

# 真丝织物的热泛黄脆化研究

李 茂 松

(浙江丝绸工学院)

**【摘要】** 本文用干热处理炼白真丝织物, 试验结果表明: 在175℃以上, 织物的热泛黄与热脆化均随时间增长发生明显变化。通过氨基酸分析, X射线衍射, 红外吸收光谱分析及电镜观察摄影, 探讨了热泛黄脆化机理, 结果表明: 羟基氨基酸的热分解是热泛黄的主要原因, 而丝素分子链的断裂及分子间氢键的破坏是热脆化的基本原因。

## 一、实 验

### 1. 实验材料

实验材料为炼白真丝电力纺, 经纬丝原料用未经助剂浸泡处理的自动缫生丝, 各小块试样尺寸取50毫米(纬向)×200毫米(经向)。

### 2. 干热处理试样制备

用自动恒温烘箱作干热处理, 处理温度为105、140、175和210℃, 处理时每隔1小时为一试验点, 各试验点的试样数量均为8小块。

### 3. 泛黄测定

用SM-4-2型色差仪测定黄度 $YI$ , 主机测试孔径为12毫米, 每块试样测上中下三点, 每组八块, 以各组的算术平均值作为各试验点的测定值。黄度公式:  $YI = 100(1.28X - 1.06Z)/Y$ 。

### 4. 光泽测定

用UGV-5K型变角光泽计测定, 测定孔径为45毫米、入射角45°、受光角45°, 试样用泛黄测定后的各组样绸, 试验点及样本容量同泛黄测定, 测得镜面光泽度。

### 5. 氨基酸含量分析

在日立853-50型氨基酸自动分析仪上进行。

### 6. 结晶度测定

用日产理学2037型X射线衍射仪测定。

### 7. 红外吸收光谱测定

在PE599型红外分光光度计上进行。

### 8. 扫描电镜观察摄影

用离子溅射法制备样品, 再由S-450型扫描电镜(最高分辨率60Å), 在3000~10000倍率下观察样品并摄影。

### 9. 织物强伸度测定

试样在 $21 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $65 \pm 3\% \text{RH}$ 下平衡24小时后, 用DCS-500型电子强力仪测织物绝对强力和断裂伸长, 试条宽50毫米、夹持长10毫米, 拉伸速度20毫米/分, 各试验点样本容量均为20。

## 二、热泛黄

### 1. 热泛黄与温度时间的关系

在不同温度下, 干热处理试样随着时间增长, 织物会逐渐变黄加深, 称之为热泛黄。从广义说, 热泛黄概念应包括湿热条件或存在其他介质条件下的泛黄问题, 本文仅讨论干热空气条件下的热泛黄问题。

由实验知, 在105℃条件下试样经16小时处理后, 用肉眼尚难觉察其颜色变化; 在140℃下黄变也不明显, 经4小时处理后, 能察觉织物的微弱黄变; 当温度升至175℃, 处理1小时后, 试样呈现明显的黄变, 经8小时处理后颜色加深为黄褐色; 在210℃下经8小时处理后, 黄变剧烈, 试样变成黑褐色。上述

收稿日期: 1989年5月30日。

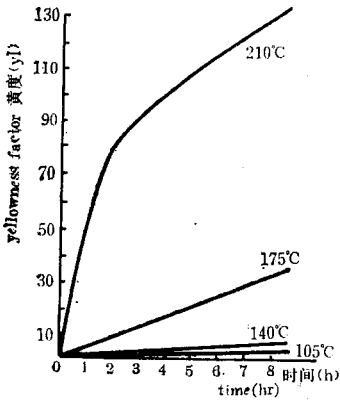


图 1 不同温度下织物黄度与时间的关系

Fig. 1 The relationship between fabric yellowness factor and time under different temperature

性函数关系, 210°C 下二者呈乘幂函数关系。不难发现, 140°C 以下织物黄度变化很小, 当处理温度在 175°C 时, 黄度开始迅速变化, 经 1 小时处理后织物黄度即为 140°C 下处理 4 小时后的 2 倍; 而在 210°C 织物黄变则更为剧烈, 处理 1 小时后黄度为 140°C 下处理 4 小时后的 28 倍。由此可知, 在 175°C 以上, 织物将发生明显黄变。

