

DOI: 10.13475/j.fzxb.20191005706

丝织品的热老化及其寿命预测

郭郎^{1,2}, 王丽琴^{1,2}, 赵星^{1,2}

(1. 西北大学 文化遗产学院, 陕西 西安 710069;

2. 西北大学 文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要 为探究湿、热环境对丝织品文物保存状况的影响,在110、130℃条件下分别对桑蚕丝试样进行干热老化和湿热老化模拟实验。借助万能材料试验机、色度计、扫描电子显微镜和傅里叶红外光谱仪对老化前后试样的抗拉强度、颜色、微观形貌和结构进行了分析。同时,提出了丝织品的寿命预测方程。结果表明:试样强度随老化时间呈线性下降,颜色变黄;干热老化和湿热老化后,纤维表面出现不同程度的破坏,且湿热老化后,纤维束交织形成的孔洞周围较其他部位溶蚀显著;纤维二级结构中 β -折叠构象含量显著降低,与强度变化趋势一致;低温、干燥条件适于丝织品文物的保存。

关键词 丝织品; 干热老化; 湿热老化; 寿命预测; 文物保存

中图分类号: TS 146; K 854.3 文献标志码: A

Thermal aging and life prediction of silk fabrics

GUO Lang^{1,2}, WANG Liqin^{1,2}, ZHAO Xing^{1,2}

(1. School of Cultural Heritage, Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069, China; 2. Key Laboratory of

Cultural Heritage Research and Protection Technology, Ministry of Education,

Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069, China)

Abstract In order to investigate the influence of wet and thermal environments on the preservation of silk cultural relics, silk (*Bombyx mori*) samples were aged by dry heat and damp heat at 110℃ and 130℃, respectively. Material testing machine, colorimeter, scanning electron microscope and Fourier transform infrared spectrometer were used to measure and analyze the tensile strength, color, micro-morphology and structure of simulated silk samples before and after aging. The life prediction equation of silk fabrics was proposed. The results show that the tensile strength of the samples decrease linearly with the aging time, while the color turned yellow. After dry heat and damp heat aging, the fiber surfaces show different degrees of damage, and in the latter condition pores formed by fiber bundle interlacing are more significantly corroded than other parts. The content of β -sheet in the secondary structure is significantly reduced, consistent with the trend of strength change. The work reveals that the low temperature and dry condition are suitable for the preservation of silk cultural relics.

Keywords silk fabric; dry heat aging; damp heat aging; life prediction; preservation of cultural relics

蚕丝是一种天然蛋白质纤维,广泛应用于纺织、医药、食品、化工、生物等多个领域^[1-2]。由于受到热、水、光、微生物等因素的影响,蚕丝蛋白易于降解,从而变黄、发脆、强度下降。特别是出土的丝织品文物,大都糟朽严重,失去了强度^[3]。

对于丝织品老化研究,目前多采用光老化、水解

老化、热老化等方法加速老化过程。氙灯和紫外灯老化是常用的光老化方式,蚕丝试样暴露在这些光源中,光波产生的能量会使丝纤维酥脆、泛黄、褪色,并可诱导蚕丝蛋白二级结构构象发生转变^[4-5]。贾丽玲等以HCl和NaOH溶液对丝织品进行水解老化处理,采用柱前衍生-反相高效液相色谱技术测定

收稿日期: 2019-10-28 修回日期: 2020-04-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(21175104); 陕西省重点研发计划资助项目(2019ZDLSF07-05)

第一作者: 郭郎(1997—),男,硕士。主要研究方向为古代纺织品文物保护、文物保护材料研发。

通信作者: 王丽琴(1961—),女,教授,博士。主要研究方向为文物保护。E-mail: wangliqin@nwu.edu.cn。

水解液中丝蛋白的氨基酸含量。结果表明:天门冬氨酸含量明显下降,并与老化时间呈现较好的线性关系;天门冬氨酸含量比酪氨酸含量更适合作为丝织品水解老化程度的评估指标^[6]。热老化中除温度影响丝织品的劣化程度以外,环境湿度也起着重要作用。相同温度条件下,蚕丝试样的力学性能和外观形貌在高湿环境比干燥环境变化更显著,而蚕丝蛋白中酪氨酸含量在高湿环境的变化却小于干燥环境(125、150 ℃)^[7],但有关丝织品湿热老化方面的研究较少,丝织品寿命预测研究更是鲜有报道。

