

CICS

Cologne Institute of
Conservation Sciences



Abschlussbericht

„Reinigung von silberhaltigen, anthropogen geschädigten, historischen Textilien mittels Atmosphärendruck-Plasmaverfahren am Modellbeispiel der national bedeutenden Sammlung des Deutschen Textilmuseums Krefeld“

„PlasTex“



Projektpartner

Institut für Oberflächentechnik, Technische Universität Braunschweig

Prof. Dr. Claus-Peter Klages, Bienroder Weg 54 E, 38108 Braunschweig

Institut für Restaurierungs- und Konservierungswissenschaft, Fachhochschule Köln

Dr. Anne Sicken, Ubierring 40, 50678 Köln

Assoziierter Partner

Deutsches Textilmuseum Krefeld

Dr. Annette Paetzgen-Schieck, Andreasmarkt 8, 47809 Krefeld

Förderung

Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Dr. Paul Bellendorf, An der Bornau 2, 49090 Osnabrück

Aktenzeichen DBU **AZ: 32230-45**

Inhaltsverzeichnis

1	Ausgangsfragen und Zielsetzung des Projekts.....	3
2	Reaktor und Jetentwicklung	3
3	Ergebnisse der Silberreinigung	7
3.1	Herstellung geeigneter Probenkörper.....	7
3.2	Reinigungswirkung an den künstlich sulfidierten Silberproben	8
3.3	Reinigungswirkung an den natürlich sulfidierten Silber/Textil-Objekten	12
3.4	Reinigungswirkung an natürlich sulfidierten Silberobjekten	19
4	Auswirkung des Plasmas auf die Farbstabilität.....	20
4.1	Reaktoren und Allgemeines zur Farbmessung.....	20
4.2	Natürliche Farbstoffe	21
4.2.1	Flavonoidfarbstoffe.....	21
4.2.2	Gerbstoffe (Tannine)	24
4.2.3	Anthrachinonfarbstoff	25
4.2.4	Küpenfarbstoffe.....	28
4.2.5	Alkaloidfarbstoffe	31
4.2.6	Neoflavonoidfarbstoff	33
5	Untersuchungen zur Auswirkung des Atmosphärendruckplasmas auf die Seide.....	36
5.1	Physikalische Prüfmethode n	37
5.2	Oberflächenanalytische Methoden	53
6	Dokumentation zur Stola mit Silberstickerei	59
6.1	Identifizierung.....	59
6.2	Objektbeschreibung	59
6.3	Material und Technik.....	60
6.3.1	Gewebe	62
6.3.2	Stickerei	67
6.3.3	Verarbeitungstechnik	72
6.4	Erhaltungszustand	73
6.5	Fotodokumentation	77
6.6	Skizzen und Kartierungen	85
7	Zusammenfassung.....	88
8	Anhang	94

1 Ausgangsfragen und Zielsetzung des Projekts

Niederdruck- und Atmosphärendruckplasmen werden in der Textilindustrie, aufgrund ihrer Umweltfreundlichkeit im Vergleich zu den sonst üblichen nasschemischen Verfahren, schon seit einigen Jahren eingesetzt, z.B. zur Veredelung von Textilien durch Oberflächenmodifikation¹. Reduzierend wirkende Niederdruck-Plasmen werden in der Metallrestaurierung bereits seit den 1970er Jahren für die Behandlung von Silberobjekten herangezogen². Niederdruck-Plasmaanlagen sind aufgrund des zu erzeugenden Vakuums jedoch aufwendig und damit sehr kostenintensiv. Darüber hinaus kann die im Hochvakuum stattfindende Desorption von Wasser zu einem starken Feuchtigkeitsverlust und damit zu einer nachteiligen Veränderung der mechanischen Eigenschaften von textilen und anderen organischen Bestandteilen führen.

Erste Versuche zur Reinigung von Silberstickereien mit dem Atmosphärendruck-Plasmaverfahren wurden in Zusammenarbeit des Institutes für Restaurierungs- und Konservierungswissenschaften der Fachhochschule Köln mit dem Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik, welches enge Verbindungen zum Institut für Oberflächentechnik der Technischen Universität Braunschweig (IOT) aufweist, im Rahmen des Forschungsprojektes „Plasmatechnologie – eine innovative Technologie zur Konservierung und Restaurierung von Kulturgütern“ (Forschungsallianz Kulturerbe) durchgeführt. Dabei wurden vier verschiedene mit Silberlahnen verzierte historische Textilfragmente mit Hilfe von Plasmajets behandelt. Die Ergebnisse der Versuche zeigten, dass durch eine Atmosphärendruck-Plasmabehandlung mit einem Jet der Schwefelanteil auf mit Silbersulfid geschwärzten Silberlahnen bzw. -drähten deutlich reduziert werden konnte. Ebenfalls war es in einigen Fällen möglich, Chlor- und Sauerstoffverbindungen zu reduzieren.

Das Atmosphärendruck-Plasmaverfahren hat daher ein großes Potenzial für den Einsatz in der Restaurierung. Silbersulfid kann minimal-invasiv und gezielt lokal reduziert werden, ohne dass das Silber, wie bei den heute häufig angewandten mechanischen Verfahren (z. B. Polieren), abgetragen oder die textilen Bestandteile, wie bei nasschemischen Verfahren, geschädigt werden. Insbesondere für sehr fragile Objekte und materialkombinierte Objekte kann diese Technik sehr gut eingesetzt werden.

Ziel dieses Projektes war es, die Möglichkeiten des Atmosphärendruck-Plasmaverfahrens für den Einsatz an silberhaltigen, aufgrund anthropogen induzierter Luftschadstoffe geschädigten, historischen Textilien zu evaluieren und anzupassen.

2 Reaktor und Jetentwicklung

Die Reduktion von Silbersulfid mittels Atmosphärendruck-Plasmaverfahren wurde in den vergangenen Jahren in den Arbeiten verschiedener studentischer Projekte untersucht. Dabei wurden korrodierte Silberobjekte mit stiftförmigen Plasmajets behandelt. In den Jets wird durch das Anlegen einer Hochspannung an zwei Hochspannungselektroden ein Plasma gezündet, welches von einem durch den Jet geleiteten Gasstrom nach außen getragen wird. Als Plasma bezeichnet man ein hochenergetisches Gas, welches aus Ionen, Elektronen und Neutralteilchen besteht. Das Plasma wird in dem Jet der Firma Tante durch die Bildung eines Lichtbogens erzeugt. Daher liegt die Arbeitstemperatur mit ca. 200 °C relativ hoch.

Im Jet der Firma Reinhausen Plasma wird dagegen ein kaltes Plasma gezündet. Dieses wird durch eine sogenannte dielektrisch behinderte Entladung (DBE) erreicht. Bei dieser Technologie werden die Hochspannungselektroden mit einem dielektrischen Material versehen, welches die Bildung eines heißen Lichtbogens unterbindet. Der Ladungsaustausch erfolgt dann über eine filamentierte Entladung, deren einzelne Filamente nur wenige Nanosekunden brennen. Durch die kurze Lebensdauer der Entladungsfilamente bleibt die Temperatur des Plasmas relativ niedrig und liegt je nach voreingestellter Leistung unter 100 °C. Dennoch ist

¹ Hartwig Höcker: *Plasma treatment of textile fibres*, Pure Appl. Chem. 74, 2002, S. 423-427

² Katharina Schmidt-Ott, *Erhaltung von Kulturgütern. Das Plasma in der Metallkonservierung – Möglichkeiten und Grenzen*, Dissertation an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Chronos Verlag, 2010

auch diese Temperatur für viele textile Objekte immer noch zu hoch. Aus diesem Grund wurde am IOT in Kooperation mit dem Fraunhofer-IST eine spezielle Variante der DBE-Entladung, eine sogenannte *remote*-Anordnung (*flowing post-discharge*), verwendet, in der ein mit Wasserstoffatomen beladener Gasstrom für die Reduktion der Silberverbindungen genutzt wird. Die am häufigsten genutzten DBE-Anordnungen sind in Abb. 1 dargestellt.

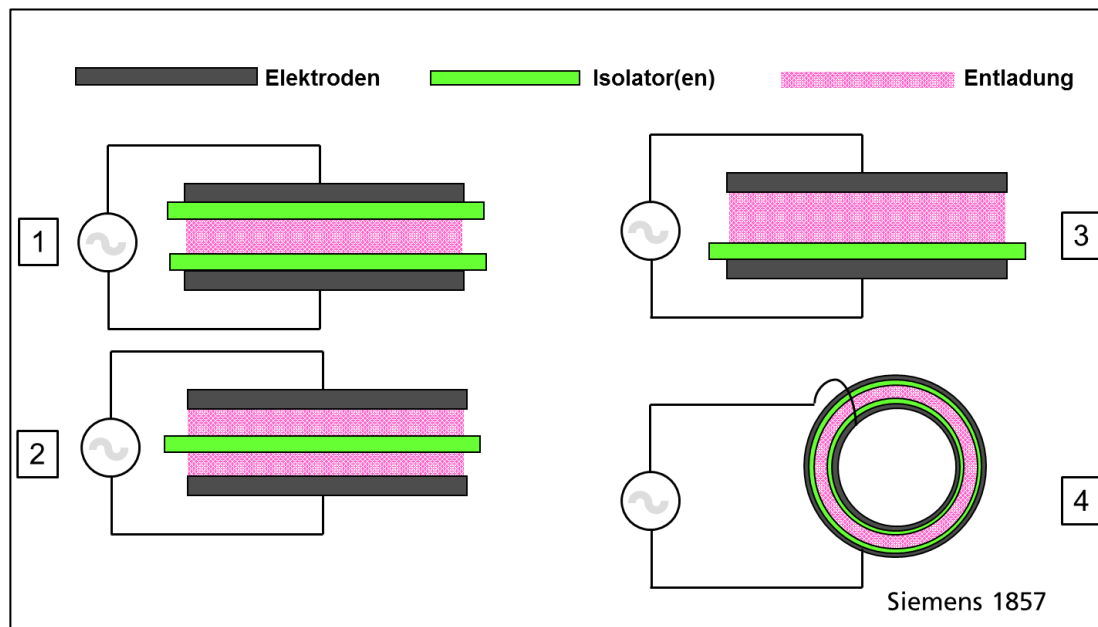


Abb. 1: Mögliche Anordnungen zur Erzeugung einer DBE-Entladung

Für die Reinigungsversuche wurde ein Glasplattenreaktor verwendet, welcher der Anordnung 1 entspricht. In der Abb. 2 ist der schematische Aufbau des für die Vorversuche verwendeten Reaktors dargestellt.

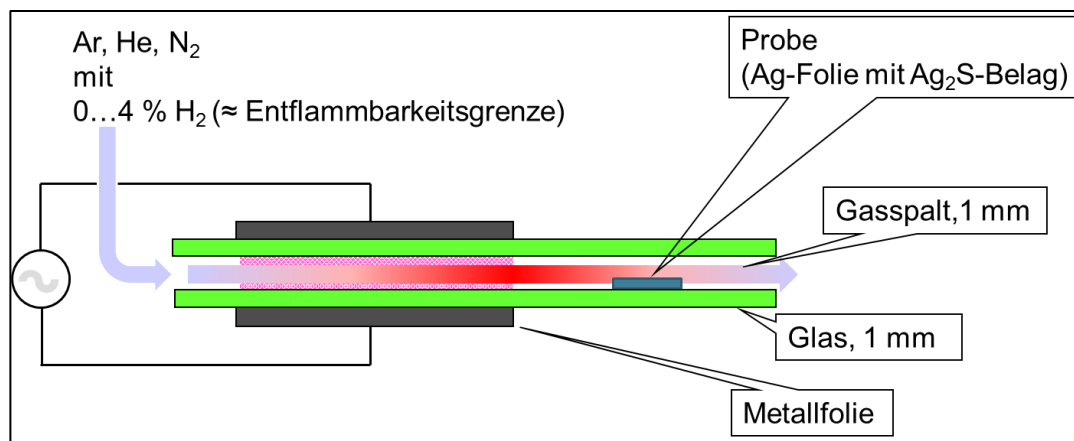
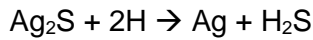


Abb. 2: Schematischer Aufbau des verwendeten DBE-Plattenreaktors (Vorversuche)

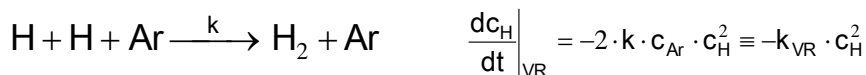
Durch das Einleiten eines Gases (N_2 , He oder Ar/H_2) sowie das Anlegen einer ausreichend hohen Spannung (~ 10 kV) kommt es im Bereich der Elektroden zu einer Entladung. Bei der Verwendung von Ar/H_2 als Medium kommt es innerhalb dieser Entladung zu den folgenden wichtigen Primärprozessen:

- | | |
|--|--------------------------------|
| ▪ $Ar + e^- \rightarrow Ar^* + e^-$ | Erzeugung von Ar-Metastabilen |
| ▪ $Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + 2 e^-$ | Ionisation von Ar |
| ▪ $H_2(v') + e^- \rightarrow H_2(v'') + e^-$ | Schwingungsanregung von H_2 |
| ▪ $H_2 + e^- \rightarrow 2 H + e^-$ | direkte Dissoziation von H_2 |

Der bei der Dissoziation erzeugte Wasserstoff kann mit der vorhandenen Silbersulfidschicht reagieren, wodurch diese reduziert wird. Hierbei findet die folgende chemische Reaktion statt:

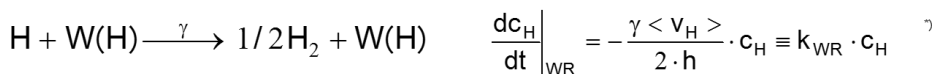


Neben Ar/ H₂ wurden noch He/ H₂ und N₂/ H₂ als reduzierende Gase untersucht. Alle Mischungen zeigten ein gutes reduktives Verhalten, jedoch konnte bei der Verwendung von Ar/ H₂ das beste Reinigungsverhalten festgestellt werden (s. Anhang S. 94-96). Im Laufe der Voruntersuchungen wurde mit einem Wasserstoffgehalt von 1 % bis 4 % experimentiert. Dazu wurden die Proben bei verschiedenen Abständen (5; 10 und 15 mm) hinter der Plasmazone platziert (siehe Abb. 2) und mit dem im Plasma erzeugten atomaren Wasserstoff überströmt. Bei der Betrachtung der sulfidierten Proben zeigte sich, dass die Reinigungswirkung mit zunehmendem Wasserstoffgehalt zunahm. Eine weitere Erhöhung des Wasserstoffgehaltes würde zwar die Reinigungswirkung weiter verbessern, jedoch wurde aus Sicherheitsgründen - um die Entflammbarkeitsgrenze nicht zu überschreiten - dies nicht weiter untersucht. Für alle weiteren Untersuchungen wurde aus diesem Grund das Ar/ H₂-Gemisch mit einem Wasserstoffanteil von 4 % verwendet. Wie zu erwarten zeigte sich, dass der Abstand der sulfidierten Probe von der Plasmazone einen entscheidenden Einfluss hat: Je größer der Abstand zwischen der Entladung als H-Quelle und der Probe ist, desto geringer fällt die Reinigungswirkung aus. Dies begründet sich durch die Kurzlebigkeit des atomaren Wasserstoffs, welcher schnell wieder zum molekularen Wasserstoff rekombiniert. Die Rekombination erfolgt einerseits durch Dreierstöße im Volumen:



$$\text{Literaturdaten} \Rightarrow k_{\text{VR}} = 3,8 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3 / \text{s}$$

Andererseits wird H durch Kollisionen mit der Wand (an der schon H-Atome adsorbiert sind) mit der Wahrscheinlichkeit γ (Rekombinationskoeffizient) verbraucht:



*) diese Gleichung gilt für flachen Spalt und kleines γ

$$\gamma(\text{Glas, Keramik}) : 10^{-5} \dots 10^{-3}$$

$$\gamma(\text{Metall}) : 10^{-2} \dots 1$$

Da mit dem vorhandenen Reaktor ein gezieltes Behandeln der sulfidierten Proben nicht möglich war, weil die Proben mit dem atomaren Wasserstoff nur parallel „überströmt“ werden, wurde das Konzept des Plattenreaktors überarbeitet und dieser in einen funktionaleren Reaktor umkonstruiert. Dazu wurde der Reaktor um 90 Grad gedreht, so dass ein gezieltes Positionieren und Behandeln der Proben möglich ist. Das Prinzip des so entstehenden „T-Reaktors“ ist in Abb. 3 zu sehen.

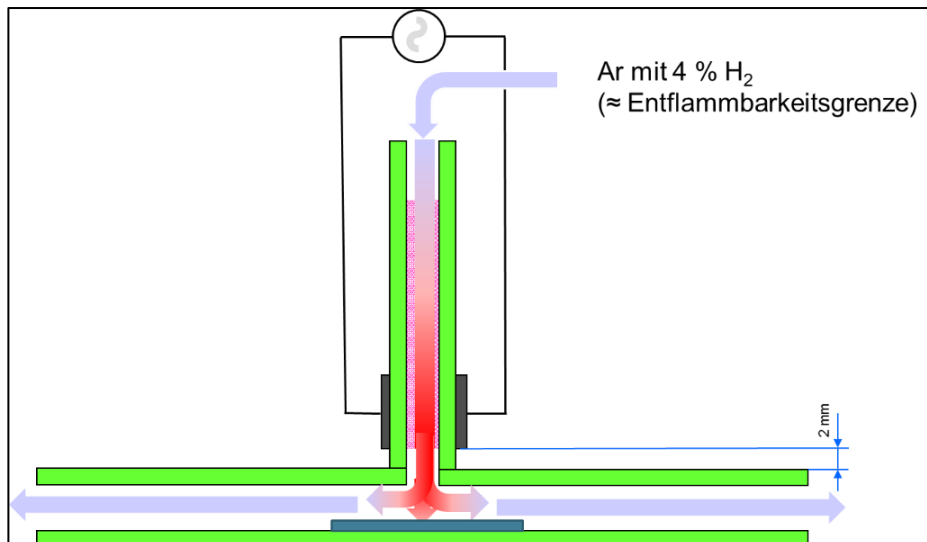


Abb. 3: Funktionsprinzip des T-Reaktors

Basierend auf diesem ersten T-Reaktor wurde auch ein größerer T-Reaktor gebaut, welcher erlaubt, Proben bis zu einer Gesamtbreite von 10,5 cm zu behandeln. Dieser „große T-Reaktor“ wurde während der restlichen Projektzeit zur Silberreinigung, für die Farbuntersuchungen und zur Behandlung von Seidenbahnen genutzt (s. Anhang S. 97).

Neben diesen Standgeräten wurde außerdem ein axialsymmetrischer Glasreaktor entwickelt, der einen flexiblen Einsatz ermöglichen sollte, so dass ein Restaurator auch lokal kleine Bereiche behandeln kann. Im Rahmen des Projektes standen zwei Versionen zur Verfügung: Der kleine Reaktor hatte eine Austrittsöffnung mit einem Durchmesser von 1,5 mm und der große Reaktor hatte einen Durchmesser von 4,9 mm (s. auch Anhang S. 98). Da der entwickelte Reaktor „PEN“ sich noch im Prototypenstadium befindet, ist aus Sicherheitsgründen (elektrischer Schlag) die Handhabung eingeschränkt und der Betrieb daher nur mittels einer Halterung in einer Sicherheitsbox mit Interlock möglich. Der Aufbau dieses Gerätes ist in Abb. 4 zu sehen.

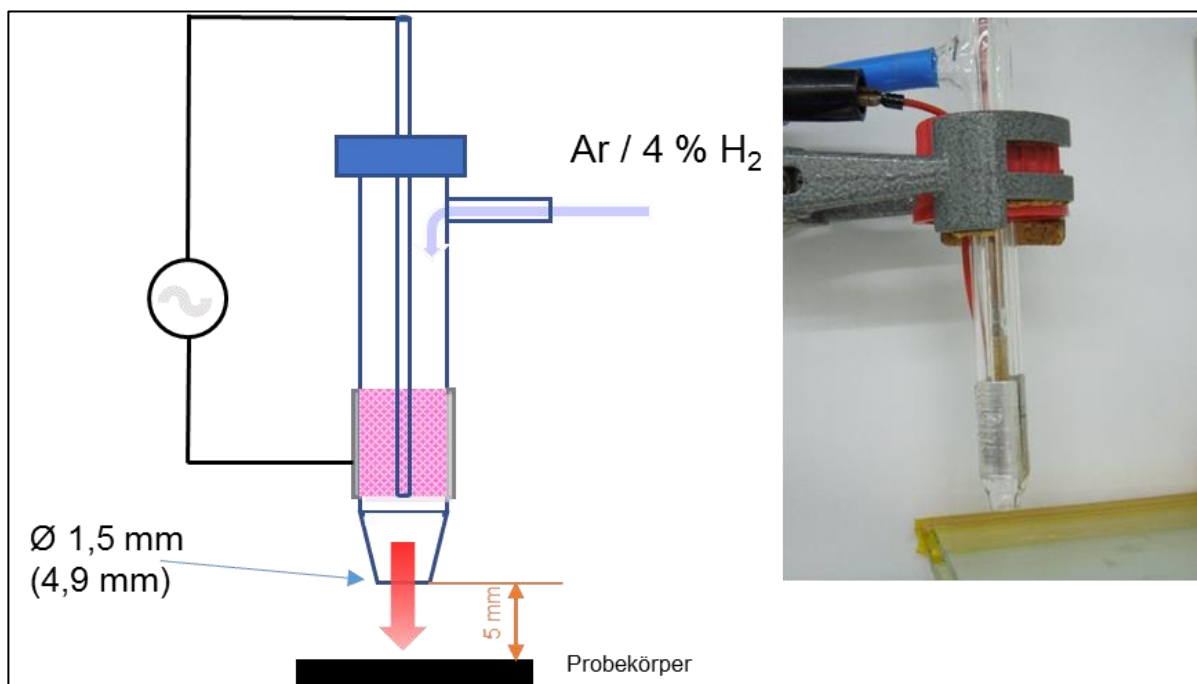


Abb. 4: Schematischer Aufbau des „PEN“-Reaktors (links) und „PEN“ im Einsatz (rechts)

Mit Hilfe dieser genannten Reaktortypen erfolgten zum einen die Silberreinigungsversuche und zum anderen die Untersuchungen der Farbstabilitäten der natürlich gefärbten Seidenstoffe. Neben statischen Behandlungsversuchen wurden auch dynamische Behandlungen durchgeführt. Die dynamische Behandlung erfolgte, indem eine Probe unter der Plasmazone mit einer Geschwindigkeit von $v = 0,0056 \text{ mm/s}$ mit Hilfe eines Schrittmotors hinwegbewegt wurde. Diese Geschwindigkeit ergab sich aus verschiedenen Reinigungsversuchen, bei der sulfidierte Proben ($2,0 \times 1,0 \text{ cm}$) mit verschiedenen Geschwindigkeiten plasmabehandelt wurden. Bei der genannten Geschwindigkeit erfolgte eine vollständige Reinigung der sulfidierten Probe. Durch eine fünffache Wiederholung des Versuches konnte diese Geschwindigkeit bestätigt werden.

3 Ergebnisse der Silberreinigung

3.1 Herstellung geeigneter Probenkörper

Für die Reinigungsversuche wurde Silberfolie der Stärke $0,1 \text{ mm}$ verwendet. Das durch die Firma GoodFellow vertriebene Silber hat einen Reinheitsgrad von $99,95 \%$. Aus dem Blech ($10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$) wurden mit Hilfe einer Schere Silberproben der Größe $2,0 \times 1,5 \text{ cm}$, bzw. $2,0 \times 1,0 \text{ cm}$ ausgeschnitten.

Die Herstellung der Silbersulfidschicht erfolgte anhand zweier verschiedener Methoden. Bei der ersten Methode wurde zur Sulfidierung Ammoniumsulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, verwendet. Dazu wurden $10 \mu\text{l}$ einer 20% -igen wässrigen Ammoniumsulfidlösung in 60 ml ionisiertem Wasser verdünnt und in einem Becherglas in einen Exsikkator gestellt³. Die zu behandelten Proben wurden auf einer Lochplatte über der Ammoniumsulfidlösung platziert. Bei geschlossenem Exsikkator wurden die Proben 72 Stunden ausgelagert. Bei der zweiten Methode erfolgte die Sulfidierung mit reinem Schwefel im Vakuum⁴. Dazu wurde Schwefel auf einem großen Uhrglas am Boden des Exsikkators deponiert. Wie bei Methode 1 wurden die Proben auf der Lochplatte platziert und bei geschlossenem Exsikkator wurde mit Hilfe einer Vakuumpumpe der Behälter auf einen Enddruck von $0,8 \text{ mbar}$ abgepumpt. Auch hier erfolgte eine 72-stündige Auslagerung. Durch EPMA (*Electron Probe Micro Analysis*) konnte festgestellt werden, dass bei Methode 1 eine Sulfidschichtdicke von 40 nm ($\pm 2 \text{ nm}$) und bei Methode 2 eine Sulfidschichtdicke von 75 nm ($\pm 3 \text{ nm}$) erreicht wurde.



Abb. 5: Beispiel einer mit Ammoniumsulfid sulfidierten Probe (links) und einer mit Schwefel sulfidierten Probe (rechts)

³ Tarnish Phenomena of Silver: Chemical Interactions, Analysis Methods and Real-Life Estimation – ProGold Srl

⁴ Tarnishing of Silver by Sulfur Vapor: Film Characteristics and Humidity Effects; B.T. Reagor; J.D. Sinclair

3.2 Reinigungswirkung an den künstlich sulfidierten Silberproben

Mit Hilfe der in Kapitel 2 vorgestellten Reaktortypen und der hergestellten Proben konnten erste Reinigungsversuche durchgeführt werden. Hauptsächlich standen die Faktoren Abstand zwischen Plasmazone und Probe sowie Behandlungszeit im Vordergrund. Dazu wurde eine Probe mittig und bei verschiedenen Abständen zur Plasmazone platziert.

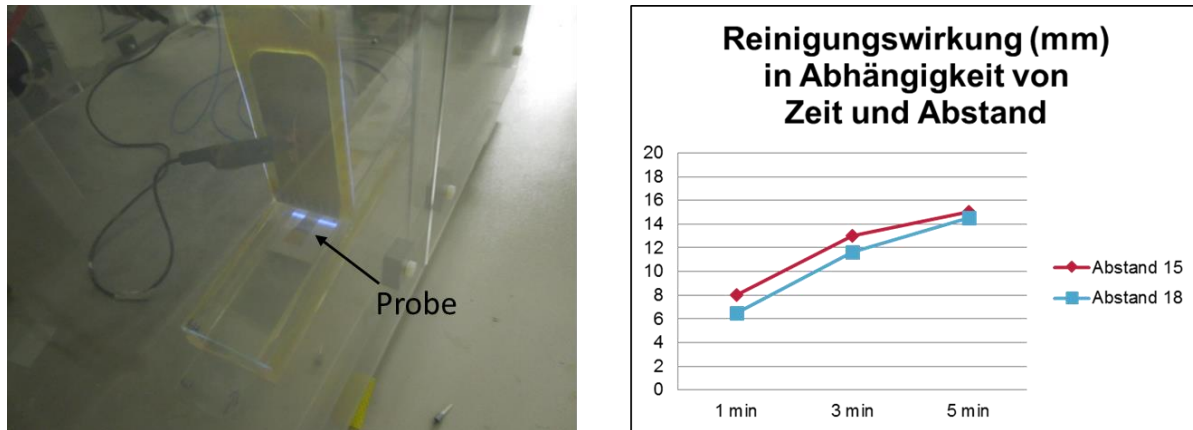


Abb. 6: Platzierung der Probe (links) und Reinigungswirkung T-Reaktor (rechts)

Aus Abb. 6 ist zu entnehmen, dass ein kleinerer Abstand sich positiv auf die Reinigungswirkung auswirkt und die dafür benötigte Zeit verringert werden kann. Für alle weiteren Untersuchungen und Behandlungen wurde ein Abstand von 5 mm angenommen. Ebenfalls in der Abbildung ist zu erkennen, dass auch bei einem Abstand von 18 mm eine gute Reinigungswirkung noch vorhanden ist. Weitere Untersuchungen erfolgten mit Jodidstärkepapier für den Nachweis von H_2O_2 (Blaufärbung) sowie mit dem MoO_3 -Indikatorpapier für den Nachweis von H_2 -Atomen (Blaufärbung).

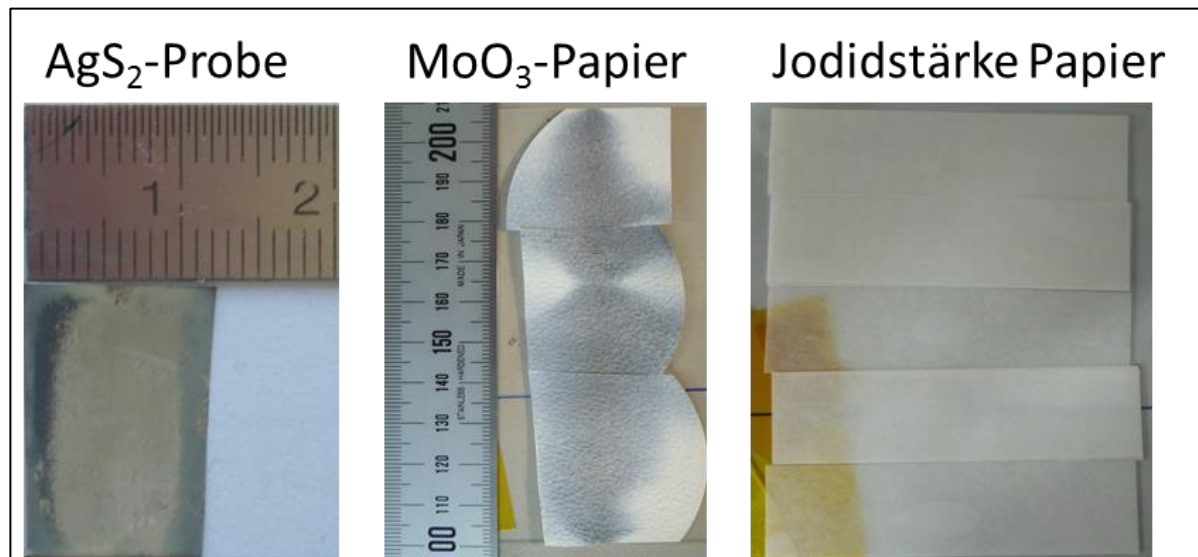


Abb. 7: Einfluss einer Reduktionsbehandlung im T-Reaktor: Reinigungswirkung (links); Nachweis von H_2 -Atomen (Mitte) und Nachweis über den Sauerstoffauschluss (rechts)

MoO₃-Indikatorpapier ist nicht kommerziell erhältlich. Man kann es aber leicht selbst herstellen durch Tränken von Filterpapier mit einer 5-%igen wässrigen Natriummolybdatlösung, Trocknen des Papiers und Umwandlung des Molybdats in MoO₃ durch Behandlung des Papiers mit Dämpfen von konzentrierter Salzsäure. Die Blaufärbung bei Kontakt mit H-Atomen beruht auf der Reduktion des MoO₃ zu „Molybdänblau“.

Durch den Nachweis mit dem Jodidstärkepapier (blieb farblos) konnte nachgewiesen werden, dass durch das geschlossene System des T-Reaktors kein Sauerstoff in den Bereich der Behandlungszone vordringen kann. Gleichermäßen kann der Nachweis mit dem MoO₃-Indikatorpapier erbracht werden, dass über die gesamte Breite des T-Reaktors genügend Wasserstoffatome für die Reduktion des Silbersulfids vorhanden sind. Die Behandlungszeit lag bei der Silberreduktion und beim Nachweis der Wasserstoffatome bei 3 Minuten. Die Behandlung des Jodidstärkepapiers wurde auf 1 Minute reduziert, da aufgrund des hohen Gasstromes die Teststreifen schnell austrockneten.

Die Untersuchung der Reinigungswirkung mit dem PEN gestaltete sich dagegen deutlich umfangreicher. Für diese Untersuchungen wurde zunächst mit dem PEN gearbeitet, der eine Düsenöffnung von 1,5 mm hat. Es konnte zwar gezeigt werden, dass die Reinigungswirkung schon nach wenigen Sekunden vorhanden war, sie aber zu stagnieren begann (siehe Abb. 8). Eine Behandlungszeit von 2 Minuten brachte das gleiche Ergebnis hervor wie die Behandlung nach 30 Sekunden, obwohl davon auszugehen ist, dass eine längere Behandlungszeit auch eine größere Reinigungswirkung zur Folge hat, vergleichbar zum T-Reaktor (siehe Abb. 6).

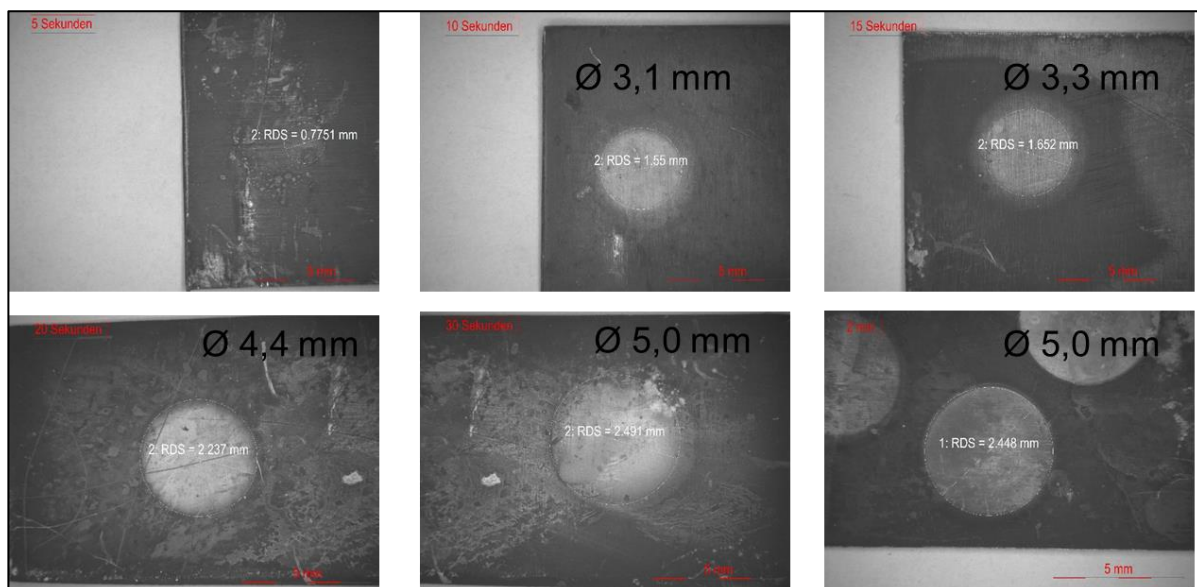


Abb. 8: Reinigungswirkung des PEN (Ø 1,5mm) in Abhängigkeit der Zeit

Eine mögliche Ursache für das Stagnieren der Reinigungswirkung lieferte die Behandlung eines Jodidstärkepapierstreifens. Aus Abb. 9 ist deutlich der Farbumschlag um den Behandlungsbereich zu erkennen. Ursache dafür ist die Bildung von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) bzw. Hydroperoxyl aus der umgebenen Atmosphäre, bei der der Luftsauerstoff mit dem Wasserstoff im Gasstrom reagieren kann. Das gleiche Verhalten konnte gleichermaßen am großen PEN (Ø 4,9 mm) beobachtet werden.

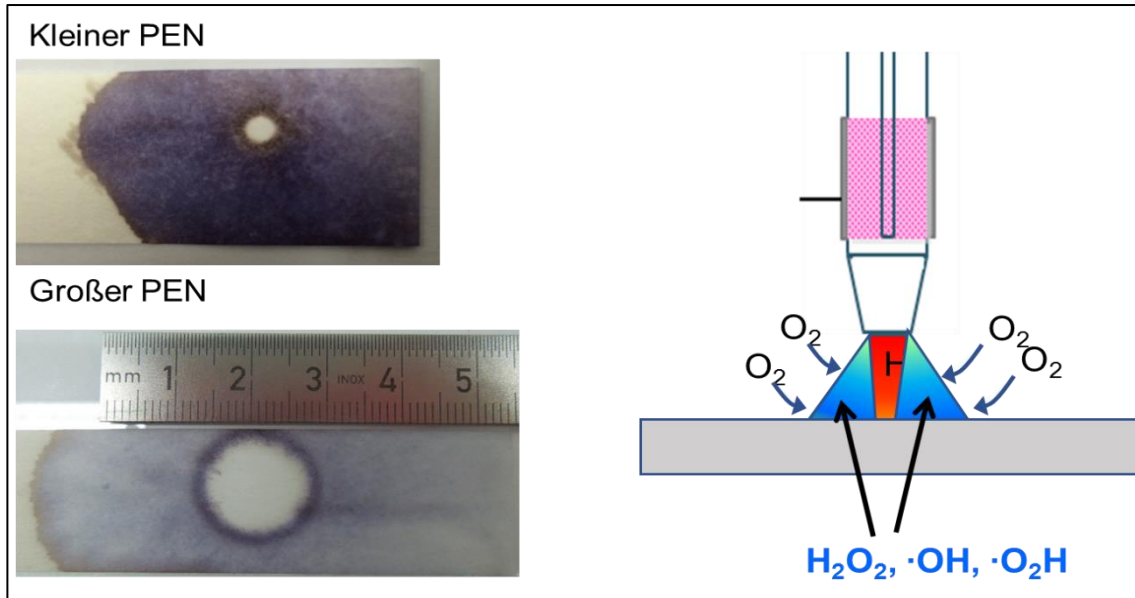
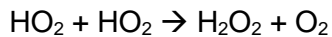
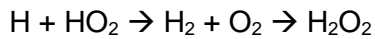
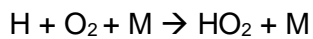


Abb. 9: Behandeltes Jodidstärkepapier (links) und Umgebungsbedingungen am PEN (rechts)

Die wahrscheinlichsten auftretenden chemischen Reaktionen bei dieser Anordnung sind:



Damit dennoch ein sauerstofffreies Behandeln möglich ist, wurde der PEN mit einer Schutzgasdüse ausgerüstet. Als Schutzgas wurde Stickstoff verwendet, welcher die Funktion hat, den inneren Gasstrom, bestehend aus Wasserstoff und Argon, von der Atmosphäre zu trennen. In der Abb. 10 sind dieser Aufbau sowie die möglichen Anordnungen schematisch zu sehen.

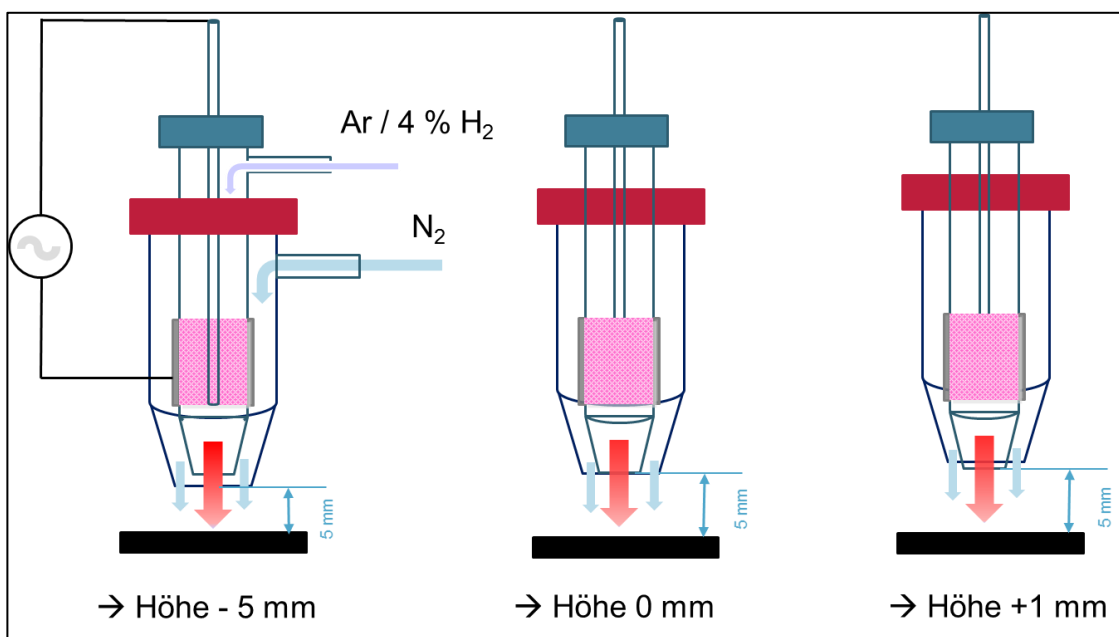


Abb. 10: PEN mit Schutzgasdüsepositionen

Für ein optimales Abschirmen des Luftsauerstoffs von dem inneren Gasstrom wurden drei verschiedene Düsenpositionen getestet. Neben den drei verschiedenen Positionen wurde auch mit verschiedenen Gasströmen gearbeitet. Diese wurden zwischen 0 und 10 slm beim kleinen PEN und zwischen 0 und 50 slm beim großen PEN variiert. Dabei zeigte sich, dass, wenn die Düse auf gleicher Höhe mit dem PEN ist (Höhe 0 mm) bzw. nach oben versetzt (Höhe +1 mm) wurde, sie ähnliche Ergebnisse aufwies (s. Anhang S. 97). Der größte Unterschied kann beobachtet werden, wenn die Schutzgasdüse über die PEN-Düse hinausreicht (Höhe -5 mm). Die in Abb. 11 dargestellten Bilder zeigen zum einen den Einfluss des Schutzgasflusses auf das Jodidstärkepapier und zum anderen die Reinigungswirkung der sulfidierten Proben. Die Behandlungszeit bei allen Proben betrug 3 Minuten und die Behandlungen erfolgten mit dem kleinen PEN. Die Ergebnisse der beiden anderen Positionen sind im Anhang S. 99 zu finden.

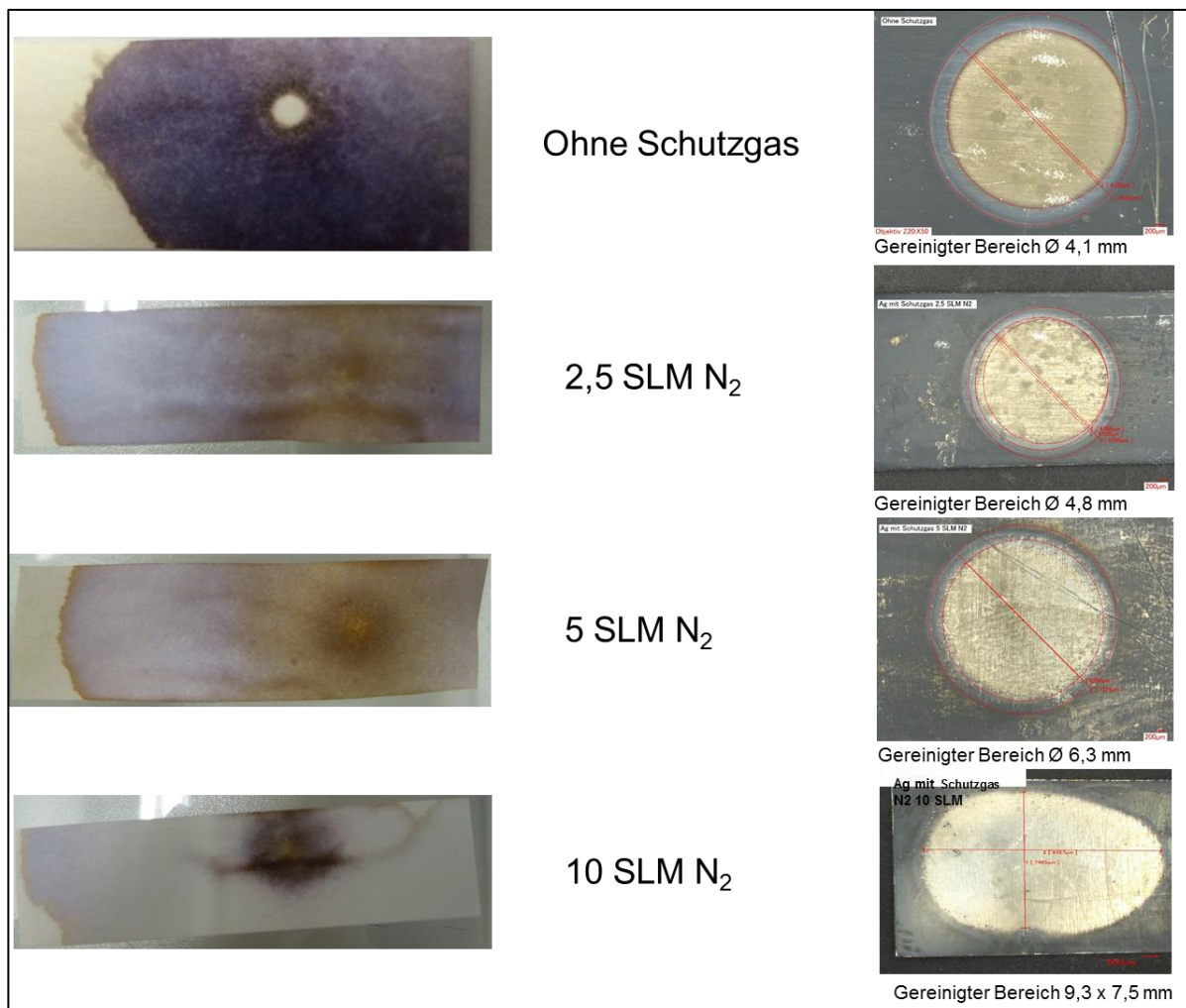


Abb. 11: Einfluss des Schutzgasflusses auf Höhe -5 mm auf Jodidstärkepapier und auf sulfidiertem Silber beim kleinen PEN

Durch diese Versuche konnte gezeigt werden, dass ein erfolgreiches Abschirmen der Luftatmosphäre vom inneren Gasstrom möglich ist. Es ist jedoch noch zu klären, welchen Einfluss die Oxidation auf Materialien in der Umgebung, wie z. B. Seide, hat und ob eine Abschirmung notwendig ist. Bei Reinigungsversuchen, welche im nächsten Kapitel näher betrachtet werden, zeigte sich, dass eine reine Reduktionsbehandlung nicht das gleiche Ergebnis lieferte wie bei den künstlich sulfidierten Proben und erst mit einer oxidativen Vorbehandlung eine erfolgreiche Reinigung möglich ist. Parallel erfolgten Vorversuche mit dem großen PEN (Ø 4,9 mm). Dieser weist eine um Faktor 3 größere Reinigungswirkung auf als der kleine PEN. (s. auch Abb. 12).

Für die Durchführung der Reinigungsversuche wurde vorrangig mit dem großen PEN gearbeitet.

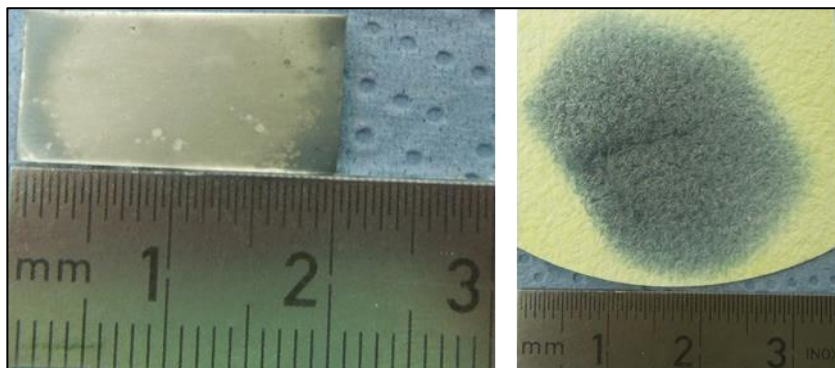


Abb. 12: Reinigungswirkung großer PEN (Behandlungszeit 3 min)

3.3 Reinigungswirkung an den natürlich sulfidierten Silber/Textil-Objekten

Als Forschungs- und Modellobjekt wurde ein Fragment einer Stola aus dem Besitz des Deutschen Textilmuseums Krefeld ausgewählt. Diese Stola stammt aus dem 18. Jahrhundert und kommt vermutlich aus Süddeutschland oder Österreich. Die Stola ist aus einem gelben Seidengewebe, einem Zwischenfutter aus ungefärbtem Leinen und Stickereien aus Silber aufgebaut (Abb. 13).



Abb. 13: Modellobjekt

Da aus verständlichen Gründen nicht direkt am Originalobjekt gearbeitet werden kann und um dennoch einen Bezug zum Modellobjekt gewährleisten zu können wurden die Hauptversuche an einer Borte (speziell an der Borte 2) durchgeführt. Die EDX-Untersuchungen der Silberlahne der Borte weisen auf eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie bei den Silberlahnen der Stola (s. Abb. 14) hin.

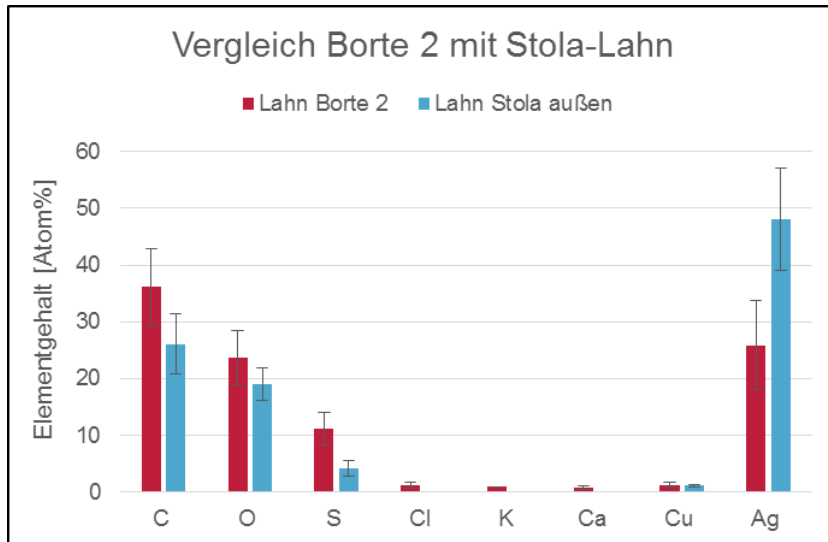


Abb. 14: EDX-Elementverteilung der Stola (blau) und der Borte 2 (rot)

Der Unterschied besteht darin, dass der Verschmutzungsgrad der Silberlahne der Borte 2 deutlich höher ist.

Die ersten Reinigungsversuche verfolgten den Ansatz der reduktiven Behandlung, entsprechend den Reinigungsversuchen an den künstlich sulfidierten Silberproben. Bei den künstlich hergestellten Proben zeigte sich die Reinigungswirkung bereits nach wenigen Sekunden. Bei den natürlich gealterten Borten zeigte diese Behandlung, obwohl die Behandlungszeit insgesamt bei 23 Minuten lag, jedoch nur eine geringe Wirkung. Zwar konnte der Schwefelanteil deutlich reduziert werden (ca. 60 %) aber bei der optischen Betrachtung der Probe konnte kein Unterschied zwischen Ausgangs- und behandeltem Zustand festgestellt werden (s. Abb. 15).

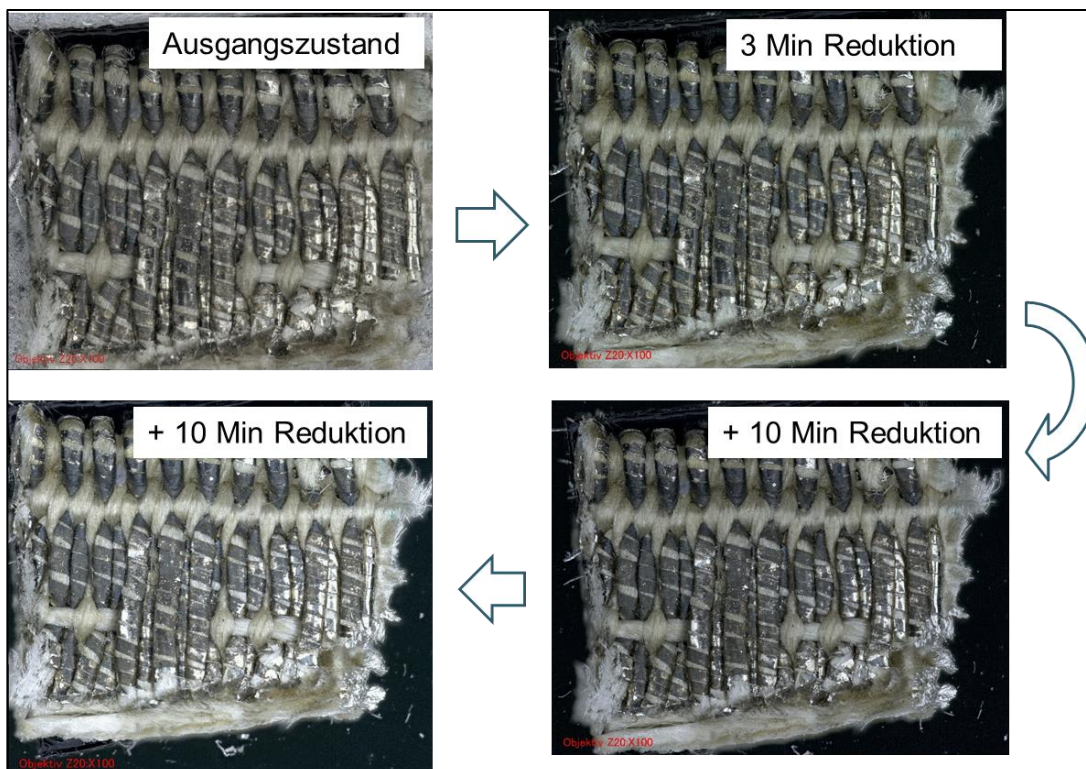


Abb. 15: Aufnahme einer reduktiv behandelten Probe

Ursache hierfür sind organische Verschmutzungen auf der Probe, die eine Reduzierung verhindern. Bei rein metallischen Objekten können organische Verschmutzungen mit Lösemitteln, wie z. B. Aceton, entfernt werden. Da hier aber eine Metall-Textil-Kombination vorliegt, ist diese Herangehensweise nicht empfehlenswert, da Schädigungen der textilen Fasern durch Lösungsmittel auftreten können. Um dennoch diese organischen Verschmutzungen zu entfernen, wurde zunächst eine Oxidationsbehandlung und im Anschluss eine Reduktionsbehandlung durchgeführt. Dazu wurde während der Oxidation mit einem Gasgemisch aus Argon und Sauerstoff (10 %) gearbeitet. Nach der Oxidation erfolgte die Reduktion mit dem Argon/Wasserstoff (4 %)-Gemisch. Die Behandlungszeit betrug dabei 3 Minuten. Vor und nach jeder Behandlung erfolgte eine REM/EDX-Analyse, um somit den Einfluss der verschiedenen Behandlungsmethoden sichtbar zu machen. So konnte nach der Oxidation festgestellt werden, dass der Kohlenstoffanteil vermutlich durch den Abbau der organischen Verbindungen stark abgenommen hat. Weiterhin zu sehen ist, dass der Sauerstoffanteil durch Bildung von Silberoxid und -sulfat sehr stark zugenommen hat. Ebenfalls zu beobachten ist, dass der Schwefelanteil sich verringert hatte. Grund dafür ist, dass Teile der Schwefelverbindungen zerfallen und Schwefeldioxid frei wird. Nach der Reduktionsbehandlung ist der Sauerstoffanteil wieder auf das Ausgangsniveau zurückgegangen. Der Kohlenstoffpeak ist leicht gestiegen, erreicht aber nicht den Ausgangszustand. Einzig der Silberanteil ist bei jeder Behandlung gestiegen. In Abb. 16 sind diese Veränderungen grafisch dargestellt.

