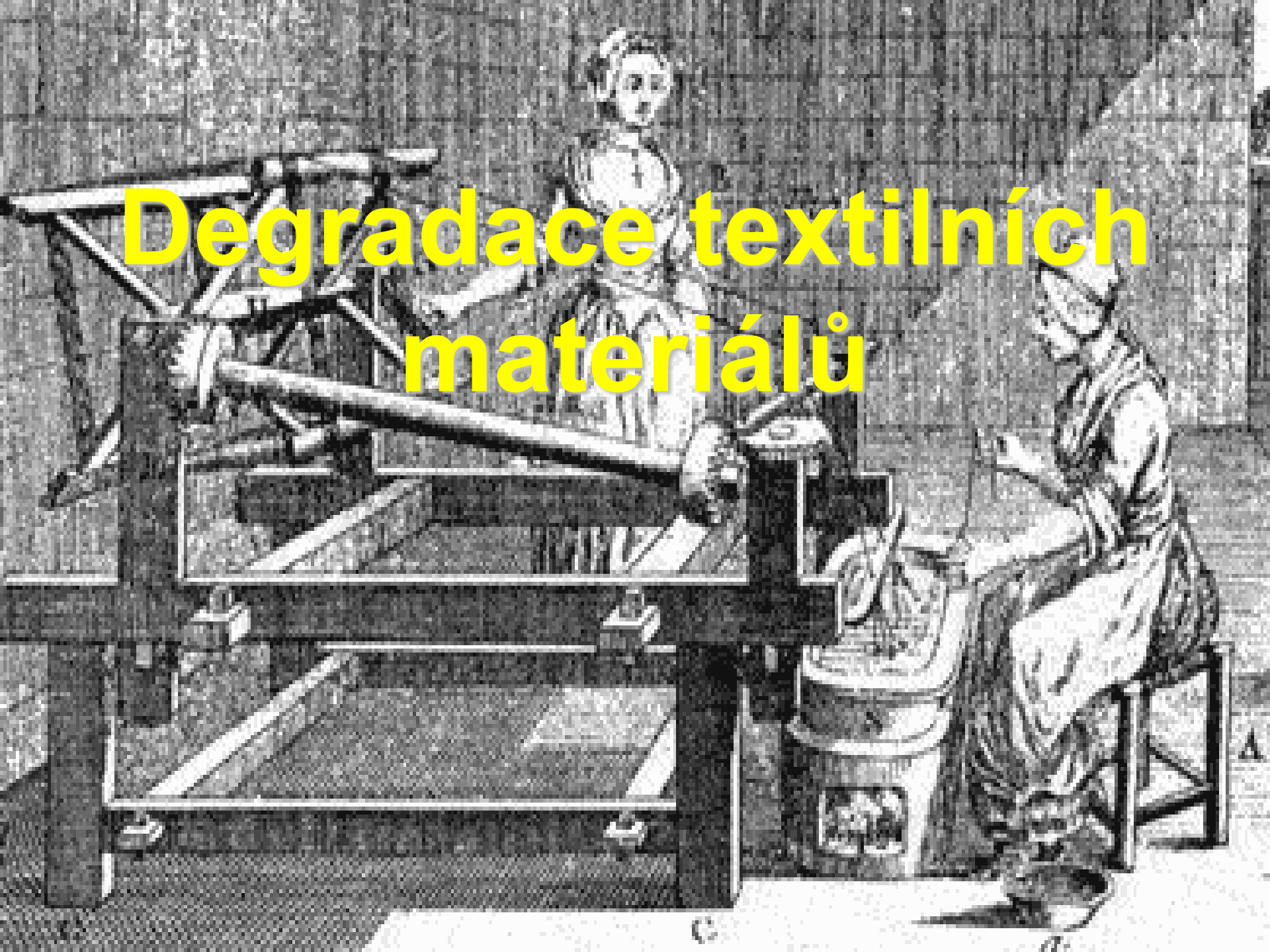


# Degradace textilních materiálů



# Klasifikace vláken

## 1. *přírodní*

celulóza

proteiny (keratin, fibroin + sericin)

## 2. *hutnicky vyrobená*

kovová (Au, Ag, Cu)

nekovová (sklo)

## 3. *vyrobená přeměnou přírodních surovin*

celulóza (umělé hedvábí, buničitá stříž)

proteiny (vlákna na bázi kaseinu)

## 4. *syntetická vlákna*

polyamidová (silon, dederon, nylon)

polyakrylonitrilová (orlon, drakon)

polyesterová (terylene)

PVC

# Rostlinná vlákna

- ***Bavlna*** (semena bavlníku)
- ***Len*** (stonky lnu)
- ***Konopí*** (stonky konopí)
- ***Kopřiva*** (stonky kopřivy)



## Ostatní rostlinné materiály

*Juta* (stonky jutovníku, *Corchorus capsularis*) – J a JV Asie, J Amerika

*Kapok* (tobolky, rod *Bombaceae*) – J Asie, V Afrika, J Amerika

*Ramie* (stonky čínské trávy, *Boehmeria*) – JV a V Asie

*Kenaf* (stonky ibišku konopného, *Hibiscus cannabinus*) – JV Asie

*Sunn* (stonky bengálského konopí, *Crotolaris juncea*) – J Asie

*Sisal* (listy, *Agave sisalana*) – J Amerika, Afrika, Asie

*Novozélandský len* (listy, *Phormium tenax*)

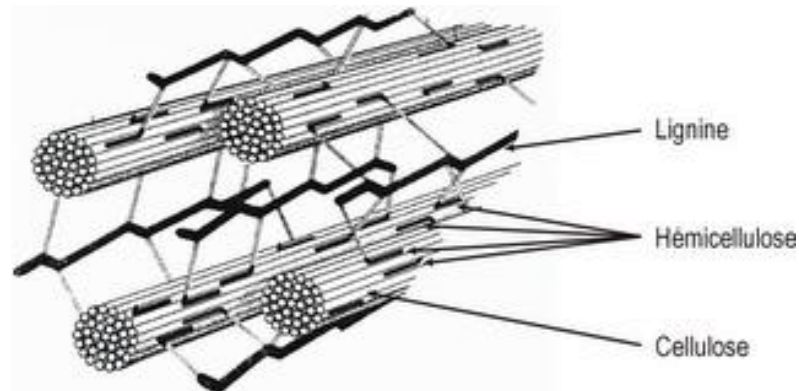
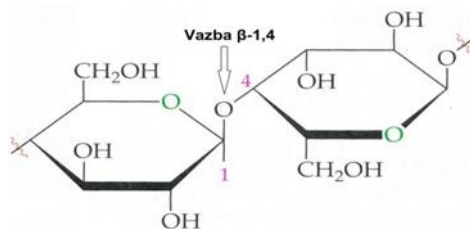
*Abaka* (listy *manilského konopí*, *Mussa textilis*) – Filipíny, Indonésie, Indie

*Kokosová vlákna* (plody, *Cocos nucifera*) – Sri Lanka

# Chemie rostlinných vláken

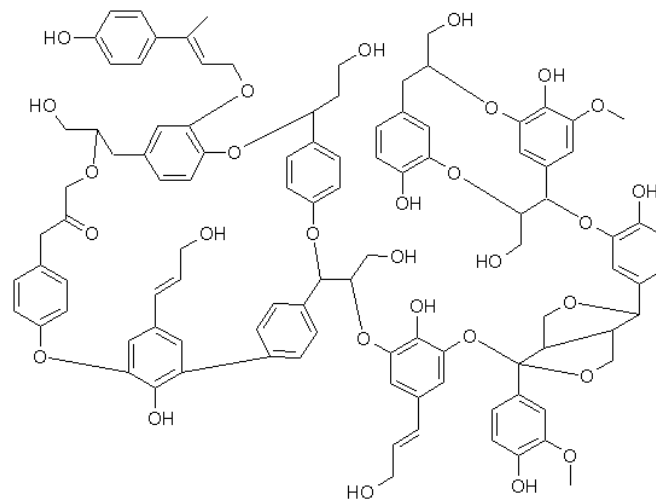
## • Celulóza

- Polysacharid ( $\beta$ -D-glukóza)
- Spojené glykosidovou vazbou  $\beta$ -1,4
- Mikrofibrily – pevná vlákna spojená H-můstky
- Obsah celulózy se liší
  - Bavlna – 92 %
  - Len – 81 %
  - Konopí – 74 %
  - Juta – 72 %

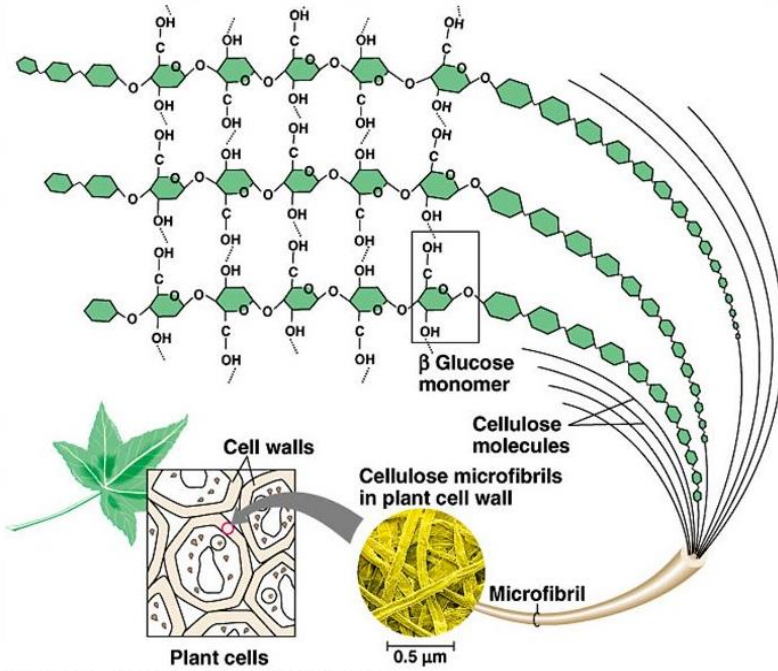


## • Lignin

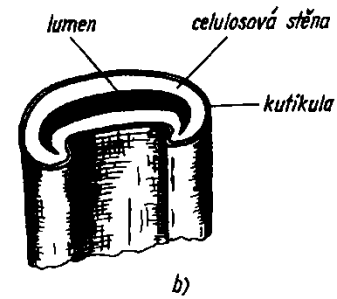
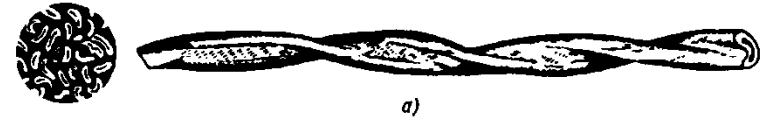
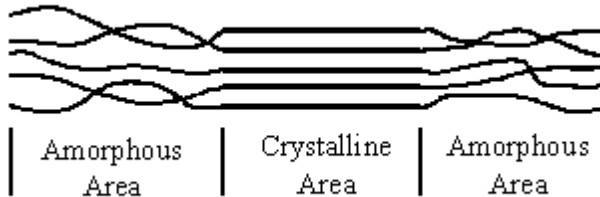
- Fenylypropanoidy vázané do 3D struktur etherovými vazbami nebo vazbou mezi 2 C
- Nemá pravidelnou strukturu
- Spojování mezibuněčných vláken a zpevnění molekul celulózy



# Rostlinná vlákna

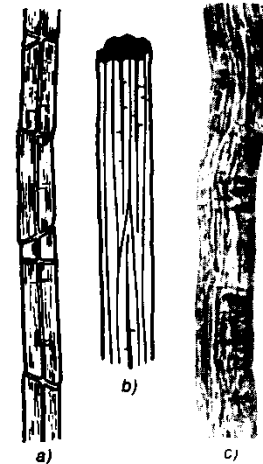


Copyright © Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.



Obr. 9. Bavlna

a – vlákno bavlny, b – řez vláknem, c – tvary vláken v průřezu



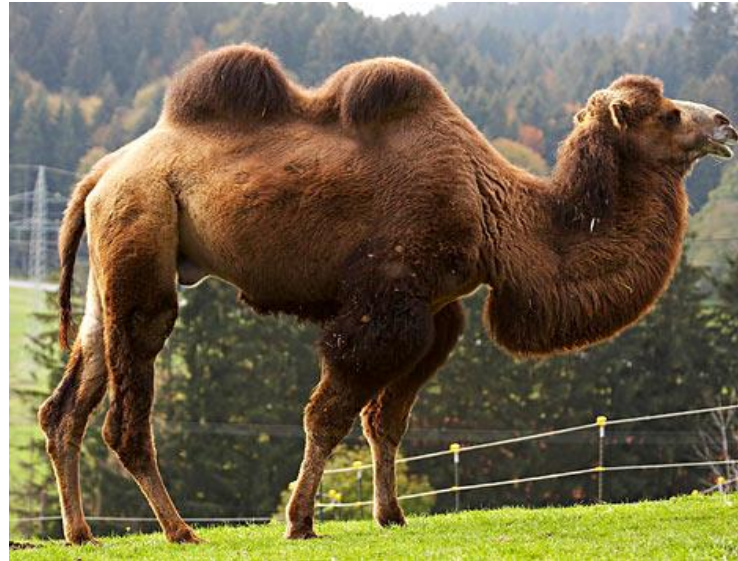
Obr. 16. Vlákno lnu

a – kolénka (schematicky), b – štěpitelný svazek technického vlákna (schematicky), c – snímek vlákna lnu

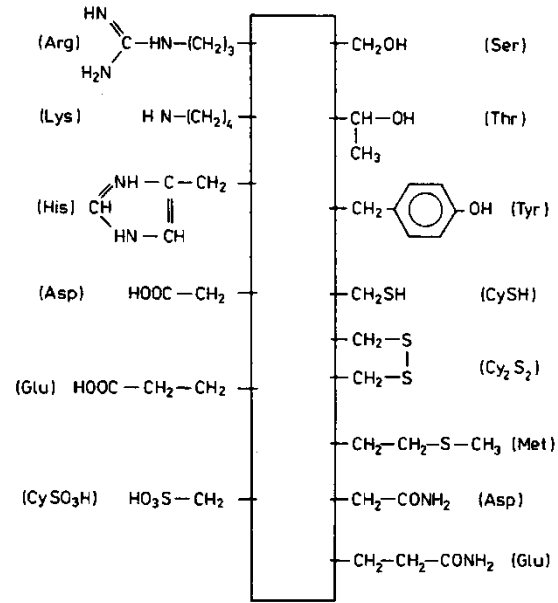
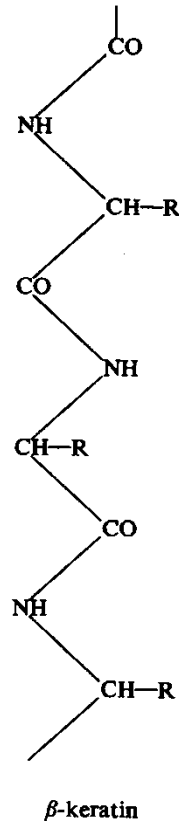
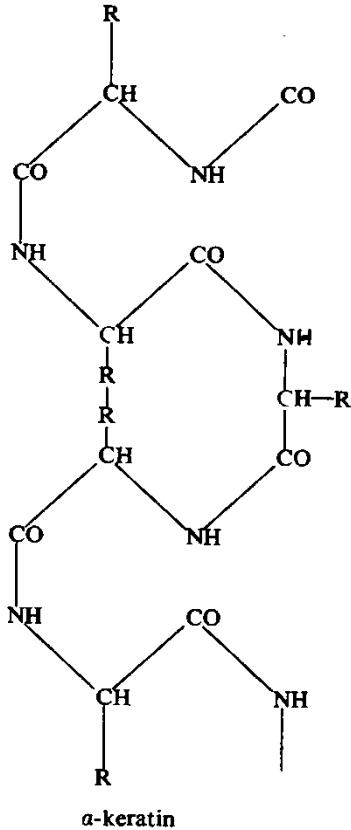


# Živočišná vlákna

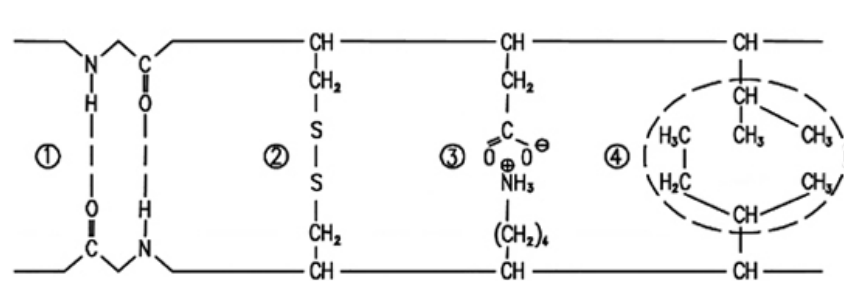
- Vlna ovčí
- Mohér (srst kozy angorské)
- Kašmír (srst kozy kašmírské)
- Velbloudí srst
- Srst lamy a alpaky
- Srst jaka
  
- Hedvábí



# Chemické složení vlny



Obr. 2-28. Reaktivní místa bočních řetězců aminokyselin v keratině vlny



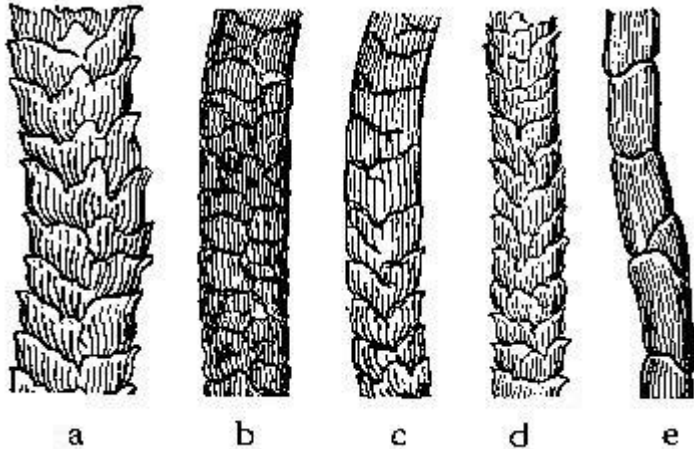
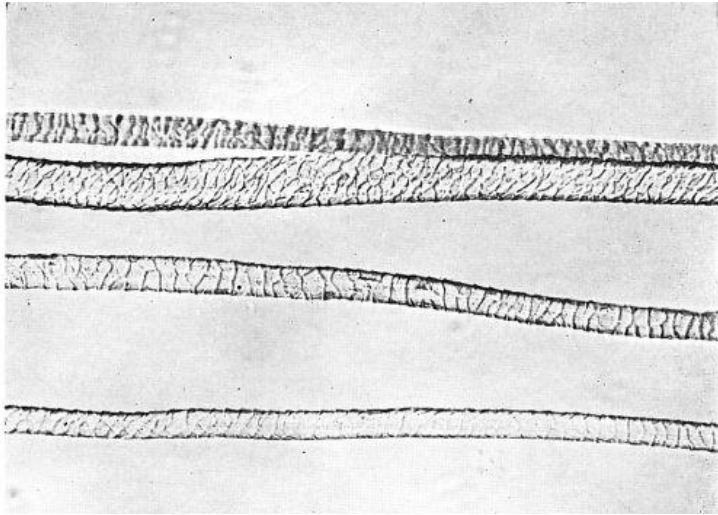
1. Hydrogen bridges between peptide groups (polar bond)
2. Cystine bridge (covalent bond)
3. Salt bridge between an asparagine and lysine side chain (ionic bond)
4. Hydrophobic bond between a rest of valine and isoleucine (non-polar bond) The broken ellipse shows the part where the water is displaced.

Primární struktura:  $-\text{CO}-\text{NH}-$

Sekundární struktura

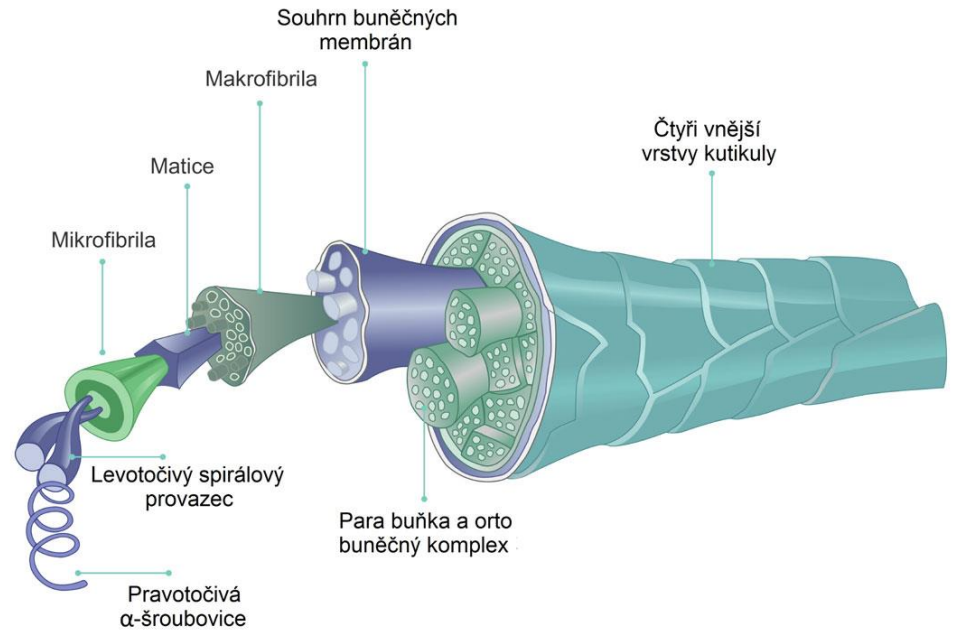


# Vlněná vlákna



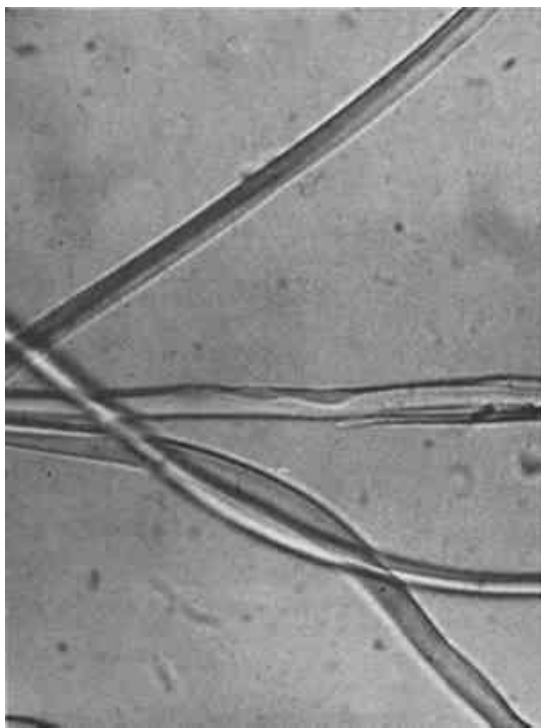
a) ovce; b) velbloud; c) popraskané vlákno; d) merino; e) mohér

## Struktura vlákna vlny



# Hedvábí

- Bourec morušový (*Bombyx mori*)
- kokony (zámotky) – ztuhlá vlákna slinných žláz
- **odklížená** vlákna



# Chemické složení hedvábí



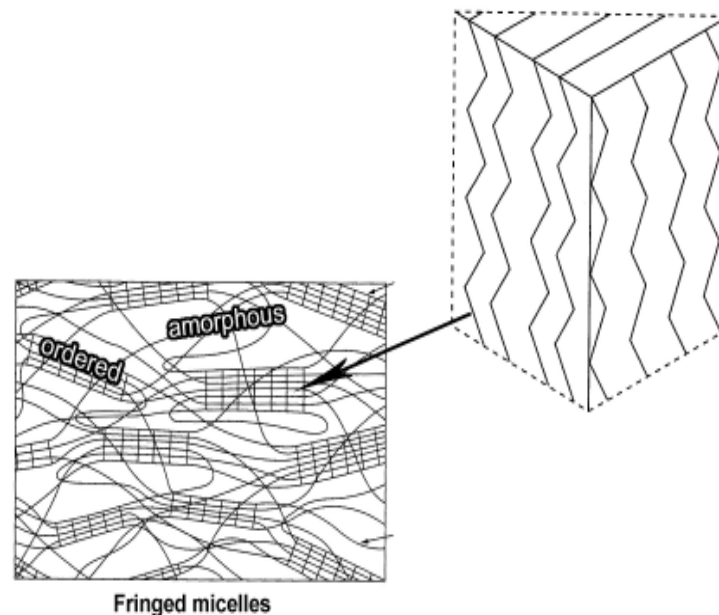
Tabuľka 11.1. Aminokyselinové zloženie (%) fibroínu niektorých druhov prírodného hodvábu (Hearle 1966, Keil a Šormová 1959)

Aminokyselina	<i>Bombyx mori</i>	<i>Tussah Caligula</i>	<i>Tussah II</i>	<i>Anaphe</i>	<i>Chrysopa flava</i>
Glycín	43,58	23,6	23,9	41,7	23,5
Alanín	29,6	39,4	47,2	52,1	50,2
Serín	11,67	10,47	14,80		40,7
Kyselina asparágová	1,35	4,2	7,5		3,0
Kyselina glutámová			1,46		
Tyrozín	4,79	4,35	10,6		
Histidín	0,44	2,23	1,55		
Arginín	1,73	9,23	5,41	2,1	1,8
Prolín	0,39	0,28	0,43		
Tryptofán	0,38	1,99	2,74		
Lyzín			0,17		
Leucín a izoleucín			1,27		
Fenylalanín			1,06		
Treonín			0,2		

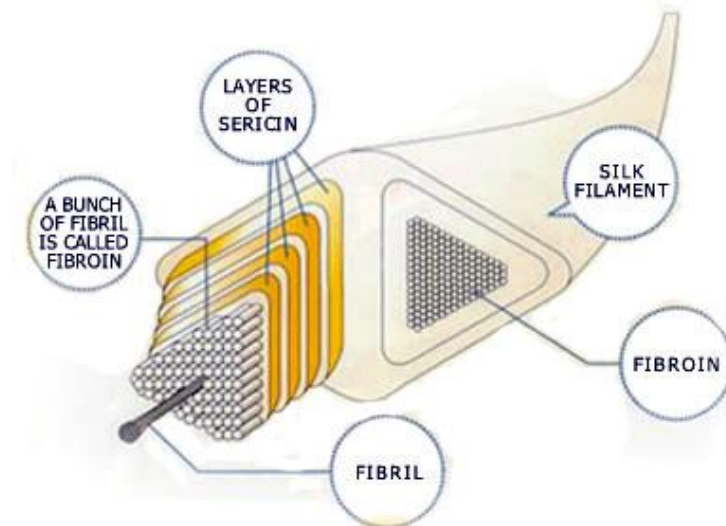
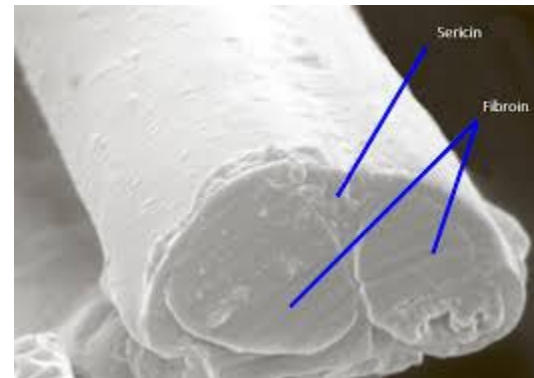
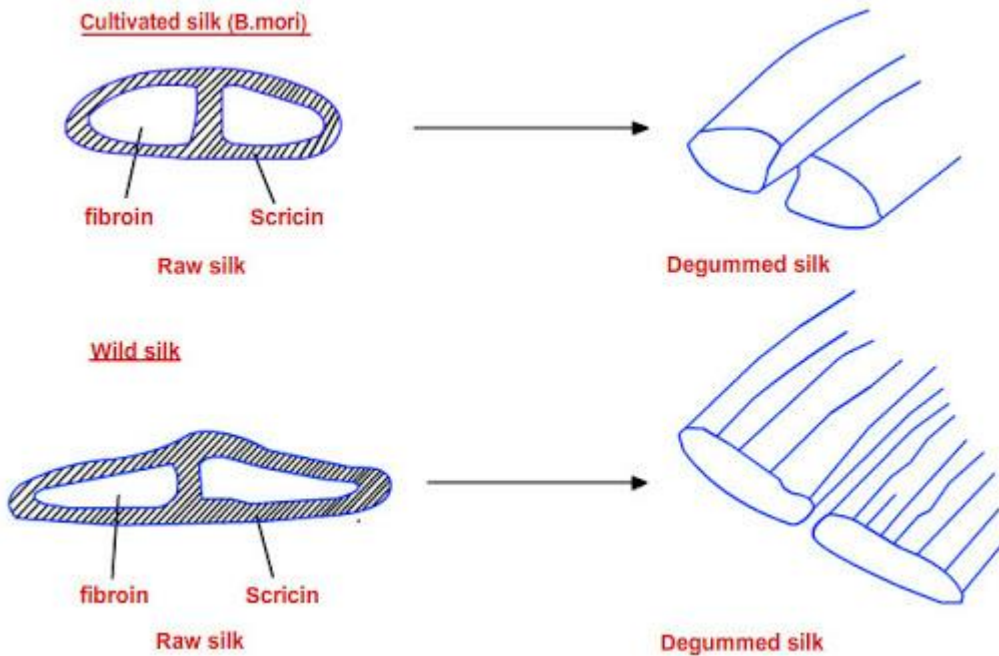
## Proteiny hedvábí

- fibroin (76 %) - z 15 rôznych aminokyselinových reťazcú spojených do formy skládaných listů ( $\beta$ -sheet). V krystalinných segmentech hedvábí se tyto listy objevují v pravidelném trojrozměrném uspořádání.

