

# 几种近代人造丝结构特征研究

邢梦阳<sup>1</sup>, 徐 铮<sup>2</sup>, 赵 丰<sup>2</sup>, 周 旻<sup>2</sup>, 贾丽玲<sup>1</sup>, 吴子婴<sup>1</sup>

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

**摘 要:** 通过显微镜对收集到的近代人造丝进行纱线及纤维表面形貌分析, 利用像素法对纤维特殊截面中的微孔、微粒进行测量与表征, 并借助能谱、红外分析手段, 结合文献来对人造丝特征结构进行研究。结果显示: 微孔、微粒的存在与近代消光工艺有关, 特殊结构的人造丝应属于近代的无光人造丝。

**关键词:** 近代; 微孔; 微粒; 无光人造丝; 鉴定

**中图分类号:** TS102.5

**文献标志码:** A

## 0 引 言

人造丝自 1897 年首产于德国, 距今已有 100 多年历史。早在 1909 年, 上海港已经记载有人造丝的进出口记录。由于其光泽灿烂、价格低廉的特性, 在中国近代已逐渐取代丝绸在市场中的地位, 成为近代服装尤其是旗袍面料中的新宠。但人造丝过于绚烂的光泽在一定程度上限制了其自身的发展, 为了满足市场需求, 无光人造丝便应运而生。早期传入中国的人造丝种类有: 黏胶纤维、铜氨纤维和醋酯纤维; 按光泽分有有光、半光、无光三种, 其中有光丝应用较为多见。关于无光人造丝的引入, 据上海丝绸志记载, 在 1931 年我国市场上出现了一批酸性人造丝, 其品质较高, 为织绸工业所乐意采用<sup>[1]</sup>。因此可推测, 无光人造丝传入中国的年代应不晚于 1931 年。通常无光人造丝的纺制是在纺丝液中加入消光剂(二氧化钛), 经纺丝而成, 纤维的消光度与加入消光剂的量有关。但是, 此种方法用于纤维消光的记载最早出现在 1951 年的一篇文献中, 近代并没有消光剂这一说法, 那时的无光人造丝的加工是通过纺低旦尼尔丝、改变纺丝条件(纺丝张力、纤维截面)、干燥法、气泡法、沉淀法等来实现的<sup>[2]</sup>。

关于早期人造丝的形态研究, 前人曾做过许多工作。Wilson<sup>[3]</sup>曾对醋酯纤维做过系统研究, 并指出部分醋酯纤维内部存在气泡, 可以使纤维光泽变好; 苏茂尧<sup>[4]</sup>翻译的一篇文献, 其中也建议利用电镜技术对黏胶纤维截面内存在的颗粒状物质做分析, 但并没有鉴别出颗粒的本质与用途。本文从实物收集与资料收集入手, 通过对比实物与资料记录, 从纤维形貌与物质成分的角度来对一些特殊的近代人造丝进行鉴别, 以期丰富近代人造丝的历史信息。

## 1 实验部分

### 1.1 样品

本文测试的 7 个样品均为纱线(具体见表 1), 来源于民国时期的一批服装面料, 样品由中国丝绸博物馆提供。

### 1.2 测试仪器

VANOX AHB-K1 型万能显微镜(OLYMPUS), M165C 型实体显微镜(LEICA), TM3000 型扫描电子显微镜(日本日立), Nicolet 5700 型 FTIR 傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)。

### 1.3 测试方法

#### 1.3.1 纱线表面形貌观察

将被测试样品置于实体显微镜下, 在相同的照

收稿日期: 2014-06-10

基金项目: 科技部国家科技支撑计划项目(2013BAH58F01)

作者简介: 邢梦阳(1990-), 女, 河南开封人, 硕士研究生, 主要从事纺织品保护技术及应用方面的研究。

通信作者: 吴子婴, E-mail: hzwzy2004@sina.com

度下,以不同的放大倍数观察纱线的光泽并获得纱线表面图像。

### 1.3.2 纤维纵向形态观察

从纱线样品中抽取少量纤维,在万能显微镜和扫描电镜下观察不同放大倍数下的纵向形态。在电镜观察同时对样品进行能谱分析,测试人造丝表面微粒的成分。

### 1.3.3 纤维横截面观察

将少量纱线样品用黏胶纤维包埋于哈氏切片器中,采用哈氏切片法得到纤维的横向切面,分别在万能显微镜和扫描电镜下观察纤维的横截面形态,并得到 1 000 倍放大倍数的照片。在电镜观察同时对样品进行能谱分析,测试人造丝内部微粒的成分。

