

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180202207

鲜茧与干茧生丝的结构与性能比较及其鉴别方法

李冰¹, 盖国平¹, 郭蔚¹, 董永春², 陈兴灿¹

(1. 广西出入境检验检疫局 检验检疫技术中心, 广西南宁 530021;

2. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387)

摘要 为有效鉴别鲜茧生丝和干茧生丝, 借助电子显微镜、傅里叶红外光谱、X射线衍射仪、热重分析仪和表面接触角测试等分析手段对鲜茧生丝和干茧生丝的表面形貌和结构、性能进行表征和分析, 并基于它们结构与性能的差异建立了较为准确和简单易行的生丝鉴别方法。结果表明: 2种生丝的化学组成相似, 其大分子二级构象均主要为 β 折叠构象, 且热分解曲线也基本一致; 但与干茧生丝相比, 鲜茧生丝的表面较为粗糙, 茧丝之间空隙较大, 结晶度略低且亲水性好。使用测定生丝束在十二烷基苯磺酸钠水溶液中沉降时间的方法能够有效地鉴别2种生丝, 其中鉴别鲜茧生丝的准确率达到100%, 而鉴别干茧生丝的准确率接近80%。

关键词 生丝; 鲜茧; 干茧; 表面结构; 亲水性; 鉴别

中图分类号: TS 143.2 文献标志码: A

Comparison between structure and performance of fresh cocoon raw silk and dry cocoon raw silk and identification method thereof

LI Bing¹, GE Guoping¹, GUO Wei¹, DONG Yongchun², CHEN Xingcan¹

(1. Inspection and Quarantine Technology Center, Guangxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau,

Nanning, Guangxi 530021, China; 2. School of Textile Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract In order to identify fresh cocoon raw silk and dry cocoon raw silk, the surface morphology and structure properties of the two kinds of raw silk were characterized and compared by using electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and thermal gravimetric analysis and contact angle test, respectively, and then on the basis of the difference between their surface properties, an relatively simple and accuracy identification method for the two kinds of raw silk was established. The results indicated that the two kind of raw silk have the similar chemical composition, β -sheet conformation and thermal decomposition curves. However, compared with dry cocoon raw silk, fresh cocoon raw silk has a more uneven surface and a bigger gap between single fibers. Additionally, it showed less crystallinity and better hydrophilicity than dry cocoon raw silk. The two kinds of raw silk were efficiently identified using a method based on determination of their settling times in sodium dodecyl benzene sulfonate aqueous solution. The accurate rates of this method are as high as 100% for fresh cocoon raw silk and near 80% for dry cocoon raw silk, respectively.

Keywords cocoon raw silk; fresh cocoon; dry cocoon; surface structure; hydrophilicity; identification

目前缫丝企业所缫制的生丝主要包括鲜茧生丝和干茧生丝。鲜茧生丝通常是指将收购鲜茧冷冻干燥并在特定温度的水中真空渗透或煮茧处理后直接缫丝而制成的生丝; 而干茧生丝则是采用传统高温烘干技术处理并在较高温度中煮茧而得的生丝。由

于鲜茧生丝在生产过程不需要高温烘茧和煮茧等工艺, 能耗低, 且鲜茧比干茧更易抽丝, 因此其生产效率高, 工人劳动成本低, 已近成为生丝加工的发展趋势^[1]。此外, 鲜茧缫丝企业还可以充分利用鲜茧制丝时产生的副产品蚕蛹, 以获得较高的经济利润。

收稿日期: 2018-02-06 修回日期: 2018-08-17

第一作者: 李冰(1987—)女, 工程师, 博士。主要研究方向为生丝及纺织品检测学。E-mail: bingli1010@126.com。

与干茧生丝相比,鲜茧生丝具有生产成本低,生产效率高,优势。在缫丝成本日益高涨和冷冻储存成本降低的背景下,越来越多的缫丝企业选择缫制鲜茧生丝^[2],但由于鲜茧生丝较低的价格,使得以鲜茧生丝冒充干茧生丝进行交易而谋求高利润的不良现象时有发生。此外,目前缫丝企业通常不会在生丝产品包装上直接标注生丝的鲜或干茧性质,且2种生丝外观形貌几乎相同,这使得丝绸企业在采购原料时难以辨识而导致使用不当的织造工艺,直接影响蚕丝绸物生产效率和产品质量;因此,关于生丝表面性能的研究以及鉴别技术的建立十分重要。

