

两件 20 世纪初欧美棉色织物劣化情况分析

朱婵娟¹, 吴子婴¹, 赵 丰², 张国伟², 胡玉兰¹

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018; 2. 中国丝绸博物馆纺织品文物保护国家文物局重点科研基地, 杭州 310002)

摘 要: 中国丝绸博物馆收藏的 18 世纪末到 20 世纪欧美时装藏品包罗万象, 其中包含了许多棉色织物, 时间跨度达 300 余年。该批文物藏品保存环境基本一致, 但保存状态不同。部分棉织品劣化情况人眼难以识别, 需借助现代科技方法对其加以判定, 并根据其劣化程度不同, 采取有针对性的保护措施。以两件棉色织文物为样品, 采用光学显微镜和扫描电子显微镜观察样品中纤维的横截面和纵向表现形态, 测定纱线的单纱强力、纤维热重性能; 采用 X 射线衍射仪对纤维结构进行分析并计算其结晶度。根据测试结果对该批织物样品的劣化情况进行分析, 得知该批棉色织物样品保存状况基本良好, 但是部分开始劣化, 需采取相应措施进行保护。

关键词: 棉色织物; 劣化分析; 纺织文物; 热重分析; X 射线衍射

中图分类号: TS116

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)03-0131-08

0 引 言

19—20 世纪西方时装史是服装史的重中之重, 西方时装起源于北非、南欧和西亚, 此后近两千年左右主要在欧洲发展, 美国在 19 世纪随着工业革命大批量生产服装, 直到 20 世纪后期, 美国的时装才崭露头角, 纽约成为一个时尚中心^[1]。国内外文献多从服装艺术设计角度, 如时装的款式设计、时装流行趋势及面料搭配等的变化, 阐述时装发展过程, 鲜有记载和分析时装面料特性的信息。中国丝绸博物馆收藏的美国收藏家丽蒂娅·葛顿(Lydia Gordon)历经多年收聚的欧美时装藏品高达 40000 件, 除包括 18 世纪末的服装约 10 件外, 19 世纪服装数量很大, 有数百件之多, 其余藏品收藏时间则以 20 世纪上半叶为主^[2]。丰富的藏品为研究该时期纺织品和时装提供不可多得的实物。刘美玲^[3]分析该批藏品中的缝纫线及花式线; 闫惠娜等对藏品中的厚重织物进行了分析和研究, 并鉴别出文物中的部分麻织物纤维品种^[4-5]。

中国丝绸博物馆馆藏的 19—20 世纪初欧美时

装用织物中包含许多棉色织物。对这批棉织物品进行调查, 发现部分棉织品文物存在褪色严重、局部纱线断裂缺损、白纤维黄化、个别棉色织物受霉菌侵蚀残留黄色斑点等情况, 博物馆人员对可人眼识别的劣化程度较严重的棉色织物已加以保护, 但还有许多棉色织物无法凭借外观判断劣化情况, 需采用科技手段进行调查分析, 采取有针对性的保护措施延缓文物老化。

本文基于纺织品文物保护的角度对该批藏品中的棉色织物样品进行测试分析, 应用光学显微镜和扫描电子显微镜观察织物样品中纤维的表现形态, 分析单纱强力、纤维热重特性及纤维结晶度, 分析推断该批棉色织物文物保存状况, 以及初步分析染色情况对收藏品的劣化影响, 从而提出合理有效的保护措施, 为今后制定棉纺织品文物的保护方案提供参考依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料: 由中国丝绸博物馆收藏的 18 世纪末到

20世纪欧美时装藏品春夏面料中挑选2件20世纪初色织条纹小样,分别记为M1和M2;色牢度实验用棉标准贴衬织物,记为B1;1件现代棉色织物,记为B2。

仪器:Y172型纤维切片器(常州纺织仪器厂),Axio Scope A1型偏光显微镜(德国ZEISS公司),JCM-6000型扫描电子显微镜(日本JEOL公司),INSTRON 5940型电子万能材料试验机(美国INSTRON公司),TGA TG 209F1型热重分析仪(德国Netzsch公司),ARL XTRA型X射线衍射仪(美国Thermo ARL公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 外观形貌观察

