

氨气等离子-交联剂对羊绒 丝胶蛋白接枝改性

白云,麻文效,蒲翠

(内蒙古工业大学 轻工与纺织学院,内蒙古 呼和浩特 010080)

摘要:羊绒纤维利用氨气低温等离子体预处理后,在乙二醇二缩水甘油醚(EGDE)、戊二醛(GA)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)交联剂的架桥作用下分别进行丝胶蛋白在其表面的接枝改性。通过探讨羊绒的染色效果与纤维强度,优化了氨气等离子体处理条件。对比常温浸渍反应与浸轧烘两种方式对接枝的影响,优化交联剂的用量。结果表明:浸轧烘的方式要优于常温接枝,丝胶经不同交联剂在羊绒的接枝率顺序为GA > EGDE > HDI,但GA交联后纤维白度下降严重,EGDE及HDI交联绒的染色能力不受影响;抗菌和抗氧化剂测试发现,丝胶改性羊绒具备了良好的生物活性;另外,改性绒具备了较持久的耐洗牢度。

关键词:羊绒;丝胶蛋白;氨气;低温等离子体;交联剂;接枝

中图分类号:TS 195.5 文献标志码:A 文章编号:1000-4033(2021)10-0044-04

Modification of Cashmere with Sericin Using the Ammonia Plasma-crosslinker Technique

Bai Yun, Ma Wenxiao, Pu Cui

(College of Light Industry and Textile, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot, Inner Mongolia 010080, China)

Abstract: Cashmere modification is achieved by the grafting of sericin using crosslinker (EGDE, GA, HDI) after following the cashmere pretreatment in ammonia low temperature plasma. Combining the dyeing effect and fiber strength of cashmere, the suitable conditions of ammonia plasma radiation to cashmere were confirmed. During the grafting process, the effect of soaking reaction at room temperature and Pad-Dry-Cure on grafting was compared, and the effect of crosslinking agent amount on weight gain was also optimized. After experiment, it was found that the method of Pad-Dry-Cure was better than that of grafting at room temperature, the grafting rate sequence of sericin was GA > EGDE > HDI, but the whiteness of sericin-cashmere decreased seriously after GA cross-linking, the fiber dyeing ability of sericin-cashmere was not affected by neither EGDE and HDI as crosslinker. The infrared spectra showed that the increase of amino groups after plasma treatment and sericin grafting, and SEM images proved that a certain amount of attachment produced on the surface of the fiber after sericin grafting. It was found that sericin modified cashmere had good biological activity by testing the antibacterial and antioxidant properties of the grafted samples. Additionally, the modified cashmere is provided with a long-lasting washing fastness.

Key words: Cashmere; Sericin; Ammonia; Low Temperature Plasma; Crosslinker; Grafting

羊绒织物质地柔软、光泽靓丽、手感柔滑、穿着舒适、保健保暖、性能优越^[1]。由于纤维线密度小、长度短、鳞片密,羊绒产品在耐

磨性、缩水率方面表现较差。此外,人体汗液、脱落的皮肤和皮脂在纤维上为菌类繁殖提供营养场所,会使织物发生脆化变质,而且也将给

服用者带来皮肤刺激,危害人体健康^[2-3]。因此,有必要进行羊绒的保健整理,如负离子功能羊绒衫、防螨羊绒织物、纳米抗菌羊绒针织物、

基金项目:内蒙古自治区自然科学基金项目(2015MS0529);内蒙古自治区留学人员科技活动项目(20151120)。

作者简介:白云(1996—),女,硕士研究生。主要从事纤维材料的表面改性研究。

通讯作者:麻文效(1978—),男,副教授,博士。E-mail:mawenxiao1978@hotmail.com。

防水防油羊绒的开发。

随着生态加工的要求,生物功能整理剂成为羊绒染整的焦点。来源于蚕丝丝素保护体的丝胶具有突出的保健功能,同时良好的生物兼容性可促进组织再生,是极具优势的功能整理剂。对于丝胶蛋白整理纤维,基本是通过物理手段使其达到附着,存在固着率不高与整理功能不持久的问题。

