

DOI:10.13475/j.fzxb.20200400208

毛纱上浆用丁二酸酐酰化明胶浆料的制备及其性能

杨雯静¹, 武海良¹, 马建华^{2,3}, 姚一军¹, 沈艳琴¹

(1. 西安工程大学 纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048; 2. 西安工程大学 材料工程学院, 陕西 西安 710048; 3. 绍兴市柯桥区西纺织产业创新研究院, 浙江 绍兴 312030)

摘要 针对明胶在室温凝胶且在毛纱上浆时存在浆膜韧性差的问题,采用丁二酸酐($C_4H_4O_3$)对明胶进行酰化改性,合成了一种毛纱室温上浆用改性明胶蛋白(Gel- $C_4H_4O_3$)浆料。借助红外光谱仪、X射线衍射仪、扫描电子显微镜及差示扫描量热仪对 Gel- $C_4H_4O_3$ 浆料结构及玻璃化转变温度进行测试表征,系统研究了酰化度与 Gel- $C_4H_4O_3$ 浆液和浆膜性能的关系。结果表明: $C_4H_4O_3$ 可与明胶分子链上的氨基发生酰化反应;与采用丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯酸酯类单体接枝改性明胶浆料相比, $C_4H_4O_3$ 酰化改性后的明胶浆料在室温时不凝胶;当酰化度为 0.96 时,Gel- $C_4H_4O_3$ 浆液对毛纱表现出优良的黏附性,Gel- $C_4H_4O_3$ 浆膜的断裂强度和韧性显著增加。此研究为毛纱室温上浆提供了性能优良的浆料制备方法。

关键词 改性明胶蛋白浆料;毛纱上浆;酰化度;浆液性能;浆膜性能;丁二酸酐

中图分类号:TS 103.846

文献标志码:A

Preparation and properties of succinic anhydride acylated gelatin sizing agent for wool yarn sizing

YANG Wenjing¹, WU Hailiang¹, MA Jianhua^{2,3}, YAO Yijun¹, SHEN Yanqin¹

(1. School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an, Shaanxi 710048, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an, Shaanxi 710048, China; 3. Shaoxing Keqiao West-Tex Textile Industry Innovative Institute, Shaoxing, Zhejiang 312030, China)

Abstract To address the problems of gelatin gelling at room temperature and poor toughness of size film when gelatin is used to sizing wool yarns, the modified gelatin protein (Gel- $C_4H_4O_3$) for sizing at room temperature was prepared by acylation of gelatin with succinic anhydride ($C_4H_4O_3$). The structure and glass transition temperature of Gel- $C_4H_4O_3$ sizing agent were tested and characterized by infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscope and differential scanning calorimeter. The relationship between the acylation degree and the size liquid and membrane properties of Gel- $C_4H_4O_3$ was systematically studied. The results show that $C_4H_4O_3$ can react with the amino groups on the gelatin molecular chain. Compared with the existing acrylic, acrylamide or acrylate monomers-grafted gelatin, Gel- $C_4H_4O_3$ exhibited no gel at room temperature. When the acylation degree is 0.96, Gel- $C_4H_4O_3$ size liquid showed excellent adhesion to wool yarn and the fracture strength and toughness of Gel- $C_4H_4O_3$ size membrane are significantly increased. It provides an excellent sizing agent preparation method for wool yarn sizing at room temperature.

Keywords modified gelatin protein sizing agent; wool yarn sizing; acylation degree; size liquid property; size membrane property; succinic anhydride

收稿日期:2020-04-01 修回日期:2021-01-05

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFB0309100);陕西省重点研发计划项目(2019GY-177);西安工程大学研究生创新基金项目(chx2020003);西安工程大学柯桥纺织产业创新研究院产学研协同创新项目(19KQZD13)

第一作者:杨雯静(1995—),女,硕士生。主要研究方向为新型毛纱用浆料及浆纱工艺。

通信作者:武海良(1962—),男,教授,博士。主要研究方向为新型纺织浆料及浆纱工艺。E-mail:whl@xpu.edu.cn。

为适应毛织物多品种、小批量的生产特点,毛纱上浆一般采用单纱浆纱机,但存在浆槽体积小,高温浆纱浆液含固量易发生变化的问题,因此,室温上浆以其浆液不挥发,浆液黏度稳定等优势,成为近年来纺织企业上浆的主要技术。毛纱上浆用浆料的开发是解决毛纱上浆的三大难题之一^[1]。蛋白以其可再生、可生物降解,且与羊毛结构类似及易于修饰等优点,为毛纱上浆用浆料的制备提供了可行性。然而蛋白分子链中存在的大量次级键使肽链的活动性和延伸性较差,导致蛋白成膜总是表现得硬而脆。此外,蛋白结构中存在的羧基(—COOH)、氨基(—NH₂)和亚氨基(—NH)等极性基团,使其分子内和分子间易形成较强的氢键作用,因此,单一的蛋白浆液在室温时呈凝胶状态。

