

# 絲膠特性及其在修復古畫上之利用

劉雲聰 苗栗區農業改良場  
華海燕 德國 東西文物修復中心

## 一、絲膠的來源及其組成

蠶絲屬於蛋白質纖維的一種，「絲膠」一詞起因於 1865 年 Cramer 從蠶絲蛋白質中成功的分離出絲氨酸(serine)，其含量多達 10 % 以上，此後即將從繭層分離出之膠質蛋白命名為絲膠(sericin)(小松 1980a)。

就家蠶而言，當蠶卵孵化成蟻蠶後約經一個月，體積可成長約 75 倍、體重則增加約 10000 倍。在家蠶(bombyx mori)的一生中，一頭蠶約吃下 20~23 公克桑葉，換算成乾物重則約 5.0~5.5 公克，吃下去的桑葉約 37~40% 可被消化利用，其餘則成為糞便排於體外。

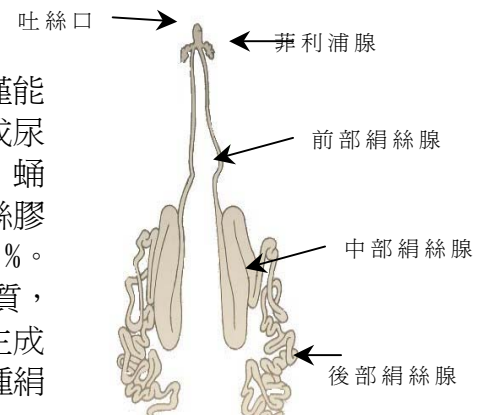
由此可知，家蠶一生消化利用的乾物重僅約 2 公克，但桑葉之組成很複雜，各成分之消化率各有不同。以桑葉之蛋白質而言，其消化率約 60~65%；而蠶絲蛋白中氮素的含量約 16%，但蠶體僅能將 66% 的氮素利用在繭層上，32% 利用在蠶蛹，其餘 2% 則轉化成尿酸排出體外(竹下等 1975)。然而，一粒鮮繭約 1.8~2.3 公克，蛹佔 77~80%，繭層則僅佔 20~23%。繭層之組成絲質佔 72~81%，絲膠佔 19~28%，脂肪及蠟質佔 0.5~1.0%，色素及無機物佔 1.0~1.4%。

家蠶吃下桑葉後，可將桑葉中的蛋白質、氨基酸、醣類等物質，藉由蠶體的生化合成系統，加以消化與轉化生成，以蛋白質為主成分之絹絲液，並貯存於蠶體內之「絹絲腺」(silk gland)，此種絹絲腺左右各一對，可區分成前部絹絲腺、中部絹絲腺、後部絹絲腺等三部分(圖一)

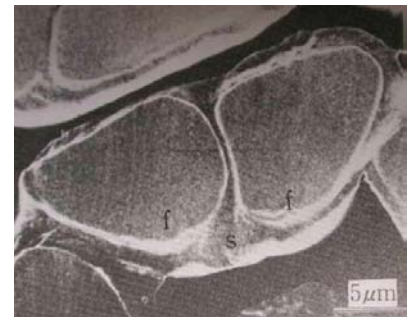
(間 1990)。

當絹絲腺熟成時，蠶體會轉為略透明，此將吐絲之壯蠶稱之為「熟蠶」，熟蠶在吐絲時，中部絹絲腺貯存之液狀絲膠液隨絲質的送出吐絲口，將絲質層層包覆後，藉由頭部以 S 形或 8 字形每分鐘約以 0.2 m 的吐絲速度，將其加以緩慢延伸，在蠶簇上經二晝夜吐絲結繭即成。一粒蠶繭之絲長約 1200~1500 公尺，從圖二(間 1990)可知，繭絲是由二條斷面略呈圓角三角形的斷面結構；其外為 4 層不同分子量之絲膠所包覆(小松 1975)。

