

共混比例对角蛋白/纤维素溶液流变性能的影响

李亮^{1,2,3}, 刘淑萍^{1,2,3}, 刘让同^{1,2,3}, 胡泽栋^{1,2,3}, 葛运果^{1,2,3}

(1.中原工学院, 河南 郑州 710048; 2.纺织服装产业河南省协同创新中心, 河南 郑州 710048)

(3.河南省功能纺织材料重点实验室, 河南 郑州 710048)

摘要:探讨了角蛋白、纤维素及其共混溶液的性质,分析了温度、剪切速率、共混比例等对角蛋白/纤维素溶液流变性能的影响。结果表明:角蛋白、纤维素及其共混溶液的表现粘度随剪切速率的增大而降低,均属假塑性流体。角蛋白与纤维素的共混体系中,角蛋白分子阻碍了纤维素分子链段之间的纠缠,使其共混体系的表现粘度、结构粘度、粘流活化能及稠度系数均随共混比例的增加而减小,非牛顿指数随共混比例的增加而增大,且粘度指数均小于1。

关键词:纤维素;角蛋白;粘度;流变性能

中图分类号: TS102.511

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)03-0021-04

Effect of blending ratio on the rheological properties of keratin/cellulose solution

LI Liang^{1,2,3}, LIU Shuping^{1,2,3}, LIU Rangtong^{1,2,3}, HU Zedong^{1,2,3}, GE Yunguo^{1,2,3}

(1.Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 710048, China)

(2.Henan Provincial Key Laboratory of Functional Textile Materials, Zhengzhou 710048, China)

(3.Henan Provincial Collaborative Innovation Center of Textile and Clothing, Zhengzhou 710048, China)

Abstract: The solution performances of keratin, cellulose and their blends are investigated, and the effects of temperature, shear rate and blending ratio on the rheological properties of keratin/cellulose solution are analyzed. The results indicate that with the shear rate increasing, the apparent viscosities of keratin, cellulose and their blends decrease, and all the solutions belong to pseudo-plastic fluid. In the blending system of keratin and cellulose, the molecular of keratin hinders the entanglement of cellulose molecular chain segments, which makes the apparent and structural viscosities, viscous flow activation energy and consistency coefficient decrease with the increase of blending ratio. However, the non-newtonian index increases with the blending ration increasing, and the viscosity index is less than 1 for all solutions.

Key words: cellulose; keratin; viscosity; rheological property

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.03.007

角蛋白广泛存在于羽毛、动物毛发等生物体中,具有可降解及可再生等特性,但通常被作为废物丢弃^[1]。近年来,将高聚物进行共混,制备具有不同功能的“合金”材料成为关注热点^[2]。纤维素具有较多的亲水基团^[3],角蛋白富含多种氨基酸^[4],二者共混可使织物具有较好的亲肤性和吸湿性。角蛋白与纤维素均属天然高聚物,且微细结构复杂,溶体混合困难,采用溶剂体系使角蛋白与纤维素共混引起了学者的研究兴趣^[5-6]。纤维素的制备可采用铜氨法、粘胶法、酸溶剂法、“NMMO”溶剂法、离子液体法及新型碱复合溶剂法等^[7]。以硫化钠、尿素及 SDS 组成的复合溶剂体系制备的角蛋白能较好地溶解于碱性溶液中,NaOH/尿素复合溶剂能较好地溶解纤维素,且具有易操作、对环境友好等特点。本文通过分析硫化钠、尿素及 SDS 组成的复合溶剂体系制备的角蛋白溶液的性质,探讨 NaOH/尿素复合溶剂制备的纤维素溶液的特性,研究二者共混后溶液的状态,并考察温度、剪切速率、共混

比例等对角蛋白/纤维素溶液流变性能的影响,为下一步纺丝提供理论基础,指导其工业化生产。

1 试验

1.1 材料与仪器

材料:棉纤维素浆粕,浆粕中 α -纤维素的质量分数>95%;羊毛纤维;硫化钠(AR,天津市风船化学试剂科技有限公司);尿素(AR,天津市凯通化学试剂有限公司);氢氧化钠(AR,天津市瑞金特化学品有限公司);SDS(AR,天津市风船化学试剂科技有限公司);透析袋,截流分子量为1400~8000。

