Vliv barvení železo-galovým komplexem na degradaci lněné tkaniny

The impact of dying by iron-gallic complex on the degradation of linen fabric

Bílková L., Škrdlantová M.

Ústav chemické technologie restaurování památek, VŠCHT Praha

E-mail: lenka.bilkova@vscht.cz

Cílem této práce bylo zjistit vliv železnatého mořidla, duběnkového barviva a barvicího procesu na degradaci lněné textilie. Stejně jako konzervátoři papíru řeší problém korozivního působení železo-galových inkoustů na papír, tak i v případě textilií barvených hnědě a černě se lze setkat s podobným problémem. Příčinou jsou stejné výchozí suroviny pro barvení a přípravu inkoustů (zelená skalice ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a jako zdroj tříslovin duběnky a kůry stromů) a stejná základní stavební složka papíru a textilií rostlinného původu (celulóza). Narozdíl od inkoustem popsaných papírů jsou však barvené textilie v průběhu barvení mnohokrát vypírány vodou, a tak látky spojené se vznikem železo-galového barevného komplexu, které mohou ovlivňovat degradaci celulózového nosiče, mohou být dostatečně odstraněny. Právě proces několikanásobného praní barvených textilií může být důvodem, proč i některé černě a hnědě barvené textilie jsou stále v dobrém stavu ve srovnání s papíry popsanými železo-galovým inkoustem. Přesto se uvádí, že černě a hnědě obarvené textilie jsou často ve špatném stavu. Míra poškození textilního materiálu byla stanovena měřením průměrného polymeračního stupně celulózy, čísla mědi celulózy, rozpustnosti v alkalické vyvářce a měřením hodnoty pH vodného výluhu. Výsledky ukazují, že navzdory několikanásobnému vypírání vodou v průběhu barvení nebyly z textilie zcela odstraněny látky urychlující její degradaci. Negativní vliv iontů železa (mořidla) byl částečně redukován po jejich komplexaci s barvivem.

The aim of this study was to identify the impact of ferrous pickle, iron gall ink and the dying process on the degradation of linen fabric. Similarly to paper conservators dealing with the problem of corrosive impact of iron gall ink on paper, an analogous issue is being handled for fabric dyed black or brown. It is caused by the same materials used for dying and making of ink (melanterite ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and oak galls and tree bark as a source of tannin) and the same building element of paper and fabric of a vegetable origin (cellulose). In contrast to papers written on with ink, dyed fabric was rinsed in water many times during the dying process, therefore the substances associated with the formation of iron gall complex that may affect degradation of the cellulose bearer could be sufficiently washed away. And it is the process of dyed fabric multiple rinsing that may be the reason of why black and brown dyed fabric is still in good shape compared to papers written on with iron gall ink. In spite of that it is reported that black and brown dyed fabric is often in a bad shape. The damage of fabric was determined by measuring an average polymerization degree of cellulose, cellulose copper number, solubility in alkaline scour and pH of the aqueous extract. The results indicate that despite having been rinsed in water several times during the dying process, the fabric still contained substances accelerating degradation. The negative impact of iron ions (pickle) was partly eliminated after their complexation with the dye.

ÚVOD

Tak jako se pracovníci archivů a konzervátoři papíru setkávají s korozivním působením železo-galových inkoustů na papírovou podložku, tak i v případě textilií barvených na černě či tmavěhnědo se lze setkat se stejným problémem. Je to tím, že jednou z možností barvení na černě je použití železnatého mořidla a barviva obsahujícího tříslovinu. Suroviny používané k barvení textilií byly stejné jako hlavní složky pro přípravu železo-galových inkoustů: zelená skalice ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a jako zdroj tříslovin duběnky a kůry stromů [1-3]. Ionty železa jsou vázány kordinačně-kovalentními vazbami ke kyslíkovým atomům v molekule kyseliny galové a tvoří tak spolu komplex. Komplex s železnatými ionty je světlý, ale postupnou oxidací na železité ionty dostává modro-černou barvu [1,4,5]. Také podstata barveného

materiálu, papíru a textilií rostlinného původu, je stejná. Jejich hlavní stavební složkou je celulóza. Problém korozivního působení vybarvení železo-galovým komplexem na celulózový materiál je zkoumán především u papíru. U textilií je problém obdobný ale ne stejný.

