

青岛纺织工程与管理

Qingdao Textile Engineering and Administration

2015 年第十二 (总第 84 期)

青岛市纺织工程学会 主办

锦桥纺织网 协办

qtlei@sina.com

本期目录

提高氟系易去污整理亲水性工艺探讨.....	2
水性无溶剂超纤干法贴面的探究试验.....	9
纤维素-热塑性聚氨酯共混膜的制备及性能.....	14
科技前沿.....	24
会员动态.....	26

提高氟系易去污整理亲水性工艺探讨

李玉华 樊伟力 王辉芹 李春光 王力民（华纺股份有限公司）

摘要:通过选择氟系易去污整理剂PFSR-2,并通过易去污整理剂PFSR-2与聚醚衍生物HP的共同作用,提高织物的亲水性,使织物的易去污性能明显的改进。同时介绍了柔软剂、免烫整理、焙烘条件对易去污性能和亲水性的影响。

关键词:涤棉织物 含氟易去污整理 亲水性

氟系易去污整理剂既有拒油的功能,又有易去污的作用。氟系易去污整理剂分子中既有氟烷基链段又有聚氧乙烯链段,从而赋予整理后的织物双重性能,干态情况下,其氟烷基在织物表面定向密集排列,形成低表面张力而产生拒油性,而在洗涤液中,处于中间部位的亲水性聚氧乙烯链段又会在织物表面定向排列,使其亲水化,产生去污和防止再沾污作用。

涤棉混纺织物在使用含氟易去污整理剂整理后,织物会产生拒水现象,织物的吸湿性差,易产生静电,影响穿着的舒适性。通过选择氟系易去污整理剂并利用氟系易去污整理剂与聚醚衍生物的共同作用,提高织物的亲水性,同时使织物的易去污性能明显的改进。

1. 实验

1.1 织物

146cm 22.7tex×22.7tex 425/10cm×252/10cm 涤棉织物(T65/C35)

2/1斜纹深蓝色(水洗后半成品)

1.2 实验助剂

易去污整理剂CP-R(亨斯迈),易去污整理剂SR-7000(上海泽星),易去污整理剂PFSR-2(欧诺法),易去污整理剂TG-9011(大金),聚醚衍生物HP,

柔软剂 3302 柔软剂 LS06 柔软剂 HF-103, 免烫整理剂 EFR (欧诺法), 催化剂 531 (欧诺法), 强力保护剂 HLC (欧诺法)。

1.3 测试方法及标准

易去污 参照 AATCC130 《家庭洗涤条件下纺织品去污能力》测试

液滴渗透 参照 AATCC79 《纺织品的吸水性测定》

断裂强力 参照 ASTM D5034 《织物断裂强力和伸长率试验方法(抓样法)》

测试

撕破强力 参照 ASTM D1424 《织物 冲击摆锤法》测试

平整度 参照 AATCC124 《多次家庭洗烫之后织物表面外观》

1.4 实验

1.4.1 易去污整理剂的选择

表 1 易去污整理剂的易去污性能及亲水性

易去污整理剂 (g/l)		CP-R	SR-7000	PFSR-2	TG-9011	
初始样	易去污级别	玉米油	4.0	4.0	4.0	4.0
		矿物油	3.5	3.5	3.5	3.5
	液滴渗透 (S)		不渗透	不渗透	30	不渗透
10 次水洗后样	易去污级别	玉米油	3.5	3.5	3.5	3.5
		矿物油	3.5	3.5	3.5	3.5
	液滴渗透 (S)		30	25	15	20

实验条件：易去污整理剂 80g/l, 轧余率 60%, 两浸一轧, 预烘 110℃,

焙烘 160℃ × 2min

从表中 1 可以看出氟系易去污整理剂都具有优秀的易去污性能, PFSR-2 不

仅易去污性能优秀，而且能赋予织物优异的亲水性。

1.4.2 易去污整理剂的用量的影响

表 2 易去污整理剂用量对易去污性能和亲水性的影响

易去污整理剂 PFSR-2 (g/l)			40	60	80	100
初始样	易去污级别	玉米油	3.5	3.5	4.0	4.0
		矿物油	3.5	3.5	3.5	3.5
	液滴渗透 (S)		30S	28S	31S	32S
10 次水洗后样	易去污级别	玉米油	3.0	3.0	3.5	3.5
		矿物油	2.5	3.0	3.5	3.5
	液滴渗透 (S)		15	15	15	15

实验条件：两浸一轧，轧余率 60%，预烘 110℃，焙烘 160℃×2min

从表 2 中可以看出易去污整理剂 PFSR-2 的用量增加，易去污效果提高，用量在 80g/l 就能够满足需求，易去污整理剂 PFSR-2 用量增加对织物亲水性影响不大。

1.4.3 聚醚衍生物 HP 对易去污性能和亲水性的影响

表 3 聚醚衍生物 HP 对易去污性能和亲水性的影响

易去污整理剂 PFSR-2 (g/l)			80	80
聚醚衍生物 HP (g/l)			-	30
初始样	易去污级别	玉米油	4.0	4.0
		矿物油	3.5	4.0
	液滴渗透 (S)		31	5
10 次水洗后样	易去污级别	玉米油	3.5	4.0

	矿物油	3.5	3.5
	液滴渗透(S)	15	6

实验条件：两浸一轧，轧余率 60%，预烘 110℃，焙烘 160℃×2min

从表 3 中可以看出易去污整理剂 PFSR-2 与聚醚衍生物 HP 共同作用，能够提高织物的亲水性，同时使织物的易去污性能明显的改进。这是因为含氟易去污整理剂中虽然含有亲水性的聚醚链段，就其本身来说，在水溶液中，尚不足使其界面能降至最低，含氟易去污整理剂与聚醚衍生物拼用使其界面能降至最低限度，污垢很容易脱离织物，既提高了织物的亲水性，又提高了易去污性能。

