

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利说明书

(10) 申请公布号 CN 102643390 A

(43) 申请公布日 2012.08.22

(21) 申请号 CN201210106961.1

(22) 申请日 2012.04.12

(71) 申请人 天津工业大学

地址 300160 天津市河东区成林道 63 号

(72) 发明人 王建坤 张昊 王瑞 张纪梅

(74) 专利代理机构 天津翰林知识产权代理事务所(普通合伙)

代理人 李济群

(51)Int.CI

C08F251/00

C08F220/18

C08F220/28

C08F220/56

C08F4/40

D06M15/21

权利要求说明书 说明书 幅图

(54) 发明名称

一种阳离子接枝淀粉及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种阳离子接枝淀粉及其制备方法。该淀粉的原料质量分数组成为：阳离子淀粉 100 份；丙烯酰胺 12~15 份；甲基丙烯酸-β-羟乙酯 18~20 份；丙烯

酸丁酯 25~28 份；过硫酸铵 4.5~4.8份；亚硫酸氢钠 1.3~1.5份；二甲基亚砷 0.2~0.3份和去离子水 750~850 份。该淀粉制备方法采用自行组配的氧化—还原型引发体系，可在常温下快速地引发阳离子淀粉同时与亲水性、亲油性和双亲性单体三元接枝共聚变性反应，包括以下工艺步骤：1. 阳离子淀粉的酸化；2.接枝共聚改性；3.粗产物的分离；4.接枝淀粉的精制，即得所述纯接枝淀粉。

法律状态

法律状态公告日

法律状态信息

法律状态

权利要求说明书

1.一种阳离子接枝淀粉，其特征在于该淀粉的原料质量分数组成为：阳离子淀粉 100 份；丙烯酰胺 12~15 份；甲基丙烯酸-β-羟乙酯 18~20 份；丙烯酸丁酯 25~28 份；过硫酸铵 4.5~4.8份；亚硫酸氢钠 1.3~1.5份；二甲基亚砷 0.2~0.3份和去离子水 750~850 份。

2.根据权利要求 1 所述阳离子接枝淀粉，其特征在于所述淀粉的原料质量分数组成为：阳离子淀粉 100 份；丙烯酰胺 15 份；甲基丙烯酸-β-羟乙酯 18 份；丙烯酸丁酯 27 份；过硫酸铵 4.6份；亚硫酸氢钠 1.4份；二甲基亚砷 0.22份和去离子水 800 份。

3.一种权利要求 1 或 2 所述阳离子接枝淀粉的制备方法，该制备方法采用以下工艺步骤：

(1) 阳离子淀粉的酸化：将 1000g 阳离子淀粉分散于 1500~1900ml 蒸馏水中，制备成质量浓度为 35~40% 淀粉悬浮液，加入 50~100g 无水 Na_2SO_4 ，抑制淀粉糊化，然后将悬浮液转移至带有机械搅拌、冷凝管和温度计的容量为 3000ml 的三颈瓶中，通过恒温水浴加热并控制反应介质温度维持在 53~56℃，然后加入 2mol/L 盐酸溶液 190~210ml，搅拌反应 4~5 小时，反应结束后，以质量浓度为 5% 碳酸钠溶液调整淀粉悬浮液的 PH=6.5~7，过滤，再将滤饼分散于蒸馏水中反复洗涤三次，过滤后，在鼓风干燥箱中 60℃ 烘 4~6h，粉碎，过 100 目分样筛，再于 75℃ 下烘 2~2.5h，然后将温度升至 85℃ 下烘 2~2.5h，得到酸化阳离子淀粉，装袋备用；

