

基于阻尼特性的淀粉流变相接枝改性*

王建坤 韩大伟 吕海荣

(天津工业大学纺织学院 天津 300160)

摘要 对淀粉进行了流变相接枝改性,测定织造区域内经纱表面浆膜温度,分析了 PVA 共混浆膜及原淀粉共混浆膜的动态力学行为。结果表明:在经纱表面浆膜的温度 28.3–35.1 °C 范围内 PVA 共混浆膜的阻尼特性优于原淀粉共混浆膜,其储能模量 (400–450 MPa) 和耗能模量 (25–30 MPa) 均远大于原淀粉共混浆膜的储能模量 (<50 MPa) 和耗能模量 (<5 MPa); 经流变相接枝改性后,接枝淀粉的储能模量和耗能模量分别达到 500–520 MPa 和 35–40 MPa,分别提高了 900% 和 600%。流变相接枝改性改善了原淀粉共混浆膜的阻尼特性,解决了浆膜脆、硬、落浆落物等问题。

关键词 高分子材料, 纺织浆料, 流变相接枝, 阻尼特性

分类号 TS105

文章编号 1005-3093(2010)04-0348-05

Graft Modification of Starch by Rheological Phase Method Based on Damping Characteristic

WANG Jiankun** HAN Dawei LV Hairong

(School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160)

* Supported by Tianjin Science and Technology Planning Projects No.04310471.

Manuscript received December 31, 2009; in revised form May 7, 2010.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(022)24528287, E-mail: jiankunwang@tjpu.edu.cn

ABSTRACT A non-contacting infrared thermometer was used to measure the temperature at the film surface in waving area for investigating dynamic mechanical properties of starch blend film and improving its performance, such as brittleness, hardness, and size shedding. Dynamic thermomechanical analysis(DMA) was conducted to investigating the dynamic mechanical properties of PVA and starch blend film and the starch was grafted by rheological phase method to improve the damping characteristic. The results showed that the temperature at the blend film surface in waving area ranged from 28.3 °C to 35.1 °C. In this temperature range, the damping characteristic of PVA blend film was much better than that of starch blend film, and the storage modulus (400–450 MPa) and loss modulus (25–30 MPa) of PVA were also higher than those of starch of which the storage modulus was less than 50 MPa and the loss modulus was less than 5 MPa. After grafted by rheological phase method, the storage modulus and loss modulus of graft starch blend film reached up to 500–520 MPa and 35–40 MPa respectively, increased by 900% and 600%. So through graft modification, the damping characteristic of starch blend film can be improved obviously.

KEY WORDS polymer, textile sizing starch, grafted by rheological phase method, damping characteristic

PVA 共混浆具有成膜性好、浆膜强韧等优点,在涤/棉高支纱上浆材料中占有重要地位^[1]。普通淀粉浆在上浆过程中表现出脆、硬、落浆落物多等缺点,难以满足织造要求^[2]。PVA 和淀粉同属高聚物,其力学性能对温度非常敏感^[3],在不同的温度处于不同

的热力学状态^[4,5]。在织造过程中经纱表面浆膜所处的热力学状态对浆料性能的发挥有重要的影响,而经纱的工作环境温度是影响经纱表面浆膜热力学状态的主要因素。因此,研究浆膜动态热力学性能及其阻尼特性与经纱工作环境温度之间的关系对于浆料在纺织上浆中的应用具有积极的意义。

本文用非接触式红外测温仪测定织造区域内不同位置 and 不同织机速度的经纱表面浆膜的温度,以确定在织造过程中纱线间和纱线与织机间的拉、剪、

* 天津市科技发展计划 04310471 资助项目。

2009 年 11 月 31 日收到初稿;2010 年 5 月 7 日收到修改稿。

本文联系人:王建坤,教授

磨、折等运动所产生的热量对经纱表面浆膜性能的影响,同时通过对 PVA 共混浆膜和原淀粉共混浆膜的 DMA 曲线进行分析,研究浆料动态热力学行为及其阻尼特性与经纱工作环境温度的关系,以指导原淀粉的流变相接枝改性并合成动态热力学性能及其阻尼特性优良的接枝淀粉。

