

## Исследование шерстяных волокон безворсового ковра «Зили» конца 19-го века с помощью сканирующей электронной микроскопии

**Дурдана Гадирова**

Доктор философии по искусствоведению  
Азербайджанский Национальный Музей Ковра. Азербайджан.  
E-mail: rugexpertize@yandex.ru

**Акиф Гулиев**

Доктор философии по химии  
Институт нефтехимических процессов имени академика Ю.Г.Мамедалиева. Азербайджан.  
E-mail: akif.quliyev.1946@mail.ru

**Резюме.** Статья посвящена выявлению воздействия различных природных красителей на структуру и сохранность волокон шерстяных нитей ковра. Электронная микроскопия позволила проследить воздействие красителей на внешний защитный слой волокон. Выявление состава химических элементов в окрашенных и неокрашенных волокнах нитей ковра позволило проследить изменение процентного соотношения элементного состава волокон. Микроскопический анализ волокон позволил проследить степень повреждения чешуйчатого слоя волокон на окрашенных нитях и природных волокнах, которые не были подвержены крашению. Неокрашенные волокна лучше сохранили свой защитный, чешуйчатый слой, что привело к более лучшей сохранности отдельных частей ковра.

**Ключевые слова:** ковер, «Зили», Карабах, 19 век, исследование, нить, шерсть, волокно, растение, краситель, микроскоп, анализ, спектр

**История статьи:** поступила – 04.04.2023; принято – 28.04.2023

## Scanning electron microscopy study of wool fibers in the flatwoven “Zili” carpet from the late 19th century

**Durdana Gadirova**

Doctor of Philosophy in Art Studies  
Azerbaijan National Carpet Museum. Azerbaijan.  
E-mail: rugexpertize@yandex.ru

**Akif Guliyev**

Doctor of Philosophy in Chemistry  
Institute of Petrochemical Processes named  
after Academician Yusif Mammadaliyev of ANAS. Azerbaijan.  
E-mail: akif.quliyev.1946@mail.ru

**Abstract.** The article is devoted to revealing the impact of various natural dyes on the structure and preservation of the fibers of the woolen threads in the “Zili” carpet. Electron microscopy made it possible to trace the effect of dyes on the outer protective layer of the fibers.

The identification of the composition of chemical elements in the dyed and undyed fibers of the carpet threads made it possible to trace the change in the percentage of the elemental composition of the fibers.

Microscopic analysis of the fibers made it possible to trace the degree of damage to the scaly layer of fibers on dyed threads and natural undyed fibers. Undyed fibers retained their protective scaly layer better, which led to the better preservation of individual parts of the carpet.

**Keywords:** carpet, “Zili”, Karabakh, 19th century, research, yarn, wool, fiber, natural, dye, microscope, analysis, spectrum

**Article history:** received – 04.04.2023; accepted – 28.04.2023

### **Введение / Introduction**

Безворсовые ковры «Зили», относятся к Карабахской группе азербайджанских ковров и характеризуются использованием ярких, природных красителей. В абсолютном большинстве ковров «Зили» использованы шерстяные ковровые нити, окрашенные кустарным способом.

Обзор технологии и материалов многих ковров этой группы выявил различную сохранность шерстяных нитей ковра и как выяснилось, на долговечность и целостность шерстяных волокон нитей повлияли красители, которые были использованы при их крашении.

Хорошо сохранившийся ковер может многое рассказать о том времени, когда он был соткан, о культуре и о развитии общества, оставившего историческую ценность потомкам. Сохранности ковра способствуют многие факторы: это и условия хранения ковра, и материал из которого он был выткан и, конечно, же – какую предварительную обработку прошли нити, использованные при его создании. Большое

количество работ современных исследователей посвящено изучению наиболее распространенного вида ковров, вытканых из овечьей шерсти. Сегодня известно много методов подготовки нитей, которые способствуют их упрочнению, увеличению сорбционной способности [10]. Это и предварительная обработка нитей в растворах различных химикатов, и изучение условий предварительной сушки при первичной обработке шерсти [3], и модифицирование наноструктуры шерстяных волокон в процессе их первичной обработки, и воздействие на шерстяное волокно потоком плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления [11], и различные современные технологии [9]. Для всестороннего изучения методов обработки шерстяного волокна привлекаются самые различные современные физико-химические методы исследования [1-5]. Дается оценка преобразованиям вторичной структуры растянутых и гибких шерстяных волокон с помощью спектров (FTIR) [6].

