古代丝织品老化机理及其保护研究^{*}

周静洁, 林红, 陈宇岳

(苏州大学材料工程学院, 江苏 苏州 215021)

摘要: 阐述了古代丝织品的老化机理, 并指出丝织品的老化实质是蛋白质的降解过程。介绍了目前对丝织品进行人工老化研究的方法以及对化丝织品的研究手段; 综述了影响古代丝织品老化的因素及其保护方法。

关键词: 古代丝织品; 老化机理; 保护

中图分类号: G264.3

文献标识码: A

我国历史悠久, 考古发掘出的历史文物种类繁多, 其中丝织品是具有代表性的文物之一。汉唐时期著名的丝绸之路就是我国向外输出丝绸及传播加工技术的主要通道。最早发现的丝绸见证是1962年山西夏县西阴村出土的半个蚕茧。另外, 在黑龙江省城子村的男女合葬古墓、湖南长沙马王堆汉墓和湖北江陵战国楚墓等挖掘过程中都有大量丝织文物的发现。这些文物的发现, 对于了解我国古代纺织品技术及其起源、发展, 以及不同时期我国文化的发展状况都具有很重要的价值。因此, 对于这些珍贵历史文物如何进行有效保护, 已成为文物研究者的一项重要课题。

古代纺织品保护是一门综合交叉性的学科, 它涉及到纺织、化学、考古、生物、地理等多门学科。同时, 由于文物的文化价值极高, 可以用来研究测试的数量有限, 鉴于这一点, 现在也有学者采用对真丝进行人工老化的方法来模拟出土丝织品在地下的老化环境, 研究老化机理, 从而获得更多的信息, 为进一步研究作铺垫。

1 丝织品的老化机理研究

蚕丝的品种主要有桑蚕丝、柞蚕丝和蓖麻蚕丝, 用做纺织原料的大多为桑蚕丝。蚕丝属于天然蛋白质纤维, 主要由丝素和丝胶组成。丝素蛋白由18种氨基酸组成, 其中侧基较小的乙氨酸、丙氨酸和丝氨酸含量最多, 约占85%。它们按照一定的序列结构排列成较规整的链段位于丝素蛋白的晶区内形成肽链, 每条肽链之间又以氢键结合形成牢固的大分子结构。蚕丝丝素蛋白的结晶度为50%~60%, 分子链主要以水不溶性的 β -折叠结构存在^[1]。在非晶区, 除了有乙、丙、丝三种氨基酸外, 还有侧基较大的苯丙氨酸、酪氨酸和色氨酸, 结构比晶区松散, 因此当化学试剂进入纤维内部时, 首先在非晶区发生作用。

丝织品的损坏和老化主要是由光、热、化学、生物、机械破坏等因素造成, 从而引起形貌、手感、颜色、分子量和结晶度等发生变化。许多学者的研究指出, 丝绸的老化是许多因素综合作用的结果^[2], 但只有有效地把握单一环境下的老化机理, 才能更进一步地研究多种因素作用下的老化过程。目前普遍采用的人工老化方法主要有热老化、光老化、水解老化和土壤包埋。热老化方法一般采用将真丝放入鼓风对流烘箱内加热一定时间; 光老化指采用氙灯照射的方法; 水解老化是将样品浸泡于蒸馏水、NaOH水溶液或稀盐酸中处

^{*} 收稿日期: 2006-03-22

作者简介: 周静洁(1979-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为真丝纤维改性技术。

理^[3-4]; 土壤包埋是将丝织物放入湿冻的土壤环境中^[5]。研究表明真丝在光、热老化中均有失重现象, 随着老化时间的增加失重也随之增加, 但在热老化过程中的失重比光老化小, 由此说明各种老化机理存在着差异。热老化过程主要破坏链间的结合力并导致大分子的主链断裂, 因此失重较少, 失重部分主要是由于热氧化、热裂解产生的挥发性物质和少量可溶性物质。而在光老化过程中, 由于光氧化作用及光解作用, 造成主链肽键断裂, 会生成一定量的游离氨基酸及其他可溶性物质, 因此失重较多^[6]。

国外有研究者将真丝纤维埋于土壤中, 研究其生物降解性, 发现纤维表面有许多土壤微生物侵蚀的痕迹, 同时还发现一些微生物和土壤微粒残留在纤维的内部, 说明丝纤维受到侵蚀破坏后内部出现了微孔, 丝蛋白发生了老化降解^[7]。

另有研究者将真丝织物放于深海环境进行老化研究, 结果发现纤维表面覆盖有无机物和有机物, 纵向出现小纤维, 有裂缝和凹槽, 纤维直径增大, 但其化学结构并未改变, 这是由于在深海环境中无氧气存在、低温和无光线等^[8]。

