

甘氨酸/EGDE 加固脆弱羊毛织物及其性能研究

曹丽芬^a, 李亚萍^a, 彭志勤^a, 周 暘^b, 胡智文^{a,b}

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 纺织品文物保护国家文物局重点科研基地, 杭州 310018)

摘 要: 采用甘氨酸(Gly)和乙二醇二缩水甘油醚(EGDE)对碱脆弱的羊毛织物进行加固,通过正交实验得到较优的加固方案:Gly 质量分数为 2%,EGDE 质量分数为 1.5%。在此加固条件下织物断裂应力提高了 2.07 倍,断裂应变提高了 1.58 倍。采用热重(TG)、X-射线衍射(XRD)、红外光谱(ATR-FTIR)等对 Gly、EGDE 与脆弱羊毛织物的作用关系进行分析探讨。结果表明:加固后样品的热稳定性增加,结晶度有所降低。初步证实 EGDE 与羊毛纤维发生了交联,推测认为 Gly 作为中间连接体与 EGDE 反应后作为加固剂,使得相距较远的角蛋白分子之间发生交联的可能性增大,形成较大的三维网状结构。

关键词: 甘氨酸; 乙二醇二缩水甘油醚; 脆弱羊毛织物; 断裂应力; 断裂应变

中图分类号: K874 **文献标志码:** A

0 引 言

羊毛织物在古代的北方地区被广泛应用,由于北方的干燥气候,保留下来的羊毛织物不仅种类繁多,精美程度也不亚于丝织物。羊毛织物由角蛋白组成,在埋藏的过程中受各种因素的影响,使得其力学性能下降。现阶段,国内外对羊毛织物进行加固的研究较少,利用现有的一些方法对毛织物进行加固保护,一般需要文物本身有一定的强度,现场保护难,且存在着缺陷^[1-2]。如何对脆弱羊毛织物进行加固一直是文物保护界悬而未决的难题。胡智文课题组使用半胱氨酸/EGDE^[3]、丙氨酸/EGDE^[4]进行加固丝织品,取得了很好的效果,同时证明了 EGDE 与 Tyr 羟苯基上的羟基、Lys 上的氨基和 His 咪唑基上的氨基发生了反应。丝素蛋白和羊毛角蛋白都由主要的 18 种氨基酸构成,其中羊毛纤维中酪氨酸、赖氨酸、组氨酸含量高于丝素蛋白^[5]。羊毛织物的鳞片层会阻碍分子量较大的加固剂的进入,因此选取分子量较小的氨基酸作为加固剂,增强加固效果,且氨基酸/EGDE 加固具有简便性,更易于就地

保护文物。本文通过对加固样和老化样的力学性能、ATR、TG 和 XRD 等测试分析,从而来初步证明 EGDE 和 Gly、EGDE 和角蛋白发生了化学交联。

1 实验部分

1.1 实验原料

Gly(分析纯,上海晶纯实业有限公司);EGDE(分析纯,日本 Nagase ChemteX 公司);氢氧化钠(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);羊毛织物(浙江富丝工贸有限公司);实验中所用的水均为去离子水。

1.2 实验过程

1.2.1 文物替代样(老化样)的制备

将羊毛织物剪裁成 20 cm×5 cm 的布条,以 1:2(cm²:mL)的比例浸泡到质量分数为 4%的 NaOH 溶液中,在 35℃的烘箱中放置 3 h。将布条用去离子水清洗干净,使得清洗液及布条 pH 呈中性,阴干制备得碱老化样(S₀)。

1.2.2 EGDE 加固样的制备

为了反应的均匀性,加固使用浸泡法。配制质

收稿日期: 2013-10-28

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: 曹丽芬(1988-),女,浙江金华,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: huzhiwen@163.com

量分数为 1.5% 的 EGDE 溶液,将老化样(S_0)以 2:1($\text{cm}^2:\text{mL}$)的比例浸泡到溶液中,1.5 h 后取出。将样条放置到托网上,转移到阴凉处。2 d 后取出样条,用去离子水清洗 5 次,每次清洗间隔 0.5 h,除去未反应物,再次转移到阴凉处,阴干制备得 EGDE 处理样(S_E)。

