

DOI: 10. 13475 /j. fzx. 20180203505

# 季铵阳离子型接枝淀粉浆料的浆膜性能

张朝辉, 徐珍珍, 徐文正, 李 伟

(安徽工程大学 纺织服装学院, 安徽 芜湖 241000)

**摘要** 为提高淀粉浆料的使用性能,通过调整 3-丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵(ATC)和酸解淀粉(ATS)的质量比,合成了不同接枝率的 3-丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵接枝淀粉(S-g-PATC)。借助傅里叶变换红外光谱仪对 ATS 和 S-g-PATC 进行分子结构表征,研究了 S-g-PATC 的膨胀度和浆膜的力学性能、结晶度、吸湿率、水溶速率。结果表明:用季铵阳离子对淀粉接枝变性可增大淀粉的膨胀度,降低浆膜的结晶度,提高浆膜的吸湿率和水溶速率;用季铵阳离子对淀粉接枝变性可提高浆膜的韧性,改善淀粉浆膜“硬而脆”的属性和淀粉浆料的退浆性能;当接枝率由 2.8% 增加到 10.6%,S-g-PATC 浆膜的断裂伸长率由 2.56% 增加到 3.92%,而浆膜断裂强度则由 28.04 MPa 减小到 24.27 MPa。

**关键词** 季铵阳离子; 接枝淀粉; 浆料; 浆膜性能; 接枝率

中图分类号: TS 103.846 文献标志码: A

## Film properties of starch sizing grafted by quaternary ammonium cations

ZHANG Chaohui, XU Zhenzhen, XU Wenzheng, LI Wei

(School of Textile and Garment, Anhui Polytechnic University, Wuhu, Anhui 241000, China)

**Abstract** In order to enhance the application property of starch used as sizing agent, starch-grafted 3-acrylamidopropyl trimethylammonium chloride (S-g-PATC) samples with different grafting ratios were synthesized by changing the mass ratio of 3-acrylamidopropyl trimethylammonium chloride (ATC) to acid-thinned starch (ATS). The molecular structures of ATS and S-g-PATC were characterized by Fourier transformation infrared spectrometry. The swelling power of S-g-PATC and the mechanical properties, the degree of crystallinity, the moisture regain of its film and the time required for breaking its film in water were studied. The results show that graft modification of starch by quaternary ammonium cation increases the swelling power of starch, reduces the degree of crystallinity of film, and enhances the moisture regain of film and the time required for breaking film in water. The graft modification of starch by quaternary ammonium cation enhances the toughness of film, and improves the rigid and brittle properties of starch film and the desizing property of starch used as sizing agent. When the grafting ratio is increased from 2.8% to 10.6%, the breaking elongation of S-g-PATC film is increased from 2.56% to 3.92%, while the tensile strength is decreased from 28.04 MPa to 24.27 MPa.

**Keywords** quaternary ammonium cation; grafted starch; sizing agent; film property; grafting ratio

众所周知,浆纱时部分浆液被烘干后形成被覆于经纱表面的浆膜<sup>[1]</sup>,依靠这层浆膜的保护作用,可避免经纱直接受到外界的磨损,浆纱耐磨性能提高<sup>[2]</sup>;此外,浆膜可阻止纤维移出纱体形成毛羽。理想的浆膜要有良好的强伸度和韧性,并具有一定的水溶性,以满足退浆的要求。

淀粉是一种资源丰富、价格低廉<sup>[3]</sup>、对环境污染小、可再生的天然高聚物,用作纺织浆料已有悠久的历史。但由于淀粉分子的每个葡萄糖剩基中含有 3 个羟基,较多的羟基以及淀粉的环状结构使其成膜性能不佳<sup>[4]</sup>,浆膜表现出硬而脆的属性<sup>[5]</sup>,织造时浆膜易破碎脱落,从而弱化了浆膜对经纱的保护,

收稿日期: 2018-02-14 修回日期: 2018-05-31

基金项目: 安徽省质量工程纺织技术实验教学示范中心建设项目(2017sxzx25)

