

文章编号: 1671-0444(2020)03-0362-08

## 青酶加固蚕丝织物的性能表征及寿命评估

赵素花<sup>a, b</sup>, 李梦娟<sup>a, b</sup>, 刘洪玲<sup>a, b</sup>, 于伟东<sup>a, b</sup>

(东华大学 a. 纺织面料技术教育部重点实验室; b. 纺织学院, 上海 201620)

**摘要:** 为提高丝织物的力学性能,通过液态谷氨酰胺转氨酶——青酶(TGase)催化酪蛋白酸钠(casein sodium, SC)生成生物大分子聚合物,并与丝织物上的蛋白质交联位点进行交联,再将丝素蛋白(silk fibroin, SF)溶液喷涂在丝织物的表面,制得青酶加固丝织物。对加固丝织物的表观形貌、力学性能、色差以及红外光谱进行测试,结果表明,当SF质量分数为1.0%时,加固后丝织物的断裂应力相比未处理样增加了20.89%,达到了最佳加固效果并且不会影响丝织物的色差。通过保存指数(preservation index, PI)评估加固丝织物的保存寿命,结果表明,高温、高湿环境会造成PI值降低,导致丝织物降解。该方法有望用于纺织文物的保护和增强。

**关键词:** 真丝织物; 酪蛋白酸钠; 青酶; 丝素蛋白; 保存指数

中图分类号: TS 141.8

文献标志码: A

## Performance Characterization and Life Assessment of the Silk Fabric Reinforced by Transglutaminase

ZHAO Suhua<sup>a, b</sup>, LI Mengjuan<sup>a, b</sup>, LIU Hongling<sup>a, b</sup>, YU Weidong<sup>a, b</sup>

(a. Key Laboratory of Textile Science & Technology, Ministry of Education;

b. College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** To improve the mechanical properties of silk fabrics, a liquid transglutaminase (TGase) catalyzed casein sodium (SC) was used to generate biomacromolecular polymers to crosslink with the protein cross-linking sites on silk fabrics, and the silk fibroin (SF) solution was sprayed on the surface of silk fabric to produce TGase-reinforced silk fabrics. The morphology, tensile strength, color difference and infrared spectroscopy of the silk fabric were tested. The results show that when the SF mass fraction is 1.0%, the breaking stress of the reinforced silk fabric increases by 20.89% compared with the untreated one, thus achieving the best reinforcement effect and having no effect on color difference. The preservation time of the reinforced silk fabric was evaluated by the preservation index (PI). The result indicates that the hot and humid environment can decrease the PI value, even lead to the degradation of silk fabrics. The method is expected to be used for the protection and enhancement of textile artifacts.

**Key words:** silk fabric; casein sodium; transglutaminase; silk fibroin; preservation index

丝绸文物是人类文明的见证者,更是我国古老文化的象征。我国古代劳动人民通过养蚕缫丝及精

收稿日期: 2018-11-10

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFC0802802)

作者简介: 赵素花(1994—),女,山西长治人,硕士研究生,研究方向为丝织品的保护, E-mail: suhuazhao333@163.com

刘洪玲(联系人),女,副教授, E-mail: hlliu@dhu.edu.cn

湛的丝织技艺将桑蚕丝纤维织造成了精致奢华的丝绸。桑蚕丝是一种含有 18 种氨基酸的蛋白质纤维,其由 75% 的丝素蛋白和 25% 的丝胶蛋白组成<sup>[1-2]</sup>。蚕丝纤维因具有对环境敏感的氨基酸及特有的二级结构<sup>[3-4]</sup>,极易被热、光、水和微生物降解<sup>[1, 5-8]</sup>。每年各地都会有大量丝绸文物出土,遗憾的是大部分真丝织物因出土后环境平衡被破坏而呈碳化现象<sup>[6, 9-10]</sup>,因此,丝织文物的修复保护与保存已成为一项紧要的研究课题。

采用现代科技手段探索古文物的保护措施是目前文物科技保护的主要方向。研究人员对老化丝织品提出了多种加固修复保护措施,但由于丝织品品种繁多且因受多种因素作用而老化情况不同,这些措施还存在很多的不确定性。比如:丙烯酸树脂<sup>[11-12]</sup>、聚对二甲苯—C<sup>[13]</sup>及聚乙烯醇和壳聚糖<sup>[14]</sup>等高分子材料都已用于古文物的修复保护,其虽起到较好的效果,但由于高分子材料自身的老化与不可去除性,一般不建议使用;纳米疏水材料<sup>[15-17]</sup>的抗菌与抗紫外性得到了众多文物保护工作者的青睐,但纳米材料分散性差且保护材料难以去除。由此可见,丝织文物的保护方法还需更加安全与持久。近年来,研究人员倾向于借助生物方法来保护丝织文物,比如采用与蚕丝织物具有同源性的丝胶<sup>[18]</sup>与丝素蛋白<sup>[19-22]</sup>进行文物保护,取得了非常满意的结果,且该方法已被证明可改善老化丝织物的力学性能。Wu 等<sup>[23]</sup>制备了一种细菌纤维素膜以增强处理过丝织物的物理性能,该方法对丝织物无害但培养菌株需要较长时间。文献<sup>[24-26]</sup>采用酶促反应来强化古代丝织品,取得了显著的效果。谷氨酰胺转氨酶——青酶(TGase)<sup>[27-29]</sup>是一种蛋白质酶,主要用于修饰蛋白质,可催化蛋白质多肽分子内和分子间的交联,从而改善蛋白质的结构和功能。TGase 由 331 个氨基酸组成,相对分子质量约为 38 000,能够催化酰胺基团反应<sup>[30-31]</sup>。文献<sup>[32-34]</sup>研究表明,TGase 可与酪蛋白酸钠(casein sodium, SC)共价交联生成稳定的生物聚合物,从而改善 SC 膜的力学性能。Zhu 等<sup>[35-36]</sup>探讨了 TGase 介导的热老化蚕丝的增强工艺条件,结果表明 TGase 的加固效果显著。本文拟选择一种液态 TGase,通过 TGase 催化 SC 生成大分子聚合物在丝织物上进行化学交联以加固丝织物。TGase 催化蛋白质分子交联的反应式如图 1 所示。由图 1 可以看出,TGase 催化 SC 中谷氨酸上的  $\gamma$ -酰氨基与赖氨酸上的  $\epsilon$ -氨基,反应生成  $\epsilon$ -( $\gamma$ -谷氨酰基)赖氨酸异肽键,并放出  $\text{NH}_3$ 。

