

АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗНОСА И ОЦЕНКА КЛАССА ТЕКСТИЛЬНЫХ РЕЛИКВИЙ ВО ВЛАЖНОЙ ПОГРЕБАЛЬНОЙ СРЕДЕ

© 2025 г. Юхуэй Вэй¹, Сюэцзяо Цао¹, Чжаовэй Су^{1,2,*}, Ганьюй Ван¹, Сюэ Линь¹, Вэй Пань³

¹Аньхойский политехнический университет,
Китай, 241000, Уху

²Институт женской одежды высокой моды,
Китай, 310018, Ханчжоу

³Компания Аньхой Сули Технолоджи, ООО, Китай, 241000, Уху
E-mail: *suzhaoweil@126.com

Поступила в редакцию 12.08.2024; после доработки 12.08.2024

Принята к публикации 04.10.2024

Анализ характеристик износа и оценка степени износа текстильных реликвий являются предпосылкой для точной реставрации и защиты, поэтому необходимо определить характеристики износа текстильных реликвий и разработать микронеразрушающий метод для оценки степени износа текстильных реликвий. В данном исследовании для систематического изучения характеристик износа текстиля при различных условиях гидролиза использовались сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), инфракрасная спектроскопия Фурье (ИК-Фурье) и рентгеновская дифракция (РФД), которые требуют очень малые образцы, и на основе этого был предложен метод, подходящий для оценки степени износа ценных текстильных реликвий. Результаты показали, что независимо от типа текстиля, чем очевиднее ухудшение внешнего вида и механических свойств, тем очевиднее соответствующие изменения в инфракрасном спектре и рентгеновской дифракции, что указывает на то, что изменения на молекулярном уровне в молекулярной структуре и кристалличности хорошо коррелируют с изменениями в макроскопических свойствах, таких как морфология внешнего вида и механические свойства. Сбалансировав удобство работы, ценность текстильных реликвий и количественную оценку результатов, соотношение наиболее сильного дифракционного пика при рентгенодифракционном детектировании в качестве оценочного показателя для оценки степени износа текстильных реликвий оказалось наиболее обоснованным и имеет потенциал для широкого использования в прогнозировании износа текстильных реликвий в коллекциях. Исследование было полезно не только для понимания механизмов деградации текстиля во влажной погребальной среде, но и для поддержки задач по сохранению текстиля, которые в настоящее время выполняются в музеях для сохранения нашего наследия.

Ключевые слова: текстильные реликвии, влажная погребальная среда, кислотно-основной гидролиз, характеристики износа, оценка сорта.

DETERIORATION CHARACTERISTICS ANALYSIS AND GRADE ESTIMATION OF TEXTILE RELICS IN MOIST BURIED ENVIRONMENT

© 2025 Yuhui Wei¹, Xuejiao Cao¹, Zhaowei Su^{1,2,*}, Gangyu Wang¹, Xue Ling¹, Wei Pan³

¹College of Textile and Clothing, Anhui Polytechnic University, China, 241000, Wuhu,

²High Fashion Womenswear Institute, Hangzhou vocational technical college, China, 310018, Hangzhou

³Anhui Suli Technology Co., Ltd., China 241000, Wuhu

E-mail: *suzhaoweil@126.com

Deterioration characteristics analysis and the estimation of the deterioration grade of textile relics are the premise of accurate restoration and protection. Therefore, in order to identify the deterioration characteristics of textile relics and develop a micro-non-destructive method for estimating the deterioration grade of textile relics, In this study, scanning electron microscopy (SEM), Fourier infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD), which require very little sample, were used to systematically investigate the degradation characteristics of textiles under different hydrolysis conditions, and based on this, a method suitable for estimating the degradation grade of precious textile relics was proposed. Results illustrated that regardless of textiles' type, the more obvious the decline in appearance and mechanical properties, the more obvious the corresponding changes in infrared spectrum and X-ray diffraction, indicating that the changes at the molecular level in the molecular structure and crystallinity correlate well with the changes in the macroscopic properties such as appearance morphology and mechanical properties. Balancing the convenience of operation, the preciousness of textile relics and the quantification of results, the ratio of the strongest diffraction peak in X-ray diffraction detection as an evaluation index to estimate the degree of deterioration of textile relics was most reasonable and had potential for widespread use in predicting the deterioration of textile relics within collections. The study was not only useful to understand the degradation mechanisms that textiles undergo under moist burial environments, but also valuable to support the textile conservation tasks currently being performed in museums to preserve our heritage.

Keywords: textile relics, moist burial environment, acid-base hydrolysis, degradation characteristics, grade estimation.

DOI: 10.31857/S0130308225010042

ВВЕДЕНИЕ

Текстильные реликвии являются символом древней культуры Китая, свидетелями развития и эволюции древней цивилизации, а также важными историческими материалами для изучения древней цивилизации Китая [1—3]. Однако текстиль также относится к органическим веществам, и после тысячелетней эрозии среды захоронения при раскопках неизбежно происходит потеря ткани, выцветание, подрубивание, обугливание, разрыв нити, растрескивание и дробление, порошок, гниль и другие степени порчи (рис. 1) [4—6]. В то же время национальный «14-й пятилетний план» также выдвинул соответствующие требования: сосредоточение внимания на основных заболеваниях текстильных реликвий, углубление взаимосвязи между материальными и экологическими характеристиками текстильных реликвий и механизмом образования заболеваний, изучение механизма их взаимодействия, обеспечение теоретического руководства и научной основы для практики охраны культурных реликвий является не только основной задачей работников охраны культурных реликвий, но и важной работой в области охраны культурных реликвий [4, 7, 8].



Рис. 1. Среда захоронения текстильных реликвий и примеры обнаруженных текстильных реликвий: среда захоронения текстильных реликвий (а, б); примеры обнаруженных текстильных реликвий (в—д).

Однако в настоящее время исследования текстильных реликвий в основном сосредоточены на анализе исторического происхождения культурных реликвий, изучении процесса ткачества, идентификации красителей, цифровом восстановлении морфологии, разработке технологии очистки и армирующего материала и т.д., анализ процесса износа и характеристик износа проводился относительно редко [9—11]. Как всем известно, установление процесса и характеристик износа текстильных реликвий является необходимым условием для проведения последующих работ по спасению и защите [7, 8, 12]. В то же время на текстильные реликвии в процессе длительного захоронения неизбежно влияют грунтовые воды, кислород, pH почвы, микроорганизмы и другие факторы [6, 13, 14]. Однако из-за действия дождя и трупного разложения повреждения текстильных реликвий в реальной среде захоронения страдают в основном от эрозии кислотных и щелочных веществ, а также погружения в грунтовые воды, богатые кислотой, щелочью, солью [15—17]. Кроме того, на обширной территории Китая в разных районах почвенная среда существенно различается [13]. Например, среда гробниц на юге Китая до династии Хань была в основном кислой и нейтральной. После династии Сун при строительстве гробниц стали использовать известь, поэтому в захоронениях стало больше слабощелочных и нейтральных сред. Исследование pH почвы в Хубэе показало, что pH почвы в Цзинчжоу составляет примерно 5—8,5, из которых щелочная почва составляет большинство, значение pH — 7,6—8,5. Кроме того, из-за различий в технологии, методе, материале и месте захоронения существуют значительные различия в герметичности окружающей среды и видах микроорганизмов в разных гробницах, поэтому трудно провести единое исследование [17—19]. Однако независимо от условий захоронения влияние pH почвы в погребальной среде повсеместно и имеет кумулятивный эффект с течением времени [13, 18]. Таким образом, данное исследование смоделировало разницу в износе текстиля в различных условиях pH, изучило процесс и механизм износа

текстильных реликвий, тем самым обеспечив теоретическую основу для сохранения и защиты текстильных реликвий.

Кроме того, текстильные реликвии содержат много исторической и культурной информации, и правильная оценка степени их износа является предпосылкой для точной реставрации и защиты на более позднем этапе [4, 7, 20]. Но найденный текстиль относится к органическим веществам, которые трудно сохранить в погребальной среде в течение тысяч лет, а оставшаяся часть представляет собой чрезвычайно ценные исторические данные, ее невозможно использовать в качестве экспериментальных образцов для научных исследований [12, 18, 20]. Поэтому использование деградационных экспериментов для подготовки запасных образцов текстильных реликвий стало широко распространенным методом исследования в этой области [3, 5, 14]. Однако в центре внимания исследователей оказались вопросы оценки степени износа сменных образцов культурных реликвий, соответствия степени износа между подготовленными сменными образцами культурных реликвий и реальными культурными реликвиями, а также установления параметров окружающей среды для подготовки [21, 22]. Хотя показатель сохранения прочности на разрыв использовался в качестве общего метода для определения степени износа текстильных реликвий в области охраны культурных реликвий, его применение в реальной оценке степени износа древних текстильных реликвий значительно ограничено из-за необходимости образца большого размера [23, 24]. С развитием науки и техники сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), инфракрасная спектроскопия Фурье (ИК-Фурье), ближняя инфракрасная спектроскопия (БИК), рентгеновская дифракция (XRD), электронная спектроскопия последовательного резонанса (EPR) и т.д., требующие меньшего количества образцов, стали широко использоваться для исследования структурных свойств полимеров на молекулярном уровне [4, 16, 25]. В то же время текстиль, состоящий из различных химических веществ/групп, относится к типичным высокоэффективным природным полимерам, что основано на теории текстильного материала [5]. Тем не менее существует относительно мало сообщений о том, может ли метод обнаружения применяться для идентификации/оценки степени износа текстильных реликвий. Более того, исследования, связанные с модификацией современного текстиля, также указывают на то, что соответствующие результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), ИК-Фурье спектроскопии (ИК-Фурье), ближней инфракрасной спектроскопии (БИК), рентгеновской дифракции (XRD) и спектроскопии последовательного электронного резонанса (EPR) текстиля до и после модификации отличаются [26—28]. Поэтому очень важно попытаться использовать вышеупомянутый почти неразрушающий метод анализа для оценки степени износа текстильных реликвий, предложить неразрушающий или микроповреждающий метод оценки степени износа текстильных реликвий, чтобы восполнить тот недостаток, что традиционный метод определения прочности на разрыв не может быть применен для оценки степени износа реальных культурных реликвий.

В совокупности в данной работе всесторонне исследован процесс износа текстиля во влажной среде и разработан метод обнаружения, пригодный для оценки степени износа текстильных реликвий с помощью экспериментов по моделированию износа. Это исследование не только дало научные предложения по последующей защите текстильных реликвий, но и обогатило теорию деградации культурных реликвий.

РАЗДЕЛ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Экспериментальные материалы и приборы

Согласно литературным исследованиям и археологическим данным, текстильные реликвии в основном состоят из натуральных волокон, поэтому в качестве экспериментальных материалов были выбраны 100 % хлопок, 100 % лен, 100 % шелк и 100 % шерсть (Хэфэй, Anhui Tuoyan Experimental Materials Co., Ltd.), а конкретные параметры экспериментальных материалов приведены в табл. 1. Кроме того, для изучения влияния pH влажной погребальной среды на свойства текстильных реликвий твердые частицы NaOH и растворы HCl были приобретены у Sinopharm Chemical Reagents (Шанхай) Co., Ltd. и использованы в качестве экспериментальных материалов. Кроме того, в экспериментальных исследованиях использовалась дистиллированная вода (Аньхойский политехнический университет).

Кроме того, для анализа ухудшения характеристик текстильных реликвий, обработанных в различных условиях, были использованы в экспериментальных исследованиях денсиметр ткани (Y511B), измеритель толщины ткани (YG141), электронные весы (YH-C30001), сушильный шкаф (DG-F75366BCX), тестер прочности ткани (YG026HC), коаксиальный оптический измерительный видеомикроскоп высокой четкости (SCD-TZ500G5), цифровой фотоаппарат (Sony, ZV-1F), осциллятор водяной бани (SHA-C), сканирующая электронная микроскопия (SEM)

Характеристики тканей, использованных в данной работе

Номер	Содержание волокна	Тип плетения	Плотность, количество пряжи / 10 см	Вес, г/м ²	Толщина, мм
1#	100 % Хлопок	Простой	240×250	148,52	0,019
2#	100 % Лен	Простой	140×180	176,80	0,020
3#	100 % Шелк	Простой	630×400	59,52	0,009
4#	100 % Шерсть	Флис	—	624,04	0,165

(HitachS-4800, Япония), инфракрасный спектрометр с преобразованием Фурье (Perkin-Elmer, США), рентгеновский дифрактометр (XRD) (модель D/Max 2500PC Rigaku, Япония).

