

文章编号: 0253-9721(2007)03-0053-04

# 纳米级浆料添加剂在经纱上浆中的作用机制

纪惠军<sup>1</sup>, 范雪荣<sup>2</sup>, 王强<sup>2</sup>, 余娟<sup>2</sup>

(1. 陕西纺织服装职业技术学院, 陕西 咸阳 712000; 2. 江南大学, 江苏 无锡 214122)

**摘要** 为了改善淀粉的上浆性能, 减少 PVA 浆料的用量, 可在淀粉浆液中加入纳米级无机浆料添加剂。采用扫描电子显微镜、原子力显微镜和傅里叶变换衰减全反射红外光谱对纳米级无机浆料添加剂的作用机制进行了研究。结果表明: 纳米级无机浆料添加剂能显著改善淀粉浆膜表面和断裂截面以及浆纱表面的平滑性和均匀性; 纳米级无机浆料添加剂和淀粉之间存在较强的氢键作用, 这一作用可能与纳米氧化物表面丰富的羟基有关。

**关键词** 纳米级无机浆料; 添加剂; 淀粉; 上浆; 作用机制

**中图分类号**: TS103.847 **文献标识码**: A

## Mechanism of nanosized size-additive used in warp sizing

Ji Huijun<sup>1</sup>, Fan Xuerong<sup>2</sup>, Wang Qiang<sup>2</sup>, Yu Juan<sup>2</sup>

(1. Shanxi Textile and Garment Institute, Xiayang, Shanxi 712000, China;  
2. Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

**Abstract** In order to improve the sizing performance of starch sizes and decrease the dosage of PVA, nanosized inorganic size additives can be used in the formulation of starch solution. In the present work, the mechanism of nanosized inorganic size additive used in warp sizing was investigated by using SEM, AFM and FT-IR ATR. The results showed that the nanoparticulates can improve the smoothness and uniformity of starch size film and broken cross-section as well as the surface of sized warp yarns. Substantive hydrogen bonds between the nanoparticulates and starch molecules exist, which may be attributed to the enriched hydroxide groups on the surface of nanosized oxides.

**Key words** nanosized inorganic size; additive; starch; sizing; mechanism

纳米级无机浆料添加剂是由纳米级 TiO<sub>2</sub> 组成的分散液, 能在某些纯棉织物的经纱上浆中全部取代 PVA 浆料, 在涤/棉织物的经纱上浆中部分取代 PVA 浆料。这类浆料添加剂已引起了浆料、浆纱企业的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。纳米级无机浆料添加剂不会与淀粉发生化学反应, 对淀粉浆液的黏度和黏度热稳定性基本无影响, 能在一定程度上提高变性淀粉浆液对纯棉和涤/棉粗纱的粘附力, 对淀粉的浆膜性能也有一定程度的改善<sup>[3]</sup>。本文采用扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 和傅里叶变换衰减全反射红外光谱 (FT-IR ATR) 进一步研究了纳米级无机浆料添加剂改善淀粉浆液上浆性能的作用机制。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

纳米级无机浆料添加剂为纳米级 TiO<sub>2</sub> 分散成的乳白色液体, 含固量 15% (质量分数), pH 值 8.5, 平均粒径 71 nm; 酸变性淀粉, 黏度 11.0 mPa·s; 纯变性淀粉浆膜; 添加 2% TiO<sub>2</sub> 纳米级浆料添加剂的变性淀粉浆膜; 14.5 tex 纯棉原纱; 纯变性淀粉上浆的 14.5 tex 纯棉纱 (上浆率 9.5%); 2% 纳米级浆料添加剂/98% 变性淀粉上浆的 14.5 tex 纯棉纱 (上浆率 9.8%)。

收稿日期: 2006-06-25

修回日期: 2006-10-07

作者简介: 纪惠军 (1965—), 女, 副教授, 硕士生。主要研究领域为环保型纺织浆料等。E-mail: jhj1001@126.com。

### 1.2 仪器

Zwick 万能材料试验机,德国兹韦克公司;Nexus 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Nicolet 公司;Quanta-200 扫描电子显微镜,荷兰 FEI 公司;CSPM3300 原子力显微镜,广州本源纳米仪器有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 扫描电子显微镜观察

将纯变性淀粉浆膜和含 2% 纳米级浆料添加剂的变性淀粉浆膜在 Zwick 万能材料试验机上拉伸至断裂,然后在扫描电子显微镜下观察其拉伸断裂截面。

在扫描电子显微镜下观察 14.5 tex 纯棉纱、纯变性淀粉上浆的纯棉纱以及含 2% 纳米级浆料添加剂的淀粉浆上浆的纯棉纱的表面形态。

#### 1.3.2 原子力显微镜观察

在原子力显微镜下观察纯变性淀粉浆膜和含 2% 纳米级浆料添加剂的变性淀粉浆膜的表面形貌。

#### 1.3.3 衰减全反射红外光谱分析

测试纯变性淀粉浆膜、含 1.5% 和 2% 纳米级浆料添加剂的变性淀粉浆膜的衰减全反射红外光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浆料添加剂对浆膜断裂截面形态的影响

