



天然姜黄染料染色丝织品紫外光老化研究

韩益辉, 万军民, 彭志勤, 张荣梅, 董 辉

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘 要: 为探究紫外光照射下丝织品文物的理化结构、形貌和性能的变化, 利用天然姜黄染料染色丝织品, 对染色丝织品在紫外光作用下的老化性能进行研究; 通过紫外湿热老化实验箱、扫描电子显微镜、分光测色计、傅里叶变换红外光谱仪、X 射线衍射仪、拉曼光谱仪对丝织品制品的表面形貌、色差变化、力学性能及其微结构等进行表征。结果表明: 紫外光导致染色蚕丝纤维上的姜黄素降解, 染色丝织品颜色由黄变白, 丝织品的力学性能降低; 蚕丝纤维表面变得粗糙出现间隙; 蚕丝纤维二级结构中的 β -折叠结构和无规卷曲结构均受到破坏, 导致结晶度降低。

关键词: 丝织品; 姜黄素; 紫外光; 二级结构; 结晶度

中图分类号: TS141

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 09-0664-07

Study on ultraviolet aging of silk dyed with natural turmeric dyestuff

HAN Yihui, WAN Junmin, PENG Zhiqin, ZHANG Rongmei, DONG Hui

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to explore the changes of physical and chemical structures, morphology and properties of silk antique silk under ultraviolet light, natural turmeric dyestuff was used to dye the silk fabric, and the aging properties of dyed silk fabric under ultraviolet light were studied. The surface morphology, chromatic aberration, mechanical properties and microstructure of the silk products were characterized by UV damp-heat aging chamber, scanning electron microscope, spectrophotometer, Fourier transform infrared spectrometer, X-ray diffractometer and Raman spectrometer. The results indicated that ultraviolet light degraded curcumin in the dyed silk fibers, and the color of the dyed silk changed from yellow to white, and the mechanical properties declined. The surface of silk fibers became rough and had gaps. The β -fold structure and random coil structure in the secondary structure of silk fiber were destroyed and led to the decrease of crystallinity.

Key words: silk fabric; curcumin; ultraviolet light; secondary structure; degree of crystallinity

0 引 言

蚕丝被用作纺织纤维已有 5000 多年的历史, 中国夏代前就开始利用蚕丝加工纺织品^[1]; 在公元前, 古人就已掌握了使用姜黄、茜草、靛蓝、苏木和红花等天然植物染料的染色工艺^[2], 在长沙马王堆遗物中就发现了天然染料染色的丝织品^[3]。丝织品文物

在经历漫长的时间后, 蚕丝纤维的结构和性能发生了很明显的变化^[4]。蚕丝由丝素蛋白和丝胶蛋白组成, 丝素蛋白约占蚕丝组分的 80%, 主要由甘氨酸、丙氨酸、丝氨酸和酪氨酸等 18 种氨基酸组成, 蚕丝中的一些氨基酸很容易与紫外线发生光化学作用, 导致丝织品发生脆化^[5-6]。因此, 紫外光对丝织品文物危害较大, 丝织品文物保护的储藏环境对光照有

严格要求,了解紫外光对蚕丝纤维的物理和化学作用机制,对于丝织品文物的保护具有重大的意义。

近年来,随着越来越多丝织品文物出土,丝织品文物保护也渐渐被国家重视,国内外学者对丝织品的紫外光老化进行了一些研究。王琳等^[7]利用紫外光考察了丝素溶液中丝素蛋白结构与性能的变化影响,发现紫外光照射后丝素蛋白溶液中芳香类氨基酸含量下降。吴晨曦等^[8]分析了蚕丝纤维光老化前后的性能变化,发现老化后蚕丝纤维表面变得粗糙,力学性能降低。Liu 等^[9]测定紫外光老化前后的蚕丝纤维结构,发现老化后蚕丝纤维中氨基酸发生分解,肽链断裂,结晶度降低。贺冰等^[10]研究了黄檗和槐米染料染色丝织品光老化前后的褪色因素,发现这 2 种黄色植物染料染色丝织品的耐光牢度变差。目前,关于天然植物染料染色丝织品的紫外光老化作用下微观结构变化机制研究不多,特别对老化前后蚕丝纤维和染料共同作用下的微结构化学和物理变化研究更少。