然而，蠶絲是由絲質與絲膠所構成，二者均由十八種氨基酸所組成，其含量如表一所示(朱等 1997)。從表中可知，絲膠所含的氨基酸以絲氨酸最多，約佔三分之一，加上酥氨酸、天門冬氨酸、麩氨酸等具有親水基側鏈之氨基酸含量，此等具有親水性之氨基酸總含量可達 70%，再則因分子排列以不規則線圈狀為多，故其水溶性較高；反觀，絲質組成之氨基酸則以甘氨酸、丙氨酸、絲氨酸等側鏈分子較小、疏水性較高之氨基酸為多，且分子排列較密緻，故絲質之水溶性較絲膠為低(小松 1980a)。



圖一 熟蠶的絹絲腺



f: 絲質 s: 絲膠

圖二 繭絲纖維之斷面

## 二、絲膠的脫除與絲膠的回收法

廣義的繭絲係指家蠶所營之繭、平面繭、繭衣與繅絲工程所得之生絲及其副產物。由於蠶絲所擁有優異之光澤、手感與垂挺性等，係由纖維狀之絲質所賦予，而絲膠則無此優點，因此繭絲供衣飾用途時，在傳統的加工過程中，不論是先練或後練蠶絲織物，其所含絲膠將被脫除，此種脫除絲膠之工程，謂之脫膠 (degumming)。

表一 絲質與絲膠的氨基酸組成及含量(mol %)

分子側鏈屬性	氨基酸名稱		絲質		絲膠	
	中文	英文	絹絲腺	繭絲	絹絲腺	繭絲
Amino acids having Nonpolar Side chain 含非極性側鏈之氨基酸	甘氨酸	Glycine	46.53	41.81	12.27	13.75
	丙氨酸	Alanine	30.04	27.03	4.33	4.90
	纈氨酸	Valine	2.10	3.04	2.92	2.02
	亮(白)氨酸	Leucine	0.36	0.32	1.32	0.80
	異亮氨酸	Iso-leucine	0.29	0.31	1.01	0.91
	苯丙氨酸	Phenyl-alanine	0.64	0.66	1.64	1.07
	色氨酸	Tryptophane	0.54	0.60	0.80	0.50
	脯氨酸	Proline	0.20	0.34	1.60	1.40
Acidic amino Acid 含酸性基氨基酸	天門冬氨酸	Aspartic acid	1.00	1.23	18.55	19.62
	麩氨酸	Glutamic acid	1.33	1.29	4.83	3.25
Basic amino acids 含鹽基氨基酸	精氨酸	Arginine	1.56	1.83	3.52	3.58
	組氨酸	Histidine	0.16	0.36	2.60	1.91
	賴氨酸	Lysine	0.26	0.71	1.16	0.87
Hydroxy amino acids 含-OH 基氨基酸	酪氨酸	Tyrosine	4.44	6.44	3.12	2.97
	絲氨酸	Serine	8.69	12.45	32.62	33.31
	蘇氨酸	Threonine	0.56	0.58	6.64	8.07
Thio-amino acids 含硫氨基酸	蛋氨酸	Methionine	0.25	0.70	0.97	0.87
	胱氨酸	Cystine	0.35	0.30	0.20	0.20

傳統上蠶絲的脫膠工程大都在鹼性條件下進行，其脫膠溶液之 pH 值則調整在 9.5 至 11.5 之間為多；在此條件下絲膠分子之末端羧基(-COOH)，會被鹼性物質作用而生成 -COONa，因其對水具良好的親和性，絲膠水溶性提高後，易為水所於溶脫(加藤 1987)。由於脫膠用水量多，致使脫膠廢液中絲膠固形份含量偏低，不利於絲膠回收。故早期以活性污泥法處理廢水或任意排放，而未能善加利用(音居等 1989)。

由於絲膠具有優良之吸濕性、紫外線吸收性、生體順應性、黏著性、凍膠性等特點，可將其利用在纖維加工、醫療品、化妝品、黏著物、及培養基等用途上。近年來絲膠回收與利用之課題，漸受關注。諸如針對酵素(音居等 1989；秦 1987；野村等 1992)與鹼性化學葯劑(音居等 1989；野村等 1992)、高溫高壓法(劉等 2000)等精練法所產生之脫膠殘液，或可採用凝集沉降法以回收絲膠(音居等 1989)，唯因含有多量凝集劑，不利絲膠純化與回收；或可採用超微濃縮技術，將絲膠殘液加以濃縮，而得分子量較低之濃稠絲膠糊(液)(秦 1987；野村等 1992)；或可採用融析濃縮法，將絲膠殘液中之絲膠漸出，並加以濃縮，而得分子量較高之絲膠(劉等 2000)；或回收之高分子量或低分子量之絲膠液(劉等 2000)。對於濃度較高之回收絲膠液可採用噴霧乾燥法，將其霧化乾燥成微細粉體(野村等 1992；劉等 2000)；或以冷凍乾燥法，回收之分子量較高之絲膠(劉等 2000)；回收之絲膠亦可採冷凍乾燥法、或低溫除濕乾燥法，加以乾燥，經研磨成粉後，即可回收絲膠粉(劉等 2000)。

