

3种蚕丝结构与性能初探

赵树强^{1,2}, 宁晚娥^{1,2}, 蒋芳^{1,2}, 林海涛^{1,2}, 陶立全^{3,4}

(1.广西科技大学 生物与化学工程学院, 广西 柳州 545006; 2.广西糖资源绿色加工重点实验室, 广西 柳州 545006)
[3.柳州市产品质量监督检验所, 广西 柳州 545006; 4.国家茧丝绸产品质量监督检验中心(柳州), 广西 柳州 545006]

摘要: 蚕丝纤维具有良好的服用性能,为了研究并提高蚕丝的利用价值,采用扫描电镜、红外光谱仪、X射线衍射仪、TG-DTG分析仪等对桑蚕丝、柞蚕丝和木薯蚕丝的形态结构以及热学性能进行测试与分析。研究表明,木薯蚕丝的表面形貌与柞蚕丝类似,表面沿纵向存在多条凹凸不平的裂纹,而桑蚕丝表面平整光滑;从3种蚕丝的X-射线衍射强度曲线以及红外光谱曲线可以看出,3种蚕丝在整体结构上没有明显差异;从热分析的测试结果来看,木薯蚕丝和柞蚕丝的热稳定性较桑蚕丝好,其良好的热学性能特点为蚕丝复合材料的开发奠定了一定的基础。

关键词: 蚕丝; 结构; 服用性能; 热学性能; 机械性能

中图分类号: TS101.921.1

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)05-0007-03

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.05.002

Preliminary study on the structure and properties of three different silks

ZHAO Shuqiang^{1,2}, NING Wan'e^{1,2}, JIANG fang^{1,2}, LIN Haitao^{1,2}, TAO Liqun^{3,4}

(1.College of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China)

(2.Guangxi Sugar Resource Green Processing Key Laboratory, Liuzhou 545006, China)

(3.Liuzhou Product Quality Supervision Testing Institute, Liuzhou 545006, China)

[4.National Cocoon and Silk Quality Supervision and Inspection Center(Liuzhou), Liuzhou 545006, China]

Abstract: The silk fiber has good service performance. In order to study and improve the utilization value of silk, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermal analysis etc are used to test and analyze the morphological changes and the thermal properties of three kinds of silk. The results show that the surface morphology of cassava silk is similar to that of tussah silk, there are many irregular cracks on the surface along the longitudinal direction, while the surface of silk is flat and smooth. From the X-ray diffraction intensity curve and infrared spectrum curve, it could be seen that there is no obvious difference in the overall structure of three kinds of silks. Based on the test results of thermal analysis, the thermal stability of cassava silk and tussah silk is better than mulberry silk, and its good thermal properties are silk composite materials to lay a solid foundation for the development.

Key words: real silk; structure; wearability; thermal property; mechanical property

蚕丝作为天然蛋白质高分子,具有优良的生物相容性、可控的降解性和对人体无毒等特性,由其制作而成的面料具有柔滑的手感、良好的吸湿透气性和优良的力学性能,一直是人们喜爱的高档纺织品原料之一^[1],在食品、生物医学材料、精细化学品等领域广受关注^[2-4]。对蚕丝纤维结构和性能研究已成为相关领域研究的热点^[5]。

由于桑蚕丝、柞蚕丝以及木薯蚕丝的分子组成与结构不同^[6-10],导致三者热学性能有所差异。为了更深层次地开发和利用蚕丝纤维,本文采用多种热分析方法,对桑蚕丝、柞蚕丝以及木薯蚕丝的结构和热学性能进行了系统的研究与分析,为进一步认识、开发及利用蚕丝纤维提供参考。

1 材料与方法

收稿日期: 2017-12-22

基金项目: 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科 AA16380045)

作者简介: 赵树强(1987—),男,硕士研究生,主要从事茧丝绸新工艺与新产品的开发与研究。

通信作者: 林海涛。E-mail: lhtost@163.com。

1.1 材料

蚕丝原料: 桑蚕蚕茧、柞蚕蚕茧和木薯蚕茧。

1.2 试验方法

1.2.1 热重与微商热重测试(TGA/DTG)

采用 DTG-60A/60AH 型差热-热重联用装置(日本 Shimadzu 公司)对 3 种蚕丝进行热重测试。测试条件: 温度 50℃~600℃,升温速率 10 K/min,测试环境为氮气气氛,氮气流量为 20 mL/min。将得出的热重曲线 TGA 对时间进行一阶微分处理,记录得到 3 种蚕丝的 TG 曲线。