Korozivní účinek železo-galových inkoustů na papírovou podložku se projevuje prorážením inkoustu na druhou stranu podložky či difúzí barvy do okolí popsaného místa. Může dojít až k vypadnutí popsaných míst a rozpadu papíru [1,6]. Předpokládá se, že na poškození papírové podložky se podílí kyselá hydrolyza a oxidace celulózy [1,5,7]. Při určitém stupni degradace celulózy (poklesu polymeračního stupně celulózy) již materiál ztrácí soudržnost a rozpadá se.

Železo-galové inkousty jsou kyselé (hodnoty pH 1-4) [5,7] jednak díky kyselinám přidávaným do inkoustů (víno, ocet, kyselina sírová či chlorovodíková),

kteří zajišťují vysokou sytost vybarvení a omezují srážlivost inkoustů, protože udržují železo v roztoku [1], dále pak i vlivem kyseliny sírové, která vzniká při vzniku barevného komplexu uvolněním železnatého iontu ze síranu. Tyto kyseliny nejsou těkavé, zůstávají v papíru a dlouhodobě způsobují hydrolytické štěpení celulózy. Zároveň i samotné trísloviny mají kyselý charakter (obsahují karboxylové skupiny [2,3,5]), ovšem jejich vliv na kyselou hydrolyzu celulózy se většinou neuvažuje; vzhledem k přítomnosti silné kyseliny sírové je možno ho zanedbat.

Současně s hydrolyzou celulózy dochází i k jejímu oxidačnímu štěpení, které je katalyzováno ionty železa. Kromě iontů železa jsou ve většině případů přítomny i měďnaté ionty, které pochází z příměsí v zelené skalici, jejich katalytická účinnost je ještě vyšší [7]. Přesto jsou i případy, že u inkoustů s vysokým obsahem mědi nejsou korozivní projevy [8].

Bylo zjištěno, že na degradaci papíru se nepodílí jen vysoká kyselost inkoustů. I po odkyselení papíru dochází k rychlé degradaci celulózy a nepopsané papíry o stejné hodnotě pH jako železo-galovým inkoustem popsané papíry degradovaly pomaleji [5,7].

Při nízké hodnotě pH se vliv iontů kovů na degradaci celulózy zvyšuje. Pokud je podložka neutrální či zásaditá, je železo v neaktivní, nepohyblivé formě oxidů a galátů. Při hodnotě pH pod 5 je již železo dostává do rozpustné formy s vysokou katalytickou účinností [1]. Pro korozi papíru jsou nebezpečnější inkousty, které obsahují dvojmocné ionty železa [1,5,8], výrazně však záleží i na kvalitě papíru [6,8]. I papír s hodnotou pH 4 v inkoustových linkách a vysokým obsahem rozpustného dvojmocného železa může být bez problémů, je-li dobré kvality [8].

Narozdíl od papíru popsaného inkoustem jsou textilie barvené železo-galovým komplexem v průběhu barvení a na jeho konci několikrát propírány vodou a přebytečné mořidlo (zdroj železnatých iontů) a barvivo jsou z textilie vymyty. Stejně tak je vymyta i kyselina sírová vznikající při tvorbě železo-galového komplexu. Právě dostatečným mácháním ve vodě v průběhu barvení Hofenk de Graaff zdůvodňuje, proč i textilie barvené železo-galovým komplexem jsou v dobrém stavu narozdíl od papíru popsaného železo-galovým inkoustem [9]. I navzdory tomu se v literatuře uvádí, že černě a hnědě obarvené textilie jsou často ve špatném stavu [4,5].

