

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2026.02.006

蚕丝纤维的光老化降解机理分析

范杰¹, 安硕¹, 路海清¹, 张蕊², 方小济²

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387; 2. 故宫博物院, 北京 100009)

摘要: 为探究蚕丝纤维的光老化降解规律, 评估蚕丝纤维的劣化情况, 以生丝、熟丝、姜黄染色熟丝、靛蓝染色熟丝为研究对象, 采用紫外线发生器对蚕丝进行光老化实验, 结合单纤维强力机、纳米压痕仪、ATR-FTIR 红外光谱、X 射线衍射(XRD)技术, 系统分析了不同时间光老化后蚕丝纤维的宏观/微米力学性能、分子二级结构及聚集态结构的演变特征。结果表明: 生丝中的丝胶对丝素具有显著保护作用, 其力学性能劣化速率显著慢于熟丝及染色熟丝; 蚕丝纤维在光老化初期非晶区大分子链断裂, 少量产物规整排列使蚕丝中 β 折叠结构占比和结晶度升高, 纤维的模量和硬度提高, 而断裂强度和断裂伸长率快速下降; 而后, 光老化破坏延伸至纤维的结晶区, β 折叠结构占比降低, 纤维结晶度、模量和硬度均下降, 断裂强度和伸长率持续下降, 纤维拉伸曲线的屈服区消失, 纤维呈现脆性断裂特征。蚕丝结晶度与 β 折叠结构含量的变化趋势一致, 二者均可指示蚕丝的最大割线模量及微观力学层面纤维截面模量和硬度的变化。此外, 蚕丝非晶区酪氨酸(芳香族氨基酸)含量与纤维断裂伸长率具有高相关性, 可作为评估蚕丝断裂伸长率劣化的有效表征指标。本研究明确了蚕丝纤维光老化的结构-性能演变机制及蚕丝光老化结构表征指标与其力学性能劣化的关系, 为丝绸文物的老化程度评估、保护材料匹配及保护方案制定提供了科学参考。

关键词: 蚕丝纤维; 光老化; 力学性能; 红外光谱; 降解机理

中图分类号: TS141.9

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2026)02-0039-13

Analysis of photoaging degradation mechanism of silk fiber

Fan Jie¹, An Shuo¹, Lu Haiqing¹, Zhang Rui², Fang Xiaoji²

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. The Palace Museum, Beijing 100009, China)

Abstract: In order to study the photoaging degradation mechanism of the silk and evaluate its degradation state, raw silk, ripe silk, yellow ripe silk, and blue ripe silk were adopted as the researching objects. Light aging was carried on the silk samples using an ultraviolet generator. The macro- and micro-mechanical properties, molecular structure, and aggregation structure of silk samples after different aging times were tested using the single fiber electronic tensile strength tester, nanoindenter, ATR-FTIR infrared spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) technology. The results showed that sericin of raw silk has a significant protective effect on the fibroin, resulting in the slower decline in mechanical property of the raw silk. In the early stage of light aging, the large molecular chains in the amorphous region of silk fibers were destroyed and some smaller molecular chains were arranged in an ordered manner. As a result, the β -sheet structure, crystallinity, modulus and hardness of silk increased, while the tensile strength and elongation at break decreased rapidly. During the further light aging process, the crystallinity region was attacked, the β -sheet structure, crystallinity, modulus and hardness of silk decreased along with the decline of the tensile strength and breaking elongation of silk. The yield zone of the fiber tensile curve disappears and the fiber exhibits brittle fracture. The variation of crystallinity of silk and the content of β -sheet structure present a high consistency, both of which were the core indicators for characterizing the variation of the secant modulus, and the section modulus and hardness at the micromechanical level. In addition, the tyrosine content in the

收稿日期: 2024-05-23

基金项目: 国家社科基金冷门绝学项目(23VJXG048);故宫博物院第二期开放课题项目

通信作者: 范杰(1980—),女,博士,教授,主要研究方向为天然蛋白质纤维结构与性能。E-mail: fanjie@mail.edu.cn

amorphous region of silk is highly correlated with silk breaking elongation, and can be serve as an effective characterization index for the deterioration of silk breaking elongation. This study clarified the structure–property evolution mechanism of silk fibers during light aging, and provided a scientific reference for the aging assessment mechanism of ancient silk artifacts, protective material matching and formulation of conservation plans for silk cultural relics.

Key words: silk fiber; photoaging; mechanical properties; infrared spectroscopy; degradation mechanism

中国古代丝织品是研究中国古代物质文化重要的参考资料,代表了古代中国在艺术、绘画、纺织等领域的最高成就^[1-2]。为了给文物修复科学地匹配修复材料,需要对蚕丝的老化程度进行评估。然而,文物脱落的少量纤维样品通常不能满足纤维力学性能的测试要求。因此,通过测试表征技术对蚕丝纤维的老化行为和老化机理进行研究,建立老化蚕丝纤维结构与纤维力学性能的关系,对于老化蚕丝纤维的力学性能评估具有重要的研究价值。

蚕丝纤维是天然蛋白质纤维,由丝胶包裹着两根平行的丝素构成。其中,丝素蛋白约占蚕丝纤维总质量的 75%,是蚕丝的主要组成部分;丝胶约占蚕丝总质量的 25%^[3-4]。国内外对蚕丝老化机理的研究主要采用光、热、化学法及其复合方法进行模拟老化^[5-6]。Liu 等^[7]对蚕丝的光老化进行研究,结果表明光老化使蚕丝纤维的肽键发生断裂和分解,导致蚕丝纤维从 β 折叠构象转变为 α 螺旋和无规卷曲构象。Ravi 等^[8]、Stadtman 等^[9]研究表明,紫外照射可产生活性氧,导致芳香族氨基酸残基的硝化、巯基的亚硝化、芳香族基团和伯胺基团的氧化,以及一些残基转化为羰基衍生物。由此可见,伴随蚕丝纤维老化,纤维的分子结构和微观结构也发生了相应的变化。

本文以文物修复材料如生丝、熟丝、姜黄及靛蓝染色的黄色熟丝和蓝色熟丝为研究对象,对天然蚕丝纤维进行光老化降解,通过对不同老化时间的蚕丝纤维进行力学和红外光谱测试,对蚕丝纤维的光老化机理进行研究,以期评估老化蚕丝纤维的劣化程度提供依据。

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

实验所用的蚕丝材料为桑蚕丝,包括缫丝后未经脱胶的生丝、经过精炼脱胶处理后的熟丝、姜黄染色的黄色熟丝以及靛蓝染色的蓝色熟丝,其线密度分别为 46.5、36.4、72.7、72.6 dtex。

实验所用的仪器包括:SK-102 型紫外线发生器,深圳三昆有限公司;YM-06A 型电子单纤维强力仪,莱州仪器有限公司;STS2000 Ver 1.0 型微纳米单纤维测

试仪,苏州昇特智能科技有限公司;Hysitron TI 980 型纳米压痕仪、D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司;Nicolet iS20 型傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞世尔公司。

1.2 光老化实验

采用 SK-102 型紫外线发生器对蚕丝样品进行光老化实验,该仪器的紫外光波长为 365 nm,配有无极调光装置,功率可调范围为 30%~100%,采用强制风冷形式以确保工作状态下温度恒定。将 15 cm 蚕丝样品用双面胶粘贴在透明玻璃板上,保持紫外光源与蚕丝纤维之间的距离为 25 cm,选择功率为 660 W 进行纤维光老化试验,如图 1 所示,设置样品的光照时间分别为 10、100、1 000、2 000、4 000、6 000、8 000、10 000、12 000、14 000、16 000、18 000 和 20 000 min。每个老化时间的样品数量为 30 根。

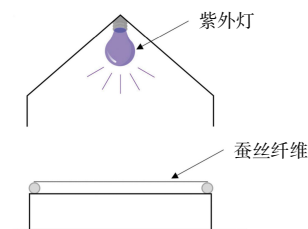


图 1 光老化实验装置示意

Fig.1 Schematic of photoaging experimental setup

1.3 力学性能测试

1.3.1 宏观力学性能测试

采用 2 种不同量程和不同测试精度的单纤维强力测试仪器,分别对光老化不同时间的蚕丝样品进行力学性能测试。老化时间在 10 000 min 以内的蚕丝采用电子单纤维强力仪进行测试,每种样品测量根数为 30 根。老化时间超过 10 000 min 蚕丝样品力学性能显著下降,采用量程 0~6 000 mg,测量精度为 0.1 mg 的微纳米单纤维测试仪对样品的力学性能进行测试。纤维力学性能测试前将试样在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$,湿度为 $(65 \pm 2)\%$ 的恒温恒湿实验室调湿 24 h。为了研究纤维模量与应变的关系,采用纤维的割线模量来表征蚕丝纤维在不同应变下的力学性能,割线模量 E_1 的表达式如式(1)所示^[10]:

$$E_1 = \frac{\sigma P_v}{\varepsilon T} \quad (1)$$

式中: E_1 为割线模量(MPa); σ 为应力(N); ε 为应变(%); ρ_v 为蚕丝密度,生丝密度为 1.35 g/cm^3 ,熟丝为 1.27 g/cm^3 ; T 为蚕丝的线密度(tex)。

