

# 桐油老化分析及颜料对其老化的影响研究

王娜<sup>1</sup> 和 玲<sup>2</sup>

(1. 故宫博物院, 北京, 100009; 2. 西安交通大学理学院应用化学系, 陕西西安, 710049)

**摘要** 桐油是古代壁画彩绘中广泛应用的一种天然黏合剂。因为颜料在壁面上的附着力很低, 在作画过程中需要掺入黏合剂将颜料黏附于基体壁面上, 构成画面。但随着时间的推移, 黏合剂会发生老化和变性。桐油在彩绘中的老化情况以及颜料对其老化影响的研究, 能够为修复人员认识原材料的组成和变化提供非常重要的信息。本文以桐油为研究对象, 选择石绿、石青、赭石和朱砂四种矿物颜料, 采用傅里叶变换红外光谱和差示扫描量热分析方法, 研究了桐油老化过程中官能团、热性能的变化, 以及颜料对桐油老化的影响。研究表明, 桐油的老化产物是小分子羧酸; 石绿和石青具有减缓桐油老化的作用, 而赭石和朱砂具有加速桐油老化的作用。

**关键词** 桐油 石绿 石青 赭石 朱砂 紫外光老化

## 引言

中国古代壁画彩绘画面的成分由颜料与黏合剂构成。颜料多是无机矿物质, 黏合剂则通常是能够成膜的天然高分子化合物<sup>[1]</sup>。因为矿物颜料在壁面上的附着力很低, 在作画过程中需要掺入一定比例的黏合剂将颜料黏附于基体壁面上, 构成色彩斑斓的画面。因此, 黏合剂不仅是颜料颗粒间相互结合的介质, 还是颜料层与基体相互结合的载体。黏合剂在彩绘的稳定保存中起着至关重要的作用。在众多的彩绘黏合剂中, 桐油是广泛应用的一种。但目前, 桐油在彩绘中的具体老化情况以及颜料对桐油老化的影响未见详细报道, 因此, 进行桐油的老化分析及研究颜料对其老化的影响对彩绘的保护与修复有十分重要的意义。

桐油也称中国木油, 是从生长在中国及周边地区的油桐树籽中压榨而得。桐油是一种干性油, 即干化后能够形成膜的油, 它的主要组分是不饱和脂肪酸甘油酯, 其中所含的C=C是发生聚合反应形成连续固态膜的主要组分。文献报道, 干性油的分析方法有多种, 如傅里叶变换红外光谱分析 (FTIR)<sup>[2]</sup>、高效液相色谱法 (HPLC)<sup>[3]</sup>、差示扫描量热法 (DSC)<sup>[4]</sup>、热裂解气相色谱-质谱分析 (Py-GC/MS)<sup>[5-7]</sup>、核磁共振波谱分析 (NMR)<sup>[8-10]</sup>等。其中, FTIR与DSC分析简单方便, 可以了解桐油在老化过程中官能团及热性能的变化情况。本文以桐油为分析研究对象, 并将其与石绿、石青、赭石和朱砂四种矿物颜料混合, 利用FTIR及DSC分析方法分析模拟彩绘样品在老化过程中官能团及热性能的变化, 同时研究颜料对分析结果的影响。

# 1 实验样品和方法

## 1.1 实验材料

桐油主要由 $\alpha$ -桐油酸三甘油酯（十八碳共轭-9顺, 11反, 13反-三烯酸三甘油酯）和软脂酸、硬脂酸、油酸、亚油酸组成，总含油量约为50%，具体组分见表1。其中软脂酸和硬脂酸属于饱和脂肪酸，油酸、亚油酸、 $\alpha$ -桐油酸三甘油酯分别含有1~3个双键，在桐油干化成膜过程中起主要作用。