1.4.3 柔软剂的影响

表 4 柔软剂对去污易性能和亲水性的影响

易去污整理剂 PFSR-2 (g/l)		80	80	80	
聚醚衍生物 HP (g/l)		30	30	30	
3302 (g/l)		30	-	-	
LS06 (g/l)		-	30	-	
HHF-103 (g/l)		-	-	30	
初始样	易去污级别	玉米油	4.0	3.5	4.0
		矿物油	4.0	3.5	4.0
	液滴渗透(S)	30	7	6	
10 次水洗后样	易去污级别	玉米油	4.0	3.0	4.0
		矿物油	3.5	3.0	3.5
	液滴渗透(S)	20	6	5	

实验条件：两浸一轧，轧余率 60%，预烘 110℃，焙烘 160℃×2min

从表 4 中可以看出，加入柔软剂 3302 对易去污性能没有影响，但对织物的亲水性有影响，柔软剂 LS06 对织物的亲水性影响不大，但对易去污性能有影响，柔软剂 HF-103 对织物亲水性和易去污性能基本没有影响。

1.4.4 焙烘条件对亲水性易去污的影响

表 5 焙烘条件对亲水性和易去污性能的影响

易去污整理剂 PFSR-2 80g/l						
聚醚衍生物 HP 30 g/l			150 °C ×	160 °C	170 °C	180 °C
HHF-103 30 g/l			2.5min	×2min	×1min	×40s
初始样	易去污级别	玉米油	4.0	4.0	4.0	4.0
		矿物油	4.0	4.0	4.0	4.0
	液滴渗透(S)		6	6	6	6
10 次水洗 后样	易去污级别	玉米油	3.0	4.0	4.0	3.0
		矿物油	3.0	3.5	3.5	3.0
	液滴渗透(S)		5	5	5	5

实验条件：两浸一轧，轧余率 60%，预烘 110°C×2min，

从表 5 中可以看出焙烘条件的变化对初始样易去污效果没有影响，对 10 次水洗后易去污的效果影响较大，焙烘条件的变化织物亲水性没有影响。考虑焙烘对分散染料热迁移的影响，确定焙烘条件为 160°C×2min。

1.4.5 免烫整理对亲水性的影响

工艺处方：

免烫整理剂 EFR (g/l) 80

催化剂 531 (g/l) 20

强力保护剂 HLC (g/1)	30
易去污整理剂 PFSR-2 (g/1)	80
柔软剂 HP (g/1)	30
柔软剂 HF103 (g/1)	30
焙烘温度 (°C)	160
焙烘时间 (min)	2

初始样	易去污级别	玉米油	4.0
		矿物油	4.0
	液滴渗透 (S)		6
十次水洗后样	易去污级别	玉米油	4.0
		矿物油	4.0
	液滴渗透 (S)		5

由表可知易去污整理处方中加入免烫整理剂，能够提高易去污性能的耐性，十次水洗后矿物油易去污效果提高 0.5 级，对织物的亲水性没有影响。

2、生产实践

2.1 织物

146cm 22.7tex×22.7tex 425/10cm×252/10cm 涤棉织物 (T65/C35)

2/1 斜纹 深蓝色 (水洗后半成品)

半成品要求：

1、半成品要充分水洗，将染色过程中添加的表面活性剂的洗净，防止在易去污整理时影响易去污效果。

2、水洗机倒数第二水洗槽加酸调 pH 值，水洗机落布 pH 值 6-7。

3、半成品要有良好的渗透性，液滴渗透 < 10S

2. 2 工艺流程

半制品 → 浸轧整理液（一浸一轧，轧余率 70%） → 预烘（110-120℃）

→ 焙烘（160 °C × 2 min）

2. 3 工艺处方：

免烫整理剂 EFR (g/l) 80

催化剂 531 (g/l) 20

强力保护剂 HLC(g/l) 30

易去污整理剂 PFSR-2 (g/l) 80g

柔软剂 HP (g/l) 30

柔软剂 HF103 (g/l) 30

2. 4 成品指标：

易去污级别(级)	初始	玉米油	4.0
		矿物油	4.0
	十次水洗	玉米油	4.0
		矿物油	4.0
液滴渗透 (S)	初始	6	
	十次水洗	5	
强力	断裂强力 N(T/W)	575/307	
	撕破强力 N(T/W)	35.2/25.7	
平整度 (级)		4.0	

3、结束语

3.1、含氟易去污整理剂 PFSR-2 具有良好的亲水性和易去污性能，通过与聚醚衍生物 HP 的共同作用，提高织物的亲水性，同时使织物的易去污性能明显的改进。

3.2、在易去污整理时要对加入柔软剂与易去污整理剂的配伍性进行实验，柔软剂 HF-103 具有优秀的亲水性，对易去污性能没有影响。

3.3、易去污整理与免烫整理同浴，能够提高易去污效果的耐洗性。整理后的织物具有良好的易去污功效和亲水性，解决了含氟易去污整理后织物亲水性差，易起静电的问题，穿着更加舒适。同时免烫整理使织物更加挺括，不易变形，易于打理。

水性无溶剂超纤干法贴面的探究试验

张丰杰 王霏霏 朱晓丽（山东同大海岛新材料股份有限公司）

摘要：采用水性树脂结合无溶剂树脂进行试验，探究聚酯、聚碳、聚醚不同性质和不同模量的水性面层树脂与反应型发泡聚氨酯层的结合性能，通过物性指标对比，选择出最佳性能的水性面层树脂。粘合层使用发泡型无溶剂聚氨酯树脂代替水性粘合层，避免出现贴合不牢，手感较板的，水性贴合难控制的问题。