1.2.3 Gly/EGDE 处理样的制备

配制质量分数 2% 的 Gly 溶液,将老化后的样条以 2:1($\text{cm}^2:\text{mL}$)的比例,浸泡到 Gly 溶液中,30 min 后取出,再以相同的比例浸泡到质量分数为 1.5% 的 EGDE 溶液中,1.5 h 后取出。将样条放置到托网上,转移到阴凉处。2 d 后取出样条,用去离子水清洗 5 次,每次清洗间隔 0.5 h,除去未反应物,再次转移到阴凉处,阴干制备得 Gly/EGDE 处理样(S_{G+E})。

1.2.4 实验的设计

Gly 和 EGDE 的浓度和反应时间将影响加固的效果。在单独用 EGDE 处理样品时,正交实验得到在 EGDE 质量分数为 1.5%、2.5%,分别对应反应时间为 1.5 h 和 1 h 时,得到的加固效果较好。在 Gly/EGDE 加固的实验中,分别使用这两个不同的浓度和时间配比。设置 Gly 浓度的水平为 1%、2%、3%、4%,浸渍时间水平为 15、30、45、60 min。EGDE 质量分数为 1.5% 时对应反应时间 1.5 h,和 2.5% 时对应 1 h。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 力学性能测试

利用多功能拉伸仪(KES-G1,日本)测试织物的力学性能,将样品剪裁成长 5 cm,宽 0.5 cm,固定于长 5 cm 纸框上,然后在 20℃,65% RH 的恒温恒

湿室中,以 4 cm 的夹距、3 mm/min 的拉伸速度测试样品的应力应变。对各种样品分别选取 5 组平行实验样进行测试,除去最大值、最小值后,取三组的平均值。

1.3.2 热学性能测试(TGA)

采用热重分析仪(Pyris 1,美国)在 N_2 保护的情况下,以 20℃/min 的升温速率在 50~750℃ 的温度范围内对处理前后的织物进行热学性能的分析。

1.3.3 红外光谱分析(ATR-FTIR)

采用傅里叶红外衰减全反射光谱仪(Nicolet 5700,美国)对处理前后的羊毛织物直接进行测试,得到处理前后羊毛织物在 750~4 000 cm^{-1} 波长范围内的 ATR-FTIR 红外谱图。

1.3.4 X-射线衍射分析(XRD)

采用 X 射线衍射仪(Philips1,美国)对处理前后的羊毛织物进行测试,得到处理前后羊毛织物的在 0~70° 范围内的 X-射线衍射谱图。

2 结果与讨论

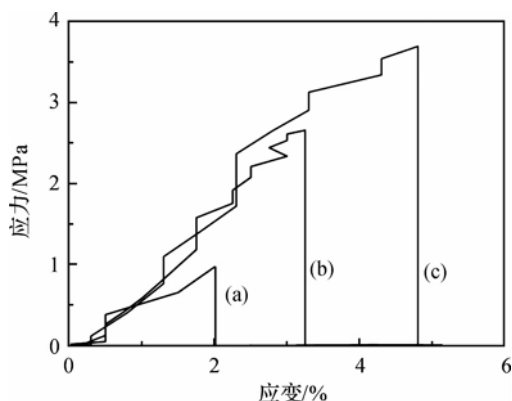
2.1 加固效果测试

选取不同 Gly 和 EGDE 的浓度和反应时间,对老化样进行正交加固实验,测试加固样的应力应变,结果见表 1。老化样的断裂应力为 1.03 MPa,断裂应变为 2%。从表 1 的断裂应力和断裂应变数据,得到较优的加固条件:Gly 溶液的质量分数为 2%,反应时间为 30 min,EGDE 溶液的质量分数为 1.5%,反应时间为 1.5 h。在此条件下得到 S_{G+E} 的断裂应力为 3.15 MPa,提高了 2.07 倍,断裂应变为 5.17%,提高了 1.58 倍。而单独使用 Gly 进行加固的样品的断裂应力和断裂应变都相对于 S_{G+E} 要小。

