

两种文物麻类纤维的鉴别研究

闫惠娜¹, 赵 丰², 邢梦阳¹, 吴子婴¹

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

摘 要:应用光学显微镜、扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱仪等分别对亚麻、菠萝叶纤维、欧美时装藏品和晚清世博会的麻类样品进行观察和测试,通过对纤维外观形貌以及红外图谱的比较和分析,发现1号藏品麻纤维和2号亚麻纤维的截面均呈扁圆形且有中腔,3号菠萝叶纤维与4号世博会麻纤维样品的截面形状基本相似。在对这些纤维样品的截面尺寸和红外特征峰比值进行对比分析的基础上,结合参考相关文献可以基本确认1号和4号样品分别为亚麻纤维和菠萝叶纤维制品。本文可为文物麻纤维的识别和研究提供参考。

关键词:麻纤维;亚麻纤维;菠萝叶纤维;鉴别;红外分析

中图分类号: TS109

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2017) 02-0185-05

0 引 言

麻纤维作为人类历史上使用最早的纤维种类之一,有着天然纤维之王的美誉,在纺织工业发展历史中起着不可或缺的作用。麻在五千多年前就被人类用于纺纱织布,有关麻纤维的历史记载如周朝的左传:“惟有麻丝,无弃管蒯”;陈风曰:“东门之有赆”;周礼地官有:“凡室不毛者,有里布”,即“凡人们住室附近,有隙地种桑麻者,并不纳税,如将隙地荒芜,反要征税”^[1]。诸如浙江吴兴钱山漾遗址、江西靖安李洲坳东周墓、长山马王堆汉墓等一些墓葬中都曾出土过麻纤维制品,这些资料都表明在中国古代,人类已经掌握了较为娴熟的麻纤维纺织技术。

本文研究的一件麻纤维文物样来源于美国的收藏家丽蒂娅·葛顿(Lydia Gordon)收藏的一件时装布料残片,她的收藏影响了时装博物馆几十年,她要保留和展现的是19—20世纪两百年的历史中人们的穿着和运用各种面料而进行艺术创造,这两百年西方时装史是服装史的重中之重,这个时期的时装不断以各种变形出现在人们的生活中,她的上万

件藏品包罗广阔,从多方面再现了西方时装两百年的历史^[2-3]。另一件文物麻纤维取样于中国丝绸博物馆收藏的一批晚清世博会展出的纺织品,世博会起源于1851年5月在伦敦举办的“伦敦万国工业大博览会”,清末中国政府多次受邀参加^[3-4]。世博会作为一种对外交流渠道,展出的纺织品在一定程度上代表着国际上的最高水平,晚清世博会展出的这批纺织品中多为棉织物和丝织品,而麻纤维制品的数量和种类相对较少,标签标记年代为1895年,时间与美国时装藏品文物样相近。邢梦阳^[5]曾对这批参展纺织品做出过系统而深入的研究,她曾在论文中对世博会31号麻纤维样品进行过分析,但最终没有对它的具体种类作出判断,因此,选择该文物样进一步研究,为深入了解晚清世博会麻纤维制品,进行原料鉴别提供参考。

前期曾对这两件文物麻纤维的种类进行过初步探索,选取现代麻纤维包括亚麻、苧麻、葛藤纤维、罗布麻、黄麻、菠萝叶纤维等,通过纤维表观形貌的比较,再参考相关文献资料^[6,7],最终选取特征相似的亚麻纤维和菠萝叶纤维作为研究对象,与两种文物纤

收稿日期: 2016-06-14 网络出版日期: 2017-01-03

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2013BHA58F01); 国家文物局文物保护科技优秀青年研究计划项目(2015-294)

