

壳聚糖及纳米材料 在柞蚕丝功能改性中的应用

KEJUTANG JI
NAMICAILIAO
ZAI ZHACANSI
GONGNENG
GAIXING
ZHONG DE
YINGYONG

路艳华 林杰 著

中国纺织出版社

内 容 提 要

本书概述了柞蚕丝的历史、研究现状及未来展望,系统介绍了壳聚糖、壳聚糖季铵盐、反应性壳聚糖季铵盐、壳聚糖双胍盐酸盐、纳米壳聚糖、纳米二氧化钛/壳聚糖在柞蚕丝上的应用,详细分析了以上材料对柞蚕丝纤维分子结构、聚集态结构、力学性能、染色性能、抗皱性能和抗菌性能影响。此外,还详细介绍了低分子量壳聚糖、壳聚糖季铵盐、反应性壳聚糖季铵盐、壳聚糖双胍盐酸盐、纳米壳聚糖、纳米二氧化钛/壳聚糖的制备方法和结构分析方法。

本书的研究方法和结论不仅在于柞蚕丝方面的应用,还可扩展到棉、麻、桑蚕丝、毛等纺织材料的功能化改性应用方面,可供纺织、染整、化纤、材料相关专业人员从事研究、开发,也可供纺织、染整院校教师和学生作为学习和参考书。

图书在版编目(CIP)数据

壳聚糖及纳米材料在柞蚕丝功能改性中的应用/路艳华, 林杰著. —北京:中国纺织出版社, 2012. 8
ISBN 978—7—5064—8854—9

I. ①壳… II. ①路…②林… III. ①甲壳质—应用—柞蚕丝—纤维性能—改性②纳米材料—应用—柞蚕丝—纤维性能—改性 IV. ①TS102.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 164402 号

策划编辑:孔会云 责任编辑:范雨昕 责任校对:王花妮
责任设计:李 然 责任印制:何 艳

中国纺织出版社出版发行
地址:北京东直门南大街 6 号 邮政编码:100027
邮购电话:010—64168110 传真:010—64168231
<http://www.c-textilep.com>
E-mail:faxing@c-textilep.com
三河市华丰印刷厂印刷 三河市永成装订厂装订
各地新华书店经销
2012 年 8 月第 1 版第 1 次印刷
开本:787×1092 1/16 印张:11.25
字数:194 千字 定价:38.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

序

柞蚕丝作为天然野蚕丝,是我国特有的一种纺织材料,柞蚕丝的原料柞蚕茧主要产于辽宁、河南、山东等地,另有少量分布于其他省份。由柞蚕丝制备的丝绸制品光泽淡雅、手感柔软,又有别于桑蚕丝绢的细腻风格,显得高贵、大气。作为天然蛋白质纤维,柞蚕丝与人体的友好性也是其他纤维无法比拟的。但柞蚕丝上染率低、易皱、易变形,同时在功能方面也存在不足,这也影响和限制了其应用,又因产量稀少,主要以出口为主,所以被关注的程度不如其他纤维原料。但我国研究人员对柞蚕丝的研究一直没有中断过,这其中包含了丝绸加工技术、丝绸制品功能等方面。我国在柞蚕丝领域的研究因其产地优势在国内外处于领先地位,而辽宁又是柞蚕丝研究人员最集中的地区。因此,担当起提升柞蚕丝品质、更好地服务于产业和市场,是责无旁贷的。但截至目前,我国关于柞蚕丝已经出版的专著只有3本,分别是1950年贺康著的《柞蚕丝之缫丝问题》,1984年辽宁省丝绸公司编著的《柞蚕茧制丝技术》,1987年出版的《柞蚕丝绸染整技术》编写组编写的《柞蚕丝绸染整技术》,这一出版现状与我国的柞蚕丝研究技术是不相称的。另外,现代科技发展日新月异,与现代科技接轨,有效地在传统产业技术领域引入高新科技成果,已是当务之急。

几天前,我欣喜地收到了路艳华博士的著作原稿,并进行了研读。无疑,路艳华博士通过潜心研究、深入探索,所形成的专著一方面体现了她的研究工作业绩,另一方面也集中了现代众多国内外研究人员的相关研究成果。因此,本书的出版对于掌握柞蚕丝研究的最新进展具有重要意义。

路博士早年毕业于大连理工大学高分子化工专业,毕业后一直从事高分子材料的研发工作,2004年跨学科、跨专业进入苏州大学我的研究室,攻读纺织工程博士学位。入学后,她的基础理论知识和专业优势充分体现了出来。路博士利用跨学科优势,将高分子材料科学、纳米科学与技术、染整技术等有机结合,以柞蚕丝功能化及生态技术染色为主攻方向,对柞蚕丝的结构和性能从理论上进行了系统研究,对柞蚕丝的生产加工工艺从实践上进行剖析,取得了良好的阶段性成果,她的博士论文《纳米壳聚糖和纳米 TiO_2 —壳聚糖对真丝(绸)的改性研究》获苏州大学优秀博士学位论文奖,她的研究方法和思路也影响了我们研究团队的跨学科延伸和拓展。