Схема и процедура эксперимента

Прежде всего, из-за высокой стоимости образцов текстильных реликвий невозможно использовать подлинные текстильные реликвии в качестве образцов в больших количествах, поэтому необходимо проводить имитационные эксперименты, чтобы получить образцы, похожие на древние текстильные реликвии, и заменить ими образцы подлинных текстильных реликвий. Кроме того, хорошо известно, что реакция разрушения текстильных реликвий — процесс длительный. Поэтому для сокращения сроков исследования необходимо было провести серию тщательных искусственных экспериментов по ускоренной деградации. В то же время текстильные реликвии относятся к культурным реликвиям, которые были извлечены в результате длительной эрозии погребенной среды, такой как температура, влажность, грунтовые воды, микроорганизмы и почва. Среди них кислотно-основная гидролитическая деградация, вызванная грунтовыми водами и почвой, является повсеместной и имеет кумулятивный эффект с течением времени. Кроме того, из определения гидролиза как «процесса соединения / реакции / разложения веществ с H⁺ и/или OH⁻, ионизированных H₂O», видно, что pH окружающей среды является наиболее важным фактором, вызывающим износ текстильных реликвий, поэтому в данном исследовании рассматривается только связь между pH влажной среды захоронения и текстильными реликвиями. Описание конкретных уровней переменных и процедур экспериментов по ускоренной деградации для pH влажной среды захоронения было приведено ниже. Во-первых, гидролитические растворы с pH 14, 10, 7, 4, 0 были настроены для экспериментов по ускоренному износу текстиля. Во-вторых, в соответствии с различиями в кислотно-щелочной стойкости экспериментальных материалов и литературных данных, моделируемые образцы с различной степенью износа были подготовлены путем подбора времени воздействия. В частности, в процессе эксперимента образцы хлопчатобумажного текстиля отбирались каждые 4 ч, 4 раза; образцы льняного текстиля — каждые 2 ч, 4 раза; образцы шелкового текстиля — каждые 30 мин, 4 раза; образцы шерстяного текстиля — каждые 48 ч/24 ч, 4 раза. Наконец, экспериментальные образцы, отобранные через соответствующие промежутки времени, были промыты дистиллированной водой, пока остаточная жидкость экспериментального образца не стала нейтральной, а затем высушены с помощью сушильной печи с температурой 35°C, и таким образом были получены сменные образцы, которые были отдельно помещены в герметичные пакеты для последующего тестирования. Кроме того, следует отметить, что все эксперименты проводились в условиях окружающей среды в помещении: температура 20 °C ± 2 °C и относительная влажность 65 ± 2 %, а гидролизванный раствор, которым пропитывался экспериментальный материал, был помещен в термостатическую осциллирующую водяную баню при температуре 25 °C, чтобы обеспечить изменение характеристик испытуемого образца только из-за ухудшения обработки.

Показатели и методы экспериментального тестирования

Внешняя морфология

Для исследования морфологических характеристик текстильных реликвий с разной степенью износа, макроскопическая морфология и микроскопическая морфология текстиля после различных искусственно разрушающих обработок была измерена с помощью цифровой камеры (Sony, ZV-1F), коаксиального оптического измерительного видеомикроскопа высокой четкости (SCD-TZ500G5) и сканирующей электронной микроскопии (SEM) HitachS-4800 (Япония).

Механические свойства

Для количественной характеристики механических свойств текстильных реликвий с различной степенью износа, прочность на разрыв текстильных реликвий до и после различных искусственно разрушающих обработок была проверена с помощью тестера прочности ткани (YG026HC). Методы и операции испытаний соответствуют стандарту GB/T 3923.1-2013 «Текстиль, ткани, свойства при растяжении — часть 1, определение прочности на разрыв и удлинения при разрыве (метод полоски)». Кроме того, для поддержания надежности данных каждый образец измерялся 6 раз (3 в длину, 3 в ширину), среднее значение 6 измерений принималось за прочность на разрыв образца. Скорость сохранения прочности при растяжении рассчитывали по следующей формуле:

$$\Delta T = \frac{T_a}{T_0} \times 100 \%, \quad (1)$$

где ΔT — коэффициент сохранения прочности при растяжении, %; T_a — прочность при растяжении имитационных образцов текстиля после искусственно ухудшающей обработки, N; T_0 — прочность при растяжении текстиля без обработки, N.

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR)

Для того, чтобы охарактеризовать, происходят ли изменения во вторичной молекулярной структуре текстильных реликвий с разной степенью износа, был получен инфракрасный спектр текстильных реликвий после различных искусственно ухудшающих условий с использованием инфракрасного спектрометра с преобразованием Фурье (Perkin-Elmer, США). Образцы измельчали в порошок, затем смешивали с бромидом калия KBr и измельчали, прессовали в тонкий диск, который непосредственно помещали в оптический канал для тестирования. Диапазон сканирования 4000—400 см⁻¹, волновое число — горизонтальная координата, процент пропуска — вертикальная координата, разрешение 4 см⁻¹, время сканирования 32.

Дифракция рентгеновских лучей (XRD)

Чтобы определить, происходит ли изменение кристаллической структуры текстильных реликвий с разной степенью износа или нет, были проведены рентгенодифракционные эксперименты (XRD) с использованием дифрактометра (модель D/Max 2500PC Rigaku, Япония) с CuK α -излучением ($\lambda = 0,154$ нм), скоростью сканирования 2°/мин, диапазоном сканирования 5 — 40°, работающего при ускоряющем напряжении 40 кВ и токе 20 мА. Кроме того, все образцы для рентгеноструктурного анализа перед исследованием были подготовлены путем вырезания фрагментов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ морфологии внешнего вида текстильных реликвий

Влияние различных условий гидролиза на макро- и микроморфологию текстиля наглядно представлено на рис. 2 — рис. 5, на которых видно, что влияние условий гидролиза на макро-скопическую и микроскопическую морфологию текстиля существенно различалось.

В частности, для хлопкового текстиля (см. рис. 2) до обработки гидролизом расположение нитей на поверхности хлопкового текстиля было равномерным, плетеная структура — целостной, поверхность волокон — гладкой, естественно скрученной, с небольшим количеством примесей, таких как пектин/воск. В среде гидролиза сильной кислоты (pH = 0) с увеличением времени обработки внешний вид хлопкового текстиля претерпевал многоступенчатый процесс изменения: первоначально пряжа текстиля была расположена равномерно, структура была полной, поверхность волокон была гладкой, т.е. внешний вид был почти неизменным. Впоследствии часть пряжи растрескалась, волокна стали грубыми, типы 1 (хрупкий разрыв) /4 (осевое расщепление) /6 (адгезионное разрушение морфологической единицы) /10 (расщепление, вызванное множественным расщеплением) разрушения сосуществуют, согласно теории разрушения волокон, предложенной Хирлом. Наконец, возникло явление большой площади разрыва пряжи, обрыв волокон, а именно прикосновение порошка. В среде слабой кислоты (pH = 4) изменения морфологии хлопкового текстиля не были очевидны в течение короткого времени (0—8 ч), но когда время выходило за пределы этого диапазона (12 и 16 ч), некоторые нити разрушались, ткани теряли форму и даже появлялись дыры. В среде нейтральной (pH = 7) и слабой щелочи (pH = 10) независимо от времени обработки морфология хлопкового текстиля была в основном такой же, как и до обработки, только пространство между нитями стало меньше, а

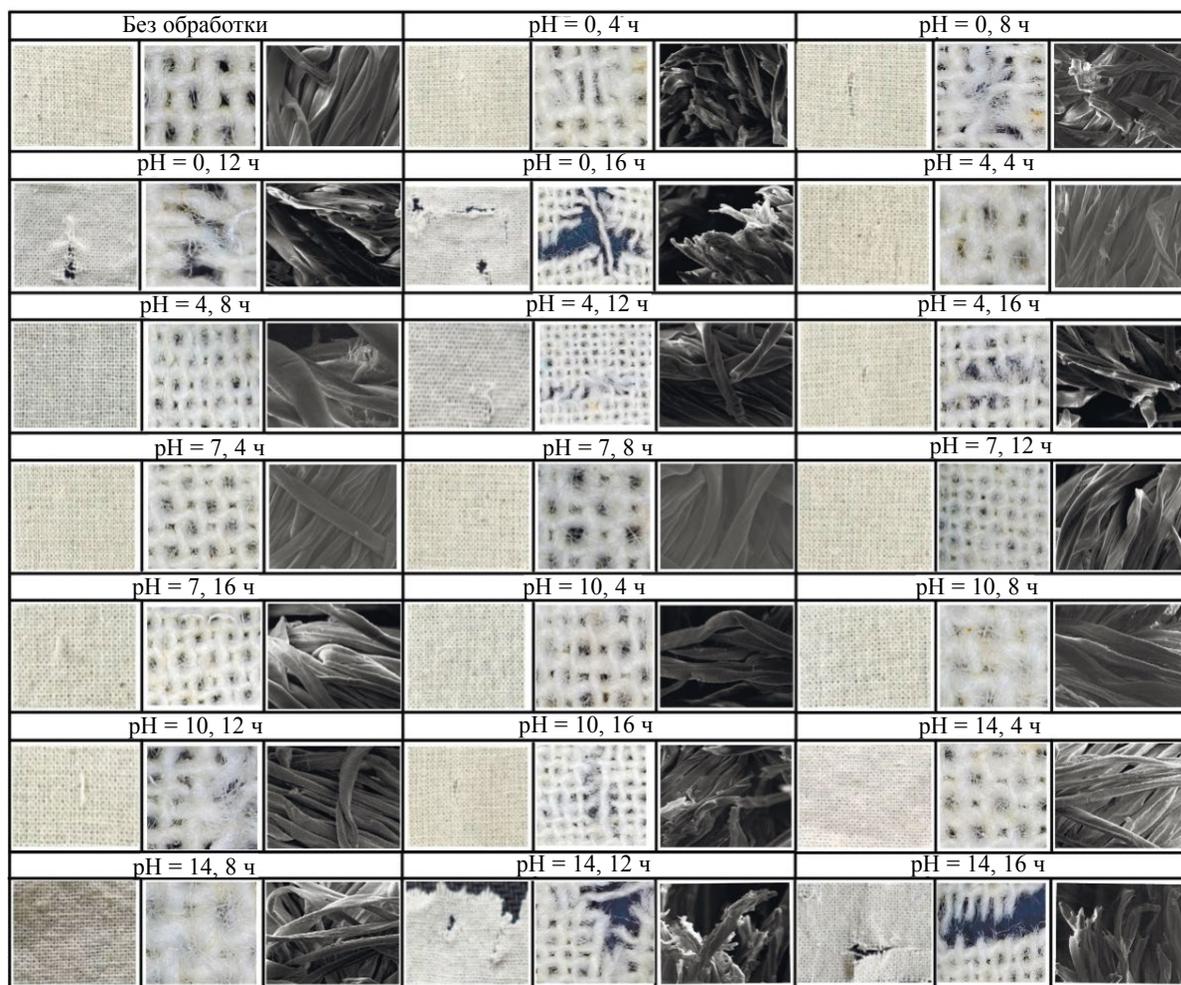


Рис. 2. Влияние условий гидролиза на макро- и микроморфологию хлопкового текстиля.

волокно утолщилось из-за набухания, не появилось никаких трещин, что указывает на то, что нейтральная и слабая щелочная среда не оказала большого влияния на морфологию хлопкового текстиля. В среде сильной щелочи ($\text{pH} = 14$) при более длительном времени воздействия (12 ч, 16 ч) произошло разрушение некоторых нитей, расщепление волокон и фибриллярная структура. Кроме того, было обнаружено, что типы разрушения волокон хлопкового текстиля в условиях гидролиза щелочью в основном относятся к типу 2, типу 6 и типу 10 (расщепление, вызванное множественными разрывами вдоль оси).

В льняном текстиле (см. рис. 3) до гидролизной обработки нити были расположены равномерно, единицы текстурной структуры были полными и четкими, поверхность волокон была относительно гладкой, имелись естественные продольные борозды и поперечные швы. После гидролизной обработки раствором кислоты и щелочи морфология была нарушена в разной степени. После кислотной ($\text{pH} = 0$, $\text{pH} = 4$) гидролизной обработки структурные единицы текстиля были повреждены, пряжа порвалась, волокна стали хрупкими, особенно в сильной кислотной среде ($\text{pH} = 0$). Более того, с увеличением концентрации кислоты и увеличением времени обработки хрупкое разрушение волокон пряжи было более очевидным. Напротив, после обработки щелочным гидролизом ($\text{pH} = 10$, $\text{pH} = 14$) изменения внешнего вида льняного текстиля были неочевидны, только при увеличении времени обработки (6 или 8 ч) наблюдалось небольшое искажение или разрушение пряжи, что указывает на то, что кислотостойкость льняного текстиля была слабее, чем щелочестойкость. Кроме того, при сравнении изменений микроморфологии в кислотно-основной среде было обнаружено, что в кислотных условиях в льняных тканях происходит хрупкое разрушение волокон типа 1. Однако в щелочной среде волокна в основном подвергались множественным разрушениям вдоль оси типа 4 и типа 10. Кроме того, было обнаружено, что в нейтральной среде (независимо от времени обработки) морфология была в основном такой же, как и до обработки, и не было никаких очевидных изменений.

