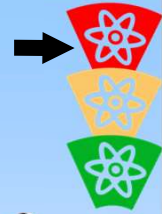


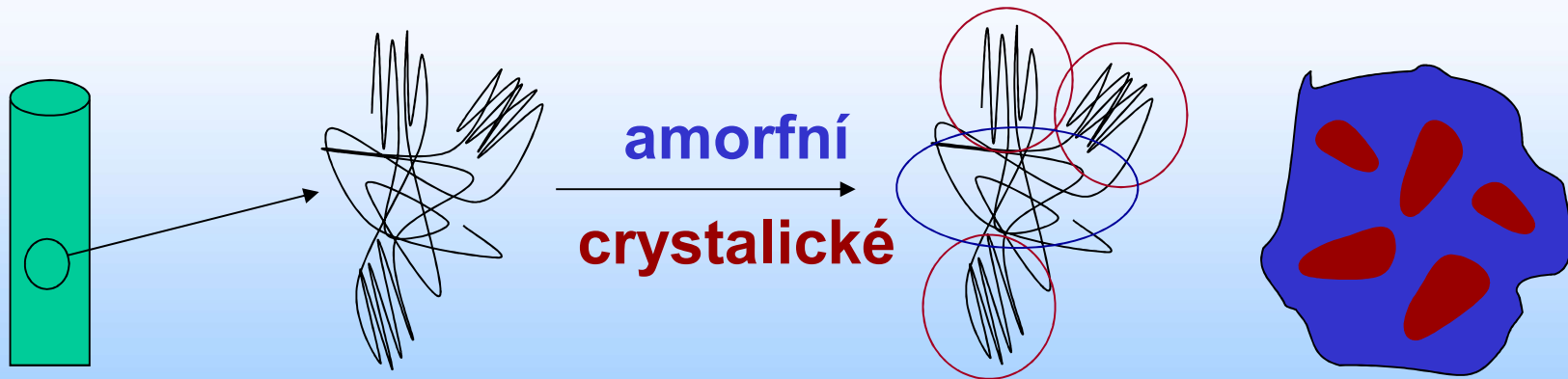


Kam barviva mohou pronikat ?



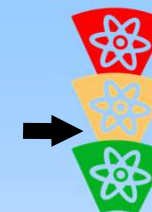
Přístupnost vazných míst je značně ovlivněna krystalinitou vlákna - např. zvýšení krystalinity vlákna omezí barvitelnost vlákna tím, že :

- a) skupiny uvnitř krystalitů jsou pro barvivo nedostupné,
- b) krystality „překážejí“ – zpomalují difúzi barviva amorfním podílem vlákna (záleží na množství i na tvaru krystalitů)





Vliv fyzikálních a chemických vlastností vláken



O barvitelnosti vláken rozhoduje:

Druh a obsah vazných míst – tj. atomů nebo skupin v polymeru vlákna schopných fyzikální nebo chemické interakce s molekulami či ionty barviv.

dosažitelnost vazných míst – a toho se nejjednodušeji dociluje při oddalování řetězců polymeru botnáním vláken ve vodě.

jsou uvedeny koloristické předpoklady běžných vláken v pořadí dle klesající hydrofilnosti vláken (tedy navlhavosti a botnání).



Sorpce na vazná místa ve vlákne →

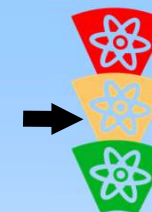


Vnesením ionizace schopných skupin do hydrofóbního nebarvitelného polymeru se v několika případech docílí barvitelnosti (nebo jejího zlepšení resp. rozšíření).

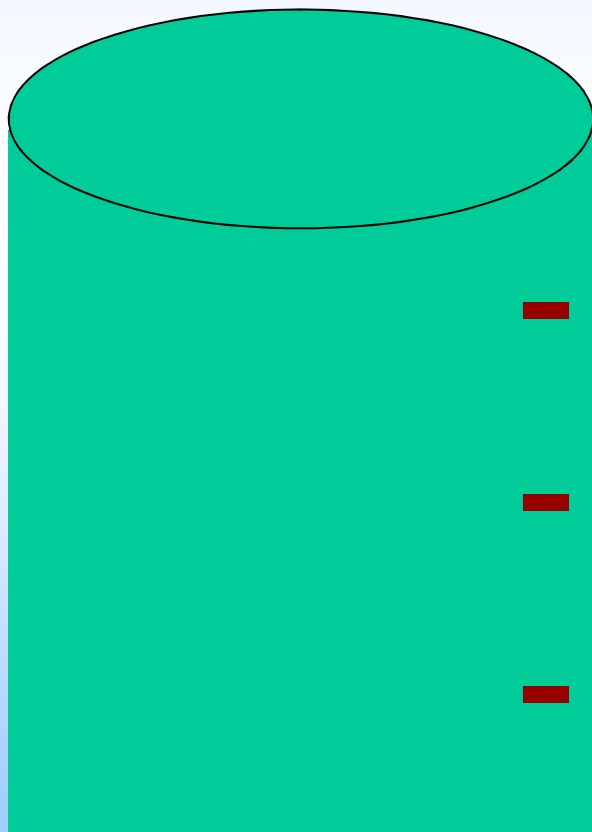
U nejběžnějšího typu akrylových vláken se ionizace schopné skupiny $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, nebo $-\text{OSO}_3\text{H}$ vnášejí do polymeru kopolymerací s vhodnými modifikačními komponentami. Obdobně: $-\text{SO}_3\text{Na}$ skupina v aniontově modifikovaných polyesterech a též snahy o získání barvitelného polypropylenu



Ionogenita barviv



Vlákno má ve vodě
záporný náboj



Kolem vlákna
je elektrická
dvojvrstva

+

+

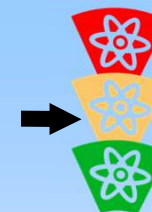
+

Anionty barviva jsou
vláknem odpuzovány





Ionogenita barviv



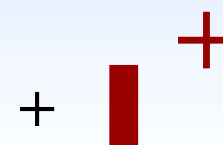
Anionické barvivo



barvivo



Barevný
anion



Kationické barvivo



barvivo

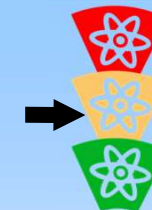


Barevný
kation

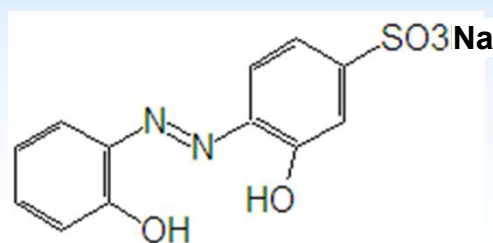




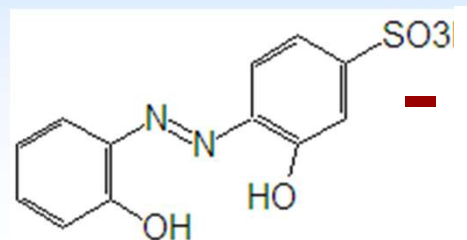
Ionogenita barviv



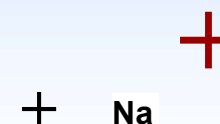
Anionické barvivo



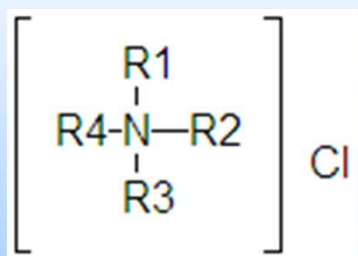
barvivo



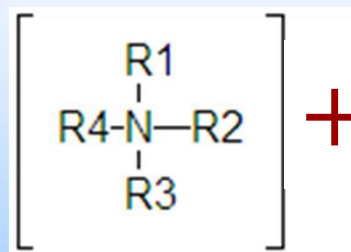
Barevný anion



Kationické barvivo



barvivo

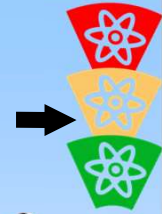


Barevný kation





Rozdělení barvicích soustav dle vazeb s materiálem

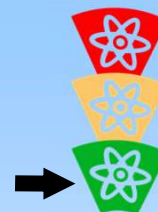


Sorpční izoterma – popisuje stav rovnováhy v systému, dle tvaru izotermy můžeme identifikovat, jakým mechanismem barvivo „drží“ ve vlákne

- **substantivní systémy**
- **iontové soustavy**
- **tuhý roztok**
- **kovalentní vazba**
- **adhezní síly**



Substantivní systém



Materiál: celulózová vlákna

Barviva: přímá barviva, leukosloučeniny kypových a sirných barviv, indigosoly, naftoláty, reaktivní barviva před alkalizací

Základní znaky substantivní sorpce

- nadbytek sorpčních míst (většinou OH skupiny)
- neiontová sorpce (převažují vodíkové můstky doprovázené van der Waalsovými silami)
- Nadbytkem sorpčních míst je dána vysoká saturační hodnota. Sorpce je založena na slabých fyzikálních silách, je reverzibilní. Reverzibilita procesu je výhodná z hlediska egalizace, avšak zároveň zhoršuje mokré stálosti.