### **Главная часть / Main Part**

В настоящей работе ставилась задача рассмотрения изменений шерстяных нитей, окрашенных в разные цвета ковра «Зили», вытканного в Карабахе в конце XIX-го века. С большой уверенностью можно предположить, что при крашении пряжи были использованы традиционные для того времени природные красители. Несмотря на то, что

анилиновые красители были изобретены во второй половине XIX-го века, в Персии и Азербайджане они не нашли широкого применения. У анилиновых красителей был существенный недостаток: хотя они были яркими и недорогими по сравнению с натуральными, они быстро выцветали под воздействием света и «плыли» от воды. И,

если, использование их из-за быстрого выцветания вначале просто не одобрялось. Нашедшие же широкое применение в ковроделии хромовые красители были изобретены значительно позже (в промежутке между первой и второй мировыми войнами). Таким образом можно с уверенностью говорить о том, что мы имеем дело с ковром, окрашенным природными красителями и прошедшим подготовку перед крашением традиционным мытьем с использованием соды или квасцов. В обоих случаях раствор

для подготовки имел среду,\* не повреждающую внешнюю оболочку шерстяного волокна – чешуйчатый слой. Представлялось интересным определение элементного состава как новых нитей, так и из исследуемого ковра. Анализ проводился с использованием атомного анализатора “OXFORD” совместно со сканирующим микроскопом “Hitachi S-3400N”. Результаты анализов приведены в таблице 1 и атомных спектрах на рис.1.

Таблица 1

Элементный состав новой пряжи – (a) и из ковра Zili – (b)

Element	Weight%	Atomic%
C	53.85	62.32
O	39.38	34.21
Mg	1.17	0.67
Al	1.22	0.63
Si	4.39	2.17
Totals	100.00	

Element	Weight%	Atomic%
C	48.35	62.00
O	27.08	26.07
Na	1.60	1.07
Mg	1.20	0.76
Al	2.30	1.31
Si	3.25	1.78
S	9.46	4.54
Totals	100.00	

a)

b)

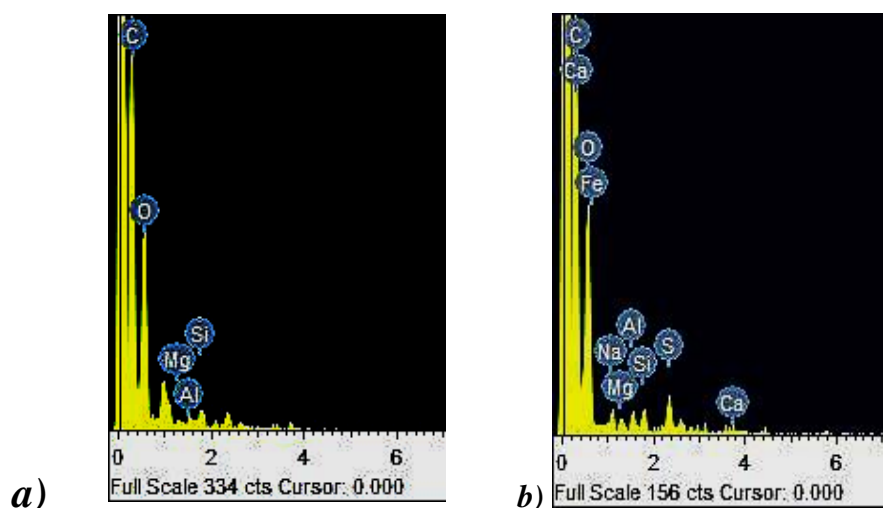


Рис.1. Атомные спектры новой пряжи – (a) и из ковра «Зили» – (b)