关键词：聚酯、聚碳、聚醚面料；发泡型聚氨酯；无溶剂；

引言

传统的干法贴面采用溶剂型树脂，面层和底层树脂中含有 DMF、甲苯、MEK、醋酸甲酯等有毒的溶剂。因此，贴面生产中对环境造成很大污染，同时刺激人

体的呼吸系统以及消化系统，危害工人的身体健康。为了改善传统的加工工艺，人们推出绿色生态的加工方法：水性干法贴面和无溶剂干法贴面。

水性贴面工艺使用水作为溶剂代替传统的有机溶剂，减少了有机溶剂的使用，避免了环境污染。但是水性贴面在超细纤维合成革的应用上存在物性强度低、手感板、表面折纹较粗、粘合层干湿度难控制等问题。无溶剂贴面工艺是采用专用设备将 A 和 B 两种组分的原料在现场进行聚合反应并直接刮涂的生产工艺，因此，在生产加工中没有溶剂的参与，属于一种环保型是加工方法。但是无溶剂层做面层表面触感差，而且对离子型纸要求苛刻，很多纹路不能生产。

鉴于水性和无溶剂加工方法的优缺点，我司取长补短开发了水性无溶剂产品，采用水性树脂做面料，粘合层使用发泡型无溶剂聚氨酯树脂代替水性粘合层，避免出现贴合不牢，手感较板，水性贴合难控制的问题。本文是采用水性树脂结合无溶剂树脂进行试验，探究聚酯、聚碳、聚醚不同性质和不同模量的水性面层树脂与反应型发泡聚氨酯层的结合性能，通过物性指标对比，选择出最佳性能的水性面层树脂。

1 实验部分

1.1 主要材料

聚酯型 DLH、聚碳型 DLC-F、聚醚型 DLV，聚酯型 DLP-R、聚酯型 LP GHG 519 拜耳有限公司；无溶剂反应型聚氨酯树脂 XCNS-5001C-A 和 XCNS-5001C-B，旭川化学有限公司；

树脂的型号及模量和化学性质如表：

树脂型号	化学性质	模量 (Mpa)
DLH	聚酯	5

DLV	聚醚	5
DLC-F	聚碳	5
DLP-R	聚酯	1.3
LP GHG 519	聚酯	9

1.2 主要试验仪器

干法生产线，常州机械设备有限公司制造；聚氨酯喷涂机，浙江飞龙聚氨酯设备制造；电子织物强力机，温州大荣纺织仪器有限公司；扫描电镜，复纳科学仪器有限公司

1.3 贴面试验

1.3.1 刮涂面料

选用香港联佳 VJN014 离型纸纹路，将离型纸平铺到玻璃板上，将聚酯型 DLH、聚碳型 DLC-F、聚醚型 DLV 三种性质的水性面料调节粘度为 8000cps，采用对刮的试验方法，通过刮刀均匀的涂覆于离型纸上，刮涂间隙为 0.20mm；

另选用新的 VJN014 离型纸纹路，将离型纸平铺到玻璃板上，将聚酯型 DLP-R、聚酯型 DLH、聚酯型 LP GHG 519 三种不同模量的水性面料调节粘度为 8000cps，采用对刮的试验方法，通过刮刀均匀的涂覆于离型纸上，刮涂间隙为 0.20mm。

1.3.2 面料烘干

将刮涂好的面料放入烘干箱进行烘干，烘箱温度调节为 100℃，烘干时间为 4min。

1.3.3 刮涂无溶剂聚氨酯发泡树脂

将无溶剂反应型聚氨酯树脂 XCNS-5001C-A 和 XCNS-5001C-B 分别加入的聚氨酯喷涂机的料罐中，按照 A:B=100:97 的比例设置好流量，开动设备按照设

计的比例进行高速混合后涂布于水性聚氨酯面层树脂上，通过烘箱进行烘半干，烘箱温度为 130℃，烘干时间为 30s。

1.3.4 贴合基布

将烘至半干的无溶剂发泡层树脂贴合超纤基布，进入烘箱熟化，温度设定为 120℃，时间为 10min，熟化完成后得到水性无溶剂超纤贴面产品。

1.4 物性检测

剥离强度、断裂强力、伸长率等物性检测按照《QB/T2888-2007 聚氨酯束状超细纤维合成革》相关标准进行检测。

1.5 仪器分析

将贴面完成的样品进行干燥处理，通过喷金装置使样品上覆盖金属膜后，在扫描电镜下对比三种贴面表面围观结构变化。

2 结果讨论

2.1 剥离强度的物性指标对比

2.1.1 不同性质的水性面料与发泡层的结合强度对比情况：

不同性质的面料与发泡层的结合强度不一样，本研究通过物理性能的指标，间接的反映其结合强度，具体数值如表 1 所示。

表 1 不同性质面料的物性指标

面料性质		聚碳型	聚醚型	聚酯型
		DLC-F	DLV	DLH
断裂强力 N/3cm	经向	105	98	85
	纬向	95	87	78
伸长率%	经向	110	89	85

	纬向	100	98	95
撕裂负荷 N	经向	95	80	65
	纬向	89	75	58
剥离强度 N/3cm	经/纬	55/51	49/44	32/31

从表 1 数据可以看出聚碳性质的面料各项物性指标最高，聚醚其次，聚酯性能最低。间接反映出聚碳性质面料结合性能最好。

目前，不定岛超纤厂家大多采用聚醚面料，从本研究的物性指标看，强度较普通聚酯面料高，达到提高物性以及清洁环保的要求，同时聚醚面料的成本适中，达到低成本高回报的效果。

