

2014, 40(5): 0895–0901

ISSN 0257–4799; CN 32–1115/S

E-mail: CYKE@chinajournal.net.cn

高温干燥和高温高湿处理蚕丝织物的老化状况分析

赵宏业¹ 吴子婴¹ 周 旻² 郑海玲² 张阳阳¹(¹浙江理工大学材料与纺织学院 杭州 310018; ²纺织品文物保护国家文物局重点科研基地 中国丝绸博物馆 杭州 310002)

摘 要 研究不同温度、湿度条件下蚕丝织物的老化速度及老化程度,为科学制定丝绸文物保护和储藏技术方案提供依据。分别将蚕丝织物置于 75、100、125 和 150 °C 的高温干燥及高温高湿环境中处理 20 d,在不同处理时间取样测试蚕丝织物的力学性能、表面形貌、红外光谱和氨基酸含量。在高温干燥或高温高湿条件下,处理温度越高蚕丝织物的断裂强力下降速度越快、下降程度越高,丝纤维表面形貌的变化程度越显著,丝蛋白中的酪氨酸含量下降明显,且丝纤维酰胺 I 区的吸收峰位向低波数方向移动。当温度达到 125 °C、150 °C 时,高温高湿处理蚕丝织物样品的一NH 伸缩振动吸收峰峰形变窄且相对峰强度增大,丝蛋白中的天冬氨酸和苯丙氨酸的含量也明显下降;而高温干燥处理样品的变化不明显。研究结果表明:温度越深,蚕丝织物的老化速度越快,老化程度越深,并且高温高湿的影响更为明显。

关键词 蚕丝织物; 高温干燥; 高温高湿; 老化速度; 老化程度

中图分类号 S881.3 文献标识码 A 文章编号 0257–4799(2014)05–0895–07

DOI:10.13441/j.cnki.cykx.2014.05.021

An Analysis on Aging of Silk Fabrics Treated Under High Temperature Low Humidity and High Temperature High Humidity Conditions

ZHAO Hong-Ye¹ WU Zi-Ying^{1*} ZHOU Yang² ZHENG Hai-Ling² ZHANG Yang-Yang¹

(¹School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; ²Key Scientific Research Base of Textile Conservation, State Administration for Culture Heritage, China National Silk Museum, Hangzhou 310002, China)

Abstract In order to provided scientific evidence for establishing technological procedures to protect and preserve silk relics, the aging rate aging and degree of silk fabrics under different temperature and humidity conditions was analyzed. Silk fabrics were treated under high temperature (75 °C, 100 °C, 125 °C and 150 °C) low humidity and high temperature high humidity conditions for 20 d. The treated silk fabrics were sampled at different time for characterizing their mechanical morphology, apparent morphology, infrared spectrum, and amino acid content. The results showed that, under high temperature low humidity or high temperature high humidity condition, the higher the treatment temperature, the faster and greater the breaking strength of silk fabrics dropped, and the more the silk fiber surface deformed. Tyrosine content in silk protein decreased obviously. Moreover, the absorption peak of Amide I in silk fiber moved to the low wave number direction. Under high humidity condition, when temperature reached 125 °C and 150 °C, the stretching vibration absorption peak of —NH in silk fabric samples became sharper and higher, and the contents of aspartic acid and phenylalanine in silk proteins also decreased. No such changes were observed under high temperature low humidity condition. These above results reveal that the aging rate and aging degree of silk fabrics increase with temperature, and the impact of high temperature high humidity is more significant.

收稿日期: 2014–06–10 接受日期: 2014–06–21

资助项目: 浙江省文物局文物保护科技项目(No. 2012005)。

第一作者信息: 赵宏业(1987–),男,硕士研究生。

E-mail: honezhao@126.com

通信作者信息: 吴子婴 教授级高级工程师,硕士生导师。

E-mail: hzwzy2004@sina.com

* Corresponding author. E-mail: hzwzy2004@sina.com

contents of aspartic acid and phenylalanine in silk proteins also decreased. No such changes were observed under high temperature low humidity condition. These above results reveal that the aging rate and aging degree of silk fabrics increase with temperature, and the impact of high temperature high humidity is more significant.

