

六亚甲基四胺-过硫酸铵变性淀粉浆液黏度稳定性研究

钱德晨, 武海良*, 沈艳琴, 姚一军

(西安工程大学 纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要:针对过氧化物干法制备的变性淀粉纺织浆料黏度不稳定的问题,以淀粉为原料,通过六亚甲基四胺与过硫酸铵协同作用,研制了一种干法制备黏度稳定的淀粉浆料。研究了六亚甲基四胺用量与变性淀粉浆液黏度及黏度热稳定性之间的关系,对浆膜性能以及对纯棉粗纱粘附力的影响。结果表明:六亚甲基四胺可以提高 APS/淀粉浆液的黏度热稳定性,且浆膜性能良好,对纯棉粗纱的粘附力增加。

关键词:六亚甲基四胺($C_6H_{12}N_4$);淀粉浆料;黏度热稳定性;浆膜性能;粘附性能

中图分类号:TS103.84

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2021)08-0024-03

经纱上浆是纺织加工过程中的一道重要工序。纺织浆料主要为淀粉类、聚乙烯醇(PVA)类和聚丙烯酸类^[1]。淀粉用于经纱上浆历史悠久,因其资源丰富,价格低廉,对纤维素纤维(如棉、麻)等具有良好的粘附性,在浆料中用量最多^[2]。原淀粉由于浆液黏度大、浆膜脆硬以及对合成纤维缺乏粘附性等限制了其应用,通过化学、物理或其他方法使原淀粉在性能上发生变化,可以改善原淀粉的性能^[3]。

近年来,由于环保要求提高,很少采用湿法生产变性淀粉浆料,通常采用的方法是纺织厂在煮浆过程中用淀粉降黏剂降低淀粉的黏度。过硫酸铵(APS)由于价格低、性能稳定及原料易得而被作为常用的降黏剂。APS是利用分解时产生的活性氧使淀粉 α -1,4 甙键断裂,达到降低淀粉聚合度,降低淀粉浆液的黏度。由于APS对淀粉的氧化是一个持续的过程,由此导致了浆液黏度不稳定,影响上浆质量。研究了六亚甲基四胺与APS协同作用,降低淀粉浆液黏度,同时提高浆液黏度热稳定性,供纺织厂调浆时参考。

1 试验部分

1.1 材料

木薯淀粉(东莞东美食品有限公司);APS、尿素、六亚甲基四胺(分析纯,天津化学试剂厂);320 tex 纯棉粗纱(陕西五环集团);1% (W/V) 酚酞指示剂、0.1

mol/L 盐酸、0.1 mol/L 氢氧化钠溶液、95% 无水乙醇、硝酸银(分析纯,上海试一化学试剂有限公司)。

1.2 仪器

JJ-1 型电动搅拌器(上海浦东物理光学仪器厂);NDJ-1E 旋转式黏度仪(上海昌吉地质仪器有限公司);LH-T32 型手持式糖度仪;HD021N+ 型电子单纱强力仪、HD026PC 型电子织物强力仪(南通宏大实验仪器有限公司);ZBH-4 型纸张厚度仪(杭州纸邦自动化技术有限公司);恒温恒湿试验箱(苏州广郡电子科技有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 浆液制备工艺

在三口烧瓶中分别加入去离子水、淀粉、APS、六亚甲基四胺,搅拌,在 95 °C 以上煮 1 h,制备一定含固量的淀粉浆液。

1.3.2 浆膜性能测试

按文献[4]的方法制备浆膜,在恒温恒湿箱(65% RH, 25 °C)平衡 24 h 后,在 HD021N+ 型电子单纱强力仪上测试浆膜断裂强力和断裂伸长率。根据文献[5]计算浆膜断裂强度。

1.3.3 浆液粘附力测试

按文献[6]的方法将试样在恒温恒湿箱(65% RH, 25 °C)平衡 24 h 后,在 HD026PC 型电子织物强力仪上测试粗纱条的断裂强力,测试条件:拉伸速度为 50 mm/min,粗纱夹持间距为 100 mm,样本容量为 30。

1.3.4 浆液黏度与黏度热稳定性测试

按文献[7]的方法分别测出浆液黏度,计算浆液的黏度热稳定性。

收稿日期:2021-04-20

基金项目:陕西省重点研发计划项目(2019GY-177)

