

# **TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

## **FAKULTA TEXTILNÁ**

### **KATEDRA TEXTILNEJ CHÉMIE**

**Študijný odbor 3106T 002 Chemická technológia textilná**

## **Optimalizace sorpčních a desorpčních procesů v barvení** **Optimalization of sorption and desorption processes in dyeing**

Petronela Zubajová

Vedúci diplomovej práce: Doc. Ing. Jakub Wiener, PhD.

Konzultant : Prof. Ing. Jiří Kryštůfek, CSc.

Počet strán : 79

Počet obrázkov : 19

Počet tabuliek : 9

Počet grafov : 21

Počet príloh : 1

Dátum : 29.05.2009

## **Anotace**

Táto diplomová práca je zaměřená na studium optimalizace sorpčních a desorpčních procesů v barvení. Experimenty pozůstávali z barvení bavlněných vzorek principem protiproudu simulovaném na zařízení pozůstávajícím se soustavy válečků ponořených ve vaničkách s barvicí lázní a na laboratorním termostatů. K experimentům se používali jenom substantivně táhnoucí barvivá. Za účelem nalezení optimálních podmínek barvení z hlediska sorpce a desorpce se barvilo při různých teplotách, koncentracích barviva a rychlostech přechodu vzorek přes barvicí lázeň. Pře porovnání efektivnosti protiproudového barvení byla zabarvená aj série vzorek standardním způsobem v laboratorních nerezových kádinkách. Hodnotilo se hlavně dosáhnuté zabarvení vzorek.

## **Anotation**

This diploma work is meterage at the studies optimalization of sorption and desorption processes in dyeing. The experiments consisted from dyed cotton samples principle of contraflow simulating at equipment consisting of system roller dipping in boat with dye bath and at laboratory thermostat. Toward experiments was used only substantiveness tensinging dyes. For purpose finding of optimal conditions dyeding in light of sorption and desorption was dyed at various temperatures, concentrations of pigments and fastness transfer of samples through dye bath. For comparison effectiveness of contraflow dyeding was colored series of samples also standard process in rustles laboratory beaks. Especially was evaluate achieving colored of samples.

**Klíčová slova :** protiproud, sorpce, desorpce, substantivnost, sytost zabarvení, remise

**Keywords :** contraflow, sorption, desorption, substantiveness, deepness of coloration, cotton, remission

## Prehlásenie

Prehlasujem, že predložená diplomová práca je pôvodná, ktorú som spracovala samostatne. Prehlasujem, že citácia použitých prameňov je úplná, neporušila som autorské práva (v zmysle zákona č.121/2000 zb. O autorskom práve a právach súvisiacich s autorským právom).

Súhlasím s umiestnením diplomovej práce v Univerzitnej knižnici TUL. Bola som zoznámená s tým, že na moju diplomovú prácu sa plne vzťahuje zákon č.121/2000 zb. o autorskom práve , predovšetkým § 60 (školské dielo).

Beriem na vedomie, že TUL má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o použití mojej diplomovej práce a prehlasujem, že **súhlasím** s prípadným použitím mojej diplomovej práce (predaj, zapožičanie apod.).

Som si vedomá toho, že použiť svoju diplomovú prácu alebo poskytnúť licenciu k jej využitiu môžem len so súhlasom TUL, ktorá má právo odo mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov , vynaložených univerzitou na vytvorenie diela (až do ich skutočnej výšky).

V Liberci, dňa 30.5. 2009

.....  
Petronela Zubajová

## **Pod'akovanie**

Pod'akovanie patrí Prof. Ing. Jiřimu Kryštůfkovi, CSc. konzultantovi mojej diplomovej práce, za poskytovanie odborných informácií a za cenné pripomienky.

Ďakujem taktiež Doc. Ing. Jakubovi Wienerovi, PhD., vedúcemu mojej diplomovej práce za odborné vedenie počas vypracovávania diplomovej práce.

V neposlednej rade ďakujem svojim najbližším za ich neustálu podporu pri celom štúdiu.



## OBSAH

Zoznam skratiek a symbolov	8
<b>1 ÚVOD</b>	<b>11</b>
<b>2 TEORETICKÁ ČASŤ</b>	<b>12</b>
2.1 Celulózové vlákna	12
2.1.1 Bavlna	13
2.1.2 Morfológia bavlneného vlákna	14
2.1.3 Zrelosť bavlneného vlákna	14
2.1.4 Podstata bavlny a jej chemické zloženie	15
2.1.5 Poškodenie bavlny chemickými činidlami	15
2.1.6 Vlastnosti bavlny	16
2.2 Farebnosť	17
2.3 Farbivá	18
2.3.1 Chemické skupiny farbív	18
2.4 Teória farbenia	19
2.4.1 Mechanizmus farbenia	19
2.4.2 Sorpcia	25
2.4.3 Substantivita organických farbív	29
2.5 Priame farbivá	30
2.5.1 Základné rozdelenie substantívnych farbív	31
2.6 Farbenie celulózových vlákien	32
2.7 Reaktívne farbivá	36
2.7.1 Viazanie reaktívneho farbiva s celulózou	37
<b>3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ</b>	<b>39</b>
3.1 Použitý materiál a chemikálie	40
3.1.1 Použitý materiál:	40
3.1.2 Použité farbivá	40
3.1.1 Použité prísady	42
3.2 Postup experimentov	42
3.2.1 Popis a funkcia 5 - vaničkového protiprúdového farbiaceho zariadenia s desorpciou	42
3.2.2 Farbenie na laboratórnom termostate GFL	44
3.2.3 Farbenie klasickým kúpeľovým spôsobom v sklenených kadičkách	45
3.3 Meranie remisie	45
3.3.1 Postup práce na remisnom spektrofotometre Datacolor 3890	46

3.4	Stanovenie stálosti v praní	47
<b>4</b>	<b>Diskusia a Výsledky</b>	<b>48</b>
4.1	Vzorky farbené simulovaním tzv. protiprúdu v termostate	48
4.2	Distribúcia K/S hodnôt po dĺžke vzorky	52
4.2.1	Zobrazenie priebehu farbiaceho procesu protiprúdovým spôsobom	52
4.2.2	Vypočítané K/S hodnoty	54
4.3	Vplyvy jednotlivých faktorov farbenia na K/S hodnoty	58
4.3.1	Vplyv koncentrácie farbiva v prípade farbenia bez soli	58
4.3.2	Vplyv koncentrácie farbiva v prípade farbenia so soľou	60
4.3.3	Optimalizácia rýchlosti prechodu vzorky s ohľadom na farebnosť vzorky	62
4.4	Stálostné experimenty v praní	67
4.4.1	Výsledky stálostných skúšok na vzorkách farbených protiprúdovým a klasickým kúpeľovým spôsobom	67
<b>5</b>	<b>ZÁVER</b>	<b>75</b>
<b>6</b>	<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY</b>	<b>78</b>

## Zoznam skratiek a symbolov

<b>Skratka</b>	<b>Význam</b>
br.zeleň	brilantná zeleň
cel- OH	celulóza
CH= O	aldehydová skupina
CH <sub>2</sub> OH	primárna hydroxylová skupina
C.I.	colour index
COOH	karboxylová skupina
dopr.	doprovodná
F	chromogén
far.	farbenie
konc.	koncentrácia
kúp.	kúpeľové
N	nosič reaktívneho atómu alebo skupiny
Na <sup>+</sup>	sodíkový kation
NaCl	chlorid sodný
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	uhličitan sodný (sóda)
NaOH	hydroxid sodný
NH <sub>2</sub>	aminoskupina
NO <sub>2</sub>	nitroskupina
OH	hydroxylová skupina
PA	polyamid
PES	polyester
pôv.	pôvodné
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	sulfidový anión



SO <sub>3</sub> H	sulfoskupina
SO <sub>3</sub> Na	sodná soľ sulfoskupiny
st.	stálostné
tk.	tkanina
tzv.	takzvaný
UV	ultrafialové žiarenie
v.d.Waalsove	van der Waalsove
X	reaktívny atóm alebo skupina

## Symbol

## Význam

A	konštanta
C <sub>t</sub>	koncentrácia farbiva vo vlákne v čase t [mg.g <sup>-1</sup> ]
C <sub>∞</sub>	konc. farbiva vo vlákne v rovnovážnom stave [mg.g <sup>-1</sup> ]
C <sub>L</sub>	koncentrácia farbiva v kúpeli [g.l <sup>-1</sup> ]
C <sub>S</sub>	koncentrácia farbiva na vlákne [mg.g <sup>-1</sup> ]
D	difúzny koeficient [cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
D <sub>0</sub>	konštanta ( frekvenčný faktor) [cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
D <sub>o</sub>	dostava osnovy
D <sub>ú</sub>	dostava útku
E <sub>a</sub>	aktivačná energia [kJ.mol <sup>-1</sup> ]
E%	per cento vytiahnutia farbiva [%]
K	absorpčný koeficient [ - ]
k	rýchlostná konštanta [min <sup>-1</sup> ]
K/S	Kubelka – Munkova závislosť
nm	nanometer
μm	mikrometer

N%	násadné percento z hmotnosti materiálu [%]
<i>P</i>	pomer kúpeľa [ l.kg <sup>-1</sup> ]
pH	záporný logaritmus koncentrácie vodíkových iónov
<i>r</i>	polomer vlákna [μm]
<i>R</i>	univerzálna plynová konštanta [J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ]
R	remisný stupeň [ - ]
S	rozptylový koeficient [ - ]
<i>t</i>	doba farbenia [min]
T	absolútna teplota [ K]
<i>v</i>	rýchlosť prechodu vzorky farbiacou kúpeľou [m.min <sup>-1</sup> ]
$\lambda$	vlnová dĺžka [nm]

## 1 ÚVOD

Textilný priemysel zahŕňa nespočetné množstvo procesov a technologických postupov veľmi potrebných na dosiahnutie požadovaného vzhľadu a funkčnosti konečného (finálneho) výrobku. Vývoj nových technológií a postupov, nielen v textilnom priemysle, je úzko spojený s maximálnou úsporou energie, vody a ochrany životného prostredia. Z toho dôvodu sa mnohé postupy výrazne obmedzili alebo boli nahradené novými, lepšími.

Vo výrobe a vývoji textílií je významným odvetvím zošľachtovanie, ktoré zahŕňa množstvo pracovných postupov zlepšujúcich úžitkové vlastnosti výrobku.

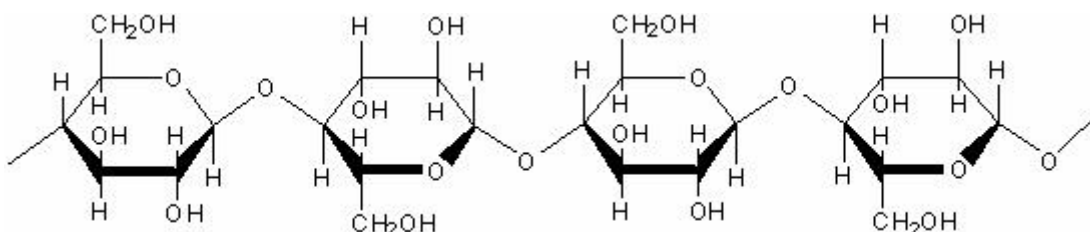
Medzi veľmi dôležitý proces zošľachtovania bezpochyby patrí farbenie textílií. Na kvalitu výsledného zafarbenia má vplyv druh použitého materiálu, farbiva a technologické podmienky farbenia. Pre farbiara sú tieto faktory samozrejmosťou a na základe vyvarovania sa chybám spojených so vznikom škvŕn (neegalít) musí vždy vedieť o aký druh materiálu ide. Podľa toho volí druh farbiva a vhodné technologické podmienky (pomer kúpeľa, teplotu farbiacej kúpele, čas farbenia, atď.). Výsledné zafarbenie materiálu je ukazovateľom kvality procesu zošľachtovania.

V tejto diplomovej práci zameranej na optimalizáciu sorpčných a desorpčných procesov vo farbení je sledovaná problematika maximálnej schopnosti farbiva vyťahovať sa na vlákno, prenikať do jeho štruktúry a zároveň sa na ňom upevniť. Farbenie je proces, pri ktorom vždy prebieha aj nežiadany dej nazývaný „desorpcia“, sprevádzaná uvoľňovaním molekúl farbiva z objemu vlákna späť do kúpele. Prostredníctvom jednotlivých experimentov, pri ktorých boli menené technologické podmienky farbenia ako sú koncentrácia farbiva, teplota farbiacej kúpele, doba farbenia (resp. rýchlosť priechodu farbiacou kúpeľou) sa jednotlivo hodnotil ich vplyv na výslednú sýtosť a kvalitu zafarbenia danej vzorky. Do farbiacich kúpeľov bola pridávaná prísada neutrálneho elektrolytu, ktorá taktiež výrazne ovplyvňuje konečné zafarbenie vzoriek.

## 2 TEORETICKÁ ČASŤ

### 2.1 Celulózové vlákna

Celulóza a jej deriváty patria medzi bez dusíkaté – O – vlákna, vyskytujúce sa v prírode. Celulóza je polysacharid, ktorého základnú stavebnú látku predstavuje  $\beta$  – glukopyranóza ( $\beta$  – glukóza), ktorá je spojená 1,4 glykosidickými väzbami [8]. Základnou štruktúrnou jednotkou celulózy je disacharid – celobióza. Spojením celobiózy navzájom v reťazec vznikne celulóza (*Obr.1*).



*Obr. 1 Celulóza [13]*

Podľa pôvodu celulózy a jej zrelosti kolísa počet glukózových zvyškov v makromolekule celulózy. Chemickú povahu celulózy, jej afinitu k farbivám určujú predovšetkým hydroxylové skupiny. Tieto hydroxylové skupiny predstavujú reaktívne skupiny celulózy. Majú hlavnú úlohu pri vyfarbovaní celulózy. Hydroxylové skupiny nachádzajúce sa v celulóze nie sú rovnocenné, pretože sa jedná o jednu primárnu a dve sekundárne alkoholické skupiny. Selektívnou oxidáciou primárnej alkoholické skupiny na skupinu karboxylovú stráca celulóza schopnosť vyfarbovať sa priamymi farbivami. Pôsobením vhodných oxidačných činidiel sa zoxidujú hydroxylové skupiny na aldehydové skupiny na druhom a treťom atóme uhlíka. Hydroxylová skupina na šiestom atóme uhlíka ostane zachovaná. Výsledkom je nezmenené farbenie takto upravenej celulózy. To znamená, že vyfarbovanie celulózy priamymi farbivami je regulované primárnymi hydroxylovými skupinami v glukózových zvyškoch [1,8,13].

Hydroxylové skupiny ovplyvňujú fyzikálne, fyzikálne - chemické a chemické vlastnosti celulózy. Ich charakter je hydrofilný, čiže aj celulóza je vysoko hydrofilná. Medzi skupinami vznikajú vodíkové mostíky ako intramolekulárne a intermolekulárne väzby. V prípade intramolekulárnych väzieb sa jedná o väzby medzi –OH skupinami tej istej makromolekuly – spôsobujú tuhosť makromolekúl. Intermolekulárne väzby sa vyskytujú medzi –OH skupinami dvoch makromolekúl, zapríčiňujú nerozpustnosť celulózy vo vode a bežných rozpúšťadlách. Celulóza bez toho, aby došlo k jej degradácii je rozpustná len v niektorých rozpúšťadlách [1,3].

Zvyšovanie farbiteľnosti prírodných vlákien vyvolávajú koncentrovanejšie roztoky alkalických hydroxidov, ktoré spôsobujú zmenu štruktúry.

### 2.1.1 Bavlna

Bavlna sú jednobunečné vlákna , ktoré obrastajú semená bavlníkov. Patrí do triedy cievnatých rastlín a čeľade bavlníkových rastlín. Bavlna je hlavným zdrojom najčistejších celulózových vlákien. Používa sa v rôznych oblastiach – papiernictve, zdravotníctve a



*Obr. 2 Bavlna*

textilnom priemysle. Z hľadiska spracovania

predstavuje najspracovávanejšiu textilnú surovinu. Vlákna sa získavajú z plodov kríka bavlníka (*Obr. 2*). Bavlníky sú jednorôčné či dvojročné, tropické alebo subtropické rastliny neustále šľachtené. Kríky sú vysoké 1,5 - 3m. Vďaka rôznorodosti bavlníkov



*Obr. 3 Plantáže bavlny*

z tobolky a tým dochádza k ich vysušovaniu [2,21].

je aj zafarbenie kvetov rôzne (biele, jemne žlté alebo ružovkasté). Po odkvitnutí sa vytvorí tobolka pozostávajúca z 3- 5 puzdier, v ktorých sa nachádza 20 semien obrastených vláknami. Tobolky po dozretí praskajú, čo spôsobí vytlačenie chumáčikov vlákien von

Na kvalitu bavlnených vlákien majú veľký vplyv pestovateľské podmienky (počasie, kvalitné hnojenie, umelé zavlažovanie).

Zber bavlny je ručný alebo strojový. Ručný zber sa uplatňuje len v krajinách tretieho sveta ako je Afrika. Pri strojovom zbere dochádza k mechanickému poškodeniu vlákien, s výskytom väčšieho obsahu rastlinných nečistôt. V súčasnej dobe vo viac ako 50% vyrábaných textílií sú obsiahnuté práve bavlnené vlákna. Veľké uplatnenie majú aj jej zmesi so syntetickými vláknami (PES, PA).



*Obr.4 Zber bavlny*

### **2.1.2 Morfológia bavlneného vlákna**

Bavlnené vlákno má pred vysušením valcovitý tvar. Vysušením bavlneného vlákna sa zvyšuje jeho pevnosť (tvorba silných H- mostíkov), klesá ťažnosť. Tvorba H- mostíkov spôsobuje zrušenie steny vlákna. Vlákno s pôvodným valcovým tvarom sa sploští a stočí do tzv. stužky. Povrch vlákna tvorí kutikula obsahujúca vosky, pektíny. Bavlnené vlákno tvorí primárna stena s hrúbkou 0,1 – 0,2 $\mu$ m, sekundárna stena predstavujúca 95% vlákna a terciárna stena – vnútorná vrstva s hrúbkou 0,1 $\mu$ m ohraničujúca lumen [2].

### **2.1.3 Zrelosť bavlneného vlákna**

Zrelosť bavlny je veľmi dôležitým ukazovateľom v textilnom priemysle. Určuje sa mikroskopickou skúškou z pozdĺžneho a priečného pohľadu v polarizovanom svetle. Zrelé bavlnené vlákna s dobre vyvinutou sekundárnou stenou sa dobre zafarbujú všetkými substantívne naťahujúcimi farbivami. Nezrelá bavlna sa vyznačuje

nevhodnými mechanickými vlastnosťami a nerovnomernou schopnosťou prijímať farbivo. Mŕtve vlákna majú veľmi málo vyvinutú sekundárnu stenu alebo ju ani nemajú. V prípade krytia mŕtvych vlákien bavlny kombináciou farbív dochádza k odtieňovým rozdielom [7].

### 2.1.4 Podstata bavlny a jej chemické zloženie

Chemické zloženie bavlny je ovplyvnené jej druhom, zrelosťou a podmienkami rastu. Podstatnú časť bavlny tvorí [1,2]:

- **Celulóza** 88-96% - hlavná stavebná jednotka vlákna, nachádzajúca sa v sekundárnej stene
- **Bielkoviny** tvoria približne 1,1 - 1,9% nachádzajúce sa v lúmeni a v primárnej stene spojené jednoduchými peptidickými väzbami – CO – NH-
- **Pektíny** 0,9% -1,2% látky, ktorých základ tvorí kyselina pektínová; nachádzajú sa hlavne v primárnej stene
- **Tuky a vosky** 0,3 – 1% sú vyššie jednomocné alkoholy (kyseliny palmitová, olejová) vyskytujúce sa na povrchu a v primárnej stene
- **Organické kyseliny** 0,5 -1% - hlavne soli kyseliny citrónovej a maleinovej
- **Minerálne soli** 0,7 – 1,6% - predovšetkým chlórany, sírany, kysličníky kremíka, vápnika
- **Cukry** 0,3% - glukóza, fruktóza
- **Vitamíny**
- **Pigmenty** (prírodné farbivá v nerozpustnej forme)

### 2.1.5 Poškodenie bavlny chemickými činidlami

Celulóza je veľmi citlivá na oxidačné činidlá, prostredníctvom ktorých dochádza k oxidácii primárnych alkoholických skupín –OH celulózy na uhlíku C<sub>6</sub> za vzniku aldehydových skupín –CH =O. Ďalšou oxidáciou vznikajú karboxylové skupiny –COOH, čím vzniká oxycelulóza. Vznik oxycelulózy vedie k skrakovaniu celulózového reťazca, čo sa prejavuje znížením pevnosti bavlneného vlákna a znížením jej

polymeračného stupňa. Podľa intenzity oxidácie sa prejavuje farbiteľnosť vlákien. Dochádza k znižovaniu afinity k substantívnym farbivám [1, 3].

Bavlna poškodená pôsobením kyselín sa prejavuje zvýšenou redukčnou schopnosťou. Na narušených miestach reťazca sa tvoria aldehydové skupiny, dochádza k vzniku hydrocelulózy. Prerušujú sa 1,4 glykosidické väzby medzi glukózovými jednotkami. Prerušenie reťazca spôsobí opäť zníženie polymeračného stupňa a tým aj pevnosť. Rýchlosť hydrolyzy rastie so zvyšujúcou sa teplotou, koncentráciou kyseliny. Hydrocelulóza nemá afinitu k bázičným farbivám. Celulóza poškodená oxidačnými prostriedkami a kyselinami má zvýšenú rozpustnosť v roztokoch [1].

Pôsobením alkálií na bavlnu dochádza k jej fyzikálne – mechanickým zmenám. Mení sa tvar vlákien a ich mechanické vlastnosti. Ak na bavlnené vlákno pôsobíme vysokou teplotou alebo ho intenzívne osvetľujeme taktiež dochádza k jeho poškodeniu [3].

### **2.1.6 Vlastnosti bavlny**

- navlhavosť pri 65% relatívnej vlhkosti je 7,5%
- pevnosť za sucha 2-5 cN.dtex<sup>-1</sup>, za mokra 100-120% pevnosti za sucha
- ťažnosť za sucha 6- 10%, za mokra 100 -110% ťažnosti mokrej
- do teploty 120°C pri krátkodobom pôsobení je stabilná, po 5 hodinách pôsobenia začne žltnúť, pri 150°C zhnedne, pri 200 – 280°C nastáva dehydratácia, dekarboxylácia a potom deštrukcia, teplota žehlenia 150°C
- jemnosť 1 - 4 dtex
- za vlhka malá pružnosť
- možné miesenie so syntetickými vláknami (PES, PA) [2]

### **Úžitkové vlastnosti**

- jemný omak
- čiastočne hrejivá
- možnosť vyváraania



## 2.2 Farebnosť

Farebnosť zlúčenín je vlastnosťou organických látok a ich schopnosti absorbovať elektromagnetické žiarenie s určitou vlnovou dĺžkou, ktorá prechádza látkami. Ku kvantitatívnemu vyjadreniu absorpcie svetla prechádzajúcim homogénnym prostredím slúži Lambert-Beerov zákon. Pri dopade denného bieleho svetla obsahujúce všetky vlnové dĺžky viditeľného spektra môže nastať prípad, kedy predmety z neho absorbujú len určitú časť. Dochádza k tzv. selektívnej absorpcii. Pri absorpcii viditeľného spektra predmetom v celom rozsahu sa javí ľudskému oku predmet ako čierny. Ak predmet neabsorbuje vôbec v tejto oblasti, javí sa ako bezfarebný [4,5,7].

Príčinou absorpcie vo viditeľnej časti spektra sú voľne viazané a tým ľahko prechádzajúce elektróny v molekule organickej zlúčeniny na vyššie energetické hladiny. Prechodom elektrónov do vyšších energetických hladín dochádza k pohlteniu malého množstva energie. Takými elektrónmi sú tie, ktoré sa vyznačujú určitým stupňom nenasýtenosti (-NO, -NO<sub>2</sub>).

