

蛋白黏胶纤维定性方法的研究进展

文 莉,侯兵兵*,黄怡婧,刘 鹏

(上海市质量监督检验技术研究院,上海 200040)

摘 要:为更快建立蛋白黏胶纤维的定性检测方法,系统阐述了蛋白黏胶纤维的3种常见定性方法,主要包括红外光谱法、红外光谱—含氮呈色法和氨基酸组分分析法,对蛋白黏胶纤维定性方法进行了总结,指出了各方法的优缺点,提出未来应注重混纺织物中蛋白黏胶纤维的定性研究。

关键词:蛋白黏胶纤维;检测;定性方法

中图分类号:TQ102.51

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2019)04-0044-03

随着科技和生活水平的提高、纺织行业的快速发展和升级,绿色制造和智能制造成了行业发展的新动能。此外,人们对服装的要求越来越高,更加注重对服装环保、美观、舒适和功能性等方面的追求,传统纺织服装已不再满足人们对绿色环保、智能的渴望,因此许多新型和功能性纤维被更多地运用到纺织服装领域。蛋白黏胶纤维作为一种天然可降解且绿色环保的新型纤维,保留了黏胶纤维的特性,具有良好的吸湿透气性、手感柔软舒适,富含多种氨基酸组分,对人体肌肤有良好的亲和性^[1]。此外蛋白黏胶纤维的理化性能与黏胶纤维极为相似,常规的燃烧法、显微镜法、熔点法和溶解法难以准确将两者区分开来,尤其对于混纺织物。

然而伴随着蛋白黏胶纤维产品的增多,从企业生产管理、质量控制和市场监管等方面来说势必会产生相应的检测需求,就目前来看,国内相关检测机构对蛋白黏胶纤维的定性定量研究较少,其相应的检测标准和方法也尚未完善,这严重限制了其在纺织领域的应用和发展。

为了更快建立对蛋白黏胶纤维的定性和定量方法,本文阐述了蛋白黏胶纤维的定性方法,包括红外光谱法、红外光谱—含氮呈色法和氨基酸组分分析法,并系统分析了各种方法的优缺点,提出更加科学规范的建议。

1 蛋白黏胶纤维简介

蛋白黏胶纤维是由纤维素纺丝原液与蛋白纺丝原

液共混纺丝工艺制成^[2],具体工艺路线如图1所示。常见的蛋白黏胶纤维主要有大豆蛋白^[3]、蚕蛹蛋白^[4]、柔丝蛋白(水稻蛋白)^[5]、甲醇蛋白^[6]、小麦蛋白^[7]等改性黏胶纤维。

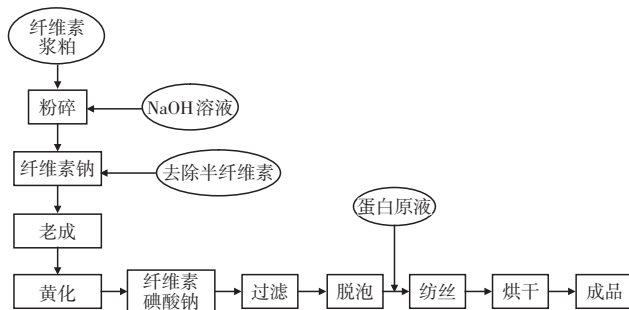


图1 蛋白黏胶纤维生产工艺流程图

蛋白黏胶纤维具有明显的皮芯结构,纵向有明显的凹槽和裂纹,横截面呈锯齿形,类似于黏胶纤维。蛋白黏胶纤维具有良好的物理机械性能,同时具备纤维素纤维的基本特性,又具有蛋白质特性,以大豆蛋白黏胶纤维为例,表1对比了大豆蛋白黏胶纤维、黏胶纤维、铜氨长丝和桑蚕丝的机械性能,由表1可知,大豆蛋白黏胶纤维的密度与黏胶纤维、铜氨长丝相近,但比桑蚕丝大,这是因为大豆蛋白黏胶纤维由大豆蛋白和黏胶原液共混纺丝而成,纤维的回潮率、密度均介于蚕丝和黏胶纤维之间。此外,大豆黏胶纤维的干强和湿强均比黏胶纤维大,但比桑蚕丝小,这是由于这3种纤维的聚合度、取向度和结晶度不同,而且纤维的内部结构和外部形态不同^[8]。其次,蛋白黏胶纤维的各项物理指标均符合织造加工要求,可与棉、莫代尔纤维、莱赛尔纤维、真丝和锦纶等多种纤维混纺,广泛应用于衬衫、内衣等高档面料,具有较好的服用性能。

