

高等纺织院校教材

制丝化学

纺织工业出版社

832/26

高等纺织院校教材

制丝化学

苏州丝绸工学院
浙江丝绸工学院 编

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书从化学的角度论述了制丝生产中的有关问题，主要内容包括蛋白质的基础知识、茧丝蛋白质的结构和性能、制丝用水和常用药剂。此外，对制丝工业副产品的综合利用也作了一般的介绍。

本书可作高等纺织院校制丝专业的教材，也可供制丝专业的生产技术人员和科学研究人员参考。

高 等 纺 织 院 校 教 材 制 丝 化 学

苏州丝绸工学院 编
浙江丝绸工学院

纺织工业出版社出版
(北京阜成路3号)

北京印刷一厂印刷
新华书店北京发行所发行
各地新华书店经售

850×1168 毫米 1/32 印张: 6 $\frac{1}{16}$ 字数: 159千字

1979年10月 第一版第一次印刷

印数: 1—4,500 定价: 0.79元

统一书号: 15041·1052

前 言

制丝化学是一门应用科学，它从化学的角度来研究与制丝有关的问题，如原料茧的性能、制丝用水和药剂、生丝品质以及制丝副产物的综合利用等；它涉及无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、高分子化学和生物化学等许多基础理论。近四十年来，随着整个科学技术的发展，制丝化学的理论和实践亦有了相应的提高。解放前，我国很少有人专门从事这方面的工作；现在随着丝绸工业的发展，已普遍引起重视。在制丝工程专业的教学计划中，早已把制丝化学列为专业基础课。本书就是为制丝工程专业学生学习制丝化学而编写的教材，主要讲述桑蚕茧的制丝化学。它在普通化学的基础上进一步论述了茧丝理化性能、制丝用水和药剂等方面的主要问题，使学生掌握这方面的知识，为学习工艺课打好必要的基础；同时对制丝工业中副产物综合利用的现状和前景也作了一般性的介绍。

为了加深对课程内容的理解，实验和实习均是学生学习制丝化学所不可缺少的环节。故在使用本教材时，还必须配合相应的实验和现场教学。

由于编写时间仓促，不少应做的调查研究和实验还来不及做，加上我们的水平有限，教材中的缺点和错误一定不少，希望同志们指出，以便我们今后修改和补充。

苏州丝绸工学院

浙江丝绸工学院

一九七八年十一月

目 录

第一章 蛋白质基础知识	1
第一节 氨基酸	1
一、氨基酸的分类.....	1
二、氨基酸的主要性质.....	4
三、蛋白质的水解.....	10
第二节 蛋白质分子的结构	13
一、氨基酸之间的联结——肽键.....	13
二、肽链之间的副键结合.....	14
三、蛋白质分子的结构.....	17
第三节 蛋白质的主要性质	24
一、蛋白质的两性性质和等电点.....	24
二、蛋白质溶液的胶体性质.....	27
三、蛋白质的变性.....	33
四、蛋白质的颜色反应.....	34
第二章 茧丝蛋白质的结构和性能	39
第一节 茧丝的组成和纤维结构	39
一、茧丝的组成.....	39
二、茧丝的纤维结构.....	41
第二节 丝素的结构和性质	42
一、丝素的结构.....	42
二、丝素的性质.....	44
第三节 丝胶的组成	49
第四节 丝胶的主要性质	57
一、丝胶的变性.....	57

