

羽毛角蛋白在纺织染整中的应用

刘元军,王雪燕

(西安工程大学,陕西 西安 710048)

摘要:介绍了羽毛角蛋白的结构和性质,并对其在纺丝、前处理、染色、后整理以及废水脱色处理中的应用进行了综述。指出羽毛角蛋白是由多种氨基酸按照一定顺序在肽键连接下构成的高分子化合物,其肽链中含有较多的半胱氨酸和胱氨酸,且多肽链之间存在较多二硫键结构。研究发现,添加了羽毛角蛋白纤维的纱线保温性能提高;羽毛角蛋白助剂对双氧水具有催化分解和抑制分解双重特性;使用羽毛角蛋白助剂改性的纤维染色性能有所提高;经羽毛角蛋白助剂后整理的织物亲肤性和舒适性得到提高;使用羽毛角蛋白助剂脱色,可提高对染料的吸附能力,从而进一步改进脱色效果。关于羽毛角蛋白的应用研究值得进一步深入。

关键词:羽毛角蛋白;应用;二硫键;前处理;染色;废水脱色;改性

中图分类号:TS 190

文献标志码:C

文章编号:1000-4033(2012)11-0050-04

我国是世界上畜牧业最发达的国家之一,每年猪、牛、羊等牲畜的毛以及鸡、鸭、鹅等禽类的羽毛产量都在百万吨以上,其中羽毛废物产量最多,年产量达 70 多万吨^[1]。据测定,羽毛中蛋白质资源极其丰富,其粗蛋白含量约在 80%以上,氨基酸含量约在 70%以上,羽毛中还含有常量元素、微量元素、维生素以及一些未知生长因子。依据羽毛中蛋白质的结构性能,将其适当处理,可以开发出具有不同用途的产品和助剂^[2]。我国从 20 世纪 80 年代开始重视羽毛废弃物的再利用,但目前为止,其用途还没有被充分开发出来,大量羽毛仍被弃于环境中,不仅造成蛋白质原料的流

失,而且会引起环境污染,给人体健康带来威胁^[3-5]。在强调环保、可持续发展的今天,对废弃资源进行有效利用及循环使用是很有意义的。本文重点介绍羽毛蛋白的结构特点,分析其在纺织和染整加工中的应用状况,并对其应用前景进行展望。

1 羽毛角蛋白的结构与性质

羽毛是一类具有结缔和保护功能的纤维状蛋白质,主要由角蛋白构成。角蛋白来源于外胚层分化的细胞,是一种结构蛋白质,包括硬角蛋白和软角蛋白两类。红外线测试、热重分析、热差分析和 X 射线分析表明,羽毛角蛋白具有明显的多肽特征,角蛋白结晶熔融发生

在 233 ℃,结晶度为 39.33%。

羽毛角蛋白与一般蛋白质一样,是由多种氨基酸按照一定顺序在肽键的连接下构成的高分子化合物,但其肽链中含有较多的半胱氨酸和胱氨酸。

另外,羽毛角蛋白多肽链之间存在着很多二硫键(—S—S—),使羽毛角蛋白的分子结构特别稳定。但二硫键容易与氧化剂反应,甚至在空气中的氧气、日照等作用下也会导致二硫键的破坏,氧化水解后的产物具有较好的水溶性。还原剂与蛋白质的反应几乎都表现在与二硫键的反应上。以羊毛为例,在 pH 值为 4.5 和 pH 值为 11.0 时,还原剂对羊毛具有显著的破坏性,但

基金项目:西安工程大学研究生创新基金资助项目(chx121005)。

作者简介:刘元军(1986—),女,硕士研究生。主要从事羽毛蛋白综合开发及其在纺织和染整中的应用研究工作。

是这种还原产物在氧化剂的作用下仍能够部分恢复,二硫键重建率约在 60%左右。尿素能够拆开角蛋白分子间的氢键,在高浓度尿素溶液中角蛋白质材料会被明显地膨化,利用这些性能,可以选择适当的化学助剂和适宜的条件来制备角蛋白质溶液^[6]。例如,蛋白含量高的羽毛可采用物理机械粉碎法或化学方法(包括碱法水解法、还原剂法、蛋白酶法等)制备成高浓度蛋白粉或蛋白助剂^[7]。

