

古代丝织品的加固保护

张雪莲

(山东省文物考古研究所 济南 250014)

唐静娟

(复旦大学 上海 200433)

摘要 介绍了一种通过保护材料与丝织品纤维之间的接枝共聚反应达到加固古代丝织品的方法。

实验结果表明,丝织品的抗老化性能得到了提高。

关键词 古代丝织品的加固 接枝法

对古代丝织品的加固保护,以往所采用的方法主要有两类:一种是织品的丝网加固法。其做法是在织品的两面结上丝网,将织品固定于其中,这样可防止脆弱丝织品的坏损掉落。另一种是应用某些材料对织品加以涂布,以达到增加其强度的作用。例如较早的时候是用松香,这是利用松香有较低的熔点,将熔化的松香涂于织品上,松香凝固后对织品有衬托加固作用。随着高分子合成材料的发展,有些高分子材料逐渐也被应用于织品的加固上。这样做的好处是它的确可使比较脆弱的织品得到衬托,并增加其强度,但不足之处是这类方法的加固往往使织品失去了其固有的物理特征,例如,会使织品变硬,手感较差;而且不能清洗,如果日后有沾污,清理起来比较麻烦;同时,对其质地的加固有时也难以达到预期的效果。另外,在织品继续老化的防范上,目前,还没有有效的方法。所以说对于古代脆弱织品的加固,至今还没有一个较为理想的方法,需要尽快寻找新的保护加固方法及材料。

本文介绍一种通过接枝反应对丝织品进行加固的方法,该方法是通过保护材料与织品纤维之间的接枝共聚作用使其增加强度。从测试结果看,效果良好,值得研究和探讨。

1 反应原理

接枝反应是50—60年代开始进行研究的^{[1][2]},近年来有些丝织品织造厂家用来对丝织品进行整理,其反应原理是将能改善材料性能的分子或基因结合到丝纤维上,而反应历程被认为是自由基型的,由引发剂引发的链锁反应。

其通式为:

链引发 $\text{SH} + \text{C}_e^{+4} \longrightarrow \text{络合物} \longrightarrow \text{S} \cdot + \text{C}_e^{3+} + \text{H}^+$

(式中,SH表示蚕丝,S·表示丝蛋白大分子自由基)假定 C_e^{+4} 为引发剂,M表示单体,则有

$\text{S} \cdot + \text{M} \longrightarrow \text{SM}_1 \cdot$

$\text{C}_e^{+4} + \text{M} \longrightarrow \text{M} \cdot + \text{C}_e^{+4} + \text{H}^+$

链增长 $\text{SM} \cdot + \text{M} \longrightarrow \text{SM}_2 \cdot$

$\text{SM}_{n-1} \cdot + \text{M} \longrightarrow \text{SM}_n \cdot$

$\text{SM}_{m-1} \cdot + \text{M} \longrightarrow \text{SM}_m \cdot$

链终止 $\text{SM}_n \cdot + \text{C}_e^{+4} \longrightarrow \text{接枝共聚物} + \text{C}_e^{+4} + \text{H}^+$

接枝率(%) = $(W - W_0) / W_0 \times 100\%$

上式中, W 为增重后的样品重量, W_0 为反应样品重量。

在已报道的研究和应用中,接枝率一般较低。我们试图经过改进,提高接枝率并使其具有加固保护作用。

通过接枝共聚反应,一是给丝纤维接上可增加强度,可提高抗老化性能的分子或基因,二是使线状纤维彼此间发生交联,增加织品的强度。

2 实验条件和方法

2.1 实验设备

真空干燥箱,蒸馏釜,反应釜,自动搅拌仪,温控器,烘箱,紫外装置,分析天平,YQ—E—T 型摆锤式抗张力试验机(四川),DCBD—1 型电子数字白度仪(温州),5BX 型红外光谱仪(美国 Nicole 公司),DSC92 差热分析仪(法国科梅夫),S—520 扫描电子显微镜(日立)。

表 1 经过处理与未经处理的丝条老化后强度的比较
Table 1 The strength of the treated and untreated silk when aged

辐照时间(天)	未经处理		经材料丙处理		经材料乙处理	
	F	$\overline{F}$	F	$\overline{F}$	F	$\overline{F}$
0	34.5	35.1	34.6	36.2	39.8	39.0
	34.5		36.2		39.0	
	35.5		37.7		38.2	
1	/	/	32.0	33.3	30.0	32.4
			33.3		33.0	
			34.5		34.2	
2	16.0	16.4	38.3	30.1	29.0	38.7
	16.2		28.1		29.0	
	16.9		33.8		28.0	
4	10.2	11.1	24.2	23.6	23.5	23.5
	13.0		23.5		24.0	
	10.0		23.0		23.2	
5	9.8	9.0				
	8.7					
	8.7					
6	10.5	8.9	20.0	20.2	19.0	18.4
	7.9		20.3		17.6	
	8.3		20.4		18.6	
7	7.4	7.8	/		/	
	7.6					
	8.3					
8	/	/	/		16.0	15.2
					14.7	
					15.0	