Farebnosť organických zlúčenín spôsobujú skupiny chromofórov. Zlúčeniny obsahujúce tieto skupiny sa nazývajú chromogény. Chromogén nie je ešte farbivom. Schopnosť vyfarbovať rôzne substráty, teda vlastnosť farbiva mu zabezpečuje prítomnosť skupín auxochrómov v molekule. Chromofórmi sú skupiny atómov spojené navzájom násobnými väzbami. Za auxochrómy sa pokladajú slabo kyslé alebo bázické skupiny (-OH, -NH<sub>2</sub>) schopné vytvárať spolu so zásadami alebo s kyselinami soli. Práve tieto skupiny sú nositeľmi afinity farbív.

Farbivá okrem týchto skupín obsahujú aj také skupiny, ktoré umožňujú ich rozpustnosť vo vode. Sú to predovšetkým sulfo skupiny -SO<sub>3</sub>H a karboxylové skupiny -COOH [6,7, 14].

## 2.3 Farbíva

Farbením textilného materiálu nielenže farbivo pokrýva povrch vlákna, ale sa stáva aj jeho súčasťou. Farbíva sú chemického, predovšetkým organického zloženia, ktoré sa chemicky alebo fyzicky zlučujú s vláknami. Farbíva si musia udržať stálosť aj pod vplyvom pôsobenia rôznych faktorov ako sú slnko, voda, čistiace prostriedky a nosenie. Musia byť dostatočne intenzívne farebné; vyfarbovať iné hmoty, predovšetkým textilné vlákna a získané vyfarbenie musí byť dostatočne stále [14].

### 2.3.1 Chemické skupiny farbív

Farbíva sa od seba rozlišujú podľa chromofórov a ich základných chemických vlastností. Farbíva patriace do rovnakej chemickej skupiny sú vyrábané rovnakými syntézami z rovnakých (podobných) vstupných látok a medzi produktov. Farbíva môžu rovnako odolávať voči fotolytickým a chemickým vplyvom, ale zároveň môžu oplývať rôznymi koloristickými vlastnosťami.

Tie závisia predovšetkým na : veľkosti , resp. tvare molekuly a na prítomnosti ďalších skupín so špecifickými vlastnosťami. Aniónové sulfo skupiny –  $\text{SO}_3\text{Na}$  spôsobujú rozpustnosť molekuly farbiva vo vode, zvyšujú afinitu k proteínom a polyamidom. Kationové skupiny podporujú sorpciu na aniónovo modifikované vlákna. Reaktívne skupiny spôsobujú chemické reakcie s vláknami [7,8,14].

#### 2.3.1.1 Základné podmienky farbív určených k farbeniu textilného materiálu

V dnešnej dobe existuje veľké množstvo farbív, lenže nie všetky spĺňajú podmienky potrebné k farbeniu textilného materiálu. Medzi najdôležitejšie podmienky patria :

- schopnosť viazania sa na textilný materiál chemickou alebo fyzikálnou väzbou
- dobré technologické a spotrebiteľské stálosti
- možnosť ľahkej, ekonomickej technologickej aplikácie
- hygienická nezávadnosť pri výrobe a aplikácii
- prijateľná cena

## 2.4 Teória farbenia

Farbením sa rozumie rozdeľovanie farbiva medzi dve nemiesiteľné fáze. Prvú fázu predstavuje kúpeľ a druhú vlákno. Rýchlosť sorpcie farbiva a vytiahnutie farbiva z kúpele na konci farbiaceho procesu sú veľmi sledované faktory. Hlavným cieľom farbiarov je dosiahnutie rovnomerného zafarbenia vlákien v celej ich hmote. To znamená dosiahnutie rovnovážneho rozdelenia farbiva, ktoré dodnes nie je možné dosiahnuť.

### 2.4.1 Mechanizmus farbenia

Mechanizmus farbenia sa delí na tri základné fázy:

1. difúzia farbiva v roztoku k farbenému materiálu
2. adsorpcia farbiva na vlákno
3. difúzia farbiva vláknom a nasledovná fixácia farbiva

Deje sa navzájom prelínajú. Difúzia farbiva vláknom je najpomalší dej určujúci rýchlosť celého farbiaceho procesu. Deje prebiehajúce na povrchu vlákna sa zahŕňajú do procesu adsorpcie a difúzie. Na základe vlastností povrchu vlákna a jeho okolia sú veľmi ovplyvnené procesy. Materiál pred farbením musí byť zbavený všetkých nečistôt, aby počas jeho farbenia dochádzalo k rovnomernému napúčaniu celulózového vlákna. Napúčaním sa označujú zmeny rozmerov vlákien vplyvom sorpcie vody, sprevádzané otvorením vnútorných a povrchových priestorov, do ktorých potom prenikajú (difundujú) častice farbiva. Dosiahneme tým egálne zafarbenie a dobré stálosti. Stupeň napúčania ( $S$ ) sa všeobecne vyjadruje ako pomer zmeny určitej rozmerovej veličiny k pôvodnej veličine [7, 21]:

$$S = \frac{\Delta X}{X} \quad (1)$$

kde  $X$  môže byť pri napúčaní :

- v priečnom smere ( priemer  $d$ , plocha prierezu  $A$ )
- v pozdĺžnom smere (dĺžka  $l$ )
- objemovom smere (objem  $V$ )

## Difúzia

„Difúzia farbiva znamená samovoľné vyrovnávanie koncentračných rozdielov vplyvom tepelných kmitov molekúl a nadmolekulárnych častíc (agregáty, aglomeráty)“ [7]. Rozoznávame difúziu farbív vo vodnej kúpeli a difúziu farbiva vo vlákne. K popisu difúzie slúžia Fickove zákony.

*Difúzia farbiva vo vodnej kúpeli* je o niekoľko radov rýchlejšia ako difúzia vo vlákne. Difúzia vo farbiacich aparátúrach je doplnená cirkuláciou kúpeľa (prúdením).

*Difúzia farbiva vo vlákne* patrí medzi najpomalší dej pri farbení. Slúži k určeniu rýchlosti farbenia.

Rýchlosť difúzie ovplyvňuje [7] :

- intenzita tepelného pohybu – difúzia je na teplote exponenciálne závislá
- koncentračný gradient – so začiatočnou koncentráciou farbiva v kúpeli rastie rýchlosť difúzie
- veľkosť častíc farbiva
- afinita farbiva k vláknám
- počet väzných skupín vo vlákne
- viskozita prostredia

Difúzia sa makroskopicky popisuje podľa Fickových dvoch zákonov [7, 15] :

- 1. Fickov zákon** – „vyjadruje závislosť množstva substancie ( $ds$ ) predifundovanej jednotkovou plochou ( $S$ ) za čas  $dt$  (= difúzna rýchlosť  $v$ ) na koncentračnom gradiente , t.j. zmene koncentrácie  $dC$  pri difúznom postupe so vzdialenosťou  $dx$ “:

$$v = \frac{ds}{dt} = -D \cdot \frac{dC}{dx} \cdot S \quad (2)$$

- 2. Fickov zákon** – „určuje zmeny koncentrácie  $C$  difundujúcej látky (farbivo) v závislosti na čase  $t$  a mieste  $x$ “:

$$\frac{dC}{dt} = D \cdot \frac{d^2C}{dx^2} \quad (3)$$

kde  $D$  ... difúzny koeficient [ $cm^2 \cdot s^{-1}$ ]

Difúzny koeficient (D) vyjadruje veľkosť difúzneho toku a používa sa ako všeobecná miera difúznych vlastností farbív a vlákien. Je závislý na vytvorenej štruktúre materiálu, chemickom zložení každej vrstvy a nezávislý na koncentrácii farbiva. Naopak s rastúcou teplotou sa exponenciálne zvyšuje [7, 11].

Z dôvodu komplikovaných pováh textilných substrátov (morfologické vrstvy vlákien, kryštalinita) a k potrebe zjednodušovať ideálne predpoklady platnosti Fickových zákonov sa dospelo k zdanlivým difúznym koeficientom. Sú relatívnym ukazovateľom difúznej rýchlosti uvažovanej sústavy.

K určení začiatočného štádia farbenia vlákna s kruhovým prierezom a polomerom „r“ sa používa zjednodušené riešenie Fickových zákon, tzv. **odmocninový zákon**, kde „koncentrácia farbiva na vlákne počas farbenia je priamo úmerná odmocnine z doby farbenia“ [7].

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 4 \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi \cdot r^2}} \quad (4)$$

kde D ... difúzny koeficient [cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>]

t ... doba farbenia [min]

r ... polomer vlákna

π ... konštanta

c<sub>t</sub> ... koncentrácia farbiva vo vlákne v čase t [mg.g<sup>-1</sup>]

c<sub>∞</sub> ... koncentrácia farbiva vo vlákne v rovnovážnom stave [mg.g<sup>-1</sup>]

### Význam vyťahovacích kriviek

Znázorňujú rozdeľovanie farbiva medzi vlákno a kúpeľ *v závislosti na čase*. Absolútna koncentrácia farbiva na vlákne C<sub>s</sub> [mg.g<sup>-1</sup>] a percento vytiahnutia (E%) sú veličiny vyjadrujúce množstvo farbiva na vlákne pri jednotlivých vyfarbeniach.

S rastúcim percentom vyfarbenia sa konečné vytiahnutie farbiva stále zhoršuje, čím sa dosiahne stav, pri ktorom sa aj po ďalšom zvýšení dávky farbiva nezvýši koncentrácia farbiva na vlákne. Tento stav charakterizuje *saturáciu vlákna* pri danej

teplote. Koncentrácia  $C_s$  v tomto prípade predstavuje hodnotu saturácie  $S$  vyjadrujúcu maximálne dosiahnuteľnú sýtosť zafarbenia pri danej teplote, pre konkrétnu sústavu (farbivo/vlákno) a pre dané zloženie kúpele. Rovnovážna saturačná hodnota je veľmi dôležitou charakteristikou vlákna. Popisuje stav, pri ktorom je v sústave toľko farbiva, že ďalším jeho zvýšením nedosiahneme nárast rovnovážnej koncentrácie farbiva na vlákne pri danom zložení kúpele a teplote [7].

Vyjadrenie koncentrácie farbiva na vlákne  $C_s$  [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ] :

$$C_s = \frac{N \cdot E}{10} \quad [\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (5)$$

kde  $N$ ... násadné percento vyfarbenia [% z hmotnosti materiálu]

$E$  ... percento vytiahnutia [%]

$C_s$  ...koncentrácia farbiva na vlákne [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ]

Výpočet koncentrácie farbiva v kúpeli  $C_L$  [ $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ] :

$$C_L = \frac{N \cdot (100 - E)}{10 \cdot P} \quad [\text{g} \cdot \text{l}^{-1}] \quad (6)$$

kde  $P$ ... pomer kúpeľa [ $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ ]

### Popis farbiaceho procesu

Farbiaci proces je charakteristický prechádzaním častíc farbiva základnými dejmi v priebehu zafarbovania vlákna. Pre farbenie je charakteristické cirkulovanie kúpele alebo pohyb materiálu v kúpeli, čo zintenzifikuje desorpciu farbiva v kúpeli k povrchu vlákien (dopĺňa difúziu). Ide o tzv. hydrodynamický pohyb. V určitej vzdialenosti, respektíve pri určitom priblížení k povrchu vlákna nastane spomalenie rýchlosti prúdenia čo znamená začiatok hraničnej vrstvy.

Vo vonkajšej hydrodynamickej hraničnej vrstve prebieha difúzia dopĺňovaná pohybom kúpele. Znižovanie gradientu rýchlosti prúdenia k povrchu vlákien znamená začiatok difúznej hraničnej vrstvy. V tejto vrstve je pohyb častíc farbiva k vláknam zaistený difúziou v kúpeli. Hrúbka difúznej vrstvy „ $d$ “ sa výrazne stenčuje turbulenciou kúpele. V závislosti na jej hrúbke je výrazne ovplyvnený priebeh sorpcie

a desorpcie farbiva. Difúzia farbiva na povrch vlákna je prejavom adsorpcie vplyvom afinity k vláknu.

Pri adsorpcii sa na vonkajšom povrchu vlákna vytvára vrstva adsorbovaných častíc odkiaľ dochádza k ich difúzii do vnútra vlákna. Častice farbiva tak postupne prenikajú do pórov vlákna. Difúzia častíc farbiva vo vlákne je prerušovaná neustálou adsorpciou difundujúcich (penikajúcich) častíc na vnútorný povrch vlákna. Difúzia skončí v prípade dosiahnutia rovnovážneho stavu, sprevádzaného najnižším stavom Gibbsovej energie systému. Výsledkom je definitívne rozdelenie farbiva medzi vlákno a kúpeľ za súčasného rovnomerného zafarbenia všetkých vlákien. K ukončeniu difúzneho pohybu dôjde pri ochladení, čo spôsobí zastavenie častíc farbiva [7].

#### 2.4.1.1 Kinetické vyjadrenie farbiaceho procesu

Vychádza z predpokladu, že rýchlosť sorpcie v ktoromkoľvek okamihu farbenia  $t$  je úmerná koncentrácii farbiva nachádzajúceho sa v kúpeli ( $c_{\infty} - c_t$ ). Rýchlosť reakcie vyjadrená pomocou diferenciálnej rovnice :

$$v = -(\frac{dC_t}{dt}) = K \cdot (c_{\infty} - c_t) \quad (7)$$

kde  $K$  ... rýchlostná konštanta [ $\text{min}^{-1}$ ]

$c_t$  ... koncentrácia farbiva vo vlákne v čase  $t$  [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ]

$c_{\infty}$  ... koncentrácia farbiva vo vlákne v rovnovážnom stave [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ]

$t$  ... čas [ $\text{min}$ ]

Po integrácii dostaneme vzťah :

$$c_t = c_{\infty} \cdot [1 - e^{(-K \cdot t)}] \quad (8)$$

K vyjadreniu okamžitej rýchlosti farbenia v ľubovoľnom čase „ $t$ “ platí vzťah :

$$v' = c_{\infty} \cdot K \cdot e^{(-K \cdot t)} \quad (9)$$

### Vyjadrenie teplotnej závislosti rýchlosti farbenia

Rýchlosť farbenia je rýchlosťou difúzie farbiva vo vlákne. Teplotná závislosť na difúzny koeficient sa vyjadruje pomocou **Arrhéniovej rovnice** [7,11]:

$$D = D_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{R \times T}\right)} \quad (10)$$

kde  $D$  ... difúzny koeficient [ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$D_0$  ... konštanta (frekvenčný faktor)

$E_a$  ... aktivačná energia [kJ/mol]

$R$  ... univerzálna plynová konštanta [ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$T$  ... absolútna teplota [K]

Zlogaritmovaním vzťahu (9) a vynesím  $\ln(D)$  proti prevrátenej hodnote  $1/T$  získame priamku. Jej smernicou je pomer aktivačnej energie a univerzálnej plynovej konštanty ( $E_a/R$ ). Aktivačnú energiu ( $E_a$ ) je možné určiť na základe grafického zobrazenia alebo výpočtom [7]:

$$E_a = \frac{T_1 \times T_2 \times R}{T_1 - T_2} \times (\ln K_1 - \ln K_2) \quad (11)$$

kde  $T_1$  ... absolútna teplota jednej sústavy [K]

$T_2$  ... absolútna teplota druhej sústavy [K]

Aktivačná energia predstavuje energetickú bariéru, ktorú prekročia iba dostatočne rozkmitané molekuly farbiva. Po jej prekročení sa molekuly uvoľnia do difúznej dráhy a postupujú ďalej. Pri ich postupovaní prekonávajú väzbové vplyvy polyméru, vplyvy susedných molekúl farbiva, molekúl vody a priestorové vplyvy. Aktivačná energia zároveň zobrazuje aj strmosť teplotnej závislosti rýchlosti farbenia (pre bavlnu farbenú priamymi farbivami sa hodnota  $E_a$  pohybuje v rozmedzí 50 – 65 kJ/mol).

Pri sorpčných farbiacich dejoch musí molekula dosiahnuť aktívovaný stav, aby mohla difúzne postúpiť. To znamená, že z pôvodného energetického stavu sústavy  $E_1$  dosiahne molekula energiu  $E_2$ . Rozdiel medzi energiami predstavuje práve aktivačnú



energiu. Dosiachnutie rovnovážneho stavu predstavuje energeticky najchudší ( $E_3$ ) stav, dosiahnutý pri energeticky najvhodnejšom väzbovom usporiadaní s vláknom. Usporiadanie je sprevádzané uvoľnením maximálneho množstva energie. V dôsledku tejto energetickej chudoby sa stav považuje za stabilný [7].

## 2.4.2 Sorpcia

Pri sorpcii preniká kvapalina do štruktúry textílie, kde dochádza najskôr k adsorpcii a nasledovne k absorpcii.

Rôzne podmienky primárnej sorpcie (predovšetkým teplota a doba farbenia) sa prejavia v rozdielnej kvalite uloženia farbiva v hmote materiálu. Predovšetkým ide o kvalitu a stupeň preniku do amorfnej fázy vlákna, niektorých menej kompaktných úsekov kryštálov a do medzi- kryštalických podielov [17].

Transport kvapaliny do medzi vlákenných priestorov textilného materiálu pôsobením kapilárnych síl predstavuje adsorpciu. Adsorpcia znamená hromadenie rozpustenej látky na povrchu fázového rozhrania. Poznáme *fyzikálnu* (van der Waalsovú) a *chemickú adsorpciu* (chemisorpciu) [10]. Pre farbenie je najdôležitejšia fyzikálna adsorpcia, ktorá predstavuje sily podobné medzimolekulárnym príťažlivým silám medzi molekulami farbiva a vlákna. Tento druh adsorpcie prebieha samovoľne. Snahou adsorbovanej látky je obsadiť celý povrch adsorbenta, čomu bráni protichodný dej nazývaný desorpcia, vyvolávaná snahou o rovnomerné rozdelenie molekúl vplyvom tepelného pohybu. S rastúcou teplotou sa fyzikálna adsorpcia znižuje.

V prípade fyzikálnej adsorpcie sa uplatňuje nelokalizovaná a lokalizovaná adsorpcia. Pri nelokalizovanej adsorpcii sa adsorbované molekuly pohybujú po povrchu adsorbenta. Naopak pri lokalizovanej adsorpcii nie je možné premiestňovanie adsorbovaných častíc, z dôvodu rôznych interakcií atómov, iónov tvoriacich povrch adsorbenta s molekulami adsorbovanej látky.

Aby bol možný pohyb týchto adsorbovaných molekúl po povrchu adsorbenta musia prekonávať potenciálové bariéry. Zvýšením teploty narastá ich kinetická energia, ktorá môže vyvolať prechod lokalizovanej fyzikálnej adsorpcie na nelokalizovanú.

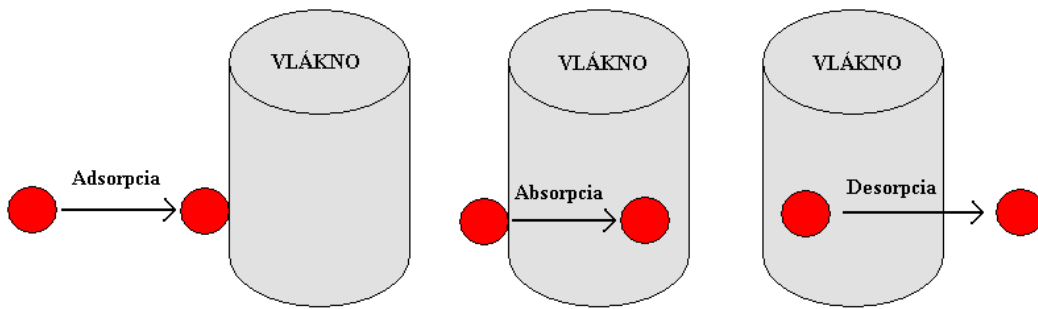
K ustáleniu adsorpčnej rovnováhy medzi povrchom vlákna a kúpeľou dôjde v priebehu niekoľkých sekúnd. Adsorpcia predstavuje afinitu farbiva k vláknu. Saturácia povrchových vrstiev väzných miest prebehne v sekundách, v prípade saturovania celej hmoty vlákna sa jedná o hodiny [7].

Podmienkou pre rovnomerne rýchlu difúziu farbiva dovnútra vlákna vo všetkých jeho miestach je vytvorenie rovnomernej adsorpčnej vrstvy po celom jeho povrchu. V povrchovej vrstve „naadsorbovanej“ sa v dôsledku difúzie častíc farbiva dovnútra vlákna koncentrácia farbiva ihneď znižuje.

Chemická adsorpcia (chemisorpcia) sa vyskytuje pri reaktívnych farbivách, pri ktorej sa viažu adsorbované látky valenčnými, chemickými silami na povrchu tuhej fázy. Medzi molekulami adsorbentov a adsorbovanými atómami vzniká kovalentná väzba. Pevné spojenie molekuly adsorbovanej látky k adsorbentu zabraňuje ich premiestňovaniu na povrchu [19].

Absorpcia nastáva v prípade, kedy molekuly adsorbátu neostávajú iba na povrchu adsorbenta, ale vnikajú do jeho štruktúry. V prípade priameho prenikania adsorbátu medzi atómy jeho kryštálovej mriežky sa jedná o proces nazývaný absorpcia (Obr.5). Desorpcia je v podstate spätný jav voči vyfarbovaniu vlákien. Adsorbované molekuly farbiva desorbujú z objemu vlákna a prechádzajú do farbiacej kúpele. Intenzitu desorpcie ovplyvňujú fyzikálne podmienky (teplota, koncentrácia farbiva, čas) a namáhanie materiálu v kúpeli (miešanie kúpele, žmýkanie).

Vplyvom „presušenia vyfarbeného vlákna“ je ovplyvnená jeho štruktúra a najmä uloženie častíc farbiva v tomto vlákne. Presušením vyfarbeného vlákna dochádza k vytvoreniu kompaktnejšej štruktúry, v ktorej sú utesnené molekuly farbiva. Tým dôjde k spomaleniu spätnej difúzie čo spôsobí spomalenie alebo dokonca zamedzenie desorpcie farbiva späť do kúpele [19].

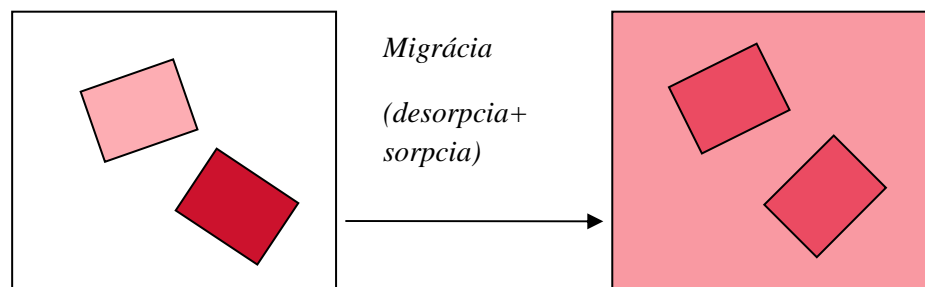


**Obr. 5** Deje prebiehajúce pri farbení

Rýchla desorpcia farbiva z vlákien sa využíva pri egalizácii, pri ktorej sa v zvýšenej miere desorbujú farbivo z koncentrovanejších miest na miesta s nižšou koncentráciou farbiva [5,7].