近年来,研究者分别以天然羽毛角蛋白和大豆蛋白为原料,通过接枝共聚反应将丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酰胺、醋酸乙烯酯等乙烯基类单体单一或协同引入到蛋白分子结构上,制备了一系列具有不同分子结构的改性蛋白浆料,如角蛋白-聚丙烯酸、角蛋白-聚丙烯酸-聚丙烯酸甲酯、大豆蛋白-聚醋酸乙烯酯共聚浆料^[2-4]。这些浆料在增强毛纱纤维基体的黏附性能上具有一定的贡献;但接枝共聚存在产物分离困难、产率低的问题,且合成的改性蛋白浆料亲水性差、浆膜韧性不足,导致退浆极其困难,因此,急需开发一种浆液室温不凝胶、浆膜亲水性好且韧性高的蛋白类浆料。

明胶作为一种亲水性强的蛋白质,尽管采用丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酰胺等单体接枝共聚可有效提高浆膜的断裂伸长率^[5],但合成的明胶接枝共聚浆料由于合成类聚合物的引入使其生物降解性变差,且在室温时依然存在浆液凝胶的问题。鉴于此,本文以明胶蛋白为原料,丁二酸酐(C₄H₄O₃)为改性剂,采用酰化法合成了一种浆液黏度低、浆膜韧性高的改性明胶蛋白(Gel-C₄H₄O₃)浆料,研究了C₄H₄O₃对明胶酰化前后其肽链结构的影响,探讨了酰化度与Gel-C₄H₄O₃浆液和浆膜性能的相关性,为开发高性能毛纱上浆用蛋白浆料提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

材料:明胶(CP)、NaOH(分析纯),天津市天力化学试剂有限公司;丁二酸酐C₄H₄O₃(分析纯),天津市福晨化学试剂厂;甲醛(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;283.9 tex 羊毛粗纱,江苏申洲毛纺有限公司。

仪器:60SXR型傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力仪器公司);Quanta 600 FEG型场发射扫描电子显微镜(美国FEI公司);HD021 N型电子单纱强力仪(南通宏大实验仪器有限公司);NDJ-79型旋转式黏度仪(同济大学机电厂);PHS-3C型pH计(上海仪电科学仪器股份有限公司);DSC-500B型差示扫描量热仪(上海研锦科学仪器有限公司);PL-GPC50型凝胶渗透色谱仪(安捷伦科技有限公司);Ultima IV型X射线衍射仪(日本理学Rigaku Ultimate公司);OCA20型全自动单一纤维接触角测量仪(德国Dataphysics Instruments GmbH公司);日立L8900型全自动氨基酸分析仪(日本日立公司)。

1.2 Gel-C₄H₄O₃浆料的制备

首先,将装有冷凝装置和搅拌器的四颈瓶置于水浴锅中,加入一定量的明胶颗粒和水,搅拌使其充分溶解一定时间,制得一定质量分数的明胶溶液。其次,在恒定温度(60℃)搅拌下,加入一定量的C₄H₄O₃,并采用2.5 mol/L的NaOH溶液调节体系至所需的pH值,恒温反应2 h,反应完成后滴加盐酸调节pH值至中性,即得到酰化改性Gel-C₄H₄O₃浆料。最后,将浆料采用相对分子质量为3 400的透析袋置于去离子水中透析48 h后取出,待用。

1.3 测试方法

1.3.1 Gel-C₄H₄O₃浆料结构与性能表征

采用傅里叶变换红外光谱仪测试明胶及其改性浆料的化学组成,扫描次数为32,分辨率为4 cm⁻¹^[6]。

采用全自动氨基酸分析仪测试并分析浆料的氨基酸组成,离心机转速为18 000 r/min,离心时间为30 min。

采用凝胶渗透色谱仪测定并计算浆料的重均分子量,样品溶液质量分数为4%,洗脱液为0.2 mol/L NaCl,温度为23℃,流速为30 mL/h^[8-9]。

采用差示扫描量热仪对样品进行热学性能测试,实验温度范围为50~200℃,升温速率为10℃/min^[10]。

采用X射线衍射仪分析浆料的晶体结构变化,扫描角度为5°~90°,扫描速度为10(°)/min^[7]。

1.3.2 Gel-C₄H₄O₃浆料酰化度测试

明胶酰化改性的反应程度主要通过产物的酰化度来衡量,甲醛滴定是测定明胶酰化度的一种常用方法,其原理为:在碱性条件下,明胶的氨基可与甲醛缩合,通过甲醛作用可用碱将H⁺浓度滴定出,从而得出氨基的数目;最后对酰化明胶和未酰化明胶的氨基数目进行比较,即可得出产物的酰化度^[11]。

具体测试方法:称取未酰化改性明胶(1 ± 0.01) g 放入盛有去离子水的烧杯中溶胀 1 h, 再在 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 水中溶解, 取出后冷却至室温; 在磁力搅拌下, 用 NaOH 溶液调节体系 pH 值至 9.0, 然后加入 10% 的甲醛溶液 (pH 值为 9) 25 mL, 搅拌均匀后, 再用 0.02 mol/L 的 NaOH 溶液调节体系 pH 值至 9.0, 记下所用的 NaOH 的体积 Y_1 (mL); 重复以上操作, 测定酰化改性明胶所消耗的 NaOH 体积 Y_2 (mL); 重复以上操作, 进行空白实验 (去离子水), 测定所消耗的 NaOH 体积 Y_3 (mL)。酰化度 (α) 按下式计算:

$$\alpha = \frac{Y_1 - Y_2}{Y_1 - Y_3}$$

1.3.3 Gel- $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ 浆液性能测试

在三颈瓶中制备一定体积和含固率的浆液, 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下观察其流动性。然后分别在不同温度下水浴恒温加热保温 3 h, 每隔 30 min 用旋转式黏度仪测试浆液黏度。