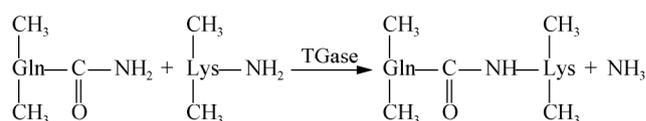


图 1 TGase 催化蛋白质分子交联的反应式

Fig 1 Reaction formula of TGase catalyzing the protein molecules for crosslinking

对于丝绸文物的长期保存而言,温湿度的调节是非常重要的。王萍<sup>[37]</sup>研究指出,当文物库房温度超过 20 °C、相对湿度高于 65%,且通风不畅时,丝织文物就会发霉,霉菌会在丝织品上留下难以去除的污点并使织物褪色。赵宏业等<sup>[38]</sup>研究表明,温度越高,蚕丝织物的老化速度越快,老化程度越大,并且高温、高湿的影响更为明显。郭建波等<sup>[39]</sup>指出较高的湿度加速了丝织物的老化。为了探讨如何通过控制环境温湿度来延长丝织物的保存时间,研究人员对丝织物的保存寿命进行了估计。吴晨曦<sup>[40]</sup>基于时温等效原理,对蚕丝织物进行水解、光和热老化处理,并对老化样进行断裂强力、色差和红外等测试,提出短时间强作用和长时间弱作用间的转换因子,可用于评估丝织物的保存环境和寿命的关系。Sebera<sup>[41]</sup>提出用保存指数(preservation index, PI)来量化环境温度和相对湿度对纸质文物寿命的影响。根据文献<sup>[42-43]</sup>,本文拟采用 PI 值预测加固丝织物的保存寿命。

综上所述,本文采用 TGase 催化 SC 在丝织物上形成共价交联,并将纯丝素蛋白(silk fibroin, SF)溶液喷涂在经 TGase 和 SC 处理过的丝织物表面,通过氢键、盐式键及酯键等物理结合作用在丝织物上形成一层薄膜以保护交联结构。然后对处理后丝织物的表观形貌、力学性能、色差及红外光谱进行分析,并对丝织物的保存寿命进行预测。

## 1 试验

### 1.1 试验材料

材料:白色丝织物(购于梦之绣丝绸网店),其组织结构为五枚三飞经面缎纹,经密与纬密分别为 1 220 和 460 根/10 cm,面密度为 126 g/m<sup>2</sup>;蚕茧(购于桃园桑蚕站网店),开口茧;透析袋(购于上海源叶生物科技有限公司),截留分子量为 3 500 Da。

药品: TGase(120 units/mL),上海青瑞食品科技有限公司;SC,和政县华龙乳制品有限公司;氢氧化钠(AR),国药集团化学试剂有限公司;碳酸氢钠(AR),上海凌峰化学试剂有限公司;溴化锂

(AR,  $\geq 95\%$ ), 国药集团化学试剂有限公司; 磷酸缓冲盐(phosphate buffer saline, PBS)粉, 上海瑞楚生物科技有限公司; 无水乙醇(AR), 国药集团化学试剂有限公司; 丙酮(AR), 国药集团化学试剂有限公司。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 TGase 加固丝织物试样的制备

将蚕丝织物剪成若干块  $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$  的正方形试样, 置入丙酮中(浴比为  $1:20$ )浸泡  $30\text{ min}$  后取出, 用去离子水冲洗  $3$  次, 再置入无水乙醇中(浴比为  $1:20$ )浸泡  $30\text{ min}$  后取出, 用去离子水冲洗  $3\sim 5$  次, 于恒温恒湿室中晾干备用。经单因素试验得到的 TGase 催化 SC 反应的最佳工艺条件, 即温度为  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为  $2\text{ h}$ 、SC 质量分数为  $2\%$ 、TGase 活性为  $6\text{ units/mL}$ 。将 SC 粉末溶解进  $10\text{ mmol/L}$  的 PBS 溶液中, 搅拌均匀后放入  $50\text{ }^\circ\text{C}$  的水浴锅中预热并加入酶活性为  $6\text{ units/mL}$  的 TGase, 再将洗好的丝织物置于其中。待反应  $2\text{ h}$  后, 将丝织物布条取出置于去离子水中  $10\text{ min}$  以去除残余液。将处理后的丝织物放入恒温恒湿室中调湿  $2\sim 3\text{ d}$  后再进行测试, 该样品记为  $0\text{-SF}$ 。

### 1.2.2 纯丝素蛋白溶液的提取

将清洗干净的蚕茧剪碎, 置于  $\text{NaHCO}_3$  质量分数为  $0.5\%$  的溶液中, 煮沸  $30\text{ min}$  后用去离子水清洗, 此过程共进行  $3$  次。之后将蚕丝于  $50\text{ }^\circ\text{C}$  烘干, 得到脱胶丝备用。将脱胶丝置入  $9.3\text{ mol/L}$  的 LiBr 溶液中(固液比为  $1:6$ ), 于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  水浴锅中溶解  $4\text{ h}$  后装入透析袋中, 将透析袋的两端扎紧放入去离子水中透析  $3\text{ d}$ , 每  $4\text{ h}$  换一次去离子水, 可根据需要配置不同浓度的丝素蛋白溶液。