姜黄作为古代常见的植物染料,其颜色是帝王的象征,出土的丝织品文物中采用姜黄染色的并不少见。本文以天然植物染料姜黄为例,用姜黄染色的丝织品模拟文物样,将其置于紫外老化箱中,模拟姜黄染色丝织品文物的紫外光老化;通过色差分析、表面形貌观察、力学性能分析、红外光谱分析、拉曼光谱分析和 X 射线衍射分析等分析方法研究其化学成分、微结构及其性能的变化,测定紫外光老化对姜黄染色丝织品和姜黄染料本身化学结构的影响,探讨姜黄染料和姜黄染色丝织品的紫外光老化作用规律和机制,为天然植物染料染色丝织品文物的保护提供科学依据和智力支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

实验材料:丝织品(中国丝织品博物馆);乙醇(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);姜黄素天然物(东京化成工业株式会社);无水碳酸钠(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

仪器设备:TSTZS-9160C 紫外湿热老化实验箱(上海上迈电子仪器有限公司)、TM3000 台式扫描电子显微镜(日本日立公司)、CM-700 d I 型分光测色计(柯尼卡美能达控股公司)、Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 NICOLET 公司)、X 射线衍射仪(布鲁克 AXS 有限公司)和 Renishaw in Via 拉曼光谱仪(威尔摩新科技有限公司)。

1.2 试验方法

丝织品染色前处理:将丝织品裁剪为 30 cm×20 cm 的大小,用体积分数 70% 的乙醇水溶液浸泡 30 min,用去离子水清洗干净后自然晾干,重复 3 次。

姜黄染色丝织品的工艺:配制 500 mL 质量浓度为 80 mg/L 的姜黄水溶液,将溶液加热到 100 ℃,放入剪好的丝织品,浴比为 1:40,染色时间为 45 min;将溶液温度降到 60 ℃,加入 5 g 质量浓度为 10 g/L 的固色剂无水碳酸钠,固色 30 min;固色完毕后用清水将丝织品清洗 3 遍,自然晾干。

紫外光老化方法:将染色丝织品裁剪为 15 cm×20 cm 的小块,将空白丝织品和染色丝织品放入托盘,再将托盘放入紫外光老化箱,老化箱温度设置为 50 ℃,相对湿度设置为 45%。丝织品老化时间设置为 6、12、24、72 h 和 720 h;同时将染料均匀铺在干净的托盘中,放入温度为 50 ℃,相对湿度为 45% 的紫外老化箱中,老化时间为 720 h。

1.3 测试与表征

1.3.1 色差测试

以未老化染色丝织品为标样,用分光测色计测定不同紫外光老化时间的染色丝织品样品,并计算其色差值 ΔE :

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

其中: ΔL^* 表示测试样与标样之间明度系数的差值,若 ΔL^* 为正值,说明测试样比标准样偏亮,若为负值,说明偏暗; Δa^* 表示红绿色品指数差值,若 Δa^* 为正值,说明测试样比标准样偏红,若为负值,说明偏绿; Δb^* 表示黄蓝色品指数差值,若 Δb^* 为正值,说明测试样比标准样偏黄,若为负值,说明偏蓝^[11]。在待测样品表面取随机 5 点测试,保存数据并计算平均值。

1.3.2 表面形貌测试

分别取紫外光老化前后的染色丝织品样,将待测样品裁剪成 5 mm×5 mm 的正方形块,在样品台上贴几条平行导电胶,将丝织品样品整齐排放贴到导电胶上,镀金 2 min,然后用扫描电镜观察,拍摄放大 400 和 1200 倍下老化样的微表面形貌。

1.3.3 力学性能测试

为了方便测试拉伸力学数据,将老化后的染色丝织品样剪成 10 cm×1 cm 的条状,每种样品做 3 份。设置样品拉伸测试参数为夹距 5 cm、拉伸速度 10 mm/s。计算 3 组数据平均值,得到相应样品的拉伸应力和拉伸应变数据。

1.3.4 傅里叶变换红外光谱测试

取染色丝织品老化时间 720 h 样品和未染色丝织品老化 720 h 样品,将待测样制成粉末,用 KBr 压片,使用傅里叶变换红外光谱仪测定红外特征峰,扫描波数为 4000~400 cm⁻¹。

1.3.5 拉曼光谱测试

将待测样品剪成 1 cm×1 cm 的正方形并置于载玻片上,完成对焦后切换到拉曼模式进行测试,拟合数据后得到拉曼光谱图。

1.3.6 X 射线衍射测试

取染色丝织品老化 720 h 前后样和未染色丝织品老化 720 h 前后样,用 CuK α 射线进行测试,管电压为 40 kV,扫描速度为 2(°)/min,扫描范围为 5°~80°。

