

文章编号: 0253-9721(2008)02-0007-04

土壤埋降解后丝素纤维的微观结构和力学性能

张小英

(苏州经贸职业技术学院, 江苏 苏州 215009)

摘要 分析了丝素纤维在土壤中埋降解后的形态结构、结晶结构、分子构象以及力学性能的变化, 并与涤纶纤维进行对比分析。研究表明: 经过 2 个月以上的埋降解后, 丝素纤维的表面出现了坑穴, 且埋降解时间越长坑穴的数量越多, 尺寸也增大, 6 个月后纤维的强力和伸长都下降了 90% 左右, 9 个月时纤维已经完全降解; 埋降解后, 丝素纤维的结晶度没有显著的变化, 但分子的构象有向 α 螺旋和无规卷曲转化的趋势。

关键词 丝素纤维; 生物降解; 聚集态结构; 力学性能

中图分类号: TS 102.3 文献标识码: A

Microstructures and mechanical properties of silk fibroin fibers after soil-burial biodegradation

ZHANG Xiaoying

(Suzhou Institute of Trade and Commerce, Suzhou, Jiangsu 215009, China)

Abstract The silk fibroin fibers buried in soil for several months were measured and analyzed in surface shape, crystal structure, molecular conformation and mechanical properties, and compared with polyester fibers. The results revealed that there were some delves in the surface of silk fibroin fibers buried in soil for above two months, and the numbers and sizes of delves increased with burial time. After being buried in soil for 6 months, the strength and strain at break of silk fibers decreased to about 10% of a control sample's, and the fibers were completely degraded when burial time was 9 months. The crystallinity of biodegraded silk in soil was almost unchanged, however, the molecules tended to be α helix and random coil structures.

Key words silk fibroin fiber; biodegradation; morphology; mechanical property

天然纤维具有良好的可生物降解性, 长期以来天然纤维制品废弃物对环境所带来的负荷问题并没有得到充分的重视。有关高聚物材料的回收再利用以及降解性能的研究基本都是局限于聚酯、塑料等合成高聚物^[1-3], 对丝素纤维生物降解性能的研究, 主要是以将其用做生物医用材料为基础的在放线菌酶等作用下的降解行为^[4]。事实上, 天然纤维虽然在一定的条件下可生物降解, 但是因纤维的化学组成、分子量大小以及聚集态结构的不同, 它们的降解行为存在较大的差异。纤维素纤维能被许多微生物, 包括需氧和厌氧的真菌或细菌分解^[5]。一般认为, 丝素纤维因分子量比较大、结晶度和取向度好, 在自然界中相当稳定不易降解^[6]。

迄今为止, 关于丝素纤维在土壤中埋降解的研究很少, 但是随着蚕丝织物、丝绵被等消费量的日益增加和服装穿着周期的缩短, 如何处理丝素纤维的废弃物, 已经成为一个迫切需要解决的问题。将它们回收再加工为新的纺织品或其他形式的日常用品当然不失为一种有效的途径, 不过这种加工过程不仅复杂, 而且可能会带来新的环境污染。如果能利用丝素纤维在土壤中的降解特点, 通过简单的处理将其加工为非织造布状的农用地膜是十分有意义的。

为此, 本文研究了蚕丝织物埋于土壤中不同时间后的微观结构特征和力学性能, 并与涤纶织物进行了比较, 以分析丝素纤维在土壤中的降解行为, 为丝素纤维的再生利用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 材料

选用蚕丝双绉织物和纯涤纶织物为试样, 每个试样规格为长30 cm, 宽5 cm, 各 3 块。

1.2 实验方法

1.2.1 土壤填埋

在苏州地区的水文地理环境条件下, 采取在自然环境中的土埋法进行实验。将实验材料在初秋的 9 月埋入地下约30 cm处, 该处土壤较黏, 湿度较大, 温度随季节而有变化。2 个月、6 个月、9 个月后将试样取出, 经皂液洗涤后自然晾干。

1.2.2 纤维微观结构的测定

将固定于试样台上的纤维喷金处理, 用日立 S-4700型扫描电子显微镜观察并记录其形态。

将纤维剪成粉末状, 用荷兰 PAN alytical 公司的 X'pert pro MPD system X-射线衍射仪测定其 X 射线衍射强度曲线, CuK α 靶, $\lambda = 0.154$ nm, 电压40 kV, 电流30 mA, 衍射角范围 5°~ 45°; 采用 KBr 压片法在美国 Nicolet5700 型红外光谱仪上测定试样的红外吸收光谱图, 测试光谱范围为4 000~ 500 cm⁻¹, 光谱分辨率优于0.25 cm⁻¹。

