

DOI: 10.19333/j.mfkj.2017120081106

# 明代袍服用丝绸面料的材质老化分析

王丽, 覃丽珍, 王越平

(北京服装学院 服装艺术与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 采用形貌分析、红外光谱分析、热分析、氨基酸含量分析等方法对私人收藏的明代出土袍服面料进行纤维老化分析研究, 并与现代桑蚕丝进行对比。研究表明: 明代出土样品的桑蚕丝纤维直径较小且粗细不均匀, 出现腐朽、脆断、劈裂的现象; 其大部分红外吸收峰强度降低, 如  $1\ 228\ \text{cm}^{-1}$  处酰胺键 III 峰强减弱,  $3\ 277\ \text{cm}^{-1}$  处特征吸收峰强度降低、峰位漂移等, 说明桑蚕丝非晶区破坏、部分—CN 键和肽链已经断裂, 纤维发生老化。出土样品的热分析结果表明: 热分解初期, 出土样品的热分解温度高于现代桑蚕丝, 桑蚕丝大分子的相对结晶度提高, 无定形区受到破坏; 同时出土样品的最大分解速率快于现代桑蚕丝, 热分解温度范围比现代桑蚕丝小, 是其大分子老化的表现; 明代出土样品的甘氨酸含量比现代桑蚕丝高, 说明其桑蚕丝非晶区老化严重, 结晶区含量相对提高。文章为了解明代丝绸的老化现状及出土纺织品的保护提供参考。

**关键词:** 明代袍服; 丝绸; 材质; 老化分析

中图分类号: TS 105.11; K 876.9

文献标志码: A

## Analysis on material aging of silk fabrics from a robe of the Ming Dynasty

WANG Li, QIN Lizhen, WANG Yueping

(School of Fashion Art and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Morphology analysis, infrared spectrum analysis, thermal analysis and amino acid content analysis were adopted to analyze the fiber aging of a private collection of unearthed robe fabrics in Ming Dynasty, and compared with modern silk. The results show that the silk fibers of Ming Dynasty has a small fiber size and uneven fineness with decay, brittle fracture and cleavage because of aging. The intensity of most infrared absorption peaks are decreased. For example, the intensity of peak amide bond III at  $1\ 228\ \text{cm}^{-1}$  and characteristic absorption peak at  $3\ 277\ \text{cm}^{-1}$  are decreased and the peak shift is taken place. It indicates that the silk amorphous region is destructed, the part of the —CN bond and the peptide chain is broken and the fiber is aged. The results of thermal analysis of the unearthed samples show that the thermal decomposition temperature of the unearthed samples is higher than that of modern silk during the initial stage of thermal decomposition, indicating that the relative crystallinity of the silk macromolecules is increased and the amorphous region is damaged. At the same time, the maximum decomposition rate of the unearthed sample is faster than that of the modern silk. The thermal decomposition temperature range of the unearthed sample is narrower than that of modern silk, which is the manifestation of macromolecule aging. The glycine content of unearthed samples in Ming Dynasty is higher than that of modern silk, which indicates that the aging of amorphous area of silk is serious and the rate of crystalline area is relatively increased.

**Keywords:** Ming Dynasty robe; silk fabric; material; aging analysis

出土纺织品蕴含着很多有价值的信息,在一定

程度上衡量着人类发展的文明程度。丝绸是古代中国重要的发明之一,是中国古老文化的象征,所以对出土丝织品的研究具有非常重要的意义<sup>[1]</sup>。

已有对出土丝织品的材质方面相关研究。郭丹华<sup>[2]</sup>对营盘出土丝纤维老化分析表明纤维出现严

收稿日期: 2017-12-07

第一作者简介: 王丽, 硕士, 主要研究方向为古代纺织品技术。通信作者: 王越平, E-mail: fzywyp@bift.edu.cn。

重老化降解、脆化现象,聚合度、耐热性能等有所下降。参考文献[3-5]对出土丝织品进行了相关研究,但对明代出土丝绸材质老化方面的研究相对较少。本文以一件出土的明代丝绸服饰为研究对象,采用显微镜观察、红外光谱分析、热分析、氨基酸含量分析等方法,对丝纤维的老化状况进行分析,为了解明代丝绸的老化现状,及出土纺织品的保护提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 样品来源及处理

