

添加渗透剂辅助干法 制备浆纱用羧甲基淀粉的初步探索

李颖, 葛俊伟

(成都纺织高等专科学校, 四川 成都 611731)

摘要:在干法制备羧甲基淀粉的工艺中加入耐碱渗透剂, 通过对比取代度和反应效率, 证明渗透剂的加入有利于羧甲基化反应的发生; 通过测试红外光谱、浆膜吸湿性能、浆液黏附性和浆液黏度, 显示了试验产物是适合经纱上浆的。

关键词:羧甲基淀粉; 渗透剂; 取代度; 反应效率

中图分类号: TS103.84+6.1

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2020)01-0014-03

变性淀粉是一类对环境污染小的浆料, 是目前乃至今后应大力发展的环保浆料或绿色浆料。羧甲基淀粉, 简称 CMS, 就是原淀粉经过羧甲基化后得到的一种变性淀粉^[1]。它是变性淀粉中性能较好的一种, 与高分子化合物聚乙烯醇有良好的相混性, 可得到性能优良的浆液, 即满足上浆要求, 同时也达到了环保的目的^[2]。目前, 有 3 种方法制备羧甲基淀粉: 湿法(水悬浮液)、干法和溶剂法。湿法耗水量大, 废水对环境污染大, 制备的羧甲基淀粉取代度低; 溶剂法可得到高取代度的羧甲基淀粉, 副产物容易去除, 但是溶剂成本高, 占产品生产总成本 60% 以上; 干法是近年发展起来的技术, 溶剂用量少, 成本最低, 也可得到相对较高的取代度^[3]; 或半干法, 包括水-醇混合溶剂、少量水和适量的有机溶剂, 但只能得到低取代度的羧甲基淀粉, 限制了产品应用范围, 因此干法制备变性淀粉是淀粉改性的趋势^[4-5]。

本文在干法制备羧甲基淀粉的工艺基础上, 添加渗透剂来研究渗透剂对改性试验的影响, 结果表明渗透剂在提高干法改性羧甲基淀粉的效率方面有积极作用。

1 试验材料与方法

1.1 材料与仪器

原料: 玉米淀粉(西安国维淀粉有限责任公司); 氯乙酸钠、氢氧化钠、乙醇、醋酸, 均为分析纯; 耐碱渗透剂(市售)。

主要仪器: DZF6050 真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); FTS3000FT-IR 红外测试仪(U. S., Digilab CO.); 保湿器(成都市芪钰化玻有限公司); NDJ-79 型旋转式黏度计(上海安德仪器设备有限公司); YG(B)026H 织物拉伸强力仪(温州大荣纺织仪器有限公司)。

1.2 试验方法

将淀粉、NaOH 和氯乙酸钠按一定比例混合, 粉碎机粉碎, 放入封口袋混合 10 min; 耐碱渗透剂按一定比例溶于纯水中, 用滴液漏斗逐滴加入到塑料袋中, 同时确保边滴加边混合, 滴完后再混合 20 min, 尽量混合均匀; 将混合后的试剂放入单口烧瓶中, 置于搅拌器中, 水浴恒温 30 ℃ 保温 24 h; 取出产物放入烧杯中, 用乙醇/水溶液洗涤、过滤, 然后用乙醇/醋酸溶液洗涤、过滤, 最后用乙醇洗涤、过滤, 粉碎, 60 ℃ 真空干燥。

再做一组不加渗透剂的平行试验, 试验方法同上。

1.3 测试方法

1.3.1 取代度测试

羧基含量的测定按 Kuakpetoon and Wang^[6] 的滴定法进行。计算公式为:

$$\text{羧基含量}(\%) = \frac{(V_s - V_b) \times C_{\text{NaOH}} \times 0.045 \times 100}{W_s} \quad (1)$$

式中 V_s 表示样品所消耗的氢氧化钠标准溶液的体积(ml); V_b 表示空白样所消耗的氢氧化钠标准溶液的体积(ml); C_{NaOH} 表示氢氧化钠标准溶液的摩尔浓度(mol/L); W_s 表示样品的质量(g)。

然后计算出羧甲基淀粉的取代度, 取代度(DS)表示每个葡萄糖单元中的羟基被取代基团取代的平均数, 最大取代度为 3。

收稿日期: 2019-09-22

基金项目: 成都纺织高等专科学校自然科学类科研项目(500247X17012)

