

# 丝素蛋白/戊二醛对脆弱丝绸织物加固的工艺条件研究

郑海玲 胡智文 赵 丰 吴子樱 周 昉 黄小芳 张殿波 杨海亮

**摘要：**采用丝素蛋白和交联剂戊二醛作为加固脆弱丝绸文物的材料，通过正交试验，研究了蚕丝蛋白溶液和戊二醛的浓度、浸渍时间等因素对脆弱丝绸织物断裂强度、断裂伸长率、增重率、回潮率、色差、硬挺度等的影响，得出较优的加固处理工艺方案：丝素质量浓度为 5 g/L，戊二醛质量浓度为 0.05 g/L，丝素溶液中浸渍时间 ( $t_1$ ) 为 40 min，戊二醛中的浸渍时间 ( $t_2$ ) 为 60 min。在此工艺条件下，对脆弱丝绸织物的加固效果明显，而且手感和外观较好。

**关键词：**丝绸织物 加固 丝素蛋白 戊二醛

丝绸文物是中国古老文化的象征，具有极高的研究和保存价值。由于丝绸文物是天然蛋白质纤维蚕丝的织物，因此与陶器、金属等无机材质类别的文物相比，容易受日晒、温度、湿度等外界自然条件的影响发生老化，并且极易受到微生物和昆虫的侵害。随着岁月的流逝、环境的变化，我国现有的丝绸文物已不同程度地发黄、老化、破碎、虫蛀、霉变，大大降低其保存寿命和观赏、研究价值，亟待加固保护<sup>[1]</sup>。

目前，对丝织品文物的加固保护有编织加固法、裱托法、丝网加固法、树脂加固法、派拉纶真空加膜法、接枝共聚法等<sup>[2-6]</sup>，但这些方法均存在一定的缺陷，未能较好地符合文物保护“修旧如旧”的基本宗旨。

已有研究表明，在溶解蚕丝纤维得到的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，对丝绸有强烈的吸附作用，并能和丝绸织物上的活性基团形成氢键、盐键、酯键、范氏力等结合，在丝绸表面形成一层薄膜，起到一定的加固作用<sup>[7]</sup>。戊二醛 (glutaraldehyde) 是一种常用的交联剂，可以加强大分子之间的作用，提高材料的强度。且戊二醛与蛋白质反应具有活性高、反应快、结合量高、交联性能好的特点<sup>[8]</sup>。据此，本实验利用丝素蛋白和戊二醛对脆弱丝绸织物进行加固处理，就加固处理工艺条件中的丝素蛋白浓度、交联剂戊二醛浓度、丝绸织物在两种加固溶液中的浸渍时间等因素对脆弱丝绸织物性能的改善效果进行优化试验，探讨对丝绸文物的加固处理的最优工艺方案。

## 一、试验材料和方法

### (一) 材料和试剂

家蚕丝为浙江米赛丝绸有限公司产品；丝绸电力纺为四川南充六合有限责任公司产品，氢氧化

钠、无水碳酸钠、无水氯化钙、25% 戊二醛均为分析纯。

## (二) 试验方法

### 1. 老化样的制备

将市售的真丝布料裁剪为长 20 cm、宽 5 cm 的布条的大小，在温度 35℃、湿度 50% 下浸渍于 50 g/L 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。后将样品阴干，置于装有硅胶的干燥器中。

### 2. 丝素溶液的制备

将蚕丝用 5 g/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液在 100℃、浴比为 1:100 的条件下脱胶 2 次，每次 30 min。脱胶后用去离子水充分洗涤、50℃ 烘干后，在  $96 \pm 2$ ℃ 水浴中用  $\text{CaCl}_2$  溶液溶解，每克丝素纤维用 25 g  $\text{CaCl}_2$  加 25 ml 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 4 h 左右换一次水，经过 72 h 透析后，即得到纯的丝素溶液。丝素溶液浓度用减重法测得。

### 3. 加固方法及工艺流程

丝绸试样加固采用浸渍法，将经老化处理的丝绸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。

### 4. 正交试验设计

主要研究丝素蛋白浓度、戊二醛浓度、丝绸试样在丝素溶液中浸渍时间（ $t_1$ ）和戊二醛溶液中的浸渍时间（ $t_2$ ）对加固丝绸的断裂强力、断裂伸长率、色差、吸湿性、硬挺度的影响，因此设计正交试验  $L_{16}(4^4)$ ，正交试验设计因素和水平见表 1。