本研究拟进行氨气等离子体预处理羊绒来增加氨基位点,再通过 3 种交联剂[乙二醇二缩水甘油醚(EGDE)、戊二醛(GA)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)]分别接枝丝胶蛋白,交联机理如图 1 所示,最后测定纤维性能,以探究丝胶蛋白在羊绒保健应用的前景。

1 试验部分

1.1 试验材料及仪器

原料:白山羊分梳绒散纤维(直径 16~30 μm,长度>38 mm,由内蒙古北平纺织有限公司提供)。

染化料:2,2-二苯代苦味酰基(DPPH)、EGDE、GA、HDI,均购置于成都艾科达化学试剂有限公司;生物功能剂丝胶蛋白(17 kDa,日本株式会社),酸性蓝 7(浙江龙盛集团股份有限公司),乙醇(天津市北联精细化学品开发有限公司)。

仪器:Omega DT-03 型低温等离子体处理仪(苏州奥普斯等离子体科技有限公司),Datacolor SF600X 型分光光度计(美国 Datacolor 公司),IR affinity-1 傅立叶变换红外光谱仪、UV-1750 紫外分光光度计(岛津有限公司),JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 低温等离子体预处理羊绒

将 1.0 g 羊绒纤维放入 Omega DT-03 型低温等离子体处理仪中,打开减压阀通入 NH₃,在 40 Pa 条

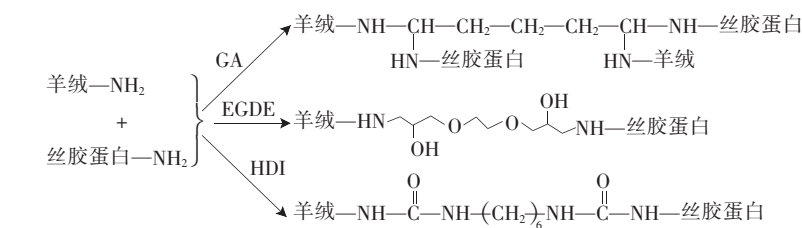


图 1 交联剂架桥羊绒与丝胶反应机理图

件下,调整不同功率和放电时间,在自动模式下处理。

1.2.2 羊绒纤维接枝丝胶

将处理后的羊绒加入 20 g/L 的丝胶蛋白溶液 50 mL 中,调整 pH 值=7.0 左右后,再滴加适量交联剂。接枝采用两种方法:一是在常温搅动下反应 12 h,然后直接漂洗并于 70 °C 干燥;另一种是常温搅动 12 h 后,取出挤轧,在 130 °C 烘焙 2 min,然后漂洗并干燥。

1.2.3 羊绒纤维染色

染色工艺处方及条件:

酸性蓝 7	5%
元明粉	2%
pH 值	4.5
浴比	1:50
温度	90 °C
时间	40 min

1.3 测试方法

1.3.1 接枝率

接枝率 G 见式(1)。

$$G = (W - W_0) / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_0 为接枝前羊绒纤维质量,g; W 为接枝后羊绒纤维质量,g。

1.3.2 单纤维强力

根据 GB/T 13835.5—2009《纤维试验方法 第 5 部分:单纤维断裂强度和断裂伸长率》测试,测量 6 次取平均值。

1.3.3 白度

根据 GB/T 17644—2008《纺织纤维白度色度试验方法》每个样品分别测试 3 次,取平均值。

1.3.4 红外光谱

IR affinity-1 傅立叶变换红外

光谱仪用来分析样品的表面化学成分。

1.3.5 纤维表面形貌

采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜进行表征。

1.3.6 上染率

用 UV-1750 紫外分光光度计测试起始染浴中的吸光度 A_0 ,然后测试染色后残液的吸光度 A_1 。根据公式(2)得出羊绒纤维的上染率(D),其中 n_1 和 n_0 分别代表染色后残液和原液的稀释倍数。

$$D = (A_0 n_0 - A_1 n_1) / A_0 n_0 \times 100\% \quad (2)$$

1.3.7 抗菌性能

参照 AATCC 100—2012《抗菌纺织品的评价方法》,采用金黄色葡萄球菌作为试验菌种,抗菌率 K 如公式(3)计算,式中 N_0 为等离子体处理羊绒菌落生长数(CFU/mL); N 为接枝改性羊绒菌落生长数(CFU/mL)。

