

分类号：TS03.8

密 级：公 开

单位代码：10363

学 号：2220410113

安徽工程大学

题 目：低温可溶淀粉的制备及其低温上浆性能研究

题 目：PREPARATION AND LOW-TEMPERATURE
SIZING PROPERTIES OF LOW-TEMPERATURE
SOLUBLE STARCH

学生姓名：李妙龙

指导教师：李伟（教授）、鲁育豪（企业导师）

专 业：材料与化工

研究方向：先进纤维及纺织印染加工技术

论文答辩日期：2025 年 5 月 16 日

安徽工程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。所呈交的学位论文，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后果由本人承担。

学位论文作者签名：李妙龙

日期：2025 年 5 月 16 日

安徽工程大学学位论文版权使用说明书

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。本人授权安徽工程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 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：李斯龙

指导教师签名：李伟

日期：2025 年 5 月 16 日

日期：2025 年 5 月 16 日

低温可溶性淀粉的制备及其低温上浆性能研究

摘 要

淀粉作为经纱上浆用浆料已有较为悠久的历史。目前,淀粉用于经纱的低温上浆已开展了一定程度的研究,但整体而言还存在一定的问题,如:可实现的低温上浆温度仍较高、大部分仍要先将淀粉在高温下糊化成浆,然后再降低到所需的温度使用。因此,若能实现淀粉的低温水溶成浆,直接低温下使用,并提升淀粉的低温上浆性能。上述问题将能迎刃而解。为此,本课题采用对淀粉进行多种化学变性处理的方式,系统研究这些化学变性对淀粉的低温水溶性、低温黏附性能和低温浆纱等性能的影响,以此解决上述问题。

首先,以马来酸酐(MA)为酯化剂,亚硫酸氢钠(SHS)为磺化剂,采用两步干法制备了取代度(DS_s)为 0.021~0.072 的马来酸酯化-磺化淀粉(MSS)样品。在不同取代度和温度下,对 MSS 的溶解性、透光率、黏度热稳定性、对纤维黏附性及其膜性能进行了测试分析,明确了马来酸酯化-磺化变性在提升淀粉低温可溶和低温上浆性能方面的可行性。结果表明,马来酸酯化-磺化变性提升了淀粉的高低温溶解度、透光率、低温黏度热稳定性、膜性能及对羊毛、黏胶和棉纤维的黏附性。在 95 °C 下,随着 DS_s 增大,MSS 溶解度、透光率和浆液黏度热稳定性均增大,对 3 种纤维的黏附力增强,膜性能得到提升, DS_s 为 0.072 时,这些性能取得最大值,溶解度和黏度热稳定性分别为 93.3%、92.6%,对 3 种纤维的黏附力分别为 23.2 N、51.7 N 和 118.2 N,浆膜的断裂伸长率增加至 5.12%。温度为 65 °C 时, DS_s 低于 0.061 后,MSS 溶解度和其他性能有明显下降的趋势, DS_s 在 0.061~0.072 范围时,MSS 各项性能与 95 °C 下相比相差不大。在 25~95 °C 范围内,当温度由 95 °C 降低至 40 °C 时, DS_s 为 0.072 的 MSS 各项性能下降幅度很小,且明显高于酸解淀粉(ATS)在 95 °C 下的各项性能。温度低于 40 °C 后,各项性能开始出现较大幅度降低。

综合以上结果, DS_s 为 0.072 的 MSS 可实现 40 °C 的直接水溶成浆, 并在此温度下表现出良好的综合性能。

其次, 为进一步提升淀粉对 3 种纤维的低温黏附性能, 提升其在低温上浆中的适应性。本文在 MSS 基础上进行季铵化变性, 制备一系列取代度 (DS_Q) 的季铵化-马来酸酯化-磺化淀粉 (QMSS)。探索了季铵化-马来酸酯化-磺化变性和温度对淀粉高低温溶解度、黏附性能和浆膜性能等指标的影响。结果表明, 季铵化-马来酸酯化-磺化变性增强了淀粉对 3 种纤维的黏附性能及其浆膜性能。QMSS 的黏附性能及膜性能好于 MSS。在 95 °C 下, QMSS 的溶解度和透光率均高于 90%, 黏度热稳定性和黏附性能均随 DS_Q 增加而逐渐增大, 具有良好的膜性能; 在 65 °C 下, DS_Q 在 0.098~0.114 范围内, 随 DS_Q 增加, QMSS 黏度热稳定性、黏附性能和膜性能均得到增强, $DS_Q > 0.114$ 后, 性能开始降低。随温度由 95 °C 降低至 40 °C, QMSS ($DS_Q = 0.107$) 溶解度由 92.0% 降低为 89.83%, 黏度热稳定性由 91.8% 降低为 90.3%, 对 3 种纤维的黏附力分别由 24.4 N、55.7 N 和 122.7 N 降低为 22.7 N、52.4 N、117.2 N, 浆膜的断裂伸长率增大由 5.58 降低为 5.29%, 可发现 95 °C 与 40 °C 时的各项性能差距不大。温度 < 40 °C 时, 各项性能出现较大幅度的下降。综合合成成本及各项性能结果, 推荐取代度为 0.107 的 QMSS 直接 40 °C 下水溶成浆, 进一步提升淀粉对 3 种纤维的低温黏附性能及膜性能。

最后, 为了验证 QMSS 低温水溶成浆后直接用于经纱低温上浆的可行性, 本文选用 ATS、MSS ($DS_s = 0.072$) 和 QMSS ($DS_Q = 0.107$) 分别对羊毛、粘胶和棉经纱进行 40 °C 和 95 °C 的浆纱实验, 以浆纱的增强率、减伸率、耐磨性及毛羽降低率为评价指标, 评价 QMSS 在 3 种经纱 40 °C 低温上浆中的可行性。实验结果表明, 在 95 °C 下, QMSS 和 MSS 对 3 种经纱的浆纱性能好于 ATS 的 95 °C 上浆, 增强率、耐磨次数和毛羽降低率均得到明显提升, 而减伸率更低; QMSS 和 MSS 的 95 °C 浆纱与 40 °C 时相比, 增强率、减伸率、耐磨次数和毛羽降低率均变化不大; QMSS 上浆后浆纱的增强率、耐磨性和毛羽

降低率均高于 MSS 上浆后浆纱。由以上结果揭示了 QMSS 具有更好的经纱低温上浆性能，可实现羊毛、黏胶与棉的 40 °C 经纱上浆。

关键词：淀粉，化学变性，低温水溶，黏附性，浆膜性能，低温上浆

PREPARATION AND LOW-TEMPERATURE SIZING PROPERTIES OF LOW-TEMPERATURE SOLUBLE STARCH

ABSTRACT

Starch has a long history as a sizing agent for warp sizing. There has been some research on the use of starch for low-temperature sizing of warp yarns. However, overall, there are still certain problems, such as the achievable low-temperature sizing temperature is still relatively high, and most still need to gelatinize starch into a paste at high temperatures before lowering it to the required temperature for subsequent use. Therefore, if low-temperature water-soluble starch can be achieved and used directly at low temperatures, the low-temperature sizing properties of starch can be improved. The above problems will be easily solved. Therefore, this project adopts various chemical modification treatments on starch, systematically studying the effects of these chemical modifications on the low-temperature water solubility, adhesion, and sizing properties of starch, to solve the above problems.

Firstly, a two-step dry method was employed to prepare maleic anhydride sulfonated starch (MSS) samples with a degree of substitution (DSS) ranging from 0.021 to 0.072, using maleic anhydride (MA) as the esterifying agent and sodium bisulfite (SHS) as the sulfonating agent. The solubility, light transmittance, viscosity stability, fiber adhesion, and film properties of MSS were tested and analyzed at different degrees of substitution and temperatures, clarifying the feasibility of maleation-sulfonation in improving starch's low-temperature solubility and sizing properties. The results showed that the maleation-sulfonation improved the high- and low-temperature solubility, light transmittance, viscosity stability, film properties, and adhesion to wool, viscose, and cotton fibers of starch. At 95 °C, with the increase of DS_s , the solubility, transmittance, and viscosity stability of MSS increased, the adhesion to the three fibers was enhanced, and the film properties were improved. When DS_s was 0.072, these properties reached their maximum values,

with solubility and viscosity stability of 93.3% and 92.6%, and adhesion to the three fibers of 23.2 N, 51.7 N, and 118.2 N, respectively. The breaking elongation of the film increased to 5.12%. When the temperature was 65 °C, the solubility and other properties of MSS showed a significant decrease when DS_S was below 0.061. When DS_S was in the range of 0.061-0.072, the various properties of MSS were not significantly different from those at 95 °C. Within the temperature range of 25~95 °C, when the temperature decreased from 95 °C to 40 °C, the properties of MSS with DS_S of 0.072 decreased slightly and were significantly higher than those of acid hydrolyzed starch (ATS) at 95 °C. After the temperature dropped below 40 °C, there was a significant decrease in various performance indicators. Based on the above results, MSS with a DS_S of 0.072 could achieve a direct water-soluble paste formed at 40 °C and exhibit good comprehensive performance at this temperature.

Secondly, to further enhance the low-temperature adhesion of starch to the three fibers and improve its adaptability in low-temperature sizing. Based on MSS, a series of quaternized-maleated-sulfonated starch (QMSS) with different degrees of substitution (DS_Q) were prepared. The effects of quaternization-maleation-sulfonation and temperatures on the high- and low-temperature solubility, adhesion, and film properties of starch were explored. The results showed that quaternization-maleation-sulfonation enhanced the adhesion of starch to three fibers and its film properties. The adhesion and film properties of QMSS were better than those of MSS. At 95 °C, the solubility and light transmittance of QMSS were both above 90%, the viscosity stability and adhesion gradually increased with the increase of DS_Q , and presented good film properties; At 65 °C, in the DS_Q ranged from 0.098 to 0.114, as the DS_Q increased, the viscosity stability, adhesion, and film properties of QMSS were enhanced. After $DS_Q > 0.114$, the properties began to decrease. As the temperature decreased from 95 °C to 40 °C, the solubility of QMSS ($DS_Q=0.107$) decreased from 92.0% to 89.83%, viscosity stability decreased from 91.8% to 90.3%, adhesion force to three fibers decreased from 24.4 N, 55.7 N, and 122.7 N to 22.7 N, 52.4 N, and 117.2 N,

respectively, and the breaking elongation of the film increased from 5.58% to 5.29%, finding that there was not much difference in various properties between 95 °C and 40 °C. When the temperature was below 40 °C, there was a significant decrease across multiple performance indicators. Based on the comprehensive synthesis cost and different performance results, it was recommended to directly dissolve QMSS with a $DS_Q = 0.107$ into a paste at 40 °C to enhance further the low-temperature adhesion to the three fibers and film properties of starch.

Finally, to verify the feasibility of directly using QMSS paste formed at low temperature for low-temperature sizing of warp yarns, ATS, MSS ($DS_S=0.072$), and QMSS ($DS_Q=0.107$) were selected to conduct sizing experiments on wool, viscose, and cotton warp yarns at 40 °C and 95 °C, respectively. The increase in tensile strength, loss in elongation, abrasion resistance, and decrease in hairiness of the sized yarns were used as the evaluation indicators to evaluate the feasibility of QMSS in low-temperature sizing of three warp yarns at 40 °C. The experimental results showed that QMSS and MSS had better sizing performance at 95 °C for three warp yarns than ATS's 95 °C sizing, with the significantly improved increase in tensile strength, loss in elongation, and abrasion resistance, while a lower decrease in hairiness; Compared the 95 °C sizing with at 40 °C, the increase in tensile strength, loss in elongation, abrasion resistance, and decrease in hairiness of the yarns sized with QMSS and MSS did not change significantly; The increase in tensile strength, abrasion resistance, and decrease in hairiness of the yarns sized with QMSS were higher than those of the yarns sized with MSS. The above results revealed that QMSS had a better low-temperature sizing performance for warp yarns and could achieve the 40 °C warp sizing for wool, adhesive, and cotton.

LI Miaolong (Materials and Chemical Engineering)

Supervised by LI Wei

Keywords: Starch, chemical modification, low-temperature water solubility, adhesion, film properties, low-temperature sizing

目 录

封页.....	I
论文原创性声明.....	II
论文版权使用说明书.....	III
摘 要.....	IV
ABSTRACT.....	VII
目 录.....	X
第 1 章 绪 论.....	1
1.1 经纱上浆.....	1
1.2 淀粉浆料概述.....	1
1.3 淀粉低温上浆的研究现状.....	2
1.4 低温可溶淀粉的研究现状.....	3
1.5 本课题的研究意义和主要研究内容.....	5
第 2 章 低温可溶马来酸酯化-磺化淀粉的低温上浆性能研究	7
2.1 引言	7
2.2 实验部分.....	7
2.2.1 实验原材料.....	7
2.2.2 实验试剂和仪器	7
2.2.3 酸解淀粉（ATS）的制备	8
2.2.4 MSS 的制备	8
2.2.5 表征分析.....	9
2.2.6 性能测试.....	9
2.3 结果与讨论.....	11
2.3.1 MSS 表征分析	11
2.3.2 取代度和温度对 MSS 上浆性能的影响.....	12
2.4 本章小结.....	22
第 3 章 低温可溶季铵化-马来酸酯化-磺化淀粉低温上浆性能研究.....	24
3.1 引言	24
3.2 实验部分.....	24
3.2.1 实验原料.....	24
3.2.2 实验试剂和仪器	24
3.2.3 QMSS 的制备	24
3.2.4 分析表征.....	25
3.2.5 性能测试.....	26
3.3 结果与讨论.....	26
3.3.1 QMSS 表征分析.....	26
3.3.2 取代度和温度对 QMSS 上浆性能的影响	27
3.4 本章小结.....	35

第 4 章 低温可溶淀粉浆料的低温浆纱性能研究.....	37
4.1 引言	37
4.2 实验部分.....	37
4.2.1 实验材料与仪器	37
4.2.2 实验内容.....	37
4.3 结果与讨论.....	39
4.3.1 原纱性能.....	39
4.3.2 QMSS 和 MSS 对三种经纱的浆纱性能	39
4.4 本章小结.....	43
第 5 章 结论与展望.....	45
5.1 主要结论.....	45
5.2 展望	46
参考文献.....	47
攻读学位期间发表的成果目录.....	52
致 谢.....	53

第1章 绪 论

1.1 经纱上浆

在经纱织造过程中，经纱不仅会与经纱之间发生摩擦，还会在梭口上穿行摩擦，经纱会因此受到不同程度的拉伸、挤压和摩擦。由于上浆的原纱的强度较小，表面还具有大量毛羽^[1]，在织造过程中会因受到过大的张力而断裂，通过反复的摩擦而起毛、起球甚至直接断裂，严重影响了产品织造效率和质量^[2]。鉴于上述情况，对原纱进行上浆可以增强经纱力学性能，提高其耐磨能力^[3]。这是因为在经纱上浆过程中，浆液可以浸透到经纱的内部，在内部纤维间起到黏结作用，从而提高经纱强度；浆液也会润湿覆盖在经纱表面形成浆膜，替代经纱承受摩擦，毛羽也因表面浆膜的形成而贴伏在经纱表面，提高经纱的耐摩擦、耐拉伸和耐屈曲性能^[4]。

为满足经线上浆的需要，纺织浆料在形成浆液时应具有合适的黏度和良好的稳定性，可以更好地润湿经纱表面和渗透经纱内部，使其具有良好的强度；也应具有良好的成膜性和浆膜性能，提升浆纱的毛羽降低率，降低经纱在纺织过程中出现断裂和成球的概率；对纤维黏附性能优异，增强纱线的耐磨性能，降低摩擦、拉伸和弯曲机械作用对经纱产生的影响，增加经纱的可织造能力^[5]。

1.2 淀粉浆料概述

淀粉来源于玉米、土豆、木薯等天然农作物，有价格低廉、天然可再生、环保性能好、可生物降解等优点^[6]，是我国上浆领域中用量最多的浆料种类之一^[7]。但是淀粉大分子中存在大量葡萄糖环状结构和羟基，可在分子内、分子间形成氢键，致使淀粉的玻璃化转变温度较高^[8]，中低温无法完全糊化，形成的浆膜脆而硬^[9]。经纱上浆方式大多采用高温上浆，淀粉在高温上浆时浆液表面张力小，流动性好，黏附性能较好。但传统高温浆纱存在一定的缺点，首先高温煮浆会消耗大量能源，其次持续高温加快浆纱装置的损耗，高温条件会对工厂工人产生安全隐患^[10]，最后高温浆纱也不适用于羊毛、粘胶的经纱上浆。此外，淀粉浆液低温下会发生老化，形成不可逆的凝胶^[11]，浆液的有效成分下降，会造成浆纱质量的降低，这些因素都严重影响淀粉在纺织上浆中的应用。

由于天然淀粉固有的结构问题，对纤维的上浆需在高温下进行，且浆纱性能不足，为了满足淀粉对经纱上浆的需求，可以通过改变淀粉的结构来提升淀粉的经纱性能，拓展淀粉对浆纱应用^[12]。通过淀粉结构的变化，可将变性淀粉可划分为以下三大类^[13]：

（1）转化淀粉^[14]主要品种有酸解淀粉^[15]、氧化淀粉^[16]等。其中氧化淀粉是

通过氧化剂的氧化作用，使淀粉发生氧化而制备的。氧化淀粉的糊化温度和黏度降低，浆液的透明度、稳定性和成膜性能较好，应用范围较广。

(2) 淀粉衍生物^[17]是通过对淀粉进行化学变性处理，在淀粉分子链上引入化学官能团^[18]而制备的，通过引入的官能团进行分类，可分为交联淀粉^[19]、酯化淀粉^[20]、醚化淀粉^[21,22]。交联淀粉是采用交联剂与淀粉分子上发生羟基反应，将多个淀粉分子连接起来而形成的，其主要作用是提升淀粉的热稳定性。酯化、醚化淀粉是一定的反应条件下，淀粉与酯化剂或醚化剂发生酯化或醚化反应而制备的。酯化或醚化变性可在淀粉上引入相应官能团，阻碍淀粉分子间羟基的缔合，可以起到增塑作用^[23]。

(3) 接枝淀粉^[24]多是采用引发剂引发淀粉分子上羟基脱氢形成氧自由基，引发接枝单体聚合成聚合物链，接到淀粉大分子上所制备的，接枝淀粉接枝不同种类单体具有不同的性能变化。

1.3 淀粉低温上浆的研究现状

众所周知，淀粉在冷水中不溶解，加热温度高于 65 °C 后才开始溶胀糊化，一般在投入使用前需经过加热糊化过程^[25]。通常根据上浆时浆液温度的高低，将高于 95 °C 称为高温上浆^[26]，低于 80 °C 的称为低温上浆^[27]。淀粉高温上浆时常存在以下三类问题：(1) 浆纱过程中浆液表面容易结皮，随着时间增长，淀粉分子持续分解，浆液的稳定性有明显波动^[28]。(2) 高温煮浆和持续的高温上浆会消耗大量能源，影响浆纱上浆的工作环境，严重缩短器械的使用寿命。(3) 羊毛、粘胶等热敏感型经纱在高温高湿条件下会出现强力剧降或张力不均等性能损伤^[29]。若能实现降低浆纱温度，同时具有良好的浆纱性能，不仅能解决上述高温上浆存在的问题，改善经纱上浆过程中的工作环境，还能解决持续高温带来的一系列安全问题。

淀粉浆液在低温时会发生老化，随着温度降低，浆液中的能量衰减，淀粉分子运动减弱，分子间羟基易发生缔合作用而形成凝胶或发生凝沉^[30,31]，致使淀粉难以应用于经纱低温上浆。为了改善淀粉对经纱的低温上浆性能，已有学者对淀粉的低温上浆效果开展了以下研究。

吴兰娟等人^[32]采用 Fe^{2+} - H_2O_2 氧化还原引发体系，以丙烯酸 (AA) 和丙烯酸甲酯 (MA) 作为接枝单体，制备了总接枝率 3.7~8.04% 的两嵌段接枝淀粉 (PAA-g-S-g-PMA)，以酸解淀粉 (ATS) 为对比，考察了这种接枝变性对淀粉浆液性能和低高温上浆性能的影响。结果表明，PAA-g-S-g-PMA 增强了浆液黏度稳定性和对棉、聚乳酸和涤纶纤维的黏附性能。PAA-g-S-g-PMA 在 55 °C 下的浆纱性能比在 95 °C 下有所减弱，但减弱幅度明显小于 ATS，仍高于 ATS 在 95 °C 的浆纱性能。

李伟等人^[33]制备马来酸酯化淀粉 (MS) 和磺基丁二酸酯化淀粉 (SSS)，研

究 MS 和 SSS 在低温条件下的浆液稳定性、黏附性能及其浆膜性能。结果表明,取代度为 0.04 的 MS, 在 50~60 °C 范围内具有良好而黏度热稳定性, 对粘胶纤维具有良好的黏附性能, 同时提高了浆液的低温抗老化能力, 增强了淀粉浆膜性能。取代度为 0.036 的 SSS, 进一步缓解了淀粉的低温老化, 提高了淀粉在 60 °C 下的黏附性能和膜性能。

刘志军等人^[34-36]分别对淀粉进行醋酸酯化、氨基甲酸酯化和磷酸-氨基甲酸酯化改性, 通过探讨了三种酯化改性方式对淀粉浆液低温难度稳定性, 以及对粘胶纤维低温黏附性能的影响。通过实验结果分析, 三种酯化淀粉浆液在 60~80 °C 范围内均有较好的黏度稳定性和黏附性能, 一定程度上提升了淀粉的低温抗老化能力, 提高了淀粉对粘胶纤维的低温黏附性, 有助于提高淀粉对粘胶纤维的低温上浆性能。

王忠梁等人^[37]在酸化预处理后, 以环氧丙烷为醚化剂, 制备了不同取代度羟丙基淀粉, 探讨了羟丙基淀粉在中温条件下的浆液性能及其对棉纱和涤棉纱经纱的上浆性能。结果表明, 在 65 °C 下的羟甲基淀粉具有优异的浆液性能、较好的浆膜性能。在加入阴离子渗透剂后, 羟甲基淀粉 65 °C 下拥有与高温相近的性能。

赵乐强等人^[38]通过在浆纱机浆槽中加入一个超声波震荡装置, 对比分析了加装超声波震荡装置前后, 聚乙烯醇 (PVA) 与接枝淀粉混合浆料对麻/维混纺纱低温上浆性能。结果表明, 在低温上浆中, 超声波可提高浆纱断裂强力、断裂伸长率、上浆率, 提升浆纱耐磨性、毛羽指数, 有助于提高麻/维混纺纱的低温上浆性能。

综上所述, 通过对淀粉的化学改性或加入物理装置, 可在一定程度上提升淀粉的低温上浆性能, 解决低温上浆存在的问题。同时也可以发现上述的低温上浆, 还是淀粉在 95 °C 下糊化后, 再降低至中低温下保温后对经纱进行上浆。因此上浆工序较为复杂, 高温糊化会消耗大量能源, 同时也存在一定的安全隐患。因此, 开展变性淀粉低温可溶方向的研究, 实现低温可溶淀粉的研发, 及其在低温条件下直接糊化成浆液并用于经纱的低温上浆, 在对改善淀粉低温上浆效果上具有重要意义, 拓展适用于低温上浆的变性淀粉品种。

