

真丝织物上槐米染料的光老化研究

张殿波¹, 胡智文¹, 吴子婴¹, 赵 丰², 刘 剑², 周 旻², 曹晓晔¹, 张 敬¹, 彭志勤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, 杭州 310018; 2. 中国丝绸博物馆, 杭州 300002)

摘 要: 模拟槐米染色真丝绸文物在展览时的光照老化过程,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,对自制槐米染色丝绸样品进行光老化实验。得到了三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理进行分析。结果表明:紫外辐射对槐米染料破坏非常严重;LED 灯光谱集中在 450 nm 波段的蓝光部分,槐米对该波段能量吸收较多,故 LED 灯下槐米染料褪色较快;槐米色素主要成分色谱峰面积的变化呈现很好的规律性。

关键词: 槐米染料; 丝绸文物; 光老化; 色谱分析

中图分类号: G264.2 **文献标识码:** A

0 引 言

黄色是最早受到中国人钟爱和崇尚的颜色之一,历来是尊贵的象征。自然界中可以染制黄色的染料种类颇多,槐米是其中较为常见的一种。真丝绸经槐米染色后,可以得到非常漂亮的柠檬黄色。古人在长期实践的基础上,掌握了用天然明矾石对槐米进行媒染的方法,并形成了一套成熟的染色工艺。因此在现代出土的文物中也经常会有槐米染色的丝织品。这些精美的丝织品文物承载着大量有价值的信息,是研究古代风土人情的重要实物资料。但槐米染料的耐光牢度较差,而且这些丝绸文物历经千年,本身已经发生了一定程度的糟朽。当拿到博物馆进行展览时,不可避免地会受到光损伤而出现褪色现象。因此需要对槐米染料的光老化性能进行系统的研究,以避免这些珍贵的文物遭到破坏。

为保护槐米染色丝绸文物,本实验设计了一套系统的光老化实验,分为紫外加速老化和常规模拟老化两方面。首先模拟古代槐米染色技法对真丝电力纺进行染色,然后分别进行紫外加速老化和常规模拟老化。对老化后的样品做色差测试,分析槐米染料的褪色规律,最后用高效液相色谱法对染料光老化的内在规律和机理进行了进一步的剖析。

1 实验材料与方法

1.1 材料、试剂和仪器

真丝电力纺(规格:11206,浙江米赛丝绸有限公司);槐米(山东产);明矾、碳酸钠、氢氧化钠(分析纯,杭州高品精细化工有限公司);白米醋(GB18187,佛山海天有限公司)。

酸度计(pHS-3C,上海理达仪器厂);色差计(SC-80,北京康光仪器厂);日本岛津高效液相色谱仪;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)。

收稿日期: 2010-09-08

基金项目: 浙江省文物保护基金项目(111132A4M10300)

作者简介: 张殿波(1986-),男,山东烟台人,硕士研究生,主要从事丝绸文物展品的光照环境研究。

通讯作者: 胡智文,电子邮箱: huzhiwen@163.com

1.2 实验方法

1.2.1 染色工艺

取槐米干花蕾 50 g、水 1L 于不锈钢锅中,边搅拌边加热至沸,微火维持 30 min,压滤得黄褐色溶液。再重复提取一次,合并两次提取液,加 40℃温水至 5 L,搅拌成染液。取 1/2 量的染液,放入 1 m² 润湿的丝绸,80~90℃染色 20 min,其间不时将丝绸提出,谓之过风。然后在剩余的 1/2 量提取液中,加入米醋 20~30 mL,调节 pH6.5,搅拌均匀后,放入初染丝绸,染色 20 min,水洗。将溶有 5 g 明矾水溶液 100 mL、1 g 碳酸钠的水溶液 50 mL 和 5~6 L、40℃温水一起搅匀成媒染液,将丝绸置于媒染液中,媒染 15 min,取出,水洗,晾干^[1-2]。

1.2.2 紫外光老化实验

自搭建紫外光老化设备,箱顶置 5 盏飞利浦晒版柔性灯,控制温度 25℃。样品台的高度与灯垂直距离 30 cm。将染色后的真丝电力纺裁剪成 4 cm×8 cm 的布条,按顺序放到样品台上,1 h 轮换一次布条样品的位置,以确保各布条光照的均匀性。每 5 h 取出一块布条放入盒内避光保存,其余继续进行照射。待 120 h 连续老化结束后,将布条全部取出,进行后续测试^[3]。