1 实验方法

1.1 接枝淀粉的制备

取一定量的玉米淀粉 (ST, 纯度 100%), 加入少量去离子水, 恒温预糊化一定的时间。加入单体 (AA 丙烯酸) 和 BMA (甲基丙烯酸丁酯, 分析纯, 经减压蒸馏精制), 用 DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器充分搅拌后加入适量的 KPS (过硫酸钾, 引发剂, 经重结晶提纯) 和 DMSO (二甲基亚砜, 分析纯), 搅拌均匀后置于功率为 176W 的微波场中, 进行辐射接枝共聚。将产物用无水乙醇浸洗并抽滤, 在 50 °C 干燥后得粗产物。以丙酮 (分析纯) 作溶剂, 在索氏抽提器中抽提 10 h 以除去均聚物, 在 50 °C 恒重后得到纯接枝共聚物。

1.2 性能的测试

(1) 接枝率的测定

用布鲁克 TENSOR37 型傅立叶变换红外光谱仪表征原淀粉和接枝淀粉的结构; 用 Quanta200 型扫描电子显微镜 (PEI 公司) 观察原淀粉颗粒和接枝淀粉颗粒的表面形态。

称取一定量的纯接枝淀粉和 3 mol/L 盐酸 (分析纯), 在 80 °C 水解 3 h 后用 I-KI 溶液检验, 可得到接枝链, 其接枝率为: $GR(\text{Grafting Ratio}) = \frac{\text{Grafted branch chain weight}}{\text{Grafted starch weight}} \times 100\%$ 。

(2) 经纱表面浆膜温度的测定

用非接触式红外测温仪 AR300 测试织区内经纱表面浆膜的温度。测试区域分为织造前区、织造中区和织造后区, 考虑到不同交织次数对经纱表面浆膜温度的影响, 又将每个测试区域分为左、中、右三部分。

织机类型为 APG14A 喷气织机; 引纬速度为 600 根/min 和 700 根/min; 车间的相对湿度 70%, 温度 27.5 °C。织物组织结构与规格分别为 2/1 斜纹和 JC80*JC80*90*98。

(3) 共混浆膜阻尼特性的测定

分别以 PVA、原淀粉与接枝淀粉 (接枝率为 22.69%) 为主浆料, 参照工厂成熟涤/棉上浆配方, 以醋酸酯淀粉、CP-L、立明-98、平滑剂和 SLMO-02 为原料, 参照参考文献 [1] 的方法分别制备 PVA 共混浆膜、原淀粉共混浆膜与接枝淀粉共混浆膜。在相对湿度 65% 和温度 20 °C 下平衡 24 h 后, 用 DMA242C 热机械分析仪测试。测试条件为: 升温速率: 5 °C/min。

温度范围: -10 °C ~ 100 °C。

2 结果与讨论

2.1 接枝效果

图 1 表明, 抽提后的接枝淀粉在 3417 cm^{-1} 、2152 cm^{-1} 、1392 cm^{-1} 、1022 cm^{-1} 、548 cm^{-1} 附近出现了淀粉特征吸收峰, 还在 1730 cm^{-1} 附近具有酯基吸收峰和羰基吸收峰。表明该淀粉已与甲基丙烯酸丁酯和丙烯酸发生接枝共聚反应。

