

古代丝织品的丝素蛋白加固保护

周 畅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: 目前采用一般的物理加固和化学加固方法对脆弱丝织品进行保护存在着一定的缺陷和限制, 为此, 本工作利用与丝织品具有同源性和亲和性的丝素蛋白对清代丝织品进行加固保护。清代丝织品在丝素蛋白浓度为1.0%、戊二醛浓度为0.005%、浸渍时间(T_1)为40min、浸渍时间(T_2)为60min的较优工艺条件下, 断裂强力从5.22N提高到10.68N, 断裂伸长率从3.24%提高到4.12%, 硬挺度略有改变, 提高了 0.08×10^{-2} mN·m。同时, 利用FT-IR、TG和SEM等对加固前后清代丝织品的结构进行了表征。实验结果显示, 利用丝素蛋白加固丝织品文物是一种有效的方法, 在提高古代丝织品强度的同时, 不对丝织品的外观与手感造成影响。

关键词: 丝素蛋白; 清代丝织品; 加固

中图分类号: G264.2 **文献标识码:** A

0 引言

我国是世界四大文明古国之一, 纺织品特别是丝绸一直伴随着中华文明的起源和发展, 纺织科学技术与其他学科的发展也有着相互依存、相互促进的密切关系, 是中华文明的重要组成部分。但目前所遗存下来的大量丝织品文物, 由于长年埋藏于地下, 受环境影响因素, 出土时都有不同程度的老化, 急需进行加固保护^[1]。通过对这些脆弱丝织品文物进行加固处理, 可以使之得以保存利用, 可以研究古代高超的纺织技术及其关联的其它技术, 对弘扬中华文化、丰富中华文明的内涵具有非常深远的意义。

长期以来, 脆弱丝织品的加固方法一般有物理加固和化学加固, 如针线加固法、裱托法、加膜法、丝网加固法、树脂加固法、胶粘剂加固法、派拉伦真空加膜法、接枝共聚法等方法^[2-5], 但这些方法均存在着缺陷, 应用受到了一定的限制。近期的微生物加固使丝织品文物保护进入了一个新的领域, 其利用微生物在丝织物品上合成细菌纤维素, 并形成纤维素膜来保护织物, 但利用该技术加固保护处理后的文物已经是蚕丝和纤维素的复合物。据此, 拟用与丝织品具有同源性和亲和性的丝素蛋白作为主要加

固材料, 并在助剂戊二醛的帮助下, 对脆弱丝织品进行仿生加固。戊二醛是一种纺织品后整理的常用助剂, 对织物本身性能的影响较小, 具有较好的安全性, 它可以加强大分子之间的作用, 提高材料的强度, 且与蛋白质可在常温进行反应, 同时还具有活性高、反应快、交联性好等特点。

1 实验材料和方法

1.1 原料

现代真丝(浙江米赛丝绸有限公司), 电力纺(四川南充六合有限责任公司), 清代丝织品(中国丝绸博物馆), 氢氧化钠(AR)、无水碳酸钠(AR)、无水氯化钙(AR, 杭州高晶精细化工有限公司), 戊二醛(BR, 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, 以现代真丝代替古代丝绸, 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。

将市售的真丝布料参照 GB/T 3923.2-1998 裁剪为合适的大小, 在温度 35℃, 湿度 50% 下浸泡于 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。

收稿日期: 2009-07-20; 修回日期: 2009-10-07

基金项目: 2008 年度浙江省政府文化保护工程项目资助

作者简介: 周 畅(1971—), 女, 2009 年毕业于浙江大学, 硕士, 高级工程师, 杭州西湖区玉皇山路 73-1 号, 邮编: 310002, E-mail: juli-azycn@gmail.com

1.2.2 纯丝素溶液的制备 将蚕丝用 0.5% Na_2CO_3 溶液在 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,50℃ 烘干后,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 左右换一次水,经过 72h 透析后,即得到纯的丝素溶液。

