

丙烯酸酯单体烷基链长度对羽毛蛋白 接枝共聚物粘合性能的影响

李曼丽 金恩琪* 连瑶瑶

(绍兴文理学院纺织服装学院, 绍兴 312000)

摘 要 将具有不同烷基链长度的丙烯酸酯单体与亲水性单体丙烯酸以固定的摩尔配比接枝到天然羽毛蛋白的分子链上, 制备出一系列具有不同接枝支链结构的羽毛蛋白-丙烯酸-丙烯酸酯接枝共聚物。以接枝羽毛蛋白对聚酯纤维的粘合力与粘合功为主要量化指标, 探索丙烯酸酯单体的烷基链长度对接枝羽毛蛋白与聚酯纤维粘合性能的影响。结果表明, 随着丙烯酸酯单体烷基链长度的增大, 接枝羽毛蛋白对聚酯纤维的粘合性能先有所降低, 当烷基增长至异辛基时未再出现显著变化。

关键词 丙烯酸酯, 羽毛蛋白, 丙烯酸, 接枝共聚, 烷基链长度, 粘合性能

Influence of alkyl chain length of acrylate monomer on adhesion of feather keratin-g-poly (acrylic acid-co-acrylate) to polyester fiber

Li Manli Jin Enqi Lian Yaoyao

(College of Textiles and Garments, Shaoxing University, Shaoxing 312000)

Abstract A series of feather keratin-g-poly (acrylic acid-co-acrylate) with different grafted branch structures were prepared used grafting acrylate monomers with various alkyl chain lengths and hydrophilic monomer-acrylic acid onto molecular chains of native feather keratin. The feed molar ratio of acrylic acid/acrylate was constant during the preparation. Influence of alkyl chain length of acrylate monomers on adhesion of feather keratin-g-poly (acrylic acid-co-acrylate) to polyester fibers was surveyed in terms of adhesion strength & work of the grafted feather keratin to polyester fibers. The results showed that with increasing the alkyl chain length, the adhesion of grafted feather keratin to polyester fibers initially decreased and exhibited no more marked changes when the alkyl group was lengthened to isooctyl.

Key words acrylate, feather keratin, acrylic acid, graft copolymerization, alkyl chain length, adhesion

我国禽加工业每年产生的羽毛废弃物达百万吨左右, 不少研究者设法从这些废弃物中提取出羽毛蛋白(FK), 在对其进行物化改性后用于纺织、印染、化工等领域, 有效实现了废物利用。在纺织经纱上浆、木材胶粘和复合材料制备等工艺过程中, FK与纤维间的粘合性能对产品的使用效果具有显著的影响。然而, 由于天然 FK 水溶性很差, 其产品适用性受到了较大限制。从前期研究^[1]获知, 将亲水性单体丙烯酸(AA)接枝到 FK 的分子链上是中性条件下赋予 FK 良好水溶性的有效方法, 避免了通过加碱溶解 FK 所导致的产品性能恶化等问题。

然而, 作为一种新型生物基粘合剂, 现已制备出

的 FK-AA 接枝共聚物(FK-g-PAA)对天然纤维(如棉、羊毛)的粘合性能良好, 对合成纤维的粘合效果却不理想。聚对苯二甲酸乙二酯(简称聚酯)是合成纤维的重要品种之一, 因其结晶度高, 缺乏极性基团, 疏水性强, 因此现有的 FK 粘合剂不适用于此类合成纤维。针对此问题, 考虑到聚酯纤维的分子链中包含大量的酯基, 依据扩散理论中的相似相容原理, 本研究将具有不同烷基链长度的丙烯酸酯与亲水性单体 AA 以相同的摩尔配比共同接枝到 FK 的分子链上, 在保持接枝率相近的条件下, 制备出一系列具有不同分子结构的 FK-AA-丙烯酸酯三元接枝共聚物, 以期探明丙烯酸酯单体烷基链长度对接枝

基金项目: 浙江省教育厅科研计划项目(Y201533919); 浙江省公益性技术应用研究计划项目(2016C34009, 2017C34009); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201610349002)

作者简介: 李曼丽(1983-), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为环保型纺织浆料的合成与应用。

联系人: 金恩琪(1982-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为生物基纺织浆料的合成与新型浆纱技术。