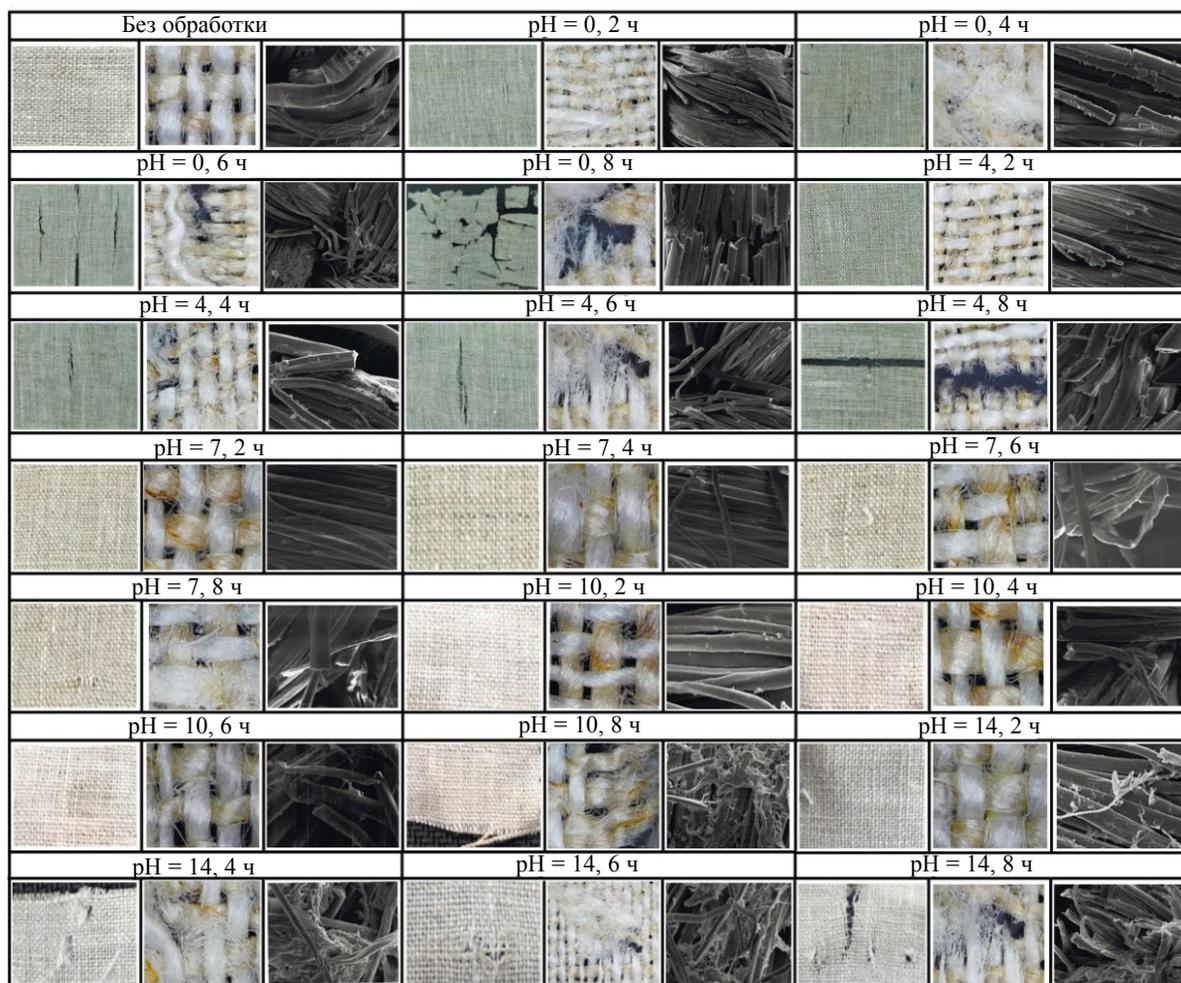


Рис. 3. Влияние условий гидролиза на макро- и микроморфологию льняного текстиля.

Поверхность шелковых тканей (см. рис. 4) до обработки гидролизом была гладкой, а единица плетеной структуры — целостной. Морфология шелковых тканей после обработки кислотой и щелочью ухудшалась в разной степени с увеличением концентрации кислоты и щелочи и увеличением времени обработки. Например, при одинаковом времени обработки при более низкой концентрации кислоты и щелочи (pH = 4, pH = 10) и более коротком времени обработки (<60 мин) расположение нитей оставалось равномерным и полным, без каких-либо трещин и разрывов, только поверхность волокон стала шероховатой и наблюдалось явление гранулированного материала или эрозии чешуек. В условиях гидролиза сильной кислотой и щелочью (pH=0, pH=14) шелковый текстиль показал очевидные явления деградации (такие как разрыв пряжи, отверстия) поверхность волокна становится шероховатой, шелковый фиброин отделяется от основного тела волокна, остается большое количество неаккуратных остатков волокна на поверхности и краю. И чем дольше время обработки, тем серьезнее повреждение поверхности волокна, тем очевиднее осевое разрушение тонкого волокна, тем больше остатков скрученного волокна, вплоть до образования пустот или полного разрушения, ткань полностью теряет прочность, прикосновение нарушается. Это объясняется тем, что шелковые ткани состоят из аккуратно расположенных кристаллических зон и слабо расположенных аморфных зон, а поверхность покрыта серицином, при контакте с раствором кислоты/щелочи, сначала происходит осыпание серицина, проникновение и расширение волокна, поэтому на поверхности волокна появляется гранулированное вещество или явление эрозии чешуек, и не происходит зачистки/скручивания шелковых волокон. Однако с увеличением времени обработки молекулярная пептидная цепь аминокислоты была разорвана, волокно было отслоено, и шелковый фиброин был рассеян, поэтому волокно было серьезно повреждено, и шелковый фиброин был отслоен от основного тела волокна и рассеян на нити. Кроме того, было обнаружено, что при одинаковой концентрации кислот и щелочей и времени обработки ухудшение

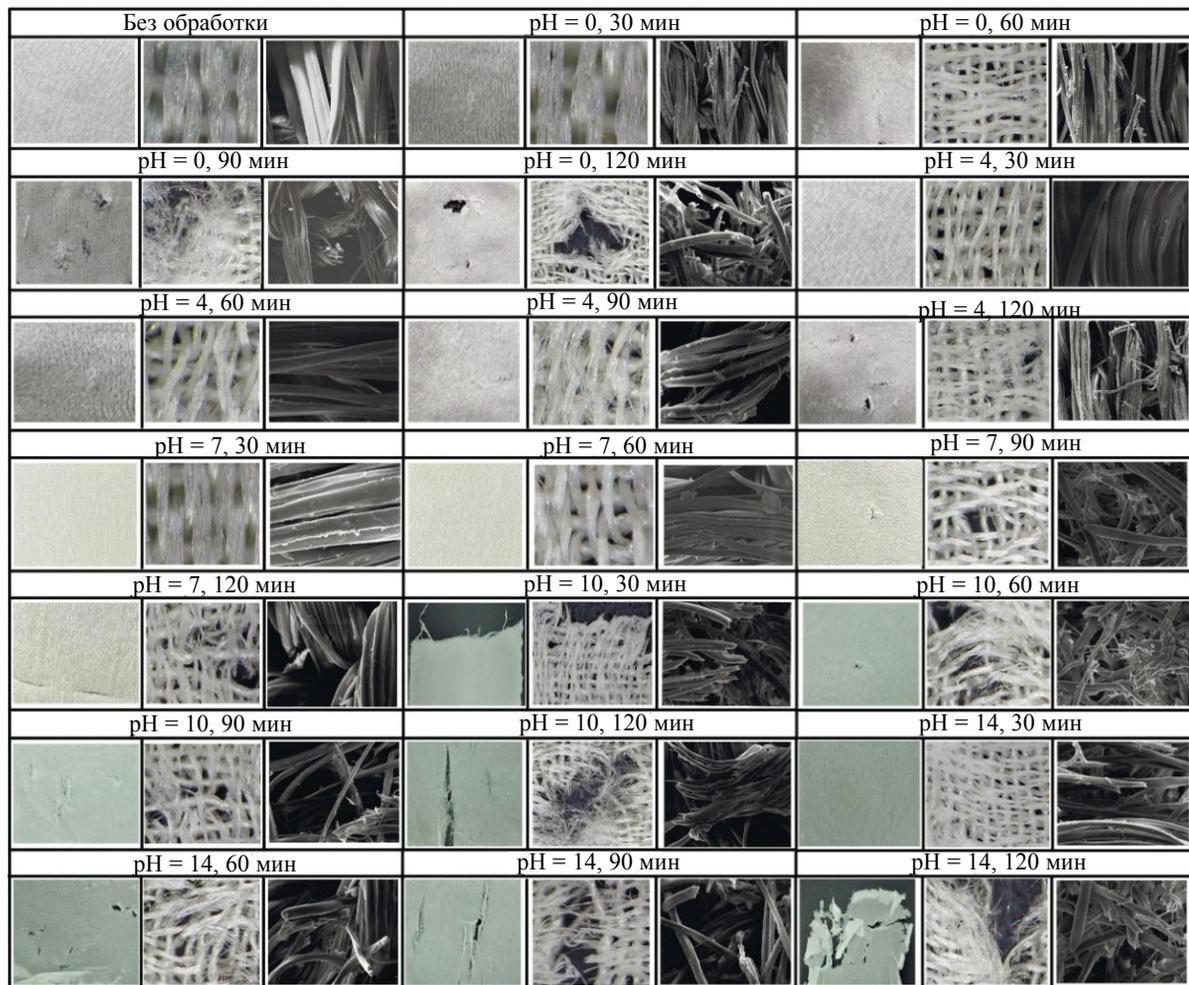


Рис. 4. Влияние условий гидролиза на макро- и микроморфологию шелкового текстиля.

внешнего вида шелкового текстиля в кислотных условиях было значительно меньше, чем в щелочных, что указывает на то, что шелковый текстиль был кислотоустойчивым, а не щелочестойчивым. Это объясняется тем, что изоэлектрическая точка шелковой ткани составляет 3,5—5,2, что является кислотным веществом, поэтому ее чувствительность к кислоте ниже, чем к щелочи. Кроме того, было обнаружено, что в условиях гидролиза типы разрушения волокон шелковой ткани были в основном типа 2, типа 5 и длинноосного расщепления типа 7, вызванного поверхностной эрозией.

Для шерстяного текстиля (см. рис. 5) до обработки гидролизом поверхность текстиля была пушистой, волосы пряжи были равномерно распределены, а чешуйки располагались полностью и равномерно. После гидролиза сильной кислотой ($\text{pH} = 0$) шерстяной текстиль пожелтел, стал жестким, пряжа обломилась, а чешуйки на поверхности волокна растворились. И чем дольше длилась обработка, тем серьезнее были повреждения. После гидролизной обработки слабой кислотой ($\text{pH} = 4$) морфология поверхности шерстяного текстиля показала только слипание ворсинок, уменьшение объема и легкое пожелтение, когда время обработки было короче (< 96 ч). Однако при увеличении времени обработки (> 96 ч) также наблюдалось разрушение пряжи и растворение чешуек на поверхности волокна. В нейтральной среде независимо от времени обработки наблюдалось только прилипание волос к поверхности текстиля, уменьшение объема ткани, снижение блеска и исчезновение чешуйчатого слоя на поверхности волокна не происходило, что указывает на то, что нейтральная гидролизная обработка вызывала только изменения внешнего вида текстиля, но не приводила к повреждению волокнистой структуры. По сравнению со щелочной средой было обнаружено, что в сильной щелочной среде ($\text{pH} = 14$) шерстяной текстиль быстро растворяется, пряжа разрывается на большой площади, а при прикосновении образуется порошок (2 ч), что указывает на крайне низкую щелочестойкость шерстяного текстиля. Для того, чтобы получить шерстяные ткани с различными степенями износа, необходимо разумно контролировать время. В то же время было обнаружено, что разрушение

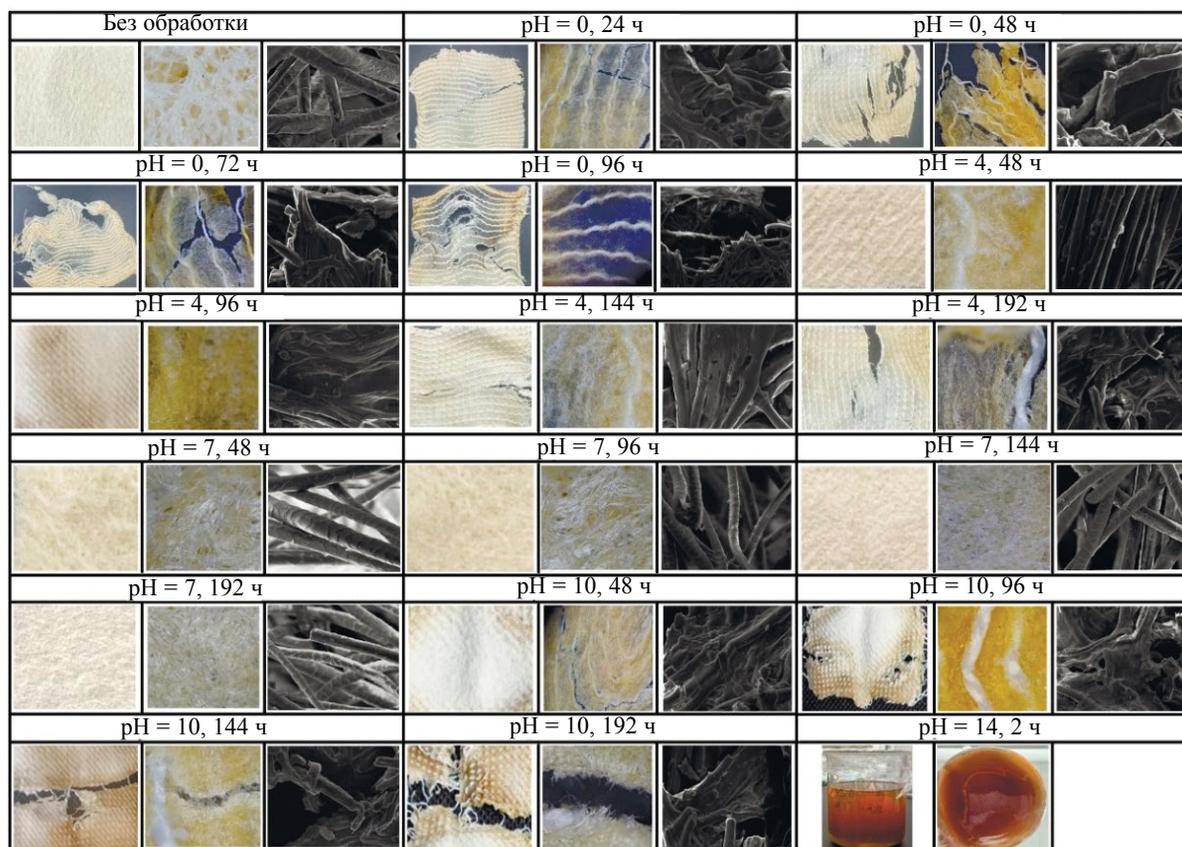


Рис. 5. Влияние условий гидролиза на макро- и микроморфологию шерстяного текстиля.