(2) 接枝共聚改性：把酸化阳离子淀粉和去离子水制成淀粉悬浮液，移入带有冷凝回流装置和温度计的三颈烧瓶中，于 35℃ 恒温水浴中持续搅拌并通氮除氧，磁力搅拌器转速 120~130r/min，其间加入所需份数的二甲基亚砷，通氮除氧 20~30min 后，待体系温度升至 35℃，加入所需份数的亲水性单体丙烯酰胺，双亲性单体甲基丙烯酸-β-羟乙酯和亲油性单体丙烯酸丁酯，并将磁力搅拌转速调升至 170~180r/min，继续搅拌 5~10min，使反应物均匀混合，之后加入所需份数的氧化剂过硫酸铵和还原剂亚硫酸氢钠，于 35℃ 下接枝反应 2.5~3h，反应过程中持续搅拌，并通氮除氧；

(3) 粗产物的分离：反应结束后，过滤，滤饼先以 50:50 V/V 的无水乙醇/水溶液洗涤 2 次，再以 100% 无水乙醇洗涤 2 次，然后 55~60℃ 下烘干，粉碎，过筛，得接枝淀粉粗产物；

(4) 接枝淀粉的精制：将接枝淀粉粗产物置于粗脂肪提取器中，先以蒸馏水为萃取剂，再以 100% 丙酮为萃取剂，各提取 10~12 小时精制，然后将接枝淀粉于 55~60℃ 鼓风干燥箱中下烘至恒重，即得所述纯接枝淀粉。

4. 根据权利要求 3 所述阳离子接枝淀粉的制备方法，其特征在于该制备方法所述工艺步骤中的参数做如下优选：

(1) 阳离子淀粉的酸化：蒸馏水为 1500ml，淀粉悬浮液质量浓度为 40%，反应介质温度为 55℃，盐酸溶液为 200ml，搅拌反应为 5 小时；

(2) 接枝共聚改性：接枝反应为 2.5h。

说明书

<p>技术领域

本发明涉及纺织用变性淀粉浆料技术，具体为一种阳离子淀粉与丙烯酰胺，甲基丙烯酸-β-羟乙酯和丙烯酸丁酯的接枝共聚产物及其在常温下的制备方法。

背景技术

PVA 浆料对各种纤维均具有良好的粘附性，浆液粘度稳定，浆膜坚韧，浆膜强力、耐磨性和抗屈曲强度均好，因此长期以来，PVA 被广泛的应用于涤棉混纺纱和纯棉低特高密织物等的上浆浆料。但由于 PVA 侧基单一，结构整齐，内聚力大，在干燥成膜时易结晶定型，造成湿浆纱干燥后分绞阻力大，并且浆液在高温时易结皮，也是其缺陷。另外 PVA 溶解性差，退浆困难，退浆浆液中的 PVA 不易被生物降解，污染环境。目前西欧的一些发达国家已禁止使用 PVA 作为纺织浆料，而且也禁止进口以 PVA 上浆的坯布。我国纺织行业近年来也开始提倡少用或不用 PVA（参见张斌，替代 PVA 的接枝变性淀粉浆料的研究 [D] .东华大学，2005.1）。

目前，PVA 浆料的替代品主要是各种变性淀粉。这些变性淀粉根据其发展阶段和性质可以分为三代。第一代分解淀粉，包括酸解淀粉，氧化淀粉，糊精；第二代为淀粉衍生物，包括各类醚化淀粉和酯化淀粉；第三代为接枝淀粉，即在淀粉大分子链上引入具有一定聚合度的高分子化合物，从而使淀粉的性能大为改变，接枝淀粉代表了目前变性淀粉发展的最高阶段。到目前为止，生产接枝淀粉的原料主要为各种原淀粉，以及第一代变性淀粉（酸解淀粉和氧化淀粉）（参见周永元，纺织浆料学 [M] .中国纺织出版社，2004）。

阳离子淀粉，作为原淀粉一种重要的醚类衍生物，在造纸工业已有大量应用，用作湿部添加剂，表面施胶剂以及涂料粘合剂。其主要通过离子键合及附带有氢键缔合，增进对纤维的粘合力，增强纸张的强度（参见 W.Nachtergaele，

The benefits of cationic starches for the paper industry. [J] .Starch/ SCI, 1998. 9) 。