1.2.3 卤素灯老化实验

卤素灯是目前博物馆常用的照明光源,因此设计了卤素灯老化实验。首先自制光老化设备,将箱顶 8 只卤素灯,分两排平行排列,每排 4 只,控制温度为 25℃,照度为 1 250lx。将染色后的丝绸裁剪成 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,打开射灯,待光照稳定后,将裁剪好的丝绸布条放到样品台上,每 24 h 更换布条的位置,以确保每块布条受到的照度稳定均匀。每 5 d 取出一块,放入盒内避光保存,其余继续进行照射。经 100 d 连续老化后,将全部布条取出进行后续测试。

1.2.4 LED 灯老化实验

LED 灯是目前推广应用的照明光源,目前已经有不少人研究 LED 灯在博物馆照明中使用的可能性。但是脆弱丝织品照明对光源要求比普通文物更高,因此设计了 LED 灯老化实验。首先自制光老化设备,箱顶平行排列 4 只 LED 灯,控制温度为 25℃,照度为 1 250lx。实验步骤同卤素灯老化^[4]。

1.2.5 丝绸试样色差的测定

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丝绸样品进行色差测试。颜色测定采用 CIE1976 $L^*a^*b^*$ 表色体系,色差公式为:

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

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 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(4.6×250 nm, 5 μm);流动相 A 为 2.5% 甲酸水溶液,流动相 B 为乙腈;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℃。梯度洗脱程序见表 1,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 400 μL 的 H₂O/MeOH/HCl 混合液(其体积比为 1/1/2),在 105℃下加热 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 的 H₂O/MeOH 混合液(其体积比为 1/1),注入色谱仪中分析测试^[5]。

表 1 高效液相色谱线性梯度洗脱程序

时间/min	A/%	B/%
0.0	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

2 实验结果与分析

2.1 色差

图 1 为 3 种光源下槐米的老化色差图。

从图 1 可以看出,槐米无论在紫外灯、卤素灯还是 LED 灯照射下,色差变化都比较快。槐米染料的主要成分是芸香苷,是一种类黄酮类结构,其分子中含有 4 个羟基,具有良好的水溶性,在水溶液中扩散性较好。因此在染色的过程中,不仅上染纤维表面,也比较容易进入纤维内部无定型区。在受到光照作用时首先发生结构变化的是表面的染料分子,随着照射的继续进行,纤维内部的染料分子也渐渐被破坏。因此表现为,光照初期色差变化较快,随后色差变化减缓的现象。

紫外光老化的速度比卤素灯和 LED 灯快得多,在 100 h 的老化后,色差变化就已经达到 20 以上。可见紫外辐射对槐米染料的破坏作用非常巨大。卤素灯与 LED 灯老化相对速度较慢,在 100 d 光老化后色差变化分别为 10 和 14,三条曲线变化规律大体一致。LED 灯照射下,槐米褪色速度比卤素灯照射快,这可能与灯的光谱分布有关。以下对 LED 灯与卤素灯光谱进行具体分析^[6-7]。

从图 2 可见,卤素灯(曲线 b)是一个简单的连续光谱,相对强度基本呈直线分布。LED 灯能量较集中,主要能量分布在 450~500 nm 波段和 500~650 nm 波段。而槐米在 450~500 nm 波段反射率较低,即对该波段光能吸收较多。因此在 LED 灯下,槐米会吸收到更多的能量,这也就解释了图 1 中 LED 灯照射槐米褪色较快的问题。由此可见,LED 灯不适合于脆弱丝绸展品的照明。而卤素灯为连续光谱,显色性好,在能量高的短波长部分相对分布较少,这对于脆弱丝绸文物的保护比较有利。

2.2 高效液相色谱

槐米主要色素成分为芸香苷(rutin),属黄酮类衍生物,花蕾中含量较多。此外还含有桦皮醇(betulin)、槐二醇(sophoradio)、槲皮素(querctin)、槐花皂苷、槐花米甲素、槐花米乙素、和槐花米丙素等。甲素是和芸香苷不同的黄酮类化合物,乙素和丙素为甾醇类化合物^[8]。综上可见,槐米成分比较复杂,在后续实验中采用液相色谱法对其成分进行鉴定。

图 3 为槐米染色原样的高效液相色谱图,在保留时间 16.5 min 处,为分离得到槐米的有效成分。正如之前叙述,槐米的成分比较复杂,芸香苷为其主要色素成分。从图 4 紫外光谱图可以看出,其特征吸收与芸香苷相似,因此可以大致判断图 3 中 16.5 min 处为芸香苷的衍生物。在后续实验中以该物质作为槐米有效成分,对不同老化时间的样品进行定量分析。

