

TECHNICKÁ UNIVERZITA
V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

Obor 3107 R001 Chemická technologie zušlechťování

VRSTVY Z PŘÍRODNÍCH POLYSACHARIDŮ NA
SYNTETICKÝCH VLÁKNECH

NATIVE POLYSACCHARIDES LAYERS ON
SYNTHETICS FIBERS

Ondřej Brustmann

2005

Vedoucí práce: Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Konzultant: Ing. Oldřich Krátký

Rozsah práce a příloh

Počet stran: 70

Počet příloh: 5

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Turnově 15. srpna 2011

.....

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval panu Ing. Jakubu Wienerovi, Ph.D., vedoucímu bakalářské práce a panu Ing. Oldřichu Krátkému, konzultantovi bakalářské práce, za odborné vedení, cenné rady, trpělivost a připomínky při vypracování této práce.

Dále bych chtěl poděkovat za ochotnou pomoc panu Doc. Ing. J.Odvárkovi, DrSc., panu Ing. V.Kovačičovi, panu Ing. P.Exnarovi, CSc. a paní Ing. M.Maršálkové.

V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině, přátelům a blízkým za podporu a pochopení ve dnech vypracovávání této práce.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá zlepšením hydrofilních schopností polyesterového vlákna, které je značně hydrofobní. Modifikace je prováděna metodou nanášení roztoků polysacharidů na polyester a následně zesíťováním takto nanesených polysacharidových vrstev pomocí síťovacích prostředků.

Dále se tato práce zabývá způsoby identifikace těchto polysacharidových vrstev pomocí barvicích testů.

ABSTRACT

The present graduate report discusses ways of improving the hydrophilic properties of polyester fiber, which is otherwise almost completely hydrophobic. Fiber modification was carried out using a method of application of polysaccharide solutions onto polyester and a subsequent crosslinking of thus deposited thin layers with the aid of crosslinking agents.

This work also addresses methods of identifying these polysaccharide layers using coloring test.

KLÍČOVÁ SLOVA

Polysacharidy
Methylcelulóza
Oxycelulóza
Chitosan
Sít'ování
Kondenzace
Polyester

KEYWORDS

Polysaccharide
Methylcellulose
Oxycelulose
Chitosan
Crosslinking
Condensation
Polyester