1.3.2 纳米压痕测试

使用纳米压痕仪对老化蚕丝样品的微/纳米尺度力学性能进行测试。测试前将样品进行树脂包埋,而后经过切割-研磨-抛光制备纤维的横截面测试样品,每根纤维选取5个测试点进行测试,设定载荷为 $600\ \mu\text{N}$,得到试样的载荷-位移曲线,并根据式(2)一式(9)计算纤维的截面模量和硬度。卸载过程的载荷-深度关系如式(2)所示:

$$P = \partial(h - h_f)^m \quad (2)$$

式中: P 为对应位置的载荷; h 为对应位置的深度; ∂ 、 m 为常数; h_f 为完全加载后的最大深度。对式(2)进行微分得到材料的接触刚度 S :

$$S = \frac{dP}{dh} = \partial m(h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad (3)$$

根据 sneddon 公式可知:

$$h_s = \varepsilon P_{\max} / S \quad (4)$$

式中: h_s 为压头与样品接触周边材料表面的位移量; P_{\max} 为最大载荷; ε 与压头几何形状有关。结合式(4)可求出最大载荷的接触深度 h_c 为:

$$h_c = h_{\max} - h_s = h_{\max} - \varepsilon P_{\max} / S \quad (5)$$

此时,可以根据理想玻氏压头接触面积公式计算得到压痕投影面积 A_c :

$$A_c = 24.56h_c^2 \quad (6)$$

当已知压痕投影面积 A_c 、最大载荷 P_{\max} 时,被测材料的硬度 H 为:

$$H = P_{\max} / A_c \quad (7)$$

从卸载曲线的斜率中计算材料的弹性模量为:

$$E_r = (\sqrt{\pi} / 2\beta)(S / \sqrt{A_c}) \quad (8)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - v^2}{E_2} + \frac{(1 - v_i^2)}{E_i} \quad (9)$$

式中: E_r 为约化弹性模量; β 为常数,取决于压痕几何形状; E_2 、 v 分别为被测样品的弹性模量和泊松比, E_i 、 v_i 分别为压头材料的弹性模量和泊松比。

1.4 ATR-FTIR 红外光谱测试

采用傅里叶变换红外光谱仪对蚕丝样品进行红外光谱测试,设定扫描范围为 $0\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数32次。采用傅里叶去卷积^[11]、求导与曲线拟合等方法对蚕丝的红外光谱酰胺 I 带进行处理,对蚕丝蛋白二级结构进行定量分析,各峰位的认定如表1所示^[12]。通过 PeakFitv4.12 软件对数据进行积分处理^[13],得到蚕丝不同结构的峰面积。

表1 蚕丝各二级结构对应的红外吸收峰波数

Tab.1 Infrared absorption peaks corresponding to each secondary structure of silk

二级结构类型	波数/cm ⁻¹
β 折叠结构	1 616~1 637, 1 697~1 703
无规卷曲结构	1 638~1 655
α 螺旋结构	1 656~1 662
β 转角结构	1 663~1 696
酪氨酸	1 164

1.5 X 射线衍射测试

采用 X 射线衍射仪对蚕丝样品进行结晶度测试,该仪器以铜作为阳极靶材,铜辐射射线波长为 $0.154\ 2\text{ nm}$,测试过程的扫描速率为 $8\ (^{\circ})/\text{min}$ 、扫描角度为 $5^{\circ}\sim 35^{\circ}$ 。利用 Origin 软件对 X 射线衍射图样进行解卷积后,通过高斯函数对图谱进行分峰拟合,根据式(10)计算蚕丝的结晶度 X_c :

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_A} \times 100\% \quad (10)$$

式中: I_c 为结晶峰的面积之和; I_A 为非晶峰的面积之和。

2 结果与讨论

2.1 蚕丝在光老化过程中的力学性能变化

2.1.1 蚕丝在光老化过程中的宏观力学性能变化

图2为生丝、熟丝和染色后熟丝的剩余强度-老化时间曲线。

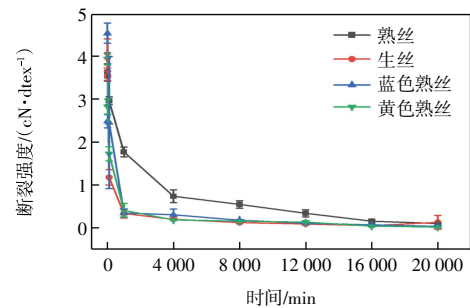


图2 不同蚕丝试样的剩余强度-老化时间关系曲线

Fig.2 Residual strength-aging time curves of different silk samples

由图2可以发现,在光老化条件下,4种蚕丝的断裂强度均随老化时间延长明显下降。光老化时间为 $0\sim 4\ 000\text{ min}$ 区间,纤维断裂强度下降迅速;老化 $4\ 000\text{ min}$ 之后纤维的断裂强度下降速率逐渐减慢,且熟丝和染色熟丝的断裂强度下降程度明显高于生丝,说明光老化过程中,生丝的丝胶对丝素起到较大的保护作用。

图3为4种蚕丝纤维经过不同老化时间后的应力-应变曲线。

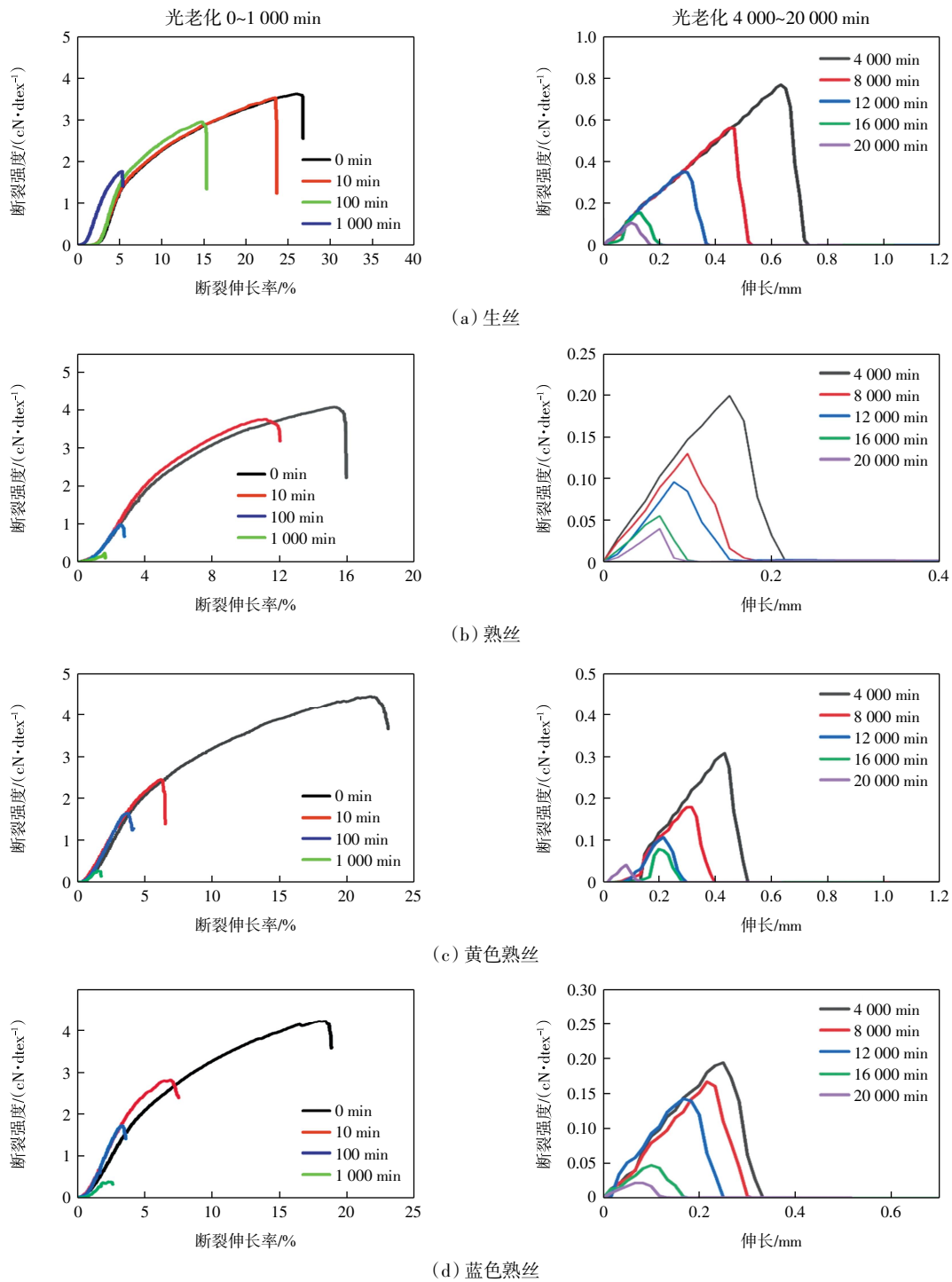


图 3 不同时间光老化后蚕丝的应力-应变拉伸曲线

Fig.3 Stress-strain curves of silk under different photoaging times

由图3可以看出,老化时间在1000 min以内时,蚕丝的拉伸曲线存在屈服区,纤维表现出粘弹性,随着老化时间增加,纤维拉伸曲线的屈服区逐渐变小,纤维的蠕变能力减小;当光老化时间大于1000 min后,纤维的屈服区消失,断裂伸长率降低,纤维表现为脆性,并且随光老化时间增加,纤维的断裂强度减小。