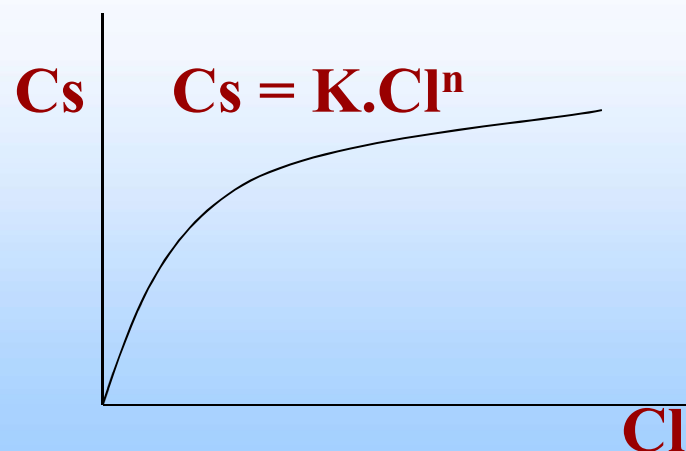
Substantivní systém



Je typické, že přes značný počet vazných příležitostí se nedosáhne vysokého vytažení lázně ani při nejnižších koncentracích barviva.

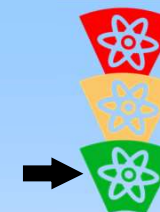
To je dáno odpudivými elektrostatickými silami: povrch vlákna i částice barviva nesou záporné náboje, což působí proti afinitním neiontovým silám.

**Tuto charakteristickou
sorpční závislost vystihuje
FREUNDLICOVA
IZOTERMA**





PŘÍSADA NaCl DO BARVICÍCH LÁZNÍ

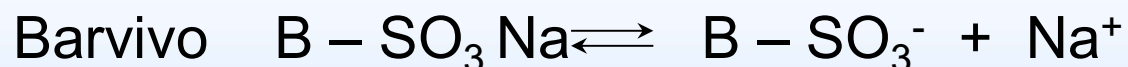


Po přidání NaCl do barvicí lázně – výrazně se zvyšuje sorpce barviva na vlákno.

Zdůvodnění:



Vzniká záporně nabitý povrch celulosových vláken.

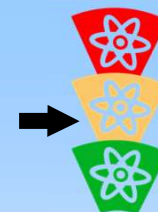


Přísada snižuje disociaci iontů barviva a tak se omezují elektrostatické odpudivé síly vůči záporně nabitému povrchu celulosových vláken.

Dávkování : 5 – 50 g / l



CHLORID SODNÝ - NaCl



Pro člověka prakticky netoxický. Smrtná dávka chloridu sodného se u člověka pohybuje mezi 150 až 280 g. Takovéto množství soli patologicky změní osmotickou rovnováhu, takže z buněk odejde příliš mnoho vody.

0,9% roztok chloridu sodného - fyziologický roztok.

Roztoky s větší koncentrací než 0,9% už nemají schopnost zahnat žížeň a působí spíše opačným způsobem.

Rozpustnost ve vodě (ve 100 g vody):

20 °C36 g NaCl

60 °C37,3 g

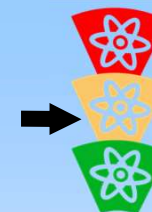
100 °C.....39,8 g



Použití NaCl : přísada do barvicích lázní
pro výrobu NaOH, Na₂CO₃



SÍRAN SODNÝ Na_2SO_4



Glauberova sůl $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, název ?

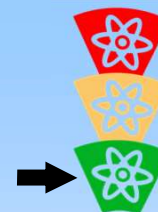
Použití v textilním průmyslu:

- přísada do barvicích lázní

Glauberova sůl snižuje disociaci iontu barviva a tak se omezují elektrostatické odpuzivé síly vůči záporně nabitému povrchu celulosových vláken,



Iontový systém



Materiál: proteinová vlákna, PAD (vlákna obsahující aminoskupiny), PAN (vlákna s obsahem COOH nebo SO₃OH)

Barviva: kyselá, kovokomplexní, kationtová

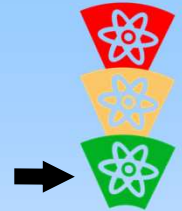
barvení vlny a PAD - elektrostatickými silami, které jsou silnější než vodíkové můstky a působí na delší vzdálenost.

Vazná místa jsou lokalizovaná - iontové skupiny





Iontový systém



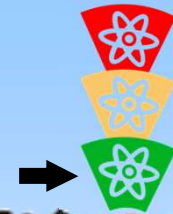
u proteinů: vnitřní „solný můstek“ mezi ionizovanými karboxylovými skupinami a aminoskupinami.

V barvířství se iontovou vazbou přitahují opačně nabitě iontové skupiny barviv a vláken. Příkladem může být vazba mezi aniontem barviva a koncovou tzv. protonizovanou aminoskupinou v makromolekule proteinu nebo polyamidu,

Plné rozvinutí iontové vazby závisí na pH lázně, kterým se vyvolá potřebná ionizace tzv. vazných iontových skupin ve vláknech (např.: $-\text{NH}_3^+$ u proteinů a polyamidů, $-\text{COO}^-$ a $-\text{SO}_3^-$ u akrylových vláken)



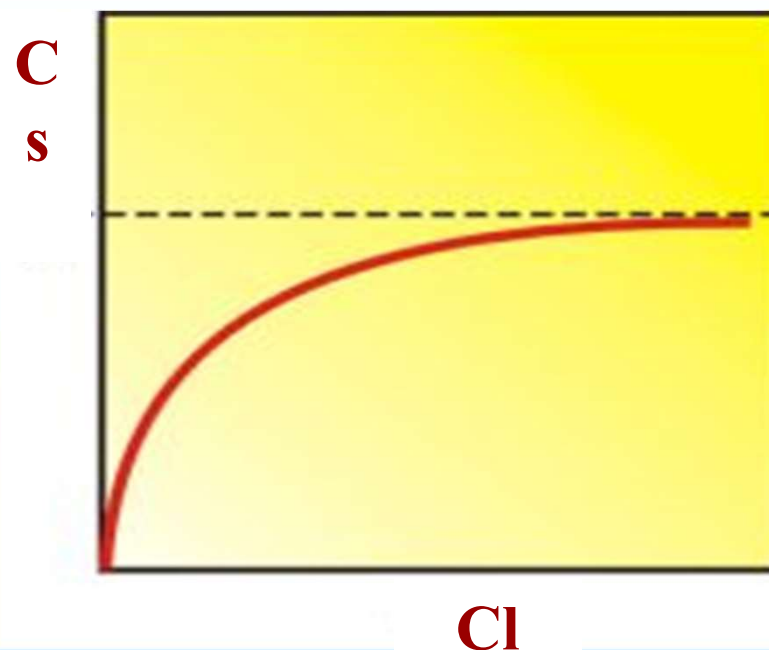
Iontový systém



Sorpce u iontových systémů probíhá podle Langmuirovy izotermy. Rovnováha je jednoznačně posunuta na stranu vlákna, vazných skupin je přebytek. Při nízkých koncentracích barviva v lázni probíhá vztažení lineárně.

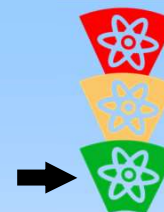
**Kyselá barviva na vlně
a polyamidu**

Kationická barviva na PAN





Tuhý roztok ve vlákně

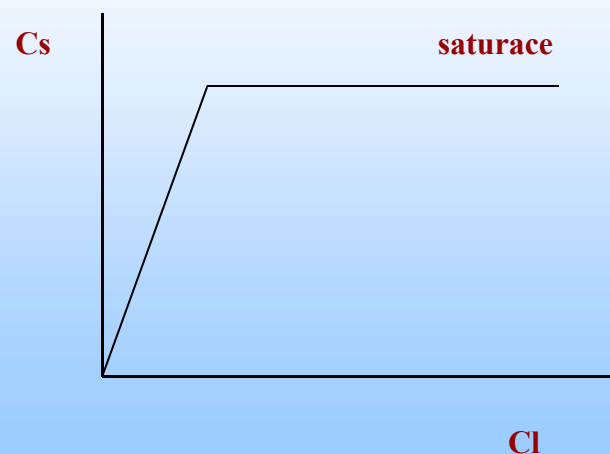


Materiál: acetát, PAD, PES, PAN

Barviva: disperzní (aplikují se z jemných vodných suspenzí)

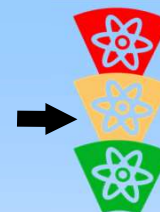
V systému je značné množství vazných míst ale značná část je nepřístupná. Barvitelnost je možná až nad T_g .

Barvení popisuje Nernstova izoterma. Zvedá-li se teplota, snižuje se afinita a zvyšuje se saturace





Kovalentní vazba



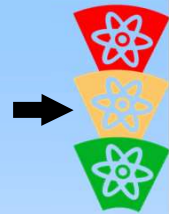
Materiál: celulózová vlákna ale i vlna a PAD

Barviva: reaktivní

Pevnost vazby: do 400 kJ/mol

Pravá chemická vazba – kovalentní vzniká pouze mezi reaktivními barvivy a celulózovými, vlněnými a polyamidovými vlákny. Pouze tyto materiály mají vazná místa na která lze reaktivní barvivo aplikovat (-OH skupiny celulózy, -NH_2 a -SH skupiny vlny, NH_2 skupinou polyamidů).