丝织品尤其是丝织品文物一般在避光、隔绝酸碱等水解物质的环境中保存,因此,研究热老化中丝织品的老化规律、预测其寿命,对该类文物的保存具有重要意义。为此,本文研究了干热、湿热条件下丝织品强度、颜色、微观形貌和结构的变化,并预测了丝织品的寿命。

1 实验部分

1.1 实验样品

市售、已脱胶的白色电力纺,主要成分为桑蚕丝,面密度为 60.28 g/m²;样条规格为 10 cm(经向)×2.5 cm(纬向)。

1.2 实验仪器

DHP-9055A 型鼓风式干燥箱(上海慧泰仪器制造有限公司),QT-1176PC 式万能材料试验机(东莞高泰检测仪器有限公司),SC-80C 型全自动色差计(北京康光光学仪器有限公司),VEGA-3XMU 型扫描电子显微镜(SEM,捷克泰思肯公司),LUMOS 傅里叶红外光谱仪(配有 ATR 附件,ATR-FTIR,德国布鲁克公司)。

1.3 老化方法

将样条随机分成 4 组,放在干燥箱中老化。第 1 组为 110 ℃ 干热老化:将样条置于标准分样筛接样底盘中、加盖,设置温度为 110 ℃,相对湿度为 0% 左右;第 2 组为 110 ℃ 湿热老化:将样条置于自制容器内,该容器由孔径为 5.0 mm 的标准分样筛与接样底盘上下叠放而成,上层标准分样筛盛放样条,下层接样底盘中放置盛有 200 mL 蒸馏水的培养皿,定期向培养皿中添加蒸馏水,制造高湿环境,该环境温度为 110 ℃,相对湿度为 100% 左右;第 3 组为 130 ℃ 干热老化:装置同第 1 组,温度为 130 ℃,相对湿度为 0% 左右;第 4 组为 130 ℃ 湿热老化:装置同第 2 组,温度为 130 ℃,相对湿度为 100% 左右。

1.4 测试方法

1.4.1 抗拉强度测试

依据 GB/T 6529—2008《纺织品 调湿和试验用标准大气》,在温度为 20 ℃、相对湿度为 20% 条件下预调湿 30 min。依据 GB/T 3923.1—2013《纺织品 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)》,利用万能材料试验机测试试样的抗拉强度,其中标距为 60.00 mm,拉伸速度为 10 mm/min,传感器载荷为 500 kg。

由万能材料试验机测得试样的断裂强力与抗拉强度极限,其关系如下:

$$\sigma = \frac{F}{d\delta} \quad (1)$$

式中: F 为断裂强力, N; σ 为抗拉强度极限, MPa; d 、 δ 分别为试样宽度和厚度, mm。

抗拉强度保留率(y)是老化时间 t 时试样的抗拉强度极限(σ_t)与原始试样抗拉强度极限(σ_0)的比值,即:

$$y = \frac{\sigma_t}{\sigma_0} \times 100\% \quad (2)$$

每个样条的宽度、厚度均相同 $d_0 = d_t$, $\delta_0 = \delta_t$, 得

$$y = \frac{F_t}{F_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: F_0 、 F_t 分别为原始试样和老化时间 t 时试样的断裂强力, N。

1.4.2 色度测试

利用色差计测量试样 L^* 、 a^* 和 b^* 色度值(分别代表明度、红绿色品坐标和黄蓝色品坐标)。测量孔径为 13 mm, D65 标准照明体光源, 10° 观察角。

老化过程中,试样颜色的变化可用色差值 ΔE 来表征:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4)$$

