



● 徐孝旭 著

无机纳米粒子-柞蚕丝素复合膜的制备、结构及性能研究

Inorganic nanoparticles-Preparation, Structure and Properties of fibroin composite membrane

 辽宁科学技术出版社
LIAONING SCIENCE AND TECHNOLOGY PUBLISHING HOUSE

辽宁省优秀自然科学著作

无机纳米粒子-柞蚕丝素复合 膜的制备、结构及性能研究

徐孝旭 著

辽宁科学技术出版社

沈 阳

© 2012 徐孝旭

图书在版编目(CIP)数据

无机纳米粒子-柞蚕丝素复合膜的制备、结构及性能研究 / 徐孝旭著. —沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2012. 12

(辽宁省优秀自然科学著作)

ISBN 978-7-5381-7778-7

I. ①无… II. ①徐… III. ①柞蚕丝—纳米材料—膜材料—研究 IV. ①TS102.3 ②TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第278560号

出版发行: 辽宁科学技术出版社

(地址: 沈阳市和平区十一纬路29号 邮编: 110003)

印刷者: 沈阳新华印刷厂

经销者: 各地新华书店

幅面尺寸: 185 mm × 260 mm

印 张: 6.5

字 数: 140千字

印 数: 1~1 000

出版时间: 2012年12月第1版

印刷时间: 2012年12月第1次印刷

责任编辑: 李伟民

特邀编辑: 王奉安

封面设计: 嵘 嵘

责任校对: 栗 勇

书 号: ISBN 978-7-5381-7778-7

定 价: 30.00元

联系电话: 024-23284360

邮购热线: 024-23284502

<http://www.lnkj.com.cn>

《辽宁省优秀自然科学著作》评审委员会

主 任:

康 捷 辽宁省科学技术协会党组书记、副主席

执行副主任:

黄其励 东北电网有限公司名誉总工程师

中国工程院院士

辽宁省科学技术协会副主席

副主任:

金太元 辽宁省科学技术协会副主席

宋纯智 辽宁科学技术出版社社长兼总编辑 编审

委 员:

郭永新 辽宁大学副校长

陈宝智 东北大学安全工程研究所所长

刘文民 大连船舶重工集团有限公司副总工程师

李天来 沈阳农业大学副校长

刘明国 沈阳农业大学林学院院长

邢兆凯 辽宁省林业科学研究院院长

辽宁省科学技术协会委员

吴春福 沈阳药科大学校长

辽宁省科学技术协会常委

张 兰 辽宁中医药大学附属医院副院长

王恩华 中国医科大学基础医学院副院长

李伟民 辽宁科学技术出版社总编室主任 编审

目 录

1 绪 论	001
1.1 蚕的腺体结构及纺丝机理	001
1.1.1 蚕的腺体结构	001
1.1.2 蚕的纺丝机理	003
1.2 丝素纤维的物理性质和化学性质	007
1.2.1 丝素纤维的物理性质	007
1.2.2 蚕丝结构及化学组成	015
1.3 丝素蛋白的构象和晶型	017
1.3.1 丝素蛋白纤维的微观结构	017
1.3.2 丝素蛋白的二级结构	018
1.4 丝素蛋白构象转变的研究进展	021
1.4.1 蚕体内丝素蛋白的构象转变	021
1.4.2 丝素蛋白在改性过程中的构象与结晶变化	023
1.5 丝素复合膜的研究进展	026
1.5.1 聚合材料—丝素共混膜	026
1.5.2 天然材料—丝素共混膜	027
1.6 本专著的研究目的及内容	029
1.6.1 研究目的	029
1.6.2 研究内容	029
2 切变速度和 Ca^{2+} 离子对再生柞蚕丝素蛋白溶液构象转变的影响	031
2.1 引言	031
2.2 实验部分	032
2.2.1 材料与试剂	032
2.2.2 再生丝素蛋白样品的制备	032
2.2.3 样品的表征	032
2.3 结果与讨论	033
2.3.1 再生丝素蛋白溶液的偏光显微镜研究	033
2.3.2 再生丝素蛋白溶液的拉曼光谱研究	035

2.3.3	切变速度对再生柞蚕丝素蛋白构象转变的影响	036
2.3.4	钙离子对再生丝素蛋白构象转变的影响	041
2.4	本章小结	045
3	纳米 TiO_2 -柞蚕丝素复合膜的制备及其结构表征	047
3.1	引言	047
3.2	实验部分	052
3.2.1	材料与试剂	052
3.2.2	柞蚕丝素复合膜的制备	052
3.2.3	样品表征	053
3.3	结果与讨论	054
3.3.1	复合膜的 SEM 分析	054
3.3.2	复合膜的红外测试与分析	055
3.3.3	复合膜 DSC 的测试与分析	058
3.3.4	复合膜的热重测试与分析	060
3.3.5	复合膜的机械强度测试	062
3.4	本章小结	064
4	纳米 CaCO_3 -柞蚕丝素复合膜的制备及其结构表征	065
4.1	引言	065
4.2	实验部分	068
4.2.1	材料与试剂	068
4.2.2	纯丝素膜和柞蚕丝素复合膜的制备	068
4.2.3	样品表征	068
4.3	结果与讨论	068
4.3.1	柞蚕丝素复合膜的 SEM 研究	068
4.3.2	复合膜的 XRD 测试	070
4.3.3	复合膜热性能 (DSC, TG) 分析	071
4.3.4	复合膜的红外测试	074
4.3.5	复合膜的机械测试	076
4.4	本章小结	077
5	结论与展望	078
5.1	结论	078
5.2	展望	079
	参考文献	081