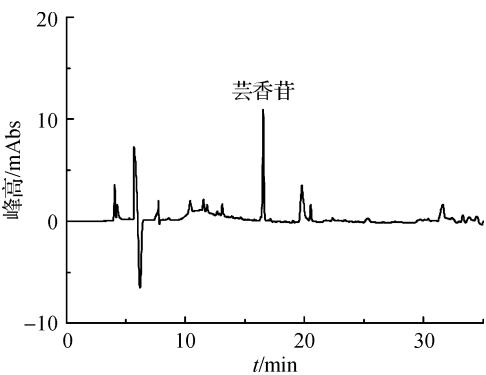
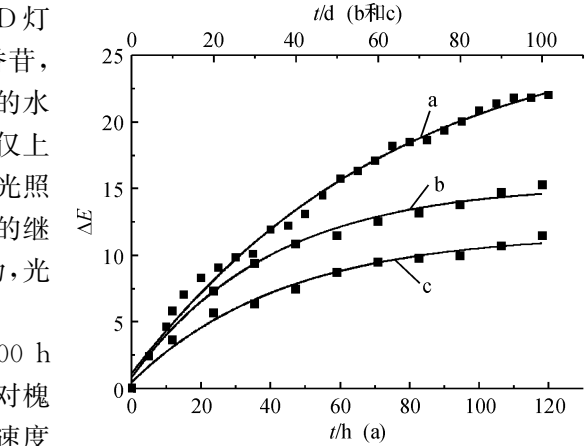
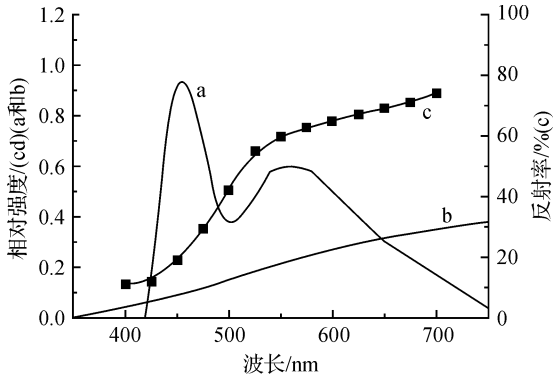


图 3 槐米液相色谱图



(a) 紫外光老化; (b) LED 灯老化; (c) 卤素灯老化



a. LED 灯; b. 卤素灯; c. 染料反射率

图 2 发光光谱与染料反射率对照

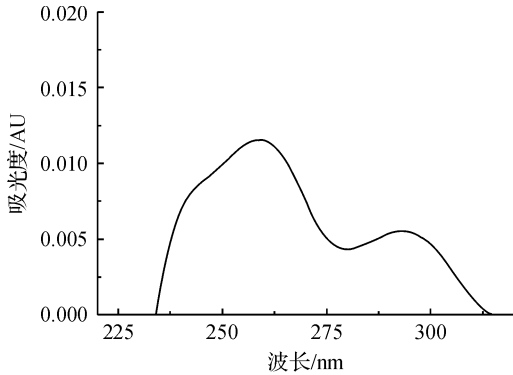


图 4 槐米有效成分紫外光谱图

分别选取经 0、5、15、35、75 h 紫外光老化的槐米染色样品,进行色谱测试,结果如图 5。从图 5 可见,槐米 16.5 处吸收峰随着老化时间的增加而逐渐变小,呈现出一定的规律性,因此对其进行峰面积计算,其结果见图 6。

从图 6 可以看出,槐米主要成分刚开始的时候变化速度较快,在一段时间后速度减慢,与色差变化规律基本一致。槐米染料分子中有大量的水溶性基团,在水中扩散性较好,因此染色后以小分子聚集体状态吸附在纤维的表面和无定形区内部,表面的染料受到的紫外辐射比较多,同时与空气中氧气接触面积较大,染料在光和氧气的协同作用下,容易引发光氧化反应而褪色。因此光老化初始阶段,槐米成分的色谱峰面积下降较快,随着表面染料反应完毕,内部染料不容易受到光能和氧气的作用,所以峰面积下降趋势减缓。色谱峰面积变化反应的是纤维上染料整体的变化趋势,因此也可作光老化的定量判断。