2 结果与讨论

2.1 色差分析

不同紫外光老化时间样品表面的 ΔL*、Δa*、Δb* 及 ΔE 值见表 1。ΔE 表示试样与标样之间色差程度的大小,当色差大于 5 时,肉眼可以观察出色差变化^[11]。姜黄染色丝织品在紫外光老化过程中黄色逐渐褪色,Δb* 数值越小,黄色越淡,姜黄素分解越多。由表 1 可以看出:老化 12 h 后,色差 ΔE 已大于 5,此时颜色差别比较明显;老化 24 h 后,

Δb* 数值为-40.29,此时黄色褪色比较明显。当老化 72 h 时,Δb* 的数值为-52.64,色差值更高达 74.51,黄色几乎完全褪去。当老化到 720 h 时,色差值与 72 h 相比较变化不明显,表明姜黄素的分解时间主要在紫外光老化前 72 h。

表 1 不同紫外老化时间姜黄染色丝织品样品表面色差

老化时间/h	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE
6	2.87	-0.73	-1.64	3.38
12	7.96	-25.43	-26.45	37.48
24	12.65	-38.88	-40.29	57.06
72	17.89	-49.61	-52.64	74.51
720	19.12	-51.36	-54.79	77.49

染色丝织品紫外光老化过程中,由于姜黄素降解,丝织品的黄色会越来越淡,丝织品的黄色褪去越多,其老化程度就越深,姜黄染色丝织品在紫外光老化前后样品如图 1 所示。姜黄染色丝织品紫外光老化 12 h 后,丝织品颜色稍微变淡,但主体仍呈现黄色;紫外光老化 24 h 后,黄色进一步变淡,部分区域略显白色;紫外光老化 72 h,丝织品整体呈现为白色,部分区域还有淡黄色残留;紫外老化 720 h 后,丝织品完全变成白色(见图 1)。由此可见,姜黄染色丝织品紫外老化前后的颜色变化与 Δb* 和 ΔE 数值的变化相一致。

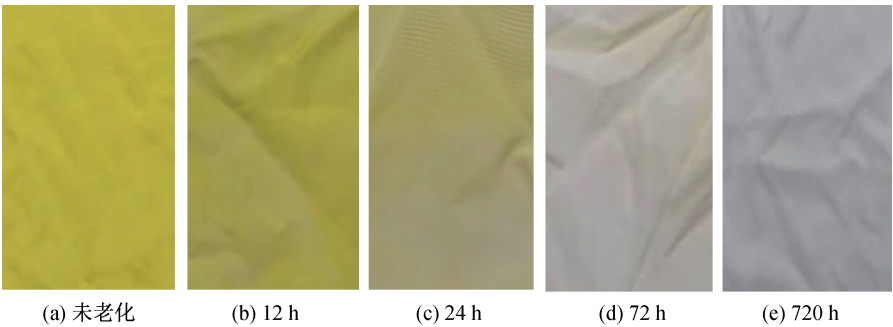


图 1 不同老化时间后的染色丝织品

2.2 表面形貌分析

丝织品的扫描电镜图见图 2,图 2(a)是未染色的丝织品,从图中可以看出:未染色的丝织品表面较光滑。图 2(b)是姜黄染色后的丝织品,从图中可以看出,染色后纤维的表面附着了一层粗糙的物质,而染色过程中只有参与染色,因此,判断该物质为姜黄素。图 2(c)为老化 720 h 的染色丝织品,经紫外光老化后,纤维表面的姜黄素几乎全部消失,纤维表面出现十分明显的沟槽和孔洞。图 2(d)为图 2(c)放大倍数减少到 300 倍的图片,从图 2(d)可以看出,在紫外光照射到的地方,经纬方向上的纤维均变得粗糙并出现沟槽,纤维表面的姜黄素几乎全部降解。

姜黄染色丝织品在紫外光老化过程中,姜黄素和丝纤维在紫外光作用下均发生了化学降解。紫外光导致丝纤维表面变得更加粗糙,出现裂隙,导致丝纤维发脆,强度大大下降^[12]。

2.3 力学性能分析

图 3 为姜黄染色丝织品在紫外光老化 720 h 前后应力—应变曲线,表 2 为紫外光老化前后染色丝织品在断裂时的拉伸应力及应变。由图 3 和表 2 可知,老化前拉伸位移最大值为 22.17 mm,拉伸应变为 44.34%,老化后拉伸位移最大值为 2.84 mm,拉伸应变仅为 5.68%;老化前的拉伸应力从 275.84 MPa 下降到老化后的 31.39 MPa。以上结

果表明,经紫外光老化后,染色丝织品的力学强度大大降低,紫外光使丝纤维产生脆化,与扫描电镜所观察到结果相一致。未老化的姜黄染色丝织品在拉伸过程中,在拉伸应变为 10%~15%区间表现出了一个弹性屈服区间,是因为在丝纤维表面的染料吸收

