

桑蚕丝纤维低温处理后结构及活性染料染色

孙浪涛

(闽南理工学院 服装与艺术设计系, 福建 石狮 362700)

摘要:在回潮率为40%, 冷冻时间为24 h, 冷冻温度为-86~-10 ℃的条件对普通脱胶桑蚕丝纤维进行低温冷冻处理, 通过SEM测试、FT-IR测试及XRD测试探讨了桑蚕丝纤维前低温冷冻处理前后结构变化, 并对低温冷冻处理后桑蚕丝纤维进行力学性能测试。采用兰纳素蓝3G染料对处理前后桑蚕丝纤维进行染色, 并进行染色性能测试。结果表明, 低温冷冻处理后纤维表面出现明显的孔洞、裂痕结构; 低温冷冻处理后的蚕丝蛋白结构仍以 β -折叠结构为主, 无规线团结构及 α -螺旋结构有向更稳定结构转变的趋势; 低温冷冻处理后桑蚕丝纤维仍以silk II型结晶结构为主; 低温冷冻处理后纤维的断裂强力有所下降, 但伸长率明显提高; 采用兰纳素蓝3G染料染色, 上染率、固着率及总固着率均有所提高, 染料的利用率大大提高。

关键词:桑蚕丝; 低温冷冻处理; β -折叠结构; 结晶度; 活性染料; 染色

中图分类号: TS 193.63+2

文献标志码: A

文章编号: 1000-4033(2014)11-0042-05

Structural Study of Mulberry Silk Fiber with Low Temperature Treatment and Its Reactive Dyeing

Sun Langtao

(Minnan University of Science and Technology, Department of Garment and Art Design, Shishi, Fujian 362700, China)

Abstract: Ordinary degummed mulberry silk fiber was treated at low temperature when moisture regain was 40%, freezing time was 24 h, and freezing temperature was -86~-10 ℃. The structure of mulberry silk after low temperature treatment was discussed by SEM test, FT-IR test and XRD test, and its mechanical property was also tested. Lanazol blue 3G dyes was used to dye mulberry silk after treatment, and the dyeing property was also tested. The results show that fiber surface appears obvious holes and crack structure after low temperature treatment; Mulberry silk is still with β -sheet structure, mulberry silk fiber is still with silk type II crystallized structure after low temperature treatment; the breaking strength of mulberry silk fiber after low temperature treatment declines, but the elongation significantly improves; the dye up-take, fixation rate and the total fixation rate all improve, and the utilization of dyes greatly improves.

Key words: Mulberry Silk; Low Temperature Freezing Treatment; β -sheet Structure; Crystallinity; Reactive Dyes; Dyeing

桑蚕丝属蛋白质类纤维材料, 是高级的纺织原料, 被誉为“纤维皇后”。丝绸织物染色时染料大多采用弱酸性染料、中性染料和直接染料, 织物耐湿摩擦色牢度和耐洗色牢度较差, 染色能耗大, 成本较高, 且纤维在高温酸性染浴中长时间作用, 易引起大分子水解和断裂,

造成灰伤病疵^[1]。而采用活性染料染色时, 染料可以与纤维以共价键结合, 形成“纤维—染料”有色化合物, 且染色后得到的丝制品耐洗色牢度和耐摩擦色牢度较好, 但染料利用率不高, 一般只有 60%~70%^[2]。因此, 采用活性染料染丝制品时应设法提高染料的利用率。目前, 关

于蚕丝物理改性已有所研究^[3-7], 而通过低温冷冻技术处理普通脱胶桑蚕丝纤维, 并研究纤维染色效果的资料仍不多见。本试验采用低温冷冻技术处理桑蚕丝纤维, 并采用活性染料兰纳素蓝 3G 染料对桑蚕丝纤维染色, 对比低温冷冻处理前后纤维结构及染色性能。