### 1.3.4 微孔、微粒分布与尺寸的测定与计算

在纱线截面照片上,利用纤维粒度分析仪软件,测定样品纤维横截面内微孔、微粒尺寸及分布(单位面积内微孔、微粒的个数)。微孔、微粒的尺寸采用直径来表示。

### 1.3.5 红外光谱测试

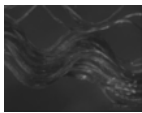
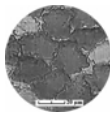
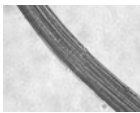
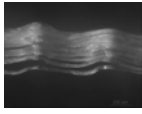
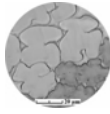
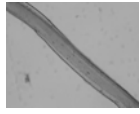

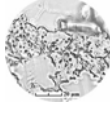
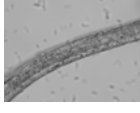
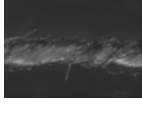


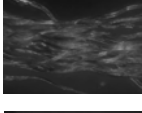
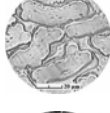

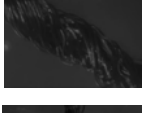
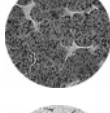


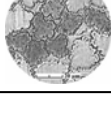
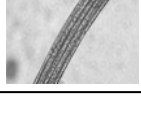
将样品直接放在晶体上,用 OMNIC 采样器夹紧样品测试其红外光谱,扫描波数范围  $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数为 32 次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表观形貌

表 1 为 7 个样品形貌观察结果。表 1 显示,相对于 1—2 号样品,3—7 号样品的横截面中均存在若干点状物质,属于特殊结构人造丝。对比 3 号和 2 号样品在实体显微镜下的图片,发现 3 号纱线光泽柔和,几乎没有反射光现象,纤维近似乳白色。而 2 号纱线光泽明亮,反射光现象明显,在光的照射下呈半透明状态。3 号与 2 号纱线均未加捻、未染色,纤维具有相同的横截面轮廓,但呈现的光泽却不同。究其原因,可发现 3 号纤维的横截面内部有点状物存在,2 号纤维横截面较为光滑,于是可推断 3 号样品与 2 号样品的表观差别是由于纤维的内部结构差异造成的。3 号样品与 5 号样品的横截面中均存在微孔,但有光泽差异。5 号纱线被染成深蓝色,光泽明亮。3 号纱线未被染色,光泽暗淡。推断 3 号样品与 5 号样品光泽的差异与染色有关。同理,结构不同但同样被染深色的 1 号与 4 号样品在光泽上并无较大差异。由此可推测,样品纤维的光泽与横截面中点状物质以及染色有关。

表 1 7 个人造丝样品形貌观察结果

样品序号	样品名称	样品描述	纱线照片	纱线横截面	纤维纵向
1	电机美丽线绉 经线	染色未加捻			
2	三闪新花铁机缎 纬线	未染色未加捻			
3	电机充纺绸 纬线	未染色未加捻			
4	素毛葛 纬线	染色加捻			
5	人造丝塔夫	染色未加捻			
6	美国罗曼丝	染色加捻			
7	蓝色丝线	染色未加捻			

