浙江理工大学学报(自然科学版),第 33 卷,第 4 期,2015 年 7 月 Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Natural Sciences) Vol. 33, No. 4, Jul. 2015

文章编号: 1673-3851 (2015) 04-0457-07

晚清世博会参展棉纺织品的分析

邢梦阳¹,徐 铮²,赵 丰²,周 旸²,贾丽玲¹,吴子婴¹

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

摘 要:晚清我国参展世博会的纺织品目前已是一批珍贵的文物。通过对这些纺织品的分析研究,可获得当时的经济、制造业、纺织技术、文化等方面的信息。采用光学显微镜、红外光谱仪、X 射线衍射仪等测试仪器对晚清世博会参展的棉织物、纱线、纤维进行鉴定分析,结果表明:这批棉纺织品的组织结构为平纹,经、纬密在 $180\sim500$ 根/10 cm不等;其纱线的最大捻度为 910 捻/m,线密度为 32.8 tex(18 支);纤维长度为 $21\sim25$ mm,纤维直径为 $14\sim16$ μ m,棉种应为陆地棉;织物保存状况良好;部分样品在染色或后加工中经过碱液处理,部分样品应经过丝光工艺处理,说明生产在丝光技术工业化之初(1895 年前后),中国就出现了经过丝光工艺的棉纤维。这一结论填补了 1927 年之前中国没有关于丝光棉记载的空白。

关键词:清代后期;世界博览会;棉纺织品;文物鉴定中图分类号:TS102.2 文献标志码:A

0 引 言

世博会起源于 1851 年 5 月在英国伦敦举办的 "伦敦万国工业大博览会"。清末中国正式派员携物 参加国际博览会始于 1876 年美国举办的费城国际 博览会,之后又受到各国的多次邀请,但清政府常以 "中国向来不尚新奇,无物可以往"来推托,直到 1905 年左右才开始重视[1]。世博会作为一个万国 博览会,参展的纺织品在一定程度上代表了当时国 家的最高水平,因此对当时参展的纺织品进行分析 研究具有一定的历史意义与现实意义。

本研究的取料来自于中国丝绸博物馆收藏的一批晚清时期世博会展出的纺织品。这批纺织品多为棉、丝织品,布面上附有标签,标签标记年代为 1895年,此外,标签上还注有德语,翻译过来多是中国的某个地名(比如"江苏"、"烟台"等)或对织物的描述(比如"染色"、"棉布"等)。据资料记载,清朝于 1895年受邀或参加过两次世博会:一次是美国若尔治阿省兰得地方万国赛会;一次是德国柏林艺业会[2]。因此可推测,这批标有德文的 1895 年的棉纺织品来源于中

国,这些德文标识应是为参加德国柏林艺业会而准备,参展方式或是寄物参展或是商民携物参展。且丝光技术工业化始于 1895 年,与样品年代较吻合。1927 年的文献上也曾出现有关丝光的记载:"因其即染部分起有丝光化作用,大可增进染料之吸收度也"^[3]。因此可以认定在 1927 年之前中国已有了丝光技术。本文通过对收集到的棉纺织品进行详细分析,并借助光学显微镜观测、红外光谱分析、X 射线衍射测试等手段对棉纤维种类、纱线是否丝光、组织结构等方面进行研究,为进一步了解晚清时期棉纤维品质、进行棉纺织品的原料鉴别和工艺鉴定打下基础。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:晚清世博会参展的棉纺织品,其中部分来源于国外,部分来源于国内;本研究从 150 件中国丝绸博物馆馆藏纺织品中选取 23 件棉纺织品,并取其中 10 件来源于国内的棉纺织品作为研究对象,其中 8、25、303 号样品为平纹织物,232 号纱线为染色,其余均为有色纱线,具体取样情况见表 1。

收稿日期:2014-10-27

基金项目: 国家科技部国家科技支撑计划项目(2013BAH58F01)

作者简介:邢梦阳(1990一),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向的研究。

通信作者: 吴子婴, E-mail: hzwzy2004@sina.com

表 1 样品取样情况

样品馆藏号	样品类别	取样情况
8	织物	拍照
9	纱线、织物	拍照并取样
12	纱线	取样
21	纱线	取样
25	织物	拍照
27	纱线	取样
29	纱线	取样
232	纱线	取样
233	纱线	取样
303	织物	拍照