式中: ΔL^* 、 Δa^* 和 Δb^* 分别为明度变化、红绿色品坐标变化和黄蓝色品坐标变化。

1.4.3 微观形貌观察

利用扫描电镜观察分析试样表面形貌。工作电压为 5 kV,工作电流为 7 mA,压力为 90 Pa,工作距离为 10 mm。

1.4.4 结构表征

利用傅里叶红外光谱仪表征试样的红外光谱以获取其结构信息。分辨率为 4 cm⁻¹,扫描 24 次,波数范围为 4 000 ~ 600 cm⁻¹。

使用 Omnic 软件去卷积,峰宽设置 70.0,增强因子为 3.0。截取酰胺 III 带波数范围 1 350 ~ 1 205 cm⁻¹,保持峰型一致,使用 Origin 9.1 软件进行 Gaussian 拟合。

2 结果与讨论

2.1 抗拉强度分析

图1示出试样在不同老化时间(t)的抗拉强度保留率(y)。可见,在4种老化条件下, y 随 t 呈线性下降,拟合方程见式(5)。

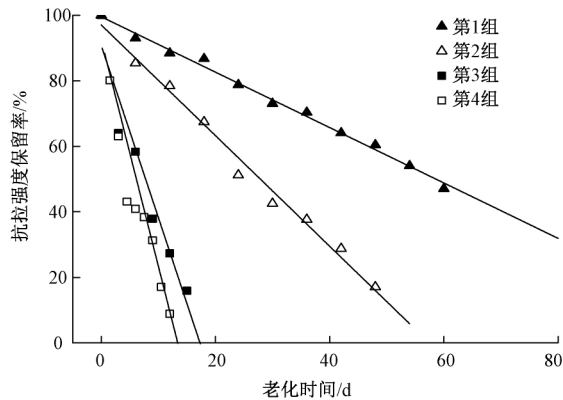


图1 蚕丝试样在不同老化时间的抗拉强度保留率
Fig.1 Tensile strength retention rate of silk samples at different aging time

$$\begin{cases} y_1 = -0.0085t + 0.9954 & (R = -0.9970) \\ y_2 = -0.0169t + 0.9704 & (R = -0.9938) \\ y_3 = -0.0525t + 0.8995 & (R = -0.9654) \\ y_4 = -0.0691t + 0.8842 & (R = -0.9674) \end{cases} \quad (5)$$

式中 $y_1 \sim y_4$ 分别为第1~4组试样在不同老化时间的抗拉强度保留率,%。根据拟合方程斜率,可得4组实验的老化速率(v)关系:

$$v_4 = 1.32v_3 = 4.09v_2 = 8.17v_1 \quad (6)$$

可见:蚕丝试样在高温条件比低温条件劣化快;高湿条件比干燥条件劣化快;高温高湿条件为4组条件中劣化最快者,高温和高湿对蚕丝劣化具有协同作用。

实验发现,当试样老化至 $y = 50\%$ 时,移动、弯曲不会使其出现断裂,而折叠会出现纤维断裂。本实验设置 $y = 50\%$ 为丝织品文物劣化的极点。由式(5)计算出第1~4组老化条件下试样老化至 $y = 50\%$ 时的时间分别是58.61、27.86、7.61、5.56 d。

2.2 色度分析

以 110°C 干热老化为例,图2显示了该条件下试样的色度变化值。可以看出 Δb^* 随时间延长而逐渐增加,试样变黄,与肉眼观察结果一致,且 Δb^* 是 ΔE 增加的主要因素。当颜色变化可被肉眼识别时, ΔE 一般在3左右,此时4组老化实验的时间分别为26、

13、2.4、2 d。 $\Delta E = 6$ 表示颜色发生了明显变化,此时4组老化实验的时间分别为60、30、5、4.5 d。

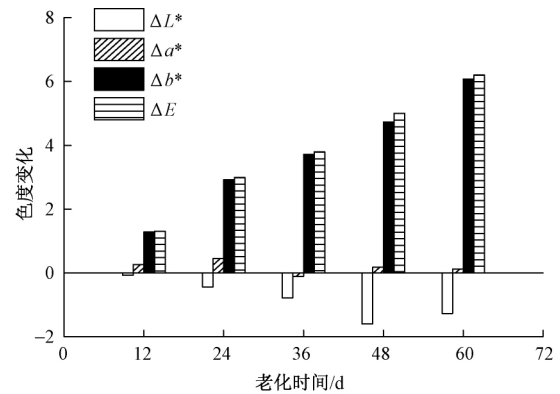


图2 110°C 干热老化条件蚕丝试样的色度变化值
Fig.2 Chromaticity changes of silk samples at 110°C dry heat aging conditions