1.4 低温可溶淀粉的研究现状

传统高温浆纱工艺仍广泛被应用于纺织生产中, 在高温煮浆和经纱的高温上浆过程中, 不仅需要较长时间, 而且工艺流程较为复杂。因此, 开展一种在低温甚至常温下即可在水中溶解成浆的低温可溶淀粉研究非常必要, 在低温下溶解然后直接应用于经纱低温上浆的, 可实现节约能源, 优化上浆工艺。

低温可溶淀粉的相关研究主要有羧甲基类淀粉^[39]、接枝淀粉^[40]、半糊化淀粉^[41]、预糊化淀粉^[42]以及颗粒状冷水可溶淀粉^[43]五大类。羧甲基类淀粉浆具有

亲水性强、易糊化等优点，但浆液黏度过大，适用范围较小；接枝淀粉的水溶性受接枝单体的影响，而且制备成本较高，不适用于工业纺织生产；半糊化淀粉存在浆液稳定性和上浆均匀性不足的问题，限制了半糊化淀粉的发展和应用；预糊化淀粉白度和浆液稳定性较差；颗粒状冷水可溶淀粉（GCWS）浆液稳定和保水性较好，多用于食品制药行业。但淀粉成浆后黏度较低，浆纱性能提升较弱，在经纱低温上浆方向存在一定限制。因此，学者们针对低温可溶淀粉进一步开展了相关的研究。

王洋等人^[44]以高频冷冻振动球磨法制备了冷水可溶性淀粉，探究了冷水可溶性淀粉在冷水中的溶解性能。结果表明，在冷水中溶解度达到 70%以上，是未处理淀粉的 20 倍以上。

曹新伟等人^[45]以马铃薯原淀粉为基础，通过醇碱法制备了 GCWS 淀粉，探究在 65~95 °C 下两种淀粉的浆液性能和上浆性能变化，结果表明，在 65~95 °C 时，该冷水可溶淀粉的浆液黏度降低，符合浆料低黏度的要求，在 75~95 °C 浆纱性能和马铃薯氧化淀粉（95 °C）性能相近。

Shen 等人^[10]以酸解淀粉为原料，在 pH 为 11~12 下，发生醚化反应引入了羟丙基取代基，制备出羟丙基淀粉（HPS）。HPS 摩尔取代度大于 0.1，可实现在 60~65 °C 下水溶。在 65 °C、95 °C 下分别溶解的 HPS 具有相近的浆液性能，HPS 在中温条件下拥有较好的浆液稳定性和膜性能。

杨树等人^[46]采用酸解-醋酸酯化工艺，制备中温水溶醋酸酯淀粉。醋酸酯淀粉取代度达到 0.139 时可在 65 °C 下溶解，取代度为 0.2047 时的糊化温度为 62.5 °C，溶解度达到 91.7%，浆液性能与高温溶解时性能相近。以 SPR 中温水溶淀粉作为对照组，通过对棉和涤棉细纱进行浆纱实验，探明醋酸酯淀粉低温浆纱性能。实验结果表明，醋酸酯淀粉中温浆纱性能由于 SPR 淀粉，浆纱断裂强度、断裂伸长率、耐磨性能和毛羽指数等性能达到纱线织造需求。

周丹等人^[47]对淀粉进行了季铵阳离子化和常压多元醇法改性，制备了中低温水溶淀粉浆料。探讨了中温水溶季铵阳离子淀粉的结构、浆液、浆膜和浆纱性能变化。实验结果表明：该淀粉取代度达到 0.0301 时，在 65 °C 下可以溶解，溶解度高达 96.1%。对纤维黏附性能强，成膜性好，具有良好抗凝沉性。高温上浆时可满足浆纱需求，但在中温浆纱时需要添加渗透剂以提高浆液渗透性。

由以上研究可知，通过物理法、通过醇碱法、多元醇法及化学变性法等实现淀粉低温可溶，仍存在：淀粉溶解温度较高，能实现的上浆温度较高，致使能源消耗大等问题，限制了淀粉在低温上浆中的应用。若能进一步降低淀粉在水介质中的溶解温度，开发出更低温度甚至常温下可溶淀粉，并在此温度下具有良好的上浆性能，对低温上浆领域的发展具有重要促进作用。

1.5 本课题的研究意义和主要研究内容

1.5.1 研究意义

淀粉资源丰富、绿色环保，广泛应用于纺织、造纸、食品等领域^[48]。但其本身固有的结构特点，致使其低温无法溶解，浆液低温下容易老化，无法实现良好的低温浆纱效果。由上文可知，目前开展的淀粉低温上浆研究，主要还是先高温下糊化淀粉成浆液，再降低到所需的温度保温后，进行经纱上浆应用，存在调浆工序复杂、上浆温度仍较高等问题；而目前开发的低温可溶淀粉浆料，虽提升了淀粉在水中的低温溶解性，但实现淀粉可溶的方法仍存在一定的不足，如：实现淀粉低温溶解的温度较高（通常 65℃ 左右）等。因此，本课题针对这些问题开展研究工作，期望能开发出可在更低温度，甚至常温下即可水溶的低温可溶淀粉，在低温溶解成浆后，直接进行经纱上浆，省去中间加热和保温环节，优化浆纱工艺，进一步节约能源对整个上浆领域的发展具有重要意义。

1.5.2 主要研究内容

本课题主要开展以下三个方面的研究内容：

（1）低温可溶马来酸酯化-磺化淀粉（MSS）的制备及低温上浆性能研究

对玉米淀粉进行酸解预处理后，以马来酸酐为酯化剂，采用干法工艺制备了具有不同取代度的马来酸酯化淀粉，进一步以亚硫酸氢钠（SHS）为磺化剂，采用干法工艺制得了具有不同取代度的 MSS 样品。采用 SEM、能谱分析（EDS）等对其进行表征，滴定分析方法测定其取代度，并对其水溶性、透光率、表观黏度、黏附性能、膜的断裂强度、断裂伸长率、耐屈曲等性能进行测试分析，探明 MSS 的低温水溶性，明确取代度和浆液温度对 MSS 浆液的表观黏度、黏度稳定性、透光率及对羊毛、粘胶和棉纤维黏附力等性能的影响规律，确定合适的取代度和低温温度范围。

（2）低温可溶季铵化-马来酸酯化-磺化淀粉（QMSS）的制备及低温上浆性能研究

在上述研究基础上，采用干法工艺，制备出不同变性程度的 QMSS 样品，对其进行 EDS、SEM 等表征分析，采用凯氏定氮法测定含氮量，以测定季铵化变性程度，评价 QMSS 的低温可溶性，将 MSS 与 QMSS 的性能进行比较，探明季铵化对 MSS 性能的提升，考察取代度和浆液温度对 QMSS 浆液的黏附等性能的影响规律，确定合适的取代度和低温上浆温度。

（3）低温可溶淀粉的浆纱性能研究

在前两步研究基础上，选取合适取代度的 MSS 和 QMSS 分别对羊毛、粘胶和棉纱进行高低温浆纱实验，通过分析浆纱的增强率、减伸率以及浆纱表面毛羽降低率和耐磨性能的变化规律，评价 MSS 和 QMSS 淀粉样品的低温浆纱效果，揭示本课题变性淀粉样品在更低经纱上浆温度下应用的可行性。

1.5.3 课题技术路线

制备季铵化-马来酸酯化-磺化淀粉浆料的流程为：玉米原淀粉酸解→酸解淀粉马来酸酯化-磺化→马来酸酯化-磺化淀粉季铵化，分别制得低温可溶马来酸酯化-磺化淀粉和低温可溶季铵化-马来酸酯化-磺化淀粉。通过 1.5.2 的性能测试，筛选合适取代度和上浆温度，最后分别对羊毛、粘胶和棉纱进行浆纱实验。本课题中两种低温可溶淀粉的制备及性能测试路线图如图 1-1 所示。

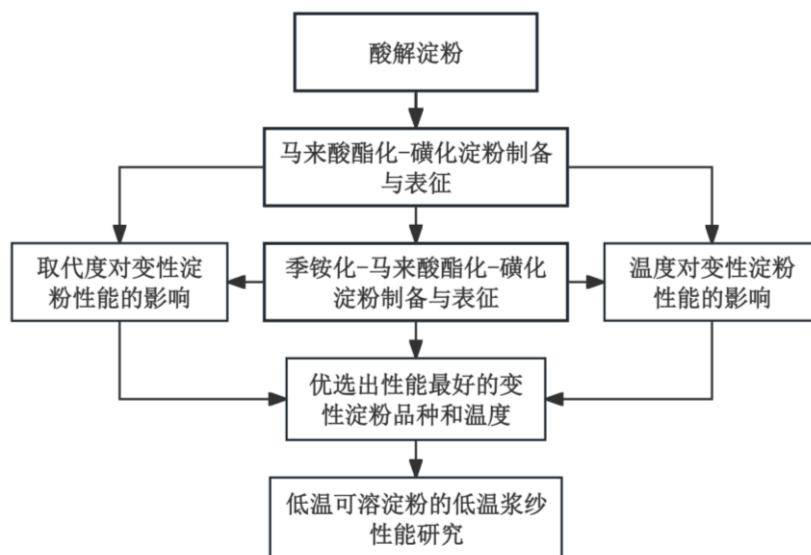


图 1-1 课题技术路线图

Figure 1-1 Technical roadmap of the project

第2章 低温可溶马来酸酯化-磺化淀粉的低温上浆性能研究

2.1 引言

纺织服用热敏感型纤维主要有羊毛和粘胶纤维。在高温高湿状态下会存在强度下降和张力不均等问题^[49]。因此，对于这些热敏感型纤维纺制的经纱必须采用低温上浆。而淀粉浆料上浆多采用高温糊化上浆，即使在低温上浆的应用中，也往往是需要先在 95 ℃ 下进行糊化成浆，在低温保温后再进行经纱上浆，这样的煮浆调浆过程，不仅工序操作复杂，同时也会消耗大量能源。因此，若能开发出可在更低温度，甚至常温下即可水溶的低温可溶淀粉，低温溶解成浆后，直接上浆使用，省去中间加热和保温环节，对优化浆纱工艺、节约能源具有重要意义。

然而，目前在化学改性制备低温可溶淀粉方面的研究还不是很常见，还需在相关方向着重进行研究工作。本章在酸解淀粉的基础上先进行马来酸酯化变性，制备不同取代度的 MS，然后在 MS 分子中的不饱和双键上引入强亲水性能磺酸基，期望通过引入具有强亲水性和空间位阻作用基团，能够提高淀粉与水分子间的亲和力和对淀粉分子中羟基间的缔合起到阻碍作用，以实现淀粉样品在较低温度甚至常温下直接糊化成浆，省去高温煮浆、上浆步骤，同时改善淀粉对粘胶等纤维的低温黏附性和它的浆膜力学性能。

2.2 实验部分

2.2.1 实验原材料

玉米淀粉由山东恒仁工贸有限公司提供，表观黏度 150 mPa·s。双股羊毛粗纱（线密度 737 tex）、粘胶粗纱（279 tex）、棉粗纱（线密度 372 tex），均由安徽华茂纺织股份有限公司提供。

2.2.2 实验试剂和仪器

本章所用到的主要实验试剂与仪器分别见表 2-1 与 2-2。

表 2-1 主要实验试剂
Table 2-1 The main chemical reagents

试剂名称	规格	生产厂家
马来酸酐（MA）	AR	上海麦克林生化科技有限公司
无水碳酸钠	AR	上海麦克林生化科技有限公司
盐酸	AR	国药集团化学试剂有限公司
亚硫酸氢钠（SHS）	AR	上海麦克林生化科技有限公司
无水乙醇	AR	上海麦克林生化科技有限公司
碘化钾	AR	上海麦克林生化科技有限公司
溴化钾	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
溴酸钾	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司

表 2-2 主要实验仪器
Table 2-2 The main experimental instruments

仪器名称	仪器型号	生产厂家
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
医用离心机	TDL-30B 型	山东百欧医疗科技有限公司
旋转式表观黏度计	NDJ-79	上海同济机电厂
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9070 型	上海三发科学仪器有限公司
低速搅拌器	NPDS-300	常州恩培仪器制造有限公司
循环水真空泵	SHZ-D (III)	上海力辰邦西仪器科技有限公司
多功能研磨机	CHY-7001	金华市莫菲家用电器有限公司
数字式织物厚度仪	YG1411A	宁波纺织仪器厂
多功能电子织物强力机	YG026D	宁波纺织仪器厂
智能数显多功能油水浴锅	HH-WO	巩义市予华仪器有限责任公司
电子天平	CP224C	奥豪斯仪器(常州)有限公司
紫外分光光度计	UV752N	上海佑科仪表有限公司

2.2.3 酸解淀粉 (ATS) 的制备

由于原淀粉的分子量较大, 形成浆液黏度较大、热稳定性较差, 浆液对经纱表面的铺展、对经纱内部的浸透性能不足, 进而影响浆纱质量。在使用之前, 需要适度的降低原淀粉黏度。酸解处理具体操作步骤如下^[50]:

称取 800 g (干重) 的玉米淀粉分散于 1200 mL 蒸馏水中, 配制成浓度为 40% 的淀粉乳。水浴升温至 50 °C, 向淀粉乳中缓慢滴加 150 mL (C=2 mol/L) 的稀 HCl 溶液, 滴加完成后恒速 (120 r/min) 搅拌反应 4 h。反应完成后, 使用浓度为 6% 的 Na₂CO₃ 溶液中和 pH 至 6-7, 抽滤洗涤 3-4 次后, 置于鼓风干燥机中 45 °C 下烘干, 取出粉碎并过 100 目的样品筛, 即得粉末状的 ATS 样品。

2.2.4 MSS 的制备

图 2-1 为 MSS 的反应方程式, 其干法制备过程具体如下^[51]: 称取不同质量的马来酸酐与酸解淀粉混合研磨均匀, 用保鲜膜密封放入设定温度的烘箱中,

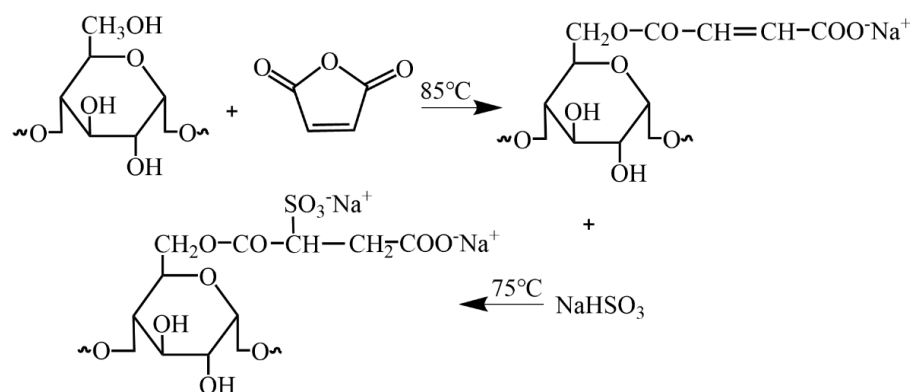


图 2-1 MSS 的合成反应方程及其分子结构

Figure 2-1 The reaction equation and molecular structure of MSS

反应设定时间, 中间每隔 10 min 均匀翻动淀粉。等反应物冷却后加入到乙醇水混合溶液中, 调节 pH 值至 6.5~7, 抽滤, 洗涤几次后得到白色粉状 MS。将 MS 与适量 SHS 放在研钵中研磨均匀, 密封放入设定温度烘箱, 反应设定时间, 中

间每隔 15 min 均匀翻动淀粉。反应结束后,将冷却至室温的淀粉溶于乙醇水混合溶液中,调节 pH 值至 6.5~7,洗涤数次后,放入 35 ℃烘箱烘干后,使用超细研磨机粉碎并过 100 目样品筛,装袋备用,即得粉末状的 MSS 样品。

2.2.5 表征分析

2.2.5.1 MSS 取代度的测定

取代度 (DS) 表示每个脱水葡萄糖单元羟基上取代的氢原子的平均数目^[52]。引入马来酸基和磺酸基后,基于溴加成原理测定双键的滴定法^[53],分别测定磺化前后样品中的双键,来确定 MSS 的取代度 (DS_S)。

根据公式 (2-1)、(2-2) 计算 MS 样品的酯化度 DS_M。

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \times C \times 0.0799}{W} \times 100\% \quad (2-1)$$

$$DS_M = \frac{162x}{79.904 \times \left(2 - \frac{97x}{79.904}\right)} \quad (2-2)$$

式中, x 是 MS 中马来酸酯取代基的溴值, %; V_1 和 V_2 分别是用于滴定空白和 MS 样品消耗的 Na₂S₂O₃ 标准溶液体积, mL; C 是 Na₂S₂O₃ 标准液的浓度, mol/L; W 是 MS 样品质量, g; 0.0799 是与 1 mL 浓度为 1.0 mol/L 的 Na₂S₂O₃ 标准溶液所相当的溴的重量, g; 79.904、162 和 97 分别是溴、脱水葡萄糖单元和马来酸酯取代基的相对分子质量。

根据下式 (2-3) 和 (2-4) 计算 MSS 的磺化效率 RE_S 和 DS_S。

$$RE_S = \frac{x - x_0}{x} \times 100\% \quad (2-3)$$

$$DS_S = \frac{DS_E \times RE_S}{100} \quad (2-4)$$

式中, x 是 MS 样品马来酸酯取代基中双键的溴值, %; x_0 为 MSS 样品的溴值, %。

2.2.5.2 能量色散 x 射线光谱 (EDS) 分析

在电子扫描显微镜上对 ATS 和 MSS 颗粒进行 EDS 分析,确定它们的元素组成,揭示淀粉分子中是否成功引入了磺基丁二酸酯取代基。

2.2.5.3 扫描电镜 (SEM) 分析

在电子扫描显微镜上观察 ATS 和 MSS 颗粒的表观形貌变化,揭示马来酸酯化-磺化后淀粉颗粒表面的形态变化。

2.2.6 性能测试

2.2.6.1 溶解度

ATS 和 MSS 样品的溶解度测试方法^[54]:将样品 (1.0 g, 干重) 与蒸馏水 (49 mL) 混合,在所需温度下搅拌加热 1 h。将形成的样品浆液以 3000 r/min 的速度离心 30 min。取一部分上层澄清液,在 130 ℃的烘箱中烘干后,在干燥器中冷却,并测其干重。溶解度 (S , %) 按下式 (2-5) 计算。

$$S = \frac{W_s \times W}{W_1 \times 1.0} \times 100\% \quad (2-5)$$

式中, W_s 是所取上清液的干重, g; W_1 是所取上清液的质量, g; 1.0 为样品质量, g; W 为总上清液的质量, g。

2.2.6.2 透光率

在淀粉糊化过程中, 浆液在 620 nm 下的透光率变化较为显著。透光率测试方法^[55]: 将样品与蒸馏水混合配制成水分散液 (质量分数为 1%), 在设定温度的水浴中加热 1 h 形成浆液, 在 620 nm 的吸收波长下, 使用紫外分光光度计测量其透光率。以蒸馏水作为空白对照。

2.2.6.3 浆液表观黏度及黏度热稳定性

测试方法参照文献^[56], 具体操作步骤如下:

将 24 g (干重) 的 ATS 或 MSS 分散于 376 mL 的蒸馏水中, 将混合搅拌均匀的淀粉乳液转移到三口烧瓶中。当温度达到所需温度时开始计时, 以 120 r/min 恒速搅拌 1 h 后, 每隔 30 min 用 NDJ-79 型黏度计测得一次黏度, 共测 5 次, 其中第一次浆液的黏度为表观黏度。浆液黏度热稳定性计算公式如 (2-6) 所示:

$$\text{黏度热稳定性} = \left(1 - \frac{n_{\max} - n_{\min}}{n} \right) \times 100\% \quad (2-6)$$

式中, n 是浆液表观黏度值, mPa·s; $n_{\max}$ 是 5 次黏度测试结果的最大值, mPa·s; $n_{\min}$ 是 5 次黏度测试结果的最小值, mPa·s。

2.2.6.4 黏附性能

将干重为 6 g 的 ATS 或 MSS 样品分散在蒸馏水 (594 mL) 中, 将混合搅拌均匀的淀粉乳液转移到三口烧瓶中。在机械搅拌 (120 r/min) 下升温到所需温度并保温 1 h, 形成样品浆液, 移入已提前在所需温度下保温的铁桶中, 把已缠绕好粗纱的金属框放入浆液中, 5 min 后取出, 晾干后获得轻浆粗纱样品。在 65% 相对湿度 (RH) 和 20 °C 的标准环境中储存 24 h 后, 测定轻浆粗纱样品的黏附力。参数设置如下: 拉伸速度为 150 mm/min, 夹持距离为 100 mm。

2.2.6.5 浆膜性能

(1) 浆膜制备^[57]: 分别称取干重为 24 g 的 ATS 或 MSS, 分散于 376 mL 蒸馏水中配制成水分散液, 升温到所需温度并搅拌保温 1 h, 形成浆液。将浆液倒在膜框中, 顺着膜框刮平浆液, 自然晾干, 裁剪成尺寸为 200 mm×10 mm 与 100 mm×5 mm 的条状试样各 20 个, 放置于 65%RH 和 20 °C 下平衡 24 h。

(2) 厚度测试: 将平衡好的条状试样, 置于厚度仪上测试厚度, 每种浆膜测试 20 个试样, 取其平均值。

(3) 力学性能测试: 设置电子织物强力机的拉伸速度为 50 mm/min, 夹持距离 100 mm, 将平衡后的条状试样夹持在电子织物强力机上, 测试其力学性能。测试记录 20 个试样的断裂强力和断裂伸长率, 取其平均值^[37]。按下列公式 2-7

计算浆膜断裂强度。

$$Q = \frac{P}{K \times D} \quad (2-7)$$

式中, Q 是浆膜断裂强度, MPa; P 是浆膜断裂强力, N; K 是浆膜宽度, mm; D 是浆膜厚度, mm。

(4) 耐屈曲性测试: 将平衡后的 100 mm×5 mm 条状试样, 在耐屈曲测试仪上测试其耐屈曲次数。测试 20 个试样, 剔除异常值后, 取平均值。

2.3 结果与讨论

2.3.1 MSS 表征分析

2.3.1.1 EDS 分析

通过 EDS 分析了 ATS 和 MSS 样品的元素组成, 如图 2-2 所示。ATS 样品主要元素是 C 和 O (图 2-2a)。相比之下, MSS 颗粒不仅含有 C 和 O 元素, 还含有 Na 和 S 元素, 如图 2-2b 所示。Na 元素存在于磺酸盐和马来酸酯基团中, S 元素存在于磺酸盐基团中。因此, 这两个元素证明了 MSS 样品的成功制备。