1 绪 论

1.1 蚕的腺体结构及纺丝机理

1.1.1 蚕的腺体结构

柞蚕吐出的茧丝,是以丝素为中心,外被几层丝胶的复合纤维。柞蚕有一对长而弯曲的管状腺体,2根丝腺在吐丝管管口处合一。因此,柞蚕吐出的丝是由2根单纤维并成的复丝。

蚕的腺体从形态和功能上可分为前部丝腺、中部丝腺、后部丝腺3个部分,后部丝腺是柞蚕腺体中最长而且多弯曲的部分,当合成的液状丝素流入中部丝腺时被液状丝胶包围。蚕丝的主体——丝素是由后部丝腺合成和分泌,丝胶蛋白由中部丝腺分泌。

中部丝腺是柞蚕腺体中最肥大的部分,中部丝腺合成多种丝胶蛋白。当后部丝腺成分分泌到腺腔中的液态丝素柱流经中部丝腺不同区域时,各区域合成、分泌的丝胶蛋白顺次堆积在丝素柱表面形成层状的结构。

前部丝腺不分泌丝物质,起着将中部、后部丝腺分泌的液态丝素和丝胶输送到吐丝管的作用。前部丝腺的前方是吐丝管,由共通部、压丝部、吐丝孔组成。共通部是两侧丝腺的汇合处,从前部丝腺流送过来的两根液状丝蛋白柱在这里并为一根。因此,1根蚕丝就是由2根丝素外被丝胶构成。液状丝蛋白继续往压丝部移动。压丝部相当于合成纤维工艺上的喷嘴,它由凹状的几丁质被覆的管腔以及控制管腔开闭的4条肌肉组成。液状丝蛋白通过压丝部的时候,肌肉的运动就调节着管径的粗细,把持住液态丝蛋白在这里发生纤维化^[1-7]。

自从 Hiratsuka 和 Fod 在 20 世纪初首次阐述丝素蛋白的成丝机理以来,人们在这方面进行了大量的研究^[8-22]。蚕的丝腺体是由一对外胚层(皮肤)组织组成的有大量气管的长纺丝导管,每根腺体分为4个区域(图1-1):后部丝腺、中部丝腺、前部丝腺和吐丝管^[23-24]。蚕将要营茧时,这对丝腺体质量约占蚕体总质量的20%^[25]。腺体的膜壁由六角形细胞组成,丝素蛋白和丝胶便是由这些细胞产生的。丝素蛋白在腺体的后部合成,以层状液晶流体的形式向前移动到比较宽大的中部暂时贮存起来,在腺体的一半处,腺体壁分泌3层丝胶涂层。第1层相当薄,含有1种多肽;第2层厚一些,呈颗粒状结构且含有2种多肽;第3层也很薄,含有另外2种多肽。这5种多肽都富含甘氨酸、丝氨酸和天门冬氨酸,在最内层含有糖类物质。这2种丝素蛋白被分别送到前部区域,再

通过逐渐缩小的管道导入喷丝嘴，到达喷丝头处时两根腺体连在一起，丝胶裹到丝素外面，二者一同喷出，形成我们看到的丝胶包裹着2根丝素蛋白的蚕丝。另外，随着前部腺体管道迅速变窄，丝素蛋白凝胶的黏度下降，并沿着腺体轴向取向呈列型液晶形态。与此同时，丝素蛋白在金属 Ca^{2+} 离子， K^+ 作用下由黏度高的凝胶态转变成黏度较低的溶胶态^[26-28]，以顺利通过前部丝腺。

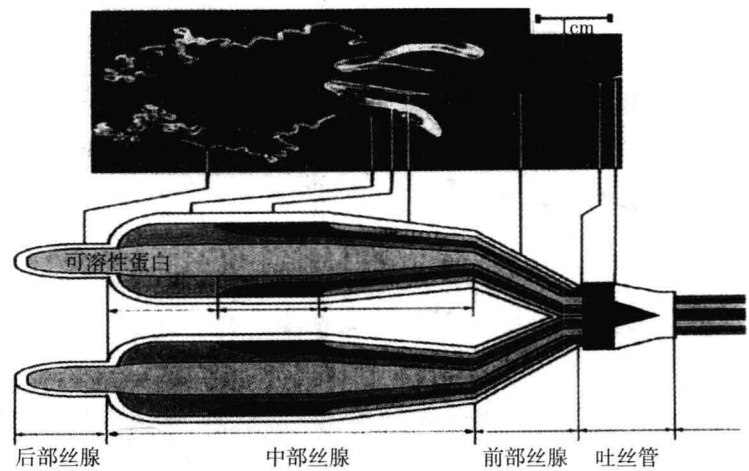


图 1-1 蚕的丝腺体构成

虽然蚕丝纤维是由于拉伸力和剪切力作用于丝素蛋白上形成的，但是通过对蚕丝形成过程中腺体不同部位的状态和成分的研究，发现在蚕丝的分泌途径中，水分被逐渐地排除，而与此同时，丝被酸化，某些金属离子的浓度也发生变化。同时丝素蛋白的构象也随之从无规线团向 β -折叠转变^[29]（表 1-1），说明这一过程有利于蚕丝蛋白 β -折叠结构的形成，而且 pH 在导管末端的降低有助于纤维化作用。纺丝管的双曲线形态使拉伸应力低且均一，这将使蛋白质分子链在达到能保证丝的强度并能和弹性所需要的最佳取向之前，起凝聚作用的晶核固定化，早期形成的程度最低。