在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下配制质量分数为 1% 的 1 800 mL 浆液, 待用。称取 283.9 tex 羊毛粗纱 (1.5 ± 0.01) g, 将其均匀地缠绕在铝合金框架上。随后将浆液倒入水浴锅中的铝制方盒里, 将缠绕在框架上的试样完全浸没于浆液中, 加盖保温 5 min 后将框架取出, 自然晾干。最后, 参照文献 [12] 将晾干后的纯毛粗纱在相对湿度为 65%, 温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下平衡 24 h, 并在电子织物强力仪上测试其断裂强力和断

裂伸长率, 所测断裂强力即为粗纱黏附力。测试条件: 试样夹持长度为 100 mm, 拉伸速度为 100 mm/min 。

1.3.4 Gel- $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ 浆膜性能测试

将试样在相对湿度为 65%, 温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下平衡 24 h, 采用电子单纱强力仪参照文献 [13] 测试浆膜的力学性能。测试条件: 夹持长度为 100 mm, 拉伸速度为 100 mm/min 。

将浆膜裁剪成长为 20 mm、宽为 5 mm, 并将其首末两端夹持固定在水平铁架台上 (在夹持过程中一定要保证样品的平整度), 参照文献 [14] 采用全自动单一纤维接触角测量仪测量浆膜的接触角。

对浆膜进行 20 s 喷金处理, 采用场发射扫描电镜观察其断面形态。

将浆膜裁剪成长为 100 mm、宽为 20 mm 的条状, 在长度方向的中间划一直线为记号。然后将浆膜浸入 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的水中, 待水平面与浆膜中间记号线重合时, 立即按动秒表开始计时, 至浸没于水中的一段浆膜脱落时, 再按下秒表终止计时, 秒表所显示的时间即为浆膜的水溶时间。

2 结果与讨论

2.1 Gel- $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ 浆料的改性机制

Gel- $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ 浆料的改性机制如图 1 所示。

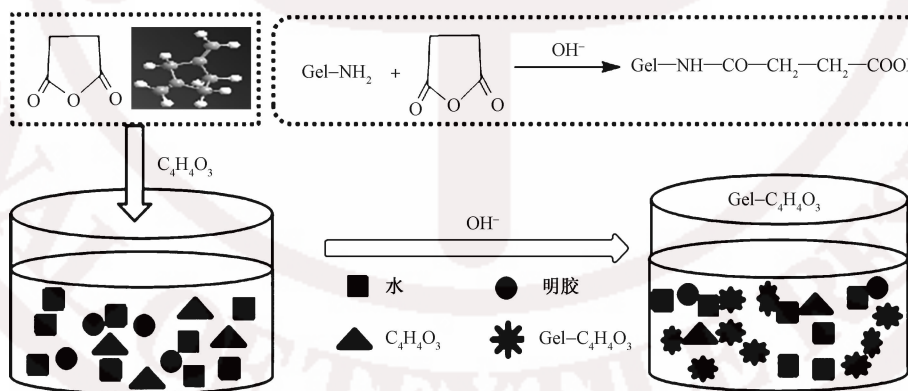


图 1 Gel- $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ 浆料的改性机制

Fig. 1 Modification mechanism of Gel- $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ sizing agent

明胶是由各种氨基酸通过羧基与氨基相互连接而形成的一种多肽链^[15]。 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ 能与明胶分子链上游离的 $-\text{NH}_2$ 发生酰化反应生成酰胺基团, 同时能够将 $-\text{COOH}$ 引入到蛋白分子链上, 使明胶肽链增长, 平均相对分子质量增加, 分子内部结晶度降低, 浆料韧性增强; 明胶经酰化改性后, 引入的 $-\text{COOH}$ 能够产生分子内静电排斥作用, 破坏蛋白质分子规整的折叠结构, 形成错综复杂的空间结构, 网

络密度增大, 分子间作用力增强, 表现为浆料断裂强力增加; 引入的 $-\text{COOH}$ 为亲水极性基团, 可增强蛋白质与水分子的亲和力, 提高合成浆料的亲水性。

2.2 Gel- $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ 浆料的结构分析

图 2 示出明胶与 Gel- $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ 浆料的红外光谱图。可以看出, 明胶与 Gel- $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ 浆料均存在蛋白质特征吸收峰, 其中 $1\ 636\text{ cm}^{-1}$ 处为酰胺 I 带 ($-\text{COOH}$ 或 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰), $1\ 540\text{ cm}^{-1}$ 处

为酰胺 II 带 (C—N 伸缩或 N—H 弯曲振动峰)。

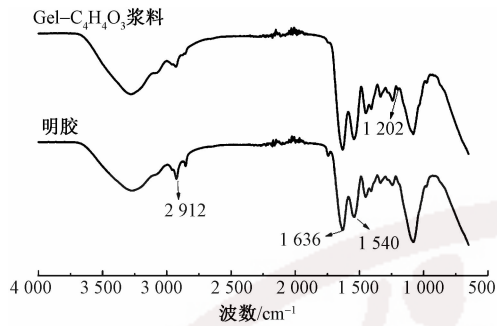


图 2 明胶与 Gel-C₄H₄O₃ 浆料的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectroscopy of gelatin and Gel-C₄H₄O₃ sizing agent