1.2.2 差示扫描量热测试(DSC)

采用 SDTQ600 TG-DSC 型联用热分析系统(美国 TA Instrument 公司)对 3 种蚕丝进行 DSC 测试。测试条件: 温度 250℃~600℃,升温速率 10 K/min,测试环境为氮气气氛,氮气流量为 20 mL/min。

1.2.3 动态热机械性能测试(DMA)

采用 DMAQ800 型动态机械分析仪(美国 TA Instrument 公司)对 3 种蚕丝进行测试。测试条件: 3 种

蚕丝实测长度为6 mm,测试温度0~300℃,升温速率为3 K/min,频率10 Hz,振幅为0.15%,并加载10 mN的拉伸力。

2 结果与讨论

2.1 蚕丝结构表征

2.1.1 木薯蚕丝表面形貌变化

对3种蚕丝样品做喷涂处理后,对其进行观测。3种蚕丝的电镜扫描照片见图1。

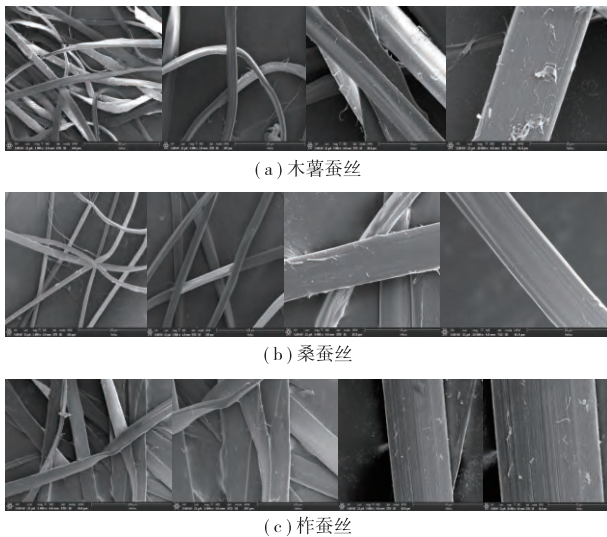


图1 3种蚕丝的电镜扫描照片

从图1的扫描电镜照片中可以看出,图1(b)中的桑蚕丝表面相对木薯蚕丝和柞蚕丝平整光滑了很多,但是出现多条细小的裂纹,可能是在前期处理的过程中,由于工艺条件不当,造成其丝素受到了不同程度的损伤。而图1(a)中的木薯蚕丝的表面形貌与柞蚕丝类似,表面沿纵向存在多条凹凸不平的裂纹,另外其表面还附着一定量的块状颗粒,且分布不均匀,这些颗粒是在前期处理过程中一些未除去的丝胶、无机物等杂质。

2.1.2 红外光谱分析

3种蚕丝的红外光谱图见图2。

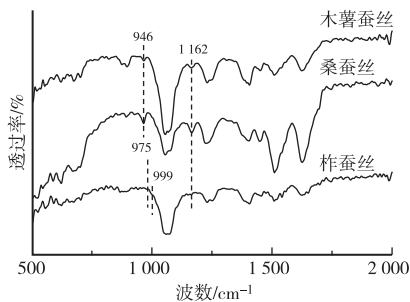


图2 3种蚕丝的红外光谱图

从图2可以看出,桑蚕丝、木薯蚕丝和柞蚕丝的特征吸收峰在 $1\ 059\ \text{cm}^{-1}$ (酰胺V β -折叠结构)、 $1\ 228\ \text{cm}^{-1}$ (酰胺III β -折叠结构)、 $1\ 448\ \text{cm}^{-1}$ (C-H基团的变形振动)、 $1\ 511\ \text{cm}^{-1}$ (酰胺II α -螺旋结构)、 $1\ 627\ \text{cm}^{-1}$ (酰胺I β -折叠结构)处较显著;在 $1\ 162\ \text{cm}^{-1}$ (酰胺III β -折叠结构)处,桑蚕丝、木薯蚕丝和柞蚕丝均有吸收峰,但桑蚕丝的吸收峰较微弱;在 $964\ \text{cm}^{-1}$ (酰胺II β -折叠结构)附近,木薯蚕丝和柞蚕丝有较为明显的Ala-Ala-Ala的特征吸收峰,该吸收峰是非家蚕丝所特有的吸收峰;而在 $975\ \text{cm}^{-1}$ 和 $999\ \text{cm}^{-1}$ 处,桑蚕丝有微弱的Ala-Gly-Ala的特征吸收峰,该吸收峰为家蚕丝所特有的吸收峰,这两处是否有特殊吸收峰可用于区别家蚕丝和野蚕丝。