角蛋白不溶于水,有很强的韧性和机械强度,具有较强的耐酸、耐碱能力。在低温下,弱酸或低浓度的强酸对角蛋白无显著影响,但是高温高浓度的强酸对角蛋白有明显的破坏作用。不同酸对角蛋白的作用程度不同,当 pH 值小于 4 时,这种破坏作用主要体现为盐式键的拆开和肽链的水解。碱对角蛋白具有强烈的破坏作用,它不仅能使肽链产生水解,而且能使角蛋白中的二硫键、盐式键断裂,破坏程度依碱的浓度和温度增加而加剧^[8]。

2 羽毛角蛋白在纺织和染整中的应用

2.1 在纺织中的应用

科学家们成功地将羽毛纤维从羽片上分离使羽毛纤维的应用成为可能。将羽绒、羽毛和短纤维混合作为填料,其会缠结在一起,因而填料就会拥有羽绒、羽毛和短纤维的共同特性,可作为防寒服的内胆填充料,使该类产品具有优良的保暖效果。

后来,科学家们在研究将可生物降解自然资源作为人造纤维时发现,鸡毛等材料生产的纤维可以取代锦纶和腈纶,并预测用鸡毛生产的纤维质量将超过羊毛,而且可以在普通的纺织机器上纺织,目录这项研究还处于初期阶段。美国农

业部的农业研究服务实验室开发的一项新专利表明,可以将清洁的鸡毛粉末加工成纺织纤维布;PORER 等人^[9]曾研究过火鸡毛用于纺织工业的可行性,他们先将 30%火鸡毛与聚酰胺纤维混合,利用新的纺纱技术纺成纱线,经测试,随着火鸡毛纤维的增加,纱线的拉伸强度和延伸性降低,由该纱线制成纺织品的保温性能提高。

国内在羽毛纺织品开发方面的研究也有一定进展。刘艳伟等人^[10]采用羽毛角蛋白溶液与聚乙烯醇溶液共混制备得到了纺丝溶液,在温度不超过 70℃、溶液浓度不超过 15%的条件下,纺丝溶液流变性能较好,共混纤维的结晶度能达到 50%左右,而且羽毛角蛋白分子和聚乙烯醇分子之间具有较好的相容性;随着羽毛角蛋白含量的增加,共混纤维表面粗糙度增加,甚至出现槽沟;当共混纤维中羽毛角蛋白与聚乙烯醇的质量比由 1:9 提高到 3:7 时,其强度由 2.78 cN/dtex 下降到 1.48 cN/dtex。蒋培清等人^[11]把含绒量为 85%的鸭绒与 6.7 dtex×51 mm 的中空涤纶手工混合,测试得出在试样羽绒中掺入少量中空涤纶,羽绒回弹性增强,保暖性、柔软性虽略有下降,但价格下降明显。俞镇慌等人^[12-13]以羽毛为主要原料制备保暖絮片取得了一定效果。

2.2 在染整加工中的应用

2.2.1 在前处理中的应用

一般水中含有多重金属离子,例如铁质管道会使水携带铁离子,而这些铁离子会直接导致纺织品种色泽泛黄^[14]。另外,漂浴中的铁离子可以对双氧水的分解产生强烈的催化作用,造成纺织品的过度损伤。羽毛角蛋白有一个重要的化学键是酰胺键,其会与双氧水发

生反应,对双氧水的分解具有催化作用^[15];另一方面,羽毛角蛋白继续水解的产物为氨基酸及其衍生物,这是一种很好的螯合剂,其分子中含有的氨基和羧基极性基团具有孤对电子,是一种配位基团,可与金属离子反应生成具有环状结构的配位化合物,从而能束缚漂浴中的金属离子,起到稳定双氧水的作用;另外,羽毛角蛋白在碱性溶液中带负电荷,会静电吸引漂液中的铁、钙、镁等金属离子。在这两类基团的作用下,羽毛角蛋白表现出催化双氧水分解和抑制双氧水分解的双重特性。这种特性会在合适的漂浴环境下表现出来,对双氧水漂白效果产生一定影响。

