



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103712880 B

(45)授权公告日 2017.09.29

(21)申请号 201210378044.9

(22)申请日 2012.10.08

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 103712880 A

(43)申请公布日 2014.04.09

(73)专利权人 理大产学研基地(深圳)有限公司  
地址 518057 广东省深圳市南山区科技园  
南区粤兴一道18号理大产学研大楼  
601

(72)发明人 李翼 胡军岩 韩艳霞 姚磊  
吴新星 李全海 赵政

(74)专利代理机构 深圳市万商天勤知识产权事  
务所(普通合伙) 44279  
代理人 王志明

(51)Int.Cl.

G01N 5/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 102590012 A,2012.07.18,  
CN 102042940 A,2011.05.04,  
JP S56125647 A,1981.10.02,  
CN 1828273 A,2006.09.06,  
中华人民共和国工业和信息化部.蚕丝含胶  
率试验方法.《中华人民共和国纺织行业标准FZ/  
T40004-2009》.2009,  
李昂.含胶率的测定方法.《特种橡胶制品》  
.1994,第15卷(第4期),  
王成果.苧麻含胶率的测定.《毛纺科技》  
.2009,第37卷(第8期),

审查员 屈海京

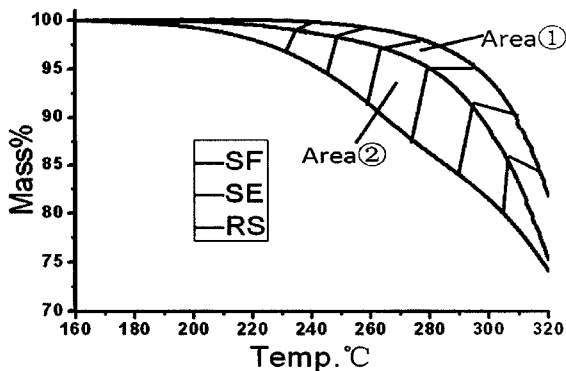
权利要求书2页 说明书5页 附图5页

(54)发明名称

蚕丝丝胶含率快速检测系统及检测方法

(57)摘要

本发明名为蚕丝丝胶含率快速检测系统及检测方法,涉及一种蚕丝中丝胶含量占蚕丝质量比的快速测量方法.检测方法包括:1.纯丝胶,丝素标准热失重特性数据库的建立;2.被测蚕丝在指定温升速率与温度范围内的失重与吸放热特征曲线;3.对测量曲线进行标准化处理;4.丝胶和丝素及被测蚕丝在指定温度范围内由失重曲线绘制得到三种材料失重关系图;5.由此三条曲线构成两个独立区域并分别被定义成区域1(Areal,纯丝胶与被测蚕丝组成)和区域2(Aare2,由被测蚕丝与纯丝素构成);6.分别计算这两区域的面积,并计算区域面积1与总的面积(区域面积1+区域面积2)的比率;7.由此得到被测蚕丝的含胶率KTG;8.根据要求也可以转换成标准环境下的蚕丝含胶率。



标准丝胶, 丝素与被测蚕丝标准化热失重曲线图

1. 一种蚕丝丝胶含率检测方法,其特征在于,包括以下步骤:

I. 建立不同产地、不同季节的丝素和丝胶的热重变化曲线和吸放热曲线标准数据库;

II. 对被测蚕丝进行热重分析,记录包括热重曲线和吸放热曲线在内的被测蚕丝数据;

III. 选择标准数据库中与被测蚕丝数据对应的丝素标准数据和丝胶标准数据,计算被测蚕丝的表征参数 $K_{TG}$ ;

所述步骤I包括以下步骤:

I-1. 对来源于不同产地、不同季节的纯蚕丝丝素进行热重分析,记录包括产地、季节、热重曲线和吸放热曲线数据在内的丝素标准数据;

I-2. 对来源于不同产地、不同季节的蚕丝纯丝胶进行热重分析,记录包括产地、季节、热重曲线和吸放热曲线数据在内的丝胶标准数据;

所述步骤III包括以下步骤:

III-1. 选择标准数据库中与被测蚕丝数据对应的丝素标准数据和丝胶标准数据;

III-2. 对被测蚕丝数据、丝素标准数据和丝胶标准数据中的吸放热曲线进行分析,以在160度左右的一个放热峰起点时的质量作为100%无水质量,并以该无水质量作为起点对被测蚕丝数据、丝素标准数据和丝胶标准数据中的热重变化曲线进行标准化处理;

III-3. 对标准化处理后的被测蚕丝数据、丝素标准数据和丝胶标准数据中的热重变化曲线分别进行积分求得面积,并进一步求出丝素标准数据的热重变化曲线与被测蚕丝数据的热重变化曲线构成的Area①的面积、和被测蚕丝数据的热重变化曲线与丝胶标准数据的热重变化曲线构成的Area②的面积;

III-4. 按照以下公式计算被测蚕丝的表征参数 $K_{TG}$ :

$$K_{TG} = \frac{Area①}{Area① + Area②};$$

所述步骤I还包括以下步骤:

I-3. 以重量法测量来源于不同产地、不同季节的蚕丝的传统丝胶含率 $K_w$ ,并对该蚕丝进行热重分析,记录包括产地、季节、传统丝胶含率 $K_w$ 和热重曲线在内的蚕丝标准数据;