2.1.3 X射线衍射分析

3种蚕丝的X射线衍射曲线见图3。

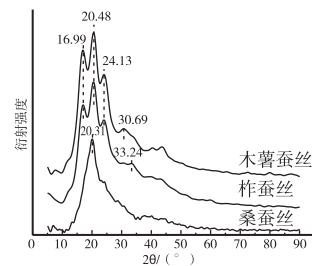


图3 3种蚕丝的X射线衍射曲线

由图3^[11-13]可知,木薯蚕丝、柞蚕丝以及桑蚕丝的X-射线衍射强度曲线中出现了很多杂峰,可能是在前期处理的过程中混入了其他的杂质。从X-射线衍射强度曲线中进一步发现,桑蚕丝在 20.1° 、 9.1° 处有较强的衍射特征峰,而在 24.3° 处的特征衍射峰却较微弱;木薯蚕丝在 16.92° 、 20.2° 处有很强的衍射特征峰,而在 24.39° 、 30.9° 处的特征衍射峰却很微弱;柞蚕丝在 16.87° 、 20.34° 处有很强的衍射特征峰,而在 24.23° 、 32.63° 处的特征衍射峰却微弱了很多。从3种蚕丝的X-射线衍射强度曲线中可以看出,3种蚕丝的晶体结构都以Silk II型为主,而且它们的整体结构无明显差异,另外木薯蚕丝与柞蚕丝的结晶结构图像很相似。

2.2 蚕丝热学性能研究

2.2.1 热失重性能(TGA/DTG)

图4分别是木薯蚕丝、柞蚕丝以及桑蚕丝的TGA曲线和DTG曲线。可知,3种蚕丝的质量随着温度的升高而减少,其变化趋势分为3个阶段:第一阶段产生质量损失的温度变化范围为 50°C ~ 250°C ,原因可能是

蚕丝纤维里残留的水分受热蒸发,从而导致其质量减少;第二阶段产生质量损失的温度变化范围为250℃~380℃,原因可能是蚕丝的内部结构(如无定形区)随着温度的升高,其分解融化速度加快;第三阶段产生质量损失的温度变化范围为380℃~600℃,其质量减少的变化趋势缓慢了许多,可能是蚕丝内部结构中无定形区的含量随着温度的升高而减少,而结晶部分需要以较高的温度才能使其分解融化。由图4中3种蚕丝的DTG曲线可知,3种蚕丝DTG曲线上的2个热分解峰对应于TGA曲线的2个质量峰,比较3种蚕丝的热分解点可以看出,木薯蚕丝与柞蚕丝的分解点数值较桑蚕丝略高。

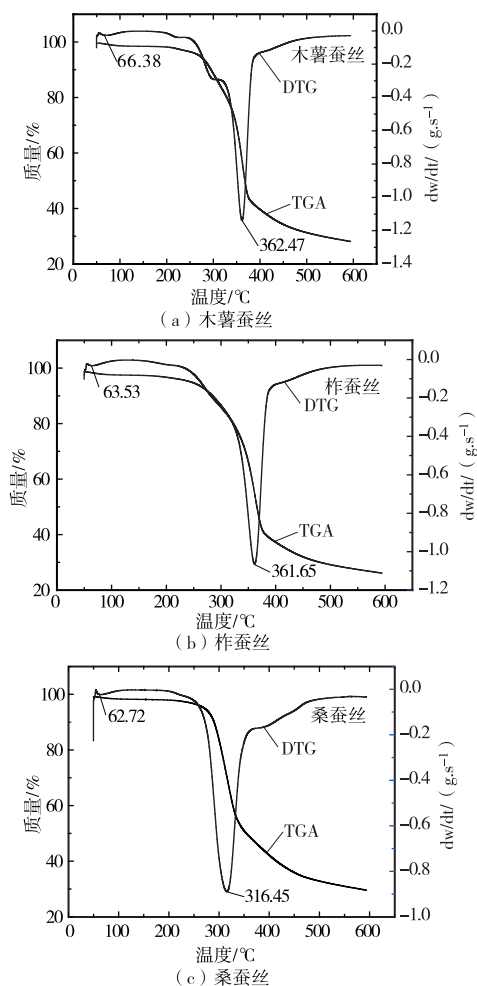


图4 3种蚕丝的热重曲线(TGA)与微商热重曲线(DTG)