横向:用黏胶包埋少许纤维样品于纤维切片器中,应用刀片等工具制得显微切片。将切片置于光学显微镜下观察,放大400倍时拍取纤维截面照片。

纵向:将纤维样品贴于样品台上镀金后放入扫描电镜观察,在高真空、15 kV加速电压条件下,放大3000倍和4000倍时拍取纤维纵向照片。

1.2.2 单纱强力测试

抽取织物中单根纱线,采用电子万能材料试验机测试其拉伸断裂强力,隔距10 mm,测试速度1 mm/min。由于文物样品限制,每一试样只取单向

纱线测试,每种纱线测三组数据求平均值。

1.2.3 纤维TG测试

抽取织物中多根同色纱线制成粉末,采用热重分析仪测试,测试速度20 K/min,测试范围30~500℃。

1.2.4 纤维XRD测试

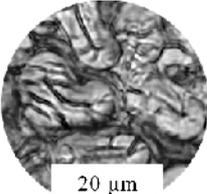
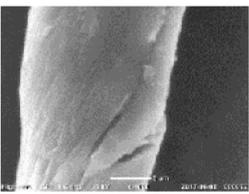
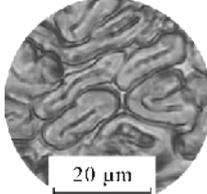
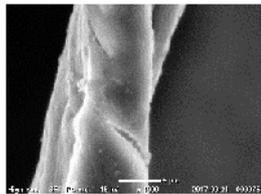
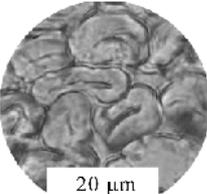
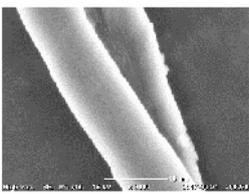
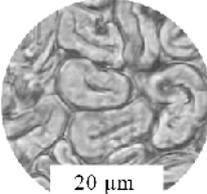
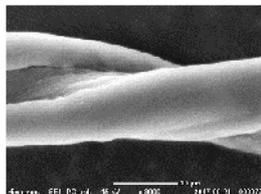
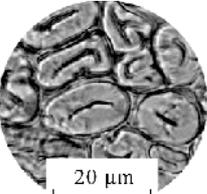
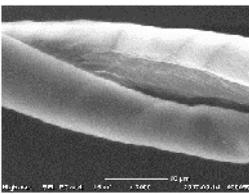
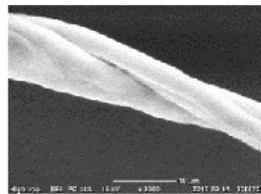
剪取织物中单色部分,长宽比为1:1,沿中心线对折两次成4层织物后,放入实验箱测试。测试范围5°~60°,电压40 kV,电流40 mA,扫描速度5°/min。

2 结果与讨论

2.1 纤维形貌观察

M1样品包含红色纱和蓝色纱,分别用a和b表示,M2样品包含棕色纱和白色纱,分别用c和d表示,B1样品只含白色纱,用e表示,B2样品只含红色纱,用f表示。应用光学显微镜拍取400倍的纤维横截面图像,用400×表示;应用扫描电镜拍取3000倍或4000倍的纤维纵向图像,用3000×和4000×表示。通过观察横纵向纤维表观形态,判定M1和M2所用纤维为棉纤维。同时根据横纵向的裂痕及凹槽定性判断M1和M2的纤维劣化情况,结果如表1所示。

表1 各样品纱线中纤维表观形貌

横向形貌	纵向形貌	横向形貌	纵向形貌
 a (400×)	 a (4 000×)	 b (400×)	 b (4 000×)
 c (400×)	 c (4 000×)	 d (400×)	 d (3 000×)
 e (400×)	 e (3 000×)	 f (400×)	 f (3 000×)

纤维外观形态能真实反映纤维自身的劣化程度^[6-7]。表 1 中 a 的纤维横截面存在较多裂痕,纵向凹槽多且明显,纤维劣化情况较其他纤维严重。b 的纤维截面有裂痕,纵向有稍浅的裂槽,表明纤维已开始劣化。c、d 的纤维横截面基本完整,c 的纤维纵向个别有较浅裂纹,劣化不明显。e、f 横纵向均未有劣化迹象。

对比样品 e 和 f, e 为白棉, f 染成红色, 两者横纵向形貌无差异, 表明正常的棉纤维在染色之初其外观形貌与白棉无明显差异, 故排除染色之初纤维已劣化的可能。M1、M2 是两件色织条纹织物, 在基本相同条件下保存百余年后, 二者的劣化差异较为明显, 因其染有不同颜色, 故推测在染色棉纤维保存过程中, 不同染料对染色棉纤维劣化过程的影响有所差异。a 纱线褪色现象较严重。染色纺织纤维在辐照作用下易色变劣化^[8], 棉纤维在潮湿、通风不良、高温氧化等条件下易受损劣化^[9], 这批文物通常为室内保管, 排除日晒的可能性, 但仍有受空气氧化、环境潮湿、通风不良等影响发生劣化的可能性。

2.2 单纱强力测试与分析

采用实体显微镜测量各织物的纱线直径, 并转化成细度指标。在电子万能材料试验机上测试单根纱线拉伸断裂强力和伸长率, 用字母“Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ”分别代表样品 M1-红、M1-蓝、M2-棕、M2-白、B1、B2 的单纱, 如图 1 所示。

