用. 北京:科学出版社,1982. 86
- 12 XANTHOS M. Interfacial Agents for Multiphase Polymer System; Recent Advances. *Polymer Engineering and Science*, 1988,28(21):1392~1399

The Promoted Effect of EAS on Compatibility of CPA/LDPE Blend

Li Mei Jiang Jiaodong Fu Zhongyu

(Department of Fiber Engineering, Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029)

Abstract: The compatibilization of poly (ethylene-co-acrylic acid) Random copolymers on CPA/LDPE Blends were studied by the SEM, IR, Molau experiments. The results show the graft copolymers EAS-g-CPA, which Resulted from the reaction between $-COOH$ groups of EAS and terminal- NH_2 groups of CPA during melt blending, act as interfacial compatibilizer. Hydrogen bonds interactions also promote compatibility.

Key words: copolyamid; low density polyethylene; compatibilizer; blend

机械发泡法制备 PVF 泡沫塑料 的稳定性研究

王 锐 陈 放 臧 己 卓旭辉*

(纤维材料工程系)

摘要:采用机械发泡法制备聚乙烯醇缩甲醛(PVF)泡沫塑料.研究了制备过程中影响泡沫稳定性的各因素:表面活性剂种类和浓度、PVA 的醇解度、温度等.用添加增稠剂的方法提高起泡沫液的粘度,从而有效地提高了泡沫稳定性,得到了孔径分布均匀、细密的 PVA 泡沫.

关键词:PVF 泡沫塑料;泡沫稳定性;机械发泡

中图分类号:TQ324.3;TQ328.9

0 前 言

泡沫塑料是一种含有大量气泡的高分子材料,它具有质轻、比强度高、隔音、隔热性能好等优点,广泛应用于包装、建筑等领域.开孔结构的泡沫塑料也可用作过滤材料,用聚乙烯醇缩甲醛制得的泡沫塑料简称 PVF 泡沫塑料.

PVF 泡沫塑料具有开孔结构,干燥状态下质硬、有较高的机械强度,易于加工成型;湿时质地柔软有弹性,耐磨耐腐蚀.它可用作过滤材料、洗涤用海绵、化妆美容和按摩保健用品等.

前报^[1]报道了用成孔剂制备 PVF 泡沫塑料的最佳成型条件和缩醛化动力学,本文则着重研究机械起泡法制备 PVF 泡沫塑料时的泡沫稳定性.机械起泡法制备 PVF 起泡沫塑料的原理是:在机械的强烈搅拌下,使气体均匀地混入聚乙烯醇水溶液中形成小气泡的泡沫体,在酸催化剂作用下,使聚乙烯醇与甲醛反应生成 PVF,当反应体系达到一定的缩醛化度时,生成的 PVF 就从溶液中析出,形成了 PVF 泡沫塑料.缩醛化反应需要较长的时间,而发泡后泡沫体存在着排液、破泡的过程.为制得均一、细密的泡孔就要求泡沫稳定,使其在缩醛化增稠之前的排液、消泡过程尽量减慢.影响泡沫稳定性的因素很多^[2],如所加表面活性剂的性质及浓度、体系的表面张力、粘度、温度等.

虽然有资料报道机械起泡法制 PVF 泡沫塑料的方法^[3],但未见从泡沫稳定性的角度论述制备方法,本文目的是通过对泡沫稳定性的各影响因素的研究,以期得到使泡沫稳定的各

收稿日期: 1996-11-08. 第一作者通讯处: 100029 北京服装学院纤维材料工程系.

* 本院 92 级本科生.

