

# 老化牛皮革的回软剂制备及其回软研究

何俊<sup>1</sup>, 杨海亮<sup>2,3</sup>, 彭志勤<sup>1</sup>, 胡智文<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院文物保护材料实验室, 杭州 310018;

2. 中国丝绸博物馆, 杭州 310002; 3. 国家文物局纺织品保护重点科研基地, 杭州 310002)

**摘要:** 探讨对皮革文物进行回软保护。以光老化牛皮革作为皮革文物替代样, 通过对卵磷脂、羊毛脂和蓖麻油分别改性后复配成回软剂; 并对老化皮革进行回软处理, 通过物理性能测试、色差测试、SEM、热重分析及红外分析等手段对回软后皮革的结构与性能作初步研究。结果表明: 经回软处理后, 回软剂渗透进入皮革内部结构, 填充于胶原纤维之间, 老化皮革的柔软度、拉伸应力以及断裂伸长率有了改善。但是 SDBS 在回软过程中容易残留, 羊毛脂对皮革热稳定性有一定影响。经综合分析, 主要成分为磷酸化蓖麻油的回软剂对样品的柔软度提高效果最佳, 回软后老化皮革恢复了一定的光泽, 而形貌及结构等几乎没有发生改变或破坏, 符合文物保护“最小干预原则”。

**关键词:** 皮革文物; 牛皮革; 光老化; 回软剂; 柔软度

**中图分类号:** O629; TQ645

**文献标志码:** A

## 0 引言

皮革文物蕴含着大量的历史、文化、科技信息, 是人类宝贵的财富。我国考古每年都有一定数量的皮革文物被发掘, 但许多却由于时间的流逝已经褪色、干硬、脆弱<sup>[1-2]</sup>。目前由于各种原因, 许多皮革文物都不能得到有效的保护, 非常不利于其展示、保存。为了使出土的皮革文物能够展现昔日的风采, 恢复一定程度的柔软度及手感, 本文拟对皮革文物的回软保护进行初步的探索。

皮革文物主要部分为皮革, 皮革由生皮加工鞣制而成<sup>[3]</sup>, 其主要成分为胶原纤维, 胶原纤维的主要化学成分是胶原蛋白。胶原又由 3 条不同的  $\alpha$  多肽链组成, 3 条  $\alpha$  链互相交错缠绕在一起呈右手超螺旋结构。胶原分子间纵向对称交错排列, 形成胶原纤维, 单根胶原纤维再侧向聚集, 进而形成更大的胶原纤维束<sup>[4-5]</sup>。胶原纤维束分而合, 合而纵横交错, 呈立体网状结构。这种紧密的网状

结构, 赋予了皮革一定的力学强度和韧性。由于皮革是蛋白质, 受光、热、湿和微生物等因素的作用<sup>[6-7]</sup>, 皮革中的水分和油脂等物质会逐渐流失, 胶原也会发生不同程度的降解和粘连, 导致皮革文物脆化、干硬化<sup>[8-9]</sup>。

目前国内外对老化皮革制品文物的回软保护, 一般是采用对皮革进行水中浸泡或添加加脂剂的方法。我国文物保护者在保护一批青海都兰热水吐蕃墓出土的唐代皮革制品文物时, 使用了名为  $A_1$  和  $Z_2$  合成加脂剂, 使皮革文物恢复了一定的柔软度和色泽, 效果不错。虽然关于皮革文物的回软研究已取得部分进展, 但是总体来说, 国内外对于这一方面的研究尚处于摸索阶段, 回软工艺不够成熟, 回软剂种类单一, 回软效果差强人意, 有的甚至会对文物造成二次损坏, 仍有许多尚待改进之处。

紫外光人工老化是制备文物替代样和皮革老化性能测试的常用手段。长期的紫外光照射会对皮胶原的结构和性能产生严重影响, 会使胶原基材料发

收稿日期: 2013-12-09

基金项目: 浙江文物保护基金(2011202, 2010264); 国家科技支撑计划(2013BAH58F01-02)

作者简介: 何俊(1988-), 男, 浙江杭州人, 硕士研究生, 主要从事文物保护材料、功能高分子材料的研究。

通信作者: 胡智文, E-mail: zywu2007@126.com

生老化,使胶原纤维发生降解和交联<sup>[10]</sup>。该人工老化方法简单、有效,因此本文以光老化牛皮革作为皮革文物替代样,在文物保护“最小干预原则”前提下,以不同配方的回软剂对老化皮革进行回软处理,并初步探索其回软效果以及回软处理对老化皮革结构与性能的影响。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料与仪器

