

一缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯接枝真丝的结构*

陈国强

(苏州大学丝绸研究院 苏州 215021)

摘 要 通过电子扫描电镜(SEM)、红外光谱(IR)、双折射、X-射线衍射及氨基酸分析等手段,研究了真丝用一缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯(P-2)接枝后其结构与接枝率之间的关系.氨基酸分析结果表明 P-2 接枝主要在真丝大分子中酪氨酸、丝氨酸、组氨酸和精氨酸的 NH_2 、 OH 和 $-\text{NH}-$ 活性基团上.通过 X-射线衍射分析, P-2 接枝并不直接影响结晶区,但引起分子取向的下降,接枝后真丝双折射下降说明接枝后因大分子取向度下降,接枝真丝的红外光谱显示出真丝具有 β 折迭结构和 P-2 高聚物的结构特征峰,从而说明 P-2 接枝在纤维的无定型区内部进行.当接枝率大于 35% 时,纤维的表面覆盖了一层高聚物(P-2),并且纤维的横截面表现出明显的分纤现象,接枝真丝的红外光谱表明了纤维与 P-2 重叠吸收峰,说明了 P-2 在丝纤维内部接枝聚合.

关键词 真丝, 接枝, 一缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯, 结构

近年来发表了一些用各种技术来表征蚕丝或改性蚕丝的文章^[1-6]. Tsukada 等用扫描电镜、红外、X-射线衍射和双折射来表征甲基丙烯酸甲酯、甲基丙酰胺接枝真丝的形态结构与聚集态变化^[7,8], 刘剑洪等用红外及拉曼光谱来研究真丝甲基丙烯酸甲酯无引发剂存在丝素接枝的构象变化^[9], Freddi 等用扫描电镜和拉曼光谱来研究甲基丙烯酸羟乙酯接枝真丝的形态及构象的变化^[10], 以及用氨基酸分析来研究环氧树脂整理真丝织物结构的变化^[11]. 本文分别通过扫描电子显微镜、红外、双折射及氨基酸分析测试手段, 对一缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯的双烯化合物接枝改性真丝的形态结构、聚集态结构进行了研究. 并探讨了双烯化合物在真丝上接枝交联的位置, 力求从微观改性真丝的构成上阐明双烯化合物接枝改性真丝的特征, 为进一步开发真丝的新的材料提供理论依据.

1 实验部分

1.1 实验材料与化学品

生丝, 苏 5 × 苏 6 21/22D 由上海染丝厂提供.

甲酸、过硫酸钾(KPS)为分析纯; 乳化剂 OP、中性皂片为工业级; 一缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯(P-2)按文献[12]的合成方法进行合成.

1.2 真丝接枝处理

生丝按照文献[13]的方法进行脱胶. 然后按照在甲酸、乳化剂 OP、KPS 的浓度分别为 0.2%

(V/V)、1% (owf)、1.85% (owm); P-2 的浓度分别为 30%、40%、50% 和 60% 的条件下处理, 处理温度 80℃, 时间 30 min, 处理后在 80℃ 皂洗(中性皂片 2 g/L)20 min, 水洗后烘干. 根据真丝处理前后重量的增加与原样真丝重量比计算出接枝率, 接枝率分别为 15.1%、30.5%、41%、52.3%.

1.3 测试方法

1.3.1 扫描电子显微镜测试 扫描电子显微镜测试采用日本 S-520 扫描电子显微镜在 15 kV 加速后, 试样喷金后观察改性真丝和普通真丝的纵面和横向截面的表面形态结构, 其中横向截面经哈氏切片器切片后用火棉胶固定.

1.3.2 红外光谱测试 用美国 Mattson 公司的 Alpha Centauri 傅里叶变换红外光谱仪, 在 4000 ~ 400 cm^{-1} , 样品切成粉末, 以 KBr 压片法测定.