种条件。

1 实验部分

1.1 原料及主要药品

PVA:规格为 1799,1798,1788. 北京有机化工厂生产。

硫酸(CP), 甲醛(CP), 增稠剂(市售)。

表面活性剂: 十二烷基硫酸钠($R_{12}SO_4Na$), LSP(进口 $R_{12}SO_4Na$), OP-10, OP 磺酸盐(OP-10-S)。

1.2 性能测试

表面张力:用滴体积法^[4];

起泡性和泡沫稳定性:用 Ross-Miles^[5];

液体粘度用 RV- I 回转粘度仪测定^[6];

形态结构:显微镜摄影照相。

2 实验结果及讨论

2.1 表面活性剂的选择

2.1.1 表面张力

对 4 种不同浓度的表面活性剂水溶液的表面张力测定结果如表 1 所示。

表 1 不同表面活性剂溶液的表面张力

N/m

表面活性剂	质量浓度/ $g \cdot L^{-1}$		
	5.0	10	20
OP-10-S	36.57×10^{-5}	35.93×10^{-5}	35.81×10^{-5}
OP-10	32.53×10^{-5}	32.14×10^{-5}	32.79×10^{-5}
$R_{12}SO_4Na$	31.14×10^{-5}	30.51×10^{-5}	29.87×10^{-5}
LSP	30.88×10^{-5}	31.02×10^{-5}	29.99×10^{-5}

测定结果表明:水中添加表面活性剂后,表面张力显著下降,从纯水的 74×10^{-5} N/m 降至 30×10^{-5} N/m 左右;表面张力的大小与表面活性剂在水中的浓度关系不大(在所研究浓度范围内),而与表面活性剂种类的关系相对较大,如同一浓度的 $R_{12}SO_4Na$ 及 LSP 水溶液的表面张力较之 OP-10 及 OP-10-S 水溶液的表面张力要小,以 OP-10-S 水溶液的表面张力为最大。因而从降低表面张力的角度看,以 $R_{12}SO_4Na$ 及 LSP 为好。

2.1.2 起泡性及泡沫稳定性

按 Ross-Miles 法测定几种表面活性剂的起泡能力,即在 1 升标准刻度的量筒中,加入 250 mL 试液,将开有 16 个直径为 5 mm 小孔的 40 mm 直径的圆盘上下搅动 20 次,测定此时泡沫的高度(mm)作为起泡力。测定温度为 27 °C,测定结果如表 2 所示。

由表 2 可见,不同种类表面活性剂的起泡性差别较大, $R_{12}SO_4Na$ 及 LSP 起泡性较好,OP-10 次之,OP-10-S 最差。其原因是表面活性剂溶液的起泡性受溶液的表面张力、表面活

性剂的种类、溶液粘度、温度、pH 值等因素的影响。上述 4 种表面活性剂中 $R_{12}SO_4Na$ 及 LSP 属直链烷基硫酸盐,其碳原子数为 12,是一种强起泡剂;OP-10 是 EO 系非离子表面活性剂,一般也具有较强的起泡力;OP-10 相应的磺酸盐 OP-10-S 属 EO 类阴离子表面活性剂,起泡力相对较差。这一测定结果与表面张力的测定结果是一致的,表面张力小的溶液易于起泡。

表 2 各种表面活性剂溶液的起泡高度

质量浓度 /g · L ⁻¹	表面 活 性 剂			
	OP-10-S	OP-10	$R_{12}SO_4Na$	LSP
5.0	537	757	810	820
10.0	603	687	747	747
20.0	627	677	867	823

在测定起泡性的同时,对各种表面活性剂的泡沫稳定性进行测试,以泡沫高度随时间延长而下降的程度来表示。图 1 为各种表面活性剂浓度为 5 g/L 时的泡沫稳定性比较。

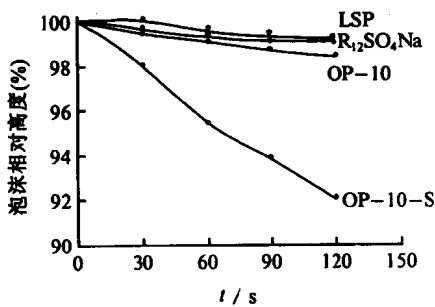


图 1 各种表面活性剂的泡沫稳定性比较

由图 1 可见,OP-10-S 的泡沫稳定性最差,其他几种表面活性剂却较为稳定。据文献[2]报道,起泡剂的吸附膜必须非常结实才能生成稳定的泡沫,表面活性越大的表面活性剂,气泡膜中表面活性剂含量越高,形成的泡沫稳定性越大。由于 OP-10 的活性比 OP-10-S 大,因而其泡沫稳定性亦大。同理,由于 $R_{12}SO_4Na$ 及 LSP 的活性大,其泡沫稳定性就大。综合表面活性剂起泡能力及泡沫稳定性的实验结果,认为 OP-10 和 $R_{12}SO_4Na$

