

SF/CMCS 的制备及其在老化丝绸加固中的应用

吕斌^{1,2,3}, 薛璐瑶^{1,2,3}, 高党鸽^{1,2,3*}, 魏彦飞⁴, 马建中^{1,2,3}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学 轻工工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 4. 荆州文物保护中心, 湖北 荆州 434020)

摘要: 为了对脆弱丝绸文物进行保护修复, 延长其寿命, 以丝素蛋白 (SF)、羧甲基壳聚糖 (CMCS) 为原料, 谷氨酰胺转氨酶为交联剂, 制备了丝素蛋白/羧甲基壳聚糖复合材料 (SF/CMCS), 并将其应用于老化丝绸的加固保护。利用 FTIR、XRD、测色配色分光光度计、SEM 及伺服高低温控制拉伸机对老化丝绸加固前后效果进行了表征, 并对老化丝绸加固前后对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性进行了测试。结果表明, 与老化丝绸相比, SF/CMCS 加固丝绸的颜色无明显变化, 物理机械性能有明显提升, 抗张强度和断裂伸长率分别提升了 319.72%、114.56%。老化丝绸背面有细菌繁殖, SF/CMCS 加固丝绸背面并无细菌繁殖, 表明 SF/CMCS 加固丝绸对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抗菌性有一定提升。

关键词: 丝素蛋白; 羧甲基壳聚糖; 丝绸文物; 功能材料

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 09-1952-07

Preparation of SF/CMCS and its applications in reinforcement of aged historic silk

LYU Bin^{1,2,3}, XUE Luyao^{1,2,3}, GAO Dange^{1,2,3*}, WEI Yanfei⁴, MA Jianzhong^{1,2,3}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. Jingzhou Preservation Centre of Cultural Relics, Jingzhou 434020, Hubei, China)

Abstract: In order to protect and repair fragile historic silk fabric and prolong their lifespan, silk fibroin (SF)/carboxymethyl chitosan (CMCS) composites (SF/CMCS) was prepared from SF and CMCS with transglutaminase as cross-linking agent, and applied for the reinforcement protection of aged silk. The aged silk fabric before and after treatment by the composite obtained were characterized by FTIR, XRD, color matching spectrophotometer, SEM and servo high and low temperature control tensile tester as well as analyzed for their antibacterial properties against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* to investigate the influence of the reinforcement. The results showed that, compared with the untreated aged silk, SF/CMCS reinforced silk exhibited no obvious change in color, significant improvement in the physical and mechanical properties, and an increase by 319.72% and 114.56% in the tensile strength and elongation at break, respectively. Moreover, the SF/CMCS reinforced silk displayed no bacterial reproduction on the back in comparison to the untreated control, indicating that SF/CMCS treatment could improve the antibacterial activity of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* to a certain extent.

Key words: silk fibroin; carboxymethyl chitosan; silk relics; functional materials

收稿日期: 2022-10-12; 定用日期: 2023-03-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220936

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC1520404); 陕西省“高层次人才特殊支持计划”青年拔尖人才项目; 陕西省创新能力支撑计划资助项目 (2021TD-16)

作者简介: 吕斌 (1980—), 男, 教授, E-mail: xianyanglvbin@163.com。联系人: 高党鸽 (1982—), 女, 教授, E-mail: dangge2000@126.com。

文物具有重要的科学、历史和文化价值,中国“十四五”文物保护和科技创新规划中明确指出:贯彻“保护为主、抢救第一、合理利用、加强管理”的文物工作方针^[1-2]。丝绸作为重要的有机质文物之一,当受到埋藏环境中温度、湿度、微生物及出土后紫外线的影响,会出现降解,严重影响其结构、外观及性能^[3-4],不利于丝绸文物的保存和传承。因此,丝绸文物的加固保护一直是纺织品文物保护领域的重点难点。

丝素蛋白(SF)是从蚕茧中提取出来的一种蛋白质,主要包含甘氨酸(Gly)、丙氨酸(Ala)、丝氨酸(Ser)、色氨酸(Try)、酪氨酸(Tyr)、苯丙氨酸(Phe)等,分子内含有丰富的羧基、氨基、羟基等活性基团。SF与丝绸具有同源性、亲和性,成膜后具有优异的力学性能,且易于改性,是理想的丝绸文物加固材料^[5-9],但其成膜后脆性大,需对其进行改性,调控其结构及性能^[10]。

羧甲基壳聚糖(CMCS)是壳聚糖的衍生物,是通过在壳聚糖分子的羟基或氨基上引入羧甲基制备而成。含有大量的羧基、氨基、羟基等活性基团,与SF有良好的相容性的同时,具有优异的抗菌性^[11-12],将其用于改性SF,可提升SF的力学性能,改善SF成膜后脆性大的缺点。HAO等^[13]以SF、CMCS为原料,戊二醛为交联剂,制备SF/羧甲基壳聚糖复合材料,用于加固老化丝绸,加固后丝绸的力学性能有明显提升,且具有良好的抗菌性能,但醛类交联剂在交联过程中易发生氧化,生成不饱和酸,使丝绸发黄。