表1 桐油组成及各组分性能

| 组分                | 含量/%  | 分子式                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 分子量/(g/mol) | 沸点/℃    |
|-------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|---------|
| 棕榈酸               | 2~4   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$                                                                                                                                                                                                                                                                         | 256.42      | 271.5   |
| 硬脂酸               | 2~3   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$                                                                                                                                                                                                                                                                         | 284.47      | 361     |
| 油酸                | 5~12  | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$                                                                                                                                                                                                                                          | 282.46      | 194~195 |
| 亚油酸               | 7~8   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$                                                                                                                                                                                                                   | 280.46      | 229~230 |
| $\alpha$ -桐油酸三甘油酯 | 75~80 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2$<br>$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}$<br>$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2$ | 872         | 230~232 |

本文所选的四种颜料石绿、石青、赭石及朱砂均为天然矿物质，由北京天雅矿物颜料厂提供。颜料的分子式及相关信息如表2所示。用日本岛津公司的XRD-6000型X射线衍射仪得到XRD图，如图1所示，结果表明四种颜料与化学式完全对应。

表2 四种矿物颜料的组分及规格

| 颜料名称                | 颜色 | 分子式                                       | 规格                 |
|---------------------|----|-------------------------------------------|--------------------|
| 石绿 (malachite, 孔雀石) | 绿  | $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$     | A22 1 <sup>#</sup> |
| 石青 (azurite, 蓝铜矿)   | 蓝  | $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ | A29 3 <sup>#</sup> |
| 赭石 (ocher, 赤铁矿)     | 橙红 | $\text{Fe}_2\text{O}_3$                   | A89                |
| 朱砂 (cinnabar, 辰砂)   | 朱红 | $\text{HgS}$                              | B2                 |

## 1.2 模拟彩绘样品制备

用研钵将矿物颜料研磨成粗细均匀的粉末，按照一定的比例与桐油混合制成画料。将单一桐油及石绿、石青、赭石、朱砂与桐油的混合物画料涂在预先清洗干净的玻璃板上，放置于避光阴凉处干燥。膜厚约为100 $\mu\text{m}$ 。在2~3周的时间内可获得平整均匀的膜。

将干燥后的样品在波长为280~340nm（主波长315nm）的紫外线下加速老化（宏展UV1老化试验箱，光的辐照强度为0.68W/m<sup>2</sup>）。取样分析时，采用单一样品与混合样品在相同时间采样的对比分析方法。

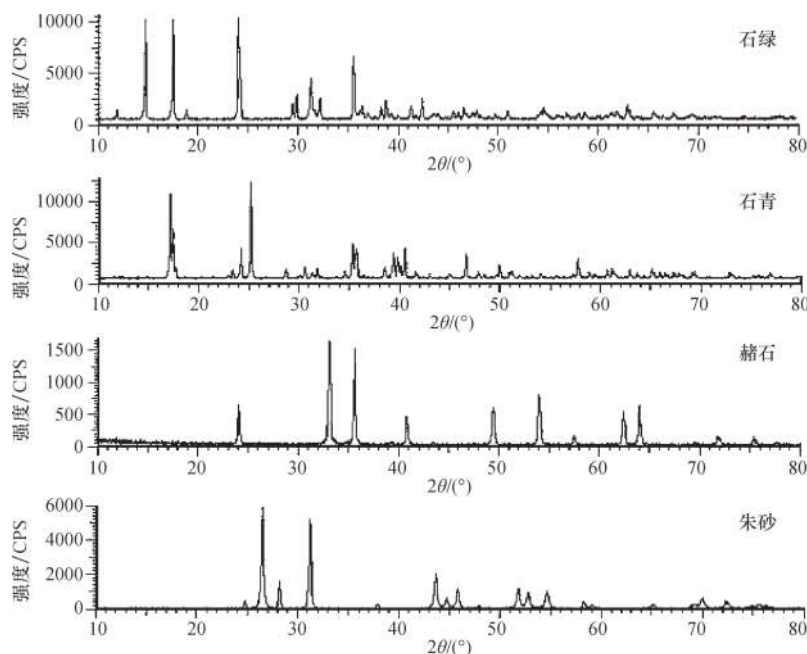
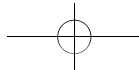