第一作者简介: 张朝辉(1971—),男,高级实验师,硕士。主要研究方向为纺织浆料的研发。E-mail: autszhangchaohui@163.com。

降低了浆纱的耐磨性,而且在织造时容易产生大量的再生毛羽,导致开口不清和经纱断头,严重影响织机的生产效率和织物品质。因此,改善淀粉浆膜硬而脆的属性,提高淀粉浆料的使用性能,具有重要的意义。大量的研究表明,对淀粉进行变性是提高淀粉浆膜性能的有效手段<sup>[6]</sup>。

季铵阳离子型 3-丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵接枝淀粉(简称 S-g-PATC)是变性淀粉的一种,它是利用水相非糊化状态淀粉在引发剂作用下与季铵阳离子单体 3-丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵(简称 ATC)进行接枝共聚反应而制得。季铵阳离子接枝支链的空间位阻作用将降低淀粉分子间作用力,接枝支链的亲水性将提高淀粉的水分散性,从而改善淀粉的成膜性,提高浆膜的韧性,进而改善淀粉浆膜硬而脆的属性。但国内外有关 S-g-PATC 浆膜的研究报道很少,为此,本文将对不同接枝率的 S-g-PATC 浆膜性能进行研究,以期对 S-g-PATC 的开发和应用提供一定的参考依据。

## 1 实验部分

### 1.1 主要材料与试剂

玉米淀粉,工业级,山东恒仁工贸有限公司,浆液黏度为 48 mPa·s; 3-丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵(ATC),质量分数为 75% 的水溶液,上海梯希爱化成工业发展有限公司;过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),质量分数为 30% 的水溶液;盐酸、氢氧化钠(NaOH)、硫酸亚铁铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)、对苯二酚均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 S-g-PATC 的合成

将玉米淀粉在使用前按照文献[7]酸解的方法预处理,使其黏度降为 10 mPa·s。称取降黏后干态质量为 120 g 的酸解淀粉(简称 ATS)均匀分散于 280 mL 蒸馏水中,用稀盐酸调节体系的 pH 值至 3~4,转移至 500 mL 四口烧瓶中,搅拌条件下水浴至 30℃,通入氮气 0.5 h 后,同时滴加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液和 ATC 单体。接枝单体和引发剂要在 15~20 min 内同时均匀滴加完毕。在氮气保护的情况下反应 3 h 后,向体系加入对苯二酚溶液终止反应。用稀 NaOH 溶液中和至体系 pH 值为 6.5~7,最后经抽滤、洗涤、烘干、研磨和过筛,制得粉末状 S-g-PATC。通过调整 ATC 和 ATS 的质量比,即可合成不同接枝率的 S-g-PATC。

按照文献[8] Kjeldahl 方法测试 S-g-PATC 样品的含氮量 W<sub>N</sub>,然后根据下式计算接枝率:

$$G_R = \frac{100 \times (W_N \times 7.377)}{100 - (W_N \times 7.377)} \times 100\%$$

### 1.3 性能测试与表征

#### 1.3.1 分子结构表征

将干燥的 ATS 和 S-g-PATC 分别与 KBr 按 1:100 的质量比充分混合、研磨并制成压片。用 IRPrestige-21 型傅里叶变换红外光谱仪对 ATS 和 S-g-PATC 进行分子结构表征。扫描范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>。

#### 1.3.2 浆膜力学性能测试

按照文献[9]的方法制备浆膜,再将浆膜制成长度为 220 mm、宽度为 10 mm 的条形,置于温度为 20℃、相对湿度为 65% 的环境中 1 d,用 HD021N 型电子单纱强力机测试浆膜的力学性能。测试条件:定速拉伸速度为 50 mm/min,隔距为 100 mm,有效实验次数为 30。

#### 1.3.3 淀粉膨胀度测试

按照文献[10]的方法称取干态质量为 1 g 的淀粉样品均匀分散于 49 mL 蒸馏水中,在搅拌条件下水浴至 95℃并保温 0.5 h,冷却到室温后在转速为 3 000 r/min 的条件下离心 20 min,倒出上清液,先于 80℃烘干,再在 105℃烘至恒态质量。根据下式计算膨胀度:

$$S_p = \frac{m}{m_g - m_0}$$

式中: m 为离心沉淀物质量, g; m<sub>g</sub> 为淀粉样品干态质量, g; m<sub>0</sub> 为上清液烘至恒态质量后残留物的质量, g。

