

# 蚕丝纤维的微孔生成及性能研究

陈宇岳<sup>(1)</sup> 朱良均<sup>(4)</sup> 林红<sup>(2)</sup> 任煜<sup>(3)</sup>  
(浙江大学,杭州,310029) (苏州大学)

**摘要:**研究蚕丝纤维经钙盐微溶解处理后丝纤维的结构和形态变化特征。指出经微溶处理后蚕丝纤维内部可生成微孔穴,纤维呈现出原纤化特征,使纤维强力下降,结晶度有所提高。

**关键词:**蚕丝 丝素 微孔 形态结构 性能

中图分类号:TS 102.33 文献标识码:A

蚕丝的丝素纤维是由许多原纤束并列在一起构成的天然蛋白质高分子材料,原纤与原纤之间主要通过丝胶和次价键相互结合。纤维内部结构又可分为结晶区和非结晶区两部分,结晶区结构紧密,不易变形,而非结晶区结构疏松,且肽链处于不规则卷曲状态。由于蚕丝纤维这种本身内部结构的差异,使蚕丝纤维的抗侵蚀能力也有所不同,实际上这些差异性是由化学能的差异形成的。利用这种结构上的差异性,通过有效的溶胀、分纤或剥离方法可生成丝素纤维内部的微孔穴,使丝素纤维在微观上显示出多层次的剥离与多孔特征。

蚕丝纤维在中性钙盐三元体系(氯化钙、水和乙醇1:8:2)处理下,会发生溶解现象。根据现有的研究<sup>[1,2]</sup>,蚕丝纤维在溶解过程中具有分阶段溶解特性,即由于蚕丝纤维内部结构的差别使其在溶解过程中弱结构更易首先被侵蚀剥离。利用蚕丝纤维的这种溶解特性,对蚕丝纤维进行微溶解处理,削弱丝素中原纤之间的弱结构,使丝纤维溶胀、分纤,以使蚕丝纤维原纤之间形成微孔穴。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与样品制备

1.1.1 实验材料 桑蚕丝:46 dtex(40/44D) × 8。精练条件:精练剂 851 11 g/L;无水碳酸钠 2 g/L;温度:97~98℃;时间 1 h;浴比:1:100。

1.1.2 样品制备 1) 蚕熟丝纤维置于氯化钙、水、乙醇按摩尔比 1:8:2 配成的三元溶液中,按不同时间恒温 45℃处理,然后洗涤、脱水、干燥,并在室温下调湿平衡。2) 锡增重处理的工艺流程:四氯化锡处理→冷水漂洗(将丝放入浴比为 1:100 的冷水中来回漂洗,重复 1 次)→磷酸氢二钠处理→冷水漂洗→重复上述工艺→泡花碱处理→冷水漂洗→皂洗→冷水漂洗→烘干(2 h)→平衡(24 h)。其工艺参数见表 1。

表 1 锡增重处理工艺参数

助剂	浓度(g/L)	温度(℃)	时间(min)	浴比
SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	187	30	30	1:50
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	50	60	20	1:100
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	100	60	15	1:100
无水 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2	80	15	1:100

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 微溶处理作用下的丝素溶失率

45℃条件下经三元体系处理的丝素纤维溶失率见表 2。

表 2 45℃条件下经三元体系处理的丝素纤维溶失率

时间(min)	溶失率(%)
0	0
5	4.03
10	6.50
15	8.71
20	10.27
25	11.98
30	12.43

丝素纤维在氯化钙三元体系溶解作用下,在初期表现为丝素蛋白分子的水化作用和溶剂分子向纤维内部的渗透作用,这种作用的程度取决于纤维的内部结构。由于水分子对丝素蛋白质大分子的作用主要体现在无定形区域,所以,由于水分子的进入,一方面使纤维在整体上发生横向膨胀,纤维体积增大,另一方面,随着大分子结构的膨胀,又限制了水分子的无限侵入。乙醇的存在可以降低溶液的表面张力,促进溶液对纤维分子内部无定形区的渗透,从而有利于对丝纤维内部无定形区的定向溶解。

图 1 显示,丝素蛋白纤维在钙盐溶液三元体系作用下,其溶失率与溶解时间具有高度显著的线性相关关系(可以得到  $r = 0.9725$ ,  $r > r_{0.001} = 0.9507$ ),

说明丝素纤维在无定形区的定向溶解中处于等速剥离状态,而这种溶解作用直接对纤维的力学性能带来影响。图 2 显示,丝素纤维的溶失率与纤维强度具有高度显著的负相关关系( $r = -0.9944, |r| > r_{0.001} = 0.9507$ )。

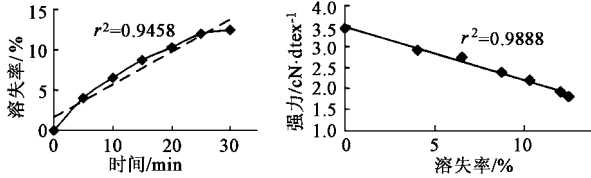
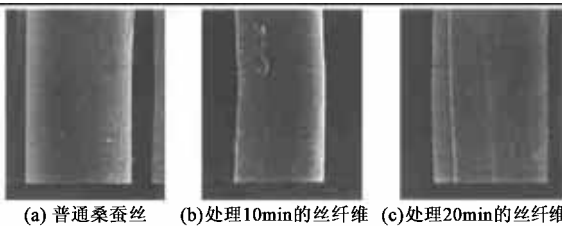