但是阳离子淀粉在纺织浆料领域的应用发展缓慢，尚处于初级研究阶段。这一方面是由于季铵基团的引入使得阳离子淀粉的粘度远远大于原淀粉，因而恶化了其上浆性能（参见程哲琼，两类离子化变性淀粉浆料的性能研究. [D] .江南大学，2006. 3），限制了其作为一种纺织浆料的应用；另一方面是由于阳离子淀粉只是在原淀粉的骨架上引入了少量的季铵基团，因此对淀粉的物化性质并无太大的改变，尤其是其缺乏亲油的疏水基，使得其对疏水性合成纤维（主要为涤纶）的上浆效果并无明显改善。

合成纤维在纺织加工过程中往往会在其表面积聚大量负电荷。阳离子淀粉在其氮原子上存在正电荷，因此不仅对这类纤维具有良好的亲和性，而且有消除静电的效能，这一特性使阳离子淀粉理应成为一种极具潜力的经纱上浆原料（参见

BEN deping,Guo Xiaohui,Study on the synthesis and property of cationic starch sizing agent. [J] .Textile Auxiliaries.SCI, 2009. 7)。接枝共聚是目前提高淀粉亲油性，增强淀粉对疏水性纤维亲和力的重要手段，当前原淀粉与乙烯类单体接枝共聚的研究文献较多，而关于阳离子淀粉接枝的报道相对稀少，且少量的研究多集中在阳离子淀粉与丙烯酰胺的一元接枝用于絮凝剂或纸张湿部添加剂上（参见

Song Hui,Synthesis and application of cationic starch graft polymer by using the complex initiation system. [J] .Carbohydrate Polymers.SCI,

2010.10;Tai,Y.L.,Ma,Synthesis of starch-DMDAAC-

AM graft copolymer as strong cationic high molecular flocculant.

[J] .Speciality Petrochemicals.SCI,2002.2)。在申请人检索的范围内，有关阳离子淀粉同时与亲水性，亲油性和双亲性单体的三元接枝共聚的变性淀粉，并以其作为对疏水性合成纤维的上浆剂的文献尚未见报道。

发明内容

针对现有技术的不足，本发明拟解决的技术问题是：提供一种阳离子接枝淀粉及其

制备方法。该淀粉具有粘度低、糊液稳定性好、对涤棉混纺纱粘附力高、成膜性、浆膜强韧、浆纱性能优越等优点。该淀粉的制备方法采用了自组配的氧化-还原型复合引发体系，因而具有接枝效率高，反应温度低、反应条件缓和、便于物产分离、过程易控制、可重复性高、且生产过程中无污染、安全性高等特点。

本发明解决所述淀粉技术问题的技术方案是，设计一种阳离子接枝淀粉，其特征在于该淀粉的原料质量分数组成为：阳离子淀粉 100 份（ $DS \approx 0.03$ ）；丙烯酰胺 12~15 份；甲基丙烯酸- β -羟乙酯 18~20 份；丙烯酸丁酯 25~28 份；过硫酸铵 4.5~4.8 份；亚硫酸氢钠 1.3~1.5 份；二甲基亚砷 0.2~0.3 份和去离子水 750~850 份。

本发明解决所述淀粉制备方法技术问题的技术方案是，设计一种阳离子接枝淀粉的制备方法，该制备方法采用本发明所述阳离子接枝淀粉的原料质量分数组成和以下工艺步骤：

(1) 阳离子淀粉的酸化：将 1000g 阳离子淀粉分散于 1500~1900ml 蒸馏水，制备成质量浓度为 35~40% 淀粉悬浮液，加入 50~100g 无水 Na_2SO_4 ，以抑制淀粉糊化，然后将悬浮液转移至带有机机械搅拌，冷凝管和温度计的容量为 3000ml 的三颈瓶中，通过恒温水浴加热并控制反应介质温度维持在 53~56℃，然后加入 2mol/L 盐酸溶液 190~210ml，搅拌反应 4~5 小时，反应结束后，以质量浓度为 5% 碳酸钠溶液调整淀粉悬浮液的 $PH=6.5\sim 7$ ，过滤，再将滤饼分散于蒸馏水中反复洗涤三次，过滤后，在鼓风干燥箱中 60℃ 烘 4~6h，粉碎，过 100 目分样筛，再于 75℃ 下烘 2~2.5h，然后将温度升至 85℃ 下烘 2~2.5h，得到酸化阳离子淀粉，装袋备用；