作者简介:钱德晨(1997-),女,硕士研究生在读,主要研究方向为新型纺织浆料及浆纱工艺。

* 通信作者:武海良(1962-),男,教授,主要研究方向为新型纺织浆料及浆纱工艺,E-mail:xhl@xpu.edu.cn。

1.3.5 羧基含量测定

采用热糊滴定法^[8]测定氧化淀粉羧基含量。

2 结果与讨论

2.1 APS量与氧化淀粉羧基含量的关系

APS量与淀粉羧基含量的关系如图1所示。

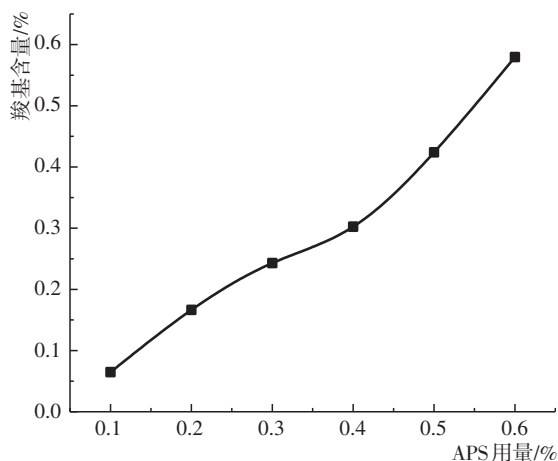


图1 不同 APS 用量的淀粉羧基含量

从图1可以看出,随着 APS 用量增加,淀粉的羧基含量增加。APS 用量增加,有利于氧化反应的进行和淀粉分子结构中羧基的生成。

2.2 APS对淀粉黏度及黏度热稳定性影响规律

APS用量与淀粉黏度及黏度热稳定性的关系见表1。

从表1可以看出,随着 APS 用量的增加,淀粉浆液的黏度降低。淀粉浆液在加热过程中,淀粉分子中的螺旋卷曲伸长展开,分子重新排列且相互缔合^[9]。APS 受热水解生成具有强氧化性的硫酸盐自由基(SO_4^-)和活性氧^[10],使淀粉分子链 α -1,4糖苷键断裂,一定程度上降低了分子间的相互缔合与氢键作用,氧化后淀粉分子发生降解,浆液黏度显著降低。试验结果还表明,APS 与淀粉作用后,浆液热黏度稳定性差($<85\%$),随着保温时间的延长,浆液黏度持续降低。这是由于 APS 对淀粉的氧化是一个持续作用的过程,表现为淀粉浆液黏度不稳定。提高 APS/淀粉浆液的黏度稳定性是 APS/淀粉用作经纱上浆的关键。

表1 APS添加量与淀粉黏度及黏度热稳定性的关系

APS 量/%	浆液黏度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$						黏度波动率/%	热稳定性/%
	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min		
0.1	26.5	26.1	25.1	24.5	21.1	20.9	19.93	80.07
0.2	9.03	8.93	8.52	7.86	7.43	7.24	18.93	81.07
0.3	5.96	5.84	5.72	5.64	5.27	4.83	17.29	82.71
0.4	4.55	4.46	4.38	4.02	3.60	3.54	20.63	79.37
0.5	4.26	3.62	3.25	2.98	2.81	2.74	24.31	75.69
0.6	3.28	3.02	2.96	2.58	2.29	2.06	31.79	68.21

注:APS添加量为对淀粉干基质量百分比。

2.3 淀粉-APS-六亚甲基四胺改性淀粉浆液黏度及黏度稳定性

制备淀粉-APS-六亚甲基四胺($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)改性淀粉浆液,测试浆液的黏度和黏度热稳定性。图2为 APS 用量一定时,六亚甲基四胺用量对淀粉浆液黏度的影响规律。

由图2可以看出,在 APS 的用量相同时,随着 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 用量增加,复合变性淀粉浆液黏度增加。考虑到浆纱工艺对浆液黏度的要求,当 APS 用量为淀粉干重的 0.3%, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 用量为淀粉干重的 0.25% 时,浆液黏度为 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 左右,其黏度热稳定性如图3所示。

由图3可看出, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 可使 APS/淀粉浆液热黏度稳定性提高,这是因为 APS 受热水解时产生 HSO_4^- 和 SO_4^{2-} ,溶液呈酸性, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 在弱酸性条件