2.3 微观形貌分析

图3示出蚕丝试样老化前后的SEM照片。

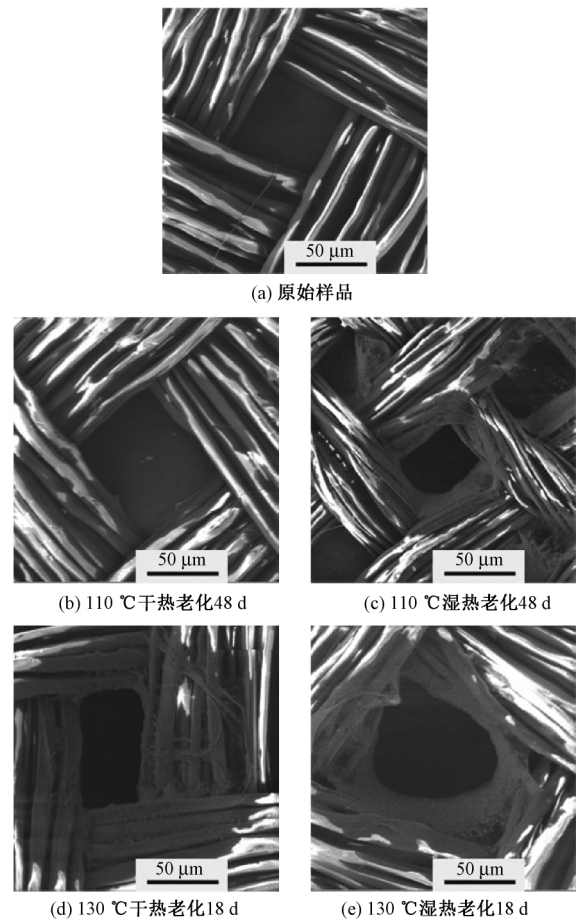


图3 蚕丝试样老化前后的SEM照片

Fig.3 SEM images of silk samples before and after aging.
(a) Original samples; (b) Dry heat aging at 110°C for 48 d;
(c) Damp heat aging at 110°C for 48 d;
(d) Dry heat aging at 130°C for 18 d;
(e) Damp heat aging at 130°C for 18 d

相同湿度、不同温度的实验组进行对比, 130 °C 实验组试样普遍比 110 °C 实验组试样劣化严重。对相同温度、不同湿度的实验组进行对比发现, 在干热老化条件与湿热老化条件下蚕丝纤维劣化模式不同: 干热老化条件下, 表面纤维与纤维束交织形成的孔洞周围的纤维溶蚀程度基本相同; 而湿热老化条件下, 孔洞周围的纤维较表面纤维劣化更为严重, 形成差异溶蚀。其原因可能是, 在湿热老化条件下, 环境处于饱和湿度状态, 水分子易在孔洞处积聚, 从而加速了孔洞处纤维蛋白的降解, 宏观上表现为纤维孔洞周围溶蚀更加严重。

2.4 二级结构分析

丝蛋白分子中的酰胺基团呈现出对蛋白质构象敏感的特征振动模式^[8], 其二级结构吸收峰仅存在于酰胺 I 带和酰胺 III 带, 而酰胺 I 带中存在水分子的干扰吸收峰, 且对于螺旋与无规卷曲构象的子峰难于区分^[9], 因此选择酰胺 III 带吸收峰作为研究对象。

图 4 示出原始试样酰胺 III 带 1 350 ~ 1 205 cm^{-1} 区域 Gaussian 拟合结果, 拟合度 $R = 0.9915$ 。拟合后得到 4 个子峰, 与二级结构对应关系^[9]如表 1 所示。

