



季铵醚化改性对磷酸酯淀粉浆料性能的影响

许冬生, 祝志峰

(安徽工程科技学院, 安徽 芜湖 241000)

摘要 为提高磷酸酯淀粉浆料的使用性能,通过改变3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵醚化剂对磷酸酯淀粉的投料比,制备了一系列具有不同季铵醚阳离子取代度的磷酸酯变性淀粉。通过性能对比试验,研究这种变性淀粉的季铵阳离子化变性对浆液 ζ 电位、黏度以及黏附性能和浆膜性能的影响。结果表明:随着季铵阳离子取代度的增加,这种变性淀粉浆液的 ζ 电位升高,黏度明显提高;季铵阳离子化变性能够进一步改善磷酸酯淀粉对棉纤维的黏附性能;随着阳离子取代度的增加,对棉纤维的黏附性能增大,浆膜的断裂伸长率增大。

关键词 变性淀粉; 浆料; 阳离子化变性; 黏附性能; 浆膜

中图分类号:TS 103.846 文献标志码:A

Effects of quaternary ammonium cationic modification on starch phosphate sizing agents

XU Dongsheng, ZHU Zhifeng

(Anhui University of Technology and Science, Wuhu, Anhui 241000, China)

Abstract In order to improve the serviceability of starch phosphate, a series of starch phosphate with different amount of quaternary ammonium groups were prepared by varying the feed ratio of N-(3-chloro-2-hydroxypropyl) trimethylammonium to starch phosphate. The influence of cationic modification on ζ -potential, paste viscosity, adhesion to cotton fibers, and film behaviors were evaluated by control tests. The experiment results demonstrated that ζ -potential and viscosity of the modified starch paste increases as the degree of substitution of cationic groups increases. The modification further improves the adhesion of starch phosphate to cotton fibers. With the increase of the degree of substitution, the adhesion enhances and the elongation-at-break of starch film increases.

Key words modified starch; warp sizing agent; cationic modification; adhesion; starch film

磷酸酯淀粉是淀粉羟基与磷酸盐反应生成的一种淀粉衍生物,它在经纱上浆中是应用较早的变性淀粉之一^[1]。磷酸酯淀粉浆料不仅具有浆液透明,黏度稳定,成膜性好,浆膜强韧的特点,还具有良好的混溶性^[2]。生产实践证实,使用磷酸酯淀粉浆料上浆,织造时断头少,退浆容易,因而这种变性淀粉浆料一直受到纺织厂的欢迎。目前,磷酸酯淀粉主要作为纯棉、麻/棉等天然纤维上浆的主体浆料使用,也可与合成浆料混合应用于合成纤维及其混纺纱的上浆。由于磷酸酯化变性使淀粉带负电,而纤

维在水溶液中表面的 ζ 电位为负值,引起二者之间同性相斥,不仅影响了磷酸酯淀粉对纤维的黏附性能,而且不利于经纱对浆液的吸附以及浆液在经纱表面的润湿与铺展。在磷酸酯淀粉大分子中引入季铵阳离子原子团,利用这种原子团所带的正电荷,能改善浆液的润湿与铺展特性,增强淀粉胶层与纤维界面上的静电吸引力,增大淀粉对带负电荷纤维的黏附力,改善浆膜性能,进一步提高其在经纱上浆中的使用性能。

经季铵醚化改性后的磷酸酯淀粉,已属于两性

淀粉的范畴。这种变性淀粉同时含有阳离子和阴离子2种原子团,已广泛应用于造纸等领域。在淀粉大分子中引入阳离子原子团,可以选择含有胺基,亚胺基,铵、铈基等的阳离子试剂反应。阳离子试剂的品种繁多,故阳离子官能团的选择范围广,其典型代表有季铵型和叔胺型2种类型。鉴于季铵型阳离子官能团比叔胺型阳离子官能团所适应的pH值范围要广,本文选用季铵型阳离子醚化剂对磷酸酯淀粉进行阳离子化改性。本文在所有样品取代度为0.015的条件下,通过对比试验,研究季铵阳离子醚化变性对磷酸酯淀粉的浆液黏度、黏附性能及浆膜性能的影响,以期为这种变性淀粉浆料的开发与应用提供一定的参考和依据。

1 试验部分

1.1 试验材料

淀粉为玉米原淀粉,是山东诸城兴贸玉米开发有限公司的工业品,黏度为48 mPa·s,热浆黏度波动率为13%。3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵醚化剂的有效质量分数为50%,产自杭州银湖化工有限公司。磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、无水硫酸钠、磷酸、盐酸、尿素及氢氧化钠均为分析纯试剂。纯棉粗纱,400 tex,由芜湖裕中纺织厂提供。