1.3.3 双折射的测试 改性丝纤维的双折射用色那蒙补法测试^[14], 采用 XPB-01 型偏光显微镜在单色 Na 光灯, 30℃, 65% RH 下测定, 每一种样测定 10 次, 然后取平均值, 双折射 Δn 按下式计算:

$$\Delta n = (n + \theta/180)\lambda/D$$

其中钠光波长 $\lambda = 598 \times 10^{-6} \text{ nm}$, n 为干涉条纹数, D 为测试的纤维直径, θ 为检偏光镜旋转的角度数, 即为补偿角 θ .

1.3.4 氨基酸组成分析 按常规法^[11,15] 将待分析的改性丝纤维样品在 6 mol/L HCl 中, 110℃, 真空水解管中水解 24 h, 而后用 0.02 mol/L 盐酸

稀释到所需的浓度.分析时取该溶液 0.05 mL,在日立 835-50 型氨基酸自动分析仪(日本 Hitachi 公司)上进行分析.

1.3.5 X-射线衍射图 用日本理学电机株式会社的 D/Max-III C 仪测试,样品用哈氏切片器切成粉末.等电压 40 kV,等电流 30 mA,扫描速度 $2(^{\circ})/\text{min}$,从 2θ 的 $5^{\circ} \sim 45^{\circ}$ 进行扫描,得到丝素的 X-射线衍射强度 $I \sim 2\theta$ 曲线,从丝素 X-射线衍射强度对方位角的分布曲线[沿着(120)弧],先求出半高峰(H),再计算丝素结晶区的取向度(π): $\pi = (90^{\circ} - H/2)/90^{\circ} \times 100$.

2 结果与分析

2.1 丝纤维的纵向与截面形态

2.1.1 丝纤维的纵向 在接枝率为 15.1% 的 P-2 接枝真丝的表面光滑(见图 1 中 a 和 b),与没有处理的普通真丝相似.而接枝率在 30.5% 的 P-2 处理丝上形成很少的高聚物(见图 1 中的 c),并随着接枝率的增加,这层高聚物几乎完全覆盖了纤维的表面(见图 1 中的 d 和 e),由于这层高聚物能在表面活性剂存在下耐热水处理,所以它是依

靠物理作用和化学键与纤维牢固结合的.

2.1.2 丝的截面形态 经双烯化合物处理后,纤维截面变粗,饱满性较好,并且随着接枝率的增加,纤维直径变大,在接枝率为 15.1% 的截面光滑(见图 2a 和 b),同普通真丝的截面几乎相同.而在接枝率为 30.5% 时(图 2c),单纤维表面产生明显的分裂现象,并随接枝率的提高,这种分裂现象更加明显(图 2d 和 e).这种分裂是由于真丝接枝过程中,纤维溶胀、分纤和剥离效应,使纤维变成了较为明显微空穴特征,从而使纤维截面微观形态上显示出网状分布,穴洞效果明显.纤维的分纤使之分裂,这种分纤作用可使的柔软性提高,并且,分纤也使纤维内部的微空隙增多,吸湿性提高,空气阻碍性能增强,有利于织物的保暖性.对照文献,对真丝接枝扫描电镜研究结果感兴趣的是与 MAA 接枝真丝^[7]、HEMA 接枝真丝^[10]、MMA 接枝真丝^[8] 和环氧化合物接枝真丝^[4] 等扫描电镜图的研究情况比较,单烯化合物及环氧化合物没有发现分纤现象,说明双烯化合物接枝真丝所引起的真丝的形态结构变化,具有明显分纤特点.这种类似于膨松弹力丝的形态结构的现象^[16].