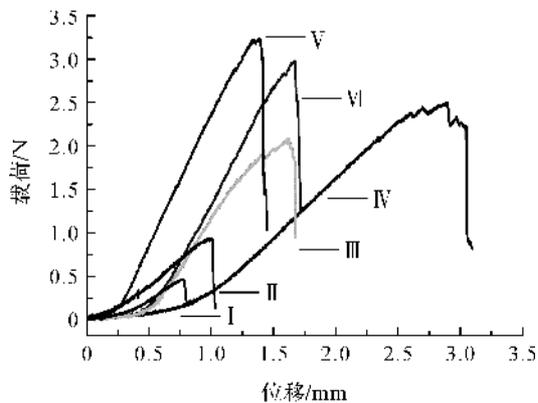


图 1 各纱线的位移-载荷曲线

比强度 I_p 即比应力, 是指单位线密度纤维所能承受的最大拉力^[10]。棉纤维为中强低伸型纤维, 棉纱的拉伸力学特性与棉纤维相似(图 1)。应力-应变曲线开始斜率较小, 负荷上升缓慢, 纤维变形较快, 进入屈服区, 随后斜率变大, 负荷上升较快, 纤维变形缓慢, 进入强化区, 载荷和位移之间呈正相关, 直至纱线断裂, 因此所测文物纱线依然保持着天然纤维纱线的力学性能。如图 1 中曲线 I、II、IV 所示, 单

纱依次在位移 0.8、1.2、3.0 mm 处断裂, 曲线Ⅲ、Ⅴ、Ⅵ对应单纱在位移 1.5 mm 前后断裂, 其中单纱 d 断裂伸长率最大。纱线在拉伸断裂过程中的位移增量与纱线加工条件有关, 纱线的粗细、捻度、捻向及选用的棉纤维种类、生长条件、纤维大分子链段结构等因素均对纤维的拉伸曲线产生影响。纺织纤维由于内部结构和外形尺寸的不均匀性, 特别是天然纤维, 使各根纤维的拉伸曲线存在较大差异, 也与纤维之间产生的抱合力不匀, 纤维滑移过程中的摩擦不匀及纤维细度不匀有关。纱线强力测试结果表 2 所示。

表 2 纱线细度及强力测试结果

样品名称	细度 T_t/tex	均值 F/N	比强度 $I_p/(\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1})$	方差 $\delta(\times 10^{-2})$
M1-红	45.60	0.52	11.60	2.89
M1-蓝	64.00	1.36	21.67	3.78
M2-棕	63.90	2.27	36.23	16.58
M2-白	63.90	2.24	35.76	10.78
B1	24.60	2.93	121.49	6.22
B2	75.80	2.82	37.95	7.78

由表 2 知, M1-红的单纱强力最小, 不到 12 cN/dtex; M1-蓝的单纱强力次之, 约 22 cN/dtex; M2-黄、M2-白的单纱强力较好, 约 36 cN/dtex, 与现代棉色织物相近; 国标棉贴衬 I_p 值高约 121 cN/dtex。单纱强力测试结果与 2.1 纤维外观劣化分析结果基本一致。

M1-红单根纱线能承受的载荷最小且拉伸位移也最小, 表明 M1-红纱中棉纤维聚集态结构已发生变化, 纤维沿轴向的主价键作用力减弱, 无定形区一些横向次价键有可能已发生较大变形或者发生键的断裂, 纤维内部结晶度下降, 折叠链片晶发生改变, 纤维薄弱环节增多, 使得其宏观力学性能减弱, 导致其抗拉强度和伸长率均比正常纤维降低许多。内部结构的变化需经其他相关测试加以验证。

2.3 纤维 TG 测试

应用热重分析仪测得各织物的纤维 TG-DTG 图。TG 曲线包括初始裂解、主要裂解阶段和残渣裂解 3 个阶段。初始阶段表现为水分等杂质挥发造成质量损失; 主要阶段表现为纤维大分子链中共价键断裂, 分子链间相互作用力减弱, 结晶区遭到破坏, 无定形区扩大, 分子链分解加速; 残渣阶段即氢氧不断损失, 碳含量不断增加的过程^[11]。DTG 曲线是将 TG 曲线对时间或温度直接一阶微商获得, 在某一温度下, DTG 曲线的峰高直接等于该温度下的反应速率^[12]。各棉纤维的 TG-DTG 曲线图如图 2 所示。