FK 与聚酯纤维粘合性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

天然 FK 粉,实验室内用烧碱法水解家禽羽毛自制;过硫酸钾($K_2S_2O_8$)、亚硫酸氢钠($NaHSO_3$)、AA、丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸异辛酯(EHA)、对苯二酚、二甲基亚砜(DMSO),以上化学试剂均由国药集团化学试剂有限公司生产,除 DMSO 为光谱纯外,其他均为化学纯;聚酯粗纱:细度 400tex,捻系数 49.8,其中聚酯纤维的长度为 38mm,细度为 1.73dtex,仪征化纤常州大明公司生产。

1.2 FK 接枝共聚物的制备

将天然 FK 投入至适量蒸馏水中,搅拌混合形成蛋白粉悬浊液并转移至四颈烧瓶内,将该悬浊液搅拌均匀并缓慢加热。当悬浊液温度达到 60°C 时,向烧瓶中滴加稀乙酸调节 $\text{pH}=4.0$ 。用 4 个滴液漏斗分别向烧瓶中同时滴加 $K_2S_2O_8$ 溶液、 $NaHSO_3$ 溶液、AA 及具有不同烷基链长度的丙烯酸酯(MA/EA/BA/EHA)。为获得相近的接枝率,投料时各丙烯酸酯单体(MA/EA/BA/EHA)与 AA 的质量之和与天然 FK 的质量比不尽相同,分别为 40%(wt,质量分数,下同),46%,52%及 52%, $n(\text{丙烯酸酯}):n(\text{AA})$ 均为 1:4,浴比为 1:7,反应体系中 $K_2S_2O_8$ 浓度为 0.078mol/L , $n(K_2S_2O_8):n(NaHSO_3)$ 为 2:3。在 N_2 保护的条件下反应 3.5h 后,加入对苯二酚溶液使接枝共聚反应终止。关闭 N_2 ,继续搅拌约 15min,再将 FK 接枝共聚物的悬浊液多次抽滤,经冷冻干燥机干燥后密封存储。

1.3 FK 接枝共聚物的表征

按照文献[2]的方法测定并计算接枝 FK 的单体转化率和接枝率;选用 DMSO 为溶剂,采用核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)仪对接枝 FK 的组成结构进行表征。

1.4 接触角和 FK 膜的拉伸力学性能测试

将接枝 FK 溶解于蒸馏水中形成质量分数为 1% 的水溶液,按照文献[3]的方法测定接枝 FK 溶液在聚酯纤维上的接触角;再根据文献[4]的方法制备 FK 膜并测定膜的拉伸断裂强度和伸长率。

1.5 粘合性能的测定

采用中华人民共和国纺织行业标准 FZ/T15001—2008[5]中的轻浆粗纱法测定 FK 对聚酯纤维的粘合性能,以干燥后的轻浆聚酯粗纱条的拉伸断裂强力和断裂功分别作为接枝 FK 对聚酯纤维

的粘合力 and 粘合功[6]。

2 结果与讨论

2.1 $^1\text{H-NMR}$ 分析

天然 FK、FK-g-PAA、FK-g-P(AA-co-MA) 及 FK-g-P(AA-co-EA) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 1 所示。分析可知,除保留 DMSO 的溶剂峰(化学位移 $\delta=2.5$)、溶剂中的水峰($\delta=3.3$)及天然 FK 所特有的化学位移峰(如 $\delta=0.9\sim 2.3$ 烷基上的质子峰和 $\delta=6.5\sim 8.0$ 肽键上的质子峰[2,7])外,接枝 FK 的分子结构中还包含了新的支链。如图 1(b)所示,在 $\delta=12.2$ 处出现的峰对应的是羧基的质子峰[7],而 FK-g-P(AA-co-MA) 和 FK-g-P(AA-co-EA) 的谱图中除包括图 1(b)中全部的化学位移峰外,分别在 $\delta=3.5$ 和 $\delta=4.0$ 处出现了新的位移峰[见图 1(c)和 1(d)],这两处峰分别对应的是甲酯基上甲基的质子峰[2]和乙酯基上亚甲基的质子峰[8],这表明 PMA 支链和 PEA 支链已分别被接枝到 FK 的分子链上。另外, $\delta=0.9\sim 2.3$ 范围内烷基质子峰峰强的增大也可作为聚丙烯酸酯(PA)支链接枝到 FK 上的佐证[7]。