(2) 接枝共聚改性：按照所述份数经酸化的阳离子淀粉（简称阳离子淀粉）和去离子水制成淀粉悬浮液，移入带有冷凝回流装置，温度计的三颈烧瓶中，于 35℃ 恒温水浴中持续搅拌并通氮除氧 20~30 分钟，磁力搅拌器转速 120~130r/min，其间

加入所需份数的二甲基亚砷，通氮 20~30min 后，待体系温度升至 35℃，加入所需份数的亲水性单体丙烯酰胺，双亲性单体甲基丙烯酸-β-羟乙酯和亲油性单体丙烯酸丁酯，由于加入单体后体系黏度增加，将磁力搅拌转速调升至 170~180r/min，继续搅拌 5~10min，使反应物均匀混合，之后加入所需份数的氧化剂过硫酸铵和还原剂亚硫酸氢钠，于 35℃ 下接枝反应 2.5~3h，反应过程中持续搅拌，并通氮除氧；

(3) 粗产物的分离：反应结束后，过滤，滤饼以 50：50V/V 的无水乙醇/水溶液洗涤 2 次，再以 100% 无水乙醇洗涤 2 次，充分去除残留电解质，未反应的单体等小分子，滤饼于 55~60℃ 下烘干，粉碎，过筛，得接枝淀粉粗产物；

(4) 接枝淀粉的精制：将所述接枝淀粉粗产物于粗脂肪提取器中先以蒸馏水为萃取剂，再以 100% 丙酮为萃取剂各提取 10~12 小时，以充分去除非接枝单体均聚物。将精制后的接枝淀粉于鼓风干燥箱中 55~60℃ 下烘至恒重，即得所述纯接枝淀粉。

与现有技术相比，本发明阳离子接枝淀粉由于同时与亲水性、亲油性和双亲性单体三元接枝共聚变性反应而得，因而具有粘度低、糊液稳定性好、对涤棉混纺纱粘附力高、成膜性、浆膜强韧、浆纱性能优越等优点；本发明阳离子接枝淀粉制备方法由于采用了自行组配的氧化—还原型引发体系，可在常温下（淀粉糊化温度以下）有效并较快速地引发阳离子淀粉接枝共聚反应，因而具有接枝效率高、反应温度低（在常温下具有较高的反应效率）、反应条件缓和、便于物产分离、过程易控制、可重复性高、且生产过程中无污染、安全性高等特点。