- sericin (22 %) – glycin, alanin, tyrosin, leucin



# Vlákno (filament) hedvábí





# Kovová vlákna a kryté nitě

Zlatá

Stříbrná

Měděná a mosazná

Hliníková

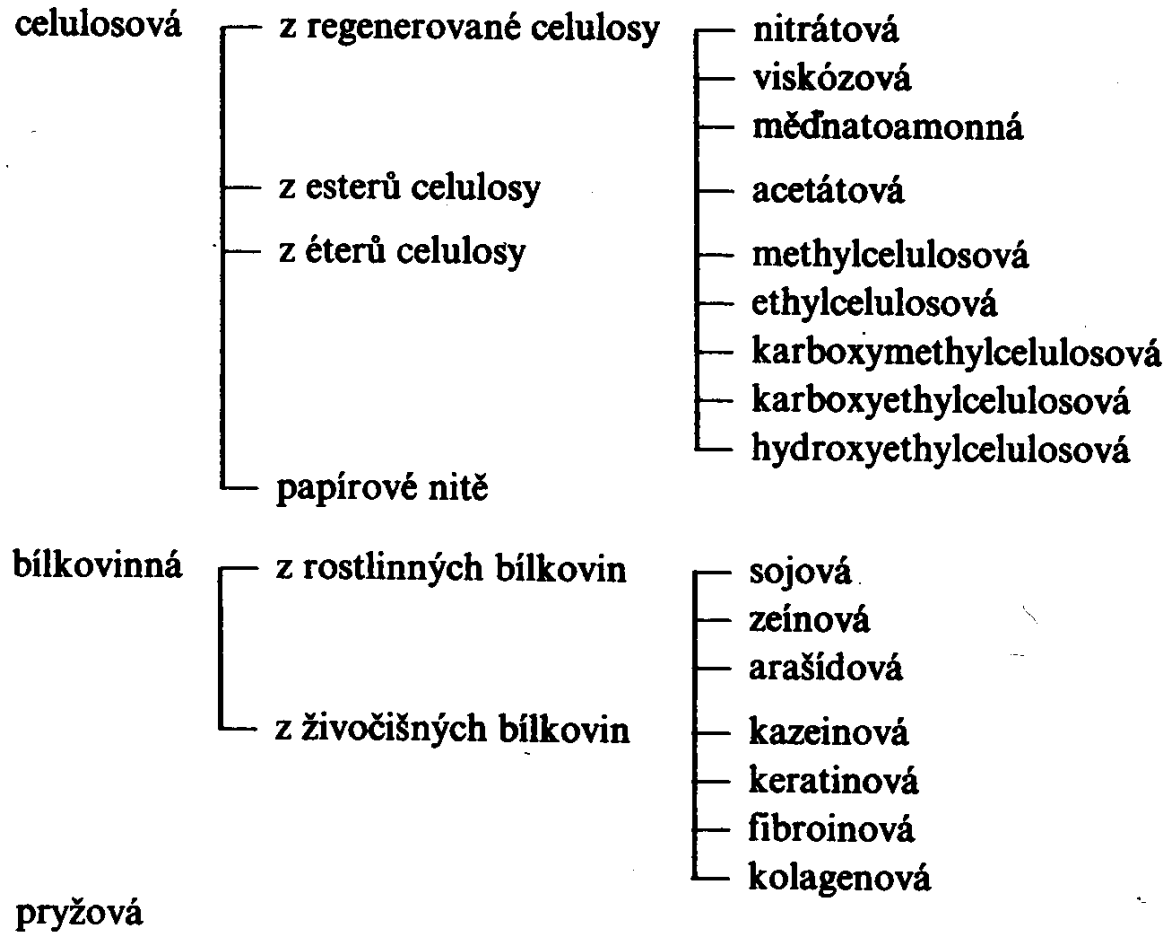
Fig. 5 Gew 370:  
Silver coated mem-  
brane strip wound  
around a linen core



Fig. 6 Gew 582: Copper strip wound around a linen core



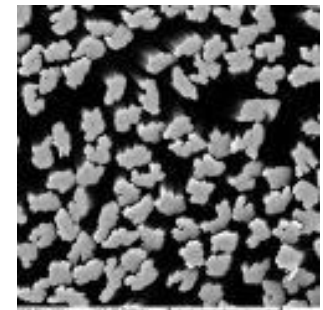
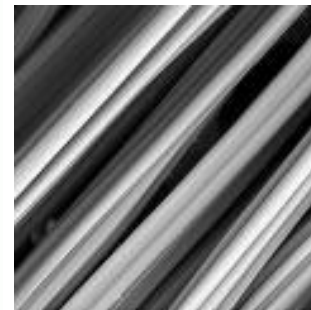
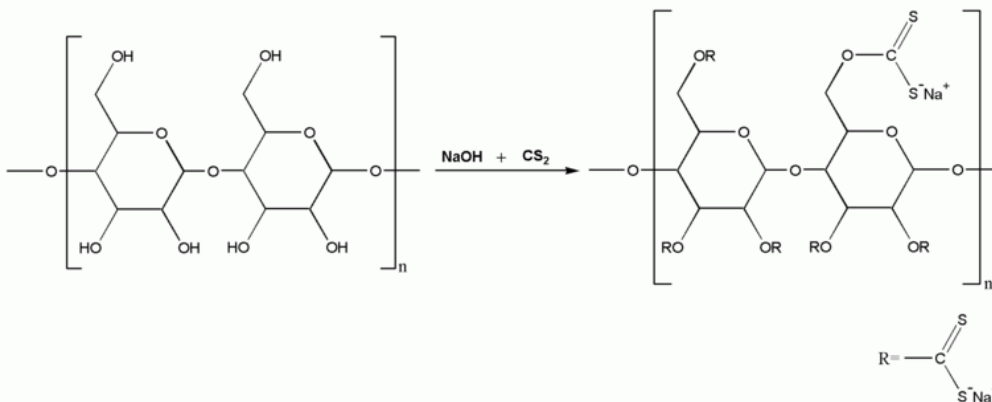
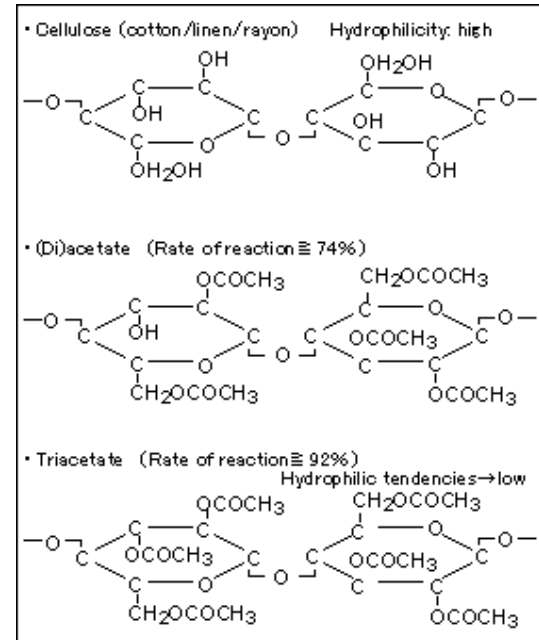
# Upravená vlákna



# Upravená vlákna na bázi celulózy

(rayon)

- *Chardonetovo hedvábí (nitrocelulóza)*
- *Měďnaté (bemberské) hedvábí*
- *Acetátové hedvábí (acetát celulózy)*
- *Viskózové hedvábí (xanthát celulózy)*

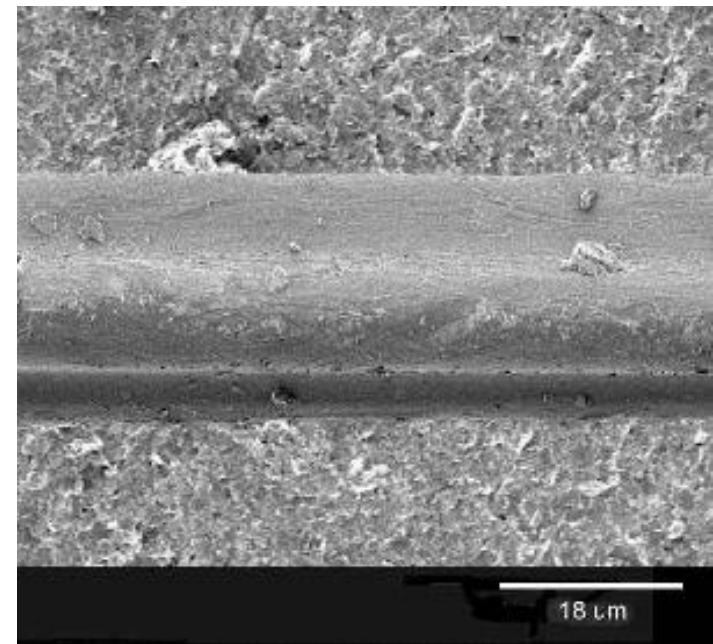


# Syntetická vlákna

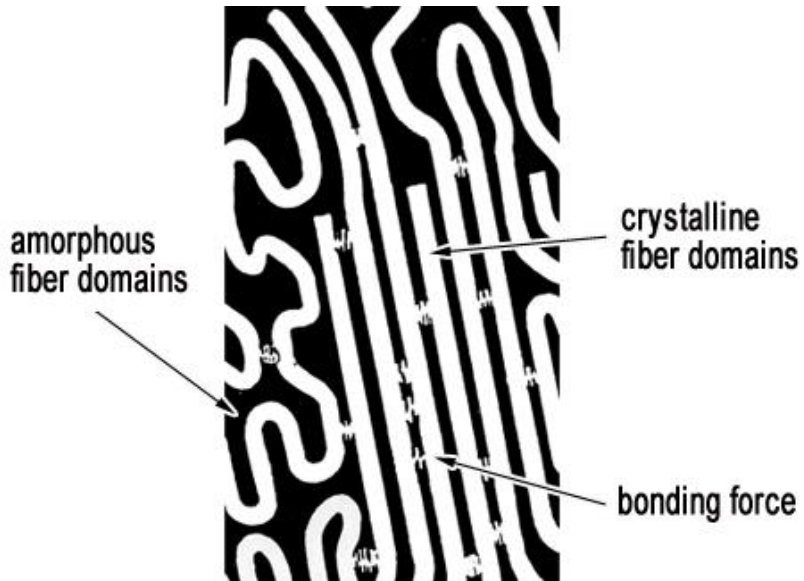
crystalline fiber domains → tensile strength  
elasticity

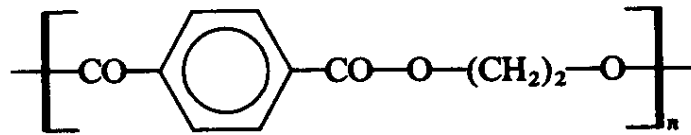
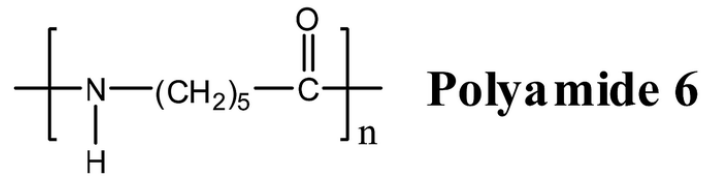
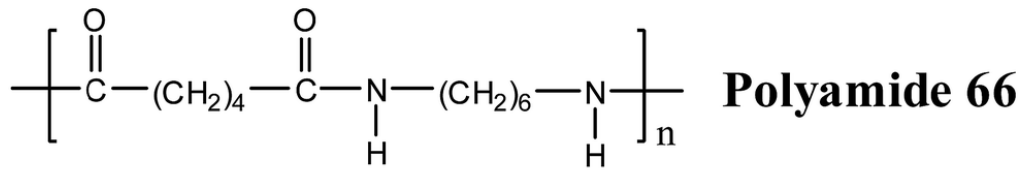
cause

amorphous fiber domains → flexibility  
water absorption  
colorability

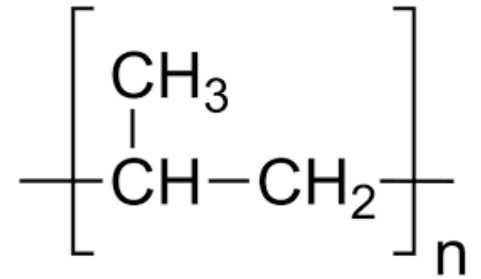
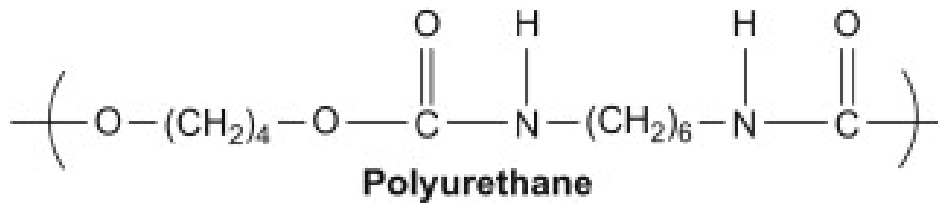


polyamid

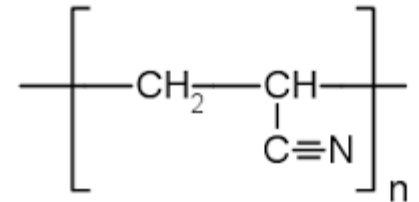




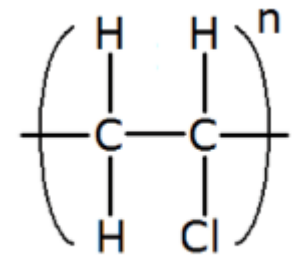
Polyester



Polypropylen



Polyacrylonitril



Polyvinylchloride

# Směsný a kombinovaný textil

## Předivo:

vlákna, stříž, hedvábí  
ve směsích o stejných délkách

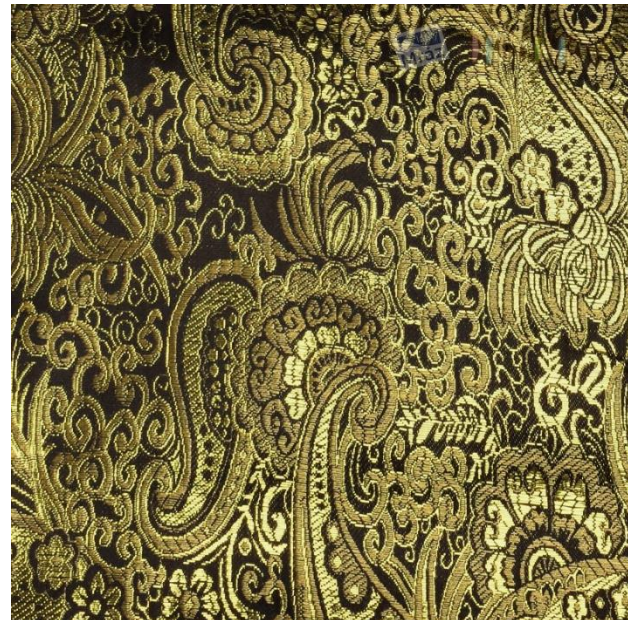
- Konopí + len (motouzy - knihy)
- Len + bavlna (dlouhé + krátké)
- Bavlna + viskóza **s**
- Juta + viskóza **s**
- Vlna + polyamid **s**
- Len + polyester **s**
- Viskóza **h** + polyester **h**
- Polyakrylonitril **s** + PVC **s**
- Vlna + viskóza **s** + polyester **s**



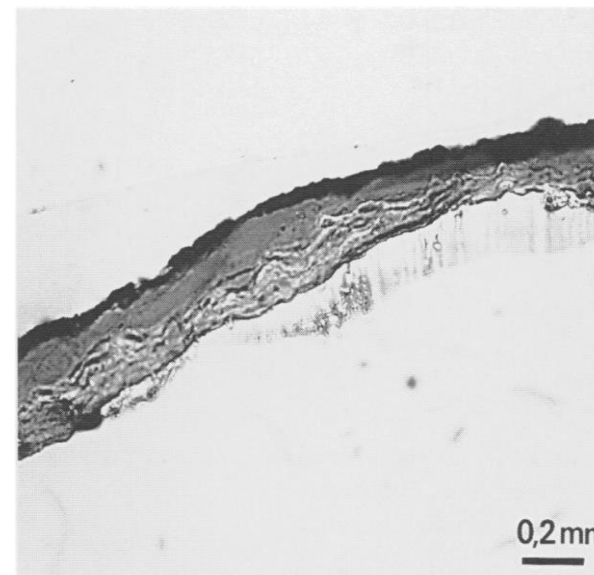
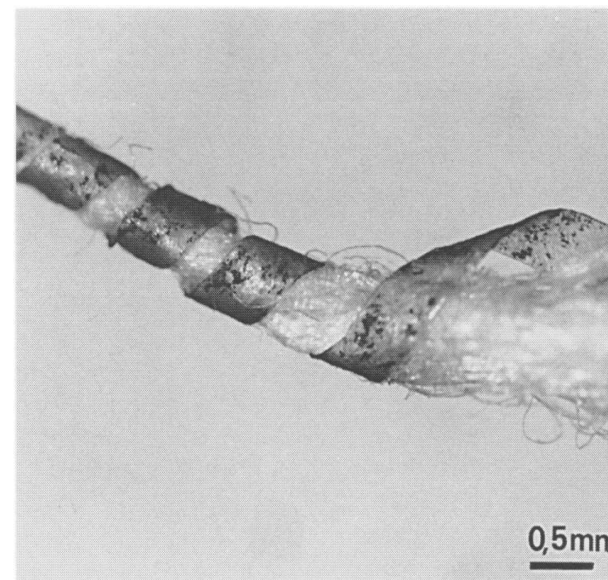
Světský a liturgický **oděv**



- **Dracoun** = krytá nit, která vzniká obtáčením velmi tenkého kovového drátku nebo plátku kolem hedvábného, lněného nebo bavlněného jádra (středové nitě – duše). Útvar také nazývaný jako leonské předivo (nitě).
- **Brokát** = hedvábná tkanina, se vzory protkávanými kovovými drátky, lamelami nebo krytými nitěmi (nitěmi skanými z přírodních středových nití obtočených zpravidla drahými kovovými vlákny – stříbrnými, zlatými, postříbřenými nebo pozlacenými); nejprve se dovážela z Orientu, později se vyráběla i v Evropě (Francie, Itálie).



# Ornát, Louannec 11.-12. stol.



# Praporec (Šoproň, 1912)

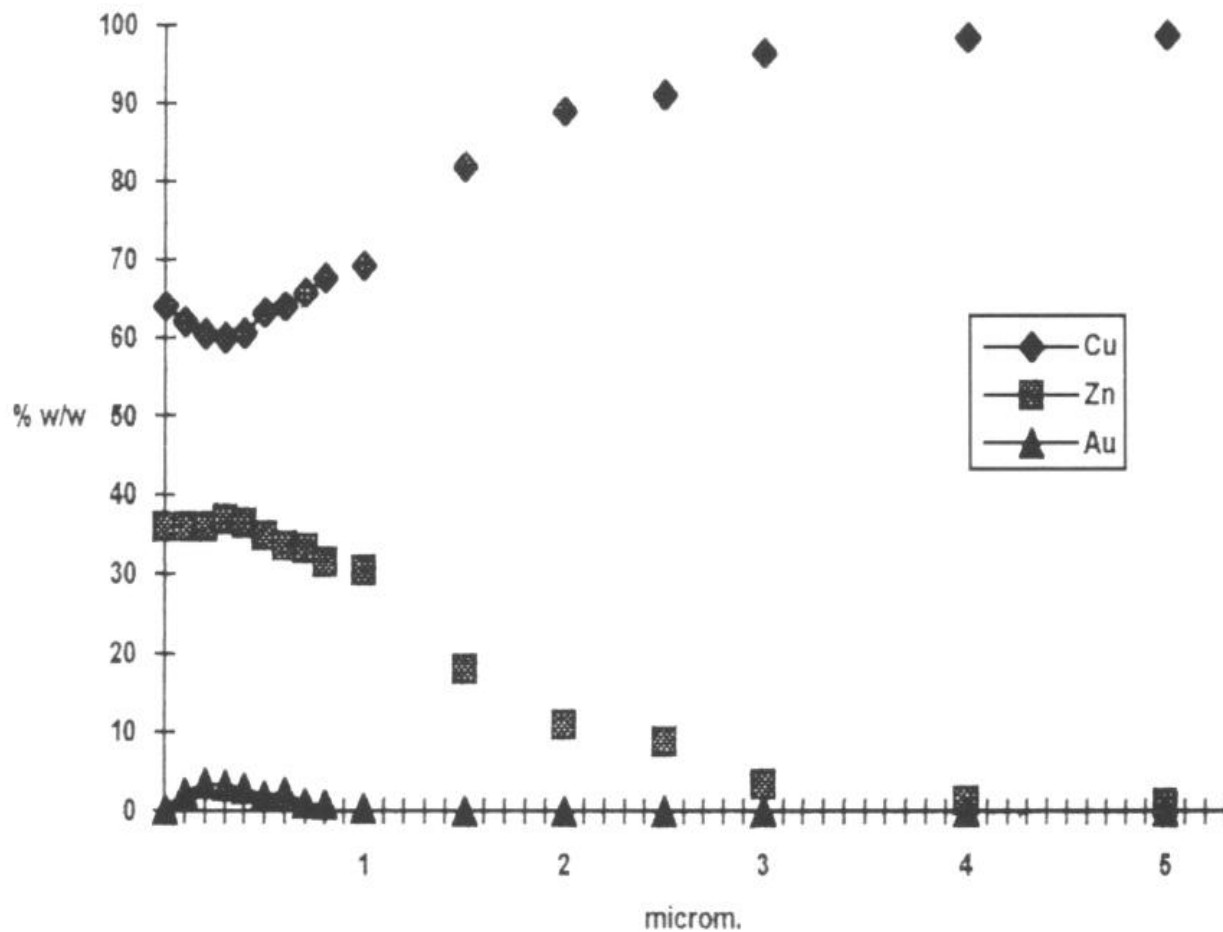
Au

Cu + Zn

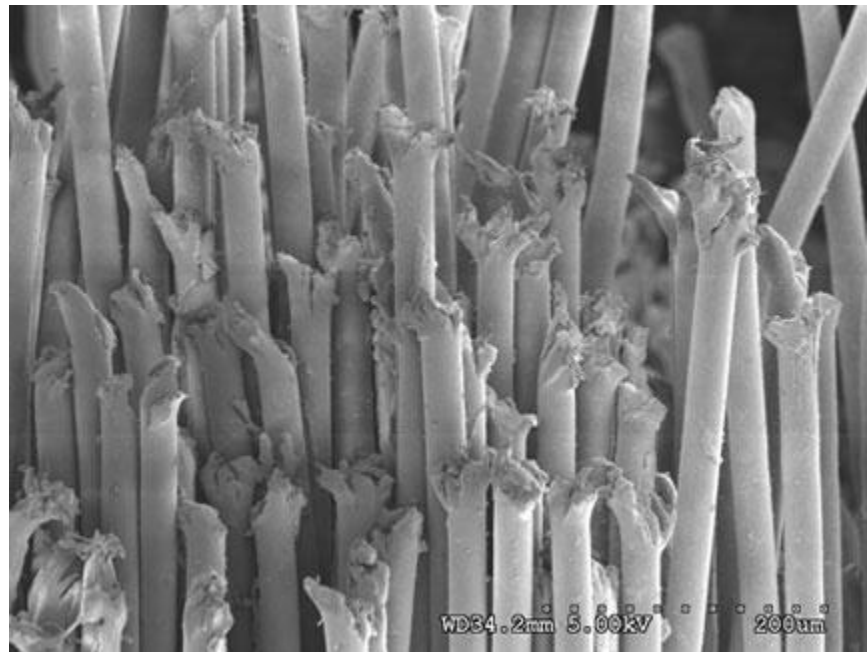
Cu

Cu + Zn

Au



# Degradace textilních vláken



SEM porušených polyesterových vláken

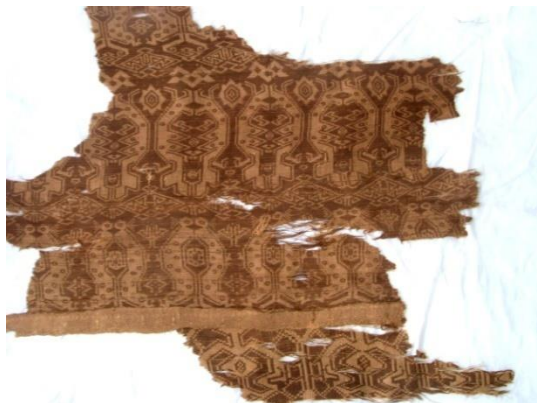


# Příčiny degradace

fyzikální (záření, mechanické vlivy, plasma)

chemické (kyslík, vlhkost, chemikálie)

biogenní (mikroorganismy, hmyz, člověk)



Mol šatní (*Tineola bisselliella*)





# „Mechanismy „stárnutí“ vláken

**Krystalizace**

**Fotochemické stárnutí**

**Tepelná degradace**

**Chemický útok**

**Mechanické vlivy**

# Kinetika degradace lněných textilií

Míra degradace lnu byla určena viskozimetricky po rozpuštění

Vlákna v cadoxanu (vodný roztok CdO a ethylendiaminu)

