

天蚕丝的颜色稳定性

刘 敏¹, 马明波¹, 董锁拽², 周文龙¹

(1. 浙江理工大学 材料与纺织学院、丝绸学院 杭州 310018; 2. 浙江出入境检验检疫局 丝检中心 杭州 310012)

摘要: 天蚕丝的色泽稳定性如何, 事关天蚕丝织物的保养与使用。文章研究了丝织物在加工和日常使用中遇到的热处理、水洗处理、日晒条件对其色泽的影响。结果表明: 干热和湿热均会导致天蚕丝的黄光、绿光增加; 干热条件下, 在 110 °C 左右时天蚕丝黄变开始明显; 湿热条件下, 在 95 °C 时天蚕丝开始出现明显黄变。相同温度下, 湿热处理对天蚕丝的黄变影响大于干热处理。水洗会使天蚕丝颜色变浅, 水洗 5 次后褪色现象开始明显, 水洗后天蚕丝绿光增加, 黄光减少, 即天蚕丝越洗越绿, 越洗颜色越浅。天蚕丝的耐日晒色牢度为 3~4 级, 但是, 长时间的日晒会使天蚕丝产生黄变。

关键词: 天蚕丝; 颜色; 热处理; 水洗; 日晒

中图分类号: TS102.33

文献标志码: A

文章编号: 1001-7003(2018)11-0001-04

引用页码: 111101

Study on color stability of the silk of *Antheraea yamamai*

LIU Min¹, MA Mingbo¹, DONG Suozhuai², ZHOU Wenlong¹

(1. Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China 2. Silk Inspection Center, Zhejiang Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Hangzhou 310012, China)

Abstract: The stability of silk of *Antheraea yamamai* concerns its maintenance and use. The effects of heat treatment, washing treatment, and sunlight exposure conditions on the color of silk fabrics in processing and daily use were studied. The results showed that both dry heat and wet heat would increase the yellow and green light of the silk of *Antheraea yamamai*, and under dry heat conditions, the silk yellowing began to be evident at about 110 °C. Under wet heat treatment conditions, the silk began to yellow at 95 °C. At the same temperature, the yellowing influence of wet heat treatment on the silk of *Antheraea yamamai* was greater than that of dry heat treatment. Washing would make the silk color lighter. After washing five times, the fading phenomenon began to be obvious. After washing, the green light of the silk of *Antheraea yamamai* would increase and the yellow light would decrease. In other words, the silk of *Antheraea yamamai* would become greener with the increase of washing times, and the color would become lighter. The light fastness of silk of *Antheraea yamamai* is 3-4, but prolonged sun exposure may cause yellowing of silk of *Antheraea yamamai*.

Key words: silk of *Antheraea yamamai*; color; heat treatment; washing; sunlight exposure

天蚕属于鳞翅目大蚕蛾科,与属于鳞翅目蚕蛾科的家蚕不同。其主要分布在中国中东部和东北部省份,以及日本的丘陵山林中,以栎树叶和蒿柳叶为食,结出的茧呈天然湖绿色^[1]。天蚕丝光泽、颜色十分华丽,有丝中“钻石”的美称,是十分稀有和昂贵的

纤维原料。

天蚕丝的丝胶含量比桑蚕丝还多,约 30%,丝素含量为 70%^[2]。天蚕丝纤维由不同截面的微纤维组成,因此反射光线强且呈现出别具特色的优雅光泽。天蚕丝的纤度高于家蚕丝,形态、结构及力学性能与柞蚕丝相近^[3-4]。天蚕丝纤维蓬松、柔软性好、吸汗传湿性和耐酸性优于桑蚕丝^[5],有很强的遮挡紫外线功能^[1]。天蚕丝因其特有的色泽、相对稀有、生物适应性好及价格昂贵等特点,更多地应用于高档服饰和工艺品,具有较高的开发利用价值^[6]。