2.2 反应条件

单体材料为材料丙和材料乙,浓度为 0.1—0.4M;
引发剂为高价 离子(C_{60}^{+4}),浓度为 $4 \times 10^{-3}M$;温度为 30℃;酸度 PH = 3;溶剂是水;反应时间为 3h

2.3 加固方法

此方法的加固步骤如下:首先筛选出可应用的带有活性基团的单体材料。即这类材料具有可与纤维分子结构相匹配而反应的活性,也就是说能与丝纤维相互作用结合到纤维上去,同时它又具备抗老化,耐光,耐热等功能。第二是选择反应条件,即寻找适全反应进行的最佳外部环境,以外因促进内因反应的进行,从而以达到最理想的反应结果。
在反复实验的基础上,我们通过筛选接枝材料和改变反应条件,使接枝率达到了 10% 以上。
经过反应处理过的织品,从外观上看,色泽、手感都比较好。

3 结果分析

3.1 老化分析

3.1.1 强度变化 将经过加固与未经加固的样品进行紫外老化实验,紫外波长为 265nm)然后测其强度并进行比较的结果见表 1。
从表 1 可以看出,经过加固与未经加固的样品在强度上明显不同,强度平均增加值分别为 95% 和 78%,可见加固后样品的强度远远大于未经加固的。
老化后的丝条样品进行加固与未经加固的强度比较见表 2。从表 2 可以看出,经加固后的样品强度平均提高程度达 104%。

表 2 老化后丝条经过处理与未经处理的强度比较
Table 2 The strength of the treated and untreated silk when aged

副照时间(天)	未经处理		经过材料丙处理	
	F	$\overline{F}$	F	$\overline{F}$
2	20.0	19.3	33.6	31.6
	20.9		29.6	
	17		31.5	
4	12	10.83	23.3	24.5
	9		23.4	
	11.5		26.8	
6	9.2	9.1	22.3	22.3
	8.5		22.3	
	9.6		22.4	
8	7	8.3	18.4	18.6
	8.5		18.6	
	9.5		18.8	

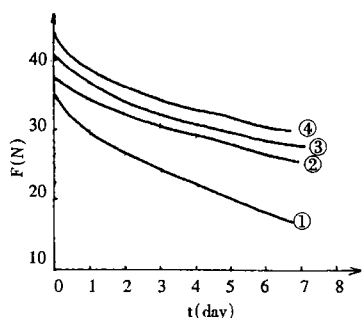


图 1 织品强度随加热时间的变化 ($T = 120^{\circ}\text{C}$)

① 未经加固处理; ② 经材料丙处理 (浓度 0.2M, 反应温度 40°C); ③ 经材料丙处理 (浓度 0.2M, 反应温度 30°C); ④ 经材料乙丙处理 (乙 0.1M, 丙 0.1M)。

Fig. 1 Strength changing of silk slip with heating time ($T = 120^{\circ}\text{C}$)

① untreated; ② treated by material A (0.2M, 40°C); ③ treated by material A (0.2, 30°C); ④ treated by material A (0.1) and material E (0.1M)

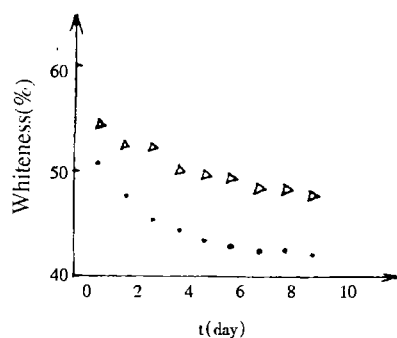


图 2 织品白度随辐照时间的变化。· 未经加固处理的织品; Δ 经过材料乙处理过的织品 (浓度 0.2M)。

Fig. 2 Whiteness changing of silk slip with uv irradiation time. · un-treated; Δ treated by material E (0.2M)