V případě papíru se jako významnější činitel ukázala přítomnost železnatých, resp. měďnatých iontů a ty jsou stále v barvené textilií, neboť jsou součástí barevného komplexu.

Na degradaci textilního materiálu může mít vliv i proces barvení, tj. zpracování textilie v mořicí a barvicí lázni, které probíhá za varu. Ke kvalitnímu probarvení (difúzi barviva do vlákna a rovnoměrnosti vybarvení) materiálu a fixaci barviva na textilní materiál dochází až

po zahřátí barvicí lázně a po určité době barvení [10]. Barvení je možno provést v jednom či ve dvou krocích. Při dvoustupňovém procesu se provádí samostatné moření, kdy dochází k vazbě kationtu kovu soli mořidla koordinačně-kovalentními vazbami na barvený materiál, které následuje barvení, kdy se molekuly barviva vážají na kation mořidla taktéž koordinačně-kovalentními vazbami. Při jednostupňovém procesu se barvení v lázni obsahující mořidlo i barvivo současně. Tato možnost sice zkracuje celkovou dobu barvení, ale je méně efektivní, protože část barviva zůstává neúčinně vysrážená v lázni, rovněž difúze barevného komplexu a jeho fixace na barvený materiál je obtížnější než při jednostupňovém procesu [10, 3].

V tomto článku bude sledován vliv železnatého mořidla, duběnkového barviva a samotné barvicího procesu na degradaci lněných textilií jako modelace historického barvení na černo [2-4]. Výsledky by měly přispět k objasnění problematiky poškození tmavých částí textilií.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Příprava vzorků

Podle níže uvedeného postupu byly připraveny vzorky lněné textilie uvedené v Tab. 1. Lněné bělené plátno - dodavatel fa Ivana Blanářová, Brumovice.

Tab. 1. Označení a popis vzorků / *Sample labelling and description*

Označení vzorku	Popis
nebarvené	lněné plátno, které prošlo pouze předúpravou
Fe	lněné plátno, které prošlo předúpravou a mořením
Fe-Du	lněné plátno, které prošlo předúpravou, mořením a barvením
Du	lněné plátno, které prošlo předúpravou a barvením (bez moření)
simulace	lněné plátno, které prošlo předúpravou a simulací barvicího procesu

Předúprava plátna: Plátno bylo zbaveno nečistot a případné zdegradované celulózy vyvářkou v 0,5% (hm.) vodném roztoku NaOH. Poměr vyvářecí lázně byl 1:15 (tj. na každý 1 g vzduchosuchého plátna bylo použito 15 ml roztoku NaOH). Plátno bylo vloženo do studeného roztoku a během 30 minut přivedeno k mírnému varu. Po 5 minutách varu bylo vyjmuto a propíráno v čisté vodě do vymizení alkalické reakce. Tepelným zpracováním v roztoku NaOH dojde k rozpuštění degradované celulózy [11,12].

Moření: Plátno bylo vloženo do studeného roztoku $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a během 45 minut přivedeno k mírnému varu, při kterém bylo mořeno 1 hodinu, po další hodině chlazení v mořicí lázni bylo plátno vyjmuto a propráno v čisté vodě. Hmotnost skalice byla 6 % z hmotnosti vzduchosuchého plátna, poměr lázně 1:20 (tj. 0,3 % roztok skalice). Hodnota pH mořicí lázně 2,4.

Příprava duběnkového extraktu [13]: Rozdrcené duběnký (dodavatel Kremer pigmente) byly na 24 hodin namočený do destilované vody. Poté byla směs během 30 minut přivedena k varu, po 1 hodině varu byla odstavena a po zchlazení zfiltrována. Filtrát byl použit k barvení. Hmotnost duběnek byla 50 % z hmotnosti vzduchosuchého plátna, poměr extrakční lázně 1:80. (Tj. pro 10 g plátna bylo použito 5 g duběnek a 400 ml vody.)