谷氨酰胺转氨酶(TGase)是一种硫醇酶,能够促使蛋白质分子内交联和分子间交联,是一种良好的生物交联剂^[14-16]。将其用于SF、羧甲基壳聚糖分子间交联,可提升SF/CMCS的稳定性。本研究以SF、CMCS为原料,谷氨酰胺转氨酶为交联剂,制备SF/CMCS复合材料,将其应用于模拟老化丝绸加固处理,通过检测加固前后丝绸的形态结构和物理性能,考察SF/CMCS用于加固老化丝绸的加固效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

天然桑蚕茧(西北桑蚕基地);CMCS、无水碳酸钠、碳酸氢钠、溴化锂,AR,上海麦克林生化科技有限公司;乙二胺四乙酸,AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;转谷氨酰胺转氨酶,AR,合肥博美生物科技有限责任公司;丙三醇,AR,天津市河东区红岩试剂厂;丝绸,杭州金怡明丝绸公司。

TH-8203S 拉伸试验机,苏州双康检测设备有限公司;测色配色分光光度计,美国 X-rite 公司;FTIR-5DX 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;D/max-2200PC X 射线衍射仪,日本 Rigaku 公司;VEGA-3SBH/Octane Prime 扫描电子显微镜,捷克 Tescan 公司。

1.2 方法

1.2.1 SF/CMCS 复合材料制备

称取 10 g 天然桑蚕茧剪碎,放入 1 L 碳酸钠和碳酸氢钠的混合水溶液中(碳酸氢钠与碳酸钠的质量分别为 3.43、1.00 g),在电热恒温炉上加热煮沸进行脱胶(重复 3 次,每次 30 min,每次脱胶后,用 500 mL 去离子水清洗除去碳酸钠和碳酸氢钠),取出桑蚕茧于 60 °C 下烘干 30 min,制得脱胶蚕茧。将烘干的脱胶蚕茧溶解于浓度为 9.3 mol/L 的溴化锂水溶液中,60 °C 下溶解 4 h,将溶解后的 SF 在去离子水中透析 48 h,得到固含量为 4% 的 SF 溶液。

称取 0.25 g CMCS,40 °C 下在 100 mL 去离子水中磁力搅拌溶解,得到 CMCS 溶液。

量取 25 mL 固含量为 4% 的 SF 溶液,40 °C 下在 75 mL 去离子水中磁力搅拌溶解,得到固含量为 1% 的 SF 溶液。

分别称取 0.50、0.34、0.25、0.20、0.17 g CMCS,40 °C 下在 75 mL 去离子水中磁力搅拌溶解,得到 CMCS 溶液;然后加入 25 mL 固含量为 4% 的 SF 溶液、0.1 g TGase、0.3 g 甘油,搅拌均匀,于 40 °C 反应 4 h,得到 $m(\text{SF}) : m(\text{CMCS}) = 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1, 5 : 1, 6 : 1$ 的 SF/CMCS 溶液。

分别量取固含量为 1% 的 SF 溶液、SF/CMCS 溶液 25 mL 于聚四氟乙烯成膜板中,置于室温下 48 h,干燥成膜,得到 SF 膜和 SF/CMCS 膜。

1.2.2 老化丝绸加固实验

使用真空干燥箱将丝绸样品于 150 °C、空气条件下进行热老化处理,老化时间为 10 d,得到模拟老化样品。将制备的老化样品称取 0.4 g 分别浸渍于 100 mL SF/CMCS [$m(\text{SF}) : m(\text{CMCS}) = 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1, 5 : 1, 6 : 1$] 溶液、CMCS 溶液、SF 溶液 4 h,取出,去离子水清洗 3 次,于室温下晾干,备用。

1.3 结构表征与性能测试

FTIR: 将 KBr 在 105 °C 烘 4 h,CMCS 与 KBr 混合压片,采用红外光谱仪在 400~4000 cm^{-1} 内对样品进行测试;将 SF 膜、SF/CMCS 膜、老化丝绸与力学性能最优时的加固丝绸样品分别进行 FTIR 测试,分辨率为 1 cm^{-1} 。

XRD: 采用 X 射线衍射仪对 SF 膜、SF/CMCS 膜、老化丝绸与力学性能最优时的加固丝绸样品

进行测试, Cu 靶 K_{α} 射线, $\lambda=0.1542$ nm, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描范围为 $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$, 扫描速率为 $6 (^{\circ})/\text{min}$ 。

色差分析: 通过测色配色分光光度计, 对老化丝绸与力学性能最优时的加固丝绸样品颜色进行测试, 实验中将样品对折两次, 选用孔径为 17 mm 的透光孔, 将每个样品测试 3 次后取平均值。

SEM: 将老化丝绸与力学性能最优时的加固丝绸样品裁剪为 $0.5\text{ cm}\times 0.5\text{ cm}$ 大小固定于样品台上, 喷金, 采用扫描电子显微镜观察加固前后丝绸的纤维形貌。

物理机械性能: 采用伺服材料多功能高低温控制试验机对老化丝绸、加固丝绸进行测试, 样品大小为 $7\text{ mm}\times 60\text{ mm}$, 拉伸速度为 5 mm/s , 质量传感为 500 kg, 测试加固前后丝绸样品的应力-应变曲线。