1.2 季铵醚化改性磷酸酯淀粉合成

按文献[3]所述的方法制取酸解淀粉,黏度为8 mPa·s(质量分数为6%,95℃,糊化1 h后用NDJ-79型旋转黏度计测定)。将等量的磷酸二氢钠和磷酸氢二钠溶解于水中,加入淀粉质量2%的尿素,以5%磷酸调节pH值为5.5~6,然后加入淀粉,室温下搅拌1 h后抽滤,滤饼在45℃下烘至含水率约为10%,研碎后于150℃下反应2 h,用乙醇/水(50/50,体积比)溶液洗涤,过滤后将产物于45℃下烘干、研碎,并以100目/25.4 mm分样筛过筛^[4-5]。

将上述磷酸酯淀粉分散在含有Na₂SO₄的蒸馏水中,搅拌均匀后移入三口烧瓶,以稀NaOH溶液调节体系pH值为11~12,加热使反应体系升温至50℃,边搅拌边加入3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵醚化剂与NaOH的混合液,反应结束后用稀HCl调至pH值等于7,过滤,用乙醇/水混合溶液反复洗涤、干燥、研碎,并以100目/25.4 mm分样筛过筛。

1.3 变性程度表征

磷酸酯淀粉取代度的测定采用湿法灰化法,用

硫酸-硝酸混合酸氧化破坏有机质测定总磷,用稀盐酸溶液洗涤溶解测其游离磷,算出结合磷^[6],按下式计算磷酸酯淀粉的取代度:

$$\text{取代度} = \frac{162P}{3100 - 124P}$$

式中P为结合磷质量分数,%。

采用凯式定氮法测定淀粉样品的含氮量N(质量分数)及酸解淀粉的含氮量N₀,然后按下式计算淀粉阳离子官能团的取代度^[7]:

$$\text{取代度} = \frac{162(N - N_0)}{1400 - 152.5(N - N_0)}$$

1.4 性能测试

1.4.1 黏度

按文献[8]的方法,用NDJ-79型旋转式黏度计测定淀粉浆料的黏度及其稳定性。

1.4.2 黏附力

采用轻浆粗纱法测试黏附力。每个样品制取30根粗纱条,测试其断裂强力,然后求其平均值,即为黏附力。考虑到淀粉浆液黏度对黏附力测试数据有影响,所以在黏附力测试过程中,先对黏度过大的季铵醚化磷酸酯淀粉进行酸解降黏处理,黏度范围降至6~8.5 mPa·s,使各试样的黏度相近。然后按文献[9]介绍的方法制备轻浆粗纱试样。用YG065型电子织物强力仪测试晾干后轻浆粗纱条的拉伸强力、断裂伸长和断裂功。测试条件:拉伸速度为50 mm/min,试样夹头距离为100 mm,样本容量为30。

1.4.3 浆膜的断裂强度

按文献[10]介绍的方法制备浆膜。将浆膜裁成长220 mm、宽10 mm的条状试样,放在恒温恒湿室内平衡24 h,然后在YG020型电子单纱强力仪上测试其断裂强力(试样夹头距离100 mm,拉伸速度50 mm/min),每种浆膜样品测30次,求其平均值^[11],具体计算公式为

$$\text{浆膜的平均断裂强力} = \frac{\text{浆膜的断裂强度}}{\text{浆膜平均厚度} \times 10}$$

1.4.4 ζ电位

准确称取0.100 0 g(干基)淀粉试样,用蒸馏水配制成质量分数为0.1%的淀粉悬浮液,搅拌并加热到95℃,使淀粉完全糊化,然后冷却到室温。取一定量冷却后的淀粉浆液,注入到90 Plus Particle Size Analyzer电位分析仪的样品池中,测定淀粉样品的ζ电位。

2 结果和讨论

2.1 黏度及黏度稳定性

经傅里叶变换红外光谱仪分析,所合成的淀粉样品在原淀粉谱图上出现了新的吸收峰,在 1365 cm^{-1} 处出现了 P—O—C 的特征吸收峰,这说明淀粉大分子中确实引入了 P=O 双键及 P—O—C 基团;在 1419 cm^{-1} 处为季铵醚基团中 $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 中等强度峰,在 1157 cm^{-1} 处出现了 C—N 特征吸收峰,可见季铵醚基团被引入到淀粉分子上。

