

文章编号: 0253-9721(2011)08-0067-05

蚕丝织物上茜草染料的光老化

张殿波¹, 赵 丰², 刘 剑², 周 旻², 曹晓晔¹, 张 敬¹,
吴子婴¹, 彭志勤¹, 胡智文¹

(1. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018;

2. 中国丝绸博物馆, 浙江 杭州 310002)

摘 要 模拟茜草染色丝绸文物在展览时的自然光老化过程, 设计了一套系统的光老化实验。采用荧光紫外灯、卤素灯和白光 LED 灯, 对自制茜草染色样品进行光老化实验, 得到 3 种照明条件下染料的褪色规律曲线, 并用高效液相色谱对光老化的内在规律和机制进行更进一步的分析。结果表明: 紫外辐射对茜草染料破坏较严重; 卤素灯照明下染料褪色速率稍慢于 LED 灯; 陕西茜草的主要色素成分经鉴定为茜紫素, 其峰面积的变化规律与光老化程度具有较好的对应关系。

关键词 茜草; 丝绸文物; 光老化; 液相色谱分析

中图分类号: TS 193.21

文献标志码: A

Light aging of madder on silk

ZHANG Dianbo¹, ZHAO Feng², LIU Jian², ZHOU Yang², CAO Xiaoye¹, ZHANG Jing¹,
WU Ziyi¹, PENG Zhiqin¹, HU Zhiwen¹

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China; 2. China National Silk Museum, Hangzhou, Zhejiang 310002, China)

Abstract To simulate the natural light-aging process of the madder on silk during cultural relics exhibition, a series of systematic tests were carried out. Fluorescent UV lamp, halogen lamp and white LED were chosen in the light aging experiments. Three kinds of fading curves were gained under irradiation of different lamps, and HPLC was used to analyze the internal rule and mechanism of the light aging of madder. The results indicated that madder was destroyed seriously under the irradiation of UV light; madder faded a little slower under the irradiation of halogen lamp than LED lamp. Identification test shows that purpurin is the main coloring matter in madder from Shaanxi, and the change of its area of peak in HPLC can well reflect the degree of light aging.

Key words madder; silk cultural relics; light aging; HPLC

茜草是一种历史悠久的植物染料, 古时称茹蘼、地血, 早在商周的时候就已经是主要的红色染料。丝绸经茜草染色后可以得到非常漂亮的红色, 在历代文献中也有诸多记载。茜草是一种媒染染料, 色素成分是蒽醌类衍生物, 主要有茜素、茜紫素、伪茜紫素等, 经套染后可以得到从浅红到深红等不同色

调。在出土的大量的丝织品文物中, 茜草染色占了相当大的比重, 但这些出土的文物在地下埋藏多年, 已经发了相当程度的糟朽。在展览过程中, 博物馆光源和日光都会对其造成无法修复的损伤, 因此研究茜草染料的光老化规律具有非常重要的意义。

为保护这些珍贵茜草染色文物, 本文实验首先

收稿日期: 2010-08-20 修回日期: 2010-12-11

基金项目: 浙江省文物保护基金项目((2009)286)

作者简介: 张殿波(1986—), 男, 硕士生。研究方向为丝绸文物展品的光照环境。胡智文, 通信作者, E-mail: huzhiwen@163.com。

研究了古代的茜草染色工艺,并实现了工艺重现,得到了茜草染色的现代蚕丝织物;其次设计了一系列光老化实验,用博物馆常用卤素灯和目前有可能用于博物馆照明的 LED 灯对丝绸文物在展览时的自然光老化过程进行模拟,并用荧光紫外灯进行加速光老化实验。由此得到了茜草在以上 3 种光源下的光老化褪色曲线,并采用各种表征手段对其老化内部规律进行分析,以期能为蚕丝织物展品的照明提供一定的理论支持。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

