

古代丝织物老化特征的研究综述

唐一凡 王 钟 王国和

(苏州大学, 苏州 215000)

摘要: 我国历史悠久, 拥有数量庞大的丝织品文物。但受到外部环境、材料自身等因素的影响, 丝织品文物的外观、内在均发生了不同程度的改变, 造成了丝织品文物的老化, 影响了丝织品的保护和再现。目前, 可以通过丝织品文物的外观形貌、内部结构、化学成分老化特征进行表征, 判定丝织品的老化程度。通过对老化特征测定的研究, 我们能够更好的保护并再现丝织品文物, 让人们更加生动的领略古代文明之灿烂, 以及为更好的传承中国传统文化奠定坚实的基础。

关键词: 丝织物; 老化; 外观形貌; 内部结构; 化学成分

中图分类号: J523

文献标志码: B

文章编号: 1003-9910(2020)06-16-03

我国是世界闻名的丝绸古国, 历年来出土的保存完好的绢、纱、罗、绮、锦、麻等丝麻纺织品为我们打开了地下“丝绸宝库”的大门。然而, 因为受到外部环境等因素的影响, 许多丝织品文物发生了不同程度的老化^[1-2], 部分甚至遭到了不可逆转的破坏^[3], 为更好的保护这些前人留给我们的珍贵的织物, 需要了解老化丝织物的特征、原理, 据此对当时社会环境、人文景观进行更为深入、更加全面的了解。

1 外观外观形貌老化特征的研究现状

对于丝织物而言, 不理想的外部环境在很短的时间内即可使其外观形貌发生变化, 而古代丝织物因长期受到各种因素造成的老化作用, 其外观形貌产生了巨大的变化。目前, 我们可以借助测试仪器对这些变化进行观察分析, 判断其老化程度, 从而了解织物的状态以及其他相关信息。常用的检测方法有场发射扫描电镜检测法、分光测色法等。

场发射扫描电镜的电子束直径很小, 故而其具有很高的亮度, 图像解析度也十分优秀, 因场发射扫

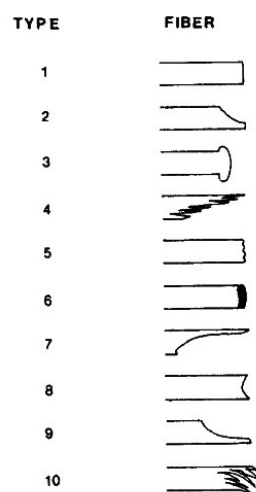


图 1^[5] Hearle 所分的十种断口类型

描电镜的分辨率很高, 可以用来观察老化丝织物表面受损处的情况, 如: 纤维断口、裂隙、截面的形状等。在国内, 张晓梅与原思训在利用场发射扫描电镜对不同地区出土的丝织物与不同老化方法处理的丝织物进行观察对比后, 发现大部分纤维断口、裂隙的形状符合 Hearle 的研究, 同时, 还观察到一些不同

种类的断口、裂隙,据此可以初步判定纤维老化的程度,并对老化原因进行分析。^[4]国外对此也展开了一些研究,布目顺郎针对日本历史上不同年代的蚕丝截面积与其对应时代的纺织技术的情况进行分析后,发现蚕丝截面积及其完整度与所处时代有很大关系,且随着养蚕技术与纺织技术的进步,整体呈现逐渐增大的趋势。^[6-7]

分光测色法以白标准的反射能量为基准,对比光照在积分球内形成漫反射的白光被老化丝织物吸收、色散后进行分光的光能,来判断老化丝织物的分光反射率,从而得到该丝织物的色度值。宋肇棠等通过对比经过人工老化处理的丝织物氨基酸含量及黄度值发现,丝织物中酪氨酸与色氨酸含量的降低程度与丝织物黄度值的增加量之间呈正相关,故而能够初步判定这两种氨基酸会在老化作用下生成黄色物质,从而使丝织物外观泛黄。^[8]

2 内部结构老化特征的研究现状

与短时间内即可发生变化的外观形貌不同,古代丝织物内部结构发生的改变往往不那么直观,但经过长时间的外部环境、材料自身等因素造成的老化作用,其内部结构也有一定的改变,我们可以借助测试仪器对这些变化进行测定分析,根据其内部结构的改变,判断其老化程度,从而了解织物的状态以及其他相关信息。常用的检测方法有红外光谱法、X射线粉末衍射法、X射线光电子能谱法等。

不同物质吸收红外射线的波长有所不同,红外光谱仪能够根据,由光源发出的几经反射后经过样品形成的透射光谱,判断该老化丝织物中所含化学基团,通过与未老化丝织物的对比,即可发现老化丝织物内部结构发生的改变。Koperska, M.等利用红外光谱对经过热老化处理的丝织物进行分析研究,发现丝织物的氧化程度可以由代表氧化后形成的羧基、醛基与酮基数目表示,降解程度可以由代表水解后形成的羧基与氨基数目的积分比值反映。^[9]同时,证实了丝织物经老化后会发​​生结晶度变化,可以由红外光谱中分峰拟合的峰面积比值体现。

因X射线通过不同的原子时,其发生的散射会

相互干涉,在一定方向出现强X射线衍射,故而X射线粉末衍射仪能够根据X射线经过样品后产生的衍射花样来判断老化丝织物内部结晶状态,从而了解其老化程度。Mei-Ying Li等人利用X射线粉末衍射仪对不同年代的古代丝织物和不同人工老化方法处理得到的丝织物进行分析研究,发现老化丝织物的结晶度在老化初期会有所上升,后趋于稳定,最后持续下降,最终结晶度低于初始值。^[10]张聚华等发现不同pH值条件会影响内部各种结构的占比。通常,我们会将红外光谱仪与X射线粉末衍射仪的结果联合分析,以便更好的理解古代丝织物内部结构发生的变化。^[11]