Barvení: Plátno bylo vloženo do studeného duběnkového extraktu a během 30 minut přivedeno k mírnému varu, při kterém bylo udržováno 1 hodinu a poté odstaveno. Barvené plátno bylo ponecháno 24 hodin v chladnoucí lázni a poté bylo důkladně propráno vodou. Poměr lázně 1:40. Hodnota pH barvicí lázně 3,2.

Simulace barvicího procesu: Plátno bylo zpracováno stejným postupem jako při moření a barvení, místo mořicí a barvicí lázně však byla použita destilovaná voda.

Umělé stárnutí

Vzduchosuchá plátna byla vystavena umělému stárnutí ve tmě při teplotě 80 °C po dobu 21 a 42 dní. Suché stárnutí v horkovzdušné sušárně s přirozenou cirkulací vzduchu (Memmert UNB 400), během jednoho dne byla v sušárně dosažena nulová relativní vlhkost vzduchu. Vlhké stárnutí při 60 % relativní vlhkosti vzduchu ve vlhkostní klimakomoře s nastavitelnou teplotou a relativní vlhkostí (Memmert HCP 108).

Metody k vyhodnocení poškození textilního materiálu

Poškození textilního materiálu bylo stanoveno na základě změn v průměrném polymeračním stupni celulózy, číslu mědi celulózy, rozpustnosti v alkalické vyvářce a hodnoty pH vodného výluhu. Zde použité metody byly v rámci rozsáhlejšího projektu, který sledoval vliv barviv na degradaci textilního materiálu [14], vybrány jako vhodné pro stanovení poškození celulóзовého textilního materiálu.

Stanovení průměrného polymeračního stupně celulózy (PPS) bylo provedeno viskozimetricky podle normy ČSN 80 0811 [15], která jako rozpouštědlo celulózy používá železito-sodný komplex kyseliny vinné (EWN, v angl. lit. FeTNa). Lněná vlákna jsou v tomto

případě považována za 100% celulózu [15], případná izolace celulózy by způsobila její poškození, tj. snížení polymeračního stupně. Pro roztoky polymerů obecně platí, že jsou-li zachovány stejné podmínky měření, tj. stejná dvojice polymer-rozpouštědlo, koncentrace roztoku a teplota měření, je viskozita roztoku závislá jen na polymeračním stupni rozpuštěného polymeru. Měření probíhalo s roztoky koncentrace 1 g/l při 20°C v Ubelohdeho viskozimetru UII (normované podmínky). Výše uvedená norma uvádí i přepočty mezi viskozitou daného roztoku a viskozitně průměrným polymeračním stupněm celulózy. Výsledkem je aritmetický průměr tří měření. Výsledky průměrného polymeračního stupně celulózy jsou zaokrouhleny na desítky. Směrodatná odchylka (σ) měření činí 3 % z průměrné hodnoty.

Stanovení redukční síly celulózy [11] je založeno na schopnosti některých funkčních skupin obsažených v molekule celulózy redukovat kationty Cu^{2+} z Fehlingova činidla na nerozpustný Cu_2O , jehož množství je stanoveno titrací a přepočteno na množství celulózy, která jej vyredukovala. Tzv. číslo mědi celulózy ($\text{C}(\text{Cu})$) pak udává množství mědi v gramech, které se redukuje z Cu^{2+} na Cu^+ za standardních podmínek stanovení v přepočtu na 100 g absolutně suchého materiálu. Stejně jako při stanovení průměrného polymeračního stupně celulózy jsou i v tomto případě lněná vlákna považována za 100% celulózu. Funkční skupiny celulózy, které mají redukční schopnost jsou jednak poloacetalové hydroxyly na redukujícím konci celulóзовého řetězce (Obr. 1) a aldehydické skupiny vzniklé oxidací hydroxylů glukózové jednotky celulózy. Z uvedeného vyplývá, že celulóza s nižším polymeračním stupněm a celulóza poškozená oxidačně bude mít vyšší číslo mědi než celulóza nepoškozená. Celé stanovení bylo provedeno třikrát. Výsledkem je aritmetický průměr měření. Směrodatná odchylka (σ) měření činí 10 % z průměrné hodnoty.

