

蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺产品 定性定量分析

易 宏, 程 珊

(广州纤维产品检测研究院, 广东 广州 511440)

摘 要:探讨了加工整理前后的蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺样品的定性和定量分析方法, 首先对样品进行定性鉴别, 然后采用化学和物理定量法对试验样品进行定量分析, 并对样品进行了溶解性能、热性能及氨基酸含量等测试。结果表明, 通过燃烧法、显微镜法和溶解法可以准确定性鉴别蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺样品。对未经加工处理的蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺纱线采用化学法和物理法均可准确定量, 对经加工整理后蛋白改性聚丙烯腈纤维性能发生变化而导致无法完全溶解情况, 建议采用物理定量法。

关键词:蛋白改性聚丙烯腈; 腈/棉混纺; 定性定量分析

中图分类号: TS107

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2016)05-0034-04

自然界拥有丰富的蛋白质资源, 早在 1866 年英国人 E.E. 休斯成功地从动物胶中制出人造蛋白质纤维^[1]。我国对再生蛋白的研究较晚, 在 20 世纪 90 年代研制了蚕蛹蛋白纤维^[2]。目前, 我国研制蛋白改性聚丙烯腈的主要方法有共混法、交联法和接枝共聚法。FZ/T 01103-2009《纺织品牛奶蛋白改性聚丙烯腈纤维混纺产品定量化学分析方法》规定了牛奶蛋白改性聚丙烯腈纤维二组分混合物的定量化学分析方法, 其中蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺产品的定量主要采用次氯酸钠/硫氰酸钠法、次氯酸钠/硫氰酸钾法和次氯酸钠/二甲基甲酰胺法^[3]。FZ/T 01101-2008《纺织品纤维含量的测定物理法》适用于截面为圆形、异形和中空纤维的定量物理分析方法^[4]。蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉产品的物理定量方法为显微镜法和手工拆分法。

本文采用物理法和化学法分别对加工整理前后的蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺产品进行定量分析, 同时对定量结果差异的原因进行探讨, 探索出蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺产品的物理和化学定量分析方法的适用范围。

1 试验部分

1.1 材料、药品和仪器

材料:蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺纱线(坯纱), 以及由该纱线织成织物经加工整理后的样品均由送检单位提供。

试剂:1 mol/L 次氯酸钠、50% 硫氰酸钠、冰乙酸、氢氧化钠、65% 硫氰酸钾、N,N-二甲基甲酰胺、硫酸盐酸、甲酸、硝酸等。

仪器:日立全自动氨基酸分析仪 L-8900、美国 TA 公司 Q500 热重分析仪、CU-II 纤维细度仪(北京和众视野科技有限公司), Y172 型纤维切片器(国营常州纺织仪器厂), 分析天平(精度 0.000 2 g 或以上), 电热鼓风烘箱(德国 Memmert UFE400)等。

1.2 实验方法

燃烧法依照标准 FZ/T 01057.2-2007《纺织纤维鉴别试验方法第 2 部分: 燃烧法》^[5]。显微镜法依照标准 FZ/T 01057.3-2007《纺织纤维鉴别试验方法第 3 部分: 显微镜法》^[6]。溶解法依照标准 FZ/T 01057.4-2007《纺织纤维鉴别试验方法第 4 部分: 溶解法》^[7]。蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺纱线和织物的化学定量试验步骤依照 FZ/T 01103-2009《纺织品牛奶蛋白改性聚丙烯腈纤维混纺产品定量化学分析方法》中的 5.1.1 次氯酸钠/硫氰酸钠法、5.1.2 次氯酸钠/硫氰酸钾法、5.6 二甲基甲酰胺法。蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺纱线和织物的物理定量试验步骤依照标准 FZ/T 01101-2008《纺织品纤维含量的测定物理法》。热重试验依照标准《GB/T 27761-2011 热重分析仪失重和剩余量的试验方法》^[8]。氨基酸含量测定依照标准《GB/T 32016-2015 蚕丝氨基酸的测定》^[9]。

1.3 定量结果计算

蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺纱线和织物化学定量结果的计算依照 GB/T 2910.1-2009《纺织品定量化