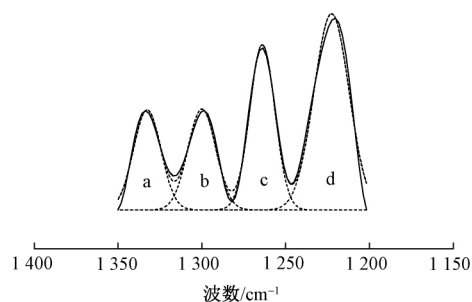


图 4 原始试样酰胺 III 带 1 350 ~ 1 205 cm^{-1} 区域 Gaussian 拟合结果

Fig. 4 Gaussian fitting results of original samples of 1 350 ~ 1 205 cm^{-1} at amide III band

表 1 4 个子峰与二级结构的对应关系

Tab. 1 Correspondence between four sub-peaks and secondary structures

子峰	波数范围/ cm^{-1}	二级结构
a	1 350 ~ 1 327	α -螺旋
b	1 327 ~ 1 282	α -螺旋
c	1 282 ~ 1 245	无规卷曲
d	1 245 ~ 1 205	β -折叠

对试样的红外谱图进行处理, 可得到不同老化时间其二级结构相对含量的变化, 如图 5 所示。

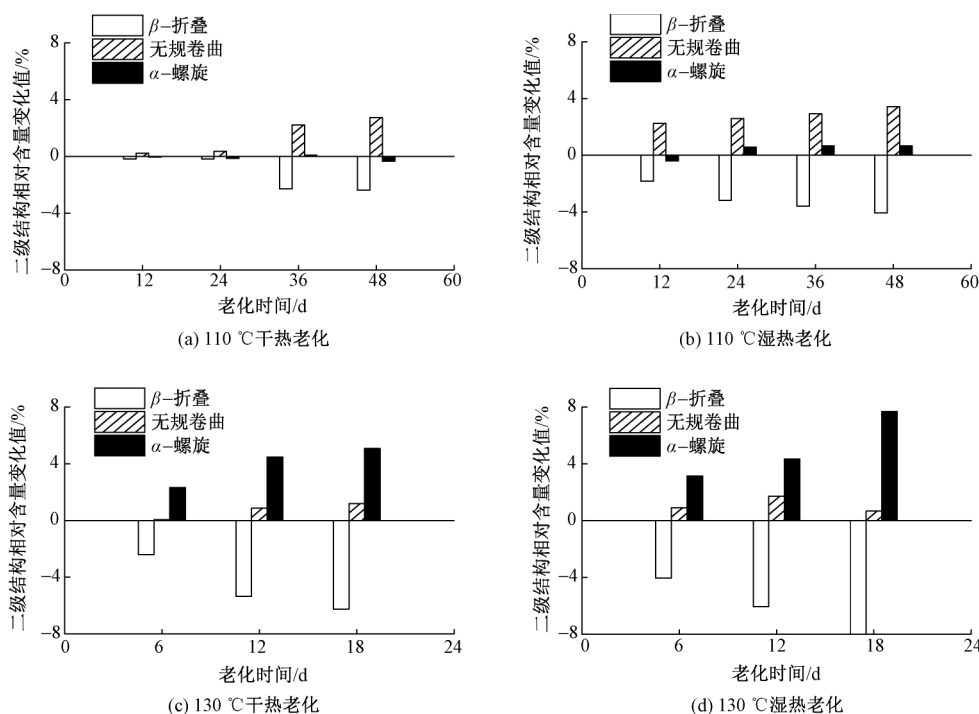


图 5 不同老化条件试样二级结构相对含量的变化

Fig. 5 Variation of relative contents of secondary structures of samples under different aging conditions. (a) Dry heat aging at 110 °C; (b) Damp heat aging at 110 °C; (c) Dry heat aging at 130 °C; (d) Damp heat aging at 130 °C

由图 5 可知: 老化后蚕丝试样的 β -折叠结构含量降低, α -螺旋和无规卷曲结构含量基本呈现增加趋势; 高温、高湿比低温、干燥条件的影响更

著, 特别是温度比湿度的影响更大。根据文献^[10], 丝蛋白结晶区的主要成分是 β -折叠结构, 非结晶区的主要组成是无规卷曲和 α -螺旋结构, 因

此,推测4种老化条件下,丝蛋白的结晶区发生破坏,且高温、高湿破坏更严重。

β -折叠结构通过氢键作用使肽链形成致密的有序排列,而 α -螺旋与无规卷曲结构排列相对松散、无序,发生上述变化使得丝蛋白结晶度降低、整体强度下降(见2.1节),蚕丝蛋白二级结构的改变是其强度产生变化的原因。本实验结果与KOH等^[11]的结论相吻合。