2 老化丝织品的测试分析手段

丝织品的老化主要表现为重量、形貌、手感、颜色、分子量、结晶度和强度等的变化, 因此用于老化丝织品的测试方法主要有测定抗拉强度、色差和粘度以及氨基酸分析、SEM、红外光谱和热分析等^[9]。

丝织品老化的一个显著特征就是制品的机械强力下降, 因此通过强伸度测试来分析丝织品的老化程度是一种有效的方法。丝织物属于天然高分子材料, 当其老化时, 部分分子链断裂, 分子量下降, 而分子量的表征手段中粘度测定是常用的一种分析手段, 因此对于丝织品的老化亦可采用此种方法。丝织物中含有 18 种氨基酸, 在老化时氨基酸的含量会发生改变, 通过乙、丙、丝氨酸含量的增减情况可以得到丝织物老化程度的信息。因此, 在丝织物老化分析中, 氨基酸分析也是一种重要手段。丝织品在老化时, 其纤维的断面形态会发生变化, 通过 SEM 可以清楚观察到这一变化。同时, 结合红外光谱、DSC 等结构分析手段, 通过吸收峰的比例可得到老化程度的量化指标。张晓梅等人^[10]在这方面进行了一些研究探索, 得出了有意义的结论。

另外, 还有采用比色法研究丝绸老化^[11]。比色法是一种传统的分析方法, 主要用来测定试样中的微量成分, 其原理是利用有色溶液对可见光的吸收来进行定量测定。由于其灵敏度高, 设备简单, 因此仍是现在最重要的分析方法之一。

结合以上种种分析手段, 可以对人工老化丝织品以及古代丝织品文物进行分析, 获得其老化过程的各种信息, 剖析老化过程中的作用机理。

3 古代丝织品的保护

3.1 影响因素

出土的丝织品由于长期埋藏在地下, 受到各种因素的作用, 纤维发生不同程度的老化, 出土后又受到光和其他各因素的作用, 使其老化速度加快, 变得面目全非, 有些甚至严重脆化、粉化, 触之即成粉末, 给丝织文物的保护与研究带来了很大的困难。

对丝织品文物产生破坏作用的因素是多方面的, 如温度、湿度、光线以及空气中的有害气体及尘埃等, 另外还有虫和霉菌的作用, 如果修复不当, 人为因素也会造成破坏。诸多因素中, 温湿度的影响最为普遍也最为严重。温度过高会加速丝纤维的老化, 加速反应过程, 使纤维中原有的水分蒸发, 造成发脆; 同时, 温度升高还会给细菌的繁殖提供有利的环境。温度过低, 会使纤维中含有的水分产生结露现象, 造成内部结构的变化, 从而损害织物。

真丝纤维很容易吸湿,因此湿度的合理控制是保存环境的关键。湿度过高,会使丝纤维膨润,强度降低,也有利于细菌的繁殖。湿度过低,导致纤维内部水分蒸发,纤维容易收缩、变脆而遭到损坏。所以,王萍等提出一般丝织物保存环境的湿度不高于65%,同时应保持气流通畅^[12]。

丝纤维对光线作用很敏感,对光线中的紫外光部分耐光性更差。真丝织物长期暴露于光线作用下,纤维中的氢键和肽链会发生断裂,从而造成机械强度降低;另一方面,由于酪氨酸和色氨酸残基的氧化作用,会使丝织物泛黄。因此,当丝绸类文物保存于一定环境中时,避免光线直射和防紫外线处理是必需的。

空气中的污染物在一定湿度条件下会与丝织物发生反应,并产生霉菌,造成腐蚀破坏作用。灰尘长时间作用后会堆积于文物表面,造成污垢,影响文物的色泽、图案等外观效果,严重时也会损害织物内在性质,所以,应在无氧环境或充氮环境中进行文物保存。

总之,文物的损害是多种因素综合作用的结果,彼此之间互相影响。因此,怎样对丝织文物进行有效保护已成为有关研究者急待解决的问题。

3.2 保护方法

(1) 消毒。对于刚出土的丝织品文物,现普遍采用环氧乙烷混合气体熏蒸法对微生物及细菌进行杀菌消毒,环氧乙烷是杂环类气体,具有良好的扩散和穿透能力,混合二氧化碳等惰性气体后对各种细菌有很强的杀伤力^[13]。