路艳华博士和林杰老师的著作,针对柞蚕丝的弱点,采用现代科技对传统柞蚕丝产品进行改造,分别利用天然产物壳聚糖、壳聚糖的衍生物、壳聚糖的纳米材料、纳米二氧化钛与壳聚糖的杂化材料对柞蚕丝进行了系列改性,在保持柞蚕丝优良的天然属性基础上,一方面提高染料染色性能,减少了未上染染料对环境的污染,另一方面赋予柞蚕丝制品的抗菌、抗皱等新的功能,这在国内柞蚕丝研究领域是处于领先水平的。

专著《壳聚糖及纳米材料在柞蚕丝功能改性中的应用》的出版,不仅可以为相关科技工作者提供技术上的参考,而且为其他天然纤维的功能化研究提供了新途径和新思路。

希望路艳华博士的研究团队能进一步深化研究,实现柞蚕丝产品升级换代,使柞蚕丝功能化生态纺织品能更好地服务于大众、服务于社会,为我国的柞蚕丝功能化生态纺织品走向世界做出更大贡献!

陈宇岳

2012年5月18日于苏州

前言

柞蚕丝属于天蛾科野生柞蚕茧的丝,是野蚕丝的重要品种之一。在天然纤维中,强度仅次于麻,伸长率仅次于羊毛。柞蚕丝纤维单纤粗、弹性好,其织物丰满、粗犷、华丽、服用舒适、抗紫外线,是名副其实的天然纤维皇后,素以“厚薄坚柔任卷舒”而闻名,具有其他纤维无法比拟的天然浅黄色彩和珠宝般的光泽,其绸面平滑挺爽,吸水性强,耐酸耐碱,特别是具有其他织物所没有的粗犷的外观风格。

然而,与桑蚕丝绸和仿真丝绸相比,柞蚕丝绸在服用性能上存在许多弱点,尤其是在染色、水渍、黄变和抗皱等方面。为了克服这些弱点,多年来国内外许多专家进行了研究与试验,使柞蚕丝的弱点在一定程度上得到了解决,但相对于桑蚕丝和合成纤维来说,依然存在一定的差距。因此,对柞蚕丝内在的品质改造,依然是丝绸研究者面临的一个重要课题。

近年来,在柞蚕丝绸的改性整理方面,我们利用研究团队跨学科的优势,将高分子科学与技术、纺织工程科学与技术、纳米科学与技术有机结合,在柞蚕丝的基础和应用方面,研究了改性后柞蚕丝的分子结构和聚集态结构的变化特征,利用绿色交联剂柠檬酸、丁烷四羧酸在柞蚕丝的无定形区产生交联,限制了其纤维大分子间的滑移,提高了柞蚕丝织物的抗皱性能和抗变形性能;利用壳聚糖及其衍生物的正电荷性,一方面提高了染料的上染率,节约了染料,减少了未上染染料对环境的排放;另一方面可提高柞蚕丝织物的抗菌性能,赋予了柞蚕丝以良好的功能性。

研究主要包括以下四个方面的内容:

一是,采用废弃资源——自然界唯一的天然活性多糖壳聚糖对柞蚕丝进行功能化整理,充分利用壳聚糖的生物相容性、抗菌抑菌、吸湿透湿和对染料的强吸附性等,赋予柞蚕丝绸以抗菌特性,提高其抗皱性能和染色性能。二是,在以上阶段性研究工作的基础上,对壳聚糖进行接枝改性,生成壳聚糖季铵盐、反应性的壳聚糖季铵盐、壳聚糖双胍盐酸盐,在保持壳聚糖原有优良属性的基础上,克服了壳聚糖仅溶于酸性水溶液的缺点,并提高了壳聚糖的正电荷性和抗菌等性能。此外,反应性壳聚糖季铵盐还增强了反应性能。采用以上三种壳聚糖的衍生物整理柞蚕丝及其织物,赋予了柞蚕丝织物良好的抗菌特性,提高抗皱性能和染色性能。三是,将壳聚糖制备成纳米材料,充分利用壳聚糖纳米微粒的大比表面

积、小尺寸效应,填充到柞蚕丝的微孔隙中,赋予柞蚕丝织物以良好的抗菌特性,提高抗皱性能和染色性能。四是,将以上的研究成果进行扩展,制备纳米二氧化钛/壳聚糖的杂化材料分散体系,并用于柞蚕丝织物的功能化整理,利用纳米二氧化钛的抗紫外线、抗菌功能,以及壳聚糖的抗菌抑菌、吸湿透湿、对染料的强吸附性能,赋予柞蚕丝绸以抗菌和抗紫外线特性,提高其抗皱性能和染色性能。