表 1 正交试验中的因素和水平设计

水平	因素 (factor)			
	A. 丝素质量 浓度/ ( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	B. 戊二醛质量 浓度/ ( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	C. 浸渍时间 ( $t_1$ ) /min	D. 浸渍时间 ( $t_2$ ) /min
1	0.5	0.001	20	0
2	1	0.005	40	20
3	1.5	0.009	60	40
4	2	0.013	80	60

注： $t_1$  为丝织品织物在丝素溶液中的浸渍时间， $t_2$  为丝织品在助剂中浸透后的持续浸渍时间。

$t_2$  为 0，表示样条在助剂中浸透后的持续浸渍时间为 0，样条在助剂中全部浸透到捞出整个过程的时间设定为 5s。

### 5. 丝绸试样断裂强力与断裂伸长率的测定

参照 GB/T3923.1—1997，将丝绸试样剪成长 20 cm、宽 5 cm 的布条，在 YG065 型电子织物强

力仪（莱州市电子仪器有限公司产品）上测定试样被拉伸至断裂时所承受的拉力和伸长。拉伸速度 10 mm/min，测试长度 10 cm，测试温度 25 ℃，记录丝绸试样的断裂强力  $F$  和断裂伸长  $l$ ，计算断裂伸长率，重复试验 5 次。断裂伸长率 =  $(l_1 - l_0)/l_0 \times 100\%$ ，式中， $l_0$  为试样原长度（mm）； $l_1$  为发生断裂时的长度（mm）。

## 6. 丝绸试样增重率的测定

将老化丝绸织物试样和经加固处理的试样置于温度 25 ℃、相对湿度 60% 的环境一定时间后，用 JA2003N 型电子分析天平（上海精密科学仪器有限公司产品）分别称取 2 种试样的质量  $m_0$ 、 $m_1$ ，重复称重 3 次。计算增重率 =  $(m_1 - m_0)/m_0 \times 100\%$ 。

## 7. 丝绸试样回潮率的测定

将样条于 50 ℃ 的 DGG-9240B 型电热恒温鼓风干燥箱（上海森信实验仪器有限公司产品）中完全烘干，取出后立即称量，重复上述操作至定值（ $G_0$ ）。然后将样条置于室温 20℃、相对湿度 65% 的环境中放置一定时间至平衡，取出后立即称量，重复上述操作至定值（ $G$ ），计算回潮率。回潮率  $W = (G - G_0)/G_0 \times 100\%$ 。

## 8. 丝绸试样色差的测定

由于加固后丝绸白度会降低，所以色差也是衡量加固效果的一个指标。参照 GB/T 8424.2—2001《纺织品色牢度试验相对白度的仪器评定方法》，用白度计测定老化样与加固样条的白度。将试样叠放置于测试孔下，从 WSD-3 型白度计（湘潭市仪器仪表有限公司产品）上读取蓝光白度值和色差值（ $\Delta E$ ），精确至 0.01，重复试验 3 次。

## 9. 丝绸试样弯曲硬挺度的测定

参照 GB/T 7689.4—2001《增强材料弯曲硬挺度的测定》，将试样剪成长 15 cm、宽 25 mm 的试条，然后在 LLY-01 型电子硬挺度仪（莱州市电子仪器有限公司产品）上重复 3 次，测定试样探出支持面弯曲至一定角度时的伸长长度  $l$ （抗弯长度）。记录  $l$  值并利用下式计算弯曲硬挺度： $G = 9.81\rho \times (1/2)^3$

式中： $G$  为织物的弯曲硬挺度（ $10^{-2} \text{mN} \cdot \text{m}$ ）； $\rho$  为织物的单位面积质量（ $\text{g}/\text{m}^2$ ）； $l$  为表面的平均伸出长度（cm）。

## 10. 红外光谱分析

将蚕丝粉末样品在热灯光下分别与 KBr 以 1:50 的比例充分混合，研磨，然后压片，用傅里叶变换红外显微镜进行透光率（%）测定，扫描范围  $450 \sim 4\,000 \text{cm}^{-1}$ ，分辨率  $4 \text{cm}^{-1}$ 。