蚕丝电力纺,购自浙江米赛丝绸有限公司;茜草,产地为陕西;明矾、碳酸钠、醋酸、氢氧化钠等均为分析纯;PHS-3C 型酸度计(上海理达仪器厂);SC-80 型色差计(北京康光仪器厂);日本岛津高效液相色谱仪(LC-20A,SPD-M20A DAD 二极管阵列检测器);飞利浦晒版柔性灯(365 nm,PL-L,36 W);MR16 卤素灯(雷士照明有限公司,12 V,30 W);LED 灯(广东中山好来灯数码灯饰厂,10 W)。

1.2 实验方法

1.2.1 丝织品染色

将 50 g 茜草洗净,放入桶中以清水浸泡 1 夜,使茜草中的黄色素溶解在清水中,次日将浸泡的黄水倒出,以清水洗净,然后加入适量去离子水,并加入体积分数为 0.1% 的醋酸,于不锈钢锅中萃取色素,萃取时间为 0.5 h,可萃取 3~4 次。

萃取后的染液经细过滤后调和在一起做染浴,并加入适量碳酸钾将染浴调至中性。将待染蚕丝织物浸水,拧干后放入染浴中升温染色,煮染时间为染浴沸腾后 0.5 h。取出丝绸,拧干后用明矾媒染 0.5 h,然后取出水洗、晾干^[2]。

1.2.2 紫外加速老化实验

自搭建紫外老化设备,箱顶置 5 盏紫外灯,控制温度 25 ℃。样品台的高度与灯垂直距离为 30 cm。将染色后的蚕丝织物裁剪成 4 cm × 8 cm 的样条,按顺序放到样品台上,1 h 轮换 1 次布条样品的位置,以确保各布条光照的均匀性。每 5 h 取出 1 块布条放入盒内避光保存,其余继续进行照射。待 250 h 紫外老化结束后,将布条全部取出,进行后续测试^[3]。

1.2.3 卤素灯老化实验

自制光老化设备,箱顶 8 只卤素灯,分 2 排平行

排列,每排 4 盏,控制温度为 25 ℃,照度经测定为 1 250 lx。将染色后的蚕丝织物裁剪成 4 cm × 8 cm 的布条,按顺序放到样品台上,调节样品台的高度,使其与灯中心距为 100 cm,打开卤素灯,待光照稳定后,将裁剪好的蚕丝织物布条放到样品台上,每 24 h 轮换 1 次布条的位置,以确保每块布条受到的照度稳定均匀。每 5 d 取出 1 块,放入盒内避光保存。120 d 后卤素灯老化结束。

1.2.4 LED 灯老化实验

自制光老化设备,箱顶平行排列 4 只 LED 灯,控制温度为 25 ℃,照度经测定为 1 250 lx。实验步骤同卤素灯老化^[4]。

1.2.5 蚕丝织物试样色差的测定

色差是染色织物光老化最直观的表现,本实验参照 GB/T 8426—1998《纺织品色牢度试验》设计光老化实验,采用 SC-80 型全自动色差计对老化后的蚕丝织物样品进行色差测试。色差评定采用 CIE1976 $L^* a^* b^*$ 色差式。

$$\Delta E_{\text{CIELAB}} = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

式中: ΔL^* 为测量值与目标值亮度差; Δa^* 为测量值与目标值红绿差; Δb^* 为测量值与目标值黄蓝差。

1.2.6 扫描电镜观察

采用日本 JEOL 的 JSM 25610LV 电子扫描显微镜观察经 3 种老化方式后蚕丝织物表面染料的变化现象,测试电压为 5 kV。

1.2.7 高效液相色谱测试

色谱测试采用日本岛津高效液相色谱仪。色谱柱为 Inertsil ODS-3 (4.6 nm × 250 nm, 5 μm)。流动相 A 为 2.5% 甲酸水溶液,流动相 B 为乙腈,洗脱程序如表 1 所示;流速为 0.6 mL/min;进样量为 10 μL;紫外检测波段为 254 nm;柱温为 35 ℃。