本书共分五章,其中第一章、第二章由林杰撰写,第三章至第五章由路艳华撰写。本书承蒙苏州大学陈宇岳教授审阅并作序,在此向陈教授致以诚挚的谢意。

壳聚糖及纳米材料在柞蚕丝功能改性中的应用,不仅体现了高新技术和染整加工技术的融合,也反映了不同学科的交叉融合;不仅为柞蚕丝科技工作者提供技术上的参考,而且为其他天然纤维的功能化提供新途径和新思路。书中不当之处,敬请专家和读者不吝赐教。

路艳华 林 杰

2012年5月

目 录

第一章 引言	1
第一节 柞蚕丝概述	1
第二节 柞蚕丝的组成与结构	2
一、柞蚕丝的组成和结构	2
二、柞蚕丝的结构	4
三、柞蚕丝的特性	7
第三节 柞蚕丝的研究现状及展望	9
一、有关柞蚕丝的基础研究	9
二、柞丝绸的改性研究	10
三、柞蚕丝的研究展望	12
参考文献	13
第二章 壳聚糖在柞蚕丝改性中的应用	16
第一节 壳聚糖简介	16
一、壳聚糖概述	16
二、壳聚糖的历史	16
三、壳聚糖的国内外应用现状	17
四、壳聚糖在柞蚕丝纤维染色中的应用	17
五、壳聚糖在柞蚕丝纤维整理中的应用	17
六、壳聚糖的发展前景	18
第二节 低分子量壳聚糖的制备与性质	19
一、壳聚糖的化学结构特点及性质	19
二、壳聚糖的降解	19
三、低分子量壳聚糖的制备	21
第三节 低分子量壳聚糖的测试与表征	22
一、壳聚糖黏均分子量的测定	22
二、壳聚糖脱乙酰度的测定	25

三、壳聚糖傅里叶红外光谱分析	26
四、壳聚糖的 X 射线衍射分析	27
五、壳聚糖热重分析	28
第四节 壳聚糖对柞蚕丝染色的影响	28
一、柞蚕丝酸性染料染色机理及工艺设计	29
二、柞蚕丝中性染料染色机理及工艺设计	30
三、柞蚕丝活性染料染色机理及工艺设计	31
四、柞蚕丝织物预处理工艺选择	36
五、不同相对分子质量壳聚糖对染色的影响	37
六、戊二醛浓度对染色的影响	39
七、壳聚糖浓度对染色的影响	41
八、壳聚糖处理对上染速率的影响	42
九、壳聚糖处理对上染率的影响	46
第五节 壳聚糖整理对柞蚕丝织物防皱性能的影响	47
一、柞蚕丝织物的防皱机理及整理剂的理化性质	47
二、柞蚕丝的柠檬酸和壳聚糖整理工艺	50
三、马来酸酐和壳聚糖对柞蚕丝抗皱整理	55
参考文献	58

第三章 壳聚糖衍生物在柞蚕丝改性中的应用

第一节 概述	61
一、引入官能团改性	61
二、接枝共聚与交联改性	62
第二节 壳聚糖季铵盐的制备及应用	63
一、壳聚糖季铵盐概述	63
二、HTCC 的制备及表征	64
三、HTCC 处理柞蚕丝	68
四、HTCC 对柞蚕丝染色性能的影响	76
第三节 反应性壳聚糖季铵盐的制备及应用	87
一、概述	87
二、NMA—HTCC 的合成	88
三、NMA—HTCC 整理柞丝绸	91
第四节 壳聚糖双胍盐的制备及应用	96
一、概述	96