比较明胶与 Gel-C₄H₄O₃ 浆料谱图可以发现, Gel-C₄H₄O₃ 浆料在 1 202 cm⁻¹ 处出现了 1 个新的峰, 由于未反应的 C₄H₄O₃ 单体已通过透析的方式去除, 因此, Gel-C₄H₄O₃ 浆料上出现的新吸收峰为反应生成的酰胺基团^[11], 表明明胶与 C₄H₄O₃ 发生了酰化反应。

2.3 Gel-C₄H₄O₃ 浆料的氨基酸组成分析

表 1 示出明胶与 Gel-C₄H₄O₃ 浆料的氨基酸组成与含量。可以看出, 明胶与 Gel-C₄H₄O₃ 浆料的氨基酸组成基本类似。除赖氨酸、精氨酸含量减少较大外, 其余均未有明显减少。赖氨酸由原来的 2.999% 降低到 1.835%, 这是因为明胶的酰化改性主要发生在赖氨酸的—NH₂ 上; 而精氨酸由原来的 7.456% 降低到 6.591%, 这说明明胶的酰化反应还有一部分发生在精氨酸的—NH₂ 上。

表 1 明胶与 Gel-C₄H₄O₃ 浆料的氨基酸组成与含量

Tab. 1 Amino acid composition and content of gelatin and

Gel-C₄H₄O₃ sizing agent %

氨基酸种类	氨基酸含量	
	明胶	Gel-C ₄ H ₄ O ₃ 浆料
天冬氨酸 (Asp)	6.716	8.121
苏氨酸 (Thr)	2.465	2.441
丝氨酸 (Ser)	5.465	6.989
谷氨酸 (Glu)	15.746	15.311
脯氨酸 (Pro)	4.136	4.166
甘氨酸 (Gly)	6.046	6.465
丙氨酸 (Ala)	4.565	5.798
胱氨酸 (Cys)	2.065	2.465
缬氨酸 (Val)	6.444	6.426
甲硫氨酸 (Met)	2.798	2.793
异亮氨酸 (Ile)	3.313	3.465
亮氨酸 (Leu)	5.265	7.465
酪氨酸 (Tyr)	4.999	5.444
苯丙氨酸 (Phe)	6.124	6.989
赖氨酸 (Lys)	2.999	1.835
组氨酸 (His)	2.466	2.311
精氨酸 (Arg)	7.456	6.591

2.4 C₄H₄O₃ 与明胶质量比对酰化度的影响

在 pH 值为 9 的碱性溶液中, 通过改变 C₄H₄O₃ 与明胶的质量比, 制备了酰化度分别为 0.43、0.81、0.91、0.93、0.96 的 Gel-C₄H₄O₃ 浆料如图 3 所示。可看出, 当 C₄H₄O₃ 与明胶的质量比小于 1:16 时, 随着 C₄H₄O₃ 用量的增大, Gel-C₄H₄O₃ 浆料的酰化度不断增加。这是因为随着 C₄H₄O₃ 用量的增加, 其与明胶分子多肽链上—NH₂ 的碰撞概率增大, 使得酰化程度增加。当 C₄H₄O₃ 与明胶的质量比大于 1:16 时, 酰化度反而随着 C₄H₄O₃ 用量的增加而有所下降, 这可能是因为过量的 C₄H₄O₃ 不利于酰化反应的进行, 使得酰化度略有下降。

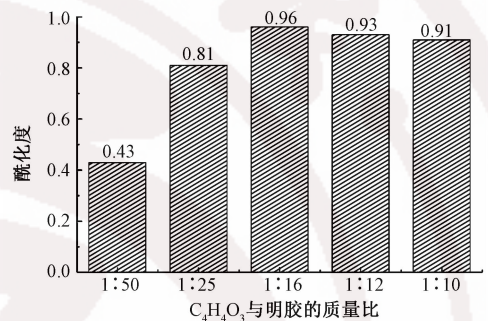


图 3 C₄H₄O₃ 与明胶的质量比对浆料酰化度的影响

Fig. 3 Effect of mass ratio of C₄H₄O₃ and gelatin on acylation degree

2.5 酰化度对浆液流变性及黏附性的影响

2.5.1 酰化度对浆液流变性的影响

图 4 示出 25 °C 时明胶与不同酰化度 Gel-C₄H₄O₃ 浆液的流动性。可看出, 明胶在 25 °C 时呈凝胶状态, 浆液无法流动, 经 C₄H₄O₃ 酰化改性后, 破坏了明胶蛋白之间原有的强氢键作用, Gel-C₄H₄O₃ 浆液在 25 °C 时流变性显著增加。而现有的丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯酸酯类单体接枝改性的明胶浆料在 25 °C 时浆液依然成凝胶状态。当酰化度逐渐增大时, 浆液流变性降低, 这是由于酰化度增大, 在明胶蛋白分子中引入的酰胺基团增多, 明胶蛋白分子支链增加, 浆料重均分子量增大, 如表 2 所示。