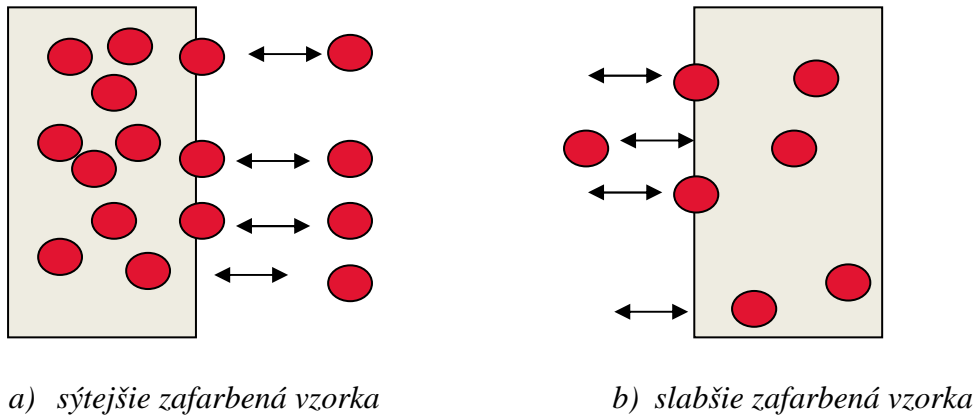
„Egalizácia je súhrnom niekoľkých čiastkových dejov – predovšetkým ide o rýchlosť naťahovania farbiva na vlákna za daných podmienok a ďalej ide o migráciu“.

Migrácia predstavuje transport farbiva kúpeľou z miest sýtejších na miesta slabšie zafarbené (Obr.6). Z toho vyplýva, že migrácia je pozitívnym procesom zvyšujúcim vyrovnávanie farebných rozdielov [3, 19].



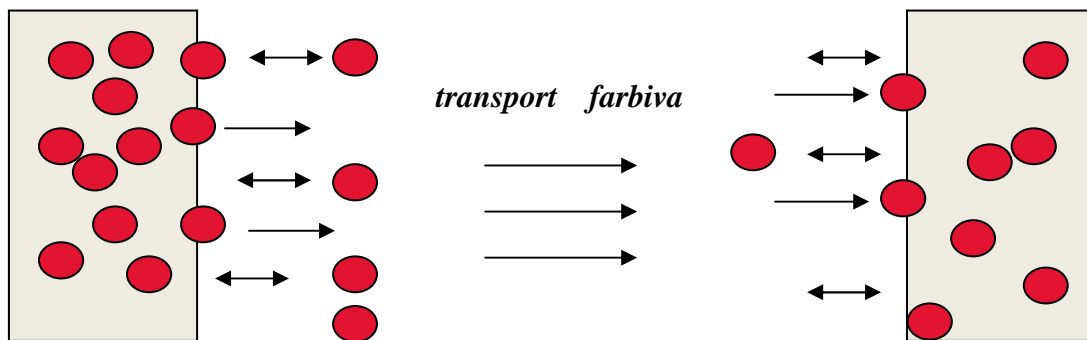
**Obr. 6** Migrácia farbiva v slepej kúpeľi z miest s vyššou koncentráciou na miesta s nižšou koncentráciou farbiva

Rozdielne zafarbenie vzoriek sa postupne mení, vyrovnáva. Molekuly farbiva zo vzoriek transportujú do kúpele. V prípade sýtejšie zafarbenej vzorky je transport molekúl farbiva intenzívnejší ako pri vzorke so slabším zafarbením (Obr.7).

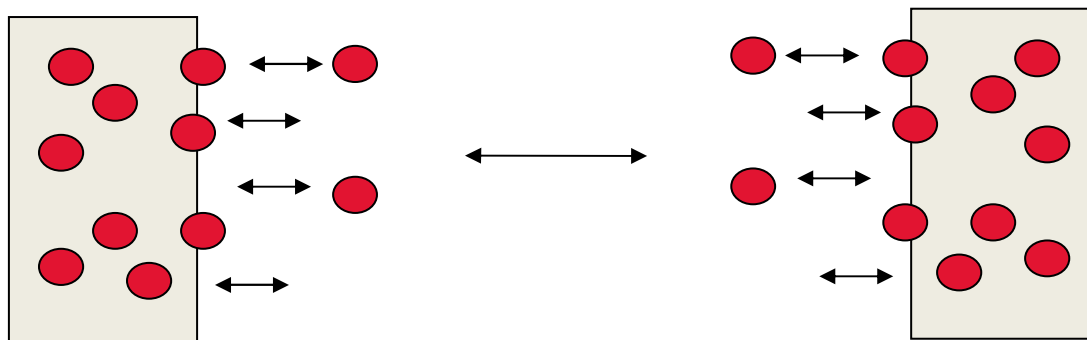


*Obr. 7 Pôvodné zafarbenie vzoriek*

Desorbované farbivo zo sýtejšie zafarbenej vzorky do kúpele sa spätne sorbuje na vzorku s nižšou koncentráciou farbiva (*Obr.8*). Transportom molekúl farbiva z miest s vyššou koncentráciou na miesta s nižšou koncentráciou sa dočieľa *rovnováha*, ktorej výsledkom je rovnaké vizuálne zafarbenie obidvoch vzoriek v kúpeli (*Obr.9*). Rýchlosť migrácie bude v tomto prípade závisieť na afinity farbiva k vláknu. V prípade nízkej afinity farbiva bude migrácia rýchlejšia a naopak.



*Obr. 8 Migrácia farbiva*



*Obr. 9 Rovnováha –vyrovnanie farebných rozdielov*

### 2.4.3 Substantivita organických farbív

Syntetické organické farbivá sa vyznačujú rôznym použitím. Slúžia hlavne k vyfarbovaniu rôznorodého textilného materiálu. Farbivá na textilný materiál je možné aplikovať dvoma spôsobmi. Buď z vodného roztoku vyfarbovaním alebo tlačou. Aplikovanie farbiva na textilný materiál z vodného roztoku je najrozšírenejším a najpoužívanejším spôsobom. Vyfarbovanie textilného materiálu prebieha z vodného roztoku farbiva alebo jeho redukčných splodín tzv. leuko zlúčenín. Dôležité je, aby zlúčeniny z vodného roztoku boli absorbované textilnými vláknami. To znamená, aby mali väčšiu afinitu k pevnej fáze textilného materiálu ako k vode [8, 10, 23].

Vyfarbovaním sa rozumie výsledok vzájomného pôsobenia farbiva a vlákna, na ktorom sa obidve zložky aktívne podieľajú. Jedná sa o tzv. afinitu určitého druhu vlákna k farbivám.

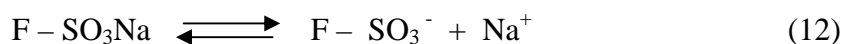
Substantivita predstavuje afinitu aniónových farbív k celulóзовým a proteínovým vláknam. Aby bolo farbivo substantívne k celulóze je potrebná prítomnosť reťazca konjugovaných dvojných väzieb prechádzajúceho celou molekulou. Jeho narušením výrazne klesá substantivita farbív. Dôležitá je taktiež poloha sulfo (-SO<sub>3</sub>H) alebo nitro (-NO<sub>2</sub>) skupín v molekule farbiva. Spojením týchto skupín konjugovaným systémom dvojných väzieb vznikajú farbivá s najvyššou substantivitou. Vznik konjugovaného systému po celej dĺžke molekuly je možný len v prípade rovinného (lineárneho) usporiadania molekuly. S predlžovaním systému konjugovaných dvojných väzieb sa zväčšuje substantivita farbív. Veľmi kladená pozornosť je na fyzikálny stav farbiacej kúpele, respektíve na veľkosť častíc farbiva v kúpeli.

Fixáciu farbiva na vlákne je možné považovať za výsledok elektrostatických síl, vzniknutých z dipólu hydroxylových skupín celulózy a z polárneho charakteru farebnej molekuly. Substantivitu podporuje azoskupina (-N=N-), ktorá sa môže zúčastniť rôznymi spôsobmi v pripútaní ako je potrebné k vyfarbovaniu, pokiaľ nie sú prítomné iné skupiny podporujúce substantivitu [8, 10, 23].

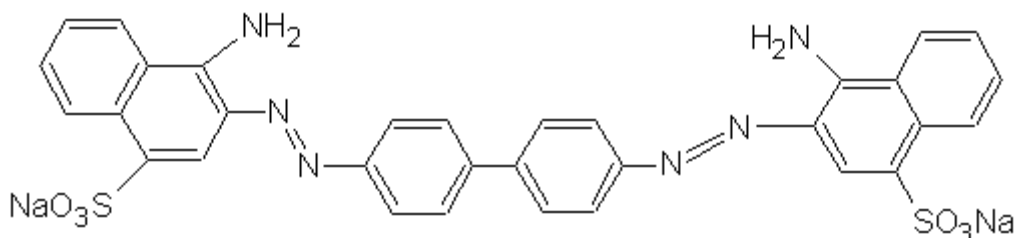
## 2.5 Priame farbivá

Predstavujú veľkú koloristickú triedu aniónových farbív so substantivitou k celulóзовým vláknám. Základnou podmienkou substantivity (afinity k celulóзовým vláknám) je prítomnosť dvojných konjugovaných väzieb v molekule farbiva a dlhá lineárna molekula. Molekuly farbiva obsahujú niekoľko sulfo skupín ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ). S rastúcim počtom sulfo skupín a so zvyšovaním teploty sa zvyšuje ich rozpustnosť vo vode. Tieto skupiny zároveň znižujú afinitu farbiva k vláknu preto je potrebné, aby v molekule farbiva bol ich počet minimálny [8,16,20].

Disociácia farbiva vo vodnom prostredí prebieha podľa nasledujúcej rovnice:

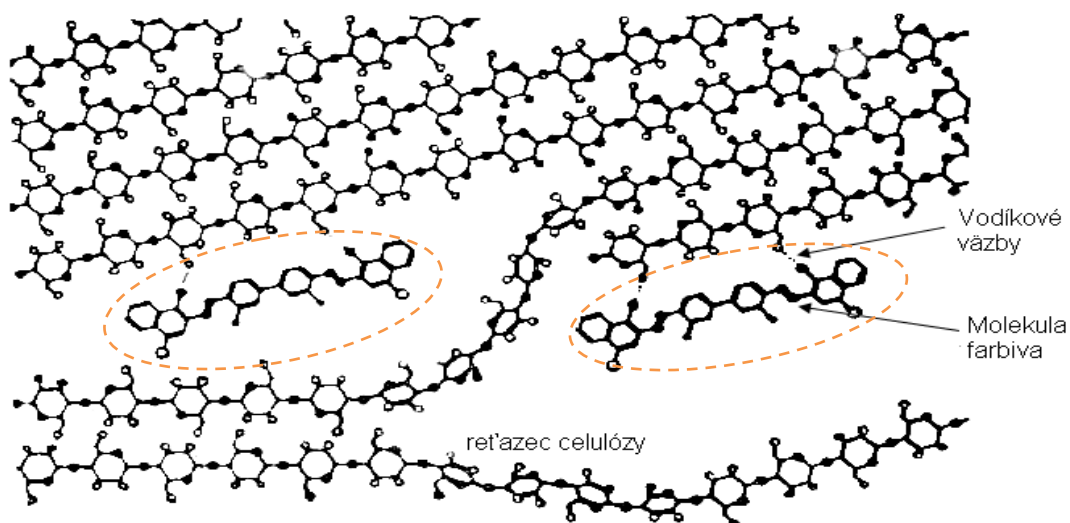


Vlastnosťou týchto farbív je schopnosť vyťahovať sa na vlákna z vodného roztoku a upevniť sa na nich. Vyťahovanie farbiva a následné upevnenie na vlákno spočíva v jeho adsorpcii a difúzii dovnútra vlákna. Pre afinitu k celulóзовým vláknám je nevyhnutná práve dlhá lineárna molekula farbiva, ktorá sa prispôsobuje reťazcu celobiózy tak, aby sa pri adsorpcii na celulóзовé vlákno mohlo po celej dĺžke molekuly uplatniť čo najviac príťažlivých medzimolekulárnych síl. [8,10]. Molekula priameho farbiva musí obsahovať minimálne dve skupiny, ktoré sú schopné vytvárať vodíkové väzby. Kyslík a dusík predstavujú atómy zvyšujúce možnosť tvorby vodíkovej väzby. S väčším počtom vodíkových väzieb sa môže molekula farbiva silnejšie pripútať k celulóзовému reťazcu (*Obr.11*). Výsledkom je pevnejšie spojenie farbiva s celulózou. Molekuly farbiva obsahujú azoskupiny, hydroxylové skupiny a amidové skupiny [10,16, 24].



*Obr.10 Vzorec substantívneho farbiva (kongo červen)*

Priame farbivá môžu byť bisazo, trisazo (výnimočne tertraazofarbivá) s komplanárne usporiadanými aromatickými jadrami [14].



*Obr. 11 Adsorpcia priameho azofarbiva na reťazce celulózy*

### 2.5.1 Základné rozdelenie substantívnych farbív

- „obyčajné“ priame farbivá - jednoduché azofarbivá s nízkymi stálosťami vyfarbení na svetle
- priame farbivá stále na svetle – najdôležitejšie priame farbivá
- priame farbivá ustáľované prostredníctvom diazotácie a kopulácie, používané len v špeciálnych prípadoch
- priame farbivá ustáľované formaldehydom za účelom zvýšenia mokrých stálostí, používané pre černe

## 2.6 Farbenie celulóзовých vlákien

Pre celulóзовé vlákna je typická dlhá, lineárna makromolekula. Glukopyranóza ako základná stavebná jednotka celulózy obsahuje voľné –OH skupiny, ktoré sú afinitívne k farbivám. Alkoholové skupiny vytvárajú vodíkové väzby s vhodnými polárnymi skupinami v aniónoch priamych a iných substantívne ňaťahujúcich farbív. Primárna alkoholická skupina CH<sub>2</sub>OH je najvhodnejšou pre tvorbu vodíkových mostíkov s farebnými aniónmi, vznikajúcimi disociáciou farbiva vo vodnej kúpeli [7]. Tieto anióny farbiva sa s celulóзou viažu fyzikálnymi väzbami, prostredníctvom vodíkových mostíkov a van der Waalsových síl. **Vodíkové mostíky** (10 – 35 kJ.mol<sup>-1</sup>) v tejto sústave predstavujú najsilnejšie väzby uplatňujúce sa medzi hydrofilnými úsekmi molekúl, ktoré sú veľmi dôležité pri farbení celulóзовých vlákien.

**Van der Waalsove sily** sú len o rad slabšie, ale najpočetnejšie. Ich vplyv narastá so zväčšovaním molekuly farbiva, v prípade lineárnej konfigurácie. Zaujatím optimálnej polohy (na konci farbenia) v amorfnom podiele vlákna je molekula farbiva k polyméru pripútaná termodynamicky výhodnejšie, ako vo vodnej kúpeli. Van der Waalsove sily podľa typu interagujúcich častíc delíme na *disperzné* (0,1 – 4 kJ.mol<sup>-1</sup>), *indukčné* a *coulombické* (8,4 – 21 kJ.mol<sup>-1</sup>) sily. Coulombické sily sú iba elektrostatické sily, patriace k najvýznamnejším silám v skupine van der Waalsových síl [19].

### 2.6.1.1 Vplyv kryštalinity celulóзовého vlákna na jeho farbenie

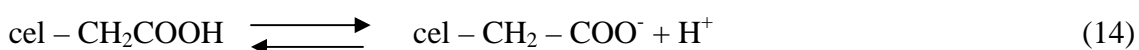
V štruktúre celulóзовého vlákna sa striedajú mikrokryštalické oblasti štruktúry s pravidelne usporiadanými reťazcami celulózy. V amorfných oblastiach sú naopak reťazce celulózy nepravidelne usporiadané. Pre substantívny mechanizmus farbenia je typický nadbytok sorpčných bodov (–OH skupín celulózy), ktorých prístupnosť je z časti obmedzená kryštalinitou vlákien. V celulóзовom vlákne sa v dôsledku tesného priblíženia reťazcov a ich následným previazaním vodíkovými väzbami vytvárajú kryštalinity. Do týchto oblastí nie sú schopné prenikať molekuly farbiva. Vďaka schopnosti celulóзовých vlákien nasávať vodu, dochádza k oddaľovaniu reťazcov v priestore medzi kryštalitmi. Oddaľovanie reťazcov celulózy spôsobuje napúčanie vlákien, ktoré nemusí byť rovnomerné. Vzniknutá nerovnomernosť sa prejaví pri farbení vlákien ich nerovnomerným zafarbením, respektíve nezafarbením určitých



miest. Veľký problém predstavuje vysoký nárast kryštalinity spôsobený vplyvom intenzívneho sušenia. Výsledkom je tzv. „zrohovatenie“ vlákien z dôvodu nízkeho obsahu molekulárnej vody. Do týchto vysušených miest preniká farbivo veľmi pomaly ako do okolitých, čím vzniknú svetlejšie škvrny [7, 8].

### ***Zvyšovanie záporného náboja celulóзовých vlákien***

Ďalším problémom pri farbení celulóзовých vlákien je vznik záporného náboja ich ponorením do farbiacej kúpele. Vlákná spolu s iónmi farbiva sa navzájom vo vodnom roztoku priťahujú alebo odpudzujú, podľa toho akými nositeľmi nábojov sú. K tomu, aby sa anión farbiva priblížil k povrchu vlákna je potrebná určitá energia. Negatívny potenciál celulóзовých vlákien zapríčiňujú najmä karboxylové skupiny (-COOH), z ktorých len veľmi malá časť je disociovaná (ide približne o 30 krát väčšiu koncentráciu [cel-O<sup>-</sup>] ako je koncentrácia [OH<sup>-</sup>]) iónov v danej kúpeli. Ióny elektrolytov znižujú tento negatívny (elektro – kinetický) potenciál vlákna, tzv. *zeta potenciál* (napriek tomu je stále výrazne záporný), čím je uľahčený prechod aniónov farbiva na vlákno [7, 8,10].



Prísada neutrálnych elektrolytov zvýši iónovú silu roztoku. Disociačná rovnováha sa posunie mierne doľava, čím sa záporný náboj celulózy mierne zníži.

Prísada alkalických elektrolytov (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) naopak substantívnu sorpciu potlačí. Rovnováhu posúvajú doprava, čím zvyšujú negatívny potenciál celulóзовého vlákna.



Dôsledkom tejto skutočnosti je menšie farbenie celulózy substantívnymi farbivami v alkalickej kúpeli. Alkalické prostredie je nevyhnutné pre rozpúšťanie priamych farbív a pre správny priebeh farbenia [20].

### ***Aplikácia priamych farbív***

Hlavnými faktormi ovplyvňujúcimi absorpciu priameho farbiva na celulózu z vodného roztoku sú teplota, čas farbenia, pomer kúpele, rozpustnosť farbiva a prísada neutrálneho elektrolytu [10].

#### ***Vplyv teploty***

Zvyšovaním teploty sa rovnováha posúva na stranu disociácie. Farbivá s požadovanou substantivitou sú pri teplote farbenia v roztoku ako ióny, nedisociované molekuly a agregované častice vo vzájomnej rovnováhe. Farbivo je v tzv. polydisperznom stave. Podľa veľkosti pórov vo vlákne môže farbivo vstupovať do vlákna vo forme jednoduchých iónov, molekúl alebo malých agregátov. Postupným vyfarbovaním dochádza ku postupnej disociácii agregátov v roztoku, až sa dosiahne rovnováha medzi farbivom na vlákne a v roztoku [7, 10].

#### ***Doba farbenia***

Farbením pri dlhšej dobe podporíme lepšie prenikanie farbiva do vnútra vlákien. Vlákna získajú sýtejšie zafarbenie. Veľkým negatívom dlhšieho pôsobenia pri teplote varu je čiastočné rozloženie farbiva. Rýchlosť rozkladu je oveľa väčšia vo farbiacej kúpeli ako na vlákne [10].

#### ***Pomer kúpeľa***

Ďalší dôležitý faktor ovplyvňujúci vytiahnutie farbiva z kúpele, definovaný ako pomer medzi vzducho suchou hmotnosťou farbeného textilu [kg] a objemom kúpele [liter]. Zväčšovaním pomeru kúpeľa znížime koncentráciu farbiva v kúpeli za predpokladu rovnakého dávkovania farbiva vychádzajúceho z hmotnosti materiálu. Zvýšením pomeru kúpeľa sa úmerne zvyšuje aj objem kúpeľa pripadajúci na hmotnostnú jednotku materiálu a naopak znižuje koncentrácia farbiva v kúpeli. Zvýšením pomeru kúpeľa, podľa príslušného rozdeľovacieho zákona sa zníži dosiahnutá koncentrácia farbiva na vlákne. V tomto prípade rozhoduje afinita farbiva do akej miery sa využije farbivo. Využitie farbiva sa vyjadruje percentom vytiahnutia kúpele (E%). V prípade nižších pomerov kúpeľa dosiahneme vyššie % vytiahnutie kúpele. Pri zväčšovaní pomeru kúpeľa je potrebné dodržať konštantnú koncentráciu

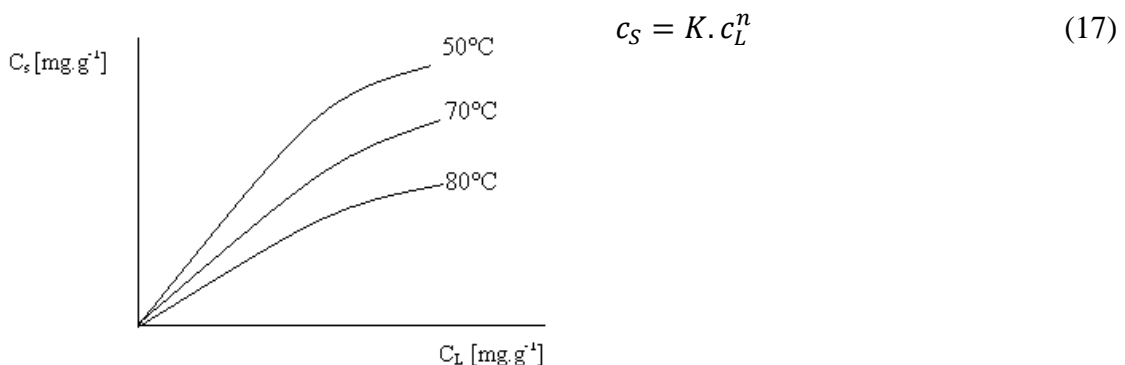
neutrálneho elektrolytu , inak by mohlo naopak dôjsť k zhoršeniu vytiahnutiu kúpele [7, 10].

### ***Vplyv neutrálneho elektrolytu***

Pri farbení substantívnymi farbivami sa do farbiacej kúpele pridáva vždy prísada neutrálneho elektrolytu. Pridanie neutrálneho elektrolytu do farbiacej kúpele (chloridu sodného, síranu sodného) má funkciu regulátora veľkosti agregovaných častíc farbiva v kúpeli. Jeho pridaním sa dosiahne optimálna veľkosť molekúl farbiva, ktorá odpovedá veľkosti sub – mikroskopických pórov napučeného vlákna. Veľmi malé rozpustené molekuly farbiva iba voľne prechádzajú vláknom, bez účasti na farbiacom procese. Zväčšovanie agregátov má za následok zvyšujúca koncentrácia neutrálneho elektrolytu v roztoku a taktiež aj rastúca koncentrácia farbiva. Okrem regulácie veľkosti častíc farbiva a potlačania odpudivých síl ( *vplyv do 10nm*) medzi aniónmi farbiva a záporne nabitým povrchom vlákna ovplyvňuje neutrálny elektrolyt aj rýchlosť difúzie. Zvyšovaním jeho koncentrácie sa zvyšuje zároveň rovnovážna sorpcia farbiva na celulózové vlákno. Avšak jeho nadmerné pridávanie môže spôsobiť vyžrážanie kúpele. Závislosť difúzneho koeficientu farbiva (rýchlosť farbenia) na koncentrácii elektrolytu prechádza maximom, ktoré pri priamych farbivách sa pohybuje v medziach  $5 - 10\text{g.l}^{-1}$  [7, 9,10].

### **Rozdelenie farbiva medzi vlákno a farbiacu kúpeľ**

Pre substantívne farbenie je charakteristická Freundlichova izoterma zobrazujúca závislosť afinity farbiva na teplote (*Obr.11*).



***Obr. 12 Freundlichova izoterma***

Zvyšovaním teploty sa znižuje afinita farbiva k vláknu. Pridaním neutrálneho elektrolytu zvýšime sorpciu [7].