图 2 表明, 原玉米淀粉的颗粒大小不一, 颗粒表面较平整, 呈鹅卵石状。接枝淀粉的表面比较粗糙, 聚

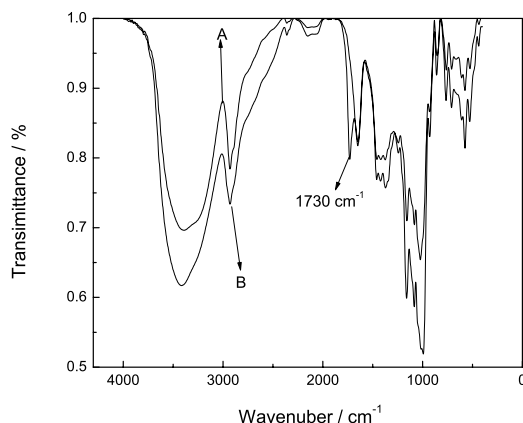


图 1 原淀粉与接枝淀粉红外谱图

Fig.1 IR spectra of starch and grafted starch

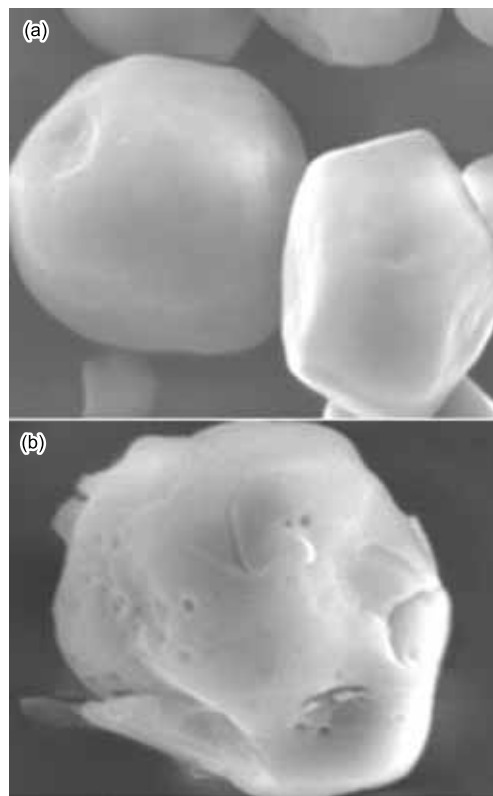


图 2 原淀粉、接枝淀粉 SEM 图像

Fig.2 SEM photos of starch and grafted starch

表 1 织造区域内不同位置、不同引纬速度的经纱表面浆膜温度

Table 1 Temperature at the film surface in different waving area and speed

waving area	the temperature at the film surface/°C					
	700 No./min			600 No./min		
	left	middle	right	left	middel	right
Front	33.7	32.3	34.5	28.7	28.7	28.8
Middle	35.0	34.0	35.1	30.8	30.4	30.4
Back	29.3	29.4	29.6	28.3	28.4	28.3

note: 40 samples

合反应后已有聚合物接枝到淀粉颗粒的表面。

流变相接枝工艺的不同, 淀粉的接枝率也不同。本文采用的淀粉接枝率为 22.69%。

2.2 经纱表面浆膜温度

表 1 表明: 在织造过程中, 经纱表面浆膜的温度范围为 28.3–35.1 °C。随着织机速度的提高, 浆膜的表面温度升高, 当织机的引纬速度从 600 根/min 增加到 700 根/min 时, 在织造区域的不同位置经纱表面浆膜温度提高了约 1–5 °C。其原因是, 随着织机速度的提高, 经纱单位时间内的开口次数增加, 纱线间、纱线与棕框间的拉、剪、磨、折等运动所产生的热量增大, 致使经纱表面浆膜温度升高。由此可见, 在织造过程中经纱的相互作用对经纱表面浆膜温度的影响显著。

从表 1 中还可看出: 在织造后区、中区和前区, 也即沿经纱运动方向温度呈现出先提高后降低的趋势, 而在织机横向方向温度基本上保持平稳。其原因是, 在纱线从织造后区、中区向前移动的过程中, 所受到弯折、摩擦、剪切等作用随之增大, 因而产生的热能也逐渐增加, 其中一部分在纱线的相互作用过程中耗散, 而另一部分则致使经纱表面浆膜的温度升高; 织造完成后, 纱线间的相互作用停止, 热能逐渐散失, 浆膜的温度随之下降。

2.3 共混浆膜阻尼特性

(1) PVA、原淀粉共混浆

由图 3 和图 4 可知, 在织造区域内经纱表面浆膜的温度 (28.3–35.1 °C) 均在 PVA 共混浆膜和原淀粉共混浆膜的玻璃态转变温度范围内 (高聚物由玻璃态向高弹态转变的温度范围), 表明 PVA 共混浆膜和原淀粉共混浆膜都具有阻尼特性。但是在该温度范围内, PVA 共混浆膜的储能模量在 400–450 MPa 范围内, 远大于原淀粉共混浆膜的储能模量 (>50 MPa), 因此 PVA 共混浆料对纱线的增强效果大于淀粉浆料。而两种共混浆膜的损耗因子相近 (0.05–0.075), 所

以前者的耗能模量大于后者 (耗能模量等于储能模量与损耗因子的乘积)。这表明 PVA 共混浆膜较淀粉共混浆膜对能量具有较强的吸收和耗散能力 [6,7], 因而 PVA 共混浆膜的阻尼特性优于原淀粉。