利用红外光谱获取蚕丝蛋白二级结构的相关信息,避免了使用万能材料试验机测量耗样量大、破坏样品的弊端,实现了蚕丝样品的无损分析,这对于珍贵文物的分析具有不可取代的优势,为丝织品文物保存状态评估提供了有效途径。

2.5 寿命预测

Arrhenius 方程显示了老化速率常数 k 与温度的关系:

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (7)$$

式中: A 为频率因子; E_a 为表观活化能, kJ/mol; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度, K。

Dakin 热老化经验方程是 Arrhenius 方程的一种变体^[12], 表达式如下:

$$\lg \tau = \frac{a}{T} + b \quad (8)$$

式中: τ 为在热力学温度 T 下达到某种劣化状态时的时间, d; a 、 b 均为常数。设置 $y=50\%$ 为丝织品文物劣化的极点, 由式(5)可计算出不同老化条件下丝织品的寿命, 结果如表2所示。

表2 不同老化条件下丝织品的寿命
Tab.2 Life of silk fabrics under different aging conditions

实验组	老化条件	寿命/d
1	110℃干热老化	58.61
2	110℃湿热老化	27.86
3	130℃干热老化	7.61
4	130℃湿热老化	5.56

将1、3实验组数据联立, 2、4实验组数据联立, 代入式(8)中, 分别得到干热老化、湿热老化条件下的 a 、 b 值, 可得到寿命方程:

$$\begin{cases} \lg \tau = \frac{6\,846.096\,8}{T} - 16.100\,0 \\ \lg \tau = \frac{5\,403.688\,1}{T} - 12.658\,3 \end{cases} \quad (9)$$

图6示出丝织品的寿命随温度的变化曲线。由图可知: 低温环境丝织品的寿命更长; 随着温度的降低, 丝织物的寿命呈指数增加。例如: 在干燥条件下, 温度为150℃时, 丝织品强度降为原始值的一半仅需

29 h; 而温度降低至50℃时达到相同劣化程度, 则需约333 a, 约为150℃时的 10^5 倍。温度相同时, 干燥环境丝织品的寿命比高湿环境长, 更利于丝织品的保存。尤其是低温时, 湿度对丝织品的寿命影响更显著, 因此, 现今将出土丝织品文物冷藏保存于4℃冰箱中的方法是不完善的, 应采取相应措施降低冰箱内的湿度。综上所述, 建议丝织品文物储藏在较低温度(但应 $\geq 4^\circ\text{C}$)、相对干燥的环境中。

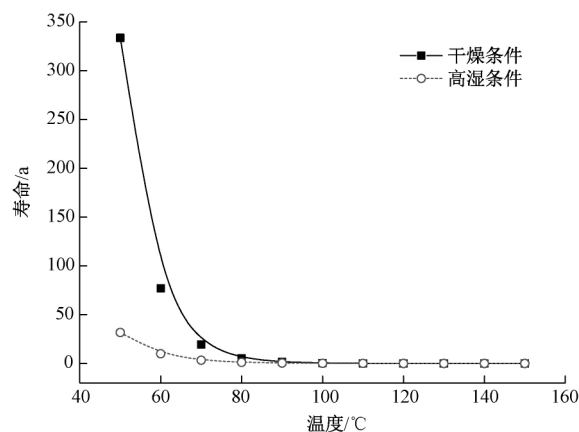


图6 丝织品的寿命随温度的变化曲线

Fig.6 Curves of silk fabrics life with different temperatures

3 结 论

1) 丝织品强度随着热老化时间的增加成线性下降, 逐渐变黄。干热、湿热老化会对蚕丝表面造成损伤, 并且呈现2种劣化模式: 干热老化时, 表面纤维与孔洞周围的纤维溶蚀程度基本相同; 湿热老化时, 劣化更倾向于发生在纤维束交织形成的孔洞周围, 而纤维表面溶蚀相对轻微, 形成了孔洞周围与纤维表面的差异溶蚀。热老化对二级结构各构象影响较大, 其中 β -折叠结构含量显著降低, 与强度变化趋势保持一致, β -折叠结构含量降低是强度降低的原因。