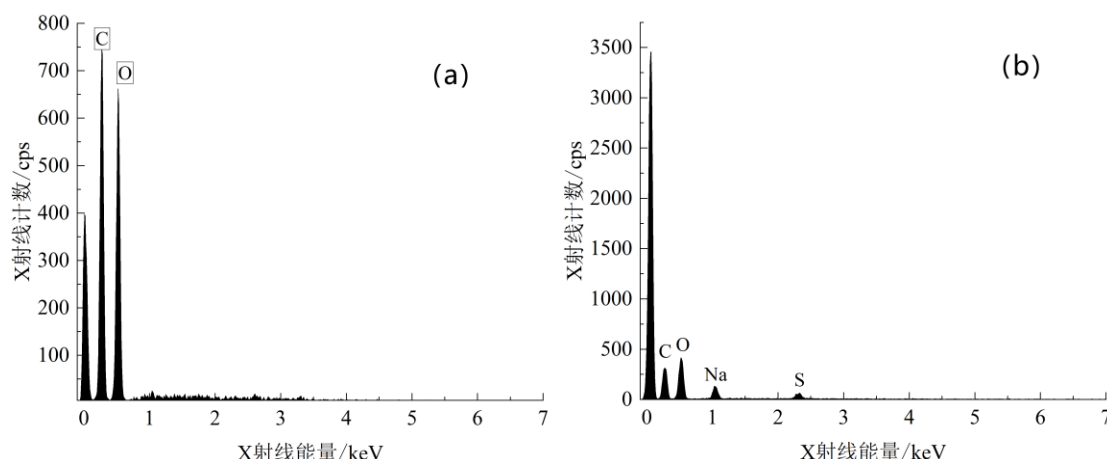


图 2-2 ATS (a) 和 MSS (b) 颗粒的 EDS 图

Figure 2-2 EDS of the ATS (a) and MSS (b) granules

2.3.1.2 SEM 分析

化学改性前后淀粉颗粒的表观形貌可以通过 SEM 技术进行表征和分析^[58]。本章利用此技术对 ATS 和 MSS 颗粒进行了表征, 如图 2-3 所示。很明显, 不同尺寸和形状的 ATS 颗粒表面光滑, 没有明显的凹痕 (图 2-3a)。相比之下, MSS 颗粒的表面显示出相当明显的损伤, 导致颗粒表面形成大量碎片, 颗粒不完整 (图 2-3b)。由于引入了亲水性取代基, 这种损伤有利于水渗透到淀粉颗粒内部, 有利于淀粉颗粒在水中的溶解。MSS 颗粒表面损坏的主要原因可能是酯化和磺化过程中的高温、酯化剂 (MA) 的强酸性和磺化剂 (SHS) 的强氧化性所导致的。

2.3.1.3 取代度结果分析

淀粉的马来酸酯化-磺化包括两个步骤: ATS 与 MA 的酯化反应, 进一步与

NaHSO₃ 的磺化反应。化学变性淀粉的变性程度（取代度）与其物理化学性质密切相关。表 2-3 呈现了马来酸酯化变性程度（DS_M）、磺化效率（RE_S）和马来酸酯化-磺化变性程度（DS_S）。从表中可观察到，DS_M 与添加到反应体系中的 MA 量呈正相关。MA 添加量从 10 g 增加至 50 g，对应的 DS_M 从 0.023 增大到 0.078。对于 MS 的磺化，添加到 MS 中的 SHS 量为 20-60 g，马来酸酯基团中双键的 RE_S 均在 90% 以上，使最终获得的 MSS 样品的取代度（DS_S）范围为 0.021-0.072。这些结果与 EDS 分析一起证实了 MSS 样品的成功制备。

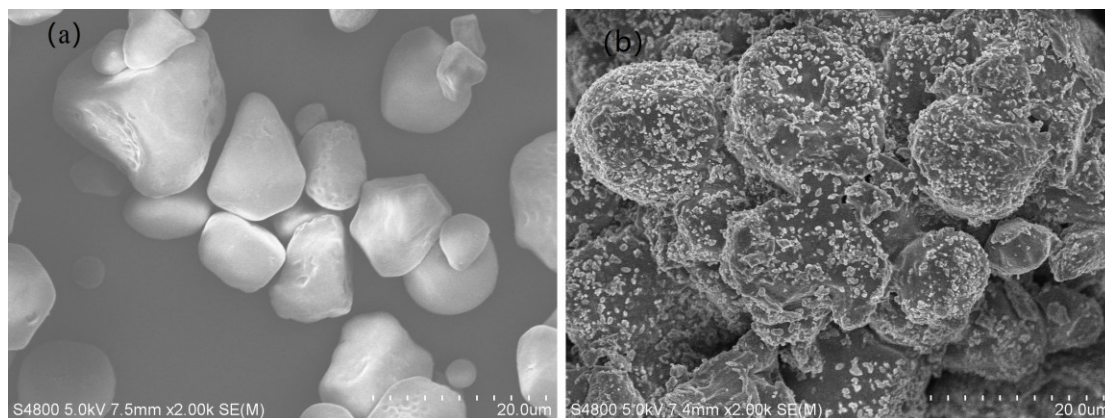


图 2-3 ATS (a) 和 MSS (b) 颗粒的 SEM 图

Figure 2-3 SEM images of the ATS (a) and MSS (b) granules

表 2-3 MSS 样品的取代度
Table 2-3 DS values of MSS samples

马来酸酯化		磺化		DS _S
MA 加入量/g	DS _M	SHS 加入量/g	RE _S /%	
10	0.023	20	92.9	0.021
15	0.036	30	90.9	0.033
25	0.054	40	90.8	0.049
35	0.067	50	91.3	0.061
50	0.078	60	92.4	0.073

2.3.2 取代度和温度对 MSS 上浆性能的影响

在后续讨论分析中，ATS 作为对比样来开展数据结果的对比分析。

2.3.2.1 对溶解度的影响

低温溶解度可以反映淀粉分子在低温水中溶解和糊化的能力^[59]。图 2-4a 反映了取代度对 MSS 分别在 65 °C 和 95 °C 下溶解度的影响（取代度=0 为 ATS）。可见，马来酸酯-磺化变性明显提升了 ATS 在水中溶解糊化的程度；在相同温度下，MSS 的溶解度随 DS_S 的增加而增大，但在 95 °C 下，MSS 的溶解度随着 DS_S 的增加仅略微增加，而 65 °C 下的溶解度随着 DS_S 增大而显著增加并在 DS_S=0.072 时基本接近其在 95 °C 时的溶解度。

图 2-4b 为 ATS 和 MSS（DS_S=0.072）在不同温度下的溶解度结果。众所周知，ATS 在水中的糊化温度在 60 °C 左右，因而其在低于 65 °C 时几乎很难糊化成浆，所以 ATS 低于 65 °C 无溶解度测试数据。随着温度升高，ATS 发生糊化而形成浆液的程度迅速升高，表现为 ATS 溶解度明显增大，在 95 °C 达到最大值

83.93%。65 ℃时，随着取代度的降低，MSS 溶解度降低，特别当 DS_s 低于 0.061 后迅速降低，这样会发生越来越多的淀粉颗粒因无法溶解而形成糊化成浆。 DS_s 为 0.072 的 MSS 在室温 25 ℃时即可在水中溶解，溶解度达到 84.47%，高于 ATS 在 95 ℃下的结果；在 40 ℃时 MSS 溶解度已基本接近 95 ℃下的结果，表明 MSS 在 40 ℃下即已呈现出优异的水溶成浆效果。

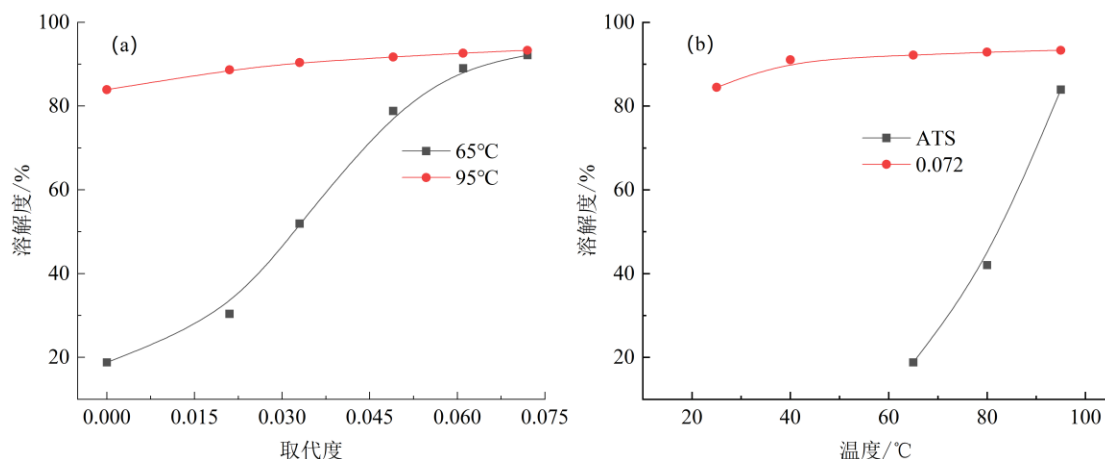


图 2-4 MSS 在不同取代度 (a) 和温度 (b) 下的溶解度

Figure 2-4 Solubility of MSS at different degrees of substitution (a) and temperatures (b)

2.3.2.2 对透光率的影响

淀粉浆液的透光率可以在一定程度上反映淀粉的溶解和糊化性能^[60]。通过研究透光率的变化，可以揭示 ATS 和 MSS 在不同条件下的水中溶解性和分散性。ATS ($DS_s=0$) 和 MSS 在不同取代度和温度下的透光率如图 2-5a 所示。可见，MSS 在 65 ℃和 95 ℃下加热保温 1 h 的透光率，明显高于 ATS 浆液的透光率。MSS 浆液的透光率随着取代度的增加而显著增加。亲水性的磺基丁二酸酯基团的引入，提高了淀粉与水分子之间的亲和性，使淀粉浆液更清澈透明，透光率能够显著提升，且透光率随基团引入量的增加而逐渐提升^[61]。透光率的提升意味着淀粉在水中的溶解性和分散性得到改善。

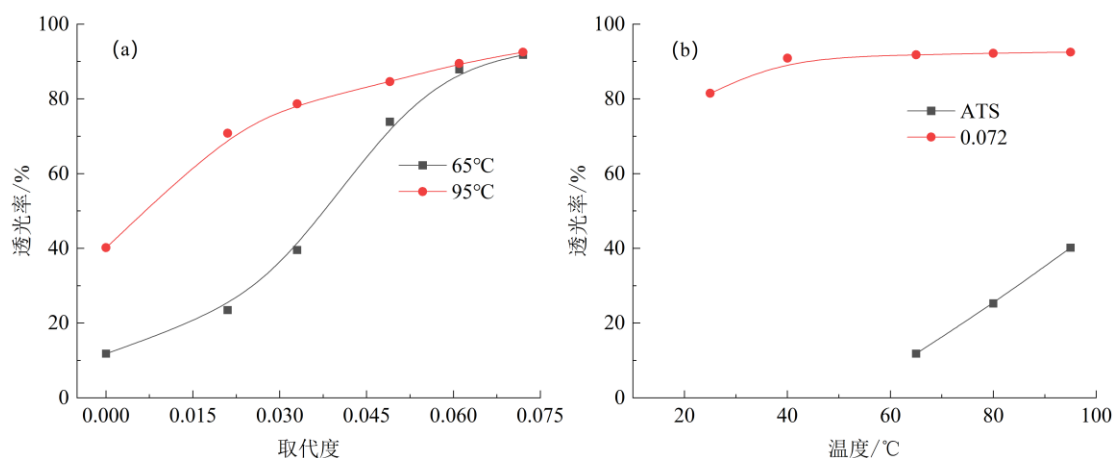


图 2-5 MSS 在不同取代度 (a) 和温度 (b) 的透光率

Figure 2-5 Transmittance of MSS at different degrees of substitution (a) and temperatures (b)

图 2-5b 为 ATS 和 DS_s 为 0.072 的 MSS 在 25 ℃至 95 ℃下保温 1 h 后的透光率。从 25 ℃到 40 ℃, MSS 浆液透光率提升较为明显, 40 ℃下的透光率达到 90.9%, 温度高于 40 ℃后透光率变化很小, 40 ℃下透光率已基本接近 95 ℃下的透光率结果。表明 MSS 具有良好的低温水分散性, 40 ℃下的 MSS 已基本达到其 95 ℃下的水溶性和分散性。

图 2-6 为不同取代度的 MSS 样品水分散液在 40 ℃下加热 1 h 后, 分别在室温下静置不同时间下的照片。图中从左往右试管 1 是 ATS 在 95 ℃下加热 1 h 后的照片 (作为对照), 试管 2~6 是 DS_s 为 0.021~0.072 的 MSS 在 40 ℃加热 1 h 后的照片。可见, 随着取代度升高, 试管中的 MSS 浆液逐渐趋于透明, 表明随着取代度的增加, MSS 浆液的透光率逐渐增大, 水溶性和水分散性逐渐提高, DS_s 为 0.072 最高, 与图 2-5 反映的结果是一致的; DS_s 为 0.072 的 MSS, 在 40 ℃下形成的浆液透光率明显好于 ATS 在 95 ℃下形成的浆液。另外, 可见 40 ℃下低取代度的 MSS 水溶性较低, 造成一部分的 MSS 仍保持颗粒状态, 没有溶解和溶胀或轻微溶解和溶胀, 随着时间的延长会快速沉淀下来; 随着取代度 MSS 水溶性较低增加, 沉淀物逐渐减少, DS_s 超过 0.061 后, 无沉淀产生, 显示 MSS 已完全溶解成浆; 随着时间的延长, 轻微溶解和溶胀的淀粉也会逐渐沉淀下来, 这种现象基本在 12 h 内结束。

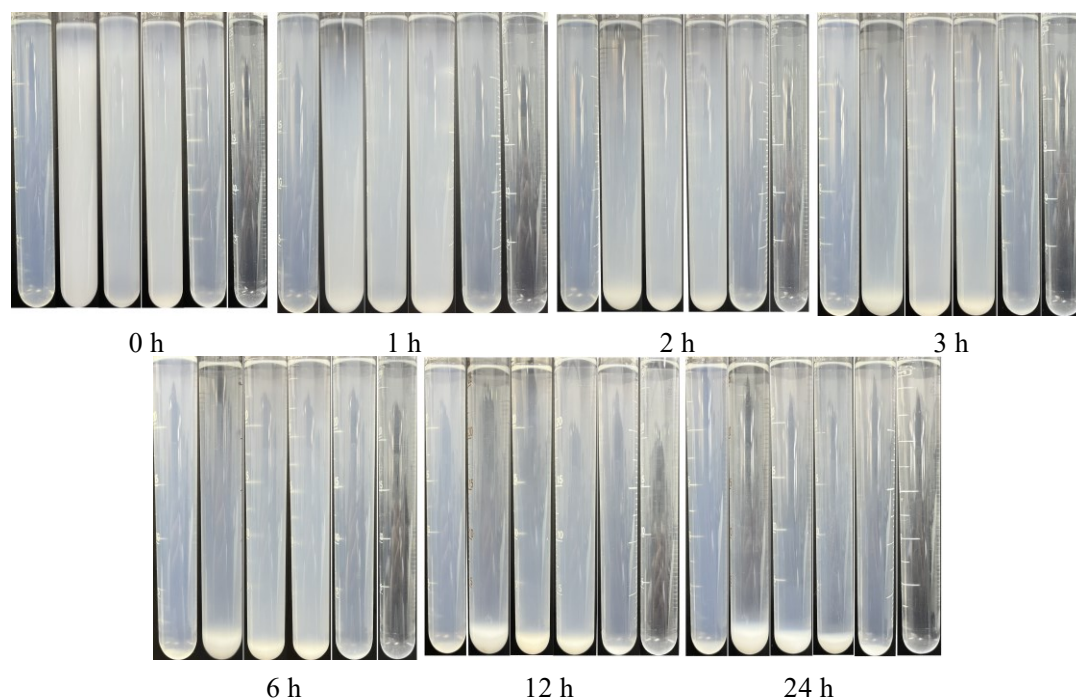


图 2-6 MSS 在 40 ℃下糊化 1 h 后保温 0-24 h 后的图片

Figure 2-6 The images of MSS gelatinized at 40 ℃ for 1 hour and then incubated for 0-24 hours

2.3.2.3 对浆液表观黏度及黏度热稳定性的影响

不同取代度和浆液温度对 MSS 浆液表观黏度的影响如图 2-7 所示。从图 2-7a 中可以观察到, 当温度为 95 ℃时, 随取代度的增加, MSS 浆液表观黏度从 2.5 mPa·s 增大到 5.3 mPa·s。主要是因为淀粉经马来酸酯化-磺化变性后, 在淀粉分

子链上引入的 SS 为强亲水性的基团, 提高了淀粉和水分子之间的亲和力, 从而增加的淀粉的表观黏度。此外, 引入的磺基丁二酸酯基团在水中带负电荷, 使淀粉分子间在水溶液中显示静电斥力, 而静电斥力会使淀粉大分子线团伸展, 起到增大黏度的作用^[32]。因此, 随取代度增加 MSS 浆液的表观黏度增加。另外, 65 °C 下的 MSS 浆液表观黏度要低于 95 °C 下的结果, 但随着取代度的增加, 差值越老越小, 且当 DS_s 为 0.072 时, 差值很小。主要原因是低取代度的 MSS 在 65 °C 下的水溶性低 (图 2-4 和 2-5 可揭示), 造成淀粉颗粒无法溶解成浆, 因而表观黏度低, 随着取代度增加, 溶解成浆的趋势增强, 使表观黏度增大。由图 2-7b 可以发现, 温度在 65 °C 之后 ATS 开始在水中发生糊化, 呈现出表观黏度值, 随着温度升高, 糊化趋势增强, 表观黏度值几乎直线型增加; 由前面图 2-4~2-6, 已揭示出在 25~95 °C 范围内, DS_s 为 0.072 的 MSS 具有优异的水溶性, 可以水溶成浆, 因而随着温度的降低, 它的表观黏度变化不大。

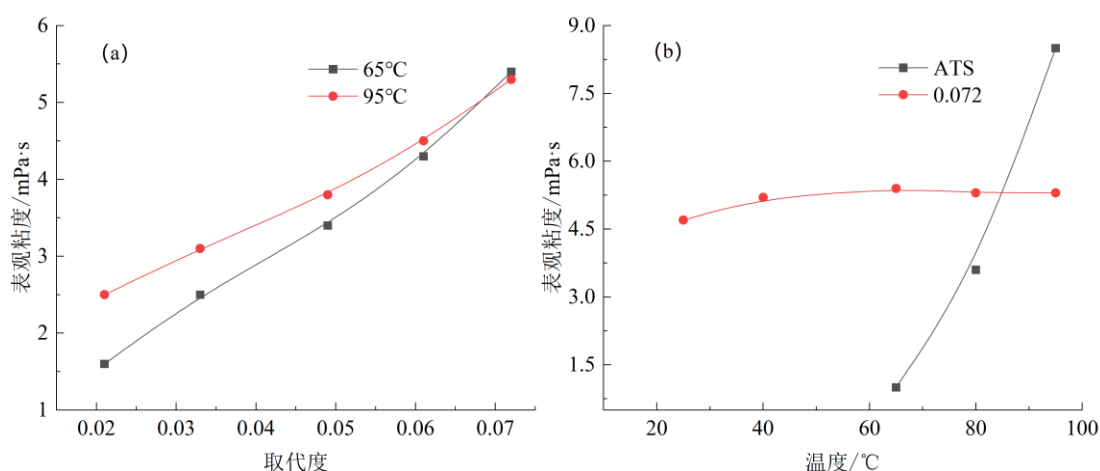


图 2-7 MSS 在不同取代度 (a) 和温度 (b) 的表观黏度

Figure 2-7 Apparent viscosity of MSS at different degrees of substitution (a) and temperatures (b)

表 2-4 为不同取代度 MSS 分别在 65 °C 和 95 °C 下的浆液黏度热稳定性。由表 2-4 可知, 95 °C 下, MSS 浆液的黏度热稳定性明显高于 ATS 浆液, 说明马来酸酯-磺化变性能明显改善淀粉浆液的黏度热稳定性。随着 MSS 取代度的增大, 黏度热稳定性在 65 °C 和 95 °C 都呈现升高的趋势, 且 DS_s 为 0.072 时达到最大值, 65 °C 与 95 °C 结果间的差值也逐渐减小, DS_s 达到 0.072 时, 差值已经很小为 0.02%。产生这种现象的原因应该主要还是因为随取代度增加, MSS 在 65 °C 时水溶性逐渐增大, 使无法溶解成浆淀粉颗粒对黏度热稳定性的负面作用减弱, 从而提升了黏度的热稳定性。

表 2-5 为 ATS 和 DS_s 为 0.072 的 MSS 在不同温度下的浆液黏度热稳定性。ATS 在 65 °C 及以下几乎不溶解, 无数据结果。随着温度降低, MSS 浆液的黏度热稳定性降低幅度不明显, 即使在室温 25 °C 下, 仍具有接近 90% 的黏度热稳定性, 明显高于 ATS 在 95 °C 下的黏度热稳定性, 温度升高至 40 °C, MSS 的黏度稳定性达到 92.3%, 再随着温度升高, 稳定性有所提升, 但幅度很小。MSS 浆液

在高温 95 ℃与低温 40 ℃的黏度热稳定性差值很低为 0.03%。分析原因可能是引入的 SS 基团具有亲水性，能够淀粉与水分子之间的亲和力，提高淀粉在水中的分散性能，同时利用空间位阻作用阻碍了淀粉分子间形成氢键趋势，起到明显的抗老化作用（从图 2-6 中 0~24 h 范围内，DS_S 为 0.072 的 MSS 浆液没有发生凝沉可揭示其没有发生低温老化）而产生的。

表 2-4 不同取代度 MSS 的黏度热稳定性
Table 2-4 Viscosity stability of MSS with different degrees of substitution

样品	取代度	黏度热稳定性/%	
		65 ℃	95 ℃
ATS	0	-	82.4
MSS	0.021	81.3	88.0
	0.033	84.0	90.3
	0.049	88.2	89.5
	0.061	90.7	91.1
	0.072	92.6	92.5

表 2-5 MSS 不同温度下的黏度热稳定性
Table 2-5 Viscosity stability of MSS at different temperatures

温度/℃	黏度热稳定性/%	
	ATS	MSS(0.072)
25	-	89.4
40	-	92.3
65	-	92.6
80	77.8	92.5
95	82.4	92.5

2.3.2.4 对黏附性能的影响

(1) 取代度对黏附性能的影响

图 2-8 显示 65 ℃和 95 ℃下，取代度对 MSS 与羊毛、粘胶和棉纤维间黏附性能的影响。由图 2-8 可见，MSS 对三种纤维的黏附力均明显好于 ATS (DS_S=0)，表明马来酸酯化-磺化变性能明显提升 ATS 对三种粗纱的黏附性能。随取代度增加，MSS 对三种纤维的黏附力均逐渐增大，DS_S 为 0.072 时达到最大值，对羊毛、粘胶和棉纤维的黏附力分别为 23.2 N、51.7 N 和 118.2 N；95 ℃下的黏附力要高于 65 ℃下的黏附力，且随取代度增加，黏附力降低幅度逐渐降低，当 DS_S 为 0.072 时，降低幅度不明显。ATS 样品在 65 ℃下的溶解度较低而不能完全糊化成浆液，不能对纤维产生高的黏附效果，所以测的黏附力值较很小。当 MSS 的 DS_S 大于 0.049 时，由于较多亲水取代基的引入，使 MSS 在 65 ℃下呈现出较高的溶解度，呈现出 65 ℃下对 3 种纤维较高的黏附性能。此外，在 65 ℃下，随着取代度的增加，MSS 浆液对纤维黏附性能的增加幅度逐渐降低，这是由于 MSS 在 65 ℃水中溶解糊化程度增大，相同干重的 MSS 在水中溶解成浆的量更多而促成的。由以上可知，DS_S 为 0.072 的 MSS 突显出对羊毛、粘胶和棉纤维的最强黏附性能。