作者简介: 闫惠娜(1991-),女,河南洛阳人,硕士研究生,主要从事丝织品文物要素研究与创新方面的研究。

通信作者: 吴子婴, E-mail: hzwzy2004@zstu.edu.cn

维进行对比。本研究在观察其外观形貌的基础上,又对结构特征进行测试分析比较,为欧美时装和世博会的麻纤维样品的定性鉴别提供一定的科学依据。

1 实验部分

1.1 测试样品

本次测试样品共4个,编号分别为1—4号,其中1号来源于欧美时装藏品,取样于中国丝绸博物馆,2号亚麻纤维,3号纯菠萝叶纤维,4号样品来源于晚清世博会,取样于中国丝绸博物馆。

1.2 实验仪器

Y172型哈氏切片器(常州纺织仪器厂);VANOX AHB-K1型万能显微镜(OLYMPUS公司);JCM-6000台式扫描电子显微镜(JEOL公司);傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)。

1.3 测试方法

1.3.1 纤维横截面观察

将少量纤维样品用花瓣形粘胶纤维包埋于哈氏切片器之中,采用哈氏切片的方法获得纤维的横向切片,分别将其置于万能显微镜下进行观察,并分别得到1000放大倍数的纤维横截面照片。

1.3.2 纤维纵向观察

将单根纤维样品,分别粘贴在试样固定圆台的导电胶上,镀金1 min,后置于电镜内,采用15 kV加速电压,在高真空状态下观察,分别得到纤维样品1000放大倍率的纵向图。

1.3.3 红外光谱测试

采用哈氏切片器将样品切取约2 mg粉末,加入100 mg的溴化钾粉末置于研钵中与之混合,研磨均匀后压制成透明的薄片后,进行测试,获得红外光谱图。测试量程为 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.4 纤维截面尺寸的测定

将纤维样品的横向切片镀金后,置于扫描电子显微镜内,使用15 kV加速电压,在高真空状态下观察,得到5000倍放大倍数的纤维截面图。应用扫描电镜自带测量软件量取纤维尺寸并记录。

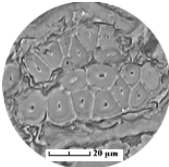
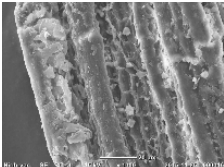
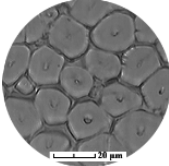
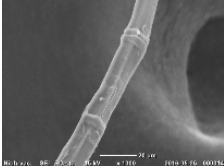
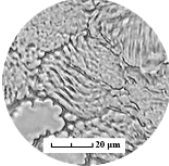
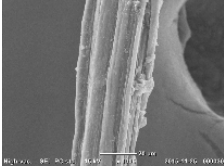
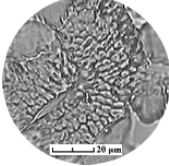
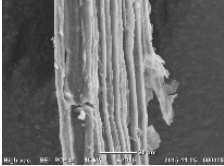
2 结果与讨论

2.1 形貌

表1为样品的形貌观察结果。表1中显示1号样品的横截面中呈现束状分布,推测原因是纤维脱胶不完全,截面中存在伴生物,纤维截面较小,呈扁圆形或近似圆形分布,有中腔;2号截面呈多边形或者近似圆形分布,胞壁较厚,中腔较小,与1号样品

截面特征较为相似;3号样品和4号样品从截面形状来看,均呈不规则的散点状分布,从外观看,两者极为相似。从纤维纵向来看,1号样品纵向包含多根单纤,表面多有附着物,推测原因可能是由于取自19世纪的时装文物样,保存时间较长,文物样在保存过程中受到污染或者部分纤维成分降解老化等;2号亚麻纤维表面有清晰可见的竹节,且分布较为规律;3号和4号样品纵向为多根单纤维组合而成,表面粗糙不平,多伴有胶状物。4号较3号样品纤维表面有较多破损,推测原因为取自晚清世博会样品,在保存过程中可能受到外力、环境破坏或者纤维自身老化降解。