图 1 为在 12 万倍扫描电子显微镜下观察到的纯变性淀粉浆膜和 2% 纳米级浆料添加剂/98% 变性淀粉混合浆膜的拉伸断裂截面。

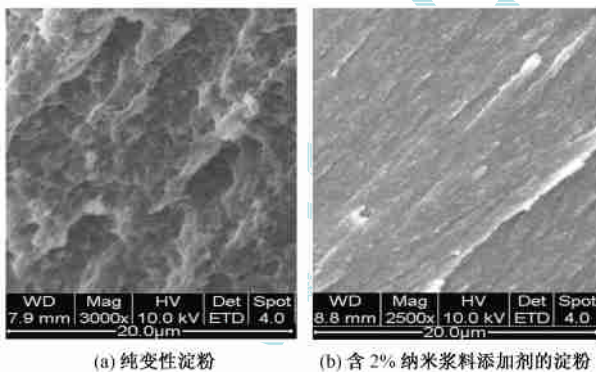


图 1 浆膜的断裂截面电镜照片

Fig. 1 SEM images of break cross section of size film.

(a) Pure modified starch; (b) Starch containing 2% nanosized inorganic size additive

从浆膜断裂截面的电镜照片可以看到,纯变性淀粉浆膜的断裂截面粗糙、凹凸不平。添加 2% 纳米级浆料添加剂后的变性淀粉浆膜断裂截面整齐、

光滑。这可能是纯变性淀粉浆液成膜时不够均匀,浆膜存在缺陷或薄弱之处,受到外力作用时,浆膜会在这些地方断裂。添加纳米级浆料添加剂后,由于纳米粒子的比表面积大,纳米粒子与淀粉基体之间的接触面积很大,使得淀粉高分子链之间的相互作用得到加强,使成膜光滑、均匀,减少了浆膜的薄弱点,当浆膜受到外力作用时,能缓解这些地方的应力集中现象,使浆膜的韧性得到提高,浆膜的断裂强度比纯变性淀粉浆膜高。

### 2.2 浆料添加剂对浆膜表面形态的影响

图 2 (a) 和 (b) 分别是在原子力显微镜下观察到的纯变性淀粉浆膜和 2% 纳米级浆料添加剂/98% 变性淀粉混合浆膜的表面形貌。

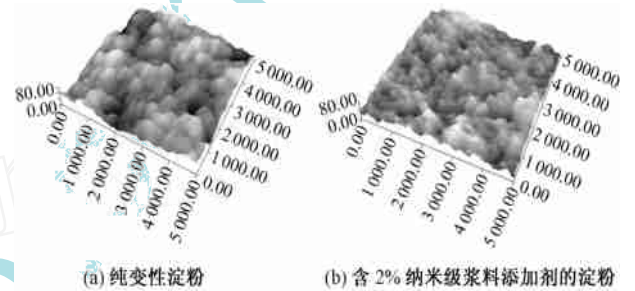


图 2 浆膜的表面形貌

Fig. 2 Surface photography of size film. (a) Pure modified starch; (b) Starch containing 2% nanosized inorganic size additive

从图 2 所示的浆膜表面原子力显微镜照片可以看出,纯变性淀粉浆膜的表面较粗糙,颗粒较大,表面凹凸明显。而加入纳米级浆料添加剂后,浆膜表面的颗粒明显变小,凹凸程度也明显减小。在摩擦力的作用下,前者膜的表面受到的磨损较大,后者膜的表面受到的磨损相对较小,因此加入纳米级浆料添加剂后,淀粉浆膜的耐磨性能将有所提高。

### 2.3 浆料添加剂对上浆纱表面形态的影响

图 3 (a)、(b) 和 (c) 分别是在扫描电子显微镜下观察到的原纱、纯变性淀粉上浆纱和 2% 纳米级浆料添加剂/98% 变性淀粉混合浆液上浆纱的表面形态。

从图 3 (a) 可看出原纱表面有很多毛羽。图 3 (b)、(c) 表明经过上浆后,纱线表面的毛羽几乎没有了,但图 3 (b) 所示的上浆纱表面不够光滑,有部分纤维未被淀粉覆盖,且淀粉对纱线包覆的也不均匀。这可能是纯变性淀粉浆液在纱线的表面被覆不均匀造成的。从图 3 (c) 可看出,上浆纱表面很光滑、均匀,这可能是因为在变性淀粉中添加了纳米颗粒后,使得浆料更容易渗透到纱线内部,从而贴服毛羽,使表面变得光滑。这表明添加了纳米级浆料添