## 2.2 微观形貌

由表1可知,1—2号样品与3—7号样品的横截面存在差异。1—2号纤维的横截面光滑,3—7号样品的横截面中分布着点状物质。这些点状物质有的是小孔(内部中空),如3—4号样品,有的则为实心颗粒状,如5—7号样品。这些微粒或者微孔的尺寸远小于纤维直径,个体间的大小略有差异,分布也不尽相同(见表2、表3)。Marsden等<sup>[5]</sup>曾对消光醋酸酯纤维的结构进行了研究,他们对纤维进行了切片处理,在显微镜下观察到的横截面形态与3—7号样品相似,都有点状物质分布在纤维的横截面内,并指出物质的直径约为 $1\sim 4\ \mu\text{m}$ ,这与本文所测量的结果相差不大。观察表1中纤维的纵向形态可发现,3—7号样品长丝的表面和内部均匀分布着一些大小不一的腔体或颗粒,这些腔体或颗粒的尺寸与分布与纤维横截面中观察到的物质相似。因此可推断,纤维横截面内的微粒、微孔与纵向形态中的颗粒、腔体应属于同一种结构。在20世纪30年代有关于消光醋酸酯纤维的研究曾指出,消光纤维内部充满“腔体”,具有“海绵状”结构<sup>[6]</sup>,这与本文在光学显微镜下所观察到的现象一致。

表2 试样3—4微孔尺寸及分布

样品序号	微孔尺寸/ $\mu\text{m}$	微孔分布/(个/ $\mu\text{m}^2$ )
3	1.56	0.76
4	1.01	0.77

表3 试样5—7微粒尺寸及分布

样品序号	微粒尺寸/ $\mu\text{m}$	微粒分布/(个/ $\mu\text{m}^2$ )
5	1.77	0.02
6	1.59	0.11
7	1.39	0.13

纤维内部的点状物质(无论是微孔还是微粒),均可以通过与周围纤维素的折射率差异来完成对光的散射,从而在一定程度上降低了人造丝的光泽,达到了消光的效果。表1中3号样品的光泽不如2号样品,应该就是基于这种微孔结构造成的。而当纤维被染成深色(尤其是深蓝色或者黑色)时,消光现象就会减弱,这是因为光线不能穿透到纤维的内部,从而使纤维内部的“腔体”不能完成光的散射。故染深色的5号纤维光泽较未染色的3号纤维明亮,同理,深色的普通纤维1号与“微孔”纤维4号的光泽

大致相同。

由表2可知,在微孔纤维中,4号样品纤维中的微孔尺寸较3号样品小,微孔分布密度较3号样品大。相关文献记载,在气泡法消光工艺中,纤维中腔体的尺寸和密集程度与溶液中的反应速率有关,反应速率越大,腔体的个数越多,尺寸越小<sup>[6]</sup>,纤维纵向形态的腔体对应于横截面中的微孔。本文3—4号样品微孔的尺寸分布与气泡法消光所描述的一致。

因此,综合纤维的表观、微观形态与文献中的数据资料可以推测,3—4号人造丝属于近代时期所使用的无光人造丝,消光工艺应为气泡法。

## 2.3 能谱分析

由表1可知,5—7号样品纤维内随机分布着微粒。表3可知,5号样品纤维中微粒分布较少,信息微弱,因此本文只对6—7号样品中的微粒进行电镜观察与能谱分析,结果见表4。从表4中可看出,6号样品与7号样品的纤维表面与横截面中均有亮点存在,这些亮点的大小和分布类似于光学显微镜下观察到的微粒形态,因此可推断这些亮点与微粒应属于同一种物质。由7号样品纤维的能谱分析可看出,纤维表面主要的组成元素有:碳(C)、氧(O)、钠(Na)、硫(S)、钛(Ti),纤维内部主要的组成元素有:碳(C)、氧(O)、钠(Na)、氯(Cl)、钾(K)、钛(Ti)。由于人造丝属于纤维素纤维,由碳(C)、氢(H)、氧(O)元素组成,早期生产的人造丝,会有少量硫(S)残存,那么亮点物质的存在与钠(Na)、钾(K)、钛(Ti)、氯(Cl)等元素有关。在前人所述的沉淀法制备消光人造丝的工艺中,往往会在纺丝液中加入一些乳浊物( $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{PbSO}_4$ 等)或者粉末状物质( $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 等),使其粘附在长丝的表面和内部,这些乳浊物和沉淀物的生成一般是先将长丝浸于 $\text{BaCl}_2$ 溶液、次浸于 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液或 $\text{MgSO}_4$ 溶液,使 $\text{BaSO}_4$ 之微粉沉淀,或者顺次将长丝浸于 $\text{TiCl}_4$ 与弱酸溶液,使 $\text{TiO}_2$ 沉淀<sup>[3]</sup>。7号样品中的微粒应是 $\text{TiO}_2$ 沉淀和一些盐( $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )的剩余。需要注意的是,这里的 $\text{TiO}_2$ 是作为一种沉淀物质存在,不同于现在使用的消光剂。同理,从6号样品罗曼丝的能谱分析中也可看出,纤维中的微粒应是 $\text{TiO}_2$ 沉淀和一些锌盐的剩余。由此可初步推断6—7号样品应属于沉淀法消光工艺所生产的人造丝。