图 1 丝素纤维的溶失率曲线 图 2 丝纤维强度与溶失率关系

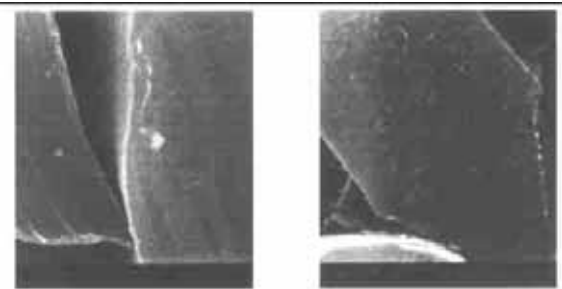
### 2.2 丝素纤维微溶处理后的形态

图 3 是丝纤维在三元体系 45℃ 条件下微溶后的纵向表面形态。可以看出,原丝表面十分光滑,处理 10 min 后的丝纤维表面开始出现不同深浅的纵向条纹,溶解 20 min 后,丝素纵向的条纹加深,分纤状况加剧。从图 4 的横截面形态图进一步清晰地看出,原丝截面和边缘都十分光滑平整,而钙盐处理 10 min 后,边缘凹凸不平,截面微孔生成现象明显,并在截面上显现出了直径约为 0.3 ~ 0.6 μm 原纤构造。这与钙离子的配位破坏了大分子之间的部分氢键和分子间力有关,由于这种破坏作用,使纤维大分子内部结构变得松弛,同时由于单纤维或原纤间的弱结构剥离,所以纤维内部产生微空隙。



(a) 普通桑蚕丝 (b) 处理 10min 的丝纤维 (c) 处理 20min 的丝纤维

图 3 丝纤维纵向表面形态



(a) 普通桑蚕丝 (b) 处理 10min 的丝纤维

图 4 丝纤维横截面形态

### 2.3 蚕丝纤维内部微孔穴的表达

利用锡增重的方法可以有效地表达蚕丝纤维内部的微孔结构<sup>[3,4]</sup>。由图 5 可看出锡增重的总体趋势是增重率随微溶处理时间的增加而加大,这与微溶处理时纤维内部微孔穴的增长有关,尤其在微溶

初期,锡增重的埋埋量呈现出一定的线性增长规律,但随着微溶处理时间的进一步延长,由于丝素的定向溶解性,虽然纤维溶失率也不断提高,且分纤剥离更明显,但同时纤维内部极性基团的含量也明显减少,削弱了丝纤维本体的埋埋能力和对其它物质的吸附能力,所以,埋埋量趋向稳定。

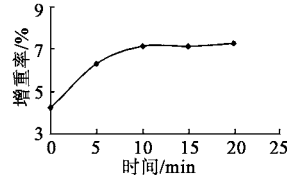


图 5 丝纤维增重率与微溶时间的关系

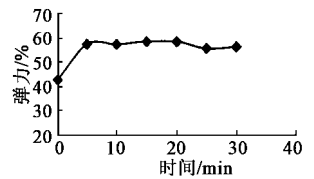


图 6 纤维弹性与微溶处理时间的关系

### 2.4 微溶处理对蚕丝纤维结晶度的影响

由表 3 看出,随着微溶处理时间的增加,结晶度呈上升趋势,这一结论同时也进一步支持了随着纤维分纤、剥离的加剧,纤维内部微孔穴埋埋能力没有进一步提高的结论。同时在本研究过程中由于蚕丝纤维微溶解中,其溶失部分主要为丝纤维大分子的弱结构部分,这一部分主要以非结晶结构为主,密度小,所以经微溶处理后,其残留部分的结晶度有所提高。

表 3 密度梯度法测得的丝纤维的密度值与结晶度

溶解时间( min)	密度(g/cm <sup>3</sup> )	结晶度( %)
0	1.3457	25.61
10	1.3492	27.80
20	1.3597	34.30

### 2.5 纤维定伸长作用下的弹性特征

纤维的应力与应变规律可以反映纤维本身的内在结构特征<sup>[6]</sup>。纤维弹性变形的大小表征了纤维的变形回复能力,这一特征也与纤维大分子卷曲形态和纤维结晶性有关。

由图 6 看出随处理时间的增加,弹性呈上升趋势。说明丝纤维经微溶处理后原纤之间的弱结构被破坏,丝纤维溶胀、分纤,形成微孔穴,一方面使分子结构松弛,纤维产生膨松特征,另一方面由于纤维残留部分结晶度相对提高,使丝纤维的弹性能力有所提高。

## 3 结论

1. 丝素经微溶处理后,可以生成明显的微孔穴和原纤化特征,纤维填充能力有所提高。
2. 在微溶处理过程中,纤维内部部分结构被破坏,分子间结合力减小,使纤维强力下降。
3. 丝素纤维微溶处理后,结晶度呈上升趋势。

## 参 考 文 献

- 1 陈宇岳等.真丝纤维在钙盐作用下的形态结构研究.纺织学报,1999(3):12~14.
- 2 王建南等.真丝在氯化钙溶液中的分纤举动与力学性能.丝绸,2002(2):8~10.
- 3 Kawahara.Characterization of Microvoids in Mulberry and Tussah Silk Fibers Using Stannic Acid Treatment.Journal of Applied Polymer Science,1990:363~367.
- 4 林红等.锡盐作用下桑蚕丝与柞蚕丝的形态及应力特征研究.丝绸,2002(3):12~14.
- 5 李贵阳等.金属离子导致的丝素蛋白的构象转变.高等学校化学学报,2001(5):860~862.
- 6 陈宇岳等.差别化柞/桑弹力真丝的形态与性能研究.纺织学报,2000(4):18~19.
- 7 陈宇岳等.膨体弹力真丝的聚集态结构研究.纺织学报,2000(1):15~17.