

淀粉/纳米 SiO₂ 组合浆料性能研究

喻永青

(广东汇美淀粉科技有限公司, 广东 东莞 523143)

摘要: 测试淀粉/纳米 SiO₂ 组合浆料的浆膜力学性能、浆液黏度及黏度热稳定性和棉纤维黏附性能, 并在小型浆纱机上对 14.6 tex 纯棉纱进行了浆纱试验。淀粉/纳米 SiO₂ 组合浆料的浆液、浆膜及浆纱相关性能的测试结果表明, 淀粉/纳米 SiO₂ 组合浆料的成膜性佳、黏附性好, 浆液黏度稳定, 对纯棉纱具有良好的上浆效果, 满足浆纱工艺要求。

关键词: 淀粉; 纳米 SiO₂; 浆料性能; 浆纱质量

中图分类号: TS 103.84

文献标志码: A

文章编号: 1673-0356(2022)11-0016-04

淀粉作为地球上第二大生物质材料, 具有来源广泛、成本低廉、环保可再生的优点, 一直以来都是纺织经纱上浆的主要浆料^[1-2]。然而由于其浆膜成膜硬脆、浆液流动性差^[3], 在实际生产过程中, 往往需要与一定量的聚乙烯醇(PVA)进行复配使用, 以满足浆纱工艺要求。PVA 分子结构规整稳定, 致使其生物降解性差, 易造成环境污染^[4], 在制定浆料配方时, 应不用或少用 PVA。

由于纳米颗粒巨大的比表面积以及奇异的表面效应, 有研究者将其应用于纺织浆料领域, 发现纳米颗粒对淀粉浆料的上浆性能具有显著影响, 并认为通过将纳米颗粒与淀粉组合上浆, 有利于降低对 PVA 组分的需求量, 保护环境^[5-7]。基于此, 制定了两种不同的淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料配方, 对淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料的浆液及浆纱性能进行测试分析, 研究淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料的性能, 以期对相关从业者提供一定参考。

1 试验部分

1.1 材料和仪器

材料: 变性淀粉、玉米淀粉、聚丙烯酰胺、纳米级 SiO₂。

仪器: FA2004B 型电子天平、Y801 型电热恒温干燥箱、HWS-250 型恒温恒湿箱、HD021N 型电子单纱强力仪、ZBH-4 型浆膜厚度仪、HD026PC 电子织物强力仪、YT821 型漏斗式浆液黏度计、HH-2 型恒温水浴锅、JJ-1 型电动搅拌器、YG172A 型毛羽测试仪、

GA392 单纱浆纱机。

1.2 试验方法

1.2.1 浆料配方

本试验采用淀粉为主浆料, 所采用的浆料配方见表 1。

表 1 淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料配方

配方	变性淀粉 /%	玉米淀粉 /%	纳米级 SiO ₂ /%	聚丙烯酰胺 /%
配方一	—	75	5	20
配方二	15	70	5	10

1.2.2 浆膜的制备与性能测试

(1) 浆膜的制备

使用浓度为 3% 的浆液制成浆膜, 采用浇铸法^[8]制备测试用浆膜。

(2) 浆膜力学性能测试

在相对湿度 65%、温度 28 °C 条件下, 将试样浆膜放置于恒温恒湿箱, 平衡 24 h。采用 ZBH-4 型浆膜厚度仪, 测试浆膜厚度, 有效样本容量为 10。采用 HD021N+ 型单纱强力仪, 测试浆膜拉伸断裂强力及拉伸断裂伸长率。测试条件: 夹持长度 100 mm, 拉伸速度 100 mm/min, 测试 10 次, 取平均值。按照文献^[9]所述方法, 测试浆膜的耐屈曲性, 有效样本容量为 10。

(3) 浆膜回潮率测试

根据文献^[10]所述方法, 采用烘箱干燥法测试浆膜的回潮率。

(4) 浆膜水溶性测试

浆膜的水溶速率反映了其水溶性。参考文献^[11], 测试其水溶速率。

1.2.3 浆液性能测试

(1) 浆液黏度及黏度热稳定性

收稿日期: 2022-09-20

作者简介: 喻永青, 从事纺织浆料的生产与应用工作。

依据文献[12]的方法,使用 YT821 型漏斗式浆液黏度计,测试液黏度及黏度热稳定性,有效样本容量为 10。

(2) 浆液黏附力测试

根据标准 FZ/T15001—2008 测定浆液黏附力,将自然风干后的纯棉粗纱条在相对湿度 65%、温度 25℃ 条件下,调湿处理 24 h,随后测试纯棉粗纱条的断裂强力和断裂伸长率,纯棉粗纱条的断裂强力即为粗纱黏附力^[13]。测试条件为:试样夹持长度 100 mm,拉伸速度 100 mm/min,有效样本容量为 30。