I-4. 选择标准数据库中相同产地和季节的蚕丝标准数据、丝胶标准数据与丝素标准数据;

I-5. 对蚕丝标准数据、丝素标准数据和丝胶标准数据中的吸放热曲线进行分析,以在160度左右的一个放热峰起点时的质量作为100%无水质量,并以该无水质量作为起点对蚕丝标准数据、丝素标准数据和丝胶标准数据中的热重变化曲线进行标准化处理;

I-6. 对标准化处理后的蚕丝标准数据、丝素标准数据和丝胶标准数据中的热重变化曲线分别进行积分求得面积,并进一步求出丝素标准数据的热重变化曲线与蚕丝标准数据的热重变化曲线构成的Area①的面积、和蚕丝标准数据的热重变化曲线与丝胶标准数据的热重变化曲线构成的Area②的面积;

I-7. 按照以下公式计算并记录蚕丝标准数据的表征参数 $K_{TG}$ :

$$K_{TG} = \frac{Area①}{Area① + Area②};$$

I-8. 计算蚕丝标准数据的表征参数 $K_{TG}$ 与传统丝胶含率 $K_w$ 的关系曲线;

所述的蚕丝丝胶含率检测方法还包括以下步骤:

IV. 根据蚕丝标准数据的表征参数 $K_{TG}$ 与传统丝胶含率 $K_w$ 的关系曲线,将被测蚕丝的表征参数 $K_{TG}$ 换算为传统丝胶含率 $K_w$ 。

2. 根据权利要求1所述的蚕丝丝胶含率检测方法,其特征在于,所述热重分析参数如下:于静态气氛中进行热重测量,加热温度范围在20-500℃,加热速度在5-20℃/分钟。

3. 根据权利要求2所述的蚕丝丝胶含率检测方法,其特征在于:所述热重分析参数如下:

于静态气氛中进行热重测量,加热温度范围在30-450℃,加热速度在10℃/分钟。

4. 根据权利要求1任意一项所述的蚕丝丝胶含率检测方法,其特征在于:所述Area①和Area②的计算温度区域为160-400℃。

5. 根据权利要求4所述的蚕丝丝胶含率检测方法,其特征在于:所述Area①和Area②的计算温度区域为160-320℃。

## 蚕丝丝胶含率快速检测系统及检测方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纺织技术领域,尤其涉及一种快速对蚕丝丝胶含量进行检测的检测系统及检测方法。该方法的一个显著的优点是一次操作并可以省去平衡与重复称重的过程。

### 技术背景

[0002] 我国自古以来就是一个蚕丝生产的大国,丝绸之路更是将中国介绍到了全世界。有资料报道中国茧丝绸生产规模居世界第一,2007年产蚕茧50万吨左右(约占世界生产总量的80%);生丝7万吨以上(约占世界生产总量的60%),丝绸产量占世界总产量的45%左右。蚕丝是我国能主导国际市场的极少数优势农产品之一。

[0003] 蚕丝由两根单丝组成,其主体为丝素,外层包覆丝胶。丝胶主要是由排列不整齐的非结晶性丝胶球蛋白所组成,其中丝氨酸、天门冬酸和甘氨酸含量较高,相对质量分别达到33.43%、16.71%和13.49%,分子中含有两条肽链通过二硫键连接的结构。丝胶蛋白的二级结构以无规卷曲为主,并含有部分 $\beta$ 构像,几乎不含 $\alpha$ 螺旋结构。大部分的色素、油脂、蜡质和无机盐等存在于丝胶中。为制备可纺纤维,对蚕丝来说必需要除去部分或全部的丝胶。在蚕丝加工中把除去丝胶和油脂的过程称为精练,是丝绸行业最基础的一道工艺,对所有后续加工都有着决定性的影响,例如,在染色方面脱胶不足易染花、染不匀,脱胶过头则手感太差。

[0004] 现有的技术对蚕丝脱胶率的测量常用的方法是:

[0005] (1) 重量法,即测定减量率,该方法精度高,但所需时间长。它是在精练前和精练后,在室温20℃,相对湿度60%的条件下,将蚕丝的含水率保持平衡状态。测定那时的重量。由此可算出脱胶率。如果使用此方法测量蚕丝的脱胶率,由于平衡的需要,完成整个过程至少有24小时以上。因此,此方法无法在生产过程中实时对蚕丝脱胶程度或蚕丝上的丝胶含量进行监控。

[0006] (2) 还有一种方法是着色法,即主观观察着色后丝胶与丝素不同的着色量,常用的着色剂是胭脂红法。这种方法操作相对简单,不需要进行试样平衡,整个测试过程可以在相对较短的时间内完成,但精度不高,测量结果只能供定性分析。

[0007] 因此,要较为准确地获得一种蚕丝的丝胶含量,根据传统的方法通常执行如下操作过程:

[0008] 1. 将蚕丝平衡后,称重得到原始重量;

[0009] 2. 蚕丝放入热水中,也可以加入化学助剂进行加热脱胶;

[0010] 3. 完成过程2后,用上述的着色法进行检验,如果脱胶不完全,则洗净着色剂并重复步骤2,直至完全脱胶

[0011] 4. 洗净精练丝,脱水,干燥,并在标准环境中进行平衡。

[0012] 5. 完成平衡后,称重,按脱胶前后的重量差计算蚕丝的含脱率。

[0013] 类似地,行业标准FZ/T40004-2009蚕丝含胶率试验方法的介绍也规定在沸点温度下,在0.5g/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中对生丝脱胶30分钟,此过程重复脱胶三次后认为完全脱胶,经

