

DMAES/PVA 共混膜力学性能的研究

张 寻 Sarkodie Bismark 祝志峰*

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘 要 采用 N,N -二甲基胺乙基氯化物盐酸盐为阳离子醚化剂, 对淀粉进行叔胺化变性, 合成 N,N -二甲基胺乙基叔胺醚阳离子淀粉 (DMAES), 然后以不同配合比与聚乙烯醇 (PVA) 共混, 进而研究 DMAES/PVA 共混对 DMAES/PVA 共混膜力学性能的改性作用, 以及对涤纶纤维、棉纤维粘合的影响。研究表明: 这种共混能够提高 DMAES/PVA 共混膜的韧性, 降低脆性。随着 PVA 用量的增加, DMAES/PVA 共混膜的断裂伸长、断裂功、抗弯曲疲劳性增大, 对涤纶纤维和棉纤维的粘合强度明显提高。在 DMAES:PVA 配合比为 80:20 (wt, 质量分数) 条件下, 制得的 DMAES/PVA 共混膜的断裂强度为 23.10 N/mm^2 , 断裂伸长率为 10.70%, 断裂功为 130.80mJ, 抗弯曲疲劳性 (平均值) 达到 4243 次, 对涤纶纤维、棉纤维的粘合强度分别达到 147.9Ft/N、81.8Ft/N。

关键词 N,N -二甲基胺乙基叔胺醚阳离子淀粉, 聚乙烯醇, 叔胺化, 共混, 薄膜

Study on mechanical property of DMAES/PVA blend film

Zhang Xun Sarkodie Bismark Zhu Zhifeng

(The Key Laboratory of Eco-Textile Science and Technology of Ministry of Education,
Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract 2-dimethylaminoethyl starch (DMAES) was prepared via tertiary amination of starch with 2-dimethylaminoethyl chloride hydrochloride. And then blended with polyvinyl alcohol (PVA) in different proportions, the effect of blending on the mechanical properties of DMAES/PVA films was studied. The toughening effect of film was examined in terms of the tensile strength, breaking elongation, work-to-break, and bending endurance of film. The effect of the blending on the adhesion of cotton and polyester fibers was also considered. The results showed that the blending was able to improve the toughness of starch film and reduced its brittleness. With the increase in blending ratio of PVA, the viscosity of starch paste decreased while the breaking elongation, work-to-break and bending endurance increased. The adhesive strength to cotton fibers rose whereas the strength to polyester fibers were improved significantly. Under the ratio of DMAES:PVA was 80:20 (wt, mass fraction), the tensile strength of films were 23.10 N/mm^2 . The breaking elongation and work-to-break were 10.70% and 130.80mJ respectively. Bending endurance was reached 4243 times (average), and the adhesive strength to polyester fiber and cotton fiber were 147.9Ft/N and 81.8Ft/N respectively.

Key words DMAES, PVA, tertiary amination, blending, film

淀粉具有来源广泛、价格低廉和易生物降解^[1]等优点, 广泛应用于造纸^[2]、纺织经纱上浆^[3]等领域。阳离子淀粉具有黏度稳定性好, 能够在应用过程中消除静电^[4], 因而具有极高的开发和应用价值。季胺阳离子淀粉在较宽的 pH 范围内表现出正电特性^[5], 形成静电吸附, 能够显著增大淀粉对纤维的粘合强度^[4], 提高它在纺织、造纸等领域的使用效果^[5-6]。然而, 这种带有正电荷的变性淀粉会在退浆

过程中难以退浆^[6], 无法获得广泛的实际应用。叔胺阳离子淀粉在酸性和中性条件下具有阳离子特性, 碱性条件下失去阳离子特性。因此, 对叔胺阳离子淀粉的研究成为科研人员的关注热点, 期盼在中性或弱酸性条件上浆, 在碱性条件下退浆, 以解决这种阳离子淀粉的退浆问题。