二、壳聚糖双胍盐的制备	97
三、壳聚糖双胍盐酸盐处理柞丝绸	99
四、壳聚糖双胍盐酸盐处理柞蚕丝织物的染色性能	99
五、柞蚕丝织物的抗菌性能	105
参考文献	108
第四章 纳米壳聚糖在柞蚕丝改性中的应用	111
第一节 概述	111
一、纳米纤维与纺织品简介	111
二、纳米高分子和纳米壳聚糖简介	111
三、纳米壳聚糖的制备方法概述	112
第二节 纳米壳聚糖的制备	114
一、影响纳米壳聚糖制备的因素	114
二、纳米壳聚糖的测试与表征	118
第三节 纳米壳聚糖处理柞蚕丝的结构与性能	121
一、柞蚕丝纤维的微观形态	121
二、柞蚕丝纤维的傅里叶红外光谱分析	122
三、柞蚕丝纤维的 X 射线衍射分析	123
四、柞蚕丝纤维的差示扫描量热分析	124
五、柞蚕丝纤维的射线光电子能谱分析	125
六、经纳米壳聚糖处理后柞蚕丝的力学性能	131
七、纳米壳聚糖处理柞蚕丝织物的染色性能	132
八、纳米壳聚糖处理柞蚕丝织物的抗皱性能	137
九、纳米壳聚糖处理柞蚕丝织物的抗菌性能	138
参考文献	140
第五章 纳米二氧化钛/壳聚糖在柞蚕丝改性中的应用	144
第一节 引言	144
一、纳米二氧化钛在纤维和织物中的应用	145
二、壳聚糖在纤维和织物方面的应用	148
三、纳米二氧化钛和壳聚糖的联合应用	148
第二节 纳米二氧化钛溶胶的制备	149
一、纳米二氧化钛溶胶的形成机理	149
二、纳米二氧化钛溶胶的制备方法	149

三、纳米二氧化钛溶胶的粒径分布	150
第三节 纳米二氧化钛/壳聚糖分散体系的制备	150
一、纳米二氧化钛/壳聚糖分散体系的制备原理	150
二、纳米二氧化钛/壳聚糖分散体系的制备方法	150
三、纳米二氧化钛/壳聚糖的测试与表征	151
第四节 纳米二氧化钛/壳聚糖处理柞蚕丝的结构与性能	152
一、柞蚕丝纤维的表面微观形态	152
二、柞蚕丝纤维的傅里叶红外光谱分析	152
三、柞蚕丝纤维的射线衍射分析	153
四、柞蚕丝纤维的热分析	154
五、柞蚕丝纤维的 X 射线光电子能谱分析	155
六、纳米二氧化钛/壳聚糖处理柞蚕丝的力学性能	162
七、纳米二氧化钛/壳聚糖处理柞蚕丝织物的染色性能	163
八、纳米二氧化钛/壳聚糖处理柞蚕丝织物的抗皱性能	166
九、纳米二氧化钛/壳聚糖处理柞蚕丝织物的抗菌性能	166
参考文献	167

第一章 引言

蚕丝是一类重要的生物大分子,是人类最早利用的天然蛋白质之一,也是自然界唯一可供纺织用的天然长丝。蚕丝分为家蚕丝与野蚕丝两大类,其中以家蚕丝(即桑蚕丝)为主,约占整个丝绸原料总产量的 95%,而柞蚕丝是野蚕丝的重要品种,是世界上产量最高的野蚕丝。

柞蚕丝属于天蛾科野生柞蚕茧的丝,在天然纤维中,强度仅次于麻,伸长率仅次于羊毛。柞蚕丝单纤粗、弹性好,织物丰满、粗犷、华丽、服用舒适、抗紫外线,是名副其实的天然纤维皇后,素以“厚薄坚柔任卷舒”而闻名,具有其他纤维无法比拟的天然浅黄色彩和珠宝般的光泽,其绸面平滑挺爽,吸水性强,耐酸耐碱,特别是具有其他织物所没有的粗犷的外观风格。

目前,我国的柞蚕丝产量居世界首位,占世界总产量的 90%,柞蚕丝绸业也是我国独有的资源产业和加工产业。柞蚕丝总量只占世界纤维总量的 1.7‰,稀少而名贵。我国柞蚕丝的主要产地有辽宁、湖南、山东、陕西、黑龙江、吉林和山西,湖北等省也有少量生产。其中,辽宁的柞蚕丝产量占全国的 70%。我国柞蚕丝出口潜力较大,主要输往日本、印度、德国等国家及地区,在国际市场上享有较高声誉。随着世界范围内对天然纤维的崇尚,国际市场上中国柞蚕丝的商业用途看好^[1]。

第一节 柞蚕丝概述

中国是柞蚕的发源地,主要产于我国北方。3000 多年来,柞蚕丝的发展主要经历了 5 个阶段。

第一阶段是搜集、利用野生资源阶段。在公元 25 年前的相当长时间,中国的柞蚕资源在其发源地鲁中南山区,一直处于自生自灭的状态。遇合适的生态年份天然柞林可出现较多的柞蚕茧,这时农民就将之采回,加工制作柞丝绵。这时不可能形成大规模的、连续的产业。

第二阶段是野生柞蚕驯化阶段。从公元 25 年起,柞蚕生产开始了人工留种、驯养,并进入国家倡导阶段。直至 1744 年,中国历史上的第一部柞蚕放养专著《养山蚕成法》问世,期间历时 1700 年。此阶段技术进步的标志是解决了柞蚕留种的技术问题。