仪器:Y172型哈氏切片器(常州纺织仪器厂),便 携式数码显微镜(3R-V500IR/UV系列,北京爱迪泰克),万能显微镜(VANOX AHB-K1型,OLYMPUS), 实体显微镜(M165C型,LEICA),Nicolet 5700型 FTIR 傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),X 射线衍射仪 (ARL XTRA型,Thermo ARL)。

1.2 试验方法

1.2.1 织物经、纬密度测量

为遵循微量无损原则,将织物放在便携式显微镜下获得一定放大倍数的照片,根据得到的图片分析织物组织,并利用仪器自带软件 VIEWTER Plus 测量织物的经纬密度。

1.2.2 纱线捻度测量

将测试样品置于实体显微镜下,在低倍数下观察纱线的外观形态并获得纱线纵向图像,利用 LEICA 自带测量软件测量纱线的捻回角 θ 和投影宽度 d (直径),选择不同部位,每根纱线测量 10 次,根据公式计算纱线的捻度。

1.2.3 纤维长度、扭转、投影宽度的测量

将纱线解捻,从中随机抽取若干根整根纤维,在黑绒板上用尺子逐根测量出 100 根棉纤维的长度。将整根纤维置于载玻片上,在万能显微镜下测量纤维的投影宽度,并观察整根纤维的扭转,计算纤维的天然转曲数。

1.2.4 微观形貌观察

将少量纱线样品用粘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片,在万能显微镜下 观察纤维的横截面形态,并得到1000倍放大倍数的照片。

1.2.5 XRD测试

将纤维样品研磨成粉末(约 2 mg),置于样品台上,进行 XRD 分析。测试条件:管电压 40 kV,管电流 40 mA, Ni 元素滤波, CuKa 辐射,测试范围为 $5\sim50^\circ$,速率为 2° /min。得到样品的 I-2 θ 曲线后,采用多峰拟合区分棉纤维 X-射线衍射图谱结晶峰

和非晶峰从而计算结晶度,结晶度=结晶峰的面积/(结晶峰的面积+非晶峰的面积)。

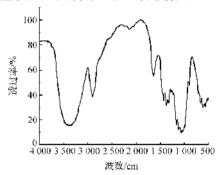
1.2.6 红外光谱测试

将纤维样品研磨成粉末(约 2 mg),采用溴化钾压片法进行测试,测试范围 $4\,000\sim450\,\mathrm{cm}^{-1}$,扫描次数为 32,光谱分辨率为 $4\,\mathrm{cm}^{-1}$,得到波数-透过率曲线。

2 结果与讨论

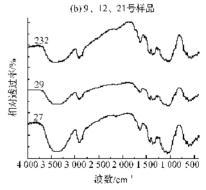
2.1 红外光谱分析

图 1 为现代棉纤维和样品棉纤维(缺 233 号,由于样品量较少无法制样)的红外光谱图。



(a) 现代棉纤维

4 000 3 500 3 000 2 500 2 000 1 500 1 000 500 被数次m*



(c) 27、29、232 号样品

图 1 现代棉与样品棉的红外光谱图

棉纤维属于纤维素纤维,具有纤维素纤维的特征峰,即3440、1632 cm⁻¹附近的 OH 伸缩振动区。此外,2900 cm⁻¹附近的吸收峰归属于 C—H 伸缩带。1058 cm⁻¹附近特征很强的谱带归属于 OH 的弯曲振动和C—O—C的伸缩振动。比较现代棉纤维与晚清世

博会时期的棉纤维红外图谱,发现并无明显变化,说明晚清时期世博会参展的棉纤维与现代棉纤维的化学结构并无差别,样品保存状况较好。究其原因,一方面是因为棉纤维大分子结相对稳定,很难被破坏;另一方面也与文物样品所属时期为晚清,存放时间较短有关。