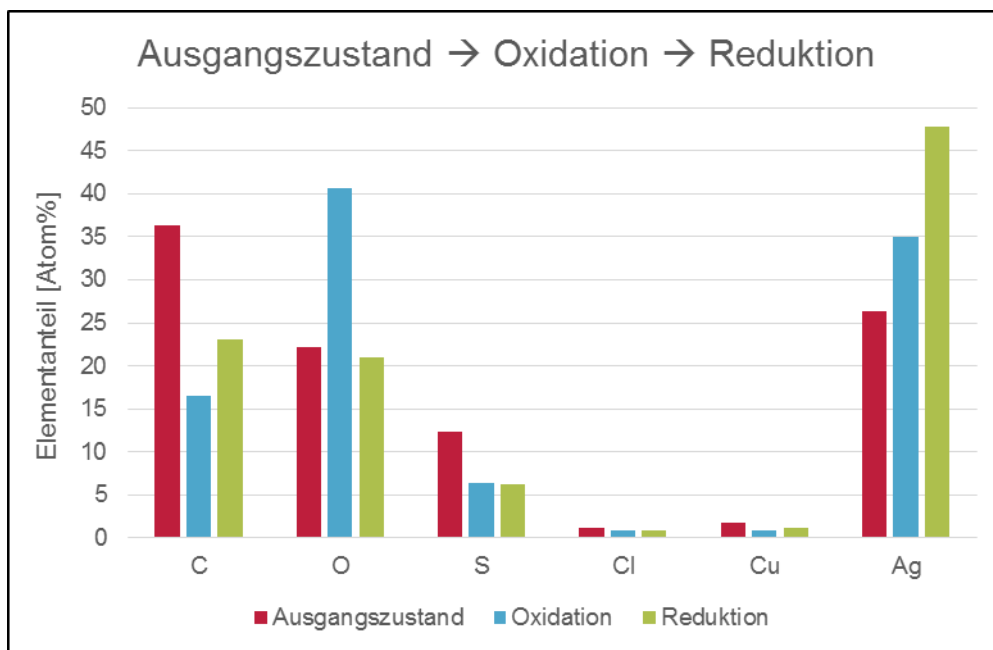


Abb. 16: Entwicklung der Elementzusammensetzung bei einer Oxidation/Reduktionsbehandlung

Bei der optischen Betrachtung zeigt sich, dass nach der Oxidationsbehandlung keine Veränderungen am Gesamtbild zu sehen sind, obwohl sich die chemische Zusammensetzung verändert hat. Erst nach der Reduktionsbehandlung ist eine deutliche Aufhellung zu sehen (siehe Abb. 17).



Abb. 17: Optische Auswertung einer behandelten Probe

Nachdem gezeigt werden konnte, dass durch eine Kombinationsbehandlung aus Oxidation und Reduktion eine natürlich gealterte Probe deutlich aufgehellt werden kann, wurde untersucht, inwieweit sich Behandlungswiederholungen auf das Gesamtbild auswirken. Dazu wurde eine Probe dreimal einer Kombination aus Oxidation und Reduktion unterzogen. Jede Einzelbehandlung dauerte 3 Minuten. Die Ergebnisse zeigen, dass die deutlichsten Änderungen (chem. Zusammensetzung und optischer Eindruck) bereits nach der ersten Reinigung eintreten. Eine zweite und dritte Behandlung ändert das Ergebnis nicht entscheidend. Eine optische Darstellung der gereinigten Probe ist in Abb. 18 zu sehen. Die Ergebnisse der REM/EDX-Analyse sind im Anhang S. 99 - 101 zu finden. Daher ist eine Wiederholung nicht unbedingt empfehlenswert, da die Probe zunehmend matt wird und eine höhere Belastung sowohl der metallischen als auch des textilen Materials zu erwarten ist.

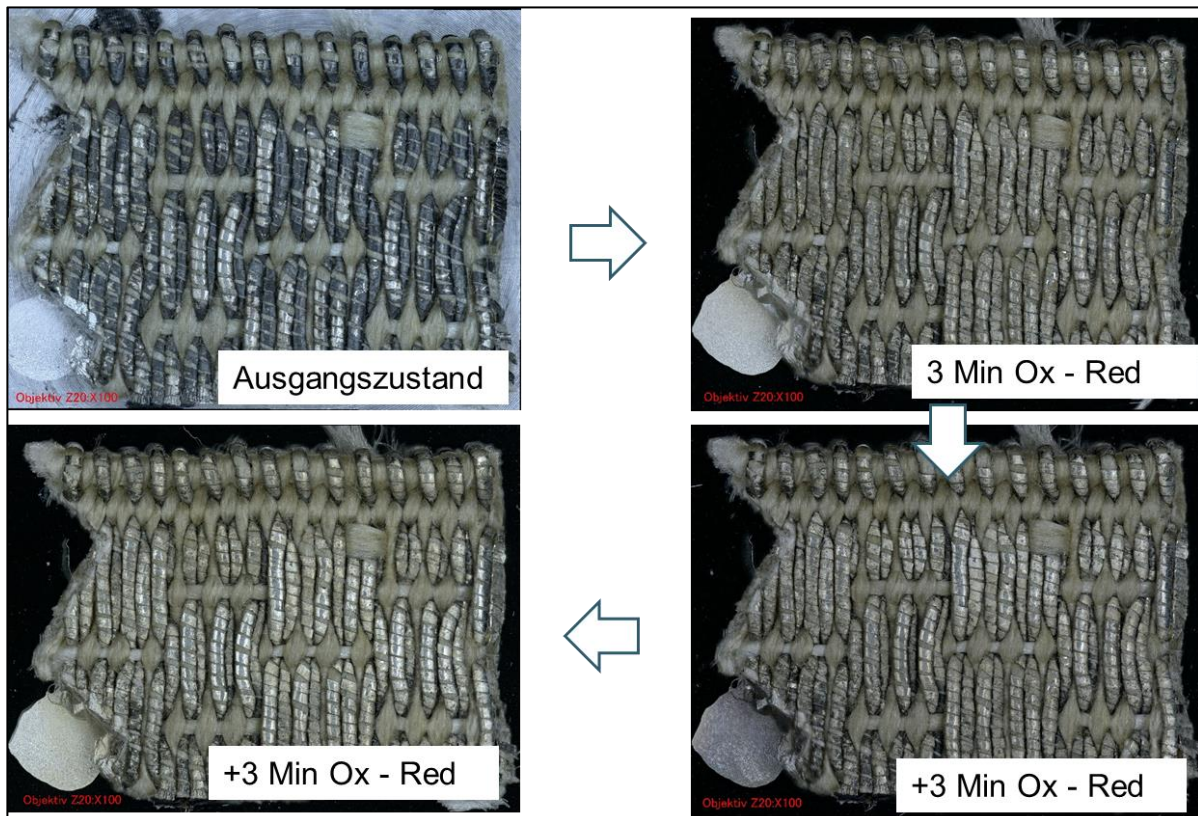


Abb. 18: Optischer Eindruck einer mehrfach behandelten Probe

Da sich zeigt, dass eine oxidative Behandlung zu Beginn sich positiv auf die Reinigung auswirkt, stellte sich die Frage, wie hoch die Sauerstoffkonzentration während dieser Behandlung sein muss. Bei einem zu hohen Sauerstoffanteil kann angenommen werden, dass erzeugte

Sauerstoffatome mit noch vorhandenen Sauerstoffmolekülen zu Ozon abreagieren. Aus diesem Grund wurden Versuche unternommen, bei denen der Sauerstoffanteil schrittweise von 10 % auf 0,01 % reduziert wurde. Der Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die chemische Zusammensetzung der Probe nach einer Behandlung ist in Abb. 19 dargestellt.

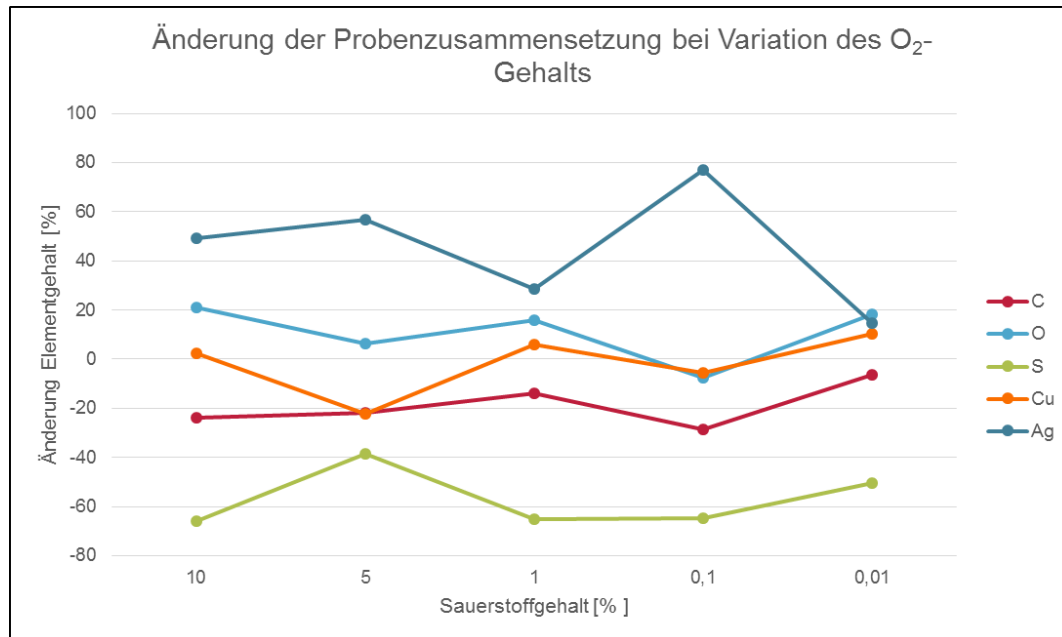


Abb. 19: Änderung der Probenzusammensetzung bei Variation des O₂-Gehalts

Bei Variation des Sauerstoffanteils (0,01 – 10 %) konnten in diesen Untersuchungen keine systematischen Veränderungen der chemischen Zusammensetzung nach der Behandlung festgestellt werden, bedingt vermutlich durch Variationen der Ausgangszusammensetzung. Bei den Versuchen mit einem Sauerstoffanteil von 0,01 % schien allerdings keine Reinigung in den Vertiefungen zu erfolgen. Die Ergebnisse der optischen Auswertung sind im Anhang S. 101 zu finden.

Nachdem erste erfolgreiche Reinigungsversuche mit der Borte 2 durchgeführt wurden, erfolgten Reinigungsversuche an einer anderen Borte. Dabei handelt es sich um eine Borte mit versilberten Kupferlähnen. Die REM/EDX-Analyse ergab, dass das Silber teilweise nicht mehr vorhanden ist. Auch war ein hoher Kohlenstoffanteil (ca. 60 %) zu messen. Das äußere Erscheinungsbild ist vergleichbar mit der Borte 2. Die Probe wurde einer Behandlung aus Oxidation und Reduktion, identisch mit der Borte 2, unterzogen. Die Auswertung ergab, dass optisch (s. Anhang S. 102) kein Unterschied zu erkennen war und auch die EDX-Analyse zeigt nur eine geringfügige Änderung. Besonders der Kohlenstoff- und der Sauerstoffanteil zeigte kaum eine Änderung (siehe Abb. 20). Dies lässt die Vermutung nahe, dass der Silber- und auch der Kupferanteil einen großen Einfluss auf die Reinigungswirkung haben.

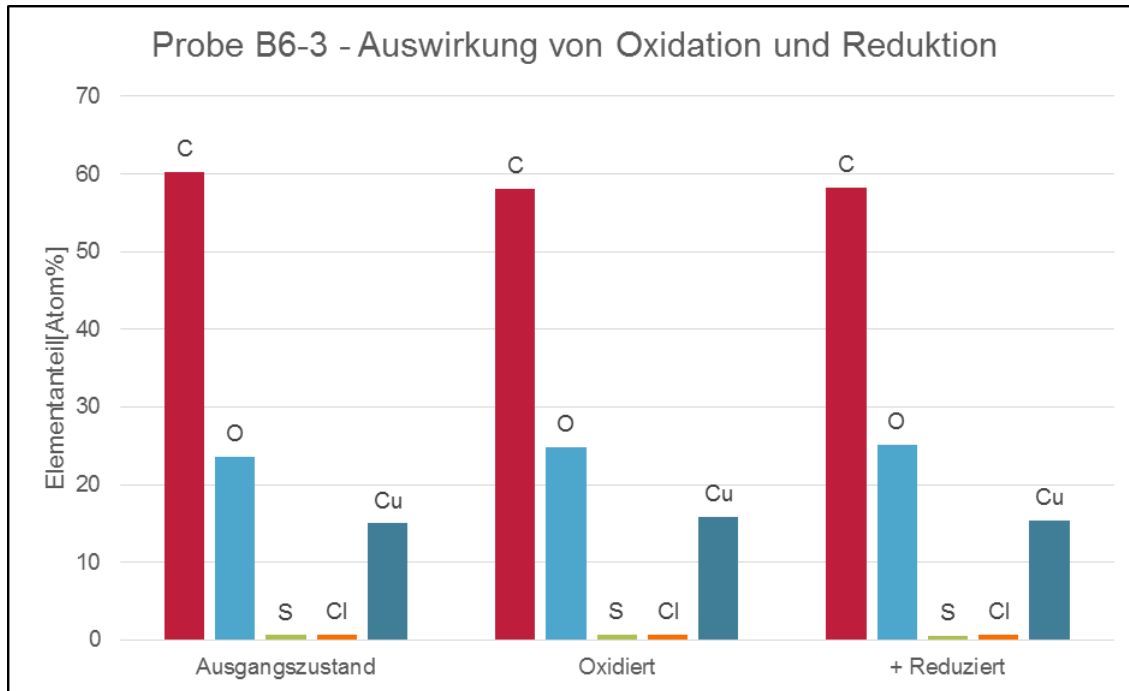


Abb. 20: EDX-Ergebnis an der Borte 6

Nachdem gezeigt werden konnte, dass eine Kombinationsbehandlung aus Oxidation und Reduktion einen großen Einfluss auf die Reinigungswirkung hat, stellte sich die Frage, welchen Einfluss diese Behandlungsform auf reines Silber hat. Dazu wurde eine reine Silberprobe zunächst oxidiert und danach wieder reduziert. Die Oberfläche änderte sich nach der Oxidation von silberglänzend zu dunkel/bräunlich. Durch die anschließende Reduktion wurde diese weißlich matt. Chemisch betrachtet lässt sich das Silberoxid durch eine Reduktionsreaktion wieder vollständig in das Metall umwandeln (siehe Abb. 21), der Prozess ist somit reversibel.

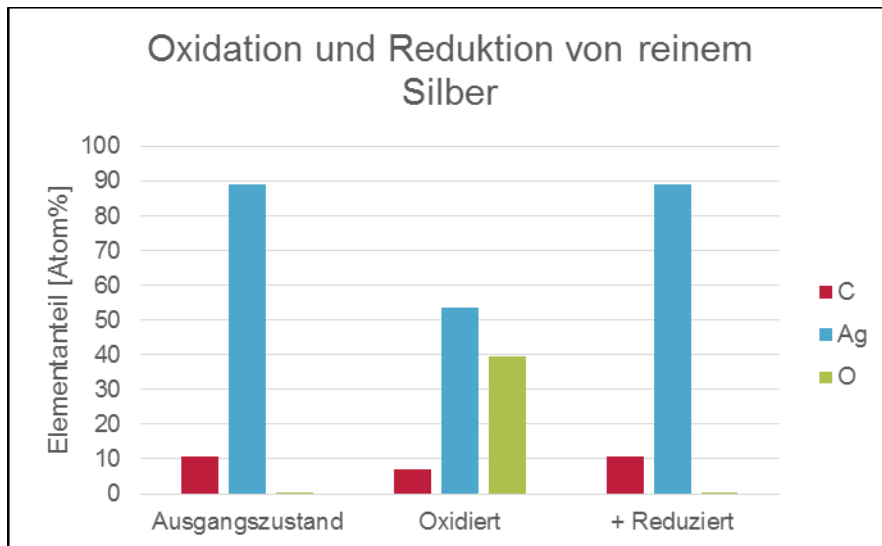


Abb. 21: Kombinationsbehandlung an einer reinen Silberprobe

Um den Einfluss einer oxidativen Behandlung näher zu untersuchen, wurden künstlich sulfidierte Proben einer Oxidationsbehandlung unterzogen. Hierfür wurden die Proben mit unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen behandelt. Bereits bei einem Sauerstoffanteil von 1 % konnte in der Behandlungszone ein Abplatzen der Oxid- und der Sulfidschicht beobachtet wer-

den. Mit bloßem Auge war das darunterliegende Silber zu erkennen. Bei Variation des Sauerstoffanteils zeigte sich, dass sich der Oxidationsbereich mit steigendem Sauerstoffgehalt vergrößerte. Jedoch war kein komplettes Abplatzen mehr zu beobachten.

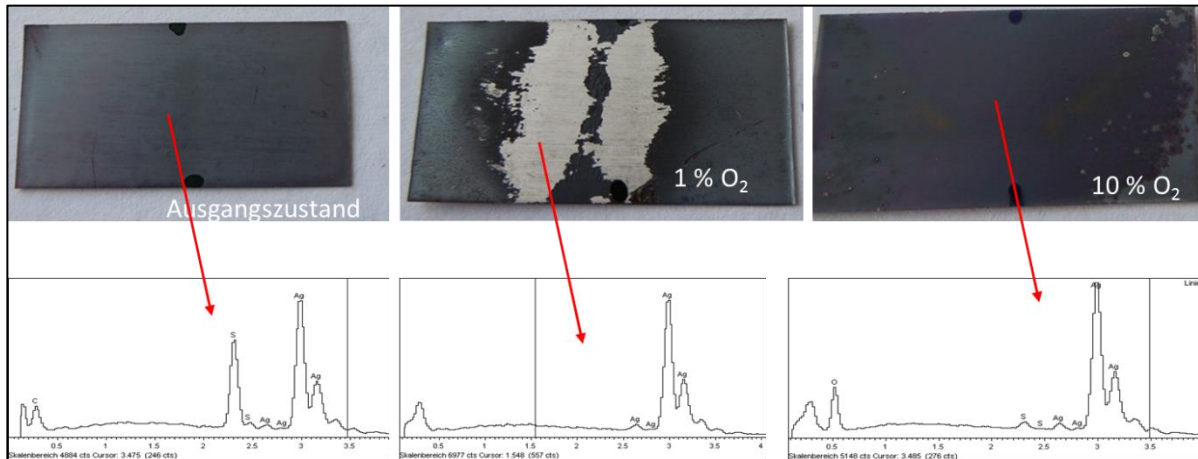


Abb. 22: Einfluss des Sauerstoffanteils auf einer künstlich sulfidierten Silberprobe

Ein solches Verhalten ist bei der Borte 2 bzw. 6 nicht in Erscheinung getreten. Hier ist noch zu untersuchen, ob dies nur ein Effekt bei den künstlich sulfidierten Proben ist. Ein anderes auffallendes Phänomen, welches durchaus auf die Oxidationsbehandlung zurückzuführen ist, zeigte sich bei einer behandelten Bordüre. Diese wurde, wie bei Borte 2, einer Kombinationsbehandlung aus Oxidation und Reduktion unterzogen. Der Oberflächenzustand und auch die chemische Zusammensetzung entsprachen in etwa der Borte 2. Der optische Eindruck zeigte ein deutliches Aufhellen dieser Proben. Bei der Untersuchung im REM zeigten sich auf den Lahn Blasenbildungen bzw. Ablöseerscheinungen (siehe Abb. 23). Obwohl der gereinigte Bereich gleichmäßig behandelt wurde, konnten diese Erscheinungsformen nicht auf allen Lahn beobachtet werden. Selbst direkt benachbarte Lahn zeigten ein unterschiedliches Verhalten.



Abb. 23: Gereinigte Bordüre (links) und Blasenbildung auf dem Lahn (rechts)

Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass durch eine kombinierte Oxidations- und Reduktionsbehandlung ein gezieltes Reinigen von Seide/Silber-Kombination möglich ist und die Behandlungen sehr gute Ergebnisse liefern. Es zeigt sich aber auch, dass das Ergebnis vom Silberanteil abhängig ist und noch intensivere Untersuchungen in Bezug auf Reinigungswirkung und Silberanteil notwendig sind.

3.4 Reinigungswirkung an natürlich sulfidierten Silberobjekten

Neben der Untersuchung der Reinigungswirkung an Silber/Metall-Kombinationen wurde ebenfalls die Reinigungswirkung des Prozesses an massiven Silberobjekten untersucht. Wie in Kapitel 1 beschrieben, gibt es bereits Möglichkeiten zur Reinigung massiver Silberobjekte mit diversen Jet-Systemen. Jedoch ist die Temperaturbelastung bei der Reinigung zum Teil sehr hoch und nicht für jedes Objekt akzeptabel, besonders wenn es aus einer Kombination verschiedener Materialien (Glas oder Keramik mit Silber) besteht.

Aus diesem Grund wurde untersucht, wie gut die Reinigungswirkung mit Hilfe des großen PEN ist. Da bei rein silbernen Objekten eine Vorreinigung mit Lösemitteln, wie zum Beispiel Isopropanol oder Aceton, möglich ist, können somit organische Rückstände sehr erfolgreich entfernt werden. Dadurch kann die oxidative Vorbehandlung mit dem PEN weggelassen werden. Die reduktive Behandlung zeigt nach der Vorreinigung mit Lösemitteln die gleiche Reinigungswirkung wie bei den künstlich sulfidierten Silberproben. Die Temperatur bei dieser Behandlung liegt unter 30 °C und das zu behandelnde Objekt erfährt so nur einen minimalen Temperatureintrag. In den Abb. 24 und 25 ist das Ergebnis dieser Reinigung anhand eines Tortenhebers und einer Sauciere dargestellt.



Abb. 24 Sulfidierter Tortenheber vor (linkes Bild) und nach der Behandlung (rechtes Bild)

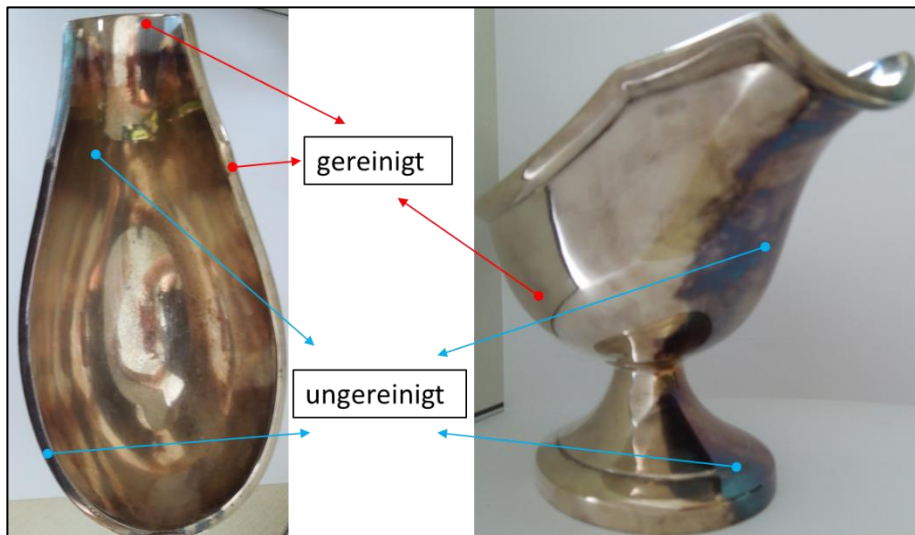


Abb. 25 Sulfidierte Sauciere

Durch die Vorreinigung mit Lösemitteln ist ein schnelles Entfernen der Sulfidschicht möglich. Der geringe Temperatureintrag während der Behandlung ermöglicht es, auch temperaturempfindliche Silberobjekte zu reinigen. Jedoch zeigt sich, dass, je höher der Silberanteil ist, die Reinigung umso effektiver ist. Die Abhängigkeit der Reinigungswirkung vom Silbergehalt muss noch weiter untersucht werden.

4 Auswirkung des Plasmas auf die Farbstabilität

4.1 Reaktoren und Allgemeines zur Farbmessung

Neben der Untersuchung der Reinigungswirkung einer Plasmabehandlung auf eine gealterte Silberprobe wurde ebenfalls untersucht, welchen Einfluss diese Behandlungsform auf den umgebenden Seidenstoff hat. Insbesondere wurde untersucht, wie die Behandlung auf Seidenstoffe wirkt, die mit natürlichen Farbstoffen gefärbt wurden. Dazu wurden zum einen Behandlungen mit dem großen T-Reaktor (statisch und dynamisch) mit einer Behandlungsdauer von 1, 3 und 5 Minuten durchgeführt. Zum anderen erfolgten Behandlungen mit dem kleinen PEN (Langzeittests) und an ausgewählten Farbstoffen mit dem großen PEN (Kurzzeittest) mit einer Behandlungszeit von 5, 20 und 30 Minuten.

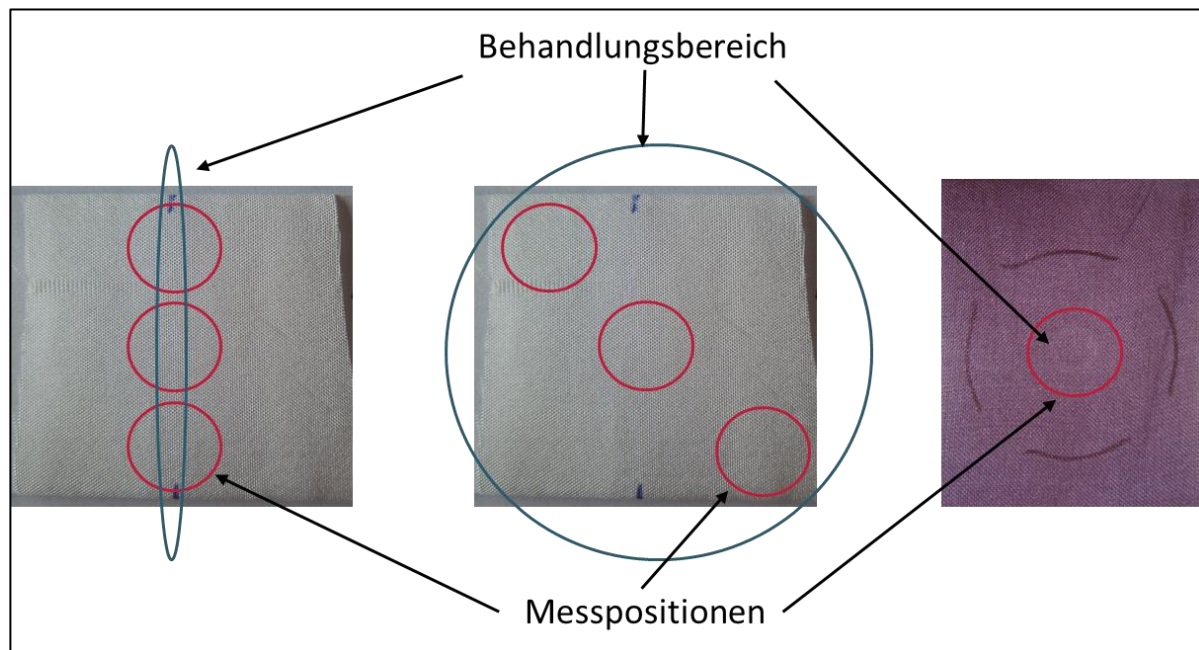


Abb. 26: Messpositionen zur Farbwertermittlung: großer T-Reaktor statisch (links), dynamisch (Mitte) und PEN (rechts)

Die Ermittlung des Farbwertes (L,a,b – Wert) erfolgte mit einem Messgerät der Firma BYK-Gardner GmbH. Die Messungen erfolgten jeweils vor und nach der Behandlung. Mit Hilfe des ΔE -Wertes nach ISO 12647 und ISO 13655 lassen sich somit Unterschiede in einem definierten Wert festhalten. Der ΔE -Wert lässt sich hierbei durch die folgende Formel berechnen:

$$\Delta E = \sqrt{(L1 - L2)^2 + (a1 - a2)^2 + (b1 - b2)^2}$$

Mit Hilfe dieses Wertes lassen sich somit Aussagen über Farbänderungen treffen, welche in der Tabelle in der Abb. 27 dargestellt sind.

ΔE	Bewertung
0,0 bis 0,5	kein bis fast kein Unterschied
0,5 bis 1,0	Unterschied kann für das geübte Auge bemerkbar sein
1,0 bis 2,0	unmerklicher Farbunterschied
2,0 bis 4,0	wahrgenommener Farbunterschied
4,0 bis 5,0	wesentlicher Farbunterschied, der selten toleriert wird
größer 5,0	die Differenz wird als andere Farbe bewertet

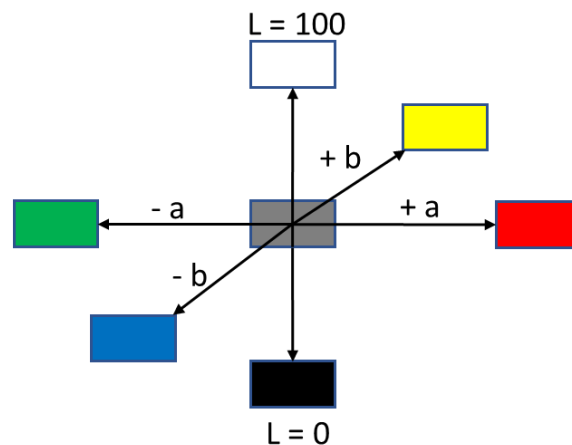


Abb. 27: ΔE Bewertungsskala (links) und Farbraum (rechts)

Jedoch ist eine exakte Bewertung der Farbunterschiede sehr subjektiv und sehr abhängig von der Erfahrung des Betrachters sowie der Anpassungszeit. Auch ist der Unterschied einer Farbe vom Farbort abhängig. So können beispielsweise Veränderungen im Bereich der Farbe Gelb erst bei einem ΔE von 2,8 bis 3,6 unterschieden werden, während im weißen Bereich schon Unterschiede ab 1,2 sichtbar werden. Das komplette Diagramm zur ΔE -Bewertung in Abhängigkeit vom Farbort ist im Anhang S. 102 zu finden.

Im Rahmen dieses Projektes wurden insgesamt 17 verschiedene Farbstoffe getestet. Nach der Behandlung der unterschiedlichen gefärbten Seidengewebe wurden die Farbwerte in verschiedenen Zeitabständen ermittelt. So konnten Daten über die Farbstabilität bis zu 25 Monate gesammelt werden. Somit sind Aussagen über die Langzeitveränderungen der einzelnen Farben möglich. Die untersuchten Farben kommen aus den folgenden Naturfarbstoffgruppen:

- Flavonoidfarbstoffe
- Gerbstoffe (Tannine)
- Antrachinonfarbstoffe
- Küpenfarbstoffe
- Alkaloidfarbstoffe und
- Neoflavonoidfarbstoffe.

In den nachfolgenden Kapiteln wird auf die einzelnen Gruppen eingegangen und die Ergebnisse dieser Farbstabilitätsuntersuchungen vorgestellt.

4.2 Natürliche Farbstoffe

4.2.1 Flavonoidfarbstoffe

Die Flavonoidfarbstoffe stellen den größten Teil der natürlich vorkommenden Gelbfarbstoffe dar. Diese enthalten OH- und OCH₃-Gruppen, die aufgrund ihrer Anzahl und Positionen eine Vielzahl von verschiedenen Farbstoffen ergeben. Aus dieser Gruppe wurden die folgenden Farbstoffe untersucht:

- Färberwau
- Färberginster
- Kamille
- Birke
- Rosskastanie

Aus dieser Gruppe sollen exemplarisch die Ergebnisse der Färbung mit „Färberwau“ vorgestellt werden. Messungen ergaben, dass die ausgewählte Stola mittels Färberwau gefärbt wurde. Da die Farbmessergebnisse der Stola erst zu einem späteren Zeitpunkt vorlagen, kann erst auf eine 10-monatige Messreihe zurückgegriffen werden. Regelmäßige Messungen erfolgten nach der Behandlung, nach einer Stunde, nach einem Tag, nach einer Woche und nach einem Monat. Anschließende Messungen wurden in unregelmäßigen Abständen durchgeführt.

Ergebnisse der PEN - Behandlung:

Bei dieser Behandlung wurden die Proben 5, 20 und 30 Minuten mit dem großen PEN behandelt. Die Berechnung der ΔE -Werte erfolgt immer auf Basis des L,a,b-Wertes vor der Behandlung. Besonders auffällig ist, dass nach den Behandlungen ein sehr hoher ΔE -Wert (2,4 bis 4,6) ermittelt wurde, welcher mit steigender Behandlungszeit korreliert (siehe Abb. 28). Bei Betrachtung der L,a,b-Werte zeigte sich, dass die Helligkeit abgenommen sowie der Rot- und Blauanteil zugenommen hat. Bereits nach einer Stunde reduzierte sich dieser Wert wieder und lag zwischen 0,3 und 0,5. Nach einem Tag ist wieder ein Anstieg erkennbar, welcher sich aber bis zum aktuellen Zeitpunkt (Dezember 2017) auf einem Niveau von ca. 1 eingependelt hat. Auch ist kein Einfluss der Behandlungsdauer mehr erkennbar.

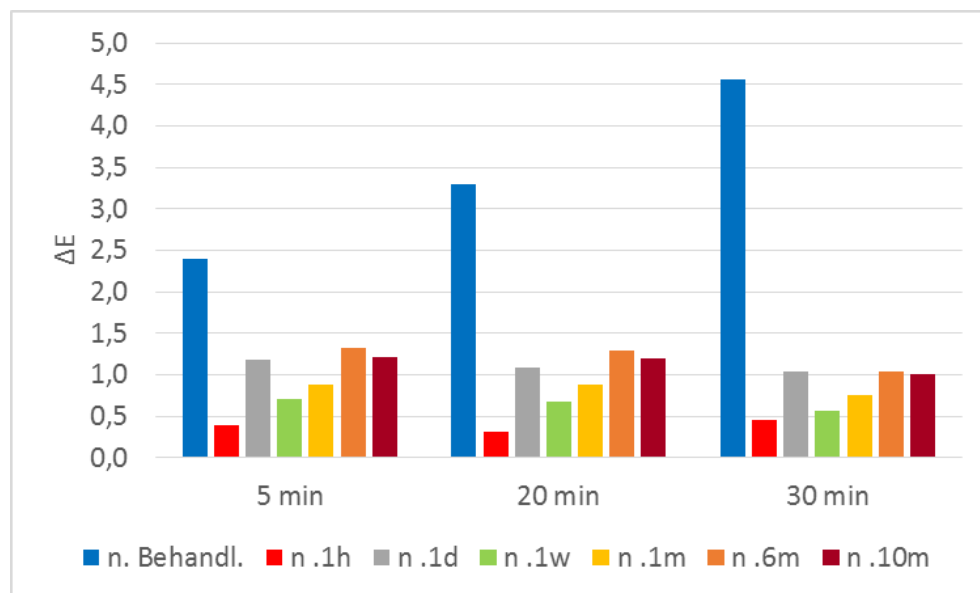


Abb. 28: Farbstabilität bei der PEN-Behandlung

Ergebnisse der T-Reaktor-Behandlung:

Bei dieser Behandlung wurden zum einen die Proben 1, 3 und 5 Minuten statisch behandelt und zum anderen dynamisch behandelt. Bei der statischen Behandlung zeigen die Proben nach der Behandlung eine sehr starke Farbänderung mit einem ΔE -Wert von 3,5 bis 4,3. Jedoch ist ein Zusammenhang mit der Behandlungsdauer nicht erkennbar. Bei der Probe, die nur eine Minute behandelt wurde, stellte sich ein ΔE -Wert von ca. 1 ein. Bei der drei- und fünfminütigen Behandlung ist nach einem Monat ein Anstieg zu erkennen. Hauptgrund hierfür ist der fallende Gelbanteil. Auch scheint es hier einen Zusammenhang mit der Behandlungsdauer zu geben (siehe Abb. 29).

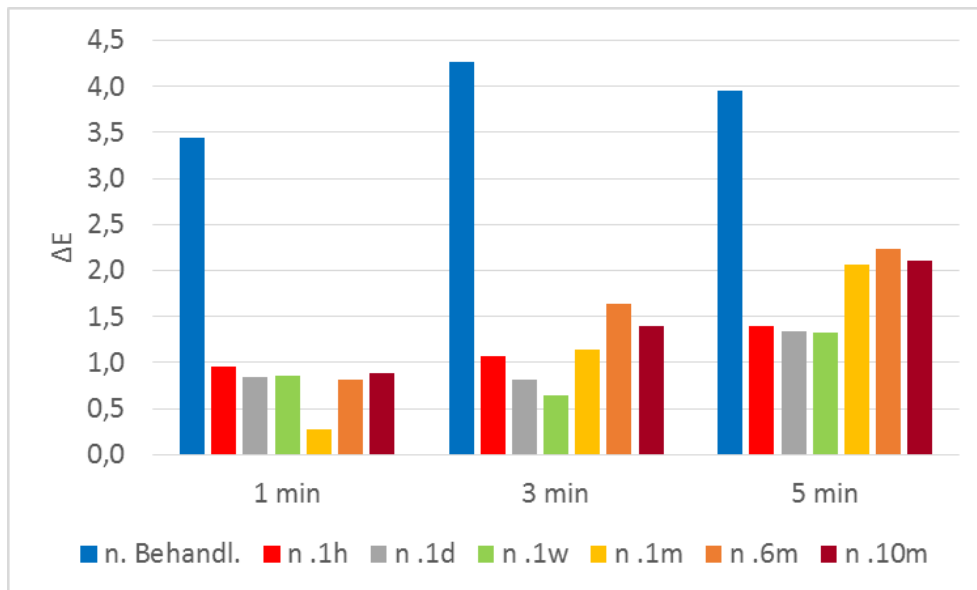


Abb. 29: Farbstabilität bei der statischen T-Reaktor - Behandlung

Bei der dynamischen Behandlung fällt das ΔE geringer aus (2,3) und es stellt sich nach ca. einer Woche nach der Behandlung ein Wert von ΔE 1,1 bis 1,3 ein. Im Gegensatz zur statischen Behandlung ist nach einem Monat ein Absinken des ΔE -Wertes auf 0,2 zu erkennen, welcher sich momentan wieder auf einen Wert von 0,7 erhöht hat. Das Farbverhalten nach der dynamischen Behandlung ist in Abb. 30 dargestellt.

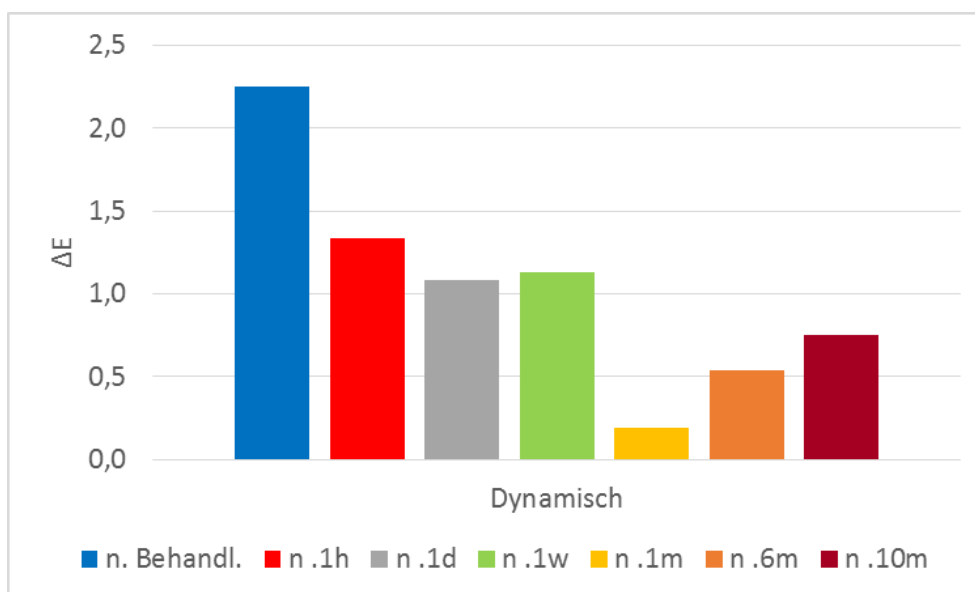


Abb. 30: Farbstabilität bei der dynamischen T-Reaktor-Behandlung

Obwohl sich nach der Plasmabehandlung des Färberwau sehr hohe ΔE -Werte einstellen, kommt es nach einer kurzen Ruhephase zu einer Erholung und es stellen sich nur noch kleine ΔE -Werte ein. Ein sichtbares Verändern der Farbe im behandelten Bereich konnte nicht festgestellt werden. Jedoch ist ein regelmäßiges Nachmessen der behandelten Proben notwendig, um Langzeitveränderungen sichtbar zu machen.

Die Ergebnisse der restlichen Flavonoidfarbstoffe sind im Anhang S. 103 - 113 zu finden.

4.2.2 Gerbstoffe (Tannine)

Gerbstoffe kommen häufig in Pflanzen wie z.B. in Blättern, Hölzern, Rinden, Früchten und Wurzeln von Kastanien vor. Gerbstoffe auf pflanzlicher Basis werden oft auch als vegetabile Gerbstoffe oder Tannine bezeichnet. Innerhalb dieser Gruppe wurde der Eichenrindengerbstoff untersucht und dessen Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt (s. Anhang S. 114).

Ergebnisse der PEN-Behandlung:

Die in Abb. 31 dargestellten Ergebnisse zeigen das Verhalten des Farbstoffs Eichenrinde, welcher mit dem kleinen PEN behandelt wurde. Nach der Behandlung zeigt sich nur eine geringe Veränderung der Farbe (ΔE -Wert zwischen 0,5 und 1,0). Jedoch zeigt sich bei der ersten Nachmessung (4 Monate) bei der 5- bzw. 20-minütigen Behandlung nahezu eine Verdopplung der ΔE -Werte, welche aber ein stabiles Niveau annehmen. Bei der 30-minütigen Behandlung müssen weitere Nachmessungen das Farbverhalten über die Zeit noch verifizieren. Dieses ist aber vom Verhalten ähnlich dem der 20-minütigen Behandlung. Die Hauptveränderungen kommen durch einen Anstieg der Helligkeit (L^*) und durch den Anstieg des Gelbanteils (b^*).

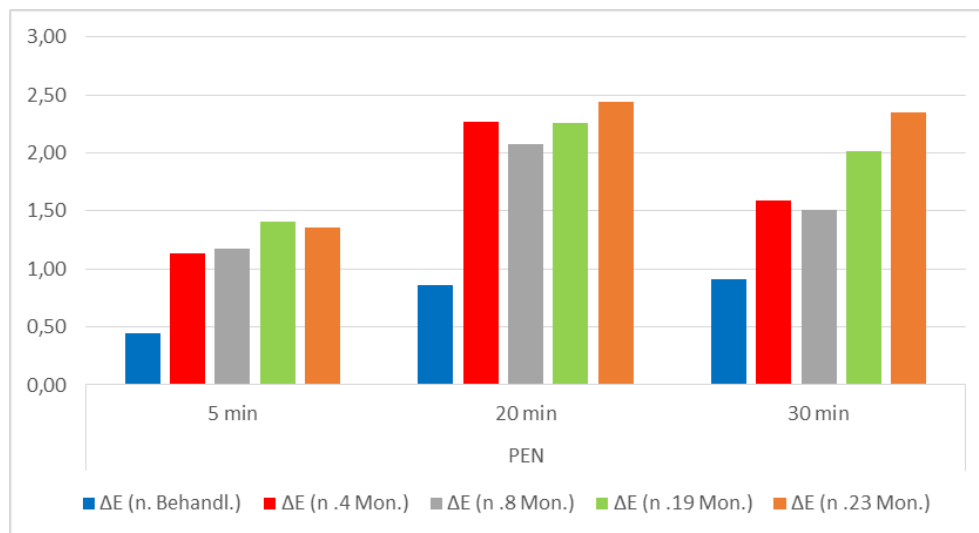


Abb. 31: Farbstabilität bei der PEN-Behandlung

Ergebnisse der T-Reaktor - Behandlung:

Ähnlich der PEN-Behandlung kann auch nur ein kleiner Anstieg des ΔE -Wertes festgestellt werden, welcher abhängig von der Behandlungsdauer ist. Aufgrund einer Lichtbleiche während der Aufbewahrung konnten keine weiteren Farbmessungen durchgeführt werden, da durch die Bleiche die Farbwerte verfälscht wurden. Die in Abb. 32 dargestellten Ergebnisse zeigen aus diesem Grund nur die Veränderungen direkt nach der Behandlung.

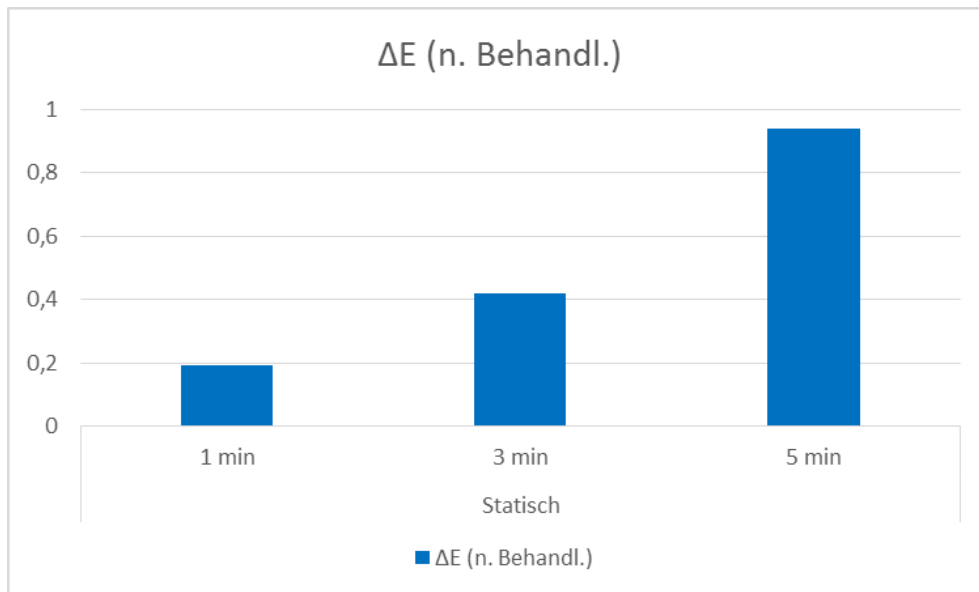


Abb. 32: Farbstabilität bei der statischen T-Reaktor-Behandlung

Auch bei der dynamischen Behandlung ist nach der Behandlung nur ein ΔE -Wert von ca. 1 zu ermitteln. Jedoch ist auch hier wieder nach der ersten Nachmessung ein deutlicher Anstieg des ΔE -Wertes zu erkennen (siehe Abb. 33). Dieser Anstieg bleibt bei den weiteren Messungen auf einem stabilen ΔE -Niveau von ca. 3,3. Die Hauptveränderungen kommen durch eine Verringerung der Helligkeit ($L \downarrow$) und durch den Anstieg des Gelbanteils ($b \uparrow$).

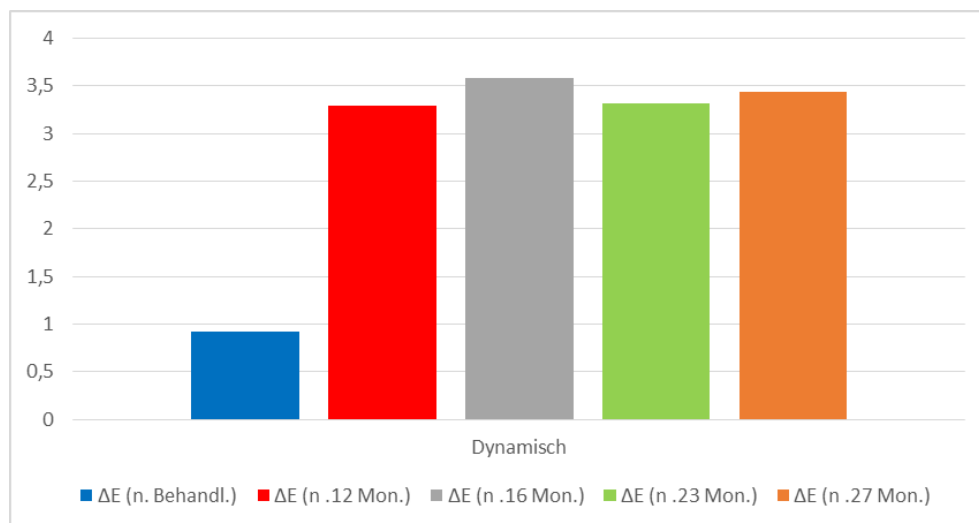


Abb. 33: Farbstabilität bei der dynamischen T-Reaktor-Behandlung

Beim Vergleich der beiden Behandlungsmethoden zeigt sich, dass die Behandlung mit dem T-Reaktor und somit einer rein reduktiven Behandlung, einen stärkeren Einfluss auf den Eichenrinden-Farbstoff hat.

4.2.3 Anthrachinonfarbstoff

Die Anthrachinone bilden die größte Gruppe der natürlich vorkommenden Chinonen und werden von Pilzen und Samenpflanzen gebildet. Aber auch einige Insekten, wie z.B. die Cochenillelaus, können Anthrachinone bilden. So wurden aus dieser Gruppe die mit Krapp und Cochenille gefärbten Seidenstoffe untersucht, wobei nachfolgend auf die krappgefärbte Seide

näher eingegangen werden soll. Krapp gehört mit zu den Farbstoffen, die für eine zweite Messreihe ausgewählt wurden. An diesem Farbstoff wurden zum einen Langzeittests mit dem kleinen PEN und dem T-Reaktor und zum anderen Kurzzeittests mit dem großen PEN sowie dem T-Reaktor unternommen. Für den Kurzzeittest wurde Seide mit Krapp neu eingefärbt, so dass sich die L,a,b-Werte der verschiedenen Tests leicht voneinander unterscheiden.

Ergebnisse der PEN-Behandlung:

Die mit dem großen PEN behandelten Proben zeigen nach der Behandlung einen Anstieg im ΔE -Wert auf bis zu 2,0. Dieser Wert reduziert sich bereits nach kurzer Zeit wieder und liegt momentan bei einem Wert < 1 .

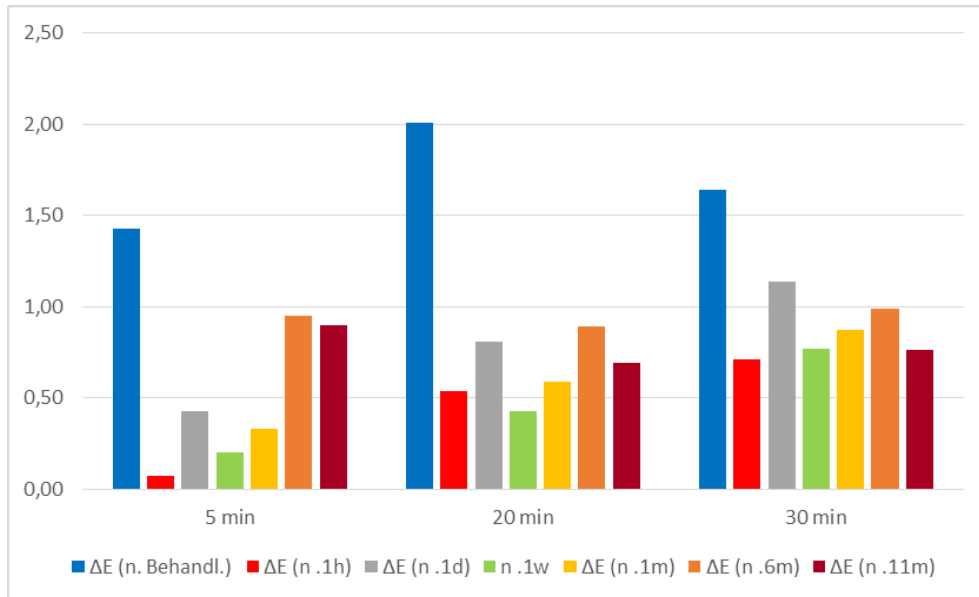


Abb. 34: Farbstabilität bei der PEN-Behandlung – Kurzzeittest

Bei den Proben, die mit dem kleinen PEN behandelt wurden, zeigen die Ergebnisse ein anderes Bild. Hier ist nach der Behandlung noch ein Anstieg der ΔE -Werte zu beobachten, welche aber ein stabiles Niveau einnehmen. Hier ist noch zu klären, ob dies auf die unterschiedlichen Färbungen zurückzuführen ist.

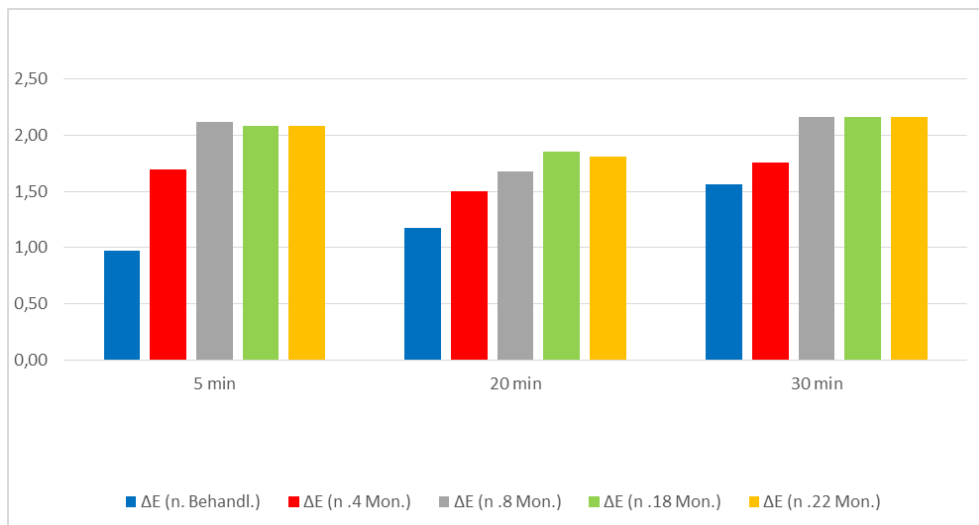


Abb. 35: Farbstabilität bei der PEN-Behandlung – Langzeittest

Ergebnisse der T-Reaktor-Behandlung:

Bei der Betrachtung der Ergebnisse zeigt sich, dass bei den statischen Behandlungen ein stabiler ΔE -Wert erreicht wird. Einziger Unterschied ist der ΔE -Wert bei den neueingefärbten Krappproben direkt nach der Behandlung. Dieser erreicht einen Wert von bis zu 3,3, welcher aber bereits nach kurzer Zeit abnimmt. Die Lang- bzw. die Kurzzeittests vom Krapp zeigen konstantes Verhalten mit einem ΔE -Wert zwischen 1 und 1,4 (siehe Abb. 36 und 37).

