

## 真丝纤维经胶原蛋白处理后的结构和性能研究

### 提 要

本文采用胶原蛋白溶液对桑蚕丝纤维、微溶丝纤维以及盐缩丝纤维进行改性处理,探讨胶原蛋白溶液处理对真丝纤维形态、结构以及性能的影响。

通过探索性实验,分别研究了处理温度、处理时间、胶原蛋白溶液浓度对真丝纤维增重特性的影响,并从中探讨出用胶原蛋白溶液处理真丝纤维的较佳工艺。

在探索实验的基础上,利用不同浓度的胶原蛋白溶液分别对普通真丝纤维、微溶丝纤维、盐缩丝纤维进行处理,并对处理后的真丝纤维进行了形态、结构和性能分析,得出了其中的变化规律。

研究表明,胶原蛋白溶液处理对真丝纤维表面具有一定的侵蚀剥离作用,丝纤维表面出现侵蚀条纹,并伴有附着物。经胶原蛋白处理后的真丝纤维,内部结构变得更加紧密有序,部分力学性能都得到改善,分子结构有无规卷曲向 $\beta$ 化转变的趋势,热稳定性得到进一步提高。

关键词: 胶原蛋白; 真丝纤维; 结构; 性能

作 者: 臧传锋

指导教师: 陈宇岳

# Structure and Properties of Silk Fibers Modified by Collagen Protein

## Abstract

The morphology, aggregation structure and mechanical properties of different kinds of silk (ordinary mulberry silk, slightly dissolved silk and calcium nitrate treated silk) modified by collagen protein solution are studied in this thesis.

First, effects induced by treatment temperature, time and concentration of collagen protein solution are studied separately. The optical treatment process technics of silks fibers treated with collagen protein solution is also studied.

On the basis of the explored experiments, different concentration solution of collagen protein is used to treat ordinary mulberry silk, slightly dissolved silk and calcium nitrate treated silk separately and the rules are investigated, through the analysis of the morphology, aggregation structure and properties of treated silk fibers.

The results show that certain erosion and denudation by collagen protein happened upon the surface of the treated silk fibers. The silk fibers treated by collagen protein have many changes. The inner structure of silk fibers is changed to more compact, and some mechanical properties are improved. At the same time, the conformation has the trend transiting from random coil to  $\beta$  sheet conformation, and thermo-stability of treated silk fibers is also improved.

**Keywords:** collagen protein; silk fibers; structure; properties

Written by Zang Chuanfeng

Supervised by Dr. Chen Yuyue

# 苏州大学学位论文独创性声明及使用授权的声明

## 学位论文独创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果，也不含为获得苏州大学或其它教育机构的学位证书而使用过的材料。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人承担本声明的法律责任。

研究生签名： 臧传锋 日 期： 2006.5.13

## 学位论文使用授权声明

苏州大学、中国科学技术信息研究所、国家图书馆、清华大学论文合作部、中国社科院文献信息情报中心有权保留本人所送交学位论文的复印件和电子文档，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。除在保密期内的保密论文外，允许论文被查阅和借阅，可以公布（包括刊登）论文的全部或部分内容。论文的公布（包括刊登）授权苏州大学学位办办理。

研究生签名： 臧传锋 日 期： 2006.5.13  
导师签名： 陈宇岳 日 期： 2006.5.13

## 第1章 引言

### 1.1 研究目的

中国是世界文明的发源地之一,有着悠久的历史 and 灿烂丰富的民族文化遗产。栽桑、养蚕、缫丝、织绸是中国古代人民的伟大发明,中国的丝织品迄今仍是中国奉献给世界人民的最重要的产品之一,涵盖了中国人民对世界文明的种种贡献。

中国是蚕桑的原产地,素以“丝绸之源”、“丝的故乡”著称于世<sup>[1]</sup>。举世闻名的“丝绸之路”是中国走向世界之路,也是古代中国得以与西方文明交融交汇、共同促进世界文明进程的合璧之路。中国通过“丝绸之路”同世界各国进行经济、政治、文化、技术和物资交流,对世界文明做出了重要贡献,也向全世界展示了中华民族的伟大创造和灿烂文明。据考古证明古代“丝绸之路”共有四条,即“西汉丝绸之路”,从中国的长安到罗马;“草原丝绸之路”,从中亚到欧洲;“海上丝绸之路”,从中国沿海到非洲东南一带;“森林丝绸之路”,从我国南疆到南亚次大陆一带<sup>[2]</sup>。几千年来,“丝绸之路”成为中国人民和世界各地人民友好交往的纽带,中国也赢得了“Seres”(丝国)的美称<sup>[3]</sup>。

自西汉至南北朝时期,中国丝绸就已经大量运往西方。丝绸因其优良的服用性能和华丽的装饰效果,而受到特别的青睐。我国的丝绸经“丝绸之路”传入古代的中亚、西亚以至非洲、欧洲后被视为珍品,深受喜爱。华丽的丝绸服饰,历来是王公贵族奢侈生活的钟爱,这促使了丝绸织造的精工细作,产品向高档化发展。在我国历史上著名的丝织品品种有:其价如金的锦,光洁如冰的绫,采茸柔拂的绒,滑润光亮的缎,还有富丽堂皇的妆花,图案精美的缂丝,真可谓是绚丽如霞,层出不穷<sup>[4]</sup>。这些精美的丝织品连同古代中国的优秀技术和文化,通过“丝绸之路”被运送到世界各地,并经过“丝绸之路”引进了国外的先进技术和先进经验,为世界各国的社会经济发展作出了无法估量的贡献。

20世纪80年代后期以来,随着科学技术的不断进步,日本的新合纤,欧美的细旦纤维等制品相继问世,及一些化学纤维仿棉、仿羊绒、仿真丝产品的出现,化纤类产品一改在人们心目中热湿舒适性、手感、光泽和外观等服用性能差的不佳形象,又由于价格上的优势,逐渐占领了消费市场。而真丝制品由于在服用过程中出现易起皱、变形、变色、弹性小,以及在洗涤、熨烫上的不便等问题,越来越不能够满

足消费者的需求,而逐渐在市场竞争中处于劣势。与此同时,丝绸风格及品种单一也困扰着丝绸产业的发展,使其受到了前所未有的冲击,而现代人们的生活方式、消费意识的变化,使人们更崇尚多样化、时尚化,从而使得丝绸产品渐渐失去了它应有的市场。因此改善真丝纤维的性能,开发适应消费者要求的丝绸新材料已成为重要的研究课题。

随着社会的发展、人们生活水平的提高,人们的消费观念也随之“回归自然”,趋向天然的、“绿色”的、环保的产品。真丝产品作为一种天然的蛋白质材料是真正的“绿色产品”。从栽桑、养蚕,到缫丝、织绸的整个生产过程中,蚕丝从未受到任何污染,也没有污染环境。而且,桑树的栽培不仅减少了水土流失,还绿化了人类的生存环境。真丝纤维作为一种天然蛋白质纤维,具有合成纤维无法比拟的优势。用真丝纤维作为纺织原料织成的织物,因其柔和的光泽,良好的吸水性、悬垂性,优异的服用性能,特有的丝鸣感和良好的保健性能而倍受人们喜爱。同时也顺应了现代人们“绿色消费”的潮流,符合了当代人们的环保意识。丝绸作为传统产业,在进行产品改良、技术更新的同时,关注和拓展丝绸制品新的应用领域,提高真丝产品的附加值,是一种有效而有前途的振兴之道!

中国加入WTO后,给中国的纺织产业带来了巨大的机遇和挑战,中国经济也与世界经济全面接轨。但必须清醒地认识到,我国的产品目前仍以中低档产品为主,高科技的、高附加值的产品很少。因此,要想从“纺织大国”跨入“纺织强国”的行列,必须加强纺织科技及相关科技的研究,形成强大的科技开发能力。真丝纤维的研究要与时代同步,必须做到“以人为本”,迎合人们的消费理念。真丝纤维性能的优良化、功能的多样化、产品的生态化是丝绸研究人员目前乃至未来的努力方向!

## 1.2 国内外现状

从20世纪末开始,以高科技、高技术为核心的科技革命的兴起,引起了科技领域的巨大变革,出现了合成技术、仿真技术、信息技术等一系列高新技术,随之出现了由这些新技术所支撑的新兴学科。这些新技术被引入传统的纺织行业后,为纺织行业注入了新的活力,使其得到了迅猛发展,各种新的纤维材料层出不穷。其中一系列高性能纤维、功能性纤维的面世,促进了纺织品由单一功能向多功能、复合功能型发展,趋向更高卫生性、保健性、安全性、舒适性和绿色环保性等<sup>[1]</sup>。

为了改善真丝纤维的性能,提高附加值,许多丝绸研究人员都致力于真丝纤维

的改性, 研究开发高性能、功能性真丝纤维。实际上对真丝纤维的改性研究已有较长的历史, 许多研究成果已转化成了产品推向市场。到目前为止, 对真丝纤维的改性处理主要从以下几个方面进行:

### (1) 真丝增重技术

真丝绸以轻盈飘逸、穿着舒适著称, 但随着真丝绸从内衣向外衣的发展, 要求真丝绸厚实且挺括, 真丝绸的增重整理被提到重要的地位。传统的真丝增重工艺大致可分为三类: 矿物(锡、稀土等)增重、植物(丹宁、没食子、洋苏木等)增重以及丝蛋白增重。

① 锡增重法是一种较常采用的方法。锡增重法是将织物经四氯化锡溶液处理, 水洗后再用磷酸氢二钠溶液处理。如增重不够, 可重复进行, 如此重复 3 次, 增重率可达 10%以上。最后在硅酸钠溶液中处理, 使之不影响丝织物原有的光泽。丝织物经锡增重后, 成品较为挺括, 手感也比较丰满, 不但增加了织物的重度, 而且还有改变织物物理性能的效果。

② 植物增重以天然丹宁为主。真丝纤维经丹宁酸增重, 阴离子染料上染率较未增重的丝绸明显下降, 染深性差, 而阳离子染料上染率较未增重的丝绸显著提高, 染色色泽浓艳。经丹宁酸染色的真丝绸一般采用金属盐染色, 色泽深浓, 色牢度优异, 染色后手感良好, 但丹宁中的色素会使白色真丝绸着色。

③ 丝蛋白增重包括丝胶蛋白增重和丝素蛋白增重。真丝绸的失重是由脱胶引起的, 而丝胶和丝素一样, 都是由 18 种氨基酸所组成的, 所以比较理想的增重方法是将丝胶固着在丝素上。丝胶固着法由来已久, 过去丝胶固着的真丝绸主要用于织造领带等用途。近年来, 由于真丝绸开始向外衣开拓用途, 丝胶固着法的研究更受重视。已提出了种种丝胶固着的新方法, 如: 用醛使丝胶不溶化; 对生丝接枝聚合缩水甘油基丙烯酸酯后再经热处理, 无损蚕丝原有的触感而使真丝具有蓬松性和弹力; 为抑制戊二醛固着丝胶时产生的着色, 用含连二硫酸氢碱金属附着物的处理液处理; 用乙二醛系树脂 DMHEU 使丝胶不溶化, 而用环氧化合物处理则已处于实用化的阶段, 处理织物的手感很柔软, 又有耐热水性<sup>[5]</sup>。日本矢野等人报道: 生丝经过乙醚或乙醇处理之后, 在浴比为 1: 50 的 5%丹宁酸、25%戊二醛溶液中于常温浸泡 15 小时, 结果生丝增重达 20%以上。经丝胶固着后, 通过精炼只减重 10%, 这说明大部分丝胶未脱落。经丝胶固着整理的生丝, 除了较熟丝厚实外, 还具有蓬松性、耐酸、耐碱等一系列优良化学性能, 柔软性也比生丝好得多。但经丝胶固着整理的丝柔软性不如

熟丝好, 染色性也比熟丝差, 因此用丝素溶液增重成为真丝绸实现自我完善的最好办法。丝素增重是采用天然蛋白质为原料, 如丝纤朐、明胶酪朐、角朐等。丝素固着方法很多, 有戊二醛法、酒精-氯化锡法等。经过丝素增重的真丝绸缩水率大为下降, 并且因丝绸的重度增加, 其硬挺度及抗皱性都有一定程度的增加。今后, 随着消费者追求丝织物多样化、个性化、独特化的倾向加强, 特别是随着真丝绸从内衣向外衣发展, 增重加工有再度崭露头角的趋势<sup>[6]</sup>。

## (2) 接枝共聚改性

与合成纤维相比, 真丝纤维具有许多显著的优良特性, 如吸水性、手感好。然而, 真丝的易泛黄、折皱回复性差、耐磨性和染色牢度较差等性能都有待于提高。接枝共聚化学改性可以改善真丝纤维的这些缺点<sup>[7]</sup>。目前研究较多的接枝单体主要有: 乙烯类(醋酸乙烯、丙烯腈、苯乙烯)、甲基丙烯酸酯类(甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯)、丙烯酰胺类(丙烯酰胺、甲基丙烯酸酰胺、羟甲基丙烯酸酰胺、甲基丙烯酸羟甲基酰胺)等。另外, 还有用氨基磺酸、多元羧酸、二元酸酐、紫外光等和真丝纤维接枝共聚的方法<sup>[8]</sup>。

甲基丙烯酸酯单体例如甲基丙烯酸甲酯(MAA)和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)可用来增加蚕丝的抗皱性和折皱回复性。工业上 MAA 和 HEMA 聚合物的使用量常小于 40%, 这是由于当高聚物的含量过大时, 高聚物在蚕丝的表面沉积, 从而影响蚕丝纤维的手感<sup>[9]</sup>。用甲基丙烯腈对真丝纤维进行接枝共聚化学改性, 能改善真丝纤维的泛黄、折皱回复性、耐磨性和染色性, 使真丝手感变得柔软而富有弹性<sup>[9]</sup>。

用丙烯酰胺对真丝纤维进行接枝改性, 改性后的真丝纤维的 X 型活性染料的上染率提高, 其中活性嫩黄 X-6G、活性橙 X-GN、活性青莲 X-2R、活性红 X-7B、活性蓝 X-BR 效果较佳, 而且改性后真丝纤维的耐泛黄性也有提高<sup>[10]</sup>。

用乙二醛和氨基甲酸酯混合处理真丝纤维, 可增进纤维耐紫外线照射的能力。并且即使这些纤维经处理后的增重率只有 4%到 5%, 也能获得较好的耐洗涤性能<sup>[11]</sup>。

根据真丝纤维对于酸性、活性、直接染料日晒牢度差, 且上染率低, 染色产品色泽不够鲜艳的特点, 国内外专家采用 AMSA(氨基磺酸)对真丝绸进行接枝改性, 接枝后经阳离子染料染色, 日晒牢度有较大改善, 基本上可达到腈纶水平, 色泽鲜艳, 强力符合要求, 匀染性、透染性好<sup>[12]</sup>。

在 75℃时用 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砷(DMSO)作溶剂, 用十二碳琥珀酸酐(DDSA)和十八烷琥珀酸酐(ODSA)对真丝纤维进行接枝改性, 随着重量的增加,

真丝纤维的强力没有发生变化,但真丝纤维的回潮率下降而拒水性增加,这为拒水丝织物的制备提供了可能<sup>[13]</sup>。

在改善真丝纤维实用性的种种加工中,环氧化合物以效果卓著而引人注目。环氧化合物反应的机理是:在多肽链的反应性侧链(赖氨酸、组氨酸、精氨酸、丝氨酸、酪氨酸、天门冬氨酸、谷氨酸)形成稳定的共轭链。通过该反应,使蚕丝纤维增重,氨基酸组成发生变化,红外吸收发生变化,染色性和各种实用性(如抗皱性、防缩性、泛黄性等)均显著提高<sup>[14]</sup>。

### (3) 等离子体改性技术和超低温冷冻技术

近年来,用放电处理来改变纤维性质的研究和应用开始兴起,迄今研究最多的是等离子体处理。真丝纤维经低温氧等离子体处理后,表面形成微小凹坑和裂纹,纤维内部原纤结构明显。任煜等对等离子处理后的真丝纤维的结构和性能、增重特征以及微空穴的生成作了进一步的研究,为等离子处理技术在丝绸行业中的应用以及开发功能性蚕丝纤维材料提供了理论依据。真丝纤维经超低温冷冻技术处理后,纤维内部也或多或少的有微孔穴的生成。

### (4) 浸渍法

真丝纤维在不同溶液的浸泡过程中,其结构、形态、构象及微孔穴有着变化的特征,同时,也可以开发出一系列的功能性真丝纤维。二十世纪九十年代初,日本的加藤弘等研究人员在总结了多年的研究理论后,对真丝纤维在盐溶液中的收缩举动进行了大量的研究,实现了真丝纤维的分纤特征,将真丝纤维改性成具有收缩卷曲的真丝纤维<sup>[15]</sup>。采用氯化钙、水和乙醇的三元体系溶液对真丝纤维进行处理,结果发现丝纤维的原纤、微原纤之间出现了分纤现象,使改性后的真丝纤维内部的微孔穴增多,使真丝纤维成为改性多孔母体材料及为真丝纤维的空穴填充、产品功能化、多样化奠定了理论基础。还有通过离子交换的方法使真丝纤维吸附上功能性金属离子。作为一种蛋白质纤维,真丝纤维天然呈中性,它们侧链上的可电离基团的电离由周围环境的 pH 值决定。这种特性使真丝纤维具有吸收带电粒子,例如金属离子的能力。当浸入金属盐的水溶液时,真丝纤维呈现出了吸收金属离子的趋势<sup>[16]</sup>。浙江丝绸工学院的余志成等人研制成功了抗菌导电真丝纤维。该纤维的制备方法为:真丝纤维→铜化合物处理→含硫还原剂处理→结晶→抗菌导电纤维。研究结果表明:经处理后的真丝纤维对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌的抑菌率达到 98%;体积比电阻由  $9.2 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$  下降到  $57.6 \Omega \text{ cm}$ 。经 X 射线衍射及扫描电镜分析证明:



真丝纤维表面覆盖着连续均匀分布的 CuS 抗菌导电层<sup>[17]</sup>。还可以利用蚕丝纤维内部的多孔隙构造,对真丝纤维进行浸药,将功能性药物材料填充到真丝纤维内部。例如浙江丝绸科学院研制开发的 PS(Pure and Protective Silk)保健丝绸是在去除了蚕丝纤维加工过程中产生的杂质和细菌,使蚕丝纤维内部的多孔隙构造恢复到天然的最佳状态,在蚕丝的微孔隙中加入少量护肤活性精华,增强其护肤保健效果<sup>[18]</sup>。采用微胶囊技术,将药物制成胶囊,与真丝纤维进行结合的方法开发药物纤维。此外,真丝纤维经稀土溶液、壳聚糖溶液以及有机硅溶液等处理后,可以与这些溶液中的溶剂发生交联或涂层的作用,开发出具有防皱、抗菌以及较好染色性等优异性能的纤维。

#### (5) 其他方法

采用树脂整理、芒硝精练、蛋白衍生物浸渍、气流包覆等技术对蚕丝进行化学、物理的加工处理,已开发出许多新型原料产品,如形状记忆丝、柔软丝、膨松丝、卷缩丝等等,实现了蚕丝纤维的膨松性、卷曲性和弹性。我国的研究人员钱家鹤通过将真丝纤维加捻、定形、再退捻等多种物理工艺并用的方法,研制了真丝变形丝,实现了真丝纤维的形状记忆功能,但是这种新材料形状稳定性差。日本的水岛繁三郎等采用部分水解的蚕丝丝素溶液、羊毛角朮溶液或胶原溶液单独或混合的对脱胶蚕丝进行了浸渍处理,再通过一系列加工开发了形状记忆真丝<sup>[19]</sup>。1995年周本立等通过药物煮茧及低张力缫丝的方法,开发了桑蚕膨松丝<sup>[20~21]</sup>。陈宇岳等利用化学处理与物理机械加工并用的方法开发了具有弹性和膨松性的膨体弹力真丝及其系列产品差别化作/桑弹力真丝<sup>[22, 23]</sup>。