第三阶段是人工放养及织绸的初级阶段。从 1744 年至 1930 年,该阶段传统的柞蚕放养经验已经相当成熟、完整,靠这些传统经验指导,该阶段后期成为中国柞蚕业的鼎盛期。

第四阶段是柞蚕人工放养的第二阶段及织绸的中级阶段。这一阶段的突出特点是传统生产经验与当代先进生物技术的结合。从 1930 年至 1990 年国际野蚕研究学会在丹东建立国际野蚕研究中心,在这个阶段,中国的柞蚕产业经历了几多波折。20 世纪 60 年代以后,中国的一批柞蚕科技工作者将传统的柞蚕生产经验与现代科学技术紧密结合起来,在不到 40 年的时间里,产生了多项科技成果。

第五阶段是人工放养及织绸的高级阶段。这一阶段的主要标志是利用现代化的手段来改善织物的性能,提高科技含量和使用价值,注重环保与卫生功能。20 世纪 90 年代后至 21 世纪的今天,在丝绸织造技艺成果方面,主要是研发高档柞蚕丝绸品种和具有特殊功能的产品,如防酸绸、屏蔽绸、微波防护服等。

印染方面主要是应用了电子喷墨印花;柞蚕丝绸整理方面,已经研制出具有特殊功能的涂层及其他整理剂,使柞蚕丝绸的外观得到了进一步的改善。柞蚕丝针织产品的质量、风格及性能有了进一步的改善,其产品大量出口^[2]。

然而,与桑蚕丝绸和仿真丝绸相比,柞蚕丝绸在服用性能上存在许多弱点,尤其是在水渍、黄变和折皱等方面。为了克服这些弱点,多年来国内外许多专家进行了研究与试验,使柞蚕丝的弱点在一定程度上得到了解决,但相对于桑蚕丝和合成纤维来说,依然存在一定的差距。因此,对柞蚕丝内在的品质改造,依然是丝绸研究者面临的一个重要课题。

第二节 柞蚕丝的组成与结构

一、柞蚕丝的组成和结构

蚕丝主要是由丝素和丝胶两部分组成,它们占蚕丝总重量的 90% 以上,此外还含有少量的无机物、脂蜡、色素和碳水化合物等其他组分。柞蚕丝丝素含量大于桑蚕丝。此外,还有一些非蛋白质成分如脂蜡、碳水化合物、色素和矿物质等。普通柞蚕丝和桑蚕丝的组成见表 1-1 和表 1-2。

表 1-1 柞蚕丝与桑蚕丝的物质组成

物质组成	桑蚕丝(%)	柞蚕丝(%)
丝素	70~75	80~85
丝胶	25~30	12~16
脂蜡、色素	0.7~1.5	0.5~1.3
无机物 (以灼烧残留灰分表示)	0.5~0.8	2.5~3.2

表 1-2 柞蚕丝与桑蚕丝的元素组成

元素组成	桑蚕丝(%)	柞蚕丝(%)
C	48~49	47.18
H	6.5	6.3
O	26.8~27.9	29.27
N	17.6	16.85

由此可见,柞蚕丝的丝素含量和灰分大于桑蚕丝。元素含量中,O的含量略高于桑蚕丝。

丝素和丝胶都是蛋白质,基本组成单位都是 α -氨基酸。作为蚕丝主体的丝素含有多种氨基酸,侧链小的甘氨酸和丙氨酸的含量特别多,其次是丝氨酸和酪氨酸,这四种氨基酸占氨基酸总量的绝大部分。其他氨基酸的含量都很低,侧链也较复杂。各种蚕丝中所含的氨基酸的组成见表 1-3。

表 1-3 几种蚕丝的氨基酸组成

氨基酸种类	100g 蛋白质中分离出的氨基酸的量		
	桑蚕丝素(g)	柞蚕丝素(g)	蓖麻蚕丝素(g)
甘氨酸	36.19	23.6	27.8
丙氨酸	27.51	50.5	50.5
亮氨酸	0.71	0.51	0.50
异亮氨酸	0.93	0.69	0.68
缬氨酸	2.9	0.95	0.58
苯丙氨酸	1.19	0.52	0.35
丝氨酸	11.79	11.3	7.0
苏氨酸	1.14	0.69	0.72
天门冬氨酸	2.4	6.58	4.48
谷氨酸	1.18	1.34	1.23
精氨酸	0.95	6.06	3.81
半胱氨酸	0.24	0.04	0.01
赖氨酸	0.54	0.26	0.46
脯氨酸	0.45	0.44	0.55
组氨酸	0.37	1.41	1.74
色氨酸	0.44	1.41	0.70
酪氨酸	13.23	8.8	10.7
蛋氨酸	0.11	0.03	0.02