作者简介: 李颖(1983-), 女, 讲师, 主要从事纺织浆料研究及纺织品检验, E-mail: 29703899@qq.com。

羧甲基淀粉的取代度 DS 按公式(2)计算:

$$DS = \frac{162 \times w}{4\,500 - 58 \times w} \quad (2)$$

式中 DS 为羧甲基淀粉的取代度; w 为羧甲基淀粉的羧基质量分数(%)。

反应效率 Re 按公式(3)计算:

$$Re(\%) = \frac{DS}{n(\text{MCA})/n(\text{AGU})} \times 100 \quad (3)$$

式中 Re 为反应效率(%); DS 为醚化淀粉的取代度; $n(\text{MCA})/n(\text{AGU})$ 为加入的一氯乙酸与淀粉葡萄糖单元的物质的量比。

1.3.2 红外光谱表征

用 FTS3000FTIR Spectrum Scanner 红外吸收光谱仪(日本岛津)衰减全反射方法分析淀粉样品,全波段扫描(扫描范围 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$)。

1.3.3 浆膜制备及吸湿性能测试

将浆料分别制备成固含量 6% 的浆液。在有恒温水浴和搅拌器的三颈烧瓶中 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行煮浆 1 h。平板玻璃槽(槽体尺寸: $148 \text{ mm} \times 105 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$)内表面涂敷不干胶,干燥后铺一张同尺寸的 0.1 mm 厚度的无痕拉伸聚酯薄膜,聚酯膜表面用乙醇擦洗 3 次,用水水平仪调平;将浆液用量筒量取 60 ml 以多点方式缓慢地注入玻璃槽,让其自然流平,然后自然干燥。

取 1 g 左右样品在常温 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 下用饱和盐溶液调节的相对湿度下平衡 1 周,所用的饱和盐溶液有 LiCl (RH 11%)、 MgCl_2 (RH 33%)、 K_2CO_3 (RH 44%)、 CuCl_2 (RH 68%) 和 NaCl (RH 75%)^[4-6]。平衡一周后,准确称重 A , 随后在 $100 \sim 105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干至恒重 B , 计算平衡吸湿率为:

$$Y(\%) = \frac{A - B}{B} \times 100 \quad (4)$$

式中 Y 为浆膜吸湿率; A 为浆膜吸湿后的质量; B 为浆膜的干燥质量。

1.3.4 浆液黏度测试

浆液浓度 6%, 在三颈瓶中不停搅拌,沸水中加热至 $95 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 1 h, 用 NDJ-79 型旋转式黏度计测定其黏度,黏度计用恒温水浴保温,始终保持 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.5 浆液黏附性测试

将试验制得的浆料配成质量分数 1% 浓度的浆液 $2\,500 \text{ ml}$, 浆液加热升温至 $95 \text{ }^\circ\text{C}$, 煮浆 30 min , 待用。将纯棉粗纱和涤/棉(95/5)粗纱分别环绕在特制的金属框架上。将框架浸入 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 浆液中, 保持 5 min 后取

出,悬挂自然晾干。将晾干的纱条在 CuCl_2 饱和溶液 (RH 68%^[7]) 条件下平衡 48 h, 在复丝强力仪上测断裂强力。每个试样测定 20 次, 计算断裂强力平均值作为该浆料对该纤维的黏着力。

2 结果与讨论

2.1 取代度与反应效率

通过 1.3.1 中描述的方法, 经过计算, 干法制备羧甲基淀粉反应中添加耐碱渗透剂与否对取代度和反应效率的影响见表 1。

表 1 干法制备羧甲基淀粉反应中添加耐碱渗透剂与否测得的取代度和反应效率

CMS	取代度	反应效率/%
干法	0.097	48.5
干法+耐碱渗透剂	0.166	83.0

由表 1 可知, 渗透剂的加入大大提高了反应效率, 原因是渗透剂是一种表面活性剂, 可以明显降低反应体系的表面张力, 促进反应的发生, 因本试验反应体系是强碱环境, 所以选择强碱渗透剂来使用。

2.2 红外光谱

将反应产物充分洗涤、烘干后, 进行红外光谱扫描, 结果如图 1 所示。

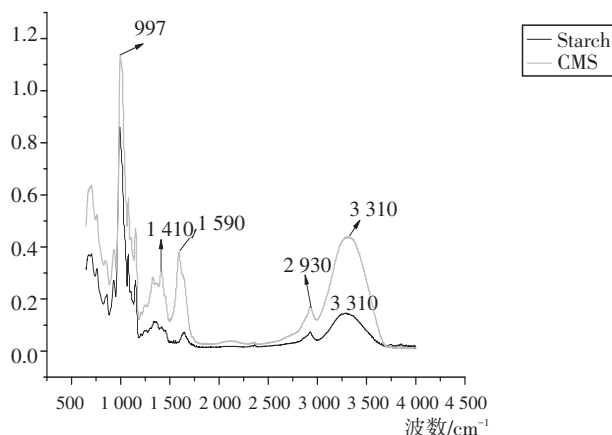


图 1 干法反应制得的羧甲基淀粉和原淀粉的红外光谱对比

由红外光谱图可知, $1\,410 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,590 \text{ cm}^{-1}$ 处是 $-\text{COO}-$ 的吸收峰, 997 cm^{-1} 附近是醚键的特征吸收峰, $3\,310 \text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{O}-\text{H}$ 吸收峰, 证明了该物质就是羧甲基淀粉。