### 1.3 本课题涉及的相关领域

#### 1.3.1 蚕丝简介<sup>[24, 25]</sup>

##### 1.3.1.1 蚕丝的物质组成

每一根蚕丝都包含丝素和丝胶两个主要的组成部分,丝素是丝纤维的主体,丝胶包覆在丝素的外面起保护作用。另外,蚕丝还含有少量的蜡质、脂肪和灰分。在纺织产品中,只有丝素是丝织物所需要的,丝胶以及蚕丝的其他组成成分在成品之前均需除去。

##### 1.3.1.2 蚕丝的化学组成

蚕丝属蛋白质纤维,是一种含氮的高分子化合物,组成其大分子的基本结构单

元是 $\alpha$ -氨基酸，是一种既有氨基又有羧基，具有两性性质的有机羧酸，通式为 $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 。每两个相邻的 $\alpha$ -氨基酸通过缩合反应失去一个分子的 $\text{H}_2\text{O}$ ，而联结在一起，形成肽键。

### 1.3.1.3 丝素纤维结晶区与非结晶区的化学组成

#### (1) 结晶区的化学组成

在丝素纤维的结晶区中，乙氨酸和丙氨酸含量最多，其次是丝氨酸，共占96%以上。该比例高于这三种氨基酸在整个丝素纤维中所占的比例。一方面表明，这几种氨基酸的侧基最小、最简单，成丝时以氢键形成良好的联结，构成结晶区；另一方面说明，在丝素的整个氨基酸组成中，这三种氨基酸的大部分存在于结晶区中。

#### (2) 非结晶区的化学组成

非结晶区的化学组成要比结晶区的化学组成要复杂的多。但在非结晶区中存在着较多的带有极性基团的氨基酸，而且在可以与外界有较强反应能力的氨基酸中，还包含着几乎是全部的酸性和碱性的氨基酸，这个特点对我们在真丝改性上具有非常重要的意义。

### 1.3.2 胶原蛋白简介

胶原是哺乳动物体内含量最多的蛋白质，占体内蛋白质总量的25%~30%，主要存在于动物的皮、骨、软骨、牙齿、肌腱、韧带和血管中，是结缔组织极重要的蛋白质，起着支撑器官、保护机体的功能。胶原蛋白是指从生物体组织中提取的、结构和相对分子质量都发生了变化的胶原。胶原和胶原蛋白的主要区别在于：胶原不溶于水，而胶原蛋白溶于水；胶原不能被蛋白酶利用，胶原蛋白可被蛋白酶利用。胶原蛋白具有三股螺旋结构，由三条多肽链组成，每一条肽链都是左手螺旋构型，三条左手螺旋 $\alpha$ -链又互相缠绕成右手螺旋结构——即超螺旋结构<sup>[26~28]</sup>。

中国是世界皮革生产基地，每年都有100多万吨的皮革作为边角料被废弃，而这些废弃料中却含有高达80%的胶原蛋白，带来了资源的极大浪费。胶原蛋白的特有结构和化学组成使其具有许多独特的性质和功能，广泛应用于生物医学材料、药物输送载体、组织工程、化妆品、食品等多个领域<sup>[27~29]</sup>。

#### 1.3.2.1 胶原的组成与结构<sup>[26, 28, 30]</sup>

胶原与其他蛋白质一样，是由各种 $\alpha$ -氨基酸组成的。与其他蛋白质不同的是，胶原由三条肽链组成，每条肽链都是左手螺旋构型，三条左手螺旋 $\alpha$ -链又互相缠绕成右手螺旋结构——即超螺旋结构。在超螺旋结构中，氨基酸残基、侧链的极性基

团产生的离子键、氢键和范德华力,以及非极性基团产生的疏水键、范德华力等作用力,使三级结构保持稳定。另外,胶原分子内和分子间还有醇醛缩合交联、醛胺缩合交联、醛醇组氨酸交联,这三种交联将三条肽链牢固的连接起来,使胶原具有跟高的抗拉强力,结构十分稳定。

#### 1.3.2.2 胶原蛋白的性质<sup>[26, 28]</sup>

(1) 胶原蛋白与其他蛋白质一样也是一种两性电解质。胶原蛋白的每条肽链具有许多酸性或碱性的侧基,每条肽链的两端有 $\alpha$ -羧基和 $\alpha$ -氨基。

(2) 由于制取胶原蛋白的方法不同,胶原蛋白的等电点也有差别。本实验所用的活性胶原蛋白以动物生皮为原料,采用生物酶定向剪切专利技术制备而成,等电点在5.9~6.4之间。

(3) 胶原蛋白的水溶液具有一定的黏度,且在其等电点时溶液黏度最低。

(4) 胶原蛋白的变性。蛋白质溶液发生凝固沉淀现象,叫做蛋白质的变性。按照我国生物化学家吴宪先生关于蛋白质变性的理论,蛋白质的变性将使蛋白质的空间构象被破坏,引起若干物理化学和生物学性质的改变,使蛋白质失去生物活性。

(5) 由于胶原蛋白肽链的侧基上含有大量的极性基团,以及肽链两端的羧基和氨基,使得胶原蛋白的化学活性较高,与酸、碱、盐都能反应。

(6) 静电学性能。胶原蛋白大分子约含有240个赖氨酸、羟赖氨酸、精氨酸的 $\epsilon$ -氨基和胍基,同时还含有230个天门冬氨酸和谷氨酸的羧基。改变pH值或用化学方法修饰静电侧基可以改变胶原纤维内的静电性质。

(7) 成纤性能。在组织中天然的胶原蛋白纤维以特定的顺序连接起来,通过对胶原蛋白的重组可以得到多晶型胶原蛋白。改变分子间相互作用的状态可获得各种多晶型分子聚集体。

(8) 另外,胶原蛋白还具有止血性能、促使细胞相互作用性能、免疫性能等等。

#### 1.3.2.3 胶原蛋白的研究及应用

##### 1.3.2.3.1 胶原蛋白在美容化妆品中的应用<sup>[31~34]</sup>

胶原蛋白是组成皮肤中蛋白质的主要成分,与皮肤的衰老有着密切的关系。胶原蛋白也一直被当作探讨衰老机制的一个重要的指标而倍受重视。皮肤中主要含有I型和III型胶原,两种胶原在皮肤中所占的比例随着年龄的变化而不断的变化。儿童皮肤中的胶原以III型胶原为主,而中年人皮肤中胶原以I型胶原为主。胶原是由成纤维细胞合成的,随着年龄的增加,成纤维细胞的合成能力下降,若皮肤中缺

乏胶原蛋白, 胶原纤维就会发生交联固化, 使细胞间粘多糖减少, 皮肤便会失去柔软、弹性和光泽, 发生老化, 同时真皮的纤维断裂、脂肪萎缩、汗腺及皮脂腺分泌减少, 使皮肤出现色斑、皱纹等一系列老化现象。

在国外, 对胶原蛋白在美容方面的作用已进行深入的研究。实验证明0.01%的胶原蛋白纯溶液就有良好的抗各种辐射的作用, 且能形成很好的保水层, 保持皮肤所需要的水分。通过动物实验也表明, 胶原蛋白能有效的改善皮肤表皮和真皮结构, 促进皮肤内胶原的合成。胶原蛋白应用于化妆品中的功效总结起来有如下几点:

(1) 营养性。胶原蛋白可以提供给皮肤层所需要的多种养分, 补充人体所需要的多种氨基酸, 增强皮肤中所含胶原的活性。还可以保持皮肤角质层的水分, 完善皮肤内胶原纤维结构, 改善皮肤细胞生存环境和新陈代谢, 滋润皮肤。

(2) 修复性。胶原具有很好的生物活性和良好的生物相容性, 能参与细胞的迁移、分化和增殖, 具有独特的组织修复作用。

(3) 保湿性。胶原蛋白大分子中含有大量的亲水基团, 可以锁住大量的水分子, 提供给皮肤足够的水分, 从而具有良好的保湿性能。

(4) 配伍性。胶原蛋白具有调节和稳定pH值、稳定泡沫、乳化胶体的作用。同时, 胶原蛋白的水解产物作为化妆品中的功能成分, 还可以减轻各种表面活性剂、酸、碱等刺激性物质对皮肤、毛发的损害。

(5) 亲和性。由于胶原蛋白大分子中含有很多的活性基团, 能与皮肤和毛发中的活性基团结合发生交联和吸附, 并且耐漂洗, 从而起到营养皮肤的作用。

胶原蛋白作为一种新型的生物美容材料, 由于其亲和性能良好、性能温和、功能完善、使用安全, 越来越受到人们的青睐。随着生物化学和分子生物学的进一步发展, 胶原蛋白作为化妆品中的蛋白质类原料, 必将发挥更加重要的作用。

#### 1.3.2.3.2 胶原蛋白在食品、饲料工业中的应用

胶原具有适宜作为食品的一些特性: 口感柔和、味道清淡、营养丰富、易于消化。近年来的研究表明, 胶原多肽可以在肠道直接被消化吸收, 而且比单纯的氨基酸具有更大的吸收量; 明胶是强有力的保护胶体, 乳化能力强, 进入胃后能抑制牛奶、豆浆等蛋白质因胃酸作用而引起的凝聚作用, 有利于食品的消化<sup>[36]</sup>。由于胶原蛋白独特的结构和功能特性, 胶原蛋白及其降解产物在食品工业中的应用十分广泛, 主要有:

(1) 功能性食品和保健品。胶原蛋白是一种特殊的蛋白质, 它含有丰富的羟基

脯氨酸和羟基赖氨酸,这不同与其他的一些蛋白质。从食物中摄取足够的羟基脯氨酸和羟基赖氨酸有助于体内胶原蛋白的合成。胶原蛋白与体内钙的关系包括两个方面:①血浆中来自于胶原蛋白的羟基脯氨酸是将血浆中的钙运送到骨细胞的运载工具;②骨细胞中的胶原蛋白是羟基磷灰石的黏合剂,羟基磷灰石与胶原蛋白构成了骨骼的主体[26]。因此,通过摄入体内足够的胶原蛋白,可以促进钙在体内的传输与合成,达到补钙的目的。另外,铝作为食品的污染物,在体内积聚过多,会导致老年痴呆、神经障碍,甚至还会癌变和肾脏类疾病。国内研究人员发现,胶原蛋白的水解产物明胶能够显著的排除体内的铝,预防上述疾病的发生<sup>[36~37]</sup>。

(2) 食品包装材料。各类香肠及肉制品的包装传统上采用天然肠衣,但由于天然肠衣的产量有限,使其应用受到一定的限制,为了适应市场的需求,各类人造肠衣应运而生。用胶原制成的可食用肠衣包装材料,在热处理的过程中,随着水分和油脂的蒸发和熔化,胶原肠衣与肉食的收缩率几乎一致,这是其他类型的人造肠衣无法比拟的<sup>[38]</sup>。另外,用胶原蛋白制成的肠衣,还具有口感好、透明度高、制作工艺简单等特点。用胶原蛋白制成的人工肠衣,如在其中加入某些酶,使肠衣本身具有固化酶的功能,可以改善香肠风味和质量<sup>[39]</sup>。以胶原蛋白作为主要原料,辅以甘油、氯化钙等添加剂,可制成可食性蛋白膜,用于糖果、蜜饯、果脯、糕点等的内包装膜,不仅具有良好的外观、机械性能,而且可作为一种营养载体,成为食品的一种营养强化剂<sup>[40]</sup>。胶原蛋白还可以作为食品保护层,具有抗氧化性,可保持肉食新鲜,保持颜色鲜亮<sup>[41]</sup>。由胶原蛋白的降解产物明胶制成的明胶膜又称可食包装膜、生物降解膜,具有良好的抗拉强度、热封性和较高的阻气、阻油、阻湿性能,可用于水果保鲜、肉类保鲜、食品包装或直接食用<sup>[42]</sup>。

(3) 改善肉制品品质。研究发现,胶原蛋白可以影响肉类的嫩度和肉类蒸煮后肌肉的纹理;通过破坏胶原蛋白分子内的氢键,使其原有的紧密超螺旋结构破坏,形成分子较小,结构较为松散的明胶,即可改善结缔组织的嫩度,提高其实用价值<sup>[43~44]</sup>。另外,胶原蛋白粉可以直接加入到肉制品中,不仅可以增加肉制品的蛋白质含量,而且还能明显增强肉制品的弹性和切片性,使肉制品弹性更好,口感适中,更有咬劲<sup>[45]</sup>。有研究表明,添加胶原量2%、水20%左右时,腊肠的感观、质地和口感最好<sup>[46]</sup>。胶原蛋白与其他蛋白质一样具有良好的染色性能,可以用食用色素染成近似于肌肉组织的颜色,使消费者更易于接受。

(4) 其他方面的应用。胶原的水解产物明胶作为涂层材料,可以避免食品氧化、

抑制褐变反应、防止食品吸潮及僵硬、使食品表面有光泽；作为稳定剂，防止产品干缩变形；明胶溶液可在瓜果蔬菜表面形成保护膜，保证食品的新鲜度和天然风味；防止食品腐败，延长食品的保存期；提高挥发性食品成分的保存性；调整溶解性等<sup>[47]</sup>。另外，明胶还可以作为澄清剂用于酒类及各种饮料制品中。胶原蛋白粉经调浆、成型、干燥、压榨等工序，可以制得各种胶原美容小食品。明胶还可以作为稳定剂、乳化剂、搅打剂、发泡剂等用于糖果、冷冻食品、乳制品、罐头食品等的生产中<sup>[48]</sup>。

胶原蛋白还可以用于饲料工业。从制革工业的废弃物中提取的胶原蛋白，可以制成一种新型的饲料蛋白质添加剂，这种蛋白质添加剂具有很高的营养价值，易于被消化吸收，并且还具有相当的抗病能力，这是除药物以外的任何一种饲料添加剂无法比拟的<sup>[49]</sup>。此外，冯景贤、冯晓亮等先后用制革厂的废革屑经水解处理、脱铬，得到水解胶原蛋白，制成高效的饲料蛋白营养添加剂，这种添加剂的指标远远高于我国的规定指标，并且在高养分、高浓度和脱铬率上处于领先地位<sup>[49~50]</sup>。

#### 1.3.2.3.3 胶原蛋白在造纸工业中的应用<sup>[51]</sup>

我国是世界上主要的皮革生产地之一，每年都会产生上百万吨的皮革边角废弃物，不仅造成了巨大的资源浪费，而且大多数制革厂将这些废弃物填埋，也造成了严重的环境污染。我国南宋著名学者朱熹早就指出“天无弃物”，那些被人们称之为废物的垃圾，只是人们没有找到它们的用途而已。从制革工业中的皮革边角废弃物中提取的胶原蛋白，由于其独特的物理化学性能，可被广泛应用于造纸行业，不仅可以带来直接的经济效益，还会改善环境、减少污染，更好的促进造纸工业的进一步发展。胶原蛋白在造纸工业中的应用，主要有：

(1) 胶粘剂。胶原蛋白作为胶粘剂与合成树脂相比，优点在于适用期长，但其耐水性能较差。但在胶原蛋白粘合剂中加入交联剂，使胶原蛋白分子间形成交联，不仅改善了其耐水性能不好的缺点，还提高了粘度，加强了凝固的结构，提高了胶原蛋白的机械性能。胶原蛋白作为粘合剂，可用于砂布、砂纸以及胶带纸的制造。

(2) 絮凝剂。胶原蛋白是一种很好的保护胶体，但在浓度低的情况下，胶原蛋白可以从分散介质中分离出絮状沉淀<sup>[52]</sup>。利用这一性能，胶原蛋白可作为絮凝剂应用于造纸废水处理中。胶原的水解产物明胶对除去树脂酸和脂肪酸等有很好的效果，比常用的阳离子絮凝剂要好。

(3) 表面活性剂。胶原蛋白分子结构中既有氨基，又有羧基，在不同的介质中呈现出双亲性；各种氨基酸的氨基各不相同，在结构上有不对称性，故在一定程度

上也有表面活性。有人研究用胶原蛋白作为废报纸回用的脱墨剂,通过胶原蛋白和其他聚合物复配使用,对废纸浆的白度有明显的提高。

(4) 增强纸的强度。纸张中纤维之间的羟基以氢键结合,这种氢键结合构成了纸张的物理强度。然而,氢键结合不仅结合能比较低,还很容易被水分子破坏。研究发现,在纸浆中加入适量的胶原蛋白,纸纤维和胶原蛋白之间形成了化学键,这些键的形成使纸纤维间的结合力增大,键能升高,从而使纸张的物理强度得以提高,并使纸张的吸水性和透气性降低<sup>[53]</sup>。

(5) 照相胶片用纸。胶原蛋白的水解产物明胶是一种由18种氨基酸组成的蛋白质,它具有许多优良的物理和化学性能,是照相工业中制造感光胶片的重要原料之一,有着不可替代的作用。有研究发现,明胶与丙烯酰胺接枝物应用于感光胶片中,对胶片有明显的增黑效果,在合适接枝物的分子质量及合适接枝物添加量的情况下,接枝物可使乳剂片的最大光密度高达3.0之多。

(6) 施胶剂。胶原蛋白的水解产物明胶是一种很好的施胶剂。在纸张的制造过程中,主要应用于手工制造的纸和几乎所有高质量的纸张。施胶剂可以大大提高纸张的耐久性能,研究表明,经过明胶和羟脯氨酸的复合物施胶过的纸在合适储存条件下,能够经过上千年不腐烂<sup>[54]</sup>。

总之,从皮革工业中的边角废弃物中提取出来的胶原蛋白,被应用于造纸工业,不仅变废为宝,还大大提高了纸张的质量,有着广阔的应用前景。

#### 1.3.2.3.4 胶原在医学领域中的应用<sup>[55~56]</sup>

由于胶原具有独特的结构和生物学性质,在生物医学领域有着广阔的应用前景。胶原作为生物材料,有着独特的优势:①低免疫原性;②细胞-基质间良好的相互作用;③对血小板具有良好的凝聚作用;④纤维的再形成性;⑤良好的机械性能;⑥生物可降解性等。胶原蛋白在医学领域的应用主要有:

(1) 胶原用于医学上的诊断。蔡爱玲等利用IV型胶原及层粘连蛋白检测甲状腺功能,发现甲亢患者的基底膜代谢有显著变化,IV型、LN联合检测可作为甲亢与其他甲状腺疾病的鉴别诊断以及甲亢患者疗效观察的一项新的复合指标。陈建国等研究肝病患者血清IV型胶原与肝纤维化的关系和意义,发现血清IV型胶原水平与肝纤维化程度有关,其含量的测定有助于肝纤维化和肝硬化的诊断。张淑萍等研究血清中IV型胶原与肾病的关系,发现血清中IV型胶原的检测是监测肾病变化程度的一个较好的指标。

(2) 胶原用于止血治疗。胶原对血小板有凝聚作用,可形成血栓止血。因此胶原用作伤口敷裹,不仅能防止伤口进一步损伤,还能诱使血小板附着,激活血液凝固因子,达到迅速止血的目的。另外,胶原还能在愈合过程中促进细胞快速代谢,有效缩短治疗时间。

(3) 胶原用于创、烧伤的治疗。胶原的低免疫原性、成纤性能以及和周边组织细胞良好的相互作用,使它广泛应用于创伤、烧伤的修复治疗中。胶原敷料敷裹于伤口,能吸收创伤渗出液,可与宿主细胞外基质相互作用,促进新结缔组织上的粘附、移动、生长和沉积;能诱导分化、诱导成纤维细胞的趋向性,推迟伤口收缩,加速创伤修复。

