

烷基淀粉苷绿色浆料的研制

摘 要

纺织经纱上浆中常用的浆料有淀粉、聚乙烯醇（PVA）和丙烯酸类浆料三大类。PVA 虽然上浆性能优良，但对环境污染严重。因而在人们日益关注环保的今天，开发出绿色浆料以替代 PVA 浆料已成为浆料工作者的紧迫任务。

本文主要探讨的是新型绿色浆料烷基淀粉苷。烷基淀粉苷是借鉴绿色表面活性剂“多糖苷”而采用的新名词。对原淀粉进行变性处理用于上浆的品种中，还没有关于烷基淀粉苷的报导。在这方面的研究，属于空白。

本文是用淀粉与丁醇在催化剂的作用下发生苷化反应，在淀粉中的葡萄糖剩基第一碳原子上接上了非极性基团丁基而制得烷基淀粉苷浆料。通过实验摸索确定其制备工艺参数（如反应时间、催化剂比例、反应物丁醇比例），并且讨论了工艺参数对所接的丁基基团的含量的影响。

同时也探讨了制备工艺参数对浆液性能的影响（如浆液的粘度、浆液粘附力）和烷基淀粉苷浆料中丁基基团含量变化对浆液性能的影响。并根据实验数据得出相应的结论；同时还对不同丁基含量的烷基淀粉苷进行上浆实验，从强度、耐磨、毛羽等方面说明不同含量的丁基对烷基淀粉苷上浆性能的影响。

本课题还从浆料的混容稳定性、浆液性能、上浆效果等方面对烷

基淀粉苷、磷酸酯淀粉、酸解淀粉三种浆料的做了对比实验。得出烷基淀粉苷浆料的性能要优于其他两种浆料。

同时还对烷基淀粉苷的降解性进行测试,并对测试结果进行了分析,得出烷基淀粉苷浆料是一种清洁的浆料。

最终得出通过优化制备工艺参数制备出的烷基淀粉苷浆料性能完全满足涤棉混纺纱的上浆要求,并且其制备原料是天然可再生的,生物降解迅速而彻底。是完全可以作为绿色环保浆料用于纺织领域。

关键词: 烷基多糖苷, 淀粉, 浆料, 粘度, 粘附力

DEVELOPMENT OF THE GREEN ALKYLPOLYGLUCOSIDES STARCH SIZE

ABSTRACT

The common size for warp sizing mainly contains starch, polyethylene alcohol and acrylic size. Even though PVA has a good sizing property, it pollutes the environment badly. Hence, it is indispensable for us to develop green size to replace the use of PVA when people are concerned about the environmental protection very much.

The topic the paper discussed is a kind of new green size—alkylpolyglucosides starch, Alkylpolyglucosides starch size is a new word coming from the green surfactant—“Alkylpolyglucosides”. There is no report about alkylpolyglucosides among the varieties of size turned from original starch. There is no study in the area yet.

The paper made use of the reaction between starch and butyl alcohol under the condition of the activator, grafted the non-polar group on the first carbon atom of residual glucose of the starch, then made the alkylpolyglucosides starch size. Based on the experiments, the paper chose the parameter of its manufacturing process, including reactive time, ratio of the activator, ratio of the butyl alcohol; the paper also discussed the effect of process parameter to the butyl group content grafted.

The paper discussed the effect of manufacturing process parameter to the properties of size, such as viscosity and viscous force ,also the effect of the butyl group content change of alkylpolyglucosides starch size to size properties. The paper drew conclusion in the light of the experimental data; did sizing experiments with alkylpolyglucosides starch size while containing different butyl group content; based on test of strength, abrasion resistance and hairiness, it account for the effect the different butyl group content to the sizing properties of alkylpolyglucosides starch size.

The paper also compared the alkylpolyglucosides starch size with phosphate ester starch and acidolysis starch based on the experiment of sizing compatible stability, size properties ,the sizing impact, and it came to the conclusion that the property of alkylpolyglucosides size is superior to the others.

The paper also tested the degradative performance. After analyzing the testing result, it concluded that alkylpolyglucosides starch size was a cleanly size.

It drew a conclusion at last that alkylpolyglucosides starch size prepared by the optimized process can meet the T/C blended yarn's sizing request absolutely. And its manufacturing material is natural and re-producible, it can be bio-degraded quickly and thoroughly. The alkylpolyglucosides starch size can be used in the textile area

undoubtedly.

Zhangyong(Textile Engineering)

Supervised by Professor Guo lamei

KEY WORDS: alkylpolyglucosides, starch, size properties, viscosity,
viscous force

附件一

东华大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所提交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：张勇

日期：2007年 / 月 5日

附件二

东华大学学位论文授权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权东华大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保 密 口，在__年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密口。

学位论文作者签名：張 勇

指导教师签名：郭皓梅

日期：2007年 1 月 5 日

日期：2007年 1 月 5 日

第一章 绪言

1.1 浆料概述

1.1.1 浆料的发展历史

经纱上浆有着悠久的历史,早在力织机还未出现之前就已经采用了。据历史记载,我国唐代(公元 600-900 年)已采用整经后“过糊”,以减少经纱断头的方法;元代(公元 1300 年前后)已采用小麦粉作浆料。20 世纪 20 年代,英国开始用糊精作为机械上浆的浆料。到 20 世纪 40 年代,国内外大多采用淀粉作为棉纱上浆的浆料,主要是各种天然淀粉,如小麦、玉米、马铃薯等。长丝上浆主要采用各种动物胶。20 世纪 50 年代后,由于各种化学纤维的应用,以及各种新型织机的发展,开始使用变性天然高聚物浆料(如:变性淀粉、纤维素衍生物等)及合成浆料(如:聚乙烯醇、聚丙烯酸等)^[1]。

表 1-1 概括了半个世纪来我国纺织浆料的应用与发展状况^[2]。

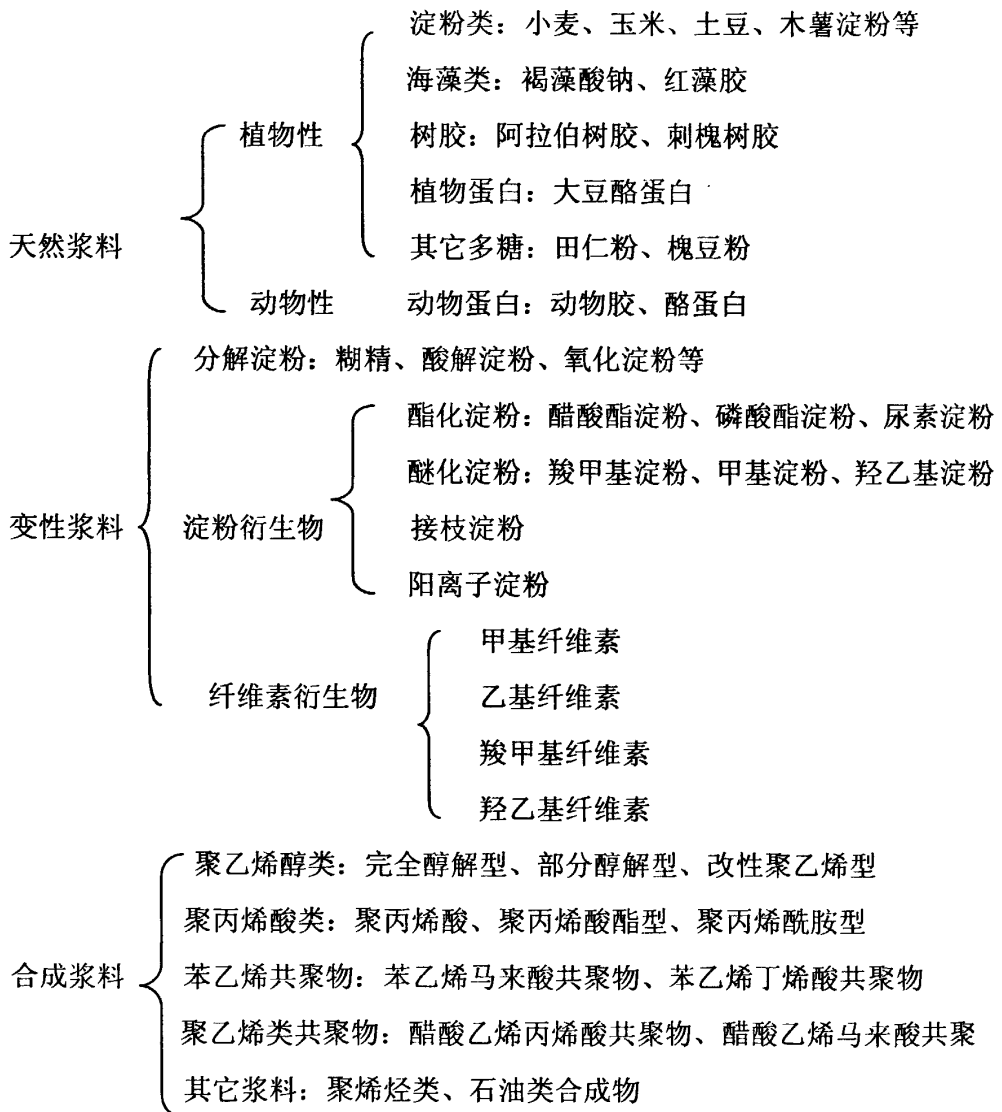
表 1-1 20 世纪 50 年代以来我国浆料发展的回顾

年代	浆料的主要发展
1954 年以前	天然淀粉的生物发酵法、海藻胶、动物胶
1954 年	全国清梳浆会议—化学分解法—2321 市布的上浆率由 16% 降到 8%
1960 年	T/C 涤棉纱上浆使用—PVA+玉米淀粉+CMC
20 世纪 60 年代	“上浆不用粮”—各种代用浆料(CMC、橡子粉、田菁胶、膨润土等)
20 世纪 70 年代	主要使用 PVA, 也开始使用丙烯酸类浆料(甲酯浆、酰胺浆)
1981—1982 年	四川内江和成都会议—注意变性淀粉浆料的开发
1983 年	广东东莞会议—变性淀粉浆料专业会议
1984—1990 年	氧化淀粉开始用于上浆;酸解淀粉、DDF(分解剂)等各种变性淀粉浆料陆续推向市场
1990 年以后	各种各样的变性淀粉浆料和丙烯酸类浆料、变性 PVA 等

1.1.2 浆料的种类

目前用于织造上浆的浆料有很多品种，按其来源可分为三大类：天然淀粉、变性淀粉和合成浆料，各类按其化学组成与结构的不同又可分为许多种，如表 1-2 所示。

表 1-2 浆料品种分类表



从表 1-2 可见，用作浆料的天然物质和化学物质品种很多，它们的上浆特性各不相同，因而上浆的对象也不相同。根据浆料的种类、发展和上浆的消耗量，目前有三类主浆料之说^[3,4]：第一类为淀粉类浆料，包括天然淀粉和各种变性淀粉，它们用量占浆料总消耗量的 70%。第二类为聚乙烯醇（PVA）类，其消耗量目前占第二位。第三类为丙烯酸类浆料。

淀粉是一种多糖类的天然高分子化合物,由绿色植物通过光合作用形成,广泛存在于许多种类的植物中,它既是人类及许多动物的主食品及饲料,也是工业上的重要原材料。由于它的资源丰富、价格低廉、环境污染低等特点,早已在许多工业部门中广泛应用在纺织工业的经纱上浆中,更是应用已久的浆料^[5]。淀粉对亲水性的天然纤维有较好的粘附性,具有一定的成膜能力,基本上能满足天然纤维的上浆要求,在经纱上浆中的应用已积累了一定的经验。但其上浆性能不能令人十分满意,常需要各种辅助浆料加以弥补。运用物理或化学的方法使淀粉变性,或与其它浆料混合使用,可提高淀粉的上浆效果并扩大其使用范围。变性淀粉按时间可分为第一代的分解淀粉、第二代的淀粉衍生物和第三代的接枝淀粉。分解淀粉是通过加热或用酸、氧化剂使淀粉大分子降解,如酸解淀粉、氧化淀粉。淀粉衍生物是通过化学的方法在天然淀粉大分子链上引入某些官能团,如醋酸酯淀粉、磷酸酯淀粉。接枝淀粉是以物理或化学的方法在淀粉大分子链上接枝一些低聚物^[1,6]。

PVA 是聚乙烯醇 (Polyvinyl Alcohol)的简称,由聚醋酸乙烯通过甲醇钠作用,在甲醇中进行醇解而制得。1926 年德国 Blumer 纺织公司首次在经纱上浆中使用了 PVA。20 世纪 50 年代, PVA 很好的解决了合成纤维上浆的问题。自此 PVA 在经纱上浆中得到广泛的应用^[7]。我国在 20 世纪 60 年代应用 PVA 成功的解决了涤/棉混纺纱的上浆,自此它一直被作为主体浆料应用于纺织经纱上浆。PVA 浆料在热水中溶解性较好,浆膜强韧耐磨。由于分子链上有许多羟基基团,因此对天然纤维粘附性好,在棉、混纺纱和其它许多纱的上浆中都使用它。PVA 虽成膜性能很好,但调浆时煮浆时间长,浆液表面易结皮,干分绞困难。PVA 的致命缺点是不易生物降解,严重污染环境^[8,9]。美国早在 80 年代初就提出这个问题,国际上已有国家开始禁止使用 PVA 浆料,禁止进口使用 PVA 浆料的产品。

丙烯酸类浆料是丙烯酸类单体的均聚物、共聚物或共混物的总称,对合成纤维的粘附性能优良,水溶性好,易退浆,但它的缺点是浆膜软,易吸湿再粘,价格高。我国在上世纪 70 年代已开始使用丙烯酸类浆料,近十几年来发展非常迅速。丙烯酸类浆料从外观上可以分为三类:水溶性丙烯酸类浆料、乳液型丙烯酸类浆料和固体丙烯酸类浆料^[10,11]。丙烯酸类浆料在我国的发展经历了 70 年代的甲酯浆、酰胺浆,80 年代的睛纶废丝水解浆,90 年代的性质各异的多元共聚浆

料^[12]。

表 1-3 对三大类浆料的性能进行了综合比较。

从表 1-3 可以明显看出三大类浆料的优缺点，淀粉价格低廉，来源广泛，和环境的亲和性好。PVA 成膜性好，浆膜坚而韧，但价格较贵，严重污染环境。丙烯酸类浆料对合成纤维的粘附性优良，对环境的污染较小，但它的致命缺点是吸湿再粘现象严重，粘度大，在上浆中难以作为主体浆料使用。

表 1-3 淀粉、PVA、丙烯酸类浆料的综合性能比

主要性能		淀粉	PVA	丙烯酸类浆料
粘附性	对合成纤维	差	弱	优
	对天然纤维	良	良	良
浆膜机械性		硬而脆	坚而韧	变化大
水溶性		成浆	差	优
粘度稳定性		波动大	好	好
吸湿性		一般	一般	变化大
再粘性		无	一般	变化大
对环境污染		小	严重	较小
价格		低廉	较贵	贵

