

十二烯基琥珀酸淀粉酯浆料的合成工艺及浆纱性能探讨

徐珍珍^{1,2}, 张朝辉¹, 祝志峰², 鲍乐¹, 刘立超¹

(1. 安徽工程大学纺织服装学院, 安徽 芜湖 241000;

2. 江南大学纺织服装学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:为改善淀粉浆料的性能,在碱性条件下,以酸解淀粉(ACS)为原料,十二烯基琥珀酸酐(DDSA)为酯化剂,对十二烯基琥珀酸淀粉酯(SSDS)的合成工艺进行了研究。通过单因素试验,探讨了反应时间、反应温度、体系pH、淀粉乳质量分数和DDSA加入量对取代度的影响。确定的最佳工艺条件为:反应时间为3h,反应温度为35℃,体系pH为8.5,淀粉乳质量分数为35%,DDSA加入量为酸解淀粉干重的3.75%。此外还比较了十二烯基琥珀酸淀粉酯与酸解淀粉对13tex T/C65/35经纱的浆纱性能,得出十二烯基琥珀酸淀粉酯浆纱的强伸性、耐磨性、毛羽帖伏性均较好,是一种性能优良的浆料。

关键词:十二烯基琥珀酸淀粉酯;浆料;取代度;浆纱性能

中图分类号:TS103.846

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)10-0138-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.10.034

Synthetic technology of starch sodium dodecenyl succinate and its sizing properties

XU Zhen-zhen^{1,2}, ZHANG Chao-hui¹, ZHU Zhi-feng², BAO Le, LIU Li-chao¹

(1. Textile & Fashion School, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China;

2. Textile & Fashion School, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In order to enhance the sizing properties of starch, the synthetic technology of starch sodium dodecenyl succinate (SSDS) is estimated. The starch is synthesized by acid hydrolyzed starch (ACS) with dodecenylsuccinic anhydride (DDSA) as an esterifying reagent under an alkaline condition. The effects of reaction time, reaction temperature, pH of reaction system, starch concentration and the amount of DDSA on the degrees of substitution are discussed. The experimental results show that the optimum technological conditions are as follows: 3 hours of reaction time, 35℃ of temperature, 8.5 of pH, 35% of the content of DDSA and 3.75% of the concentration of starch aqueous dispersion. In addition, tensile strength, breaking elongation, abrasion resistance and hairiness coverage of 13tex T/C65/35 warps sized with SSDS are better than those sized with ACS. As a result, SSDS as a sizing agent may show strong sizing properties.

Key words: starch sodium dodecenyl succinate; sizing agent; the degree of substitution; sizing properties

经纱上浆是纺织工业的一个关键工序^[1],淀粉是传统的主浆料之一。由于淀粉大分子本身的结构特点导致淀粉浆料黏度大,浆膜脆硬,对合成纤维粘附性差等缺点^[2-3],限制了淀粉在经纱上浆方面的应用。因此,人们利用新技术开发了一系列性能好、附加值高的变性淀粉。

十二烯基琥珀酸淀粉酯(SSDS)是由淀粉的羟基和十二烯基琥珀酸酐(DDSA)的羧基发生酯化反应制得。目前,国外关于SSDS的研究很少,只有极少量生产,而国内更是一直没有工业化生产,产品依靠进口导致价格贵^[4]。SSDS用于经纱上浆的研究的文献更少。为此,笔者研究了SSDS浆料的合成工艺以及其浆纱性能,为SSDS浆料的开发和使用提供一定的参考依据^[5]。

1 实验部分

1.1 材料

实验材料如表1所示。

表1 实验材料

实验材料	级别	生产厂家
玉米淀粉	工业品	山东诸城兴贸有限公司
十二烯基琥珀酸酐、无水乙醇、盐酸、氢氧化钠、异丙醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

1.2 十二烯基琥珀酸淀粉酯合成

按文献[6]所述的方法制取酸解淀粉(ACS),黏度为8.5 mPa·s(6%,95℃,糊化后1h)。将酸解淀粉配制成淀粉乳,在一定温度下滴入DDSA(用无

水乙醇稀释过后),同时搅拌。用3%的NaOH溶液维持反应体系的pH,一段时间后,用3%的HCl中和至pH为6.5~7.0,过滤,用无水乙醇洗涤3次,40℃烘干,粉碎后即得SSDS。

1.3 取代度的测定^[7]

