TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2004

Ivana Laštůvková

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

Katedra textilního zušlechťování

Obor studia: 3106T 002

Chemická technologie textilní

Zaměření: Zušlechťování textilií

BARVENÍ PRACÍCH KORDŮ REAKTIVNÍMI BARVIVY

DYEING OF CORDS BY REACTIVE DYES

Ivana Laštůvková

Vedoucí diplomové práce: Prof. Ing. Jiří Kryštůfek, CSc.

Konzultant: Ing. Jakub Wiener, PhD.

Počet stran: 83

Počet příloh: 5

Počet obrázků: 41

Počet tabulek: 20

Školní rok: 2003/2004

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI
3146072612

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

Katedra textilního zušlechťování Školní rok: 2003/2004

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

pro **Ivanu L A Š T Ů V K O V O U** 536

obor 3106T 002 Chemická technologie textilní

Vedoucí katedry Vám ve smyslu zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách určuje tuto diplomovou práci:

Název tématu: **Barvení pracích kordů reaktivními barvivy**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte rešerši k problematice teoretické i technologické z tuzemských i zahraničních pramenů.

2. Monitorujte situaci v barvení pracích kordů v závodě VELVETA, a.s. způsobem klocování-odležení a vyberte tmavý odstín vhodný pro laboratorní řešení zvýšené výtěžnosti reaktivního barviva.

3. Laboratorními experimenty modelujte provozní barvení odstínu kombinovaného nejméně ze třech reaktivních barviv a zaměřte se na zvýšené využití jednotlivých barviv dílčími studiemi : vliv koncentrace alkálií, močoviny, vliv doby odležení. Za vhodně zvolených podmínek sledujte i vliv koncentrace barviva na procento využití. Diskutujte koncentrační oblast, nad kterou již začíná být barvení nerentabilní pro příliš velké ztráty na barvivu, které nezreagovalo s vláknem.

4. Ověřte vzájemné kombinovatelnosti zvolených barviv v různých poměrech a koncentracích a posuďte aditivitu remisních hodnot při kombinování barviv

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Univerzitní knihovna
KZU/CHTT

Rozsah grafických prací: -
Rozsah průvodní zprávy: cca 50 stran včetně obrázků a tabulek
Seznam odborné literatury: tuzemské a zahraniční časopisy a monografie, internet

Vedoucí diplomové práce: Prof. Ing. Jiří Kryštůfek, CSc.
Konzultant: Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Zadání diplomové práce: 31.10. 2003
Termín odevzdání diplomové práce: 17.5. 2004

L.S.

Vedoucí katedry

Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Děkan

Prof. Ing. Jiří Militký, CSc.

V Liberci dne 31.10. 2003

BARVENÍ PRACÍCH KORDŮ REAKTIVNÍMI BARVIVY

Anotace: Tato práce se zabývá výtěžností (procentem fixace) reaktivních barviv Sumifix Supra, Bezaktiv a Levafix při barvení pracích kordů způsobem Pad-Batch. V souvislosti s tím byla zkoumána aditivita absorpčních a remisních spekter kombinací těchto reaktivních barviv. Byla sledována závislost procenta fixace jednotlivých barviv na koncentraci barviva, močoviny, vodního skla a hydroxidu sodného v barvicí lázni a na době odležení.

DYEING OF CORDS BY REACTIVE DYES

Annotation: The thesis deals with reactive dyes (Sumifix Supra, Bezaktiv and Levafix) fixation for dyeing washing cords by Pad-Batch dyeing. Additive capability of absorption and remission spectrums of the combined reactive dyes was explored as well. Fixation percentage of reactive dyes in dependence on concentration of dye, urea, sodium silicate and caustic soda in dyeing liquor and on storage time was studied.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo) a § 35 (o nevýdělečném užití díla k vnitřní potřebě školy).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé práce a prohlašuji, že souhlasím s případným užitím mé práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci, dne 13. 5. 2004

Ivana Laštůvková

PODĚKOVÁNÍ

Tato diplomová práce je výsledkem mého studia na Technické univerzitě v Liberci. Touto cestou bych chtěla poděkovat všem, kteří mi předávali své znalosti a zkušenosti, zvlášť potom katedře zušlechťování. Děkuji panu Prof. Ing. Kryštůfkovi, CSc. za metodické vedení při psaní této práce a Ing. Wienerovi, PhD. za pomoc s experimentální částí. Děkuji také pracovníkům podniku Velveta a.s., kteří mi umožnili hlouběji poznat praktické postupy provozního barvení.

OBSAH

1. ÚVOD 9

2. SITUACE VE ZKOUMANÉM ZÁVODĚ 10

2. 1. Historie Velvety a. s. 10
2. 2. Základní ekonomické údaje 10
2. 3. Výrobní sortiment 10
2. 4. Výrobní struktura firmy 11

3. TEORETICKÁ ČÁST 13

3. 1. BAVLNA 13
3. 1. 1. Obecné vlastnosti vláken 13
3. 1. 2. Struktura bavlněného vlákna 14
3. 1. 3. Chemické složení bavlny 15
3. 1. 4. Chemické vlastnosti bavlny 16
3. 2. CELULÓZA 18
3. 2. 1. Struktura celulózy 18
3. 2. 2. Reakce celulózy 19
3. 3. REAKTIVNÍ BARVIVA 23
3. 3. 1. Chemické složení reaktivních barviv 23
3. 3. 2. Rozdělení reaktivních barviv 25
3. 3. 3. Barvení reaktivními barvivy 28
3. 4. BARVENÍ POSTUPEM PAD-BATCH 30
3. 4. 1. Předúprava bavlněných tkanin 31
3. 4. 2. Barvení Pad-Batch 31
3. 4. 3. Klocování 32
3. 4. 4. Kinetika barvení 36
3. 4. 5. Strojní zařízení pro barvení Pad-Batch 38
3. 5. BAREVNOST 38
3. 5. 1. Barvivo 38
3. 5. 2. Selektivní absorpce světla 39
3. 5. 3. Vztah mezi strukturou barviva a jeho vlastnostmi 40
3. 5. 4. Objektivní měření barevnosti 41
3. 5. 5. Remise světla 43
3. 5. 6. Zákony absorpce světla 46

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 49

4. 1. PODMÍNKY EXPERIMENTŮ 49
4. 1. 1. Materiál 49
4. 1. 2. Barviva 49
4. 1. 3. Přísady 50
4. 1. 4. Přístroje pro měření 51
4. 2. KALIBRACE 51
4. 2. 1. Barvení 52
4. 2. 2. Praní 53
4. 2. 3. Určení množství fixovaného barviva pomocí absorbance 53

4. 2. 4. Určení množství fixovaného barviva pomocí remise 57
4. 3. PROCENTO VYUŽITÍ BARVIV PŘI BARVENÍ PAD-BATCH 61
4. 3. 1. Barvení a praní 61
4. 3. 2. Vliv jednotlivých faktorů na barvení 63

5. VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE 66

5. 1. KALIBRACE A OVĚŘENÍ ADITIVITY SPEKTER BARVIV 66
5. 1. 1. Určení množství fixovaného barviva pomocí absorbance 66
5. 1. 2. Určení množství fixovaného barviva pomocí remise 69
5. 2. FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ PROCENTO FIXACE BARVIV 73
5. 2. 1. Vliv koncentrace barviva 73
5. 2. 2. Vliv močoviny 75
5. 2. 3. Vliv vodního skla 76
5. 2. 4. Vliv hydroxidu sodného 78
5. 2. 5. Vliv doby odležení 79
5. 3. Upravená receptura pro barvení Pad-Batch 80

6. ZÁVĚR 81

LITERATURA 83

1. Úvod

Tato diplomová práce sleduje procento fixace barviv při barvení reaktivními barvivy způsobem Pad-Batch v závodě Velveta a.s. Metoda Pad-Batch využívá reaktivnosti reaktivních barviv i za nezvýšené teploty, což je výhodné z hlediska spotřeby energie. Pro laboratorní experimenty byla vybrána receptura pro bavlněný prací kord: tmavý odstín složený ze tří barviv (Sumifix Supra Yellow 3RF 150, Bezaktiv Rubin V-GR a Levafix Blau CA).

Při barvení způsobem Pad-Batch je fulárem nanesena barvicí lázeň na materiál a následuje odležení. Nábal s materiálem je obalen polyethylenovou fólií a pomalu se otáčí. V těchto podmínkách se barvivo fixuje na materiál. Reaktivní barvivo se v alkalickém prostředí váže na bavlněný materiál kovalentní vazbou. Alkálie nejen umožňuje reakci barviva s bavlněným substrátem, ale má i negativní vliv – způsobuje hydrolýzu barviva. Hydrolyzované barvivo už nemá schopnost vázat se kovalentní vazbou na materiál a snižuje se tak jeho využití.

V souvislosti se sledováním procenta fixace byl řešen i problém analýzy pro vybarvení kombinací barviv. Bylo nutné ověřit, zda pro kombinaci vybraných barviv platí aditivita remisních hodnot. Byla ověřována i aditivita absorbancí pro roztoky obsahující směsi těchto barviv.

Laboratorním barvením bylo zjišťováno procento fixace jednotlivých barviv. Dále byl hledán způsob, jak by se dalo procento fixace barviv zvýšit. Využití reaktivních barviv je ovlivněno především dobou odležení a koncentrací přísad v barvicí lázni. Všechny tyto faktory byly experimentálně zkoumány a na základě výsledků byly navrženy některé změny v původní receptuře.

2. Situace ve zkoumaném závodě

2. 1. Historie Velvety a. s.

Diplomová práce probíhala ve spolupráci s podnikem Velveta a.s. ve Varnsdorfu. Tato firma má dlouholetou tradici. Původní firma Fröhlich s výrobou bavlnářského zboží byla založena v roce 1777 a byla zahájena výroba sametu a manšestru. V roce 1946 byl zřízen národní podnik Velveta Varnsdorf, továrna na samety a plyše, s mnoha závody v západních, severních a východních Čechách. V roce 1989 se Velveta stala státním podnikem. O čtyři roky později byla Fondem národního majetku jako právní nástupce státního podniku Velveta založena Velveta a.s. a ve stejném roce vznikla dceřinná společnost Velveta Italia s.r.o. V roce 1994 byla Velveta a.s. privatizována. V roce 1996 byl uskutečněn kapitálový vstup do společnosti Hedva a.s. a v roce 2002 do společnosti Perla a.s. V roce 2000 získala Velveta a.s. certifikaci podle ISO 9001. [22]

2. 2. Základní ekonomické údaje

Obrat: 1,3 mld Kč (37 mil. EUR)

Export: 95 % z objemu výroby

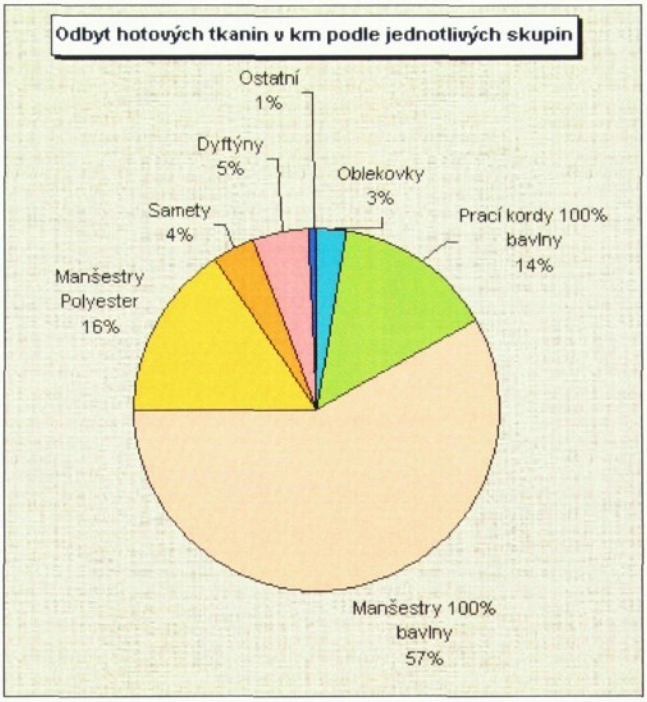
Hlavní trhy: státy EU

Výroba: 13 mil. bm

Počet pracovníků: 1300 [22]

2. 3. Výrobní sortiment

Velveta a.s. vyrábí rotorové, elastické, skané a klasické příze, dále manšestry, prací kordy, dyftýny, samety a hladké tkaniny. Rozsáhlé investice do nejmodernějšího strojního zařízení umožnily dynamický růst společnosti. Zvětšila se výrobní kapacita a možnosti výroby nejnáročnějších výrobků s vysokými parametry. Kvalita výrobků je potvrzována certifikáty významných českých i zahraničních zkušebních ústavů. Na obr. 2.1 je graficky znázorněn odbyt jednotlivých druhů tkanin. [22]



Obr. 2.1 Odbyt hotových tkanin

2. 4. Výrobní struktura firmy

Výrobní struktura firmy Velveta a.s. je třístupňová a je charakterizována vysokou vnitřní kooperací. Základní surovinou je bavlna. Ta je zpracovávána do přízí, které jsou z převážné většiny zatkávány do režných tkanin ve vlastních tkalcovnách. Zušlechtění režných tkanin je realizováno v centrální zušlechťovně (úpravně). [22]

Obr. 2.2 Výrobní struktura podniku Velveta a. s.

Výroba je prováděna v harmonizaci s normou ECO-TEX 100. Velveta a.s. Varnsdorf vlastní i podnikovou ekoznačku, která je harmonizována a má stejná

kriteria a procedury prokazování jako národní ekoznačka "Ekologicky šetrný výrobek" 10 – 99 a je rovněž harmonizována s evropskou ekoznačkou 1999/178/EC EC. [22]

Diplomová práce se týká úpravy tj. závodu 6, kde probíhá úprava tkanin, barvení a tisk. Barvení probíhá buď vytahovacím způsobem (jiggery), diskontinuálně (Pad-Batch) nebo kontinuálně (Pad-Steam). Barví se barvivy reaktivními, sirnými, disperzními, přímými, kyselými a pigmenty. Tato práce se zaměřuje na barvení způsobem Pad-Batch a reaktivní barviva.

3. Teoretická část

3. 1. BAVLNA

Bavlna je stále nejrozšířenějším textilním materiálem. Znalost její struktury a chemických vlastností je pro barvení stejně důležitá jako znalost struktury barviva.

3. 1. 1. Obecné vlastnosti vláken

Každé textilní vlákno se skládá z fotězových makromolekul určitým způsobem uspořádaných. Tzv. krystality mají toto uspořádání zvláště pravidelné a husté. Vedle těchto pravidelně uspořádaných center jsou ve vlákně amorfní oblasti, kde jsou molekulové řetězce neuspořádané. Amorfní a krystalické oblasti se nepravidelně střídají. Krystalické oblasti jsou orientovány ve směru vlákna a čím je jich více, tím je vlákno pevnější. Zatímco v přírodních vláknech se procento krystalických center prakticky nemění, v syntetických vláknech je možno jejich množství zvětšovat vhodnou orientací vlákna.

Poměr krystalických a amorfních oblastí je velmi důležitý při barvení. Kompaktní uspořádání mezi krystalických oblastí nedovoluje prakticky proniknout molekulám barviva, které může vnikat jen do mezimicelárních oblastí, kde není tak velká soudržnost jednotlivých řetězců. [1]

Přírodní vlákna rostlinného původu mají vysoce uspořádanou fibrilární strukturu. Např. poměr krystalické a amorfní části v bavlně je okolo dvou třetin. Jejich uspořádání je spirálovité, jak ukazuje obr. 3.1. Spirály jsou pevně uložené v okolní nekrystalické hmotě a molekuly do ní plynule přecházejí. [16]

Obr. 3.1 Uspořádání krystalické a amorfní části v bavlně

Přírodní celulóza je více krystalická snad proto, že pomalý vznik celulózových útvarů dává možnost, aby po prvotním zachycení dvou molekul několika vodíkovými můstky zbylo dostatek času, až se sousední hydroxylová skupina dostane volnou otáčivostí do polohy, kdy může vzniknout další vodíkový můstek. [8]

U regenerované celulózy je tato doba daleko kratší, a proto má také méně krystalického podílu. Je však možno, např. vnějším tahem (dloužením), napomáhat přibližování a narovnání molekul tak, že vznik sousedních vodíkových můstků je pravděpodobnější. [8]

3. 1. 2. Struktura bavlněného vlákna

Bavlněné vlákno, které vyrůstá na pokožce semene, je jednobuněčný útvar. Vlákno roste nejprve do délky (asi 25 dní) a vypadá jako úzká hadice s velmi tenkou stěnou zvanou kutikula (primární stěna). Uvnitř této „hadice" je protoplazma. Asi po dvaceti dnech se začne objevovat sekundární stěna. Ta se vytváří po vrstvách (lamelách). V této době již vlákno nerostе, ale rozšiřuje se na úkor protoplazmy, která vyprchá. Po vysušení protoplazmy zůstane uvnitř vlákna dutina zvaná lumen.

Při předčasném ukončení růstu sekundární stěny nebo u vláken nedozrálých jsou vlákna tenčí s většími lumenem a mají menší pevnost. Vlákna odumřelá v počátečním období tvoření sekundární stěny jsou zcela plochá, tenká až průhledná, s nezřetelným lumenem. Označují se jako mrtvá vlákna a jsou vážnou závadou bavlny.

Primární a sekundární stěna se v mnoha ohledech liší. Na povrchu primární stěny je uložena tenká voskovitá a pektinová vrstva. Vosk chrání celý vnitřní komplex a jeho přítomnost navíc způsobuje, že je bavlna lesklá a hladká na omak. Celulóza je v primární stěně přítomna jen v malém množství a pravděpodobně není krystalická. Její směr je o 90° otočen proti směru molekul celulózy v sekundární stěně.

Sekundární stěna obsahuje až 94 % celulózy. Pod elektronovým mikroskopem bylo zjištěno, že se skládá nejméně ze sedmi strukturních prvků: lamel, svazku fibril, neznámé mezivrstvy, základních fibril, dermatozomů (části fibril), krystalických mucel, molekul. [8]

Sekundární stěna se ukládá vrstevnatě na vnitřní straně primární stěny. Tyto vrstvy jsou vlastně lamelami z mřížkovitě uspořádaných tvarů celulózy a jejich vznik

se vykládá obdobně jako léta ve dřevě stromů. Přes den vlákno téměř neroste kvůli velkému teplu a v noci přibývá na tloušťce. Tímto střídáním se vytvoří uvedené koncentrické vrstvy jichž bývá 25 až 30 a jejichž tloušťka je kolem 0,4 μm. [8]

Vlákno bavlny se pod mikroskopem jeví jako mírně zkroucená stužka. Na jednom konci je zašpičatělá a na druhém jeví stopy po odtržení od pokožky semena. Počet zákrutů bývá někdy považován za známku zralosti vlákna.

Ve zcela zralém bavlněném vlákně je 8 – 12 zákrutů na 1 mm. Zákruty jsou početnější – v bavlně více kvalitní než v hrubější. Někdy se vyskytnou buňky s poměrně malým zakroucením; jsou to nezralé nebo částečně zralé buňky. V případech, že zákrut zcela chybí, buněčné stěny jsou příliš tenké a lumen je rozpadlý, vypadají vlákna víc jako ploché kousky nepatrně zakroucené stužky. Jsou to mrtvá vlákna, u kterých vývoj končí ještě předtím než stačí uzrát. [16] V průřezu má bavlněné vlákno ledvinovitý tvar se zřetelně vyvinutým lumenem. Lumen zabírá u živého rostoucího vlákna až 50 % plochy řezu, po vysušení vlákna však pouze 5 až 10 %. [8] Bavlněné vlákno je zobrazeno na obr. 3.2.

Obr. 3.2 a) bavlněné vlákno; b) řez vláknem, c) tvary vláken v průřezu

3. 1. 3. Chemické složení bavlny

Chemické složení bavlny je rozdílné podle druhu bavlny, stupně zralosti, půdních podmínek atd. Za průměrné se považuje složení uvedené v tab. 3.1. [8] Z údajů v tabulce je zřejmé, že je bavlna tvořena zejména celulózou, o níž bude podrobněji pojednáno v následující kapitole.

Celulóza	94%
Protein (N.6,25)	1,3%
Pektiny	1,2%
Popel	1,2%
Vosky	0,6%
Cukry	0,3%
Pigment	Stopy
Ostatní	1,4%

Tab. 3.1 Průměrné chemické složení bavlny

3. 1. 4. Chemické vlastnosti bavlny

3. 1. 4. 1. Působení vody a vodní páry

Ve studené ani horké vodě se bavlna podstatně chemicky nemění. Ve studené vodě bavlna bobtná. Je to způsobeno tím, že bavlna je hydrofilní, a proto nasává velké množství vody. To má za následek ještě větší vzdalování stavebních řetězců vlákna v mezimicelárních prostorech a tudíž zvětšování objemu na příčném řezu (až o 50%) a prodlužování (o 1 – 2%). Bobtnání je doprovázeno mizením původního zákrutu, který se znovu objeví při sušení. [13]

Díky bobtnavosti a velmi široce rozvětvené síti pórů a mezimicelárních prostorů má bavlna velmi dobrou schopnost přijímat všechny skupiny barviv vhodných pro její barvení.

K pozorovatelnému poškození bavlny částečnou hydrolýzou může dojít delším varem a za tlaku. Při delším paření bavlna hnědne a pařením za vyšších tlaků může měnit některé fyzikální vlastnosti.

Degradaci celulózy může občas způsobit mořská voda; její působení po dobu 3 až 5 týdnů způsobuje křehnutí vláken. Více než 17% takto poškozených vláken se stává rozpustnými ve vařícím 1%ním roztoku hydroxidu sodného. Křehnutí vláken může být také vyvoláno mikroorganismy za přítomnosti kyslíku. Bavlna je náchylná k napadení plísněmi nebo bakteriemi za předpokladu, že je přítomna dostatečná vlhkost a pH a teplota jsou příznivé pro jejich růst. [16]

3. 1. 4. 2. Účinky tepla a vzduchu

Bavlna v suchém stavu může být zahřívána do 150 °C aniž by se rozložila, ale jen krátce, protože jinak dochází ke hnědnutí. Velmi nepatrná barevná změna se může objevit i při nižších teplotách. Pozornost by měla být zaměřena na kontrolu teploty sušících strojů. Ta by neměla překročit 93 °C. Dlouhým působením vysoké teploty za přítomnosti kyslíku vzniká oxycelulóza a vlákna křehnou.

Vznik oxycelulózy doprovázený křehnutím vláken může mít příčinu i v dlouhodobém vystavení vláken na vzduchu, zvláště v přítomnosti slunečního záření. Křehkost způsobená světlem a vzduchem je zvyšována zbytky kovů, např. mědi.

3. 1. 4. 3. Působení kyselin

Bavlna je proti kyselinám málo odolná. 70 %ní kyselina sírová bavlnu rozpouští. Při působení koncentrované kyseliny sírové za tepla bavlna zuhelnatí. Toho se využívá při karbonizaci vlny.

3. 1. 4. 4. Působení alkálií

Slabé alkálie, jako např. uhličitan sodný, nemají na bavlnu bez přítomnosti kyslíku žádný vliv při nízkých ani vysokých teplotách. V přítomnosti kyslíku však vzniká oxycelulóza a vlákno křehne. Stejné je to i u zředěných roztoků silných alkálií. Bez přítomnosti kyslíku může být bavlna vařena v 2 %ním hydroxidu sodném bez nejmenšího poškození.

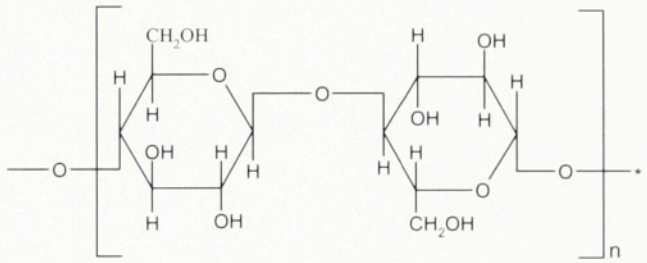
Silnější roztoky hydroxidů způsobují bobtnání bavlněných vláken. Bavlna však bobtná v louzích méně než čistá celulóza, protože kutikula zvětšování rozměrů vlákna do jisté míry brání. Působením louhů se také odstraní původní zákruty vlákna.