### 1.2.3 纯丝素蛋白溶液的喷涂

在距  $0\text{-SF}$  试样表面  $20\text{ cm}$  处分别喷涂不同质量分数( $0.5\%$ 、 $1.0\%$ 、 $1.5\%$ 、 $2.0\%$ 和  $2.5\%$ )的纯丝素蛋白溶液, 分别记为样品  $0.5\%\text{SF}$ 、 $1.0\%\text{SF}$ 、 $1.5\%\text{SF}$ 、 $2.0\%\text{SF}$  和  $2.5\%\text{SF}$ 。喷涂量为  $0.05\text{ mL/cm}^2$ , 置于恒温恒湿室中  $2\sim 3\text{ d}$ , 待测。

TGase 加固蚕丝织物的制备流程示意图如图 2 所示。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 增重率

为探究加固材料在织物上的附着量, 使用电子天平(精度为  $0.001\text{ g}$ )测试丝织物加固前后的质量, 并根据式(1)计算其增重率。

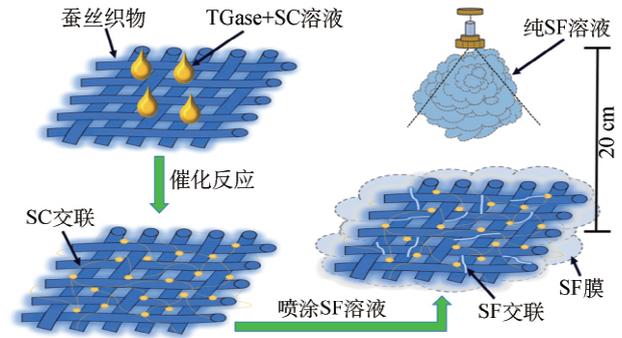


图 2 TGase 加固蚕丝织物的制备流程示意图  
Fig 2 Schematic diagram of silk fabric reinforcement by TGase

$$\omega = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\omega$  为加固丝织物的增重率( $\%$ );  $m_0$  和  $m_1$  分别为加固前、后丝织物的质量( $\text{g}$ )。

### 1.3.2 表观形貌

通过 Quanta 250 型扫描电子显微镜(SEM)观察处理前后丝织物的表面形态。电压为  $12.5\text{ kV}$ , 放大倍数为  $5000$ 。

### 1.3.3 力学性能

加固丝织物的力学性能可用其应力与应变来表征。参照 GB/T 3923.1—2013, 采用 HD 026N 型织物强度测试仪对其进行测试。测试温度为  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , 相对湿度为  $65\%$ , 隔距长度为  $50\text{ mm}$ , 拉伸速度为  $100\text{ mm/min}$ , 预加张力为  $2\text{ N}$ 。

### 1.3.4 色差

色差即颜色的差别, 其是判断加固液对试样颜色影响的重要指标。基于 CIE 1976 LAB 模式, 采用电脑测色配色仪测试加固前后样品的色差值, 以分析加固材料对丝织品颜色变化的影响。选择超小孔径( $6\text{ mm}$ )、CIE Lab 白度、D65 10 Deg 光源, 进行校正。将未处理样作为标准样进行标样测试, 之后进行批样测试, 随机选取每个样品上  $4$  个不同的点进行测试并求平均值, 数据精确到  $0.1$ 。总色差计算方法如式(2)所示。

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

式中:  $\Delta E^*$  为未处理样与处理样间的总色差;  $L^*$  表示亮暗,  $+\Delta L^*$  为明亮的,  $-\Delta L^*$  为较暗的;  $a^*$  表示红绿色,  $+\Delta a^*$  为较红的(少绿的),  $-\Delta a^*$  为较绿的(少红的);  $b^*$  表示黄蓝色,  $+\Delta b^*$  为较黄的(少蓝的),  $-\Delta b^*$  为较蓝的(少黄的)。

### 1.3.5 红外光谱

使用 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪与 Omnic 采样器附件对试样进行红外吸光度测试, 分辨

率为  $8 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数为 64 次。通过对数据进行处理得到红外分峰图,确定蚕丝织物的二级结构含量,并对其进行分析。丝织文物 PI 值按式(3)计算。

1.3.6 PI 值

PI 值按式(3)计算。

$$P_1 = \frac{P_2}{P_1} = \frac{R_{H_1}}{R_{H_2}} \left( \frac{1.8t_1 + 492}{1.8t_2 + 492} \right) 10^{394\Delta H^+ \left( \frac{1}{1.8t_1 + 492} - \frac{1}{1.8t_2 + 492} \right)} \quad (3)$$

式中:  $P_1^{[42]}$  为  $P_2$  相对  $P_1$  的保存寿命;  $P_1$  和  $P_2$  分别为  $(t_1, R_{H_1})$  和  $(t_2, R_{H_2})$  条件下的保存寿命;  $t_1$  和  $t_2$  为两组温度( $^{\circ}\text{C}$ );  $R_{H_1}$  和  $R_{H_2}$  分别为温度  $t_1$  和  $t_2$  下的相对湿度;  $\Delta H^+$  为织物的活化能(kJ/mol),其根据式(4)<sup>[42]</sup>进行计算。

$$\Delta H^+ = \frac{-2.303(1.9872) \left( \lg \frac{k_1}{k_2} \right)}{1/(t_1 + 273.15) - 1/(t_2 + 273.15)} \quad (4)$$