2.1.2 不同模量的水性面料与发泡层的结合强度对比情况：

相同性质不同模量的面料与发泡层的结合强度不一样，本研究通过物理性能的指标，间接的反映其结合强度，具体数值如表 2 所示。

表 2 不同模量聚碳水性面料贴面后物性指标对比

		DLP-R	DLH	LP GHG 519
断裂强力 N/3cm	经向	102	97	90
	纬向	93	90	85
伸长率%	经向	108	96	90
	纬向	95	93	92
撕裂负荷 N	经向	97	95	94
	纬向	92	90	86
剥离强度 N/3cm		70/74	69/65	41/44

从表 2 中数据看出，模量越低各项物性指标越高，低模量水性面料与发泡

型聚氨酯结合强度越高。

3 结论

在相同的工艺条件下，聚碳面料与发泡型聚氨酯结合强度最好，聚醚面料其次，聚酯性质面料结合最差；同种性质的树脂，模量越低剥离等指标越高。从成本考虑，聚碳面料成本较高，价位较高适合高端产品，采用聚醚和聚酯树脂时，选用低模量的树脂，物性指标会有所提高。从各项指标综合效果看，低模量聚酯面料与发泡型聚氨酯结合最适合市场产品发展，具有绿色环保无污染，价格适中，物性指标较高的特点，性价比最高。

纤维素-热塑性聚氨酯共混膜的制备及性能

葛秋芬 隋淑英 刘杰 朱平 董朝红 张林（青岛大学纤维新材料及现代纺织国家重点实验室培育基地）

摘要:利用乙二胺活化纤维素，将活化后的纤维素（Ce）和热塑性聚氨酯（TPU）分别溶于氯化锂（LiCl）-*N,N*-二甲基乙酰胺（DMAC）体系，制得纤维素-热塑性聚氨酯（Ce-TPU）共混膜。利用傅里叶红外光谱仪（FT-IR）、扫描电子显微镜（SEM）、X射线衍射仪（XRD）、单纤强力仪、折痕恢复性测定仪对共混膜的结构和性能进行表征。结果表明：Ce和TPU相容性良好，TPU含量为30%时，为共混膜的最优配比，此时断裂强力较纯纤维素膜略有提高，断裂伸长率提高了68%，折皱回复角提高了17%，共混膜的抗皱性和弹性有所改善。

纤维素纤维作为全球应用最为广泛的纤维，其资源丰富，容易获取，具有很好的生物相容性、可降解性和低毒性。纤维素材料具有吸水性好、易染色、

穿着舒适等优点，但同时也存在易折皱、弹性差、易变形的缺点，基于改善其力学性能的研究，一直是纤维素复合材料的研究热点。

热塑性聚氨酯 (TPU) 有着软、硬链嵌段的化学结构，具有良好的耐磨性、撕破强力和弹性回复性。Johnson 和 Samms 证实用热塑性聚氨酯 (TPU) 作为涂层整理到织物上，可赋予织物柔韧抗皱、可回复和耐磨的特性。Khanna Som Nath 等发现将 TPU 添加到聚氯乙烯中，可以显著改善聚氯乙烯的力学性能，制得的共混弹性体具有良好的低温柔顺性。北京化工的周冰，在聚四氟乙烯树脂中加入 TPU，制备出了具有弹性的复合微孔薄膜。目前，利用 TPU 改善纤维素 (Ce) 力学性能的研究仍鲜见报道。

本文利用 LiCl-*N,N*-二甲基乙酰胺体系作为溶剂，制备纤维素-热塑性聚氨酯 (Ce-TPU) 共混膜，以 TPU 作为连续相，TPU 的弹性回复性赋予了共混膜良好的弹性，同时改善了纤维素的抗皱性能，制备的 Ce-TPU 共混膜弹性、抗皱性优良。这种方法的优势在于，整理剂可更均匀彻底的分散到纤维素的大分子链间，使抗皱效果具有永久性。本文通过测试共混膜的相容性、力学性能和折皱回复角，探讨了共混比例对膜结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料及试剂

材料：纤维素浆粕（聚合度 \approx 550，潍坊第二印染厂）

试剂：热塑性聚氨酯：德国巴斯夫中国公司；*N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAC)：分析纯，天津博迪化工有限公司；无水氯化锂 (LiCl)：分析纯，天津瑞金特化学品有限公司；乙二胺：分析纯，天津市永大有限公司；无水乙醇：分析纯，上海埃比化学试剂有限公司。

1.2 纤维素的活化

配制 $\omega=60\%$ 的乙二胺溶液，取该溶液 250 mL 于烧瓶中，加入 8 g 纤维素浆粕，在 35 °C 下搅拌活化 5 h。待活化结束后，用大量水洗涤，直至无乙二胺残留，烘干，备用。

1.3 纤维素和聚氨酯的溶解

将 LiCl 在真空干燥箱中干燥 2 h，称取干燥后的 LiCl 加入到 DMAC 中，升温至 130 °C 搅拌溶解，配成 $\omega=9\%$ 的 LiCl-DMAC 溶液，备用。

称取活化后的纤维素浆粕，加入到 LiCl-DMAC 溶液中，于 130 °C 加热下搅拌 3 h，再冷却至室温，继续搅拌溶解，在光学显微镜下观察纤维的溶解行为，至观察到纤维素完全溶解，得到 $\omega=5\%$ 的纤维素溶液。

称取 TPU，加入到 LiCl-DMAC 溶液中，于 80 °C 加热溶解，制得 $\omega=5\%$ 的 TPU 溶液。

1.4 纤维素-聚氨酯共混膜的制备

将上述纤维素溶液和 TPU 溶液按一定比例混合，在 80 °C 加热的条件下，机械搅拌 1 h，使之混合均匀，分别制得 TPU 质量分数为 0、10%、20%、30%、40%、50%（占纤维素浆粕和 TPU 总重的比重，下同）的铸膜液，静置 24 h 消泡，备用。