Key words Silk fabrics; High temperature low humidity;

High temperature high humidity; Aging rate; Aging degree

蚕丝是一种天然蛋白质纤维。蚕丝织物在长时间的穿着过程中会受到光照、温度、湿度等环境因素的影响,使丝纤维逐渐老化变性,出土蚕丝织物也因特殊的墓葬环境呈现出不同程度的老化状态^[1-4]。明确引起蚕丝织物老化的重要环境因素,从而尽量减少这些因素对蚕丝织物性能的影响,对蚕丝织物特别是丝绸文物的保护和储藏具有十分重要的意义。

众多研究表明,蚕丝织物的老化状况受环境温度、湿度的影响较大。当环境温度较低时蚕丝织物内部丝蛋白大分子的运动缓慢;高温环境下,一方面蚕丝织物表面附着的水分逐渐蒸发,另一方面丝蛋白大分子的运动速率及化学反应速度加快,导致蚕丝织物的质地、形状、颜色等受到不同程度破坏^[5]。环境湿度在蚕丝织物的老化过程中同样产生了重要的作用。蚕丝织物表面附着的水分和空气中的游离水蒸汽对蚕丝织物的影响主要有2个方面:一是水解作用使构成丝蛋白的肽链链段间或肽链链段内的分子间作用力降低;二是有多种促进蚕丝织物老化的自由基以及双氧水生成^[6]。鉴于丝绸文物所处的特殊环境以及现代样品模拟真实墓葬环境的难度,故本项研究在避光条件下采用高温干燥和高温高湿加速老化的方法进行试验,测试与分析2种环境条件下蚕丝织物老化变性存在的差异,为科学制定丝绸文物保护和储藏的技术方案提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

供试织物为11160蚕丝电力纺(杭州万事利丝绸科技有限公司)。

1.2 蚕丝织物处理方法

将制成的同样规格的若干条状蚕丝织物放入避光性较好的棕色瓶中并密封好。依次设定恒温鼓风干燥箱的温度为75、100、125、150℃,将棕色瓶放入其中对蚕丝织物进行高温干燥处理。A组温度处理分别记作R₁、R₂、R₃、R₄,处理时间为20d,每隔2d取样1次,每次取5个样品;将盛有去离子水的小瓶置于棕色瓶的底部中央,再将条状蚕丝织物放入棕色瓶中并密封好,在温度分别设定为75、100、

125、150℃的条件下对蚕丝织物进行高温高湿处理。A组温度处理分别记作RH₁、RH₂、RH₃、RH₄,处理时间为20d,每隔2d取样1次,每次取5个样品。

1.3 蚕丝织物的性能和结构测试

1.3.1 织物的力学性能测试 采用YG065电子织物强力仪(莱州市电子仪器有限公司),依据GB/T 3923.1—1997《织物拉伸性能 第1部分:断裂强力和断裂伸长率的测定条样法》标准测试织物样品的断裂强力。

1.3.2 织物的表面形貌观察 将织物样品用导电胶粘贴于铝质样品台上,用SBC12离子溅射仪(北京中科科仪技术发展有限责任公司)镀金,用TM3000型扫描电子显微镜(日立公司)观察织物样品的表面形貌。

1.3.3 丝纤维结构表征 将蚕丝织物样品切成粉末后,取2mg与100mgKBr充分混合研磨后压片,用Spectrum One傅里叶红外光谱仪(Perkin Elmer公司)测定蚕丝纤维的红外光谱,扫描范围4000~500cm⁻¹,分辨率4cm⁻¹。

1.3.4 丝蛋白的氨基酸含量测定 将0.40mg左右的蚕丝织物样品置于水解管中,加入500μL浓度为6mol/L的HCl溶液,真空封管,置于110℃烘箱内水解22h后开管,经过滤、氮吹干、稀释衍生后,将样品放入Waters 2695型液相色谱仪(Waters公司)中进行测试分析。

2 结果与分析

2.1 蚕丝织物的力学性能变化

高温干燥、高温高湿处理蚕丝织物样品的断裂强力变化如图1所示。2种处理除150℃试验组外,在处理温度、处理时间一致的条件下,高温高湿处理样品的断裂强力下降幅度比高温干燥处理样品的下降幅度大。

