

VYSOKÁ ŠKOLA STROJNÍ A TEXTILNÍ

V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

KATEDRA NETKANÝCH TEXTILIÍ A ZUŠLECHTOVÁNÍ

OVĚŘENÍ METODY PRO STANOVENÍ PODÍLU POVRCHU VLÁKEN
ZASAZENÉHO POJIVEM

/Diplomová práce/

V Liberci dne 30.5.1975

Jaroslava Fabiánová

Vysoká škola: strojn^í a textiln^í

netkaných textilií
Katedra: a zušlechťování

Fakulta: textiln^í

Školní rok: 1974/75

DIPLOMOVÝ ÚKOL

pro Jaroslava Fabiánov^á

obor 31-11-8 Technologie textilu, kůže, gumy a plastických hmot

Protože jste splnili^{li} požadavky učebního plánu, zadává Vám vedoucí katedry ve smyslu směrnic ministerstva školství o státních závěrečných zkouškách tento diplomový úkol:

Název tématu: Ověření metody pro stanovení podílu povrchu vláken zasaženého pojivem.

Pokyny pro vypracování:

1. Prostudujte metody zjišťování velikosti stykové plochy vlákno-pojivo.
2. Prostudujte statistické metody používané k hodnocení přesnosti a použitelnosti experimentálních metod.
3. V experimentální části ověřte kolorimetrickou metodou stanovení z při modelovém uspořádání (materiál PAD a POP).
4. Proveďte několik stanovení parametru z na provozně vyrobené spojené textilie složení PAD/POP.

Autorizace práce se řídí směrnicemi MŠV, podle kterých
má být práce vypracována v 1. a 2. části, 2. ze dvou
1. částí práce má být vypracována v 1. a 2. části, 2. ze dvou
1.2.1982 § 15 autorizace práce č. 115/83 § 5

V 35/1975

VYSOKÁ ŠKOLA STROJNÍ A TEXTILNÍ
Katedra textilní knihovna
STUDENTSKÁ 5

	Str.
3.1.1	Vláknenný materiál
3.1.2	Použité chemikálie
3.2.0	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ
3.3.0	POPIS EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE
3.3.1	Příprava vzorků
3.3.1.1	Příprava PAD vlasů
3.3.1.2	Příprava vzorků pojené textilie
3.3.2	Vybarvování vzorků
3.3.2.1	Vybarvování PAD vlasů
3.3.2.2	Vybarvování pojené textilie
3.4.0	STANOVENÍ PARAMETRU "z"
3.4.1	Stanovení absorpčního maxima
3.4.2	Stanovení kalibrační přímky
3.4.3	Vzorový výpočet parametru "z"
3.5.0	POUŽITÍ SEKVENČNÍ ANALÝZY
3.5.1	Sestrojení diagramu pro sekvenční analýzu
3.5.2	Testování diagramu pro sekvenční analýzu
3.6.0	REGRESNÍ ANALÝZA
3.6.1	Výpočet konstant regresní přímky
3.6.2	Použití t-testu
3.6.3	Testování metodou MANDELA a LINNINGA
4.0.0	V Ý S L E D K Y A V Y H O D N O C E N Í
4.1.0	PREHLED VÝSLEDKŮ
4.1.1	Seznam a přehled použitých značek (symbolů)
4.1.2	Tabulky naměřených a vypočtených hodnot
4.1.3	Grafické závislosti
4.2.0	Vyhodnocení experimentálního pokusu a aplikace závěrů na poloprovozně vyrobené textilii
5.0.0	Z Á V Ě R Ě Č N Á Č Á S T
6.0.0	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1.1.0 Ú v o d

Vedeckotechnický rozvoj neponechal bez povšimnutí žádný obor a v poměrně krátké době vyvolal značné kvalitativní změny. V textilním průmyslu umožnil uplatnění zcela nových způsobů výroby. Nové technologie, které se liší od tradičních způsobů výroby, za které pokládáme výrobu tkanin, pletenin a vlněných plstí, se nazývají technologiemi netkaných textilií. ①

Nějprogresivnější částí netkaných textilií je výroba textilií pojených adhezivou. Zejména její ekonomické výhody k ní obracejí pozornost textilních techniků na celém světě.

V literatuře je dosud velmi málo prací, které by shrnuly problematiku tohoto nového oboru. Příčiny lze vidět v tom, že obor netkaných textilií zasahuje do mnoha jiných vědních oborů a vyžaduje tudíž komplexní práci řady specialistů. X

Obecně platná teorie, která by umožnila předvídat a předem řídit výsledné vlastnosti netkaných textilií dosud neexistuje /1/. X

Vlastnosti pojených textilií jsou ovlivňovány řadou faktorů. Na základě matematických vztahů a grafických závislostí uváděných v literatuře lze říci, že největší mírou je ovlivňují vlastnosti vláken a pojiv. Tento vliv je dostatečně propracován řadou autorů. Menší pozornost byla venována problematice adheze.

Vliv struktury míst spojení nebyl dosud dostatečně vyšetřen a jeví se žádoucí jej určit.

Znalost teorie struktury pojených textilií by měla být vodítkem k jejímu plánovitému řízení a tím i vlastností pojených textilií. X
K objasnění teorie struktury by měla malou měrou přispět i tato diplomová práce, jejímž úkolem je ověřit přesnost, správnost a použitelnost kolorimetrické metody pro stanovení parametru "z", tj. podílu povrchu vláken zasaženého pojivem, jehož je potřeba pro výpočet parametru **T** (tzv. charakteristický povrch vláken zasažený pojivem). Tento parametr nám charakterizuje strukturu pojených textilií. 2

2.1.0 S o u č a s n é p ř e d s t a v y o s t r u k t u ř e p o j e n ý c h t e x t i l i í

Jak již bylo uvedeno v úvodu, struktura je rozhodujícím faktorem pro konečné vlastnosti pojených textilií.

Je určována komplexem faktorů, z nichž nejdůležitější jsou /1/:

- uspořádání vláken v pojené textilii
- struktura vazných míst (míst spojení)
- distribuce (geometrické uspořádání) vazných míst
- četnost vazných míst

2.1.1 U s p o ř á d á n í v l á k e n v p o j e n é t e x t i l i í

Uspořádání vláken v pojené textilii ovlivňuje vlastností vláken a do značné míry je možno jej realizovat podle předem stanoveného požadavku. Výchozí vlákenná vrstva má své uspořádání vláken podle toho, jakým způsobem byla vyrobena.

Během procesu zpevňování výchozí vlákenné vrstvy (rouna), dochází ke změně orientace vláken. Velikost změny závisí na zpevňovacím technologickém procesu a je dána stupněm trvalé deformace rouna během procesu. Zpevňujeme-li rouno postříkem disperzemi pojiv, je změna v uspořádání vláken minimální. Orientace vláken v pojené textilii se přibližně shoduje s orientací vláken ve výchozí vlákenné vrstvě. Původní uspořádání vláken se podstatně změní, použijeme-li ke zpevnění technologický proces, jenž využívá vlivu tlaku. Tlak usměrňuje uspořádání vláken výrazně plošně /1/.

2.1.2 S t r u k t u r a m í s t s p o j e n í

Místa spojení jsou oblasti pojené textilie, kde dochází ke kontaktu minimálně dvou vláken použitým pojivem. Charakter místa spojení závisí na druhu použitého pojiva a mění se s technologickými podmínkami výroby pojených textilií.

Na podkladě vlastních prací a prací různých autorů, definoval TICHOMIROV tři základní typy struktur pojených textilií /4/:

- segmentová struktura
- aglomerační struktura
- bodová struktura

Uvedené typy jsou mezními případy struktur pojených textilií.

V praxi se struktury pojených textilií zpravidla pouze blíží k některému základnímu typu a vzájemně se prolínají.

Je nutné se ještě zmínit o existenci struktur řízených ploch propojení, tj. nespojitým rozmístěním pojiva v textilií a struktur náhodilých ploch propojení /1/.

2.1.3 Distribuce míst spojení /2/

Distribuce vazných míst představuje jejich rozdělení v celém objemu pojené textilie. Závisí na tvaru vazných míst a je ² možno ovlivňovat technologickými zásahy.

Např. u segmentové struktury je distribuce vazných míst závislá na obsahu pojiva. Mnozí autoři udávají obsah pojiva 5-10 % jako hranici, nad níž už pojivo vytváří souvislý film. Takový film je možno považovat za jediné vazné místo, které zasahuje větší množství vláken, jež jsou od sebe dosti vzdálena. V příčném řezu textilie se projevuje nerovnomernost rozdělení pojiva, která je způsobena migrací pojiva k povrchu textilie. Na povrchu textilie jsou pak hustě propojená místa, kdežto ve středu dochází někdy ke štěpení vlákně vrstvy.

Záměrnou distribuci je možné vyvolat technologickými zásahy a to:

- distribuci míst spojení ve vrstvách (lamelách), např. stříkáním jednotlivých pavučin pojivem
- distribuci míst spojení v předem určených oblastech textilie např. vzorovým (matricovým) nanášením pojiva
- případnou kombinací obou způsobů

U aglomerační a bodové struktury je distribuce vazných míst obvykle homogenní a lze ji záměrně vyvolat použitím vzorové mřížky nebo lisováním vzorovou maticí.

2.2.0 Možnosti určení struktury pojených textilií

V této kapitole bude podán přehled metod a postupů, vedoucích ke stanovení parametrů, charakterizujících (popisujících) strukturu míst spojení a jejich distribuci v pojené textilii.

2.2.1 Koefficient využití pojiva a délka volného úseku vláken mezi spoji /2/

Distribuci pojiva a jejím vlivem na vlastnosti pojené textilie se zabýval FROLOV a TICHOMIROV /4/.

Byl zaveden koeficient využití pojiva K.

$$K = \frac{G_{pm}}{G_p} = \frac{V_{pm}}{V_p}, \quad (0 \leq K \leq 1), \quad (1)$$

kde G_{pm} a V_{pm} vyjadřuje hmotnost a objem pojiva v místech spojení,
 G_p a V_p vyjadřuje hmotnost a objem pojiva v pojené textilii.
Zjednodušující předpoklady pro zavedení K:

- místo spojení je v místě překřížení vláken a nepřesahuje svým rozměrem oblast o průměru $2 \cdot (r+h)$ /1/
- všechna vlákna v pojené textilii jsou rovnoměrně potažena filmem pojiva o tloušťce h

V ideálním případě je všechno pojivo v místech spojení, tedy

$$G_{pm} = G_p \quad \text{a} \quad K = 1.$$

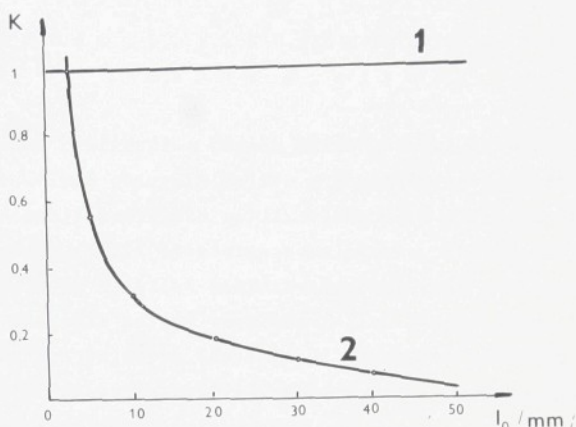
Jestliže $K = 0$, potom je všechno pojivo mimo místa spojení a vlákna nejsou vzájemně propojena.

Pro pojené textilie se strukturou blízkou struktuře segmentové platí vztah pro výpočet K:

$$K = \frac{2 \cdot (r+h)}{l_0}, \quad (2)$$

r... polomer vláken /mm/

h... tloušťka filmu /mm/



Obr.1. Vliv délky úseku vláken mezi spoji na velikost koeficientu využití pojiva

1- textilie se strukturou bodovou

2- textilie se strukturou blízkou segmentové struktuře

l_0 ... délka volného úseku vláken mezi spoji /mm/

Pomocí vztahu (2) byly pro různé hodnoty r , h , l_0 vypočteny příslušné hodnoty K a stanovena grafická závislost koeficientu využití pojiva na délce volného úseku vláken mezi spoji (obr.1.).

Pro pojenou textilii se strukturou bodovou se předpokládá, že koeficient využití pojiva na délce úseku vláken mezi spoji nezávisí a na obrázku je tato závislost znázorněna rovnoběžkou s osou úseček. Vzhledem k zjednodušujícím předpokladům je použití vztahu (2) problematické. Tato problematika je rozebírána v práci HAMPLA /2/.

Autor v závěru uvádí, že jako kvantitativní strukturální parametr je možno akceptovat pouze délku volného úseku vláken mezi spoji l_0 , který je stanovitelný mikroskopicky. Tento parametr je však zcela postačující pouze pro textilie s bodovou strukturou.

K a l_0 jsou tedy strukturální parametry ovlivňující deformační vlastnosti pojené textilie, tuhost, splývavost, mačkovost atd. Jejich vliv na uvedené vlastnosti byl zkoumán a byly stanoveny korelační závislosti /2/.

2.2.2 Metoda, popisující tvar a velikost místa spojení

Problémem velikosti a tvarem místa spojení se zabývali HILL a MICHIE. Selektivně obarvili pojivo v textiliích se segmentovou strukturou aby dosáhli kontrastu oproti vláknům. Z mikroskopických snímků těchto textilií byla stanovena plocha, kterou zaujímalo pojivo. Současně byla zjištěna distribuce a velikost míst spojení. Po odstranění vláken z pojené textilie jejich rozpuštěním, bylo objeveno, že ve zkoumaných pojených textiliích, získaných použitím disperzí polymerů, tvoří pojivo nepřetržitý pórový film v podobě systému dutých válců, které jsou navzájem spojeny.