表 1-1 液态丝素蛋白和绢丝腺中的丝素蛋白的状态

蚕丝腺	后分开	中间分割			前分开
		后	中间	前	
浓度/（%）	12	25	26	26	30
浓度	α -形态		α -形态		β -形态
pH	6.9	5.6	5.2	5.0	4.8
黏性	中间	高	高	高	低
状态	凝胶	凝胶	凝胶	凝胶	液态
钾离子（ $10^{-3}\%$ ）	—	30.2	29.5	33.3	—
钙离子（ $10^{-3}\%$ ）	—	17.7	46.0	59.7	—
含水量/（%）	88	75	74	74	70
固态水/（%）	81.3	63.2	57.2	56.9	—
自由水/（%）	6.9	11.8	16.8	17.1	—

蚕的蛋白质胶状物中分子以液晶状态存在,也使丝素蛋白能够保持在高浓度而不致形成 β -折叠沉淀。液晶纺丝有许多优势^[30]:一是本质上不用进行非受控的分子重新取向;二是纺丝所需要的力很小;三是在未成丝的蛋白质胶状物中,所进行的分子预排列可能会减少缺陷的形成。

通过小心地控制液晶纺丝溶液的溶剂(纯水)饱和度,动物可以大大降低纺丝所需要的代谢成本。不仅仅是成本低,实际上能量需求也与纺丝管的直径无关^[3]。当向列型液晶纺丝液流经逐渐变细的纺器时,其剪切有助于进一步降低纺丝所需要的代谢能量。从溶致型液晶溶液(即液晶聚合物分子和溶剂分子的混合物)中纺丝可以使分子链具有高度的轴向排列。好的分子排列无疑对于材料的力学性能来说是很重要的。由此可见,丝素蛋白在进入前部腺体之前已为最后顺利地形成高度取向的固态纤维做好了一切准备。对丝素蛋白来说,向列型液晶态在中部腺体的形成无疑是从无规线团的液态到高度取向的固态 β -结构这个转变过程中极为关键的一环。

1.1.2 蚕的纺丝机理

蚕丝以其优异的力学性能和耐热绝缘、光泽鲜亮等优点被誉为“纤维皇后”,一直是科学所关注的课题^[31-33]。蚕的“纺丝”是在常温常压下进行的,是以水为溶剂,用液晶纺丝方法制得高性能的丝纤维,对环境无污染,符合环保发展的趋势。在20世纪初,平塚等认为导致蚕丝腺内液态丝凝固纤维化的主要原因,并非是酶和菲氏腺分泌物或者是空气中 CO_2 气体的作用,而是蚕丝蛋白——丝素本身所具有的机械变性功能。这一观点得到了众多学者的支持,后来,有学者认为,蚕丝的形成从本质上来讲,是多肽的 α - β 转移,是一个聚合物分子内氢键转移成为分子间氢键结构的过程,是充分延伸的链状分子,由于吐丝和牵引作用呈定向排列,一部分通过氢键相连而形成微结晶,随着丝缓和时间的增加而凝固。

Viney用偏光显微镜观察到了丝素蛋白水溶液的液晶现象^[34-35],认为丝素蛋白水溶液在一定的浓度范围内会形成向列型液晶。他指出,在平衡条件下,丝素蛋白分子在蚕的后部和中部丝腺为无规线团构象;在一定的浓度范围和环境条件下,由于氢键和基团间的作用,球状丝素蛋白分子通过自组装形成线性聚集体,产生结构的各向异性,是一种向列型的液晶结构。丝素蛋白分子间只存在非共价键作用,而丝素蛋白分子在经过纺丝通道和喷丝头时受到了剪切力的作用,使大分子链由无规线团转变为 β -折叠结构。同时相邻链上的羰基氧原子和氨基氢原子间形成氢键,使大分子链进一步形成 β -折叠片,然后形成三维的 β -折叠晶体。利用Flory^[36]的液晶理论,Viney^[37-39]进一步预测了丝素蛋白水溶液形成液晶时丝素在流经吐丝管特别是在通过直径最细的压丝部时,受剪切作用,分子相互摩擦,使呈无规线团的丝素分子链伸展,从而向线型的 β -折叠结构转变,发生分子链的取向和结晶,这一过程称为丝素的纤维化。蚕连续不断地吐出茧丝,并靠外围丝胶的黏合而形成蚕层。

实际上最早发现丝素蛋白分子在蚕中部丝腺内形成液晶结构的是日本人,他们从

20世纪初就开始这方面的研究^[40]，代表的人物是Iizuke和Magoshi。他们初步研究了蚕的纺丝过程^[41]、腺体及纺丝器的形状尺寸^[42]、流道中丝素分子的构象及溶液性质^[43]、影响丝素蛋白水溶液形成纤维的因素（如离子、pH、拉伸速率等）^[44]。他们还研究了丝素蛋白分子3种构象（无规线团、 α -螺旋和 β -折叠）之间相互转变的条件^[45]，得到如图1-2所示的关系图。他们认为，当丝聚溶液的浓度超过5%以后，在0~45℃的温度范围内，部分丝素蛋白分子将由无规线团构象转变为 α -螺旋构象。