表 1 高效液相色谱线性梯度洗脱程序

Tab.1 HPLC gradient system, all changes are linear

时间/min	A 组分体积分数/%	B 组分体积分数/%
0	5	95
2.0	5	95
30.0	60	40
35.0	100	0
45.0	100	0
45.5	5	95
55.0	5	95

织物上染料的萃取采用如下方法:将一定量的纱线样品置于开口试管中,加入 300 μL 的 DMSO/HCl(体积比为 20:1),于 105 ℃ 加热 10 min,取出,在流动水中迅速冷却,用 45 μm 针孔过滤头过滤,将过

滤后的萃取液在氮吹仪中干燥,然后加入1 mL DMSO,注入色谱仪中分析测试^[5]。

2 实验结果与分析

2.1 色差分析

图1示出茜草染色织物的紫外光老化色差图。可以看出,在紫外线的照射作用下,染色织物褪色速度较快,到200 h后基本达到平衡。茜草是一种媒染染料,以范德华力、氢键对纤维上染。茜草对蚕丝织物的吸附符合 Nernst 吸附模型^[6],即染料在织物中的含量与在染浴中的质量浓度分配为一个常数,染料进入丝纤维无定型区形成透染。在光老化的初期,分布于表面的染料易受光照破坏,因此褪色速度快。而到老化末期,发生变化的是内部的染料,所以褪色速度渐缓^[6-7]。

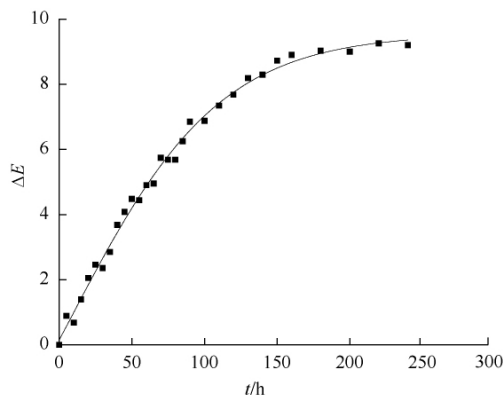


图1 茜草染色织物紫外光老化色差变化曲线
Fig.1 Curves of color difference of fabric dyed by madder in UV light aging

图2示出茜草染色织物常规光老化色差变化曲线。可以看出,在卤素灯和LED灯老化的初始阶段,织物的颜色并没有变化,在12 d以后颜色才开始变化,存在1个明显的光诱导期,该点曝光总量为360 000 lx,在诱导期内光能正在被吸收,但因为染料聚集状态和结构等的不规则性承担了光辐射的能量^[8],从而使染料免于光老化。所以在前12 d内,色差没有发生变化。与紫外老化相比,卤素灯和LED的照射下褪色速度较慢,但在60 d后也发生了较为明显的颜色变化,LED灯褪色速度稍快。

图3示出LED灯和卤素灯发光光谱和茜草染色蚕丝织物反射率曲线。可见,在450~500 nm波段,LED灯的相对强度要比卤素灯大得多,而茜草染色织物在这个波段的反射率较低,即吸收作用比较强。因此在同样的条件下,LED灯照射下织物表

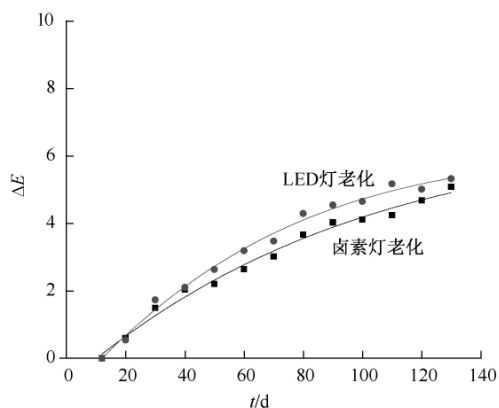
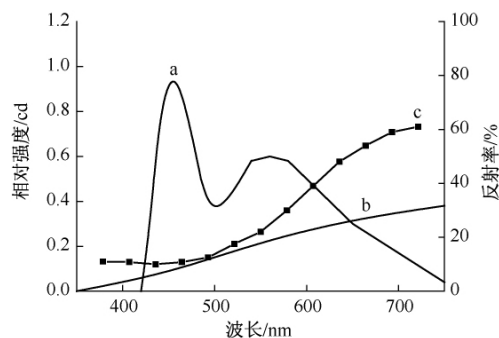


