

· 分析探讨 ·

各茧层桑蚕丝纤维的结构和性能特点

周岚, 邵建中, 郑今欢, 汪丽娜

(浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310033)

摘要 应用扫描电镜、红外光谱、热分析、氨基酸分析等方法研究各茧层桑蚕丝纤维在形态结构、化学结构和微细结构上的差异, 并比较分析各茧层蚕丝的练减率和活性染料的染色性能。结果表明, 各茧层蚕丝纤维的径向尺寸和练减率有明显差异; 各茧层蚕丝丝素蛋白的氨基酸组成种类相同但含量不一; 各茧层蚕丝纤维的微细结构和热性能有一定差异。

关键词 蚕丝; 纤维结构; 氨基酸; 练减率; 活性染料

中图分类号: TS 102.33 文献标识码: A 文章编号: 0253-9721(2005)02-0021-04

Structure and properties of mulberry silk fiber in different cocoon layers

ZHOU Lan, SHAO Jianzhong, ZHENG Jin huan, WANG Li na

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou, Zhejiang 310033, China)

Abstract The differences in morphological structure, chemical constitution and micro-structure of silk fiber in different cocoon layers were studied using a range of analytical techniques, scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy in ATR mode (FTIR-ATR), differential scanning calorimetry (DSC), amino acid analysis; The degumming loss percentage and the dyeing behavior with reactive dyes of the silk fibers in different cocoon layers were investigated. The results show that there are obvious differences in radial size and degumming loss percentage of silk fibers in different cocoon layers. Amino acid composition of silk fibroin in different cocoon layer is identical in category but different in content. There are some differences in micro-structure and thermal property of silk fiber among different cocoon layers.

Key words silk; fiber structure; amino acid; degumming loss percentage; reactive dye

蚕丝纤维在分子结构和超分子结构上的差异直接决定或影响蚕丝蛋白的理化性能和蚕丝织物的加工、服用性能。

众多的研究者已分析比较了不同国家、不同品种的蚕丝纤维在结构和性能上的差异^[1-2]以及染色性能上的差异^[3,4]。然而, 对于同一蚕茧的不同茧层之间的蚕丝纤维的结构与性能差异尚无系统深入的研究。

本文研究了脱胶前后各茧层蚕丝纤维在形态结构、化学结构和微细结构上的差异, 以及这些结构差异对于桑蚕丝的精练脱胶和活性染料染色等染整性能的影响, 以期更全面地揭示蚕丝复杂的结构和性能特点, 并为蚕丝纤维更深层次的改性及开发更合理的加工技术提供一定的理论指导。

1 实验部分

1.1 实验材料

2002 年浙江产春茧。

1.2 实验方法

1.2.1 各茧层脱胶精练 参见文献[5]的方法。

1.2.2 SEM 分析 应用 JSM5610LV 扫描电镜对脱胶前后的各茧层蚕丝纤维进行纵向和横截面形态的观察, 并用 Smile View 软件, 在 SEM 图像上进行径向尺寸测量。每一茧层各随机抽取 15 根纤维进行纵向 SEM 拍摄, 每一纤维的 SEM 图像上测 10 个径向尺寸, 取其平均值。横截面切片: 应用哈氏切片器, 火棉胶固定。

1.2.3 DSC 分析 应用 PYRIS Diamond DSC 仪进行

热性能分析。测试条件： N_2 (99.99%) 氛围；升温速率： $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.2.4 FTIR-ATR 分析 应用 Perkin Elmer 傅里叶变换红外光谱分析仪，辅之以衰减全反射附件，进行红外光谱分析。全反射棱镜由 ZnSe 晶体制成，测试条件：反射角 45° ；扫描次数 16 次，分辨率 4 cm^{-1} 。

1.2.5 氨基酸分析 试样(烘干并精确称量)在 6 mol/L HCl 中真空封管后，于 $(110 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 下水解 24 h，过滤后定容，用日立 835-50 型氨基酸自动分析仪进行氨基酸组成和含量测定。

1.2.6 染色 用 2% (对织物重) 浓度的乙烯砷型活性染料，在中性或弱碱性浴中以常规染色方法染色^[6]。应用 SF600 型 Data Color 电子测色配色仪，测定染色后(经皂煮) 丝纤维的表面颜色深度 K/S 值。