(2) 清洗。丝织物由于长期埋在地下,受到霉菌、微生物以及棺液等各种因素的作用,其色彩、图案以及内部结构受到不同程度的破坏。出土后又将会在空气中进一步加快损害速度而影响到织物,因此清洗过程十分必要。首先用除尘工具将吸附于纺织品表面或内部的松散污染物去除,再用水和洗涤溶液或有机溶剂(如三氯甲烷)去除与丝织品文物表面粘结牢固或潜入纤维或织物内部的污染物,清洗过程需要用纱网对文物进行固定以免受伤。有研究表明丝织品文物在水中清洗时所受的损伤要大于在乙醇中的损伤⁹,由此用水清洗值得研究。在去除丝织物表面大部分附着物后,对于内部渗透物可以采用超声波清洗,破坏污物与被洗对象的结合力,使污垢脱落。清洗后的干燥必须用吸墨纸或毛巾轻轻吸干表面的水分,然后放阴凉处凉干。清洗过程不但有去除污染物的作用,而且还能使褶皱的织物变得平整。但是织物清洗时不能在溶剂中保留时间过长,因为时间过长有可能使污染物再次沉积,同时要用清水反复清洗,清洗过程应遵循的原则就是必须以保持文物的原有风貌为前提。

(3) 揭展。有些出土的丝织文物由于湿度、细菌等侵蚀粘连,板结在一起,因此对它们必须进行揭展。揭展方法有水蒸气蒸、自然回湿和使用化学剥离剂等,其目的都是为了提高古代丝织品的湿强度,便于揭取。西安文物保护中心的专家运用一整套化学方法,成功地对一批近千年的宋代丝绸进行了揭展,他们使用J-1揭展剂,将其喷涂在老化丝绸上,以消除丝绸层之间的相互粘连^[14]。揭展过程应尽可能控制对样品造成的损伤,且揭展剂应该很容易被去除,同时不对样品造成污染。

(4) 加固。丝织品的加固保护方法很多,物理方法有透明薄板夹衬法、传统裱托法、丝网加固技术,化学方法主要是利用高分子技术处理。透明薄板夹衬法是将丝织样品残片夹衬在两块玻璃或有机薄板玻璃中,用聚甲基丙烯酸甲酯溶液粘合封存。传统裱托法是采用中国传统的裱画技术对脆弱的古代纺织品进行裱托处理,处理后可使残破的样品相对完整,便于保管。丝网加固技术在丝网上喷涂热熔胶,将样品粘连在丝网上即可,加固后的样品依旧纹理清晰,不影响其本来的面貌。以上三种方法一般适用于经消毒清洗处理后的织物残片,而对于残破或缺不全的服饰可以采用针线加固的方法,它能最大程度地保持文物的历史原貌与艺术风格,而用于缝制的原料与色泽应尽可能与原样一致。国内研究者用这种方法对一批元代出土纺织品进行保护处理,得到了理想的效果,其外观基本恢复了原貌,且易于收藏、陈列^[15]。有机高分子材料也是用于古代丝织品保护的重要材料,具有耐水、耐腐蚀、高强度、加工性能优良等优点,因此受到文物保护者的青睐。对应用于丝织品保护的高分子材料应具备无色透明、耐光热、耐酸碱,同时必须具有可逆性、易去除的特点。天然高分子材料是人们进行修复时最先使用的,包括多糖、蛋白质及各种天然树脂,合成材料包括各种

合成树脂。

(5) 派拉纶技术。近年有一种新型的保护处理技术叫派拉纶(Parylene)技术。Parylene是由美国 Union Carbide Co. 公司开发的一种新型敷形涂层材料, 是一种对二甲苯聚合物。它具有化学惰性, 不溶于酸、碱和有机溶剂, 并能抗水解剥蚀。由这种技术形成的薄膜涂层能覆盖到丝织物的棱边和缝隙内。其表面呈疏水性, 对水汽和腐蚀性气体渗透性差, 热稳定性好, 在酸雾、霉菌、潮湿、腐蚀性等恶劣环境中有很好的隔离防护功能。实验表明, 经 Parylene 处理后的丝织物样品的物理和机械性能及防水、防酸碱、耐霉菌性能均有较大提高。但派拉纶对光氧化敏感, 受到光照时丝织物会黄变。经派拉纶—C 处理的丝织物明显变脆, 悬垂性降低, 且派拉纶处理是不可逆的^[16]。

(6) 抗紫外线保护。丝织文物由于长期埋葬于地下, 受阳光作用甚少, 出土后突然受到阳光紫外线的照射后破坏加剧, 因此防紫外线材料的研究变得颇为重要。王君龙等人^[17]研究出了一种新型防紫外线的材料, 它采用无机纳米复合技术, 利用溶胶—凝胶方法的分配交联和紫外线吸收剂的添加等工艺手段, 筛选光吸收剂与氧化钛等金属氧化物相互作用, 形成稳定、均匀、透明的光敏保护膜, 达到滤光和光吸收目的。湖北省博物馆采用微生物材料对出土的古丝绸进行加固保护取得成功, 处理后的样品不仅色泽不变, 而且抗拉强度也有所提高, 可以折叠、卷曲, 随意拿取而没有任何损伤。另外还有两种较为理想的古丝绸紫外线保护剂。一种是 UV—531, 即 2—羟基—4—正辛氧基二苯酮, 其作用原理是 UV—531 受辐照后产生的自由基能够与丝织品受辐照后产生的自由基相结合, 抑止了链增长反应, 从而起到保护作用。另一种是芦荟, 芦荟的化学成分主要是芦荟素类的蒽醌衍生物和芦荟类的苦味配糖物及树脂, 其作用原理是通过互变异构体的重排能量转换, 将有害的光能量转变成无害的热能而将紫外光吸收达到保护的^[18—19]。