由表 2 可看出: 明胶经酰化改性后, 表现为随着酰化度的增加, 浆料的重均分子量增加; 当酰化度达到最高 0.96 时, Gel-C₄H₄O₃ 浆料重均分子量较明胶增加了 25 002。这是因为随着酰化度的不断增加, 使得明胶蛋白分子链上的酰胺基团不断增多, 重均分子量亦随之增大。分子间的作用力增强, 缠结点增多, 形成的摩擦阻力增大, 使浆液流动性降低; 同时, 分子链越长, 分子链本身的无规运动程度就越大, 阻碍了整个分子向某一方向的定向排列、位移, 也会造成流动性下降^[16]。

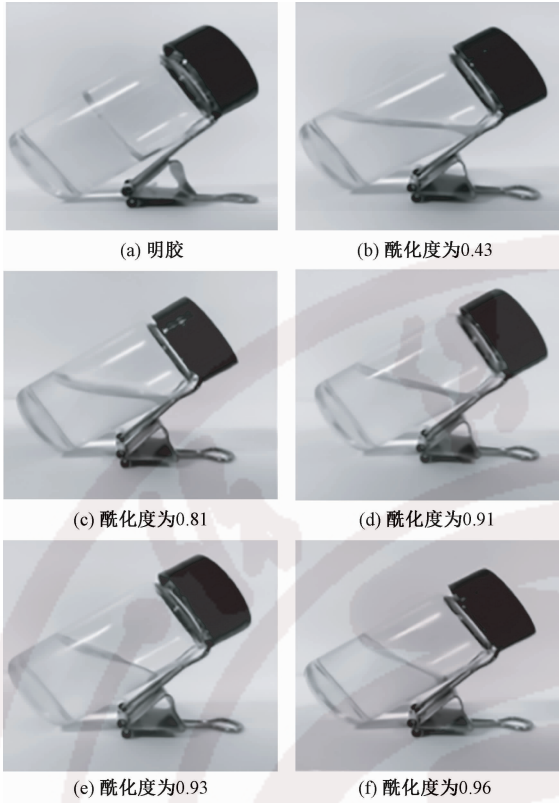


图 4 明胶及不同酰化度 Gel-C₄H₄O₃ 浆液的流变性
Fig. 4 Rheological properties of gelatin and Gel-C₄H₄O₃ size liquid with different acylation degrees. (a) Gelatin; (b) Acylation degree is 0.43; (c) Acylation degree is 0.81; (d) Acylation degree is 0.91; (e) Acylation degree is 0.93; (f) Acylation degree is 0.96

表 2 不同酰化度 Gel-C₄H₄O₃ 浆液的重均分子量
Tab. 2 Molecular weight of Gel-C₄H₄O₃ size liquid with different acylation degrees

酰化度	重均分子量	酰化度	重均分子量
0.43	92 934	0.93	105 436
0.81	93 652	0.96	116 253
0.91	95 943		

注:明胶的重均分子量为 91 251。

图 5 示出明胶及不同酰化度 Gel-C₄H₄O₃ 浆液的黏度与温度曲线。可以看出:明胶及 Gel-C₄H₄O₃ 浆液的黏度均随温度的升高而降低,这是由于温度升高导致分子运动加快,宏观表现为浆液黏度减小。

2.5.2 酰化度对浆液黏附性的影响

图 6 示出不同酰化度的 Gel-C₄H₄O₃ 浆液对羊毛粗纱黏附性能的影响。可以看出,酰化度对羊毛粗纱黏附力有着显著的影响。随着酰化度的增大,粗纱黏附力呈增大的趋势;当酰化度达到 0.96 时,黏附性能最好,黏附力达 78.9 N。这是因为随着酰化度的增大,Gel-C₄H₄O₃ 浆液分子间的作用力增强,对纯毛粗纱黏附性能便越好,即力学性能提高^[17]。

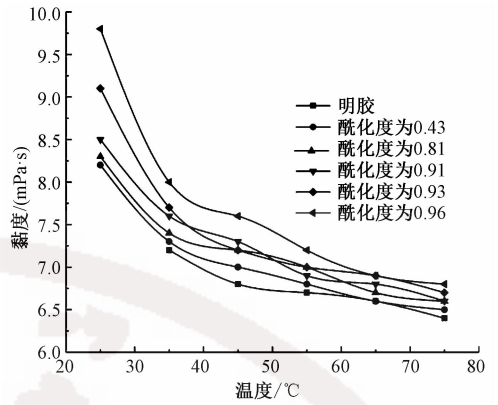


图 5 明胶及不同酰化度 Gel-C₄H₄O₃ 浆液黏度与温度曲线
Fig. 5 Viscosity and temperature curves of gelatin and Gel-C₄H₄O₃ size liquid with different acylation degrees

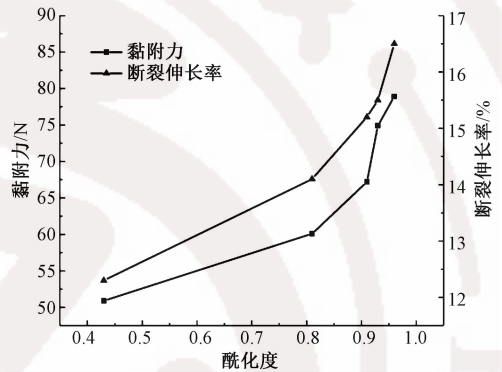


图 6 酰化度对 Gel-C₄H₄O₃ 浆液黏附性的影响
Fig. 6 Effect of acylation degree on adhesion of Gel-C₄H₄O₃ size liquid

