

文章编号:0253-9721(2010)08-0078-05

丝素蛋白/戊二醛加固处理对糟朽丝织品性能的影响

周 旸¹, 郑海玲², 胡智文², 赵 丰¹(1. 中国丝绸博物馆, 浙江 杭州 310002; 2. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备
技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018)

摘 要 为避免因加固糟朽丝织品的材料老化而影响丝织品文物安全, 采用与糟朽丝织品具有同源性和亲和性的丝素蛋白和助剂戊二醛对其进行加固处理, 研究加固前后糟朽丝织品断裂强力、断裂伸长率、硬挺度、吸湿率、色差、耐光耐热性、分子结构、表面形貌等的变化。结果表明, 经丝素蛋白和戊二醛处理后, 脆弱丝织物的强度提高了 2.75 N, 断裂伸长率提高了 3.05%, 柔软性得到改善, 耐光、热性能有所提高, 但未对织物的外观等其他性能造成大的影响, 满足了文物保护“修旧如旧”的要求。

关键词 糟朽丝织品; 丝素蛋白; 戊二醛; 加固

中图分类号: G 264.2 **文献标志码**: A

Effect of cementing treatment with fibroin protein and glutaraldehyde on properties of deteriorated silk

ZHOU Yang¹, ZHENG Hailing², HU Zhiwen², ZHAO Feng¹

(1. China National Silk Museum, Hangzhou, Zhejiang 310002, China; 2. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract To avoid the risk of damage of silk cultural relics caused by ageing of materials used for its cementing, this study used fibroin protein which has homologous and compatible with silk and glutaraldehyde to cement deteriorated silks. The breaking strength, elongation at break, flexural stiffness, moisture regain, chromatic aberration, thermal and light ageing resistance, molecular structure and surface morphology of the silk before and after cementing were investigated. The results showed that the cemented silk has the breaking strength increased by 2.75 N, elongation at break increased by 3.05%, and the softness, thermal and light aging resistance improved with little influence on its appearance and other properties, thus meeting the requirement on "the old, such as repair of old" in preservation of cultural relics.

Key words deteriorated silk; fibroin protein; glutaraldehyde; cementing

丝绸文化是中华文明的重要组成部分, 现存的古代丝织品对于研究古代文明是不可或缺的重要实物载体, 具有十分重大的历史、学术研究价值, 但目前所遗存下来的大量丝织品文物由于长期埋藏于地下, 受微生物、酸、碱、盐、水等因素影响, 出土后又受光、热、温湿度、空气等因素侵蚀, 长期遭受氧化作用、水解作用和光化学作用, 从而造成丝织品黄化、

脆化乃至酥粉^[1]。从分子结构来看, 其蛋白质变性、降解、大分子链断裂等现象已相当严重^[2]。从化学上来说, 不形成新的化学键要使其增加强度、保持原有形态, 几乎是不可能的。因此, 采用高分子化学方法, 使用天然或合成高分子材料, 在现有纤维间交联、接枝或包覆, 增加脆弱丝织品的强度, 阻止其继续氧化、降解、变性, 是加固研究的有效途径。

收稿日期: 2009-07-19

修回日期: 2010-02-08

作者简介: 周旸 (1970—), 女, 高级工程师。主要研究方向为纺织品文物的保护。胡智文, 通讯作者, E-mail: huzhiwen@163.com。

据此,本文选择与丝织物具有同源性和亲和性的丝素蛋白作为主要加固材料,戊二醛为助剂,对脆弱丝织品进行加固研究。

1 实验部分

1.1 原料

蚕丝,浙江米赛丝绸有限公司;11206 电力纺,四川南充六合有限责任公司;氢氧化钠(96%)、无水碳酸钠(99.8%)、无水氯化钙(96%),杭州高晶精细化工有限公司;戊二醛(25%),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 老化样的制备

