

## 蚕丝的化学修饰及其耐光照性能

潘冬辉<sup>a</sup>, 陈维国<sup>a,b</sup>, 崔志华<sup>a,b</sup>

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室;

b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

**摘要:** 采用重氮盐对蚕丝蛋白质所含的酪氨酸残基进行侧基偶合化学修饰,并对修饰后的蚕丝进行各项性能测试。结果显示:对蚕丝织物先浸轧 10 g/L 的 NaOH 溶液,再采用 1 g/L 重氮盐进行偶合,经过蛋白质侧基偶合化学修饰的蚕丝织物上形成偶氮类色素,经该化学修饰的有色蚕丝织物,具有较好的耐光稳定性能。

**关键词:** 蚕丝;偶合;化学修饰;光稳定性

**中图分类号:** TS102.33 : TQ610.491 **文献标志码:** A

### 0 引言

蚕丝是一种优良的蛋白质纤维,蚕丝织物具有柔和的光泽、滑软的手感、轻盈的外观、优良吸湿性、穿着凉爽舒适感等优点,这些优良性质使其深受人们的喜爱<sup>[1-2]</sup>。中国作为世界上最大的蚕丝制品生产国,生丝和坯绸的产量分别占世界总产量的 76% 和 40% 左右<sup>[3]</sup>。但是蚕丝制品的耐光稳定性不佳,主要表现在泛黄、脆损等问题,是目前国内外尚未很好解决的行业技术难题,严重影响了蚕丝制品的品质和服用性能,制约了蚕丝产业的发展。

蚕丝蛋白质是由 18 种  $\alpha$ -氨基酸按照一定次序所组成的蛋白质大分子长链构成的。其中,酪氨酸是 18 种  $\alpha$ -氨基酸中的一种,其在蚕丝蛋白中的量分数达到 6.44%<sup>[4]</sup>,其分子结构如图 1 所示,在酪氨酸分子中存在一个对亚甲基苯酚侧基结构。

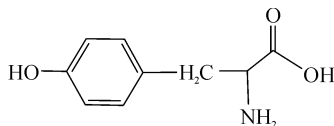


图 1 酪氨酸的分子结构

研究发现,丝素蛋白中含有的酪氨酸、色氨酸、

苯丙氨酸、组氨酸等氨基酸,能够吸收 250~320 nm 紫外线,特别是酪氨酸、色氨酸在 280 nm 附近有强烈的吸收,是蛋白质光致降解的主要原因<sup>[5-7]</sup>。其中酪氨酸吸收的能量还会迅速转移给色氨酸和胱氨酸<sup>[8]</sup>,促进后者的光化学反应<sup>[9]</sup>,所以酪氨酸的光氧化是蚕丝泛黄的主要因素之一。在紫外线照射下,酪氨酸发生光氧化反应,生成 3,4-二羟苯丙氨酸;色氨酸同样发生光氧化反应,先生成吲哚衍生物,然后再开环形成黄色物质甲酰犬尿氨酸<sup>[10]</sup>。此外,蚕丝中酪氨酸、色氨酸等的天然发色团和光氧化泛黄产物还会共同吸收 320nm 以上紫外线,引起蚕丝纺织品机械性能的变化<sup>[5-6]</sup>。

对蛋白质的化学修饰研究表明,酪氨酸残基中的对羟基苯甲基可以与芳胺重氮盐偶合<sup>[11]</sup>,形成有色的共轭双键的偶氮类色素,如图 2 所示。

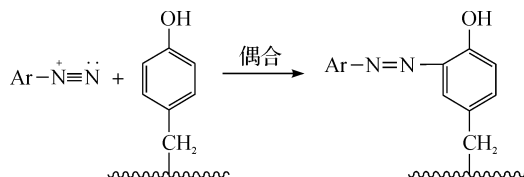


图 2 芳胺化合物重氮盐与蚕丝分子长链上酪氨酸侧基的偶合反应

收稿日期: 2012-09-20

基金项目: 国家自然科学基金(51173168)

作者简介: 潘冬辉(1986-),男,河北保定人,硕士研究生,主要从事纺织品染整理论与新技术的研究。

通信作者: 陈维国,电子邮箱: wgchen62@126.com

以蚕丝蛋白质中酪氨酸残基为偶合组分,与芳胺重氮盐溶液在蚕丝蛋白质大分子上直接对蚕丝纤维的进行化学修饰。这种对蚕丝蛋白质进行的化学修饰,形成有色的共轭双键的偶氮类色素,从而占据酪氨酸光氧化的位置,并且此类偶氮类色素有良好的紫外线吸收功能,从而改善蚕丝纤维的耐光稳定性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及仪器