## 2.7 Reaktívne farbivá

Reaktívne farbivá predstavujú najviac používanú skupinu farbív určených na farbenie celulóзовých vlákien. Vyznačujú sa vysokou brilantnosťou odtieňov, dobrou egalizačnou schopnosťou a výbornými mokkými stálosťami. Ich aplikovanie je jednoduché. Vo vode sú rozpustné, v kontakte s polymérom celulóзовých vlákien reagujú, pri čom vzniká farebná makromolekulárna zlúčenina. Pridaním močoviny zvýšime ich rozpustnosť, naopak pridaním neutrálneho elektrolytu ju znížime. Reaktívne farbivá s primárnymi hydroxylovými skupinami celulózy vytvárajú chemické väzby [8,10,16].

Všeobecný vzorec reaktívneho farbiva :



kde X ... reaktívny atóm alebo skupina

N ... nosič reaktívneho atómu alebo skupiny

F ... chromogén

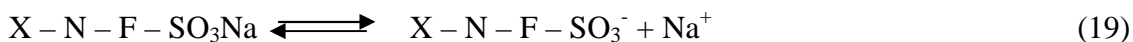
SO<sub>3</sub>Na ... solubilizačná skupina

Reaktívne atómy pri farbení reagujú s primárnymi hydroxylovými skupinami celulózy. Reaktívnymi atómami sú najmä halogény (fluór, chlór). Podľa počtu, typu a umiestnenia reaktívnych atómov delíme reaktívne farbivá na [16] :

- Monofunkčné - monoreaktívne (napr. Ostazin H)  
- bireaktívne (napr. Ostazin S)
- Bifunkčné - homofunkčné (napr. Ostazin HE)  
- heterofunkčné (napr. Ryvalon)

### 2.7.1 Viazanie reaktívneho farbiva s celulózou

Reaktívne farbivo sa pri farbení správa najskôr ako substantívne. Vo vodnom prostredí farbivo aj celulóza nadobúda záporný náboj. Vplyvom rovnakých nábojov dochádza k vzájomnému odpudzovaniu. Polarizáciu celulózy ovplyvňuje predovšetkým hodnota pH kúpele. So zvyšovaním hodnoty pH sa zvyšuje aj záporný náboj celulózy.



Po pridaní neutrálneho elektrolytu do farbiacej kúpele dôjde k zníženiu elektrostatického odpudzovania. V prípade reaktívnych farbív je substantivita vplyvom vytvárania vodíkových väzieb s reťazcami celulózy veľmi nízka.

Vodíkové väzby predstavujú slabé sily. Kvôli tomu sa do farbiacej kúpele pridáva vysoká koncentrácia neutrálneho elektrolytu určeného k prekonaniu elektrostatických odpudivých síl. Pridaním alkálie do farbiacej kúpele podporíme chemickú reakciu spojenú so vznikom kovalentnej väzby medzi farbivom a vláknom. Zároveň tak dôjde aj k fixácii farbiva. Substantívny pomer je rozhodujúcim faktorom riadiacim účinnosť fixácie. Farbivá s vyšším substantívny pomerom sa rozpúšťajú oveľa pomalšie ako farbivá s nižším pomerom. Znižovaním pomeru kúpeľa priaznivo zvýšime rýchlosť a efektívnosť fixácie [10,14,16].

Reaktívnymi farbivami farbíme v alkalickom prostredí. Nevýhodou pri farbení týmito farbivami je ich schopnosť viazania sa s akoukoľvek voľnou OH skupinou, čiže aj s OH skupinou alkálie. Tým dochádza k hydrolyze farbiva, ktoré je stále rozpustné vo vode, ale nie je schopné viazať sa s celulózou chemickou väzbou. Zhydrolyzované farbivo musí byť odstránené, pretože veľmi zhoršuje mokré stálosti [16].

### 2.7.1.1 Metódy farbenia substantívnymi farbivami

V závislosti na druhu farbeného materiálu sú používané rôzne aplikácie substantívnych farbív. Medzi najpoužívanejšie metódy farbenia patrí vytáhovací spôsob uplatňovaný predovšetkým pri farbení voľného materiálu na cirkulačných farbiacich strojoch a vo vaniach. Pri farbení priadzí sa používajú farbiace zariadenia pre krížové cievky a osnovné valy, tkaniny sa farbja na jiggeroch [14].

Farbenie začína pri teplote 40 až 50°C, postupným ohrievaním dosiahne farbiaca kúpeľ teplota varu, pri ktorej sa materiál farbí 45 – 60 minút. Pomer kúpeľa v prípade farbenia celulóзовých vlákien na jiggeroch je 3:1 alebo 5:1. Podľa požadovanej sýtosti odtieňa sa volí množstvo pridávaného elektrolytu. V prípade svetlejších odtieňov sa pridáva veľmi malé množstvo soli alebo sa nepridáva [10].

Pri impregnačnom spôsobe farbenia je tkanina napustená koncentrovaným roztokom farbiva na zariadení nazývanom fulár pri teplotách 25 až 80°C. Po impregnácii nasleduje fixácia farbiva na vlákno, ktorá môže byť rôzna. V súčasnej dobe sa používa fixácia systémom Pad Jigg, Pad Roll, Pad Batch. Pozitívnym výsledkom uvedeného spôsobu farbenia je dosiahnutie rovnomernejšieho (egálnejšieho) vyfarbenia materiálu.

Jednou z možností farbenia je farbenie vysokoteplotným spôsobom (nad 100°C), čím rýchlejšie prebehne difúzia farbiva do vnútra vlákna. Každé farbivo sa pri tejto teplote správa odlišne. Niektoré môže mať nižšiu afinitu pri tejto teplote, iné sa vôbec nehodí pre tento spôsob farbenia a niektoré sa môže v mierne alkalickom prostredí rozkladať. Preto je veľmi dôležitá doba farbenia, teplota a samozrejme aj pH kúpeľa [16].

### 3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Hlavným princípom sledovaným v tejto diplomovej práci je poznatok, že desorpcia priameho farbiva z celulóзовého vlákna prebieha len do určitej miery. Podstatná časť (zhruba 1/2) farbiva zostáva viazaná určitým spôsobom na celulóзовom vlákne výrazne pevnejšie a skoro nedesorbuje ani v horúcej vode.

Tento jav bol podrobne sledovaný v bakalárskej práci vypracovanej Jitkou Štibralovou v roku 2008 zameranej na: Priebeh desorpcie priamych farbív z celulóзовého vlákna bežnou kúpeľovou metódou.

Princípom jej práce bolo farbenie bavlnených vzoriek priamymi farbivami na farbiacom aparáte Ahiba. Zafarbené vzorky boli postupne prenášané do čistých (slepých) desorpčných kúpeľí a zmáčané v rôznych časových intervaloch. Aký vplyv na desorpciu farbiva má presušené zafarbené vlákno bolo vyskúšané v jednom experimente. Experiment pozostával z 1 hodinového sušenia zafarbenej vzorky pri teplote 105°C v sušiarňi a 2 dňového voľného odstátia. Výsledkom bol najmenší pokles koncentrácie farbiva v takto desorbovanej vzorke. Z hľadiska hodnotenia zmien odtieňov vzoriek farbených farbivami s rôznymi veľkosťami molekúl pri rôznej dobe farbenia vyplynulo, že množstvo resorbovaného farbiva závisí na dobe farbenia, veľkosti molekúl farbív a na podmienkach desorpcie.

V tejto diplomovej práci zameranej na optimalizáciu sorpčných a desorpčných procesov vo farbení bol použitý rovnaký princíp formou technológie tzv. protiprúdového farbenia založeného na súčasnej sorpcii a desorpcii farbiva z textilného materiálu. K simulovaniu sa používali dva spôsoby v experimentálnom usporiadaní :

- 1) 5 - vaničkové protiprúdové farbiace zariadenie s desorpciou
- 2) laboratórny termostat GFL s vloženými nerezovými kadičkami

Pre porovnanie efektivity protiprúdového farbenia bola zafarbená séria bavlnených vzoriek bežným kúpeľovým spôsobom v sklenených laboratórnych kadičkách ponorených v smaltovanom hrnci.

## 3.1 Použitý materiál a chemikálie

### 3.1.1 Použitý materiál:

K farbeniu vzoriek a taktiež aj k orientačným stálostným skúškam v praní sa používala bavlnená tkanina s obchodným názvom Sára.

#### 3.1.1.1 Charakteristika materiálu

##### Dostava

$$D_o = 26 \text{ nití na cm}^{-1}$$

$$D_u = 21 \text{ nití na cm}^{-1}$$

**Plošná hmotnosť tkaniny:**  $137 \text{ g.m}^{-2}$

**Väzba:** základná plátňová

##### Použité pomôcky

pipeta, sklenené kadičky, sklenené tyčinky, teplomer, odmerné banky, nožnice, ihla

### 3.1.2 Použité farbivá

Substantívne (priame farbivá): Saturnová červeň L4B (C.I. Direct Red 79)

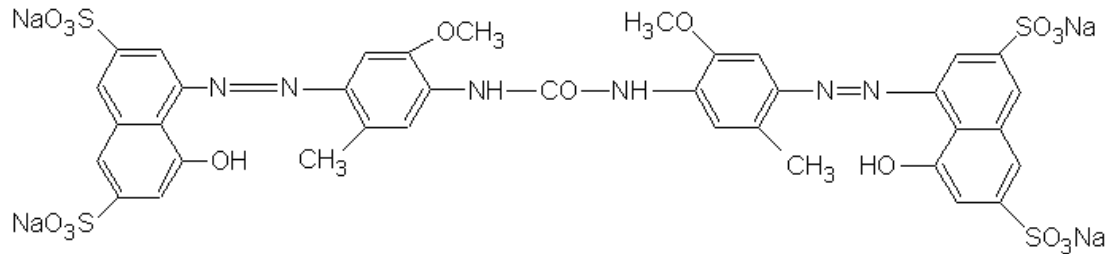
Saturnová brilantná zeleň LFB (C.I. Direct Green 26)

Reaktívne farbivo: Ryvanolová modrá 2GM (C.I. Reactive Blue 194)



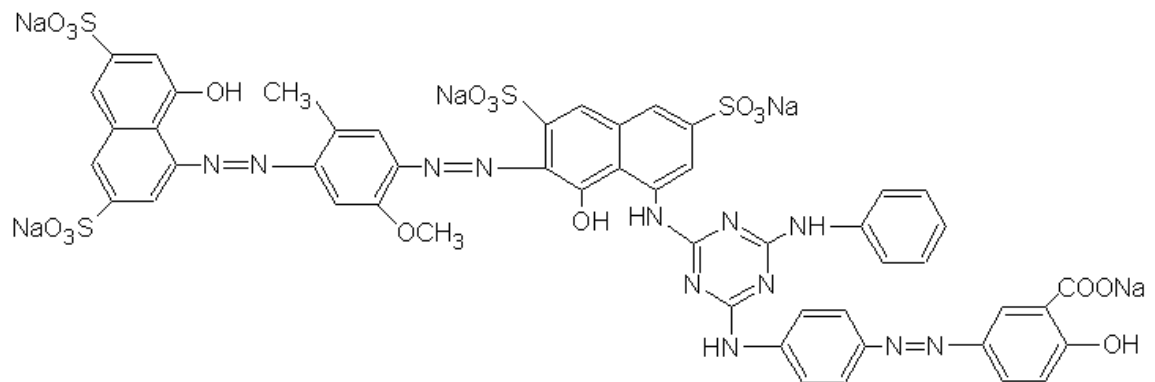
### 3.1.2.1 Vzorce farbív

#### **Saturnová červeň LAB (C.I. Direct Red 79)**



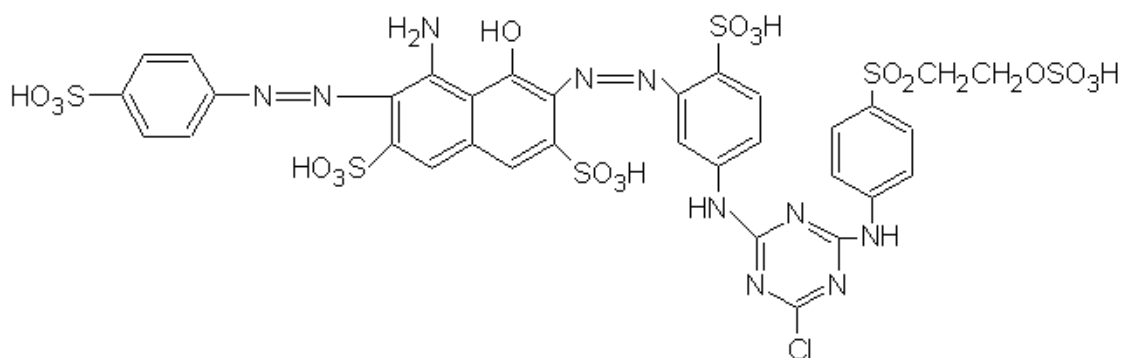
Obr. 13 Štruktúrny vzorec Saturnovej červene LAB

#### **Saturnová brilantná zeleň LFB (C.I. Direct Green 26)**



Obr. 14 Štruktúrny vzorec Saturnovej brilantnej zelene LFB

#### **Ryvanolová modrá 2GM (C.I. Reactive Blue 194)**



Obr. 15 Štruktúrny vzorec Ryvanolovej modrej 2GM

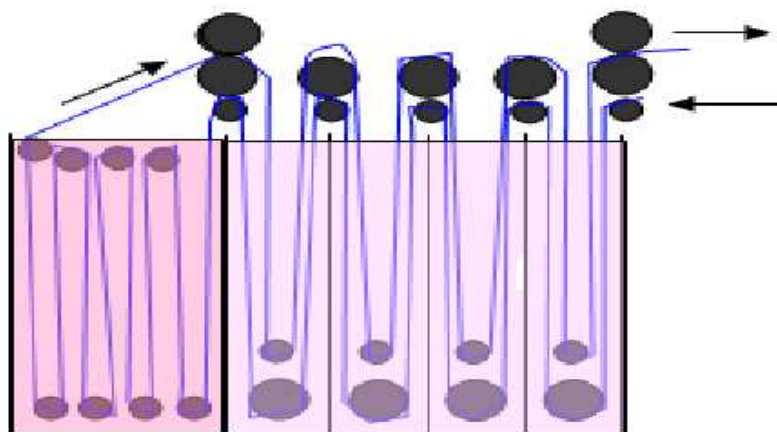
### 3.1.1 Použité prísady

Do farbiacej kúpele sa pridával chlorid sodný (NaCl) za účelom zvýšenia vytiahnutia farbiva na textilný materiál a na fixáciu reaktívneho farbiva uhličitan sodný  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (sóda).

## 3.2 Postup experimentov

### 3.2.1 Popis a funkcia 5 - vaničkového protiprúdového farbiaceho zariadenia s desorpciou

Zariadenie bolo skonštruované podľa patentu **PV 2007 – 558**. Podstatou vynálezu je kontinuálny spôsob farbenia dĺžkových alebo plošných materiálov vo farbiacej kúpeli. Farbený materiál vstupujúci do farbiacej kúpele je vedený cez pracie kúpele proti smere z farbiacej kúpele vystupujúceho farbeného materiálu. Dochádza tak k preneseniu uvoľneného farbiva z vystupujúceho farbeného materiálu na farbený materiál vstupujúci do farbiacej kúpele. Celé zariadenie ponorené v smaltovanom hrnci pozostávalo z piatich vaničiek, v ktorých bola vložená sústava valčekov s navinutou bavlnenou tkaninou určenou na farbenie (*Obr.16*). Každá vanička obsahovala rovnaké množstvo kúpele. Prvé štyri vaničky obsahovali slepú kúpeľ (destilovanú vodu) s obsahom neutrálneho elektrolytu - chloridu sodného (NaCl). V poslednej vaničke bola farbiaca kúpeľ s definovaným množstvom farbiva a taktiež neutrálny elektrolyt (*vid'. Tab.1*).



*Obr. 16* 5 – vaničkové protiprúdové farbiace zariadenie s desorpciou

Pred začiatkom farbenia jednotlivých pásov sa po celej ich dĺžke urobili každé 2cm značky, určené k čo najpresnejšiemu preťahovaniu pásika v jednotlivých kúpeľoch. V tomto prípade išlo o diskontinuálne farbenie. Zahriatím kúpeľov vo vaničkách na teplotu 88°C, vložila sa sústava valčekov s navinutou bavlnenou tkaninou s rozmermi 2,5 x 300cm. Pomocou stopiek s nastaveným časom ich ponorenia sa merala rýchlosť priechodu vzoriek. Pre každú vzorku bola stanovená rozdielna rýchlosť priechodu horúcou kúpeľou ako aj koncentrácia farbiva (*vid'. Tab. 2*).

Pri farbení substantívnymi farbivami sa do kúpeľov pridala prísada neutrálneho elektrolytu (chloridu sodného) s konštantnou koncentráciou 10 g.l<sup>-1</sup>. V prípade farbenia reaktívnym farbivom koncentrácia 20 g.l<sup>-1</sup>. Po skončení farbiaceho procesu substantívnymi farbivami boli vzorky voľne usušené pri izbovej teplote. Vzorky farbené reaktívnym farbivom sa po zafarbení ešte fixovali uhličitanom sodným (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) s koncentráciou 20 g.l<sup>-1</sup>, pri teplote 90°C po dobu 10 minút.

<b>Technologické podmienky farbenia</b>	
celková dĺžka pásika	300 cm
dĺžka náviny pásika v celom zariadení	130 cm
dĺžka náviny pásika v jednom smere v jednej vaničke	13 cm
teplota kúpeľov vo vaničkách	88°C
teplota vody v hrnci	93°C
koncentrácia farbiva vo farbiacej kúpeli	2, 5 a 10 g.l <sup>-1</sup>
koncentrácia NaCl pri farbení substantívnymi farbivami	10g.l <sup>-1</sup>
koncentrácia NaCl pri farbení reaktívnym farbivom	20g.l <sup>-1</sup>
objem kúpele vo vaničkách	45 ml
objem vody v hrnci	500 ml

*Tab. 1 Technologické podmienky farbenia*

### **Zvolené rýchlosti priechodu pásov kúpeľmi a k nim príslušné časy farbenia**

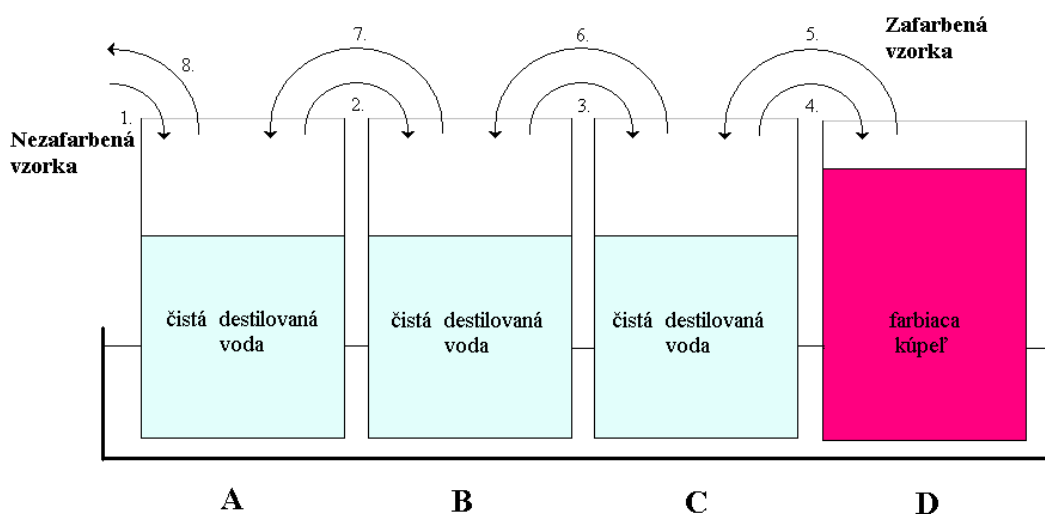
<b>rýchlosť priechodu náviny</b>	<b>celkový čas farbenia náviny</b>	<b>čas farbenia náviny v jednom smere a jednej vaničke</b>	<b>čas farbenia celého pásika</b>
0,24 m.min <sup>-1</sup>	5 min 25s	32,5s	12,5 min
0,12 m.min <sup>-1</sup>	10 min 50s	65s	25 min
0,08 m.min <sup>-1</sup>	16 min 15s	97,5s	37,5 min
0,06 m.min <sup>-1</sup>	21 min 40s	130s	50 min

*Tab. 2 Rýchlosti priechodov pásov kúpeľmi a k nim príslušné časy farbenia*

Počas farbenia týmto spôsobom bolo možné sledovať sorpciu farbiva na tkaninu a zároveň aj jeho desorpciu späť do kúpele. V tomto prípade sa desorbované farbivo z povrchu textílie spätne sorbovalo na tkaninu ponorenú v kúpeli, v ktorej bola predtým vypieraná vzorka. Vizuálne na základe zafarbenia predtým čistej kúpele v danej vaničke bolo možné zhodnotiť, do akej miery došlo k desorpcii farbiva z povrchu vzorky späť do kúpele.

### 3.2.2 Farbenie na laboratórnom termostate GFL

Na tomto zariadení bolo simulované protiprúdové farbenie ručným premiestňovaním vzoriek po definovanom čase. Princípom práce bolo prvotné zmáčanie nezafarbených vzoriek s hmotnosťou  $0,6g \pm 0,1g$  v 3 nerezových kadičkách obsahujúcich iba slepú kúpeľ obsahujúcu čistú destilovanú vodu a neutrálny elektrolyt (chlorid sodný). Vloženie vzorky do prvej slepej kúpele označenej ako „A“ sa označilo ako cyklus č. 1. Po uplynutí stanoveného času zmočenia vzorky v tejto kúpeli sa presunula do ďalšej slepej kúpele označenej ako „B“ – cyklus č.2. Súčasne sa vložila ďalšia vzorka do nádoby „A“ – tzv. paralelná operácia. Operácie pokračovali po nádobu „D“, ktorá obsahovala farbiacu kúpeľ. Následne tento proces so zafarbenou vzorkou prebiehal aj v opačnom smere, t.j. z nádoby „D“ sa vzorka presunula do nádoby „C“ – cyklus č.5. Priechodom všetkými kúpeľmi v oboch smeroch, zakončenými cyklusom č. 8 – vybraním, sa vzorka vysušila (Obr. 17).



Obr.17 Simulovanie protiprúdu v laboratórnom termostate GFL

### 3.2.3 Farbenie klasickým kúpeľovým spôsobom v sklenených kadičkách

Pre porovnanie efektivity protiprúdového farbenia bola zafarbená aj séria vzoriek klasickým kúpeľovým spôsobom v sklenených kadičkách, vložených v smaltovanom hrnci. Vzorky s hmotnosťou  $1\text{g} \pm 0,1\text{g}$  sa farbili iba substantívnymi farbivami s rôznymi % vyfarbení (N%) : 0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 1,4; 2; 2,5; 3; 5 % pri pomere kúpeľa 1:100. Pripravením zásobného roztoku s koncentráciou farbiva  $2\text{g.l}^{-1}$  v prípade 100% vytiahnutia farbiva na 1g vlákna pre dosiahnutie vyššie uvedeného požadovaného % vyfarbenia boli použité nasledujúce množstvá roztoku farbiva v ml : 0,5; 1; 2,5; 4; 7; 10, 12,5; 15; 25. Odpipetovaním presných množstiev roztokov farbiva do sklenených kadičiek bol pridaný neutrálny elektrolyt (NaCl) s koncentráciou  $5\text{g.l}^{-1}$ . Zahriatím kúpeľov na maximálne dosiahnuteľnú teplotu v sklenených kadičkách - v tomto prípade  $77^{\circ}\text{C}$  sa vložili vzorky a farbili 1 hodinu. Po uplynutí stanoveného času farbenia boli vzorky vybraté a voľne usušené pri izbovej teplote.

