

文章编号: 1673 - 9620 (2008) 04 - 0010 - 04

丙烯酸 - 淀粉接枝共聚物的合成和性能^{*}

李绍莹, 全 易, 区少芳, 孙 玲
(江苏工业学院 化学化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 以玉米淀粉和丙烯酸 (AA) 为原料合成了接枝共聚物。考察了淀粉丙烯酸质量比、引发剂量、反应温度、反应时间对反应和产物印花性能的影响。得到最佳反应条件为: m (淀粉) : m (丙烯酸) = 1 : 4; m (过硫酸钾) : m (淀粉) = 0.25 : 1; n (过硫酸钾) : n (亚硫酸氢钠) = 2 : 1; 反应温度 85 ℃; 反应时间为 3 h。在此条件下, 单体转化率 97.68%, 接枝效率为 94.30%。印花试验表明本产物印花的给色量和色光均优于海藻酸钠, 轮廓清晰度基本相同, 而柔软性接近海藻酸钠。

关键词: 淀粉; 丙烯酸; 接枝共聚; 印花

中图分类号: TS 194.4

文献标识码: A

Study of the Synthesis of Starch - Acrylic Acid Graft Copolymer and Property

LI Shao - ying, QUAN Yi, OU Shao - fang, SUN Ling

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The graft copolymer was synthesized from maize and acrylic acid by aqueous solution polymerization. The effect of mass ratio of starch to acrylic acid, initiator dosage, reaction temperature and time on the graft copolymerization and printing properties was investigated. The optimal condition was that, corn starch : acrylic acid (mass ratio) = 1 : 4; potassium persulfate : corn starch (mass ratio) = 0.05 : 1; potassium persulfate : sodium bisulfate (mole ratio) = 2 : 1; reaction temperature was 85 ℃; reaction time was 3 h. On this condition, the monomer conversion was 97.68% and the grafting efficiency was 94.30%. Printing tests showed that the colour yield and shade of this copolymer were better than that of sodium alginate. Pattern sharpness was similar to sodium alginate. The softness was close to sodium alginate.

Key words: starch; acrylic acid; graft polymerization; printing

海藻酸钠是目前主要的活性染料印花糊料, 但其价格高。寻找质优价廉的海藻酸钠的替代品成了近年来的一个热门课题。研究主要集中在两个方面: 一是多糖的改性^[1-7]。二是合成聚合物^[8-10]。

改性多糖作为印花增稠剂价格便宜, 得色量高, 轮廓清晰度均较好, 柔软性随取代度的提高而提高, 低取代度 CMS 印花的柔软性很差, 手感

硬, 取代度大于 1.0 的 CMS 印花柔软性有明显改善。但多糖改性增稠剂有一个重要的缺点 - 拉丝性差, 并且除淀粉外, 大部分多糖都残留固体颗粒, 会引起堵网, 而要消除固体颗粒, 则会降低产品粘度。

合成聚合物印花具有得色量高、色光鲜艳、轮廓清晰、流动性好的优点, 但柔软性和耐电解质性能较差, 而且粘度不能太高, 粘度太高的产品拉丝

^{*} 收稿日期: 2008 - 02 - 27

作者简介: 李绍莹 (1981 -), 女, 山东滨州人, 硕士; 联系人: 全易。

性太好会产生粘连,不利于印花。

本课题研究淀粉与丙烯酸接枝作印花增稠剂。把两个方向的研究结合起来,期望得到兼有改性多糖与合成聚合增稠剂两者优点的产物,即性能优良且价格又便宜的增稠剂。淀粉丙烯酸接枝共聚物的合成近年来的研究较为活跃^[11-14],但主要用于高吸水树脂和纺织上浆领域,用于印花增稠剂的研究未见详细报道。