式中:  $k_1$  和  $k_2$  分别为  $t_1$  和  $t_2$  时的断裂应力损失(MPa)。

2 结果与讨论

2.1 加固丝织物的增重率分析

为确定加固材料在丝织物上的附着量,测试了经不同丝素蛋白溶液处理后丝织物的增重率,结果如表 1 所示。由表 1 可知,加固丝织物的增重率随 SF 质量分数的增加而增大,即加固丝织物的质量随之增大。计算得到相关系数  $R^2 = 0.9313$ ,表明增重率与 SF 质量分数呈正向线性相关。当 SF 质量分数为 0 时(0-SF 试样),其增重率高达 4.38%,表明有大量 TGase 催化 SC 生成生物大分子聚合物交联到丝织物上。

表 1 不同 SF 质量分数溶液喷涂经 TGase 与 SC 处理丝织物的增重率

Table 1 Weight gain rate of TGase and SC treated silk fabrics sprayed by different mass fractions of SF

SF 质量分数/%	0	0.5	1.0	1.5	2.0
增重率/%	4.38±0.34	4.35±0.14	4.59±0.12	4.95±0.08	5.38±0.12

2.2 加固丝织物的表面形貌分析

未处理样、0-SF 试样以及经 SF 处理后的丝织物试样的 SEM 图如图 3 所示。由图 3 可以看出:未处理的丝织物表面光滑平整;用 TGase 和 SC 处理后,丝织物表面变得较为粗糙,并且在纤维表面上可

以看到有一层黏合剂,这层黏合剂可被认为是 TGase 催化 SC 产生的生物大分子聚合物;当用 SF 质量分数为 1.0% 的丝素蛋白溶液喷涂 0-SF 试样后,可以明显看到蚕丝纤维间有交联的 SF 膜, SF 溶液可与丝织物形成氢键、盐式键和酯键等化学键从而交联在丝织物上。由此可见,加固材料已很好地附着在丝纤维上,并且丝素蛋白溶液喷涂在织物表面上形成了一层透明膜连接丝纤维,这也是对丝织物内部结构及外表面的双重保护。

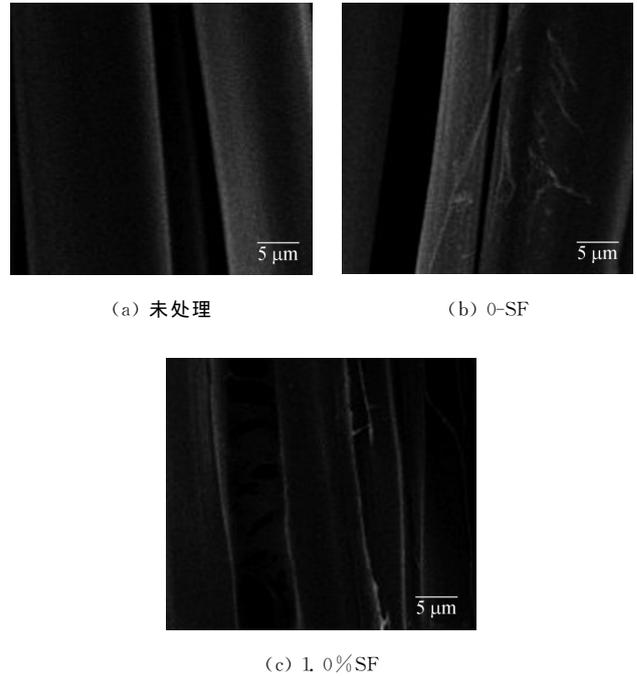


图 3 SF 处理丝织物前后的 SEM 图

Fig 3 SEM images of silk fabrics before and after treatment by silk fibroin

2.3 加固丝织物的力学性能分析

不同质量分数 SF 溶液处理后丝织物试样的应力应变曲线如图 4 所示。

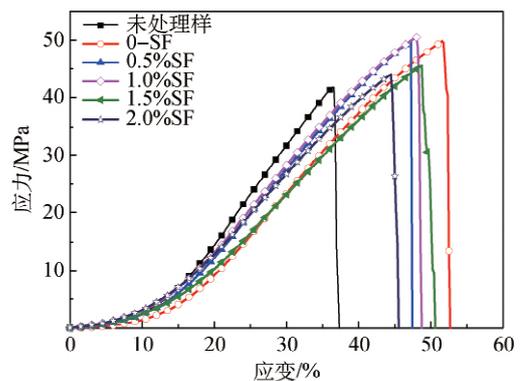


图 4 不同质量分数 SF 溶液处理后试样的应力-应变曲线  
Fig 4 Stress-strain curves of samples treated by different mass fractions of SF

由图 4 可知:处理后丝织物的断裂应力和应变均显著高于未处理丝织物;当 SF 质量分数为 1.0% 时,丝织物试样断裂应力最大,其断裂应力和应变相对于未处理织物分别增加了 20.89% 和 27.15%。

为进一步解释该加固方法对丝织物拉伸行为的影响,通过计算应变模量来分析其力学性能。根据式(5)和(6)<sup>[44]</sup>计算试样的实际应变模量  $E_f$  和正割应变模量  $E$ ,同时将图 4 中曲线按照相对应变分成若干个间距相等的区间。

$$E_f = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon} \quad (5)$$

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (6)$$

式中: $\sigma$  为应力(MPa); $\epsilon$  为相对应变(不带%的应变); $\Delta\sigma$  与  $\Delta\epsilon$  分别为每个区间的应力和应变差值,且两者相互对应。