平衡称重计算其含胶率。

[0014] 由此可见,传统的生丝丝胶含量的测量是一个相当繁琐的过程,并且由于存在多次采样与着色检验的过程,测量精度也难以控制。但是这个指标又与以后的所有加工工艺与产品质量有着密切的联系。GB/T1797-2008生丝标准中对生丝丝胶含量没有做规定,这说明虽然这一指标非常重要,但是还是缺少有效的手段去加以控制。

### 发明内容

[0015] 对比于传统的蚕丝含胶率检测方法的繁琐,本发明在此报道了一种快速简易的检测方法,从而大大地缩短了检测时间,尽量地消除了在测量过程中的人为因素造成的误差。一次操作获得最终结果。

[0016] 本发明的关键原理是生丝是由丝胶,丝素二部分物质组成,利用了丝胶,丝素及生丝这三种物质其蛋白质的组成成份与含量的差异造成了其在热重测量过程中的其失重的速率与温度点的不一致从而推断计算得到生丝中的含胶率。

[0017] 具体检测方法详细介绍如下:

[0018] (1) 对来源于不同产地,不同季节的纯蚕丝丝素进行热重分析;

[0019] (2) 对来源于不同产地,不同季节的纯丝胶进行热重分析;

[0020] 有关得到纯丝胶与丝素的方法如下:

[0021] 1. 将该蚕丝以纯热水100-120℃脱胶60分钟,然后用热水洗净。此过程可重复多次(优选3次)直至着色法显示完全脱胶。

[0022] 2. 保留脱胶液,浓缩后制得丝胶粉体。喷雾干燥或冷冻干燥都是一种可选技术。

[0023] 将所得到的丝素丝胶进行热重分析测量。各类商业热重测量仪都可使用,其升温速度控制在5-20℃范围,优选10℃/每分钟,加热温度范围为20-550度;静态气氛,陶瓷或玛瑙坩埚。测量所得数据存入数据库可供将来同一规格生丝的测量做标准。图1是典型蚕丝热重曲线图。从图中我们可以得到在升温到120℃之前,蚕丝的质量有一个明显的失重过程,这个过程可以认为是蚕丝中所含水份的蒸发过程。之后,约在150℃至200℃之间出现一个相对恒重的过程。这表示在这一过程中几乎物质没有因温度的升高而进行分解。接下来就再次出现明显的失重过程。这一现象同样在丝胶及丝素的热重测量过程中观察到。不同之处在于再次失重的起始温度与失重速率不一样。本发明也正是利用这一差异进行生丝含胶率的计算。

[0024] (3) 以重量法测量该蚕丝的传统丝胶含率(可选)

[0025] 此步工作为可选项。通过对生丝在制备丝胶丝素过程中前后的重量差可以按传统的方法得到其丝胶含率,供今后进一步分析使用。由此可以计算得到在标准环境中生丝的含胶率。

[0026] (4) 根据(1)至(3)建立丝胶丝素热重变化曲线标准数据库

[0027] 根据上述描述我们可以建立标准数据库,数据库中包含了对生丝规格的说明,丝素丝胶的热重测量结果及传统丝胶含率。

[0028] (5) 对被测蚕丝进行热重分析;

[0029] 按统一的热重测量方法,对生丝直接进行热重分析,并得到测量结果。然后选择相应的标准丝胶与丝素曲线及被测蚕丝曲线计算被测蚕丝的含胶率。

[0030] 利用此方法进行生丝含胶率计算前一个重要工作是将标准丝素,丝胶热重分析曲线与被测蚕丝热重分析曲线一起进行标准化处理并构成被测蚕丝丝胶含量计算的基础:数据标准化过程按如下方法进行:以吸放热曲线在160度左右的一个放热峰起点时的质量为100%无水质量,对测量所得失重曲线重新计算得到标准曲线。典型的标准化后曲线如图2所示。

[0031] 标准化后的丝胶,丝素及被测蚕丝所构成的图形在150至400℃之间形成二个区域,区域1 (Area①) 由丝素曲线与被测蚕丝构成,区域2 (Area②) 由被测蚕丝与丝胶构成。首选计算温度区域可在160-320℃之间。由此,可以计算得到区域1 (Area①) 与区域2 (Area②) 的面积;进一步可以计算得到被测蚕丝丝胶系统KTG,其计算方法为

$$[0032] \quad K_{TG} = \frac{Area①}{Area① + Area②}$$

[0033] 如果需要可以根据KTG与传统丝胶含胶率进行换算(可选)。可以利用统计的方法建立起KTG与传统丝胶含胶率相互之间的对应关系并进行换算。实例如图9所示。

[0034] 综合上述本发明的典型的计算流程图如图3所示。

#### 附图说明

[0035] 图1是典型蚕丝热重曲线图

[0036] 图2是本发明典型的标准丝胶,丝素与被测蚕丝标准化热重曲线图;

[0037] 图3是本发明丝胶含量计算流程图;

[0038] 图4是本发明丝胶,丝素及原始生丝标准化热重计算图。

[0039] 图5是本发明丝胶,丝素及原始生丝经80℃热水脱胶60分钟后标准化热重计算图;