Podobný postup použila HAVLÍČKOVÁ /6/ pro textilie se strukturou aglomerační.

HRUSKOVÁ /7/ zjišťovala tvar místa spojení. Pojená textilie se selektivně obarveným pojivem byla zalévána do pryskyřice. Takto upravený vzorek byl postupně obrušován a fotograficky zjišťovány obrysy míst spojení v jednotlivých vrstvách. Překreslením obrysů byly získány vrstevnicové popisy jednotlivých míst spojení.

2.2.3.0 Povrch vláken zasažený pojivem

Pro současné potřeby stanovení struktury pojených textilií bylo potřebné vypracovat metodu, která by vycházela ze základního uvažovaného prvku - povrchu vláken zasažených pojivem.

Tento problém je zpracován v práci HAMPLA /2/. Autor usuzuje, že za předpokladu homogenní distribuce míst spojení v pojené textiliích, je možné stanovit velikost blokováného povrchu pro všechna místa současně. Vztáhne-li se stanovená velikost blokováných povrchů k celkovému objemu pojiva, získá se Γ , tzv. charakteristický povrch vláken zasažený pojivem.

$$\Gamma = \frac{Z}{B_v} \quad (3)$$

Γ ... charakteristický povrch vláken zasažený pojivem $/m^2 \cdot m^{-3}/$

Z ... povrch vláken zasažený pojivem $/m^2/$

B_v ... objem pojiva $/m^3/$

Segmentové struktury odpovídají hodnoty Γ větší než struktury aglo-

merační. Pro strukturu bodovou je hodnota tohoto parametru nejmenší.

Odvození vztahu pro výpočet Γ dosazováním do výchozího vztahu (3), jednotlivé matematické úpravy jsou uvedeny v uváděné práci.

Pro výpočet parametru Γ je potřebné experimentálně zjistit:

- jemnost vláken
- váhový podíl pojiva
- podíl povrchu vláken zasažených pojivem

Podíl pojiva se stanoví extrakcí vysušeného a zváženého vzorku vhodným rozpouštědlem.

Jemnost vláken se stanoví některou z běžných metod. Bud měřením průměru vláken nebo stanovením titru.

Ke stanovení velikosti povrchu zasaženého pojivem u vláken je možno využít rozdílných sorpčních schopností vlákna a pojiva, které tvoří pojenou textilií.

Sorpčních metod pro stanovení aktivního povrchu polymerů je celá řada. Jimi se ve své diplomové práci zabývá RAŠKA /8/.

Tyto metody používají jako sorbatu látky s relativně malou molekulou (vzácné plyny, dusík, metanol), které při vytvoření monomolekulární vrstvy na povrchu sorbentu jsou schopny registrovat všechny jeho nehomogenity a tak určit celý aktivní povrch /2/. Použití většiny těchto metod je pro obtížnost jejich matematického vyjadřování, velkou citlivost a pracnost pro naše podmínky neproveditelná. Proto bylo od těchto metod upuštěno a pozornost byla věnována jiným, pro naše podmínky vhodnějším a méně náročným způsobům měření.

Povrch vláken zasažený pojivem se stanoví metodou selektivního barvení. Tato metoda tedy využívá rozdílné vybarvovací schopnosti použitého barviva k jednotlivým polymerům. Voleným barvivem se obarví vzorek pojené textilie a také vzorek nepojeného vlákenného materiálu. Množství barviva na vláknech se u obou vzorků určí kolorimetrickou metodou. Rozdíl v množství úplného barviva na vláknech obou vzorků představuje podíl povrchu vláken zasaženého pojivem. Rozdíl, vyjádřený jako podíl z množství barviva nacházejícího se na vláknech nepojeného vzorku je roven číselnému zlomku povrchu vláken zasaženého pojivem "z" /2/.

2.2.3.1 Barvení vláken a základní barvířské pojmy /10/

Barvivo je nutno zvolit vždy podle konkrétní dvojice vlákno-pojivo, a to tak, abychom docílili selektivního obarvení vláken. Při barvení nesmí dojít k zašpinění pojiva a současně musí být zvolen barvicí postup tak, aby nenastalo poškození pojiva.

V procesu barvení, kdy dochází k upevnění barviva na vlákna, probíhají obecně tyto základní pochody:

- 1-difuze barviva lázni k povrchu vláken
- 2-adsorpce částicek barviva na povrch vláken
- 3-difuze barevné částicek do vlákna
- 4-fixace barviva na vlákne

Bylo zjištěno, že na afinitu barviva k vláknům má hlavně vliv stupeň disperze barviva v lázni, který závisí především na teplotě, obsahu elektrolytů a koncentraci vodíkových iontů v barvicí lázni. Rychlost barvení je většinou určována rychlostí difuze barviva do vláken. Teplota lázně ovlivňuje podstatně průběh barvení, neboť v teplejších lázních dochází k většímu zbotnání vláken, difuze do vláken je rychlejší, dochází k intenzivnější migraci a lze dříve dosáhnout rovnovážného stavu.

Kromě teploty ovlivňují disperzi barviva v lázni i soli. Přísady solí shlukují jemné částice barviva v hrubší, což se opět projeví růstem afinity. Nadměrný obsah solí však nemá na proces barvení další vliv, naopak mohou na výsledné barvení působit nepříznivě. Aby došlo k dobrému vybarvení, je třeba také zvýšit objem vláken. Neživotná vlákna se neobarví, třebaže ostatní podmínky byly optimální. Pro dobré vybarvení se tedy musí zajistit co nejvhodnější pracovní podmínky.

Pro metodiku barvení jsou používány tyto pojmy:

- Modul lázně P :

$$P = \frac{V}{G} \quad /m^3 \cdot kg^{-1}/$$

Je to poměr celkového objemu barvicí lázně ku váze vybarveného textilního materiálu.

v ... objem lázně $/m^3/$

G ... hmotnost textilního materiálu $/kg/$

- Procento vybarvení $\underline{P}$:

Je to počet kilogramů barviva použitého k obarvení 100 kg vlákenného materiálu.

- Koncentrace barviva c : /kg.m⁻³/

- Množství barviva v lázni b : /kg/

$$b = \frac{b_p \cdot P}{100}$$

b_p ... množství barvitelného podílu /kg/

- Koncentrace barviva na vláknech c_v : /kg.kg⁻¹/

2.2.3.1.1 Barvení PAD vláken /9/

PAD vlákna lze barvit prakticky všemi skupinami barviv, které se v textilním průmyslu vyskytují.

Dobrou stálostí vybarvení na PAD vláknech se vyznačují kyselá barviva. Jsou rozpustná ve vodě a setkáváme se u nich s tzv. "bodem nasycení", což je maximální množství barviva, jež může vlákno za daných podmínek přijmout. Pro tuto skupinu barviv je příznačné, že málo vyrovnávají rozdíly v afinitě polyamidového vlákna. Nejrychleji natahují na vlákno při teplotách 70 až 80 °C. To je také kritické tepelné pásmo. Je-li teplota nižší než 50 °C, natahují na vlákno pomalu. Vytahovací schopnost je podmíněna teplotou, hodnotou pH barvicí lázně a hranicí sytosti. Od složení lázně závisí rychlost natahování barviv na PAD vlákna.

2.2.3.2 Kolorimetrická metoda

Jak již bylo uvedeno, touto metodou se určí rozdíl v množství ulpělého barviva na vláknech propojeného a nepropojeného vlákněného materiálu.

Princip metody:

Průchodem svazku paprsků monochromatického světla se absorpcí zeslabuje jeho počáteční intenzita. Barevný roztok tak opouští pouze určitá část původního světla, zmenšená o podíl světla absorbo-

vaného. Vrstva roztoku barviva o tloušťce 1 cm propouští z počáteční intenzity I_0 pouze určitou část světla a zbytek se v prostředí absorbuje.

Výsledná intenzita světla je:

$$I_1 = I_0 \cdot T$$

I_0 ... intenzita světla vstupujícího

I_1 ... intenzita světla vystupujícího

T ... propustnost (transparence)

Převrácená hodnota propustnosti je pohltivost (absorpce):

$$\frac{1}{T} = \frac{I_0}{I_1}$$

Při vlastním fotometrickém měření je transparence jen pomocná veličina, proto se převádí na veličinu přímo úměrnou koncentraci. Nazývá se záporný dekadický logaritmus propustnosti /absorbance M /.

$$M = -\log T = \log \frac{I_0}{I_1}$$

V mezích Lambert-Beerova zákona je absorbance zkoumaného roztoku přímo úměrná tloušťce vrstvy a koncentraci.

Lambert-Beerův zákon zní:

$$M = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Je-li tloušťka vrstvy konstantní, je modul absorbance $m = \frac{M}{d}$ přímo úměrný koncentraci.

$$m = \epsilon_s \cdot c$$

m ... modul absorbance / m^{-1} /

M ... absorbance

d ... tloušťka vrstvy / m /

c ... koncentrace / $kg \cdot m^{-3}$ /

ϵ ... dekadický absorpční koeficient / $m^3 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-1}$ /

ϵ_s ... speciální dekadický absorpční koeficient / $m^3 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-1}$ /

Dříve, než se může kolorimetrickou metodou stanovit množství barviva

na vláknech, je nutno určit absorpční maximum zvoleného barviva. Při kolorimetrování roztoku barviva se mění vlnová délka λ tak dlouho, dokud m stoupá. Nejvyšší hodnota modulu absorbance m před poklesem udává absorpční maximum. Tím je také určena vlnová délka λ , při které je nutno kolorimetrovat. Neznámá koncentrace barvícího roztoku se určí výpočtem z kalibrační přímky.

2.2.3.3 Stanovení kalibrační přímky

Pro stanovení kalibrační přímky se změří moduly absorbance řady standardních roztoků s odstupňovanou koncentrací barviva. Pro zpřesnění konstrukce je možno provést matematický výpočet směrnice přímky a úseku na ose y metodou nejmenších čtverců. Za předpokladu platnosti Lambert-Beerova zákona, má rovnice kalibrační přímky tvar:

$$m = \epsilon_s \cdot c + g$$

c ... koncentrace roztoku $/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}/$

g ... modul absorbance při nulové hodnotě koncentrace

m ... modul absorbance při různých koncentracích $/\text{m}^{-1}/$

ϵ_s ... speciální dekadický absorpční koeficient $/\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}/$

Teoreticky by mělo být $g=0$, ale omezená citlivost fotobuňky, nepřesnost přístroje a chyby v odčítání naměřených hodnot způsobují její poměrně nízkou hodnotu.

Pro matematický výpočet platí:

$$\epsilon_s \cdot \sum c_i^2 + g \cdot \sum c_i = \sum c_i \cdot m_i \quad (4)$$

$$\epsilon_s \cdot \sum c_i + g \cdot n = \sum m_i \quad (5)$$

n ... počet proměřovaných roztoků

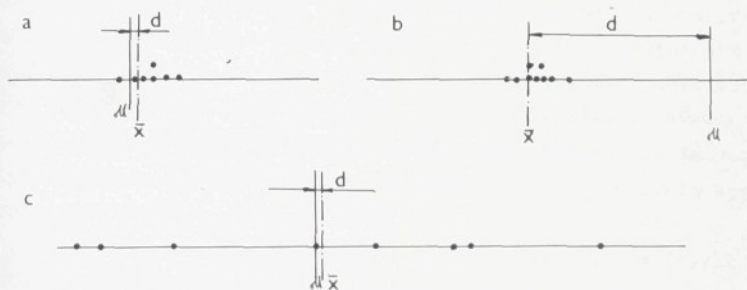
Vyřešením soustav rovnic (4) a (5) se získají číselné hodnoty

ϵ_s a g .

2.3.0 STATISTICKÉ METODY POUŽÍVANÉ K HODNOCENÍ PŘESNOSTI A POUŽITELNOSTI EXPERIMENTÁLNÍCH METOD

2.3.1 Přesnost a správnost výsledků /11/

Při posuzování určité metody nás obvykle nejvíce zajímá, zda metoda je dostatečně spolehlivá, tj. do jaké míry jsou její výsledky správné neboli jak se shodují se skutečností. Jinou vlastností hodnocené metody je její reprodukovatelnost, tj. stálost přesnosti neboli vzájemná dobrá shoda paralelních stanovení při poněkud kolísajícím složení vzorků. Přesnost a správnost výsledků je znázorněna na obr. 2a,b,c: jednotlivé body značí výsledky jednotlivých stanovení, plná svislá čára μ vyznačuje správnou hodnotu a prerušovaná čára hodnotu nalezenou jako průměr jednotlivých výsledků $\bar{x}$. Nejvýhodnější jsou metody, které dávají výsledky přesné a současně i správné. Výsledky se navzájem dobře shodují a rozdíl mezi skutečnou a nalezenou hodnotou je malý (obr. 2a). Nesprávné, ale přesné výsledky (obr. 2b) se sice vzájemně rovněž dobře shodují, ale konečný výsledek, nalezený jako jejich střed, se od skutečné hodnoty dosti



Obr.2. Správnost a přesnost výsledků

- a-výsledky jsou přesné a správné: správná hodnota je μ , průměr je $\bar{x}$
b-výsledky jsou přesné, ale nesprávné, d je soustavná chyba
c-výsledky jsou nepřesné, ale jejich průměr je správný

liší (všechna stanovení jsou zatížena určitou soustavnou chybou). Nepřesné výsledky jsou rozptýleny okolo správné hodnoty (obr.2c). Pro praxi bývají často výhodnější výsledky přesné, třeba i zatížené určitou soustavnou chybou, než výsledky v průměru sice správné, ale samy o sobě nepřesné.