牛皮革(购于海宁皮革城,为未染色植鞣革);卵磷脂(质量分数 90%),羊毛脂(CP),蓖麻油(CP),氨水(AR,上海阿拉丁化工有限公司);双氧水(质量分数 30%),乳酸(AR,天津市永大化学试剂有限公司);氢氧化钾(AR),吐温-80(CP,杭州高晶精细化工有限公司);五氧化二磷(AR),十二烷基苯磺酸钠(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司);司班-80(CP,温州清明化工有限公司);亲水性氨基硅油(杭州米克化工有限公司);盐酸(质量分数 36%~38%,杭州大方化学试剂厂);实验用水为去离子水。

DZF-6020 真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);YG065 电子强力仪(莱州市电子仪器有限公司);CM-700d 色差仪(日本柯尼卡美能达株式会社);PHS-3C 酸度计(上海理达仪器厂);AT-8413 柔软度仪(东莞奥通仪器设备有限公司);Pryis1 热重分析仪(美国柏金-埃尔默公司);TM3000 扫描电镜(日本日立集团);Nicolet6700 傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 老化牛皮革的制备

将牛皮剪裁成 12cm×12cm 正方形块状,样品取自同一张牛皮背脊两侧相似部位,以确保其性能接近。将牛皮样品放入自制紫外光老化箱进行光老化处理,灯管紫外光波长为 254 nm,牛皮样品与光源垂直距离为 20 cm。每隔 24 h 对牛皮样品进行平行移位,以确保每块样品受到的辐射强度相同。光老化时间为 288 h。

#### 1.2.2 羟基化卵磷脂的制备

称取 100 g 卵磷脂放于三口烧瓶中 60℃加热搅拌,加入 3 g 75%乳酸溶液,并在反应前 15 min 内平均分批加入 15 mL 30%双氧水溶液。1 h 后用 30%氢氧化钾溶液滴定至中性,最后真空干燥得羟基化卵磷脂。该工艺参数为前期正交实验优化所得,该工艺下所得羟基化卵磷脂的碘值为 63.58,具有良好的亲水性能和乳化性能。

#### 1.2.3 磷酸化羊毛脂和磷酸化蓖麻油的制备

称取 100 g 羊毛脂(或蓖麻油)放于三口烧瓶 70℃(或 80℃)加热搅拌,在反应前 30 min 内平均分批加入 4.0 g(或 12.3 g)五氧化二磷粉末,在反应时间最后 30 min 加入适量去离子水进行水解,共 3.5 h(或 2.5 h)后,冷却至 50℃,用 30%氢氧化钾溶液中和滴定,真空干燥得磷酸化羊毛脂(或磷酸化蓖麻油)。该工艺参数为前期正交实验优化所得,该工艺下所得磷酸化羊毛脂和磷酸化蓖麻油的磷酸单、双酯的比例分别为 3.35:1 和 3.37:1,具有良好的加脂性能和填充性能。

#### 1.2.4 回软剂的复配

回软剂成分包括加脂剂、乳化剂、柔顺成分以及溶剂。加脂剂为卵磷脂、羊毛脂或蓖麻油;乳化剂为十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、吐温-80 或司班-80;柔顺成分为亲水性氨基硅油;溶剂为水。按表 1 中配方分别称取对应质量的成分(各组均加亲水性氨基硅油 2.5 g),将各成分混合后在 55℃水浴中加热搅拌进行乳化,30 min 后取出备用,共 36 组。根据回软剂的性能在每 4 组相同成分的回软剂中筛选出 1 组作后续实验用。

表 1 各组不同成分回软剂的配方

组号	卵磷脂	羊毛脂	蓖麻油	SDBS	吐温-80	司班-80	水
1	15			2.5			30
2	20			2.5			25
3	25			2.5			20
4	30			2.5			15
5	15				2.5		30
6	20				2.5		25
7	25				2.5		20
8	30				2.5		15
9	15					2.5	30
10	20					2.5	25
11	25					2.5	20
12	30					2.5	15
13		15		2.5			30
14		20		2.5			25
15		25		2.5			20
16		30		2.5			15
17		15					30
18		20					25
19		25					20
20		30					15

表 1 续

组号	卵磷脂	羊毛脂	蓖麻油	SDBS	吐温-80	司班-80	水
21		15				2.5	30
22		20				2.5	25
23		25				2.5	20
24		30				2.5	15
25			15	2.5			30
26			20	2.5			25
27			25	2.5			20
28			30	2.5			15
29			15		2.5		30
30			20		2.5		25
31			25		2.5		20
32			30		2.5		15
33			15			2.5	30
34			20			2.5	25
35			25			2.5	20
36			30			2.5	15