二、丝胶的膨润和溶解	60
第三章 制丝用水	68
第一节 天然水中的杂质	68
一、天然水中杂质的分类	68
二、各种水源的含杂情况	70
三、水质的表示方法和常用单位	71
第二节 水中杂质对缫丝生产的影响	76
一、制丝过程中水中可能存在的杂质及其变化	76
二、水中杂质对煮茧、缫丝及生丝品质的影响	78
三、制丝用水的水质标准	85
第三节 水质分析	86
一、水样的采取与保管	86
二、常用分析方法的基本原理	87
(一) 容量分析法	87
(二) 比色分析法	90
三、丝厂水质分析中主要项目的测定原理	91
四、水质分析中各项目之间的相互关系	102
第四节 水处理	105
一、水的净化	106
(一) 混凝原理	106
(二) 混凝剂和混凝辅助剂	111
(三) 水的净化工艺流程及主要设备	113
二、水的软化	119
(一) 离子交换软化法	119
1. 离子交换的基本原理 (120)	
2. 钠型离子交换软化法 (125)	
3. 氢-钠型离子交换软化法 (130)	
(二) 石灰-纯碱软化法	133
三、其它处理	133

第四章 制丝常用药剂	135
第一节 使丝胶膨润溶解或收敛凝固的药剂	135
第二节 制丝生产中使用的表面活性剂	138
一、表面活性剂的分子结构	138
二、表面活性剂的基本性质	139
三、表面活性剂的分类	143
四、表面活性剂的结构与性能的关系	146
五、制丝工业中常用的表面活性剂	149
第五章 制丝工业副产品的综合利用	155
第一节 概况	155
第二节 蛹油的利用	157
第三节 蛋白质的利用	168
第四节 微生物发酵法在蚕蛹综合利用中的应用	173
附 录	178
一、我国化学试剂的规格	178
二、常用原子量表 (1973 年)	178
三、常用化合物的分子式、分子量及当量	179
四、20°/4°C时氯化钠溶液的比重	181
五、某些离子的毫克/升与毫克当量/升的换算	182
六、酸碱溶液的配制方法	183
七、常用酸碱指示剂的配制方法	184
八、缓冲溶液的配制方法	185
九、用十字法测定的水的透明度与浑浊度的换算	190

第一章 蛋白质基础知识

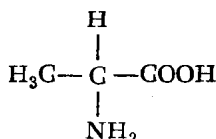
第一节 氨基酸

蛋白质是一种含氮的有机高分子化合物，具有复杂的结构。它的分子量大小不等，可从一万到数十万。高分子化合物都是由低分子化合物（分子量小的化合物）聚合成的，那么蛋白质是由什么物质聚合成的呢？经人们反复实验研究，蛋白质用酸、碱、酶作催化剂水解（即加水分解）后能得到各种氨基酸。相反，人们通过合成的途径，也已成功地用氨基酸制得了一些比较简单的蛋白质。例如，我国科学研究工作者在毛泽东思想的指引下，一九六五年在世界上首次人工合成了具有生物活性的结晶牛胰岛素。这两方面的事实都证明，蛋白质是由氨基酸合成的。所以说，氨基酸是组成蛋白质的基本单位。

一、氨基酸的分类

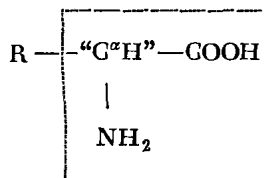
（一）氨基酸分子结构的通式

氨基酸，是指在同一分子中既有氨基（ $-\text{NH}_2$ ），又有羧基（ $-\text{COOH}$ ）的一类有机化合物。例如下面的化合物：



它的分子中含有一个羧基（ $-\text{COOH}$ ）和一个氨基（ $-\text{NH}_2$ ），而且氨基处在紧邻羧基的碳原子上，我们就将紧邻羧基的碳原子称为

α -碳原子，同时将这种氨基酸称做 α -氨基酸。因为在生物体中组成蛋白质的氨基酸，除极个别例子外，都是 α -氨基酸，所以一般常将“ α -”这一字符略去了。上面所举的化合物，称为 α -氨基丙酸（或称丙氨酸）。因为 α -氨基酸中氨基处于紧邻羧基的碳原子上，故我们可将不同的 α -氨基酸（除脯氨酸外）的结构式表示如下：



[或用 $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 表示]