### 三、絲膠的理化性質

絲膠的分子形態，可分結晶的與非結晶的(片岡 1977a)等二類。由於組成氨基酸種類與

含量、結晶度的不同，利用絲膠對水溶解度的差異，可從繭絲中抽出四個分子量分佈不同的絲膠，回收比各為絲膠-I 41.2 %、絲膠II 38.1 %、絲膠III 17.9 %、絲膠IV 2.8 % (小松 1975)。一般認為經結晶化處理後之繭層，在 20 °C 之冷水中絲膠不會溶出；從熟蠶之絹絲腺取得之絹絲液製成絲膠膜，經  $\beta$  化處理後，可提高分子間氫鍵結合數，因而降低在 20 °C 水溫下之溶解率 (片岡 1977b)。由此可知，結晶度是影響絲膠水溶性之因素，而蠶繭在 40 °C 溫水下，絲膠約可溶出 20 %。依清水氏於 1941 年之推認採 Mosher 法從繭層抽出易溶性絲膠 A 與難溶性絲膠 B 之分子量各為 44000 與 110000 (小松 1980a)。

繭絲以熱水抽出之絲膠水溶液，置於室溫下會形成凍膠 (gel)。繭絲的絲膠的凝膠性，會受到凝膠溫度、濃度、溶液之 pH 值而改變。凝膠溫度以 25~40°C、pH 值 6~7 的範圍內，凝膠最佳。絲膠溶液在轉變成凍膠的凝膠過程中，其凍膠強度漸增，表面張力漸減。凝膠完成後分子結構轉化為  $\beta$  結構，且分子間則因氫鍵結合，形成三度空間之網狀結構 (Zhu, 1995)。凍膠狀之絲膠如以間接加熱法加熱到 85°C 以上，即可再被溶解；在煮沸之過程中，由於外加能量超過絲膠分子側鏈之共價結合力 (50~150 kcal/mol)，因酪氨酸、色氨酸的側鏈崩離，致使其殘基濃度升高 (漆崎 1983)。煮沸後之絲膠溶液如再令其冷卻至室溫，又能再形成凍膠，此種溶液與凍膠可互變之特性，謂之 sol-gel transformation (Zhu et al, 1995)。此是由於絲膠之溶解性高，易受熱水之作用而破壞其分子間之氫鍵結合，使其回復到溶液狀態。也就是說，絲膠因含有多量的絲氨酸、酪氨酸、天門冬氨酸等親水性氨基酸，其分子的側鏈親水基之親水度較高之故 (小松, 1975)。另，亦因絲膠的分子結構為無規則線圈狀 (random coil) 結構所纏繞而成，其結構蓬鬆，分子間可形成氫鍵結合之機會較多，因而容易結合成三度空間的網狀結構。反之，加熱過程中，由於分子間之運動加速，此種蓬鬆的網狀結構因其分子間的結合點鬆動，而使網狀構造崩解，回復到溶液狀 (朱等 1996)。