表1 4种纤维样品表现形貌观察结果

| 样品序号 | 样品名称 | 纤维横截面 | 纤维纵向 |
|------|-------------|---|---|
| 1 | 藏品 38484 |  |  |
| 2 | 亚麻 |  |  |
| 3 | 纯菠萝 叶纤维 |  |  |
| 4 | 世博会 31号样 |  |  |

2.2 红外光谱分析

红外光谱法由于制样和实验技术比较简单,且需要较少样品量而逐渐成为文物保护和考古领域内不可或缺的物质材料定性分析手段^[8]。红外光谱中每个特征吸收谱带都包含了分子中的基团以及结合键的信息,由于纺织纤维内部组成不同,所含的特征基团也会有差异,从而在红外光谱中出现的特征吸收谱带也就不同,因此可以利用特定的吸收谱带,峰的强度以及特殊峰的比值等来进行纤维的鉴别研究^[9]。图1和图2分别是样品1—4号的红外光谱图。

如图1所示:1—2号样品的红外谱图在 4000 cm^{-1} 到 500 cm^{-1} 的波数范围内,相同基团的振动引起的吸收峰的形状也大致相同。即在 3440 cm^{-1} 都有强而宽的吸收峰,是特征基团羟基的伸缩振动, 2920 cm^{-1} 附近的C—H伸缩带, 1635 cm^{-1} 处的一O—H振动带,这些都是纤维素纤维的特征谱带。 1058 cm^{-1} 附近伴随许多小肩峰,这是由于一O—H的弯曲振动,C—O—C的伸缩振动,这是特征性较强的吸收谱带。1号与2号样品的特征吸收谱带基本一致。与2号相比,1号样品中 2850 cm^{-1} 处的吸收峰峰窄而尖,特征较为明显。在 1742 cm^{-1} 附近,1号样品吸收谱带相对较宽,2号亚麻纤维在此处也有明显的吸收谱带,其强度较1号样品略弱。

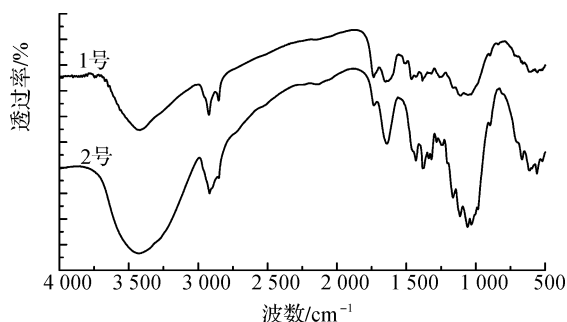


图1 1—2号红外光谱图

如图2所示:3号和4号样品的红外谱图都具有 3440 cm^{-1} 附近处的纤维素特征谱带, 2900 cm^{-1} 附近的C—H伸缩带和 1630 cm^{-1} 处的一O—H振动带。与4号样品相比,3号在 2850 cm^{-1} 和 1740 cm^{-1} 处的吸收峰小而微弱。两者在 1500 cm^{-1} 到 1000 cm^{-1} 波数范围内的吸收谱带基本相似,3号菠萝叶纤维在 1282 cm^{-1} , 1115 cm^{-1} 处 1060 cm^{-1} 处的吸收谱带强度相对明显,吸收峰高而尖。