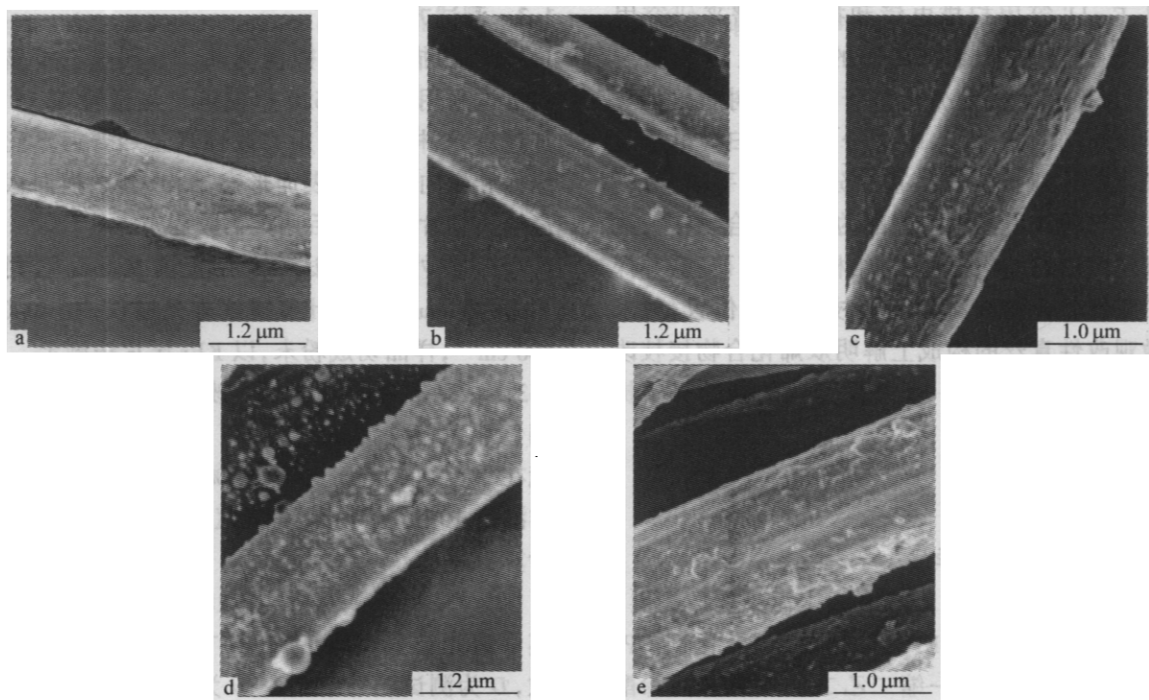


Fig. 1 SEM photographs for the vertical sections of untreated SF (a) and SF grafted with P-2 to the graft yield of 15.1% (b), 30.5% (c), 41% (d), 52.3% (e)

2.2 红外光谱测试

以下图 3~5,为丝素原样和 P-2 对真丝接枝率为 41.0% 后丝素的红外光谱图,以及聚一缩乙

二醇双甲基丙烯酸酯聚合物的红外光谱图.

图 3~5 均可见丝素特征吸收峰如酰胺 I $\nu_{\text{C=O}}$ 1651.2 cm^{-1} , 酰胺 II $\delta_{\text{N-H}}$ 1520 cm^{-1} , 酰胺-

III $\nu_{\text{C-N}}$ 1261.5 ~ 1265 cm^{-1} . 说明接枝后的真丝仍具有丝素 β -折叠链结构^[17], 同图 3 相比, 图 4 在 1732 cm^{-1} 处出现新峰, 为脂肪族酯类 $\nu_{\text{C=O}}$ 伸缩振动峰, 在 1134 cm^{-1} 和 1041 cm^{-1} 出现的峰也许是双烯聚合物侧基上 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 键引起的. 一缩二乙二醇甲基丙烯酸双酯的聚合物的红外光谱图 5 表明在 1732 cm^{-1} , 1134 cm^{-1} , 1041 cm^{-1} 有明显的

吸收特征峰. 双烯化合物接枝的真丝纤维红外光谱表明, 具有 β 结构构象的真丝吸收特征峰或在 2000 ~ 1000 cm^{-1} 波长范围内具有与聚乙二醇甲基丙烯酸双酯高聚物吸收特征峰相叠加, 这种现象与文献中甲基丙烯酸乙氧基乙酯和丙烯腈^[5,6] 和甲基丙烯酰胺^[7] 所报道的红外测试结果相一致.