收稿日期: 2016-03-23

作者简介: 易 宏(1984-), 男, 湖北宜昌人, 主要从事纺织服装检测工作, E-mail: 280784469@qq.com。

学分析第1部分:试验通则》^[10]。蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺纱线和织物的物理定量结果的计算依照 FZ/T 01101-2008《纺织品纤维含量的测定物理法》。

2 结果与讨论

2.1 蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺产品定性鉴别

采用燃烧法、显微镜法和溶解法对纱线和织物进行定性鉴别。

2.1.1 燃烧性能

采用燃烧法对纱线和织物的燃烧性能进行测试,由表1可知,纱线和织物的燃烧现象相同,说明纱线和

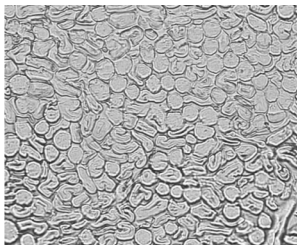
织物组成的主要成分大类相同;且气味中有烧毛发臭味,说明主要成分有蛋白质成分。

2.1.2 截面形态

采用纤维细度仪分别观察纱线样品和织物样品的形态特征,由图1可知,纱线和织物中纤维的纵向和横向截面形态基本相同。其中部分纤维纵向呈扁平带状,稍有天然转曲;部分纤维表面光滑,有沟槽和/或微细条纹。从横截面形态图中可看出样品中部分纤维有中腔,呈不规则的腰圆形,部分纤维呈圆形。结合燃烧法结果可知,纱线和织物的主要组成成分应为棉和某种蛋白改性类纤维。

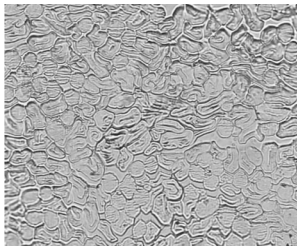
表1 蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺纱线和织物燃烧性能测试

样品	燃烧状态			燃烧气味	残留物特征
	靠近火焰时	接近火焰时	离开火焰时		
纱线	不熔缩	燃烧冒黑烟	不易燃烧	有烧毛发臭味	呈不规则黑色炭状
织物	不熔缩	燃烧冒黑烟	不易燃烧	有烧毛发臭味	呈不规则黑色炭状



(1) 纱线中纤维的纵向截面形态

(2) 纱线中纤维的横向截面形态



(3) 织物中纤维的纵向截面形态

(4) 织物中纤维的横向截面形态

图1 蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺纱线及织物中纤维的纵横截面形态

2.1.3 溶解性能

采用不同试剂在常温和80℃的条件下对纱线和织物进行溶解性能测试。由表2的溶解性能并综合燃烧法、显微镜法结果可知,该纱线和织物样品的组成成分为棉和蛋白改性聚丙烯腈纤维。值得注意的是,在80℃时,纱线样品在N,N-二甲基甲酰胺、硫氰酸钠和硫氰酸钾溶液中完全溶解,织物样品则为部分溶解,说明后续加工整理的过程可能使织物的溶解性能发生了变化。

2.2 蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺产品定量分析

由表3可知,纱线样品分别采用三种化学定量法的结果和物理定量法的结果差异均在3%以内。加工程序后的织物样品采用化学法定量时,测得的蛋白改性聚丙烯腈纤维含量远低于物理法所得到的含量,亦与纱线样品的定量结果相距甚远。结合2.1.3中的溶解性能可知,经过加工整理的织物样品中的蛋白改性聚丙烯腈纤维在N,N-二甲基甲酰胺、硫氰酸钠和硫氰酸钾溶液中溶解不完全,说明采用化学法对这类样品进行定量并不可靠,建议采用物理法定量。

2.3 化学法定量结果差异的原因

为了探究化学法不能准确对经加工整理后溶解性变化的蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺织物定量的原因,对试验所用的纱线样品和织物氨基酸含量测试、热失重测试,并对化学法定量溶解后的剩余物进行了观察。

2.3.1 化学法定量后剩余物的形态特征

由图2中(1)可知,采用化学法定量溶解纱线中的蛋白改性聚丙烯腈后,剩余物为棉纤维,由图2中(2)可知,织物样品经溶解后剩余物中除棉纤维外还有少量碎段状的未溶解的蛋白改性聚丙烯腈纤维。