V prvním případě totiž zcela bezpečně víme, že nalezené hodnoty jsou např. poněkud vyšší, a můžeme dokonce někdy i určit, o kolik se liší od správné hodnoty, kdežto v druhém případě o nich nemůžeme soudit nic víc než to, že průměr je zde málo spolehlivým výsledkem.

Správná volba vhodné metody je sice pro konečný výsledek velmi důležitá, avšak sama o sobě nestačí. Bez pečlivého rozboru nemůžeme získané výsledky pokládat za spolehlivé.

2.3.2 Použití matematické statistiky při hodnocení výsledků měření /12/

Posuzujeme-li výsledky, které dostaneme při použití určité experimentální metody, můžeme postupovat trojím způsobem.

Nechceme-li použít matematickostatistických metod, sledujeme pouze, zda metoda nedává výsledky soustavně vyšší nebo nižší, než jsou výsledky získané nějakou "standardní", tj. přesnou a osvědčenou metodou. Postupujeme zpravidla tak, že provádíme rozbor (měření) několika různých vzorků oběma metodami a získané výsledky porovnáme.

Použijeme-li matematickostatistických metod, můžeme soustavnost výskytu rozdílu určitého znaménka otestovat pomocí intervalu spolehlivosti binomického rozdělení /11/.

K objektivnímu posouzení velikosti rozdílu výsledků ověřované a "standardní" metody můžeme pak použít tzv. Studentova t-testu /11/, pokud je použití tohoto testu oprávněné.

Při obou matematickostatistických způsobech rozhodujeme v podstatě mezi dvěma možnostmi:

a/ rozdíl průměrů získaných oběma metodami je buď větší nebo není větší, než odpovídá náhodným chybám obou metod (t-test);

10

b/ relativní četnost rozdílů (mezi výsledky porovnávané a standardní metody) určitého znaménka (+nebo -) je větší nebo není větší, než odpovídá četnosti za předpokladu binomického rozdělení o $p=0,50$, tj. stejné pravděpodobnosti výskytu kladného i záporného rozdílu.

Při používání těchto testů ovlivňuje počet provedených stanovení spolehlivost závěrů do té míry, že je-li rozdíl příliš malý, může vést s poměrně velkou pravděpodobností k nesprávnému rozhodnutí. Tato skutečnost pak obvykle vede, ve snaze vyhnout se nesprávnému rozhodnutí, k provádění zbytečně velkého počtu stanovení.

Bylo by výhodné provádět měření jednotlivých vzorků oběma metodami a zároveň zkoumat, máme-li již dostatečný počet výsledků, aby závěry z nich vyplývající byly již dostatečně spolehlivé.

V tom případě lze s výhodou použít sekvenční analýzy /12,13/, která dovoluje rozhodnutí mezi třemi eventualitami:

1. sledovaná metoda nedává soustavně ani vyšší, ani nižší výsledek;
2. jedna z metod dává proti druhé výsledky vyšší častěji, než odpovídá hodnotě $p=0,50$;
3. počet provedených stanovení není dostatečný k spolehlivému rozhodnutí a je třeba provést další měření.

Testovací postup je možné provádět graficky, čímž se stává velmi názorným a současně umožňuje zakreslování jednotlivých výsledků tak, jak je získáváme. Tím je zaručeno, že nebude provedeno víc stanovení, než je nezbytně nutné ke spolehlivému rozhodnutí.

2.3.3 Sekvenční analýza /13/

Sekvenční analýzu vypracoval WALD /15/ v USA za druhé světové války. O možnostech jejího využití se zmiňuje NALIMOV /16/. Některé aplikace sekvenční analýzy k hodnocení výsledků uvádí ECKSCHLAGER /12,13/.

Sekvenční analýzy v této diplomové práci bude použito ke zjištění chyby kolorimetrické metody stanovení parametru "z" porovnáním se "standardní" metodou, zjišťováním četností kladného a záporného znaménka odchylek.

Postupuje se tak, že jsou analyzovány jednotlivé vzorky oběma meto-

dami, tj. zkoušenou a "standardní", a vypočítá se rozdíl výsledků získaných obema metodami se zřetelem na znaménko.

Výpočet se provádí podle vztahu

$$d_i = x_{1,i} - x_{2,i}, \quad (1)$$

při čemž za $x_{2,i}$ se např. zvolí výsledek "standardní" metody a $x_{1,i}$ výsledek metody porovnávané, získaný při měření i -tého vzorku. Indexy již nelze dále zameňovat. Znaménko + pak znamená vyšší a znaménko - nižší výsledek porovnávané metody proti metodě "standardní". Označí-li se poměr počtu rozdílů určitého znaménka (n^+ , n^-) k celkovému počtu rozdílů (n)

$$p_{0+} = \frac{n^+}{n} \quad \text{nebo} \quad p_{0-} = \frac{n^-}{n}, \quad (2)$$

požaduje se, aby v případě, že stanovení není zatíženo soustavnou chybou, byl počet kladných i záporných rozdílů stejný, tj. $p_0 = 0,50$. Dvojice výsledků $x_{1,i}$ a $x_{2,i}$, které se testují, jsou ovšem jen náhodným výběrem, a proto i vyvozené závěry platí jen s určitou pravděpodobností. Musí se proto předem určit pravděpodobnost (hladina významnosti), s jakou je možno riskovat nesprávné rozhodnutí. Nesprávné rozhodnutí může být dvojího druhu: buďto se zamítne omylem správná metoda (pravděpodobnost vzniku takového nesprávného rozhodnutí se označuje α), nebo se přijme nesprávná metoda (pravděpodobnost β). Zpravidla se volí $\alpha = \beta = 0,05$. α nebo β se volí nižší, např. 0,01, jen tam, kde nesprávné rozhodnutí jednoho nebo druhého druhu by mělo nějaké závažné následky.

Dále se musí zvolit dvě hodnoty p_A a p_B souměrné k $p_0 = 0,50$. Musí platit, že $p_A + p_B = 1$. Od hodnot p_A a p_B se vyžaduje, aby mezi nimi ležela skutečná hodnota poměru počtu rozdílů se znaménkem + k celkovému počtu rozdílů. Zvolíme-li si např. $p_A = 0,25$ a $p_B = 0,75$, testujeme, že skutečný poměr kladných rozdílů k celkovému počtu rozdílů, tzv. relativní četnost kladných rozdílů, je minimálně 0,25 a maximálně 0,75.

Přestoupí-li skutečný poměr p tyto hranice, zamítá se zkoušená metoda jako rovnocenná s metodou "standardní". Hodnoty p_A a p_B ovlivňují "přísnost" našeho rozhodnutí. Zvolíme-li jejich hodnoty blízké

$p_0 = 0,50$, potřebujeme sice ke konečnému rozhodnutí více výsledků,

ale zato prokážeme, zda je skutečná hodnota p opravdu blízká teoretické hodnotě p_0 .

Pro zvolené hodnoty α, β, p_A a p_B se najdou v tab.1 příslušné hodnoty h_1, h_2, s_1, s_2 . Nyní se již může konstruovat testovací diagram pro postupnou sekvenční analýzu.

Tabulka 1

Hodnoty h_1, h_2, s_1, s_2 pro konstrukci grafu k sekv. analýze

P_A	P_B	s_1	s_2	$\alpha=0,01$ $\beta=0,01$ $h_1=h_2$	$\alpha=0,01$ $\beta=0,05$ $h_1 \quad h_2$		$\alpha=0,05$ $\beta=0,01$ $h_1 \quad h_2$		$\alpha=0,05$ $\beta=0,05$ $h_1=h_2$	
0,05	0,95	2,2	7,8	1,6	1,0	1,6	1,6	1,0	1,0	
0,1	0,9	2,7	7,3	2,1	1,4	2,1	2,1	1,4	1,3	
0,15	0,85	3,0	7,0	2,6	1,7	2,6	2,6	1,7	1,7	
0,2	0,8	3,4	6,6	3,3	2,2	3,3	3,3	2,2	2,1	
0,25	0,75	3,7	6,3	4,2	2,7	4,2	4,2	2,7	2,7	
0,3	0,7	4,0	6,0	5,4	3,5	5,4	5,4	3,5	3,5	
0,35	0,65	4,2	5,8	7,5	4,8	7,4	7,4	4,8	4,8	
0,4	0,6	4,5	5,5	11,4	7,4	11,2	11,2	7,4	7,3	
0,45	0,55	4,7	5,3	23,0	14,9	22,8	22,8	14,9	14,7	

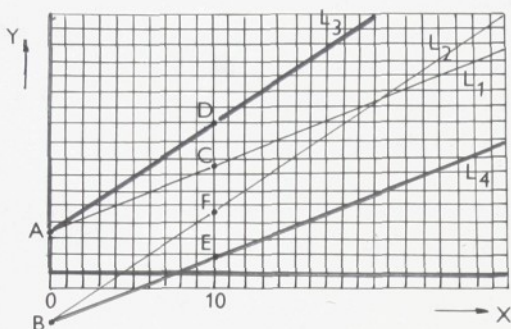
2.3.3.1 Konstrukce testovacího diagramu

Konstrukce je zřejmá z obr.3. Kreslí se na čtverečkovany papír tak, že na osu x se nanáší počet všech rozdílů výsledků a na osu y počet rozdílů se znaménkem +.

Do celkového počtu se berou ovšem jen ty výsledky, u nichž se může prokázat, že jejich vzájemná diference nepřesahuje dovolenou diferenci dvou paraelních stanovení /11/.

Hodnoty h_1 a h_2 jsou úseky na ose y nad a pod osou x pro $x=0$, hod-

Obr.3. Testovací diagram pro sekvenční analýzu



noty s_1 a s_2 jsou úseky pro $x=10$ nad h_1 a h_2 .

Přímky, tvořící testovací diagram, jsou dány dvojicemi bodů:

přímka L_1 bodem A $(0; h_1)$ a bodem C $(10; h_1 + s_1)$

přímka L_2 bodem B $(0; -h_2)$ a bodem F $(10; -h_2 + s_2)$

přímka L_3 bodem A $(0; h_1)$ a bodem D $(10; h_1 + s_2)$ a

přímka L_4 bodem B $(0; -h_2)$ a bodem E $(10; -h_2 + s_1)$.

V obr.3. je zakreslena konstrukce pro tyto hodnoty:

$\alpha = \beta = 0,05$; $p_A = 0,25$; $p_B = 0,75$; $s_1 = 3,7$; $s_2 = 6,3$; $h_1 = h_2 = 2,7$.

2.3.3.2 Vlastní testování diagramu pro sekvenční analýzu

Postup při testování:

1. Získaný výsledek se zakreslí do diagramu tak, že se začíná v počátku a vodorovnou úsečkou o délce rovne strane čtverečku, nanesenou doprava, se označí výsledek se záporným rozdílem a úhlopříčnou úsečkou přes čtvereček vpravo nahoru se označí výsledek s rozdílem kladným.
2. Tímto způsobem se pokračuje tak dlouho, až lomená čára, která při tom vzniká, protne některou přímku omezující diagram.
3. Protne-li přímku L_4 , může se prohlásit, že kladné rozdíly se vyskytují s četností p_A , protne-li přímku L_3 , vyskytují se kladné rozdíly s četností p_B a v obou případech se zkoušená metoda zami-

tá, jakožto nerovnocenná s metodou "standardní". Protne-li lomená čára přímku L_1 i L_2 a pronikne do střední části diagramu, přijímá se sledovaná metoda jako rovnocenná se "standardní" metodou.

4. Dokud lomená čára neprotne žádnou z přímek omezujících diagram, je počet výsledků příliš malý pro spolehlivé rozhodnutí a musí se pokračovat v provádění analýz.

Správnost experimentální metody se tedy ověří sekvenční analýzou. Pro zjištění přesnosti je nutné použít dalších statistických metod.

2.3.4.0 Ověřování přesnosti experimentálních metod

Zajímá nás, jaký je vztah mezi skutečnou hodnotou a hodnotou, kterou jsme získali ověřovanou metodou. Proto se v této kapitole budeme zabývat otázkami spojenými s vyšetřováním vzájemného vztahu mezi proměnnými a jeho vyjadřováním pomocí přímky, proložené nápořovanými daty. (12)
X

Zcela obecně je třeba odlišovat funkční závislost mezi dvěma proměnnými (každé hodnotě nezávislé proměnné x odpovídá jediná hodnota závislé proměnné y) od stochastické závislosti (každé hodnotě nezávislé proměnné x odpovídá celé pravděpodobnostní rozdělení závislé proměnné veličiny y se střední hodnotou $E(y)$).

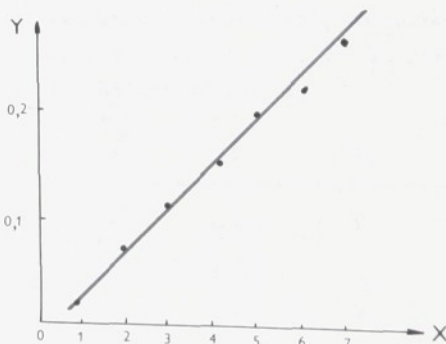
Vzájemný vztah mezi dvěma proměnnými s funkční závislostí se řeší metodou korelačního počtu. Pro stochastickou závislost se používá regresní analýza.