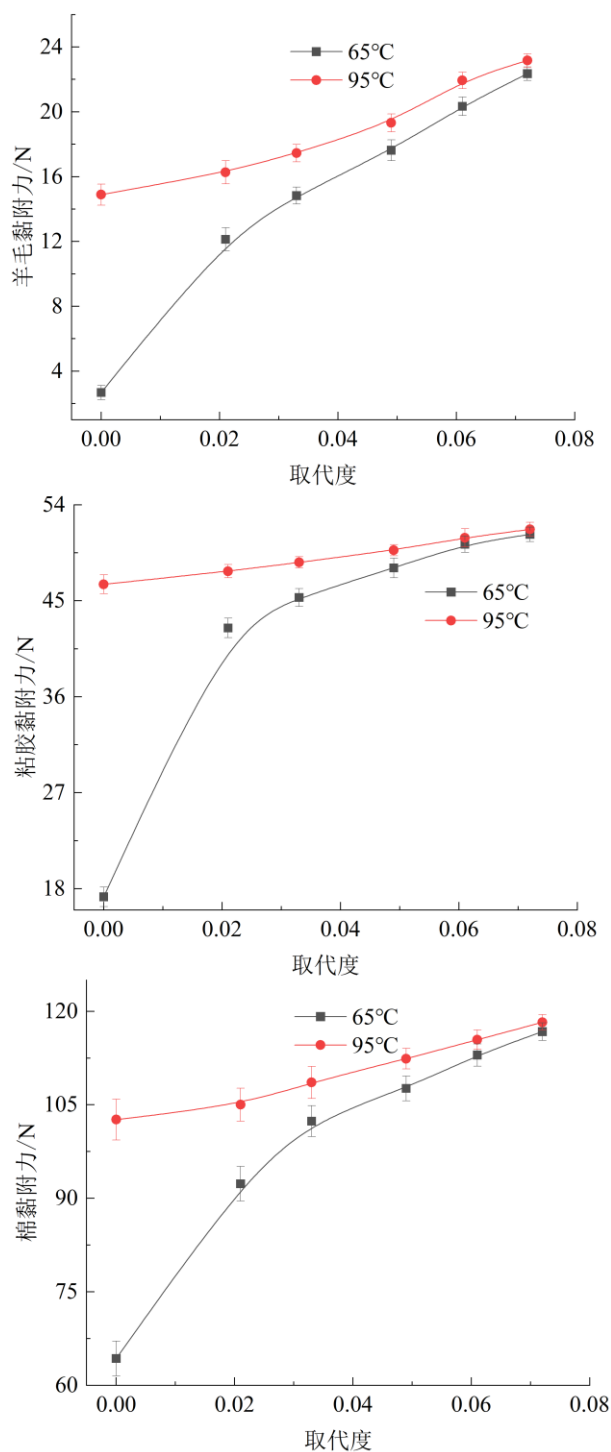


图 2-8 不同取代度下 MSS 对羊毛、粘胶和棉纤维的黏附力

Figure 2-8 Adhesion of MSS at different degrees of substitution to wool, viscose, and cotton fibers

淀粉大分子链上的羟基易于形成氢键，重新排列组合形成排列有序的大分子结构，从而致其老化。这种现象会使制得淀粉浆液存在分散不均匀问题，导致浆液在纤维表面上润湿和铺展较差。由于淀粉浆膜脆而硬，粗纱上黏附浆液会在水分挥发时发生收缩，会与纤维界面上产生高的内应力，这不利于淀粉浆液对纤维的黏合^[62]。因此，未改性的原淀粉对纤维的黏附效果较差。

经过马来酸酯化-磺化后，在 ATS 链上引入亲水性磺基丁二酸酯取代基，改

善了 ATS 的水分散性。水分散性的改善通常会改善浆料在纤维表面上的润湿和铺展效果,从而降低浆料与纤维界面发生界面损伤和应力集中的可能性,有利于 MSS 与三种纤维间的黏合。此外,引入的磺基丁二酸酯取代基具有亲水性能,水分子也属于增塑剂,可在淀粉与纤维间起到增塑的作用。还可以在淀粉链之间产生空间位阻作用,阻碍淀粉羟基之间因缔合而形成的有序排列,有助于减缓淀粉浆液的老化,对三种纤维的黏合中发挥积极作用。因此, MSS 浆液在对羊毛、粘胶和棉纤维的黏附性方面优于 ATS。

(2) 温度对黏附性能的影响

在确认 MSS 在 DS_s 为 0.072 时对羊毛、粘胶和棉纤维的最高黏附性之后,评价温度对比样 ATS 和 MSS (DS_s 为 0.072) 与三种纤维间黏附性的影响,如图 2-9 所示。由图 2-9 可知,温度对黏附性能产生了一定的影响,随着温度从 25 °C 升高到 95 °C, MSS 对三种纤维的黏附力逐渐增大,当温度升高至 40 °C 时,黏附力提升较大,对三种纤维的黏附力分别为 21.8 N、50.6 N 和 114.8 N,随着温度继续升高,黏附力增加并不明显。对比样 ATS 在 65 °C 下对三种纤维均具有很低的黏附性,随着温度升高而显著增加。即使在 25 °C 下, MSS 的黏附力均显著高于 95 °C 下 ATS 的黏附力。

如图 2-5 所示, DS 为 0.072 的 MSS 浆液在不同温度下均具有高透光率,这可以揭示 MSS 具有高水溶性,可以在不同温度下水中糊化形成浆液。此外,图 2-5 中结果还揭示了 MSS 的溶解度和水分散性随着温度的降低而略微降低,这种降低可能是 MSS 从 95 °C 到 40 °C 对纤维的黏附力略有降低的主要原因。此外,随着温度高于 65 °C, ATS 在水中逐渐开始糊化(这可以通过图 2-4 和 2-5 中结果来揭示)成浆,逐渐与纤维发生黏附而产生随温度增加而增大的黏附力。ATS 在 95 °C 可以糊化成浆的更加完全,从而与 65 °C 下的 ATS 相比,对纤维产生更强的黏附力。

ATS 经马来酸酯化-磺化变性至 DS_s 为 0.072,克服了 ATS 在低温下不能形成浆液的问题,从而在 25~95 °C 的温度范围内赋予 MSS 高的黏附力。 DS_s 为 0.072 的 MSS,温度从 95 °C 降低至 40 °C 的黏附力没有明显下降,这使其在 40 °C 下溶于水成浆后,在 40 °C 下对热敏感型经纱上浆时具有潜在的应用价值,将节省大量的能源消耗,并降低高温存在的潜在风险和对机械设施的损耗,也避免了普通淀粉浆料(如磷酸化淀粉^[36])需要在 95 °C 下糊化 1 h 形成浆液,然后降低到所需低温再保温使用的问题。

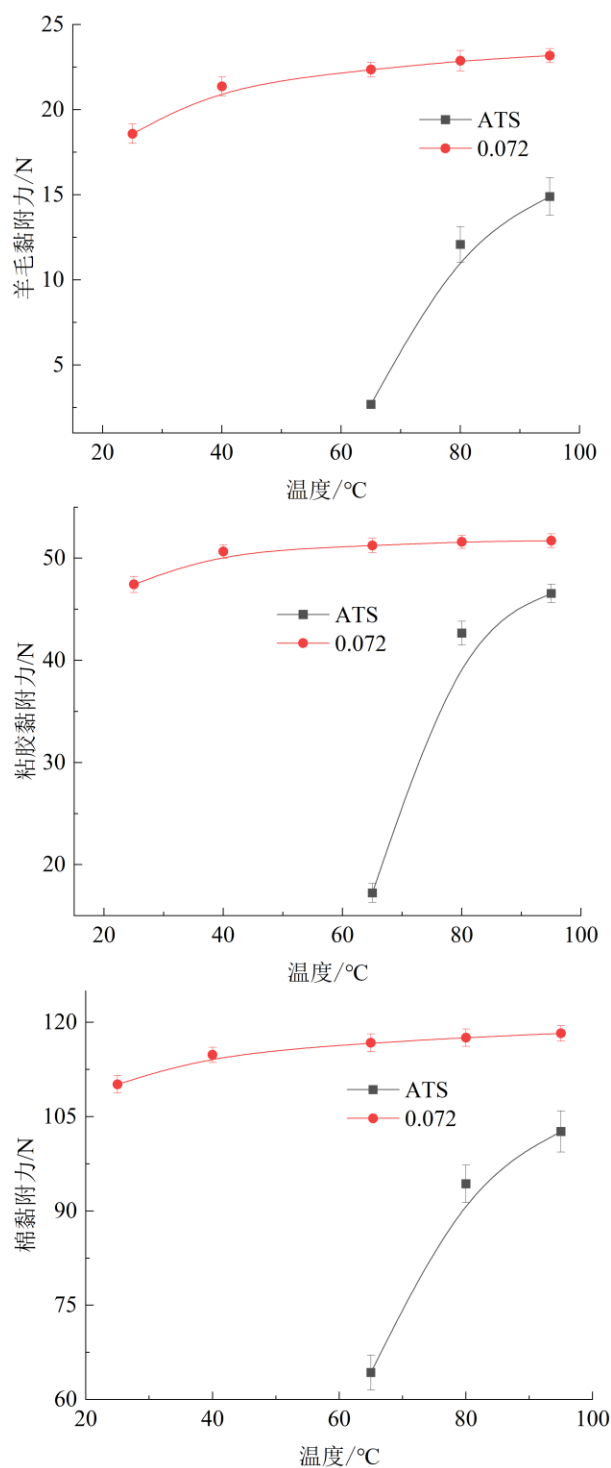


图 2-9 不同温度下 MSS 对羊毛、粘胶和棉纤维的黏附力

Figure 2-9 Adhesion of MSS to wool, adhesive, and cotton fibers at different temperatures

2.3.2.5 对浆膜性能的影响

(1) 取代度对膜性能的影响

分别利用 95 °C 和 65 °C 下的淀粉样品浆液进行浆膜的制备, 并对其力学性能进行了测定, 结果见图 2-10。由图 2-10 可知, 对 ATS 进行马来酸酯-磺化处理, 膜的断裂强度有所下降, 断裂伸长率呈现增大趋势。分析原因是浆液在成膜

过程中, 淀粉分子链间的羟基会重新缔合成氢键, 随着淀粉大分子链中磺基丁二酸酯取代基的引入, 利用空间位阻作用, 使淀粉分子间距增加, 干扰了淀粉分子羟基间的缔合, 从而阻碍了浆膜形成过程中淀粉分子链的有序排列^[63], 起到了内增塑作用, 提升了浆膜性能。

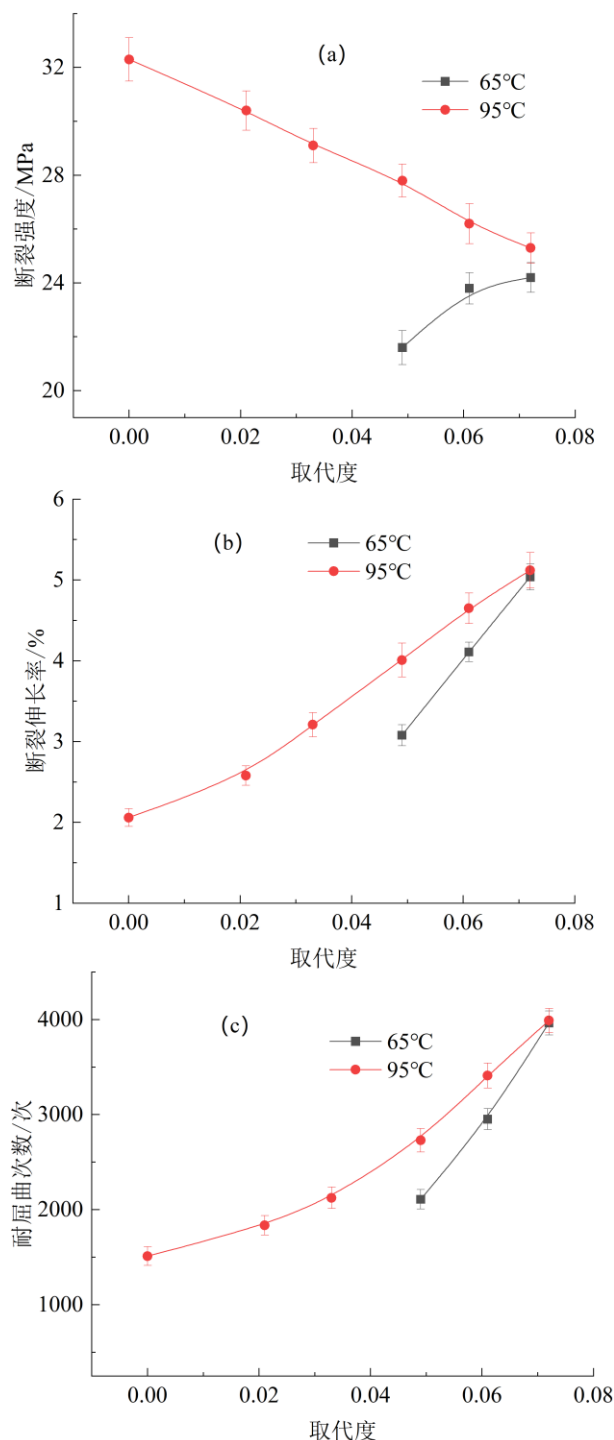


图 2-10 取代度对利用 95 °C 和 65 °C 下的 MSS 浆液所制备浆膜力学性能的影响
Figure 2-10 Influence of degree of substitution on the tensile properties of MSS films prepared with the pastes of 95 °C and 65 °C

在 95 °C 下, 随着 DS_s 从 0.021 上升到 0.072, MSS 浆膜的断裂强度从 30.4 MPa

降低到 25.3 MPa，而断裂伸长率从 2.58% 增加到 5.12%，耐屈曲性能也存在明显提升。在 65 °C 下，当 DS_s 低于 0.049 时，成膜性较差，没有提供其浆膜数据；随着 DS_s 大于 0.049，膜的断裂伸长率、断裂强度和耐屈曲次数都在增高。由于 MSS 取代度增大，其在 65 °C 的溶解度增大，浆液中的 MSS 含量增多，成膜的不溶颗粒减少，使膜断裂强度、断裂伸长率和耐屈曲性均增大。 DS_s 为 0.072 时，调浆温度由 95 °C 降低到 65 °C，浆膜的断裂强度有所下降，而断裂伸长率和耐屈曲性能变化不大，表明马来酸酯-磺酸盐基团的引入，能缓解淀粉浆液因温度降低而产生的老化，提高淀粉浆膜的韧性。

(2) 温度对膜性能的影响

图 2-11 示出了利用不同温度下 MSS (DS_s 为 0.072) 浆液所制备浆膜力学性能的结果。由图 2-11 可知，随着温度升高，MSS 的断裂强度和断裂伸长率、耐屈曲性能均呈现升高趋势。随着温度由 25 °C 升高至 95 °C，浆膜的断裂强度由 21.9 MPa 升高至 25.3 MPa，断裂伸长率由 4.82% 提升至 5.12%，耐屈曲性能由 3862.3 次提升至 3989.6 次。由图 2-4~2-6 可知，MSS 的溶解度和水分散性在 25~40 °C 范围内，有较多的增加，使该温度范围内 MSS 膜的断裂强度、断裂伸长率和耐屈曲次数有一定程度的增加，当温度高于 40 °C 后，MSS 溶解度和水分散性增大幅度轻微，使该温度范围内 MSS 膜的断裂强度、断裂伸长率和耐屈曲次数增加幅度不明显。

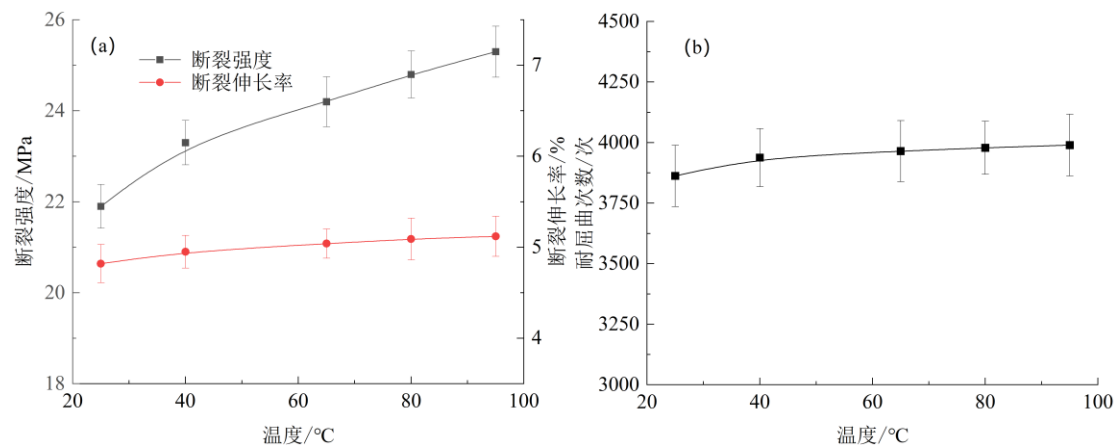


图 2-11 利用不同温度 MSS 浆液所制备浆膜力学性能

Figure 2-11 Tensile properties of the films prepared by MSS pastes at different temperatures

图 2-12a 为在 95 °C 下制备的 ATS 浆膜断截面的 SEM 图，从图中可以看出，ATS 断截面比较平整光滑，受力比较平均。由于 ATS 浆液温度下降后开始老化，淀粉分子间羟基重新缔合，形成有序排列，这使得成膜结晶度增大，受力较为均匀，浆膜的断裂强度升高，断裂伸长率和耐屈曲性能下降，浆膜的柔韧性较差。图 2-12b 为在 40 °C 下制备的 MSS 浆膜断截面的 SEM 图，从图中可观察到，MSS 膜的断截面平整度和受力均匀程度均下降，浆膜的断裂强度下降，断裂伸长率和耐屈曲性升高，说明对 ATS 的马来酸酯化-磺化变性，可以提高了淀粉低温成膜

的韧性。

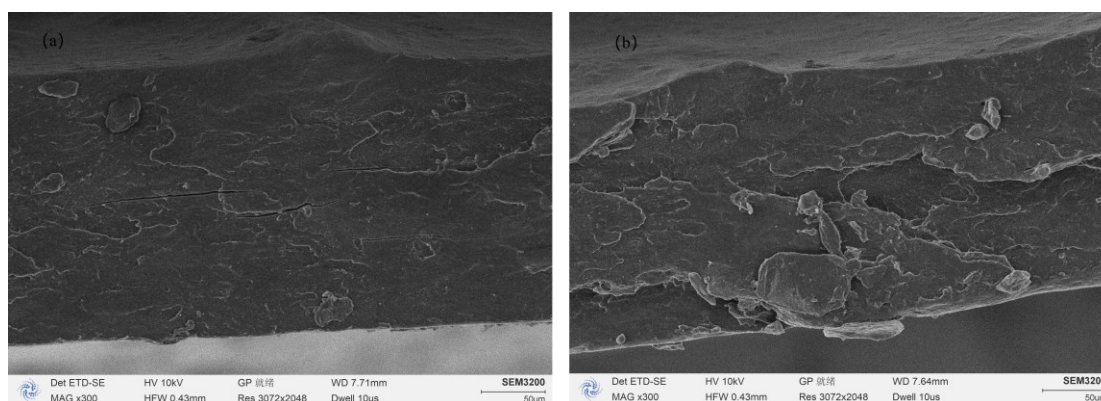


图 2-12 ATS 和 MSS 浆膜拉伸横断面的 SEM 图

Figure 2-12 SEM images of tensile cross-sections of ATS and MSS films

2.4 本章小结

本章通过对 ATS 进行马来酸酯化-磺化变性,制备了 DS_s 分别为 0.021、0.033、0.049、0.061 和 0.072 的 MSS 样品,对其进行了 EDS 分析和扫描电镜分析。以 ATS 作为对照组,在不同取代度和温度下,对 MSS 进行了溶解度、透光率、表观黏度、黏度热稳定性、黏附性能和膜性能的测试分析。通过研究分析得到如下结论:

(1) 通过 EDS 分析确定 MSS 样品中除了 ATS 中含有的 C 和 O 元素外,还含有 Na 和 S 元素,证实了 MSS 的成功制备;通过扫描电镜分析揭示 MSS 颗粒的表面显示出相当明显的损伤,导致颗粒表面形成大量碎片,颗粒不完整。这种损伤有利于水渗透到淀粉颗粒的内部,有利于淀粉颗粒在水中的溶解。

(2) 对 ATS 的马来酸酯化-磺化变性处理,改善了淀粉的水溶性和水分散性,提高了淀粉浆液的黏度热稳定性和成膜性能,增强了对羊毛、粘胶和棉纤维的黏附性能。在相同温度下, MSS 的溶解度、透光率和黏度热稳定性随着取代度增加而增大。当 DS_s 达到 0.072 时,在 65 °C 下的溶解度为 91.8%,透光率为 92.2%,黏度热稳定性为 90.4%。随取代度增加, MSS 对三种纤维的黏附力均逐渐增大, DS_s 为 0.072 时达到最大值,在 95 °C 下的黏附力略高于 65 °C 下的黏附力。随着取代度增加,在 95 °C 下 MSS 膜的断裂强度从 30.4 MPa 降低到 25.3 MPa,而断裂伸长率从 2.58% 增加到 5.12%,浆膜的韧性得到提升。 DS_s 为 0.072 的 MSS,不论是在 95 °C 还是 65 °C 下,均具有较好的溶解性、稳定性、黏附性能和浆膜性能,可作为优异的目标取代度,用于探究不同温度对 MSS 浆液性能的研究。

(3) DS_s 为 0.072 时, MSS 的溶解度、透光率和黏度热稳定性随着温度升高而增大。温度从 25 °C 提升至 40 °C,提升比较明显,溶解度为 93.2%,透光率为 90.9%,黏度稳定性为 92.31%,高于 40 °C 后提升很小。温度与黏附性能呈正向相关,随着温度从 25 °C 升高到 95 °C, MSS 对三种纤维的黏附力逐渐增大,

但当温度达到 40 °C 之后,黏附力增加并不明显。随着温度由 25 °C 升高至 40 °C,浆膜的断裂强度、断裂伸长率和耐屈曲次数增大至 23.3 MPa、4.95%和 3938.1 次,有明显提升,温度高于 40 °C 后,膜性能提升明显减少。DS_S 为 0.072 的 MSS 在 40 °C 下具有与 95 °C 下相近的溶解性、稳定性、黏附性能和浆膜性能。

综合以上数据结果,推荐取代度为 0.072 的 MSS 在 40 °C 下水溶成浆后,直接用于粘胶、羊毛及棉经纱的 40 °C 低温上浆中。

第3章 低温可溶季铵化-马来酸酯化-磺化淀粉低温上浆性能研究

3.1 引言

阴离子和阳离子淀粉是在原淀粉的基础上引入阴离子和阳离子基团，在一定程度上提高了淀粉使用性能，已广泛应用于造纸和纺织领域^[64]。由于 MSS 引入的磺基丁二酸酯基团在水中带负电荷，纤维素纤维也带负电荷^[65]。淀粉与纤维黏合界面上，因带同种电荷而产生静电斥力，不利于淀粉与纤维间的黏合，从而影响阴离子淀粉与纤维之间的黏附性能。因此，为缓解 MSS 与纤维之间的静电相斥，进一步引入带正电荷的阳离子基团，增强淀粉与纤维间的黏附性能^[66]。