1 实验部分

1.1 主要试剂

玉米淀粉(食品级):山东寿光巨能金玉米开发有限公司;丙烯酸、甲醇为工业级;其它试剂均为试剂级。

1.2 操作步骤

在 250 mL 三口烧瓶中加入 5 g 淀粉和 50 mL 蒸馏水,90℃糊化 15 min 后保温 30 min,然后通氮气驱氧,温度降到反应温度后,加入定量的过硫酸钾 2 min 后加入定量的亚硫酸氢钠,10 min 后停氮气,滴加 5 g 丙烯酸,30 min 后补加过硫酸钾,10 min 后再滴加 5 g 丙烯酸反应,30 min 后逐滴加入余下的 10 g 丙烯酸,过 70 min 后补加 0.062 5 g 过硫酸钾,反应 30 min 后停止实验。最后用 NaOH 溶液把产物调至 pH=7。

1.3 分析方法

取部分产物,用甲醇使其沉淀,再用 80% 甲醇洗涤产物,然后放在 105℃ 烘箱中烘至恒重后粉碎得接枝粗产物。称取 2 g,用丙酮作萃取剂,索氏提取法提取均聚物,放在通风处待丙酮自然蒸发,再放在 105℃ 烘箱中烘至恒重得纯接枝共聚物。按文献[12]的方法测定转化率和接枝效率。计算公式:

$$\text{单体转化率 } C = \frac{\text{接枝共聚粗产物量} - \text{淀粉量}}{\text{加入的单体量}} \times 100\%$$

$$\text{接枝效率 } E = \frac{\text{纯接枝共聚物量} - \text{淀粉量}}{\text{接枝共聚粗产物量} - \text{淀粉量}} \times 100\%$$

1.4 性能测定

1.4.1 红外光谱测定方法

将原淀粉和 1.3 中制得的纯接枝产物用溴化钾

压片法制成样品,用美国 NICOLET 406 型红外光谱仪测定其红外吸收光谱。

1.4.2 粘度测试

室温下用 NDJ-79 型旋转粘度计测定其粘度。

1.4.3 印花试验

印花试验按照常规的配方和工艺。配方:染料 2 g,尿素 5 g,碳酸氢钠 1.5 g,防染盐 S 0.5 g,糊料 25 g;印花工艺:织物(丝、棉)印花 烘干(80℃) 汽蒸(5 min) 皂洗(皂片 3 g/L),沸煮 15 min 水洗 晾干。

2 结果与讨论

2.1 反应条件的探索

参考文献[12]报道的反应条件:选择价格较低的过硫酸钾-亚硫酸氢钠氧化还原引发剂,初定 2:1,过硫酸钾为淀粉的 0.5%,试验发现反应温度低于 50℃ 时反应速度很慢,将反应温度逐步调至 60、70、80、90℃,随温度升高,反应速度明显提高,效果越来越好,反应物从混浊乳白状溶液,逐步转变成透明胶状,粘度也越来越大。反应 3 h 后状态基本不变。将产物用水稀释后也是透明溶液,没有发现沉淀物,说明淀粉都已转化。产物用丙酮抽提去均聚物。

2.2 红外光谱分析

比较原淀粉和纯接枝产物的红外光谱图。原淀粉在 570、760、850 cm^{-1} 处出现淀粉的特征峰。纯接枝共聚物较原淀粉多了 1557.8 cm^{-1} 这个峰,此峰为羧酸盐峰,这表明接枝反应已经发生,产物为淀粉与丙烯酸的接枝共聚物。

2.3 淀粉丙烯酸质量比对印花性能的影响

在过硫酸钾 0.2 g,过硫酸钾与亚硫酸氢钠物质的量比为 2:1,反应时间 3 h,反应温度 90℃ 的条件下,按淀粉丙烯酸质量比为 1:2、1:4、1:6、1:8 合成丙烯酸-淀粉接枝共聚物。通过印花试验考察淀粉丙烯酸质量比对产物印花性能的影响。

结果表明,4 个样品用作印花增稠剂:手感较柔软,轮廓清晰,给色量高。1:2 的给色量和色光相对稍差,而 1:4、1:6 和 1:8 3 个样品色光丰满,给色量基本相同,从成本考虑,选择淀粉丙烯酸质量比为 1:4。

另外,淀粉、变性淀粉的拉丝性很差;而聚丙

烯酸系线性高聚物, 分子质量越大拉丝性越好, 但拉丝性太好又会产生粘连, 不利于印花。因此将丙烯酸接到淀粉上, 试验表明丙烯酸 - 淀粉接枝共聚物的拉丝性, 随丙烯酸量的增加而提高。当淀粉丙烯酸质量比为 1 : 4 时产物的拉丝性和海藻酸钠相当。因此确定最佳的淀粉丙烯酸质量比为 1 : 4。