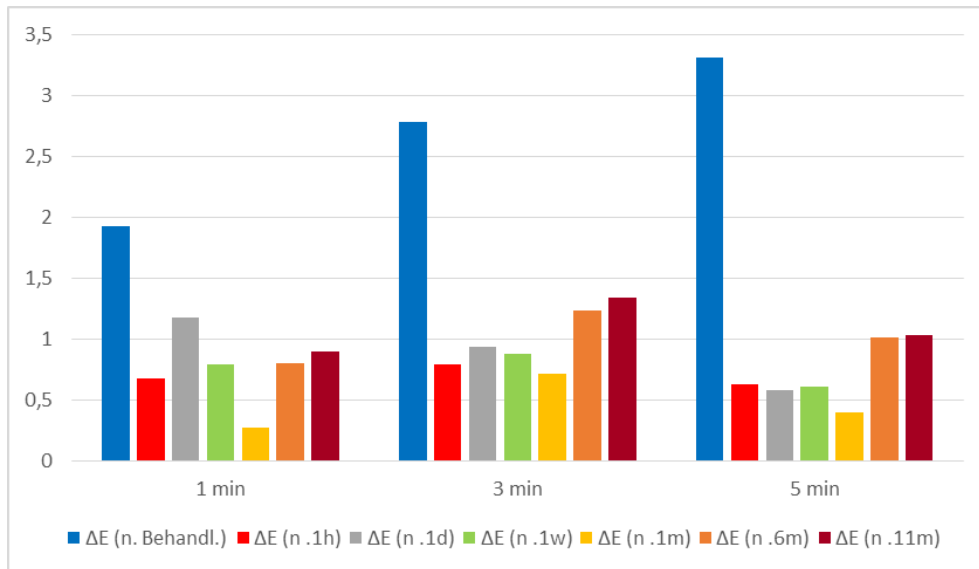


Abb. 36: Farbstabilität bei der statischen T-Reaktor-Behandlung (Kurzzeittests)

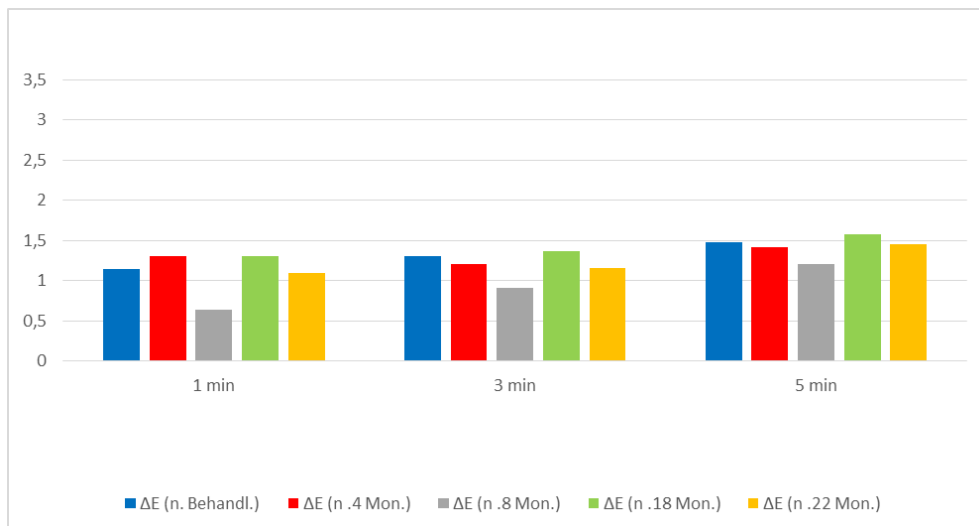


Abb. 37: Farbstabilität bei der statischen T-Reaktor – Behandlung (Langzeittests)

Bei der dynamischen T-Reaktor-Behandlung zeigen der Kurzzeit- und auch der Langzeittest ein fast identisches Verhalten. Nach der Behandlung ist bei beiden ein ΔE -Anstieg von ca. 2,5 zu beobachten, der bereits kurz nach der Behandlung auf 0,5 abfällt. (siehe Abb. 38). Anschließend ist -mit zunehmender Zeit- ein leichter Abfall zu sehen, bevor es wieder zu einem Anstieg kommt. Dieser Anstieg ist bis zum aktuellen Zeitpunkt stabil und nimmt einen ΔE -Wert um 1 an (siehe Abb. 39).

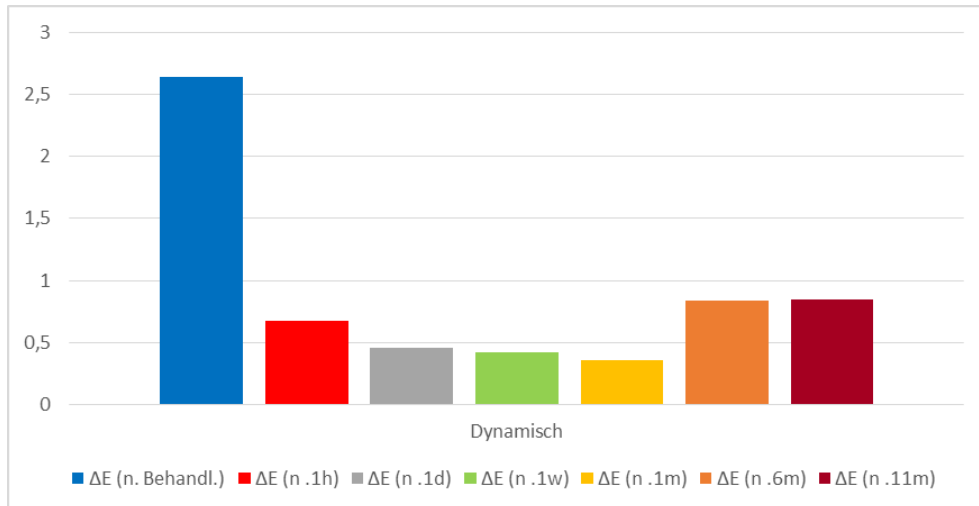


Abb. 38: Farbstabilität bei der dynamischen T-Reaktor – Behandlung (Kurzzeittests)

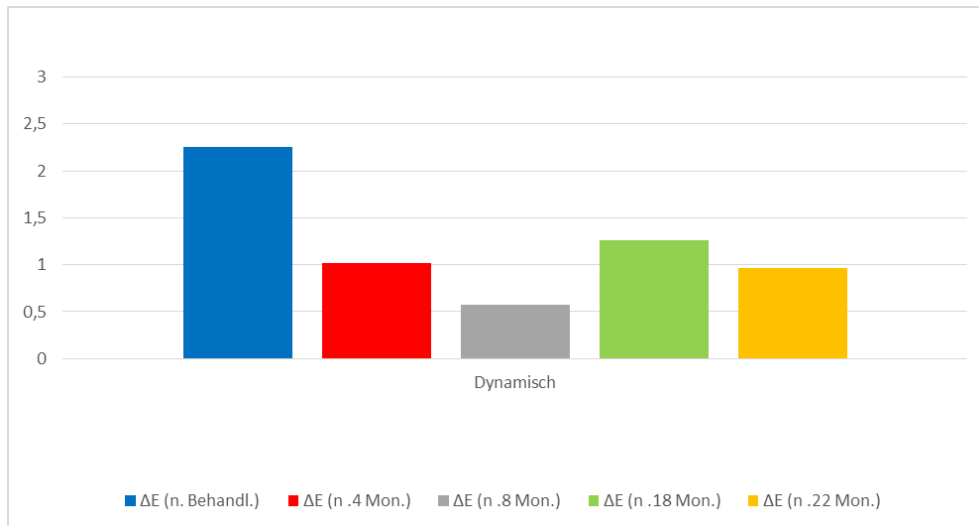


Abb. 39: Farbstabilität bei der dynamischen T-Reaktor-Behandlung (Langzeittests)

Die Ergebnisse der restlichen Anthrachinonfarbstoffe sind im Anhang S. 115 - 117 zu finden.

4.2.4 Küpenfarbstoffe

Die Küpenfärberei oder auch Küperei benutzt größtenteils wasserunlösliche Farbstoffe zum Färben von Textilien auf Cellulosebasis. Dieses Verfahren gehört zu den ältesten Färbeprozessen. Bereits im Altertum waren die waschechten Färbungen mit vergorenem Färberwaid, Indigo und Purpur bekannt. Mit Hilfe von Reduktionsmitteln werden die Farbstoffe in wasserlösliche, andersfarbige Leukoverbindungen überführt. Entscheidend ist, dass der Farbstoff in wässrigem Medium fein verteilt vorliegt. Dabei ist die Korngröße der Farbstoffe von entscheidender Bedeutung für die Geschwindigkeit der Reduktionsreaktion sowie für die gleichmäßige Verteilung auf dem textilen Material. Als Reduktionsmittel wurden bis ins 19. Jahrhundert hinein verschiedene auf Harnstoff basierende Mischungen genutzt, wie zum Beispiel Urin. Als weitere mögliche Reduktionsmittel können auch die folgenden Verbindungen genutzt werden: Natriumhydrogensulfid, Natriumdithionit, Natriumhydroxymethansulfonat oder Borhydride. Als Oxidationsmittel, neben Luftsauerstoff, kommen beispielsweise anorganische Peroxyverbindungen Wasserstoffperoxid, H_2O_2 , in Frage.

Aus dieser Gruppe wurden Indigo und auch die Mischfärbung Indigo+Färberginster auf ihre Farbstabilität hin untersucht. Nachfolgend wird auf den Farbstoff Indigo näher eingegangen. Wie auch schon beim Farbstoff Krapp wurden zum einen Langzeittests mit dem kleinen PEN und dem T-Reaktor und zum anderen Kurzzeittests mit dem großen PEN sowie dem T-Reaktor unternommen. Für den Kurzzeittest wurde Seide mit Indigo neu eingefärbt, so dass sich auch hier die L,a,b – Werte der verschiedenen Tests leicht voneinander unterscheiden.

Ergebnisse der PEN - Behandlung:

Bei der PEN-Behandlung zeigt sich deutlich, dass die Behandlungszeit einen sehr großen Einfluss auf den ΔE -Wert hat. Dieser bleibt zwar bei den Nachmessungen auf einem nahezu konstanten Niveau, aber mit einem ΔE -Wert von ca. 8 können schon deutliche Veränderungen (Ausbleichen) beobachtet werden (siehe Abb. 40). Der größte Anteil an der Änderung des ΔE -Wertes liegt in der Zunahme der Helligkeit.

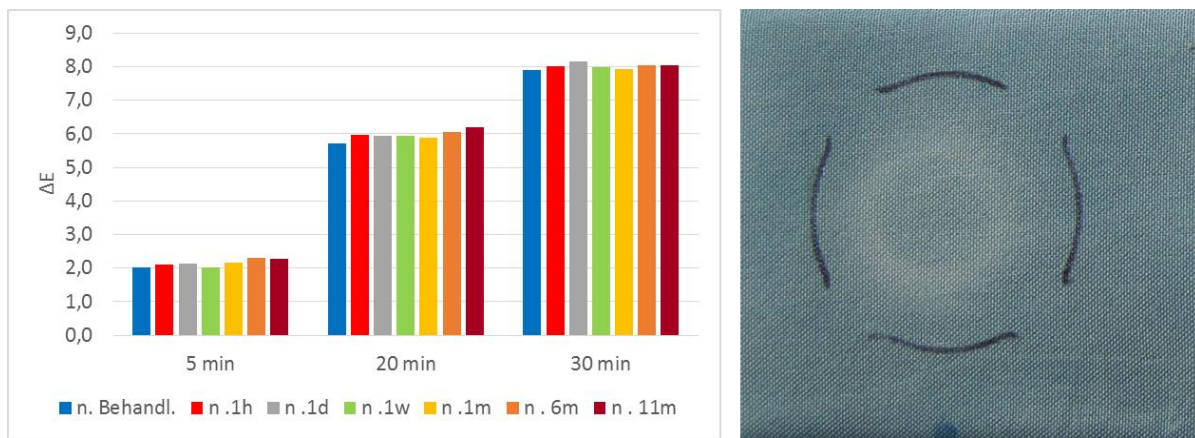


Abb. 40: Farbstabilität bei der PEN-Behandlung – Kurzzeittest (links) und Behandlungsspot PEN 30 min (rechts)

Ein ähnliches Bild zeigen die Langzeitmessungen. Hier ist zu erkennen, dass der ΔE -Wert nicht die hohen Werte der Kurzzeittests annimmt (ΔE max. 4,2), was darauf zurückzuführen ist, dass hier mit dem kleinen PEN gearbeitet wurde und der Behandlungsbereich deutlich kleiner ist. Ein Aufhellen der behandelten Bereiche ist aber auch hier zu beobachten.

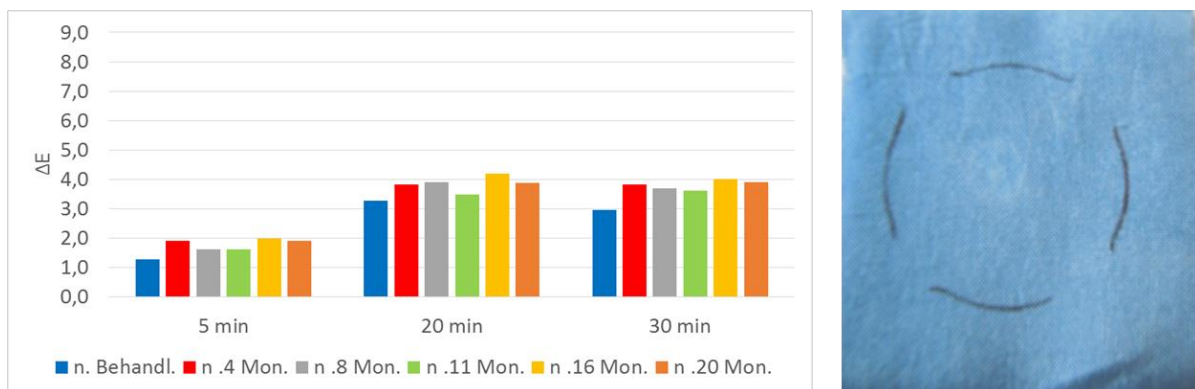


Abb. 41: Farbstabilität bei der PEN-Behandlung-Langzeittest (links) und Behandlungsspot PEN 30 min (rechts)

Ergebnisse der T-Reaktor-Behandlung:

Bei den Kurzzeittests ist ein ähnliches Verhalten wie bei der PEN-Behandlung zu beobachten. Aus Abb. 42 ist erkennen, dass auch hier die Behandlungszeit einen Einfluss besitzt. Der ΔE -Wert erreicht aber nur den Wert 4,0, aber die Werte bleiben auf dem Niveau direkt nach der Behandlung. In den Behandlungsbereichen ist ein Ausbleichen deutlich erkennbar.

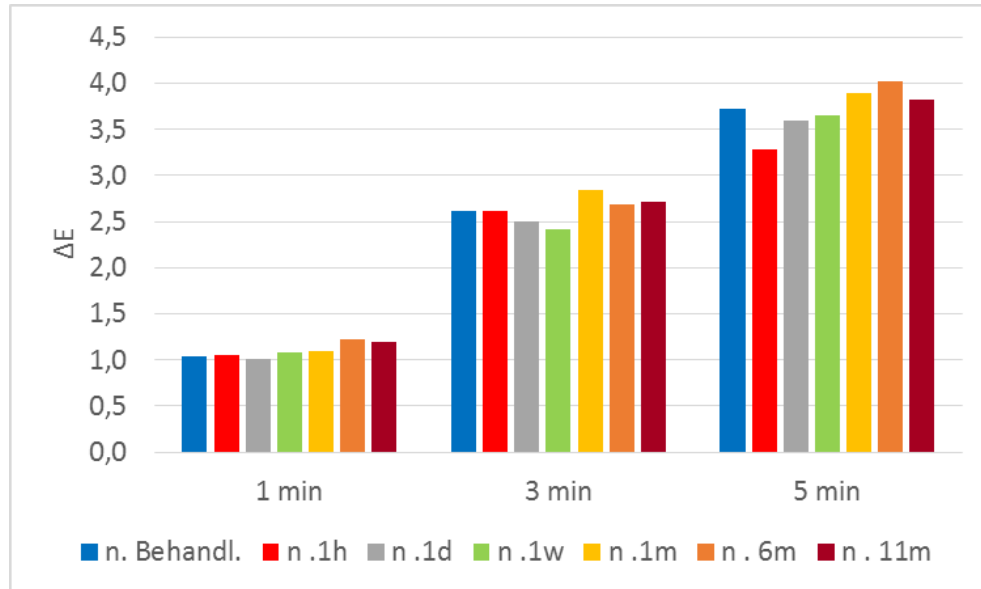


Abb. 42: Farbstabilität bei der statischen T-Reaktor-Behandlung (Kurzzeittests)

Bei den Langzeituntersuchungen zeigt sich ein anderes Bild. Die ΔE -Werte fallen nach der Behandlung deutlich geringer aus und steigen mit der Zeit an, bevor sie sich stabilisieren. Die ΔE -Werte erreichen nicht das Niveau wie bei den Kurzzeittests. Im Gegensatz zu den Kurzzeittests ist kein Ausbleichen im Behandlungsbereich erkennbar. Hier ist noch abzuklären, ob die unterschiedlichen Färbungen die Ursache ist.

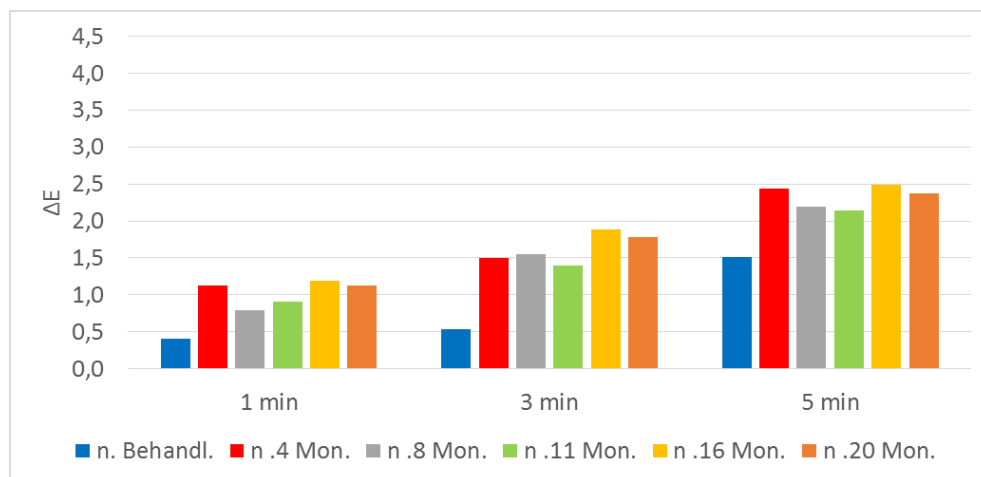


Abb. 43: Farbstabilität bei der statischen T-Reaktor-Behandlung (Langzeittests)

Das gleiche Verhalten zeigen die dynamischen Behandlungen. Während bei den Kurzzeittests die ΔE -Werte auf dem gleichen Niveau wie nach der Behandlung bleiben (Abb. 44), ist bei den Langzeittests (Abb. 45) noch ein deutlicher Anstieg nach der Behandlung zu erkennen. Es stellt sich auch hier die Frage, ob dies auf die unterschiedlichen Färbungen zurückzuführen ist.

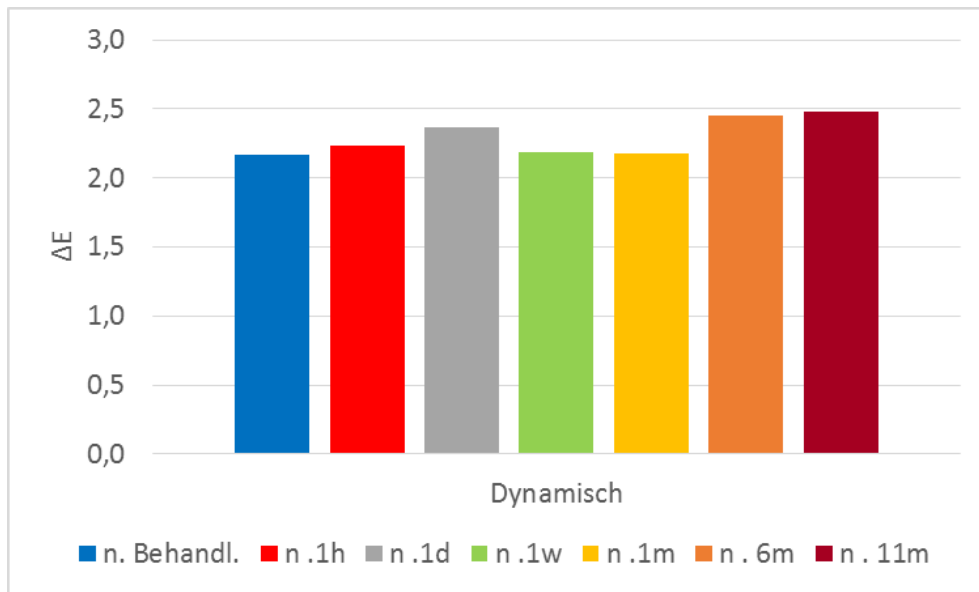


Abb. 44: Farbstabilität bei der dynamischen T-Reaktor-Behandlung (Kurzeittests)

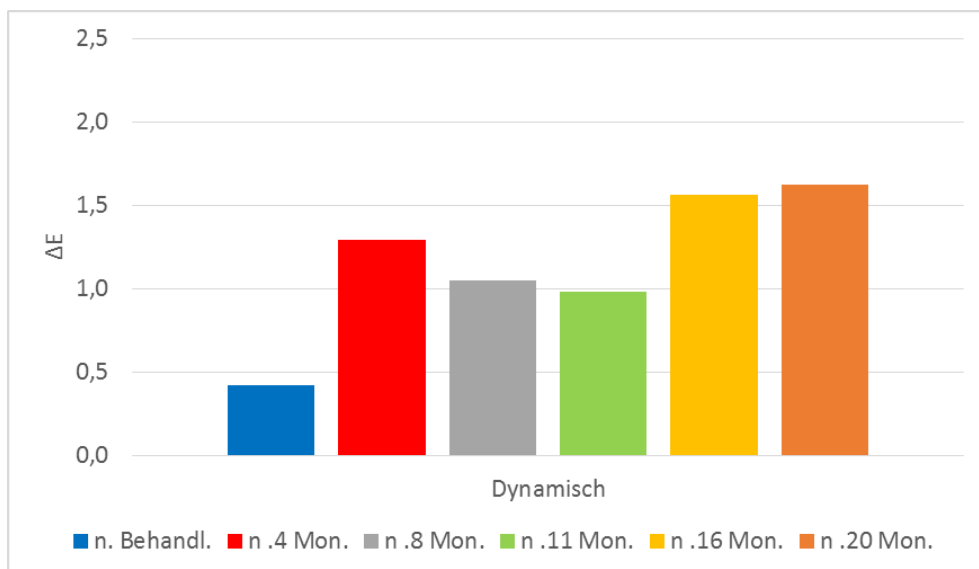


Abb. 45: Farbstabilität bei der dynamischen T-Reaktor-Behandlung (Langzeittests)

Die Ergebnisse der restlichen Küpenfarbstoffe sind im Anhang S. 118-120 zu finden.

4.2.5 Alkaloidfarbstoffe

Alkaloid-Farbstoffe gehören zu der Gruppe der basischen Naturfarbstoffe. Unterteilt werden diese nicht nach Strukturmerkmalen oder Vorkommen, sondern allein nach dem Verwendungszweck. Zu dieser Alkaloid-Gruppe gehören beispielsweise Verbindungen, die sich aus Berberitzen-Gewächsen extrahieren lassen.

Der bedeutendste Farbstoff ist das aus Wurzeln und Zweigen von Berberitzen (*Berberis vulgaris*) oder Mahonien (*Mahonia aquifolium*) isolierbare Berberin. Weitere verwendbare Alkaloide sind die aus den Samen der Steppenraute (*Peganum harmala*, Zygophyllaceae) stammende rote, an der Luft leicht oxidierende Harmalol, sowie Hydrastinin aus der Kanadischen Gelbwurz (*Hydrastis canadensis*). Aus dieser Gruppe erfolgten Langzeitmessungen zur Untersuchung der Farbstabilität an mit Berberitze gefärbten Seidenproben.

Ergebnisse der PEN-Behandlung:

Die Behandlung erfolgte nur mit dem kleinen PEN. Zum aktuellen Zeitpunkt kann auf eine 21-monatige Datenreihe zurückgegriffen werden. Nach der Behandlung zeigen die Proben einen ΔE -Anstieg. Dieser erreicht nur einen max. Wert von 1,5 bei der 5-minütigen Behandlung. Die längeren Behandlungen zeigen einen minimal geringeren Anstieg ($\Delta E=1,2$). Die Nachmessungen ergaben, dass der ΔE -Wert deutlich kleiner wird und in einem Bereich von $< 0,6$ zu finden ist (siehe Abb. 46). Dieser Farbstoff zeigt ein sehr stabiles Farbverhalten gegenüber einer Plasmabehandlung.

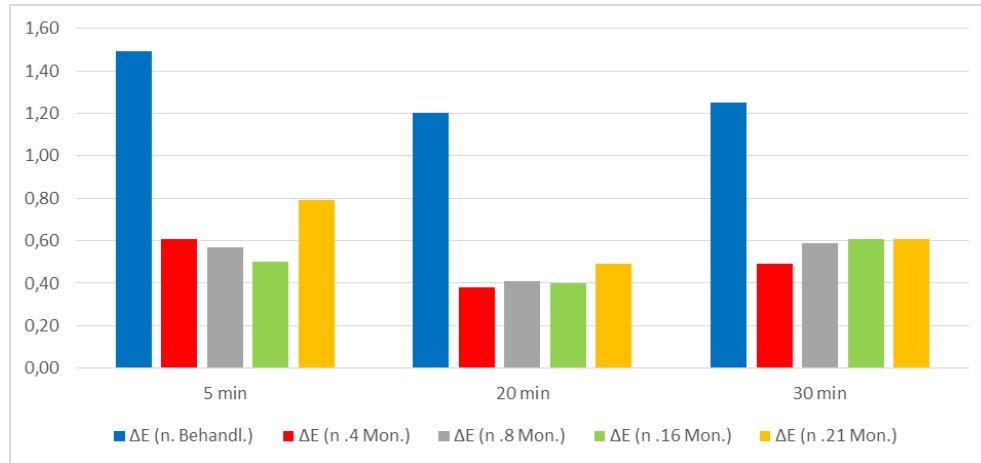


Abb. 46: Farbstabilität bei der PEN-Behandlung – Langzeittest

Ergebnisse der T-Reaktor-Behandlung:

Die statische Behandlung mit dem T-Reaktor zeigt ein fast identisches Verhalten. Hier wird ebenfalls nach der Behandlung der größte ΔE -Wert erreicht. Auch hier reduziert sich der ΔE -Wert bei den Nachmessungen und liegt je nach Behandlungsdauer zwischen 0,4 und 0,6 (siehe Abb. 47).

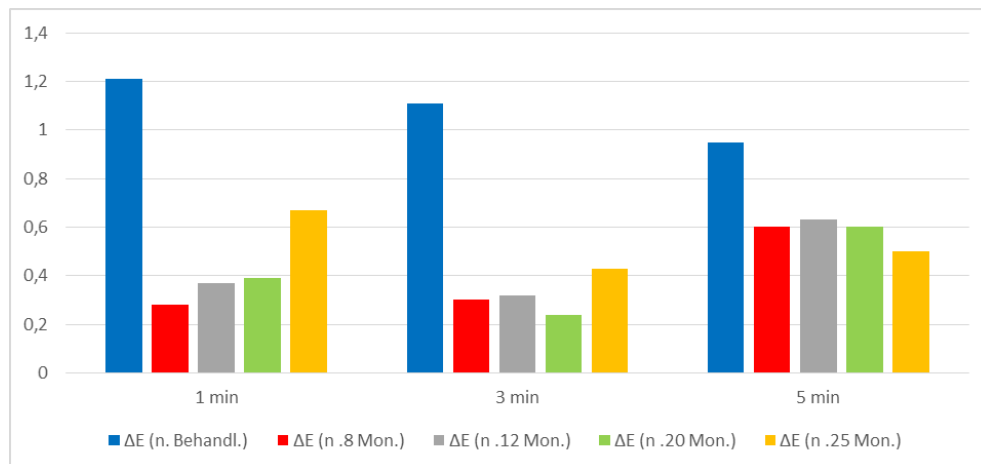


Abb. 47: Farbstabilität bei der statischen T-Reaktor-Behandlung (Langzeittests)

Auch die dynamische Behandlung zeigt das gleiche Bild. Nach der Behandlung erreicht das ΔE den maximalen Wert von ca. 1,8. Die Nachmessungen ergaben, dass sich das ΔE auf einen aktuellen Wert von 0,5 eingependelt hat.

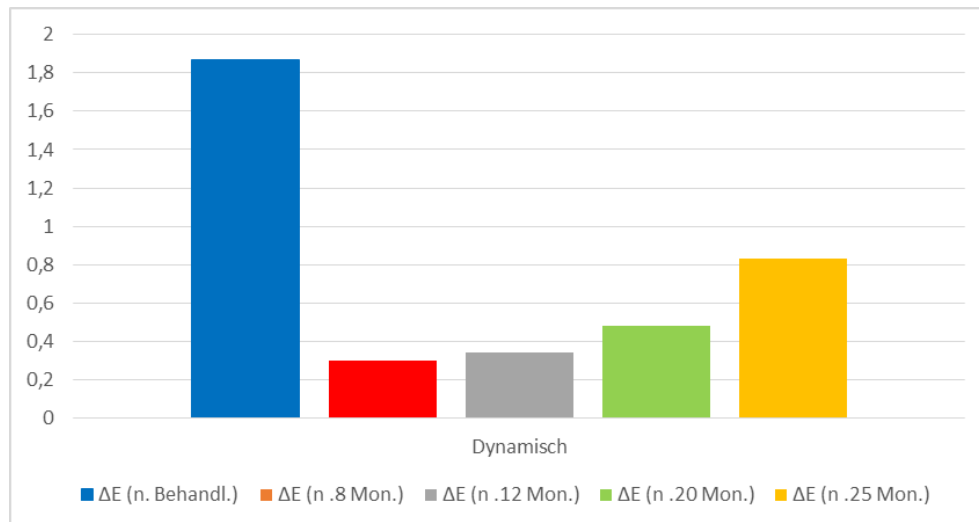


Abb. 48: Farbstabilität bei der dynamischen T-Reaktor-Behandlung (Langzeittests)

Der optische Eindruck als auch die niedrigen ΔE -Werte zeigen keine Veränderungen, wie beispielsweise das Ausbleichen der behandelten Bereiche. Weitere Ergebnisse sind im Anhang S. 121 zu finden.

4.2.6 Neoflavonoidfarbstoff

Neoflavanoide liegen als farblose Vorprodukte im Stammholz einiger tropischer Bäume vor. Die bekanntesten Vorprodukte sind das Brasilin in den „löslichen“ Rothölzern und das Hämatoxylin im Blauholz. Durch Oxidation werden das Brasilin zum Brasilein und das Hämatoxylin zum Hämatein, sogenannte Beizenfarbstoffe, umgewandelt. In früheren Zeiten spielten diese beim Färben von Textilien eine große Rolle. Aus diesem Grund wird nachfolgend die Farbstabilität von blauholzgefärbten Seidenstoffen näher betrachtet (s. Anhang S. 121).

Ergebnisse der PEN-Behandlung:

Die Behandlung der Blauholzproben erfolgte nur mit dem kleinen PEN. Aus dem Diagramm in der Abb. 49 sind deutlich die Veränderungen durch die Plasmabehandlungen sichtbar. Auch erkennbar ist, dass die Behandlungsdauer einen großen Einfluss auf den ΔE -Wert hat. Es zeigt sich, dass die größten Veränderungen erst zu einem späteren Zeitpunkt auftreten. Es werden hier ΔE -Werte > 5 (bei 30 min) erreicht. Auch optisch ist bereits ein Aufhellen in der Behandlungszone zu erkennen. Hauptverantwortlich für das hohe ΔE liegt in der Zunahme der Helligkeit und in der Abnahme des Blauanteils.

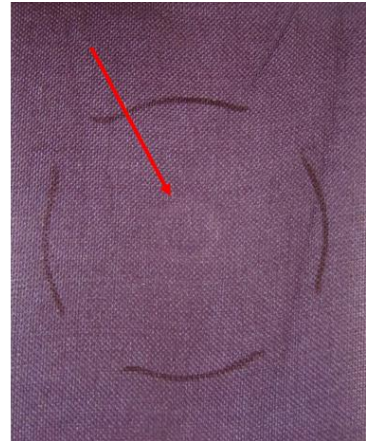
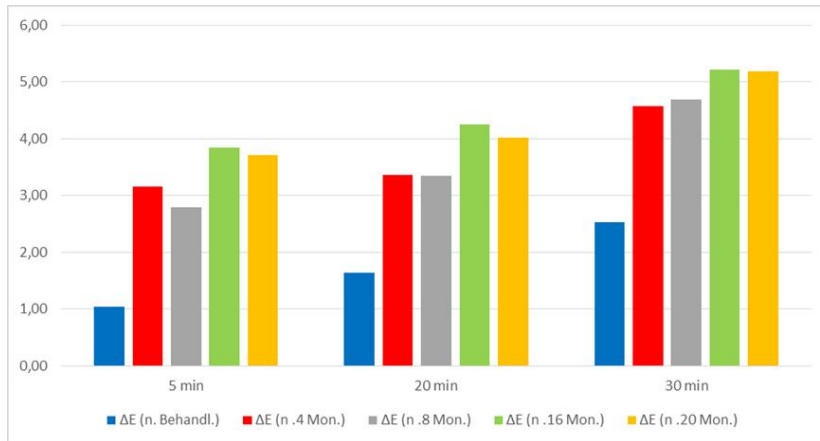


Abb. 49: Farbstabilität bei der PEN-Behandlung – Langzeittest

Ergebnisse der T-Reaktor-Behandlung:

Die ΔE -Werte bei der statischen T-Reaktor Behandlung fallen nur halb so hoch aus (max. $\Delta E=3,2$) als bei der PEN-Behandlung (siehe Abb. 50). Ursachen dafür können in der geringeren Behandlungszeit oder in der rein reduktiven Behandlung liegen. Auch hier kann beobachtet werden, dass die ΔE -Werte nach der Behandlung weiter ansteigen. Es ist noch keine Stabilisierung dieser Werte erkennbar und sollte daher weiter untersucht werden. Der Hauptanteil am ΔE -Wert trägt der Blauanteil, welcher durch die Behandlung abnimmt. Die Helligkeit nimmt im Gegensatz zur PEN-Behandlung nur minimal ab und trägt somit nur gering zum ΔE -Wert bei.

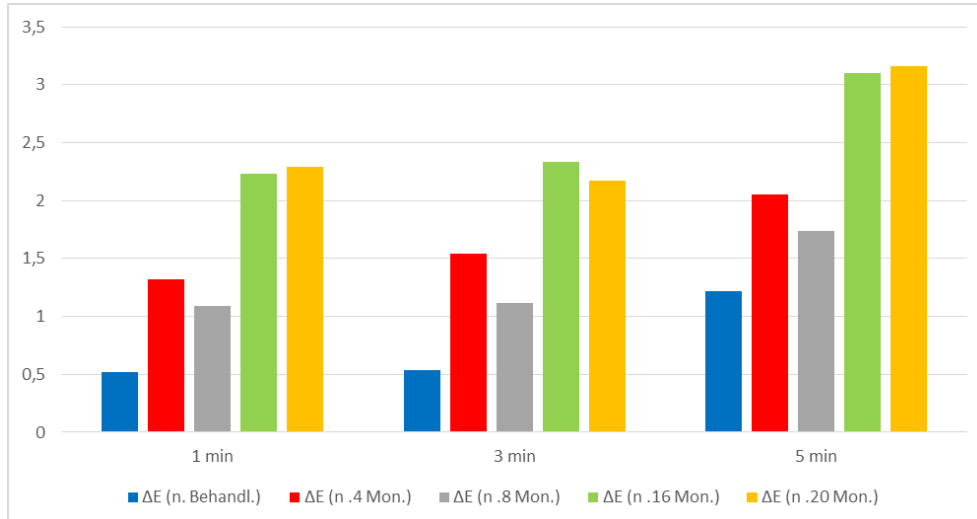


Abb. 50: Farbstabilität bei der statischen T-Reaktor-Behandlung (Langzeittests)

Die dynamische Behandlung verhält sich nahezu identisch mit der statischen Behandlung. Auch hier ist zu beobachten, dass der ΔE -Wert mit der Zeit weiter ansteigt (siehe Abb. 51). Es ist schwer zu sagen, ob der Endwert erreicht wurde oder weiterhin ansteigt. Wie schon bei der statischen Behandlung tragen hauptsächlich der verringerte Blauanteil und die erhöhte Helligkeit zu dem steigenden ΔE -Wert bei.

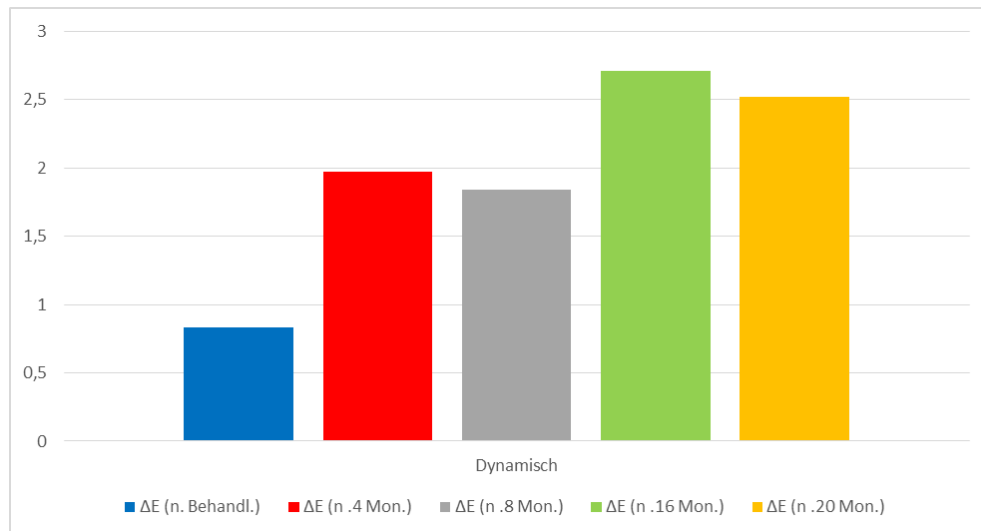


Abb. 51: Farbstabilität bei der dynamischen T-Reaktor-Behandlung (Langzeittests)

Weitere Farbstoffe (z. B. Pongee), welche nicht zu einer bestimmten Gruppe zugeordnet werden können, sind im Anhang S. 122-124 dargestellt.

5 Untersuchungen zur Auswirkung des Atmosphärendruckplasmas auf die Seide

Im Rahmen des Projektes wurden die folgenden, umfangreichen naturwissenschaftlichen Untersuchungen durchgeführt, um möglicherweise auftretende Auswirkungen des Atmosphärendruckplasmas auf die Seide zu untersuchen und gegebenenfalls aufzeigen zu können.

Maßgebliche Einflussgrößen auf die Alterung von Seide und anderen textilen Fasern im Atmosphärendruckplasma sind Temperatur und energiereiche Strahlung:

- Beim Erhitzen bis auf 120 °C ist Seide praktisch unempfindlich. Seidenfasern können jedoch bei niedrigen Luftfeuchten und/oder bei hohen Temperaturen austrocknen und verspröden, sie verlieren an Zugfestigkeit und Elastizität. Temperaturen über 150 °C leiten eine thermische Zersetzung ein.
- Die Beständigkeit von Seide gegenüber Lichteinwirkung ist gering - photochemische Oxidations- und radikalische Vernetzungsreaktionen werden ausgelöst. Das führt gerade in den wenig geordneten amorphen Bereichen zu Elastizitätsverlust und zu Brüchigkeit.

Die physikalischen Eigenschaften von textilen Fasern werden vom molekularen Aufbau des jeweiligen Polymers bestimmt. Durch Alterungsprozesse kommt es zu Veränderungen der makromolekularen Struktur in Form von Abbau und/oder Umstrukturierung der Materialien. Daraus resultierende Veränderungen im physikalischen Verhalten des Fasermaterials zeigen sich z.B. in den Festigkeits- und Dehnungseigenschaften, in der Flexibilität und im Feuchteverhalten. Daher lassen sich solche Veränderungen mit Hilfe von physikalischen Prüfmethode aufzeigen.

Durch oberflächenanalytische Untersuchungen kann aufgeklärt werden, ob eine Plasmabehandlung Veränderungen an der Faseroberfläche hervorruft.

Da eine Behandlung mittels Atmosphärendruckplasma vorwiegend bei Objekten mit bereits gealterten Materialien zum Einsatz kommen wird, wurden im Rahmen des Projektes die Prüfmethode und oberflächenanalytischen Untersuchungen sowohl an rezenten wie auch an gealterten Seidengeweben durchgeführt.

Solche Untersuchungen sind jedoch nur bei künstlich gealterten Geweben, bei denen die schädigenden Parameter genau bekannt sind, sinnvoll.

Zur Herstellung der Prüfkörper, mit einer Größe von 10 cm x 140 cm - entsprechend der Geometrie des großen T-Reaktors -, wurde ein Seidenpongee¹⁰ der Firma Monimo-Stoffe verwendet.⁵

Ein Teil der Prüfkörper wurde anschließend 30 Tage bei 125 °C in einem Wärmeschrank mit Umluft, Serie FD der Firma BINDER, basierend auf den Ergebnissen der Publikation von Vilaplana et al.⁶, thermisch gealtert und anschließend in dem großen T-Reaktor einer Plasmabehandlung unterzogen.

⁵ Vor dem Zuschneiden wurde das Gewebe mit 0,3 g/l Hostapon T bei 60°C 60 Minuten entschlichtet und anschließend gründlich gespült

⁶ F. Vilaplana et al.: Analytical markers for silk degradation: comparing historic silk and silk artificially aged in different environments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 407, 2015, S. 1433-1449

5.1 Physikalische Prüfmethode

Die Probenentnahme erfolgte für alle Prüfmethode nach DIN EN ISO 12751:1999-10. Das Normklima für die Probenvorbereitung und für die Bestimmung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Textilien wurde nach DIN EN ISO 139:2011-10 eingestellt.

Zugfestigkeit und Dehnung

Zugversuche dienen der Bestimmung der Formveränderungseigenschaften in der Längsrichtung von Körpern.

Die Zugfestigkeit ist eine wichtige mechanisch-technologische Eigenschaft von Fasern, Garnen und Geweben, die neben Hinweisen auf mechanische Beanspruchung auch Rückschlüsse auf die innere Struktur des Fasermaterials zulässt. Die Dehnung wird stets zusammen mit der Zugfestigkeit ermittelt und ergänzt die Aussagen der Festigkeitsprüfung bzgl. mechanischer Beanspruchung und molekularem Zustand.

Als eine wichtige Methode hat sich für Gewebe der einfache Zugversuch nach DIN EN ISO 13934-1:2013 etabliert. Dabei wird die Formänderung des Prüfmateriale durch eine konstant einwirkende Verformungsgeschwindigkeit erzeugt. Um die Aussagekraft der ermittelten Eigenschaften zu erhöhen, wurde - abweichend von der genormten Vorschrift - mit einer niedrigeren Vorspannkraft von 1N gemessen.

Aufgrund der durchgeführten Vorversuche zeigte sich, dass es - um die Zugversuche auch an den gealterten Probekörpern durchführen zu können - erforderlich ist, die Prüfkörper mit einer Größe von 50 cm x 300 cm mit einem mittigen Einschnitt von 1 mm (6 Fäden) zu versehen. Diese Veränderung wurde - abweichend von der genormten Vorschrift - an allen Probekörpern vorgenommen. Die Einspannlänge LE betrug 200 mm. Infolge der aus der Plasmabehandlung im T-Reaktor resultierenden Probengeometrie war immer nur eine Prüfung in Schussrichtung möglich.

Geprüft wurden mit einer Zwick Universalprüfmaschine „Zwicki“ Z 2.5/TN 1S (Software: TestXpert V12.1) zunächst jeweils mindestens 10 rezente Proben: rezente, reduktiv plasmabehandelte Proben, künstlich gealterte Proben, und künstlich gealterte, in 2 Stufen reduktiv plasmabehandelte Proben in Schussrichtung.

Die Beanspruchung der Probe erfolgt einachsig mit bis zum Bruch stetig steigender Verformung. Als Ergebnisse werden die Höchstzugkraft (gemessene maximale Zugkraft) und die dazugehörige Längenänderung sowie die Bruchkraft (gemessene Zugkraft unmittelbar vor der völligen Trennung der Probe) und die dazugehörige Längenänderung ermittelt. Daraus können dann die feinheitsbezogenen Festigkeitswerte, die auf den Ausgangsquerschnitt der Probe bezogenen Zugspannungswerte, die Dehnungswerte, sowie die Zugarbeit berechnet werden.

Die folgenden Tabellen 1 - 5 zeigen die Ergebnisse der Zugprüfungsuntersuchungen:

Statistik:

Serie n = 11	L0 mm	EMod MPa	Steigung N/mm	Rm MPa	Rm 2 cN/tex	F _{max} cN	F _{max 2} N	ε-F max %	F _{Bruch} cN
\bar{x}	200,34	584,72	16,49	36,31	3922,73	20515,90	205,16	4,69	10444,86
s	0,05	46,89	1,32	0,60	64,51	337,38	3,37	0,26	454,85
v	0,02	8,02	8,03	1,64	1,64	1,64	1,64	5,52	4,35
s ²	0,00	2198,78	1,75	0,36	4161,42	113827,00	11,38	0,07	206892,94
med	200,35	586,45	16,54	36,15	3905,04	20423,34	204,23	4,72	10430,94
min	200,26	505,93	14,27	35,48	3833,16	20047,44	200,47	4,15	9675,13
max	200,43	659,53	18,61	37,61	4063,32	21251,18	212,51	5,02	11249,74
P(≤ μ) = 0,95	200,31	553,19	15,60	35,91	3879,36	20289,05	202,89	4,52	10139,03
P(μ ≤) = 0,95	200,37	616,24	17,38	36,71	3966,11	20742,74	207,43	4,87	10750,69

Serie n = 11	F _{Bruch 2} N	ε-Bruch %	F 2% Dehnung cN	F 2% Dehnung 2 N
\bar{x}	104,45	6,11	11075,371	110,75
s	4,55	0,14	813,771	8,14
v	4,35	2,28	7,35	7,35
s ²	20,69	0,02	662223,937	66,22
med	104,31	6,12	11199,168	111,99
min	96,75	5,93	9767,449	97,67
max	112,50	6,39	12377,595	123,78
P(≤ μ) = 0,95	101,39	6,02	10528,216	105,28
P(μ ≤) = 0,95	107,51	6,20	11622,527	116,23

Tab. 1: Zugfestigkeit und Dehnung - rezentes, unbehandeltes Seidengewebe

Statistik:

Serie n = 13	L0 mm	EMod MPa	Steigung N/mm	Rm MPa	Rm 2 cN/tex	F _{max} cN	F _{max 2} N	ε-F max %	F _{Bruch} cN
\bar{x}	200,31	555,39	15,67	35,79	3866,58	20222,20	202,22	4,77	10624,25
s	0,03	45,18	1,28	1,28	137,91	721,24	7,21	0,20	1117,12
v	0,02	8,13	8,15	3,57	3,57	3,57	3,57	4,13	10,51
s ²	0,00	2041,12	1,63	1,63	19017,84	520193,11	52,02	0,04	1247949,59
med	200,31	538,35	15,18	35,95	3883,70	20311,76	203,12	4,72	10540,67
min	200,27	506,49	14,29	33,55	3624,00	18953,51	189,54	4,41	9313,09
max	200,36	650,81	18,36	38,27	4134,63	21624,10	216,24	5,10	13682,67
P(≤ μ) = 0,95	200,29	525,01	14,81	35,02	3783,20	19786,12	197,86	4,65	9948,82
P(μ ≤) = 0,95	200,33	585,77	16,52	36,56	3949,96	20658,28	206,58	4,89	11299,68

Serie n = 13	F _{Bruch 2} N	ε-Bruch %	F 2% Dehnung cN	F 2% Dehnung 2 N
\bar{x}	106,24	6,20	10713,792	107,14
s	11,17	0,19	624,825	6,25
v	10,51	2,99	5,83	5,83
s ²	124,79	0,03	390405,805	39,04
med	105,41	6,19	10562,300	105,62
min	93,13	5,81	9777,755	97,78
max	136,83	6,41	11807,264	118,07
P(≤ μ) = 0,95	99,49	6,09	10336,009	103,36
P(μ ≤) = 0,95	113,00	6,31	11091,576	110,92

Tab. 2: Zugfestigkeit und Dehnung - rezentes, reduktiv plasmabehandeltes Seidengewebe

Durch die reduktive Plasmabehandlung zeigt sich bei rezenter Seide eine vergleichsweise nur sehr geringfügige Abnahme der Zugfestigkeit, des E-Moduls und der Bezugsfestigkeit bei 2 % Dehnung. Die Höchstzugkraftdehnung und die Bruchkraft weisen nach der Plasmabehandlung dagegen eine geringe Zunahme auf:

- **F_{max}** (Höchstzugkraft) - 1,4 %
- **R_m** (Zugfestigkeit) - 1,4 %
- **E-Modul** - 5,0 %
- **F_{2%}** (Kraft bei 2 % Dehnung) - 3,3 %
- **ε - F_{max}** (Höchstzugkraftdehnung) +1,7 %

Da sich eine vorliegende Faseralterung und auch der Schädigungsgrad deutlich in diesen Werten widerspiegeln würden, deuten diese sehr kleinen Differenzen daraufhin, dass es durch die Plasmabehandlung lediglich zu geringfügigen Veränderungen der makromolekularen Struktur der Seide kommt. Die Differenzen sind möglicherweise aber - zumindest teilweise - auch auf das vorangegangene Handling (Transport im aufgewickelten Zustand, Ab- und Aufwickeln während der Plasmabehandlung im T-Reaktor) zurückzuführen, da sich eine Relaxierung des Gewebes durch diese Prozesse durch eine Zunahme der Dehnbarkeit zeigen würde.

Statistik:

Serie n = 13	L0 mm	EMod MPa	Steigung N/mm	Rm MPa	Rm 2 cN/tex	F _{max} cN	F _{max} 2 N	ε-F max %
\bar{x}	200,33	490,72	13,42	11,85	12415,33	6493,22	64,93	1,73
s	0,04	35,34	0,97	1,87	1957,87	1023,97	10,24	0,12
v	0,02	7,20	7,21	15,77	15,77	15,77	15,77	6,89
s ²	0,00	1249,07	0,94	3,49	3833267,56	1048509,84	104,85	0,01
med	200,32	485,59	13,28	12,06	12640,59	6611,03	66,11	1,71
min	200,27	442,74	12,11	6,69	7011,87	3667,21	36,67	1,54
max	200,42	542,78	14,85	14,00	14670,16	7672,49	76,72	1,92
P(≤ μ) = 0,95	200,30	466,96	12,77	10,72	11231,56	5874,10	58,74	1,66
P(μ ≤) = 0,95	200,36	514,48	14,08	12,98	13599,11	7112,33	71,12	1,80

Serie n = 13	F _{Bruch} cN	F _{Bruch} 2 N	ε-Bruch %	F 2% Dehnung cN	F 2% Dehnung 2 N
\bar{x}	5795,78	57,96	2,12	4864,421	48,64
s	1757,40	17,57	1,08	1931,166	19,31
v	30,32	30,32	51,02	39,70	39,70
s ²	3088469,38	308,85	1,17	3729400,320	372,94
med	6497,45	64,97	1,87	3993,224	39,93
min	2345,41	23,45	1,61	3522,334	35,22
max	7632,96	76,33	5,70	7077,704	70,78
P(≤ μ) = 0,95	4733,22	47,33	1,47	70,097	0,70
P(μ ≤) = 0,95	6858,35	68,58	2,78	9658,744	96,59

Tab. 3: Zugfestigkeit und Dehnung - gealtertes, unbehandeltes Seidengewebe

Statistik:

Serie n = 12	L0 mm	EMod MPa	Steigung N/mm	Rm MPa	Rm 2 cN/tex	F _{max} cN	F _{max 2} N	ε-F max %	F _{Bruch} cN
\bar{x}	200,35	492,45	13,47	12,40	12992,11	6794,87	67,95	1,71	6518,13
s	0,03	32,28	0,88	0,41	432,92	226,42	2,26	0,10	429,36
v	0,02	6,56	6,56	3,33	3,33	3,33	3,33	5,94	6,59
s ²	0,00	1042,04	0,78	0,17	187423,28	51265,70	5,13	0,01	184348,07
med	200,34	490,18	13,41	12,43	13022,38	6810,70	68,11	1,71	6566,11
min	200,30	442,57	12,10	11,64	12200,37	6380,79	63,81	1,49	5578,99
max	200,41	546,51	14,95	13,07	13696,34	7163,19	71,63	1,85	7130,35
P(≤ μ) = 0,95	200,33	471,90	12,91	12,14	12716,54	6650,75	66,51	1,64	6244,83
P(μ ≤) = 0,95	200,37	513,00	14,03	12,66	13267,68	6939,00	69,39	1,77	6791,43

Serie n = 12	F _{Bruch 2} N	ε-Bruch %	F 2% Dehnung cN	F 2% Dehnung 2 N
\bar{x}	65,18	1,77	-	-
s	4,29	0,12	-	-
v	6,59	6,51	-	-
s ²	18,43	0,01	-	-
med	65,66	1,79	-	-
min	55,79	1,59	-	-
max	71,30	1,91	-	-
P(≤ μ) = 0,95	62,45	1,69	-	-
P(μ ≤) = 0,95	67,91	1,84	-	-

Tab. 4: Zugfestigkeit und Dehnung - gealtertes, reduktiv plasmabehandeltes Seidengewebe (Stufe I - 50 % der Behandlungsdauer des rezenten Gewebes)

Statistik:

Serie n = 12	L0 mm	EMod MPa	Steigung N/mm	Rm MPa	Rm 2 cN/tex	F _{max} cN	F _{max 2} N	ε-F max %	F _{Bruch} cN
\bar{x}	200,22	511,13	13,99	11,75	12312,43	6439,40	64,39	1,63	6147,90
s	0,03	16,92	0,46	0,75	787,01	411,61	4,12	0,09	637,11
v	0,01	3,31	3,31	6,39	6,39	6,39	6,39	5,60	10,36
s ²	0,00	286,16	0,21	0,56	619388,59	169420,74	16,94	0,01	405912,92
med	200,23	509,97	13,96	11,69	12247,89	6405,64	64,06	1,63	6066,90
min	200,18	478,73	13,11	10,66	11170,96	5842,41	58,42	1,49	4993,71
max	200,28	540,68	14,80	13,51	14160,86	7406,13	74,06	1,77	7406,13
P(≤ μ) = 0,95	200,21	499,04	13,66	11,27	11811,48	6177,40	61,77	1,57	5742,36
P(μ ≤) = 0,95	200,24	523,22	14,32	12,23	12813,39	6701,40	67,01	1,69	6553,44

Serie n = 12	F _{Bruch 2} N	ε-Bruch %	F 2% Dehnung cN	F 2% Dehnung 2 N
\bar{x}	61,48	1,67	-	-
s	6,37	0,07	-	-
v	10,36	4,12	-	-
s ²	40,59	0,00	-	-
med	60,67	1,68	-	-
min	49,94	1,56	-	-
max	74,06	1,77	-	-
P(≤ μ) = 0,95	57,42	1,63	-	-
P(μ ≤) = 0,95	65,53	1,72	-	-

Tab. 5: Zugfestigkeit und Dehnung - gealtertes, reduktiv plasmabehandeltes Seidengewebe (Stufe II - 100 % der Behandlungsdauer des rezenten Gewebes)

Ebenfalls sehr geringfügig sind die Unterschiede zwischen den gealterten, unbehandelten und gealterten, plasmabehandelten Geweben. Es zeigt sich lediglich eine geringe Zunahme (bei Stufe I) bzw. Abnahme (bei Stufe II) der Zugfestigkeit, eine geringe Abnahme der Dehnbarkeit und eine geringe Zunahme des E-Moduls:⁷

	<i>Stufe I</i>	<i>Stufe II</i>
• F_{max} (Höchstzugkraft)	+ 4,7 %	- 0,8 %
• R_m (Zugfestigkeit)	+ 4,7 %	- 0,8 %
• E-Modul	+ 0,4 %	+ 4,2 %
• ε - F_{max} (Höchstzugkraftdehnung)	- 1,2 %	- 5,8 %

Im Vergleich dazu zeigt sich eine signifikante Abnahme der Zugfestigkeit, der Bezugsfestigkeit bei 2 % Dehnung, der Bruchkraft und des E-Moduls nach der thermischen Alterung:

• F_{max} (Höchstzugkraft)	- 68,4 %
• R_m (Zugfestigkeit)	- 68,4 %
• E-Modul	- 16,1 %
• F_{2%} (Kraft bei 2 % Dehnung)	- 56,1 %
• ε - F_{max} (Höchstzugkraftdehnung)	- 63,1 %

Im Anfangsbereich der Zugbeanspruchung wird das Deformationsverhalten überwiegend von der Konstruktion des Textils beeinflusst - bei höherer Zugbeanspruchung ist das Materialverhalten des Flächengebildes maßgeblich. Zudem nehmen auch Ausrüstverfahren und Alterung Einfluss.