因此，在第2章 MSS 基础上，本章以干法引入亲水性 3-（三甲基氯化铵）-2-羟丙基（TACHP）取代基，然后再以第2章的方法引入马来酸酯-磺酸盐基团，制备季铵化-马来酸酯化-磺化淀粉（QMSS），对其对表面形貌和元素组成进行表征分析，以及探讨取代度和温度对 QMSS 浆料低温水溶性、黏附性能等性能的影响，揭示 QMSS 在黏胶、羊毛和棉经纱低温上浆中应用的可行性。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料

本章所用材料参见第2章 2.2.1 的原料。

3.2.2 实验试剂和仪器

本章所用主要化学试剂参见表 2-1，其余试剂见表 3-1。

表 3-1 主要实验试剂
Table 3-1 The main chemical reagents

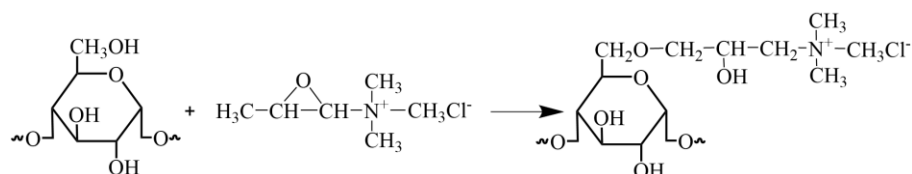
试剂名称	规格	生产厂家
3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵（CHPTAC）	AR	上海麦克林生化科技有限公司
氢氧化钠	AR	上海麦克林生化科技有限公司
浓硫酸	AR	国药集团化学试剂有限公司
硫酸铜	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
硫酸钾	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
硼酸	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
溴甲酚绿-甲基红混合指示剂	AR	以达科技（泉州）有限公司

本章所用主要实验仪器及设备参见表 2-2。

3.2.3 QMSS 的制备

季铵化-马来酸酯化-磺化淀粉（QMSS）合成的反应机理如图 3-1 所示。

第一步：季铵阳离子醚化反应



第二步：马来酸酯化-磺化反应

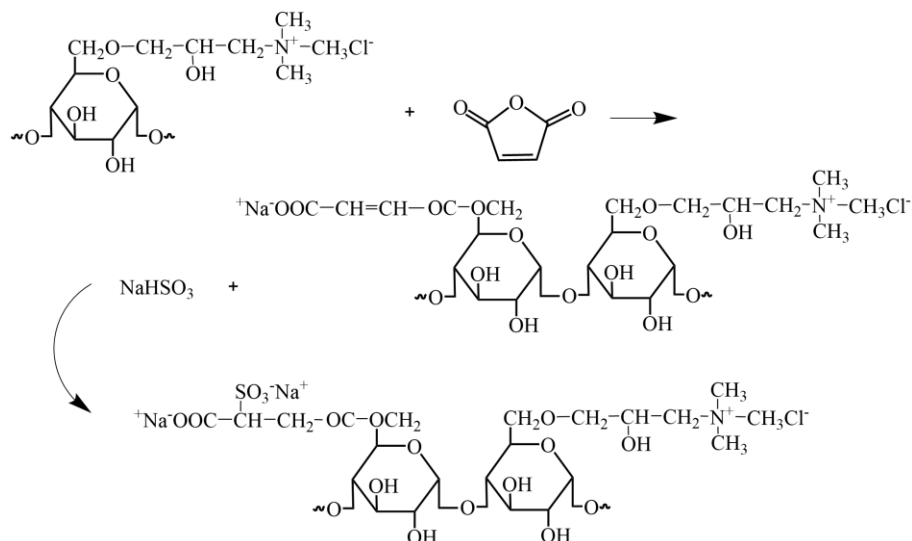


图 3-1 QMSS 合成反应方程

Figure 3-1 The synthesis reaction equation of QMSS

将 ATS 与适量 NaOH 混合研磨活化，加入 CHPTAC 和 NaOH 混合物后充分研磨，放入密封容器。在 60 °C 烘箱预烘 1 h 后，升温至设定温度反应一定时间，中间每隔 15 min 均匀翻动淀粉。反应结束后，将冷却至室温的淀粉溶于乙醇水混合溶液中，调节 pH 值至 6.5~7，洗涤数次后，放入 35 °C 烘箱烘干，烘干后粉碎并过 100 目的样品筛，即得粉末状的季铵化淀粉样品^[67]。下一步反应参见第 2 章 2.2.4。

3.2.4 分析表征

3.2.4.1 QMSS 取代度的测定

采用凯氏定氮法^[68]来测定 QMSS 样品的含氮量，按公式（3-1）计算样品的季铵化变性程度 DS_Q 。

$$DS_Q = \frac{162 \times (N_1 - N_2)}{14 \times 100 - 151.5 \times (N_1 - N_2)} \quad (3-1)$$

式中， N_1 是 QMSS 含氮量，%； N_2 是 ATS 含氮量，%；162 是 ATS 中葡萄糖糖基的相对分子质量；14 是氮的相对原子质量；151.5 是引入的 TACHP 相对分子质量减去氢相对原子质量的差值。

马来酸酯化-磺化变性程度测定参见第 2 章 2.2.5.1。

3.2.4.2 EDS 分析

具体操作参见第 2 章 2.2.5.2。

3.2.4.3 SEM 分析

具体操作参见第 2 章 2.2.5.3。

3.2.5 性能测试

3.2.5.1 ζ 电位

本章采用文献^[69]所述方法，配制质量分数为 0.1% 的淀粉乳，在 95 °C 下，以 120 r/min 搅拌保温 1 h 后，自然冷却至室温，使用马尔文 ZEN3700 型电位粒度分析仪测定淀粉样品的 ζ 电位。

3.2.5.2 溶解度

具体操作参见第 2 章 2.2.6.1。

3.2.5.3 透光率

具体操作参见第 2 章 2.2.6.2。

3.2.5.4 表观黏度和黏度稳定性

具体操作参见第 2 章 2.2.6.3。

3.2.5.5 黏附性能

具体操作参见第 2 章 2.2.6.4。

3.2.5.6 浆膜的性能

具体操作参见第 2 章 2.2.6.5。

3.3 结果与讨论

3.3.1 QMSS 表征分析

3.3.1.1 EDS 分析

通过 EDS 分析了 QMSS 样品的元素组成，如图 3-2 所示。MSS 样品主要元素是 C、O、S 和 Na（图 2-2）。如图 3-2 所示，QMSS 颗粒在 MSS 所含元素的基础上，还包含 N 元素。从图 3-1 中的反应方程式中可以看出，N 元素存在于引入的 TACHP 原子团中。由此证明了 QMSS 样品的成功制备。

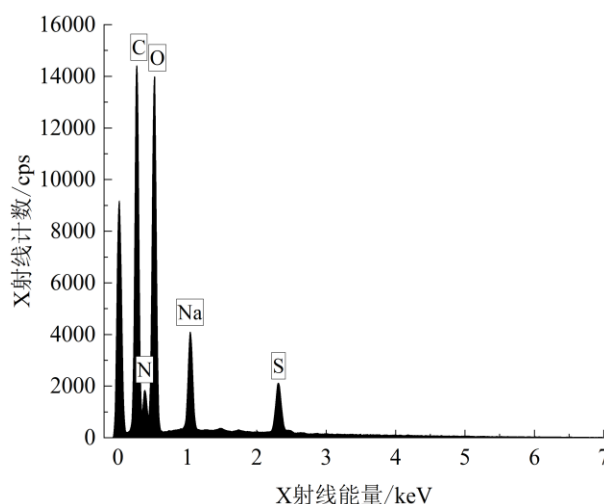


图 3-2 QMSS 颗粒的 EDS
Figure 3-2 EDS of the QMSS granules

3.3.1.2 SEM 分析

图 3-3 为 QMSS 颗粒的 SEM 图。与图 2-3 相比，淀粉颗粒表面有更加严重的破损，淀粉颗粒表面形成更大颗粒的聚集体，这种形态变化有利于亲水基团吸引水分子渗透到淀粉颗粒内部，促进淀粉颗粒吸水膨胀溶解。造成这种情况的原因可能是，第一步季铵阳离子醚化反应过程中，NaOH 的强碱性和高温环境下，以及酯化和磺化过程中的高温、MA 的强酸性和 SHS 的强氧化性对淀粉表面造成的损伤。

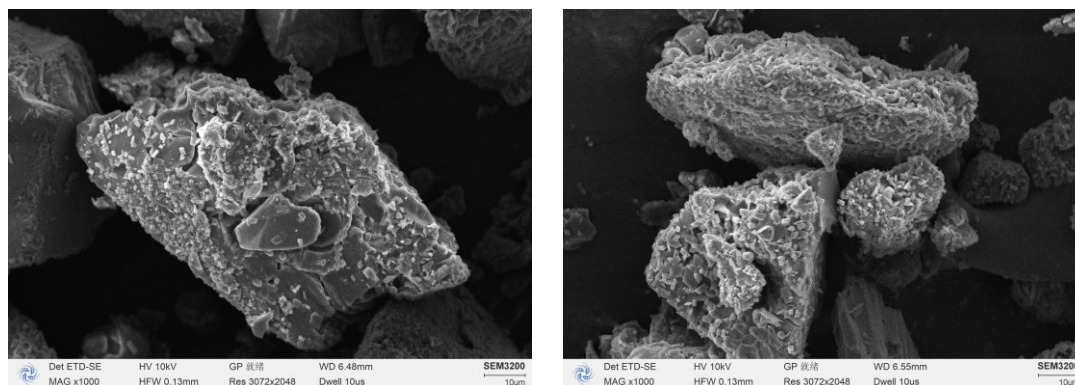


图 3-3 QMSS 颗粒的 SEM 图
Figure 3-3 SEM images of the QMSS granules

3.3.1.3 取代度结果分析

本章通过改变投入 CHPTAC 的质量来改变引入到淀粉大分子链上季铵阳离子的取代度，固定 MS 和 SHS 质量，制备了一系列具有不同总取代度的 QMSS 样品，结果如表 3-2 所示。从表中可以观察到，季铵化取代度随着 CHPTAC 的加入量增加而增大，加入量从 10 g 增加到 50 g，对应季铵化取代度从 0.026 增大到 0.075。加入 MA 和 SHS 的量为分别 50 g 和 60 g，对应马来酸酯化-磺化取代度 (DS_s) 为 0.072。最终制得 QMSS 样品的取代度 (DS_Q) 范围为 0.098~0.147。此结果与 EDS 分析一起证实了 QMSS 样品的成功制备。

表 3-2 QMSS 样品的取代度
Table 3-2 DS values of QMSS samples

淀粉样品	投入 CHPTAC 质量/g	季铵化取代度	投入 MA 质量/g	投入 SHS 质量/g	马来酸酯化-磺化取代度	总取代度
QMSS	10	0.026	50	60	0.072	0.098
	15	0.035	50	60	0.072	0.107
	20	0.042	50	60	0.072	0.114
	30	0.056	50	60	0.072	0.128
	40	0.069	50	60	0.072	0.141
	50	0.075	50	60	0.072	0.147

3.3.2 取代度和温度对 QMSS 上浆性能的影响

在后续讨论分析中， DS_s 为 0.072 的 MSS 作为对比样来开展数据结果的对比分析。

3.3.2.1 对溶解度的影响

图 3-4a 反映了取代度对 QMSS 分别在 65 °C 和 95 °C 下溶解度的影响。由图 3-4a 可知, 95 °C 下 QMSS 在水中溶解度随着取代度增大而变化不明显, 溶解度均大于 90%。在 65 °C 下的溶解度随着取代度增大, 先是缓慢下降, 当取代度大于 0.114 后, QMSS 的溶解度有着明显的降低。原因可能是制备过程中, 随着取代度的增大, 醚化剂和 NaOH 的加入量也随之增大, 会加速醚化剂碱性下形成的环氧基和阳离子淀粉的水解反应, 导致部分淀粉颗粒表面形成胶化层^[70], 所以少部分 QMSS 在低温条件下无法溶解, 从而会出现 DS_Q 在大于 0.114 以后溶解度迅速下降的现象。 $DS_Q=0.107$ 和 0.114 的溶解度结果相差很小, 所以为减少合成成本, 选择 $DS_Q=0.107$ 的 QMSS 开展温度对其溶解度的影响研究。

DS_Q 为 0.107 的 QMSS 在不同温度下的溶解度结果如图 3-4b 所示。由图 3-4b 可知, QMSS 的溶解度随着温度升高而增大。温度由 25 °C 升高至 40 °C, 溶解度增加至 89.8%, 温度高于 40 °C 后, 溶解度升高曲线明显降低。 DS_Q 为 0.107 的 QMSS 在 40 °C 下的溶解度基本接近 95 °C 下的结果, 表明 QMSS 在 40 °C 下即具有水溶成浆能力。

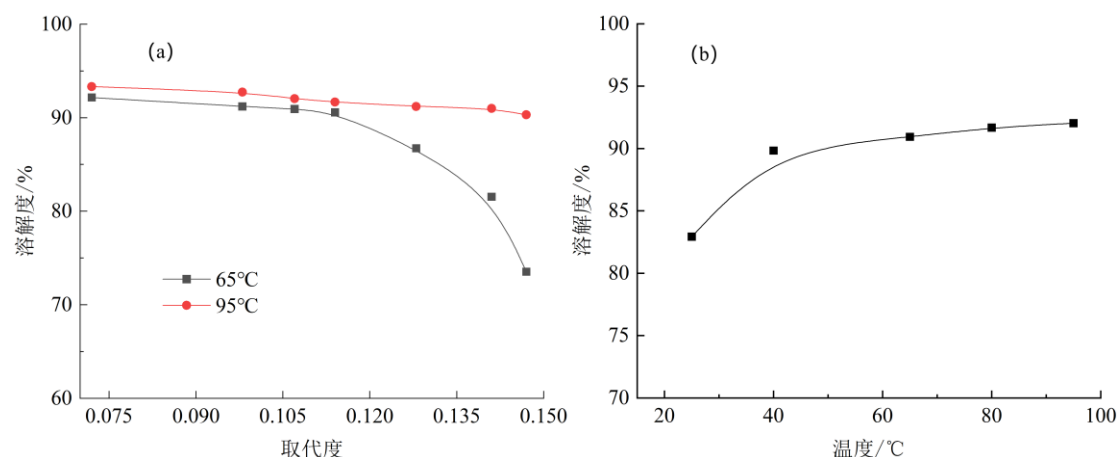


图 3-4 QMSS 不同取代度 (a) 和温度 (b) 下的溶解度

Figure 3-4 Solubilities of QMSS at different degrees of substitution (a) and temperatures (b)

3.3.2.2 对透光率的影响

图 3-5 显示 QMSS 在不同取代度和温度下的透光率结果。从图 3-5a 可知, 随着 DS_Q 增加, QMSS 浆液 95 °C 下的透光率变化不明显, 透光率均大于 90.4%; 65 °C 下的透光率先是缓慢下降, 当 DS_Q 大于 0.114 后, 开始明显降低; $DS_Q=0.107$ 和 0.114 的透光率结果相差很小。淀粉的透光率与其溶解度和糊化程度息息相关。由于 QMSS 溶解度在 DS_Q 大于 0.114 后开始迅速下降, 淀粉在水中的分散能力下降, 光线在水中的穿透能力下降, 从而导致了透光率的明显降低。

从图 3-5b 可以看出, 随着温度升高, DS_Q 为 0.107 的 QMSS 的溶解度随之增大。在 25~40 °C 下, QMSS 的透光率存在明显提升, 透光率从增大到 89.33, 温度高于 40 °C 后, 透光率提升幅度明显减小。即在 40 °C 下的透光率与在 95 °C

下的透光率相差很小,表明 QMSS 在低温 40 ℃下具有良好的水分散性。

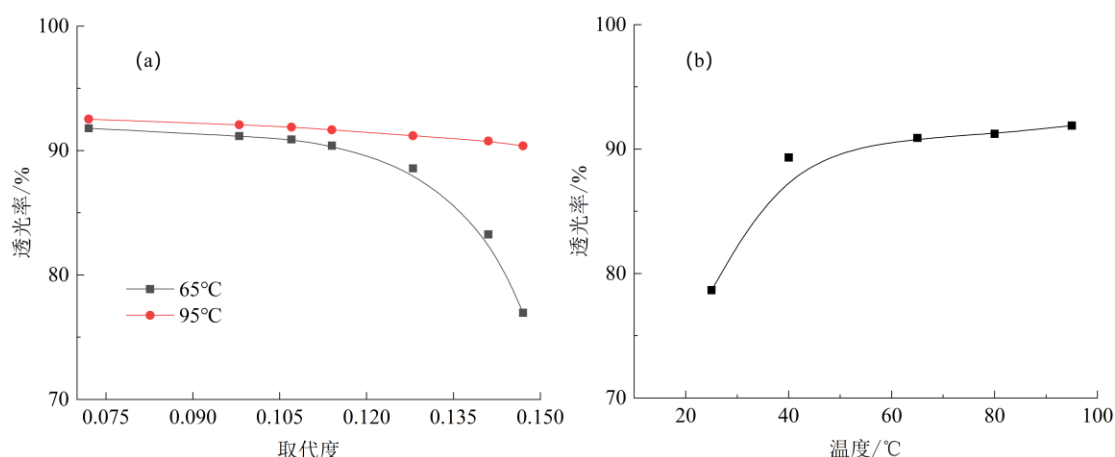


图 3-5 QMSS 浆液不同取代度 (a) 和温度 (b) 下的透光率

Figure 3-5 Light transmittance of QMSS paste at different degrees of substitution (a) and temperatures (b)

3.3.2.3 对表观黏度和黏度稳定性的影响

图 3-6 显示了 QMSS 在不同取代度和温度下的表观黏度变化曲线。由图 3-6a 可知,随着 DS_Q 增加, QMSS 浆液 95 ℃下的表观黏度逐渐增大。利用季铵阳离子醚化所引入的 TACHP 取代基为亲水性基团,提高了淀粉的亲水性,起到增大淀粉浆液黏度的作用。 DS_Q 大于 0.114 后,溶解度下降, QMSS 浆液中完全溶解的 QMSS 量降低,表观黏度呈下降趋势。从图 3-5b 可以观察到,随着温度升高, QMSS 的表观黏度增大,温度高于 40 ℃后,表观黏度提升幅度减小。造成此现象的原因可能是, QMSS 的溶解温度由 25 ℃升高至 40 ℃,溶解度提升幅度较大,浆液表观黏度呈现明显增大,温度高于 40 ℃后,溶解度曲线近似直线,所以表观黏度提升幅度减小。

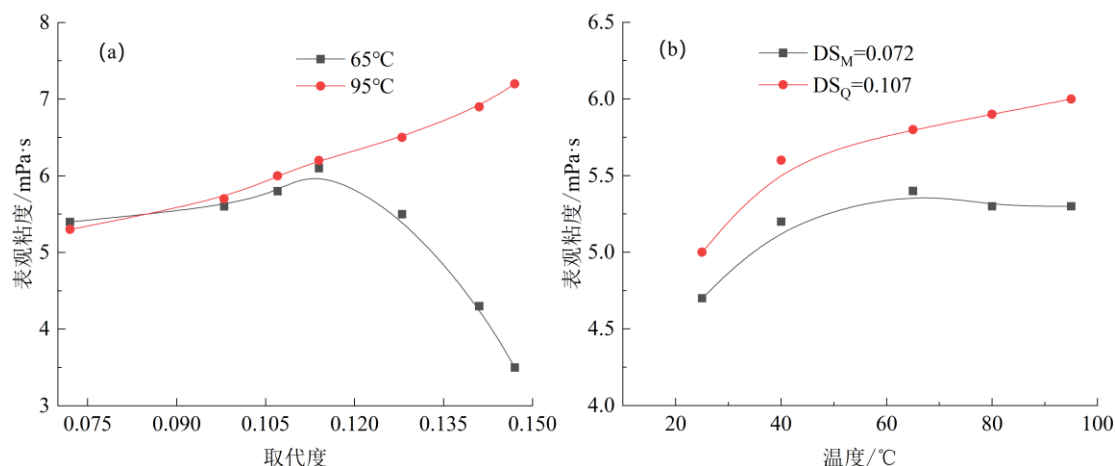


图 3-6 QMSS 浆液不同取代度 (a) 和温度 (b) 的表观黏度

Figure 3-6 Apparent viscosities of QMSS pastes at different degrees of substitution (a) and temperatures (b)

表 3-3、图 3-7 分别为 QMSS 在不同取代度和温度条件下的黏度热稳定性。随着取代度增大, QMSS 在 95 ℃条件下黏度热稳定性波动较小,黏度热稳定性

均大于 92.5%。在 65 ℃下，由于 QMSS 在取代度大于 0.114 后溶解度下降，随着保温温度增加，淀粉的溶解度有所提升，黏度有相对较大的波动，黏度稳定性有所下降。

表 3-3 不同取代度 QMSS 的浆液黏度热稳定性

Table 3-3 Viscosity stability of the pastes of QMSS with different degrees of substitution

样品	取代度	黏度热稳定性/%	
		65 ℃	95 ℃
MSS	0.072	92.6	92.5
QMSS	0.098	91.9	92.9
	0.107	91.4	92.8
	0.114	90.6	93.2
	0.128	87.3	93.2
	0.141	82.2	93.7
	0.147	70.6	94.2

由图 3-7 可以看出，取代度为 0.107 的 QMSS 黏度热稳定性，随着温度升高而整体呈现增大的趋势，在 40 ℃下拥有 90.3%的黏度热稳定性。经纱上浆中，浆液的黏度热稳定性要 $\geq 85\%$ ^[1]。因而，QMSS 在 40 ℃下的 90.3%结果，满足经纱上浆对黏度热稳定性的要求。

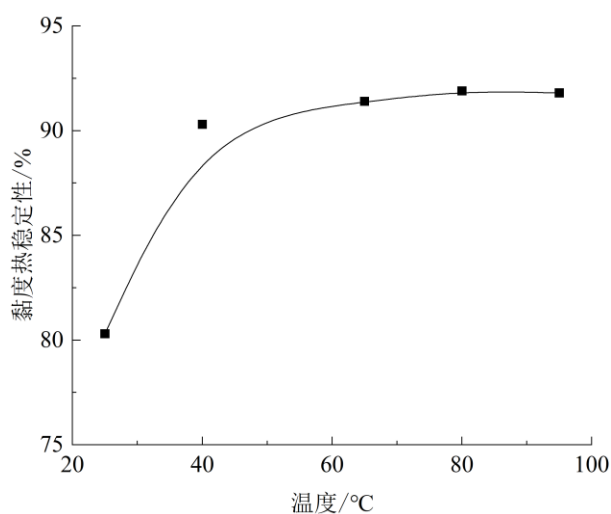


图 3-7 QMSS 浆液不同温度下的黏度热稳定性

Figure 3-7 Viscosity stability of QMSS paste at different temperatures

3.3.2.4 对黏附性能的影响

(1) 取代度对黏附性能的影响

图 3-8 为取代度对 QMSS 浆液分别在 95 ℃和 65 ℃下对羊毛、粘胶和棉粗纱黏附性能的影响。由图 3-8 可知，在 95 ℃下，随着取代度增大，QMSS 对三种粗纱的黏附效果均呈现升高趋势，黏附力分别从 23.2 N、51.7 N 和 118.2 N 增大为 25.5 N、58.5 N 和 125.6 N。随着取代度增大，淀粉分子上引入的亲水性 TACHP 取代基的量增大，由于空间位阻的影响，可进一步减缓淀粉浆液的老化，同时能够吸引水分子起到增塑作用，从而能够降低淀粉与纤维界面以及胶接层内

