

大豆蛋白质纤维的结构研究(II):聚集态结构

姜岩^{1,3}, 王宝东², 王业宏³, 李军⁴, 欧力⁵

(1. 安徽工程科技学院, 安徽 芜湖 241000; 2. 温州职业技术学院, 浙江 温州 325027;
3. 东华大学 纺织学院, 上海 200051; 4. 长春工业大学, 吉林 长春 130012; 5. 温州大学, 浙江 温州 325035)

摘要 对大豆蛋白质纤维(PVA-SPF)的聚集态结构进行了研究,认为聚乙烯大分子呈平面锯齿形构象,而大豆蛋白大分子在纺丝前的处理过程中已经变性,由 α -螺旋转变为直线形的 β -链构象,并共同砌入纤维;由于二组分大分子均带有较多的极性基团,在大分子之间可能形成多种键合,同时PVA-SPF成纤后进行的缩醛化处理在二组分大分子之间形成了化学交联,故而可以认为PVA-SPF的聚集态结构是以直链形大分子网状结构为主体的聚集态结构。X射线衍射图表明,PVA-SPF大分子的结晶能力较弱,二维空间排列有序的向列结晶能力较强。

关键词 大豆蛋白质纤维; 聚集态; 结晶; 结构

中图分类号: TS 102.512

文献标识码: A

文章编号: 0253-9721(2005)01-030-03

Study on the soybean protein fiber structure (II): the polymeric structure

JIANG Yan^{1,3}, WANG Bao-dong², WANG Ye-hong³, LI Jun⁴, OUYANG Xing-li⁵

(1. Anhui University of Technology and Science, Wuhu, Anhui 241000, China; 2. Wenzhou Vocational and Technical College, Wenzhou, Zhejiang 325027, China; 3. College of Textile, Donghua University, Shanghai 200051, China; 4. Changchun University of Technology, Changchun, Jilin 130012, China; 5. Wenzhou University, Wenzhou, Zhejiang 325035, China)

Abstract Studied the polymeric structure of the soybean protein fiber (PVA-SPF), the polyethylene macromolecule appeared as plane sawtooth configuration, however the soybean protein macromolecule has been modified from α -helical structure to β -chain configuration during spinning preparation; because there are a number of polar groups on the both the polyethylene and the soybean protein macromolecule. Among the macromolecules, diversiform bonds can be formed. In addition, the acetalization of the PVA-SPF may form crosslinking between the polyethylene and the soybean protein, so the polymeric structure of the PVA-SPF is a kind of chain reticular structure. And the X-ray diffraction analysis shows that the crystallizing power of the PVA-SPF macromolecular is weak, while the ability forming the nematic structure is powerful.

Key words soybean protein fiber; polymeric; crystal; structure

在文献[1]的基础上,本文研究了大豆蛋白质纤维(PVA-SPF)的聚集态结构。

1 主要实验项目和仪器

聚集态结构分析用 D_{max-II B} 型 X 射线衍射仪;双折射值测定用色那蒙补偿测定仪;大分子束在纤维内的排列状况用 JSM5600 扫描电子显微镜;平均量及分子量分布测定用 GPC 色谱分析仪。

2 结果与讨论

2.1 聚乙烯醇高聚物大分子的构象和结晶性能

聚乙烯醇高聚物属于碳链高聚物,大分子呈碳-碳键连接,键长 0.154 nm, 离解能 347.5 kJ/克分

子,柔曲性较好;在羟乙烯基高聚物大分子的每个链节上均带有一个羟基,由于羟基的极性作用,使大分子的柔曲性降低,刚性增强,聚乙烯醇大分子的链段长度为 11.7, 平均每个链段有 11.9 个链节,刚性系数为 2.35, 属刚性偏强的大分子。

聚乙烯醇的大分子构象是平面锯齿形,单元链节长度为 0.252 nm;大分子上的羟基是随机分布的,体积小,极性中等;平均分子量为 6 万~8 万,多分散性小。总的来看,聚乙烯醇的大分子结构简单,规整度好,具有良好的结晶性能^[2]。

2.2 大豆蛋白大分子的构象和结晶性能

大豆蛋白属于天然杂链高聚物,大分子由酰胺键相互链接,链段长度较小,属于柔性链。由于大豆

蛋白大分子具有体积较大的支链,因此大分子的构象呈 α 螺旋形,平均每个螺旋圈中含有 7 个 α 氨基酸链节,相应链的折叠周期为 0.51 nm。但是蛋白质在张力、湿热等诸多条件下易变性,变性后的大豆蛋白大分子链被舒展,呈直线形的 β 链。如图 1 所示。