从不同温度条件下高温干燥处理蚕丝织物样品的断裂强力变化曲线可见,温度相对较低(75℃)时,蚕丝织物样品的断裂强力下降不明显,处理20d后保留率为88.5%;100℃处理20d后,样品的断裂强力保留率为86.7%;而在温度为125℃的条件下处理20d,样品的断裂强力仅为原样的56.7%;

在 150 ℃ 条件下处理 10 d 样品的断裂强力保留率仅为 5.4%, 处理 20 d 的断裂强度保留率仅为 1.2%, 蚕丝织物已严重受损。

从不同温度条件下高温高湿处理蚕丝织物样品的断裂强力变化曲线可见, 随着处理温度、处理时间的增加, 样品的断裂强力保留率呈下降趋势。在 75、100、125 ℃ 条件下高温高湿处理 20 d, 蚕丝织物样品的断裂强力保留率分别为 64.4%、11.9%、3.6%。此外, 处理温度越高, 断裂强力下降的速度也越快, 150 ℃ 条件下处理 4 d

样品的断裂强力已经下降为原样的 20% 左右, 处理 10 d 时断裂强力仅为原样的 0.9%, 织物已经变得非常脆弱。可见环境湿度对丝织物断裂强力的影响较为显著。分析原因, 一方面是蚕丝织物受热时环境湿度较大, 使蚕丝纤维吸附的水分增多从而体积膨胀, 丝蛋白肽链链段间或链段内的分子间作用力降低, 大分子链段甚至发生滑移现象^[7]; 另一方面是蚕丝织物吸湿达至平衡状态前, 能量的变化加快了蚕丝纤维力学性能的损伤速率。