2.3 吸湿性能

通过公式(4)的计算, 得出原淀粉、干法制备羧甲基淀粉的吸湿回潮率数据, 结果如图 2 所示。

浆膜吸湿性能取决于浆料分子结构, 当浆膜分子

中含有亲水性基团时浆料便能吸湿,吸水率的大小与亲水性基团的亲水性强弱及数量有关。浆膜吸湿率过大或过小都会影响浆纱过程,吸湿率过小,浆膜发脆易碎,耐磨性差,纱线容易起毛影响织造;吸湿率过大,会引起浆膜发黏,使纱线粘连在一起,造成织机开口不清,影响织物质量和产量。

由图2可知,在相对湿度40%以下,原淀粉的回潮率大于羧甲基淀粉的回潮率,在相对湿度40%以上,羧甲基淀粉的吸湿性能大于原淀粉的,且在高湿环境中更明显。实际上浆过程中环境湿度均是大于40%的,所以这就改善了原淀粉浆膜脆硬的缺点,但是须控制织造环境湿度不能过大。

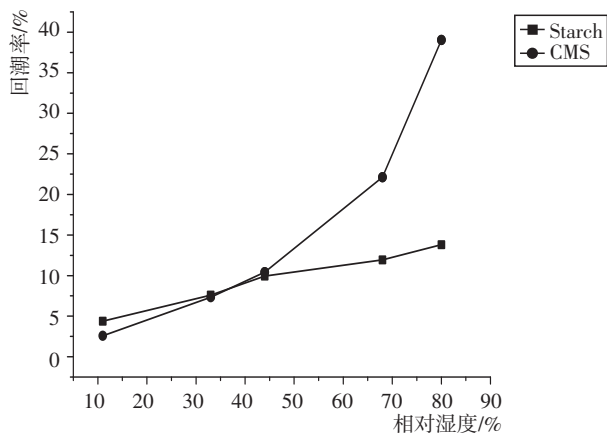


图2 原淀粉和羧甲基淀粉的回潮率

2.4 浆液黏度

通过测试,添加渗透剂后干法制得的羧甲基淀粉6%浓度浆液的黏度在23 mPa·s左右,原淀粉的黏度在40 mPa·s左右。可以看出,原淀粉羧甲基改性后黏度降幅明显,能满足经纱上浆的要求。

2.5 浆液黏附性

用原淀粉浆和试验制得的羧甲基淀粉浆分别对纯棉粗纱和涤/棉粗纱上浆,测定其强伸性能,结果见表2和表3。

表2 2种浆料对纯棉粗纱的黏附性能

浆料品种	原淀粉	羧甲基淀粉
断裂强力/N	22.75	48.64
CV/%	11.96	7.22
强力比率	1	2.14
断裂伸长/%	5.33	9.47
CV/%	12.41	7.35
断裂功/mJ	102.76	228.57
CV/%	12.58	8.65

显高于未改性的原淀粉的黏附力,断裂伸长明显增加,是因为羧甲基的引入,提高了上浆后粗纱的柔韧性。

表3 2种浆料对涤/棉粗纱的黏附性能

浆料品种	原淀粉	羧甲基淀粉
断裂强力/N	24.31	58.71
CV/%	10.64	8.26
强力比率	1	2.42
断裂伸长/%	6.23	10.12
CV/%	10.78	7.54
断裂功/mJ	168.59	524.65
CV/%	10.22	8.29

3 结语

经过大量试验证明,强碱性条件下,一般表面活性剂会失去表面活性,所以本试验最终确定了使用耐碱渗透剂来辅助羧甲基淀粉的干法改性。红外光谱测试证明了干法改性是有效的,取代度和反应效率的测试则反映了渗透剂的加入大大提高了羧甲基化反应效率,浆液黏度、浆液黏附力、浆膜吸湿性能等测试则说明了制备的羧甲基淀粉用于经纱上浆是可行的。下一步将具体分析各试验参数对改性的影响,尤其是时间、温度、改性试剂配比,并对经纱进行上浆试验分析。