2 结果与讨论

2.1 SF/CMCS 膜的 FTIR 分析

图 1 为 SF 膜、CMCS、SF/CMCS 膜的 FTIR 谱图。

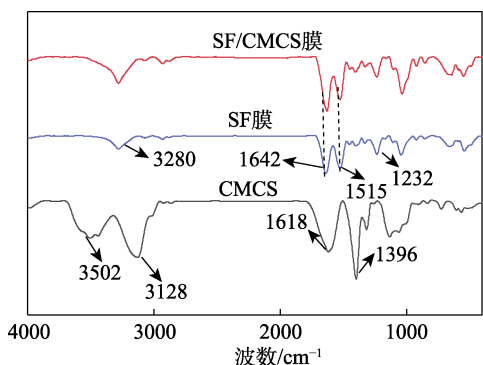


图 1 SF 膜、CMCS、SF/CMCS 膜的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of SF member, CMCS, SF/CMCS member

如图 1 所示, 在 SF 膜的 FTIR 曲线中, 1642 cm^{-1} 处出现 SF 中酰胺 I 带的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动吸收峰; 1515 cm^{-1} 处出现 SF 中酰胺 II 带 β -折叠结构中的 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动 ($\nu_{\text{C}-\text{N}}$) 和 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动 ($\sigma_{\text{N}-\text{H}}$) 峰; 1449 和 1367 cm^{-1} 处出现 SF 中丙氨酸和丝氨酸的 $-\text{CH}_2$ 变形振动吸收峰; 1232 cm^{-1} 处对应酰胺 III 带的 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动和 $\text{N}-\text{H}$ 变形振动峰。在 CMCS 的 FTIR 曲线中, 1618 、 1396 cm^{-1} 处分别为 CMCS 中 $-\text{COO}^-$ 的不对称和对称伸缩振动吸收峰; 1063 cm^{-1} 处为伯醇所形成的醚键产生的不对称伸缩振动吸收峰, 3128 和 1396 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰; 3502 cm^{-1} 处为 $-\text{NH}$ 和 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰。与 SF 相比, SF/CMCS

在 1327 和 1032 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 这是 SF 和 CMCS 形成的酰胺键的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰和 $\text{C}-\text{N}$ 弯曲振动吸收峰; SF 中的 1642 和 1515 cm^{-1} 处吸收峰向低频方向移动, 这是因为 SF 中 $-\text{NH}$ 和 CMCS 中 $-\text{COOH}$ 形成氢键导致 SF 中 $-\text{NH}$ 之间的作用力减弱, 使吸收峰向低频移动; 且 SF 中 1642 和 1515 cm^{-1} 处吸收峰强度增强, 这是由于 CMCS 与 SF 在谷氨酰胺转氨酶的作用下发生了氨基转移反应, 引起酰胺 I 带中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动和 SF 大分子侧链上 $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 键暴露, 从而引起酰胺 II 带峰强发生变化^[17-19]。综上可知, 成功制备了 SF/CMCS。

2.2 SF/CMCS 膜的 XRD 分析

图 2 为 SF 膜和 SF/CMCS 膜的 XRD 图。如图 2 所示, 从 SF 膜的 XRD 曲线可以看出, $2\theta=12.2^{\circ}$ 、 19.7° , 为 SF 的 α -螺旋结构衍射峰。与 SF 相比, SF/CMCS 在 $2\theta=12.2^{\circ}$ 、 19.7° 处衍射峰消失, 在 $2\theta=20.7^{\circ}$ 、 9.2° 处出现新的衍射峰, 为 SF 的 β -折叠结构衍射峰。这可能是因为, SF 上的 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 与 CMCS 上的 $-\text{NH}$ 形成氢键, 使 SF 的 α -螺旋结构向 β -折叠结构转变, 结晶度提升。

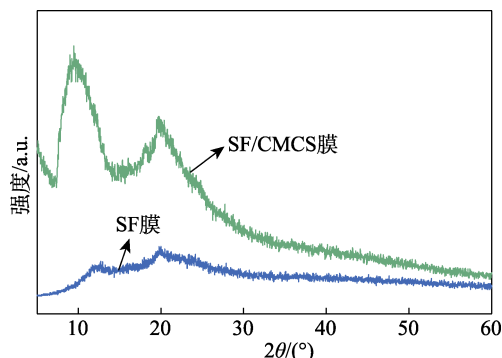


图 2 SF 膜和 SF/CMCS 膜的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD spectra of SF and SF/CMCS

2.3 加固前后丝绸的色差及外观分析

图 3 为老化丝绸、SF/CMCS 加固后丝绸外观照片。从图 3 可以看出, 加固前后丝绸外观无明显变化, 均为黄色。采用测色配色分光光度计对老化丝绸、SF/CMCS 加固丝绸颜色进行测定, 结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, 老化丝绸的 L (黑/白)、 a (红/绿)、 b (蓝/黄) 值分别为 64.53、13.03、44.13。与老化丝绸相比, SF/CMCS 加固后丝绸的 L 、 a 、 b 值分别为 64.15、12.46、43.49。 L 值下降了 0.38, a 值下降了 0.57, b 值下降了 0.64, 综合色差 (ΔE) 为 0.97, 小于 1, 根据纺织品色牢度实验评定变色用灰色样卡 (GB/T 250—2008) 中规定: 综合色 ≤ 1 时, 颜色差别很低, 肉眼难以区分。