Při varu celulózy v alkálii může docházet k b-alkoxyeliminaci, tedy k odštěpení alkoxy skupiny (R-O) vázané na uhlíku v b poloze vůči karbonylu [12] (Obr. 2).

Karbonylové skupiny mohou vznikat oxidací hydroxylů na C2, C3 a C6 uhlíku glukózového cyklu (Obr. 1). Stejným mechanismem dochází i k postupnému odštěpování glukózových jednotek na redukujícím konci celulóзовého řetězce (po epimeraci glukóza $\rightarrow$ fruktóza) [4]. Nízkomolekulární štěpy celulózy přechází do roztoku. Rozpustnost celulózy v alkalické vyvářce je tím větší, čím větší je její oxidační poškození a čím nižší je polymerační stupeň. Byl stanovován hmotnostní úbytek (tj. rozpustnost v alkalické vyvářce) vzorku vyvářeného 15 minut v 1% (hm.) vodném roztoku NaOH. Poměr vyvářecí lázně 1:25. Vyvářený vzorek byl proplachován destilovanou vodou do vymizení alkalické reakce. Stanovení bylo provedeno třikrát. Výsledkem je aritmetický průměr měření. Směrodatná odchylka (σ) měření činí 8 % z průměrné hodnoty.

Obr. 1. Celulóza

Fig. 1. Cellulose

Obr. 2. Schéma β -alkoxyeliminaceFig. 2. A scheme of β -alkoxyelimination

Hodnota pH vodného výluhu byla stanovena podle ČSN EN 1413 [15] laboratorním ionometrem WTW inoLab pH/Ion Level 2 s iontově selektivní elektrodou WTW SenTix 21. Směrodatná odchylka měření (σ) činí 0,2 % z průměrné hodnoty.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Výsledky stanovení uvádí Obr. 3-6. Jako hlavní parametr pro stanovení míry poškození textilního materiálu slouží PPS (Obr. 3). Další měření jsou doplňková a mají doplnit výsledky měření PPS.

PPS klesá při každém z použitých způsobů zpracování tkaniny – při moření, barvení i při simulaci barvicího procesu. Přičemž při moření dochází k největšímu poklesu.

Vlivem umělého stárnutí nedochází k poklesu PPS u všech vzorků stejně. Jak lze očekávat, vlhkost urychluje poškození textilního materiálu. Přičemž bez přítomnosti mořidla a barviva je při 60 % RH míra poškození celulózy dvojnásobně větší než při suchém stárnutí (hodnoty PPS po první fázi vlhkého stárnutí jsou srovnatelné s hodnotami PPS po druhé fázi suchého stárnutí). V přítomnosti mořidla a/nebo barviva je míra poškození v první fázi vlhkého stárnutí větší než na konci druhé fáze suchého stárnutí. K největšímu poklesu PPS a tedy k největšímu poškození textilního materiálu došlo u vzorků, které byly mořeny a následně barveny. Při vlhkém stárnutí se přítomnost železnatého mořidla projevuje v mnohem větší míře než přítomnost duběnkového barviva. Při suchém stárnutí je vliv přítomnosti železnatého mořidla srovnatelný s vlivem přítomnosti duběnkového barviva.