#### 1.3.4 浆膜结晶性能测试

将浆膜置于温度为 20℃、相对湿度为 65% 的环境中 1 d,用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对 ATS 和 S-g-PATC 浆膜的结晶度进行分析。测试条件:扫描速度为 6(°)/min,扫描范围为 5°~40°,步长为 0.02°。

#### 1.3.5 浆膜吸湿率测试

按照文献[11]的方法将 25~30 cm<sup>2</sup> 的浆膜置于温度为 20℃、相对湿度为 65% 的环境中 1 d 并称量,然后将其于 105℃下烘至恒态质量,冷却至室温,再次称量。根据下式计算浆膜吸湿率:

$$Y = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100\%$$

式中: m<sub>1</sub> 为浆膜吸湿后的质量, g; m<sub>2</sub> 为浆膜干燥后的质量, g。

#### 1.3.6 浆膜水溶速率测试

按照文献[12]的方法将浆膜制成长度为 100 mm、宽度为 20 mm 的条形,在长度方向的中间

位置划一标记,下端施加 0.5 g 重物,用 80 ℃ 的水恰好浸没标记,记录标记以下浆膜全部脱落的时间。有效实验次数为 20。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子结构分析

ATS 和 S-g-PATC 的红外光谱如图 1 所示。S-g-PATC 除保留 ATS 的特征吸收峰外,在 1 650、1 482  $\text{cm}^{-1}$  处出现新的特征吸收峰,分别为酰胺羰基的双键伸缩振动峰<sup>[13]</sup>和 C—N 的伸缩振动峰<sup>[14]</sup>。这 2 个特征吸收峰的出现表明季铵阳离子支链成功接枝到淀粉分子上。

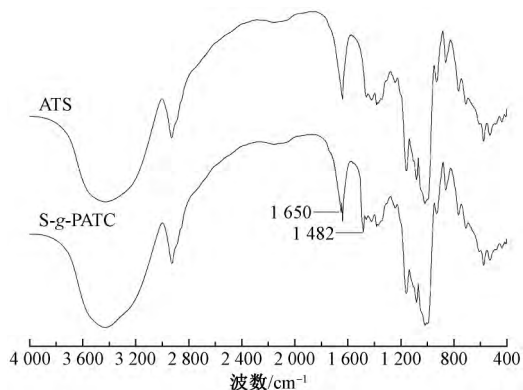


图 1 ATS 和 S-g-PATC 的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of ATS and S-g-PATC

### 2.2 S-g-PATC 浆膜的力学性能

S-g-PATC 浆膜的力学性能如表 1 所示。可以看出,用季铵阳离子对淀粉接枝变性可提高浆膜的韧性,改善淀粉浆膜硬而脆的属性。当接枝率由 2.8% 增加到 10.6%,S-g-PATC 浆膜的断裂伸长率由 2.56% 增加到 3.92%,而浆膜断裂强度则由 28.04 MPa 减小到 24.27 MPa。

表 1 S-g-PATC 浆膜的力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of S-g-PATC film

淀粉种类	接枝率/%	断裂伸长率		断裂强度	
		平均值/ %	CV 值/ %	平均值/ MPa	CV 值/ %
ATS	—	2.18	8.25	28.64	7.92
	2.8	2.56	9.38	28.04	7.86
	5.0	3.01	8.51	26.98	7.76
S-g-PATC	6.7	3.35	9.13	26.14	6.84
	8.2	3.63	8.26	25.26	7.01
	9.4	3.87	8.47	24.52	6.53
	10.6	3.92	9.84	24.27	6.72