注:各组均加亲水性氨基硅油 2.5 g

1.2.5 老化皮革的回软处理

先将老化牛皮革于水中浸泡 10 h,再取出放入 55~60℃含有回软剂的乳液中(乳液用量为 70 mL 每块皮,其中回软剂 20 mL/块,水 50 mL/块),搅拌乳液,并用毛刷将乳液涂覆于皮革,使皮革充分湿润,利于乳液进入皮革内部。30 min 后将皮革取出沥水,至不再滴水后用海绵吸取多余水分,放于水平台面上摊平,并用玻璃片压覆皮块,至自然干燥。9 组回软剂成分见表 2。

表 2 各组牛皮革老化样的回软剂成分

组号	回软剂成分
1	羊毛脂+SDBS+亲水性氨基硅油+水
2	羊毛脂+司班-80+亲水性氨基硅油+水
3	羊毛脂+吐温-80+亲水性氨基硅油+水
4	卵磷脂+SDBS+亲水性氨基硅油+水
5	卵磷脂+司班-80+亲水性氨基硅油+水
6	卵磷脂+吐温-80+亲水性氨基硅油+水
7	蓖麻油+SDBS+亲水性氨基硅油+水
8	蓖麻油+吐温-80+亲水性氨基硅油+水
9	蓖麻油+司班-80+亲水性氨基硅油+水

1.3 测试与表征

回软剂 pH 值的测定:称取试样 5 g 于 50 mL 烧杯内,加入 45 mL 去离子水溶解,搅拌均匀后测

pH 值,连续测定两次,读数误差不超过 0.1,取平均值。

回软剂乳液稳定性测试:量取 10 mL 试样至量筒,加入 90 mL 55~60℃去离子水溶解,搅拌均匀,25~35℃条件下静置 24 h,观察溶液有无分层现象。

回软剂对盐酸或氢氧化铵的稳定性测试:量取 10 mL 试样至量筒,加入 80 mL 55~60℃去离子水溶解,搅拌均匀,再加入 10 mL 1 mol/L 盐酸或氢氧化铵溶液搅拌均匀,25~35℃条件下静置 24 h,观察溶液有无分层现象。

回软剂储藏稳定性的测试:称取 20 g 试样至锥形瓶,塞好瓶盖,30℃条件下放置 2 个月,观察有无分层、发霉现象。

色差测试:以未老化皮革为标准样,用色差仪对同一回软后老化皮革样选取 5 个不同的点进行色差的测试并求平均值。

扫描电镜(SEM)测试:先将皮革样品进行喷金处理,采用扫描电镜对皮革样品进行扫描。扫描倍数为 1 000 倍。

柔软度测试:采用皮革柔软度仪对皮革样品进行柔软度测试,对同一样品选取 4 个不同点进行测试并求平均值。

拉伸测试:采用电子强力仪对皮革样品进行拉伸应力及断裂伸长率测试。将皮革样品剪裁为哑铃形,长度为 120 mm,宽度最细处为 5 mm,皮革拉伸方向与牛脊方向平行,拉伸速率 30 cm/min。

红外光谱测试:采用傅立叶变换红外光谱仪直接对皮革样品进行测试。

热重测试:采用热重分析仪在 N<sub>2</sub> 保护的情况下,以 20℃/min 的升温速率从室温至 800℃对回软后老化皮革样进行热学性能分析。

以上回软剂及皮革的各项性能测试方法参考了《皮革分析检验技术》<sup>[11]</sup>。

2 结果与讨论

2.1 回软剂的各项性能分析

表 3 为表 1 中 36 组不同配方回软剂的各项性能测试结果,从每 4 组相同成分的回软剂中选取性能最优的 1 组。从 pH 值、乳液稳定性、耐酸性、耐碱性、颜色以及储藏稳定性等方面综合考虑,其中第 2、7、10、14、17、23、26、29、34 组分别在各自相同成分的回软剂中性能最为理想,分别选取表 2 中的 9 组回软剂,对老化皮革进行回软处理。