(4) 胶原在药物和基因工程的应用。有研究表明,无端肽重组胶原制成的膜,对吸收的药物有缓慢释放的作用。另外,方子年报道,胶原不仅可以保护和促进眼角膜上皮生长,而且还可以作为“药膜”使药物在结膜囊内逐步施放入眼内,从而使药物在较短时间内在眼内达到较高浓度,并维持较长时间,还可以减少药物的全身毒性。胶原还可以作为基因传送载体用于医疗过程。重组的人骨形态基因蛋白2(rhBMP)与胶原的复合物能激化骨的形成,而胶原单独使用并不能导致生成骨。不过胶原为细胞分化提供了场所,并可作为骨编制过程的人工基因。

(5) 胶原在组织工程中的应用。人工皮肤是胶原蛋白应用在组织工程中的最为古老且最成功的范例。在胶原蛋白表层接种患者的表皮细胞,再放回患者体内,患者的纤维芽细胞、毛细血管就会长入到胶原的多孔网内,而逐步形成真皮层。俞世强等人的研究结果表明,以胶原膜为支架体外构建组织工程心脏瓣膜细胞不仅能在材料表面生长,还能合成、分泌血管活性物质,是具有“生理功能”的组织工程心脏瓣膜。白建平、廉凯等应用胶原海绵作为软骨细胞生长的支架载体,通过体外培养和体内植入的方法,探讨异位构建组织工程化软骨组织的可能性,得出胶原蛋白是软骨组织工程研究的良好细胞外基质材料。此外,胶原蛋白还可用于血管的修复。

(6) 胶原用于疾病治疗<sup>[38, 57]</sup>。胶原公司与Band泌尿药物联合开发的交联化牛胶原植入片,用于内括约肌不足引起的压迫性尿失禁治疗。Edmond Pharma公司正在开发一种胶原与氨水杨酸复合灌肠剂,治疗克罗恩氏病、急慢性直肠炎,可迅速止血、促进创面愈合。美国Auto Immune公司开发的AI-200为增溶性胶原,用于类风湿关节炎的治疗。另外,胶原的水解产物明胶,对多种疾病均有治疗作用。如:对手足皲裂、皮肤瘙痒、鱼鳞病等皮肤病均有很好的疗效。另外明胶对慢性胃炎、十二指肠



溃疡、胃溃疡都有很好的治疗效果。

#### 1.3.2.3.5 胶原蛋白在纺织领域的应用

胶原作为一种资源丰富的生物蛋白,由于其独特的结构和性能,广泛应用于生物医药化工、美容化妆、食品、造纸等领域。利用胶原蛋白进行纺丝的研究也有许多报道<sup>[58~59]</sup>,其中,用胶原蛋白纺丝制成的医用缝合线是一个非常成功的应用。但由于胶原纤维材料结构和性能决定的产品特性和成本等因素,胶原蛋白纤维一直未大规模工业化生产。利用胶原蛋白和其他材料形成共混材料的方法,可以一定程度上抵消胶原蛋白单独纺丝的一些不利因素,提高纤维性能,增加功效。

华坚、王坤余等人<sup>[60~61]</sup>,通过研究胶原蛋白-壳聚糖共混溶液粘度与可纺性能,探讨出胶原蛋白-壳聚糖共混溶液纺丝的可行性。并提出了胶原蛋白-壳聚糖共混溶液纺丝的理想工艺,指出胶原蛋白-壳聚糖共混溶液具有很好的可纺性,且初生纤维的力学性能优良,进一步拉伸处理后,可提高纤维强度,减少伸长,胶原蛋白-壳聚糖共混纤维具有较好的吸湿性,具有较好的阻燃性能。

#### 1.3.2.3.6 胶原蛋白在其他方面的应用<sup>[27, 62]</sup>

从皮革工业所产生的皮革废弃物中提取胶原蛋白,再应用于皮革工业生产中,可以提高皮革的附加值。将提取的胶原蛋白水解与加脂剂配伍进行坯革加脂,能够起到一定的润滑作用、防止纤维粘结、美化粒面的效果。以提取的胶原蛋白为原料合成制革用蛋白类鞣剂或复鞣剂,可以渗透到胶原纤维深层,起到鞣制和填充作用,而且可以分散纤维,使成革不板结、粒面平滑紧密、革身丰满、光泽极佳。另外,用制革下脚料合成的蛋白质涂饰剂,与皮革相容性好,能赋予自然的光泽和手感,能大大提高皮革制品的附加值。

通过对废革回收提取得到的水解胶原蛋白,是一种新型的生物发酵培养基,含氨基酸种类齐全,具有微生物培养的独特功效,是细菌学培养、生物发酵培养基的最佳原料之一。可用于青霉素、链霉素、金霉素、螺旋霉素等抗生素药物的生产。实验证明,该培养基可有效的促进菌丝的生长,具有菌丝生长快、菌丝粗壮等特点,在含氮量和水溶性方面优势独特,价格、性能明显优于常规的骨朐、肉朐等蛋白朐。

### 1.4 本课题的提出

真丝纤维是一种天然蛋白质纤维,与棉、毛、麻并称为纺织上的四大纤维,在纺织领域具有举足轻重的作用。真丝织物作为一种天然的绿色环保产品,迎合了现

代人们崇尚自然、回归自然的消费心理。另外,真丝织物质地轻柔、光泽优雅、手感柔软、外观华丽,透气、保健性能优越,还与人体有着极好的亲和性,深受消费者的青睐。

胶原蛋白是从生物体组织中提取的一种结构功能性蛋白质,具有良好的生物相容性和生物可降解性。胶原蛋白同时也是皮肤中蛋白质的主要组成成分,它含有大量的亲水基团,可以锁住大量的水分子,提供给皮肤足够的水分,还可以完善皮肤内胶原纤维结构,改善皮肤细胞生存环境和新陈代谢,滋润皮肤,对皮肤起到良好的营养作用。另外,胶原蛋白的低免疫原性、成纤性能以及和周边组织细胞良好的相互作用,使它广泛应用于创伤、烧伤的修复治疗。

本课题利用胶原蛋白溶液直接对普通真丝纤维以及经氯化钙三元体系溶液处理得到的微溶丝和经钙盐溶液处理得到的盐缩丝进行整理。由于胶原蛋白肽链侧基上含有大量的极性基团,以及肽链两端的羧基和氨基,使得胶原蛋白的化学活性高,可以与真丝上的极性基团发生牢固的结合,从而赋予真丝织物更好的医疗保健性能。对经胶原蛋白处理后真丝纤维的微观形态结构和性能的变化进行探索研究,也为真丝纤维的改性以及开发新型的功能性真丝纤维提供一定的理论基础。

## 第2章 实验材料与方法

### 2.1 实验材料

桑蚕丝线：47dtex (40/44D)×8 根，脱胶，脱胶率 26.6%；

精练工艺：将生丝放在含有 10g/L 85l 精练剂、2g/L 无水碳酸钠溶液中进行脱胶处理，浴比为 1:100，温度为 98~100℃，时间 1h，精练两遍，然后在温水中清洗，再脱水烘干。

### 2.2 样品制备

#### (1) 胶原蛋白对真丝纤维进行处理

胶原蛋白溶液配制：精确称取一定量的胶原蛋白粉末，用去离子水配成一定浓度的母液，备用。使用时用去离子水将母液稀释成浓度为 1g/L、5g/L、10g/L、15g/L、20g/L 等不同浓度的胶原蛋白溶液。

胶原蛋白处理工艺：将普通桑蚕熟丝、微溶丝、盐缩丝分别放在浓度为 1g/L、5g/L、10g/L、15g/L、20g/L 等不同浓度的胶原蛋白溶液中处理，浴比 1:100，处理温度 40℃，处理时间 2h。150℃焙烘 5min<sup>[63]</sup>，洗涤脱水后烘干，装袋备用。

#### (2) 微溶处理

原理：蚕丝的丝素纤维是由许多原纤束并列在一起构成的天然蛋白质高分子材料，原纤与原纤之间主要通过丝胶和次价键相互结合。纤维内部结构又可分为结晶区和非结晶区二部分，结晶区结构紧密，不易变形，而非结晶区结构疏松，且肽链处于不规则卷曲状态。由于真丝纤维这种本身内部结构的差异，使真丝纤维的抗侵蚀能力也有所不同，实际上这些差异性是由化学能的差异形成的。利用这种结构上的差异性，通过有效的溶胀、分纤或剥离方法可生成丝素纤维内部的微孔穴，使丝素纤维在微观上显示出多层次的剥离与多孔特征。

真丝纤维在中性钙盐三元体系处理下，会发生溶解现象。根据现有的研究<sup>[64~65]</sup>，真丝纤维在溶解过程中具有分阶段溶解特性，即由于真丝纤维内部结构的差别使其在溶解过程中弱结构更易首先被侵蚀剥离。我们利用真丝纤维的这种溶解特性，对真丝纤维进行微溶解处理，削弱丝素中原纤之间的弱结构，使丝纤维溶胀、分纤，以使真丝纤维原纤之间形成微孔穴。

#### 微溶处理方法:

先将氯化钙、酒精、水按摩尔比 1:2:8 配成三元溶液,再将桑蚕熟丝纤维置于一定温度的钙盐三元溶液中,浴比 1:100,时间 1 min。然后将丝纤维进行洗涤、脱水、烘干,备用。

#### (3) 盐缩处理

中性钙盐处理下的丝纤维卷曲收缩机理与丝纤维本身的氨基酸构成及蛋白质的高级结构有着密切的关系。日本研究人员分析发现这与酪氨酸、丝氨酸的侧链特性有关。钙离子能配位于丝素大分子链的丝氨酸、酪氨酸侧链羟基处,形成螯合物,配位过程中破坏了多肽链之间的部分氢键和范德华力,从而使纤维溶胀、分子结构松弛。而作为丝素非结晶区中的氨基酸组成含有较多的极性氨基酸,分子结构呈松弛状态,所以,钙盐作用下的溶胀效应在结构松弛的非结晶区更显得明显。从结构上判断其大分子的  $\beta$  结构逐渐向无规结构方向转移,而从外观形态上来看,这种溶胀作用是纤维取向性下降的一个重要因素<sup>[64]</sup>。

#### 盐缩处理方法:

将桑蚕熟丝放在一定温度、一定比重的硝酸钙溶液中处理 10min,浴比 1:100。再经洗涤、脱水、烘干,备用。

## 2.3 测试方法与原理

本研究主要采用了扫描电子显微镜法来观察纤维的微观形态结构,用 X 射线衍射等测量手段研究改性后真丝纤维的聚集态结构,并对改性真丝纤维的力学性能进行了测试。

#### (1) 微观结构测试

仪器:日产 S-570 型扫描电子显微镜;

测试条件:温度 20℃,相对湿度 65%;

切片:取一小束丝置于哈氏切片器中,旋转一小薄层纤维,用火棉胶固定,再用锋利刀片切取后放在载物台上观察。

SEM 成像原理:电子枪的热阴极发出的电子受阳极电压 (1~50kV) 加速并形成笔尖状电子束。在末透镜上部的扫描线圈的作用下,细电子束在样品表面作光栅状扫描。被加速的电子在样品室中与样品相互作用,从而产生各种信号。它的成像过程如下:第一步由探测器俘获信号电子。二次电子的探测器是由一个闪烁体和紧接

着它的光导管所组成。它能将信号电子转换成光子。第二步由光电倍增管和放大器将它们转换成电压信号。最后馈送到显像管的栅极上,调制它的栅偏压。这个调制电压可以控制显像管中打到荧光屏上的电子数目,从而获得图像亮度与所收集到的二次电子数有对应关系的扫描电子像<sup>[66]</sup>。

## (2) X 射线衍射

仪器:日本理学 2027 型 X 射线衍射仪;

测试条件:管电压 40kV,管电流为 30mA,扫描速度为  $2^{\circ}/\text{min}$ ;

原理:X 射线结构分析以 X 射线在物质中的衍射现象为依据。X 射线是一种电磁-电离射线。其中波长  $\lambda < 0.2\text{nm}$  为硬射线,  $\lambda > 0.2\text{nm}$  为软射线。X 射线结构分析使用的射线波长在  $0.05\sim 0.25\text{nm}$  之间。

如果一束 X 射线射向一晶体,当以某一  $\theta$  角射至原子层时,总是被强烈的反射,而有:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

研究纤维材料结构时,将一束窄小的单色平行 X 光射在多晶体试样上,便形成一些同轴的衍射锥面。大部分纤维 X 射线图不是形成圆环状,而是成干涉弧,从而证明晶体具有取向性。如果有若干种不同尺寸的晶体(不同晶面间距离),那么 X 射线图上就有相应数量的干涉弧。干涉弧越宽,说明晶体排列的取向程度越低。X 射线在无定形区的散射则形成漫射环。

蚕丝纤维由结晶区和非结晶区两部分组成,当 X 射线照射到蚕丝纤维样品上时,会产生一系列独立的衍射环或弧,非晶区则产生弥散的连续的晕圈,从而得到 X 射线衍射强度曲线,曲线是晶区和非晶区的贡献叠加在一起形成的,其衍射强度分别与其相应的晶区和非晶区的重量成正比<sup>[67~69]</sup>。

## (3) 红外光谱分析

仪器: NICOLET 5700 型红外光谱仪;

方法:将所测样品剪成粉末状,再与 KBr 混合研磨,然后压制成薄圆片,直接置于光路中进行测试。波数扫描范围是  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ,以波数为横坐标,以百分透光率为纵坐标。

原理:通常指的红外光谱是指中红外,即振动光谱,其波长范围是  $2.5\sim 25\mu\text{m}$ 。当入射光的交变电场的频率相当于分子的振动和转动速率变化时,便发生红外吸收,这时电磁辐射被引起振动振幅或转动速率变化的分子所吸收。当分子吸收了红外射

线, 振动或转动加剧, 使偶极矩发生变化, 分子由原来处于较低的振动能级跃迁到较高的能级。红外吸收光谱正是因为物质的分子对红外线选择吸收而产生能级跃迁, 从而在原来连续谱带上某些波长的红外线强度降低, 如果原来入射线强度为  $I_0$ , 透射后强度为  $I$ , 则透射率  $= I / I_0$ , 吸收率  $= 1 - \text{透射率}$ , 如果以波长或波数为横坐标, 以透射率、吸收率或光密度为纵坐标, 画成光谱图, 就成为该物质的红外吸收光谱图<sup>[70]</sup>。

#### (4) 热分析 (DSC)

仪器: CDR-4 型差动热分析仪

测试条件: 升温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 扫描温度范围: 室温  $\sim 450^\circ\text{C}$ ; 气氛: 氮气; 流量:  $120\text{ml}/\text{min}$ 。

原理: 差示扫描量热法 DSC 是在程序控制温度下, 测量输给物质与参比物的功率差与温度关系的一种技术。DSC 曲线记录的是热流率随温度的变化关系, 纵坐标为热流率, 峰向上为放热, 向下为吸热, 横坐标为温度或时间。

#### (5) 单丝强伸力测试

仪器: YG020 型电子单纱强力机;

实验方法: 工作长度  $250\text{mm}$ , 预张力  $0.05\text{cN}/\text{dtex}$ , 拉伸速度  $250\text{mm}/\text{min}$ , 每管 10 次, 支数设定为样品的纤度值 (dtex)。

#### (6) 急、缓弹性测试

仪器: Y391 型纱线弹性仪;

实验方法: 工作长度  $100\text{mm}$ , 初负荷按  $0.5\text{cN}/\text{dtex}$  计算, 重负荷按  $3.6\text{cN}/\text{dtex}$  计算。在定伸长为 5% 时, 使试样在重负荷作用下拉伸 3 分钟, 取下重负荷, 在初负荷作用下读取读数  $S_1$ , 为急弹性变形; 丝线松弛 2min 后, 在初负荷下读取读数  $S_2$ , 为弹性变形; 每个样品重复 8 次实验。计算公式如下:

$$\text{急弹性}(\%) = \left(1 - \frac{\sum S_1}{n \cdot L_R}\right) \times 100\%;$$

$$\text{弹性变形}(\%) = \left(1 - \frac{\sum S_2}{n \cdot L_R}\right) \times 100\%;$$

缓弹性 = 弹性变形 - 急弹性变形

其中:  $L_R$  为定伸长值;  $S_1$  为拉伸后立即读取的伸长值 (mm);  $S_2$  为拉伸回复 2min

后的伸长值 (mm); n 为测试次数。

(7) 初始模量测试

仪器: Y391 型纱线弹性仪;

实验方法: 工作长度 100mm, 以试样平均断裂强力的 15%作为牵引负重; 实验时按顶杆下, 5 秒后, 即待读数灯亮, 随即记录读数; 每个样品重复 10 次实验。计算公式如下:

$$\text{初始模量 } E = \frac{P \times L \times n}{D \times \sum_{i=1}^n l_0} ;$$

其中: P 为牵引负重; L 为工作长度 100mm; n 为测试次数; D 为试样纤度;  $l_0$  为 5 秒伸长值。

## 第3章 经胶原蛋白处理后普通真丝纤维的增重特征

### 3.1 引言

国内外对胶原蛋白的应用主要集中于医学、美容化妆、食品、造纸、制革等领域,在纺织领域的应用很少,主要集中在用胶原蛋白进行纺丝或用胶原蛋白与其他材料进行复合纺丝。利用胶原蛋白良好的成纤性能、生物活性、生物可降解性以及其良好的力学性能、保健性能,生产具有各种功能的功能性纤维。研究人员在研究胶原蛋白及其共混物的粘度与可纺性能的基础上,进行纺丝,并对所纺的纤维的力学性能、回潮率、阻燃等性能进行了简述。而利用胶原蛋白直接对真丝纤维进行改性处理方面的研究几乎空白。

本研究课题主要是在前人对胶原蛋白研究应用的基础上,有针对性地开拓新的研究领域,开发新的用途。本实验利用胶原蛋白直接对真丝纤维进行处理,探讨胶原蛋白溶液对真丝纤维的作用机理及经胶原蛋白处理后真丝纤维的结构与性能,为开发新型功能性真丝纤维提供客观的理论依据。

在进行系统实验之前,首先探索了胶原蛋白在温度、时间、浓度不同的情况下,对真丝纤维的作用效果,胶原蛋白溶液对真丝纤维的作用机理。通过查阅相关的文献资料,并结合探索实验的结果,本章分别采取了不同处理温度室温(29.1℃)、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃,不同处理时间0.5h、1h、2h、3h、4h,以及不同胶原蛋白溶液浓度1g/L、5g/L、10g/L、20g/L、30g/L等工艺条件对蚕丝纤维进行处理。

### 3.2 实验部分

#### 3.2.1 实验材料与样品制备

##### (1) 实验材料

桑蚕丝 47dtex (40/44D) × 8,脱胶处理。

##### (2) 样品制备

胶原蛋白溶液配制:先将市售的活性胶原蛋白,用去离子水配成浓度为30g/L的胶原蛋白溶液;再将该溶液用去离子水稀释,配制成1g/L、5g/L、10g/L、20g/L、30g/L的溶液,备用。



胶原蛋白对桑蚕丝的处理工艺:

(1) 桑蚕熟丝→用浓度为 10 g/L 的胶原蛋白溶液, 分别在室温 29.1℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃下浸泡 2h→挤干→150℃下焙烘 5 min<sup>[63]</sup>→用去离子水洗涤→脱水烘干→装袋备用。