作者简介: 孙浪涛(1986—), 男, 助教, 硕士。主要从事纺织材料方面的研究。

1 试验

1.1 试验材料及仪器

材料:脱胶桑蚕丝。

染化料:兰纳素蓝 3G 染料;元明粉、阿白格(匀染剂)、纯碱、净洗剂 209。

仪器:DW-HL328 超低温冷冻储存箱(中科美菱低温科技有限责任公司),Y802A 烘箱(常州纺织仪器厂),FYL-YS-100LL 恒温箱(北京福音电器有限公司),MDF-436 低温保存箱,DK-98-II A 恒温水浴锅(天津市泰斯特仪器有限公司),KYKY-2800B 型扫描电子显微镜(北京中科科仪股份有限公司),Nicolet 6700N 型红外光谱仪(美国 Nicolet 仪器公司),X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司),YG001N 型电子单纤维强力仪(南通宏大实验仪器有限公司),UV-1600 紫外可见分光光度计(北京雷利分析仪器公司),SF300 型思维士计算机测色仪(思维士科技公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 低温冷冻处理

对桑蚕丝纤维进行预调湿处理,使纤维回潮率达到 40%,平衡 24 h 后进行冷冻试验,冷冻时间为 48 h,冷冻温度分别选择-10℃、-20℃、-35℃、-50℃、-65℃、-86℃,冷冻结束后室温平衡 24 h 备用。

1.2.2 染色

染色工艺处方及条件:

兰纳素蓝 3G 染料	2%
匀染剂阿白格	1%
元明粉	10 g/L
纯碱	20 g/L
pH 值	8
浴比	1:50

染色工艺曲线如图 1 所示。

后处理工艺处方及条件:

净洗剂 209	2 g/L
---------	-------

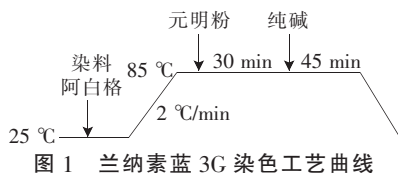


图 1 兰纳素蓝 3G 染色工艺曲线

浴比	1:50
皂洗温度	90℃
处理时间	10 min

1.3 测试方法

1.3.1 SEM 测试

采用 KYKY-2800B 型扫描电子显微镜,在温度为 20℃,相对湿度为 65%,扫描电压 20 kV,放大 2 000 倍的条件下测试。

1.3.2 FT-IR 测试

采用 Nicolet 6700N 型红外光谱仪,测量波数范围为 500~3 000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,每个样品扫描 16 次。

1.3.3 XRD 测试

采用 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪,CuK α 射线,X 光管的电压 40 kV,电流 35 mA,扫描速度 2 ($^{\circ}$)/min,扫描范围 2θ 为 $5^{\circ}\sim 45^{\circ}$ 。

1.3.4 力学性能测试

采用 YG001N 型电子单纤维强力仪,隔距长度为 20 mm,拉伸速度为 20 mm/min,每组试样重复测试 50 次。

1.3.5 染色性能测试

上染率(E)采用 UV-1600 紫外可见分光光度计测定。

K/S 值采用 SF300 型思维士计算机测色仪,测试孔选用 LAV,测试 6 次。

固着率(F)采用 SF300 型思维士计算机测色仪测定皂煮前后桑蚕丝的 K/S 值,按公式(1)计算。

$$F = \frac{(K/S)_1}{(K/S)_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: F 为固着率,%; $(K/S)_0$ 为皂煮前试样的 K/S 值; $(K/S)_1$ 为皂煮后试样的 K/S 值。