本文的研究样品来自于民间私人收藏家,为一件大襟交领右衽双侧衩袍服,如图1所示。



图1 明代大襟交领右衽双侧衩袍服

出土纺织品经历长时间的地下埋藏,表面附着大量的污染物,研究前需要进行清洁处理。孔旭等<sup>[6]</sup>研究并确定了针对丝绸面料的无损超声波清洗条件,其清洗速度快、功效高、污染小。本文采用超声波清洗技术处理样品。

#### 1.1.2 样品特征

图2为大襟交领右衽双侧衩袍服的碎块经超声波清洗后延展开的碎片。

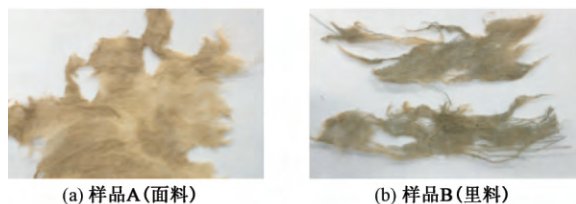


图2 出土样品碎片

出土样品整体呈现棕黄色,织物轻薄,结构松散,纱线呈经、纬向排列,细、脆且掉渣严重,采用碳14测年方法检测样品,结果表明样品为明代早中期(距1950年 $470 \pm 25$ 年)文物。在光学显微镜下初

步观察,发现纤维纤细、光泽较好,初步推测为桑蚕丝,故选择现代桑蚕丝样品与其进行对比。

### 1.2 实验方法及测试条件

采用舒美KQ-200VDE型双频数控超声波清洗器对样品进行测试前的预处理。处理条件为:电压220V,频率40KHz,温度30℃,时间30min。

扫描电子显微镜观察:采用日本JSM-6360LV型钨灯丝扫描电子显微镜(SEM)观察纤维纵横向形态特征,测试条件:放电电压8kV、放大倍数500~3000;试样经包埋、切片、表面镀金后观察。

采用北京和众视野科技有限公司的CU6纤维细度测量分析软件及MOTICBI光学显微镜进行纤维细度测量。

采用美国默飞世尔科技有限公司的Nicolet Nexus 670型FT-IR显微红外光谱仪,测试波数扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ,分辨率 $8 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描64次,采用衰减全反射测试方法。

采用日本精工DTA/TG6300型差热-热重联用分析仪进行材质热性能老化分析,测试条件:氮气氛围,流速10.0 mL/min;程序控温,升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ;温度范围:30~700℃

采用安捷伦公司的1260 Infinity Series液相色谱仪测试氨基酸组成,测试条件为:衍生化试剂为2,4-二硝基氟苯(DNFB), $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,60min,pH值9;自动进样,进样量为20 $\mu\text{L}$ ,流速为1.0 mL/min,紫外检测波长360nm,流动相为乙腈加1%的N,N-二甲基甲酰胺磷酸铵盐缓冲溶液(0.05 mol/L)。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 纤维细度测试结果与分析

样品经超声处理后,通过电镜观察表明出土样品A、B纤维的横、纵向截面与现代桑蚕丝相似,横截面均呈不规则正三角形,纵向光滑、透明,前期研究已经初步判定出土样品由桑蚕丝制成<sup>[7]</sup>。

出土样品与现代桑蚕丝纤维直径测试结果见表1。可以看出,出土样品A、B的纤维平均直径小于现代桑蚕丝,与电镜下的观察结果一致。郭丹华<sup>[2]</sup>研究指出因喂养方式存在差异,古代家蚕体型瘦小,故古代桑蚕丝纤维较细。本文测试结果与文献相符。

表1 出土样品与现代桑蚕丝纤维直径比较

样品	测试数量/根	最小直径/ $\mu\text{m}$	最大直径/ $\mu\text{m}$	平均直径/ $\mu\text{m}$	标准差 $S/\mu\text{m}$	不匀率 CV 值/%
出土样品 A	40	3.303	10.268	6.310	1.540	24.78
出土样品 B	40	4.991	10.661	7.792	1.487	18.86
现代桑蚕丝	40	9.749	15.823	12.175	1.353	11.48