Из таблиц и рисунков видно, что как новая, так и ковровая нити состоят практически из одних и тех же химических элементов, причем в пряже из ковра содержание натрия и серы больше, чем в составе

новой пряжи. Тем не менее, на спектрах линии, соответствующие этим элементам, хорошо просматриваются. Натрий, алюминий, сера и кислород являются составными частями алюмонатриевых квасцов – NaAl

$(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, натрий содержится и в соде и в твердых мылах, которые также издревле широко использовались при мытье и подготовке к крашению шерстяной пряжи. Что касается водорода, отсутствующего на спектрах и в таблицах, то это издержки определения, связанные с использованием атомного “OXFORD” анализатора. Магний и, особенно, кремний, как правило, всегда содержатся в природных квасцах в качестве сопутствующих им земляных пород. Увеличенное содержание некоторых элементов в ковровой пряже легко объясняется накоплением их при многократных стирках, что особенно характерно для серы, ибо сульфат ионы очень тяжело отмываются и накопление серы в изделиях, подвергающихся стирке носит в определенной степени кумулятивный характер. При этом надо учитывать, что определенное количество серы изначально является составной частью шерсти, соответствующей формуле кератина  $\text{C}_{39}\text{H}_{65}\text{N}_{11}\text{SO}_{13}$ . Сказанное подтверждает мысли о том, что при подготовке к крашению пряжи использовались только природные квасцы и традиционные мыло и сода.

Известно также [8], что по своей структуре шерстяное волокно гетерогенно.

Оно состоит из различных клеток белкового вещества кератина, различающихся по составу, структуре и свойствам. В состав шерстяного волокна входят как правило три слоя: чешуйчатый (верхний), корковый (основной, образующий тело волокна) и сердцевинный (расположенный в центральной части). Чешуйчатый слой (кутикула) – наружный, состоит из тончайших роговидных пластинок (чешуек), расположенных ступенчато и перекрывающих в некоторой части друг друга. Верхние части их, выделяющиеся на поверхности волокна, направлены своими концами всегда к верхушечной части волоса. Такое черепицеобразное строение чешуйчатого слоя придает ему характер защитного покрова.

Для изучения изношенности коврового волокна использовался электронный сканирующий микроскоп “Hitachi S3400N”. Исследование ковра «Зили» приведено на рисунке 1.

На рисунке 2 показаны микрофотографии неокрашенного нового шерстяного овечьего волокна и использованного при изготовлении ковра, изображенного на приведенном фрагменте.



Рис. 1. Безворсовый ковер «Зили», Карабах, конец XIX-го века.

На рисунке 2 хорошо просматриваются чешуйки верхнего слоя, как на исходном,

так и на пережившем ~150 лет не окрашенных белых шерстяных овечьих нитей.

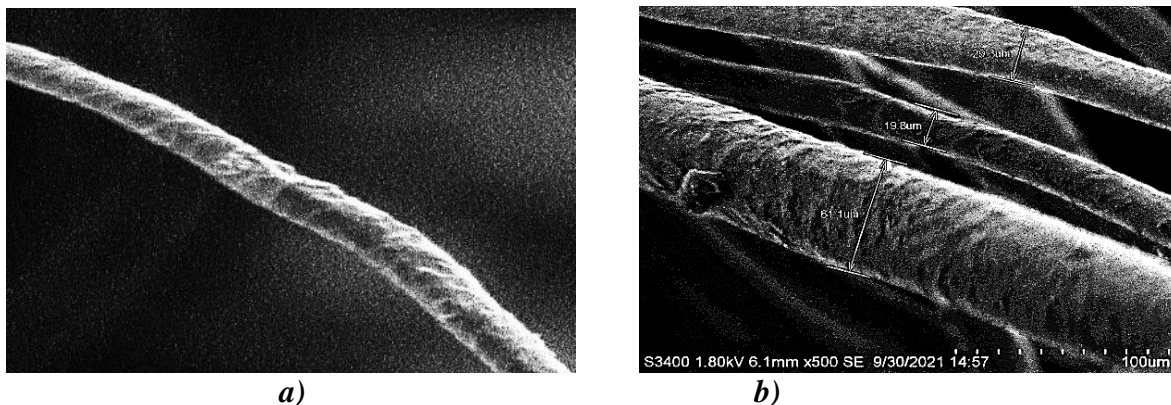
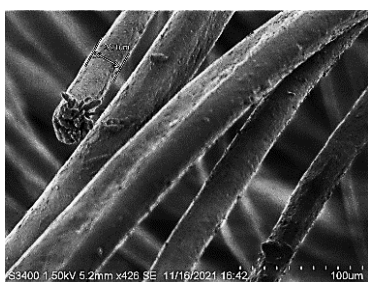