(2) 桑蚕熟丝→用浓度为 10 g/L 的胶原蛋白溶液, 在 40℃下分别浸泡 0.5h、1h、2h、3h、4h→挤干→150℃下焙烘 5 min→用去离子水洗涤→脱水烘干→装袋备用。

(3) 桑蚕熟丝→用浓度分别为 1g/L、5g/L、10g/L、20g/L、30g/L 的胶原蛋白溶液, 在 40℃下浸泡 2h→挤干→150℃下焙烘 5 min→用去离子水洗涤→脱水烘干→装袋备用。

### 3.2.2 测试方法及仪器

#### (1) 增重率测定

仪器: BS224S 型电子秤;

测试方法: 处理前样品干重  $G_1$ , 处理后样品干重  $G_2$ , 进行增重率计算:

增重率 (%) =  $(G_2 - G_1) / G_1 \times 100\%$ 。

#### (2) 纤维微观形态结构分析

仪器: 日产 S-520 型扫描电子显微镜;

测试条件: 温度 20℃, 相对湿度 65%。

## 3.3 实验结果与分析

### 3.3.1 胶原蛋白溶液处理真丝纤维的探索性实验

#### 3.3.1.1 温度对胶原蛋白溶液处理真丝纤维重量变化的影响

表 3-1 处理温度与平均增重率的关系 (时间 2h, 浓度 10g/L)

处理温度(℃)	30	40	50	60	70	80
平均增重率(%)	0.35	0.39	0.24	-0.19	-0.45	-0.52

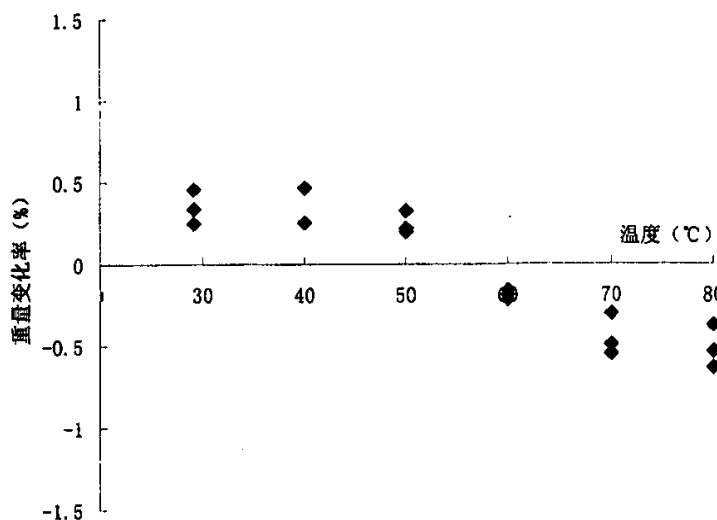


图 3-1 处理温度与增重率的关系曲线

(时间 2h, 浓度 10g/L)

由表 3-1 和图 3-1 可以看出,在时间和浓度一定的情况下,经胶原蛋白处理后真丝纤维的增重率随着处理温度的升高,先略有增大,然后开始逐渐减小,当达到一定温度时,出现失重现象。真丝纤维在较高温度时出现失重现象,一方面与真丝表面少量丝胶被溶解有关,另一方面与呈弱酸性的胶原蛋白溶液在较高温度时与真丝作用有关。由于对真丝纤维的剥离作用大于胶原蛋白的交联、吸附作用,所以随处理温度升高,失重率有所上升。真丝纤维在较低温度时增重,与胶原蛋白和真丝纤维作用缓和有关,在真丝纤维内部的交联与表面的吸附作用超过了丝胶及真丝纤维的溶解作用,从而出现增重。

### 3.3.1.2 时间对胶原蛋白溶液处理真丝纤维重量变化的影响

表 3-2 处理时间与平均增重率的关系温度 (温度 40℃, 浓度 10g/L)

处理时间(h)	0.5	1	2	3	4
平均增重率(%)	0.10	0.23	0.31	-0.1	-0.24

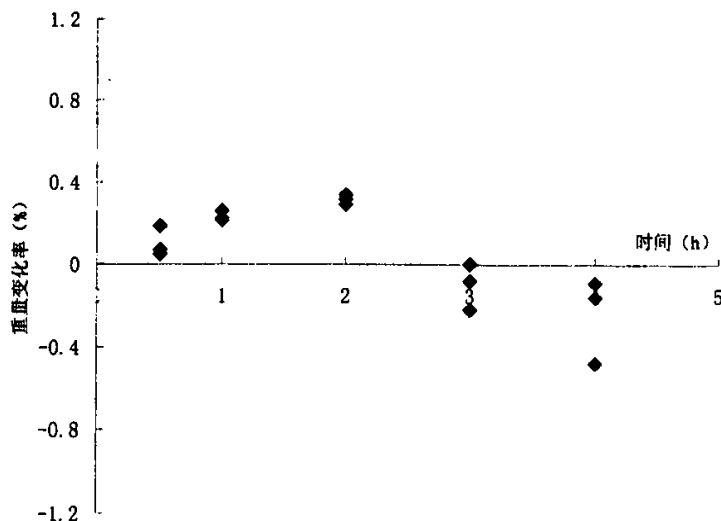


图 3-2 处理时间与增重率的关系曲线

(温度 40℃, 浓度 10g/L)

由表 3-2 和图 3-2 可以看出, 在温度和浓度一定的情况下, 真丝纤维经胶原蛋白溶液处理后的增重率出现先增加后下降的趋势, 并且反应时间延长到一定程度, 出现失重现象。较短时间处理时增重, 是由于胶原蛋白在真丝内部的交联与真丝表面的吸附作用大于真丝纤维的溶解作用。而当处理时间较长时出现失重, 是由于真丝表面丝胶的脱落以及弱酸性的胶原蛋白溶液对真丝纤维溶解的双重作用, 大于胶原蛋白与真丝纤维的交联与吸附作用的缘故。

### 3.3.1.3 浓度对胶原蛋白溶液处理真丝纤维重量变化的影响

表 3-3 处理浓度与平均增重率的关系 (时间 2h, 温度 40℃)

处理浓度 (g/L)	1	5	10	20	30
平均增重率 (%)	-0.51	-0.05	0.31	0.63	1.16

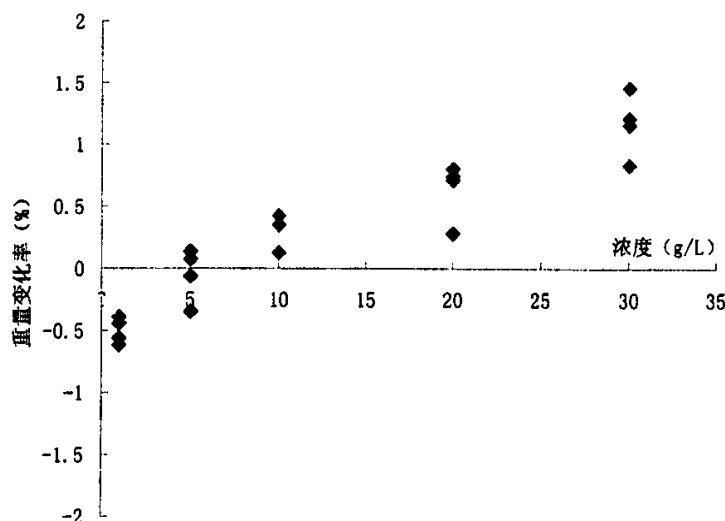


图 3-3 处理浓度与增重率的关系曲线

(时间 2h, 温度 40℃)

由表 3-3 和图 3-3 可以看出,在时间和温度固定的情况下,经胶原蛋白处理后的真丝纤维的增重率有正有负,但随着胶原蛋白浓度的增加,真丝纤维的增重率也逐渐增大。真丝纤维在经低浓度的胶原蛋白溶液作用时出现失重,一方面是由于真丝表面丝胶被溶解的缘故,另一方面是由于呈弱酸性的胶原蛋白溶液对真丝纤维的溶解作用大于胶原蛋白的交联、吸附作用。当胶原蛋白溶液的浓度较高时,胶原蛋白在真丝内部的交联与表面的吸附作用超过了丝胶及真丝纤维的溶解而出现增重。同时胶原蛋白溶液对真丝表面的部分结构形成剥离,所以使真丝表面变得疏松,并且在胶原蛋白浓度较高时表现为真丝表面的严重剥离,从而更有利于胶原蛋白渗透入真丝内部发生交联以及表面的吸附,这与用较高浓度的胶原蛋白溶液处理真丝纤维增重相吻合。

### 3.3.2 经胶原蛋白溶液处理后真丝纤维纵向微观形态分析

针对这次探索性实验所采取的各种条件,对在不同浓度(时间 2h, 温度 40℃)胶原蛋白溶液处理的真丝纤维与未处理的真丝纤维进行微观形态分析。

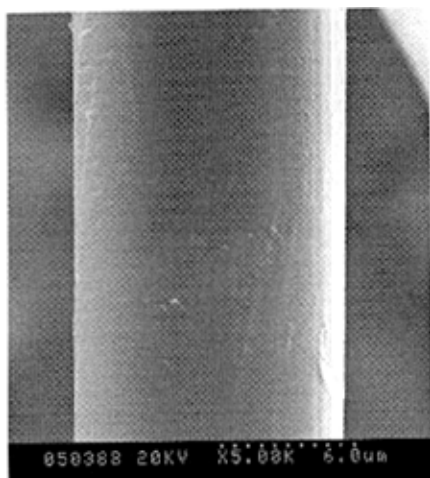


图 3-4 普通真丝纤维

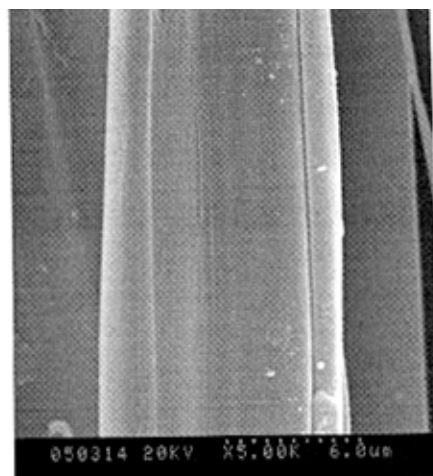
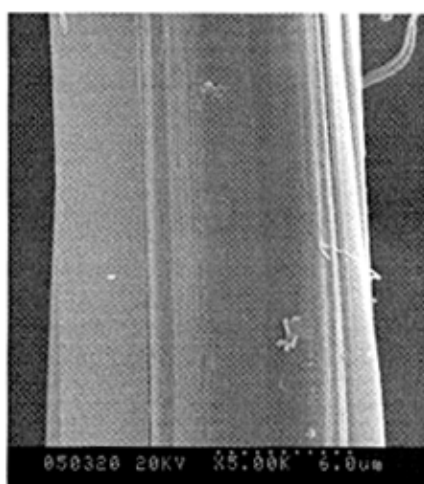
图 3-5 经 10g/L 胶原蛋白溶液  
处理真丝纤维图 3-6 经 30g/L 胶原蛋白溶液  
处理真丝纤维

图 3-4~图 3-6 是胶原蛋白溶液处理前后,真丝纤维的纵向扫描电镜图。从图中可以看出,普通真丝纤维的表面平整、光滑,并附着少量丝胶。而经胶原蛋白处理后的真丝纤维表面,纵向出现明显的纵向条纹和裂纹,并伴有部分块状物。随着胶原蛋白溶液浓度的增加,纵向条纹有加深的趋势,表面出现的块状物也随之增多。经胶原蛋白处理后的真丝纤维出现纵向条纹,是呈弱酸性的胶原蛋白溶液溶解了真丝纤维中的部分弱结构的结果。胶原蛋白在真丝表面吸附不匀,在表面出现了块状

物。胶原蛋白溶液溶解了真丝表面的弱结构部分使真丝表面变得疏松,有利于胶原蛋白渗透入真丝内部发生交联,这与用较高浓度的胶原蛋白溶液处理真丝纤维增重相吻合。

### 3.4 小结

(1) 将普通真丝纤维置于一定浓度(10g/L)的胶原蛋白溶液中处理时,在温度较低的情况下,特别是40℃左右,有良好的增重效果,随着胶原蛋白溶液温度的升高,增重率逐渐减小。特别是当溶液温度达到60℃以上时,出现失重现象。

(2) 将普通真丝纤维置于一定浓度(10g/L)的胶原蛋白溶液中,在40℃下处理不同的时间。真丝纤维的增重率出现先增加后下降的趋势,在2h左右增重率达到最大值,并且随着反应时间的延长,出现失重现象。

(3) 将普通真丝纤维置于不同浓度的胶原蛋白溶液(时间2h,温度40℃)中处理,在胶原蛋白溶液浓度较低的情况下失重。但随着胶原蛋白浓度的增加,真丝纤维的增重率也逐渐增大。

(4) 普通真丝纤维经胶原蛋白溶液处理后,其扫描电镜照片显示真丝纤维表面出现明显的深浅纵向条纹,并伴有块状物。随着胶原蛋白溶液浓度的增加,纵向条纹有加深的趋势,表面的块状物也随之增多。

## 第4章 经胶原蛋白处理后真丝纤维的结构和性能

### 4.1 引言

通过第三章的探索性研究,基本探索出了真丝纤维在不同温度、不同时间以及经不同浓度胶原蛋白溶液处理时,真丝纤维获得增重现象的规律性参数。在处理温度40℃左右,处理时间2h左右,真丝纤维在一定浓度的胶原蛋白溶液中处理可以获得良好的增重效果,并随着胶原蛋白溶液浓度的升高,增重效果愈加明显。在此基础上,为了便于实验样品的对照,本实验共选取了1g/L、5g/L、10g/L、15g/L、20g/L五种胶原蛋白溶液的处理浓度,并将其确定为本次实验研究的工艺条件。

### 4.2 实验部分

#### 4.2.1 实验材料与样品制备

##### (1) 实验材料

桑蚕丝 47dtex (40/44D) × 8, 脱胶处理。

##### (2) 样品制备

胶原蛋白溶液配制:先将市售的活性胶原蛋白,用去离子水配成浓度为20g/L的胶原蛋白溶液;再将该溶液用去离子水稀释,配制成1g/L、5g/L、10g/L、15g/L、20g/L的溶液,备用。

胶原蛋白对桑蚕丝的处理工艺:桑蚕熟丝→用浓度分别为1g/L、5g/L、10g/L、15g/L、20g/L的胶原蛋白溶液在40℃下浸泡2h→挤干→150℃下焙烘5min→用去离子水洗涤→脱水、烘干→装袋备用。

#### 4.2.2 实验方法

##### (1) 微观结构测试

仪器: S-570 型扫描电子显微镜;

测试条件: 温度20℃, 相对湿度65%;

##### (2) X射线衍射分析

仪器: 日本理学2027型X射线衍射仪;

测试条件: 管电压40kV, 管电流为30mA, 扫描速度为2°/min;

### (3) 红外光谱分析

仪器: NICOLET 5700 型红外光谱仪;

方法: 将所测样品剪成粉末状, 再与 KBr 混合研磨, 然后压制成薄圆片, 直接置于光路中进行测试。

### (4) 热分析 (DSC)

仪器: CDR-4 型差动热分析仪;

测试条件: 升温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; 扫描温度范围: 室温 $\sim 450^{\circ}\text{C}$ ; 气氛: 氮气; 流量:  $120\text{ml}/\text{min}$ 。

### (5) 单丝强伸力测试

仪器: YG020 型电子单纱强力机;

实验方法: 工作长度  $250\text{mm}$ , 预张力  $0.05\text{cN}/\text{dtex}$ , 拉伸速度  $250\text{mm}/\text{min}$ , 实验次数 10 次。

### (6) 急、缓弹性测试

仪器: Y391 型纱线弹性仪;

实验方法: 工作长度  $100\text{mm}$ , 初负荷按  $0.5\text{cN}/\text{dtex}$  计算, 重负荷按  $3.6\text{cN}/\text{dtex}$  计算, 定伸长为 5%。

### (7) 初始模量测试

仪器: Y391 型纱线弹性仪;

实验方法: 工作长度  $100\text{mm}$ , 牵引负重为试样平均断裂强力的 15%。

## 4.3 实验结果与分析

### 4.3.1 经胶原蛋白处理前后真丝纤维的形态结构特征

图 4-1~图 4-4 是经不同浓度的胶原蛋白溶液处理真丝纤维的纵向扫描电镜图。从图中可以看出, 普通真丝纤维的表面平整、光滑, 并附着少量丝胶。而经胶原蛋白处理后的真丝纤维表面, 纵向出现明显的深浅条纹, 随着胶原蛋白溶液浓度的增加, 纵向条纹有加深的趋势, 且剥离痕迹明显。经胶原蛋白处理后的真丝纤维出现纵向条纹, 是由于呈弱酸性的胶原蛋白溶液, 溶解了真丝纤维中的部分弱结构。



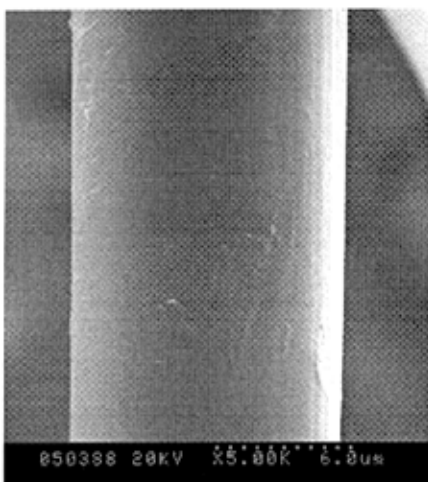
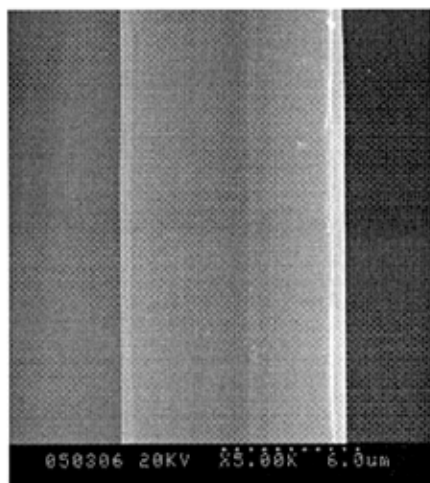
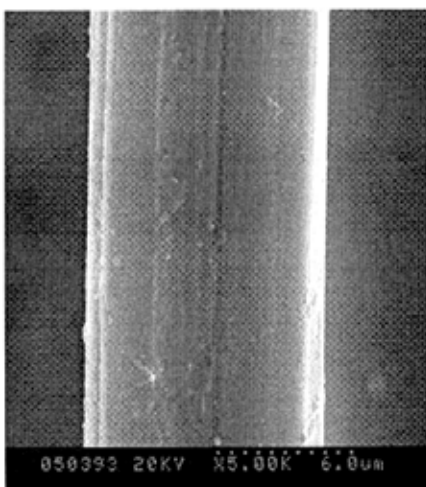
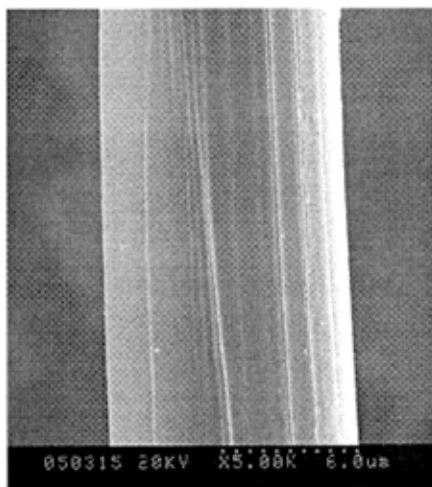