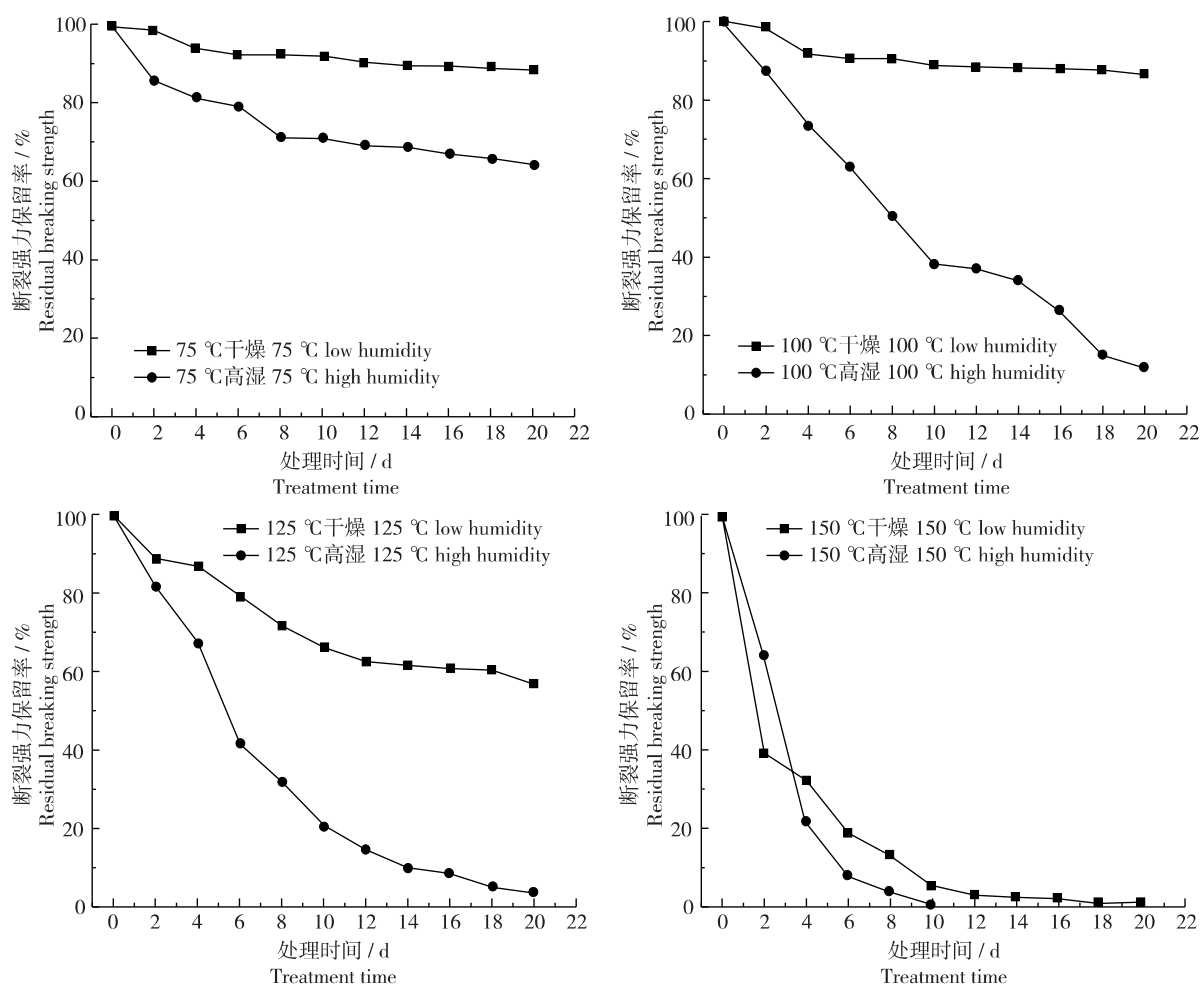


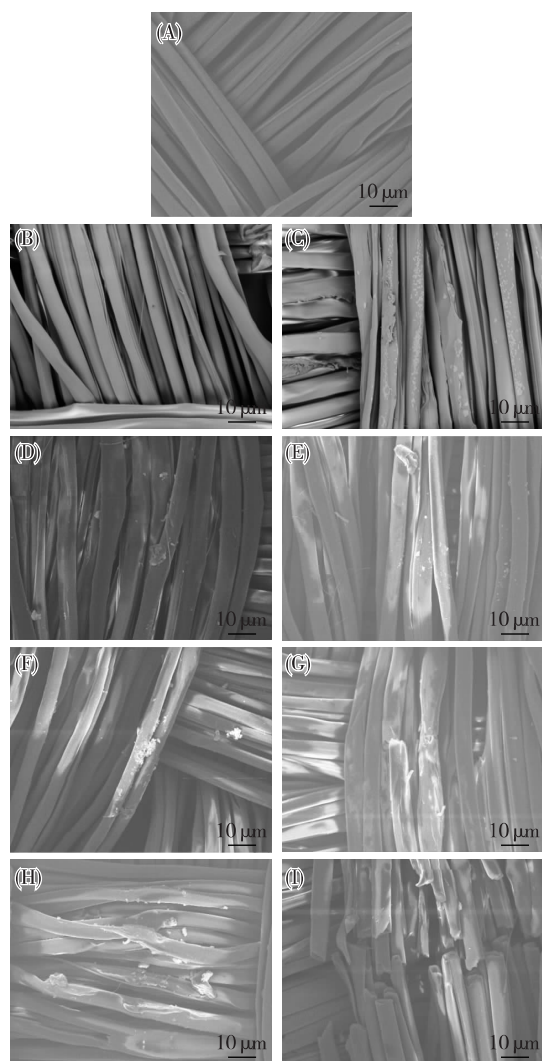
图 1 蚕丝织物高温干燥和高温高湿处理的断裂强力变化比较

Fig. 1 A comparison on breaking strength changes of silk fabrics treated under high temperature low humidity and high temperature high humidity conditions

2.2 蚕丝织物的表面形貌变化

如图 2-B 所示, 经 75 ℃ 高温干燥处理的蚕丝织物表面形貌与原样类似, 仅部分纤维表面出现少量

裂隙, 老化现象不明显(图 2-B); 而在相同温度的饱和湿度条件下可见粘附于蚕丝纤维表面的颗粒状结晶物质, 丝纤维表面粗糙度增加(图 2-C)。经 100 ℃



A. 丝织物原样 B. 75 °C 干燥处理 C. 75 °C 高湿处理
D. 100 °C 干燥处理 E. 100 °C 高湿处理
F. 125 °C 干燥处理 G. 125 °C 高湿处理
H. 150 °C 干燥处理 I. 150 °C 高湿处理

A. Original silk fabric sample
B. Treatment by low humidity at 75 °C
C. Treatment by high humidity at 75 °C
D. Treatment by low humidity at 100 °C
E. Treatment by high humidity at 100 °C
F. Treatment by low humidity at 125 °C
G. Treatment by high humidity at 125 °C
H. Treatment by low humidity at 150 °C
I. Treatment by high humidity at 150 °C