出土样品与现代桑蚕丝细度的正态分布见图3。

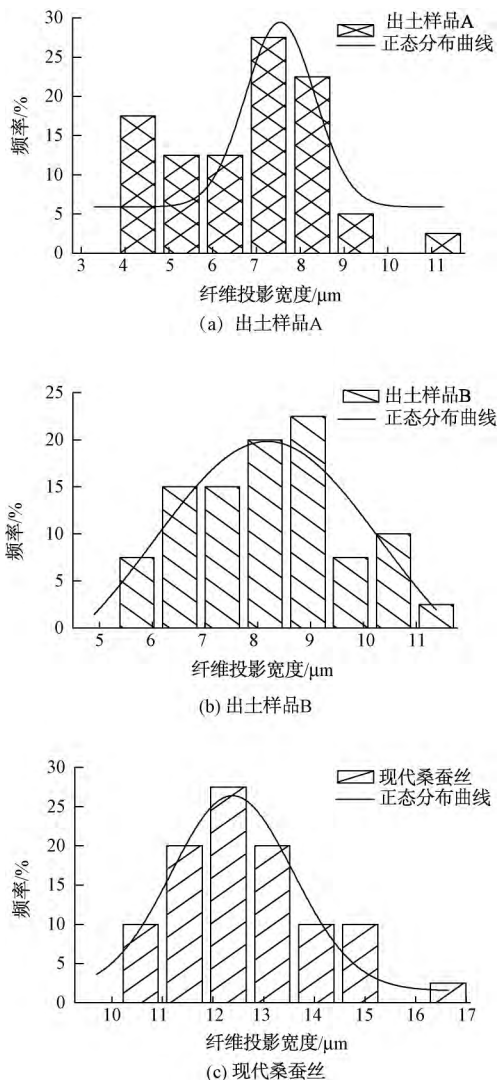


图3 出土样品与现代桑蚕丝细度的正态分布

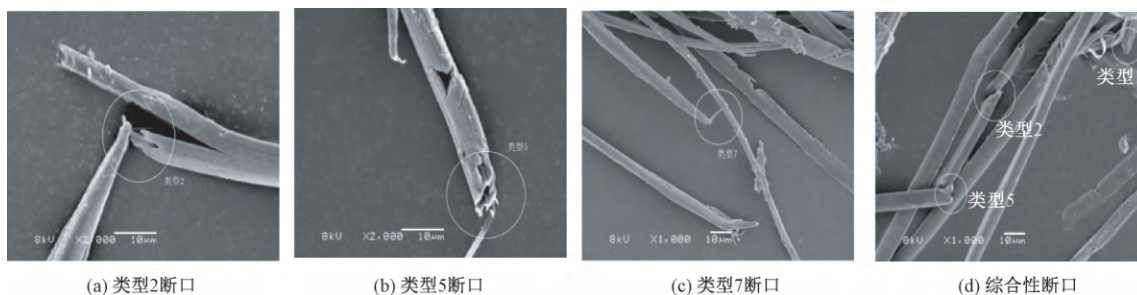


图4 出土样品纤维断口形状

### 2.3 红外光谱测试结果与分析

为进一步分析出土样品的老化情况,采用红外光谱仪对现代桑蚕丝和出土样品进行测试对比(以出土样品A为研究对象)。出土样品A和现代桑蚕丝的红外谱图见图5,红外吸收特征峰归属见表2。可以看出,由于桑蚕丝属于天然蛋白质纤维,存在 $1630\text{ cm}^{-1}$ 处酰胺I键、 $1515\text{ cm}^{-1}$ 处酰胺II键、 $1230\text{ cm}^{-1}$ 处酰胺III键附近的特征峰,同时在

由表1、图3看出:出土样品A、B纤维细度的标准差、不匀率均大于现代桑蚕丝,出土样品单纤维细度的离散大,推测原因之一是在埋藏过程中产生了一定程度的老化降解,表明纤维老化越严重,纤维细度不匀越大<sup>[2]</sup>。图3(a)出土样品A的纤维细度正态分布呈现左拖尾现象,说明细纤维、柔弱纤维偏多,样品A老化损伤严重。出土样品B的纤维细度正态分布呈现出比现代桑蚕丝细度分布更大的离散现象(图3(b))。此外,出土样品A的纤维离散程度较样品B大,推测原因是面料穿着在外,首先发生老化,使面料中纤维变细、纤维粗细不匀程度更大,从而面料变稀疏。