### 2. 热泛黄机理

热泛黄是一种热性质, 是纤维内部结构在一定的温度与时间条件下发生热反应的外部反映。蚕丝的所谓玻璃化温度, 一般为 173°~185°C, 在玻璃化温度以上, 原处于位能较低位置上作振动的链节、侧基, 随着温度的升高, 一方面分子的动能增加, 使运动强化; 同时由于热膨胀, 增加了纤维内部“空穴”, 提供了链节活动的周转余地, 也就是说丝素大分子链段在玻璃化温度以上处于运动状态。由于链段的活动, 分子间结合力大为削弱, 这就为热化学反应提供了极为有利条件, 当某些氨基酸在热的作用下, 生成发色共轭双键时, 纤维就黄变。不难理解, 175°C 以上正处于玻璃化温度以上, 因此也可以认为, 在玻璃化温度以下织

用肉眼定性判断织物颜色的变化, 简单易行, 但难于确切表达黄变的程度。为此, 将色差仪测得的黄度值进行计算机处理, 建立不同温度下织物黄度与时间的关系曲线, 其结果如图 1 所示。在 105~175°C 黄度与时间呈线

物泛黄不明显, 玻璃化温度以上, 温度愈高, 黄变愈明显。

热泛黄反应机理问题, 至今有两种不同的见解。研究较早的桑原昂、加藤·荻原引用了光泛黄机理, 认为热泛黄是一些氨基酸的热氧化分解所致, 国内也有过类似报道<sup>[1]</sup>。另一些报道, 则认为热泛黄是一种热分解作用。1965 年, Jaowski 和 Speakman 探讨过羊毛热泛黄与有关氨基酸关系问题, 提出了丝氨酸、苏氨酸这二种羟基氨基酸在热的作用下, 可生成脱氧丙氨酸(α-氨基丙烯酸), 形成发色共轭双键 C=C, 使羊毛泛黄。

丝绸的热泛黄机理与光泛黄是不同的, 笔者认为热分解泛黄作用之说较为合理, 氨基酸含量分析结果表明, 同时间(6 小时)不同温度以及同温度(175°C)不同时间处理试样后, 按氨基酸损失的大小顺序为碱性氨基酸>羟基氨基酸>非极性氨基酸, 酸性氨基酸则几乎没有变化。碱性氨基酸易发生脱氨作用<sup>[2]</sup>, 在 175°C 以上, 氨气释放量明显增加, 导致碱性氨基酸含量迅速减少, 一般认为这与热脆化关系密切, 但与热泛黄关系不大。羟基氨基酸含量的下降与热泛黄关系密切, 在 210°C 下经 6 小时处理, 丝氨酸苏氨酸酪氨酸含量损失均在 35% 上下, 如前所述, 这时织物颜色已明显呈现黑褐色, 可见羟基氨基酸是产生热泛黄的主要物质。而

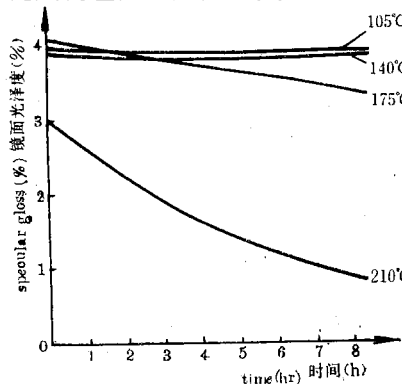


图 2 不同温度下镜面光泽度与时间关系

Fig. 2 The relationship between specular gloss and time under different temperature

色氨酸及其他氨基酸是否对热泛黄产生影响问题, 尚需研究。

### 3. 热处理对光泽的影响

图 2 为不同处理温度下镜面光

泽度与时间的关系曲线, 结果表明: 105~140℃下光泽变化甚微, 175℃以上, 织物光泽逐渐丧失, 光泽度与时间呈指数函数关系。

根据电镜观察可知, 织物的光泽度变化是与纤维表面结构直接相关, 图3、4为结构原样与175℃4小时处理后的纤维表面形貌。热处理后, 由于热分解作用, 原先光滑的表面呈现不规则的凹凸薄层状, 并含小孔, 随热处理温度提高及时间增长, 小孔增多扩大, 进而产生裂纹。由此使漫射光不断增多, 正面反射光量减弱, 织物光泽度不断下降, 最后完全丧失蚕丝优雅而柔和的光泽。



图3 未经热处理的纤维表面形貌  
Fig. 3 The surface appearance of fibre before heat treatment



图4 175℃处理4小时后的纤维表面形貌  
Fig. 4 The surface appearance of fibre after treated for 4 hours at 175℃