图2 蚕丝织物高温干燥和高温高湿处理 20 d 样品的扫描电子显微镜照片

Fig. 2 SEM images of silk fabrics treated under high temperature low humidity or high temperature high humidity condition for 20 days

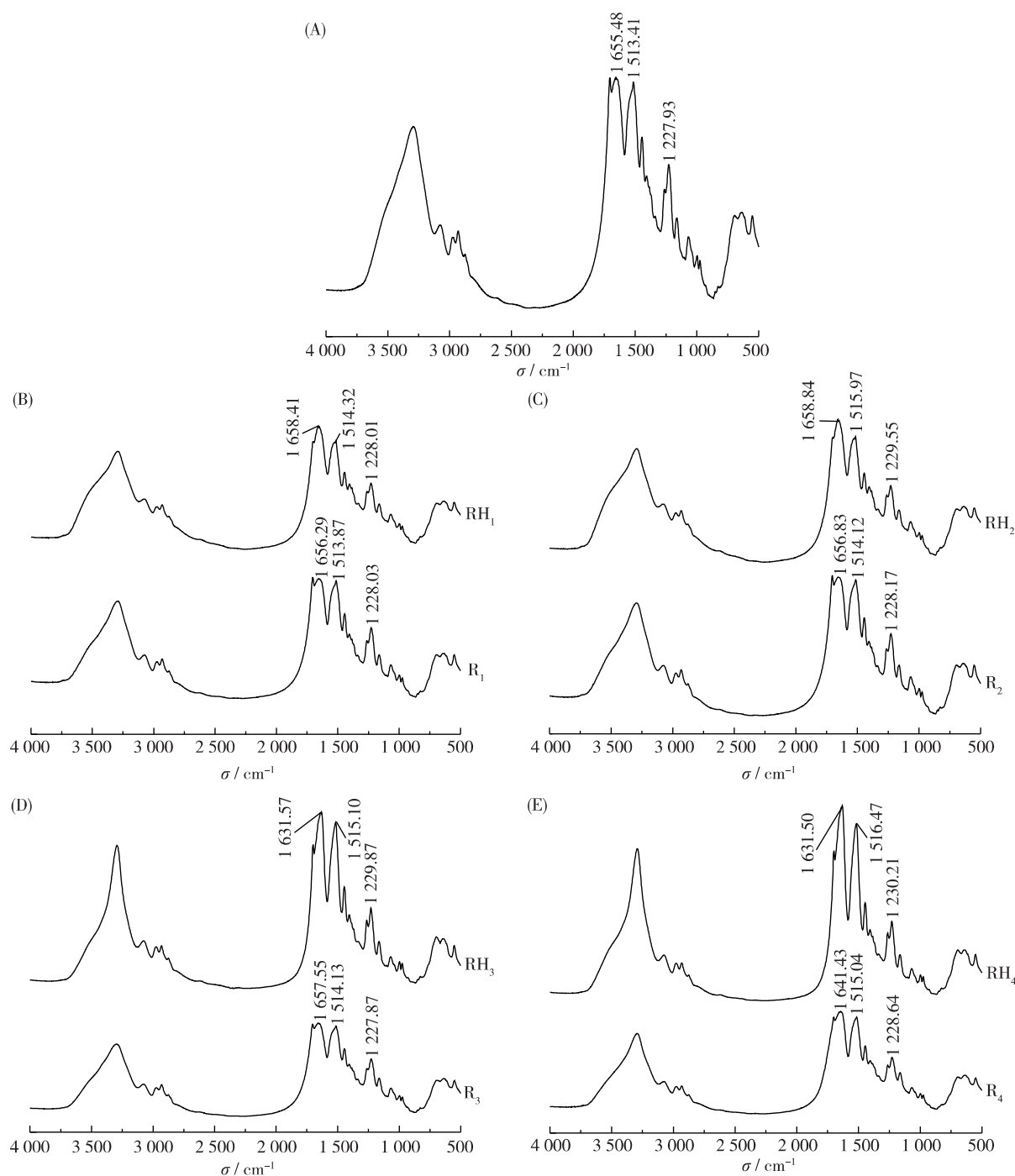
高温干燥处理的蚕丝纤维表面状况良好(图 2-D);然而在相同温度的饱和湿度条件下,蚕丝纤维老化现象明显,部分纤维膨胀突起,某些纤维表面颗粒状结晶物质增加(图 2-E)。经 125 °C 高温干燥处理的蚕丝纤维表面变得粗糙(图 2-F);增加湿度处理后,蚕丝纤维表面更加粗糙,部分纤维发生断裂(图 2-G)。经 150 °C 高温干燥处理的蚕丝纤维表面粗糙度明显增加(图 2-H),尤其在饱和湿度条件下大部分纤维已经完全断裂(图 2-I),蚕丝织物的老化程度已经很高。