的泡沫稳定性较好,且实际中易于得到,所以选用此 2 种表面活性剂作为起泡物质。

2.2 PVA 溶液体系泡沫稳定性的研究

2.2.1 PVA 醇解度对泡沫稳定性的研究

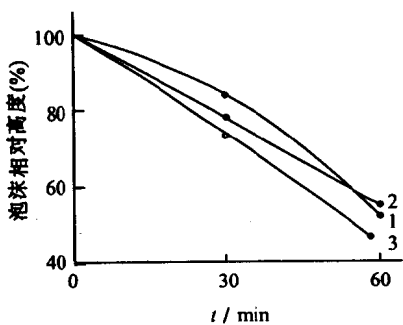


图 2 加入 OP-10 的 PVA 泡沫的稳定性
1—1788;2—1798;3—1799

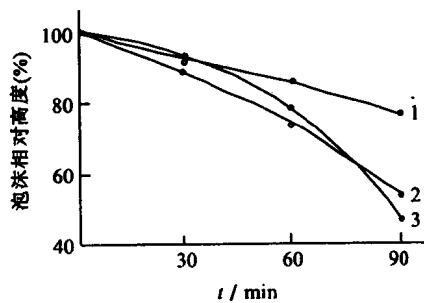


图 3 加入 $R_{12}SO_4Na$ 的 PVA 泡沫的稳定性
1—1788;2—1798;3—1799

3种不同醇解度(88%, 98%, 99%)、质量分数为10%的PVA水溶液,分别加入3%的OP-10及 $R_{12}SO_4Na$,于60℃测定泡沫稳定性,结果如图2、图3所示。

由图可见,3种PVA泡沫稳定性相差不太大,但以1788的泡沫稳定性较好。其原因是1788的醇解度只有88%,相应大分子链上羟基数目少,这样在分子链上使吸附膜疏松的亲水基少,因而能形成稳定的泡沫。比较两图可见, $R_{12}SO_4Na$ 的效果比OP-10好。从测定结果可知,各种醇解度的PAV均可用于制备PVF泡沫塑料。

2.2.2 温度对泡沫稳定性的影响

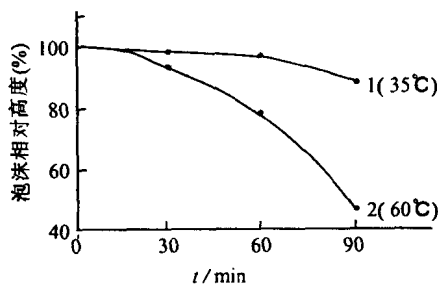


图4 不同温度下PVA溶液的泡沫稳定性

温度会影响泡沫的排液速度,因而在不同的温度下,PVA泡沫液的稳定性将不同。由于PVA的缩醛化反应在室温下即可慢慢进行,因此研究了比室温稍微高一点温度(35℃)及实验所采用缩醛化温度(60℃)下的泡沫稳定性,如图4所示,其中PVA质量分数为10%,醇解度为99%, $R_{12}SO_4Na$ 浓度为3%。

2.2.3 表面活性剂浓度的影响

图5为 $R_{12}SO_4Na$ 的浓度对质量分数为10%的1799 PVA溶液泡沫稳定性的影响。

由图可见, $R_{12}SO_4Na$ 的浓度相差6倍之多,但泡沫的稳定性相似。OP-10也有类似的规律。PVA溶液中加入的表面活性剂浓度都大于临界胶束浓度($10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$)^[2],所以增加表面活性剂浓度对表面张力的影响不大(见表1)。此时增加表面活性剂浓度只是有更多的表面活性剂分子覆盖在泡沫体的表面,因此,单纯地提高表面活性剂浓度,并不能解决泡沫稳定性的问题。