Рис. 2. Исходное (новое) шерстяное волокно из той же породы овец – а) (увеличение x 250); неокрашенное волокно из исследуемого ковра – б) (увеличение x 500)

Нами были получены также изображения цветных нитей изученного ковра. На рис.3 приведены микрофотографии нитей цвета бордо (сумах), синего, зеленого, бирюзового и коричневого, взятых с образца приведенного фраг-

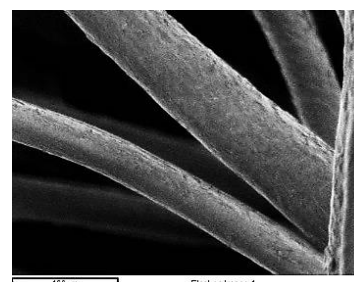
мента ковра. При тщательном рассмотрении цветных шерстяных нитей ковра видно, что лучше остальных выдержали испытание временем нити, окрашенные в кофейный цвет.



а) Бордо (сумах)



б) Синий



в) Зеленый



д) Бирюзовый



е) Кофейный

Рис. Микрофотографии цветных нитей ковра «Зили» Карабах

Хорошо просматривается чешуйчатый слой и на нитях, окрашенных в бирюзовые тона, в то время как на синих нитях чешуйчатый слой сохранился в виде еле заметных следов. Практически полностью отсутствует защитная чешуйчатая оболочка на шерстяных зеленых нитях и окрашенных

в бордовый цвет. При потере кутикулы (чешуйчатого слоя) легче изнашивается корковый (волокнистый) слой, расположенный непосредственно под чешуйчатым. Он состоит из отдельных удлиненных клеток, расположенных вдоль оси волокна и согласно данным [8] составляет около 90%

от массы волокна. Этот слой определяет основные свойства волокна – его растяжимость, упругость, мягкость, но при отсутствии защитного чешуйчатого слоя он оказывается менее защищенным. Нами было замечено, что в волокнах без чешуйчатого покрытия наблюдается большее количество нитей с толщиной менее 20 мк. В то же

время, в неокрашенных, кофейных и бирюзовых нитях практически все волокна в основном имеют большую толщину. Таким образом, можно предположить, что при окраске шерстяного овечьего волокна природными красителями нити подвергаются различному воздействию и имеют разный срок жизни.

### **Заклучение / Conclusion**

На основании проведенных исследований волокон безворсового ковра “Зили” – Карабах конца XIX-го века из коллекции Национального Музея Азербайджанского Ковра можно сделать следующие выводы:

- В ковре использованы как окрашенные, так и не окрашенные шерстяные овечьи нити.
- Нити ковра окрашены натуральными растительными красителями. Волокна не-

окрашенных нитей лучше сохранили свой защитный чешуйчатый слой. Хорошо просматривается чешуйчатый слой и на нитях, окрашенных в кофейные и бирюзовые тона.

- Разрушение защитного чешуйчатого слоя волокон различно для разных красителей. Полное отсутствие защитного слоя видно на нитях зеленого и бордового цветов, значительное – на синих.