### 3.3 Meranie remisie

Pri meraní remisie bola použitá Kubelka - Munkova závislosť (K/S). „Máme homogénny polo priestor (nekonečná vrstva textílie), na ktorý dopadá svetlo. Svetlo sa čiastočne rozptýli a čiastočne pohltí. Rozptýlenie svetla je charakterizované „rozptylovým koeficientom“ S. Absorpčné vlastnosti polo- priestoru sú vyjadrené „absorpčným koeficientom“ K [4,7].

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2xR} \quad (21)$$

kde K ... absorpčný koeficient [ - ]

S ... rozptylový koeficient [ - ]

R ... nameraná hodnota na remisnom spektrofotometre [ - ]

„Kubelkov - Munkov vzťah je na viac zaťažený štruktúrou substrátu a taktiež preto vykazuje výraznejšie odchýlky od linearity. K/S hodnoty sú priamo úmerné koncentrácii farbiva vo vlákne C“ [7]:

$$K/S = A * C \quad (22)$$

kde K/S ... Kubelka – Munkova závislosť

A ... konštanta

C ... koncentrácia farbiva na substráte [mg.g<sup>-1</sup>]

„Absorpčný koeficient (K) je daný farebnosťou – spektrálnymi charakteristikami farbiva, ktoré môže ovplyvňovať väzba s vláknom. Spektrálny koeficient (S) zahŕňa geometrické a fyzikálne špecifiká substrátu (index lomu svetla na rozhraní polymér – vzduch)“ [7].

### 3.3.1 Postup práce na remisnom spektrofotometre Datacolor 3890

Pred začatím meraní remisií na remisnom spektrofotometre Datacolor sa prístroj nakalibroval pomocou čierneho a bieleho štandardu. V počítači pripojenom k Datacoloru sa nastavila hodnota priepustnosti UV žiarenia prístrojom a veľkosť vstupného otvoru, tzv. „apertúra“. V tomto prípade priepustnosť UV žiarenia predstavovala 86% a veľkosť apertúry 12. Remisie jednotlivých vzoriek boli merané v rozmedzí vlnových dĺžok  $\lambda = 400 - 700\text{nm}$ . K lepšiemu vyhodnoteniu farebnosti vzorky sa remisie merali po celej jej dĺžke na dvoch rôznych miestach. Namerané hodnoty remisií pre jednotlivé vzorky boli spriemerované a z nich vypočítané K/S závislosti pre konkrétne vlnové dĺžky daných farbív.

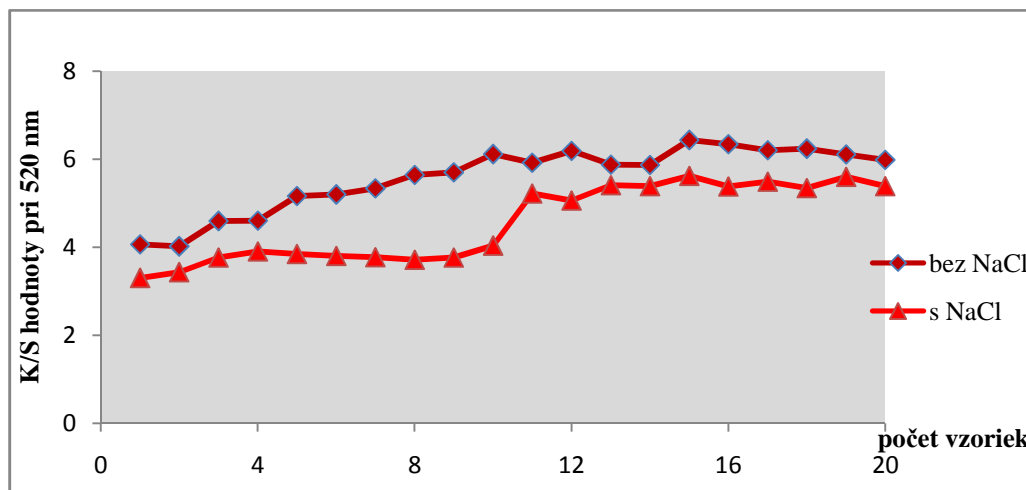
### 3.4 Stanovenie stálosti v praní

Stálostné skúšky v praní boli robené len orientačne pri teplotách 40°C a 85°C. Na skúšky sa používala čistá destilovaná voda, skúšané vzorky boli zošité s doprovdnými tkaninami do tzv. sendviča. Doprovdnou tkaninou bola rovnaká bavlna, z ktorej boli aj skúšané vzorky. Testovanie prebiehalo 10 minút pri pomere kúpeľa 1:50. Po skončení doby testovania sa vzorky vybrali, oddelili od doprovdných tkanín a nechali voľne usušiť na filtračnom papieri. Hodnotila sa zmena odtieňa a zapustenie do doprovdných tkanín zmeraním remisí na zafarbených vzorkách a doprovdných tkaninách. Namerané remisie sa opäť spriemerovali, z nich vypočítali K/S závislosti a porovnali s pôvodnými K/S závislosťami (pred stálostnou skúškou).

## 4 DISKUSIA A VÝSLEDKY

### 4.1 Vzorok farbené simulovaním tzv. protiprúdu v termostate

Prvé experimenty pozostávali z farbenia vzoriek technológiou protiprúdu simulovaným na laboratórnom termostate GFL. Na základe výsledkov pokusov, ktoré nám slúžili ako pilotné, sa určilo aké technologické podmienky farbenia sa budú používať pri 5-vaničkovom protiprúdovom zariadení s desorpciou. Vyskúšali sa experimenty pri rôznej dobe farbenia, vplyvu elektrolytu, teplote a pomere kúpeľa.



**Graf 1:** Vplyv neutrálneho elektrolytu na K/S hodnoty pre vzorky farbené **Saturnovou červeňou L4B 1 minútu v termostate** protiprúdovým spôsobom

#### Technologické podmienky farbenia :

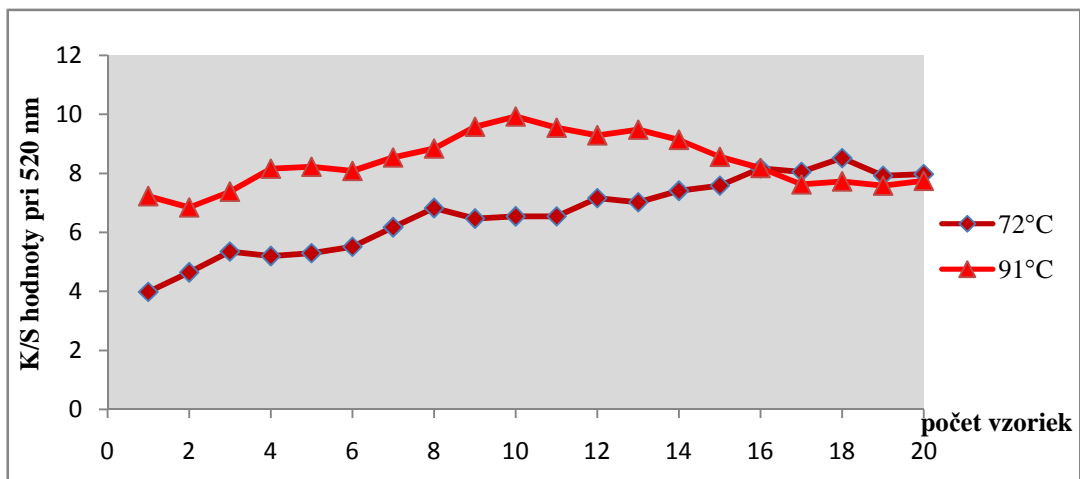
- **Po 10 vzorkách bola vymenená farbiaca kúpeľ** z toho dôvodu bol použitý objem 60ml namiesto tzv. nekonečnej farbiacej kúpele
- **Teplota vody v termostate 95°C**
- **Teplota vody v kadičkách 72°C**
- Pomer kúpeľa 1:50
- Objem slepej kúpele s obsahom neutrálneho elektrolytu  $V = 60 \text{ ml}$
- Koncentrácia zásobného roztoku farbiva  $2 \text{ g.l}^{-1}$
- Koncentrácia NaCl vo farbiacej kúpeľi  $10 \text{ g.l}^{-1}$
- 1 minútu vzorka ponorená v čistej vode a farbiacej kúpeľi



➤ Hmotnosť vzorky  $0,55 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$

### Vyhodnotenie

K/S hodnoty vzoriek farbených vo farbiacej kúpeli s obsahom neutrálneho elektrolytu sú rozdielne od hodnôt pre vzorky farbené v kúpeli bez obsahu NaCl. Výrazný skok v prípade vzoriek farbených v kúpeli s obsahom NaCl je výsledkom vymenenej farbiacej kúpele po 10 vzorkách. Vysvetlením je, že pri farbení prvých 10 vzoriek sa farbivo čiastočne zhydrolyzovalo. Zhydrolyzované farbivo nemá schopnosť viazať sa spolu s vláknom. Z toho dôvodu sa výmena kúpele pozitívne prejavila v sýtejšom zafarbení vzoriek – vyššími K/S hodnotami.



**Graf 2 :** Vplyv teploty na K/S hodnoty pre vzorky farbené Saturnovou červeňou L4B 1 minútu v čistej vode a 2 minúty vo farbiacej kúpeli protiprúdovým spôsobom

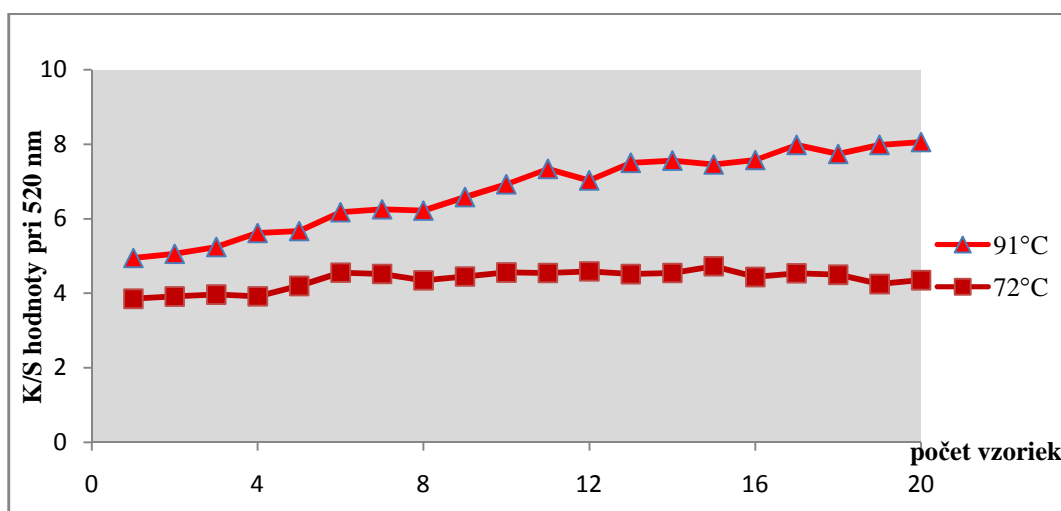
### Technologické podmienky farbenia v termostate :

- Pomer kúpeľa 1:50
- **Teplota vody v termostate 95°C**
- **Teplota vody v kadičkách 72°C a 91°C**
- Objem slepej kúpele s obsahom neutrálneho elektrolytu **V = 60 ml**
- Objem farbiacej kúpele **V = 120 ml** (tzv. nekonečná kúpeľ)
- Koncentrácia zásobného roztoku farbiva  $2 \text{ g.l}^{-1}$
- Koncentrácia NaCl vo farbiacej kúpeli  $10 \text{ g.l}^{-1}$
- 1 minútu vzorka ponorená v slepej kúpeli
- 2 minúty vzorka ponorená vo farbiacej kúpeli

- Hmotnosť vzorky  $0,6 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$

### Vyhodnotenie

V tomto prípade boli vzorky farbené pri dvoch rôznych teplotách. Sýtosť zafarbenia pri teplote  $72^\circ\text{C}$  postupne rastie. Naopak pri teplote  $91^\circ\text{C}$  majú K/S hodnoty tzv. anomálny priebeh. Dokonca na konci farbenia výrazne klesajú. Tento výrazný pokles mohlo spôsobiť menej presné dodržiavanie technologických podmienok (kolísanie teploty, drobné odchýlky v dobe farbenia).



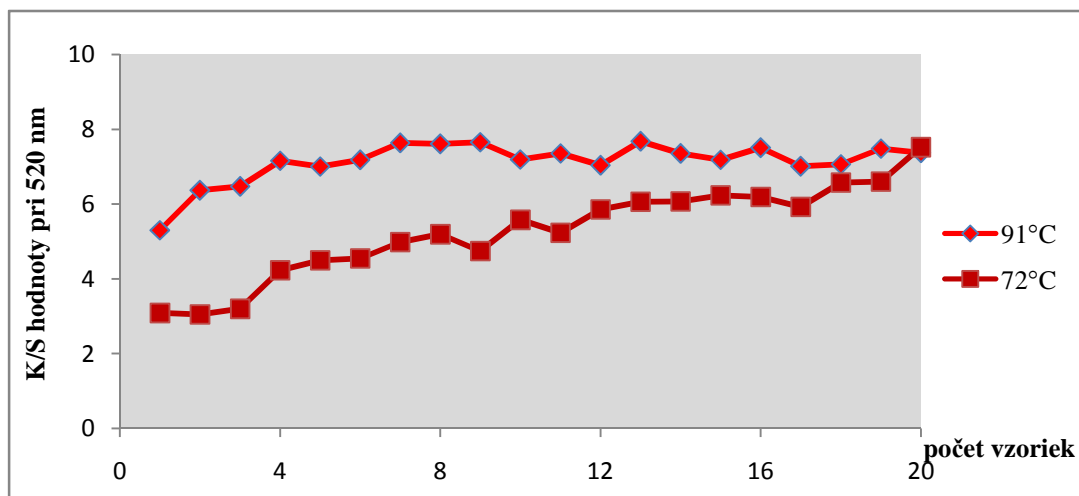
**Graf 3:** Vplyv teploty na K/S hodnoty pre vzorky farbené **Saturnovou červeňou L4B** 1 minútu protiprúdovým spôsobom pri pomere kúpeľa **1:100** s obsahom neutrálneho elektrolytu

### Technologické podmienky farbenia v termostate :

- Pomer kúpeľa 1:100
- **Teplota vody v termostate  $95^\circ\text{C}$**
- **Teplota vody v kadičkách  $72^\circ\text{C}$  a  $91^\circ\text{C}$**
- Objem slepej kúpele s obsahom neutrálneho elektrolytu  **$V = 60 \text{ ml}$**
- Objem farbiacej kúpele  **$V = 120 \text{ ml}$**  (tzv. nekonečná kúpeľ)
- Koncentrácia zásobného roztoku farbiva  $2 \text{ g.l}^{-1}$
- Koncentrácia NaCl vo farbiacej kúpeli  $10 \text{ g.l}^{-1}$
- 1 minútu vzorka ponorená v slepej a farbiacej kúpeli
- Hmotnosť vzorky  $0,55 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$

## Vyhodnotenie

V grafe 3 je znázornený priebeh farbenia pri pomere kúpeľa 1:100 v prípade dvoch rozdielnych teplôt. Pri nižšej teplote (72°C) sú K/S hodnoty v prípade všetkých vzoriek približne rovnaké. Naopak pri teplote 91°C sa K/S hodnoty postupne zvyšujú. Na základe týchto priebehov je vidieť, akým dôležitým faktorom pri farební je teplota. Zvyšovaním teploty dochádza k väčšiemu vytiahnutiu farbiva sprevádzané zvyšovaním K/S hodnôt.



**Graf 4:** Vplyv teploty na K/S hodnoty pre vzorky farbené Saturnovou červeňou L4B 1 minútu protiprúdovým spôsobom pri pomere kúpeľa 1:50 s obsahom neutrálneho elektrolytu

### Technologické podmienky farbenia v termostate :

- Pomer kúpeľa 1:50
- **Teplota vody v termostate 95°C**
- **Teplota vody v kadičkách 72°C a 91°C**
- Objem slepej kúpele s obsahom neutrálneho elektrolytu **V = 60 ml**
- Objem farbiacej kúpele **V = 120 ml** (tzv. nekonečná kúpeľ)
- Koncentrácia zásobného roztoku farbiva 2 g.l<sup>-1</sup>
- Koncentrácia NaCl vo farbiacej kúpeli 10 g.l<sup>-1</sup>
- 1 minútu vzorka ponorená v slepej a farbiacej kúpeli
- Hmotnosť vzorky 0,55 g ± 0,1 g

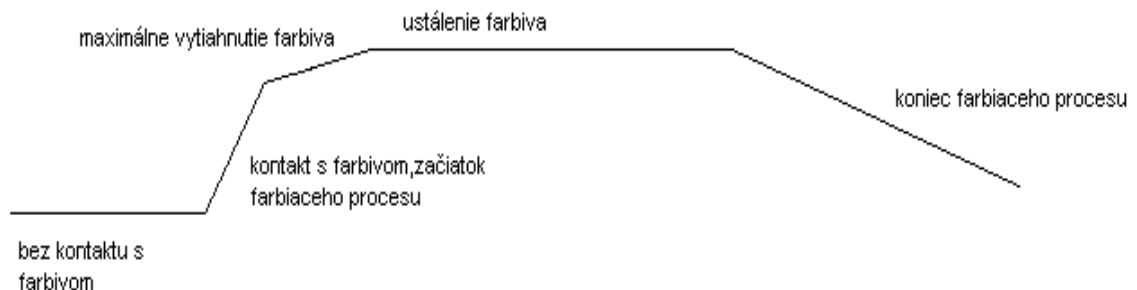
## Vyhodnotenie

V grafe 4 sú vynesené K/S hodnoty pre vzorky farbené pri rovnakých technologických podmienkach farbenia ako bolo v predchádzajúcom prípade ibaže pri pomere kúpeľa 1:50. Tento experiment slúžil k posúdeniu významnosti pomeru kúpeľa pri farbení.

Porovnaním K/S hodnôt vzoriek farbených pri teplote 72°C pri pomeroch kúpeľov 1:100 a 1:50 je výrazný rozdiel. V prípade pomeru kúpeľa 1:100 sú K/S hodnoty všetkých vzoriek približne rovnaké. Celý priebeh je možné považovať za ustálený. Naopak, v prípade pomeru kúpeľa 1:50 sa celý priebeh farbenia postupne mení. Zvyšovanie K/S hodnôt svedčí o postupnom zvyšovaní sýtosti vzoriek počas celého farbenia. Maximálna K/S hodnota je v tomto prípade približne 7,52; pre predchádzajúci prípad približne 4,45 čo je takmer o polovicu menej. Zvýšením pomeru kúpeľa sa naopak znížila koncentrácia farbiva v kúpeli a tým aj koncentrácia farbiva na vlákne, ktorej výsledkom sú nižšie K/S hodnoty.

## 4.2 Distribúcia K/S hodnôt po dĺžke vzorky

### 4.2.1 Zobrazenie priebehu farbiaceho procesu proti prúdovým spôsobom

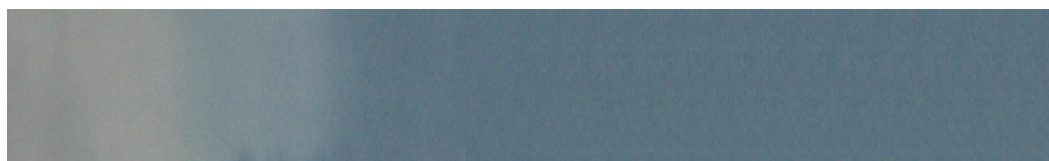


*Obr. 18 Priebeh farbenia proti prúdovým spôsobom*

Na obr. 18 je znázornený celý priebeh farbiaceho procesu pozostávajúci z 5 základných fáz:

Na začiatku farbiaceho procesu označenom ako prvá fáza tzv. „*bez kontaktu s farbivom*“ je priebeh konštantný, z dôvodu zmáčania vzorky iba v slepej kúpeli. K výraznej zmene dochádza pri „*kontakte vzorky s farbivom*“ označeným ako druhá fáza. Táto zmena predstavuje „*začiatok farbiaceho procesu*“ s najintenzívnejšou sorpciou farbiva na textilný materiál. Prudkým vytiahnutím farbiva na materiál dochádza len k povrchovému tzv. „*prstencovému*“ zafarbeniu vlákien spôsobujúce nízke stálosti vyfarbenia. V ďalšej fáze farbivo postupne preniká dovnútra vlákien a viaže sa s nimi. Molekuly farbiva prednostne obsadzujú miesta s najvhodnejšou polohou pre ich spojenie s vláknami. Obsadením týchto miest sú potom viazané už iba slabými silami. V určitom čase dôjde k tzv. „*maximálne možnému vytiahnutiu*“ farbiva predstavujúceho tretiu fázu. Po nadobudnutí tohto stavu sa molekuly farbiva už nijak výrazne neviažu s vláknami – dôjde k tzv. „*ustáleniu zafarbenia po dĺžke vzorky*“ zobrazenom vo štvrtej fáze. Posledná fáza značí „*koniec farbiaceho procesu*“, kedy molekuly farbiva sa na vlákno už neviažu žiadnym spôsobom. Vlákno je na konci úplne prefarbené.

### **Reálny pohľad na vzorku farbenú protiprúdovým spôsobom Ryvanolovou modrou 2GM**



„*začiatok farbenia*“

„*0*“

„*ustálenie farbiva*“

***Obr. 19 Zafarbenie vzorky po celej jej dĺžke***

Z obr.19 je vidieť jasný rozdiel zafarbenia vzorky na jej začiatku a konci. Začiatok pásika je bez zafarbenia, pretože pred vstupom do vaničky obsahujúcej roztok farbiva, prechádzal horúcou slepou kúpeľou obsahujúcou len čistú destilovanú vodu s obsahom neutrálneho elektrolytu NaCl. Diskontinuálnym priechodom pásika jednotlivými vaničkami dochádzalo k jeho postupnému zafarbovaniu. Zafarbenie sa po

celej dĺžke vzorky postupne menilo. Na začiatku dosahovalo slabú sýtosť, ktorá postupne prechádzala na maximálnu sýtosť zafarbenia. Zafarbenie na konci vzorky sa ďalej výrazne nemenilo, vizuálne sa javilo konštantné. Došlo k tzv. „ustáleniu farbiva“ po dĺžke vzorky. Použitím rozdielnych koncentrácií farbiva a rýchlostí priechodov vzoriek farbiacou kúpeľou sa aj dosiahnuté zafarbenia odlišovali.

Pre meranie remisie bolo potrebné určiť polohu, respektíve dĺžku vzorky, od ktorej bol považovaný začiatok ustálenia zafarbenia. Poloha označujúca začiatok ustálenia bola definovaná ako poloha „0“ (Obr. 19), od ktorej sa po celej dĺžke vzorky každých 10 cm merali hodnoty remisie. K výpočtu K/S závislostí boli použité minimálne hodnoty remisií pre konkrétne farbivo. V prípade Saturnovej červene L4B dosahovali remisie minimum pri  $\lambda = 520\text{nm}$ , Saturnovej zelene LFB  $\lambda = 400\text{nm}$  a Ryvanolovej modrej 2GM  $\lambda = 620\text{nm}$ .

#### 4.2.2 Vypočítané K/S hodnoty

Na základe vypočítaných K/S hodnôt pre konkrétne farbivo boli spracované grafy. Prostredníctvom nich sa posudzoval vplyv rôznych faktorov (rýchlosť priechodu vzorky farbiacou kúpeľou, koncentrácia farbiva, množstvo NaCl) na farbiaci proces.