[0040] 图6是本发明丝胶,丝素及原始生丝经100℃热水脱胶60分钟后标准化热重计算图;

[0041] 图7是本发明丝胶,丝素及原始生丝经120℃热水脱胶60分钟,以每分钟1.5℃降温至70℃,再以100℃,60分钟水洗处理后标准化热重计算图;

[0042] 图8是本发明丝胶,丝素及原始生丝经120℃热水脱胶120分钟,以每分钟1.5℃降温至70℃,再以100℃,60分钟水洗处理后标准化热重计算图;

[0043] 图9是实例中测量计算数据与传统方法测量生丝含胶率之关系汇总。

#### 具体实施方式

[0044] 为了进一步实证本发明的可实行性,我们利用了下述设备进行了多次验证,具体表达在如下的实例中。验证中所用到的设备统一介绍如下:

[0045] • 同步(综合)热分析仪(DSC/DTA-TG) STA449C Jupiter® (德国耐驰仪器制造)

[0046] • 专业分析天平:METTLER AT201ANALYTICAL BALANCE (International Equipment Trading Ltd)

[0047] • 分析天平:日本SHIMADZU(岛津)电子分析天平AUY220(苏州市丰盛电子科技有限公司)

[0048] • BUCHI喷雾干燥机:小型喷雾干燥仪B-290(瑞士步琪有限公司)

[0049] • 红外高温高压染色机:AHIBA NUANCE TOP SPEED II (Datacolo Inc)

[0050] • 烘箱memmert: (德国美而特有限公司)

[0051] 生丝材料为市场上随意购买的一种生丝。将所购置的生丝在红外高温高压染色中以纯热水120℃脱胶60分钟,然后用热水洗净。此过程重复3次。直至着色法显示完全脱胶。将保留的脱胶液,浓缩后用BUCHI喷雾干燥机制得丝胶粉体。

[0052] 将所得到的丝素丝胶在同步(综合)热分析仪上进行热重分析测量。其升温速度为选10℃/每分钟,加热温度范围为30-450℃;静态气氛,陶瓷坩埚。得到丝素丝胶热重曲线。这曲线将作为标准曲线在后续的各实例中使用。

[0053] 同时,为了进一步验证本发明,在进行下述各实例测量时,同时以传统重量法测量其含胶率Kw。二种不同测量方法的测试结果汇总如图9所示。回归分析结果显示两者之间有非常好的相关性。R2达到0.999.

[0054] 实施例1

[0055] 如图4所示,将市购生丝按升温速度10℃/每分钟,加热温度范围为30-450℃;静态气氛,陶瓷坩埚进行热重测量。其测量结果合并丝胶,丝素一起生成丝胶,丝素及原始生丝标准化热重计算图。

[0056] 按前述方法可以计算得得到:

[0057]  $\text{Area}①=288.47, \text{Area}①+②=865, \text{KTG}\%=33.35$ 并且传统方法计算所得生丝含胶率为 $\text{Kw}\%=25.00$

[0058] 实施例2

[0059] 在实验一的基础上,为了对多种不同含胶率的生丝测试,本发明将实例一中所用生丝以80℃热水脱胶60分钟后,除去部分丝胶。再按实例一所定参数进行热重测量。得到标准化后的测量结果如图5所示。

[0060] 按前述方法可以计算得得到:

[0061]  $\text{Area}①=280.41, \text{Area}①+②=865, \text{KTG}\%=32.42$ 并且传统方法计算所得生丝含胶率为 $\text{Kw}\%=24.56$

[0062] 实施例3

[0063] 在实验一的基础上,为了对多种不同含胶率的生丝测试,本发明将实例一中所用生丝以100℃热水脱胶60分钟后,除去部分丝胶。再按实例一所定参数进行热重测量。得到标准化后的测量结果如图6所示。

[0064] 按前述方法可以计算得得到:

[0065]  $\text{Area}①=240.93, \text{Area}①+②=865, \text{KTG}\%=27.85$ 并且传统方法计算所得生丝含胶率为 $\text{Kw}\%=18.91$

[0066] 实施例4

[0067] 在实验一的基础上,为了对多种不同含胶率的生丝测试,本发明将实例一中所用生丝以120℃热水脱胶60分钟,以每分钟1.5℃降温至70℃,再以100℃,60分钟水洗,除去部分丝胶。再按实例一所定参数进行热重测量。得到标准化后的测量结果如图7所示。

[0068] 按前述方法可以计算得得到:

[0069]  $\text{Area}①=54.64, \text{Area}①+②=865, \text{KTG}\%=6.32$ 并且传统方法计算所得生丝含胶率为 $\text{Kw}\%=2.16$

[0070] 实施例5

[0071] 在实验一的基础上,为了对多种不同含胶率的生丝测试,本发明将实例一中所用生丝以120℃热水脱胶120钟,以每分钟1.5℃降温至70℃,再以100℃,60分钟水洗,除去部分丝胶。再按实例一所定参数进行热重测量。得到标准化后的测量结果如图8所示。

[0072] 按前述方法可以计算得得到:

[0073]  $\text{Area}①=46.98$ ,  $\text{Area}①+②=865$ ,  $\text{KTG}\%=5.43$ 并且传统方法计算所得生丝含胶率为 $\text{Kw}\%=1.58$ 。