### **Литература / References**

1. Aksakal, B. The effect of temperature and water on the mechanical properties of wool fibres investigated with different experimental methods [Текст] / B.Aksakal, V.Alekberov // *J.Fibers and Polymers*, 2009, V.10, № 5.
2. Karadag, R., Yurdun, T. Dyestuff and Colour Analyses of the Seljuk Carpets in Konya Ethnography Museum. In *Conservation the Eastern Mediterranean; Contributions to the 2010 IC Congress: Istanbul, Turkey*, 2010.
3. Qasimov, M., Muradov, V. *Boyaçılıq*. Bakı: Elm, 2017.
4. Revealing the Origin: The Secrets of Textile Fragments Hidden inside the 19th Century Chasuble from Dubrovnik. <https://doi.org/10.3390/ma14164650>
5. Walawska, A. Physiochemical changes on wool surface after an enzymatic treatment [Текст] / E. Rybicky, B.Filipowska // *Progr Colloid Sci.* 2006, V.132.
6. Yao, J. Characterization of secondary structure transformation of stretched and slenderized wool fibers with FTIR spectra [Текст] / J.Yang, Y.Liu, S.Yang, J.Liu // *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* . V. 3, Issue 2, 2008.
7. Брандои Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. – М.: Техносфера, 2004.
8. Лекции по текстильному материаловедению, Шерстяное волокно Херсонский Национальный Технический Университет, pdf,57911 кБ,2016.
9. Сарибекова Ю.Г., Семешко О.Я. Ермолаева А.В. Инновационная технология обработки шерстяного волокна // *Технология текстильной промышленности*. № 3 (345), 2013.
10. Слепнева, Е.В. Исследование сорбционных свойств шерстяных волокон, модифицированных потоком плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления [Текст] / Слепнева, Е.В., Абдуллин, И.Ш., Хамматова, В.В. // *Вестник Казанского технологического университета*, 2011, № 16.

11. Слепнева, Е.В., Абдуллин, И.Ш., Хамматова, В.В. Влияние плазменной модификации мериносовой шерсти в процессе первичной обработки на структуру волокон // Вестник Казанского Технологического Университета Казань: КНИТУ, 2013, т.16, №3.

- *Считается, что 1% раствор соды имеет рН примерно равный 8,5*
- *В 0,1 н. растворе алюмокалиевых квасцов рН = 3,2.*
- *Для шерсти опасна сильно щелочная среда, которая практически растворяет ее.*

---

## **XIX əsrin sonlarına aid Zili xovsuz xalçasının yun liflərinin elektron mikroskop ilə tədqiqi**

### **Dürdanə Qədirova**

Sənətşünaslıq üzrə fəlsəfə doktoru  
Azərbaycan Milli Xalça Muzeyi. Azərbaycan.  
E-mail: rugexpertize@yandex.ru

### **Akif Quliyev**

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru  
Akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu. Azərbaycan.  
E-mail: akif.quliyev.1946@mail.ru

**Annotasiya.** Məqalədə müxtəlif təbii boyaların xalçanın yun ip liflərinin strukturuna və qorunub saxlanmasına təsiri müəyyən edilir. Elektron mikroskopla müxtəlif boyaların ip liflərinin xarici qoruyucu təbəqəsinə təsiri izlənilir.

Eyni zamanda tədqiqatda boyanmamış və boyanmış xalça iplərinin liflərində kimyəvi elementlərin tərkibinin və faiz nisbətinin dəyişməsi müəyyən olunub.

Boyanmamış və boyanmış ip liflərinin mikroskopik analizində onların üst qoruyucu təbəqəsinin zədələnmə dərəcəsini müqayisə etmək mümkün olmuşdur. Tədqiqata əsasən boyanmamış ip liflərinin qoruyucu, üst (qabıq) təbəqəsinin daha yaxşı saxlanması müəyyən olunub. Bu fakt ümumilikdə xalçanın ayrı-ayrı hissələrinin daha yaxşı saxlanması səbəb olmuşdur.

**Açar sözlər:** xalça, “Zili”, Qarabağ, 19-cu əsr, tədqiqat, ip, yun, lif, bitki, boyaq, mikroskop, analiz, spektr