2.6 酰化度对浆膜性能的影响

2.6.1 酰化度对 Gel-C₄H₄O₃ 浆膜力学性能影响

图 7 示出明胶及不同酰化度的 Gel-C₄H₄O₃ 浆膜的力学性能。

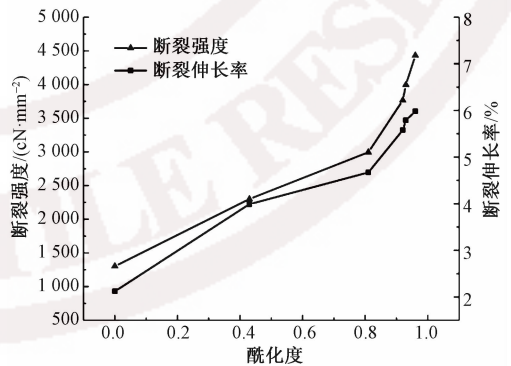


图 7 明胶及不同酰化度 Gel-C₄H₄O₃ 浆膜的力学性能
Fig. 7 Mechanical properties of gelatin and Gel-C₄H₄O₃ size membrane with different acylation degrees

酰化改性后,浆膜的断裂伸长率有明显提高,且随着酰化度的增加,断裂伸长率越大,当酰化度为 0.96 时, Gel - C₄H₄O₃ 浆膜的断裂强度达到 4 432.1 cN/mm²,断裂伸长率达到 5.98%。说明柔

性接枝支链的引入改善了明胶浆膜的脆性,柔韧性提高^[18]。这可从 Gel-C₄H₄O₃ 浆料的 DSC 曲线(见图 8)及 X 射线衍射谱图(见图 9)中得到验证。

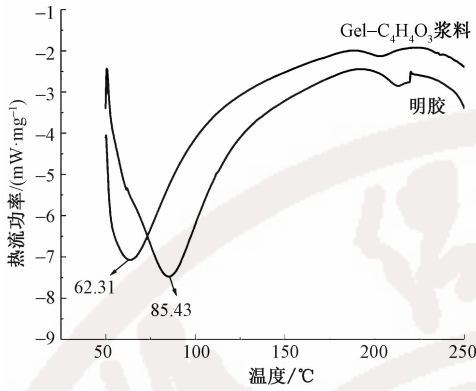


图 8 明胶与 Gel-C₄H₄O₃ 浆料的 DSC 图谱

Fig. 8 DSC spectra of gelatin and Gel-C₄H₄O₃ sizing agent

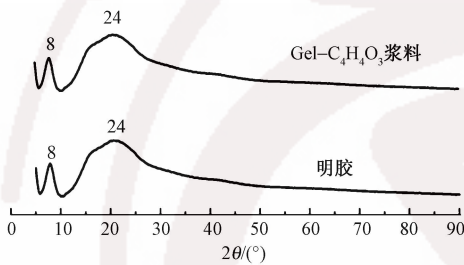


图 9 明胶与 Gel-C₄H₄O₃ 浆料的 X 射线衍射图谱

Fig. 9 X-ray diffraction spectra of gelatin and Gel-C₄H₄O₃ sizing agent

由图 8 可以看出,明胶与 Gel-C₄H₄O₃ 浆料的玻璃化转变温度分别为 85.43、62.31 °C。玻璃化转变温度越高,聚合物浆膜硬度就越大^[19],Gel-C₄H₄O₃ 浆料的玻璃化转变温度明显低于明胶,说明酰化改性改善了明胶浆膜的脆、硬特性。

从图 9 明胶与 Gel-C₄H₄O₃ 浆料的 X 射线衍射谱图可以看出,明胶与 Gel-C₄H₄O₃ 浆料在 2θ 为 8°、24° 时均有明显的衍射结晶峰,说明二者在结构上基本相似,即经过 C₄H₄O₃ 酰化改性后,并没有改变明胶分子有序的周期性结构。根据 Jade 拟合计算得到明胶的结晶度为 18.63%,Gel-C₄H₄O₃ 浆料的结晶度为 14.32%,说明改性后明胶结晶度出现下降。说明酰化反应过程中破坏了原来各基团之间紧密结合的氢键^[20],使明胶结构松散,使结晶度降低,因此,大分子链易旋转,明胶膜脆、硬的特性得到改善,韧性增强。由图 7 还可知,改性后浆膜的断裂强度也明显提高,浆膜力学性能明显得到改善,说明酰胺基团的引入可增强蛋白质肽链分子间的作用力,使浆膜内部网络密度增大^[21],浆膜断裂强度增大。

图 10 示出明胶及不同酰化度 Gel-C₄H₄O₃ 浆膜内部形态。可以看出:明胶膜断面存在微小孔洞,表现为结构疏松,内聚力低;经酰化改性后,浆膜断面孔洞消失,在酰化度低时出现锯齿形沟槽;随着酰化度的增加,沟槽逐渐消失,浆膜断面规整光滑,分子之间结合更加紧密。