综上所述,同样处理时间,温度越高蚕丝织物表面的光滑程度越低,粘附于丝纤维表面的颗粒状物质也较多,并且增加环境湿度明显加快了表面形貌变化的进程。分析认为,高湿条件下即使温度相对较低时,蚕丝纤维外层丝胶由于吸收水分发生膨胀,易从纤维表层脱落,使纤维表面变得粗糙。

2.3 蚕丝纤维的结构变化

由图 3 可见高温干燥和高温高湿处理 20 d 后样品丝纤维的红外光谱图存在较多不同。位于 $3\,300 \sim 3\,290\text{ cm}^{-1}$ 区间的吸收谱带来源于未形成氢键的自由—NH 的伸缩振动^[8-9]。在 125、150 °C 条件下高温高湿处理的样品,其红外光谱显示—NH 吸收峰峰形变窄且相对峰强度增加,说明蚕丝蛋白肽链链段中存在的氢键受破坏程度增加,导致—NH 含量增多,丝素蛋白和丝胶蛋白的聚集态结构发生了变化。在温度分别为 75、100、125、150 °C 的高温高湿条件下,样品蚕丝纤维的酰胺 I 键吸收峰强度相对于酰胺 II 键及位于 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 的羧基吸收峰^[10]强度明显变强;而在高温干燥条件下这一变化不明显,这是 2 种处理样品蚕丝纤维结构变化最明显的区分标志。表明高温高湿对蚕丝纤维的聚集态结构影响更明显。

比较不同处理的蚕丝织物样品丝纤维红外光谱图中特征吸收峰的峰位与断裂强力的变化趋势:无论是高温干燥还是高温高湿处理,当织物样品的断裂强力下降不显著时,丝纤维红外光谱显示各个特征吸收峰的峰位变化也不明显;当织物断裂强力剧烈下降时(即织物严重老化时),样品丝纤维红外光谱中的酰胺 I 特征吸收峰的峰位明显向低波数移动,而酰胺 II、酰胺 III 特征吸收峰的峰位变化仍然不显著(表 1)。



A. 丝织物原样 B. R_1 —75 °C 干燥处理 , RH_1 —75 °C 高湿处理 C. R_2 —100 °C 干燥处理 , RH_2 —100 °C 高湿处理

D. R_3 —125 °C 干燥处理 , RH_3 —125 °C 高湿处理 E. R_4 —150 °C 干燥处理 , RH_4 —150 °C 高湿处理

A. Original silk fabric sample B. R_1 —Treatment by low humidity at 75 °C , RH_1 —Treatment by high humidity at 75 °C

C. R_2 —Treatment by low humidity at 100 °C , RH_2 —Treatment by high humidity at 100 °C D. R_3 —Treatment by low humidity at 125 °C ,
 RH_3 —Treatment by high humidity at 125 °C E. R_4 —Treatment by low humidity at 150 °C , RH_4 —Treatment by high humidity at 150 °C

图3 蚕丝织物高温干燥和高温高湿处理 20 d 样品丝纤维的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of silk fabrics treated under high temperature low humidity or high temperature high humidity condition for 20 days

表 1 蚕丝织物高温干燥和高温高湿处理 20 d 样品的断裂强力与丝纤维的红外光谱数据变化

Table 1 Changes of breaking strength and infrared spectral data of silk fabrics treated under high temperature low humidity or high temperature high humidity condition for 20 days