2.2 棉纤维种类的判定

我国中原和长江流域地区棉花的大面积种植和棉纺织业的普遍兴起始于元代。元代以前,我国华南、西南和西北新疆地区虽有棉花栽培,但仅有木棉、草棉用于纺织^[4]。19世纪末,中国开始引种美国陆地棉栽培种,此批世博会棉纺织品的年代为1895年,因此,此批棉纤维的棉种可能是我国早期的草棉棉种,也可能是当时引进的陆地棉种。棉种不同,其纤维品质也不尽相同,因此纤维的长度、细度、断裂强力可作为判定棉种的重要依据。由于晚清世博会时期的棉纤维强力受保存时间及存放环境的影响会有一定程度下降,不宜作为判定棉种的指标,可通过其纤维长度、转曲次数、投影宽度等指标来判别,其测试结果见表2。

陆地棉纤维长度 $21\sim33$ mm,纤维直径为 $13.5\sim19$ μ m,草棉纤维长度 $17\sim23$ mm,纤维直径为 $19\sim22$ μ m。表 4 中样品的棉纤维长度和投影宽度均在陆地棉范围内,因此可初步判定此批棉纤维的种类为陆地棉。此批棉纺织品均来源于国内,应由中国织造,若织造所用纱线源于国内,结合年代,其棉纤维种类很有可能是

表 2 纤维样品长度、转曲、投影 宽度测量结果

# 样品 编号	样品 来源	纤维平均 长度/mm	转曲/ (次/cm)	纤维投影 宽度/μm
9	江苏	23. 08	36	16
12	南京	22. 16	24	14
21	江苏	21.72	16	14
27	烟台	21.03	32	10
29	江苏	25.03	22	16
232	上海	22. 43	25	14
233	榕城	23, 04	37	14

从美国引进的陆地棉,但也不排除织物是由国外进口的棉纱线织造而成。

2.3 微观形貌分析

微观形貌分析的结果见图 2。图 2 及其相关分析可知,部分纤维横截面较现代棉纤维圆整,纵向扭转较少,轴向细度均匀,类似于现代丝光棉纤维。如 12、21、29 与 232 号样品,纤维的纵向表现为天然转曲较低(见表 2),横截面接近圆形,腰圆形中腔小,几乎消失(见图 2)。其中,29 号纱线中每根棉纤维的圆整度均较高,中腔较小,与现代丝光棉纱的横截面最为相似;其次是 21 号样品,纱线中有个别圆整度低的棉纤维存在;12 号与 232 号纱线样品中,圆整度低,中腔大的棉纤维比例略高于 29 号与 21 号。

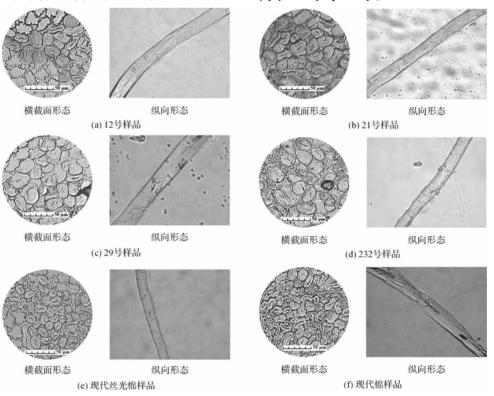


图 2 纤维样品的微观形貌图

此批纺织品的年代大部分为 1895 年和 1900 年间,与丝光工艺出现的年代较吻合。根据文献 记述,丝光的主要作用是促进染料吸收,而合成染 料传入中国的年代为 1887 年左右,由此推论,这 批棉织物很有可能是先经过丝光工艺处理,之后 再用合成染料进行染色。29 号纤维的圆整度最高,微观形貌与丝光棉纤维最接近,可能经过丝光 处理。从图 2 可看出,圆整度高的纤维多经过染 色,棉纱在染色的过程也会使用碱液处理,有可能 在染色过程中采用某种处理条件促使棉纤维达到 了一定的丝光效果。碱液处理下的棉纤维会出现 丝光不完全的现象,这与 21 号、12 号、232 号纱线 的微观形貌比较吻合。

上述样品外观的形态也不排除是因棉纤维的成熟度过高而形成,因此棉纤维是否经过丝光还需要进一步证实。棉纤维经过碱处理后,其晶面结构与衍射峰会发生明显变化,结晶度和晶粒尺寸也有变化^[5],可借助 X 射线衍射技术来检测棉纤维是否经过丝光处理。