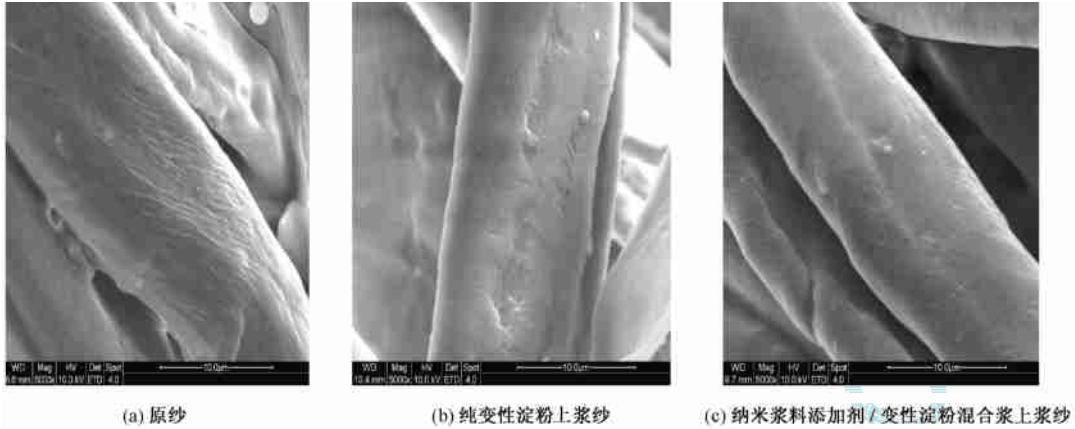


图 3 经纱表面形态

Fig. 3 Surface morphology of warp yarns. (a) Raw yarns; (b) Sized yarns with pure modified starch; (c) Sized yarns with nanosized inorganic size additive/modified starch

加剂后,提高了淀粉浆液对纱线的被覆效果。

### 2.4 浆膜的衰减全反射红外光谱分析

纳米氧化物表面含有丰富的羟基,而且活性很高。一般纳米氧化物表面的羟基都在 20% 以上,最高的可达 40%<sup>[4]</sup>。

为了探讨纳米氧化物与变性淀粉之间的作用机制,考察羟基是否在它们之间起了关键作用,本文对纯变性淀粉浆膜和添加了纳米级浆料添加剂的变性淀粉浆膜进行了衰减全反射红外光谱分析,结果如图 4 所示。