1.1.3 浆料的发展趋势

经纱上浆是为保证织造顺利进行、高品质而设置的一道生产工序。在目前纺织产品质量和品种不断提高发展、无梭织机比重不断扩大，能源消耗要求越来越低情况下，浆料研究必须考虑这些因素；除此，现代浆料研究还必须考虑一个非纺织的因素，这就是环境保护因素。纺织物印染产生大量废水，废水中洗除的浆料占很大比重，有50%以上，可持续发展要求人们在发展物质文明的同时，要保护人类的生存环境，不应将污染的物质转移至环境，导致生态破坏。浆料研究对此责任就是要研制环境相容的浆料产品，从根本上考虑环境保护。

在三大浆料中，PVA虽然成膜性及对纤维的吸附力都比较好，但由其生物降解困难^[12]，造成环境污染严重，在日益重视环保的今天，PVA会越来越的被其

他浆料所取代。丙烯酸类浆料由于吸湿再粘性很大,故未来应用中作为主浆料会受到很大程度的限制。淀粉浆料虽然其浆膜脆硬,浆液粘度不够稳定,浆纱手感粗糙,粘着性能差,但它来源广泛,价格低廉,尤其是生物降解性好,日益符合现代绿色环保的理念。所以在原淀粉其基础上进行一些改性,使其在浆纱过程中具有更好的性能,必将受到人们的越来越多的青睐。

今后浆料的发展方向主要有几个方面^[14]。一是向少组分、高质量、多功能发展,即各单元浆料应以高质量为基础,以多功能达到少组分。二是研究绿色浆料。据报道欧共体曾禁止进口用PVA上浆的织物。因此不能简单地认为以改变PVA的聚合度和醇解度作为改进的方向,因为它不能解决环保的要求。所以研制其他新型绿色浆料来逐步替代PVA,是我国纺织浆料事业刻不容缓而又是一项长期的工作。三是向酸解淀粉和氧化淀粉可作为一般纯棉织物主浆料,也可部分替代PVA,满足中粗号经纱的上浆要求。酸解淀粉和氧化淀粉在今后变性淀粉浆料的消耗中仍然占主要地位 当前主要在现有基础上进一步采取措施,提高产品质量。四是向接枝淀粉方向发展,以达到浆料配方少组分、多功能的用料。今后需在现有基础上,对不同种类的纱线进行接枝淀粉的“高分子设计”,研制系列产品。同时要研究适当的生产工艺,降低生产成本。其次对酯化淀粉应向高取代度方向发展。生产出性能好且价格低的醋酸酯淀粉,在涤棉混纺纱上浆中提高对PVA的取代比例。

1.2 烷基多糖苷概述

1.2.1 烷基多糖苷概念

烷基多糖苷是由葡萄糖的半缩醛羟基和脂肪醇羟基,在酸的催化下失去1分子水而得到的产物。由于该产物并非一个单纯化合物,而是糖聚合度不同的烷基糖苷,如烷基单苷、烷基二苷或烷基多苷的混合物,一般称之为烷基多糖苷(APG),是一种性能优良的新型非离子表面活性剂^[15]。

1.2.2 烷基多糖苷的研究发展

早在19世纪末,德国的Emil Fisher就报道了甲基糖苷的制备技术,40年后人们才认识到长链烷基多苷表面活性行为,但由于技术和经济上的各种原因,使烷基多苷开发应用又经历了40—50年的漫长历程^[16]。直到20世纪80年代,国际上几家大公司,如美国的P&G公司、德国的Henkel公司又重新开始研究开发。到1992年, Henkel公司首先在美国建立了年产2.5万吨的生产烷基多苷的工业化装置,

从而实现了APG生产的工业化。目前世界上只有德、美、法、日等国家具有工业生产的能力,其中Henkel是APG的最大生产商。它采用直接法技术路线,工艺先进合理,产品质量优良,居世界领先地位。

我国研究APG的工作始于20世纪80年代末^[17],国内先后采用两步法、直接法建立了数套中试和生产装置,总生产能力约每年5000吨左右。但产品质量与进口产品比较还存在较大差距,数量上也不能满足市场的需求。

1.2.3 烷基多糖苷的性能和应用

大量文献表明,作为表面活性剂,APG具有很多优良的性能。(1) 表面张力低,能与各种表面活性剂复配,具有协同反应的特点;(2) 无毒、无刺激性,动物和人体实验表明,使用天然原料制得的APG 皆为无毒、无刺激性;^[18-20] (3) 生物降解完全,符合环保理念APG。世界上有关生物降解的测试方法很多,常用的是欧洲共同体经济合作开发组织(OECD)出版的试验方法。APG在喜氧生物降解、废水厂模拟生物降解等试验中都达到了OECD的要求。在生态学方面,APG 对周围动、植物的毒性都很低,几乎为零。因此,APG在整个生命周期中对周围环境产生的危害是很小的^[21]; (4) 属可再生资源,APG可以由淀粉等植物碳水化合物为原料进行合成^[22]。原料来源丰富且递廉价。因而烷基多糖苷(APG) 被称为21世纪世界级绿色表面活性剂。

目前烷基多糖苷主要应用领域有:

1 在皮肤清洗产品中的应用

与其它表面活性剂复配后用于皮肤清洗,效果良好,可广泛用于浴液和洗面奶等产品中。其优良的复配性可以制成不同需求的产品,既可清洗,又可护肤。含C₁₆-C₁₈的APG可作为优良的乳化剂,配制成面霜和防晒霜等护肤化妆品。

2 在香波中的应用

APG可降低与其复配的其他阴离子表面活性剂对皮肤的刺激性,并能起到稳定泡沫的作用。在保持相同发泡力的情况下,可节约总的表面活性剂用量^[23]。在低刺激和儿童香波配制中,APG是必不可少的主要原料。此外,APG对受损伤的头发有保护作用,能改善头发的湿梳理性能。基于APG对头发的保护作用和对碱的稳定性,因此可用于头发的染、烫产品中。APG与蛋白水解物复配后的定型性能可与常用定型剂聚乙烯酮(PVP)相媲美,并且更容易被漂洗。

3 在餐具洗涤剂中的应用

随着生活水平的不断提高,人们对餐具洗涤剂的要求除了考虑去污力和泡沫性外,洗涤剂的毒性和对皮肤的刺激也日益重视,APG的无毒性和低刺激性使其成为配制餐具洗涤剂的理想原料。早在1989年,在欧美和日本市场上就出现了含烷基多糖苷的餐具洗涤剂。

APG和阴离子表面活性剂(LAS,AES,AS等)复配后的良好协同增效作用可明显地提高其去污力降低洗涤剂中总的活性物含量^[24],降低成本,增强市场竞争力。通过复配,还可调整餐具洗涤剂的发泡性和对油的乳化性能,满足不同消费者对泡沫和乳化性能的不同要求。

4 在洗衣剂中的应用

APG系列产品中,C₁₂-C₁₄的APG特别适用于配制洗衣剂。由于受价格等因素的影响,APG在洗衣剂中一般作为助表面活性剂使用,以提高去污力。在保持去污指数不变的情况下,可降低配方中总的活性物含量。APG应用于洗衣剂还有以下优点:①由于易形成丰富细腻的泡沫,减小了衣物在洗衣机中的摩擦,有利于织物保护,适用于洗涤高档衣料。②适合于较低温度下洗涤。③刺激性低,有利于手洗。④可配制成高浓度液体洗乳化剂,配制成面霜和防晒霜等护肤化妆品。

5 在硬表面清洗剂中的应用

硬表面一般指金属、玻璃、陶瓷、塑料等固体表面。在硬表面清洗中,阴离子表面活性剂的清洗力一般不如非离子表面活性剂,如醇醚或APG,但与醇醚相比,APG与塑料制品有更好的相容性,洗后不会引起塑料制品开裂,而且清洗效果好,因此APG是硬表面清洗剂的理想原料,可使复配物中总活性物用量减少,成本降低。由于APG良好的水溶性,可配制成高浓度清洗液,缩小体积,减少运输成本。由于复配体系泡沫适中,清洗时泡沫易于消除,符合此类清洗剂对泡沫的要求。

6 其它领域的应用

烷基多糖苷除了在上述日化产品中有着广泛的应用外,还可用于工农业生产的许多领域。例如在食品工业中可用作食品机械的清洗和食品添加剂。冰淇淋中加入0.1%的APG能使空气易于渗入,形成细密的气孔结构,体积增大,使冰淇淋坚实,成型稳定。APG在造纸业中可用作助剂和清洗剂。在纺织工业中,用APG处理过的棉布,防缩率可提高50%。在塑料工业中,若在聚氨树脂中加入适量APG

可明显提高树脂的热稳定性和阻燃性。APG在农用化学品中也有其应用。其优良的润湿力和渗透性,对于水剂或乳剂农药在植物表面的铺展十分有利,并对某些除草剂,杀虫剂有明显增效作用。APG还具有良好的“耐盐”能力,即在较高浓度的盐溶中不易析出沉淀。由于这一特性,APG可用于配制高浓度的离子型农药。

1.3 本课题研究的背景意义、内容和预期目标

1.3.1 烷基淀粉苷的概念和其性能与特点

到目前为止,对原淀粉进行变性处理用于上浆的淀粉品种中,还没有关于烷基淀粉苷浆料的报导,这方面的研究,属于空白。烷基淀粉苷是借鉴绿色表面活性剂“多糖苷”而采用的一个新名词,其制备原理是利用降解后的淀粉和脂肪醇发生苷化反应^[25]。由于它的降解程度没有烷基多糖苷那么高,因而相对于烷基多糖苷具有较高的粘度,从而满足上浆所需的粘度,同时由于淀粉的降解和部分淀粉的苷化反应会改善淀粉的上浆性能,更好的满足上浆的要求。更重要的是,这种淀粉苷如果能应用于纺织上浆上面,浆料成为绿色浆料。首先它的原料来源是天然可再生的,它可以用淀粉和植物油脂作为原料来制得。其次它和烷基多糖苷一样,具有无毒,无刺激性能。再者,在退完浆后,其废水的生物降解迅速而彻底。

1.3.2 本课题的研究背景意义

近百年来,科技进步为人类生活带来了各种好处,但也带来一些负面影响。由于全球资源的过度开发,对环境产生了恶劣的影响,造成环境污染和生态平衡的失调,严重危害人类身体健康。有证据表明,人类疾病的70%—90%都与环境污染有关。1994年德国正式颁布了《食品及日用消费品法》第二修正案,明确规定禁止生产和进口使用可能被还原成20种对人体和动物有致癌作用的芳香胺偶氮染料的纺织品及其他日用消费品,从而将绿色纺织品的生产推向了一个新的高潮。1993年5月中国环境标志产品认证委员会成立,从1996年10月起推行ISO14000认证,这些工作可以帮助和促进企业实现从产品设计、生产过程、消费、使用后废弃物消亡全过程的每个可能产生污染和破坏生态的环节进行控制。可以预料,若干年后符合ISO14000认证要求的产品将更有竞争力,否则将有可能被无情地挡在世界贸易大门之外。在国际贸易中一些技术壁垒已经出现,随着环保法规和生态标准在全球范围内的全面推广,与此相关的各种非关税贸易措施,亦即所谓的绿色壁垒,将成为最大的非关税贸易壁垒,这将对我国纺织品出口产生很

大的冲击。

目前在大多数纺织工厂对涤纶纱及其混纺纱的上浆绝大部分都采用PVA作为主浆料。这是成为在纺织生产过程中最大的污染源之一。尽管PVA对疏水性纤维上浆性能优良,但在日益重视环保的今天,少用不用PVA上浆已成为一个不可逆转的趋势。开发出既能满足疏水性纤维纱线上浆的要求又能满足退浆废液易被微生物降解,对河湖不产生富营养化,对土壤不产生板结等不良变化的绿色浆料以替代PVA已是浆料工作者的紧迫任务,也是今后浆料研发的方向。

而这里所提出的烷基淀粉苷浆料正符合这一发展趋势。首先它是由淀粉与脂肪醇发生苷化反应制得,在葡萄糖剩基第一碳原子上接上了非极性基团丁基,因而可以对疏水性纤维具有良好的作用,可以满足疏水性纤维纱线的上浆要求。其次它的原料来源是天然可再生的,它可以用淀粉和植物油脂作为原料来制得。再者它具有无毒,无刺激性能。同时在退完浆后,其废水的生物降解迅速而彻底。因此探讨烷基淀粉苷绿色浆料的制备工艺和研究淀粉苷在上浆中的应用具有很重要的意义。

1.3.3 本课题研究的内容和预期目标

本课题的研究内容

- (1) 参考所查制备烷基多糖苷的方法,寻求制备出满足上浆要求的烷基淀粉苷的方法、试剂和合适的制备工艺参数。
- (2) 对所制备出烷基淀粉苷的物理化学性能进行性能测试。测试的指标有浆液的粘度、粘度的热稳定性,浆液粘附力等。
- (3) 对用烷基淀粉苷进行上浆的纱线进行性能的测试。测试的指标有纱线毛羽、耐磨、强力等
- (4) 对烷基淀粉苷浆料的降解性进行测试,主要测试指标有BOD、COD

本课题的预期目标

参考所查制备烷基多糖苷的方法,探讨制备出淀粉苷浆料的合适方法、试剂、工艺参数,并制备出的淀粉苷,使其成为既满足纱线上浆要求,又具有彻底生物降解性的绿色浆料。

第二章 烷基淀粉苷浆料的制备

淀粉的种类有很多,常用的有小麦、玉米、马铃薯、木薯等。其中玉米在中国粮食生产中占有重要位置,已成为一种重要的工业原料。制备烷基淀粉苷选用玉米原淀粉作为原料。然后对玉米淀粉进行酸解,再利用降解后的淀粉和脂肪醇发生苷化反应制备出烷基淀粉苷浆料。本章主要介绍烷基淀粉苷的制备过程,寻求制备出满足上浆要求的烷基淀粉苷的方法、试剂和合适的制备工艺参数。

2.1 淀粉的结构和性质

淀粉是绿色植物进行光合作用的最终产物,属于多糖类物质,它广泛存在于许多植物的种子、根、茎等组织中,尤其是谷类如稻米、小麦、玉米等,马铃薯、木薯、甘薯等薯类组织中也有大量贮存。自然界中存在的淀粉有玉米淀粉、小麦淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、甘薯淀粉等等,种类繁多。植物中淀粉含量及品质,与植物种类、品种特性、生长环境、气候状况、种植及收割时间等条件有关。工业用淀粉不是化学纯物质,含有蛋白质、脂肪、矿物质及纤维素等杂质,不同种类的淀粉杂质含量也不同^[26]。为了扩大淀粉应用范围,现已开发出不同种类、不同用途的变性淀粉。由于淀粉具有来源广泛、易生物降解、可再生的优点,已成为有机化工和高分子化工的主要原料之一,广泛应用于纺织、造纸、日用化工、食品、医药、建筑、农业、林业、园艺、工业废水处理等众多行业。

2.1.1 淀粉的化学结构

淀粉是由 α -葡萄糖缩聚而成的高聚物,是一种高聚糖,它是由基本结构单元 α -D-葡萄糖通过糖苷键结合而成。淀粉的分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$, n 为葡萄糖剩基个数,即淀粉聚合度,一般为200-6000。其化学结构式如图2-1。