图 4-1 普通真丝纤维

图 4-2 经 1g/L 胶原蛋白处理  
后的真丝纤维图 4-3 经 10g/L 胶原蛋白处理  
后的真丝纤维图 4-4 经 15g/L 胶原蛋白处理  
后的真丝纤维

#### 4.3.2 经胶原蛋白处理后真丝纤维的聚集态结构研究

纤维的聚集态结构又称超分子结构,是指构成该纤维的成纤高聚物的内部结构,主要研究纤维中众多长链分子的堆砌和排列情况。它所描述的是具有一定构象的大分子链通过次价力和其它力的作用形成高分子聚集体,和纤维各项性能关系十分密切。

以下采用了 X 射线衍射法、红外光谱法及 DSC 热分析法等来研究经胶原蛋白溶液处理前后真丝纤维的晶区、非晶区结构等内容。

#### 4.3.2.1 经胶原蛋白处理后真丝纤维的X射线衍射曲线

衍射线的位置( $2\theta$ )是由晶体的周期性决定的,而衍射强度是由一定结构的原子团与点阵共同决定的。不同物相的结构不同,也就是在周期性或原子团组成与结构上总有这样与那样的不同,因而它们的衍射谱总是有区别的,具有特征性。对于多相混合物,由于其中各相的结构并不变化,它们各自的衍射谱也不会变化,因而混合物的衍射谱是各组成衍射谱的权重叠加。从混合谱中解析出各组成谱,就可确定出构成混合物的组成相,是为混合物的相定性分析。丝素纤维中存在着结晶区、非结晶区以及两者的过渡——准晶区。其中肽链排列比较整齐、密集的区域称为结晶区;肽链排列不整齐而且疏松的区域称为非结晶区。而晶区、非结晶区对于X射线衍射的反映各不相同,因此通过测量X射线衍射图中各部分的强度大小,可以定性地掌握纤维的结晶度与取向度情况。

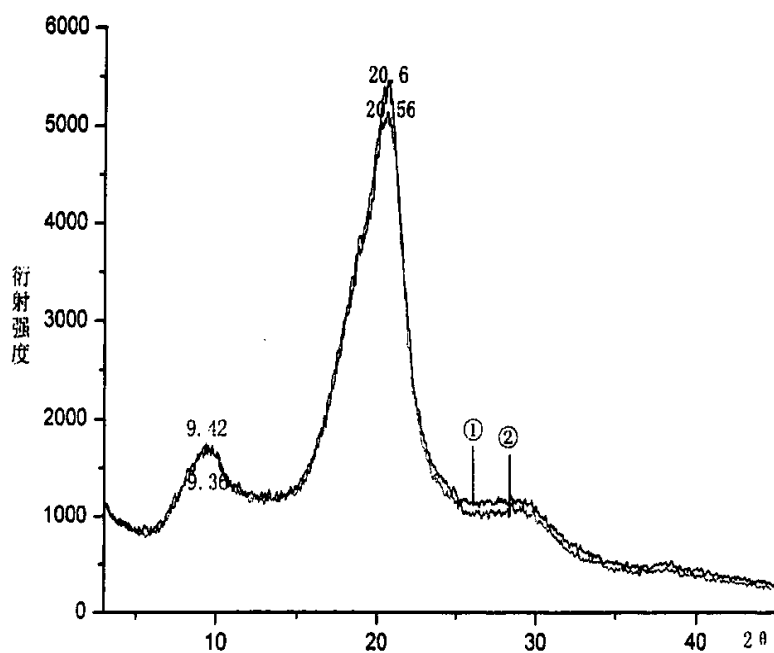


图 4-5 胶原蛋白处理前后真丝纤维的X射线衍射曲线

①普通真丝纤维 ②胶原蛋白处理真丝纤维

图 4-5 为普通真丝纤维与经 15g/L 浓度的胶原蛋白溶液处理后的真丝纤维的 X 射线衍射曲线。从图中可以看出, 两条 X 射线衍射曲线形状相似, 且曲线中各衍射峰的衍射角  $2\theta$  角基本相同。其 X 射线衍射特征峰 I 的  $2\theta$  衍射角分别为  $9.42^\circ$ 、 $9.36^\circ$ , 特征峰 II 的  $2\theta$  衍射角分别为  $20.6^\circ$ 、 $20.56^\circ$ , 这说明胶原蛋白溶液处理不会引起真丝纤维微细结构本质上的改变。比较两条曲线, 可以发现经胶原蛋白溶液处理后的真丝纤维的衍射强度略有下降。根据 X 射线强度曲线计算结晶度的方法, 表明真丝纤维经胶原蛋白溶液处理后, 结晶度略有下降。这是由于胶原蛋白在真丝内部的交联与表面的吸附, 使真丝纤维非结晶区的含量提高, 使结晶区面积相对减小所致。

#### 4.3.2.2 经胶原蛋白处理后真丝纤维的红外光谱分析

红外光谱是分子振动吸收光谱, 利用物质的分子对红外辐射的吸收, 根据分子内的化学键和基团的不同振动形式, 而得到与分子结构相应的红外光谱图, 其中高分子中官能团所处的环境以及官能团之间的相互作用, 都会引起谱带的位移、分裂或产生新的吸收特征。红外光谱可用于高分子化学组成与构型、构象以及聚集态等结构分析。红外光谱作为蚕丝纤维结构研究的一个重要手段, 不仅可以根据其特征谱带如酰胺 I、酰胺 II、酰胺 III 及酰胺 V 带等在结构分析时用来鉴别聚集态结构的变化, 还可以用来分析纤维的化学变性, 测定结晶度和取向度。蚕丝纤维中的酰胺 I ( $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动)、酰胺 II ( $\text{N}-\text{H}$  变形振动) 谱带较强, 而且酰胺 II 中还包括着纤维分子链段之间由  $-\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}-$  形成的氢键所引起的谱带。表 4-1<sup>[71]</sup>给出了蚕丝纤维红外光谱图中各谱带的归属。

表 4-1

结构类型	酰胺 I $\nu \text{C}=\text{O}(\text{cm}^{-1})$	酰胺 II $\delta \text{N}=\text{H}(\text{cm}^{-1})$	酰胺 III $\nu \text{C}-\text{N}(\text{cm}^{-1})$	酰胺 V $\gamma \text{N}-\text{H}(\text{cm}^{-1})$
$\beta$ -折叠状构象	1625-1640	1515-1525	1265	700
无规构象	1650-1660	1535-1545	1235-1240	650

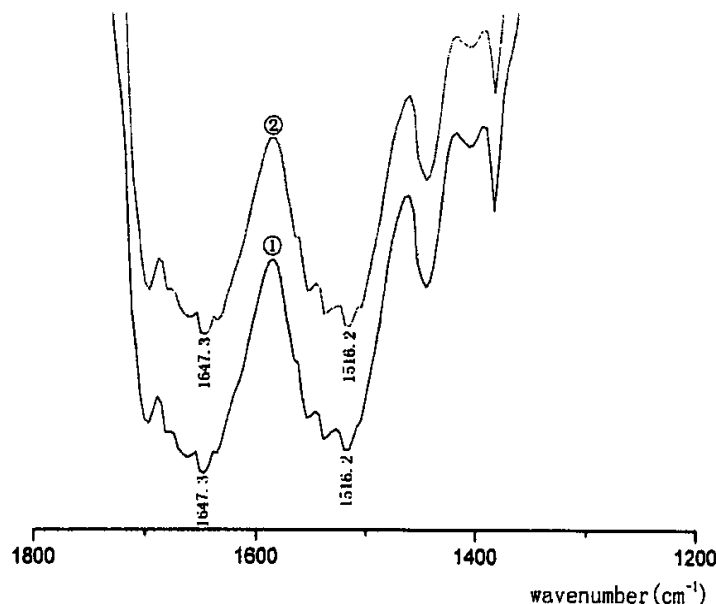


图 4-6 胶原蛋白处理前后真丝纤维的红外光谱图

①普通真丝纤维；②经胶原蛋白处理真丝纤维

图 4-6 为普通真丝纤维经胶原蛋白处理前后的红外光谱图。由图可以看出，普通真丝纤维经胶原蛋白处理后，红外光谱图中酰胺 I 的无规卷曲结构特征峰右边的肩峰变大，显得更加突出，酰胺 I 的  $\beta$  峰变得明显。说明普通真丝纤维经胶原蛋白处理后，酰胺 I 的无规卷曲结构特征峰有向  $\beta$  化转变的趋势。

#### 4.3.2.3 经胶原蛋白处理后真丝纤维的 DSC 热性能分析

DSC 全称为差示扫描量热法，是一种在程序控制温度下，测量输给物质与参比物的功率差与温度关系的技术。热分析是根据物质的温度变化所引起的物性变化来确定状态变化的方法。DSC 热分析曲线记录的是热流率随温度的变化关系，其纵坐标为热流率，横坐标为逐渐递增的温度，曲线中向上的为放热峰，向下的为吸热峰。DSC 热分析也是一种研究物质内部结晶情况的手段。

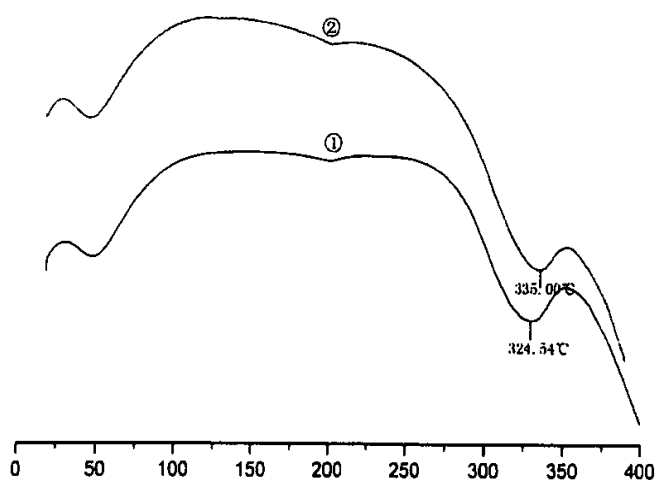


图 4-7 胶原蛋白处理前后真丝纤维的 DSC 曲线

1-普通真丝纤维；2-胶原蛋白处理真丝纤维

由图 4-7 可以看出，普通真丝纤维与经胶原蛋白处理后的真丝纤维的 DSC 曲线具有相似的曲线特征。普通真丝纤维的热分解吸热峰为 324.54℃，而经胶原蛋白处理后真丝纤维的热分解吸热峰为 335.00℃，普通真丝纤维经胶原蛋白处理后热分解吸热峰值有显著提高。这表明真丝纤维经胶原蛋白处理后，丝纤维内部的聚集态结构变得更紧密有序，热稳定性得到提高。这也同时验证了胶原蛋白处理后真丝纤维具有  $\beta$  化趋势的结论。

#### 4.3.3 经胶原蛋白处理后真丝纤维的力学性能研究

##### 4.3.3.1 经胶原蛋白处理后真丝纤维的增重率分析

表 4-2 经胶原蛋白处理后真丝纤维的平均增重率表

胶原蛋白浓度 (g/L)	1	5	10	15	20
平均增重率 (%)	-0.57	-0.08	0.30	0.41	0.60

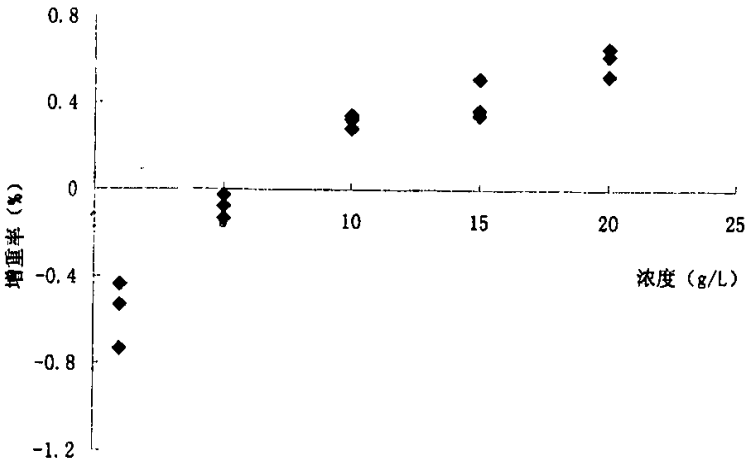


图 4-8 处理浓度与增重率的关系曲线

由表 4-2 和图 4-8 可以看出，在时间和温度固定的情况下，经胶原蛋白溶液处理后的真丝纤维的增重率有正有负，但随着胶原蛋白溶液浓度的增加，真丝纤维的增重率也逐渐增大。真丝纤维在与较低浓度的胶原蛋白溶液作用时出现失重，当胶原蛋白溶液的浓度较高时，胶原蛋白在真丝内部的交联与表面的吸附作用超过了丝胶及真丝纤维的溶解而出现增重。

4.3.3.2 经胶原蛋白处理后真丝纤维的强力变化分析

表 4-3 经胶原蛋白处理后真丝纤维的强伸度

浓度(g/L)\指标	0	1	5	10	15	20
平均断裂强度 (cN/dtex)	3.32	3.39	3.68	3.65	3.60	3.59
平均断裂伸长率(%)	10.9	13.1	13.9	13.6	13.4	13.6

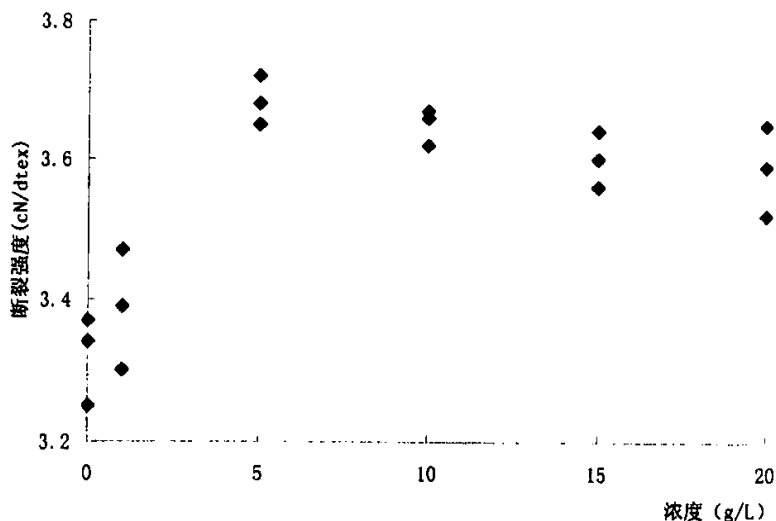


图 4-9 处理浓度与断裂强度的关系曲线

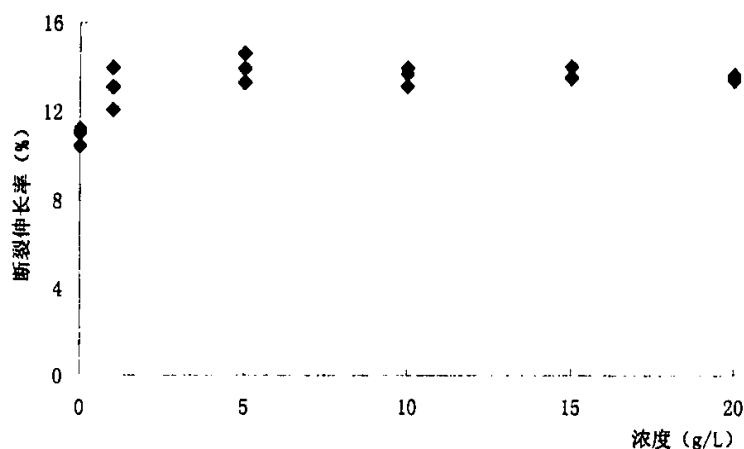


图 4-10 处理浓度与断裂伸长率的关系曲线

由表 4-3、图 4-9 以及图 4-10 可以看出, 经胶原蛋白溶液处理后的真丝纤维的相对强度、伸长率均呈提高趋势。这表明胶原蛋白中的羧基、氨基与真丝纤维中的羧基、氨基等发生相互作用。当胶原蛋白进入真丝纤维内部时, 改变了丝纤维内部分子的原有排列和堆砌, 并在内部产生交联, 从而使真丝纤维的强伸度有所增强。这也同时验证了红外光谱和 DSC 曲线分析得出的结论。

## 4.3.3.3 经胶原蛋白处理后真丝纤维的急、缓弹性变形

纤维的应力与应变规律可以反映纤维本身的内在结构特征, 急弹性的大小反映了纤维内部的主价键和分子间的次价键在外力作用下发生伸长、去除外力后能够回复到原状的能力。缓弹性的大小反映了纤维大分子链克服分子间和分子内的各种远程和近程的次价力, 重新使纤维取得卷曲构象的能力。纤维弹性变形(急弹性与缓弹性之和)的大小表征了纤维的变形恢复能力, 是构成纺织品弹性的基本原因, 与制品的耐磨性、抗折皱性、手感和尺寸稳定性都有密切的关系。

表 4-4 经胶原蛋白处理后真丝纤维的急、缓弹性表

浓度(g/L) 指标	0	1	5	10	15	20
急弹性 (%)	46.28	46.40	43.70	46.04	45.84	47.20
缓弹性 (%)	9.90	10.80	9.00	9.60	9.06	9.04
弹性 (%)	56.18	57.20	52.70	55.64	54.90	56.24

由表 4-4 可以看出, 普通真丝纤维经胶原蛋白处理后, 真丝纤维的急弹性、缓弹性以及弹性都没有发生明显变化。

## 4.3.3.4 经胶原蛋白处理后真丝纤维的初始模量分析

弹性模量是指材料产生单位应变时的应力值, 而初始弹性模量主要表征材料变形的难易程度, 其数值相当于拉伸曲线起始一段直线部分切线的斜率, 初始模量的大小表示纤维在小负荷作用下变形的难易程度, 主要是反映了纤维的刚性。初始模量大, 表明纤维不易形变, 即刚性较好; 初始模量小, 则表示纤维柔软。

表 4-5 经胶原蛋白处理后真丝纤维的初始模量表

处理浓度(g/L)	0	1	5	10	15	20
初始模量 (cN/dtex)	40.5	36.44	38.96	38.91	38.23	40.21

由表 4-5 可以看出, 经胶原蛋白处理后的真丝纤维与普通真丝纤维相比, 初始模量总体略有下降。这表明真丝纤维经胶原蛋白处理后, 真丝纤维的刚性变小, 纤维变的更柔软。



#### 4.4 小结

(1) 普通真丝纤维经不同浓度的胶原蛋白溶液处理时, 真丝纤维的增重率有正有负。当胶原蛋白溶液浓度较低时出现失重现象, 但随着胶原蛋白溶液浓度的增加, 真丝纤维的增重率也逐渐增大, 当浓度达到一定程度出现增重现象。

(2) 普通真丝纤维经胶原蛋白溶液处理后, 纤维表面出现深浅不一的纵向条纹, 并伴有块状物。随着胶原蛋白溶液浓度的增加, 纵向条纹有加深的趋势。当胶原蛋白溶液达到一定值时, 真丝纤维表面出现明显的剥离现象。

(3) 普通真丝纤维经胶原蛋白溶液处理后, 纤维的强、伸性能均有所提高; 急缓弹性变化不明显; 初始模量有所减小, 纤维变得更加柔软。

(4) 普通真丝纤维经胶原蛋白溶液处理后, 由 X 射线衍射图可以看出纤维的结晶度有下降的趋势; 但从红外光谱图可以看出, 普通真丝纤维经胶原蛋白处理后, 分子结构有无规卷曲向  $\beta$  化转变的趋势; 从 DSC 曲线可以看出, 胶原蛋白在真丝纤维内部的交联使得真丝纤维内部的聚集态结构变得更紧密有序。