Je zřejmé, že tam, kde se určuje jedna z veličin (obvykle závisle proměnná y) pokusně, tj. měřením, půjde vlivem pokusných chyb vždy o závislost stochastickou. O stochastickou závislost půjde i tehdy, bude-li nezávisle proměnná x taky hodnotou, zjišťovanou pokusně, ale může-li se předpokládat, že je určena bez chyby nebo s chybou podstatně menší, než závisle proměnná y .

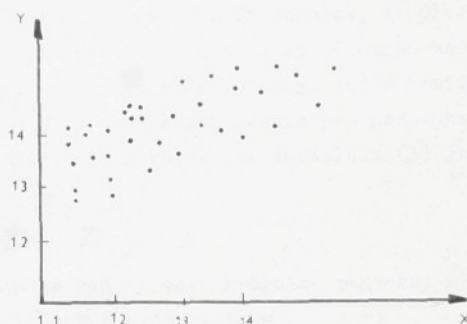
2.3.4.1 Regresní analýza /14/

Máme-li dvě proměnné, x a y . Při regresní analýze jedna z nich se považuje za nezávisle proměnnou (obvykle se značí x), druhá za závisle proměnnou (značíme y). Každé mu x odpovídá určité rozdělení hodnot proměnné y .

Jako výsledek každého pozorování (měření) se dostane dvojice hodnot, kterou bude tvořit jeden výsledek pozorování nezávisle proměnné x a jeden výsledek pozorování závisle proměnné y . Údaje se znázorní graficky. Každé dvojici hodnot odpovídá na tzv. korelačním diagramu příslušný bod (x_i, y_i) . Seskupení bodů na korelačním diagramu nám pak naznačuje povahu závislosti mezi proměnnými. Povaha může být jasné lineární (obr. 4.) a grafické vyjádření tohoto vztahu přibližným zakreslením přímky od oka by nám nečinilo potíže. Zakreslení křivky, která by měla vyjadřovat vztah mezi x a y v obr. 5., by nebylo tak snadné jako v prvním případě. Ze seskupení bodů na korelačním diagramu lze říci, že závislost je v daném rozsahu hodnot x přibližně lineární, avšak při jakémkoliv pokusu zakreslit přímku od oka bychom se pravděpodobně dopustili značné chyby. Zároveň si však můžeme položit otázku, zda nějaká závislost vůbec existuje, a jestliže ano, jak je velká. Je zřejmé, že bude v tomto případě potřebná přesnější metoda k tomu, abychom mohli tyto otázky zodpovědět a vyjádřit závislost mezi oběma proměnnými.



Obr. 4. Korelační diagram



Obr. 5. Korelační diagram

Budeme předpokládat, že mezi promennými bude lineární závislost tvaru

$$y = a + b \cdot x \quad (3)$$

kde y je závisle a x nezávisle proměnná veličina, a a b jsou koeficienty. Spolehlivě se mohou tyto koeficienty určit se zřetelem na chyby závislé proměnné y na základě tzv. principu maximální věrohodnosti pro normálně rozdělené proměnné, který vede k určení přímky pro regresi y na x . Vliv náhodných chyb je na základě tohoto principu vyrovnán tím, že se minimalizuje součet čtverců odchylek jednotlivých bodů od regresní přímky. Je to tzv. metoda nejmenších čtverců. Nejlépe se určí koeficienty rovnice (3), sestaví-li se výsledky měření podle dále uvedeného schématu /10/, kde se předpokládá vždy jen jedna hodnota y_i pro každou hodnotu x_i

i	x_i	y_i	x_i^2	$x_i \cdot y_i$	Y_i	$y_i - Y_i$	$(y_i - Y_i)^2$
1	x_1	y_1	x_1^2	$x_1 \cdot y_1$	Y_1	$y_1 - Y_1$	$(y_1 - Y_1)^2$
2	x_2	y_2	x_2^2	$x_2 \cdot y_2$	Y_2	$y_2 - Y_2$	$(y_2 - Y_2)^2$
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
n	x_n	y_n	x_n^2	$x_n \cdot y_n$	Y_n	$y_n - Y_n$	$(y_n - Y_n)^2$
	Σx	Σy	Σx^2	$\Sigma x \cdot y$			$\Sigma (y - Y)^2$

V tomto schématu je y_i pokusně nalezená hodnota a Y_i je pro x_i vypočtená regresní hodnota. To znamená, že první část tabulky se sestavuje z nalezených a z nich vypočtených hodnot a druhá část teprve po určení regresní přímky, jejíž koeficienty se počítají řešením tzv. normálních rovnic pro podmínku nejmenšího součtu čtverců. Normální rovnice pro závislost (3) jsou

$$\begin{aligned} a \cdot n + b \cdot \sum x - \sum y &= 0 \\ a \cdot \sum x + b \cdot \sum x^2 - \sum x \cdot y &= 0 \end{aligned}$$

Jejich řešením se pak vypočte směrnice regresní přímky nebo-li tzv. regresní koeficient b podle vztahu

$$b = \frac{\sum x \cdot \sum y - n \cdot \sum x \cdot y}{(\sum x)^2 - n \cdot \sum x^2} \quad (4)$$

Druhý koeficient a , tj. posunutí regresní přímky, se vypočte dosazením

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \cdot \sum y, a \cdot \bar{x} = -\frac{1}{n} \cdot \sum x$$

do vztahu (3), tedy podle rovnice

$$a = \frac{1}{n} \cdot (\sum y - b \cdot \sum x) = \bar{y} - b \cdot \bar{x} \quad (5)$$

Odhad směrodatné odchylky rozptýlení kolem regresní přímky je dán vztahem

$$s_{x,y} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{n - 2}}, \quad (6)$$

kde y_i je pro určité x_i pokusně nalezená a Y_i regresní, tj. vypočtená hodnota závisle proměnné.

Odhad směrodatné odchylky určení regresního koeficientu s_b a posunutí s_a jsou dány vztahy

$$s_b = \frac{s_{x,y}}{\sqrt{\sum x^2 - \bar{x} \cdot \sum x}} \quad (7)$$

$$s_a = \sqrt{\frac{\sum x^2}{n \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2}} \cdot s_{x,y} \quad (8)$$

Výpočet regresní přímky má hlavní význam v praxi proto, že umožňuje nejen zjišťovat soustavnou chybu, ale zároveň i to, zda jde o soustavnou chybu konstantní nebo o chybu proporcionální, tj. závislou na obsahu stanovené složky.

Jde-li o závislost (3), kde $\bar{y}$ je nalezené a $\bar{x}$ dané množství stanovené složky, měly by mít v ideálním případě koeficienty regresní rovnice hodnoty $a = 0$, $b = 1$, tj. mělo by platit, že $y = x$.

Je-li hodnota koeficientu a statisticky významně rozdílná od nuly, svědčí to o přítomnosti konstantní soustavné chyby. Statisticky významný rozdíl koeficientu b od jedné je důkazem proporcionální soustavné chyby. Zjištění statistické významnosti odchylky koeficientů a od nuly a b od jedné má tedy obzvláštní význam.

Může se postupovat tak, že se vypočtou oba koeficienty metodou nejmenších čtverců, směrodatné odchylky s_a a s_b a pomocí testu t /11/ otestujeme významnost rozdílu od nuly, resp. od jedné. K otestování lze použít taky metody, kterou zavedli MANDEL a LINNING.

2.3.4.2 Testování významnosti odhadu konstant regresní přímky

MANDEL a LINNING zavedli graficky snadno proveditelný testovací postup /11/. Zjistili, že hodnoty koeficientů a , b jsou vždy slabě negativně korelovány. Narýsuje-li se obrysová elipsa pro korelaci těchto dvou koeficientů, může se snadno zjistit, zda $a = 0$ a $b = 1$. V tom případě leží bod pro $a = 0$ a $b = 1$ uvnitř obrysové elipsy. Leží-li tyto body vně elipsy, je rozdíl statisticky významný. Při konstrukci obrysové elipsy se postupuje tak, že do soustavy souřadnic pro a , b narýsuje obdélník se stranami

$$l_a = \sqrt{2 \cdot F \cdot s_a^2} \quad a \quad l_b = \sqrt{2 \cdot F \cdot s_b^2}$$

Hodnotu F najdeme v tabulkách SNEDECOROVA rozdělení pro $\nu_1 = 2$ a pro $\nu_2 = n-2$ a pro zvolenou hodnotu α (viz. tab. 8).

Nyní se od středu na obě strany vynese svisle vzdálenost

$$d_b = \sqrt{4 \cdot z_{\alpha/2}^2 \cdot s_{x,y}^2 \cdot F / 2 \cdot x^2 \cdot z_x^2}$$

kde $z = \sqrt{n \cdot \sum x^2}$, a vodorovně se nanese vzdálenost

$$d_a = d_b \cdot l_a / l_b$$

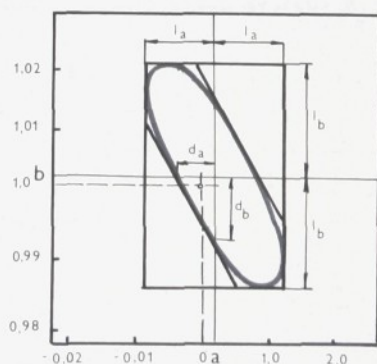
Elipsa se pak již snadno zakreslí tak, jak je naznačeno na obr.6. Protíná-li vodorovná přímka pro $b = 1$ elipsu, není přítomna proporcionální chyba. Protíná-li ji svislá přímka pro $a = 0$, není přítomna chyba konstantní. Leží-li bod pro $a = 0$ a pro $b = 1$ uvnitř elipsy, není přítomna žádná soustavná chyba.

Použije-li se k testování testu t /14/, vychází se z těchto vztahů:

$$t = \frac{a - a_0}{s_a} \quad a \quad t = \frac{b - b_0}{s_b} \quad , \quad (9)$$

kde $\underline{a}$, $\underline{b}$ jsou konstanty regresní přímky; a_0 , b_0 jsou hodnoty, které by měly mít v ideálním případě koeficienty regresní rovnice, tj. $a_0 = 0$, $b_0 = 1$. Odvození těchto vztahů je provedeno v /14/.

Z tabulek rozdělení t (viz. tab.7) pro $(n - 2)$ stupňů volnosti a pro zvolenou hladinu významnosti α najde se tzv. t_k . Porovná-li se kritická hodnota t_k a t a platí-li, že $t < t_k$, může se v odhadované rovnici přímky zanedbat konstanta $\underline{a}$, popřípadě i $\underline{b}$.



Obr. 6. MANDELOVA a LINNINGOVA metoda

2.3.5.0 Intervaly spolehlivosti hodnot na odhadované regresní přímce /14/

Nejlepším odhadem hodnot na regresní přímce je rovnice (3), jak již bylo uvedeno.

Uvažuje-li se nyní určitá hodnota y_p potom odhad směrodatné odchylky hodnot na regresní přímce se vypočítá podle vztahu:

$$s_{Y_p} = s_{x,y} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(y_p - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (10)$$

Interval spolehlivosti pro hodnoty ležící na regresní přímce se vypočítá podle vztahu:

$$y_p - t_{\alpha} \cdot s_{Y_p} \leq \eta_p \leq y_p + t_{\alpha} \cdot s_{Y_p}, \quad (11)$$

kde t_{α} je kritická hodnota rozdělení t s $(n - 2)$ stupni volnosti (tab. 7) pro zvolené α .

η_p je interval spolehlivosti, který kryje se zvolenou pravděpodobností skutečnou hodnotu odhadovaného parametru.

Nyní můžeme dosazováním různých hodnot y_p vypočítat meze. Stanoví-li se tedy 95%-ní interval spolehlivosti, tento pokryje s pravděpodobností 0,95 skutečnou hodnotu odhadovaného parametru.

Je třeba si uvědomit, že pro každé zvolené y_p dostane se samostatný odhad s_{Y_p} .

2.4.0 Z á v ě r t e o r e t i c k é č á s t i

Literární průzkum byl zaměřen na studium struktury pojených textilií a na stávající metody, používané k jejímu zjišťování. Vedle metod popisných (2.2.2) existují metody, které vyjadřují strukturu pojených textilií kvantitativně.

Jsou to:

A-metoda stanovení volných úseků vláken mezi spoji (2.2.1)

B-metoda stanovení povrchu vláken zasaženého pojivem (2.2.3)

Metoda A je velmi pracná, a proto se ke zjišťování struktury pojených textilií nejvíce používá metody B.

Povrch vláken zasažený pojivem se dá stanovit metodou selektivního barvení. Tato metoda je založena na rozdílných serpčních vlastnostech různých dvojic vlákno-pojivo. Barví se vzorek pojené textilie a nepojeného vláknenného materiálu. Vzorky pojené textilie přijímají z barvicí lázně barvivo nepřímě úměrně velikosti plochy vláken zasažené pojivem, a to za předpokladu, že barvivo je afinní pouze k vláknům a na pojivu barvení nevykazuje. Rozdíl v množství uhláčeného barviva na vláknech obou vzorků se určí kolorimetrickou metodou. Rozdíl, vyjádřený jako podíl množství barviva nacházejícího se na vláknech nepojeného vláknenného materiálu je, roven číselnému zlomkovému povrchu vláken zasaženého pojivem "z".