通过与 N,N -二甲基胺乙基氯化物盐酸盐反应, 在淀粉分子链中引入 N,N -二甲基胺乙基, 得到

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (苏政办发[2010]118 号); 江南大学生态纺织教育部重点实验室开放研究基金资助项目 (KLET0617)

作者简介: 张寻 (1991-), 男, 硕士, 主要研究方向为高分子材料。

联系人: 祝志峰 (1958-), 男, 博士, 教授, 主要从事高分子材料的研究。

N,N-二甲基胺乙基叔胺醚阳离子淀粉(DMAES)。由于淀粉自身的结构特点,导致淀粉的成膜性较差,淀粉薄膜脆硬,降低了它在以薄膜为形态的应用领域中的实际使用效果。为此,采用聚乙烯醇(PVA)对淀粉进行共混改性,以提高淀粉薄膜的韧性,解决淀粉薄膜硬脆而带来的问题。然而,DMAES与PVA共混后,共混物的黏度及薄膜的力学性能的变化,鲜见报道。为此本研究采用PVA与DMAES共混,探索共混配合比对共混膜性能的影响,为阳离子淀粉在以薄膜为形态在应用领域开拓新的思路奠定基础。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

淀粉(工业级玉米淀粉),宜兴国营淀粉厂;*N,N*-二甲基胺乙基氯化物盐酸盐(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲醇、盐酸、氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠、硼酸、硫酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;PVA-0588(工业级),中石化集团四川维尼纶厂;纯棉粗纱(纤维细度1.72dtex,品质长度29mm,线密度450tex,捻系数为110)、涤纶粗纱(纤维细度1.73dtex,品质长度38mm,线密度396tex,捻系数为49.8),无锡一棉纺织集团有限公司。

电动搅拌器(RW 20型),德国IKA公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet Nexus 470型),美国Nicolet公司;旋转式黏度计(NDJ-79型),同济大学电机厂;厚度计(YG141型),常州纺织电子测试有限公司;拉伸仪(HD026NS型),中国南通宏大实验仪器有限公司;万能材料试验机(BZ2.5/TNIS Zwick型),德国Zwick公司;抱合力机(Y731型),南通三思机电科技有限公司。

1.2 样品的制备

参照参考文献[7]的方法除去淀粉中的蛋白质,然后参照参考文献[8]的方法,采用盐酸对淀粉进行降粘处理,制得酸解淀粉,酸解后淀粉的黏度为8mPa·s(按照标准FZ/T 15001—2008测定^[9])。称取120g精制酸解淀粉分散于210mL的蒸馏水中,然后将淀粉分散液移入已装备搅拌器的四口烧瓶内,采用3%(wt,质量分数,下同)的NaOH溶液调节淀粉分散液的pH=11~12,采用电动搅拌器(RW 20型,德国IKA公司)搅拌并加热至37℃。然后加入等摩尔量的*N,N*-二甲基胺乙基氯化物盐酸盐与NaOH溶液,调节反应体系的pH=11.5。

采用电动搅拌器(RW 20型,德国IKA公司)37℃搅拌反应8h,再采用2mol/L盐酸溶液调节产物的pH=6~7。然后过滤,滤饼用75%(体积比)的乙醇洗涤4次,干燥,粉碎,过筛,即制得DMAES溶液。

采用DMAES溶液参照参考文献[10]的方法根据DMAES:PVA不同配合比(wt,质量分数,下同)分别制得DMAES/PVA浆液和DMAES/PVA共混膜。

1.3 样品的测试

1.3.1 DMAES的表征

采用凯式定氮法测定淀粉样品的含氮量,并按式(1)计算DMAES的取代度^[11]。

$$DS = \frac{162(N - N_0)}{14 \times 100 - 73(N - N_0)} \quad (1)$$

式中,DS为DMAES的取代度;*N*和*N*₀分别为DMAES和酸解淀粉的含氮量,mg/L;162、14、73分别表示淀粉葡萄糖单元、氮原子以及叔胺基取代基团的相对分子质量。

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet Nexus 470型,美国Nicolet公司)对DMAES进行结构分析,KBr压片法,扫描范围为4000~500cm⁻¹。