与桑蚕丝素一样,柞蚕丝素中也含有 18 种氨基酸,但含量有差别。桑蚕丝主要由甘氨酸和丙氨酸组成,含量达 70% 左右,其次是丝氨酸和酪氨酸;桑蚕丝的分子链主要是由两部分嵌段连接组成:一部分主要是由甘氨酸、丙氨酸和丝氨酸残基组成的,这些氨基酸的侧链较小,结构简单,链间整齐而排列紧密,形成许多氢键,组成晶区,另一部分则含有侧链较大且复杂的氨基酸残基,如酪氨酸、脯氨酸、精氨酸等,由于支链的阻碍作用,使结构中形成松散的无定形部分,并暴露许多活泼基团。柞蚕丝素中的主要氨基酸是丙氨酸、甘氨酸和丝氨酸,但丙氨酸的含量要比桑蚕丝中高得多,约占 50.5%,甘氨酸的含量占 23.6%。同时有较多的带庞大支链的二氨基酸和二羧基酸,造成多缩氨酸分子链的弯曲,使结构更松散。柞蚕丝由于含有较多支链的二氨基酸、天门冬氨酸和精氨酸等,使其分子链的规整性和结晶性较差^[1]。这也是柞蚕丝的取向度和结晶度比桑蚕丝低而弹性较高的原因。

在柞蚕丝蛋白中,丙氨酸、甘氨酸和丝氨酸的含量相当高,与桑蚕丝素蛋白相比,最大的不同是丙氨酸含量要高得多,其次是天门冬氨酸和精氨酸的含量也较高;但甘氨酸的含量,却远较桑蚕丝素蛋白为少。可见,可以由丙氨酸含量来判断是桑蚕丝还是柞蚕丝。

在各种氨基酸分子中,都各自含有能给出质子(H^+)显示酸性的羧基($-COOH$)和能接受质子显示碱性的氨基($-NH_2$),因而具有两性性质。当它们组成蛋白质分子后,由于其中的酸性氨基酸以及碱性氨基酸,除了以肽键形式联合起来构成蛋白质大分子链以外,尚有自由的酸性和碱性基团多余出来,使蛋白质既能像酸又能像碱一样电离,相应获得与碱或酸结合的能力,呈现出两性的性质。由于不同的蛋白质分子中所含的酸性基团或碱性基团的数量不同,而且它们的电离度也不同,所以它们的等电点也不相同(表 1-4)。

表 1-4 蛋白质的等电点

蛋白质	桑蚕丝素	柞蚕丝素
等电点	3.5~5.2	2.79

二、柞蚕丝的结构

1. 柞蚕丝的形态结构

未脱胶的柞蚕丝是由两根丝素合并组成的,横截面为钝三角形,比桑蚕丝扁平,一般长径约为 $65\mu m$,短径约为 $12\mu m$,长径约为短径的 5~6 倍,越向内层,长短径差异越大,形态越为扁平。柞蚕丝内部有毛细孔,这些毛孔越靠近纤维中心越粗,靠近纤维表面的则较细。而桑蚕丝的横截面形状呈三角形或半椭圆形,三角形的高度,从茧的外层到内层逐渐降低,因此,自茧层外层、中层至内层,茧丝截面从圆钝渐趋扁平。柞蚕丝和桑蚕丝的截面形态图见图 1-1。