Die Schädigungsstufen spiegeln sich anschaulich in den Höchstzug- und Bruchfestigkeiten wider. Außerdem zeigen sich die Schädigungswirkungen deutlich bei den Bezugsfestigkeiten, die bei geringer Verformung ermittelt werden. Dies ist von großer Bedeutung, da zum einen gerade das Kraft-Dehnungsverhalten bei niedriger Verformungsbeanspruchung bei historischen Textilien von besonderem Interesse ist, zum anderen, da sich in diesen Eigenschaften auch minimale Veränderungen im Zustand eines Textils deutlich widerspiegeln.

Die durchgeführten Zugfestigkeitsprüfungen an den rezenten und gealterten Geweben zeigen nur sehr geringfügige Veränderungen durch die reduktive Plasmabehandlung.

Zusammenfassend lässt sich daher festhalten, dass es durch die reduktive Plasmabehandlung nur zu minimalen Veränderungen der makromolekularen Struktur der Seide kommt.

Das wird auch durch den Vergleich der Ergebnisse dieses Forschungsprojektes mit denen anderer Studien, wie z.B. der von Stauffer/Weiße⁸, die in verschiedenen Stufen säure- und

⁷ F_{2%} konnte im Rahmen dieser Versuchsreihe nicht ermittelt werden

⁸ Stauffer/Weiße: Erschließung naturwissenschaftlicher Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung historischer Textilfaserstoffe, Hannover 2002

hitzebeschädigte und alkaligeschädigte Seidengewebe im Vergleich zum Ausgangsgewebe untersucht haben, oder denen von Vilaplana et al.⁹ und von Zhang, van den Berghe und Wyeth¹⁰ deutlich.

Auch Hirschberger, die sich im Rahmen ihrer Diplomarbeit mit der Niederdruckplasma-behandlung von Silberoberflächen im Verbund mit Seide beschäftigt hat, stellte als einzige signifikante Veränderung einen Anstieg der Höchstzugkraftdehnung in Kettrichtung nach der künstlichen Alterung fest. Die geringen Abweichungen der Zugfestigkeiten der ungealterten, künstlich gealterten und plasmabehandelten Proben führt sie auf Materialschwankungen zurück¹¹.

Im Zuge der weiterhin durchgeführten Reinigungsversuche an historischen Gewebefragmenten mit Silberstickereien zeigte sich, dass die reduktive Plasmabehandlung, die bei künstlich geschwärzten Silberlahnen stets erfolgreich ist, bei natürlich gealterten Silberlahnen - aufgrund häufig aufliegender organischer Verschmutzung - nicht immer ein zufriedenstellendes Ergebnis liefert. Daher wurden weitere Versuche durchgeführt, um zu untersuchen, ob eine vor der reduktiven Plasmabehandlung durchgeführte oxidative Plasmabehandlung diese organischen Verunreinigungen entfernen und so eine anschließende reduktive Reinigung ermöglichen kann. Entsprechend wurde daher auch die Auswirkung einer oxidativen und einer oxidativ-reduktiven Plasmabehandlung auf die Zugfestigkeit und Dehnung von rezenten Seidengeweben (s. Tab. 6 und Tab. 7) untersucht.

Statistik:

Serie n = 9	L0 mm	EMod MPa	Steigung N/mm	Rm MPa	Rm 2 cN/tex	F _{max} cN	F _{max} 2 N	ε-F max %
\bar{x}	200,28	367,24	10,05	42,65	44695,77	23375,89	233,76	5,95
s	0,04	29,41	0,80	3,20	3356,82	1755,62	17,56	0,35
v	0,02	8,01	8,00	7,51	7,51	7,51	7,51	5,83
s ²	0,00	864,74	0,65	10,26	11268269,37	3082198,45	308,22	0,12
med	200,29	355,92	9,74	41,91	43921,19	22970,78	229,71	5,84
min	200,19	335,54	9,18	38,12	39944,19	20890,81	208,91	5,54
max	200,32	432,53	11,83	48,02	50318,46	26316,55	263,17	6,66
P(≤ μ) = 0,95	200,25	344,60	9,43	40,19	42111,02	22024,06	220,24	5,68
P(μ ≤) = 0,95	200,31	389,89	10,67	45,12	47280,53	24727,72	247,28	6,21

Serie n = 9	F _{Bruch} cN	F _{Bruch} 2 N	ε-Bruch %	F 2% Dehnung cN	F 2% Dehnung 2 N
\bar{x}	14368,84	143,69	7,64	6967,953	69,68
s	3680,49	36,80	0,39	426,322	4,26
v	25,61	25,61	5,10	6,12	6,12
s ²	13546027,67	1354,60	0,15	181750,814	18,18
med	12637,28	126,37	7,61	6844,765	68,45
min	10401,52	104,02	7,02	6398,366	63,98
max	19635,73	196,36	8,21	7837,285	78,37
P(≤ μ) = 0,95	11534,86	115,35	7,34	6639,685	66,40
P(μ ≤) = 0,95	17202,82	172,03	7,94	7296,222	72,96

Tab. 6: Zugfestigkeit und Dehnung - rezentes, oxidativ plasmabehandeltes Seidengewebe

⁹ Vilaplana et al: Analytical markers for silk degradation: comparing historic silk and silk artificially aged in different environments. Analytical and Bioanalytical Chemistry 407,2015, S. 1433-1449

¹⁰ Zhang, van den Berghe, Wyeth: Heat and moisture promoted deterioration of raw silk estimated by amino acid analysis. In Journal of Cultural Heritage 12, 2011, S.408-411

¹¹ Antje Hirschberger: Diplomarbeit FH Köln 1995

Durch die oxidative Plasmabehandlung treten bei rezenter Seide eine deutliche Zunahme von Zugfestigkeit und Höchstzugkraftdehnung und eine signifikante Abnahme des E-Moduls und der Bezugsfestigkeit bei 2 % Dehnung auf:

- **F_{max}** (Höchstzugkraft) + 13,9 %
- **R_m** (Zugfestigkeit) + 17,5 %
- **E-Modul** - 37,2 %
- **F_{2%}** (Kraft bei 2 % Dehnung) - 37,1 %
- **ε - F_{max}** (Höchstzugkraftdehnung) + 26,9 %

Statistik:

Serie n = 9	L0 mm	EMod MPa	Steigung N/mm	Rm MPa	Rm 2 cN/tex	F _{max} cN	F _{max} 2 N	ε-F max %
\bar{x}	200,31	334,57	9,15	40,04	41953,54	21941,70	219,42	6,28
s	0,04	24,88	0,68	2,56	2677,46	1400,31	14,00	0,35
v	0,02	7,44	7,46	6,38	6,38	6,38	6,38	5,49
s ²	0,00	618,86	0,47	6,53	7168814,16	1960878,57	196,09	0,12
med	200,31	333,78	9,13	39,30	41185,83	21540,19	215,40	6,27
min	200,23	303,56	8,30	36,65	38402,23	20084,37	200,84	5,88
max	200,38	382,79	10,48	45,74	47935,68	25070,36	250,70	6,95
P(≤ μ) = 0,95	200,28	311,54	8,52	38,07	39891,89	20863,46	208,63	6,01
P(μ ≤) = 0,95	200,34	357,61	9,79	42,00	44015,19	23019,94	230,20	6,55

Serie n = 9	F _{Bruch} cN	F _{Bruch} 2 N	ε-Bruch %	F 2% Dehnung cN	F 2% Dehnung 2 N
\bar{x}	12011,60	120,12	7,83	5933,653	59,34
s	2431,68	24,32	0,41	393,814	3,94
v	20,24	20,24	5,18	6,64	6,64
s ²	5913066,92	591,31	0,16	155089,595	15,51
med	10689,68	106,90	7,74	5991,776	59,92
min	10031,63	100,32	7,36	5357,429	53,57
max	16863,46	168,63	8,73	6590,508	65,91
P(≤ μ) = 0,95	10139,20	101,39	7,52	5630,416	56,30
P(μ ≤) = 0,95	13883,99	138,84	8,15	6236,890	62,37

Tab. 7: Zugfestigkeit und Dehnung - rezentes, oxidativ-reduktiv plasmabehandeltes Seidengewebe.

Durch die oxidativ-reduktive Plasmabehandlung treten bei rezenter Seide ebenfalls eine Zunahme von Zugfestigkeit und Höchstzugkraftdehnung und eine signifikante Abnahme des E-Moduls und der Bezugsfestigkeit bei 2 % Dehnung auf:

- **F_{max}** (Höchstzugkraft) + 7,0 %
- **R_m** (Zugfestigkeit) + 10,3 %
- **E-Modul** - 42,8 %
- **F_{2%}** (Kraft bei 2 % Dehnung) - 46,4 %
- **ε - F_{max}** (Höchstzugkraftdehnung) + 33,9 %

Die Zunahme der Zugfestigkeit ist bei der oxidativ-reduktiven Plasmabehandlung geringer als bei der rein oxidativen Behandlung, die Zunahme der Dehnbarkeit dagegen größer.

Um diese Ergebnisse zu überprüfen, wurde eine zweite Untersuchungsreihe an rezenten unbehandelten, reduktiv behandelten, oxidativ behandelten und oxidativ reduktiv behandelten Probekörpern mit einer in der Zwischenzeit neu angeschafften Zwick Universalprüfmaschine RetroLine testControl II zwickiLine (Software TestXpert II V3.7) durchgeführt (s. Tab. 8, 9, 10 und 11).¹²

Statistik:

Serie n = 9	L0 mm	EMod MPa	Steigung N/mm	Rm MPa	Rm 2 cN/tex	F _{max} cN	F _{max 2} N	ε-F max %	F _{Bruch} cN	F _{Bruch 2} N
\bar{x}	200,50	822,49	22,48	47,55	49832,67	26062,48	260,62	6,12	14596,18	145,96
s	0,06	38,88	1,06	2,73	2862,97	1497,33	14,97	0,36	2686,47	26,86
v [%]	0,03	4,73	4,74	5,75	5,75	5,75	5,75	5,84	18,41	18,41
s ²	0,00	1511,54	1,13	7,46	8196583,47	2242003,28	224,20	0,13	7217135,34	721,71
med	200,51	837,64	22,89	47,15	49405,69	25839,18	258,39	6,00	13808,16	138,08
min	200,40	751,16	20,52	42,56	44600,22	23325,92	233,26	5,64	11570,84	115,71
max	200,58	877,13	23,98	51,69	54161,73	28326,59	283,27	6,70	18694,15	186,94
P(≤ μ) = 0,95	200,45	792,61	21,66	45,45	47632,00	24911,54	249,12	5,84	12531,18	125,31
P(μ ≤) = 0,95	200,55	852,38	23,30	49,66	52033,33	27213,43	272,13	6,39	16661,19	166,61

Serie n = 9	ε-Bruch %	F 2% Dehnung cN	F 2% Dehnung 2 N
\bar{x}	8,06	7186,318	71,86
s	0,45	626,928	6,27
v [%]	5,60	8,72	8,72
s ²	0,20	393039,321	39,30
med	8,18	7419,578	74,20
min	7,48	6124,084	61,24
max	8,79	8212,021	82,12
P(≤ μ) = 0,95	7,71	6704,419	67,04
P(μ ≤) = 0,95	8,40	7668,217	76,68

Tab. 8: Zugfestigkeit und Dehnung (2. Prüfreihe) - rezentes, unbehandeltes Seidengewebe

¹² Im Unterschied zu den vorher durchgeführten Untersuchungen, zwischen denen zum Teil – aufgrund der zeitaufwändigen Plasmabehandlung - mehrere Wochen lagen, wurde die zweite Prüfreihe innerhalb von 2 Tagen durchgeführt

Statistik:

Serie n = 9	L0 mm	EMod MPa	Steigung N/mm	Rm MPa	Rm 2 cN/tex	F _{max} cN	F _{max 2} N	ε-F max %	F _{Bruch} cN	F _{Bruch 2} N
\bar{x}	200,55	694,72	18,98	40,83	42781,07	22374,50	223,75	5,12	11152,78	111,53
s	0,18	268,47	7,34	1,55	1627,47	851,17	8,51	0,28	682,46	6,82
v [%]	0,09	38,64	38,64	3,80	3,80	3,80	3,80	5,53	6,12	6,12
s ²	0,03	72077,62	53,82	2,41	2648649,60	724482,48	72,45	0,08	465757,89	46,58
med	200,51	822,81	22,49	40,73	42683,81	22323,63	223,24	5,19	11017,68	110,18
min	200,44	220,77	6,03	38,93	40793,99	21335,26	213,35	4,64	10403,29	104,03
max	201,03	863,66	23,61	43,25	45317,94	23701,28	237,01	5,56	12571,32	125,71
P(≤ μ) = 0,95	200,41	488,35	13,35	39,63	41530,09	21720,24	217,20	4,91	10628,19	106,28
P(μ ≤) = 0,95	200,69	901,08	24,62	42,02	44032,05	23028,76	230,29	5,34	11677,37	116,77

Serie n = 9	ε-Bruch %	F 2% Dehnung cN	F 2% Dehnung 2 N
\bar{x}	6,83	7560,426	75,60
s	0,19	411,172	4,11
v [%]	2,77	5,44	5,44
s ²	0,04	169062,465	16,91
med	6,80	7651,233	76,51
min	6,63	6801,649	68,02
max	7,21	8161,622	81,62
P(≤ μ) = 0,95	6,68	7244,372	72,44
P(μ ≤) = 0,95	6,98	7876,481	78,76

Tab. 9: Zugfestigkeit und Dehnung (2. Prüfreihe) - rezentes, oxidativ plasmabehandeltes Seidengewebe

Durch die oxidative Plasmabehandlung zeigt sich bei der rezenten Seide eine Abnahme der Zugfestigkeit, des E-Moduls und der Höchstzugkraftdehnung. Die Bezugsfestigkeit bei 2 % Dehnung weist nach der oxidativen Plasmabehandlung dagegen eine geringe Zunahme auf:

- **F_{max}** (Höchstzugkraft) - 14,2 %
- **Rm** (Zugfestigkeit) - 14,1 %
- **E-Modul** - 15,5 %
- **F_{2%}** (Kraft bei 2 % Dehnung) + 5,2 %
- **ε - F_{max}** (Höchstzugkraftdehnung) - 16,3 %

Die Ergebnisse der 2. Prüfreihe zeigen zwar ebenfalls – wie die der 1. Prüfreihe – eine deutliche Veränderung der Zugfestigkeitseigenschaften, sind aber - mit Ausnahme der Abnahme des E-Moduls, die sich in beiden Prüfreihe zeigt - gegenläufig.

Statistik:

Serie n = 9	L0 mm	EMod MPa	Steigung N/mm	Rm MPa	Rm 2 cN/tex	F _{max} cN	F _{max 2} N	ε-F max %	F _{Bruch} cN	F _{Bruch 2} N
\bar{x}	200,58	745,82	20,39	42,80	44849,46	23456,27	234,56	5,77	11548,40	115,48
s	0,27	231,11	6,32	4,04	4228,29	2211,40	22,11	0,46	1151,49	11,51
v [%]	0,13	30,99	31,01	9,43	9,43	9,43	9,43	7,94	9,97	9,97
s ²	0,07	53412,93	39,97	16,28	17878470,16	4890280,07	489,03	0,21	1325923,71	132,59
med	200,49	814,15	22,26	41,89	43891,93	22955,48	229,55	5,66	11291,30	112,91
min	200,42	130,62	3,56	38,71	40568,67	21217,41	212,17	5,36	10338,04	103,38
max	201,26	846,16	23,13	51,14	53587,18	28026,10	280,26	6,92	13865,77	138,66
P(≤ μ) = 0,95	200,38	568,18	15,53	39,70	41599,31	21756,44	217,56	5,41	10663,29	106,63
P(μ ≤) = 0,95	200,79	923,47	25,24	45,90	48099,61	25156,10	251,56	6,12	12433,51	124,34

Serie n = 9	ε-Bruch %	F 2% Dehnung cN	F 2% Dehnung 2 N
\bar{x}	7,41	7175,210	71,75
s	0,50	614,386	6,14
v [%]	6,70	8,56	8,56
s ²	0,25	377469,977	37,75
med	7,39	7244,585	72,45
min	6,80	5805,151	58,05
max	8,35	7957,443	79,57
P(≤ μ) = 0,95	7,03	6702,952	67,03
P(μ ≤) = 0,95	7,80	7647,468	76,47

Tab. 10: Zugfestigkeit und Dehnung (2. Prüfreihe) - rezentes, reduktiv plasmabehandeltes Seidengewebe

Durch die reduktive Plasmabehandlung zeigt sich bei rezenter Seide ebenfalls eine - wenn auch geringfügigere - Abnahme der Zugfestigkeit, des E-Moduls und der Höchstzugkraftdehnung. Die Bezugsfestigkeit bei 2 % Dehnung zeigt hingegen so gut wie keine Veränderung durch die reduktive Plasmabehandlung:

- **F_{max}** (Höchstzugkraft) - 10 %
- **Rm** (Zugfestigkeit) - 10 %
- **E-Modul** - 9,3 %
- **F_{2%}** (Kraft bei 2 % Dehnung) - 0,15 %
- **ε - F_{max}** (Höchstzugkraftdehnung) - 5,7 %

Die Ergebnisse der 2. Prüfreihe zeigen - mit Ausnahme der Höchstzugkraftdehnung, die bei der 1. Prüfreihe eine geringfügige Zunahme, bei der 2. Prüfreihe eine Abnahme zeigt – den gleichen Trend, der sich auch bei der ersten Prüfreihe zeigt, jedoch in etwas deutlicherer Ausprägung.

Statistik:

Serie n = 9	L0 mm	EMod MPa	Steigung N/mm	Rm MPa	Rm 2 cN/tex	F _{max} cN	F _{max 2} N	ε-F max %	F _{Bruch} cN	F _{Bruch 2} N
\bar{x}	200,51	664,35	18,16	44,96	47117,48	24642,44	246,42	5,86	12218,68	122,19
s	0,08	268,22	7,33	2,08	2177,83	1139,00	11,39	0,34	597,63	5,98
v [%]	0,04	40,37	40,38	4,62	4,62	4,62	4,62	5,89	4,89	4,89
s ²	0,01	71942,97	53,77	4,32	4742934,21	1297330,05	129,73	0,12	357159,60	35,72
med	200,51	799,13	21,85	45,59	47772,17	24984,85	249,85	5,90	12399,95	124,00
min	200,39	182,19	4,98	41,10	43064,22	22522,59	225,23	5,23	11150,59	111,51
max	200,66	830,33	22,70	46,84	49084,59	25671,24	256,71	6,29	12784,23	127,84
P(≤ μ) = 0,95	200,45	458,17	12,52	43,37	45443,46	23766,93	237,67	5,59	11759,31	117,59
P(μ ≤) = 0,95	200,58	870,52	23,80	46,56	48791,50	25517,96	255,18	6,13	12678,06	126,78

Serie n = 9	ε-Bruch %	F 2% Dehnung cN	F 2% Dehnung 2 N
x	7,47	6697,806	66,98
s	0,62	772,489	7,72
v [%]	8,36	11,53	11,53
s ²	0,39	596738,861	59,67
med	7,15	7042,055	70,42
min	6,84	5001,701	50,02
max	8,51	7562,757	75,63
P(≤ μ) = 0,95	6,99	6104,020	61,04
P(μ ≤) = 0,95	7,95	7291,592	72,92

Tab. 11: Zugfestigkeit und Dehnung (2. Prüfreihe) - rezentes, oxidativ und reduktiv plasmabehandeltes Seidengewebe

Durch die oxidativ-reduktive Plasmabehandlung zeigt sich bei rezenter Seide ebenfalls eine Abnahme der Zugfestigkeit, des E-Moduls, der Bezugsfestigkeit bei 2 % Dehnung und der Höchstzugkraftdehnung:

- **F_{max}** (Höchstzugkraft) - 5,4 %
- **Rm** (Zugfestigkeit) - 5,5 %
- **E-Modul** - 19,2 %
- **F_{2%}** (Kraft bei 2 % Dehnung) - 6,8 %
- **ε - F_{max}** (Höchstzugkraftdehnung) - 4,3%

Die Ergebnisse der 2. Prüfreihe zeigen – wie auch die der 1. Prüfreihe – jeweils eine Abnahme von E-Modul und Bezugsfestigkeit bei 2 % Dehnung, die jedoch deutlich geringer ausgeprägt ist. Die anderen Werte sind gegenläufig, die Ausprägung jedoch – mit Ausnahme der Höchstzugkraftdehnung der 1. Prüfreihe – gering.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass alle durchgeführten Zugfestigkeitsprüfungen zeigen, dass eine reduktive Plasmabehandlung nur geringfügige Veränderungen der makromolekularen Struktur der Seide hervorruft. Das wird vor allem durch die minimalen Differenzen der Bezugsfestigkeiten bei 2 % Dehnung belegt, da sich Schädigungswirkungen besonders deutlich bei den Bezugsfestigkeiten bei geringer Verformung zeigen. Die Veränderungen durch die Alterung sind dagegen sehr signifikant. Die oxidative Behandlung ruft geringere, aber ebenfalls deutliche Veränderungen hervor. Ob diese durch eine anschließende reduktive Behandlung zurückgeführt werden können, kann durch die bisher vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig belegt werden.

Biegesteifigkeit

Die Biegeeigenschaften eines textilen Flächengebildes bestimmen in starkem Maß sein Gebrauchsverhalten. Sie werden weitgehend vom eingesetzten textilen Faserstoff, vom verwendeten Garn und dessen Konstruktion, Feinheit und Drehungszahl, von der Art des Flächengebildes und von seiner Konstruktion bestimmt. Darüber hinaus kann die Ausrüstung die Biegeeigenschaften des Textils verändern.¹³

Die Biegesteifigkeit ist ein Maß für den Widerstand des Materials gegen die Krümmungsänderung und gehört neben der Zugfestigkeit und Dehnung zu den wichtigsten Eigenschaften von Fasern und daraus hergestellten Geweben. Daher können aus Veränderungen der Biegeeigenschaften Hinweise auf den Zustand des Materials gezogen werden, da sie sehr gut den abgebauten Zustand geschädigter Faserstoffe widerspiegeln.¹⁴

Ein einfaches Verfahren zu Bestimmung der Biegeeigenschaften an Geweben ist das Freitrag- oder Cantilever-Verfahren mit dem Shirley-Stiffness-Tester (nach DIN 53 362). Die zu untersuchende Probe wird einseitig horizontal eingespannt und durch das Eigengewicht entlang ihrer Längsachse belastet. Ein Streifen festgelegter Abmessung wird mit einem Ende über eine waagerechte freie Auflagefläche so weit hinausgeschoben, dass sich ein bestimmter Neigungswinkel ergibt. Als Messwert wird dann die sich daraus ergebende Überhangslänge des Streifens ermittelt und unter Einbeziehung der längenbezogenen Gewichtskraft der Probe in die Biegesteifigkeit umgerechnet.

Es erfolgte die Prüfung von rezenten Proben; rezenten, plasmabehandelten Proben; künstlich gealterten Proben und künstlich gealterten, in 2 Stufen reduktiv plasmabehandelten Proben - aufgrund der Probengeometrie – ebenfalls in Schussrichtung.¹⁵

Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse der Biegesteifigkeitsuntersuchung.

	unbehandelt (n=40) [cNcm²]	plasmabehandelt (n=59) [cNcm²]	gealtert, unbehandelt (n=39) [cNcm²]	gealtert, behandelt in 2 Stufen* (n=64) / (n=60) [cNcm²]
\bar{x}	0,205	0,220	0,255	0,225 / 0,216
min	0,14	0,08	0,14	0,14/ 0,14
max	0,30	0,74	0,50	0,36/ 0,32
med	0,20	0,20	0,24	0,22/ 0,21
s	0,037	0,103	0,076	0,052/ 0,043
v	0,181	0,468	0,298	0,231/0,199

Tab. 12: Ergebnisse der Biegesteifigkeitsuntersuchung (Stufe I: 50 % der Behandlungsdauer des rezenten Gewebes; Stufe II: 100 % der Behandlungsdauer des rezenten Gewebes)

Die Biegesteifigkeit nimmt durch die Plasmabehandlung geringfügig und durch die thermische Alterung deutlich zu. Dieser Effekt ist durch eine anschließende Plasmabehandlung wieder – stufenweise - rückläufig:

¹³ R.-D. Reumann: Prüfverfahren in der Textil-und Bekleidungstechnik, Berlin 2000

¹⁴ Stauffer/Weiße: Erschließung naturwissenschaftlicher Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung historischer Textilfaserstoffe, Hannover 2002

¹⁵ Der Schuss weist zudem generell einen höheren Widerstand gegen Biegebeanspruchung auf als die Kette

- Plasmabehandlung des rezenten Seidengewebes + 7,3 %
- thermische Alterung des rezenten Seidengewebes + 24,4 %
- Plasmabehandlung Stufe I des gealterten Seidengewebes + 9,8 %
- Plasmabehandlung Stufe II des gealterten Seidengewebes + 5,4 %

Einen ähnlichen Effekt - die Zunahme der Biegesteifigkeit durch die künstliche Alterung und eine Abnahme durch die anschließende Plasmabehandlung - stellte auch Hirschberger fest.¹⁶

Sie vermutet, dass eine Plasmabehandlung die Quersteifigkeit der Makromoleküle in den amorphen Bereichen weitestgehend wieder auflöst. Stauffer/Weiße¹⁷ beschreiben eine Abnahme der Biegesteifigkeit bei säure- und hitzegeschädigter Seide und bei alkaligegeschädigter Seide und führen dies auf einen pH- abhängigen weichmachenden Effekt von wässrigen Behandlungen bei Seide zurück.

Um die Ergebnisse der 1. Prüfreihe zu verifizieren und zudem den Einfluss einer oxidativen und oxidativ-reduktiven Plasmabehandlung auf die Biegesteifigkeit zu untersuchen, wurde eine zweite Prüfreihe an rezenten unbehandelten; reduktiv behandelten; oxidativ behandelten und oxidativ reduktiv behandelten Probekörpern durchgeführt.

Tabelle 13 zeigt die Ergebnisse der 2. Prüfreihe der Biegesteifigkeitsuntersuchung.

	unbehandelt (n=36) [cNcm²]	reduktiv plasma- behandelt (n=35) [cNcm²]	oxidativ plasma- behandelt (n=36) [cNcm²]	oxidativ und re- duktiv plasmabe- handelt (n=36) [cNcm²]
\bar{x}	0,107	0,106	0,102	0,119
min	0,07	0,04	0,04	0,05
max	0,18	0,22	0,22	0,24
med	0,10	0,08	0,10	0,12
s	0,032	0,055	0,053	0,051
v	0,082	0,145	0,136	0,131

Tab. 13: Ergebnisse der Biegesteifigkeitsuntersuchung von rezenten unbehandelten, reduktiv plasmabehandelten, oxidativ plasmabehandelten und oxidativ-reduktiv plasmabehandelten Seidengeweben.

Bei der 2. Prüfreihe zeigt sich bei den oxidativ und reduktiv behandelten Probekörpern eine Zunahme der Biegesteifigkeit von 11,2 %, bei den nur oxidativ behandelten Probekörpern dagegen eine geringfügige Abnahme von 4,7 %. Die rein reduktiv behandelten Probekörper weisen keine Veränderung der Biegesteifigkeit auf.

¹⁶ Antje Hirschberger: Diplomarbeit FH Köln 1995

¹⁷ Stauffer/Weiße: Erschließung naturwissenschaftlicher Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung historischer Textilfaserstoffe, Hannover 2002

Bestimmung des Sorptionsvermögens (Feuchtigkeitsaufnahmevermögen)

Die Fähigkeit von Seide und anderen Fasermaterialien, Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft aufzunehmen und zu binden, hängt zum einen von der rel. Luftfeuchtigkeit und zum anderen von dem Vorhandensein hydrophiler funktioneller Gruppen und der morphologischen Struktur ab, d.h. von dem Anteil amorpher und kristalliner Teile innerhalb des Faserverbundes. Durch Alterung bedingte Veränderungen im molekularen Aufbau, Polymerisationsgrad und morphologischen Aufbau führen zu einem veränderten Feuchteaufnahmevermögen. So bilden sich z.B. bei Lichtschäden an Wolle Quervernetzungen aus, was zu verminderter Feuchtigkeitsaufnahme führt. Alkaligeschädigte Wolle zeigt dagegen eine erhöhte Feuchtigkeitsaufnahme.

Die Bestimmung des Sorptionsvermögens ist zur Charakterisierung des Zustandes von historischen Textilien geeignet, es können jedoch keine Schädigungsabstufungen nachgewiesen werden.¹⁸ Da der Feuchtegehalt von Fasern die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Festigkeits- und Dehnungseigenschaften beeinflusst, ist dieser jedoch unter konservatorischen Aspekten entscheidend, um die Reaktionsfähigkeit der Fasern auf wechselnde Umgebungsbedingungen besser bewerten zu können.

Die Bestimmung kann nach verschiedenen physikalischen und chemischen Methoden erfolgen. Das Grundprinzip der physikalischen Methoden beruht auf der Trocknung einer feuchten Probe und der anschließenden Bestimmung der Gewichts Differenz, die sich durch eine Desorption während der Trocknung ergibt (Dörr-Wäge-Verfahren oder Konditionier-verfahren). Je nach mathematischer Auswertung ergibt sich daraus der Feuchteanteil bzw. Feuchtigkeitsgehalt oder der Feuchtezuschlag. Der Feuchteanteil (bzw. Feuchtigkeitsgehalt) gibt das Verhältnis des in einer Probe enthaltenen Wassers zu ihrer Feuchtmasse an; der Feuchtezuschlag dagegen das Verhältnis zur Trockenmasse der Probe.

Die Bestimmung des Sorptionsverhaltens der ungealterten Proben; ungealterten, plasma-behandelten Proben; künstlich gealterten Proben und künstlich gealterten, plasmabe-handelten Proben erfolgte nach dem Dörr-Wäge-Verfahren in Anlehnung an DIN 53800.

Tabelle 14 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung des Sorptionsvermögens.

	rezent unbehandelt (n=5)	reduktiv plasmabehandelt (n=5)	gealtert, unbehandelt (n=4)	gealtert, reduktiv plasma- behandelt (n=5)
Feuchteanteil	7,27 % s=0,12	7,23 % s=0,09	5,51 % s=0,39	6,13 % s=0,67
Feuchtezuschlag	7,84 % s=0,14	7,80 % s= 0,10	5,83 % s=0,43	6,53 % s=0,77

Tab. 14: Feuchtigkeitsaufnahmevermögen

Das Sorptionsverhalten von rezenter Seide verändert sich durch die Plasmabehandlung nicht, durch die thermische Alterung deutlich.¹⁹

Dieser Effekt ist durch eine anschließende Plasmabehandlung wieder rückläufig.

¹⁸ Stauffer/Weiße: Erschließung naturwissenschaftlicher Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung historischer Textilfaserstoffe, Hannover 2002

¹⁹ Bei den künstlich gealterten Seidengeweben ergaben sich durch starke elektrostatische Aufladungen Schwierigkeiten bei der Wägung, was sich auch in der großen Standardabweichung bemerkbar macht

Dimensionsstabilität

Das Vorhandensein von Feuchtigkeit im Faserverbund führt je nach Faserart zu einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Quellung der Faser. Seide weist eine ausgeprägte Quellungsanisotropie auf. In Wasser besitzt sie eine Längsquellung von 1,65 % und eine Radialquellung von 18,7 %. Infolge einer alterungsbedingten Veränderung des Feuchtigkeitsaufnahmevermögens und Quellungsverhalten der Fasern verändert sich auch die Dimensionsstabilität. Damit sind Rückschlüsse auf den strukturellen Zustand der Faser möglich.

Die Bestimmung der Dimensionsänderungen, bedingt durch Faserquellung bei Feuchteaufnahme, beruht auf dem Prinzip des Ausmessens einer markierten Messlänge auf einem Gewebe bei unterschiedlichen Feuchtegehalten. Die Messwerte werden zueinander ins Verhältnis gesetzt und daraus die prozentuale Dimensionsveränderung in Form des Relaxationsschrumpfes und der hygralen Expansion berechnet. Der Relaxations- oder Entspannungsschrumpf ist die irreversible Längenänderung bei erstmaligem, unter statischen Bedingungen vorgenommenem Benetzen eines textilen Flächengebildes. Da das Seidengewebe durch das Entschlichten - vor dem Zuschneiden der Probekörper – bereits einmal eine Benetzung erfahren hat, ist eine Bestimmung des Relaxationsschrumpfes im eigentlichen Sinne nicht mehr möglich, da dieser bereits stattgefunden hat. Sichtbar werden so jedoch die durch die Plasmabehandlung und Alterung entstanden Veränderungen. Unter hygraler Expansion versteht man die reversible, feuchtigkeitsbedingte Maßänderung von textilen Flächen, bei denen durch Wasseraufnahme eine starke Quellung hervorgerufen wird. Dabei können durch Quellungs- und Entquellungsvorgängen in den Fasern sowohl Längungen als auch Verkürzungen auftreten. Vor allem die Dickenquellung führt zum Größerwerden des Flächengebildes. Die hygrale Expansion wird in Prozent angegeben - sie kann positiv oder negativ sein, je nachdem, ob eine Längung oder Verkürzung eingetreten ist. Als Kennwert wird in der Regel die spezielle hygrale Expansion zwischen ofentrockener und nasser Meßprobe angegeben. Da unter restauratorischen Aspekten, im Hinblick auf die Aufbewahrung, das Verhalten der Proben im Normklima bedeutend ist, wurden die hygralen Expansionen zwischen ofentrockener Probe und Normklima und zwischen Normklima und nasser Probe ebenfalls bestimmt.

Die Prüfung von jeweils 10 Probekörpern von rezenten, rezenten reduktiv plasmabehandelten, künstlich gealterten und künstlich gealterten, reduktiv plasmabehandelten Seide mit einer Größe von 75 mm x 75 mm, erfolgte nach Shaw.²⁰

Die Tabellen 15, 16, 17 und 18 zeigen die Ergebnisse der Bestimmung des Relaxationsschrumpfes und der hygralen Expansionen 0-100, 0-65 und 65-100 in Kett- und Schussrichtung.

	rezent (n=20)	rezent plasmabehandelt (n=18)	gealtert (n=20)	gealtert plasmabehandelt (n=20)
\dot{x} (Schuss)	0,18 % s = 0,31	0,08 % s = 0,33	-0,07 % s = 0,21	0 % s = 0,23
\dot{x} (Kette)	1,54 % s = 1,02	0,04 % s = 0,65	-1,61 % s = 0,59	-1,29 % s = 0,83

Tab. 15: Relaxationsschrumpf in Kett- und Schussrichtung

²⁰ Diese Vorschrift ist bei der IWTO genormt

Der Relaxationsschrumpf ist in Schussrichtung insgesamt sehr gering, die erkennbaren minimalen Veränderungen durch die Plasmabehandlung und Alterung liegen innerhalb des Fehlerbereiches.

In Kettrichtung erfährt das Gewebe durch die Plasmabehandlung und vor allem durch die Alterung eine Relaxierung und dadurch eine leichte Längung. Dieser Effekt ist durch eine anschließende Plasmabehandlung wieder geringfügig rückläufig.

	rezent (n=20)	rezent plasmabehandelt (n=18)	gealtert (n=20)	gealtert plasmabehandelt (n=20)
\dot{x} (Schuss)	1,37 % s = 0,39	1,32 % s = 0,50	1,33 % s = 0,47	0 % s = 0,23
\dot{x} (Kette)	3,68 % s = 0,52	2,89 % s = 0,64	1,91 % s = 0,78	2,18 % s = 1,04

Tab. 16: Hygrale Expansion (0-100)

	rezent (n=20)	rezent plasmabehandelt (n=18)	gealtert (n=20)	gealtert plasmabehandelt (n=20)
\dot{x} (Schuss)	0,50 % s = 0,40	0,60 % s = 0,36	0,54 % s = 0,39	0,61 % s = 0,34
\dot{x} (Kette)	1,44 % s = 0,68	1,09 % s = 0,44	0,6 % s = 0,34	0,89 % s = 0,45

Tab. 17: Hygrale Expansion (0-65)

	rezent (n=20)	rezent plasmabehandelt (n=18)	gealtert (n=20)	gealtert plasmabehandelt (n=20)
\dot{x} (Schuss)	0,86 % s = 0,37	0,72 % s = 0,34	0,79 % s = 0,31	0,54 % s = 0,38
\dot{x} (Kette)	2,21 % s = 0,63	1,79 % s = 0,43	1,30 % s = 0,64	1,28 % s = 0,80

Tab. 18: Hygrale Expansion (65-100)

Die hygrale Expansion in Schussrichtung weist - weder durch die Alterung noch durch die Plasmabehandlung - signifikante Veränderungen auf. In Kettrichtung zeigt sich nach der Plasmabehandlung des rezenten Gewebes eine Abnahme der hygralen Expansion; die Abnahme durch die Alterung ist deutlich größer. Dieser Effekt ist durch eine anschließende Plasmabehandlung wieder rückläufig.

Zusammenfassung

Nach der Auswertung der Ergebnisse aller durchgeführten physikalischen Prüfmethode lässt sich abschließend festhalten, dass durch eine reduktive Plasmabehandlung sowohl bei rezenten wie auch bei gealterten Seidengeweben lediglich geringfügige Veränderungen im physikalischen Verhalten des Fasermaterials auftreten.

Die Veränderungen durch die thermische Alterung sind dagegen sehr signifikant. Interessanterweise zeigt sich bei nahezu allen durchgeführten Untersuchungen, dass eine reduktive Plasmabehandlung bei gealterten Seidengeweben zu einer „Verbesserung“ des physikalischen Verhaltens führt, d.h., die durch die Alterung aufgetretenen Effekte sind durch eine anschließende Plasmabehandlung wieder rückläufig.

Der Einfluss einer oxidativen und oxidativ-reduktiven Plasmabehandlung konnte - aufgrund der begrenzten Zeit - lediglich mittels Zugfestigkeitsprüfungen untersucht werden. Dabei zeigte sich, dass die Veränderungen durch eine oxidative Behandlung – wie auch zu erwarten war – deutlicher sind als bei einer reduktiven. Ob diese durch eine anschließende reduktive Behandlung wieder zurückgeführt werden können, kann durch die bisher vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig belegt werden.

5.2 Oberflächenanalytische Methoden

Um aufzuzeigen, ob durch die Plasmabehandlung Veränderungen an der Faseroberfläche hervorgerufen werden, wurden REM- und LSM-Untersuchungen durchgeführt. Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden mit einem FE-REM SIGMA VP der Firma Carl Zeiss NTS GmbH vorgenommen.

Bei den REM-Untersuchungen der statisch und dynamisch behandelten Seidengewebe zeigte sich - wie auch bei den rezenten Seidengeweben vor der Plasmabehandlung - eine leichte Aufrauhung der Gewebe- und Faserstruktur (s. Abb. 52-55). Es wurden jedoch weder zwischen den Vorder- und Rückseiten der behandelten Gewebe noch zwischen den statisch und dynamisch behandelten Proben signifikante Unterschiede sichtbar (s. Abb. 56 und 57). Da sich auch keine Abhängigkeit des „Schädigungsgrades“ von der Behandlungsdauer zeigte, kann davon ausgegangen werden, dass die Aufrauhung der Seidenfasern ursächlich auf die vor der Plasmabehandlung zur Entfernung der Appretur durchgeführte Nassbehandlung des Seidengewebes zurückzuführen ist. Dies wurde durch die rasterelektronischen Untersuchungen von Seidengeweben vor dem Entschlichten (s. Abb. 58) belegt.

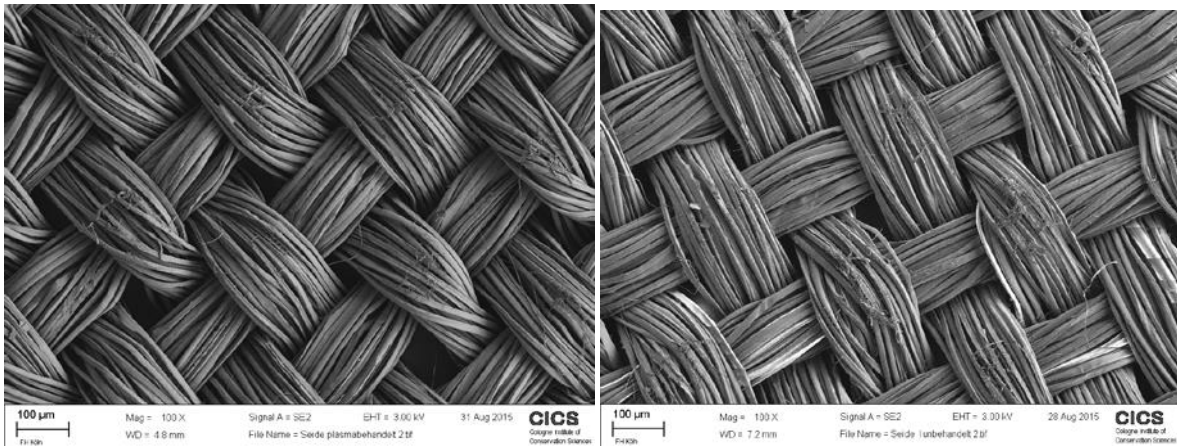


Abb. 52 und 53: Aufrauung der Gewebestruktur bei plasmabehandelter (links) und unbehandelter (rechts) rezepter Seide

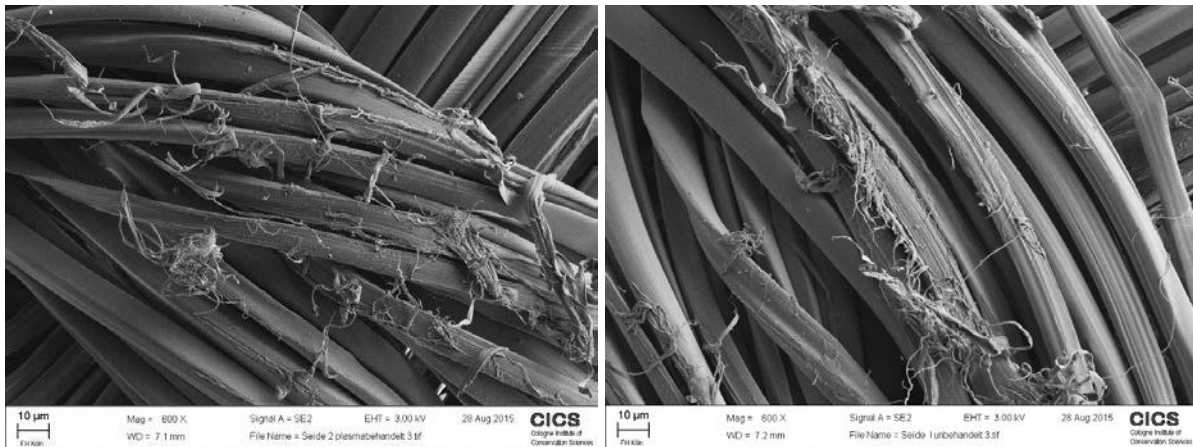


Abb. 54 und 55: Aufrauung der Faserstruktur bei plasmabehandelter (links) und unbehandelter (rechts) rezepter Seide

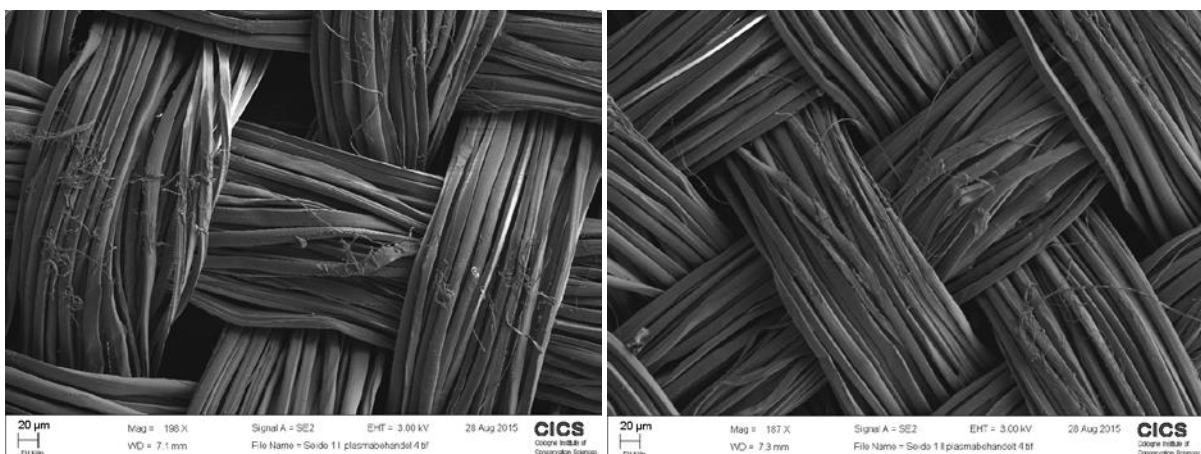


Abb. 56 und 57: Aufrauung der Gewebestruktur Vorder- und Rückseite von dynamisch plasmabehandelter Seide

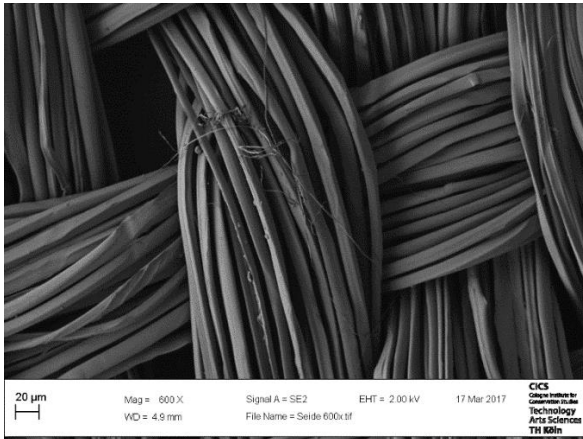


Abb. 58: Seidengewebe vor dem Entschlichten

Bei dem thermisch gealterten Seidengewebe zeigen sich zahlreiche Faserbrüche (s. Abb. 59 und 60).

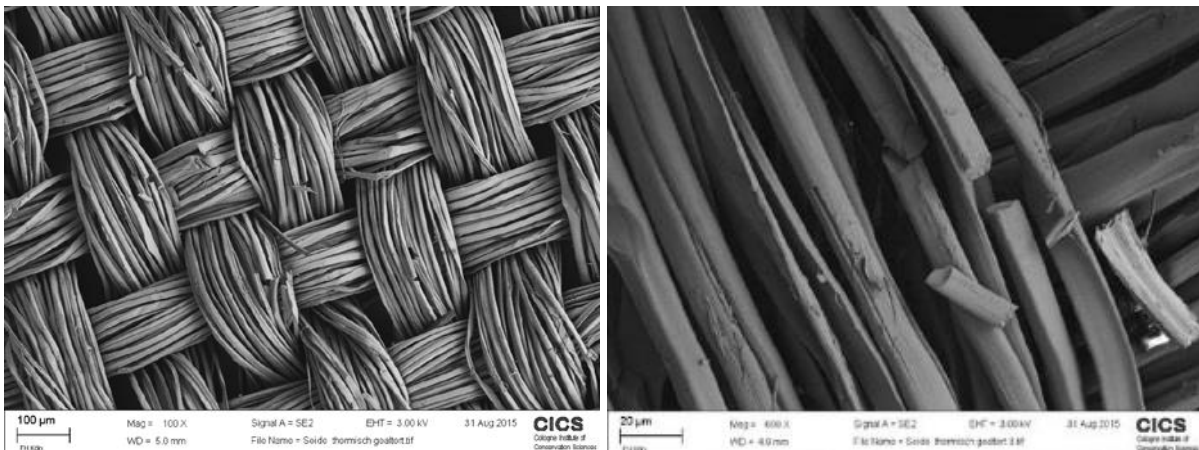


Abb. 59 und 60: Faserbrüche bei thermisch gealterter Seide

Weitere Untersuchungen wurden mit einem konfokalen 3D-Laserscanningmikroskop Olympus LEXT OLS4000 an unbehandelter rezentner Seide (s. Abb. 61) und an 3 x oxidativ und 3 x reduktiv mit dem Pen behandelter rezentner Seide (s. Abb. 62) durchgeführt.²¹ Dabei werden hochfein aufgelöste Einzelbilder mittels Laser in einzelnen Ebenen aufgenommen und am Ende digital zusammengesetzt. Die Oberflächenstruktur der Seidenfasern wird durch die konfokale Abbildung mit großer räumlicher Auflösung detailliert sichtbar. Darüber hinaus ist es möglich, die Rauheit der Faseroberflächen zu messen.

²¹ Die Aufnahmen mittels CLSM wurden in der Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften der TH Köln durchgeführt. Dafür möchte ich mich auch an dieser Stelle noch einmal herzlich bei Prof. Dr. Birgit Glüsen bedanken.

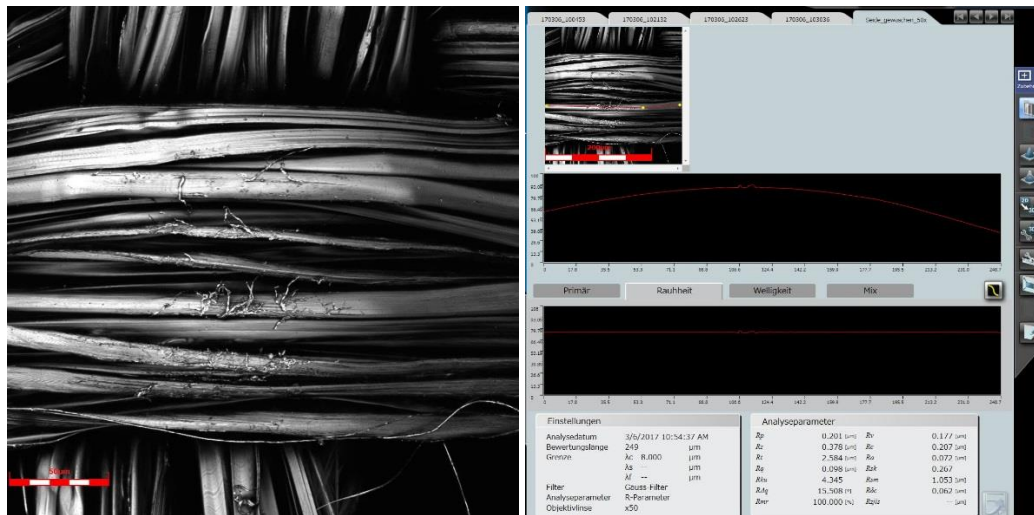


Abb. 61: Unbehandelte Seide

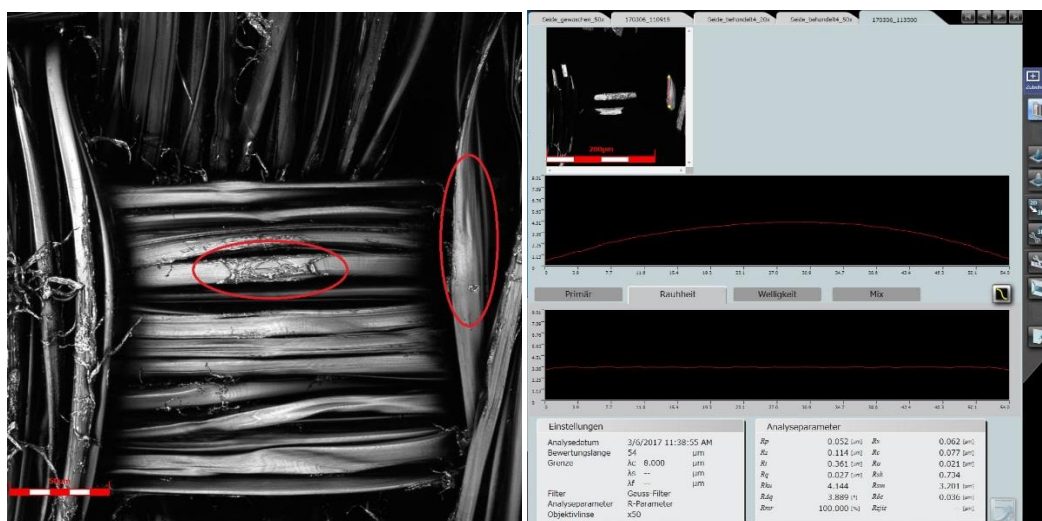


Abb. 62: Plasmabehandelte Seide (Pen, 3 x oxidativ und 3 x reduktiv)

Die LSM-Untersuchungen der Oberflächen des rezenten Seidengewebes zeigen, sowohl bei den unbehandelten wie auch bei den plasmabehandelten Geweben, an einigen Stellen eine Fibrillierung der Gewebestruktur, die auch bei den REM-Bildern sichtbar ist. Durch die Plasma-behandlung kommt es jedoch zu keiner messbaren Zunahme der Rauheit.

An jeweils einem Faden der beiden - im Laserscanningmikroskop – untersuchten Gewebe wurden darüber hinaus eine rasterkraftelektronische Untersuchungen im Kontakt-Modus mit einem Park XE7 Atomic Force Microscope (Cantilever-Messnadel OMCL-AC160ZS der Firma Olympus) bei Raumtemperatur in Luft durchgeführt²². Dazu wurden die einzelnen Fäden mit doppel-seitigem Klebeband auf einer magnetischen Nickelplatte fixiert.

Die folgende Tabelle 19 zeigt die bei den verschiedenen Vergrößerungen ermittelten mittleren Rauheitswerte R_a von unbehandelter und 3x oxidativ und 3 x reduktiv mit dem Pen behandelte rezenten Seide, die zugehörigen Abbildungen 63-66 die Oberflächenstruktur.

²² Die AFM-Messungen wurden in der Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften der TH Köln durchgeführt. Dafür bedanken wir uns herzlich bei Prof. Dr. Birgit Glösen und Yifei Zhan.