1.2.3 人工老化样的加固 老化试样加固采用浸渍法,将经老化处理的丝织品浸渍于丝素溶液中(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 古代丝织品的加固 选择与原样经纬密度相近的清代黄色平纹绢片为实验对象(图 1)。将文物经过简单的平整,裁剪成 5 块大小基本相同的文物样,尺寸为 3cm × 1.2cm(图 2)。



图 1 黄色平纹绢
Fig.1 Yellow tabby silk



图 2 实验样条
Fig.2 Experimental samples

采用优化工艺条件对文物样进行加固,然后进行评价指标的测量。

1.3 丝织品性能测试方法

按照国标 GB/T3923.1-1997 进行试样断裂强度和断裂伸长率的测定(YG065 型电子织物强力仪莱州市电子仪器有限公司);按照国标 GB/T 8424.2-2001 进行试样色差的测定(WSD-3 型白度计湘潭市仪器仪表有限公司);按照国标 GB/T 7689.4-2001 对试样进行硬挺度的测定(LLY-01 型电子硬

挺度仪莱州市电子仪器有限公司),用傅立叶红外变换光谱仪分析加固前后丝纤维结构的变化(Nicolet 5700,美国 Perkin Elmer 公司);用热重分析仪检测加固前后分解温度的变化(Pyris Diamond TGA 仪美国 PE 公司);用扫描电子显微镜观察加固前后纤维表面形貌(JSM 25610LV 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

在加固人工老化样品的过程中,主要考察了丝素蛋白浓度、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)等四个因素对加固效果的影响,设计 $L_{16}(4^4)$ 正交试验。对加固后试样断裂强力、断裂伸长率、色差、硬挺度进行方差分析,得到以下较优工艺条件:丝素蛋白浓度为 1.0%、戊二醛浓度为 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人工老化样并进行性能测试,每个参数试验 5 次,取平均值,得到结果,见表 1。

表 1 加固前后人工老化丝织品的性能测试结果
Table 1 The performance test, results of artificial aging silk sample

	测试项目			
	断裂强力 /N	断裂伸长率 /%	硬挺度 / $\times 10^{-2}$ mN.m	色差
人工老化样	1.30	4.40	1.05	-
加固样	4.89	7.14	0.68	0.65

从表 1 可以看出,将优化工艺实施到脆弱丝织品残片上,获得令人满意的加固效果,加固后丝织品的断裂强力和断裂伸长率有所提高,柔顺性得到了改善,色泽变化较小。因此,采用上述的优化条件对清代丝织品进行加固,并对加固前后的清代文物样进行断裂强力、断裂伸长率、色差和硬挺度的测定,考虑到断裂强力和断裂伸长率测试的有损性和文物样的有限性,对这两个参数只进行一次测试,色差和硬挺度进行 5 次试验后取平均,结果见表 2。从表 2 可以看出,古代丝织品经加固后,断裂强力明显增大,断裂伸长率变化不显著,硬挺度和色差有所提高,由于文物原样的色泽存在不均匀性(图 2),所以加固后所测的色差值偏大,但肉眼下观察不到文物加固前后色泽显著的变化。加固后文物样断裂强力等得到改善主要是因脆弱丝织品在丝素溶液里浸渍的过程中,丝素水溶液中游离氨基、羟基、羧基等活性基团通过吸附作用使丝素附着在纤维表面的裂纹、凹穴及间隙处,此时丝素分子和纤维之间只发生

物理结合,光靠物理作用起到的加固效果有限^[6],但通过戊二醛在丝素蛋白与脆弱丝织品的残基之间形成新的化学键,达到良好的加固效果。

表 2 加固前后清代丝织品的性能测试结果
Table 2 The performance test results of Qing dynasty's silk sample

	测试项目			色差
	断裂强力 /N	断裂伸长率 /%	硬挺度 / $\times 10^{-2}$ mN·m	
文物原样	5.22	3.24	0.54	
加固样	10.68	4.12	0.66	4.57