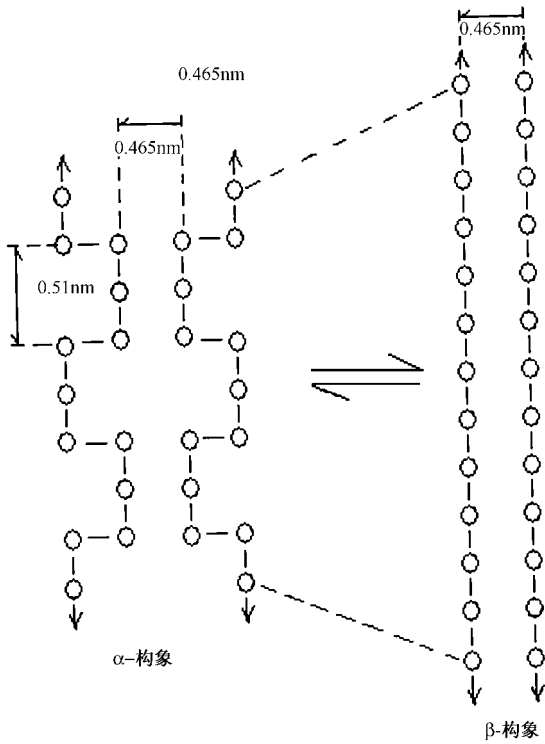


图 1 大豆蛋白大分子从 α 构象向 β 构象的转变

在大豆蛋白的大分子中,氨基酸的排列顺序不同,并带有体积很大的支链以及众多的极性基团。大豆蛋白的分子量多,分散性大。总的来说,大豆蛋白的大分子结构复杂,规整度差,不具有生成完整晶胞的条件^[3]。

2.3 PVA-SPF 的聚集态结构

2.3.1 直线形大分子网状聚集态结构 在 PVA-SPF 中,羟乙烯基高聚物大分子是以平面锯齿直线形,大豆蛋白大分子是以空间弯曲直线形砌入的。羟乙烯基高聚物大分子带有大量羟基,大豆蛋白大分子带有较多的羟基、氨基、羧基和含硫基等,这些极性基团在单组分和双组分大分子之间形成氢键、盐式键和双硫键等交联,在纺丝的条件下还可能产生能量较高的化学键,如酰胺键和酯键等。特别是在纤维成形后的缩醛化处理中,甲醛参与了化学反应,在单组分和双组分的大分子之间形成了交联。因此,PVA-SPF 的聚集态结构是以直线形大分子网状结构为主体的聚集态结构。PVA-SPF 的直线形大分子网状结构模型见图 2。