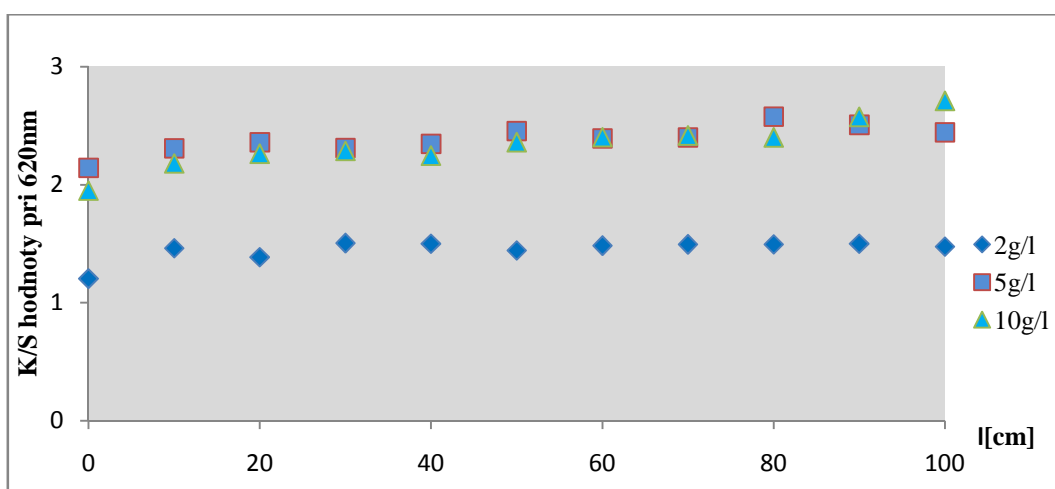
Každá skupina farbív je typická inou schopnosťou zafarbovať textilný materiál a preto aj výsledné zafarbenia sú odlišné. Niektoré farbivá môžu poskytovať lepšie zafarbenie v prípade protiprúdového farbenia, iné v prípade klasického kúpeľového. Spracované grafy z K/S hodnôt dvoch skupín farbív zobrazujú dva typy priebehov:

**Typický priebeh** zobrazujúci ideálny priebeh vyťahovania farbiva po dĺžke vzorky.

**Anomálny priebeh** vyznačujúci sa odchýlkami od ustáleného stavu K/S hodnôt. Odchýlky sú často zapríčinené nepresnosťou merania, nedodržaním technologických podmienok farbenia. Veľké nepresnosti môžu byť výsledkom nesprávne pripravenej farbiacej kúpele, respektíve zásobného roztoku farbiva. Taktiež zlé rozpustenie farbiva, jeho hydrolýza po pridaní neutrálneho elektrolytu sú veľkými faktormi ovplyvňujúcimi celý priebeh farbenia.

Grafy 5 – 7 zobrazujú obidve možnosti priebehov K/S závislostí po dĺžke vzorky pre dve rôzne skupiny farbív. Typický priebeh zobrazujú grafy 5 – 6, v ktorých sú vynesené K/S hodnoty Ryvanolovej modrej 2GM zo skupiny reaktívnych farbív a Saturnovej červene L4B substantívnych farbív. Graf 7 pre Saturnovú brilantnú zeleň LFB zachytáva anomálny priebeh K/S hodnôt po dĺžke vzorky.

### *Typický priebeh K/S hodnôt po dĺžke vzorky farebnej reaktívnym farbivom*



**Graf 5:** K/S hodnoty zafarbených vzoriek Ryvanolovou modrou 2GM **protiprúdovým spôsobom** s rýchlosťou priechodu vzorky **0,24 m.min<sup>-1</sup>** a koncentráciou neutrálneho elektrolytu NaCl **20 g.l<sup>-1</sup>**.

**Rada „2 g.l<sup>-1</sup>“:** Ryvanolová modrá 2GM pri  $\lambda = 620 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva 2 g.l<sup>-1</sup>; rýchlosť priechodu vzorky 0,24 m.min<sup>-1</sup>; koncentrácia NaCl 20 g.l<sup>-1</sup>

**Rada „5 g.l<sup>-1</sup>“:** Ryvanolová modrá 2GM pri  $\lambda = 620 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva 5 g.l<sup>-1</sup>; rýchlosť priechodu vzorky 0,24 m.min<sup>-1</sup>; koncentrácia NaCl 20 g.l<sup>-1</sup>

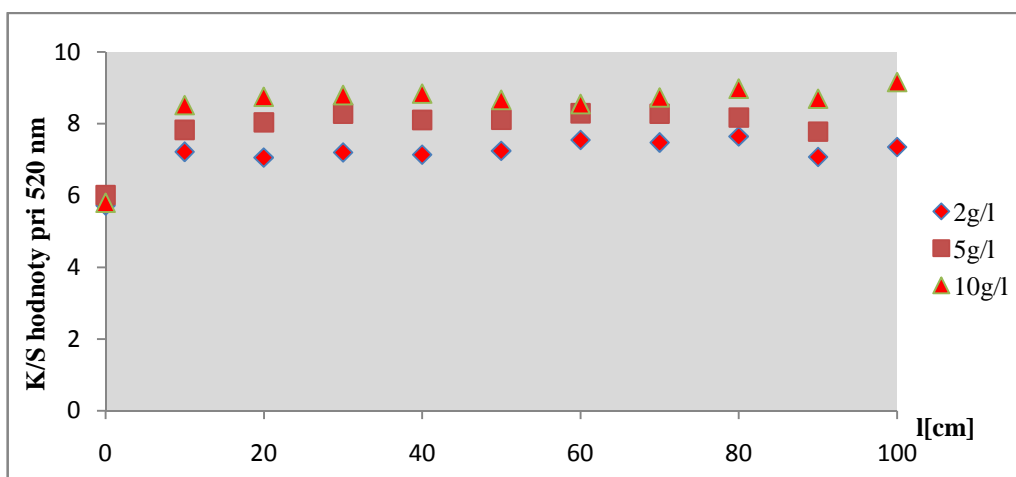
**Rada „10 g.l<sup>-1</sup>“:** Ryvanolová modrá 2GM pri  $\lambda = 620 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva 10g.l<sup>-1</sup>; rýchlosť priechodu vzorky 0,24 m.min<sup>-1</sup>; koncentrácia NaCl 20 g.l<sup>-1</sup>

### **Vyhodnotenie**

Vynesené K/S hodnoty Ryvanolovej modrej 2GM pri vlnovej dĺžke  $\lambda = 620 \text{ nm}$  nezaznamenávajú výrazné odchýlky od ustáleného stavu. Zároveň graf poskytuje

ukážku odčítania stabilných K/S hodnoty pre jednotlivé koncentrácie farbiva. K/S hodnoty so zvyšujúcou koncentráciou farbiva rastú. Minimálna K/S stabilná hodnota je približne 1,25 pri najnižšej koncentrácii farbiva  $2\text{g.l}^{-1}$ , maximálna hodnota 2,4 pri koncentrácii  $10\text{g.l}^{-1}$ . Dĺžka týkajúca sa ustálenia K/S hodnôt vo všetkých troch prípadoch predstavuje približne 10 cm, čo tvorí takmer 95%.

### *Typický priebeh K/S hodnôt po dĺžke vzorky farbenej substantívnym farbivom*



**Graf 6:** K/S hodnoty zafarbených vzoriek Saturnovou červeňou L4B **protiprúdovým spôsobom** s rýchlosťou priechodu vzorky  $0,06\text{ m.min}^{-1}$  s prísadou neutrálneho elektrolytu NaCl s koncentráciou  $10\text{g.l}^{-1}$

**Rada „2g.l<sup>-1</sup>“:** Saturnová červeň L4B pri  $\lambda = 520\text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $2\text{ g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,06\text{ m.min}^{-1}$ ; koncentrácia NaCl  $10\text{ g.l}^{-1}$

**Rada „5g.l<sup>-1</sup>“:** Saturnová červeň L4B pri  $\lambda = 520\text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $5\text{ g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,06\text{ m.min}^{-1}$ ; koncentrácia NaCl  $10\text{ g.l}^{-1}$

**Rada „10g.l<sup>-1</sup>“:** Saturnová červeň L4B pri  $\lambda = 520\text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $10\text{ g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,06\text{ m.min}^{-1}$ ; koncentrácia NaCl  $10\text{ g.l}^{-1}$

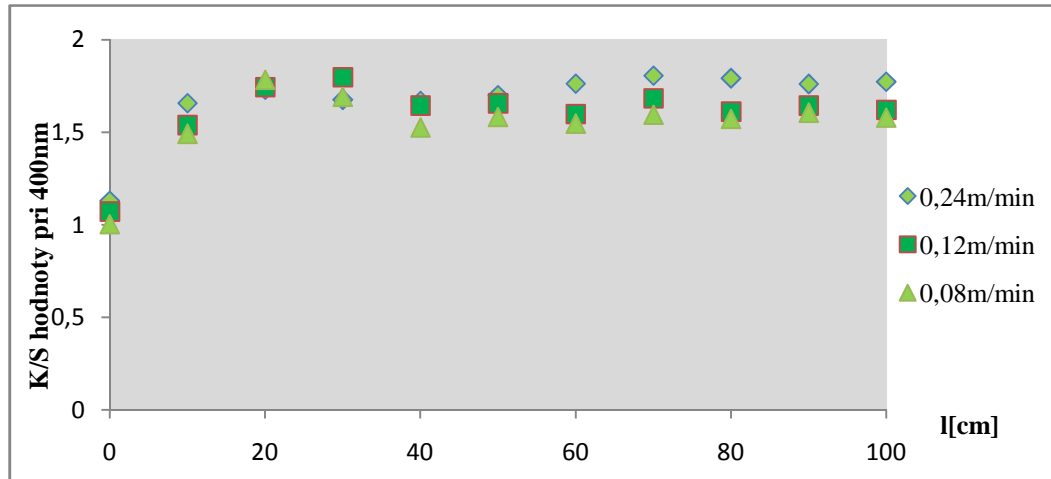
### **Vyhodnotenie**

K/S hodnoty sa po dĺžke vzorky ani pre skupinu substantívnych farbív nevyznačujú výraznými odchýlkami od ustáleného stavu. Taktiež ako v predchádzajúcom prípade sa so zvyšovaním koncentrácie farbiva zvyšujú aj K/S stabilné hodnoty. Čo znamená, že v prípade koncentrácie  $2\text{g.l}^{-1}$  je K/S stab. hodnota



najnižšia, pri koncentrácii  $10\text{g.l}^{-1}$  najvyššia. Aj v tomto prípade došlo k stabilizácii K/S hodnôt pri dĺžke vzorky približne 10cm, čo predstavuje zhruba 95%.

### *Anomálny priebeh K/S hodnôt po dĺžke vzorky farebnej substantívnym farbivom*



**Graf 7:** K/S hodnoty pre vzorky farbené Saturnovou brilantnou zeleňou LFB pri rôznych rýchlostiach priechodu farbiacimi kúpeľmi **bez prísady neutrálneho elektrolytu a koncentrácii farbiva  $10\text{g.l}^{-1}$**

**Rada „0,24 m.min<sup>-1</sup>“:** Saturnová br. zeleň LFB pri  $\lambda = 400\text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $10\text{g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,24\text{ m.min}^{-1}$

**Rada „0,12 m.min<sup>-1</sup>“:** Saturnová br. zeleň LFB pri  $\lambda = 400\text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $10\text{g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,12\text{ m.min}^{-1}$

**Rada „0,08 m.min<sup>-1</sup>“:** Saturnová br. zeleň LFB pri  $\lambda = 400\text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $10\text{g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,08\text{ m.min}^{-1}$

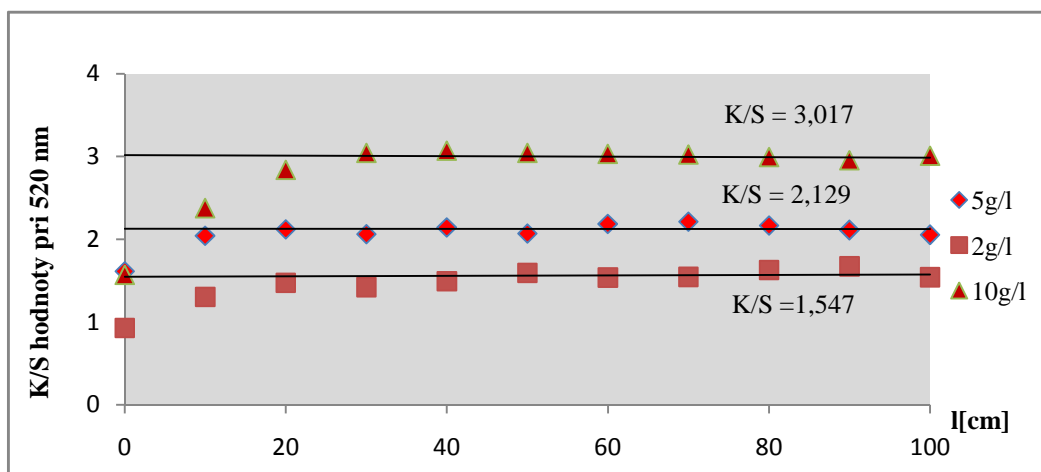
### **Vyhodnotenie**

Vzniknuté odchýlky od ustáleného stavu mohlo spôsobiť nepresné dodržanie definovaných podmienok farbenia (rýchlosť priechodu vzorky farbiacou kúpeľou, teplota farbiacej kúpele).

### 4.3 Vplyvy jednotlivých faktorov farbenia na K/S hodnoty

#### 4.3.1 Vplyv koncentrácie farbiva v prípade farbenia bez soli

##### Pre Saturnovú červeň L4B



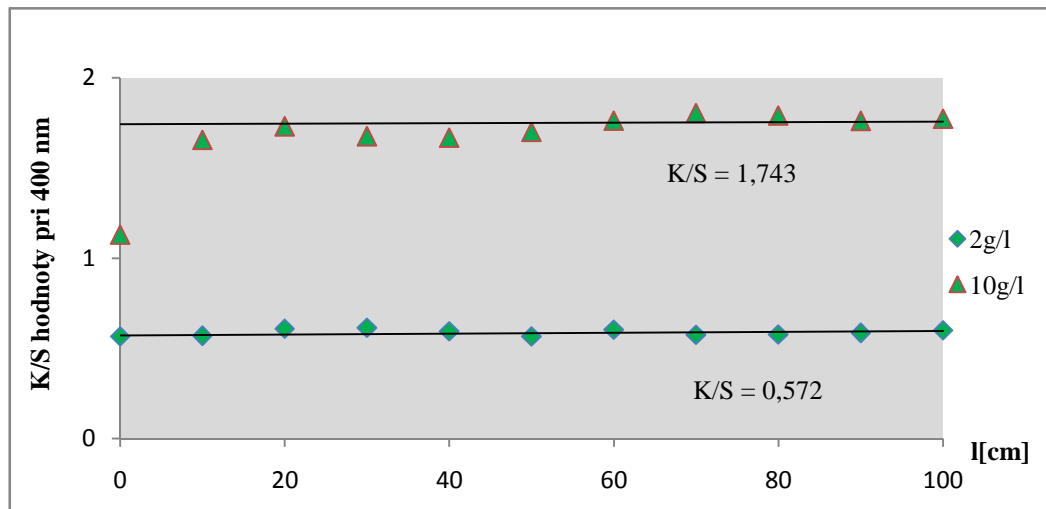
**Graf 8 :** K/S hodnoty zafarbených vzoriek Saturnovou červeňou L4B protiprúdovým spôsobom s rýchlosťou priechodu vzorky  $0,24 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$  bez prísady neutrálneho elektrolytu

**Rada „2g.l<sup>-1</sup>“:** Saturnová červeň L4B pri  $\lambda = 520 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,24 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$

**Rada „5g.l<sup>-1</sup>“:** Saturnová červeň L4B pri  $\lambda = 520 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,24 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$

**Rada „10g.l<sup>-1</sup>“:** Saturnová červeň L4B pri  $\lambda = 520 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,24 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$

### Pre Saturnovú brilantnú zeleň LFB



**Graf 9:** K/S hodnoty zafarbených vzoriek Saturnovou brilantnou zeleňou LFB protiprúdovým spôsobom s rýchlosťou priechodu vzorky **0,24 m.min<sup>-1</sup>** bez prísady neutrálneho elektrolytu

**Rada „2g.l<sup>-1</sup>“:** Saturnová brilantná zeleň LFB pri  $\lambda = 400$  nm; koncentrácia farbiva 2g.l<sup>-1</sup>; rýchlosť priechodu vzorky 0,24 m.min<sup>-1</sup>

**Rada „10g.l<sup>-1</sup>“:** Saturnová brilantná zeleň LFB pri  $\lambda = 400$  nm; koncentrácia farbiva 10g.l<sup>-1</sup>; rýchlosť priechodu vzorky 0,24 m.min<sup>-1</sup>

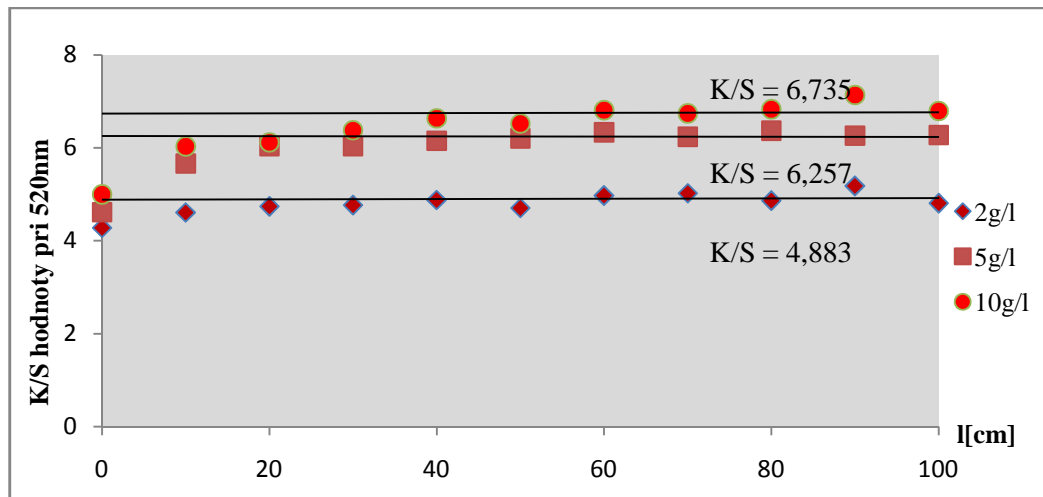
### **Vyhodnotenie**

V prípade farbenia vzoriek Saturnovou červeňou L4B sa zvolili tri rôzne koncentrácie farbiva (2 g.l<sup>-1</sup>; 5 g.l<sup>-1</sup>; 10 g.l<sup>-1</sup>). Výsledkom je zvyšovanie K/S hodnôt so zvyšujúcou sa koncentráciou farbiva a pri rovnakej rýchlosti priechodu vzoriek farbiacimi kúpeľmi. V prípade koncentrácií 5 g.l<sup>-1</sup> a 10 g.l<sup>-1</sup> sú K/S hodnoty v počiatočnom bode takmer rovnaké.

Pri Saturnovej br. zelene LFB sa použili iba dve koncentrácie 2g.l<sup>-1</sup> a 10 g.l<sup>-1</sup>. Aj v tomto prípade sú vyššie K/S hodnoty s použitím vyššej koncentrácie farbiva pri rovnakej rýchlosti priechodu farbiacimi kúpeľmi. Porovnaním K/S stabilných hodnôt vzoriek farbených substantívnymi farbivami v prípade najvyššej zvolenej koncentrácie farbiva (10 g.l<sup>-1</sup>) je výrazný rozdiel. Pre Saturnovú červeň L4B sú K/S stab. hodnoty priemerne rovné 3,017; v prípade Saturnovej br. zelene LFB 1,743.

### 4.3.2 Vplyv koncentrácie farbiva v prípade farbenia so soľou

#### Pre Saturnovú červeň L4B



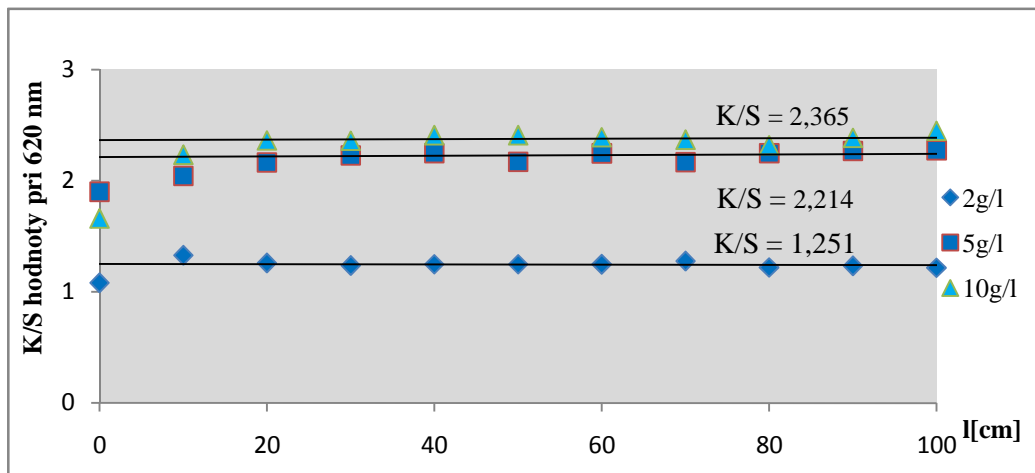
**Graf 10 :** K/S hodnoty zafarbených vzoriek Saturnovou červeňou L4B protiprúdovým spôsobom s rýchlosťou priechodu vzorky  $0,24 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$  a s prísadou neutrálneho elektrolytu

**Rada „2g.l<sup>-1</sup>“:** Saturnová červeň L4B pri  $\lambda = 520 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,24 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ ; koncentrácia NaCl  $10\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

**Rada „5g.l<sup>-1</sup>“:** Saturnová červeň L4B pri  $\lambda = 520 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $5\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,24 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ ; koncentrácia NaCl  $10\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

**Rada „10g.l<sup>-1</sup>“:** Saturnová červeň L4B pri  $\lambda = 520 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $10\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,24 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ ; koncentrácia NaCl  $10\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

### Pre Ryvanolovú modrú 2GM



**Graf 11:** K/S hodnoty zafarbených vzoriek Ryvanolovou modrou 2GM protiprúdovým spôsobom s rýchlosťou priechodu vzorky  $0,06 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$  a s prísadou neutrálneho elektrolytu

**Rada „2g.l<sup>-1</sup>“:** Ryvanolová modrá 2GM pri  $\lambda = 620 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,06 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ ; koncentrácia NaCl  $20\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

**Rada „5g.l<sup>-1</sup>“:** Ryvanolová modrá 2GM pri  $\lambda = 620 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $5\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,06 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ ; koncentrácia NaCl  $20\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

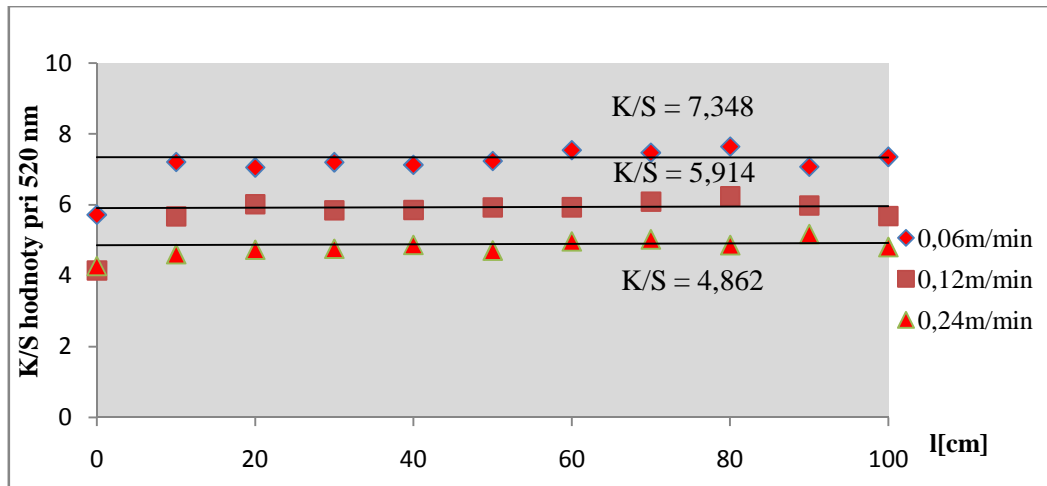
**Rada „10g.l<sup>-1</sup>“:** Ryvanolová modrá 2GM pri  $\lambda = 620 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $10\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,06 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ ; koncentrácia NaCl  $20\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

### **Vyhodnotenie**

Porovnaním grafu 8 a 10 je vidieť, aký vplyv má prísada neutrálneho elektrolytu (NaCl) pri farbení substantívnymi farbivami. V prípade najnižšej koncentrácie farbiva ( $2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) sa K/S hodnoty líšia od seba takmer dvojnásobne. Pri farbení vzoriek farbiacou kúpeľou s obsahom soli došlo k väčšej absorpcii farbiva na textilný materiál. Väčšie absorbovanie farbiva sa prejavilo menším rozptýlením svetla pri priechode zafarbenou vzorkou.