虚线框内的部分对各种 α -氨基酸都相同，因而所有氨基酸具有共性；其余部分（即 R，或称为氨基酸的侧基）彼此不同，因而各种氨基酸具有不同的个性。

（二）氨基酸的命名和分类

氨基酸根据其性质和来源，常以俗名称呼。例如，氨基乙酸（ $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ）因有甜味，常叫甘氨酸；2-氨基戊二酸-[1，

NH_2
|

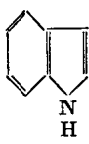
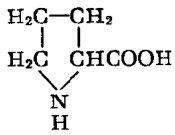
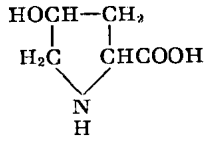
5]（ $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ ）是味精的主要成分，它最早是从谷物中提取得到的，因此叫谷氨酸。

目前已知的氨基酸有二十余种，在蚕丝蛋白质中已发现的有十八种。这些氨基酸按分子中所含氨基和羧基的多少，可分为中性、酸性和碱性三大类。分子中氨基和羧基数目相等的称为中性氨基酸；羧基数多于氨基数的称为酸性氨基酸；氨基数多于羧基数的称为碱性氨基酸。蚕丝中的氨基酸，根据所含氨基和羧基数目的不同，可分类如表 1-1。

此外，根据氨基酸分子中 R 部分的不同，可分为脂肪族氨基酸、芳香族氨基酸及杂环氨基酸三大类。

表 1-1

氨基酸的分类

类别	名 称	结 构 式	分子量	25°C水中的溶解度 (%)
中 性 氨基酸	乙氨酸	$\text{CH}_3(\text{NH}_2)\text{COOH}$	75.07	24.99
	丙氨酸	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	89.09	16.65
	缬氨酸*	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	117.15	8.85 (20°C)
	亮氨酸*	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	131.17	2.19
	异亮氨酸*	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	131.17	4.12
	苯丙氨酸*	 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	165.19	2.96
	酪氨酸	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	181.19	0.045
	丝氨酸	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	105.09	25(20°C)
	半胱氨酸	$\text{CH}_2(\text{SH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	121.16	溶
	胱氨酸	$\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ $\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	240.29	0.011
	苏氨酸*	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	119.12	溶
	蛋氨酸*	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	149.21	溶
	色氨酸*	 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	204.22	1.14
	脯氨酸		115.13	162.3
	羟基脯氨酸		131.13	36.11

续表

类别	名 称	结 构 式	分子量	25℃水中的溶解度 (%)
酸性氨基酸	天门冬氨酸	$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	133.10	0.50
	谷氨酸	$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	147.13	0.864
碱性氨基酸	精氨酸*	$\begin{array}{c} \text{HN}=\text{C}-\text{NH}(\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{NH}_2 \\ \\ -\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \end{array}$	174.20	15(21℃)
	赖氨酸*	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	146.19	溶
	组氨酸	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{C}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$	155.16	4.16

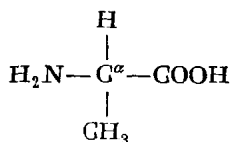
* 为人体必需的氨基酸。

二、氨基酸的主要性质

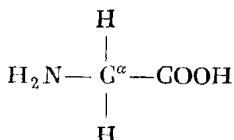
(一) 物理性质

氨基酸都是无色晶体，熔点较高，常在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 之间。大多数氨基酸（胱氨酸、酪氨酸除外）易溶于水，几乎不溶于非极性溶剂，如乙醚及烃类；大多数氨基酸（脯氨酸、羟基脯氨酸除外）均不易溶于无水乙醇。氨基酸的碳链愈长，在水中的溶解度便愈小。