	Ra rezente Seide	Ra plasmabehandelte Seide
2x2 μm^2	1,788 nm	3,055 nm
1x1 μm^2	1,539 nm	2,328 nm
0,5x0,5 μm^2	1,081 nm	1,796 nm

Tab. 19: Oberflächenrauigkeit von rezenter und plasmabehandelter Seide

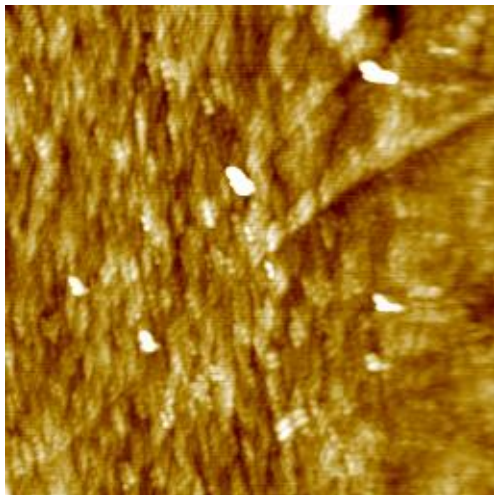


Abb. 63: Rezente Seide, 2x2 μm^2

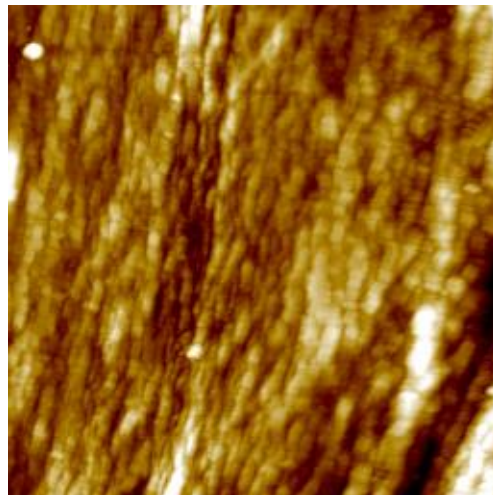


Abb. 64: Plasmabehandelte Seide, 2x2 μm^2

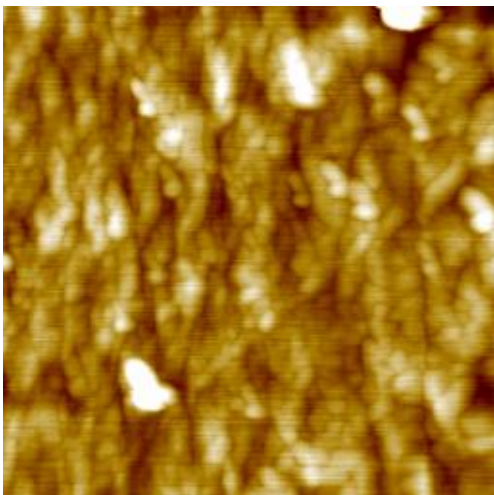


Abb. 65: Rezente Seide, 1x1 μm^2

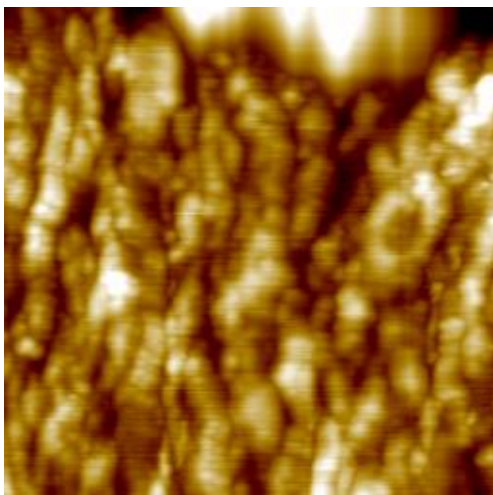


Abb. 66: Plasmabehandelte Seide, 1x1 μm^2

Die Messung der Rauigkeit ermöglicht eine quantitative Messung von Oberflächenunregelmäßigkeiten, die wiederum einen Hinweis auf Schädigungen der Faseroberfläche liefern. Die Ergebnisse der Messungen an den beiden Einzelfasern zeigen eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit der Seide durch die dreifache oxidative und reduktive Plasma-behandlung. Diese lässt sich vermutlich auf einen Abtrag der amorphen Bereiche des Seidenfibroins zurückführen, der durch die Einwirkung von Sauerstoffradikalen während der oxidativen Plasmabehandlung hervorgerufen wird.

Eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit durch eine oxidative Plasmabehandlung wird auch durch die Ergebnisse der Studienarbeit von Sebastian Lübeck²³ bestätigt, der FTIR in-situ- Untersuchungen während der Plasmabehandlung von ultradünnen Seidenfibroin-Filmen auf einem ATR-Kristall durchgeführt hat. Dabei zeigte sich, dass es durch die Plasmabehandlung mit reinem Argon 6.0 zu einem geringfügigen Schichtenabtrag durch selektives Ätzen der amorphen Bereiche des Seidenfibroins und zu einer Funktionalisierung kommt. Der Schichtenabtrag kommt jedoch von alleine zum Stillstand, da die übrigbleibenden kristallinen Bereiche des Fibroins die tiefer liegenden amorphen Bereiche schützen. Vermutlich sind Sauerstoffspuren im verwendeten Argon verantwortlich für den Abtrag des Seidenfibroins. Sebastian Lübeck konnte zudem aufzeigen, dass die Beimischung von H₂ die Ätzwirkung deutlich reduziert und zudem auch keine Nachreaktion stattfindet.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich im Rahmen der REM- und CLSM- Untersuchungen keine sichtbaren Veränderungen an den Faseroberflächen feststellen lassen. Erst bei einer noch genaueren Einsicht in die Oberflächenstruktur mittels eines hochauflösenden Rasterkraftmikroskops lässt sich eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit bei der dreifach oxidativ und reduktiv plasmabehandelten Seidenfaser detektieren.

²³ Sebastian Lübeck: In-situ-IR-spektroskopische Untersuchungen zur Plasmabehandlung von Seidenfibroinschichten. Studienarbeit IOT, TU Braunschweig 2016.

6 Dokumentation zur Stola mit Silberstickerei

6.1 Identifizierung

	Inventarnummer:	26701
	Objektbezeichnung:	Teil einer liturgischen Stola mit Silberstickerei
	Datierung:	2. Drittel 18. Jahrhundert
	Entstehungsort:	Süddeutschland oder Österreich
	Maße:	Länge max.: 104 cm Breite max. (unten): 24,5 cm Breite (oben): 8,3 cm
	Ältere Restaurierungsmaßnahmen:	keine Angabe

Abb. 67: Objektvorderseite

6.2 Objektbeschreibung

Da das vorliegende Objekt Teil einer liturgischen Stola ist, wird die gebräuchliche Form aufgegriffen, um die Seiten des Objektes fest zu legen. Die Benennung geht hierbei vom Betrachter aus (die rechte Seite des Objektes ist die rechte Seite des Betrachters).

Das Objekt hat eine Gesamtlänge von 104 cm. Die Breite beträgt 8,3 cm und erweitert sich im unteren Teil dreieckförmig auf eine Kantenlänge von 24,5 cm. Die obere Kante weist auf eine durchtrennte schräge Verbindungsnaht hin, da eine auf die Rückseite umgebogene Nahtzugabe vorhanden ist. Das dazugehörige Gegenstück, die Fortsetzung der Stola, fehlt.

Auf der Oberseite ist ein einfarbiges gelbes Seidengewebe mit Ripscharakter verarbeitet. Da das Futter auf der Rückseite fehlt²⁴, ist das gestärkte naturfarbene Leinengewebe sichtbar. Es dient als passgenaues unterstützendes Zwischenfutter für die Stickerei.

Auf der Oberseite ist ein florales Muster aufgestickt. Im oberen schmaleren Bereich befindet sich eine gewundene Blattranke, in Längsrichtung fortlaufend, mit einem Musterrapport von ca. 38 cm Länge. Die Details der Ausarbeitung wiederholen sich jedoch nicht. Die Breite des Musters ist auf die Breite der Stola angepasst (keine Muster-Wiederholung in Querrichtung). Auf dem erweiterten dreieckförmigen unteren Teil ist ein, in der Längsachse gespiegeltes, Motiv aufgestickt.

²⁴ Ein Futter wird durch herausstehende Fadenenden auf der umgeschlagenen Nahtzugabe des Oberstoffes vermutet

In der Mitte befindet sich eine vierseitig gleiche, kreuzförmige Ranke. Umrandet wird diese von weiteren blattähnlichen Ranken, die birnenförmig nach oben hinaufzulaufen. Eingerahmt wird das gesamte Stickmotiv (unterer und oberer Teil) von einer 1,5 cm breiten Borte, die 1 cm von der Kante entfernt, ringsum verläuft (ausgenommen an der oberen abgetrennten Kante). Die Stickerei wurde von Hand ausgeführt, wobei verschiedene Sticktechniken und unterschiedliche Metallfäden aus Silber verwendet wurden.

6.3 Material und Technik

Die technische Analyse des Objektes erfolgte mittels eines digitalen Auflichtmikroskops VHX 500-F der Firma Keyence. Die Bestimmung der Materialien erfolgte unter dem Durchlichtmikroskop Zeiss Axio Lab.A1 in der Längsansicht und einem Rasterelektronenmikroskop Sigma VP der Firma Carl Zeiss Microscopy GmbH mit angeschlossenem EDX-Detektor. Die Beschreibung der Gewebe wurde nach den Richtlinien der C.I.E.T.A.²⁵ durchgeführt.

Vorderseite: Bei dem Oberstoff handelt es sich um ein 106 cm langes und 10,3 cm breites, gelbes Gewebe mit Ripscharakter (inklusive Nahtzugabe), das sich im unteren Teil dreieckförmig durch zwei angesetzte Eckstücke erweitert. Die beiden keilförmigen Eckstücke sind rechts und links an die Längskanten des Mittelstücks angenäht, sodass die untere Kante 24,5 cm breit ist (genaue Maße: siehe Skizze 15, S. 85). Dabei sind die Dreiecke entgegen dem Fadenlauf des Mittelstückes zugeschnitten (um 90° gedreht). Die Nähte sind mit gelbem Garn von Hand im Vorstich ausgeführt. Die Nahtzugaben von je 1 cm sind auf der Rückseite auseinander geklappt. Die umlaufende Nahtzugabe des gesamten Vorderteils beträgt 1 cm und ist auf die Rückseite geschlagen.

Das Zwischenfutter besteht aus vier 8,3 bzw. 24,5 cm breiten und unterschiedlich langen Teilen (genaue Maße: siehe Skizze 16, S. 85). Diese sind von Hand mit naturfarbenem Garn zusammengenäht. Das gesamte zusammengesetzte Stück ist passgenau mit offenen Kanten hinter den Oberstoff gelegt. Die Nahtzugaben des Oberstoffes umschließen die Schnittkanten des Futters. Das Gewebe des Zwischenfutters ist gestärkt.²⁶

Beide Gewebe, Oberstoff und Zwischenfutter, dienen als Stickgrund.

Sticktechniken

Sprengarbeit:

Diese Sticktechnik wurde wahrscheinlich als erste musterbildende Sticktechnik ausgeführt. Vermutlich wird zunächst das Muster auf den Stoff vorgezeichnet. Alle Formen werden aus Pappe ausgeschnitten, vorgebohrt und mit einem Seidenfaden aufgenäht. Dann werden drei Silberfäden gemeinsam über die Form hin und zurückgeführt und an jedem Wendepunkt entlang der Musterkanten mit kleinen geraden Stichen mit dem Hilfsfaden festgenäht. Der Hilfsfaden wird hierfür auf der Rückseite hin und zurückgeführt.

²⁵ C.I.E.T.A.: Centre International d'Etude des textiles anciens

²⁶ Der Nachweis erfolgte mittels Iod-Kaliumiodid Lösung

Anlegetechnik:

Die Anlegetechnik wird hauptsächlich als Vervollständigung bzw. Füllung entlang der Sprengarbeit verwendet, wobei auch eigenständige kleine Blattmotive entstehen können.

Es werden zwei Varianten an Silberlahnen mit Seidenseele verwendet: glatt oder gewellt. Als Anlegefaden kommt ein ungebleichter Seidenfaden zum Einsatz. Der Silberfaden wird, doppelt laufend, entlang eines Sprengmotives bis zum nächstgelegenen Sprengmotiv in mehrere dichte Reihen nebeneinandergelegt. Mit einem geraden Überfangstich werden beide Silberfäden gemeinsam festgenäht bzw. angelegt. Die entstehenden Nahtpunkte werden so angeordnet, dass ein regelmäßiger Verlauf entsteht. Beide Silberlahn-Varianten sind auf die gleiche Weise ausgeführt. Es wird stets auf die Symmetrie der Musterformen geachtet.

Borte in Anlegetechnik:

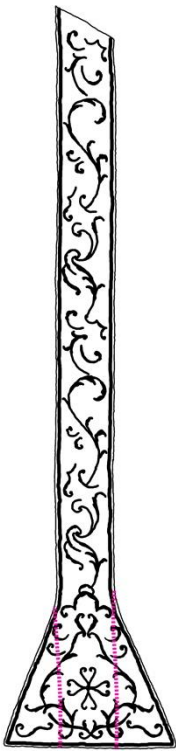
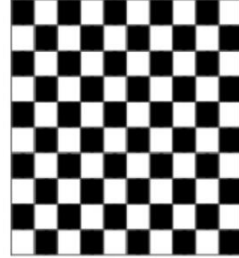
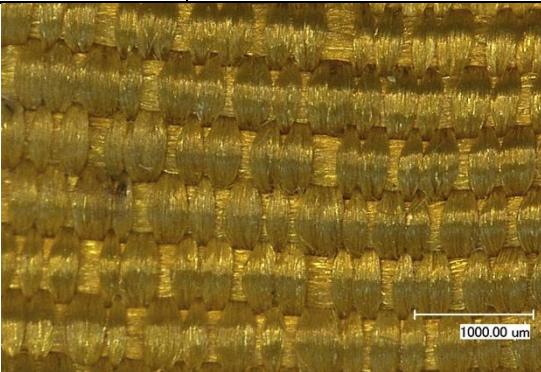
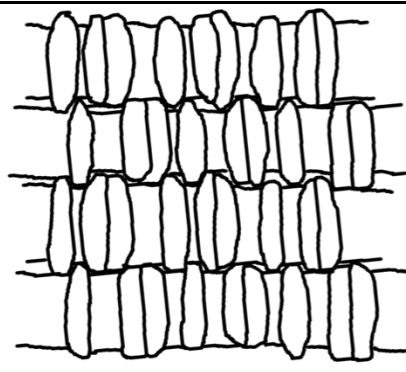
Durch die plastische Wirkung der Anlegetechnik und durch die verschiedenen Silberfäden entsteht der Eindruck einer aufgenähten Borte. Das Hauptmuster einrahmend wird hierfür 1 cm von der Kante entfernt ein dicker Leinenzwirn mit Plattstich (2 - 3 mm Stichlänge) genäht. Darüber werden 24 dünne Silberlahnfäden locker nebeneinandergelegt und je 4 davon mit dem Anlegefaden durch einen kurzen geraden Stich festgenäht. Die Überfangstiche werden in einem weiten Abstand von 6 mm gesetzt, wodurch die Lahnfäden dazwischen flott liegen. Außerdem werden die Überfangstiche jeweils in der Reihe darunter um 1 mm nach vorne versetzt. Rechts und links der Silberlahne wird je ein Silberzwirn geradlinig mit kleinen Überfangstichen alle 7 mm angenäht.

Stielstich:

Als abschließende Verzierung werden an einigen Stellen des Musters kürzere stielartige gebogene Linien gestickt. Von links nach rechts ausgeführt wird die Nadel jeweils oberhalb der zu stickenden Linie eingestochen, auf der Rückseite zurückgeführt und auf halber Stichlänge unterhalb der Linie ausgestochen. Es entsteht eine Rundung dadurch, dass beim Einstechen ein minimaler Abstand zwischen den Stichen gelassen wird. Die Stichlänge beträgt 2 - 4 mm. Auf der Rückseite ist der Silberfaden als Rückstiche zu sehen.

Aufgrund der Tatsache, dass bei Sprengarbeit und Anlegetechnik der Silberfaden nur auf der Oberseite geführt ist, wird der Verbrauch der kostbaren Materialien stark reduziert. Auf der Rückseite sind nur Anfangs- und Endvernähungen der Silberlahne zu sehen sowie die Stellen des Stielstiches (Abbildung 93, S. 78).

6.3.1 Gewebe

Oberstoff					
 <p>Kartierung 1</p>	<p>Beschreibung</p> <p>Leinwandbindung, abgewandelt mit Betonung auf Fadensystem 1 (Ripscharakter). Der Oberstoff besteht aus drei Teilen, die durch eine Vorstichnaht verbunden sind (nebenstehend pink kartiert). Die beiden Ecken sind quer zum Fadenlauf verarbeitet.</p>		 <p>Skizze 1: Bindungspatrone²⁷</p>		
	Bestandteil	Material, Farbe	Dichte	Drehung	
	FS 1 ²⁸	Seide, gelb ²⁹	98 Fd/cm*	STA ³⁰	0,15 mm
	FS 2	Seide, gelb	21 Fd/cm	STA	0,45 mm
<p>Bemerkung</p> <p>Fadensystem 1 verläuft in Hängerichtung, es sind je zwei einfache und zwei doppelte Fäden im Wechsel verwendet worden.</p> <p>Nahtzugaben sind um die Einlage geschlagen und im Vorstich festgenäht.</p>					
 <p>Abb. 68: Detailaufnahme</p>		 <p>Skizze 2: Bindung</p>			

²⁷ weißes Kästchen = Kettensenkung, schwarzes Kästchen = Ketthebung

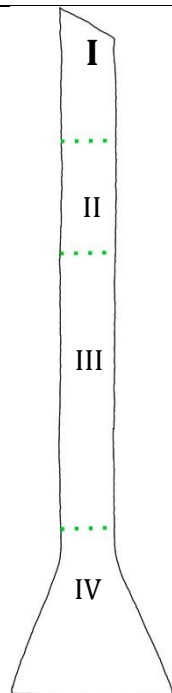
²⁸ FS = Fadensystem (Bezeichnung verwendet falls Kette bzw. Schuss mangels Umkehrkante nicht identifiziert werden konnten)

²⁹ Es handelt sich hierbei um eine Färbung mit Wau (s. Analytical Report des RCE, Amsterdam)

³⁰ STA: sans torsion appréciable = ohne erkennbare Drehung

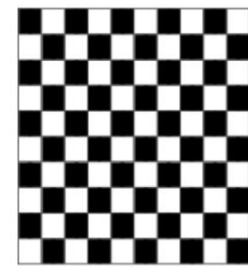
* = Die Zählung erfolgte auf 0,5 cm. Fd/cm = Fäden pro cm

Zwischenfutter I



Kartierung 2

Beschreibung
 Leinwandbindung, ausgeglichen
 Zwischenfutter I und II liegen überlappend
 und sind durch die Stickerei miteinander ver-
 bunden. Die rechte Kante von Zwischenfutter
 I ist offen.



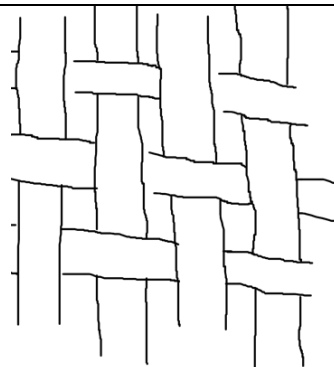
Skizze 3: Bindungspatrone

<u>Bestandteil</u>	<u>Material, Farbe</u>	<u>Dichte</u>	<u>Drehung</u>	<u>Breite</u>
FS 1	Leinen, ungefärbt	12 Fd/cm	z-gedreht	- ³¹
FS 2	Leinen, ungefärbt	12 Fd/cm	z-gedreht	-

Bemerkung
 Es befindet sich eine durchsichtige Auflagerung auf der Rück-
 seite, bei der es sich um eine Stärkeappretur handelt.



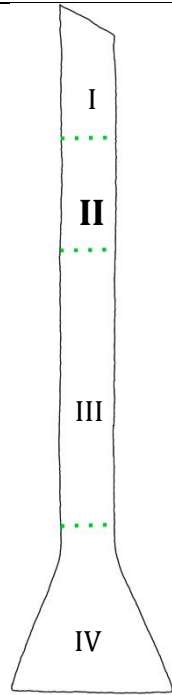
Abb. 69 : Detailaufnahme (links:
 Zwischenfutter I)



Skizze 4: Bindung

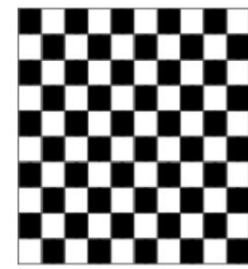
³¹ - = nicht bestimmbar bzw. wurde nicht bestimmt

Zwischenfutter II



Kartierung 3

Beschreibung
Leinwandbindung, ausgeglichen



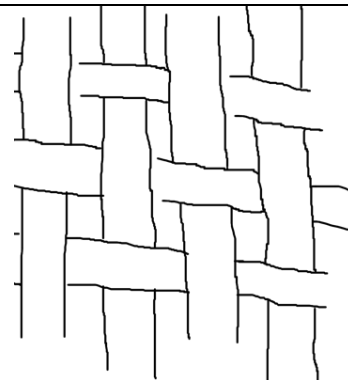
Skizze 5: Bindungspatrone

<u>Bestandteil</u>	<u>Material, Farbe</u>	<u>Dichte</u>	<u>Drehung</u>	<u>Breite</u>
FS 1	Leinen, ungefärbt	12 Fd/cm	z-gedreht	-
FS 2	Leinen, ungefärbt	12 Fd/cm	z-gedreht	-

Bemerkung
Es befindet sich eine durchsichtige Auflagerung auf der Rückseite, bei der es sich um eine Stärkeappretur handelt.

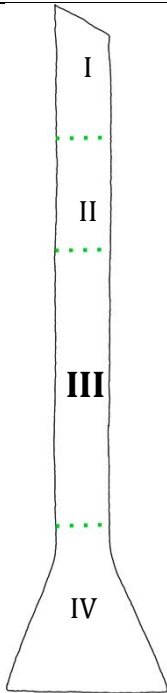


Abb. 70: Detailaufnahme (links: Zwischenfutter II)



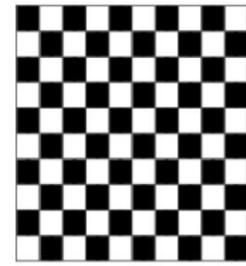
Skizze 6: Bindung

Zwischenfutter III



Kartierung 4

Beschreibung
Leinwandbindung, ausgeglichen



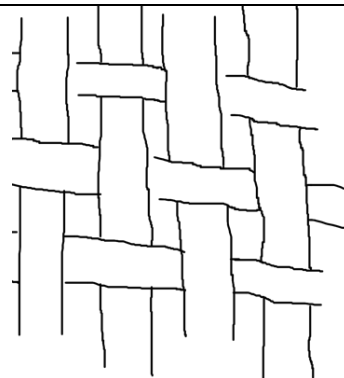
Skizze 7: Bindungspatrone

<u>Bestandteil</u>	<u>Material, Farbe</u>	<u>Dichte</u>	<u>Drehung</u>	<u>Breite</u>
FS 1	Leinen, ungefärbt	12 Fd/cm	z-gedreht	-
FS 2	Leinen, ungefärbt	12 Fd/cm	z-gedreht	-

Bemerkung
Es befindet sich eine durchsichtige Auflagerung auf der Rückseite, bei der es sich um eine Stärkeappretur handelt.

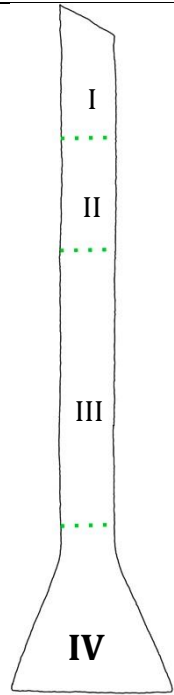


Abb. 71: Detailaufnahme (rechts: Zwischenfutter III)



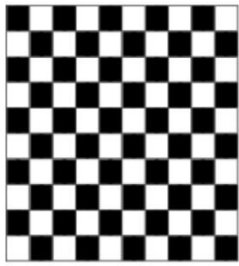
Skizze 8: Bindung

Zwischenfutter IV



Kartierung 5

Beschreibung
Leinwandbindung, ausgeglichen



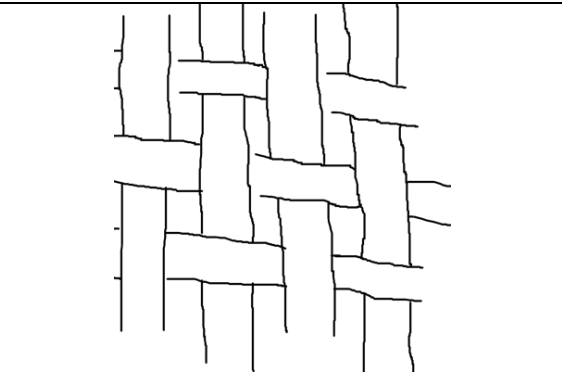
Skizze 9: Bindungspatrone

<u>Bestandteil</u>	<u>Material, Farbe</u>	<u>Dichte</u>	<u>Drehung</u>	<u>Breite</u>
FS 1	Leinen, ungefärbt	12 Fd/cm	z-gedreht	-
FS 2	Leinen, ungefärbt	12 Fd/cm	z-gedreht	-

Bemerkung
Es befindet sich eine durchsichtige Auflagerung auf der Rückseite, bei der es sich um eine Stärkeappretur handelt.



Abb. 72: Detailaufnahme (rechts: Zwischenfutter IV)



Skizze 10: Bindung

6.3.2 Stickerei

Sprengarbeit					
 <p>Kartierung 6</p>	<p>Beschreibung Erhabene Stickerei mit zwei Fadensystemen über eine Unterlage geführt. Die Kartonunterlage wird zunächst auf den Stickgrund genäht. Der Metallfaden wird über den Karton gelegt, am Rand mit dem Hilfsfaden im Überfangstich befestigt und wieder zurückgeführt.</p>		 <p>Skizze 11: Technische Zeichnung³²</p>		
	Bestandteil	Material	Farbe	Drehung	Maße³³
	Unterlage	Pappe	ungefärbt	-	< 1 mm
	Nähfaden (Unterlage)	k.P.m. ³⁴	ungefärbt	s-gedreht	-
	Sprengfaden (dreifach geführt)				0,15 mm
	Metallahn, geschnitten? um Seele				
	Umwicklung	Silber (Cu:<2 %)	silbern	s-gedreht	S: 6,5 µm B: 0,2 mm
	Seele	Seide	ungefärbt	STA	-
	Hilfsfaden	Seide	ungefärbt	2 STA/S ³⁵	-
	<p>Bemerkung Der Metallfaden befindet sich ausschließlich auf der Vorderseite.</p>				
 <p>Abb. 73: Detailaufnahme (Vorderseite)</p>		 <p>Abb. 74: Detailaufnahme (Rückseite)</p>			

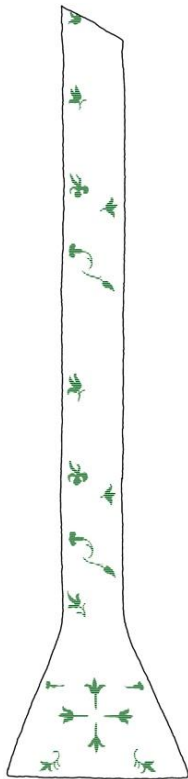
³² DILLMONT 1893, S. 207.

³³ S = Stärke; B = Breite

³⁴ k. P. m. = keine Probenahme möglich

³⁵ Die Bezeichnung 2 STA/S bedeutet, dass zwei ungedrehte Fäden in S-Richtung verzwirrt sind

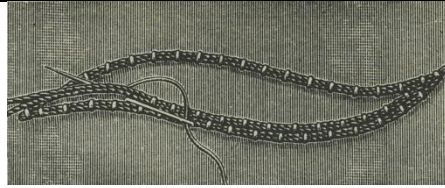
Anlegetechnik, glatt



Kartierung 7

Beschreibung

Stickerei mit zwei Fadensystemen. Der Metallfaden wird der Form folgend auf den Stickgrund gelegt und mit dem Hilfsfaden im Überfangstich befestigt.



Skizze 12: Technische Zeichnung³⁶

<u>Bestandteil</u>	<u>Material</u>	<u>Farbe</u>	<u>Drehung</u>	<u>Maße</u>
Anlegefaden				0,2 mm
Metallahn, um Seele				
Umwicklung	Silber (Cu:<2 %)	silbern	s-gedreht	S: 5-7 µm B: 0,2 mm
Seele	k. P. m.	ungefärbt	STA	-
Hilfsfaden	Seide	ungefärbt	STA	0,45 mm

Bemerkung

Der angelegte Metallfaden ist doppelt geführt und befindet sich ausschließlich auf der Vorderseite.



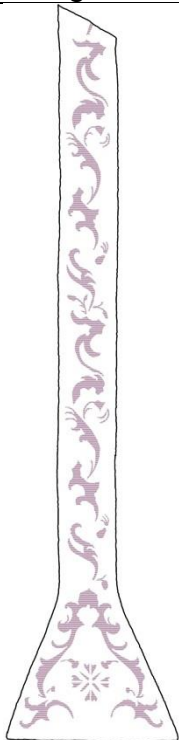
Abb. 75: Detailaufnahme (Vorderseite)



Abb. 76: Detailaufnahme (Rückseite)

³⁶ DILLMONT 1893, S. 210

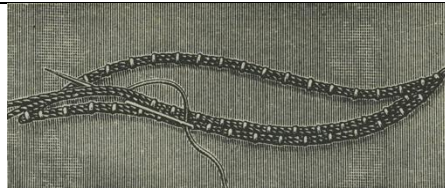
Anlegetechnik, wellig



Kartierung 8

Beschreibung

Die Ausführung verläuft wie bei der Anlegetechnik, glatt. Das gewellte Erscheinungsbild entsteht durch die Überdrehung des Garnes.



Skizze 13: Technische Zeichnung³⁷

<u>Bestandteil</u>	<u>Material</u>	<u>Farbe</u>	<u>Drehung</u>	<u>Maße</u>
Anlegefaden				0,3 mm
Metallahn, geschnitten? um Seele				
Umwicklung	Silber (Cu:<2 %)	silbern	s-gedreht	S: 5-7 µm B: 0,2 mm
Seele	Seide	ungefärbt	s-gedreht	-
Hilfsfaden	Seide	ungefärbt	STA	0,45 mm

Bemerkung

Der angelegte Metallfaden ist doppelt geführt und befindet sich nur auf der Vorderseite.



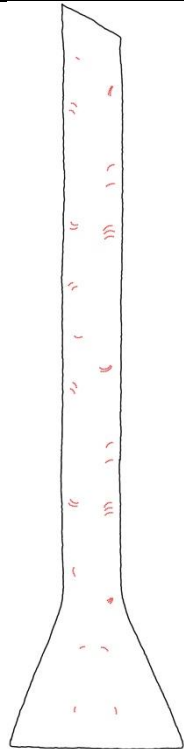
Abb. 77: Detailaufnahme (Vorderseite)



Abb. 78: Detailaufnahme (Rückseite)

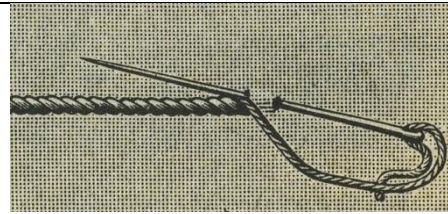
³⁷ DILLMONT 1893, S. 210

Metallstickerei im Stielstich



Kartierung 9

Beschreibung
Schräg geführter Stielstich,
der rückwärtsgerichtet verläuft.



Skizze 14: Technische Zeichnung³⁸

Bestandteil	Material	Farbe	Drehung	Maße
Stickgarn			3 s/Z ³⁹	-
Metallahn um Seele				0,15 mm
Umwicklung	Silber (Cu:<2 %)	silbern	s-gedreht	S: 5,5 µm B: 0,2 mm
Seele	Seide	ungefärbt	STA	-

Bemerkung

-



Abb. 79: Detailaufnahme (Vorderseite)

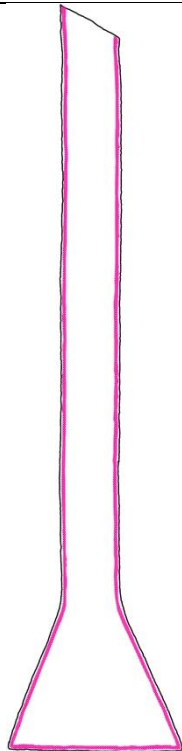


Abb. 80: Detailaufnahme (Rückseite)

³⁸ DILLMONT 1893, S. 47.

³⁹ Die Bezeichnung der Drehung mit 3 s/Z bedeutet, dass drei s-gedrehte Fäden (hier Metallfäden) in Z-Richtung miteinander verzwirrt sind.

Borte



Kartierung 10

Beschreibung Gestickte Borte. Mittelteil in Anlegetechnik, glatt über einen Unterbau aus dicken, im Plattstich verarbeiteten Fäden, eingefasst von zwei Metallfadenzwirnen.				
Bestandteil	Material	Farbe	Drehung	Maße
Unterbau	Bastfaser	ungefärbt	Z-Zwirn	1 mm
Rand	-	-	2 s/Z	-
Metalllahn um Seele				0,35 mm
Umwicklung	Silber (Cu:<2%)	silbern	s-gedreht	S: 5-7 µm B: 0,2 mm
Seele	Seide	ungefärbt	STA	-
Nähfaden	Seide	ungefärbt	STA	-
Mittelteil				
Metalllahn um Seele				0,15 mm
Umwicklung	Silber (Cu:<2%)	silbern	s-gedreht	S: 5-7 µm B: 0,25 mm
Seele	Seide	ungefärbt	STA	-
Hilfsfaden	Seide	ungefärbt	STA	0,4 mm
Bemerkung	Je 4 Fäden sind zusammen angelegt.			



Abb. 81: Detailaufnahme (Vorderseite)



Abb. 82: Detailaufnahme (Rückseite)

6.3.3 Verarbeitungstechnik

	<u>Technik</u>	<u>Material</u>	<u>Farbe</u>	<u>Drehung</u>
Verbindungsnaht der Schnittteile des Oberstoffes	Vorstich	k.P.m.	gelb	2 STA/S
Oberstoff auf Zwischenfutter	Vorstich	k.P.m.	gelb	2 STA/S
Nahtspur (Außenkante, Rückseite)	nicht bestimmbar	k.P.m.	rot	2 ?/Z
Naht (Außenkante, Rückseite) nicht durchgehend	Vorstich	Seide	rot-orange	2 z/S
Nahtspur (obere Kante) vmtl. Verbindung mit Rest der Stola	nicht bestimmbar	k.P.m.	rosa	2 z/S
Zwischenfutter I → II	überlappend liegend, keine Naht, durch Stickerei verbunden	k.P.m.	-	-
Zwischenfutter II → III	Überwendlichstich mit doppeltem Faden	k. P. m.	natur	2 z/S
Zwischenfutter III → IV	Stoßnaht ⁴⁰ mit doppeltem Faden	k. P. m.	natur	2 z/S

⁴⁰ Flache Verbindungsnaht, bei der die Gewebekanten Stoß an Stoß gelegt werden und der Nähfaden immer von der Geweberückseite den Stoff durchsticht und zwischen den beiden Kanten kreuzt

6.4 Erhaltungszustand

<u>Gesamtbeurteilung</u> ⁴¹	
<input checked="" type="checkbox"/> gut	<input type="checkbox"/> befriedigend
<input type="checkbox"/> schlecht	<input type="checkbox"/> inakzeptabel
<p>Das Fragment einer Stola befindet sich in einem guten Zustand. Es sind insbesondere im Randbereich der Stickereien geringfügige Staub- und Schmutzauflagerungen vorhanden. Die Metallfäden sind stellenweise durch die Korrosion leicht verschwärzt. Ein Abrieb des Lahns ist in einigen Bereichen zu erkennen. Die Sprengarbeit weist Bereiche mit fehlenden Metallfäden auf, in denen die Pappunterlage sichtbar wird. Abstehende Metallfäden sind vereinzelt in allen Stickelementen vorhanden. Die Borte ist im mittleren Bereich der Stola stark geschädigt und teils bis auf den Unterbau abgelöst. Der Stickgrund ist stabil und größtenteils intakt. Lediglich in den erhabenen Bereichen, die durch die Zugwirkung der Stickerei bedingt sind, ist ein Abrieb des Fadensystems 1 zu verzeichnen. Die Kartierung der Schäden ist Kartierung 12, S. 88 zu entnehmen.</p>	
<u>Oberflächliche Schäden</u>	
	beispielhaftes Foto
<p>Staubauflagerungen</p> <p>Ort: Vorderseite, Randbereiche der Stickereien; unterhalb der Stickfäden</p> <p>Umfang: geringfügig</p>	liegt nicht vor

⁴¹ nach KEENE 1996: gut = Objekt ist in einem guten konservatorischen Zustand oder ist stabil

Verschmutzung bzw. braun-graue flächige Auflagerung

Ort: Vorderseite, auf gelbem Ripsgewebe, im oberen Bereich (bis ca. 15 cm von der schrägen Kante)

Umfang: wenig, im oberen Bereich ausgeprägter



Abb. 83: dunkle Verschmutzungen.

Verkrustungen bzw. kleine braune verhärtete punktförmige Stellen auf den Ketthebungen

Ort: Vorderseite, auf gelbem Gewebe, vereinzelt im Bereich der schrägen Kante

Umfang: sehr wenige



Abb. 84: braune Verkrustungen (siehe auch Abb. 102 und Abb. 103, S. 83).

Verkrustungen bzw. kristallartige weiße Auflagen

Ort: Vorderseite, auf gelbem Gewebe, direkt neben den Stickereien, an mehreren Stellen

Umfang: mehrere kleine Bereiche (ca. 2 x 0,5 cm)



Abb. 85: weiße Verkrustungen.

Strukturelle Schäden

Fehlstellen Stickerei (Metallfaden fehlt)

Ort: Vorderseite, hauptsächlich bei der Sprengarbeit (die darunterliegende Pappe ist sichtbar) und an der Borte

Umfang: vereinzelt



Abb. 86: Fehlstelle in der Stickerei

Abrieb Metallahn (Metallahn fehlt stellenweise auf der Oberseite, sodass der Seidenseele zu sehen ist)

Ort: Vorderseite, bei allen Stickarten

Umfang: häufig



Abb. 87: Abrieb des Metallahns

Kettabrieb Gewebe (Schussfäden liegen flott)

Ort: Vorderseite, auf den Faltenhöcungen, zwischen der Stickerei

Umfang: Viele, Häufung im oberen Bereich



Abb. 88: Abrieb der Kettfäden im Oberstoff

Abstehende Metallfäden

Ort: Vorderseite, an der Borte

mögliche Ursache: Anlegefaden ist gebrochen

Umfang: häufig



Abb. 89: Abstehende Metallfäden

Chemische Schäden

Korrosion

Ort: Vorderseite, Metallfäden aller Stickarten sind leicht bis mittelstark korrodiert, insbesondere die der Borte im Randbereich

Umfang: mehrheitlich leichte Verschwärzung



Abb. 90: Korrosion an den Metallfäden

Biologische Schäden

keine

6.5 Fotodokumentation



Abb. 91: Gesamtaufnahme - Vorderansicht



Abb. 92: Detailaufnahme - Vorderseite



Abb. 93: Detailaufnahme - Rückseite



Abb. 94: Detailaufnahme - Anlegetechnik, gewellt



Abb. 95: Detailaufnahme - Anlegetechnik, glatt



Abb. 96: Detailaufnahme - Borte



Abb. 97: Detailaufnahme - Metallstickerei



Abb. 98: Detailaufnahme - Sprengarbeit



Abb. 99: Detailaufnahme des Zwischenfutters mit transparenter Stärkeappretur - Rückseite



Abb. 100: Detailaufnahme - dunkle Verkrustung

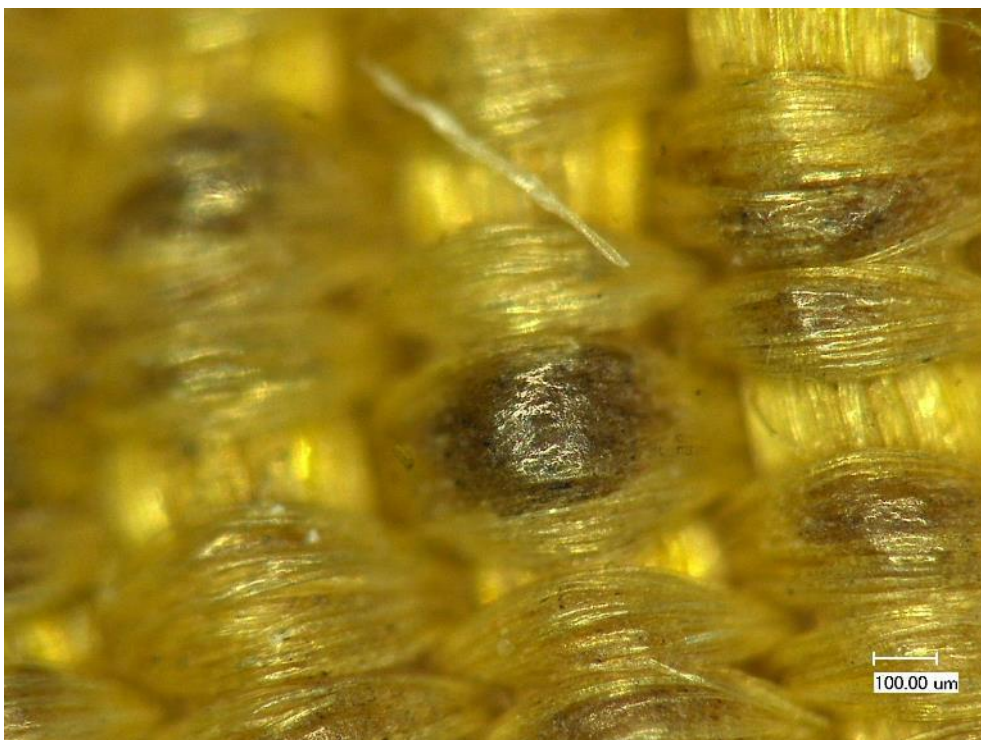


Abb. 100: Detailaufnahme - dunkle Verkrustung, vergrößert



Abb. 102: Detailaufnahme - dunkle Verschmutzung

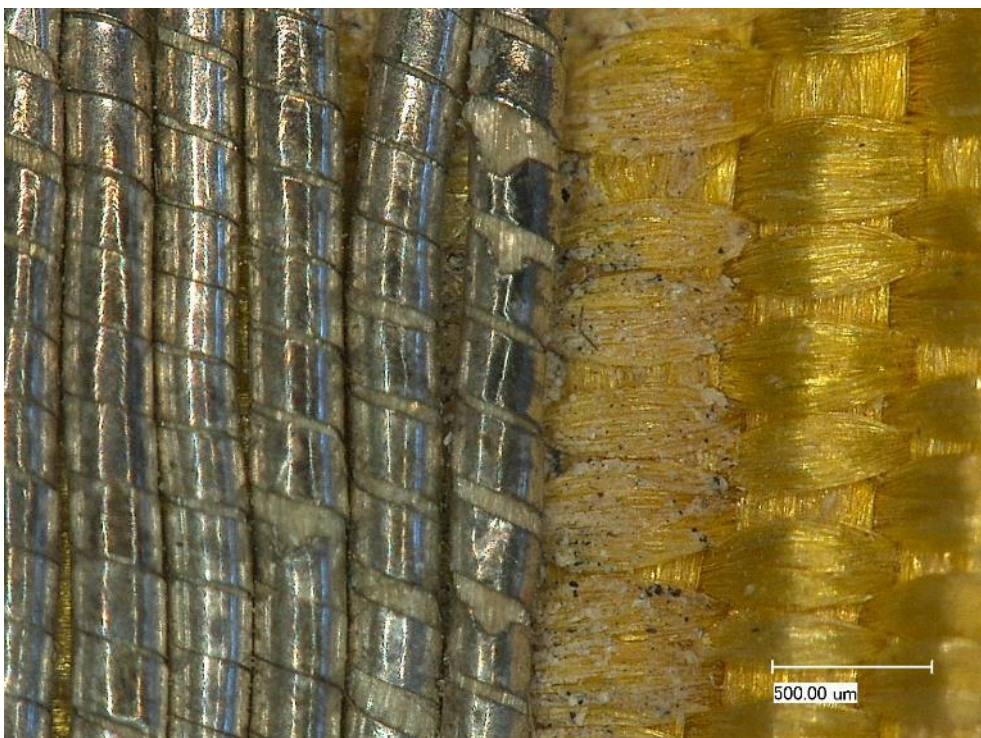


Abb. 103: Detailaufnahme - kristalline Auflagerung

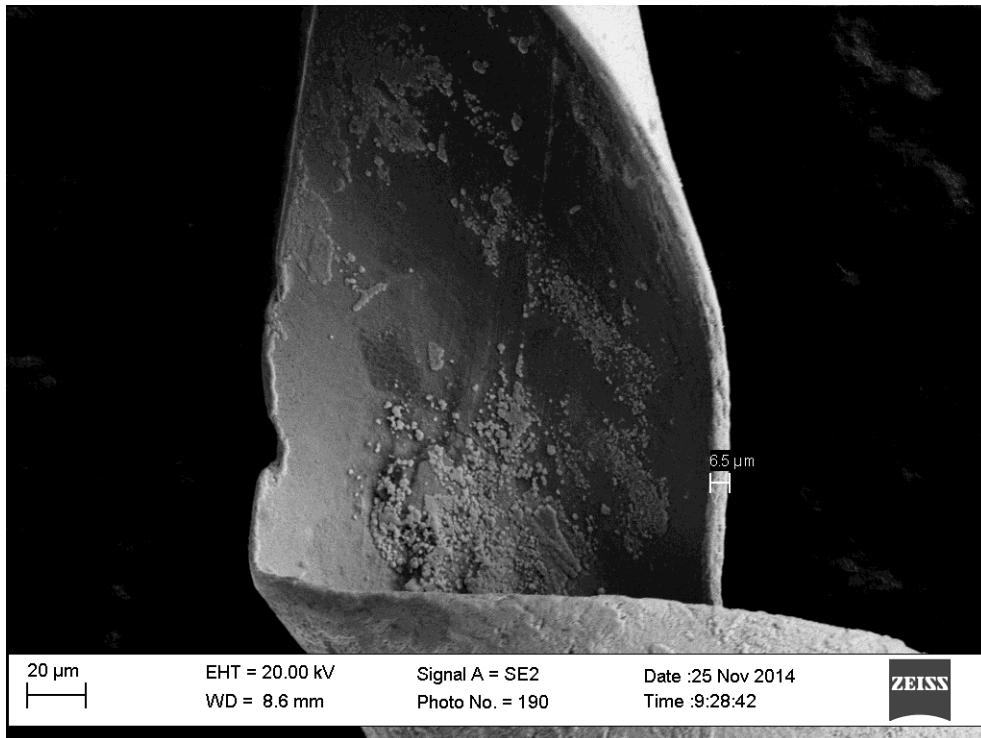


Abb. 104: REM-Aufnahme - Metalllahn, Mittelteil der Borte

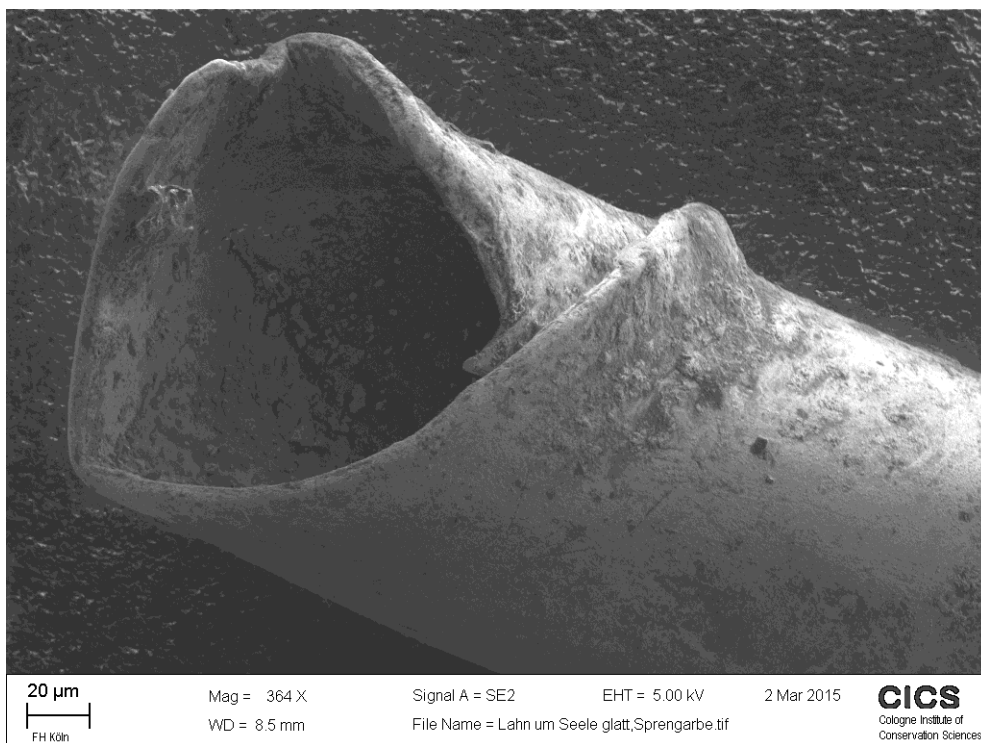


Abb. 105: REM-Aufnahme - Metalllahn, Sprengarbeit

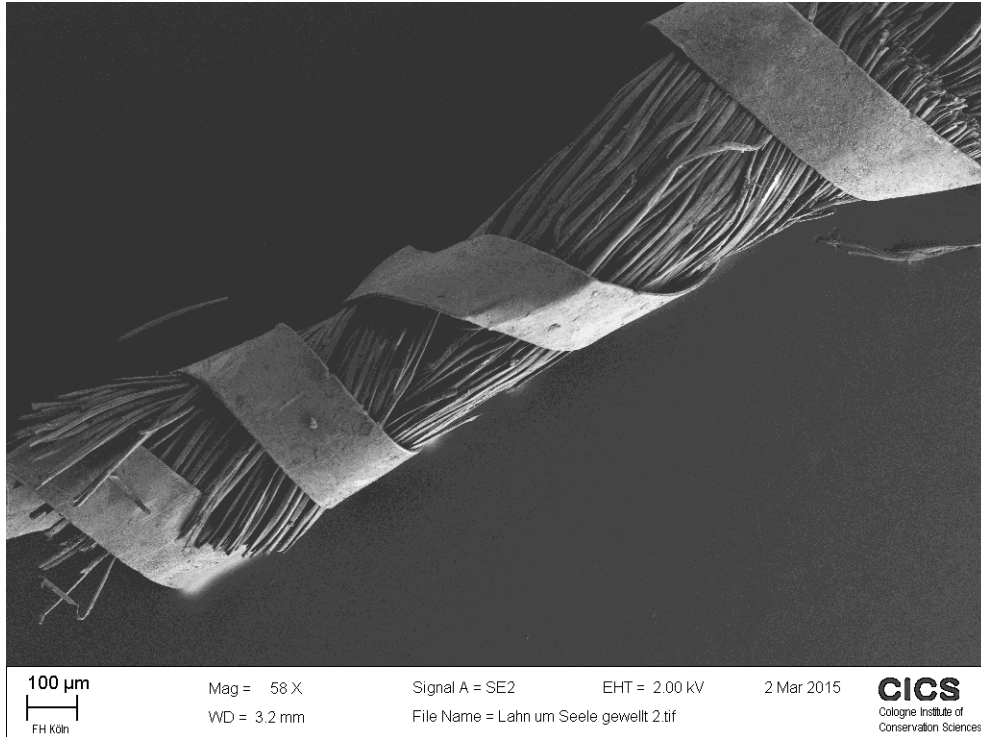
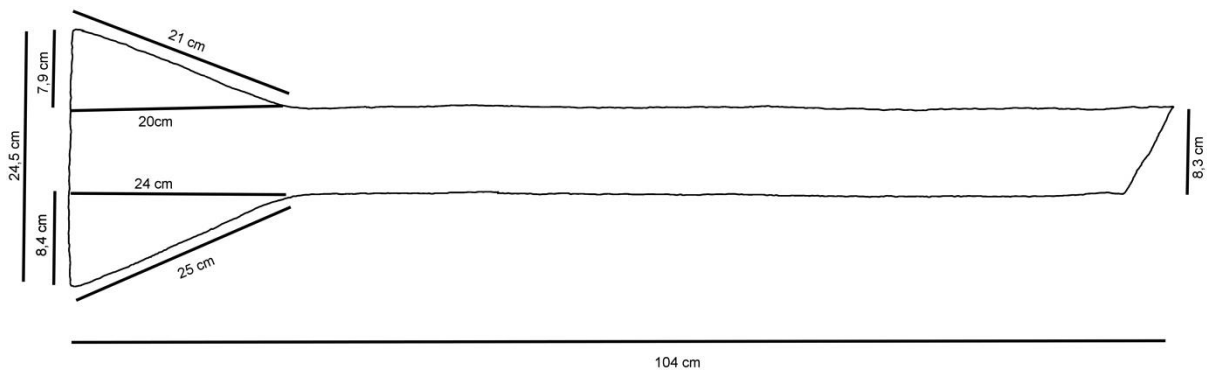
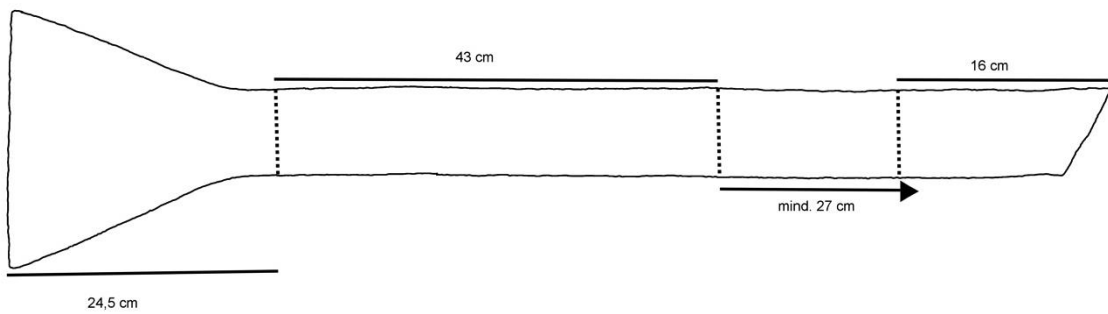


Abb. 106: REM-Aufnahme - Metallrohr mit Seele - Anlegetechnik, gewellt

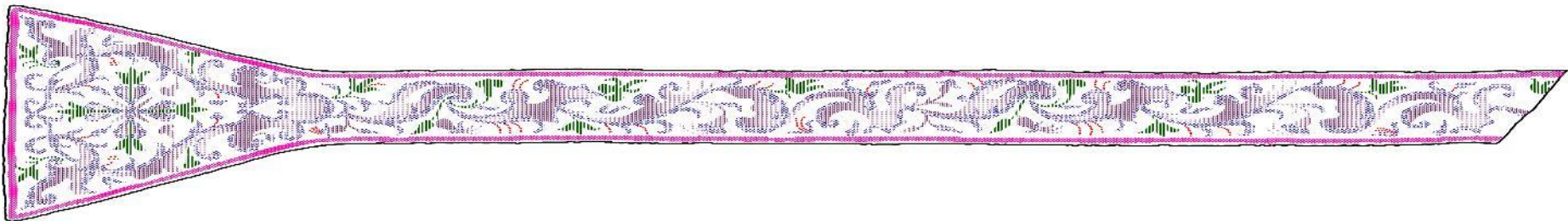
6.6 Skizzen und Kartierungen



Skizze 15: Detailmaße der Vorderseite



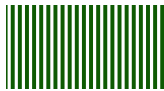
Skizze 16: Detailmaße der Rückseite



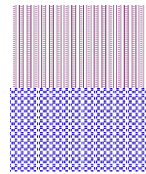
Legende:



Metallstickerei

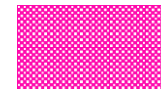


Anlegetechnik,
glatt



Anlegetechnik, ge-
wellt

Sprengarbeit



Borte

Kartierung 11: Sticktechniken auf der Vorderseite



Legende:



Fehlstellen -
Metallfäden



Braune Ver-
krustungen



Abrieb -
Gewebe

Kartierung 12: Schäden auf der Vorderseite

7 Zusammenfassung

Die plasmachemische Dissoziation von Wasserstoff in dielektrischen Barrierenentladungen (DBE) kann dafür genutzt werden, bei Atmosphärendruck einen mit Wasserstoffatomen beladenen Inertgasstrom ($\text{Ar} + 4\% \text{H}_2$) zu erzeugen, der in der Lage ist, mit Sulfiden und anderen Verbindungen belegte Silberoberflächen bei minimaler thermischer Belastung reduktiv zu reinigen. Die Behandlungstemperaturen liegen deutlich unter $100\text{ }^\circ\text{C}$, teilweise unter $30\text{ }^\circ\text{C}$.