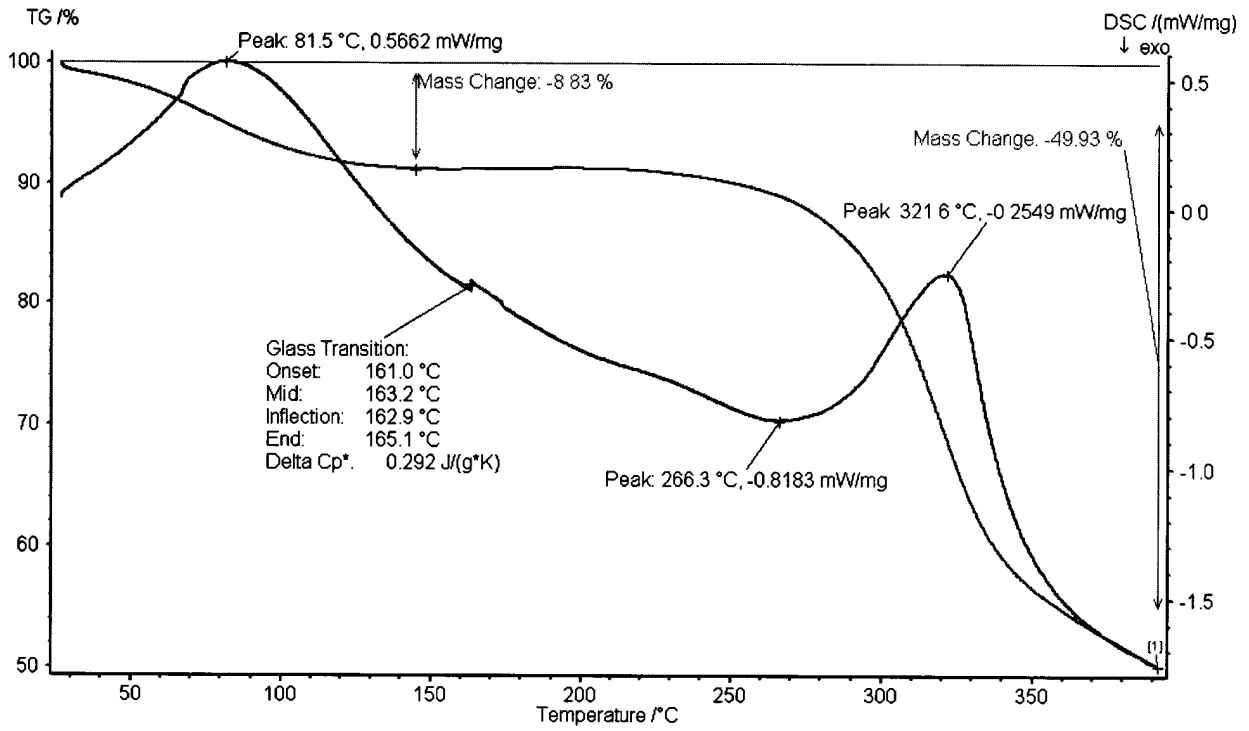


图1典型蚕丝热重曲线

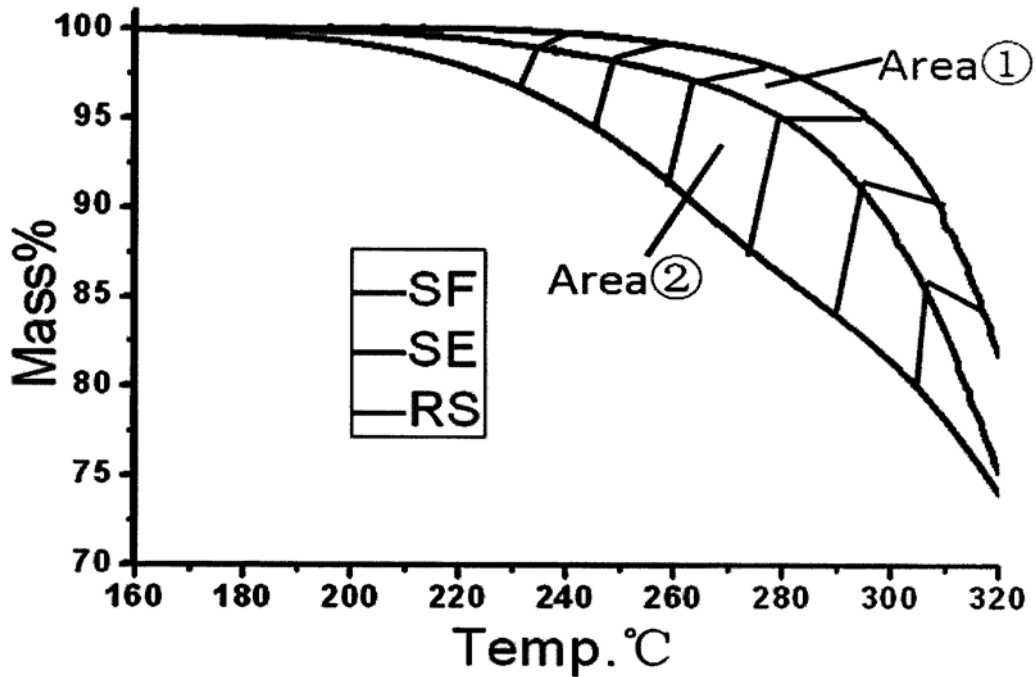


图2标准丝胶,丝素与被测蚕丝标准化热重曲线图

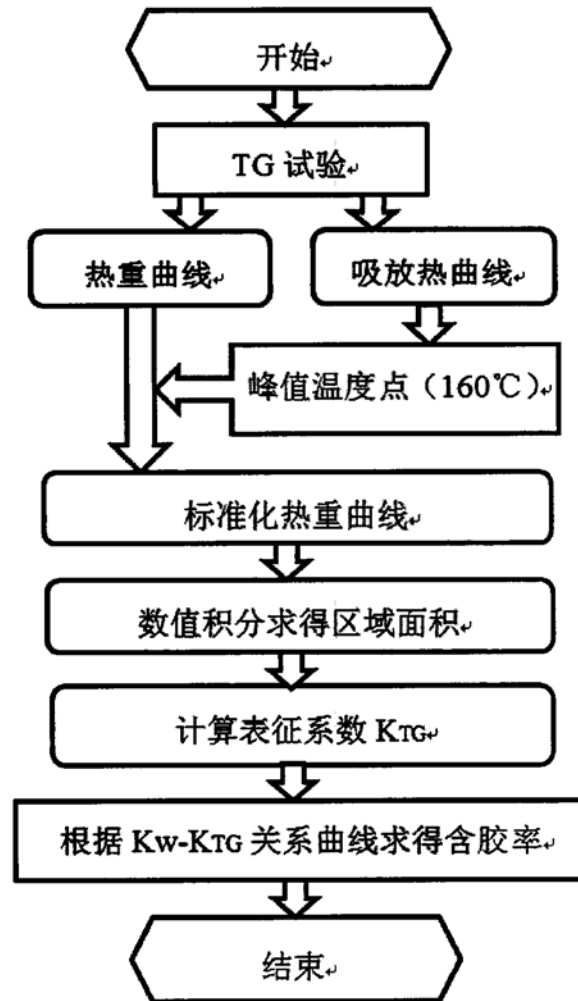


图3丝胶含量计算流程图