Adheze



Materiál: všechny typy vláken

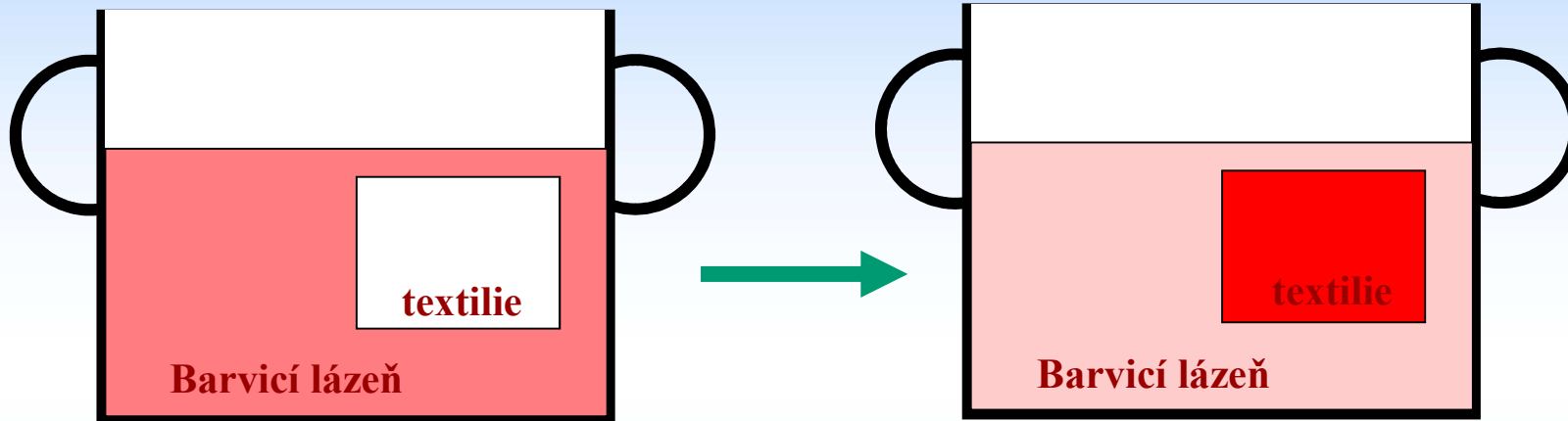
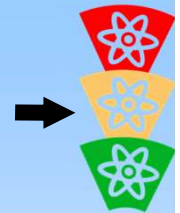
Barviva: pigmenty



Tento druh vazby je významný především pro textilní tisk. Barevné pigmenty jsou ve vodě nerozpustné a nemají afinitu k vláknům. Lze je povrchově upevňovat na tkaniny naklocované ultrajemnou suspenzí pigmentu a pojidel na bázi polybutadienu a jeho kopolymerů. Po usušení (jde o vodné disperze) následuje tepelná kondenzace pojidel.



Vytahovací technologie

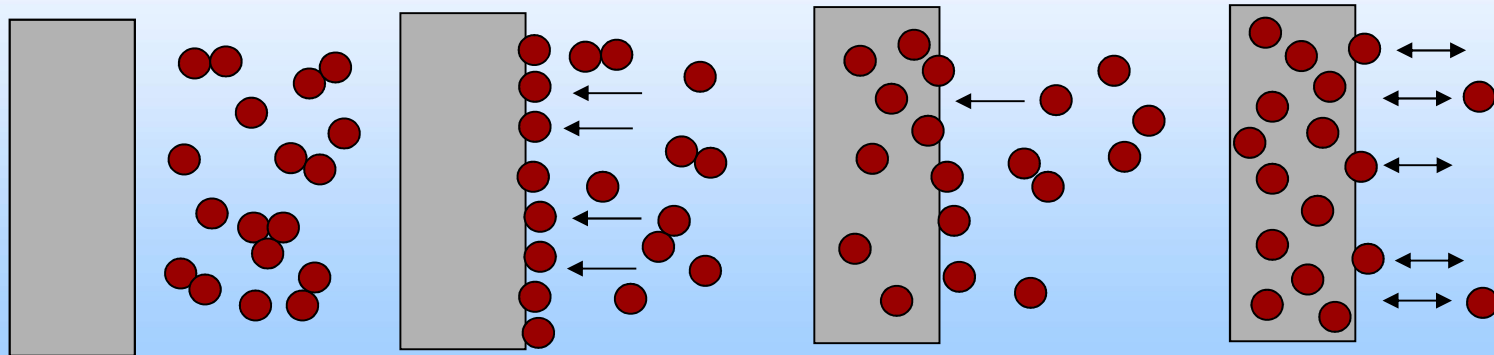
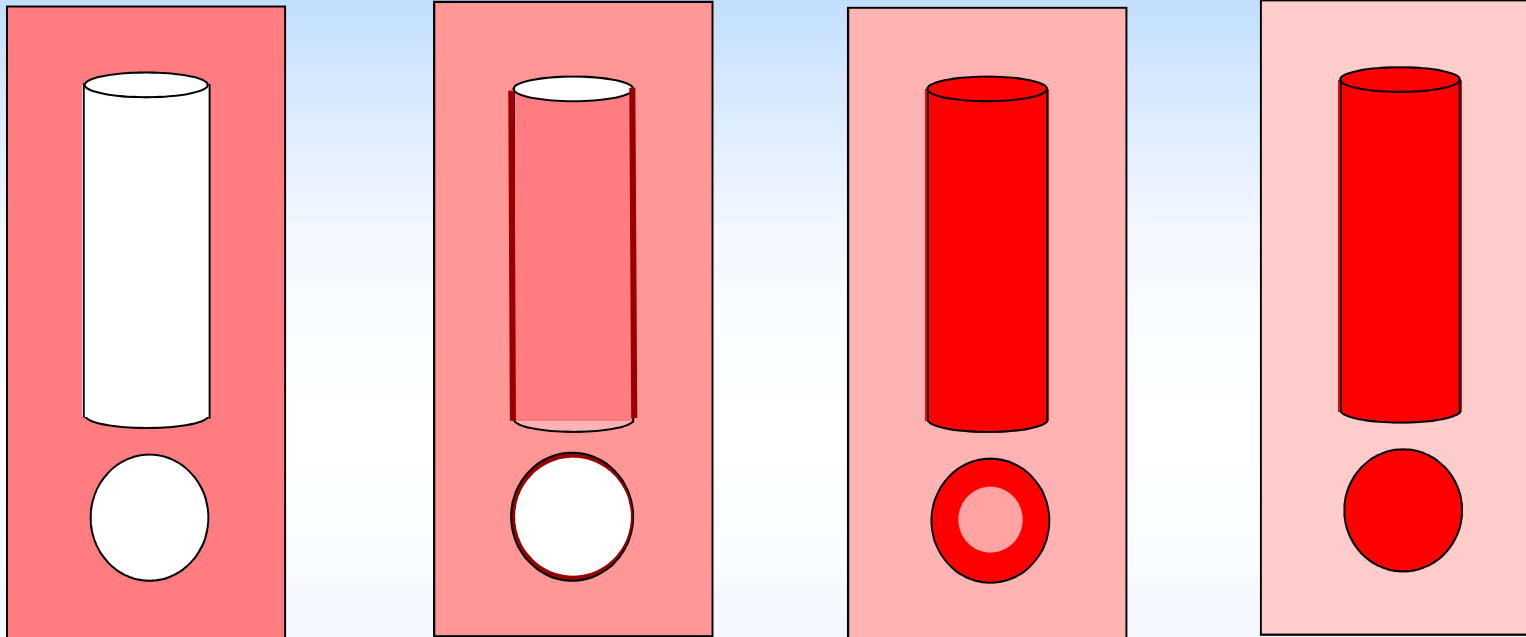
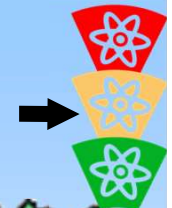


Původní textilie

Obarvená



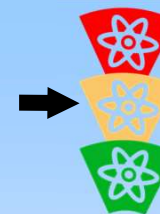
Vytahovací technologie



Sorpce barviva do vlákna



DĚJE PROBÍHAJÍCÍ PŘI LÁZŇOVÉM BARVENÍ

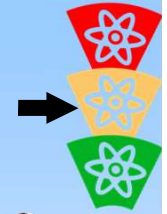


Částice barviva procházejí v průběhu obarvování vlákna při lázněovém barvení postupně následujícími základními ději (v této kapitole se nezabýváme velikostí a změnami částic – jejich disociací, agregací ad.:

- *Transport v barvicí lázni*
- *Difúze hraniční vrstvou na rozhraní vlákno – lázeň*
- *Adsorpce na povrch vlákna*
- *Difúze barviva ve vlákně (v pórech vlákna nebo mezi segmenty polymeru)*



Fickovy zákony



1. Fickův zákon – vyjadřuje závislost množství substance (ds) prodifundované jednotkovou plochou (S) za čas dt (= difúzní rychlost v) na koncentračním gradientu, tj. změně koncentrace dC při difúzním postupu o vzdálenost dx :

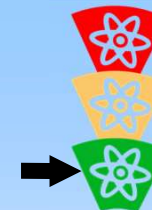
$$v = \frac{ds}{dt} = -D \cdot \frac{dC}{dx} \cdot S$$

V anizotropním prostředí, jakým jsou i textilní vlákna, není difúzní koeficient ve všech směrech stejný . Běžně difúzní výpočty vycházejí ze zjednodušujícího předpokladu difúze pouze v radiálním směru (x) – tj. kolmo od povrchu k ose vlákna.

Pokud se ve speciálních teoretických pracích zahrnují i difúzní rychlosti v_y , v_z musí se v obdobných difúzních rovnicích zohlednit jejich závislost na koncentračních gradientech v příslušných směrech y , z .