织物:11 205 电力纺练白坯(40 g/m<sup>2</sup>)。

化学试剂:邻硝基苯胺(工业品)、浓盐酸、亚硝酸钠、尿素、无水碳酸钠、磷酸氢二钠、柠檬酸(均为分析纯)。

仪器:电子天平、旋转式恒温振荡器、SF600PLUS 计算机测色配色仪(美国 Data Color 公司)、YG065 A/PC 电子织物强力机(莱州市电子仪器有限公司)、风冷式日晒试验机(美国 Atlas 公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 芳胺类化合物重氮化反应

在带有电动搅拌和冷凝器的三口烧瓶中,放入 0.01 mol/L 芳胺,依次加入 37% 盐酸(3.2 mL)及去离子水(10 mL),搅拌使之充分溶解,然后冷却到 0℃;称取 0.76 g(0.011 mol/L)亚硝酸钠,溶解于 2 mL 水中,向三口烧瓶中缓慢滴加亚硝酸钠溶液,控制反应温度在 0~5℃,滴加完后继续反应 30 min,加入少量尿素,搅拌 10 min,直到淀粉-碘化钾试纸在 3 s 内不变为蓝色,得到澄清透明的芳胺化合物重氮盐,最后保存在冰水中待用。

#### 1.2.2 蚕丝轧碱处理

蚕丝干坯用一定浓度的氢氧化钠溶液浸渍,浴比为 1:50,室温浸渍 30 min,然后在小轧车上二浸二轧,控制轧液率 100%,自然晾干。

#### 1.2.3 偶合修饰

用磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲液将重氮盐溶液调节至一定的 pH 值,经过轧碱处理的蚕丝织物浸入一定的浓度重氮盐中,控制浸染温度为 0~5℃,浸染一定的时间,按照一定的浴比进行反应,偶合着色过程在旋转式恒温振荡器中完成。得到的着色织物用冷水充分洗涤,自然晾干。

### 1.3 测试方法

#### 1.3.1 织物表观颜色深度的测试

利用 SF600 PLUS 计算机测色配色仪测定偶

合修饰后织物的表观颜色深度值(K/S)。

#### 1.3.2 耐晒性测试

按照标准 GB/T 16991—1997《纺织品 色牢度试验 高温耐光色牢度:氙弧》测试。耐晒实验在 XE-NOTEST 150S+风冷式日晒试验机中进行,采用曝晒条件:相对湿度 80%,黑板温度 65℃,功率 95%。样品评级方法区别于标准 GB/T 16991—1997,具体方法:采用 Data Color 测色配色仪测定样品日晒前后的色差  $\Delta E$  值。

#### 1.3.3 光老化蚕丝织物的强力测试

按照标准 AATCC-TM186—2000 测试。紫外加速老化实验在 QUV 紫外老化仪中进行,采用曝晒条件:采用 340nm 波长灯管;辐照度 0.68 W/m<sup>2</sup>;照循环:黑板温度 60℃,8 h;冷凝循环:黑板温度 45℃,4 h。总照射时间 25 h。

强力测试:试样有效宽度 50 mm±0.5 mm,隔距长度 200 mm±1 mm,按照 GB/T 6529—2008《纺织品 调湿和试验用标准大气》标准规定,在(20±2)℃、相对湿度(65±3)%条件下,使用等速伸长(CRE)型强力机,拉伸速度 100 mm/min,预加张力 2 N,测定试样经纬向各 5 次,记录断裂强力,取平均值,按以下公式计算平均断裂强力损失率。

$$\text{断裂强力损失率} \rho = \left(1 - \frac{W}{W_0}\right) \times 100\%$$

式中:W—紫外老化后蚕丝的断裂强力,W<sub>0</sub>—蚕丝原样的断裂强力。

## 2 结果与分析

### 2.1 化学修饰影响因素分析

经侧基偶合化学修饰后的蚕丝得到了一种以化学键连接的发色基团,修饰后的蚕丝变为带有颜色的有色织物,并随着修饰的程度加深,蚕丝的颜色会逐渐加深。修饰后的蚕丝的 K/S 值直接反映出修饰的程度。

#### 2.1.1 蚕丝浸轧碱液浓度的影响

蚕丝轧碱工艺中,保持碱液浸渍温度为 30℃,浴比为 1:50,浸渍时间为 30 min,浸渍后在小轧车上二浸二轧,每次浸渍为 15 s,控制轧液率 100%,自然晾干。加入不同浓度的 NaOH 溶液。在偶合着色固定条件下,碱液浓度对偶合修饰蚕丝织物色深值(K/S 值)的影响如图 3 所示。