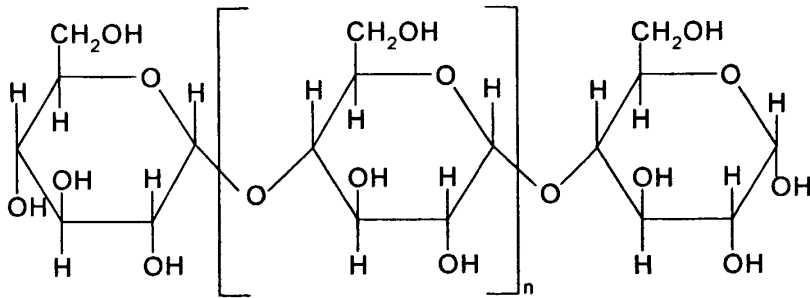


图2-1 淀粉化学结构示意图

从淀粉的化学结构式可以看出，淀粉是由葡萄糖剩基通过甙键连接而成，在每个葡萄糖剩基中含有三个醇羟基，第二、三碳原子上分别含有一个仲醇羟基，第六碳原子上含有一个伯醇羟基。这些结构决定着淀粉的各种性能，它能与酸、酶发生水解反应，也具有氧化、酯化、醚化、接枝等反应能力。在每个大分子链的一端虽有一个还原性的甙羟基，但由于它在整个大分子中的数量比例很低，因此淀粉不呈现还原性。

由于 α -葡萄糖在缩聚形成淀粉时，大分子的缩聚方式不同，淀粉可分离为两种不同结构的组分——直链淀粉与支链淀粉。由于二者结构上的差异，使其性质有明显区别。前者具有直链结构（图2-2），是由 α -D-葡萄糖通过 α -1,4 甙键相连接，聚合度一般为250—4000，分子中的羟基彼此形成氢键，呈结晶结构，在水中的溶解度较低。后者具有支链结构（图2-3），葡萄糖剩基之间的连接，除了 α -1,4 甙键外，还有 α -1,6 甙键及少量的 α -1,3 甙键连接，大分子呈分支型，平均每20—30个葡萄糖剩基有一个支链，支链的平均链长度为 20—25个葡萄糖剩基，支链淀粉的平均聚合度为600—6000。支链淀粉不溶于水，在水中形成浆状物。不同种类的淀粉中直链淀粉和支链淀粉含量不同，在一般淀粉中，直链淀粉含量在 20%-25%左右。欧美一些国家根据淀粉的不同用途，正在开发使用高直链淀粉和 100%支链淀粉。

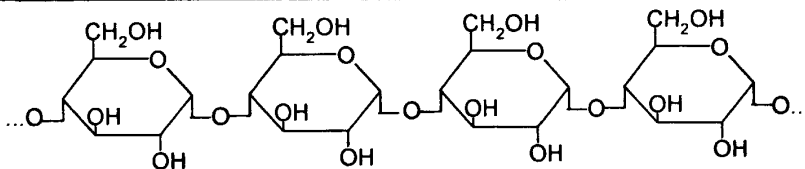


图2-2 直链淀粉结构示意图

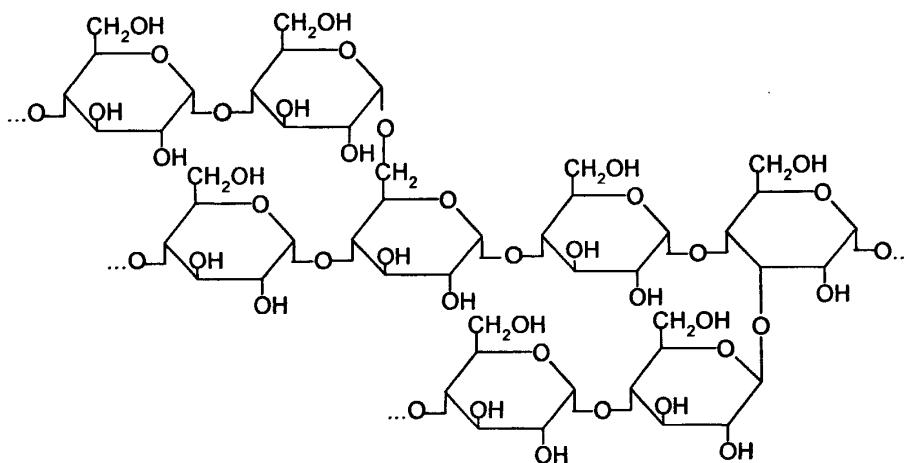


图2-3 支链淀粉结构示意图

2.1.2 淀粉的性质

纯粹的淀粉是白色或微带黄色、富有光泽的细腻粉末，粉末由许多细小颗粒组成，颗粒的外形随淀粉的种类而异，有多角形、圆形及不规则的形状等。通过X射线衍射及偏振光等检测手段可测知淀粉颗粒由无定形区和结晶区组成。直链淀粉呈结晶结构，支链淀粉的线形短链与直链淀粉通过氢键缔合，使分子的排列有一定的规整性，并结合成网束状的结晶结构，另外一些区域为分子排列紊乱的无定形区。结晶结构约占60%，每个支链淀粉分子及长的直链淀粉分子可能穿过几个不同的区域。

淀粉大分子结构中含有大量羟基，这些羟基不但相互之间能结合形成氢键，而且还能与水分子结合形成氢键，因此淀粉呈现良好的亲水性，保持一定的含水量，但它并不能溶于水。不同品种的淀粉，含水量也不同，这是由于羟基的自行结合及与水分子结合的程度不同。淀粉在水中的变化可分为吸湿、膨胀、糊化三

个阶段, 在较低的温度 (50°C) 下, 淀粉颗粒呈现吸湿膨胀的状态, 但此时膨胀率有限且可逆, 干燥之后, 颗粒的大小及形状仍能复原。继续升温, 淀粉颗粒在水中的吸湿能力继续增强, 体积迅速增加, 膨胀首先发生在无定形区, 使分子间的氢键削弱。温度继续升高, 结晶区的次价键也开始被破坏, 粘度上升, 淀粉颗粒的外形变得模糊, 双折射率缓慢减小, 但仍能观察到。继续升温, 淀粉粒子迅速膨胀, 不透明的淀粉悬浮液变成透明的、具有一定粘度的浆液, 淀粉开始糊化, 双折射现象消失, 继续升温, 粘度达到最大, 此后, 随着膨胀粒子的破碎, 粘度下降, 但变化逐渐缓和, 高温下保持一定时间, 粘度变化不大^[1,26]。

从淀粉的分子结构可见, 大分子中的羟基和醚键, 决定了它的化学性质, 也是淀粉能够变性的内在因素。淀粉大分子中连接葡萄糖剩基的醚键遇酸或酶易断裂水解, 遇氧化剂也不稳定, 发生氧化断裂, 对碱相对稳定, 但在浓碱、高温及氧存在的条件下, 也易被氧化断裂;伯醇羟基和仲醇羟基, 具有通常的伯醇、仲醇基团的化学反应能力, 它能与酸反应生成酯, 与醇反应生成醚, 易被氧化剂氧化脱氢生成醛、酮或羧基基团。C-O键和O-H键都是极性键, 易于断裂, 因而发生化学反应的主要部位, 在化学反应过程中究竟是 C-O键断裂, 还是 O-H键断裂, 取决于反应条件, 同时羟基的结构对它也有一定的影响。淀粉在一定条件下, 可与烯烃类单体发生接枝共聚反应^[1,26,27]。

2.2 淀粉酸解预处理

2.2.1 酸解原理

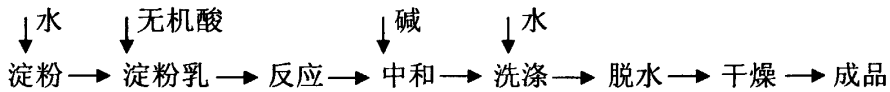
在用酸处理淀粉的过程中, 酸作用于糖苷键使淀粉分子水解, 淀粉分子变小。淀粉颗粒是由直链淀粉和支链淀粉组成, 前者具有 α -1,4 醚键, 后者除了 α -1,4 醚键, 还有少量 α -1,6 醚键, 这两种糖苷键被酸水解的难易程度有一定的差别。由于淀粉颗粒结晶结构的影响, 直链淀粉分子间由氢键结合成晶态结构, 酸渗入困难, 它的 α -1,4 醚键不易被酸水解。而颗粒中无定形区域的支链淀粉分子的 α -1,4 醚键, α -1,6 醚键较易被酸渗入, 发生水解^[28]。

2.2.2 酸解方法

酸变性淀粉的制法有干法和湿法两种, 干法是淀粉在搅拌和翻动下, 缓慢加

入稀硫酸，然后再加热至 100°C ；湿法是将淀粉分散在 $0.5\% \sim 10\%$ 的无机酸中，在 $20 \sim 55^{\circ}\text{C}$ 下加热搅拌，达到所需粘度后中和、水洗、干燥而得。本文采用湿法制备酸变性淀粉。

常用的酸变性淀粉制备工艺路线如下：



2.2.3 酸解过程

原料和试剂：玉米淀粉，粘度为 $45\text{mPa}\cdot\text{s}$ （ 6% ， 95°C ）；浓硫酸，分析纯；氢氧化钠，分析纯。

反应过程：

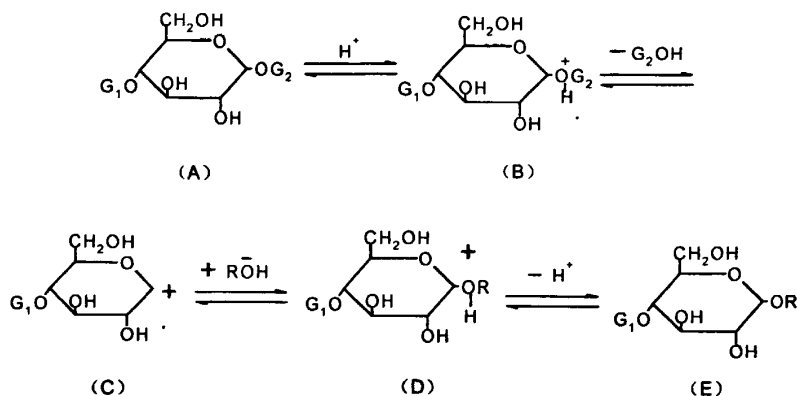
总质量 1000g ，含固率 38% ， H_2SO_4 为总质量的 2% 。 553ml 的水加入浓度为 98% 的 H_2SO_4 20g ，摇匀。然后再加入 427g 的玉米淀粉。此时的淀粉乳液的浓度为 38% ，放在磁力搅拌器上搅拌，设定温度为 42°C ，在此温度下连续搅拌2个小时。用 3% 的氢氧化钠溶液中和，洗涤、脱水、干燥、成品。测得的酸解淀粉的粘度为 $18.2\text{mPa}\cdot\text{s}$ （ 6% ， 95°C ）。

用碱中和时，所用碱的浓度最好控制在 $\leq 3\%$ ，因为碱的浓度稍大，会导致淀粉糊化、膨胀。使以后的工序无法继续。碱的浓度小，配碱液时所用的水量多，这样使整个乳液体积量过大，导致后面的过滤工作量过大。在加入碱液时，速度要慢，慢慢倒入，不要一下子统统倒入淀粉乳液中，这样会使淀粉乳液局部糊化、膨胀。

2.3 烷基淀粉苷的制备

2.3.1 制备原理

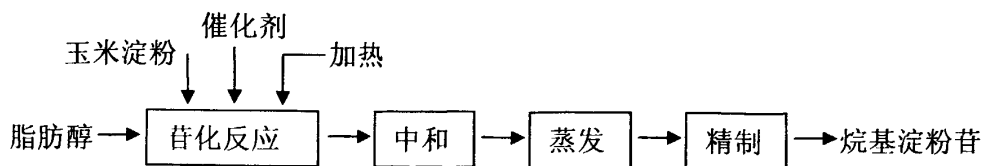
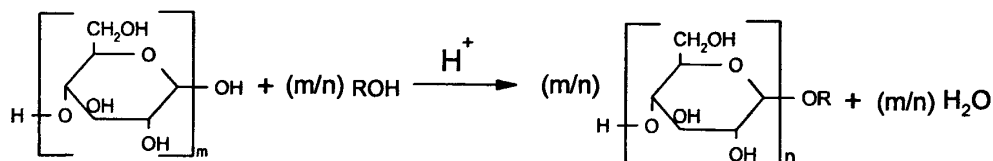
合成烷基淀粉苷的反应机理是通过淀粉和脂肪醇发生部分的苷化反应。淀粉与醇在酸催化下的反应过程可描述如下：



G_1 、 G_2 分别为淀粉中任一葡萄糖单元的左-右两端聚葡萄糖部位，ROH为醇。

上述反应可分为2步，第1步是葡萄糖单元苷键氧原子受酸催化剂(H^+)进攻而质子化，单正电后氧电负性更大，从而快速增加了异头碳原子的正电性，为自身稳定，很快脱去 G_2OH 形成异头碳正离子；第2步是ROH对异头碳正离子的亲核过程，由于亲核试剂ROH进攻能力较弱，该步骤是一慢速过程 因此在整个反应过程中，决定反应速度的是第2步。

2.3.2 反应式及合成工艺流程



2.3.3 原料与试剂

酸解淀粉，粘度值为18.2mPa.s(浓度6%,95℃糊化 1h后用NDJ-79型旋转粘度计测定)；丁醇，分析纯；催化剂对甲苯磺酸，分析纯；NaOH，分析纯。

2.3.4 制备实验步骤

(1) 将酸解玉米淀粉、丁醇和催化剂对甲苯磺酸按工艺配比倒入烧杯中，

混和均匀成淀粉乳，烧杯口罩一中间有孔的盖子，以防止加热过程中液体的挥发，温度计从孔中插入烧杯中以监测淀粉乳的温度。

(2) 按照工艺时间要求，用磁力加热搅拌器加热，温度控制在90℃。

(3) 反应后，再用3%的氢氧化钠中和，调节溶液的pH值至7。

(4) 再蒸发提纯，精制得到烷基淀粉苷浆料。

2.3.5 制备结果与分析

在研究中为方便起见，用 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 来表征淀粉的化学分子，同时引入糖元摩尔量^[29]的概念。其定义是将淀粉按葡萄糖单元的分子量把淀粉折算成含葡萄糖摩尔量。其公式如下：

$$N = \frac{M}{180} \quad (2-1)$$

注：N—糖元摩尔数； M—淀粉质量(g)

在实验中，为了研究工艺参数对反应的影响和对烷基淀粉苷浆液和上浆性能的影响，分别选择了三个工艺参数进行研究，即反应时间、催化剂对甲苯磺酸与糖元摩尔数比、反应物丁醇和酸解淀粉的醇糖元摩尔数比。三个工艺参数因子都取五水平。具体见表2-1。

表2-1 各因素所取水平

因素 \ 水平	1	2	3	4	5
反应时间 (h)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
催化剂糖元摩尔比	0.01:1	0.02:1	0.03:1	0.04:1	0.05:1
醇糖元摩尔比	3:1	4:1	5:1	6:1	7:1