První, kdo navrhnul, že úprava 20%ním hydroxidem sodným může mít komerční využití byl Mercer, a proto se působení 15 – 25 %ního roztoku hydroxidu sodného v napnutém stavu nazývá mercerace. Při merceraci dochází k současnému rozvíjení zákrutů vlákna a jeho bobtnání. Mercerací se zvyšuje lesk, afinita k barvivům a pevnost v tahu vlákna, snižuje se však tažnost. Mercerovaná bavlna také snadněji podléhá chemikáliím.

3. 2. CELULÓZA

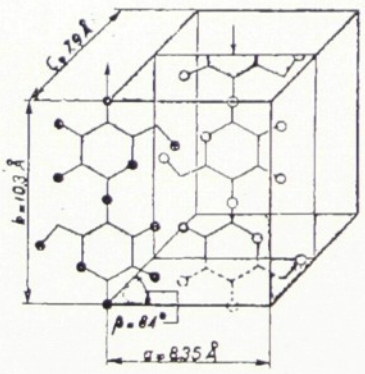
3. 2. 1. Struktura celulózy

Jak již bylo zmíněno, bavlna je tvořena hlavně celulózou, a proto jsou na ní vlastnosti bavlny značně závislé. Základní jednotkou celulózy je glukóza. Glukóza se obecně vyskytuje ve dvou formách, buď jako nerozvětvený řetězec (otevřená forma) nebo v cyklické formě. Cyklická forma se nazývá glukopyranóza a ta může být buď α nebo β (dva typy polysacharidu). Škrob je tvořen α-glukopyranózou a β-glukopyranóza je základem celulózy. Celulóza v bavlně je tvořena navázáním několika tisíc základních jednotek β-glukopyranózy. β-glukopyranózové jednotky jsou v celulóze spojeny 1,4 – glykosidickými vazbami.



Obr. 3.3 Vzorec makromolekuly celulózy

Celulóza jako vícemocný alkohol má snahu vytvářet asociované shluky molekul. Tato asociace molekul je podmíněna především možností vzniku vodíkových můstků. Přiblíží-li se k sobě hydroxylové skupiny do určité vzdálenosti, mohou vodíkové můstky vznikat. Tyto vazby mohou nastávat nejen mezi různými molekulami (intermolekulárně), ale i uvnitř jedné molekuly (intramolekulárně). Tím se molekuly dostávají do těsnějšího styku a vzájemně na sebe energeticky působí. [8]



Obr. 3.4 Uspořádání molekul v elementární buňce celulózy

Velmi pevná vazba dvou molekul se může vytvořit, jestliže mají obě molekuly lineární řetězce, paralelně probíhající v určité vzdálenosti. Takto urovnané molekuly dávají vznik krystalickým útvarům. Náhodně uspořádané molekuly celulózy se mohou vodíkovými můstky vázat jen ojediněle a vzhledem k volné otáčivosti některých vazeb jsou různě zprohýbány. Takové molekuly se chovají jako amorfní za předpokladu, že jsou náhodně orientovány všemi směry se stejnou pravděpodobností. Je však možný ještě další případ, který je jakýmsi mezistupněm mezi oběma krajními případy, kdy molekuly nejsou náhodně orientovány, ale některý směr (popř. i několik směrů) je preferován.

Tyto tři základní možnosti uspořádání molekul se označují jako krystalické, orientované a amorfní a jak bylo řečeno v předcházející kapitole o bavlně, značně ovlivňují barvitelnost celulózových vláken.

3. 2. 2. Reakce celulózy

Celulóza reaguje jako vícemocný alkohol. Hydroxylové skupiny jsou hydrofilní, a proto i celulóza je poměrně vysoce hydrofilní. Reaktivnost těchto hydroxylových skupin je využívána při barvení reaktivními barvivy, ale i např. při nemačkavých úpravách. Reakcí celulózy se využívá také při přípravě laků, fólií, výbušnin i různých tužicích prostředků.

Protože je celulóza bez degradace rozpustná jen v několika málo rozpouštědlech (např. v amoniakálním roztoku hydroxidu měďnatého bez přítomnosti kyslíku), probíhají reakce s celulózou téměř vždy jako heterogenní. Reakce také neprobíhají všude stejně, a tak se stává, že v jedné a téže molekule mohou být glukopyranózové jednotky reakcí nedotčené nebo v různém stupni reakce.

U některých reakcí není ještě jasné, zda jde o skutečnou chemickou reakci, probíhající ve stechiometrických poměrech, nebo o reakci spojenou se sorpcí, bobtnáním apod. K takovým reakcím patří např. reakce celulózy s alkáliemi. Celulóza je v alkalických louzích nerozpustná, pouze bobtná. [8]

3. 2. 2. 1. Působení alkálií

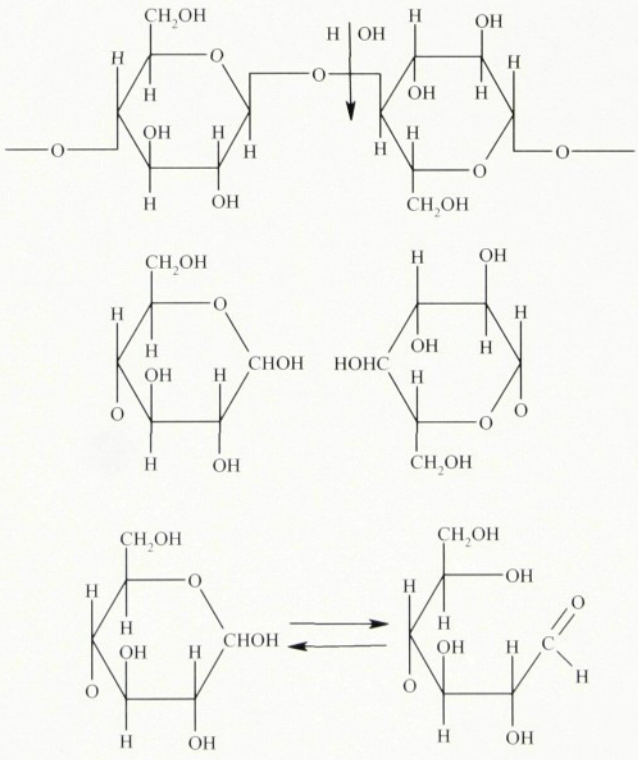
Alkalické roztoky (především roztoky alkalických louhů) značně zvyšují bobtnání celulózy. Bobtnání je daleko větší než ve vodě a také změny struktury jsou pronikavější. Ani koncentrované louhy při vyšších teplotách celulózu znatelně

nepoškozují, pokud působí bez přítomnosti kyslíku. Už bylo uvedeno, že v technické praxi má působení louhů (NaOH) velký význam – mercerace bavlny.

S bobtnáním celulózových vláken ve vodě a zvláště v hydroxidech je nutné počítat při barvení. Např. chybnou mercerací může být bobtnání nestejnoměrné, a tím je potom způsobeno i nestejnoměrné vybarvení. Bobtnání zhoršuje i průchod barvicí lázně, a to hlavně v místech, kde je materiál hustě stěsnán (příze na cívkách a válech, hustě dostavené tkaniny).

3. 2. 2. 2. Působení kyselin a hydrocelulóza

Kyseliny, především silné minerální kyseliny, celulózu hydrolyzují. V koncentrované kyselině sírové se celulóza úplně rozpouští. Organické kyseliny, i ty nejsilnější, jsou daleko méně účinné. Rychlost hydrolýzy závisí na teplotě, koncentraci kyseliny a struktuře celulózového vlákna. Při hydrolýze vzniká rozštěpením řetězců a redukcí koncových skupin na aldehydické hydrocelulóza.



Obr. 3.5 Vznik hydrocelulózy

Hydrocelulóza je vláknitá až práškovitá látka. Je to v podstatě celulóza s nižším polymeračním stupněm. Ten se projevuje zmenšením pevnosti v tahu a také menší viskozitou roztoku. Mění se i další vlastnosti. Hydrocelulóza se s rostoucím počtem aldehydických skupin snadněji rozpouští v alkáliích a pak i ve vodě. Hydrolýzou se mění i barvitelnost (nestejnoměrné poškození bavlny má za následek neegální vybarvení).

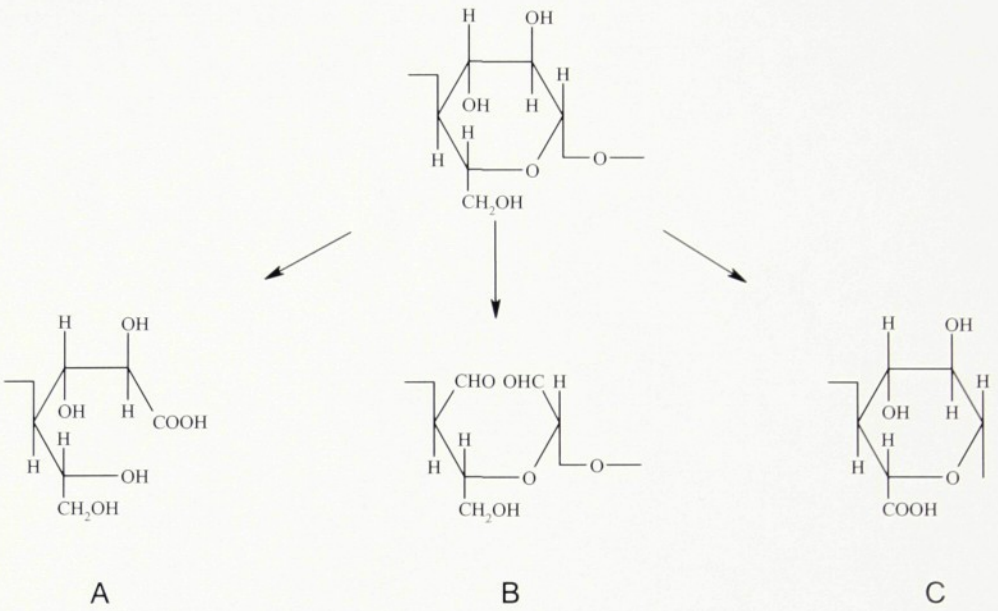
Nepříjemným jevem je, že k poškození bavlny může dojít i během uskladnění zboží, které nebylo po zpracování v kyselině dostatečně zneutralizováno. Tak se může zboží nabízené v dobré víře jako kvalitní po delší době uskladnění ukázat jako vadné. Trotman ve své knize [16] udává, že zanechání i jedné stotisíciny kyseliny sírové před sušením může způsobit postupné zhoršování kvality během uskladnění.

Poškození bavlny kyselinou za vzniku hydrocelulózy se dá zjistit některými analytickými metodami, které využívají toho, že hydrocelulóza dává některé reakce, které celulóza nemá. Jako důkaz poškození se např. používá stanovení tzv. měďného čísla. Měďné číslo udává, kolik gramů mědi se vyredukuje z Fehlingova roztoku 100 gramy zkoušeného absolutně suchého materiálu.

Agresivního účinku kyselin na celulózu se ale dá i technologicky využít, např. při karbonizaci celulózových nečistot, které jsou obsaženy v surové ovčí vlně.

3. 2. 2. 3. Působení oxidačních činidel a oxycelulóza

Působení oxidačních činidel na celulózu je daleko složitější než hydrolýza. Vlivem oxidace celulózy dochází ke štěpení řetězce, což vede ke snížení pevnosti bavlny. Hlavním produktem oxidace je oxycelulóza. Nejprve dochází k oxidaci primárních hydroxylových skupin a se stoupající oxidační mohutností se potom oxidují i méně reaktivní sekundární hydroxylové skupiny. Z hydroxylových skupin vznikají podle podmínek aldehydické nebo karboxylové skupiny. Podle toho, zda při oxidaci převažuje vznik redukujících aldehydických skupin (obr. 3.6 B) nebo kyselých karboxylových skupin (obr. 3.6 A a C), rozdělují se oxycelulózy na redukční a kyselé. V praxi většinou vznikají oba typy vedle sebe, a proto mluvíme o smíšeném typu oxycelulózy.



Obr. 3.6 Oxycelulóza: A,C – kyselý typ; B – redukční typ

Kyselý typ oxycelulózy, který obsahuje převážně karboxylové skupiny, vzniká při oxidaci v alkalickém prostředí. Např. při špatném vyprání zásady po alkalickém praní dojde při sušení zboží k jejímu zkoncentrování a k odbourání celulózy. K oxidaci celulózy za tvorby karboxylových skupin dochází rovněž při alkalické vyvářce bavlny, přichází-li zboží do styku se vzdušným kyslíkem. Rovněž při chlornanovém bělení dochází ke vzniku oxycelulóz kyselého typu, pokud se pracuje v alkalickém prostředí a v případě, že je bělicí proces příliš intenzivní. V kyselém prostředí se naopak tvoří oxycelulóza typu redukujícího. [13]

Podstata redukčního působení oxycelulózy redukujícího typu je v tom, že aldehydické skupiny, které převažují, se snadno oxidují na skupiny karboxylové podle schématu:

$$RCHO \rightarrow RCOOH$$

Se zvětšujícím se počtem karboxylových skupin v celulóze roste její afinita ke kationtovým barvivům. Na tomto principu jsou založené důkazy poškození celulózy za vzniku oxycelulózy (např. barvení methylenovou modří).

3. 2. 2. 4. Působení světla

Delším působením slunečního záření dochází k fotodegradaci celulózy především UV složkou slunečního světla (záření vlnové délky pod 350 nm), což vede ke žloutnutí a snížení mechanických vlastností bavlněných vláken. Vzniká fotocelulóza, což je složitá směs do různého stupně odbourané celulózy s obsahem oxycelulózy redukujícího typu. Degradaci celulózy podporuje přítomnost některých kovů (Fe, Cr) a některá kypová barviva (především žlutě). [13]

3. 3. REAKTIVNÍ BARVIVA

Tato barviva jsou významnou skupinou barviv pro celulózová vlákna. Jejich vývoj začal ke konci roku 1940, kdy vědci obrátili svou pozornost na barviva obsahující kyanurchloridové zbytky nebo jinak řečeno na triazinová barviva. [16] Mezi reaktivním barvivem a vláknem vzniká pevná kovalentní vazba, jejíž pevnost se pohybuje okolo 400 – 600 $kJ.mol^{-1}$. U celulózových vláken reaguje s reaktivním atomem barviva hydroxylová skupina, u keratinových vláken je to aminoskupina a u syntetických polyamidů amidoskupina. Podle charakteru reaktivního systému barviva probíhá tato reakce buď jako nukleofilní substituce nebo adice.

Reakcí vzniká sloučenina barviva a vlákna, tedy jakési makromolekulární barvivo, které má výborné stálosti. Reaktivní barviva se dále vyznačují vysokou brilancí odstínu, poskytují velké množství barevných kombinací a umožňují použití nejrůznějších barvicích postupů.

3. 3. 1. Chemické složení reaktivních barviv

Z koloristického hlediska rozeznáváme ve struktuře reaktivního barviva čtyři hlavní části:

- chromogen (sloučeninu obsahující barvonosnou skupinu zvanou chromofor) s auxochromy, tj. vlastní barevnou část molekuly („nereaktivní" barvivo),
- můstek spojující toto barvivo s reaktivním systémem,
- nosič reaktivního atomu nebo skupiny,
- reaktivní atom (atomy) nebo skupinu.

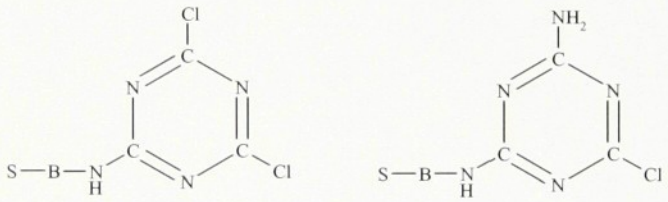
Chromogen je nositelem barevnosti reaktivního barviva. Jedná se většinou o jednoduchá mono- či diazobarviva. Konstituce chromogenu příznivě ovlivňuje

brilanci odstínu a stálosti (na světle). Velikost a tvar chromogenu má vliv na rychlost difúze barviva do vlákna a tedy i na afinitu a vypratelnost nefixovaného barviva. [13] Na chromogenu je většinou umístěna i solubilizační skupina, která zajišťuje rozpustnost barviva ve vodě. Nejužívanější je skupina $-SO_3Na$.

Můstek spojuje chromogen s nosičem reaktivního atomu. Je to většinou skupina imino, sulfoimino, methylazid apod. Můstek ovlivňuje především stálost vazby s celulózou, substantivitu a částečně i rychlost hydrolýzy barviva.

Reaktivní systémy zajišťují kovalentní vazbu mezi barvivem a vláknem. Na charakteru této vazby závisí reaktivita a pevnost vazby a tím také konečná stálost vybarvení.

Jako reaktivní systémy pro nukleofilní substituční reakci jsou zvláště důležité dusíkaté heterocykly, které mají aromatický charakter a obsahují halogen (nejčastějším reaktivním atomem je chlór). Nejreaktivnějším systémem tohoto typu je dichlortriazinová skupina, na níž jsou založena naše Ostazinová S barviva, a monochlortriazinová skupina, kterou mají např. barviva Ostazin H.



A B

Obr. 3.7 Schematické znázornění barviva: A – s dichlortriazinovou skupinou; B – s monochlortriazinovou skupinou

Reaktivním systémem pro nukleofilní adici je např. vinylsulfonová skupina, na které jsou založena např. barviva Ostazin V. Schematické znázornění barviva s vinylsulfonem:

$S–B–SO_2–CH_2–CH_2–O–SO_3Na$

Byla už vyvinuta i barviva bifunkční, která obsahují dva reaktivní systémy buď stejné (homofunkční barviva) nebo odlišné (heterofunkční barviva).

Jak bylo naznačeno, reaktivní systémy v barvivu jsou různé a podle nich je možno reaktivní barviva rozdělit do několika skupin.

3. 3. 2. Rozdělení reaktivních barviv

3. 3. 2. 1. Reaktivní barviva založená na kyanurchloridu nebo trichlor- či tetrachlorpyrimidinu

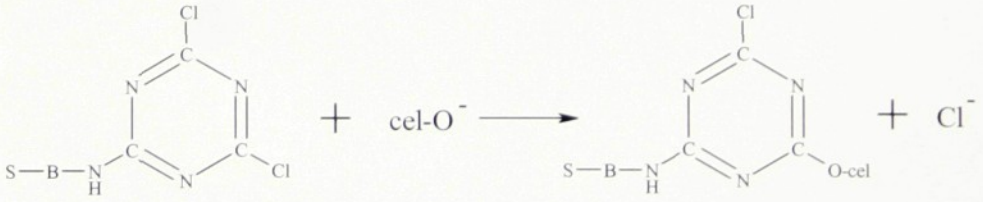
V obchodní nomenklatuře jsou to barviva typu Procion, Cibacron, Reakton, Drimaren. Jejich složení je jednoduché. Barvivo se skládá z barevné části, tvořené jednoduchým monoazobarvivem, antrachinonovým nebo ftalocyaninovým barvivem, které je nakondenzováno na kyanurchlorid. [1]

Další dva atomy chlóru v kyanurchloridu zůstávají buď volné, anebo je ještě jeden z nich nahrazen amino-, alkoxy-, alkylamino- nebo arylaminoskupinou. Barviva se dvěma volnými atomy se aplikují za chladu a nazývají se „studená". Barviva s jedním volným atomem chloru se aplikují z horké lázně a nazývají se „horká" (rozdělení reaktivních barviv na horká a studená s rozdílným způsobem aplikace se dnes udržuje jen ve vzorkovnicích firmy I.C.I.). [1]

3. 3. 2. 1. 1. Dichlortriazinová barviva

První série reaktivních barviv byla barviva zvaná Procion od I. C. I. a ta byla všechna dichlortriazinovými deriváty. Barviva Procion jsou díky sulfonovým skupinám v jejich molekulách snadno rozpustná ve vodě. V neutrálním roztoku mají substantivitu k celulóze podobnou substantivitě přímých barviv s nízkou afinitou, mokré stálosti velmi nízké a vytahují lépe za přítomnosti elektrolytu. V neutrálním roztoku se objevuje fyzikální adsorpce a možná nějaké vodíkové můstky, ale nevznikají zde žádné kovalentní vazby, dokud není přidána alkálie. [7]

Reakce dichlortriazinových barviv s celulózou probíhá podle schématu:



3. 3. 2. 1. 2. Monochlortriazinová barviva

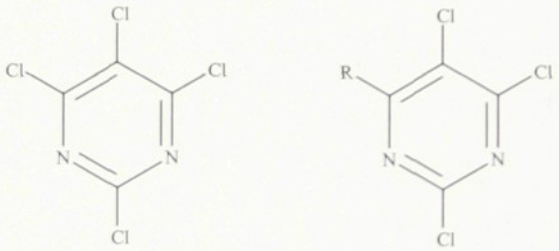
Triazinová barviva obsahující jeden atom chloru jsou teoreticky schopné tvořit kovalentní vazby s celulózou. Mnoho monochlortriazinových barviv má nízkou substantivitu, která je dělá trochu drahými. Výhodnější je proto barvení

světlých odstínů, kde jsou nutné delší lázně. Často je potřebné přidat značn množství soli. [16]

Díky jednomu chloru na triazinu jsou tato barviva méně reaktivní ne dichlortriazinová, jinak ale reakce probíhá stejně jako u dichlortriazinových barviv.

3. 3. 2. 1. 3. Barviva na bázi tetrachlorpyrimidinu

Reacton a Drimaren barviva jsou produkty substituce tetrachloropyrimidinu (obr. 3.8 A), a tudíž v molekule mají trichloropyrimidinovou skupinu (obr. 3.8 B). U těchto barviv je jen malé riziko, že by se reaktivní skupiny hydrolyzovaly dřív ne zreagují s celulózou. Trichlorpyrimidinová barviva nevytahují snadno, a proto jsou preferovány klocovací metody. [16]



A B

Obr. 3.8 A – tetrachlorpyrimidin; B - trichlorpyrimidin

3. 3. 2. 2. Reaktivní barviva na bázi sulfoesteru (vinylsulfonová barviva)

V obchodní literatuře jsou to barviva typu Remalanecht a Remazol chemickou strukturou sulfonyly sulfoesteru kyseliny 2-hydroxypropionové a barviva typu Primazin, konstitučně amidy sulfoesteru kyseliny 2-hydroxypropionové. [1]

3. 3. 2. 2. 1. Remazol barviva

Patenty odhalující přípravu reaktivních barviv typu Remazol uveřejnila v roce 1949 firma Hoechst AG. Výchozí sloučeniny mají obecné vzorce [16]:

$B–SO_2–CH_2–CH_2–O-SO_3H$ a $B–SO_2–CH_2–CH_2Cl$

Z těchto sloučenin v prostředí slabé alkálie vznikají v barvicí lázni sulfonové deriváty. Zvýšení pH a teploty podporuje uvolnění vinylsulfonové skupiny, která reaguje s celulózovými vlákny [16]:

$B\text{-}SO_2–CH{=}CH_2 + HO\text{-cel} \rightarrow B\text{-}SO_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2–O\text{-cel}$

Tato barviva jsou méně reaktivní než dichlortriazinová barviva, ale aplikují se obdobně. Remazol D barviva jsou částečně vhodná pro tisk.

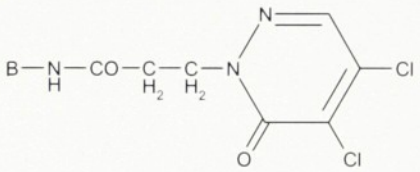
3. 3. 2. 2. 2. Primazin barviva

Barviva typu Primazin obsahují jako reaktivní komponentu akrylamidový zbytek B-NH–CO-CH_2=CH_2. V přítomnosti alkálie je reakce mezi hydroxylovou skupinou celulózy a koncovou CH_2 skupinou podobná té, která byla popsaná pro Remazol barviva [16]:

B-NH-CO-CH=CH_2 + OH-cel → B-NH-CO-CH_2-CH_2-O-cel

Reaktivní barviva typu Primazin nejsou koloristicky příliš zajímavá. Stupeň fixace je poměrně nízký a hydrolýzou vznikají vedlejší barviva, která jdou těžko vyprat. Mají praktické uplatnění spíš pro proteinová vlákna.

