

蚕丝蒸汽闪爆改性后的形态结构研究*

柯贵珍^{1,2} 王善元¹ 徐卫林²

(¹ 东华大学纺织学院 上海 200051) (² 武汉科技学院纺织研究所 武汉 430074)

摘 要 采用蒸汽闪爆技术对蚕丝进行物理改性,利用扫描电镜、红外光谱、X射线衍射、热分析等现代分析方法对处理前后的蚕丝进行形态结构表征,结果表明经蒸汽闪爆处理后,蚕丝表面形态、结晶结构、溶解性能有较大的改变,蚕丝的化学反应性能有了一定的改善.

关键词 蚕丝, 蒸汽闪爆, 改性, 形态结构

蚕丝作为人类的衣着材料已有几千年的历史.由于它具有良好的光泽、手感、吸湿性、保暖性,向来被人们誉为“纤维皇后”.同时也存在着易泛黄、易皱、不耐磨、染色牢度差等问题.所以国内外许多科研人员从80年代起就抓紧了对蚕丝新材料的研究与开发,力图赋予蚕丝新的特征、性能和用途.目前在改性蚕丝的研究^[1],蚕丝的化学加工^[2],新品种原料茧的培育和开发^[3]、蚕丝蛋白质新用途^[4]的开拓等方面取得了突破性进展.

蚕丝的改性目前主要是通过对蚕丝蛋白进行接枝、交联、丝胶固着等,赋予蚕丝新的性能而达到蚕丝改性的目的.本研究的目的是用蒸汽闪爆这一物理方法对蚕丝进行预处理,改变蚕丝的超分子结构及形态,以得到化学反应性能强、溶解性能好的蚕丝纤维,为进一步改善蚕丝的服用性能与染色性能寻找一条有效的预处理途径.关于蒸汽闪爆技术,人们最初是把它用在植物纤维的高效分离和闪爆制浆上,目前在日本和国内有纤维素闪爆改性的研究报道^[5-7].

1 实验部分

1.1 蚕丝试样闪爆预处理

将普通桑蚕熟丝装入闪爆器中,通入一定压力的蒸汽,同时使闪爆器升温至规定值,待闪爆器中的压力达到预定压力时关闭所有的阀门,保压10 s后突然打开卸压阀,实现瞬间卸压,制得5个试样:0#试样,没有经过闪爆处理的蚕丝;4#、8#、10#、12#试样分别指用4 MPa、8 MPa、10 MPa、12 MPa的压力闪爆处理过的蚕丝;最后收集试

样,干燥备用.

1.2 结构表征及性能分析方法

1.2.1 丝纤维微观结构测试 实验仪器采用X-650型扫描电镜,测试条件为恒温20℃,相对湿度65%,试样喷金后,观察蚕丝经不同压力闪爆后表面形态结构的变化.

1.2.2 红外光谱测试 实验仪器采用美国Avtar360型傅立叶红外光谱分析仪,扫描波数范围在4000~500 cm⁻¹.

1.2.3 纤维结晶结构的测试 仪器采用日本理学Dmax-rA型X射线衍射仪,Cu-K α 射线,等电压40 kV,等电流50 mA,扫描速度4°/min,从2 θ 的5°~45°进行扫描,得到蚕丝改性前后的X射线衍射强度 $I \sim 2\theta$ 曲线.

1.2.4 纤维热学性能的测试 用PerKin-Elmer DSC-2型差示扫描量热分析仪进行差热分析.精确称取已剪碎成粉末状的蚕丝样品,试样容器采用封闭铝盒,参比物为空铝盒.升温速率为10 K/min,升温至400℃,保护气体是流速为20 mL/min的氮气.

1.2.5 溶解性能的测试 将氯化钙、水、乙醇按1:8:2的摩尔比配制溶液(三元体系)100 mL,称取1 g左右的蚕丝样品,加入以上配好的盐溶液,放在80℃的水浴中恒温加热,观察蚕丝改性前后溶解度的变化情况.