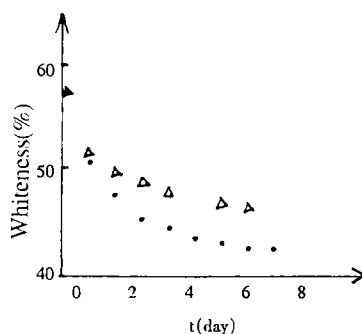


图 3 织品白度随辐照时间的变化。· 未经加固处理的织品; Δ 经过材料丙处理过的织品 (浓度 0.4M)。

Fig. 3 Whiteness changing of silk slip with uv irradiation time. · un-treated; Δ treated by material A (0.4M)

3.2 扫描电子显微分析

通过激发二次电子成像,使分辨率大幅度提高的扫描电子显微镜,能让我们了解细小纤维的形貌变化。图(6)(7)为经过加固处理与未经加固处理的纤维形貌图像。从图中可以看出,纤维经过加固后增加了新的部分并且有复联。

3.3 红外吸收光谱分析

红外吸收光谱是通过分子中原子或基团间键的振动吸收能量的情况来反映分子结构的。

另外,也做了热老化的强度测试,见图 1,从图 1 可以看出,加固的效果明显,强度平均提高程度分别为 26%、31% 和 39%。

3.1.2 白度的变化 白度是反映织品颜色变化的一个物理量。经过加固处理过的织品抗老化褪色的性能如何呢? 图(2)图(3)是经过加固处理的丝条与未经加固处理的丝条老化白度变化的比较。从图中可以看出前者的白度变化明显小于后者。白度变化率平均减小 12.7% 和 5%。这说明织品经过加固处理后,不但在强度上有所改善,而且对于织品的颜色保护方面也有效果。

3.1.3 拉伸率的变化 拉伸率反映的是织品纤维的弹性物理性能。将经过保护处理与未经处理过的织品老化后的拉伸率进行比较,结果见图(4)(5),从图 4、图 5 可以看出,经处理过的织品拉伸率平均提高 51%、122% 和 51%。可见经过处理的织品的拉伸率的变化小于未经处理过的丝品,即经过处理后,织品在拉伸率方面的抗老化性能也有了提高。

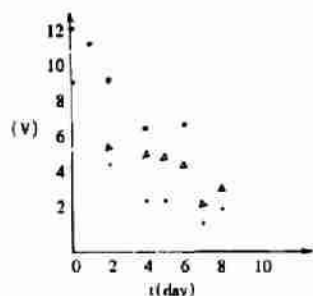


图4 经过处理与未经处理的织品的拉伸率随辐照时间变化的比较。· 未经处理的织品的拉伸率;△ 经过材料丙处理的织品的拉伸率(丙 0.2);○ 经过材料丙处理的织品的拉伸率(丙 0.4)。

Fig. 4 Elongation rate changing of silk slip with uv irradiation time. · un - treated; △ Treated by material A (0.2M); ○ Treated by materid A (0.4M)。



图6 未经过处理的织品的扫描电镜图像

Fig. 6 Scanning electron micrograph picture of silk slip un - treated.

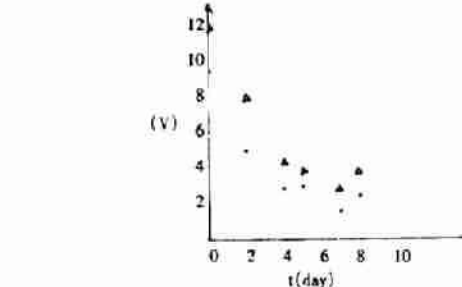


图5 经过处理与未经处理的织品的拉伸率随辐照时间的变化比较。· 未经处理的织品的拉伸率;△ 经过材料乙处理的织品的拉伸率(浓度 0.2M)。

Fig. 5 Elongation rate changing of silk slip with irradiation time. · un - treated; △ treated by material E(0.2M)。

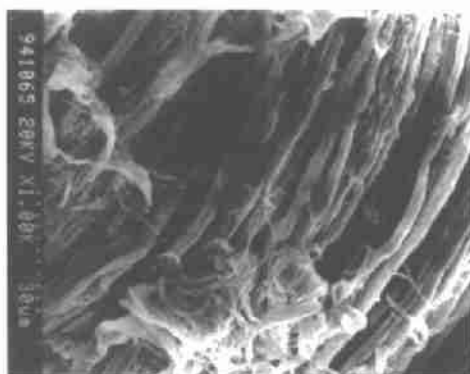


图7 经过处理的织品的扫描电镜图像(材料丙)

Fig. 7 Scanning electron micrograph picture of silk slip trented by materid A.