## 11. 扫描电镜

采用日本 JEOL 的 JSM 25610LV 电子扫描显微镜观察丝素膜的表面和截面形貌，测试电压为 5 kV。

## 二、结果与分析

### (一) 脆弱丝绸试样加固处理后的性能变化

经过加固处理后的老化丝绸试样的各项性能均得到了改善(表2),通过极差分析可求得因素选取的水平变动对测试项目影响的大小(表3)。由表3可见各因素对加固后丝绸试样的断裂强力( $F$ )、断裂伸长率( $L\%$ )、增重率( $m\%$ )、回潮率( $W$ )、色差( $\Delta E$ )、弯曲硬挺度( $G$ )等性能影响的大小顺序,其中丝素蛋白浓度和戊二醛浓度对丝绸试样的加固效果影响最大,浸渍时间也存在一定的影响。

表2 不同工艺条件加固处理后丝绸试样的性能测试结果

试验编号	因素组合	断裂强力 /N	断裂伸长率 /%	增重率 /%	回潮率	色差	弯曲硬挺度 / ( $10^{-2}$ mN · m )
1	A1B1C1D1	4.20	8.30	3.33	8.33	1.18	0.56
2	A1B4C2D2	6.75	11.38	5.63	6.05	1.87	0.44
3	A1B2C3D3	3.20	6.50	4.17	3.28	0.59	0.45
4	A1B3C4D4	6.70	10.1	7.17	6.07	0.63	0.48
5	A2B1C2D3	1.60	2.40	6.33	5.39	0.66	0.85
6	A2B4C1D4	6.70	12.4	4.25	5.69	1.47	0.70
7	A2B2C4D1	2.20	3.30	3.67	7.73	0.61	0.53
8	A2B3C3D2	6.08	8.70	5.83	7.22	1.62	0.65
9	A3B1C3D4	1.87	2.90	4.04	3.03	1.08	1.15
10	A3B4C4D3	5.45	9.40	7.83	9.82	2.18	0.54
11	A3B2C1D2	4.15	6.60	5.96	5.49	0.62	0.50
12	A3B3C2D1	3.40	5.60	6.67	7.29	0.77	0.66
13	A4B1C4D2	3.10	7.90	9.25	5.77	0.99	0.73
14	A4B4C3D1	3.10	5.00	12.33	7.58	0.87	0.70
15	A4B2C2D4	4.90	6.43	5.50	5.47	0.91	0.31
16	A4B3C1D3	5.45	7.85	7.83	7.09	1.89	1.12
对照 CK	老化样 Aging sample	1.30	4.40		6.58		1.05

表3 不同工艺条件加固处理后丝绸试样性能测试结果的极差分析表

测试项目	因素			
	A	B	C	D
$F/N$	1.5	2.81	1.56	1.82
$L/\%$	2.94	4.17	3.01	3.09
$m/\%$	3.70	2.67	1.63	1.42
$W/\%$	0.58	1.8	2.06	2.67
$\Delta E$	0.17	0.92	0.31	0.4
$G/ ( 10^{-2} \text{ mN} \cdot \text{ m} )$	1.6	1.02	0.98	0.64

## (二) 工艺条件对脆弱丝绸试样性能的改善效果影响

### 1. 丝素蛋白浓度的影响

图 1 表示经丝素蛋白溶液加固后脆弱丝绸的各项性能测试结果。从图 1 可知, 丝素蛋白提高了脆弱丝绸试样的断裂强度和柔顺性。在本试验设置的浓度范围内, 丝绸试样的断裂强力(图 1 (a))、断裂伸长率(图 1 (b))、柔顺性均随丝素蛋白溶液中丝素蛋白的浓度增加而下降, 增重率随丝素蛋白浓度的增大而增加。这是由于随着丝素蛋白浓度的增大, 丝素蛋白水溶液中游离氨基、羟基、羧基等活性基团含量越多, 通过吸附作用使更多的丝素蛋白附着在丝绸表面。此时丝素蛋白若过量, 助剂戊二醛只参与丝绸表面丝素蛋白与纤维的交联, 未能渗入丝绸内部进行交联反应, 使断裂强力等未能进一步提高。过量的丝素附着在纤维上使纤维之间松散的孔隙结构减少, 柔顺性有所降低。丝素蛋白浓度对丝绸的色差(图 1 (d))、回潮率(图 1 (e))影响较小。丝素蛋白质量浓度为 5 g/L 时对脆弱丝绸强度的增加效果最明显, 且改善了脆弱丝绸柔顺性(图 1 (f)), 对脆弱丝绸的其他性能影响较小。