Je-li sledovaná jedna dvojice vlákno-pojivo, může hodnota podílu povrchu vláken zasaženého pojivem "z" sloužit jako srovnávací parametr pojených textilií daného typu./5/.

Ke zjištění přesnosti a správnosti stanovení parametru "z" kolorimetrickou metodou je třeba provést pečlivý matematickostatistický rozbor výsledků, které touto metodou získáme.

Proto byl v další části literární průzkum zaměřen na matematickostatistické metody (testy), používané k hodnocení přesnosti a reprodukovatelnosti experimentálních metod.

Z metod, hodnotících správnost se jako nejvýhodnější ukázala sekvenční analýza, která nejenže určí, zda je použití kolorimetrické metody správné, ale na rozdíl od ostatních testů, že nebude provedeno víc měření (stanovení), než je nezbytně nutné ke spolehlivým závěrům.

Pro ověření přesnosti kolorimetrické metody je nutné použít jiných

lené hodnoty $\alpha, \beta, h_1, h_2, s_1, s_2$.

Jestliže bude učiněn závěr, že kolorimetrická metoda je správná, přistoupíme k ověřování její přesnosti. K tomu bude použito další matematicko-statistické metody, tzv. regresní analýzy. Pomocí ní bude vyšetřena povaha vzájemného vztahu mezi z_1 a z_2 . Vztah bude matematicky vyjádřen rovnicí regresní přímky, která nám umožní zjistit nejen soustavnou chybu metody, ale zároveň i to, zda jde o soustavnou chybu konstantní nebo proporcionální.

Tuto skutečnost budeme zjišťovat testováním významnosti odhadu konstant regresní přímky (2.3.4.2).

K testování bude použito jak metody MENDELA a LINNINCA, tak i testu-t (pro kontrolu).

Závěrečná část bude obsahovat celkové zhodnocení experimentální práce. Závěry budou aplikovány na poleprovozně vyrobené textilii složení POP-PAD.

3.0.0 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Od 25-té minuty barvení již zůstávala koncentrace barviva na vlascích přibližně stejná. Jako čas barvení proto byla zvolena doba 25-ti minut. Vliv doby barvení na koncentraci barviva na PAD vlascích byl zpracován graficky viz. obr.7.

Barvení proběhlo při podmínkách:

teplota barvení	70°C
doba barvení	1 500sec
délka lázně	1:30
procento vybarvení	0,05 %

3.3.2.2 V y b a r v o v á n í p o j e n é t e x t i l i e

Byly barveny vzorky pojené textilie a vláknenného materiálu o rozměrech 60 x 60 mm. Množství barviva bylo stanoveno z barvitelného podílu vzorku, tj. z hmoty PAD vláken. Při výběru podmínek barvení bylo použito zkušeností z předchozích diplomových prací /17/.

Podmínky barvení:

teplota barvení	70°C
doba barvení	1 500sec
délka lázně	1:200
procento vybarvení	2 %

3.4.0 STANOVENÍ PARAMETRU "z"

Pro vlastní měření bylo nejprve nutno stanovit absorpční maximum a kalibrační přímkou použitého barviva.

3.4.1 S t a n o v e n í a b s o r p č n í h o m a x i m a

U připraveného roztoku o koncentraci $c = 0,01 \text{ kg.m}^{-3}$ byly zjišťovány moduly absorpce $\underline{m}$ při různých vlnových délkách λ , viz. tab. 2.

Tabulka 2

Závislost modulu absorbance na vlnové délce

λ / μm /	580	585	590	595
m / m^{-1} /	$0,180 \cdot 10^2$	$0,188 \cdot 10^2$	$0,190 \cdot 10^2$	$0,189 \cdot 10^2$

Absorpční maximum pro ALIZARINOVOU MODŘ B je $590 \mu\text{m}$. V této oblasti byly proměřovány moduly absorbancí zbytkových koncentrací lázní po barvení.

3.4.2 Stanovení kalibrační přímky

Stanovení bylo provedeno dle (2.2.3.3). Byly zjištěny moduly absorbance řady standardních roztoků o známé koncentraci. Metodou nejmenších čtverců byla určena závislost modulu absorbance na koncentraci barvicího roztoku.

Tabulka 3

Závislost modulu absorbance na koncentraci barvicího roztoku

n	c_i / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ /	m_i / m^{-1} /	c_i^2	$c_i \cdot m_i$
1	0,008	$0,130 \cdot 10^2$	$0,064 \cdot 10^{-3}$	$1,040 \cdot 10^{-1}$
2	0,007	$0,112 \cdot 10^2$	$0,049 \cdot 10^{-3}$	$0,784 \cdot 10^{-1}$
3	0,006	$0,097 \cdot 10^2$	$0,036 \cdot 10^{-3}$	$0,582 \cdot 10^{-1}$
4	0,005	$0,086 \cdot 10^2$	$0,025 \cdot 10^{-3}$	$0,430 \cdot 10^{-1}$
5	0,004	$0,068 \cdot 10^2$	$0,016 \cdot 10^{-3}$	$0,272 \cdot 10^{-1}$
6	0,003	$0,050 \cdot 10^2$	$0,009 \cdot 10^{-3}$	$0,150 \cdot 10^{-1}$
7	0,002	$0,040 \cdot 10^2$	$0,004 \cdot 10^{-3}$	$0,080 \cdot 10^{-1}$
Σ	0,035	$0,583 \cdot 10^2$	$0,203 \cdot 10^{-3}$	0,333 8

Při výpočtu dosazujeme do vztahů:

$$\mathcal{E}_s = \Sigma c_i^2 + g \cdot \Sigma c_i = \Sigma c_i m_i$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_s \cdot \sum c_i + g \cdot n &= \sum m_i \\ \varepsilon_s \cdot 0,230 \cdot 10^{-3} + g \cdot 0,035 &= 0,333 \text{ g} \\ \varepsilon_s \cdot 0,035 + g \cdot 7 &= 58,3 \end{aligned}$$

Řešením byla získána hodnota

$$\begin{aligned} \varepsilon_s &= 15,107 \cdot 10^2 \quad /m^3 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-1}/ \\ g &= 0,770 \end{aligned}$$

Rovnice kalibrační přímky :

$$m = 1510,7 \cdot c + 0,770$$

Její grafický záznam je na obr. 8.

3.4.3 Vzorový výpočet parametru "z"

Výpočet bude proveden pro poloprovozně vyrobenou pojenou textilií. (POP-PAD)

Podmínky při barvení:

délka lázně 1:200
 teplota barvení 70°C
 doba barvení 1500 sec
 procento vybarvení 2 %

A-výpočet pro pojený vzorek:

- Hmotnost pojeného vzorku $g = 1,095 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$
 - Obsah pojiva $p_o = 30 \%$
 - Barvitelný podíl $b_p = (1 - p_o \cdot 10^{-2})$ /kg/
 $b_p = 1,095 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - 10^{-2} \cdot 30) = 0,7665 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$
 - Výpočet složení barvicí lázně:
- 1/ Množství barviva b_1 /kg/ : $b_1 = \frac{b_p \cdot p}{100}$

$$b_1 = \frac{0,7665 \cdot 10^{-3} \cdot 2}{100} = 0,0153 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$$

2/ Množství zásobního roztoku barviva X /m³/:

$$X = \frac{b_1 \cdot V_0}{m_0}$$

Zasobní roztok měl koncentraci $m_0 / V_0 = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$$X = \frac{0,0153 \cdot 10^{-3}}{1} = 15,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

3/ Množství barvici lázně V /m³/:

Délka lázně 1:200

$$V = b_p \cdot 200$$

$$V = 0,7665 \cdot 10^{-3} \cdot 200 = 153,3 \cdot 10^{-3} \text{ kg} = 153,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

4/ Množství kyseliny octové 3%-ní K /m³/

$$K = V - X$$

$$K = 153,3 \cdot 10^{-6} - 15,33 \cdot 10^{-6} = 137,97 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

Po barvení byla lázeň nalita do 500 ml baňky, doplněna destilovanou vodou po rysku. Byl změřen modul absorpance tohoto roztoku.

- Modul absorpance $m = 0,31 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1}$

- Zbytková koncentrace po barvení byla určena ze vztahu

$$c = \frac{m - g}{\epsilon} \quad / \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} /$$

$$c = \frac{0,31 \cdot 10^2 - 0,771}{1510,7} = 0,02 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

- Množství barviva v lázni po barvení b_2 /kg/ :

$$b_2 = c \cdot 500 \cdot 10^{-6} = 0,02 \cdot 500 \cdot 10^{-6} = 10,0045 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$$

(množství roztoku 500 ml)

- Spotřeba barviva, tj. množství barviva na vláknech Δb /kg/:

$$\Delta b = b_1 - b_2$$

$$b = 0,015\ 33 \cdot 10^{-3} - 10,004\ 5 \cdot 10^{-5} = 5,325\ 5 \cdot 10^{-6}\ \text{kg}$$

- Koncentrace barviva na vláknech pojeného vzorku c_v /kg.kg⁻¹/

$$c_v = \frac{\Delta b}{b_p}$$

$$c_v = \frac{5,325\ 5 \cdot 10^{-6}}{0,766\ 5 \cdot 10^{-3}} = 6,946\ 8 \cdot 10^{-3}\ \text{kg.kg}^{-1}$$

B- Výpočet pro nepojený vzorek :

- Hmotnost vzorku $g = 0,498\ 7 \cdot 10^{-3}\ \text{kg}$

Protože je obsah pojiva nulový, platí $g = b_p$

- Výpočet barvicí lázne:

1/ Množství barviva b_1 /kg/ :

$$b_1 = \frac{0,498\ 7 \cdot 10^{-3} \cdot 2}{100} = 0,009\ 97 \cdot 10^{-3}\ \text{kg}$$

2/ Množství zásobního roztoku barviva X /m³/ :

$$X = \frac{0,009\ 97 \cdot 10^{-3}}{1} = 9,974 \cdot 10^{-6}\ \text{m}^3$$

3/ Množství barvicí lázne V /m³/ :

$$V = 0,498\ 7 \cdot 10^{-3} \cdot 200 = 99,740 \cdot 10^{-3}\ \text{kg} = 99,740 \cdot 10^{-6}\ \text{m}^3$$

4/ Množství kyseliny octové 3%-ní K /m³/ :

$$K = 99,74 \cdot 10^{-6} - 9,974 \cdot 10^{-6} = 89,766 \cdot 10^{-6}\ \text{m}^3$$

- Zbytková koncentrace po barvení c /kg.m⁻³/ :

$$c = \frac{m - g}{\epsilon_s} = \frac{0,16 \cdot 10^2 - 0,771}{1\ 510,7} = 0,010\ 1$$

- Množství barviva v lázni po barvení b_2 /kg/ :

$$b_2 = 0,010\ 1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 = 5,040 \cdot 10^{-6}\ \text{kg}$$

- Spotřeba barviva Δb /kg/ :

$$\Delta b = b_1 - b_2 = 9,974 \cdot 10^{-6} - 5,040 \cdot 10^{-6} = 4,934 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$$

- Koncentrace barviva na vláknech c'_v /kg.kg⁻¹/ :

$$c'_v = \frac{\Delta b}{b_p} = \frac{4,934 \cdot 10^{-6}}{0,4987 \cdot 10^{-3}} = 9,894 \cdot 10^{-3} \text{ kg.kg}^{-1}$$

- Číselný zlomek povrchu vláken zasaženého pojivem z /%/ :

$$z = \left(1 - \frac{c_v}{c'_v} \right) \cdot 100$$

Abycom dosáhli co nejpresnějšího výsledku, byla vzata pro výpočet parametru "z" hodnota c'_v , získaná jako průměr z pěti měření.

$$\bar{c}'_v = 10,2796 \cdot 10^{-3} \text{ kg.kg}^{-1}$$

$$z = \left(1 - \frac{0,9478 \cdot 10^{-3}}{10,2796 \cdot 10^{-3}} \right) \cdot 100 = 32,41 \%$$

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5a, 5b

3.5.0 POUŽITÍ SEKVENČNÍ ANALÝZY

3.5.1 Sestrojení diagramu pro sekvenční analýzu

Sestrojení diagramu bylo provedeno dle (2.3.3.1). Byly zvoleny hodnoty $\alpha = \beta = 0,05$; $p_A = 0,3$; $p_B = 0,7$. K těmto hodnotám byli v tab. 1 nalezeny příslušné hodnoty s_1 ; s_2 ; h_1 ; h_2 .

Graf (obr. 9) byl potom sestaven pro hodnoty:

$$h_1 = h_2 = 3,5; s_1 = 4,0; s_2 = 6,0$$

*diagram
nebyl*

3.5.2 Testování diagramu pro sekvenční analýzu

Vypočítali jsme $\underline{d}$ (tj. rozdíly $z_{\text{naměř.}}$ a $z_{\text{skuteč.}}$) Výpočty

jsou uvedeny v (tab. 4.b)

Získaný výsledek (tj. znaménko + nebo -) byl vynášen do testovacího diagramu (obr. 9)

Lomená čára pronikla do střední části diagramu a protla přímku L_1 i L_2 při 24-tém měření. Na základě této skutečnosti byl učiněn závěr, že kolorimetrické stanovení parametru "z" je správné.

Bylo možno přistoupit k ověření přesnosti metody použitím regresní analýzy.