2.4 X射线衍射分析

采用 MDI Jade6 软件的多峰拟合功能将样品的结晶峰与非晶峰区别开来(X 射线衍射曲线见图 3),根据公式计算出棉纤维的结晶度,结果见表 3。

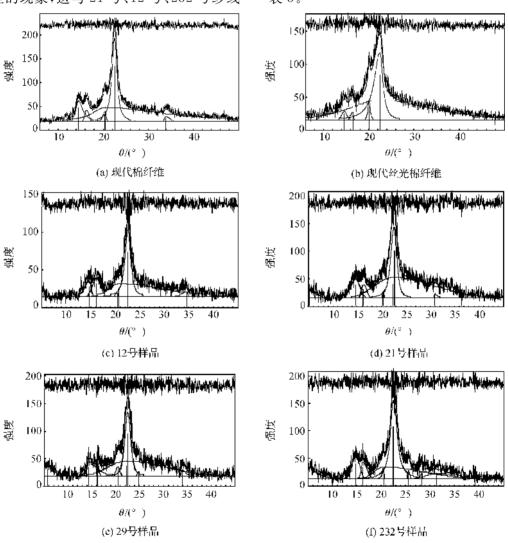


图 3 现代棉、现代丝光棉与样品的 X 射线衍射曲线

由图 3 可以看出,现代棉、现代丝光棉与样品棉均在 2θ 为 14.7、16.6、22.7°处出现了衍射峰,这属于纤维素 I 的特征峰。碱处理会使部分纤维素 I 转变成纤维素 II [6],从而 2θ 在 14.7、16.6、22.7、34.5°处的衍射峰也相应减弱。与现代棉相比,现代丝光

棉在 14.7、16.6°处的衍射峰明显减弱,22.7°处的衍射峰变宽,34.5°处的衍射峰消失。29 号样品的衍射图谱与现代丝光棉较相似,21 号、12 号、232 号样品在这几处的衍射峰虽有变化,却幅度较小,不及丝光棉,可能是因为这几个样品经过碱处理,碱液的质

量分数较低,只破坏了棉纤维的氢键结构,结晶区结构没有受到很大破坏^[5],或者只有织物的表面浸有少量碱液,制备的样品中混有未经碱液处理过的纤维粉末。

表 3 纤维样品结晶度计算结果

样品编号	结晶度/%
12	50
21	40
29	38
232	50
现代丝光棉	35
现代棉	70

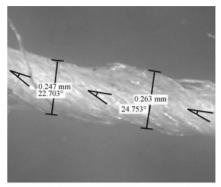
由表 3 可知,现代成熟棉纤维的结晶度为 70%,丝光棉纤维的结晶度为 35%。样品的结晶度均介于现代棉于现代丝光棉之间。随着棉纤维成熟度的增加,其结晶度会趋于平缓,不会下降。因此可排除样品是由于成熟度过高而造成的圆整度过高。 29 号样品的结晶度为 38%,与丝光棉最为接近,综合微观形貌与 X 射线衍射分析结果可以推断,29 号样品经过丝光处理,说明在丝光技术工业化之初(1895年),中国就出现了经过丝光加工的棉纱。这一结论填补了 1927 年之前中国关于丝光棉记载的空白。碱处理会降低棉纤维的结晶度,结合微观形貌分析可以推断,21 号、12 号、232 号样品纤维圆整度高、结晶度低应是由染色或后加工工艺中的碱处理造成的。

2.5 纱线加工工艺分析

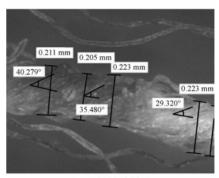
本文文物样品由于样品量小而无法使用常规方法测定纱线的捻度。在此先验证图像法测量纱线捻度^[7]的可行性,本研究取一根棉纱进行预测试。图 4(a)为现代棉纱捻回角及纱线投影宽度的测量,代人公式计算得棉纱的捻度为 575 捻/m,利用捻度仪对 26 tex 棉纱进行捻度测量,捻度为 595 捻/m,证明此法可用于测量文样品物纱线的捻度。图 4(b)、(c)是 12 号、233 号样品捻回角与投影宽度的直观比较,纱线样品捻度的计算结果见表 4。