PVA-SPF 的 X 射线衍射图如图 3 所示,可以明

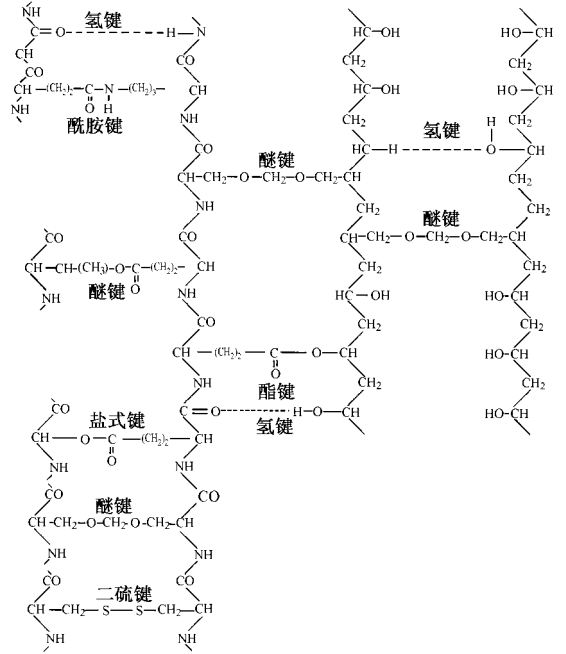


图 2 PVA-SPF 的直线形大分子网状聚集态结构模型

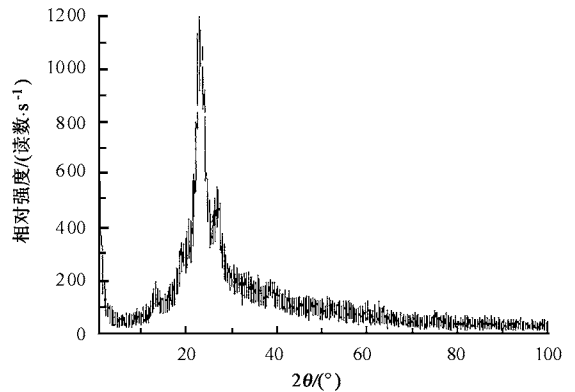


图 3 PVA-SPF 的 X 射线衍射图

显看到在晶面距离 0.46 nm 处呈最强单峰,说明在 PVA-SPF 的结构中有相当多的大分子原子团呈二维有序排列。羊毛角朊在拉伸时,其大分子构象变成与丝蛋白相同的直链状形态,即 β 角朊,其主链方向大分子的面间距为 $0.465 \text{ nm}^{[2-4]}$,与 PVA-SPF 大分子的面间距非常相近。

2.3.2 微晶结构 对 X 射线衍射图进行仔细分离后发现,在 PVA-SPF 结构中存在 15% ~ 25% 的微晶。这些微晶是由聚乙烯醇大分子某些规则排列的链节生成的,其晶胞参数为 $a = 0.781 \text{ nm}$; $b = 0.252 \text{ nm}$; $c = 0.551 \text{ nm}$; $\beta = 91.7^\circ$,属单斜晶系,详见图 4。由于聚乙烯醇大分子具有良好的结晶性能,即或在共混的条件下,在 PVA-SPF 的某些局部区域形成结晶也是可能的^[5]。

2.3.3 大分子的取向度 由双折射仪测定可知,PVA-SPF 的双折射率为 $\Delta n = 0.035$,纤维大分子的

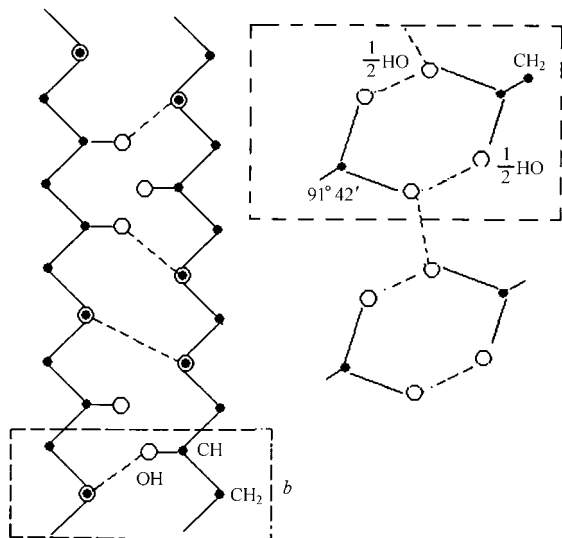


图 4 PVA-SPF 晶胞结构模型

取向度应在 70% ~ 80%。这是由于在 PVA-SPF 中, 聚乙烯醇和大豆蛋白大分子均呈直线形排列, 并且由于极性基团较多, 大分子间的作用力较强, 因此在纺丝成形过程中大分子的敛集速度较快, 可能是以大分子束的形式在拉伸过程中较易于沿纤维轴向取向所致, 见图 5。

3 结 论

1) PVA-SPF 的聚集态结构是以直线大分子网状



图 5 PVA-SPF 的大分子束在纤维内轴向有序排列的电子显微镜照片

结构为主体, 部分伴有微晶的聚集态结构。

2) 直线形大分子网状结构易使大分子处于板结的状态, 从而恶化纤维性能。应改善工艺条件, 减少网状结构的生成, 促进结晶区的增加。

参考文献:

- [1] 姜岩, 王宝东, 王业宏, 等. 大豆蛋白质纤维的结构研究(I): 大分子组成和化学结构[J]. 纺织学报, 2004, 25(6) : 43 - 44 .
- [2] 吴宏仁, 吴立峰. 纺织纤维的结构性能[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1985 .
- [3] 日本纤维机械学会纤维工学出版委员会编. 纤维的形成结构与性能[M]. 丁亦平译. 北京: 纺织工业出版社, 1988 .
- [4] 韩光亭, 王彩霞, 孙永军, 等. 大豆蛋白质纤维性能分析研究[J]. 纺织学报, 2002, 23(5) : 45 - 46 .
- [5] 日本纤维性能评价研究委员会编. 纺织测试手册[M]. 张亮恭等译. 北京: 纺织工业出版社, 1983 .
- [6] 于伟东, 储才元. 纺织物理[M]. 上海: 东华大学出版社, 2002 .