2.1.2 蚕丝老化过程中的模量-应变变化

蚕丝纤维的应变可分为3个阶段:蚕丝纤维在应变区间 $[0, \epsilon_e]$ 发生弹性应变,其变形主要是由于非晶区大分子链键长和键角的变化,在该区段 E 值迅速减小。当施加的应力超过屈服点时,纤维进入弹塑性应变 $[\epsilon_e, \epsilon_m]$ 区间,该区间蚕丝纤维的 β 折叠片状晶体发生变形,其割线模量在 ϵ_m 处达到最大值,这一段是蚕

丝纤维在小应变增量下模量迅速增大的区段。当蚕丝纤维继续被拉伸时,割线模量进入了塑性变形区段 $[\varepsilon_m, \varepsilon_k]$,在该区间无序区中大分子链间次价键断裂,大分子进一步伸直和取向,这时一部分大分子链被迫伸直、绷紧,部分大分子链可能被拉断或由不规则结晶

区中抽拔出来;同时,次价键的断裂使非晶区中大分子逐渐产生错位滑移,纤维变形显著,模量相应减小,分子链之间发生不可逆的位移,直到纤维大分子主链和大部分次价键断裂,导致纤维崩解。

图 4 为 4 种蚕丝试样的割线模量-应变曲线图。

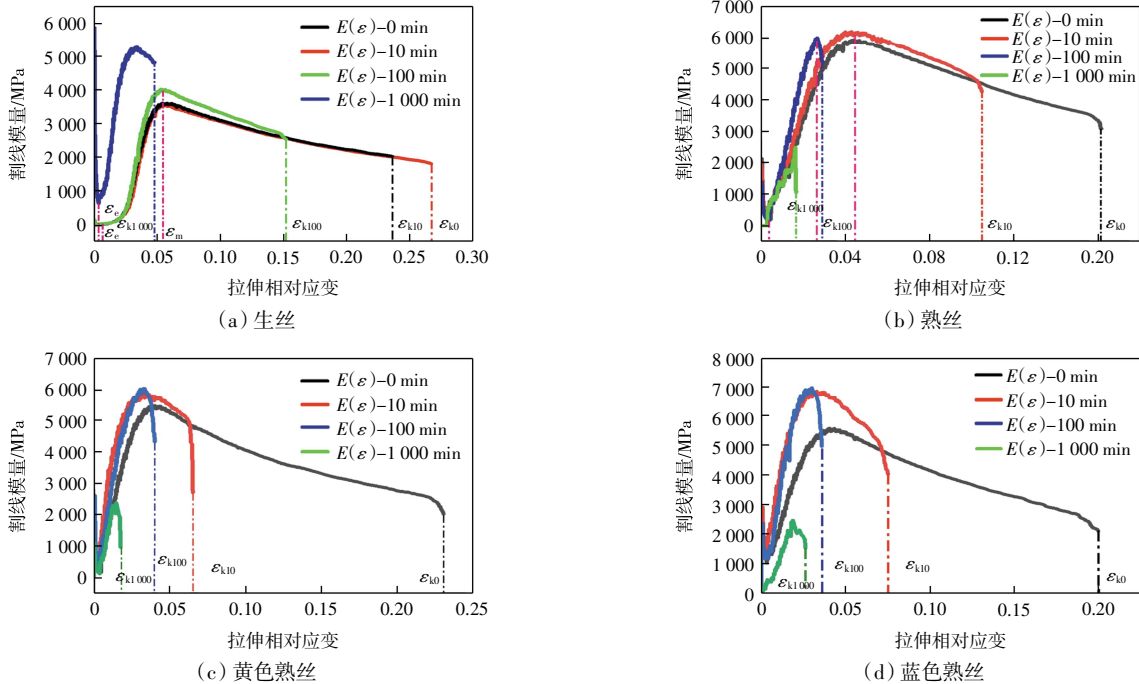


图 4 不同时间光老化后蚕丝的割线模量-应变曲线

Fig.4 Secant modulus-strain curves of silk under different photoaging times

由图 4 可以看到:

(1) 光老化 10 min 后,纤维塑性应变 $[\varepsilon_m, \varepsilon_k]$ 区间迅速减小。这是由于随光老化时间的增加,纤维的无规卷曲区域(非晶区)中轻链和 P₂₅ 蛋白大分子链的共价键被破坏,使大分子链断裂,变成相对分子质量更小的链段;同时,在氧自由基作用下,蚕丝非晶区的光降解氧化产物发生交联作用^[14],导致非晶区的结构发生变化,从而导致老化 10 min 后纤维的塑性应变 $[\varepsilon_m, \varepsilon_k]$ 减小。伴随光老化非晶区中蚕丝大分子交联程度的增加,使得 ε_m 对应的割线模量逐渐增大,即 $E_{0\min} < E_{10\min} < E_{100\min}$ 。

(2) 不同蚕丝样品的 ε_m 对应割线模量达到峰值的时间存在显著差异:当生丝光老化 1 000 min 后, ε_m 对应的模量 $E_{1000\min}$ 远大于其老化 0、10 和 100 min 后的最大模量;而黄色和蓝色熟丝则在老化 100 min 后达到 ε_m 对应的最大模量,熟丝老化仅 10 min 就达到 ε_m 对应的最大模量,这是由于生丝中丝胶对丝素的保护作用减缓了生丝主体结构的老化速率。

(3) 当蚕丝老化达到各自 ε_m 对应的最大模量后,

随着老化时间的增加,纤维割线模量-应变曲线的塑性变形区域 $[\varepsilon_m, \varepsilon_k]$ 消失。此时,蚕丝大分子链内或链间次价键之间的相互作用被严重破坏,无规卷曲结构中的大分子链断裂严重,纤维脆性增加,非晶区受力后不发生蠕变响应,导致纤维的塑性变形消失。当光老化继续进行时,蚕丝的割线模量-应变曲线中弹塑性区域 $[\varepsilon_e, \varepsilon_m]$ 的割线模量逐渐减小,这表明此时光老化导致蚕丝纤维的 β 折叠结晶结构受到破坏,蚕丝纤维的模量开始逐渐下降。

2.1.3 蚕丝老化过程中的微/纳米尺度力学性能变化

图 5 为纳米压痕仪测试得到的光老化后生丝、熟丝、黄色熟丝和蓝色熟丝的载荷-深度曲线。由图 5 可以得到蚕丝的截面模量和截面硬度随老化时间增加的变化曲线,如图 6 所示。

由式(2)一式(10)可知,截面模量、截面硬度与最大载荷的接触深度呈正比。图 6 表明,4 种老化蚕丝样品的截面模量和硬度均随老化时间增加呈先增大后减小的趋势,生丝在老化 1 000 min 后出现了纤维截面模量的最大值 16.14 GPa 和截面硬度的最大值