的内应力和应力集中^[33]。温度为 65 °C 时，随 QMSS 取代度增大，对 3 种纤维的黏附力呈现先升高后降低的趋势，取代度在 0.107-0.114 范围具有较高的黏附性能，取代度高于 0.114 后，黏附力开始降低。这是由于 QMSS 在高于 0.114 后，溶解度逐渐降低，造成没有水溶成浆的 QMSS 量增加，实际浆液浓度降低，使其对纤维的黏附力减小。

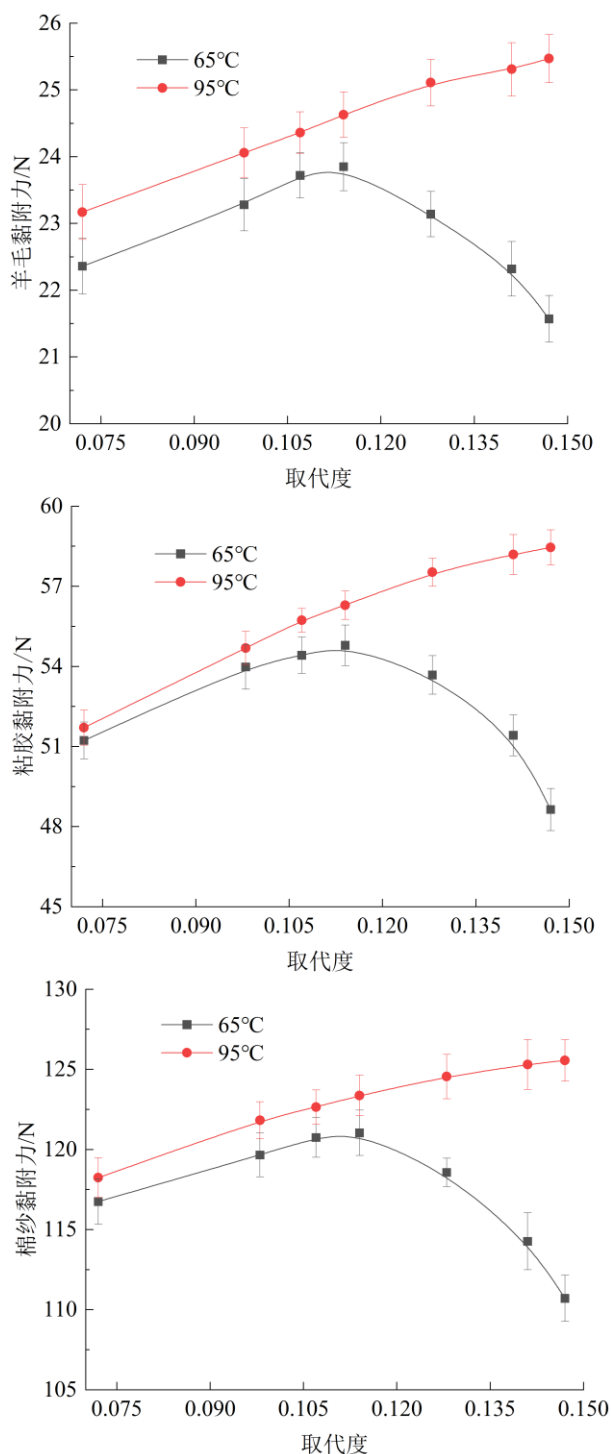


图 3-8 不同取代度 QMSS 与羊毛、粘胶和棉纤维间的黏附力

Figure 3-8 Adhesion forces of QMSS with different degrees of substitution to wool, viscose, and cotton fibers

图 3-9 为不同取代度 QMSS 的 ζ 电位。可见，QMSS 的 ζ 电位均呈负电位，但随着取代度的增大，负电位数值逐渐减小。随着带有正电荷 TACHP 取代基的量增大，减弱了磺基丁二酸酯基团和纤维表面因同为负电而产生的同性相斥，提升了淀粉与 3 种纤维间的相互作用，从而起到了增强 QMSS 与纤维之间黏附性能的作用。另外，由图 3-8 可见， $DS_Q=0.107$ 和 0.114 的黏附力结果相差很小，所以为减少合成成本，选择 $DS_Q=0.107$ 的 QMSS 开展温度对其黏附性能影响的研究。

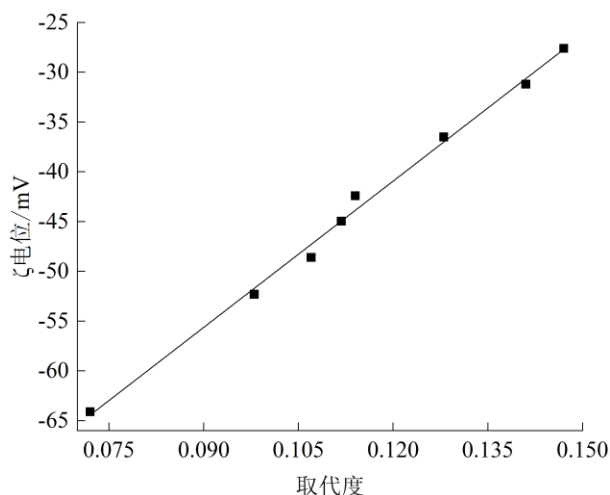


图 3-9 QMSS 不同取代度的 ζ 电位

Figure 3-9 Zeta potential of QMSS with different degrees of substitution

(2) 温度对黏附性能的影响

图 3-10 评价了不同温度下 QMSS 与羊毛、粘胶和棉纤维间的黏附性能。从图 3-10 中可以看出，随着温度升高，QMSS 浆液对 3 种纤维的黏附效果均呈现上升的趋势。温度从 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，浆液与纤维的黏附力明显增大， $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的黏附力分别为 22.7 N 、 52.4 N 和 117.2 N ，大于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后，黏附力的增大趋势明显减小。在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时， DS_Q 为 0.107 的 QMSS 相比 0.072 的 MSS，对 3 种纤维的黏附力已有明显的提升，随着温度继续升高，提升幅度有所降低。表明进一步的季铵化可以进一步提升淀粉 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下对 3 种纤维的黏附性能。

由图 3-4 和图 3-5 可知，随温度的升高，QMSS ($DS_Q=0.107$) 的溶解度和透光率都在增大，提升了 QMSS 在水中的分散效果，使其对纤维产生的黏附效果明显提高，黏附力提升幅度大。而温度高于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后，QMSS 的溶解度和透光率提升不大，因此 QMSS 在温度高于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后，对 3 种纤维的黏附力提升幅度减小。

相比于 MSS，QMSS 对 3 种纤维的黏附性能得到进一步提升的原因可能是，在淀粉分子上进一步引入亲水的阳离子官能团，进一步提高了淀粉的亲水性以及取代基的空间位阻作用，对淀粉黏合胶接层起到更强的增塑作用；同时，阳离子取代基的引入，减弱了 MSS 与 3 种纤维间的负电荷排斥作用，从而进一步提升了淀粉与纤维间的黏附性能。

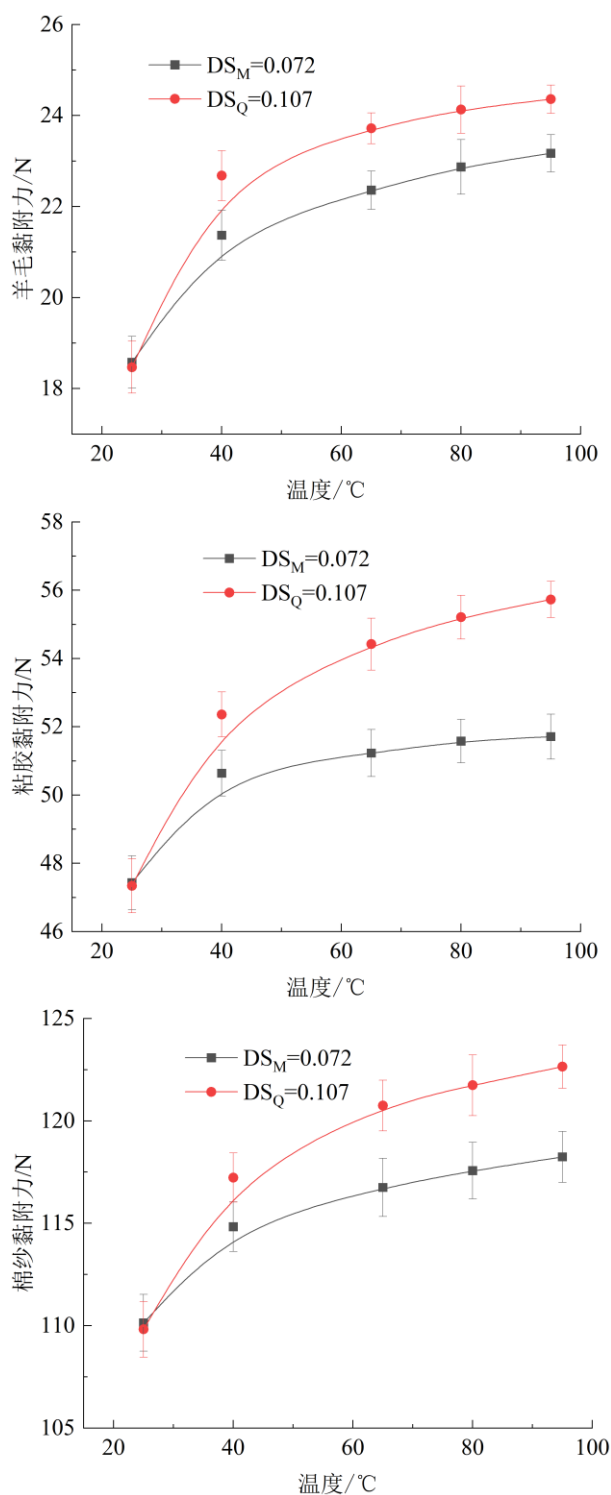


图 3-10 不同温度对 QMSS 与羊毛、粘胶和棉纤维黏附性能的影响

Figure 3-10 Influence of temperatures on the adhesion of QMSS to wool, viscose, and cotton fibers

3.3.2.5 对浆膜性能的影响

(1) 取代度对膜性能的影响

图 3-11 所示为分别使用 95 °C 和 65 °C 的 QMSS 浆液所制备 QMSS 浆膜的断裂强度、断裂伸长率及耐屈曲性能结果。在 95 °C 下，随着 QMSS 取代度升高，浆膜断裂强度从 25.3 MPa 下降为 22.8 MPa，断裂伸长率从 5.23% 升高为 5.77%，

耐屈曲次数逐渐提高。利用取代基的亲水性及其空间位阻作用对淀粉膜起到了增塑作用，降低了淀粉膜的内聚强度，且随着取代度增大，增塑作用增强，从而使膜随着取代度增大而强度降低，伸长率和耐屈曲性能提高。

在温度 65 °C 下，QMSS 膜的断裂伸长率和耐屈曲性能呈现先逐渐提高再降低的趋势，断裂强度逐渐降低。分析原因主要还是，当 DS_Q 超过 0.114 后，溶解度下降，使 QMSS 在此温度下没有糊化完全而造成的。

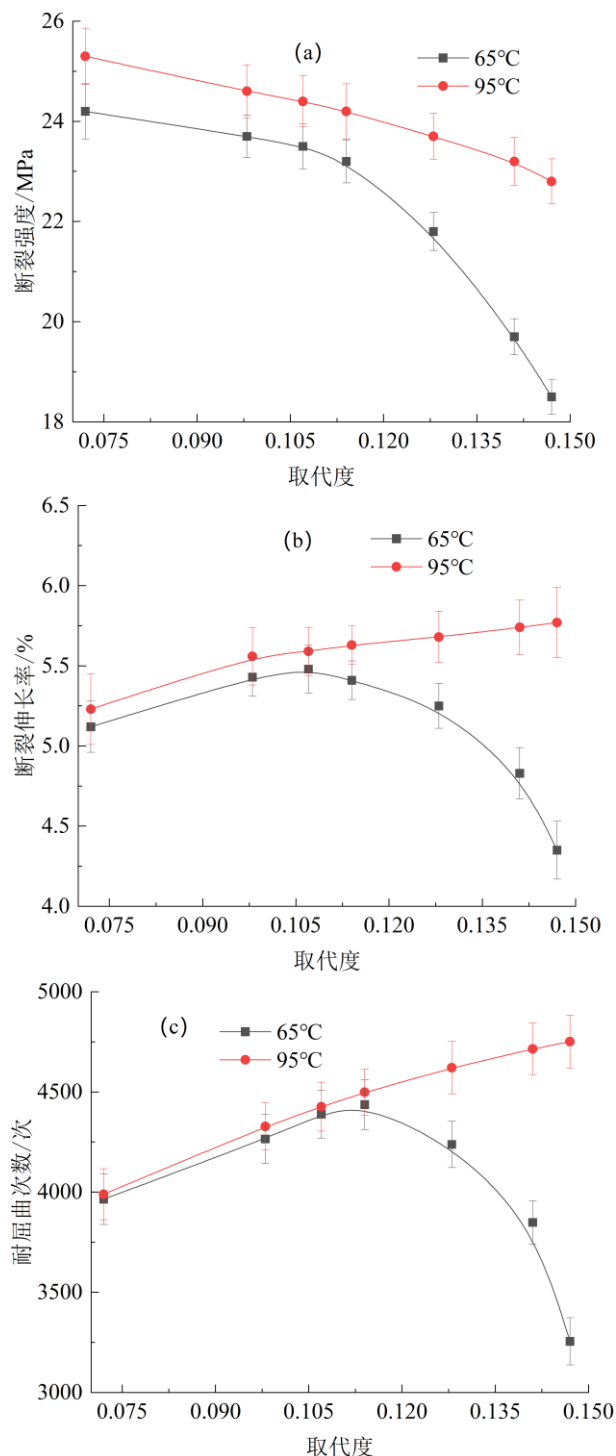


图 3-11 QMSS 不同取代度浆膜力学性能

Figure 3-11 Mechanical properties of QMSS slurry films with different degrees of substitution

(2) 温度对膜性能的影响

利用不同温度的 QMSS 浆液所制备浆膜的断裂强度、断裂伸长率和耐屈曲性能如图 3-12 所示。随着温度升高, QMSS 的断裂强度、断裂伸长率和耐屈曲性能都呈现上升趋势。温度从 25 °C 增加至 95 °C, QMSS 浆膜的断裂强度从 18.6 MPa 增大至 24.2 MPa; 断裂伸长率从 4.26% 增大至 5.51%; 耐屈曲次数从 3642.9 次增大至 4476.2 次。主要原因是随着温度升高, QMSS 的溶解度逐渐增大, 浆膜中所含 QMSS 的量增大, 冷却后形成浆膜的质量提升, 浆膜的断裂强度、断裂伸长率和耐屈曲性能都随之提升。温度从 25 °C 升高至 40 °C 时, 取代度为 0.107 的 QMSS 在此区间溶解度提升幅度大 (图 3-3b), 浆膜的性能提升较为明显; 随着温度继续升高, 溶解度提升幅度明显降低, 所以 QMSS 在 40 °C 具有较为优异的膜性能, 与 95 °C 所成膜的断裂伸长率和耐屈曲性相差不明显。

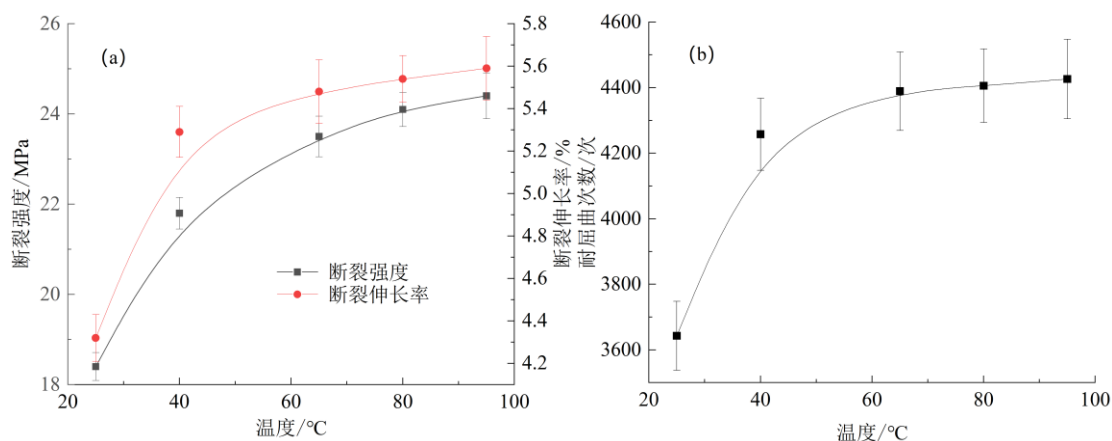


图 3-12 不同温度对 QMSS 浆膜性能的影响

Figure 3-12 Influence of temperatures on the film properties of QMSS

3.4 本章小结

本章在 MSS 的基础上引入了 TACHP 基团, 制备了 DS_Q 分别为 0.098、0.107、0.114、0.128、0.141 和 0.147 的 QMSS 样品, 对其进行了 EDS 分析和扫描电镜分析。以 MSS 作为对照组, 在不同取代度和温度下, 对 QMSS 进行了溶解度、透光率、表观黏度、黏度稳定性、黏附性能和膜性能的测试分析。通过研究分析得到如下结论:

(1) 通过 EDS 分析确定 QMSS 样品中除了 MSS 中含有的 C、O、Na 和 S 元素外, 还含有 N 元素, 证实了 QMSS 的成功制备; 通过 SEM 分析揭示 QMSS 颗粒的表面有比 MSS 颗粒更加严重的破损, 淀粉颗粒表面形成更大颗粒的聚集体, 这种形态变化有利于亲水基团吸引水分子渗透到淀粉颗粒内部, 促进淀粉颗粒吸水膨胀溶解。

(2) QMSS 进一步提升了淀粉浆液的稳定性和对纤维的黏附性能, 同时具有良好的膜性能。在 95 °C 下, 随着 DS_Q 增大, QMSS 溶解度和透光率均在 90% 以上, 黏度热稳定性升高。QMSS 对 3 种纤维的黏附性均大于 MSS, 黏附力分

别从 23.2 N、51.7 N 和 118.2 N 增大到 25.5 N、58.5 N 和 125.6 N。在 65 °C 下，当 DS_Q 从 0.072 增大至 0.114，QMSS 对纤维的黏附性能升高， DS_Q 大于 0.114 后，黏附性能开始降低。 DS_Q 为 0.107 的 QMSS 在 95 °C 和 65 °C 下的黏附性能相近。当浆液温度为 95 °C 时，QMSS 的浆膜性能随着 DS_Q 增大而逐渐增强，断裂伸长率从 5.23% 升高为 5.77%，温度为 65 °C，当 DS_Q 为 0.072~0.107 时，浆膜的断裂强度减小，断裂伸长率和耐屈曲性增大；在 DS_Q 为 0.114~0.147 时，浆膜的断裂强度、断裂伸长率和耐屈曲性均减小。 DS_Q 为 0.107 可作为 QMSS 的优选取代度，用于探究不同温度对 QMSS 浆液性能的影响。

(3) 在 25 °C~95 °C 下， DS_Q 为 0.107 的 QMSS 随着温度升高，溶解度和透光率逐渐增大，对 3 种纤维的黏附性能和膜性能增强。在 40 °C 下， DS_Q 为 0.107 的 QMSS 具有良好的水溶性和浆液性能，溶解度为 89.8%，浆液黏度稳定性为 90.3%。温度从 95 °C 降低为 40 °C，黏附力由 24.4 N、55.7 N 和 122.7 N 降低到 22.7 N、52.4 N 和 117.2 N，降低幅度较小，随着温度继续降低，对纤维黏附性能的降低幅度明显增大。QMSS 的浆膜性能随着温度降低而减小，温度由 95 °C 至 40 °C，浆膜性能减小幅度较小，随着温度再次降低，浆膜性能开始明显减小，在 40 °C 下具有与 95 °C 相近的浆膜性能。

综上所述， DS_Q 为 0.107 的 QMSS 在 40 °C 下性能与 95 °C 下相差较小，进一步提升了 MSS 的低温性能，可在 40 °C 下用于经纱的低温上浆。

第 4 章 低温可溶淀粉浆料的低温浆纱性能研究

4.1 引言

根据前面研究内容可知,淀粉经过干法变性后,不仅实现了 40 ℃下的水介质中直接糊化成浆,而且实现了该温度下对粘胶等纤维的黏附性能与 95 ℃下接近的效果。因此,本章综合前面研究内容,选取 DS_Q 为 0.107 的 QMSS 和 DS_S 为 0.072 的 MSS,在 95 ℃和 40 ℃下溶解后直接用于羊毛、粘胶和棉的经纱上浆,以 ATS 的 95 ℃上浆作为对照组,并通过浆纱性能测试,来探讨 QMSS 和 MSS 在 3 种经纱高温条件下上浆的性能变化,揭示 QMSS 和 MSS 是否适用于 3 种经纱的 40 ℃低温上浆。

4.2 实验部分

4.2.1 实验材料与仪器

4.2.1.1 实验材料

本章所用实验材料如下表 4-1 所示。

表 4-1 实验材料
Table 4-1 Experimental materials

经纱品种	规格	生产厂家
羊毛细纱	12.6 tex	安徽华茂纺织股份有限公司
粘胶细纱	8.7 tex	安徽华茂纺织股份有限公司
棉细纱	11.5 tex	安徽华茂纺织股份有限公司

4.2.1.2 实验仪器

本章所用实验仪器如下表 4-2 所示。

表 4-2 实验仪器
Table 4-2 Experimental instruments

仪器名称	规格	生产厂家
单纱浆纱机	GA391	江苏精明机械有限公司
纱线毛羽测试仪	YG172	陕西长岭纺织机电科技有限公司
电子单纱强力仪	HD021E	南通宏大实验仪器有限公司
高清 CCD 测量显微镜	GP-300C	昆山高品精密仪器有限公司
纱线耐磨仪	LLY-63	莱州市电子仪器有限公司

4.2.2 实验内容

4.2.2.1 浆液的调制

分别将 120 g (干重) ATS、MSS 和 QMSS 分散于 2000 mL 的蒸馏水中,然后将混合搅拌均匀的淀粉乳放入三颈烧瓶中,在水浴锅中水浴升温至 95℃或 40℃,在转速为 120 r/min 搅拌下保温 1 h 后,用于后续经纱上浆。

4.2.2.2 经纱上浆

打开单纱浆纱机,设置好所需的参数:烘房温度为 70 ℃、预烘温度为 65 ℃、

上浆卷绕速度为 15 m/min、退绕速度为 15 m/min，缠绕好经纱后，等温度上升到设置的温度，将保温的浆液倒入浆槽中，开始对羊毛、粘胶和棉经纱进行浆纱实验，浆纱过程中每隔 5 min 向浆槽中补充保温的浆液，以维持浆液温度稳定。

4.2.2.3 浆纱性能测试

单纱上浆后，将浆纱置于恒温恒湿条件下（20 ℃、65%RH）平衡 24 h 后，以毛羽降低率、耐磨次数、增强率、减伸率和上浆率为评价浆纱性能的重要指标，分析不同浆料在高低下的浆纱性能变化。