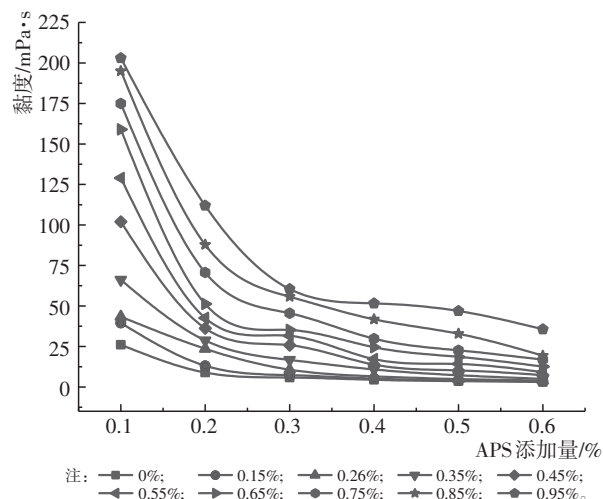


图2 六亚甲基四胺用量对 APS/淀粉黏度的影响

下水解产生活性甲醛,与淀粉分子链 C6 原子上的羟基

发生脱水缩合及双键加成反应,形成体型网状结构^[11],使淀粉浆液的黏度热稳定性提高。轻度交联的APS/淀粉浆液流动性好,当C₆H₁₂N₄用量过多后,淀粉分子间形成较大较密的网状结构,将大量水分包络起来形成凝胶^[12],使浆液流动性变差,浆液黏度增加。淀粉-APS-六亚甲基四胺浆液具有优异的黏度热稳定性。

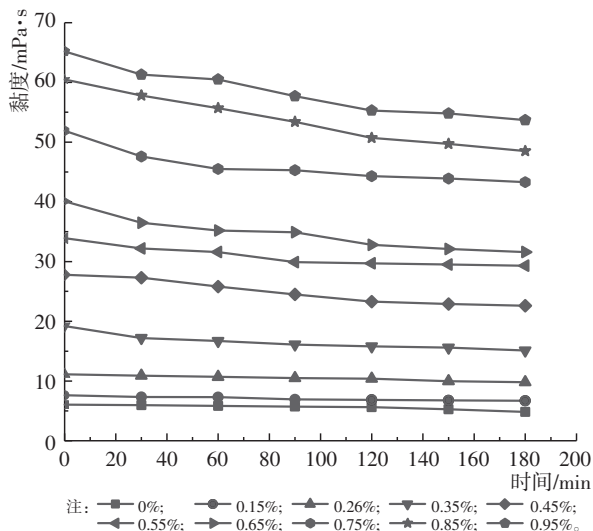


图3 六亚甲基四胺用量对APS/淀粉黏度热稳定性的影响

2.4 淀粉-APS-六亚甲基四胺改性淀粉浆膜性能

由图2可知,配制复合改性淀粉浆液黏度10 mPa·s的工艺为:APS用量为0.3%,C₆H₁₂N₄用量为0.25%。试验编号记为II,I为原淀粉浆料。浆膜性能结果见表2。

表2 浆膜性能测试

试验编号	项目				
	厚度/mm	断裂强度/ cN·mm ⁻²	断裂伸长率/%	耐屈曲性/次	水溶速率/s
I	0.063	420.63	0.89	2	1.25
II	0.055	3 789.09	1.34	23	2.43

由表2可知,APS-六亚甲基四胺复合改性使淀粉浆膜的断裂强度、断裂伸长率和耐屈曲性提高。淀粉经氧化后玻璃化温度降低,分子链变柔顺,交联使淀粉分子链之间形成立体网状结构,分子自由体积增大,增大了淀粉分子之间的空间位阻同时削弱了氢键和范德华力,改善了浆膜硬脆的特点。交联形成的分子间作用力将淀粉分子束缚,一定程度上抑制了淀粉在水中的溶胀,因此浆膜的水溶性降低。

2.5 淀粉-APS-六亚甲基四胺改性淀粉对纯棉粗纱粘附力

纯棉粗纱粘附力测试结果见表3。

表3 粘附力测试

试验编号	项目		
	上浆率/%	断裂伸长率/%	断裂强力/N
I	10.26	7.43	67.97
II	6.95	8.18	85.15

从表3可以看出,原淀粉浆料对纯棉粗纱粘附力低,这是由于原淀粉浆液黏度和表面能大,与纤维束接触角大^[13],使浆液易于被覆,粘附性较差。淀粉-APS-六亚甲基四胺改性淀粉浆液,因其黏度小,浆液更易渗透到粗纱纤维中,通过毛细作用渗透至纤维内层进行胶接。同时淀粉分子结构中引入了羧基,增加了浆液对纤维的亲合力。良好的粘附性能使纤维间的抱合作用增强,减少了纤维束受到外力时纤维之间的相互滑移,故粘附力和断裂伸长率增大。