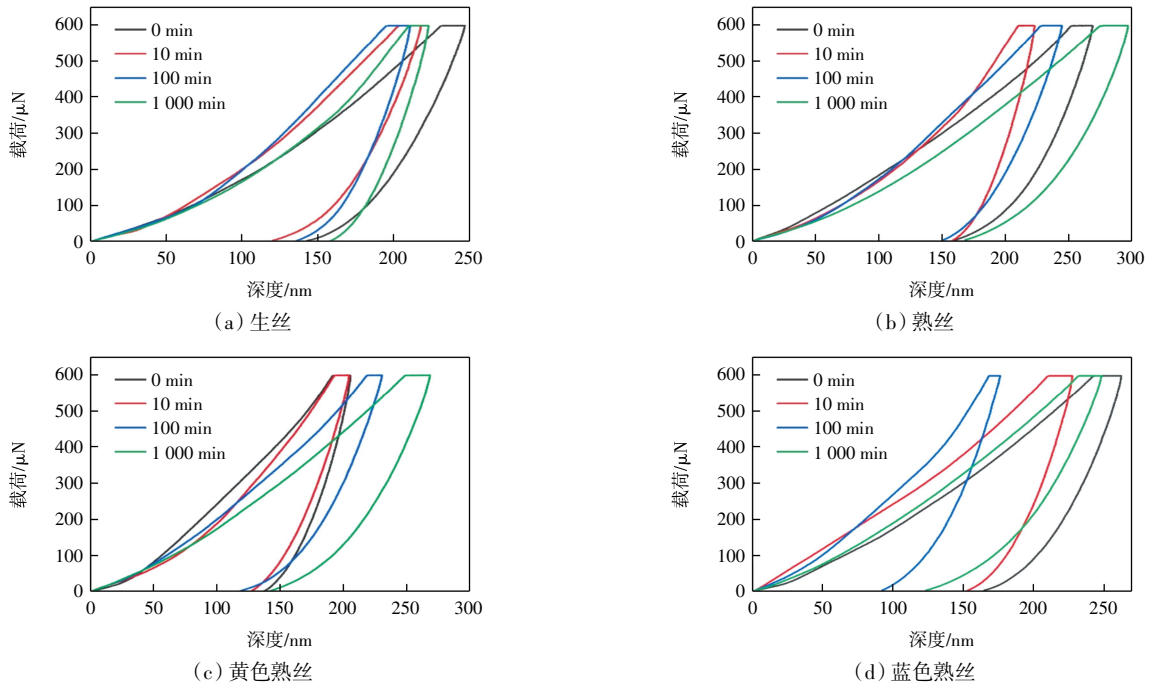


图 5 不同时间光老化后蚕丝的纳米压痕载荷-深度曲线

Fig.5 Nanoindentation load-depth curves of silk under different photoaging times

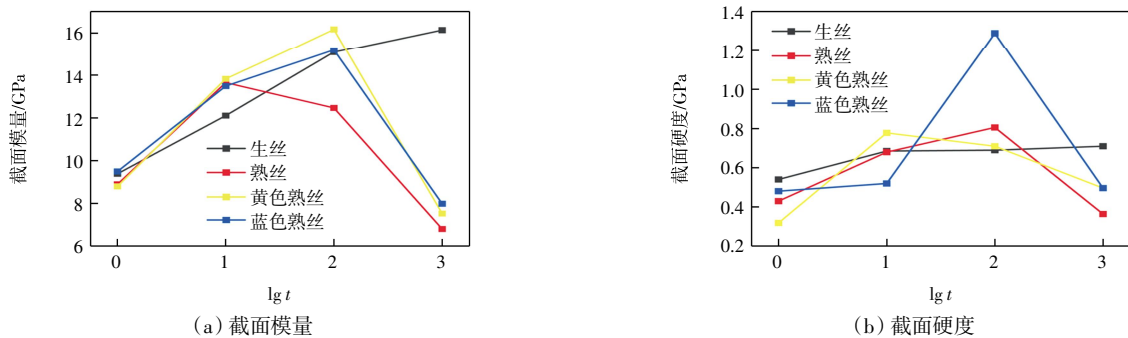


图 6 不同时间光老化后蚕丝的截面模量与截面硬度变化

Fig.6 Variation of section modulus and section hardness of silk under different photoaging times

0.71 GPa,而熟丝和染色熟丝均在老化 10~100 min后出现纤维截面模量和硬度的最大值,分别为 15 GPa左右和 0.8 GPa左右。由图 6 可以看到,生丝和熟丝的截面模量差异不大,而熟丝的硬度明显比生丝高,这是由于生丝中丝胶含量较高,而丝胶为非结晶结构,结构疏松,硬度低,因此,硬度较熟丝低。此外,与熟丝相比,生丝的纤维截面模量和硬度的最大值出现的时间更晚,说明生丝在丝胶的保护下老化的速度更慢,这一结果与光老化蚕丝纤维割线模量(图 4)的变化趋势一致,由此可见,蚕丝的微观力学性能和纤维的宏观力学性能变化趋势基本一致。

2.2 蚕丝在光老化过程中的分子结构变化

红外光谱是获得高分子材料分子层面信息最简便、应用最广泛的工具之一,可通过判断吸收峰对应

的官能团和测量官能团吸收强度的变化,对大分子的极性基团进行定性和定量的分析。蛋白质中的酰胺基团(包括丝蛋白)呈现出特有的振动模式。1 700~1 590 cm^{-1} 区域为酰胺 I 带,主要为 C=O 拉伸振动;1 590~1 460 cm^{-1} 区域为酰胺 II 带,主要为 N-H 弯曲振动和 C-N 弯曲振动;1 190~1 280 cm^{-1} 区域为酰胺 III 带,主要为 N-H 弯曲振动和 C-N 拉伸振动^[15-17]。

图 7 为生丝、熟丝、染色熟丝老化不同时间后的红外光谱图。下文将结合纤维的红外光谱图对蚕丝在光老化过程中不同层次结构的变化进行具体分析。

通过对蚕丝红外光谱的酰胺 I 带进行分峰拟合,可以对蚕丝蛋白的二级结构进行分析,其中 1 616~1 637 cm^{-1} 和 1 697~1 703 cm^{-1} 范围的吸收峰对应蚕丝蛋白的 β 折叠结构、1 638~1 655 cm^{-1} 范围的吸收峰对

应蚕丝蛋白的无规卷曲结构、 $1656\sim 1662\text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收峰对应 α 螺旋结构、 $1633\sim 1696\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰对应蚕丝蛋白的 β 转角结构、 1164 cm^{-1} 附近的

吸收峰对应于酪氨酸的 C—N 拉伸振动^[18]。对图 7 中蚕丝的红外光谱进行傅里叶去卷积计算,得到蚕丝酰胺 I 带各子峰峰面积随时间的变化曲线如图 8 所示。