волокон шерстяного текстиля в основном происходит по типу 1 (хрупкое разрушение), типу 2 (V-образное разрушение) и растворению чешуек в условиях кислотно-щелочного гидролиза.

Наконец, сравнивая четыре вида текстиля, было обнаружено, что только шелковый текстиль в среде сильной щелочи с увеличением времени обработки представил небольшое ухудшение от первоначального вида целостности без значительных изменений его внешнего вида до разрыва части пряжи или умеренного/сильного повреждения отдельных небольших отверстий, а затем до пряжи в большой области разрыва, сломанной при прикосновении и полностью потерявшей прочность. С увеличением времени обработки аналогичная тенденция ухудшения очевидной разницы в качестве проявилась в хлопковых, льняных и шерстяных тканях, находившихся в сильной кислотной среде. Полученные результаты свидетельствуют о том, что существуют очевидные различия в кислотно-щелочной устойчивости различных текстильных изделий, поэтому для подготовки образцов-заменителей текстильных реликвий с разной степенью износа необходимо разумно контролировать условия обработки. Например, при подготовке сменных образцов хлопковых, льняных, шерстяных текстильных реликвий различных степеней износа следует устанавливать сильноокислую среду, а не щелочную или слабоокислую. Кроме того, было установлено, что в условиях нейтрального гидролиза морфология текстиля существенно не изменяется независимо от времени обработки. Напротив, в условиях кислотно-основного гидролиза с увеличением концентрации кислот и увеличением времени обработки ухудшение морфологии текстиля имело тенденцию к увеличению, особенно в сильноокислой среде. Поэтому в последующих исследованиях по стирке, укреплению, хранению и защите текстильных реликвий следует разумно контролировать pH обрабатываемого раствора, чтобы продлить срок службы. Более того, было также обнаружено, что при любых условиях повреждения внешнего вида целлюлозной ткани всегда были ниже, чем белковой, что указывает на то, что белковая ткань более восприимчива к воздействию внешней среды, и следует придавать большое значение условиям ее обработки при последующей защите текстильных реликвий. Кроме того, было установлено, что независимо от вида текстиля, условия низкотемпературного гидролиза при выделении кислорода не только приводят к изменению морфологии тканей, нитей и волокон, но и к изменению цвета поверхности ткани, особенно в среде сильных кислот и щелочей. Это означает, что в будущем следует рассмотреть возможность использования изменения цвета внешнего вида

ткани в качестве показателя, характеризующего степень ее износа. Кроме того, приведенные выше результаты также показали, что морфология внешнего вида является важным аналитическим средством, которое может непосредственно выражать морфологические характеристики текстиля очень подробным образом, и для анализа требуется небольшое количество образцов, что не наносит большого ущерба анализу образца. Однако этот метод можно было использовать только для качественного анализа износа текстильных реликвий, и он не мог описать механизм износа. Поэтому при количественном определении степени износа текстильных реликвий этот метод может оказаться непригодным и должен сочетаться с другими методами обнаружения.

Анализ механических свойств текстиля с различными степенями износа

В табл. 2 подробно показано влияние условий гидролиза на механические свойства текстиля. Как показано в табл. 2, прочность хлопкового текстиля снижалась наиболее явно в кислой среде при $\text{pH}=0$, а с увеличением времени скорость снижения значительно уменьшалась, что указывает на то, что прочность хлопкового текстиля снижалась в основном на ранней стадии реакции, а на более поздней стадии изменение происходило медленно. Это объясняется тем, что водородные связи в макромолекулах хлопкового волокна делают большое количество реактивных гидроксильных групп, заключенных в зоне кристаллизации, и неравномерно контактируют с различными реакциями, но в хлопковом волокне есть аморфная зона, молекулы воды легко входят в аморфную зону, так что расширение и износ/разложение все еще происходят, и чем выше содержание водородных связей в растворе, тем интенсивнее реакция, поэтому снижение прочности было очевидным в кислой среде. Более того, снижение прочности в слабокислой среде при $\text{pH} = 4$ было незначительным, что еще раз подтверждает эту точку зрения. В то же время попадание молекул воды делало поверхность хлопкового волокна шероховатой, сопротивление скольжению волокна увеличивалось, поэтому макропрочность повышалась. Однако тенденция к увеличению прочности была ограниченной, если время обработки было слишком большим, хлопковое волокно набухало и даже растворялось, что приводило к снижению прочности. Это объясняется тем, что хлопковое волокно является гидрофильным волокном, которое соединяется с молекулами воды, образуя макрокапиллярную воду и микрокапиллярную воду, но с увеличением количества микрокапиллярной и макрокапиллярной воды волокно набухает, и набухание разделяет некоторые точки соединения между молекулами, что приводит к снижению его прочности. Сравнивая ($\text{pH}=10$) слабую щелочную среду и ($\text{pH}=14$) сильную щелочную среду, было обнаружено, что с увеличением времени обработки прочность хлопкового текстиля показывает тенденцию сначала увеличения, а затем уменьшения, и для ($\text{pH}=10$) слабой щелочной среды в ранний период обработки увеличение прочности было значительно больше, чем ($\text{pH}=14$) для сильной щелочной среды, но снижение прочности было значительно меньше, чем в сильной щелочной среде. Это объясняется тем, что щелочная среда улучшает адгезию матрицы волокна за счет удаления примесей, уменьшает диаметр волокна и увеличивает соотношение сторон, а увеличение соотношения сторон волокна повышает адгезию и механические свойства поверхности матрицы волокна, поэтому хлопковый текстиль после короткого времени обработки слабой щелочью приобретает повышенную прочность. Однако когда концентрация $-\text{OH}$ была слишком высокой, целлюлоза распадалась на короткие молекулярные цепи и микрокристаллические структуры, так что естественная структура волокна разрушалась, поэтому прочность хлопкового текстиля после обработки сильной щелочью снижалась, и чем дольше длилась обработка, тем очевиднее было снижение. Поэтому, чтобы в полной мере использовать обработку щелочью для повышения прочности волокна, необходимо установить разумные условия гидролиза.

Сравнивая изменения прочности льняного текстиля при различных условиях гидролиза, было обнаружено, что независимо от условий гидролиза, прочность льняного текстиля имела различную степень снижения. В частности, снижение прочности происходило при $\text{pH} = 0 > \text{pH} = 4 > \text{pH} = 14 > \text{pH} = 10 > \text{pH} = 7$, что указывает на то, что кислые условия с большей вероятностью вызывают снижение прочности льняных тканей. Это объясняется тем, что льняная ткань состоит из целлюлозного волокна, молекулярная цепь целлюлозного волокна содержит большое количество гидроксила ($-\text{OH}$), который легко вступает в реакцию с H^+ , что приводит к реакции износа целлюлозного волокна, и это соответствует явлению, что целлюлоза является кислотоустойчивой, а не щелочеустойчивой. Более того, несмотря на условия гидролиза, с увеличением времени обработки прочность волокна медленно снижалась. Кроме того, при сравнении хлопкового и льняного текстиля было обнаружено, что снижение прочности льняного текстиля было больше, чем хлопкового, независимо от условий окружающей среды, что указывает на то, что при одинаковых условиях ухудшение прочности льняного текстиля было более серьезным, поэтому при фактической защите текстильных реликвий следует уделять больше внимания ухудшению характеристик льняного текстиля.

Таблица 2

Влияние условий гидролиза на механическую прочность различных текстильных материалов

Хлопок			Лен		
PC	TS, N	RTS, %	PC	TS, N	RTS, %
Необработанный образец	67,02	100	Необработанный образец	164,41	100
pH = 0, 4 ч	22,69	33,86	pH = 0, 2 ч	47,10	28,65
pH = 0, 8 ч	12,87	19,21	pH = 0, 4 ч	26,26	15,97
pH = 0, 12 ч	6,38	9,52	pH = 0, 8 ч	11,82	7,19
pH = 0, 16 ч	2,23	3,32	pH = 0, 10 ч	4,88	2,97
pH = 4, 4 ч	30,88	46,08	pH = 4, 2 ч	55,01	33,46
pH = 4, 8 ч	30,07	44,87	pH = 4, 4 ч	36,76	22,36
pH = 4, 12 ч	18,32	27,34	pH = 4, 6 ч	26,95	16,39
pH = 4, 16 ч	13,11	19,55	pH = 4, 8 ч	18,17	11,05
pH = 7, 4 ч	76,87	114,69	pH = 7, 2 ч	149,14	90,71
pH = 7, 8 ч	82,38	122,92	pH = 7, 4 ч	156,98	95,48
pH = 7, 12 ч	72,76	108,56	pH = 7, 6 ч	160,88	97,85
pH = 7, 16 ч	72,13	107,63	pH = 7, 8 ч	152,88	92,99
pH = 10, 4 ч	71,44	106,59	pH = 10, 2 ч	129,47	78,75
pH = 10, 8 ч	68,54	102,27	pH=10, 4 ч	141,16	85,86
pH = 10, 12 ч	63,08	94,12	pH = 10, 6 ч	145,54	88,52
pH = 10, 16 ч	58,45	87,21	pH = 10, 8 ч	139,35	84,76
pH = 14, 4 ч	69,05	103,03	pH = 14, 2 ч	99,65	60,61
pH = 14, 8 ч	60,71	90,58	pH = 14, 4 ч	74,69	45,43
pH = 14, 12 ч	52,07	77,69	pH = 14, 6 ч	38,01	23,12
pH = 14, 16 ч	43,03	64,21	pH = 14, 8 ч	30,12	18,32
Шелк			Шерсть		
PC	TS, N	RTS, %	PC	TS, N	RTS, %
Необработанный образец	138,14	100	Необработанный образец	115,26	100
pH = 0, 30 мин	75,30	54,51	pH = 0, 24 ч	40,58	35,21
pH = 0, 60 мин	55,42	40,12	pH = 0, 48 ч	14,07	12,21
pH = 0, 90 мин	47,71	34,54	pH = 0, 72 ч	10,52	9,13
pH = 0, 120 мин	18,22	13,19	pH = 0, 96 ч	0	0
pH = 4, 30 мин	91,66	66,35	pH = 4, 48 ч	68,75	59,65
pH = 4, 60 мин	82,08	59,42	pH = 4, 96 ч	48,61	42,17
pH = 4, 90 мин	63,39	45,89	pH = 4, 144 ч	42,77	37,11
pH = 4, 120 мин	26,16	18,94	pH = 4, 192 ч	16,38	14,21
pH = 7, 30 мин	94,11	68,13	pH = 7, 48 ч	108,39	94,04
pH = 7, 60 мин	107,07	77,51	pH = 7, 96 ч	112,07	97,23
pH=7, 90 мин	89,87	65,06	pH=7, 144ч	99,19	86,06
pH = 7, 120 мин	85,33	61,77	pH = 7, 192 ч	96,08	83,36
pH = 10, 30 мин	67,61	48,94	pH = 10, 48 ч	50,32	43,66
pH = 10, 60 мин	57,30	41,48	pH = 10, 96 ч	46,37	40,23
pH =10, 90 мин	49,25	35,65	pH =10, 144 ч	32,12	27,87
pH = 10, 120 мин	45,89	33,22	pH = 10, 192 ч	8,05	6,97
pH = 14, 30 мин	52,12	37,73	pH = 14, 24 ч	0	0
pH = 14, 60 мин	20,33	14,72	pH = 14, 48 ч	0	0
pH = 14, 90 мин	8,69	6,29	pH = 14, 72 ч	0	0
pH = 14, 120 мин	2,19	1,59	pH = 14, 96 ч	0	0

Примечание: PC — условия обработки; TS — предел прочности при растяжении, N; RTS — коэффициент сохранения прочности при растяжении, %. Кроме того, точность данных испытаний контролировалась в диапазоне $\pm 1\%$.