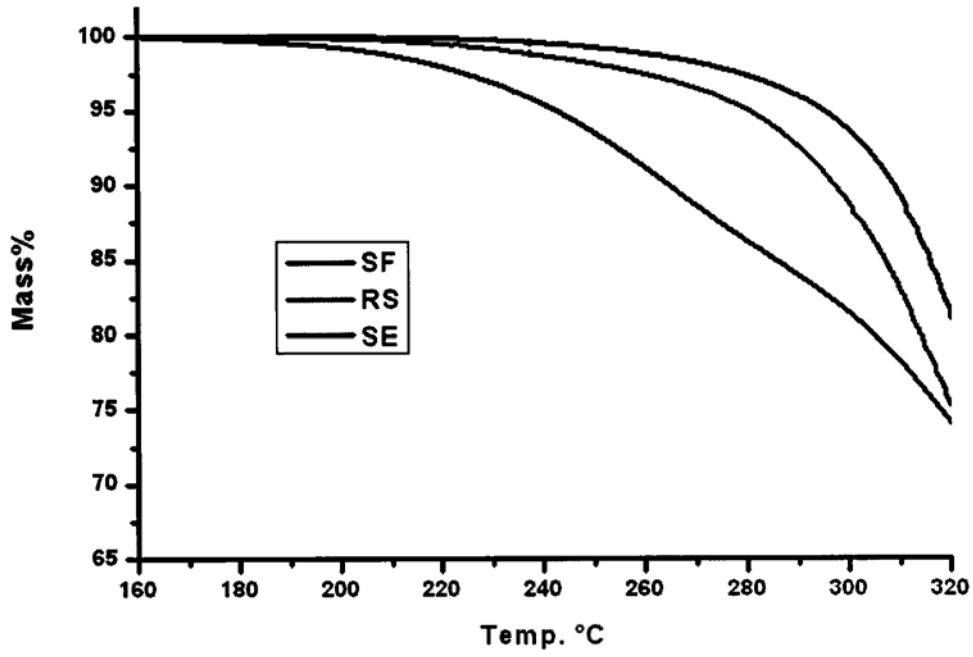


图4丝胶,丝素及原始生丝标准化热重计算图

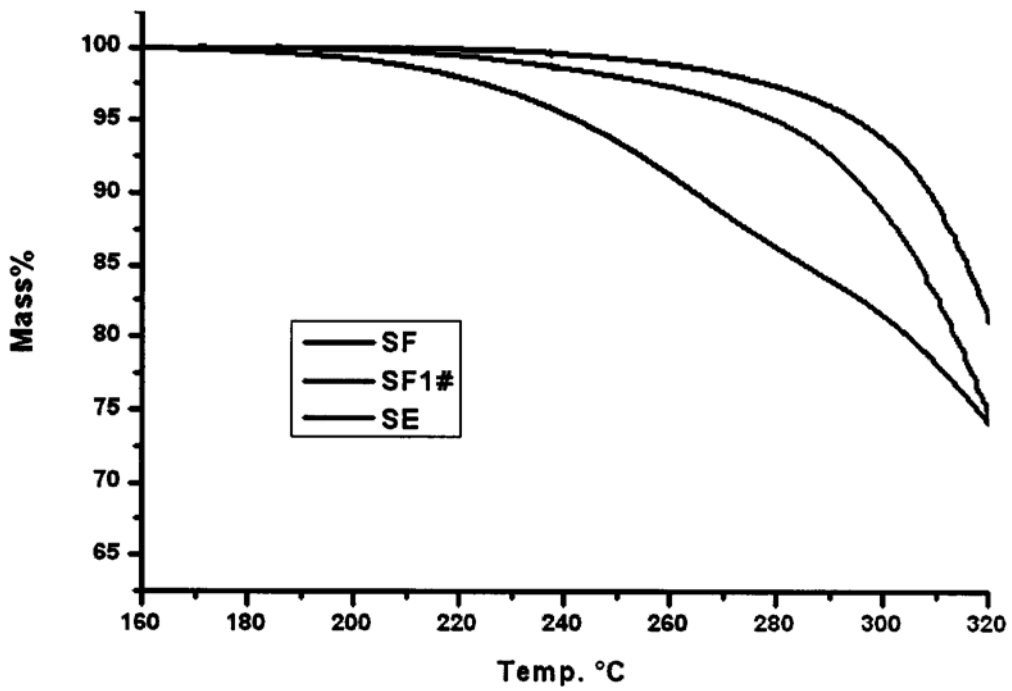


图5丝胶,丝素及原始生丝经80°C热水脱胶60分钟后标准化热重计算图

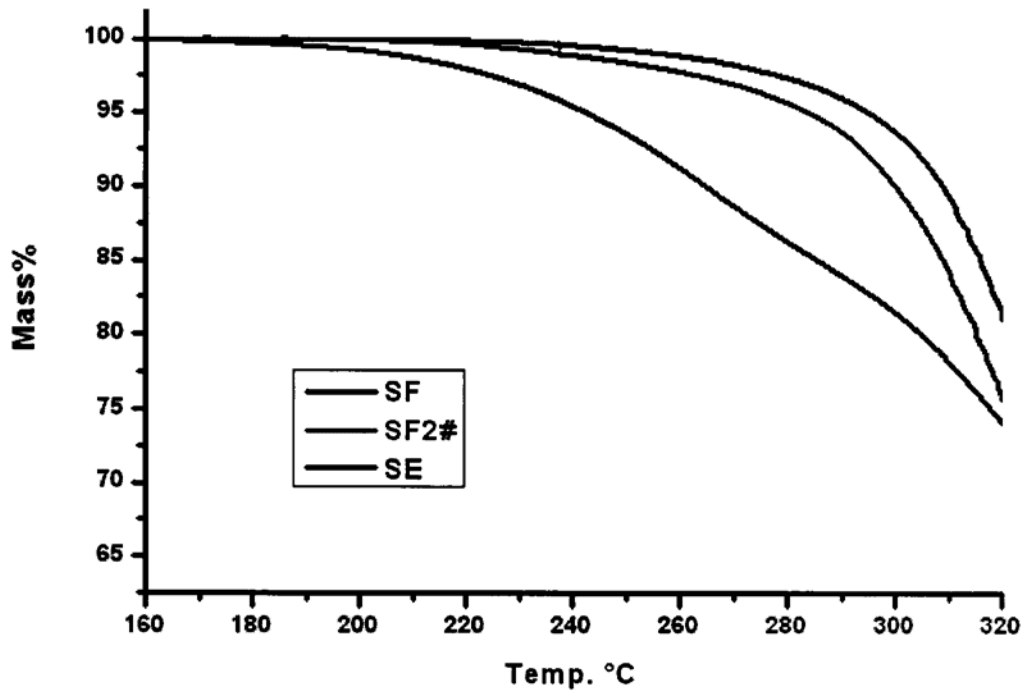