3 结论

(1)APS可以使原淀粉黏度降低,但浆液黏度热稳定性差。

(2)六亚甲基四胺可以提高APS/淀粉浆液的黏度和黏度热稳定性。六亚甲基四胺水解后产生活性甲醛,与淀粉分子链C6原子上的羟基发生脱水缩合及双键加成反应,形成体型网状结构,使淀粉浆液黏度热稳定性提高。

(3)淀粉-APS-六亚甲基四胺浆料浆膜性能良好,对纯棉粗纱的粘附性高。

参考文献:

- [1] 陈杰.淀粉在纺织浆料中的应用[J].广东化工,2012,39(16):77-78.
- [2] 丁奎刚.纺织浆料应用现状和发展趋势[J].江苏纺织,2006,(8):8-11.
- [3] 陈丽华,吴少英.纺织浆料的应用与发展[J].天津纺织工学院学报,1999,(1):100-104.
- [4] 金运星,武海良,沈艳琴,等.聚丙烯酸类浆料对淀粉浆料性能的影响[J].上海纺织科技,2016,44(4):7-9.
- [5] 张晨阳,沈艳琴,武海良.PVA/水溶性聚酯混合浆液的浆膜性能探讨[J].现代纺织技术,2018,26(3):80-83.
- [6] 祁彬.非纤维素物质对浆液与棉纱粘附力的影响[D].西安:西安工程大学,2018.
- [7] 王菲.中温浆液性能研究[D].西安:西安工程大学,2018.

(下转第59页)

[21] 贺超海.中国传统工艺的当代价值研究[D].北京:北京科技大学,2018.

Research on the Drawing of Clothing Style Structure Based on Chinese Traditional Kite Elements

LIU Jiangqiaona^{1,2}, YANG Chen³, WANG Chen-lu^{1,2,*}

(1. Shaoxing University, Shaoxing 312000, China;

2. Key Laboratory of Clean Dyeing and Finishing Technology of Zhejiang Province, Shaoxing 312000, China;

3. Jiangxi Institute of Fashion Technology, Nanchang 330201, China)

Abstract: Taking “kite” elements as the core, from the perspective of modeling, pattern and color, through the profound interpretation of the traditional kite art and folk craft elements, the origin of traditional kites was traced, the basic context of development was combed, the cultural connotation was analyzed. A deconstruction map of modern clothing styles with the artistic elements of “kites” was drawn. The results showed that the effect of this drawing process not only reflected the sense of nationality and fashion, but also endowed the traditional kite art with new vitality.

Key words: Chinese traditional kite; element; clothing style structure chart; drawing

(上接第 26 页)

[8] 邢剑波,姚淑萍,连 军.氧化淀粉变性基团的分析方法[J].山西化工,2002,(3):26—27.

[9] 杜先锋,许时婴,王 璋.淀粉糊的透明度及其影响因素的研究[J].农业工程学报,2002,(1):129—131.

[10] KOLTHOFF I M, MILLER I K. The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium1[J]. Journal

of the American Chemical Society, 1951, 73(7):1—30.

[11] 杨小玲,陈佑宁.交联氧化淀粉胶黏剂的制备及性能研究[J].化学与黏合,2013,35(3):13—16.

[12] 刘玲霞.对酶降解淀粉化学改性制高速涂布胶的研究[J].安徽化工,2005,(1):22—23.

[13] 石婷婷,王晓广,丁钟敏,等.淀粉浆液表面能对浆纱粘附力的影响[J].棉纺织技术,2008,(9):13—15.

Study on Viscosity Stability of Hexamethylene Tetramine-Ammonium Persulfate Modified Starch Slurry

QIAN De-chen, WU Hai-liang*, SHEN Yan-qin, YAO Yi-jun

(School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: In order to solve the problem of unstable viscosity of modified starch textile size prepared by peroxide dry method, a kind of starch size with stable thermal viscosity was prepared by dry method with starch as raw material through the synergistic effect of hexamethylene tetramine and ammonium persulfate. The relationship between the amount of hexamethylene tetramine and the thermal viscosity stability of modified starch size were studied systematically. What's more, the effect of the hexamethylene tetramine-ammonium persulfate modified starch on the size film properties and the adhesion of cotton roving were studied. The results showed that hexamethylene tetramine could improve the thermal viscosity stability of ammonium persulfate/starch size, both the size film properties and the adhesion to cotton roving were increased.

Key words: hexamethylene tetramine; starch size; thermal stability of viscosity; size film property; adhesion property