2.3.2 热性能

由图3可知,纱线和织物的热分解峰和失重曲线均存在明显差异,说明经加工整理后织物中的纤维的热性能也发生了变化。

表2 蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺纱线和织物溶解性能

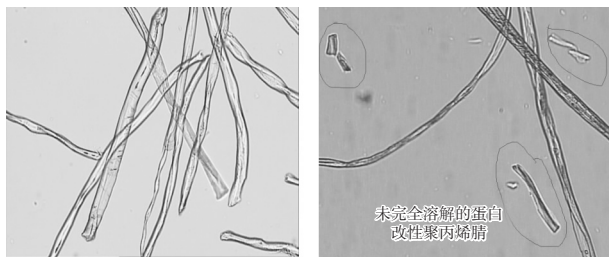
样品	温度/°C	浓硫酸	75%硫酸	浓盐酸	20%盐酸	88%甲酸	浓硝酸	次氯酸钠	N,N二甲基甲酰胺	硫氰酸钠	硫氰酸钾
纱线	常温	P	P	I	I	I	P	P	I	I	I
	80	—	P	I	I	—	—	P	S	S	S
织物	常温	P	P	I	I	I	P	P	I	I	I
	80	—	P	I	I	—	—	P	P	P	P

注:I——不溶解,S——溶解,P——部分溶解。

表3 蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺纱线和织物分别采用化学法和物理法定量的结果

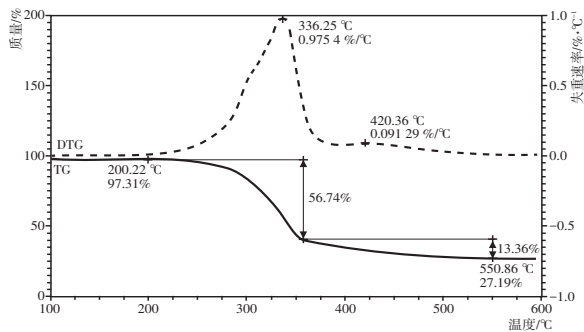
样品	组分	化学法*			物理法 显微镜法
		含量 1/%	含量 2/%	含量 3/%	
纱线	蛋白改性聚丙烯腈	27.9	28.1	28.9	26.8
	棉	72.1	71.9	71.1	73.2
织物	蛋白改性聚丙烯腈	17.5	17.7	17.7	26.5
	棉	82.5	82.3	82.3	73.5

注:含量1为采用次氯酸钠/硫氰酸钠法定量结果,含量2为采用次氯酸钠/硫氰酸钾法定量结果,含量3为采用次氯酸钠/二甲基甲酰胺定量结果。

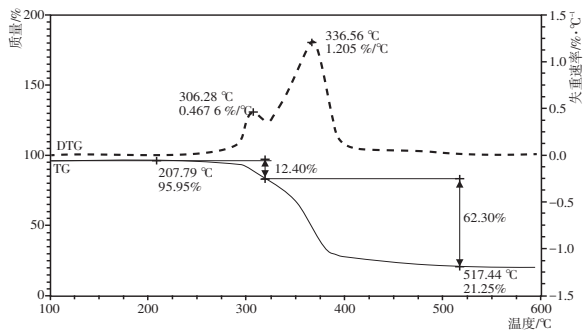


(1)纱线溶解后剩余物形态特征 (2)织物溶解后剩余物形态特征

图2 蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺纱线和织物化学法定量后剩余物的形态特征



(1)纱线样品的热失重谱图



(2)织物样品的热失重谱图

图3 蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺纱线和织物的热失重谱图

2.3.3 氨基酸含量

表4 蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺纱线和织物氨基酸含量

氨基酸名称	纱线氨基含量 /mg · (100 g) ⁻¹	布料氨基含量 /mg · (100 g) ⁻¹
天冬氨酸	261.1	125.1
苏氨酸	195.4	48.3
丝氨酸	252.0	50.8
谷氨酸	1 334.3	374.7
脯氨酸	99.0	27.0
甘氨酸	1.7	1.6
丙氨酸	757.3	238.7
胱氨酸	164.2	5.8
缬氨酸	737.5	89.1
蛋氨酸	562.5	176.3
异亮氨酸	237.6	71.4
亮氨酸	58.6	0.0
酪氨酸	191.2	47.2
苯丙氨酸	2 091.7	2 005.2
游离氨	0.0	0.0
组氨酸	140.0	20.6
赖氨酸	422.1	117.7
精氨酸	0.0	0.0
氨基酸总量	7 166.2	3 399.4