仪器:AR-1500ex型流变仪(美国TA公司)。

1.2 溶液的制备

将一定量的硫化钠、尿素及 SDS 溶解于去离子水中,配成硫化钠/尿素/SDS 溶剂体系的水溶液并加热至50℃,然后加入质量分数为3%的羊毛纤维,溶解10h,经过滤、透析及浓缩得到质量分数为3%的角蛋白溶液。配制氢氧化钠和尿素质量分数分别为8%、12%的水溶液,降温至-10℃,加入质量分数为3%的棉纤维素浆粕,溶解10h,经过滤和脱泡处理与角蛋白溶液以不同混合比例(角蛋白与纤维素质量比例分别

收稿日期:2017-08-05

作者简介:李亮(1983—),男,讲师,主要从事纺织服装新材料的开发和应用研究。

通信作者:刘让同。E-mail:ranton@126.com。

为1:9, 2:8, 3:7, 4:6)进行混合, 搅拌1h并静置脱泡1h, 得到共混溶液。

1.3 测试方法

经过滤脱泡的角蛋白/纤维素共混溶液在不同温度、不同剪切速率下, 进行剪切应力、表观粘度的测定。

2 结果与讨论

2.1 角蛋白、纤维素及其共混溶液的性质

本文所涉及的角蛋白、纤维素及其共混溶液均属于高分子的浓厚体系, 因此其溶液体系中的分子之间势必发生交叉、穿越、覆盖而形成缠结^[8], 这种缠结有些是由于分子间作用力所形成的瞬态黏合或偶联, 有些则是分子链段之间的相互纠缠所致。在硫化钠、尿素及SDS组成的复合溶剂体系中, 羊毛中角蛋白的二硫键、氢键、肽键受到破坏, 制备的角蛋白分子量相对较小, 平均分子量在1.3 kD左右。由于该法制备角蛋白的平均分子量小, 分子链段短, 其溶液中的分子链段之间的纠缠少, 但是存在部分链段的瞬态黏合, 如图1(a)所示, 因此该溶液的粘度较小。采用氢氧化钠和尿素的复合溶剂体系从棉纤维素浆粕提取的纤维素, 其相对分子量可达 6×10^5 , 分子链段较长, 由于纤维素溶液中除了存在部分链段的瞬态黏合, 同时分子链段间的纠缠较多, 如图1(b)所示, 因此该体系的粘度较高。两种不同性质的高分子浓厚溶液进行混合, 其分子链段的分布状态较为复杂, 其缠结示意图如图1(c)所示。在角蛋白与纤维素的共混体系中, 由于角蛋白分子量小, 分子链段短, 在体系中具有较好的蠕动力, 可存在或穿越于纤维素分子之间, 某种程度上阻碍了纤维素分子链段之间的纠缠所形成的死结, 进而影响共混体系的流变行为。因此, 研究共混比例对角蛋白/纤维素溶液流变行为的研究是有必要的。

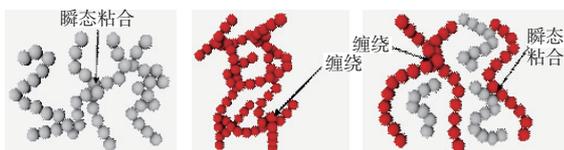


图1 大分子链段分布状态示意图

2.2 共混比例对角蛋白/纤维素溶液表观粘度的影响

液体在流动时, 在其分子间产生内摩擦的性质称为液体的粘性, 其大小用粘度表示。表观粘度(η_a)对于牛顿流体来说等于剪应力与剪切速率的比值, 而多数聚物流体是非牛顿性的粘弹性液体, 在流动过程

中既表现出随时间而持续发展的不可逆的粘性形变, 又具有可以恢复的弹性形变, 因此体现了表观粘度对剪切速率的依赖性^[9]。不同配比共混溶液在25℃下的表观粘度与剪切速率的关系曲线见图2。