应变模量  $E_f$  和  $E$  与相对应变的关系如图 5 所示。由图 5 可以看出, $E_f$  曲线的趋势与  $E$  并不完全相同且  $E_f$  值均大于  $E$ ,而  $E$  的曲线更加平滑。这是因为丝织物在拉伸过程中受力截面积与伸长量等发生变化, $E_f$  是由若干个曲线段计算得到的,而  $E$  是按照初始受力截面积来计算的。

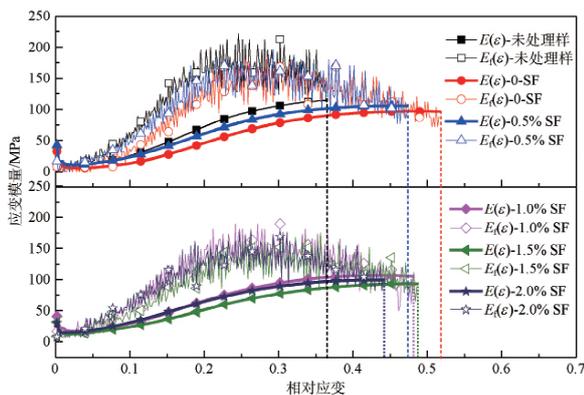


图 5 应变模量依赖应变的变化曲线

Fig 5 Curves of strain modulus depending on strain

此外,正割应变模量  $E$  与实际测得的应力应变曲线近似,而实际应变模量  $E_f$  的曲线波动非常明显,因此采用正割应变模量  $E$  来评估相对应变的依赖性。采用 Sultanov 等<sup>[44]</sup>提出的  $E_f$  的计算式(如式(7)所示)来拟合  $E$  对应变的依赖性。

$$E_f(\epsilon) = E_a \exp\left(\ln\left(\frac{E_a}{E_b}\right) \cdot \frac{\epsilon - \epsilon_a}{\epsilon_b - \epsilon_a}\right) \quad (7)$$

式中: $a$  和  $b$  为相对应变  $\epsilon$  的 2 个离散点; $E_a$ 、 $E_b$  分别为点  $a$  和  $b$  的模量; $\epsilon_a$  和  $\epsilon_b$  分别为点  $a$  和  $b$  的应

变。

丝织物试样的应变模量依赖性的拟合曲线如图 6 所示。

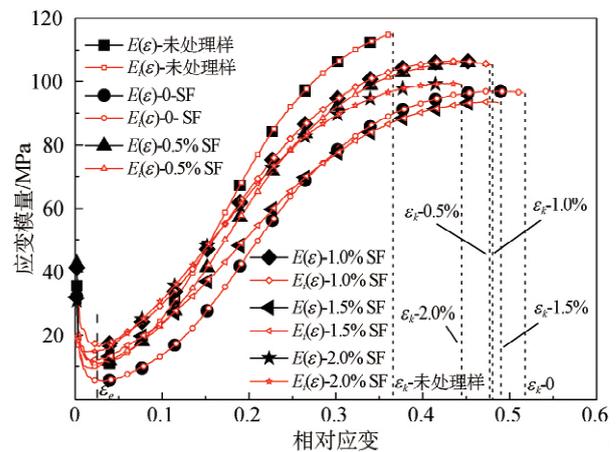


图 6 丝织物应变模量依赖性的拟合曲线

Fig 6 Fitting curve of strain modulus dependence of silk fabric

由图 6 可知,  $E$  和  $E_f$  的拟合曲线重合,表明拟合效果良好。织物拉伸过程中拉伸行为表现为两个阶段,分别为弹性变形  $[0, \epsilon_e]$  和弹塑性变形  $[\epsilon_e, \epsilon_k]$ 。在  $[0, \epsilon_e]$  内,应变模量呈显著降低趋势,这是由于织物在拉伸的初始阶段,丝织物的伸长变形主要由受拉系统纱线屈曲转向伸直和结构改变、纤维伸直所引起。经 TGase 和 SC 加固的丝织物的  $\epsilon_e$  比未处理丝织物的  $\epsilon_e$  稍大,表明加固丝织物的弹性变形较大,形成的交联结构发挥了作用。随 SF 质量分数的增大,丝织物弹性变形减少,这是由于 SF 通过氢键结合到丝织物上将丝纤维黏接起来,造成织物拉伸时受阻。在  $[\epsilon_e, \epsilon_k]$  内,当受拉系统纱线基本伸直后,拉伸曲线陡增,使得受拉纱线和纤维伸长、变细直至断裂,此时应变模量呈增大趋势。加固丝织物的断裂点相对应变  $\epsilon_k$  显著大于未处理丝织物,其中 0-SF 试样的  $\epsilon_k$  最大。综上可知,丝织物在拉伸过程中仅发生了弹性变形和弹塑性变形,在出现塑性变形前就被拉断。

### 2.4 加固丝织物的色差分析

$\Delta E^*$  被定义为样品的总色差,用以表征处理前后丝织物的颜色变化情况; $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$  和  $\Delta b^*$  的正负用以表示颜色的偏移。加固丝织物的色差测试结果如图 7 所示。由图 7 可知:丝织物经加固后, $\Delta L^*$  均为负值,表明处理后的丝织物明度降低; $\Delta a^*$  均为负值,表明处理后丝织物的颜色向绿色偏移; $\Delta b^*$  均为正值,表明处理后丝织物的颜色向黄色偏移;总色差  $\Delta E^*$  随 SF 质量分数的增大而增大,表明较高的 SF 质量分数导致较大的色差。

文物保护学对色差普遍接受范围为  $\Delta E^* < 1.0$ <sup>[45]</sup>, 当 SF 质量分数低于 1.0% 时,  $\Delta E^*$  均在 1.0 以下, 符合文物保护要求。