每次反应取酸解淀粉50g，换算成糖元摩尔数为0.278mol，再根据表2-1算出在不同的催化剂糖元摩尔比和不同的醇糖元摩尔比中所投实际的量。具体见表2-2。

表2-2 不同配比催化剂与醇所投的量

催化剂糖元摩尔比	0.01:1	0.02:1	0.03:1	0.04:1	0.05:1
催化剂摩尔数 (mol)	0.00278	0.00556	0.00834	0.01112	0.01390
催化剂质量 (g)	0.528	1.056	1.584	2.112	2.640
醇糖元摩尔比	3:1	4:1	5:1	6:1	7:1
丁醇摩尔数 (mol)	0.834	1.112	1.390	1.668	1.946
丁醇的体积 (ml)	76.19	101.59	126.99	152.38	177.78

注：催化剂对甲苯磺酸分子量为190、丁醇分子量为74，密度为0.810g/ml。

根据不同因子对反应影响的不同，制定出三组实验，分别为A、B、C组，每组5个实验。三组都为单因子实验，固定其中的两个因子，改变另外一个因子的水平，A、B、C三组改变因子分别为反应时间、催化剂对甲苯磺酸与糖元摩尔数比、反应物丁醇和酸解淀粉的醇糖元摩尔数比。制得的烷基淀粉苷浆料以备测试其浆液和上浆性能。三组实验参数具体见表2-3。

表2-3 三组实验参数

组别	固定因子参数		变量因子参数				
	催化剂糖元摩尔比	醇糖元摩尔比	A1	A2	A3	A4	A5
A	0.03: 1	5: 1	1.0h	1.5h	2.0h	2.5h	3.0h
	反应时间	醇糖元摩尔比	B1	B2	B3	B4	B5
B	2.0h	5: 1	0.01:1	0.02:1	0.03:1	0.04:1	0.05:1
	催化剂糖元摩尔比	反应时间	C1	C2	C3	C4	C5
C	0.03: 1	2.0h	3:1	4:1	5:1	6:1	7:1

在制备过程中，通过蒸发提纯可将反应中剩余的丁醇完全蒸发。在烷基淀粉苷浆料通过提纯后，在其增加的质量中，除了催化剂对甲苯磺酸中和时生成的对甲苯磺酸钠外，剩下的质量就是淀粉和丁醇发生苷化反应，在淀粉中的葡萄糖剩

基第一碳原子上接上丁基而增加的质量。因为反应中对甲苯磺酸钠质量是可以计算出来的，所以接上丁基的质量也是可以计算出来的。因而可以用增加的丁基质量来表征在烷基淀粉苷浆料中发生苷化反应的程度。也就可以用增加的丁基的质量来表征对浆液和上浆性能的影响。反应后淀粉所接的丁基质量记为Q。具体见表2-4。

表2-4 反应后固体质量

组别	序号	反应后固体和烧杯总质量 (g)	烧杯质量 (g)	反应前淀粉质量 (g)	对甲苯磺酸钠 (g)	Q (g)
A	A1	136.95	84.79	50.00	1.618	0.54
	A2	123.39	71.10	50.00	1.618	0.67
	A3	135.60	83.01	50.00	1.618	0.97
	A4	145.15	92.38	50.00	1.618	1.15
	A5	134.31	81.44	50.00	1.618	1.25
B	B1	129.37	78.12	50.00	0.539	0.71
	B2	134.02	82.07	50.00	1.079	0.87
	B3	135.60	83.01	50.00	1.618	0.97
	B4	129.22	76.03	50.00	2.157	1.03
	B5	144.25	90.45	50.00	2.697	1.10
C	C1	142.18	90.24	50.00	1.618	0.32
	C2	128.02	75.62	50.00	1.618	0.78
	C3	135.60	83.01	50.00	1.618	0.97
	C4	142.78	90.13	50.00	1.618	1.03
	C5	133.23	80.56	50.00	1.618	1.05

从表2-4可以看出，在A组实验中，随着反应时间的增长，烷基淀粉苷浆料丁基的含量也在增加。其他两个工艺参数催化剂比例的增加，反应物醇的比例的增

加都使得接在淀粉大分子链上的丁基增加。丁基含量之所以增加，是因为反应时间的增长、催化剂比例的增加、反应物醇比例的增加都使得反应向正方向进行。即淀粉发生苷化反应程度增加，因而淀粉大分子链上所接的丁基增多。其含量也自然增加。

2.4 本章小结

本章主要介绍了烷基淀粉苷浆料的制备过程。烷基淀粉苷浆料是通过淀粉的变性得来的。之所以不同于淀粉的性质，主要是因为苷化反应后，在淀粉中的葡萄糖剩基第一碳原子上接上了非极性基团丁基。因而丁基基团含量的变化将直接导致烷基淀粉苷浆料性能的不同。同时还得出反应的工艺参数对丁基基团含量的影响。

第三章 烷基淀粉苷浆液性能测试

本章主要是测试不同条件下制备出的烷基淀粉苷浆液性能，如其浆液的粘度、粘附力，并探讨其浆液性能的影响因素。

3.1 浆液粘度测试

粘度是浆液性能的重要指标，对其上浆性能有很大影响，既影响上浆工艺、上浆均匀性和上浆率，又要影响浆液在纱线表面和内部的分配。不同的经纱原料、细度、捻度、经纱密度对浆液的粘度要求是不同的。

3.1.1 粘度产生的机理

粘度是流体流动时的一种物性，流体流动时会受到内摩擦阻力的影响。当液体的一层在另一层上流动时，由于液体内部摩擦而产生阻力，其力学模型如图3-1所示。

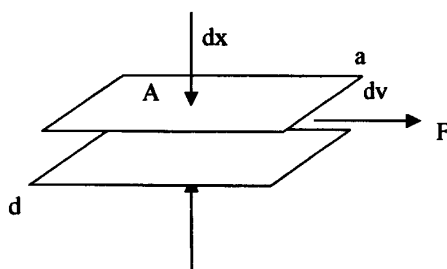


图 3-1

液层a相对于液层d流动，两液层速度差为 dv ，两液层之间的距离为 dx ，它们相对运动的面积为 A ，克服内部摩擦使液体流动的切向力为 F ，力与面积速度差成正比，而与距离成反比，即

$$F = \frac{A dv}{dx} \times \eta \quad (3-1)$$

式中 η 为比例系数，表示流动时粘滞阻力的大小，称为剪切粘滞系数，简称粘度。

3.1.2 影响粘度的因素

浆液粘度的影响因素很多，如浆液浓度，浆液温度、分子量大小和分布、分子链结构（长链和支链的分布情况）等。浆液浓度对粘度的影响很大，国标标定为6%绝干淀粉浓度，测定时要做到称量准确。另外，在测定过程中尽量避免浆液水分的蒸发，以保持浓度的不变。浆液温度对粘度的影响也很大，一般说温度越低其浆液粘度越高。从高聚物分子结构看，分子量越大，在相同的温度下，能旋转的链段数越多，向各个方向运动相互抵消的机会也越多，因而大分子链重心相对移动越难，反映出浆液的粘度越高，从物理交联点及大分子缠结看，分子量越大，大分子越长，溶液的粘度越高，因而分子量大，粘度高。温度高，分子运动加剧，粘度降低。浓度越大，切变速越小，则浆液的粘度越大。

3.1.3 粘度的测试步骤

(1) 样品的准备

样品应先进行充分混合，浓度6%，用天平称取样品质量置于调浆桶中，加入蒸馏水或纯度相当的水，将调浆桶放在恒温水浴箱上，装上冷凝管和搅拌器，并且密闭，打开升温装置和搅拌器慢慢加热并不断搅拌。

(2) 粘度计的准备

选用上海同济大学电机厂生产的NDJ-79型旋转式粘度计。按粘度计所规定的操作方法进行校正调零，接通电源，在电机旋转下拧调零螺丝，将指针调到零位，并重复开关，验证是否正确，并将仪器测定筒与保温装置相连，打开保温装置，将已恒温好的测定筒放在托架上。

(3) 测定

将测定筒和浆液的温度，通过保温装置分别同时控制在95⁰C。在保温装置达到95⁰C时开始计时并保温，当保温1小时从调浆桶中吸取浆液加入到粘度计的测量筒内测定粘度。将转筒上的钢丝挂到转轴的挂钩上，这时转筒上端不应露出浆液面，下端不应碰到底部，启动电机，转筒转动稳定后，用手左右移动测量筒，使转筒逐渐处于测定器的中心位置，待指针稳定后即可读数，记下95⁰C时的粘度值，重复二次，计算算术平均值。

3.1.4 粘度测试结果与分析

在不同条件下制得的烷基淀粉苷浆料的浆液粘度见表3-1。

表3-1 烷基淀粉苷浆液粘度

组别	固定因子参数		不同条件下制得的烷基淀粉苷浆液粘度					
			实验序号	A1	A2	A3	A4	A5
A	催化剂糖元摩尔比	醇糖元摩尔比	变量因子	1.0h	1.5h	2.0h	2.5h	3.0h
			粘度(Cp)	16.2	14.3	11.3	8.1	6.5
	0.03: 1	5: 1						
B	反应时间	醇糖元摩尔比	实验序号	B1	B2	B3	B4	B5
			变量因子	0.01:1	0.02:1	0.03:1	0.04:1	0.05:1
	2.0h	5: 1	粘度(Cp)	15.1	13.2	11.3	8.7	6.0
C	催化剂糖元摩尔比	反应时间	实验序号	C1	C2	C3	C4	C5
			变量因子	3:1	4:1	5:1	6:1	7:1
	0.03: 1	2.0h	粘度(Cp)	14.2	12.3	11.3	10.5	9.9

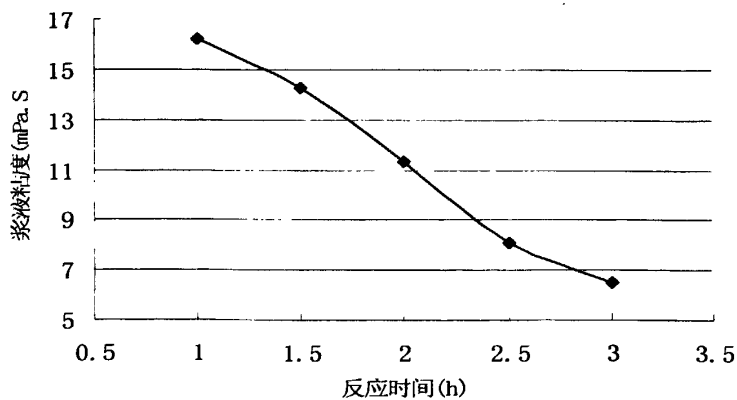


图3-2 反应时间对烷基淀粉苷浆液粘度的影响

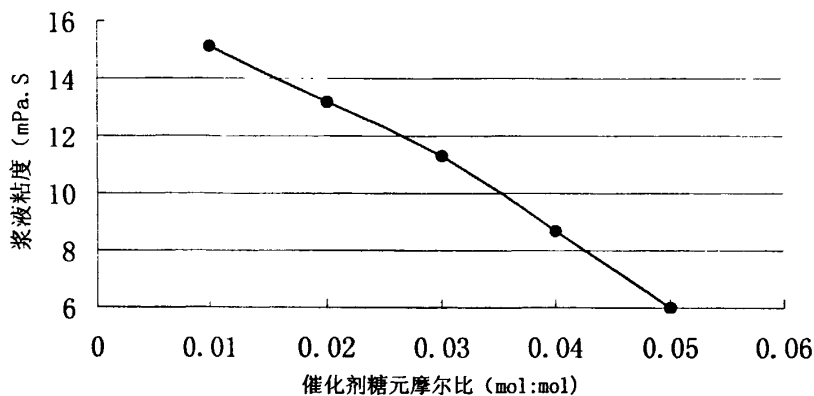


图 3-3 催化剂糖元摩尔比对烷基淀粉苷浆液粘度的影响

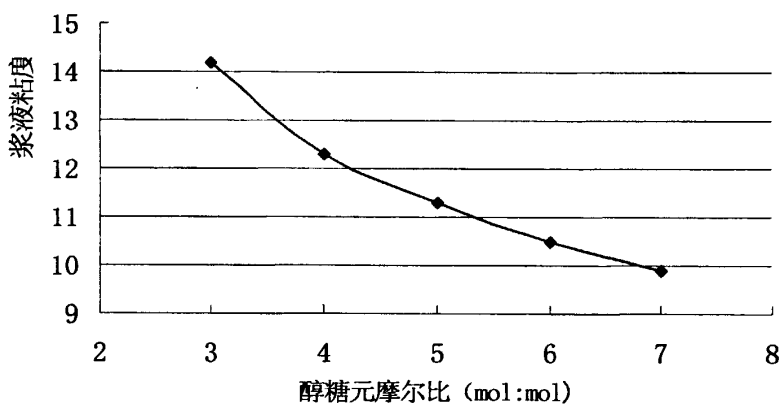


图 3-4 丁醇糖元摩尔比对烷基淀粉苷浆液粘度的影响

从表3-1和图3-2、图3-3、图3-4可以看出随着反应时间的增长、催化剂比例的增加、反应物醇比例的增加都使得烷基淀粉苷浆液的粘度降低。这里面有两个因素影响粘度的变化。一个是烷基淀粉苷浆料中丁基基团的含量变化，因为大分子链上所接的丁基基团属于非极性基团，当其含量增加，它可使得分子间作用力减弱，就会使浆液粘度降低；另一个是催化剂的作用，因为催化剂本身具有酸性，能够酸解淀粉，降低淀粉大分子的分子量，浆液的粘度也随之降低。催化剂降低浆液粘度与催化剂在反应物所占的比例以及反应时间相关。因而在A组B组实验中，粘度的变化是二者因素共同影响的结果。而在C组实验中，由于催化剂的比例和反应时间固定了，所以催化剂对粘度的影响也是固定不变的，因而C组

中粘度的变化可以认为是因为烷基淀粉苷浆料中丁基基团的含量变化而引起的。

3.2 浆液粘附力测试

3.2.1 粘附力概念

当两个或两个以上的不同物体接触时,发生相互结合的能力这种能力称为粘附性。经纱上浆就是借助粘附性,使浆料和纤维之间互相粘合,增强纱线抵抗机械作用的能力。物质的粘附性能通常用粘附力来衡量,粘附力是指粘着剂的分子或原子与被粘物的分子或原子在粘附界面上的相互作用力。在经纱上浆过程中,浆料是粘着剂,纱线纤维是被粘物。浆液粘附力是上浆质量的重要标志。经纱强力提高、耐磨性能的提高、毛羽贴伏,这都与浆料粘附有关。

3.2.2 影响粘附力的因素

经纱上浆中浆料粘附力的大小与浆料性质、纱线性质及上浆工艺条件等相关,其中浆料的性质最为重要,是其粘附性能的决定因素。浆料性质主要是由其结构决定的,包括分子量、大分子中基团的极性和分子的空间结构等,它们对粘附力的影响如下^[26,30]。

1 浆料分子量。分子量大,则内聚力大,强度高,但此时其粘度大,润湿不利。另外分子量大,则浆料的分子体积也大,过大的分子扩散困难,故浆料分子量粘附力并不一定高。浆料的分子量低,则其粘度低,流动性好,有利于润湿,但内聚力低,故粘附强度也不会高。因此,浆料分子量只有在一定的合适范围内,浆液才能获得最佳的粘附力。