Сравнивая прочность шелкового текстиля при различных условиях гидролиза, было обнаружено, что прочность шелкового текстиля в растворе щелочи снижалась значительно больше, чем в растворе кислоты, особенно в сильнощелочной ($\text{pH} = 14$) и сильнокислой ($\text{pH} = 0$) среде, что указывает на то, что кислотостойкость шелкового текстиля значительно выше, чем щелочестойкость. Это объясняется тем, что изоэлектрическая точка шелкового текстиля 3,5—5,2 относится к кислой среде, поэтому его чувствительность к кислоте была значительно ниже, чем к щелочной среде. Более того, в щелочной среде полярные аминокислоты внутри шелкового волокна растворялись и вымывались, сшивка межмолекулярных водородных связей, вторичных валентных связей и нековалентных связей легко разрушалась, а поверхность легко оголялась, проявляя механические дефекты, поэтому прочность значительно снижалась. Кроме того, с увеличением концентрации щелочи и увеличением времени обработки прочность значительно снижалась. Также было обнаружено, что скорость снижения прочности на ранней стадии была значительно ниже, чем на поздней. Это объясняется тем, что поверхность шелкового волокна была покрыта слоем серицина, который защищал фиброин шелка от повреждения внешней средой. Реакция гидролитического раствора с серицином продолжалась в течение некоторого времени, прежде чем он растворился, а после полного растворения реактивные ионы быстро проникали внутрь молекул шелкового волокна, заставив внутренние полярные аминокислоты раствориться и отслоиться. Разрушение межмолекулярных водородных связей, вторичных связей и нековалентных сшивок явно увеличивалось, поэтому скорость разрушения была медленной на ранней стадии и быстрой на поздней стадии. Более того, шелковое волокно принадлежало к высокоориентированной β -складчатой структуре, и между макромолекулами существовала сеть сшитых водородных связей, что увеличивало начальный модуль упругости волокна, поэтому прочность волокна незначительно снижалась на начальной стадии гидролиза, но с увеличением времени структурные единицы волокна деформировались и рекомбинировались, что приводило к быстрому снижению прочности текстиля. Помимо этого было обнаружено, что, хотя влияние кислоты на шелк было не таким сильным, как влияние щелочи, с увеличением концентрации кислоты и увеличением времени обработки шелк набухал и даже растворялся. Поэтому его прочность также несколько снижается в условиях кислотного гидролиза, и чем выше концентрация кислоты, тем очевиднее снижение.

Сравнивая изменения прочности шерстяного текстиля при различной обработке гидролизатом, было обнаружено, что шерстяной текстиль более чувствителен к кислотно-основной среде, особенно к сильной кислотно-щелочной среде. Это объясняется тем, что кислотно-щелочная среда способствует отслаиванию и повреждению чешуйчатого слоя на поверхности шерсти, в результате чего большое количество кератиновых клеток, содержащихся в медулярном слое, подвергается реакции дегидратации, а расположение молекулярных цепей становится рыхлым или даже нарушается, поэтому в кислотно-щелочной среде прочность шерсти снижается. И чем выше концентрация кислоты/щелочи, тем интенсивнее реакция, тем очевиднее снижение прочности текстиля. В то же время было обнаружено, что шерстяная ткань в среде сильной щелочи ($\text{pH} = 14$) при кратковременной обработке (2 ч) теряет прочность, становится хрупкой и достигает гнилостного состояния, а шерстяной текстиль в среде сильной кислоты ($\text{pH} = 0$) требует более длительной обработки (96 ч), чтобы потерять прочность и достичь гнилостного состояния. Это указывает на то, что шерстяные ткани были кислотоустойчивыми, а не щелочустойчивыми. Это объясняется тем, что шерсть содержит большое количество коллагена, а коллаген легко денатурируется и сшивается в щелочной среде, в результате чего структура белка разрушается, а волокно становится грубым и ломким. Кислая среда привела только к разрушению межмолекулярных водородных связей, поэтому ущерб был меньше, чем в щелочной среде. Более того, при сравнении прочности шерстяных тканей в среде слабой кислоты ($\text{pH}=4$) и слабого основания ($\text{pH}=10$) было обнаружено, что прочность слабого основания ($\text{pH}=10$) снизилась значительно больше, чем прочность слабой кислоты ($\text{pH}=4$), что еще раз подтверждает точку зрения, что шерсть устойчива к щелочи, но не к кислоте.

Таким образом, при сравнении влияния гидролиза на механические свойства четырех видов текстиля было обнаружено, что снижение прочности текстиля из хлопка/линия/шерсти имело четыре различных уровня в сильной кислотной среде. Напротив, шелковый текстиль имел четыре разных уровня в сильной щелочной среде. Этот вывод не только подтвердил научность и рациональность исследования характеристик износа текстильных реликвий, но и послужил основой для подготовки условий замены образцов текстильных реликвий на более позднем этапе, особенно для подготовки образцов с различными степенями износа. Кроме того, эти результаты подтвердили, что прочность на разрыв хорошо согласуется со степенью износа текстиля, что является хорошим методом оценки степени износа. Однако этот метод требует большого количества экспериментальных образцов, что не соответствует ценности текстильных реликвий, поэтому его применение для оценки степени износа текстильных реликвий ограничено.

ИК-Фурье-анализ

На рис. 6 показаны инфракрасные спектры текстиля до и после различных гидролизных обработок. Как показано на рис. 6а, по сравнению с необработанным хлопковым текстилем характерные значения пиков поглощения кристаллических полос (1376 см^{-1} , 1430 см^{-1}) и некристаллических полос (2900 см^{-1} , 897 см^{-1}) хлопкового текстиля после гидролизной обработки не изменились, несмотря на условия гидролиза. Это объясняется тем, что макромолекулярная структура хлопкового волокна принадлежит к асимметричной шестикольцевой структуре, также известной как кислородно-гексановая, эта структура была относительно стабильной, поэтому химическая деградация была меньше, функциональные группы молекулы волокна не сильно изменились. Но интенсивность поглощения испытывала очевидную тенденцию к снижению с увеличением времени обработки, что указывает на то, что обработка гидролизом привела к изменению пропорции аморфной области в кристаллической области. Кроме того, было обнаружено, что гидроксильная группа целлюлозы $-\text{OH}$ (3000 см^{-1} — 3600 см^{-1}) в хлопковом текстиле была хорошо видна до обработки гидролизом. Однако после обработки гидролизом интенсивность и значение пика поглощения гидроксильной группы целлюлозы $-\text{OH}$ (3000 см^{-1} — 3600 см^{-1}) быстро уменьшились или исчезли, что указывает на то, что обработка гидролизом привела к разрушению водородных связей между молекулами целлюлозы в хлопковом волокне, и чем дольше время обработки, тем значительнее разрушение. Более того, эта связь относится к химическим связям молекул целлюлозы для взаимной стабилизации кристаллической структуры, поэтому разрушение этой связи приводит к изменению кристалличности целлюлозы. Это открытие не только объяснило причину уменьшения пика поглощения в зоне кристаллизации, но и объяснило причину снижения механических свойств хлопкового текстиля после гидролизной обработки.

На рис. 6б показан инфракрасный спектр льняного текстиля до и после гидролизной обработки, видно, что до и после гидролизной обработки значение характерных пиков

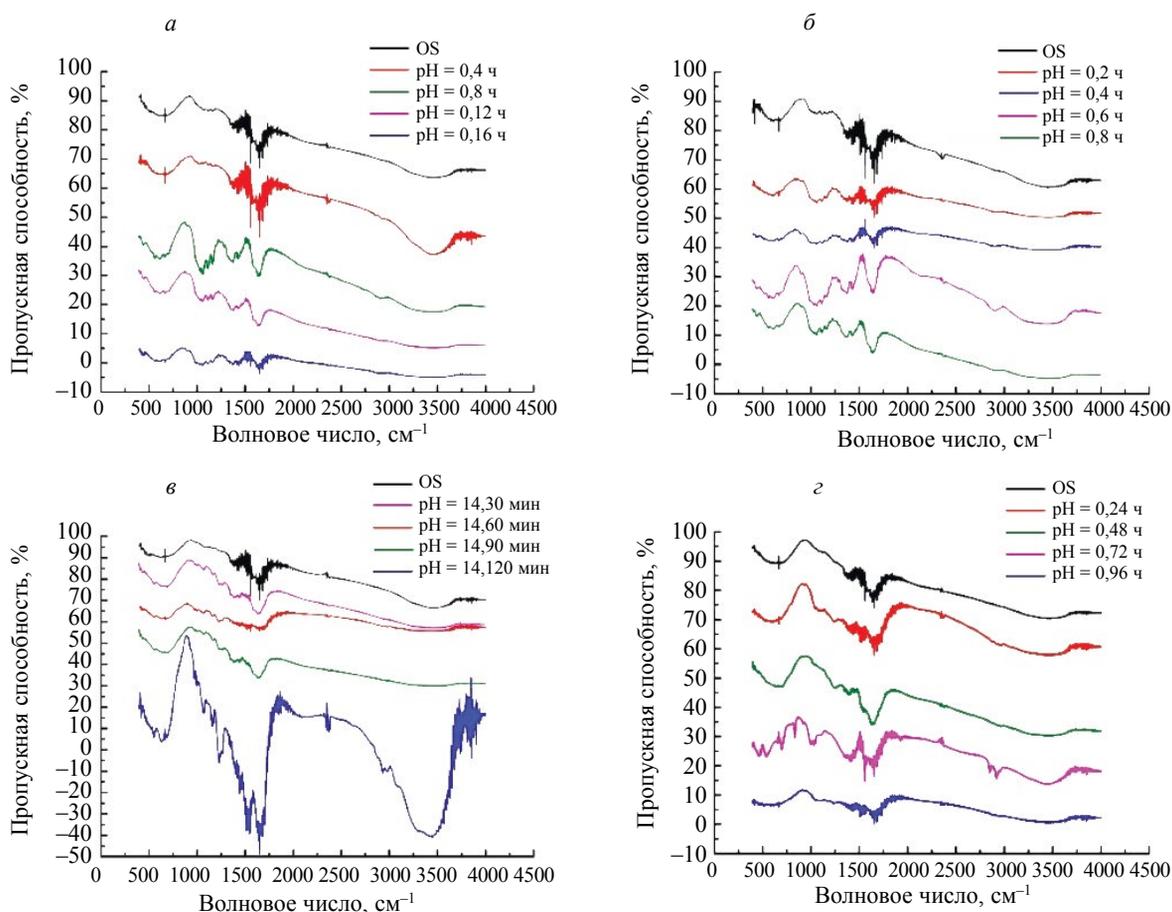


Рис. 6. Влияние гидролизной обработки на вторичную структуру текстильных реликвий: хлопок (а); лен (б); шелк (в); шерсть (з). OS — исходный образец без какой-либо обработки.

(1530 cm^{-1} , 1426 cm^{-1} , 1735 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} соответственно) льняного текстиля существенно не изменилось, но интенсивность пика поглощения значительно снизилась, и чем больше время обработки, тем больше снижение. Это объясняется тем, что гидролизная обработка вызывает расширение и сужение $\text{C}=\text{O}$ -колебаний в гемицеллюлозе, $\text{C}-\text{OH}$ -изгиб, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{C}$ -изгиб колебаний в лигнине льняного текстиля, и чем дольше время обработки, тем сильнее изменения. Кроме того, этот вывод также показал, что гемицеллюлоза на поверхности целлюлозы полностью удаляется при гидролизной обработке, но лигнин только частично удаляется при гидролизной обработке, потому что $\text{C}-\text{C}$ -связи и ароматические группы в лигнине очень стабильны и устойчивы к химическому воздействию. Кроме того, при сравнении данных внешнего вида и прочности было обнаружено, что хотя прочностные показатели льняного текстиля значительно снизились, изменение его химической структуры было незначительным, что указывает на то, что основное физическое изменение произошло в условиях гидролиза, но химические свойства существенно не изменились из-за стабильности оксигексана.