取一块干燥、光滑、洁净的玻璃刮膜板，将铸膜液倾倒在玻璃板上，用玻璃刮刀刮膜（两端缠绕直径 0.25 mm 的铜丝以控制膜的厚度），立即浸到水凝固浴中，充分凝固成膜，再用去离子水充分冲洗，彻底去除溶剂，制得 TPU 质量分数为 0、10%、20%、30%、40%、50% 的 Ce-TPU 共混膜，成膜置于玻璃板上，在室温下自然晾干，备用。

1.5 性能测试

1.5.1 共混溶液的稳定性 将新鲜配置的共混溶液在室温放置 2 个月后，

观察溶液的变化。

1.5.2 共混溶液的流变曲线 采用德国安东帕商贸有限公司 Physica MCR 301 型流变仪，测定不同 TPU 含量的铸膜液在 20℃ 下的流变曲线。

1.5.3 红外光谱 采用美国 thermo 公司 NICOLET 5700 型红外光谱仪，设定分辨率为 4 cm^{-1} ，扫描次数为 32，测定纤维素膜、TPU 膜及 Ce-TPU 共混膜的红外光谱。

1.5.4 X 射线衍射 采用日本理学公司 D/max 2500 型 X-射线衍射仪，将纤维素膜、TPU 膜及 Ce-TPU 共混膜平整固定在框架上，Cu 靶，管压 40 Kv，管流 40 mA，进行角度为 0° - 80° (2θ) 的扫描。

1.5.5 表面形态 采用日本 JEOL 公司 JSM-6700F 型扫描电子显微镜，测试 Ce-TPU 共混膜的表面形态。

1.5.6 力学性能 采用莱州市电子仪器有限公司 LLY-06 型单纤强力仪测，试纤维素膜以及 Ce-TPU 共混膜的断裂强力和断裂伸长率。试样尺寸为 $30\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ ，拉伸速度为 20 mm/min ，夹持隔距为 10 mm 。每个样品测试 10 次，测试相对湿度为 65%，温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.5.7 折皱回复性 根据 GB/T3819-1997《纺织品织物折痕回复性的测定 回复角法》，采用山东省纺织科学研究院 FLY-1 折痕恢复性测定仪，测定纤维素膜以及 Ce-TPU 共混膜的折皱回复角。

2 结果与讨论

2.1 共混溶液的稳定性

图 1 为新鲜配置的共混溶液与室温放置 2 个月后溶液的对比照片。

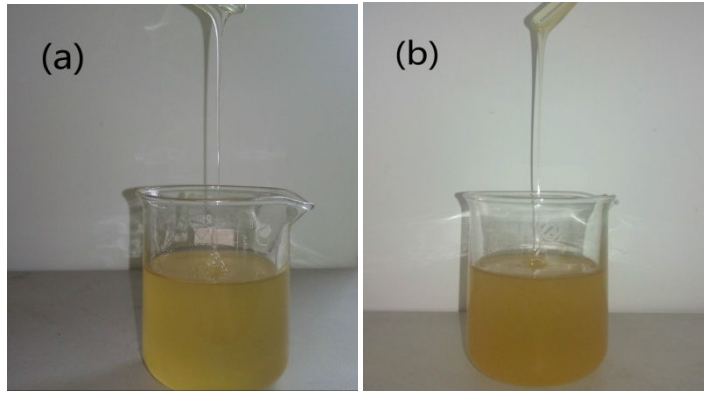


图 1 新鲜配置的共混溶液(a)与 2 个月后的共混溶液(b)

Fig.1 Fresh blend solution (a) and 2 months after solution (b)

溶解后的纤维素溶液为透明的淡黄色，冷却至室温，黏度变大，放置 2 个月不会发生固化。共混溶液呈现稳定均一的透明状态，放置 2 个月未出现相分离现象，但由于 TPU 氧化的缘故，共混溶液的颜色略微加深。由图可以看到，放置 2 个月后，共混溶液的流动性仍保持优良，符合制膜要求。

2.2 共混溶液的流变曲线

图 2 为铸膜液在 20 °C 下的流变曲线。

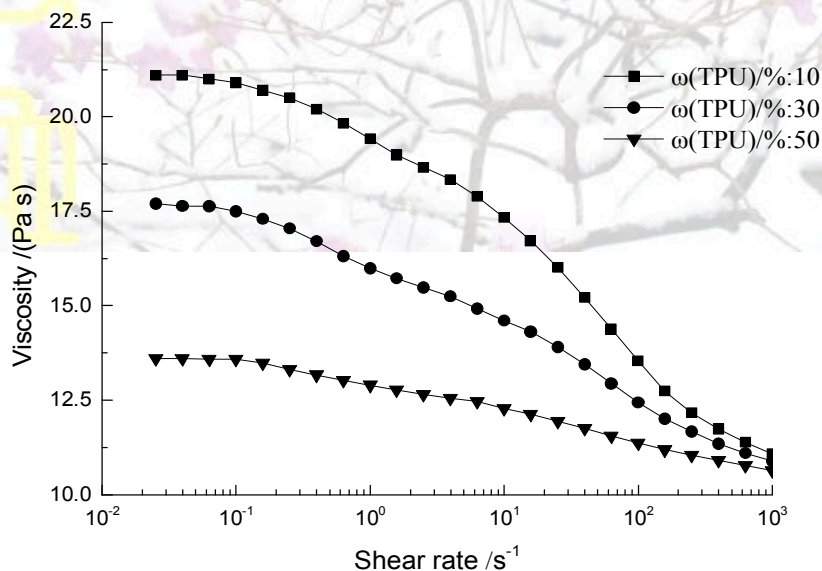


图 2 铸膜液在不同剪切速率下的黏度

Fig.2 Viscosity of blend solutions at different shear rates

由图 2 可以看出，铸膜液的流变曲线符合切力变稀流体的特点，即随剪切速率的增大，铸膜液的黏度下降。切力变稀的原因在于大分子链间的缠结。当线形大分子的分子量超过某一临界值时，分子链间形成缠结点，流体中的缠结点具有瞬变性，处于不断的拆散和重建的动态平衡中。当受到切力作用时，这种动态平衡发生变化，切力增大时，部分缠结点被拆散，缠结点浓度下降，表现为黏度下降。