（1）毛羽测试

本章用毛羽降低率^[71]来评价浆纱的毛羽情况。按照仪器要求，将浆纱缠绕毛羽测试仪上，设置纱线片段长度为 5 m，测试速度为 30 m/min，测量原纱与浆纱毛羽各 10 次。记录毛羽长度≥3 mm 毛羽根数，毛羽降低率按照公式（4-1）计算。

$$K = \frac{B_0 - B_1}{B_0} \times 100\% \quad (4-1)$$

式中， K 为浆纱的毛羽降低率，%； B_0 为原纱平均毛羽指数，根/m； B_1 为浆纱平均毛羽指数，根/m。

（2）耐磨性测试

在织造过程中，经纱会承受其他经纱及机械部件产生的摩擦作用，若上浆后的经纱耐磨性不足，则会产生经纱断头，影响织造效率的问题。因此，要对浆纱的耐磨性能进行评价。本章通过测试浆纱耐磨次数^[72]来反映浆纱的耐磨性。按照仪器标准操作要求放置浆纱，通过操作面板设置摩擦频率为 120 次/min，记录浆纱摩擦断裂时的次数，每个样品测试 20 次，取其平均值。

（3）增强率与减伸率

增强率和减伸率^[73]可反映浆纱的力学性能。浆纱力学性能的提升，可降低浆纱织造时的断头率，提高经纱可织性。使用单纱强力仪测试浆纱的断裂强力和断裂伸长率，具体操作如下：打开单纱强力仪的设置面板，设置仪器的拉伸速度为 500 mm/min，夹持距离 500 mm，按标准将经纱夹持在仪器上，按绿色按钮启动仪器，并记录测试数据。每个样品测试 20 次，取其平均值。按照下列公式计算出浆纱的增强率和减伸率，分析经纱上浆后的力学性能变化。

$$E = \frac{F_2 - F_1}{F_1} \times 100\% \quad (4-2)$$

式中， E 为浆纱增强率，%； F_1 为原纱断裂强力，cN； F_2 为浆纱断裂强力，cN。

$$L = \frac{H_1 - H_2}{H_1} \times 100\% \quad (4-3)$$

式中， L 为浆纱减伸率，%； H_1 为原纱断裂伸长率，%； H_2 为浆纱断裂伸长率，%。

（4）浆纱上浆率^[74]测试的具体操作如下：取原纱和浆纱样品各 10 g，在 110℃

烘箱中烘干后,称取其干重为 W_0 (精确至 0.01 g)。将 17 mL 浓硫酸溶入 700 mL 蒸馏水中,配制成稀硫酸退浆液,加热至 95℃,将浆纱样品投入其中煮 30 min,然后水洗多次后,用稀碘液检验是否有退净。将退净的经纱烘干后,称其干重为 W_1 。毛羽损失率 K (%) 按 (4-1) 进行计算。上浆率按公式 (4-4) 进行计算:

$$Q = \frac{W_0 - [W_1/(1-K)]}{W_1/(1-K)} \times 100\% \quad (4-4)$$

式中, Q 为浆纱的上浆率, %; W_0 为浆纱退浆前干燥质量, g; W_1 为浆纱退浆后干燥质量, g。

4.3 结果与讨论

4.3.1 原纱性能

羊毛、粘胶和棉原纱耐磨性、拉伸性能测试结果分别见表 4-3。

表 4-3 原纱性能
Table 4-3 The properties of raw yarns

纱品种	≥3mm 毛羽 指数/根/m	耐磨次数 /次	断裂强力 /cN	CV 值 /%	断裂伸长率 /%	CV 值 /%
羊毛	342.4	132	136.1	9.2	10.9	10.5
粘胶	11.5	76	102.5	8.7	9.2	9.8
棉	80.9	105	215.7	7.8	5.7	9.2

4.3.2 QMSS 和 MSS 对三种经纱的浆纱性能

采用 ATS、MSS (取代度=0.072) 和 QMSS (取代度=0.107) 样品,在 95℃ 或 40℃ 下溶解后,在此温度下直接对羊毛、粘胶和棉经纱进行浆纱实验,通过对这三种淀粉的浆纱性能测试分析,评价低温可溶淀粉: MSS 和 QMSS 的高低低温浆纱性能,揭示 QMSS 在羊毛、粘胶和棉经纱 40℃ 低温上浆中的可行性。

4.3.2.1 对羊毛经纱的浆纱性能影响

表 4-4 为 ATS、MSS 和 QMSS 在 40℃ 和 95℃ 下对羊毛经纱的浆纱性能数据。由表可知,分别采用 QMSS、MSS 与 ATS 对羊毛高温经纱上浆后,羊毛浆纱的增强率分别为 26.7%、22.1%、16.0%,减伸率分别为 22.7%、24.8%、25.9%,耐磨次数分别为 576 次、502 次、398 次,毛羽降低率分别为 93.2%、91.3%、81.8%。

表 4-4 ATS、MSS 与 QMSS 对羊毛经纱的浆纱性能
Table 4-4 The sizing properties of ATS, MSS and QMSS to wool warp yarns

淀粉种类	上浆温度 /℃	上浆率/%	增强率/%	减伸率/%	耐磨次数/ 次	毛羽降低率 /%
ATS	95	10.2	16.0	25.9	398	81.8
MSS	95	9.8	22.1	24.8	502	91.3
	40	9.7	21.1	24.3	483	89.6
QMSS	95	9.5	26.7	22.7	576	93.2
	40	9.5	23.1	22.2	554	91.9

可以看出,三种浆料上浆后,在增强率、耐磨次数和毛羽降低率方面: $ATS < MSS < QMSS$,减伸率呈现相反趋势,由此说明两种低温水溶淀粉的使用均能提升羊毛经纱的浆纱性能。在 40℃ 下, QMSS 与 MSS 羊毛经纱的浆纱性能,

与 95 °C 下相比相差不明显，但均明显好于 ATS 的 95 °C 下浆纱性能。

羊毛经纱原纱和不同浆纱的表面形态如下图 4-1 所示。图 4-1a 为羊毛原纱表面的显微镜图，可以看出羊毛原纱表面毛羽多，卷绕分散。由图 4-2(b-f)可以发现，经过 ATS、MSS 和 QMSS 上浆后羊毛浆纱毛羽数量均明显减少，大部分毛羽已贴伏在经纱表面；MSS 和 QMSS 上浆后羊毛浆纱毛羽数量的减少效果要好于 ATS，MSS 或 QMSS 高低温上浆后的毛羽降低效果差异不大。从而对表 4-4 中毛羽降低率结果进行了佐证。

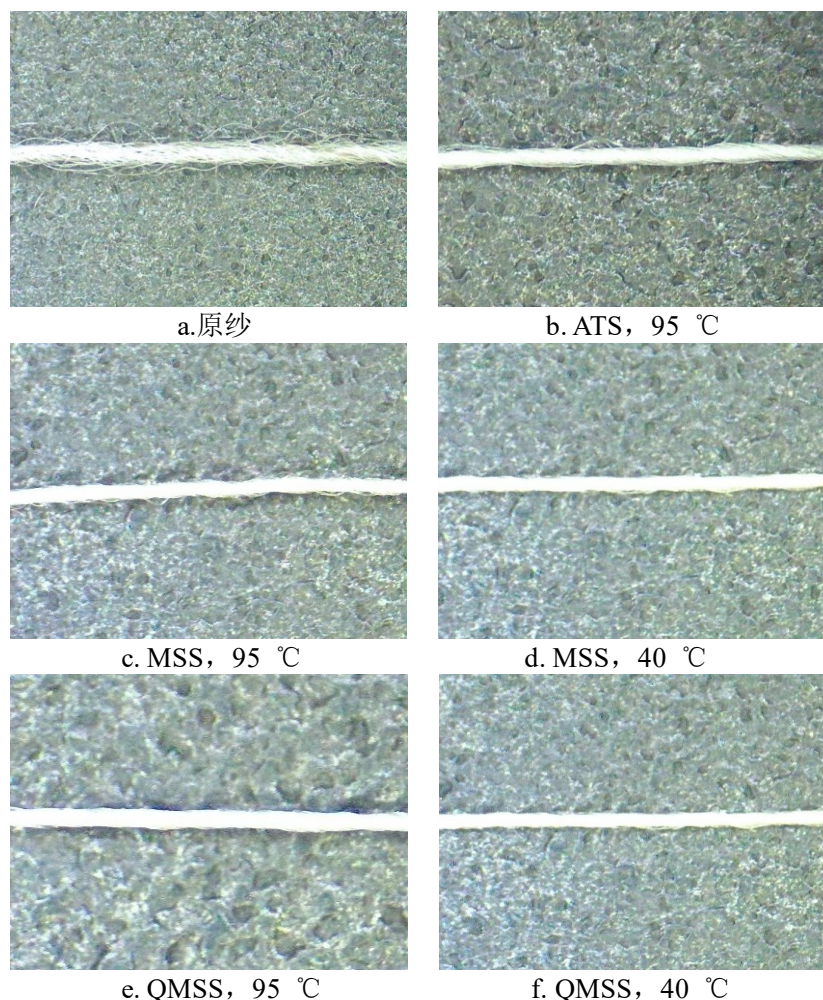


图 4-1 羊毛原纱和浆纱的显微镜图

Figure 4-1 Micrographs of raw and sized wool warp yarns

4.3.2.2 对粘胶经纱的浆纱性能

表 4-5 为 ATS、MSS 和 QMSS 在 95 °C 和 40 °C 下对粘胶经纱的浆纱性能数据。由表可知，在 95 °C 下，QMSS 对粘胶浆纱性能优于 MSS。粘胶浆纱的增强率由 17.69% 增加到 18.47%，耐磨次数由 306 次增加到 354 次，毛羽降低率由 91.4% 增加到 92.2%，而减伸率由 22.39% 减小到 21.58%。QMSS 与 ATS 浆纱性能相比。增强率提升 4.77%，减伸率降低 2.92%，耐磨次数增加 139 次，毛羽降低率增加 7.5%。从表中数据可以看出，相较于 ATS，MSS 和 QMSS 羊毛浆纱的增强率、耐磨次数和毛羽降低率逐渐增大，减伸率有所降低，由此可以说明对

ATS 的两步变性可逐渐改善淀粉对粘胶浆纱的性能。在 40 ℃ 下, QMSS 的浆纱性能比 95 ℃ 下下降幅度较小, 仍优于 95 ℃ 下 ATS 和 MSS 浆纱性能, 具有更好的效果。

表 4-5 ATS、MSS 与 QMSS 对粘胶经纱的浆纱性能
Table 4-5 The sizing properties of ATS, MSS and QMSS to viscose warp yarn

淀粉种类	上浆温度 /℃	上浆率/%	增强率/%	减伸率/%	耐磨次数/次	毛羽降低率 /%
ATS	95	10.5	13.7	24.5	216	84.7
MSS	95	10.1	17.7	22.4	306	91.4
	40	9.8	17.3	21.7	288	90.6
QMSS	95	10.2	18.5	21.6	354	92.2
	40	9.9	17.9	21.4	338	91.6

图 4-2 为粘胶原纱和浆纱表面形态显微镜图。从图 4-2 (a) 到 4-2 (b) 可以看出, 粘胶原纱经过 ATS 浆纱后, 表面毛羽数量有所减少。通过观察 4-2 (b) 的表面可以看出, 大部分毛羽已经与经纱表面贴合, 但还能看到有部分毛羽只有顶端与经纱表面黏合; 由图 4-2 (c-f) 可以看出, 从 ATS 到 MSS 再到 QMSS, 在相同温度下, 浆纱表面逐渐变得光滑, 毛羽与经纱表面的贴合程度更好。

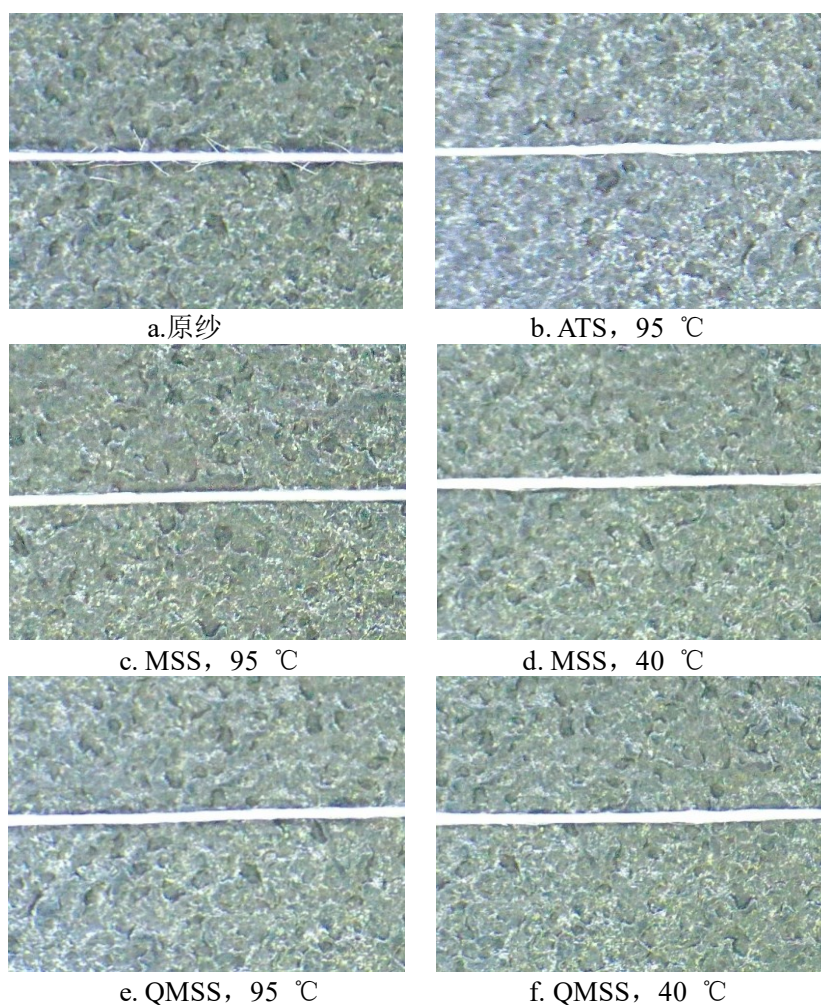


图 4-2 粘胶原纱和浆纱的显微镜图

Figure 4-2 Micrographs of raw viscose yarns and sized viscose yarns

4.3.2.3 对棉经纱的浆纱性能影响

表 4-6 为 ATS、MSS 和 QMSS 分别在 95 ℃ 和 40 ℃ 下对棉经纱的浆纱性能数据。由表中数据可以看出，在 95 ℃ 下，QMSS 对棉浆纱性能相比 ATS 有明显提升，浆纱的增强率、耐磨次数、毛羽降低率分别由 14.9%、318 次、81.6% 增加到 21.26%、514 次、91.1%。与 MSS 相比，对棉浆纱具有更加优异的上浆性能。在 40 ℃ 下，QMSS 比高温棉浆纱的增强率降低了 0.71%，减伸率降低了 0.4%，耐磨率次降低了 28 次，毛羽降低率降低了 0.8%，浆纱性能比高温下降幅度较小，仍比 ATS 浆纱效果更好。

表 4-6 ATS、MSS 与 QMSS 对棉经纱的浆纱性能

Table 4-6 The sizing properties of ATS, MSS and QMSS to cotton warp yarn

淀粉种类	上浆温度 /℃	上浆率/%	增强率/%	减伸率/%	耐磨次数/ 次	毛羽降低率 /%
ATS	95	11.0	14.9	15.6	318	81.6
MSS	95	10.6	19.8	14.1	465	89.5
	40	10.2	19.5	13.6	439	87.3
QMSS	95	10.3	21.3	13.3	514	91.1
	40	9.9	20.6	12.9	486	90.3

棉经纱上浆前后表面形态如下图 4-3 所示。从图 4-3 (a-f) 可以看出，从 ATS 到 MSS 再到 QMSS，随着变性程度进一步的加深，浆纱表面也逐渐变得光滑，在 95 ℃ 和 40 ℃ 下 QMSS 浆纱的毛羽几乎完全贴伏在经纱表面，温度降低对影响很小。以上显微镜图可进一步印证表 4-6 中毛羽降低率的变化，同 95 ℃ 下，QMSS 浆纱的毛羽降低率比 MSS 浆纱高，相比 ATS 有巨大提升。温度降低至 40 ℃，MSS 和 QMSS 的毛羽降低率变化很小。

对淀粉进行马来酸酯化-磺化及季铵化-马来酸酯化-磺化变性处理，在淀粉分子链上引入亲水性的季铵阳离子和磺基丁二酸酯取代基，利用取代基亲水性所吸收的水和取代基的空间位阻作用，能对淀粉与亲水性纤维间的胶接层起到增塑作用^[75,76]，减弱胶接层的内应力和应力集中^[77]；取代基亲水性同样有助于提高淀粉的水分散性，有助于改善淀粉浆液在纤维表面的润湿和铺展，对黏合有利；根据“相似相容”原理，羊毛、粘胶与棉纤维均是极性的，季铵阳离子和磺基丁二酸酯取代基也为极性的，有助于提高淀粉对 3 种纤维的黏附性。因此，QMSS 与 MSS 对 3 种纤维的黏附性要好于 ATS。黏附作用强，不仅有利于增强经纱内纤维间的抱合力，提高浆纱增强率，而且还能强化浆膜与纱体间的结合牢度，增大经纱耐磨性^[78]。因而，使用 QMSS 与 MSS 对羊毛、粘胶与棉经纱上浆后，浆纱增强率、耐磨次数和毛羽降低率明显高于 ATS，而减伸率低于后者。减伸率的减少，主要原因是在 ATS 中引入亲水性取代基后，亲水性和取代基的空间位阻效应，对纤维间淀粉胶接层起到了增塑作用，提高了其韧性的缘故。

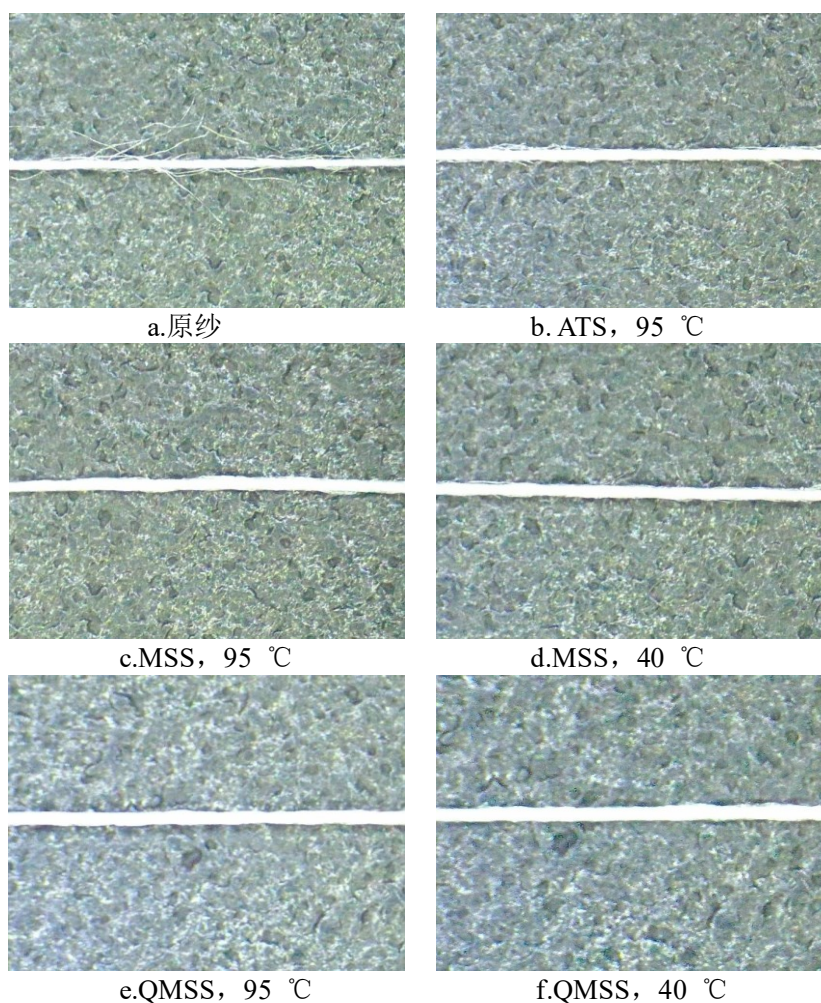


图 4-3 棉原纱和浆纱的显微镜图

Figure 4-3 Micrographs of raw cotton yarns and sized cotton yarns

在浆液温度降低至 40 °C 时，QMSS 与 MSS 对 3 种经纱的浆纱性能变化不大，均大于在 95 °C 下 ATS 对 3 种经纱的浆纱性能。这主要是因为 QMSS、MSS 与 3 种纤维间的黏附力在温度降低为 40 °C 时减少不多，拥有与在 95 °C 下基本相近的黏附性能；MSS ($DS_s=0.072$) 和 QMSS ($DS_Q=0.107$) 浆液在 40 °C 下的老化趋势很弱；此外，低温避免了羊毛与粘胶纤维在高温高湿下的损伤。

4.4 本章小结

通过开展 MSS、QMSS 的 40 °C 与 95 °C 以及 ATS 的 95 °C 下浆纱实验，分析了 ATS、MSS 和 QMSS 在 95 °C 下的浆纱性能变化，综合评价了 QMSS 和 MSS 浆料在羊毛、黏胶和棉经纱 40 °C 低温上浆的可行性。得出结论如下：

在 95 °C 下，QMSS 和 MSS 对三种经纱的浆纱性能好于 ATS，表现为增强率、耐磨次数和毛羽降低率更高，而减伸率更低。季铵化-马来酸酯化-磺化变性对三种浆纱的增强率由 16.0%、13.7% 和 14.9% 增加到 26.7%、18.5% 和 21.3%；耐磨次数由 398 次、216 次和 318 次和增加至 576 次 354 次和 514 次；毛羽降低率由 81.8%、84.7% 和 81.6% 增加至 93.2%、92.2% 和 91.1%；减伸率由 25.9%、

24.5%和 15.6%降低至 22.7%、21.6%和 13.3%。

在 40 ℃下，QMSS 和 MSS 浆纱的增强率、减伸率、耐磨次数和毛羽降低率仍变化不大，且增强率、耐磨次数和毛羽降低率高于 ATS 高温上浆，而减伸率低于 ATS 高温上浆。通过对比 QMSS 和 MSS 浆纱数据可知，在 40 ℃下，QMSS 浆纱的增强率、耐磨性和毛羽降低率均高于 MSS 浆纱。温度由 95 ℃降低至 40 ℃，QMSS 和 MSS 的浆纱效果有所降低，但降低幅度很小。由此说明 QMSS 和 MSS 特别是 QMSS，在 40 ℃下对羊毛、粘胶和棉经纱具有良好的上浆效果。QMSS 和 MSS 浆料展现出良好的市场应用潜力。

