

# 茧丝丝胶固着机理的研究\*

刘冠峰 王晓玲

(浙江丝绸工学院)

**【摘要】** 本文研究了戊二醛茧丝丝胶固着体系在不同温度时的增重率,并计算得到该反应的表现活化能为 63.45kJ/mol。通过对固着丝胶和固胶丝的 IR、DTA 和 TMA 的分析,获得了重要的结构信息,提出了反应的机理。

为了合理高效地利用蚕茧的丝胶资源,作者已报道了丝胶固着丝的性能和结构<sup>[1]</sup>,本文将着重探讨丝胶固着的机理。

## 一、实验

### 1. 材料准备

**固胶丝:** 将 22.2/24.4dtex 生丝浸渍在浓度为 1% 的戊二醛(GA)溶液中(pH 值为 4.0),浴比 1:100,反应时间 0.5~8h,反应温度 35~55℃。反应结束后样品用水清洗,自然风干后的固胶丝在检测前置于 25℃、65% RH 的恒定环境中。

**剥离丝胶:** 将熟蚕剪去头部,在蒸馏水中取出其中部绢丝腺,用蒸馏水洗净后放在脱脂棉上风干。将风干后的绢丝腺放入蒸馏水中使其润湿剥去外面绢丝腺细胞膜层,再用刀片剥下丝胶层(取中部绢丝腺的前区和中区)。将剥得的丝胶薄膜放在冰箱中冷冻干燥备用。

**固着剥离丝胶:** 将上述剥离丝胶在浓度为 2.5% 的 GA 溶液中浸渍(pH 值为 4.0),浴比 1:100,反应温度为 60℃,反应 1h 后洗净风干,置于 25℃、65% RH 的恒定环境中。

### 2. 检测方法

固胶丝的增重率由下式计算:

$$\text{增重率}(\%) = (W_2 - W_1) \times 100 / W_1$$

其中:  $W_1$  为丝的干重;  $W_2$  为固胶后丝的干重。

差热分析和热机械性能分析均在日本的 Shimadu DT-80 型热分析仪上进行,升温速度均为 10℃/min。差热分析是将丝样剪成细

末状(有氮气保护),热机械性能分析的丝样长约 6mm,作用力为  $1.96 \times 10^{-2} \text{N}$ 。

红外光谱是在美国的 Nicolet-5DX 傅里叶变换红外光谱仪上用 KBr 压片法测得。

## 二、结果和讨论

### 1. 固胶反应表现活化能的测定

图 1 给出了 GA 固胶的生丝随反应温度变化其增重率的变化情况。从图中可见,随着反应温度的升高增重率增加。在固胶这个复杂的反应体系中,同时发生着许多变化。如(1) GA 小分子在酸性介质中的自聚反应;(2) GA 及其缩合物从液相向纤维相的扩散;(3)纤维对 GA 及其缩合物的吸附以及由此引起的反应活性的改变;(4)丝胶在一定温度下的溶解和扩散;(5)丝纤维的膨润;(6)丝纤维中丝胶与丝素与 GA 及其缩合物的反应;(7)丝纤维

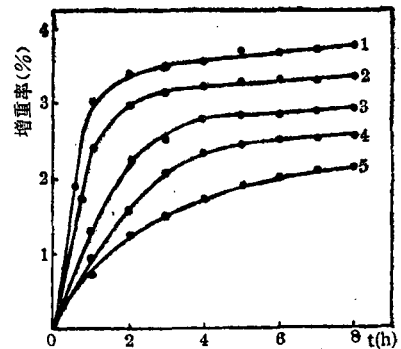


图 1 GA 固胶丝增重率随反应温度变化图  
1—55℃; 2—50℃; 3—45℃; 4—40℃; 5—35℃。

\* 本研究得到浙江省自然科学基金的资助。

中丝胶蛋白和丝素蛋白在酸性条件下的降解。图1中所示结果为上述各种变化所产生的净效应。根据 Arrhenius 公式:

$$\log R_p = -E/(2.303RT) + C$$

以  $\log R_p$  对  $1/T$  作图2, 可计算得该固胶反应的表观活化能为 63.45kJ/mol。

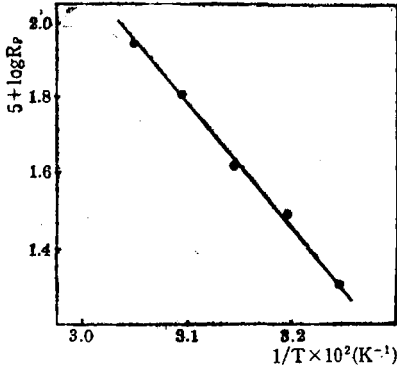


图2 GA固胶的 Arrhenius 图

国内外<sup>[2,3]</sup>及本实验室的研究都表明,在常温下进行 GA 固胶时,反应 15h 能取得较好的固着牢度。为提高反应效率,缩短反应时间,若将反应温度提高到 60℃,则能取得同样固着牢度的时间:

$$\ln(15/t) = (63.45 \times 10^3) / 8.314 \times [(333.16 - 298.16) / (298.16 \times 333.16)]$$