总固着率(TFE)表示与纤维键合的染料量占投到染浴中的染料总量的百分比,按公式(2)计算。

$$TFE = E \times F \times 100\% \quad (2)$$

式中: TFE 为总固着率,%; E 为上染率,%; F 为固着率,%。

2 结果与讨论

2.1 SEM 测试

桑蚕丝纤维表面结构如图 2 所示。

由图 2 可知,在放大倍数为 2 000 倍时,普通脱胶桑蚕丝纤维表面较光滑,而对纤维调湿后低温冷冻处理,随着冷冻温度的下降,纤维表面结构变化较明显,在纤维

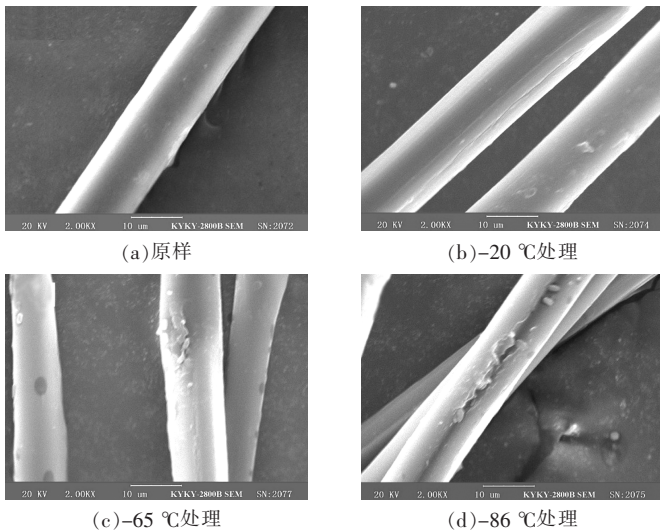
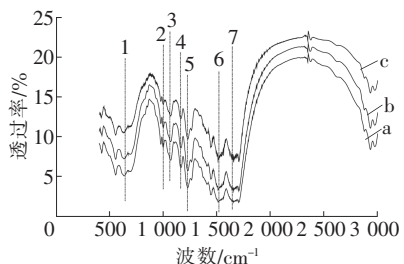


图 2 桑蚕丝纤维 SEM 照片

表面出现明显的孔洞和裂痕结构。分析原因是调湿后对纤维进行冷冻,当温度过低时,纤维内的链节、链段等运动单元被“冻结”,而在低温条件下水分冰晶化后体积膨胀,对纤维产生膨胀压力,使纤维原有规整结构遭到破坏,冷冻结束后回复到常温状态,纤维中多余的水分蒸发,而水分冰晶化时产生的孔洞、裂痕结构被保留下来。

2.2 FT-IR 测试

试样的 FT-IR 图如图 3 所示,图 3 中 1~7 表示纤维红外光谱特征峰 1~7,纤维试样的红外光谱特征峰值如表 1 所示。



a.原样;b.-20 °C处理试样;c.-86 °C处理试样。

图 3 桑蚕丝纤维红外光谱图

由表 1 可知,蚕丝蛋白构象主要以 β -折叠结构为主,也包含部分 α -螺旋和无规线团结构。通过对比处理前后纤维的红外光谱吸收特征峰可知,纤维经超低温冷冻处理后仍以 β -折叠结构为主,且处理前后纤维的红外光谱特征峰值变化不大,这表明桑蚕丝纤维经低温冷冻处理后,纤维中并没有新的功能性基团或化学结构生成,低温冷冻处理对纤维主体化学结构的影响不明显。通过对试样红外光谱特征峰 1 分析发现,在 648 cm^{-1} 附近为蚕丝蛋白无规线团结构,经低温冷冻处理后纤维的红外光谱特征峰向短波方向移动,这表明桑蚕丝中无规线团结构有向 α -螺旋结构转变的趋势。而对红外光谱特征峰 7 观察发现,在 1654 cm^{-1} 附近为蚕丝蛋白 α -螺旋结构,此特

表 1 处理前后桑蚕丝纤维的红外光谱特征峰值 cm^{-1}

酰胺基	原样	-20 °C	-86 °C
酰胺 I	1 654.96(α)	1 655.99(α)	1 656.56(α)
酰胺 II	1 508.72(β)	1 508.69(β)	1 508.71(β)
酰胺 III	1 227.71(β)	1 226.88(β)	1 228.03(β)
	1 161.49(β)	1 160.95(β)	1 159.21(β)
酰胺 IV	1 066.74(β)	1 066.57(β)	1 068.15(β)
	997.06(β)	996.83(β)	995.13(β)
酰胺 V	648.70(无)	647.09(无)	647.29(无)

注:“ α ”表示 α -螺旋结构;“ β ”表示 β -折叠结构或者 β -转角结构;“无”表示无规线团结构。

征峰向长波方向移动,这表明纤维中的 α -螺旋结构有向 β 型结构转变的趋势。产生这种结构转变趋势的原因可能是纤维在低温处理前调湿或冷冻结束后冰晶融化,都使纤维具有较高的含水率,水分主要进入纤维无定形区,使纤维在分子链内及分子链间产生氢键的可能性增大,而蚕丝蛋白 α -螺旋结构是由分子链内氢键引起的,分子链间氢键则引起纤维 β -折叠结构,因此纤维中氢键的增加有可能引起蚕丝蛋白无规线团及 α -螺旋结构向更稳定结构转变。另外,冷冻结束后回复到常温状态,此时的纤维大分子获得能量使大分子运动加速,蚕丝蛋白大分子价键结构重建,在重建过程中可能有部分无规线团及 α -螺旋结构发生转变。这些因素都使得蚕丝蛋白构象向更稳定结构变化,使蚕丝纤维内部大分子结构变得更加规整^[8]。