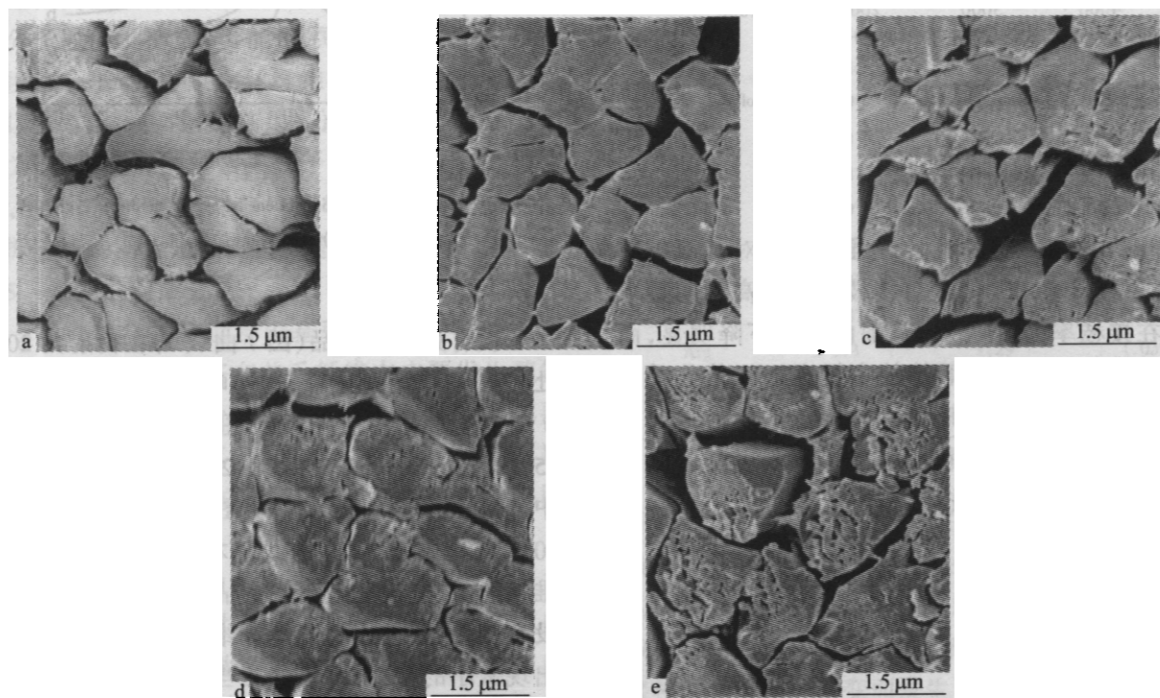


Fig. 2 SEM photographs for the cross sections of untreated SF (a) and SF grafted with P-2 to the graft yield of 15.1% (b), 30.5% (c), 41% (d), 52.3% (e)

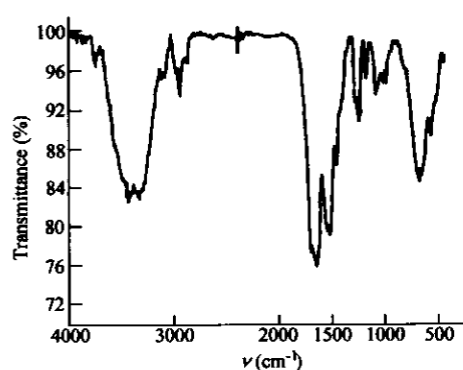


Fig. 3 Infrared spectra of untreated SF

图 3 中 $\delta_{\text{N-H}}$ = 682.9 cm^{-1} 处峰, 而在图 4 中移到 644.3 cm^{-1} , 632.7 cm^{-1} , 644.3 cm^{-1} , 636.6 cm^{-1} 处. 原因可能为双烯的接枝点在 $-\text{N}-$ 处, 减少了 $\text{N} \cdots \text{O}$ 间的氢键结合, 氢键结合使伸缩振动向低波数移动, 而 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动向高波数移动.