2.2 性能分析

2.2.1 红外光谱分析 红外光谱中每个峰的位置和面积都代表着该物质分子内部化学键结合的各种基团(如 C=C, N=C, O=C, O=H, N=H)的运动(伸缩、振动、弯曲等)所产生的吸收以及强弱程度。因此,可以通过比较测定老化样和加固样,从它们的图谱中分析加固前后分子结构的变化。

图 3 是文物原样和加固样的红外谱图。经对比可知,丝织品文物经丝素蛋白加固后结构未受到大的影响,3294cm⁻¹、1649cm⁻¹、1516cm⁻¹、1230cm⁻¹等蚕丝几个特征吸收峰都出峰,加固没有损坏丝纤维的基本结构,但吸收谱带 1265cm⁻¹相对于谱带 1235cm⁻¹的峰高发生了变化。1265cm⁻¹和 1235cm⁻¹谱带均属于酰胺Ⅲ谱带,它们可分别代表蚕丝纤维的结晶区和无定形区^[7],故可用两者的比值来判断丝纤维的结晶度,Bhat^[8]等用 A1265/A1235 对蚕丝的结晶度进行了研究,表明该比值越大结晶度越大。对图 3 进行分析,可知加固

后 A1265/A1235 比值有所减小。这主要是样品经加固保护后,大多数无定形区的氨基酸含量增加,从而使结晶度有所降低。

2.2.2 热失重分析 文物原样和加固样的热失重曲线(TG)和热失重微分曲线(DTG)见图 4~5。

从 TG 和 DTG 图中看出,在 0~100℃以内,原样和加固样均存在一个轻微的失重,这是析出蚕丝纤维吸附水所致。蚕丝纤维的热分解反应分为两个阶段:第一阶段的起始温度在 296~300℃之间,在起始温度附近热分解速率较小;当温度大于 300℃以后,其分解速率明显加快;老化样在 322.53℃时热裂解速率达到最大,发生严重的热失重,在 DTG 曲线中出现了极其明显的热分解反应的吸热峰;而加固样在 324.03℃时热裂解速率达到最大,发生严重的热失重,在 DTG 曲线中也出现了极其明显的热分解反应的吸热峰。第一阶段的热分解反应约在 450℃结束,此时老化样的热失重率为 61%左右,加固样的热失重率为 56%。分析认为,蚕丝纤维在热分解第一阶段主要是多肽键中肽键断裂,尤其是 C-N 键断裂几率最大,这是因为肽键中 C-N 键能较低。

当温度超过 450℃以后,蚕丝纤维热分解速率又开始缓慢增加,此时热分解反应进入 d 第二阶段;第二阶段老化样热分解失重速率达到极大值对应的温度是 550℃左右;在 640℃附近,文物原样的残重率为 4.0%左右,加固样的残重率为 5.8%。此时,蚕丝纤维的多肽键中几乎所有的化学键都发生了断裂。从图中可得出:加固后丝织品文物的分解温度较原样提高了 1.5℃,失重速率较原样小。这可能是因丝素蛋白在戊二醛的作用下,它在丝纤维之间形成一定分子内和分子间的交联,这使破坏加固后的分子链结构需要的能量高于加固前,因此,加固后的丝织品文物的耐热性有所改善。

丝织品是由丝纤维织造而成的,属于蛋白质纤维,其中含有两种蛋白质,分别为丝素蛋白和丝胶,其中丝素蛋白含量约占蚕丝的 70%~80%。采用丝素蛋白进行加固,可避免因加固材料的老化而损坏文物,因丝素蛋白与清代丝织品具有同源性,在老化过程中不会产生有害于丝织品文物的物质,不会加速文物的老化,这从上述的热失重曲线上可以看出,在相同的温度下加固样的失重率始终低于文物原样。而很多加固材料都存在着因加固材料的老化而影响文物安全的隐患,致使不能很好的运用于丝织品文物的保护中。