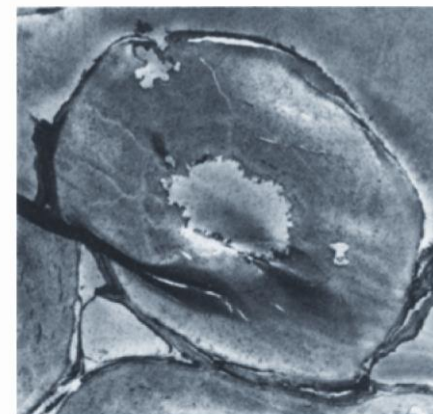


Fig. 1. Cross section of a linen fiber from a mummy wrapping being about 4 250 years old (6th dynasty, Giza, tomb of Idu). At the lumen side and also within the cell wall the beginning of a degradation is visible. Transmission electron micrograph, magnification 5400 ×

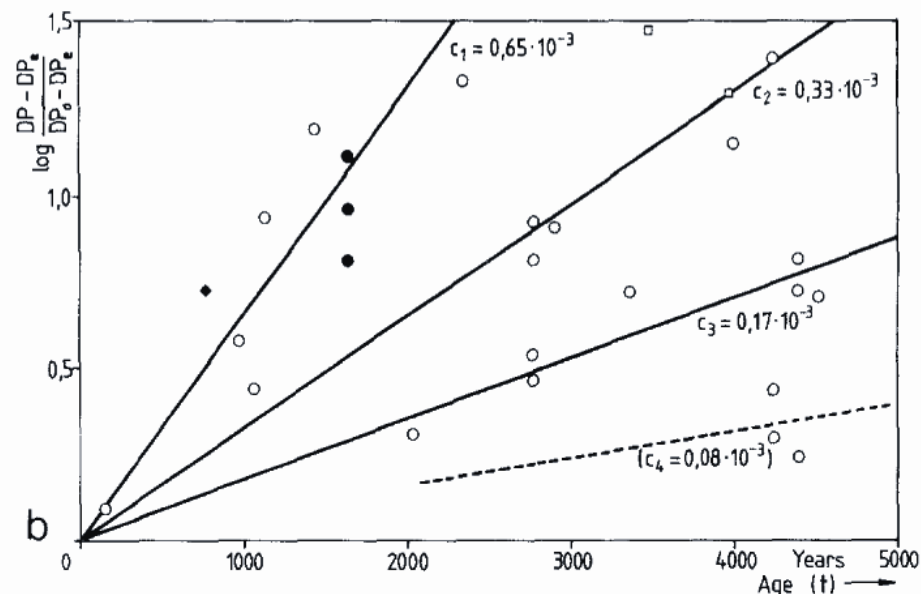
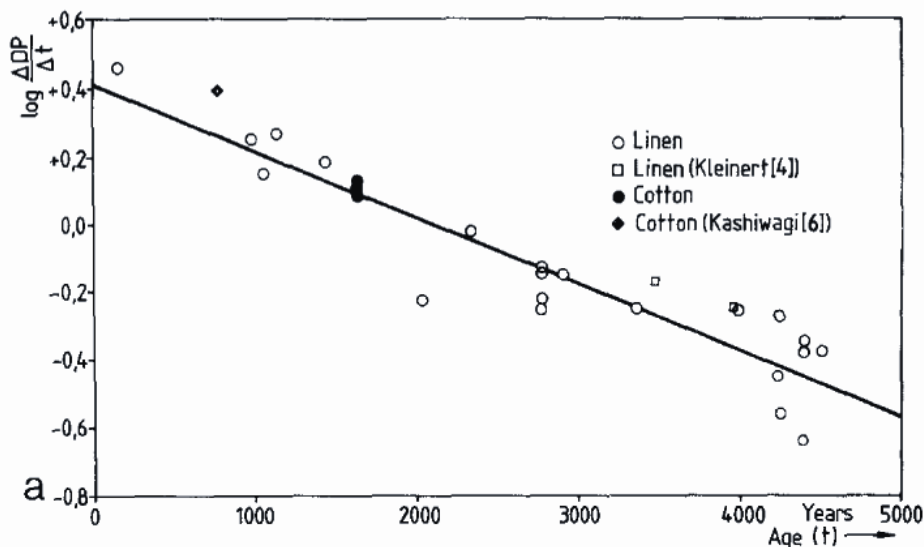
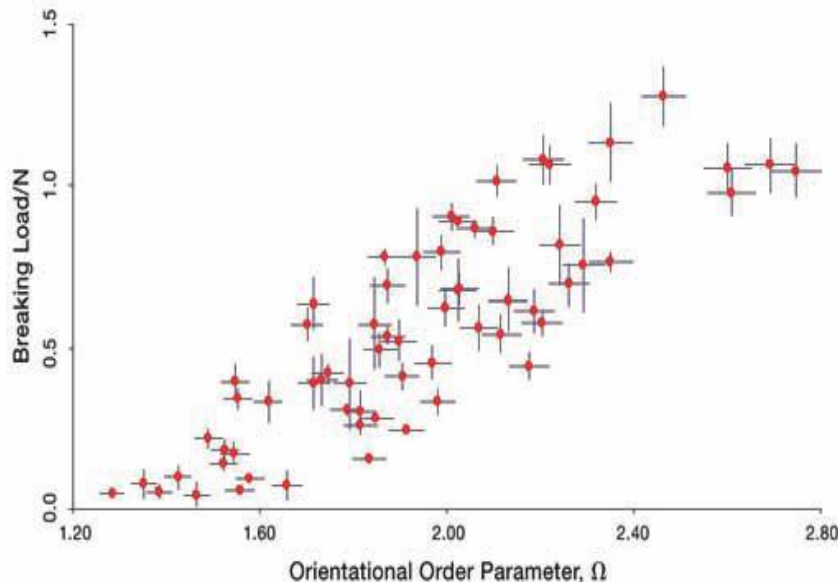
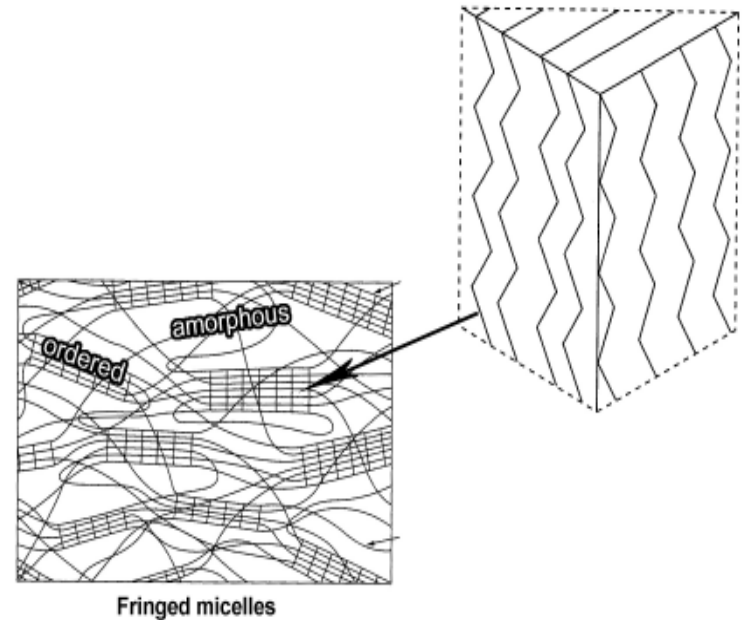


Fig. 2. (a) Relationship between  $\log \Delta DP / \Delta t$  and the age  $t$  of the linen samples according to the regression equation  $\log \Delta DP / \Delta t = 0.41 - 1.96 \cdot 10^{-4} \cdot t$ . (b) Dependence of the DP from the age of the linen samples according to the relationship  $DP - DP_c = (DP_0 - DP_c) \cdot \exp. (-ct)$

# Krystalinita

- Vlastnosti hedvábí jsou významně ovlivněny přítomností krystalitů ( $\beta$ -sheet crystallites) paralelních s osou vlákna;
- Degradací proteinu krystality ztrácejí své pevné uspořádání.
- Čím vyšší krystalinita tím snáze se trhá



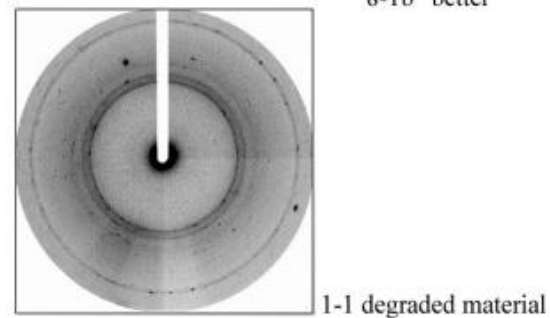
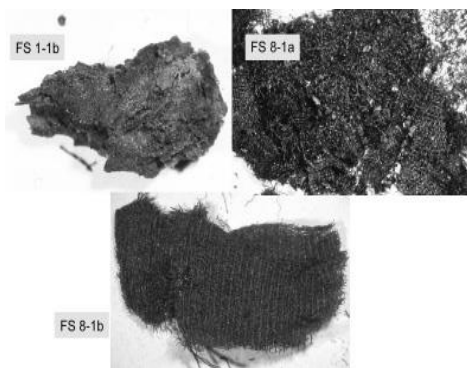
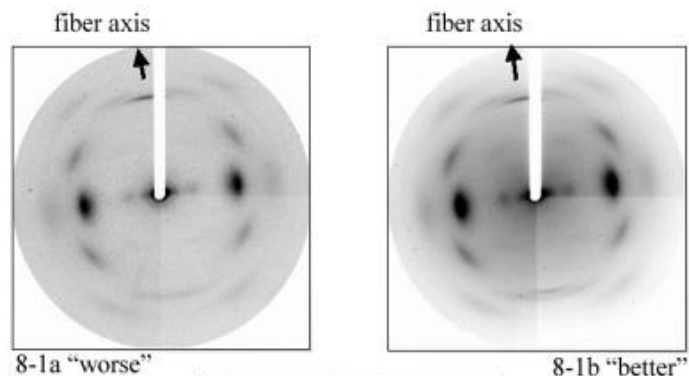
**Orientational order parameter,  $\Omega$ , vs breaking load vzorků hedvábí různého stupně degradace.**

# Zřícená pagoda chrámu Famen nedaleko Xianu (Shaanxi , SZ Čína)

Dynastie Tang (ad 618–907)

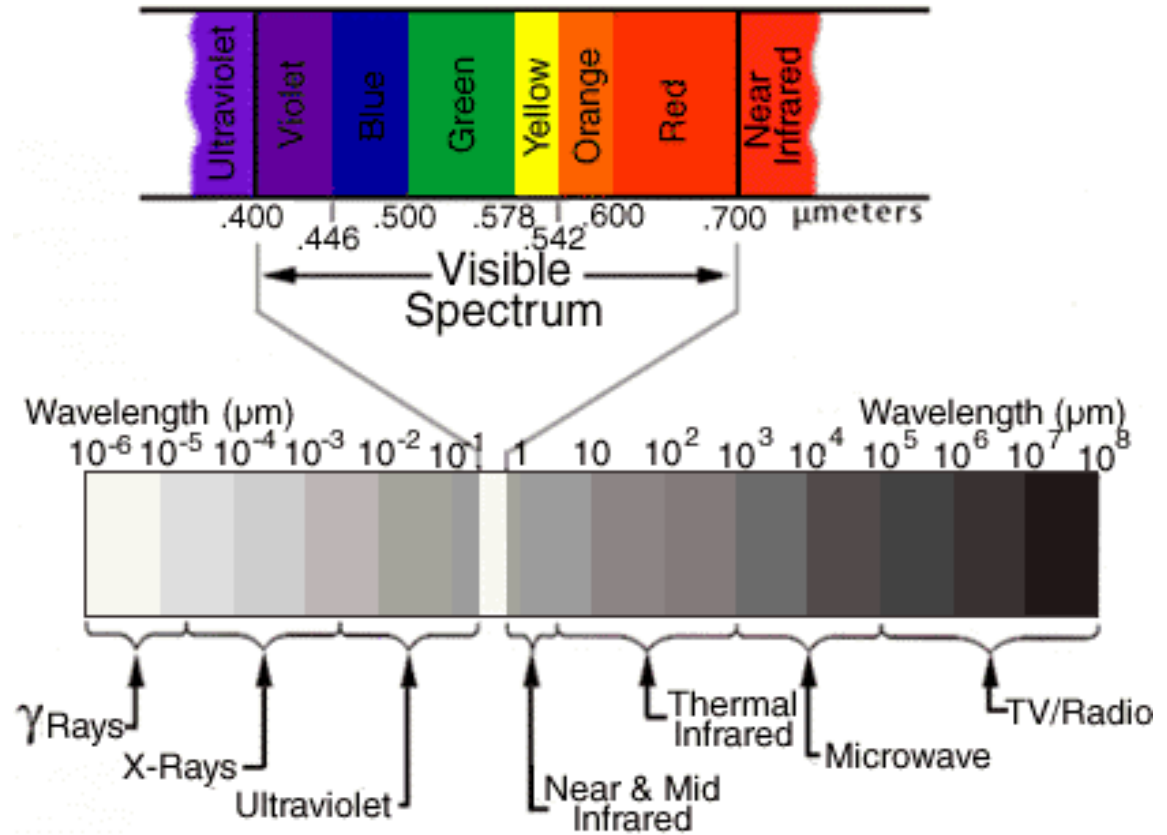


## Rtg difrakce



# Vliv záření

- Infračervené
- Viditelné
- Ultrafialové
- Rentgenové
- Radioaktivní

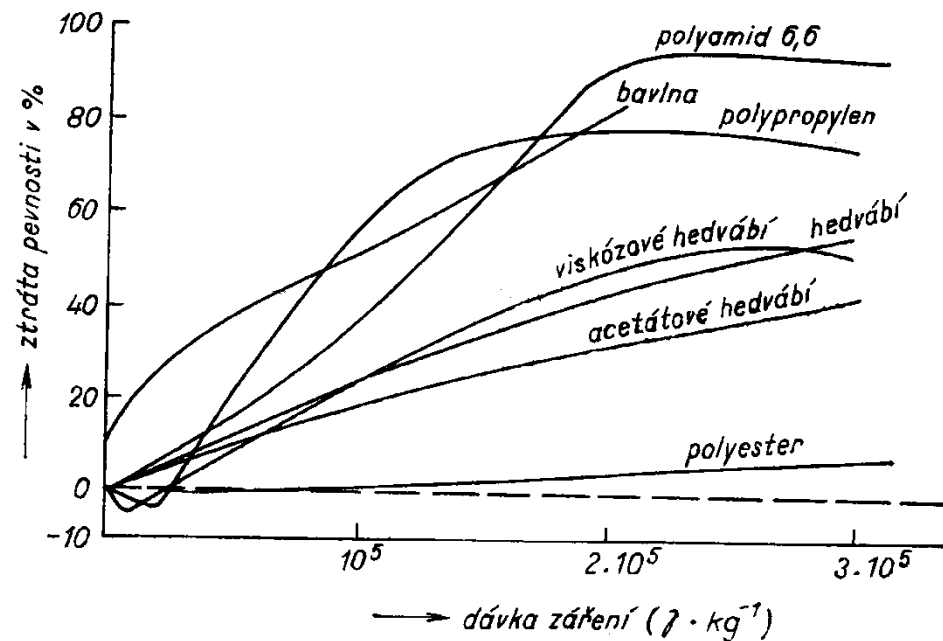




# Radioaktivita

- Desinfekce (likvidace mikroorganismů)
- Desinsekce (likvidace hmyzu)
- Průzkum materiálů

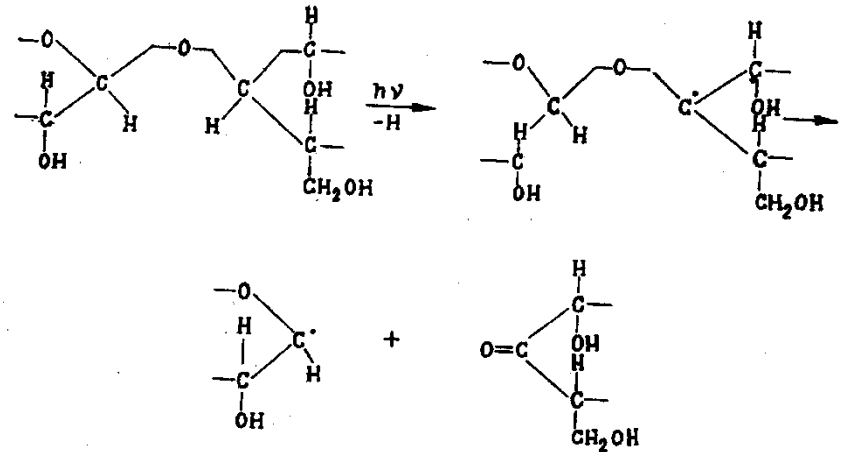
Vznik volných radikálů



Obr. 43. Vliv radioaktivního záření na změnu pevnosti některých druhů vláken

# Celulóza

V přítomnosti vody a MeOH dochází u celulózy k přenosovým reakcím a tím i k opětovnému nasycení vodíkem.



# Vlna a hedvábí:

odolné vůči radioaktivnímu záření (více než vůči UV)

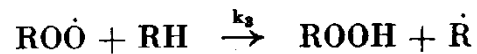
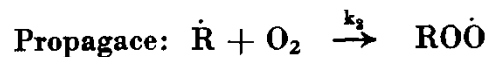
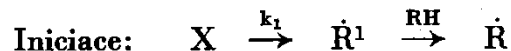
# Syntetická vlákna:

příčné zesíťování, odbourání hlavních řetězců, odbourání vedlejších řetězců

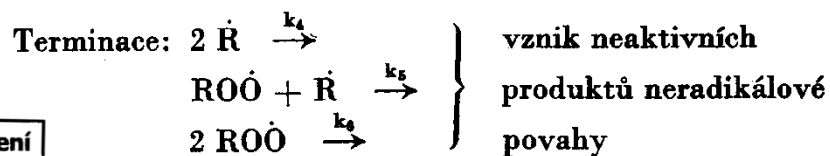
# Vliv ultrafialového záření a fotooxidace

Intenzita ozáření

Celková doba ozáření



↓  
hydroperoxid



Zdroj	Intenzita osvětlení	Intenzita ozáření (450 – 950 nm)	Intenzita UV záření (315 – 400 nm)
xenonová výbojka 1500 W	5000 lx		0,76 W/m <sup>2</sup>
žárovka 60 W	300 lx	8 W/m <sup>2</sup>	0,15 W/m <sup>2</sup>
halogenová nízkonapěťová žárovka	300 lx	9 W/m <sup>2</sup>	0,12 W/m <sup>2</sup>
	100 lx	3 W/m <sup>2</sup>	
	50 lx	1 W/m <sup>2</sup>	
fluorescenční zářivka 36 W Mazdafluor blanc industrie TF40	300 lx	0,98 W/m <sup>2</sup>	0,03 W/m <sup>2</sup>
fluorescenční zářivka 18 W Mazdafluor prestilux 827	7400 lx	25 W/m <sup>2</sup>	0,05 W/m <sup>2</sup>

# Vliv ultrafialového záření a fotooxidace

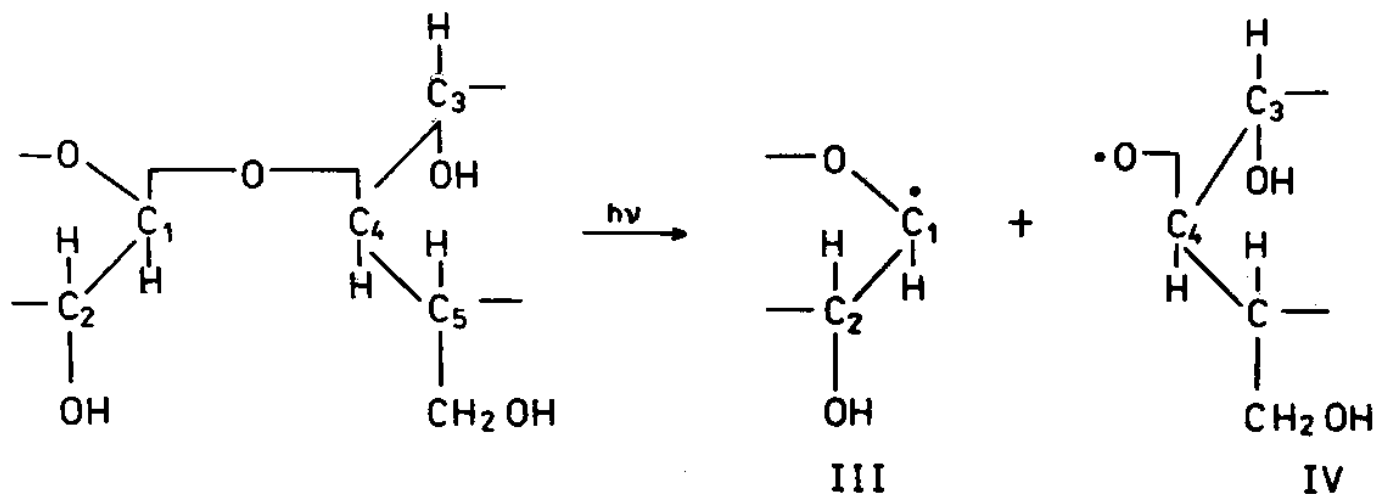
## Diagnostika



**UV fluorescence:** bílá akrylová vlákna, zvětšeno 200x, normální a UV světlo

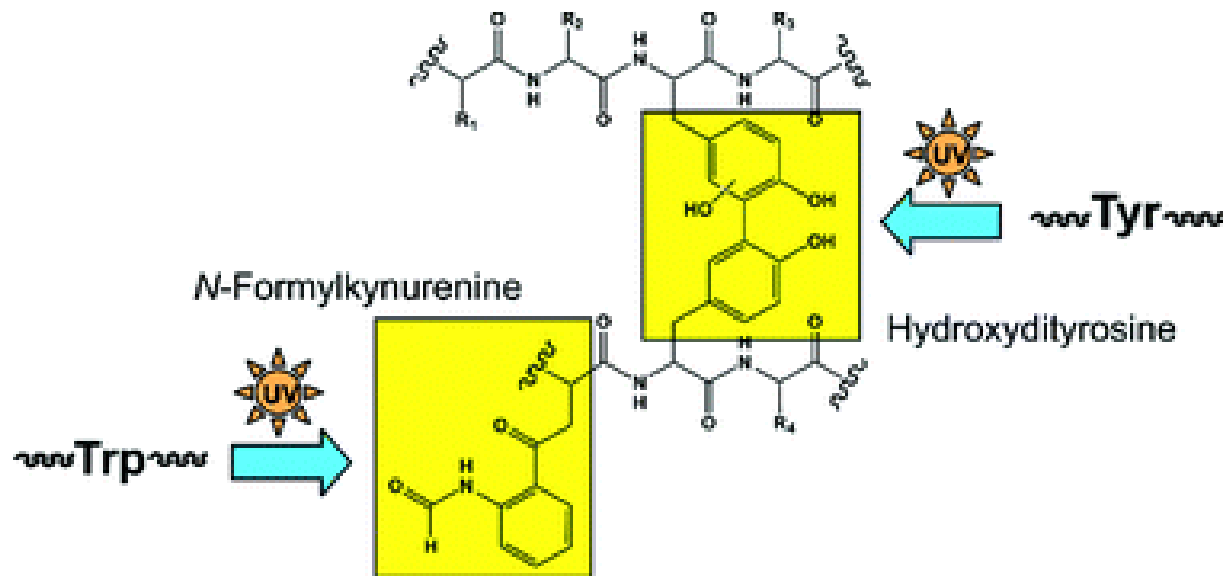
# Celulóza

- Za běžných podmínek se neodbourává
- Celulóza neabsorbuje UV protože nemá v řetězci dvojně vazby
- Za přítomnosti vody vzniká  $H_2O_2$
- Vznik  $-COOH$  skupin i v inertní atmosféře, ve větší míře za přítomnosti kyslíku
- Štěpení vazeb C–C a C–O



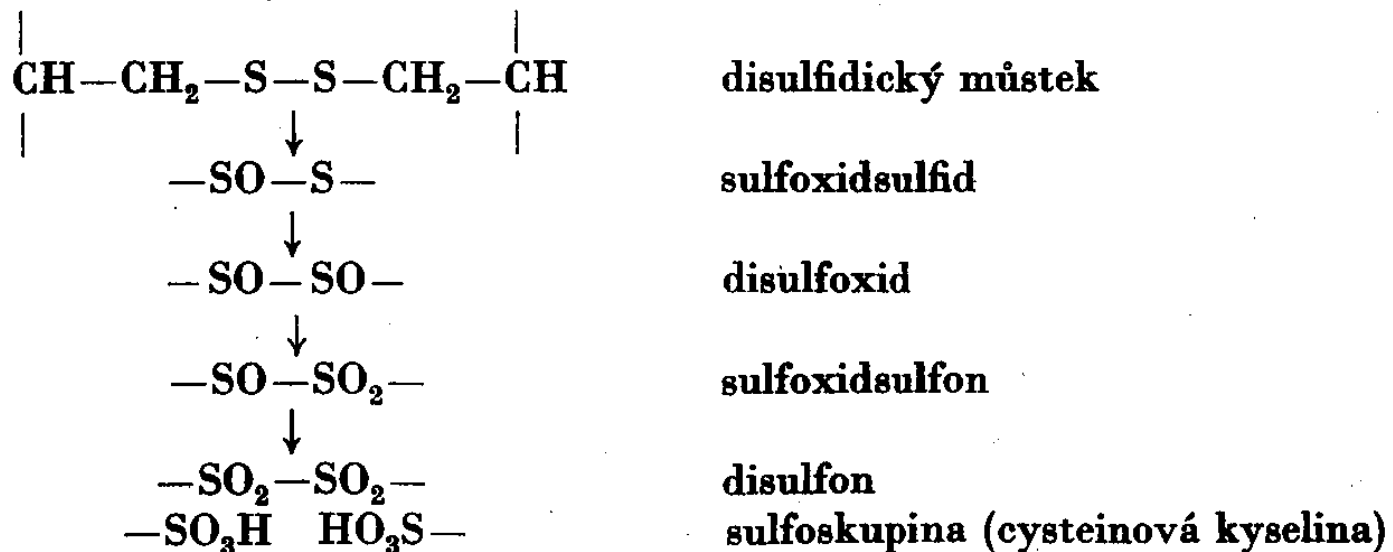
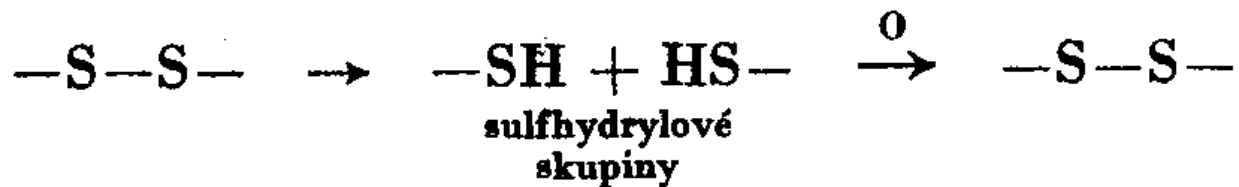
# Keratin

žloutnutí vlny (tryptofan a tyrosin)





# Oxidace cysteinu a cystinu



# Fotooxidace a datování

## Koberce z muzejních sbírek z Maďarska

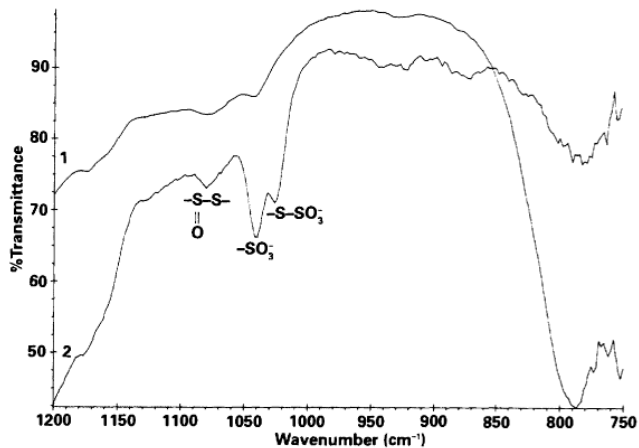


Figure 4 Infrared spectra of (1) an untreated wool fibre and (2) a wool fibre showing oxidation of disulphide bonds through the formation of cysteic acid (-SO<sub>3</sub>), cystine monoxide (-S(O)S-) and S-sulphonate (-S-SO<sub>3</sub>) after 99 days in the water-copper system.