据记载,清代后期我国的大纺车就能纺出捻度为 450 捻/m 的纱线,可通过改变纺车部件的尺寸来增加或减少捻度^[8]。世博会这批样品中,棉纱的捻度最大为 910 捻/m(见表 4),远大于纺车能纺出的捻度。根据每根纱线样品的 10 次测量值计算纱线投影宽度的标准偏差,结果见表 5。从表 5 中可看出,纱线捻度最高的 12 号样品,其投影宽度的标准偏差达到了 0.018 3,说明 12 号纱线样品的条干较为均匀,纱线品质较其他样品好。离散度最差的纱线样品如 27 号、29(白)号,其捻

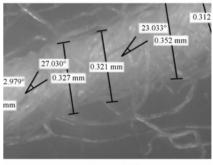
度也较低。除 27 号、29(白)号样品之外,其他样品直径的标准偏差均较小。世博会参展的棉纺织品一定程度上代表了当时最高的生产技术水平,从样品直径的离散度来看,这几个纱线样品的细度均匀,条于较好。



(a) 现代棉纱



(b) 12号棉纱样品



(c) 233号棉纱样品

图 4 棉纱捻回角与投影宽度测量图像

表 4 纱线样品捻度,投影宽度的侧量结果

样品	纱线捻回	平均投影	纱线捻
序号	角/(°)	宽度/mm	度/(捻/m)
9	44.774	0.5528	630
12	33. 266	0.2291	910
21	38.815	0.3494	730
27	37.479	0.6596	370
29 白	48. 224	0.8920	400
29 褐	33. 578	0.3764	560
29 绿	41. 215	0.5922	470
232	27.708	0.6727	250
233	26. 214	0.3462	450

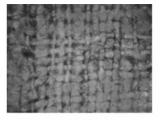
从表5中各纱线样品的投影宽度可看出,各棉 纱样品的直径差别较大,其中12号样品的直径最 小,为 0.229 0 mm。根据公式[9](其中[0.040]为 棉纱的直径系数)可计算出 12 号棉纱的线密度为 32.8 tex(18 支)左右。棉纺织史话上记载,在光绪 十六年(1890年),我国第一家机器棉纺织厂"上海 机器织布局"进口的美国环锭纺纱机可纺制 42.1 tex(14 支)、39.3 tex(15 支)的棉纱。之后,张之 洞于 1893 年在湖北武昌创办了湖北纺纱官局,能 用湖北棉花纺制线密度为 49.2~36.9 tex(12~16 支)的纱。与此同时,上海、宁波、苏州等地方也相 继有纱厂成立, 纺制的棉纱多为 42.1 tex(14 支)[4]。这批晚清参展世博会的棉纺织品年代为 1895年,在所取的纱线样品中,支数最大的12号 纱线(18 支)与 1893 年国内可纺的棉纱支数(16 支)较为接近,因此纱线样品很有可能是由国内 纺制。

表 5 纱线样品投影宽度、标准偏差

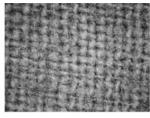
样品 序号	平均投影 宽度/mm	线密度 /tex	英制支 数/支	标准 偏差
9	0.5528	191.0	3.09	0.0395
12	0. 229 1	32.8	18.00	0.0183
21	0.3494	76.3	7.73	0.0340
27	0.6596	271.9	2. 17	0.0709
29 白	0.8920	497.3	1. 19	0.0657
29 褐	0.3764	88. 5	6.67	0.016
29 绿	0.5922	219.8	2.69	0.0352
232	0.6727	282.8	2.01	0.0267
233	0.3462	74.9	7.88	0.0220

2.6 织物分析

清代时期,中国的土布享誉国内外,据资料不完全统计,19-20世纪英国商船每年从中国运走的土布最高达 61万匹^[4]。此批晚清世博会参展的纺织品棉织物占很大一部分。图 5 为部分棉织物样品外观照片,其均由两根竖直纱和两根水平纱一上一下交织形成,属于平纹组织。其经、纬密度之比约为1:1,属于平布。从织物放大图片中可以看出 303 号织物正面光泽较好,毛羽少,组织纹路并不是很清晰,织物很有可能经过上浆处理。其织物样品的经纬密在 180~500 根/10 cm 范围内不等。