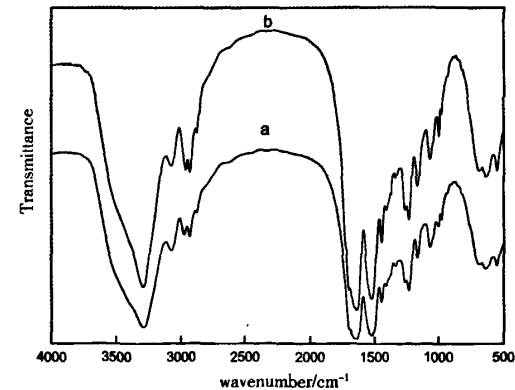


图 3 红外谱图
a. 文物原样, b. 加固样
Fig. 3 The FTIR spectrogram
a. original relic sample, b. consolidated sample

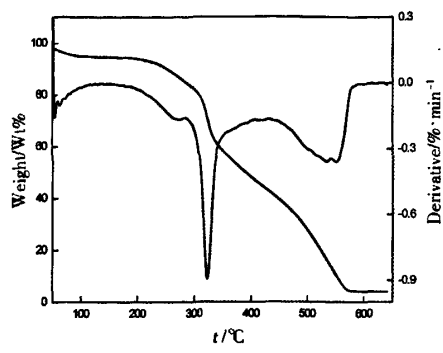


图4 文物原样热失重曲线和热失重微分曲线
Fig.4 The TG and DTG curve of original relic sample

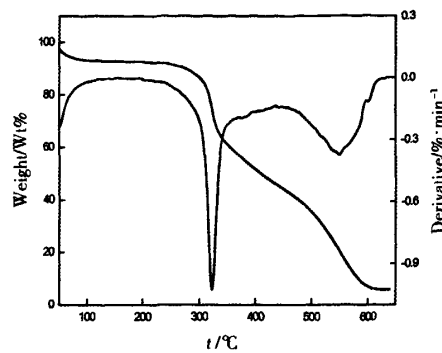


图5 加固样热失重曲线和热失重微分曲线
Fig.5 The TG and DTG curve of consolidated sample

2.2.3 扫描电镜分析 利用高倍扫描电子显微镜,可以观察到丝织品保护前后形貌的细小变化(图6~7)。从图6中可以看出文物样表面非常粗糙,出现了断口,纤维比较疏松。加固后的形貌见

图7,从图中可以明显看出,丝纤维排列紧密,表面有丝素蛋白黏附且纤维间有粘连现象。丝素蛋白增强了纤维间的结合面积及结合强度从而使整体断裂的强力提高。

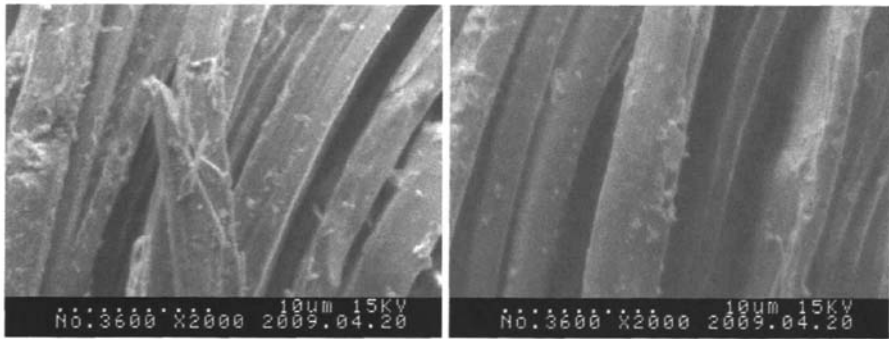


图6 文物原样电镜照片(×2000)
Fig.6 The original relic sample's SEM(×2000)

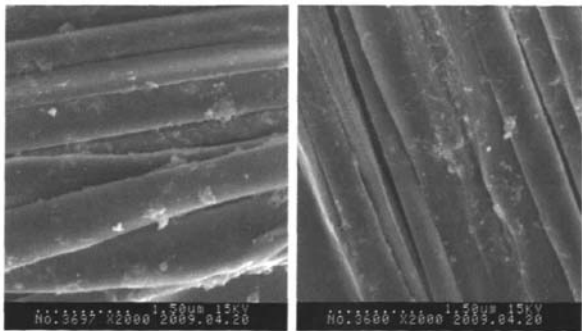


图7 加固样电镜照片(×2000)
Fig.7 The consolidated sample's SEM(×2000)