参考文献:

- [1] 朱谱新,郑庆康,陈松,等.经纱上浆材料[M].北京:中国纺织出版社,2005:111.
- [2] ZHANG D F, JU B Z, ZHANG S F, *et al.* Progress in the synthesis and application of green chemicals, carboxymethyl starch sodium[C]//The Proceedings of the 3rd International Conference on Functional Molecules, 2005: 25-30.
- [3] 李成吾,张天罡,周金华,等.高取代度羧甲基淀粉钠的研究[J].化学与黏合,2011,33(2):39-41.
- [4] WANG L F, PAN S Y, HU H, *et al.* Synthesis and properties of carboxymethyl kudzu root starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80(1): 174-179.
- [5] 范庆松,具本植,张淑芬,等.干法制备高取代度高黏度羧甲基淀粉[J].精细化工,2005,22(增刊):112-114.
- [6] KUAKPETOON D, WANG Y J. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite [J]. Starch-Starke, 2001, 53(5): 211-218.
- [7] GREENSPAN L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions [J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards,1977, 81A: 89-96.

通过表2、表3可知,羧甲基淀粉对粗纱的黏附力明

(下转第21页)

参考文献:

- [1] 柯勤飞, 靳向煜. 非织造学[M]. 上海: 东华大学出版社, 2016.
- [2] 尹桂波, 臧传峰. 聚丙烯腈静电纺/聚丙烯熔喷复合材料的制备及过滤性能研究[J]. 纺织科技进展, 2017, (11): 17-21.
- [3] 张海峰, 郭莎莎, 黄晨, 等. PCL 静电纺/熔喷复合材料的过滤性能[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2014, 40(2): 181-184.
- [4] 倪冰选, 张鹏, 朱锐钿, 等. 口罩用聚丙烯熔喷非织造布过滤性能的研究[J]. 合成纤维工业, 2015, 38(5): 72-75.
- [5] 肖慧明, 谢文虎, 陈钢进. 熔喷聚丙烯驻极体空气过滤材料对不同气溶胶的过滤性能及过滤机理研究[J]. 功能材料, 2013, 44(7): 936-939.
- [6] 张煌忠. 聚丙烯熔喷非织造材料的空气过滤效果研究[J]. 合成纤维工业, 2015, 38(4): 28-30.
- [7] 全琼瑛, 应伟伟, 祝成炎. 熔喷非织造过滤材料直径对医用口罩过滤性能的影响[J]. 上海纺织科技, 2015, 43(11): 16-18.
- [8] 朱梦玲, 臧传峰, 李素英, 等. 聚多巴胺诱导纳米 TiO₂ 自组装改性 PP 纤维及其抗紫外性能[J]. 印染, 2019, (9): 10-14.

Preparation and Properties of Antibacterial Air Filtration Materials

BAO Wei¹, HAN Xiang-ye², ZANG Chuan-feng^{2,*}

(1. Wuxi Customs, Wuxi 214000, China;

2. College of Textile and Garment, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: Nano-Ag/nano-TiO₂ was used to modify polypropylene melt blown nonwoven materials for antibacterial function. By changing the technological parameters such as plasma treatment time, nano-Ag/nano-TiO₂ ratio, modification treatment time and modification temperature, melt blown nonwoven filter material with antibacterial function was successfully prepared, and the related performance of the filter material was tested. The results showed that the best modification process of nano-Ag/nano-TiO₂ was the ratio of nano-Ag/nano-TiO₂ 36 : 1, reaction temperature 30 °C, modification time 10 min. Nano-Ag/nano-TiO₂ was successfully attached to the surface of the material without destroying the original fiber structure, and the filtration performance did not change greatly. It still had good filtration performance as the unmodified material. PP melt blown nonwoven material modified by nano-Ag/nano-TiO₂ had obvious antibacterial and bactericidal functions and good antibacterial durability.

Key words: melt blown; nonwoven material; filtration; antibacterial

(上接第 16 页)

Preliminary Study on Adding Osmotic Agent in Preparation of Carboxymethyl Starch for Sizing by Dry Process

LI Ying, GE Jun-wei

(Chengdu Textile College, Chengdu 611731, China)

Abstract: The alkali-resistant osmotic agent was added in the dry preparation process of carboxymethyl starch. By comparing the substitution degree and reaction efficiency, it was proved that the addition of osmotic agent was beneficial to the occurrence of carboxymethylation reaction. The results of infrared spectrum, film hygroscopicity, size adhesion and size viscosity showed that the test product was suitable for warp sizing.

Key words: carboxymethyl starch; osmotic agent; degree of substitution; reaction efficiency