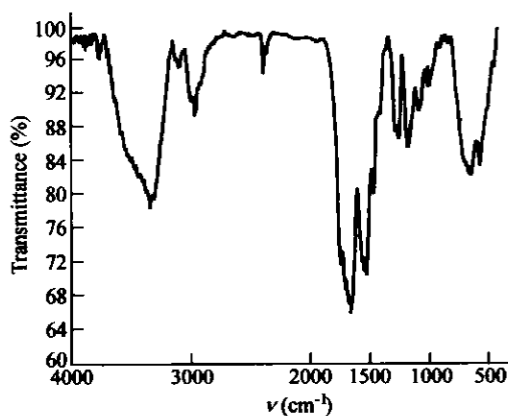


Fig. 4 Infrared spectra of the P-2-grafted SF with 41.0% of graft yield

同图 3 相比, 图 4 中甲基对称弯曲振动峰 δ_{SCH_3} = 1388 cm^{-1} 及不对称弯曲振动峰 δ_{SCH_3} = 1446 ~ 1454 cm^{-1} 均有增强^[18], 此也反映带甲基的

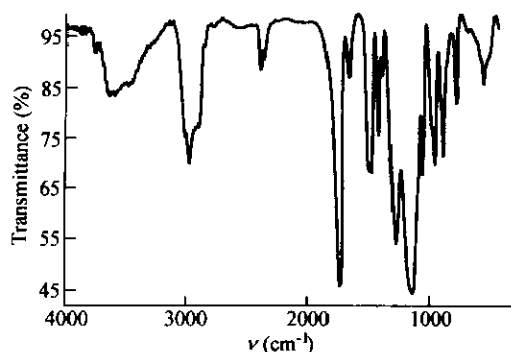
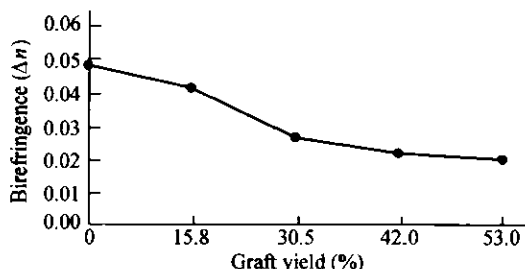


Fig. 5 Infrared spectra of the the polymer of P-2

双酯化合物接枝到丝素上.

2.3 双折射率

图 6 是 P-2 接枝真丝纤维接枝率对其双折射率 Δn 的影响, Δn 值随着接枝率的提高而明显下降. 在接枝率为 0 ~ 32% 范围内曲线下下降明显, 而接枝率大于 32%, 尽管接枝率提高, Δn 值几乎保持不变, 这些发现与其它单体接枝真丝的情况相一致, 如甲基丙烯酸甲酯^[19] 和羟乙基甲基丙烯酸酯^[20] 以及甲基丙烯酰胺^[7]. 由于双折射是反映晶区和非晶区两种取向的总效果, 所以, 以上现象说明接枝过程引起了分子平均取向度的下降.

Fig. 6 Birefringence (Δn) of the P-2-grafted silk fibers with different amount of graft yield

以上双烯化合物接枝真丝纤维的双折射测试结果证实了用其它单乙烯单体接枝真丝所报道的结果^[7,19,20]. 接枝改性的普通特征: 不论使用的哪一种乙烯单体, 双折射随着改性的进行而明显下降, 即取向度变差, 尤其在低接枝率范围内. 当然, 根据双折射率测试所反映丝纤维微细结构变化程度, 将取决于所用单体和种类、接枝的条件、接枝率等等.

以上发现对照双折射的测定, 结果强调接枝所引起丝纤维微细结构的变化严格取决于接枝率.

2.4 X-射线衍射图

对具有不同接枝率的双烯化合物接枝真丝的 X-射线衍射进行了测定. 结果见图 7.