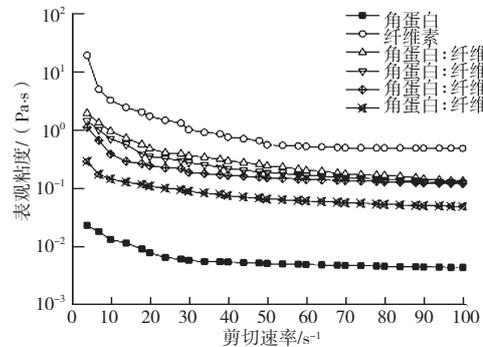


图2 不同配比共混溶液25℃时的表观粘度与剪切速率关系曲线

由图2可知, 不同共混比例溶液的 η_a 均随剪切速率 γ 的增大而降低, 是典型的“剪切变稀”的现象。这意味着溶液中分子沿剪切方向取向, 分子间形成的缠结点不断被破坏, 其破坏速率大于重建速率, 缠结点降低使溶液中分子的运动空间得到增加^[10]。在一定剪切速率下, 角蛋白/纤维素溶液的表观粘度随共混比例的增加而减小, 其顺序为: 纤维素>角蛋白: 纤维素1:9>角蛋白: 纤维素2:8>角蛋白: 纤维素3:7>角蛋白: 纤维素4:6>角蛋白。原因主要有两个方面, 一方面角蛋白分子量低, 在角蛋白/纤维素的溶液中, 体系粘度随其平均分子量按照大约3.4次方的幂律变化; 另一方面角蛋白分子链段短, 在角蛋白/纤维素的溶液中, 角蛋白量越多, 分子链段出现缠结的概率越低, 体系粘度也越小。图2还表明, 角蛋白、纤维素及其共混溶液在剪切速率 γ 为 50 s^{-1} 附近, 材料粘度变化较小, 加工速度在这一区域内有利于产品质量的稳定。另外, 过高的剪切速率并不能使溶液的粘度迅速下降, 再提高加工速度不利于产品的加工。

2.3 共混比例对角蛋白/纤维素溶液非牛顿指数及稠度系数的影响

由图2可知, 角蛋白/纤维素溶液属于粘弹性切力变稀的假塑性流体, 依据Ostwald-de Wale幂律方程, 剪切速率 γ 与剪切应力 δ 见式(1):

$$\delta = K\gamma^n \quad (1)$$

表观粘度 η_a 为剪切应力与剪切速率的比值, 见式(2):

$$\eta_a = \delta/\gamma \quad (2)$$

由式(1)、(2)可得式(3):

$$\eta_a = K\gamma^{n-1} \quad (3)$$

式(3)中, n 为粘度指数, 又称非牛顿指数, n 小于 1 为切力变稀的非牛顿流体, n 越小, 随剪切速率的增加, 流体表现粘度下降越大, 溶液流动性因弹性的增加而越差。 K 为稠度系数, K 越高, 粘度越高。在式(3)两边取自然对数, 该式也可写为: $\ln\eta_a = \ln K + (n-1)\ln\gamma$, 并以 $\ln\eta_a$ 对 $\ln\gamma$ 作图, 见图 3, 即可以求出 n 和 K 。

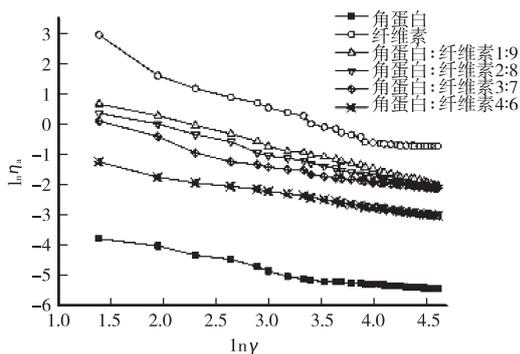


图 3 不同配比共混溶液 25℃ 的表现粘度与剪切速率对数关系曲线

共混溶液 n 、 K 值与配比的关系曲线见图 4。

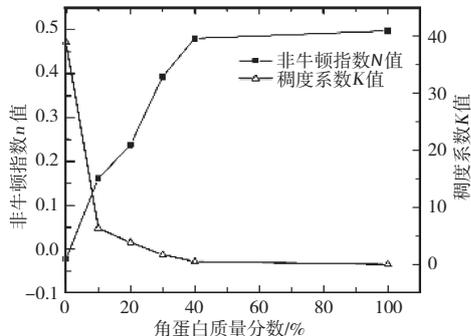


图 4 共混溶液 n 、 K 值与配比的关系曲线

由图 4 可知, 角蛋白/纤维素溶液的非牛顿指数随共混比例的增加而增加, 其顺序为: 角蛋白 > 角蛋白: 纤维素 4:6 > 角蛋白: 纤维素 3:7 > 角蛋白: 纤维素 2:8 > 角蛋白: 纤维素 1:9 > 纤维素, 且 n 均小于 1, 这说明角蛋白/纤维素溶液中角蛋白含量越高, 该体系偏离牛顿体的程度越小。角蛋白/纤维素溶液的稠度系数随共混比例的增加而减小, 其顺序为: 纤维素 > 角蛋白: 纤维素 1:9 > 角蛋白: 纤维素 2:8 > 角蛋白: 纤维素 3:7 > 角蛋白: 纤维素 4:6 > 角蛋白, 这表示在角蛋白/纤维素溶液中, 角蛋白含量越高, 粘度也越小。因此, 需合理配置其共混比例。