2.4 引发剂用量对接枝共聚反应的影响

取淀粉丙烯酸质量比为 1 : 4。其他条件不变, 改变引发剂用量, 研究其对单体转化率和接枝效率的影响, 结果见图 1。

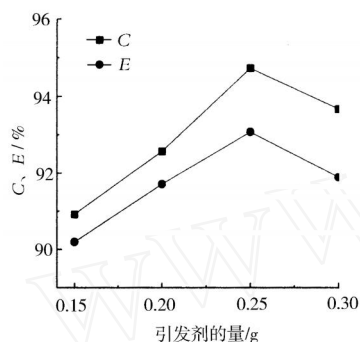


图 1 引发剂的量对 C、E 的影响

Fig 1 The relation of different quantity of initiator with C, E

可见, 单体转化率和接枝效率均随着引发剂用量的增加而增加, 在过硫酸钾 0.25 g 时有最高值, 继续增加引发剂用量则转化率和接枝效率均减小。因此引发剂用量的最佳值为过硫酸钾 0.25 g (亚硫酸氢钠 0.048 1 g)。

2.5 反应温度对接枝共聚反应的影响

固定淀粉丙烯酸质量比为 1 : 4, 过硫酸钾的量 0.25 g, 改变反应温度, 研究温度对单体转化率和接枝效率的影响, 结果见图 2。

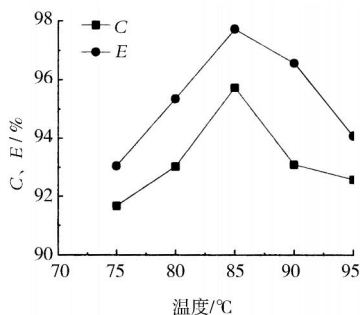


图 2 温度对 C、E 的影响

Fig 2 The relation of temperature with C, E

从图 2 可以看出, 单体转化率和接枝效率随着温度升高而增大, 在 85 °C 时有最大值。

2.6 反应时间对接枝共聚反应的影响

在淀粉丙烯酸质量比为 1 : 4, 过硫酸钾的量 0.25 g, 反应温度 85 °C 的条件下, 研究反应时间对单体转化率、接枝效率的影响, 结果见图 3。

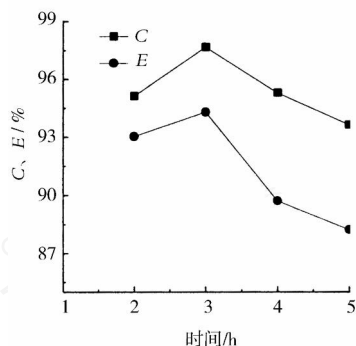


图 3 时间对 C、E 的影响

Fig 3 The relation of reaction time with C, E

由图 3 可见, 单体转化率, 接枝效率随反应时间延长均增加, 反应时间为 3 h 时, 有极大值, 随后又呈下降趋势。

2.7 印花试验

2.7.1 糊料稳定性试验

分别取适量本产物和海藻酸钠糊料 (约 500 mPa · s), 并测其粘度作空白值。然后取此粘度下的糊料各 37.5 g, 分别加入尿素 7.5 g, 碳酸氢钠 2.25 g, 防染盐 S 0.75 g, 测得的粘度与空白糊料做对比, 结果见图 4。

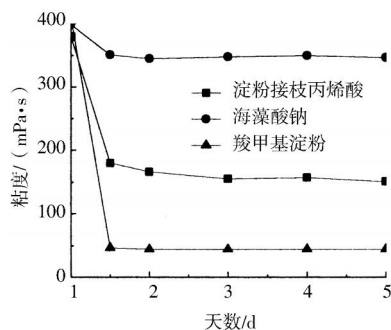


图 4 糊料粘度随时间的变化

Fig 4 The relation of time with viscosity of thickeners

由图 4 可以看出, 海藻酸钠糊料相对较稳定, 粘度只下降 12%, 本产物加入印花配料后粘度下降 52.7%, 羧甲基淀粉 (CMS) 粘度下降值为 88.8%, 3 种糊料粘度下降后随时间的变化均比较稳定, 所以不影响印花。