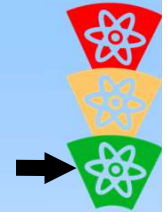
Difúzní koeficient



vlákno	barviva	Obvyklá teplota barvení [°C]	D [cm ² . s ⁻¹]
CEL-vlákna	reaktivní (v substantivní fázi)	40	10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁸
CEL-vlákna	Naftoly AS	50	10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁸
CEL-vlákna	přímá	90	10 ⁻⁸ – 10 ⁻¹⁰
polyamid	disperzní	80	10 ⁻⁹ – 10 ⁻¹⁰
vlna	kyselá	60	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹¹
polyester (PET)	disperzní	100	10 ⁻¹¹ – 10 ⁻¹⁴



Difúzní koeficient



Vliv jemnosti vláken (resp. měrného povrchu materiálu) na rychlost barvení. Souvislost difúze s rychlostí barvení.

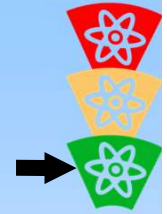
význam měrného povrchu vláken pro rychlost barvení

Jde o rozsah uplatnění povrchové adsorpce jakožto důležitého „nástupiště“ pro navazující difúzi do vlákna.

Difúzní vlastnosti vláken jsou dány polymerem – tedy nezávisejí na jemnosti vláken. Ale rychlost barvení je „vnější vlastností“ – a podstatně se mění podle jemnosti vláken, resp. jejich další geometrie, která určuje rozsah kontaktu s barvicí lázní.

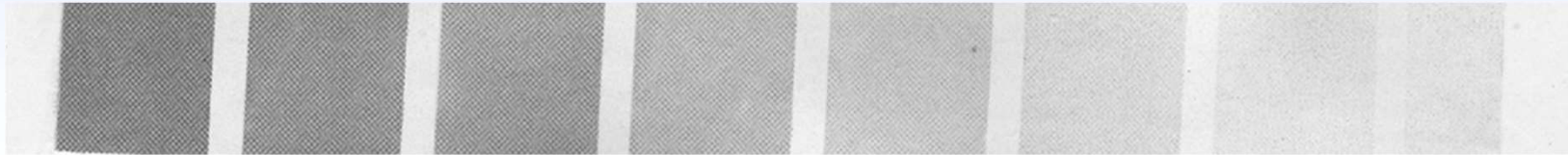


Difúzní koeficient

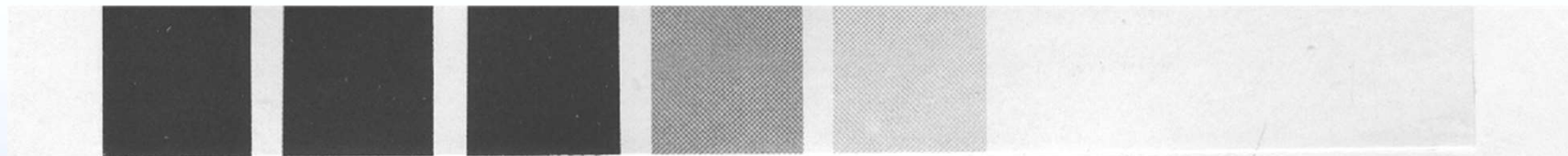


Metoda násobné membrány

C.I. Disperse Yellow 23 (podskupina E)



C.I. Disperse Red 73 (podskupina SE)

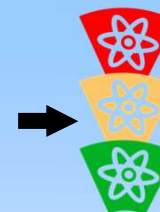


C.I. Disperse Blue 79 (podskupina S)



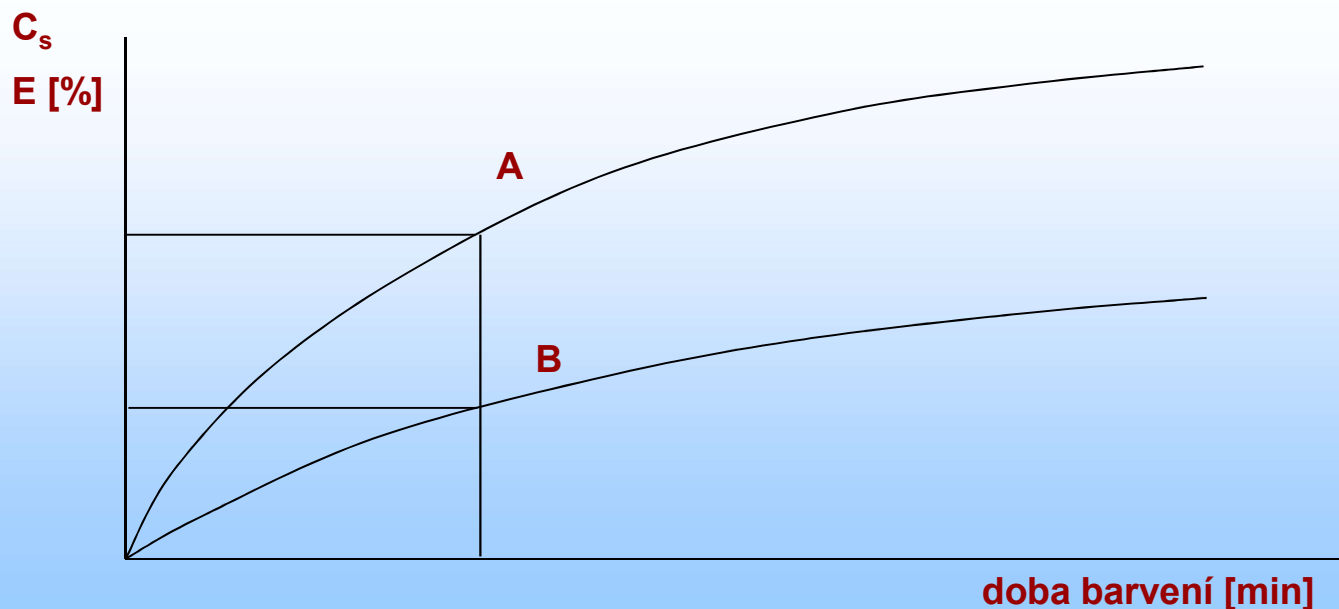


Poločas barvení $t_{1/2}$



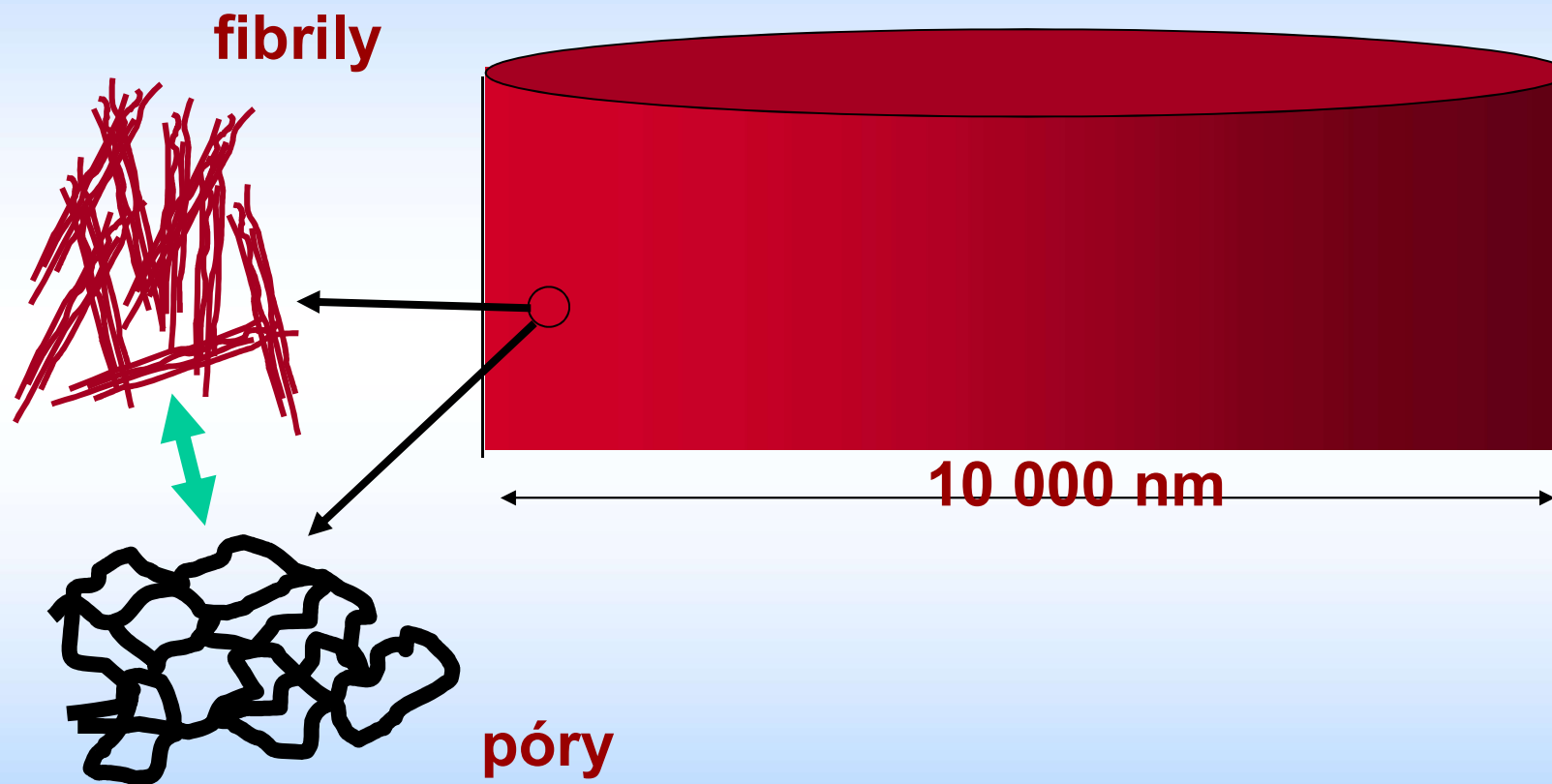
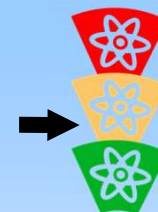
Poločas barvení představuje dobu potřebnou pro dosažení poloviny rovnovážné koncentrace na vlákně: $C^\infty / 2$

Poločas barvení se určuje graficky z vytahovací křivky, případně výpočtem z vhodné kinetické rovnice (viz dále). Experimentálním problémem je přesné určení rovnovážné sorpční hodnoty. Rovnováhy barvení se dosahuje za velmi dlouhých barvicích časů.