1.2.4 浆纱试验及性能测试

(1) 浆纱试验

使用 GA392 单纱浆纱机(单浸单压),卷绕速度 20 m/min,烘房温度 80℃,对 14.6 tex 纯棉纱进行浆纱试验。试验用浆料配方见表 1,上浆工艺参数见表 2。

表 2 上浆工艺参数

项目	浓度/%	pH 值	黏度/s	浆槽温度/℃
配方一	8	7	10.11	90
配方二	8	7	9.18	90

(2) 浆纱增强率、减伸率

原纱及浆纱的断裂强力和断裂伸长率采用 HD021N 电子单纱强力仪进行测试。测试条件:夹距 500 mm,拉伸速度 500 m/min,有效样本容量为 30。依据文献[14]计算增强率及减伸率。

(3) 浆纱耐磨性能

使用 Y731 型抱合力机,根据文献[14]所述方法,测试浆纱的耐磨性,并计算其增磨率。

(4) 浆纱毛羽

在 YG172A 型毛羽测试仪上测试浆纱毛羽,测试条件:速度为 30 m/min,纱线片段长度为 1 m,共测 30 组。毛羽降低率的计算方法见文献[15]。

(5) 浆纱回潮率及退浆率

采用烘箱干燥法(详见 1.2.2),测试浆纱回潮率。根据文献[15],采用碱法退浆并计算上浆率。

2 结果与讨论

2.1 浆膜性能

淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料的浆膜外观如图 1、2 所示。可以看出淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料的配方一及配方二的浆膜均成膜较为完整,且由于配方二中淀粉组分占比较大,配方一的浆膜较配方二更为透明。

分别对配方一及配方二浆膜的力学性能、吸湿性

及水溶速率进行测试,其结果见表 3。



图 1 配方一浆膜外观

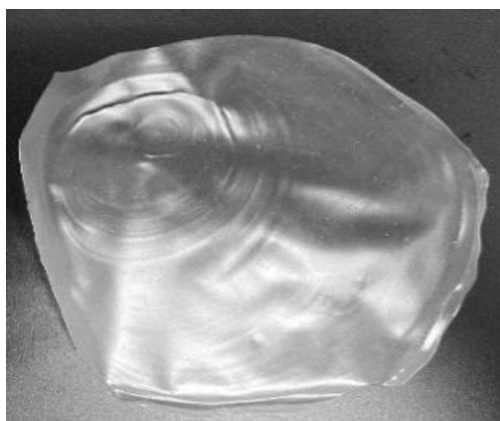


图 2 配方二浆膜外观

由表 3 可知,配方一及配方二淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料浆膜的力学性能表现差异不大,均具有较好的成膜柔韧性、耐屈曲性,可见纳米级 SiO₂ 的添加能够显著改善淀粉浆膜硬脆的特性。此外,配方二浆膜的回潮率及水溶速率均优于配方一,吸湿性更强,更易退浆。这可能是由于配方二淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料的体系中引入了更多的亲水性酰胺基及羟基基团所致^[17-18]。

2.2 浆液性能

2.2.1 浆液黏度及黏度热稳定性

浆液黏度决定了浆液的流动性,浆液黏度热稳定性反映了浆液黏度随煮浆时间延长的变化规律,二者对经纱上浆质量的影响显著^[19]。分别对配方一、配方二淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料的浆液性能进行测试。其黏度及黏度热稳定性测试结果见表 4。

由表 4 可以看出:两种浆料配方的浆液黏度热稳定性均 ≥ 85%,黏度稳定。这表明淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料的黏度较为稳定,满足浆纱要求。此外,配方

二浆液的黏度稳定性略大,更有利于在上浆过程中保持浆液黏度的稳定,有利于提高浆液上浆的均匀性。

2.2.2 淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料黏度与浓度的关系

分别按照配方一、配方二淀粉/纳米级 SiO₂ 组合

浆料调制浓度为 2%、4%、6%、8%、10% 浆液,恒温水浴加热到 95℃,测试其在 95℃ 时的黏度。黏度随浓度变化情况见表 5。

表 3 淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料浆膜性能

项目	厚度/mm	水溶速率/s	断裂强力/cN	断裂强度/(cN·mm ⁻²)	回潮率/%	耐屈曲次数/次
配方一	0.121	3.98	524.60	859.27	12.30	25.4
配方二	0.118	3.13	532.04	902.53	12.69	23.9