得  $t$  值为 1h。根据该计算结果,本实验室进行了反应温度为 60℃、时间为 1h 的固胶反应试验,取得了预期的结果(由于丝胶在温度高于 60℃ 的溶液中有较高的溶解度,所以反应温度不宜再提高)。上述试验验证了所得表观活化能的正确性及其应用价值。

## 2. 红外光谱(IR)

由于固胶丝中丝胶含量较少,反应前后的变化在 IR 谱中不明显,所以在 IR 测试中采用从熟蚕绢丝腺中直接剥离的丝胶作为分析的样品,图3、4分别为剥离丝胶的固着样品和未固着样品的 IR 光谱图。从图中可见,该类物质在中红外区的谱带相当密集,这是由于丝胶分子的多原子及多种聚集状态所决定的。某

些谱带不仅代表某一特定的单一振动,而是反应了数个红外活性振动的集合贡献。丝胶固着前后的主要红外光谱区别及分析见表1。

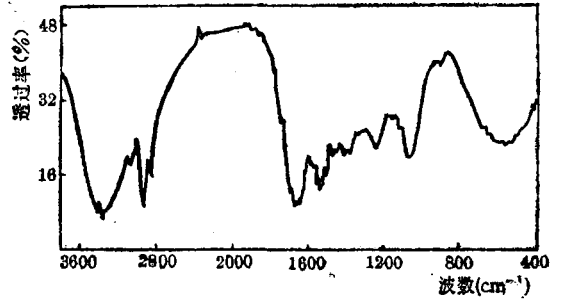


图3 固着丝胶的红外光谱图(剥离丝胶)

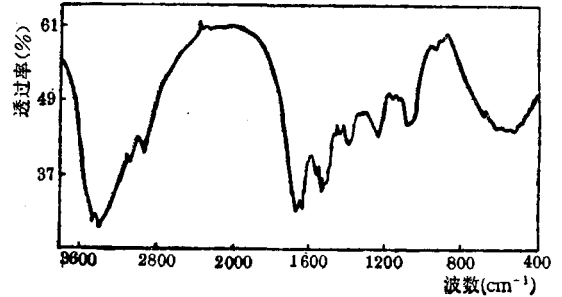


图4 未固着丝胶的红外光谱图(剥离丝胶)

## 3. 差热(DTA)和热机械性能(TMA)分析

表2、3分别为剥离丝胶的 DTA 分析和固胶丝的 TMA 分析结果。从表中可知,固胶后的丝及丝胶比未固胶的稳定。从 DTA 分析结果中见到固着丝胶的热分解峰分裂成两重,这很可能是未固着丝胶的侧基断裂与主链分解的热效应相重叠,而固胶后由于交联键的引入使侧基断裂的热效应增加,可以和主链断裂的热效应区分开来的缘故。TMA 分析结果表明,随着固胶丝增重率的增加,在 70~220℃ 范围内由于样品中水分的蒸发引起的收缩逐渐减小,而 230℃ 以上的热伸长大幅度增加。在此测试条件下,丝纤维在 360~380℃ 范围内有一个从伸长到再收缩的转变过程,此转变温度随增重率的增大而升高。热分析结果表明固胶丝的热弹性及热稳定性优于一般生丝。

表 1 剥离丝胶固着前后 IR 谱主要区别及分析

波数( $\text{cm}^{-1}$ )	固胶后变化	产生变化原因分析
2850, 2930	强度显著增加	交联使次甲基含量增加, 碳氢键伸缩振动加强
1600~1700	吸收峰强度变化, 峰数增加	交联使肽键的化学环境发生变化, 如 1683 及 1645 $\text{cm}^{-1}$ 处的减弱可能是交联后分子内氢键减少引起
1430~1480	较明显增强	其中 1455 $\text{cm}^{-1}$ 为六元环中次甲基引起, 1465 及 1470 $\text{cm}^{-1}$ 处由次甲基变形振动引起, 这都与交联时分子的构型及次甲基量的增加直接有关
1120~1125	增强	为苯环上 1,2,4-取代特征峰, 峰强增加表示交联过程中酪氨酸残基上的苯环有取代反应发生
1050~1090	增强	峰值为 1050 $\text{cm}^{-1}$ 可归属于苯环上碳氢键的面外变形振动, 1080 $\text{cm}^{-1}$ 处一般认为由脂肪族的醚键产生, 带入了一定的结构信息
860	减弱	为苯环上两相邻碳氢键的特征吸收, 峰强减弱均表明这种结构的减少, 与 1120~1125 $\text{cm}^{-1}$ 处结果相吻合