样品处理 Treatment	断裂强力 / N Breaking strength	红外光谱峰位 / cm^{-1} Peak position of infrared spectrum		
		酰胺 I Amide I	酰胺 II Amide II	酰胺 III Amide III
原样 Original sample	275.0	1 655.48	1 513.41	1 227.93
75 ℃ 干燥 75 ℃ low humidity	243.4	1 656.29	1 513.87	1 228.03
75 ℃ 高湿 75 ℃ high humidity	177.3	1 658.41	1 514.22	1 229.01
100 ℃ 干燥 100 ℃ low humidity	238.4	1 656.83	1 514.12	1 228.17
100 ℃ 高湿 100 ℃ high humidity	32.9	1 658.84	1 515.97	1 229.55
125 ℃ 干燥 125 ℃ low humidity	156.0	1 657.55	1 514.14	1 227.87
125 ℃ 高湿 125 ℃ high humidity	10.0	1 631.57	1 516.10	1 229.87
150 ℃ 干燥 150 ℃ low humidity	3.3	1 641.43	1 515.04	1 228.64
150 ℃ 高湿 150 ℃ high humidity	趋近于 0 Close to 0	1 631.50	1 516.47	1 230.21

2.4 蚕丝蛋白的氨基酸含量变化

蚕丝织物经高温干燥和高温高湿处理后,样品丝蛋白中的各种氨基酸相对含量变化见表 2。在 75、100、125、150 ℃ 条件下高温干燥处理样品丝蛋白中的天冬氨酸含量变化不明显,摩尔分数在 2%

左右波动,这与张晓梅等^[11]的研究结果一致;而在相同的温度条件下,当环境的湿度达到饱和状态后,样品丝蛋白中的天冬氨酸含量却呈下降趋势。2 种处理样品丝蛋白中的酪氨酸含量都有相应减少,这主要归因于酪氨酸属芳香族化合物,主要集中在

表 2 蚕丝织物高温干燥和高温高湿处理 20 d 样品丝蛋白中的氨基酸含量变化

Table 2 Changes of amino acid content in silk proteins of silk fabrics treated under high temperature low humidity or high temperature high humidity condition for 20 days

		(摩尔分数 / % Mole fraction)							
氨基酸 Amino acid	原样 Original sample	75 ℃ 干燥 75 ℃ low humidity	75 ℃ 高湿 75 ℃ high humidity	100 ℃ 干燥 100 ℃ low humidity	100 ℃ 高湿 100 ℃ high humidity	125 ℃ 干燥 125 ℃ low humidity	125 ℃ 高湿 125 ℃ high humidity	150 ℃ 干燥 150 ℃ low humidity	150 ℃ 高湿 150 ℃ high humidity
天冬氨酸 Asp	1.91	1.86	1.76	2.17	1.02	2.14	1.61	1.91	1.37
丝氨酸 Ser	12.03	11.73	11.49	12.38	11.16	12.37	9.82	10.09	10.75
谷氨酸 Glu	1.48	1.40	1.33	1.66	1.06	1.60	1.52	1.47	1.33
甘氨酸 Gly	44.61	47.23	47.63	43.95	48.31	44.76	46.10	47.38	46.15
精氨酸 Arg	0.68	0.59	0.56	0.73	0.56	0.61	0.56	0.52	0.46
苏氨酸 Thr	1.07	0.98	0.94	1.12	0.88	1.06	0.80	0.88	0.79
丙氨酸 Ala	26.02	26.69	27.17	26.31	25.45	26.55	28.56	27.86	27.98
脯氨酸 Pro	0.63	0.59	0.54	0.70	0.58	0.62	0.62	0.59	0.60
半胱氨酸 Cys	0.06	0	0	0.25	0.23	0	0.02	0.23	0.14
酪氨酸 Tyr	5.24	3.91	3.56	5.10	4.82	4.77	4.91	3.99	4.80
缬氨酸 Val	2.69	2.60	2.61	2.94	2.67	2.92	2.89	2.70	3.26
蛋氨酸 Met	0	0	0.01	0.01	0.08	0	0.05	0.06	0.02
赖氨酸 Lys	0.37	0.36	0.33	0.40	0.22	0.29	0.31	0.20	0.30
异亮氨酸 Ile	0.80	0.75	0.76	0.85	0.70	0.86	0.89	0.80	0.86
亮氨酸 Leu	0.59	0.56	0.56	0.64	0.52	0.63	0.62	0.53	0.60
苯丙氨酸 Phe	0.81	0.75	0.75	0.79	0.72	0.81	0.73	0.80	0.60