2 结果与讨论

2.1 各茧层蚕丝纤维的形态及径向尺寸

蚕丝纤维纵向 SEM 图像上的尺寸测量如图 1 横线所示，纤维横截面 SEM 图像上的尺寸测量则如图 2 线条所示(大致为蚕丝截面钝三角形的一个顶点到对边的高)，所得结果列于表 1 2。

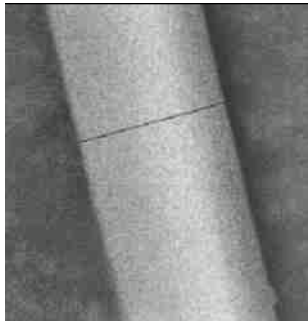


图 1 脱胶蚕丝纤维 SEM 图像
($\times 1000$)

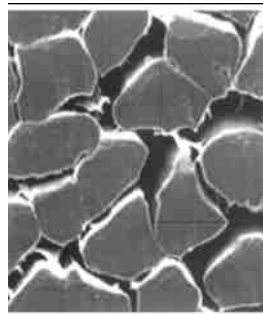


图 2 脱胶蚕丝纤维横截面
SEM 图像($\times 1000$)

表 1 不同茧层蚕丝纤维径向尺寸(纵向 SEM) μm

状态	茧层	径向尺寸	脱胶前后径向尺寸变化
未脱胶	内茧层	11.67	—
	中茧层	15.00	—
	外茧层	15.39	—
脱胶	内茧层	10.20	1.47
	中茧层	10.77	4.23
	外茧层	9.93	5.46

表 2 脱胶后不同茧层蚕丝纤维的径向尺寸(横截面 SEM) μm

内茧层	中茧层	外茧层
10.91	11.35	9.62

由表 1 可见，无论是否经过脱胶处理，各茧层的蚕丝纤维径向尺寸均有明显差异。未脱胶时，径向

尺寸排列次序为：外茧层 > 中茧层 > 内茧层；经精练脱胶后，径向尺寸排列次序则为：中茧层 > 内茧层 > 外茧层。脱胶前后径向尺寸变化为：外茧层 > 中茧层 > 内茧层，这意味着桑蚕丝由外层到内层丝胶含量逐层递减。

由表 2 可知，丝纤维横截面 SEM 图像上测得的脱胶后各茧层蚕丝纤维的径向尺寸与表 1 显示的纤维纵向 SEM 图像上测得径向尺寸略有差异，这归因于 2 种方法测量位置不尽相同。然而，2 种方法测得的由外到内各茧层蚕丝径向尺寸的变化趋势完全一致，这进一步验证了表 1 揭示的各茧层蚕丝径向尺寸的排列次序。

2.2 各茧层丝素蛋白的氨基酸组成分析

各茧层丝素蛋白的氨基酸组成见表 3。

表 3 各茧层丝纤维氨基酸组成 $\text{g}/100\text{ g}$

氨基酸	内茧层	中茧层	外茧层
甘氨酸	32.6066	34.3907	32.9218
丙氨酸	29.2176	29.2800	29.7016
缬氨酸	2.8282	2.8622	2.8255
亮氨酸	0.6053	0.5835	0.6224
异亮氨酸	0.9573	0.9130	0.964
丝氨酸	10.8201	11.2906	11.7261
苏氨酸	1.1072	1.0638	1.1075
天门冬氨酸	2.5549	2.5710	2.5038
谷氨酸	2.3077	2.3079	2.3081
赖氨酸	0.4615	0.5155	0.5655
精氨酸	0.8825	0.8709	1.0573
组氨酸	0.2847	0.2671	0.2925
苯丙氨酸	1.1338	1.1226	1.1621
酪氨酸	10.7181	10.7217	10.7235
甲硫氨酸	0.1319	0.0988	0.1192
胱氨酸	0.4735	0.5031	0.4503
脯氨酸	0.0000	0.2980	0.3916

注：色氨酸在酸水解时被破坏，故未测定。

由表 3 知，各茧层蚕丝素蛋白的氨基酸组成相同，但含量有一定差别。显然，所有的碱性氨基酸在外茧层中的含量较高；芳香族氨基酸在外茧层中含量最高；羟基氨基酸在外茧层中含量最高。

蚕丝纤维上的氨基和羟基是丝素大分子与活性染料形成共价键合的反应性基团^[7]。外茧层富含侧链上具有氨基和杂环氨基的碱性氨基酸，也富含具有醇羟基和酚羟基的羟基氨基酸，意味着外茧层的丝素分子易与活性染料反应成键。