### 4.3.3 Optimalizácia rýchlosti priechodu vzorky s ohľadom na farebnosť vzorky

#### Pre Saturnovú červeň L4B s obsahom NaCl



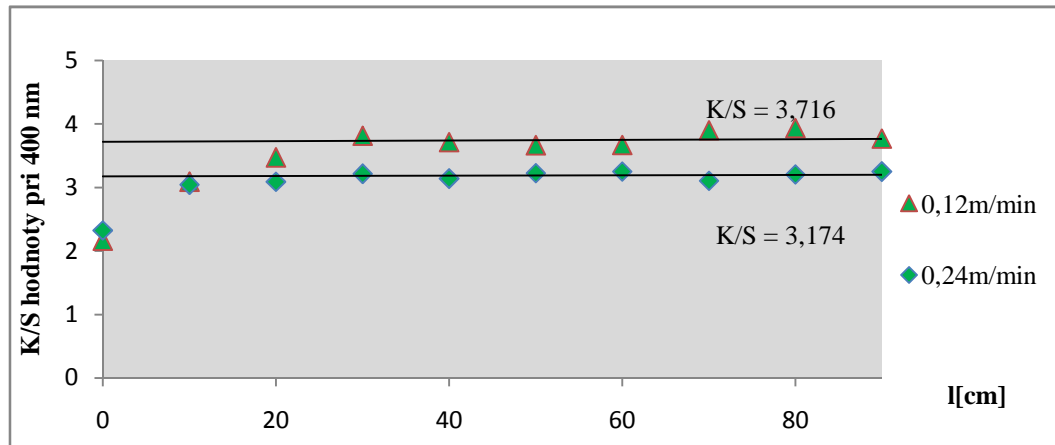
**Graf 12:** Vplyv rýchlosti priechodu vzorky farbiacou kúpeľou na výsledné K/S hodnoty vzoriek farbených protiprúdovým spôsobom s koncentráciou farbiva  $2\text{g.l}^{-1}$

**Rada „0,24 m.min<sup>-1</sup>“:** Saturnová červeň L4B pri  $\lambda = 520\text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $2\text{g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,24\text{ m.min}^{-1}$ ; koncentrácia NaCl  $10\text{ g.l}^{-1}$

**Rada „0,12 m.min<sup>-1</sup>“:** Saturnová červeň L4B pri  $\lambda = 520\text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $2\text{g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,12\text{ m.min}^{-1}$ ; koncentrácia NaCl  $10\text{ g.l}^{-1}$

**Rada „0,06 m.min<sup>-1</sup>“:** Saturnová červeň L4B pri  $\lambda = 520\text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $2\text{g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,06\text{ m.min}^{-1}$ ; koncentrácia NaCl  $10\text{ g.l}^{-1}$

**Pre Saturnovú brilantnú zeleň LFB s obsahom NaCl**

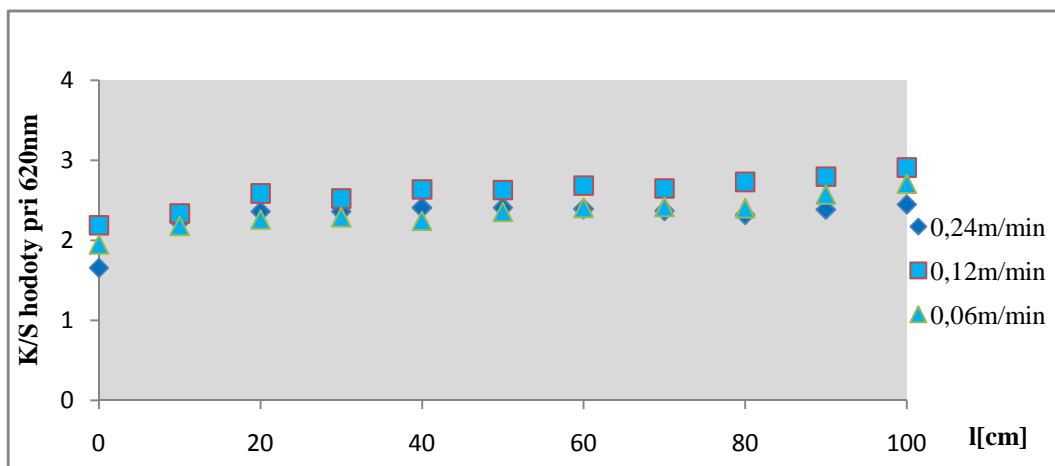


**Graf 13:** Vplyv rýchlosti priechodu vzorky na výsledné K/S hodnoty vzoriek farbených protiprúdovým spôsobom s koncentráciou farbiva  $2g.l^{-1}$

**Rada „0,24 m.min<sup>-1</sup>“:** Saturnová brilantná zeleň LFB pri  $\lambda = 400\text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $2g.l^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,24\text{ m.min}^{-1}$ ; koncentrácia NaCl  $10g.l^{-1}$

**Rada „0,12 m.min<sup>-1</sup>“:** Saturnová brilantná zeleň LFB pri  $\lambda = 400\text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $2g.l^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,12\text{ m.min}^{-1}$ ; koncentrácia NaCl  $10g.l^{-1}$

**Pre Ryvanolovú modrú 2GM s obsahom NaCl**



**Graf 14:** Vplyv rýchlosti priechodu vzorky na K/S hodnoty vzoriek farbených protiprúdovým spôsobom s koncentráciou farbiva  $10\text{ g.l}^{-1}$

**Rada „0,24 m.min<sup>-1</sup>“:** Ryvanolová modrá 2GM pri  $\lambda = 620 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $10 \text{ g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,24 \text{ m.min}^{-1}$ ; koncentrácia NaCl  $20 \text{ g.l}^{-1}$

**Rada „0,12 m.min<sup>-1</sup>“:** Ryvanolová modrá 2GM pri  $\lambda = 620 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $10 \text{ g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,12 \text{ m.min}^{-1}$ ; koncentrácia NaCl  $20 \text{ g.l}^{-1}$

**Rada „0,06 m.min<sup>-1</sup>“:** Ryvanolová modrá 2GM pri  $\lambda = 620 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $10 \text{ g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,06 \text{ m.min}^{-1}$ ; koncentrácia NaCl  $20 \text{ g.l}^{-1}$

### Vyhodnotenie

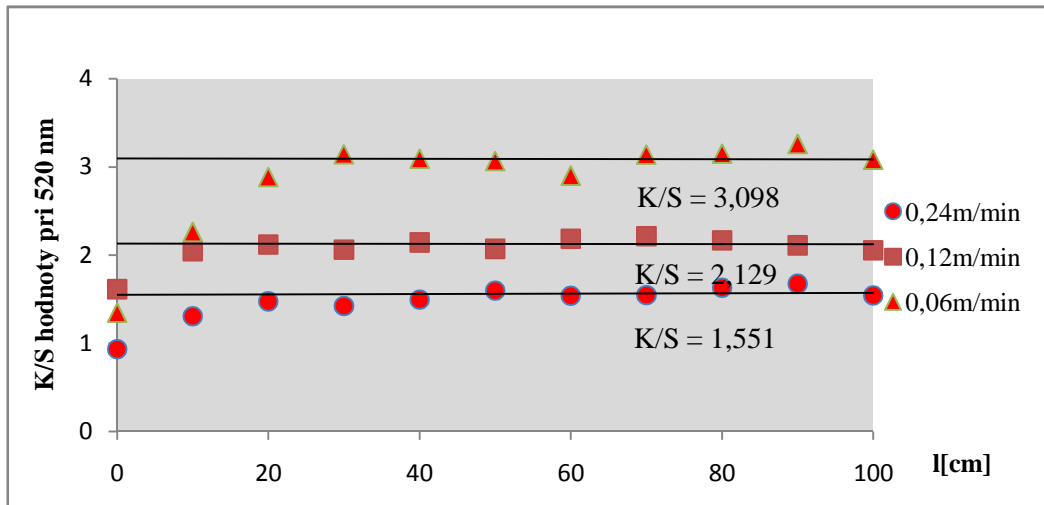
**Pre Saturnovú červeň L4B :** pre posúdenie vplyvu rýchlosti priechodu vzoriek farbivou kúpeľou na ich farebnosť sa zvolila najmenšia koncentrácia farbiva  $2 \text{ g.l}^{-1}$ . Vynesením všetkých K/S hodnôt po dĺžke vzorky pre všetky zvolené rýchlosti, získali najsýtejšie zafarbenie vzorky farbené s najpomalším priechodom  $0,06 \text{ m.min}^{-1}$ . Naopak vzorky farbené pri rýchlosti priechodu  $0,24 \text{ m.min}^{-1}$  sa javia ako najsvetlejšie (vid'. graf 12).

**Pre Saturnovú br. zeleň LFB :** aj v tomto prípade sa k porovnávaniu zvolila koncentrácia farbiva  $2 \text{ g.l}^{-1}$  pre dve rýchlosti priechodov. Ako v prípade Saturnovej červene L4B, tak aj v tomto sú K/S hodnoty vyššie pri nižšej zvolenej rýchlosti priechodu, čiže  $0,12 \text{ m.min}^{-1}$  (vid' graf 13).

**Pre Ryvanolovú modrú 2GM :** v prípade tohto farbiva sa pre porovnanie použila najvyššia koncentrácia farbiva  $10 \text{ g.l}^{-1}$ , z dôvodu malého počtu zafarbených vzoriek s menšou koncentráciou farbiva. Z grafu 14 je sa nedá jednoznačne určiť, ktorá rýchlosť je najvhodnejšia z hľadiska dosiahnutého najsýtejšieho zafarbenia vzoriek. K/S hodnoty pre všetky rýchlosti sú približne rovnaké, čo znamená že aj zafarbenia jednotlivých vzoriek sa výrazne od seba nelíšia.



**Pre Saturnovú červeň bez obsahu NaCl**



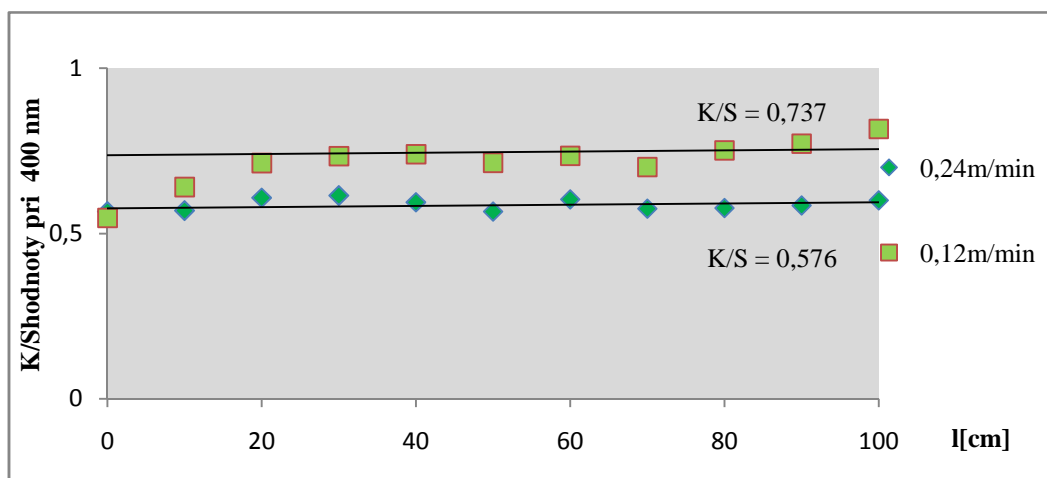
**Graf 15** : Vplyv rýchlosti priechodu vzorky na K/S hodnoty vzoriek farbených protiprúdovým spôsobom s koncentráciou farbiva  $2 \text{ g.l}^{-1}$

**Rada „0,24 m.min<sup>-1</sup>“**: Saturnová červeň LAB pri  $\lambda = 520 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $2 \text{ g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,24 \text{ m.min}^{-1}$

**Rada „0,12 m.min<sup>-1</sup>“**: Saturnová červeň LAB pri  $\lambda = 520 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $2 \text{ g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,12 \text{ m.min}^{-1}$

**Rada „0,06 m.min<sup>-1</sup>“**: Saturnová červeň LAB pri  $\lambda = 520 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $2 \text{ g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,06 \text{ m.min}^{-1}$

**Pre Saturnovú brilantnú zeleň LFB bez obsahu NaCl**

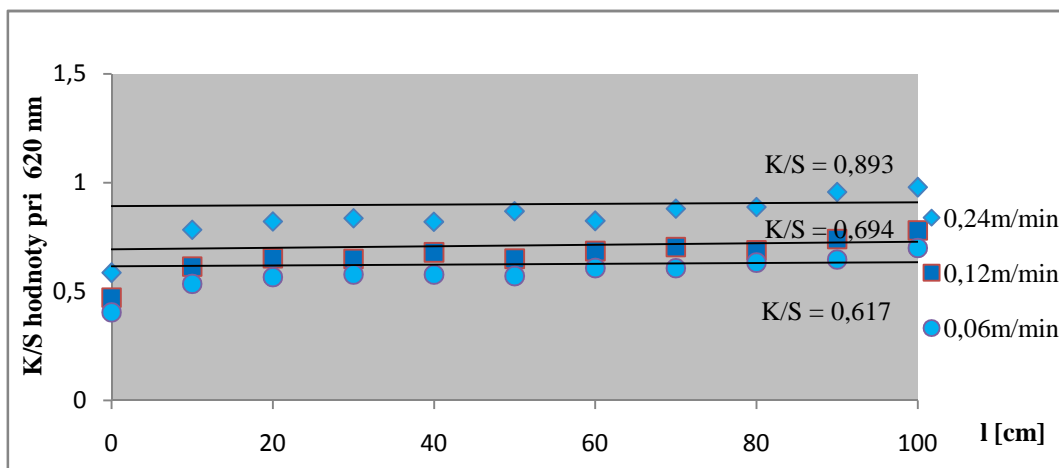


**Graf 16** : Vplyv rýchlosti priechodu vzorky na K/S hodnoty vzoriek farbených protiprúdovým spôsobom s koncentráciou farbiva  $2 \text{ g.l}^{-1}$

**Rada „0,24 m.min<sup>-1</sup>“:** Saturnová brilantná zeleň LFB pri  $\lambda = 400 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $2 \text{ g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,24 \text{ m.min}^{-1}$

**Rada „0,12 m.min<sup>-1</sup>“:** Saturnová brilantná zeleň LFB pri  $\lambda = 400 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $2 \text{ g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,12 \text{ m.min}^{-1}$

### Pre Ryvanolovú modrú 2GM bez obsahu NaCl



**Graf 17:** Vplyv rýchlosti priechodu vzorky na K/S hodnoty vzoriek farbených protiprúdovým spôsobom s koncentráciou farbiva  $10 \text{ g.l}^{-1}$

**Rada „0,24 m.min<sup>-1</sup>“:** Ryvanolová modrá 2GM  $\lambda = 620 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $10 \text{ g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,24 \text{ m.min}^{-1}$

**Rada „0,12 m.min<sup>-1</sup>“:** Ryvanolová modrá 2GM  $\lambda = 620 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $10 \text{ g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,12 \text{ m.min}^{-1}$

**Rada „0,06 m.min<sup>-1</sup>“:** Ryvanolová modrá 2GM  $\lambda = 620 \text{ nm}$ ; koncentrácia farbiva  $10 \text{ g.l}^{-1}$ ; rýchlosť priechodu vzorky  $0,06 \text{ m.min}^{-1}$

### **Vyhodnotenie**

Konečným výsledkom je, že so znižujúcou sa rýchlosťou priechodu vzoriek farbiacou kúpeľou je ich výsledné zafarbenie sýtejšie. A to v prípade farbenia so soľou a bez nej. Z toho vyplýva, že pri zvolenej nižšej rýchlosti priechodu sa farbivo intenzívnejšie sorbovalo dovnútra vlákna. Porovnaním výsledných zafarbení v prípade farbenia s obsahom NaCl sú výsledné K/S hodnoty výrazne vyššie oproti hodnotám

odpovedajúcim zafarbeniam v prípade farbenia bez soli pri rovnakej zvolenej rýchlosti priechodu farbiacou kúpeľou.

## 4.4 Stálostné experimenty v praní

Na vzorkách zafarbených protiprúdovým a klasickým kúpeľovým spôsobom sa urobili orientačné stálostné skúšky pri teplotách 40°C a 85°C. Vzorky pri stálostných skúškach boli zošité do tzv. "sendviča" s dvoma doprovdnými tkaninami. Obidve doprovodné tkaniny boli z rovnakého materiálu ako skúšané vzorky. Po skúškach sa vzorky oddelili od seba a nechali voľne usušiť. Potom sa zmerali remisie na skúšaných vzorkách a na doprovodných tkaninách. Z nameraných remisií sa spočítali K/S hodnoty pre všetky vzorky.

### 4.4.1 Výsledky stálostných skúšok na vzorkách farbených protiprúdovým a klasickým kúpeľovým spôsobom

#### 4.4.1.1 Vplyv teploty stálostných skúšok na K/S hodnoty

#### Pre Saturnovú červeň L4B

Spôsob farbenia	Koncentrácia farbiva [g.l <sup>-1</sup> ]	Koncentrácia NaCl [g.l <sup>-1</sup> ]	v [m.min <sup>-1</sup> ]	K/S pôvodné	K/S st. po 40°C	K/S dopr. tk. po 40°C
protiprúdom	5	10	0,08	7,63	6,28	0,2
				7,42	5,35	0,16
				7,67	6,1	0,16
	10	10	0,08	7,89	7,16	0,24
				8,05	7,12	0,23
				8,5	7,15	0,33

*Tab. 3 K/S hodnoty na vzorkách po stálostných skúškach pri teplote 40°C farbených protiprúdovým spôsobom*

### Vyhodnotenie :

Z uvedenej tabuľky vyplýva, že so zvyšovaním koncentrácie farbiva sa zároveň zvyšujú aj K/S hodnoty. Vykonaním stálostnej skúšky v praní pri teplote 40°C sa pôvodné K/S hodnoty znížili.

Spôsob farbenia	Koncentrácia farbiva [g.l <sup>-1</sup> ]	v [m.min <sup>-1</sup> ]	Koncentrácia NaCl [g.l <sup>-1</sup> ]	K/S pôvodné	K/S st. po 85°C	K/S dopr. tk. po 85°C
protiprúdom	2	0,24	10	5,37	2,51	0,46
		0,12		5,83	2,92	0,52
		0,08		7,4	3,94	0,52
protiprúdom	5	0,24	-	1,69	1,61	0,26
		0,12	-	2,06	1,72	0,22
		0,08	-	2,29	1,89	0,21
protiprúdom	10	0,24	-	3,1	2,46	0,32
		0,12	-	3,92	2,82	0,21
		0,08	-	4,79	3,72	0,16

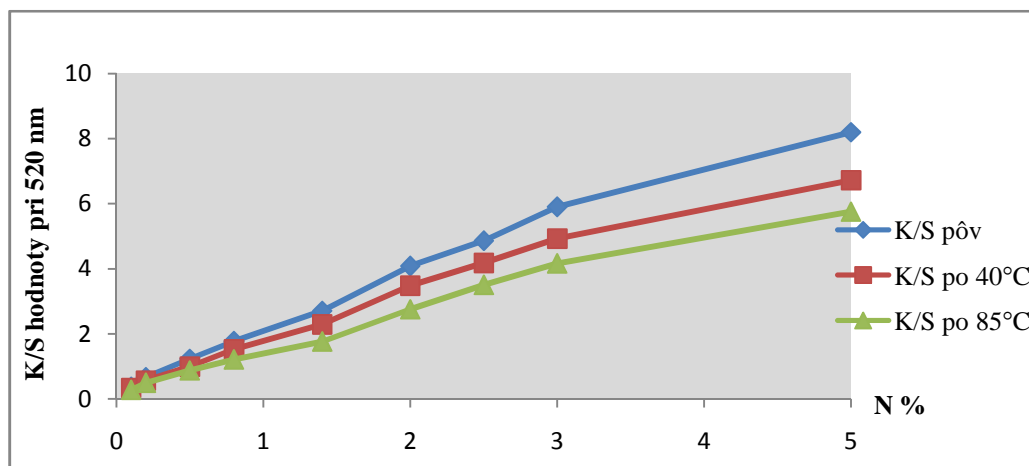
**Tab. 4** K/S hodnoty na vzorkách po stálostných skúškach pri teplote 85°C farbených protiprúdovým spôsobom

### Vyhodnotenie

V prípade použitej najnižšej koncentrácie farbiva 2 g.l<sup>-1</sup> obsahovala kúpeľ aj prísadu neutrálneho elektrolytu, v ďalších dvoch prípadoch s väčšou koncentráciou farbiva (5 a 10 g.l<sup>-1</sup>) neobsahovala. V prípade prvej farbiacej kúpele s obsahom neutrálneho elektrolytu (NaCl) sú pôvodné K/S hodnoty takmer dvojnásobne vyššie ako hodnoty po stálostnej skúške pri 85°C. Zapustenie do doprovdných tkanín v tomto prípade je dosť veľké. V ostatných prípadoch farbenia bez soli sú K/S hodnoty po stálostných skúškach taktiež nižšie, ale nejedná sa o tak veľké rozdiely od pôvodných K/S hodnôt. Nižšie je aj zapustenie do doprovdných tkanín.

spôsob farbenia	násadné %	K/S pôvodné	K/S st. po 40°C	K/S st. po 85°C	dopr.tk.40°C	dopr.tk.85°C
klasický kúpeľový	0,1	0,38	0,34	0,27	0,05	0,05
	0,2	0,67	0,57	0,49	0,05	0,06
	0,5	1,23	0,99	0,88	0,08	0,10
	0,8	1,77	1,53	1,21	0,11	0,12
	1,4	2,71	2,29	1,76	0,13	0,14
	2,0	4,08	3,48	2,76	0,20	0,24
	2,5	4,86	4,18	3,50	0,22	0,22
	3,0	5,90	4,93	4,16	0,22	0,23
	5,0	8,20	6,72	5,76	0,22	0,25

*Tab. 5 K/S hodnoty na vzorkách po stálostných skúškach pri teplote 40°C a 85°C farbených klasickým kúpeľovým spôsobom*



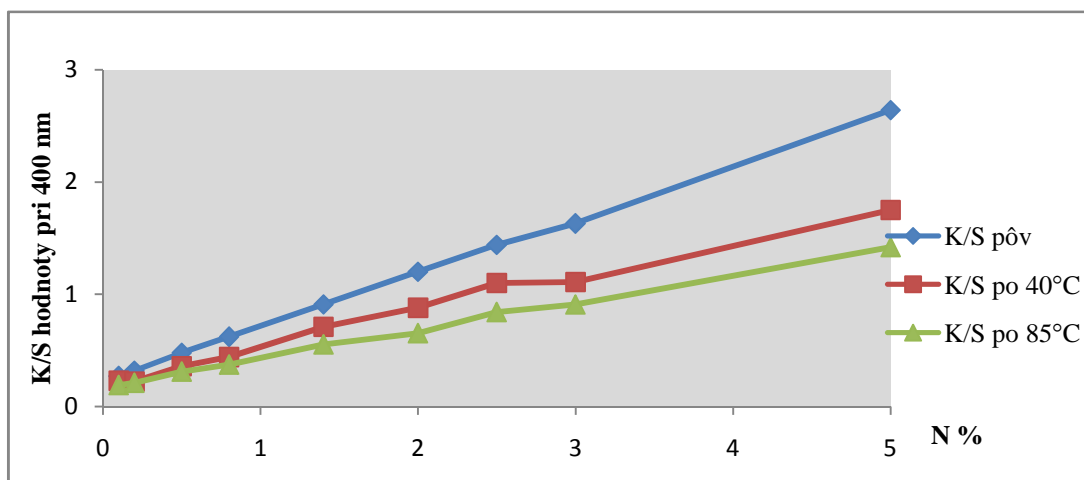
**Graf 18 :** Závislosť K/S hodnôt na teplotách stálostných skúšok pre vzorky farbené Saturnovou červeňou L4B klasickým kúpeľovým spôsobom

*K zafarbeniu vzoriek Saturnovou červeňou L4B boli zvolené rôzne násadné percentá za účelom ich vzájomného porovnania. Vytvorená rada zafarbení predstavovala tieto násadné percentá : 0,1%; 0,2%; 0,5%; 0,8%; 1,4%; 2%; 2,5%; 3% a 5%.*

## Pre Saturnovú brilantnú zeleň LFB

Spôsob farbenia	násadné %	K/S pôvodné	K/S st.pri 40°C	K/S st.pri 85°C	K/S dopr.tk.40°C	K/S dopr.tk.85°C
klasický kúpeľový	0,1	0,27	0,23	0,19	0,14	0,07
	0,2	0,32	0,22	0,21	0,14	0,10
	0,5	0,48	0,36	0,31	0,08	0,09
	0,8	0,62	0,44	0,37	0,09	0,10
	1,4	0,91	0,71	0,55	0,15	0,11
	2,0	1,20	0,88	0,65	0,14	0,13
	2,5	1,44	1,10	0,84	0,12	0,15
	3,0	1,63	1,11	0,91	0,15	0,15
	5,0	2,64	1,75	1,42	0,18	0,20

**Tab. 6** K/S hodnoty na vzorkách po stálostných skúškach pri teplote 40°C a 85°C farbených štandardným spôsobom



**Graf 19** : Závislosť K/S hodnôt na teplotách stálostných skúšok pre vzorky farbené Saturnovou brilantnou zeleňou LFB klasickým kúpeľovým spôsobom

V prípade Saturnovej brilantnej zelene LFB sa použili rovnaké rady zafarbení, resp. násadných percent ako pri Saturnovej červeni LAB, čiže 0,1%; 0,2%; 0,5%; 0,8%; 1,4%; 2%; 2,5%; 3% a 5%.