表 1 不同加固工艺样品的断裂应力和应变

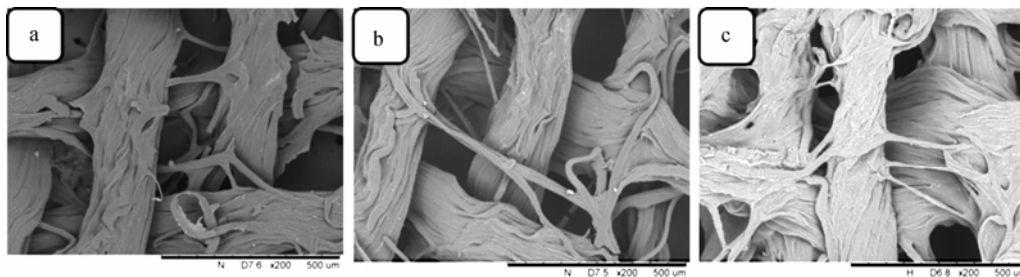
样品	Gly 溶液浓度/%	Gly 浸泡时间/min	EGDE 浓度/%	EGDE 浸泡时间/h	断裂应力/MPa	断裂应变/%
1	1	15	1.5	1.5	2.15±0.35	4.67±0.63
2	1	30	2.5	1	3.03±0.32	5.17±0.33
3	1	45	0	0	0.72±0.21	1.75±0.25
4	1	60	0	0	1.15±0.27	2.17±0.67
5	2	15	2.5	1	2.70±0.32	4.25±0.31
6	2	30	1.5	1.5	3.15±0.43	5.17±0.33
7	2	45	0	0	1.46±0.23	2.50±0.50
8	2	60	0	0	1.89±0.31	3.17±0.37
9	3	15	0	0	1.75±0.25	3.50±0.00
10	3	30	0	0	1.25±0.17	3.33±0.43
11	3	45	1.5	1.5	1.54±0.33	2.33±0.25
12	3	60	2.5	1	2.45±0.29	3.83±0.32
13	4	15	0	0	1.26±0.21	3.50±0.19
14	4	30	0	0	0.50±0.14	2.75±0.23
15	4	45	2.5	1	2.84±0.22	4.50±0.27
16	4	60	1.5	1.5	1.86±0.32	4.00±0.46