除乙氨酸以外的氨基酸， α -碳原子都是不对称的。例如丙氨酸

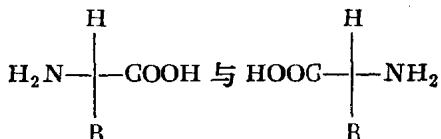


分子中与 α -碳原子相连的是四个不同的原子或原子团，这种碳原子便称为不对称碳原子。乙氨酸以外的氨基酸都有这种情况。乙氨酸



分子中 α -碳原子是与两个相同的氢原子连接的，所以乙氨酸中无不对称碳原子。

含有不对称碳原子的两个对映异构体具有旋光性，它们会使偏振光的振动面分别向左或向右旋转同一个角度，因此又称它们为旋光异构体，如下所示：



它们互为旋光异构体。乙氨酸以外的氨基酸由于 α -碳原子都是不对称的，因此它们都具有旋光性。

(二) 化学性质

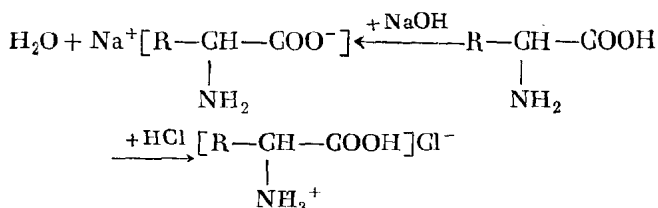
氨基酸的化学性质，与其它有机物一样，是由它的组成和结构决定的。由于氨基酸有羧基和氨基，在这两个基团的相互影响下，便表现出一系列的化学性质。此外，氨基酸的性质亦与分子中的 R 部分有关。若 R 部分含活泼基团（如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等），则易受化学药剂的作用而发生反应；若 R 部分为不活泼基团，受化学药剂的影响就小。

下面介绍氨基酸的比较重要的化学性质。

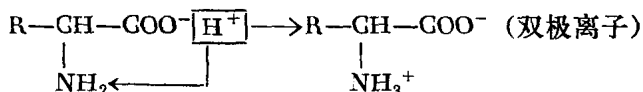
1. 两性性质和等电点

根据酸碱质子理论，可以认为，凡能给出 H^+ （即质子）的物质就是酸；凡能接受 H^+ 的物质就是碱。

由于氨基酸的分子中含有能给出质子的羧基和接受质子的氨基，因此它既具有酸性，又具有碱性，即它既能与碱又能与酸相结合而生成盐类，如下式所示：



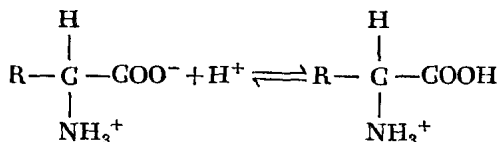
所以氨基酸是具有酸、碱两重性质的化合物。研究表明，在氨基酸分子内部，酸性的羧基和碱性的氨基可以相互作用生成双极离子（因它同时带有正电荷与负电荷，故称双极离子）：



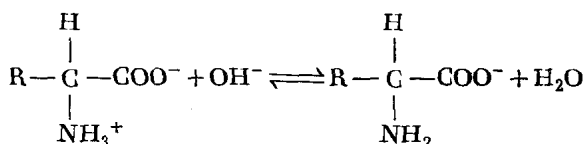
氨基酸的熔点较高，溶于极性溶剂水而不溶于非极性溶剂，就是由于形成了双极离子的缘故。

氨基酸在固体状态时，是以 $\text{R}-\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}-\text{COO}^-$ 的双极离子形式

存在。双极离子整体是一个中性粒子，但是当外界条件改变时，这种相对稳定的双极离子就会发生变化。例如，溶液的 pH 值改变时，氨基酸所带的电荷会随之改变。在 H^+ 浓度大（即 pH 值小）的溶液里：



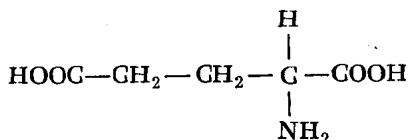
此时氨基酸以正离子形式存在。在 OH^- 浓度大（即 pH 值大）的溶液里：



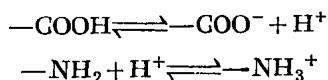
此时氨基酸以负离子形式存在。

从以上的叙述可以推断，如果把溶液的 pH 值调节到上述两种情况中间的某一个值，那么氨基酸就可以中性的双极离子形式存在，这个 pH 值称为氨基酸的等电点。由此可见，等电点的 pH 值并不恰好等于 7。它可以小于 7，也可以大于 7，而且不同的氨基酸具有不同的等电点数值。