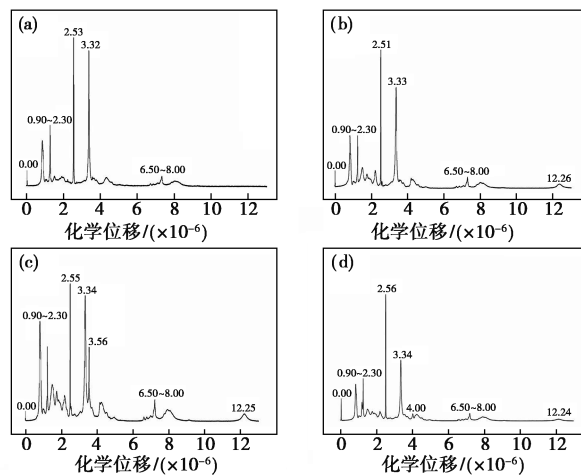


图1 样品的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

[(a)天然 FK;(b)FK-g-PAA;(c)FK-g-P(AA-co-MA);
(d)FK-g-P(AA-co-EA)]

2.2 丙烯酸酯烷基链长度对接枝参数的影响

丙烯酸酯类单体烷基链长度对接枝 FK 单体转化率和接枝率的影响如表 1 所示。为了在相对公平的基础上探究丙烯酸酯单体的烷基链长度对接枝 FK 使用性能的影响,实验中制备的改性 FK 的接枝率均保持在 $(26\pm 1.5)\%$ 范围内。结果显示,若要使改性 FK 的接枝率接近,丙烯酸酯的烷基链越长,投料时的单体浓度就应当越大,换言之,烷基链较长的

丙烯酸酯单体较难接枝到 FK 的分子链上,而丙烯酸酯烷基链的长度对单体转化率则未产生显著影响,单体转化率均在 $(95\pm 0.7)\%$ 范围内。

表 1 接枝 FK 的单体转化率和接枝率

样品	$w(\text{单体})/$ $w(\text{FK})$	单体 转化率/%	接枝率/ %
FK-g-P(AA-co-MA)	40	95.34	27.47
FK-g-P(AA-co-EA)	46	95.10	27.38
FK-g-P(AA-co-BA)	52	94.98	26.39
FK-g-P(AA-co-EHA)	52	94.38	25.87

在接枝聚合反应条件适宜的情况下,只要反应时间充分,自由基聚合中的单体转化率就能达到较高的数值。在前期研究中^[2]已得到 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaHSO}_3$ 引发体系作用下 FK 与丙烯酸酯单体的适宜接枝共聚条件,即使丙烯酸酯单体的烷基链长度有所不同,3.5h 已能保证绝大部分丙烯酸酯转化为聚合物,故本研究中各单体转化率均达到 95% 左右,未出现明显差别。就接枝率而言,随着丙烯酸酯类单体烷基链长度的增加,甲基、乙基、丁基、异辛基的体积依次增大,当丙烯酸酯单体靠近 FK 大分子自由基时,其侧基产生的空间位阻效应越发明显,与 FK 发生接枝共聚反应的难度也逐渐增大,单体自身形成均聚物的可能性变大。所以,欲获得接枝率相近的接枝 FK 产物,投料时的单体浓度就应当随着丙烯酸酯烷基链长度的增加而增大。

2.3 丙烯酸酯烷基链长度对接触角及 FK 膜拉伸力学性能的影响

丙烯酸酯类单体烷基链长度对接枝 FK 溶液在聚酯纤维上的接触角及接枝 FK 膜拉伸力学性能的影响如表 2 所示。由表 2 可知,接枝 FK 水溶液在聚酯纤维上的接触角随着丙烯酸酯烷基链的增长而变大。就拉伸力学性能而言,接枝 FK 膜的断裂强度和伸长率均随丙烯酸酯单体烷基链的增长而有所提高。

表 2 接枝 FK 水溶液在聚酯纤维上的接触角及接枝 FK 膜的拉伸力学性能

样品	接触角/ (°)	变异 系数/ %	断裂强 度/(N· mm ⁻²)	变异 系数/ %	断裂 伸长率/ %	变异 系数/ %
FK-g-P(AA-co-MA)	85.0	2.89	13.3	4.00	1.70	7.89
FK-g-P(AA-co-EA)	89.2	1.59	15.7	8.00	1.86	6.79
FK-g-P(AA-co-BA)	94.1	1.54	17.9	6.75	1.90	8.90
FK-g-P(AA-co-EHA)	97.0	1.51	21.6	8.72	2.20	8.35