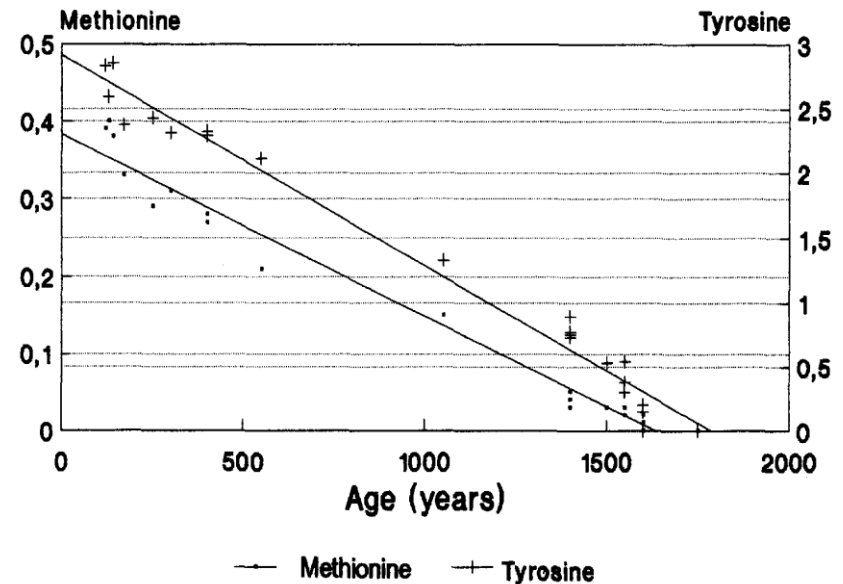
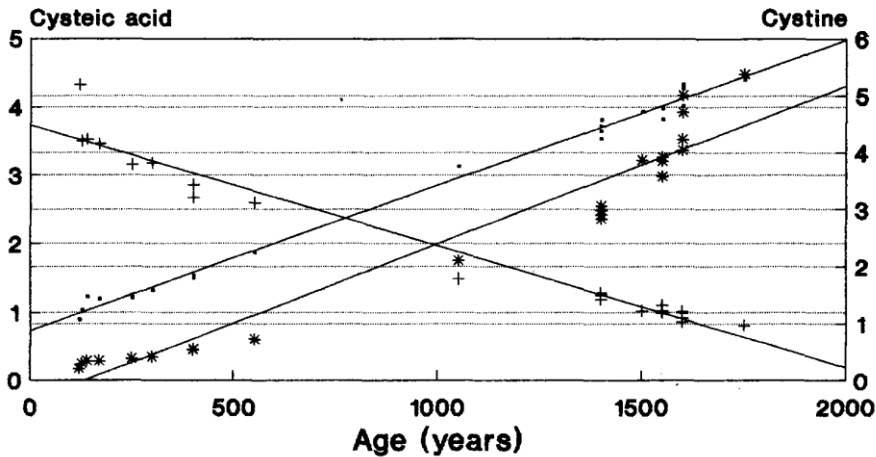
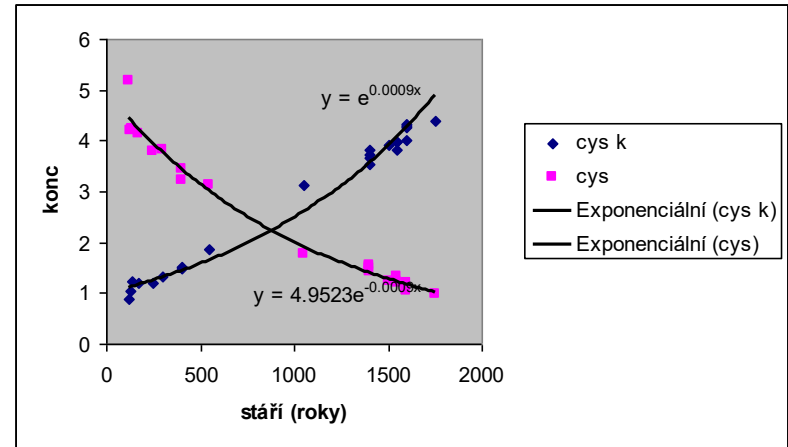
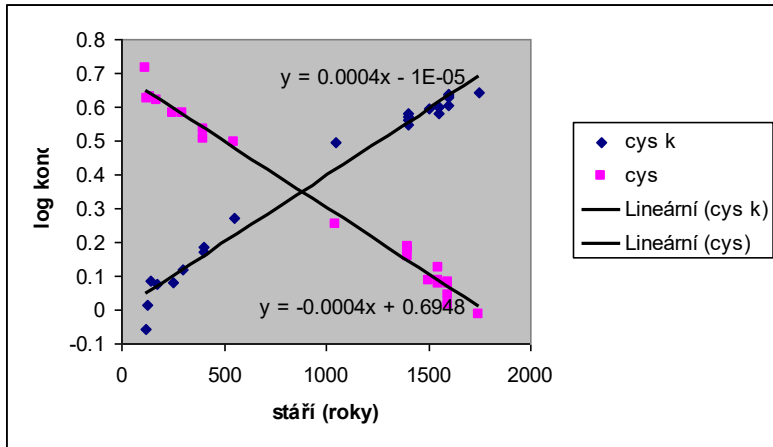


Fig. 2. Age estimation of wool based on methionine and tyrosine content.

# Fotooxidace a datování



—+— Cysteic acid    —\*— Cystine    —\*— Cysteic acid/Cystine

Fig. 1. Age estimation of wool based on cysteic acid and cystine content.

# Hedvábí

The First Ladies Hall v Arts and Industries Building (Smithsonian Institution, Washington)

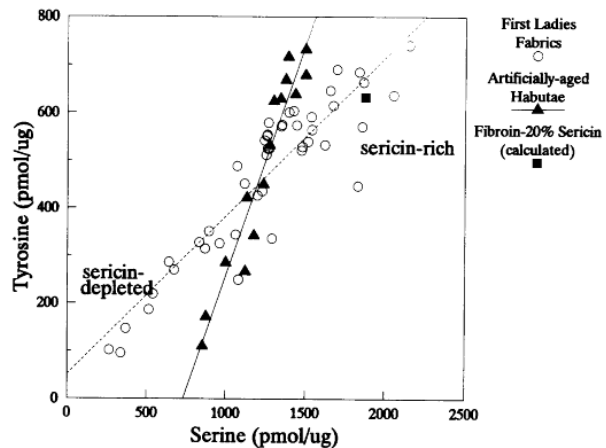


Fig. 6. The amounts of tyrosine and serine recovered from the artificially aged modern habutae and the naturally aged fabrics in the First Ladies Collection

Table 3 The ratios of glycine to several amino acids recovered from old kimono lining fabrics and artificially aged silks: average (standard deviation)

	Gly/Ala	Gly/Ser	Gly/Asx	Gly/Glx	Gly/Tyr
Control modern silk	1.49	4.10	23.76	35.56	7.94
<b>Naturally aged</b>					
Meiji	1.52 (0)	4.25 (0.03)	28.52 (0.62)	38.58 (0.32)	9.66 (0.31)
Taisho-Showa	1.53 (0.01)	4.23 (0.05)	27.47 (1.03)	37.23 (1.28)	9.43 (0.30)
<b>Artificially aged*</b>					
Indoor sunlight	1.49 (0.02)	4.19 (0.09)	26.22 (1.30)	35.95 (1.06)	8.98 (0.85)
Outdoor sunlight	1.49 (0.01)	4.30 (0.21)	27.98 (2.97)	37.76 (1.56)	10.84 (3.08)

\*Adapted from [12]; exposures ranged from 100–1000kJm<sup>-2</sup>.

# Hedvábí

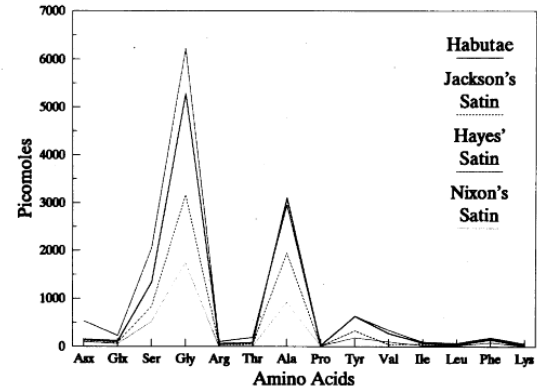


Fig. 5. Diagram showing amino acid profiles for three First Ladies fabrics compared to modern silk habutae

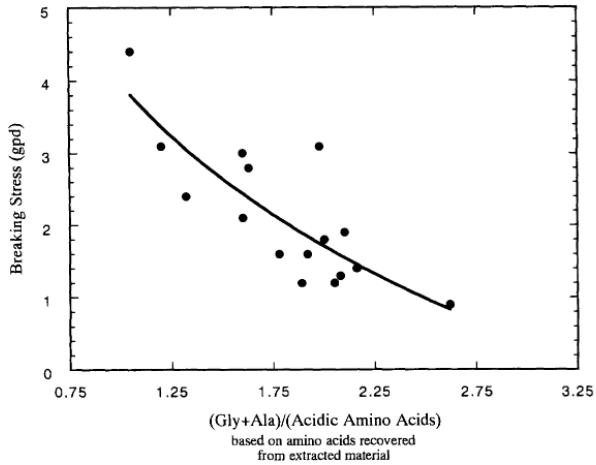


Figure 1 The relationship between the proteinaceous material extracted from old silk kimono lining fabrics and their respective warp-yarn breaking stress.

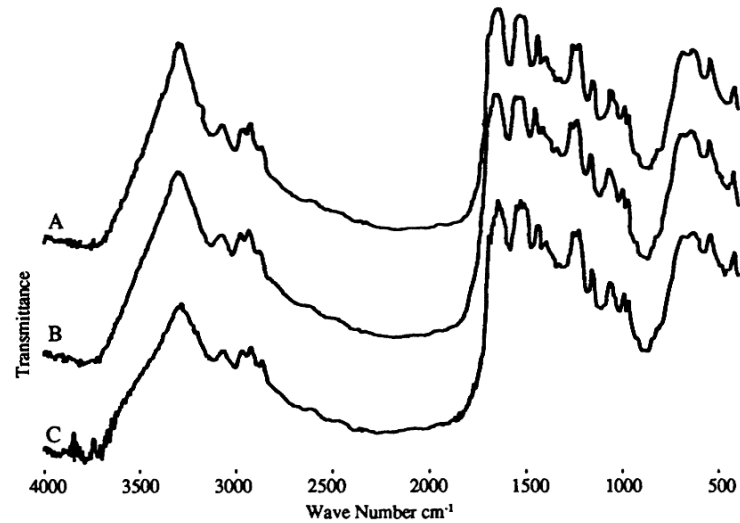
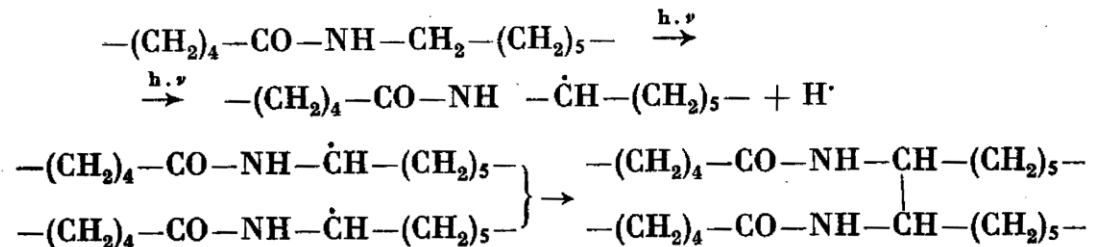


Fig. 4. Infrared spectra of unweighted silk fabrics. A: new; B: 200 years old; and C: 400 years old

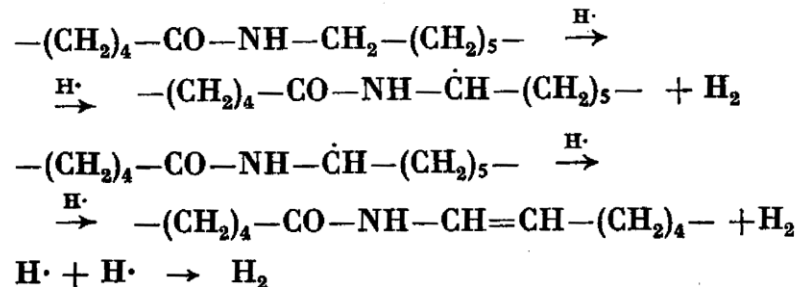
# Polyamid

Fotolytické reakce mají radikálový charakter, k oxidaci dochází i v inertní atmosféře.

UV fotolýza



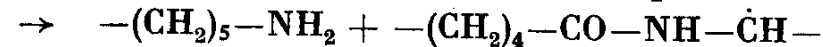
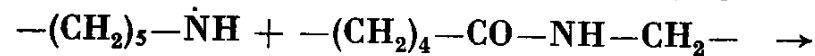
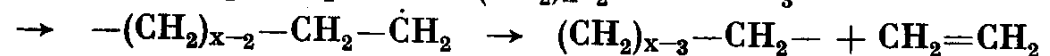
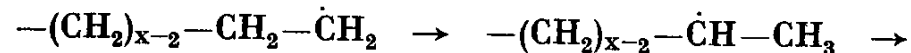
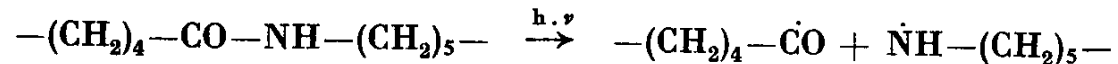
Atomární vodík se může přeměnit na vodík molekulární rekombinací nebo dehydrogenací libovolných částí řetězce. Může též reagovat s polyamidovým řetězcem za vzniku nového makroradikálu nebo nenasycené sloučeniny:





# Polyamid

## UV fotolýza

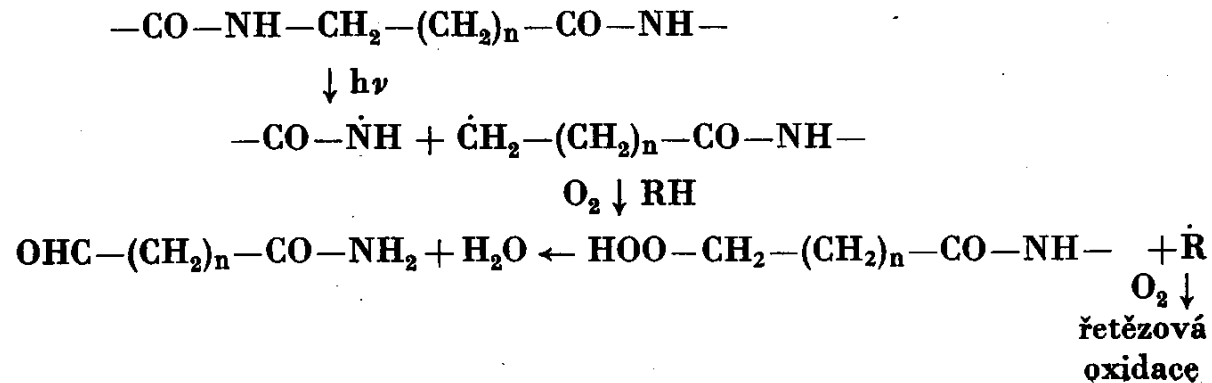


## UV fotooxidace

změna pevnosti, žloutnutí, zesíťování polymeru

K oxidaci dochází na methylenové skupině sousedící s dusíkem amidové vazby

# Polyamid

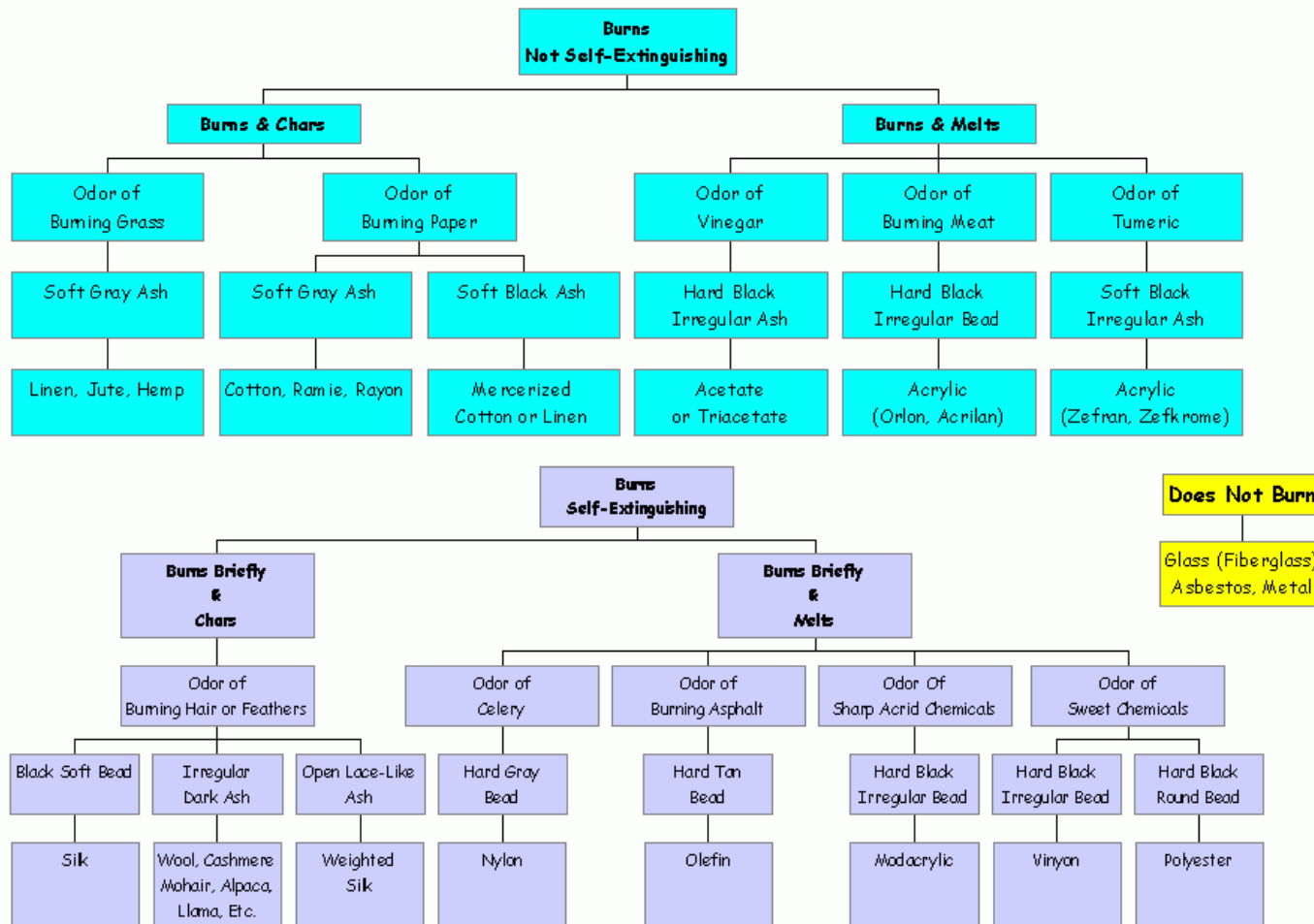


Polyester: štěpení vazeb O-C

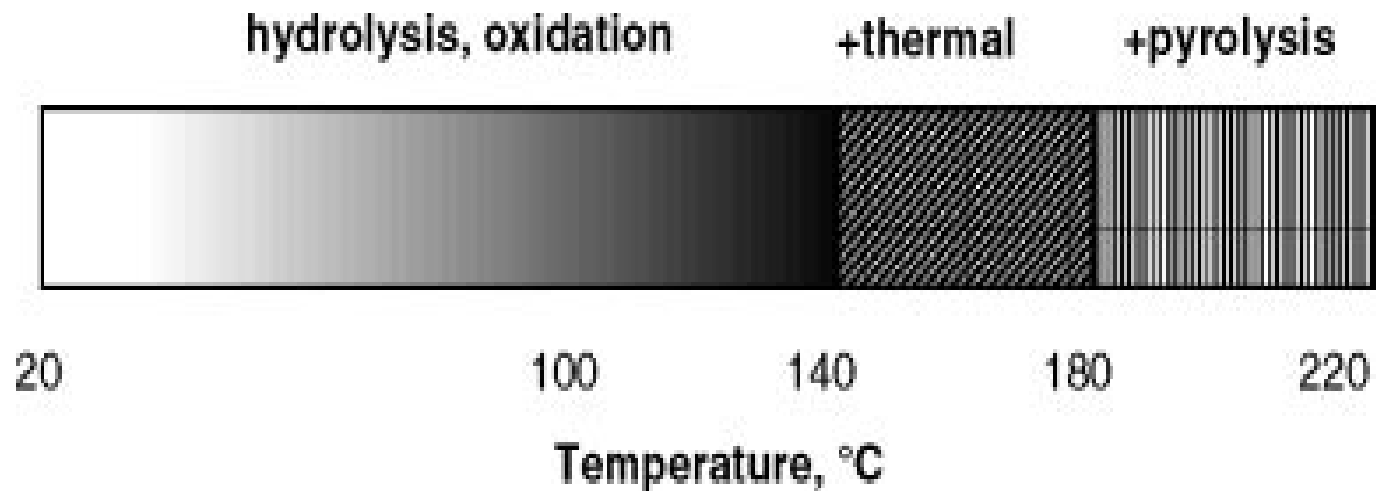
Polyakrylonitril: vysoká odolnost

# Tepelná degradace

**FIBER BURN CHART**



# Tepelná degradace



Mechanismus tepelné degradace na vzduchu je funkcí teploty. Ve vakuu a teploty pod 140°C převládá hydrolýza.

# Termická degradace celulózy

Do 100 °C odolává, od 120 °C se začíná rozkládat, 150 °C vzniká pyrocelulóza a od 240 °C plynné zplodiny hoření.

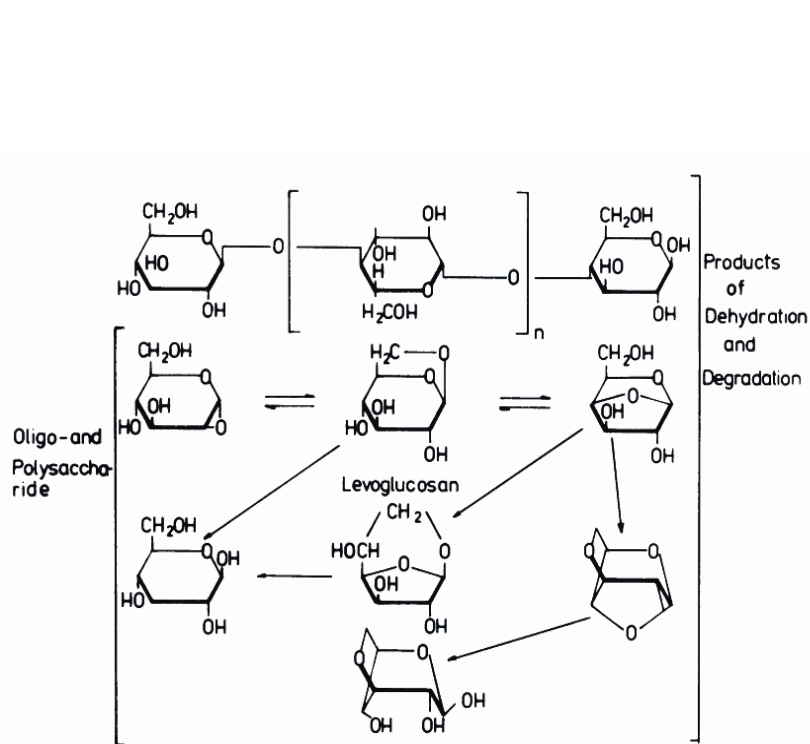
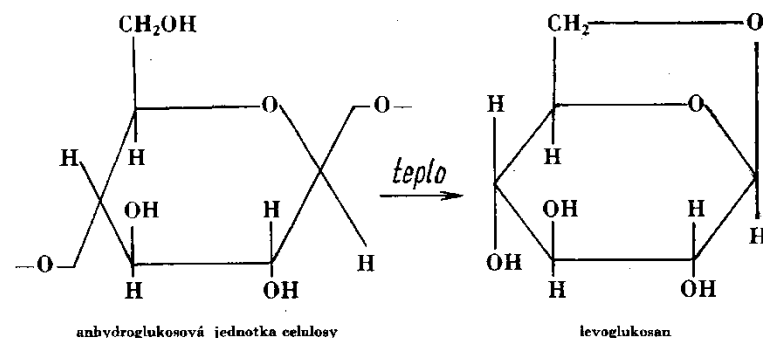
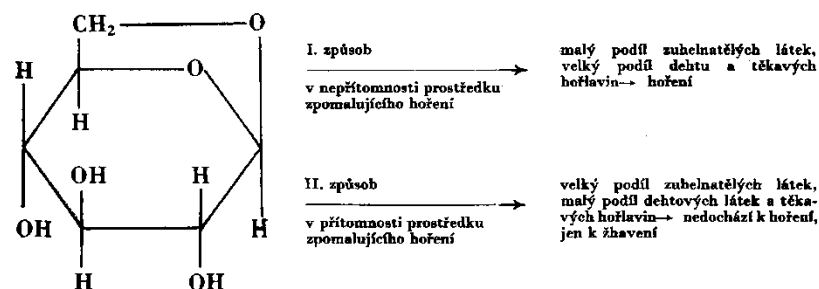


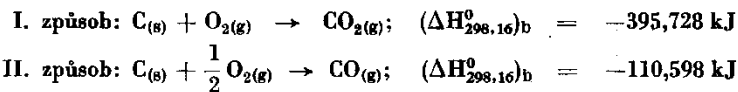
Fig. 1 Scheme of thermal degradation of cellulose.