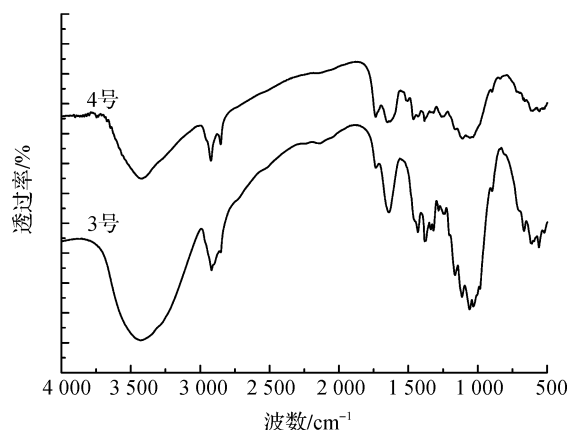


图2 3—4号红外光谱图

从整体来看,文物样1号和4号在 $2750\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 范围,有两个特征明显的尖峰,而现代样2号与3号在 2915 cm^{-1} 附近,则是相对较宽的峰,在 2850 cm^{-1} 附近,吸收峰小而微弱;在 $1000\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ 范围内,现代样2号和3号的吸收峰的趋势更为一致,现代样与文物样相比,吸收峰相对较尖,峰强度大。纤维素纤维的红外谱图里特征基团的信息本来具有相似性,但对于文物样与现代样在这两个波数范围内有明显的差别。因此,这可为判断麻纤维老化提供一定的参考。

2.3 R值的确定

Garside、王成云等^[10-11]选取红外光谱图中 1634 cm^{-1} 峰为木质素特征峰, 1110 cm^{-1} 峰为纤维素特征峰, 2900 cm^{-1} 峰代表全部有机物,对棉、亚麻、大麻、黄麻、苧麻、波尔麻六种纤维分别测定了这3个峰的强度,并计算了 $R_1(I_{1634}/I_{1110})$ 和 $R_2(I_{1634}/I_{2900})$ 值,结果发现不同纤维的 R_1 和 R_2 值区别较大。本文利用此法对这4个麻纤维样品进行定性分析,计算出各比值如表2所示。

表2 样品红外特征峰比值数据表

| 样品编号 | 纤维名称 | I_{1110} | I_{1634} | I_{2900} | R_1 | R_2 |
|------|-----------|------------|------------|------------|-------|-------|
| 1 | 藏品 38484 | 54.29854 | 57.18467 | 53.88985 | 1.053 | 1.061 |
| 2 | 亚麻 | 36.00047 | 48.80478 | 39.96688 | 1.356 | 1.221 |
| 3 | 纯菠萝叶纤维 | 46.98387 | 52.98429 | 47.89395 | 1.128 | 1.106 |
| 4 | 世博会 31 号样 | 61.45779 | 62.53116 | 61.09457 | 1.017 | 1.024 |

从表2可以看出:这四种样品纤维的 R 值差别并不大,2号亚麻纤维的 R_1 和 R_2 值均最大,1和4号文物样的 R 值都小于现代样2号和3号的 R 值。

再结合2.2中分析结果可以得出结论:麻纤维的 R 值会随着保存时间的增加而有所下降, R 值的变化可作为分析纤维老化的一个指标参数。

2.4 纤维截面观察和尺寸测定

由于1号和2号纤维截面形状在2.1中已经清晰地对比,特征较为明显,而3号和4号在光学显微镜下由于受放大倍数和分辨率限制截面形状特征不明显,故使用扫描电镜观察。图3、图4分别为3—4号纤维在5000放大倍率下的扫描电镜截面图,可以看出这两种样品纤维截面均呈椭圆形,且截面中有中腔,中腔细窄,截面尺寸差异较小,形状基本一致。

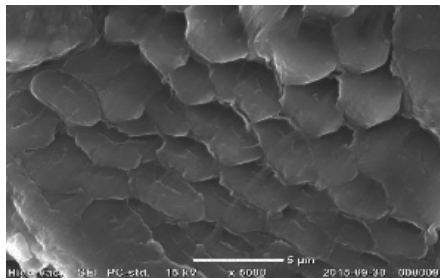


图3 3号纤维截面 SEM图

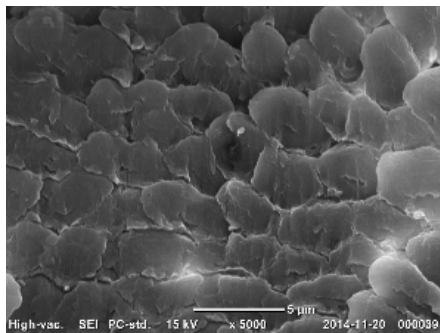


图4 4号纤维截面 SEM图

由于不同种植物纤维在尺寸上存在一定的差异,因此可采用单根纤维横截面的长短径之比进行区分。分别对1—4号纤维进行截面尺寸的测定,得到的纤维截面长短径数据表如表3所示:

表3 纤维截面长短径数据表

| 样品编号 | 长径/ μm | 短径/ μm | 长短径之比 |
|------|-------------------|-------------------|-------|
| 1 | 14.03 | 9.252 | 1.516 |
| 2 | 20.72 | 13.68 | 1.515 |
| 3 | 4.775 | 2.550 | 1.872 |
| 4 | 4.700 | 2.525 | 1.861 |

如表3所示,1号和2号长短径之比分别为1.516、1.515,3号和4号长短径之比分别为1.872、1.861。由以上的测试结果表明,1号样品和2号亚麻纤维的截面长短径之比、4号世博会样品和3号菠萝叶纤维的截面长短径之比值基本一致。

3 结 论

通过对这批麻纤维纵、横向的观察比较,发现1号与2号,3号与4号在外观形貌上较为相似,再结合红外光谱、纤维截面尺寸、红外特征峰比值的比较和分析,可以基本确认美国时装藏品中的麻类样品为亚麻纤维制品,世博会31号样品即为菠萝叶纤维制品。

参考文献:

[1] 董政娥. 麻纤维及其纺织品的发展前景[J]. 纤维素科学与技术, 2003, 11(3): 55-56.

[2] 中国丝绸博物馆. 一瞥惊艳[M]. 上海: 东华大学出版社, 2015: 3.

[3] 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): 6-7.

[4] 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.

[5] 邢梦阳. 晚晴世博会参展纺织品的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015: 38-45.

[6] 姚穆. 纺织材料学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2014: 78-79.

[7] 郁崇文, 张元明, 姜繁昌, 等. 菠萝叶纤维的纺纱工艺研究[J]. 纺织学报, 2000, 21(6): 352-354.

[8] 罗曦芸, 杜一平, 沈美华, 等. 红外光谱在纤维质文物材料鉴别中的应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(1): 60-61.

[9] 陶丽珍, 潘志娟, 秦大可. 基于红外光谱的涤棉混纺比定量分析[J]. 纺织学报, 2010, 31(2): 20-21.

[10] GARSIDE P, WYETH P. Identify cation of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy 1: Thread and single fiber Analysis by attenuated total reflectance [J]. Studies in Conservation, 2003, 48(4): 269-275.

[11] 王成云, 刘彩明, 李丽霞, 等. 麻纤维的定性鉴别[J]. 中国纤检, 2007(8): 39-40.

Research on Identification of Two Historical Hemp Fibers

YAN Huina¹, ZHAO Feng², XING Mengyang¹, WU Ziying¹

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

Abstract: The samples including flax, pineapple leaf fibers, and hemp fibers from Euramerican fashion and late Qing Expo were tested by optical microscope, scanning electron microscope (SEM) and FTIR spectrometer. It was found that the cross section of hemp fiber (No 1 collection) and flax (No 2 collection) showed flat round shape and there were obvious cavities. The cross section shape of pineapple leaf fiber (No 3 collection) and the hemp fiber sample from Expo (No 4 collection) was substantially similar. Based on contrastive analysis of specific value between sectional dimension and infrared characteristic peak of these fiber samples, we could basically affirm No 1 collection and No 4 collection were flax and pineapple leaf fiber products by combining relevant literature. This paper provides reference for identification and research of historical hemp fibers.

Key words: hemp fiber; flax; pineapple leaf fiber; identification; FTIR analysis

(责任编辑:唐志荣)