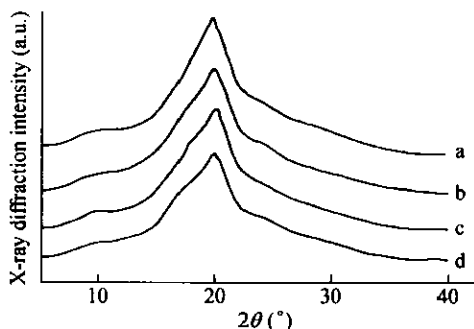


Fig. 7 X-ray diffraction intensity curves of the P-2-grafted SF with graft yield(%): (1) control sample; (2) 15.1; (3) 30.5; (4) 52.3

没有处理的样品(图 7 曲线 1)在衍射角 20.5° 处有 X-射线衍射主峰, 这主峰是具有较高取向的 β 结构丝素的特征峰^[11,7]. 图 7 中, 接枝率分别为 15.1%, 30.5%, 52.3% 的 P-2 的 X-射线衍射图(图中分别是: 2, 3, 4 曲线). 从图中可知, 衍射曲线在 20.5° 都有主峰, 因此曲线基本上与未处理的丝纤维相类似, 这说明丝纤维结晶结构改性前后基本没有变化. 接枝改性真丝纤维衍射图在低于 20.0° 出现微小的衍射峰. 该峰相当宽, 并以肩峰形式出现, 在较高接枝率的丝纤维的样品的曲线中非常清楚, 此峰的出现与 P-2 在纤维内部接枝聚合引起的. 以上结果与真丝经其它烯类化合物接枝后, 丝素具有结构的结晶结构在接枝前后基本保持不变相一致^[7,21].

图 8 表示分子取向值与接枝率的关系, 从图可以知道, 曲线在接枝率较低范围内基本上平坦, 而在较高接枝率范围内随着接枝率的提高而下降. 这说明丝纤维在接枝率大于 30% 时, 接枝对

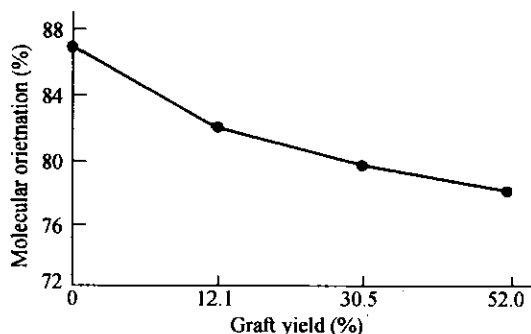


Fig. 8 Molecular orientation evaluated from the X-ray diffraction curves of the P-2-grafted SF versus graft yield

结晶区的微细结构没有什么负面影响,这与已发表的论文用甲基丙烯酸羟丙酯^[22]以及用甲基丙烯酸 MAN 接枝真丝所报道的结果相符^[3].改性真丝 Δn 值随接枝率的提高而明显下降,但要在低接枝率范围内,这种现象说明对于低接枝率来说,纤维的无定型区起了主要的作用,因为接枝单体很易进入在丝素大分子内部,从而就地接枝交联.但是在高接枝率范围内,在侧序度较高的准结晶区分子取向下降.这可能的原因是无取向的某种程度也会取向,并且在丝纤维内紧密排列.但是根据以上 X-射线衍射的结果,分子取向度的下降归结为,排列整齐的丝素大分子混乱的结果,这种状态,被称之为中间区,即侧序度较高区域,是结晶的 β 折迭结构向无定型区过渡态.

2.5 氨基酸组成分析

烯类化合物通过自由基引发聚合,已经报道过硫酸盐引发自由基在羊毛纤维中主要发生酪氨酸与组氨酸的剩基上^[22],而在纤维素纤维上主要在羟基上^[23],对于真丝结构存在活泼的氨基、羟基等,因此真丝接枝的位置主要发生在这些基团的剩基上^[24,25].

为了解 P-2 对丝纤维接枝改性的位置,本文采用氨基酸分析仪对接枝共聚前后的氨基酸组成变化来推测接枝改性的氨基酸.表 1 是接枝前后丝纤维的氨基酸组成变化,从表可见,丝素接枝后,丝氨酸(Ser)、酪氨酸(Tyr)、精氨酸(Arg)、组氨酸(His)减少,而其它氨基酸变化小,说明接枝发生在酪氨酸、丝氨酸侧基上,也有可能发生在精氨酸、组氨酸的—NH—上,这些结果与早期学者研究甲基丙烯酸甲酯接枝真丝纤维结构相符^[24,25].

