

## 香精与乙烯/醋酸乙烯酯共聚物粒子界面行为的研究\*

陈克权 钱 瑛 李德生 张永福 殷雪萌

(合成纤维国家工程研究中心 上海 200540)

**摘 要** 研究了香精与乙烯/醋酸乙烯共聚物粒子之间的界面行为,以便为香型母粒的制备提供必要的理论依据.利用傅立叶变换红外光谱、表面张力、接触角及比表面积等测定手段,分析了香精与载体之间的吸附类型和润湿作用.并通过一系列吸附实验,讨论了配料比、温度、压力、搅拌等工艺条件对吸附量的影响.结果表明,香精在乙烯/醋酸乙烯共聚物粒子表面的吸附为物理吸附;香精无法完全润湿载体粒子表面,但可以对其形成部分浸润;提高温度、压力、搅拌速度可以增加吸附量,而延长吸附时间对增加吸附量贡献不大.

**关键词** 香精, 乙烯/醋酸乙烯共聚物, 界面行为, 吸附, 浸润

芳香型纤维是近几年由日本几家公司研究推出的一大类功能型纤维,现已在国外盛行并日益引起消费者的兴趣<sup>[1]</sup>.纺制芳香型纤维有多种方法,通过添加香型母粒进行复合或共混纺丝,具有香气纯正、耐洗涤、留香时间长等优异性能.由于香型母粒的制备涉及到香精混合液与固体载体的吸附平衡问题,因此,研究香精与载体的相互作用规律,对选择香型母粒的制备工艺,具有重要的现实和理论意义.本文通过对香精混合液与乙烯/醋酸乙烯共聚物(简称EVA)粒子之间的润湿状态、吸附类型和吸附量的影响因素等方面的研究,以便为香型母粒的制备提供有用的理论依据.

### 1 实验与计算

#### 1.1 原料

香精 CH0689(简称香精)系一混合液,瑞士 Givaudan-Roure 公司产;EVA152 系乙烯和醋酸乙烯(VAc)的共聚物,VAc 含量 = 14.3mol%, MFI = 2.2,上海石油化工股份有限公司塑料部产.

#### 1.2 实验条件

香型母粒实验在 250mL 四颈玻璃反应器和 5L 搪瓷反应釜中进行,两个反应体系均带有冷凝管、无级调速和加热系统,其中 5L 釜还可以进行充 N<sub>2</sub> 加压实验.

#### 1.3 测试

1.3.1 红外吸收光谱 使用美国 BIO-RAD 公司生产的 FTS-40 型傅立叶变换红外光谱仪测

定,扫描范围 4000~400cm<sup>-1</sup>,分辨率 8cm<sup>-1</sup>,扫描次数是 16 次;EVA152 与香型母粒采用 KBr 压片法制样,香精采用涂膜法制样.

1.3.2 表面张力 在承德市材料试验机厂 JZHY-180 界面张力仪上,采用圆环法测定香精与空气的表面张力  $\sigma_{LV}$ ,温度 16.5℃,相对湿度 51%.

1.3.3 接触角 在承德试验机厂 JY-82 接触角测定仪上,采用液滴法测定香精与 EVA 粒子的接触角  $\theta$ ,测定温度 16.5℃,相对湿度 51%.

1.3.4 比表面 使用 TPD/TPR2900 型化学吸附仪测定,载气为 N<sub>2</sub>/He 混合气体(3:7),气流量 50cm<sup>3</sup>/min,气压 0.3MPa;冷冻剂为液氮(温度为 -196℃);样品量 1g 左右;热导检测器温度 110℃.

#### 1.4 计算

1.4.1 吸附量 吸附量定义为吸附平衡时,单位质量的 EVA 粒子所吸附的香精的量.通过分别称取 EVA 粒子的添加量( $W_1$ )和经离心、干燥后香型母粒的量( $W_2$ ),可由下式计算吸附量:

$$A_s(\text{mg/g}) = [(W_2 - W_1)/W_1] \times 1000$$

1.4.2 临界表面张力 根据加和性原理,共聚物 EVA 的临界表面张力  $\sigma_c$  可由式:  $\sigma_c = N_1\sigma_{c1} + N_2\sigma_{c2}$  计算,从文献中可查得  $\sigma_{c1}$  和  $\sigma_{c2}$ ,其中 PE 的  $\sigma_{c1} = 31\text{mN/m}$ 、 $N_1 = 85.7\text{mol}\%$ ,PVAc 的  $\sigma_{c2} = 33\text{mN/m}$ 、 $N_2 = 14.3\text{mol}\%$ ,由此可以计算出  $\sigma_c = 32\text{mN/m}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 EVA 粒子对香精的吸附类型

在普通温度下,固体表面上的原子或分子是不能自由移动的,不会象液体那样通过收缩表面来降低表面能,只有靠降低表面张力,即通过吸附某些外来分子以降低表面能,这是固体表面具有吸附作用的根本原因.固体表面对液体的吸附作用分为物理吸附和化学吸附两种类型,利用红外光谱法可以研究其吸附作用的类型.