收稿日期:2019-01-28

作者简介:文 莉(1991-),女,本科,助理工程师,研究方向为纺织品检测与研究,E-mail:lily_wen917@163.com。

* 通信作者:侯兵兵(1991-),男,助理工程师,Email:bingou1123@163.com。

表1 大豆蛋白黏胶纤维与几种纤维的物理机械性能对比^[8-11]

性能	大豆蛋白黏胶纤维	黏胶纤维	铜氨长丝	桑蚕丝
密度/ $g \cdot cm^{-3}$	1.45~1.50	1.48~1.54	1.50	1.33~1.45
干强/ $cN \cdot dtex^{-1}$	2.0~2.2	1.57~2.70	1.6~2.4	3.0~3.5
湿强/ $cN \cdot dtex^{-1}$	1.6~1.8	0.70~0.80	1.0~1.7	2.3~3.1
干断裂伸长/%	15.8~16.8	16~24	10~17	18~25
湿断裂伸长/%	16~18	21~29	15~27	25~30
回潮率/%	12.6	13.8	11.2	9.0

2 蛋白黏胶纤维的定性方法

2.1 红外光谱法

红外光谱法作为高聚物表征和结构性能研究的一种重要手段^[12],近年来在纤维鉴别方面得到了广泛的应用,尤其用于一些新型合成纤维的鉴别。红外光谱法是利用分子可以选择性吸收物质中某些波长的红外线,从而发生能级跃迁,红外光谱仪将分子吸收红外光记录下来,即可获得物质的红外光谱图。此方法可有效地鉴定化合物和测定分子结构,并进行定性分析。

傅科杰^[13]等通过燃烧法、显微镜法、溶解法和红外光谱法4种方法综合鉴别蛋白黏胶纤维,研究结果表明:蛋白黏胶纤维的燃烧状态、纤维的外观形态和溶解特性与黏胶纤维的性能相近,但在显微镜下观察发现蛋白黏胶纤维在浓硝酸作用下会有溶胀现象,而且蛋白黏胶纤维经次氯酸钠溶液处理后残余物的红外光谱图与黏胶纤维的匹配达到87.5%。

张文君^[14]等利用显微镜法、溶解法和红外光谱法对蛋白黏胶纤维进行了定性分析,结果发现蛋白黏胶纤维在酰胺Ⅱ带 1530 cm^{-1} 处有吸收峰,当用 1 mol/L 的次氯酸钠溶液处理蛋白黏胶纤维后,残余物的红外光谱图与再生纤维素纤维的图谱吻合,酰胺Ⅱ带 1530 cm^{-1} 处的特征峰消失,同时测得蛋白黏胶纤维中含有16种氨基酸,含量为23.97%。曾静伟^[15]等也发现蛋白黏胶纤维在 1557.7 cm^{-1} 处左右存在酰胺基团 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 引起的吸收峰,而黏胶纤维没有,此外通过碱液将蛋白质溶解后,特征峰立即消失。

张怡^[16]等对蛋白黏胶纤维、黏胶纤维、桑蚕丝的红外光谱图进行了对比,发现蛋白黏胶纤维比黏胶纤维在 1513.4 cm^{-1} 左右多1个特征峰,而桑蚕丝比蛋白黏胶纤维在 2975.6 cm^{-1} 和 2931.5 cm^{-1} 处多2个特征峰。而且碱液浓度对测定蛋白黏胶纤维中蛋白质含量影响很大,浓度越高,纤维表面原纤化越严重,通过试验可知,蛋白黏胶纤维中的蛋白质在 0.5 mol/L NaClO溶液, $(20 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 持续振荡40 min的条件下可完全溶解,而黏胶纤维基本不溶解,结果误差小于1%。