脱胶后的蚕丝为单丝。柞蚕丝横截面为钝三角形,比桑蚕丝扁平,桑蚕丝横截面为锐三角形,截面形态扫描电子显微镜(SEM)图如图 1-2 所示。

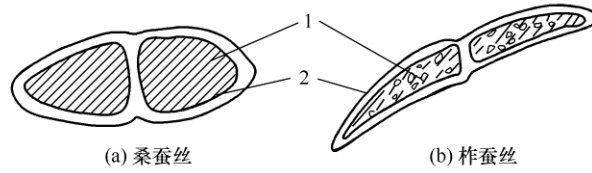


图 1-1 蚕丝截面形态示意图

1—丝素 2—丝胶

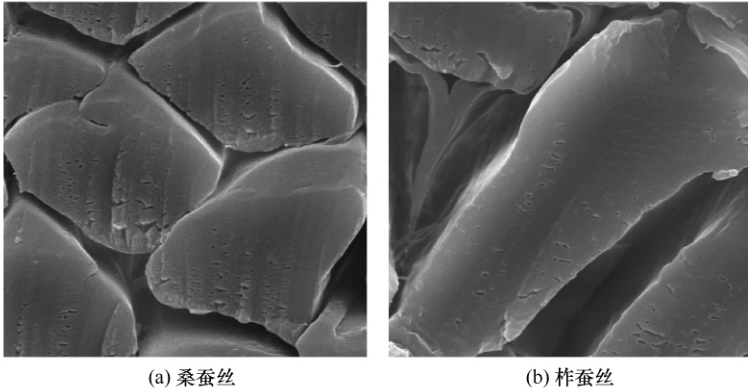


图 1-2 桑蚕丝和柞蚕丝截面 SEM 图

柞蚕丝和桑蚕丝纵向形态如图 1-3 所示。

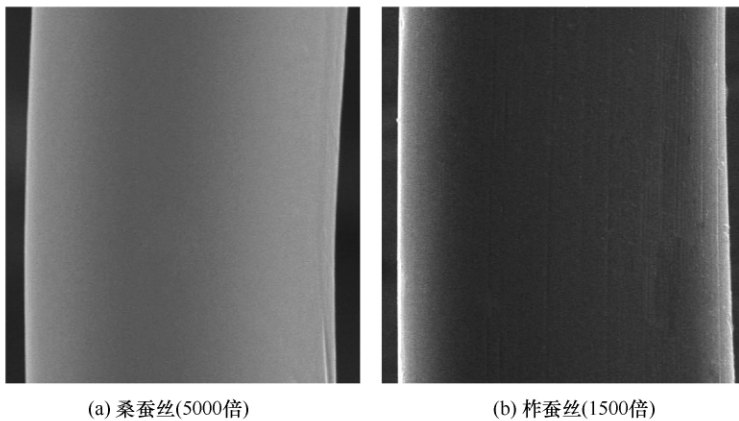


图 1-3 桑蚕丝和柞蚕丝纵向 SEM 图

由 SEM 图可以看出,桑蚕丝的纵向表面光滑,柞蚕丝的表面有纵向条纹。在高倍率显微镜下观察,柞蚕丝表面在纤维长度方向有 $0.04 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 的平行微原纤波状起伏,在纤维方向可以看到与原纤平行的沟状结构($0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$),桑蚕丝没有该沟状结构,这是因为柞蚕丝原

纤存在间隙的原因。

2. 柞蚕丝的聚集态结构

丝素蛋白分子的构象可分为 Silk I 和 Silk II 结构, Silk I 结构包括无规线团(random coil)和 α -螺旋(α -helix), Silk I 结构呈反平行 β -折叠(β -sheet)。丝素的分子链含有许多—CONH—结构的多肽链,肽链在结晶区几乎是完全伸直的,属于 β -构象,这部分结构紧密,大分子主链反复出现,相邻大分子间氢键数目较多。

与其他纤维一样,柞蚕丝的丝素具有晶区和无定形区两部分。结晶部分结构紧密,约占蚕丝的 50% 左右,无定型区结构疏松,对丝素的性质起着重要作用,因为化学反应、力学伸长、弹性等无一不与之密切相关^[3]。

大量研究表明,蚕丝成形的本质是蛋白质分子的折叠和解折叠问题。蚕在吐丝过程中,使丝素蛋白发生了二级结构的构象变化,即由腺体无规取向性的卷曲转变为具有液晶态高度取向的 β -折叠结构蛋白,当此结构蛋白增至一定尺寸后,即纳米形状种子,便以此为核迅速增长,其中成核或成种子的步骤是整个丝素蛋白由无规转变为有序结晶结构的决定步骤,成核心之后的 β -折叠链结构的生长过程符合一级反应动力学方程式^[4]。

3. 柞蚕丝的超微结构

柞蚕丝是由一条长链和一条短链所构成的亚单位结构。长链主要由甘氨酸、丙氨酸和丝氨酸等组成,分子量为 30~35kDa,短链含有较多疏松残基的氨基酸,分子量约为 25kDa^[5]。每根单丝由芯部的丝素和外层的丝胶构成,一根单丝丝素是由 900~1400 根直径为 0.2~0.4 μm 的细纤维构成的;一根细纤维是由 1000 根直径为 0.1~0.15 μm 的微纤维构成的,纤维间有孔隙,微纤维内部是一种结晶区和非结晶区相间的构造。柞蚕丝中巨原纤的排列基本平行于纤维轴,具有层状排列结构,呈疏松状态,这是柞蚕丝绸织物吸湿、透气等性能良好的原因^[6]。而桑蚕丝中无类似柞蚕丝内部的多孔性结构。

关于柞蚕丝多孔性的成因目前尚无定论,主要有两种观点,一种观点认为多孔性是由丝腺的形态和结构以及蚕丝在丝腺中的形成过程中产生的;另外一种观点则认为这是由于柞蚕在吐丝时,在压丝部的网状凝固体急剧地纤维化,在延伸部分形成定向的原纤维,与此同时由于产生水的离浆现象,沿着原纤维就形成大量的孔。因此,与桑蚕丝相比,柞蚕丝具有更强的吸湿和透气性。