1.3.2 DMAES/PVA浆液黏度测试

称取干重为24g的DMAES/PVA浆液加入到476mL蒸馏水中,配成质量分数为6%的淀粉乳。采用电动搅拌器(RW20型,德国IKA公司)加热至95℃恒温搅拌1h。然后采用旋转式黏度计(NDJ-79型,同济大学电机厂)对DMAES/PVA浆液的黏度进行测试。

1.3.3 DMAES/PVA共混膜性能测试

DMAES/PVA共混膜在标准条件(20℃、相对湿度65%)下平衡24h,采用厚度计(YG141型,常州纺织电子测试有限公司)对DMAES/PVA共混膜的厚度进行测试。

采用万能材料试验机(BZ2.5/TNIS Zwick型,德国Zwick公司)对DMAES/PVA共混膜的断裂强力、断裂伸长和断裂功进行测试,DMAES/PVA共混膜的样条为220mm×10mm×0.127mm。采用改进的抱合力机(Y731型,南通三思机电科技有限公司)对DMAES/PVA共混膜进行耐挠曲疲劳性测试,DMAES/PVA共混膜样条为100mm×5mm×0.127mm。

1.3.4 样品粘合强度测试

按照FZ/T15001—2008^[9],采用拉伸仪

(HD026NS 型,中国南通宏大实验仪器有限公司)对样品进行粘合强度测试。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

酸解淀粉和 DMAES 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,DMAES 除保留有原淀粉的特征吸收峰外,其在 1462cm⁻¹处还出现了 C—N 键的伸缩振动特征峰,由此可证明淀粉分子链上引入了叔胺阳离子基团。

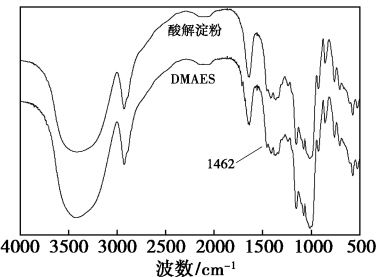


图 1 酸解淀粉和 DMAES 的 FT-IR 谱图

2.2 共混物不同配合比对共混膜黏度的影响

共混物不同配合比对 DMAES/PVA 共混膜黏度的影响见表 1。从表 1 可知,随着 DMAES/PVA 共混膜中 PVA 用量的增加,DMAES/PVA 共混膜的黏度降低,这是由于 DMAES 的黏度为 8.7mPa·s,而 PVA 的黏度只有 3.5mPa·s,因此随着 PVA 用量的增加,DMAES/PVA 共混膜的黏度有所下降;在 DMAES:PVA 的配合比为 80:20 条件下,制得的 DMAES/PVA 共混膜的黏为 6.8mPa·s。

表 1 共混物不同配合比对 DMAES/PVA 共混膜黏度的影响

样品	DMAES:PVA 配合比	黏度/(mPa·s)
DMAES/PVA 共混膜	100:0	8.7
DMAES/PVA 共混膜	90:10	7.7
DMAES/PVA 共混膜	80:20	6.8
DMAES/PVA 共混膜	70:30	6.0
DMAES/PVA 共混膜	60:40	5.3
DMAES/PVA 共混膜	50:50	4.8

2.3 共混物不同配合比对共混膜力学性能的影响

共混物不同配合比对 DMAES/PVA 共混膜力学性能的影响见表 2。从表 2 可知,随着共混物中 PVA 用量的增加,DMAES/PVA 共混膜的断裂强度降低,而断裂伸长率、断裂功明显增加,在 DMAES:PVA 配合比为 80:20 条件下,制得的 DMAES/PVA 共混膜的断裂强度为 23.10N/mm²,