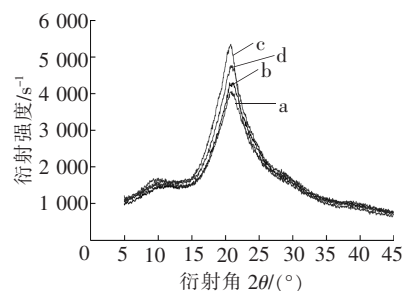
2.3 XRD 测试

纤维试样在 2θ 为 $5^\circ\sim 45^\circ$ 范围内经 X 射线衍射仪扫描后得到 X 射线衍射图谱,如图 4 所示。

结晶指数可根据 Segal 公式计算,如公式(3)所示。

$$CI = \frac{I_{21} - I_{13}}{I_{21}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:CI 为结晶指数,%; I_{21} 为曲线在 $2\theta=21^\circ$ 左右的最大衍射强度; I_{13} 为曲线在 $2\theta=13^\circ$ 左右峰谷的衍射



a.原样;b.-20 °C处理试样;c.-86 °C处理试样;d.-65 °C处理试样。

图 4 桑蚕丝纤维 X 射线衍射图

强度。

根据公式(3)分析桑蚕丝纤维的 X 射线衍射图谱,可得纤维的结晶情况如表 2 所示。

表 2 桑蚕丝纤维结晶情况测试结果

试样	I_{21}/S^{-1}	I_{13}/S^{-1}	CI/%
原样	4 322.81	1 469.72	66.00
-20 °C	5 357.84	1 542.54	71.21
-65 °C	4 075.83	1 422.57	65.10
-86 °C	4 818.47	1 568.22	67.45

由图 4 可知,纤维在衍射角 $2\theta=10^\circ$ 附近有弱衍射峰,而在 $2\theta=21^\circ$ 附近有强衍射峰,这两个峰均属于 silk II 型结晶结构,而其他弱特征峰在图中不明显,这表明低温冷冻处理后蚕丝纤维仍以 silk II 型结晶结构为主。经低温冷冻处理后,纤维的 X 射线衍射特征峰会有提高的趋势,表明低温冷冻处理会使桑蚕丝纤维其他结构向更稳定的 Silk II 型结晶结构转变。分析原因可能是由于低温冷冻结束后回

复常温,纤维体积回缩,大分子获得能量运动加速,断裂的蛋白质大分子价键结构重建^[8]。由 FT-IR 分析可知纤维中会有无规线团结构及 α -螺旋结构向更稳定的结构转变,使纤维中的其他结晶结构产生向更稳定结晶结构转变的趋势。但并非所有试样的结晶结构都发生如此转变,这是因为低温冷冻处理时水分膨胀,产生的膨胀压力破坏了蚕丝内部原有的规整结构,纤维中非结晶部分占得比例增多,导致桑蚕丝衍射曲线降低。

由表 2 可知,蚕丝纤维经低温冷冻处理后, -20℃ 及 -86℃ 下的纤维的结晶程度都有所提高,表明低温冷冻处理使桑蚕丝内部结构变得更加规整。产生这种现象的原因可能是由于纤维吸湿主要发生在无定形区及结晶区表面,纤维中的氢键引起无规线团结构及 α -螺旋结构向 β -折叠结构转变,而这种转变使纤维变得更加稳定、规整。另外,纤维上的水分冰晶化时体积膨胀,使蛋白大分子在“冻孔”周围挤压变形,而这种“冻孔”周围的结构变形使纤维局部结构变得紧密,纤维结晶程度有可能提高。由分析可知,纤维结晶程度变化既受大分子价键结构重建的影响,又有水分子冰晶化产生膨胀压力的作用。因此,经低温冷冻处理后桑蚕丝丝素的结晶程度变化是由以上两种因素共同作用的,冷冻处理条件不同,获得纤维的结晶程度也有所不同。