目前已经出现了关于生丝性能比较和鉴别方法的报道。黄继伟等^[3]发现,与干茧生丝相比,鲜茧生丝含胶率和白度较高,但抱合力较差,二者均以无规卷曲和 β 折叠的结晶结构为主。章琪超等^[4]则认为鲜茧生丝较粗糙,初期丝胶溶失率高,而结晶度低。乔铁军等^[5]研究表明,在鲜/干茧生丝的抱合实验中,鲜茧生丝的抱合力比干茧生丝差。而实践证明基于生丝强度、白度或含胶率等方面差异的鉴别方法准确性和普适性较差。此外,目前也出现了基于红外光谱或高效液相色谱技术的鉴别方法^[6],但是都存在鉴别过程复杂,成本高且时间长,难以满足企业需求的问题。

为此,本文借助扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱仪、X射线衍射仪、热重分析仪和表面接触角测试等手段对2种生丝的结构与性能进行了表征和比较,然后基于2种生丝在特定表面活性剂水溶液中沉降时间的显著不同建立了一种更加准确和简单的鉴别技术,以期为生丝商检、生丝质量指标完善以及丝绸企业选择正确的织造工艺等提供更加科学的理论依据,以促进我国缫丝和丝绸制造技术向低成本和高性能方向发展。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

27种生丝样品来自广西缫丝企业,其规格均为22.22~24.44 dtex;溴化钾、丙酮、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠、聚氧乙烯辛基苯酚醚-10,均为分析纯试剂,购于天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 实验仪器

Nicolet Magna-560型傅里叶红外光谱仪(美国尼高力仪器公司);PHI 5600型X射线光电子能谱仪(美国珀金埃尔默公司);S-4800型场发射扫描电子显微镜(日本日立公司);STA 409 PC型热分析仪(德国耐驰公司);DSA100型光学接触角测量仪

(德国克吕士公司);HWCL-1型恒温磁力搅拌器(郑州长城仪器有限公司)。

1.3 生丝的表面形貌观察

使用丙酮对2种生丝样品进行洗涤处理2 min后取出烘干,然后使用导电胶将伸直生丝黏附在样品台上,并在其表面喷金处理后放入干燥器中静置12 h,最后在20.0 kV电压条件下使用扫描电子显微镜(SEM)观察和比较其表面形貌差异。

1.4 生丝的化学组成和微结构分析

将生丝样品与一定量的溴化钾混合后压片制样,使用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)在分辨率为 4 cm^{-1} 和扫描20次的条件下对样品的化学组成进行分析。

使用X射线衍射仪(XRD)对样品表面的晶体结构进行分析。测试条件:辐射源为 $\text{CuK}\alpha$,波长为 0.154 nm ,管电压和电流分别40 kV和100 mA,扫描范围为 $3^\circ\sim 40^\circ$,扫描速度为 $2(^\circ)/\text{min}$ 。

1.5 生丝的热性能表征

使用热分析仪测量生丝样品从室温升温到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 过程中的质量损失率,得到其热失重(TGA)和微商热失重(DTG)曲线。测试条件:样品质量为 $(1.0\pm 0.01)\text{ mg}$,环境介质为氮气,流速为 $20\text{ mL}/\text{min}$,升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.6 生丝表面接触角测试

在温度为 $(20\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 和相对湿度为 $(65\pm 5)\%$ 的条件下使用接触角测量仪测定生丝样品的表面接触角。首先将经丙酮处理的样品以伸直状态固定在样品台上,然后通过脉冲将超纯水液滴喷射到样品表面上,在10 s内拍下液滴与样品接触的全过程,并采用量角法计算单纤维的静态接触角。

1.7 生丝的鉴别实验

生丝预处理工艺:在室温条件下首先使用丙酮洗涤处理生丝样品2 min,取出后再使用蒸馏水对其水洗3次后晾干。然后将其置于温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 和相对湿度为65%的环境中平衡12 h以上备用。