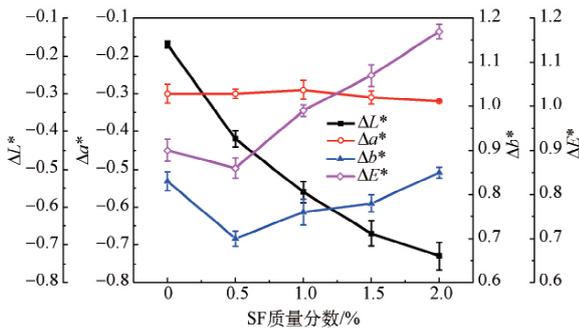
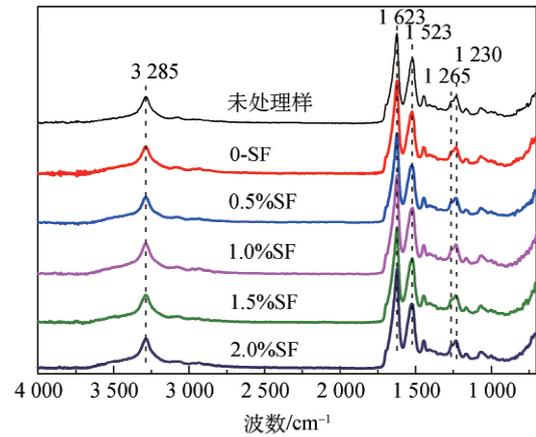


图 7 不同 SF 质量分数处理的丝织物品色差指标  
Fig 7 Color difference index of silk fabric treated by different SF mass fractions

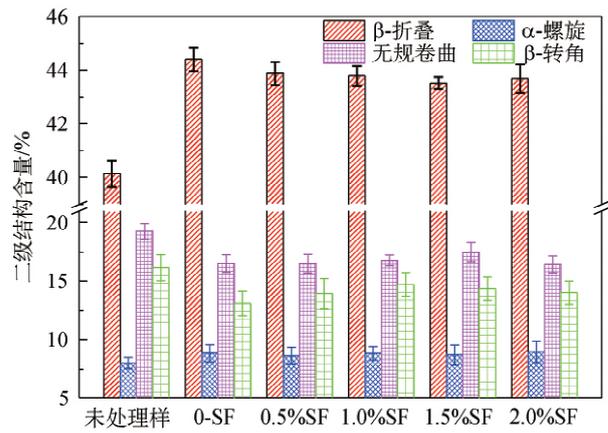
### 2.5 加固丝织物的红外光谱分析

丝织物的红外光谱可反映处理前后丝织物的二级结构转变<sup>[46-47]</sup>, 蚕丝纤维的特征吸收谱带有酰胺 I 带(1 660~1 630  $\text{cm}^{-1}$ , 主要是 C—O 伸缩振动)、酰胺 II 带(1 545~1 525  $\text{cm}^{-1}$ , 主要包括 N—H 变形振动及 C—N 伸缩振动)及酰胺 III 带(1 265~1 235  $\text{cm}^{-1}$ , 主要包括 N—H 面内变形以及 C—N 伸缩振动)<sup>[47]</sup>。根据文献<sup>[48]</sup>, 将丝织物酰胺 I 带(1 720~1 573  $\text{cm}^{-1}$ )的红外光谱通过高斯曲线拟合为 11 个峰。处理前后丝织物试样的红外光谱图以及蚕丝的 4 种二级结构( $\beta$ -折叠、 $\alpha$ -螺旋、无规卷曲和 $\beta$ -转角)的峰面积百分比随 SF 质量分数变化情况如图 8 所示。

由图 8 可知: 处理后丝织物的红外光谱未出现新的特征峰, 表明所用增强材料与丝织物同为蛋白质且相容性良好。由于 SF 溶液中存在小分子, 随着 SF 质量分数的增加, 结构稳定的  $\beta$ -折叠结构的含量出现轻微降低, 但仍远高于未处理的试样。当 SF 的质量分数为 1.0% 时, 丝织物中  $\beta$ -折叠结构的含量相比未处理样增加了 8.96%, 证实丝织物中形成交联结构。 $\alpha$ -螺旋结构则随 SF 质量分数的增大而增加, 这是由于 SF 和蚕丝织物具有同源性和亲和力, 可通过形成氢键、盐键和酯键与蚕丝上的极性基团结合<sup>[19-20]</sup>, 使得分子间的交联增多。无规卷曲结构随 SF 质量分数的增大呈降低趋势, 这是由于其转变成了更稳定的  $\beta$ -折叠结构, 致使分子运动受到限制, 导致丝织物刚性增加。 $\beta$ -转角中因含有催化反应所需的供体谷氨酰胺残基<sup>[49]</sup>, 处理后含量显著降低。红外光谱拟合分析与织物的应力应变分析结果一致。



(a) 红外光谱



(b) 蚕丝二级结构拟合结果

图 8 丝织物在 1 573~1 720  $\text{cm}^{-1}$  范围内的二级结构含量  
Fig 8 Secondary structure content of silk fabric at the range of 1 573-1 720  $\text{cm}^{-1}$

### 2.6 加固丝织物的寿命评估

将处理后的 1.0% SF 试样从温度为 25  $^{\circ}\text{C}$  和相对湿度为 65% 的环境中分别转移至温度为 125、150 和 180  $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 72 h, 其不同温度下的力学性能及 PI 值如表 2 所示。加固丝织物在 150 和 180  $^{\circ}\text{C}$  下的  $\Delta H^{\ddagger}$  分别为 13.23 和 11.59  $\text{kJ/mol}$ 。