图6丝胶,丝素及原始生丝经100℃热水脱胶60分钟后标准化热重计算图

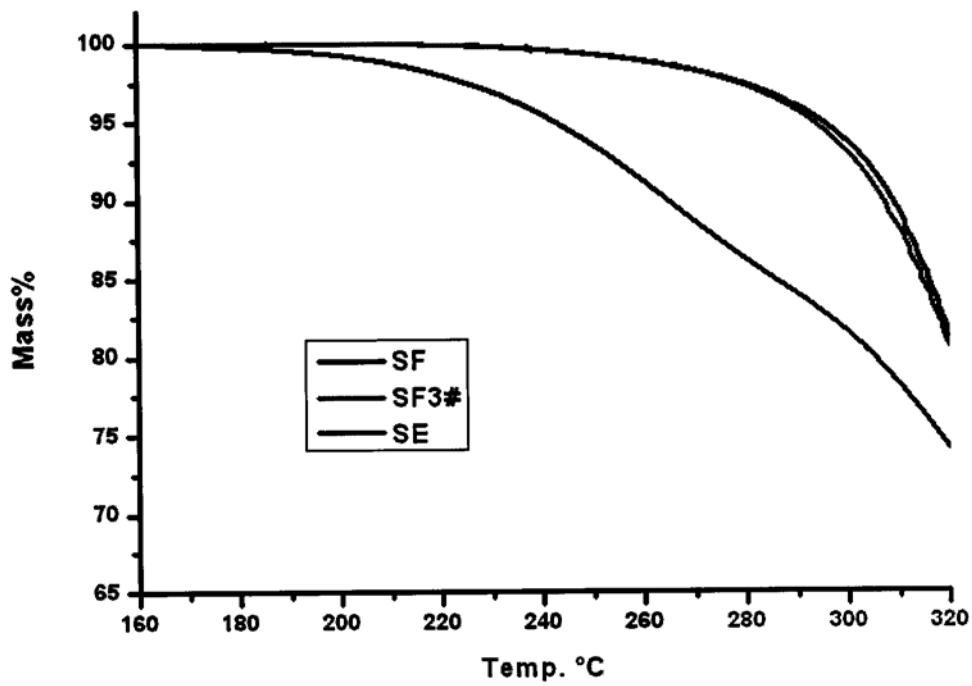


图7丝胶,丝素及原始生丝经120℃热水脱胶60分钟,以每分钟1.5℃降温至70℃,再以100℃,60分钟水洗处理后标准化热重计算图