2.2.4 体系的粘度

溶液的粘度对泡沫的稳定性有很大的影响,当溶液的粘度足够大时,才能保证气泡膜有足够的粘度与强度,使气泡在一定的温度和时间保持原来的孔径大小及膜厚,最终制得结构较好的产物。从上述的泡沫稳定性测定可知,泡沫均不够稳定,在实用的温度下短时间内就排液和破泡。我们用添加增稠剂的方法提高体系的粘度,以便提高泡沫体的稳定性。图6为60℃时体系组成对粘度的影响。

由图6可见,PVA溶液的粘度低,加入表面活性剂后,粘度成倍增长;而加入增稠剂后,粘度成几十倍增长,如在60℃时,加入 $R_{12}SO_4Na$ 的粘度比未加的提高了1倍,再加入1.2%的增稠剂,粘度比PVA- $R_{12}SO_4Na$ 体系增加20倍左右。对OP-10进行的实验也有类似的

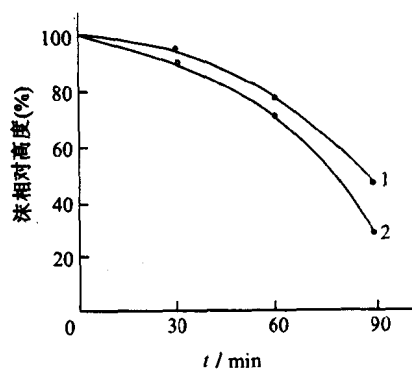


图5 表面活性剂浓度对泡沫稳定性的影响

1—3%; 2—0.5%

结果,PVA-OP-10-增稠剂体系的粘度比未加增稠剂的体系高 30 倍左右. 所以,选用 OP-10 与增稠剂共用,能显著提高体系的粘度,从而提高泡沫的稳定性.

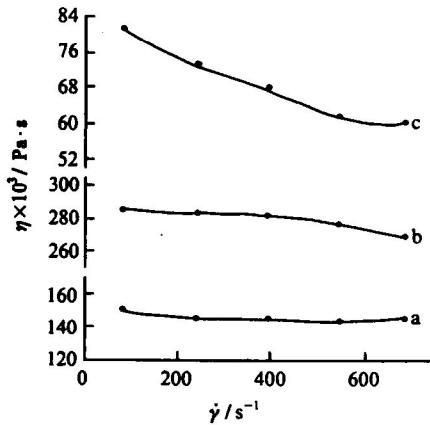


图 6 添加剂对 PVA 溶液粘度的影响
a—10%PVA 溶液;b—a 中加 1%
的 $R_{12}SO_4Na$;c—b 中加
1.2%的增稠剂

好,适用于作吸水、美容按摩用品等.

对增粘后的 PVA 体系采用机械打泡法制得的泡沫体,在半小时内不发生排液及破泡,已能达到实用要求.

2.3 形态结构的比较

PVA 泡沫体加入催化剂及甲醛后,PVA 与甲醛进行缩醛化反应生成 PVF,达到一定的缩醛化度后,PVF 就从溶液中析出,同时固定了泡孔结构. 在固定结构前,泡沫始终在排液、破泡、小泡并成大泡,如果泡沫不稳定,破泡速度快,则醛化后产物的结构就为大孔结构;泡沫稳定的体系,缩醛化后能得到细密均匀的结构. 图 7 的照片表明,未加增稠剂的 PVF 具有大的孔结构,孔径约为 0.20~0.60 mm;加增稠剂后,能制得孔径为 0.07~0.14 mm 的 PVF 泡沫塑料. 加增稠剂后制得的 PVF 泡沫塑料在湿态下手感柔软,弹性