2 结果与讨论

2.1 蚕丝的纵向表面形态

在电镜下观察,丝纤维的表面光滑,原纤束排

* 2003-03-25 收稿,2003-04-27 修稿;湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划资助课题

列规则,基本与纤维轴平行.丝纤维是由原纤与巨原纤构成的^[8],原纤间的结合主要靠副价键.在闪爆处理过程中,吸附在原纤缝隙和孔洞中的水蒸汽由于瞬间卸压排出到空气中,破坏了丝素分子间、分子内的作用力,而且随着压力的增大这种破

坏作用越来越明显,蚕丝的分纤越来越明显.从图1可以看出,当闪爆压力较小时,形态变化不是很明显.当压力增大到12 MPa时,丝素纤维的形态结构发生了较大变化,微原纤间的接合力更小,比表面积增大,原纤基本都呈松散状排列.

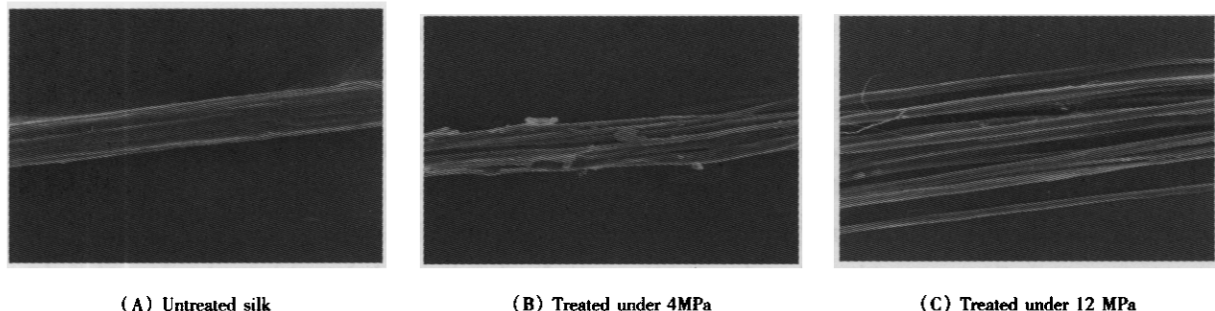


Fig. 1 Scanning electron micrographs of the samples

2.2 红外光谱分析

图2为蚕丝原样和蚕丝闪爆处理后的红外光谱图.4#、8#、10#、12#谱线和0#谱线相比没有发生明显的变化,均含有丝素特征吸收谱带,例如 $\sim 3290\text{ cm}^{-1}$ 处N—H伸缩振动峰, $\sim 1625.6\text{ cm}^{-1}$ 处酰胺I带, $\sim 1516.8\text{ cm}^{-1}$ 处酰胺II带和 $\sim 1233\text{ cm}^{-1}$ 处酰胺III带.这表明在一定的压力范围内,蚕丝经蒸汽闪爆这一物理方法处理后,没有新的化学结构和功能性基团生成,试样的主体化学结构没有明显变化.但是各特征吸收峰处的谱带强度有所减弱,其中的原因可能是纤维在热蒸汽的瞬间冲击作用下,有部分结晶带被破坏,导致一些特征谱带的强度有所下降.

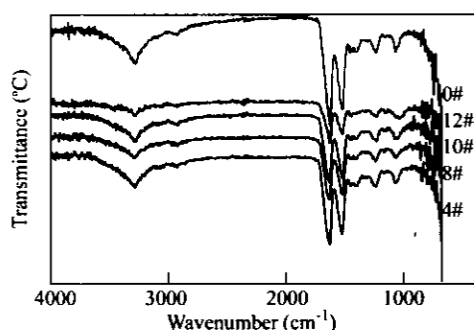


Fig. 2 Infrared spectra of the samples

2.3 蚕丝的X射线衍射

对不同压力处理过的蚕丝进行X射线衍射测定,结果如图3所示.