图1 四种矿物颜料的XRD图

### 1.3 实验条件

FTIR测试：取样约0.5mg与溴化钾（KBr）混合后用研钵研细，在10MPa的压力下压制成片，用美国Nicolet公司AVATER-360傅里叶变换红外光谱仪进行分析（检测范围 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ ，分辨率 $4\text{cm}^{-1}$ ，扫描次数16次）。

DSC分析：取样5~10mg，用德国NETZCH公司的DSC-200进行差示扫描量热分析（分析温度 $0 \sim 250^\circ\text{C}$ ，升温速度 $10\text{K}/\text{min}$ ）。

## 2 结果与讨论

### 2.1 桐油老化前后的变化

图2是桐油在老化前后的红外光谱图。各官能团以及它们在老化前后的变化如表3所示。

从图2中可以看出，老化前 $\delta_{\text{C-H}}$ 峰存在而老化后消失，说明老化前桐油膜中还有未反应的双键，在老化过程中这些双键继续交联成膜。成膜过程中， $\text{C}=\text{C}$ 双键打开并氧化聚合，脂肪链增长，反应的结果是形成三维网状结构的膜（图3）。在此过程中， $\text{C}=\text{C}$ 双键的数量逐渐减少，直至完全反应。老化后羟基吸收峰明显增大，而成膜反应中（图3）并无羟基生成，因此可以断定羟基是老化反应的产物。桐油成膜过程中，脂肪链增长， $\nu_{\text{-CH}_3}$ 、 $\nu_{\text{-CH}_2}$ 、 $\delta_{\text{-CH}_3}$ 、 $\delta_{\text{-CH}_2}$ 以及脂肪长链的振动峰应该会有所增强，但实际上老化后这些峰的振动强度均减弱，说明油膜在紫外光辐照过程中脂肪链被破坏。另外，桐油干化成膜形成交联体系的过程中，并未生成羰基，但老化后羰基吸收

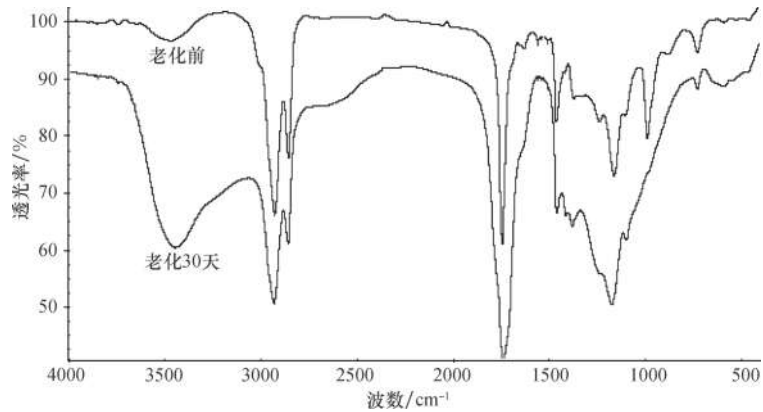


图2 桐油老化前后的红外光谱图

峰明显变强、变宽（表3），说明体系中羰基的数量及种类均有所增加，除了原有羰基外，还有其他的羰基生成。1400~1000cm<sup>-1</sup>波数范围内醚键的增强，是由于老化过程中有类似于羧基的生成而产生醚键。由此可见，桐油膜在紫外光辐照过程中，羟基生成，脂肪链被破坏，有羰基和醚键生成，根据桐油的具体组分，可推断出老化产物是小分子羧酸。