Die DBE-Reaktoren können, je nach Art des Einsatzes, koplanar oder koaxial aufgebaut sein. Eine koplanare Elektrodenkonfiguration („T-Reaktor“) für die Reinigung größerer Flächen liefert einen H-beladenen Gasstrom mit einem rechteckigen Querschnitt von rund $1 \dots 2\text{ mm} \times B$, dessen Breite B leicht vergrößert werden kann. Im vorliegenden Projekt betrug B bis zu 105 mm. Die zu reinigende Probe wird relativ zu der koplanaren Quelle bewegt.

Für die lokale Reinigung besser geeignet sind Reaktoren mit koaxialer Elektrodenanordnung („PEN“), die Gasströme mit rundem Querschnitt liefern, im Projekt mit Durchmessern von 1,5 mm oder 4,9 mm. Durch Versuche mit Indikatorpapieren für H-Atome bzw. für oxydierende Spezies wurde gezeigt, dass durch die Reaktion von H-Atomen mit dem Sauerstoff der Umgebungsluft stark oxydierende Produkte gebildet werden (H_2O_2 , H_2O , ...), die die reduktive Reinigung von Silber beeinträchtigen und empfindliche Materialien wie Seide schädigen können. Eine Modifikation der PEN-Reaktoren erlaubt es, einen Schutzgasstrom als „Mantel“ um den eigentlichen H-Strom zu legen und so diese Reaktion zu unterdrücken.

Bei natürlich gealterten Silberobjekten, die in der Regel mit Silberverbindungen und organischen Verunreinigungen belegt sind, kann - sofern der Einsatz von Lösemitteln ausscheidet - eine wirksamere Reinigung durch eine Kombination von reduzierenden Behandlungen mit H-Atomen und oxydierenden Prozessschritten mit O-Atomen erzielt werden. Diese Kombinationsbehandlung erfordert eine sorgfältige Optimierung, weil O-Atome auch Silber oxidieren können und im Falle von Silberlegierungen der Fremdmetallgehalt eine Rolle spielt.

Zur Beurteilung einer möglichen Schädigung von Seidenfarbstoffen durch die DBE-basierte Reinigung der Silberbestandteile eines Textils wurden ausführliche Farbmessungen (Messungen der L,a,b-Koordinaten im Farbraum nach ISO 12647 und ISO 13655) an 17 Farbstoffen aus 6 Gruppen von Naturfarbstoffen unmittelbar nach der Behandlung sowie über einen längeren Zeitraum bis zu 25 Monaten durchgeführt. Die gemessenen ΔE -Werte sind abhängig von der Farbstoffart, Art und Dauer der Behandlung und können sich im Laufe mehrerer Monate noch verändern. Die Stabilität der verschiedenen Farbstoffe erwies sich als sehr unterschiedlich; während für einige Farbstoffe (z.B. Flavonoidfarbstoffe) ΔE -Werte im Bereich von 1 oder weniger blieben, wurden in anderen Fällen (z.B. Küpenfarbstoffe) erheblich stärkere, nicht tolerierbare Farbänderungen beobachtet.

Für die Behandlung eines gegebenen Objekts wird empfohlen, die für eine effektive Reinigung des Silbers erforderlichen Bedingungen zu ermitteln und festzustellen, welcher Farbstoff ggf. benutzt worden ist. Mit den Daten im Kapitel 4 dieses Berichts kann dann beurteilt werden, ob eine Schädigung des Farbstoffs zu erwarten ist oder nicht.

Um die Auswirkungen der DBE-basierten Reinigung auf die Seidenfasern zu untersuchen und Veränderungen bzw. Schädigungen der makromolekularen Struktur aufzeigen zu können, wurden Zugversuche und Biegesteifigkeitsuntersuchungen an rezenten und künstlich gealterten Seidengeweben vor und nach den unterschiedlichen Plasmabehandlungen durchgeführt und das Sorptionsvermögen und die Dimensionsstabilität bestimmt.

Die Ergebnisse der durchgeführten physikalischen Prüfmethode zeigen, dass durch eine reduktive Plasmabehandlung sowohl bei rezenten wie auch bei gealterten Seidengeweben lediglich geringfügige Veränderungen im physikalischen Verhalten des Fasermaterials auftreten.

Die Zugfestigkeitsuntersuchungen von oxidativ und oxidativ-reduktiv plasmabehandelte Seide belegen, dass die Veränderungen nach einer oxidativen Behandlung deutlicher sind als nach einer reduktiven. Ob die Veränderungen der Höchstzug- und Bruchfestigkeiten und der Bezugfestigkeiten bei geringer Verformung durch eine anschließende reduktive Behandlung wieder zurückgeführt werden können, kann durch die bisher vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig belegt werden.

Durch die thermische Alterung treten sehr signifikante Veränderungen im physikalischen Verhalten des Fasermaterials auf. Interessanterweise zeigt sich bei nahezu allen durchgeführten Untersuchungen, dass eine reduktive Plasmabehandlung bei gealterten Seidengeweben zu einer „Verbesserung“ des physikalischen Verhaltens führt, d.h. die durch die Alterung aufgetretenen Effekte sind durch eine anschließende Plasmabehandlung wieder rückläufig.

Zudem wurden verschiedene oberflächenanalytische Untersuchungen durchgeführt. Die REM- und CLSM-Untersuchungen an unterschiedlich lange statisch und dynamisch reduktiv und zum Teil auch oxidativ plasmabehandelten Seidengeweben zeigen keine sichtbaren Veränderungen an den Faseroberflächen. Bei einer noch genaueren Einsicht in die Oberflächenstruktur mittels eines hochauflösenden Rasterkraftmikroskops lässt sich jedoch eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit bei einer extrem lange oxidativ und reduktiv plasmabehandelten Seidenfaser detektieren.

Abbildungverzeichnis

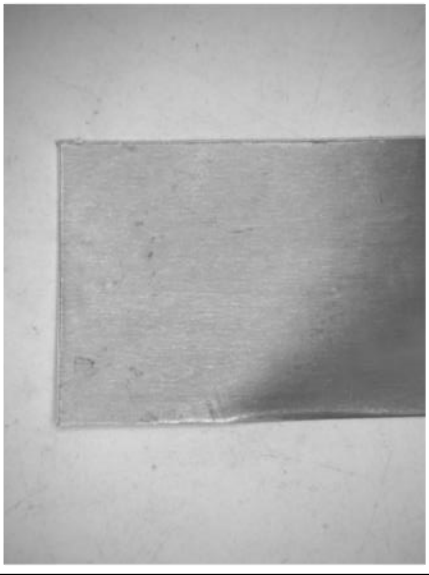
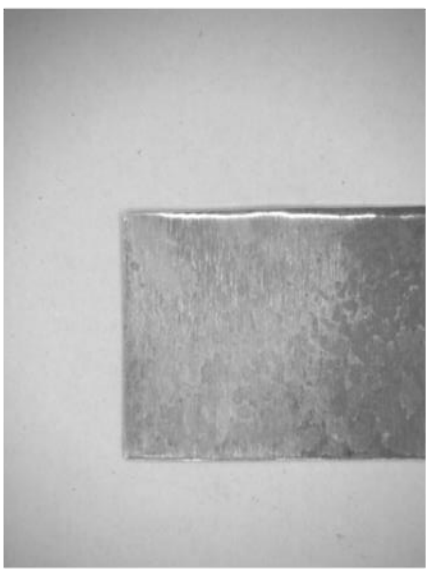

Abb. 1: Mögliche Anordnungen zur Erzeugung einer DBE-Entladung	1
Abb. 2: Schematischer Aufbau des verwendeten DBE-Plattenreaktors (Vorversuche)	2
Abb. 3: Funktionsprinzip des T-Reaktors	6
Abb. 4: Schematischer Aufbau des „PEN“-Reaktors (links) und im Einsatz (rechts)	6
Abb. 5: Beispiel einer mit Ammoniumsulfid sulfidierten Probe (links) und mit Schwefel sulfidierten Probe (rechts)	7
Abb. 6: Platzierung der Probe (links) und Reinigungswirkung T-Reaktor (rechts)	8
Abb. 7: Einfluss einer Reduktionsbehandlung im T-Reaktor: Reinigungswirkung (links); Nachweis von H ₂ -Atomen (Mitte) und Nachweis über den Sauerstoffauschluss (rechts)	8
Abb. 8: Reinigungswirkung des PEN (Ø 1,5mm) in Abhängigkeit der Zeit	9
Abb. 9: Behandeltes Jodidstärkepapier (links) und Umgebungsbedingungen am PEN (rechts)	10
Abb. 10: PEN mit Schutzgasdüsepositionen	10
Abb. 11: Einfluss des Schutzgasschlusses auf Höhe -5 mm auf Jodidstärkepapier und auf sulfidiertem Silber beim kleinen PEN	11
Abb. 12: Reinigungswirkung großer PEN (Behandlungszeit 3 min)	12
Abb. 13: Modellobjekt	12
Abb. 14: EDX-Elementverteilung der Stola (blau) und der Borte 2 (rot)	13
Abb. 15: Aufnahme einer reduktiv behandelten Probe	13
Abb. 16: Entwicklung der Elementzusammensetzung bei einer Oxidation/ Reduktionsbehandlung	14
Abb. 17: Optische Auswertung einer behandelten Probe	15
Abb. 18: Optischer Eindruck einer mehrfach Behandelten Probe	15
Abb. 19: Änderung der Probenzusammensetzung bei Variation des O ₂ -Gehalts	16
Abb. 20: EDX-Ergebnis an der Borte 6	17
Abb. 21: Kombinationsbehandlung an einer reinen Silberprobe	17
Abb. 22: Einfluss des Sauerstoffanteils auf eine künstlich sulfidierte Silberprobe	18
Abb. 23: Gereinigte Bordüre (links) und Blasenbildung auf dem Lahn (rechts)	18
Abb. 24: Sulfidierter Tortenheber vor (linkes Bild) und nach der Behandlung (rechtes Bild)	19
Abb. 25: Sulfidierte Soßen-Sauciere	19
Abb. 26: Messpositionen zur Farbwertermittlung großer T-Reaktor statisch (links), dynamisch (Mitte) und PEN (rechts)	20
Abb. 27: ΔE Bewertungsskala (links) und Farbraum (rechts)	21
Abb. 28: Farbstabilität bei der PEN-Behandlung	22
Abb. 29: Farbstabilität bei der statischen T-Reaktor – Behandlung	23
Abb. 30: Farbstabilität bei der dynamischen T-Reaktor – Behandlung	23
Abb. 31: Farbstabilität bei der PEN-Behandlung	24
Abb. 32: Farbstabilität bei der statischen T-Reaktor – Behandlung	25
Abb. 33: Farbstabilität bei der dynamischen T-Reaktor – Behandlung	25
Abb. 34: Farbstabilität bei der PEN-Behandlung – Kurzzeittest	26
Abb. 35: Farbstabilität bei der PEN-Behandlung – Langzeittest	26
Abb. 36: Farbstabilität bei der statischen T-Reaktor – Behandlung (Kurzzeittests)	27
Abb. 37: Farbstabilität bei der statischen T-Reaktor – Behandlung (Langzeittests)	27
Abb. 38: Farbstabilität bei der dynamischen T-Reaktor – Behandlung (Kurzzeittests)	28
Abb. 39: Farbstabilität bei der dynamischen T-Reaktor – Behandlung (Langzeittests)	28
Abb. 40: Farbstabilität bei der PEN-Behandlung – Kurzzeittest (links) und Behandlungsspot PEN 30 min (rechts)	29
Abb. 41: Farbstabilität bei der PEN-Behandlung – Langzeittest (links) und Behandlungsspot PEN 30 min (rechts)	29
Abb. 42: Farbstabilität bei der statischen T-Reaktor – Behandlung (Kurzzeittests)	30
Abb. 43: Farbstabilität bei der statischen T-Reaktor – Behandlung (Langzeittests)	30

Abb. 44: Farbstabilität bei der dynamischen T-Reaktor – Behandlung (Kurzzeittests)	31
Abb. 45: Farbstabilität bei der dynamischen T-Reaktor – Behandlung (Langzeittests)	31
Abb. 46: Farbstabilität bei der PEN-Behandlung – Langzeittest	32
Abb. 47: Farbstabilität bei der statischen T-Reaktor – Behandlung (Langzeittests)	32
Abb. 48: Farbstabilität bei der dynamischen T-Reaktor – Behandlung (Langzeittests)	33
Abb. 49: Farbstabilität bei der PEN-Behandlung – Langzeittest	34
Abb. 50: Farbstabilität bei der statischen T-Reaktor – Behandlung (Langzeittests)	34
Abb. 51: Farbstabilität bei der dynamischen T-Reaktor – Behandlung (Langzeittests)	35
Abb. 52 und 53: Aufrauung der Gewebestruktur bei plasmabehandelte (links) und unbehandelte (rechts) rezenten Seide	54
Abb. 54 und 55: Aufrauung der Faserstruktur bei plasmabehandelte (links) und unbehandelte (rechts) rezenten Seide	54
Abb. 56 und 57: Aufrauung der Gewebestruktur Vorder- und Rückseite von dynamisch plasmabehandelte Seide	54
Abb. 58: Seidengewebe vor dem Entschlichten	55
Abb. 59 und 60: Faserbrüche bei thermisch gealterte Seide	55
Abb. 61: Unbehandelte Seide	56
Abb. 62: Plasmabehandelte Seide (Pen, 3x oxidativ und 3x reduktiv)	56
Abb. 63: Rezente Seide, 2 x 2 μm^2	57
Abb. 64: Plasmabehandelte Seide, 2 x 2 μm^2	57
Abb. 65: Rezente Seide, 1 x 1 μm^2	57
Abb. 66: Plasmabehandelte Seide, 1x1 μm^2	57
Abb. 67: Objektvorderseite	59
Abb. 68: Detailaufnahme	62
Abb. 69: Detailaufnahme (links: Zwischenfutter I)	63
Abb. 70: Detailaufnahme (links: Zwischenfutter II)	64
Abb. 71: Detailaufnahme (rechts: Zwischenfutter III)	65
Abb. 72: Detailaufnahme (rechts: Zwischenfutter IV)	66
Abb. 73: Detailaufnahme (Vorderseite)	67
Abb. 74: Detailaufnahme (Rückseite)	67
Abb. 75: Detailaufnahme (Vorderseite)	68
Abb. 76: Detailaufnahme (Rückseite)	68
Abb. 77: Detailaufnahme (Vorderseite)	69
Abb. 78: Detailaufnahme (Rückseite)	69
Abb. 79: Detailaufnahme (Vorderseite)	70
Abb. 80: Detailaufnahme (Rückseite)	70
Abb. 81: Detailaufnahme (Vorderseite)	71
Abb. 82: Detailaufnahme (Rückseite)	71
Abb. 83: dunkle Verschmutzungen	74
Abb. 84: braune Verkrustungen	74
Abb. 85: weiße Verkrustungen	74
Abb. 86: Fehlstelle in der Stickerei	75
Abb. 87: Abrieb des Metallahns	75
Abb. 88: Abrieb der Kettfäden im Oberstoff	75
Abb. 89: Abstehende Metallfäden	76
Abb. 90: Korrosion an den Metallfäden	76
Abb. 91: Gesamtaufnahme - Vorderansicht	77
Abb. 92: Detailaufnahme - Vorderseite	78
Abb. 93: Detailaufnahme - Rückseite	78
Abb. 94: Detailaufnahme - Anlegetechnik, gewellt	79
Abb. 95: Detailaufnahme - Anlegetechnik, glatt	79
Abb. 96: Detailaufnahme - Borte	81
Abb. 97: Detailaufnahme - Metallstickerei	81
Abb. 98: Detailaufnahme - Sprengarbeit	82

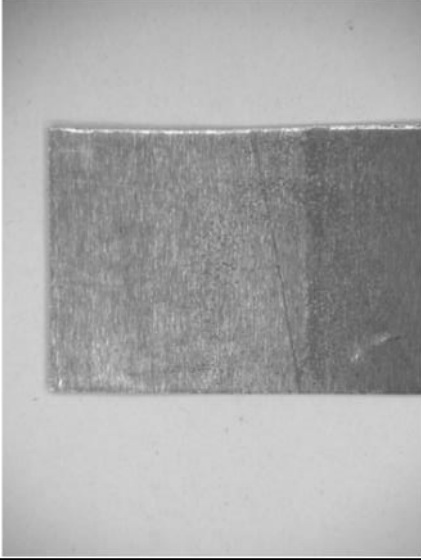
Abb. 99: Detailaufnahme des Zwischenfutters mit transparenter Stärkeappretur	82
Rückseite	
Abb. 100: Detailaufnahme - dunkle Verkrustung	83
Abb. 101: Detailaufnahme - dunkle Verkrustung, vergrößert	83
Abb. 102: Detailaufnahme - dunkle Verschmutzung	84
Abb. 103: Detailaufnahme - kristalline Auflagerung	84
Abb. 104: REM-Aufnahme - Metallahn, Mittelteil der Borte	85
Abb. 105: REM-Aufnahme - Metallahn, Sprengarbeit	85
Abb. 106: REM-Aufnahme - Metallahn mit Seele - Anlegetechnik, gewellt	86

Tabellenverzeichnis

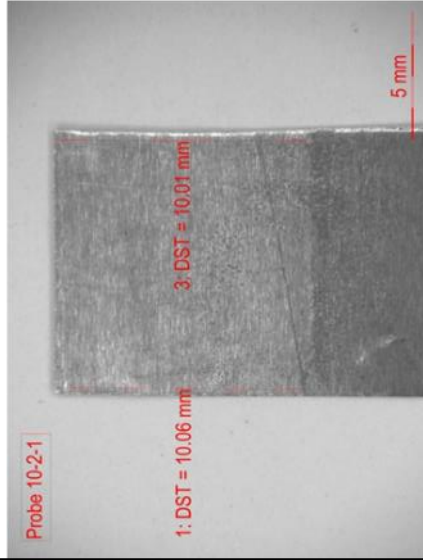
Tab. 1: Zugfestigkeit und Dehnung - rezentes, unbehandeltes Seidengewebe	38
Tab. 2: Zugfestigkeit und Dehnung - rezentes, reduktiv plasmabehandeltes Seidengewebe	38
Tab. 3: Zugfestigkeit und Dehnung - gealtertes, unbehandeltes Seidengewebe	39
Tab. 4: Zugfestigkeit und Dehnung - gealtertes, reduktiv plasmabehandeltes Seidengewebe (Stufe I - 50 % der Behandlungsdauer des rezenten Gewebes)	40
Tab. 5: Zugfestigkeit und Dehnung - gealtertes, reduktiv plasmabehandeltes Seidengewebe (Stufe II - 100 % der Behandlungsdauer des rezenten Gewebes)	40
Tab. 6: Zugfestigkeit und Dehnung - rezentes, oxidativ plasmabehandeltes Seidengewebe	42
Tab. 7: Zugfestigkeit und Dehnung - rezentes, oxidativ-reduktiv plasmabehandeltes Seidengewebe	43
Tab. 8: Zugfestigkeit und Dehnung (2.Prüfreihe) - rezentes, unbehandeltes Seidengewebe	44
Tab. 9: Zugfestigkeit und Dehnung (2.Prüfreihe) - rezentes, oxidativ plasmabehandeltes Seidengewebe	45
Tab. 10: Zugfestigkeit und Dehnung (2.Prüfreihe) - rezentes, reduktiv plasmabehandeltes Seidengewebe	46
Tab. 11: Zugfestigkeit und Dehnung (2.Prüfreihe) - rezentes, oxidativ und reduktiv Plasmabehandeltes Seidengewebe	47
Tab. 12: Ergebnisse der Biegesteifigkeitsuntersuchung (Stufe I: 50 % der Behandlungsdauer des rezenten Gewebes; Stufe II: 100 % der Behandlungsdauer des rezenten Gewebes)	48
Tab. 13: Ergebnisse der Biegesteifigkeitsuntersuchung von rezenten unbehandelten, reduktiv plasmabehandelten, oxidativ plasmabehandelten und oxidativ-reduktiv plasmabehandelten Seidengeweben	49
Tab. 14: Feuchtigkeitsaufnahmevermögen	50
Tab. 15: Relaxationsschrumpf in Kett- und Schussrichtung	51
Tab. 16: Hygrale Expansion (0-100)	52
Tab. 17: Hygrale Expansion (0-65)	52
Tab. 18: Hygrale Expansion (65-100)	52
Tab. 19: Oberflächenrauigkeit von rezenter und plasmabehandelte Seide	57

<p>Vorversuche mit Ar+Ar/H₂</p>			
<p>Abstand 5 mm vom Plasma</p>	<p>Abstand 10 mm vom Plasma</p>	<p>Abstand 15 mm vom Plasma</p>	<p>Totalfluss 6 SLM H₂ 4%</p> <p>2: DST = 6.014 mm</p> <p>3: DST = 12.38 mm</p> <p>Probe 4-1-1</p> <p>2: DST = 6.508 mm</p> <p>1: DST = 8.544 mm</p> <p>Probe 4-2-2</p> <p>1: DST = 6.411 mm</p> <p>5 mm</p> <p>5 mm</p> <p>5 mm</p> <p>Totalfluss 6 SLM bei 4% Wasserstoff 3 min Behandlungsdauer</p>

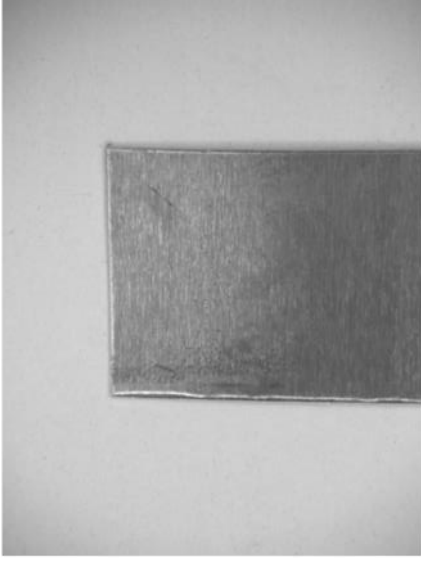
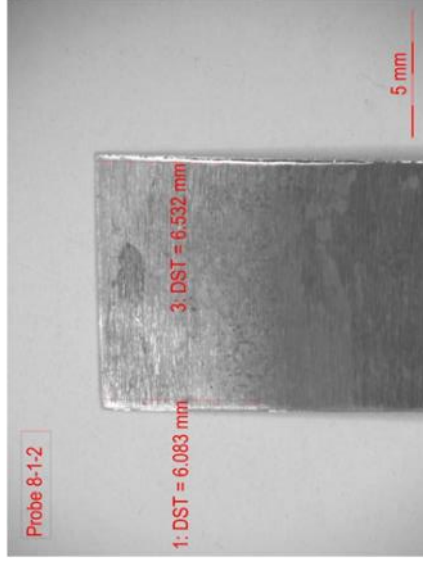
Vorversuche mit He+He/H₂



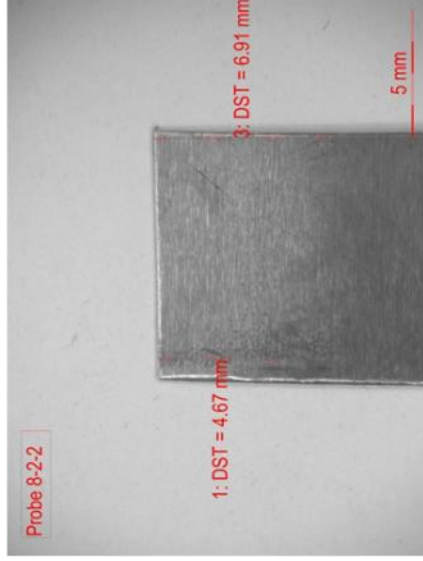
Abstand 5 mm vom Plasma



Abstand 10 mm vom Plasma

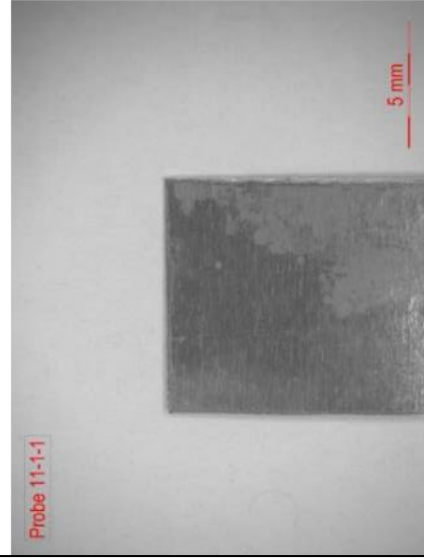


Abstand 15 mm vom Plasma



Totalfluss 6 SLM bei 4% Wasserstoff
3 min Behandlungsdauer

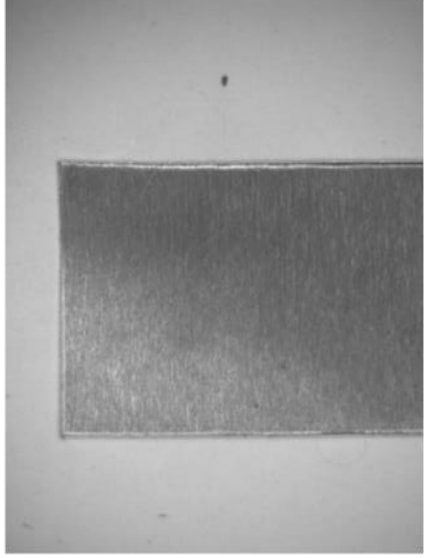
Vorversuche mit N₂+N₂/H₂



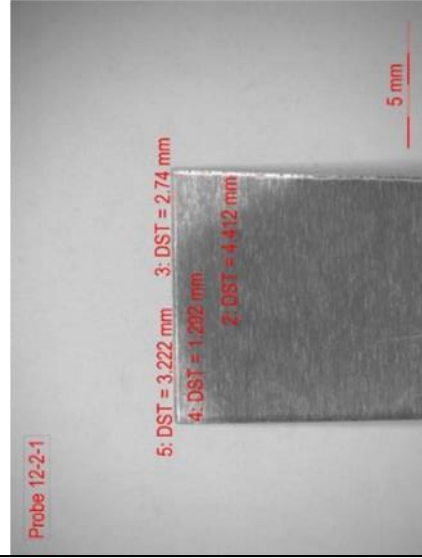
Abstand 5 mm vom Plasma



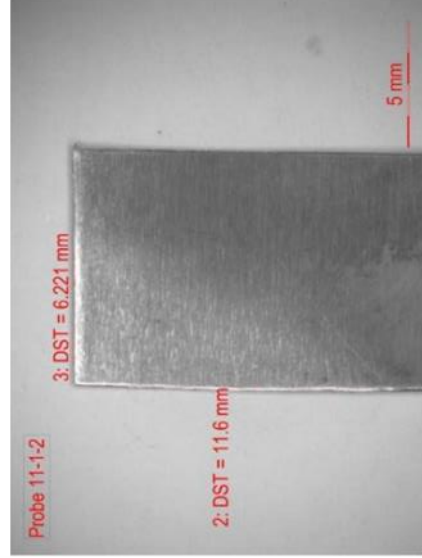
Abstand 10 mm vom Plasma



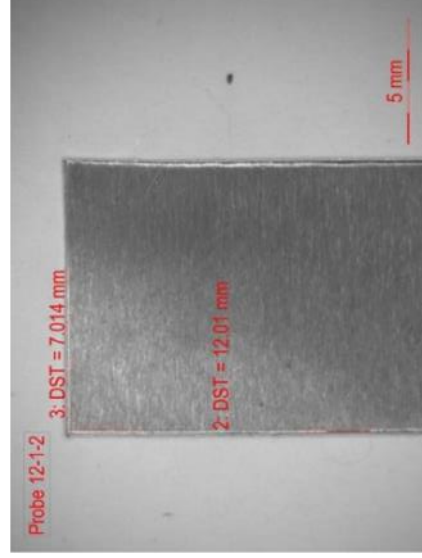
Abstand 15 mm vom Plasma



Abstand 5 mm vom Plasma



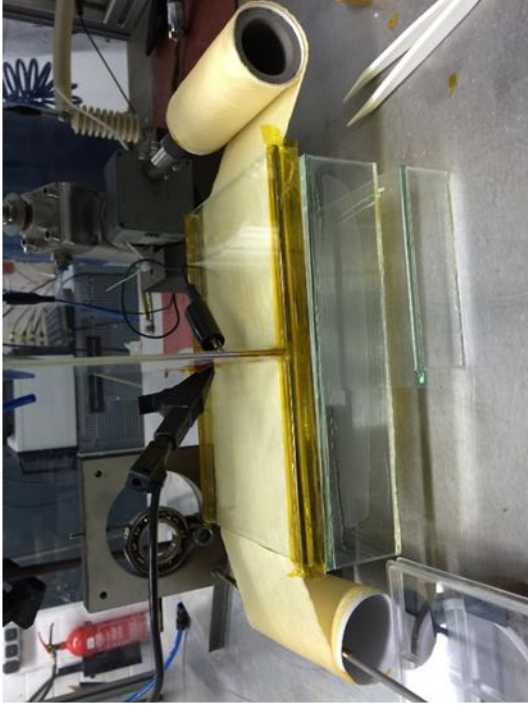
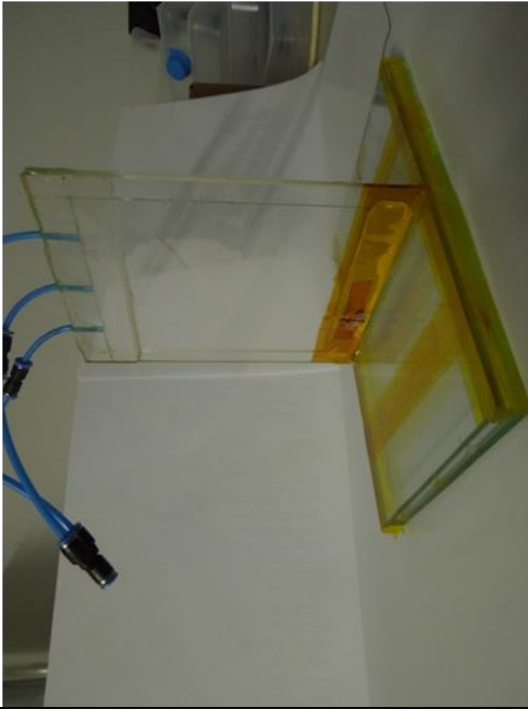
Abstand 10 mm vom Plasma



Abstand 15 mm vom Plasma

Totalfluss 6 SLM bei 4% Wasserstoff
3 min Behandlungsdauer

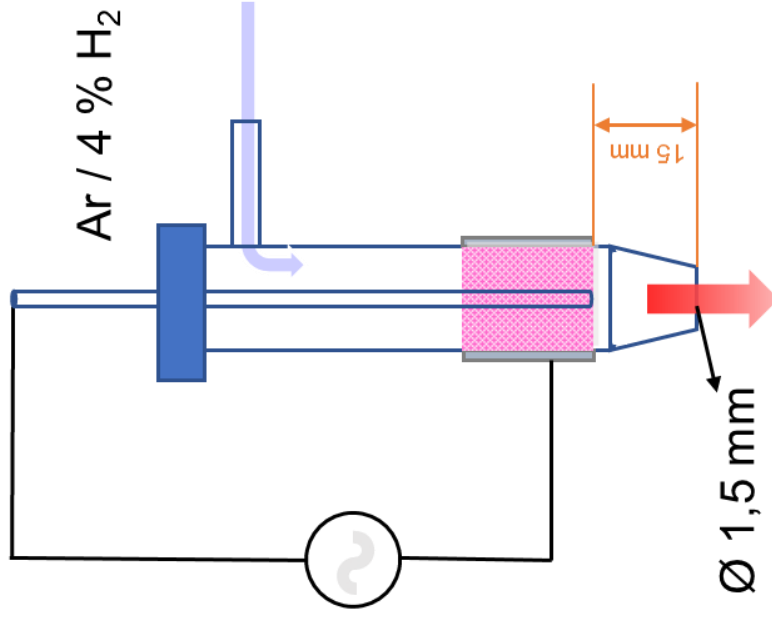
Großer T-Reaktor



Dynamischer Aufbau

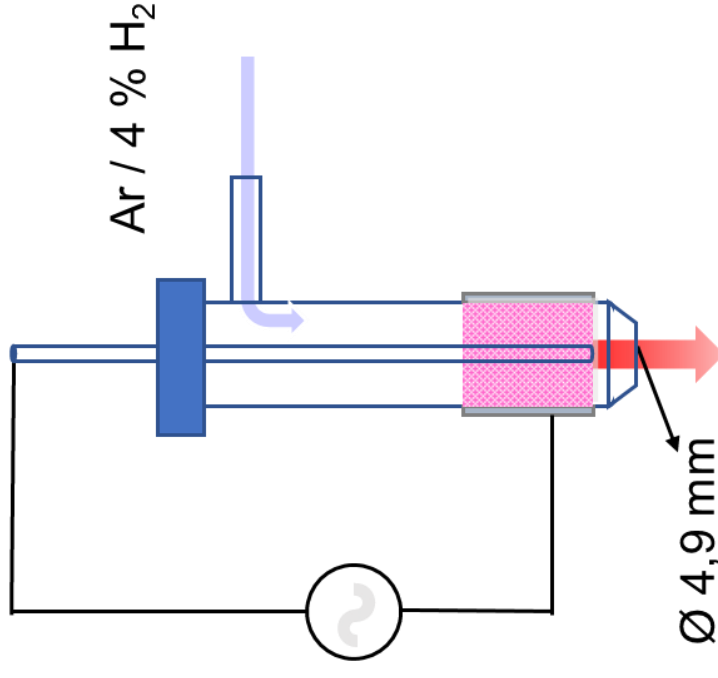
Elektrodenfläche	115 x 19 mm	2185 mm ²	21,85 cm ²
Gasfluss	20 SLM	→	3,2 m/s
Spannung	14-14,5 kV		
Leistung ϕ	85-90 W	→	4 W/cm ²
Frequenz	32 kHz		
Pulsung	2 ms zu 3 ms		
max. Temperatur	80°C/65°C		Elektroden/Probe
max. Behandlungsbreite	10,5 cm		

Aufbau kleiner PEN



Elektrodenfläche	45 x 25 mm	1125 mm ²	11,25 cm ²
Gasfluss	6 SLM	→	37,73 m/s
Spannung	18 kV		
Leistung	8 W	→	0,71 W/cm ²
Frequenz	32 kHz		
Pulsung	1 ms zu 3 ms		
max. Temperatur	ca. 30 °C		an der Probe
max. Behandlungsbreite	frei		

Aufbau großer PEN

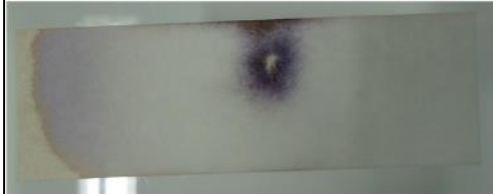


Elektrodenfläche	45 x 25 mm	1125 mm ²	11,25 cm ²
Gasfluss	34 SLM	→	30 m/s
Spannung	18 kV		
Leistung	17 W	→	1,5 W/cm ²
Frequenz	34,4 kHz		
Pulsung	2 ms zu 3 ms		
max. Temperatur	38/40 °C		Elektroden/Probe
max. Behandlungsbreite	frei		

Schutzgasuntersuchungen



➔ Kein Schutzgas



➔ Schutzgas 10 SLM N2 – Höhe 0 mm

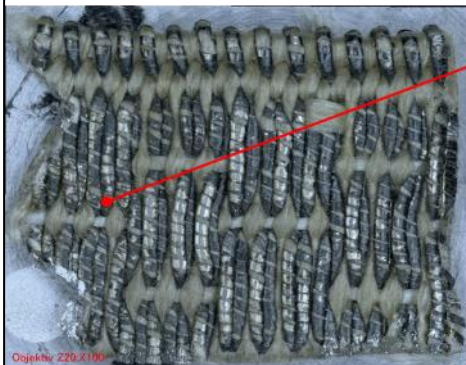


➔ Schutzgas 10 SLM N2 – Höhe +1 mm (PEN überstehend)



➔ Schutzgas 10 SLM N2 – Höhe -5 mm (Schutzgasdüse überstehend)

EDX-Ergebnisse Behandlungswiederholungen



Pkt. 1

Ausgangszustand

Element	Offstl.	Intensität	Massen%	Massen%	Atom%
	Konz.	Korrektur		Sigma	
C K	57.05	1.4820	9.83	0.26	32.17
O K	50.50	1.1066	11.65	0.19	28.63
S K	46.01	1.2739	9.22	0.12	11.31
Cl K	3.35	1.0734	0.80	0.09	0.88
K K	5.26	1.3292	1.01	0.15	1.02
Ca K	7.53	1.1657	1.65	0.13	1.62
Cu L	3.48	0.6199	1.43	0.12	0.89
Ag L	214.11	0.8482	64.42	0.35	23.49
Insgesamt			100.00		

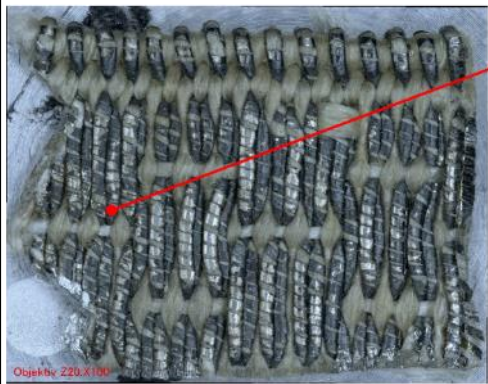
2x Oxidation und 2x Reduktion

Element	Offstl.	Intensität	Massen%	Massen%	Atom%
	Konz.	Korrektur		Sigma	
C K	49.01	2.0058	7.07	0.17	30.81
O K	26.58	1.0641	7.22	0.23	23.64
S K	12.16	1.3476	2.61	0.11	4.26
Cl K	1.97	1.1588	0.49	0.11	0.73
Cu L	2.94	0.6176	1.38	0.17	1.14
Ag L	255.94	0.9116	81.23	0.34	39.42
Insgesamt			100.00		

1x Oxidation und 1x Reduktion

Element	Offstl.	Intensität	Massen%	Massen%	Atom%
	Konz.	Korrektur		Sigma	
C K	43.15	2.0277	6.07	0.12	24.50
O K	43.71	1.0894	11.44	0.19	34.69
S K	11.79	1.3285	2.53	0.08	3.83
Ca K	3.60	1.2166	0.84	0.13	1.02
Cu L	2.57	0.6121	1.20	0.12	0.91
Ag L	245.55	0.8984	77.92	0.27	35.05
Insgesamt			100.00		

EDX-Ergebnisse Behandlungswiederholungen



Pkt. 1

Ausgangszustand

Element	Offstl.	Intensität	Massen %	Massen %	Atom%
	Konz.	Korrektur		Sigma	
C K	57.05	1.4820	9.83	0.26	32.17
O K	50.50	1.1066	11.65	0.19	28.63
S K	46.01	1.2739	9.22	0.12	11.31
Cl K	3.35	1.0734	0.80	0.09	0.88
K K	5.26	1.3292	1.01	0.15	1.02
Ca K	7.53	1.1657	1.65	0.13	1.62
Cu L	3.48	0.6199	1.43	0.12	0.89
Ag L	214.11	0.8482	64.42	0.35	23.49
Insgesamt			100.00		

3x Oxidation und 3x Reduktion

Element	Offstl.	Intensität	Massen %	Massen %	Atom%
	Konz.	Korrektur		Sigma	
C K	29.94	2.0944	3.87	0.26	18.55
O K	32.05	1.0567	8.20	0.25	29.55
S K	10.49	1.3612	2.08	0.11	3.75
Cl K	0.60	1.1734	0.14	0.11	0.23
K K	5.78	1.4470	1.08	0.22	1.59
Ca K	4.42	1.2422	0.96	0.18	1.38
Cu L	1.63	0.6138	0.72	0.16	0.65
Ag L	283.02	0.9229	82.95	0.46	44.31
Insgesamt			100.00		

2x Oxidation und 2x Reduktion

Element	Offstl.	Intensität	Massen %	Massen %	Atom%
	Konz.	Korrektur		Sigma	
C K	33.08	2.0100	4.35	0.27	19.56
O K	36.84	1.0627	9.15	0.26	30.93
S K	14.01	1.3476	2.74	0.11	4.63
Cl K	1.32	1.1586	0.30	0.11	0.46
K K	6.98	1.4288	1.29	0.22	1.78
Ca K	6.81	1.2302	1.46	0.18	1.97
Cu L	1.41	0.6133	0.61	0.15	0.52
Ag L	276.52	0.9114	80.10	0.45	40.15
Insgesamt			100.00		

EDX-Ergebnisse Behandlungswiederholungen



Pkt. 3

Ausgangszustand

Element	Offstl.	Intensität	Massen %	Massen %	Atom%
	Konz.	Korrektur		Sigma	
C K	63.81	1.4818	11.89	0.16	39.40
O K	35.35	1.1037	8.84	0.17	22.00
S K	43.06	1.2810	9.28	0.12	11.52
Cl K	3.12	1.0799	0.80	0.08	0.90
Cu L	5.74	0.6261	2.53	0.13	1.59
Ag L	206.09	0.8538	66.65	0.27	24.59
Insgesamt			100.00		

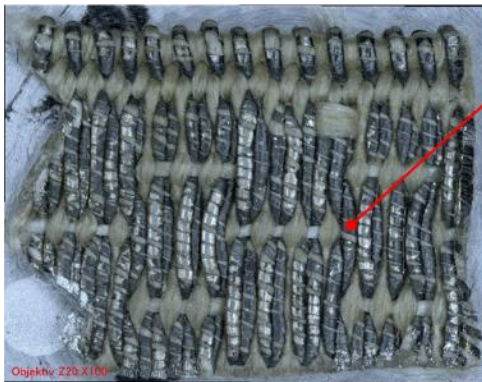
2x Oxidation und 2x Reduktion

Element	Offstl.	Intensität	Massen %	Massen %	Atom%
	Konz.	Korrektur		Sigma	
C K	49.01	2.0058	7.07	0.17	30.81
O K	26.58	1.0641	7.22	0.23	23.64
S K	12.16	1.3476	2.61	0.11	4.26
Cl K	1.97	1.1588	0.49	0.11	0.73
Cu L	2.94	0.6176	1.38	0.17	1.14
Ag L	255.94	0.9116	81.23	0.34	39.42
Insgesamt			100.00		

1x Oxidation und 1x Reduktion

Element	Offstl.	Intensität	Massen %	Massen %	Atom%
	Konz.	Korrektur		Sigma	
C K	50.37	2.0074	7.29	0.13	30.30
O K	31.32	1.0725	8.48	0.18	26.47
S K	13.36	1.3359	2.90	0.08	4.52
Ca K	3.09	1.2226	0.73	0.12	0.92
Cu L	3.35	0.6165	1.58	0.13	1.24
Ag L	245.69	0.9035	79.01	0.27	36.56
Insgesamt			100.00		

EDX-Ergebnisse Behandlungswiederholungen



Pkt. 3

Ausgangszustand

Element	Offstl.	Intensität	Massen %	Massen %	Atom%
	Konz.	Korrektur		Sigma	
C K	63.81	1.4818	11.89	0.16	39.40
O K	35.35	1.1037	8.84	0.17	22.00
S K	43.06	1.2810	9.28	0.12	11.52
Cl K	3.12	1.0799	0.80	0.08	0.90
Cu L	5.74	0.6261	2.53	0.13	1.59
Ag L	206.09	0.8538	66.65	0.27	24.59
Insgesamt			100.00		

3x Oxidation und 3x Reduktion

Element	Offstl.	Intensität	Massen %	Massen %	Atom%
	Konz.	Korrektur		Sigma	
C K	46.70	2.0352	6.72	0.17	29.88
O K	25.83	1.0609	7.13	0.23	23.80
S K	11.64	1.3518	2.52	0.11	4.20
Cl K	1.41	1.1631	0.36	0.11	0.54
Cu L	2.36	0.6168	1.12	0.18	0.94
Ag L	256.57	0.9149	82.15	0.34	40.65
Insgesamt			100.00		

2x Oxidation und 2x Reduktion

Element	Offstl.	Intensität	Massen %	Massen %	Atom%
	Konz.	Korrektur		Sigma	
C K	49.01	2.0058	7.07	0.17	30.81
O K	26.58	1.0641	7.22	0.23	23.64
S K	12.16	1.3476	2.61	0.11	4.26
Cl K	1.97	1.1588	0.49	0.11	0.73
Cu L	2.94	0.6176	1.38	0.17	1.14
Ag L	255.94	0.9116	81.23	0.34	39.42
Insgesamt			100.00		

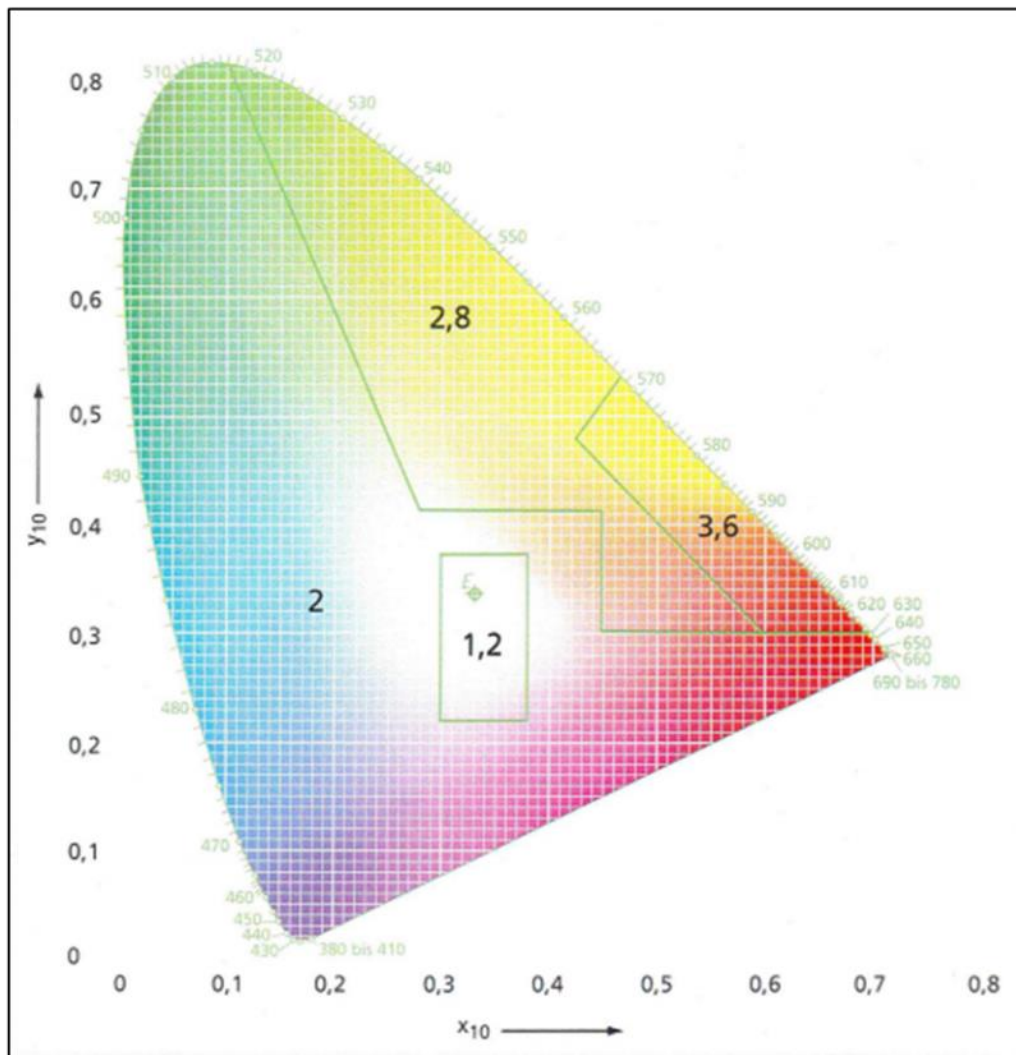
Reinigungsversuche in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt

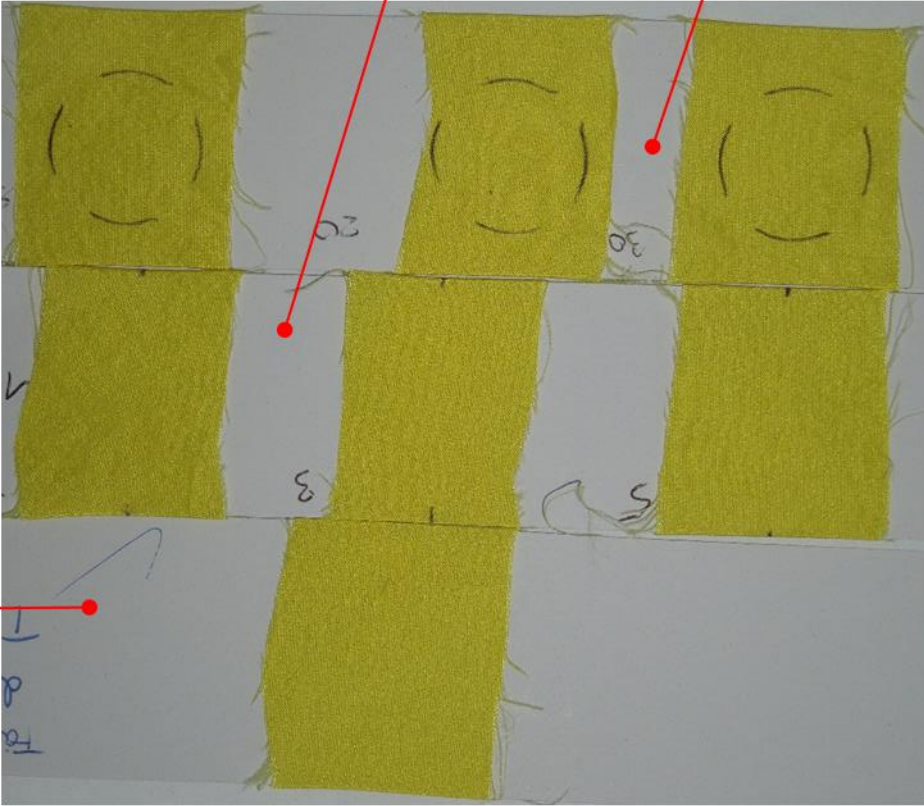
Ausgangszustand					
Nach Ox. und Red.					
Detail					
	10 % Sauerstoff	5 % Sauerstoff	1 % Sauerstoff	0,1 % Sauerstoff	0,01 % Sauerstoff

Reinigungsversuche an der Borte 6-3



Ermittelte Farbdifferenz in Abhängigkeit vom Farbort





T-Reaktor Behandlung -
Dynamisch

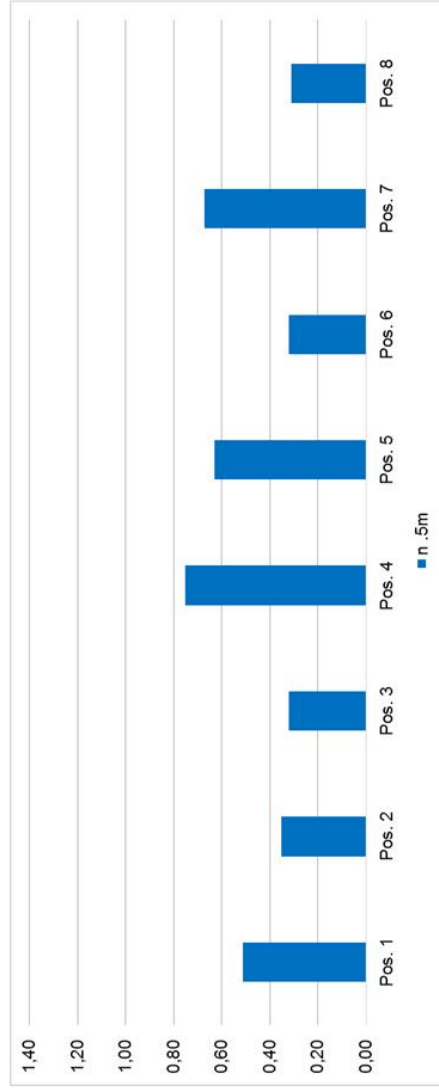
T-Reaktor Behandlung -
Statisch

PEN - Behandlung

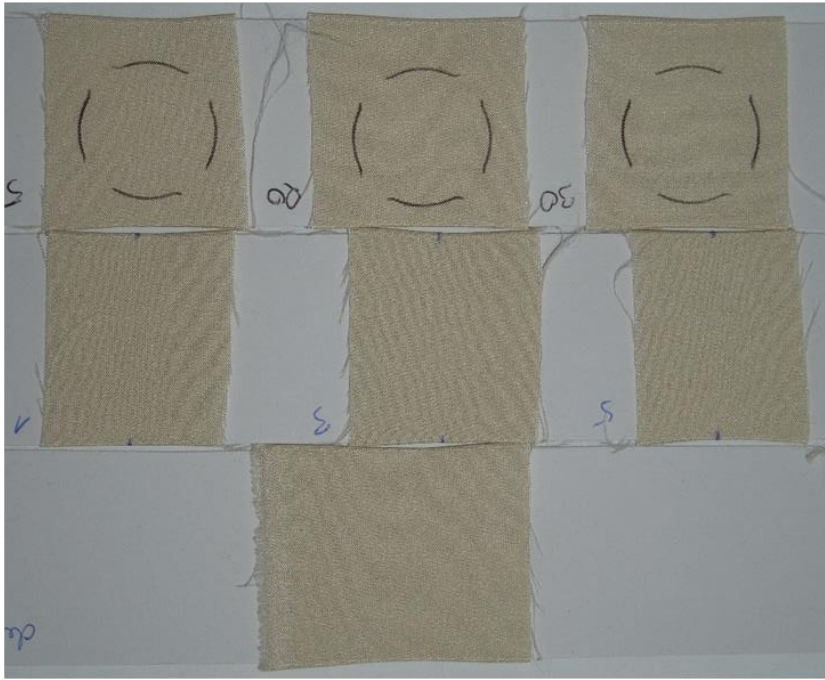
Färberwau –
Kurzeituntersuchung*

* Diagramme siehe Kapitel 4.2.1

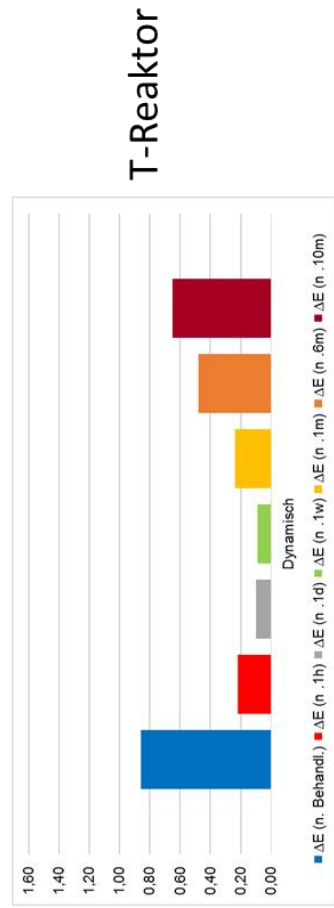
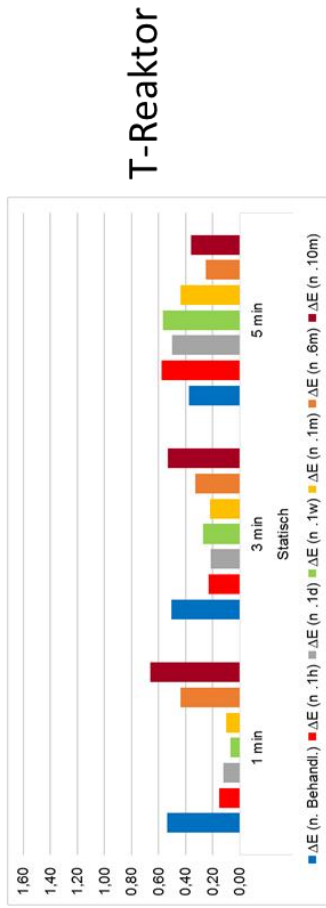
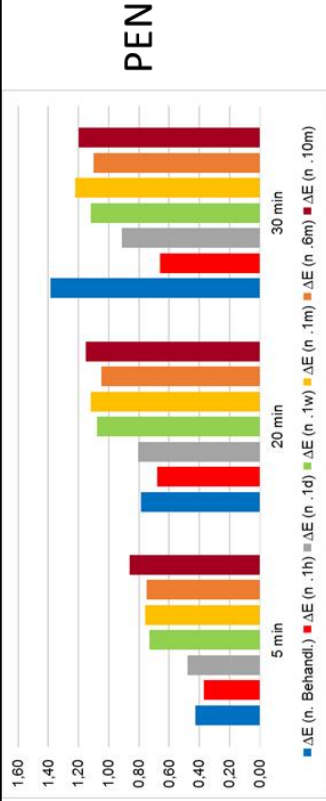
L = 42 cm