### 2. 戊二醛浓度的影响

戊二醛具有明显提高脆弱丝绸断裂强度的作用。在本试验设置的浓度范围内, 随着戊二醛浓度的增加, 断裂强力、断裂伸长率、弯曲硬挺度均增大, 色差、回潮率、增重率均先减小后增大(图 2 (a~f))。当戊二醛质量浓度超过 0.05 g/L 时, 断裂强度、断裂伸长率、弯曲硬挺度增大趋势变大, 这可能是由于戊二醛质量浓度为 0.05 g/L 时丝素蛋白和脆弱丝绸与戊二醛的交联反应基本完成, 如果浓度继续增大, 过量的戊二醛渗入纤维孔隙直接与丝绸纤维反应或发生自聚, 使断裂强力进一步增大, 但由于孔隙减少使丝绸的柔软性下降。此外, 戊二醛发生分子间自身缩合, 形成羟醛缩合物, 这些羟醛缩合物可能与水结合, 从而使丝绸的回潮率增大, 故随着戊二醛浓度的增加, 丝绸的泛黄现象越来越显著。从图 2 (f) 中可以知道, 当戊二醛质量浓度为 0.05 g/L 时加固样的色差最小, 肉眼看不出泛黄现象, 当质量浓度超过 0.05 g/L 时有明显的泛黄现象。综合试验结果, 当戊二醛为 0.05 g/L 时, 脆弱丝绸的断裂强度、断裂伸长率增强, 柔顺性得到改善且对丝绸本身的色泽和吸湿性改变较小。

### 3. 脆弱丝绸浸渍时间的影响

脆弱丝绸在各加固处理溶液中的浸渍时间对加固效果有一定的影响。在丝素溶液中的浸渍时间( $t_1$ )对断裂强力和断裂伸长率的影响如图 3 (a) (b) 所示, 随着浸渍时间的增长, 断裂强力和断裂伸率先增大后减小, 主要是丝素蛋白溶液的溶剂(去离子水)对脆弱丝绸存在着不利影响, 浸渍时间过长会加速脆弱丝绸的老化。从下图可知当浸渍时间为 40 min 时有较好的断裂强力和断裂伸长率。在戊二醛中的浸渍时间( $t_2$ )对加固丝绸的吸湿性影响较大, 与戊二醛浓度对丝绸的影响一致。其对色差和硬挺度影响如图 3 (c) (d) 所示, 可以看出在浸渍时间( $t_2$ )为 60 min 时色差和硬挺度较小。