## Vyhodnotenie

Vynesením všetkých K/S hodnôt v prípade použitia dvoch rôznych farbív ide o lineárne rastúcu závislosť. Vzorky s najnižším násadným percentom (0,1%) dosahujú minimálne K/S hodnoty, naopak vzorky s najvyšším násadným percentom (5%) dosiahli najvyššie hodnoty. Porovnávaním K/S hodnôt pôvodných vzoriek so vzorkami po stálostných skúškach zistíme, že najvyššie hodnoty dosahujú pôvodne zafarbené vzorky. Vzorky po stálostných skúškach dosahujú nižšie K/S hodnoty. Z toho vyplýva, že so zvýšením teploty pri stálostných skúškach dochádza k väčšej desorpcii farbiva z textilného materiálu do kúpele. Výsledkom je svetlejšie zafarbenie vzoriek spojené s nižšími K/S hodnotami.

Spôsob farbenia	Koncentrácia farbiva [g.l <sup>-1</sup> ]	v[m.min <sup>-1</sup> ]	Koncentrácia NaCl [g.l <sup>-1</sup> ]	K/S pôvodné	K/S st. po 85°C	K/S dopr. tk. po 85°C
protiprúdom	2	0,24	10	3,23	0,79	0,34
		0,12		4,29	0,95	0,39
		0,08		4,75	1,29	0,39
protiprúdom	2	0,24	-	0,6	0,53	0,17
		0,12	-	0,79	0,54	0,15
		0,06	-	0,84	0,44	0,17

**Tab. 7** K/S hodnoty na vzorkách po stálostných skúškach pri teplote 85°C farbených protiprúdom

Spôsob farbenia	Koncentrácia farbiva [g.l <sup>-1</sup> ]	v[m.min <sup>-1</sup> ]	Koncentrácia NaCl [g.l <sup>-1</sup> ]	K/S pôvodné	K/S st.po40°C	K/S dopr.tk.40°C		
protiprúdom	2	0,06	10	2,83	2,19	0,17		
				4,02	2,75	0,16		
	5			0,24	10	3,01	2,55	0,16
						4,10	3,19	0,16

**Tab. 8** K/S hodnoty na vzorkách po stálostných skúškach pri teplote 40°C farbených protiprúdom

## Vyhodnotenie

Aj v prípade farbenia Saturnovou brilantnou zeleňou LFB sú K/S hodnoty po stálostných skúškach v porovnaní s pôvodnými výrazne nižšie. Najmä v prípade vzoriek farbených v kúpeli s koncentráciou  $2 \text{ g.l}^{-1}$  a prísadou chloridu sodného po stálostných skúškach pri teplote  $85^\circ\text{C}$ . Pokles je takmer trojnásobný, zapustenie do doprovodných tkanín je v tomto prípade najvýraznejšie (*vid'.tab.7*). Menšie zapustenie farbiva do doprovodných tkanín je v prípade obidvoch stálostných skúšok na vzorkách farbených v kúpeli bez obsahu chloridu sodného. V tab.8 sú zaznamenané K/S hodnoty vzoriek po stálostných skúškach pri  $40^\circ\text{C}$ . Pri každej koncentrácii farbiva sú uvedené dvojice K/S hodnôt, z dôvodu zmerania remisí na dvoch rôznych miestach vzorky (resp. dĺžky vzorky). Z uvedených hodnôt vyplýva, že zafarbenie po dĺžke vzorky bolo dosť odlišné.

### Pre Ryvanolová modrú 2GM

Spôsob farbenia	Koncentrácia farbiva $[\text{g.l}^{-1}]$	$v$ $[\text{m.min}^{-1}]$	Koncentrácia NaCl $[\text{g.l}^{-1}]$	K/S pôvodné	K/S st. po $85^\circ\text{C}$	K/S dopr. tk. po $85^\circ\text{C}$
protiprúdom	2	0,24	20	2,27	1,24	0,06
		0,12		2,33	1,51	0,05
		0,06		2,21	1,58	0,05
protiprúdom	10	0,24	-	0,97	0,4	0,07
		0,12	-	0,79	0,4	0,07
		0,06	-	0,74	0,4	0,06

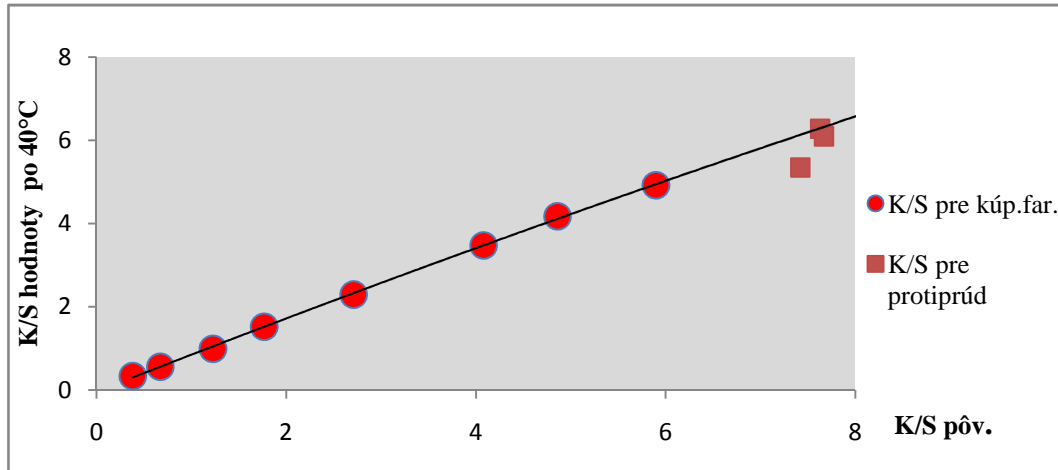
**Tab. 9** K/S hodnoty na vzorkách po stálostných skúškach pri teplote  $85^\circ\text{C}$  farbených protiprúdom

## Vyhodnotenie

Z tabuľky je zrejmé, že zapustenie do doprovodných tkanín v prípade farbenia reaktívnym farbivom Ryvanolovou modrou 2GM bolo minimálne. V prípade substantívnych farbív (Saturnovej červene L4B a Saturnovej brilantnej zelene LFB) bolo zapustenie dosť výrazné. To potvrdzuje, že reaktívne farbivá poskytujú veľmi dobré mokré stálosti na rozdiel od priamych farbív, ktoré ich majú nízke.



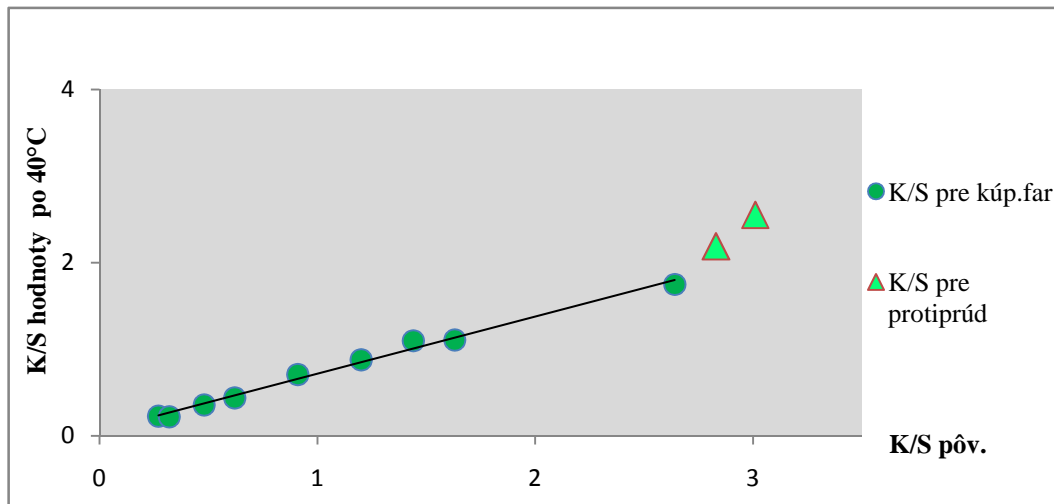
## Porovnanie K/S hodnôt po stálостnej skúške pri 40°C pre vzorky farbené klasickým kúpeľovým a protiprúdovým spôsobom



**Graf 20 :** Závislosť K/S hodnôt po stálостnej skúške na pôvodných K/S hodnotách vzoriek farbených Saturnovou červeňou L4B klasickým kúpeľovým a protiprúdovým spôsobom

**Rada „ kúpeľ. farbenie“:** vzorky po stálостnej skúške pri 40°C; farbené 1 hodinu vo farbiacej kúpeľi obsahujúcej Saturnovú červeň L4B so zvolenými násadnými % : 0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 1,4; 2; 2,5; 3; 5 a 5 g.l<sup>-1</sup> neutrálneho elektrolytu

**Rada „ protiprúdové farbenie“:** vzorky po stálостnej skúške pri 40°C; farbené Saturnovou červeňou L4B s koncentráciou farbiva 5 g.l<sup>-1</sup> a 10 g.l<sup>-1</sup> neutrálneho elektrolytu pri rýchlosti priechodu farbiacou kúpeľou 0,08 m.min<sup>-1</sup>



**Graf 21:** Závislosť K/S hodnôt po stálостnej skúške na pôvodných K/S hodnotách vzoriek farbených **Saturnovou brilantnou zeleňou LFB klasickým kúpeľovým a protiprúdovým spôsobom.**

**Rada „ kúpeľ. farbenie“:** vzorky po stálостnej skúške pri teplote 40°C ; farbené Saturnovou brilantnou zeleňou LFB 1 hodinu so zvolenými násadnými % : 0,1; 0,2; 0,5;0,8; 1,4; 2; 2,5; 3;5 a 5 g.l<sup>-1</sup> neutrálneho elektrolytu

**Rada „ protiprúdové farbenie“ :** vzorky po stálостnej skúške pri 40°C; farbené Saturnovou brilantnou zeleňou LFB s koncentráciou farbiva 2 g.l<sup>-1</sup> a 10 g.l<sup>-1</sup> neutrálneho elektrolytu pri rýchlosti priechodu vzorky farbiacou kúpeľou 0,24 m.min<sup>-1</sup>

### Vyhodnotenie

Pri rovnako zvolených spôsoboch a technologických podmienkach farbenia, pre 2 rôzne farbivá (Saturnová červeň L4B a Saturnová br. zeleň LFB), sa na základe porovnania pôvodných K/S hodnôt a po stálостných skúškach pri 40°C dospelo k záveru, že obidve farbivá poskytujú približne rovnaké stálosti v praní. Na základe grafov 20 a 21 je zrejmé, že výsledná sýtosť a kvalita zafarbenia je závislá od štruktúry molekuly farbiva.

## 5 ZÁVER

Hlavnou náplňou tejto diplomovej práce bolo optimalizovanie sorpčných a desorpčných procesov pri farbení za účelom dosiahnutia maximálnej sýtosti a zároveň stálosti zafarbenia. Experimentálna časť bola zameraná hlavne na substantívne farbiace systémy pri farbení bavlny technológiou tzv. protiprúdového farbenia. Počas farbenia touto technológiou sa sledovali časovo – teplotné vplyvy a vplyv koncentrácie farbiva v prípade farbenia so soľou a bez soli.

Pri porovnávaní vplyvu koncentrácie farbiva na výslednú sýtosť zafarbenia (na výsledné K/S hodnoty) vyplynulo, že so zvyšovaním koncentrácie farbiva vo farbiacej kúpeli, a to ako v prípade farbenia so soľou tak aj bez nej, získali vzorky sýtejšie zafarbenia. V prípade kúpeľov obsahujúcich neutrálny elektrolyt sa javili výsledné zafarbenia výrazne sýtejšie ako pre kúpele neobsahujúce NaCl. Výsledné K/S hodnoty rôznych farbív okrem použitej prísady neutrálneho elektrolytu závisia aj na štruktúre molekuly farbiva (sýtosť zafarbenia rôznych farbív bola pri rovnakých podmienkach rôzna). Z toho vyplýva, že okrem zvyšovania koncentrácie farbiva, má podiel na výslednú sýtosť zafarbenia nielen samotná štruktúra molekuly farbiva, ale taktiež prísada neutrálneho elektrolytu.

Ďalším dôležitým faktorom ovplyvňujúcim sýtosť zafarbenia je rýchlosť priechodu vzoriek farbiacou kúpeľou. Z pokusov vyplynulo, že najkvalitnejšie, respektíve najsýtejšie zafarbenie získali vzorky s najpomalším priechodom farbiacou kúpeľou. Farbením pri nižších rýchlostiach preniká farbivo hlbšie až dovnútra vlákien a obsadzuje miesta s najvhodnejšou polohou pre väzbu s vláknom. Obsadením týchto polôh sa zvyšné molekuly farbiva viac menej adsorbujú na povrch vlákna, z ktorého je väčšina z nich strhnutá späť do kúpele pri praní. Pri vysokých rýchlostiach priechodu farbiacou kúpeľou nemá farbivo dostatok času prenikat' hlbšie do štruktúry vlákna. Dochádza z veľkej časti len k povrchovému zafarbeniu vlákna, spojeného s desorpciou farbiva späť do kúpele.

Na základe všetkých vyskúšaných experimentov je možné usúdiť, že farbenie substantívnymi farbivami s obsahom neutrálneho elektrolytu pri teplote blízkej varu (91°C) spôsobilo najsýtejšie zafarbenie vzoriek. Zvyšovaním teploty získavajú

molekuly farbiva väčšiu energiu, prostredníctvom ktorej sú schopné ľahšie prenikať do vlákna. Zvyšovanie teploty okrem pozitívneho výsledku s ohľadom na sýtosť zafarbenia spôsobuje aj čiastočný rozklad farbiva.

Pri orientačných stálostných skúškach v praní vyplynulo, že pri vyšších teplotách došlo k väčšej desorpcii farbiva. Množstvo desorbovaného farbiva záviselo aj od prítomnosti použitého neutrálneho elektrolytu v pôvodnej farbiacej kúpeli. Jeho prítomnosť sa prejavila hlavne väčším zafarbením doprovodných tkanín. Z toho vyplýva, že v prípade farbenia s prísadou soli sa síce viac farbiva vytiahlo z kúpele na vlákno (sýtejšie zafarbenie), ale veľká časť tohto farbiva sa desorbovala späť do kúpele.

Okrem substantívnych farbív sa vyskúšalo niekoľko experimentov aj s reaktívnym farbivom Ryvanolová modrá 2GM. Zafarbené vzorky sa dodatočne fixovali uhličitanom sodným, na ktorých sa vyskúšali stálostné skúšky, ale iba pri teplote 90°C. Aj pri tomto farbive sa stálostné K/S hodnoty odlišujú od pôvodných. Na rozdiel od substantívnych (priamych) farbív je zapustenie farbiva do doprovodných tkanín minimálne, čo potvrdzuje vynikajúce mokré stálosti tejto skupiny farbív.

Zhodnotenie všetkých experimentov sa môže zhrnúť do nasledovného konštatovania:

Z hľadiska optimálnych podmienok súvisiacich so sorpčnými procesmi sa dospelo k záveru, že najlepšie výsledky vyfarbenia (vysoká sýtosť) substantívnymi farbivami sa dosiahli použitím prísady neutrálneho elektrolytu, pri vyšších teplotách a najnižších rýchlostiach priechodov.

V prípade sledovania množstva desorbovaného farbiva vyplynulo, že najlepšie vlastnosti mali vzorky farbené pri najnižšej koncentrácii farbiva, pri vyšších teplotách a bez prísady neutrálneho elektrolytu vo farbiacej kúpeli.

Optimálne sorpčné a desorpčné vlastnosti pri farbení substantívnymi farbivami technológiou protiprúdu vykazovala vzorka, farbená pri vysokej koncentrácii farbiva (Saturnová červeň L4B) a teploty, pri nízkej rýchlosti priechodu kúpeľou a bez prísady neutrálneho elektrolytu.

Výhodou protiprúdového farbenia z ekologického hľadiska je využitie uvoľneného farbiva z farbeného materiálu pri praní, úspora vody na farbenie a pranie, s tým spojená úspora energie, textilných pomocných prípravkov a minimálne množstvo

farbiva v odpadových vodách. Z hľadiska farbenia sa týmto spôsobom dosahujú sýtejšie zafarbenia, vyššie stálosti v praní farbeného materiálu ,v dôsledku odstránenia farbiva viazaného malou intenzitou.

Čo sa týka priemyselnej využiteľnosti, táto technológia môže nájsť široké uplatnenie hlavne v oblasti zošľacht'ovacieho priemyslu pri aplikácii farbív s nízkou afinitou k farbenému materiálu, akými sú práve priame (substantívne) farbivá. Pri farbení obrovského množstva textilného materiálu by bolo potrebné doplňovať čerstvú farbiacu kúpeľ, z dôvodu zhydrolyzovania farbiva po danom čase.

## 6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] Machaňová, D. *Předúprava textilií I.* TU Liberec 2005, ISBN 80-7083-971-6
- [2] Militký, J. *Textilní vlákna.* TU Liberec 2002, ISBN 978-80-7372-169-5  
elektronické skriptá,  
[http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20061005/6-rostlinna\\_vlakna.pdf](http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20061005/6-rostlinna_vlakna.pdf)
- [3] Wiener, J., Průšová, M., Kryštůfek, J. *Chemicko – textilní rozbor.* TU Liberec 2008, ISBN 978-80-7372-338-5
- [4] Vik, M. *Základy měření barevnosti I.* TU Liberec 1995, ISBN 80-7083-162-6
- [5] Krejčí, F. a kol. *Koloristika.* Praha : SNTL 1982
- [6] Borodkin, V.F. *Chemie organických barviv.* Praha : SNTL 1987
- [7] Kryštůfek, J., Wiener, J. *Barvení textilií I.* TU Liberec 2008, ISBN 978-80-7372- 328-6
- [8] Shore, J. *Cellulosics dyeing.* Oxford : Society of Dyers and Colourists 1995, ISBN 0 901-956-686
- [9] Odvárka, J.; Kryštůfek, J.; Militký, J. *Synergie elektrolytů při barvení přímými barvivy.* STRUTEX : Struktura a strukturní mechanika textilií: 9.mezinárodní konference , TU Liberec 2002, s.347 – 352, ISBN 80-7083-668-7
- [10] Cegarra, J.; Puente, P.; Valldeperas, J. *The dyeing of textile materials.* Universidad Politecnica de Barcelona 1981
- [11] Korycki, R. *Modeling of oppositely directed diffusion within textiles.* STRUTEX : Struktura a strukturní mechanika textilií: 15.mezinárodní konference, TU Liberec 2008, s.101- 108, ISBN 978-80-7372-418-4
- [12] Kryštůfek, J.; Wiener, J. *Kinetika migračních jevů při barvení textilií.* Vědecká pojednání VI -1; TU Liberec 2000, s.179 – 187, ISBN 80-7083-393-9

- [13] Carreher, Ch. E.: *Seymour /Carraher's Polymer chemistry*, Florida Atlantic University, CRC Press 2007, ISBN 1-4200-5102-4
- [14] Zahradník, M. *Barviva používaná v technické praxi*. Praha : SNTL 1986
- [15] Tyrrell, H J V., Harris, K R. *Diffusion in liquids*. London: Butterworths, 1984, ISBN 0- 408-17591-5
- [16] Kryštůfek, J., Wiener, J., Pastrnek, R. *Barvení textilií I*. TU Liberec 2008, Návody na cvičení
- [17] Arient, J. *Chemie a technologie organických syntetických barviv I*. Praha : SNTL, 1956
- [18] Štibralová, J. : *Průběh desorpce přímých barviv z celulózových vláken*, Bakalárska práca TU Liberec 2008
- [19] Wiener, J., Kryštůfek, J. nepublikovaná literatúra, TU Liberec 2009
- [20] Peters, R.H. *Textile chemistry III*. Oxford: Elsevier Scientific Publishing Company, 1975, ISBN 0-444-41120-8
- dostupné z internetu :
- [21] <https://skripta.ft.tul.cz/akreditace/data/2003-04-03/08-52-48.pdf> [24.5.2009]
- [22] [http://en.wikipedia.org/wiki/Substantive\\_dye](http://en.wikipedia.org/wiki/Substantive_dye) [24.5.2009]
- [23] <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50301a005> [24.5.2009]
- [24] [http://books.google.com/books?id=O0cf2a4Q8KUC&pg=RA2-PA152&dq=substantive+dyeing&lr=&as\\_drrb\\_is=q&as\\_minm\\_is=0&as\\_miny\\_is=&as\\_maxm\\_is=0&as\\_maxy\\_is=&as\\_brr=0&as\\_pt=ALLTYPES&ei=Bp8ZSp-nG57CzQT24InxAg&hl=sk](http://books.google.com/books?id=O0cf2a4Q8KUC&pg=RA2-PA152&dq=substantive+dyeing&lr=&as_drrb_is=q&as_minm_is=0&as_miny_is=&as_maxm_is=0&as_maxy_is=&as_brr=0&as_pt=ALLTYPES&ei=Bp8ZSp-nG57CzQT24InxAg&hl=sk) [24.5.2009]
- [25] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Bavln%C3%ADk> [24.5.2009]