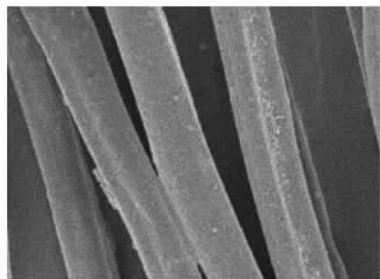
1.2.3 纤维拉伸力学性能的测定

从织物中小心地取出经纱, 在标准大气条件下平衡24 h后, 用 Instron 3365 电子强力仪测试其断裂强力和断裂伸长率。试样夹持部分长度为100 mm, 拉伸速度为100 mm/min, 每一试样测定 30 次。

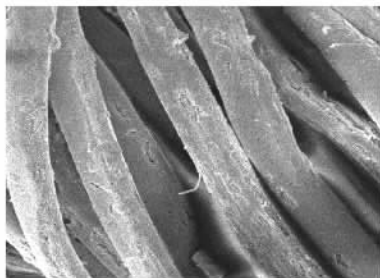
2 结果与分析

2.1 填埋降解后丝素纤维的形态结构

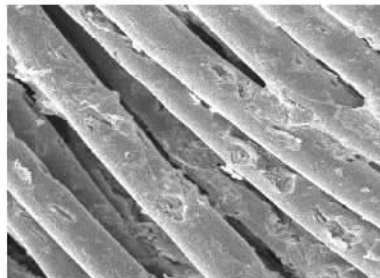
图 1(a)~ 图 1(c)分别示出取自实验用蚕丝织物中经纱的纤维填埋前以及填埋 2 个月和 6 个月后的纵向表面形态, 图 1(d)中的试样为填埋 9 个月后的涤纶纤维。由图可以看到, 经过 2 个月的填埋后, 丝素纤维的表面开始出现微小的坑穴, 到 6 个月时坑穴的数量和尺寸都大大增加, 填埋时间达到 9 个月, 发现蚕丝织物被完全降解, 在填埋区域只有星星点点的织物碎末, 已经无法提取完整的纱线或纤维。与此相反, 涤纶织物即使经过 9 个月的填埋还是保持着与原样(图略)相同的光滑表面, 填埋 2 个和 6 个月其表面也没有被降解的痕迹(图略)。这一研究结果与文献[7]的一致, 他们将蚕丝加捻纱埋



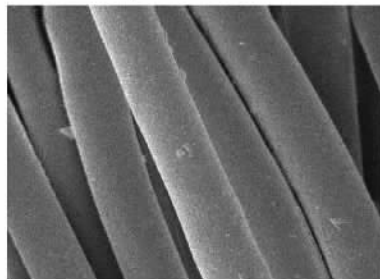
(a) 丝素原样



(b) 填埋 2 个月丝素



(c) 填埋 6 个月丝素



(d) 填埋 9 个月涤纶

图 1 填埋前后丝素与涤纶纤维的 SEM 照片($\times 1\ 500$)

Fig.1 SEM images of silk fibroin fiber and polyester fibers ($\times 1\ 500$). (a) Control silk fiber; (b) Silk fiber embedded for 2 months; (c) Silk fiber embedded for 6 months; (d) Polyester fiber embedded for 9 months

入土中 1 个月时, 其纤维的外观形态和质量没有太大变化, 但 2 个月纤维表面出现一些微小孔穴, 截面积下降了 30%左右。由此可见, 在土壤中的微生物和昆虫如甲壳虫、白蚁等的作用下, 丝素纤维表面的物质被部分啃噬。水分以及细菌、真菌等微生物的作用是否会引起丝素纤维聚集态结构的变化, 可通过分析在土壤中的填埋时间对丝素纤维的聚集态结构的影响获得答案。

2.2 埋埋后丝素纤维的聚集态结构

图2示出经过不同时间的土壤埋埋后丝素纤维的X射线衍射强度曲线。可以看到,随着埋埋时间的增加,主要的 β 折叠结构 silk II 特征衍射峰,即 20.4° 附近的最强峰、 9.4° 处的弱强度峰和 24.5° 附近的中等强度衍射峰^[8]基本没有变化,而且衍射强度也基本相同,说明经过几个月的埋埋后,丝素纤维的结晶度没有根本性的变化,但是经过埋埋后试样的