$$K = (N_0 - N) / N_0 \times 100\% \quad (3)$$

1.3.8 抗氧化剂性能

选用 DPPH 测试抗氧剂的存在。0.2 g 羊绒浸入 5 mL、 3×10^{-5} mol/L DPPH 的乙醇液中 30 min,之后测试溶液的吸光值,空白液为乙醇。抗氧化剂能力以计算公式(4)中 DPPH 自由基清除率(I)来表示,其中 B_0 为空白样的吸光值, B 为浸绒液的吸光值。

$$I = (B_0 - B) / B_0 \times 100\% \quad (4)$$

1.3.9 接枝水洗牢度

按毛类家庭洗涤测试的标准化条件,40 °C 时振荡洗涤 15 min,室温漂洗,各重复 5 次后取出晾干进行质量分析。洗涤后的接枝率与

洗涤前进行对比,若前后接枝率几乎不变表明生物大分子在羊绒纤维上具有很好的接枝牢度。

2 结果与讨论

2.1 低温等离子体前处理对羊绒纤维染色的影响

羊绒大分子表面游离氨基的数量对于丝胶的接枝很大的影响。为诱导产生更多的氨基,先对羊绒进行不同功率与时间的氨气等离子体处理。羊绒氨基的位点越多,越有利于酸性染料的上染,图2给出酸性蓝7在羊绒的上染结果。

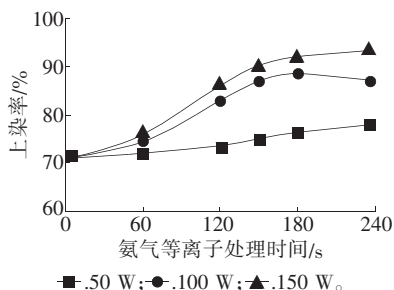


图2 酸性蓝7在等离子体处理羊绒的上染率

由图2可知,在相应时间里,50 W处理羊绒的上染率远远低于100 W和150 W,这说明低功率下等离子体对纤维的碰撞频率不利于物理刻蚀和新基团的诱导产生。当功率为100 W时,纤维经180 s处理后的上染率达到极大值,之后则有所下降,这可能是时间的加长刚好使产生的氨基被进一步刻蚀破坏。对于150 W条件下上染率的一直递增,归结于高功率产生了大量的刻蚀,甚至肽键断裂也产生氨基,进而促进染料的上染。

2.2 低温等离子体处理对羊绒纤维断裂强力的影响

不同工艺处理后纤维的强力结果如图3所示。

由图3可以看出,相比未处理羊绒,氨气等离子体加工后,纤维强力均出现了下降,尤其是功率为150 W的情况,当处理时间超过

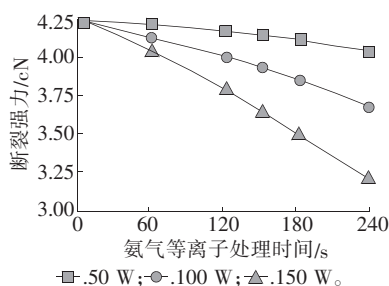


图3 氨气等离子体处理前后羊绒纤维的断裂强力

150 s后,强力低于短纤维可纺性要求的3.70 cN。结合前面酸性染料上染纤维的试验结果,确定40 Pa时氨气低温等离子体处理羊绒的最适工艺为100 W、180 s。

2.3 丝胶蛋白在氨气等离子体处理羊绒上的接枝

氨气低温等离子体最优处理的羊绒纤维用于丝胶蛋白接枝。交联剂及其用量对丝胶蛋白和羊绒交联程度的影响如表1所示。

表1 丝胶蛋白在羊绒纤维的接枝率

方法	交联剂用量/%	丝胶接枝率/%		
		GA	EGDE	HDI
浸渍法	10	0.22	0.12	0.18
	20	0.66	0.26	0.38
	30	1.02	0.48	0.82
	40	1.03	0.52	1.36
浸轧烘	10	2.75	2.38	0.12
	20	5.34	4.49	0.35
	30	5.21	4.62	0.94
	40	5.18	4.64	1.42