随 TPU 含量的增大，共混溶液的黏度表现为整体下降。纤维素相对于 TPU，其分子结构更为紧密，导致配成的溶液表观黏度大，因而向纤维素溶液中添加 TPU 溶液会降低共混溶液的黏度，且随 TPU 含量的增多，共混溶液黏度越来越小。

2.3 共混膜的红外光谱分析

图 3 为纤维素膜、TPU 膜及 Ce-TPU 共混膜的红外光谱图。

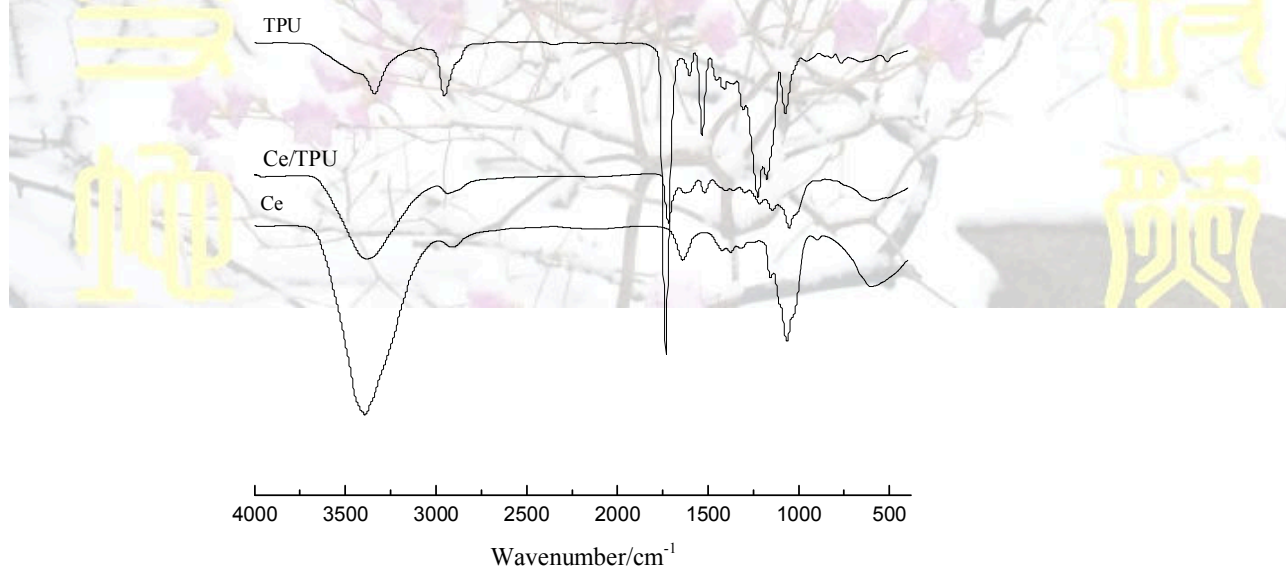


图 3 Ce 膜、TPU 膜及 Ce-TPU 共混膜的红外光谱图

Fig.3 Spectra of cellulose films、TPU films and Ce-TPU blend films

许多研究表明，共混的两组份之间若存在特殊相互作用如离子键、共价键、氢键等可降低共混体系的吉布斯自由（Gibbs）能，从而使各共混组分之间产生良好的相容性^[6]。

由图 3 的红外谱图可知，纤维素膜的红外光谱中， $3\ 395\ \text{cm}^{-1}$ 处和 $2\ 904\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰分别归属于羟基和甲基的伸缩振动， $1\ 637\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰归属于纤维素 4' 端的半缩醛基的振动， $1\ 378\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰归属于 O-H 的面内弯曲振动， $1\ 060\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰归属于 C-O 的伸缩振动。TPU 膜的红外谱图中， $3\ 338\ \text{cm}^{-1}$ 处和 $2\ 953\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰分别归属于 N-H 和甲基的伸缩振动， $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ 处和 $1\ 224\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰分别归属于酯基中 C=O 和 C-O 的伸缩振动， $1\ 616\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰归属于 N-H 的面内弯曲振动， $1\ 526\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰归属于 C-N 的变形振动。

共混之后，Ce-TPU 膜的红外光谱发生了显著变化。在共混膜中，出现了纤维素和 TPU 两者特征基团的吸收峰，且吸收峰的强度因第二组分的引入而减弱。纤维素膜的红外光谱中，在 $3\ 395\ \text{cm}^{-1}$ 处宽而强的吸收峰是纤维素分子上缔合羟基产生的吸收峰，添加 TPU 后，该吸收峰强度减弱，且向低波数方向移动，表明两种大分子间氢键作用力增强。这是由于纤维素中的 -OH 和 TPU 中的 -NH-COO- 之间形成了较强的氢键相互作用，使两者产生了良好的相容性。