接触角体现了溶液对纤维的润湿能力,润湿能力越强,液滴在纤维表面的铺展范围越大,接触角则

越小。接枝 FK 溶液在聚酯纤维上的接触角与二者间的界面张力密切相关。聚酯纤维的分子链中含有大量的酯基,依据相似相容原理,在 FK 的分子链上引入一定量包含酯基的 PA 支链,可降低 FK 水溶液与聚酯纤维的界面张力,有助于 FK 溶液润湿聚酯纤维表面。实验过程中,AA 与各丙烯酸酯单体的摩尔配比是固定的,而改性 FK 的接枝率又十分接近(即接枝 FK 接枝支链的质量接近),丙烯酸酯单体烷基链长度越大,其聚合物结构单元的相对分子质量就越大,故实际被接枝到 FK 分子链上的摩尔数量就越少(即酯基的引入量越少),FK 溶液与聚酯纤维之间的界面张力就越大,接触角随之增大。

FK 膜的拉伸力学性能与其成膜性能有着密切的联系,而聚合物溶液的成膜过程一般可分为水分蒸发、颗粒变形和聚合物大分子相互扩散 3 个阶段。在蛋白质主链上引入 PEHA、PBA 等长支链 PA 分子,有利于改善 FK 的成膜性。其原因在于,含有此类长支链的聚合物往往具备良好的柔顺性及灵活性,有利于分子间的相互扩散^[9];另外,具有上述形状分子易于定向排列,成膜性好,膜的力学性能一般也越高。因此,增加丙烯酸酯烷基链的长度,可以在一定程度上改善接枝 FK 膜的拉伸力学性能。

2.4 丙烯酸酯烷基链长度对接枝 FK 与聚酯纤维粘合性能的影响

丙烯酸酯类单体烷基链长度对接枝 FK 与聚酯纤维的粘合性能的影响见图 2。由图可知,FK-g-PAA 对聚酯纤维的粘合力与粘合功均低于含 PA 支链的接枝 FK。当丙烯酸酯单体的烷基由甲基增长至丁基时,接枝 FK 对聚酯纤维的粘合力与粘合功呈现下降的趋势,而烷基再由丁基增长至异辛基时,接枝 FK 对聚酯纤维的粘合性几乎未再出现变化。

天然 FK 分子链上本身就包含了大量的极性基团(如氨基、羟基),在引入 PAA 接枝支链后,支链上的羧基进一步提高了 FK 的极性,而聚酯纤维是一种常见的非极性纤维。牢固粘点形成的基础是粘合剂与被粘物的极性相似,FK-g-PAA 与聚酯纤维的极性相差很大,因此,二者间不可能形成高强度的粘点,粘合性能测试的结果亦和此结论一致。依据相似相容原理,若在作为粘合剂的 FK 分子链上引入一定数量的酯基,就能够降低接枝 FK 的极性,改善接枝 FK 对聚酯纤维的亲水性,提升其对聚酯类非极性或非弱极性合成纤维的粘合能力,扩展 FK 粘合剂的适用范围,这是接枝 FK 制备过程中丙烯酸酯作为接枝单体的主要原因。

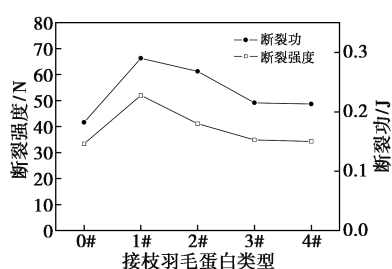


图2 接枝FK对聚酯纤维的粘合性能

[0#:FK-g-PAA;1#:FK-g-P(AA-co-MA);
2#:FK-g-P(AA-co-EA);3#:FK-g-P(AA-co-BA);
4#:FK-g-P(AA-co-EHA)]