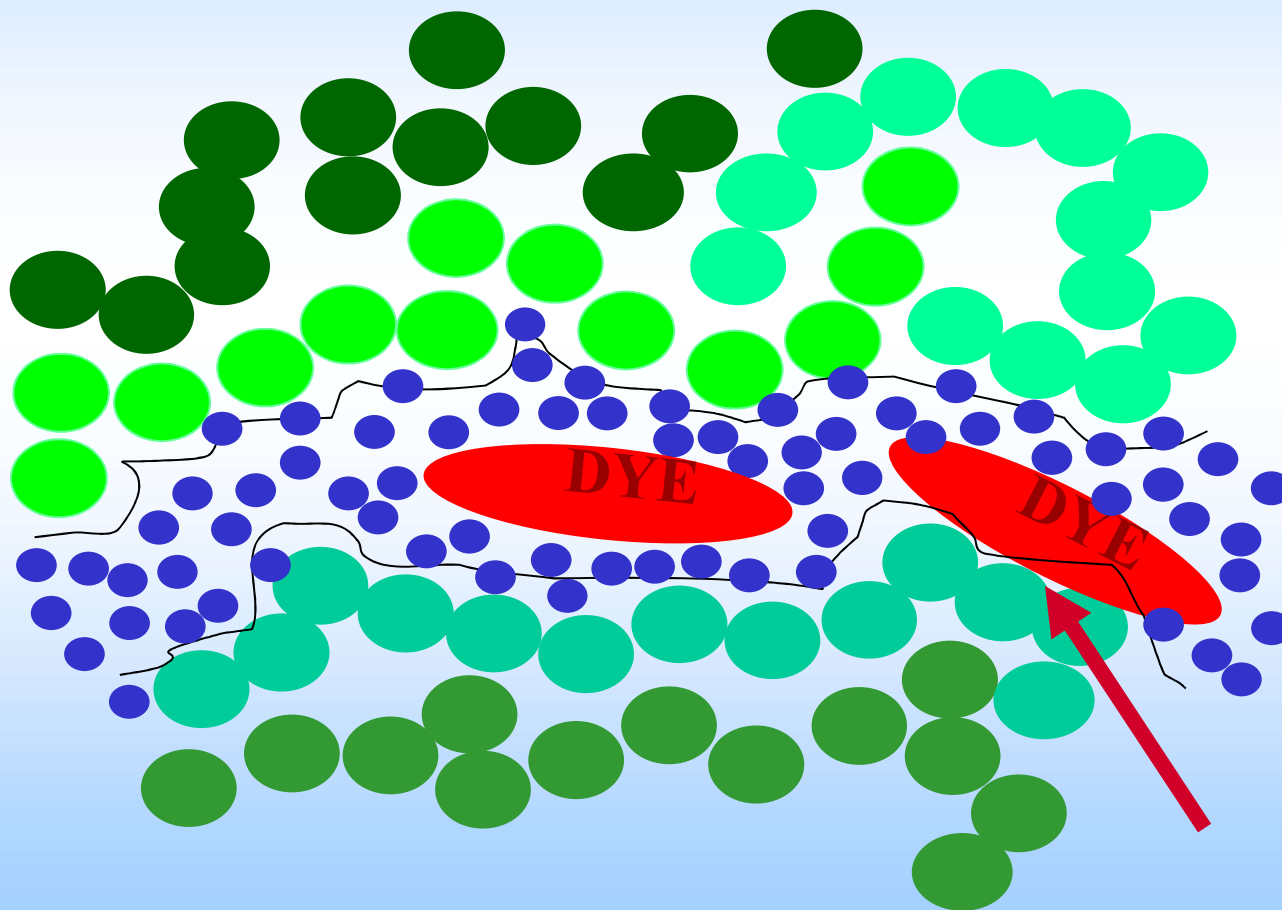
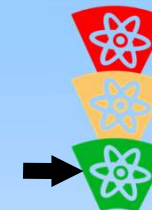


Difúzní model – porézní struktura





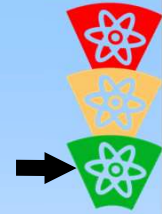
Difúze v pórech



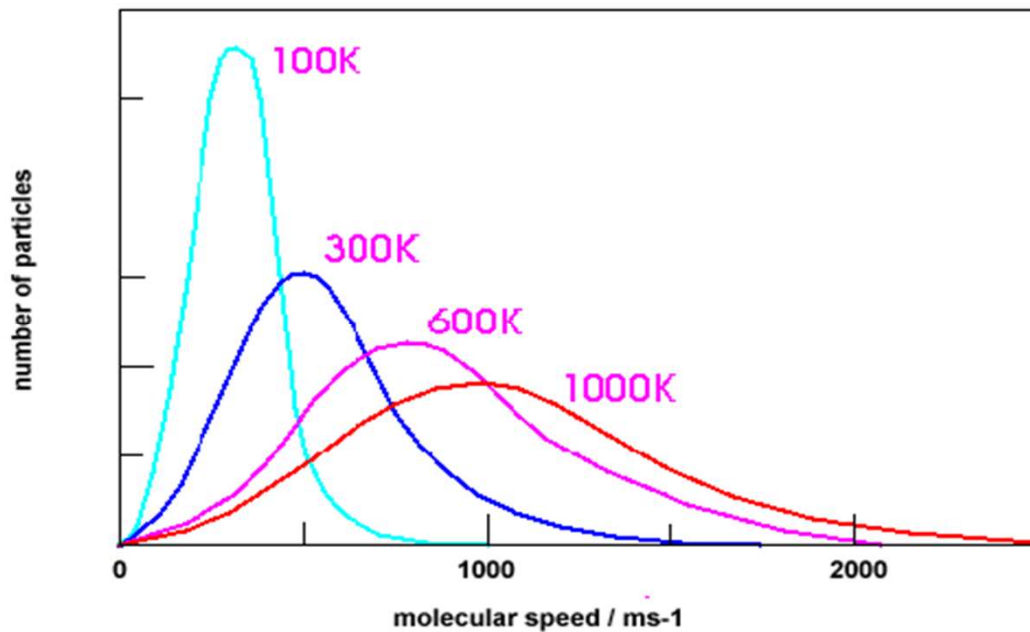
adsorption



Energie částic



energie v závislosti na teplotě (Maxwell-Boltzmannův rozdělovací zákon)



The probability that a particle will have energy E

With increasing energy E, it is progressively less likely that any given particle will attain that energy, so more particles will be found with lower energies. It is assumed that an unlimited number of particles can occupy any energy state.