因文物保护的特殊性,以现代桑蚕丝代替古代丝绸,采取水解老化的方法进行人工老化,使之最大程度接近于丝绸文物。

将市售的桑蚕丝面料参照 GB/T 3923.2—1998《纺织品 织物拉伸性能 第2部分:断裂强力的测定 抓样法》裁剪为合适的大小,在温度为35℃、湿度为50%的条件下浸泡于质量分数为5%的NaOH溶液中9h,取出用去离子水充分清洗,然后用去离子水浸泡,直至浸泡液呈中性为止。将样品阴干后置于装有硅胶的干燥器中。

1.2.2 纯丝素溶液的制备

将蚕丝用质量分数为0.5%的 Na_2CO_3 溶液在温度为100℃、浴比为1:100的条件下脱胶2次,每次30min。脱胶后用去离子水充分洗涤,并于50℃烘干,然后在 $(96 \pm 2)^\circ\text{C}$ 水浴中用 CaCl_2 溶液溶解,每克丝素纤维用25g CaCl_2 加25mL去离子水。冷却、过滤,将滤液装入透析袋中,置于10倍的丝素溶解液体积的去离子水中进行透析,每4h左右换1次水,经过72h透析后,即得到纯的丝素溶液。丝素溶液浓度用减重法测得。

1.2.3 脆弱丝织品的加固

采用浸渍法,将经老化处理的丝织物试样浸渍于丝素溶液中(室温, T_1)→取出浸渍于戊二醛溶液中(室温, T_2)→取出→置于室温下阴干。

1.2.4 耐老化实验

将加固试样与未加固试样平放于托盘中,置于100℃的鼓风干燥箱里进行热老化实验,9d后取出。根据 Feller 的研究^[1]可以推算出在100℃加速热老化9d,相当于自然条件下老化75a。在自制的光老化装置中进行加固试样与未加固试样的光老化

实验,用365nm、36W的紫外灯作为光源,控制垂直照射距离为20mm,老化9d后取出。

1.3 丝织品性能测试方法

按照 GB/T 3923.1—1998《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》进行试样断裂强力和断裂伸长率的测定,采用 YG065 型电子织物强力仪,莱州市电子仪器有限公司;按照 GB/T 8424.2—2001《纺织品色牢度试验 相对白度的仪器评定方法》进行试样色差的测定,采用 WSD-3 型白度计,湘潭市仪器仪表有限公司;按照 GB/T 7689.4—2001《增强材料 弯曲硬挺度的测定》对试样进行硬挺度的测定,采用 LLY-01 型电子硬挺度仪,莱州市电子仪器有限公司;参照 GB/T 9995—1997《纺织材料含水率和回潮率的测定 烘箱干燥法》测定试样的吸湿率,采用 DGG-9240B 型电热恒温鼓风干燥箱,上海森信实验仪器有限公司;用傅里叶红外变换光谱仪分析加固前后丝纤维结构的变化,采用 Nicolet 5700 型仪器,美国 Perkin Elmer 公司;用 X 射线衍射仪检测加固前后结晶度的变化,采用 ARL XTRA 型仪器,瑞士 Thermo ARL 公司;用扫描电子显微镜观察加固前后纤维的表面形貌,采用 JSM 25610LV 型仪器,日本 JEOL 公司。

2 结果与讨论

2.1 加固对丝织品物理性能的影响

在加固过程中,主要考察丝素蛋白浓度、戊二醛浓度、丝素蛋白浸渍时间(T_1)和戊二醛浸渍时间(T_2)4个因素对加固效果的影响。因为加固处理后丝织品断裂强力和断裂伸长率较大,色差较小,硬挺度较小,吸湿性变化不大,所以最终选用以下较优工艺条件:丝素蛋白体积分数为1.0%,戊二醛体积分数为0.005%,浸渍时间 T_1 为40min,浸渍时间 T_2 为60min。