断裂伸长率为 10.70%,断裂功为 130.80mJ。由于淀粉大分子中存在着大量羟基,易产生氢键缔合作用,形成结晶^[11],从而使得淀粉薄膜硬脆,伸长率低,淀粉与 PVA 共混后,PVA 中的羟基与淀粉中的羟基发生相互作用^[12-13],削弱了淀粉分子间的氢键缔合,增加了淀粉分子链的活动能力,降低了淀粉的结晶度,使得 DMAES/PVA 共混膜的断裂强度降低,断裂伸长率增加,此外 PVA 本身具有较高的伸长率,良好的韧性,因此随着共混物中 PVA 用量的增加,DMAES/PVA 共混膜的韧性也随之增加。

表 2 共混物不同配合比对 DMAES/PVA 共混膜力学性能的影响

样品	DMAES:PVA 配合比	断裂强度/ (N·mm ⁻²)	断裂伸 长率/%	断裂功/ mJ
DMAES/PVA 共混膜	100:0	28.80	5.04	98.40
DMAES/PVA 共混膜	90:10	25.60	7.60	115.50
DMAES/PVA 共混膜	80:20	23.10	10.70	130.80
DMAES/PVA 共混膜	70:30	21.90	13.90	155.90
DMAES/PVA 共混膜	60:40	16.60	19.40	178.60
DMAES/PVA 共混膜	50:50	12.50	23.50	190.90

2.4 共混物不同配合比对共混膜抗弯曲疲劳性的影响

在纺织和造纸的生产与使用过程中,共混物以薄膜的形态贴附于纤维表面,使纤维之间紧密结合,使产品获得了强度。在实际生产与使用过程中,产品需要经受大量的弯曲,薄膜可能会因疲劳而产生银纹和剪切屈服,进而导致微裂纹,导致宏观破坏,所以共混膜的抗弯曲疲劳性会影响使用寿命^[14]。因此,有必要对共混物薄膜的抗弯曲疲劳性进行评价。

共混物不同配合比对 DMAES/PVA 共混膜的抗弯曲疲劳性的影响见表 3。从表 3 可知,随着共混物中 PVA 用量的增加,DMAES/PVA 共混膜的抗弯曲疲劳性明显增加,在 DMAES:PVA 的配合比为 80:20 条件下,制得的 DMAES/PVA 共混膜的抗弯曲疲劳性(平均值)达到 4243 次。薄膜在受到剪切或冲击作用时,会产生沿应力方向上的形变。淀粉薄膜属于脆性材料,易产生应力集中而形成银纹,最终导致淀粉薄膜破裂。而 PVA 中的羟基可以与淀粉中的羟基相互作用,减少淀粉大分子的有序排列,使疲劳应力得到分散;PVA 具有良好的柔韧性,可以提高 DMAES/PVA 共混膜的韧性,可以吸收外来机械载荷的能量,减少银纹的产生,增加 DMAES/PVA 共混膜的抗弯曲疲劳性。

表 3 共混物不同配合比对 DMAES/PVA 共混膜
抗弯曲疲劳性的影响

样品	DMAES:PVA 配合比	薄膜厚度/ mm	抗弯曲疲劳性 (平均值)/次
DMAES/PVA 共混膜	100:0	0.113	2439
DMAES/PVA 共混膜	90:10	0.109	3218
DMAES/PVA 共混膜	80:20	0.127	4243
DMAES/PVA 共混膜	70:30	0.116	5360
DMAES/PVA 共混膜	60:40	0.117	6110
DMAES/PVA 共混膜	50:50	0.115	7139

2.5 共混物不同配合比对共混膜与纤维粘合强度的影响

在纺织和造纸领域,薄膜主要是粘合在纤维表面,起到保护纤维的作用。为获得良好的粘合,必须使共混物浆液能够很好的润湿纤维,并在纤维表面铺展开^[3]。通过检测 DMAES/PVA 共混膜对纤维的粘合强度,进而判断其在上述应用领域中的使用效果。