3.6.0 REGRESNÍ ANALÝZA

Jako výsledek každého měření jsme získali dvojici hodnot x_1 a x_2 (tj. $z_{\text{naměřené}}$ a $z_{\text{skutečné}}$). Tyto hodnoty byly seřazeny podle schématu uvedeného v odstavci (2.3.4.1) viz. (tab. 6)

Za hodnoty nezávisle proměnné x jsme považovali $z_{\text{skutečné}}$ a za závisle proměnnou y $z_{\text{naměřené}}$.

Potom jsme vypočítali odhady konstant a a b . Hodnota a je odhadem systematické chyby, proto jsme testovali hypotézu, že systematická chyba neexistuje, tedy $a = 0$.

Vypočtená hodnota b je odhadem koncentrační závislosti kolorimetrické metody (tj. závislosti na množství "z"). Testovali jsme obdobně hypotézu, že koncentrační závislost neexistuje, čili že $b = 1$.

Tento rozbor nám poskytl potřebné a spolehlivé informace o kolorimetrické metodě stanovení parametru "z".

3.6.1 Výpočet konstant regresní přímky

Odhad b byl vypočítán podle (4) :

$$b = \frac{\sum x \cdot \sum y - n \cdot \sum x \cdot y}{(\sum x)^2 - n \cdot \sum x^2} = \frac{884,07 \cdot 923,63 - 24 \cdot 810,57}{781\,579,76 - 24 \cdot 378,47} =$$

$$= 0,913\,3$$

$$b = 0,913\,3$$

Odhad a se vypočítá podle vztahu (5) :

$$a = \frac{1}{n} \cdot (\sum y - b \cdot \sum x) = \frac{1}{24} \cdot (923,62 - 0,9132 \cdot 884,07) = 4,84$$

$$a = 4,84$$

Pomocí vztahu (6) z kapitoly (2.3.4.1) byl vypočítán odhad rozptylu kolem regresní přímky :

$$s_{x,y}^2 = \frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{n - 2} = \frac{656,452}{22} = 29,84$$

Potom směrodatná odchylka :

$$s_{x,y} = \sqrt{s_{x,y}^2} = 5,48$$

Rovnice regresní přímky :

$$Y_i = 4,84 + 0,9132 \cdot x_i$$

Každé dvojici výsledků odpovídá na regresní přímce jeden bod. Znázornili jsme si všech 24 dvojic výsledků do grafu (obr.10) a proložili jsme vyneseními body vypočtený odhad regresní přímky

$$Y_i = 4,84 + 0,9132 \cdot x_i$$

který vyjadřuje vztah mezi z skutečným a z naměřeným .

Z průběhu regresní přímky (obr.10) jsme usoudili, že metoda je zatížena soustavnou proporcionální chybou, neboť asi do 50 % parametru "z" dává výsledky vyšší, než jsou hodnoty skutečné.

Platnost tohoto závěru bylo nutno overit testováním

3.6.2 Použití t-testu

Testovali jsme hypotézu, že $a = 0$ a $b = 1$. Vypočítali jsme nejprve odhady směrodatných odchylek s_a a s_b z výrazů (7) a (8) v kapitole (2.3.4.1) :

$$s_a = \sqrt{\frac{\sum x^2}{n \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2}} \cdot s_{x,y}$$

$$s_a = 5,48 \cdot \sqrt{\frac{44 \cdot 378,47}{24 \cdot 44 \cdot 378,47 - 781 \cdot 579,76}} = 2,35$$

a

$$s_b = \frac{s_{x,y}}{\sqrt{\sum x^2 - \bar{x} \cdot \sum x}} = \frac{5,48}{\sqrt{44 \cdot 378,47 - 884,07 \cdot 36,84}} = 0,0501$$

$\bar{x}$ je průměrná hodnota z naměřených hodnot x
Potom jsme stanovili hodnoty výrazů :

$$|t_a| = \frac{a - a_0}{s_a} \quad a \quad |t_b| = \frac{b - b_0}{s_b},$$

kde a_0 a b_0 jsou hodnoty, které by měly mít v ideálním případě koeficienty regresní rovnice, tj. $a_0 = 0$, $b_0 = 1$,
dosazením jsme získali:

$$t_a = \frac{4,84}{2,35} = 2,059$$

$$t_b = \frac{0,9132 - 1}{0,050} = 1,74$$

Z tabulek rozdělení t (tab. 7) jsme zjistili, že pro $\alpha = 0,05$,
pro stupeň volnosti $\nu = 22$ je $t_k = 2,069$.

Jelikož $t_k > t_a$ i $t_k > t_b$, nezamítli jsme hypotézu, že $a = 0$,
 $b = 1$ a učinili jsme na základě toho závěr, že rozdíl hodnot
 a od nuly a b od jedné můžeme zanedbat, metoda není zatížena
žádnou soustavnou chybou.

Jelikož rozdíl mezi t_k a t_a je velmi malý a vlivem chyb při zao-
krouhlování mohlo dojít k nepřesnostem, provedli jsme pro kontro-
lu testování metodou MANDELA a LINNINGA.

3.6.3 Testování metodou MANDELA a LINNINGA

Výpočty pro sestavení elipsy:

$$l_a = \sqrt{2 \cdot F \cdot s_a^2} = \sqrt{2 \cdot 3,4 \cdot 2,35} = 5,8$$

Hodnota F byla nalezena pro $\nu_1 = 2$, $\nu_2 = 22$, $\alpha = 0,05$ v tab. 8.

$$l_b = \sqrt{2 \cdot F \cdot s_b^2} = \sqrt{2 \cdot 3,4 \cdot 0,05^2} = 0,131$$

$$d_b = \sqrt{4 \cdot z \cdot s_{x,y}^2 \cdot F / \sum x^2 \cdot \sum x} =$$

$$= \sqrt{4 \cdot 1,032 \cdot 29,84 \cdot 3,4 / 884,07 \cdot 44 \cdot 375,47} = 0,011$$

$$z = \sqrt{n \cdot \sum x^2} = \sqrt{24 \cdot 44 \cdot 378,47} = 1,032,03$$

$$d_a = d_b \cdot l_a / l_b = 0,011 \cdot 5,8 / 0,131 = 0,48$$

Elipsa pak již byla snadno zakreslena (obr. 11.) .

Bod $\underline{A}$ pro $a = 0$ a pro $b = 1$ leží uvnitř elipsy, což je důkaz o tom, že metoda není zatížena žádnou soustavnou chybou. Tím byl ověřen závěr testu-t, který je proto správný.

Tabulka. 4 a

Flócha vláken zasažená pojívem - výpočet koncentrace barviva na vláknech u nepojených PAD vlásců.

i	Hmotnost barvitélného podílu b_p / kg /	Množství barviva v lázni b_l / kg /	Modul absorbance m / m^{-1} /	Koncentrace barviva v lázni po barvení c / kg.m ⁻³ /	Množství barviva na vláknech vzor. b_2 / kg /	Koncentrace barviva na vláknech vzorku c_v / kg.kg ⁻¹ /
1	0,7263.10 ⁻³	0,3632.10 ⁻⁶	0,033.10 ²	0,001 67	0,279 5 .10 ⁻⁶	0,384 .10 ⁻³
2	0,720 65.10 ⁻³	0,360 3.10 ⁻⁶	0,030.10 ²	0,001 47	0,286 5 .10 ⁻⁶	0,397.10 ⁻³
3	0,714 1 .10 ⁻³	0,357 0.10 ⁻⁶	0,032.10 ²	0,001 61	0,276 65.10 ⁻⁶	0,387 4.10 ⁻³
4	0,727 2 .10 ⁻³	0,363 6.10 ⁻⁶	0,036.10 ²	0,001 87	0,270 0 .10 ⁻⁶	0,371 3.10 ⁻³
5	0,715 9 .10 ⁻³	0,358 0.10 ⁻⁶	0,031.10 ²	0,001 54	0,280 95.10 ⁻⁶	0,392 4.10 ⁻³
6	0,720 95.10 ⁻³	0,360 5.10 ⁻⁶	0,036.10 ²	0,001 87	0,266 9 .10 ⁻⁶	0,370 2.10 ⁻³
Σ 2,302 4.10 ⁻³						
ϕ 0,383 96.10 ⁻³						

Tabulka 4b. Plocha vláken zasažená pojivem – výpočet parametru "z" u PAD vlasů

i	$b_p / \text{kg} \cdot 10^{-3}$	$b_l / \text{kg} \cdot 10^{-3}$	$m / \text{m} \cdot 10^2$	$c / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$b_2 / \text{kg} \cdot 10^{-6}$	$c_{vl} / \text{kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 10^{-3}$	z_1 / %	z_2 / %	d
1	0,715 7	0,357 8	0,070	0,004 12	0,151 6	0,211 9	44,81	50,0	-5,19
2	0,719 4	0,359 7	0,080	0,004 7	0,120 4	0,167 4	56,40	57,44	-1,04
3	0,716 3	0,358 2	0,054	0,003 06	0,205 0	0,286 1	25,46	22,76	+2,70
4	0,720 1	0,360 1	0,052	0,002 9	0,213 5	0,296 5	22,77	21,72	+1,05
5	0,715 5	0,357 8	0,038	0,002 05	0,257 5	0,359 9	6,25	7,08	-0,83
6	0,711 7	0,355 8	0,053	0,002 9	0,206 5	0,290 2	24,41	32,88	-8,47
7	0,722 4	0,361 2	0,072	0,004 2	0,148 4	0,205 4	46,48	50,68	-4,2
8	0,716 3	0,358 7	0,071	0,004 1	0,148 7	0,207 6	45,92	48,74	-2,82
9	0,724 4	0,362 2	0,077	0,004 5	0,132 9	0,183 4	52,22	56,68	-3,52
10	0,724 8	0,362 4	0,086	0,005 1	0,103 3	0,142 5	62,88	65,49	-2,61
11	0,718 2	0,359 1	0,064	0,003 7	0,172 8	0,240 6	37,34	30,15	+7,19
12	0,719 4	0,359 7	0,074	0,004 3	0,140 3	0,195 0	49,21	47,3	+1,91
13	0,715 1	0,367 6	0,046	0,002 5	0,329 0	0,322 8	15,91	10,12	+5,79
14	0,707 7	0,353 8	0,065	0,003 7	0,164 2	0,232 0	39,57	32,30	+7,27
15	0,714 9	0,357 4	0,067	0,003 2	0,194 3	0,271 7	29,22	22,37	+6,85
16	0,716 6	0,358 3	0,096	0,005 8	0,066 1	0,092 2	75,98	74,15	+1,83
17	0,706 4	0,353 2	0,085	0,005 1	0,097 4	0,137 8	64,09	57,55	+6,54
18	0,714 4	0,357 2	0,051	0,002 8	0,213 9	0,299 4	22,0	14,87	+7,13
19	0,713 2	0,356 6	0,073	0,004 3	0,140 5	0,197 1	48,67	42,65	+2,66
20	0,708 0	0,354 0	0,1	0,006 1	0,039 5	0,055 8	85,45	86,08	-0,63
21	0,702 3	0,351 1	0,054	0,003 0	0,197 9	0,281 8	26,61	26,62	-0,01
22	0,699 6	0,349 8	0,042	0,0022	0,236 3	0,337 8	12,01	6,80	+5,79
23	0,704 0	0,352 0	0,040	0,002 1	0,245 1	0,348 2	9,31	7,58	+1,73
24	0,700 3	0,350 1	0,049	0,002 7	0,213 4	0,304 8	20,62	12,03	+8,59

Tabulka 5a -Plocha vláken zasažená pojivem - výpočet koncentrace barviva na vláknech u vyrobených vzorků

i	b_p /kg/	b_1 /kg/	m /m ⁻¹ /	c /kg.m ⁻³ /	b_2 /kg/	c_v /kg.kg ⁻¹ /
1	0,498 7.10 ⁻³	0,009 97.10 ⁻³	0,160.10 ²	0,010 1	5,040.10 ⁻⁶	9,894 .10 ⁻³
2	0,544 6.10 ⁻³	0,010 89.10 ⁻³	0,163.10 ²	0,010 3	5,139.10 ⁻⁶	10,562 7.10 ⁻³
3	0,645 1.10 ⁻³	0,012 90.10 ⁻³	0,180.10 ²	0,011 4	5,702.10 ⁻⁶	11,162 .10 ⁻³
4	0,508 5.10 ⁻³	0,010 17.10 ⁻³	0,161.10 ²	0,010 1	5,070.10 ⁻⁶	10,029 .10 ⁻⁶
5	0,484 9.10 ⁻³	0,009 69.10 ⁻³	0,158.10 ²	0,009 9	4,970.10 ⁻⁶	9,750 5.10 ⁻⁶
Σ						51,398 2.10 ⁻⁶
φ						10,279 6.10 ⁻⁶