测试液的配制:称取一定质量的十二烷基苯磺酸钠、0.05 g有机硅消泡剂和200 mL蒸馏水添加到250 mL烧杯中,将它们混合均匀并静置2 h后待用。

生丝样品的制备:将一定根数经过上述预处理的生丝纤维整齐码好,并用1根相同生丝进行捆扎打结,随后量好丝束长度并用剪刀裁剪成 2.5 cm 的长度,即制得生丝样品。

测试方法:在室温环境条件下,使用干净的镊子将上述捆扎的生丝样品平行地轻放于测试液的液面中央(避免与烧杯壁接触影响沉降)并同时开始计

时,记录生丝样品最终沉降触到烧杯底部的时间。

2 结果讨论

2.1 生丝的表面形貌分析

图 1 示出干茧生丝和鲜茧生丝的扫描电镜照片。可以看出,2 种生丝均由多根茧丝平行排列而成,且表面附着的丝胶将茧丝黏着在一起形成束状结构。比较 2 种生丝表面形貌发现,干茧生丝较鲜茧生丝表面附着的丝胶膜更厚、更均匀,连续性也更好。在干茧生丝结构中,茧丝之间的缝隙几乎都被丝胶填满,茧丝之间排列得更加紧密。而在鲜茧生丝结构中,茧丝之间的缝隙明显变大,其中存在的丝胶较少。此外,鲜茧生丝表面附着细小丝胶颗粒的现象更加明显,这主要与 2 种生丝缫丝工艺方面的差异有关。具体而言,鲜茧生丝在缫丝过程中未经过高温煮茧,茧丝表面附着的杂质颗粒不能完全从其表面脱落溶解到水中,且包覆在丝素外面的丝胶也没有得到充分膨润,使得鲜茧生丝缫丝上胶时丝胶的黏合力度不及干茧生丝,因此纤维表面颗粒多和茧丝之间空隙大。这表明 2 种生丝纤维在形态结构上有差异,可在鉴别时参考,但是由于扫描电镜测试成本较高,因此在实际应用中受到一定的限制。

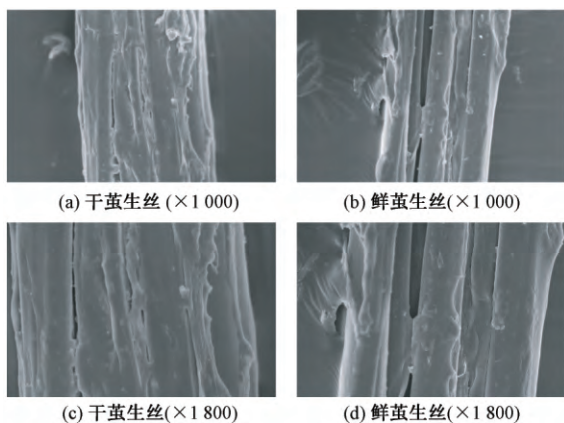


图 1 干茧生丝和鲜茧生丝的扫描电镜照片

Fig.1 SEM images of two kinds of raw silk.

- (a) Dry cocoon raw silk (×1 000); (b) Fresh cocoon raw silk (×1 000);
- (c) Dry cocoon raw silk (×1 800);
- (d) Fresh cocoon raw silk (×1 800)

2.2 生丝的化学结构分析

蛋白质分子的构象可以根据红外吸收光谱曲线上的一系列酰胺吸收带的位置进行分析和判定。图 2 示出鲜茧生丝和干茧生丝的红外光谱图。可以看到,鲜茧生丝和干茧生丝均在 3 444、1 633、1 240、568 cm^{-1} 处出现吸收峰,其中: 3 444 cm^{-1} 处为—NH—的伸缩振动峰^[7]; 1 633 cm^{-1} 处为 C=O 的

伸缩振动峰,对应酰胺 I 区特有的特征峰,其二级结构归属于 β 折叠构象峰^[8]; 1 240 cm^{-1} 处属于—CN—键的伸缩振动吸收峰,是酰胺 III 区的 β 折叠构象^[9]; 568 cm^{-1} 处出现的吸收峰则为酰胺 IV 的特征峰。鲜茧生丝和干茧生丝在红外光谱中出现的特征吸收峰位置基本相同,这表明二者在结构上没有明显的差异,其大分子二级构象均属于 β 折叠构象,因此不能通过红外光谱来区分这 2 种生丝纤维。

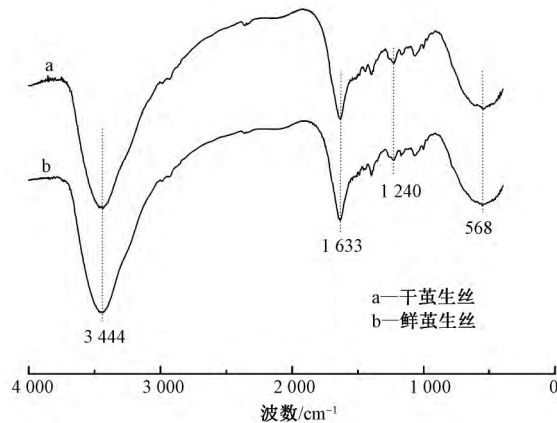


图 2 鲜茧生丝和干茧生丝的红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of fresh cocoon silk and dry cocoon silk