## 第5章 经胶原蛋白处理后微溶丝纤维 形态结构和性能

### 5.1 引言

通过上一章应用胶原蛋白溶液对普通真丝纤维进行处理,并对处理后的真丝纤维的形态结构及各项性能的研究分析,基本了解了胶原蛋白对于普通真丝纤维的作用情况。在此基础上,继续应用胶原蛋白对微溶丝进行处理,并对所得的现象和结果进行分析,进一步探索胶原蛋白对微溶丝的作用机理。

### 5.2 实验部分

#### 5.2.1 实验材料与样品制备

##### 5.2.1.1 实验材料

桑蚕丝 47dtex (40/44D) × 8, 脱胶处理。

##### 5.2.1.2 样品制备

胶原蛋白溶液配制:精确称取一定量的活性胶原蛋白粉末,用去离子水配成一定浓度的母液,备用。再用去离子水将母液稀释成浓度分别为 1g/L、5g/L、10g/L、15g/L、20g/L 的溶液,备用。

微溶处理方法:

先将氯化钙、酒精、水按摩尔比 1:2:8 配成三元溶液,再将桑蚕熟丝纤维置于一定温度的钙盐三元溶液中,浴比 1:100,时间 1 min。然后将丝纤维进行洗涤、脱水、烘干,装袋备用。

胶原蛋白处理工艺:将微溶丝放在浓度为 1g/L、5g/L、10g/L、15g/L、20g/L 的胶原蛋白溶液中处理,浴比 1:100,处理温度 40~45℃,处理时间 2 小时。150℃下焙烘 5min,洗涤,脱水烘干。

#### 5.2.2 实验方法

##### (1) 微观结构测试

仪器: S-570 型扫描电子显微镜;

测试条件: 温度 20℃, 相对湿度 65%;

(2) X 射线衍射

仪器: 日本理学 2027 型 X 射线衍射仪;

测试条件: 管电压 40kV, 管电流为 30mA, 扫描速度为 2° /min;

(3) 红外光谱分析

仪器: NICOLET 5700 型红外光谱仪;

方法: 将所测样品剪成粉末状, 再与 KBr 混合研磨, 然后压制成薄圆片。

(4) 热分析 (DSC)

仪器: CDR-4 型差动热分析仪

测试条件: 升温速度 5℃/min; 扫描温度范围: 室温~450℃; 气氛: 氮气; 流量: 120ml/min。

(5) 单丝强伸力测试

仪器: YG020 型电子单纱强力机;

实验方法: 工作长度 250mm, 预张力 0.05cN/dtex, 拉伸速度 250mm/min, 实验次数 10 次。

(6) 急、缓弹性测试

仪器: Y391 型纱线弹性仪;

实验方法: 工作长度 100mm, 初负荷按 0.5cN/dtex 计算, 重负荷按 3.6cN/dtex 计算, 定伸长为 5% 时。

(7) 初始模量测试

仪器: Y391 型纱线弹性仪;

实验方法: 工作长度 100mm, 牵引负重为试样平均断裂强力的 15%。

## 5.3 实验结果与分析

### 5.3.1 经胶原蛋白处理后微溶丝纤维的形态结构特征

图 5-1~图 5-3 分别是普通真丝纤维、微溶丝纤维以及经胶原蛋白处理后的微溶丝纤维的扫描电镜纵向形态图。比较图 5-1 和图 5-2 可以看出, 普通真丝纤维经微溶处理后, 真丝表面出现纵向条纹, 这主要是由于普通真丝纤维经微溶处理后丝纤维多肽链间距离增大, 原纤间的空穴变大而使丝纤维分纤的结果。比较图 5-2 图 5-3 可以看出, 微溶丝经胶原蛋白处理后, 表面附着块状物, 并且许多块状物已经与丝

纤维融为一体，这是由于胶原蛋白在丝表面附着渗透的结果。

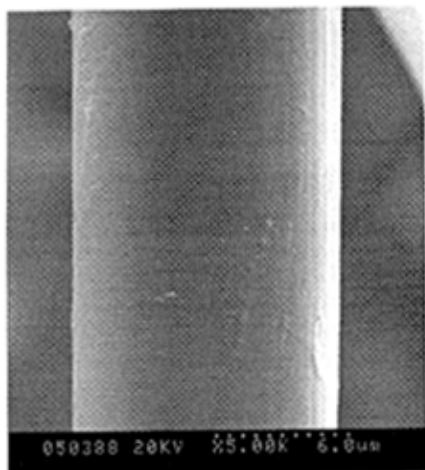


图 5-1 普通真丝纤维

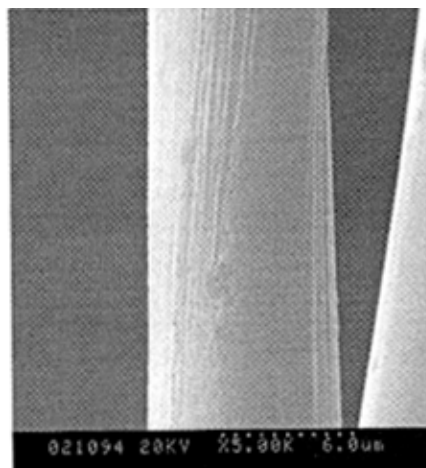


图 5-2 微溶丝

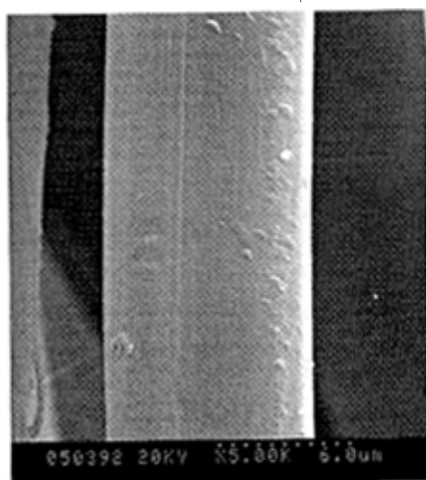


图 5-3 微溶丝经 15g/L 胶原蛋白处理

### 5.3.2 经胶原蛋白处理后微溶丝纤维的聚集态结构研究

#### 5.3.2.1 经胶原蛋白处理后微溶丝纤维的 X 射线衍射曲线

图 5-4 所示分别为普通真丝纤维、微溶丝纤维以及经胶原蛋白处理后的微溶丝纤维的 X 射线衍射对比曲线。三者的 X 射线衍射特征峰 I 的  $2\theta$  衍射角分别为  $9.59^\circ$ 、 $9.35^\circ$ 、 $9.39^\circ$ ；而 X 射线衍射特征峰 II 的  $2\theta$  衍射角分别为  $20.48^\circ$ 、 $20.68^\circ$ 、 $20.52^\circ$ 。由上图可以看出，普通真丝纤维经微溶处理后，真丝纤维的聚集态结构并没有发生明显改变。而微溶丝经胶原蛋白溶液处理处理后，X 射线衍射曲线的强

度显著提高,说明由于胶原蛋白在真丝内部的相互交联,使得真丝纤维的内部结构变得更加紧密,结晶度有提高趋势。

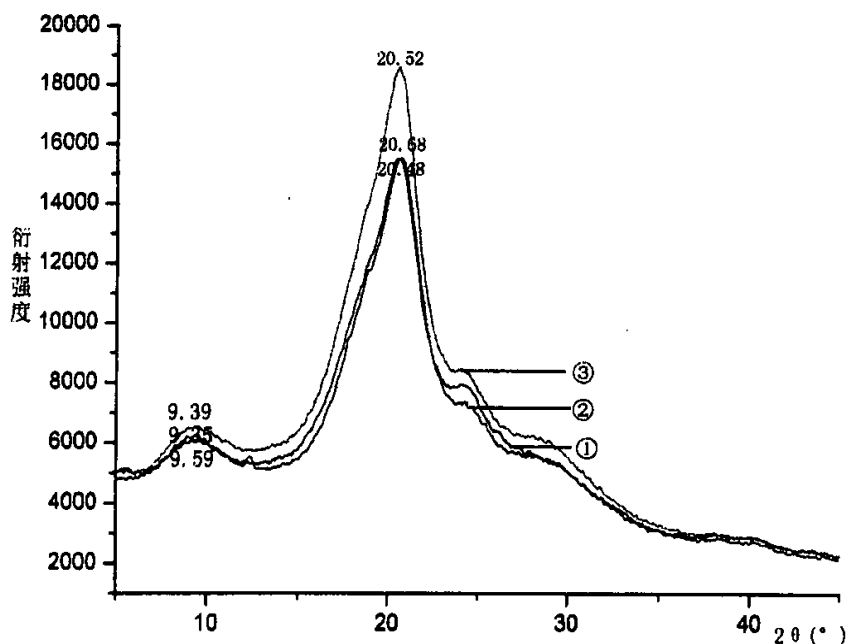


图 5-4 胶原蛋白处理前后真丝纤维的 X 射线衍射曲线

①普通真丝纤维; ②微溶丝纤维; ③胶原蛋白处理后的微溶丝纤维

### 5.3.2.2 经胶原蛋白处理后微溶丝纤维的红外光谱分析

图 5-5 所示分别是普通真丝纤维、微溶丝纤维和经胶原蛋白处理后的微溶丝纤维的红外光谱曲线图。其中, 酰胺 I 的无规卷曲结构的特征峰波数分别为  $1645.4\text{cm}^{-1}$ 、 $1649.6\text{cm}^{-1}$ 、 $1651.7\text{cm}^{-1}$  而酰胺 II 的  $\beta$ -折叠结构特征峰的波数分别为  $1515.6\text{cm}^{-1}$ 、 $1517.9\text{cm}^{-1}$ 、 $1515.4\text{cm}^{-1}$ 。由酰胺 I、酰胺 II 特征峰的变化规律可以看出, 普通真丝纤维经微溶处理后, 特征峰的波数分别由  $1645.4\text{cm}^{-1}$ 、 $1515.6\text{cm}^{-1}$  转变为  $1649.6\text{cm}^{-1}$ 、 $1517.9\text{cm}^{-1}$ , 两谱带具有向长波方向的移动趋势, 表明普通真丝纤维经微溶处理后, 分子结构有向无规化转变的趋势。而未处理的微溶丝与经胶原蛋白处理后的微溶丝比较, 酰胺 I 特征峰的波数由  $1649.6\text{cm}^{-1}$  变为  $1651.7\text{cm}^{-1}$ , 向长波方向偏移, 表现出无规化转变的趋势; 酰胺 II 特征峰的波数由  $1517.9\text{cm}^{-1}$  转变为  $1515.4\text{cm}^{-1}$ , 该谱带具有向短波方向的移动趋势, 表明微溶丝经胶原蛋白处理后在酰胺 II 处具有  $\beta$  化趋势。

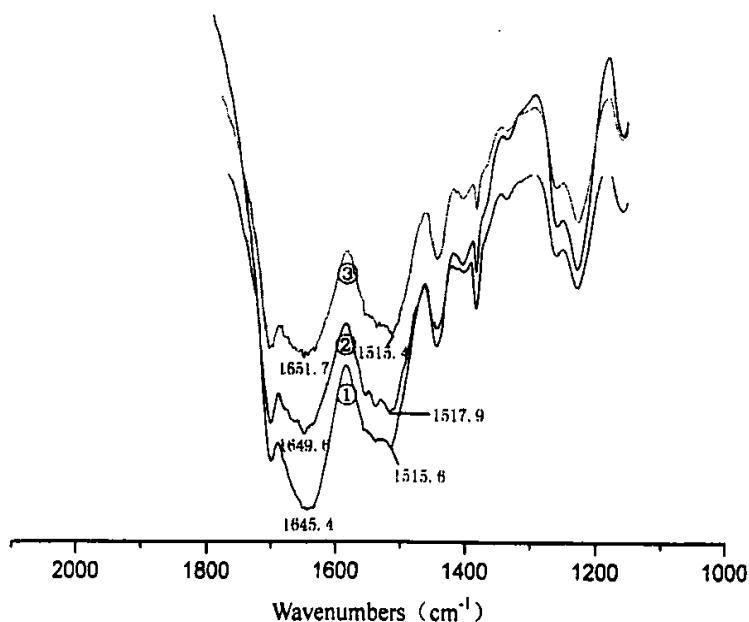


图 5-5 胶原蛋白处理前后真丝纤维的红外光谱图

①普通真丝纤维；②微溶丝纤维；③胶原蛋白处理后的微溶丝纤维

## 5.3.2.3 经胶原蛋白处理后微溶丝纤维的 DSC 热性能分析

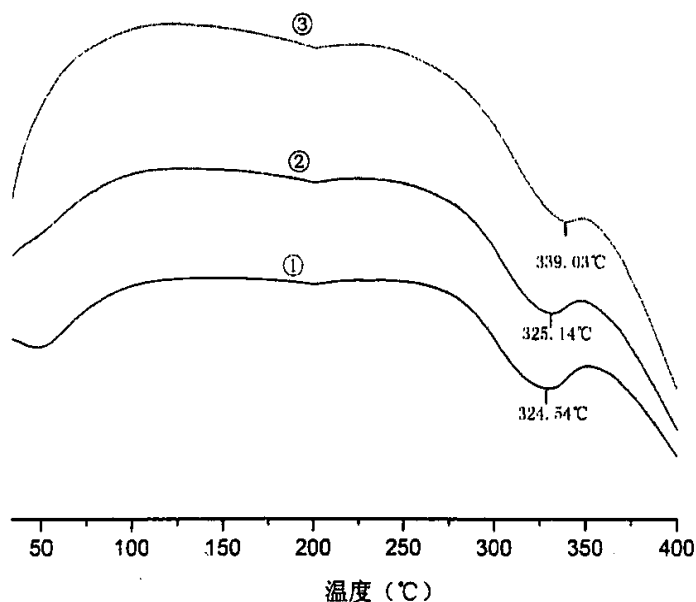


图 5-6 胶原蛋白处理前后真丝纤维的 DSC 曲线

①普通真丝纤维；②微溶丝纤维；③胶原蛋白处理后的微溶丝纤维

图 5-6 所示分别为普通真丝纤维、微溶丝纤维以及经胶原蛋白处理后的微溶丝纤维的 DSC 热分析曲线。从图中可以看出, 三者的热分解吸热峰分别为 324.54℃、325.14℃和 339.03℃。表明微溶处理后真丝纤维的热稳定性与普通真丝纤维的热稳定性相比变化不大, 经胶原蛋白处理后的微溶丝热稳定性显著提高, 真丝纤维内部的聚集态结构更加紧密有序, 这也进一步证明了 X 衍射和红外光谱测试结果所呈现出的结晶度提高和内部结构  $\beta$  化特征。

### 5.3.3 经胶原蛋白溶液处理后微溶丝纤维的力学性能研究

#### 5.3.3.1 经胶原蛋白溶液处理后微溶丝纤维的增重特征

表 5-1 胶原蛋白溶液处理浓度与平均增重率的关系

处理浓度(g/L)	1	5	10	15	20
平均增重率(%)	-0.69	-0.17	3.1E-05	0.56	0.61

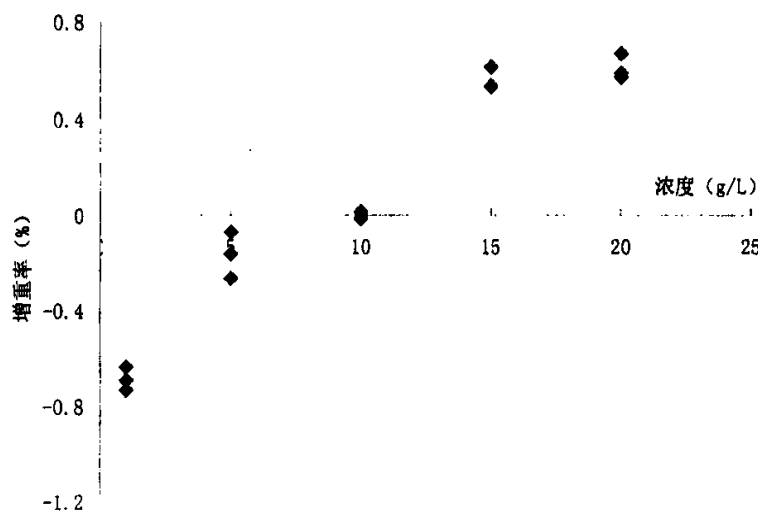


图 5-7 处理浓度与微溶丝增重率的关系曲线

表 5-1 和图 5-7 为微溶丝经不同浓度的胶原蛋白处理后的增重情况。经微溶处理后丝纤维会产生失重, 其平均失重率为 3.33%, 而微溶丝经胶原蛋白溶液处理后的

增重情况，是针对微溶后纤维的重量计算的。由表 5-1 和图 5-7 可以看出，经胶原蛋白处理后的微溶丝，随着胶原蛋白浓度的增加，增重率逐渐增大。比较普通真丝纤维的增重特征，微溶丝在较低浓度时的失重更明显。这是由于蚕丝纤维经钙盐微溶处理后，真丝纤维产生溶胀，内部弱结构受到一定的削弱，真丝纤维间空隙加大，呈弱酸性的胶原蛋白渗透入丝纤维内部，溶解了丝纤维中呈碱性的部分。但当胶原蛋白的浓度增加到一定程度，胶原蛋白在真丝表面的吸附和内部的交联程度大于胶原蛋白对真丝纤维的溶解程度时，出现增重现象。

5.3.3.2 经胶原蛋白处理后微溶丝纤维的强力变化分析

表 5-2 胶原蛋白处理前后微溶丝纤维的强伸度

处理浓度 (g/L)	0	1	5	10	15	20
平均断裂强度 (cN/dtex)	3.68	3.71	3.68	3.63	3.65	3.68
平均断裂伸长率 (%)	13.65	14.03	13.55	13.28	13.09	13.29

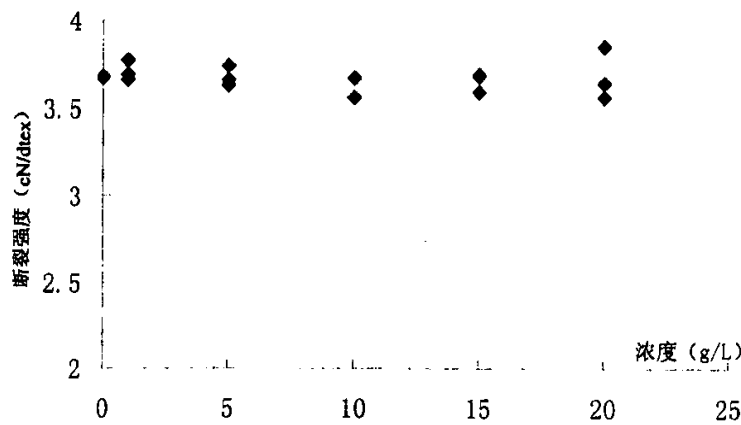


图 5-8 胶原蛋白溶液处理浓度与微溶丝平均断裂强度的关系曲线



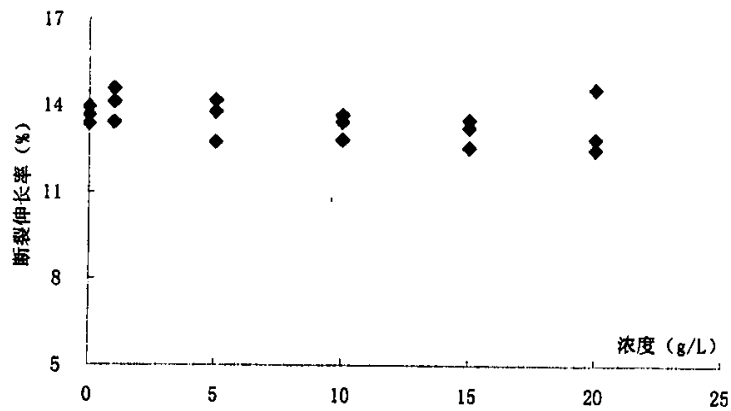


图 5-9 胶原蛋白溶液处理浓度与微溶丝平均断裂伸长率的关系曲线

由表 5-2 以及图 5-8、图 5-9 可以看出，与未处理微溶丝相比，微溶丝经不同浓度的胶原蛋白处理后，其相对强度和伸长率变化不大。

5.3.3.3 经胶原蛋白处理后微溶丝纤维的急、缓弹性变形

表 5-3 经胶原蛋白处理后微溶丝的急、缓弹性

浓度(g/L)\指 标	0	1	5	10	15	20
急弹性 (%)	41.52	38.90	38.86	37.80	37.04	37.56
缓弹性 (%)	9.78	10.60	10.40	10.48	12.00	11.74
弹性 (%)	51.30	49.50	49.26	48.28	49.04	49.30