絲膠的熱性質方面：家蠶在高溫高濕 (30°C x 94 % RH) 的環境下所結之繭，因絲膠受到  $\beta$  化作用而形成結晶度較高之  $\beta$  結構，如此會使繭絲從蠶繭剝離之阻力增加，亦即絲膠之黏著力較大；換句話說，家蠶在低溫低濕 (23°C x 67 % RH) 環境下所結之繭，因其分子排列有如在溶液狀之無規則之線圈結構，因此剝離阻力低 (朱等 1995a)。此在早期之烘繭經驗，亦已知溫度偏高、或時間過長，會造成絲膠變性，而導致繭層解緒不良 (青木等 1971)。一般而言，分子量較低、且易溶於水的絲膠，其吸熱反應區在 220~230°C 之間，而分子量較大、且難溶性之絲膠，則在 240~250°C 之間 (平林等 1976a)；絲膠約在 170°C 即進入吸熱反應區，其吸熱高峰出現在 216°C，尤其是在 200°C 時，絲膠分子鏈之絲氨酸、麩氨酸及精氨酸等氨基酸中，所含之 -COOH 基會先行脫水反應，而釋出多量 CO<sub>2</sub>，其後約 250°C 附近，絲膠之非結晶區之分子結構，即進行熱分解反應 (塚田等 1985)；以 Mosher 法抽出之絲膠，其熱分解溫度則在 260~270°C 之間 (青木等 1971)。絲膠的力學特性方面來看，從熟蠶體內之絹絲腺取出之絲膠，經  $\beta$  化處理所製成的絲膠膜，其強度高於未處理者，當其含水率在 7.6% 時，伸度 10%、強度 1100g/mm<sup>2</sup>；如經吸濕處理，使其接近最大膨潤度時，含水率約達 54%、伸度增至 390 %、強度下降至 250 g/mm<sup>2</sup>。而未經延伸處理之絲膠膜在 50°C 後，隨溫度升高，其延伸性增加，但當溫度超過 90°C 時，則會急劇伸長而斷裂；絲膠膜如經延伸處理，當加熱溫度超過 90°C 以上時，可再度伸長，其彈性率為 10<sup>10</sup> dyne/cm<sup>2</sup>；而膨潤之絲膠膜，則下降至 10<sup>8</sup> dyne/cm<sup>2</sup> (平林等 1976b)。

#### 四、絲膠在黏合劑上之利用

蠶絲是天然的蛋白質高分子產物，在應用為醫療用資材時，如受到加水分解而溶出之次級產物、或因磨耗而產生之塵屑，不會對人體之生理功能產生不良反應。因此可將絲膠作為黏合劑，以 0.3~0.4 % 之絲膠溶液，浸泡網狀蠶絲綿網、或平面繭後，在再經熱燙壓，製成

之蠶絲不織布(silk non-woven fabrics ) (小谷等 1996)，可供醫療之用。

絲膠為蛋白質的一種；其水分率高達 16.3 % (Katoh ,1987)；在高溫高濕的環境下，極易吸濕而變質，或曝露於紫外線下，會加速貼合強度與亮度之降低 (Wang and Wang, 1998)。所以在保存時要注意光線與溫、溼度。

傳統的東方的書畫多裝裱成掛軸，手卷的形式，來保存、展示。這種裝裱的基本結構是，最常使用的粘合劑是以澄粉(已去麩筋的麥麵粉)製成的漿糊，在很薄的紙本，絹本畫心背面托上多層紙紙。形成一個易卷收攜帶，保存的卷軸。黏合度好。柔軟、堅韌不僵硬，捲後才不易造成折痕(日久成爲裂縫)這是裝裱掛軸的重點。

常用的黏合劑的種類，粗分爲植物性：麥，米澄粉。(Carrageenan) 類的菜膠(石花菜)，白芨，Gummiarabicum... 以蛋白質爲主成份：牛，羊皮膠，鹿膠，魚膠，絲膠... 及 合式纖維素。去麩筋後的麥製澱粉最通用，由於年代一久，澱粉製的漿糊老化，失去黏性，畫心與背面的托紙分層，或畫面破損剝落。所以必須先修復，再重新裝裱。在修復過程中，經常必須先將畫背後的多層托紙揭去後，才能從畫的背面進行修復手術。尤其揭到古畫背後最後的一層托紙(命紙)，遇到不易溶解的舊漿糊之處，是非常危險，很容易傷害到很破損，又薄弱的古畫。黏合劑若易膨脹、溶脫，可以縮短手術時並減低揭畫過程的危險性。