由表1可知,12 h的常温浸渍反应后,丝胶蛋白的接枝效果很差,尤其是GA和EGDE作为交联剂的情况。对于GA和EGDE,可以认为低温条件难以满足它们交联反应的活化能,除非有充分的时间。HDI在常温有较强的反应活性,但在水溶液接枝过程中,它与水也极易反应,故而影响丝胶蛋白的接枝;随着HDI投入的量越多,与丝胶反应的机会加大,所以丝胶蛋白的接枝率也相应增大。

当接枝采用浸轧烘的方法后,由于烘焙的高温有利于GA和EGDE各自的交联,丝胶蛋白在羊绒的接枝率大大提高;但对于常温即发生反应的HDI,能看到接枝率基本不受处理方法的影响。另外发现,当EGDE的投入量达到30%时接枝率基本不再变化,说明用量已经达到架桥丝胶蛋白和羊绒的需要;而GA的投入量在20%时出现了接枝峰值,之后开始下降,这可能是由于过多的GA在高温发生了自聚而影响丝胶交联。

2.4 丝胶接枝羊绒的白度与染色效果

羊绒白度是其天然产品的一个重要指标,整理后不改变纤维原有色相是最理想的改性选择。表2列出了浸轧烘后的羊绒白度值。比较而言,GA交联后,羊绒白度发生了大幅度下降,尽管丝胶蛋白的接枝率是最好的,但结果势必影响后续的其他加工,尤其是浅色系染色。EGDE与HDI分别充当交联剂时,丝胶改性绒的白度变化不大,考虑HDI交联时接枝率偏低,EGDE可被认为是羊绒接枝丝胶3种交联剂中最合适的。另外,环氧交联剂EGDE没有任何毒副作用,符合生态安全加工要求。

表2 丝胶蛋白整理羊绒前后的纤维白度

羊绒类别	白度值
氨气等离子体处理羊绒	53.06
丝胶-GA-羊绒	42.72
丝胶-EGDE-羊绒	50.53
丝胶-HDI-羊绒	51.69

羊绒经3种交联剂通过浸轧烘方式接枝丝胶蛋白后,同样用酸性蓝7对其染色。由试验可知,丝胶-GA-羊绒的色相带一些绿光,说明泛黄导致的白度下降确实对染色有干涉;而羊绒在EGDE或

HDI 作为交联剂接枝丝胶后染色与等离子体处理后没有大的变化,表明后续加工不会受影响。

2.5 羊绒改性前后的表面基团

表面基团的变化如图 4 所示。

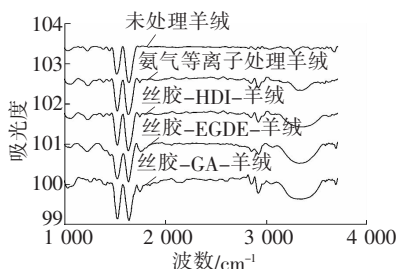


图 4 羊绒纤维的红外光谱比较图

氨气低温等离子体处理后,相对羊绒原样,3 300 cm^{-1} 附近氨基的伸缩振动强度变大,同时 1 540 cm^{-1} 处其变形振动峰(Amide II)也明显增大。丝胶经过交联剂接枝后,在 3 200~3 550 cm^{-1} 均显示了强的吸收;异氰酸酯(HDI)交联之后,1 640 cm^{-1} 处羰基的伸缩振动有所增加(Amide I);环氧交联剂(EGDE)接枝后,由于引入了新的 C—O 键,1 250 cm^{-1} 处峰值(Amide III)也相应最高;戊二醛交联后,引入氨基最多,对应的 Amide II 也是最高的,同时 2 900 cm^{-1} 处亚甲基的峰值也是最强的。