淀粉浆液的黏度及其稳定性数据如表 1 所示。可见,季铵阳离子醚化变性对磷酸酯淀粉浆液的黏度有显著影响。在磷酸酯淀粉大分子链上引入季铵型阳离子原子团后,淀粉浆液黏度增大,且随季铵阳离子取代度的增加而增大。这是因为引入极性季铵阳离子原子团,提高了磷酸酯淀粉浆料浆液的水分散性,增强了水与淀粉分子间的作用,使黏度增大。由于这种变性淀粉浆料的黏度很大,不适应二高一低上浆工艺的要求,故在上浆及黏附力测试之前对其进行酸解降黏处理,使这种变性淀粉浆料的黏度降至 $6\sim 8.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$,以便与浆纱生产中所需的黏度相适应。

表 1 季铵醚化变性对磷酸酯淀粉黏度及黏度稳定性的影响

Tab.1 Effect of cationic etherification on paste viscosity and viscosity stability of modified starch phosphate

浆料种类	季铵醚原子团取代度	黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	黏度稳定性/%
磷酸酯淀粉	0.000	14	90.5
	0.015	50	93.3
季铵醚阳离子化磷酸酯淀粉	0.025	360	91.4
	0.036	400	89.6

2.2 黏附性能

表 2 示出季铵阳离子化变性对磷酸酯淀粉黏附性能的影响。可见:变性处理能够进一步提高磷酸酯淀粉对棉纤维的黏附力;随季铵阳离子原子团数量的增多,黏附性能逐渐提高。

纤维在水相中,其表面的 ζ 电位为负值,导致纤维与阴离子型高分子之间存在静电斥力。磷酸酯淀粉属于阴离子型高分子物质,在浆纱过程中它与棉纤维之间同样存在着这种静电斥力。磷酸酯淀粉的阴离子属性,不利于浆液对纤维的润湿与铺展,影响了纤维对这种淀粉分子的吸附。在磷酸酯淀粉大分

表 2 季铵醚化变性对磷酸酯淀粉黏附性能的影响

Tab.2 Effect of cationic etherification on adhesion of modified starch phosphate to cotton fibers

浆料种类	季铵醚原子团取代度	黏附力		断裂功	
		R_m/N	CV 值/%	W/J	CV 值/%
磷酸酯淀粉	0.000	50.24	7.15	0.152	12.32
季铵醚阳离子化磷酸酯淀粉	0.015	52.50	7.14	0.163	11.36
	0.025	54.70	6.98	0.232	12.23
	0.036	57.12	7.22	0.286	10.55

子中引入季铵阳离子原子团后,淀粉浆液的 ζ 电位升高,如表 3 所示,因此,经季铵阳离子化改性后的磷酸酯淀粉与纤维之间的静电斥力下降。当淀粉浆液的 ζ 电位升高到正值后,它与纤维之间的静电作用将由斥力转变为静电吸引力,不仅有利于浆液对纤维的润湿与铺展,提高了纤维对淀粉分子的吸附,还能增强淀粉胶层与纤维界面的静电作用力,有利于黏附能力的提高。

表 3 季铵醚化变性程度对变性磷酸酯淀粉 ζ 电位的影响

Tab.3 Effect of cationic etherification on ζ -potential of modified starch phosphate

季铵醚原子团取代度	0.000	0.015	0.025	0.036
ζ 电位/mV	-28.5	-6.3	+21.5	+30.2

此外,季铵阳离子官能团是亲水性的基团,能使淀粉分子与水分子的作用力增强,改善磷酸酯淀粉的水分散性,所以季铵醚阳离子化改性能够提高磷酸酯淀粉对棉纤维的黏附力。随着季铵阳离子化变性程度的增大,所引入季铵阳离子原子团数量增多,这种静电引力和水分散性增强,所以黏附性能随季铵阳离子化变性程度的增加而逐渐提高。

2.3 浆膜性能

季铵醚阳离子化变性对磷酸酯淀粉浆膜性能的影响如表 4 所示。可见,这种变性可以改善磷酸酯淀粉的浆膜性能。随着季铵阳离子原子团数量的增加,浆膜的断裂伸长率上升,磨损减少;断裂强度首先增大,之后又趋于下降。在磷酸酯淀粉大分子链上引入季铵阳离子原子团后,干扰了淀粉大分子间羟基的缔合,起到了内增塑的作用,使浆膜的断裂伸长率增加,随着季铵阳离子原子团取代度的增大,阳离子原子团的数量增多,大分子间的空间位阻增大,内增塑效应增强,因此,浆膜的断裂伸长率提高,柔韧性改善。