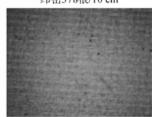
(a) 8号样品 经密245根/10 cm; 纬密218根/10 cm



(b) 9号样品 经密325根/10 cm; 纬密378根/10 cm



(c) 25号样品 经密137根/10 cm; 纬密187根/10 cm



(d) 303号样品 经密484根/10 cm; 纬密489根/10 cm

图 5 织物外观及其组织、经纬密度测量结果

3 结 论

通过对收集到的晚清世博会参展的棉纺织品进 行测量分析,并与现代棉纤维进行对比,结合文献记 载得出以下结论:

- a) 这批晚清世博会参展的棉纤维与现代棉纤维之间化学结构并无差别,纺织品保存状况较好;
- b) 这批来源于中国的棉纺织品纤维长度在 $21\sim25~\text{mm}$ 之间,纤维直径在 $14\sim16~\mu\text{m}$ 之间。结合文献记载可推断棉种应为陆地棉;
- c) 纱线捻度最大为 910 捻/10 cm,线密度最低为 32.8 tex(18 支);条干均匀;
- d)有的样品纤维的横截面圆整度以及结晶度 均介于现代棉与丝光棉之间,可能在染色或后加工 中经过碱液处理;有的结晶度与横截面形态均与现 代丝光棉相似,应经过丝光工艺处理,说明在丝光技 术工业化之初(1895年),中国已经出现了经过丝光 工艺的棉纱。1927年之前中国关于丝光棉记载还 是空白;
- e) 晚清世博会参展的棉纺织品组织结构为平纹,经、纬密在 $180\sim500$ 根/10 cm 范围内不等。织物的经纬密之比均约 1:1,属于平布。

参考文献:

[1] 马 敏. 中国走向世界的新步幅: 清末商品赛会活动述

- 评[J]. 近代史研究, 1988(1): 115-118.
- [2] 罗 靖. 近代中国与世博会[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2009.
- [3] 曹振宇. 中国近代合成染料生产及染色技术发展研究 [D]. 上海: 东华大学, 2008.
- [4] 刘克祥. 棉麻纺织史话[M]. 北京: 社会科学院出版社, 1998; 226-228.
- [5] 郭 静, 黄文飞, 徐 磊, 等. 碱处理棉纤维结构及其在 LiCl /DMAc 中的溶解特性[J]. 大连工业大学学报, 2011(30): 270-273.
- [6] Sfiligoj S M,. Zdenka P, Kreze T, et al. X-ray study of pre-treated regenerated cellulose fibers [J]. Materials Research Innovations, 2003, 7(5): 275-282.
- [7] 敬凌霄, 汪 涛, 张才前, 等. 图像法在纱线捻度测试中的应用[J]. 棉纺织技术, 2010 (38): 162-165.
- [8] 黄国梁. 我国古代"大纺车"的产生与发展[J]. 华东纺织工学院学报,1981(3):185-193.
- [9] 范德炘. 我国棉纱、涤/棉纱线、涤/粘中长纱线直径系数的测试[J]. 棉纺织技术, 1981(9): 40-43.

Analysis of Cotton Textiles Exhibited at Late Qing Dynasty Exposition

XING Meng-yang¹, XU Zheng², ZHAO Feng², ZHOU Yang², JIA Li-ling¹, WU Zi-ying¹

- (1. School 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 textiles exhibited at late Qing Dynasty Exposition are precious historical relics. Some information about economy, manufacturing, textile technology and culture at that time can be obtained by analyzing these textiles. Optical microscope, infrared spectrometer and X-ray diffractometer etc. were used to identify and analyze cotton fabrics, yarn and fiber exhibited at late Qing Dynasty Exposition. The results show that organization structure of these cotton textiles is tabby; the warp and weft density is at the range of $180 \sim 500/10$ cm; the maximum twist of yarn is 910 twist /m; linear density is 32. 8 tex (18 s); the fiber length is $21 \sim 25$ mm; fiber diameter is $14 \sim 16$ μ m; the breed of cotton should be Gossypium hirsutum; the fabrics are preserved well. Some samples were treated with alkali and some samples were treated with mercerizing process. This indicates that mercerized cotton had been found in China at the beginning of mercerized technology industrialization (around 1895). This conclusion fills up the blank of China about mercerized cotton records before 1927.

Key words: late Qing Dynasty; World Exposition; cotton textiles; historical relic identification

(责任编辑:张祖尧)