在较优工艺条件下加固丝织品并进行断裂强力、断裂伸长率、硬挺度、吸湿率和色差测试,每个参数实验5次,取平均值,结果见表1。

加固后丝织品的断裂强力和断裂伸长率都有大幅度的提高,因丝素溶液中含有丝素蛋白、多肽、氨基酸等,这些溶解物都带有一定量的游离氨基、羟基、羧基等活性基团,对蚕丝有强烈的吸附作用,并能和蚕丝织物上的活性基团形成氢键、酯键、范氏力等,在蚕丝表面形成一层薄膜,可起到一定的加固作

表 1 加固前后丝织品试样的性能
Tab. 1 Performance of silk sample before
and after consolidation

样品	断裂强 力/N	断裂伸长 率/%	吸湿 率/%	硬挺度/ ($\mu\text{N}\cdot\text{m}$)	色差
老化样	1.20	4.10	5.25	10.50	—
加固样	3.95	7.15	5.98	6.80	0.65

注: 色差 (ΔE) 以老化样为基准。

用^[6],再经戊二醛的交联作用,加强了大分子之间的作用,进一步提高了织物的强度。由表 1 可知,经加固处理后丝织品的断裂强力提高了 2.75 N,吸湿率较加固前变化不大,硬挺度得到了一定的改善,色差较加固前有所增大,但在肉眼下还未能看出有明显的变化。在加固过程中考虑到文物保护的最小干预原则,在提高丝织品强力的同时应不对丝织品的其他性能造成大的影响,所以,此时的加固条件可基本符合文物保护的原则。

2.2 耐老化性能

对经热、光老化的试样进行断裂强力和色差的测定,结果见表 2。可以看出,经丝素蛋白/戊二醛加固修复后的丝织品耐热老化有所改善,强力下降率比未加固样小,但色差变化较大,存在显著的泛黄现象。这与脆弱丝织品中易引起黄变老化的芳香族氨基酸的变化有关^[6],加上经加固处理后的试样较未加固样就已存在色差(见表 1),所以在热老化过程中色差值较未加固样大。

表 2 加固前后丝织品的耐老化性能

Tab. 2 Ageing performance of silk sample before
and after consolidation

指标	热老化		光老化	
	未加固样	加固样	未加固样	加固样
断裂强力下降率/%	52.94	40.00	49.94	21.50
色差	9.35	15.11	1.94	2.31

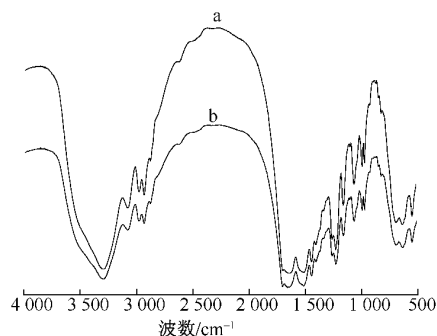
注: 色差 (ΔE) 以老化样为基准。

光老化实验中加固样强力的下降率明显低于未加固样,色差变化则稍大于未加固样。蚕丝丝素的 18 种氨基酸中,色氨酸和酪氨酸是引起桑蚕丝黄变的主要氨基酸^[6-7]。酪氨酸和色氨酸残基在紫外线和氧气作用下发生光化学反应生成黄色物质,或大分子链中的活性部位在紫外线作用下生成自由基,再与氧气发生自动催化反应生成黄色物质^[8]。脆弱丝织品经丝素蛋白/戊二醛加固后,在紫外灯照射下仍存在泛黄现象。这是因为戊二醛与蚕丝蛋白的交联位点分布较广,且醛基主要与游离的伯胺基反