2.3 生丝的晶体结构分析

使用 X 射线衍射仪对鲜茧生丝和干茧生丝表面的晶体结构进行测定,得到 2 种纤维的 XRD 图谱,并参照 Hermans 等^[10]提出的方法利用 Peakfit 软件对其进行分峰拟合处理,以考察二者在结晶度和晶粒尺寸等方面的差异,分峰拟合处理结果如图 3 所示。

丝素蛋白的结晶形态可分为 Silk I 型和 Silk II 型 2 种晶体结构。Silk I 型是一种趋向于 α 螺旋的结构,而 Silk II 型则是一种趋向于反向平行 β 折叠链的结构^[11-13],丝素蛋白分子的构象和结晶形态在不同条件下也会有所改变。在蚕丝纤维中,Silk I 型和 Silk II 型 2 种晶体结构通常是同时存在的,且尽管 Silk II 型较 Silk I 型结构相对稳定,但是在一定的化学反应条件下这 2 种构象也可以相互转化。据文献 [3,14] 报道, Silk I 型结构的主要衍射特征峰分别在 2θ 为 12.2°(中强)、19.7°(强)、24.7°(中强)、28.2°(中强)、32.3°(弱)、36.8°(中弱)、40.1°(中弱)处;而 Silk II 型结构的主要衍射特征峰在 2θ 分别为 9.1°(中强)、18.9°(中强)和 20.7°(很强)、24.3°(弱)、39.7°(中弱)处。图 3 中的 XRD 谱线经过分峰拟合处理后可以清楚地看到鲜茧生丝在 2θ 为 11.1°、17.1°、20.6°、25.3°、29.6°、34.2°和 38.2°处存在衍射吸收峰,

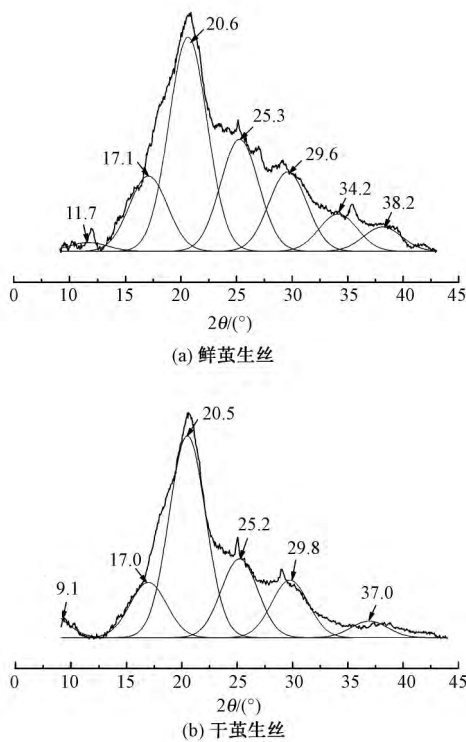


图3 鲜茧生丝和干茧生丝的XRD谱图
Fig.3 XRD spectra of fresh cocoon silk (a)
and dry cocoon silk (b)

干茧丝则在 9.1°、17.0°、20.5°、25.2°、29.8° 和 37.0° 处存在衍射吸收峰,二者在 20.6° 左右的衍射吸收峰均有很高的峰值,该特征峰与 Silk II 型结构的特征衍射吸收峰相对应。这表明鲜茧丝与干茧丝蛋白中同时存在 α 螺旋结构和 β 折叠结构,且以 Silk II 型(β 折叠结构)的晶体结构为主^[15]。根据图中曲线计算得到鲜茧丝结晶度为 38.85%,干茧丝结晶度为 47.04%。这表明鲜茧生丝的结晶度略低于干茧生丝,因此可通过 2 种生丝纤维的结晶度来辅助判定其鲜干茧丝性质。但 2 种生丝纤维的结晶度相差值不稳定,所以不能仅通过结晶度来区分。

2.4 生丝的热性能分析

生丝热分解反应的质量损失过程主要分为 3 个阶段,如图 4 所示。鲜茧生丝和干茧生丝的第 1 个质量损失阶段是温度从室温升到 125 °C 的阶段,在该阶段鲜茧生丝和干茧生丝的质量减少分别为 10% 和 8% 左右,且微商热质量损失在 63 °C 左右达到峰值,此时 2 种生丝的热分解曲线趋势基本一致,但鲜茧生丝的质量减少速率略高于干茧生丝,这是因为此阶段主要对应于生丝纤维中自由水、结合水以及纤维表面小分子有机溶剂等的挥发,鲜茧生丝在缫丝之前未经过高温烘干,因此纤维中存在较多的自由水和结合水。在第 2 质量损失阶段 2 种生丝