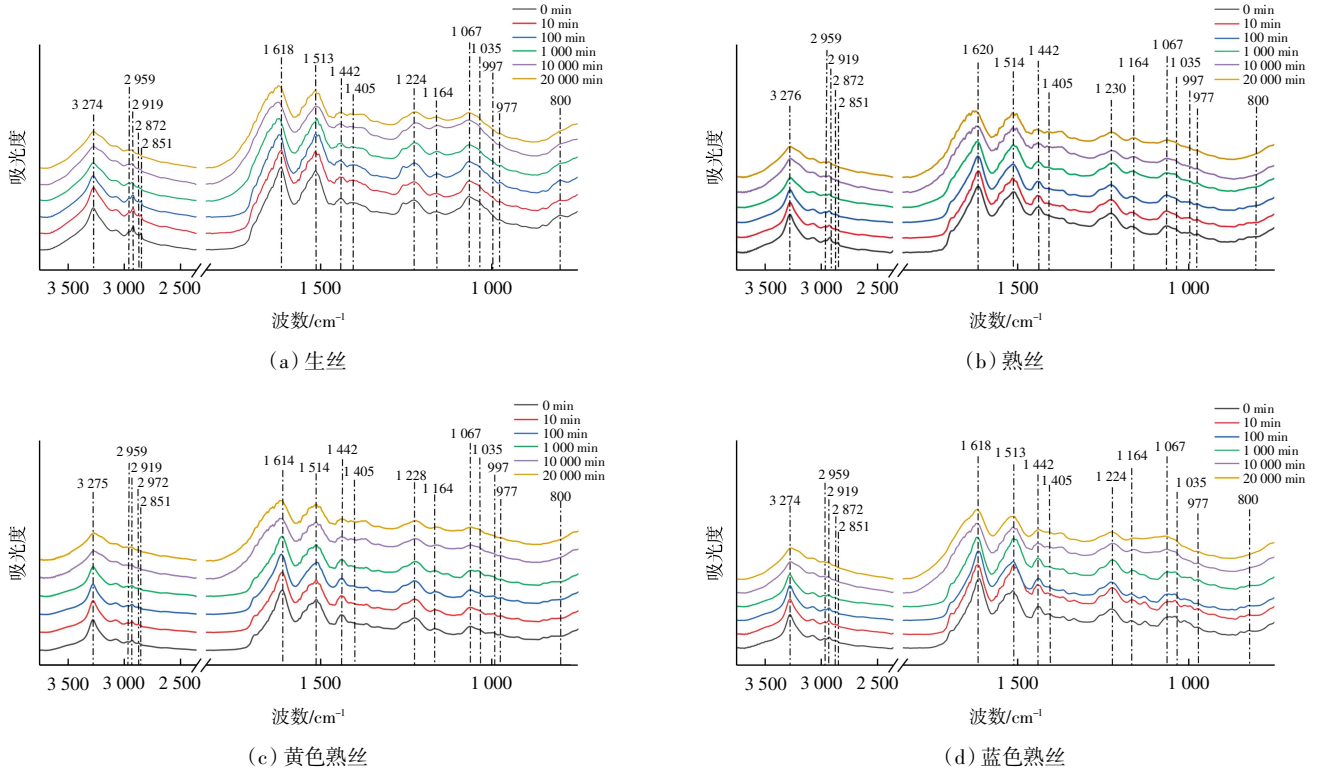


图 7 不同时间光老化后蚕丝的红外光谱

Fig.7 Infrared spectra of silk under different photoaging times

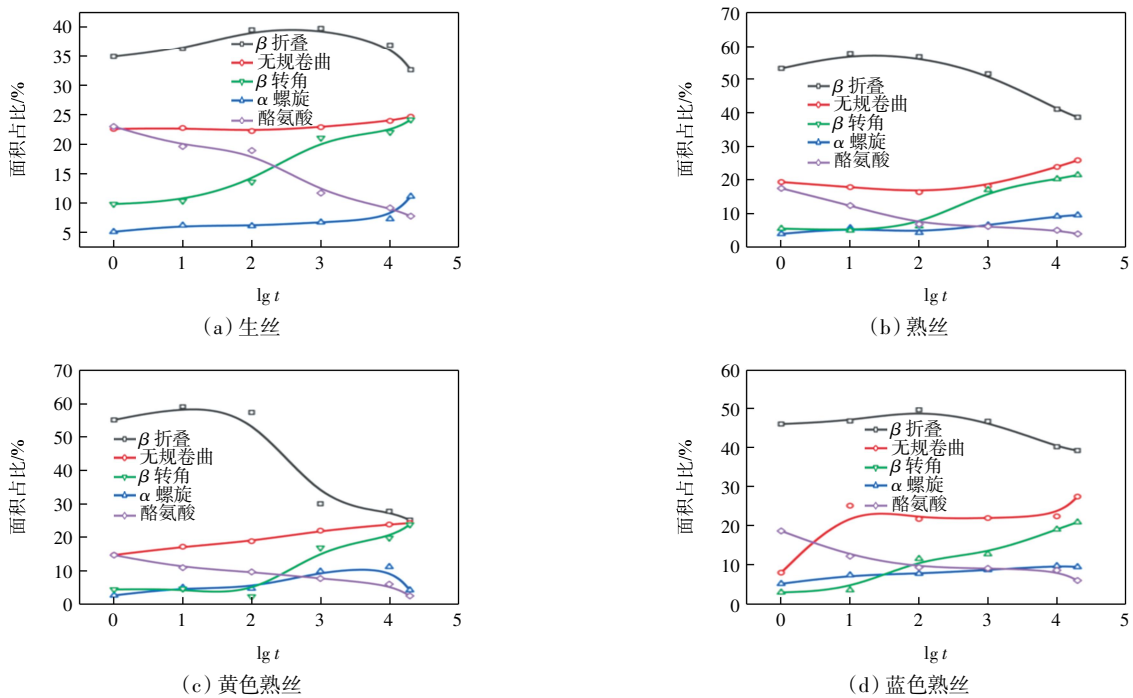


图 8 红外光谱中蚕丝酰胺 I 带二级结构的特征峰面积随光老化时间的变化曲线

Fig.8 Curves of characteristic peak area of the secondary structure in amide I band of silk infrared spectra versus photoaging time

由图 8 可以看出,对于未老化的蚕丝纤维,生丝的 β 折叠结构占比为 34.88%,而熟丝的 β 折叠结构占比为 53.2%,远高于生丝。 β 折叠结构是蚕丝中的结晶区域,由于生丝中丝胶含量高,而丝胶的成分主要是 α 螺旋和无规卷曲结构,因此,经脱胶后所得熟丝的 β 折叠结构占比高于生丝。在蚕丝的光老化过程中,生丝、熟丝和染色熟丝的 β 折叠结构占比均呈现先增加后减小的趋势。生丝在老化 0~1 000 min 区间内 β 折叠结构占比呈现出增加的趋势,当老化时间超过 1 000 min 后, β 折叠结构占比快速降低;而熟丝和染色熟丝在 0~10 min 老化时间范围内, β 折叠结构占比呈现明显的增加趋势,当老化时间超过 100 min 后, β 折叠结构占比呈现出明显的下降趋势, β 折叠结构占比的降低表明蚕丝的结晶结构受到破坏^[19],纤维快速老化。生丝光老化过程中, β 折叠结构占比下降对应的老化时间较熟丝长,这说明丝胶在老化过程中对蚕丝有一定的保护作用。伴随 β 折叠结构占比开始下降, β 转角结构和无规卷曲结构的含量开始上升,说明紫外光照导致了 β 折叠结构向 β 转角和无规卷曲结构转化。

酪氨酸是一种主要位于蚕丝非晶区中的芳香族氨基酸,蚕丝非晶区中酪氨酸含量(面积占比)大约为 85%~90%由图 7 和图 8 可知,在紫外光老化过程中,酪氨酸的含量逐渐下降,且在光照初期(光照 10 min

内)下降速率较快。这是由于酪氨酸位于蚕丝非晶区,在光老化过程中,光照产生的游离基首先攻击非晶区中具有较大侧基的氨基酸,而酪氨酸的侧基为酚羟基苯环,容易受光降解,导致苯环断裂和交联的发生,导致非晶区降解,纤维断裂伸长率大幅下降。因此,酪氨酸可作为红外光谱研究蚕丝非晶区降解的标记。

2.3 蚕丝在光老化过程中的聚集态结构变化

X 射线衍射是分析物质晶体结构与成分的重要方法。在蚕丝的 XRD 图谱中,(210)、(200)、(002) 均对应 Silk II (β 折叠)晶型的特征晶面,这些晶面是蚕丝结晶区的特征衍射信号。(210)晶面沿丝素蛋白大分子链间方向(a 轴);(200)晶面反映 β 折叠片层之间的氢键堆积间距(b 轴);(002)晶面沿纤维轴方向,能够表达沿纤维轴方向肽链重复周期的氨基酸残基间距(c 轴)^[19-20]。图 9 为生丝、熟丝、黄色熟丝、蓝色熟丝的 XRD 衍射图谱。由图 9 可见,蚕丝的 XRD 图谱随老化时间增加位于 $2\theta = 20^\circ$ 附近的主峰强度明显抬升,图 9(a)中生丝的主峰宽度要高于其他 3 种熟丝,说明生丝的初始结晶度相对较低。图 9(d)中的蓝色熟丝相对于另外两种熟丝的峰宽更低,说明靛蓝染色工艺中对蚕丝的处理可能使得其结晶度发生了增加。以生丝为例,对图 9(a)中各蚕丝试样的 XRD 衍射图谱进行分峰拟合,如图 10 所示。根据拟合分峰后的 XRD 图谱,以式(10)计算蚕丝的结晶度。