X射线光电子能谱法可以根据经X射线射入后,具有不同动能的电子跃迁程度来判断老化丝织物内部所含元素的种类。R.J.Koestler等人利用XPS能谱对跨时代的13件古代丝织品进行研究分析,发现可以通过丝织物中铁元素、铝元素与硫元素的比例,来初步判定样品中是否在染色工艺中使用了媒染剂。^[12]

3 化学成分老化特征的研究现状

物质化学成分的变化需要一个较长的过程,而古代丝织物属于天然蛋白质织物,其经过外界环境等因素的老化作用后,因为各种氨基酸在外部条件下的稳定性不同,其内部氨基酸含量、物质化学成分也会发生较大的改变。借助测试仪器对这些变化进行测定分析,了解织物的状态以及其他信息。常用的测试方法有氨基酸分析法、热分析法等。

氨基酸分析法借助茚三酮与经阳离子交换色谱分离出的单个氨基酸发生反应,对不同种类的氨基酸进行依次吸附,其生成的物质颜色可利用分光光度计来检测,通过对比标准样与检测样的洗脱面积即可得知不同氨基酸的含量。贾丽玲通过对老化丝织物中氨基酸含量变化的分析,发现酪氨酸对光老化的表征状况较好,但酪氨酸对水解老化丝织物的表征状况不如天门冬氨酸的效果好。^[13]Mary A. Becker等发现在其他条件相同时,经过完全脱胶处理的蚕丝劣化程度高于不完全脱胶的蚕丝。^[14]马珍

珍等通过对光热老化十年的蛋白胶料的变化进行分析,发现光热老化十年的蛋白胶料中的 Ile, Asp, Glu, Ser, Met, Lys, Hyp(尤其是属于芳香族的 Phe、Tyr)含量降低,而 Val, Leu, Ala, Gly, Pro 含量随之升高。^[15]

热分析法根据待测样品在不同温度下质量的变化,待测样品和标准样的温差与时间的关系,来体现不同待测样品分解状态的差异。张晓梅与原思训利用 TGA-DTA 对不同人工老化方法处理得到的丝织品进行研究分析后,发现光老化与热老化会导致丝织物起始分解温度上升,而热老化则会导致丝织物起始分解温度下降。^[16]

4 小结

目前,我们可以根据上述测试仪器从外观形貌、内部结构、化学成分等方面来研究老化丝织物。通过现有的这些技术手段,我们可以分析老化丝织物的状态,研究其老化的原因,从而为更好的保护这些珍贵的、不可再生的织物打下良好的基础。随着科技的进步,希望未来也能够有更加先进的测试方法与手段,为老化丝织物保护与传承事业作出更高的贡献。

参考文献:

- [1] 郝俊琦.前期准备在纺织品文物保护修复中的影响分析[J].文物鉴定与鉴赏,2020,(6):84-85.
- [2] 侯鲜婷.馆藏纺织品文物预防性保护的可行性方案探讨[J].文博,2019,(1):88-93.
- [3] 吴玥,魏彦飞,王玥,等.TGase/SC加固技术在脆弱丝织品文物加固中的应用[J].文物保护与考古科学,2019,31(6):12-18.
- [4] 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].电子显微学报,2003,22(5):443-448.
- [5] Hearle J W S, Lomas B, Clarke I E. Fracture, fatigue

and wear of fiber[C]. Present at the Conference of Hellenic Cotton Board, Athens, Greece, 1979.

- [6] 布目顺郎.目で見る纤维の考古学.染织生活社[M], 1992:92-95.
- [7] 布目顺郎.茧丝纤维及平纹织物历史的演变[J].丝绸史研究,1986(1):42-45.
- [8] 宋肇棠,徐谷良.真丝绸泛黄机理的研究[J].苏州丝绸工学院学报,1991,11(3):58-65.
- [9] Koperska M A, Pawcenis D, Bagniuk J, et al. Degradation markers of fibroin in silk through infrared spectroscopy[J]. Polymer degradation and stability, 2014, 105: 185-196.
- [10] Mei-Ying Li, Yang Zhao, Tong Tong, et al. Study of the degradation mechanism of Chinese historic silk (Bombyx mori) for the purpose of conservation[J]. Polym Degrad Stabil, 2013, 98(3): 727-35.
- [11] 张聚华,傅吉全,李秀艳.柞蚕丝织物酸碱条件下水解老化过程的结构分析[J].北京服装学院学报(自然科学版),2010,30(2):48-53.
- [12] R.J.Koestler, N.Indictor and R.Shery.The Detection of Metallic Mordants by Energy Dispersive X-Ray Spectrometry: Part II. Historical Silk Textiles.1985, 24(2):110-115.
- [13] 贾丽玲.基于氨基酸的蚕丝织品劣化程度评估研究[D].浙江:浙江理工大学,2015.
- [14] Becker M A, Willman P, Tuross N C. The U.S. First Ladies Gowns: a Biochemical Study of Silk Preservation[J]. Journal of American Institute of Conservation, 1995, 34(2): 141-152.
- [15] 马珍珍,王丽琴, Vaclav Pitthard.光热老化对常见彩绘文物蛋白胶料GC-MS鉴定分析影响的研究[J].西北大学学报(自然科学版),2020,50(4):595-605.
- [16] 张晓梅,原思训.丝织品老化程度检测方法讨论[J].文物保护与考古学,2003, 15(1):31-37.