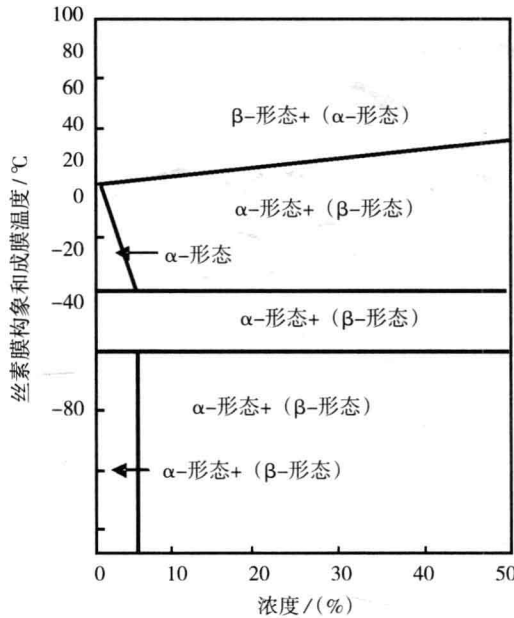


图1-2 丝素膜构象和成膜温度与浓度之间的关系

1985年，Magoshi等通过研究活蚕中部丝腺内的丝素蛋白水溶液，认为该溶液形成了某种类似液晶的结构^[46]。1991年，他们通过解剖正在吐丝的蚕的前部丝腺，发现流出的丝素蛋白水溶液在偏光镜下有双折射现象，因此他们认为有液晶结构^[47-48]，并认为此时丝素蛋白分子采取了 β -折叠构象。他们还用简易的方法测试了蚕丝腺中丝素蛋白水溶液的黏度，发现由中部到前部，丝素蛋白水溶液的黏度逐渐降低，因此他们认为形成了向列型液晶。但他们没有解释形成液晶的原因，并认为只有正在吐丝的蚕的前部丝腺内的丝素蛋白水溶液呈液晶态，也就是说只有丝素蛋白分子经过剪切作用变为 β -折叠构象时才形成液晶。同时，他们认为部分丝素蛋白分子在蚕中部丝腺内已经转变为 α -螺旋构象。

于同隐和邵正中在蚕丝素蛋白构象转变方面的研究很有造诣。他们将熟蚕中部丝腺内的液状丝素蛋白冻胶取出，并直接在显微镜下观察，发现中部丝腺中、前段的丝素蛋白冻胶具有双折射现象，而后段的丝素蛋白冻胶无双折射现象^[36]。前段丝腺内丝素蛋白水溶液的双折射值为 1.9×10^{-3} ，中段丝腺内丝素蛋白水溶液的双折射值为 1.40×10^{-3} 。他们认为，丝素蛋白分子的有序程度沿吐丝方向逐步增加而形成向列型液

晶。他们还进一步用 Raman 光谱^[49]和 CD 谱研究了中部丝腺内丝素蛋白分子的构象,认为丝素蛋白分子采取无规卷曲和 α -螺旋二种构象。因此提出了中部丝腺内丝素蛋白分子的结构模型,认为丝素分子由无规线团和 α -螺旋两部分组成,分子链连续折叠组成似棒状的结构,折叠弯曲部分为无规线团,伸直部分为 α -螺旋。他们认为这种似棒状的结构是形成向列型液晶的重要因素。后来,他们还用扫描隧道显微镜 (SEM)^[50]进一步证实,在丝素蛋白水溶液从蚕中部丝腺的后区向前区推进的过程中,丝素蛋白分子由无规线团变为几个 α -螺旋的组合体(即组合 α -螺旋),然后随着溶液浓度的升高,组合螺旋逐渐向单个 α -螺旋过渡,最后变成接近 β -折叠片层的结构。丝腺中部不同部位丝素蛋白水溶液的 STM 图像如图 1-3 所示。

他们用偏光显微镜和 STM 形象地解释了丝素蛋白水溶液形成向列型液晶的机理。这一观点和日本人比较接近,即丝素蛋白分子通过构象转变而产生结构的各向异性,从而产生液晶现象。但大量分析测试的结果都认为丝素蛋白在蚕中部丝腺中为无规线团结构^[51-52]。