图1为不同样品典型性的应力应变曲线图。 S_0 的断裂应力在0.97 MPa左右,相当脆弱; S_E 的断裂



(a) 老化样, (b) EGDE 处理样, (c) Gly/EGDE 处理样

图1 典型性样品的断裂应力—应变曲线



(a) 老化样

(b) EGDE处理样

(c) Gly/EGDE处理样

图2 老化样,EGDE、Gly/EGDE 处理样的 SEM 图

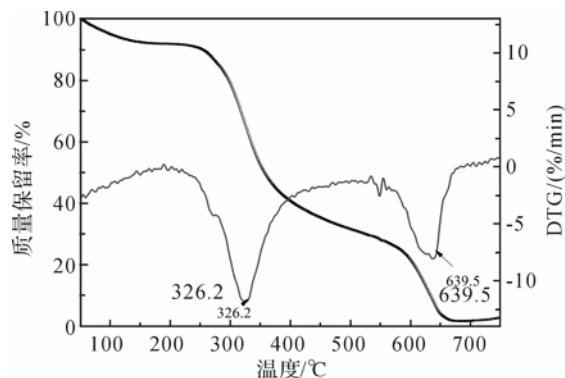
2.3 热重分析

为了进一步论证 Gly/EGDE 使角蛋白分子发生交联,分别对 S_0 、 S_E 和 S_{G+E} 进行了热分析测试。从图3可以看出,在0~100℃内出现了一个微小的失重,这是羊毛纤维上的吸附水脱附的结果。在300~500℃之间,样品都发生了严重的热失重,在DTG曲线中也出现了极其明显的热分解吸收峰,且老化样和处理样的热失重率都在70%左右。由表2看出,样品都从200℃开始分解,但最大分解速率和热分解结束温度不同。在此阶段, S_0 在326.2℃热分解速率达到最大值,440℃第一阶段的热分解结束; S_E 在329.3℃热分解速率达到最大值,450℃第一阶段的热分解结束; S_{G+E} 在332.1℃热分解速率达到最大值,比 S_0 提高了5.9℃,450℃第一阶段分解结束,说明 Gly/EGDE 与角蛋白分子之间生成较为稳定的结构,而从使处理样的热分解温度得到了提高。在热分解结束时,对比 S_0 和处理样的样品残余量,发现处理样的胱氨酸和末端胺基的降解和去羧基化反应更加明显^[6]。这说明了 EGDE 能够促使末端胺基等暴露。同时 S_0 的 TGA 和 DTG 图还显示了在第二阶段后随着温度的升高,热分解还是

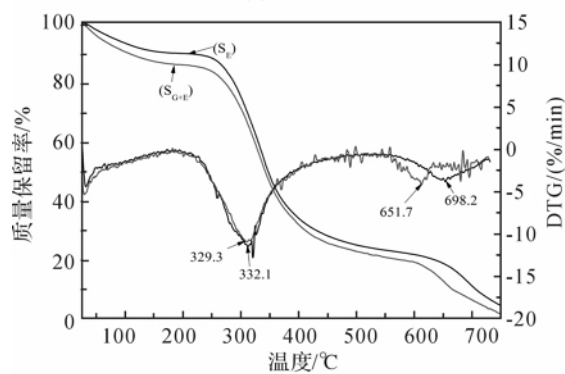
应力高于 S_0 ,达到了 2.67 MPa,说明单独使用 EGDE 处理 S_0 也具有一定的加固效果; S_{G+E} 的断裂应力提高到了 3.71 MPa 左右,是 S_E 的 1.39 倍。在 Gly 的协同下, S_0 、 S_E 、 S_{G+E} 的断裂应变呈递增趋势,说明 Gly 协同 EGDE 对脆弱羊毛织物的加固效果更加显著。

2.2 形貌分析

图2为老化样和加固样的形貌分析图。老化样在制备过程中内部的间质有所流失,导致羊毛的质量下降,纤维的饱满度下降,织物变薄,立体感不显著。从图2可以发现,老化样和加固样的纤维之间抱合在一起。 S_0 的纤维束之间比较的松散,加固样比老化样紧密一些。碱老化样很少有单根的纤维存在。 S_{G+E} 与 S_E 的 SEM 图表明加固过程对织物没有损害,织物仍保持原有的形貌。



(a) 老化样



(b) 处理样

图3 老化样,EGDE、Gly/EGDE 处理样的热重分析

在继续发生,并在 639.5℃ 出现了最大分解速率,直至 679.4℃。此时 S_0 的整个热分解历程趋于完成,剩余量为 1.7%,基本完全分解,推测认为羊毛纤维中的多肽键中几乎所有的化学键都发生了断裂。而从处理样的 TGA 和 DTG 图中可以发现,在第二阶段之后直至 750℃ 仍没有完全分解, S_E 和 S_{G+E} 分别在 651.7℃ 和 698.2℃ 出现最大分解速率,可见处理样的热稳定

性得到了很大的提高,并且 S_{G+E} 的热稳定性要高于 S_E 。说明适量 Gly 的加入可以促进 EGDE 和羊毛纤维的反应,三维网状结构更加的稳定,促使热稳定性增加。在 750℃ 时,处理样的残留量要多于 S_0 ,说明处理样的碳化温度和碳氧化的温度要比 S_0 高^[6]。推测认为主要归因于角蛋白在 EGDE 及 Gly 作用下发生了交联反应^[7],从而使其热分解温度得到了提高。