图2 茜草染色织物常规光老化色差变化曲线
Fig.2 Curves of color difference of fabric dyed by madder in general simulate light aging

面的染料吸收到能量要多一些,这也就解释了LED灯老化蚕丝织物褪色速度较快的原因。



注: a—LED灯发光光谱; b—卤素灯发光光谱;
c—茜草染色蚕丝织物光反射率曲线。

图3 LED灯与卤素灯发光光谱和茜草染色蚕丝织物光反射率曲线

Fig.3 Spectra of LED and halogen lamp and reflectance of silk dyed by madder

2.2 扫描电镜分析

图4为茜草染色织物原样与3种光源老化样品的电镜图。可以看出,茜草在纤维表面以较大的聚集体的形式存在,而茜草的分子结构比较简单,因此可以推断茜草分子之间发生了交联或聚集。茜草主要色素成分的分子中都含有2个邻位羟基,在染色时可以与金属媒染剂形成络合,或分子之间以氢键的形式聚合,从而以较大聚集体的形式固着在丝纤维表面。在受到光照时,聚集体表面的染料被破坏,发生了一定程度的分解。因此,老化样品电镜图与原样有轻微的差别。

2.3 高效液相色谱分析

茜草的主要成分有茜素、茜紫素、伪茜紫素等,化学结构如图5所示。因地域不同茜草质量差异较

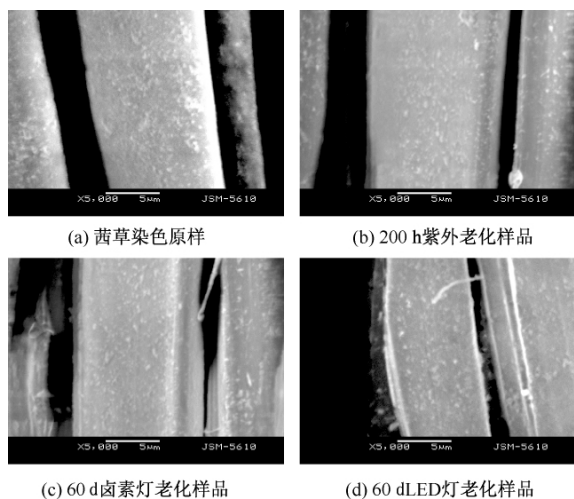


图 4 光老化前后织物的扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of non light-aging fiber (a) and light-aging fiber for 200-hours UV aging (b), 60-days halogen lamp aging (c) and 60-days LED aging (d)

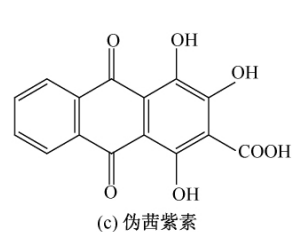
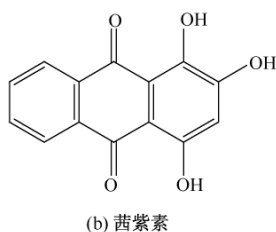
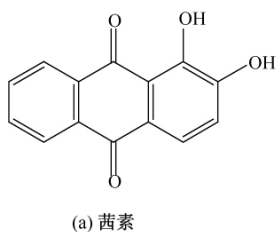
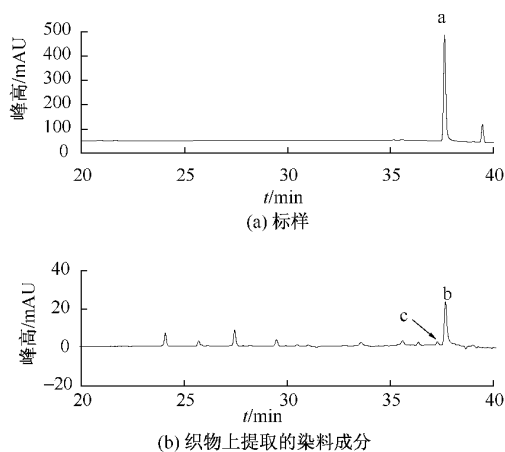