На рис. 6в показан инфракрасный спектр шелкового текстиля до и после гидролизной обработки, на нем видно, что до обработки шелковый текстиль имел характерные полосы поглощения (амид I), порожденные растягивающими колебаниями $\text{C}=\text{O}$ при 1690—1600 cm^{-1} , и характерные полосы поглощения (амид II), порожденные деформационными колебаниями $-\text{NH}$ при 1575—1480 cm^{-1} . Кроме того, имеются полосы поглощения (амид III), обусловленные растягивающими и изгибными колебаниями $-\text{CN}$ и $-\text{NH}$ при 1301—1229 cm^{-1} . Однако после различных обработок гидролизом интенсивность величина пика и волновое число пика поглощения вибрационных характеристик амида I, амида II и амида III шелкового текстиля изменялись в разной степени. Среди них после короткого времени (30 мин, 60 мин) обработки гидролизом пик поглощения характеристик вибрации на амиде I, амиде II и амиде III шелковых тканей все еще существовал, но с увеличением времени обработки интенсивность пика поглощения характеристик претерпевала постепенное ослабление. Это объясняется наличием защитного слоя серицина на поверхности шелкового волокна. На начальной стадии гидролиза первым в реакцию вступал серицин, который не вызывал изменений во внутренней молекулярной структуре. Поэтому соответствующий характерный пик поглощения все еще обнаруживался, но с увеличением времени реакции внутренняя макромолекулярная пептидная цепь разрывалась и распадалась на небольшие молекулы, такие как (NH_3). Интенсивность характерного пика поглощения постепенно ослабевала до полного исчезновения. Напротив, после более длительного времени (90 мин, 120 мин) гидролиза шелкового текстиля характерные пики поглощения амида I, амида II и амида III не были обнаружены, что указывает на то, что амидная связь образца была полностью разрушена, основной белковый скелет и органические функциональные группы самого текстиля также исчезли, и текстиль достиг состояния сильной порчи (гнили). Этот вывод в определенной степени означал, что при сильном повреждении текстиля происходило не только серьезное ухудшение внешнего вида, значительное снижение прочности или даже гибель, но и значительное изменение молекулярной вторичной химической структуры, т.е. при серьезном повреждении текстиля изменялись как его физические, так и химические свойства. Этот вывод также позволил предположить, что в дополнение к традиционным показателям сохранения прочности и внешнего вида в качестве основы для оценки износа текстиля можно использовать неразрушающее инфракрасное детектирование для оценки износа текстиля. Также было обнаружено, что с увеличением времени обработки пики полос амида I и амида II шелкового текстиля также немного сдвигаются в сторону более высокого волнового числа. Это объясняется тем, что с увеличением времени обработки агрегатная структура шелкового текстиля ухудшается, а структура молекулярных связей β -типа меняется на структуру молекулярных связей α -типа, т.е. его структура имеет тенденцию к неправильному формированию, поэтому его пиковое значение смещается в небольшой диапазон. Результаты также выявили причину резкого снижения прочности шелковых тканей с увеличением времени обработки в условиях щелочного гидролиза.

На рис. 6г представлены инфракрасные спектральные данные шерстяного текстиля до и после гидролизной обработки, видно, что по сравнению с необработанным шерстяным текстилем изменился пик поглощения амида I при 1650 cm^{-1} (вызванный растягивающей вибрацией $\text{C}=\text{O}$), характерный пик поглощения амида II при 1540 cm^{-1} (вызванный изгибной вибрацией $\text{N}-\text{H}$ и растягивающей вибрацией $\text{C}-\text{N}$), характерный пик амида III (вызванный растягивающей вибрацией $\text{C}-\text{C}$ и изгибающей вибрацией $\text{C}=\text{O}$) при 1230 cm^{-1} в шерстяном текстиле после короткого времени обработки гидролизом (24 ч, 48 ч) не был очевиден, но интенсивность пиков поглощения немного уменьшалась с увеличением времени обработки, например, в условиях обработки $\text{pH} = 0$, 72 ч. Это объясняется тем, что шерстяной текстиль был кислотоустойчивым, и короткое время (24 ч, 48 ч) обработки кислотным гидролизом не вызывало разрушения белковой структуры и растворения защитного слоя чешуек шерстяного

текстиля, поэтому характерные пики были незначительными. Однако с увеличением времени обработки чешуйчатый слой шерстяного текстиля разрушался, а пептидная цепь, связывающая молекулярную цепь кератинового белка, разрывалась, поэтому интенсивность каждого характерного пика поглощения уменьшалась. Кроме того, было обнаружено появление симметричного пика поглощения растягивающих колебаний продукта окисления цистина S-O (сульфааланина) при 1076 см^{-1} в шерстяном текстиле после гидролиза при $\text{pH} = 0$, 96 ч. Это может быть связано с разрывом дисульфидных связей, деградацией аминокислот и даже охрупчиванием после длительного периода (72 ч, 96 ч) гидролиза концентрированной кислотой. Более того, этот результат также позволил предположить, что короткое время обработки кислотным гидролизом не вызвало изменения характерного пика шерстяного текстиля, но с увеличением времени интенсивность характерного пика поглощения сначала уменьшилась, а затем появились новые группы. Другими словами, изменение свойств текстиля, вызванное обработкой гидролизом, было динамическим процессом.

Кроме того, сравнивая данные инфракрасного спектра четырех видов текстиля до и после гидролизной обработки, было обнаружено, что независимо от вида текстиля, когда pH влажной среды был фиксированным, с увеличением времени экспозиции данные инфракрасного спектра изменялись сильнее. В то же время в сочетании с результатами испытаний на морфологию и прочность было видно, что физические свойства (морфология и прочность) текстиля явно изменились, а вторичная структура текстиля значительно изменилась. Это указывало на то, что изменения на молекулярном уровне в молекулярной вторичной структуре хорошо коррелируют с изменениями в макроскопических свойствах, таких как морфология и механические свойства. Таким образом, было сделано заключение, что вполне возможно попытаться использовать новые методы микрообнаружения, такие как инфракрасный спектр и кристалличность, в качестве основы для определения степени износа текстильных реликвий вместо традиционного метода, требующего большого количества образцов для определения степени износа текстильных реликвий, таких как изменение потери прочности, для достижения цели неразрушающего контроля степени износа текстильных реликвий. Однако амплитуда изменения инфракрасного спектра разных текстильных изделий была различной, даже если уровень износа был одинаковым по сравнению с исходным образцом. Например, амплитуда изменения инфракрасных спектральных данных белкового текстиля была явно больше, чем целлюлозного. Это означает, что данные инфракрасного спектра могут качественно выразить разницу в степени износа ткани, но не могут количественно выразить степень ее износа. Если требуется количественно охарактеризовать степень износа текстильных реликвий, необходимо сгладить полученные данные инфракрасного спектра, взять производные второго порядка, выяснить количество и расположение скрытых пиков в спектре, а затем провести многопиковую подгонку и расчет регуляризации. Очевидно, что процесс более сложный, практическая невелика, инфракрасный спектр основан на взаимосвязи между процентным содержанием вторичной структуры и различными характеристиками деградации для получения его класса деградации. Но молекулярная вторичная структура различных тканей значительно отличается, поэтому трудно сформировать подходящий индекс оценки степени деградации для всех тканей. Более того, эти структурные изменения, вызванные конкурентными или комбинированными физическими и химическими взаимосвязанными воздействиями, трудно контролировать с помощью эксперимента по деградации, как указано в разделе «Свойства при растяжении». Поэтому для оценки степени износа текстильных реликвий, особенно целлюлозных тканей, было решено использовать данные ИК-Фурье-спектроскопии вместо традиционных механических свойств.

Анализ на рентгеновском дифрактометре (XRD)

На рис. 7 показана связь между кристалличностью различных текстильных материалов и условиями гидролиза. Как показано на рис. 7а, по сравнению с необработанным хлопковым текстилем дифракционные пики четырех типичных кристаллических поверхностей целлюлозной структуры на целлюлозе I ($2\theta = 14,6^\circ$ и $16,1^\circ$) и целлюлозе II ($2\theta = 22,5^\circ$ и $34,1^\circ$) хлопкового текстиля после обработки гидролизом при $\text{pH} = 0,4$ ч практически не изменились. Полученные результаты свидетельствуют о том, что кристаллическая структура хлопкового волокна не изменяется при кратковременной обработке гидролизом ($\text{pH} = 0,4$ ч). Напротив, при увеличении времени обработки (8 ч, 12 ч, 16 ч) дифракционные пики хлопкового волокна при $2\theta = 14,6^\circ$ и $16,1^\circ$ исчезли, а появился широкий пик при $2\theta = 14,8^\circ$, что указывает на изменение кристаллического типа волокна, и часть целлюлозы I перешла в целлюлозу II. Кроме того, было обнаружено, что дифракционный пик при $2\theta = 22,5^\circ$ значительно уменьшился, а дифракционный пик при $2\theta = 34,1^\circ$ исчез, что указывает на серьезное повреждение кристаллической структуры хлопкового волокна.

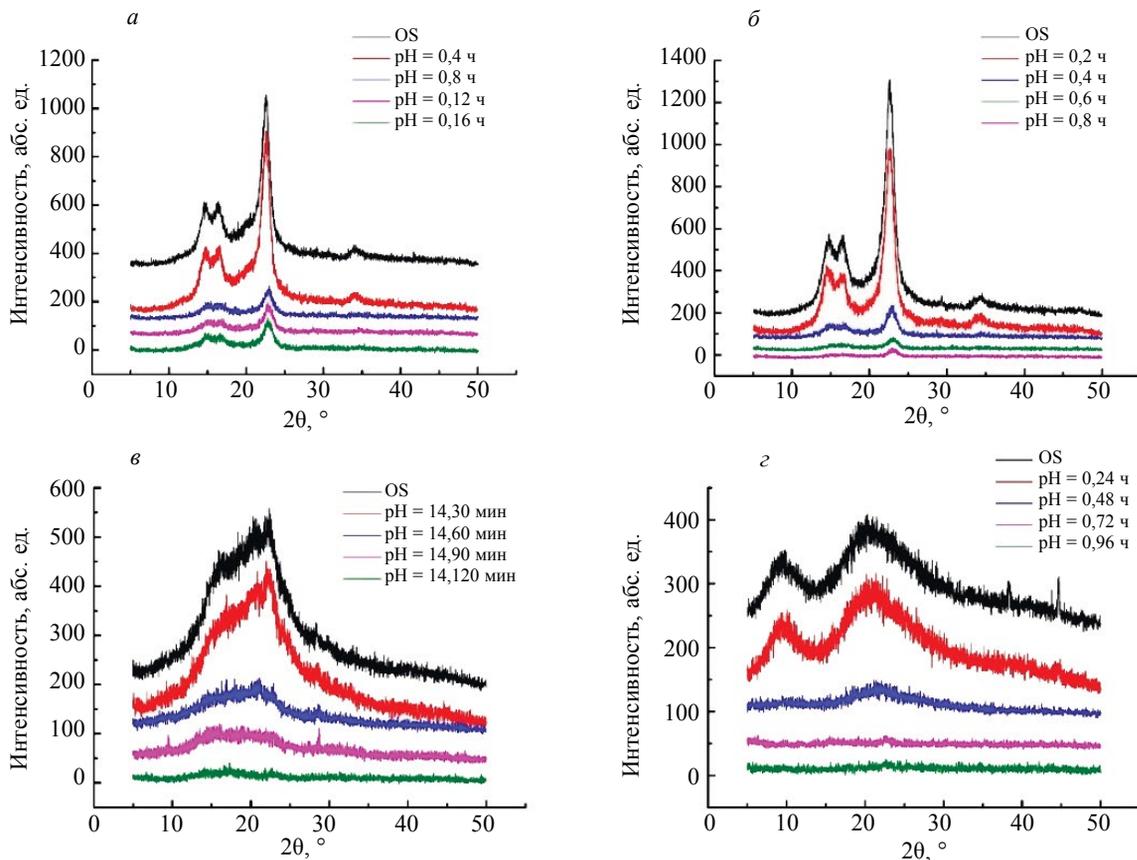


Рис. 7. Влияние гидролизной обработки на кристалличность текстиля: хлопок (а); лен (б); шелк (в); шерсть (з). OS — исходный образец без какой-либо обработки.

На рис. 7б показаны рентгеновские дифракционные спектры (XRD) льняного текстиля до и после гидролизной обработки, видно, что необработанный льняной текстиль имеет три явных дифракционных пика ($22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$, $14,89^\circ \leq 2\theta \leq 15,1^\circ$ и $15,4^\circ \leq 2\theta \leq 16,6^\circ$). Среди них интенсивность пика при $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ была больше, а два других пика при $14,89^\circ \leq 2\theta \leq 15,1^\circ$ и $15,4^\circ \leq 2\theta \leq 16,6^\circ$ были относительно слабее. Однако после различных обработок гидролизом тип кристаллической структуры и кристалличность льняного волокна изменялись в разной степени. В частности, тип кристаллической структуры льняного волокна, обработанного гидролизом при $\text{pH} = 0,2$ ч, не изменился, т.е. целлюлоза I не превратилась в целлюлозу II, но интенсивность каждого дифракционного пика немного уменьшилась. Для льняного волокна после обработки в условиях $\text{pH} = 0,4$ ч дифракционный пик при $14,89^\circ \leq 2\theta \leq 15,1^\circ$ и $15,4^\circ \leq 2\theta \leq 16,6^\circ$ исчез, а интенсивность дифракционного пика при $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ значительно уменьшилась, что указывает на то, что кристаллическая структура льняного волокна претерпела большие изменения, т.е. кристаллическая решетка целлюлозы I трансформировалась в целлюлозу II, и тип кристаллической структуры изменился. Более того, при увеличении времени гидролиза ($\text{pH} = 0,6$ ч и $\text{pH} = 0,8$ ч) интенсивность дифракционного пика льняного волокна при $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ еще больше уменьшалась. Это объясняется тем, что на ранней стадии (2 ч) гидролиза H^+ в растворе в основном реагировал с примесями целлюлозы, такими как пектин на поверхности льняного текстиля, и не проникал в решетку целлюлозы, а реагировал только с аморфной областью и структурой целлюлозы на поверхности кристалла, т.е. цементирующим материалом, поэтому кристаллическая структура существенно не изменялась. Кроме того, на начальной стадии (2 ч) гидролиза молекулы воды попадали только в аморфную область волокна, вызывая реакцию набухания в окружающей аморфной области, что приводило только к уменьшению плотности фибриллярной структуры, поэтому кристалличность была немного снижена. Однако с увеличением времени реакции (4 ч, 6 ч, 8 ч) волокна набухали, а кристаллическая структура целлюлозы расширялась и расслаблялась. В наиболее набухом состоянии H^+ в растворе проникал в решетку целлюлозы и разрушал ее. Более того, чем дольше время, тем тщательнее происходит реакция с целлюлозой, поэтому чем дольше время гидролиза, тем очевиднее снижение кристалличности льняного волокна по сравнению с необработанным волокном, тем значительнее изменение кристаллической структуры.