附图说明

图 1 为本发明阳离子接枝淀粉一种实施例与常规阳离子淀粉及原淀粉的红外光谱对比图；其中，A—原玉米淀粉；B—阳离子淀粉；C—阳离子接枝淀粉。

为本发明阳离子接枝淀粉一种实施例与常规阳离子淀粉及原淀粉的的冷场发射扫描电镜图像，其中，

图 2-1 为原玉米淀粉的颗粒放大 2000 倍后的 FESEM 图像；

图 2-2 为原玉米淀粉的颗粒放大 9000 倍后的 FESEM 图像；

图 2-3 为阳离子淀粉的颗粒放大 2000 倍后的 FESEM 图像；

图 2-4 为阳离子淀粉的颗粒放大 9000 倍后的 FESEM 图像；

图 2-5 为本发明阳离子接枝淀粉的颗粒放大 2000 倍后的 FESEM 图像；

图 2-6 为本发明阳离子接枝淀粉的颗粒放大 9000 倍后的 FESEM 图像。

图 3 为本发明阳离子接枝淀粉一种实施例与常规阳离子淀粉的热重分析谱图；其中，

图 3-1 为常规阳离子淀粉的 TG/DTG 曲线图；

图 3-2 为本发明阳离子接枝淀粉的 TG/DTG 曲线图。

图 4 为本发明阳离子接枝淀粉一种实施例与常规阳离子淀粉的差示扫描量热分析谱图；其中，

图 4-1 为常规阳离子淀粉的 DSC 曲线图；

图 4-2 为本发明阳离子接枝淀粉的 DSC 曲线图。

为本发明阳离子接枝淀粉一种实施例的浆纱与常规阳离子淀粉及原淀粉浆纱和 PVA 浆纱的外观形态对比图；其中，

图 5-1 为涤/棉(T/C 55/45)原纱本身的外观形态照片图；

图 5-2 为涤/棉(T/C 55/45)原纱经阳离子淀粉浆纱后的外观形态照片图；

图 5-3 为涤/棉(T/C 55/45)原纱经 PVA 浆纱后的外观形态照片图；

图 5-4 为涤/棉(T/C 55/45)原纱经本发明阳离子接枝淀粉一种实施例的浆纱后的外观形态照片图。

图 6、图 7 和图 8 分别为本发明阳离子接枝淀粉一种实施例的浆纱、常规阳离子淀粉浆纱和 PVA 浆纱，在 A-DATA2071.TM 抱合试验机上摩擦不同次数后的浆纱外观效果对比图；其中，

图 6-1 为阳离子淀粉浆纱耐磨 0 次后的浆纱外观效果图；

图 6-2 为阳离子淀粉浆纱耐磨 50 次后的浆纱外观效果图；

图 6-3 为阳离子淀粉浆纱耐磨 100 次后的浆纱外观效果图；

图 6-4 为阳离子淀粉浆纱耐磨 150 次后的浆纱外观效果图；

图 6-5 为阳离子淀粉浆纱耐磨 200 次后的浆纱外观效果图；

图 6-6 为阳离子淀粉浆纱耐磨 250 次后的浆纱外观效果图；

图 7-1 为 PVA 浆纱耐磨 0 次后的浆纱外观效果图；

7-2为 PVA 浆纱耐磨 50 次后的浆纱外观效果图；

图 7-3为 PVA 浆纱耐磨 100 次后的浆纱外观效果图；

图 7-4为 PVA 浆纱耐磨 150 次后的浆纱外观效果图；

图 7-5为 PVA 浆纱耐磨 200 次后的浆纱外观效果图；

图 7-6为 PVA 浆纱耐磨 250 次后的浆纱外观效果图；

图 8-1为本发明阳离子接枝淀粉浆纱耐磨 0 次后的浆纱外观效果图；

图 8-2为本发明阳离子接枝淀粉浆纱耐磨 50 次后的浆纱外观效果图；

图 8-3为本发明阳离子接枝淀粉浆纱耐磨 100 次后的浆纱外观效果图；

图 8-4为本发明阳离子接枝淀粉浆纱耐磨 150 次后的浆纱外观效果图；

图 8-5为本发明阳离子接枝淀粉浆纱耐磨 200 次后的浆纱外观效果图；

图 8-6为本发明阳离子接枝淀粉浆纱耐磨 250 次后的浆纱外观效果图。

图 9 为本发明阳离子接枝淀粉一种实施例与阳离子淀粉以及 PVA 的浆液渗透与被覆效果的对比图；其中，

图 9-1为阳离子淀粉浆液的渗透与被覆效果图；

图 9-2为 PVA 的渗透与被覆效果图；

9-3为本发明阳离子接枝淀粉浆液的渗透与被覆效果图（实际试验中，该图为彩色的：由于本发明淀粉浆为无色液体，与纱线颜色相似，在光学显微镜下很难观察渗透被覆情况，故根据碘单质遇直链淀粉形成络合物而呈现蓝色的原理，以 I_2 -KI 溶液对浆纱截面显色，以便于观察）。