表 4 试样 6—7 能谱分析结果

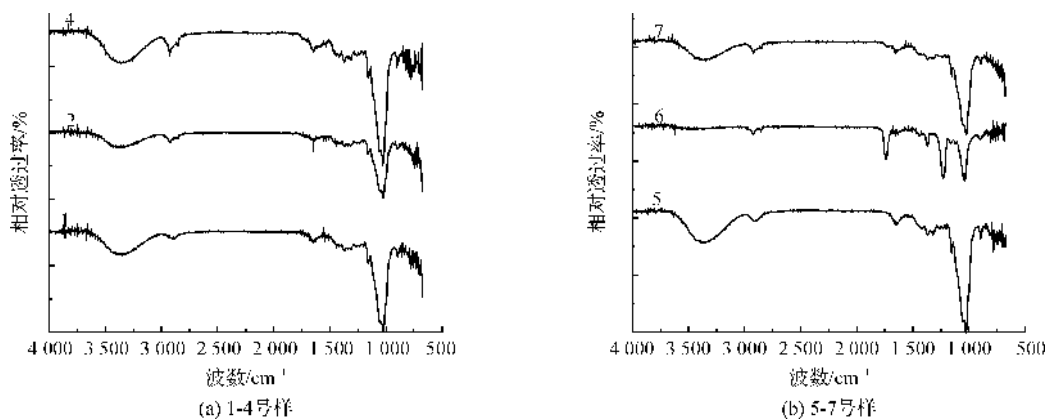
样品名称	电镜图	能谱图	物质成分		
6 号样品 纵向			元素	质量百分 比/%	原子数量 百分比/%
			碳	58.83	66.73
			氧	38.09	32.44
			钛	2.42	0.69
6 号样品 横向			元素	质量百分 比/%	原子数量 百分比/%
			碳	57.24	64.40
			氧	41.85	35.35
			钛	0.90	0.26
7 号样品 纵向			元素	质量百分 比/%	原子数量 百分比/%
			碳	57.76	65.08
			氧	40.31	34.10
			钠	0.77	0.45
7 号样品 横向			元素	质量百分 比/%	原子数量 百分比/%
			碳	52.42	60.02
			氧	45.71	39.29
			钠	0.33	0.20
			氯	0.32	0.12
			钾	0.34	0.12
			钛	0.89	0.26
			总计	100.00	

2.4 FT IR-ATR 分析

FT IR-ATR 可快速、准确地实现纤维的定性分析。图 1 为人造丝的红外光谱图,由于 3 号样品量比较微小,信号较弱,红外光谱出峰不明显,故没有列出。由图 1 可以看出,除了 6 号样品罗曼丝,其余样品都具有黏胶纤维的特征光谱,即  $3\,370\text{ cm}^{-1}$  处的羟基伸缩振动峰与  $890\text{ cm}^{-1}$  处较强的非结晶带。6 号样品具有纤维素酯的特征吸收光谱, $1\,750\text{ cm}^{-1}$  处出现了较强的吸收峰,它代表特征基团酯羰基  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动, $1\,230\text{ cm}^{-1}$  和  $901\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是环状醚  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的反对称和对称伸缩振动,属于醋酯纤维。此外,与普通纤维素纤维不同的是,2、4、6、7 号样品均在  $2\,850\text{ cm}^{-1}$  处出现了一个小尖