蚕丝纤维表面的非结晶区中,一方面蚕丝纤维受热时表层物质首先受到破坏,另一方面由于酪氨酸具有较大的侧基,在温度较高的条件下易被氧化而遭到破坏,从而导致其含量明显减少。另外,75℃条件下高温干燥和高温高湿处理样品酪氨酸的含量也出现异常,推测原因可能是存在一定范围内的检测误差。高温干燥处理后样品丝蛋白中的苯丙氨酸含量变化不明显,而高温高湿处理后呈一定下降趋势,这是因为含有羟基及可电离侧链的氨基酸的变化速率较快^[11]。2种处理样品丝蛋白中含量较多的甘氨酸、丙氨酸的相对含量呈升高趋势,这可能是由于丙氨酸、甘氨酸本身的含量变化不大,但是受热时氨基酸总量呈下降趋势,导致这2种氨基酸的相对含量增加。其他氨基酸的含量变化不大。

依据上述丝蛋白的天冬氨酸和苯丙氨酸含量在高温干燥条件下的波动不大,而在高温高湿条件下有下降趋势的特点,可将二者含量的变化作为区分高温干燥和高温高湿老化蚕丝织物样品的表征指标。

3 小结

各种高温干燥处理样品的断裂强力保留率均大于对应温度条件下高温高湿处理样品的断裂强力保留率,可见环境湿度对蚕丝织物力学性能的危害性影响较大;2种处理均是随温度增加,样品的断裂强力损失率增大,而且温度达到150℃时即使是处理时间很短,样品的断裂强力也急剧下降,蚕丝织物的力学性能遭到严重破坏。

比较相同温度条件下高温干燥处理样品与高温高湿处理样品的表面形貌,后者的变化明显,蚕丝纤维表面受损严重;随着温度的升高,蚕丝纤维表面积聚的颗粒状物质也增多,而且表面形貌变化

显著,当在150℃条件下处理20d后,样品的大部分纤维发生断裂,整个样品糟朽不堪。

无论是高温干燥还是高温高湿处理,温度相对较低时样品蚕丝纤维红外光谱中的各个特征吸收峰的峰位变化不明显;温度相对较高时酰胺Ⅰ特征峰峰位红移,而酰胺Ⅱ、酰胺Ⅲ特征峰峰位几乎无变化,并且高温高湿处理样品由—NH伸缩振动引起的特征吸收峰峰形变窄且相对峰强度增大。

高温干燥、高温高湿处理蚕丝织物样品丝蛋白中的酪氨酸含量均明显下降,而天冬氨酸和苯丙氨酸含量的变化有在2种处理样品间不一致。

参考文献 (References)

- [1] 赵丰,徐铮. 古代丝绸染织术[M]. 北京: 文物出版社, 2008: 27-28
- [2] 王芳芳,傅吉全. 人工加速老化丝织品的纤维损伤性研究[J]. 北京服装学院学报, 2009, 29(4): 38-43
- [3] 李玲. 古代丝绸的老化及其保护[J]. 江汉考古, 2002(2): 81-84
- [4] 张晓梅,原思训. 丝织品老化程度检测方法探讨[J]. 文物保护与考古科学, 2003, 15(1): 31-37
- [5] 杨建洲,孙丽娟. 影响出土丝织文物老化因素的研究进展[J]. 考古与文物, 2003(5): 91-94
- [6] Feller R L. Accelerated aging. Photochemical and thermal aspects [M]. Michigan: Getty Conservation Institute, 1994: 115-116
- [7] 赵宏业,吴子婴. 环境温湿度对丝织品光老化性能的影响[J]. 蚕业科学, 2013, 39(1): 95-99
- [8] 李欢欢,傅吉全. 热老化对柞蚕丝蛋白二级结构的影响[J]. 丝绸, 2011, 48(11): 8-11
- [9] 王斌,王靖,余江,等. FT-Raman 光谱对蛋白质二级结构的定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(5): 674-676
- [10] 张晓梅,原思训. 老化丝织品的红外光谱分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(12): 1528-1532
- [11] 张晓梅,原思训. 老化丝织品的氨基酸分析研究[J]. 文物保护与考古科学, 2003, 15(4): 18-26