准确配制质量分数为90%的异丙醇溶液(IPA)和2.5 mol/L的盐酸-异丙醇溶液(H-I)待用。

准确称取2.0 g样品置于250 mL烧杯中,加入10 mL配制好的IPA溶液,搅拌10 min后,加入15 mL的H-I溶液,持续搅拌30 min,再加入50 mL IPA溶液,继续搅拌10 min,将样品移入布氏漏斗,用IPA溶液淋洗,用0.1 mol/L AgNO₃检验洗出液至无氯离子时停止洗涤。再将样品移入500 mL烧杯中,加蒸馏水至300 mL,沸水浴20 min,加1.0%酚酞指示剂2滴,趁热用0.1 mol/L NaOH溶液滴定至粉红色。同时做空白对照组实验。计算SSAS的取代度DS:

$$DS = 0.162A / (1 - 0.265A)$$

式中:A为每克SSAS所耗用0.1 mol/L NaOH标准溶液的物质的量,mmol。

1.4 浆纱

浆纱试验在JSSJ-83小型浆纱机上进行。车速为5 m/min。所用纱线为13 tex T/C65/35经纱。

1.5 浆纱性能测试

1.5.1 浆纱强伸性测试

测试仪器为Instron万能材料试验机,隔距为500 mm,拉伸速度为500 mm/min,样本容量为50根。

1.5.2 浆纱耐磨性测试

浆纱耐磨性测试仪器为Y731型抱合力机,外加压力为150 g,往复动程为80 mm,纱线张力为200 g,频率为130次/min,样本容量为50根。

1.5.3 浆纱毛羽数测试

浆纱毛羽数的测试仪器为YG172A型纱线毛羽测试仪,测试速度为30 m/min,样本容量为50根。

1.5.4 退浆率测试

采用硫酸退浆法测试退浆率。

2 结果与讨论

2.1 红外分析

采用IRPrestige-21傅里叶变换红外光谱仪分别对ACS和SSDS进行红外光谱测试,结果如图1所示。由图1可以看出,SSDS在保留了ACS特征吸收峰的基础上,还产生2处新的吸收峰。在1724 cm⁻¹处出现的吸收峰对应于酯基的伸缩振动^[8-10],在1571 cm⁻¹处出现的特征吸收峰对应于碱性条件下羧酸盐的不对称拉伸振动,新的吸收峰的出现证明了淀粉分子链上酯基的形成^[11-12]。

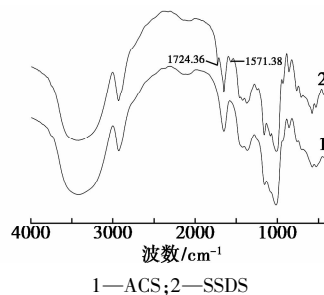


图1 ACS和SSDS的红外光谱图

perspectives[J]. Catalysis Science and Technology, 2016, 6(8): 2502-2527.

[11] Lin Junzhong, Xin Feng, Yang Libin, *et al.* Synthesis, characterization of hierarchical TS-1 and its catalytic performance for cyclohexanone ammoxidation [J]. Catalysis Communications, 2014, 45: 104-108.

[12] Xing Ruisi, Pan Fusheng, Zhao Jing, *et al.* Enhancing the permeation selectivity of sodium alginate membrane by incorporating atapulgite nanorods for ethanol dehydration [J]. RSC Advances, 2016, 6(17): 14381-14392.

[13] Zhou Meijuan, Nemade P R, Lu Xiaoyun, *et al.* New type of membrane material for water desalination based on a cross-linked bicontinuous cubic lyotropic liquid crystal assembly [J]. Journal of American Chemical Society, 2007, 129(31): 9574-9575.

[14] Bellona C, Drewes J E, Xu Pei, *et al.* Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review [J]. Water Research, 2004, 38(12): 2795-2809. ■

(上接第137页)

[6] 韶晖,周轶,钟璟,等.用于分离DMF/H₂O体系的Me-silicalite-1渗透汽化分子筛膜的制备[J].高校化学工程学报,2014,28(5):965-970.

[7] Zhao Qingyu, Wang Jinqiu, Chu Nailbo, *et al.* Preparation of high-permeance MFI membrane with the modified secondary growth method on the macroporous α -alumina tubular support [J]. Journal of Membrane Science, 2008, (320): 303-309.

[8] Xu Rong, Liu Gongping, Dong Xueliang, *et al.* Pervaporation separation of *n*-octane/thiophene mixtures using polydimethylsiloxane/ceramic composite membranes [J]. Desalination, 2010, 258(1): 106-111.

[9] Treacy M M J, Higgins. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fourth revised edition [M]. Holland: Elsevier Science, 2001: 234-237.