由图 3 可知,随着碱液浓度的增加,偶合修饰蚕丝织物 K/S 值随之增大,碱液浓度为 10 g/L 时,偶合修饰织物 K/S 值基本达到平衡。这是因为碱液

浓度越大,蚕丝上轧的碱量就越多,提高了蚕丝偶合修饰的反应速率,越有利于蛋白质侧基偶合反应的进行。

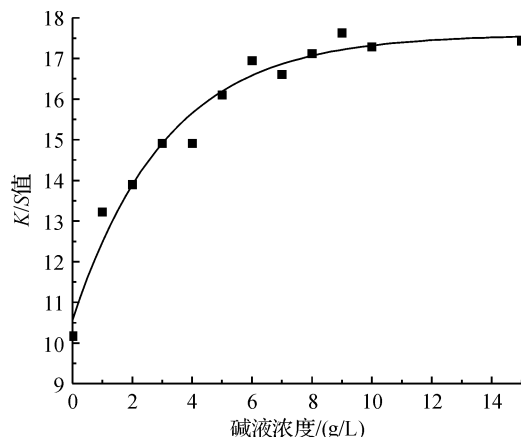


图3 碱液浓度对偶合修饰蚕丝 K/S 值的影响

### 2.1.2 重氮盐浓度影响

在重氮盐溶液温度为  $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ ,重氮盐溶液 pH 值为 5,浴比 1:50 和偶合时间为 30 min 的条件下,改变重氮盐的浓度,考察重氮盐浓度对偶合修饰蚕丝 K/S 值的影响,结果如图 4 所示。

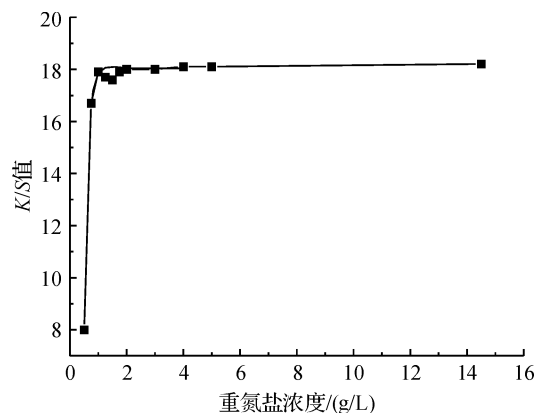


图4 重氮盐浓度对偶合修饰蚕丝 K/S 值的影响

由图 4 可知,随着重氮盐浓度的增加,着色织物 K/S 值随之增大;当重氮盐浓度达到 1 g/L 时, K/S 值接近 18,再增加重氮盐浓度对 K/S 值的变化不大。

### 2.1.3 重氮盐溶液 pH 值的影响

在重氮盐浓度为 1 g/L,染浴温度为  $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ ,浴比和偶合时间一定的条件下,用磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲液调节重氮盐染浴 pH 值分别为 3、4、5、6、7 和 8,然后把浸轧过碱液的蚕丝织物浸入到染浴中,考察重氮盐溶液 pH 值对蚕丝织物 K/S 值的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,染浴 pH 值的增加,可以提高着色织物 K/S 值。这是因为随着 pH 值的增大,偶合组

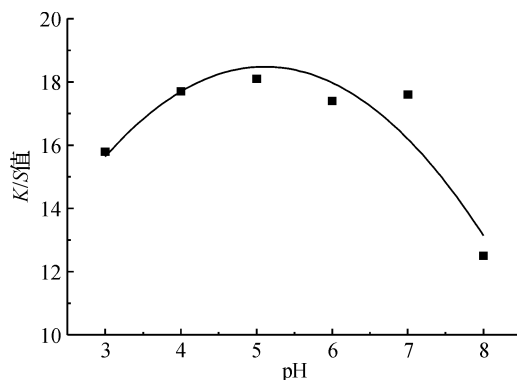


图5 染浴 pH 对偶合修饰蚕丝 K/S 值的影响

分中酚羟基变成活泼的酚氧负离子,偶合反应速率增大。随着 pH 值继续增大,重氮盐会转变为无偶合能力的反式重氮盐,相当于参加反应的重氮盐浓度降低。当染浴 pH 值为 5,着色织物 K/S 值最大。

## 2.2 化学修饰蚕丝的耐晒性能

通过控制 pH 值的大小、重氮盐的用量进行染色,得到不同 K/S 的织物。这些不同 K/S 的织物通过日晒牢度仪和紫外老化仪模拟日晒加速织物老化过程,研究其光稳定性。