又因为经纱在织造过程中所承受的作用 (拉伸、

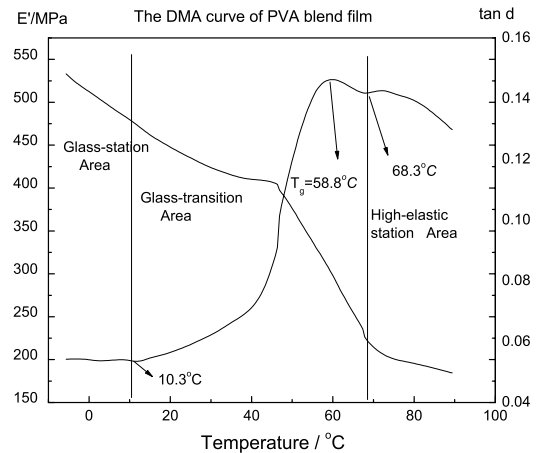


图 3 PVA 共混浆膜的 DMA 曲线

Fig.3 DMA curve of PVA blend film

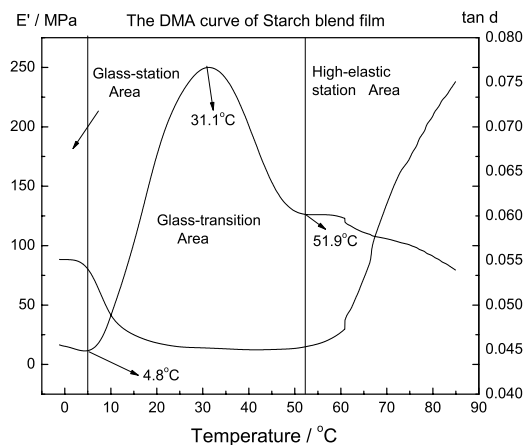


图 4 原淀粉共混浆膜的 DMA 曲线

Fig.4 DMA curve of Starch blend film

剪切、摩擦和弯折等) 可视为非线性振动^[8], 根据材料损坏理论中的亨利非线性理论^[3], PVA 共混浆膜能承受较多次数的应力应变而不至于损坏, 在织造过程中表现出优良的力学性能。

为了分析和比较 PVA 与原淀粉共混浆膜的动态热力学行为, 根据复模量定义分别求出了上述两种浆膜的耗能模量, 如图 5 所示。图 5 表明, PVA 共混浆膜的耗能模量 (25–30 MPa) 远大于淀粉共混浆膜的耗能模量 (>5 MPa), 同时在转变区内 PVA 共混浆膜的耗能模量对温度积分的面积 (损耗面积) 也远比原淀粉共混浆膜的积分面积大。

阻尼材料对能量的吸收和耗散能力由其化学结构决定, 损耗模量对温度积分的面积与其所吸收的能量成正比^[9–13]。PVA 共混浆膜的损耗面积大于淀粉共混浆膜, 所以 PVA 共混浆膜对能量的吸收和耗散能力大于原淀粉, 减小了浆膜机体中的银纹和裂纹的扩展以及由银纹向裂纹转化的机会^[14]。这正是织造过程中 PVA 浆膜具有较好的强韧性, 而淀粉浆膜容易破坏、形成落浆落物的原因。

(2) 接枝淀粉共混浆膜

经接枝改性的玉米淀粉浆膜的动态热力学行为如图 6、图 7 所示。图 6 和图 7 表明: 在 28.3–35.1 °C, 接枝淀粉共混浆膜的阻尼特性比原淀粉浆膜有很大提高, 储能模量达到 500–520 MPa, 损耗模量达到 35–40 MPa。在该温度范围内, 接枝淀粉的储能模量大于 PVA 共混浆膜的储能模量。其原因是, 在流变相接枝改性过程中, 淀粉大分子引入的硬单体丙烯酸使得接枝淀粉储能模量有很大的提高; 接枝淀粉共混浆膜的损耗面积也大于 PVA 共混浆膜。根据 M.C.O.Chang 提出的“基因贡献分析法”^[11], 侧基甲基丙烯酸丁酯和丙烯酸单体的引入对共聚物的损耗能力有正面影响, 提高了接枝淀粉共混浆膜的阻尼特性。因此, 该接枝淀粉共混浆膜的强韧性超过了 PVA 共混浆膜, 在织造过程中能吸收更多的振动能量而不至于破坏, 减少了落浆落物, 提高织机效率。

另外, 接枝淀粉共混浆膜玻璃转变区的温度范围也从原淀粉的温度范围 5–51.3 °C 扩大到 –6.8 °C – 90 °C, 比 PVA 共混浆膜转变区的温度范围 (10.3–58.8 °C) 宽。因此, 接枝淀粉共混浆膜的阻尼特性能够在更为广泛的温度范围内发挥作用, 适应更为广泛的织物品种和织机速度。