表 5-3 为微溶丝经不同浓度胶原蛋白溶液处理前后的急、缓弹性性能。从上表中可以看出，微溶丝经胶原蛋白溶液处理后急弹性略有下降，但缓弹性却有所提高。这是由于微溶处理对真丝纤维的剥离破坏，使丝纤维结构松弛，收缩作用减弱，导致急弹性性下降。微溶丝经胶原蛋白处理后，胶原蛋白在真丝纤维内部产生交联，强化了丝纤维的内部结构，从而使胶原蛋白处理后微溶丝的缓弹性得以提高。

5.3.3.4 经胶原蛋白处理后微溶丝纤维的初始模量分析

表 5-4 经胶原蛋白处理后微溶丝的初始模量

处理浓度 (g/L)	0	1	5	10	15	20
初始模量 (cN/dtex)	37.28	37.98	37.94	38.00	38.38	39.16

表 5-4 为微溶丝经不同浓度胶原蛋白溶液处理前后的初始模量数据表。从上表可以看出,微溶丝经低浓度胶原蛋白溶液处理后初始模量变化不大;高浓度胶原蛋白溶液处理后略有上升,表明微溶丝纤维经高浓度胶原蛋白溶液处理后,抗形变能力提高,刚性变大。

#### 5.4 小结

(1) 微溶丝经胶原蛋白溶液处理后,在胶原蛋白溶液浓度较低时,出现失重现象。但随着胶原蛋白溶液浓度的提高,增重率逐渐增大,当胶原蛋白溶液浓度达到一定程度,均产生增重效果。

(2) 普通真丝纤维表面平整光滑,微溶丝纤维的表面具有纵向条纹。而微溶丝经胶原蛋白处理后,表面附着块状物,并且许多块状物已经与丝纤维融为一体。

(3) 微溶丝经胶原蛋白处理后,丝纤维的内部结构变的更加紧密有序,结晶度和热稳定性也进一步得到了提高。

(4) 胶原蛋白处理前后的微溶丝强伸力和急、缓弹性变化不大;高浓度胶原蛋白溶液处理时初始模量略有提高。

## 第6章 经胶原蛋白处理后盐缩丝纤维 结构和性能

### 6.1 引言

通过前面应用胶原蛋白对普通真丝纤维进行处理,并对处理后的真丝纤维的形态结构及各项性能的研究分析,基本了解了胶原蛋白对于普通真丝纤维的作用情况。在此基础上,继续应用胶原蛋白对盐缩丝进行处理,并对所得的现象和结果进行分析,进一步探索胶原蛋白对盐缩丝的作用机理。

### 6.2 实验部分

#### 6.2.1 实验材料与样品制备

##### 6.2.1.1 实验材料

桑蚕丝 47dtex (40/44D) × 8, 脱胶处理。

##### 6.2.1.2 样品制备

胶原蛋白溶液配制:精确称取一定量的活性胶原蛋白粉末,用去离子水配成一定浓度的母液,备用。再用去离子水将母液稀释成浓度分别为 1g/L、5g/L、10g/L、15g/L、20g/L 的溶液,备用。

盐缩处理方法:

将桑蚕熟丝放在一定比重、一定温度的硝酸钙溶液中分别处理 10min,浴比 1:100。再经洗涤、脱水、烘干,装袋备用。

胶原蛋白处理工艺:将盐缩丝放在浓度为 1g/L、5g/L、10g/L、15g/L、20g/L 的胶原蛋白溶液中处理,浴比 1:100,处理温度 40~45℃,处理时间 2h。150℃下焙烘 5min,洗涤,脱水后烘干。

#### 6.2.2 实验方法

##### (1) 微观结构测试

仪器: S-570 型扫描电子显微镜;

测试条件: 温度 20℃, 相对湿度 65%;

##### (2) X 射线衍射

仪器：日本理学 2027 型 X 射线衍射仪；

测试条件：管电压 40kV，管电流为 30mA，扫描速度为  $2^{\circ}/\text{min}$ ；

### (3) 红外光谱分析

仪器：NICOLET 5700 型红外光谱仪；

方法：将所测样品剪成粉末状，再与 KBr 混合研磨，压片后测试。

### (4) 热分析 (DSC)

仪器：CDR-4 型差动热分析仪

测试条件：升温速度  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ；扫描温度范围：室温 $\sim 450^{\circ}\text{C}$ ；气氛：氮气；流量： $120\text{ml}/\text{min}$ 。

### (5) 单丝强伸力测试

仪器：YG020 型电子单纱强力机；

实验方法：工作长度 250mm，预张力  $0.05\text{cN}/\text{dtex}$ ，拉伸速度  $250\text{mm}/\text{min}$ ，实验次数 10 次。

### (6) 急、缓弹性测试

仪器：Y391 型纱线弹性仪；

实验方法：工作长度 100mm，初负荷按  $0.5\text{cN}/\text{dtex}$  计算，重负荷按  $3.6\text{cN}/\text{dtex}$  计算，定伸长 5%。

### (7) 初始模量测试

仪器：Y391 型纱线弹性仪；

实验方法：工作长度 100mm，牵引负重为试样平均断裂强力的 15%。

## 6.3 实验结果与分析

### 6.3.1 经胶原蛋白处理后盐缩丝纤维的形态结构特征

图 6-1~图 6-3 分别是普通真丝纤维、盐缩丝纤维以及经胶原蛋白处理后的盐缩丝纤维的扫描电镜纵向形态图。由图 6-1 和图 6-2 可以看出，普通真丝纤维经盐缩处理后，真丝表面出现纵向条纹。这是由于在盐缩作用下，丝纤维原纤受钙盐溶液的浸润产生分纤、剥离。比较图 6-2 和图 6-3 可以看出，盐缩丝经胶原蛋白处理后，真丝表面纵向条纹变深，真丝纤维表面受到了更大程度的剥离。

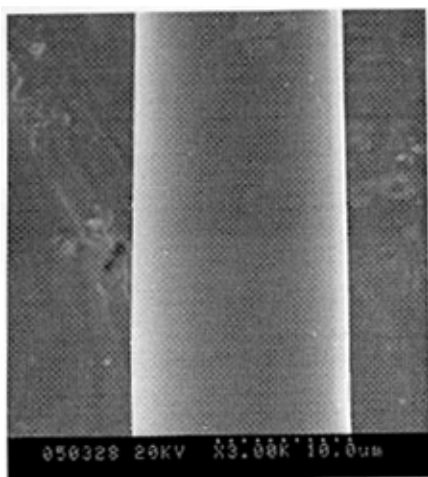


图 6-1 普通真丝纤维

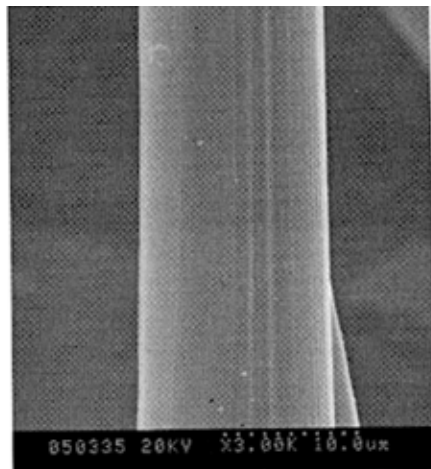


图 6-2 盐缩丝

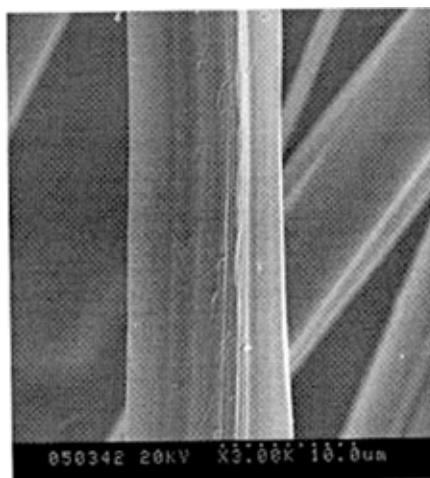


图 6-3 盐缩丝经 15g/L 胶原蛋白处理

### 6.3.2 经胶原蛋白处理后盐缩丝纤维的聚集态结构研究

#### 6.3.2.1 经胶原蛋白处理后盐缩丝纤维的 X 射线衍射曲线

图 6-4 所示分别为普通真丝纤维、盐缩丝纤维以及经胶原蛋白溶液处理后的盐缩丝纤维的 X 射线衍射对比曲线。从图中可以看出，三者的 X 射线衍射特征峰 I 的  $2\theta$  衍射角分别为  $9.42^\circ$ 、 $9.72^\circ$ 、 $9.26^\circ$ ，特征峰 II 的  $2\theta$  衍射角分别为  $20.6^\circ$ 、 $20.48^\circ$ 、 $20.36^\circ$ 。比较三者的 X 射线衍射曲线的强度可以看出，经胶原蛋白溶液处理的盐缩丝纤维的强度最高，普通真丝纤维的强度次之，盐缩丝纤维的强度最小。

普通真丝纤维在盐缩过程中,受到盐类极性离子的侵蚀作用,破坏了纤维内部的价键结构,使分子间的作用力下降,纤维结构变的松散,导致结晶度下降。而盐缩丝经胶原蛋白处理后,胶原蛋白溶液渗透入真丝纤维内部,在纤维内部与真丝纤维或自身产生交联,从而增强了真丝纤维内部的价键结构,使纤维的结构更加紧凑,结晶度提高。

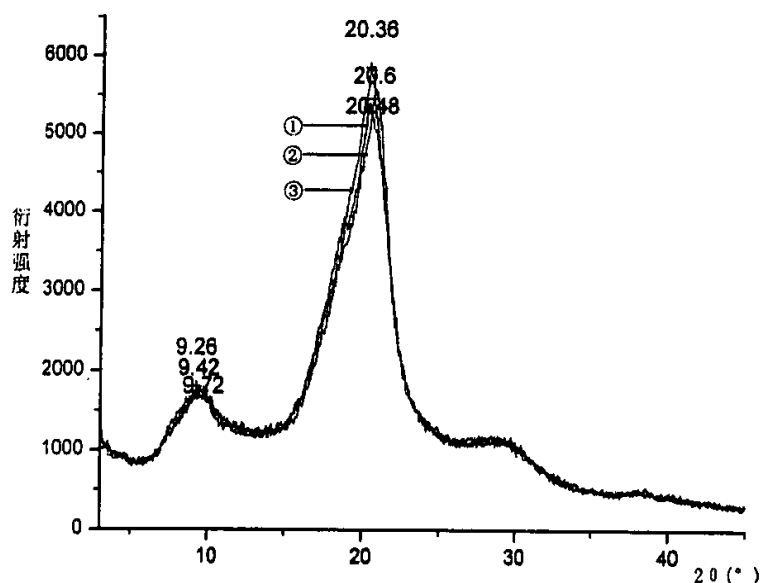


图 6-4 胶原蛋白处理前后真丝纤维的 X 射线衍射曲线

①普通真丝纤维; ②盐缩丝纤维; ③胶原蛋白处理后的盐缩丝纤维

### 6.3.2.2 经胶原蛋白处理后盐缩丝纤维的红外光谱分析

图 6-5 所示分别是普通真丝纤维、盐缩丝纤维以及经胶原蛋白处理后的盐缩丝纤维的红外光谱曲线图。比较普通真丝纤维与盐缩丝纤维的红外光谱图可以看出,普通真丝纤维纤维经胶原蛋白处理后,酰胺 I 特征峰的波数由  $1645.4\text{cm}^{-1}$  转变为  $1651.3\text{cm}^{-1}$ , 波数向长波方向移动, 分子结构有向无规构象转变的趋势; 而酰胺 II 特征峰的波数由  $1515.6\text{cm}^{-1}$  转变为  $1515.2\text{cm}^{-1}$ , 波数向短波方向移动, 分子结构又具有向  $\beta$ -折叠转变趋势。比较胶原蛋白处理前后盐缩丝的红外光谱图可以看出, 酰胺 I、酰胺 II 特征峰的波数分别由  $1651.3\text{cm}^{-1}$ 、 $1515.2\text{cm}^{-1}$  转变为  $1651.1\text{cm}^{-1}$ 、 $1515.4\text{cm}^{-1}$ , 酰胺 I 处分子结构有  $\beta$ -折叠化趋势, 酰胺 II 处分子结构有无规化转变趋势。

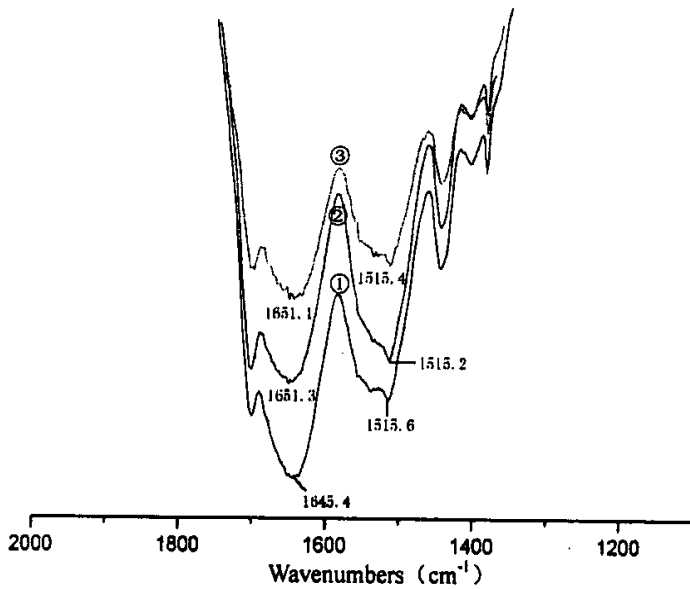


图 6-5 胶原蛋白处理前后真丝纤维的红外光谱图

①普通真丝纤维；②盐缩丝纤维；③胶原蛋白处理后的盐缩丝纤维

6.3.2.3 经胶原蛋白处理后盐缩丝纤维的 DSC 热性能分析

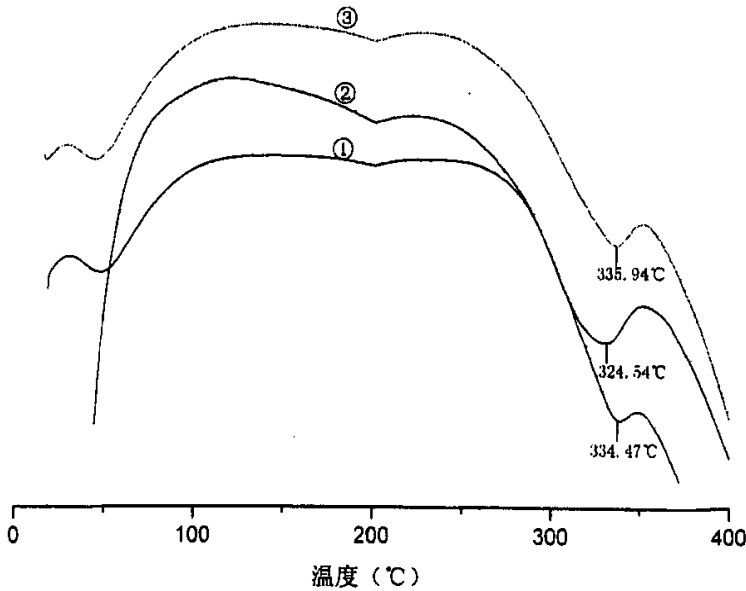


图 6-6 胶原蛋白处理前后真丝纤维的热分析图

①普通真丝纤维；②盐缩丝纤维；③胶原蛋白处理后的盐缩丝纤维

图 6-6 所示分别为普通真丝纤维、盐缩丝纤维以及经胶原蛋白处理后的盐缩丝纤维的 DSC 热分析曲线。从图中可以看出，三者的热分解吸热峰分别为 324.54℃、334.47℃和 335.94℃，呈逐渐上升趋势。表明盐缩处理后的真丝纤维以及经胶原蛋白处理后的盐缩丝纤维内部的聚集态结构的有序态提高，热稳定性更好。

6.3.3 经胶原蛋白溶液处理后盐缩丝纤维的力学性能研究

6.3.3.1 经胶原蛋白溶液处理后盐缩丝纤维的增重特征

表 6-1 胶原蛋白溶液处理浓度与平均增重率的关系

处理浓度(g/L)	1	5	10	15	20
平均增重率(%)	-0.25	0.21	0.44	0.43	0.41

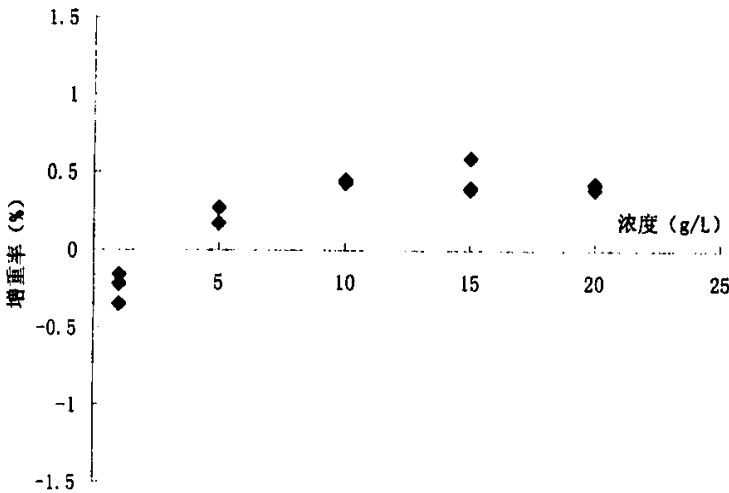


图 6-7 胶原蛋白溶液处理浓度与盐缩丝增重率的关系曲线

表 6-1 和图 6-7 为盐缩丝经不同浓度的胶原蛋白处理后的增重情况。普通真丝纤维经盐缩处理后会产失重，其平均失重率为 2.96%，而盐缩丝再经胶原蛋白溶液处理后的增重情况，是针对盐缩后纤维的重量计算的。由表 6-1 和图 6-7 可以看出，盐缩丝经胶原蛋白处理后，失重与增重并存，当胶原蛋白浓度较低时出现失重，当胶原蛋白浓度较高时增重。比较普通真丝纤维的增重特征，可以发现盐缩丝出现增重现象的胶原蛋白浓度要比普通真丝出现增重现象的胶原蛋白浓度低。这是由于普通真丝纤维在盐缩过程中，易于被胶原蛋白溶解的部分已经被溶解，再用胶原蛋白对盐缩丝进行处理时，有利于真丝表面的吸附与内部的交联，从而出现增重。



## 6.3.3.2 经胶原蛋白处理后盐缩丝纤维的强力变化分析

表 6-2 胶原蛋白处理前后盐缩丝纤维的强伸度

处理浓度 (g/L)	0	1	5	10	15	20
平均断裂强度 (cN/dtex)	3.32	3.36	3.41	3.35	3.28	3.26
平均断裂伸长率 (%)	10.90	12.35	13.02	12.68	12.70	12.61