等电点的数值，主要是由氨基酸的成分决定的。例如，谷氨酸



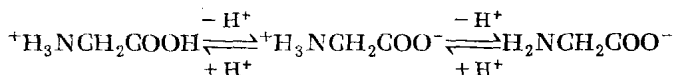
分子中有一个氨基、两个羧基（其中一个羧基在侧基 R 中）。当谷氨酸溶于纯水（pH=7）时，两个羧基都可能电离出 H^+ ，但能接受 H^+ 的氨基却只有一个。这样，总的来说，便使谷氨酸分子带有过多的负电荷，此时 pH 值大于等电点。为了达到等电点，就必须再加 H^+ 于溶液中，以降低 pH 值。由于



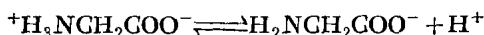
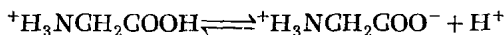
可见 H^+ 浓度的增加有利于 $-\text{NH}_2$ 生成 $-\text{NH}_3^+$ ，而对 $-\text{COOH}$ 的电离则起着抑制作用，即使正电荷增多，负电荷减少。当增加 H^+ 到某一 pH 值，使整个谷氨酸分子上正负电荷相等时，谷氨酸分子即成为双极离子形式，而此溶液的 pH 值即其等电点。因为在达到等电点的过程中外加了许多 H^+ ，故谷氨酸达到等电点时溶液的 pH 值应处于酸性范围。

从上可知，根据氨基酸中羧基和氨基数目的多少，即可定性地了解各氨基酸的等电点。另外也可根据氨基酸中羧基、氨基等离解基团电离常数的不同，直接计算其等电点。下面以乙氨酸为例加以说明。

当乙氨酸溶于水时,它可分别以 $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$ (双极离子)、 $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}$ 和 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ 的形式存在。这三种离子相互间量的关系,随溶液中氢离子浓度的大小而转移,即:



当 $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}$ 与 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ 浓度相等时,溶液的 pH 值即为该氨基酸的等电点。在等电点时,双极离子的浓度达到最大值。氨基酸的等电点即可根据离解基团的电离常数进行计算:



$$\frac{[^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}]} = K_1$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-]} = K_2$$

在等电点时正离子 $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}$ 浓度应与负离子 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ 的浓度相等,并由 K_1 、 K_2 两关系式而得到:

$$K_1 K_2 = [\text{H}^+]^2$$

或 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2}$

因 $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$

所以 等电点的 $\text{pH} = -\log \sqrt{K_1 K_2} = -\frac{1}{2}(\log K_1 + \log K_2)$

令 $-\log K_1 = \text{p}K_1$ $-\log K_2 = \text{p}K_2$

则 等电点的 $\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$

经实验测得乙氨酸的 $\text{p}K_1 = 2.34$, $\text{p}K_2 = 9.60$

所以 乙氨酸等电点的 $\text{pH} = \frac{2.34 + 9.60}{2} = 5.97$

上面是只具一个氨基和一个羧基的情况。其它含有多官能团的氨基酸,其参与质子交换的基团不只一个,计算这些氨基酸的

等电点 pH 值，可只考虑两个有主要影响的基团的 pK 值。例如天门冬氨酸有两个羧基、一个氨基，它的 pK 值有三个，求等电点的 pH 值时，我们只要取羧基的两个 pK 值加以计算即可。氨基酸的 pK 值和 pI 值（等电点），如表 1-2 所示。同时带有其它可离解基团的氨基酸的 pK 值和 pI 值，如表 1-3 所示。