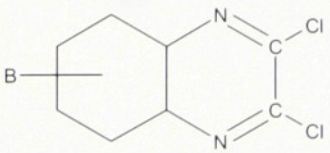
Primazin P barviva obsahují strukturální jednotku:



Chlor v para pozici je labilní a fixace je realizována pařením. Používají se jen pro tisk. [16]

3. 3. 2. 3. Reaktivní barviva na bázi chinoxalinu

Levafix E barviva obsahují dichlorochinoxalinovou skupinu, ve které jsou atomy chloru reaktivní [16]:



S vláknem reaguje tento typ reaktivního barviva jedním ze dvou atomů chlóru jenom v přítomnosti alkálie.

Po koloristické stránce jsou chinoxalinová reaktivní barviva vysoce substantivní k celulóze, ve srovnání s kyanurchloridovými barvivy reagují

s celulózou rychleji (ve větším výtěžku); nezreagované zbytky barviva se lehčej vypírají. [1]

V původních Levafix barvivech byla reaktivní skupina B-SO_2-NH-CH_2-CH_2-O-SO_2H, ze které se při podmínkách barvení vytvářely deriváty B-SO_2-NH-$CH{=}CH_2$. Reakce s celulózou byla podobná té, která byla popsaná pro vinylsulfonová barviva. [16]

6/ ETHYLEN

3. 3. 2. 4. Reaktivní barviva na bázi epoxidových a etyléniminových sloučenin

Reaktivní barviva tohoto typu obsahují chlorhydrinové eventuálně β-chloretylaminové skupiny, které během barvení (účinkem alkálií) přecházejí na epoxidová a etyléniminová seskupení, jež se chemicky vážou s reaktivním skupinami celulózy nebo s reaktivními skupinami živočišných a polyamidových vláken. Chlorhydrinová skupina je obvykle vázána s barvivem prostřednictvím kyslíku nebo dusíku. β-chlóretylaminová skupina je obvykle vázána prostřednictvím sulfonové skupiny. [1]

Barviva této skupiny mají malou substantivitu a jsou proto vhodná jen tam kde se vysoká substantivita nepožaduje: tisk, barvení textilií z přírodní nebo regenerované celulózy (koloruje se z koncentrovaných roztoků nebo tiskařských pas obsahujících alkálie a textilní pomocné prostředky). Vzhledem k malé substantivitě barviva neulpívají při vypírání zbytky barviva na tkanině. [1]

3. 3. 3. Barvení reaktivními barvivy

3. 3. 3. 1. Chemismus reaktivních barviv

Proces barvení se skládá z těchto třech procesů:

- Migrace barviva z roztoku na rozhraní, doprovázená adsorpcí na povrch vlákna.
- Difúze barviva z povrchu směrem do centra vlákna.
- Upevnění molekuly barviva kovalentní nebo vodíkovou vazbou nebo jinými silami fyzikálního charakteru. [16]

Barví se z vodné lázně, a proto je důležité, že reaktivní barviva jsou ve vodě rozpustná. Jejich rozpustnost se zvyšuje přísadou hydrotropních činidel (především

močoviny), které ale snižují afinitu. Afinitu naopak zvyšují elektrolyty, které obecně snižují rozpustnost barviv. Jinak je afinita závislá hlavně na druhu barviva.

Difúze barviva je závislá mimo jiné na velikosti molekuly barviva - nejrychlejší je u barviv žlutých a oranžových (většinou monoazobarviva a diazobarviva) a klesá přes červenou až po barviva modrá a černá (nejpomaleji difundují barviva modrá na bázi ftalocyaninu). Tím se pochopitelně řídí i doba odležení vybarveného materiálu při systémech Pad-Roll a Pad-Batch i podmínky termofixace.

Chemická reakce mezi celulózovým vláknem a barvivem, kdy vzniká kovalentní vazba, probíhá v alkalickém prostředí. Současně však dochází k hydrolýze barviva. Hydrolyzované barvivo je rozpustné ve vodě, nemá ale již možnost se chemicky vázat s celulózou. Tento volný podíl barviva musí mít nízkou substantivitu k vláknu, aby se lehce vypral, neboť podstatně zhoršuje mokré stálosti vybarvení.

Existují i reaktivní barviva, u nichž je reakce s celulózovými vlákny katalyzována kyselinami. Reaktivní skupinou je v tomto případě methylolová skupina jako u reaktivních pryskyřic. Tato barviva nemají prakticky afinitu k celulózovým vláknům. Katalyzátory se používají obdobně jako u nemačkavých úprav, a to především NH_4Cl. [6]

3. 3. 3. 2. Stupeň využití reaktivních barviv

Stupeň využití je ovlivněn zejména chemickou strukturou barviva. V substantivní fázi je výsledek vytažení od 25 do 90 % (u většiny studených reaktivních barviv je řádově 40 až 60 %). [16] Během této fáze musí dojít k co nejvyššímu vytažení barviva na vlákno, aby hydrolýza barviva byla co nejnižší. Reakce se substrátem musí být rychlejší než hydrolýza barviva, protože hydrolyzované barvivo už nemá schopnost vázat se na substrát kovalentní vazbou a při praní je lehce sepráno.

V průběhu barvení probíhají následující reakce:

1. Reakce barviva se substrátem:

$$B\text{-}Cl + cel\text{-}O^- \rightarrow B\text{-}O\text{-}cel + Cl^-$$

Pro rychlost V_S platí vztah [3]:

$$V_S = K_B \cdot [B-Cl]_S \cdot [cel-O^-] \qquad (3.I)$$

kde V_S rychlost reakce barviva se substrátem

K_B rychlostní konstanta barviva

$[B\text{-}Cl]_S$ koncentrace barviva na substrátu

$[cel\text{-}O^-]$ koncentrace disociovaných skupin celulózy

2. Hydrolýza barviva:

$B\text{-}Cl + OH^- \rightarrow B\text{-}OH + Cl^-$

Pro rychlost V_{H_2O} můžeme napsat:

$$V_{H_2O} = K_{H_2O} \cdot [B-Cl]_L \cdot [OH^-]_L \qquad (3.II)$$

kde K_{H_2O} rychlostní konstanta hydrolýzy

$[B\text{-}Cl]_L$ koncentrace barviva v lázni

$[OH^-]_L$ koncentrace hydroxylových iontů v lázni

Pro relativní poměr rychlostí můžeme psát:

$$\frac{V_S}{V_{H_2O}} = \frac{K_S}{K_{H_2O}} \cdot \frac{[B-Cl]_S}{[B-Cl]_L} \cdot \frac{[cel-O^-]}{[OH^-]_L} \qquad (3.III)$$

Poměr disociovaných OH skupin celulózy k disociovaným OH skupinám ve vodném roztoku je závislý na pH lázně. Tento poměr je v rozsahu pH 7 – 10 roven 30, s vyšším pH se mírně snižuje.

Rozdělení koncentrace barviva mezi substrát a lázeň je dáno vytažením barviva v substantivní fázi barvení. Čím vyšší je využití barviva v substantivní fázi barvení, tím vyšší je jeho rychlost reakce s celulózou a ztráty barviva jeho hydrolýzou jsou minimální.

3. 4. BARVENÍ POSTUPEM PAD-BATCH

Reaktivními barvivy lze barvit diskontinuálně, polokontinuálně i kontinuálně. Teplota barvení se řídí afinitou a reaktivitou barviv. Pro barvení reaktivními barvivy jsou charakteristické tři základní operace:

- natahování nebo klocování barviva na vlákno,
- fixace barviva, tj. reakce barviva s vláknem, katalyzovaná (až na výjimky) alkalickým prostředím,
- praní. [6]

Před vlastním barvením je důležitá ještě předúprava zboží, která vylepší vlastnosti materiálu ovlivňující barvení.

3. 4. 1. Předúprava bavlněných tkanin

Barvitelnost bavlny, jak už bylo řečeno, je ovlivňována původem, zralostí a klimatickými podmínkami při jejím růstu i sklizni. Dá se však také ovlivnit předúpravou zboží.

Účelem předúpravy je odstranit z vlákna přirozené nečistoty, příměsi a látky, které se dostaly na vlákno z předchozího zpracování. Za přirozené nečistoty a příměsi považujeme pektiny, tuky, vosky, barevné pigmenty, bílkoviny, hemicelulózy, zbytky slupek, úlomky listů i stonků. Mezi látky získané z předchozího zpracování patří avivážní prostředky, šlichty apod.

Bavlna se předupravuje převážně ve formě tkanin. Technologie předúpravy se mohou mezi sebou značně lišit; klasická předúprava se skládá z těchto postupů:

- opalování – odstranění vyčnívajících chloupků z povrchu tkaniny,
- odšlichtování – odstranění šlichty z vlákna,
- mercerace – zvýšení lesku, pevnosti a barvitelnosti vlákna působením koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného na vypnutou tkaninu (snižuje se ovšem stálost v oděru),
- alkalická vyvářka – odstranění tuků a vosků z vlákna tlakovou nebo beztlakovou vyvářkou,
- bělení – odstranění přirozeného barviva z vlákna a odbarvení dalších příměsí. Provádí se chlornanem sodným, peroxidem vodíku nebo jejich kombinací. [6]

Návaznost jednotlivých operací je možno podle provozních podmínek měnit.

3. 4. 2. Barvení Pad-Batch

Při barvení postupem Pad-Batch se využívá značné reaktivity reaktivních barviv. Postup spočívá v naklocování tkaniny roztokem barviva, alkálie a dalších přísad. Po naklocování se zboží navine na vál, obalí se polyethylenovou fólií a za pomalého otáčení se nechá odležet při teplotě prostředí (20 až 25°C) po dobu přibližně 20 hodin. Polyethylenová fólie zabrání osychání materiálu a otáčení tokové migraci barviva.

Obr. 3.9 Postup barvení Pad-Batch

3. 4. 2. 1. Přísady v barvicí lázni

Při aplikaci reaktivních barviv způsobem Pad-Batch se obecně používají tyto přísady:

- alkálie
- elektrolyt
- močovina
- smáčecí přípravek

Přítomnost alkálie je nutná k tomu, aby proběhla chemická reakce mezi celulózovým vláknem a barvivem. S rostoucím pH se zvyšuje polarizace celulózy. Močovina zvyšuje rozpustnost barviva. Elektrolyt snižuje elektrostatické odpuzování, které je způsobeno tím, že barvivo i celulóza se ve vodném prostředí nabíjejí záporně. Protože substantivita reaktivních barviv je nízká, jsou nutné vysoké dávky neutrálního elektrolytu.

Smáčecí přípravky napomáhají účinně průniku barviva do vlákna a lze je použít jak pro barvení vytahovacím postupem, tak i do zahuštěných lázní pro kontinuální postupy. Vybírají se takové typy smáčecích tenzidů, které nezadržují barviva v lázni. Vhodné jsou např. Etoxon EPA a Spolion 8.

3. 4. 3. Klocování

Nanášení barvicí lázně zajišťuje fulár, který je proto nejdůležitějším zařízením pro polokontinuální barvicí postupy. Na jeho vlastnostech je z velké části závislá kvalita dosaženého vybarvení.

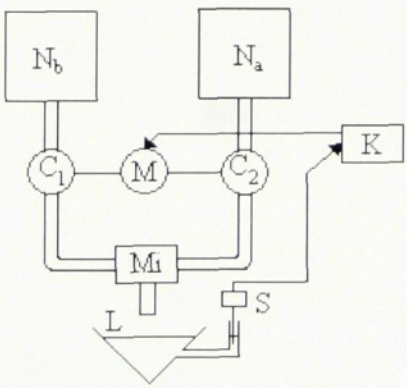
Použitím fuláru jsou splněny dvě funkce, a to impregnační, kdy textilie prochází barvicí lázní, a ždímací, kdy válce fuláru odstraňují přebytek lázně a zajišťují, aby v každé plošné jednotce textilie bylo stejné množství naklocované lázně (rovnoměrný stupeň odmačku).

Odmačk je hmotnost lázně nanesené na materiál vyjádřená v % z hmotnosti suchého materiálu. Odmačk se reguluje přítlakem válců fuláru. Čím větší je přítlak těchto válců, tím menší je odmačk. U vláken z přírodní celulózy se pracuje s odmačkem 80 – 90 %. [13]

Množství lázně zadržené textilií po průchodu fulárem dále závisí na:

- viskozitě a mezipovrchovém napětí v mezifázi lázeň – vlákno (tyto vlastnosti jsou dány složením lázně, přítomností tenzorů apod.);
- době působení (styku) lázně s textilií (dráha průchodu zboží lázní musí být co nejdelší);
- konstrukci fuláru s jedním nebo dvěma korýtky (materiál se ponořuje do lázně dvakrát), na tvrdosti obložení ždímacích válců, jejich průměru, přítlaku atd.;
- předchozím vysátí vzduchu z textilie zařazením vakuace před jejím vstupem do klocovací lázně. [13]

Objem lázně v korýtku se pohybuje zpravidla mezi 10 – 25 litry. [13] Většinou se roztok barviva míchá s roztokem alkálie těsně před klocováním zboží, aby se nehydrolyzovalo velké množství barviva. K tomuto účelu slouží mixer (na obr. 3.10), který míchá roztok barviva s roztokem alkálie (většinou v poměru 4:1) a smíšený roztok vpouští do korýtka fuláru. Lázeň v korýtku je vyhřívána, míchána a automaticky doplňována.



N_b – nádrž s roztokem barviva
N_a – nádrž s roztokem alkálie
C_1 a C_2 – čerpadla
M – motor
Mi – mixer
L – barvicí lázeň
S – snímač výšky hladiny
K – kontrolní panel

Obr. 3.10 Mixer míchající roztok barviva s roztokem alkálie

Klocování může být neafinní nebo afinní. Neafinní klocování (pigmentové barvení, barvení kypokyselinou) je takové, kdy nemá barvivo k vláknům afinitu, a

proto všechny složky klocovací lázně přecházejí na tkaninu ve stejném poměru, v jakém jsou přítomny v této lázni. U afinního klocování (případ reaktivních barviv) se složení lázně během klocování mění vlivem afinity barviva k vláknu. Složení lázně musí být regulováno, aby nedocházelo k rozdílnému vybarvení na začátku a na konci barvení.

3. 4. 3. 1. Afinní klocování

Jak bylo řečeno, mění se v tomto případě koncentrace barviva v lázni. Od počátku zavedení tkaniny klesá koncentrace klocovací lázně, čímž slábne odstín. To neprobíhá do nekonečna; po obarvení určité metráže se ustaví rovnovážný stav a hloubka odstínu už se nemění. Důležité je, aby rozdíl v hloubce vybarvení nebyl téměř žádný, to znamená stanovit čas, za který se musí lázeň v korýtku doplnit. Jedním z řešení je Marshallova rovnice [15]:

$$\frac{K_t}{K_0} = \frac{1}{x}\left[1 + (x-1)\cdot e^{-qt}\right] \qquad (3.IV)$$

kde K_t koncentrace barviva na fuláru v čase t

K_0 počáteční koncentrace barviva v korýtku a současně koncentrace doplňovací (přitékající) lázně

x afinitní faktor

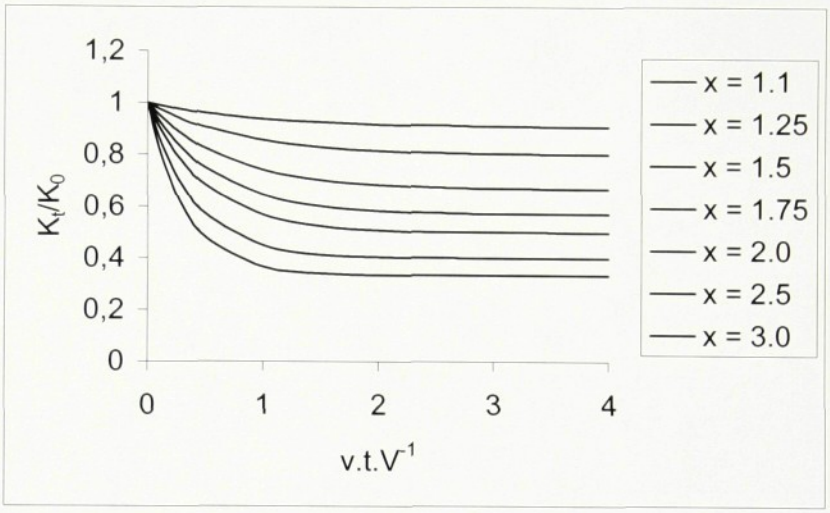
a

$$q = \frac{x \cdot v}{V} \qquad (3.V)$$

kde V obsah korýtka fuláru v litrech

v rychlost přítoku lázně o koncentraci K_0 v $l.min^{-1}$ (přítok se rovná úbytku lázně za minutu)

Ze závislosti $\frac{K_t}{K_0}$ na $v.t.V^{-1}$ (graf na obr. 3.11) je vidět, jak rychle spěje daná soustava k rovnováze. Poměr $\frac{K_t}{K_0}$ je pak také mírou změny odstínu vybarveného zboží.



Obr. 3.11 Graf závislosti K_t/K_0 na v.t.V^{-1}

Z grafu je vidět, že čím větší je afinitní faktor, tím hlubší je změna odstínu (rozdíl na počátku a konci barvení). Afinitní faktor je poměr koncentrace lázně v rovnovážném stavu a počáteční koncentrace.

$$\frac{K_t}{K_0} = \frac{K_\infty}{K_0} = \frac{1}{x} \tag{3.VI}$$

Pro výpočet času potřebného k dosažení rovnovážného stavu při klocování se koncentrace K_t vztáhne k rovnovážné koncentraci K_∞, to znamená, že se rovnice (3.IV) podělí rovnicí (3.VI):

$$\frac{K_t}{K_\infty} = 1 + (x-1)\cdot e^{-qt} \tag{3.VII}$$

Výraz

$$100\left(\frac{K_t}{K_\infty} - 1\right) = 100(x-1)\cdot e^{-qt} \tag{3.VIII}$$

představuje procentovou diferenci v koncentracích v čase t a v rovnováze. Teoreticky by byla nulová až pro $t \rightarrow \infty$. V praxi se většinou předpokládá, že rovnováhy je dosaženo, je-li diference již 5 % [15]:

$$5 = 100(x-1)\cdot e^{-qt}, \text{ tedy } 0{,}05 = (x-1)\cdot e^{-qt} \tag{3.IX}$$

Po dalších úpravách a dosazeních [15] se dojde ke vztahu pro čas potřebný k dosažení rovnováhy:

$$t = \frac{f \cdot V}{r_k \cdot O \cdot G_b} = \frac{f \cdot V}{v} \quad [\text{min}] \tag{3.X}$$

kde f konstanta

r_k rychlost, jakou tkanina prochází fulárem [m.min-1]

O odmačk [%]

G_b váha běžného metru tkaniny [g]

Jak z rovnice vyplývá, je čas potřebný k ustálení odstínu kromě afinitního faktoru závislý ještě na:

- objemu korýtka. Čím je objem lázně větší, tím delší je doba potřebná k vytvoření rovnováhy. Proto mají pro co nejrychlejší dosažení konečného odstínu význam fuláry s malým korýtkem. Malé korýtko má však v některých případech tu nevýhodu, že je krátká doba ponoru tkaniny, což může způsobit její nedostatečné smočení klocovací lázní.
- rychlosti doplňování lázně. Čím je přítok větší, tím kratší je „rovnovážný čas".
- odmačku.Čím menší je přítlak válců, tím více lázně tkanina přijímá a odnáší, tím vyšší může být přítok v, a tedy tím kratší „rovnovážný čas". Stejný vliv jako odmačk má i váha běžného metru tkaniny.
- rychlost průchodu tkaniny. Vyšší rychlost redukuje čas potřebný k dosažení rovnováhy. Jako v případě malého korýtka fuláru však může dojít ke zkrácení doby ponoru.

3. 4. 4. Kinetika barvení

Jak bylo řečeno v kapitole o reaktivních barvivech, proces barvení se skládá ze tří fází. Počáteční proces má podobný charakter jako u přímých (substantivních) barviv – jedná se o substantivní natahování na substrát. Čím více barviva se nanese na substrát v této fázi, tím větší je množství fixovaného barviva, tedy konečné využití. Pro zvýšení substantivity reaktivních barviv je potřeba přidat velké množství neutrálního elektrolytu.

3. 4. 4. 1. Freundlichova izoterma

K popisu rovnováhy sorpce substantivně táhnoucích barviv se využívá Freundlichova izoterma. Izoterma obecně vyjadřuje závislost koncentrace barviva ve vlákně na koncentraci barviva v lázni. Freundlichova izoterma je charakterizována vztahem:

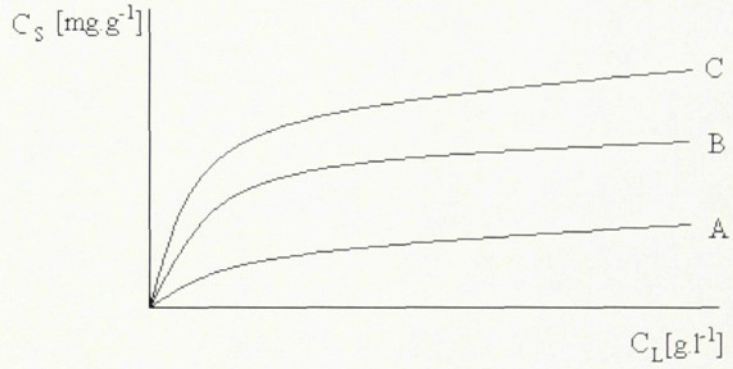
$$C_S = k \cdot C_L^{\,n} \qquad (3.XI)$$

kde C_S koncentrace barviva na substrátu

C_L koncentrace barviva v lázni

k rovnovážná konstanta

n konstanta, zvaná frakční síla ($0,5<n<1$)



A.....bez přísady elektrolytu

B.....s přísadou elektrolytu

C.....s vyšší dávkou elektrolytu

Obr. 3.12 Freundlichova izoterma při různém dávkování elektrolytu

Jak je z obrázku vidět, nelze u substantivního barvení docílit úplného vytažení barviva z lázně na vlákno a stanovit tak rovnovážnou saturační hodnotu.

3. 4. 4. 2. Teplotní závislost barvení

Teplota má velký vliv na rychlost barvení. S rostoucí teplotou roste i rychlost barvení, a to převážně exponenciálně. V kinetické fázi je přímý vliv afinity překryt difúzními závislostmi. Teprve při barvení v rovnovážném stavu se afinita projevuje jinak – se zvyšující se teplotou mírně klesá. Tohoto jevu se využívá při barvení na chladnoucí lázni nebo právě při barvení Pad-Batch.

U velmi krátkých barvicích lázní teplotu významně zvyšuje tzv. sorpční teplo. Sorpční teplo vzniká při sorpci vody nebo roztoku alkalických hydroxidů na celulózová vlákna.