表3 老化前后主要官能团的变化

| 波数                                         | 对应官能团                                                                                                  | 变化情况  |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 3460cm <sup>-1</sup>                       | —OH伸缩振动峰 (ν <sub>-OH</sub> )                                                                           | 增强    |
| 2930cm <sup>-1</sup> 、2850cm <sup>-1</sup> | —CH <sub>3</sub> 、—CH <sub>2</sub> 伸缩振动峰 (ν <sub>-CH<sub>3</sub></sub> 、ν <sub>-CH<sub>2</sub></sub> ) | 减弱    |
| 1459cm <sup>-1</sup>                       | —CH <sub>3</sub> 、—CH <sub>2</sub> 变形振动峰 (δ <sub>-CH<sub>3</sub></sub> 、δ <sub>-CH<sub>2</sub></sub> ) | 减弱    |
| 1740cm <sup>-1</sup>                       | —C=O伸缩振动峰 (ν <sub>-C=O</sub> )                                                                         | 增强    |
| 1400~1000cm <sup>-1</sup>                  | C—O—C伸缩振动峰 (ν <sub>C—O—C</sub> )                                                                       | 增强，变宽 |
| 987cm <sup>-1</sup>                        | 反式烯烃中碳氢键的面外弯曲振动峰 (δ <sub>-C-H</sub> )                                                                  | 消失    |
| 728cm <sup>-1</sup>                        | 脂肪长链 (n>4) 的振动峰                                                                                        | 减弱    |

ν表示红外谱图中伸缩振动峰；δ表示变形振动峰。如表示—OH的伸缩振动峰，应写为ν<sub>-OH</sub>（—OH为下标）。

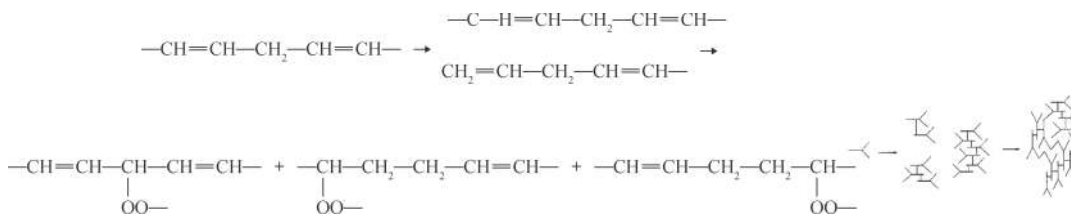


图3 油干化成膜的反应过程及膜的三维网状示意图

图4是桐油老化前后的DSC图。老化前，桐油膜在0~125℃及其老化后在0~150℃区间的吸热峰是物质的相变峰。老化前在125~210℃有一宽的放热峰，说明未老化的桐油膜在发生相变后，由于体系温度的升高，继续交联固化。而老化后的油膜在150℃后无明显变化，表明膜固化程度较高，在相变后无热变化。

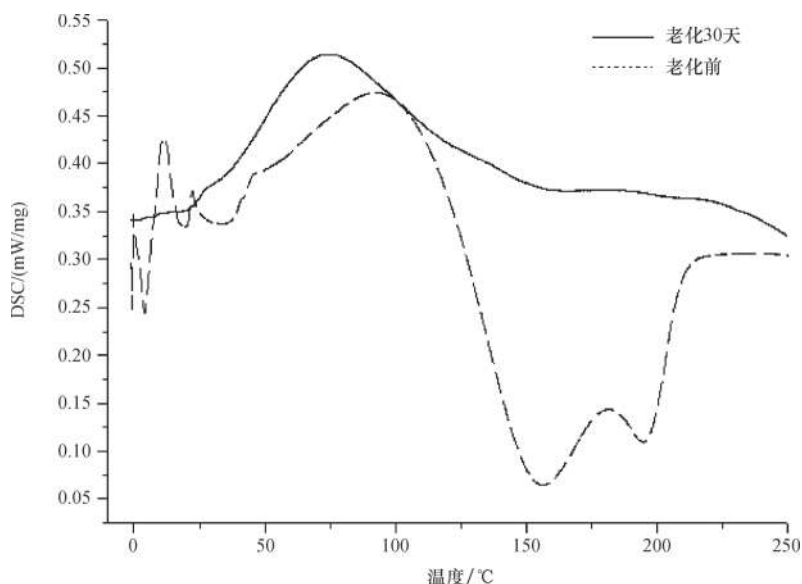


图4 桐油老化前后的DSC谱图

亚麻仁油与桐油均属于干性油，且组分近似，有关亚麻仁油干燥固化过程的研究结论对于桐油的研究很有参考和借鉴意义。本实验中，老化后油膜FTIR谱图中双键消失，说明老化后油膜已固化完全，表明紫外光的辐照可以很大程度上加快桐油膜的固化。但在固化过程中，膜的老化也在同时进行，紫外光辐照导致高分子体系被破坏，有小分子羧酸生成。老化后油膜的DSC谱图中除了相变吸热峰外再没有其他热变化，说明已固化的桐油膜耐热性能很好。