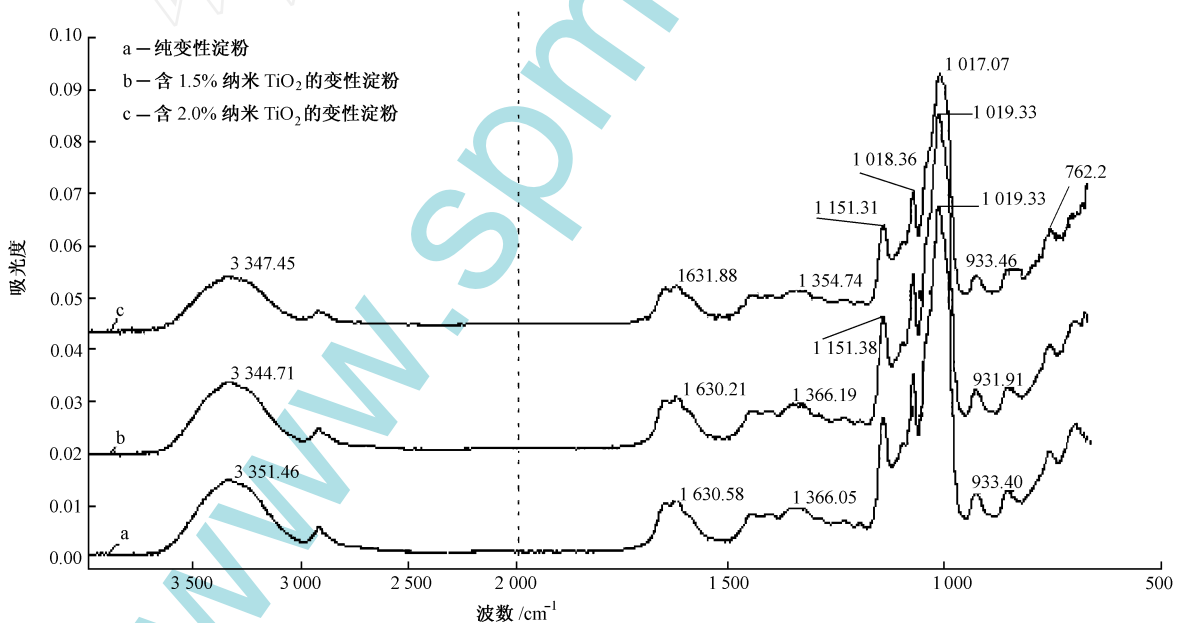


图 4 淀粉浆膜的衰减全反射红外光谱图

Fig. 4 FT-IR ATR of size films

从图 4 可以看出,纯变性淀粉浆膜在  $3351.46\text{ cm}^{-1}$  处有一很强的 O—H 伸缩振动峰,纳米  $\text{TiO}_2$  质量分数为 1.5% 时,该峰位向低波数方向移动,移至  $3344.71\text{ cm}^{-1}$  处,移动了 7 个波数。而当纳米  $\text{TiO}_2$  质量分数为 2% 时,该峰位又向高波数方向移动了 3 个波数,移至  $3347.45\text{ cm}^{-1}$  处,但与纯淀

粉浆膜的峰位相比,波数还是减少了  $4\text{ cm}^{-1}$ 。这说明纳米粒子表面富含的羟基 (—OH) 和淀粉之间确实存在着强烈的氢键作用,使该峰向低波数方向移动,但是在纳米级浆料添加剂含量较高时,此峰位又移动的不够明显,这说明纳米颗粒增多了反而可能与淀粉之间的氢键作用减弱。

另外,纯淀粉浆膜在 $1\ 019.33\ \text{cm}^{-1}$ 处有一很强的 C—O 伸缩振动峰,纳米  $\text{TiO}_2$  质量分数为 1.5% 时该峰仍然在 $1\ 019.33\ \text{cm}^{-1}$ 处,没有任何移动,而纳米  $\text{TiO}_2$  质量分数为 2% 时该峰移至 $1\ 017.07\ \text{cm}^{-1}$ 处,有 2 个波数的移动。这也说明纳米粒子和淀粉之间存在着相互作用使该峰向低波数方向移动。

从上述现象,可初步认为,在纳米氧化物粒子和淀粉之间、纳米氧化物粒子和棉纤维之间都存在着或强或弱的氢键作用。这些氢键作用可能来自纳米氧化物粒子表面富含的活性羟基(—OH)与棉纤维和淀粉所含羟基之间的结合。纳米氧化物粒子的加入,使上浆棉纤维体系的氢键作用有所加强。纳米氧化物粒子表面羟基与棉纤维羟基的结合,使得在棉纤维之间产生类似“焊点”的作用,从而增加了棉纤维之间的滑移阻力,提高了纱线的强力,此外还可“修复”纤维的临界缺陷点。纳米氧化物粒子表面羟基与淀粉羟基的结合,增加了淀粉分子间的作用力,提高了淀粉浆膜的致密性,从而使淀粉浆膜的断裂强度显著增强。纳米氧化物粒子对淀粉分子的作用还可能与其对淀粉分子链中的树枝状支链起到“梳理”作用,形成类似直链的“假直链”结构有关<sup>[5-6]</sup>。

### 3 结 论

纳米级无机浆料添加剂能改善淀粉浆料的上浆

性能。减少 PVA 浆料用量是由于该添加剂能加强淀粉分子链之间的相互作用,使成膜均匀,浆膜薄弱点减少;使淀粉浆膜表面光滑,耐磨性提高;还能提高淀粉浆液对纱线的被覆效果。此外还可能与纳米氧化物表面富含活性羟基,和淀粉及棉纤维上的羟基之间存在或强或弱的氢键作用有关。 FZXB

#### 参考文献:

- [1] 王萌,吴敏,葛明桥. 纳米  $\text{SiO}_2$  对淀粉浆膜耐磨性能的影响[J]. 纺织学报, 2006, 27(7): 67 - 70.
- [2] 吴敏,程秀萍,葛明桥. 纳米添加剂对纺织浆料浆膜性能的影响[J]. 纺织学报, 2005, 26(4): 70 - 72.
- [3] 余娟,范雪荣,王强. 无机浆料添加剂对淀粉性能影响的测试[J]. 棉纺织技术, 2006, 34(4): 30 - 32.
- [4] Deiss J L, Anizan P, Hadigui S El, et al. Steric stability of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in aqueous dispersions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 106(1): 59 - 62.
- [5] Tomomi Yokozumi, Yoshiharu Miyashita, Kaneyoshi Hayashi, et al. Fabrication and characteristics of hole transporting materials-transition metal nanoparticle composites[J]. Thin Solid Films, 2004, 449 (1/2): 173 - 179.
- [6] Christoph Alexiou, Wolfgang Arnold, Peter Hulin, et al. Magnetic mitoxantrone nanoparticle detection by histology, X-ray and MRI after magnetic tumor targeting[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, 225 (1/2): 187 - 193.