收稿日期: 2018-05-28; 修回日期: 2018-09-28

作者简介: 刘敏(1992—),女,硕士研究生,研究方向为绿色纺织材料与生态纺织品。通信作者: 周文龙,教授, wzhou@zstu.edu.cn。

天蚕丝的颜色来自于其色素成分,为天然有机物。据报道,天蚕丝的颜色是由黄色和蓝色两种色素混合呈现出的,黄色和蓝色分别归因其纤维中的类黄酮色素和后胆色素^[7]。这两类天然产物结构并不十分稳定。天蚕丝在纺织加工(烘茧、煮茧、热烘干燥等)、储存、使用(水洗、光照等)过程中,会受到湿、热、光等因素的作用,可能会导致其色素的结构发生变化。天蚕丝的色素结构变化必然会导致其颜色发生变化,影响其外观。因此,探究干湿热、水洗、日晒等丝织品加工和使用过程中的条件对天蚕丝颜色的影响,对天蚕丝的生产加工和使用具有借鉴意义。

1 实验

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

绿色天蚕丝(湖南南岭天蚕科技发展有限公司),无水碳酸钠(分析纯,天津市永大化学试剂有限公司),十二烷基硫酸钠(化学纯,无锡市展望化工试剂有限公司),蓝月亮丝毛净洗涤剂(广州蓝月亮实业有限公司),蓝色羊毛标准卡(上海市纺织工业技术监督所)。

1.1.2 仪器

AR124CN 电子分析天平(奥豪斯仪器上海有限公司),DHG-9146A 电热恒温鼓风干燥箱(上海浦东荣丰科学仪器有限公司),Q-Sun Xe-1B 耐日晒色牢度仪(美国 Q-LAB 公司),Data Color600 测色配色仪(美国 Data color 公司),HH-600 恒温水浴箱(上海旌派仪器有限公司),LG WD-T12410D 洗衣机(韩国 LG 集团)。

1.2 方法

1.2.1 材料预处理

1) 热处理

干热处理:将天蚕丝置于不同温度的鼓风干燥箱中,恒温处理 2 h,取出密封避光待测。

湿热处理:将天蚕丝在去离子水中浸润 1 h 后,轧去多余去离子水,并将湿态的天蚕丝置于不同温度的鼓风干燥箱中恒温处理 2 h,取出密封避光待测。

2) 水洗处理

选择标准洗涤程序,洗涤剂质量浓度 2.5 g/L,天蚕丝质量为 1 kg(质量不足用 AATCC Dummy I 陪

洗布补足),浴比 1:10,水温 30 ℃;洗涤完成后,洗衣机自动漂洗脱水,共 40 min;然后置于 35 ℃的鼓风干燥箱中干燥 1.5 h。以上所有程序视为 1 次洗涤过程。

3) 日晒处理

将天蚕丝按 GB/T 8427—2008《纺织品 色牢度试验耐人造光色牢度氙弧》标准对样品日晒牢度检测,日晒标准:仓内温度 40 ℃,相对湿度 50%,辐射量 32 kJ/m²,黑板温度 70 ℃。将日晒 15 h 的天蚕丝对照蓝色羊毛,按照标准对比色卡进行评级。

1.2.2 处理后天蚕丝颜色参数的确定

将处理后的天蚕丝用测色配色仪测试样品的颜色参数。本实验采用 D65 光源和 10°视角,测试 L* 值、a* 值、b* 值、K/S 值后取 5 次平均值。采用 CIELAB 色差公式评定总色差 ΔE,如下式所示:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

式中: $\Delta L^* = L_2^* - L_1^*$; $\Delta a^* = a_2^* - a_1^*$; $\Delta b^* = b_2^* - b_1^*$ 。a₁^{*}、b₁^{*}、L₁^{*} 与 a₂^{*}、b₂^{*}、L₂^{*} 分别代表处理前、后的试样颜色参数, a* 代表红绿光, b* 代表黄蓝光, L* 代表明度, K/S 值表征表观深度。