На рис. 7в показан рентгеновский дифракционный спектр (XRD) шелковых волокон до и после гидролизной обработки, на нем видно, что в рентгенограмме необработанного шелкового волокна присутствовали два дифракционных пика при $2\theta = 9,26^\circ$ и $2\theta = 20,54^\circ$, которые соответственно принадлежали дифракционным пикам α -спиральной и β -складчатой структур белка фиброина шелка. Однако положение и интенсивность дифракционных пиков шелкового текстиля после различных гидролизных обработок изменялись в разной степени по сравнению с необработанным шелковым текстилем. В частности, по сравнению с необработанным шелковым текстилем интенсивность дифракционного пика и 2θ шелкового текстиля после обработки щелочным гидролизом в течение 30 мин практически не изменились, что свидетельствует о том, что кратковременная обработка щелочным гидролизом не оказала очевидного влияния на кристалличность и кристаллическую структуру шелкового текстиля. Напротив, положение и сила дифракционных пиков шелкового текстиля после более длительного времени (60 мин, 90 мин и 120 мин) были явно изменены по сравнению с необработанным шелковым текстилем. Так, при увеличении времени обработки до 60 мин интенсивность 2θ ($9,26^\circ$, $20,54^\circ$) шелкового текстиля значительно уменьшилась, но соответствующий дифракционный пик все еще был обнаружен, что указывает на то, что шелковый текстиль в это время имел более низкую кристалличность, но все еще обладал соответствующими дифракционными характеристиками. При увеличении времени обработки до 90 или 120 мин дифракционные пики α -спиральной и β -складчатой структур белка фиброина исчезали, а на месте 2θ появлялась более широкая дифракционная картина в диапазоне $15\text{--}32^\circ$. Дифракционные пики не были острыми, а пики в целом были округлыми, что указывало на невысокую степень кристаллизации. Это была рентгеновская дифракционная характеристика аморфного углерода. Это объясняется тем, что с увеличением времени гидролизной обработки из шелковых тканей постепенно удаляются N, H, O и другие атомы, оставляя только неупорядоченные атомы углерода, то есть аморфный углерод.

На рис. 7г представлен рентгеновский дифракционный спектр (XRD) шерстяных волокон до и после гидролизной обработки, на нем видно, что негидролизованые шерстяные волокна имели сильные дифракционные пики при $2\theta = 9^\circ$ и диффузные дифракционные пики при $2\theta = 15\text{--}30^\circ$, которые соответственно относятся к общим дифракционным пикам α -кристаллизации и β -кристаллизации. После обработки при условии $\text{pH} = 0$ в течение 24 ч дифракционные пики шерстяных волокон при $2\theta = 9^\circ$ и $2\theta = 15\text{--}30^\circ$ почти не изменились, что указывает на то, что кристаллическая структура шерстяных волокон в это время была хорошей и не претерпела значительных изменений. После обработки в условиях $\text{pH}=0$ через 48 ч дифракционный пик при $2\theta = 9^\circ$ полностью исчез, а дифракционный пик при $2\theta = 15\text{--}30^\circ$ значительно уменьшился, что свидетельствует о значительном изменении кристаллической структуры шерстяных волокон. Более того, дифракционная вершина при $2\theta = 15\text{--}30^\circ$ еще больше уменьшалась при увеличении времени гидролиза (72 ч, 96 ч), что указывает на дальнейшее ухудшение кристаллической структуры шерстяных волокон при увеличении времени гидролиза, т.е. кристалличность еще больше уменьшалась до деградации. Это объясняется тем, что в условиях сильного кислотного гидролиза молекулы воды сначала воздействовали на чешуйчатый слой оставшихся шерстяных волокон и не разрушали структуру кератинового волокна внутри. Поэтому по сравнению с необработанными шерстяными волокнами кристаллическая структура и кристалличность шерстяных волокон, обработанных гидролизом в течение короткого времени (24 ч), не претерпели значительных изменений. Однако с увеличением времени обработки гидролизом молекулы воды постепенно проникали внутрь волокна, что сначала вызывало набухание зоны кристаллизации, разрушало водородную связь между зонами кристаллизации и межмолекулярные силы, заставляло регулярное расположение молекул переходить в случайное состояние, превращало кристаллическую зону в аморфную, растворяло или даже разрушало кристаллическую зону, а затем разрушало кристаллическую структуру шерстяных волокон и снижало их кристалличность.

В итоге, сравнивая спектры рентгеновской дифракции (XRD) четырех видов текстиля (хлопок, лен, шелк и шерсть) до и после гидролизной обработки, было установлено, что на начальном этапе гидролизной обработки (деградация текстиля была незначительной) изменения в кристаллической структуре и кристалличности были относительно незначительными или неизменными, но с увеличением времени обработки (деградация текстиля стала умеренной/сильной) дифракционный пик в некристаллической области текстиля начал исчезать, а зона кристаллизации, соответствующая интенсивности дифракционного пика, стала уменьшаться, общая кристалличность волокна стала падать. Впоследствии возникло явление, когда зона кристаллизации, соответствующая дифракционному пику, еще больше уменьшилась или исчезла (текстиль находился в состоянии распада). В сочетании с приведенными выше результатами внешнего вида и механических испытаний было видно, что чем серьезнее ухудшение внешнего вида, тем очевиднее снижение механических свойств и тем значительнее повреждение кристал-

лической структуры. Кроме того, этот вывод послужил основой для того, чтобы в дальнейшем рассматривать кристалличность как важный показатель для оценки степени износа текстильных реликвий.

Оценка степени износа

Поскольку оценка степени износа текстильных реликвий является предпосылкой для их защиты, необходимо найти подходящий метод оценки степени износа ценных текстильных реликвий. Более того, предыдущие результаты исследования морфологии, механических свойств, инфракрасного спектра и рентгеновской дифракции также подтвердили, что тенденция изменения макро- и микроморфологии, степень сохранения прочности на разрыв, вторичная структура и кристалличность сильно коррелируют со степенью износа текстиля. Однако, учитывая преимущества и недостатки каждого подхода, первоначально было решено, что рентгеновская дифракция должна быть наиболее подходящим и научным методом использования нового метода тестирования микрообразцов для замены традиционного субъективного наблюдения морфологии и скорости потери прочности, требующего большого количества образцов в качестве основы для оценки степени износа текстильных реликвий. Кроме того, как видно из табл. 3 и рис. 8, независимо от вида текстиля с уменьшением скорости сохранения прочности на разрыв текстиля интенсивность самого сильного дифракционного пика имела тенденцию к уменьшению, что указывает на то, что интенсивность самого сильного дифракционного пика также коррелировала со скоростью сохранения прочности на разрыв. В то же время для проведения XRD-анализа требуется небольшое количество образцов, что близко к неразрушающему анализу, и поэтому этот метод может восполнить недостатки, которые не позволяют применить к текстильным реликвиям метод определения степени сохранения прочности на разрыв, требующий большого количества образцов, и очень подходит для анализа ценных текстильных реликвий. Поэтому в данном исследовании было предложено использовать эталонную относительную интенсивность (RIR) самого сильного дифракционного пика в качестве индекса оценки степени износа текстильных реликвий, а конкретная формула расчета была приведена ниже:

$$RIR = I_{i,n} / I_{i,0}$$

где RIR — эталонная относительная интенсивность; $I_{i,n}$ — интенсивность самого сильного дифракционного пика моделируемого образца текстильных реликвий; $I_{i,0}$ — интенсивность самого сильного дифракционного пика необработанного текстиля.

Кроме того, согласно экспериментальным результатам, приведенным в табл. 3 и на рис. 8, в сочетании с патентом «CN111198207B — Метод оценки сопротивления поверхности для определения степени старения древних текстильных реликвий», степень износа текстильных реликвий может быть разделена на четыре класса, как показано в табл. 4.

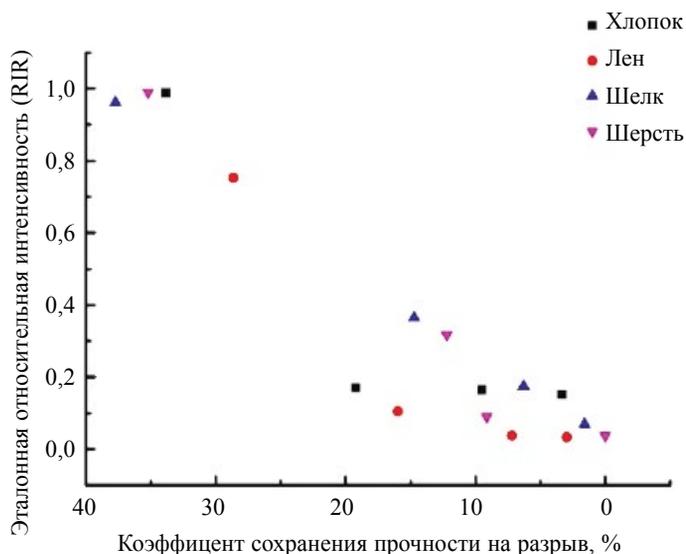


Рис. 8. Зависимость между RIR и скоростью сохранения прочности при растяжении смоделированных образцов.

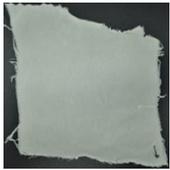
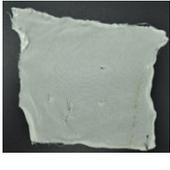
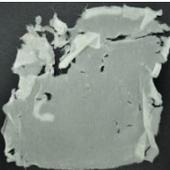
Таблица 3

Связь между наибольшей интенсивностью дифракционного пика и скоростью сохранения прочности при растяжении смоделированных образцов

Тип текстиля	Степень износа	Наибольшая интенсивность дифракционного пика, абс.ед.	Коэффициент сохранения прочности на разрыв, %	Эталонная относительная интенсивность (RIR)	Значение справочных данных $I_{i,0}$
Хлопок	Первая	733	33,86	0,9879	$i = 22,5$ $I_{22,5,0} = 742$
	Вторая	127	19,21	0,1712	
	Третья	122	9,52	0,1644	
	Четвертая	113	3,32	0,1523	
Лен	Первая	876	28,65	0,7532	$i = 22,52$ $I_{22,52,0} = 1163$
	Вторая	122	15,97	0,1049	
	Третья	44	7,19	0,0378	
	Четвертая	39	2,97	0,0335	
Шелк	Первая	303	37,73	0,9619	$i = 20,54$ $I_{20,5,0} = 315$
	Вторая	115	14,72	0,3651	
	Третья	55	6,29	0,1746	
	Четвертая	22	1,59	0,0698	
Шерсть	Первая	187	35,21	0,9894	$i = 21,08$ $I_{21,08,0} = 189$
	Вторая	60	12,21	0,3175	
	Третья	17	9,13	0,0899	
	Четвертая	7	0	0,0370	

Таблица 4

Специфическое описание степени износа текстильных реликвий

Степень износа	Описание внешнего вида	Коэффициент сохранения прочности на разрыв, %	RIR	Типичный образец
Первая (незначительный износ)	Структура ткани завершена, пряжа расположена равномерно, прочность очень хорошая, и ее можно свободно переворачивать без повреждений	≥ 20	0,7—1	
Вторая (умеренный износ)	Отдельная структура ткани слегка повреждена, небольшое количество нитей сломано, прочность лучше, и ее можно переворачивать	10—20	0,1—0,7	
Третья (серьезный износ)	Структура ткани повреждена на большой площади, большинство нитей разорвано, образуя дыры, прочность низкая, и с ней можно обращаться только осторожно	4—10	0,04—0,1	
Четвертая (чрезмерный износ)	Структура ткани серьезно повреждена, большинство нитей порвано, многие отверстия разбиты или раздавлены, прочность очень низкая, её трудно взять в руки, а порошок образуется от легкого прикосновения	0—4	0—0,04	

Для проверки надежности предложенного метода оценки степени износа текстильных реликвий по отношению к наибольшей интенсивности дифракционного пика, этот метод был применен для оценки степени износа хлопковых, льняных, шелковых и шерстяных текстильных изделий, подвергнутых гидролизной обработке. Подробные результаты представлены в табл. 5. Экспериментальные результаты показали, что результат, оцененный по наибольшей интенсивности дифракционного пика, хорошо согласуется с фактической степенью износа образца. Таким образом, эталонная относительная интенсивность наибольшего дифракционного пика может быть использовано для оценки степени износа древней ткани.