$$f(E) = \frac{1}{Ae^{E/kT}}$$

Maxwell-Boltzmann

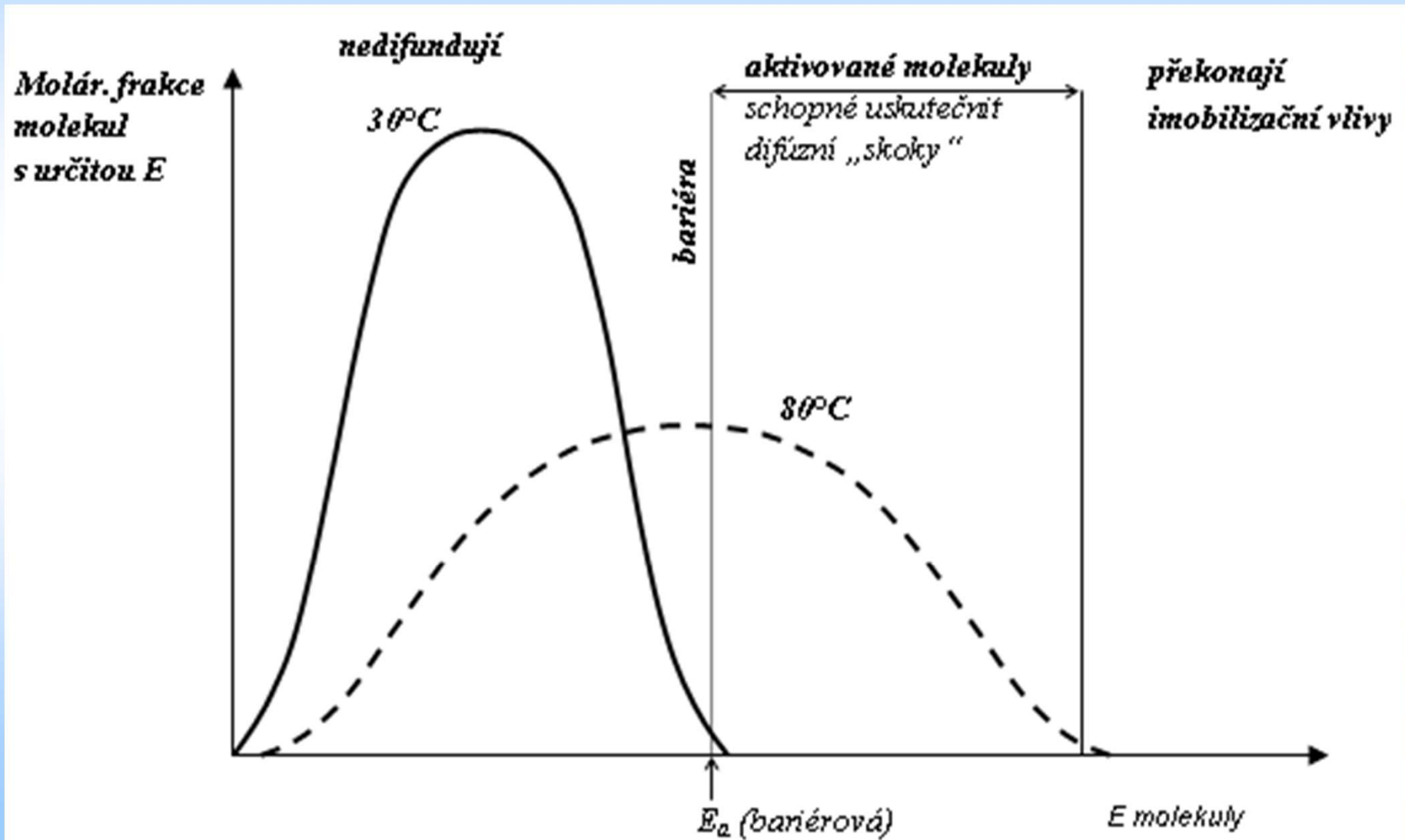
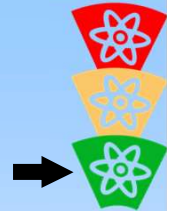
Normalization constant A

The probability for occupying a given energy state decreases exponentially with energy

Boltzmann's constant k times the absolute temperature T. The implication of this term is that for a higher temperature, it is more probable that a given particle can be found with energy E.

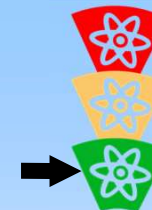


Difúze v pórech





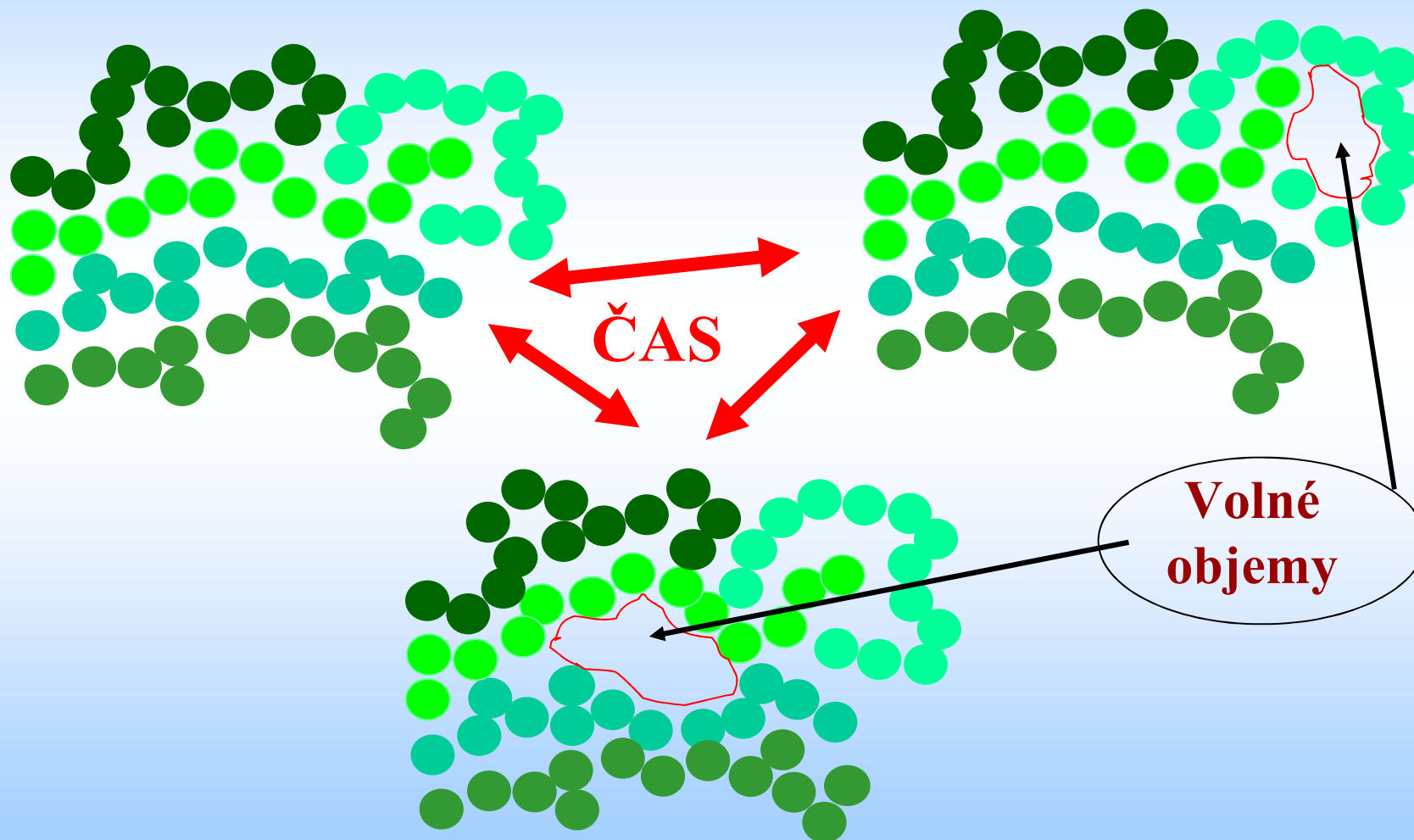
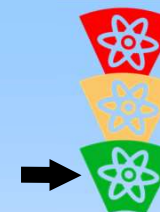
Difúze v pórech



Min. T [°C] of Technological dyeing	Active Energy of dyeing E_a [kJ/mol]	Dyeing system
20-30°C	40 - 45	Naphtolat AS - CEL-fiber
30-60°C	50 - 55	Vat dye - CEL-fiber
50-70°C	50 - 60	Direct dye - CEL- fiber
70-80°C	70 - 90	Acid dye ("levelling") wool
90-98°C	100 - 120	Acid dye ("milling") wool
125°C or 98°C with carrier	130 - 180	Disperse dye - Polyester (PET)
93-98°C	250 - 400	Cationic dye – acrylic

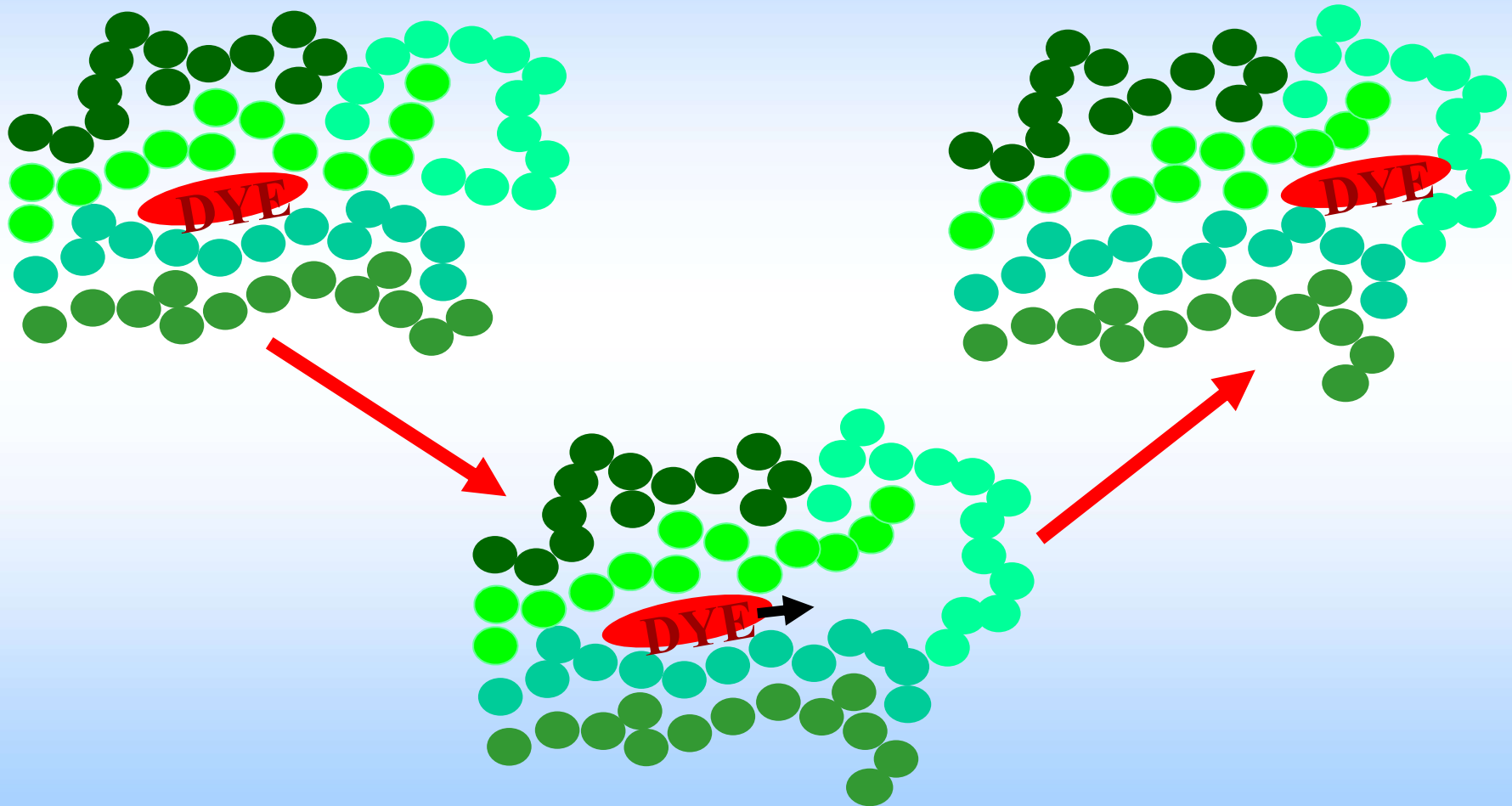
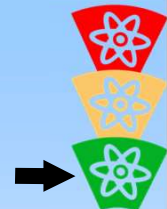