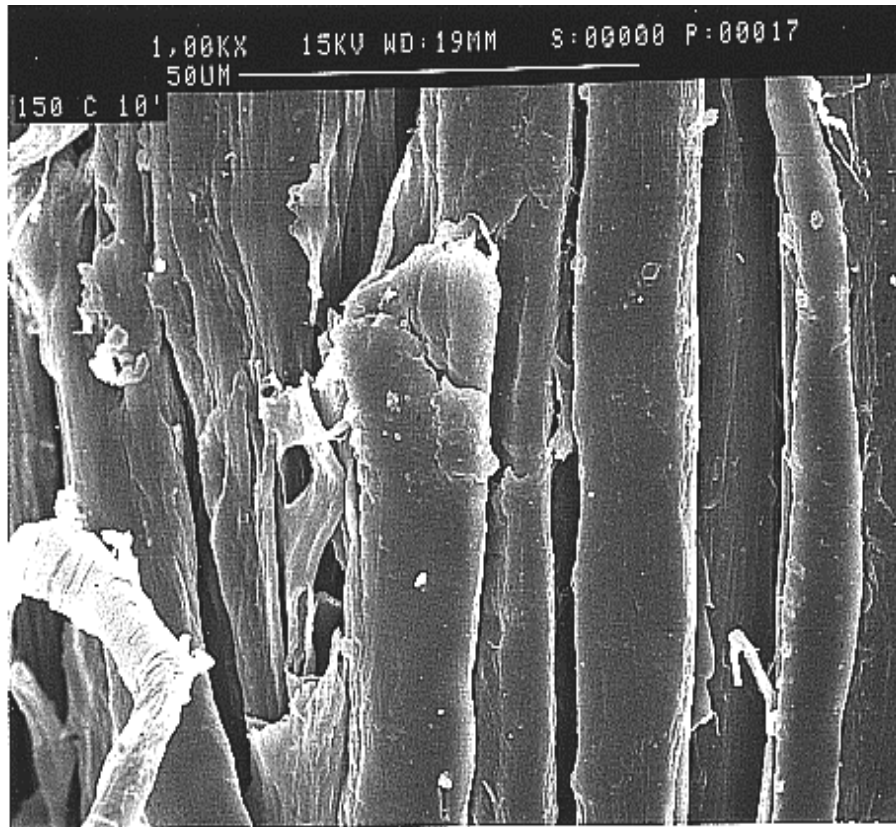


## II. stadium — degradace levoglucosanu

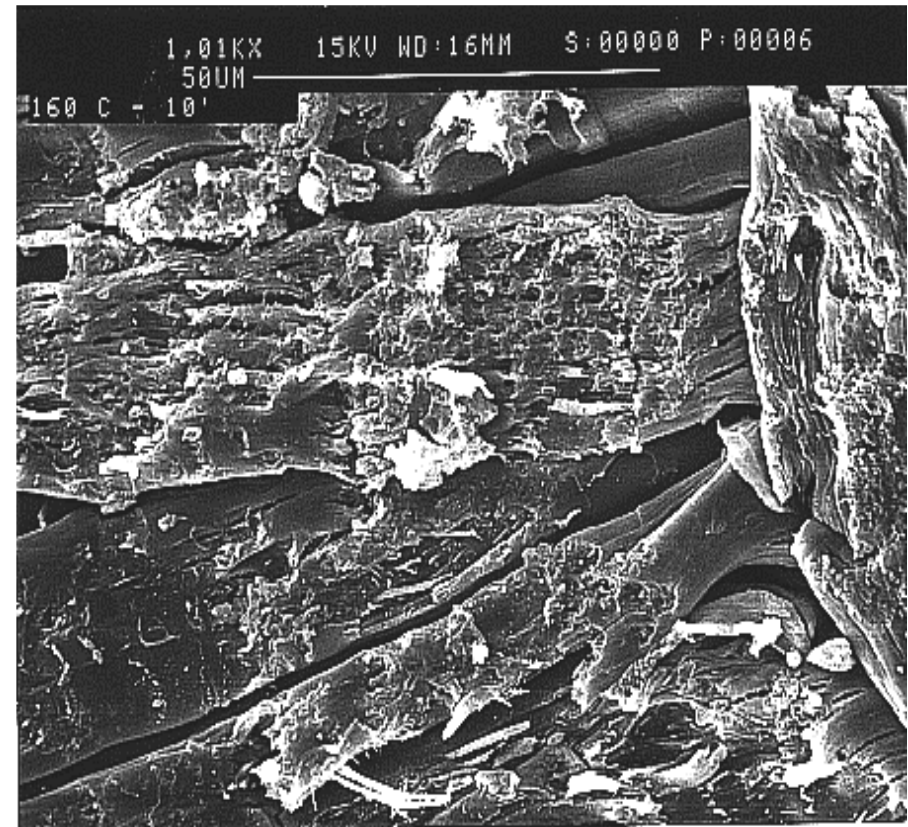


Tepelnou bilanci pomocí slučovacího tepla lze znázornit známými rovnicemi:





SEM Inu po působení teploty 150°C  
po 10 min



SEM Inu po působení teploty  
160°C po 10 min (eroze povrchu  
vláken).



# Termická degradace vlny a hedvábí

## Vlna

nad 100 °C ztráta pevnosti, 115 °C ztráta chemicky vázané vody, nad 120 °C se uvolňuje NH<sub>3</sub> a H<sub>2</sub>S a vlna hnědne.

vlhký horký vzduch = hydrolýza

## Hedvábí

do 120 °C je vliv tepla zanedbatelný, nad touto teplotou hedvábí hnědne. Zatěžkávané hedvábí nehoří, pouze žhne.

# Tepelná degradace polyamidu

depolymerace, reakce koncových skupin, dodatečná kondenzace, štěpení řetězce, sekundární reakce produktů štěpení (hydrolýza amidové vazby).

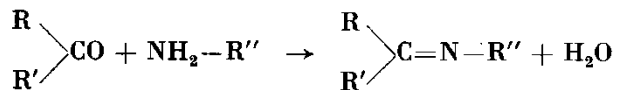
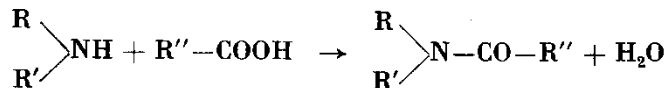
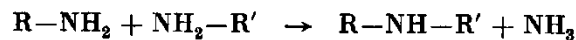
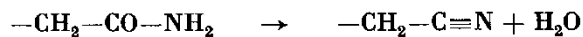
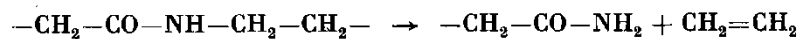
## ***Za nepřístupu vzduchu***

uvolňování plynných zplodin ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ), při vyšších teplotách zesíťování.

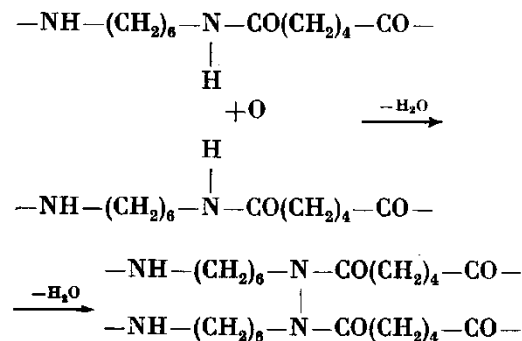
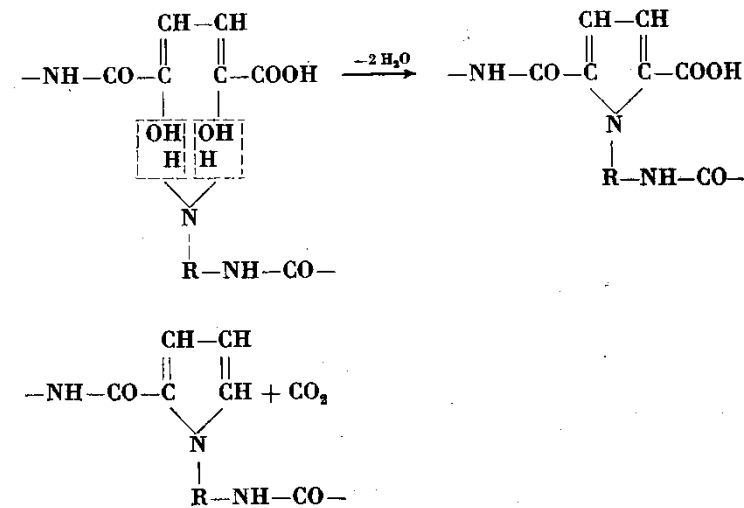
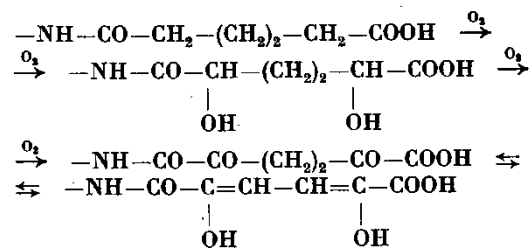
## ***Za přístupu vzduchu***

nad  $120\text{ }^\circ\text{C}$  žloutne, později hnědne (vznik pyrrolových sloučenin).

# anaerob

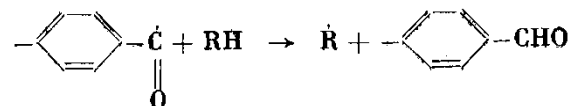
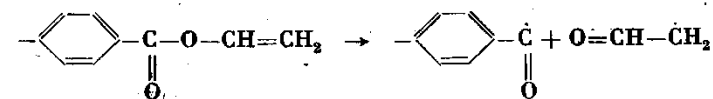
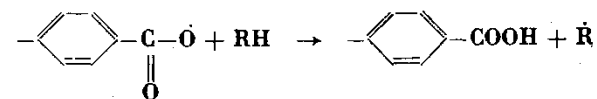
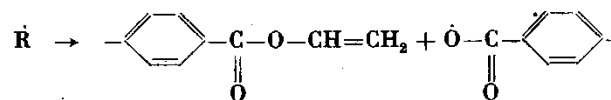
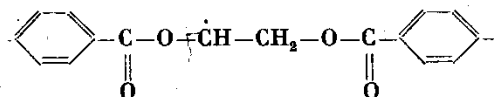
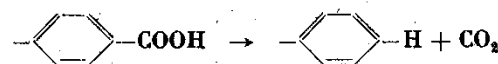
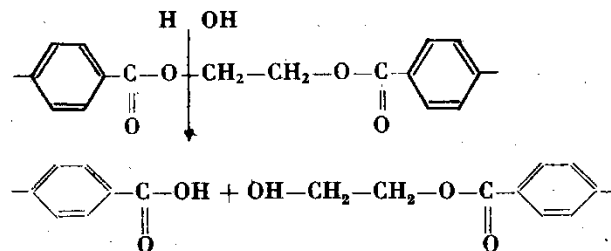
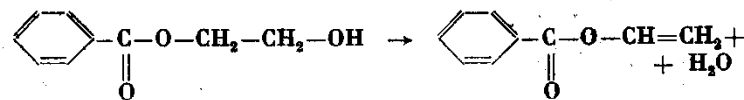


# aerob



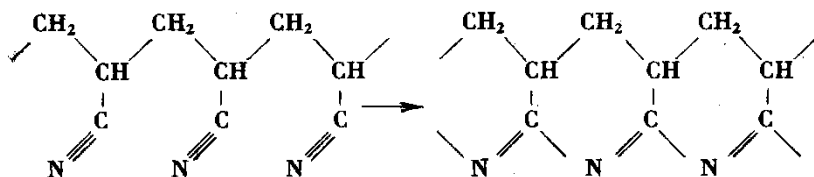
# Polyester

vznik plyných zplodin

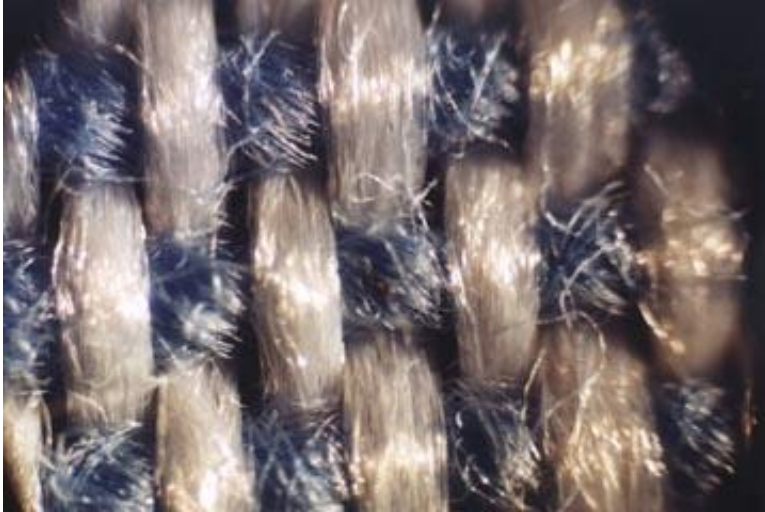


# Polyakrylonitril

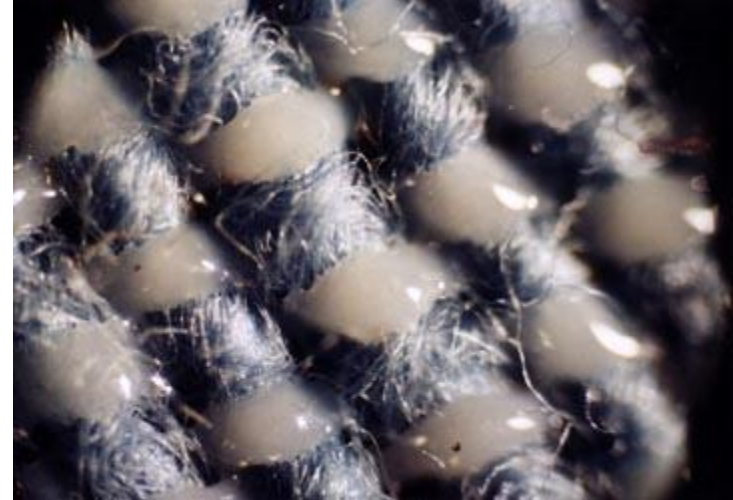
nad 200 °C žloutnutí



# Tepelná degradace polyesteru



Před působením vyšší teploty.  
Bílý = polyester  
Modrá = bavlna

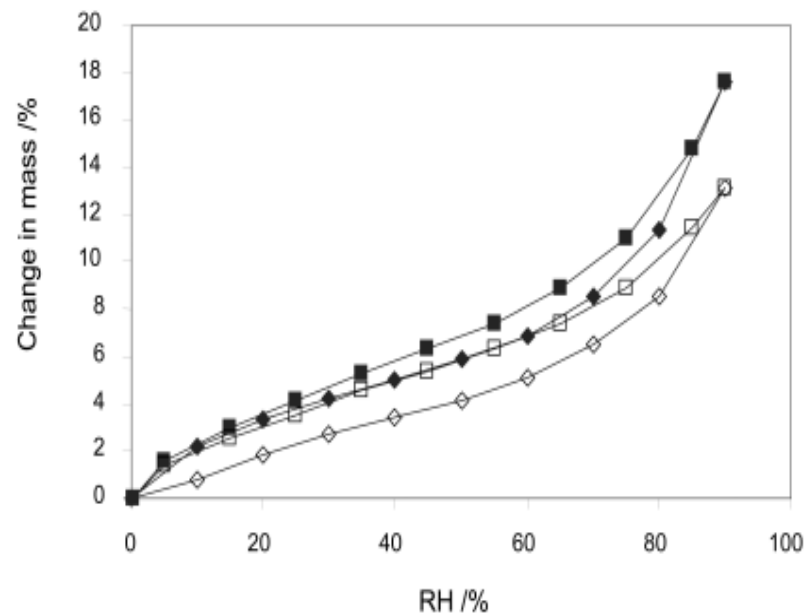


Po působení vyšší teploty.  
Bílý = polyester, roztavený  
Modrá = bavlna, neporušena



# Vlhkost

Vyšší vlhkost obvykle stimuluje činnost mikroorganismů.



Izotermy absorpce-desorpce vlhkosti pro lněnou niť moderní (černá) a ze 16. století (bílá). Kosočtverce reprezentují absorpci (spodní křivka z každé dvojice), čtverečky reprezentují desorpci (horní křivky).

Tabulka 4.  
Obsah vlhkosti vláken při teplotě 23,9 °C a relativní vlhkosti 65 %

Vláknno	%	Vláknno	%
vlna	16	polyamid 6,6	4
viskóзовé hedvábí	13	polyakrylonitril	1,5
přírodní hedvábí		polyurethan	1,3
a mercerovaná bavlna	11	polyester	0,4
bavlna a len	8	polytetrafluorethylen	0,0
acetátové hedvábí	6		

# Chemická degradace

Hydrolýza

Voda  
Kyseliny  
Báze  
Enzymy

Oxidace  
Redukce

Těžké kovy

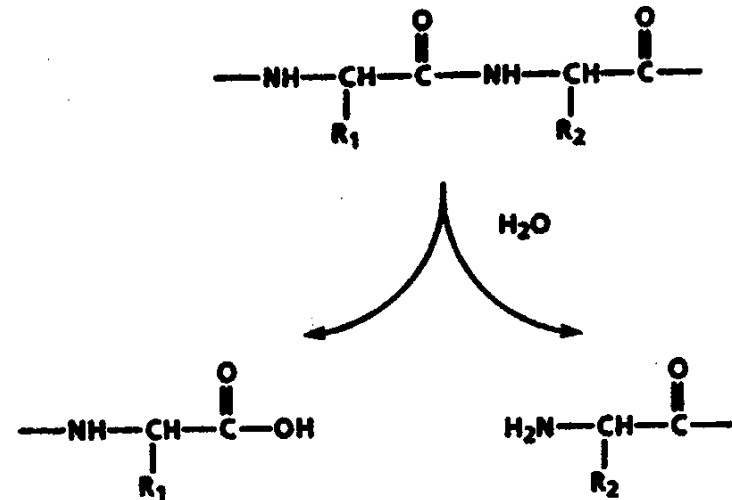


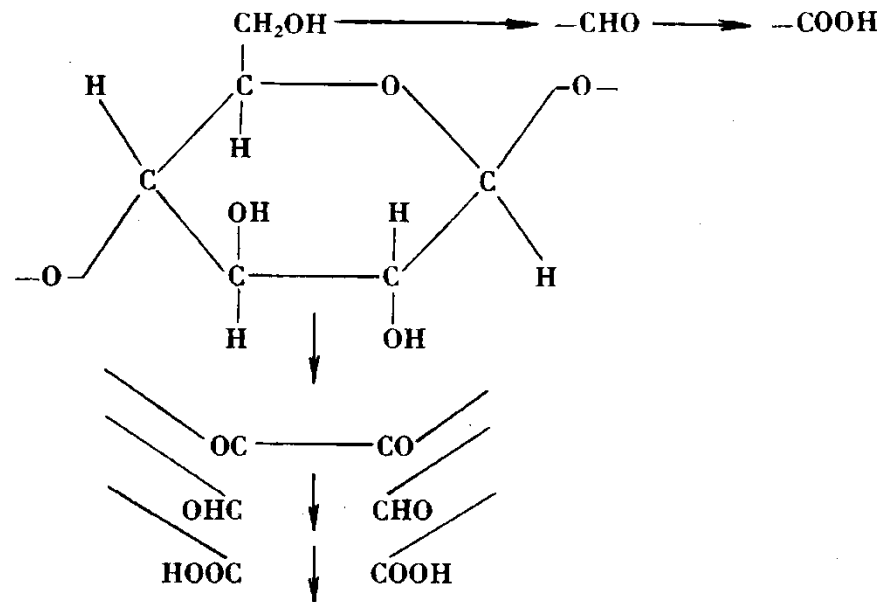
Fig. 13. Hydrolysis of the peptide backbone.

# Celulóza

Citlivá vůči kyselinám, snadno se hydrolyzují, zejm. za horka. Citlivější jsou vlákna s menším podílem krystalické složky.

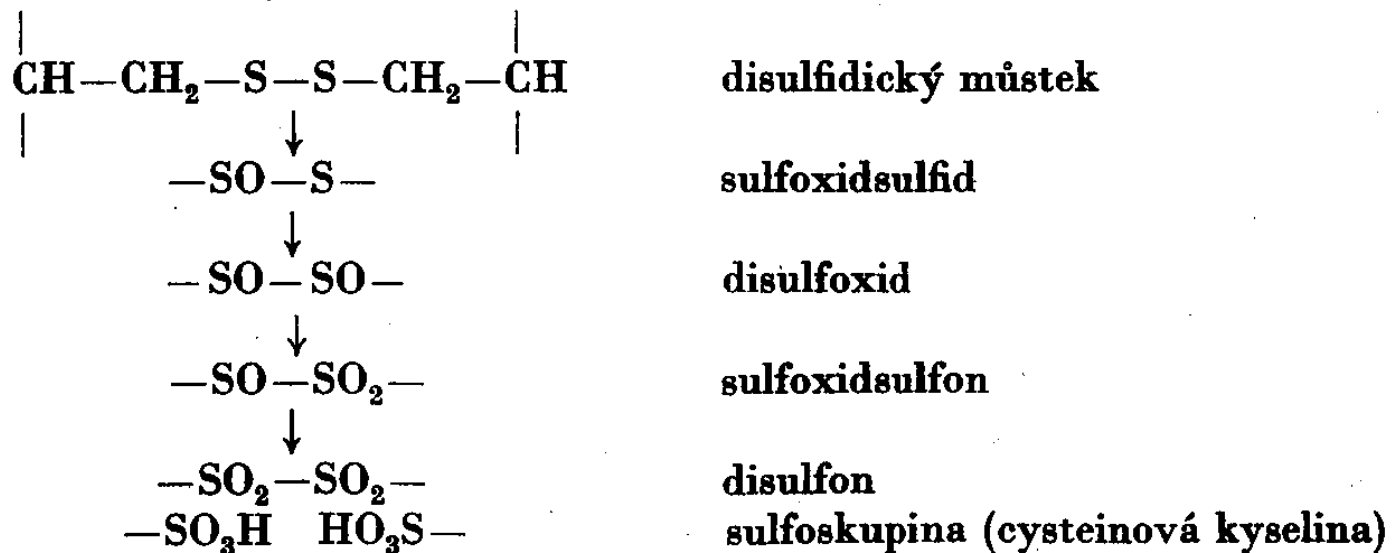
Odolávají působení alkálií X snadno se v alkalickém prostředí oxidují.

Oxidační činidla vlákna bělí i poškozují

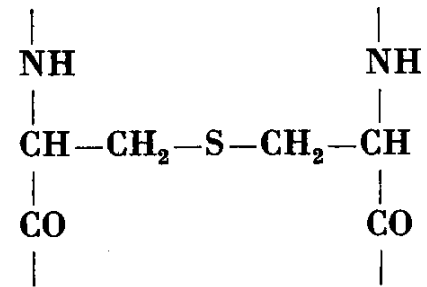


# Vlna

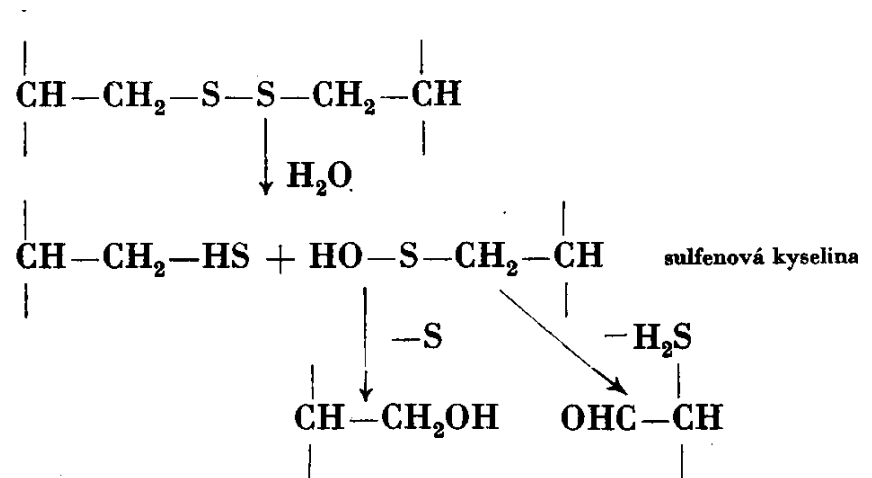
Oxidace cysteinu a cystinu



Reakce s alkáliemi



Reakce s horkou vodou



# Vlna

Izoelektrický bod:                      pH = 4,9

## ***Kyseliny:***

Pouze koncentrované kyseliny, zředěné se vážou na bazické skupiny. S  $\text{HNO}_3$  poskytuje xanthoproteinovou reakci. Boční řetězce jsou stálé, s výjimkou Trp který se zcela rozkládá. Nejprve se štěpí amidické skupiny, pak následuje celková hydrolýza peptidického řetězce. To se projeví v mechanických vlastnostech vlákna. Citlivost vůči kyselé hydrolýze je zvýšena je-li cystein zoxidován na kyselinu cysteovou. Peptidová vazba sousedící s kyselinou cysteovou je na kyselou hydrolýzu velmi citlivá.

## ***Alkálie:***

rozkládají vlnu ve větší míře.



# Vlna

**Oxidační činidla** ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ )

oxidace disulfidických můstků, bělení vlny

**Soli těžkých kovů** (Cu, Fe, aj.)

silně adsorbovány

# Hedvábí

Hydrolýza peptidových vazeb, nejnižší v oblasti pH 4 až 8

## ***Kyseliny:***

Účinnější, napadají celý řetězec, hydrolýza je poměrně rychlá.

## ***Zásady:***

Zejména počátku napadají spíše konce řetězce. Odolnější než vlna, hydrolýza spíše za horka.

## ***Enzymy:***

ne, hlavní řetězce v hedvábí jsou příliš blízko sebe.

## ***Vroucí voda:***

rozklad fibroinu

# Hedvábí

***Oxidační činidla*** (KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):

velmi citlivé

***Roztoky solí těžkých kovů***

značná afinita, „zatěžkávání hedvábí“ pro zvýšení jeho hmotnosti po degumování (odklížení = zbavení sericinu)

# Syntetická vlákna

## Polyamid,

rozkládají se konc. kyselinami, zředěným odolávají; alkálie působí jen za horka

## Polyakrylonitril,

rozkládají se konc kyselinami; rozkládají se působením alkálií.