Ve výsledcích C(Cu) (Obr. 4) na první pohled upoutají vysoké hodnoty C(Cu) vzorků obsahujících duběnkové barvivo. Tato vysoká hodnota je takřka neměnná bez ohledu na způsob stárnutí. Případné drobné rozdíly jsou menší, než je přesnost metody. Vysoké hodnoty C(Cu) jsou neúměrné hodnotám PPS. Ukázalo se, že tento nárůst nemusí být způsoben poškozením textilního materiálu, ale přítomností barviva, jehož složky reagují s reakčními činidly používanými ke stanovení C(Cu). C(Cu) stanovené pro tanin (třísloviny jsou hlavní složkou duběnkového barviva u středoevropského typu duběnek tvoří 15 % hmotnosti) [2], dosahuje hodnoty cca 160. C(Cu) tedy nemůže být použito pro stanovení míry poškození vzorků obsahujících duběnkové barvivo. U ostatních vzorků (nebarvených, simulujících proces barvení a mořených) změny v C(Cu) odpovídají poklesům PPS příslušných vzorků. Dobře je zde vidět silné poškození textilního materiálu u vzorku mořeného železnatým mořidlem po vlhkém stárnutí.

Výsledky rozpustnosti v alkalické vyvářce (Obr. 5) jsou obdobné výsledkům C(Cu). U nebarvených vzorků a vzorků simulujících proces barvení došlo jen k mírnému nárůstu rozpustnosti následkem stárnutí. Tento nárůst je v souladu s poklesem PPS těchto vzorků. U vzorku pouze mořeného železnatým mořidlem nastal velký nárůst rozpustnosti po druhé fázi vlhkého stárnutí. Tato hodnota rozpustnosti v alkalické vyvářce převyšuje všechny ostatní. Podobně jako u C(Cu) jsou hodnoty rozpustnosti v alkalické vyvářce u vzorků obsahujících duběnkové barvivo výrazně vyšší než u ostatních vzorků, a to i v případě nestárnutých vzorků. Narozdíl od výsledků C(Cu), u kterého jsou hodnoty pro nestárnuté a stárnuté vzorky obsahujících barvivo takřka stejné, u alkalické vyvářky se poškození textilního materiálu těchto vzorků vyšší rozpustností projevilo.

Obr. 3. Průměrný polymerační stupeň celulózy nestárnutých a stárnutých vzorků ($\sigma = 3 \%$)

Fig. 3. Mean polymerization rate of aged and non-aged cellulose samples

Obr. 4. Číslo mědi celulózy nestárnutých a stárnutých vzorků ($\sigma = 10 \%$)

Fig. 4. Copper coefficient of aged and non-aged samples

Obr. 5. Rozpuštěnost v alkalické vyvážce nestárnutých a stárnutých vzorků ($\sigma = 8 \%$)

Fig. 5. Alkali dissolution of aged and non-aged samples

Obr. 6. Hodnota pH vodného výluhu nestárnutých a stárnutých vzorků ($\sigma = 0,2 \%$)

Fig. 6. A pH value of aged and non-aged samples extract

Velká rozpustnost v alkalické vyvářce vzorků barvených duběnkami může být způsobena nejen oxidačním poškozením celulózy, ale i nestálostí vybarvení v alkalickém roztoku (třísloviny se v alkalickém prostředí snadno rozpouští). Duběnky byly používány k zatěžkávání hedvábí, jedním zpracováním v duběnkovém extraktu mohla hmotnost textilie vzrůst o 25 % [2]. Ačkoli celulózové materiály jsou hůře barvitelné než materiály bílkovinné [13,17], mohl by být obsah barviva u vzorků barvených duběnkami dostatečně vysoký na to, aby se projevil jeho úbytek při alkalické vyvářce. Přesto je rozpustnost v alkalické vyvářce nestárnutých a stárnutých barvených vzorků odlišná, projevuje se zde tedy nejen vliv barviva, ale i poškození textilního materiálu (změny rozpustnosti v alkalické vyvářce odpovídají změnám průměrného polymeračního stupně celulózy těchto vzorků).