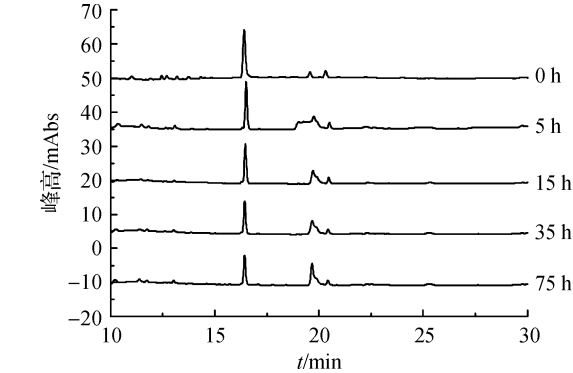


图 5 不同老化时间样品的色谱峰对比

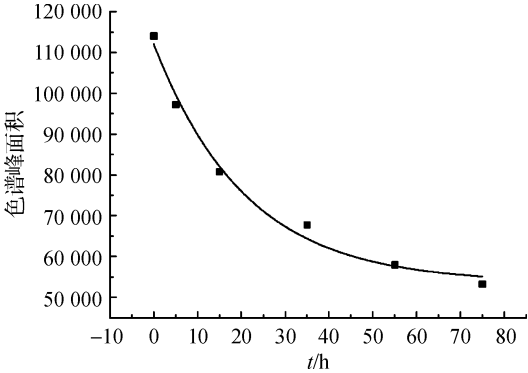


图 6 槐米色谱峰面积变化

3 结 论

- a)槐米染料耐光牢度较差,在紫外光辐射下会迅速褪色,因此槐米染色丝绸文物必须在完全隔绝紫外光的情况下进行展览。
- b)LED 灯在 450~500 nm 波段能量分布较多,而槐米在该波段吸收能力非常强,因此在 LED 灯下,槐米染料褪色速度较快,故 LED 灯不适用于槐米染色丝绸文物的照明。
- c)卤素灯为连续光谱,显色性好,在能量高的短波长部分相对分布较少,目前来说是较为适合脆弱丝绸文物的光源。
- d)槐米色谱峰面积的变化呈现很好的规律性,可以判断染料的光老化程度。

参考文献:

[1] 孙云嵩. 植物染色技术[J]. 丝绸, 2000(10): 24-29.
[2] 吕丽华, 吴 坚, 叶 方. 天然植物染料槐米用于毛织物染色[J]. 毛纺科技, 2009, 37(4): 6-9.
[3] 张志勇. 非金属材料的荧光紫外灯曝露试验概述[J]. 环境技术, 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): 101-103.
[5] Berghe V, Gleba M, Mannering U. Towards the identification of dyestuffs in Early Iron Age Scandinavian peat bog textiles[J]. Journal of Archaeological Science, 2009(4): 1910-1921.
[6] Crews P C. The fading rates of some natural dyes[J]. Studies in Conservation, 1987, 32(2): 65-72.
[7] Cristea D, Vilarem G. Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn[J]. Dyes and Pigments, 2006(70): 238-245.
[8] 李 飞, 李秋红, 李廷利. 槐米有效成分含量测定方法研究进展[J]. 中医药信息, 2008, 25(4): 19-21.

A Semantic Study of Graphs from the Perspective of Metaphors

SONG Zhao

(School of Art and Design, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Based on metaphors, this paper makes a study on the creative graphs from the angle of rhetoric and cognitive model, which, in turn, facilitates the correct conveying of the graphic information and enhances designers' capabilities for graphic design so as to realize the graphic communication.

Key words: metaphor; cognition; rhetoric; creative graphics; semantic graphics
(责任编辑: 马春晓)

(上接第 195 页)

Study on Light Aging of Flos Sophorae Immaturus on Silk

ZHANG Dian-bo¹, HU Zhi-wen¹, WU Zi-ying¹, ZHAO Feng², LIU Jian²,
ZHOU Yang², CAO Xiao-ye¹, ZHANG Jing¹, PENG Zhi-qin¹

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

Abstract: To simulate the natural light-aging process of the flos sophorae immaturus on silk cultural relics, a series of systematic tests are carried out. Fluorescent UV lamp, halogen lamp and white LED are chosen in the light aging experiments. Three kinds of fading curves are gained in different irradiation of lamps, and HPLC is used to analyze the internal mechanism of the light aging of flos sophorae immaturus. The results show that flos sophorae immaturus is destroyed seriously in the irradiation of UV light; The energy of LED lamp focuses on 450nm blue light, which is absorbed by flos sophorae immaturus heavily. So flos sophorae immaturus fade rapidly in the irradiation of white LED. The peak area of flos sophorae immaturus in HPLC changes regularly.

Key words: flos sophorae immaturus; silk cultural relics; light aging; HPLC
(责任编辑: 张祖尧)