## Polyester

omezeně rozkládají se kyselinami; alkálie působí hlavně v koncentrovaném roztoku za horka

# Mechanické vlivy

## Hallstatt (Rakousko)

SEM obrázek vlákna s  
„kartáčovitými“ frakturami vláken ?  
ukazující na mechanický stres  
během nošení nebo sekundárního  
užití v dolech



# Mikrobiální degradace celulózy

Celulóza: enzymatická hydrolýza celulázami (bakterie, plísně)

## Plísně

Chaetomium,  
Myrothecium,  
Memnoniella,  
Stachybotrys,  
Verticillium,  
Alternaria,  
Trichoderma,  
Penicillium  
Aspergillus

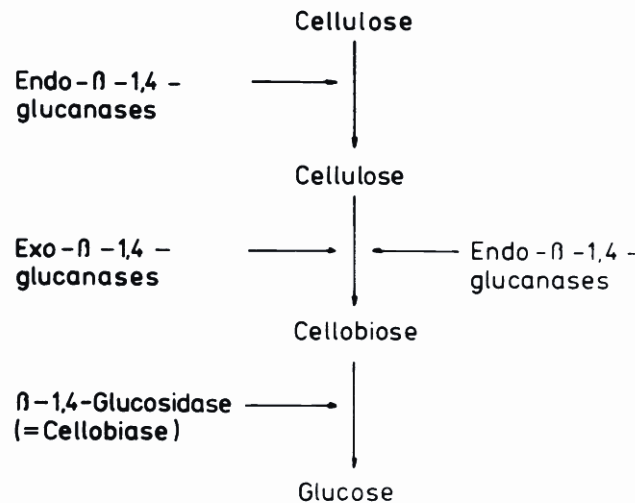


Fig. 3. Scheme of the enzymatic degradation of cellulose

## Bakterie

Cytophaga,  
Cellulomonas,  
Cellvibrio,  
Bacillus,  
Clostridium  
Sporocytophaga



# Mikrobiální degradace celulózy

Faktory:

pH prostředí

Vlhkost

Přístup kyslíku

Rozsah pH a jeho optimum pro růst mikroorganismů

Druh mikroorganismu	rozmezí pH	optimum pH
<i>Bacillus thermofibrincolus</i>	3,4–11,7	8,0–8,4
<i>Bacterium protozoides</i>	5,0– 9,2	7,5
<i>Cellulobacillus varsaviensis</i>	5,8– 8,2	7,5–7,7
<i>Cellulomonas biazotea</i>	5,2– 6,9	6,4
<i>Clostridium cellobioparus</i>	4,0– 8,0	5,5
<i>Cytophaga hutchinsonii</i>	6,5– 9,0	7,5
<i>Sorangium compositum</i>	4,5– 9,5	8,0–8,5
<i>Spirochaeta cytophaga</i>	1,5–12,5	7,0–7,6
<i>Sporocytophaga cytophaga</i>	2,5– 9,5	7,5
<i>Vibrio napi</i>	4,6– 7,6	7,6
<i>Vibrio prima</i>	4,6– 9,2	7,5–7,6
<i>Actinomyces sp.</i>	2,5– 9,5	7,7
<i>Mycococcus cytophaga</i>		7,0

Rozsah pH a jeho optimum pro rozmnožování plísní, odbourávajících celulosu

Druh mikroorganismu	rozmezí pH	optimum pH
<i>Aspergillus niger</i>	1,2	6,7–7,7
<i>Aspergillus flavipes</i>	2,5–9,0	6,5
<i>Aspergillus fumigatus</i>	3,0–8,0	5,6
<i>Sporotrichum carnis</i>	2,8–7,6	4,5
<i>Trichoderma koningi</i>	2,5–9,5	4,3
<i>Myrothecium varrucaria</i>	2,5–9,0	6,0
<i>Humicola grisea</i>	5,0–8,7	7,7
<i>Humicola sp.</i>	2,5–9,5	6,0
<i>Botryosporum sp.</i>	4,5–7,4	6,6–7,4
<i>Curvularia lunata</i>	2,5–9,0	7,0

Minimální relativní vlhkost vzduchu potřebná k růstu plísní

Druh mikroorganismu	relativní vlhkost v %	Druh mikroorganismu	relativní vlhkost v %
<i>Rhizopus nigricans</i>	93	<i>Aspergillus versicolor</i>	78
<i>Trichothecium roseum</i>	90	<i>Aspergillus candidus</i>	74
<i>Cladosporium herbarum</i>	88	<i>Aspergillus chevalieri</i>	72
<i>Penicillium rugulosum</i>	86	<i>Aspergillus repens</i>	71
<i>Aspergillus niger</i>	84	<i>Aspergillus ruber</i>	70
<i>Penicillium wortmanni</i>	81	<i>Aspergillus echinulatus</i>	63
<i>Penicillium fellutanum</i>	80		

# Mikrobiální degradace keratinu

Hydrolýza sirných můstků  $\Longrightarrow$  Hydrolýza peptidových vazeb

## Bakterie

### Bacillus

B. mesentericus

B. subtilis

B. cereus

B. mycoides)

### Pseudomonas

některé Actinomycety

Streptomyces fradiae

## Plísně

Microsporum,

Trichophyton,

Fusarium,

Rhizopus,

Chaetomium,

Aspergillus

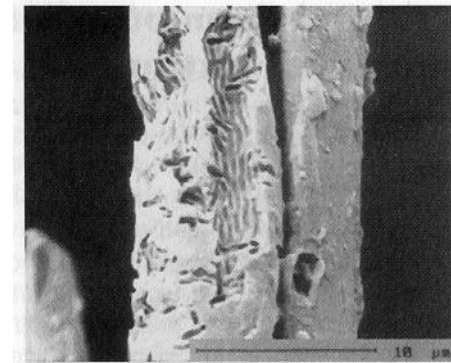
Penicillium.

Hmyz: mol šatní

Živočišné sekrety

# Mikrobiální degradace hedvábí

Poškození dvojitá vlákna hedvábí plísní,  
sericin původní gréže je zcela strávený



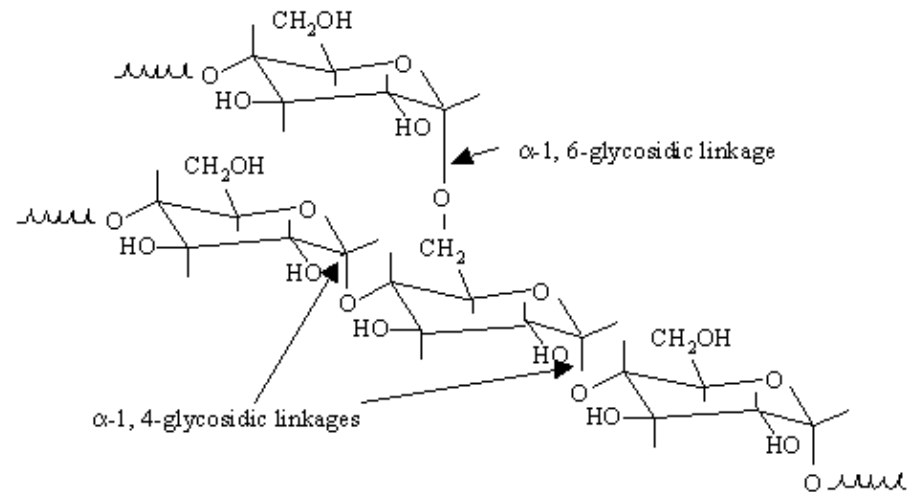
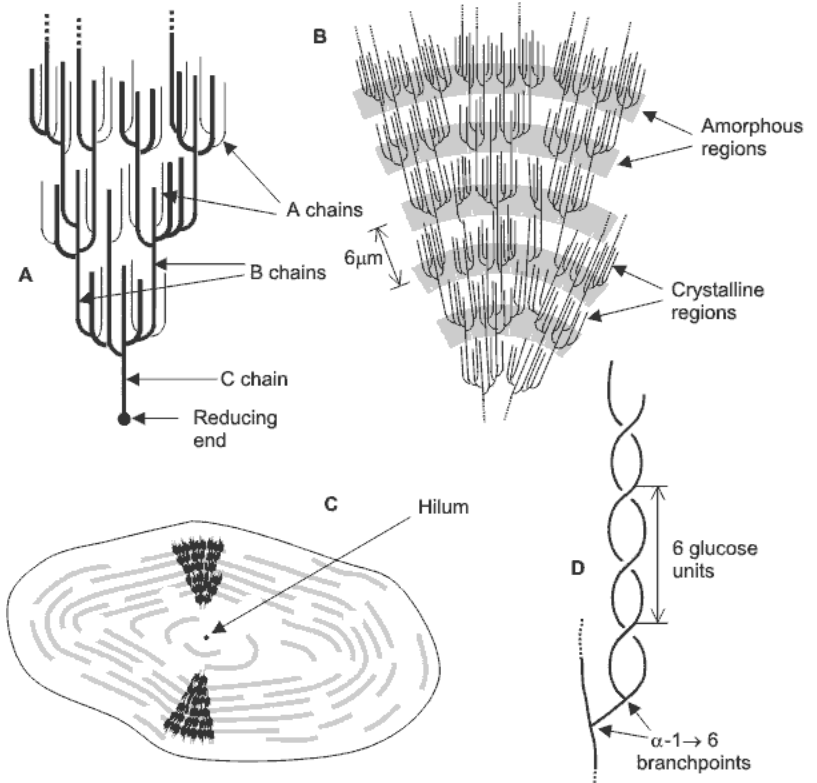
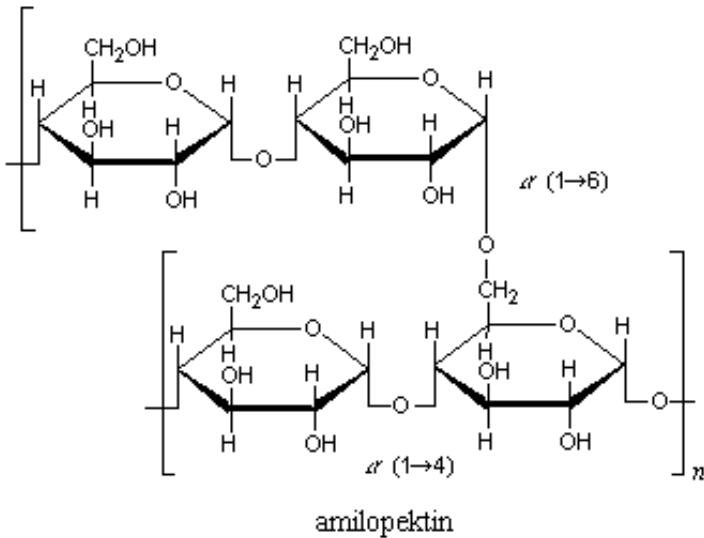
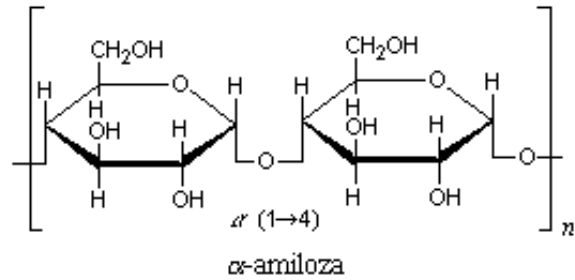
## Mikrobiální degradace umělých vláken

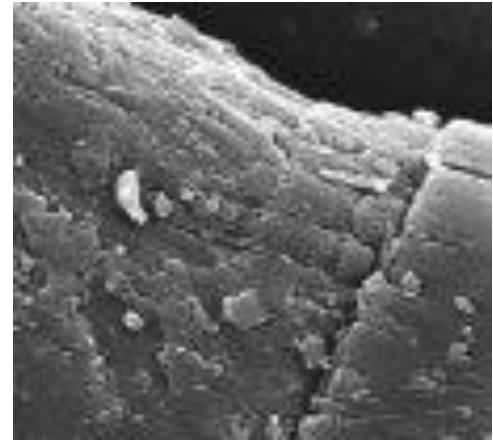
Umělá vlákna = velká odolnost vůči mikroorganismům

# Textilní materiály v archeologickém kontextu



# Škrob





# Mineralizace textilních vláken

Mineralizace vláken vysrážením měďnatých solí z korozních produktů ve struktuře vlákna.

Tyto soli mají biocidní účinky.

Pokud ionty katalyzují rozklad vlákna (celulóza), vznikají pseudomorfy.



Charakter krystalizace je ovlivněn pH a Eh = Pourbaixovy diagramy



# Pseudomorfy a otisky textilií

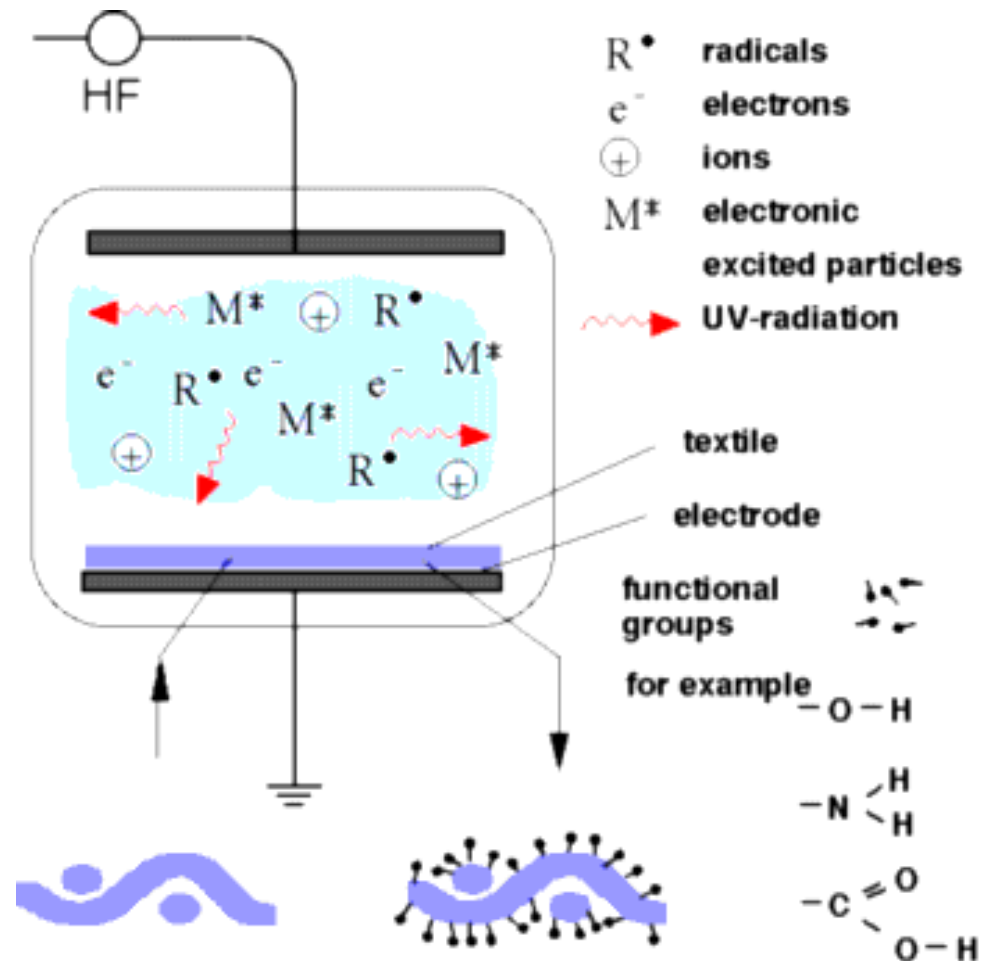
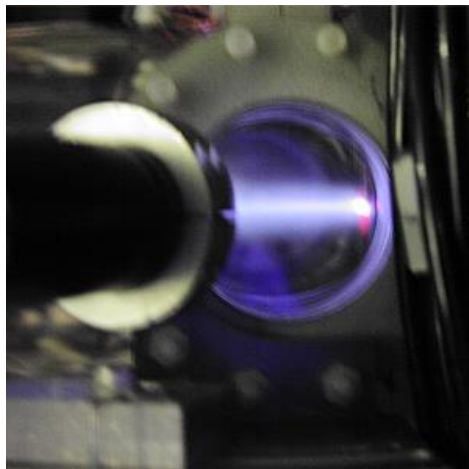
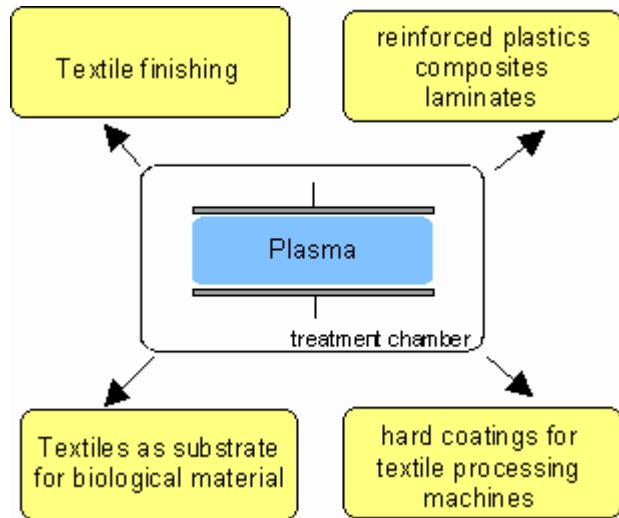
**Pseudomorfy** = negativní dutiny po vláknech v korozních produktech nebo ve vypáleném keramickém materiálu. V dutinách mohou být přítomny rozkladné produkty vláken.

**Otisky** = na keramice, v omítce

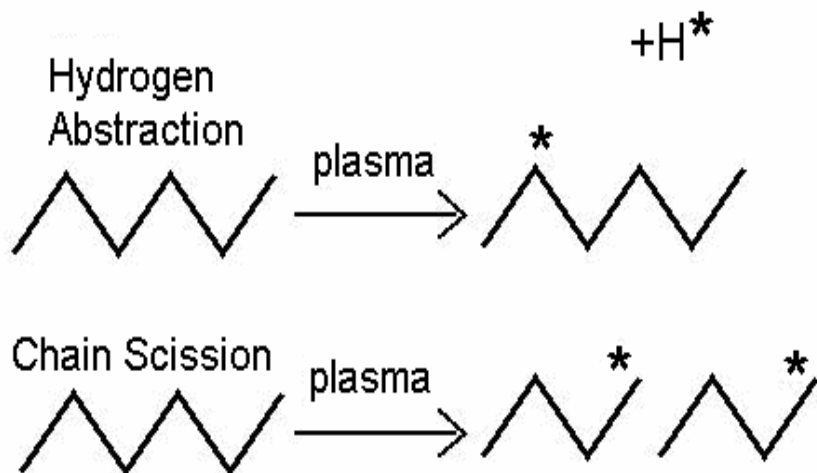


*Pseudomorf, Mikulčice  
(plátěná pochva meče)*

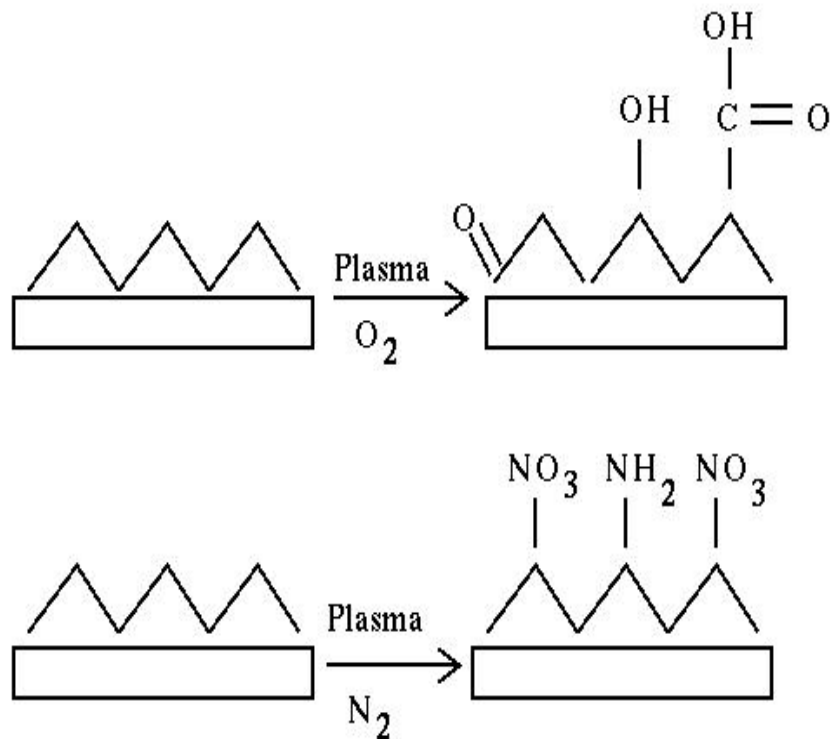
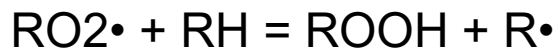
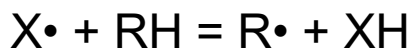
# Změny textilních materiálů působením plazmatu



# Umělá vlákna

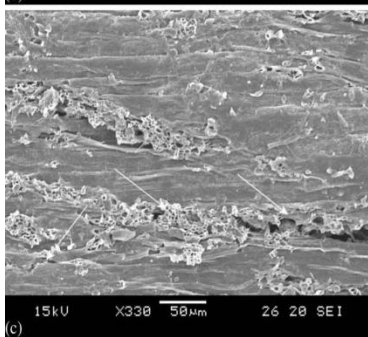
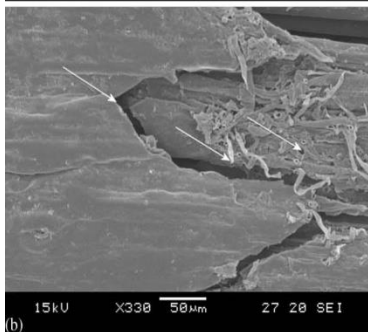
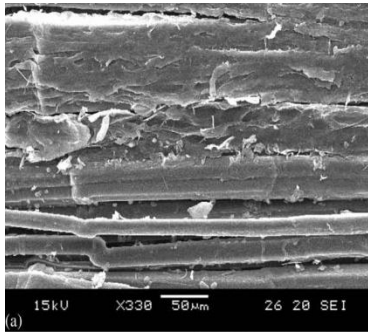


Tvorba volných radikálů působením plazmatu. Plazma může abstrahovat vodík z polymerového řetězce nebo tyto řetězce štěpit.

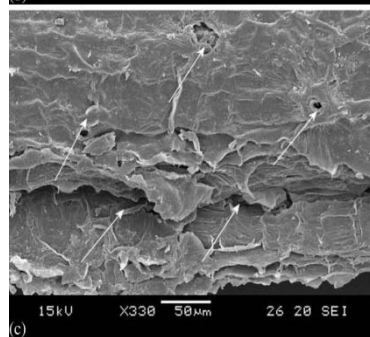
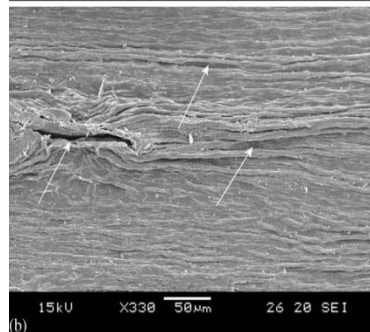
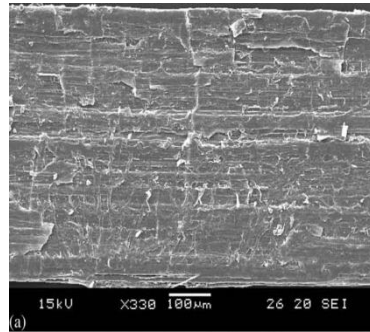


Aktivace povrchu substitucí vodíku v řetězci polymeru jinými skupinami:  
O, OH, COOH, NO<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, apod.

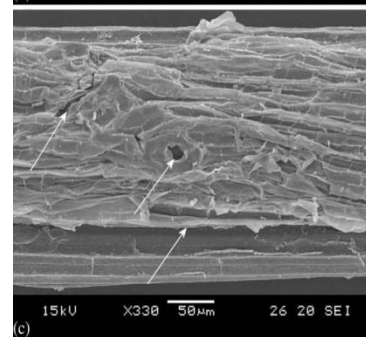
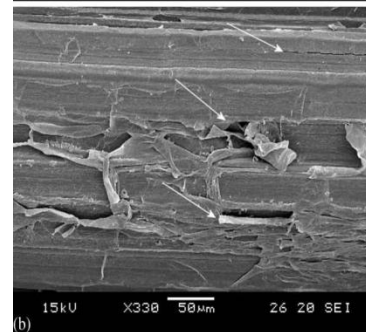
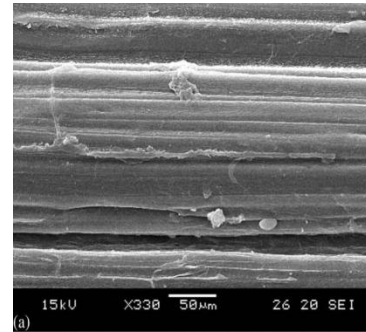
Morfologie povrchu lignocelulóзовých vláken po ošetření vzduchovým plazmatem za atmosferického tlaku: (a) 0 min, (b) 1 min a (c) 3 min. (SEM zvětšení 6330).



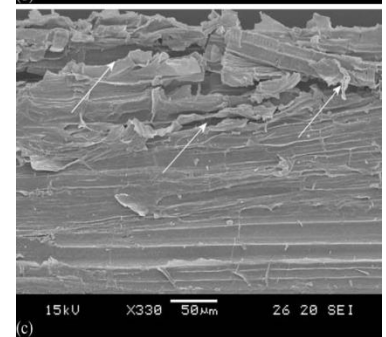
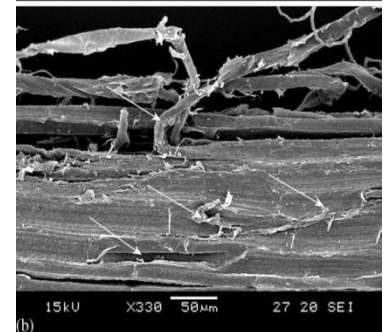
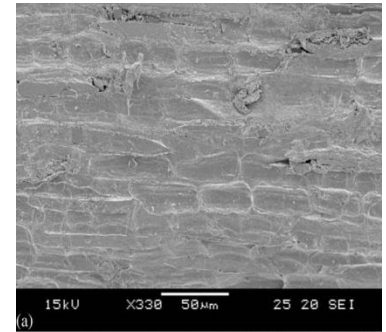
abaka



len

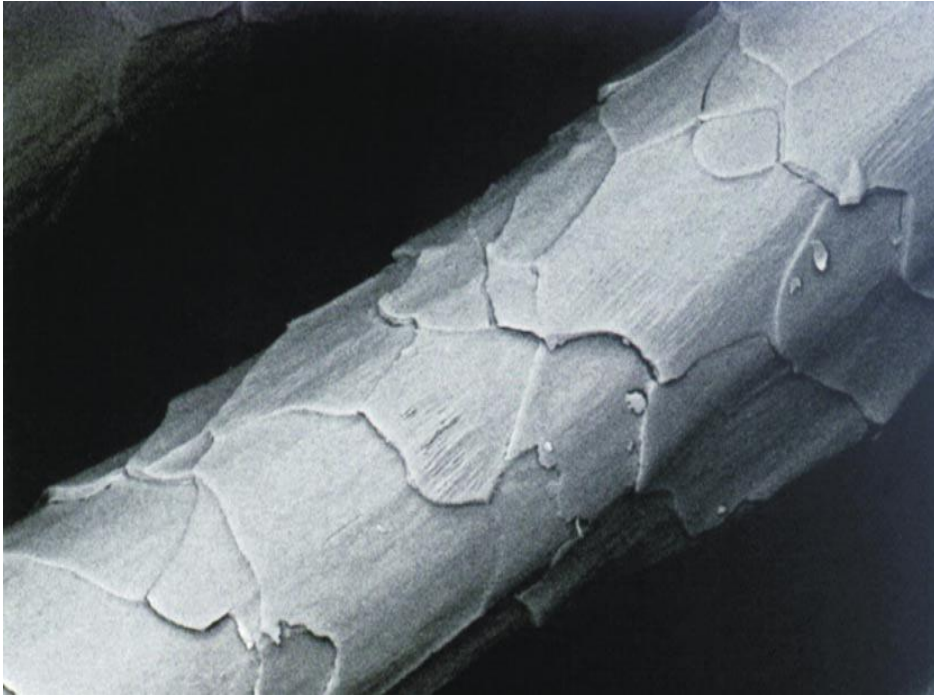


konopí

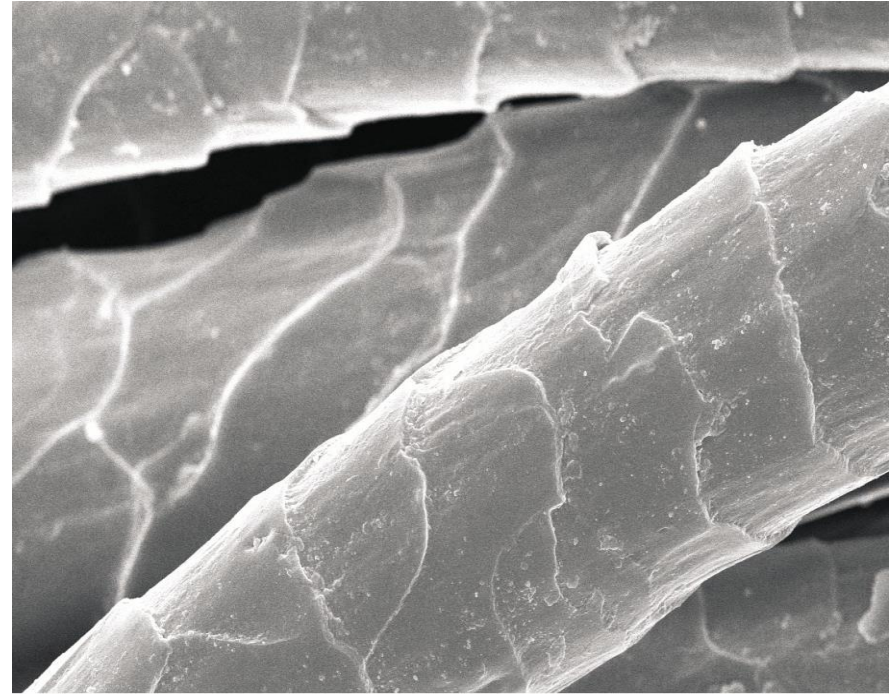


sisal

# Vlna



*SEM povrchu vlněného vlákna  
(zvětšení: ×2000).*



*SEM povrchu vlněného vlákna po  
ošetření plazmatem (zvětšení:  
×2000).*



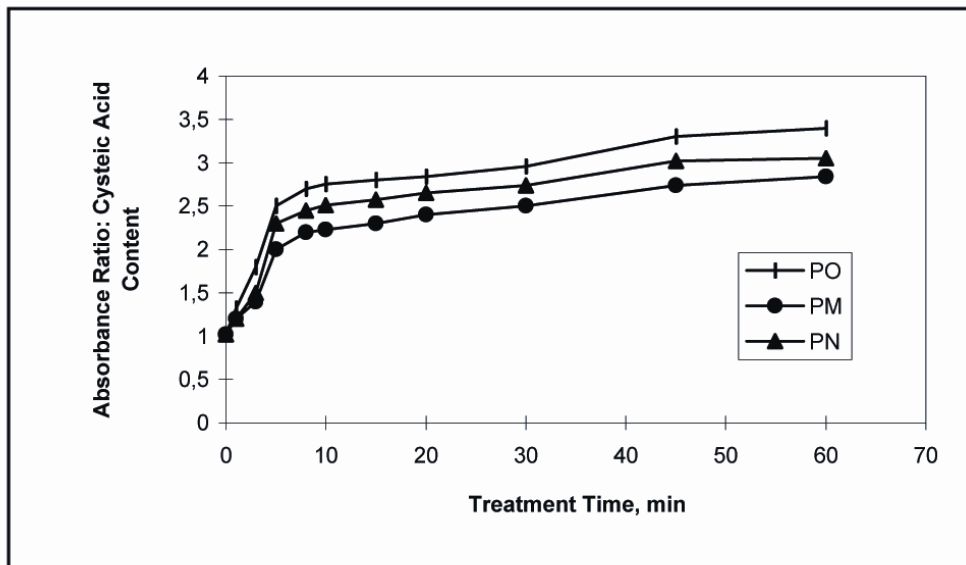


Figure 2. FTIR-ATR absorbance ratio of cysteic acid content as a function of treatment time