## 2.2 矿物颜料对桐油老化的影响

### 2.2.1 样品老化前后的FTIR变化

石绿、石青、赭石、朱砂以及它们与桐油混合物老化前后的FTIR如图5所示。

图5 (a-1)、图5 (b-1) 中，石绿、石青除了在 $3400\text{cm}^{-1}$ 左右的 $\nu_{\text{OH}}$ 峰外，其他吸收峰都在 $1500\text{cm}^{-1}$ 以下。即图5 (a-2)、图5 (b-2) 中， $\nu_{\text{OH}}$ 峰、 $1500\text{cm}^{-1}$ 以下各吸收峰都是桐油和颜料相叠加的峰，而 $2930\text{cm}^{-1}$ 、 $2850\text{cm}^{-1}$ 处的 $\nu_{\text{CH}_3}$ 、 $\nu_{\text{CH}_2}$ 峰以及 $1740\text{cm}^{-1}$ 处的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 峰都是桐油的振动峰。

图5 (a-2) 中，由于石绿与桐油的相互作用， $\nu_{\text{OH}}$ 峰分裂为两个峰，且比单纯石绿的峰宽；图5 (b-2) 中，由于石青的作用， $\nu_{\text{OH}}$ 峰的峰形除了变尖锐之外，也比单一石青的峰宽。石绿和石青老化前后的情况类似，都是 $3460\text{cm}^{-1}$ 处 $\nu_{\text{OH}}$ 峰增强、 $\nu_{\text{CH}_3}$ 、 $\nu_{\text{CH}_2}$ 峰略有减弱、 $1740\text{cm}^{-1}$ 处 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 峰明显减小。与图2单一桐油老化相比，石绿和石青存在下羧基的生成速度减慢，表明石绿和石青减缓桐油的老化。

图5 (c-1) 中，赭石主要在 $3424.50\text{cm}^{-1}$ 、 $566.64\text{cm}^{-1}$ 、 $479.56\text{cm}^{-1}$ 处有三个强的吸收峰，而桐油在 $600\text{cm}^{-1}$ 以下区域无吸收（图2），因而可断定赭石+桐油的FTIR谱图 [图5 (c-2)] 中， $600\text{cm}^{-1}$ 以上区域的吸收峰除 $\nu_{\text{OH}}$ 为两者叠加之外，其余全部属于桐油。朱砂在 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 区域没有吸收，因此朱砂+桐油的FTIR谱图 [图5 (d)] 中所有吸收峰均属于桐油。