### 三、热脆化

1. 热脆化与温度时间的关系

在不同温度下, 热处理试样, 随着时间增长, 其物理性质主要是强伸度会逐步恶化, 这个过程称为热脆化。图5、6是不同温度下强伸度与时间的关系曲线, 结果表明: 105~140℃的强

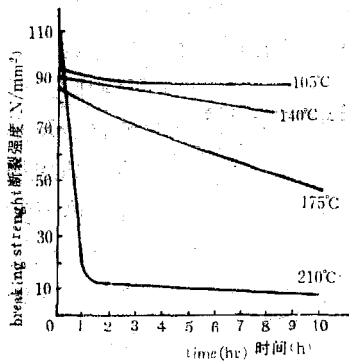


图5 不同温度下断裂强度与时间的关系  
Fig. 5 The relationship between breaking strength and time under different temperature

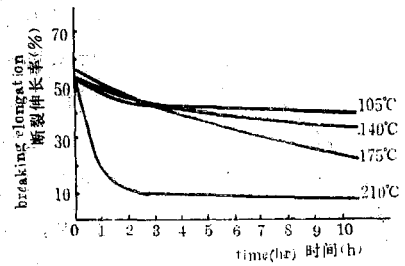


图6 不同温度下断裂伸长率与时间关系  
Fig. 6 The relationship between breaking elongation and time under different temperature

伸度下降较为缓和, 175℃时强伸度呈指数曲线下降。210℃时, 强伸度呈幂函数曲线下降, 脆化非常迅速, 经2小时处理后, 强度损失88%, 伸长率损失77%, 织物已丧失了使用价值。

### 2. 热脆化机理讨论

热脆化与热泛黄是同步发展的, 从不同温度下强伸度与时间的关系曲线来看, 在175℃以上热脆化明显。如前所述, 175℃以上丝素大分子处于玻璃化温度以上, 不仅分子链段运动及大分子间氢键作用力显著减弱, 而且热分解作用变得活跃起来。从氨基酸分析可知, 在210℃下经6小时处理, 碱性氨基酸和羟基氨基酸分别下降76.1%与33.5%, 即使在175℃下经2小时处理, 碱性氨基酸也下降35.3%。氨基酸含量下降, 说明丝素分子链不断切断变短。可见, 丝素分子链的切断变短与分子间氢键的破坏, 是导致织物强伸度恶化的基本原因。

红外吸收光谱分析有助于阐明热脆化机理, 图7~9表明了1650cm<sup>-1</sup>酰胺I、1515cm<sup>-1</sup>酰胺II、700cm<sup>-1</sup>酰胺V特征谱带以及995cm<sup>-1</sup>、975cm<sup>-1</sup>特征峰的变化情况, 结果表明: 酰胺I、II、V吸收峰随处理温度提高或时间增长而减弱, 酰胺键破坏证实了分子链切断变短与氢键破坏, 995cm<sup>-1</sup>、975cm<sup>-1</sup>特征峰的减弱, 表明β型丝素分子链向消失方向发展, 与此同时, α型丝素分子特有的1050cm<sup>-1</sup>吸收峰得到了加强, 说明一部分β型分子链结构已向α型转变, 从一个侧面反映了聚集态结构的劣变, 导致强伸度恶化。

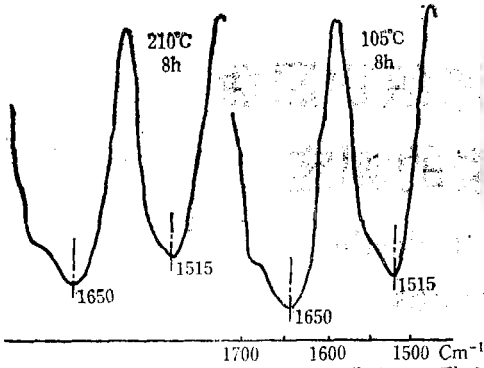


图 7 105°C和210°C下处理8小时后酰胺I、酰胺II特征谱带变化(纵向放大5倍)  
Fig. 7 The variance of characteristic spectrum of acylamino I, acylamino II treated for 8 hours at 105°C, 210°C (longitudinal enlarge 5 times)