Hodnoty pH vodného výluhu (Obr. 6) vzorků nebarvených a vzorků simulujících proces barvení jsou téměř stejné a ani vlivem stárnutí se příliš nemění. Hodnoty pH vzorků obsahujících mořidlo a/nebo barvivo jsou již před stárnutím nižší než u nebarvených vzorků a vlivem stárnutí se ještě snižují. Tento pokles je výraznější než u nebarvených vzorků. Nejnižších hodnot pH dosahují vzorky obsahující duběnkové barvivo. Nízké hodnoty pH nestárnutých barvených vzorků nejsou způsobeny poškozením textilního materiálu, ale přítomností barviva, které je samo o sobě kyselé. Hodnota pH duběnkového extraktu je 3,2. Až následný pokles je možno přisoudit rostoucí míře poškození textilního materiálu.

Získané výsledky lze interpretovat následovně: Již samotný barvicí proces, tj. zpracování textilie ve vodném roztoku za varu, textilní materiál částečně poškozuje. K větší míře poškození dochází při moření. Je pravděpodobné, že větší poškození je způsobeno výraznou kyselostí mořicí lázně, ačkoli barvicí lázeň je také kyselá a přitom pokles PPS po barvení je stejný jako v případě simulace barvení v destilované vodě. Ovšem v případě vzorku pouze barveného (Du) byla doba varu jen hodina a v případě simulace byla celková doba varu 2 hodiny.

Lze předpokládat, že při suchém umělém stárnutí dochází především k oxidačnímu poškození, protože není přítomna vlhkost umožňující hydrolyzu. To by mělo být urychleno přítomností iontů železa, ale při suchém stárnutí byl vliv přítomného železa srovnatelný s vlivem přítomnosti duběnkového barviva (tříslovin). Ovšem třísloviny by oxidaci urychlovat neměly, naopak kyselina galová, která je jednou z hlavních složek tříslovin [2-3], je dokonce silný antioxidant [18]. Výsledky získané v tomto experimentu však uvedeným předpokladům neodpovídají. Vzájemný poměr PPS vzorků po jednotlivých fázích suchého stárnutí je prakticky stejný jako u nestárnutých vzorků. Pravděpodobně dochází ke stejným degradačním dějům a s téměř stejnou rychlostí

nezávisle na přítomnosti mořidla/barviva. Případný negativní vliv přítomnosti mořidla nebo barviva by se možná projevil po delší době stárnutí.

Silný negativní vliv přítomných iontů železa se projevil až při vlhkém stárnutí, u kterého lze předpokládat, že hlavní degradační děj je hydrolyza. Pro tu by měla být významná kyselost prostředí. Z nestárnutých vzorků mají nejnižší hodnotu pH vzorky pouze barvené (Du), přesto při vlhkém stárnutí ze tří vzorků mořených a/nebo barvených (Fe, Du, Fe-Du) vykazují tyto vzorky nejnižší míru poškození textilního materiálu. Za hlavní degradační děj při umělém vlhkém stárnutí je sice považována hydrolyza, ale v běžné kyslíkaté atmosféře lze předpokládat, že bude probíhat i oxidace. Jak shrnuje K. Barker ve své práci, tak i oxidace katalyzovaná železnatými ionty je urychlována vlhkostí prostředí [5]. Výsledky získané po vlhkém umělém stárnutí tedy lze vysvětlit tak, že přítomné ionty železa urychlily degradaci textilního materiálu katalýzou oxidace celulózy. Menší míru poškození u vzorku mořeného a zároveň barveného (Fe-Du) než u vzorku pouze mořeného (Fe) by bylo možné vysvětlit již výše uvedeným antioxidačním účinkem tříslovin, resp. kyseliny galové. Nicméně porovnání výsledků PPS nebarvených vzorků a vzorků barvených (Du) nesouhlasí s předpokladem o antioxidačním působení duběnek. Vzhledem k nízké hodnotě pH barvených vzorků je pravděpodobné, že u barvených vzorků hraje velkou roli i kyselá hydrolyza celulózy.