2 浆料大分子中基团的极性。根据相似相容原理,极性聚合物之间或非极性聚合物之间有较高的粘附力,极性聚合物和非极性聚合物之间难以获得较高的粘附力。浆料大分子中如含有羟基、环氧基、酰胺基或羧基等极性基团,则其对极性材料的粘附性能好。粘附力的大小与极性基团的多少有关,祝志峰^[31]对不同取代度的醋酸酯淀粉与涤/棉、涤纶粘附力的大小进行了测试,发现随着取代度的增大,粘附力逐渐增大。刘金树^[32]等也得出相一致的结论。但并不是极性基团越多,粘附力越大,这是因为随着极性基团的增加,浆料本身分子间的作用力也增加,分子链节柔性降低,流动困难,不利于润湿和分子的扩散,此时粘附力不

仅不增加，反而下降。

3 浆料分子的空间结构。浆料分子的形状在很大程度上决定着分子的扩散能力以及与被粘物间的粘附强度。带有长支链及有规则结构的长链分子，具有良好的柔顺性及灵活性，端基的数量也较多，容易向被粘的聚合物内部扩散，因而有较强的粘附性能。相反，如带有大量短支链，或带有笨重支链的分子，由于空间位阻效应较大，妨碍了分子链节运动，使链节柔顺性下降，不利于润湿、扩散与粘附，从而使粘附性能下降。常用的粘着剂一般都是带有侧链的长链形聚合物，浆料也不例外。

3.2.3 粘附性测试实验方法

测试浆料性能的方法有许多种，可以归纳为两种。第一种剥离法，是以直接指标表示的方法。即用一定量的液体涂抹在两块被粘附物上，被粘附物可以是金属片（如铝片）、织物或者高聚物薄膜。在一定压力下使其粘合，干燥后（一般使用 50°C - 65°C 的干燥温度），在单纤维强力仪或者单纱强力仪上测试剥离所需要的功。用粘附强度（ g/cm^2 ）或粘附功（ erg/cm^2 ）表示。由于结果易受液体浓度、粘附厚度、被粘附物特性、表面状态、加压方式、干燥温度以及实验室的条件等因素影响，往往结果不易准确。因此需要严格控制实验条件，结果才具有可比性。第二种粗纱法，是以纱线被粘附后的物理机械性能的变化来表示的方法。例如，应用上浆纱线的挺硬度、弯曲长度等指标的变化表示。一般认为，使用粗纱作被粘附材料比较合适因为粗纱本身强度很低，在比较时粗纱本身的强度可以忽略不计。因此，可以用上浆后的粗纱的断裂强度来表示浆液的粘附性能。这种方法的优点是，测试结果与实际所用的细纱情况相近似。这个方法测得的粘附力，是纤维与浆料之间的粘附力与浆料本身内聚力的综合。

3.2.4 粘附力的测试步骤

(1) 将浆料试样配制成为1%浓度的浆液，置于恒温水浴锅中加热，使温度升到 95°C ，保温半小时，待用。

(2) 试样准备：按要求选取粗纱（这里选用纯涤 45^{S} 末道粗纱），将粗纱轻轻绕在特制的塑料架上（注意绕粗纱条时不能使其伸长），待用。每次实验粗纱

条10根。

(3) 将准备好的试样浸入浆液中,同时计时,浸渍5分钟后即将粗纱条拿出,挂起自然晾干。

(4) 将晾干后的试样从塑料架上剪下来,在20⁰C, RH65%的恒温恒湿实验室内放置24小时,然后在织物强力仪上测试粗纱条的断裂强力(N)。

(5) 计算断裂强力的平均值即为浆液的粘附力。

3.2.5 粘附力测试结果与分析

在不同条件下制得的烷基淀粉苷浆料的粘附力情况见表3-2。

表3-2 烷基淀粉苷粘附力测试

组别	固定因子参数		不同条件下制得的烷基淀粉苷的粘附力测试					
			实验序号	A1	A2	A3	A4	A5
A	催化剂 糖元摩尔比	醇糖元 摩尔比	实验序号	A1	A2	A3	A4	A5
			变量因子	1.0h	1.5h	2.0h	2.5h	3.0h
	0.03: 1	5: 1	断裂强力(N)	94.1	95.8	99.6	95.3	93.1
			断裂伸长率(%)	4.2	4.2	4.6	4.4	4.2
B	反应时 间	醇糖元 摩尔比	实验序号	B1	B2	B3	B4	B5
			变量因子	0.01:1	0.02:1	0.03:1	0.04:1	0.05:1
	2.0h	5: 1	断裂强力(N)	90.1	92.7	99.6	94.1	91.7
			断裂伸长率(%)	4.0	4.1	4.6	4.2	4.1
C	催化剂 糖元摩尔比	反应时 间	实验序号	C1	C2	C3	C4	C5
			变量因子	3:1	4:1	5:1	6:1	7:1
	0.03: 1	2.0h	断裂强力(N)	95.7	97.5	99.6	100.5	100.5
			断裂伸长率(%)	4.3	4.5	4.6	4.8	4.8

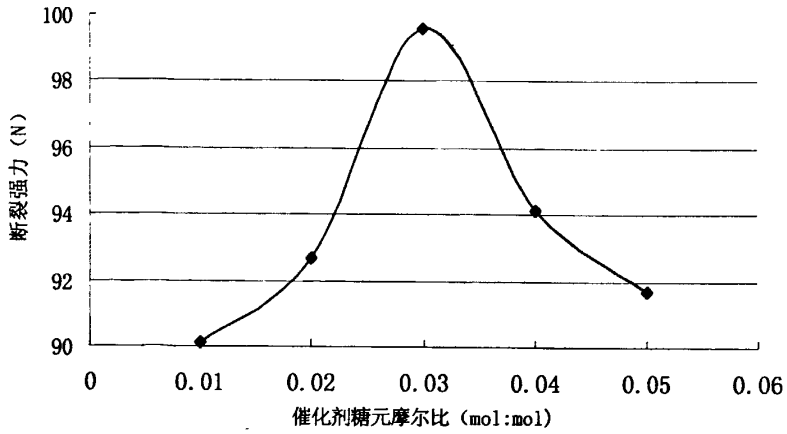


图3-5 反应时间对烷基淀粉苷浆液粘附力的影响

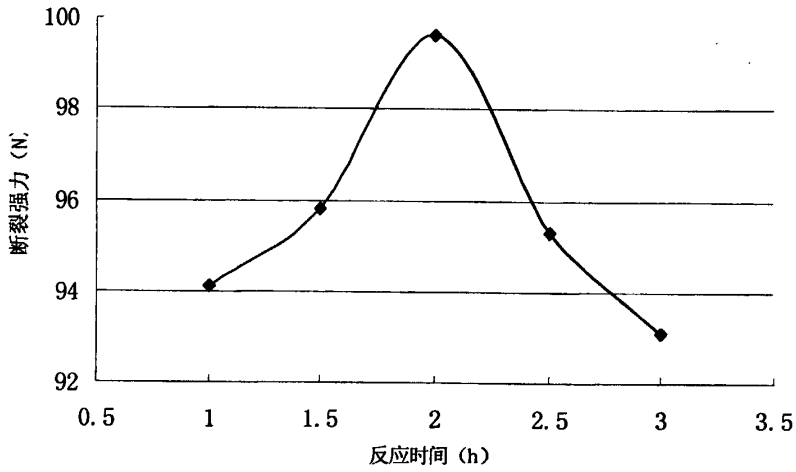


图3-6 催化剂糖元摩尔比对烷基淀粉苷浆液粘附力的影响

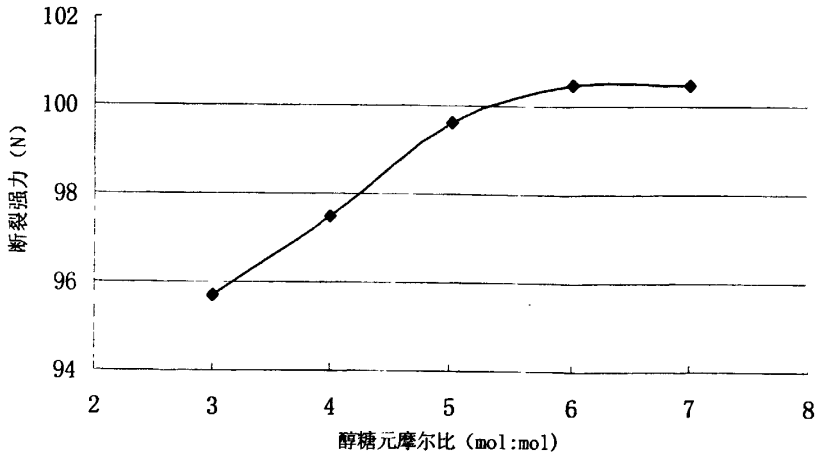


图3-7 丁醇糖元摩尔比对烷基淀粉苷浆液粘附力的影响

从表3-2、图3-5、图3-6可以看出A组和B组实验的粘附力都是刚开始时增大，

但随后又降低。这主要受两个因素影响。一个是淀粉大分子接的丁基基团的含量，另一个是酸性催化剂的作用。由于丁基基团属于非极性基团，根据“相似结构相粘”原理，它对疏水性纤维有良好的作用。因而A组和B组实验中这一因素始终随着丁基含量的增加而使粘附力增加。但另一个是酸性催化剂的作用分为两个部分，刚开始时随着反应时间和催化剂比例的增加使淀粉的分子量降低，增加了浆液的流动性，有利于浆液对纤维的铺展，有助于形成分子级紧密接触，也就有利于提高浆液的粘附力。但到后来随着反应时间和催化剂比例的继续增加，催化剂的酸解使得分子量变的过小，从而使内聚力降低。当这种影响程度超过了丁基基团对粘附力的影响，粘附力也就成降低趋势。

从表3-2、图3-7可以看出C组不同，由于催化剂比例和反应时间固定，因而催化剂这一影响因素始终是固定不变的。因而粘附力的增加可以认为是烷基淀粉苷浆料中所接丁基基团量的增加所引起的。从图中可以看出随着醇比例的增加，烷基淀粉苷浆料中的丁基基团的含量也在增加，同样根据“相似结构相粘”原理，粘附力也增加。

3.3 本章小结

本章主要讨论了制备烷基淀粉苷工艺参数对其浆液的影响，主要是对粘度和粘附力的影响，并分析了其影响的因素。得出影响浆液粘度和粘附力主要是烷基淀粉苷所接丁基基团含量变化和催化剂的作用。丁基基团含量的增加将会导致浆液粘度的降低和粘附力的增加。而催化剂的作用是使分子量变小，浆液粘度降低，粘附力随着分子量的降低先是增加，后是减弱。

因为本课题主要讨论烷基苷浆料性能，而其浆料大分子链上所接的丁基基团含量的多少将决定其浆料性能。要研究丁基基团对烷基苷浆料性能到底有何影响，就要排除其它因素的干扰。比如在粘度和粘附力测试中的A组和B组实验中就是有催化剂作用和丁基基团两者因素共同影响的结果，并不能反映丁基基团含量这一单独因素的影响。但C组就把催化剂作用这一因素固定，使其能够反映了丁基基团含量在烷基淀粉苷中变化导致浆液性能的变化。而这正是本课题讨论的重点。因而在下章研究烷基淀粉苷浆料上浆性能时，只讨论C组的五个实验，这恰好能反映丁基基团含量不同而引起的烷基淀粉苷浆料性能的变化。

第四章 烷基淀粉苷浆料上浆性能测试

4.1 经纱上浆的目的

浆纱是经纱准备工程中的重要工序。生产实践证明,浆纱质量的优劣对织造生产影响极大。

经纱在织机上织造时,要经受停经片、综丝和钢筘等机件的反复磨擦以及五大运动所施加的反复拉伸、弯曲和冲击作用。未经上浆的单纱作为经纱,由于其表面毛羽较多,纤维间抱合力较差,在剧烈的织造过程中,邻纱之间会缠绕,引起结构松散、起毛、起球,造成开口不清、经纱断头乃至无法织造。经过上浆后的经纱,纱体周围粘附一层浆液,烘干后形成坚韧的浆膜,使毛羽贴伏,纱线光滑而耐磨;浆液中的另一部分浸透到纱层内部,促使纤维间相互粘连增加其抱合力,并固牢浆膜,从而提高了经纱的断裂强度;但经纱上浆后其原有弹性和伸长性受到一定损失。如果损失过多,会造成上浆后的减伸率过大,使纱线变得脆硬而易断。因此,上浆的目的就是要提高经纱的织造性能。主要从以下三方面来考虑:

- 1 增强保伸性。短纤纱是短纤维集合体。纱的强力来自于单根纤维本身以及纤维束内部纤维与纤维之间的抱合。上浆过程中,经纱经过浆槽中浆液的浸湿和压浆后,浆液分布于纱线内部,填充于纱线间的空隙中,经烘房烘干后,纤维被浆液粘着,相互形成一个整体。故浆纱的强力较原纱线有很大的提高。上浆过程中,纱线经过退绕卷绕,必然要承受一定的张力,而拉伸迫使纱线的弹性伸长有损失经纱经过上浆,浆液渗透到纱线内部,相互粘结使滑移的能力相对削弱,浆纱的伸长率较原来的小。在织造过程中,如果浆纱失去了弹性伸长的能力,是无法进行织造的。因此,必须采取保伸措施,如浆纱保持一定回潮率,浆膜必须具有的吸湿能力和柔软性。

- 2 耐磨性。在目前的纺纱工艺条件下成纱,即使经过精纺的纱线,表面也不可避免地裸露一些游离纤维。作为经纱,必须予以处理,使游离纤维尽量减少,

达到纱身光洁,减少摩擦以利于织造的目的。在开口时必须减少相邻经纱的搭粘,同时希望在经纱表面形成一层薄膜,以防止经纱在织造时受通道(综、筘)摩擦而起毛。同时上浆后纱线表面形成的薄膜保护层可达到减少磨损的目的。

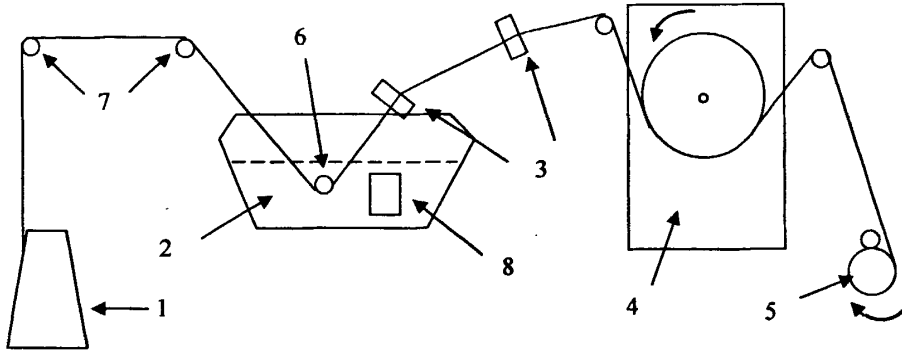
3 贴附毛羽。经纱在织机上织造时,未上浆的经纱,由于有许多毛羽露在纱的表面,因此在织机上受到摩擦和张力的反复作用时,纱上的毛羽就会松开、起毛,部分纤维与纱分离,最后会引起经纱断头,这样不仅增加了织机的断头率,降低了工人的看台数,还会影响织物的质量。为了减少织机上的断头率,经纱要经过上浆工序,经过上浆后的经纱,由于浆液使突出在纱线表面的纤维粘附在纱的条干上,提高了纱的光滑度,同时浆液烘干后也在经纱上形成一层浆膜,贴附了纱线表面的毛羽,降低了纱线的毛羽以利于织造的目的。