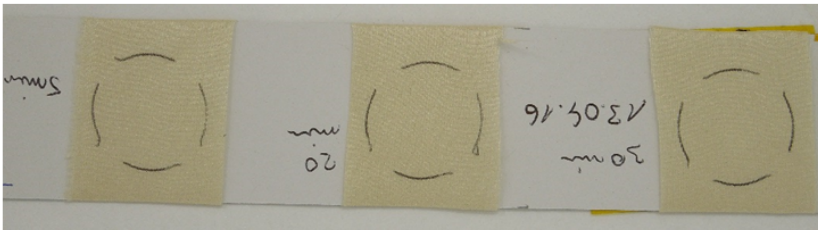


Färberwau – Großflächenbehandlung
Kurzzeituntersuchung*



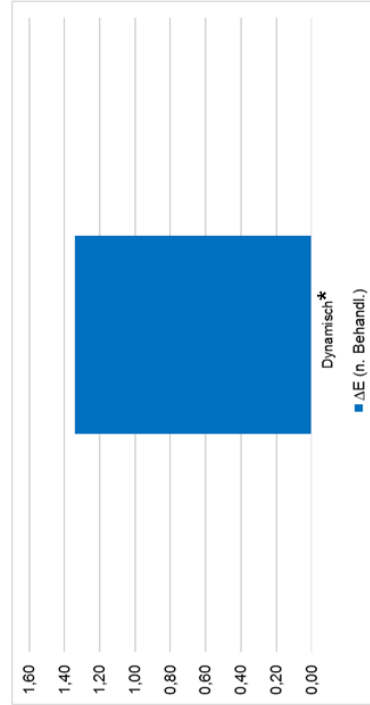
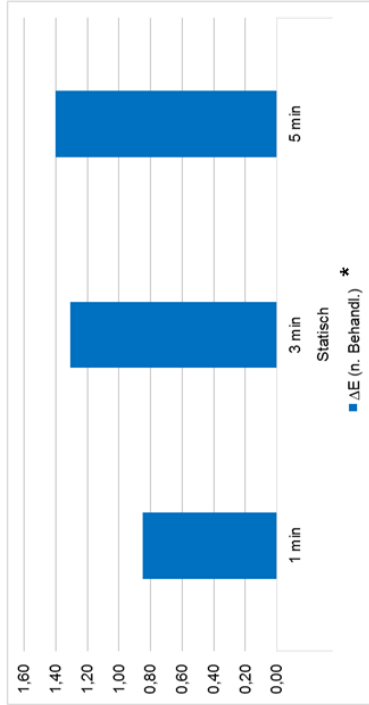
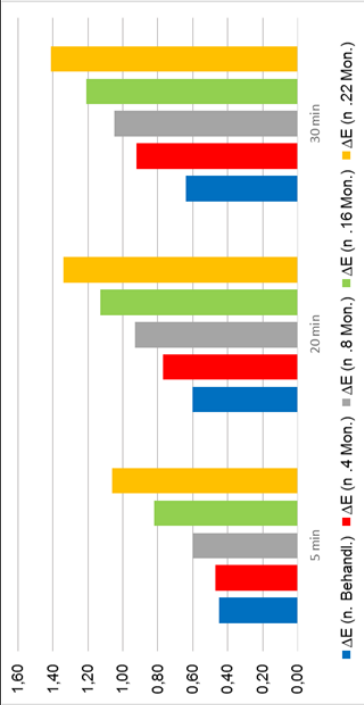
Färberginster - [ΔE -Wert]
 Kurzzeituntersuchung

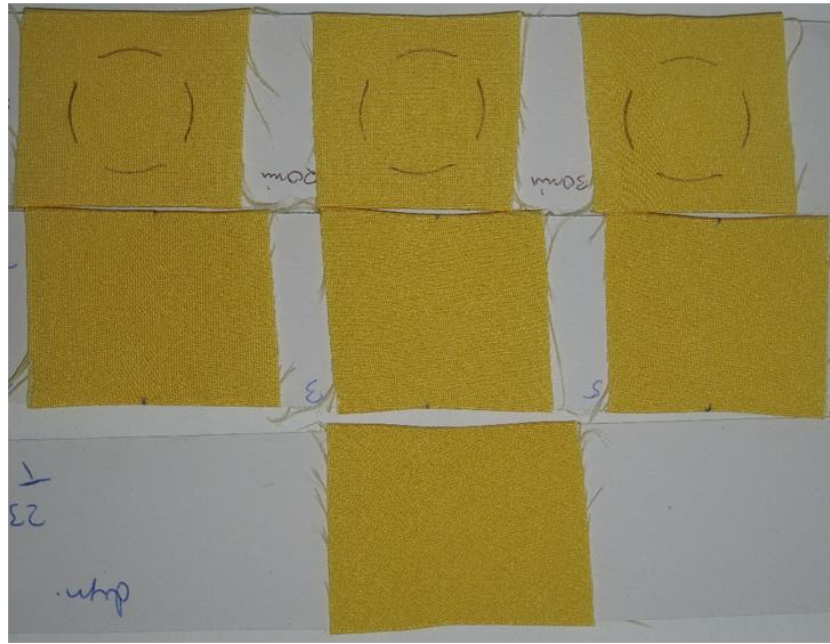




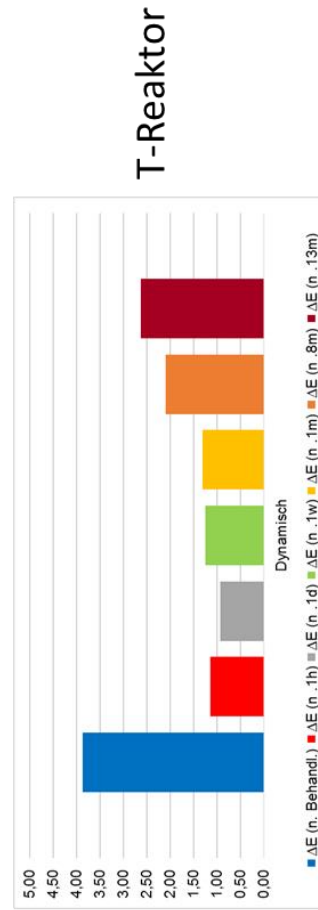
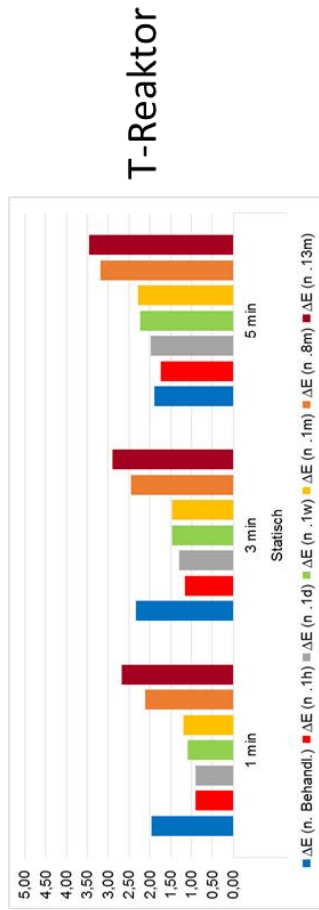
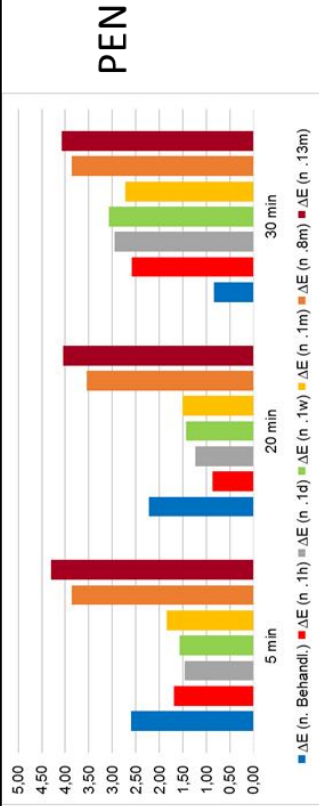
Färberginster - [ΔE -Wert] Kurzezeituntersuchung

* Behandelte Proben durch Lichtbleichung nicht mehr auswertbar.





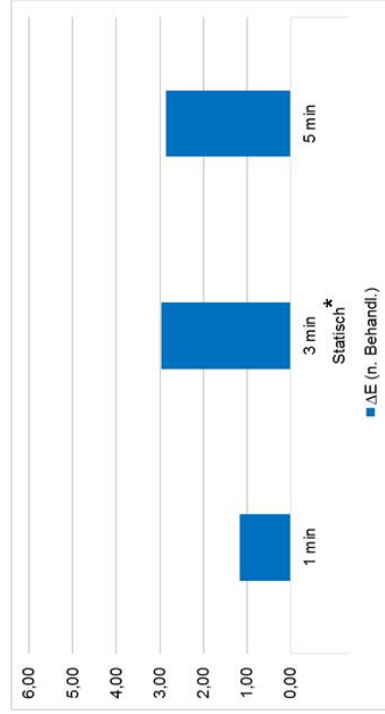
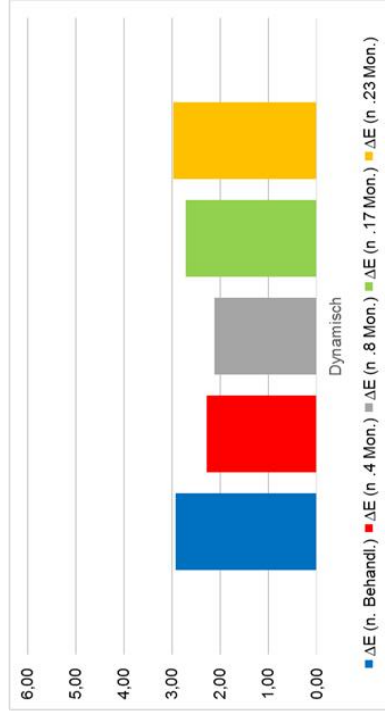
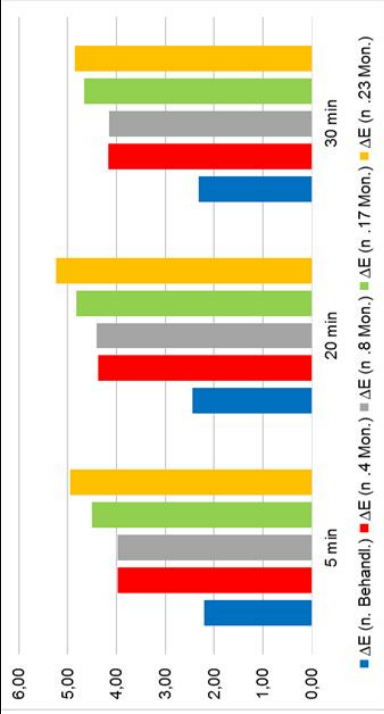
Kamille mit Zinn-Nb [ΔE -Wert]
 Kurzzeituntersuchung





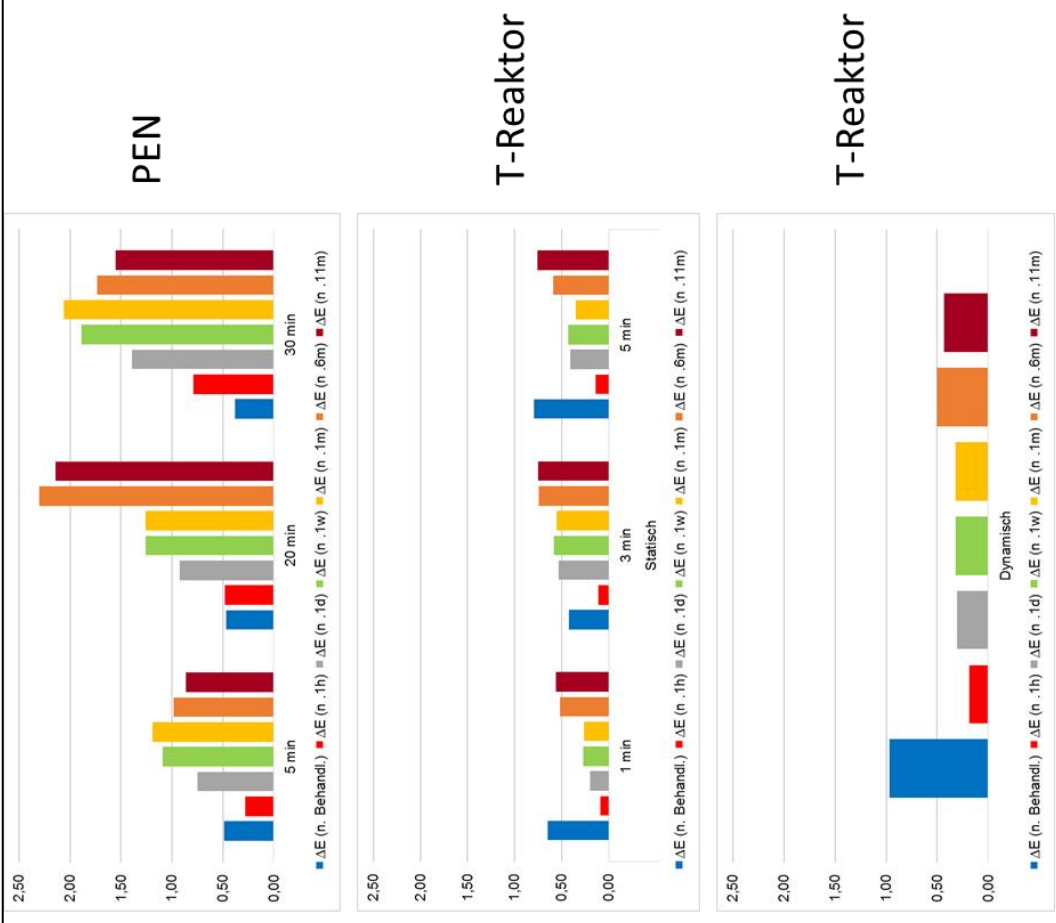
Kamille mit Zinn-Nb [ΔE -Wert] Langzeituntersuchung

* Behandelte Proben durch Lichtbleichung nicht mehr auswertbar.



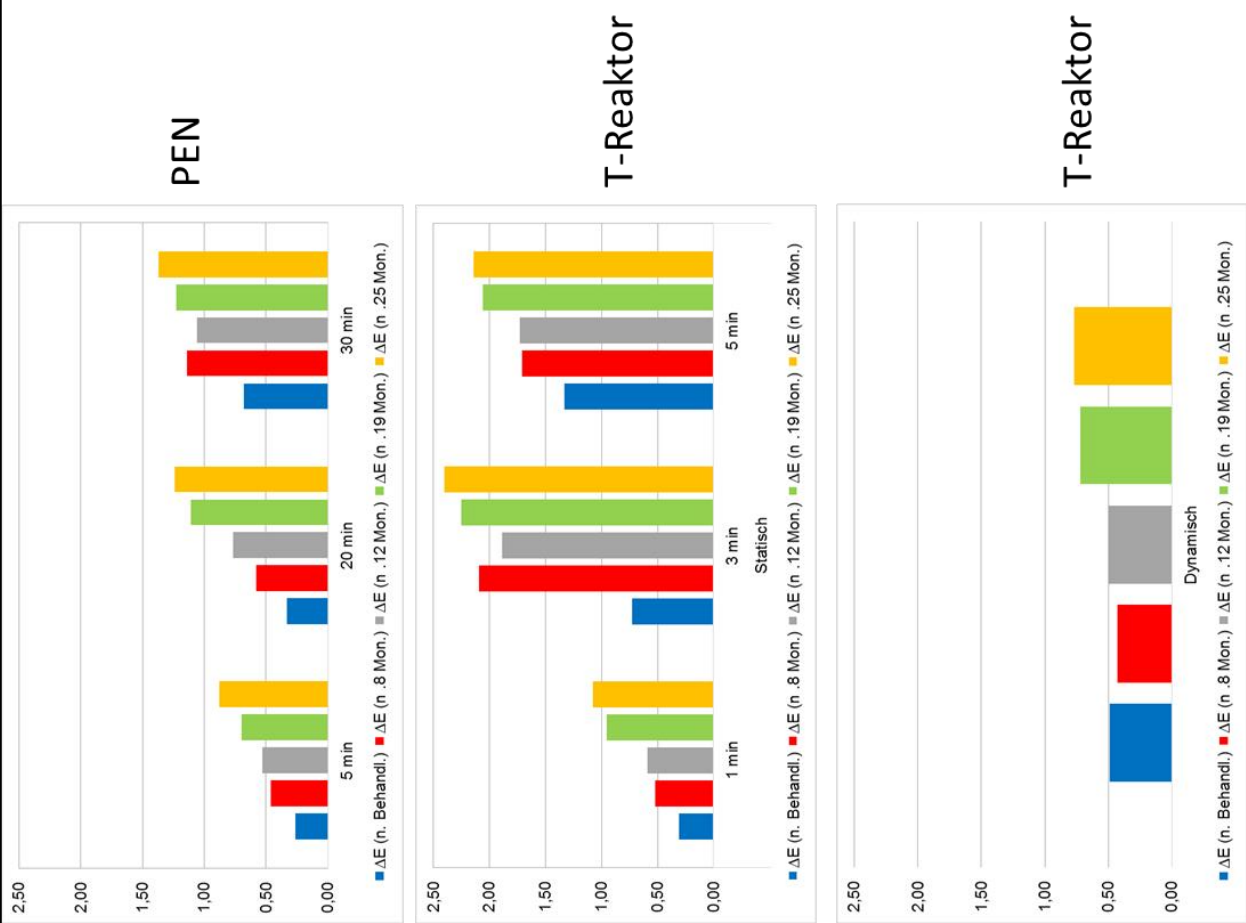


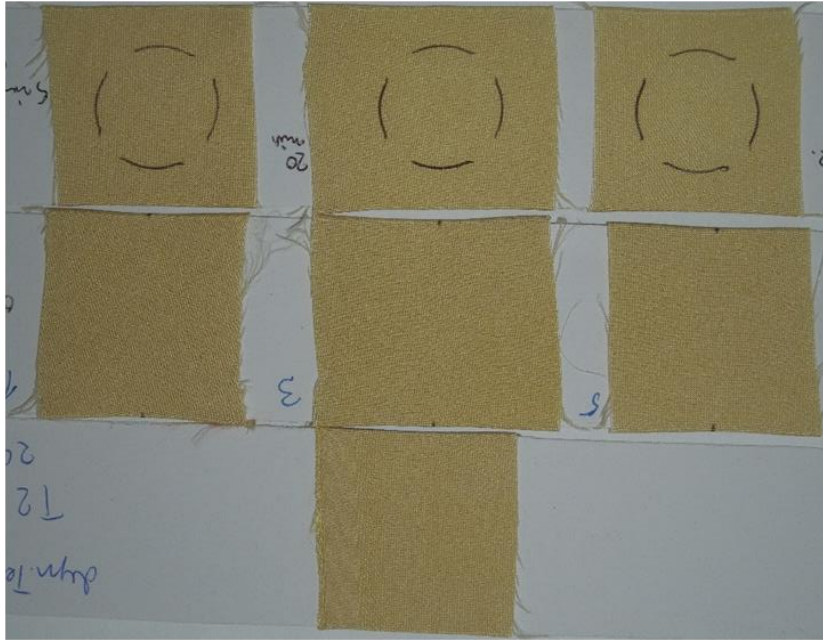
Birke – Alaun [ΔE-Wert]
 Kurzzeituntersuchung



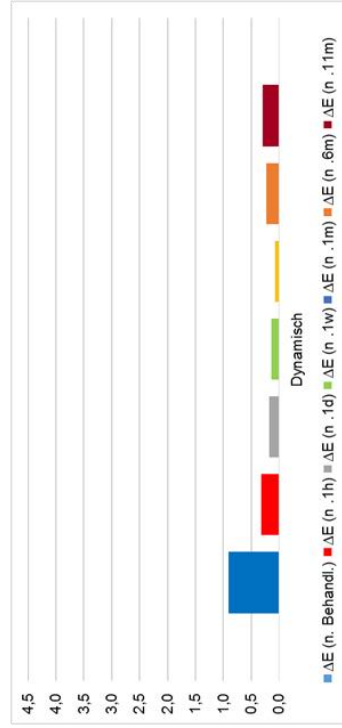
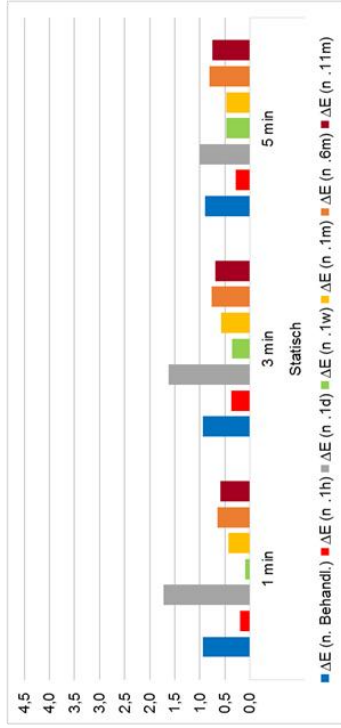
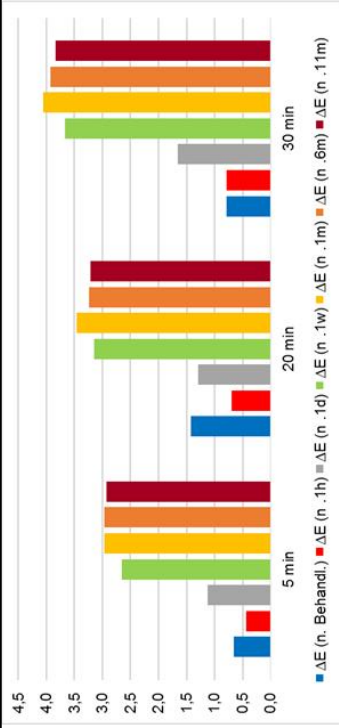


Birke – Alaun [ΔE-Wert]
Langzeituntersuchung



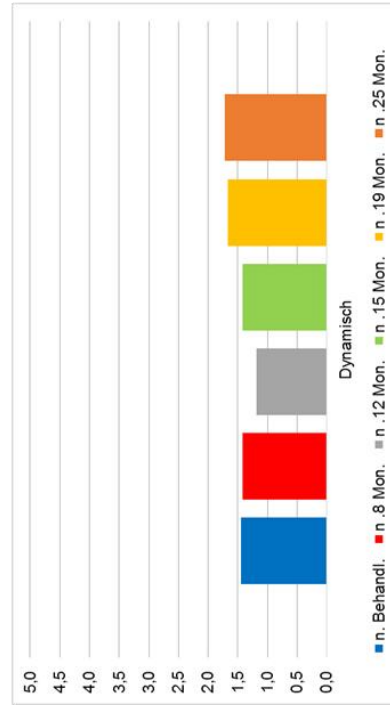
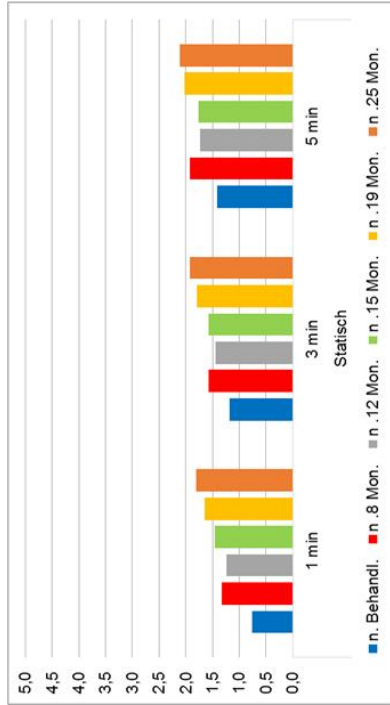
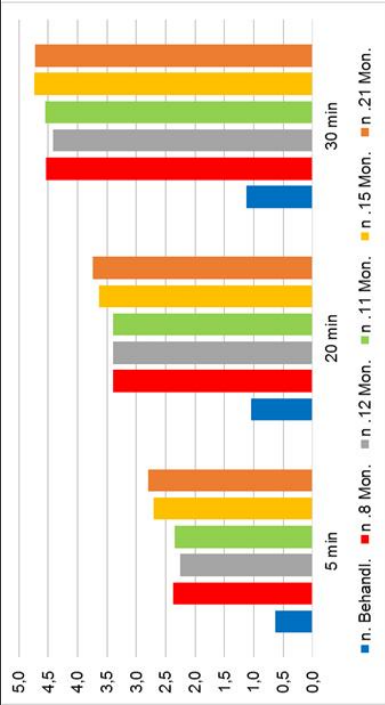


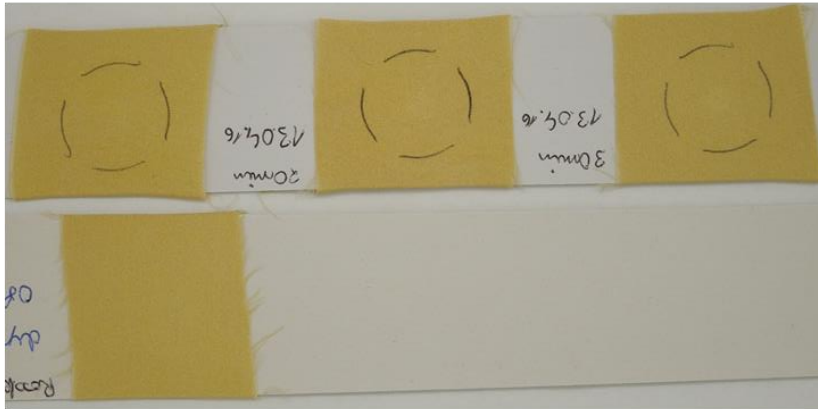
Birke – Pottasche [ΔE -Wert]
 Kurzzeituntersuchung





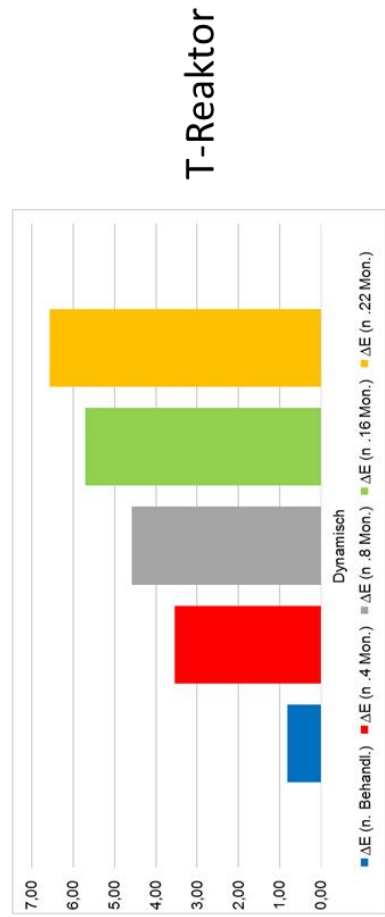
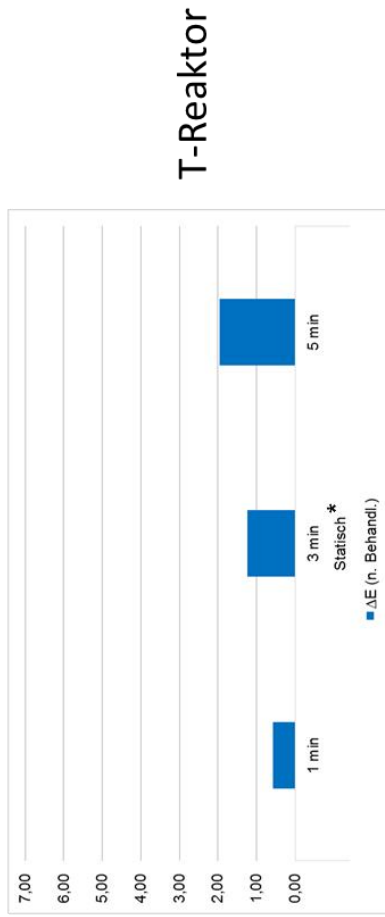
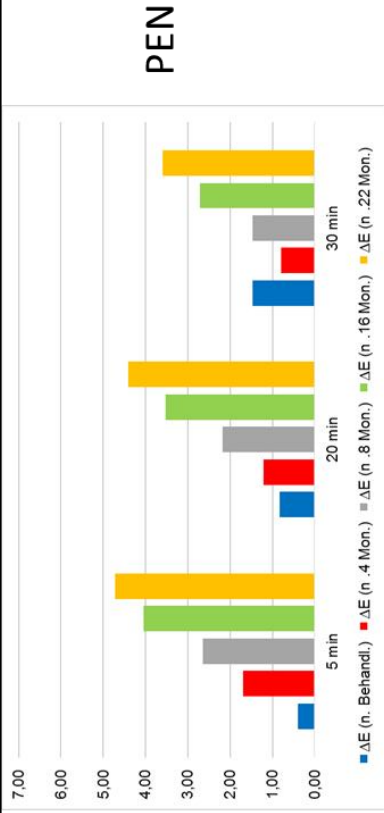
Birke – Pottasche [ΔE-Wert]
 Kurzzeituntersuchung





**Roskastanie [ΔE-Wert]
Langzeituntersuchung**

* Behandelte Proben durch Lichtbleichung nicht mehr auswertbar.





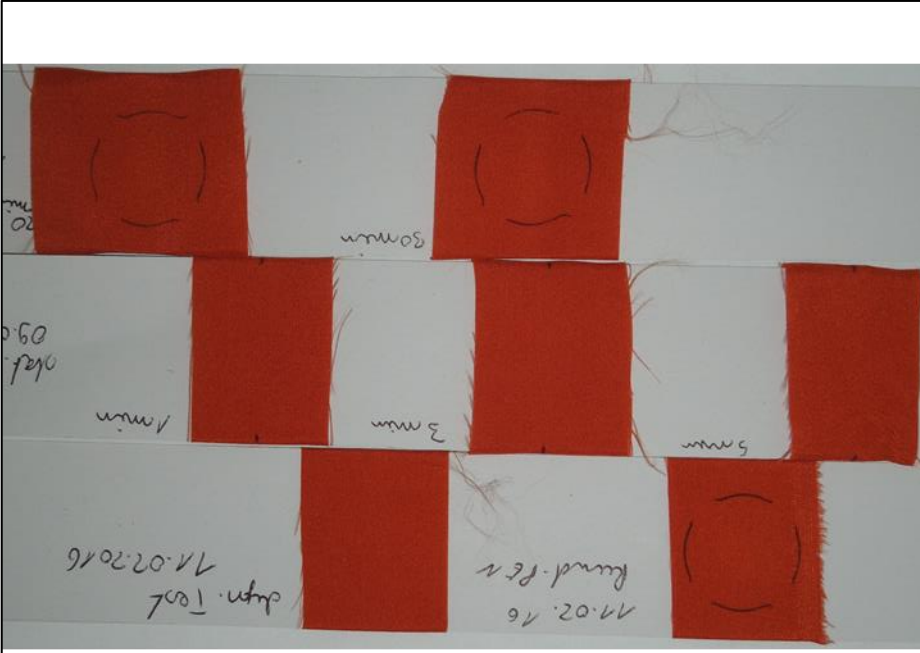
**Eichenrinde
Langzeituntersuchung***

* Diagramme siehe Kapitel 4.2.2



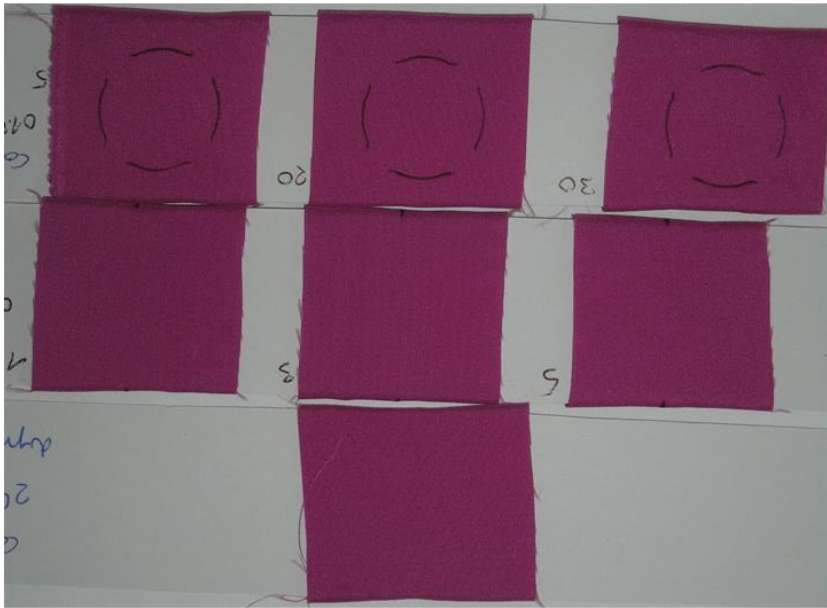
**Krapp –
Kurzzeituntersuchung***

* Diagramme siehe Kapitel 4.2.3

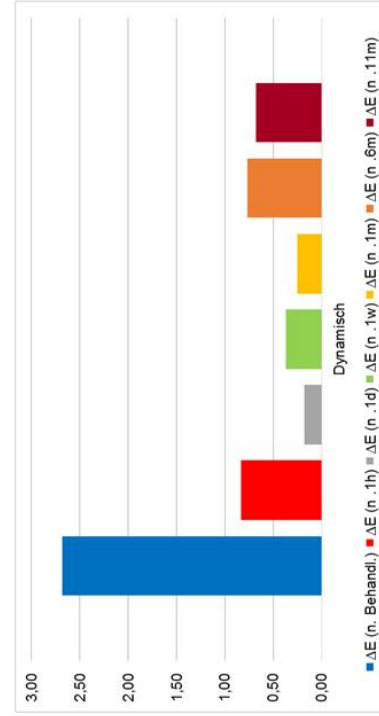
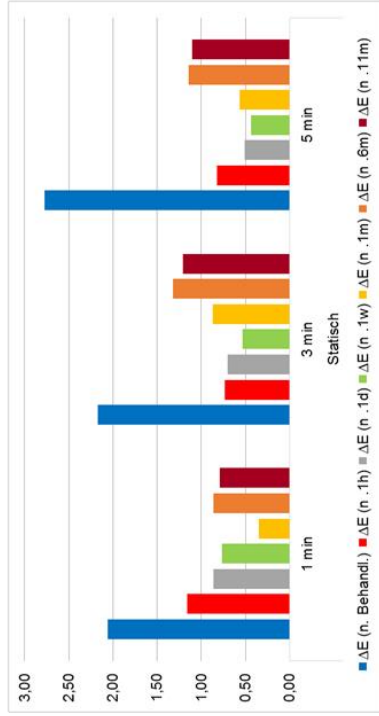
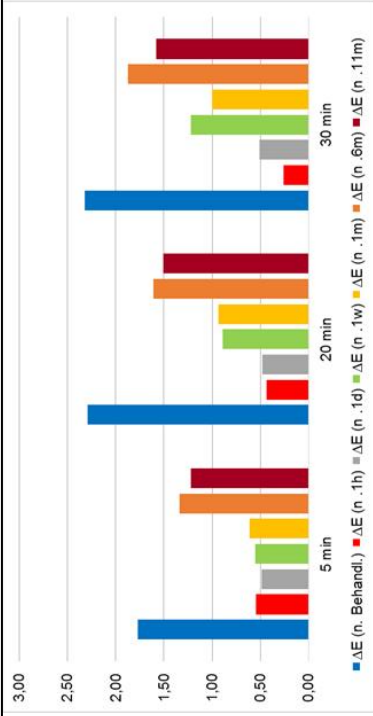


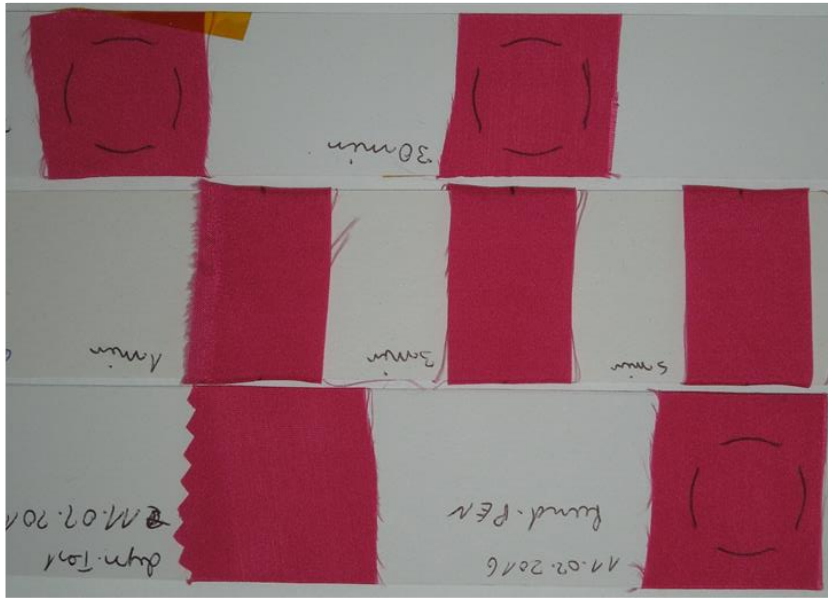
**Krapp –
Langzeituntersuchung***

* Diagramme siehe Kapitel 4.2.3

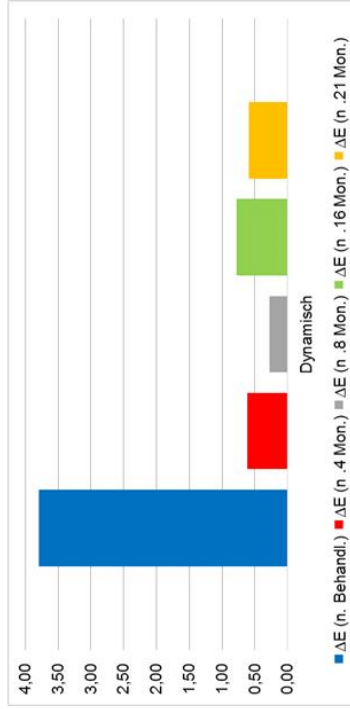
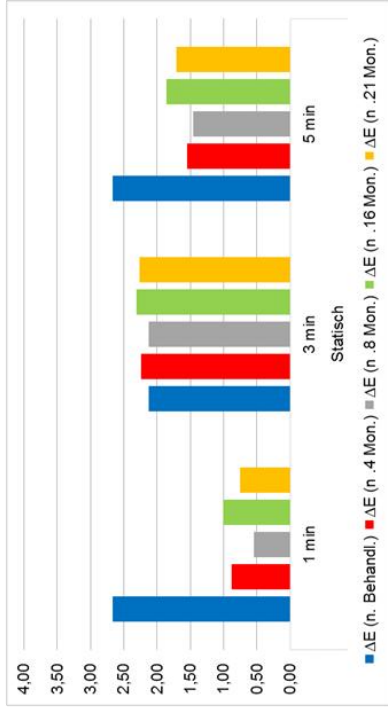
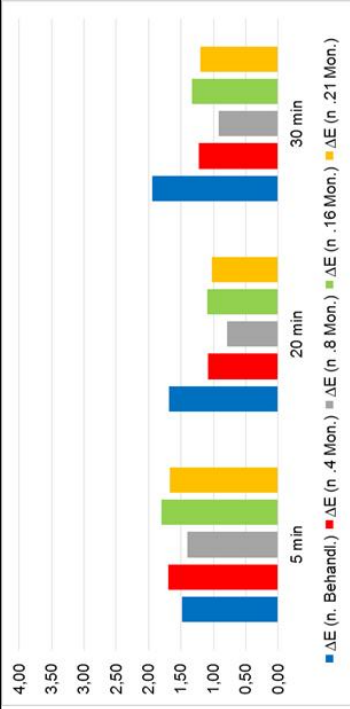


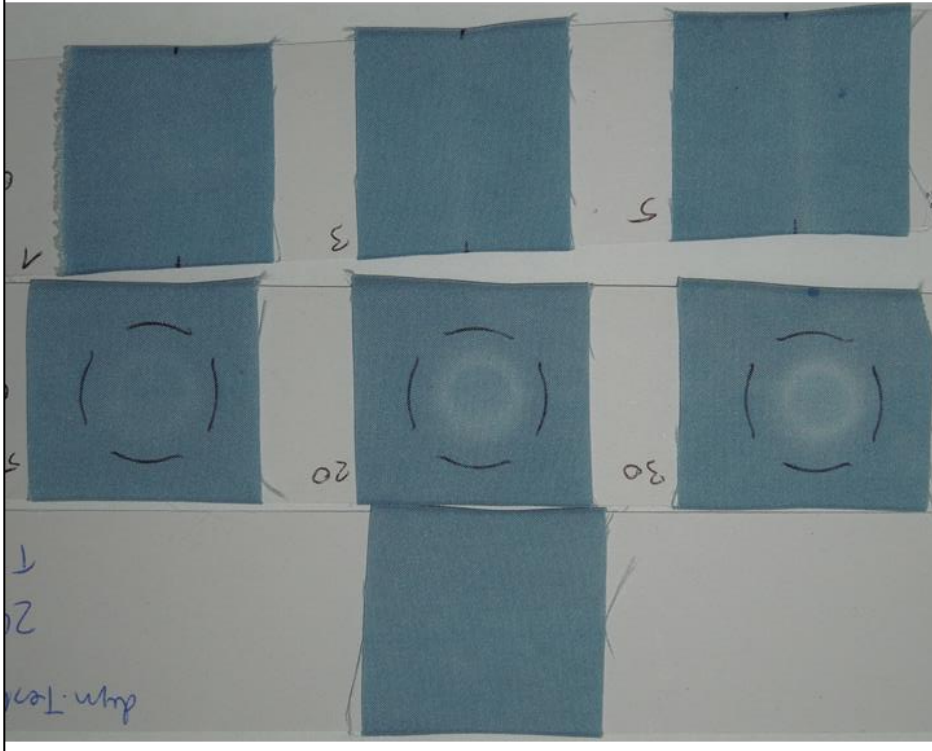
Cochenille – [ΔE-Wert]
 Kurzzeituntersuchung





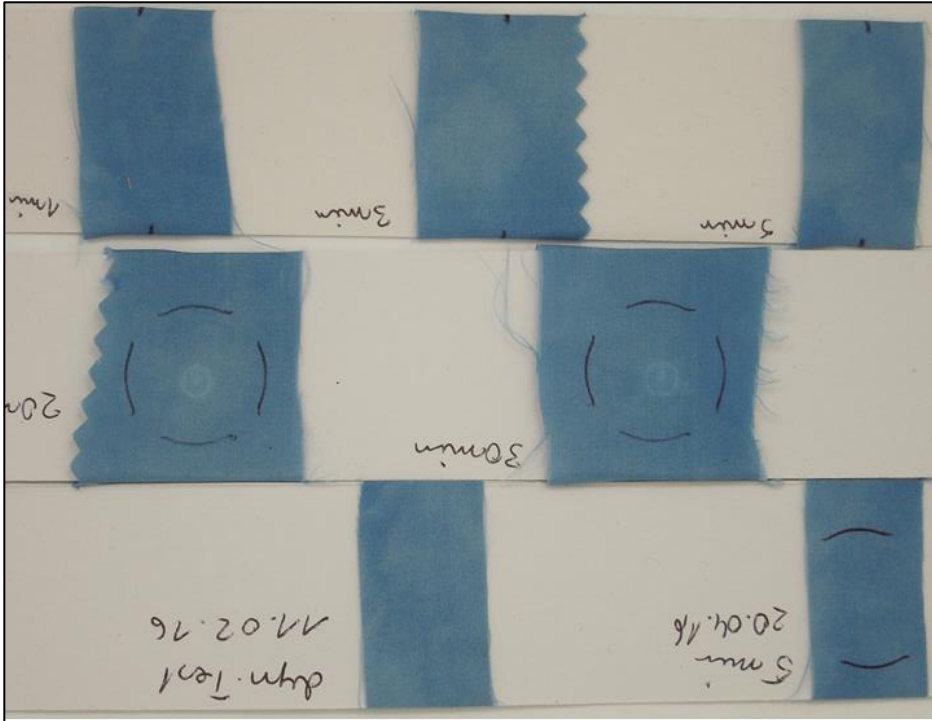
Cochennille – [ΔE-Wert]
Langzeituntersuchung





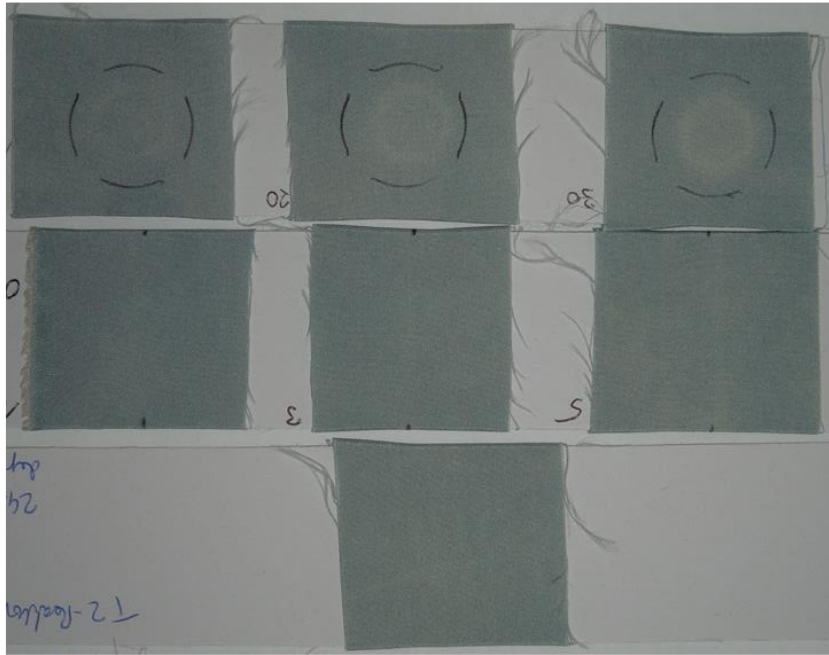
Indigo –
Kurzzeituntersuchung*

* Diagramme siehe Kapitel Indigo 4.2.4

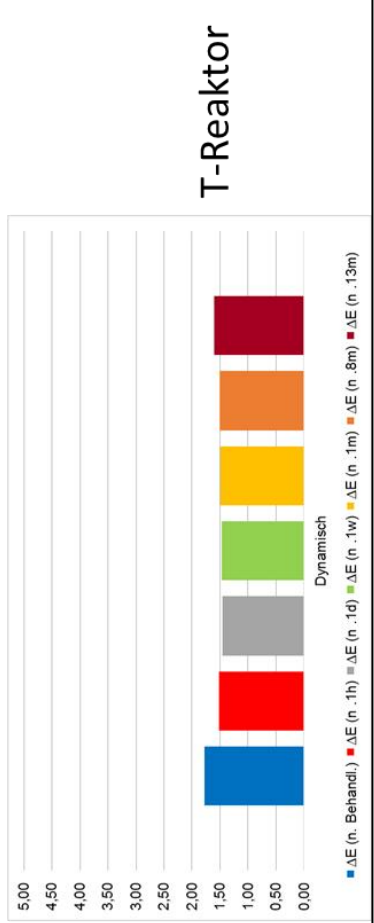
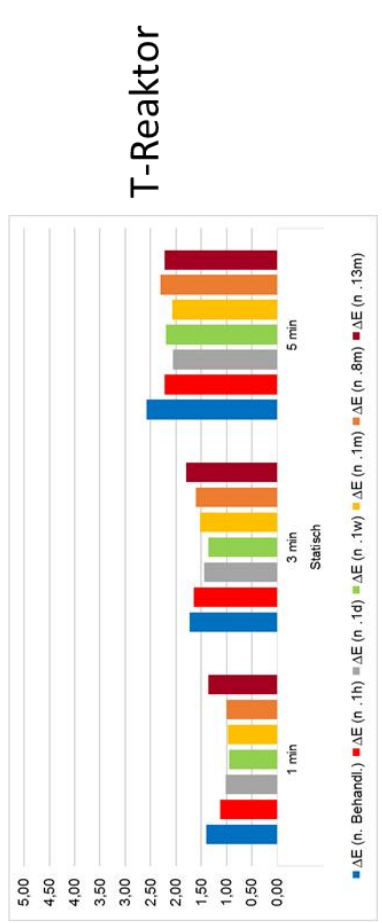
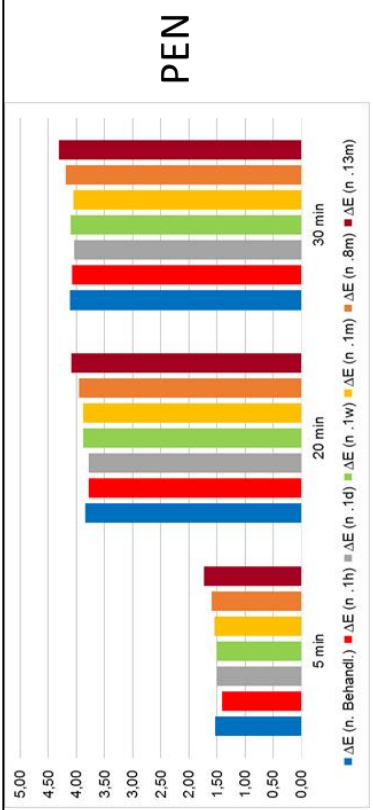


Indigo –
Langzeituntersuchung*

* Diagramme siehe Kapitel Indigo 4.2.4

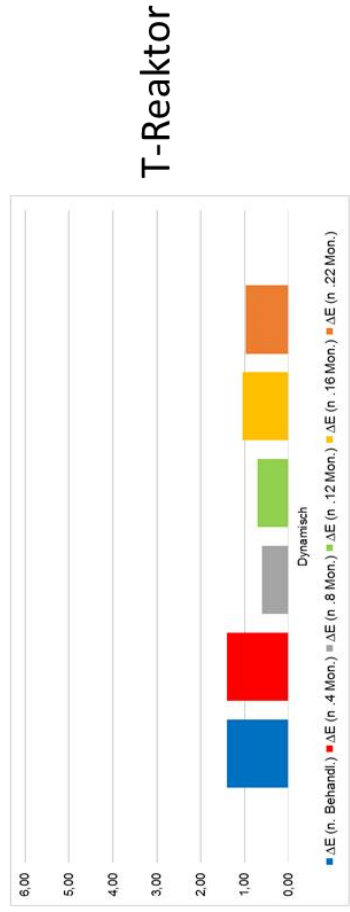
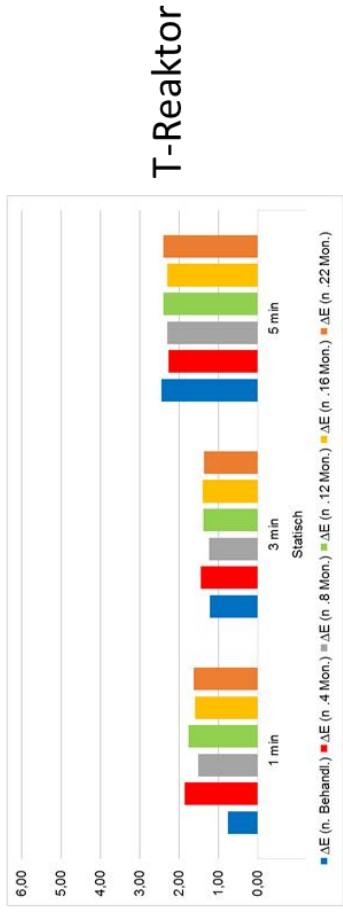
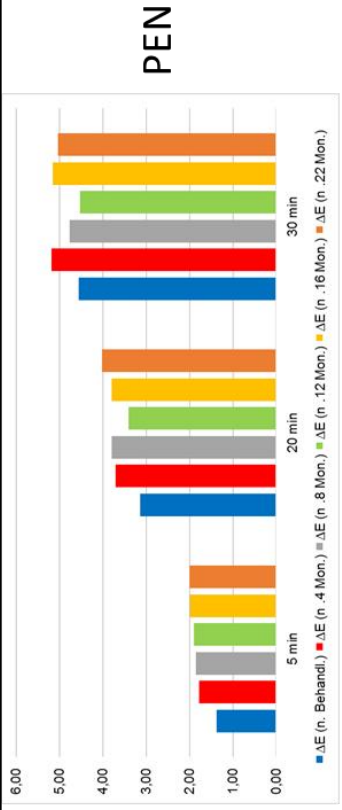


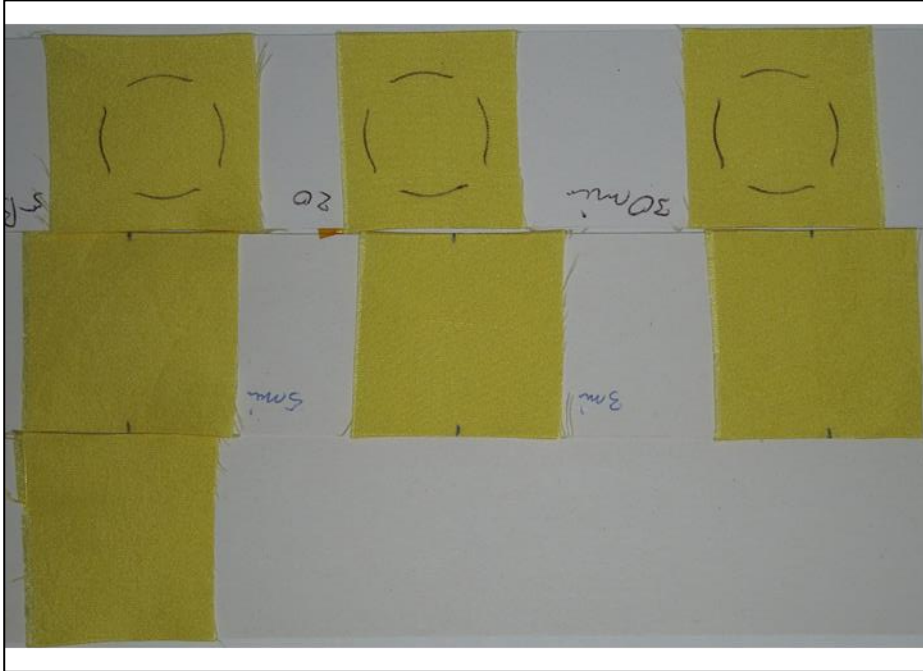
Färberginster+Indigo –
 Kurzzeituntersuchung [ΔE-Wert]