芳香族氨基酸的侧链较大，不易进入丝纤维的晶区^[8]。外茧层富含苯丙氨酸、酪氨酸这些芳香族氨基酸，这也意味着外茧层丝素的结晶度可能相对

较低。

2.3 各茧层蚕丝素红外光谱 (FTIR-ATR) 分析

FTIR-ATR 是一种表面敏感的分析技术, 本文采用 FTIR-ATR 和二次微分谱图分析技术^[9-13] 对各茧层蚕丝素的结晶情况进行研究分析, 见表 4。

表 4 不同茧层丝蛋白纤维的红外光谱分析

茧层	结晶度	
	$A_{1263} \text{ cm}^{-1} / (A_{1230} \text{ cm}^{-1} + A_{1263} \text{ cm}^{-1})$	
内茧层	47.7	
中茧层	45.4	
外茧层	44.1	

图 3 显示各茧层蚕丝素红外光谱的酰胺 I 带、II 带和 III 带无明显差别。表 4 数据则说明各茧层丝素的结晶度均在 40% ~ 50% 之间, 由外到内丝素结晶度略呈提高趋势。

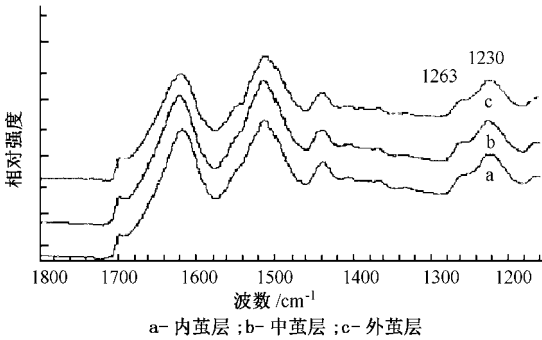


图 3 各茧层丝纤维的衰减全反射傅里叶变换红外光谱图

2.4 各茧层蚕丝素 DSC 分析

各茧层蚕丝素的热历程如图 4 所示。100 °C 附近的吸热峰归因于蚕丝吸附水的蒸发吸热, 325 °C 左右的吸热峰则归因于丝素的分解吸热, 约在 300 °C 左右丝素开始分解, 这与 Tsukada^[14] 等的 DSC 研究结果基本一致; 图上没有明显的玻璃化转变迹象。

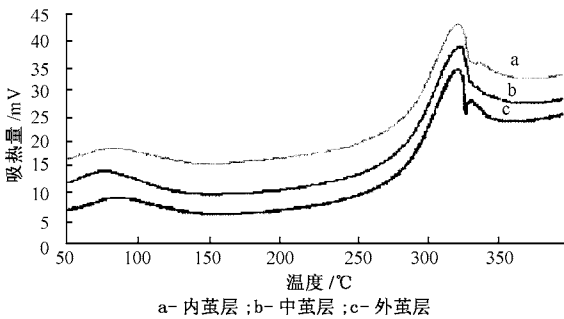


图 4 各茧层丝蛋白纤维的 DSC 曲线

由图 4 和表 5 知, 各茧层间的分解温度差别不大, 但分解焓差别显著; 中茧层丝素的分解温度最高, 分解焓最大, 而外茧层丝素的分解温度最低, 分解焓最小。这表明中茧层丝素分子可能有较强的分子间作用力, 以致有较高的耐热稳定性。

表 5 各茧层丝蛋白纤维 DSC 分析

茧层	分解温度/ °C	分解焓/(J·g ⁻¹)
内茧层	323.9	631.4
中茧层	324.9	662.0
外茧层	322.3	582.4

2.5 各茧层茧丝的练减率

图 5、6 分别显示各茧层茧丝的练减率变化和茧层脱胶前后丝纤维径向尺寸之差的变化情况, 由两图可知练减率由外到内逐层递减的趋势与各茧层脱胶前后丝纤维径向尺寸的变化趋势完全一致, 并且两者的变化情况就其本质而言皆是反映各茧层的丝胶含量的变化。文献记载的桑蚕丝练减率一般为 23%, 通常也以此来评价脱胶是否完全。然而, 本文结果表明, 各茧层之间的练减率存在显著差别, 因而仅用练减率是否达到或接近 23% 来评价脱胶程度是不够确切的。