共混物不同配合比对 DMAES/PVA 共混膜与纤维粘合强度的影响见表 4。从表 4 可知,随着 PVA 用量的增加,DMAES/PVA 共混膜对涤纶纤维、棉纤维的粘合强度都呈增长态势。在 DMAES:PVA 配合比为 80:20 条件下,制得的 DMAES/PVA 共混膜对涤纶纤维、棉纤维的粘合强度分别达到 147.9Ft/N、81.8Ft/N。由于 PVA 为线型主链,分子柔顺性好,同时 PVA 具有优良的水溶性,DMAES 与 PVA 共混后能提高浆液的水分散性。因此,随着 DMAES/PVA 共混膜中 PVA 用量的增加,浆液能够更加充分的渗透到纤维丛中,润湿纤维,并在纤维表面铺展,从而提高了纤维间的结合力,增强胶层与纤维间的界面作用力,降低界面内应力破坏的可能性^[15]。

表 4 不同配合比对 DMAES/PVA 共混膜与纤维粘合强度的影响

样品	DMAES:PVA 配合比	涤纶纤维/ (Ft·N ⁻¹)	棉纤维/ (Ft·N ⁻¹)
DMAES/PVA 共混膜	100:0	144.7	78.0
DMAES/PVA 共混膜	90:10	146.6	79.6
DMAES/PVA 共混膜	80:20	147.9	81.8
DMAES/PVA 共混膜	70:30	149.8	83.4
DMAES/PVA 共混膜	60:40	151.8	84.2
DMAES/PVA 共混膜	50:50	154.5	85.2

3 结论

采用 *N,N*-二甲基胺乙基氯化物盐酸盐为阳离子醚化剂,对淀粉进行叔胺化变性,合成 DMAES,然后与 PVA 不同配合比共混,成功制得 DMAES/PVA 共混膜,并对共混物的不同配合比对 DMAES/PVA 共混膜的黏度、力学性能、与涤纶纤维、棉纤维粘合强度的影响进行了探究。研究结果表明:

(1)采用 PVA 与 DMAES 共混,能够显著改善 DMAES/PVA 共混膜的韧性,提高机械性能和抗弯曲疲劳性,在 DMAES:PVA 配合比为 80:20 条件下,制得的 DMAES/PVA 共混膜的断裂强度为 23.10N/mm²,断裂伸长率为 10.70%,断裂功为 130.80mJ,弯曲疲劳性(平均值)达到 4243 次。

(2)PVA 与 DMAES 的共混对涤纶纤维、棉纤维的粘合强度也有显著的影响,随着 PVA 用量的增加,DMAES/PVA 共混膜对涤纶纤维、棉纤维的粘合强度都呈增大态势,在 DMAES:PVA 配合比为 80:20 条件下,制得的 DMAES/PVA 共混膜对涤纶纤维、棉纤维的粘合强度分别达到 147.9Ft/N、81.8Ft/N。

(3)推荐采用 PVA 用量为 20%与 DMAES 进行共混改性,共混可以使 DMAES 在保持较强力学性能的同时,显著地改善 DMAES/PVA 共混膜的韧性,提高其抗弯曲疲劳性,增加 DMAES/PVA 共混膜对涤纶纤维及棉纤维的粘合强度,缓解淀粉薄膜“脆硬”的缺陷,弥补了单独使用 DMAES 的不足。

参考文献

- [1] 刘凤丹,祝志峰.接枝淀粉浆料生物降解性的研究[J].应用化工,2016,45(12):2297-2300.
- [2] 逢锦江,王晶晶.淀粉及其衍生物在造纸工业中的应用[J].江苏造纸,2009(2):35-38.
- [3] 周永元.纺织浆料学[M].北京:中国纺织出版社,2004,115-118.
- [4] Lee H L,Shin J Y,Koh C H,et al.Surface sizing with cationic starch:its effect on paper quality and papermaking process[J].Tappi Journal,2002,1(1):34-40.
- [5] Pal S,Mal D,Singh R P.Cationic starch:an effective flocculating agent[J].Carbohydrate Polymers,2005,59(4):417-423.
- [6] Zhu Z F,Lei Y.Effect of chain length of the alkyl in quaternary ammonium substituents on the adhesion-to-fiber, aerobic biodegradation,and desizability of quaternized cornstarch[J].Journal of Adhesion Science and Technology,2015,29(2):116-132.

(下转第 91 页)