淀粉浆液在成膜时,伴随着水分的连续蒸发,淀粉大分子链段之间发生相互扩散运动,彼此纠缠在一起,使淀粉之间产生黏合,从而形成大片的连续浆

膜<sup>[2]</sup>。所形成淀粉浆膜的性能与淀粉的亲水性、水分散性有关。淀粉的亲水性强,它在水中的分散性一般会较好,从而有利于链段之间相互扩散、纠缠<sup>[15]</sup>,淀粉成膜性和浆膜性能也较佳。一般淀粉的亲水性可通过淀粉膨胀度来反映<sup>[16]</sup>。S-g-PATC 的膨胀度如图 2 所示。可以看出,用季铵阳离子对淀粉接枝变性可增大淀粉的膨胀度,并且随着接枝率的增加,S-g-PATC 膨胀度逐渐增大。这是因为随着接枝率的增加,S-g-PATC 引入的亲水性接枝支链变多,与它发生亲和作用的水分子也多,膨胀度增大。膨胀度增大表明 S-g-PATC 的亲水性、水分散性好,这对提高淀粉成膜性和浆膜性能有利,浆膜断裂伸长率越大。

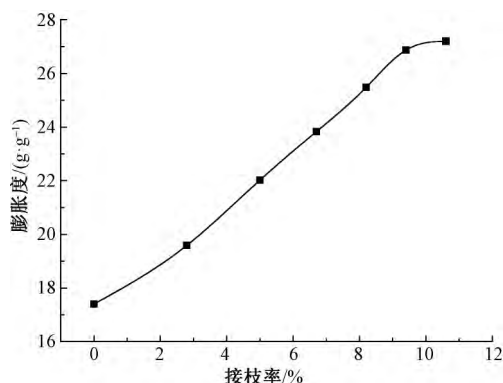


图 2 S-g-PATC 的膨胀度

Fig. 2 Swelling power of S-g-PATC

淀粉浆膜结晶度也会影响其力学性能。图 3 示出 ATS 和 S-g-PATC 的 X 射线衍射图谱。可以看出,与 ATS 相比,S-g-PATC 浆膜的衍射强度减弱,峰型变得弥散。计算得到 ATS 和 S-g-PATC(接枝率为 6.7%)浆膜的结晶度分别为 20.2%、15.4%,这表明用季铵阳离子对淀粉接枝变性可降低浆膜的结晶度。这是因为 S-g-PATC 引入的接枝支链会产生“空间位阻”作用,破坏淀粉分子间羟基的缔合,降低分子间作用力,使淀粉大分子堆砌松散,浆膜结晶度降低。S-g-PATC 浆膜结晶度的降低有利于提高浆膜的韧性,浆膜断裂伸长率增大,浆膜断裂强度减小。

淀粉浆膜的吸湿率也会影响其力学性能。图 4 示出 S-g-PATC 浆膜的吸湿率。可以看出,用季铵阳离子对淀粉接枝变性可提高浆膜的吸湿率,并且随着接枝率的增加,S-g-PATC 浆膜的吸湿率逐渐增强。这是因为随着接枝率的增加,S-g-PATC 引入的亲水性接枝支链变多,它对水的亲和能力、吸收空气中水分和保留水分的能力均增大,S-g-PATC 浆膜吸湿率增强。水分能对淀粉浆膜起外增塑作用<sup>[17]</sup>,使 S-g-PATC 浆膜断裂伸长率增大,浆膜断裂强度减

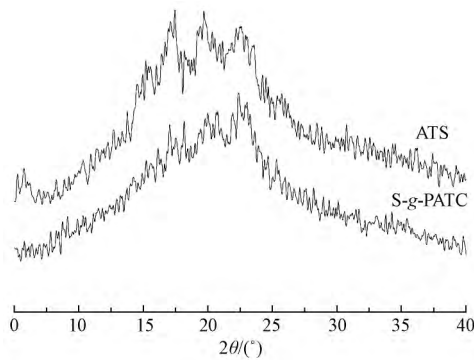


图 3 ATS 和 S-g-PATC 浆膜的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of ATS and S-g-PATC films