8/ CEL-O-H + NaOH ⇌ CEL-O$^{\ominus}$ Na^{+}

$\Delta H_2 = \ominus$ .. EXOT

3. 4. 5. Strojní zařízení pro barvení Pad-Batch

V současné době je k dispozici velké množství fulárů, které nanášejí barvicí lázeň nebo lázně používané při technologii zušlechťování. Tyto fuláry se od sebe liší počtem a uložením válců, tvrdostí potahů válců, uspořádáním přítlaku válců a velikostí dosaženého přítlaku válců. Další odlišnost je ve tvaru a obsahu koryta pro lázeň. Víceválcové fuláry obvykle koryta pro lázeň vůbec nemají a lázeň je umístěna mezi válci. Nejčastěji jsou používány dvouválcové a tříválcové fuláry, ovšem v celé řadě případů kontinuálního barvení se uplatňují fuláry čtyřválcové. [6]

Barvicí lázeň lépe proniká tkaninou, kombinuje-li se fulár s vakuovým odsávacím zařízením, které z tkaniny před jejím smočením do impregnační barvicí lázně evakuuje vzduch, čímž se dosáhne rychlého a intenzivního napuštění tkaniny barvicí lázní. [6]

Základním předpokladem pro dosažení egálního vybarvení je rovnoměrný odmačk, který je dán precizní konstrukcí fuláru. Podstatný vliv na rovnoměrné nanesení lázně má obložení válců. Existují různé druhy obložení válců, např. nerezavějící ocel, mosaz, ebonit, speciální druhy pryže apod. Přítlak válců je zajištěn buď pákou a závažím, pružinami nebo hydraulickým přítlakem. [13]

Přítlak válců je dalším důležitým faktorem pro rovnoměrný odmačk. Nestejnoměrný nános barvicí lázně může být způsoben prohnutím ždímacích válců vlivem vysokého přítlaku. Prohnutí se dá zabránit větší tuhostí válce v ohybu, tj. zvětšením průměru válce. To se však nepříznivě projeví na nižším odmačkávacím účinku v důsledku rozložení přítlačné síly na větší plochu ve štěrbině (styku ždímacích válců s textilií). Rovnoměrný přítlak je dobře zajištěn u fuláru s tzv. plovoucími válci (uvnitř válců je hydraulická kapalina), který využívá rovnoměrného šíření tlaku v kapalinách.

3. 5. BAREVNOST

3. 5. 1. Barvivo

Barvivem nazýváme látku, která je sama silně zabarvená a má schopnost vázat se rozmanitým způsobem na různé hmoty. Aby mohla být organická sloučenina barvivem, musí mít její molekula takovou strukturu, která umožňuje absorpci světla ve viditelné části světla a současně umožňuje mechanickou nebo chemickou vazbu barevné sloučeniny s vybarvovaným substrátem. [1]

Barvivo vhodné pro barvení textilních vláken musí tato vlákna intenzivně zabarvovat, i když je na nich fixováno v malých množstvích. Koncentrace barviva na obarveném textilním výrobku je asi 0,5 – 3 % z hmotnosti vzduchosuché textilie. Dále musí mít barvivo dobrou afinitu k vláknu a takové fyzikálně chemické vlastnosti, které podporují egální vybarvení. Barvivo musí mít požadované stálosti a vybarvení musí být zdravotně nezávadné.

3. 5. 2. Selektivní absorpce světla

Když prochází sluneční paprsek hranolem, je rozdělen do spektra sedmi jednoduše rozeznatelných barev, které jsou:

Barva	Vlnová délka
fialová	390 – 430 nm
modrá	430 – 460 nm
modrozelená	460 – 500 nm
zelená	500 – 570 nm
žlutá	570 – 590 nm
oranžová	590 – 610 nm
červená	610 – 700 nm

Když dopadá bílé světlo na nějaký předmět, mohou nastat dvě krajní situace. Buď se může světlo od předmětu zcela odrážet a předmět se potom jeví jako bílý. Nebo je světlo předmětem zcela pohlcováno (absorbováno) a předmět se jeví jako černý. Absorbuje-li však těleso jen určitou část dopadajícího viditelného světla, zachycuje naše oko jen zbývající část spektra tělesem odraženého a těleso se jeví jako barevné. Musí být zdůrazněno, že barevný vjem je zcela subjektivní, protože je to dojem vytvořený v mozku zprávou podnícenou účinkem záření jednotlivé vlnové délky na očním nervu.

Barva je tedy výsledkem selektivní absorpce určitých složek z nepřetržitého spektra dopadajícího bílého světla. Z toho vyplývá, že smíšením odražených a pohlcených paprsků musí vzniknout při jejich společném účinku dojem bílé barvy. [10]

Když se všechny složky slunečního paprsku dopadajícího na předmět pohlcují stejnou měrou, ne však úplně, jeví se předmět našemu oku jako šedě zbarvený a přibližuje se černi tím více, čím je absorpce silnější. [10]

3. 5. 3. Vztah mezi strukturou barviva a jeho vlastnostmi

O závislosti mezi chemickou strukturou látky a jejím zabarvením (popř. u barviv mezi strukturou barviva a jeho všeobecnými koloristickými vlastnostmi) byla vyslovena celá řada teorií.

3. 5. 3. 1. Wittova teorie

V roce 1876 zavedl O. Witt pro svou názornost dodnes nejrozšířenější chromoforovou a auxochromovou teorii barevnosti.

Nositeli barevnosti jsou podle této teorie skupiny obsahující dvojné vazby, tzv. chromofory. Jsou-li zavedeny do bezbarvé sloučeniny, učiní ji barevnou. Je to např. azoskupina, nitroskupina, nitrozoskupina, karbonylová skupina. Vlastní sloučenina nesoucí chromofory se nazývá chromogen. Chromogen je tedy již zabarvená sloučenina obsahující nenasycenou chromoforovou skupinu. Avšak tato látka není (až na výjimky) ještě barvivem. Chromogenu schází potřebná intenzita a afinita k vláknu. Obojího se mu dostává vstupem dalších skupin do molekuly, a to hydroxyskupiny, aminoskupiny, alkylamino a acetylamino skupiny apod.; tyto skupiny nazýváme auxochromy. [1]

Wittova teorie, podobně jako všechny další, které ji doplňovaly nebo následovaly, nemůže vysvětlit všechny jevy barevnosti. Uspokojivého výkladu vztahů mezi strukturou látek a jejich barvou bylo dosaženo na základě elektronové, mezomerní a kvantově mechanické teorie.

3. 5. 3. 2. Elektronová, mezomerní a kvantově mechanická teorie

Jak již bylo řečeno, je barva předmětu výsledkem jeho selektivní absorpce světelných paprsků určitých vlnových délek, jinak řečeno selektivní absorpce fotonů (kvant energie) určité velikosti. Energie, kterou molekula pohlcuje, se částečně spotřebovává na zvýšení energie kmitavého pohybu částic molekuly a energie rotačního pohybu celé molekuly. Převážná část pohlcené energie se spotřebuje na

převedení valenčních elektronů ze základního energetického stavu do stavu s vyšší energií (excitace elektronů).

Molekuly organických sloučenin obsahují v podstatě dva druhy vazeb: jednoduché a dvojné. Jednoduchá vazba mezi dvěma atomy je tvořena elektronovým oblakem tzv. elektronů σ. Vzhledem ke svému uspořádání jsou tyto elektrony pevně vázány ke svým atomům a k jejich převedení na vyšší energetickou úroveň je zapotřebí velkého kvanta energie. [1]

Dvojná vazba je tvořena jednak oblakem elektronů σ tak jako ve vazbě jednoduché, jednak oblakem tzv. elektronů π. Elektrony π jsou mnohem pohyblivější a k převedení do vyššího energetického stavu potřebují mnohem méně energie než elektrony σ. Tato vlastnost elektronů π, která se ještě stupňuje v molekulách s konjugovanými systémy dvojných vazeb, je v přímém vztahu k absorpci světla nenasycených sloučenin. [1]

Elektrony se rozmisťují po celé molekule tak, aby bylo dosaženo energeticky co nejvýhodnějšího stavu molekuly. Absorpce elektromagnetického záření určité vlnové délky a tím i barva sloučeniny závisí na tom, jak snadno a jak často mohou volně vázané elektrony π přecházet z energetické hladiny o minimální potenciální energii do energeticky vyšších stavů a v nich z jednoho do druhého. [1]

3. 5. 4. Objektivní měření barevnosti

3. 5. 4. 1. Vnímání barvy

Young v roce 1802 prohlásil, že všechny barvy mohou být složené z různých poměrů červeného, žlutého a modrého světla (aditivní primární barvy) a oko má tři odlišné receptory odpovídající určité vlnové délce. Později poupravil tři primární barvy na červenou, zelenou a fialovou. Volba je v každém případě trochu libovolná, protože je relativně dost kombinací, které když se smíchají v různých poměrech, budou vytvářet všechny odstíny. [16]

Youngovy teorie příliš pozornosti neupoutaly, dokud se jich v roce 1852 neujal Helmholtz, který vnesl na teorii tristimulárního barevného vnímání, studovanou metodou „after-images", únavy zraku a chybného barevného vnímání, více světla. Tristimulární teorie je tudíž často nazývaná jako Young-Helmholtzova. [16]

CELÉ JE TO JEŠTĚ LÍCE KOMPLIKOVANÉ
PROTOŽE ČÍPKY MAJÍ 3 PIGMENTY (R,G,B)

3. 5. 4. 2. CIE – barevný prostor

CIE v roce 1931 ustanovila nové souřadnice X, Y, Z transformované z původního systému RGB. Základní světla X, Y a Z jsou ireálná (měla by větší sytost než spektrálně čisté barvy), avšak při kolorimetrických výpočtech to nevadí, protože poměry mezi souřadnicemi zůstávají zachovány. Všechny reálné barvy pak mají kladné hodnoty. Kromě toho byly zvoleny X a Z tak, že mají nulový jas a souřadnice Y poskytuje údaj o jasu. [18]

Pro jednotkový trojúhelník platí v prostoru XYZ vztah:

$$x + y + z = 1 \qquad \text{(3.XII)}$$

kde x, y, z jsou trichromatické souřadnice, pro které platí následující vztahy [18]:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \qquad \text{(3.XIII)}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \qquad \text{(3.XIV)}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \qquad \text{(3.XV)}$$

Díky tomu, že systém souřadnic X, Y a Z je pravoúhlý, může se jednotková rovina, která vytíná v prostoru XYZ rovnostranný trojúhelník, promítnout do roviny XY. Tím se získá dvojrozměrný diagram s osami x, y. Tento diagram je nazýván CIE x, y – diagram. [18]

Na celkovém barevném vjemu se podílejí spektrální distribuce energie zdroje světla E (λ), fyzikální charakteristika odrazivosti barevného povrchu – remise vzorku R (λ) a spektrální citlivost lidského oka, která je pro objektivní popis barvy charakterizována hodnotami trichromatických členitelů $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$. Máme-li takto definovány vlivy zdroje světla, remise a pozorovatele, můžeme také vyjádřit každou barvu povrchu pomocí tří čísel – trichromatických složek X, Y, Z. Vztahy pro určení trichromatických složek jsou uvedeny v [18]. Z trichromatických hodnot vzorku a normalizovaného světla pak vychází pravoúhlé souřadnice L*a*b* a z nich potom cylindrické souřadnice L*C*h. [18]

3. 5. 5. Remise světla

Specifickou fyzikální veličinou vybarveného textilního výrobku je jeho remisní křivka, která se stanovuje na remisním spektrofotometru. Světlo remitované (odražené) od barevné textilie v určitém spektrálním složení je vnímáno lidským okem jako konečná barva textilie. Na remisi se podílí podstatnou měrou barvivo fixované na vlákně a jen v nepatrné míře vlastní vlákno (remise pozadí). [13]

3. 5. 5. 1. Vztahy mezi remisí obarvené textilie a koncentrací barviva na vlákně

Remisní křivka je specifickou fyzikální veličinou barevné textilie a je možno ji využít k výpočtu koncentrace barviva na vlákně a dále k výpočtu barvicích receptur. Při výpočtu koncentrace barviva na vlákně z remisní křivky jde v podstatě o nalezení lineárního vztahu mezi remisí barevné textilie R a koncentrací barviva na vlákně C_S. Jde tedy o určení výrazu, resp. konstant rovnice typu:

$$f(R_i) = A_{ij}C_j + B \qquad (3.XVI)$$

kde B a A_{ij} jsou konstanty specifické pro dané barvivo, danou vlnovou délku λ_i a daný substrát. Funkce $f(R_i)$ udává závislost spektrální odrazivosti obarveného materiálu na koncentraci daného barviva C_j a konstantu A_{ij} lze snadno určit metodami lineární regrese. [18]

Základním předpokladem, který umožňuje určit koncentraci barviva na vlákně, je aditivita funkce $f(R_i)$, tedy, že platí:

$$f(R_i) = \sum_{j=1}^{m} A_{ij}C_j + B \qquad (3.XVII)$$

kde m je počet barviv, jejichž kombinací vznikl odstín mající při vlnové délce λ_i remisi R_i. V praxi není zdaleka tak důležité, aby funkce $f(R_i)$ přesně vystihovala experimentálně určenou závislost $f(R_i)$ na C_j, jako to, aby platila aditivita. [18]

3. 5. 5. 2. Kubelka – Munkova funkce

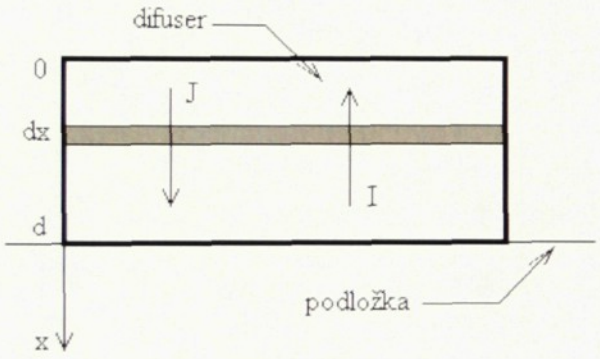
Kubelka – Munkova funkce řeší závislost remise barevné textilie na koncentraci barviva na vlákně na základě teorie optického chování turbidních médií. Turbidním médiem se chápe zakalený neprůsvitný předmět, který vykazuje izotropii optického chování v celé své tloušťce a má vyšší optickou hustotu než vzduch, který je okolním médiem.

Uvnitř difuseru tvořícího planparalelní vrstvu tloušťky d, uvažujeme vrstvičku dx (obr. 3.13). Vrstva difuseru je osvětlena ve směru x difusním monochromatickým zářením. Označí-li se tok záření v kladném směru x kolmém na planparalelní vrstvu difuseru J a tok v opačném směru I. Je zřejmé, že střední dráha paprsku ve vrstvě dx je rovna 2dx. Potom pro úbytek světelného toku I, způsobený vrstvou dx, stejně jako odpovídající přírůstek toku J, lze psát rovnice:

$$-dI = -2kIdx - 2sIdx + 2sJdx \tag{3.XVIII}$$

$$+dJ = -2kJdx - 2sJdx + 2sIdx \tag{3.XIX}$$

kde k a s jsou definovány vztahy $k = 2\alpha/(\alpha+\sigma), s = \sigma/(\alpha+\sigma)$, přičemž α je skutečný koeficient absorpce a σ skutečný koeficient rozptylu. [18]



Obr. 3.13 Difuser

Po substituci K=2k, S=2s, a=1+K/S přejdou rovnice ve tvar [18]:

$$-\frac{dI}{Sdx} = -aI + J \tag{3.XX}$$

$$+\frac{dJ}{Sdx} = -aJ + I \tag{3.XXI}$$

Další úprava těchto rovnic a substituce J/I=r vede k výrazu [18]:

$$\frac{dr}{r^2 - 2ar + 1} = Sdx \tag{3.XXII}$$

Pro limitní případ tzv. polomasivu (polomasiv je taková vrstva, která je z jedné strany ohraničena pevnou hranicí, většinou tloušťka d=0, a z druhé strany se limitně blíží nekonečnu d=∞. Někdy je polomasiv označován jako jednostranně ohraničené nekonečno.): d=∞ je β_g=0 a $\beta=\beta_\infty$. Platí [18]:

$$\beta_\infty = a - \sqrt{a^2 - 1} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K^2}{S^2} + 2\frac{K}{S}} \qquad \text{(3.XXIII)}$$

nebo obráceně pro poměr K/S:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-\beta_\infty)^2}{2\beta_\infty} = f(\beta_\infty) \qquad \text{(3.XXIV)}$$

Funkce $F(\beta_\infty)$, resp. $F(R_\infty)$ je známa pod názvem „Kubelka – Munkova funkce" a je pravděpodobně nejpoužívanější funkcí remisních hodnot pro recepturální výpočty, neboť Kubelka a Munk při svém studiu barevných vrstev zjistili, že výsledná hodnota funkce $F(\beta_\infty)$ je dána součtem zdánlivých absorpčních koeficientů K a zdánlivých rozptylových koeficientů S jednotlivých barviv podle jejich koncentrací ve studovaném médiu, včetně K/S hodnot studovaného média, resp. substrátu (K_s a S_s) [18]:

$$\frac{K}{S} = \frac{C_1K_1 + C_2K_2 + C_3K_3 \ldots\ldots C_jK_j + K_s}{C_1S_1 + C_2S_2 + C_3S_3 \ldots\ldots C_jS_j + S_s} \qquad \text{(3.XXV)}$$

Přítomnost koncentrace barviva C_j v rovnici ukazuje na fakt, že velikost funkce $F(\beta_\infty)$ je zároveň závislá také na koncentraci barviva, jinými slovy, že se blíží hledané funkci $f(R_i)$ [18]:

$$\frac{K}{S} = A_jC_j + \left(\frac{K}{S}\right)_s \qquad \text{(3.XXVI)}$$

Tato rovnice bývá označována jako dvou-konstantová nebo klasická Kubelka-Munkova teorie, která je využívána především v oblasti výpočtu receptur u laků a pigmentů. V případě barviv je totiž možno využít skutečnosti, že barvivo je obvykle rozptýleno v substrátu v monomolekulární podobě a hodnota zdánlivého rozptylového koeficientu S_j se limitně blíží nule (S_1, S_2, S_3, ….$S_j \rightarrow 0$). Díky tomu lze zdánlivé rozptylové koeficienty barviv S_j zanedbat a rovnice přechází ve tvar [18]:

$$\frac{K}{S} = \frac{C_1K_1 + C_2K_2 + C_3K_3 \ldots\ldots C_jK_j + K_s}{S_s} \qquad \text{(3.XXVII)}$$

respektive:

$$\frac{K}{S} - \left(\frac{K}{S}\right)_s = C_1K_1 + C_2K_2 + C_3K_3 \ldots\ldots C_jK_j \qquad \text{(3.XXVIII)}$$

Zdánlivé rozptylové koeficienty jednotlivých barviv K_j se tak v podstatě stávají konstantami úměrnosti A_j, neboť je nutno mít na paměti, že Kubelka -

Munkova analýza se vztahuje na monochromatické záření a proto i hodnoty K/S, resp. A_{ij} jsou funkcí vlnové délky. Pro stanovování konstant úměrnosti jednotlivých barviv A_{ij} se používá remisního minima. [18]

3. 5. 6. Zákony absorpce světla

3. 5. 6. 1. Lambertův zákon

Lambertův zákon je jedním ze dvou základních zákonů, jimiž se řídí světelná absorpce. Vystihuje poměry při absorpci monochromatického světla za stálé koncentrace barevné látky.

Určitá barevná látka (např. roztok barviva) tloušťky 1 cm propustí z původní intenzity světla I_0 jen část, takže vycházející světlo má intenzitu [15]:

$$I_1 = I_0 \cdot T_S \tag{3.XXIX}$$

Veličina T_S je tzv. specifická propustnost (specifická transparence) a nabývá hodnot menších než 1. Specifická transparence se vztahuje na jednotkovou tloušťku vrstvy.

Stejná látka v tloušťce 2 cm zeslabí původní světlo na intenzitu $I_2 = I_1 \cdot T_S = I_0 \cdot T_S^2$ atd. Obecně po průchodu světla tloušťkou d cm je jeho intenzita [15]:

$$I = I_0 \cdot T_S^d = I_0 \cdot T \tag{3.XXX}$$

kde T je transparence.

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{3.XXXI}$$

Vztah (3.XXX) je jedním z matematických vyjádření tzv. Lambertova zákona o absorpci světla. Zákon říká, že intenzita světla prošlého absorbujícím prostředím konstantní koncentrace klesá se zvětšující se tloušťkou vrstvy exponenciálně.

Jestliže v určitou vrstvu vstupuje světlo intenzity I_0 a vychází z ní světlo o intenzitě I_0T, potom bylo ve vrstvě absorbováno [15]:

$$I_0 - I_0 T = I_0(1 - T) = \alpha I_0 \tag{3.XXXII}$$

kde α je tzv. pohltivost neboli absorpce.

Absorpce

$$\alpha = 1 - T = 1 - \frac{I}{I_0} = \frac{I_0 - I}{I_0} \tag{3.XXXIII}$$

se u látek neprůhledných (a neremitujících) rovná jedné, u látek čirých bezbarvých je nulová. [15]

Transparence i absorpce se vyjadřují i v procentech:

$$T_P = 100T \quad \text{a} \quad \alpha_P = 100\alpha \tag{3.XXXIV}$$

Záporný dekadický logaritmus specifické propustnosti se nazývá absorpční koeficient nebo součinitel pohltivosti [15]:

$$\alpha = -\log T_S \tag{3.XXXV}$$

Z toho

$$T_S = 10^{-\alpha} \tag{3.XXXVI}$$

takže Lambertův zákon lze psát ve tvaru

$$I = I_0 \cdot 10^{-\alpha d} \tag{3.XXXVII}$$

Absorpční koeficient představuje převratnou hodnotu oné tloušťky vrstvy d, která zeslabí původní tok světla na jednu desetinu.

3. 5. 6. 2. Beerův zákon

Beerův zákon vystihuje změny ve světelné absorpci v případě, že tloušťka vrstvy je konstantní a mění se koncentrace roztoků téže barevné látky. Tento zákon je druhým ze základních zákonů absorpce monochromatického světla průhledným barevným prostředím a podle něj je součinitel absorpce úměrný koncentraci barevné látky v roztoku C [15]:

$$\alpha = \varepsilon \cdot C \tag{3.XXXVIII}$$

kde ε je extinkční koeficient.

Dosazením do rovnice 3.XXXVII dostaneme vztah:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon C d} \tag{3.XXXIX}$$

který platí pro různé tloušťky vrstev a různé koncentrace téže barevné látky. Je to tzv. Lambert – Beerův zákon.

Vyjádří-li se z rovnic 3.XXXI a 3.XXXIX vztah mezi transparencí a extinkčním koeficientem [15]:

$$T = 10^{-\varepsilon C d} \tag{3.XXXX}$$

tedy

$$-\log T = \varepsilon C d \tag{3.XXXXI}$$

dospěje se k dalšímu poznatku, že transparence se nemění s koncentrací barevného roztoku lineárně. Veličinou, která je přímo úměrná koncentraci, je záporný dekadický logaritmus propustnosti, tzv. absorbance (extinkce) A. Lze ji definovat také jako dekadický logaritmus poměru intenzity světla vstupujícího k intenzitě světla opouštějícího barevnou vrstvu [15]:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \qquad \text{(3.XXXXII)}$$

V mezích platnosti Lambert – Beerova zákona je extinkce zkoumaného barevného roztoku přímo úměrná tloušťce vrstvy a koncentraci přítomné barevné látky [15]:

$$A = \varepsilon C d \qquad \text{(3.XXXXIII)}$$

Při konstantní tloušťce vrstvy je absorbance přímo úměrná koncentraci a pro jednotkovou tloušťku vrstvy je rovna absorpčnímu koeficientu.

Cennou vlastností absorbance je její aditivnost. Prochází-li světlo postupně dvěma nebo více absorbujícími vrstvami, rovná se celková absorbance součtu absorbancí jednotlivých vrstev [15]:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \ldots \qquad \text{(3.XXXXIV)}$$

Podobně je-li v témže roztoku přítomno více barviv, je jeho celková absorbance součtem absorbancí, které by jednotlivá barviva vykazovala, kdyby byla v témže objemu roztoku samotná.

4. Experimentální část

4. 1. PODMÍNKY EXPERIMENTŮ

4. 1. 1. Materiál

Materiálem, používaným k barvení, je prací kord s výrobním názvem NOBILE. Osnova je bavlněná příze AI BD o jemnosti 25 tex a útek bavlněná příze AI myk o jemnosti 29,5 tex. Dostava osnovy je 260 nití/10 cm a dostava útku 240 nití/10 cm. Výrobní šíře je 150 cm a počet řádků 680. Režná hmotnost materiálu je 358 g/bm.

Technologie úpravy materiálu (kontinuální linka):

- preparace do rubu (smáčedlo a louh),
- rubové česání,
- řezání ob řádek (2x),
- praní (horká voda),
- kartáčování,
- sušení,
- opalování,
- bělení (peroxidové).