红外光谱法对蛋白黏胶纤维的定性有一定的作用,尤其对纯蛋白黏胶纤维的定性极为方便,但红外光谱仪仪器昂贵,难以普及,在实际检测中需要一套系统的常规定性鉴别方法。而此方法对蛋白黏胶纤维的混纺产品有一定局限性,当面料中含有多种纤维且难以除去时,此方法并不适用,此外蛋白黏胶纤维与黏胶纤维的图谱极为相似,当面料中含有涂层、粘合剂、浆料等物质时红外光谱图也会存在一定偏差。

2.2 红外光谱—含氮呈色法

随着对红外光谱法研究的深入,研究发现,红外光谱法并不具有普遍适用性。而采用多种方法相互佐证更有利于蛋白黏胶纤维的定性研究。黄硕^[17]等利用燃烧法、显微镜法、溶解法、红外光谱法和含氮呈色法5种方法对蛋白黏胶纤维综合定性,试验结果表明,蛋白黏胶纤维的燃烧状态和外观形态与黏胶纤维相似,在 0.3 mol/L 次氯酸钠溶液中 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下溶解30 min,结果有所不同,蛋白黏胶纤维部分溶解,而黏胶纤维不溶。此外依据FZ/T 01057.5—2007^[18]的试验程序可以发现,装有蛋白黏胶纤维的试管口红色石蕊变蓝,而黏胶纤维并无明显变化。同时通过红外光谱法可以发现,蛋白黏胶纤维在 1550 cm^{-1} 处存在吸收峰,而黏胶纤维没有。

采用红外光谱—含氮呈色法可以为红外光谱法提供参考依据,但此方法仅适用于纯蛋白黏胶纤维的定性,对于混纺织物仍无法准确定性,尤其混纺织物含有蛋白质类、残余物为非蛋白黏胶纤维的混纺织物,如毛/蛋白黏胶纤维、棉/蛋白黏胶纤维、麻/蛋白黏胶纤维/聚酯纤维、丝/蛋白黏胶纤维等混纺织物。

2.3 氨基酸组分分析法

采用液相色谱法,在特定条件下,使纤维中蛋白质分解的氨基酸分化后的成分得到分离,生成相应的氨基酸色谱峰,与氨基酸标准谱图对比,从而证实蛋白黏胶纤维含有氨基酸组分,同时也可区分黏胶或三聚氰胺等纤维。

金维维^[19]等建立了OPA(邻苯二甲醛)和FMOC(9-芴甲基氯甲酸酯)试剂联用柱前衍生的高效液相色谱分析方法,35 min内18种常见氨基酸均可获得较好的分离,在一定浓度范围内,氨基酸的峰面积与浓度的线性相关系数 R^2 在 $0.9906\sim 0.9998$ 之间,相对标准偏差为 $2.02\%\sim 5.45\%$ ($n=5$)。同时还测定了蚕蛹蛋白中氨基酸的组成及含量。该试验方法准确可靠、重复性好,可用于蛋白黏胶纤维中氨基酸含量的测定。

林金美^[20]等采用高效液相色谱—二极管阵列检测器(HPLC-DAD)对蛋白黏胶纤维中氨基酸含量进

行研究,通过酸水解、衍生的方法,16种氨基酸相对偏差小,回收率高,对蛋白黏胶纤维中氨基酸含量进行5次检测,结果显示氨基酸的相对标准偏差为1.27%~9.63%,该方法各峰分离较好,准确度和精密度都较高,可作为一个理想的氨基酸检测分析方法。

叶卉^[21]利用氨基酸自动分析仪对珍珠纤维进行氨基酸组分分析,可以快速检测氨基酸种类和氨基酸含量。结果表明,珍珠纤维含有14种以上氨基酸,而黏胶纤维不含有氨基酸。

采用氨基酸组分分析法是3种定性方法中最为有效的定性方法,适用范围广,操作简单,准确度高,但是其检测成本较高,设备昂贵,尤其对含蛋白质类的混纺织物的定性具有一定的局限性。

3 结语

蛋白黏胶纤维属于一种新型纤维,相关定性定量方法研究较少,而且尚未形成系统的定性定量方法。本文阐述了目前国内常见的3种蛋白黏胶纤维的定性方法,指出了各种方法的优缺点。值得注意的是,上述3种方法对形成统一的定性方法还有一定差距,难点在于:一方面,由于蛋白黏胶纤维的外观形态和化学性能与黏胶纤维相似,混纺织物中如何快速准确分辨出是否含有蛋白黏胶纤维;另一方面,对于含有蛋白质类的混纺织物,两者如何准确定性定量。总之,蛋白黏胶纤维定性方法值得深入研究。