纤维分解速率最快,其从 200 °C 开始逐渐发生质量损失,并在 305.5 °C 达到峰值,该阶段终止温度约为 450 °C,因此鲜茧生丝和干茧生丝在 200~450 °C 质量损失过程中其质量减少分别为 59% 和 57.5%,此时鲜茧生丝的质量损失速率略高于干茧生丝,其主要原因是该质量减少阶段对应着生丝纤维中氨基酸链的分解和结晶区的分裂^[16],最终导致纤维发生热分解。由上述 XRD 谱图可知,鲜茧生丝的结晶度低于干茧生丝,因此导致其质量减少速率略高于干茧生丝。第 3 质量损失阶段 2 种生丝纤维的 TGA 和 DTG 曲线基本一致,该阶段主要是纤维分子裂解和炭化阶段,此时鲜茧生丝和干茧生丝的最终质量减少约为 70% 和 69%。由此可以看出,鲜茧生丝和干茧生丝的热分解曲线尽管稍有不同,但其趋势基本一致,因此并不能通过热质量损失曲线来区分这 2 种生丝纤维。

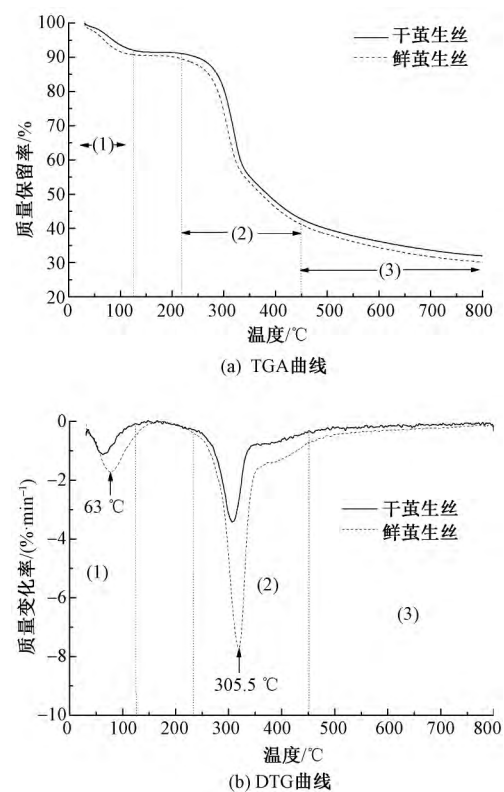


图4 鲜茧生丝和干茧生丝的热分析曲线
Fig.4 Thermal analysis curves of fresh cocoon silk and
dry cocoon silk. (a) TGA curves; (b) DTG curves

2.5 生丝的表面接触角比较

使用接触角测量仪测试了多组鲜茧生丝和干茧生丝对水介质的接触角,结果如图 5 和表 1 所示。

由图 5 和表 1 看出,干茧生丝的水接触角为 48°~53°,而鲜茧生丝的水接触角为 31°~39°,二者相差约 15°,表明鲜茧生丝比干茧生丝具有更好的

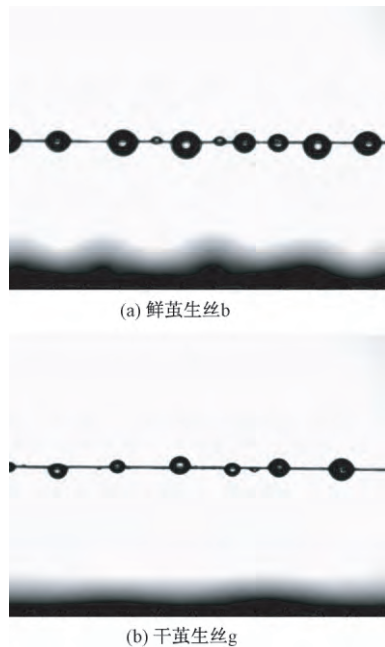


图 5 鲜茧生丝和干茧生丝的水接触角比较

Fig.5 Comparison on water contact angle of fresh cocoon raw silk b (a) and dry cocoon raw silk g (b)

表 1 2 种生丝纤维的水接触角比较

Tab.1 Comparison on water contact angle of two kinds of raw silk (°)