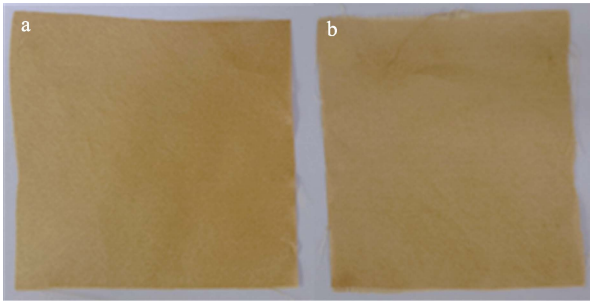


图3 老化丝绸 (a) 和 SF/CMCS 加固丝绸 (b) 的照片
Fig. 3 Pictures of aging silk (a) and SF/CMCS reinforced silk (b)

表1 老化丝绸和 SF/CMCS 加固丝绸色差

Table 1 Color difference of age silk and SF/CMCS reinforced silk

样品	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
老化丝绸	64.53	13.03	44.13
加固丝绸	64.15	12.46	43.49

2.4 加固前后丝绸的 SEM 分析

图4为丝绸、老化丝绸、SF/CMCS 加固丝绸的 SEM 图。

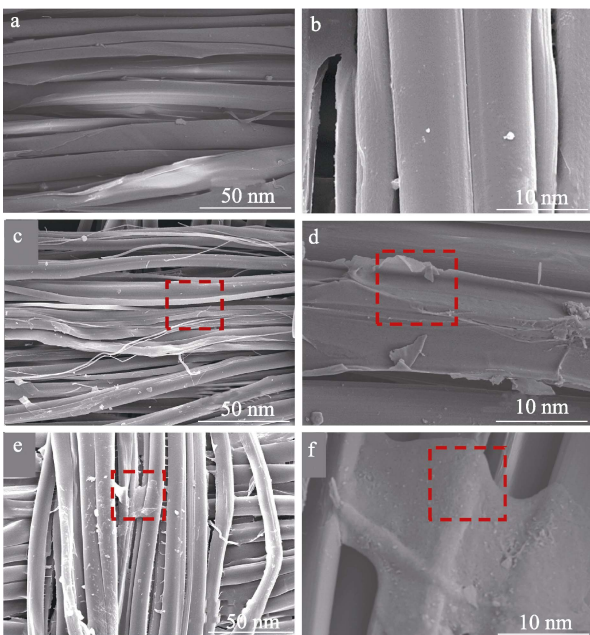


图4 不同放大倍数下丝绸 (a、b)、老化丝绸 (c、d) 及加固丝绸 (e、f) 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of silk (a, b), aging silk (c, d) and SF/CMCS reinforced silk (e, f)

图4a、b为丝绸的 SEM 图。从图4a可以看出, 丝绸纤维直径为 17.11 nm, 丝绸纤维之间紧密、有序地排列; 从图4b可以看出, 丝绸纤维表面平整光滑。图4c、d为老化丝绸 SEM 图。从图4c可以看出, 老化丝绸纤维直径为 10.53 nm, 与丝绸相比, 老化丝绸纤维直径下降, 且排列松散, 出现了原纤化现象, 并伴有丝绸纤维断裂, 且表面有碎片附在丝绸纤维上;

从图4d可以看出, 老化丝绸纤维表面出现明显的沟壑, 表明老化丝绸纤维有一定的受损。图4e、f为 SF/CMCS 加固后丝绸的 SEM 图。从图4e可以看出, SF/CMCS 作用在老化丝绸表面, 且连接在两根分裂纤维之间, 使相邻纤维紧密连接在一起; 从图4f可以看出, SF/CMCS 均匀附着在丝绸纤维表面, 使丝绸纤维表面的沟壑变平整。表明 SF/CMCS 使受损丝绸纤维得到一定的恢复。

2.5 加固前后丝绸的 FTIR 分析

图5为老化丝绸、SF/CMCS 加固后丝绸的 FTIR 谱图。

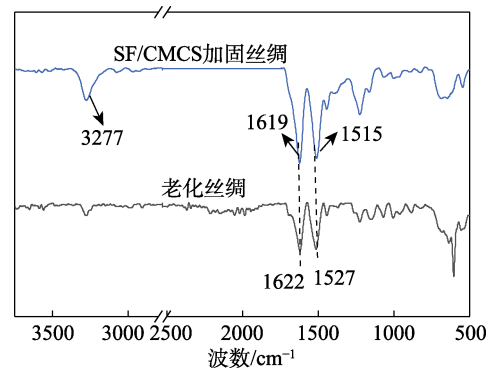


图5 老化丝绸和 SF/CMCS 加固丝绸的 FTIR 谱图
Fig. 5 FTIR spectra of aging silk and SF/CMCS reinforced silk