4. 1. 2. Barviva

Byl zvolen tmavý odstín, který byl složen ze tří reaktivních barviv – barviva z palety firmy Velveta a.s. Kombinace barviv Sumifix Supra, Levafix a Bezaktiv není zrovna obvyklá, ale byla použita pro výborné stálosti těchto barviv na světle. Koncentrace jednotlivých barviv v odstínu byly následující:

Barvivo	Koncentrace barviva [$g.l^{-1}$]
Sumifix Supra Yellow 3RF 150	50
Bezaktiv Rubin V-GR	12
Levafix Blau CA	28

4. 1. 2. 1. Sumifix Supra Yellow 3RF 150

Sumifix Supra barviva, vyráběná firmou Sumitomo Chemical Co., Ltd., jsou určená pro barvení celulózových vláken. Jsou to bifunkční reaktivní barviva s vinylsulfonovou a monochlortriazinovou skupinou. Výhodou těchto barviv je

především vysoký stupeň vytažení a fixace, výborné stálosti a dobrá odolnost vůči hydrolýze. Sumifix Supra barviva jsou doporučovány zvláště pro vytahovací způsoby barvení a také pro barvení Pad-Batch. [21]

Výrobce doporučuje pro barvení směsí barviv tato barviva:

- Sumifix Supra Yellow 3RF
- Sumifix Supra Briliant Red 3BF nebo Supra Briliant Red BSF
- Sumifix Supra Blue BRF nebo Supra Navy Blue BF

4. 1. 2. 3. Levafix Blau CA

Barviva Levafix od firmy DyStar jsou stejně jako Sumifix Supra barviva vhodná k barvení celulózových vláknem vytahovacím nebo Pad-Batch způsobem. Mají vynikající stálosti na světle, v potu a praní. [20]

Výrobce doporučuje pro barvení směsí barviv tato barviva:

- Levafix Yellow CA
- Levafix Red CA
- Levafix Blau CA

4. 1. 2. 2. Bezaktiv Rubin V-GR

Barviva Bezaktiv nabízí firma Bezema. Jsou to reaktivní barviva s vinylsulfonovou skupinou. Mají vysoký stupeň fixace a jsou vhodné pro kontinuální a vytahovací postupy barvení. [19]

4. 1. 3. Přísady

4. 1. 3. 1. Barvení vytahovacím způsobem

Pro barvení vytahovacím způsobem byla zvolena vhodná receptura podle vzorkovnic jednotlivých barviv.

- Chlorid sodný NaCl – elektrolyt pro zvýšení afinity barviva k vláknu
- Hydroxid sodný NaOH 38°Bé – alkálie nutná k průběhu reakce reaktivního barviva s vláknem za vzniku kovalentní vazby. Starší jednotky °Bé jsou v praxi stále používané– koncentrace NaOH 38 °Bé odpovídá 32,5 hmotnostních % NaOH.
- Uhličitan sodný Na_2CO_3 (soda kalc.) – alkálie nutná k průběhu reakce reaktivního barviva s vláknem za vzniku kovalentní vazby.

4. 1. 3. 2. Barvení Pad-Batch

Pro barvení Pad-Batch v závodě Velveta a.s. byly pro zvolený odstín použity tyto přísady:

- Močovina – hygroskopická látka zvyšující rozpustnost barviva
- Vodní sklo 38°Bé – roztok křemičitanů alkalických kovů, který zpomaluje hydrolýzu reaktivních barviv [11]
- Hydroxid sodný NaOH 38°Bé – alkálie nutná k průběhu reakce reaktivního barviva s vláknem za vzniku kovalentní vazby.

4. 1. 4. Přístroje pro měření

Pro měření absorbance roztoků byl použit přístroj SPEKOL 11 ZP 100027 a pro měření remise obarvených vzorků přístroj DATACOLOR 3890.

4. 2. KALIBRACE

Práce byla zaměřená na sledování výtěžnosti reaktivních barviv v provoze podniku Velveta a.s. Původní metoda pro zjišťování koncentrace barviva na materiálu byla zaměřena na odebírání pracích lázní a zjišťování množství barviva v nich. Odečtením tohoto množství od množství barviva naneseného klocováním měla být určena koncentrace barviva na materiálu. Opuštění tohoto postupu mělo příčiny v provozním praní, protože i když je prací linka po vyprání jednotlivých odstínů promyta čistou vodou, vždy tam zůstanou zbytky barviv a to by značně znepřesnilo měření. Proto byl zvolen jiný postup, který využívá závislosti remise na koncentraci barviva na materiálu.

Pro určení koncentrace barviva na materiálu C_S [$mg.g^{-1}$] bylo nutné vytvořit tyto kalibrační křivky:

- závislost absorbance A na koncentraci barviva v roztoku C [$g.l^{-1}$]
- závislost hodnot Kubelka-Munkovy funkce K/S – $(K/S)_S$ na koncentraci barviva na materiálu C_S [$mg.g^{-1}$]

Pomocí laboratorního barvení byla dosažena určitá vybarvení, u kterých byla přesná koncentrace barviva na materiálu zjištěna takto: po obarvení vzorku byly zbylá barvicí a prací lázně doplněny na přesný objem. Tento roztok byl ještě zředěn tak, aby naměřená absorbance ležela v oblasti platnosti Lambert-Beerova zákona. Z kalibrační křivky závislosti absorbance A na koncentraci barviva v roztoku C[$g.l^{-1}$]

byla zjištěna koncentrace barviva v lázni. Tímto se určilo množství barviva, které se na materiál nefixovalo a po odečtení od množství barviva v barvicí lázni před barvením bylo zjištěno množství fixovaného barviva, resp. koncentrace barviva na materiálu C_S [$mg.g^{-1}$].

Vzorky s přesně určenou koncentrací C_S [$mg.g^{-1}$] pak byly proměřeny na spektrofotometru pro měření remise. Z hodnot remise byly podle Kubelka-Munkovy funkce vypočítány hodnoty K/S. Od hodnot K/S vzorků byla odečtena hodnota K/S substrátu $(K/S)_S$ a byly vytvořeny kalibrační grafy závislosti K/S - $(K/S)_S$ na C_S[$mg.g^{-1}$].

4. 2. 1. Barvení

Ke kalibraci byl zvolen laboratorní vytahovací způsob barvení, byl použit výše určený textilní materiál a uvedená reaktivní barviva. Poměr barvicí lázně byl 1:50 a byly barveny vzorky o hmotnosti 2 g.

Barvicí lázeň obsahovala:

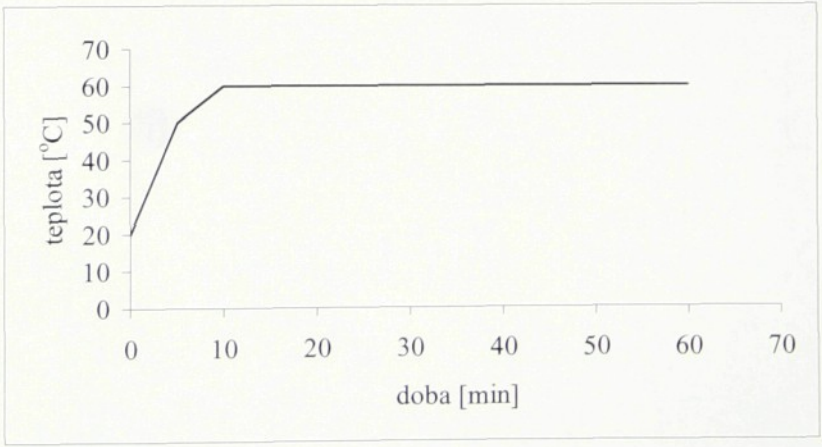
x g barviva

60 $g.l^{-1}$ NaCl

4 $ml.l^{-1}$ NaOH 38°Bé

5 $g.l^{-1}$ Na_2CO_3

Postup barvení:



4. 2. 2. Praní

Vzorky byly prány za varu v lázních vody o objemu 100 ml. Intenzivní míchání nahradilo v provozu používané mydlení. Každý vzorek byl prán v několika po sobě následujících lázních, dokud poslední prací lázeň nebyla bezbarvá. Všechny prací lázně byly smíchány, přidány ke zbylé barvicí lázni a objem byl doplněn vodou na 1000 ml.

4. 2. 3. Určení množství fixovaného barviva pomocí absorbance

Při barvení vznikají v lázni hydrolyzáty barviva, které se neváží na substrát kovalentní vazbou. V substantivní fázi se však hydrolyzáty na substrát vytahují spolu s nehydrolyzovaným barvivem a při praní se vyperou a zůstávají v prací lázni.

Kalibrace proto byla připravena pro roztoky hydrolyzátů jednotlivých barviv i jejich směsí. Roztoky hydrolyzátů byly připraveny následujícím postupem:

Lázeň obsahovala:

1 $g.l^{-1}$ barviva

60 $g.l^{-1}$ NaCl

4 $ml.l^{-1}$ NaOH 38°Bé

5 $g.l^{-1}$ Na_2CO_3

Hydrolýza barviva v lázni probíhala 60 minut při 60 °C.

4. 2. 3. 1. Kalibrační křivky

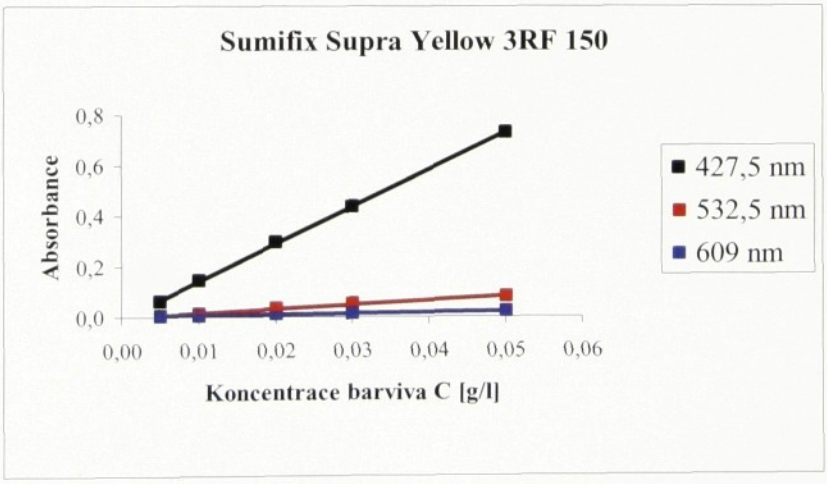
Z roztoků hydrolyzátů jednotlivých barviv byla ředěním vytvořena kalibrační řada a u ní byly ve třech vlnových délkách proměřeny absorbance. Jednotlivé vlnové délky byly absorpčními maximy barviv (tab. 4.1). Ze závislostí absorbance A na koncentraci barviva v roztoku C [$g.l^{-1}$] při všech třech vlnových délkách byly určeny rovnice kalibračních křivek.

Barvivo	Absorpční maximum
Sumifix Supra Yellow 3RF 150	427,5 nm
Bezaktiv Rubin V-GR	532,5 nm
Levafix Blau CA	609 nm

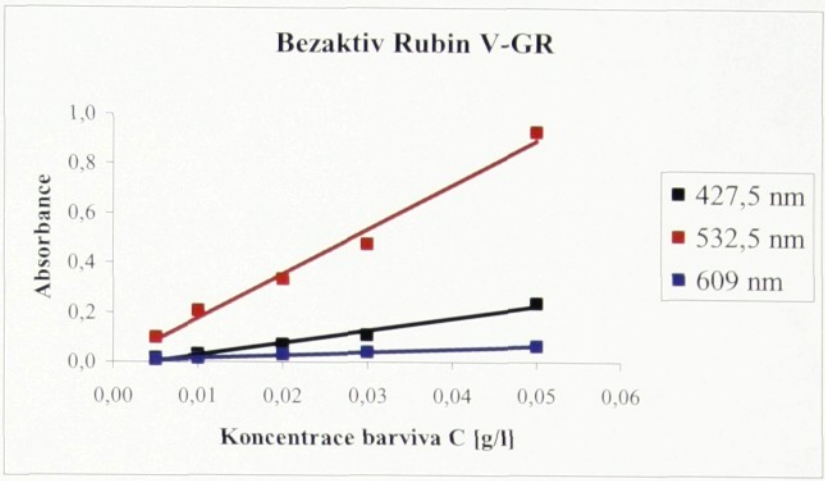
Tab. 4.1 Absorpční maxima roztoků použitých reaktivních barviv

Koncentrace barviva [g.l^{-1}]			Absorbance		
Sumifix Supra Yellow 3RF 150	Bezaktiv Rubin V-GR	Levafix Blau CA	427,5 nm	532,5 nm	609 nm
0,050			0,733	0,083	0,024
0,030			0,438	0,054	0,014
0,020			0,296	0,034	0,011
0,010			0,146	0,015	0,005
0,005			0,063	0,007	0,005
	0,050		0,237	0,930	0,064
	0,030		0,108	0,477	0,041
	0,020		0,071	0,334	0,031
	0,010		0,031	0,207	0,015
	0,005		0,017	0,100	0,009
		0,050	0,094	0,411	0,876
		0,030	0,056	0,232	0,502
		0,020	0,037	0,154	0,332
		0,010	0,016	0,081	0,177
		0,005	0,009	0,037	0,087

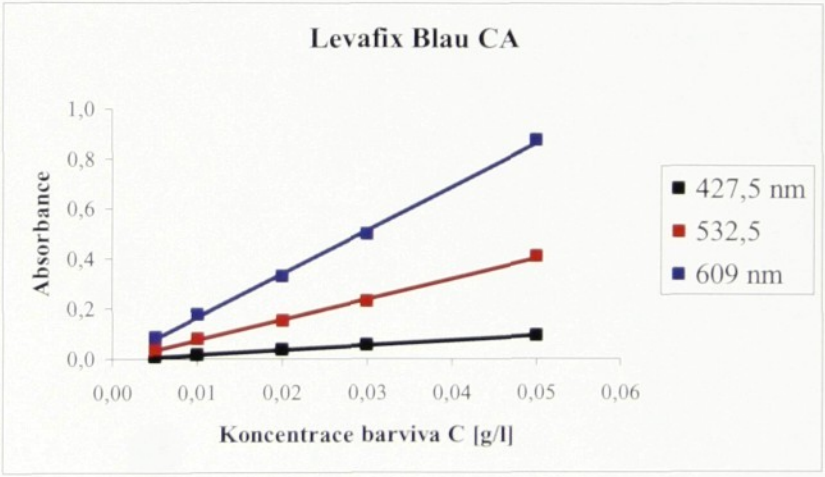
Tab. 4.2 Absorbance roztoků hydrolyzátů barviv o různé koncentraci. Tabulka s naměřenými hodnotami absorbance pro roztoky směsí dvou a tří barviv je v příloze 1.



Obr. 4.1 Kalibrační křivky závislosti absorbance na koncentraci barviva v roztoku. Absorbance byla měřena ve třech vlnových délkách – absorpčních maximech jednotlivých barviv. Směrnice kalibrační přímky uvedeného barviva je největší právě pro absorpční maximum tohoto barviva.



Obr. 4.2 Kalibrační křivky závislosti absorbance na koncentraci barviva v roztoku. Absorbance byla měřena ve třech vlnových délkách – absorpčních maximech jednotlivých barviv. Směrnice kalibrační přímky uvedeného barviva je největší právě pro absorpční maximum tohoto barviva.



Obr. 4.3 Kalibrační křivky závislosti absorbance na koncentraci barviva v roztoku. Absorbance byla měřena ve třech vlnových délkách – absorpčních maximech jednotlivých barviv. Směrnice kalibrační přímky uvedeného barviva je největší právě pro absorpční maximum tohoto barviva.

4. 2. 3. 2. Rovnice pro výpočet absorbance

Předpokládá–li se aditivita barviv, pak z rovnic kalibračních křivek vychází následující rovnice pro výpočet absorbance A:

$$A_{\lambda_i} = \varepsilon_{B_1} \cdot C_{B_1} + \varepsilon_{B_2} \cdot C_{B_2} + \varepsilon_{B_3} \cdot C_{B_3} \qquad (4.I)$$

kde $A_{\lambda i}$ absorbance při určité vlnové délce

C_{B1}, C_{B2}, C_{B3} koncentrace barviv [$g.l^{-1}$]

$\varepsilon_{B1}, \varepsilon_{B2}, \varepsilon_{B3}$ extinkční koeficienty

Hodnoty extinkčních koeficientů pro jednotlivá barviva a vlnové délky jsou uvedeny v tabulce 4.3.

$A_{\lambda i}$	ε_{B1}	ε_{B2}	ε_{B3}
427,5 nm	14,65	4,31	1,87
532,5 nm	1,69	17,85	8,05
609 nm	0,49	1,34	17,25

Tab. 4.3 Extinkční koeficienty pro rovnici (4.I)

4. 2. 3. 3. Rovnice pro výpočet koncentrace

Z rovnic pro výpočet absorbance v jednotlivých vlnových délkách byly vyjádřeny vztahy pro výpočet koncentrací jednotlivých barviv v roztoku. Obecný vzorec pro výpočet koncentrace barviva:

$$C_{B_i} = \frac{K_1 \cdot A_{\lambda_1} + K_2 \cdot A_{\lambda_2} + K_3 \cdot A_{\lambda_3}}{K_4} \qquad (4.II)$$

kde C_{Bi} je koncentrace barviva [$g.l^{-1}$]

$A_{\lambda 1}, A_{\lambda 2}, A_{\lambda 3}$ absorbance barviv

K_1 až K_4 konstanty uvedené v tab. 4.4

Barvivo	K_1	K_2	K_3	K_4
Sumifix Supra Yellow 3RF 150	297,1255	-71,8417	1,316	4232,1209
Bezaktiv Rubin V-GR	-25,208	251,7962	-114,7722	4232,1209
Levafix Blau CA	-6,4819	-17,5191	254,2186	4232,1209

Tab. 4.4 Hodnoty konstant pro vzorec (4.II)

4. 2. 4. Určení množství fixovaného barviva pomocí remise

Po obarvení vzorků byly zbylá barvicí a prací lázně smíchány, doplněny do 1000 ml a zředěny tak, aby absorbance ležely v oblasti platnosti Lambert-Beerova zákona. Z naměřených absorbancí byly pomocí rovnice (2.II) zjištěny koncentrace jednotlivých barviv ve zbylé barvicí a pracích lázních. Odečtením tohoto množství barviva od množství barviva v barvicí lázni na počátku barvení bylo zjištěno množství barviva fixovaného na substrát, tedy koncentrace C_S [mg.g^{-1}].

4. 2. 4. 1. Kalibrační křivky

Vzorky s přesně určenou koncentrací C_S [mg.g^{-1}] byly proměřeny na spektrofotometru pro měření remise ve třech vlnových délkách, které byly remisními minimy vybarvení jednotlivými barvivy.

Vybarvení barvivem	Remisní minimum
Sumifix Supra Yellow 3RF 150	440 nm
Bezaktiv Rubin V-GR	540 nm
Levafix Blau CA	580 nm

Tab. 4.5 Remisní minima pro vybarvení použitými reaktivními barvivy

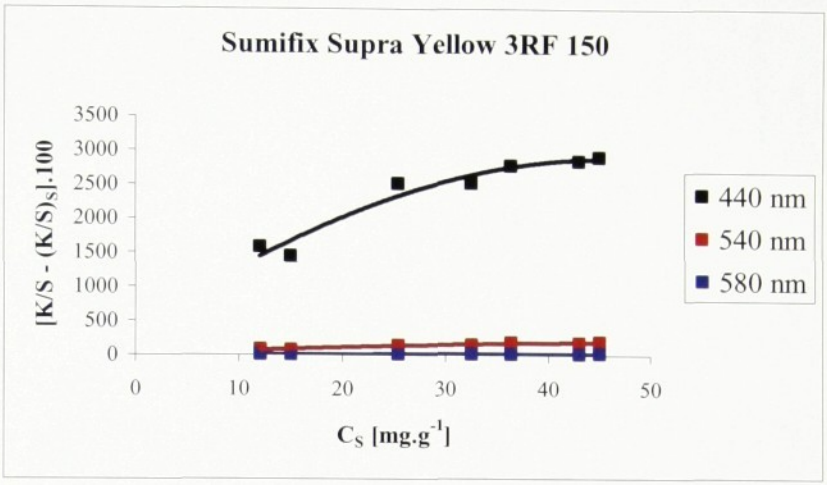
Hodnoty remise pak byly podle Kubelka-Munkovy funkce

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-\beta_\infty)^2}{2\beta_\infty} = f(\beta_\infty) \qquad (4.III)$$

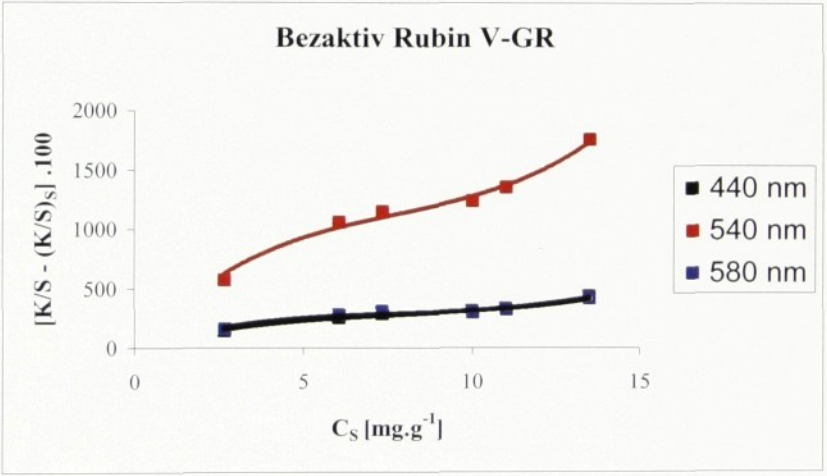
přepočítány na hodnoty K/S. Od hodnot K/S vzorků byla odečtena hodnota K/S substrátu $(K/S)_S$. Byly vytvořeny kalibrační grafy závislosti $[K/S - (K/S)_S].100$ na C_S [mg.g^{-1}]. (Hodnoty K/S byly násobeny 100, aby se docílilo co největší přesnosti rovnic regresních křivek.)

Koncentrace barviva [mg.g^{-1}]			K/S-$(K/S)_S$		
Sumifix Supra Yellow 3RF 150	Bezaktiv Rubin V-GR	Levafix Blau CA	440 nm	540 nm	580 nm
45,00			29,126	1,958	0,218
43,00			28,503	1,798	0,197
36,38			27,806	1,855	0,203
32,50			25,276	1,553	0,168
25,39			25,166	1,468	0,150
15,00			14,508	0,790	0,079
12,05			15,840	0,857	0,081
	13,50		4,310	17,581	4,188
	11,00		3,290	13,519	3,239
	10,00		3,076	12,372	2,999
	7,33		2,871	11,476	3,070
	6,05		2,523	10,613	2,803
	2,66		1,439	5,701	1,577
		35,90	2,550	12,048	20,673
		30,91	2,342	10,970	19,025
		28,87	2,272	10,899	18,882
		20,63	1,900	9,065	15,782
		11,56	1,632	7,496	13,215
		10,18	1,054	4,778	8,566
		6,90	0,723	3,339	5,980
		3,32	0,446	2,036	3,575

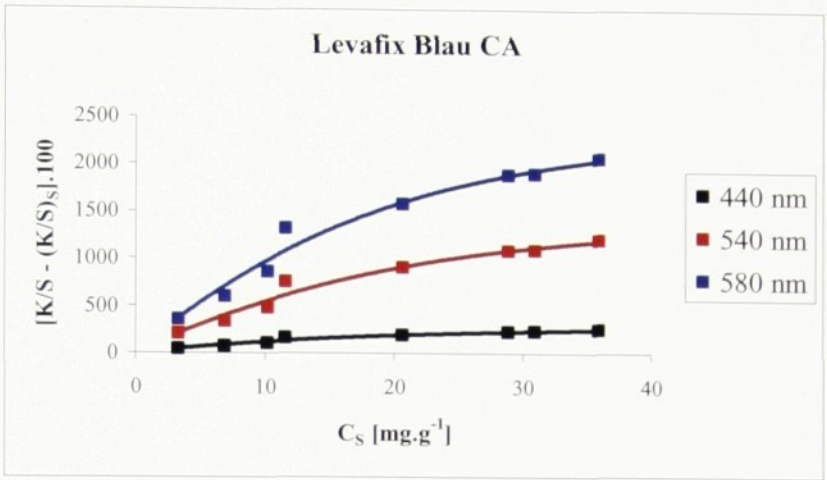
Tab. 4.6 Naměřené hodnoty K/S - $(K/S)_S$ při různé koncentraci barviva na materiálu. Hodnoty K/S - $(K/S)_S$ pro vybarvení kombinacemi dvou a tří barviv jsou uvedeny v příloze 2.