峰。醋酯纤维中,此区域属于  $\text{CH}_3-$  的对称伸缩振动和  $-\text{CH}_2-$  的反对称伸缩振动,由于  $\text{CH}_2-$  基团与电负性大的 O 原子相连接, $\text{CH}_2$  的反对称伸缩振动频率向高频移动,从而导致了两个吸收峰的重叠<sup>[7]</sup>,在  $2\,850\text{ cm}^{-1}$  处出现了尖峰。2 号、4 号、7 号样品属于黏胶纤维; $2\,900\text{ cm}^{-1}$  附近属于  $\text{C}-\text{H}$  基的伸缩振动,出现尖峰的原因尚未知,推测与当时人造丝所用的原料种类及加工工艺有关。

红外定性分析结果见表 5。表 5 中样品 2、5、6 的横截面形状相似,都属于多瓣类型,但经红外鉴定,二者并不属于同一种纤维,故对于近代时期的人造丝,只借助横截面形态难以实现对纤维的定性分析。



1-电机美丽线,2-三闪新花铁机线,3-素毛葛,4-人造丝塔夫,5-美国罗曼丝,6-蓝色丝线

注:由于3号样品量比较少,信号较弱,红外光谱出峰不明显,故没有列出

图1 人造丝的红外光谱

表5 红外定性分析各纱线样品的纤维种类

样品编号	纤维横截面形态	纤维种类
1 电机美丽线	普通锯齿形	黏胶纤维
2 三闪新花铁机线	三叶草形	黏胶纤维
4 素毛葛	普通锯齿形	黏胶纤维
5 人造丝塔夫	扁平多瓣形	黏胶纤维
6 美国罗曼丝	多瓣形	二醋酸纤维
7 蓝色丝线	普通锯齿形	黏胶纤维

注:6号样品经二氯甲烷溶解法鉴定为二醋酸纤维

### 3 结论

通过对收集到的几种比较特殊的近代人造丝进行形貌分析、能谱分析和红外分析,并结合文献记载,得出以下结论:

a) 5种特殊结构的人造丝(3-7号样品)应属于近代时期的无光人造丝,人造丝中的微孔和微粒对应于当时不同的消光工艺,即气泡法消光和沉淀法消光。这些微孔或者微粒的尺寸范围为 $1\sim3\mu\text{m}$ ,分布范围为 $0.02\sim0.15$ 个/ $\mu\text{m}^2$ 。

b) 早期的黏胶纤维的横截面比较多样化,如三

叶草形、扁平多瓣形,外观比较接近醋酸纤维的横截面形态,需借助多种手段来综合判断。

### 参考文献:

- [1] 上海丝绸志编辑委员会. 上海丝绸志[M]. 上海: 上海社会科学院出版社, 1998: 226-228.
- [2] 厚木胜基. 天然纤维及人造纤维工业[M]. 马味仲, 译. 北京: 商务印书馆, 1952: 158-159.
- [3] Wilson D L. The structure of textile fibres X. ; the structure of cellulose acetate. [J]. Journal of the Textile Institute, 1949, 40 (12): 1070-1076.
- [4] 苏茂尧. 用扫描电子显微镜研究粘胶中的颗粒[J]. 广东化纤技术通讯, 1976(1): 43-48.
- [5] Marsden R J B, Urquhart A R. The delustring of acetate rayon. [J]. Journal of the Textile Institute, 1951, 42 (2): 15-78.
- [6] Howlett F, Martin E. A study of the rate of saponification [J]. Journal of the Textile Institute, 1947, 38(4): 212-225.
- [7] 王石磊. 醋酸纤维的结构与性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2010.

## Research on Structural Features of Several Kinds of Modern Rayon

XING Meng-yang<sup>1</sup>, XU Zheng<sup>2</sup>, ZHAO Feng<sup>2</sup>, ZHOU Yang<sup>2</sup>, JIA Li-ling<sup>1</sup>, WU Zi-ying<sup>1</sup>

(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 apparent morphology of yarn and fiber of modern rayon was observed through optical microscope. Micropores and particles in the special cross-section of fiber were measured and characterized with pixel method. Besides, characteristic structure of rayon was studied by use of energy spectrum and infrared analysis means in combination of literatures. The results show the existence of micropores and particles is related to modern extinction process in modern times. Rayon with special structure should belong to matt rayon in modern times.

**Key words:** modern; micropore; particle; matt rayon; identification

(责任编辑: 张祖尧)