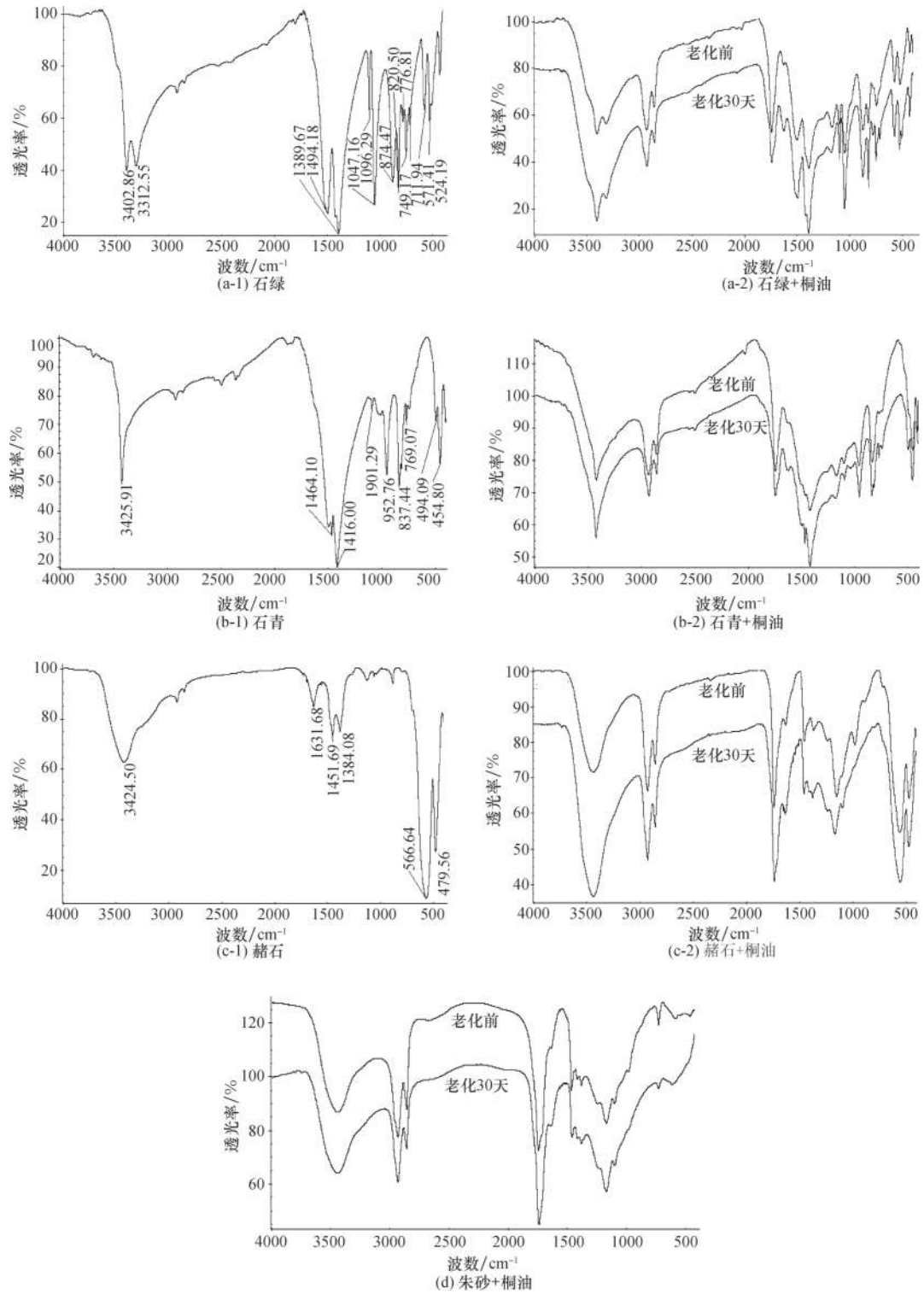
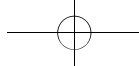


图5 颜料及颜料与桐油混合物老化前后的红外谱图



从图5 (c-2)、图5 (d) 中可看出, 与单一桐油 (图2) 相比, 老化前赭石+桐油、朱砂+桐油膜的FTIR谱图都与纯桐油老化后的谱图更为接近; 而老化后 $\delta_{\text{C-H}}$ 峰消失,  $\nu_{\text{OH}}$ 峰增强,  $\nu_{\text{CH}_3}$ 、 $\nu_{\text{CH}_2}$ 、 $\delta_{\text{CH}_3}$ 、 $\delta_{\text{CH}_2}$ 峰略微减弱, 也与纯桐油的老化趋势相同。由此推测, 赭石和朱砂加快了桐油的老化。

### 2.2.2 样品老化前后的DSC变化

四种矿物颜料的熔点都远高于250℃, 且不含结晶水, 故在本文测试范围内颜料的DSC无变化。四种矿物颜料与桐油混合物老化前后的DSC谱图如图6所示。

石绿+桐油 [图6 (a)]、石青+桐油 [图6 (b)] 的DSC图中, 样品在老化前0~100℃、老化后0~80℃之间都有相变吸热峰。图6 (a)、图6 (b) 中, 老化前后的油膜在90~250℃区间都有一宽的固化放热峰, 但在固化的同时, 还存在着相变、熔融、分解等其他吸热变化, 因此在总体放热的情况下, 又有小的吸热峰出现。石绿+桐油、石青+桐油老化前后都有放热峰, 且峰强度的差异不是很大, 而纯桐油老化前有强的放热峰、老化后没有放热峰 (图4), 这表明石绿和石青都减缓了桐油的老化。