ZÁVĚR

Ačkoli jsou zkoušky poškození textilního materiálu částečně zatíženy určitou chybou způsobenou přítomností barviva, které může reagovat s reakčními činidly a ovlivňovat výsledky stanovení, kombinací různých metod si lze učinit představu o míře poškození textilie. Jakákoli snaha odstranit barvivo z textilního materiálu by vedla k jeho těžko kvantifikovatelnému poškození [11] a ani normované zkoušky toto nevyžadují [15].

Textilní materiál je částečně poškozen již v procesu barvení, přičemž moření způsobuje větší míru poškození než barvení. Vliv mořidla a barviva na degradaci textilního materiálu se výrazně projevil až při vlhkém umělém stárnutí. Přítomnost iontů železa urychluje poškození textilního materiálu, jsou-li však ionty železa vázány v barevném komplexu, je jejich negativní vliv částečně potlačen. Získané výsledky nepodpořily předpoklad, že praní textilie v průběhu barvení postačuje k odstranění negativního působení železo-galového barevného komplexu, ale naopak podávají možné vysvětlení, proč jsou některé černě a hnědě obarvené textilie ve špatném stavu.

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický výzkum MŠMT (Rozhodnutí č. 21/ 2011).

LITERATURA

1. Ďurovič M. a kolektiv: *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. Paseka, Praha 2002.
2. Hofenk de Graaff J. H.: *The Colorful Past. Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs*. Abegg-Stiftung, Riggisberg 2004.
3. Schweppe H.: *Handbuch der Naturfarbstoffe, Vorkommen, Verwendung, Nachweis*. Ecomed, Landsberg 1992.
4. Timár-Balázs Á., Eastop D.: *Chemical Principles of Textile Conservation*. Butterworth Heineman, Oxford 1998.
5. Barker K.: *Strengthening the Bond: Science and Textiles, Preprints of the North American Textile Conservation Conference* (V. J. Whelan, ed.), str. 7-13. NATCC, Philadelphia 2002.
6. Maková A., Čeppan M., Hanus J., Mináriková J., Hanusová E., Havlíková B.: *XIII. seminář restaurátorů a historiků, Třeboň 2006* (Straka R., ed.), str. 109-121. Národní archiv, Praha 2007.
7. Čeppan M., Havlíková B., Cséfalvayová L., Jančovičová V., Ďurovič M., Hanus J.: *XIII. seminář restaurátorů a historiků, Třeboň 2006* (Straka R., ed.), str. 138-149. Národní archiv, Praha 2007.
8. Paulusová H., Trojek T., Weberová L.: *XIII. seminář restaurátorů a historiků, Třeboň 2006* (Straka R., ed.), str. 131-137. Národní archiv, Praha 2007.
9. Hofenk de Graaff J. H., v knize: *Contributions to conservation, Research in conservation at the Netherlands Institute for Cultural Heritage* (Mosk J. A., Tennent N. H., ed.), kap. 5. James & James, London 2002.
10. Felix, V.: *Chemická technologie textilní VI - Barvení vlny a směsového materiálu*. SNTL, Praha 1959.
11. Felix V.: *Chemicko-technické textilní rozborů II*. Průmyslové vydavatelství, Praha 1951.
12. Růžicka J., Kudláček L.: *Struktura a vlastnosti textilních vláken*. VŠCHT, Pardubice 1988.
13. Bidlová V.: *Barvení pomocí rostlin*. Grada, Praha 2005.
14. Bílková L.: *Disertační práce*. VŠCHT, Praha, dosud neukončeno.
15. ČSN 80 0811: *Stanovení vnitřní viskozity a průměrného polymeračního stupně celulózy v rozpouštědle EWN* (únor 1994).
16. ČSN EN 1413: *Textilie – Zjišťování hodnoty pH vodného výluhu* (leden 1999).
17. Cannon J., Cannon M.: *Dye Plants and Dyeing*. The Herbert Press, Londýn 1988.
18. Pospíšil J.: *Antioxidanty*. Academia, Praha 1968.