如图5所示, 在老化丝绸曲线中, 1622 cm^{-1} 处出现 SF 中酰胺 I 带的 C=O 和 C—N 伸缩振动吸收峰; 1527 cm^{-1} 处出现 SF 中酰胺 II 带 β -折叠结构中 $\nu_{\text{C-N}}$ 和 $\sigma_{\text{N-H}}$ 振动重叠峰; 1701 cm^{-1} 处是丝绸纤维 β -折叠结构中游离氨基酸 C=O 的伸缩振动吸收峰, 这是由于老化丝绸纤维中蛋白质 β -折叠结构被破坏造成的。与老化丝绸相比, SF/CMCS 在 1396、1327 和 1032 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 这是 SF 和 CMCS 形成的酰胺键的 N—H 弯曲振动吸收峰、C=O 伸缩振动吸收峰和 C—N 弯曲振动吸收峰, SF 中酰胺 I 带的 C=O 和 C—N 伸缩振动吸收峰和酰胺 II 带 β -折叠结构中 $\nu_{\text{C-N}}$ 和 $\sigma_{\text{N-H}}$ 振动重叠峰分别出现在 1642 和 1515 cm^{-1} 。其中, 酰胺 I 带的 C=O 和 C—N 伸缩振动吸收峰出现红移。这是因为与老化丝绸相比, SF/CMCS 中酰胺 I 带的分子间氢键作用力较弱。与老化丝绸相比, 加固丝绸在 1396 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 这属于 SF/CMCS 中 CMCS 的 $-\text{COO}^-$ 对称伸缩振动吸收峰, 在 1622、1527 cm^{-1} 处吸收峰向低波数移动, 这是由于 SF/CMCS 中的 $-\text{COOH}$ 与老化丝绸 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 之间形成氢键, 导致丝绸上 $-\text{NH}$ 的作用力减弱, 吸收峰波数向低频移动; 且加固后丝绸在 1619、1515 cm^{-1} 处吸收峰强度增强, 这是由于 SF/CMCS 上的 $-\text{NH}_2$ 与丝绸纤维上的

酰胺键发生氨基转移反应，引起酰胺 I 带中 C=O 键的伸缩振动，使 1622 cm⁻¹ 处吸收峰增强，引起酰胺 II 带 SF 大分子侧链上 N—H 和 C—H 键暴露，使 1515 cm⁻¹ 处吸收峰增强；且 SF/CMCS 加固后丝绸在 1701 cm⁻¹ 处吸收峰强度明显减弱，是因为丝绸纤维表面的游离 C=O 数量减少，表明 SF/CMCS 对老化丝绸有一定的修复效果。

2.6 加固前后丝绸的二级结构分析

为了准确分析丝绸中蛋白的二级结构，采用 Peakfit 软件对加固前后丝绸 FTIR 曲线中 1575~1720 cm⁻¹ 处峰面积进行分峰拟合，计算蛋白质各二级结构的相对含量^[20]，结果如图 6 和表 2 所示。从表 2 可以看出，与老化丝绸相比，SF/CMCS 加固后丝绸的 β-折叠结构的相对含量从 12.30% 提升至 62.40%，增加 50.1%；α-螺旋结构的相对含量从 0 提升至 10.75%，提升 10.75%；无规卷曲结构的相对含量从 40.50% 减少至 4.80%，减少 35.70%。

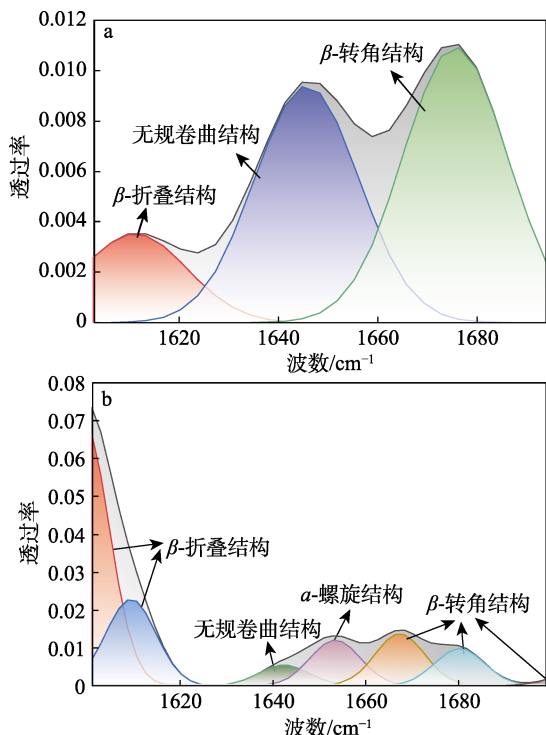


图 6 老化丝绸 (a) 和 SF/CMCS 加固丝绸 (b) 的二级结构拟合图

Fig. 6 Fitted plots of secondary structures of aged silk (a) and SF/CMCS reinforced silk (b)

表 2 老化丝绸及 SF/CMCS 加固丝绸中蛋白质二级结构的相对含量

Table 2 Relative content of protein secondary structures in silk and SF/CMCS reinforced silk

样品	相对含量/%			
	β-折叠结构	无规卷曲结构	α-螺旋结构	β-转角结构
老化丝绸	12.30	40.50	0	47.20
SF/CMCS 加固丝绸	62.40	4.80	10.75	22.05

结果表明，SF/CMCS 加固使老化丝绸的无规卷曲结构向 β-折叠结构和 α-螺旋结构转变。这可能是因为，SF/CMCS 加固过程中，SF/CMCS 进入到老化丝绸纤维内部，SF/CMCS 上的—OH 与丝绸纤维上的 C=O 和—NH 之间形成氢键，及 SF/CMCS 上的—NH 与丝绸纤维上的酰胺键发生氨基转移反应引起二级结构转变，SF/CMCS 附着在老化丝绸上，使得部分无序结构转变为有序结构，丝绸纤维上的 β-折叠结构相对含量提升，丝绸的结晶度提升，使其力学性能得以提升。