表 2 样品的分解温度范围、最大降解温度和残余量

样品	分解温度范围/℃		最大分解速率温度/℃		残余量/%	
	II	III	II	III	II	III
S_0	200~440	560~680	326.2	639.5	34.9	1.7
S_E	200~450	590~750	329.3	651.7	26.5	1.9
S_{E+G}	200~450	610~750	332.1	698.2	29.7	3.0

注:II,III 分别代表热分解的第二、第三阶段。

2.4 羊毛纤维的官能团分析

图 4 分别为老化样(S_0)、EGDE 处理样(S_E)、Gly/EGDE(S_{G+E})处理样的 FTIR 谱图,以不受二硫键变化影响的 2 961 cm^{-1} (C—H)作为标准特征峰,由于 1 105 cm^{-1} 归属于 EGDE 烷基醚—CH₂—O—CH₂—的不对称伸缩振动^[8],910 cm^{-1} 和 854 cm^{-1} 归属于 EGDE 两端环醚的伸缩振动。从图 4 中可以看出,处理样在 910 cm^{-1} 和 854 cm^{-1} 处并未出现 EGDE 两端环醚的特征吸收,由此表明未参加反应的 EGDE 已被完全洗净。而 S_E 和 S_{G+E} 在 1 076.9 cm^{-1} 处出现了归属于 EGDE 烷基醚的特征吸收,但是却有所偏离。这是由于 EGDE 开环形成—OH,导致发生红移的结果^[3]。 S_E 在 1 076 cm^{-1} 处的峰强要小于 S_{G+E} ,由此可以推测 Gly 的加入,促使更多的 EGDE 参加反应,且 EGDE 与羊毛纤维发生了交联反应。

羊毛纤维的特征吸收峰^[9]酰胺 I (1 700~1 600 cm^{-1})、酰胺 II (1 545~1 400 cm^{-1})、酰胺 III (1 230

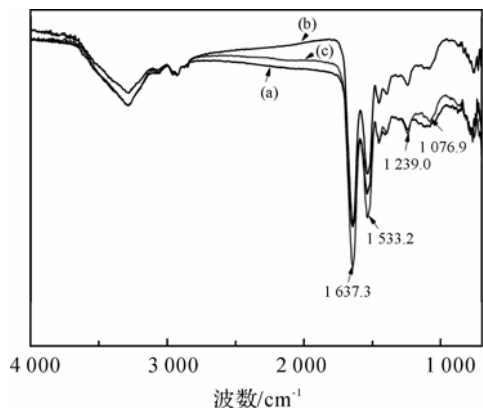


图 4 老化样(a)、EGDE 处理样(b)、Gly/EGDE 处理样(c)的红外分析

cm^{-1})都有所增强,说明氨基酸通过交联剂有所连接到羊毛纤维上。在酰胺 I 中分别有 α 螺旋(1 657~1 651 cm^{-1}), β 折叠(1 631~1 621 cm^{-1} 和 1 680~1 694 cm^{-1}),无定型区(1 697~1 670 cm^{-1})。图中 1 637.3 cm^{-1} 处,处理样的红外峰强度要高于 S_0 ,这说明了加固样的 β 折叠的量有所增加。768 cm^{-1} 处的酰胺 V 峰,表明加固处理对羊毛纤维的本质结构没有产生影响,不会对羊毛织物造成破坏。

2.5 结晶度性能分析

羊毛纤维的在 $2\theta=9\sim 10^\circ$ 和 $15\sim 31^\circ$ 分别属于 α 螺旋和 β 折叠结构, $2\theta=13^\circ$ 附近是无定型区^[10]。由图 5 可以看出,样品经过 Gly/EGDE 加固, β 折叠结晶有所提高。结晶度公式^[11]