参考文献:

- [1] 吕汶骏,赵钟兴,廖丹葵,等. 蚕蛹蛋白及其水解产物中氨基酸组成分析[J]. 食品科学, 2012, 33(12):228-232.
- [2] 杨莉,毕松梅. 两种蛋白质改性纤维素纤维的结构分析[J]. 棉纺织技术, 2014, 42(12):13-15.
- [3] 张瑞文,章伟. 大豆蛋白/黏胶共混纤维的结构与性能[J]. 纤维素科学与技术, 2007, 15(2):49-52.
- [4] 赵学玉,丁莉燕,赵娜,等. 蚕蛹蛋白黏胶纤维性能分析[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2017, 34(4):102-

- 105.
- [5] 刘玉磊. 柔丝蛋白纤维的结构与性能[J]. 毛纺科技, 2011, 39(3):32-35.
- [6] 刘东奇,王喆,王翔,等. 甲醇蛋白改性黏胶纤维的结构与性能[J]. 纺织学报, 2016, 37(9):12-15.
- [7] 赵博. 小麦蛋白黏胶纤维混纺工艺设计和产品的开发[J]. 浙江纺织服装职业技术学院学报, 2015, 14(1):19-22.
- [8] 林绍建,奚柏君,兰建武. 再生蚕丝蛋白纤维的性能研究[J]. 棉纺织技术, 2011, 39(8):18-21.
- [9] 武红艳,罗伟国,李扬. 二醋片和醋酸长丝的市场分析及前景展望[J]. 合成纤维, 2012, 41(8):10-13.
- [10] 马君志,葛红,穆晓梅. 醋酸纤维工业的发展现状[J]. 上海纺织科技, 2006, 34(9):15-17.
- [11] 姜岩,隋淑英,姜丽. 大豆蛋白/黏胶共混纤维及其性能[J]. 纺织学报, 2006, 27(2):71-73.
- [12] 李汝勤,宋钧才,黄新林. 纤维和纺织品测试技术[M]. 上海:东华大学出版社, 2015.
- [13] 傅科杰. 蚕蛹蛋白纤维定性分析方法研究[J]. 纺织科技进展, 2007, (6):52-54.
- [14] 张文君,朱庆芳,沈美华. 蚕丝蛋白共混再生纤维素纤维分析方法的探讨[J]. 上海毛麻科技, 2013, (3):34-40.
- [15] 曾静伟,沈兰萍,奚柏君. 再生蚕丝蛋白纤维的结构研究[J]. 天津工业大学学报, 2009, 28(6):35-38.
- [16] 张怡. 再生蚕丝蛋白纤维的定性定量分析[J]. 上海毛麻科技, 2011, (3):28-30.
- [17] 黄硕,王彩云,陈安城,等. 蚕蛹蛋白黏胶纤维与黏胶纤维定性定量分析探讨[J]. 质量技术监督研究, 2014, (4):50-54.
- [18] 纺织纤维鉴别试验方法 第5部分:含氯含氮呈色反应法:FZ/T 01057.5-2007[S].
- [19] 金维维,赵钟兴,刘旭辉,等. 蚕蛹蛋白氨基酸含量的高效液相色谱法测定[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(3):537-539.
- [20] 林金美,黄硕,王彩云. 高效液相色谱法检测蛋白改性纤维中的氨基酸[J]. 广州化工, 2017, (1):94-96.
- [21] 叶卉. 珍珠纤维鉴别方法的研究及检验标准的建立[D]. 上海:东华大学, 2007.

Research Progress on Qualitative Methods of Protein Viscose Fiber

WEN Li, HOU Bing-bing*, HUANG Yi-jing, LIU Peng

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200040, China)

Abstract: In order to establish a qualitative detection method for protein viscose fiber, three common qualitative methods for protein viscose fiber were systematically described, including infrared spectroscopy, infrared spectroscopy-nitrogen containing coloring method and amino acid component analysis method. The qualitative methods of protein viscose fiber were summarized. The advantages and disadvantages of various methods were pointed out. It was proposed that the qualitative study of protein viscose fibers in blended fabrics should be emphasized in the future.

Key words: protein viscose fiber; detection; qualitative methods