### 2.2.1 偶合显色蚕丝织物的耐日晒性能

为更直观地反映偶合显色蚕丝耐晒性,按照标准 GB/T 16991—1997《纺织品 色牢度试验 高温耐光色牢度:氙弧》进行模拟日晒,经过调湿平衡 24 h 后,测定不同模拟日晒时间织物日晒前后的色差。结果如图 6。

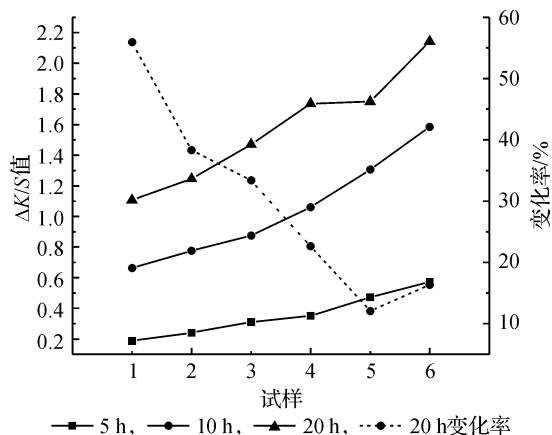


图6 经日晒牢度仪照射后的色差与变化率

注:其中试样 1~5 为重氮盐显色的丝织物,初始的 K/S 值分别为:1.978 6、3.247 8、4.401 0、7.672 0、14.501 2;试样 6 为酸性染料染色丝织物, K/S 值为 13.134 1

由图 6 可看出,随着模拟日晒照射时间的延长,重氮盐化学修饰的蚕丝试样的色差变化逐渐加大;并且随着试样 K/S 值的加深,色差也逐渐加大。与日晒前相比,随着模拟日晒照射时间的延长,各蚕丝

试样的色差变化率逐渐加大,但其变化率却随着 $K/S$ 的加深,色差变化率却逐渐降低。但是化学修饰蚕丝织物的色差的变化率会小于等色深的常用酸性染料染色的丝织物的色差变化率。

### 2.3 光老化蚕丝织物的强力损失

蚕丝织物经紫外光照射处理后,断裂强力、强力损失和强力损失变化率见图7。

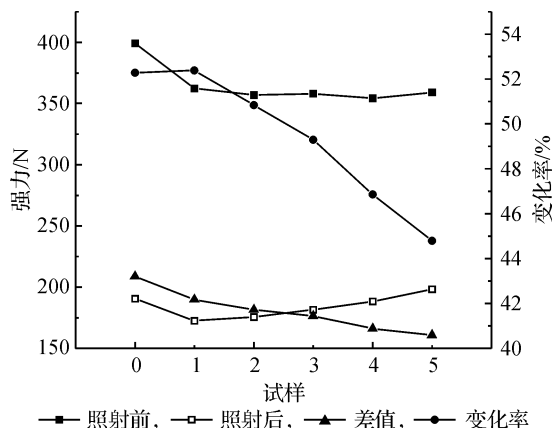


图7 紫外光照射20 h后蚕丝的强力损失

注:0为原样丝绸、1~5为化学修饰后的丝织物,初始的 $K/S$ 值分别为:1.978 6、3.247 8、4.401 0、7.672 0、14.501 2

织物的断裂强力等力学性能指标可以有效地表征材料的光老化程度,强力等指标的下降表明材料发生了光氧化降解现象。由图7可以清晰地看出,织物经紫外光照射后,断裂强力会降低,原样的强力损失率在50%左右,但是随着化学修饰后试样的 $K/S$ 值的增加,断裂强力损失会明显的减小。其原因在于随着 $K/S$ 值加深,芳氨与蛋白质形成共轭体系增加,在紫外线照射的情况下共轭体系吸收的紫外线增多,其对于蚕丝织物来说直接吸收的能量变小,从而形成的带有活性自由的织物基团变少,在空气中发生的氧化反应就会减少,从而强力损失变小。化学修饰的蚕丝织物在日晒前有强力损失,因其在碱液处理后强力会下降10%(35 N)左右。试样1~5的强力损失率比原样要小,相对于碱液处理过的蚕丝强力损失还小,说明修饰后的蚕丝耐光老化能力有一定的提高,同时可以获得一种连接在纤维分子上的耐久性的有色蚕丝。