2 结果与分析

2.1 热处理对天蚕丝颜色的影响

天蚕丝在加工使用过程中,要经过高温烘茧等工艺,而天蚕丝的色素物质是天然产物,可能对这些处理条件敏感,从而引起色变。因此,探究高温对天蚕丝的影响十分有必要。本实验对天蚕丝进行了不同温度的热处理,其测色结果如表 1、表 2 所示。

表 1 干热处理对天蚕丝颜色的影响

Tab. 1 Effect of dry heat treatment on the color of silk of

Antheraea yamamai

温度/℃	ΔL*	Δa*	Δb*	K/S 值	ΔE
80	4.27	-2.29	-0.93	4.03	4.93
95	4.43	-2.45	-2.34	3.14	5.58
110	6.53	-3.39	1.78	2.24	7.57
125	8.00	-4.32	2.12	1.87	9.33
140	9.45	-2.26	3.49	1.44	10.32

注:处理前天蚕丝的 L* = 61.39, a* = -6.11, b* = 36.21, K/S 值 = 4.14。表 2 同。

由文献 [8] 可知, Δa* 表示颜色的红绿程度, Δa* < 0 说明颜色有绿变趋势, Δa* > 0 说明颜色有红变趋势; Δb* 表示颜色的黄蓝程度, Δb* < 0 表示有蓝变趋势, Δb* > 0 表示有黄变趋势; ΔL* 表示颜色的

明度 $\Delta L^* < 0$ 说明颜色有变深趋势, $\Delta L^* > 0$ 说明颜色有变浅趋势。而样品的总色差变化可以用色差值 ΔE 表示, 其与视觉之间存在以下关系: 当 $\Delta E = 0 \sim 0.5$ 时, 色差几乎察觉不到; 当 $\Delta E = 1.5 \sim 3.0$ 时, 感觉明显; 当 $\Delta E = 3.0 \sim 6.0$ 时, 感觉显著^[8]。从表 1 可以看出, 随着温度的升高, ΔL^* 值持续增大, 说明天蚕丝颜色变浅; Δa^* 值减小, 其绿光增加; Δb^* 值持续且明显增大, 说明天蚕丝颜色变黄。 ΔL^* 和 Δb^* 的增加, 说明高温处理导致了天蚕丝产生黄变现象^[9-10]。处理温度超过 110 °C, 天蚕丝出现的黄变现象较明显; 本实验表明, 经干热处理后天蚕丝有显著的黄变现象, 温度越高, 黄变越明显。干热烘茧是蚕丝加工的必要工序, 烘茧温度的最高温度一般为 100 ~ 110 °C, 时间在 2 h 以内。鉴于上述的实验结果, 可知常规烘茧条件对天蚕丝的颜色有一定影响。

表 2 湿热处理对天蚕丝颜色的影响

Tab. 2 Effect of wet heat treatment on the color of silk of *Antheraea yamamai*

温度/°C	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	K/S 值	ΔE
80	5.28	3.14	5.09	4.45	7.98
95	5.06	1.43	6.35	4.91	8.24
110	2.76	0.32	7.98	5.39	8.45
125	-1.76	-0.14	8.85	4.14	9.02
140	-1.95	-0.79	8.70	4.04	8.95

纺织品湿处理后往往需要高温干燥, 因此, 很有必要研究高温湿烘对天蚕丝颜色的影响。从表 2 可以看出, 随着温度的升高, ΔL^* 值减小, 明度下降, 颜色变深; Δa^* 值减小, 其绿光增加; Δb^* 值增大, 黄光增加。说明湿处理后, 天蚕丝的颜色向黄绿色转变, 且颜色变深。由 ΔE 值可知, 在 95 °C 左右时天蚕丝就出现了较明显的黄变; 当温度达到 125 °C 左右时, 天蚕丝颜色的变化开始肉眼可区分。相同温度下, 湿热处理对天蚕丝颜色的影响大于干热处理。