### 2.2 桑蚕丝断裂形态与断口分析

出土样品埋藏于地下复杂的环境中,会出现不同程度的老化现象,如桑蚕丝的腐蚀、脆断、劈裂等破损特征。根据Hearle理论<sup>[3]</sup>,电镜下纺织纤维的断口可根据断裂机制的不同分为10种类型。其中:类型1由纤维的脆裂造成,断口光滑,与纤维垂直相交;类型2是一种V型孔,由撕裂或柔韧性断裂造成;类型5是微纤维中内聚力损失后形成,外表面粗糙;类型7是由表面缺陷造成的劈裂,在裂隙的一端有从另一端剥落下来的残纤维。

出土样品中纤维的断口形状见图4。可以看出该样品中出现较多的是1、2、5、7类断口,呈综合断口现象,说明出土样品的埋藏环境复杂,出现综合性的老化降解。如由于各种老化因素,出土样品易出现类型1的脆性断口;水解老化将导致丝纤维上氨基酸流失,丝纤维细度变细,织物变稀疏,出现类型2、类型5和类型7断口。这与纤维细度测量结果吻合。

$1160$ 、 $1060\text{ cm}^{-1}$ 附近也有强吸收。出土样品A有 $1619$ 、 $1513$ 和 $1228\text{ cm}^{-1}$ 3个蛋白质特征峰,且在 $998$ 、 $977\text{ cm}^{-1}$ 附近出现2个吸收峰,在 $960\text{ cm}^{-1}$ 附近没有吸收峰。这与桑蚕丝的指纹峰吻合,而与柞蚕丝在 $960\text{ cm}^{-1}$ 附近的指纹峰不同<sup>[8-9]</sup>。进一步验证出土样品A为桑蚕丝。

影响纺织品老化降解的因素很多,主要包括水解、光、热、化学、微生物降解以及机械破坏等。由

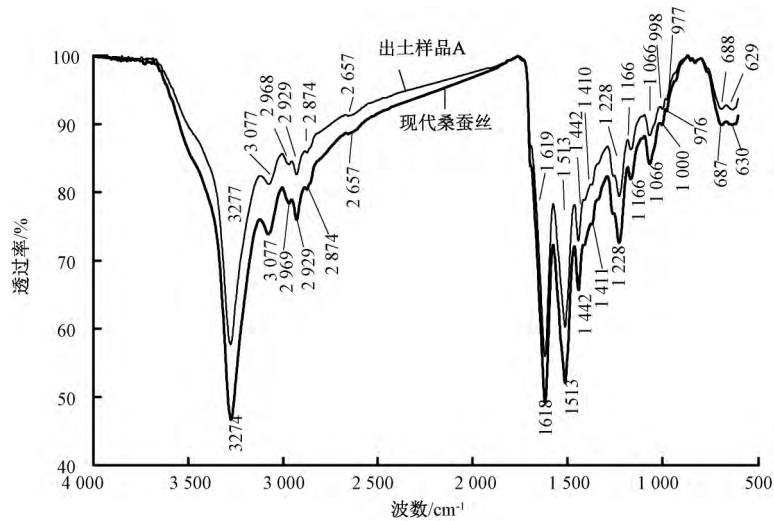


图5 出土样品A及现代桑蚕丝的红外谱图

表2 出土样品A及现代桑蚕丝的红外吸收特征峰归属

振动模式	cm <sup>-1</sup>	
	出土样品A	现代桑蚕丝
(N—H, O—H) 伸缩振动	3 277	3 274
酰胺 II 倍频带	3 077	3 077
CH <sub>3</sub> 不对称伸缩振动	2 968	2 969
CH <sub>2</sub> 不对称伸缩振动	2 929	2 929
CH <sub>3</sub> 对称伸缩振动	2 874	2 874
酰胺 I 带 C=O 伸缩振动	1 619	1 618
酰胺 II 带 NH 弯曲振动	1 513	1 512
CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> 面内弯曲振动	1 442	1 441
酰胺 III 带 CN 伸缩振动	1 228	1 228
甘氨酸-丙氨酸-甘氨酸(Gly-Ala-Gly)	998	1 000
甘氨酸-甘氨酸(Gly-Gly)	977	976