## 3 结 论

a) 通过探讨对蚕丝的化学修饰工艺,以修饰后着色织物 $K/S$ 值为评价标准,得到的最优工艺条件:重氮盐浓度为1 g/L,染浴pH值为4~5,浴比为1:50,浸轧碱液浓度:10 g/L,偶合时间为30 min。

b) 经侧基偶合化学修饰后的蚕丝得到了一种

以化学键连接的发色基团,并随着 $K/S$ 值的增长,日晒引起的色差变化率减小;与传统的染色酸性染料染蚕丝的方法相比,有较好的耐光色牢度。

c) 经侧基偶合化学修饰后的蚕丝的耐光稳定性有了一定的提高。

### 参考文献:

- [1] 张庆华,王琛,王梅. 蚕丝纤维及其制品改性的最新研究进展[J]. 丝绸, 2012, 49(5): 16-20.
- [2] 向仲怀. 蚕丝生物学[M]. 北京: 中国林业出版社, 2005: 306-317.
- [3] 裘愉发. 纺织新产品的开发(1): 真丝产品[J]. 上海纺织科技, 2006, 34(1): 28-30.
- [4] 朱良均,姚菊明,李幼禄. 蚕丝蛋白的氨基酸组成及其对人体的生理功能[J]. 中国蚕业, 1997(1): 42-44.
- [5] Millington K R. Photoyellowing of wool, part 1: factors affecting photoyellowing and experimental techniques[J]. Color Technol, 2006, 122: 169-186.
- [6] 叶德太,蒋宝永. 紫外光照射对丝绸泛黄性的研究[J]. 丝绸, 1988(2): 9-12.
- [7] 徐谷良. 真丝绸泛黄机理研究[J]. 蚕业科学, 1991(2): 101-105.
- [8] Millington K R, Church J S. The photodegradation of wool keratin II: proposed mechanisms involving cystine[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 1997, 39: 204-212.
- [9] Church J S, Millington K R. Photodegradation of wool keratin: part 1 vibrational spectroscopic studies[J]. Biospectroscopy, 1996(2): 249-258.
- [10] Baltova S, Vassileva V. Photochemical behaviour of natural silk-II: mechanism of fibroin photodestruction[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 60: 61-65.
- [11] 周海梦,王洪睿. 蛋白质化学修饰[M]. 北京: 清华大学出版社, 1998, 4-43.
- [12] 何瑾鑫. 染料化学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2004: 69-81.
- [13] Millington K R, Zhang Hu, Jones M J, et al. The effect of dyes on photo-induced chemiluminescence emission from polymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95: 34-42.
- [14] Russell G A. Deuterium-isotope effects in the autoxidation of aralkyl hydrocarbons: mechanism of the interaction of peroxy radicals[J]. J Am Chem Soc, 1957, 79: 3871-3877.

(下转第188页)

## Classification and Automatic Identification of Females' Body Shape Based on Body-Surface Angles

SUN Jie<sup>a</sup>, NI Shi-ming<sup>a</sup>, YE Ling<sup>a</sup>, ZOU Feng-yuan<sup>a,b</sup>

(Zhejiang Sci-Tech University, a. School of Fashion; b. Zhejiang Provincial Research Center of Clothing Engineering Technology, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** To classify the body shape of human from the perspective of morphological differences of human body, front and side two-dimensional images of 500 young girls between 18 and 25 are obtained through three-dimensional body scan. This paper obtains coordinates of 11 body-surface feature points by using Matlab software and calculates body-surface angles reflecting body difference; obtains 4 body-surface angles reflecting morphological characteristics of human body through partial correlation analysis, i. e. shoulder oblique angle, breast coign, side angle and buttocks coign; and classifies human body shape into four types by using K-means clustering. A body shape identification model based on neural network ensemble is established on this basis and the training set identification accuracy reaches 95%. This method can effectively distinguish morphological differences of human body and adapt to the requirement of customized production of clothes.

**Key words:** body-surface angles; K-means clustering; neural network ensemble; body-type identification

(责任编辑: 张祖尧)

(上接第 162 页)

## Chemical Modification of Silk and Its Light Resistance Property

PAN Dong-hui<sup>a</sup>, CHEN Wei-guo<sup>a,b</sup>, CUI Zhi-hua<sup>a,b</sup>

(Zhejiang Sci-Tech University, a. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education;

b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** This paper uses diazonium salt to conduct side coupling chemical modification on tyrosine residues contained in silk protein and conducts various performance tests on modified silk. The result shows that azo pigment forms on silk fabrics subject to protein side coupling chemical modification, which are first immersed in 10 g/L NaOH solution and then coupled by using 1 g/L diazonium salt. Colored silk fabrics with such chemical modification have a better light resistance stability property.

**Key words:** silk; coupling; chemical modification; light stability

(责任编辑: 张祖尧)