表 1-2 氨基酸的 pK 值和 pI 值(等电点)

名 称	pK ₁ (—COOH)	pK ₂ (—NH ₃ ⁺)	pI (等电点)
乙 氨 酸	2.34	9.60	5.97
丙 氨 酸	2.35	9.69	6.00
缬 氨 酸	2.32	9.62	5.96
亮 氨 酸	2.36	9.60	5.98
异亮氨酸	2.36	9.68	6.02
丝 氨 酸	2.21	9.15	5.68
脯 氨 酸	1.99	10.60	6.30
苯丙氨酸	1.83	9.13	5.48
色 氨 酸	2.38	9.39	5.89
苏 氨 酸	2.63	10.43	6.16
蛋 氨 酸	2.28	9.21	5.74

表 1-3

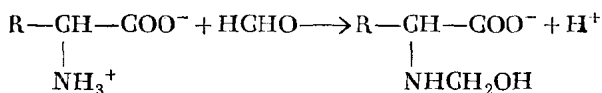
同时带有其它可离解基团的氨基酸的 pK 值和 pI 值

名 称	pK ₁ (—COOH)	pK ₂	pK ₃	pI (等电点)
酪 氨 酸	2.20	9.11(—NH ₃ ⁺)	10.07(—OH)	5.66
天门冬氨酸	1.86	3.65(—COOH)	9.60(—NH ₃ ⁺)	2.77
谷 氨 酸	2.19	4.25(—COOH)	9.67(—NH ₃ ⁺)	3.22
组 氨 酸	1.82	6.00(咪唑基 ⁺)	9.17(—NH ₃ ⁺)	7.59
精 氨 酸	2.17	9.04(—NH ₃ ⁺)	12.48(胍基 ⁺)	10.76
赖 氨 酸	2.18	8.95(α—NH ₃ ⁺)	10.53(ε—NH ₃ ⁺)	9.74
半胱氨酸	1.71	8.33(—NH ₃ ⁺)	10.78(—SH)	5.07

2. 与甲醛的反应

这种反应是用甲醛测定氨基态氮的根据。甲醛与氨基酸反应

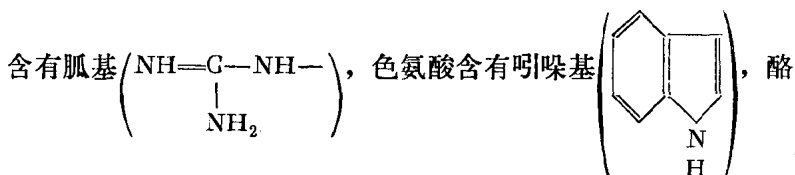
的机理目前尚未肯定。有人认为甲醛与氨基酸起了如下反应：



这个反应式可作为甲醛滴定法机理的一种解释。进行甲醛滴定时，须预先在甲醛溶液中加入酚酞指示剂，并调整 pH 至呈微红色。当这种甲醛溶液与氨基酸作用时，甲醛使 $-\text{NH}_3^+$ 中的 H^+ 放出，溶液呈酸性，使酚酞呈无色。于是，用一定浓度的 NaOH 溶液滴定至再呈微红色。从消耗的 NaOH 溶液的体积，即可估算氨基酸的含量。

3. 其它特殊官能团的反应

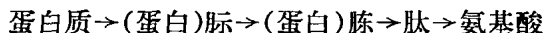
在氨基酸的 R 部分中还含有某些特殊的官能团，例如精氨酸



三、蛋白质的水解

蛋白质是由氨基酸组成的，所以蛋白质经水解（加水分解）可以成为分子量较小的中间产物直至氨基酸，这也证明了蛋白质是由氨基酸组成的。

蛋白质的水解，一般须有催化剂存在。水解的温度、时间、所用催化剂的种类和浓度等不同，水解产物并不相同。蛋白质是分级水解的，水解过程的各种中间及最后产物如下：



这些产物的区别为：