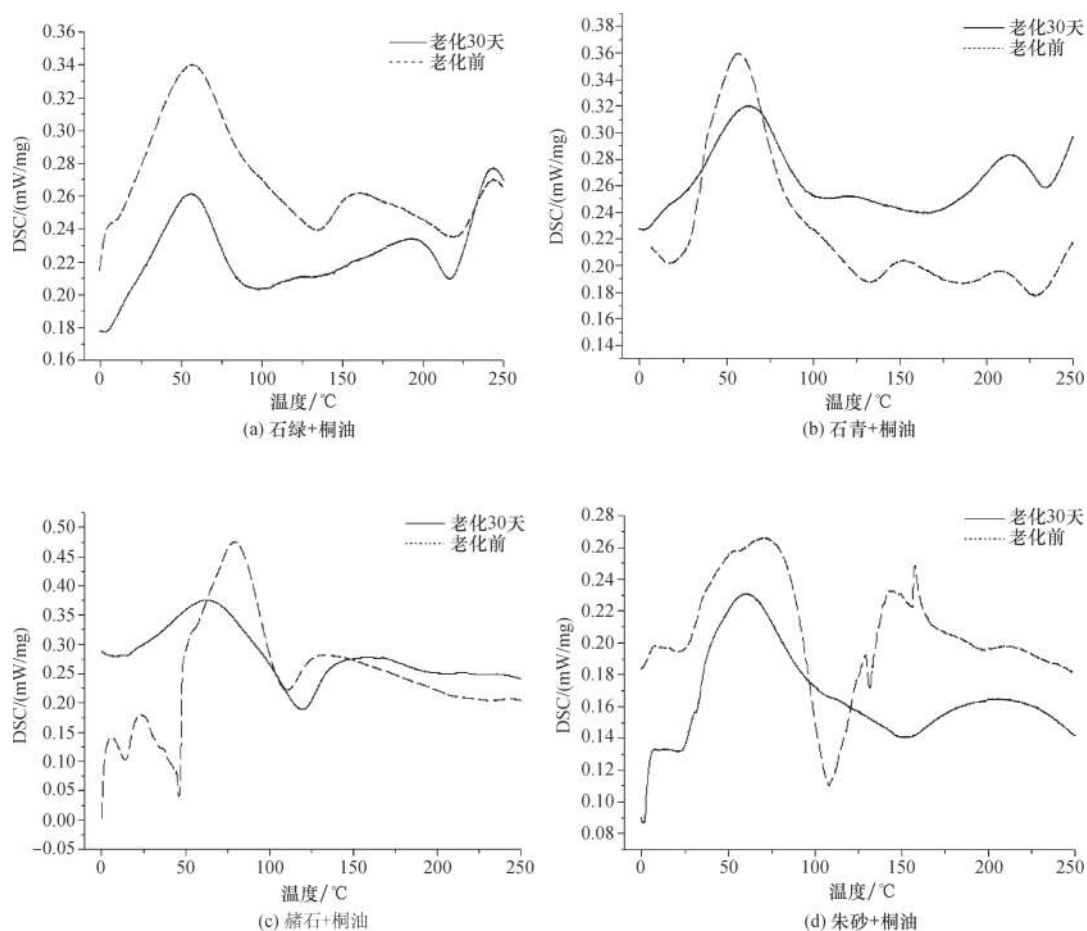


图6 颜料+桐油老化前后的DSC谱图

赭石+桐油DSC图 [图6(c)] 中, 老化前后样品均在0~100℃之间有相变吸热峰, 在125℃后, 老化前后的曲线没有明显区别。朱砂+桐油DSC图 [图6(d)] 中, 老化前后样品均在0~80℃间有相变吸热峰; 老化前样品在80~140℃有一尖锐的放热峰, 而老化后在80℃后则没有放热的迹象。图6(c)、图6(d)中, 样品老化后在相变吸热峰之后都是一个宽的、平缓的吸热峰, 较纯桐油老化后只有相变吸热峰的DSC谱图, 可看出赭石和朱砂都加快了桐油的老化。