2.2.2 热分解性能分析(DSC)

3种蚕丝的DSC曲线见图5。可知,3种蚕丝在0~600℃出现了2个显著的吸热峰。其中,3种蚕丝在100℃附近均出现一个转变峰,产生这个峰的原因可能是随着温度的升高,蚕丝纤维里残留的水分蒸发吸热。木薯蚕丝、柞蚕丝以及桑蚕丝的另一个吸热分解峰分

别出现在368.81℃、361.47℃以及314.20℃附近,可能是蚕丝受热分解吸热所致。对3种蚕丝的DSC曲线进行对比发现,3种蚕丝的变化趋势大体一致,且木薯蚕丝以及柞蚕丝的2条曲线位置很相似。另外,从3种蚕丝的DSC曲线的峰值对应的温度变化情况来看,木薯蚕丝与柞蚕丝受热分解产生的峰值温度差异相差并不大,而桑蚕丝受热分解产生的峰值温度相对较小,可能是桑蚕丝的内部结构较疏松,而木薯蚕丝与柞蚕丝的内部结构紧密且稳定。差热分析与FT-IR、XRD处理的结果大体一致。

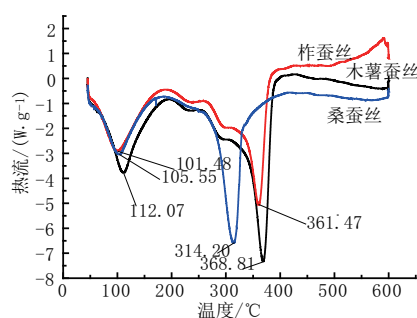


图5 3种蚕丝的差热分析曲线

3 结语

采用扫描电镜、红外光谱仪、X射线衍射仪、TGA-DTG分析仪等对3种蚕丝的形态结构以及热学性能进行测试与分析。结果显示,木薯蚕丝的表面形貌与柞蚕丝类似,表面沿纵向存在多条凹凸不平的裂纹,而桑蚕丝表面平整光滑;从X-射线衍射强度曲线以及红外光谱曲线中可以看出,3种蚕丝在整体结构上没有明显差异;从热分析的测试结果来看,木薯蚕丝与柞蚕丝、桑蚕丝相比具有较好的热稳定性,而且3种蚕丝在整体结构上没有明显差异。



参考文献:

- [1] 姚穆.纺织材料学[M].4版.北京:中国纺织出版社,2015.
- [2] ZUBIR N,PUSHPANATHAN K.Silk in biomedical engineering:a review[J].International Journal of Engineering Inventions,2016,5(8):18-19.
- [3] REDDY N,YANG Y.Natural protein fibers;Innovative Biofibers from Renewable Resources[M].Belin Heidelberg:Springer-Verlag Group,2015.
- [4] BASU A.Advances in Silk Science and Technology:Advances in understanding the properties of silk[M].Cambridge:Woodhead Publishing Limited,2015.
- [5] 邵正中.蚕丝、蜘蛛丝及其蛋白[M].北京:化学工业出版社,2015.
- [6] KUNDU S C,KUNDU B,TALUKDAR S,et al.Invited review nonmulberry silk biopolymers[J].Biopolymers,2012,97(6):455-466.

☞(下转第20页)

捻度和条干不匀率成负相关关系。然而,式(6)中,纱线线密度、条干不匀、毛羽指数的相关系数为正数,纱线捻度和断裂功的相关系数均为负数,纱线条干不匀率对耐磨性的影响与单因素分析中的规律不符。这可能是因为纱线条干不匀率与捻度的共同作用使纱线上的捻度分布情况呈不确定性。纱线断裂功对耐磨性的影响与单因素分析中的规律不符,这可能是因为断裂功是纱线质量的内在反映,其与纱线的线密度、捻度、毛羽、条干存在或多或少的关系。以纱线的线密度、捻度、毛羽、条干为自变量,以纱线的断裂功为因变量做相关性分析,可得出式(7),其相关系数 R^2 为 0.945, P 值为 0.009:

$$W = -386.693 + 39.317N_t + 1.834T_t - 0.020C_v - 0.248H \quad (7)$$

通过式(7),可由纱线的线密度、捻度、条干不匀率、毛羽指数大致预测得出纱线的断裂功。再次以纱线的线密度、捻度、毛羽、条干为自变量,以纱线的耐磨次数为因变量做相关性分析,可得出式(8):