图 1a 为香型母粒样品红外光谱图,图 1b 为 EVA 样品红外光谱图,与 EVA 标准谱图基本一致<sup>[2]</sup>.图 2a 为香精样品红外光谱图,图 2b 为香型母粒样品与 EVA 样品的差示光谱图.从图中可以看出,香型母粒谱图(图 1a)扣除本底 EVA 谱图(图 1b)所得的差示谱图(图 2b),与香精谱图(图 2a)基本一致,没有新的特征吸收峰出现.因此,可以推断,EVA 粒子吸附香精过程是物理吸附过程,其吸附作用的推动力是 Van der Waals 力,包括色散力、偶极力、诱导力和静电力等短程作用力.

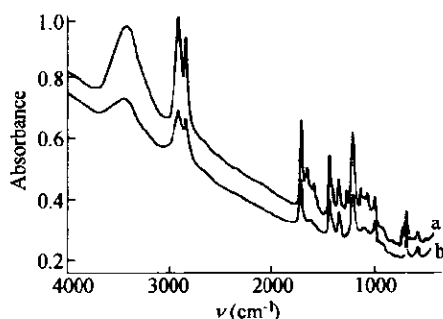


Fig. 1 IR spectra of aromatized and unaromatized EVA resins

a) Aromatized; b) Unaromatized

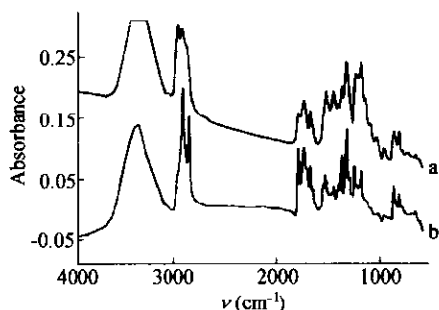


Fig. 2 IR spectra of aromatized and unaromatized EVA resins

a) Essence; b) Differential IR spectrum

### 2.2 香精对 EVA 粒子的润湿作用

润湿过程是液体在固体表面上发生吸附作用的结果.研究表明,高分子表面属于低能表面<sup>[3]</sup>,其吸附能力较差,从而影响表面的润湿状况. Fox 和 Zisman 等<sup>[4,5]</sup>在研究高聚物与液体的接触角和润湿的关系中,发现了同系液体对某一固体高聚物表面的接触角成有序性的变化,由此定义了该高聚物的临界表面张力  $\sigma_c$ ,即液体对高聚物表面完全润湿( $\theta \rightarrow 0$ )时的表面张力极限值.他们还注意到,高聚物表面的  $\sigma_c$ 基本上与液体的性质无关,只是固体的一个特征量.由此,可以将  $\sigma_c$ 作为表征低能表面润湿性能的一个重要的经验参数.固体的  $\sigma_c$ 越小,要求能润湿它的液体的表面张力就越低,也就是说该固体越难润湿.若  $\sigma_c \geq \sigma_{LV}$ ,则液体可在固体表面上自发铺展,反之则不能自发铺展.

由于 EVA 粒子表面属于低能表面,香精在 EVA 粒子表面上的润湿过程取决于香精的液/气界面张力  $\sigma_{LV}$ 、EVA 的临界表面张力  $\sigma_c$ ,以及香精与 EVA 粒子表面接触角  $\theta$  的大小.经测定和计算得到,  $\sigma_{LV} = 37 \text{ mN/m}$ ,  $\theta = 14^\circ$ , EVA 的  $\sigma_c = 32 \text{ mN/m}$ .对于香精与 EVA 粒子这一液/固体体系,由于  $\sigma_c \leq \sigma_{LV}$ ,所以香精无法在 EVA 粒子表面上自发铺展(即完全润湿).但因  $\theta = 14^\circ < 90^\circ$ ,如果香精对 EVA 粒子表面的润湿过程采用浸润方式,则这一过程的总结果是消失了一个固/气界面,产生了一个固/液界面,这时只要固/液界面的  $\theta < 90^\circ$ ,就能使浸润过程得以进行,而与  $\sigma_{LV}$  的大小无关.所以,香型母粒的加工应采用浸润方式,以保证 EVA 粒子表面对香精的有效吸附.