表 3 不同配方回软剂的各项性能

组号	pH 值	乳液稳定性/h	耐酸性/h	耐碱性/h	颜色	储藏稳定性
1	6.99	>24	17	>24	乳白	正常
2	6.80	>24	22	>24	乳白	正常
3	6.54	>24	20	>24	乳白	正常
4	6.33	>24	19	>24	微黄	正常
5	6.95	18	8	12	乳白	略微分层
6	6.85	>24	15	20	乳白	正常
7	6.74	>24	>24	>24	乳白	正常
8	6.59	>24	>24	>24	微黄	正常
9	6.68	>24	17	>24	乳白	正常
10	6.74	>24	20	>24	乳白	正常
11	6.61	>24	17	>24	乳白	正常
12	6.59	>24	15	>24	微黄	略微分层
13	7.15	20	16	8	乳白	略微分层
14	7.04	>24	>24	>24	乳白	正常
15	7.04	>24	>24	>24	微黄	正常
16	7.26	>24	>24	>24	淡黄	正常
17	6.98	>24	>24	>24	乳白	正常
18	7.34	>24	>24	>24	乳白	正常
19	7.50	>24	>24	>24	微黄	正常
20	7.61	>24	>24	>24	淡黄	正常
21	7.29	>24	>24	>24	乳白	正常
22	7.38	>24	>24	>24	乳白	正常
23	7.48	>24	>24	>24	微黄	正常
24	7.61	>24	15	>24	淡黄	正常
25	7.56	>24	>24	>24	乳白	正常
26	6.75	>24	>24	>24	微黄	正常
27	6.63	21	10	12	浅棕	略微分层
28	6.55	>24	6	>24	浅棕	略微分层
29	6.54	>24	>24	>24	乳白	正常
30	6.41	>24	18	>24	微黄	正常
31	6.48	>24	10	17	浅棕	略微分层
32	6.93	17	9	8	浅棕	分层
33	6.80	>24	>24	>24	乳白	正常
34	6.75	>24	>24	>24	微黄	正常
35	6.85	>24	20	19	微黄	正常
36	6.86	>24	16	15	浅棕	正常

2.2 色差分析

表 4 所示为老化皮革以及回软后的色差值。老化皮革在经过回软剂回软处理后,皮革表面恢复了一定的光泽,使皮革样品看上去色泽更为饱满,因此较回软前出现了一定的色差。其中使用 SDBS 为乳化剂的回软剂回软后的 1、4、7 组皮革样品,比乳化剂为

司班-80 和吐温-80 的回软剂处理的皮革样品色差略大。其原因可能是含 SDBS 成分的回软剂在回软时更易被皮革样品吸收,导致色差变化更大。此外,含有蓖麻油成分的第 4、5、6 组相比含有卵磷脂和羊毛脂成分的组,其色差值变化较大,说明蓖麻油较易被皮革吸收,经过蓖麻油回软后的老化牛皮革光泽度较强。

表 4 老化皮革以及回软后的色差值

组别	老化前	老化后	1	2	3	4	5	6	7	8	9
色差值	0	4.27 ±0.09	6.81 ±0.35	4.87 ±0.25	4.70 ±0.17	8.45 ±0.27	7.11 ±0.24	6.34 ±0.10	9.50 ±0.13	4.90 ±0.54	3.85 ±0.15