样品编号	接触角	样品编号	接触角
鲜茧生丝 a	38.4	干茧生丝 e	50.5
鲜茧生丝 b	31.9	干茧生丝 f	49.8
鲜茧生丝 c	32.5	干茧生丝 g	53.0
鲜茧生丝 d	37.9	干茧生丝 h	48.7

亲水性能。这主要与鲜茧生丝中茧丝之间的缝隙较大以及表面相对粗糙有关。此外,干茧生丝在缫丝前经过高温烘茧,这会导致油脂从茧蛹外层溢出并被吸附到茧丝表面,使得干茧生丝表面的亲水性变差。

2.6 生丝鉴别方法的建立

根据 2 种生丝表面亲疏性能方面的差异,建立了测定生丝束在特定表面活性剂水溶液的沉降时间的方法,以有效地鉴别 2 种生丝。为更加显著地增加 2 种生丝在沉降时间上的差别以提高鉴别的准确性,本文考察了表面活性剂的性质、浓度以及生丝束样品中生丝根数对其沉降时间的影响。

2.6.1 表面活性剂种类对生丝沉降时间的影响

分别使用 2 种阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)与十二烷基磺酸钠(SDS)和 1 种非离子型表面活性剂聚氧乙烯辛基苯酚醚-10(OP-10),配制浓度均为 0.5 mmol/L 的水溶液,然后将 20 根生丝组成的 2 种生丝束样品分别放置于溶液表面并测定它们的沉降时间。结果表明:当 SDBS

存在时,鲜茧生丝的沉降时间为 17 s,干茧生丝的沉降时间则大于 600 s;当 SDS 存在时,鲜茧生丝和干茧生丝的沉降时间均大于 1 800 s;当 OP-10 存在时,鲜茧生丝的沉降时间为 34 s,干茧生丝的沉降时间则大于 150 s。

当使用 SDBS 时,2 种样品的沉降时间差别巨大,其中鲜茧生丝样品的沉降时间远小于干茧生丝,说明鲜茧生丝样品更易被 SDBS 水溶液润湿和浸透,表 1 也已证明鲜茧生丝比干茧生丝具有更好的亲水性能。而当使用 SDS 时,2 种样品的沉降时间都很长,无法用来鉴别 2 种生丝束样品。当使用 OP-10 时,尽管 2 种样品的沉降时间也有显著差别;但是远不如使用 SDBS 时 2 种样品的沉降时间差别大,因此,有必要进一步研究 SDBS 浓度对沉降时间的影响,以获得最佳实验条件。

2.6.2 SDBS 浓度对生丝沉降时间的影响

为考察 SDBS 浓度对 2 种生丝沉降时间的影响,首先配制不同浓度的 SDBS 水溶液,然后将不同数量生丝构成的生丝束样品分别放置于溶液表面并测定它们的沉降时间,结果见表 2。

从表 2 看出:当水中未添加 SDBS 时,2 种样品在 600 s 内均未出现沉降现象;当溶液中 SDBS 浓度为 0.50、1.0 mmol/L 时,鲜茧生丝样品的沉降时间均在 50 s 以内,而干茧生丝样品的沉降时间均已超过 600 s;当其浓度增加至 2.5 mmol/L 时,鲜茧生丝样品的沉降时间仍低于 50 s,干茧生丝样品中由 4~20 根生丝组成的其沉降时间仍超过 600 s,而超过 20 根生丝组成的 2 个样品的沉降时间缩短显著,尤其是由 36 根生丝组成样品的沉降时间仅为 53 s,已接近由相同根数鲜茧生丝组成样品的沉降时间(49 s);当其浓度为 3.50~5.0 mmol/L 时,鲜茧生丝样品的沉降时间并未发生显著变化,而干茧生丝样品的沉降时间随着样品中生丝根数的增加而逐渐下降,但是未超过相应鲜茧生丝样品的沉降时间。这说明水溶液中 SDBS 的添加对 2 种生丝样品的沉降时间具有显著影响。对于鲜茧生丝样品,较低浓度(0.50、1.0 mmol/L)的 SDBS 就会导致其沉降时间明显下降,而 SDBS 浓度的提高并未引起其沉降时间显著缩短。对于鲜茧生丝样品,低浓度(0.50、1.0 mmol/L)的 SDBS 不会导致其沉降时间发生显著降低,而 SDBS 浓度的提高则引起其高根数样品沉降时间显著变短,且这种趋势随着 SDBS 浓度的提高变得更加突出。导致这种现象的主要原因是鲜茧生丝比干茧生丝具有更好的亲水性能,其更易于被 SDBS 水溶液浸透而沉降;而干茧生丝表面亲水性较差,需要较高浓度的 SDBS 水溶液才能使其浸