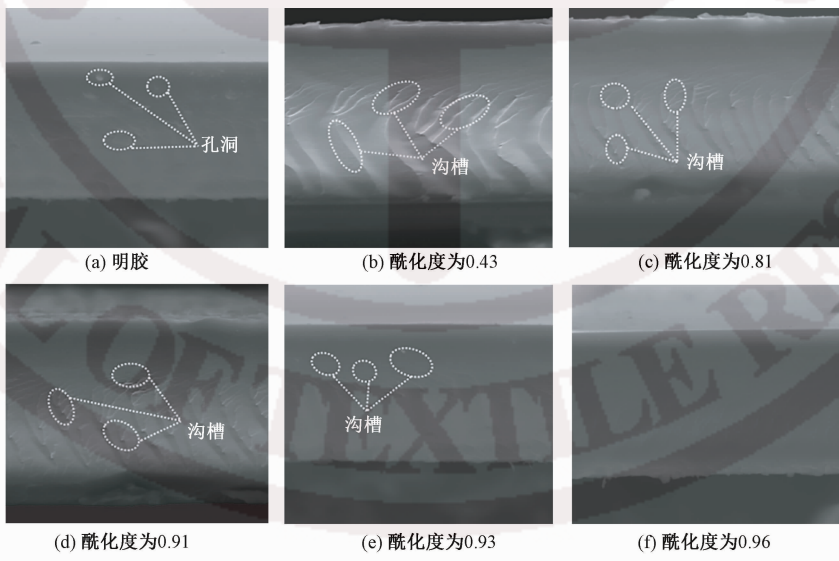


图 10 明胶及不同酰化度 Gel-C₄H₄O₃ 浆膜断面形态 (×5 000)

Fig. 10 Cross section morphology of gelatin and Gel-C₄H₄O₃ size membrane with different acylation degree (×5 000).

(a) Gelatin; (b) Acylation degree is 0.43; (c) Acylation degree is 0.81; (d) Acylation degree is 0.91; (e) Acylation degree is 0.93; (f) Acylation degree is 0.96

2.6.2 酰化度对 Gel-C₄H₄O₃ 浆膜亲水性的影响

图 11 示出明胶及不同酰化度 Gel-C₄H₄O₃ 浆

膜与水的接触角。可以看出,明胶经酰化改性后,浆膜与水的接触角及水溶时间均变小,润湿性能变好。

这是因为经 $C_4H_4O_3$ 酰化改性后,在明胶大分子之间引入了大量的亲水基团—COOH,增强了蛋白质与水分子的亲和力,提高了 Gel- $C_4H_4O_3$ 浆料的亲水性。

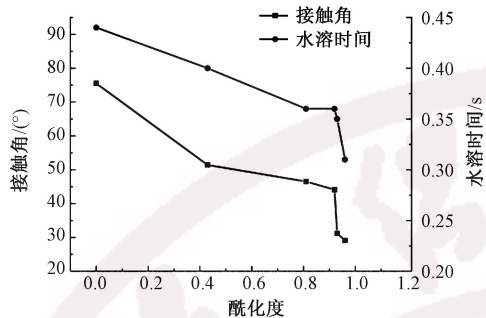


图 11 明胶及不同酰化度 Gel- $C_4H_4O_3$ 浆膜的水接触角和水溶时间

Fig. 11 Contact angle and water soluble time of gelatin and Gel- $C_4H_4O_3$ size membrane with different acylation degrees

3 结 论

1) 丁二酸酐 ($C_4H_4O_3$) 与明胶的反应主要以—CO—NH—键形式发生在明胶蛋白上。在碱性条件下, $C_4H_4O_3$ 对明胶酰化改性后,可降低明胶的结晶度和玻璃化转变温度。根据明胶的这个性质可制备流变性、亲水性、韧性及对毛纱黏附性显著增强的毛纱上浆用浆料。

2) 明胶在 25 °C 时呈凝胶状态,经 $C_4H_4O_3$ 酰化改性后,Gel- $C_4H_4O_3$ 浆料在室温时不凝胶,且当酰化度达到最大 0.96 时,Gel- $C_4H_4O_3$ 浆料浆液与凝胶的明胶溶液相比显示出较低的黏度和较强的毛纱黏附力,可作为室温上浆用浆料。

3) Gel- $C_4H_4O_3$ 浆膜的力学性能和亲水性与其酰化度密切相关,当酰化度为 0.96 时,浆膜的断裂强度和伸长率分别达到 4 432.1 cN/mm² 和 5.98%,且水溶性显著增加。

FZXB

参考文献:

[1] 王婧,王雪燕,韩惠民.一种明胶蛋白类毛用浆料的合成[J].毛纺科技,2016,44(2):56-61.
WANG Jing, WANG Xueyan, HAN Huimin. Synthesis of gelatin protein for wool yarn [J]. Wool Textile Journal, 2016, 44(2): 56-61.

[2] LI M, JIN E, ZHANG L. Effects of graft modification on the water solubility apparent viscosity, and adhesion of feather keratin for warp sizing [J]. Journal of The Textile Institute, 2015, 107(3): 1-10.

[3] YANG M, XU H, HOU X L, et al. Biodegradable sizing agents from soy protein via controlled hydrolysis

and dis-entanglement for remediation of textile effluents [J]. Journal of Environmental Management, 2017, 188: 26-31.