4.2 上浆工艺条件

浆料浆纱织造性能应在工厂生产条件下试验,但实际上在浆料未成熟前,一般都在实验室中先进行初步的模拟试验,在小型浆纱机上浆纱,再进行性能测试,对浆纱的性能指标(强度、耐磨性、毛羽)进行考察。由于本课题主要是探讨用烷基淀粉苷浆料替代PVA对疏水性纤维纱线进行上浆,而这项研究工作以前没有人做过,因此综合考虑选择用涤棉65/35 45^S纱进行单纱上浆实验。

单纱上浆试验所用的主要上浆设备是DSSJ单纱浆纱机,原理如图4-1所示:原纱经过纱筒1退绕后,经过导纱辊7后进入浆槽中,经过压浆片3的两次压浆,进入烘箱4干燥,烘干后引出烘箱,卷绕在一个浆纱筒子5上。影响单纱上浆质量的因素主要有浆液浓度、浆槽液面高度、浆纱速度以及浆液温度等。其中倒入浆槽的浆液浓度可以通过前期准备来保证浆液达到要求浓度,浆纱速度可以通过机械参数调节。压浆力也可以通过压浆片弹簧调节。该装置上浆过程需要解决的首要问题是没有浆槽保温装置,上浆过程中浆液温度变化幅度很大,可以达到40多度。因此对浆槽部分进行改造,添加了对浆槽中浆液的保温装置8,减小系统误差的影响,用耐高温的硅胶管将超级恒温水浴锅的进水口和出水口相连,形成回路,并将硅胶管的一部分换成耐腐蚀的不锈钢管,并将其折成一定的形状置于浆槽中,以增加加热面积,达到充分加热的目的。上浆过程中,由于纱线快速移

动, 纱线周围的浆液由于黏滞力的作用而形成较小的循环浆液流。该循环也可以达到均匀浆液的目的。



1—原纱筒子 2—浆槽 3—压浆片 4—烘箱 5—绕纱筒子
6—浸浆棍 7—导纱棍 8—水浴锅回路保温装置

图 4-1 单纱上浆示意图

每次浆纱实验调制500ml的3%的浆液在恒温水浴箱中缓慢加热至95⁰C, 保温30分钟后倒入浆槽中, 选用T/C 65/35 45^S纱开始进行上浆。浆槽温度保持在85⁰C, 烘房温度保持在70⁰C, 该试验上浆速度60m/min, 每次浆纱10分钟。将上浆后的纱线和原纱在恒温恒湿室放置24h, 测其各项浆纱指标。

4.3 单纱断裂强力、减伸的测试

4.3.1 测试意义

尽管现代浆纱工艺认为减摩更是浆纱的首要目的, 但增强仍是浆纱的目的之一。增强率和减伸率仍然是目前国内评定可织性的主要指标, 也是工厂常规试验项目^[33]。因而在测试浆纱的性能时, 必然要对纱线的断裂强力和减伸作为重要指标进行测试。

4.3.2 测试指标公式

上浆后的单根浆纱断裂强度比原纱所增加的强度对原纱断裂强度之比的百

分率称为浆纱增强率。公式如下：

$$Z = \frac{P_j - P_0}{P_0} \times 100\% \quad (4-1)$$

P_j —浆纱断裂强度 P_0 —原纱断裂强度

浆纱减伸率是以断裂伸长率的变化来衡量的。

断裂伸长率 ε ：

$$\varepsilon = \frac{L_j - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (4-2)$$

L_j —纱线拉伸到断裂时的长度 L_0 —被测纱线原长

上浆后的纱线断裂伸长率的降低值，对原纱断裂伸长率之比的百分率称之为减伸率J。公式如下：

$$J = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{\varepsilon_0} \times 100\% \quad (4-3)$$

ε_0 —原纱断裂伸长率 ε —浆纱断裂伸长率

4.3.3 测试结果与分析

浆纱强伸度试验是在XL-1B型强力仪上进行单纱拉伸，随机取样30根纱，测试条件为：RH65%，20⁰C，夹距50cm，拉伸速率500mm/min。测试结果见表4-1。

表 4-1 单纱强力及减伸率测试结果

性能指标 \ 纱线序号	原纱	C1	C2	C3	C4	C5
平均单强 (CN)	260.6	289.4	297.5	303.3	305.6	306.7
平均伸长 (mm)	42.0	32.3	32.7	33.0	33.2	33.3
平均断裂伸长率 (%)	8.40	6.46	6.54	6.60	6.64	6.66
增强率 (%)	/	11.1	14.2	16.4	17.3	17.7
减伸率 (%)	/	23.10	22.14	21.43	20.95	20.71

从表4-1可以看出五个实验中增强率在10%—20%之间，其中C1的增强率最低，C5的增强率最高。这刚好和丁基基团含量相对映，增强率随着丁基基团含量增加而增加。这是因为丁基基团属于非极性基团，所以烷基淀粉苷浆料对疏水性纤维具有良好的粘附性能，所以随着丁基含量增加增强率也就随之增加。减伸率其变化程度不大。

4.4 浆纱耐磨测试

4.4.1 经纱耐磨性能对织造性能的影响

织造时经纱必然经受各种复杂的机械负荷，经纱在织机上所受负荷主要为两类：磨损作用和应变作用。磨损作用来源于四部分：(1)打纬时经纱与钢筘的摩擦磨损；(2)经纱与综眼、停经片和梭子的摩擦磨损；(3)开口时经纱间的摩擦磨损；(4)与分绞棒等的摩擦磨损。应变作用来源于两部分：(1)织机上经纱的正常张力和开口引起的周期性拉伸应变；(2)打纬时周期性增加的拉伸应变。经纱在布机上从织轴退出直到织口被织成织物，要受到2000次以上的反复拉伸、曲折和摩擦，当经纱在织造过程中所受的负荷作用积累到超过经纱所能承受的最高极限时，就会发生断裂而造成停台。

经纱的耐磨性能就是反映经纱织造时承受磨损作用和应变作用的能力的指标。织造过程中，经纱受到磨损作用和应变作用后，首先经纱表面产生再生毛羽，进而出现纤维损失现象，导致纱线结构破坏，引起经纱强力下降；由于毛羽的存在，可能出现经纱间的缠结现象，引起开口不清、张力突变等。当强力波谷与张力波峰相遇时产生经纱断头。

由以上分析可知，经纱耐磨性能影响经纱断头。而经纱断头影响织机效率和织物外观质量。

4.4.2 测试意义及原理

浆纱强伸度指标不能完全衡量浆纱可织造性，浆纱性能衡量指标还应包括耐磨性，耐磨试验综合衡量了浆纱强伸、粘附、毛羽贴伏性诸方面的因素，与浆纱

织造性能有极其显著的相关性。通过耐磨试验可以了解浆膜的耐磨情况，从而分析和掌握浆液和纱线的粘附能力及浆纱的内在情况，分析断经等原因，作为采取措施提高浆纱质量的依据。浆纱的耐磨次数能直接反映了浆纱的可织性，是一项很受重视的浆纱质量指标。

在Y731型抱合力仪（常州纺织仪器厂）上测试耐磨性，以浆纱磨断时磨片往复次数为计数标准。耐磨试验仪原理如图4-2，其中摩擦片的重量分为三档，分别为240g、300g和440g。先将计算器清零，再将纱线按图所示夹好，合上磨擦片，加上张力，打开开关，使磨擦片以速度V来回往复运动磨擦纱线，当纱线磨断时，断开开关使其停止，计下读数。

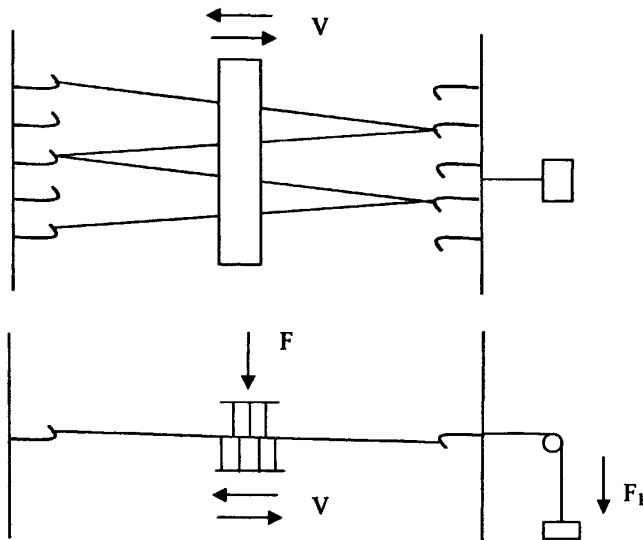


图4-2 单纱耐磨实验示意图

4.4.3 测试指标公式

浆纱摩擦至断裂的次数比原纱增加的次数与原纱磨断次数之比的百分数称为浆纱增磨率 m 。公式如下：

$$m = \frac{m_j - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (4-4)$$

m_j —浆纱磨断次数 m_0 —原纱磨断次数

4.4.4 测试结果与分析

本实验随机取样10根浆纱，测试条件为：RH65%，200C，磨片压重240g，浆纱张力200g，动程80mm，磨片往复速率为120r/min。测试结果见表4-2。

表 4-2 各种纱线耐磨测试结果

纱线序号 性能指标	原纱	C1	C2	C3	C4	C5
平均耐磨次数	12.3	17.8	19.1	20.5	20.5	20.6
增磨率 (%)	/	44.72	55.28	66.66	66.66	67.48

从表 4-2 可以看出 C1 的增磨率最小，C5 的增磨率最大，但从 C3 到 C5 增磨率的增幅并不大，甚至 C3、C4 的增磨率相同，但总体可以得出增磨率是随着烷基淀粉苷浆料中丁基基团含量增加而提高的。这点也可以用“相似结构相粘”原理解释，随着非极性基团丁基基团含量的增加，烷基淀粉苷浆料对涤棉混纺纱上浆效果更好，耐磨性能也就随之增加。

4.5 浆纱再生毛羽的测试

4.5.1 毛羽的概念与形态

纱线毛羽是指纤维伸出纱线基本表面的纤维端或纤维圈，即没有捻入纱线主干的部分纤维头端或尾端，这些外露的头端或尾端就被称为毛羽。



图4-3 断面纱线毛羽形态

从纱的断面看, 纱线四周都存在毛羽, 伸出纱芯的毛羽纤维长短不一且状态各不相同。一般可分为三种基本形态。端毛羽——纤维的端部伸出纱芯基本表面, 而纤维的其余部分则伸入纱芯, 而具有方向性有头向毛羽、尾向毛羽、双向毛羽。圈毛羽——纤维的两端同时伸入纱芯, 而纤维的中部拱出纱芯基体表面, 形成圈或环。浮游毛羽——指附着于纱线表面的松散纤维或野纤维。具体见图4-3。

从纱线轴向看毛羽可分为五种形态: 顺向毛羽、反向毛羽、双向毛羽、圈向毛羽和乱向毛羽。见图4-4轴向毛羽形态。

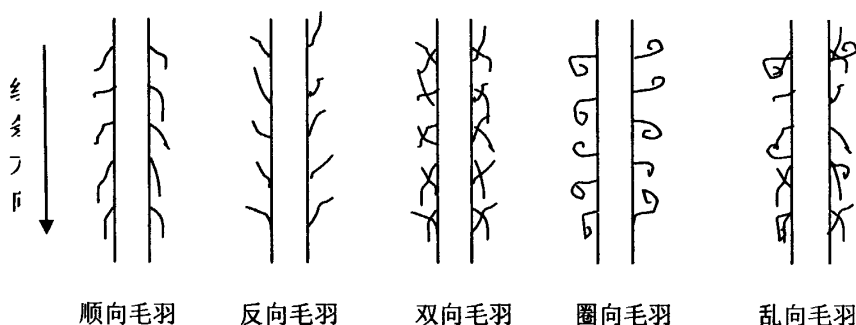


图4-4 轴向纱线毛羽形态

4.5.2 毛羽对织造性能的影响

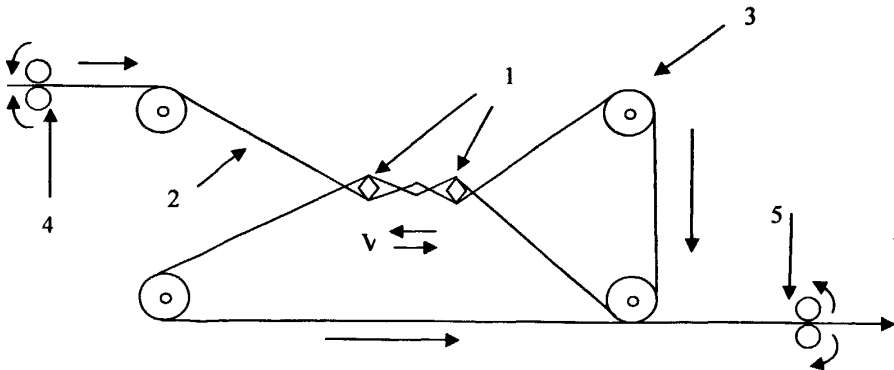
毛羽在织造过程中是不受欢迎的, 特别对经纱而言。纱线毛羽给织造加工所带来的危害己是人所共知, 归纳起来主要有以下3个方面: (1)由于长毛羽在织造过程中相互拉扯、纠缠不清, 致使织造假吊经增多, 开口不清, 三跳疵点率上升, 产品质量下降; (2)挡车工为顺利修剪毛羽, 常常需要短暂停台而使生产效率下降; (3)如果对毛羽处理不当, 将最终影响到纺织品的手感、风格、光洁度等外观质量, 使产品等级下降。

各种长度的毛羽根数从短到长呈现负指数分布, 一般认为长度2cm及以上的毛羽为有害毛羽。研究表明织机的停台有30%的原因是与毛羽有关的。纱线毛羽对可织性危害的程度取决于毛羽根数和毛羽长度分布。即不仅与单位长度内毛羽根数有关, 而且还与这些毛羽的长短情况有关, 长毛羽对可织性的危害较短毛羽大。

在织造过程中，随着经纱张力的变化，具有弹性和捻度的纱线将作伸缩和扭转运动，如果经纱毛羽严重，相邻经纱之间很容易相互缠结，这种缠结使得纱线不能顺利通过所穿的停经片、综眼和筘齿。若缠结的分离强力大于纱线本身强力，则最终发生经纱断头。若缠结的分离强力小于纱线本身强力，则缠结最终受分离力作用而断开，虽不造成纱线断头，但在缠结分离前往往造成开口不清、假吊经等。纱线毛羽较多会使纱线的表面不平滑，损伤纱线结构，恶化纱线的耐磨性能，而且纱线受磨损后，毛羽增加使纱线更不耐磨，形成恶性循环，最终使纱线解体发生断头。因此经纱毛羽影响织造的顺利进行和织物质量。