2.3 扫描电镜分析

图 1(A)和图 1(B)分别是皮革样品光老化前后

的 SEM。从图 1 可见,皮革在光老化处理后,皮革的粒面出现了开裂情况,真皮层中的乳头层遭到了

严重破坏,甚至可以观察到皮革内部的胶原纤维束,此外,从样品的毛孔中也可以发现许多因老化开裂而脱落的小碎片。

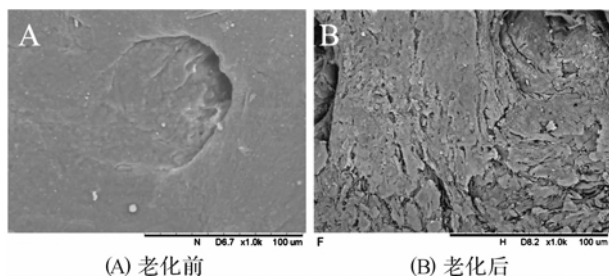


图1 光老化处理前后皮革的 SEM

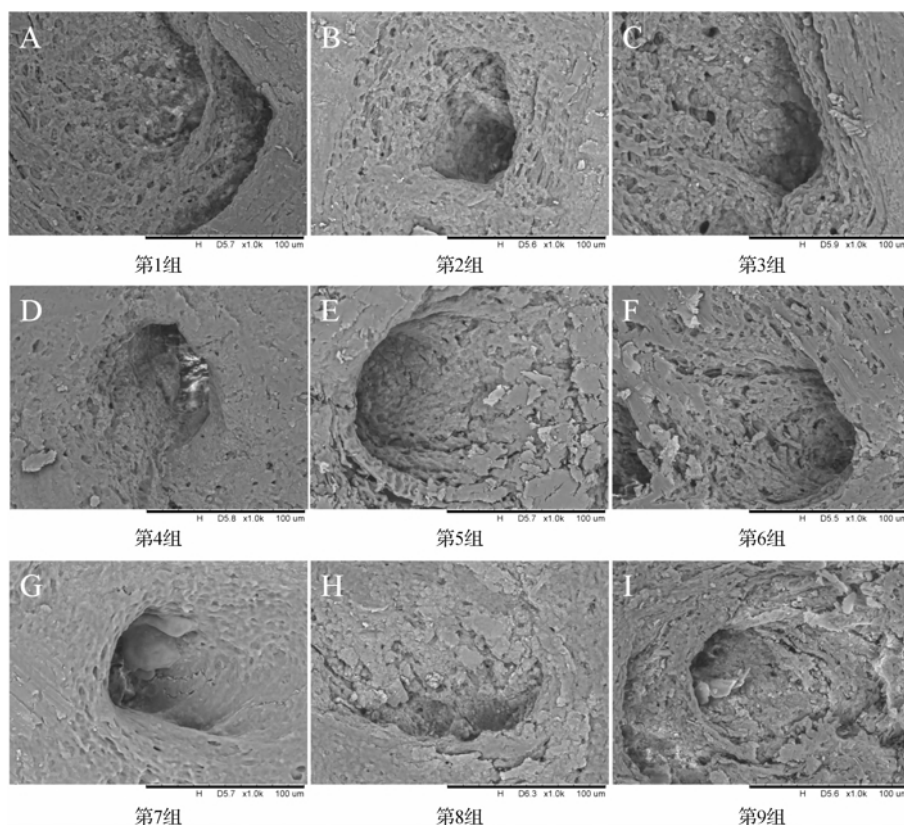


图2 不同回软剂处理后老化皮革的 SEM

## 2.4 物理性能分析

表5是老化皮革回软后的物理性能。从表5可见,皮革在老化前,拉伸应力、断裂伸长率和柔软度分别是26.83 MPa、39.70%和18.40;在光老化后,拉伸应力、断裂伸长率和柔软度分别下降到了17.67 MPa、21.85%和13.90。经过9组不同的回软剂处理后,在拉伸应力方面,第1、2、3、4组样品的拉伸应力有了一定的提高,第6组几乎不变,而第5、7、8、9组则发生了略微的下降。在断裂伸长率方面,除第1组和第6组外,其余都有了一定的提高。在柔软度方面,所有组均有了提高。皮革样品回软处理后,回软剂乳液渗透进入胶原纤维破乳,部分回软

剂成分填充于胶原纤维间(如图3所示),其中表面活性成分一侧的极性亲水基团与胶原分子侧链基团生成化学键,其另一侧的亲油非极性基团一致地背对胶原分子链。因此,原先紧密粘连的胶原纤维被“挤”开了,原先胶原纤维间的交联减少了,胶原纤维间发生位移相对容易,从而,皮革的拉伸应力与断裂伸长率改善了。此外,胶原纤维被油脂包覆,主链与极性侧链间的作用力减弱,分子链的柔顺性加强;胶原纤维间空隙变大,使胶原纤维有了一定的自由空间,赋予了皮革一定的柔韧性,因此皮革的柔软度被改善了。个别组老化皮革的拉伸应力和断裂伸长率出现了略微下降,可能是在回软处理时浸水和干燥过程使皮革

剂成分填充于胶原纤维间(如图3所示),其中表面活性成分一侧的极性亲水基团与胶原分子侧链基团生成化学键,其另一侧的亲油非极性基团一致地背对胶原分子链。因此,原先紧密粘连的胶原纤维被“挤”开了,原先胶原纤维间的交联减少了,胶原纤维间发生位移相对容易,从而,皮革的拉伸应力与断裂伸长率改善了。此外,胶原纤维被油脂包覆,主链与极性侧链间的作用力减弱,分子链的柔顺性加强;胶原纤维间空隙变大,使胶原纤维有了一定的自由空间,赋予了皮革一定的柔韧性,因此皮革的柔软度被改善了。个别组老化皮革的拉伸应力和断裂伸长率出现了略微下降,可能是在回软处理时浸水和干燥过程使皮革

出现了二次老化,回软剂的效果无法弥补二次老化的不利影响。综合分析,第1、2、3组羊毛脂回软处理的皮革样品拉伸应力最好;第7、8、9组蓖麻油回软处理的断裂伸长率最好;第5、6、8组的柔软度较高。

表5 老化皮革回软后的物理性能

组别	拉伸应力/MPa	断裂伸长率/%	柔软度
老化前	26.83±0.49	39.70±2.10	18.40±0.33
老化后	17.67±0.55	21.85±0.25	13.80±0.28
1	20.68±0.62	18.38±0.68	14.28±0.31
2	19.24±0.51	22.94±0.75	15.80±0.19
3	18.20±0.44	24.48±0.53	14.90±0.13
4	18.67±0.68	23.58±0.25	15.53±0.35
5	16.62±0.34	23.06±0.55	16.45±0.33
6	17.21±0.47	20.24±0.33	16.98±0.36
7	16.17±0.53	24.64±1.17	16.24±0.41
8	16.71±0.41	22.98±0.83	17.28±0.27
9	16.38±0.29	23.38±0.72	14.38±0.23