Difúze volnými objemy



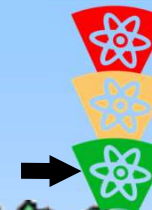


Difúze volnými objemy

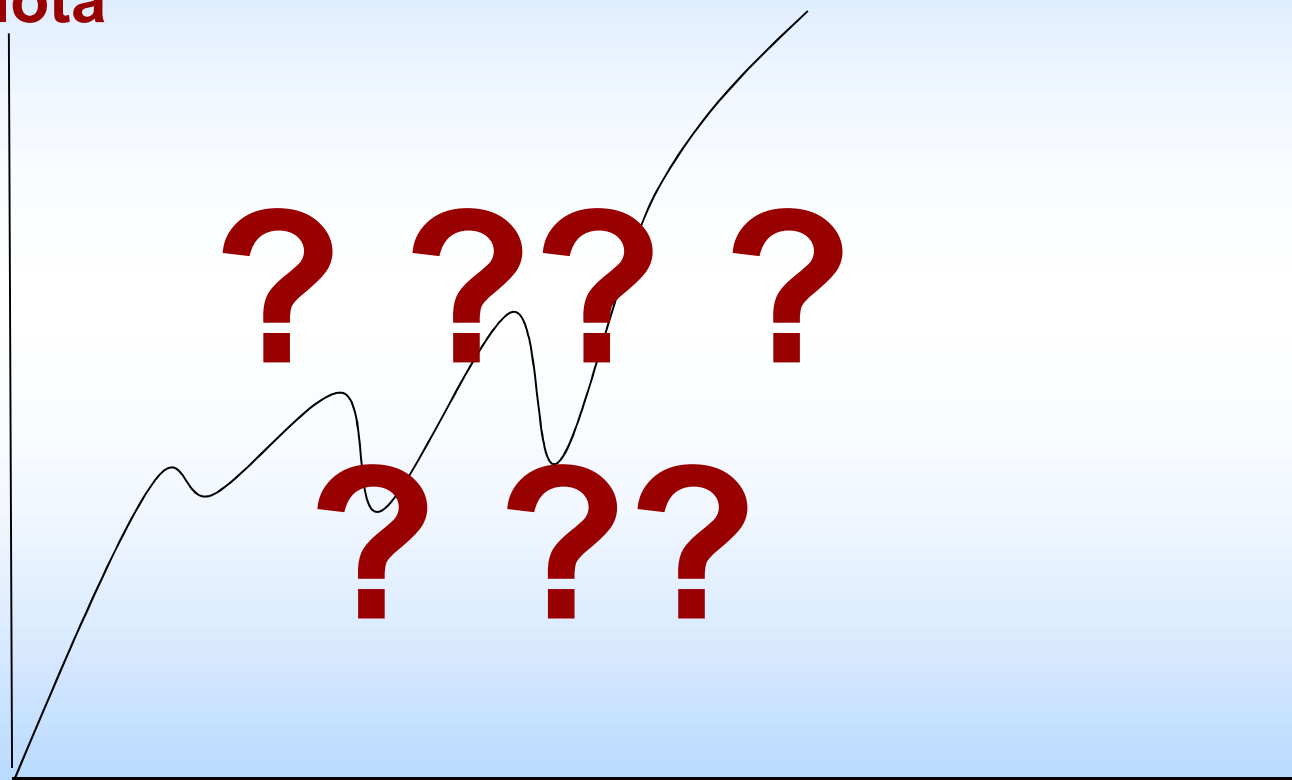




Časově-teplotní režim



teplota



čas

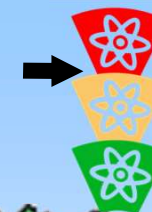


Tisk textilií





Textilní tisk



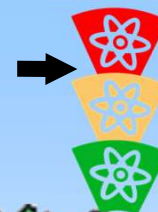
Textilní tisk je vedle barvení jednou z nejdůležitějších zušlechťovacích technologií mající rozhodující vliv na prodejnost výrobku.

Tisk je vlastně místním barvením.

Používají se při něm prakticky stejná barviva jako při normálním barvení. Barvivo je obsaženo v tiskací pastě, která je místně nanášena různými tiskařskými technikami na textilní materiál. Aby nastalo místní obarvení, musí se po tisku provést ještě dokončující práce. Jejich účelem je provést vlastní místní obarvení a zajistit fixaci barviva, aby vzniklé vybarvení mělo požadované stálosti.



Textilní tisk

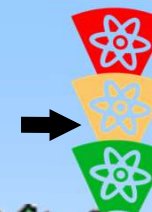


Po chemické stránce lze techniku tisku rozdělit na:

- a) Tisk přímý Je to nejrozšířenější způsob tisku. Tiskací pasta se tiskne na bílý nebo světle zabarvený materiál.
- b) Tisk leptem Na předem obarvený materiál se natiskne leptací činidlo, které při paření nebo horkovzdušném zpracování rozloží na potištěných místech barvivo.
- c) Tisk rezervou Při tomto způsobu tisku se tiskne na textiliu tiskací pasta, která obsahuje chemikálie zabraňující obarvení textilie. Rezervy mohou být bílé nebo pestré.



Tiskací pasta



obsahuje:

- barvivo nebo pigment
- zahušťovadlo (dosažení požadované viskozity)
- přísady (např. fixační látky)

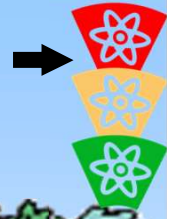
Nosičem barviva se při tisku stává záhustka. Jde o podobné přípravky, které se používají při šlichtování osnovy před tkaním. K záhustkám patří škrob a jeho

deriváty (dextriny), různé vyrony stromů a akácií (tragant, arabská a britská guma), islandský mech, algináty, polyvinylalkohol a různé typy emulzních a poloemulzních záhustek.

K ideálním vlastnostem záhustky patří snadná příprava, dobrá stabilita a účinnost, snadná vypratelnost a cenová dostupnost.



Pigmentový tisk



Pigment je (na rozdíl od barviva) v okamžiku aplikace na vlákno nerozpustný ve vodě !

Výhody pigmentového tisku:

1. Jednoduchý technický proces - jednoduché použití.

Technologie: tisk - sušení – fixace. Není nutné praní potisknuté textilie.

2. Použitelnost na všechny typy textilií. Zvláště výhodné pro směsové textilie.

3. Rozsáhlá barevná škála. Dobré stálosti na světle.

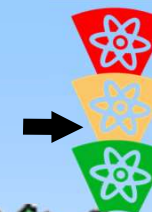
Nevýhody pigmentového tisku:

1. Tužší omak v místech potisku. Pojidlový film na povrchu vláken zhoršuje omak. Nejvíce to je patrné u velmi lehkých textilií.