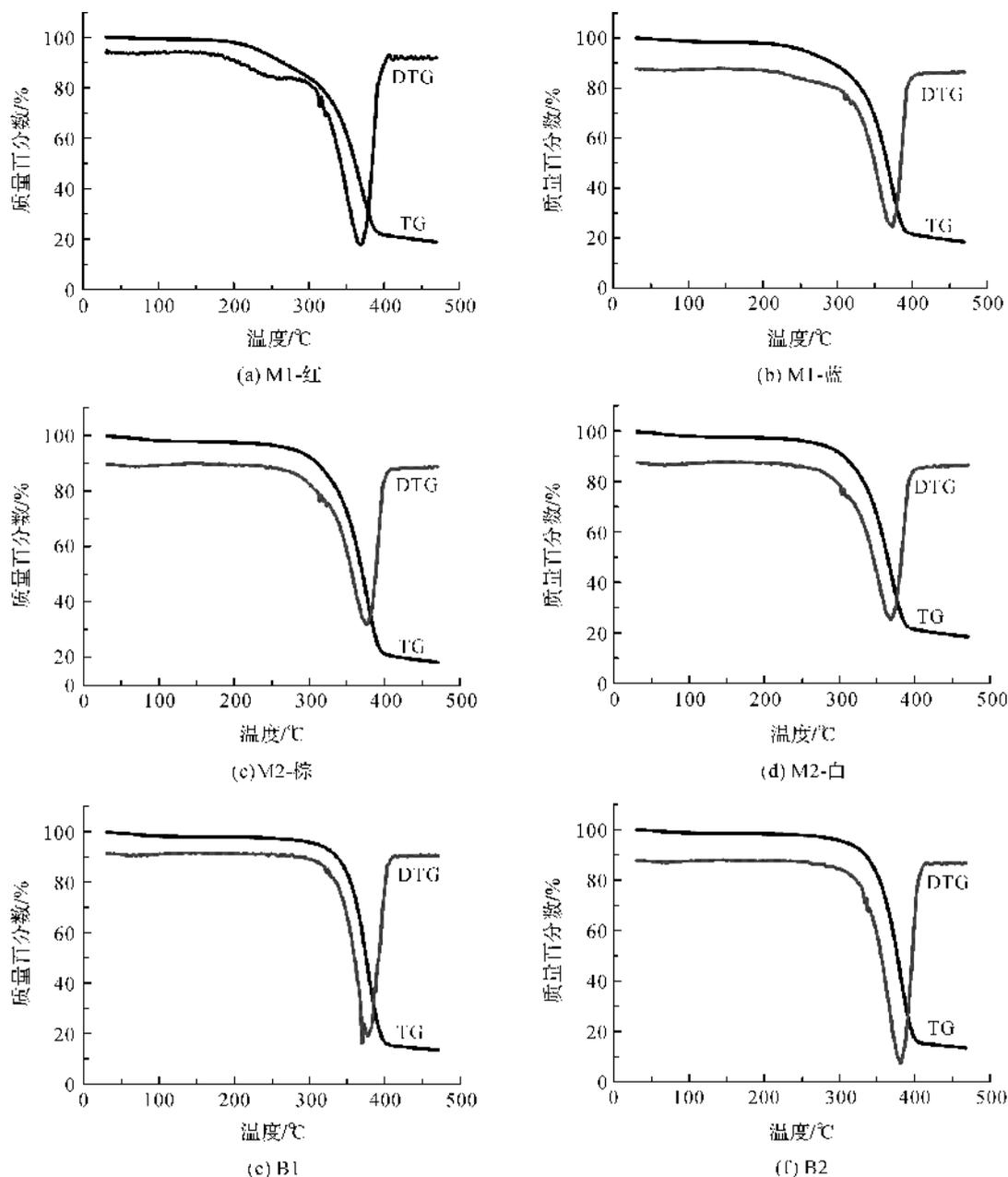


图2 各纤维的 TG-DTG 图

由 DTG 曲线知, 样品 a、b、c、d 最低反应速率对应温度为小于 e、f, 表明试样 M1、M2 较 B1 和 B2 有纤维降解迹象, 棉纤维的最低反应速率 a 小于 b, c 小于 d, f 小于 e, 因此同一样品不同色纱纤维劣化情况不一, 需结合 TG 图进一步说明, TG 相关数据总结在表 3 中。由 TG 曲线知样品的失重率和最大失重速率温度如表 3 所示。

表3 样品的失重率和最大失重速率温度

样品	M1-红	M1-蓝	M2-棕	M2-白	B1	B2
失重率/%	1.97	1.89	1.85	1.81	1.58	1.59
最大失重速率温度/°C	399	406	408	410	415	415

表 3 中棉纤维初始裂解阶段样品的失重率和最大失重速率温度与文献[13]提供的紫外线辐照对棉纤维影响的 TG 实验数据吻合, 故该文物有因光照受损的可能, 需注意光照(含紫外波段的灯光或日照等)对棉纤维劣化的影响。M1-红的最大失重速率温度与 B1 相差 16 °C, 热稳定性明显下降, 这显然与 M1-红试样的棉纤维已开始劣化, 内部结构发生降解, 大分子共价键断裂, 结晶区减少, 无定形区增加有直接关系。TG 测试结果与 2.1 中纤维表现劣化分析结果相一致。也足以解释 2.2 单纱强力测试中 M1-红单纱的拉伸断裂强力明显下降的测试结果。初始裂解阶段试样失重率小, 也表明织物含杂