扩散理论认为,粘合剂以溶液的形式润湿被粘物并在被粘物表面顺利铺展是粘合剂大分子能够扩散乃至与被粘物形成牢固粘合点的基础。接枝FK溶液在聚酯纤维上接触角的变化规律显示(见表2),丙烯酸酯单体烷基链长度越大,接枝FK溶液越难以润湿聚酯纤维。因此,含PA支链的接枝FK对聚酯纤维的粘合性应当随烷基链长度的增大而持续降低。由图2可知,当丙烯酸酯单体的烷基由甲基增长至丁基时,FK对聚酯纤维的粘合力与粘合功的变化规律与此推论相符。然而,当烷基再由丁基增长至异辛基时,却未观测到粘合力与粘合功出现明显变化。究其原因,当研究一种粘合剂对纤维的粘合性时,除了要分析此粘合剂溶液对纤维的润湿性及粘合剂对纤维大分子的亲和性等影响界面破坏的主要因素外,也必须考虑粘合剂干燥后胶层内聚强度的高低。然而,当粘合剂溶液干燥后,将纤维间的粘合剂胶层完好无损地剥离下来再检测其力学性能并不可行。为解决此问题,有学者探索出一种易于操作的试验方法用来测定粘合剂胶层的力学性能^[10],即将粘合剂溶液烘干成膜,再将膜裁成规定尺寸的条状试样,以此作为粘合剂胶层力学性能的近似参考。依据此法,本研究制备出相应的接枝FK膜用以考察胶层的力学性能(见表2)。结果表明,含PA支链的接枝FK膜的断裂强度和伸长率均随丙烯酸酯类单体烷基链的增长而提高。由此可以推测,当丙烯酸酯的烷基链增至一定长度时(本研究中由丁基增长至异辛基时),接枝FK对聚酯纤维亲和力及润湿性的降低对二者间粘合性能带来的不利影响可能与FK胶层内聚强度提升所产生的有利影响相互抵消,宏观体现为含PBA与PEHA支链的接枝FK对聚酯纤维的粘合力与粘合功数值十分接近,未体现出显著的差别。

3 结论

(1) 丙烯酸酯单体的烷基链长度对合成FK-

AA-丙烯酸酯三元接枝共聚物时的单体转化率无明显影响,对接枝率则会产生显著作用。随着丙烯酸酯烷基链长度的增大,欲获得接枝率相近的改性FK,需投入浓度更高的接枝单体。

(2) 丙烯酸酯单体的烷基链长度与接枝FK溶液对聚酯纤维的润湿性及接枝FK膜的拉伸力学性能有着密切联系。随着丙烯酸酯烷基链长度的增大,接枝FK溶液在聚酯纤维上的接触角变大,对聚酯纤维的润湿性有所降低,接枝FK膜的拉伸断裂强度及伸长率则逐渐提高。

(3) 在FK的分子链上引入PA支链是一种改善FK对聚酯类合成纤维粘合性能的有效方法。FK-AA-丙烯酸酯三元接枝共聚物对聚酯纤维的粘合性能优于FK-g-PAA;当丙烯酸酯单体的烷基由甲基增长至丁基时,接枝FK对聚酯纤维的粘合性能呈现下降的趋势,再进一步增长至异辛基时,接枝FK对聚酯纤维的粘合性则未出现显著变化。

参考文献

- [1] Li M L, Jin E Q, Zhang L Y. Effects of graft modification on the water solubility, apparent viscosity, and adhesion of feather keratin for warp sizing[J]. Journal of the Textile Institute, 2016, 107(3): 395-404.
- [2] Jin E Q, Li M L, Zhang L Y. Effect of polymerization conditions on grafting of methyl methacrylate onto feather keratin for thermoplastic applications[J]. Journal of Polymer Materials, 2014, 31(2): 169-183.
- [3] Jin E Q, Li M L, Xi B J, et al. Effects of molecular structure of acrylates on sizing performance of allyl grafted starch[J]. Indian Journal of Fibre & Textile Research, 2015, 40(4): 437-446.
- [4] 鲍茹媛, 李曼丽, 金恩琪, 等. 接枝羽毛蛋白明胶混合浆料上浆性能研究[J]. 棉纺织技术, 2016, 44(12): 5-9.
- [5] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. FZ/T 15001—2008 纺织常用变性淀粉浆料[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [6] 李曼丽, 金恩琪, 鲍茹媛, 等. 丙烯酸/丙烯酸乙酯单体配伍对烯丙基淀粉接枝共聚物粘合性能的影响[J]. 化工新型材料, 2017, 45(1): 185-187.
- [7] Rubinson K A, Rubinson J F. Contemporary instrumental analysis[M]. Beijing: Science Press, 2003: 484-485.
- [8] Reddy N, Jiang Q R, Jin E Q, et al. Bio-thermoplastics from grafted chicken feathers for potential biomedical applications[J]. Colloid Surface B, 2013, 110: 51-58.
- [9] 祝志峰. 浆料成膜机理与浆膜性能的关系[J]. 棉纺织技术, 2008, 36(8): 22-25.
- [10] Zhu Z F, Chen P H. Carbamoyl ethylation of starch for enhancing the adhesion capacity to fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(4): 2763-2768.

收稿日期: 2017-03-12

修稿日期: 2018-03-17