了纤维上的部分拉伸应力。在此阶段过后,丝织品中有少量丝纤维已经断裂,但丝织品整体还没断裂,当拉伸应变到达 44.34%时,丝织品完全断裂。而老化后的丝织品并没有出现屈服现象,说明紫外光老化后丝织品表面的姜黄染料明显减少。

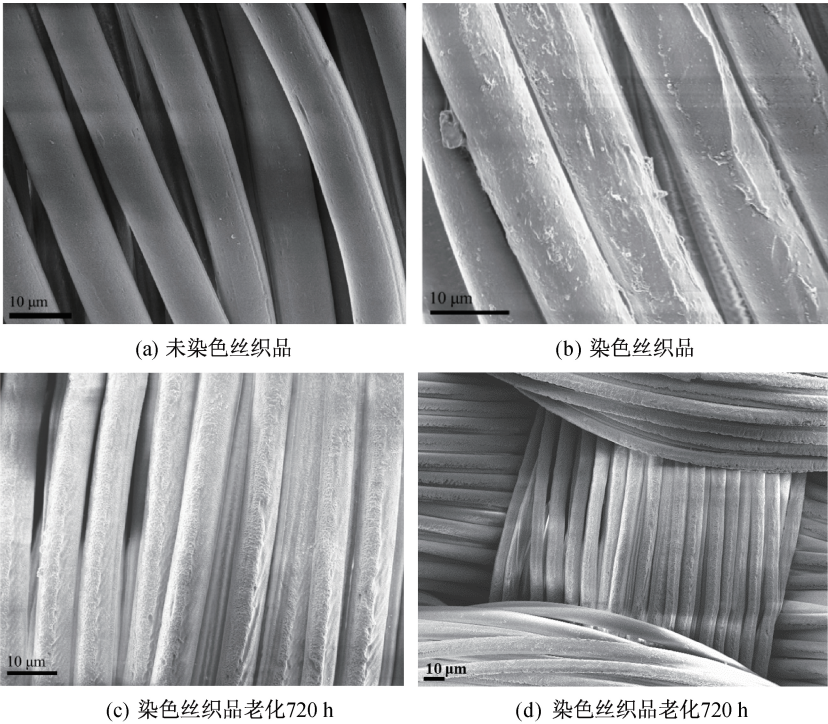


图 2 丝织品的扫描电镜图

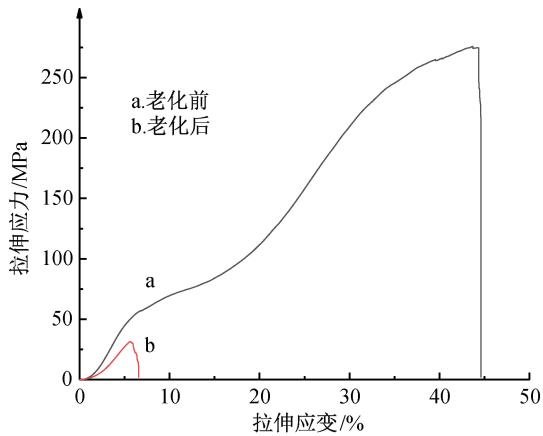


图 3 染色丝织品老化前后的应力—应变曲线

表 2 紫外光老化前后的染色丝织品
断裂时的拉伸应力及应变

样品名	拉伸应力最大值/MPa	拉伸位移最大值/mm
老化前	275.83	22.17
老化后	31.39	2.84

2.4 红外光谱分析

红外光谱图可以用来表征蚕丝纤维二级结构的变化,蚕丝纤维老化前后二级结构的变化主要对应

于 3 个酰胺带的变化,酰胺 I 带 (1590 ~ 1700 cm^{-1}) 是 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动,酰胺 II 带 (1460~1590 cm^{-1}) 是 $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ 平面弯曲变形和 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动,酰胺 III 带 (1190~1280 cm^{-1}) 是 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲变形和 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动^[13]。未染色丝织品和姜黄染色丝织品在紫外老化 720 h 前后的 FTIR 图谱(图 4)所示,老化前后的丝织品样品均在 1710 cm^{-1} 、1504 cm^{-1} 和 1241 cm^{-1} 附近出现特征峰,其中 1710 cm^{-1} 处是 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动所产生的吸收峰,1504 cm^{-1} 处的特征吸收峰是 $-\text{NH}$ 变形振动所产生的,1240 cm^{-1} 处是由 $-\text{CN}$ 和 $-\text{NH}$ 的伸缩、弯曲振动所产生的特征吸收峰。在酰胺键红外光谱特征吸收区域,1714 cm^{-1} 处的特征峰证实酰胺 I 区的无规卷曲结构;1504 cm^{-1} 和 1240 cm^{-1} 处的特征峰分别说明酰胺 II 区和酰胺 III 区的 β -折叠结构。此外,1014 cm^{-1} 处吸收峰对应的基团为肽链。从图 4 可以看出,1710 cm^{-1} 处酰胺 I 带吸收峰强度减弱,蚕丝二级结构中无序结构含量减少,说明非结晶区遭到破坏;酰胺 II 带 1506 cm^{-1} 处的吸收峰对应谱带为 β -折叠,此峰在老化前后变化不明显;