2.7 加固前后丝绸的 XRD 分析

图 7 为老化丝绸、SF/CMCS 加固后丝绸的 XRD 谱图。如图 7 所示，老化丝绸在 2θ=9.2°、20.7° 处出现衍射峰，为丝绸中蛋白质的 β-折叠结构衍射峰。与老化丝绸的 XRD 曲线相比，加固丝绸的衍射峰位置没有变化，但 2θ=20.7° 处的衍射峰强度明显增强。可能是因为，SF/CMCS 上的—NH 与丝绸纤维上的—COOH 和—OH 形成氢键，SF/CMCS 上的酰胺键与丝绸纤维上的—NH 发生氨基转移反应，使丝绸纤维的无规结构向 β-折叠结构和 α-螺旋结构转变，丝绸结晶度提升，老化丝绸结晶带的微缺陷得到了恢复。

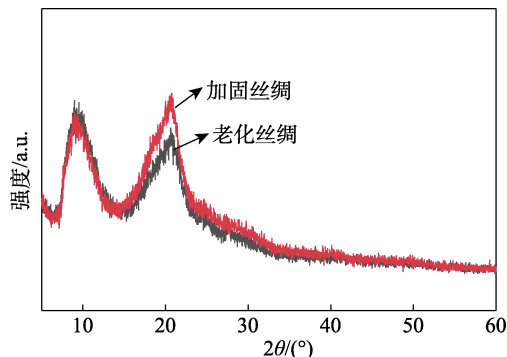


图 7 老化丝绸、SF/CMCS 加固丝绸的 XRD 谱图
Fig. 7 XRD patterns of aging silk and SF/CMCS reinforced silk

2.8 物理机械性能分析

抗张强度是样品由原始横截面开始断裂的最大负荷，是丝绸文物保存寿命的重要评价指标。老化丝绸、SF 加固丝绸、CMCS 加固丝绸、不同 SF 与 CMCS 质量比下 SF/CMCS 加固丝绸的抗张强度和断裂伸长率结果如图 8 所示。由图 8 可以看出，老化丝绸的抗张强度为 1.42 MPa，断裂伸长率为 2.61%；与 SF 加固丝绸、CMCS 加固丝绸相比，SF/CMCS 加固丝绸的抗张强度和断裂伸长率均有不同程度增加。随着 CMCS 用量的减少，SF/CMCS 加固丝绸的抗张强度先上升后下降，断裂伸长率变化不明显。当 SF 与 CMCS 质量比为 4 : 1 时，加固

后丝绸的抗张强度最优, 为 5.96 MPa, 断裂伸长率为 5.60%, 与老化丝绸相比, 抗张强度提升了 319.72%, 断裂伸长率提升了 114.56%。可能是因为 CMCS 加入后, 其分子内的氨基、羧基阻止了 SF 分子内形成氢键, 同时与 SF 分子内的羟基、氨基形成氢键, 在谷氨酰胺转氨酶作用下, CMCS 中的氨基与 SF 中的酰胺键发生氨基转移反应。因此, 当 SF 与 CMCS 协同作用于老化丝绸时, SF/CMCS 在老化丝绸纤维表面均匀包覆, SF/CMCS 上的一NH 与丝绸纤维上的一COOH 和—OH 形成氢键, SF/CMCS 上的酰胺键与丝绸纤维上的一NH 发生氨基转移反应, 使丝绸纤维的物理机械性能得到提升。

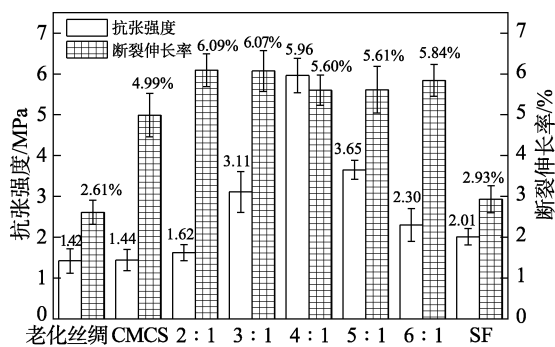


图 8 老化丝绸、SF 加固丝绸、CMCS 加固丝绸、不同 SF 与 CMCS 质量比的 SF/CMCS 加固丝绸的抗张强度和断裂伸长率

Fig. 8 Stress-strain diagram of age silk, SF reinforced silk, CMCS reinforced silk and SF/CMCS with different mass ratio of SF to CMCS reinforced silk

2.9 抗菌性能分析

采用抑菌圈法对 SF/CMCS 加固前后丝绸进行抗菌效果测定^[21]。图 9 为老化丝绸、SF/CMCS 加固丝绸对革兰氏阴性大肠杆菌和革兰氏阳性金黄色葡萄球菌的抗菌照片。图 9a₁、a₂ 为老化丝绸、SF/CMCS 加固丝绸的大肠杆菌抗菌照片。可以看出, 老化丝绸、SF/CMCS 加固丝绸周围均无明显的抑菌圈, 但是实验中老化丝绸底部有细菌繁殖, SF/CMCS 加固丝绸底部无细菌繁殖情况。表明 SF/CMCS 加固后老化丝绸对大肠杆菌具有一定的抑菌性。图 9b₁、b₂ 为老化丝绸、SF/CMCS 加固丝绸对金黄色葡萄球菌的抗菌照片。可以看出, 老化丝绸、SF/CMCS 加固丝绸底部均无明显的抑菌圈, 但从局部放大照片中能够观察到, 老化丝绸底部有明显的细菌繁殖情况, SF/CMCS 加固丝绸底部无细菌繁殖情况。表明 SF/CMCS 加固丝绸对金黄色葡萄球菌具有一定的抑菌性。SF/CMCS 属于非溶出型抗菌材料, 这是因为 SF/CMCS 上的一COOH 与丝绸纤维上的一OH、—NH₂ 之间形成氢键, SF/CMCS 上的一NH₂ 与丝绸纤维上的酰胺键之间发生氨基转移反应, 形成共价