从图中可以看到蚕丝原样在衍射角 20.5° 附近有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^[9].从图中可知,经过闪爆处

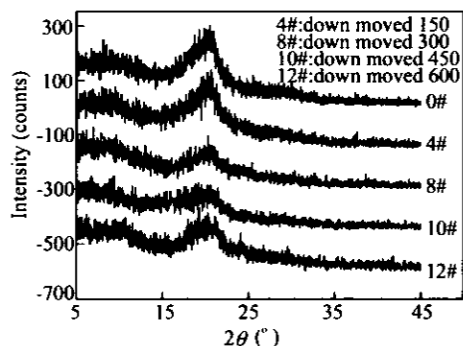


Fig. 3 X-ray diffraction intensity curves of the samples

理的样品,其衍射曲线在靠近 20.5° 处都有主峰,说明丝纤维改性前后的大分子构型基本没有变化,仍以 β 构型为主.但从峰型的尖锐程度明显变弱,可以看出蚕丝经过一定的处理之后,表观结晶度呈下降趋势.特别是闪爆压力为10 MPa时,衍射图中含有较多的非结晶背景衍射的散射强度,这是由于蒸汽在闪爆的过程中,主要表现为类机械断裂作用^[10],丝纤维分子内氢键受到极大程度的破坏,部分结晶区和无定形区在湿热条件下也遭到破坏,当蒸汽压力达到一定程度后,一些结晶区完全破坏从而导致纤维结晶度的降低.

2.4 蚕丝闪爆处理前后的热学性质

图4显示了各样品的DSC曲线,它们具有极其相似的曲线特征波形,各曲线均有两个明显的吸热波峰.在低温区 $70\sim 95^\circ\text{C}$ 之间存在的吸热峰1是蒸馏水在该区域的挥发,该峰的强度和位置与纤维中的水含量有很大联系;吸热波峰2出现在 $324\sim 338^\circ\text{C}$ 之间,则是由于晶体的破裂,它反映了蚕丝内部结构的变化特征.随着闪爆压力的增

大,峰 1 的温度有降低的趋势,这个转变可能是处理的过程中有新的交联体产生,纤维所含有的极性基团减少,在一些综合因素的作用下降低了吸水性能.吸收峰 2 的强度随着压力增大也相对减弱,这与 X 射线衍射测定的结果是一致的.但同时也可以看到 12# 试样的吸热分解点相对于 0# 试样向高温方向偏移了 10℃ 左右.除去测量误差所引起的温度漂移外,其中的主要原因可能与无规卷曲的有序化有关,在一定的温度和压力作用下,纤维分子内氢键受到一定程度的破坏,肽链的可动性增加,有利于丝素向有序结构变化;同时蒸汽闪爆所引起的类机械作用虽然使一些大的晶体遭到破坏,但剩下的小晶体在结构重排的时候更有利于纤维聚集态结构的细密和均匀.这些都可以提高纤维的热稳定性.

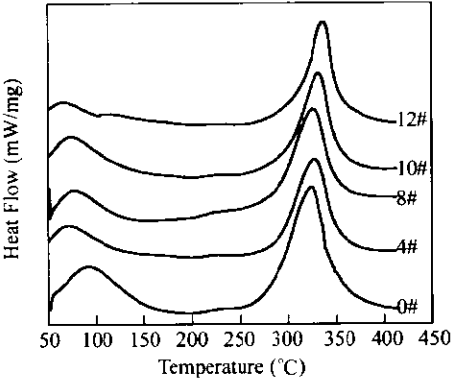


Fig. 4 DSC curves of the samples

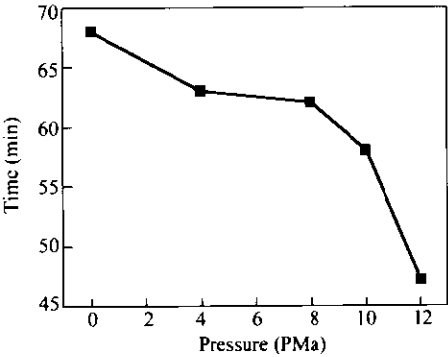


Fig. 5 Solubility curve of the samples

从图中看到蚕丝经蒸汽闪爆处理后在三元体系盐溶液中完全溶解所需的时间缩短,而且随着处理压力的增大,溶解速度更快.蚕丝改性后在 CaCl_2 溶液中溶解性能提高的主要原因可能不在于结晶度的降低,而是因为闪爆极大地破坏了原纤的分子内氢键,分子链间作用力减弱,同时蚕丝在闪爆后迅速冷却至室温,大部分氢键来不及重组,这样使氯化钙分子更容易向纤维内部渗透,使纤维发生分纤、溶胀,从而加速了丝素的膨润,溶解.