1240 cm^{-1} 处酰胺Ⅲ带的吸收峰面积明显减小, β -折叠结构相对含量显著降低,说明结晶区也遭到破坏;1014 cm^{-1} 处吸收峰降低,说明肽链发生了部分断裂,产生降解。以上结果说明,姜黄染色丝织品在紫外光老化后丝纤维二级结构中结晶区和非结晶区都被破坏。对比未染色丝织品和染色丝织品的红外光谱曲线,发现没有明显变化,是由于姜黄在染色丝织品中所占的含量较低。

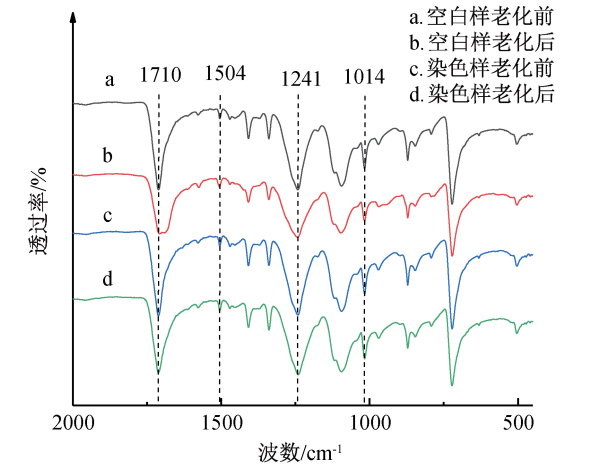


图4 丝织品的蚕丝特征吸收区域的FTIR图谱

为了定量研究丝纤维经紫外光老化前后二级结构变化情况,对酰胺Ⅲ区1180~1300 cm^{-1} 区域进行数据拟合,发现酰胺Ⅲ区不仅具有完整丝蛋白质吸收峰,还能消除水汽产生的干扰^[14]。图5是不同样品的丝织品中丝纤维酰胺Ⅲ区拟合曲线,表3是不同样品的丝织品中丝纤维酰胺Ⅲ区二级结构相对含量表。从图5和表3中可以看出,染色样和未染色样在老化后, β -折叠结构含量均减少,无规卷曲结构含量均增加;染色样和未染色样的无规卷曲结构含量在老化后也均有减少,说明在老化后染色样和未染色样 β -折叠结构的减少量大于无规卷曲结构的减少量。

姜黄染料经紫外光老化720 h前后的FTIR图谱见图6,1625 cm^{-1} 处为C=C伸缩振动所产生吸收峰,1512 cm^{-1} 和1428 cm^{-1} 处为苯环的骨架振动所产生的吸收峰,1280 cm^{-1} 处为酚类C—O—H伸缩振动产生的吸收峰,1156 cm^{-1} 处为酚类的O—H弯曲振动所产生的吸收峰。由图6可知,姜黄染料经紫外光老化后,特征峰强度均有大幅下降。因此,姜黄染料在紫外光作用下C=C和苯环结构均被大量破坏,从而发生降解。