2.2.2 在染色中的应用

由于蛋白大分子结构上含有一定量的游离氨基、羟基、羧基等极性基团,并含有大量的酰胺键,因此,在适当条件下借助交联剂的作用,可将羽毛角蛋白助剂固着在纤维上,使原有纤维的性能发生变化,经羽毛角蛋白助剂改性的纤维增大了与阴离子染料间的范德华力和氢键作用力,提高了染料的吸附上染性能,改善了纤维的染色性能。刘伟时等人^[16]对羽毛与棉混纺织物的染色性能进行了研究,取得了不错的染色效果,国家级星火科技项目“羽绒、羽毛纤维纱线及其制品”研究也取得了突破。王雪燕等人^[17-23]的研究表明,经过鸡毛蛋白助剂交联改性的羊毛会在羊毛纤维上引入更多的极性基团,增大了纤维和染料之间的静电引力、范德华力、氢键等作用力,有利于染料吸附上染及向纤维内部扩散。因此鸡毛蛋白助剂交联改性的羊毛能显著改善其对酸性媒介染料的染色性能,上染率提高,染色深度增大,染色酸用量减少,染色温度

降低,染色时间缩短,媒染剂红矾用量降低,而且织物摩擦色牢度有所提高。此外,用鸡毛蛋白助剂对大豆蛋白复合纤维进行改性^[21],实验结果也表明,活性染料上染改性纤维的性能明显改善,上染率、固色率、染色牢度均较未改性的纤维有不同程度提高。本课题组^[22-23]的最新研究还表明,用羽毛角蛋白助剂交联处理染色棉织物后,能改善染色织物的耐洗色牢度和耐摩擦色牢度。因此可以说,羽毛角蛋白助剂对纤维交联改性后有利于提高纤维的染色性能,降低染色成本和污染,减少能耗,符合当今社会发展要求。

2.2.3 在后整理中的应用

羽毛角蛋白的结构与人体皮肤相似,具有无污染和保健的功能,并含有多种人体所必须的氨基酸,对人体皮肤亲和性好,经羽毛角蛋白助剂整理的织物可具有滑爽的手感、优良的吸湿和放湿等服用性能,符合当今消费者崇尚绿色、古朴自然的消费理念,因此开发羽毛角蛋白助剂在纺织品整理加工中的应用很有意义。田俊莹等人^[24]研究了角蛋白助剂在纯毛织物整理中的应用效果,结果表明整理后织物弹性提高。张平等人^[25]用含氢氧化钠 7.5 g/L 和尿素 6 g/L 的溶液,在 80 ℃将鸡毛溶解处理 2.5 h,固液比 1:20,然后将溶解的鸡毛蛋白助剂处理羊毛条,结果表明,羊毛条的防毡缩性能有所提高,若结合等离子体预处理,则羊毛条的防毡缩性能进一步提高。冯仑仑、卢焕敏等人^[26-28]用鸡毛蛋白交联改性大豆蛋白复合纤维,结果表明,改性纤维不仅活性染料染色性能明显改善,而且毛细管效应提高,并使大豆蛋白复合纤维具有了更好的亲肤性。任程成等人^[29]用30%的

鸡毛蛋白助剂处理涤纶纤维 30 min, 然后加入 10% 的交联剂 KSW611,再继续处理 30 min,处理温度为 80 ℃,浴比为 1:40,结果显示,经鸡毛蛋白助剂改性的涤纶织物,吸湿导湿性和穿着舒适性得到提高,而且涤纶织物的折皱回复角有一定程度的提高。

2.2.4 在废水脱色中的应用

角蛋白水解后可成为水解蛋白质,它是一种两性化合物,含有大量的 $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 等极性基团,主链上还含有大量的肽键($-\text{CONH}-$),形态上为无定形的松散胶团。在适当的条件下,它们与染料离子和分子间可产生静电引力、氢键、范德华力和疏水作用,从而可吸附染料或将染料包埋在胶团中,经絮凝、聚沉达到去除废水中染料的目的^[30]。其次,水解蛋白质上的氨基、羧基、羟基等易于与改性剂反应得到蛋白助剂的衍生物,通过改性,可以提高助剂对离子性染料的吸附能力,或封闭亲水性基团,引入疏水性基团,提高其对非离子性染料的吸附能力,从而进一步改进脱色效果^[31]。但单独羽毛角蛋白助剂脱色需要在强酸性条件下进行,会引起设备腐蚀,产生一些弊端,若将羽毛角蛋白助剂与十六烷基三甲基苄基溴化铵等助剂按适当比例复配使用,可克服蛋白助剂单独脱色的缺点,提高脱色效果。

徐绡绡等人^[32]的研究表明,鸡毛角蛋白与十六烷基三甲基苄基溴化铵复配使用作为脱色剂,在 pH 值 5~9 范围内对染料废水的脱色效果都很好,克服了鸡毛角蛋白单独作为脱色剂必须在强酸性条件下使用的缺陷,该脱色剂适用性较广,而且染料废水中的 NaCl 对其絮凝脱色效果影响不大;但当废