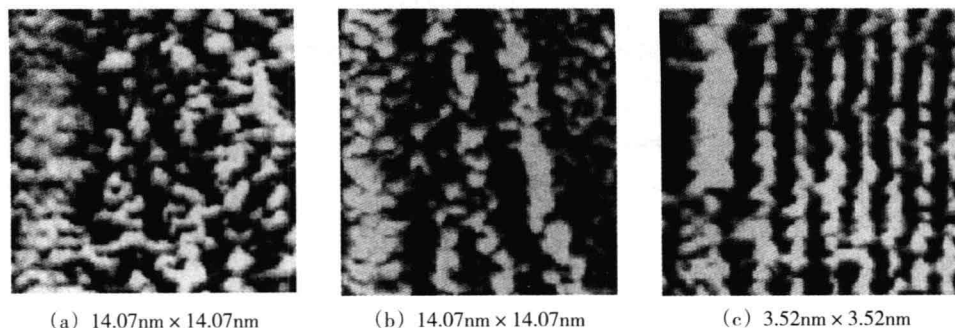


图 1-3 桑蚕丝腺体中部不同部位丝素蛋白的 STM 图像

从上面的介绍可以看出,虽然人们普遍认为蚕在纺丝过程中会产生液晶现象,但对液晶的形成原因和机理却有着不同的看法。Viney 从生物学的角度认为丝素蛋白球状分子线性聚集成棒状结构而形成液晶,但他却无法很好地解释棒状结构中的无规线团是如何转变为丝纤维中的 β -折叠片;Magoshi 等认为丝素蛋白分子在到达蚕的前部丝腺时,在剪切力等的作用下,通过采取 β -折叠构象而产生液晶现象;于同隐等则认为,在蚕的丝腺内,随着溶液浓度的增加,丝素蛋白分子逐渐由无规线团转变为组合 α -螺旋结构,然后逐渐向单个 α -螺旋过渡,最后变成接近 β -折叠片的结构而产生向列型液晶现象(图 1-4)。

向列型液晶,就是说这种状态的物质,其分子的集合形态像许多火柴棒在溶液中沿长轴平行排列,但不能排列成层,只保持一维有序性。向列型液晶相的物质分子能够上下、前后、左右地移动,单个分子也能绕长轴旋转。在磁场、电场、表面力或机械力的作用下,分子排列更易趋同一方向。饭塚也认为,虽然液态蛋白在尼棱镜下消光,但蚕的吐丝过程可以是液晶纺丝性质的(图 1-5)。

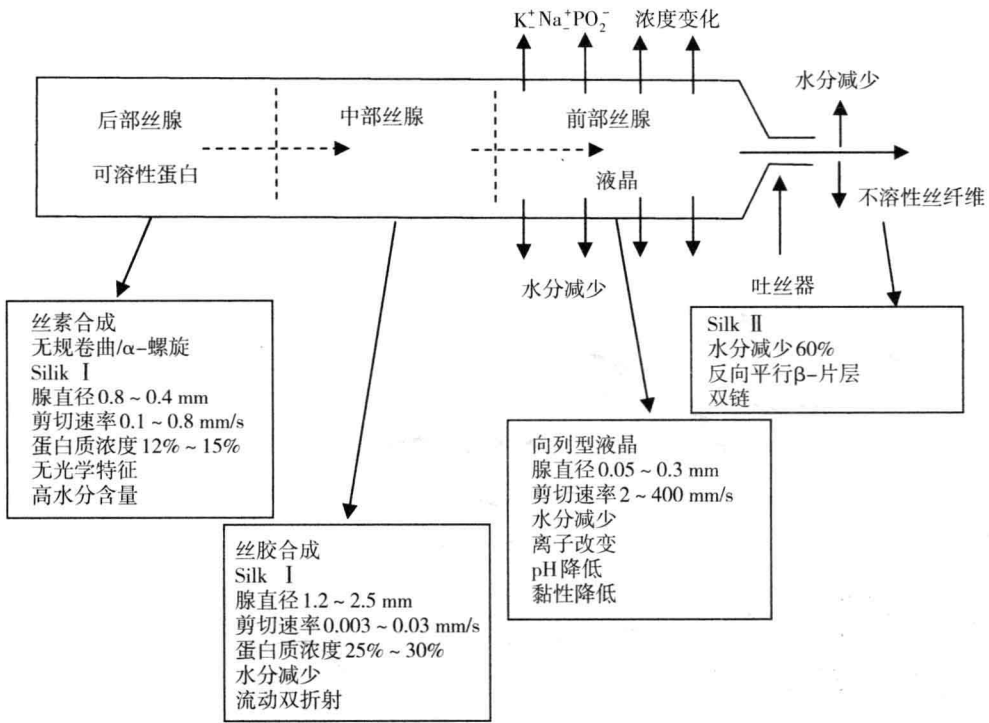


图 1-4 蚕的纺丝机制



图 1-5 向列型液晶棒结构的排列示意图

高分子液晶体系的流变学特征是高浓度、低黏度以及低切变速率下的高取向度。如果使用液晶状的材料，在适当的切变速率下纺丝，就可以避免通常遇见的高浓度必然伴随高黏度的问题，使分子取向顺利，在较低的拉伸条件下可以获得高取向度的纤维，从而减少在高倍拉伸条件下产生不可避免的应力和损伤，所制得的纤维强度高、综合性能好。

蚕的纺丝机理正是高度地体现了这一优越特性，所以蚕丝纤维这种特殊的蛋白质结

构, 由于它的特殊的成纤(纺丝)机理, 才赋予它强力、模量等优良的纤维性能。

1.2 丝素纤维的物理性质和化学性质

1.2.1 丝素纤维的物理性质

1.2.1.1 外观性质

丝素纤维具有内部多孔(空隙)性, 密度较小、质地轻盈。蚕丝的密度为 $1.36 \sim 1.37 \text{ g/cm}^3$ 。精炼丝的密度为 $1.25 \sim 1.30 \text{ g/cm}^3$, 这是因为丝胶的密度较丝素的密度大, 丝胶的炼失使精炼丝的密度减小。一粒茧的丝, 外层密度约为 1.442 g/cm^3 , 中层约为 1.400 g/cm^3 , 内层约为 1.320 g/cm^3 。