表 4 淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料的黏度及黏度热稳定性

单位:mPa·s

项目	煮浆时间/min						黏度波动率/%	热稳定性/%
	30	60	90	120	150	180		
配方一	6.50	6.68	6.56	6.24	6.43	6.39	6.65	93.35
配方二	6.28	6.46	6.30	6.37	6.59	6.58	4.89	95.11

表 5 淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料的黏度与浓度的关系

单位:mPa·s

项目	浓度/%				
	10	8	6	4	2
配方一	18.02	10.12	8.07	5.92	5.09
配方二	22.85	9.18	7.20	6.09	5.40

由表 5 可知,淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料配方一及配方二的黏度均随浓度的降低而降低。这主要是因为当浆液浓度越大时,浆液中的分子链段也越多,且由于分子运动的各向异性,使得分子链段运动过程中作用力相互抵消,浆液的流动性变差,表现为浆液的黏度增大。浆液的黏度过大会影响浆纱质量,黏度过小会难以上浆。综合以上数据来看,淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料选择 8% 浓度来进行纱线上浆,较为合适。

2.2.3 淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料黏度与温度的关系

配制浓度为 6% 的浆液 500 mL,在水浴锅中加热,在温度分别为 90、80、70、60、50℃ 时测其黏度,黏度随温度变化情况见表 6。

表 6 淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料的黏度与温度的关系

单位:mPa·s

项目	温度/℃				
	90	80	70	60	50
配方一	6.38	6.68	6.59	6.70	8.61
配方二	6.34	6.51	6.94	7.27	9.26

由表 6 可知,配方一及配方二淀粉/SiO₂ 组合浆料的黏度均随温度的降低而升高。这是由于在高温条件下,分子间的相对运动较为剧烈,分子间作用力相对减弱,宏观表现为黏度低,而温度降低后分子运动减缓,黏度出现上升趋势。由于浆液的黏度过大会影响浆纱质量,过小则难以上浆。因此,确定浆槽温度为 90℃。

2.2.4 浆料黏附性

浆液黏附性体现着浆料与纤维之间的结合能力^[20],淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料对纯棉粗纱的黏附力测试结果见表 7。

表 7 淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料的黏附力测试

项目	强力/N	CV 值/%	伸长率/%	CV 值/%
配方一	27.60	11.39	5.26	9.87
配方二	25.85	14.42	5.35	11.78

由表 7 可知,配方一及配方二淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料对纯棉粗纱均有一定的黏附性,配方一浆液对纯棉粗纱的黏附力略优于配方二浆液。这可能是由于纳米级 SiO₂ 与淀粉基体大分子相互构成立体网状,浆料配方一中的纳米级 SiO₂ 对淀粉的质量比有所增加,对浆液在棉纤维表面所形成的黏合层起到了更大的增强作用^[21]。

2.3 淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料上浆工艺实践

表 8 和图 3 分别为淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料对 14.6 tex 纯棉纱的浆纱性能表现及上浆前后纱线微观形貌图。

表 8 浆纱性能测试

项目	配方一	配方二
毛羽降低率/%	95.41	92.81
增强率/%	21.67	24.51
减伸率/%	23.35	23.69
增磨率/%	54.17	65.31
回潮率/%	6.95	7.34
上浆率/%	6.42	6.25

由表 8 可知,淀粉/纳米级 SiO₂ 组合浆料可有效改善纯棉纱的浆纱性能,纱线经过上浆后毛羽数量明显减少,耐磨性得到明显提高,且两种浆料配方均对 14.6

tex 纯棉纱起到了增强、减伸的作用,在碱液中进行退浆,退浆率均满足退浆工艺要求。此外,配方一上浆后的纱线毛羽降低率、退浆率略大于淀粉/纳米级 SiO_2 组合浆料配方二上浆后的纱线,而其增强率、减伸率、增磨率、回潮率均小于配方二上浆后的纱线,综合配方一及配方二在各个方面的性能表现,可知淀粉/ SiO_2 组合浆料配方二在浆纱上所展现的性能要略优于配方一。

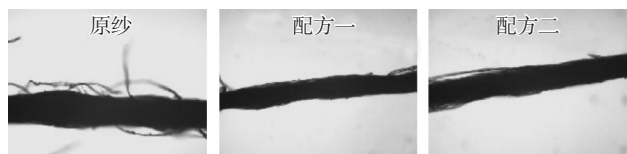


图3 淀粉/纳米级 SiO_2 组合浆料上浆前后状态对比

由图3的淀粉/纳米级 SiO_2 组合浆料浆纱与原纱的纱线形态对比可得:经过淀粉/ SiO_2 组合浆料上浆后的纱线外观形态得到明显改善,毛羽显著降低,条干也更为均匀,能够满足后续工序对纱线加工生产的需求。此外,纱线经过上浆后毛羽数量明显减少,配方一浆液淀粉/纳米级 SiO_2 组合浆料的浆纱毛羽较少,配方一对纯棉纱线有着更强的毛羽贴伏能力。