综上所述,蚕丝经高压蒸汽闪爆处理后,其表面形态结构发生了较大的变化,蚕丝劈裂明显,纤维的比表面积增大,分子链间的作用力减弱,晶区遭到破坏,纤维的表观结晶度降低;与此同时,纤维结构发生了一定程度的重排,使纤维受热时,水分蒸干的温度降低,当闪爆压力为 12 MPa 时,吸热分解点有向高温方向移动的趋势;另外,蚕丝在氯化钙盐溶液中的溶解度有一定程度的提高.这些都有利于增强蚕丝的化学反应性能.因此说,高效、无污染的蒸汽闪爆技术为进一步开发利用蚕丝提供了一条有效的预处理途径.

2.5 蚕丝改性前后的溶解性能

考虑到蚕丝在氯化钙水溶液中完全溶解需要很长一段时间,因此在氯化钙水溶液中加入相当比例的乙醇形成一个三元体系溶液.经过不同闪爆压力处理的蚕丝在 80℃ 的三元体系中完全溶解所需的时间如图 5.

REFERENCES

1 Jiang Yaoxing(蒋耀兴),Sheng Jiayong(盛家镛),Pan Xiangping(潘湘萍),Zhao Ruiyun(赵瑞云).Journal of Textile Research(纺织学报),1999,20(5):273~275

2 Yu Tongyin(于同隐),Shao Yazhong(邵亚中).Polymer Bulletin(高分子通报),1999,(3):154~161,189

3 Zhao Yun(赵昀),Chen Xiu(陈秀).Journal of Biochemistry and Biophysics(生物化学与生物物理学报),2001,33(1):112~116

4 Lin Hong(林红),Chen Yuyue(陈宇岳),Sheng Jiayong(盛家镛).Silk(丝绸),2001,(9):40~43

5 Yamashiki T,Matsui T.British Polymer J,1990,22(1):121~128

6 Yamashiki T,Matsui T.J Appl Polymer Sci,1992,44:691~698

7 Shao Ziqiang(邵自强),Liao Shuangquan(廖双泉),Ma Fengguo(马凤国),Lü Bingfeng(吕秉峰),Tan Huimin(谭惠民).Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程),2002,18(2):120~122

8 Li Donggao(李栋高),Jiang Huijun(蒋蕙钧).Silk Materials(丝绸材料学).Beijing(北京):Chinese Textile Publish Company(中国纺织出版社),

1994

- 9 Chen Guoqiang(陈国强). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2002, (3): 379 ~ 383
- 10 Liao Shuangquan(廖双泉), Shao Ziqiang(邵自强), Ma Fengguo(马凤国), Liao Jianhe(廖建和), Tan Huimin(谭惠民). *Journal of Cellulose Science and Technology*(纤维素科学与技术), 2002, 10(1): 45 ~ 49

STUDIES ON CONFIGURATION AND MORPHOLOGY OF SILK TREATED BY STEAM EXPLOSION

KE Guizhen¹, WANG Shanyuan¹, XU Weilin²

(¹ *The Textile Institute of Donghua University, Shanghai 200051*)

(² *Textile Research Center of Wuhan Institute of Science & Technology, Wuhan 430074*)

Abstract Silk has high performance and super properties such as good luster, handle and moderate moisture absorption, meanwhile it is prone to crease and yellowing and has low color fastness. So scientific researchers have been exploring new silk materials since 1980s. At present, the methods to modify silk focus on chemical ways of grafting, crosslinking and sericin fixation. In this work physical treatment of silk was investigated for improving its dyeing behavior and wear performance by using steam explosion at different pressure in a self-made machine. The molecular configuration and morphology of the treated silk specimens were studied by means of electron microscopy, infrared spectroscopy, x-ray diffraction and thermal analysis. It was found that the β -configuration of molecules remained unchanged after steam explosion of the silk specimens, while the surface morphology and degree of crystallization of silks changed a lot. The binding force of microfibrils became weaker, the specific surface area was enlarged and crystallinity decreased. Experimental results also indicated that the solubility of silk in aqueous solutions of calcium chloride and ethanol was enhanced, and the reactive ability of the silks was improved. It was concluded that the steam explosion technique, as a physical method without pollution, can be used in pretreatment of silks.

Key words Silk, Steam explosion, Modification, Morphology