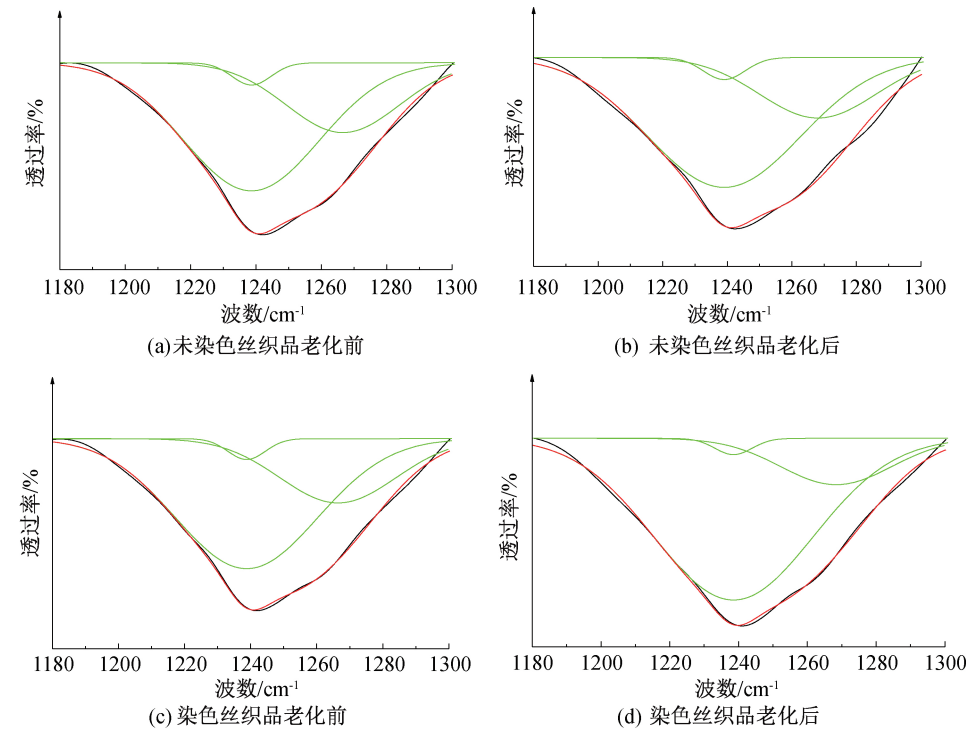


图5 丝织品中丝纤维酰胺Ⅲ区的拟合曲线

2.5 拉曼光谱分析

染色丝织品紫外老化720 h前后的拉曼光谱图见图7,图中丝纤维的特征峰在1109、1208、1389 cm^{-1} 和1700 cm^{-1} 处^[15],姜黄的特征峰在1595 cm^{-1} 和1656 cm^{-1} 处^[16]。由图7可以看出,紫

外光老化后,丝纤维在1595 cm^{-1} 和1656 cm^{-1} 处的拉曼峰消失,1595 cm^{-1} 为姜黄素的C=O和C=C伸缩振动,1656 cm^{-1} 为苯环上C=C键的伸缩振动,说明经紫外光老化后,丝纤维上上染的姜黄完全分解。丝纤维在1109、1208、1389 cm^{-1} 和

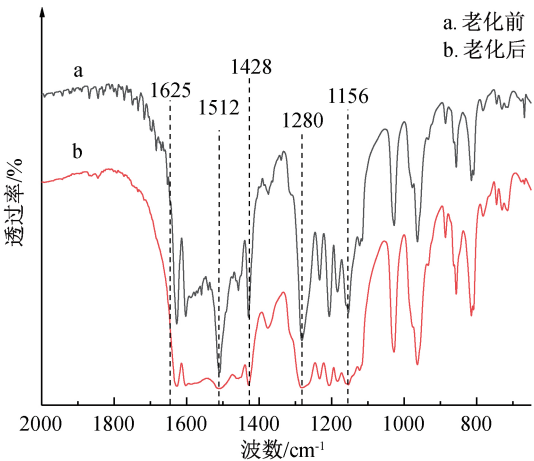


图 6 紫外老化前后姜黄的 FTIR 图谱

1700 cm^{-1} 处的特征峰的峰强在紫外光老化后均有降低,其中:1700 cm^{-1} 处的吸收峰变化,说明对应的酰胺 I 区无规卷曲结构被破坏,丝纤维的非结晶区也存在破坏;对应于酰胺 III 区 β -折叠结构的 1208 cm^{-1} 处吸收峰变化,说明 β -折叠结构也存在一定程度的破坏,导致丝纤维的结晶区也被破坏;1389 cm^{-1} 处吸收峰对应于 $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ 拉曼峰,其峰强减弱,说明丝纤维中的氨基酸被分解,1109 cm^{-1} 处吸收峰为其他相应灵敏峰。

表 3 丝织品的酰胺 III 区二级结构相对含量

样品名	二级结构相对含量/%	
	无规卷曲结构	β -折叠结构
未染色丝织品老化前	70.28	29.72
未染色丝织品老化后	75.21	24.79
染色丝织品老化前	72.52	27.48
染色丝织品老化后	83.85	16.15