以上结果显示, 石绿和石青对桐油的老化有减缓作用, 而朱砂和赭石则加快桐油老化。这与颜料的颜色特点有关。颜料可吸收紫外光, 因此在老化过程中, 颜料颗粒对紫外光的吸收会影响紫外光对桐油的作用。不同颜色的颜料对紫外光的吸收率顺序为: 蓝色>青色>绿色>黄色>红色, 因此本实验所采用的四种矿物颜料, 其对紫外光的吸收率大小依次为石青>石绿>赭石>朱砂。由本文分析结果可知, 在同样的辐照强度下, 石绿、石青吸收了较多的紫外光, 屏蔽了能量, 可减缓桐油的老化; 而赭石、朱砂虽然吸收了较少的紫外光, 但它们对光具有增感作用, 即能将自身吸收的紫外光传递到桐油体系中, 因此加速了桐油的老化。

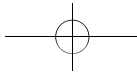
## 结 语

本文以桐油为分析研究对象, 通过加入石绿、石青、朱砂、赭石四种矿物颜料制备模拟彩绘样品, 利用FTIR及DSC分析桐油在老化过程中官能团及热性能的变化, 并研究颜料对桐油老化的影响, 研究结果表明: 老化前的桐油膜虽然已干燥, 但未完全固化, 紫外光辐照过程中固化和老化同时进行; 桐油膜在紫外光辐照过程中有羟基生成、脂肪链被破坏、有羰基和醚键生成, 可推断出老化产物是小分子羧酸; 石绿、石青、朱砂、赭石四种矿物颜料对桐油的老化作用不同; 石绿、石青吸收了较多的紫外光, 屏蔽了光的能量, 具有减缓桐油老化的作用; 赭石、朱砂吸收的紫外光相对较少, 但它们对光有增感作用, 能加速桐油的老化。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Mills J S, White R W. The organic chemistry of museum objects. London, UK: Butterworths, 1996.
- [ 2 ] Salvado N, But S, Tobin M J, Pantos E, Prag A J, Pradell T. Advantages of the use of SR-FT-IR microspectroscopy: Applications to cultural heritage. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(11): 3444-3451.
- [ 3 ] Doménech Carbó M T. Identification of lipid binders in old oil paintings by separation of 4-bromomethyl-7-methoxycoumarin derivatives of fatty acids by liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1076(1-2): 44-50.
- [ 4 ] Shishkin Y L. The effect of sample mass and heatin grate on DSC results when studying the fractional composition and oxidative stability of lube base oils. *Thermochimica Acta*, 2006, 444(1): 26-34.
- [ 5 ] Chiavari G, Fabbri D, Prati S. Effect of pigments on the analysis of fatty acids in siccative oils by pyrolysis methylation and silylation. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2005, 74(1-2): 39-44.
- [ 6 ] He L, Nie M, Chiavari G, Mazzeo R. Characterization of binding medium used in ancient China by gas chromatography-mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 2007, 85(2): 347-353.
- [ 7 ] Vaclav P, Martina G, Sabine S, Tatjana B. Study of complex organic binding media systems on artworks applying GC-MS Analysis: Selected examples from the kunsthistorisches museum, vienna. *Macromolecular Symposia*, 2010, 238(1): 37-45.
- [ 8 ] Spyros A, Anglos D. Study of aging in oil paintings by 1D and 2D NMR spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(17): 4929-4936.





- 
- [ 9 ] Lazzari M, Chiantore O. Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 65(2) : 303-313.
- [ 10 ] Doménech-Carbó M T. Novel analytical methods for characterizing binding media and protective coatings in artworks. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 621(2) : 109-139.