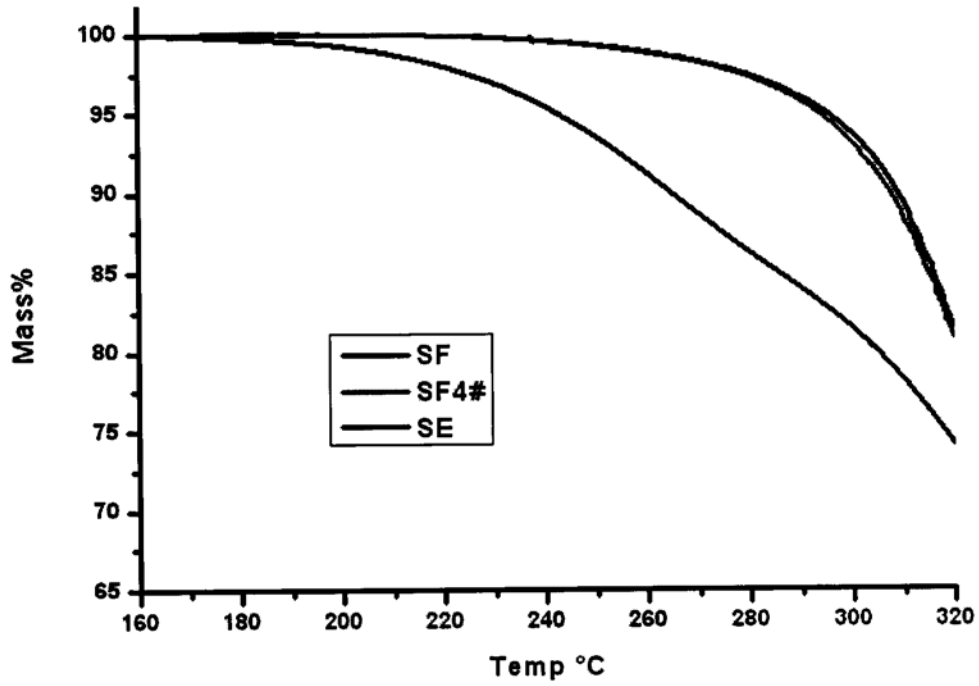


图8丝胶,丝素及原始生丝经120℃热水脱胶120分钟,以每分钟1.5℃降温至70℃,再以100℃,60分钟水洗处理后标准化热重计算图

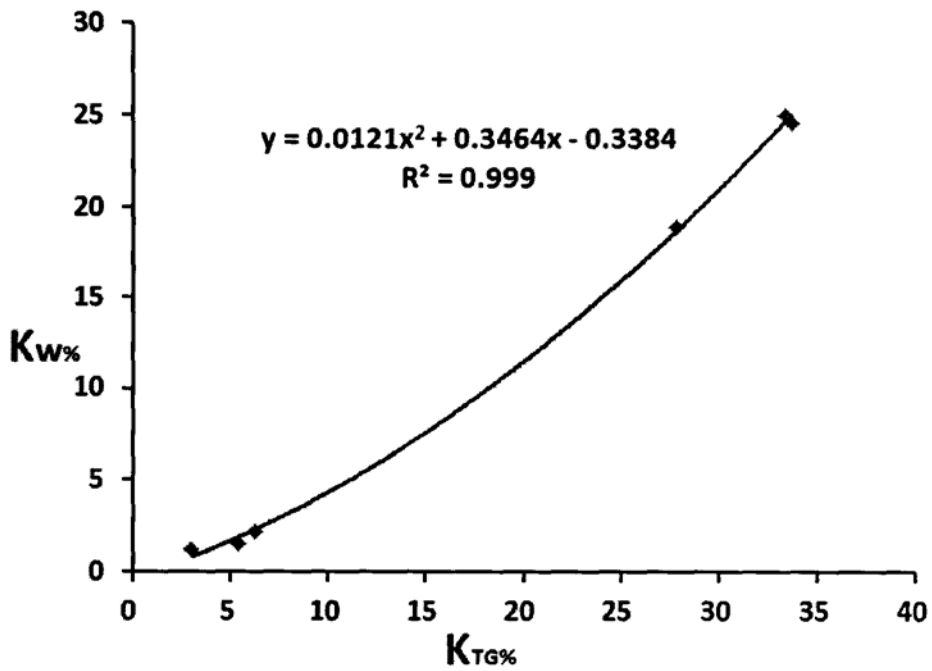


图9实例中测量计算数据与传统方法测量生丝含胶率之关系