### 2.3 加工条件对吸附量的影响

2.3.1 配料比的影响 由上述讨论可知,香精对 EVA 粒子的浸润有利于 EVA 粒子表面对香精的吸附,提高吸附量.加工时,香精与 EVA 粒子加入量之比即配料比的差异,会造成不同的浸润状态(完全或部分浸润),从而影响吸附量.配料比过低时,容易造成部分浸润状态,严重时会在 EVA 粒子表面上形成细流甚至线流<sup>[6]</sup>,接近部分浸润方式,粒子的部分表面处于“干”的状态,从而影响香精对 EVA 粒子的润湿效果,影响 EVA 粒子对香精的有效吸附,导致吸附量降低.提高配料比,可以使 EVA 粒子浸没于香精混合液之中,使体系处于浸润状态,甚至接近完全浸润状态,提高吸附量.

如表 1 所示,在相同的加工体系中,配料比为 0.44 和 0.64 时,吸附量均为 147mg/g,说明 EVA 粒子表面处于部分润湿状态,吸附效果较差;而配料比增加至 0.89 时,表面的润湿状态得以改善,吸附量增加到 240mg/g.但是,配料比过高,会造成香精损耗太大,增加生产成本.所以,选择合适的配料比,即可以保证体系处于良好的浸润状态,又可以减少香精的损耗.

Table 1 The charge ratio versus  $A_s$ (0.3MPa, 70℃)

| No | The charge ratio | $A_s$ (mg/g) |
|----|------------------|--------------|
| 1  | 0.44             | 147          |
| 2  | 0.64             | 147          |
| 3  | 0.89             | 240          |

2.3.2 压力的影响——吸附等温线 图 3 为 70℃下,EVA 粒子与香精混合液的等温吸附线,结合所测得 EVA 粒子的比表面为  $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{m}^2$  数量级、基本为无孔粒子的结果,可以初步推断,吸附属于(BDDT)的五类等温线中第 II 类,即 S 形等温线,表明吸附是多分子层的.从图 2 中可见,在 0~0.1MPa 压力范围内,随着压力升高,吸附量增加,这时对应的是第一层分子的吸附,而且压力较低时吸附量增加较快,说明第一层分子的吸附占优势;在 0.1~0.2MPa 压力范围内,吸附量随压力的升高而减少,估计是吸附层重排或部分香精分子脱附所致;在更高的压力范围内,由于分子间的氢键作用和 Van der Waals 力的存在,第一层分子对游离的香精分子产生了吸附作用,从而发生了多分子层吸附,并随着压力的升高,香精分子的扩散速率加快,EVA 粒子表面的吸附层厚度增加,所以吸附量随压力升高而再次增加.

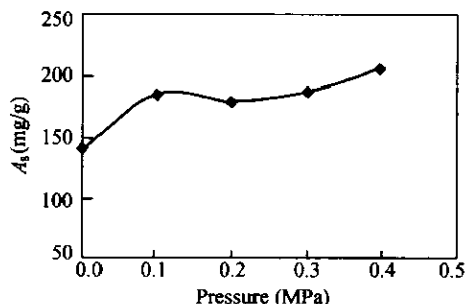


Fig. 3 The adsorption isotherm

2.3.3 温度的影响——吸附等压线 图 4 所示为 0.3MPa 压力下,吸附量与温度的关系.从图中

可见,随着温度升高,吸附量增加,这表明该吸附过程是一个吸热过程,类似于非离子型表面活性剂在固体表面上的吸附规律.在该吸附体系中,存在着香精分子与其他溶剂分子的竞争吸附,由于香精分子对 EVA 粒子的亲和力较强,香精分子可以优先吸附在 EVA 粒子表面上,使原来吸附在表面上的气体分子脱附<sup>[7]</sup>.温度升高后,会影响 EVA 粒子表面极性基团的活性,提高香精分子的活动性和扩散能力,从而使吸附量增加.另外,由  $d\sigma/dT < 0$  可知,温度升高可以降低  $\sigma_{LV}$ ,更加有利于改善香精对 EVA 粒子表面的润湿状态,增加吸附量.