[10] Millini R, Bellussi G. Hybrid organic-inorganic zeolites: status and

2.2 影响酯化反应取代度的因素

2.2.1 反应时间与取代度关系

在淀粉乳质量分数为35%，反应温度为35℃，体系pH维持在8.5，DDSA加入量取ACS干重的3.75%的条件下，考察反应时间与酯化反应取代度的关系，结果如图2所示。

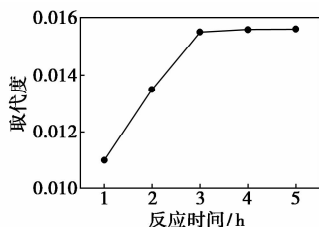


图2 反应时间与取代度的关系

由图2可知，在一定范围内，取代度随反应时间的延长逐渐增加，但反应到3 h后，继续延长反应时间，取代度基本保持不变。这是因为在酯化反应的同时还存在水解反应等副反应，在反应的初始阶段，酯化反应占主导地位，但反应3 h后，基本达到平衡。因此，最佳的反应时间取3 h。

2.2.2 反应温度与取代度的关系

在淀粉乳质量分数为35%，反应时间为3 h，体系pH维持在8.5，DDSA加入量取ACS干重的3.75%的条件下，考察反应温度与酯化反应取代度的关系，结果如图3所示。

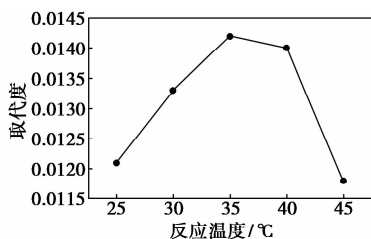


图3 反应温度与取代度的关系

由图3可知，取代度随着反应温度的升高而增加，当温度达到35℃时取代度最高，随后又逐渐减小。这是因为随着温度的升高，DDSA分子的扩散运动加剧，增加了与淀粉大分子的碰撞机率，同时也提高了淀粉的溶胀性能，所以取代度增加；但随着温度升高，水解反应逐渐加剧，当温度超过35℃时，水解反应超过酯化反应，取代度开始减小。因此，最佳的反应温度取35℃。

2.2.3 体系pH与取代度的关系

在淀粉乳质量分数为35%，反应时间为3 h，反

应温度为35℃，DDSA加入量取ACS干重的3.75%的条件下，考察体系pH与酯化反应取代度的关系，结果如图4所示。

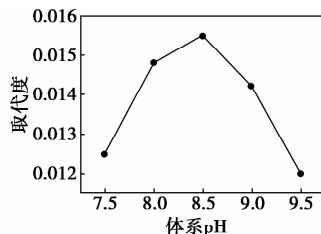


图4 体系pH与取代度的关系

由图4可知，随着体系pH的升高，取代度先增加后减小。这是因为pH过低时，淀粉大分子的羟基活性过低，不能与DDSA发生反应。随着pH的升高，淀粉的反应活性逐渐增加，因而取代度增加；但当pH超过8.5时，溶液碱性过强，DDSA与碱发生反应，导致与淀粉的反应减弱，同时，淀粉酯不断水解，也在一定程度上导致取代度减小。因此，最佳的反应体系pH取8.5。

2.2.4 淀粉乳质量分数与取代度的关系

在反应时间为3 h，反应温度为35℃，体系pH维持在8.5，DDSA加入量取ACS干重的3.75%的条件下，考察淀粉乳浓度与酯化反应取代度的关系，结果如图5所示。

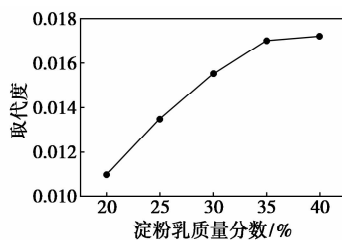


图5 淀粉乳质量分数与取代度的关系

由图5可知，当淀粉乳质量分数小于35%时，取代度增加比较明显，这是由于反应物浓度增大，酯化反应速度快，水解反应速度减慢，取代度增加。但当淀粉乳质量分数超过35%后，取代度增加缓慢，这是因为反应体系中黏度增大，难以搅拌，酯化反应缓慢，取代度增加不明显。因此，最佳的淀粉乳质量分数取35%。