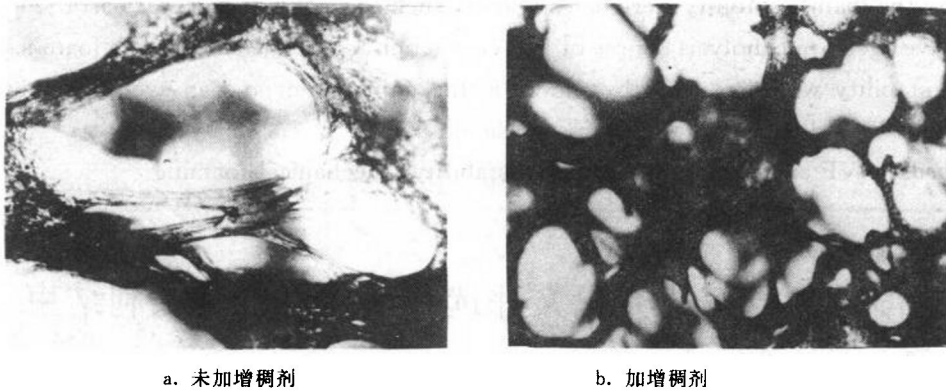


图 7 PVF 泡沫塑料的形态结构(80×)

3 结 论

a. 表面活性剂的种类和浓度对 PVA 溶液的起泡性和泡沫稳定性均有影响, $R_{12}SO_4Na$,LSP 和 OP-10 的起泡性和泡沫稳定性较好.

b. PVA 的醇解度对泡沫的稳定性有一定的影响,醇解度较低的 1788PVA 稳定性最好,但实验结果表明各种醇解度的 PVA 均可作为 PVF 泡沫塑料的原料.

c. 温度对泡沫稳定性的影响较大,在缩醛化反应的温度下,泡沫稳定性较差,但加入 1%~2%的增稠剂,可使 PVA 溶液粘度显著增大,达到泡沫稳定的目的.

参 考 文 献

- 1 王锐,臧己,万宏山. 聚乙烯醇缩甲醛泡沫塑料的制备. 北京服装学院学报,1997,16(1):1~6
- 2 刘德荣. 表面活性剂的合成和应用. 成都:四川科学技术出版社,1987. 15,239~247
- 3 中村 伸也,奥村 吾郎. ポリビニルアセタールスンジの製造方法. Japan,公開特許公報,平 3-199242,1991-08-30
- 4 朱步瑶,赵国玉. 液体表面张力的测定. 化学学报,1981,(6):21~26
- 5 北原文雄,早也茂夫,原一郎. 表面活性剂分析和实验法. 北京:轻工业出版社,1988. 87
- 6 陈稀,黄象安. 化学纤维实验教程. 北京:纺织工业出版社,1988. 102~110

Study on the Foam's Stability of PVF Cellular Plastics Prepared by Mechanical Foaming

Wang Rui Chen Fang Zang yi Zhuo Xuhui

(Department of Fibre Material Engineering, Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029)

Abstract: PVF Cellular plastics was prepared by mechanical foaming. A series of conditions affecting the foam's stability were investigated, such as the kinds and concentration of surface active agent, alcoholysis degree of PVA, reaction temperature etc. The foam's viscosity and stability were improved by adding a thickening agent and an even distribution of pore diameter and dense pore PVA foam was obtained.

Key words: PVF cellular plastics; foam's stability; mechanical foaming



院优秀论文评选和学术报告会顺利结束

我院一年一度的优秀论文评选工作和学术报告会已于1997年11月顺利结束. 1996年度优秀论文的评选,经系、院两级评审,共评出二等奖8篇,三等奖25篇,表扬奖47篇,今年申报论文总数最多的是精细化工系.

我院第17届学术报告会分组报告了142篇,其中纤维材料工程系14篇,精细化工系20篇,工业设计与自动化系19篇,国际贸易系2篇,服装系30篇,高分子材料研究所5篇,化工研究所18篇,基础课部2篇,社会科学部8篇,服装研究所5篇. 本届学术报告会共评出优秀报告49篇.

学报编辑室