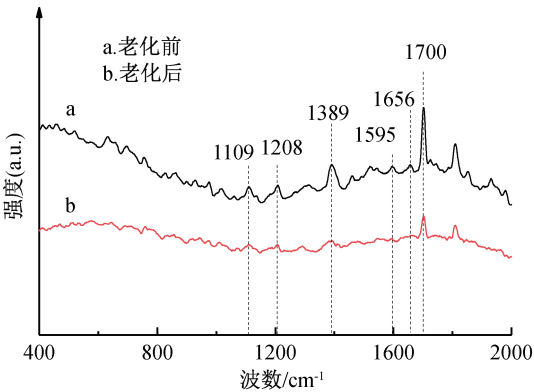


图 7 紫外老化前后染色丝织品的拉曼光谱图

天然姜黄紫外光老化 720 h 前后的拉曼光谱图见图 8。图中 445 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}$ 的面内变形振动所产生的拉曼峰,1251 cm^{-1} 处为 $=\text{CH}$ 基团面内变形振动所产生的拉曼峰,1431 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})$ 基团的 CH_2 变形振动所产生的拉曼峰,1626 cm^{-1} 和 1597 cm^{-1} 处为苯

衍生物苯环伸缩振动所产生的拉曼峰。由图可知,在紫外光老化后,姜黄的拉曼特征峰均有一定程度的减弱,说明天然姜黄染料经紫外光照射也产生一定程度的降解。1626 cm^{-1} 和 1597 cm^{-1} 是姜黄较强的两个拉曼峰,对比图 7 中的 1595 cm^{-1} 和 1656 cm^{-1} 的拉曼峰,图 8 中的这两处拉曼峰变化更明显,说明天然姜黄染料附着在丝织品上更易受紫外光作用降解。

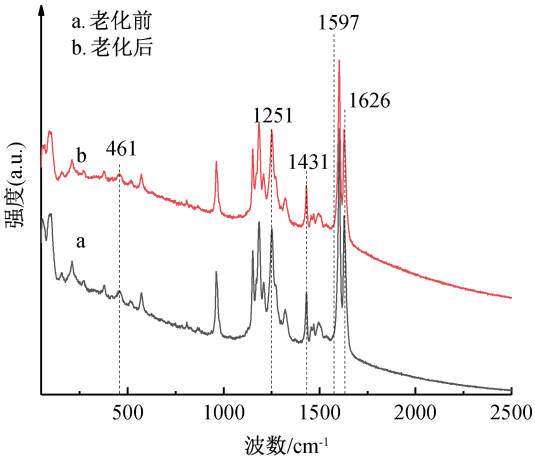


图 8 天然姜黄紫外老化前后的拉曼光谱图

2.6 X 射线衍射分析

X 射线衍射技术可以对蚕丝纤维的二级结构和结晶度进一步进行表征^[17],丝纤维的特征衍射峰为 $2\theta=17.96^\circ$ 、 $2\theta=22.96^\circ$ 和 $2\theta=25.98^\circ$,均归属于 β -折叠结构。由图 9 可以看出,未染色丝织品和染色丝织品经老化后丝纤维的结晶度明显降低。为了量化结晶度的变化,利用 Jade 6 软件对衍射曲线进行拟合处理,利用衍射峰面积与总面积之比计算结晶度^[18],得到不同丝织品样品结晶度数据(见表 4)。由表 4 可知,未染色丝织品和染色丝织品经老化后丝纤维的结晶度分别为 27.28% 和 20.18%,结晶度分别降低了 19.04% 和 23.15%,此结晶度的降低与红外数据中结晶区 β -折叠结构含量降低结论相一致,证明了结晶度的变化主要是源于 β -折叠结构减少;对比丝织品染色前后结晶度变化,发现染色后丝织品中丝纤维的结晶度降低,可能是染色过程中 100 $^\circ\text{C}$ 高温对丝纤维二级蛋白结构的作用所致。

表 4 不同丝织品样品的结晶度

样品名	结晶度/%
空白样老化前	46.32
空白样老化后	27.28
染色样老化前	43.33
染色样老化后	20.18

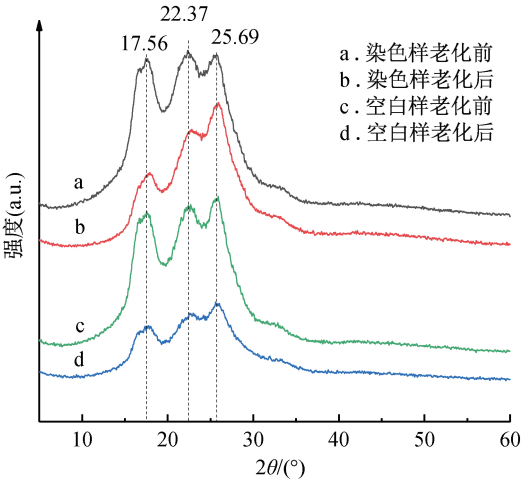


图9 不同丝织品样品的XRD衍射图谱

3 结 论

本文对未染色丝织品、姜黄染色丝织品和天然姜黄染料进行紫外光老化处理,模拟丝织品文物紫外光老化过程,通过表征其化学成分、微结构及其性能的变化,主要结果如下:

a)姜黄染色丝织品上的姜黄染料降解发生在紫外光照射的72 h以内,染色丝织品在较短时间内由黄色逐渐变为白色。因此,姜黄类天然染料染色的丝织品文物一定要避免紫外光的照射。

b)对于姜黄染色丝织品,紫外光破坏了蚕丝纤维结晶区的β-折叠结构和非结晶区的无规卷曲结构,其中肽链也有一定程度降解,导致紫外光老化后蚕丝纤维的结晶度降低,纤维表面变得粗糙出现间隙,力学性能大大下降。

c)未染色丝织品在染色后结晶度和β-折叠结构含量也均有下降,染色时溶液的温度和湿度条件的共同作用也会破坏丝织品的二级结构。

本文通过对姜黄染色丝织品的紫外光老化研究,分析了紫外光老化对姜黄染色丝织品和姜黄染料本身化学结构变化,探讨了姜黄染料和姜黄染色丝织品的紫外光老化作用规律和机制。后续的研究可以继续探究紫外光对不同古代染料及其染色丝织品的影响,从而为各种染料染色丝织品文物的保护提供科学依据。

参考文献:

[1] 闫鹏鹏, 杨小明, 周启澄与《中国纺织科学技术史(古代部分)》的成书:以口述为视角[J]. 黑龙江史志,2014(19): 5-6.
[2] 王伟. 中国传统草木染历史发展概述[J]. 四川丝绸, 2007(3): 52-54.

[3] 丝绸文化与产品编写组. 丝绸历史与文化(3):马王堆汉墓中的丝绸[J]. 现代丝绸科学与技术, 2017, 32(2): 26-28.
[4] 李晓鲁, 侯倩, 陈晓鹏. 近代丝绸文物在短期展览中的保护分析[J]. 上海纺织科技, 2016, 44(3): 19-21.
[5] Wang P, Deng C, Yuan J, et al. Preparation of antibacterial silk fibroin membranes via tyrosinase-catalyzed coupling of ε-polylysine[J]. Biotechnology and Applied Biochemistry, 2016, 63(2): 163-169.
[6] Qi C L, Wang P, Cui L, et al. Enhancement of antioxidant ability of Bombyx mori silk fibroins by enzymatic coupling of catechin[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2016, 100(4): 1713-1722.
[7] 王琳, 王平, 余圆圆, 等. 紫外辐照对丝素蛋白结构的影响及真丝抗紫外整理[J]. 丝绸, 2019, 56(5): 8-13.
[8] 吴晨曦, 刘洪玲, 于伟东. 蚕丝纤维的光和光湿老化降解性能[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2017, 43(1): 49-54.
[9] Liu H L, Zhao S H, Zhang Q, et al. Secondary structure transformation and mechanical properties of silk fibers by ultraviolet irradiation and water[J]. Textile Research Journal, 2019, 89(14): 2802-2812.
[10] 贺冰, 徐雪萍, 徐方圆, 等. 模拟光老化研究黄色植物染料染色丝绸的光致褪色[J]. 文物保护与考古科学, 2016, 28(3): 30-39.
[11] 池贺海, 彭志勤, 路婧中, 等. 石黄颜料着色熟绢耐热老化研究[J]. 丝绸, 2019, 56(10): 27-34.
[12] 王芳芳, 傅吉全. 人工加速老化丝织品的纤维损伤性研究[J]. 北京服装学院学报(自然科学版), 2009, 29(4): 38-43.
[13] Aksakal B. Temperature effect on the recovery process in stretched Bombyx mori silk fibers[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016, 152: 629-636.
[14] 王丽琴, 由蕊, 赵星. 红外光谱探究常见污染气体对丝织品结构的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(12): 35-9.
[15] 孙晓宇, 武宁宁, 龚葵. 拉曼光谱在纺织检测中的应用及其发展前景[J]. 现代科学仪器, 2013(4): 84-87.
[16] 董晶晶, 戚雪勇, 戈延茹. 激光拉曼光谱快速测定中药姜黄[J]. 海峡药学, 2016, 28(12): 55-58.
[17] 陈茹茹. 基于蛋白质组学和免疫学技术的丝绸文物分析研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2020: 45-55.
[18] 黄诗莹, 陈文翔, 赵丰, 等. 酸性水解条件下丝织品的结构及稳定同位素变化[J/OL]. 浙江理工大学学报(自然科学版). (2021-01-05)[2021-04-28]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/33.1338.TS.20220105.1330.008.html>.

(责任编辑:廖乾生)