2.4 共混膜的 X 射线衍射分析

图 4 为纤维素膜、TPU 膜及 Ce-TPU 共混膜的 XRD 曲线。

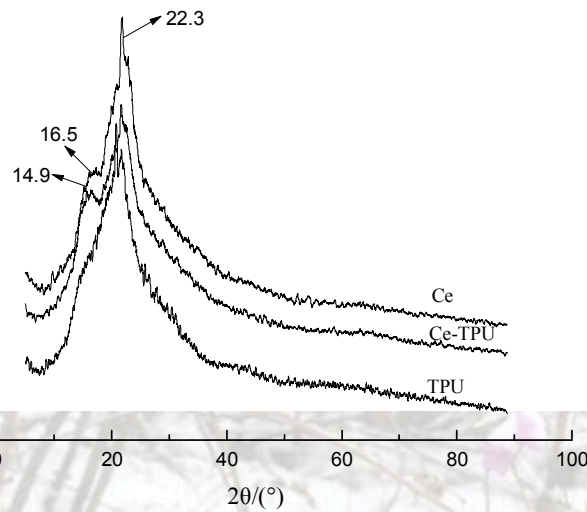


图 4 Ce 膜、TPU 膜及 Ce-TPU 共混膜的 XRD

Fig.4 XRD curves of cellulose films、TPU films and Ce-TPU blend films

由图 4 可知，纯 TPU 膜中， 20° 左右有一个明显的聚氨酯硬链段结晶峰。纯纤维素膜和 Ce-TPU 共混膜的衍射曲线中都存在 101、 $10\bar{1}$ 、002 三个晶面，即 $2\theta=14.9^\circ$ 、 16.5° 、 22.3° 的纤维素特征峰，其中 101 面与 $10\bar{1}$ 面衍射峰发生明显的弥散现象，两者重叠^[7]，这说明共混前后纤维素的晶型未发生改变。另外，从峰的吸收强度可以看出， $2\theta=22.3^\circ$ 的衍射峰强度在共混膜的衍射曲线中降低，由此可以推断，由于 TPU 的加入，在 TPU 与纤维素之间产生了氢键，削弱了纤维素分子自身的氢键作用，抑制了纤维素的取向，使其结晶度下降。

红外光谱和 XRD 曲线分析表明，共混膜中纤维素和 TPU 之间存在较强的氢键作用，使两者产生了良好的相容性。

2.5 共混膜的表面形态分析

图 5 为 Ce-TPU 共混膜的表面扫描电镜照片。从图 5 可以看出，其表面光滑，结构均匀，没有产生相分离，组分之间具有良好的相容性。

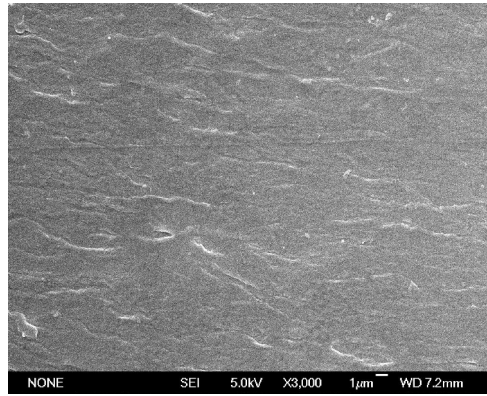


图 5 Ce-TPU 共混膜的扫描电镜照片

Fig.5 SEM photograph of Ce-TPU blend films

2.6 共混膜的力学性能分析

表 1 为纤维素膜及 Ce-TPU 共混膜的断裂强力和断裂伸长率测试结果。

表 1 纤维素膜及 Ce-TPU 共混膜的力学性能

Table 1 Mechanical properties of cellulose films and Ce-TPU blend films

$\omega(\text{TPU})/\%$	Breaking force /cN	Elongation at break /%
0	66.1±2.4	13.9±0.2
10	70.9±2.6	16.5±0.4
20	72.0±3.1	19.9±0.4
30	68.5±2.2	23.3±0.5
40	59.1±1.7	26.6±0.7
50	52.3±1.6	29.3±0.8

由表 1 可以看出，随着 TPU 含量的增多，Ce-TPU 共混膜的断裂强力先增大后减小，且在 TPU 含量为 20% 时达到最高值。TPU 含量小于 20% 时，共混膜中两种组分之间存在较强的氢键作用力和良好的相容性，使共混膜表现出较高的断裂强力。当 TPU 含量超过 20% 后，TPU 成为共混膜的重要组成部分，由于 TPU 含有非结晶状态的软链段，同时过多 TPU 的加入，抑制了纤维素的

取向，破坏了纤维素原有的致密结构，导致膜的强力逐渐下降。

随着 TPU 含量的增多，拉伸断裂伸长率则呈增大的趋势。TPU 是一种软、硬链嵌段的共聚物，具有优良的弹性^[8]，经测试，纯 TPU 膜的断裂伸长率高达 430%。在体系中加入 TPU，可以抑制纤维素的结晶，并引入具有回缩性能的柔性链段，降低共混膜的刚性，所以拉伸时，共混膜不会立即脆断，表现为断裂伸长率提高，韧性和弹性变好。

因此，兼顾断裂强力和断裂伸长率，可选择 20%~30%的 TPU 含量，制备 Ce-TPU 共混膜，其断裂强力和断裂伸长率都可以提高一定水平。

2.7 共混膜的折皱回复性分析

表 2 为纤维素膜及 Ce-TPU 共混膜的折皱回复角测试结果。

表 2 纤维素及 Ce-TPU 共混膜的折皱回复角

Table 2 Crease recovery angle of cellulose films and Ce-TPU blend films

$\omega(\text{TPU})/\%$	Crease recovery angle /($^{\circ}$)
0	159 \pm 3
10	164 \pm 2
20	172 \pm 4
30	186 \pm 5
40	195 \pm 3
50	210 \pm 6

由表 2 可知，随着 TPU 含量的增加，Ce-TPU 共混膜的折皱回复角不断增大，随 TPU 含量从 10%增大到 50%，共混膜的折皱回复角较纯纤维素膜提高了 3°~32°，当 TPU 含量为 30%时，共混膜的折皱回复角相较于纯纤维素膜提高了 17%，折皱回复性能有了一定改善。