图 5 茜草主要色素成分

Fig. 5 Main coloring matters of madder. (a) Alizarin; (b) Purpurin; (c) Pseudopurpurin



注: a—茜紫素标样; b—茜草染料中茜紫素; c—茜草染料中茜素。

图 6 织物上提取染料成分与标样对照

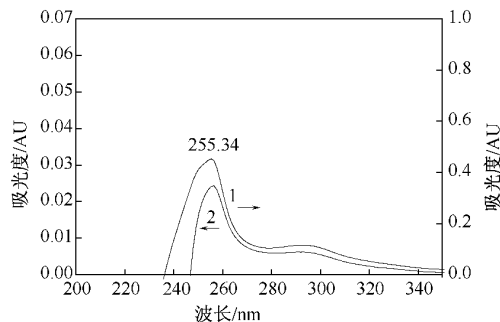
Fig. 6 Comparison of standard sample (a) and coloring matter extracted from fabric (b)

老化60 h后基本不再变化。该变化规律与色差变化基本一致,但变化速度更快,也更快达到平衡状态。

大,色素成分含量亦不同。本文实验采用 1.2.7 方法对其主要成分进行鉴定,结果如图 6 所示。可看出,陕西茜草的染色有效成分为茜紫素,在保留时间为 37.67 min 处,该析出峰的保留时间与茜紫素标样相同,而且在图 7 中紫外吸收谱图也完全一致;因此可以断定该处得到的物质为茜紫素。而茜素的含量则非常少,在保留时间为 37.27 min 处,经该成分鉴定为茜素,峰高仅为 3 左右,可见陕西茜草主要色素成分为茜紫素^[9-10],因此采用茜紫素进行定量分析。

图 8 示出不同光老化时间色谱图。在保留时间为 37.67 h 处,为茜紫素析出峰。可以看出,随着老化时间的增加,茜紫素的吸收峰逐渐变小,呈现一定的规律性,因此采用色谱分析软件对其峰面积进行计算,以寻找茜草光老化的深层规律和机制。

图 9 示出峰面积随老化时间的变化曲线。可看出,在老化初始阶段,峰面积迅速下降,到紫外加速



注: 1—茜紫素标样; 2—茜草染料中茜紫素。

图 7 织物上染料成分与标样的紫外对照

Fig. 7 Comparison of UV spectroscopy

因为色差变化主要反映的是纤维表面染料的变化,而在纤维内部无定型区,茜草染料也有相当量的分布,通过萃取可以将绝大多数染料提取下来,然后用色谱进行整体分析,因此可以很好地反映纤维表面和内部染料的变化情况,对光老化程度做更好的定量,取样量少而灵敏度高。