2.4 共混比例对角蛋白/纤维素溶液结构粘度的影响

结构粘度 $\Delta\eta$ 在一定程度上表征了溶液体系结构

化程度的大小, 在非牛顿区内 $\Delta\eta > 0$ 时, $\Delta\eta$ 越大, 表明纺丝溶液中大分子的缠结点越多, 缠结点密度越大, 溶液的流动性降低, 结构化程度增大, 可纺性变差。根据方程式 $\Delta\eta = -(\frac{d\ln\eta_a}{d\gamma^{1/2}}) \times 10^2$, 以 $\ln\eta_a$ 对 $\gamma^{1/2}$ 作图, 见图 5, 可得不同配比角蛋白/纤维素溶液的结构粘度, 见图 6。

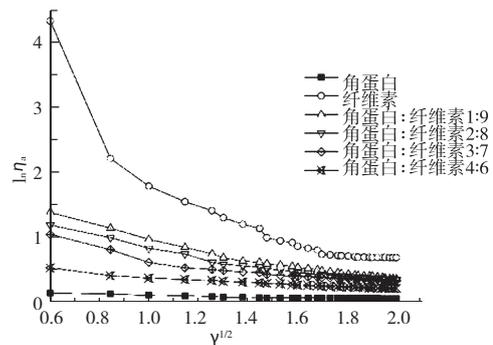


图 5 不同配比共混溶液 $\ln\eta_a$ 与 $\gamma^{1/2}$ 的对数关系曲线

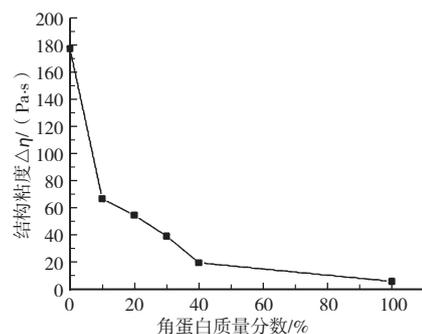


图 6 共混溶液结构粘度与配比的关系曲线

由图 6 可知, 角蛋白/纤维素溶液的结构粘度随共混比例的增加而减小, 其顺序为: 纤维素 > 角蛋白: 纤维素 1:9 > 角蛋白: 纤维素 2:8 > 角蛋白: 纤维素 3:7 > 角蛋白: 纤维素 4:6 > 角蛋白。角蛋白溶液的结构化程度远低于其他溶液, 共混溶液结构粘度值随着角蛋白含量的增加而逐渐降低。其原因主要是由于角蛋白分子量低, 分子链段短, 分子中具有较多的极性基团, 如羟基、羧基、氨基等, 在角蛋白/纤维素的混合体系中, 阻碍了纤维素大分子链段发生强烈物理交换作用形成的瞬态粘或偶联, 使体系的结构化程度降低。

2.5 共混比例对角蛋白/纤维素溶液粘流活化能的影响

粘流活化能 (E_η) 是分子向孔穴跃迁时克服周围分子的作用所需要的能量, 反映高聚物流体与温度依赖性的物理量, 其值越大, 说明粘度对温度变化越敏感。根据 Arrhenius 方程, 计算公式见式(4):

$$\eta = Ke^{\frac{E_\eta}{RT}} \quad (4)$$

式中: K ——材料常数;
 R ——气体常数;
 T ——绝对温度

以 η_a 对温度作图,见图7。

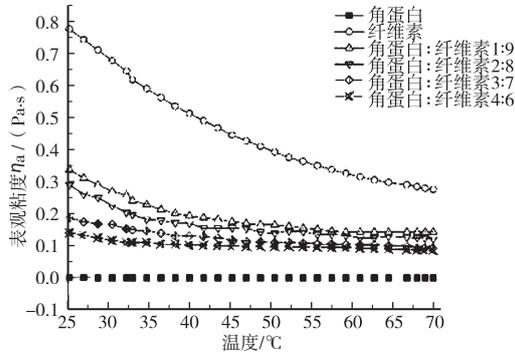


图7 不同配比共混溶液表观粘度与温度的关系曲线

由图7可知,不同共混比例角蛋白/纤维素溶液的表现粘度均随温度的增加逐渐降低,说明该流体与温度存在依赖性,宜采用升温的办法降低粘度。从另一方面看,由于其粘度对温度的依赖性,加工时候需要严格控制温度,以利于产品质量的稳定。