应生成共价交联结构,脆弱丝织品中易引起黄变老化的酪氨酸和色氨酸残基没有封闭,未能起到抑制泛黄的作用。

2.3 红外光谱分析

对未加固样和加固样同时进行红外光谱分析,见图 1。



注: a—老化样; b—加固样。

图 1 加固前后丝织品的红外光谱图

Fig. 1 Infra-red spectra of silk sample

通过分析得出:蚕丝在 $3\,300 \sim 3\,290\text{ cm}^{-1}$ 处有一 NH 伸缩振动所产生的特征吸收,主要代表未形成氢键的自由—NH 的振动; $1\,575 \sim 1\,480\text{ cm}^{-1}$ 处有一 NH 变形振动所产生的特征吸收谱带,主要代表形成氢键的—NH 的振动; $1\,700 \sim 1\,690\text{ cm}^{-1}$ 处有 C=O 伸缩振动所产生的特征吸收谱带;在 $1\,660 \sim 1\,630\text{ cm}^{-1}$ 处有 C=O 伸展振动,即酰胺 I 峰;在 $1\,550 \sim 1\,530\text{ cm}^{-1}$ 处有 N—H 平面变形振动吸收和 C—H 伸展振动吸收,即酰胺 II 峰;在 $1\,270 \sim 1\,230\text{ cm}^{-1}$ 处也有 N—H 平面变形振动吸收和 C—H 伸展振动吸收,即酰胺 III 峰; 700 cm^{-1} 处为酰胺 V 峰^[9]。

对比加固前后丝织品的红外谱图可以看出,加固前后丝蛋白结构未受到大的影响,未产生新的吸收峰,这主要是因为戊二醛的用量很少,纤维结构细微的变化未能在红外谱图中显现,但吸收谱带 $1\,265\text{ cm}^{-1}$ 相对于谱带 $1\,235\text{ cm}^{-1}$ 的峰高发生了变化。 $1\,265\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,235\text{ cm}^{-1}$ 谱带均属于酰胺 III 谱带,分别代表蚕丝纤维的结晶区和无定形区^[10],故可用二者的比值来判断丝纤维的结晶度。Bhat 等^[11]用 A_{1265}/A_{1235} 对蚕丝的结晶度进行了研究,该比值越大,结晶度越大。对图 1 进行分析可知,加固后 A_{1265}/A_{1235} 有所减小。这主要是因为样品经加固保护后,大多数无定形区的氨基酸含量增加,因戊二醛可与处于丝素蛋白分子无定形区中的 ϵ -氨基、肽

链 N-端氨基等伯胺基,杂环上的亚胺基、巯基、羟基以及酰胺基反应^[5],丝素溶液中含有上述基团的氨基酸经戊二醛交联结合在丝纤维上,从而使结晶度降低。

2.4 X 射线衍射分析

图 2 为加固前后丝织品的 XRD 图。可以看出,丝织品老化样在 $2\theta = 20.6^\circ$ 处出现强峰,加固样则在 $2\theta = 20.8^\circ$ 处出现强峰,通过进一步比较可知,经丝素蛋白/戊二醛加固后, 20.8° 左右的衍射峰相对强度较老化样明显降低,峰形较宽,结合红外光谱分析可以得出加固后丝织品的结晶度有所降低。出现这些变化的原因在于丝素蛋白无定形区中的氨基酸在助剂作用下与纤维发生了交联反应,破坏了分子链的规整性,无定形区含量增加,从而导致纤维的结晶能力降低。