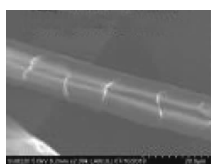
2.6 羊绒改性前后的表面形态

表面形态变化如图 5 所示。

等离子体辐射后,纤维鳞片受到损伤,表面也出现了一定的刻蚀沟槽;而羊绒在 EGDE 或 GA 作为交联剂接枝后刻蚀沟槽更加明显。表明羊绒在交联接枝后,相当量的丝胶膜被涂覆在纤维表面,外观粗糙度增加。

2.7 改性羊绒的抗菌与抗氧化剂性能

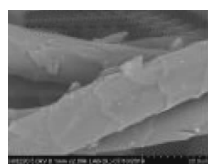
经 GA 与 EGDE 接枝的丝胶蛋白多于 HDI,培养测试后细菌存活数也相应较低,具体的抗菌率如表 3 所示。



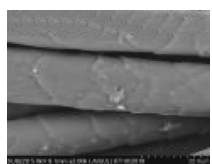
(a)未处理羊绒



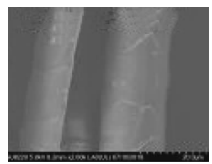
(b)氨气等离子体处理羊绒



(c)丝胶-GA-羊绒



(d)丝胶-EGDE-羊绒



(e)丝胶-HDI-羊绒

图 5 羊绒纤维改性前后的表面形态

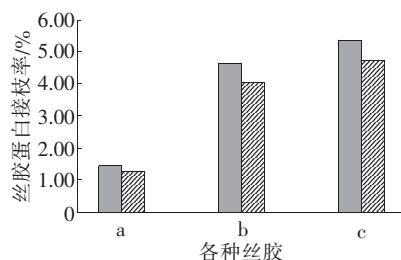
表 3 改性羊绒的抑菌率与 DPPH 清除率

试样	抑菌率/ %	DPPH 清除 率/%
等离子体处理羊绒	0	8.46
丝胶-HDI-羊绒	73.87	24.19
丝胶-EGDE-羊绒	85.58	45.12
丝胶-GA-羊绒	90.09	51.63

DPPH 在乙醇中形成稳定的紫色溶液,抗氧化剂加入时,与自由基反应使其浓度降低,颜色减弱。表 3 的试验结果表明,羊绒纤维浸入 DPPH 溶液后,本身可适量消除自由基,丝胶蛋白在羊绒接枝程度越大,清除率越高。几类改性羊绒 DPPH 总体清除率偏低(均 < 60%)可能是丝胶链段在羊绒接枝后产生立体障碍造成的。

2.8 丝胶-羊绒的耐洗涤性能

5 次洗涤结果如图 6 所示,接枝率均有下降,但质量损失没有超过 20%,说明物理吸附仅占少量,按照反应机理,大多的结合是形成了牢固的共价键。



注:■洗前;▨洗后;a.丝胶-HDI-羊绒;b.丝胶-EGDE-羊绒;c.丝胶-GA-羊绒。

图 6 丝胶-羊绒的耐洗涤性

3 结束语

羊绒纤维经处理后,分别在 3 种交联剂架桥下使丝胶蛋白完成了在其表面的接枝。等离子体试验表明,羊绒纤维在 40 Pa、100 W 条件下处理 180 s 后,氨基位点增加致使酸性染料上染效果提升,同时强力受损较小,该条件为最佳预处理。丝胶蛋白利用 EGDE 交联在羊绒接枝时,30%的用量下通过浸轧烘的方式,所得接枝率高且纤维白度变化小,另外染色也不受影响,确定为适宜的接枝工艺。接枝改性后,丝胶-EGDE-羊绒对金黄色葡萄球菌的抑制率高达 85.58%,能清除一定的 DPPH,耐洗性良好,具备了一定的生物保健功能。

参考文献

- [1]武英敏,王宇宏.浅析羊绒面料[J].辽宁丝绸,2001,46(4):19-20.
- [2]罗燕,杨梭枝.羊绒针织品抗菌功能整理[J].毛纺科技,2010,38(10):18-20.
- [3]张阳,沈兰萍,王瑄.家纺羊绒盖毯织物的抗菌防霉整理[J].毛纺科技,2016,44(7):47-50.

收稿日期 2021 年 1 月 28 日