2.4 力学性能测试

低温冷冻后桑蚕丝纤维的断裂强力及伸长率的保持率如图 5 所示。

由图 5 可知,经低温冷冻处理后纤维的断裂强力有所下降,约在 13% 以内,而在温度高于 -75℃ 时,伸长率高于普通脱胶桑蚕丝纤维

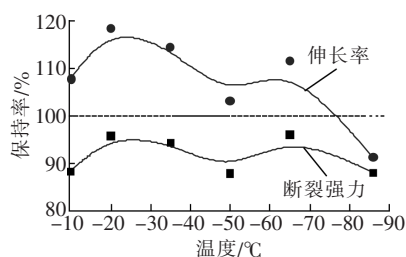


图 5 桑蚕丝纤维的力学性能

伸长率,可达 18%,分析原因是低温冷冻处理后水分子进入纤维内部,弱化了丝素蛋白肽链之间的结合力,且水分冰晶化时对纤维内部结构产生破坏,使大分子链间出现相对滑移现象,甚至大分子化学键错位、断裂,致使纤维强力下降,而伸长率在一定程度上提高。但随着温度的降低,伸长率呈下降趋势,分析原因是水分冰晶化时产生的膨胀压力使材料结构变得紧密,且断裂强力有所下降,最终使蚕丝纤维伸长率呈下降趋势。

2.5 染色性能测试

按 1.2.2 工艺对处理前后桑蚕丝纤维进行染色,测得各试样的上染率曲线如图 6 所示。

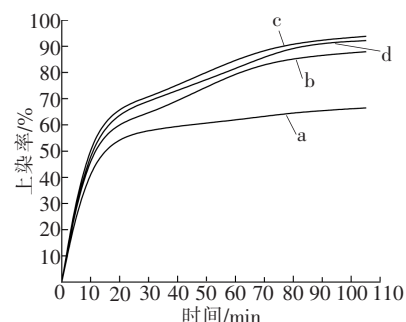


图 6 兰纳素蓝 3G 的上染率曲线

桑蚕丝纤维的分子结构中既含有酸性基团 ($-\text{COOH}$), 又含有碱性基团, 纤维大分子表现两性性质。采用兰纳素蓝 3G 染料在碱性环境下染色时, 蚕丝蛋白中的氨基和羧基氧负离子与染料分子中的活性基团发生加成和取代反应, 最终以共价键形式结合。染浴中加入

碱, 既有利于纤维大分子中 $-\text{NH}_2$ 的存在, 又有利于 $-\text{OH}$ 电离成氧负离子, 从而提高了染料的共价固着率。由图 6 可以看出, 经低温冷冻处理后纤维的上染率明显高于未处理纤维, 上染率最高可提高 27% 左右。产生这种现象的原因是桑蚕丝经低温冷冻处理后, 纤维内部裂隙、孔洞增多, 且纤维比表面积增大, 有利于染料的吸附作用, 致使染料上染率提高。对于图 6 而言, 在染色前 20 min, 未处理桑蚕丝的上染速率低于处理后的纤维, 而这一阶段纤维染色主要靠吸附作用, 再次证明了低温冷冻处理有助于纤维吸附性能的提高。此外, 未处理纤维在染色 20 min 后, 随着染色时间的延长染料上染缓慢, 虽然纤维在水中发生溶胀, 染料可扩散到纤维内部空隙, 但染料的扩散程度低于处理后的纤维。

兰纳素蓝 3G 对处理前后桑蚕丝纤维染色性能如表 3 所示。

表 3 兰纳素蓝 3G 对处理前后桑蚕丝纤维染色性能

试样	E/%	K/S 值		F/%	TFE/%
		(K/S) ₀	(K/S) ₁		
原样	66.5	3.131	2.547	81.3	54.1
-20℃	88.0	3.917	3.700	94.5	83.1
-65℃	92.2	4.058	3.853	94.9	87.5
-86℃	93.8	4.139	3.946	95.3	89.4

由表 3 可知, 经低温冷冻处理后纤维的固着率有所提高, 最大可提高 14%, 表明纤维以共价键结合的染料量增多, 染色更加牢固。此外, 普通桑蚕丝的总固着率为 54.1%, 而处理后达到 83.1%~89.4%, 因此, 低温冷冻处理有利于提高染料的利用率。

3 结论

3.1 通过对普通脱胶桑蚕丝进行低温冷冻处理, 纤维表面会出现孔洞、裂痕结构现象, 其明显程度随

冷冻温度下降而变得显著,且纤维上的这种结构变化呈局部现象。

3.2 纤维经低温冷冻处理后,蚕丝蛋白结构仍以 β -折叠结构为主,但蚕丝蛋白中无规线团结构及 α -螺旋结构有向更稳定结构转变的趋势。低温冷冻处理后蚕丝纤维仍以 silk II 型结晶结构为主,在 -20°C 及 -86°C 处理后,纤维的结晶程度有所提高,表明低温冷冻处理使桑蚕丝内部结构变得更加规整。