键, 当加固丝绸与细菌作用时, SF/CMCS 不会从丝绸纤维表面溶出, CMCS 分子链上的正电荷与细菌细胞壁上的负电荷互相吸引, 使细胞膜的通透性发生改变, 阻碍了细胞的代谢和繁殖, 引起细胞死亡, 从而起到抑菌作用^[20]。

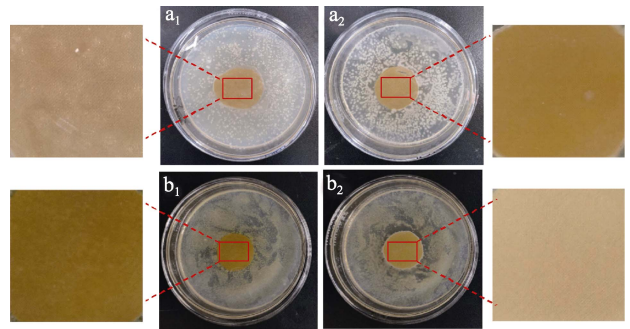


图 9 老化丝绸 (a₁)、SF/CMCS 加固丝绸 (a₂) 对大肠杆菌的抗菌照片; 老化丝绸 (b₁)、SF/CMCS 加固丝绸 (b₂) 对金黄色葡萄球菌的抗菌照片

Fig. 9 Photos of the antibacterial effect of aged silk (a₁) and SF/CMCS reinforced silk (a₂) against *E. coli*; Photos of the antibacterial effect of aged silk (b₁) and SF/CMCS reinforced silk (b₂) against *Staphylococcus aureus*

3 结论

(1) 本研究以 SF、CMCS 为原料, 谷氨酰胺转氨酶为交联剂, 制备了 SF/CMCS 复合材料, 并将其用于老化丝绸的加固保护, 有明显的效果。

(2) SF/CMCS 不会影响老化丝绸的外观, 能够在丝绸纤维表面均匀包覆, 在丝绸纤维之间形成交联网络结构。

(3) 当 $m(\text{SF}) : m(\text{CMCS}) = 4 : 1$ 时, 加固丝绸与老化丝绸相比, 其抗张强度提升了 319.72%, 断裂伸长率提升了 114.56%; 且对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌的抗菌性均有一定提升, 且外观无明显变化。该研究为蚕丝纤维类文物的修复提供了新的思路。

参考文献:

- [1] LIN H, YAO M, TAO Y, *et al.* A flexible smart monitoring system for the conservation of textile relics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(48): 06088.
- [2] KURDOGLU O, KURDOGLU B C. Determining recreational, scenic, and historical-cultural potentials of landscape features along a segment of the ancient Silk Road using factor analyzing[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 170(1): 99-116.
- [3] GARSIDE P, WYETH P. Crystallinity and degradation of silk: Correlations between analytical signatures and physical condition on ageing[J]. *Applied Physics A*, 2007, 89(4): 871-876.
- [4] 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 & Stability*, 2013, 98(3): 727-735.
- [5] SANTI S, MANCINI I, DIRE S, *et al.* A bio-inspired multifunctionalized silk fibroin[J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2021, 7(2): 507-516.

- [6] CHELAZZI D, BADILLO-SANCHEZ D, GIORGI R, *et al.* Self-regenerated silk fibroin with controlled crystallinity for the reinforcement of silk[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 576: 230-240.
- [7] GRABSKA-ZIELIŃSKA S, SIONKOWSKA A. How to improve physico-chemical properties of silk fibroin materials for biomedical applications?-Blending and cross-linking of silk fibroin-A review[J]. *Materials*, 2021, 14(6): 1-34.
- [8] LOW J T, YUSOFF N I S M, OTHMAN N, *et al.* Silk fibroin-based films in food packaging applications: A review[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2022, 21(3): 2253-2273.
- [9] CHENG J L (程佳玲), YE J (叶军), WANG H L (王洪亮), *et al.* Research progress on degradability and biocompatibility of natural silk fibroin *in vitro* and *in vivo*[J]. *Acta Pharmacologica Sinica (药学报)*, 2022, 57(4): 1002-1009.
- [10] GUO L (郭丽), JI L J (吉立静), JIA L (贾兰), *et al.* Research progress on chemical modification of silk fibroin[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2015, 43(11): 4-6.
- [11] KURNIASIH M, CAHYATI T, DEWI R S. Carboxymethyl chitosan as an antifungal agent on gauze[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 119: 166-171.
- [12] SHARIATINIA Z. Carboxymethyl chitosan: Properties and biomedical applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 120: 1406-1419.
- [13] HAO X Y, WANG X, YANG W M, *et al.* Comparisons of the restoring and reinforcement effects of carboxymethyl chitosan-silk fibroin (*Bombyx Mori/Antheraea Yamamai/Tussah*) on aged historic silk[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 124: 71-79.
- [14] ALAVARSE A C, FRACHINI E C G, DA SILVA R L C G, *et al.* Crosslinkers for polysaccharides and proteins: Synthesis conditions, mechanisms, and crosslinking efficiency: A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 202: 558-596.
- [15] AL-HASSAN A A, NORZIAH M H. Effect of transglutaminase induced crosslinking on the properties of starch/gelatin films[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2017, 13: 15-19.
- [16] LIU H, LIU Y, SUN J, *et al.* Properties of polysaccharides and glutamine transaminase used in mozzarella cheese as texturizer and crosslinking agents-ScienceDirect[J]. *LWT*, 2019, 99: 411-416.
- [17] HUANG D (黄盾), CAO L F (曹丽芬), HE J (何俊). Ala/EGDE strengthening effect on fragile silk fabrics[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2013, 29(3): 74-77.
- [18] ZHANG Z B (张治斌), LI G (李刚), MAO S X (毛森贤), *et al.* Preparation and antimicrobial properties of silk fibroin/chitosan microspheres[J]. *Textile Journals (纺织学报)*, 2019, 40(10): 7-12.
- [19] LIU J (刘娟). Comprehensive study on aging of silk fabrics by various instrumental analysis methods[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology (华东理工大学), 2014.
- [20] ZHAO Z Y (赵洲洋). Hydrophobic and antibacterial cotton fabric was constructed based on amphiphilic Janus particles[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology (陕西科技大学), 2021.
- [21] WAHID F, YIN J J, XUE D D, *et al.* Synthesis and characterization of antibacterial carboxymethyl chitosan/ZnO nanocomposite hydrogels[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 88: 273-279.