4.5.3 再生毛羽测试原理

浆纱毛羽再生率是评定浆纱毛羽情况的一个重要指标，可以预知浆纱在织造过程中的毛羽再生情况。浆纱毛羽包括初始毛羽和再生毛羽。初始毛羽和再生毛羽可以用毛羽仪加以测定，再生毛羽可以通过如图2-5所示的浆纱毛羽再生系统产生。原理如下：纱线2经过两个喂纱辊4的喂入，绕过导纱辊和活动销钉1后，以一定形式与纱线缠绕，经过另一活动销钉后绕过另外的导纱辊，接着再一次与活动销钉缠绕，最后经过导纱辊与引纱辊将纱线引出。实验中销钉1以一定的频率左右移动^[34]。本文实验中销钉1的频率设定了三个值，即250r/min, 350r/min以及450r/min。



1—活动销钉 2—已浆纱线 3—导纱棍 4—喂纱棍 5—引纱棍

图4-5 浆纱毛羽再生系统

4.5.4 测试指标公式

浆纱通过毛羽再生系统所产生的再生毛羽量与初始毛羽量之比的百分数称为浆纱毛羽再生率 J 。公式如下：

$$J = \frac{N - N_0}{N_0} \times 100\% \quad (4-5)$$

N —浆纱再生毛羽 N_0 —浆纱初始毛羽

4.5.5 测试结果与分析

本实验的测试条件为温度 20°C 、湿度为RH65%，样本容量4次。在YG172型毛羽仪上测定，测量长度设为10m，速度为选择30m/min。测试结果见表4-3。

表 4-3 各种纱线毛羽测试结果

纱线序号		C1	C2	C3	C4	C5
性能指标	初始毛羽(根)					
	2mm	4.0	4.0	3.7	3.7	3.6
	3mm	1.6	1.5	1.4	1.4	1.4
再生毛羽(根)	2mm	32.1	30.5	28.0	27.9	27.9
	3mm	9.6	7.1	5.3	5.2	5.0
毛羽再生率(%)	3mm	500	373	279	271	257

由于单纱浆纱上浆过程中，纱线的横向受到一定的作用力，而沿纱线的纵向有一方向不变的捋平作用，通过两方面的作用，可以将毛羽很好的粘贴在纱线的表面，浆纱毛羽很少，因此用单纱上浆方式得到的浆纱的初始毛羽量相差不大。从表中的数据也反映出来。从表中还可以看出C1浆纱的毛羽再生率最大，C5的毛羽再生率最小。浆料的粘附力影响浆纱毛羽再生量，粘附力越强，纤维与纱线之间的粘结力就越强，摩擦过程中纤维从纱线游离出来的机会就大大减小，从而使毛羽再生量较低。C1的粘附力恰好最小，C5的粘附力最大。从结构上分析是因为随着浆料中丁基基团的增加，浆料与纱线的作用力越好，表现出来就是毛羽再生量较低。

4.6 本章小结

本章主要讨论了不同的丁基含量的烷基淀粉苷浆料对纱线的上浆效果。通过单纱上浆后，测试浆纱的强力、耐磨、毛羽，并讨论了这些指标大小与浆料结构之间的关系。从测试的数据可以得到这样的结论，烷基淀粉浆料中丁基含量越大，所浆纱线的强力、耐磨性也越好，纱线的再生毛量越少。

第五章 三种浆料性能对比

为了对烷基淀粉苷浆料进行进一步研究,从粘度、粘着力以及上浆效果等指标对烷基淀粉苷浆料实验进行分析比较综合考虑选择C3作为烷基淀粉苷浆料代表,与磷酸酯淀粉和用来制备烷基淀粉苷浆料的酸解淀粉进行对比实验。比较三种浆料的浆液性能和上浆效果。

5.1 浆料外观

在明暗适度的光线下,用肉眼观察样品的颜色,然后在较强烈阳光下观察样品的光泽。见表5-1。

表 5-1 浆料的外观

浆料名称	烷基淀粉苷浆料	磷酸酯淀粉	酸解淀粉
外观	微黄颗粒	白色粉末	微黄颗粒

5.2 含水率的测定

5.2.1 水分存在的状态

变性淀粉中的水分以两种状态存在,一种是结合水或束缚水,结合水与变性淀粉中葡萄糖环上的-OH、环氧基和氧桥形成氢键,呈单分子层与变性淀粉结合。结合牢固而不易自由运动,不太易蒸发,也不易结冰。结合水不能作为溶质的溶媒,也不能为微生物所利用,一般也不能通过爆晒除去。在测定水分时,这部分水在100°C—110°C方能被烘掉。另一种水是自由水或称游离水或吸附水,它存在于变性淀粉颗粒之间或颗粒的表面与孔隙内,主要通过范德华力(偶极力、诱导力和色散力)与变性淀粉大分子结合,也通过氢键吸附到已与变性淀粉中的-OH形成氢键结合实际的水分子上形成多分子层吸附,自由水与变性淀粉的结合力较弱,水分子离开亲水基-OH的距离越远,与变性淀粉分子的结合力越小,直至水分子完全不受亲水基-OH的影响而成为完全自由水。自由水具有普通水的性质,能以液体状态流动,在0°C时结冰,容易蒸发。具有溶媒的性质等。当这种水含

量多时, 会使变性淀粉结团。自由水是一种具有生理活性的水, 能被微生物所利用。淀粉干燥的目的主要是排除这部分水。

结合水与自由水在变性淀粉中没有截然分界线, 只是水分子与变性淀粉的结合力有强弱之差别, 并表现出性质上的差异。在65%相对湿度, 20°C的标准条件下淀粉的平衡水分含量在13%-14%左右, 这主要是结合水, 属于安全水分, 因为这部分水不能为微生物所利用, 不易发热、霉变, 有着较长的保存期, 这就是变性淀粉含水量规定为≤14%的依据。

5.2.2 水分的测定^[35]

将样品精确称取2—4克, 置于烧杯中, 在130°C—133°C的烘箱中烘90分钟, 取出放在干燥器中冷却至室温再称取重量。

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (5-1)$$

水分以样品损失质量对样品原质量的百分比表示。

式中: X—样品水分含量, %;

m_0 —干燥后烧杯质量, g;

m_1 —干燥前带有样品烧杯的质量, g;

m_2 —干燥后带有样品烧杯的质量, g;

浆料的含水率见表5-2。

表 5-2 浆料含水率

浆料名称	烧杯重 (g)	烘前重(g) 杯+浆湿重	烘后重(g) 杯+浆干重	含水率 (%)	平均值 (%)
烷基淀粉 苷浆料	36. 198	39. 362	39. 033	10. 40	10. 49
	21. 080	24. 091	23. 773	10. 57	
磷酸酯淀粉	37. 157	40. 188	39. 805	12. 64	12. 61
	37. 781	40. 781	40. 404	12. 57	
酸解淀粉	35. 761	38. 938	38. 591	10. 93	10. 85
	37. 108	40. 129	39. 804	10. 76	

从表5-2中可以看出除浆料的含水率都小于14%。其中烷基淀粉苷浆料的水分最低。水分的高低将影响变性淀粉的计重和核算成本, 调浆时变性淀粉投料的准

确性，进而影响到浆液浓度和上浆率。含水率低方便浆料的运输和贮存。

5.3 pH 值的测定

分别配备各种淀粉6%的浆液，用玻棒蘸取浆液滴在pH试纸略过片刻与标准色谱对比确定浆液pH值。见表5-3。

表5-3 淀粉浆液pH值

浆料名称	烷基淀粉苷浆料	磷酸酯淀粉	酸解淀粉
pH值	6.7	6.8	6.7

从结果得出三种浆料都是略微偏酸性。浆液的pH值不能太低。太低会降低淀粉浆液的粘度和粘着力，也会腐蚀设备和容器。同时pH值太高有些浆料也会水解，另外，pH值还会影响纱线及织物的物理机械性能。纯棉纱宜用中性或微碱性浆液上浆，人造丝一般宜用中性浆，合成纤维只要不是强酸或强碱一般影响不大。

5.4 浆料混容稳定性

虽然烷基淀粉苷浆料有许多优点，但现在工厂基本上用变性淀粉与PVA浆料混和上浆，因而能否与PVA浆料混和相容，能否较长时间内互混不分层，这是一个实际问题。

取淀粉与PVA的配比为70:30，分别称取相应的重量。在95℃下用恒温磁力搅拌器搅拌1h，随即将混合浆液移入试管中，并用塑料薄膜密封，静置于85℃的恒温水浴锅中进行观测。在一定的时间内分别读取其分层界面的刻度值 h_1 和浆液总高度的刻度值 h ，并按下式计算混和浆液的沉降率^[36]：

$$\text{沉降率} = \frac{h - h_1}{h} \times 100\% \quad (5-2)$$

观察结果见表5-4。从5-4表中可以看到十二小时内三种的浆料混和情况，它表明烷基淀粉苷浆料与PVA在上浆温度和使用期内混容性很好。故混和上浆没有问题。

表 5-4 浆料混容稳定性

现象 \ 时间 浆料名称	时间					
	1h	2h	3h	5h	8h	12h
烷基淀粉苷: PVA	均匀混和 无分层	均匀混和 无分层	均匀混和 无分层	均匀混和 无分层	均匀混和 无分层	出现分层 沉降率= 97.0
磷酸酯淀粉:PVA	均匀混和 无分层	均匀混和 无分层	均匀混和 无分层	均匀混和 无分层	均匀混和 无分层	出现分层 沉降率= 97.2
酸解淀粉: PVA	有絮状物 但没有分 层	有絮状物 但没有分 层	有絮状物 但没有分 层	出现分层 沉降率= 97.5%	出现分层 沉降率= 96.6%	出现分层 沉降率= 94.6%

注: 以上所用 PVA 均为 1799

5.5 浆料粘度稳定性

浆料在使用时要加水稀释至一定含固率, 浆料再使用时粘度是否一直维持在同一值; 在温度稍有波动时, 粘度变化是否比较少, 这都影响上浆效果, 因浆液粘度关系到浆料分子向纱线地浸透速率。粘度大, 容易形成表面上浆, 渗入纱内部地浆料分子较少; 粘度适当, 浆料在纱内部和表面都浸润, 粘结效果好。

浆料浆用稳定性实验方法如下: 将浆料稀释至 6% 的含固率溶液, 在 60℃、70℃、80℃、95℃ 恒温条件下, 用 NDJ-79 型旋转粘度计定时测定其粘度, 结果见表 5-5 至表 5-8。

表 5-5 浆料粘度稳定性试验 (60℃)

粘度 \ 时间 浆料名称	时间									
	0.1h	0.25h	0.5h	1h	2h	3h	5h	8h	12h	
烷基淀粉苷(mPa.S)	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.5	20.5	20.4	20.4	
磷酸酯淀粉 (mPa.S)	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	41.8	41.5	41.2	41.2	
酸解淀粉 (mPa.S)	31.2	31.2	31.2	31.2	31.1	31.1	30.2	30.0	29.8	

表 5-6 浆料粘度稳定性试验 (70℃)

浆料名称 \ 粘度 \ 时间	时间								
	0.1h	0.25h	0.5h	1h	2h	3h	5h	8h	12h
烷基淀粉苷(mPa.S)	18.1	18.1	18.1	18.1	18.0	18.0	17.8	17.8	17.7
磷酸酯淀粉 (mPa.S)	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.7	38.6	38.4	38.3
酸解淀粉 (mPa.S)	28.0	28.0	28.0	28.0	27.9	27.9	27.8	27.7	27.5

表 5-7 浆料粘度稳定性试验 (80℃)

浆料名称 \ 粘度 \ 时间	时间								
	0.1h	0.25h	0.5h	1h	2h	3h	5h	8h	12h
烷基淀粉苷(mPa.S)	15.2	15.2	15.1	15.1	15.1	15.1	15.0	14.9	14.8
磷酸酯淀粉 (mPa.S)	33.8	33.7	33.7	33.7	33.5	33.5	33.4	33.2	33.0
酸解淀粉 (mPa.S)	24.0	24.0	23.9	23.9	23.7	23.7	23.5	23.2	22.9

表 5-8 浆料粘度稳定性试验 (95℃)

浆料名称 \ 粘度 \ 时间	时间								
	0.1h	0.25h	0.5h	1h	2h	3h	5h	8h	12h
烷基淀粉苷(mPa.S)	11.5	11.5	11.4	11.3	11.3	11.3	11.2	11.2	11.0
磷酸酯淀粉 (mPa.S)	26.3	26.3	26.2	26.2	26.0	26.0	25.8	25.8	25.4
酸解淀粉 (mPa.S)	18.3	18.3	18.2	18.2	18.2	18.1	18.1	18.0	17.8

从表 5-5 至表 5-8 中可知, 浆料溶液在某一温度下, 粘度值大小并没有随着时间的增加而发生很大的变化, 其中烷基淀粉苷浆料的稳定性略微好于其他两种浆料。这说明烷基淀粉苷浆料具有很好的浆用稳定性。

5.6 浆液粘度与粘附力性能对比

5.6.1 测试步骤

浆液粘度与粘附力具体的原理以及测试方法、步骤见第三章相关章节。粘附

力实验仍然用纯涤45^S末道粗纱。

5.6.2 测试结果与分析

测试结果见表5-9浆液性能对比。

表5-9 浆液性能对比

浆料名称 性能指标	烷基淀粉苷浆料	磷酸酯淀粉	酸解淀粉
粘度 (mPa.S)	11.3	26.0	18.2
粘附力 (N)	99.60	90.63	87.20

从表5-9中可以看出，粘度是烷基淀粉苷浆料最小，磷酸酯淀粉最大，这说明烷基淀粉苷浆料具有更好的流动性，能更好的浸透到纱线中，从而获得更好的上浆效果。同时烷基淀粉苷浆料比磷酸酯淀粉和酸解淀粉具有更好的粘附性。综合来看烷基淀粉苷浆料更能满足对涤纶纤维经纱的上浆要求。

5.7 上浆性能对比（单纱上浆）

判断浆料性能的优劣主要看其上浆的效果如何。主要从强力、耐磨性和毛羽等指标来衡量其浆纱质量。

5.7.1 测试步骤

上浆性能指标其原理以及测试方法、步骤见第四章相关章节。

5.7.2 测试结果与分析

测试结果见表5-10上浆性能对比。

从表5-10可以看出烷基淀粉苷浆料在对涤棉纱的增强效果要比磷酸酯及酸解淀粉都好。耐磨性能也是优于其他两种浆料。同时还可以看出用烷基淀粉苷浆料所上浆的涤棉纱线再生毛羽最少。综合看来，烷基淀粉苷浆料对涤棉混纺纱的上浆效果在三种浆料中最好。这是因为烷基淀粉苷浆料具有更低的粘度，流动性

要好，能更好的浸透到纱线中去，形成更紧密的接触。同时烷基淀粉苷浆料的大分子接上了属于非极性基团的丁基，而涤纶纤维属于疏水性纤维，含有较少的亲水性极性基团，根据“相似结构相粘”原理，相比其他两种浆料，它能更好的和涤纶纤维粘合。因此其上浆效果在优于其他两种浆料。