(7) 其他。国外有研究人员用真空加热台对古代纺织品进行保护研究^[20]。这种技术使用了一种热活性粘胶, 对一面美国内战时期的破烂不堪的旗帜进行处理取得了成功。不过经测定, 这面旗帜是羊毛材质, 而且大多数用真空加热台保护处理的都是质地较粗的织物, 如果用于丝织品的保护是否同样可行, 值得思考。

4 结语

影响丝织品寿命的因素是多方面的, 织物保存的环境, 如温湿度、紫外线强度和空气条件等尤为重要。有些古代丝织品出土时还具有较好的机械强度和鲜艳的色彩, 但出土后外界因素的影响加速了其老化。文物保护工作者的使命就是研究如何调整外部因素使之达到最好的保存条件, 最大限度地延长丝织品文物的寿命。

参考文献

- [1] 李栋高, 蒋蕙钧. 丝绸材料学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 1994: 60—67.
- [2] Randall R Breeze. General effects of aging on textile[J]. J Am Inst Conserv, 1986, 25(1): 38—48.
- [3] 龚德才, 奚三彩, 孙淑云. 古代丝织品的劣化机理研究方法综述[J]. 考古与文物, 2002(3): 91—92.
- [4] 张孝绒. 人工老化模拟水解古代纺织品研究[J]. 文博, 1997(5): 95.
- [5] 张晓梅, 黄洁, 原思训. 丝织品在老化过程中及老化后在水、乙醇、丙酮中的失重行为[J]. 文物保护与考古研究, 2004, 2(1): 18.
- [6] Yoshio Ishiguro, Yaping Zhou, Fumiaki Tajima. Analysis of biodegradability of silk threads embedded in soil using image processing[C]. Proceedings, CISC—4, 2000: 109—110.
- [7] 张晓梅, 原思训. 丝织品老化程度检测方法探讨[J]. 文物保护与考古研究, 2003, 15(1): 36—37.
- [8] 张晓梅, 原思训. 扫描电子显微镜对老化丝织品的分析研究[J]. 电子纤维学报, 2003, 22(5): 447.
- [9] 张雪莲, 唐静娟, 郭时清. 利用比色法研究丝绸的老化[J]. 文物保护与考古研究, 1994, 6(2): 32.
- [10] 王萍. 西夏丝织品文物的保护与科学管理[J]. 宁夏大学学报, 1999, 3(21): 49—50.
- [11] 郭思洁. 环氧乙烷混合气体蒸熏消毒在文物保护上的应用[J]. 北方文物, 1997(1): 101—102.
- [12] 西安文物保护修复中心. 糟朽丝绸展剂研究[J]. 中国文化遗产, 2004(3): 73.

- [13] 宫艳君, 黄俐君. 隆化鸽子洞元代窖藏纺织品的加固修复[J]. 文物修复, 2003(4): 54—56.
- [14] 张晓梅, 原思训. 一种新型有机硅改性的丙烯酸树脂在加固糟朽丝织品中的应用[J]. 文物保护与考古科学, 2003, 15(2): 1—2.
- [15] 王君龙, 孙红梅, 祝宝林. 文物防紫外线保护新材料研究[J]. 渭南师范学院学报, 2004, 19(2): 28—29.
- [16] 李 玲. 古代丝绸的老化及其保护[J]. 江汉考古, 2002(2): 83—84.
- [17] 张雪莲, 陈士明, 唐静娟. 应用电子顺磁共振法研究丝织品的老化及其保护[J]. 文物保护与考古科学, 1998, 10(1): 34—35.
- [18] 李晓华. 用真空加热台保护纺织品的技术[J]. 东南文化, 2000(11): 124—125.

Study on Aging Mechanism and Protection of Ancient Silk Textile

ZHOU Jing-jie, LIN Hong, CHEN Yu-yue

(College of Material Engineering, Soochow University, Suzhou 215021, China)

Abstract: The paper illustrates the aging mechanism of ancient silk textile, and points out that the aging of silk is the degradation of protein in fact. The measures of study on artificial aging of silk textile mainly have heat aging, light aging, hydrolyze aging and embedding aging and so on, are introduced in the paper. Also the test method, factors and protection methods of aging silk textile are detailed.

Key words: ancient silk textile; aging mechanism; protection