$$CI = \frac{I_I - I_{II}}{I_{II}} \times 100\% \quad (1)$$

计算得到 S_0 的结晶度为 20.58%(见表 3),相较于已测的羊毛织物原样 45.4% 的结晶度相差很大。老化样的亲水性增加,动态水接触角测试时,从水滴滴落到织物上到水滴结束的时间小于 1 s,这主要因为结晶度的下降和羊毛鳞片边缘的钝化^[12]。经过加固的样品 S_E 的结晶度最小, β 折叠有所增加,推测认为 EGDE 进入到羊毛纤维的内部,分子链段开环使得其无定形区相对增加。氨基酸/EGDE 加固后的样品,虽然结晶度同样有所下降,但是由于其氨基酸与 EGDE 反应后的链段比较长,所以 β 折叠增加得比较大,结晶度较 S_E 大。羊毛纤维以 α 螺旋为主要的存在形式,推测其在加固时,氨基酸与 EGDE 所形成的链段发生折叠,与相对较远的角蛋白交联后^[13-14],拥有一定的应力使得 α 螺旋向 β 折叠转变。

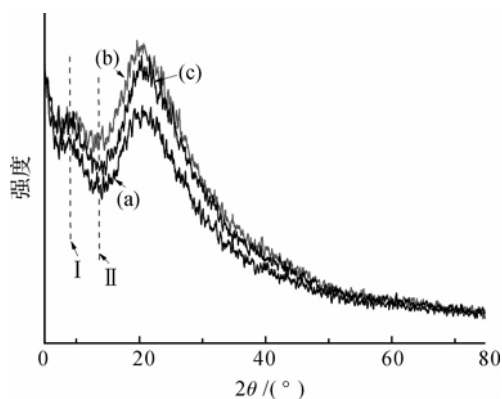


图5 老化样(a), EGDE 处理样(b), Gly/EGDE 处理样(c)的 XRD 谱图

表3 老化样(S_0)、EGDE 加固样(S_E)、Gly/EGDE 加固样(S_{G+E})的结晶度

样品	I_9	I_{13}	CI/%	相对 CI/%
S_0	366.97	291.42	20.58	100
S_E	362.95	307.16	15.37	74.68
S_{G+E}	397.08	321.68	18.99	92.27

2.6 Gly、EGDE 和羊毛纤维三者之间的反应关系的探讨

依据上述分析测试所得出的结论对 Gly、EGDE 与角蛋白的作用关系进行推测探讨。EGDE 能够使脆弱的羊毛织物的断裂应力应变有所提高,推测关系如图6所示,主要是通过对角蛋白进行交联,从而对脆弱羊毛织物进行一定程度的加固,但是由于 EGDE 分子链长的限制,并不能对距离较远的角蛋白分子进行交联。当 EGDE 加固样受到一定大小的拉伸,角蛋白之间因 EGDE 连接而成较小的三维网状结构,其利用变形来减缓断裂的能力较小,因此较易断裂。再者分子间未交联上的角蛋白因发生滑移可能导致羊毛纤维发生断裂从而使试样发生破坏。Gly 只能通过氢键和酯键连接到角蛋白上,但氢键之间的作用力小且形成的酯键的量很少,且作用不大,因此经过氨基酸加固后的加固样的断裂应力应变提高不大。Gly 当与 EGDE 一起存在时,EGDE 开环后不仅能与角蛋白反应,也能与 Gly 反

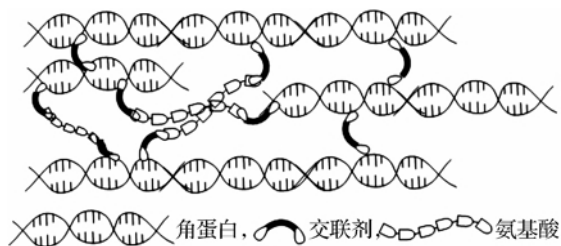


图6 角蛋白、Gly 和 EGDE 相互作用的示意

应,增长了交联链的长度,从而可能使得相距较远的角蛋白分子之间发生交联,此时若试样受到一定程度的拉伸,该区域的角蛋白分子之间首先发生一定的形变,从而进一步增强了加固效果。