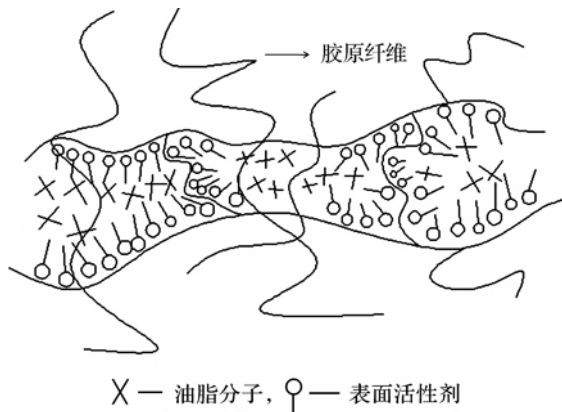


图3 皮革回软剂的回软原理示意

## 2.5 红外分析

老化皮革经不同回软剂处理后的红外谱图如图4所示。在图4以a~k标示的11条曲线中,3 300  $\text{cm}^{-1}$ 处为NH—的伸缩振动峰,其为酰胺A的特征峰;2 850  $\text{cm}^{-1}$ 处为—CH<sub>2</sub>—的对称伸缩振动峰;1 650  $\text{cm}^{-1}$ 处为酰胺I的特征峰;1 550  $\text{cm}^{-1}$ 和1 530  $\text{cm}^{-1}$ 处为酰胺II的特征峰;1 244  $\text{cm}^{-1}$ 处为酰胺III的特征峰。这些都是牛皮革胶原的重要的特征峰<sup>[12-13]</sup>。对老化前(a)和老化后的(b)的样品曲线进行对比可以发现,酰胺A、酰胺I、酰胺II的特征峰峰位波数略有减小,这是胶原分子中三股螺旋结构被破坏的信号。三股螺旋结构的破坏过程如图5所示:在紫外光照射下,胶原分子中原有的酰胺键和氢

键逐渐被破坏,产生大量自由基,随后自由基又任意组合或被氧化,胶原逐渐由三股螺旋结构向无规结构转变,分子量和分子有序性降低。而其分子的结构有序性越差,其各酰胺键吸收峰的峰位便越低。此外,老化后样品谱图中1 530  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了新的吸收征峰,1 550  $\text{cm}^{-1}$ 和1 530  $\text{cm}^{-1}$ 处均为酰胺II的特征峰,1 550  $\text{cm}^{-1}$ 处表示酰胺II以三股螺旋形式存在,而1 530  $\text{cm}^{-1}$ 处表示以无规线团形式存在,这进一步说明了胶原分子原有的有序结构被破坏;在1 244  $\text{cm}^{-1}$ 处的酰胺III特征峰在老化后甚至消失了,这是因为在紫外光持续辐射下酰胺键发生了大量的断裂。

在皮革回软后c~k的9条曲线中,酰胺A、酰胺I和酰胺II的特征峰峰位几乎没有发生变化,这说明回软剂只进入了胶原分子间,并没有进入三条肽链间而进一步破坏三股螺旋结构。与皮革老化后不同的是,曲线c、d、e、i、j、k在1 740  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了