2.7.2 印花性能

用本产物与海藻酸钠及羧甲基淀粉作印花试

验，实验结果见表 1。

表 1 印花效果的比较

Table 1 Comparison of printing quality				
印花糊料	轮廓	给色量	色光	手感
海藻酸钠 (a)	好	好	丰满	柔软
本产物 (b)	好	优于 (a)	更丰满鲜亮	较柔软
羧甲基淀粉 (c)	较好	较好	暗	硬

本产物的给色量比海藻酸钠要好一些，色泽更为丰满鲜亮，轮廓也十分清晰；但柔软度还是海藻酸钠略好。本产品的生产成本比海藻酸钠低得多，可以考虑在印花时把两者混合使用可以取长补短，也可以降低生产成本。

3 结 论

(1) 淀粉丙烯酸接枝共聚物用于印花，和海藻酸钠相比，给色量高、色泽更丰满鲜亮、轮廓清晰度相等，而柔软性略微差一点。淀粉丙烯酸接枝共聚物可以单独或与海藻酸钠混合用作印花增稠剂，降低生产成本。

(2) 用于印花的淀粉丙烯酸接枝共聚物的最佳合成条件为：淀粉丙烯酸质量比为 1 4；在此 m (过硫酸钾) m (淀粉) = 0.25 1； n (过硫酸钾) n (亚硫酸氢钠) = 2 1；糊化温度为 90 ；反应温度为 85 ，反应时间为 3 h。

参考文献：

[1] 黄小华，黄为忠，杨英，等. 玉米淀粉接枝改性糊料及其印花性能 [J]. 印染, 2006 (3): 7 - 8.

[2] Kumbasar E P A, Bide M. Reactive dye printing with mixed thickeners on viscose [J]. Dyes and Pigments, 2000, 47: 189 - 199.

[3] 马凤国，谭惠民. 季铵化羧甲基纤维素接枝聚丙烯酰胺对直接染料的吸附脱色性能 [J]. 现代化工, 2006, 26 (2): 101 - 104.

[4] 覃余敏，李民忠. 羧甲基瓜尔胶衍生物在棉织物活性染料印花中的应用 [J]. 国外丝绸, 1997, 1: 37 - 41.

[5] 邹时英，王克，殷勤俭，等. 瓜尔胶的改性研究 [J]. 化学研究与应用, 2003, 15 (3): 317 - 320.

[6] 崔元臣，周大鹏，李德亮，等. 田菁胶的化学改性及应用研究进展 [J]. 河南大学学报, 2004, 34 (4): 30 - 33.

[7] 刘冬雪. 氯丁二酸改性淀粉醚用作染料印花增稠剂：中国，CN98114382.2 [P]. 1999 - 10 - 06.

[8] 赵军子，翁志学. 活性染料印花用合成增稠剂的研究 [D]. 杭州：浙江大学, 2002.

[9] 邓洪，廖齐. 聚丙烯酸酯涂料印花增稠剂合成工艺的研究 [J]. 染料与染色, 2006, 43 (5): 44 - 45.

[10] 周永元. 浆料化学与物理 [M]. 北京：纺织工业出版社, 1985: 219 - 223.

[11] 李云雁. 淀粉接枝丙烯酸制备高吸水性树脂的研究 [J]. 精细石油化工, 2004 (6): 50 - 53.

[12] 刘祥义，徐晓军. 氧化还原引发淀粉与丙烯酸接枝共聚研究 [J]. 胶体与聚合物, 2005, 23 (2): 14 - 18.

[13] El - Rafie M H, Zahran M K, El Tahlawy K F, et al. A comparative study of the polymerization of acrylic acid with native and hydrolyzed maize starches using a potassium bromate - thiourea dioxide redox initiation system [J]. Polymer Degradation and Stability, 1995, 41: 73 - 85.

[14] Suda K, Prodepan T, Manit S. Chemical modification of cassava starch for degradable polyethylene sheets [J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73: 363 - 375.