3 结 论

用丝素蛋白加固人工老化样的优化工艺对清代

丝织品进行了加固处理,对加固前后文物样进行了一系列物理性能测试和结构表征。结果表明,采用丝素蛋白加固丝织品文物是一种有效的方法,在常

温常压的条件下即可进行,同时可大幅度提高丝织品文物强度,但不影响文物的外观与手感。最重要的是丝素蛋白与丝织品文物具有同源性和亲和性,可避免其它高分子加固方法带来的材料老化影响文物安全问题。

丝素蛋白加固有望使许多糟朽、脆弱、稍碰即损的出土丝织品文物在保持原有风格的情况下得到有效加固保护,这对丝织品文物的保护具有非常积极的意义。

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 Jian-zhou, SUN Li-juan. Researched on the ageing factors of unearthed ancient silk[J]. Archaeol Cult Relics, 2003, (5): 91-94.
- [2] 张雪莲,唐静娟.古代丝织品的加固保护文物[J].文物保护与考古科学,1999,11(1):23-29.
ZHANG Xue-lian, TANG Jing-juan. Reinforcing and preserving of ancient silk fabrics[J]. Sci Conserv Archaeol, 1999, 11(1): 23-29.
- [3] 王惠贞.文物保护材料学[M].西安:西北大学出版社,1995.

WANG Hui-zhen. Cultural relics preservation materials [M]. Xi'an: Northwestern University Press, 1955.

- [4] Keyserlingk M, Grimstad K. The use of adhesives in textile conservation [C]//Grimstad, Kirsten. The Ninth Triennial Meeting of the ICOM Committee for Conservation. Paris: ICOM Committee for Conservation, 1990: 307-312.
- [5] 中国科学院考古研究所编.考古工作手册[M].北京:文物出版社,1994:93.
Archaeological Institute, Chinese Academy of Sciences. Archeological work manual [M]. Beijing: Cultural Relics Press, 1994: 93
- [6] 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 Xin-jie, MEI Shi-ying. Study on the application of fibroin-agent in crease-resistance of pure silk [J]. Silk, 1999, (5): 20-23.
- [7] 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]. J Polym Sci: Polym Phys Ed, 2003, 15(9): 1675-1683.
- [8] Bhat NV. Crystallinity in silk fibers; Partial acid hydrolysis and related studies [J]. J Appl Polym Sci, 1980, 25: 921-932.

Research on the use of fibroin protein for consolidation of ancient silk textiles

ZHOU Yang¹, ZHENG Hai-Ling², HU Zhi-Wen², ZHAO Feng¹

(1. China National Silk Museum, Hangzhou 310002, China;

2. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Presently used physical and chemical consolidation method have deficiencies and restrictions for consolidating fragile silk textiles. Fibroin protein, because of its homology and compatibility with silk, has been used to consolidate Qing Dynasty silk. Qing Dynasty silk textiles were treated by 1.0% fibroin protein solution for 40 minutes and then in 0.005% glutaraldehyde solution for 60 minutes. The results showed the consolidated textile's breaking strength point improved from 5.22N to 10.68N; elongation rate at the breaking point improved from 3.24% to 4.12%; and flexural stiffness improved $0.06 \times 10^{-2} \text{ mN} \cdot \text{m}$. FT-IR, TG and SEM were used to characterize the textiles before and after the treatment. The experimental results indicated that consolidation of ancient silk textile using fibroin protein is effective. This treatment can improve the intensity of the ancient silk textile while leaving the appearance and feel unchanged.

Key words: Fibroin protein; Qing Dynasty silk textile; Consolidation

(责任编辑 谢 燕)