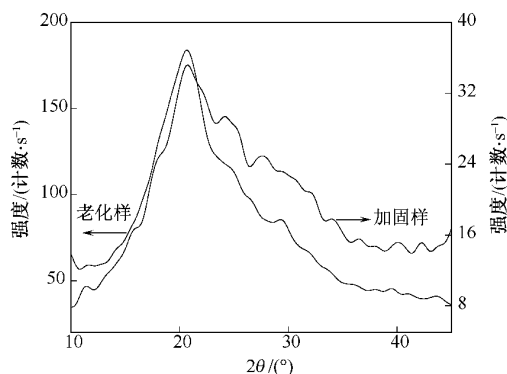


图 2 加固前后丝织品的 XRD 图

Fig. 2 XRD figure of silk sample

2.5 扫描电镜分析

图 3 为加固处理前后丝织品的表面形貌图。

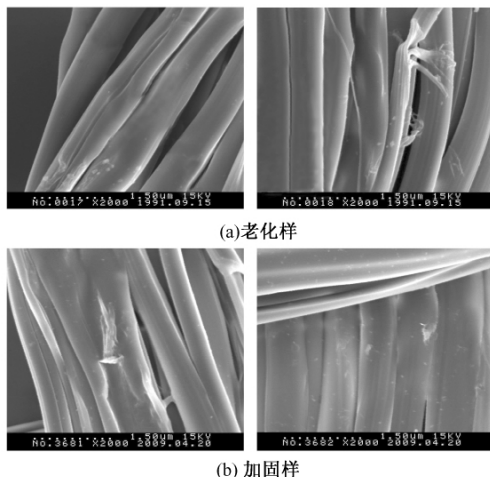


图 3 老化样和加固样的扫描电镜照片 ($\times 2000$)

Fig. 3 SEM images of aged sample (a) and consolidated sample (b) ($\times 2000$)

从图 3 可以看出,经老化处理后有的纤维表面出现了裂纹(见图 3(a)左),有的已经被破坏(见图 3(a)右)。对比图 3(a)和(b)可以看出,加固后纤维之间有黏连现象,丝素蛋白和戊二醛将纤维连成一体。由 SEM 照片分析可知,丝素蛋白加固老化样强度提高主要是由于丝素蛋白增强了纤维间的结合面积及结合强度,增加了脆弱丝的整体强度。

3 结 论

利用丝素蛋白和戊二醛对脆弱丝织品进行加固处理的较优工艺条件:丝素蛋白体积分数为 1.0%,助剂戊二醛体积分数为 0.005%,在丝素蛋白溶液中的浸渍时间为 40 min,在戊二醛溶液中的浸渍时间为 60 min。处理后丝织品试样的断裂强力增加 2.75 N,断裂伸长率提高了 3.05%,色差为 0.65,弯曲硬挺度减小 $3.7 \mu\text{N} \cdot \text{m}$,吸湿率变化不大。试样经处理后,耐老化性能有所提高,且丝素蛋白与丝织品具有同源性,老化后降解产物不会对脆弱丝织品造成损害。同时,经红外光谱和扫描电镜分析可知,丝素蛋白加固未对丝纤维的结构和表面形貌造成大的影响,满足了文物保护“修旧如旧”的要求。

FZXB

参考文献:

- [1] 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.
YANG Jianzhou, SUN Lijuan. Researched on the ageing factors of unearthed ancient silk [J]. Archaeology and Cultural Relics, 2003(5): 91-94.
- [2] BRESEE R R, GOODYEAR E G. Fractography of historic silk fibers [J]. Advance in Chemistry Series, 1986(6): 97.
- [3] FELLER R L. Accelerated Aging, Photochemical and Thermal Aspects [M]. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 1995: 6-13.
- [4] 何新杰,梅士英. 丝素整理剂在真丝防皱整理中的应用 [J]. 丝绸, 1999(5): 20-23.
HE Xinjie, MEI Shiyong. Study on the application of fibroin-agent in crease-resistance of pure silk [J]. Silk Monthly, 1999(5): 20-23.
- [5] 李临生. 戊二醛与蛋白质反应的特点 [J]. 中国皮革, 1997, 26(5): 12-14.
LI Linsheng. The characteristics of reaction of glutaraldehyde with proteins [J]. China Leather, 1997, 26(5): 12-14.

(下转第 85 页)

从图3可以看出预测值和试验值之间的相关系数 R 为0.999,而文献[1]中传统BP算法中的 K/S 值预测值和试验值之间的相关系数 R 为0.995。

由此可见,LM-BP网络算法不管在时间还是在性能方面都要优于传统的BP网络模型。

5 结论

BP神经网络能够比较准确地反映出活性染料染色各工艺参数与织物表面 K/S 值之间的对应关系,运用该模型对 K/S 值进行预测,可为实际生产中染色工艺的确定提供科学依据。本文提出的改进LM-BP算法,很好地克服了收敛时间问题,证明新方法具有更为优越的全局寻优能力。 FZXB

参考文献:

- [1] 徐海松. Kubelka-Munk理论在纺织印染自动配色中的应用研究[J]. 光子学报, 1998, 27(4): 338-341.
XU Haisong. The application research of Kubelka-Munk theory to automatic color matching in textile dyeing[J]. Acta Photonica Sinica, 1998, 27(4): 338-341.
- [2] 董振礼, 郑宝海, 舒桂芬, 等. 测色与计算机配色[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2007.
DONG Zhenli, ZHENG Baohai, HU Guifen, et al. Color Measurement and Computer Color Matching[M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2007.
- [3] 张秉森, 刘晓洁. 神经网络在计算机配色中的应用[J]. 印染, 2005(18): 29-31.
ZHANG Bingsen, LIU Xiaojie. Application of neural network to computer color matching[J]. Dyeing & Finishing, 2005(18): 29-31.
- [4] 周志华, 曹存根. 神经网络及其控制[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.
- [5] 杨艳菲, 崔世忠, 郑天勇, 等. BP神经网络预测上浆率[J]. 纺织学报, 2006, 27(10): 57-59.
YANG Yanfei, CUI Shizhong, ZHENG Tianyong, et al. Predicting size loading with BP neural network[J]. Journal of Textile Research, 2006, 27(10): 57-59.
- [6] 倪红, 潘永惠. 基于BP神经网络的织物斜向弯曲性能的预测[J]. 纺织学报, 2009, 30(2): 48-51.
NI Hong, PAN Yonghui. Prediction of fabric diagonal bending rigidity by BP neural network[J]. Journal of Textile Research, 2009, 30(2): 48-51.
- [7] 袁曾任. 人工神经网络及其应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 1999.
YUAN Cengren. Artificial Neural Network and Its Application[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1999.
- [8] HAGAN Martin T, DEMUTH Howard B, BEALE Mark H. Neural Network Design[R]. Boston, MA: PWS Publishing, 1995.
- [9] 闻新. MatLab神经网络应用设计[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
WEN Xin. Application Design in MatLab Neural Network[M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [10] 郑成辉. 活性染料染色过程中影响因素的控制[J]. 染料与染色, 2005, 40(6): 22-25.
ZHENG Chenghui. Control of affecting factors in dyeing with reactive dyes[J]. Dyestuffs and Coloration, 2005, 40(6): 22-25.
- [11] 姜会钰, 杨锋, 王振东, 等. BP神经网络预测活性染色织物 K/S 值[J]. 印染, 2007, 33(9): 23-24.
JIANG Huiyu, YANG Feng, WANG Zhendong, et al. K/S value prediction of the reactive dyeings with BP nerve network[J]. Dyeing & Finishing, 2007, 33(9): 23-24.
- [6] 周宏湘. 纺织品泛黄原因的研究[J]. 上海染料, 1999, 27(2): 16-20.
ZHOU Hongxiang. Investigation on the cause of fabric yellowing[J]. Shanghai Dyestuff, 1999, 27(2): 16-20.
- [7] SARGUNAMANI D, SELVAKUMAR N. A study on the effects of ozone treatment on the properties of raw and degummed mulberry silk fabrics[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 644-653.
- [8] 丁巧英. 真丝织物的黄变及其防止方法[J]. 江苏丝绸, 2007(6): 7-10.
DING Qiaoying. Silk fabric yellowing and prevent method[J]. Jiangsu Silk, 2007(6): 7-10.
- [9] 冯家好, 李俊, 程春娇. 丝素蛋白对棉织物整理[J]. 丝绸, 2007(1): 31-33.
FENG Jiahao, LI Jun, CHENG Chunjiao. Cotton fabric treated by fibroin[J]. Silk Monthly, 2007(1): 31-33.
- [10] MAGOSHI J, MAGOSHI Y, NAKAMURA S, et al. Physical properties and structure of silk: V. thermal behavior of silk fibroin in the random-coil conformation[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 2003, 15(9): 1675-1683.
- [11] BHAT N V. Crystallinity in silk fibers: partial acid hydrolysis and related studies[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1980, 25: 921-930.

(上接第81页)