2.2 水洗处理对天蚕丝颜色的影响

服用纺织品色泽的耐水洗稳定性是其重要性质, 也是纺织品必须明确的性质。天蚕丝织物在日常的穿着和使用过程中, 不可避免地经过洗涤处理, 因此研究水洗对天蚕丝色泽的影响对其产品的性质评估具有重要意义。水洗对织物颜色的影响大致有两个方面的作用: 一是洗涤过程中颜色物质流失, 导致纤维颜色变浅; 二是颜色物质在洗涤剂 and 湿热条件下发生结构变化, 导致色光变化。因此, 本文研究了反复水洗对天蚕丝颜色的影响, 如表 3 所示。

表 3 水洗对天蚕丝颜色的影响

Tab. 3 Effect of washing on the color of silk of *Antheraea yamamai*

洗涤数/次	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	K/S 值	ΔE
1	3.68	-0.53	-9.15	0.95	9.88
5	7.01	-1.69	-15.52	0.57	17.11
10	5.70	-1.40	-16.95	0.58	17.94
15	5.86	-1.75	-18.11	0.55	19.11

注: 脱胶天蚕丝原样的 $L^* = 78.79$, $a^* = -1.31$, $b^* = 42.98$, K/S 值 = 1.85。

由表 3 可知, 随着洗涤次数的增加, ΔL^* 值为正值, 且随着洗涤次数的增加总体呈上升趋势, 这说明水洗会导致天蚕丝的颜色变浅; Δa^* 值和 Δb^* 值为负, 且随洗涤次数增加逐渐变小, 说明水洗会导致天蚕丝绿光的增加和黄光的减少, 使纤维的绿色更纯正。天蚕丝的总色差越来越大, 说明天蚕丝越洗颜色越浅, 越绿。前文提到, 天蚕丝的色素由亲水的黄酮类色素和疏水的后胆色素两类成分组成。随洗涤次数的增加, 黄绿色的黄酮类色素逐渐溶失, 而这可能是因为脱胶后, 纤维只剩下丝素层, 而呈蓝绿色的后胆色素的色素相对含量越来越高, 使得天蚕丝的颜色越洗越绿。

2.3 日晒处理对天蚕丝颜色的影响

黄酮类色素对光比较敏感, 作为一种服用纺织材料, 天蚕丝不可避免地受到光照作用的影响。因此, 很有必要研究光照对天蚕丝颜色稳定性的影响, 如表 4 所示。

表 4 日晒对天蚕丝颜色的影响

Tab. 4 Effect of sunlight exposure on the color of silk of *Antheraea yamamai*

时间/h	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	K/S 值	ΔE
1	-6.11	-1.27	-0.05	2.86	6.24
5	-5.43	-1.25	0.40	2.64	5.59
10	-2.98	0.16	1.14	2.50	3.19
15	-1.27	0.24	1.63	2.12	2.08
20	-0.05	0.33	1.62	1.97	1.65

注: 日晒前天蚕丝的 $L^* = 72.21$, $a^* = -9.24$, $b^* = 34.74$, K/S 值 = 1.82。

从表 4 可以看出, ΔL^* 值虽然呈上升趋势, 但数值始终为负, K/S 值虽呈下降趋势但较原始数据仍有所增加, 说明经短时间日晒后天蚕丝的颜色变深, 但是随着光照时间的延长, 其颜色的明度和色深逐渐恢复。光照 20 h 后, 其颜色深浅接近恢复至原状; 随着光照时间的增加, Δa^* 值先呈负值再为正值, 并逐渐增大; 这说明短时间光照使天蚕丝绿光增加, 但长

时间光照会使其红光增加。随着光照的进行 Δb^* 值为正且持续增大,说明其蓝光减少黄光增加,绿色程度降低。由此可见,在较长时间的日晒处理下,天蚕丝的绿色会褪去,会发生黄变。对比蓝色羊毛标准样卡,评定出天蚕丝的日晒色牢度等级为3~4级,天蚕丝具有一定的耐日晒颜色稳定性。