Obr. 4.4 Kalibrační křivky závislosti hodnot $[K/S - (K/S)_S].100$ na množství barviva na materiálu C_S [mg.g^{-1}]. Remise, z níž byly hodnoty $K/S - (K/S)_S$ počítány, byla měřena ve třech vlnových délkách – remisních minimech jednotlivých barviv.



Obr. 4.5 Kalibrační křivky závislosti hodnot $[K/S - (K/S)_S].100$ na množství barviva na materiálu C_S [mg.g^{-1}]. Remise, z níž byly hodnoty $K/S - (K/S)_S$ počítány, byla měřena ve třech vlnových délkách – remisních minimech jednotlivých barviv. Křivky pro vlnové délky 440 a 580 nm se překrývají.



Obr. 4.6 Kalibrační křivky závislosti hodnot [K/S – (K/S)$_S$].100 na množství barviva na materiálu C_S [mg.g^{-1}]. Remise, z níž byly hodnoty K/S – (K/S)$_S$ počítány, byla měřena ve třech vlnových délkách – remisních minimech jednotlivých barviv.

4. 2. 4. 2. Rovnice pro výpočet hodnot K/S – (K/S)$_S$

Z aditivity platící pro Kubelka-Munkovu funkci vychází vztah:

$$\left(\frac{K}{S}-\left(\frac{K}{S}\right)_S\right)_{\lambda_i} = f_{\lambda_i}\left(C_{B_1}\right)+f_{\lambda_i}\left(C_{B_2}\right)+f_{\lambda_i}\left(C_{B_3}\right) \qquad (4.IV)$$

Pro funkce $f_{\lambda i}(C_{Bn})$ vyplývá z kalibračních křivek vztah:

$$f_{\lambda_i}\left(C_{B_n}\right)=\left(K_{1_{in}}\cdot C_{B_n}^3+K_{2_{in}}\cdot C_{B_n}^2+K_{3_{in}}\cdot C_{B_n}\right)/100 \qquad (4.V)$$

kde λ_i je remisní minimum

C_{Bn} koncentrace barviva [mg.g^{-1}]

K_{1in}, K_{2in}, K_{3in} konstanty uvedené v tab. 4.7

Barvivo	Remisní min.	K_1	K_2	K_3
Sumifix Supra Yellow 3RF 150	440 nm	0,0137	-2,4189	145,43
	540 nm	-0,0002	-0,0478	6,8909
	580 nm	-0,0001	0,0017	0,5944
Bezaktiv Rubin V-GR	440 nm	0,3431	-8,0246	77,398
	540 nm	1,4078	-32,836	315,6
	580 nm	0,42	-10,135	90,831
Levafix Blau CA	440 nm	0,0032	-0,331	14,845
	540 nm	0,0093	-1,252	66,123
	580 nm	0,0181	-2,3612	118,46

Tab. 4.7 Hodnoty konstant pro rovnici (4.V)

4. 2. 3. 3. Výpočet koncentrace

Výpočet koncentrací z naměřených hodnot K/S – $(K/S)_S$ byl prováděn v programu mathcad. Vzorový výpočet je uveden v příloze 3.

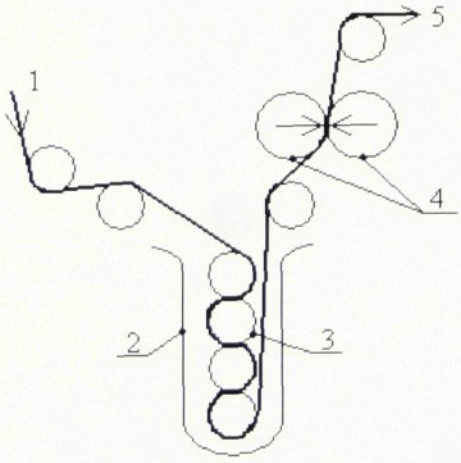
4. 3. PROCENTO VYUŽITÍ BARVIV PŘI BARVENÍ PAD-BATCH

Procento využití barviv (procento fixace) %F bylo zjišťováno na uvedených barvivech a materiálu. Faktory ovlivňující procento fixace byly zkoumány jen na vybarvení jednotlivými barvivy, protože u vybarvení kombinacemi barviv neplatila předpokládaná aditivita remisních spekter barviv.

4. 3. 1. Barvení a praní

4. 3. 1. 1. Provozní barvení Pad-Batch

Pro barvení v závodě Velveta a.s. je používán fulár , jehož schéma je na obr. 4.7. Barvicí lázeň je tvořena roztokem barviva a roztokem alkálie (4:1), které jsou míchány v mixeru (obr. 3.10) těsně před napouštěním barvicí lázně do korýtka. Omezuje se tak hydrolýza barviv. Pro rovnoměrný odstín je hlídána výška barvicí lázně v korýtku a barvicí lázeň je neustále doplňována.



1 – textilie
2 – korýtko fuláru s barvicí lázní
3 – vodící válečky v korýtku
4 – odmačkávací válce
5 – obarvená textilie

Obr. 4.7 Fulár pro barvení Pad-Batch

Po naklocování je textilie navíjena na vál. Nábal je obalen polyethylenovou fólií a za pomalého otáčení nechán odležet. Po odležení následuje praní na kontinuální lince.

4. 3. 1. 1. Laboratorní barvení Pad-Batch

Základní barvicí předpis pro laboratorní barvení byl odvozen od receptury používané v provozu. Koncentrace jednotlivých barviv v základních barvicích lázních je tedy stejná jako jejich koncentrace v kombinaci. Hydroxid sodný je dávkovaný podle koncentrace barviva. Koncentraci močoviny a vodního skla výrobci uvádí pro všechny koncentrace barviva v lázni jednotné. Doporučují 100 $g.l^{-1}$ močoviny a 40 $ml.l^{-1}$ vodního skla.

Vzorky o rozměrech 6 x 14,5 cm a hmotnosti přibližně 1,8 g byly naklocovány barvicí lázní o objemu 50 ml a potom odmáčknuty na dvouválcovém laboratorním fuláru. Zvážením vzorku před a po naklocování byla zjištěna hmotnost nanesené lázně, tedy odmačk. Průměrný odmačk byl 75 %. Po naklocování byly vzorky navinuty na zkumavky o průměru přibližně 1cm a obaleny polyethylenovou fólií. Doba odležení byla 20 hodin a teplota odležení okolo 20 °C.

Základní barvicí lázně obsahovaly:

Barvicí lázeň č.	**1**	**2**	**3**
Barvivo	**Sumifix Supra Yellow 3RF 150**	**Bezaktiv Rubin V-GR**	**Levafix Blau CA**
Koncentrace barviva [$g.l^{-1}$]	50	12	28
Močovina [$g.l^{-1}$]	100	100	100
Vodní sklo 38 °Bé [$ml.l^{-1}$]	40	40	40
Hydroxid sodný 38 °Bé [$ml.l^{-1}$]	33	23	26

Tab. 4.8 Složení základních barvicích lázní

Koncentrace hydroxidu sodného je závislá na koncentraci barviva v klocovací lázni. Dávkování pro všechny použité koncentrace je uvedeno v tabulce 4.9.

Koncentrace barviva [$g.l^{-1}$]	1-20	28	40	50	60
NaOH 38°Bé [$ml.l^{-1}$]	23	26	30	33	36

Tab. 4.9 Dávkování hydroxidu sodného v závislosti na koncentraci barviva

4. 3. 1. 2. Praní

Vzorky byly po odležení prány ve vařící vodě a praní bylo intenzifikováno mícháním, které nahradilo provozní mydlení. Praní probíhalo tak dlouho, dokud prací lázeň nebyla bezbarvá.

4. 3. 2. Vliv jednotlivých faktorů na barvení

V této části diplomové práce bylo zkoumáno, jestli je základní barvicí předpis vyhovující a jak každý z faktorů ovlivňuje výsledné procento fixace barviva na materiál.

Obarvené vzorky byly po vyprání proměřeny na spektrofotometru pro měření remise a hodnoty remise byly přepočítány na K/S hodnoty. Z hodnot $K/S-(K/S)_S$ pak byly pomocí programu mathcad určeny koncentrace barviva na substrátu C_S [$mg.g^{-1}$].

Procento fixace bylo určováno jako množství fixovaného barviva z množství naneseného barviva. Množství naklocovaného barviva odpovídalo objemu nanesené lázně. Objem byl vypočítán z hmotnosti nanesené lázně, přičemž hustota barvicí lázně byla uvažována jako rovná 1 $g.cm^{-3}$.

4. 3. 2. 1. Vliv koncentrace barviva

Vzorky byly naklocovány barvicími lázněmi o různých koncentracích barviva. Doba odležení byla 20 hodin a teplota odležení okolo 20 °C.

Předpis pro barvicí lázně:

Barvicí l. č.	1	2	3	4	5	6	7	8
Koncentrace barviva [$g.l^{-1}$]	**1**	**4**	**12**	**20**	**28**	**40**	**50**	**60**
Močovina [$g.l^{-1}$]	100	100	100	100	100	100	100	100
Vodní sklo 38 °Bé [$ml.l^{-1}$]	40	40	40	40	40	40	40	40
Hydroxid sodný 38°Bé [$ml.l^{-1}$]	23	23	23	23	26	30	33	36

Tab. 4.10 Složení barvicích lázní, u kterých se mění koncentrace barviv

4. 3. 2. 2. Vliv močoviny

Vzorky byly naklocovány barvicími lázněmi se základními koncentracemi barviv, vodního skla 38 °Bé a hydroxidu sodného 38 °Bé. Množství močoviny bylo v rozmezí 50 – 200 $g.l^{-1}$. Doba odležení byla 20 hodin a teplota odležení okolo 20 °C.

Barvicí lázně:

Barvicí l. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Barvivo	Sumifix Supra Yellow 3RF 150				Bezaktiv Rubin V-GR				Levafix Blau CA			
Koncentrace barviva [$g.l^{-1}$]	50				12				28			
Močovina [$g.l^{-1}$]	**50**	**100**	**150**	**200**	**50**	**100**	**150**	**200**	**50**	**100**	**150**	**200**
Vodní sklo 38°Bé [$ml.l^{-1}$]	40				40				40			
Hydroxid sodný 38 °Bé [$ml.l^{-1}$]	33				23				26			

Tab. 4.11 Složení barvicích lázní při různém dávkování močoviny

4. 3. 2. 3. Vliv vodního skla

Vzorky byly naklocovány barvicími lázněmi se základními koncentracemi barviv, močoviny a hydroxidu sodného 38 °Bé. Množství vodního skla 38 °Bé se pohybovalo v rozmezí 20 - 50 $g.l^{-1}$. Doba odležení byla 20 hodin a teplota odležení okolo 20 °C.

Barvicí lázně:

Barvicí l. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Barvivo	Sumifix Supra Yellow 3RF 150				Bezaktiv Rubin V-GR				Levafix Blau CA			
Koncentrace barviva [$g.l^{-1}$]	50				12				28			
Močovina [$g.l^{-1}$]	100				100				100			
Vodní sklo 38 °Bé [$ml.l^{-1}$]	**20**	**30**	**40**	**50**	**20**	**30**	**40**	**50**	**20**	**30**	**40**	**50**
Hydroxid sodný 38 °Bé [$ml.l^{-1}$]	33				23				26			

Tab. 4.12 Složení barvicích lázní při různé koncentraci vodního skla

4. 3. 2. 4. Vliv hydroxidu sodného

Vzorky byly naklocovány barvicími lázněmi se základními koncentracemi barviv, močoviny a vodního skla 38 °Bé. Množství hydroxidu sodného 38 °Bé se pohybovalo v rozmezí 10 - 40 $g.l^{-1}$. Doba odležení byla 20 hodin a teplota odležení okolo 20 °C.

Barvicí lázně:

Barvicí l. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Barvivo	Sumifix Supra Yellow 3RF 150				Bezaktiv Rubin V-GR				Levafix Blau CA			
Koncentrace barviva [$g.l^{-1}$]	50				12				28			
Močovina [$g.l^{-1}$]	100				100				100			
Vodní sklo 38°Bé [$ml.l^{-1}$]	40				40				40			
Hydroxid sodný 38 °Bé [$ml.l^{-1}$]	**10**	**20**	**33**	**40**	**10**	**20**	**23**	**40**	**10**	**20**	**26**	**40**

Tab. 4.13 Složení barvicích lázní při různé koncentraci hydroxidu sodného

4. 3. 2. 5. Vliv doby odležení

Vzorky byly naklocovány základními barvicími lázněmi. Doby odležení byly následující 0,5 , 5, 10, 20, 30 a 120 hodin. Teplota odležení byla okolo 20 °C.

5. Výsledky a jejich diskuse

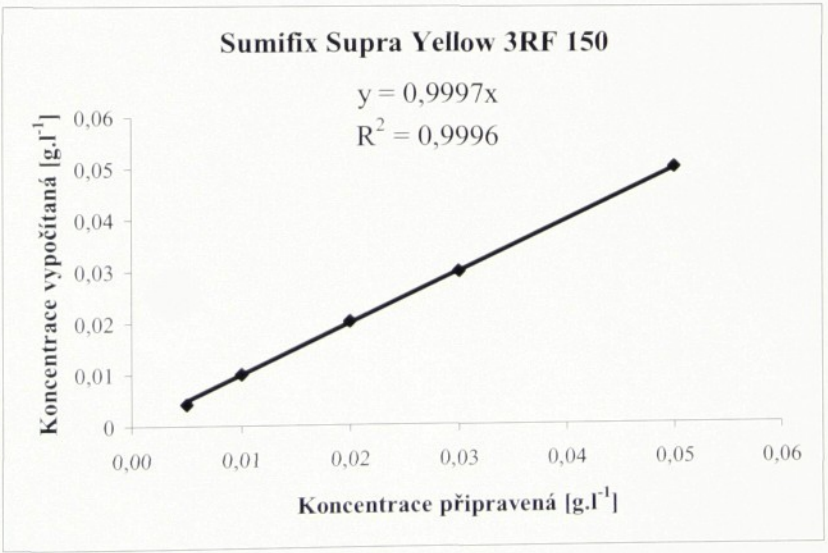
5. 1. KALIBRACE A OVĚŘENÍ ADITIVITY SPEKTER BARVIV

Pro co nejpřesnější určení koncentrace barviva v roztoku C [$g.l^{-1}$] z naměřené absorbance a koncentrace barviva na substrátu C_S [$mg.g^{-1}$] z naměřené remise, resp. vypočítaných K/S hodnot, musela být ověřena platnost rovnic získaných z kalibračních křivek.

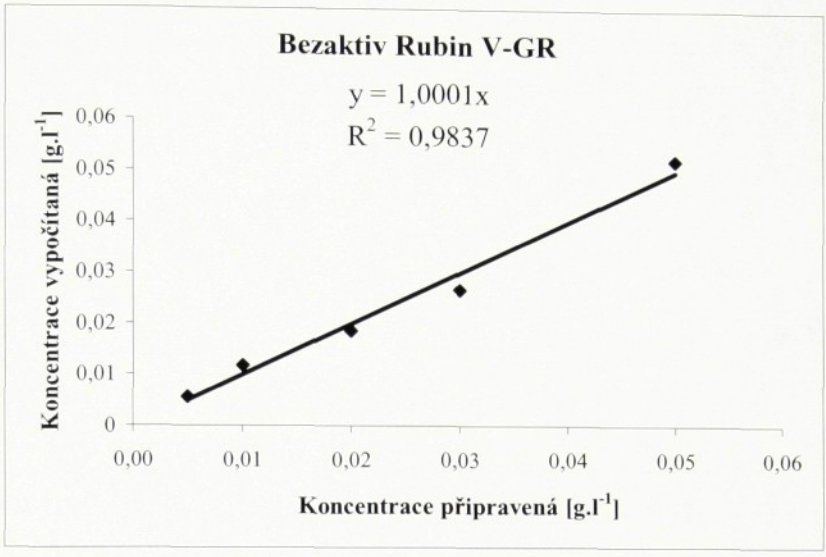
Jestli vztahy pro výpočty vyhovují, bylo zjišťováno z grafického porovnání skutečných a vypočítaných hodnot. V případě, že by vztah pro výpočet byl 100 %ně přesný, by směrnice přímky byla rovna 1 a hodnota spolehlivosti R^2 by se také rovnala 1.

5. 1. 1. Určení množství fixovaného barviva pomocí absorbance

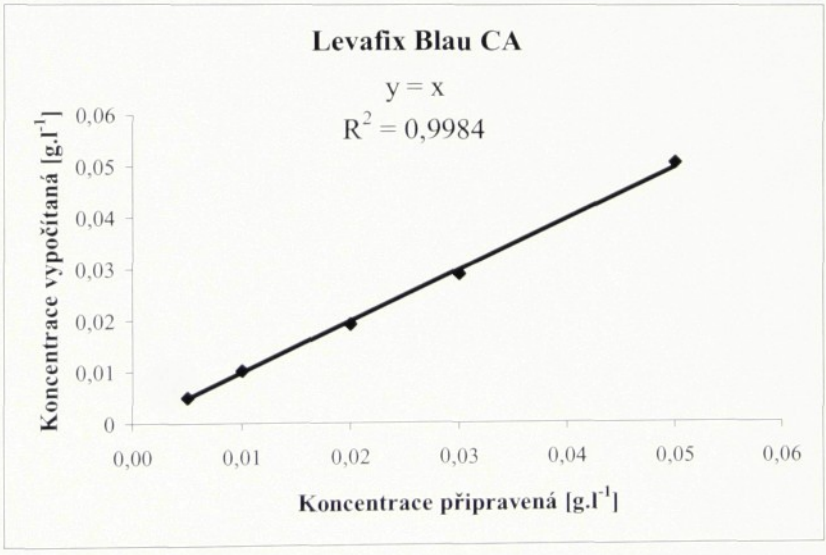
Graficky byly porovnány koncentrace barviva v roztoku - připravené a vypočítané ze vztahu (4.II). Tabulka s hodnotami těchto koncentrací je v příloze 4.



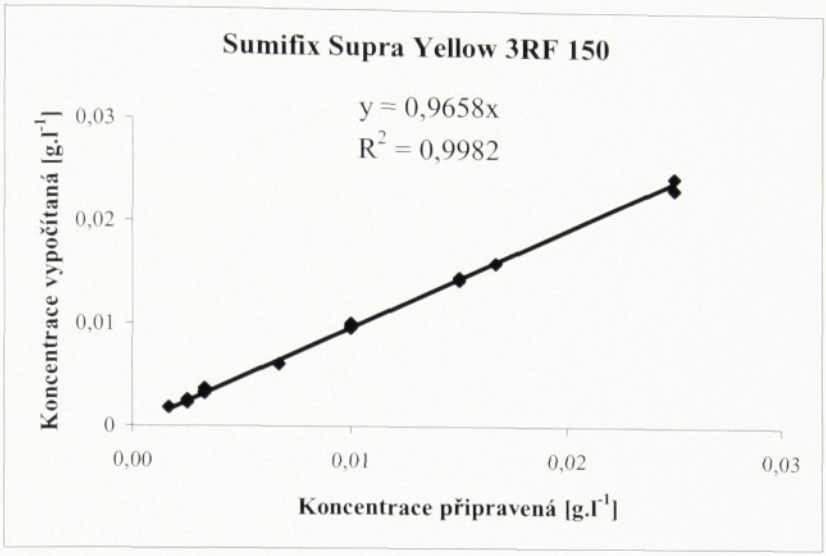
Obr. 5.1 Porovnání připravené a vypočítané koncentrace barviva Sumifix Supra Yellow 3RF 150 v roztoku. Hodnota směrnice přímky i hodnota spolehlivosti se liší jen nepatrně od jedné, a proto je vztah (4.II) vyhovující.



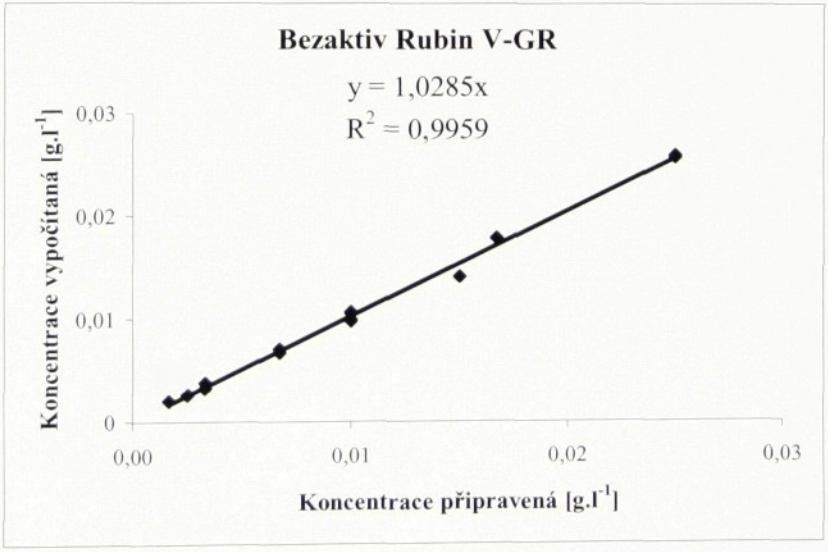
Obr. 5.2 Porovnání připravené a vypočítané koncentrace barviva Bezaktiv Rubin V-GR v roztoku. Směrnice přímky je téměř rovna jedné, hodnota spolehlivosti se od jedné liší přibližně jen o dvě setiny, a proto vztah (4.II) může být pro výpočet koncentrace použit.



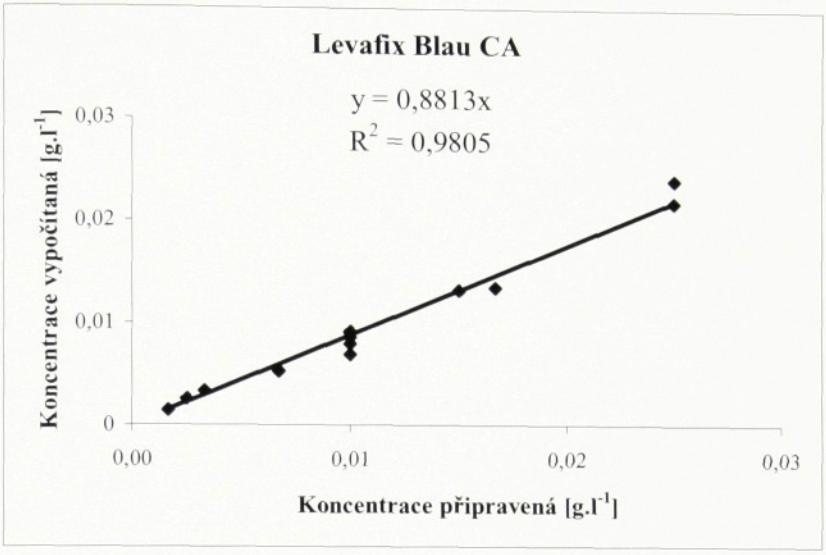
Obr. 5.3 Porovnání připravené a vypočítané koncentrace barviva Levafix Blau CA v roztoku. Směrnice přímky je v tomto případě naprosto vyhovující a hodnota spolehlivosti se liší od jedné přibližně jen o dvě tisíciny. Vztah (4.II) je vyhovující.