Tabulka 5b -Plocha vláken zasažená pojivem - výpočet parametru "z" u provozne vyrobených vzorků

i	b_p /kg/	b_1 /kg/	m /m ⁻¹ /	b_2 /kg/	c_v /kg.kg ⁻¹ /	z /%/
1	1,095 0.10 ⁻³	0,766 5.10 ⁻³	0,015 3.10 ⁻³	10,004 5.10 ⁻⁶	6,947 8.10 ⁻³	32,41
2	1,321 3.10 ⁻³	0,854 9.10 ⁻³	0,017 1.10 ⁻³	10,998 .10 ⁻⁶	7,123 6.10 ⁻³	30,70
3	0,900 5.10 ⁻³	0,630 3.10 ⁻³	0,012 6.10 ⁻³	8,15 .10 ⁻⁶	7,075 9.10 ⁻³	31,12
4	1,238 0.10 ⁻³	0,866 6.10 ⁻³	0,017 3.10 ⁻³	11,295 .10 ⁻⁶	6,964 0.10 ⁻³	32,36
5	0,799 0.10 ⁻³	0,559 3.10 ⁻³	0,021.10 ⁻³	7,390 .10 ⁻⁶	6,794 2.10 ⁻³	33,91
6	0,011 0.10 ⁻³	0,567 7.10 ⁻³	0,011 3.10 ⁻³	7,620 .10 ⁻⁶	6,570 4.10 ⁻³	36,08
7	0,910 5.10 ⁻³	0,637 3.10 ⁻³	0,012 7.10 ⁻³	8,350 .10 ⁻⁶	6,904 1.10 ⁻³	32,83
8	0,948 4.10 ⁻³	0,663 9.10 ⁻³	0,013 3.10 ⁻³	8,640 .10 ⁻⁶	6,981 5.10 ⁻³	32,09
9	0,953 1.10 ⁻³	0,667 2.10 ⁻³	0,013 3.10 ⁻³	8,710 .10 ⁻⁶	6,939 4.10 ⁻³	32,49
10	1,224 5.10 ⁻³	0,857 1.10 ⁻³	0,017 1.10 ⁻³	11,130 .10 ⁻⁶	7,012 .10 ⁻³	31,79

Tabulka 7

Hodnoty t-rozdelení pro $n = 1 \div \infty$, statistickou jistotu $S = 95$; 99; 99,9 % a stupeň volnosti $\nu = n-1$

ν	$S=95\%$	$S=99\%$	$S=99,9\%$	$S=95\%$	$S=99\%$	$S=99,9\%$
1	12,710	63,660	636,620	2,160	3,010	4,220
2	4,300	9,920	31,600	2,150	2,980	4,140
3	3,180	5,84	12,940	2,130	2,950	4,070
4	2,780	4,600	8,610	2,120	2,920	4,020
5	2,570	4,030	6,850	2,110	2,900	3,960
6	2,450	3,710	5,960	2,100	2,880	3,920
7	2,370	3,500	5,410	2,090	2,860	3,880
8	2,310	3,360	5,040	2,090	2,850	3,850
9	2,260	3,250	4,780	2,080	2,831	3,819
10	2,230	3,170	4,590	2,074	2,819	3,792
11	2,200	3,110	4,440	2,069	2,807	3,767
12	2,180	3,060	4,320	2,064	2,797	3,745

Tabulka 8

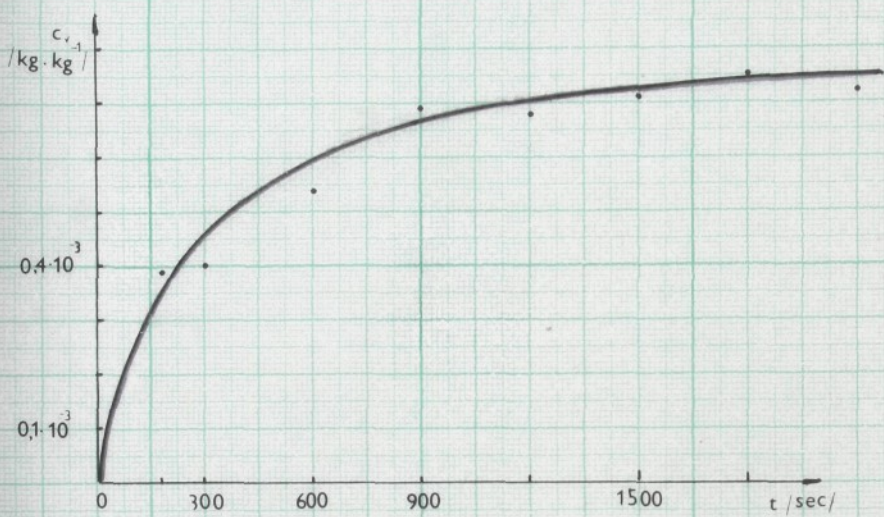
Kritické hodnoty F-rozdělení pro $\bar{S} = 95 \%$

$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{1}$	1	2	3	4	5	6	8	12	24	∞
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	238,9	243,9	249,0	254,3
2	18,51	19,0	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,41	19,45	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,74	8,64	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,91	5,77	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,68	4,53	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	3,84	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,57	3,41	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,28	3,12	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,07	2,90	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,91	2,74	2,54
11	4,84	3,98	3,56	3,36	3,20	3,09	2,95	2,79	2,61	2,40
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,69	2,50	2,30
13	4,67	3,80	3,41	3,18	3,02	2,92	2,77	2,60	2,42	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,53	2,35	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,48	2,29	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,70	2,55	2,42	2,24	2,01
17	4,45	3,59	3,10	2,96	2,81	2,70	2,55	2,38	2,14	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,51	2,34	2,15	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,48	2,31	2,11	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,28	2,08	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,42	2,25	2,05	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,40	2,23	2,03	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,38	2,20	2,00	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,36	2,18	1,98	1,73
25	4,24	3,38	2,99	2,76	2,60	2,49	2,34	2,16	1,96	1,71

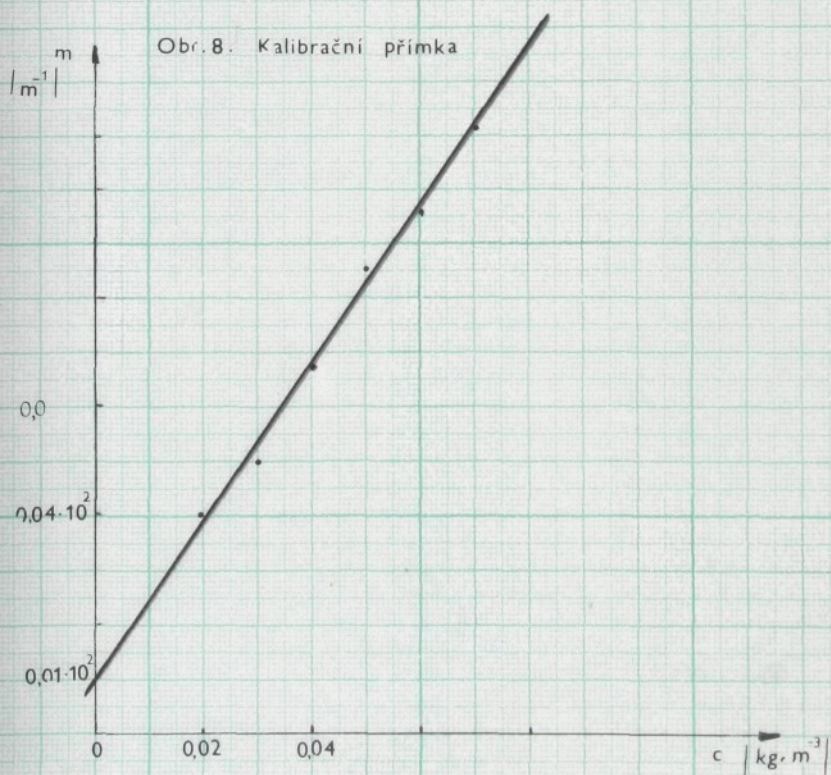
Tabulka 6 - Schéma pro výpočet koeficientů regresní přímky

1	$x_i (z_{sk})$	$y_i (z_{aměř.})$	x_i^2	$x_i y_i$	y_i	$y_i - \bar{y}_i$ /	$(y_i - \bar{y}_i)^2$
1	50,00	44,81	2 500,0	2 240,50	50,50	5,69	32,38
2	57,44	56,40	3 299,35	3 239,62	57,29	0,89	0,79
3	22,76	25,46	518,02	579,47	25,60	0,14	0,019
4	21,72	22,77	471,76	494,56	24,68	1,91	3,648
5	7,08	6,25	50,13	44,25	11,31	5,06	25,604
6	32,88	24,44	1 081,09	803,59	34,87	10,43	108,785
7	50,68	46,48	2 568,46	2 355,61	51,12	4,64	21,53
8	48,77	45,92	2 378,5	2 239,52	49,38	3,46	11,972
9	56,68	52,22	3 212,62	2 959,83	56,60	4,38	19,184
10	65,49	62,88	4 288,94	4 118,01	64,65	1,77	3,133
11	30,15	37,34	909,02	1 125,80	32,37	4,97	24,701
12	47,3	49,21	2 237,29	2 327,63	48,03	1,18	1,39
13	10,12	15,91	102,41	161,01	14,08	1,83	3,349
14	32,30	39,57	1 043,29	1 278,11	34,34	5,23	27,353
15	22,37	29,27	500,42	653,65	25,27	3,95	15,602
16	74,15	75,98	5 498,22	5 633,92	72,58	3,39	11,492
17	57,55	64,09	3 312,00	3 688,38	57,40	6,69	44,756
18	14,87	22,0	221,12	327,14	18,42	3,58	12,816
19	42,65	48,67	1 819,02	2 075,57	49,79	4,88	23,814
20	86,08	85,45	7 355,54	7 409,77	83,45	2,00	4,00
21	26,62	26,61	708,62	708,36	29,15	3,08	9,486
22	6,8	12,01	46,24	81,67	11,05	0,96	0,922
23	7,58	9,31	57,46	70,57	11,76	2,45	6,002
24	12,03	20,62	144,72	248,66	15,83	4,79	22,944
Σ	$\bar{x} = 34,07$	$\bar{y} = 32,62$	44 378,47	44 810,57	-	-	656,452

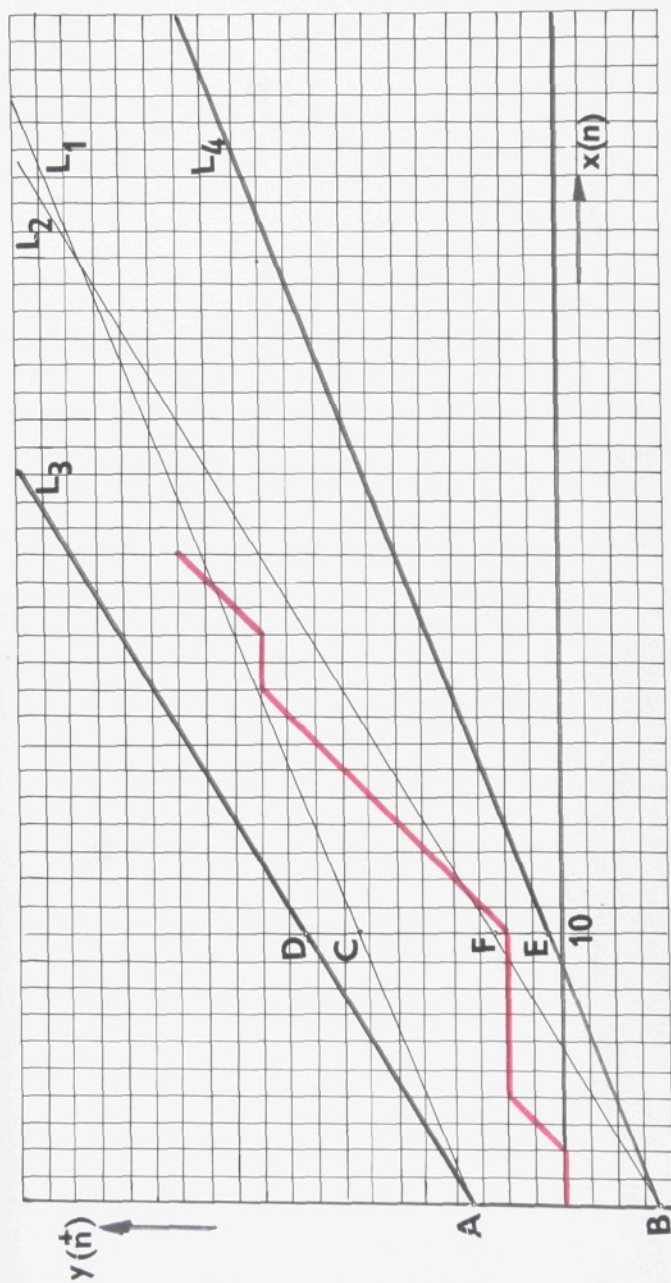
Obr. 7. Vliv doby barvení na koncentraci barviva