由表4可知,经加工整理过的织物中的氨基酸总量与纱线中的相比明显减少,除甘氨酸、游离氨、精氨酸外,其他种类氨基酸均有不同程度的减少。结合样品的溶解性能、热性能测试结果可知,采用不同的染色或后整理等加工工艺将蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺纱制成织物时,这些加工过程可能会影响纤维的各项性能,从而导致传统的化学溶解法无法对这类样品进行准确的定量分析。

3 结论

(1)燃烧法、显微镜法和溶解法的综合运用可以实现对蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉混纺样品的定性鉴别。

(2)未经加工整理的蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉纱线采用化学法和 FZ/T 01101-2008《纺织品纤维含量的测定物理法》中的显微镜法均可准确定量;经加工整理后的蛋白改性聚丙烯腈纤维/棉织物,如采用化学法溶解时蛋白改性聚丙烯腈纤维溶解不完全,建议采用显微镜物理法定量。

(3)与坯纱相比,经不同加工整理工艺后的改性聚丙烯腈纤维/棉混纺织物的溶解性能、热性能和氨基酸含量发生变化,则可能是采用化学溶解法定量不准确的主要原因。

参考文献:

- [1] 罗国文. 人造纤维和合成纤维[J]. 化学通报, 1954, (9): 422-425.
- [2] 陈峰, 张佩华. 蛹蛋白粘胶复合长丝针织产品的开发

[J]. 针织工业, 2003, 2(1): 48-49.

- [3] FZ/T 01103-2009, 纺织品牛奶蛋白改性聚丙烯腈纤维混纺产品定量化学分析方法[S].
- [4] FZ/T 01101-2008, 纺织品纤维含量的测定物理法[S].
- [5] FZ/T 01057.2-2007, 纺织纤维鉴别试验方法第2部分: 燃烧法[S].
- [6] FZ/T 01057.3-2007, 纺织纤维鉴别试验方法第3部分: 显微镜法[S].
- [7] FZ/T 01057.4-2007, 纺织纤维鉴别试验方法第4部分: 溶解法[S].
- [8] GB/T 27761-2011, 热重分析仪失重和剩余量的试验方法[S].
- [9] GB/T 32016-2015, 蚕丝氨基酸的测定[S].
- [10] GB/T 2910.1-2009, 纺织品定量化学分析第1部分: 试验通则[S].

The Qualitative and Quantitative Analysis of Protein Modified PAN Fiber/Cotton Blending Products

YI Hong, CHENG Shan

(Guangzhou Fiber Product Testing Institute, Guangzhou 511440, China)

Abstract: The qualitative and quantitative analysis methods of protein modified PAN/cotton blending products with pretreatment and finish processes were studied. Firstly the types of samples were identified, and then the physical and chemical methods were used for the determination of fiber content. The solubility property, thermal property and amino acids content were measured. The results showed that burning test, microscopical examination and solubility test could be used to identify fiber types of protein modified PAN/cotton blending products accurately. The content of these untreated blending products could be determined precisely using physical and chemical methods. If the solubility property of protein modified PAN/cotton blending products changed because of pretreatment and finish processes, it suggested that the physical method was better than chemical method.

Key words: protein modified PAN; PAN/cotton blending; qualitative and quantitative analysis

德阳造皮革助剂首次踏上“一带一路”

四川德塞尔化工实业有限公司生产的皮革助剂(浸灰剂)产品经德阳检验检疫局检验合格,顺利装船分别从广州和上海发往中国台湾和孟加拉。这也是“德阳制造”的皮革助剂首次踏上“一带一路”,实现了出口“零”的突破。

本次出口的皮革助剂主要用于改善皮革皮毛产品

的物理性能,以满足皮革皮毛产品预期的时尚愿景,市场前景广阔。针对该产品系具有腐蚀特性的危险化学品,德阳检验检疫局结合出口检验监管的要求,通过政策法规培训、技术帮扶、便利通关放行等措施,主动帮扶企业“走出去”。

(四川在线)