丝素纤维是由原纤维和微原纤维构成, 产生了丝纤维的层状结构, 内部较多的空隙, 是丝素纤维的多孔性。据估算, 蚕丝的实体占 $70\% \sim 75\%$, 空隙占 $25\% \sim 30\%$ 。但依蚕品种、丝条粗细、含胶量等的不同而有差异。

丝素纤维的吸湿性起因于特定的组成与结构。丝素纤维的大小分子中有许多极性基团, 如 $-\text{OH}$ (羟基)、 $-\text{COOH}$ (羧基)、 $-\text{NH}_2$ (氨基)、 $-\text{CONH}$ (酰胺基) 等。这些基团多是亲水性基团, 对水分子有一定的亲和力。丝素纤维的结构使它内部具有很多的小孔隙。这样, 丝素纤维就具有吸收空气中水分的能力, 也具有在水中吸附水的能力。这是丝素纤维的吸湿性。在空气湿度呈饱和状态时, 蚕丝吸湿膨胀可达 30% 左右。

丝素纤维吸附水分子, 水分子和丝素纤维之间有一定的结合力, 借此水分子可以保持在丝素纤维内部而不随意逸散。水分子和丝素纤维之间的结合力有 3 种类型: ①两者分子都具有极性基团, 则产生分子引力, 如氢键、范德华力, 这是主要的一种结合力, 叫偶极吸附力。②蚕丝和被吸附物的界面表面张力接触角小于 90° 时, 就会把水吸附在纤维表面, 并且由毛细作用而深入到丝素纤维的孔隙中, 这是分子吸附力。③当丝素纤维和水直接接触而浸润湿透时, 携带过饱和的一些水, 它们之间靠机械力联系着。上述 3 种结合力都是物理吸附。

丝素纤维吸湿后, 它的物理性质、化学性质以及工艺性能都发生一定的变化。例如, 丝素纤维吸湿后体积增大。但这种体积膨胀表现出各向异性, 即在丝素纤维长向只增加 $1.3\% \sim 1.7\%$, 横向断面增加猛烈 ($19\% \sim 20\%$)。

丝素纤维吸湿后, 强力下降、伸长增加。这可能是由于吸湿后水分子进入结晶区减弱了大分子之间作用力的缘故。

丝素纤维吸湿会带来密度变化。吸湿开始(即丝素纤维回潮率在 $0\% \sim 4\%$ 时), 体积变化不大, 但吸湿量增加。因此其密度是随吸湿量增加而增大, 大约在吸湿量 3% 附近, 丝素纤维的密度出现最大值。此后, 由于丝素纤维体积迅速膨胀, 密度反而减小。

空气中水分子被丝素纤维大分子有极性基团吸引而结合时, 分子的动能降低, 以热的形式释放出来。1 g 干燥的丝素纤维在一定温度下浸透于水中后所放出的热量叫吸湿

积分热。

为了衡量纤维吸湿量的多少,常用下列几种指标:

(1) 回潮率 W 。是纤维所含水分质量与纤维干燥质量的百分比。

$$W(\%) = \frac{G - G_c}{G_c} \times 100$$

式中, W 为纤维的回潮率(%); G 为纤维的湿重(g或kg); G_c 为纤维的干重(g或kg)

(2) 含水率 W_a 。是纤维所含水的质量与纤维湿重的百分比。

$$W_a = \frac{G - G_c}{G} \times 100$$

(3) 公定回潮率 W_k 。在贸易和成本计算中,纤维并不是处于标准状态,为了统一计算,国际上对各种纤维的回潮率规定了标准,即称公定回潮率,茧丝纤维的公定回潮率为11%。

(4) 公定质量 G_k 。又称公量,生产上为了计算标准质量,先将丝纤维抽样进行烘干,然后根据干燥质量进行计算:

$$G_k = G_c \left(1 + \frac{W_k}{100}\right)$$

式中, G_k 为公定质量(g)。

有了上面这些公式和统一标准换算方法,就为丝纤维正确评定吸湿指标和公定质量提供了依据。

干燥时的丝纤维,在潮湿的空气中能吸湿,使本身的回潮率增大;相反,潮湿的丝纤维,在干燥的空气中会放湿,使本身的回潮率减少。纤维的含湿量随大气条件变化,产生吸湿或放湿的过程。经过一定时间后,回潮率逐渐趋向一个稳定值。这种现象称为吸湿平衡,所达到的回潮率称为平衡回潮率。吸湿平衡现象不是一种静止状态,实际上在同一时间内,纤维吸收的水分和放出的水分在数量上几乎相等,所以是处于动态平衡中。蚕丝纤维从吸湿、放湿到平衡,需要经过6~8 h,达到基本稳定而接近平衡。

同一种纤维,在一定的大气温湿度条件下,从放湿达到平衡和从吸湿达到平衡,两者平衡回潮率不相等,前者大于后者,这种现象叫吸湿滞后性。蚕丝纤维在标准状态下,因吸湿滞后性造成的误差范围为1.6%左右。

1.2.1.2 光学、电学和热学性质

蚕丝纤维的色泽包括颜色与光泽。蚕丝的颜色因原料茧种类不同而不同,以白色、黄色茧为最常见。呈现这些颜色的色素大多包含在丝胶内,精炼脱胶后为白色。丝的颜色反映了它的内在质量:如丝色洁白,则丝身柔软,表面清洁,含胶量少,强度与耐磨性稍低,春茧丝多属于这种类型;如丝色稍黄,则光泽柔和,含胶量较多,丝的强度与耐磨性较好,秋茧丝多属于这种类型。