3 结论

(1) 淀粉/纳米级 SiO_2 组合浆料浆膜成膜柔韧,浆液流动性佳且黏度稳定,对纯棉粗纱有着良好的黏附性,浆纱力学性能表现优异,毛羽少,能够满足实际生产的需求。

(2) 纳米级 SiO_2 与淀粉浆料组合上浆,可以提高淀粉浆料的各项性能,能够有效改善淀粉浆料成膜硬脆、浆液流动性差的问题,可进一步探讨其部分取代或取代 PVA 进行上浆的可能性,以期促进纺织清洁化生产的发展。

参考文献:

- [1] 杨定勇. 纺织浆料技术研究现状及进展[J]. 轻纺工业与技术, 2013, 42(5): 86-87.
- [2] 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.
- [3] 张希文, 沈艳琴, 武海良, 等. 乙醇胺对淀粉浆料增塑作用的研究[J]. 现代纺织技术, 2017, 25(6): 13-17.
- [4] 黄阳阳, 夏云, 孙晨晓. 纺织浆料发展综述[J]. 丝绸, 2017, 54(7): 29-37.
- [5] 刘启凯, 祝志峰. 纳米 SiO_2 /淀粉浆料共混物上浆性能的研究[J]. 安徽工程科技学院学报(自然科学版), 2007(1): 71-74.
- [6] 刘钰馨, 梁家能, 梁泽升, 等. 不同表面性质 SiO_2 对热塑性木薯淀粉/LDPE 复合材料薄膜的力学性能和结构影响[J]. 化工新型材料, 2022, 50(5): 266-269.
- [7] WU M, WANG Y, GE M. Study on improving the surface properties of slurry with nano- SiO_2 [J]. Shanghai Textile Science and Technology, 2020(5): 13-15.
- [8] 高卫东, 范雪荣, 赵凌云, 等. 纺织浆料浆膜制备方法[J]. 棉纺织技术, 1999(4): 6-9.
- [9] 周丹, 乔锦玉, 沈艳琴, 等. 淀粉/聚丙烯酸酯共混浆膜的吸湿放湿性能探讨[J]. 纺织科学与工程学报, 2022, 39(1): 17-21.
- [10] 连文伟, 张劲, 李明福, 等. 新黏胶纤维的结构与吸湿性能研究[J]. 产业用纺织品, 2013, 31(12): 20-25.
- [11] SHEN Y, YAO Y, WANG Z, et al. Hydroxypropylation reduces gelatinization temperature of corn starch for textile sizing[J]. Cellulose, 2021, 28(8): 5123-5134.
- [12] 钱德晨, 武海良, 沈艳琴, 等. 六亚甲基四胺-过硫酸铵变性淀粉浆液黏度稳定性研究[J]. 纺织科技进展, 2021(8): 24-26.
- [13] 郭权, 姚一军, 沈艳琴, 等. 磷酸酯化变性对淀粉浆膜力学性能的影响[J]. 纺织高校基础科学学报, 2021, 34(1): 27-31.
- [14] 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.
- [15] 杨树, 沈艳琴, 武海良. 全支链马铃薯淀粉在中温浆纱上的应用[J]. 纺织科技进展, 2018(9): 15-18.
- [16] 郝东艳, 武海良, 沈艳琴. SC 淀粉浆料的经纱上浆性能[J]. 纺织科技进展, 2016(5): 24-26.
- [17] 杨玉雪, 郭权, 武海良, 等. 聚丙烯酰胺纺织浆料制备与应用[J]. 纺织科学与工程学报, 2022, 39(2): 30-33.
- [18] 武宗文, 尹振华, 刘宏臣, 等. 高温高压下羧甲基淀粉浆液的黏度稳定性[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2016, 42(1): 52-56.
- [19] 王娟, 章金芳, 范雪荣, 等. 部分糊化淀粉浆液黏度与浆液性能相关性分析[J]. 棉纺织技术, 2015, 43(3): 34-36.
- [20] 李伟, 张正桥, 吴兰娟, 等. 亚甲基丁二酸交联变性对淀粉浆料性能的影响[J]. 纺织学报, 2021, 42(3): 110-114.
- [21] 王萌. 纳米 SiO_2 影响淀粉浆膜性能的机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2016.