由表 2 可知, 丝织物的断裂应力随温度升高显著降低。这是因为在较高温度下丝纤维的热氧化和热裂解导致大分子链之间的键断裂, 并且水分子在各种化学反应中起重要作用<sup>[5-6]</sup>。同样的方法可用于计算不同温度下加固样品的 PI 值。以 125  $^{\circ}\text{C}$  时试样的断裂应力损失为参考, 可计算出 150  $^{\circ}\text{C}$  下的 PI 值为 0.47 a, 即 172.91 d。同理, 180  $^{\circ}\text{C}$  下的 PI 值为 0.42 a(152.56 d)。应用此方法来预测不同温度和相对湿度条件下的保存时间并对真丝织物的寿命进行评估。例如: 当温度为 150  $^{\circ}\text{C}$  时, 如果将相对湿度从 15% 增加到 45%, 则加固丝织品的 PI 值变为 0.16 a(57.64 d)。相反, 如果保持相对湿度为 15%

表 2 加固丝织物在不同温湿度下老化后的力学性能及 PI 值

Table 2 Mechanical properties and PI values of reinforced silk fabrics after aging at different temperature and humidity

样品	温度/℃	$R_H/\%$	断裂应力/MPa	断裂应力损失/MPa	PI 值/a
1 <sup>#</sup>	25	65.0	48.20±2.12		
2 <sup>#</sup>	125	20.3	40.18±2.04	8.02±2.08	
3 <sup>#</sup>	150	15.0	26.66±0.33	21.54±1.23	0.47
4 <sup>#</sup>	180	7.2	0.74±1.41	47.46±1.77	0.42

不变,温度从 150 ℃降至 25 ℃,则 PI 值变为 0.67 a (245.40 d)。由此可见,高温、高湿环境不利于丝绸面料的保存,同理,较低的温度与相对湿度更有利于织物的保护。综上所述,通过改变温湿度来探究文物保护适宜的环境条件,可预测并延长丝织文物寿命。

### 3 结 语

针对古代丝织物的加固与保护,本文采用青酶催化酪蛋白酸钠生成高分子聚合物交联在丝织物蛋白分子交联位点上,再用纯丝素蛋白溶液喷涂其表面,可显著改善丝织物的力学性能。所选用的增强材料安全无害且与丝织物的相容性良好,符合文物保护原则。具体结论如下:

(1) 加固丝织物的断裂应力在 SF 质量分数为 1.0% 时达到最大,相比未处理样提高了 20.89%。通过分析织物的应变模量,得到拉伸过程中织物的变形包括弹性变形和弹塑性变形。

(2) 通过分析加固丝织物的 SEM 图和红外光谱得出,当 SF 质量分数为 1.0% 时,稳定的  $\beta$ -折叠结构含量增加了 8.96%,证实了交联结构在丝织物中的形成。

(3) 加固丝织物的色差分析结果表明,当 SF 质量分数低于 1.0% 时,丝织物的总色差值小于 1.0,符合文物保护学可接受范围。

(4) 将断裂应力损失作为织物老化指标,通过调节温湿度并计算加固丝织物的 PI 值来评估不同温湿度条件下丝织物的寿命。结果表明,高温、高湿将导致较小的 PI 值,不利于丝织物的长期保存。

这种生物安全的保护方法有望应用于古代丝织物的保护和修复中,为纺织文物保护工作提供参考。

### 参 考 文 献

- [1] MOINI M, KLAUENBERG K, BALLARD M. Dating silk by capillary electrophoresis mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(19):7577-81.
- [2] 彭晓虹. 蚕丝氨基酸的组成与功能[J]. *蚕桑茶叶通讯*, 2005(3), 12-14.
- [3] CEBE P, PARTLOW B P, KAPLAN D L, et al. Silk I and silk II studied by fast scanning calorimetry[J]. *Acta Biomaterialia*, 2017, 55:323-332.
- [4] ZHAO C, ASAKURA T. Structure of silk studied with NMR[J]. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2001, 39(4):301-352.
- [5] ZHANG X, BERGHE I V, WYETH P. Heat and moisture promoted deterioration of raw silk estimated by amino acid analysis[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2011, 12(4):408-411.
- [6] 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.
- [7] SIONKOWSKA A, PLANECKA A. The influence of UV radiation on silk fibroin[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2011, 96(4):523-528.
- [8] TSUBOI Y, IKEJIRI T, SHIGA S, et al. Light can transform the secondary structure of silk protein[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2001, 73(5):637-640.
- [9] VILAPLANA F, NILSSON J, SOMMER D V, et al. Analytical markers for silk degradation: Comparing historic silk and silk artificially aged in different environments[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(5):1433-1449.
- [10] LUO X, GU Z, LI T, et al. Environmental control strategies for the in situ preservation of unearthed relics in archaeology museums[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2015, 16(6):790-797.
- [11] 张晓梅, 原思训. 一种新型有机硅改性的丙烯酸树脂在加固糟朽丝织品中的应用[J]. *文物保护与考古科学*, 2003, 15:1-9.
- [12] 周畅, 张秉坚. 丙烯酸树脂 ParaloidB72 用于脆弱丝绸文物加固保护的工艺条件和加固效果评价[J]. *蚕业科学*, 2012, 38(5):879-884.