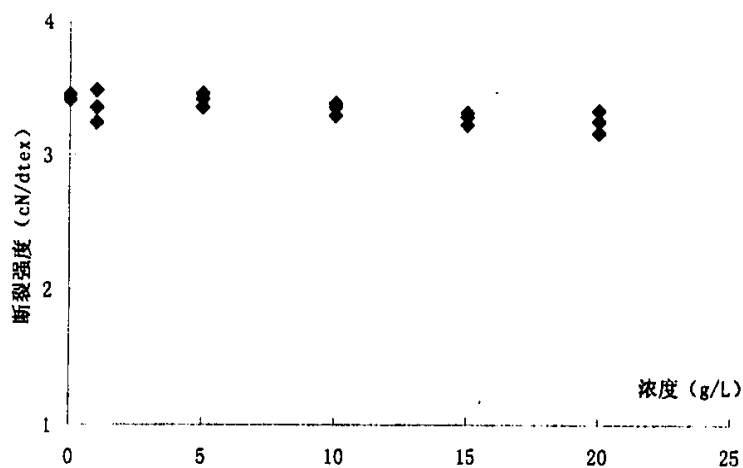


图 6-8 胶原蛋白溶液处理浓度与盐缩丝平均断裂强度的关系曲线

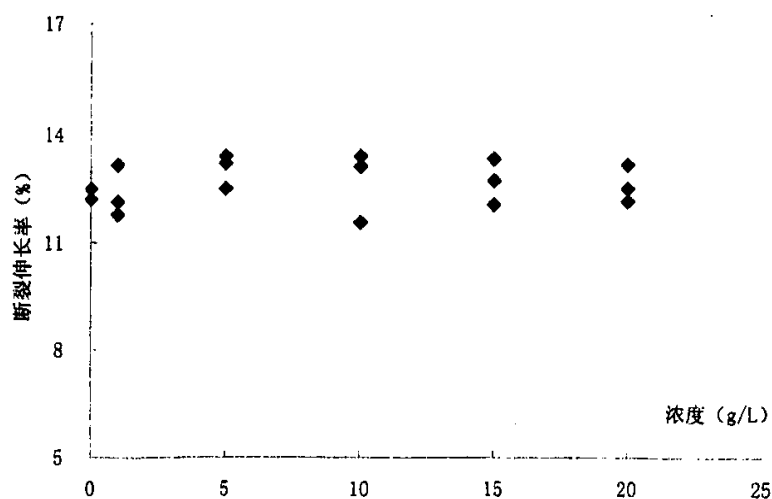


图 6-9 胶原蛋白溶液处理浓度与盐缩丝平均断裂伸长率的关系曲线

由表 6-2、图 6-8 以及 6-9 可以看出,盐缩丝经不同浓度的胶原蛋白溶液处理后,其断裂强力变化幅度不大,断裂伸长率有一定程度的提高。

### 6.3.3.3 经胶原蛋白处理后盐缩丝纤维的急、缓弹性变形

表 6-3 经胶原蛋白处理后盐缩丝的急、缓弹性

浓度(g/L) 指 标	0	1	5	10	15	20
急弹性 (%)	44.36	41.52	43.94	41.90	45.30	44.26
缓弹性 (%)	9.70	9.76	9.66	9.68	9.06	9.70
弹性 (%)	54.06	51.28	53.60	51.58	54.36	53.96

表 6-3 盐缩丝经不同浓度胶原蛋白溶液处理前后的急、缓弹性性能。从上表中可以看出,盐缩丝经胶原蛋白溶液处理后,丝纤维的急、缓弹性变化不大。

### 6.3.3.4 经胶原蛋白处理后盐缩丝纤维的初始模量分析

表 6-4 经胶原蛋白处理后盐缩丝的初始模量

处理浓度 (g/L)	0	1	5	10	15	20
初始模量 (cN/dtex)	33.33	36.15	37.99	37.95	38.67	38.52

表 6-4 盐缩丝经不同浓度胶原蛋白溶液处理前后的初始模量数据表。从上表可以看出,盐缩丝经胶原蛋白处理后初始模量略有上升,表明盐缩丝纤维经胶原蛋白处理后,抗形变能力提高,刚性变大。

## 6.4 小结

(1) 盐缩丝经胶原蛋白溶液处理后,在胶原蛋白溶液浓度较低时,出现失重现象。但随着胶原蛋白溶液浓度的提高,增重率逐渐增大,当胶原蛋白溶液浓度达到一定程度,产生增重效果。但盐缩丝出现增重时的胶原蛋白浓度要比微溶丝出现增重时的胶原蛋白浓度低。

(2) 盐缩丝纤维的扫描电镜照片显示其表面具有纵向条纹。盐缩丝经胶原蛋白处理后,真丝表面纵向条纹变深,真丝纤维表面受到了更大程度的剥离,胶原蛋白更容

易渗入真丝纤维内部，在内部产生交联。

(3) 盐缩丝经胶原蛋白处理后，丝纤维的聚集态结构变的更加紧密有序，结晶度和热稳定性也进一步得到提高。

(4) 胶原蛋白处理前后的盐缩丝的断裂伸长率呈现出一定程度的提高，初始模量也有提高趋势。

## 第7章 结论

- 7.1 用一定浓度的胶原蛋白溶液对普通真丝纤维进行处理时,随着处理温度的增加,处理后真丝纤维的增重率先升高后降低,在40℃左右增重率达最大值。
- 7.2 用一定浓度的胶原蛋白溶液对普通真丝纤维进行处理时,随着处理时间的延长,处理后真丝纤维的增重率先升高后降低,并且在2h左右增重率达最大值。
- 7.3 将普通真丝纤维置入不同浓度的胶原蛋白溶液中处理时,当胶原蛋白溶液浓度较低时,出现失重现象;随着胶原蛋白溶液浓度的增加,处理后真丝纤维的增重率也逐渐增大,当胶原蛋白溶液浓度达到一定程度后,出现增重现象。
- 7.4 用胶原蛋白溶液对微溶丝和盐缩丝进行处理时,随着胶原蛋白溶液浓度的增加,处理后真丝纤维的增重率也逐渐增大。但盐缩丝出现增重时的胶原蛋白浓度要比微溶丝出现增重时的胶原蛋白浓度低。
- 7.5 普通真丝纤维、微溶丝纤维、盐缩丝纤维经胶原蛋白溶液处理后,其纤维的扫描电镜照片都呈现出深浅不一的纵向条纹,表面都有块状物附着。微溶丝经胶原蛋白处理后,许多块状物已经与丝纤维融为一体。盐缩丝经胶原蛋白处理后,真丝表面纵向条纹变深。
- 7.6 普通真丝纤维经胶原蛋白溶液处理后,纤维的强、伸性能均有所提高;初始模量有所减小,纤维变得更加柔软。胶原蛋白处理前后微溶丝纤维的强伸力和急、缓弹性变化不大;初始模量略有提高。胶原蛋白处理前后的盐缩丝的断裂伸长率呈现出一定程度的提高,初始模量也有提高趋势。
- 7.7 普通真丝纤维经胶原蛋白处理后,分子结构有无规卷曲向 $\beta$ 化转变的趋势;胶原蛋白在真丝纤维内部的交联使得真丝纤维内部的聚集态结构变得更紧密有序。微溶丝、盐缩丝经胶原蛋白处理后,丝纤维的聚集态结构变的更加紧密有序,结晶度和热稳定性也进一步得到提高。

## 参考文献

- [1] 朱新予. 中国丝绸史, 纺织工业出版社
- [2] 江凌. 中国丝绸对外贸易发展的历史分析. 蚕学通讯, 2002, 22(3): 58-61
- [3] 朱新予. 中国丝绸史(通论), 纺织工业出版社.
- [4] 王曙中. 高科技纤维在产业用纺织品中的应用及发展趋势. 纺织导报, 2002(3): 60
- [5] 周宏湘. 真丝绸改性加工的进展. 丝绸, 1993(7): 54-55
- [6] 叶露等. 真丝织物的化学接枝和化学整理剂改性技术. 丝绸, 1999(2): 24-28
- [7] 陈海相. 甲基丙烯酸接枝真丝纤维的特性评定. 国外丝绸, 1991(3): 19-21
- [8] 周宏湘. 蚕丝纤维增重加工技术的进展. 江苏丝绸, 1996(5): 44-45
- [9] Tsukada Masuhiro, etc. Characterization of Methacrylonitrile-grafted Silk Fibers. Journal of Applied Polymer Science, 1990(3): 1289-1297
- [10] 王平. 丙烯酰胺接枝改性真丝纤维染色. 丝绸, 1992(9): 10-13
- [11] 施予长. 真丝纤维经乙二醛和氨基甲酸酯处理后的耐洗性. 印染译丛, 1995(5): 65-67
- [12] 钟安华等. 用 AMSA 对真丝绸接枝改性. 广西纺织科技, 1999(1): 11-14
- [13] T.ARAT, etc. Acylation of Silk and Wool with Acid Anhydrides and Preparation of Water-Repellent Fibers. Journal of Applied Polymer Science, 2001(1): 2832-2841
- [14] 周宏湘. 真丝绸环氧化合物改性技术的新进展. 丝绸, 1994(6): 41-43
- [15] 加藤弘. 塩縮、分繊処理による捲縮絹糸の開発. 日本蚕糸学雑誌, 1990(59): 271-279
- [16] T.ARAT, etc. Absorption of Metal Cations by Modified B.mori Silk and Preparation of Fabric with Antimicrobial Activity. Journal of Applied Polymer Science, 2001(2): 297-303
- [17] 余志成等. 抗菌导电真丝纤维的研究. 浙江丝绸工学院学报, 1997(3): 12-16
- [18] 蔡彩凤等. PS 保健丝绸的护肤治病功能及机理. 丝绸, 2001(4): 35-38
- [19] 钱家鹤等. 真丝变形丝的分析及研制. 丝绸, 1991(9): 11-13
- [20] 裴愉发. 真丝新材料种种. 丝绸, 1990(12): 59

- [21] 盛家镛等. 桑蚕膨松丝的力学性质与理化性能研究. 苏州丝绸工学院学报, 1993 (4): 5-11
- [22] 陈宇岳等. 差别化柞/桑弹力真丝的形态和性能研究. 纺织学报, 2000(4): 18-21
- [23] 陈宇岳等. 真丝新材料膨体弹力真丝的结构与性能. 苏州丝绸工学院学报, 1996 (2): 10-17
- [24] 李栋高, 蒋蕙钧. 丝绸材料学. 中国纺织出版社
- [25] 苏州丝绸工学院, 浙江丝绸工学院. 制丝化学. 中国纺织出版社
- [26] 蒋挺大, 张春萍. 胶原蛋白. 北京: 化学工业出版社, 2001. 1
- [27] 张慧君, 罗仓学, 张新申等. 胶原蛋白的应用. 皮革科学与工程, 2003, 13(6): 37-41
- [28] 陈静涛, 徐政, 顾其胜. 胶原蛋白研究的最新进展. 上海生物医学工程. 2004, 25(2): 52-55
- [29] 王碧, 王坤余, 贾冬英等. 胶原蛋白及多肽的黏度特征. 中国皮革, 2003, 32(11): 22-25
- [30] 吕燕红, 汤克勇, 曹键等. 从皮革废弃物中提取胶原蛋白及其在食品中的应用[J]. 皮革化工, 2000, 20(3): 8-11
- [31] Gilchrest BA. A review of skin aging and its medical therapy. Br J Dermatol, 1996, 135: 867-875
- [32] Halliwell B, Gutteridge JMC. Free radicals in biology and medicine, 1999, 48-69
- [33] 吴耀松, 廖艳阳, 印大中. 胶原蛋白在美容中的应用及皮肤衰老机制研究进展. 中华现代皮肤科学杂志, 2004, 1(3): 219-224
- [34] 陈冬英. 胶原蛋白与化妆品. 香料香精化妆品, 2001(6): 18-19
- [35] 李昀. 胶原蛋白在食品和化妆品中的应用. 天津农学院学报, 2005, 12(2): 54-57
- [36] 黄碧霞, 梁桦, 宫竹芳等. 明胶科学与技术, 1984(4): 178
- [37] 黄碧霞, 宫竹芳, 阎天堂等. 明胶科学与技术, 1984(4): 117
- [38] 任俊莉, 付丽红, 邱化玉. 胶原蛋白的应用及其发展前景(续). 中国皮革, 2004, 33(1): 36-38
- [39] 詹东风. 胶原蛋白人工肠衣的制造方法[J]. 食品科学, 1990(3): 16-17
- [40] 罗爱平, 樊庆, 胡明洪等. 可食性胶原蛋白成膜技术初探[J]. 贵州农业科学,

- 2003, 31(4): 44-46
- [41] 陈秀金, 曹健. 胶原蛋白和明胶在食品中的应用. 郑州工程学院学报, 2002(1): 66-70
- [42] 陈洁, 吴海芳. 生物可降解包装膜[J]. 无锡轻工大学学报, 2000, 19(4): 354
- [43] 张光玉, 许梓荣. 胶原蛋白交联的研究进展及其对肉的纹理和嫩度的影响[J]. 国外畜牧科技, 2001, 28(2): 41-46
- [44] 杜敏, 南庆贤. 猪皮胶原蛋白的制备及在食品中的应用[J]. 食品科学, 1994, 3: 16-17
- [45] 许有成, 范畅. 胶原蛋白在肉类灌肠中的应用[J]. 肉制品加工, 1993, 3: 16-17
- [46] Meullenet J F, Chang H C, Carpenter J A, et al. Textural properties of chicken Fankfurters with added collagen fibers [J] J Jfood Sci, 1994, 59(4): 729-733
- [47] 胡国华. 功能性食品胶[M]. 北京: 化学工业出版社
- [48] 蒋挺大, 张春萍. 饲料胶原蛋白粉的营养特点[J]. 中国饲料, 1994, 3: 36-38
- [49] 冯景贤. 水解皮革胶原蛋白粉的开发利用[J]. 湖南畜牧兽医杂志, 1996(5): 3
- [50] 冯晓亮, 宣晓君. 水解胶原蛋白的研制及应用[J]. 浙江化工, 2001, 32(1): 53-54
- [51] 任俊莉, 邱化玉, 付丽红. 胶原蛋白及其在造纸工业中的应用. 中国造纸学报, 2003, 18(2): 106-110
- [52] 徐润, 梁庆华. 明胶的生产及其应用技术. 北京: 化学工业出版社
- [53] 付丽红, 张铭让, 齐永钦等. 胶原蛋白和植物纤维结合机理的研究. 中国造纸学报, 2002, 17(1): 68-71
- [54] Timothy Barrett, Cynthia Mosier. The role of gelatin in paper permanency II. The American Institute for Conservation 1994, Vol.13
- [55] 任俊莉, 付丽红, 邱化玉. 胶原蛋白的应用及其发展前景. 中国皮革, 2003, 32(23): 16-17
- [56] 徐新宇. 胶原的提取、改性、交联及其应用. 透析与人工器官, 2004, 15(4): 38-46
- [57] 杨增泉. 医疗用胶原的研制及开发进展. 中国生化药物杂志, 1996, 17(3): 136-138
- [58] Kazihiko Takaku, Takashi Kuriyama, Ikuo Narisawa. Loop Strength of Spun

- Collagen Fibers[J]. J Appli Polym Sci, 1996, 61 (12): 2437 - 2445
- [59] Hirane Shigehiro, Zhang Mine, Nakagawa Masuo, et al. Wet Spun Chitosan/Collagen Fibers, Their Chemical Modification, and Blood Compatibility[J]. Biomaterials, 2000(21): 997-1003
- [60] 华坚,王坤余,顾迎春等. 胶原蛋白-壳聚糖共混溶液粘度与可纺性能. 皮革科学与工程, 2004, 14 (2): 12-14
- [61] 华坚,王坤余,吴莉丽等. 胶原蛋白-壳聚糖的溶液纺丝. 皮革科学与工程, 2004, 14 (6): 7-10
- [62] 安华瑞,王学川. 胶原的资源化利用. 西部皮革, 2005(4): 37-40
- [63] 王建明,王秀丽. 焙烘温度对真丝织物机械性能和白度的影响. 北京服装学院学报(自然科学版), 2001, 21(1): 13-15.
- [64] 陈宇岳,盛家镛. 真丝纤维在钙盐作用下的形态结构研究. 纺织学报, 1999, (3): 12-14
- [65] 王建南,陈宇岳,盛家镛. 真丝在氯化钙溶液中的分纤举动与力学性能. 丝绸, 2002, (2): 8-10
- [66] 朱宜等. 扫描电镜图象的形成处理和显微分析, 北京大学出版社
- [67] 李汝勤等. 纤维和纺织品的测试原理与仪器, 中国纺织大学出版社
- [68] 陈烯等. 化学纤维实验教程, 纺织工业出版社
- [69] 马礼敦. 高等结构分析, 复旦大学出版社
- [70] 罗伯特D·布朗著. 最新仪器分析技术全书, 化学工业出版社
- [71] 钱国祗,姚予梁. 红外光谱在蚕丝纤维结构研究中的应用. 苏州丝绸工学院学报. 1983, 4: 26-30



## 攻读学位期间发表或撰写的论文

### 1、发表论文

- [1] 《纺织用有机硅的特点及其应用》，《纺织导报》，2006 年第 3 期，第一作者；
- [2] 《胶原蛋白处理对桑蚕丝结构与性能的影响》，《丝绸》，2006 年第 5 期，第一作者；

### 2、发表译作

- [3] 《冷等离子处理 PET 织物的表面特征》，《国外丝绸》，2004 年第 3 期，第一作者；

## 致 谢

本论文是在导师陈宇岳教授的精心指导下完成的,从课题的选定到实验的设计,文字的润色直至论文的成稿,都倾注了陈老师大量的心血。三年来,陈老师不仅作为良师益友在学习上给我们提供了悉心指导,还像父亲般为我们的生活和工作费心劳力。陈老师思想睿智、见解独到、学识渊博,在科学研究方面付出了巨大的精力,有着丰硕的成果。陈老师在学术上那种勇于探索、敢于创新的精神以及生活中平易近人、乐观正直的作风,为我以后的学习、工作和生活提供了榜样,必将使我终生受益。值此论文完成之际,谨向陈老师表达我最诚挚的敬意与感激!

在实验和论文的进展过程中,许多老师也提供了热情的帮助。林红老师,在整个实验及论文过程中,一直不厌其烦的为我答疑解惑,给我提供了极大的帮助。张幼珠教授、路艳华老师提出了许多宝贵的意见和建议,促使了实验及论文的进一步完善;李春萍老师在论文的实验与测试工作中给予了我许多帮助与方便;苏州大学测试中心的高伟建老师为我精心拍摄了扫描电子显微镜照片并提出了许多宝贵建议;还有王文宝老师、程丝老师、徐颖老师、严明老师为我进行X衍射、红外光谱、热分析测试。在此,谨向给予我关心和帮助的各位老师表达深深的谢意!

另外,我们教研室的许云辉博士、王浩博士,以及胡雯、王成、姚理荣、赵为陶、张伟、周静洁、程友刚、王菊华、杨美桂、杨莉、郑培培等同学,都给了我许多的关心和帮助。在这里祝他们学业顺利,事业有成!

我还要感谢我的父母及夫人。我的每一步成长都倾注了父母太多的心血,没有父母的关心、支持和鼓励,也不会有我今天的荣耀。我的夫人,一直是我学业的坚定支持者,为我完成学业提供了许多帮助和激励。

最后,再一次向所有给予我关心和帮助的师长和同学们表达我衷心的感谢!