表3 出土样品A及现代桑蚕丝的红外特征峰峰高比

样品	$I_{3\ 277\ \text{cm}^{-1}} / I_{1\ 619\ \text{cm}^{-1}}$	$I_{1\ 513\ \text{cm}^{-1}} / I_{1\ 619\ \text{cm}^{-1}}$	$I_{1\ 228\ \text{cm}^{-1}} / I_{1\ 619\ \text{cm}^{-1}}$
出土样品A	0.974 5	0.902 9	0.468 1
现代桑蚕丝	1.052 8	0.944 9	0.541 8

图5及表2可知,出土样品A的红外光谱图与现代桑蚕丝样品大致相似,但多个吸收峰强度比现代桑蚕丝弱,且出土样品A在3 277 cm<sup>-1</sup>处发生红移,在998 cm<sup>-1</sup>处发生蓝移,这是因为出土纤维在埋藏过程中发生了老化降解,非晶区及结晶区受到破坏,引起基团浓度发生变化、肽链断裂。

以红外谱图中4 000 ~ 3 500 cm<sup>-1</sup>处的平台作基线,1 619 cm<sup>-1</sup>处酰胺键I为内标谱带,测量氢键3 277 cm<sup>-1</sup>、酰胺键II 1 513 cm<sup>-1</sup>、酰胺键III 1 228 cm<sup>-1</sup>与酰胺键I 1 619 cm<sup>-1</sup>处吸收峰的峰高比值,分别记为  $I_{3\ 277\ \text{cm}^{-1}} / I_{1\ 619\ \text{cm}^{-1}}$ 、 $I_{1\ 513\ \text{cm}^{-1}} / I_{1\ 619\ \text{cm}^{-1}}$ 、 $I_{1\ 228\ \text{cm}^{-1}} / I_{1\ 619\ \text{cm}^{-1}}$ ,出土样品A及现代桑蚕丝的红外特征峰峰高比见表3。

由表3可知,出土样品A在  $I_{3\ 277\ \text{cm}^{-1}} / I_{1\ 619\ \text{cm}^{-1}}$ 、 $I_{1\ 513\ \text{cm}^{-1}} / I_{1\ 619\ \text{cm}^{-1}}$ 、 $I_{1\ 228\ \text{cm}^{-1}} / I_{1\ 619\ \text{cm}^{-1}}$  处的比值均小于现代桑蚕丝,说明出土纤维老化降解过程中,内部基团的分子结构发生分解,致使基团浓度降低,从而红外

吸收峰强度降低。桑蚕丝在3 300 ~ 3 290 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰,主要由未形成氢键的—NH伸缩振动产生;在1 575 ~ 1 480 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰,主要由形成氢键的—NH变形振动产生<sup>[9]</sup>。 $I_{3\ 277\ \text{cm}^{-1}} / I_{1\ 619\ \text{cm}^{-1}}$ 的比值减小,说明自由的—NH减少,无定型区遭到破坏; $I_{1\ 513\ \text{cm}^{-1}} / I_{1\ 619\ \text{cm}^{-1}}$ 处比值的减小说明氢键遭到破坏,形成氢键的—NH减少;出土样品中1 228 cm<sup>-1</sup>处酰胺键III峰强的减弱,说明部分—CN键和肽链已经断裂,丝素分子遭到更严重的破坏。随着老化程度的增加,肽链断裂产生的小分子如NH<sub>3</sub>挥发<sup>[9]</sup>,形成氢键的—NH与自由的—NH的特征峰均呈下降趋势。这些老化现象首先发生在纤维表层,造成纤维细化及细度的不均匀。