2) 建立的丝织品寿命方程表明, 低温、干燥时丝织品的寿命更大, 建议丝织品文物在此条件下保存。

3) 利用傅里叶红外光谱技术测定蛋白二级结构对丝织品文物保存状况进行鉴别, 能实现文物的无损分析, 是一种理想的分析方法, 具有广阔的应用前景。

FZXB

参考文献:

- [1] HOLLAND C, NUMATA K, RNJAK-KOVACINA J, et al. The biomedical use of silk: past, present, future[J]. Advanced Healthcare Materials, 2019,

- 8(1): 133 – 177.
- [2] 孔祥东, 朱良均, 沈东风. 蚕丝非服饰功能的开发研究[J]. 纺织学报, 2002, 23(5): 423 – 427.
KONG Xiangdong, ZHU Liangjun, SHEN Dongfeng. Development of non-garment function of silk [J]. Journal of Textile Research, 2002, 23(5): 423 – 427.
- [3] 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.
- [4] LUO X, WU J, INTISAR A, et al. Study on light aging of silk fabric by Fourier transform infrared spectroscopy and principal component analysis [J]. Analytical Letters, 2012, 45(10): 1286 – 1296.
- [5] TSUBOI Y, IKEJIRI T, SHIGA S, et al. Light can transform the secondary structure of silk protein [J]. Applied Physics A, 2001, 73(5): 637 – 640.
- [6] 贾丽玲, 郑海玲, 周旻, 等. 酪氨酸与天门冬氨酸含量对蚕丝织物水解老化程度的表征效果[J]. 蚕业科学, 2014, 40(6): 1084 – 1091.
JIA Liling, ZHENG Hailing, ZHOU Yang, et al. Aging degree of silk fabrics under hydrolytic condition characterized by tyrosine and aspartic acid contents [J]. Science of Sericulture, 2014, 40(6): 1084 – 1091.
- [7] 赵宏业, 吴子婴, 周旻, 等. 高温干燥和高温高湿处理蚕丝织物的老化状况分析[J]. 蚕业科学, 2014, 40(5): 895 – 901.
ZHAO Hongye, WU Ziyang, ZHOU Yang, et al. An analysis on aging of silk fabrics treated under high temperature low humidity and high temperature high humidity conditions [J]. Science of Sericulture, 2014, 40(5): 895 – 901.
- [8] KOPERSKA M A, PAWCENIS D, BAGNIUK J, et al. Degradation markers of fibroin in silk through infrared spectroscopy [J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 105: 185 – 196.
- [9] 谢孟峡, 刘媛. 红外光谱酰胺Ⅲ带用于蛋白质二级结构的测定研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(2): 226 – 231.
XIE Mengxia, LIU Yuan. Determination of secondary structure of protein by infrared spectrum amide III band [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2003, 24(2): 226 – 231.
- [10] NUMATA K, SATO R, YAZAWA K, et al. Crystal structure and physical properties of Antheraea yamamai silk fibers: long poly(alanine) sequences are partially in the crystalline region [J]. Polymer, 2015, 77: 87 – 94.
- [11] KOH L D, CHENG Y, TENG C P, et al. Structures, mechanical properties and applications of silk fibroin materials [J]. Progress in Polymer Science, 2015, 46: 86 – 110.
- [12] 袁兆奎, 李玲丽, 陈涛, 等. 天然橡胶老化过程中的结构和性能变化及储存寿命预测 [J]. 橡胶工业, 2019, 66(7): 0495 – 0498.
YUAN Zhaokui, LI Lingli, CHEN Tao, et al. Change in structure and property of NR during aging and its storage life prediction [J]. China Rubber Industry, 2019, 66(7): 0495 – 0498.