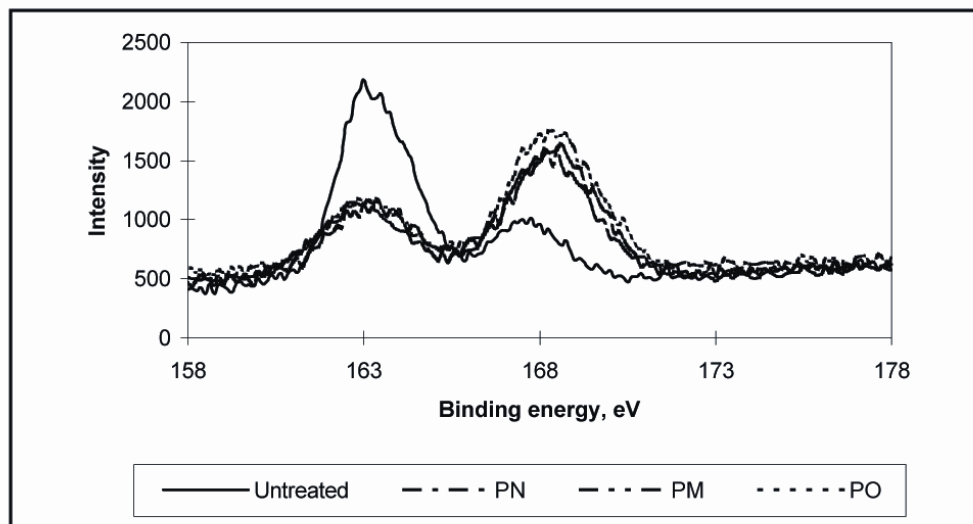


Figure 8. Sulphur peak ( $S_{2p}$ ) spectra of wool before and after treatment with LTP

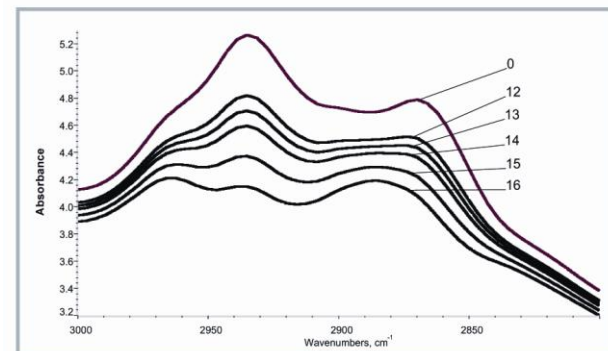


Figure 1. Fragments of transmission spectra of wool fibres in the  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  range of IR absorption by groups with the C-H oscillator; 0 - spectrum for wool not modified with plasma, 12, 13, 14, 15, 16 - IR spectra for wool samples treated with LTP, with an increasing value of the electric power of the plasma and constant time (Table 2).

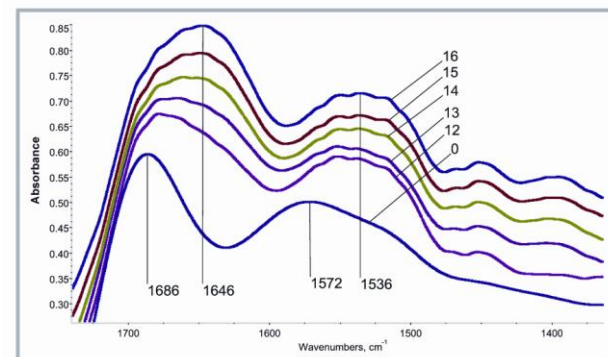


Figure 2. Fragments of transmission spectra of wool fibres in the  $1800\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  range of IR absorption by groups with the CO-NH- oscillator for the samples: 0, 12, 13, 14, 15 and 16.

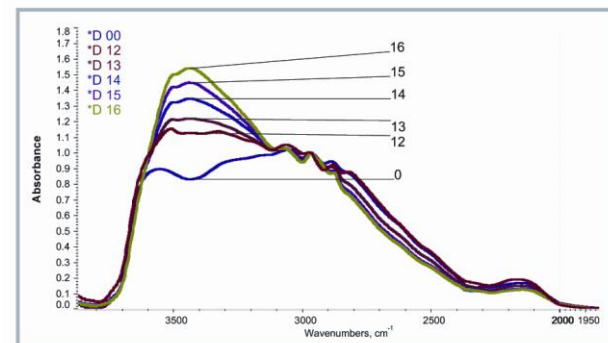


Figure 3. Fragments of transmission spectra of wool fibres in the  $3650\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$  range of IR absorption by groups with the O-H, N-H oscillator. Spectrum shapes change in relation to the intensity of plasma treatment (samples 0, 12, 13, 14, 15 and 16).

# VIna

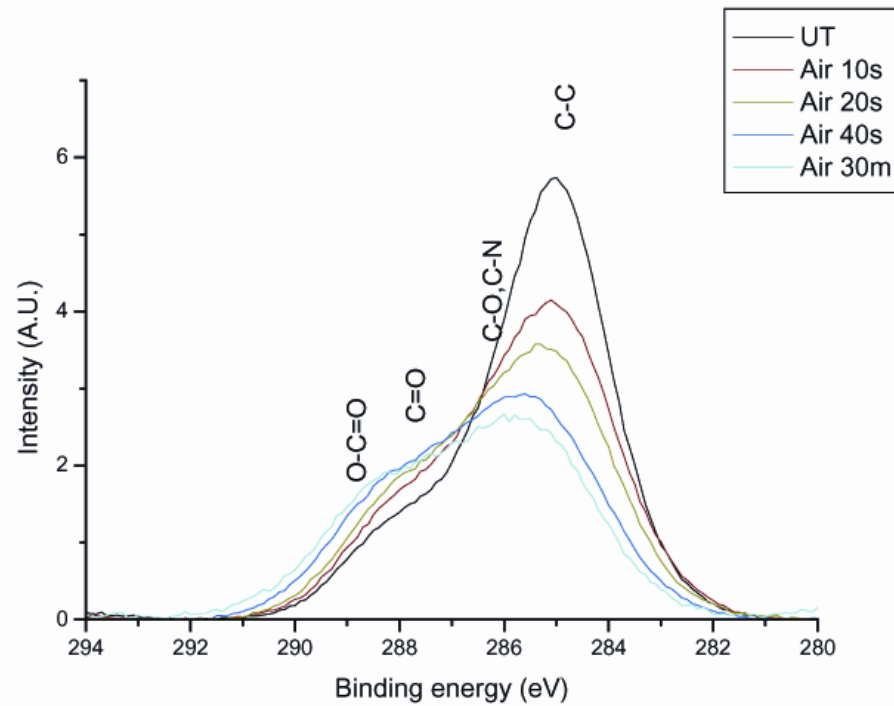
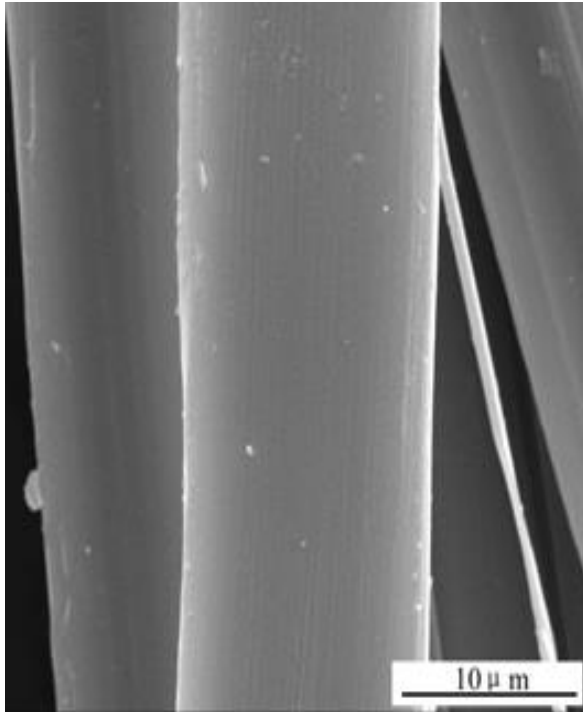


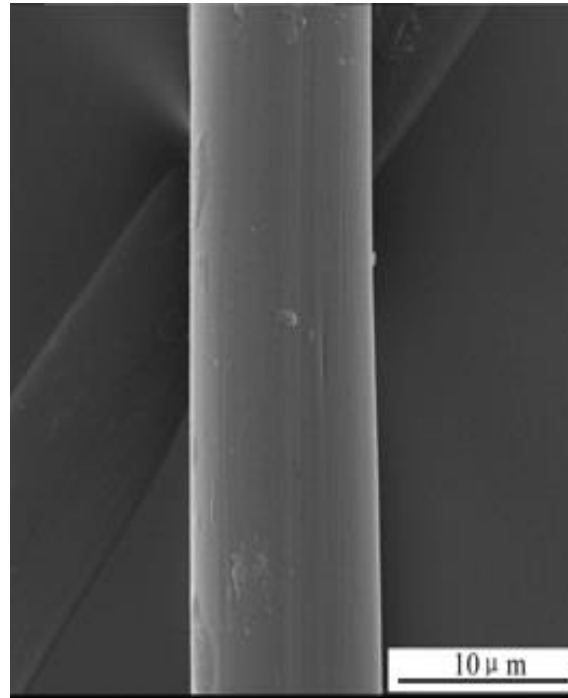
Figure 1.- XPS analysis of air plasma treated wool showing the increase in the surface carbon-oxygen functionalities as a function of the plasma treatment time.



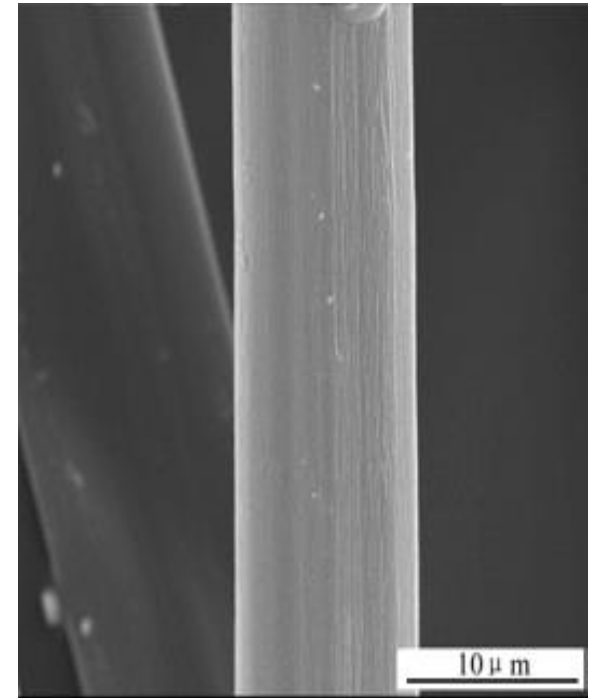
# Hedvábí



a



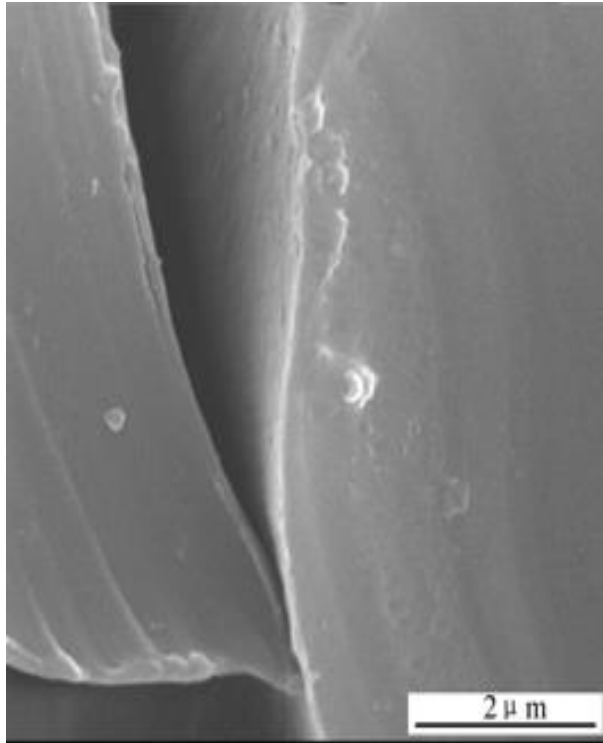
b



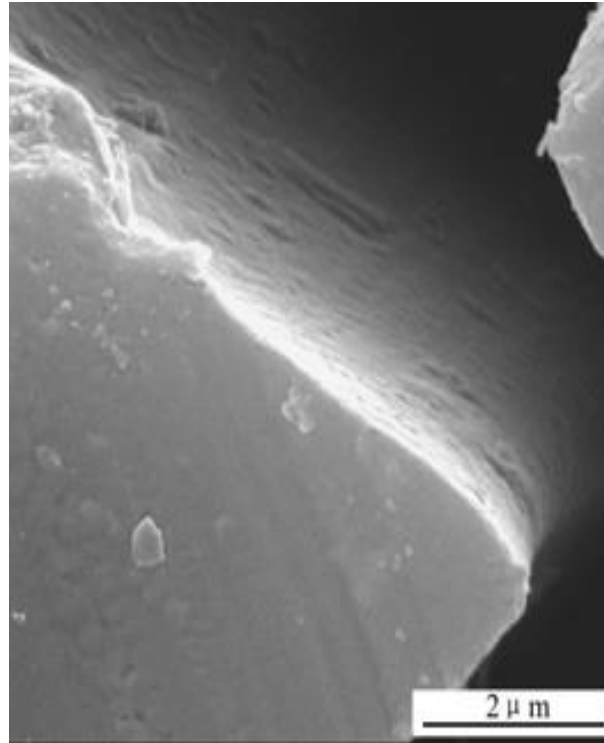
c

SEM degumovaného (bez sericinu) vlákna hedvábí *B. mori* po ošetření kyslíkovým plazmatem: (a) 0 min; (b) 1 min; (c) 5 min

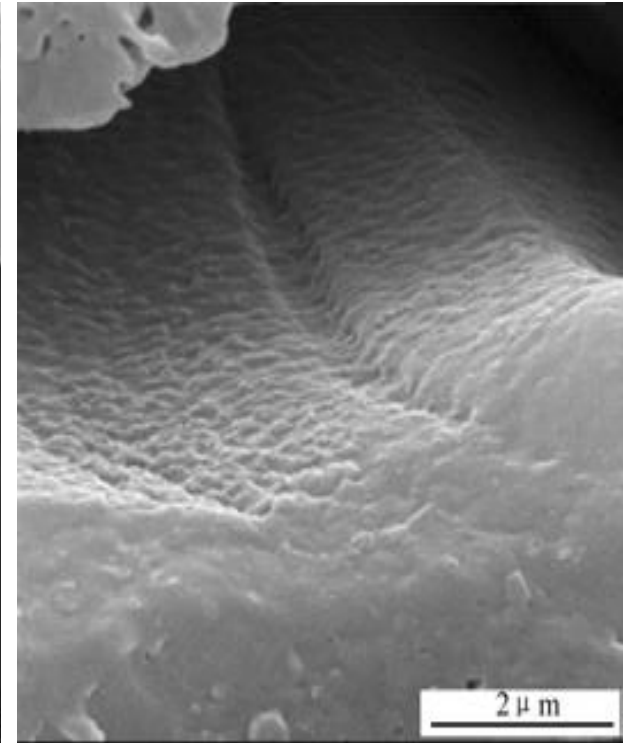
# Hedvábí



a



b



c

SEM řezu degumovaného (bez sericinu) vlákna hedvábí *B. mori* po ošetření kyslíkovým plazmatem: (a) 0 min; (b) 5 min; (c) 15 min

„Naleptání“ povrchu

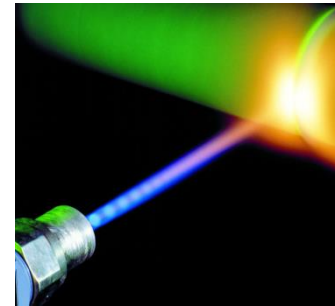
# Změny textilních materiálů působením laseru

UV (Nd:YAG, excimer)

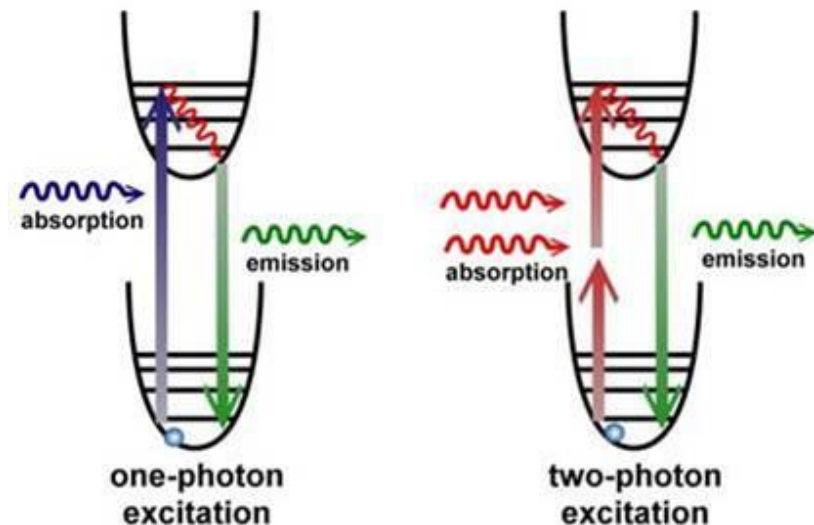
IR (Nd:YAG)

Energie fotonu ( $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$ ) = 1,2 eV

Energie fotonu ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) = 5,0 eV



Typ kovalentní vazby	Vazebná energie (eV)
C-C	3,6
C-O	3,7
C-H	4,3
O-H	4,8
C=C	6,4



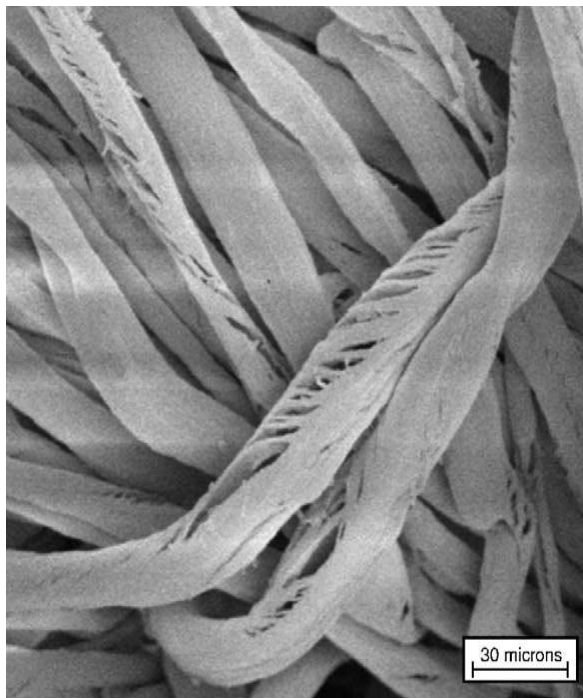
# Působení laseru na textilie na bázi celulózy



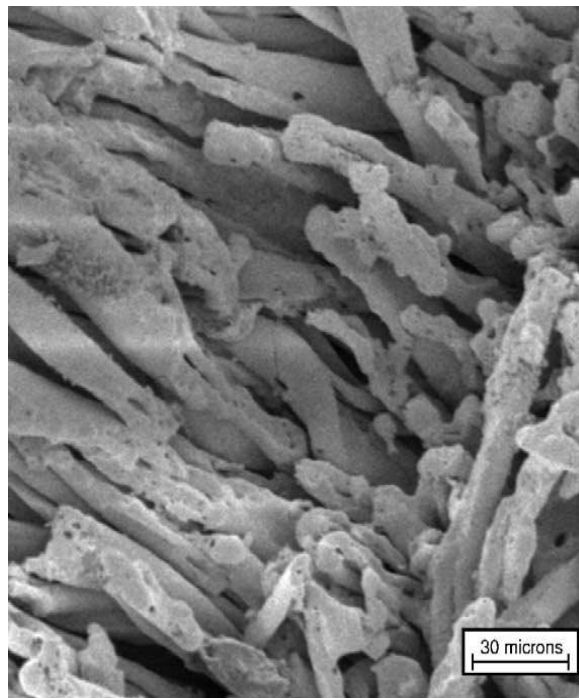
Horní řada (zleva doprava): 10 pulsů o 1400 mJ/cm<sup>2</sup>, 50 pulsů o 1400 mJ/cm<sup>2</sup>, 200 pulsů o 1400 mJ/cm<sup>2</sup>, 500 pulsů o 1400 mJ/cm<sup>2</sup>.

Střední řada (zleva doprava): 10 pulsů o 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, 50 pulsů o 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, 200 pulsů o 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, 500 pulsů o 1000 mJ/cm<sup>2</sup>.

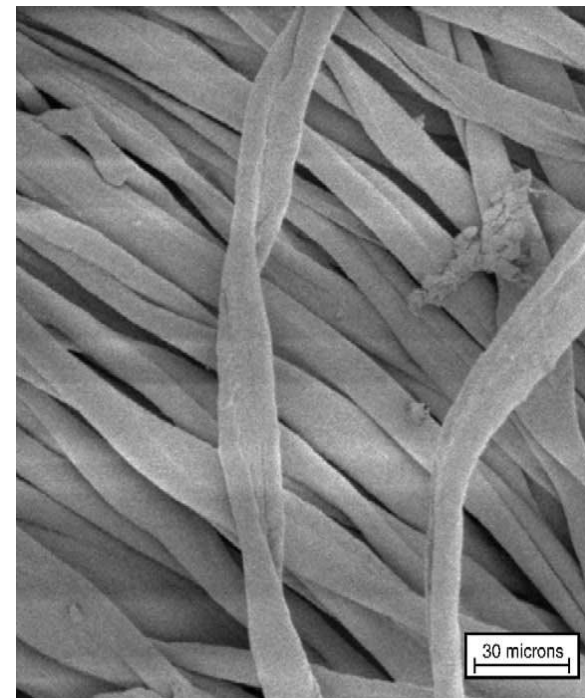
Dolní řádek (zleva doprava): 2000 pulsů o 80 mJ/cm<sup>2</sup>; 3000 pulsů o 80 mJ/cm<sup>2</sup>, 4000 pulsů o 80 mJ/cm<sup>2</sup>, 5000 pulsů o 80 mJ/cm<sup>2</sup>.



Bavlněná vlákna po 3 pulsech o 1400 mJ/cm<sup>2</sup>.

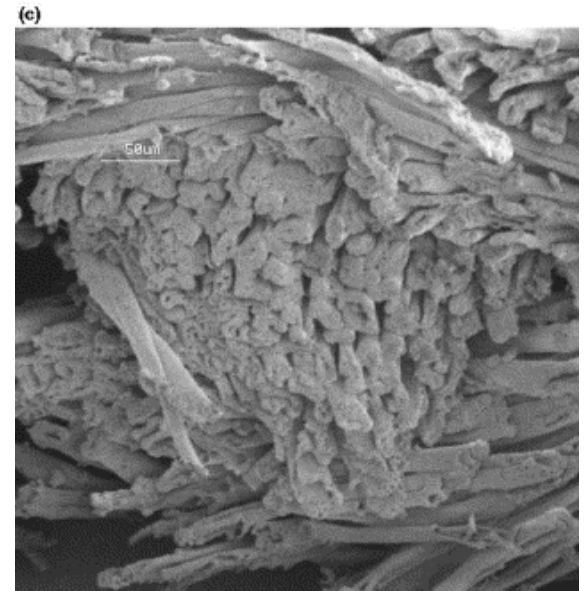
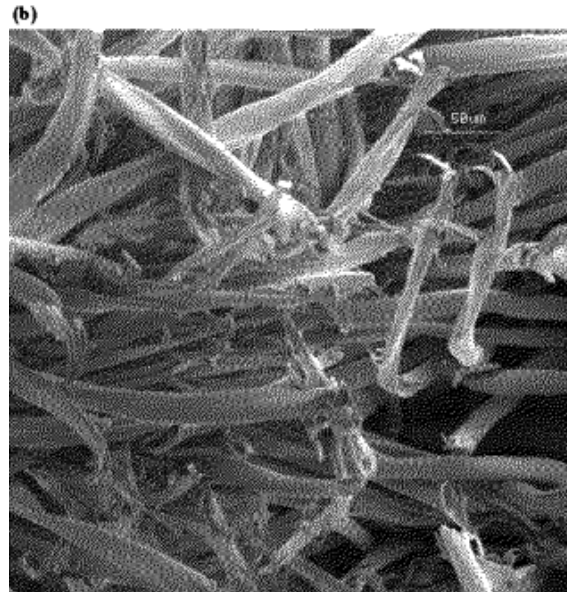
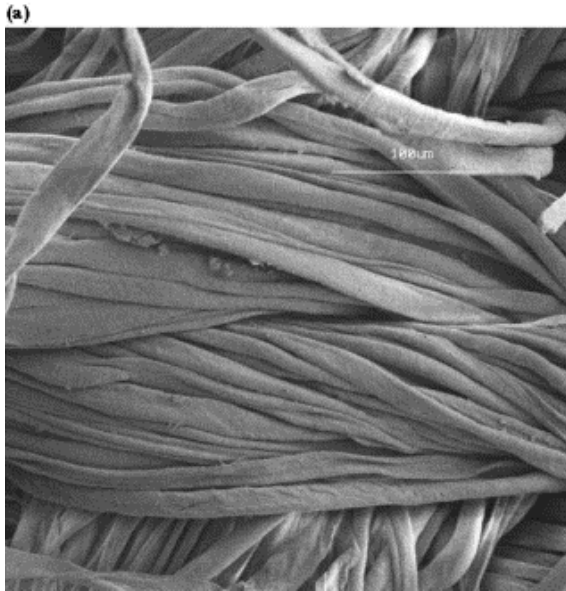


Bavlněná vlákna po 200 pulsech o 320 mJ/cm<sup>2</sup>.