Таблица 5

Прогностический эффект метода оценки степени износа текстильных реликвий, предложенного в данном исследовании

Тип образца	Условия обработки	Наибольшая интенсивность дифракционного пика, абс. ед.	Коэффициент сохранения прочности на разрыв, %	Эталонная относительная интенсивность (RIR)	Степень износа
Хлопок	pH = 4, 4 ч	610	46,08	0,8221	Первая (незначительный износ)
Лен	pH = 4,8 ч	365	11,05	0,3138	Вторая (умеренный износ)
Шелк	pH = 14, 90 мин	22	6,29	0,0698	Третья (серьезный износ)
Шерсть	pH = 14, 2 ч	2	0	0,0106	Четвертая (чрезмерный износ)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Текстильные реликвии, оставленные историей, имеют не только художественную ценность, но и являются историческими следами развития древней китайской цивилизации, а также ценным научно-техническим культурным наследием. Однако большинство текстильных реликвий долгое время находились под землей, а найденные текстильные реликвии неизбежно подвергались различной степени износа, вплоть до гниения, поэтому точный анализ характеристик износа и точная оценка степени износа найденных текстильных реликвий чрезвычайно важны. В то же время, в силу географического положения, большинство найденных текстильных реликвий были раскопаны в сырой погребальной среде. Поэтому в данном исследовании рассматривается закон деградации свойств текстиля в условиях гидролиза, систематически анализируются характеристики деградации с помощью методов определения механических свойств, внешнего вида, инфракрасного спектра и дифракции рентгеновских лучей (XRD), а также делается попытка выбрать метод обнаружения, подходящий для оценки степени износа чрезвычайно ценных текстильных реликвий. Результаты были перечислены следующим образом: во влажной погребальной среде, с увеличением концентрации кислой щелочи и увеличением времени обработки, ухудшение морфологии текстиля показало тенденцию к увеличению, особенно в сильной кислой щелочной среде, указанная SEM может интуитивно и подробно показать морфологические характеристики текстиля с различной степенью износа, но результаты наблюдения разных людей были разными, демонстрируя субъективно-количественный фактор, и вряд ли представляют механизм износа. Если требуется количественно охарактеризовать степень износа текстильных реликвий, необходимо сочетать этот метод с другими методами обнаружения. Результаты механической прочности показали, чем очевиднее ухудшение внешнего вида, тем серьезнее потеря прочности на разрыв, это говорит о том, что скорость сохранения прочности на разрыв может хорошо определить степень износа текстильных реликвий, но есть некоторые ограничения в практическом применении этого метода, так как текстильные реликвии относятся к очень ценному культурному наследию, а количество образцов очень мало. Данные инфракрасного спектра подтвердили, что изменения внешнего вида и механических свойств имеют определенную корреляцию с изменениями инфракрасного спектра, это указывает на то, что спектроскопия может характеризовать

ухудшение состояния ткани с точки зрения микроструктуры. Однако, учитывая сложность анализа данных и универсальность результатов, существуют определенные ограничения в реальном применении оценки степени износа текстильных реликвий. Результаты рентгеновской дифракции показали, что тенденция изменения кристалличности сильно коррелирует со степенью износа ткани, а эталонная относительная интенсивность (RIR) дифракционного пика с наибольшей интенсивностью может хорошо характеризовать разницу между различными степенями износа ткани. Таким образом, сбалансировав удобство работы, ценность текстильных реликвий и количественную оценку результатов, рентгенография была признана лучшим методом для точного прогнозирования тенденции деградации текстильных реликвий.

Кроме того, степень износа текстильных реликвий варьировалась на четырех различных стадиях: (i) начальная стадия (ткань находилась в состоянии легкого износа), пряжа текстиля была расположена равномерно, структура была целостной, поверхность волокон была гладкой, т.е. внешний вид практически не изменился, ухудшение характеризовалось в основном ослаблением прочности на разрыв; (ii) отдельная структура ткани слегка повреждена, небольшое количество пряжи разорвано, прочность лучше, и ее можно переворачивать. В этой фазе преобладало ослабление интенсивности молекулярной структуры/группы и кристалличности (текстиль подходил к состоянию средней степени износа); (iii) структура ткани повреждена на большой площади, большинство нитей разорвано с образованием дыр, прочность низкая, можно только слегка поворачивать. В этой фазе преобладают исчезновение и изменение молекулярной структуры/группы и кристалличности (ткань находится в состоянии сильного износа); (iv) на заключительной стадии порчи (текстиль находился в плохом состоянии) наблюдалось явление разрыва пряжи на большой площади, отслоение волокон, а именно порошок, и значительное уменьшение основного состава.

Данное исследование не только позволило разработать неразрушающий метод оценки микроповреждений для сохранения текстильных реликвий, но дало научные рекомендации другим ученым по созданию условий для подготовки запасных образцов текстильных реликвий, особенно если речь идет о подготовке запасных образцов текстильных реликвий с разной степенью износа. Кроме того, исследование помогает понять механизм порчи текстильных реликвий, обогатить теорию порчи культурных реликвий, создать основу для правильной формулировки стратегии защиты текстильных реликвий и продлить срок хранения культурных реликвий.

Авторы выражают благодарность партнеру проекта компании Anhui Suli Technology за вклад в исследование. Мы благодарны Колледжу текстиля и одежды Аньхойского политехнического университета и Управлению библиотеки и документации за поддержку в редактировании и корректуре данного исследования.

Автор(ы) не заявили о потенциальных конфликтах интересов в связи с исследованием, авторством и/или публикацией данной статьи.

Автор(ы) сообщил(и) о получении следующей финансовой поддержки для исследования, авторства и/или публикации этой статьи: Национальные программы обучения инновациям и предпринимательству для студентов колледжей (№ 202310363049); 2022 Аньхойский политехнический университет — Специальный фонд промышленной синергии и инноваций района Цзюцзян (№ 2022 СУХТВ7); Исследовательский проект бакалавриата Аньхойского политехнического университета (№ FFBK202341).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tao Y., Wang Q., Yu W. Study on the Origins of Textile Materials on the Basis of Analysis of Related Hard Relics from Chinese Excavations // *Fibres Text. East. Eur.* 2017. V. 25. No. 1. P. 108—112.
2. Akyuz S., Akyuz T., Cakan B., Basaran S. Investigations of the historic textiles excavated from Ancient Ainos (Enez—Turkey) by multiple analytical techniques // *J. Mol. Struc.* 2014. V. 1073. P. 37—43.
3. Wei Y., Wan Z., Su Z., Yuan H., Li G., Yang J., Liu K., Pan W. Study on the Aging Mechanism of Textile Relics in Museum Collection Environment by Accelerated Aging Experiment // *J. Nat. Fibers.* 2024. V. 21. No. 1. P. 1—19.
4. Gong Y., Li Z., Hu J., Zhou G., Xu G., Yang W., Zhang J. Insight into the measurements for determining the ageing degree of ancient silk // *Polym. Degrad. Stabil.* 2022. V. 196.
5. Jiang H., Shi J., Zhou N., Tuo X., Gong Y., Guo J. Study on the Relationship between Accelerated Aging, Color Characterization and Properties of Natural Fibers // *J. Nat. Fibers.* 2022. V. 19. No. 15. P. 10668—10678.
6. Lin Z., Yu N., Zhou Y., Zheng H., Wan J., Wang B., Peng Z., Hu Z. The aging effect of CaCl₂ and NaCl on wool fabrics with hydrothermal treatment // *Text. Res. J.* 2017. V. 87. No. 4. P. 399—408.
7. Zhou X., Guo Y., Luo X., Zhang L., Wu M., Zhang W. Systematic assessment of the silk deterioration behaviors for silk aging prediction // *Polym. Degrad. Stabil.* 2023. V. 218.
8. Xiao W., Xian Y., Yu C., Wang Y., Sun L., Li Y. Microinvasive analysis of textile relics from an ancient

Silk Road turquoise mining site // *Sci. China-Technol. Sc.* 2023. V. 66. No. 8. P. 2286—2296.

9. Zhao S., Pan H., Liu Y., Zeng Y., Liu H., Yu W. Silk fabric protection obtained via chemical conjugation of transglutaminase and silk fibroin reinforcement // *Text. Res. J.* 2019. V. 89. No. 21. P. 4581—4594.

10. Liu K., Zhao J., Zhu C. Research on Digital Restoration of Plain Unlined Silk Gauze Gown of Mawangdui Han Dynasty Tomb Based on AHP and Human-Computer Interaction Technology // *Sustainability*. 2022. V. 14. No. 14. P. 1—20.

11. Wei Y., Cao X., Ling X., Su Z., Wan Z., Liu K., Shemin C., Pan W. Develop an environment-friendly detergent for textile relics adsorbing soil/rust stains // *J. Surfactants Deterg.* 2024. V. 27. No. 2. P. 301—315.

12. Vilaplana F., Nilsson J., Sommer D.V.P., Karlsson S. Analytical markers for silk degradation: comparing historic silk and silk artificially aged in different environments // *Anal. Bioanal. Chem.* 2015. V. 407. No. 5. P. 1433—1449.

13. Lowe A.C., Beresford D.V., Carter D.O., Gaspari F., O'Brien R.C., Stuart B.H., Forbes S.L. The effect of soil texture on the degradation of textiles associated with buried bodies // *Forensic Sci. Int.* 2013. V. 231. No. 1. P. 331—339.

14. Cai Y., Jia L., Li H., He Y., Liu Y., Jia R., Yang D., Xia R., Jiao J., Huang J. et al. Structure and stable isotope ratios of ancient and artificially aged silk fabrics // *Polym. Degrad. Stabil.* 2023. V. 218.

15. DeBattista R., Tidy H., Thompson T.J.U., Robertson P. An investigation into the persistence of textile fibres on buried carcasses // *Sci. Justice*. 2014. V. 54. No. 4. P. 288—291.

16. Margariti C. The Effects of Micro-organisms in Simulated Soil Burial on Cellulosic and Proteinaceous Textiles and the Morphology of the Fibres // *Stud. Conserv.* 2021. V. 66. No. 5. P. 282—297.

17. Pinder A. Decomposition of organic materials within burial environments. 2016.

18. Ueland M. Investigation of the Interaction of Remains and Textiles in Soil Graves. 2015.

19. Wilson A.S., Janaway R.C., Holland A.D., Dodson H.I., Baran E., Pollard A.M., Tobin D.J. Modelling the buried human body environment in upland climates using three contrasting field sites // *Forensic sci. int.* 2007. V. 169. No. 1. P. 6—18.

20. Gong D., Yang H. The discovery of free radicals in ancient silk textiles // *Polym. Degrad. Stabil.* 2013. V. 98. No. 9. P. 1780—1783.

21. Garside P., Lahlil S., Wyeth P. Characterization of historic silk by polarized attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy for informed conservation // *Appl. Spectrosc.* 2005. V. 59. No. 10. P. 1242—1247.

22. Liu B., Song Y., Jin L., Wang Z., Pu D., Lin S., Zhou C., You H., Ma Y., Li J. et al. Silk structure and degradation // *Colloid. Surface. B.* 2015. V. 131. P. 122—128.

23. Liu H., Zhao S., Zhang Q., Yeerken T., Yu W. Secondary structure transformation and mechanical properties of silk fibers by ultraviolet irradiation and water // *Text. Res. J.* 2019. V. 89. No. 14. P. 2802—2812.

24. Yang H., Zheng H., Jia L., Chen N., Zhou Y. Study on the Aging Degree of Historical Silk by the Surface Resistance Method // *Russ. J. Nondestruct. T.* 2021. V. 57. No. 5. P. 408—416.

25. Wei L., Ma Y., Guo Z., Ding J., Jin G., Gu A., Lei Y. Application of Advanced Analytical Techniques in Organic Cultural Heritage: A Case Study of Ancient Architecture Relics in the Palace Museum (Beijing) // *Coatings*. 2022. V. 12. No. 5. P. 1—9.

26. Paul S., Gettu R., Arneppalli D.N., Samanthula R. Experimental evaluation of the durability of glass Textile-Reinforced concrete // *Constr. Build. Mater.* 2023. V. 406.

27. Arese M., Mania I., Brunella V., Lambertini V.G., Gorra R. Evaluation of Aging Effect on the Durability of Antibacterial Treatments Applied on Textile Materials for the Automotive Industry // *Acs Omega*. 2024. V. 9. No. 25. P. 27169—27176.

28. Biermaier C., Petz P., Bechtold T., Pham T. Investigation of the Functional Ageing of Conductive Coated Fabrics under Simulated Washing Conditions // *Materials*. 2023. V. 16. No. 3. P. 1—15.