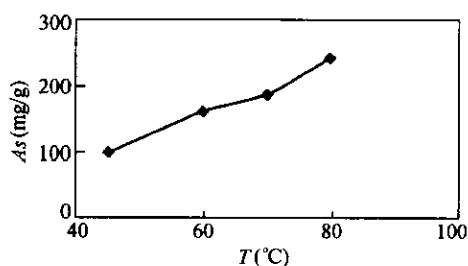


Fig. 4 The adsorption isobar

2.3.4 搅拌状况的影响 由于 EVA 粒子的当量直径较大(毫米级),在香精中的悬浮效果较差,而对搅拌式反应器来说,改善悬浮效果的关键在于做到反应器内部无梯度,这些都与搅拌速度有关.在无搅拌或速度较低时,EVA 粒子堆积在容器底部,使固/液界面减少,浸润条件差,影响对香精的吸附.搅拌速度较高,特别是产生湍流时,可以改善 EVA 粒子在香精中的悬浮状况,加快界面润湿状态的更新,使香精混合液滴外部的扩散膜阻力减小,促进传质和传热进行,消除反应器内的浓度和温度梯度,增加界面吸附平衡速率.但是,搅拌速度过高时,易将 EVA 粒子甩离香精混合液,粘附在釜壁上,造成部分粒子界面处于“干”的状态,反而使部分粒子的润湿状态恶化,造成吸附不均和吸附量降低.

2.3.5 时间的影响 由于 EVA 粒子表面的原子力场不饱和,存在表面能,因而可以吸附香精分子以降低表面能.吸附是一个动力学过程,物理吸附一般无需活化能,所以吸附速度很快,经较短的时间内达到吸附平衡,并在 EVA 粒子表面上形成由香精分子间作用力堆砌而成的多分子吸附层.另外,EVA 粒子的表面结构对吸附平衡速度

亦有明显的影响,象 EVA 粒子这种具有无孔表面的吸附剂,对香精的吸附主要发生在粒子表面,而没有向孔隙内扩散的过程,所以能迅速达到吸

附平衡.因此 EVA 粒子对香精的吸附速度较快,在适当的条件下,吸附时间对吸附量的影响不大.

## REFERENCES

- 1 Huang Xi(黄希),Huang Xiang'an(黄象安),Lu Jianzhong(陆建忠).Synthetic Fiber(合成纤维),1998,27(3):24~27
- 2 The infrared spectroscopy committee of the chicago society for coatings technology. An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry. Philadelphia:Federation of Societies for Coatings Technology,1980.306
- 3 Gu Tiren(顾惕人),Zhu Buyao(朱步瑶). Surface Chemistry(表面化学). Beijing:Science Press(科学出版社),1994.264~266
- 4 Fox H W,Zisman W A. J Colloid Sci,1952,7:109
- 5 Fox H W,Zisman W A. J Colloid Sci,1952,7:428
- 6 Jiang Zhidong(江志东),Chen Ruifang(陈瑞芳),Wu Pingdong(吴平东).Chemical Industry and Engineering(化学工业与工程),1998,15(1):16~28
- 7 T Sato,Ruch R J. Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption. New York:Marcel Dekker Inc,1980.6~19

## STUDY ON THE INTERFACE BEHAVIOR BETWEEN ESSENCE AND ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER PALLETS

CHEN Kequan, QIAN Ying, LI Desheng, ZHANG Yongfu, YIN Xuemeng

(The National Engineering Research Center of Synthetic Fibers, Shanghai 200540)

**Abstract** The interface behavior between essence and ethylene-vinyl acetate copolymer pallets was studied so that necessary data were obtained to guide the preparation of fragrant masterbatch. The adsorption type and wettability between essence and the copolymer pallets were analysed by measurements of fourier transform infrared spectrum, surface tension, contact angle and specific surface area. The technical factors affecting absorptivity such as the charge ratio, temperature, pressure and stirring speed were studied by series of adsorption experiments. The results showed that the adsorption of essence on the surface of ethylene-vinyl acetate copolymer pallets is physical in nature. Essence couldn't moisten the surface of ethylene-vinyl acetate copolymer pallets absolutely, but it could be soaked into the surface of the pallets partly. Adsorptivity could be increased by enhancing the temperature, pressure and stirring speed, but the extension of adsorption time had little influence on adsorptivity.

**Key words** Essence, Ethylene-vinyl acetate copolymer, Interface behavior, Adsorption, Soak