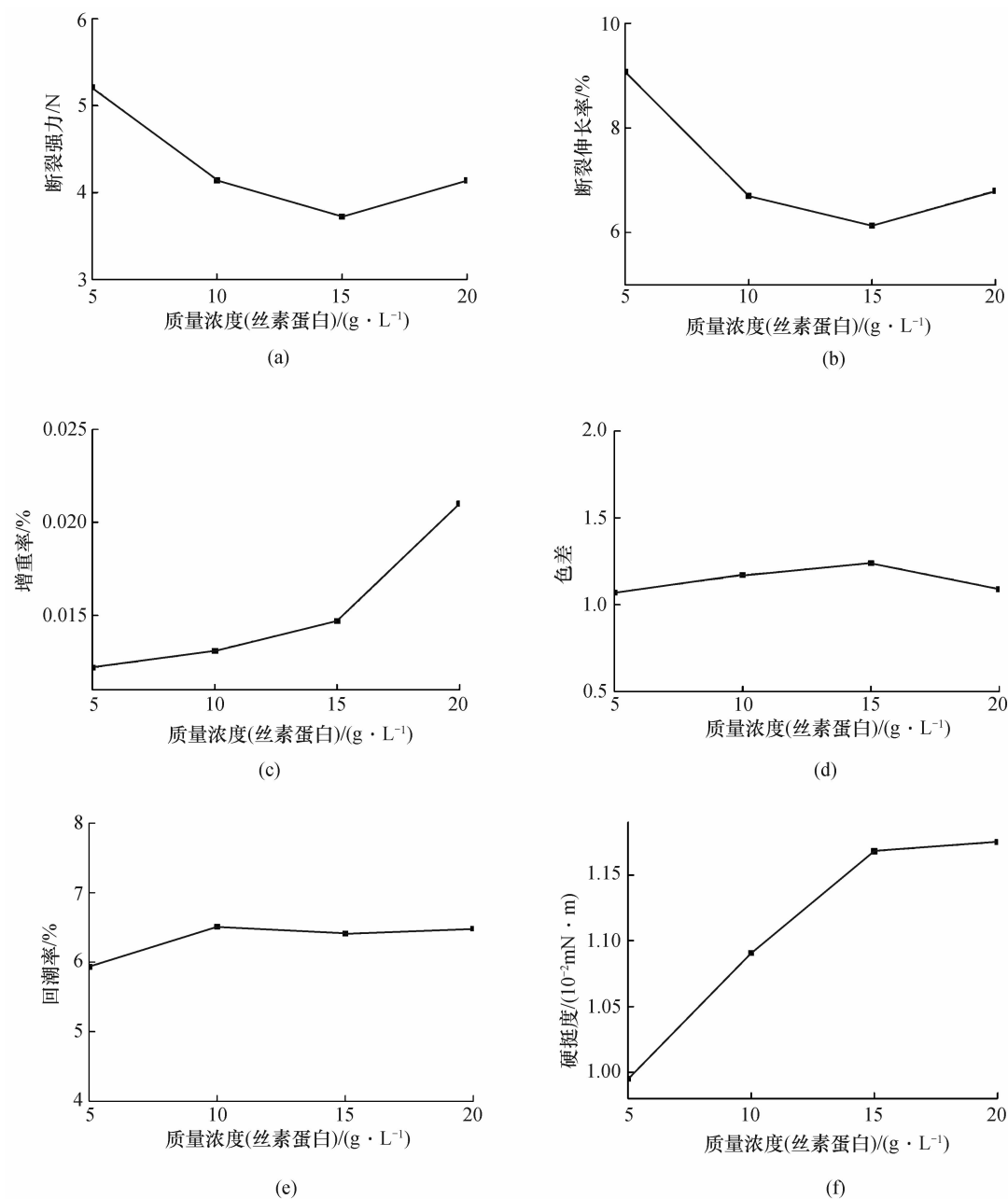


图 1 丝素蛋白浓度对脆弱丝绸各项性能的影响

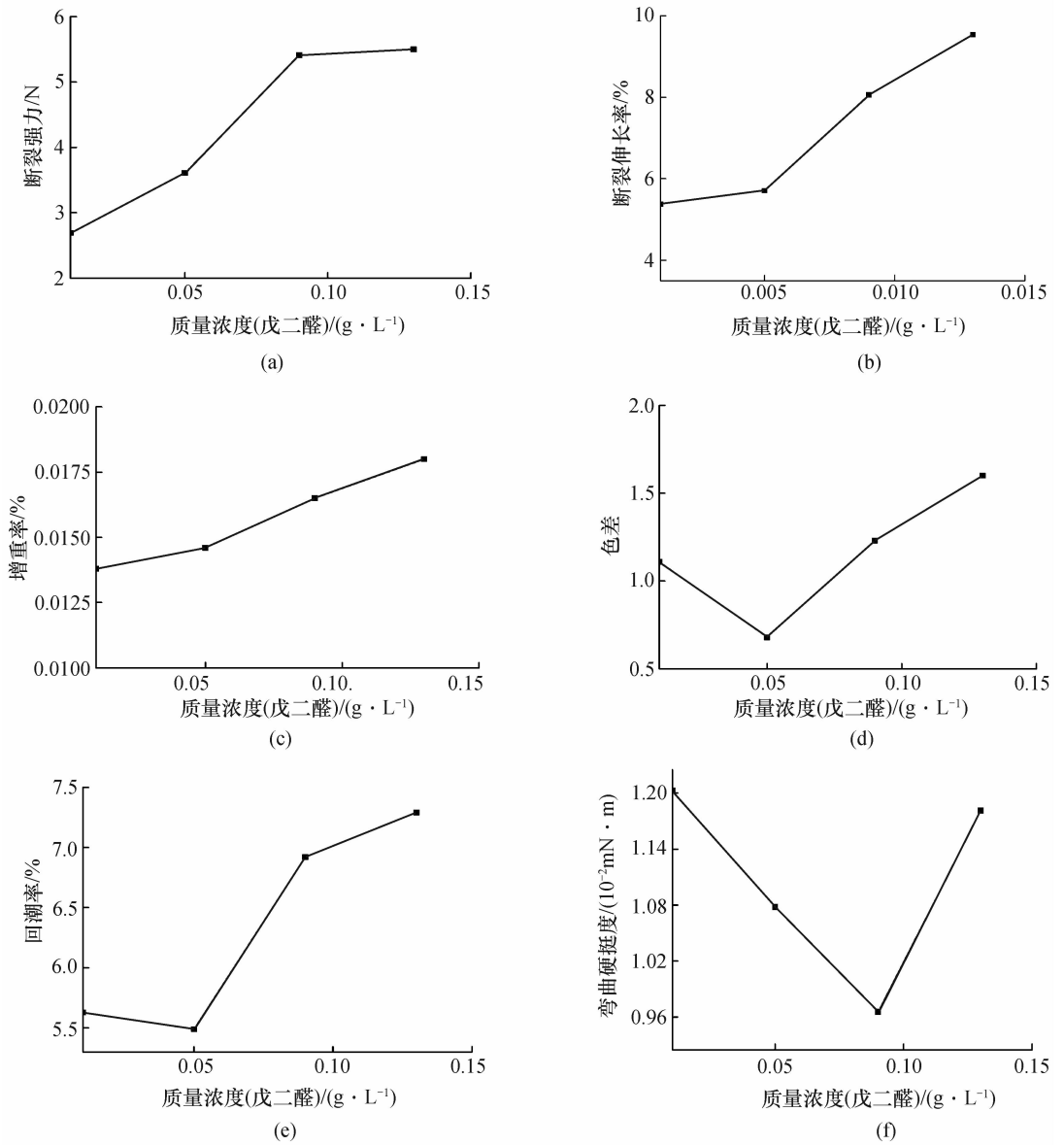


图2 戊二醛浓度对脆弱丝绸各项性能的影响

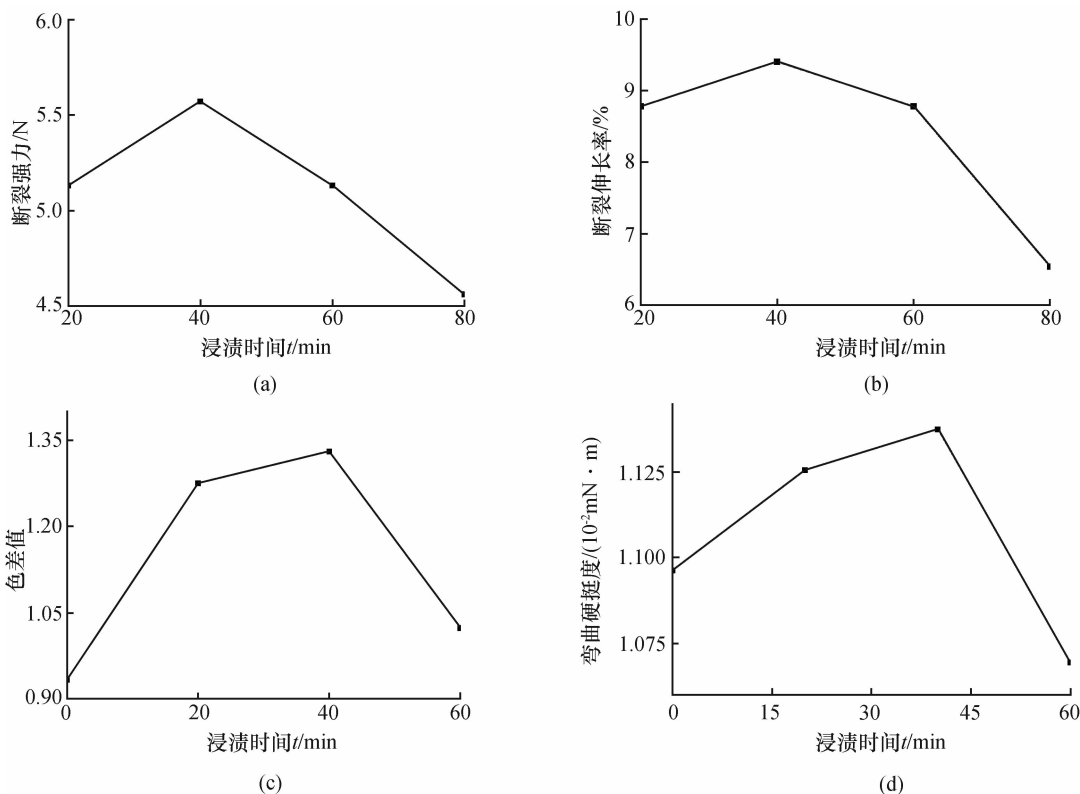


图3 浸渍时间对脆弱丝绸各项性能的影响

#### 4. 较优工艺参数的确定依据

确定最佳工艺参数的依据是：加固处理后丝绸织品断裂强力较大，断裂伸长率较大，色差较小，硬挺度较小，吸湿性变化不大。综合试验结果得到加固脆弱丝绸织物的较优工艺方案为：丝素蛋白浓度为 5 g/L、戊二醛浓度为 0.05 g/L、浸渍时间 ( $t_1$ ) 为 40 min、浸渍时间 ( $t_2$ ) 为 60 min。