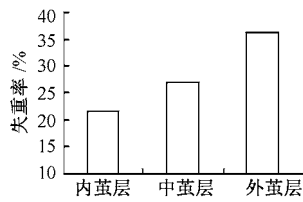


图 5 各茧层脱胶率

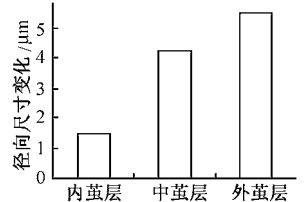


图 6 蚕丝脱胶前后纤维径向尺寸变化

2.6 各茧层蚕丝的活性染料染色性能

由表 6 可见, 各茧层蚕丝纤维在中性或碱性浴中用活性染料染色后, 丝纤维的表面颜色深度 K/S 值均为外茧层大于中茧层与内茧层, 这表明外茧层纤维含有较多的羟基、氨基等亲核基团, 与活性染料的键合几率高, 染色的得色量相应较高。这一结果与表 3 所示的各茧层氨基酸分析的结果相吻合。

表 6 不同茧层丝蛋白纤维 K/S 值

茧层	K/S (中性浴)	K/S (碱性浴)
内茧层	10.5	9.3
中茧层	9.9	12.05
外茧层	14.4	15.0

注: 皂煮后的 K/S 值。

外茧层蚕丝用活性染料染色的 K/S 值明显高于中茧层和内茧层蚕丝, 究其原因可能部分归因于外茧层蚕丝的无定型区比例相对较大, 这也与氨基酸分析和红外光谱分析的结果相一致。在碱性浴中, 羟基和氨基均为较强的亲核基团, 而在中性浴中, 羟基的亲核能力削弱, 故本实验弱碱浴染色的得色量较中性浴染色低。

(下转第 29 页)

3 结 论

SEM 分析表明桑蚕丝纤维的径向尺寸是不均一的;脱胶前后丝纤维径向尺寸的变化从外到内逐层递减。氨基酸分析表明各茧层蚕丝丝素蛋白的氨基酸组成种类相同但含量不一,红外光谱和差热分析表明各茧层蚕丝的微细结构和热性能有一定差异。

参考文献:

[1] Nadiger G S, Halliyal V G. Relation between structure and properties of natural silk[J]. Colourage ,1984 ,(10) :23 - 32 .
[2] Otterburn M S. The chemistry and reactivity of silk[A]. In: Aaquith R Seds . Chemistry of Natural Protein Fibers[C]. New York : Plenum Press Inc ,1977 .53 .
[3] 杨斌,李茂松.不同品种蚕丝素微细结构的研究[J].浙江丝绸工学院学报,1992,9(4) :16 - 21 .
[4] 冯振平,李茂松.丝素微细结构对染色性能的影响[J].浙江丝绸工学院学报,1995,12(1) :14 - 17 .
[5] 周庭森.蛋白质纤维制品的染整[M].北京:纺织工业出版社,2002.120 .
[6] 周庭森.蛋白质纤维制品的染整[M].北京:纺织工业出版社,2002.173 .

[7] Nalankilli G. Reaction mechanism of reactive dyes with silk[J]. American Dyestuff Reporter,1994,83(9) :28 - 34 .
[8] Robson R. Silk : composition , structure , and properties[A]. In : Lewin M, Pearce E M. Handbook of Fiber Chemistry[C]. New York : Marcel Dekker Inc ,1998 .415 .
[9] Douthwaite F J, Lewis D M. The formation of cysteine-s-sulfonate groups in wool and the effect on shrink resistance[J]. J Soc Dyers & Colourists ,1994,110 :30 - 36 .
[10] Church J S, Corino G L, Woodhead A L. The analysis of merino wool cuticle and cortical cells by Fourier transform Raman spectroscopy [J]. Biopolymer,1997,42(1) :7 - 17 .
[11] Thomas F K, Harold M F. Determination of the global secondary structure of protein by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy [J]. Trends in Food Science & Technology,1993,(4) :169 - 174 .
[12] Shao J, Liu J, Zheng J, et al. X-ray photoelectron spectroscopic study of silk fibroin surface[J]. Polymer International ,2002,51(12) :1479 - 1483 .
[13] Zheng J, Shao J, Liu J. Studies on distribution of amino acids in silk fibron[J]. ACTA Polymerical SINICA,2002,(6) :818 - 823 .
[14] Masuhiro Tsukada, Hideki Shiozaki, Yoko Goto, et al. Physical-properties of silk fibers treated with ethylene-glycol diglycidyl ether by the pad batch method[J]. Journal of Applied Polymer Science ,1993 ,(50) :1841 - 1849 .