表 2 2 种生丝束样品在不同浓度 SDBS 溶液中的沉降时间

Tab.2 Settling time of two kinds of raw silk in SDBS solutions with different concentrations

SDBS 浓度/ (mmol·L ⁻¹)	纤维根数	沉降时间/s		SDBS 浓度/ (mmol·L ⁻¹)	纤维根数	沉降时间/s	
		鲜茧生丝	干茧生丝			鲜茧生丝	干茧生丝
0	4	>600	>600	2.5	4	45	>600
	12	>600	>600		12	49	>600
	20	>600	>600		20	19	>600
	28	>600	>600		28	22	285
	36	>600	>600		36	49	53
0.5	4	42	>600	3.5	4	46	>600
	12	46	>600		12	35	>600
	20	17	>600		20	22	352
	28	13	>600		28	38	114
	36	36	>600		36	43	51
1.0	4	41	>600	5.0	4	62	>600
	12	45	>600		12	32	78
	20	18	>600		20	27	67
	28	16	>600		28	47	52
	36	40	>600		36	27	50

透而降沉。此外,鲜茧生丝样品的根数对其沉降时间的影响并没有明显的规律性,当其根数为 20 时样品的沉降时间通常最短。与其不同的是,随着干茧生丝样品根数的增加,其沉降时间逐渐变短,尤其在 SDBS 浓度提高时这种变化趋势更显著,这种差异仍然与 2 种生丝表面亲水性不同有关。

根据上述 2 种生丝样品表面亲水性的差异以及表面活性剂性质和浓度的影响作用结果,能够建立一种基于二者在特定浓度 SDBS 水溶液中沉降时间的有效鉴别方法,其中建议 SDBS 浓度为 0.50~1.0 mmol/L 样品根数不多于 20 根,这是因为在此条件下 2 种样品沉降时间的差异最大,提高了鉴别方法的准确性。通常在此条件下,沉降时间大于 600 s 的样品被认定为干茧生丝,否则为鲜茧生丝。

2.7 生丝鉴别方法的验证

从生丝生产企业收集 26 种商品化生丝样品(鲜茧生丝和干茧生丝各 13 种),首先对其进行前处理,然后采用上述方法测定它们的沉降时间,并根据实验结果进行鲜茧、干茧的判定,结果如表 3 所示。

表 3 数据显示:所有鲜茧生丝样品的沉降时间相对较短,大多数不超过 100 s,其与实验结果相符的准确率达到 100%;而 10 种干茧生丝样品的沉降时间高于 600 s,3 种样品的沉降时间在 180~230 s 之间,其准确率接近 77%。值得说明的是,对于 3 种测试不准确的样品,其沉降时间明显长于鲜茧生丝样品,也可基本判断为干茧生丝样品;但是需要使用其他技术进一步考察。基于以上分析看出,采用此方法鉴别鲜茧生丝样品的准确性明显高于干茧生丝样品。

表 3 26 种商品化生丝样品的沉降时间

Tab.3 Settling time of 26 kinds of commercial raw silk

鲜茧 生丝编号	时间/ s	判定	准确性	干茧 生丝编号	时间/ s	判定	准确性
1	21	鲜茧	是	1	>600	干茧	是
2	46	鲜茧	是	2	>600	干茧	是
3	122	鲜茧	是	3	>600	干茧	是
4	68	鲜茧	是	4	215	鲜茧	否
5	146	鲜茧	是	5	>600	干茧	是
6	69	鲜茧	是	6	>600	干茧	是
7	43	鲜茧	是	7	>600	干茧	是
8	19	鲜茧	是	8	>600	干茧	是
9	46	鲜茧	是	9	187	鲜茧	否
10	72	鲜茧	是	10	>600	干茧	是
11	115	鲜茧	是	11	>600	干茧	是
12	132	鲜茧	是	12	226	鲜茧	否
13	154	鲜茧	是	13	>600	干茧	是

3 结 论

1) 鲜茧生丝的表面形貌与干茧生丝相比,前者的表面颗粒较多且茧丝之间空隙也较大。鲜茧生丝和干茧生丝大分子二级构象主要为 β 折叠构象,鲜茧生丝的结晶度略低于干茧生丝。鲜茧生丝和干茧生丝的热分解曲线尽管稍有不同但其趋势基本一致。