按此工艺方案对脆弱丝绸试样进行加固处理，处理后的丝绸试样的断裂强力增加 4.3 N，断裂伸长率提高 3.0%，色差为 0.65，弯曲硬挺度减少  $0.4 \times 10^{-2} \text{mN} \cdot \text{m}$ ，回潮率变化不大。

#### (三) 红外光谱分析

在红外光谱中，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，我们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。

对比丝绸老化样及加固样的红外谱图可知（图 4），加固前后丝蛋白结构未受到大的影响，可知丝蛋白与戊二醛加固没有对丝蛋白结构造成大的损坏。

#### (四) 扫描电镜分析

图 5、图 6 为未经加固处理与经过加固处理的丝绸表面形貌电镜图。从图 5 中可以看出，经老化处理后有的纤维表面出现了裂纹（图 5 (a)），有的已经被破坏（图 5 (b)）。对比图 5 和图 6，



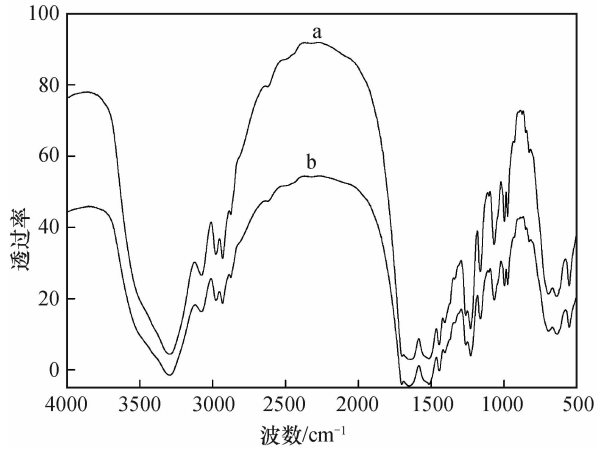


图4 红外光谱图

a. 老化样; b. 加固样

可以明显地看出，加固后纤维之间有粘连现象，丝素蛋白和戊二醛将纤维连成一体。由 SEM 图分析可知，丝素蛋白加固老化样强度提高主要是由于丝素蛋白和助剂戊二醛使断裂的纤维连成一体，增加了脆弱丝绸的整体强度。