表 2 剥离丝胶的 DTA 分析结果

	未固着丝胶	固着丝胶
熔融温度	205~245 $^{\circ}\text{C}$ (峰值 225 $^{\circ}\text{C}$ )	212~248 $^{\circ}\text{C}$ (峰值 230 $^{\circ}\text{C}$ )
开始分解温度	275 $^{\circ}\text{C}$ ~ (峰值 355 $^{\circ}\text{C}$ )	280 $^{\circ}\text{C}$ ~ (峰值 330, 370 $^{\circ}\text{C}$ )

表 3 固胶丝的 TMA 分析结果

固胶丝增重率 (%)	70~220 $^{\circ}\text{C}$ 收缩率 (%)	总伸长 (%)	伸长-再收缩转变温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
0 (生丝)	0.45	2.50	365
0.687	0.23	4.00	370
1.687	0.12	5.63	372
4.727	0	8.78	378

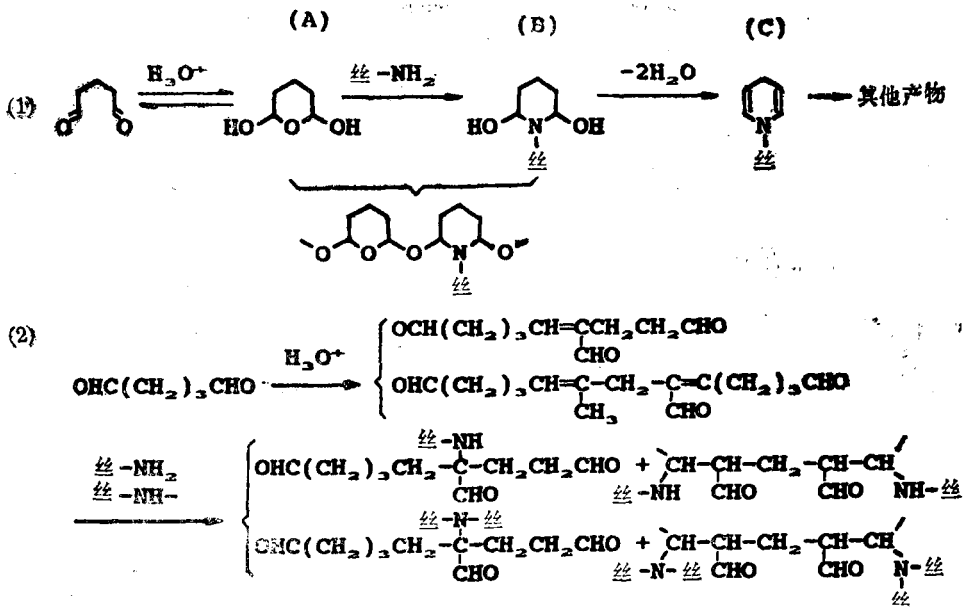


图 5 GA 与丝胶的反应机理

#### 4. 新机理的提出

从研究结果, 设定 GA 与丝胶的反应机理见图 5。从电镜结果可知<sup>[1]</sup>, GA 与丝胶的固胶反应主要以小分子形式交联, 分子量大的缩合物的形式较少, 所以可认为(1)为主反应, 提出上述机理主要有以下 4 个依据:

① 测得的 IR 谱图数据证明存在六环形式的次甲基吸收及醚键的特征吸收, 表示产物中含有这些特定的结构; ② Lubig 和 Zahn<sup>[4]</sup>曾用一种简单胺为反应物与 GA 反应, 结果分离出类似(1)式中(A)和(B)结构的化合物; ③国内外的研究报道都表明茧丝与 GA 反应后的赖氨酸、组氨酸和精氨酸的含量明显减少, 这与上述机理中参与反应主要是含伯氨基和仲氨基的氨基酸残基的结果相符, 而且上述产物对水解是稳定的(氨基酸分析是在水解后进行, 把水解不稳定的产物用来讨论机理是不妥当的<sup>[3]</sup>); ④ 实验发现固胶丝有生色(浅棕黄色)效果, 这与机理中产生的(C)很可能直接有关, 反应温度越高, 颜色越深也符合机理。

### 三、结论

1. 在戊二醛对丝胶的固着反应中, 随着反应温度的升高, 戊二醛交联在丝胶上的量增加。该固胶反应的表现活化能为 63.45kJ/mol。

2. 红外光谱表明固胶后的丝胶结构上有明显变化, 某些特征吸收的出现为探讨机理提供了重要依据。

3. 差热和热机械性能分析表明固胶后, 丝胶热稳定性和热弹性都提高, 这也证明了交联反应的热效应。

4. 根据所得的实验结果提出了戊二醛与茧丝反应的新机理。

### 参考资料

- [1] 《纺织学报》, 1992, Vol. 13, No.1, p.11~14.
- [2] 《纤维加工》, 1978, Vol. 30, No.7, p.21~25.
- [3] 《苏州丝绸工学院学报》, 1989, No. 4, p. 25~29.
- [4] R. S. Asquith, 《Chemistry of Natural Protein Fiber》, p. 253, Plenum Press, 1977.