Obr. 5.4 Porovnání připravené a vypočítané koncentrace barviva Sumifix Supra Yellow 3RF 150 v roztoku, který je směsí barviv. Hodnota směrnice přímky se liší od jedné přibližně o čtyři setiny, hodnota spolehlivosti se liší od jedné asi o dvě tisíciny. Vztah (4.II) se může pro výpočet použít.



Obr. 5.5 Porovnání připravené a vypočítané koncentrace barviva Bezaktiv Rubin V-GR v roztoku, který je směsí barviv. Hodnota směrnice přímky se liší od jedné přibližně o tři setiny, hodnota spolehlivosti se liší od jedné asi o čtyři tisíciny. Vztah (4.II) se může pro výpočet použít.

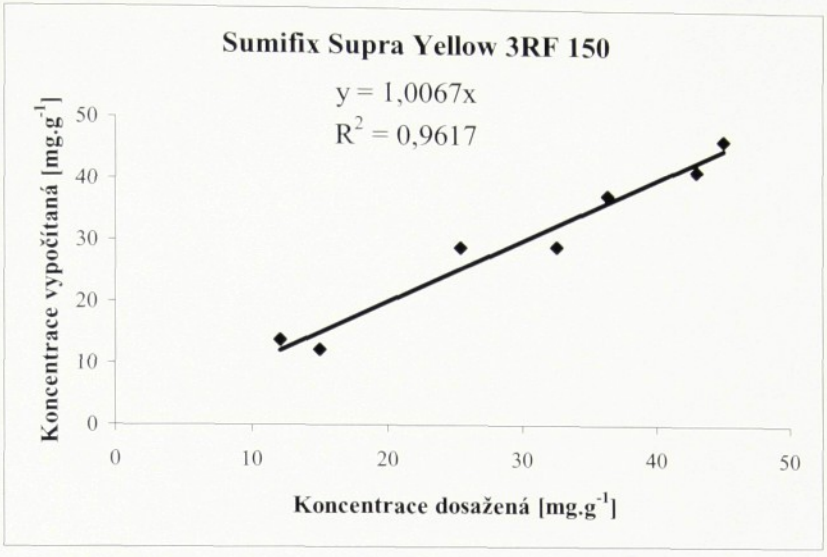


Obr. 5.6 Porovnání připravené a vypočítané koncentrace barviva Levafix Blau CA v roztoku, který je směsí barviv. Hodnota směrnice přímky se liší od jedné přibližně o jednu desetinu, hodnota spolehlivosti se liší od jedné asi o dvě setiny. Vztah (4.II) se může pro výpočet použít – přesnost už je menší než u předcházejících případů.

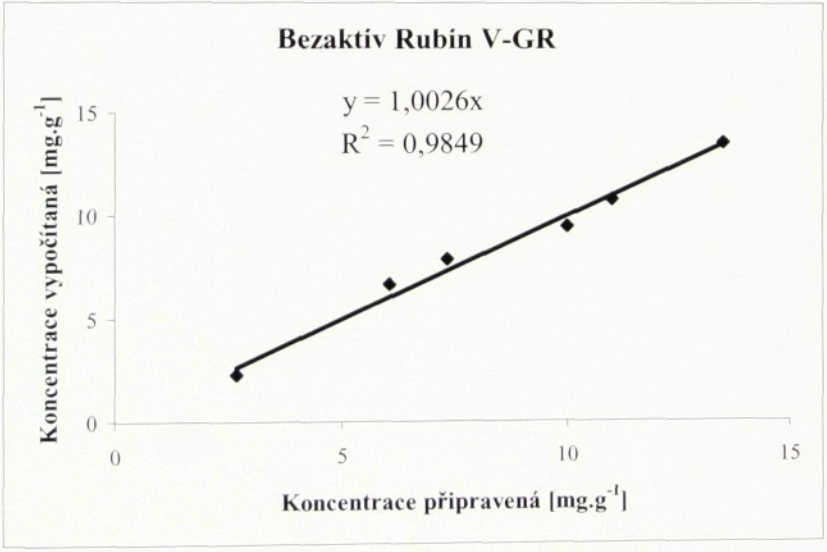
Vztah (4.II) docela dobře vystihuje koncentraci barviva v roztoku, a to i u směsí, čímž se potvrdila aditivita absorpčních spekter barviv.

5. 1. 2. Určení množství fixovaného barviva pomocí remise obarvených vzorků

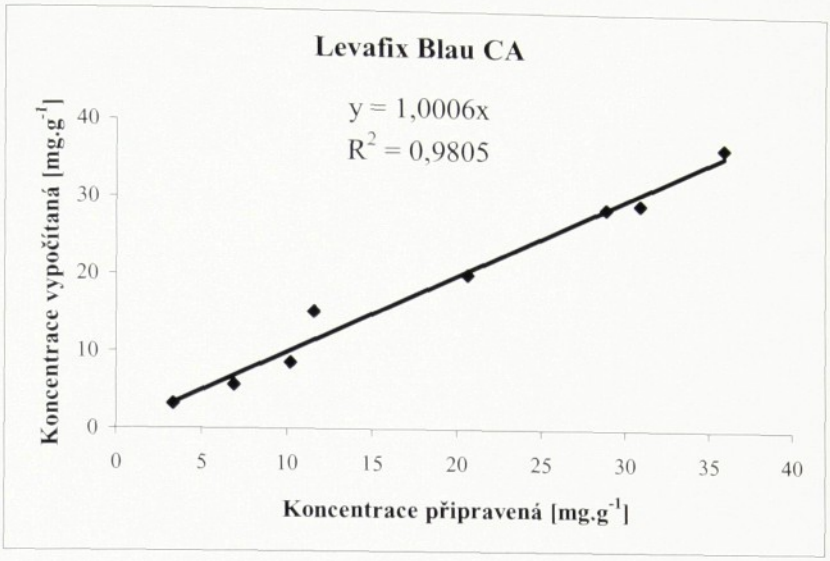
Graficky byly porovnány koncentrace barviva na substrátu – dosažené laboratorním barvením a vypočítané pomocí programu mathcad. Číselné hodnoty těchto koncentrací jsou uvedeny v příloze 5.



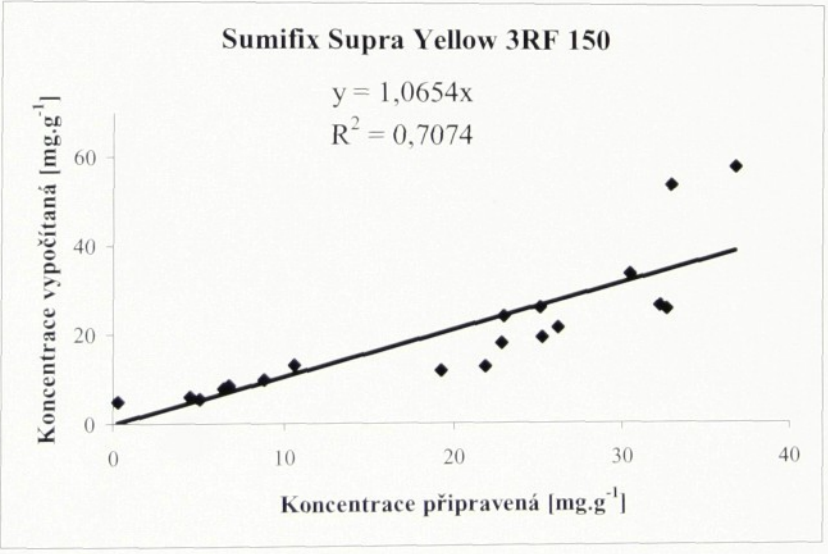
Obr. 5.7 Porovnání dosažené a vypočítané koncentrace barviva Sumifix Supra Yellow 3RF 150 na materiálu. Směrnice přímky se blíží jedné a hodnota spolehlivosti se od jedné liší asi o čtyři setiny. Výpočet v mathcadu se může použít.



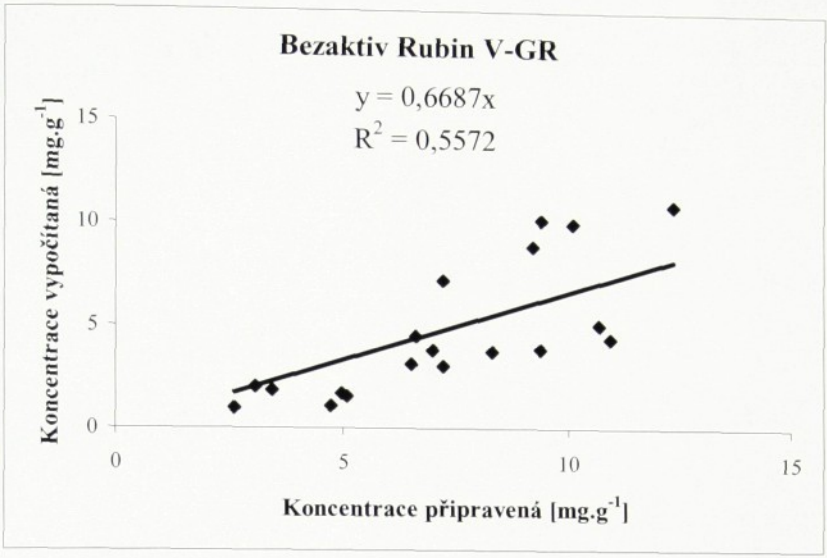
Obr. 5.8 Porovnání dosažené a vypočítané koncentrace barviva Bezaktiv Rubin V-GR na materiálu. Směrnice přímky se blíží jedné a hodnota spolehlivosti se od jedné liší asi o dvě setiny. Výpočet v mathcadu se může použít.



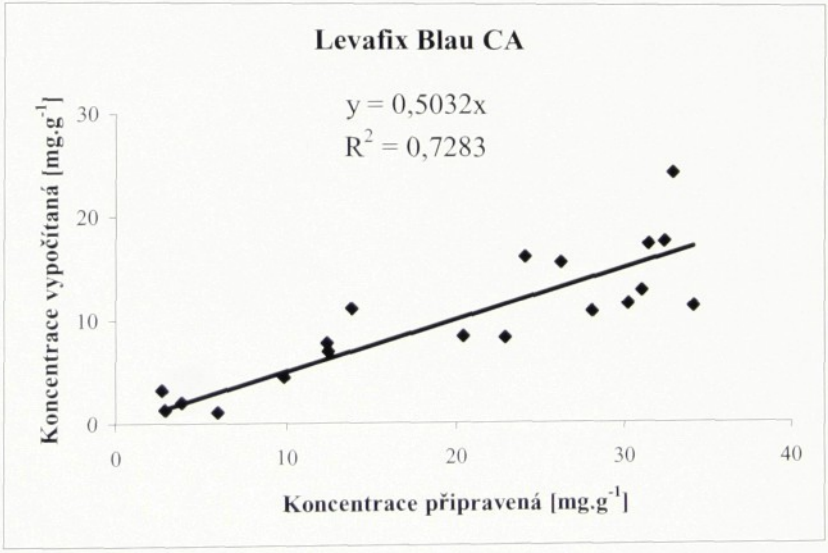
Obr. 5.9 Porovnání dosažené a vypočítané koncentrace barviva Levafix Blau CA na materiálu. Směrnice přímky se blíží jedné a hodnota spolehlivosti se od jedné liší asi o dvě setiny. Výpočet v mathcadu se může použít.



Obr. 5.10 Porovnání dosažené a vypočítané koncentrace barviva Sumifix Supra Yellow 3RF 150 na materiálu, který byl barvený kombinací barviv. Směrnice přímky se liší od jedné přibližně o čtyři setiny a hodnota spolehlivosti se od jedné liší asi o tři desetiny. Výpočet v mathcadu už není příliš přesný.



Obr. 5.11 Porovnání dosažené a vypočítané koncentrace barviva Bezaktiv Rubin V-GR na materiálu, který byl barvený kombinací barviv. Směrnice přímky se liší od jedné přibližně o tři desetiny a hodnota spolehlivosti se od jedné liší asi o pět desetin. Výpočet v mathcadu už je značně nepřesný, a proto se nedá použít.



Obr. 5.12 Porovnání dosažené a vypočítané koncentrace barviva Levafix Blau CA na materiálu, který byl barvený kombinací barviv. Směrnice přímky se liší od jedné o pět desetin a hodnota spolehlivosti se od jedné liší asi o tři desetiny. Výpočet v mathcadu už je značně nepřesný, a proto se nedá použít.

Z grafů vyplývá, že u vybarvení kombinacemi barviv není splněna aditivita jednotlivých remisních spekter barviv, a proto rovnice (4.IV) a (4.V) pro výpočet K/S a z těchto rovnic počítané koncentrace pomocí mathcadu nevyhovují. Vztahy však dobře fungují u vybarvení samotnými barvivy, a proto byly vlivy jednotlivých faktorů na fixaci barviva zkoumány jen na těchto vybarveních.

5. 2. FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ PROCENTO FIXACE BARVIV

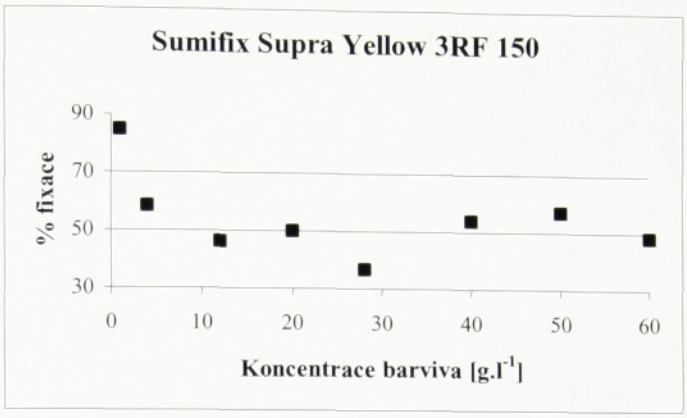
5. 2. 1. Vliv koncentrace barviva

Složení barvicích lázní je uvedeno v tabulce 4.10. Hodnoty % fixace při různých koncentracích barviva v klocovací lázni jsou uvedeny v následující tabulce. Dále je tato závislost znázorněna graficky.

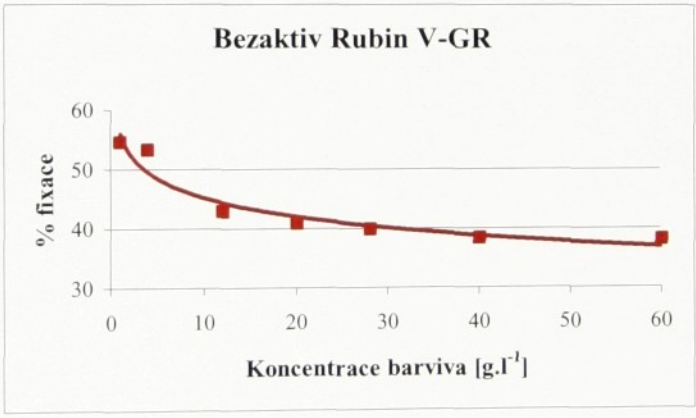
Koncentrace barviva [g/l]	% fixace		
	Sumifix Supra Yellow 3RF 150	Bezaktiv Rubin V-GR	Levafix Blau CA
1	84,9	54,6	62,6
4	58,5	53,3	39,6
12	46,3	**42,9**	28,8
20	50,1	40,9	33,3
28	36,7	39,9	**31,2**
40	53,9	38,4	32,5
50	**56,9**	45,1	37,1
60	48,4	38,1	35,9

Tab. 5.1 Závislost % fixace na koncentraci barviva v barvicí lázni. Přísada hydroxidu sodného se měnila podle koncentrace barviva v lázni (viz tab. 4.9), koncentrace vodního skla byla 40 ml.l^{-1} a močoviny 100 g.l^{-1}. Zvýrazněná procenta fixace odpovídají základnímu složení barvicích lázní – koncentrace barviva je stejná jako v kombinaci (odstínu).

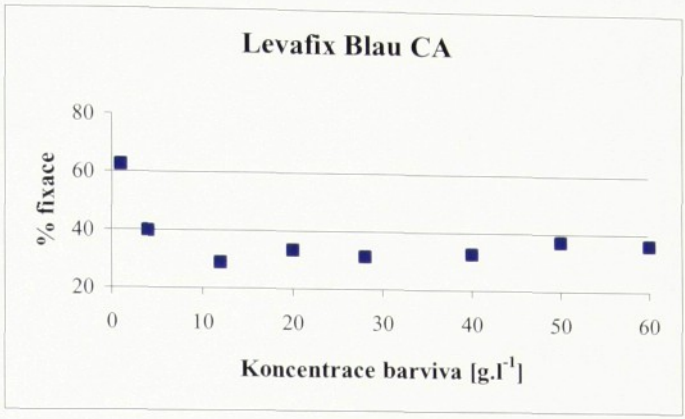
Křivka závislosti procenta fixace na koncentraci barviva v klocovací lázni byla vložena jen u barviva Bezaktiv Rubin V-GR. U ostatních dvou barviv se procento fixace měnilo dost nahodile (zvlášť u barviva Sumifix Supra Yellow 3RF 150) a pro přesnější určení závislosti by bylo nutné opakovat pokusy a koncentrace odstupňovat po menších intervalech. Obecně lze říci, že k největší fixaci dochází u nejmenších koncentrací barviva v klocovací lázni.



Obr. 5.13 Grafické znázornění závislosti % fixace na koncentraci barviva. Přísada hydroxidu sodného se měnila podle koncentrace barviva v lázni (viz tab. 4.9), koncentrace vodního skla byla 40 ml.l^{-1} a močoviny 100 g.l^{-1}. Procento fixace se v závislosti na koncentraci značně měnilo. Nejnižší procento fixace je v rozmezí koncentrací 12 – 35 g.l^{-1}.



Obr. 5.14 Grafické znázornění závislosti % fixace na koncentraci barviva. Přísada hydroxidu sodného se měnila podle koncentrace barviva v lázni (viz tab. 4.9), koncentrace vodního skla byla 40 ml.l^{-1} a močoviny 100 g.l^{-1}. Procento fixace s koncentrací klesalo.



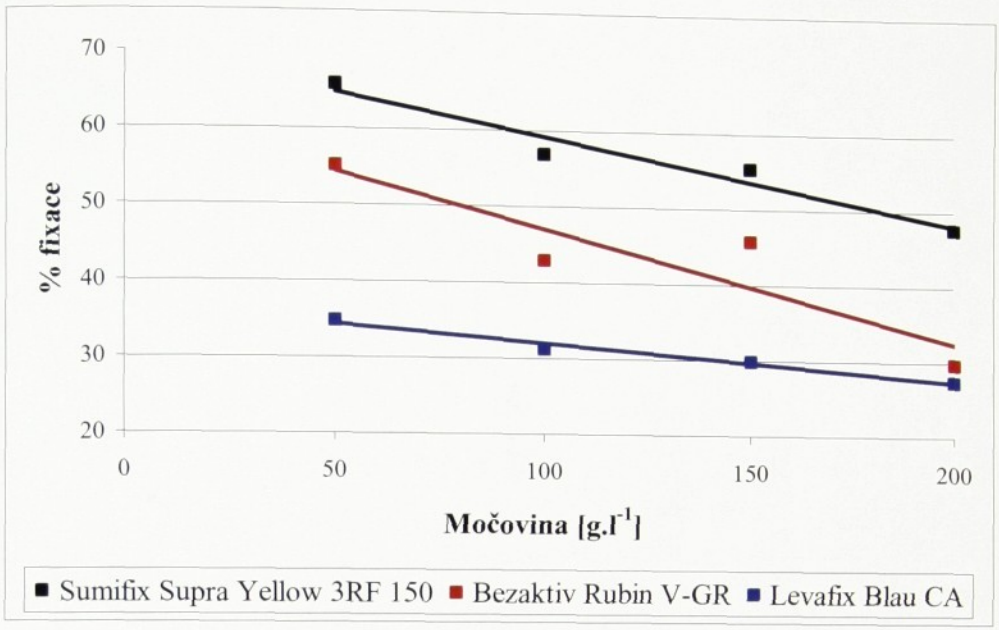
Obr. 5.15 Grafické znázornění závislosti % fixace na koncentraci barviva. Přísada hydroxidu sodného se měnila podle koncentrace barviva v lázni (viz tab. 4.9), koncentrace vodního skla byla 40 ml.l^{-1} a močoviny 100 g.l^{-1}. Procento fixace nejdřív prudce klesá a potom mírně roste kolem hodnoty 30%.

5. 2. 2. Vliv močoviny

U všech sledovaných barviv výrobci doporučují dávkovat močovinu v koncentraci 100 g.l^{-1}. Složení barvicích lázní je uvedeno v tabulce 4.11. Zjištěný vliv močoviny na procento fixace barviva je znázorněn v následující tabulce a grafech.

Močovina [g/l]	% fixace		
	Sumifix Supra Yellow 3RF 150	Bezaktiv Rubin V-GR	Levafix Blau CA
50	65,8	55,1	34,8
100	56,9	42,9	31,2
150	55,4	45,8	29,9
200	47,7	29,7	27,4

Tab. 5.2 Závislost % fixace na dávkování močoviny. Koncentrace barviva Sumifix Supra Yellow 3RF 150 byla 50 g.l^{-1}, barviva Bezaktiv Rubin V-GR 12 g.l^{-1} a barviva Levafix Blau CA 28 g.l^{-1}. Hydroxid sodný byl dávkován podle koncentrace barviv (viz tab. 4.9) a koncentrace vodního skla byla 40 ml.l^{-1}.



Obr. 5.16 Grafy závislosti % fixace na dávkování močoviny. Koncentrace barviva Sumifix Supra Yellow 3RF 150 byla 50 g.l^{-1}, barviva Bezaktiv Rubin V-GR 12 g.l^{-1} a barviva Levafix Blau CA 28 g.l^{-1}. Hydroxid sodný byl dávkován podle koncentrace barviv (viz tab. 4.9) a koncentrace vodního skla byla 40 ml.l^{-1}.

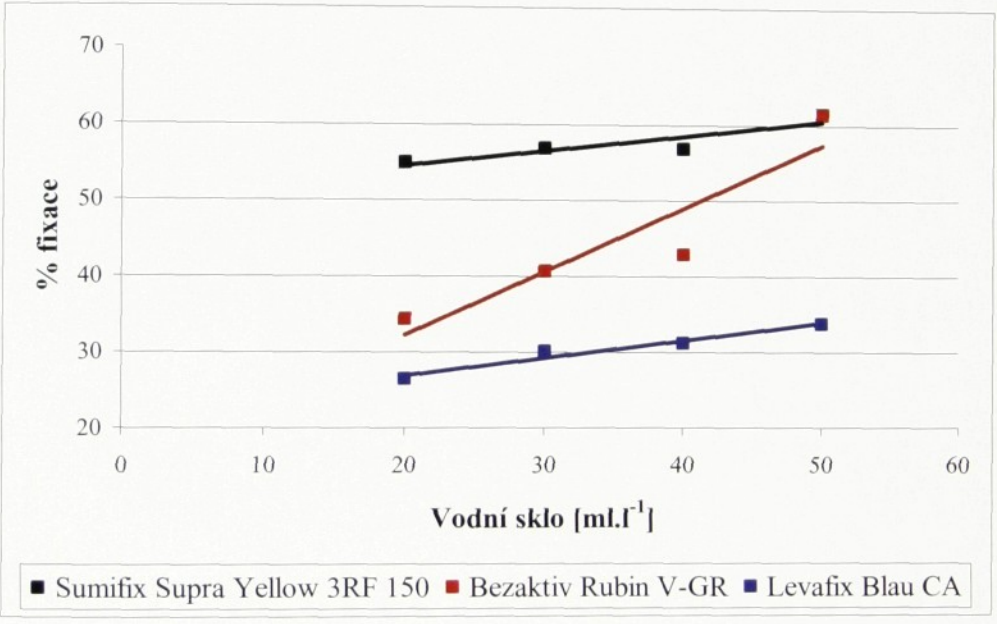
Procento fixace všech barviv s rostoucí koncentrací močoviny v klocovací lázni klesá lineárně. Dalo by se předpokládat, že když močovina zvyšuje rozpustnost barviva v lázni, bude procento fixace větší s větší přísadou močoviny. Opačný efekt může být vysvětlen tím, že močovina vytváří s barvivem přechodné sloučeniny [9]. Z grafů je zřejmé, že pro použité koncentrace barviv (od 12 do 50 g.l^{-1}) je lepší použít přibližně 50 g.l^{-1} močoviny.