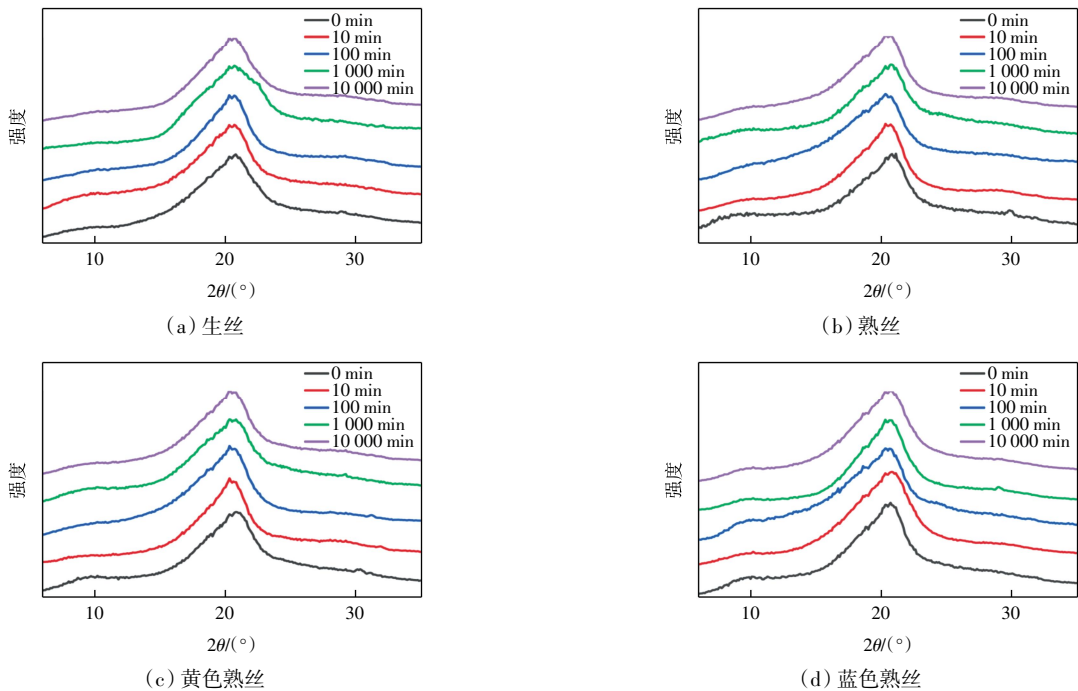


图 9 不同时间光老化后蚕丝的 X 射线衍射图谱

Fig.9 X-ray diffraction patterns of silk under different photoaging times

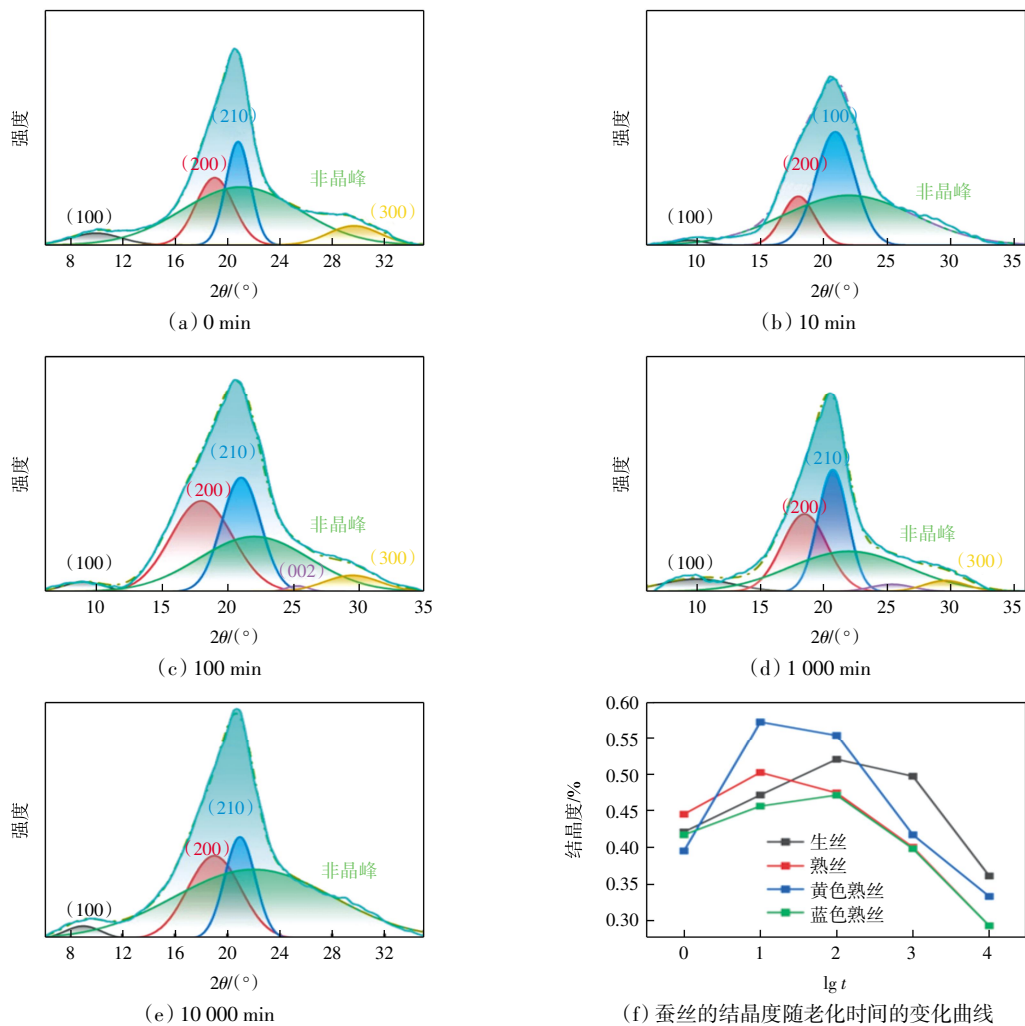


图 10 不同时间光老化后生丝的 X 射线衍射拟合图谱及各种蚕丝的结晶度随老化时间的变化曲线

Fig.10 X-ray diffraction fitting patterns of raw silk after photoaging for different time and crystallinity variation of different silk samples versus aging time

由图9和图10可知,所有老化蚕丝样品的结晶度均随老化时间增加先上升后下降,生丝在老化100 min后达到结晶度峰值,而熟丝和染色熟丝的结晶度则倾向于在老化10 min后达到结晶度峰值。说明生丝的丝胶在光老化初期对蚕丝主体结构具有一定的保护作用,使得生丝达到最大结晶度的老化时间晚于熟丝。

2.4 光老化过程中蚕丝结构变化与性能的关系

2.4.1 蚕丝 β 折叠结构占比和蚕丝结晶度之间的关系

老化蚕丝 β 折叠结构占比和蚕丝结晶度随老化时间增加的变化如图11所示。

由图11可以看到,各蚕丝试样的 β 折叠结构均在老化过程中呈现先增大后减小的趋势,两者的变化规律具有一致性。在老化初期, β 折叠结构随老化时间增加而增加,生丝在老化时间达到1000 min后, β 折叠结构占比开始快速下降,而熟丝在老化时间达到10~100 min后, β 折叠结构占比开始大幅下降,这是因

为生丝受到丝胶的保护,老化速度较熟丝慢所致。在蚕丝的结晶区中12个 β 折叠结构通过转角(Turn)结构连接构成蚕丝的重链(H-链),是蚕丝结晶区的物质基础^[21]。已有研究表明,蚕丝在老化过程中结构疏松的非晶区大分子取向下降,同时少量产物会形成规整排列,因此,老化初期蚕丝的结晶度会有所增加^[22]。

2.4.2 蚕丝 β 折叠结构占比和割线模量之间的关系

老化蚕丝 β 折叠结构占比和蚕丝最大割线模量随老化时间增加的变化如图12所示。由图12可以看到,随老化时间增加,4种纤维的最大割线模量变化趋势与 β 折叠结构占比均为先增加后减小的变化趋势,说明老化过程中蚕丝模量的变化与蚕丝的结晶度密切相关。光老化过程中, β 折叠结构占比的变化决定了蚕丝结晶度的变化,进而表现为蚕丝模量的变化^[22],老化蚕丝的 β 折叠结构占比可以作为光老化导致蚕丝力学性能劣化评估的表征指标。

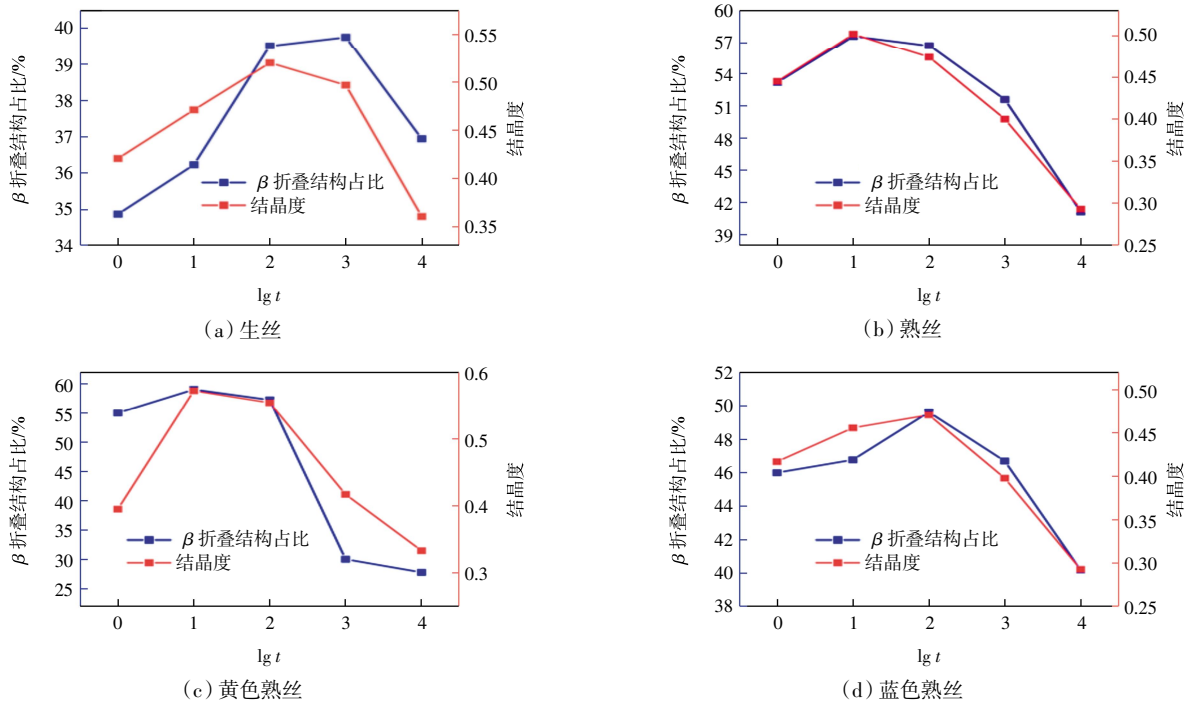


图 11 蚕丝 β 折叠结构占比与结晶度随光老化时间的变化曲线
 Fig.11 Variation of β -sheet content and crystallinity of silk against photoaging time