少,可不采用损伤纺织文物的粉末制样方法,直接对棉织物试样进行 XRD 测试。

2.4 纤维 XRD 测试

测量纤维素结晶度最主要的测试手段是 XRD 法,因为 XRD 法测定结晶度具有明确的物理意义^[14]。应用 Segal 指数法^[15]和 Jade6.0 分峰拟合法^[16]对同

一数据进行分析,获得结晶度值。Segal 指数计算公式用 C, I 表示, Jade6.0 面积法计算结果用 C_j 表示。应用分峰法计算结晶度有一定的随意性,结晶度值偏大,只能相对比较^[17]。测试上述样品得 X 射线衍射图, Segal 指数法如图 3 所示, Jade6.0 分峰拟合法如图 4 所示。

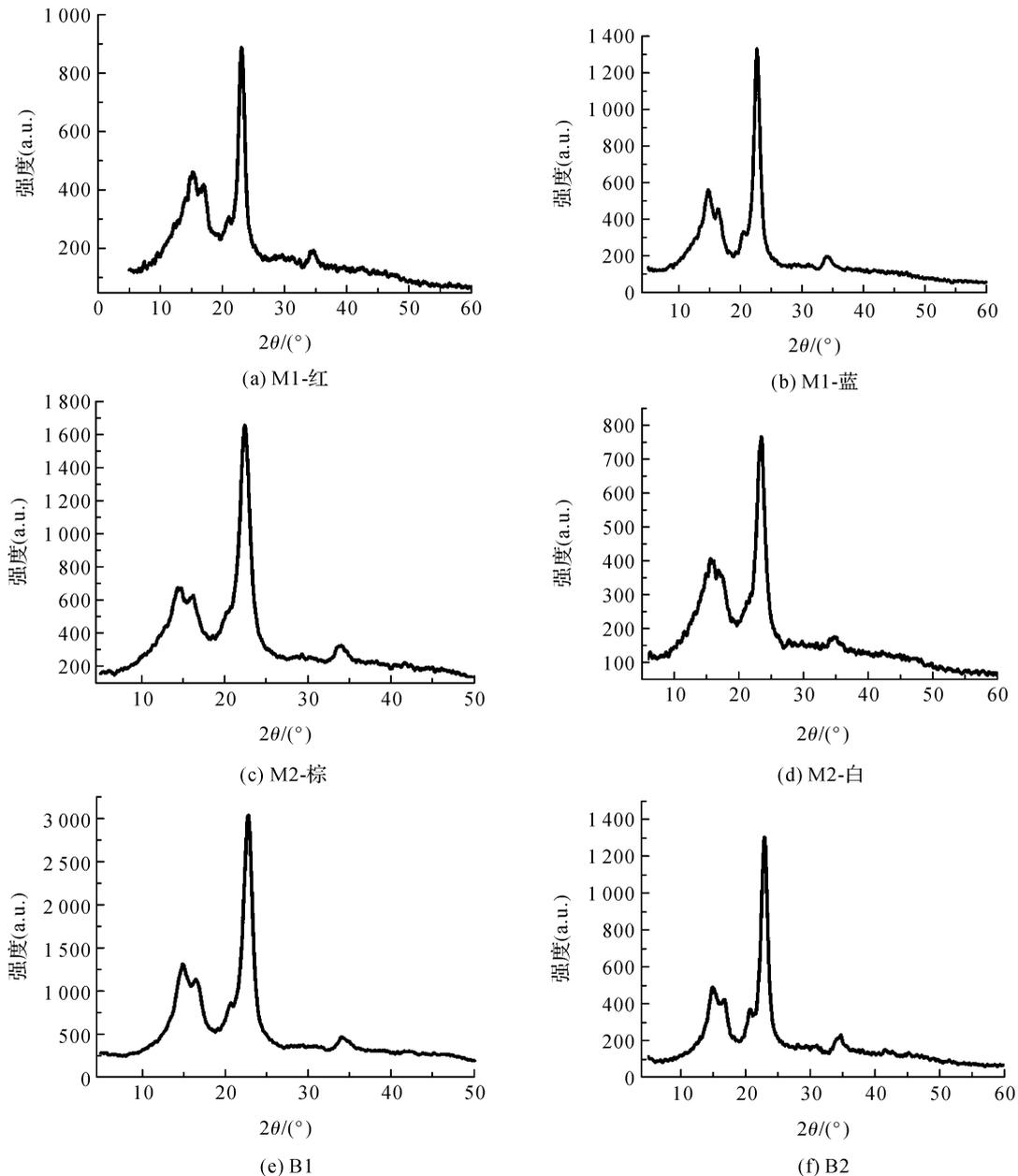


图 3 各纤维 X 射线衍射图(Segal 指数法)