衍射曲线上出现了2个 α 螺旋结构的 silk I 衍射峰,它们分别位于 26.8° 和 29.4° 附近。丝素被埋埋入土壤中后,在水分以及微生物的作用下,分子链将发生一定程度的降解,分子间的相互作用下降,丝素纤维中分子运动的活化能下降,因此有部分分子链由 β 折叠向 α 螺旋或无规卷曲的构象转变,这种结构的改变在图3所示的丝素纤维红外光谱图上也得到了反映。

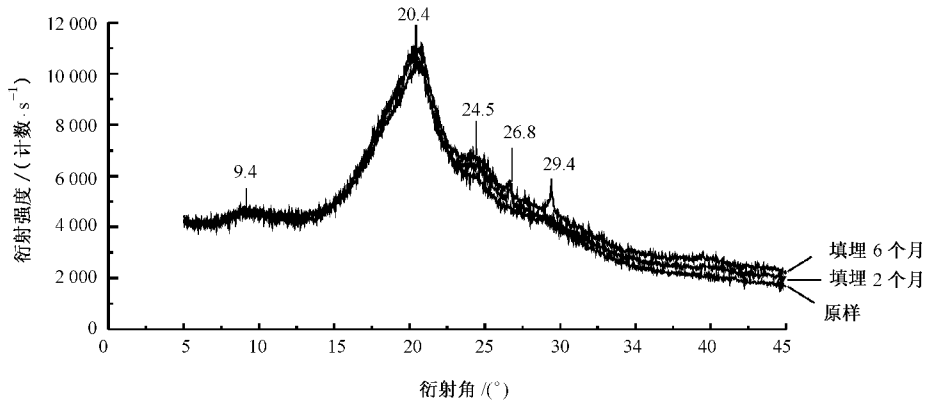


图2 经过不同时间的土壤埋埋后丝素纤维的X射线衍射强度曲线

Fig.2 X-ray diffraction intensity curves of silk fibroin fibers embedded in soil for different time

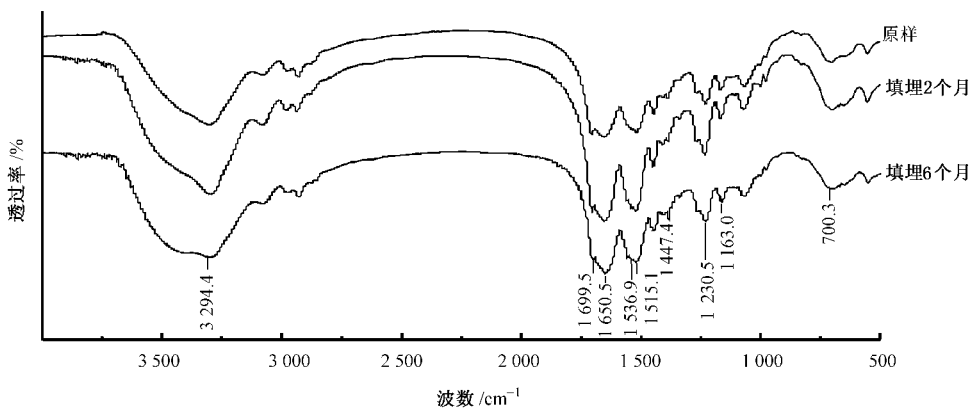


图3 经过不同时间土壤埋埋的丝素纤维的红外光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of silk fibroin fibers embedded in soil for different time

在丝蛋白纤维的红外光谱图上,酰胺 I 区域 $1\ 700$ 、 $1\ 652\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰分别归属于 β 折叠和 α 螺旋/无规卷曲结构的分子;而在酰胺 II 区域 β 折叠分子的吸收峰位于 $1\ 520\ \text{cm}^{-1}$ 附近, α 螺旋/无规卷曲结构分子的吸收峰位于 $1\ 540\ \text{cm}^{-1}$ 附近;酰胺 III 区域在 $1\ 240$ 、 $1\ 230\ \text{cm}^{-1}$ 附近分别有 β 折叠和 α 螺旋结构的红外吸收峰;酰胺 III 区域 $1\ 160\ \text{cm}^{-1}$ 附近和酰胺 IV 区域 $700\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰都归属于 β 折叠结构^[9]。从图3所示的3种试样的丝素纤维的

红外光谱图上可以看到,虽然这3种试样中都含有 β 折叠和 α 螺旋/无规卷曲结构的分子,但还是存在着一些区别,经过埋埋后的试样与原样相比,其红外光谱曲线在酰胺 II 区域的 $1\ 540\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了多个反映 α 螺旋或无规卷曲结构的分裂峰。这意味着经过埋埋后,降解的丝素纤维其分子构象有逐渐向无规或 α 螺旋结构转化的趋势。