水中存在渗透剂 JFC 时,其絮凝脱色性能显著降低。郑庆康等人^[33]将改性后的水解角蛋白质用于印染废水脱色,通过对水解蛋白质的改性处理,不仅提高了其对印染废水的脱色能力,达到了良好的脱色效果,而且改性水解蛋白质能用于较多类型的染料废水脱色中。

此外,依据羽毛角蛋白的结构特点,可与金属离子间产生静电引力、氢键、范德华力和疏水键、配位键等作用力,以去除工业废水中的有毒金属离子。研究表明,不同方法制备的羽毛角蛋白助剂对同一种金属离子的吸附是不同的,同一羽毛对不同金属离子的吸附也是不同的^[34-38]。邵坚等人^[39]用不同方法制备了改性羽毛用于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的吸附,结果表明,经不同方法处理过的羽毛对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 吸附量不同;不同浓度的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 废水,羽毛的吸附率也不同;改性羽毛吸附量大,再生强。徐锁洪等人^[40]用稀碱液及 CS_2 将羽毛改性,用于处理含金属离子的废水,结果表明,改性羽毛能有效地吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属离子,并可循环使用。FAWZI A B 等人^[41]研究了鸡毛对苯酚的吸附性能,通过吸附动力学和吸附等温线的研究,阐述了 pH 值、温度、初始浓度和吸附剂浓度对吸附的影响,指出在特定条件下苯酚可完全被吸附。

3 羽毛角蛋白的应用前景

随着人们环保意识日益增强,绿色纺织品和生态纺织品已成为纺织业可持续发展的基础,积极推行环保型助剂,开发清洁型、舒适型、功能型产品是当今发展的趋势。蛋白整理剂具有无污染和保健的功能,并含有多种人体所必须的氨基酸,与人体皮肤亲和性好,因此开发蛋白助剂在纺织品整理加

工中的新用途很有意义。近年来由废弃的蛋白原料开发出的生物整理剂的应用研究在逐年增多,然而蛋白助剂在纺织加工中的应用研究才刚刚起步,有关蛋白助剂改性方面的研究还较少。为了促进废弃蛋白原料的应用,对这方面进行更深入的研究很有必要。