(上接第 1866 页)

- [62] ZHANG X Y (张欣颖), SHI G L (石国亮). Research progress in modification of carbon dioxide solid alkali adsorbents[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2022, 42(8): 50-53.
- [63] WANG J (王静), CHEN S (陈双), XU J Y (徐嘉宇), *et al.* Preparation of porous carbon materials by activation of chitosan hydrothermal carbon with low concentration of KOH and its CO₂ adsorption performance[J]. *New Carbon Materials (新型炭材料)*, 2021, 36(6): 1081-1090.
- [64] WANG Y, DU T, SONG Y, *et al.* Amine-functionalized mesoporous ZSM-5 zeolite adsorbents for carbon dioxide capture[J]. *Solid State Sciences*, 2017, 73: 27-35.
- [65] KARKA S, KODUKULA S, NANDURY S V, *et al.* Polyethylenimine-modified zeolite 13X for CO₂ capture: Adsorption and kinetic studies[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(15): 16441-16449.
- [66] KHAN J, IQBAL N, ASGHAR A, *et al.* Novel amine functionalized metal organic framework synthesis for enhanced carbon dioxide capture[J/OL]. *Materials Research Express*, 2019, 6(10). DOI: 10.1088/2053-1591/ab3ff8.
- [67] JUN H J, YOO D K, JHUNG S H. Metal-organic framework (MOF-808) functionalized with ethyleneamines: Selective adsorbent to capture CO₂ under low pressure[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 58: 101932.
- [68] WAN A, REBITANIM N Z, SALLEH M, *et al.* Carbon dioxide adsorption on coconut shell biochar[J]. *Progress in Clean Energy*, 2015, 1: 683-693.
- [69] MADZAKI H, WAN K G, REBITANIM N Z, *et al.* Carbon dioxide adsorption on sawdust biochar[J]. *Procedia Engineering*, 2016, 148: 718-725.

(上接第 1924 页)

- [14] HAN X (韩潇), LI W L (李文亮), ZHANG J H (张建焕) *et al.* Preparation of conductive PET knitted fabric and its strain-resistance sensing performance[J]. *China Dyeing & Finishing (印染)*, 2016, 42(22): 13-17.
- [15] WENG J L (翁佳丽), WANG J (王冀), ZHANG W (张维). Research progress in preparation and application of polymer based conductive fabrics[J]. *Knitting Industries (针织工业)*, 2022, (8): 18-22.
- [16] YE T (叶挺), FAN L H (凡力华), WANG C X (王潮霞), *et al.* The corrosion resistance of graphene modified polyaniline epoxy coating[J]. *Paint & Coatings Industry (涂料工业)*, 2020, 50(12): 14-18.
- [17] TISSERA N D, WIJESENA R N, RATHNAYAKE S, *et al.* Heterogeneous in situ polymerization of polyaniline (PANI) nanofibers on cotton textiles: Improved electrical conductivity, electrical switching, and tuning properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 186: 35-44.
- [18] LIU C (刘晨), CHEN F E (陈凤恩), ZHANG J X (张家鑫), *et al.* Study on electrochemical synthesis of polyaniline film by confocal Raman spectroscopy[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2003, 19(9): 810-814.
- [19] HOU L M (侯琳萌). Study on the preparation of polyaniline and its activation of hydrogen peroxide[D]. Hohhot: Inner Mongolia University (内蒙古大学), 2021.
- [20] LI F (李帆). Flexible electrochromic supercapacitors based on PANI[D]. Nanjing: Southeast University (东南大学), 2020.
- [21] XIE C P (解承鹏), YU H Y (于海洋), CHEN X G (陈学刚), *et al.* Preparation of polyamide/polyaniline composite conductive fibers by *in-situ* polymerization[J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2017, (6): 39-46.