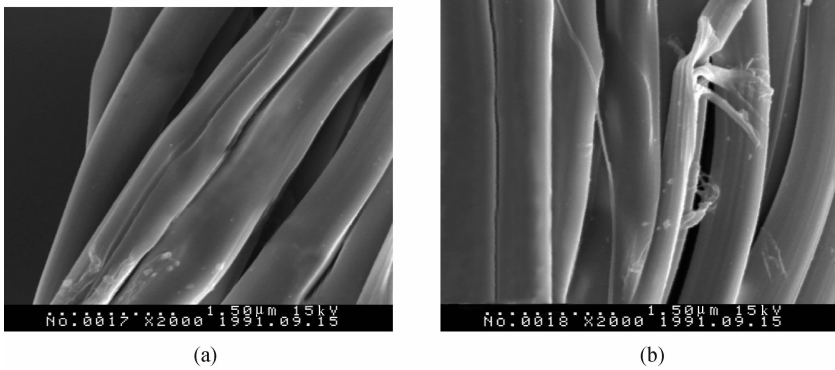


图5 老化样的电镜图

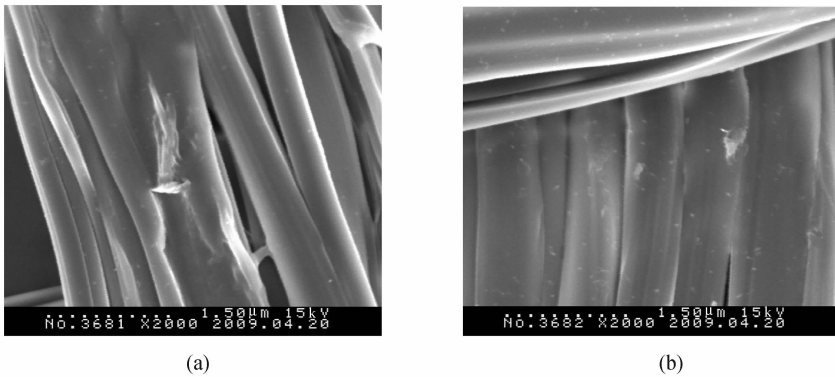


图6 加固样的电镜图

### 三、结 论

本试验利用丝素蛋白和戊二醛对脆弱丝绸织物进行加固处理,探讨了丝素蛋白浓度、助剂戊二醛浓度以及在不同加固溶液中的浸渍时间等工艺条件对丝绸织物基本性能的影响,获得的较优工艺条件为:丝素蛋白浓度为 5 g/L,助剂戊二醛浓度为 0.05 g/L,在丝素蛋白溶液的浸渍时间为 40 min,在戊二醛溶液中的浸渍时间为 60 min。在此工艺条件下,对脆弱丝绸织物的加固效果明显,而且手感和外观较好。

试验结果表明,采用丝素蛋白和戊二醛加固脆弱丝绸织物是一种有效的方法。蚕丝蛋白通过戊二醛的交联作用修复了脆弱丝绸中断裂的蚕丝大分子,在大幅提高脆弱丝绸织物强度的同时,不对丝绸织物的其他性能产生不良影响,可以改善其保存状态,从而达到对脆弱丝绸织物的加固保护。本研究结果有望作为一种新的丝绸文物加固保护方法。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 陈维国. 纺织材料的微生物侵蚀与防护. 丝绸技术, 1995, 3 (2): 43 ~ 45
- [ 2 ] 王惠贞. 文物保护材料学. 西大文博学院, 西安: 西北大学出版社, 1995
- [ 3 ] Keyserlingk, Michaela. The use of adhesives in textile conservation. ICOM Committee for Conservation, 9th triennial meeting: pre-prints, 1990, (1): 307 ~ 312
- [ 4 ] 中国科学院考古研究所编, 考古工作手册. 北京: 文物出版社, 1994: 93
- [ 5 ] 和玲, 梁国正, 甄广全. 文物加固保护过程中的材料复合. 文物保护与考古科学, 1999, 11 (1): 146 ~ 149
- [ 6 ] 张雪莲, 唐静娟. 古代丝织品的加固保护文物. 文物保护与考古科学, 1999, 11 (1): 23 ~ 29
- [ 7 ] 何新杰, 梅士英. 丝素整理剂在真丝防皱整理中的应用. 丝绸, 1999 (5): 20 ~ 23
- [ 8 ] 叶勇, 张剑韵, 黄龙全. 甘油和戊二醛对丝素膜性能的改良效果. 蚕业科学, 2006, 32 (2): 231 ~ 235

作者单位: 郑海玲、胡智文、吴子樱、黄小芳、张殿波、杨海亮, 浙江理工大学  
赵丰、周旻, 中国丝绸博物馆

联系方式: 杭州市下沙高校园区 2 号大街 5 号, 邮编 310018  
杭州市玉皇山路 73—1 号, 邮编 310002