但是, 在接枝淀粉共混浆膜的 DMA 曲线中出现了分峰现象, 可能是由于共聚物中的酯基与淀粉的无规则共聚诱导共混浆产生了某种程度的微观相分离。但是, 接枝淀粉转变二区的起始温度为 23.6 °C, 而织造过程中经纱表面浆膜的温度 (28.3–

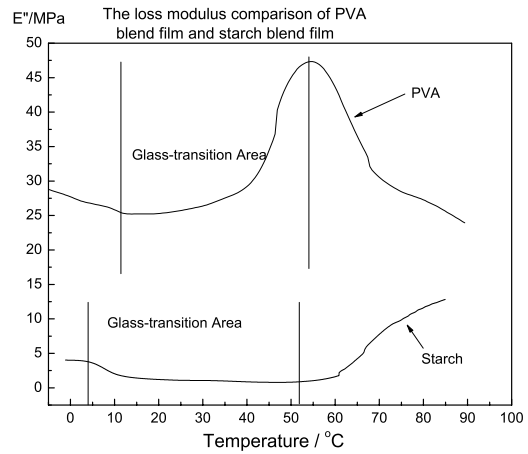


图 5 PVA 与原淀粉共混浆膜耗能模量比较

Fig.5 Loss modulus comparison of PVA and starch blend film

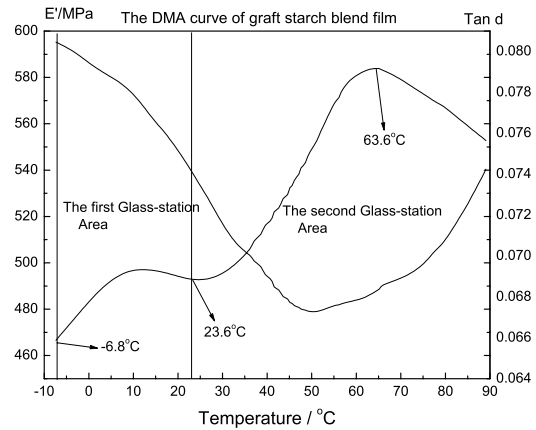


图 6 接枝淀粉共混浆膜的 DMA 曲线

Fig.6 DMA curve of graft starch blend film

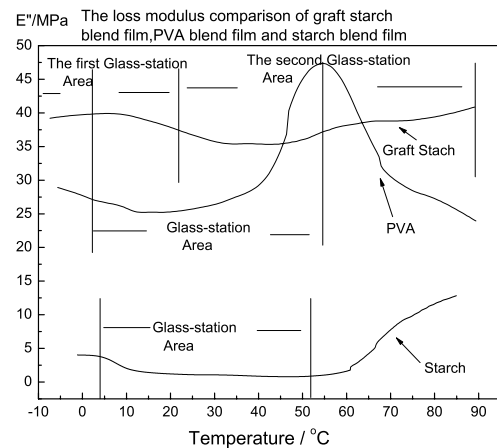


图 7 PVA、接枝淀粉和原淀粉共混浆的耗能模量

Fig.7 Loss modulus comparison of graft starch, PVA and starch blend film

35.1 °C) 范围仍然落在接枝淀粉共混浆膜的玻璃转变

区内,保证了接枝淀粉共混浆在织造过程中具有较好的阻尼特性。同时,分峰现象也证明共聚物中确实引入了酯基侧链。

3 结 论

1. 在织造过程中,在经纱表面浆膜的温度 28.3–35.1 °C 范围内, PVA 共混浆膜和原淀粉共混浆膜均具有阻尼特性。但其储能模量和耗能模量却存在较大差异, PVA 浆膜的储能模量 (400–450 MPa) 和耗能模量 (25–30MPa) 远大于淀粉共混浆膜。

2. PVA 共混浆膜的损耗面积比淀粉共混浆膜的大,因此 PVA 共混浆膜对能量的吸收和耗散能力大于原淀粉共混浆膜,即 PVA 共混浆膜的阻尼特性优于原淀粉共混浆膜。这是 PVA 浆膜具有较好的强韧性,而淀粉浆膜容易被破坏、形成落浆落物的主要原因。