2. Horší stálosti v otěru.



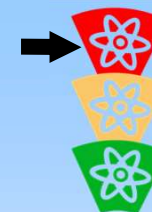
Zahušťovadla



1. Přírodní
 - Škrob a jeho deriváty
 - Alginátová zahušťovadla (z mořských řas)
2. Emulzní záhustky (směs benzín/vody)
3. Syntetická zahušťovadla
 - Akrylová kyselina a jejich deriváty



Stálosti barvení



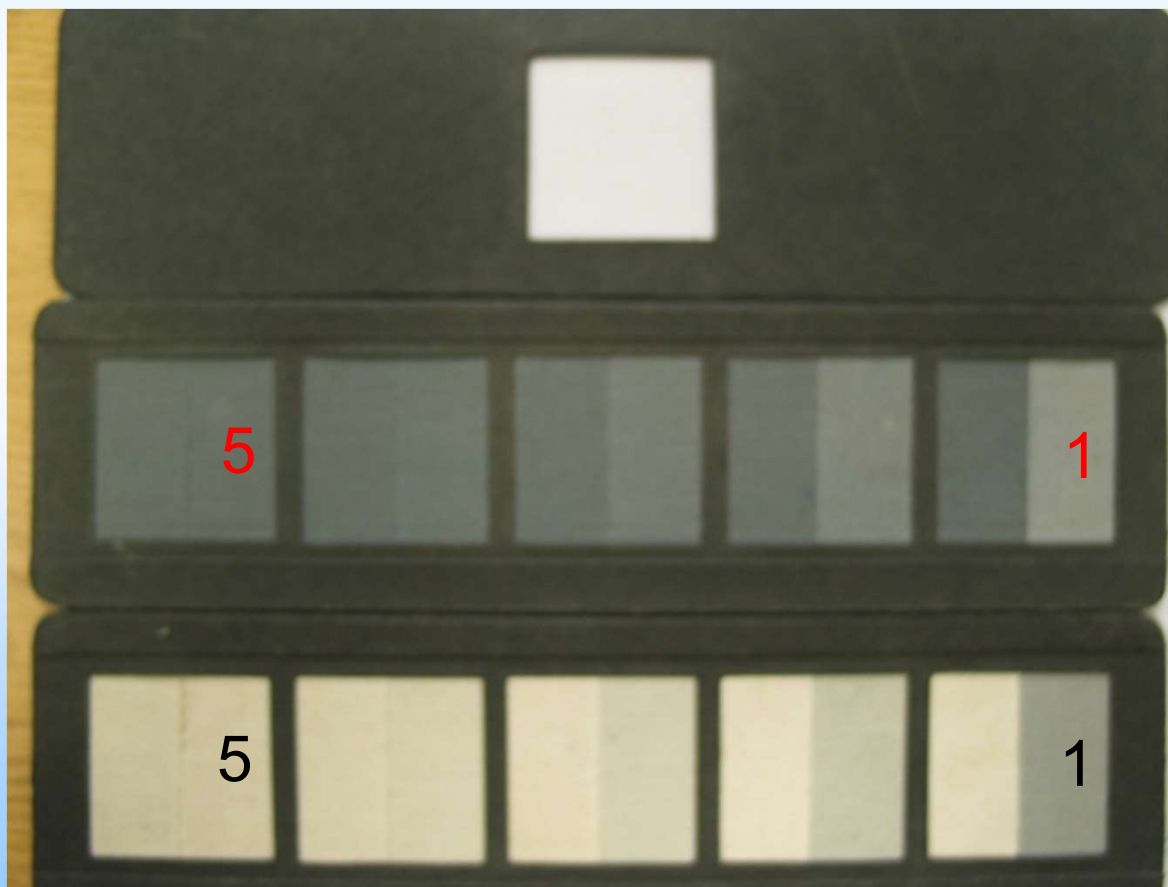
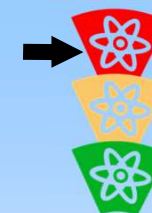
Technický a praktický význam mají pouze ta barviva, která poskytují **vybarvení dostatečně stálá** vůči různým fyzikálně-chemickým vlivům okolí.

Stálost vybarvení se hodnotí podle přesně definovaných norem - v ČR podle norem ČN, které odpovídají příslušným ISO (International Organisation for Standardization) normám.

Hodnoty všech **stálobarevností** jsou vyjadřovány **stupni 5 až 1**, vyjma **stálobarevnosti na světle**, kde jsou **stupně 8** (maximální světlostálost) **až 1** (minimální světlostálost).



Šedé stupnice

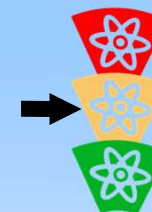


Stupnice pro hodnocení změny odstínu vybarvení po zkoušce stálosti vybarvení.

Stupnice pro hodnocení stupně zapouštění.



Stálosti vybarvení



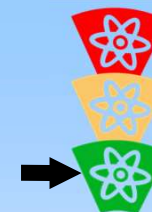
Stálosti vybarvení jsou pro spotřebitele jedním ze zásadních kritérií pro hodnocení textilie. Stálostí je odolnost barviva na textilii proti různým vlivům. Běžně se sledují pouze stálosti proti běžné zátěži textilie během jejího užívání spotřebitelem.

Obecně neplatí, že vynikající stálost barviva vůči jednomu vlivu zároveň znamená vysokou stálost vůči všem ostatním vlivům. Mezi jednotlivými stálostmi jsou souvislosti, ale je třeba se zamýšlet nad nimi jednotlivě.

Stálosti jsou ovlivněny sytostí vybarvení a proto byla zavedena řada typových vybarvení, která umožňuje srovnávat stálosti textilií v odpovídající sytosti.



Stálosti vybarvení



Dělení a základní princip stálostních zkoušek:

stálosti suché

v otěru (přechod barviva na otěrací textilii)

na světle (rozklad barviva vlivem světla)

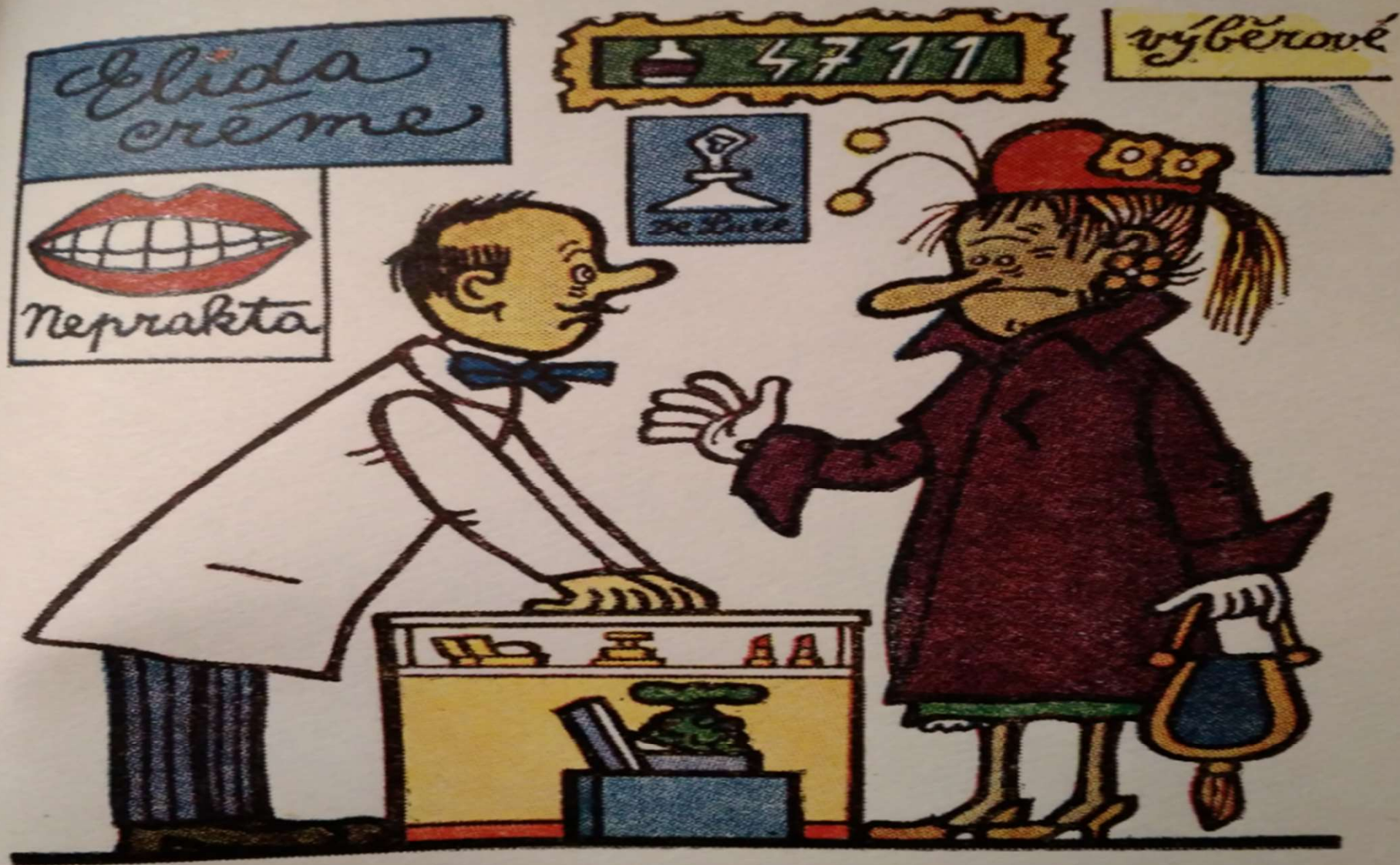
stálosti mokré

v praní (přechod barviva na doprovodnou textilii)

v potu (přechod barviva na doprovodnou textilii)

..

Colour Sample	Name of Colour	C.I. No	Light	Water retting	Washing	Perspiration		Rubbing		Iron
						Acid	Alkaline	Dry	Wet	
	Direct Yellow DV-120	D.Y 12	3-4	2	1-2	2	2-3	3	1	3-4
	Direct Yellow DV-121	D.Y 50	6	4-5	3-4	4	3	4	3-4	4-5
	Direct Orange DV-122	D.O 39	4-5	4	4-5	5	5	4-5	3-4	4-5
	Direct Brown DV-126	D.B 2	2-3	4	2-4	4	3-4	3	2	4
	Direct Red DV-124	D.R 23	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4	3	4-5
	Direct Black DV-128	D.B 38	3	3-4	3	3-4	3-4	3	1-2	3-4
	Direct Blue DV-132	D.B 15	2	2-3	2-3	4	3-4	4	2-3	4
	Direct Blue DV-134	D.B 86	5	2-3	2-3	2-3	4	3	2	3-4



– Jednu neslíbatelnou rouge

Děkuji za pozornost !