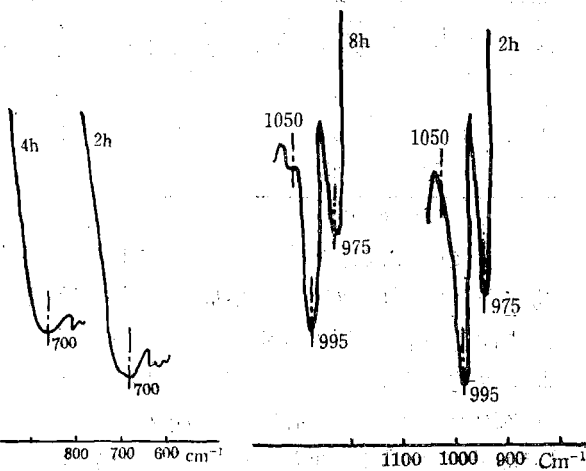


图 8 210°C不同时间热处理后酰胺II特征谱带变化(纵向放大5倍)

Fig. 8 The variance of characteristic spectrum of acylamino II after heat treatment at 210°C under different time (longitudinal enlarge 5 times)

图 9 210°C不同时间热处理后β型结构的特征谱带变化(纵向放大5倍)

Fig. 9 The variance of characteristic spectrum of β-structure after heat treatment at 210°C under different time (longitudinal enlarge 5 times)

热处理后结晶度变化也可以反映纤维内部结构的破坏情况,表1、2分别表示不同温度下经6小时处理与175°C下经不同时间处理后结晶度的测定值。与原样相比,210°C处理6小时结晶度下降6.7%,175°C处理8小时后

下降6.5%,表明结晶度随处理温度或处理时间的增长而减小,但也表现出下降幅度不大。

表 1 不同温度下热处理6小时的结晶度变化  
Table 1 The variation of crystallinity after heat treatment for 6 hours under different temperature

处理温度(°C)	原样	105	140	175	210
结晶度(%)	49.2	48.2	48.3	46.3	45.9

表 2 175°C经不同时间热处理后的结晶度变化  
Table 2 The variation of crystallinity after heat treatment at 175°C for different time

处理时间(h)	原样	2	4	6	8
结晶度(%)	49.2	48.6	47.8	46.3	46.0

纤维表面结构的破坏是强伸度恶化的外部反映,是与分子结构、聚集态结构的破坏密切相连的。图10、11分别是175°C、210°C热处理4小时后的纤维表面形貌,清晰可见热处理后形成的小孔与纵横交叉的裂纹。在热处理过程中,由于羟基氨基酸、碱性氨基酸等的热分解,其邻近的酰胺键首先遭受破坏,使主链断裂,在主链断裂的集中处演变成脆弱中心形成小孔,继而在小孔处产生裂缝,裂纹不断扩大增多,最后使织物强伸度严重恶化。

#### 四、结 论

1. 真丝织物受干热处理产生的热泛黄脆

化与温度时间有关,结果表明:105°C下几乎不产生热泛黄脆化,140°C下经数小时处理后的热泛黄脆化仍不明显;但在175°C以上,即超过蚕丝的所谓玻璃化温



图 10 175°C热处理4小时后的纤维表面形貌

Fig. 10 The surface appearance of fibre after heat treatment for 4 hours at 175°C

(下转第13页)

(上接第7页)

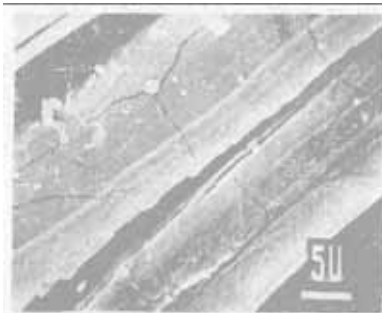


图 11 210°C 热处理 4 小时后的纤维表面形貌

Fig. 11 The surface appearance of fibre after heat treatment for 4 hours at 210°C

时间的增长而逐步丧失。

3. 热脆化的基本原因是丝素分子链的断

度时, 热泛黄脆化随处理温度与时间的增长渐趋剧烈。

2. 热泛黄的基本原因是羟基氨基酸的热分解作用。

伴随热泛黄, 蚕丝优雅而柔和的光泽会随热处理温度与

裂和分子间氢键结合力的破坏。热处理后丝素结晶度的下降会引起强伸度下降, 但并不构成热脆化的基本原因。热处理过程中纤维表面结构的破坏, 以薄层状、小孔与裂纹等形式出现, 是热脆化的一种外部反映。

热泛黄脆化机理尚需作继续研究, 如影响热泛黄的氨基酸具体种类及氧对热泛黄脆化究竟有多大影响问题等。另外与湿热处理时的热泛黄脆化机理应有所区别。

叶力为本文的实验做了大量工作, 谨表谢意。

### 参 考 资 料

- [1] 《苏州丝绸工学院学报》, 1986, No. 1, p 22~33; 1986; No. 2, p 35~41。