TPU 以软硬链嵌段构成网络结构，其无规则缠结的软链段作为柔性链段，可交联形成网络，起连续相的作用，赋予材料可回缩的特性。Ce-TPU 共混膜中，两种组分之间存在较强的氢键作用力，TPU 作为一种连续相，具有骨架支撑的作用。当对纯纤维素膜施加外力时，纤维素分子链发生滑移，原有的氢键断裂，并且在新的位置上较稳定的氢键，在外力消除后形变不能完全回复，形成折皱。但当对 Ce-TPU 共混膜施加的外力消除时，TPU 的软链段能够自动回缩，形成一个内应力，带动纤维素分子链回弹到原来的位置，折皱不易形成，从而提高了共混膜的折皱回复角。

3 结论

(1) 纤维素和 TPU 的共混溶液是典型的切力变稀型流体，性质较为稳定，放置 2 个月不会分层，且流动性良好，符合制膜要求。

(2) Ce-TPU 共混膜的表面光滑，结构均匀，没有出现相分离，组分间相容性良好，两者共混具有可行性。

(3) 共混膜中纤维素和 TPU 两种组分的大分子间存在着较强的氢键作用力，TPU 的加入抑制了纤维素的取向，降低了纤维素的结晶度。

(4) 随 TPU 含量的增加，共混膜的断裂强力先增大后减小，弹性和折皱恢复性有所提高。综合考虑，30% 的 TPU 含量为最优配比，此时，共混膜的断裂伸长率比纤维素膜的提高了 68%，折皱回复角提高了 17%，力学性能显著改善。

科技前沿

导电纤维

导电纤维是采用共混熔融纺丝所制造的纤维，或采用金属纤维包覆、表面加工等使纤维具有优良的导电性。导电纤维在电子业、医药及精密仪器等领域应用非常广泛。

目前开发的导电纤维有：

1、新型聚酯高导电纤维 MeganaE5

日本 Unitika 纤维公司开发的新型聚酯高导电纤维 MeganaE5，是一种含碳双组分长丝。该纤维采用与特殊的高导电纤维相配套的双组分纺丝工艺，最大限度地发挥该材料的优点，在织物表面涂上亲水树脂或纺入一部分其他纤维，弥补该材料回潮率低，疏水性高，容易产生静电的缺点，最大限度的满足该纤维的更高性能要求。同时为提高导电率，在聚合物中还加入具有导电性能的高浓度碳，从而获得较高的稳定性能。该纤维截面有呈三叶排列的碳粒子。该纤维导电率是常规导电纤维的 2 倍。它主要用于制作特殊环境下的制服，包括半导体厂清洁室内使用的清洁服、抗静电材料等。

2、调节温度的尼龙纤维

日本钟纺合纤公司日前与出光公司联合开发出了世界首款可调节温度的尼龙纤维。该纤维可以根据外界气温的急剧变化，将衣服里面的温度调节到人体感觉最舒服的程度。新的纤维里边安装有出光公司开发的可以随温度变化吸热和放热的“温度调节聚合物”。不管在热天还是冷天，都能够保持人体表面的温度。

3、导电纤维 Belltron

Belltron 是将碳黑或白色金属化合物作为导电性微粒、按一定浓度配合制作成导电材料，再与普通高聚合物通过熔融复合纺丝而制得导电纤维。所以，在织物中只要少量混入 Belltron，即可发挥充分的抗静电性能，因其作用并不依赖

于水分，它在低湿度环境下仍能发挥稳定的抗静电性能。由于普通高聚物成分保持了一般合成纤维的物理性，因此 Belltron 对弯曲、摩擦、冲击等物理作用显示出优异的耐久性。而且经洗涤、干洗、紫外线照射、染色后整理等过程，其导电性能也不下降，有着极高的稳定性。

4、聚苯胺复合抗静电面料

中国采用合成纤维为导体，聚苯胺为导电剂，成功制成了具有优异导电性能的复合导电纤维。此纤维在服用方面可与普通合成纤维交织制成抗静电面料，制作抗静电工作服；为了孕妇、儿童的安全需要，也可作电磁波屏蔽的保护服。

复合导电纤维在导电材料和抗静电领域应用广泛，可制作半导体器件，电磁波屏蔽材料及抗静电材料。

会员动态

锦桥电商张晓明董事长入选“青岛创业领军人才”

2015年11月30日，根据中共青岛市委组织部、青岛市科学技术局、青岛市财政局联合下发的《关于公布第二批青岛创业创新领军人才名单的通知》（青科政字[2015]8号），经过形式审查、异地评审、答辩、现场考察、公示等环节，本公司董事长张晓明先生成功入选第二批青岛创业领军人才。

青岛创业创新领军人才计划由市科技局联合市委组织部、市财政局从2014年开始共同组织实施，是贯彻国家“高层次人才特殊支持计划”（简称国家“万人计划”）、实施创新驱动发展战略的重要举措。计划主要围绕新一代信息、新医药、新能源、新材料、高端装备、现代服务业、海洋产业等我市优先发展的重点产业，利用10年的时间，引进培育并择优资助2000名能够突破关键技

术、发展高新技术产业、带动新兴学科和新兴产业发展的创新创业领军人才，为青岛市加快实现蓝色跨越提供强有力的高端人才支撑。

2015年5月，张晓明董事长率领的锦桥电商（蓝海股权代码：800045）旗下的易纱网（www.ecottonyarn.com）——棉纱跨境贸易服务平台正式上线，成功打通了国内用纱企业在线采购境外棉纱的便捷贸易，实现了B2B电子商务领域的关键性突破。这一平台的创建，积极顺应国家及省市重点发展的产业方向，走在了高端信息技术和“互联网+纺织”发展战略实施的前列。