- [4] 李曼丽,金恩琪,连瑶瑶.羽毛蛋白接枝共聚物对涤/棉经纱的上浆性能[J].纺织学报,2017,38(5):75-79,85.
LI Manli, JIN Enqi, LIAN Yaoyao. Sizing properties of feather keratin-graft poly(acrylic acid-co-methyl arylate) for polyester/cotton warp yarns [J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(5): 75-79,85.
- [5] 刘玉森,陈莉,王绍斌.明胶与丙烯酸、丙烯酸甲酯接枝浆料的制备[J].上海纺织科技,2006,49(6):12-14,18.
LIU Yusen, CHEN Li, WANG Shaobin. Preparation of gelatin size grafted with methacrylate and acrylic acid [J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2006, 49(6): 12-14,18.
- [6] SHAD P, KARIZ S, JAVAN R, et al. Folate conjugated hyaluronic acid coated alginate nanogels encapsulated oxaliplatin enhance antitumor and apoptosis efficacy on colorectal cancer cells (HT29 cell line) [J]. Toxicology in Vitro, 2020, 65: 104756.
- [7] ALIJANI H Q, SHAHRAM P. Bimetallic nickel-ferrite nanorod particles: greener synthesis using rosemary and its biomedical efficiency [J]. Artificial Cells Nanomedicine and Biotechnology, 2020, 48(1): 242-251.
- [8] FARAG M M S, MOGHANNEM S A M, SHEHABELDINE A M, et al. Antitumor effect of exopolysaccharide produced by bacillus mycoides [J]. Microbial Pathogenesis, 2020, 140: 103947.
- [9] TANG R, SUN D X, XIONG J, et al. Feasibility of synthesizing γ -[Glu]_(n≥1)-Gln using high solid concentrations and glutaminase from bacillus amyloliquefaciens as the catalyst [J]. Food Chemistry, 2020, 310: 125920.
- [10] YAO Q, LIN M T, LAN Q H, et al. In vitro and in vivo evaluation of didymincyclodextrin inclusion complexes: characterization and chemosensitization activity [J]. Drug Delivery, 2020, 27(1): 54-65.
- [11] 李承明.明胶的降解与酰化改性及其产物的应用研究[D].北京:北京化工大学,2006:20-21.
LI Chengming. Degradation and acylation modification of gelatin and the application of its products [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006: 20-21.
- [12] 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.
CAO Xinwei, SONG Qinjie, ZHU Bo, et al. Sizing property of cold water soluble potato starch at low temperature [J]. Journal of Textile Research, 2018, 39(3): 79-85.

- [13] 张朝辉, 徐珍珍, 徐文正, 等. 季铵阳离子型接枝淀粉浆料的浆膜性能[J]. 纺织学报, 2018, 39(11): 68-72.
ZHANG Zhaohui, XU Zhenzhen, XU Wenzheng, et al. Film properties of starch sizing grafted by quaternary ammonium cations [J]. Journal of Textile Research, 2018, 39(11): 68-72.
- [14] AO S S, KHATAEE A, SAFARPOUR M, et al. Modification of polyethersulfone ultrafiltration membrane using ultrasonic-assisted functionalized MoS₂ for treatment of oil refinery wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 238: 116495.
- [15] 柯晴瑾, 王飞镒, 奚红霞, 等. EDTAD-PEG-dial-明胶复合改性凝胶的制备与性能研究[J]. 材料导报, 2010, 24(4): 41-44.
KE Qingjin, WANG Feidi, XI Hongxia, et al. Research on preparation and properties of EDTAD-PEG-dial-gelatin compound modified gel[J]. Materials Reports, 2010, 24(4): 41-44.
- [16] 陈红霞, 曹海建, 黄晓梅. 剪切增稠液流变性能的影响因素研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(11): 137-140.
CHEN Hongxia, CAO Haijian, HUANG Xiaomei. Influence factor of rheological property on STF[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(11): 137-140.
- [17] 王苏, 王强, 徐进, 等. 辣根过氧化物酶催化淀粉接枝丙烯酸甲酯浆料制备及其上浆性能[J]. 纺织学报, 2017, 38(6): 69-74.
WANG Su, WANG Qiang, XU Jin, et al. Preparation and its sizing properties of starch-poly(methyl acrylate) size catalyzed by horseradish peroxidase[J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(6): 69-74.
- [18] 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.
SHEN Yanqin, WU Hailiang, XIONG Rui, et al. Synthesis and properties of water soluble quaternary ammonium cationic starch sizing materials[J]. Textile Research, 2017, 38(11): 73-78.
- [19] 沈艳琴, 张琳, 刘欢, 等. 咖啡碳长丝喷水织造聚丙烯酸酯浆料的制备及性能[J]. 现代化工, 2019, 39(2): 162-166.
SHEN Yanqin, ZHANG Lin, LIU Huan, et al. Preparation and performance of polyacrylate size for water jet weaving of coffee carbon filaments[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(2): 162-166.
- [20] TRIVEDI M K, NAYAK G, PATIL S, et al. Evaluation of the impact of biofield treatment on physical and thermal properties of casein enzyme hydrolysate and casein yeast peptone [J]. Social Science Electronic Publishing, 2018, 4(12): 1000138-1000144.
- [21] 严霞波, 王飞镒, 奚红霞, 等. EDTAD 酰化改性对明胶蛋白凝胶性能的影响[J]. 材料导报, 2009, 23(6): 25-28, 31.
YAN Xiabo, WANG Feidi, XI Hongxia, et al. Effect of acylation with EDTAD on properties of gelatin protein gels[J]. Materials Reports, 2009, 23(6): 25-28, 31.