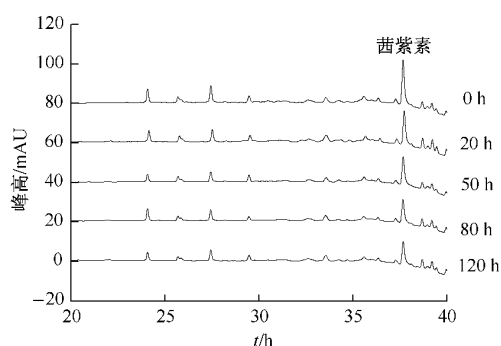


图 8 不同光老化时间色谱图

Fig. 8 Samples of different aging time

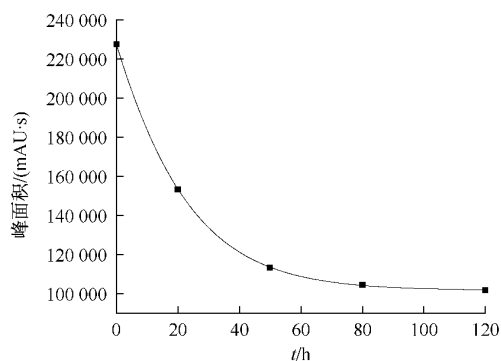


图 9 峰面积随老化时间变化曲线

Fig. 9 Relation curve about peak area and aging time

3 结 论

1) 茜草是一种耐光牢度较好的染料,但紫外线会对其造成较为严重的破坏,卤素灯照明下染料褪色速率稍慢于 LED 灯。

2) LED 灯在 450 ~ 500 nm 波段的能量分布比较高,而茜草染料在该波段吸取较强,因此容易发生光老化。

3) 经色谱鉴定,陕西茜草的成分有茜紫素和茜素,其主要成分为茜紫素,茜素含量很少。

4) 茜草色谱峰面积的变化与色差变化具有一定的一致性,且更能反映染料的真实光老化情况。

FZXB

参考文献:

[1] 王华. 传统天然植物药与纺织品的保健抗菌整理[J]. 纺织学报, 2004, 25(1): 109 - 111.
WANG Hua. Research of antibiotic and hygienical textile treated by traditional natural dyes [J]. Journal of Textile Research, 2004, 25(1): 109 - 111.

[2] 陈景林, 马毓秀. 大地之华: 台湾天然染色事典[M]. 台湾: 台中县立文化中心, 2002: 138 - 141.
CHEN Jinglin, MA Yuxiu. Color of the Earth: The Recordation of Natural Coloration in Taiwan [M]. Taiwan: The Culture Center of Taichung, 2002: 138 - 141.

[3] 张志勇. 非金属材料的荧光紫外灯暴露试验概述[J]. 环境技术, 2007(4): 17 - 20.
ZHANG Zhiyong. A summary of fluorescent UV lamp exposure test for nonmetallic materials [J]. Environmental Technology Magazine, 2007(4): 17 - 20.

[4] 吴海彬, 王昌铃. 基于高显色性白光 LED 的博物馆照明系统设计[J]. 集美大学学报, 2009, 14(1): 100 - 103.
WU Haibin, WANG Changling. Design of museum lighting system based on white LEDs of high color rendering [J]. Journal of Jimei University, 2009, 14(1): 100 - 103.

[5] VANDEN Berghe, MARGARITA Gleba, ULLA Mannering. Towards the identification of dyestuffs in early iron age scandinavian peat bog textiles [J]. Journal of Archaeological Science, 2009(4): 1910 - 1921.

[6] 李清蓉, 陈宁娟. 天然染料等同体茜素的染色热力学研究[J]. 北京服装学院学报, 1999, 19(2): 31 - 35.
LI Qingrong, CHEN Ningjuan. The dyeing kinetics study of nature-identical color alizarin [J]. Journal of Beijing Institute of Clothing Technology, 1999, 19(2): 31 - 35.

[6] PATRICIA Cox Crews. The fading rates of some natural dyes [J]. Studies in Conservation, 1987, 32(2): 65 - 72.

[7] DANIELA Cristea, GERARD Vilarem. Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn [J]. Dyes and pigments, 2006(70): 238 - 245.

[8] GARRY Thomson. The Museum Environment (translated by State Administration of Cultural Heritage) [M]. England: Elsevier Ltd, 1994: 151 - 152.

[9] 薛丽, 陈世忠, 索菲娅, 等. HPLC 法测定茜草饮片中 大叶茜草素的含量 [J]. 药物分析杂志, 2009, 29(3): 363 - 366.
XUE Li, CHEN Shizhong, SUO Feiya, et al. HPLC determination of rubimaillin in Chinese herbal pieces of Radixet Rhizoma Rubiae [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2009 29(3): 363 - 366.

[10] FERRERIRA Ester S B, HULME Alison N, HAMISH McNab, et al. The natural constituents of historical textile dyes [J]. The Royal Society of Chemistry, 2004(33): 329 - 336.