小, 浆膜韧性提高, 淀粉浆膜硬而脆的属性改善。

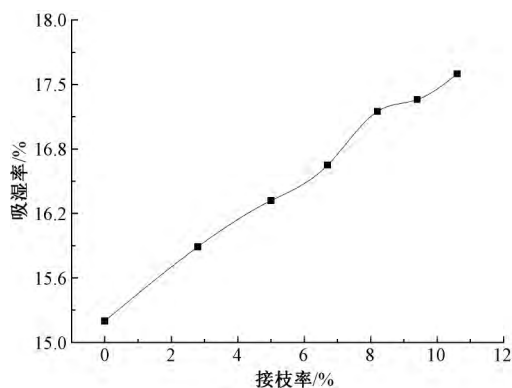


图 4 S-g-PATC 浆膜的吸湿率

Fig. 4 Moisture regain of S-g-PATC film

### 2.3 S-g-PATC 浆膜的水溶速率

S-g-PATC 浆膜的水溶速率如表 2 所示。可以看出, 用季铵阳离子对淀粉接枝变性可提高淀粉浆膜的水溶速率。

表 2 S-g-PATC 浆膜的水溶速率

Tab. 2 Time required for breaking S-g-PATC film in water

淀粉种类	接枝率/%	水溶速率	
		平均值/s	CV 值/%
ATS	—	254	25.6
	2.8	225	24.7
	5.0	192	23.4
S-g-PATC	6.7	166	23.8
	8.2	143	24.9
	9.4	125	24.6
	10.6	108	22.3

一方面 S-g-PATC 引入的接枝支链会产生“空间位阻”作用, 使淀粉大分子堆砌松散, 有利于更多水分子进入淀粉大分子间隙中, 从而增大分子之间的距离, 有助于浆膜溶胀; 另一方面 S-g-PATC 引入的亲水性接枝支链有效地增强了淀粉与水分子之间的亲和能力, 有助于溶胀的浆膜向水中扩散, 浆膜的水溶

速率提高。需要强调的是 S-g-PATC 浆膜水溶速率的提高, 对改善淀粉浆料的退浆性能具有积极的意义。

## 3 结 论

1) 用季铵阳离子对淀粉接枝变性可提高浆膜的韧性, 改善淀粉浆膜硬而脆的属性。当接枝率由 2.8% 增加到 10.6%, S-g-PATC 浆膜的断裂伸长率由 2.56% 增加到 3.92%, 而浆膜断裂强度则由 28.04 MPa 减小到 24.27 MPa。

2) 用季铵阳离子对淀粉接枝变性可增大淀粉的膨胀度, 且随着接枝率的增加, S-g-PATC 的膨胀度逐渐增大; 接枝变性可降低浆膜的结晶度, 提高浆膜的吸湿率, 且随着接枝率的增加, S-g-PATC 浆膜的吸湿率逐渐增强。

3) 用季铵阳离子对淀粉接枝变性可提高淀粉浆膜的水溶速率, 对改善淀粉浆料的退浆性能具有积极的意义。

FZXB

### 参考文献:

- [1] ZHU Zhifeng, WANG Miao, LI Wei. Starch maleation and sulfosuccinylation to alleviate the intrinsic drawback of brittleness of cornstarch film for warp sizing [J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16(9): 1890-1897.
- [2] 祝志峰. 纺织工程化学 [M]. 上海: 东华大学出版社, 2010: 179-217.  
ZHU Zhifeng. *Chemistry in Textile Engineering* [M]. Shanghai: Donghua University Press, 2010: 179-217.
- [3] 王闻宇, 朱承章, 张琼之, 等. 二甲基亚砜/水溶液体系中氢键对静电纺淀粉纤维的影响 [J]. *纺织学报*, 2017, 38(9): 19-23.  
WANG Wenyu, ZHU Chengzhang, ZHANG Qiongzhi, et al. Influence of hydrogen bonding on electrospinning of starch nanofiber in dimethyl sulfoxide/H<sub>2</sub>O solution [J]. *Journal of Textile Research*, 2017, 38(9): 19-23.
- [4] 李伟, 祝志峰. 氨基增塑剂对淀粉浆料的增塑作用 [J]. *纺织学报*, 2011, 32(5): 67-70.  
LI Wei, ZHU Zhifeng. Effects of some amino plasticizers on plasticization of starch sizing agents [J]. *Journal of Textile Research*, 2011, 32(5): 67-70.
- [5] ZHU Zhifeng, ZHANG Longqiu, LI Manli, et al. Effects of starch alkenylsuccinylation on the grafting efficiency, paste viscosity, and film properties of alkenylsuccinylated starch-g-poly(acrylic acid) [J]. *Starch*, 2012, 64(9): 704-712.
- [6] 雷岩, 祝志峰. 取代基的烷基链长对季铵阳离子淀粉浆膜性能的影响 [J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2015, 41(5): 625-630.  
LEI Yan, ZHU Zhifeng. Effect of chain length of the