茧丝的光泽是指它反射光线的性能。单根茧丝在显微镜下观察时是透明的,但当茧丝经加工成生丝或织物以后,则对光泽的反射就较明显,可以观察到它的光泽。

对丝绸产品来讲,这是一种很重要的外观质量指标。当光线投射到茧丝纤维表面

时,同时产生反射,表面的反射有正反射光线和表面散射光。折射的光线在纤维内部进入另一界面时,又产生反射和折射,还有一部分则被纤维所吸收。所以茧丝表面的反射光包括正射光、表面散射反射光和内部散射反射光。茧丝的光泽,首先取决于反射性能。与其他天然纤维相比,茧丝表面比较光滑,均匀一致,所以反射光较强,光泽比较好。评价光泽的第2个因素是光泽均匀性,即反射光在不同方向的分布。由于茧丝所具有的层状结构,且其中的丝素纤维由大量的沿纤维轴方向排列的巨大原纤维构成,所以它的反射光有一个重要的特点,即来自茧丝纤维内部的反射光远强于茧丝表面的正反射光。这种多层反射的光互相干扰,形成一种独特的优雅光泽,是其他纤维无法相比的。评价纤维光泽的这种特性一般用真丝化光泽度表示:

$$\text{真丝化光泽度} = \frac{\text{内部散射反射成分}}{\text{表面反射成分}}$$

蚕丝的真丝化光泽度为27.55,较其他纤维高。

除了纤维的表面、内部结构以外,纤维内大分子的取向度、结晶度对纤维光泽也有影响。这里说的取向度是指构成纤维的高分子或微结晶,沿某个特定方向(如纤维轴)排列的一致程度,而结晶度是指结晶区域占总量的百分比。例如缫丝时,丝条若受到过大张力的作用,丝条纤维的大分子取向度、结晶度提高,因而这部分丝条的光泽与其他部分相比发生明显变化,织成织物后就容易成为亮丝、疵点。

影响蚕丝纤维光泽的因素,主要是它的形态结构,包括微原纤维结构、纤维的截面形态和纤维内部存在的可供反射的结构层次。蚕丝纤维断面大多具有接近于三角形的形状特征。如果把它和圆形断面相比较,可以发现这类断面的光泽表现出反射光量增强;它的反射光中一般都伴有一定的色散效应;当射入纤维内部的光线再次从内部透过时,会因为出现全反射现象而形成明暗交替的闪光效果。蚕丝是一种具有典型原纤维型构造的长丝纤维,从纤维中平行排列的原纤维直到长丝中平行排列的纤维,无不具有层状排列的构造,由于丝纤维是一种半透明的材料,因此进入纤维中的光线,在所有层状界面上都可以形成类似于光线在平行透明板中的反射特征,形成大量的内部反射光,当内部反射光返回纤维表面时,和表面正反射光取同一个方向,从而使纤维表面的正反射光成为一种由表面和内部反射光组成的光,可使正反射光带有物体色的光谱特征。蚕丝内部的原纤维相互交错成一种网状的构造。这些网孔让照向纤维的光线直接射入纤维外,还有可能使入射光在网孔处形成衍射反射。这既可以大幅度增加内部反射光的数量,同时又可以通过衍射弥散反射光的分布方向,由此所形成的色散效应,对进一步改善光泽的质量和匀化反射光的分布是有利的。蚕丝特有的“丝胶—丝素”的双组分结构除可以提供2种不同的折射率外,还因为这2种组分在纤维中具有一致平行的层状排列构造,从而造成内部反射光返回到纤维表面时,其分布位置是随机而无规则的,这同样可以得到匀化反射光分布的效果。蚕丝纤维中结晶区域和非结晶区域交替存在,也使反射光显得柔和。

纤维在贮存和使用过程中,因受各种环境因素的综合作用,材料的性能逐渐恶化,

如变黄、变硬、变脆、发黏、透明度降低、失去光泽、强度下降、破裂等，以致丧失使用价值，这种现象叫老化。

太阳光通过宇宙和地球表面的大气层，到达地球表面的紫外线数量少，其波长一般大于 290 nm，其强度与海拔高度有关，海拔 2 000 m 处冬季接受的紫外线的强度约为海平面所接受的 2 倍。波长短于 290 nm 的紫外线，被高空的臭氧所吸收。光波的能量，随波长而不同，波长越短，能量越大。到达地球表面的紫外线，虽然光量很少，但它的光子能量很大，对纺织材料的破坏很大。从能量的观点看，纤维分子结合的键能，多数在 257.2~418.7 kJ/mol。就是说，近紫外线（波长为 300~400 nm，能量为 297.7~396 kJ/mol）已足够引起一般纺织纤维分子发生化学键的断裂。蚕丝的耐光性能差，其中精练丝因缺少丝胶的保护，又比生丝要差一些（表 1-2）。

表 1-2 紫外线照射后蚕丝和其他纤维的断裂强度和伸长度的变化

强伸度	照射时间/ h	材料		
		蚕丝 (1.2 d)	尼龙丝 (2.75 d)	V _{new} 人造丝 (3.41 d)
强力/g	0	5.08	12.5	4.69
	25	3.58	12.5	2.58
	54	2.76	12.3	2.23
	120	2.63	12.8	1.39
伸长度/ (%)	0	12.50	26.2	13.3
	25	7.81	22.4	7.42
	54	6.06	21.4	5.84
	120	5.84	19.4	2.10