表5-10 三种浆料浆纱性能对比

性能指标	原纱	烷基淀粉苷	磷酸酯淀粉	酸解淀粉
断裂强力 (cN)	260.6	303.3	286.8	280.4
断裂伸长率 (%)	8.4	6.6	6.4	6.9
增强率 (%)	/	16.4	10.1	7.6
平均耐磨次数	12.3	20.5	19.0	17.2
增磨率 (%)	/	66.7	54.5	39.8
3mm初始毛羽 (根/10米)	/	1.4	1.5	1.4
3 mm再生毛羽 (根/10米)	/	5.3	6.9	8.9
毛羽再生率 (%)	/	279	360	536

5.8 本章小结

本章主要进行了烷基淀粉苷、磷酸酯淀粉、酸解淀粉三种浆料的对比实验。主要比较三种浆料的外观物理特性、浆液性能和上浆效果。通过实验结果可以得出烷基淀粉苷浆料的浆液性能要优于其他两种浆料。其对涤棉混纺纱的上浆效果也是三者最好，能够满足涤棉混纺纱的上浆要求。

第六章 浆料降解性测试

6.1 测试降解性意义

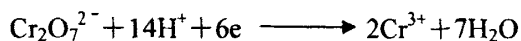
目前随着工业经济的发展,环境也随之恶化。人们越来越意识到环境对人类的重要性,环保保护意识也越来越强。减少污染,防止污染,改善生态环境,已是刻不容缓的大事。对于纺织工业来说,在纺织生产过程中退浆污染已成为最大的污染源之一。要解决污染问题,首先在上浆工序中必须选用具有良好的生物降解性的浆料。只有这样浆料在退浆之后,所产生的废液才易被微生物降解,对河湖不产生富营养化,对土壤不产生板结等不良变化。因而测试浆料的降解性能够衡量其环保性能。

6.2 测试原理

6.2.1 化学需氧量(COD_{Cr})测试原理^[37, 38]

化学需氧量(COD_{Cr})是指在强酸和加热条件下,用强氧化剂重铬酸钾作为氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量,以氧的mg/L来表示。在地表水、工业废水和生活废水的水质监测分析中,化学需氧量(COD_{Cr})是常用监测项目。它反映了水中受还原性物质污染的程度,是评价水体污染的重要指标之一,但也是有机物相对含量的指标之一。本文测试COD_{Cr}采用的是重铬酸钾氧化法。即在一定条件下,经重铬酸钾氧化处理时,水样中的还原物质所消耗的重铬酸盐相对应的氧的质量浓度。

在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液,并在强酸介质下以银盐作为催化剂,经沸腾回流后以试亚铁灵作指示剂,用硫酸亚铁铵溶液滴定水样中未被还原的重铬酸钾,由消耗的硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度。根据硫酸亚铁铵的用量算出水样中还原性物质消耗氧的量。其反应式如下



测试结果按式 (6-1) 计算

$$\text{COD}_{Cr} = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 8 \times 1000}{V} \quad (\text{O}_2, \text{mg/L}) \quad (6-1)$$

式中 C—硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度, mol/L

V_0 —空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL

V_1 —测定水样所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL

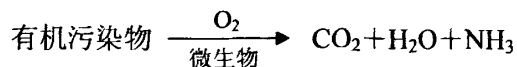
V—水样体积, mL

8—氧 ($1/2 \text{O}_2$) 的摩尔质量, g/mol

6.2.2 生化需氧量 (BOD) 测试原理^[39]

生化需氧量 (BOD_5) 是指由于水中的好氧微生物的繁殖或呼吸作用, 水中所含的有机物被生物生化降解时所消耗的溶解氧量。

根据参加反应的物质和最终生成的物质可用下列的反应式来概括生物化学反应过程:



微生物分解有机物质是一个缓慢的过程, 要把可分解的有机物全部分解掉需要20天以上的时间, 微生物的活动与湿度有关, 所以测定物化需氧量 (BOD) 时, 常以20℃作为测定的标准温度。一般来说, 在第5天消耗氧量大约是总耗氧量的70%, 为便于测定, 目前国内外普通采用20℃培养5天所消耗氧量作为指标, 以 BOD_5 表示, 单位为 mg/L。

6.3 测试结果与分析

几种浆料降解情况见表6-1。

表 6-1 浆料的 BOD₅ 和 COD_{Cr} 及 BOD₅/COD_{Cr} 值

测试指标 浆料名称	BOD ₅ (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)	BOD ₅ /COD _{Cr}
烷基淀粉苷	7773	8243	0.943
磷酸酯淀粉	9067	9677	0.937
酸解淀粉	9118	9700	0.940
PVA	1002	16025	0.063

注：所配浆液的质量百分比为 1%

从表中数据可以看出在生化需氧量 (BOD₅) 烷基淀粉苷浆料和PVA浆料相差很大。烷基淀粉苷浆料BOD₅/COD_{Cr}的值为0.943, 磷酸酯淀粉、酸解淀粉BOD₅/COD_{Cr}的值与烷基淀粉苷浆料相差不多。但PVA浆料BOD₅/COD_{Cr}的值仅为0.063, 比其他三种浆料小一个数量级, 如果按照欧洲标准将BOD₅/COD_{Cr}>0.8 作为评定清洁浆料的标准^[40], 烷基淀粉苷浆料应被视为清洁浆料, PVA的BOD₅/COD_{Cr}=0.063<<0.8, 所以不是清洁浆料。

烷基淀粉苷浆料和PVA浆料在生物降解方面之所以存在巨大差异是因为酶作用的不同。生物降解就是靠微生物降解, 具体说是酶, 酶是细菌的产物。酶的特性就像化学反应中特定的“试剂”参与一项反应。 α -淀粉酶专一对淀粉进行水解, 降解成葡萄糖和少量低聚合度糊精。 α -淀粉酶在自然界中随处可见, 这是自然界长期发展的结果。烷基淀粉苷浆料虽然在葡萄糖剩基第一碳原子上接上了非极性基团丁基, 但淀粉的基本结构无大变化, 对淀粉降解性能影响有限, 仍属于易生物降解的浆料之列。可是PVA就和淀粉有所区别。PVA是合成材料, 自然界中还没有形成降解PVA的生物链。分解PVA不像淀粉可以靠一种酶— α -淀粉酶轻而易举地被降解为易被别的酶分解的单糖与低聚糖, 对PVA 需有多种酶的合力分解。事实上PVA 的被氧化是多种氧化酶协同作用, 而且还要有后续的分

解酶的参与配合才能进行，因此PVA降解是一个复杂的过程。PVA 的难分解，还有一个原因，即PVA 分子链很规整，在水中羟基之间易发生缔合，形成氢键影响酶的作用。

6.4 本章小结

本章主要讨论了烷基淀粉苷浆料的降解性，通过对几种浆料的BOD₅、COD_{cr} 指标进行对比，得出烷基淀粉苷浆料是一种清洁的浆料。烷基淀粉苷浆料可以用淀粉和植物油脂作为原料来制得，因而它的原料来源是天然可再生的，其次他具有良好的生物降解性，所以烷基淀粉苷浆料是一种环保绿色浆料。

第七章 结 论

本论文用淀粉与丁醇在催化剂的作用下发生苷化反应制得烷基淀粉苷浆料。并根据不同的工艺参数制备出一系列的丁基基团含量不同的烷基淀粉苷浆料。通过对烷基淀粉苷浆料的性能进行测试并与其他浆料进行对比实验,证明烷基淀粉苷浆料能够满足涤棉混纺纱的上浆要求,并且其制备原料是天然可再生的,生物降解迅速而彻底。是完全可以用于纺织领域的绿色环保浆料。本论文的主要工作如下:

1 用淀粉与丁醇制得烷基淀粉苷浆料。通过实验确定其制备工艺参数,并且讨论了工艺参数对所接的丁基基团的含量的影响。可以得出随着反应时间的增长、催化剂比例的增加和丁醇比例的增加,反应向生成烷基淀粉苷方向进行,因而其丁基基团的含量也是增加的。

2 通过对系列烷基淀粉苷浆液性能进行测试。探讨了制备工艺参数对浆液性能的影响。得出影响浆液粘度和粘附力主要是烷基淀粉苷所接丁基基团含量变化和催化剂的作用。丁基基团含量的增加将会导致浆液粘度的降低和粘附力的增加。而催化剂的作用是使分子量变小,浆液粘度降低,粘附力随着分子量的降低先是增加,后是减弱。在反应时间、催化剂比例变化的条件下,两因素共同作用。在丁醇比例变化的条件下,是丁基基团含量这一单独因素影响。

3 通过对系列烷基淀粉苷浆料上浆性能进行测试。探讨了丁基基团含量对上浆性能的影响。得出随着烷基淀粉苷浆料中丁基基团含量的增加,其上浆效果变的更好。

4 通过对烷基淀粉苷、磷酸酯淀粉、酸解淀粉三种浆料进行对比实验。得出烷基淀粉苷浆料的浆液性能要优于其他两种浆料。其对涤棉混纺纱的上浆效果也是三者最好,能够满足涤棉混纺纱的上浆要求。

5 通过对烷基淀粉苷浆料的降解性进行测定,得出烷基淀粉苷浆料具有良好的生物降解性,是一种清洁的浆料。

6 选择工艺参数为反应时间2h、催化剂糖元摩尔比0.03:1、丁醇糖元摩尔比5:1制备出的烷基淀粉苷浆料能够满足涤棉混纺纱的上浆要求，并且其制备原料是天然可再生的，生物降解迅速而彻底。是完全可以作为绿色环保浆料用于纺织领域。

致谢

本论文是在郭腊梅老师的精心指导下完成的。

在整个学习、研究、实验期间，导师不仅在思想上、学习上给予我精心培养和指导，而且在生活上给予了关怀和鼓励，使我能够顺利完成课题论文。特别是导师严谨的治学态度和求实的工作作风，都给予我莫大的鞭策。在此谨向导师表达最衷心的感谢和崇高的敬意。

在本课题研究过程中，还得到张斌、代传彪等有关老师和人员大力支持和帮助，在此一并表示最衷心的感谢！

由于知识水平的有限，有许多不妥之处，恳请各位老师不吝指导。

2006年11月19日

参考文献

- [1] 周永元, 浆料化学与物理, 北京, 中国纺织工业出版社, 1983 :1-5
- [2] 周永元, 纺织浆料的现状与发展, 棉纺织技术, 2000, 28(7): 5-9
- [3] Milmer A. J., Importance of Size Selection, Australasian Textile (English) .1992, 12(2):33-36
- [4] Carr M C . J Appl Polm Sci, 1994, 54:1855-61.
- [5] 周永元, 变性淀粉的应用剖析, 棉纺织技术, 1990, 18(9): 4-9
- [6] 陈丽华, 吴少英, 纺织浆料的应用与发展, 天津纺织工学院学报, 1999, 18(1): 98-102
- [7] Lindemann M K. Vinyl Acetate and the Textile Industry. Textile Chemist and Colorist, 1989, 21(1): 21-28
- [8] 姚作和, 浆料综述, 四川纺织科技, 1998, No.2: 17-21
- [9] 朱达汉、李建栋, 纺织浆料的变革与发展趋势, 棉纺织技术, 1997, 25(2): 16-19
- [10] 费云山, 概论棉纺织用丙烯酸类浆料及其技术进步, 棉纺织技术, 1998, 26(5): 7-10
- [11] 费云山, 丙烯类浆料, 第 2 届中国西部浆料与浆纱技术研讨会论文专辑, 2002, 19-23
- [12] 万国江, 丙烯酸(酯)类浆料的概况与展望, 全国浆料与浆纱技术 2000 年会议论文集, 2000, 13-16
- [13] 洪仲秋:水溶性高分子浆料的生物降解性能探讨;棉纺织技术, 2003. 8, 31(8):58-60.
- [14] 丁奎刚, 俞震东, 王荣根; 纺织浆料应用情况及发展方向; 棉纺织技术, 2003, 25(12), 25-27.
- [15] 朱光中, 刘惠如; 新一代绿色表面活性剂一烷基多苷 (APG); 广东化工, 2002, 2, 11-13
- [16] Schulz. P.T: Proc. BACS Symp., Chemspec Europe, Amsterdam 1991

- [17] 于珍祥, 马菊瑛; 表面活性剂工业, 1992, (1)10-22
- [18] 杨联堡, 杨锦宗; 烷基糖苷—新型世界级表面活性剂; 化学进展, 1993, 1, 43-48
- [19] 王青宁, 李春雷, 冯辉霞, 等; 烷基糖苷活性剂的合成研究; 甘肃工业大学学报, 2003, 29, 118-120
- [20] 聂晖; 烷基糖苷的制备与性能; 精细化工中间体, 2001, 31(5), 35-36
- [21] 姜崑; 两种绿色表面活性剂的性能与应用; 山西化学, 2002, 1, 37-38
- [22] 李汝劫, 郭洪; 绿色环保型表面活性剂—烷基多糖苷(APG) 的研究; 曲靖师范学院学报, 2001, 5, 58-60
- [23] P. Busch, H. Tesmann, *Tenside Surf. Det.*, 1993(30):116
- [24] K. H. Schmid, *Proceedings 4 th world surf. Congr.*, Barcelona, 1996:109
- [25] 刘诗飞, 雷国建, 黄恩才, 直接苷化一步法合成十二烷基葡萄糖苷[J], 河南化工, 2002, (3): 16-18.
- [26] 周永元, 纺织浆料学, 北京, 中国纺织工业出, 2004 :115-260
- [27] 张燕萍, 变性淀粉制造与应用, 2001, 第一版, 化学工业出版社精细化工出版中心, 北京:24-306
- [28] 邓宇, 淀粉化学品及其应用, 化学工业出版社, 北京, 2002: 21
- [29] 章亚东, 王自健, 高晓蕾等. 由淀粉合成乙二醇葡萄糖苷的研究[J]. 表面活性剂工业, 2000, (3): 15-18.
- [30] 张开主编, 高分子物理学, 北京, 化学工业出版社, 1981, 1-210
- [31] 於洁, 祝志峰, 醋酸酯淀粉浆料的粘附性能, 棉纺织技术, 2004, 32(9):5-8
- [32] 刘金树, 崔俊巧, 崔淑玲, 醋酸酯淀粉取代度对浆料性能的影响, 棉纺织技术, 1998, 26(7):24-26
- [33] 朱苏康主编, 机织学, 北京, 中国纺织出版社, 2004, 111
- [34] 郭建生, 一种快速检测评定浆纱效果的新方法, 全国浆料和浆纱技术 2001 年年会论文集, 101-105
- [35] 中国棉纺织行业协会浆料生产应用部, 常用纺织浆料质量与检测, 1997, 39
- [36] 祝志峰, 周征远, 低取代度阳离子淀粉与 PVA 混和浆液的相分离行为研究,

化学世界, 2001, 1: 24~26

- [37] 孙熙, 刘震, COD 测定方法的进展与发展趋势, 黑龙江水专学报, 2006, 6:114-116
- [38] 国家环保局, 水和废水监测分析, 第 3 版, 北京, 中国环境科学出版社, 2002: 354
- [39] 吴忠标主编, 环境监测, 北京, 化学工业出版社, 2003, 201
- [40] 费云山, 水与健康 当用绿色浆料, 陕西纺织, 2002, 3:5-8

攻读学位期间发表的学术论文

攻读学位期间，在《山东纺织科技》第五期发表论文《烷基淀粉苷浆料开发和性能研究》