4. 柞蚕丝的分形结构

高绪珊等以分形几何学对蚕丝等天然纤维的研究发现,室温、常压下形成蚕丝的机理和构造都与分形理论有关。图 1-4 为日本朝仓哲朗 2002 年的蚕丝的基础和应用的生物结构研究图。他采用固体 NMR 解析法研究,发现蚕线吐出前为 β -sheet II 型结构,吐丝后是一种中心不对称纳米级扭曲结构单元,是一种符合耗散理论的稳定结构。若将此纳米种子按照分形理论的迭代语言、复变函数,经 10^4 倍自相似放大后,即成为弯曲并有自扭曲的蚕丝形态,蜘蛛丝也是如此^[7]。

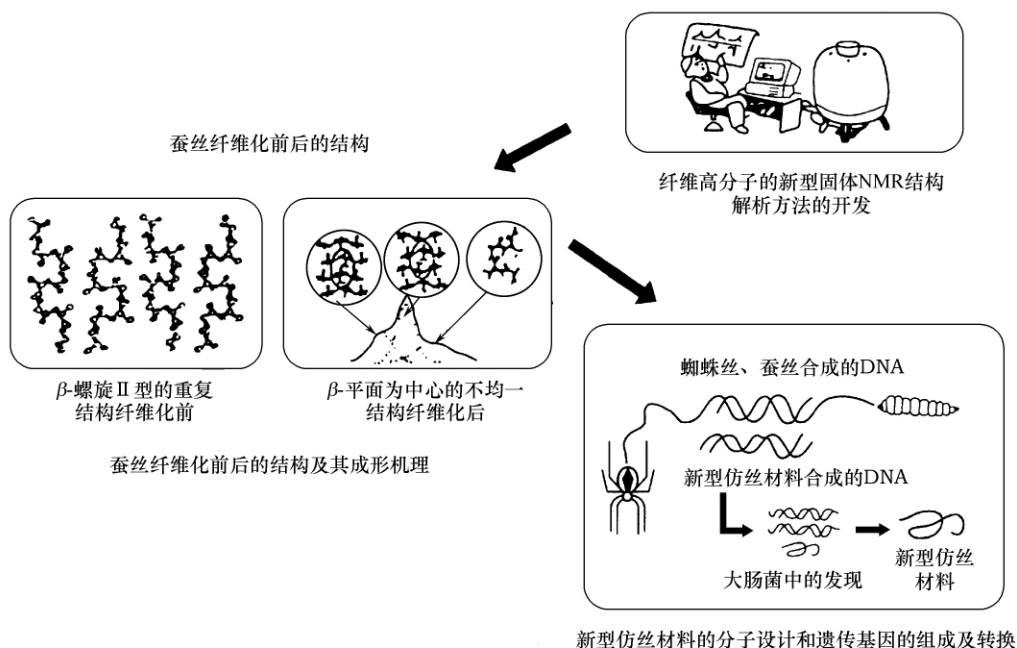


图 1-4 蚕丝的基础和应用的生命结构研究图

三、柞蚕丝的特性

1. 柞蚕丝的多孔性和保暖性

柞蚕丝由于其天然的多孔性,其丝的容积空隙和丝内部的孔穴能存储大量的静止空气,天冷时能降低热传导率,导热系数低于涤纶、丙纶、锦纶、棉和黏胶,与羊毛、醋酯和腈纶相近,其保暖性胜过皮、棉,可形成极佳的保温层,天热时又能排出多余的湿热空气,柞蚕丝的吸湿性是棉纤维的 1.5 倍,能迅速吸收并散发人体汗气,具有冬暖夏凉的特征。

若采用膨化技术膨化柞蚕丝,使柞蚕丝内部孔穴进一步扩大,保暖性进一步提高。

2. 柞蚕丝的吸湿和放湿性

蚕丝的吸湿性和放湿性好,丝胶比丝素的吸湿性高,柞蚕丝比桑蚕丝的吸湿性高。与棉相比,而棉纤维的吸湿性好,但放湿性差。在标准状态下(20℃,相对湿度 65%),桑蚕丝的回潮率为 8%~9%,柞蚕丝达 10%以上,吸湿达到饱和时可达 35%,且散湿速度快,吸湿后纤维膨胀,直径可增加 65%。

3. 柞蚕丝的力学性能

与桑蚕丝相比,柞蚕丝的强伸力较大,在干燥及湿润状态下,强度为 3~3.5cN/dtex,延伸度为 27.8%~51.0%,比桑蚕丝、羊毛等天然纤维大。此外,吸湿后柞蚕丝湿强增加,约为干强的 110%,湿伸长约增 145%,而桑蚕丝湿强为干强的 80%~90%,湿伸长增加约为 45%。这是因为柞蚕丝长链氨基酸总量为短链氨基酸总量的 27.7%,而桑蚕丝仅为 15.3%。长链氨基酸