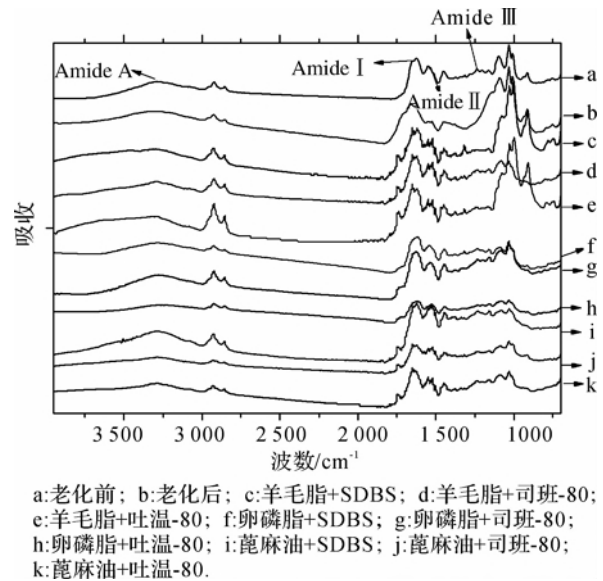


图4 老化皮革回软前后的 ATR 谱图

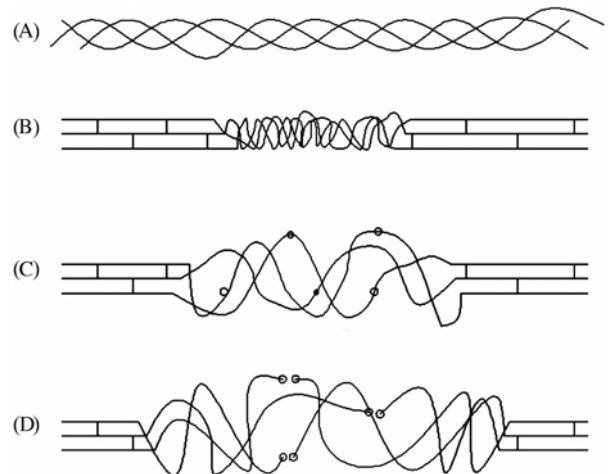


图5 皮革胶原在紫外光照射下的降解过程

一个新的吸收峰,这是改性后羊毛脂和蓖麻油中的羧酸酯键的  $C=O$  伸缩振动峰。因此,回软后胶原的三股螺旋结构几乎没有发生破坏,说明回软剂对于皮革是相对安全的。

## 2.6 热重分析

图6为老化皮革经不同回软剂处理后的TG与DTG曲线。在室温至150℃区间,样品中水分及少量易挥发物质流失,造成样品一定的失重;在275~430℃间,样品中胶原纤维逐渐被降解,长肽链发生断裂成为多肽和氨基酸,最后被脱氨、脱水,造成样品大幅度失重;在470~650℃间,使用以羊毛脂为主要成分的回软剂回软的3组样品(c、d、e)又出现

了一个失重过程。从DTG曲线中可以看出,在第二失重阶段,老化前的样品(a)的最大降解速率发生在360℃左右,老化后的样品(b)在348℃左右,而回软后的样品(c~k)在345~365℃之间。c、d、e分别在525、595、600℃发生了快速的降解。究其原因,一方面可能是羊毛脂填充性优良,填充于胶原纤维间后,胶原纤维间距大大增大,原先交联的氢键发生了过量的断裂,胶原间交联减少,因此胶原的结构稳定性有小幅度的下降;另一方面,羊毛脂自身含有大量的不饱和键,稳定性较蓖麻油和卵磷脂要差。因此,除羊毛脂外,其余回软剂对皮革的热稳定性没有明显的影响。