注：用 KS Serlmeter 测定，试样长 2 cm，测定条件 25~30 ℃，65% RH。

蚕丝的组成中，含有芳香族基团的物质，如酪氨酸、色氨酸、苯丙氨酸等，对紫外线最为敏感。这些氨基酸的侧链在光线照射下，与主链—CO—NH 的连接切断。组成蚕丝的这几种氨基酸中以酪氨酸含量为多，因此蚕丝的耐光性能差，关键在酪氨酸。经日照以后的分子裂解情况，可通过检查其中可溶性氮的数量来鉴定。

蚕丝纤维的耐光性差，造成了丝绸织物在使用过程中易泛黄，限制了使用范围和使用量的增长。泛黄变色的原因，是酪氨酸变化为 3，4-二氢正苯丙氨酸，然后再变成黑蛋白质，呈褐色的物质而形成的。如果加热至 100 ℃或受个性盐氯化钠、碳酸钠的作用以及人体汗水作用都会加剧变色。普通的肥皂、硬水也是泛黄的诱因。为了防止与延缓生丝泛黄，可以采取适当的洗涤方法，或对丝素进行变性处理或其他化学处理。

蚕丝纤维是良好的、重要的电绝缘材料。在纺织技术领域里，利用纺织材料的电学性质，可以间接测量纤维的含水率，用电容法测量丝条的均匀度以及为了使加工顺利进行，要消除静电干扰现象等，必须了解丝纤维的电学性质。

按传导电流能力的大小，可以把一般材料分为导电材料、半导体材料和电绝缘材料

(电介质) 3类。蚕丝纤维是一种电介质。一切电介质在一个电场中都会产生介质极化现象, 改变电极的电荷量, 电感应和电容量就随着变化。极化的程度可用介电常数来表示。在一个以真空为介质, 电压为 V 的平板电容器上聚集的电荷量 Q_0 可表示为:

$$Q_0 = C_0 V$$

式中, C_0 为以真空为介质的电容量, 当介质为纤维材料时, 聚集其上的电荷量 Q_1 , 则可按式求出:

$$Q_1 = C_1 V = Q_0 + Q$$

式中, Q 为感应电荷量; C_1 为以纤维材料作介质的电容量, 这是一个无因次的量。将 C_1 与 C_0 相比, 即得纤维的介电常数 ε :

$$\varepsilon = \frac{C_1}{C_0} = 1 + \frac{Q}{Q_0}$$

由于 Q_0 是一个恒量, 因此, 纤维的介电常数 ε 所表示的实际上是介入了纤维以后, 电容器上所能感应的电荷量。 ε 愈大, 表示纤维贮存电能的能力愈大, 真空介质的 $\varepsilon_0=1$, 空气近似于 1。一般纤维材料的介电常数约为 2~5, 蚕丝是 4.2。水的介电常数是 81, 比纤维的介电常数要大几十倍, 所以当纤维的回潮率增大, 介电常数也增大。因此在用一定质量的、具有不同回潮度纤维用电容器的介质时, 电容器的电容量也就不同。根据这个原理, 可以通过测量电容器电容的大小, 间接测得纤维的回潮率。

蚕丝纤维的介电常数比空气的介电常数大几倍。当蚕丝试样连续通过两个金属平板组成的空气电容器时, 电容器的介质是纤维与空气的混合物, 各段丝条因粗细变化, 会引起电容的电容量变化。电容量均匀度测定仪就是根据这个原理来测定线条均匀度的。

影响纤维介电常数的因素, 从纤维内部来说是分子量、密度与极化率。密度愈大或是分子量愈小的纤维其集合体的介电常数也越大。但不一定是极性基团愈多, 介电常数就越高, 还需考虑这些基团在纤维分子上的位置以及与位置有关的偶极矩的向量和。外界的影响因素主要有: 温度、频率和回潮率。温度对介电常数产生两种不同的影响结果。从介电常数公式看, 升高温度会增加介电常数, 这与分子的热运动增加后有利于取向偶极的形成有关, 但热运动的增加又会干扰已有的取向偶极, 使介电常数减小。对纤维材料来说介电常数随温度的升高而增加。频率对介电常数的影响, 表现为介电常数随频率的增加而减小, 这与偶极取向滞后于电场频率的变化有关。由于水的介电常数 $\varepsilon=81$, 要比纺织纤维大得多, 因此当纤维的回潮率变化时, 介电常数的变化幅度非常大。

纤维电导性能的获得与传导途径目前还不十分清楚。由于纤维中的单基与单基间的原子均须通过共价键而结合, 也就是说没有电子电流和离子电流, 理论上是不导电的, 但事实上它并不是一个电阻无穷大的物体。这可能是由于纤维在形成的过程中混入了各种杂质与添加剂, 在直流电场的作用下离解成离子, 或是由于纤维中的原子与极性基团上的电荷在多变电场下也会发生移动的原因。现在已知许多纤维带有部分离子电流与位移电流, 这些电流越多, 纤维的电导性能愈佳。电流在纤维中的传导途径主要取决于电流的载体, 例如对吸湿性能好的纤维来说, 由于离子能进入纤维内部, 因此体内传导应