Bavlněná vlákna po 500 pulsech o 40 mJ/cm<sup>2</sup>.

**Excimer KrF 248 nm**



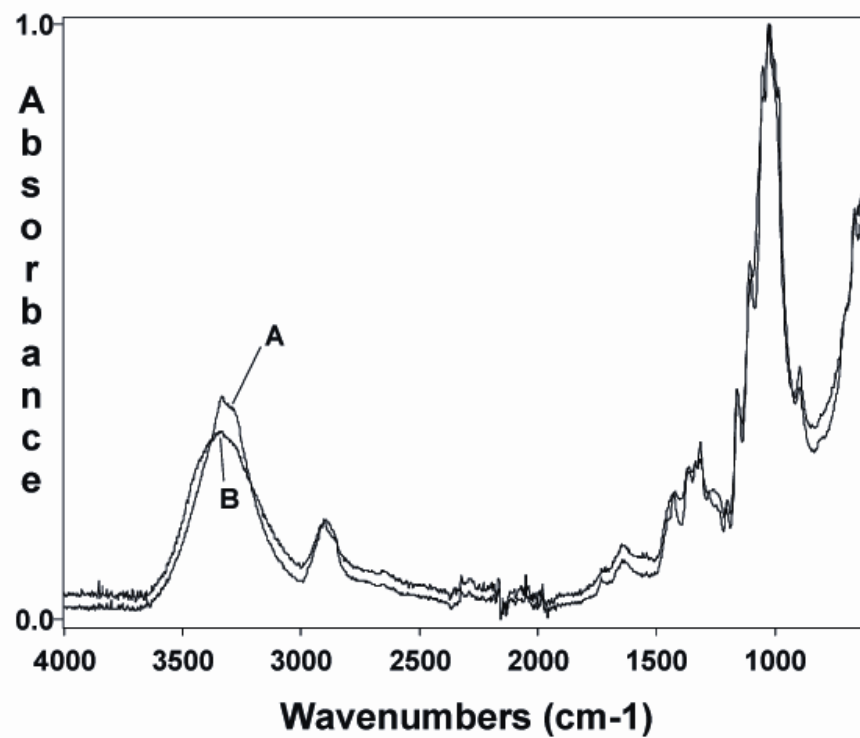
Mikrosnímek (elektronový mikroskop) povrchu bílé bavlny:

- a) před ozáření;
- b) po 100 pulzech, 1064 nm, 3.7 J/cm<sup>2</sup>;
- c) po 100 pulzech, 266 nm, 0.5 J/cm<sup>2</sup>.



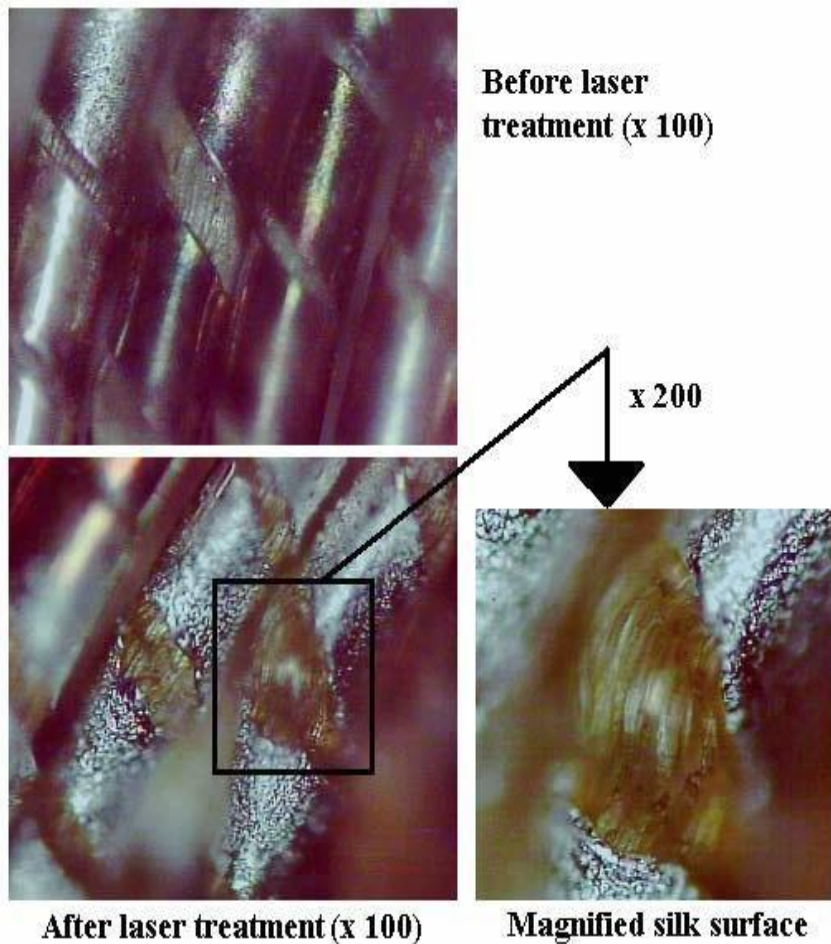


SEM laserem (CO<sub>2</sub>) ozářeného Inu

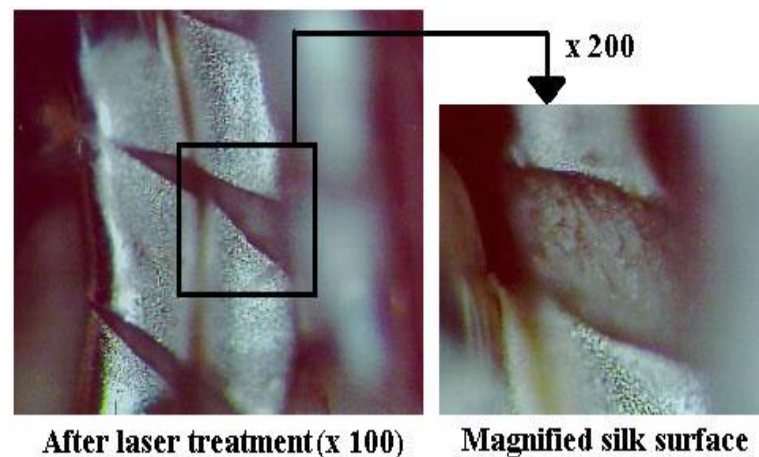


FTIR-ATR spectra Inu:  
A) původní, B) po ozáření CO<sub>2</sub> laserem

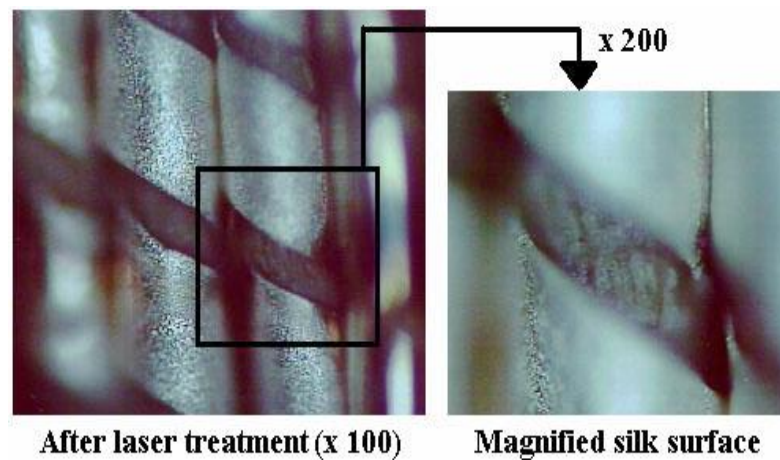
# Kombinované textilie



Povrch stříbra a hedvábí před a po působení laseru 1064 nm.

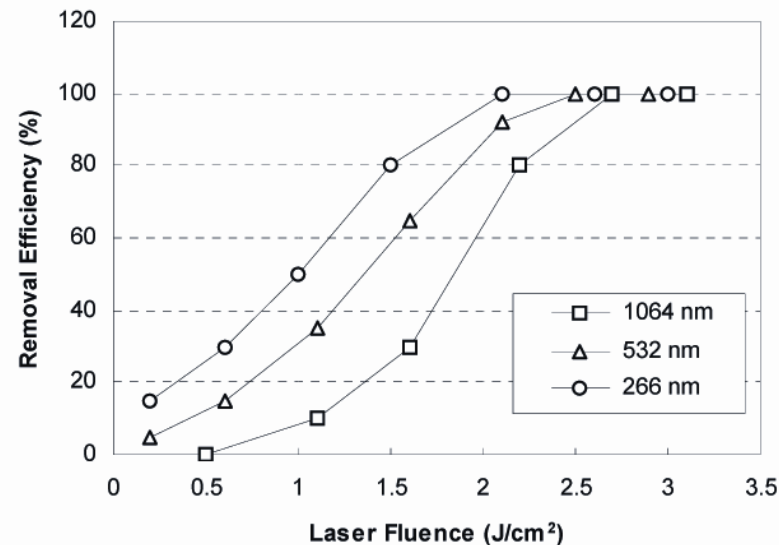
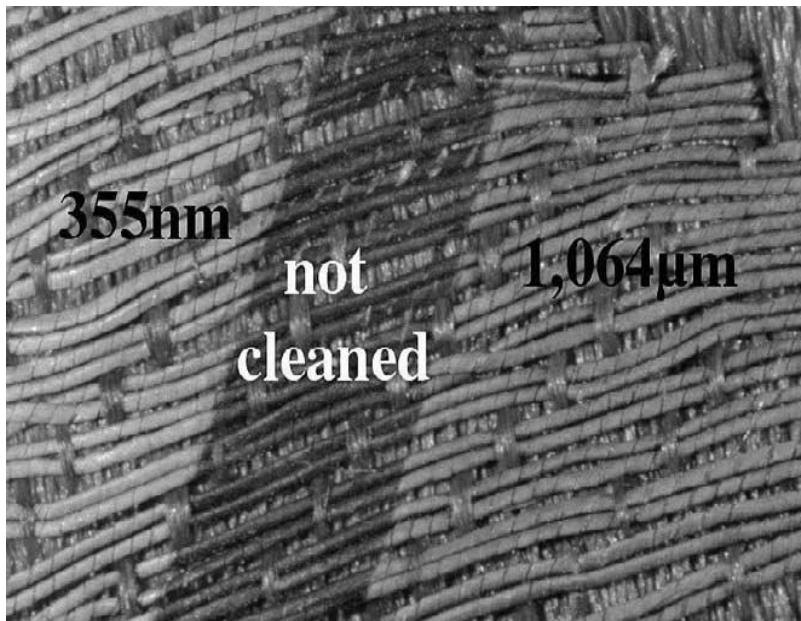


Povrch stříbra a hedvábí po působení laseru 532 nm.



Povrch stříbra a hedvábí po působení laseru 266 nm.

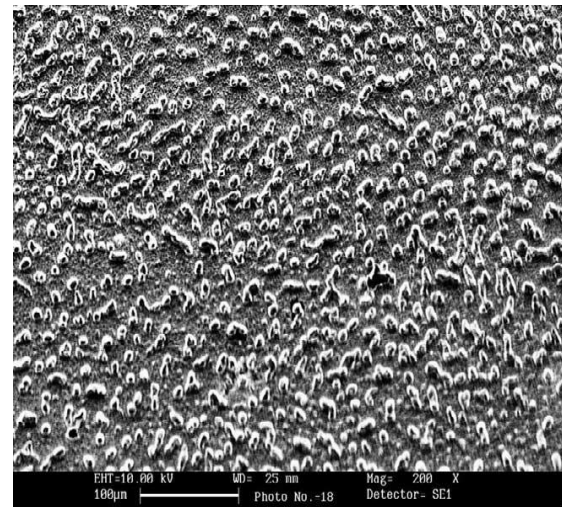




Stříbrné kryté nitě z fragmentů červeného saténu ozářených různými typy laserů:

UV ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ;  $F = 0.08 \text{ J/cm}^2$ ,  $S \text{ impact} = 0.53 \text{ cm}^2$ ,  $f = 10 \text{ p/s}$  po dobu 5 min)

IR ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ;  $F = 0.35 \text{ J/cm}^2$ ,  $S \text{ impact} = 0.55 \text{ cm}^2$ ,  $f = 10 \text{ p/s}$  po dobu 1.5 min)



SEM ukazuje přítomnost Ag částic, souvisejících s „vybělením“ stříbra.

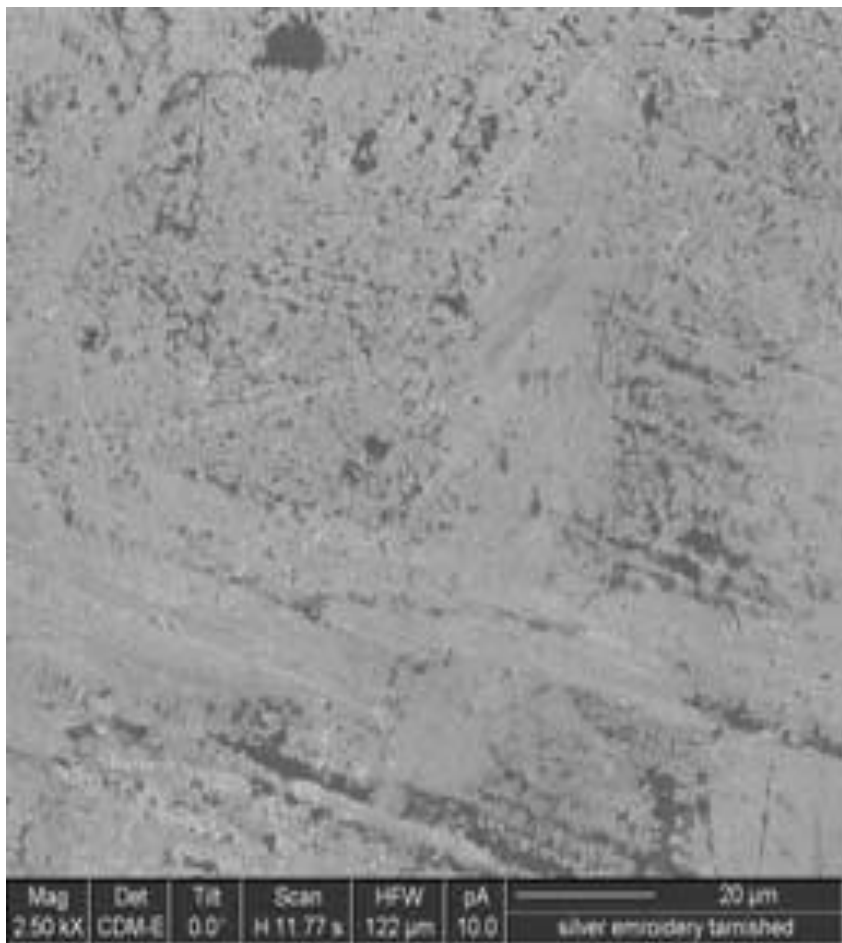
# Brokát



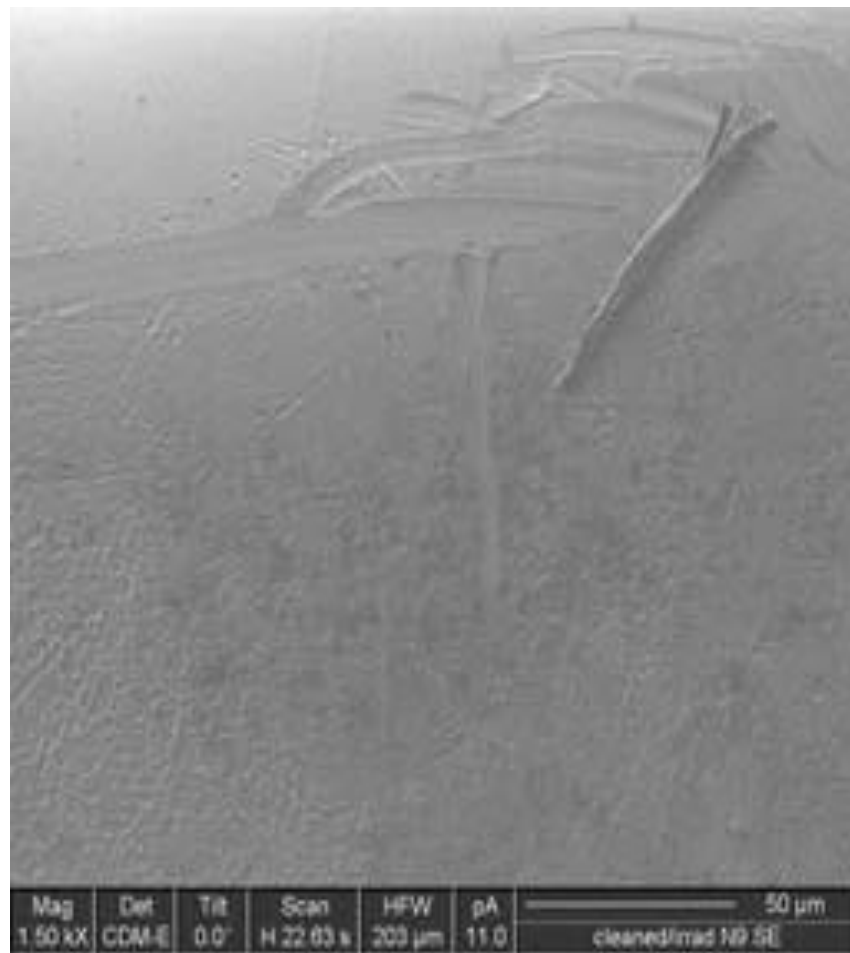
Jezdecký oblek (18. stol.)



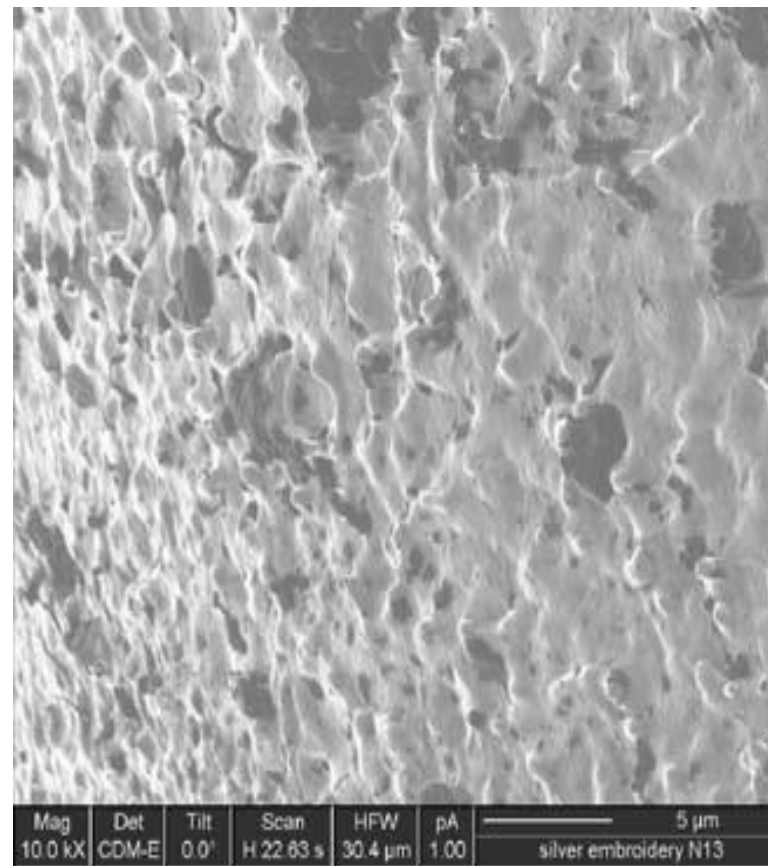
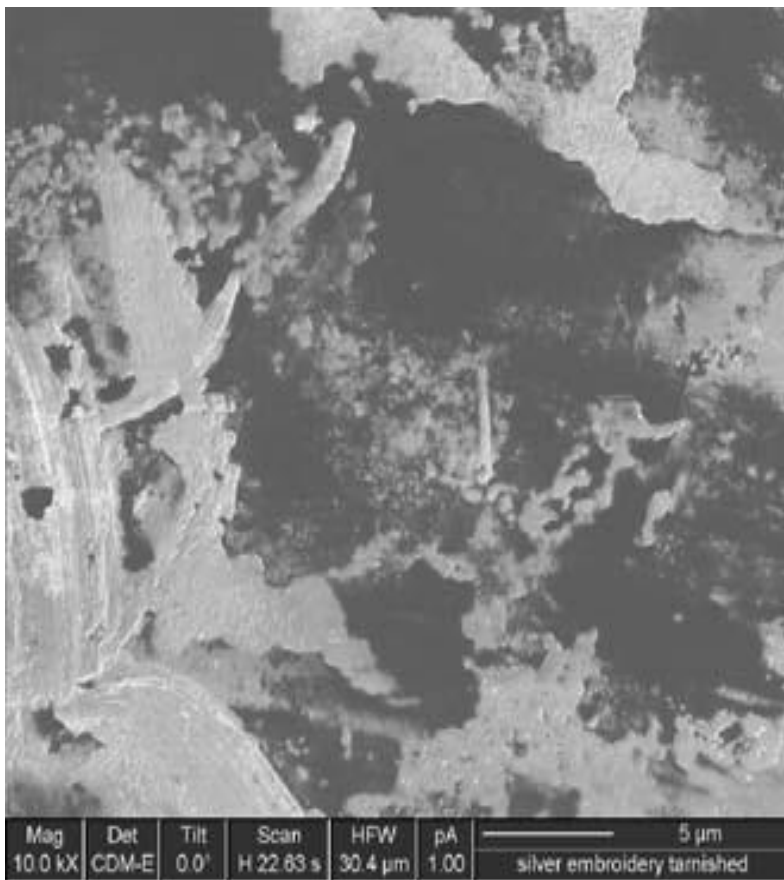
Čištěná plocha



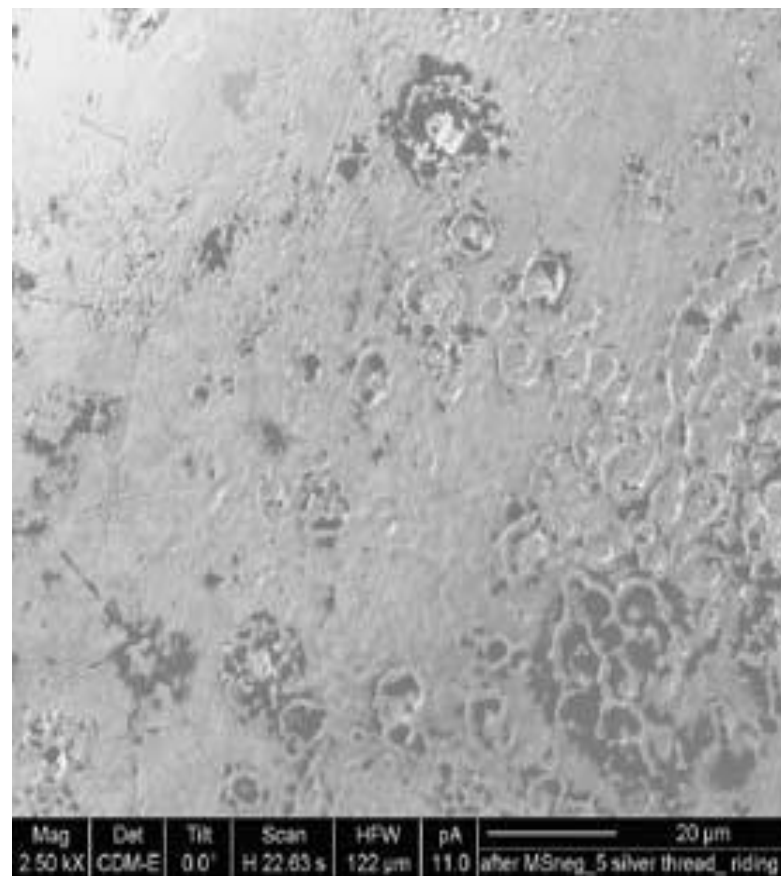
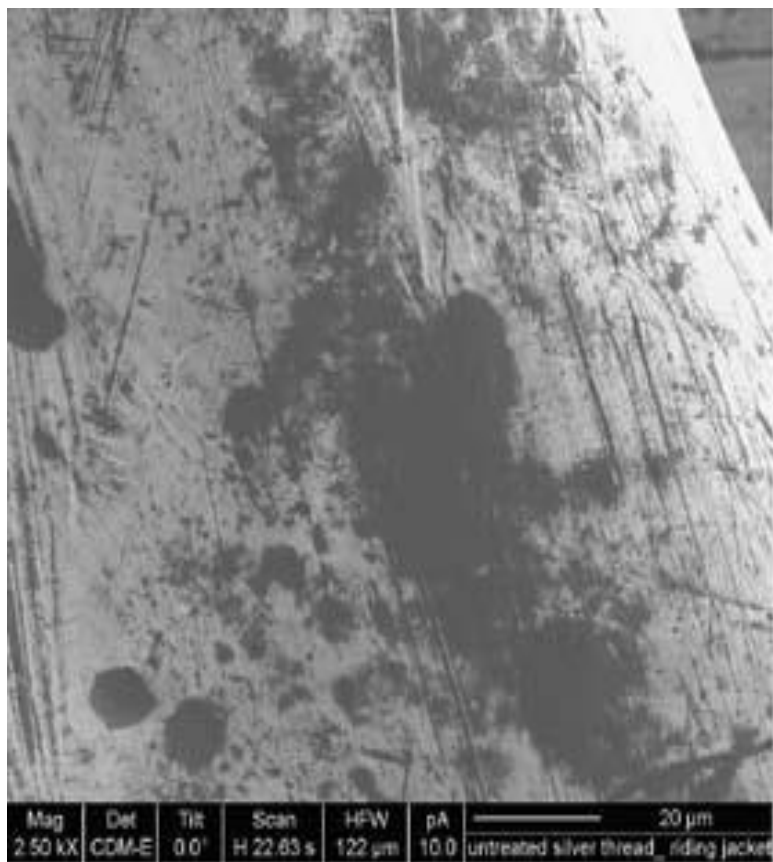
Povrch zmatnělé stříbrné kryté nitě před ozářením laserem



Stříbrná krytá nit po ozáření laserem



Povrch stříbrné kryté nitě před a po ozáření laserem 532 nm s fluencí  $0.6 \text{ J/cm}^{-2}$



Stříbrná krytá nit z jezdeckého obleku před (*vlevo*) a po (*vpravo*) laserovém čištění při  $532 \text{ nm}$  s  $2 \text{ J/cm}^{-2}$



**Děkuji za pozornost!**