$$Q = 5.528 + 2.898N_t - 0.343T_t + 5.036C_v + 0.062H \quad (8)$$

相关系数 R^2 为 0.997,取显著性水平 $\alpha = 0.05$,由于式(8)的 P 值为 $8.818 \times 10^{-5} (< 0.05)$,因此该回归方程成立。相比较于式(6),式(8)的相关系数更接近于 1, P 值更趋于 0,因此,拟合效果更好。通过式(8)可综合得出纱线的线密度、捻度、条干和毛羽,更准确地预测纱线的耐磨性。为了比较各影响因素的作用大小,将样本数据进行标准化处理,求得式(8)中自变量 N_t 、 T_t 、 C_v 、 H 的标准化回归系数的绝对值分别为 0.756、0.287、0.164、0.096,可知,纱线的线密度、捻度、条干、毛羽的标准化回归系数的绝对值是依次减小的。因此可以得出结论,纱线的线密度、捻度、条干、毛羽对纱线

耐磨性能的影响程度是依次减小的。

3 结 语

(1) 纱线耐磨性的影响因素主要有纱线的线密度、捻度、条干和毛羽,线密度、捻度、条干、毛羽对纱线耐磨性能的影响程度是依次减小的。

(2) 一般情况下,纱线耐磨性与纱线捻度呈负相关关系,与纱线的线密度和断裂功呈正相关关系。

(3) 通过回归方程,可由纱线的捻度、线密度、条干不匀率、毛羽指数大致预测得出纱线断裂功,从而在设计纱线时更好地平衡纱线基本结构参数与纱线拉伸断裂性能之间的关系。

(4) 通过回归方程,可由纱线的捻度、线密度、条干不匀率、毛羽指数预测得出纱线的耐磨性,从而在设计纱线时更好地预测、控制和改进纱线的耐磨性。



参考文献:

[1] 于伟东. 纺织材料学[M].北京:中国纺织出版社,2006.

[2] ASGARI H, MOKHTARI F, LATIFI M, et al. Characterizing cotton yarn appearance due to yarn-to-yarn abrasion by image processing [J]. Journal of the Textile Institute Proceedings & Abstracts, 2014, 105(5):477-482.

[3] KRUPINCOVÁ G, HATIPOGLU J. Testing of yarn abrasion [J]. Autex Research Journal, 2013, 13(1):22-27.

[4] 王自强,成玲,张代荣.毛羽指数和捻度对棉纱磨损性能的影响[J].棉纺织技术,2009,37(2):4-6.

[5] 何晓群.应用回归分析[M].北京:中国人民大学出版社,2015.

[6] 安斌,周君华,田金家.捻度对纱线质量的影响分析[J].中国纤检,2014(15):82-85.

[7] 卢雨正,高卫东,谢春萍,等.环锭纺竹节纱捻度分布及其对强力影响的影响[J].纺织学报,2006,27(7):16-18,22.

[8] 张宏伟,李南,黄艳丽,等.纯棉环锭纱结构力学性能与其强力计算方法[J].纺织学报,2009,30(3):131-135.

(上接第9页)

[7] DIVAKARA S, MADHU S, SOMASHEKAR R. Stacking faults and microstructural parameters in non-mulberry silk fibres [J]. Pramana, 2009, 73(5):927-938.

[8] MUTHUMANICKAM A, SUBRAMANIAN S, GOWERI M, et al. Comparative study on eri silk and mulberry silk fibroin scaffolds for biomedical applications [J]. Iranian Polymer Journal, 2013, 22(3):143-154.

[9] REDDY T, ROY S, PRAKASH Y, et al. Stress-strain curves and corresponding structural parameters in mulberry and non-mulberry silk fibers [J]. Fibers and Polymers, 2011, 12(4):499-505.

[10] MAZZI S, ZULKER E, BUCHICCHIO J, et al. Comparative thermal analysis of Eri, Mori, Muga, and Tussar silk cocoons and fibroin fibers [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 116(3):1337-1343.

[11] 杨莹莹,张旻爽,田伟,等.天然木薯蚕丝脱胶工艺优化与性能分析[J].现代纺织技术,2017,25(5):47-51.

[12] 董凤春.野蚕丝的结构与性能[D].苏州:苏州大学,2006.

[13] 付诚杰.柞蚕丝结构和力学性能的深入研究[D].上海:复旦大学,2010.