- [13] HANSEN E F. The conservation of silk with parylene-C[J]. *Historic Textile & Paper Materials II*, 1989, 410:108-133.
- [14] 杨晓慧. 糟朽丝绸的老化评估和加固保护研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2002.
- [15] ASLANIDOU D, KARAPANAGIOTIS I, PANAYIOTOU C. Superhydrophobic, superoleophobic coatings for the protection of silk textiles[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 97:44-52.
- [16] XIAO X, LIU X, CHEN F, et al. Highly anti-UV properties of silk fiber with uniform and conformal nanoscale TiO<sub>2</sub> coatings via atomic layer deposition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(38):21326.
- [17] 王敏, 屠恒贤. 纺织文物保护与纳米材料[J]. *科学*, 2005, 57(4): 11-13.
- [18] ZHANG X, WYETH P. Performance measurement of sericin-coated silks during aging[J]. *Science China Chemistry*, 2011, 54(6):1011-1016.
- [19] HUANG D, PENG Z, HU Z, et al. A new consolidation system for aged silk fabrics: Effect of reactive epoxide-ethylene glycol diglycidyl ether[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2013, 73(1):168-174.
- [20] WU Z, HUANG D, HU Z, et al. A new consolidation system for aged silk fabrics: Interaction between ethylene glycol diglycidyl ether, silk fibroin and artificial aged silk fabrics[J]. *Fibers & Polymers*, 2014, 15(6):1146-1152.
- [21] 周旸, 郑海玲, 胡智文, 等. 丝素蛋白/戊二醛加固处理对糟朽丝织品性能的影响[J]. *纺织学报*, 2010, 31(8):78-81.
- [22] 胡智文, 黄小芳, 张敬, 等. 丝素蛋白/乙二醇二缩水甘油醚对老化纤维的加固[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27:44-47.
- [23] WU S Q, LI M Y, FANG B S, et al. Reinforcement of vulnerable historic silk fabrics with bacterial cellulose film and its light aging behavior[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(2):496-501.
- [24] AHMED H E, KOLISIS F N. An investigation into the removal of starch paste adhesives from historical textiles by using the enzyme  $\alpha$ -amylase[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2011, 12(2):169-179.
- [25] GUO F, YANG M, CAO Y, et al. Preparation, structure and properties of  $\epsilon$ -polylysine grafted silk fabric with laccase[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 796:195-198.
- [26] TIAN X, GEO W, WANG H, et al. Application of microbial transglutaminases in anti-crease finish of silk fabric [J]. *Research Journal of Textile & Apparel*, 2008, 12(1):39-46.
- [27] FREDDI G. Functionalisation of wool and silk fibres using non-proteolytic enzymes [M]. Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing, 2010:193-234.
- [28] TESFAW A. Applications of transglutaminase in textile, wool, and leather processing[J]. *Optical Materials*, 2014, 33(12): 1984-1988.
- [29] KIELISZEK M, MISIEWICZ A. Microbial transglutaminase and its application in the food industry: A review[J]. *Folia Microbiologica*, 2014, 59(3):241-250.
- [30] 张瑞萍. 转谷氨酰胺酶 TGase 催化外源蛋白对羊毛的外接枝改性[J]. *印染助剂*, 2014, 31:27-30.
- [31] 王生, 张瑞萍, 贺良震. TG 酶改性羊毛织物的性能[J]. *印染*, 2012, 38(8):9-13.
- [32] FU M, ZHAO X H. Structure and property changes of transglutaminase-induced modification of sodium caseinate in the presence of oligochitosan of 5 kDa[J]. *International Journal of Food Properties*, 2016, 19(11):2596-2607.
- [33] LIU Y, SELIG M J, YADAV M P, et al. Transglutaminase-treated conjugation of sodium caseinate and corn fiber gum hydrolysate: Interfacial and dilatational properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 187:26-34.
- [34] NONAKA M, SAKAMOTO H, TOIGUCHI S, et al. Sodium caseinate and skim milk gels formed by incubation with microbial transglutaminase[J]. *Journal of Food Science*, 2010, 57(5):1214-1241.
- [35] ZHU Z, GONG D. Determination of the experimental conditions of the transglutaminase-mediated restoration of thermal aged silk by orthogonal experiment [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2014, 15(1):18-25.
- [36] ZHU Z Y, LIU L, GONG D C. Transglutaminase-mediated restoration of historic silk and its ageing resistance [J]. *Heritage Science*, 2013, 1(1):1-13.
- [37] 王萍. 西夏丝织品文物的保护与科学管理[J]. *宁夏大学学报(哲学社会科学版)*, 1999, 21(3):48-50.
- [38] 赵宏业, 吴子婴, 周旸, 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.
- [39] 郭建波, 王丽琴, 韩明, 等. 关中地区土壤含水率对丝织品老化的影响[J]. *纺织学报*, 2013, 34(11):66-70.
- [40] 吴晨曦. 丝绸文物老化过程的模拟表征及寿命估计[D]. 上海: 东华大学, 2016.
- [41] SEBERA D K. *Isoperms: An environmental management tool* [M]. Washington: The Commission on Preservation and Access, 1994: 21.
- [42] SHARIF S, ESMAEILI V. Effects of temperature and relative humidity on permanence of Buyid silk[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2017, 27: 72-79.
- [43] KRÜGER E L, DINIZ W. Relationship between indoor thermal comfort conditions and the time weighted preservation index(TWPI) in three Brazilian archives[J]. *Applied Energy*, 2011, 88(3):712-723.
- [44] SUITANOV K S, ISMAILOVA S I. Physically nonlinear elastic-viscoplastic law of strain of cotton yarn under tension to breakage [J]. *Journal of Fashion Technology & Textile Engineering*, 2017(3):1-8.
- [45] 王蕙贞. *文物保护学* [M]. 北京: 文物出版社, 2009:624.
- [46] 龚德才, 刘柳, 朱展云. 红外光谱在古代丝织品的纤维聚集态结构表征中的应用研究[J]. *蚕业科学*, 2015, 41(4):694-700.
- [47] 刘明. FTIR 对丝素蛋白构象的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [48] HU X, KAPLAN D, CEBE P. Determining beta-sheet crystallinity in fibrous proteins by thermal analysis and infrared spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(18):6161-6170.
- [49] 王克夷. *蛋白质导论* [M]. 北京: 科学出版社, 2007:694.

(责任编辑: 杜佳)