3. 经流变性接枝改性的原淀粉,在 28.3–35.1 °C 温度范围内其共混浆膜的阻尼特性有很大提高。接枝淀粉的储能模量和耗能模量分别达到 500–520 MPa 和 35–40 MPa,且玻璃转变区的温度范围为 -5–90 °C,比 PVA 共混浆膜的 (10.3–58.8 °C) 宽。

4. 在织造过程中沿经纱运动方向,经纱表面浆膜的温度先提高后降低,而在织机横向方向变化不大。织机速度对经纱表面浆膜温度影响显著,当织机引纬速度从 600 根/min 增加到 700 根/min 时,在织造区域的不同位置经纱表面浆膜的温度提高约 1–5 °C。

参 考 文 献

- FAN Xuerong, RONG Ruiping, JI Huijun, Textile Sizing Detection Technology, (Beijing, China Textiles & Apparel Press, 2007) p.90
(范雪荣, 荣瑞萍, 纪惠军, 纺织浆料检测技术 (北京, 中国纺织出版社, 2007) p.90)
- HAN Shihong, GU Xiaohui, The application of grafting modification on PVA in textile sizing, Journal of Wu Han Institute of Science and Technology, 21(8), 30(2008)
(韩世洪, 谷小辉, 接枝改性 PVA 在纺织上浆中的应用, 武汉科技学院学报, 21(8), 30(2008))
- LIU Lihua, Application of viscoelastic damping vibration and noise reduction technology, (China Astronautic Publishing House, 1990) p.46
(刘桦华, 粘弹阻尼减振降噪应用技术, (宇航出版社, 1990) p.46)
- MA Dezhu, He Pingsheng, Structure and Properties of Polymers, second edition (Science Press, 1995) p.186
(马德柱, 何平笙, 高聚物的结构与性能 (科学出版社, 1995, 第二版) p.186)
- CAI E, Basic Theory of Viscoelasticity, first edition (Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 1989) p.6
(蔡 峨, 粘弹性力学基础理论, 第一版 (北京, 航空航天大学出版社, 1989) p.6)
- K.L.Nagei, R.W.Rendell, Volume-dependent rate processes predicted by the coupling model, Journal of Non-crystalline Solids, 131-133, 442(1991)
- K.L.Nagei, R.W.Rendell, A quantitative explanation of the difference in the temperature dependences of the viscoelastic softening and terminal dispersions of linear amorphous polymers, Journal of Polymer Science: Part B; Polymer physics, 24, 619(1986)
- SHEN Danfeng, Ye Guoming, Analyzing the vibrating characteristics of warp yarns during weaving, Journal of Textile Research, 28(5), 41(2007)
(沈丹峰, 叶国铭, 织造过程中经纱振动特性的分析, 纺织学报, 28(5), 41(2007))
- M.C.O.Chang, Thomas D.A., Sperling L.H., Characterization of the area under loss modulus and tan-temperature curves: Acrylic polymers and their sequential interpenetrating polymer networks, J. Appl. Polymer. Sci., 34, 409(1987)
- Foster, J.N., Sperling L.H., Tomas, D.A., The application of bulk polymerized acrylic and methacrylic interpenetrating polymer networks to noise and vibration damping, J. Appl. Polym. Sci., 33, 2637(1987)
- Widmaier J. M., Sperling L. H., A comparative study of semi-2 and full interpenetrating polymer networks based on poly(n-butyl acrylate)/polystyrene J. Appl. Polym. Sci., 27, 3513(1984)
- M.C.O.Chang, D.A., Thomas, L.H.Sperling, J. of polymer Science Part B, Polymer Physics, 26, 1627(1988)
- HUANG Guangsu, Investigation on the Synthesis and Properties of the Damping Materials Based on Polysiloxane/Polyacrylate., PhD thesis, SiChuan University, 2002, p.30-48
(黄速光, 聚硅氧烷/聚丙烯酸酯阻尼材料的合成及性能研究, 四川大学博士学位论文, 2002, p.30-48)
- ZHU Zhifeng, in National Technology Conference of Pulp and sizing, 2007 compilation, The Primary Exploration of Inorganic nano-additives Mechanism and Quality Evaluation, edited by Cotton Textile Industry Association, (Beijing, China Textiles & Apparel Press, 2007) p.56-60
(祝志峰, 无机纳米助剂的作用机理与质量评价初探, 全国浆料和浆纱技术, 2007 年会资料汇编, 2007: p.56-60)