作者在修復一張絹本文天祥畫像時，先仔細清洗後，將濃度合宜的絲膠塗在小張的水油紙上，再一張張的覆貼在整個畫面上，使絲線不移動而改變畫面，其上再加上一層皮紙以防乾後繃裂，整體翻過來，固定在大玻璃桌上，從背面進行多日，精細的修復工作：先部份潮濕，再一點點慢慢揭去 2 層舊托紙，再將最靠近畫心的一層托紙(最重要的舊命紙)用漿糊加上 30%的絲膠，貼回原處，因爲這張舊命紙沾有不少絹畫的顏色，必須就地貼回，保持原跡，與精神(此粗口絹畫可能是先托好染色紙再畫)。接著以類似的古絹來補殘缺，古紙補裂縫。之後再托上一層合宜的新命紙以加強拉力，跟著將整體從玻璃桌上取下，小心翻轉，使畫正面朝上，趁溼時，很輕易的將水油紙揭去，畫的原色沒有改變，也沒有留膜層。

傳統的固定絹畫的方法：是在畫的正面先用水油紙塗上澱粉漿糊或用石花菜，布海苔製成的稠液。問題是在修補完畢，除去水油紙時，畫正面尚留下餘液，甚至是一層不透明的薄膜，又得費心，費時，小心翼翼的把它清去，這時很容易將顏料帶掉，而造成難以彌補的損失。

最後在進行”不得避免的全色”工作時也極順手，不湮染。傳統的”全色”方法是在前先用骨膠加明礬來打底，缺點是膠發亮，或發暗，略改變原貌，易起黃圈印，明礬傷畫。絲膠與絹畫本同源，化學性相近。稀溶液有高滲透力，透明，易滲入絲纖維內隙，給予老化脆弱的絲纖維，新的膠性。乾燥後柔軟有彈性不僵硬。

在可揭去舊命紙的情況下，若遇到大困難時，可考慮採用一種特用於解除澱粉的酵素，來加速溶解，除去舊漿糊，此時若是以絲膠塗水油紙來固定絹本畫心，因爲絲膠是蛋白質非植物性澱粉，將不會溶解而影响到水油紙與畫面的粘合。如此類似的許多用途...，尚待文物維修人員與絲膠研發者，繼續合作改進。

## **Yun Tsong Liou**

Senior Researcher, Department of Agricultural Extension, Miaoli District Agricultural Improvement Station C.O.A., Miaoli, Taiwan, ROC

E-mail: [liuyc@mdais.gov.tw](mailto:liuyc@mdais.gov.tw)

劉雲聰. 碩士資深研究員, 於農業委員會, 苗栗農業改良場從事: 負責作物, 園藝改良. 多年研究蠶絲生產改良, 研發絲膠取得法, 並取得專利.

## **Hai-Yen Hua-Stroefel**

Head of The Hai-Yen Institute for Conservation of Works of Art

Karl-Kuntz Weg 9

D-68163 Mannheim Germany

E-mail: [hica@ivx.de](mailto:hica@ivx.de)

[www.hua-stroefel.de](http://www.hua-stroefel.de)

華海燕: 碩士留學瑞士, 美國. 1981 年於德國, 曼漢姆市成立東西文物修復中心. 二十年來, 享名國際, 客戶遍及歐亞美術館, 圖書館, 及國際知名私人收藏家. 修復中心環境優美, 佔地一仟平方公尺, 俱有中外傳統裝備及最新科學儀器及自創專業機器工具. 修復文物從西方中古羊皮書, 版畫, 水彩畫, 到前端藝術, 遠及古波斯, 印度. 東方中、日、韓等字畫、善本書. 亦為重點. 1998 1 研究項目. 發表多篇專業論文, 屢應邀演講, 授課.

## **Summary**

### **The Characteristics of Silk Sericin and Its Application as Adhesives**

A by-product of natural silk production is sericin which is the basic material of silk glue. In this article we describe the formation of sericin during the evolution of the silk worm and its recovery from the silk raw material. After description of the physical and chemical properties of sericin we derive possible applications of this natural glue. The advantageous application in the restoration of paper and textiles is explained by case studies. Silk glue is preferred for facing in restoration of silk paintings. There is no change in colour and it is easy to remove. The glue has a high degree of elasticity and may be used for strengthening of aged silk.