一方面,增加阳离子原子团的数量,会使淀粉的结晶性下降,显然不利于浆膜强度,但在另一方面,阳离子官能团与阴离子官能团之间存在着很强的静

表 4 季铵醚化变性对磷酸酯淀粉浆膜性能的影响

Tab.4 Effect of cationic etherification on behaviors of starch film

浆料种类	季铵醚原子 团取代度	断裂伸 长率/%	断裂强度/ (N·mm ⁻²)	磨耗/ (mg·cm ⁻²)
磷酸酯淀粉	0.000	2.56	27.20	0.76
季铵醚阳离子化 磷酸酯淀粉	0.015	3.80	32.00	0.73
	0.025	3.95	31.48	0.65
	0.036	4.15	29.50	0.59

电作用力,这种作用力增大了浆膜的内聚力,又会使浆膜强度提高。变性淀粉浆膜的拉伸强度显然是由结晶性和内聚力这 2 种因素共同作用的结果,随着变性程度的变化,浆膜的拉伸强度呈现抛物线状的变化规律。

3 结 论

1)经季铵醚阳离子化变性的磷酸酯淀粉,其浆液的 ζ 电位、黏度、浆膜性能、黏附性能有明显的变化。季铵醚阳离子化变性使磷酸酯淀粉浆液的 ζ 电位升高,黏度增大,浆膜断裂伸长率增大,对棉纤维的黏附性能明显提高。

2)随着季铵醚阳离子化变性程度的增加,淀粉浆料对棉纤维的黏附性能提高,浆膜的断裂伸长率增大,磨耗减少,浆膜拉伸强度呈现先增大后下降趋势。

3)季铵醚阳离子化变性能够增加天然纤维素纤维对磷酸酯淀粉浆液的吸附性,提高黏附性能,改善浆膜韧性,有助于改善磷酸酯淀粉浆料对纯棉经纱上浆的使用效果。

FZXB

参考文献:

[1] 周永元. 纺织浆料学[M]. 北京:中国纺织出版社, 2004: 218 - 227.
ZHOU Yongyuan. Size of Textiles[M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2004: 218 - 227.

[2] ZHU Z F. Starch mono-phosphorylation for enhancing the stability of starch/PVA blend pastes for warp sizing[J].

Carbohydrate Polymer, 2003, 10(54): 115 - 118.

- [3] ZHU Z F, ZHOU Y Y, ZHANG W G, et al. Adhesive capacity of starch graft copolymers to polyester/cotton fiber[J]. Journal of China Textile University, 1995, 12(1): 28 - 35.
- [4] 王千杰,柯景贞. 淀粉磷酸单酯的合成研究[J]. 宁夏大学学报:自然科学版,1997, 18(3): 252 - 255.
WANG Qianjie, KE Jingzhen. Synthesis of the starch phosphate monoester[J]. Journal of Ningxia University: Natural Science Edition, 1997, 18(3): 252 - 255.
- [5] ZHU Z F, ZHUO R X. Degree of substitution of the ionized starches and their adhesive capacity to polyester/cotton fibers[J]. Journal of China Textile University, 1997, 14(1): 43 - 48.
- [6] 赖俐超,蔡邦宏,张丰如. 磷酸酯淀粉与 PVA 的混溶性分析[J]. 棉纺织技术,2006, 34(3): 138 - 140.
LAI Lichao, CAI Banghong, ZHANG Fengru. Analyses of compatibility of phosphate starch and PVA [J]. Cotton Textile Technology, 2006, 34(3): 138 - 140.
- [7] ZHU Z F, YU J, YU C Y. Starch modification to improve the paste stabilities both in phase and viscosity for warp sizing [J]. Journal of China Textile University, 2005, 22(2): 13 - 18.
- [8] ZHU Z F, CAO S J. Modifications to improve the adhesion of cross linked starch sizes to fiber substrates[J]. Textile Res J, 2004, 74(3): 253 - 258.
- [9] 钱坤,顾晓良,祝志峰. 电解质对淀粉和 PVA 浆料黏着性能的影响[J]. 纺织学报,2004,25(5):54 - 56.
QIAN Kun, GU Xiaoliang, ZHU Zhifeng. Influence of electrolyte on adhesion behavior of starch and starch/PVA size[J]. Journal of Textile Research, 2004, 25 (5): 54 - 56.
- [10] 陈沛华,祝志峰. 氰乙基变性对淀粉浆料性能影响[J]. 纺织学报,2007,28 (6):75 - 78.
CHEN Peihua, ZHU Zhifeng. Effect of cynaoethylation of starch on its sizing behavior [J]. Journal of Textile Research, 2007, 28(6): 75 - 78.
- [11] 吴敏,王萌. 纳米 SiO₂ 的分散对淀粉浆膜力学性能的影响[J]. 纺织学报,2007,28 (2): 60 - 63.
WU Min, WANG Meng. Effect of dispersibility of SiO₂ nanoparticle on mechanical property of starch film [J]. Journal of Textile Research, 2007, 28(2): 60 - 63.