真丝纤维用双烯化合物接枝真丝后,丝纤维的纵向形态与截面形态,随接枝接枝率的变化而发生变化,当接枝率较小时,截面变粗,纵向、横向光滑与普通丝相似,当接枝率大于某一数值时,在丝纤维周围覆盖了一层高聚物,并且截面出现分

Table 1 Amino composition of grafted silk fibers

Amino acid (%)	Sample		
	Control	A *	B *
Gly	33.76	34.66	36.07
Ala	27.86	28.72	29.14
Val	3.38	3.46	3.08
Ile	1.29	1.35	1.12
Phe	2.15	2.62	1.64
Leu	0.87	0.84	0.73
Cys	0.84	0.94	0.86
Orn	0.54	0.92	1.56
Met	1.19	0.6	0.50
Asp	2.81	2.82	2.92
Glu	1.87	1.58	1.71
Thr	0.97	1.18	1.2
Ser	9.77	9.08	8.71
Tyr	10.01	9.21	9.05
Lys	0.87	0.74	0.68
Arg	1.3	1.29	1.03
His	0.51	0	0
Total	99.99	100.01	100

* Graft yield(%): A = 15.80; B = 30.50

析现象;同时,通过 IR 光谱的检测,双烯化合物接枝真丝后其构象几乎没有发生改变,仍为折叠 β 结构,并且接枝改性真丝纤维用 X-射线衍射曲线及双折射图谱证实,纤维的微细结构随接枝接枝率和接枝聚合物链的改变而发生明显的变化,在低接枝率范围内,接枝主要发生在纤维空隙的无定型区.由于接枝剂的聚合物的增加,使整个纤维的取向度降低,但到达某一数值后,接枝主要发生在侧序度较高的无定型区,即结晶区边缘,从而对整个大分子的取向影响不大,而对于晶区取向发生变化.随接枝率提高,取向度下降,但不管接枝率如何发生变化,结晶几乎没有发生变化.与此同时,通过丝纤维的组成变化分析,说明双烯接枝易与丝纤维上的酪氨酸与丝氨酸及组氨酸、精氨酸、发生接枝交联,从而提高双烯接枝共聚物的稳定性.

REFERENCES

1 Yu Tongyin(于同隐),Li Guanguan(李光宪).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1993,(4):415 ~ 422
2 Yu Tongyin(于同隐),Huang Weida(黄伟达).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1997,(5):629 ~ 632
3 Tsukada M,Shioya M.J Appl Polym Sci,1990,39:1289 ~ 1297
4 Tsukada M,Goto Y,Freddi G,Matsumura M,Shiozaki H,Ishikawa H.J Appl Polym Sci,1992,44:2203 ~ 2211
5 Tsukada M,Freddi G,Matsumura M,Shiozaki H,Kasai N.J Appl Polym Sci,1992,44:799 ~ 805
6 Ge Xuewu(葛学武),Zhu Jiegeng(诸结根).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2000,(2):205 ~ 209
7 Tsukada M,Freddi G,Ishiguro Y,Shiozaki H.J Appl Polym Sci,1993,50:1519 ~ 1527