由图 3 和图 4 知,棉纤维的主晶面衍射峰在 $2\theta = 22.6^\circ$ 附近,为(002)晶面,次衍射峰在 $2\theta = 16.5^\circ$ 、 14.9° 和 34.5° 附近,分别对应 $(10\bar{1})$ 、 (101) 、 (040) 三个晶面。红色棉 B2 比白棉 B1 衍射峰峰位后移 0.2,偏移不是特别明显,与白棉和染色棉纤维都属于纤维素 I 型,为单斜晶系的结论^[18]一致,即染色

初对棉纤维的晶体结构,如晶面间距或者大分子键间距等,未产生特别大影响。染色棉纤维在前处理时经受高温和精炼过程,除去纤维上大部分天然杂质^[19],碱处理会使棉纤维的晶型由纤维素 I 转为纤维素 II,棉纤维的结晶度下降,上染率增加^[20],棉纤维经染色后细度变粗,回潮率增加,染色棉纤维大分

子、取向度、结晶度会有不同程度的降低^[21],染色纤维 B2 峰高明显小于原棉 B1,如 B1 主衍射峰峰高为 3029.34, B2 只有 1299.39,表明染色过程中,染料分子与棉纤维无定形区中高分子链段间确实发生反

应,链段发生重排,纤维晶粒尺寸增大。染料分子自身对光氧湿热等环境影响十分敏感,可能会加剧纤维长时间存放过程中的劣化降解速度,使染色棉比白棉更易在存放过程中发生劣化降解。