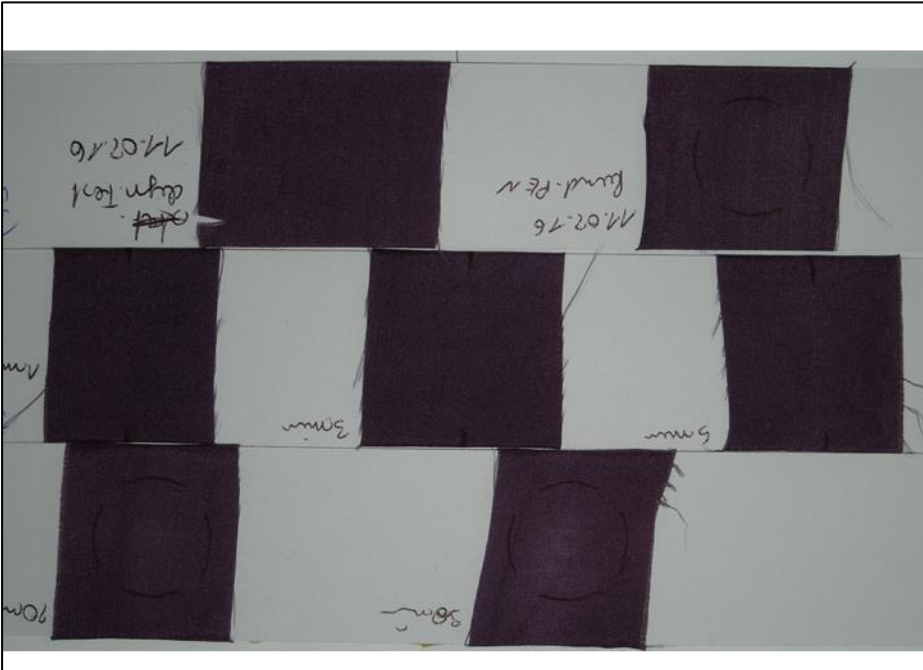
Färberginster+Indigo –
Langzeituntersuchung [ΔE -Wert]





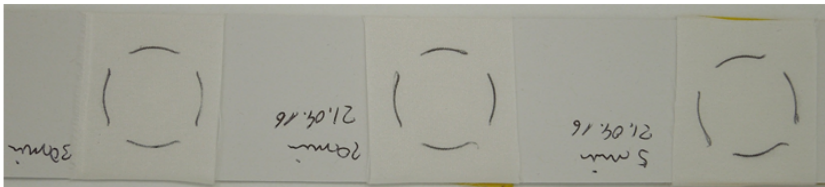
**Berberitze –
Langzeituntersuchung***

* Diagramme siehe Kapitel 4.2.5



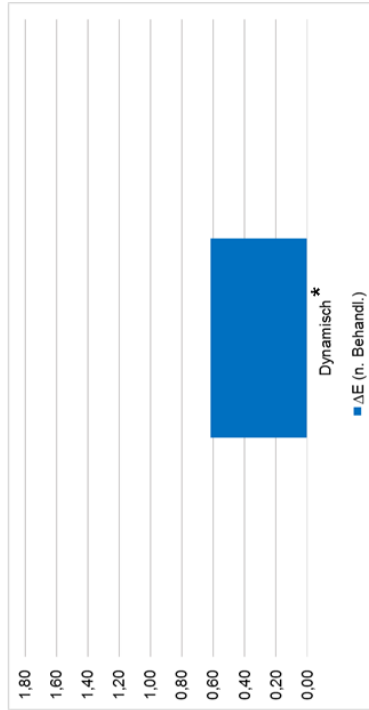
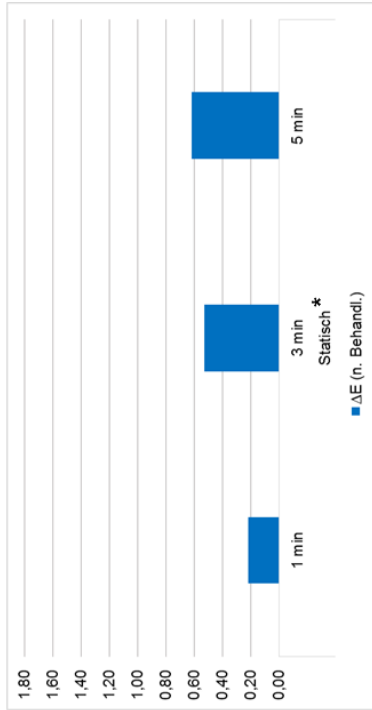
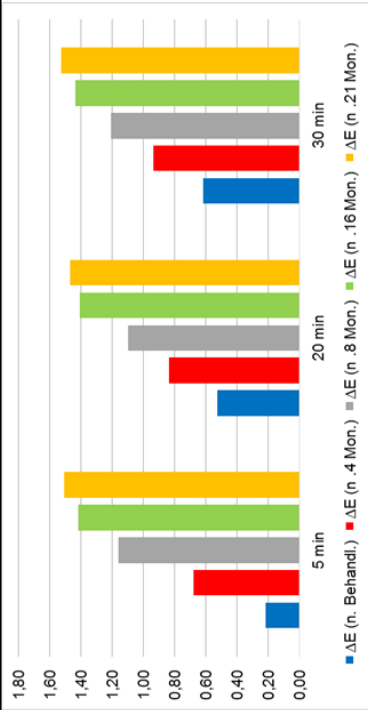
**Blauholz–
Langzeituntersuchung***

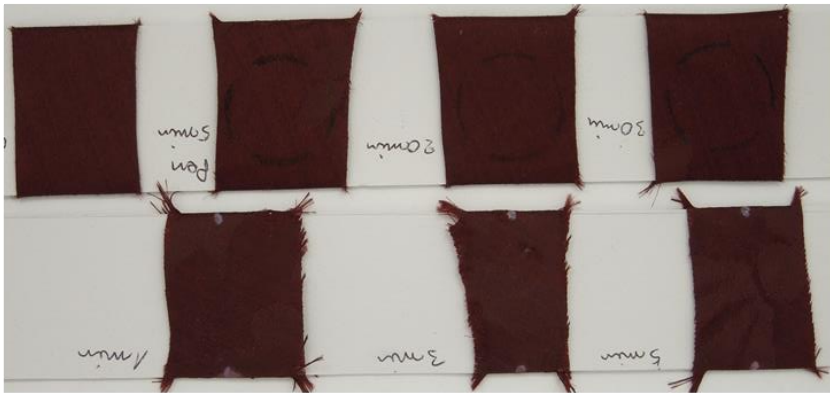
* Diagramme siehe Kapitel 4.2.6



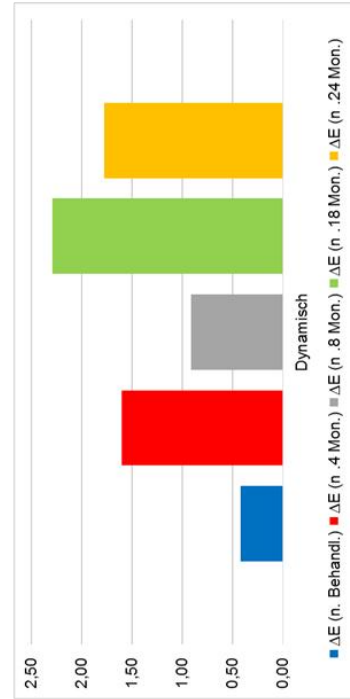
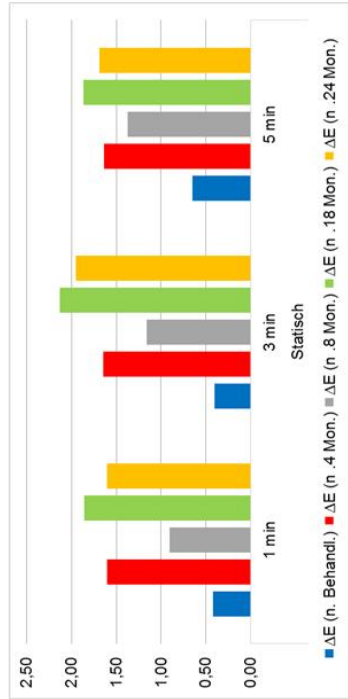
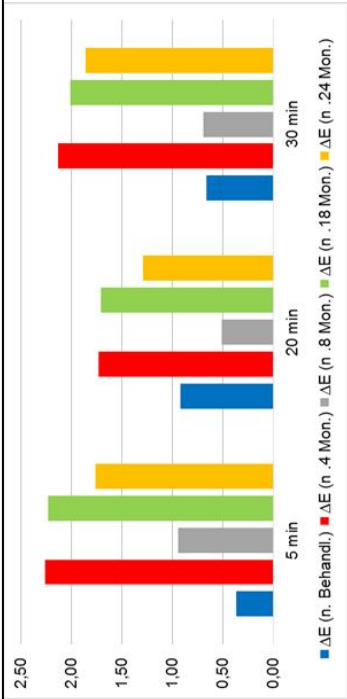
**Pongee – [ΔE-Wert]
Langzeituntersuchung**

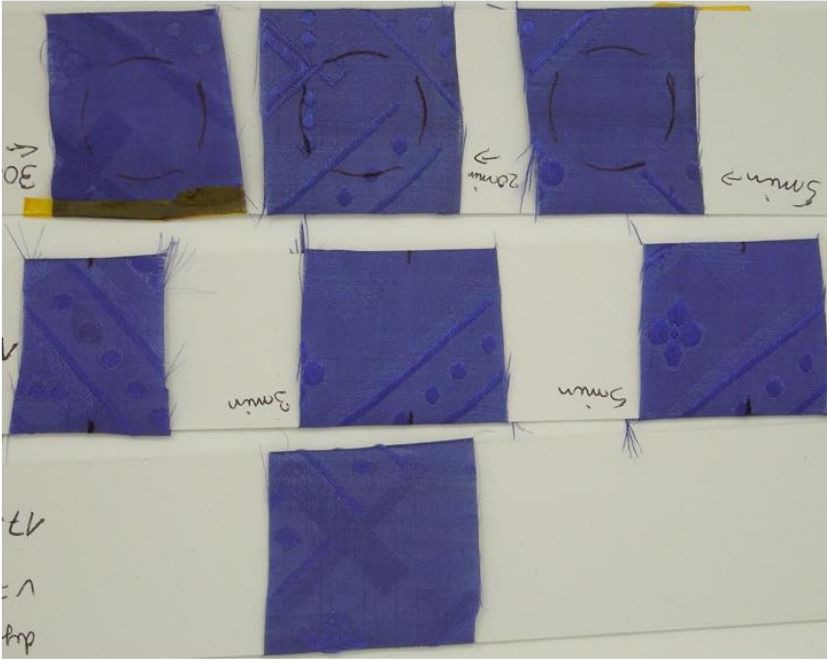
* Behandelte Proben durch Lichtbleichung nicht mehr auswertbar.



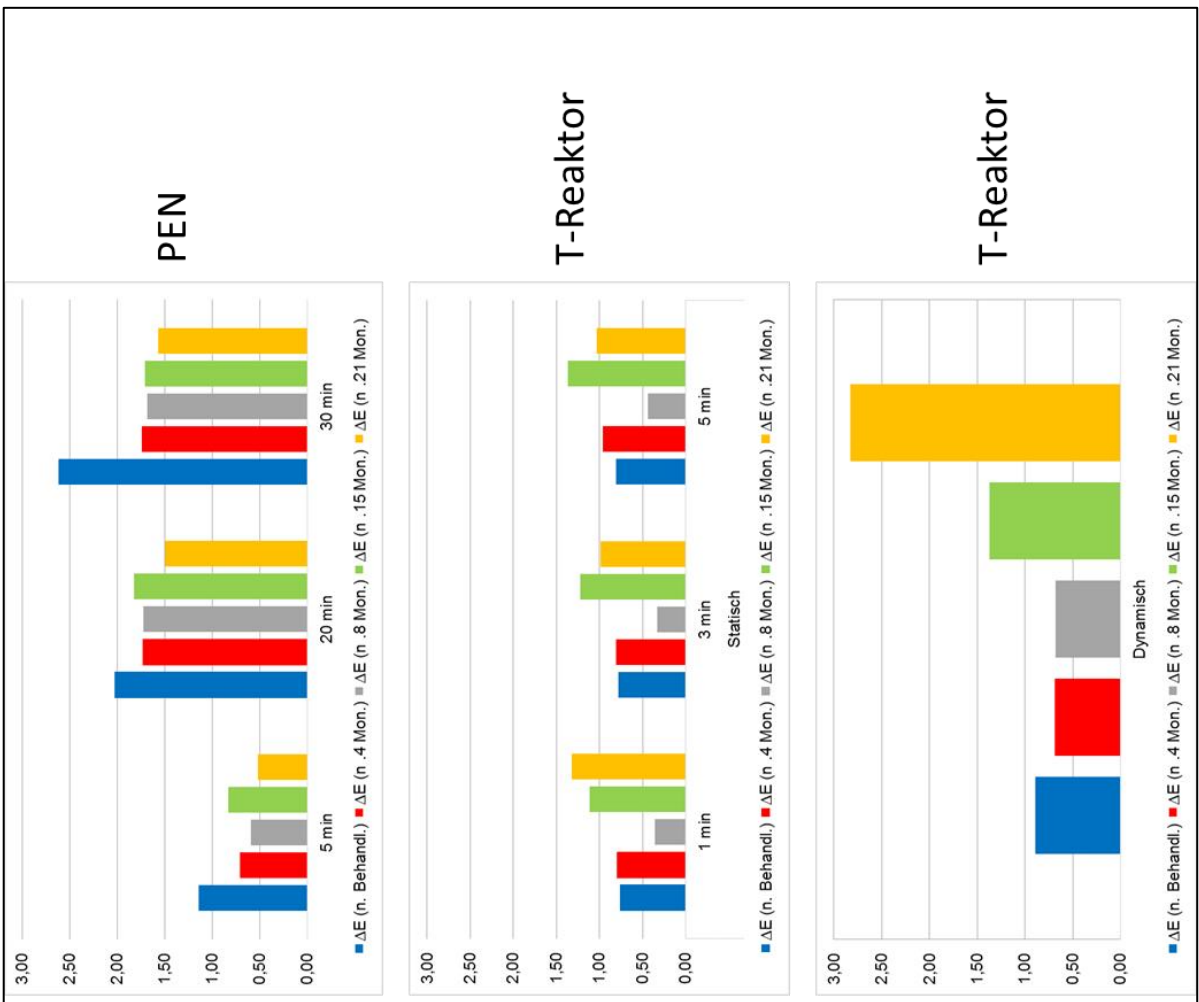


“Rot“ – [ΔE-Wert]
Langzeituntersuchung





„Violett“ – [ΔE-Wert]
Langzeituntersuchung





Cultural Heritage Agency
Ministry of Education, Culture and Science

Analytical report

Ecclesiastical silk stole with silver embroidery

Anonymous, Southern Germany or Austria, 18th century

Research of organic colorants

Date : 27-12-2016
Author : Art Ness Proaño Gaibor
Researchers involved :
RCE Work number : 2016-104
Inventory number : 26071



Photograph title page

Copyright: Teil einer Stola mit silberfarbener Metallstickerei aus dem Deutschen Textilmuseum Krefeld © DTM Krefeld

Disclaimer

All rights reserved

No part of this publication may be reproduced and/or published digitally, by print or any other means without the previous written consent of Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed (RCE). In case this report was drafted on instructions, the rights and/or obligations of contracting parties, publication is subject to the relevant agreement concluded between the contracting parties. © 2016 RCE

Analyses request contact

Museum / Institute	TH Köln
Contact person	Dr. Anne Sicken
Position	Research staff
Department	CICS
Street	Ubierring 40
Zip code / City	50678 Köln
Country	Germany
Telephone	0049 22182753233
E-mail	anne.sicken@th-koeln.de

Commissioned by / involved persons

Museum / Institute	TU Braunschweig, Institut für Oberflächentechnik (IOT)
Contact person	Dipl.-Wirtsch. Ing. René Weirauch, Dipl.-Ing. Margret von Hausen
Position	
Department	Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (IST)
Street	Bienroder Weg 54E
Zip code / City	38108 Braunschweig
Country	Germany
Telephone	0049 531 2155648
E-mail	Rene.weirauch@ist-extern.fraunhofer.de

Owner / Museum

Museum / Institute	Deutsches Textilmuseum Krefeld
Contact person	Dr. Annette Paetz gen. Schieck
Position	
Department	Leiterin des Deutschen Textilmuseums
Street	
Zip code / City	Andreasmarkt 8
Country	47809 Krefeld
Telephone	Germany
E-mail	0049-(0)2151-94694-52

Objects / collection

Inventory number	26071
Title	Teil einer liturgischen Stola mit Silberstickerei
Creator	unknown
Date of creation	2. Drittel 18. Jahrhundert
Place of creation	Southern Germany or Austria
Location	
Dimensions (HWD in cm)	
Material / Technique	

Previous conservation

Year	unknown
Conservator	unknown
Institute	unknown
Short description	unknown

Previous research

Year	2014/15
Research institute	CICS, TH Köln
Researcher	Dr. Anne Sicken, Imke Botterbrodt, Katja Löhlein
Short description	Material testing with light and electron microscopy techniques

Introduction

Within the scope of the DBU project "Possibilities for the cleaning of silver-containing, anthropogenic damaged, historical textiles by means of atmospheric pressure plasma processes, using the example of the nationally significant collection of the German textile museum Krefeld" by the Institute for Restoration and Conservation Science in cooperation with the IOT of the TU Braunschweig and the German Textile Museum Krefeld, a dye analysis on a yellow sample of silk of from the stole is required.

Problem / Question

Which colorants are present in these silk? What were the sources of the original colorants?

Experimental Method

The sample was photographed first with a USB microscope (Dino-Lite) and then transferred into a glass micro-vial. Extraction consists of two steps.

First 50µl of dimethyl sulfoxide (DMSO) and heated for 10 minutes at 70°C in a water bath. The first extract solution is pipetted into an insert vial and kept in the dark.

Then a 35µl solution of two parts of concentrated hydrochloric acid (36%), one part of water (Millipore) and one part of methanol (LC-MS grade), is added to the sample and heated for 10 minutes at 100°C in a water bath. Then the sample is evaporated under a gentle nitrogen flow. When dry, the sample is solubilized in the earlier obtained DMSO extraction of 50µl.

The chromatography apparatus used is a Waters® ACQUITY UPLC H-Class System (UHPLC). The column used is a 15cm BEH (Ethylene Bridged Hybrid) column with pre-filter. Automatically manage gradient of A: 10% Methanol in water, B: 100 % Methanol and C: 1% Formic acid. Automatic injection of 5µl of the extracted sample. A photodiode array detector (with wave length 200nm to 800nm) was used to detect the organic colorants. Identification of the colorants was done with the colorants reference database of the RCE materials reference collection with 10228 entries in august 2016.

The UHPLC system is also attached to a Waters Q-TOF 2 Mass Spectrometer in the cases that; colorants are not present in our reference library, not coloured markers of plant origin are present indicating a degraded dyes, or if there are residues of earlier treatments, or unknown substances on the textile, etc. depending on the research question.

The analyses report that we produce are by Dutch law openly accessible through our library (Wet openbaarheid van bestuur WOB. BWBR0005252).

Sample pictures

Sample taken by: Dr. Anne Sicken, TH Köln

no sample

Sample remains at RCE

Sample remains at

USB microscope image, 15.8 X magnification
Sample 26071 code: OBJ 2016-104 Weft and warp from yellow silk



Fragment used for analyses in this case only of the silk weft



Sample after DMSO extraction
Indicates that a mordant is most likely used



Analyses results

Component table

Peak no.	Retention time (UHPLC-PDA)	Negative Mode, m/z [M- H] ⁻	Match CAS No.:	Empirical formula	Molecular Weight	Match
1	8.86	609	29428-58-8	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	610.517 Da	Luteolin 6,8-di-C-glucoside
2	9.99	609	52187-80-1	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	610.518 Da	Luteolin-3', 7-di-O-glucoside
3	9.99	447	28608-75-5	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	448.377 Da	Luteolin-8-C-glucoside
4	12.71	447	5373-11-5	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	448.377 Da	Luteolin-7-O-β-D-glucoside
5	14.30	461	6991-10-2	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	462.403 Da	7-O-methylapigenin mono-6-C-glucoside
6	14.63	431	578-74-5	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	432.378 Da	Apigenin 7-O-β-D-glucoside
7	15.88	593	20310-89-8	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	594.518 Da	Saponaretin-7-O-glucoside
8	16.29	447	6920-38-3	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	448.377 Da	Luteolin-4'-O-glucoside
9	18.91	285	491-70-3	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	286.236 Da	Luteolin
10	20.34	299	20243-59-8	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	300.263 Da	Luteolin-7-methylether
11	20.98	269	520-36-5	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	270.237 Da	Apigenin
12	28.11	299	(?)	C ₁₆ H ₁₂ O ₆ (?)	300.2 (?) Da	Luteolin 5-methyl ether (?)

Discussion

Extraction with dimethyl sulfoxide alone did not extract much of the colorant, these might mean that the silk was mordant with a metal salt, very likely alum because of the hue and shade of the sample.

In this sample several flavonoids were found, summing up; Luteolin 6,8-di-C-glucoside, Luteolin-3', 7-di-O-glucoside, Luteolin-8-C-glucoside, Luteolin-7-O-β-D-glucoside, 7-O-methylapigenin mono-6-C-glucoside, Apigenin 7-O-β-D-glucoside, saponaretin-7-O-glucoside, Luteolin-4'-O-glucoside

Luteolin, Luteolin-7-methylether, Apigenin en Luteolin 5-methyl ether(?).

It is not clear if the last component detected at 28,11 minutes is a flavonoid (Luteolin 5-methyl ether), the component is not coloured and this might be due to the position of the methyl group.

Most of these flavonoids are found in the plant source Weld (*Reseda luteola* L.), the component saponaretin-7-O-glucoside is most likely a residue of a previous cleaning treatment with a soapwort liquor (*Saponaria officinalis* L.).

The main yellow dye is Luteolin-7-O-β-D-glucoside. This is a more brilliant yellow component than its aglycone Luteolin. The dye plant or extract used was of a very high quality in colour. However flavonoids glycosides are less wash- a light-fast, change in acidity can lead to the loss of the glycosyl group. We are not aware of any study on atmospheric pressure plasma processes on flavonoid glycosides.

Conclusion

Ecclesiastical silk stole with silver embroidery 2016-104

This sample is dyed with a high quality Weld (*Reseda luteola* L.) plant in a specific dye procedure that allowed more flavonoid glycosides to be attached to the silk. A later treatment with soapwort liquor was detected.



Figure 1 – USB microscope image of sample 2016-104

Dye sources

Weld (*Reseda luteola* L.)

Weld can be used as source for a mordant dye. The yellow dyeing plant has been used in Europe since the iron age. There are many different recipes to dye with weld, extracting the colorant at a higher temperature 100°C, and then dyeing the pre-mordanted silk in lower temperature (65°C to 80°C).

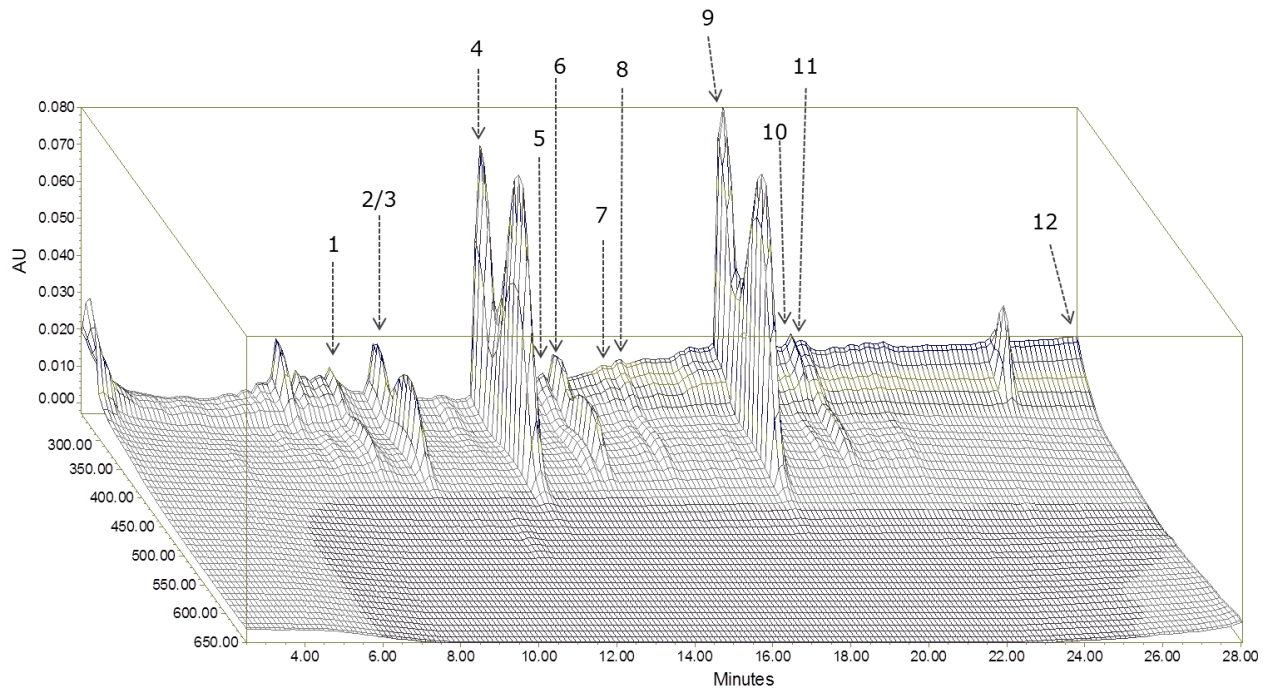
Common soapwort (*Saponaria officinalis* L.)

Is a perennial plant of the Caryophyllaceae family. Its roots or/and leaves boiled produces a soap-like liquid. That can be used as a detergent.

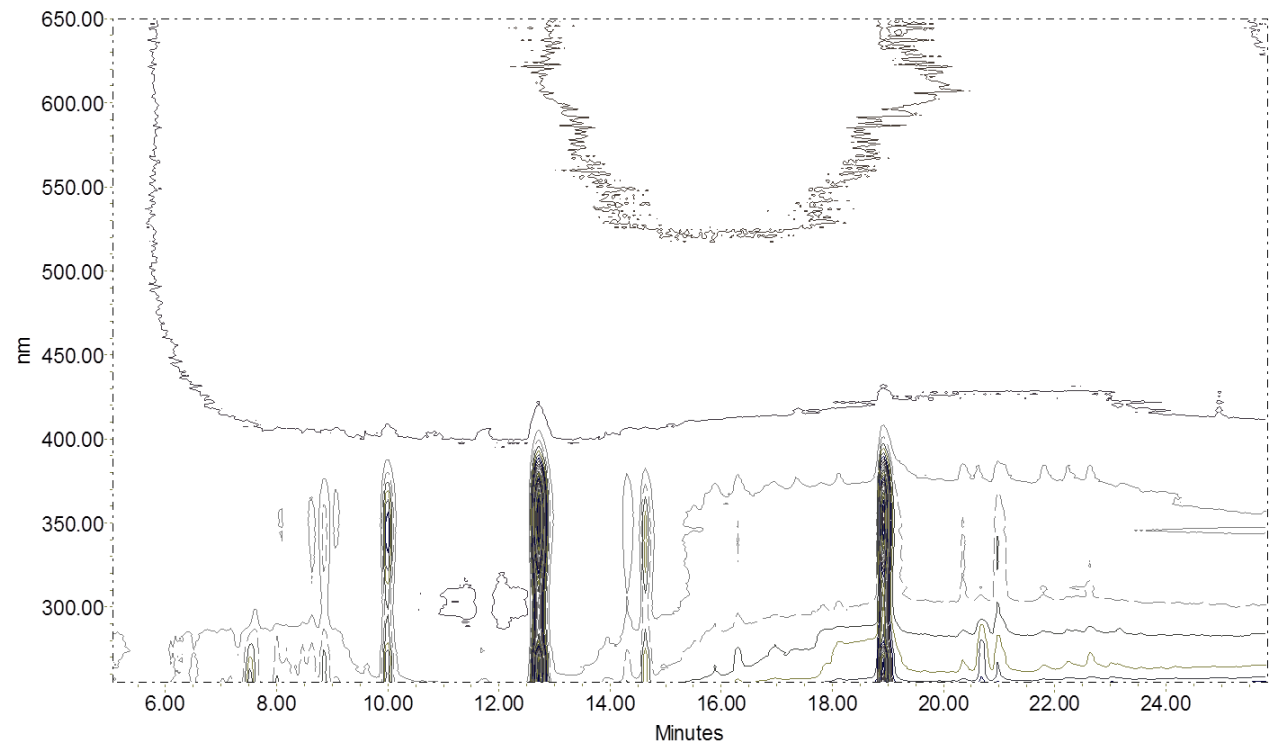
Appendix I

UHPLC-PDA Chromatogram

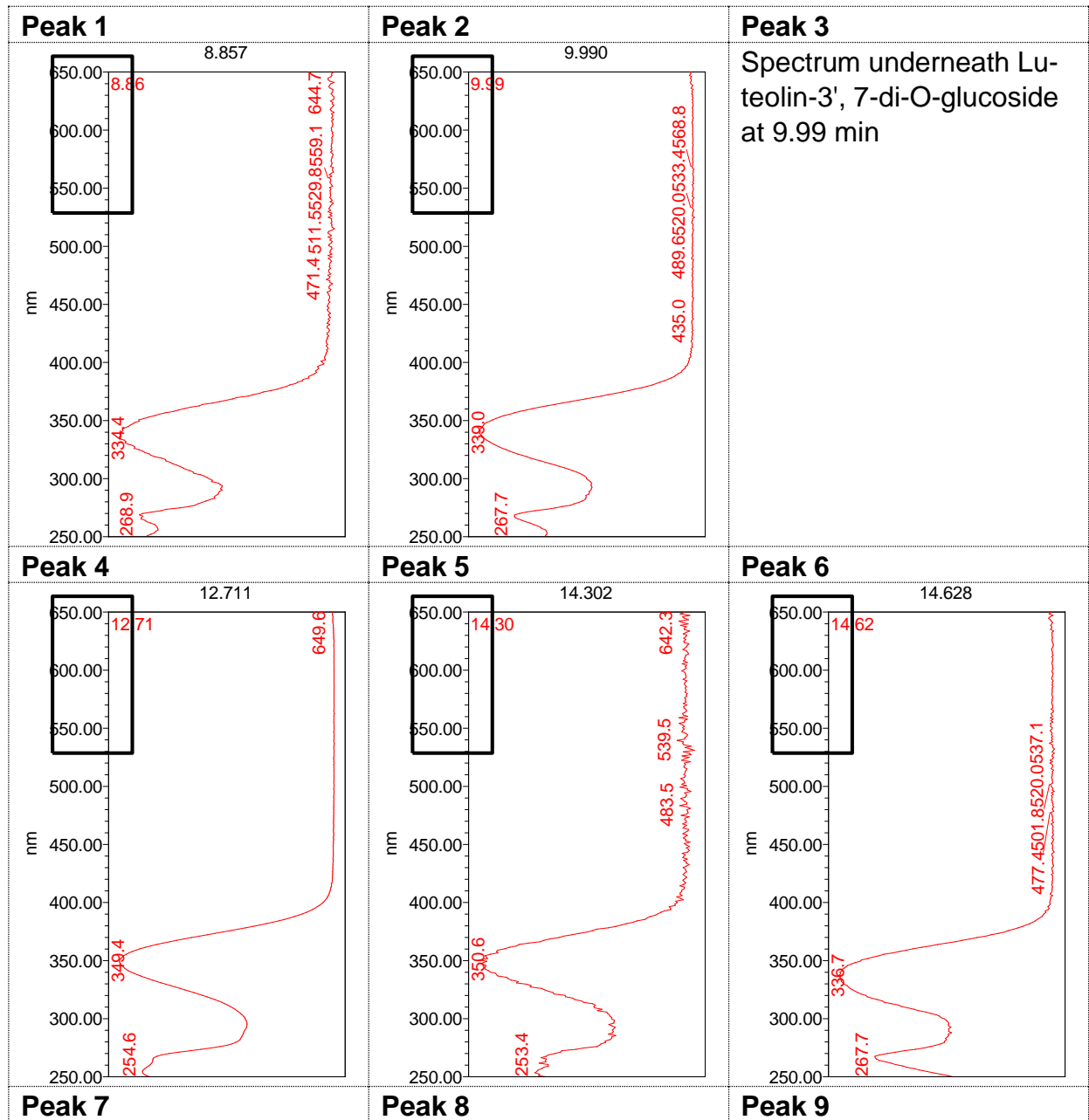
3D Chromatogram

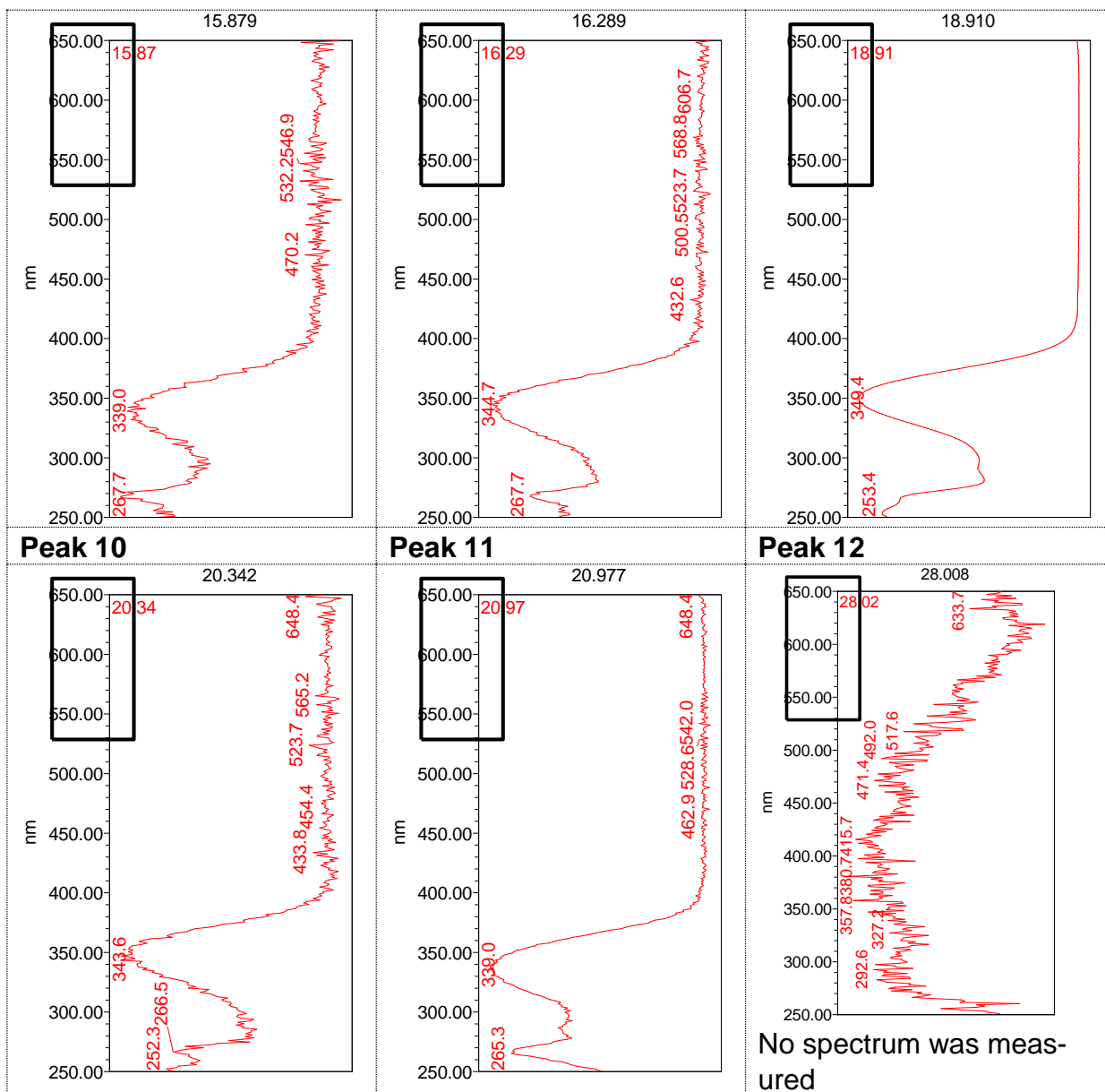


2D Chromatogram: Wavelength against time of retention

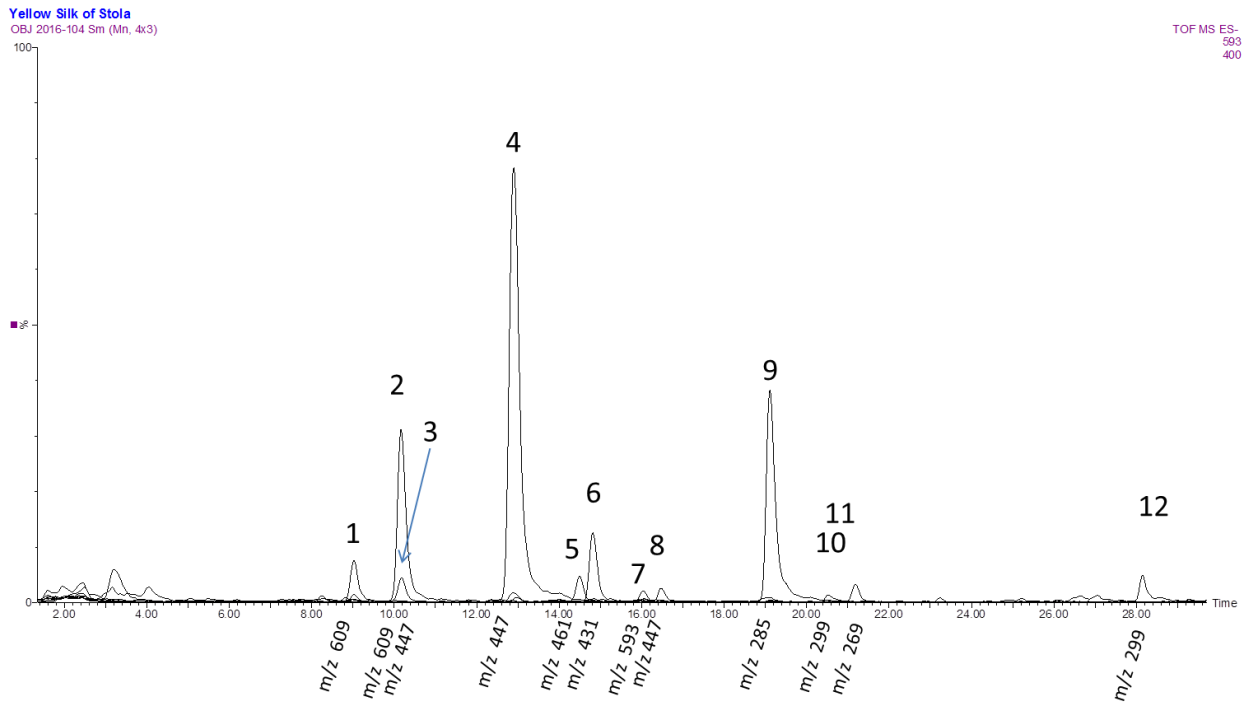


PDA spectra of integrated peaks

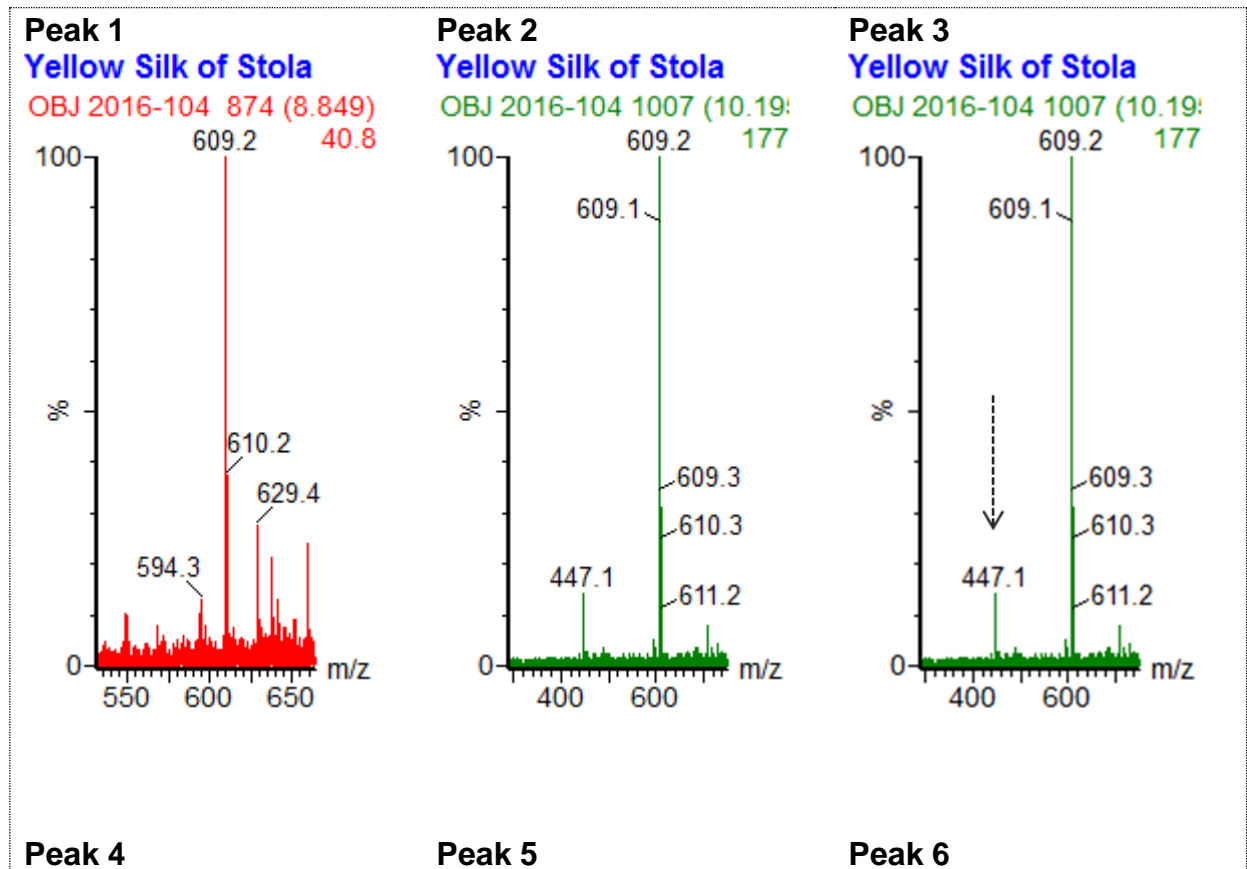


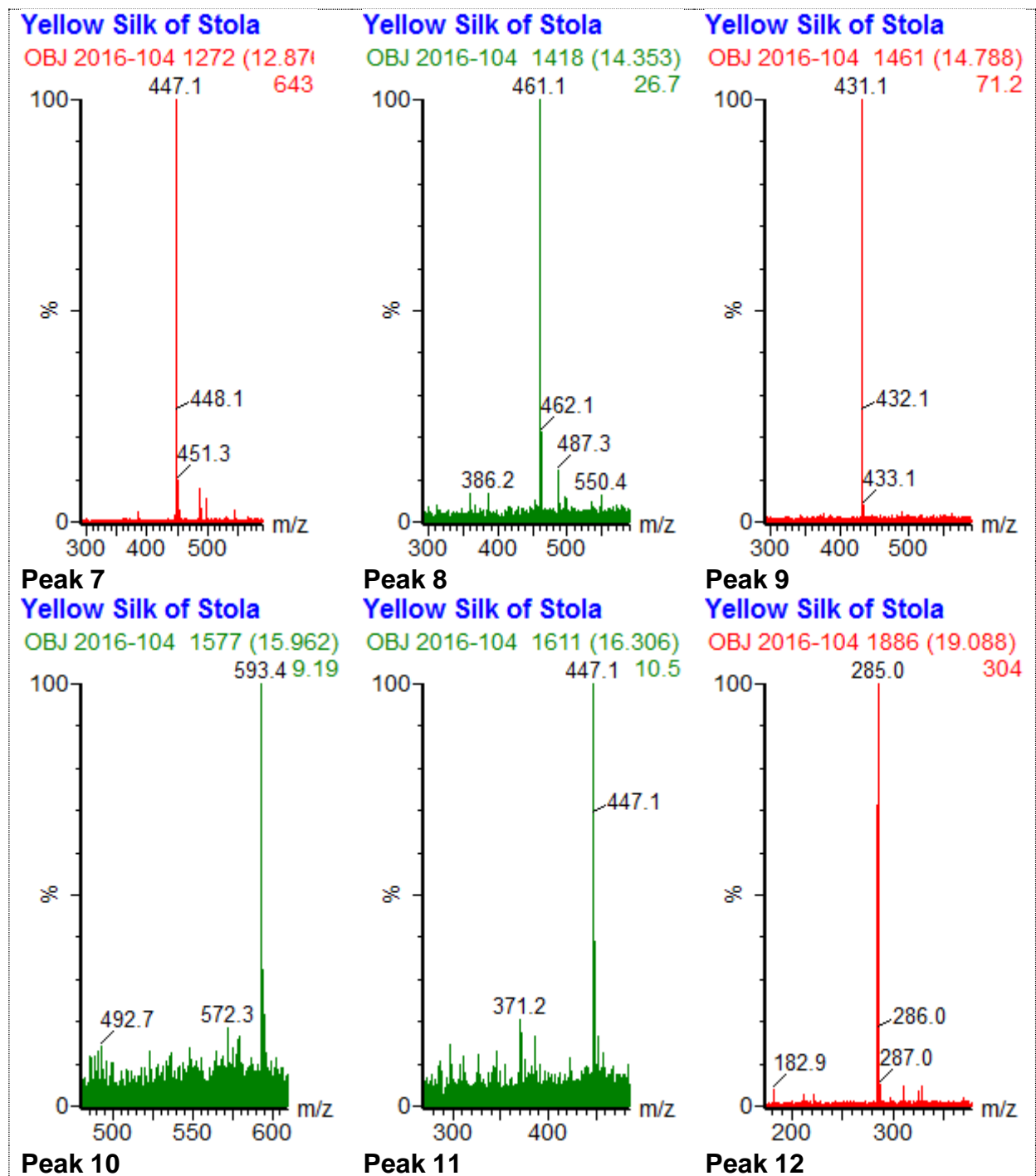


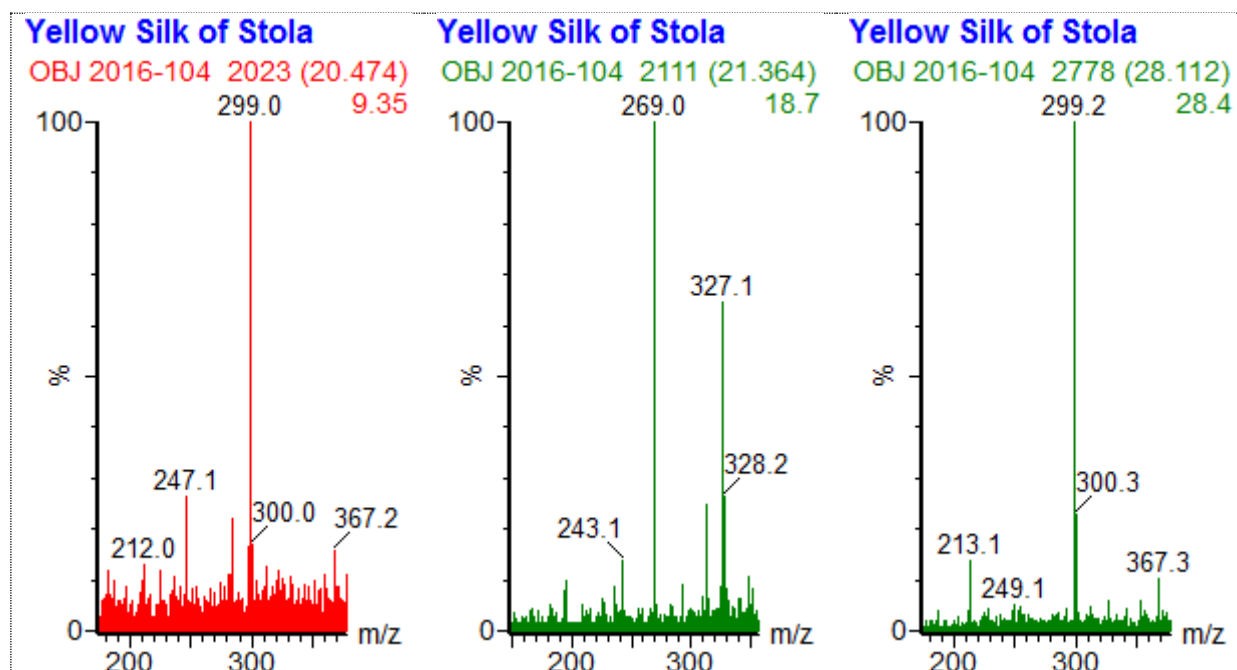
Mass Spectrometer Chromatogram of Single Ion Masses



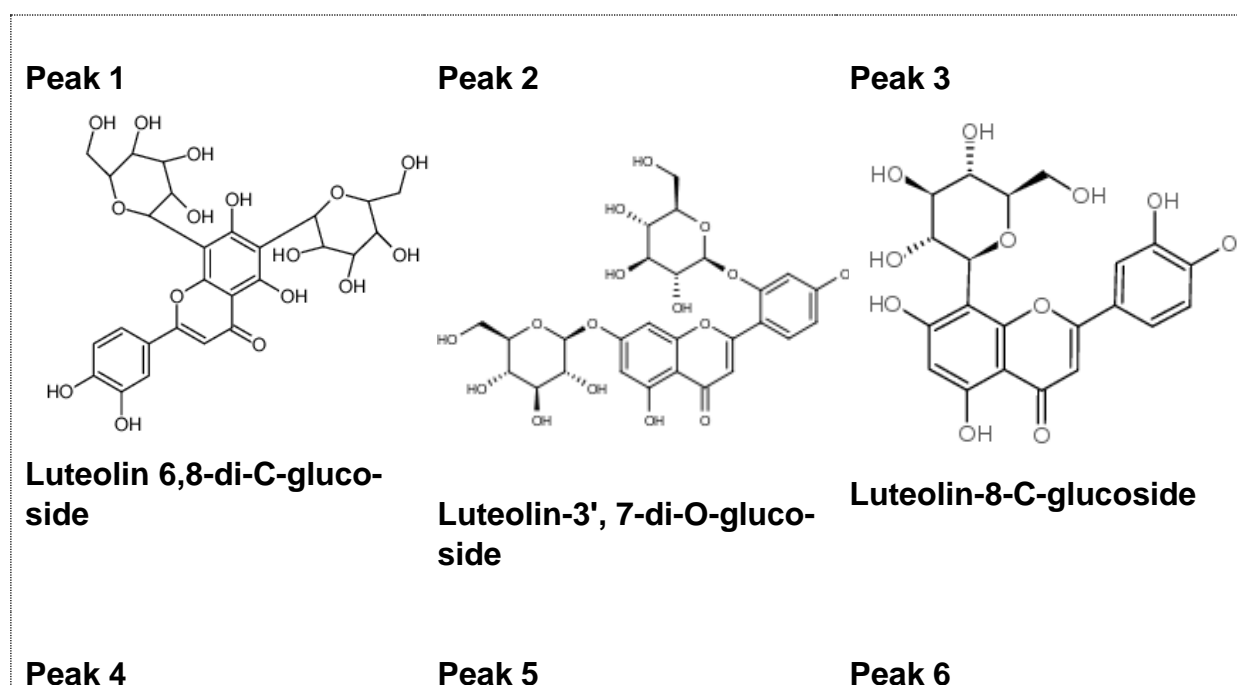
Mass spectra of integrated peaks

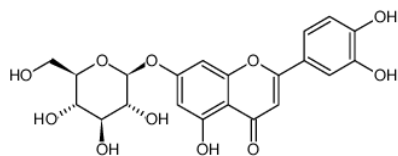




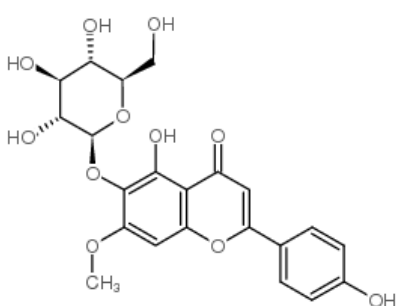


Peak molecule structure

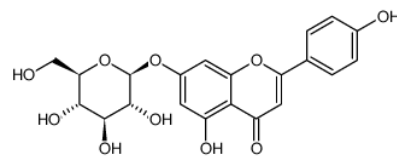




Luteolin-7-O-β-D-glucoside

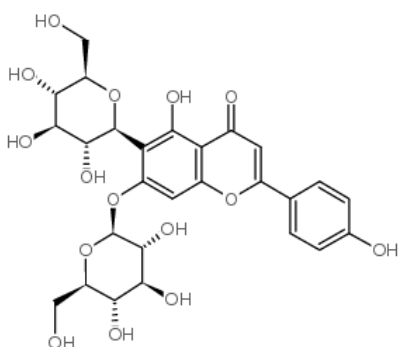


7-O-methylapigenin mono-6-C-glucoside



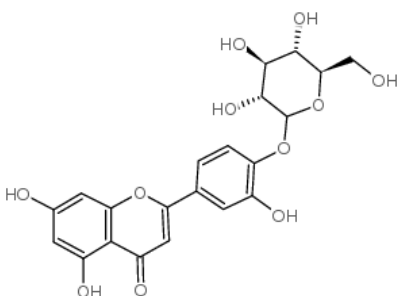
Apigenin 7-O-β-D-glucoside

Peak 7



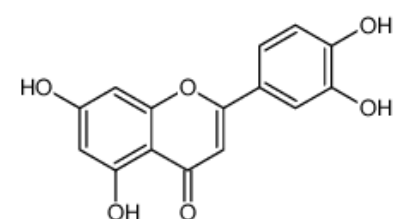
Saponaretin-7-O-glucoside

Peak 8



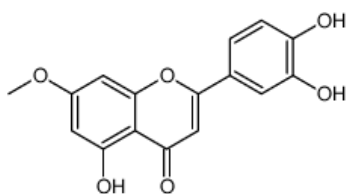
Luteolin-4'-O-glucoside

Peak 9



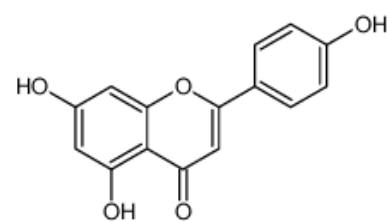
Luteolin

Peak 10



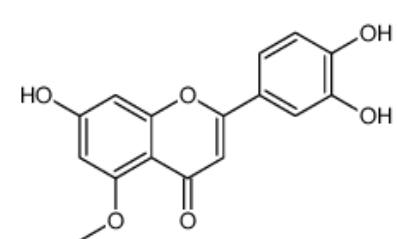
Luteolin-7-methylether

Peak 11



Apigenin

Peak 12



Luteolin 5-methyl ether