3 结论

1) 干热条件下,天蚕丝的颜色变浅,颜色的黄光和绿光增加,110℃以上时黄变现象较明显。湿热条件下,天蚕丝在95℃时出现较明显的黄变,温度达到125℃时黄变现象最明显。相同温度下,湿热处理对天蚕丝的黄变影响大于干热处理。

2) 随着洗涤次数的增加,天蚕丝的绿光和蓝光逐渐增加,天蚕丝在水洗后变得更绿。但是,天蚕丝洗后颜色逐渐变浅,有褪色趋势。

3) 短时间日晒处理下,天蚕丝的绿光增加,颜色变深,但是长时间的日晒会使天蚕丝颜色变浅,导致黄变。天蚕丝的日晒色牢度等级为3~4级。

参考文献:

- [1] 李树英. 野蚕系列之一: 天蚕[J]. 中国蚕业, 2014, 35(1): 77-80.
LI Shuying. One of the wild silkworm series: *Antheraea yamamai* [J]. *China Sericulture*, 2014, 35(1): 77-80.
- [2] 郑忠厚, 李明忠. 天蚕丝素及其性质[J]. 国外丝绸, 2007(1): 24-26.
ZHENG Zhonghou, LI Mingzhong. *Antheraea yamamai* fibroin and its properties [J]. *Silk Textile Technology Overseas*, 2007(1): 24-26.
- [3] NARENDRA Reddy, YANG Yiqi. Structure and properties of cocoons and silk fibers produced by *Hyalophora cecropia* [J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(16): 4414-4421.

- [4] TANAKA T, MAGOSHI J, MAGOSHI Y, et al. Thermal properties of *bombyx mori* and several wild silkworm silks phase transition of liquid silk [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2002, 70(3): 825-832.
- [5] 程醉. 天蚕纤维的开发利用与品质先行[J]. 中国纤检, 2016(6): 40-43.
CHENG Zui. The development and utilization of wild silkworm fiber and its quality ahead [J]. *China Fiber Inspection*, 2016(6): 40-43.
- [6] 曲文波, 马晓岚. 黑龙江省野生天蚕的发展[J]. 现代化农业, 2017(10): 12.
QU Wenbo, MA Xiaolan. The development of wild *Antheraea yamamai* in Heilongjiang province [J]. *Modernizing Agriculture*, 2017(10): 12.
- [7] 何中琴. 天蚕生丝用紫外线照射及热处理产生的色泽变化[J]. 国外丝绸, 1997(4): 12-13.
HE Zhongqin. Changes in the color of natural silkworm raw silk irradiated with ultraviolet rays and heat treatment [J]. *Silk Textile Technology Overseas*, 1997(4): 12-13.
- [8] 武宜鸣, 安琳, 朱文俊. 热处理对天蚕丝结构与性能的影响[J]. 国际纺织导报, 2010(1): 26-28.
WU Yiming, AN Lin, ZHU Wenjun. The effect of heat treatment on the structure and properties of *Yamamai* silk [J]. *Melliand China*, 2010(1): 26-28.
- [9] 周静洁, 林红, 陈宇岳, 等. 热处理对桑蚕丝纤维结构与性能的影响[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2007, 6(1): 55-59.
ZHOU Jingjie, LIN Hong, CHEN Yuyue, et al. Effects of heat treatment on structure and properties of *B. mori* silk fibers [J]. *Journal of Nantong University (Natural Science)*, 2007, 6(1): 55-59.
- [10] 邓婷婷. 家蚕丝、野桑蚕丝及琥珀蚕丝的结构和性能研究[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
DENG Tingting. Study on the Structure and Properties of *Bombyx Mori* Silk, *Bombyx Mandarina* Silk and *Antheraea Assama* Silk [D]. Chongqing: Southwest University, 2017.