2.2.5 DDSA加入量与取代度的关系

在淀粉乳质量分数为35%，反应时间为3 h，反应温度为35℃，体系pH维持在8.5的条件下，考察DDSA加入量与酯化反应取代度的关系，结果如图6

所示。

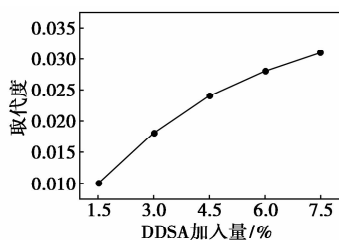


图6 DDSA加入量与取代度的关系

由图6可知,随着DDSA质量分数的增加,取代度逐渐增加。这是因为增加反应物浓度可使反应物分子之间的碰撞机率增加,取代度增加。但实验表明,DDSA加入量达到一定程度时,反应效率反而逐渐降低,而且DDSA加入量过大,需要大量的碱中和,导致淀粉糊化,反应无法进行。因此,最佳的DDSA加入量取ACS干重的3.75%。

2.3 浆纱性能分析

表2 浆纱性能测试结果

淀粉种类	取代度	退浆率/%	增强率/%	减伸率/%	耐磨次数/ 次	≥3 mm 毛羽降 低率/%
SSAS	0.018	12.17	23.37	20.76	167.45	80.16
ACS	—	12.36	18.31	24.32	114.54	65.28

SSAS浆纱性能测试结果如表2所示。所用13 tex T/C65/35经纱的断裂强力为2.92 N,断裂伸长率为9.03%,耐磨次数为50.64次。与酸解淀粉相比,十二烯基琥珀酸淀粉酯的浆纱后纱线的强度和伸长性能较好,耐磨性增强,毛羽帖伏,原因如下:

(1)在淀粉大分子上引入酯基,其空间位阻作用干扰了淀粉分子间羟基的缔合,大分子呈松散状堆砌在一起,淀粉大分子链的柔性增大^[8],从而改善了淀粉浆膜的性能,提高了浆膜的韧性。因而SSDS与ACS相比,其浆纱减伸率较小,这对浆纱有利。

(2)由于引入的酯基基团在结构与极性上与涤纶纤维相似^[9],根据“相似相容”原理^[10],酯基的引入必然会提高淀粉对涤纶纤维混纺纱的粘附性,从而提高了浆纱的增强率、耐磨次数和毛羽降低率。

3 结论

(1)作为纺织浆料使用的SSDS的最佳反应条件为:反应时间为3 h,反应温度为35℃,体系pH为8.5,淀粉乳质量分数为35%,DDSA加入量占ACS干重的3.75%。

(2)与酸解淀粉相比,SSDS浆膜韧性提高,浆纱减伸率较小,对涤纶等合成纤维混纺纱的粘附性能显著提高。

(3)与酸解淀粉相比,SSDS浆纱的强伸性、耐磨性和毛羽帖伏性能均得到明显提高,是一种性能优良的纺织浆料。

参考文献

- [1] 周永元. 纺织浆料学[M]. 北京:中国纺织出版社,2004:115.
- [2] 陈沛华. 氧乙基变性对淀粉浆料性能的影响[J]. 纺织学报, 2007,28(6):75-78.
- [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,1999,18(1):98-102.
- [4] 张灵羽. 挤压法制备十二烯基琥珀酸淀粉酯[D]. 江苏:江南大学,2013.
- [5] 鲍乐. 十二烯基琥珀酸淀粉酯浆料与聚乙烯醇浆料的粘附性能及浆膜性能的对比研究[J]. 中原工学院学报,2015,26(1):48-50.
- [6] Zhu Z F, Zhou Y Y, Zhang W G, et al. Adhesive capacity of starch graft copolymers to polyester/cotton fiber[J]. Journal of China Textile University, 1995,12(1):28-35.
- [7] 凌关庭. 食品添加剂手册[M]. 北京:化学工业出版社, 1995:883.
- [8] Tikuisis T, Axelson D E, Sharma A. Nondestructive quantitative determination of starch content in polyethylene by solid state NMR and FTIR[J]. Polymer Engineering & Science, 1993,33(1):26-31.
- [9] Abdollahzadeh E, Mehranian M, Vahabzadeh F. Empirical modeling of starch ester synthesis from octenylsuccinic anhydride[J]. Starch-Stärke, 2008,60(8):398-407.
- [10] Chang P R, Qian D, Anderson D P, et al. Preparation and properties of the succinic ester of porous starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2012,88(2):604-608.
- [11] 鲍乐. 十二烯基琥珀酸淀粉酯的合成及性能研究[D]. 安徽:安徽工程大学,2014.
- [12] 欧石燕,周永元. 醋酸淀粉酯浆料的研制[J]. 中国纺织大学学报,2000,26(1):37-40.
- [13] 张惠. 丙酸酯变性淀粉浆料的研究[J]. 东华大学学报,2009,35(5):537-540.
- [14] 祝志峰. 浆料粘附性能概述[J]. 棉纺织技术,2006,34(2):28-31. ■