3 结论

通过 Gly/EGDE 对羊毛织物的碱老化样进行加固,加固后的织物在力学性能上有所提高,由原来易碎不能进行手工针补,提高到可以裱衬。通过 ATR、TG 和 XRD 分析,推测 EGDE 与角蛋白和 Gly 都进行了交联。在此情况下不仅提高了热学性能,同时结晶度有所降低。适量 Gly 的加入有助于 EGDE 与较远的角蛋白发生交联,从而使得断裂应力、断裂应变和热力学性能都有所提高。

参考文献:

- [1] 郭金龙. 新疆博物馆馆藏毛织品文物的保护研究[C]//中国文物保护技术协会第5次学术年会论文集. 北京: 科学出版社, 2008: 138-145.
- [2] 国家文物局博物馆与社会文物司. 博物馆纺织品文物保护技术手册[M]. 北京: 文物出版社, 2009: 230-236.
- [3] 张敬, 彭志勤, 胡智文, 等. L-Cys/EGDE 对脆弱丝织品的加固及机理分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(9): 44-47.
- [4] 黄盾, 曹丽芬, 何俊, 等. 脆弱丝织品的 Ala/EGDE 加固研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(3): 74-77.
- [5] Berghe I V. Towards an early warning system for oxidative degradation of protein fibres in historical tapestries by means of calibrated amino acid analysis[J]. Journal of Archaeological Science, 2012, 39: 1349-1359.
- [6] Tian C, Shi Z, Zhang H, et al. Study on the thermal stability of wool treated with flame-retardant reagents[J]. Thermochimica Acta, 1995, 284: 435-439.
- [7] 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: 168-174.
- [8] 闵思佳, 陈芳芳, 吴豪翔. 环氧化合物与丝素蛋白化学交联凝胶的结构[J]. 高等化学学报, 2005, 26(2): 964-967.
- [9] Cardamone J M. Investigating the microstructure of keratin extracted from wool: peptide sequence (MALDI-TOF/TOF) and protein conformation (FTIR) [J]. Journal of Molecular Structure, 2010, 969: 97-105.
- [10] Niu M, Liu X, Dai J, et al. Molecular structure and properties of wool fiber surface-grafted with nano-antibacterial

- materials[J]. *Spectrochim Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 86: 289-293.
- [11] Dyer J M, Bringans S D, Bryson W G. Determination of photo-oxidation products within photoyellowed bleached wool proteins[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2006, 82: 551-557.
- [12] 艾娜. 羊毛表面结构改性及改善其亲水性能的研究[D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2011: 40-46.
- [13] Freddi G, Shiozaki H, Allara G, et al. Chemical modification of tussah silk fabrics with ethylene glycol diglycidyl ether by a pad/ batch method[J]. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1996, 112: 88-94.
- [14] Toshizumi T, Naoya O, Kiyoshi Y. Fabrication and characterization of chemically crosslinked keratin films[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2004, 24 (3): 441-446.

Consolidation of Fragile Wool Fabric by Gly/EGDE and Study on Its Properties

CAO Li-fen^a, LI Ya-pin^a, PENG Zhi-qin^a, ZHOU Yang^b, HU Zhi-wen^{a,b}

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Key Scientific Research Base of Textile Conservation, State Administration for Cultural Heritage, Hangzhou 310002, China)

Abstract: Glycine (Gly) and ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE) were used to consolidate fragile wool fabrics. A favorable consolidation condition was determined by orthogonal tests: the Gly mass concentration 2% and EGDE mass concentration 1.5%. In this condition, the breaking stress and breaking strain of the fabrics improved 2.07 and 1.58 times respectively. The interaction effects between Gly, EGDE and wool fabrics were investigated by TG, XRD and ATR-FTIR. The results indicate that: heat stability of the sample enhances after consolidation; the degree of crystallinity reduces. The tests preliminarily verify that crosslinking occurs between EGDE and wool fiber. It is believed that Gly as the intermediate serves as the consolidation agent after reaction with EGDE so that the possibility that keratin molecules far away from each other crosslink increases and large three-dimensional network structure forms.

Key words: Glycine; ethylene glycol diglycidyl ether; fragile wool fabric; breaking stress; breaking strain

(责任编辑: 张祖尧)