第 5 章 结论与展望

5.1 主要结论

为实现淀粉低温水中直接水溶成浆，且成浆后直接低温上浆使用，来提升淀粉的低温上浆效果，本文先对淀粉进行了马来酸酯化-磺化变性处理，探索了该复合变性和温度对淀粉低温水溶性、透光率、黏附性等性能的影响，明确了合适的变性程度和温度；在此基础上，对淀粉进行了季铵化-马来酸酯化-磺化变性处理，评价了该复合变性和温度对淀粉低温水溶性、透光率、黏附性等性能的影响，以进一步提升淀粉的低温性能，明确了合适的变性程度和温度；最后，开展了复合变性淀粉的高低温浆纱性能研究，揭示了低温水溶复合变性淀粉在黏胶、羊毛与棉经纱近常温上浆中应用的可行性。主要研究结论归纳如下：

(1) 通过 EDS 分析确定 MSS 样品中的主要元素，SEM 分析揭示 MSS 颗粒的表面形貌，证实了 MSS 的成功制备。对 ATS 的马来酸酯化-磺化变性处理，改善了淀粉的水溶性和水分散性，提高了淀粉浆液的黏度热稳定性和成膜性能，增强了对羊毛、粘胶和棉纤维的黏附性能。在 95 °C 下，当 DS_s 达到 0.072 时，MSS 的溶解度为 93.3%，透光率为 92.5%，黏度热稳定性为 92.6%。此时 MSS 对三种纤维的黏附力达到最大值，分别为 23.2 N、51.7 N 和 118.2 N。MSS 膜的断裂强度从 30.4 MPa 降低到 25.3 MPa，而断裂伸长率从 2.58% 增加到 5.12%，浆膜的韧性得到提升。在 25 °C~95 °C 范围内， DS_s 为 0.072 的 MSS 随着温度降低，淀粉的水溶性、浆液的稳定性、对纤维的黏附性能和膜性能减小。温度从 95 °C 降低至 40 °C，MSS 的浆液性能减弱幅度较小，溶解度、透光率和黏度热稳定性分别降低为 91.1%、90.9% 和 92.3%；对纤维的黏附力降低为 21.4 N、50.6 N 和 114.8 N；浆膜的断裂强度、断裂伸长率和耐屈曲次数分别为 23.3 MPa、4.95% 和 3938.1 次。从上面数据可以看出， DS_s 为 0.072 的 MSS 在 95 °C~40 °C 范围内，随着温度下降，淀粉的水溶性和浆液性能下降幅度较小，在 40 °C 下具有与 95 °C 下相近的溶解性、稳定性、黏附性能和浆膜性能，具有适用于羊毛、粘胶和棉经纱 40 °C 低温上浆的潜力。

(2) 通过 EDS 和 SEM 分析，确定了 QMSS 的主要元素和揭示了淀粉颗粒表面形貌，证实了 QMSS 的成功制备。对 MSS 季铵化变性，提升了淀粉浆液的稳定性和对纤维的黏附性能，同时具有良好的膜性能。在 95 °C 下，在 DS_Q 为 0.098~0.147 范围内，QMSS 的溶解度和透光率均在 90% 以上，黏度热稳定性升高为 94.2%；QMSS 与纤维的黏附力分别从 23.2 N、51.7 N 和 118.2 N 增大为 25.5 N、58.5 N 和 125.6 N；QMSS 的浆膜的断裂伸长率从 5.23% 升高为 5.77%。在 65 °C 下，当 DS_Q 从 0.072 增大至 0.107，QMSS 的水溶性、浆液的稳定性、对纤维的

黏附性能和膜性能升高, DS_Q 大于 0.114 后, 浆液性能开始出现降低趋势。 DS_Q 为 0.107 的 QMSS 在 95 °C 和 65 °C 下的浆液性能相近。在 25 °C~95 °C 范围内, 随着温度升高, QMSS (DS_Q 为 0.107) 溶解度和透光率逐渐增大, 对三种纤维的黏附性能和膜性能增强。温度从 95 °C 降低为 40 °C, QMSS 溶解度降低为 89.83%; 浆液黏度稳定性降低为 90.26%; 对纤维的黏附力由 24.4 N、55.7 N 和 122.7 N 降低到 22.7 N、52.4 N 和 117.2 N; 浆膜的断裂伸长率由 5.58% 降低为 5.29%。在 95~40 °C 范围内, QMSS 的浆液性能降低幅度较小, 随着温度继续降低, 下降幅度开始增大。由上可知, DS_Q 为 0.107 的 QMSS 在 40 °C 下性能与在 95 °C 相差较小, 且进一步提升了 MSS 的性能, 具有比 MSS 更适用于羊毛、粘胶和棉经纱 40 °C 低温上浆的潜力。

(3) 通过开展 MSS、QMSS 的 40 °C 与 95 °C 以及 ATS 的 95 °C 下浆纱实验, 以及分析浆纱数据, 发现 QMSS 和 MSS 对 3 种经纱的浆纱性能好于 ATS, 提高了经纱的增强率、耐磨次数和毛羽降低率, 降低了浆纱的减伸率。在 95 °C 下, 与 ATS 浆纱相比, QMSS 的增强率由 16.0%、13.7% 和 14.9% 增加到 26.7%、18.5% 和 21.3%; 耐磨次数由 398 次、216 次和 318 次和增加至 576 次 354 次和 514 次; 毛羽降低率由 81.8%、84.7% 和 81.6% 增加至 93.2%、92.2% 和 91.1%; 且减伸率由 25.9%、24.5% 和 15.6% 降低至 22.7%、21.6% 和 13.3%。通过对比 QMSS 和 MSS 浆纱数据可知, QMSS 浆纱的增强率、耐磨性和毛羽降低率均高于 MSS 浆纱。温度由 95 °C 降低至 40 °C 时, QMSS 浆纱的增强率降低为 23.1%、17.9%、20.6%; 耐磨次数降低为 554 次、338 次和 486 次; 毛羽降低率降低为 91.9%、91.6% 和 90.3%。由以上分析数据可知, 随着温度降低, MSS 和 QMSS 的 40 °C 浆纱性能与 95 °C 下相比降低幅度均很小, 且高于 ATS 高温上浆的浆纱性能; QMSS 的 40 °C 下浆纱性能优于 MSS。所以, QMSS 和 MSS 特别是 QMSS, 对羊毛、粘胶和棉经纱具有良好的 40 °C 上浆效果, 将有望发挥出良好的市场应用价值。

5.2 展望

本文通过干法两步改性, 在淀粉分子上引入了磺基丁二酸酯或磺基丁二酸酯和 TACHP 基团, 制备了 MSS 或 QMSS, 研究了它们的上浆性能。对于研究淀粉的低温可溶和经纱的低温上浆有一定的借鉴意义, 但仍存在以下方面不足:

(1) 因时间原因, 未开展 MSS 更高取代度对淀粉低温水溶性等性能的影响研究。

(2) 因时间原因, 只讨论了引入 TACHP 这一种阳离子官能团对淀粉低温水溶性等性能的影响, 未尝试探讨其他阳离子官能团或阳离子接枝支链对淀粉低温性能的影响。

参考文献

- [1] 周永元. 纺织浆料学[M]. 北京:中国纺织出版社, 2004:1-12.
- [2] 段娜微, 郭亚娇, 张志强, 等. 纱线毛羽测试及影响因素分析[J]. 纺织器材, 2023, 50(2):65-69.
- [3] 郭腊梅, 周永元. 纺织发展与经纱上浆趋势[J]. 纺织导报, 1997(5):29-30+32.
- [4] 朱谱新, 郑庆康, 陈松, 等. 经纱上浆材料[M]. 北京:中国纺织出版社, 2005:61-107.
- [5] 祝志峰. 纺织工程化学[M]. 上海: 东华大学出版社, 2010:179-201.
- [6] 李伟, 张正桥, 徐珍珍, 等. 双亲两嵌段接枝淀粉浆料的制备及其上浆性能[J]. 纺织学报, 2022, 43(1):141-146.
- [7] Chen D, Zhao Z, Wu Y Y, et al. Dissolution behaviour of corn starch with different amylose content in ionic liquids[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 228:207-215.
- [8] Zhu Z F, Zhang L Q, Li M L, et al. Effects of starch alkenylsuccinylation on the grafting efficiency, paste viscosity, and film properties of alkenylsuccinylated starch-g-poly (acrylic acid) [J]. Starch/Stärke, 2013, 65, 854-863.
- [9] 王苗, 祝志峰. 马来酸酐酯化变性对淀粉浆料的影响[J]. 纺织学报, 2013, 34(5):53-57.
- [10] Shen Y Q, Yao Y J, Wang Z L, et al. Hydroxypropylation reduces gelatinization temperature of corn starch for textile sizing[J]. Cellulose, 2021, 28:5123-5134.
- [11] Behera B K, Gupta R. Comparative analysis of desizability and retrogradation behavior of various sizing materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(2):1076-1082.
- [12] 李伟, 祝志峰, 徐珍珍, 等. 淀粉浆料用极性增塑剂及其增塑作用的研究进展[J]. 纺织学报, 2017, 38(4):171-176.
- [13] Li W, Wu J, Cheng X, et al. Hydroxypropylsulfonation/caproylation of cornstarch to enhance its adhesion to PLA fibers for PLA sizing[J]. Polymers, 2019;11(7):1197.
- [14] 赵云飞. 两种淀粉衍生物的合成与应用性能研究[D]. 济南:山东大学, 2009.
- [15] 左迎峰, 张彦华, 杨龙, 等. 盐酸浓度对酸解玉米淀粉结晶结构和性能的影响[J]. 中南林业科技大学学报, 2013, 33(1):85-89.
- [16] 韩允, 杨公尚, 吴磊, 等. 次氯酸钠氧化淀粉制备工艺及应用研究进展[J]. 现代农业科技, 2024, (10):131-134.
- [17] 赵学智, 邵自强, 王文俊. 淀粉衍生物的研究及应用[J]. 广州化学, 2007(1):56-61.
- [18] 赵文广, 王凤, 陈启杰, 等. 淀粉衍生物在纸基材料中的应用研究进展[J]. 造纸装备及材料, 2022, 51(3):1-3.

- [19] Li W, Zhang Z Q, Wu L J, et al. Cross-linking/sulfonation to improve paste stability, adhesion and film properties of corn starch for warp sizing[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2021, 104: 102720.
- [20] 郝文博, 唐诗, 苏婷婷, 等. 不同直链含量酯化淀粉的合成与性能[J]. 中国塑料, 2024, 38(5): 19-23.
- [21] 曹咏梅, 曹志刚, 史磊, 等. 醚化淀粉的性质、应用及市场前景[J]. 大众科技, 2016, 18(3): 31-34+62.
- [22] 刘立超, 祝志峰, 徐珍珍. 季铵阳离子淀粉/PVA 共混膜的性能研究[J]. 应用化工, 2017, 46(2): 318-321+324.
- [23] Li W, Wu L J, Zhu Z F, et al. Incorporation of poly(sodium allyl sulfonate) branches on corn starch chains for enhancing its sizing properties: Viscosity stability, adhesion, film properties and desizability[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 166: 1460-1470.
- [24] 王秋菊. 酸解、酯化法制备复合变性淀粉的研究[J]. 山东化工, 2025, 54(2): 36-40.
- [25] 沈艳琴, 杨树, 武海良, 等. 浆纱用中低温水溶性淀粉浆料的研究进展[J]. 纺织学报, 2019, 40(6): 142-151.
- [26] 崔燕. 筒纱上浆工艺应用及分析[J]. 毛纺科技, 2007, (10): 32-33.
- [27] 沈艳琴, 武海良, 熊锐, 等. 中低温水溶季铵阳离子淀粉浆料的合成及其浆纱性能[J]. 纺织学报, 2017, 38(11): 73-78.
- [28] 郭腊梅, 戴传彪, 李超, 等. 一种常温调浆及常温上浆经纱的方法[P]. 中国专利, CN101892588B. 2010-07-09.
- [29] 李伟, 祝志峰. 磺基丁二酸酯化淀粉的合成及其对羊毛的黏附性[J]. 纺织学报, 2015, 36(1): 93-97.
- [30] 李伟, 徐珍珍, 徐文正, 等. 改性程度和质量比对 QMS/PVA 复合膜增韧作用的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(4): 671-677.
- [31] 刘宏军. 醋酸-氨基甲酸酯化双变性淀粉在毛纱低温上浆中的应用[J]. 现代纺织技术, 2012, 20(6): 1-4.
- [32] 吴兰娟. 两嵌段接枝淀粉的制备及其低温上浆性能研究[D]. 安徽工程大学, 2022.
- [33] 李伟. 马来酸酯系淀粉衍生物的制备和低温上浆性能研究[D]. 江南大学, 2015.
- [34] 刘志军, 陈连光, 朱忠华. 醋酸酯淀粉在粘胶纱低温上浆中的应用[J]. 山东纺织科技, 2011, 52(5): 22-25.
- [35] 刘志军, 祝志峰. 氨基甲酸酯淀粉在粘胶低温上浆中的应用[J]. 棉纺织技术, 2008(9): 1-4.
- [36] 刘志军. 磷酸-氨基甲酸酯化变性淀粉对粘胶纱低温上浆性能的影响[J]. 印染助剂, 2013, 30(1): 33-35.
- [37] 王忠梁. 中温水溶羟丙基淀粉浆料的制备[D]. 西安工程大学, 2019.

- [38] 赵乐强. 超声波在麻维混纺纱低温上浆中的应用研究[D]. 东华大学, 2015.
- [39] 杨杰, 张莹莹, 康莹, 等. 玉米淀粉制备羧甲基淀粉的研究[J]. 当代化工, 2024, 53 (11) :2550-2554+2559.
- [40] 张茂伟. 淀粉接枝阳离子聚丙烯酰胺水分散体系的研究[D]. 青岛科技大学, 2011.
- [41] 武海良, 沈艳琴, 李冬梅, 等. 半糊化浆纱技术的上浆机制[J]. 纺织学报, 2014, 35 (11) :47-51.
- [42] 张隋鑫, 曹勇, 许秀颖, 等. 预糊化淀粉的制备、性质及应用[J]. 食品科技, 2019, 44 (3) :252-255.
- [43] 张禅, 曹新伟, 刘建立, 等. 颗粒状冷水可溶淀粉的理化性能研究[J]. 应用化工, 2017, 46 (12) :2366-2369.
- [44] 王洋, 睦红卫, 刘延国, 等. 颗粒状冷水可溶性淀粉的新法制备及其结构初步研究[J]. 铸造, 2005, 54 (11) :1069-1072.
- [45] 曹新伟, 宋秦杰, 朱博, 等. 冷水可溶性马铃薯淀粉的低温上浆性能[J]. 纺织学报, 2018, 39 (3) :79-85.
- [46] 杨树. 中温水溶醋酸酯淀粉浆料的制备及浆纱应用[D]. 西安工程大学, 2019.
- [47] 周丹, 张晨阳, 沈艳琴, 等. 中温水溶淀粉浆料的制备及性能研究[J]. 棉纺织技术, 2022, 50 (9) :34-38.
- [48] 李雯雯. 玉米淀粉的高支化改性及其对回生性质的影响[D]. 江南大学, 2016.
- [49] 吴宇洁, 张悦, 李伟, 等. 氧化-叔胺化淀粉的制备及其对羊毛低温性能的影响[J]. 安徽工程大学学报, 2024, 39 (2) :63-70+85.
- [50] Zhu Z F, Chen P H. Carbamoyl ethylation of starch for enhancing the adhesion capacity to fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(4):2763-2768.
- [51] 左迎峰, 张彦华, 杨龙, 等. 干法马来酸酐酯化淀粉的合成工艺研究[J]. 西南林业大学学报, 2013, 33 (5) :88-92.
- [52] Bangar S P, Ashogbon A O, Singh A, et al. Enzymatic modification of starch: A green approach for starch applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 287:119265.
- [53] Li M L, Zhu Z F, Pan X. Effects of starch acryloylation on the grafting efficiency, adhesion, and film properties of acryloylated starch-g-poly(acrylic acid) for warp sizing[J]. Starch/Stärke, 2011, 63:683-691.
- [54] Qian S Y, Tang M Q, Gao Q, et al. Effects of different modification methods on the physicochemical and rheological properties of Chinese yam (*Dioscorea opposita* Thunb.) starch[J]. LWT, 2019, 166:108513.
- [55] Gou M, W H, Saleh A S.M, et al. Effects of repeated and continuous dry heat treatments on properties of sweet potato starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 129:869-877.

- [56] 乔志勇. 聚丙烯酸酯/淀粉浆膜微观结构与性能研究[D]. 江南大学, 2011.
- [57] 程哲琼, 祝志峰. 磷酸酯化反应残留物对淀粉浆料上浆性能的影响[J]. 东华大学学报, 2006, 32 (4) : 101-104.
- [58] Li W, Liu Q, Cheng X D, et al. Amphipathic combination of poly(sodium allyl sulfonate) and poly(ethyl acrylate) on starch for strong adhesion to cotton fibers and film properties[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 177: 114461.
- [59] He R D, Li M M, Huang B, et al. Comparative analysis of multi-angle structural alterations and cold-water solubility of kudzu starch modifications using different methods[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 264: 130522.
- [60] Chi C D, Zou Y Q, Peng X M, et al. Measurement of starch gelatinization using a spectrophotometer[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 144: 108956.
- [61] Jiang J K, Zeng J, Gao H Y, et al. Effect of low temperature on the aging characteristics of a potato starch gel[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 150: 519-527.
- [62] Li W, Zhang Z Q, Wu L J, et al. Investigating the relationship between structure of itaconylated starch and its sizing properties: Viscosity stability, adhesion and film properties for wool warp sizing[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 181: 291-300.
- [63] 李伟, 祝志峰. 1, 1, 1-三羟甲基丙烷对淀粉浆料的增塑作用[J]. 安徽工程大学学报, 2011, 26 (2) : 44-47.
- [64] 程晓, 文辉. 淀粉改性及在造纸工业中的应用与研究进展[J]. 造纸科学与技术, 2024, 43 (10) : 61-66+137.
- [65] 李颖. 捏合机辅助干法制备改性淀粉及在浆纱中的应用[D]. 四川大学, 2021.
- [66] Whistler R L, Bemiller J N, Paschall E F. *Starches: Chemistry and technology*[M]. Orlando: Academic Press, 1984: 312-388.
- [67] 韩珂. 季铵型阳离子醚化剂的合成及性能研究[D]. 齐鲁工业大学, 2022.
- [68] Zhu Z F, Zhu Z Q. Adhesion of starch-g-poly(2-acryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride) to cotton and polyester fibers[J]. *Starch-Stärke*, 2014, 66(5-6): 566-575.
- [69] 杨正红. 在单一散射角测定样品的分子量——英国马尔文公司 Zetasizer Nano ZS 纳米粒度和 Zeta 电位分析仪[C]//中国颗粒学会, 中国科学院纳米科技中心. 2003 年中国纳微粉体制备与技术应用研讨会论文集. 瑞士华嘉(香港)有限公司, 2003: 5.
- [70] 马冰洁, 李艳平, 马玲, 等. 季铵型阳离子淀粉的干法制备[J]. 东北林业大学学报, 2008, 36 (12) : 71-72.
- [71] 时春瑞, 田华. 浆纱质量的评价指标及浆料上浆性能测试[J]. 四川纺织科技, 2003 (4) : 43-44+46.
- [72] 姚桂芬, 郭建生, 周永元. 浆纱耐磨性能测试方法研究[J]. 棉纺织技术, 2003 (8) : 33-36.

- [73] 张希文, 武海良, 沈艳琴, 等. 温湿度对涤/棉浆纱力学性能的影响[J]. 纺织学报, 2018, 39(6): 70-74.
- [74] Zhu Z F, Shen S Q. Effect of amphoteric grafting branch on the adhesion of starch to textile fibers[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2014,28(17):1695-171.
- [75] Jansson A, Thuvander F. Influence of thickness on the mechanical properties for starch films[J]. Carbohydrate Polymers,2004,56(4):499-503.
- [76] Zhu Z F, Wang M. Effects of starch maleation and sulfosuccination on the adhesion of starch to cotton and polyester fibers[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2014,28(10):935-949.
- [77] Bikerman J J, Marshall D W. Adhesiveness of polyethylene mixture[J]. Journal of Applied Polymer Science Part A,1963,7(3):1031-1040.
- [78] 祝志峰. 浆料黏附性概述[J]. 棉纺织技术, 2006, 34(2): 92-95.

攻读学位期间发表的成果目录

- [1] Li W, **Li M L**, Xu Z Z, et al. Preparation of low-temperature soluble modified starch by introducing maleate and sulfonate groups under dry conditions to enhance adhesion to wool and viscose fibers[J]. Industrial Crops & Products, 2024,222(5):120131.
- [2] 彭博, 吴宇洁, 张悦, **李妙龙**, 孟祥, 李伟, 鲁育豪. 低取代度淀粉烷基羧酸单酯的烷基链长对涤纶上浆性能的影响[J]. 纺织学报, 2024, 45 (10) :122-127.
- [3] 张悦, 李伟, 闫红芹, 王英泮, 吴宇洁, 程雪冬, 刘倩, **李妙龙**, 彭博. 同一取代基接入两条双嵌段聚合物链的淀粉浆料及制备及应用[P]. 中国发明专利, ZL202211320654.3, 授权.
- [4] 李伟, 张悦, 闫红芹, 王英泮, 吴宇洁, 刘倩, 程雪冬, 彭博, **李妙龙**. 同一取代基接入两条双嵌段聚合物链的羽毛蛋白浆料及制备方法和应用[P]. 中国发明专利, ZL202211320157.3, 授权.
- [5] 李伟, 程雪冬, 闫红芹, 徐珍珍, 张悦, 吴宇洁, 彭博, **李妙龙**, 茆子旭, 程小龙, 张一帆, 高世伟. 丁酸酯化 SiO_2 /改性淀粉共混浆料、制备方法及应用[P]. 中国发明专利, 专利号: ZL202310510216.1, 授权.
- [6] 李伟, 程雪冬, 张悦, 吴宇洁, 彭博, **李妙龙**, 茆子旭, 徐珍珍, 张朝辉, 程小龙, 张一帆, 刘耀城. SiO_2 -g-PAA/改性淀粉共混浆料、制备方法及应用[P]. 中国发明专利, 专利号: ZL 202310510374.7, 实审.
- [7] 芜湖市第十二届专利发明与创新大赛优秀奖 2 项, 参与.

致 谢

秋去春又来，转眼间已经三个年头了，又到了这个分别的季节。行文至此，我的学生生涯也即将画上句点。回首这三年校园生活，既有探索的艰辛，也有收获的喜悦。在此，我谨向所有给予我支持、指导和帮助的人致以最诚挚的感谢。

首先要感谢我的导师李伟教授，从课题的开展到实验的完成以及论文的撰写，都为我提供了最大的帮助。科研中遇到困难，您为我仔细分析提供思路；论文的写作中，您一次次不厌其烦的为我梳理论文层次并指导修改方向；在生活中，您给予我很多鼓励和关心。您严谨的治学态度、渊博的专业学识和耐心的指导让我受益匪浅。同时也要感谢张寻老师，在论文写作和科研上提供很多帮助。感谢学院的老师们，为我提供了安全、便捷的科研环境。

其次 206 实验室的成员们，感谢程雪冬、刘倩、吴宇洁和张悦，感谢学长、学姐为我指导实验的基础操作，并提供宝贵的经验。感谢彭博、张一帆、程小龙和李海成，在科研过程中向我提供很多帮助。

最后感谢我的父母，感谢您们无微不至的关怀和无条件的支持，有您们的关心和支持，我才能够更加顺利的走到这一步。这二十来年的学生生涯也即将结束了，回首往昔，不禁感慨。毅然前行，愿未来一片灿烂。