不同配比共混溶液 $\ln \eta_a$ 与温度的关系曲线见图8。共混溶液粘流活化能与配比的关系曲线见图9

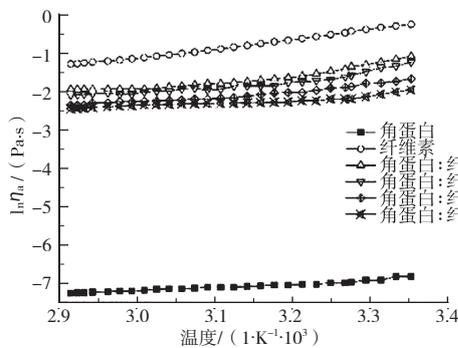


图8 不同配比共混溶液 $\ln \eta_a$ 与温度的关系曲线

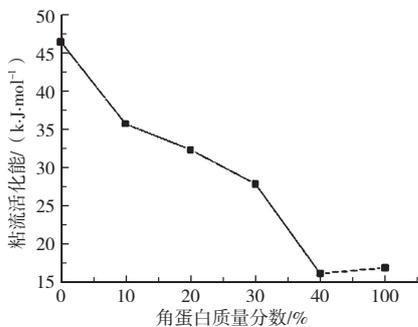


图9 共混溶液粘流活化能与配比的关系曲线

由图9可见,纤维素溶液粘流活化能最高,共混溶液随着纤维素含量的降低而减小,其顺序为:纤维素>角蛋白:纤维素1:9>角蛋白:纤维素2:8>角蛋白

:纤维素3:7>角蛋白:纤维素4:6。由于纤维素分子链刚性大,分子链段跃迁所需能量较大,所以纤维素溶液对温度敏感性大。角蛋白分子链刚性相对较小,分子链段克服其位垒所需能量较小,进而角蛋白溶液对温度的敏感性较小。因此,角蛋白与纤维素共混溶液对温度的敏感性随着角蛋白量的增加而减小,不同共混溶液加工时温度亦不相同。

3 结语

(1)在角蛋白与纤维素的共混体系中,由于角蛋白分子量小,分子链段短,可存在或穿越于纤维素分子之间,在某种程度上阻碍了纤维素分子链段之间纠缠形成死结,进而影响共混体系的流变行为。

(2)角蛋白、纤维素及其共混溶液的表现粘度 η_a 均随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的增大而降低,是典型的剪切变稀流体。在属于假塑性流体,剪切速率 $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ 附近,粘度变化较小,加工速度在这一区域利于产品质量的稳定。

(3)角蛋白/纤维素溶液的非牛顿指数随共混比例的增加而增加,且 n 均小于1。稠度系数、结构粘度及粘流活化能随共混比例的增加而减小,不同共混溶液加工时温度亦不相同。



参考文献:

- [1] 贾如琰,何玉凤,王荣民,等.角蛋白的分子构成、提取及应用[J].化学通报,2008,4(12):265-271.
- [2] 何春菊,王庆瑞.纤维素/甲壳素共混液的流变性能[J].纺织学报,2005,26(1):1-3.
- [3] RAJULU A V, RAO G B, RAO B R P, et al. Properties of lignocellulose fiber hildegardia[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(12): 2216-2221.
- [4] JILLIAN G, ROUSE, MARK E, et al. A review of keratin-based biomaterials for biomedical applications[J]. Materials, 2010(3): 999-1014.
- [5] 宋俊,谭晓瑞.[AMIM]Cl 为溶剂的纤维素溶液的流变性能[J].纺织学报,2010,31(11):11-15.
- [6] 郑丽,朱平,张林,等.纤维素/丝素蛋白共混膜的制备及性能研究[J].印染助剂,2012,29(6):27-29.
- [7] 高延东,周梦怡.纤维素溶解研究进展[J].造纸科学与技术,2013,32(4):69-75.
- [8] 吴其晔,巫静安.高分子材料流变学[M].北京:高等教育出版社,2002.
- [9] 刘让同,齐萌,李亮.角蛋白/聚乙烯共混溶液流变性能研究[J].毛纺科技,2013,41(10):1-4.
- [10] ELZBITETA J R. The influence of the chemical structure of polycarboxylic superplasticizers on their effectiveness in cement pastes[J]. Procedia Engineering, 2015(108): 575-583.