內容摘要,

1. 簡敘從蠶絲脫除取得絲膠之回收法, 及絲膠之組成與理化性質及其用途.
2. 以修復文天祥絹本畫像為例. 說明絲膠當作黏合劑的使用法.

## **五、參考文獻**

1. 小谷 修、朱良均、荒井三雄、平林 潔 1996 セリシン含有シルクウェブおよび平面繭における物性とセリシンの役割。日本蠶絲學會雜誌 65(4), 312-314.
2. 小松計一 1980a セリシンの化學と構造・絹絲の構造(北條舒正編) 信州大學纖維學部 pp. 379-415.
3. 小松計一 1980b セリシン研究最近の進歩。日本蠶絲學會雜誌 49(6), 457-465.
4. 片岡紘三 1977 セリシンの水溶性について。日本蠶絲學會雜誌 46(3), 227-230.

5. 王國財、王春真 1998 裱褙用糊劑對手工紙紙張保存性影響之研究。台灣林業科學 13(1), 1-10.
6. 平林 潔、安村作郎、佐藤幸夫、荒井三雄 1976a セリシンの熱的性質。日本蠶絲學會雜誌 45(5), 399-402.
7. 平林 潔、荒井三雄 1976b セリシンの力學的性質。日本蠶絲學會雜誌 45(6), 503-506.
8. 加藤弘 1987 絹纖維の加工技術とその應用。日本東京。纖維研究社 pp. 4-7.
9. 朱良均、姚菊明、李幼祿 1997 蠶絲蛋白質の氨基酸組成及其對人體的生理功能。中國蠶業 69, 42-44.
10. 朱良均、荒井三雄、平林潔 1996 セリシンのゾルーゲル轉移。日本蠶絲學會雜誌 65(4), 270-274
11. 竹下弘夫、須藤光正、倉田啓而、坂手 榮、松岡道南、重松 孟 1975 家蠶絹物質生成關與生物特性。日本蠶絲學會雜誌 44(1), 183-189.
12. 李林木、李泰宗 1995a 絲膠在文物藝品及耐久財方面之應用。未發表
13. 李林木、李泰宗 1995b 絲膠在紙布字畫裱褙方面運用。未發表
14. 青木一三、武内民男 1971 セリシンの熱的性質について。纖維加工 27(11), 486-497.
15. 音居 清、井出哲雄、山本修身 1989 絹精練廢液よりセリシンを回収する方法。公開特許公報(A) 平 1-16806.
16. 間 和夫 1990 わかりやすい絹の科學。日本 東京 文化出版局 pp. 6-13.
17. 秦 修 1987 セリシン加水分解物液組成物を配合いた化粧品。公開特許公報 (A) 昭 62-36308.
18. 塚田益裕、奈倉正宣、石川博 1985 絹セリシンの熱分解に及ばず微細構造の影響。日本蠶絲學會雜誌 54(1), 43-47.
19. 野村正和、山田幸英、近藤俊弘 1992 セリシン微粉体およびその製造法。公開特許公報(A) 平 4-202435.
20. 漆崎木夫 1982  $\beta$ 型セリシンの煮沸による構造變化。日本蠶絲學會雜誌 51(3), 193-197
21. 閩思佳、重松正矩 1996 繭層セリシンの溶解度と接著性に對する凍結の影響。日本蠶絲學會雜誌 65(2), 120-124.
22. 皆川 基 1981 絹の糸微細構造・絹の科學(皆川 基編) 日本 大阪 關西衣生活研究會 pp. 53-69.
23. 劉雲聰、李林木. 2000. 繭絲絲膠回收的方法. 中華民國專利公報「19」「12」:625~627.
24. Zhu, L. J., J. M. Yao, and Hirabayashi, K. 1995 Relationship between adhesive property of sericin protein and cocoon reelability. J. Seric. Sci. Jpn., 67(2), 129-133.
25. Zhu, L. J., Mitsuo, A., and Kiyoshi, H. 1995 Relationship between adhesive properties and structure of sericin in cocoon filaments. J. Seric. Sci. Jpn., 64, 420-426.
26. Zhu, L. J., Arai, S., and Hirabayashi, K. 1995 Gelation of silk sericin and physical properties of the gel. J. Seric. Sci. Jpn., 64, 415-419.