2.3 埋埋降解后丝素纤维的力学性能

纤维外观形态和聚集态结构的变化必然会导致

其力学性能的下降,图 4 所示为经过不同时间填埋后丝素纤维的断裂强力及断裂伸长率变化情况。实验结果表明,丝素纤维微观结构的变化对其拉伸性能带来了很大的影响。随着填埋时间的增加,断裂强力和断裂伸长率都急剧下降,6 个月时纤维的断裂强力和断裂伸长率分别下降了 84% 和 91%,而 9 个月后,丝素纤维完全降解。另一方面,在同样条件下涤纶纤维的力学性能变化很小,填埋 6 个月后,断裂强力和断裂伸长率分别下降了 9% 和 14%。由此可见,丝素纤维以裸露状态填埋于土壤中,经过半年以上的时间就可基本降解并融合于土中。这可能是丝素纤维被土壤中的微生物分解后一方面增加了水分,另一方面增加了微生物所需的氮和碳源的供给促使其繁殖,导致在填埋 2 个月后丝素纤维的强力下降明显,而涤纶纤维含有苯环、疏水性基团等,难以被微生物侵蚀,不易被降解。

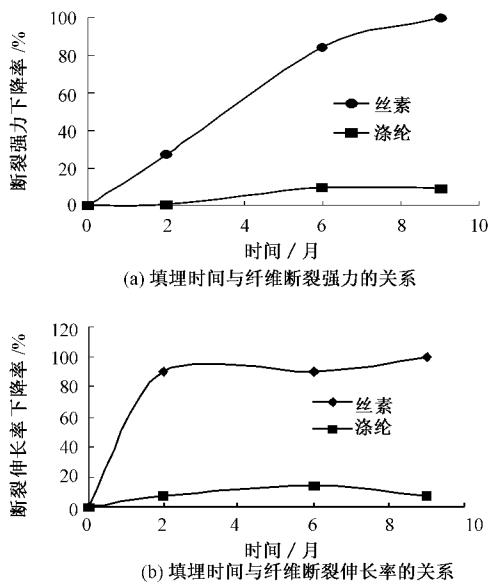


图 4 填埋后丝素纤维断裂强力和伸长率的变化及与涤纶的比较

Fig. 4 Tensile strength (a) and elongation ratio (b) of silk fibroin fibers embedded in soil for different time and comparison with polyester fibers

3 结 论

将蚕丝织物在土壤中填埋 2 个月,因受到微生物降解以及一些昆虫的咬噬作用,丝素纤维表面出现了坑穴,且随着填埋时间的增加坑穴的数量增多,尺寸也增大,导致纤维的强力和伸长能力急剧下降;同时,填埋于土壤中后,虽然丝素纤维的结晶度没有显著的变化,但由于在水分以及微生物等的作用下分子链发生一定程度的降解,分子的构象有向 α 螺旋和无规卷曲转化的趋势。

FZXB

参考文献:

- [1] 周加雄. 可焚烧可降解聚乙烯薄膜的光-生物降解性能研究[J]. 福建化工, 2004(1): 16 - 18.
- [2] 张东平, 吴岳英, 夏春娟. 淀粉-丙烯酸接枝共聚物的生物降解研究[J]. 上海大学学报: 自然科学版, 2002, 8(3): 261 - 265.
- [3] 张健飞, 王晓春, 巩继贤, 等. 微生物对涤纶丝及合成单体的降解初探[J]. 纺织学报, 2003, 24(3): 58 - 60.
- [4] 左保齐, 吴微宇. 生物可降解再生丝素纤维的研究[J]. 丝绸, 2004(10): 14 - 18.
- [5] 钟世云, 许乾慰, 王公善. 聚合物降解与稳定性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 52 - 57.
- [6] Gregory H, Altman, Frank Diaz, et al. silk matrix for tissue engineered anterior cruciate ligaments [J]. Biomaterials, 2002, 23: 4131 - 4141.
- [7] Yoshio Ishiguro, Yaping Zhou, Fumiaki Tajima. Analysis of biodegradability of silk embedded in soil using image processing[D]. Suzhou: Soochow University, 2000: 109 - 114.
- [8] 李明忠, 吴微宇. 再生丝素固体的微细结构[J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2002, 28(4): 28 - 33.
- [9] 潘志娟. 蜘蛛丝优异力学性能的结构机理及其模化[D]. 苏州: 苏州大学, 2002.