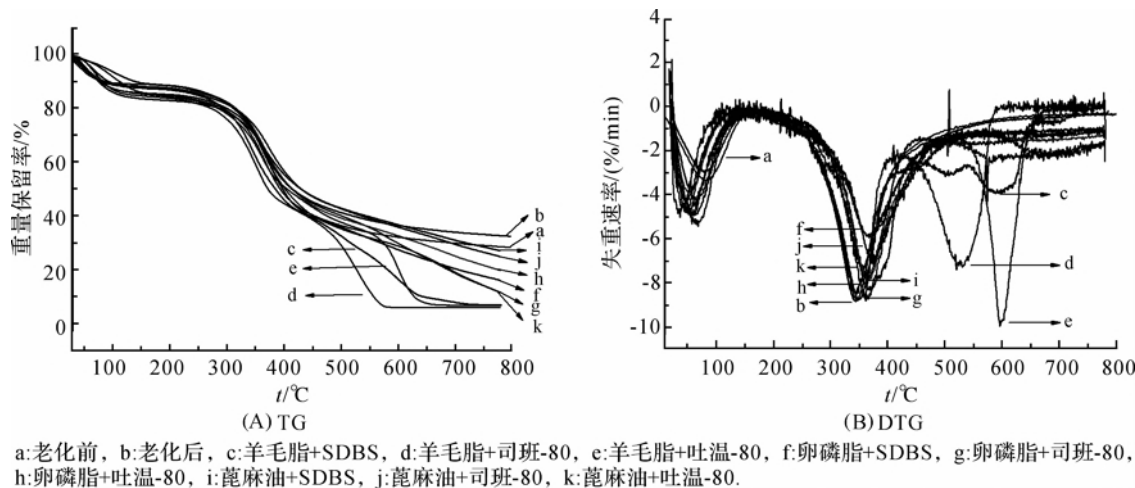


图6 老化皮革回软前后的TG(A)和DTG(B)曲线

## 3 结论

用光老化处理牛皮革作为皮革文物替代样;对卵磷脂、羊毛脂和蓖麻油分别进行了改性,与其他试剂复配成回软剂;使用不同回软剂对老化皮革样进行了回软保护。结果表明,配方为蓖麻油20 g,吐温-80 2.5 g,亲水性氨基硅油2.5 g,水25 g的回软剂对柔软度的提高最佳,柔软度从13.80上升到17.28;配方为羊毛脂15 g,SDBS 2.5 g,亲水性氨基硅油2.5 g,水30 g回软剂对拉伸应力的提升效果最佳,拉伸应力从17.67 MPa升为20.68 MPa;配方为蓖麻油20 g,SDBS 2.5 g,亲水性氨基硅油2.5 g,水25 g的回软剂对断裂伸长率的提升最佳,断裂伸长率从21.85%升至24.64%。此外,回软处理使皮革恢复了一定的色泽,但回软过程中SDBS可能会有少量残留,而羊毛脂可能会对皮革的热稳定性有一定影响,因此,配方为:磷酸化蓖麻油20 g,吐温-80 2.5 g,亲水性氨基硅油2.5 g,水25 g的回软剂效果相对最为理想。然而回软剂配方、回软工艺有

待进一步优化,本课题为回软剂在皮革文物上的实际应用仅做了初步的探索。

## 参考文献:

- [1] 田小龙. 意大利文物修复理论概述[J]. 文物保护与研究, 2005(2): 88-90.
- [2] 赵庆生. 文物复制仿制工艺刍议[J]. 文物世界, 2006(4): 73-76.
- [3] 何露, 陈武勇. 中国古代皮革及制品历史沿革[J]. 西部皮革, 2011, 3(16): 42-46.
- [4] 程凤侠, 张岱民, 王学川. 毛皮加工原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 1-11.
- [5] 孙静. 牛皮制革技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-22.
- [6] Larsen R. Experiments and observations in the study of environmental impact on historical vegetable tanned leathers[J]. Thermochimica Acta, 2002, 365: 85-99.
- [7] Bresee R R. General effects of aging on textile[J]. J Am Inst Conserv, 1986, 25(1): 38-48.
- [8] Veldmeijer A J. Studies of ancient Egyptian footwear techno-

- logical aspects, part 16: leather open shoes[J]. British Museum Studies in Ancient Egypt and Sudan, 2009, 11: 1-10.
- [9] 郭竹云.  $A_1$ 、 $Z_2$  加脂剂在出土唐代皮革上的应用[C]//中国文物保护技术协会. 中国文物保护技术协会第2届学术年会论文集. 北京: 科学出版社, 2002: 345-346.
- [10] 郑学晶, 王 堃, 刘 捷, 等. 紫外光照射对皮胶原热降解活化性能的影响[J]. 高分子通报, 2010(3): 74-79.
- [11] 俞从正, 丁绍兰, 孙根行. 皮革分析检验技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 196-204.
- [12] 王 堃. 紫外照射对皮胶原结构和性能的影响[D]. 郑州: 郑州大学, 2010.
- [13] 任伟柯. 皮胶原发生黄变的机理与影响因素[D]. 郑州: 郑州大学, 2011.

## Preparation of Softening Agent of Aged Cow Leather and Research on Softening

HE Jun<sup>1</sup>, YANG Hai-liang<sup>2,3</sup>, PENG Zhi-qin<sup>1</sup>, HU Zhi-wen<sup>1</sup>

(1. Laboratory of Cultural Relics Protection Materials, School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. China National Silk Museum, Hangzhou 310002, China; 3. Key Scientific Research Base of Textile Conservation, State Administration for Cultural Heritage, Hangzhou 310002, China)

**Abstract:** In order to soften and protect historical relics of leather, this research took light aged cow leather as the substitution of historical relics of leather and modified lecithin, lanolin and castor oil. After softening agent was prepared and performance test was carried out, softening treatment was conducted for aged leather. Preliminary study on the structure and property of the softened leather was implemented through physical performance test, chromatic aberration test, SEM, thermogravimetric analysis and infrared analysis. The results show that after softening treatment, the softening agent permeates into internal structure of the leather and is filled among collagenous fiber. The softness, stretching stress and elongation at break of the aged leather improve. But SDBS is easy to remain in the softening process. Lanolin has certain effects on heat stability of leather. Through comprehensive analysis, the softening agent with the main ingredient of castor oil has the best effects on improving softness of the sample. After softening, the aged leather restores certain gloss, while the shape and structure almost remain unchanged or are not damaged. This complies with “minimum intervention principle” of preservation of historical relics.

**Key words:** historical relic of leather; cow leather; light ageing; softening agent; softness

(责任编辑: 张祖尧)