- alkyl in substituent on the properties of quaternary ammonium starch film [J]. *Journal of Donghua University (Natural Science Edition)*, 2015, 41 (5): 625 - 630.
- [7] ZHU Zhifeng, ZHANG Linyan, FENG Xianmin. Introduction of 3-(trimethylammonium chloride)-2-hydroxypropyls onto starch chains for improving the grafting efficiency and sizing property of starch-g-poly (acrylic acid) [J]. *Starch*, 2016, 68(7/8): 742 - 752.
- [8] ZHU Zhifeng, ZHU Zhongqiu. Adhesion of starch-g-poly (2-acryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride) to cotton and polyester fibers [J]. *Starch*, 2014, 66(5/6): 566 - 575.
- [9] 张朝辉, 徐珍珍, 刘新华, 等. 乙酰乙酸酯化淀粉浆料的制备及其性能 [J]. *纺织学报*, 2017, 38(11): 68 - 72.  
ZHANG Chaohui, XU Zhenzhen, LIU Xinhua, et al. Preparation and properties of acetoacetylated starch used as sizing agent [J]. *Journal of Textile Research*, 2017, 38(11): 68 - 72.
- [10] ZHANG Hao, WANG Jiankun, WANG Rui, et al. Microwave irradiated synthesis of grafted cationic starch: synthesis, characterization, application, and biodegradation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(3): 1645 - 1652.
- [11] ZHU Zhifeng, ZHENG Hao, LI Xiaochun. Effects of succinic acid cross-linking and mono-phosphorylation of oxidized cassava starch on its paste viscosity stability and sizability [J]. *Starch*, 2013, 65(9/10): 854 - 863.
- [12] 王苗, 祝志峰. 马来酸酐酯化变性对淀粉浆料的影响 [J]. *纺织学报*, 2013, 34(5): 53 - 57.  
WANG Miao, ZHU Zhifeng. Effect of esterifying modification of maleic anhydride on its sizing properties [J]. *Journal of Textile Research*, 2013, 34(5): 53 - 57.
- [13] LI Ting, XIANG Shuangfei, MA Piming, et al. Nanocomposite hydrogel consisting of Na-montmorillonite with enhanced mechanical properties [J]. *Journal of Polymer Science*, 2015, 53(14): 1020 - 1026.
- [14] WANG Yingbin, XIE Wenlei. Synthesis of cationic starch with a high degree of substitution in an ionic liquid [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80(4): 1172 - 1177.
- [15] LI Manli, ZHU Zhifeng, PAN Xia. Effects of starch acryloylation on the grafting efficiency, adhesion, and film properties of acryloylated starch-g-poly (acrylic acid) for warp sizing [J]. *Starch*, 2011, 63(11): 683 - 691.
- [16] 李伟, 刘新华, 徐珍珍, 等. 电中性双重醚化淀粉浆料的制备及其浆膜性能 [J]. *纺织学报*, 2017, 38(12): 77 - 82.  
LI Wei, LIU Xinhua, XU Zhenzhen, et al. Preparation and film properties of electroneutral double-etherified corn starch [J]. *Journal of Textile Research*, 2017, 38(12): 77 - 82.
- [17] 张朝辉, 徐珍珍, 刘新华, 等. 磺化改性辛烯基琥珀酸淀粉酯浆料的制备及其性能 [J]. *纺织学报*, 2017, 38(1): 78 - 82.  
ZHANG Chaohui, XU Zhenzhen, LIU Xinhua, et al. Preparation and properties of sulfooctenylsuccinylated starch used as sizing agent [J]. *Journal of Textile Research*, 2017, 38(1): 78 - 82.