参考文献

- [1]张凤清,张昕,解丛林.鸡羽毛的生物转化[J].饲料工业,2006,7(7):21-24.
- [2]辛中印,胡新华.改性羽毛角蛋白复鞣剂的研究[J].中国皮革,1995,24(4):35-42.
- [3]GEROFF N, LUTZ W. Radiation induced decomposition of hydrocarbons in water resources [J]. Radiation Physical Chemistry, 1985, 25(1): 21-26.
- [4]陈丽.废羽毛生物水解技术的研究[D].上海:东华大学,2006.
- [5]徐清海,明霞.由鸡毛制备复合氨基酸铁复合物方法[J].沈阳农业大学学报,2001,32(1):51-53.
- [6]陈循军,尹国强,崔英德.羽角蛋白综合开发利用新进展[J].化工进展,2008,25(7):1390-1394.
- [7]沈银书,霍启光.水解羽毛粉加工技术的研究进展[J].饲料工业,1996,17(12):6-8.
- [8]周兴华,姜蕾,敖波,等.羽毛角蛋白开发应用进展[J].中国饲料,2003(20):28-29.
- [9]PORER J J, BRANDON C. Zero discharge as exemplified by textile dyeing and finishing[J]. Chemtech, 1976(6): 402-407.
- [10]刘艳伟,刘维锦,刘东发.角蛋白/聚乙烯醇纺丝溶液流变性能的研究[J].合成纤维工业,2006(12):85-90.
- [11]蒋培清,徐卫林.羽毛纤维和化纤混纺保暖絮片[J].毛纺科技,1998(2):55-58.
- [12]俞镇慌,王利伟,丁国沪.羽毛纤维和化纤混纺保暖絮片[J].产业用纺织品,2004(7):55-60.
- [13]王利伟,俞镇慌.羽毛纤维与化纤混合非织造絮片服用性能研究[J].产业用纺织品,2005(6):51-56.
- [14]胡新华.羽毛角蛋白的提取研究[J].皮革科学与工程,1997,7(3):5-11.
- [15]赵后阳,王雪燕,吴静.兔毛蛋白助剂在棉织物双氧水漂白中的应用[J].染整技术,2010(11):29-34.
- [16]刘伟时,刘维锦.羽毛/棉混纺织物的染色性能研究[J].化纤与纺织技术,2007(6):95-108.
- [17]丁娟,王雪燕,王桢,等.环保型生物蛋白改性助剂改性羊毛的染色性能[J].毛纺科技,2009,37(11):1-5.
- [18]丁娟,王雪燕,王桢.生物蛋白改性助剂对羊毛纤维的改性研究[J].西安工程大学学报,2009,23(6):40-47.
- [19]王雪燕,吴二磊.酸性媒介染料对鸡毛蛋白助剂交联改性羊毛条的染色性[J].毛纺科技,2011,39(7):4-8.
- [20]王雪燕,吴二磊.鸡毛蛋白改性羊毛条酸性媒介染料染色工艺优化[J].毛纺科技,2011,39(8):1-5.
- [21]冯仑仑,王雪燕.鸡毛蛋白改性助剂改性的大豆复合纤维的染色性能[J].毛纺科技,2008(11):13-16.
- [22]刘元军,王雪燕,郭路星,等.鸡毛蛋白助剂在棉织物染色固色中的应用[J].西安工程大学学报,2011,25(5):646-650.
- [23]刘元军,王雪燕,孙伟,等.鸡毛蛋白助剂对活性染料染色固色效果的研究[J].针织工业,2011(6):24-27.
- [24]田俊莹,瓮亮.羊毛角蛋白质溶液在纯毛织物整理中的应用[J].染整技术,2004,26(4):31-33.
- [25]张平,余爱琴,王雪燕.鸡羽毛角蛋白助剂的制备及其对羊毛毡缩性能的影响[J].西安工程大学学报,2008(4):85-90.
- [26]冯仑仑,郭晓辉,王雪燕.狗毛蛋白助剂改性棉织物染色性能分析[J].纺织精萃,2008(6):42-46.
- [27]卢焕敏,王雪燕.鸡毛蛋白助剂用于涤纶织物改性的研究[J].印染助剂,2009,26(9):39-41.
- [28]冯仑仑,董丽莹,王雪燕.蛋白助剂FD改性棉织物的活性染料低盐染色[J].纺织科技精粹,2009(6):28-31.
- [29]任程成,王雪燕.废弃羽毛角蛋白助剂对涤纶织物舒适性的研究[J].染整技术,2011(6):18-21.
- [30]孙伟,王雪燕,刘永红,等.有机阳离子絮凝剂的合成及应用[J].针织工业,2011(11):18-21.
- [31]边凌飞.几种混凝剂应用于活性染料印染废水的脱色研究[J].染料与染色,2006,43(4):45-47.
- [32]徐绚绚,王雪燕.改性鸡毛角蛋白脱色剂对印染废水絮凝脱色性能的研究[J].印染助剂,2010,27(12):11-13.
- [33]郑庆康,程莉萍,朱谱新.改性水解蛋白质对染料废水的脱色处理[J].四川联合大学学报:工程科学版,1998,2(2):18-21.
- [34]丁娟,王雪燕,刘永红,等.复配兔毛蛋白脱色剂在印染废水脱色中的应用[J].针织工业,2010(3):48-51.
- [35]王凤荣,王雪燕.废弃狗毛蛋白助剂对重铬酸根离子吸附性能的研究[J].纺织科学研究,2009,20(1):38-40,54.
- [36]牛松,王雪燕,赵振河.改性狗毛蛋白脱色剂的合成及其在印染废水脱色方面的应用研究[J].印染助剂,2009,26(5):8-11.
- [37]陈碧,陈菊,王雪燕.鸡毛角蛋白脱色剂的研制及其脱色性能[J].科学技术与工程,2010,10(20):5005-5008.
- [38]陈碧,陈菊,王雪燕.鸡毛角蛋白助剂对重铬酸根离子的吸附性能研究[J].应用化工,2010,39(7):1055-1057.
- [39]邵坚,李海华,李森,等.改性羽毛对工业废水中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的吸附性能研究[J].河南科学,2006,24(1):122-124.
- [40]徐锁洪,严滨.改性羽毛对重金属吸附性能的研究[J].工业水处理,1999,19(6):27-29.
- [41]FAWZI A B, SAMEER A A. Biosorption of phenol by chicken feathers[J]. Environ Engg and Policy, 2000(2):85-90.

收稿日期 2012年3月26日