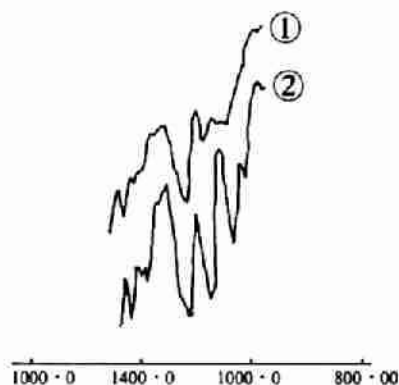


图8 织品的红外吸收谱。①未经加固的织品;②经过材料乙加固的织品(浓度 0.2M)。

Fig. 8 Infra - red absorption spectra of silk slip. ① un - treated; ② treated by material E(0.2M)。

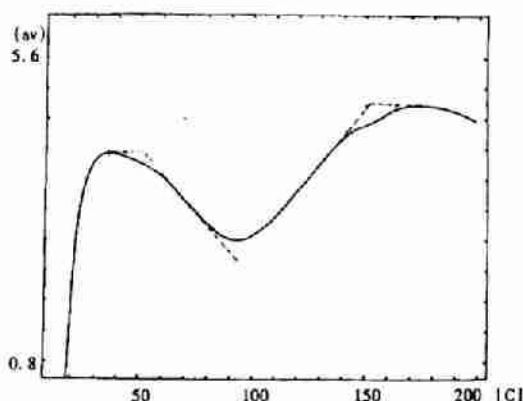


图9 未经过处理的织品的差热分析图谱

Fig. 9 Differential thermal analysis diagram of silk slip un - treated

从红外光谱图(8)上可以看出,在 $1075-1025\text{cm}^{-1}$ 处有明显的 C—O—C 键吸收峰,而原先的丝蛋白中不存在这个键,这就证明了织品上有接枝产物。

3.4 差热分析

差热分析是通过材料的玻璃化温度的变化来反映结构或组成的变化。从所得到的差热分析图中可获知,织品的玻璃化温度得到了提高。提高值分别为 1.87°C 和 9.21°C 。从而证明了织品的组成发生了变化。见图(9)一(11)。

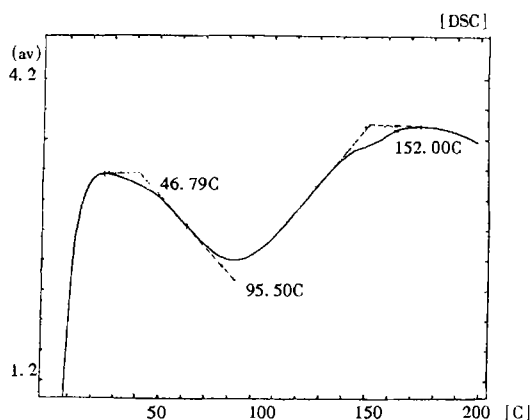


图 10 经过材料乙处理过的织品的差热分析图(浓度 0.2M)

Fig. 10 Differential thermal analysis diagram of silk slip treated by material E(0.2M)

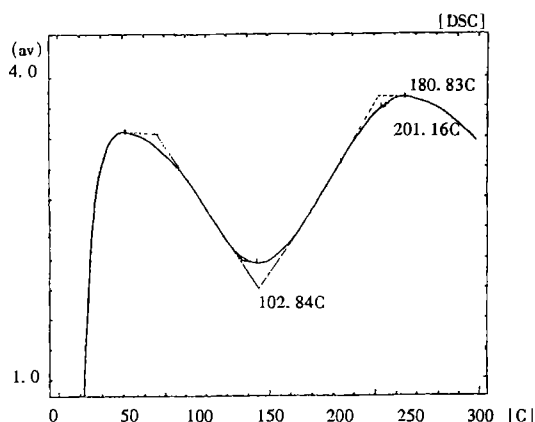


图 11 经材料丙处理过的织品的差的热分析谱(浓度 0.4M)

Fig. 11 Differential thermal analysis diagram of silk slip treated by material A(0.04M)

4 应用

古代织品的来源主要有两类,一是传世的,二是出土的。由于传世品所处的温湿度条件比较适宜较少暴露于强光下,处于相对稳定的环境中,因此织品的老化速度缓慢一些。而出土织品,由于长期处于地下,温度、湿度,土壤盐碱度等各种条件都相对较差,所以织品易受损害。加之出土之后,环境有了很大改变,原来在地下保持相对平衡的条件突然一下变得不平衡了,这更加剧了织品的损坏。因此,出土织品的状况较同时代传世品的受损程度严重得多。在考古工地经常遇到的现象是,人们在刚刚打开棺椁时见到的那种质地优美、色彩艳丽的丝织物经不长一段时间后,就会变得面目全非,不仅颜色褪掉,而且质地也迅速地炭化。所以,有经验的考古发掘人员在发掘出丝织品后会及时地将其置于合适的温湿度环境中,并绝对避光保存。但由于没有从根本上解决问题,经较长一段时间后,丝织品还会变得破损。为了使织品不致于全部破碎掉,现在较多的采用将有加固作用的材料涂布于织品上。日本有的博物馆是将织品浇铸上有机玻璃,这样虽具有加固作用,但织品变得硬而脆,而且在防止继续老化方面也不是很有效。