(下转第 33 页)

STANDARD 100 by OEKO-TEX 2021 版中对苯乙酮不超过 10 mg/kg 的限量要求,有 4 个鞋样样品超出限量 17 倍,说明了苯乙酮在鞋类热塑材料中的应用较为广泛,风险较大。我国应适当加强对鞋类中的苯乙酮的监测。

表 4 方法的回收率和精密度

添加浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$					回收率 /%	RSD /%
	1	2	3	4	5		
1	0.85	0.90	0.96	0.92	0.89	90.40	4.47
8	7.03	6.83	7.17	8.04	7.29	90.90	6.36
20	19.52	18.70	19.05	18.43	19.21	94.91	2.25

3 结束语

运用高效液相色谱分析方法,采用甲醇超声波萃取,优化液相色谱和前处理条件,能够对鞋类 EVA 和 PU 中的苯乙酮进行精确定性和定量,建立了利用液相色谱测定鞋类产品中苯乙酮的分析方法。本方法具有简便、快捷,能在 12 min 内出检测结果,测定结果准确。在 14.08~563.2 mg/kg 浓度范围内具有良好的线性关系,相关系数为 0.999 17,加标回收率在 90.40%~94.91%之间,相对标准偏差在 2.25%~6.36%之间,方法检出限为 0.14

mg/kg,精密度高,低于气质的检出限^[7]。

参考文献:

- [1] 肖昭亮,李根容,陆嘉莉,等. 超声溶剂萃取-气相色谱质谱法测定儿童用塑料垫中苯乙酮和甲酰胺[J]. 塑料科技, 2016,44(12):73-76.
- [2] 刘芳,魏孟媛,刘敏华,等. 纺织品中苯乙酮增塑剂的检测方法[J]. 上海纺织科技, 2013,41(7):53-55.
- [3] 梁金玲,兰丽丽,肖海洋,等. GC-MS 和 HPLC 法测定 EVA 中的苯乙酮[J]. 中国纤检, 2013(24):80-81.
- [4] 肖亮,薛芳,宋业萍,等. 气相色谱-串联质谱法同时测定纺织品中 21 种塑化剂[J]. 分析科学学报, 2019,35(5):670-674.
- [5] 韦一萍,张戈. 反相高效液相色谱法同时测定桂油生物催化反应中肉桂醇、苯甲醛、苯乙酮、肉桂酸和肉桂醛[J]. 应用化工, 2011,40(11):2034-2037.
- [6] 陈华,吴彦蕾,傅小红,等. 微波辅助固相顶空-气相色谱法直接测定乙烯-醋酸乙烯共聚塑料中的苯乙酮[J]. 分析化学, 2012,40(6):904-908.
- [7] 鞋类化学试验方法苯乙酮的测定气相色谱-质谱法:QB/T 4555—2013[S].

Determination of Acetophenone in EVA And PU Materials in Footwear Products by High Performance Liquid Chromatography

WEI Biao, FENG Xugen, YANG Meng, BAI Zizhu, HAN Jun

(National Textile and Leather Products Quality Supervision Texting Center,
Beijing Product Quality Supervision and Inspection Institute, Beijing 100025, China)

Abstract: The determination of acetophenone residues in footwear and footwear components was studied by liquid chromatography. Acetophenone in EVA and PU materials was extracted by ultrasonic extraction with methanol as extraction solvent. The results showed that the linear range of the method was 0.352-35.2 mg/L, the detection limit was 0.14 mg/kg, the recovery was 90.40%-94.91%, and the relative standard deviation was 2.25%-6.36%. The test method was simple, rapid and accurate, and was suitable for the detection of EVA and PU in footwear products.

Key words: HPLC; footwear; EVA; PU; acetophenone

(上接第 19 页)

Study on Properties of Starch/Nano-SiO₂ Combination Sizing Agent

YU Yongqing

(Guangdong Huimei Starch Technology Co., Ltd., Dongguan 523143, China)

Abstract: The mechanical properties of film, size viscosity and viscosity thermal stability, and cotton fiber adhesion properties of starch/nano-sized SiO₂ composite sizing agent were tested. The sizing experiment of 14.6 tex pure cotton yarn was carried out on a small sizing machine. The test results of size, film and sizing related properties of starch/nano-sized SiO₂ composite sizing agent showed that starch/nano-SiO₂ composite sizing agent had good film-forming properties, great adhesion, and stable sizing viscosity, which was suitable for pure cotton yarn and met the requirements of sizing technology.

Key words: starch; nano-sized SiO₂; sizing performance; sizing quality