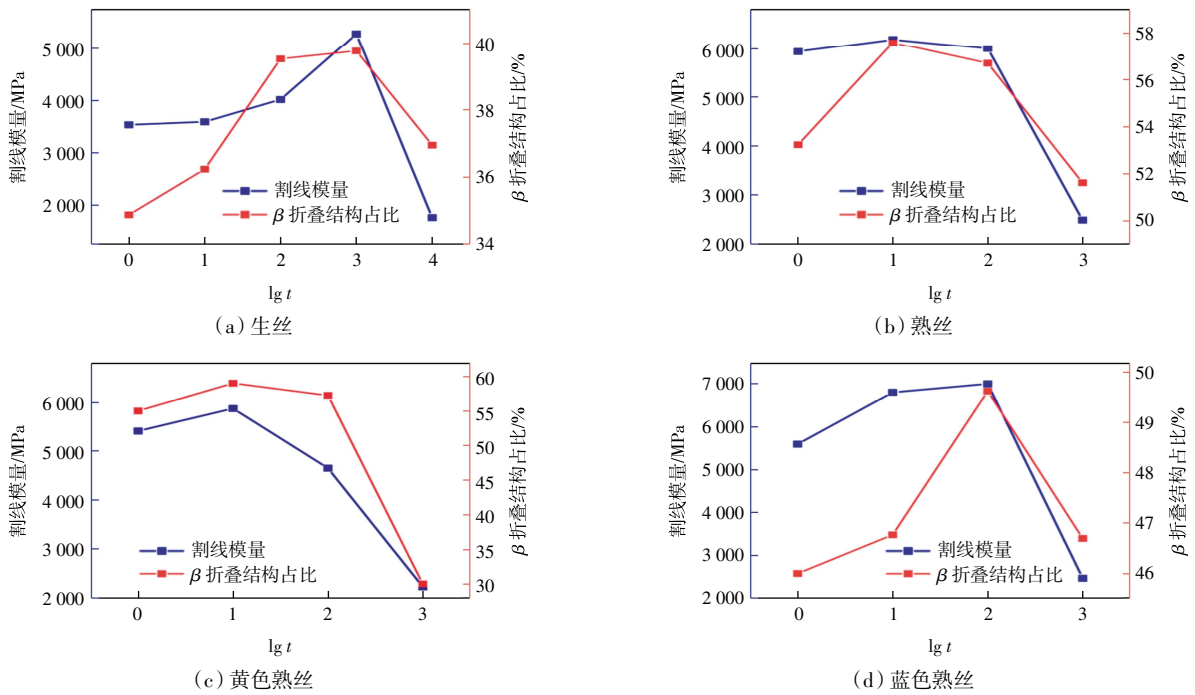


图 12 蚕丝红外光谱中 β 折叠结构占比与 ϵ_m 对应最大割线模量随老化时间的变化曲线

Fig.12 Variations of β -sheet content in silk IR spectra and ϵ_m corresponding maximum secant modulus with aging time

2.4.3 β 折叠结构占比和微观力学性能之间的关系

光老化蚕丝的 β 折叠结构占比和蚕丝截面模量及硬度随老化时间增加的变化曲线如图 13 所示。由图 13 可以看到，蚕丝的 β 折叠结构占比与蚕丝的截面模量及硬度均随老化时间增加呈现先增大后减小

的变化趋势,说明蚕丝的 β 折叠结构含量与蚕丝的微观力学性能指标在光老化过程中的变化具有一致性。由此可见, β 折叠结构作为构成蚕丝重链及结晶结构的基本单元,不但是蚕丝拉伸模量的决定性因素,也对蚕丝的微/纳尺度力学性起到决定性作用。

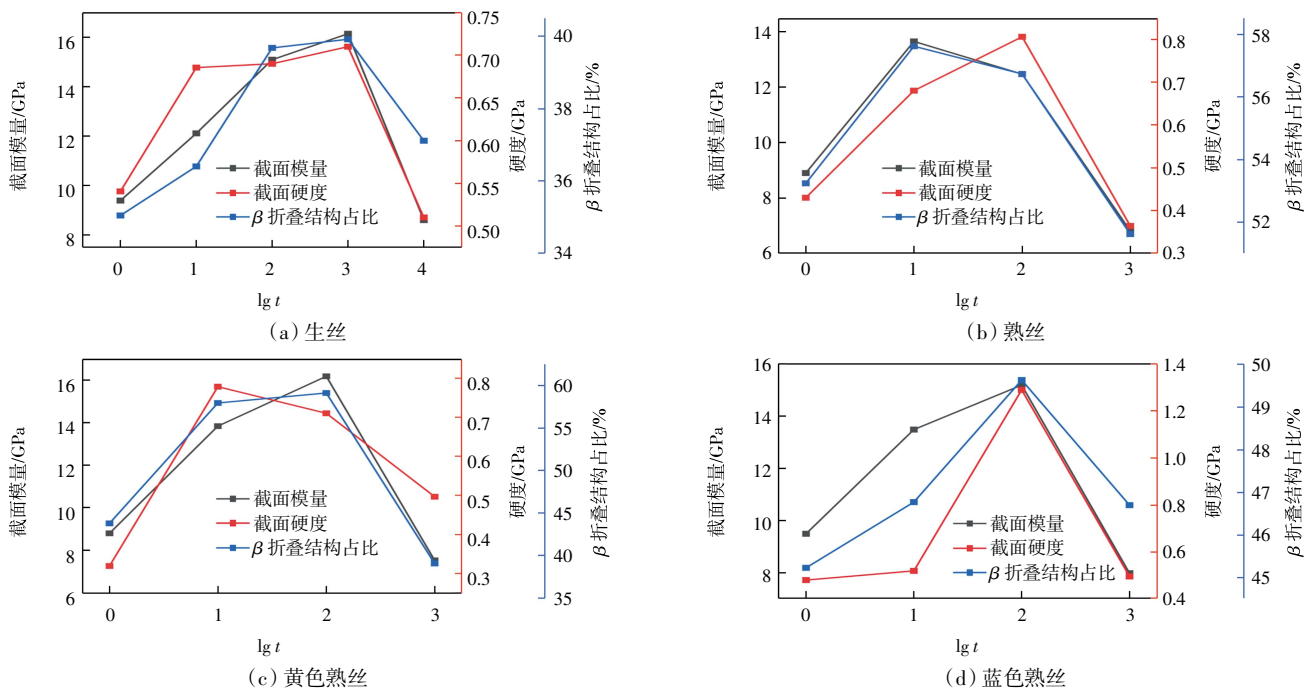


图 13 β 折叠结构占比和蚕丝截面模量及硬度随老化时间的变化曲线

Fig.13 Variations of β -sheet content and cross-sectional modulus and hardness of silk with photoaging time

2.4.4 酪氨酸含量与蚕丝断裂伸长率的关系

酪氨酸的含量(面积占比)及纤维断裂伸长率随光老化时间增加的变化如图 14 所示。由图 14 可以看出,生丝、熟丝、染色熟丝的酪氨酸含量和纤维断裂伸长率随光老化时间增加均呈明显的下降趋势,且两者下降趋势呈现出良好一致性,4 种蚕丝纤维断裂伸长

率与其酪氨酸含量变化的相关性均高于 0.97, 因此, 老化蚕丝纤维的酪氨酸含量可以作为纤维断裂伸长率劣化的表征指标。酪氨酸是丝素蛋白非晶区中含量最高的芳香族氨基酸,酪氨酸的破坏是光老化导致蚕丝变黄的主要因素^[23-26],同时,非晶区在光老化过程中的破坏对蚕丝断裂伸长率有显著影响。

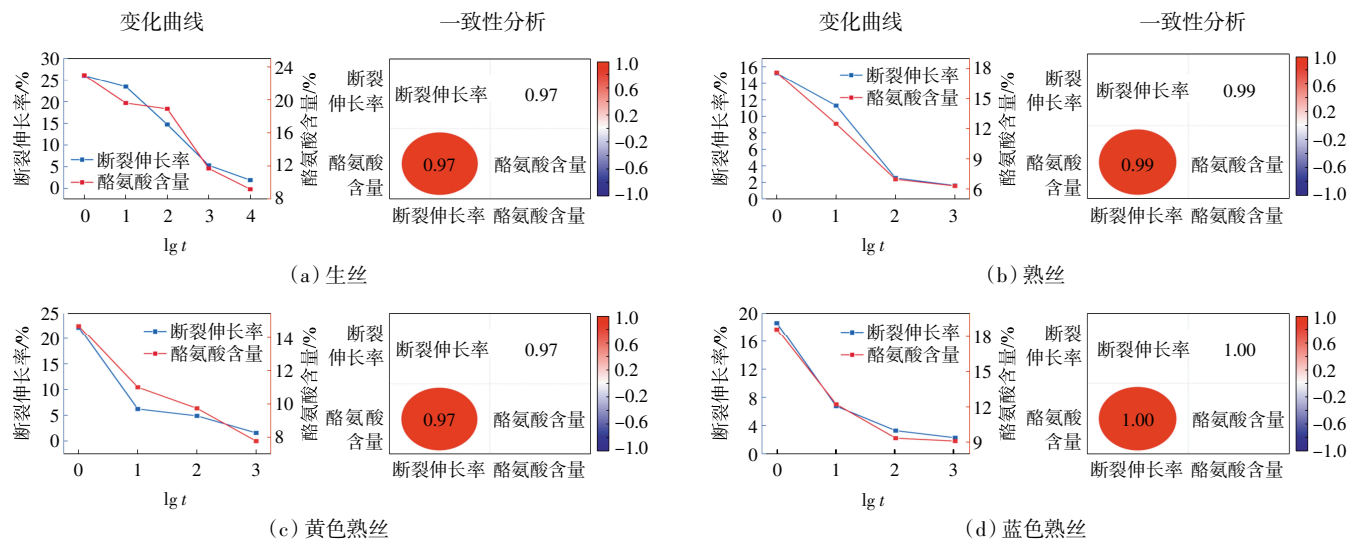


图 14 不同蚕丝中的酪氨酸含量与纤维断裂伸长率随光老化时间的变化曲线及一致性分析

Fig.14 Variations of tyrosine content and fiber elongation at break of different silks versus photoaging time and corresponding consistency analysis

3 结 论

本文通过光老化及力学和红外光谱测试分析对

生丝、熟丝、黄色熟丝和蓝色熟丝的光老化机理进行研究,得出了如下结论:

- (1) 生丝光老化后力学性能下降速度较熟丝慢,

表明丝胶对丝素的光老化降解具有一定的保护作用。

(2) 老化蚕丝的割线模量-应变曲线表明,光老化初期,非晶区中蛋白质大分子链断裂,分子链变短,纤维力学性能下降;同时,分子间发生交联,非晶区少量分解产物发生重排,导致纤维的结晶度和模量增加,断裂伸长率减小。而后,随着光老化时间增加,蚕丝的割线模量开始减小,割线模量-应变曲线的塑性变形区域逐渐减小直至消失,表明随着光老化时间增加,蚕丝的结晶区被破坏。

(3) 通过纳米压痕仪测得的载荷-位移曲线表明光老化后蚕丝的截面模量和硬度呈先增大后减小的变化趋势,与 β 折叠结构含量的变化趋势一致,说明 β 折叠结构不但是决定光老化蚕丝拉伸模量的重要因素,同时也是决定光老化蚕丝微/纳尺度力学性能的关键因素。

(4) 4种光老化蚕丝中酪氨酸的含量与纤维断裂伸长率的 Pearson 相关系数均大于 0.97,二者之间具有高相关性,说明在蚕丝降解初期非晶区芳香族氨基酸的降解是导致纤维断裂伸长率降低的主要原因,因此酪氨酸含量的变化可以作为断裂伸长率的劣化表征指标。

参考文献:

- [1] 韩益辉, 万军民, 彭志勤, 等. 天然姜黄染料染色丝织品紫外光老化研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2022, 47(5): 664-670.
Han Yihui, Wan Junmin, Peng Zhiqin, et al. Study on ultraviolet aging of silk dyed with natural turmeric dyestuff[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Natural Sciences Edition), 2022, 47(5): 664-670(in Chinese).
- [2] 何宇杰, 彭志勤, 贾丽玲, 等. 碱老化对丝织物结构及稳定同位素比值的影响[J]. 丝绸, 2022, 59(5): 14-19.
He Yujie, Peng Zhiqin, Jia Liling, et al. Effect of alkali aging on the structure and stable isotope ratios of silk fabrics [J]. Journal of Silk, 2022, 59(5): 14-19(in Chinese).
- [3] 吴晨曦. 丝绸文物老化过程的模拟表征及寿命估计[D]. 上海: 东华大学, 2016.
Wu Chenxi. Life estimation and simulation of the aging process of silk historical relics[D]. Shanghai: Donghua University, 2016 (in Chinese).
- [4] 赵素花, 李梦娟, 刘洪玲, 等. 青酶加固蚕丝织物的性能表征及寿命评估[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2020, 46(3): 362-369.
Zhao Suhua, Li Mengjuan, Liu Hongling, et al. Performance characterization and life assessment of the silk fabric reinforced by transglutaminase[J]. Journal of Donghua University (Natural Science), 2020, 46(3): 362-369(in Chinese).
- [5] 郭郎, 王丽琴, 赵星. 丝织品的热老化及其寿命预测[J]. 纺织学报, 2020, 41(7): 47-52.
Guo Lang, Wang Liqin, Zhao Xing. Thermal aging and life prediction of silk fabrics[J]. Journal of Textile Research, 2020, 41(7): 47-52(in Chinese).
- [6] 蔡逸岚, 杨丹, 贾丽玲, 等. 紫外老化对冻绿染丝织品结构及同位素的影响[J]. 现代纺织技术, 2024, 32(1): 90-99.
Cai Yilan, Yang Dan, Jia Liling, et al. Effect of ultraviolet aging on the structure and isotopes of rhamnus utilis-dyed silk fabrics[J]. Advanced Textile Technology, 2024, 32(1): 90-99(in Chinese).
- [7] Liu H L, Zhao S H, Zhang Q, et al. Secondary structure transformation and mechanical properties of silk fibers by ultraviolet irradiation and water[J]. Textile Research Journal, 2019, 89(14): 2802-2812.
- [8] Ravi J, Hills A E, Cerasoli E, et al. FTIR markers of methionine oxidation for early detection of oxidized protein therapeutics[J]. European Biophysics Journal, 2011, 40(3): 339-345.
- [9] Stadtman E R, Levine R L. Free radical-mediated oxidation of free amino acids and amino acid residues in proteins[J]. Amino Acids, 2003, 25(3/4): 207-218.
- [10] Sultanov K S, Ismailova S I. Physically nonlinear elastic-viscoplastic law of strain of cotton yarn under tension to breakage[J]. Journal of Fashion Technology & Textile Engineering, 2017(s3): 1-5.
- [11] 刘海涛, 张宝伟, 吴勃, 等. 近红外与傅里叶变换红外光谱技术对麦麸固体发酵饲料中不同成分的监测研究[J]. 饲料工业, 2024, 45(16): 115-122.
Liu Haitao, Zhang Baowei, Wu Bo, et al. Study on analysis of different components in solid state fermentation of wheat bran based on NIR and FT-IR spectroscopy[J]. Feed Industry, 2024, 45(16): 115-122(in Chinese).
- [12] Badillo-Sanchez D, Chelazzi D, Giorgi R, et al. Characterization of the secondary structure of degummed Bombyx Mori silk in modern and historical samples[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 157: 53-62.
- [13] Ruan S L, Wang R, Chen X Y, et al. Initial research on FTIR spectroscopy of lyophilized serum from colorectal cancer patients[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(2): 354-358.
- [14] 张晓宁. 古代丝织品老化特征红外光谱及 X 射线衍射研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
Zhang Xiaoning. Research on ageing characterization of Chinese historic silk by infrared spectroscopy and X-ray diffraction methods[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019(in Chinese).
- [15] Koperska M A, Pawcenis D, Bagniak J, et al. Degradation markers of fibroin in silk through infrared spectroscopy [J].

- Polymer Degradation and Stability, 2014, 105: 185-196.
- [16] 杨丹, 翁云, 贾丽玲, 等. 清洗对明代传世丝绸结构及稳定同位素的影响[J]. 现代纺织技术, 2024, 32(11): 62-71.
Yang Dan, Weng Yun, Jia Liling, et al. Effect of cleaning on the structure and stable isotopes of ancient silk from the Ming Dynasty[J]. Advanced Textile Technology, 2024, 32(11): 62-71 (in Chinese).
- [17] 胡暄妍, 马明波, 周文龙. 人工饲料育蚕蚕丝的结构和拉伸力学性能[J]. 丝绸, 2020, 57(9): 12-16.
Hu Xuanyan, Ma Mingbo, Zhou Wenlong. Structure and tensile mechanical properties of silk from silkworm raised with artificial feed[J]. Silk, 2020, 57(9): 12-16 (in Chinese).
- [18] Koperska M A, Łojewski T, Łojewska J. Evaluating degradation of silk's fibroin by attenuated total reflectance infrared spectroscopy: Case study of ancient banners from Polish collections[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 135: 576-582.
- [19] Zhang X N, Gong D C, Gong Y X. Insight into the orientation behavior of thermal-aged and historic silk fabrics by polarized FTIR microspectroscopy[J]. Journal of Cultural Heritage, 2019, 38: 53-63.
- [20] Garside P, Wyeth P. Crystallinity and degradation of silk: Correlations between analytical signatures and physical condition on ageing[J]. Applied Physics A, 2007, 89(4): 871-876.
- [21] Ha S W, Gracz H S, Tonelli A E, et al. Structural study of irregular amino acid sequences in the heavy chain of bombyx mori silk fibroin[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(5): 2563-2569.
- [22] 周文林, 张雨青, 沈卫德. 天然丝胶蛋白的生物学活性[J]. 江苏蚕业, 2003, 25(1): 1-3.
Zhou Wenlin, Zhang Yuqing, Shen Weide. Biological activity of natural sericin[J]. Jiangsu Sericulture, 2003, 25(1): 1-3 (in Chinese).
- [23] Li M Y, Zhao Y, Tong T, et al. Study of the degradation mechanism of Chinese historic silk (*Bombyx Mori*) for the purpose of conservation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(3): 727-735.
- [24] Vilaplana F, Nilsson J, Sommer D V P, et al. Analytical markers for silk degradation: Comparing historic silk and silk artificially aged in different environments[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, 407(5): 1433-1449.
- [25] Das G, Shin H S, Campos E V R, et al. Sericin based nanoformulations: A comprehensive review on molecular mechanisms of interaction with organisms to biological applications[J]. Journal of Nanobiotechnology, 2021, 19: 30.
- [26] Liu H R, Sun Z Y, Guo C C. Chemical modification of silk proteins: Current status and future prospects[J]. Advanced Fiber Materials, 2022, 4(4): 705-719.

本文引文格式:

范杰, 安硕, 路海清, 等. 蚕丝纤维的光老化降解机理分析[J]. 天津工业大学学报, 2026, 45(2): 39-51.

Fan Jie, An Shuo, Lu Haiqing, et al. Analysis of photoaging degradation mechanism of silk fiber[J]. Journal of Tiangong University, 2026, 45(2): 39-51 (in Chinese).

(责任编辑:孙广宇)