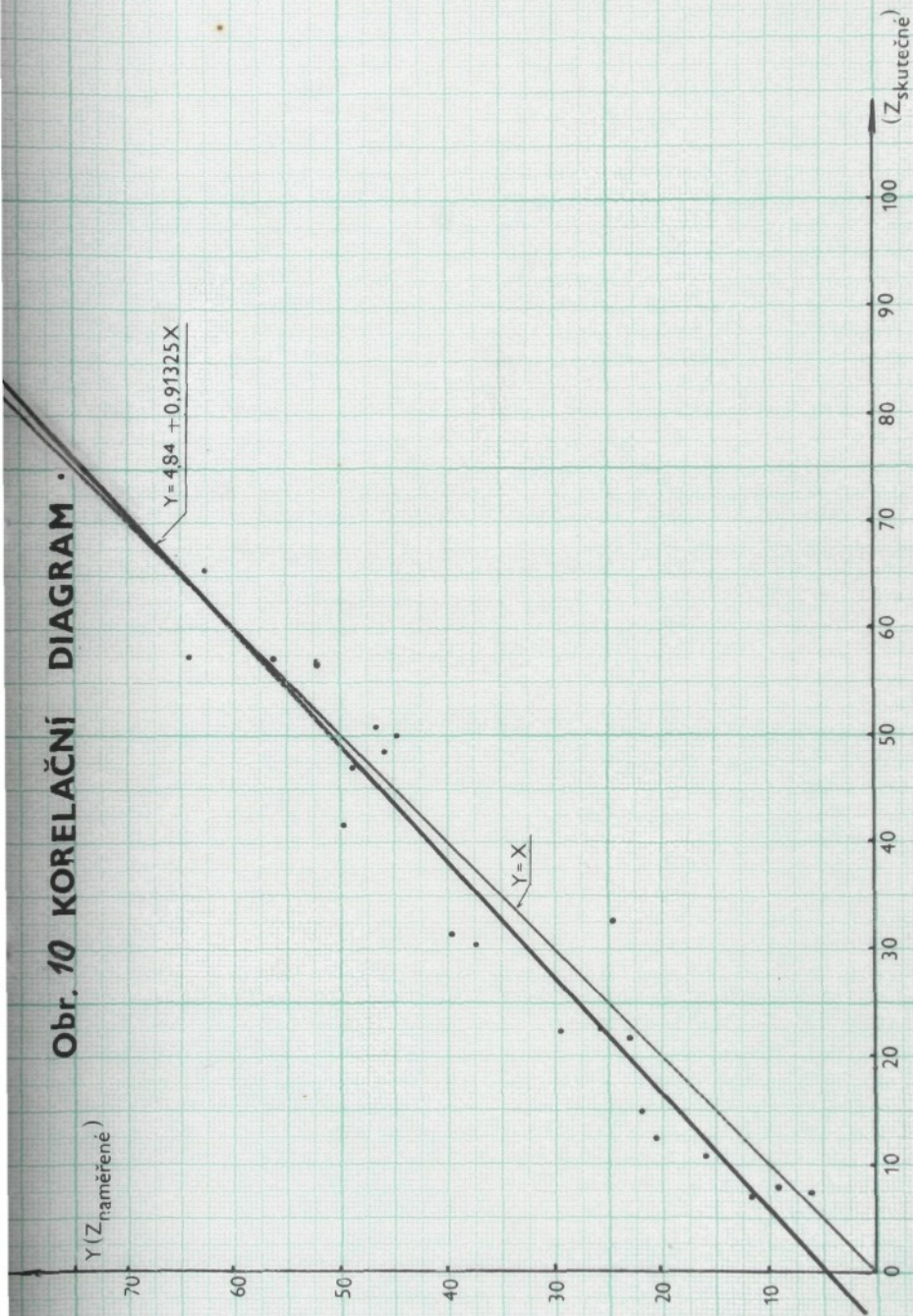
Obr. 8. Kalibrační přímka

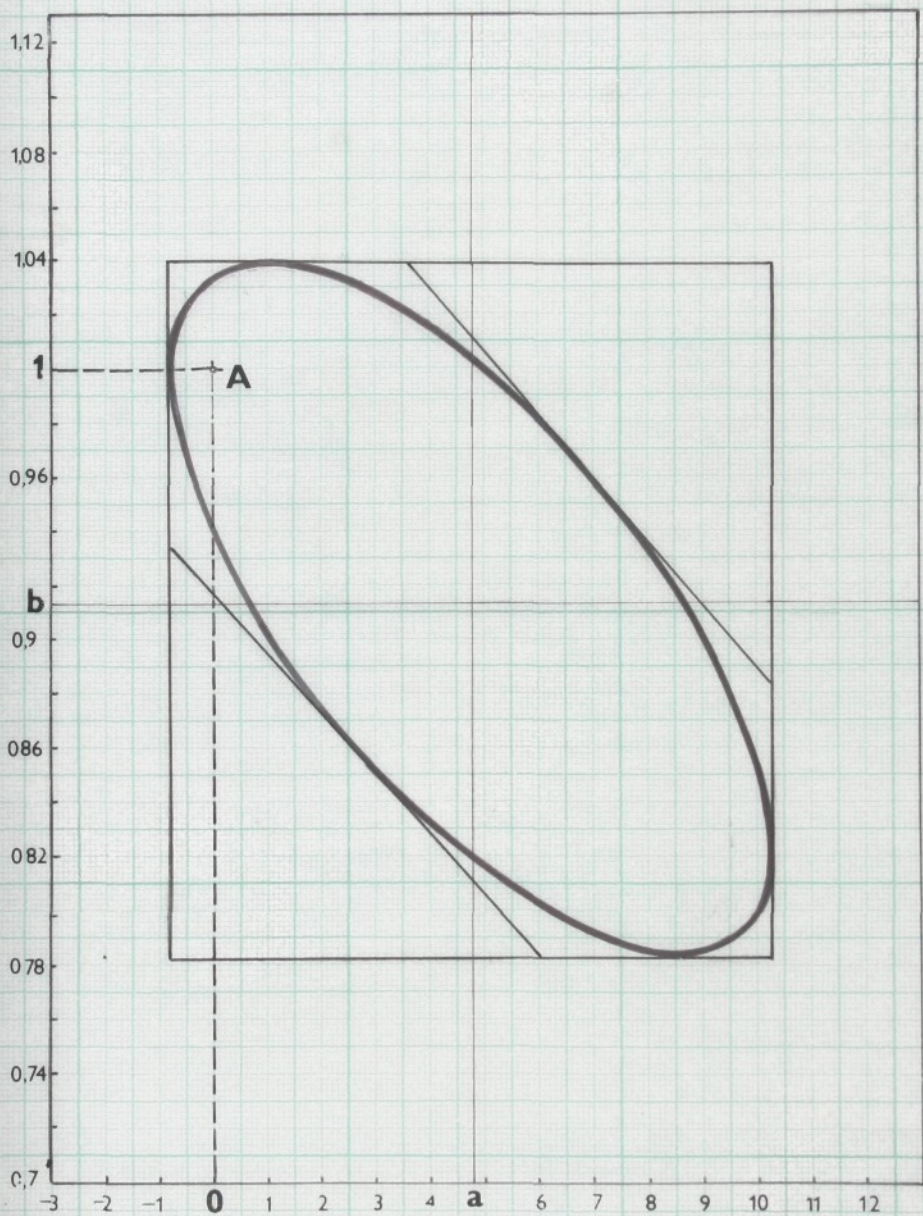


Obr. 9 Testovací diagram pro "SEKVENČNÍ ANALÝZU"



Obr. 10 KORELAČNÍ DIAGRAM .





Obr. 11 MANDELOVA a LINNINGOVA metoda

4.2.0 VYHODNOCENÍ EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE A APLIKACE ZÁVĚRU NA VYROBENÉ POJENÉ TEXTILII

Z průběhu regresní přímky (obr.10) jsme předbežně usoudili, že metoda je zatížena soustavnou proporcionální chybou, neboť do $z=50\%$ dává výsledky vyšší, než jsou hodnoty skutečné. K ověření tohoto závěru jsme použili t-testu. Testovali jsme hypotézu, že $a=0$, $b=1$, to znamená, že systematická a proporcionální chyba neexistuje. Test-t tuto hypotézu potvrdil. Pro kontrolu testování byla provedena metoda MANDELA a LINNINGA. Její výsledek potvrdil správnost t-testu.

Můžeme tudíž konstatovat, že metoda kolorimetrického stanovení parametru "z" pro pojenu textilií (složení POP-PAD, barvivo-Alizarinová modř čistá B) je správná a přesná, není zatížena žádnou soustavnou chybou.

V následujícím bude uvedena aplikace rovnice regresní přímky pro výpočet intervalu spolehlivosti hodnot na odhadované regresní přímce.

U poloprevozně vyrobené pojené textilií (složení : 30% POP, 70% PAD) byl zjištěn parametr "z" (tab. 5a,b). Při zjišťování intervalu spolehlivosti naměřené hodnoty jsme postupovali dle (2.3.5.0)

Parametr "z" byl získán jako průměrná hodnota z deseti měření.

$$\bar{z} = 32,37\%$$

smerodatné odchylky hodnot na regresní přímce se vypočítají dle (10)

$$s_{y_p} = s_{x,y} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(y_p - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

kde y_p je naše $\bar{z}$ získané kolorimetrickou metodou, $\bar{y}$ je průměrná hodnota z y_i hodnot, naměřených pro regresní přímku.

Hodnoty pro výpočet najdeme v tabulce 9.

Dosažením získáme výraz:

$$s_{y_p} = 5,48 \cdot \sqrt{\frac{1}{24} + \frac{(32,37 - 28,49)^2}{12 \cdot 678,32}} = 1,45$$

Interval spolehlivosti pro hodnoty ležící na regresní přímce se vypočítá podle vztahu (11):

$$y_p - t_{\alpha} \cdot s_{y_p} = \eta_p = y_p + t_{\alpha} \cdot s_{y_p}$$

t_{α} najdeme v tab. 7 pro $\nu = n - 2$, $\alpha = 0,05$ $t_{\alpha} = 2,074$

Dosazením získáme:

$$32,37 - 2,074 \cdot 1,145 = \eta_p = 32,37 + 2,074 \cdot 1,145$$

$$32,37 - 2,375 = \eta_p = 32,37 + 2,375$$

Závěr: Skutečná hodnota " μ " leží s 0,95-ní pravděpodobností ve vypočteném intervalu η_p

Tabulka 9

Hodnoty pro výpočet intervalu spolehlivosti

i	y_i	$y_i - \bar{y}$	$(y_i - \bar{y})^2$
1	44,81	16,	236,34
2	56,40	27,91	778,97
3	25,46	3,03	9,0
4	22,77	5,72	32,49
5	6,25	22,24	494,62
6	24,44	4,05	16,0
7	46,48	17,99	323,64
8	45,92	17,43	303,8
9	52,22	23,73	561,69
10	62,88	34,39	1 183,36
11	37,34	8,85	78,32
12	49,21	20,72	428,49
13	15,91	12,58	158,76
14	39,57	11,08	123,21
15	29,27	0,73	0,53
16	75,98	47,49	2 256,25
17	64,09	35,60	1 267,36
18	22	7,49	56,25
19	48,67	20,18	408,09
20	85,45	56,96	3 249,03
21	26,61	1,88	3,24
22	12,01	16,48	271,59
23	9,31	19,18	349,44
24	20,62	7,87	60,84
Σ	923,62		Σ^{12} 678,32
p	28,50		

5.0.0 ZÁVĚREČNÁ ČÁST

5.1.0 ZÁVER

Nejpoužívanější metodou pro měření povrchu vláken zasaženého pojivem je kolorimetrická metoda. Přesnost a správnost této metody byla zjišťována v některých diplomových pracích /8/ pouhým porovnáním jejích výsledků s výsledky jiných metod. Byla sledována vhodnou a správnou. Doposud otázka přesnosti a správnosti metody nebyla řešena pomocí matematickostatistických metod. Tato diplomová práce, která použila k hodnocení kolorimetrické metody matematickostatistických metod, vhodnost, přesnost a správnost metody dokázala.

Byla určena regresní přímka pro závislost $z_{\text{skutečného}}$ a $z_{\text{naměřeného}}$ pro pojenou textilií složení PAD-POP /jako barviva byla použita ALIZARINOVÁ MODR čistá B/.

Této rovnici lze využít k výpočtu intervalu spolehlivosti naměřených hodnot pro pojené textilie složení POP-PAD.

Ze závěru vyplývajícího z této práce, že metoda kolorimetrického stanovení parametru "z" je správná a přesná, můžeme změřené hodnoty "z" považovat za výsledek dostačující.

Metoda je náročná na přesnost a pečlivost, proto se doporučuje provést větší počet měření.

Při volbě barviva vybíráme vždy podle dvojice vlákno-pojivo. Požadavkem je, aby barvivo bylo afinní pouze k vláknům a na pojivu se barvení nevykazovalo. Jinak by během barvení došlo k zašpinění pojiva a metoda se tím stává nepřesnou.

6.0.0 SEZNAM POUZITÉ LITERATURY

1. Krčma, R. : Netkané textilie I , VSST Liberec 1971
Přednášky na VSST, Liberec 1975
2. Hampl, M. : Struktura netkaných textilií, FÚ VSST, Liberec 1971
3. Krčma, R. : Teorie netkaných textilií, přednášky na VSST,
Liberec 1974
4. Tichomirov, V.B. : Fiziko-chimičeskiye osnovy polučeniya netka-
nych materialov, Legk. ind., Moskva 1969
5. Krčma, R.; Zástěra, S. : Příspěvek k objasnění vlivu struktury
pojených textilií na jejich mechanické vlastnosti,
VSST, Liberec 1973
6. Havlíčková, E. : Diplomová práce, Liberec 1967
7. Hrušková, A. : Diplomová práce, Liberec 1968
8. Raška, D. : Diplomová práce, Liberec 1970
9. Kolektiv autorů : Příručka pro barviře, SODB, Praha 1962
10. Rais, J. : Základní barviřské výpočty
11. Eckschlager, K. : Chyby chemických rozborů, SNTL, Praha 1961
12. Eckschlager, K. : Chemický průmysl, 14, 206 (1964)
13. Eckschlager, K. : Grafické metody v analytické chemii, SNTL
1966, Praha 1966
14. Felix, M. - Bláha, K. : Matematickostatistické metody v che-
mickém průmyslu, SNTL, Praha 1962
15. Wald, A. : Sequential Analysis, New York, 1947
16. Nalimov, V. V. : Primeneniye matematičeskoj statistiky pri
analize věšestva, Fismatgis, Moskva 1960
17. Solcová, M. : Diplomová práce, Liberec 1974