从前面的测试结果可以看出,接枝加固方法对于织品的抗老化和加固有明显的效果,而且手感和外观较好。我们用此方法对古样品进行了保护处理。

进行保护处理的古样品共有 3 片。其中 2 片是清代传世品,距今有 100 多年的历史。颜色为亮兰色和橙色。经分析,其中兰色的是由合成染料所染。还有一片是明代的出土织品,棕色距今两百多年。实验所用仪器设备同前,单体材料为材料丙浓度为 0.3M,反应温度为 28°C ,其余条件同前。主要操作步骤为:

①将织品用蒸馏水稍稍浸洗;②配适量的接枝反应液,其单体浓度,引发剂浓度,温度等调试到要求的范围,然后充入氮气,15min后将织品置入其中。反应期间注意温度控制和氮气流速控制。经一定的反应时间后将织品取出,清洗,晾干。

接枝处理后兰色、橙色、棕色

三片样品的接枝率分别为:10.4%、37.7%和29.3%。

通过控制反应条件,可使古样品达到理想的接枝率。经过这样处理的样品,重量有些增加,但质感较好,而且可以清洗。这样方便了保管和保存。见图(12)(13)。

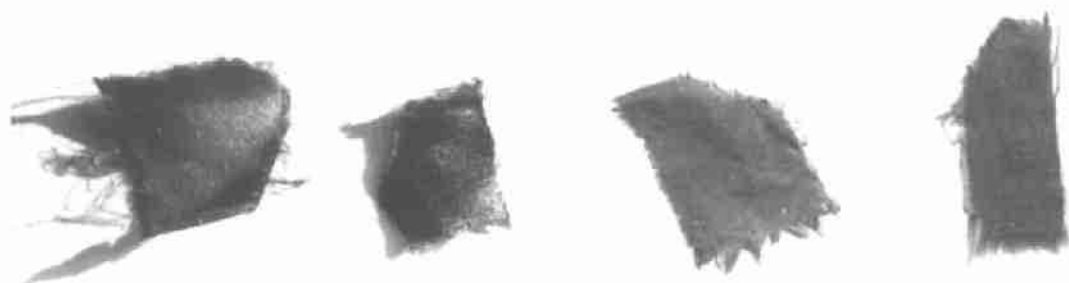


图12 古样品,清代,兰色(左,用材料丙加固,右,未加固)

Fig. 12 Ancient samples the Qing dynasty, blue (left, treated by material A, right untreated)

图13 古样品,清代,橙色(左,用材料丙加固,右,未加固)

Fig. 13 Ancient samples, the Qing dynasty, orange (left, treated by material A, right untreated)

由上述结果可以看出,接枝共聚反应保护方法与以往方法相比,最根本的不同之处是通过织品纤维与保护材料之间的反应达到加固的目的,而不是仅在织品表面进行涂布。这一方法不仅消除了以往表面涂布等方法所引起的脆性,手感不好,不能清洗等不足,而且使织品本身的抗老化性能得到了提高。这是以往的方法所难以实现的。

实验结果表明,通过接枝加固的途径,使古代脆弱纺织品接上具有加固保护性能的分子或基团,改善其保存状态,从而达到对古代脆弱纺织品的加固保护。确为值得探讨之路,并有其发展前景。

参 考 文 献

- 1 V. S. Ananthasayan, M. Santappa. Journal of Applied Polymer Science, 9(1965):2437
- 2 Jerome Saldick. Journal of Polymer Science, XIX(1956): 73

Reinforcing and preserving of ancient silk fabrics

Zhang Xuelian

(Shandong Province Archaeological Institute, Jinan 250012)

Tang Jing Juan

(Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract

This paper tries to brief a new approach of reinforcing and preserving of ancient silk fabrics by grafting react on. Different from traditional methods, in this way fabrics receive reinforcement by reacting between material and silk fibre. It can been seen from experiment that by grafting the fabrics' ageing - resistibility has also been improved.

Keywords Grafting Ancient silk fabrics reinforcing

1996 - 09 - 04 收到

1997 - 02 - 16 修回