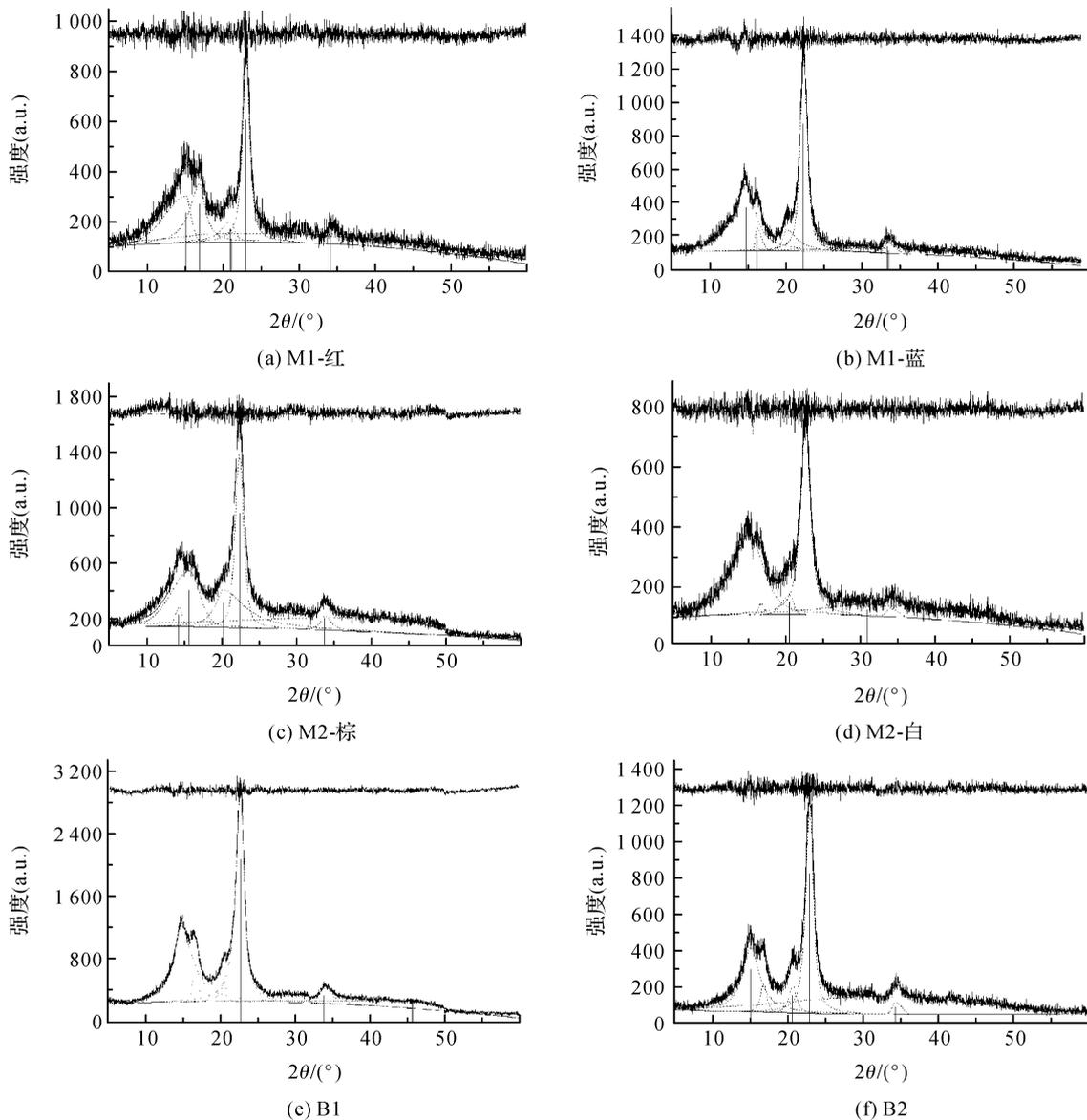


图4 各纤维 X 射线衍射图(Jade6.0 分峰拟合法)

Segal 结晶经验算法用 I_{am} 表示非晶峰时参与结晶度计算,选择合适非晶峰峰位非常重要^[22]。刘治刚等^[16]对无定型区峰位选择作了详细说明, 2θ 为 $17^\circ \sim 19.5^\circ$ 时,结晶度重复性很好,相对标准偏差 RSD 为 0.32%。选取 $16.5^\circ \sim 19.5^\circ$, 每 0.5° 为一档,计算样品结晶度,结果如表 4 所示。由表 4 知, $2\theta = 16.5^\circ \sim 17.0^\circ$ 时,纤维结晶度最大为 72.0%,随着 2θ 的增加,纤维结晶度值出现增大的趋势,纤维的结晶度最大值出现在 $18.0^\circ \sim 19.0^\circ$ 之间,随后下降。

Segal 结晶公式是一种快速简单的经验算法^[22],此法选 18° 附近峰高表示非晶峰 I_{am} 的峰高,峰的重

叠发生在纤维素衍射图中的 18° 附近,所以用 I_{am} 表示非晶峰的峰高导致很大的误差,且计算出的样本结晶度往往大于纤维素本身的含量。棉纤维结晶度在 65%~72%^[23]。因本实验的原材料、样品制备、实验仪器和实验条件与其他文献的差异,非晶峰峰位也有所差异。表 4 显示峰位在 16.5° 、 17.0° 时,结晶度小于 72%。选取 $2\theta = 16.0 \sim 17.0^\circ$ 峰位附近的峰高值参与结晶度计算。计算结果如表 5 所示。由表 5 知, $C_i I$ 和 C_j 规律一致, $C_i I$ 值较 C_j 值小。M1-红的结晶度最小, M1-蓝的结晶度次之, M2-棕和 M2-白的结晶度居中, B1、B2 的结晶度最大,且 B2

的结晶度略小于 B1 的结晶度。B1 是色牢度实验用棉标准贴衬织物,其结晶度应在 70% 以上。计

算结果显示 C_J 值偏大,但更接近 B1 结晶度的真实值。

表 4 不同非晶峰的峰位所得结晶度值

样品结晶度	样品不同非晶峰的 2θ 角/ $^\circ$						
	16.5	17.0	17.5	18.0	18.5	19.0	19.5
M1-红	57.5	59.3	59.3	64.7	72.0	73.8	70.1
M1-蓝	67.7	68.9	80.1	81.9	85.4	81.2	83.3
M2-棕	64.9	72.0	75.6	78.3	77.9	78.2	73.6
M2-白	64.9	63.9	71.3	60.6	82.8	85.2	84.7
B1	61.4	66.7	76.5	81.1	82.2	80.9	81.3
B2	64.1	67.8	81.5	86.0	84.8	85.5	82.6

表 5 基于两种算法的 X 射线衍射结晶度值

样品	I_{002} 峰坐标	I_{am} 峰坐标	$C_r I / \%$	$C_J / \%$
M1-红	(23.05, 884.85)	(16.93, 409.17)	53.76	57.76
M1-蓝	(22.72, 1323.38)	(16.38, 452.33)	65.82	66.88
M2-棕	(22.28, 1652.78)	(16.14, 624.22)	62.23	70.05
M2-白	(23.03, 1421.00)	(16.91, 496.34)	65.07	70.94
B1	(22.74, 3029.34)	(16.47, 1129.94)	62.70	77.41
B2	(22.95, 1299.39)	(16.75, 413.96)	68.14	74.78

3 结 论

通过对两件馆藏文物样品进行测试与分析可知:

a) 两件色织织物文物试样所用原料均为棉纤维。其中一件保存基本完好,另一件有劣化迹象。

b) 同一织物不同颜色的色纱劣化情况差异较大,暖色系的色纱劣化速度快,应采取避光保护措施。

c) 纤维外观形态和 XRD 试验符合纺织文物微量无损测试要求,可表征棉文物的劣化情况,后者需选取合适的数据处理方法。

参考文献:

[1] 中国丝绸博物馆. 一瞥惊艳:19—20 世纪西方服饰精品 [M]. 上海:东华大学出版社,2015:6-12.