罗霄<sup>[10]</sup>研究表明,桑蚕丝在2 968、2 929、2 877 cm<sup>-1</sup>等处的—CH<sub>3</sub>反对称伸缩振动、—CH<sub>2</sub>反对称伸缩振动和—CH<sub>3</sub>对称伸缩振动峰的存在,虽然是桑蚕丝老化的表现,但并未出现老化严重的—CH<sub>2</sub>对称伸缩振动峰,未发生—CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>反对称伸缩振动峰的缺失。因此总体来说老化并不十分严重。苑萌萌等<sup>[8]</sup>提出经长期太阳辐射,发生老化降解的丝蛋白质分子会产生—CH<sub>3</sub>对称变角振动,在1 382 cm<sup>-1</sup>附近出现吸收峰。图5中1 382 cm<sup>-1</sup>附近并未出现吸收峰,表明出土样品并未经历剧烈的光老化过程。

## 2.4 热分析测试结果与分析

出土样品A与现代桑蚕丝的热分析结果见图

6、表 4、表 5。由图 6、表 4 可知,出土样品 A 在 30%、50% 失重率下的热分解温度均高于现代桑蚕丝,推测其原因是出土样品 A 因老化降解而使非晶区受到破坏,晶区比例相对增加;由图 6、表 5 可知,出土样品 A 的最大分解速率时的温度比现代桑蚕

丝稍高,但是最大分解速率大于现代桑蚕丝,说明出土样品 A 虽然相对结晶度提高,但是因大分子的老化、大分子链间的结合力减弱且主链发生断裂,分解速率仍然大于现代桑蚕丝,高温下易于分解,总的热分解温度范围变窄(见表 4)。

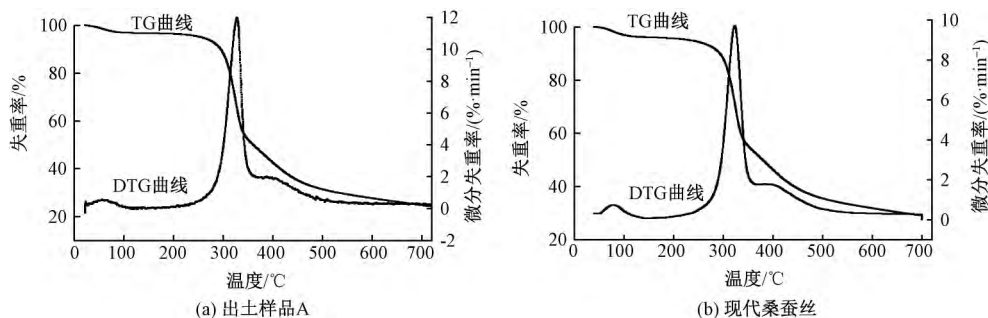


图 6 出土样品 A 与现代桑蚕丝的热失重 (TG) 和热失重微分曲线 (DTG)

表 4 出土样品 A 与现代桑蚕丝的 TG 曲线特征分解温度

样品	失重率 / %				600 °C 残余量 / %
	10	30	50	70	
出土样品 A	295.1	324.0	360.5	529.7	27.6
现代桑蚕丝	297.2	316.3	353.3	600.5	33.8

表 5 出土样品 A 与现代桑蚕丝的 DTG 结果

样品	最大失重速率的温度 / °C	微分失重率 / (% · min <sup>-1</sup> )
出土样品 A	327.6	11.97
现代桑蚕丝	321.3	8.40