3.3 低温冷冻处理后,纤维的断裂强力有所下降,强力损伤在 13% 以内,但伸长率明显提高,可达 18%。

3.4 采用活性染料兰纳素蓝 3G 染色时,上染率最大可提高 27%,染料固着率最大可提高 14%,总固着率最大可提升 35%,染料的利用率大大提高。

参考文献

- [1]曾静伟,沈兰萍,奚柏君.再生蚕丝蛋白纤维的性能测试[J].丝绸,2009,(12):48-49.
- [2]郭常青.蚕丝织物活性染料染色性能研究[D].苏州大学,2007.
- [3]孙浪涛,张一心,张鹏飞.温度对蚕丝结构及性能的影响[J].毛纺科技,2013,41(3):61-63.
- [4]周静洁,林红,陈宇岳,等.热处理对桑蚕丝纤维结构与性能的影响[J].南通大学学报,2007(1):55-58.
- [5]李欢欢,博吉全.热处理对柞蚕丝蛋白二级结构的影响[J].丝绸,2011,11(11):8-11.
- [6]周岚,邵建中,郑今欢.特殊热处理对蚕丝丝素结构及其性能的影响[J].浙江工程学院学报,2004,21(2):81-85.
- [7]苏兆凤,左保齐.超低温冷冻真空干燥桑蚕丝的表面能测量研究[J].丝绸,2011,2(2):13-15.
- [8]高香芬.超低温冷冻真空复温处理后天然纤维结构性能及抗菌性研究[D].苏州大学,2010.

收稿日期 2014 年 4 月 21 日

高品质涂料色浆的7大特性

江绍栋

(中山市新力华涂料有限公司,广东 中山 528467)

中图分类号:TS 194.2

文献标志码:B

文章编号:1000-4033(2014)11-0046-01

目前,涂料色浆在印染领域的角色变得越来越重要,国内大多数印染企业逐渐认识到涂料色浆在印染领域中的加工优势及对整体生产效益的提升。高品质涂料色浆应具备如下特征。

1 生态环保

环保是指 REACH 法规及纺织生态理念指导下的生态问题,而非简单的环保指标说法,即所使用的涂料色浆在研发、制造、加工及应用过程中的整个产业链对生态及人类的健康不产生危害。

2 牢度特性

2.1 耐光色牢度

一些特殊品种的纺织品如泳衣面料、窗帘及室外装饰面料对耐光照的要求格外严格,这就要求在加工前就选择相应的耐光色牢度良好的色浆。

2.2 耐迁移性

迁移问题是有机颜料在高温湿热条件下,颜料晶体的不稳定而造成的升华现象。涂料色浆的耐迁移性直接可以判断出色浆的其他各项牢度,检测涂料色浆首先应测试其耐升华牢度的优异。

3 色浆黏度

高品质涂料色浆应具备高环保、高牢度、高浓度、高性价比、低黏度的特点。国内印染企业习惯认为色浆应该是黏稠状,对于低

黏度高品质色浆,误认为色浆的浓度不够或含固量很低。其实,高品质涂料色浆的生产企业选择分散性能优异的分散剂来分散颜料,使同样分量的分散剂能分散更多的颜料,整个活性体系更加稳定,黏度更低,流变性更好,浓度可以做到更高。

4 颗粒细度

涂料色浆的最佳粒径范围应为 400~700 nm。

5 着色力

着色力与色浆的颗粒细度有着非常密切的联系。单位质量的色浆,其颗粒越细,表面积越大,在单位面积内的堆积层次就越多,反射率越高,表现出的颜色就越具深度和鲜艳度。

6 批次的稳定性

批次的稳定性是一个品牌能否长期在市场存活的关键,印染企业除了对色浆的环保及牢度特性等有要求外,批次的稳定性被看做是能否长期合作的前提。

7 性价比

高品质的涂料色浆比普通涂料色浆贵,这主要是由研发成本、宣传推广、原材料的选购、设备投入、品质检测与监控以及包装运输方面所决定。但是,相对而言,其性价比较高。

收稿日期 2014 年 6 月 14 日