2) 鲜茧生丝比干茧生丝具有更好的亲水性能,二者水接触角相差约 15°。根据 2 种生丝表面亲疏性能方面的差异,建立了测定生丝束在特定表面活性剂水溶液的沉降时间的方法以有效地鉴别 2 种生丝。最终确定该方法的最佳工艺参数:测试液中十二烷基苯磺酸钠的浓度为 0.5~1.0 mmol/L,捆扎的纤维根数在 20 以内。采用该方法对 26 种鲜茧生丝

和干茧生丝样品进行鉴别验证,其鉴别鲜茧生丝的准确率能达到 100%,鉴别干茧生丝的准确率达到 77%。

FZXB

参考文献:

- [1] 陈文兴,傅雅琴. 蚕丝加工工程[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2013: 22-23.
CHEN Wenxing, FU Yaqin. Silk Processing Engineering [M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2013: 22-23.
- [2] 龙辉,罗志祥,谢钧,等. 广西鲜茧缫丝现状分析[J]. 中国纤检, 2014(15): 24-27.
LONG Hui, LUO Zhixiang, XIE Jun, et al. Analysis of Guangxi fresh cocoon silk reeling situation [J]. China Fiber Inspection, 2014(15): 24-27.
- [3] 黄继伟,洪基武,林海涛,等. 鲜茧缫生丝与干茧缫生丝的性能对比[J]. 丝绸, 2013, 50(11): 28-32.
HUANG Jiwei, HONG Jiwu, LIN Haitao, et al. Contrast on properties of the fresh cocoon silk and the dried cocoon silk [J]. Journal of Silk, 2013, 50(11): 28-32.
- [4] 章琪超,江文斌,傅雅琴. 鲜茧生丝与干茧生丝的结构性能差异研究[J]. 现代纺织技术, 2015, 23(1): 1-5.
ZHANG Qichao, JIANG Wenbin, FU Yaqin. Research on difference of fresh cocoon raw silk and dried cocoon raw silk in structure and performance [J]. Advanced Textile Technology, 2015, 23(1): 1-5.
- [5] 乔铁军,王仑,张秀琍,等. 干茧丝与鲜茧丝抱合指标的差异性实验与分析[J]. 丝绸, 2009(10): 32-33.
QIAO Tiejun, WANG Lun, ZHANG Xiuli, et al. The cohesive force difference experiment and analysis between drying-cocoon silk and fresh-cocoon silk [J]. Journal of Silk, 2009(10): 32-33.
- [6] 王聪磊. 鲜茧生丝的微量组分及焙烘影响初探[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017: 23-25.
WANG Conglei. Preliminary study on the compositions and effect of baking treatment on trace components of fresh reeling silk [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2017: 23-25.
- [7] FREDDI G, TSUKADA M, BERETTA S. Structure and physical properties of silk fibroin/polyacrylamide blend films [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 71(10): 1563-1571.
- [8] LU Q, ZHANG B, LI M, et al. Degradation mechanism and control of silk fibroin [J]. Biomacromolecules, 2011, 12(4): 1080-1086.
- [9] 谢孟峡,刘媛. 红外光谱酰胺Ⅲ带用于蛋白质二级结构的测定研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(2): 226-231.
XIE Mengxia, LIU Yuan. Studies on amide III infrared bands for the secondary structure determination of proteins [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2003, 24(2): 226-231.
- [10] HERMANS P H, WEIDINGER A. Quantitative investigation of the X-ray diffraction picture of some typical rayon specimens: part I [J]. Textile Research Journal, 1961, 31(6): 558-571.
- [11] LING S, QI Z, KNIGHT D P, et al. Synchrotron FTIR microspectroscopy of single natural silk fibers [J]. Biomacromolecules, 2011, 12(9): 3344-3349.
- [12] LOTZ B, COLONNA C F. The chemical structure and the crystalline structures of Bombyx mori silk fibroin [J]. Biochimie, 1979, 61(2): 205-14.
- [13] KOMATSU K. Chemistry and structure of silk [J]. Japan Agricultural Research Quarterly, 1979, 13: 64-72.
- [14] LU Q, HU X, WANG X, et al. Water-insoluble silk films with silk I structure [J]. Acta-biomaterialia, 2010, 6(4): 1380-1387.
- [15] RUSA C C, BRIDGES C, HA S W, et al. Conformational changes induced in bombyx mori silk fibroin by cyclodextrin inclusion complexation [J]. Macromolecules, 2005, 38(13): 5640-5646.
- [16] FREDDI G, TSUKADA M, BERETTA S. Structure and physical properties of silk fibroin/polyacrylamide blend films [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 71(10): 1563-1571.