## 2.5 氨基酸测试结果与分析

出土样品 A 与现代桑蚕丝的部分氨基酸含量比较见图 7。

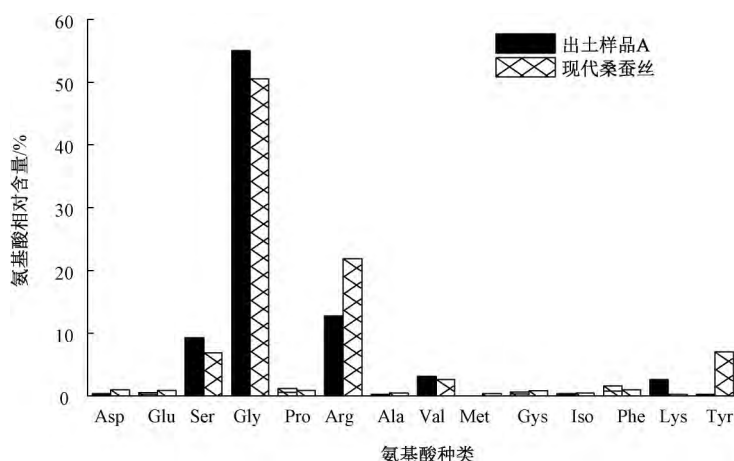


图 7 出土样品 A 与现代桑蚕丝的部分氨基酸含量比较

可以看出,出土样品中多数氨基酸含量低于现代桑蚕丝,甚至某些氨基酸已经缺失,如蛋氨酸 (Met),但出土样品中甘氨酸 (Gly) 的相对含量却明显高于现代桑蚕丝。桑蚕丝的结晶区中主要由甘氨酸、丙氨酸 (Ala) 和丝氨酸 (Ser) 构成,非结晶区则由其他氨基酸和极少量的丝氨酸构成,桑蚕丝的老化降解首先发生在非结晶区,而结晶区对于各种老化的不敏感性,使得甘氨酸和丙氨酸的受损速率低于其他氨基酸,最终表现为其在桑蚕丝中含量的相对增加。这一现象证明了出土样品 A 的氨基酸降解主要发生在非结晶区,结晶区老化降解的状况相对微小。

## 3 结论

① 电镜下观察经超声波清洗后的出土样品,纤维出现脆断、劈裂、折断、腐朽等损伤状态,样品在埋藏过程中发生了较为严重的老化现象。

② 纤维直径测量表明,出土样品 A、B 直径均较现代桑蚕丝小,且出土样品 A 直径又比样品 B 直径略小;出土样品 A、B 的粗细不均较大,且出土样品 A 粗细不均较样品 B 大。

③ 出土样品 A 的红外光谱图中  $3277\text{ cm}^{-1}$  处的特征吸收峰强度降低且峰位发生漂移,表明其蛋白

质分子中的游离—NH 减少,非晶区首先受到破坏;1 513  $\text{cm}^{-1}$  处特征峰强的减弱,说明形成氢键的—NH 减少、氢键遭到破坏;1 228  $\text{cm}^{-1}$  处酰胺键 III 峰强的减弱,说明部分—CN 键和肽链已经断裂,纤维发生老化。

④TG 和 DTG 测试表明:热分解初期,出土样品 A 在相同失重率下的热分解温度高于现代桑蚕丝,表明桑蚕丝蛋白质大分子的相对结晶度提高,无定形区受到破坏;但是出土样品 A 的最大分解速率大于现代桑蚕丝,且出土样品 A 的热分解温度范围比现代桑蚕丝窄,这些都是桑蚕丝大分子老化的表现。

⑤氨基酸测试表明:出土样品 A 中甘氨酸的相对含量高于现代桑蚕丝,出土样品 A 的非结晶区部分发生严重的老化降解,结晶区老化状况较轻微,其甘氨酸的相对含量增加。

#### 参考文献:

[1] 彭婕. 我国南方地区不同年代出土纺织品对比研

究[D]. 杭州:浙江理工大学. 2012.

[2] 郭丹华. 新疆营盘出土纺织纤维及其老化状况研究[D]. 杭州:浙江理工大学. 2010.

[3] 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.

[4] 彭婕,吴子婴,周旻,等. 荆州楚墓和南昌明墓出土丝纤维老化降解状况分析[J]. 纺织学报, 2012, 33(9): 100-104.

[5] 郑海玲,周旻,徐东良,等. 新疆吐鲁番阿斯塔纳出土唐代米色绢袜的现状评估[J]. 文物保护与考古科学, 2014, 26(2): 76-80.

[6] 孔旭. 古代纺织品的保护: 丝织品文物清洁及贮藏的研究[D]. 上海: 东华大学. 2004.

[7] 王丽. 明代出土袍服用丝绸面料的分析与仿制[D]. 北京: 北京服装学院. 2017.

[8] 苑萌萌,陈长洁,岳静. 基于红外光谱的古代丝绸蛋白质分子结构变化分析[J]. 丝绸, 2013(12): 7-10.

[9] 罗霄. 辽代丝绸及其老化等特征的研究[D]. 苏州: 苏州大学. 2012: 33-41.