[2] 刘美玲,赵丰,张国伟,等. 两种近代美国时装用圆金线结构与能谱测试研究[J]. 浙江理工大学学报,2016,35(4):492-497.

[3] 刘美玲. 19 世纪末美国时装用缝纫线及花式线的研究 [D]. 杭州:浙江理工大学,2016.

[4] 闫惠娜. 19—20 世纪初欧美时装用厚重织物的研究 [D]. 杭州:浙江理工大学,2017.

[5] 闫惠娜,赵丰,邢梦阳,等. 两种文物麻类纤维的鉴别研究[J]. 浙江理工大学学报,2017,37(2):185-189.

[6] 邢梦阳,徐铮,赵丰,等. 晚清世博会参展棉纺织品的分析[J]. 浙江理工大学学报,2015,33(4):457-463.

[7] 张殿波,赵丰,刘剑,等. 蚕丝织物上茜草染料的光老化 [J]. 纺织学报,2011,32(8):67-71.

[8] 王延荣. 棉织物老化性能的研究[D]. 西安:西安工程大学,2011.

[9] 孔繁荣,陈莉娜,赵春生. 有机棉纯纺机织面料的性能研究[J]. 纺织导报,2014(3):59-61.

[10] 于伟东,储才元. 纺织物理[M]. 上海:东华大学出版社,2001:72.

[11] 于忠玺,高善民,许璞,等. 纤维素的酸处理及醋酸酯化表面改性研究[J]. 化学与生物工程,2009,26(7):83-88.

[12] 王富耻. 材料现代分析测试方法[M]. 北京:北京理工大学出版社,2006:281.

[13] 李涛,张涛,张开瑞,等. 紫外线辐照对棉纤维结构与性能的影响[J]. 纺织学报,2014,35(3):52-56.

[14] 莫志深,张宏放. 晶态聚合物结构和 X 射线衍射[M]. 北京:科学出版社,2003:181-204.

[15] Segal L C, Creely J, Martin A E J, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer [J]. Textile Research Journal,1959,29(10):786-794.

[16] 刘治刚,高艳,金华,等. XRD 分峰法测定天然纤维素结晶度的研究[J]. 中国测试,2015,41(2):38-41.

[17] 朱育平,陈晓. 分峰计算结晶度的问题探讨[J]. 实验室研究与探索,2010,29(3):41-43.

[18] Chen H L, Alex Y. X-ray diffractometric study of microcrystallite size of naturally colored cottons [J]. Journal of Applied Polymer Science,2000,76(9):1466-1471.

[19] 刘玉森,孙卫国,宋红,等. 棉纤维染色工艺的探讨[J]. 印染整理,2001(6):42-44.

[20] 赵小平,王建坤,王储,等. 棉纤维碱处理后的微观特征和染色性能[J]. 印染,2011,37(6):12-15.

[21] 丁小瑞,杨建忠,沈兰萍. 染色棉与本色棉纤维性能的对比如分析[J]. 西安工程大学学报,2010,24(4):421-424.

[22] 蔺焘,郭文静,方露,等. 3 种方法计算棉秆纤维素结晶度的比较分析[J]. 东北林业大学学报,2013,41(2):89-92.

[23] 姚穆. 纺织材料学[M]. 北京:中国纺织出版社,2009:56.

Analysis of the deterioration of two cotton fabrics from Europe and America in the early 20th century

ZHU Chanjuan¹, WU Ziyang¹, ZHAO Feng², ZHANG Guowei², HU Yulan¹

- (1. College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. Key Scientific Research Base of Textile Conservation, State Administration for Culture Heritage, China National Silk Museum, Hangzhou 310002, China)

Abstract: The European and American fashion collections which date from the late 18th century to the 20th century (approximately 300 years) in China National Silk Museum are all-encompassing, including large quantities of dyed cotton fabrics. Although the preservation environment is similar, the preservation states of the cultural relics are different. As the deterioration state is difficult to be identified by human eyes, it is necessary to determine the fibers with the help of modern techniques. Next, the corresponding protection measures would be taken according to various degradation degrees. Two pieces of dyed cotton fabrics which are cultural relics were taken for examples. The cross-section and longitudinal appearances of the fibers were observed by using optical microscopy and scanning electron microscopy. The single yarn strength and the thermal gravimetric property of the fiber were also measured. Besides, X-Ray diffraction was employed to analyze the fiber structure and calculate the fiber crystallinity. Based on the above results, we can draw the conclusion that the preservation condition of these dye cotton fabric samples are fairly good, though partial samples have been undergoing deterioration. They need to be protected.

Key words: deterioration analysis; cotton fabric; textile relics; TGA; XRD

(责任编辑: 廖乾生)