5. 2. 3. Vliv vodního skla

Výrobci doporučují použít 40 – 50 ml.l^{-1} vodního skla 38°Bé. Složení použitých barvicích lázní je uvedeno v tabulce 4.12. Výsledky pokusů jsou uvedeny v následující tabulce a grafech.

Vodní sklo [ml/l]	% fixace		
	Sumifix Supra Yellow 3RF 150	Bezaktiv Rubin V-GR	Levafix Blau CA
20	54,9	34,3	26,5
30	56,9	40,6	30,1
40	56,9	42,9	31,2
50	61,6	61,5	33,8

Tab. 5.3 Procento fixace při různém dávkování vodního skla. Koncentrace barviva Sumifix Supra Yellow 3RF 150 byla 50 g.l^{-1}, barviva Bezaktiv Rubin V-GR 12 g.l^{-1} a barviva Levafix Blau CA 28 g.l^{-1}. Množství hydroxidu sodného bylo konstantní (u každého barviva podle koncentrace). Koncentrace močoviny byla 100 g.l^{-1}.



Obr. 5.17 Závislost % fixace na množství vodního skla. Koncentrace barviva Sumifix Supra Yellow 3RF 150 byla 50 g.l^{-1}, barviva Bezaktiv Rubin V-GR 12 g.l^{-1} a barviva Levafix Blau CA 28 g.l^{-1}. Množství hydroxidu sodného bylo konstantní (u každého barviva podle koncentrace). Koncentrace močoviny byla 100 g.l^{-1}.

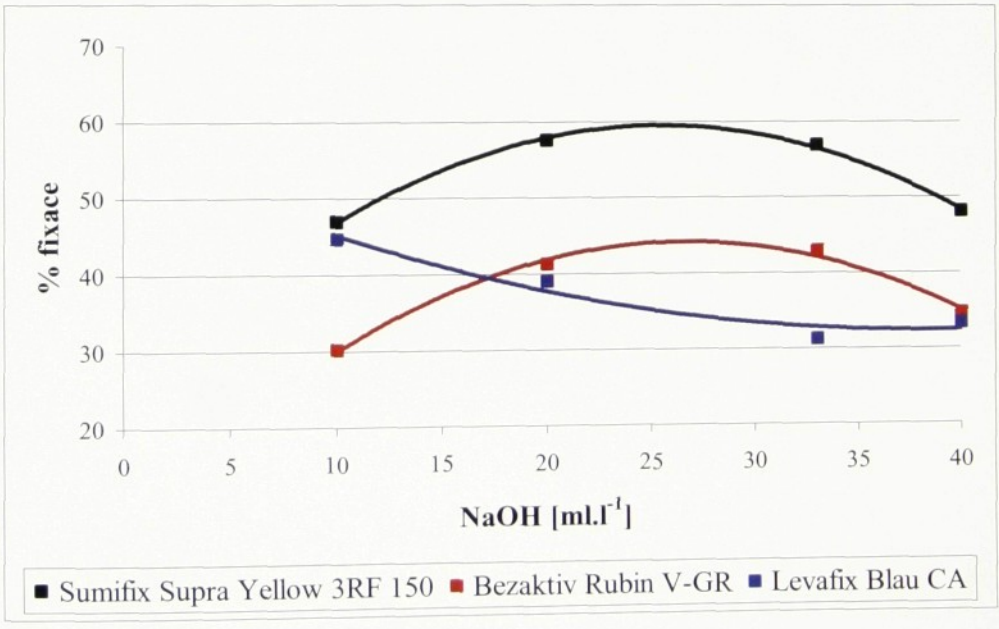
U všech barviv procento fixace roste lineárně se zvětšující se koncentrací vodního skla. Vodní sklo zpomaluje hydrolýzu reaktivního barviva v barvicí lázni, a to velmi příznivě působí na procento fixace. Největší vliv má vodní sklo na barvivo Bezaktiv Rubin V-GR. Z grafů plyne, že je vhodné použít až 50 ml.l^{-1} vodního skla 38°Bé.

5. 2. 4. Vliv hydroxidu sodného

Byl zkoumán vliv NaOH 38°Bé na procento fixace barviv. Složení barvicích lázní je uvedeno v tabulce 4.13. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.4 a znázorněny graficky.

NaOH [ml/l]	% fixace		
	Sumifix Supra Yellow 3RF 150	Bezaktiv Rubin V-GR	Levafix Blau CA
10	47,0	30,2	44,8
20	57,6	41,3	39,0
33 a (23)*	56,9	42,9*	31,2
40	48,1	34,6	33,3

Tab. 5.4 Vliv hydroxidu sodného na % fixace barviva. Koncentrace barviva Sumifix Supra Yellow 3RF 150 byla 50 g.l^{-1}, barviva Bezaktiv Rubin V-GR 12 g.l^{-1} a barviva Levafix Blau CA 28 g.l^{-1}. Koncentrace vodního skla byla 40 ml.l^{-1} a močoviny 100 g.l^{-1}.



Obr. 5.18 Závislost % fixace na dávkování hydroxidu sodného. Koncentrace barviva Sumifix Supra Yellow 3RF 150 byla 50 g.l^{-1}, barviva Bezaktiv Rubin V-GR 12 g.l^{-1} a barviva Levafix Blau CA 28 g.l^{-1}. Koncentrace vodního skla byla 40 ml.l^{-1} a močoviny 100 g.l^{-1}.

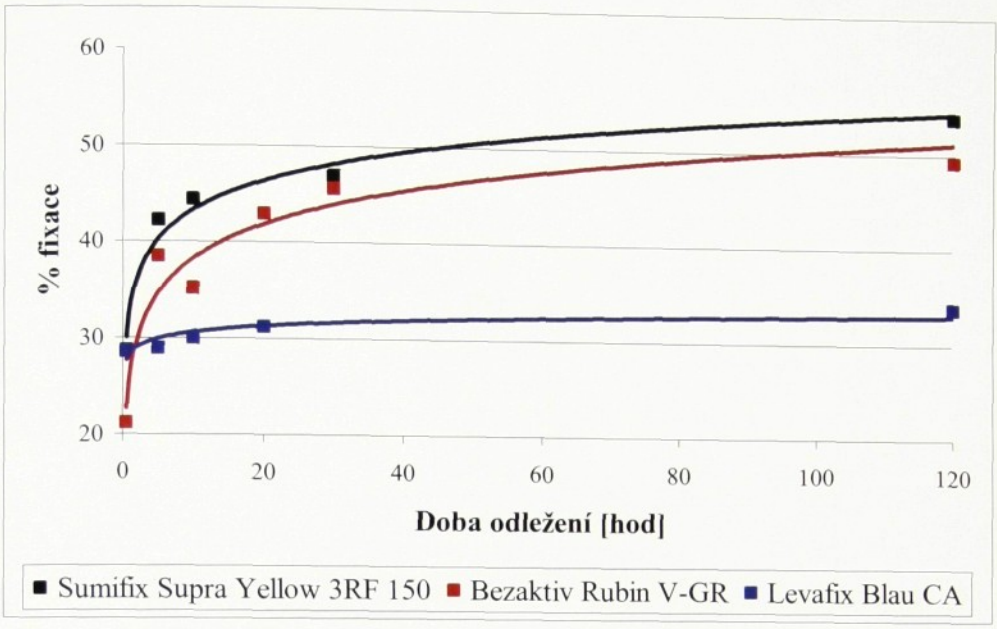
U všech barviv je procento fixovaného barviva kvadratickou funkcí množství hydroxidu sodného. Pokles procenta fixace je způsoben tím, že dávka hydroxidu sodného už je příliš velká a hydrolýza barviva probíhá rychleji než reakce barviva se substrátem. Z grafů vyplývá, že pro barvivo Sumifix Supra Yellow 3RF 150 a Bezaktiv Rubin V-GR je nejlepší použít 20 – 30 $ml.l^{-1}$ NaOH 38°Bé a pro barvivo Levafix Blau CA nejnižší koncentraci, tedy 10 $ml.l^{-1}$ NaOH 38°Bé.

5. 2. 5. Vliv doby odležení

Pro barvení Pad-Batch je doporučovaná doba odležení přibližně 20 hodin. Byly použity základní barvicí lázně, jejichž složení je uvedeno v tabulce 4.8. Výsledky zkoumání vlivu doby odležení na procento fixace jsou znázorněny v následující tabulce a grafech.

Doba odležení [hod]	**% fixace**		
	Sumifix Supra Yellow 3RF 150	Bezaktiv Rubin V-GR	Levafix Blau CA
0,5	28,7	21,2	28,6
5	42,2	38,5	29,0
10	44,4	35,1	29,9
20	56,9	42,9	31,2
30	47,0	45,6	36,9
120	53,8	49,3	33,8

Tab. 5.5 Procento fixace při různých dobách odležení.



Obr. 5.19 Závislost % fixace na době odležení

Procento fixace všech barviv roste logaritmicky s prodlužováním doby odležení. Velmi rychle se fixuje barvivo Levafix Blau CA.

5. 3. Upravená receptura pro barvení Pad-Batch

Ze zkoumání vlivu jednotlivých faktorů na procento fixace byl základní barvicí předpis upraven tak, aby procento fixace jednotlivých barviv bylo co nejvyšší.

Barvicí lázeň č.	1	2	3
Barvivo	Sumifix Supra Yellow 3RF 150	Bezaktiv Rubin V-GR	Levafix Blau CA
Koncentrace barviva [$g.l^{-1}$]	50	12	28
Močovina [$g.l^{-1}$]	50	50	50
Vodní sklo 38 °Bé [$ml.l^{-1}$]	50	50	50
Hydroxid sodný 38 °Bé [$ml.l^{-1}$]	20 - 30	20 - 30	10

Tab. 5.6 Barvicí receptura upravená tak, aby procento fixace bylo co nejvyšší

Optimální doba odležení je pro všechna barviva 20 – 30 hodin.

6. Závěr

Byla zkoumána aditivita absorpčních a remisních spekter reaktivních barviv v kombinaci. Bylo zjištěno, že absorpční spektra roztoků těchto barviv jsou aditivní, ale remisní spektra vybarvení těmito barvivy ne. Proto byly další pokusy prováděny jen pro vybarvení jednotlivými barvivy.

Bylo zkoumáno procento fixace reaktivních barviv na bavlněný materiál a výsledky nejsou uspokojivé. Procento fixace pro základní složení barvicích lázní (koncentrace jednotlivých barviv odpovídají koncentracím v odstínu) bylo menší než šedesát procent, u barviva Levafix Blau CA dokonce jen třicet procent. Pro zlepšení těchto výsledků byl zkoumán vliv jednotlivých faktorů ovlivňujících barvení a původní receptura byla upravena.

Bylo zjištěno, že závislost procenta fixace na koncentraci barviva v barvicí lázni je dost neurčitá. Obecně lze říci, že procento fixace je nejvyšší u malých koncentrací barviva v barvicí lázni. Pro přesnější určení závislosti by bylo nutné udělat více opakovaných pokusů. Důležitější však bylo zjistit, jak fixaci ovlivňují chemikálie v barvicí lázni a doba odležení.

Zjistilo se, že zvyšování dávky močoviny má negativní vliv na procento fixace. U barviv Sumifix Supra Yellow 3RF 150 a Bezaktiv Rubin V-GR klesá procento fixace velmi výrazně. Je to překvapivý výsledek, protože by se dalo čekat, že s větší rozpustností barviva poroste i jeho fixace. Příčinou tohoto vlivu může být skutečnost, že močovina vytváří s reaktivním barvivem přechodné sloučeniny.

Přísada vodního skla zlepšuje využití reaktivního barviva. Procento fixace se zvyšováním koncentrace vodního skla roste. Vodní sklo zpomaluje hydrolýzu barviva, a tak dochází k žádoucímu zvětšení poměru rychlosti reakce barviva se substrátem a rychlosti hydrolýzy.

Dále byla zkoumána závislost procenta fixace na koncentraci hydroxidu sodného v barvicí lázni. U barviva Levafix Blau CA je tato závislost klesající, u ostatních dvou barviv se procento fixace nejdřív zvětšuje a od určité koncentrace hydroxidu sodného klesá. Hydroxid sodný se používá jako alkálie potřebná k reakci mezi reaktivním barvivem a bavlněným substrátem. Zároveň však probíhá i reakce mezi barvivem a alkálií za vzniku hydrolyzátu barviva, které už se nemůže vázat na substrát kovalentní vazbou. Při větších koncentracích hydroxidu sodného v lázni

probíhá hydrolýza barviva rychleji než při nižších koncentracích, a proto se snižuje i procento fixace barviva.

Závislost procenta fixace na době odležení má rostoucí logaritmický průběh. U barviva Levafix Blau CA není na začátku průběh křivky tak strmý jako u barviv Sumifix Supra Yellow 3RF 150 a Bezaktiv Rubin V-GR. Obecně je u tmavých odstínů doba potřebná k fixaci barviva nižší než u odstínů světlých.

Na základě uvedených výsledků by měla být původní receptura upravena tak, aby procento fixace bylo co nejvyšší. Měla by se snížit dávka močoviny, koncentrace vodního skla by měla být naopak zvýšena. Koncentrace hydroxidu sodného by se měla u barviv Sumifix Supra Yellow 3RF 150 a Levafix Blau CA snížit. Optimální doba odležení je dvacet až třicet hodin.

V provozním barvení by se měl brát ohled na kombinovatelnost jednotlivých barviv v odstínu. V tomto případě není kombinace barviv příliš vhodná, protože barviva Sumifix Supra Yellow 3RF 150 a Bezaktiv Rubin V-GR potřebují pro vyšší procento fixace větší dávku hydroxidu sodného, při které už je procento fixace barviva Levafix Blau CA malé. Ke kombinaci právě těchto barviv dospěl podnik na základě velmi dobrých stálostí na světle.

Použitá literatura

[1] Arient, J.: Přehled barviv, SNTL, Praha 1968

[2] Beech, W.: Fibre – Reactive Dyes, Logos Press Chim., London 1970

[3] Cegarra J. (Publio Puente), Valldeperas J.: The Dyeing of Textile Materials, The Scientific Bases and the Techniques of Application, Italy 1982

[4] Felix, V.: Chemická technologie textilní, SNTL, Praha 1959

[5] Graliński, M.: Chemicko – technické textilní rozbory, SNTL, Praha 1967

[6] Hladík, V. a kol. : Textilní barvířství, SNTL Praha 1982

[7] Hladík, V., Kozel, T., Miklas, Z. : Textilní materiály, SNTL, Praha 1977

[8] Hladík, V. a kolektiv: Textilní vlákna, SNTL, Praha 1970

[9] Hrdina: osobní sdělení

[10] Kogan, J. M.: Chemie barviv, SNTL, Praha 1960

[11] Komůrka: osobní sdělení

[12] Militký J.: Textilní vlákna, Liberec 1995

[13] Odvárka, J.: Teorie zušlechťování, Liberec 1986

[14] Plesník, Š.: Koloristické metody a analýza v chemické technologii textilu. Laboratorní cvičení. Skripta VŠCHT v Pardubicích. SNTL, Praha 1961

[15] Rais, J.: Základní barvířské výpočty, SNTL, Praha 1968

[16] Trotman, E. R.: Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres, Charles Griffin and Co. Ltd., 1975

[17] Vickerstaff: The Physical Chemistry of Dyeing, Oliver and Boyd, London 1954

[18] Vik, M.: Základy měření barevnosti, 1. a 2. díl skript

[19] vzorkovnice Bezema

[20] vzorkovnice DyStar

[21] vzorkovnice Sumitomo Chemical

[22] www stránky

PŘÍLOHA 1

Koncentrace barviva [g.l^{-1}]			Absorbance		
Sumifix Supra Yellow 3RF 150	Bezaktiv Rubin V-GR	Levafix Blau CA	427,5 nm	532,5 nm	609 nm
0,025	0,010		0,407	0,236	0,035
0,010	0,025		0,255	0,474	0,034
0,015	0,003		0,222	0,071	0,009
0,003	0,015		0,099	0,257	0,021
	0,010	0,025	0,090	0,365	0,392
	0,025	0,010	0,130	0,520	0,154
0,025		0,010	0,361	0,115	0,168
0,010		0,025	0,195	0,219	0,422
0,015		0,003	0,220	0,046	0,051
0,003		0,015	0,058	0,108	0,229
0,003	0,003	0,003	0,070	0,100	0,064
0,007	0,007	0,007	0,129	0,174	0,104
0,010	0,010	0,010	0,199	0,255	0,155
0,017	0,017	0,017	0,337	0,455	0,265
0,010	0,003	0,007	0,165	0,117	0,100
0,003	0,010	0,002	0,094	0,194	0,040
0,003	0,002	0,010	0,080	0,117	0,163
0,002	0,007	0,010	0,074	0,199	0,159

Tab. 1 Naměřené hodnoty absorbance roztoků směsí hydrolyzátů reaktivních barviv

PŘÍLOHA 2

Koncentrace barviva [mg/g]			K/S-(K/S)s		
Sumifix Supra Yellow 3RF 150	Bezaktiv Rubin V-GR	Levafix Blau CA	440 nm	540 nm	580 nm
10,60	10,10		18,417	13,745	3,384
36,75	2,60		30,413	4,826	1,026
30,45	8,30		28,802	9,652	2,268
22,95	6,50		24,709	8,425	2,010
0,29		26,17	8,227	8,010	13,486
32,90		2,86	29,718	2,674	1,698
25,12		20,39	25,016	6,250	8,591
22,78		9,81	19,911	3,933	4,997
	12,35	2,70	3,794	15,686	6,882
	3,05	32,85	3,281	15,153	18,929
	6,60	24,05	3,889	16,651	16,150
	7,20	13,80	3,826	16,903	13,357
25,21	**10,68**	**34,12**	**23,840**	**16,601**	**13,357**
8,81	3,42	3,86	13,702	6,769	3,796
6,75	9,39	12,35	14,989	17,983	11,133
32,23	9,37	5,94	26,370	10,296	3,660
5,03	6,98	32,37	11,162	16,751	16,853
21,85	4,95	31,01	17,614	11,930	13,075
26,14	10,93	30,23	25,003	16,131	13,366
32,66	5,07	22,86	25,884	10,294	9,657
6,45	9,20	12,43	13,979	16,564	10,247
4,47	7,21	31,43	11,387	15,608	16,412
19,24	4,71	28,08	16,199	9,663	11,255

Tab. 2 Hodnoty K/S – $(K/S)_S$ pro vybarvení kombinacemi dvou a tří barviv

PŘÍLOHA 3

Vzorový výpočet pomocí programu mathcad pro vyznačený řádek v tab. 4 (příloha 5). Z tab. 2 (příloha 2) byly pro dosažené koncentrace barviva na materiálu dány hodnoty K/S – $(K/S)_S$ a ze vzorců (4.IV) a (4.V) pomocí programu mathcad byly vypočítány koncentrace barviva na materiálu. Výraz $\left(\frac{K}{S}-\left(\frac{K}{S}\right)_S\right)_{\lambda_i}$ byl psán jako $K\lambda_i$ a výraz C_{Bn} jako Cn.

K440:=23,84 K540:=16,601 K580:=13,357

c1:=1 c2:=1 c3:=1

Given

$$K440=\frac{\left(0.0137.c1^3-2.4189.c1^2+145.43.c1+0.3431.c2^3-0.80246.c2^2+77.398.c2+0.0032.c3^3-0.331.c3^2+14.845.c3\right)}{100}$$

$$K540=\frac{\left(-0.0002.c1^3-0.0478.c1^2+6.8909.c1+1.4078.c2^3-32.836.c2^2+315.6.c2+0.0093.c3^3-1.252.c3^2+66.123.c3\right)}{100}$$

$$K580=\frac{\left(-0.0001.c1^3+0.0017.c1^2+0.5944.c1+0.42.c2^3-10.135.c2^2+90.831.c2+0.0181.c3^3-2.3612.c3^2+118.46.c3\right)}{100}$$

$$\text{Find(c1,c2,c3)}=\begin{pmatrix}19.57\\5.09\\11.38\end{pmatrix}$$

PŘÍLOHA 4

Připravená koncentrace barviva [g/l]			Vypočítaná koncentrace barviva [g/l]		
Sumifix Supra Yellow 3RF 150	Bezaktiv Rubin V-GR	Levafix Blau CA	Sumifix Supra Yellow 3RF 150	Bezaktiv Rubin V-GR	Levafix Blau CA
0,050			0,050		
0,030			0,030		
0,020			0,020		
0,010			0,010		
0,005			0,004		
	0,050			0,052	
	0,030			0,027	
	0,020			0,019	
	0,010			0,012	
	0,005			0,006	
		0,050			0,051
		0,030			0,029
		0,020			0,019
		0,010			0,010
		0,005			0,005
0,0250	0,0100		0,0246	0,0107	
0,0100	0,0250		0,0099	0,0258	
0,0150	0,0025		0,0144	0,0027	
0,0025	0,0150		0,0026	0,0141	
	0,0100	0,0250		0,0105	0,0219
	0,0250	0,0100		0,0260	0,0069
0,0250		0,0100	0,0234		0,0091
0,0100		0,0250	0,0101		0,0241
0,0150		0,0025	0,0147		0,0025
0,0025		0,0150	0,0023		0,0132
0,00330	0,00330	0,00330	0,0032	0,0038	0,0033
0,00670	0,00670	0,00670	0,0061	0,0068	0,0053
0,01000	0,01000	0,01000	0,0097	0,0098	0,0080
0,01670	0,01670	0,01670	0,0160	0,0179	0,0135
0,01000	0,00330	0,00670	0,0096	0,0033	0,0053
0,00330	0,01000	0,00167	0,0033	0,0099	0,0015
0,00330	0,00167	0,01000	0,0037	0,0021	0,0092
0,00167	0,00670	0,01000	0,0019	0,0071	0,0086

Tab. 3 Koncentrace jednotlivých barviv v roztoku – připravené a vypočítané

PŘÍLOHA 5

Dosažená koncentrace barviva [mg/g]			Vypočítaná koncentrace barviva [mg/g]		
Sumifix Supra Yellow 3RF 150	Bezaktiv Rubin V-GR	Levafix Blau CA	Sumifix Supra Yellow 3RF 150	Bezaktiv Rubin V-GR	Levafix Blau CA
45,00			46,86		
43,00			41,78		
36,38			37,73		
32,50			29,26		
25,39			29,03		
15,00			12,32		
12,05			13,82		
	13,50			13,58	
	11,00			10,83	
	10,00			9,50	
	7,33			7,92	
	6,05			6,66	
	2,66			2,31	
		35,90			36,97
		30,91			29,45
		28,87			28,89
		20,63			20,15
		11,56			15,25
		10,18			8,63
		6,90			5,67
		3,32			3,21
10,60	10,10		13,14	10,05	
36,75	2,60		58,35	0,99	
30,45	8,30		33,94	3,79	
22,95	6,50		24,21	3,16	
0,29		26,17	4,92		15,64
32,90		2,86	54,12		1,34
25,12		20,39	26,20		8,44
22,78		9,81	18,19		4,48
	12,35	2,70		10,97	3,22
	3,05	32,85		2,01	24,42
	6,60	24,05		4,51	16,14
	7,20	13,80		7,24	11,12
25,21	**10,68**	**34,12**	**19,57**	**5,09**	**11,38**
8,81	3,42	3,86	9,97	1,85	2,09
6,75	9,39	12,35	8,62	10,21	7,82
32,23	9,37	5,94	26,75	3,88	1,09
5,03	6,98	32,37	5,60	3,84	17,73
21,85	4,95	31,01	12,96	1,70	12,88
26,14	10,93	30,23	21,63	4,43	11,59
32,66	5,07	22,86	25,93	1,56	8,32
6,45	9,20	12,43	7,99	8,91	6,98
4,47	7,21	31,43	6,03	3,07	17,41
19,24	4,71	28,08	11,97	1,10	10,85

Tab. 4 Koncentrace barviva na substrátu – dosažené a vypočítané