具体实施方式：

下面结合实例及附图来进一步叙述本发明。

本发明设计的阳离子接枝淀粉（简称淀粉，参见图1-图9），其特征在于该淀粉的原料质量分数组成为：阳离子淀粉100份；丙烯酰胺12~15份；甲基丙烯酸-β-羟乙酯18~20份；丙烯酸丁酯25~28份；过硫酸铵4.5~4.8份；亚硫酸氢钠1.3~1.5份；二甲基亚砜0.2~0.3份和去离子水750~850份。

本发明淀粉的优选设计是：阳离子淀粉100份；丙烯酰胺15份；甲基丙烯酸-β-羟乙酯18份；丙烯酸丁酯27份；过硫酸铵4.6份；亚硫酸氢钠1.4份；二甲基亚砜0.22份和去离子水800份。

本发明同时设计了阳离子接枝淀粉的制备方法（以下简称制备方法），该制备方法采用本发明所述阳离子接枝淀粉的原料质量组成和以下工艺步骤：

（1）阳离子淀粉的酸化：将1000g阳离子淀粉分散于1500~1900ml蒸馏水中，蒸馏水优选1500ml，制备成质量浓度为35~40%的淀粉悬浮液，质量浓度优选40%，加入50~100g无水 Na_2SO_4 ，以抑制淀粉糊化，然后将悬浮液转移至带有机械搅拌，冷凝管和温度计的容量为3000ml的三颈瓶中，通过恒温水浴加热并控制反应介质温度维持在53~56℃，反应温度优选55℃，然后加入2mol/L盐酸溶液190~210ml，优选200ml，搅拌反应4~5小时，优选5小时，反应

碳酸钠溶液调整淀粉悬浮液的 PH=6.5~7，过滤，再将滤饼分散于蒸馏水中反复洗涤三次，过滤后，在鼓风干燥箱中 60℃烘 4~6h，粉碎，过 100 目分样筛，再于 75℃下烘 2~2.5h，然后将温度升至 85℃下烘 2~2.5h，得到酸化阳离子淀粉，装袋备用；

(2) 接枝共聚改性：按照所述份数经酸化的阳离子淀粉（简称阳离子淀粉）和去离子水制成淀粉悬浮液，移入带有冷凝回流装置，温度计的三颈烧瓶中，于 35℃恒温水浴中持续搅拌并通氮除氧 20~30 分钟，磁力搅拌器转速 120~130r/min，其间加入所需份数的二甲基亚砜，通氮 20~30min 后，待体系温度升至 35℃，加入所需份数的亲水性单体丙烯酰胺，双亲性单体甲基丙烯酸-β-羟乙酯和亲油性单体丙烯酸丁酯，由于加入单体后体系黏度增加，将磁力搅拌转速调升至 170~180r/min，继续搅拌 5~10min，使反应物均匀混合，之后加入所需份数的氧化剂过硫酸铵和还原剂亚硫酸氢钠，于 35℃下接枝反应 2.5~3h，优选 2.5h，反应过程中持续搅拌，并通氮除氧；

(3) 粗产物的分离：反应结束后，过滤，滤饼以 50：50V/V 的无水乙醇/水溶液洗涤 2 次，再以 100% 无水乙醇洗涤 2 次，充分去除残留电解质，未反应的单体等小分子，滤饼于 55~60℃下烘干，粉碎，过筛，得接枝淀粉粗产物；

(4) 接枝淀粉的精制：将所述接枝淀粉粗产物于粗脂肪提取器中先以蒸馏水为萃取剂，再以 100% 丙酮为萃取剂各提取 10~12 小时，以充分去除非接枝单体均聚物。将精制后的接枝淀粉于鼓风干燥箱中 55~60℃下烘至恒重，即得所述纯接枝淀粉。

由于粗接枝产物中不仅含有淀粉接枝丙烯酰胺、甲基丙烯酸-β-羟乙酯和丙烯酸丁酯共聚物，还含有各类单体的均聚物和嵌段共聚物，因而，对粗接枝产品的有效分离提纯是必不可少的加工步骤，也是定量分析所必需的。本发明淀粉均聚物的萃取及接枝效率的测定原理是利用能溶解乙烯类或丙烯类均聚物而不溶解淀粉的溶剂，

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/678114007005006106>