- 8 Tsukada M, Yamamoto T, Nakabayashi N, Ishikawa H, Freddi G. *J Appl Polym Sci*, 1991, 43: 2115 ~ 2121
- 9 Liu Jianhong(刘剑洪), Yu Tongyin(于同隐). *Journal of Fudan University(Natural Science)* (复旦大学学报(自然科学版)), 1994, (4): 371 ~ 377
- 10 Freddi G, Rosaria M, Beretta S, Shibata S, Gotoh Y, Yasui H, Tsukada M. *J Appl Polym Sci*, 1996, 60: 1867 ~ 1876
- 11 Freddi G, Shiozaki H, Allara G, Gto Y, Yasui H, Tsukada M. *J S D C*, 1996, 112(3): 88 ~ 94
- 12 Wang Kena(王克纳), Chen Guoqiang(陈国强), Zhang Weixin(张炜新), Wang Jianye(王建业). *Textile Auxiliaries(印染助剂)*, 2001, (1): 14 ~ 18
- 13 Chen Guoqiang(陈国强). *Journal of Suzhou Institute of Silk Textile Technology(苏州丝绸工学院学报)*, 1991, (1): 45 ~ 55
- 14 Chen Xi(陈稀), Huang Jia'an(黄家安). *Textbook of Chemical Fiber Experiment(化学纤维实验教程)*. Beijing(北京): Textile Industry Publish Company(纺织工业出版社), 1988. 186 ~ 201
- 15 Fukatsu K. Sen'i G. 1997, 53(4): 167 ~ 170
- 16 Chen Yuyue(陈宇岳), Lin Hong(林红), Wang Jiannan(王建南), Zhou Liyun(邹利云), Xu Yuxiong(徐玉兄), Guo Jing(国晶). *Journal of Textile Research(纺织学报)*, 2000, 21(4): 18 ~ 21
- 17 Miyazawa T, Blout E R. *Am Chem Soc*, 1961, 83: 712 ~ 716
- 18 Silverstein R M, Yao Haiwen(姚海文). *Spectrometric Identification of Organic Compounds(有机化合物光谱分析)*. Beijing(北京): Science Publish Company(科学出版社), 1988. 76 ~ 77
- 19 Tsukada M. *J Appl Polym Sci*, 1988, 35: 965 ~ 972
- 20 Tsukada M. *J Seric Sci Jpn*, 1984, 53: 380 ~ 386
- 21 Chen Guoqiang(陈国强). *Journal of Zhejiang SiChou Institute of Technology(浙江丝绸工学院学报)*, 1998, (4): 277 ~ 281
- 22 Dupont J G, Allen C W. *Inorg Chem*, 1978, 17: 3093 ~ 3099
- 23 Dupont J G, Allen C W. *Macromolecules*, 1979, 12: 169 ~ 172
- 24 Arai K, Negishi M, Komina S, Takeda K. *J Appl Polym Symp*, 1971, 18: 545 ~ 551
- 25 Enonoto M, Suzuki T. *Acta Sericol (Tokyo)*, 1963, 47: 104 ~ 109

THE STRUCTURE OF THE SILK FIBERS GRAFTED WITH DIETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE

CHEN Guoqiang

(Silk Research Institute, Suzhou University, Suzhou 215021)

Abstract The effect of diethylene glycol dimethacrylate graft treatment on the structural changes of the silk fibers was examined in relation to the graft yield on the basis of the results of scanning electron micrograph photographs (SEM), infrared spectroscopy (IR), birefringence (Δn), X-ray diffraction and amino acid analysis. The diethylene glycol dimethacrylate grafted silk fibers with different amounts of graft yield showed a substantial decrease of the amino acid composition of Tyr., His., Ser., Arg. The other amino acid residues remained essentially unchanged or showed only slight changes, so, the diethylene glycol dimethacrylate exhibited reactivity toward Tyr., His., Ser., and Arg. of silk fibers. X-ray diffraction patterns of silk fibers suggested that the diethylene glycol dimethacrylate grafting does not affect directly the crystalline regions, but causes a decrease of molecular orientation in the amorphous regions. Birefringence (Δn) of silk fibers decreased by grafting with the diethylene glycol dimethacrylate. When the graft yields are more than 35%, the surface of silk fibers showed the presence of several granules, consisting of the diethylene glycol dimethacrylate polymers, and the cross-sectional area of silk fibers showed the appearance of separating fiber. The IR of the grafted silk fibers showed absorption bands at 1651 cm^{-1} (amide I) and 1520 cm^{-1} (amide II) assigned to the β structure of the silk fibroin and additional bands at $1732, 1134$ and 1041 cm^{-1} , characteristic of the spectra of the diethylene glycol dimethacrylate polymer. Additionally, the IR of the grafted silk fibers showed overlapped absorption bands due to the molecular conformation of this fiber and the diethylene glycol dimethacrylate polymer, giving evidence that the diethylene glycol dimethacrylate graft occurred inside the fiber matrix. Thus the theoretical basis is provided for the silk chemical finishes or modification.

Key words Silk fiber graft, Diethylene glycol dimethacrylate, Structure