OBSAH

1. ÚVOD A CÍL PRÁCE	8
2. TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1. POLYSACHARIDY	9
2.1.1. <i>Celulóza</i>	9
2.1.2. <i>Methylcelulóza</i>	11
2.1.3. <i>Oxycelulóza</i>	12
2.1.4. <i>Chitosan</i>	14
2.2. SÍŤOVÁNÍ POLYSACHARIDŮ	15
2.2.1. <i>Samosíťující prostředky</i>	16
2.2.2. <i>Reaktanty na bázi N-hydroxymethylsloučenin</i>	17
2.2.3. <i>Katalyzátory pro reakce síťování polysacharidů</i>	21
2.3. POLYESTER	21
2.3.1. <i>Výroba a struktura vlákna</i>	22
2.3.2. <i>Vlastnosti polyesteru</i>	22
2.3.3. <i>Alkalická hydrolyza</i>	23
2.4. PŘÍMÁ BARVIVA	24
2.5. REAKTIVNÍ BARVIVA	24
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
3.1. POUŽITÝ MATERIÁL A PŘÍSTROJE	28
3.1.1. <i>Textilní materiál</i>	28
3.1.2. <i>Chemikálie</i>	28
3.1.3. <i>Barviva</i>	30
3.1.4. <i>Přístroje</i>	31
3.2. PŘEDÚPRAVA VZORKŮ	31
3.2.1. <i>Praní vzorků</i>	31
3.2.2. <i>Alkalická hydrolyza polyesteru</i>	32
3.2.3. <i>Předúprava skla</i>	32
3.3. PŘÍPRAVA ROZTOKŮ	33
3.3.1. <i>Příprava roztoků polysacharidů</i>	33
3.3.2. <i>Příprava roztoku se síťovacím prostředkem kyselinou citrónovou</i>	35
3.3.3. <i>Příprava roztoku se síťovacím prostředkem Depremolem G</i>	35
3.4. NÁNOS POLYSACHARIDOVÝCH VRSTEV	37
3.4.1. <i>Nános na polyesterovou textilii</i>	37
3.4.2. <i>Nános na sklo</i>	38
3.4.3. <i>Nános na polyesterovou fólii</i>	39
3.5. TESTOVÁNÍ A IDENTIFIKACE POLYSACHARIDOVÝCH VRSTEV	40
3.5.1. <i>Barvení</i>	40
3.5.2. <i>Stanovení savosti vůči vodě - postup vzlínáním</i>	43
3.5.3. <i>Měření kontaktního úhlu</i>	43
3.5.4. <i>Měření rezistance</i>	44
4. VÝSLEDKY A DISKUSE	46
4.1. NÁNOS NA POLYESTEROVOU TEXTILII	46
4.1.1. <i>Výsledky Postupu 1 - dávkování konstantního množství Depremolu G</i>	47
4.1.2. <i>Výsledky Postupu 2 - dávkování Depremolu G v závislosti na koncentraci polysacharidů</i>	52
4.1.3. <i>Výsledky Postupu 3 - dávkování Depremolu G v závislosti na koncentraci polysacharidů se závěrečným oplachem vzorků</i>	58
4.2. NÁNOS NA SKLO	62
5. ZÁVĚR	65
6. LITERATURA	69
7. PŘÍLOHY	71

1. ÚVOD A CÍL PRÁCE

Polyesterová vlákna jsou dnes nejpoužívanějším druhem syntetických vláken. Tyto vlákna však mají některé negativní vlastnosti jako například hydrofobnost, vytváření elektrostatického náboje, sklon ke žmolkovitosti a mačkavosti, špatná barvitelnost aj. Zmíněné negativní vlastnosti lze různými modifikacemi polyesteru odstranit, ale pouze na úkor zhoršení jiných vlastností (pevnost, odolnost proti ultrafialovému záření). Typickou modifikací polyesteru pro snížení jeho hydrofobnosti je alkalická hydrolýza. Alkalická hydrolýza vykazuje značné zlepšení hydrofility polyesteru, ovšem za cenu výrazného úbytku hmotnosti vlákna. Také technologický postup, u kterého se používá hydroxid sodný, není z ekologického hlediska příliš vhodný.

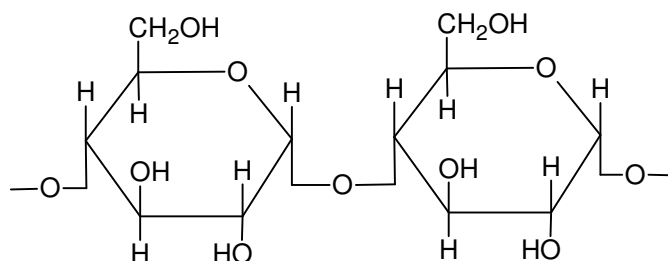
Cílem této práce je tedy najít alternativu k alkalické hydrolýze polyesteru (tedy zvýšení jeho hydrofility), která by se svými dosaženými výsledky a hodnotami přiblížila a lépe i vyrovnala alkalické hydrolýze. Zároveň však najít takovou alternativu, která by neměla výrazný vliv na životní prostředí a zaručovala snadnou a rychlou aplikaci.

Dalším bodem práce je zjistit způsoby identifikace těchto polysacharidových vrstev pomocí barvicích testů. Záměrem je spíše kvalitativní testování (zda jsou tyto vrstvy barvitelné a zda odolávají praní) a nikoliv kvantitativní (zjišťování koncentrace polysacharidu ve vrstvě pomocí kolorimetrie).

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. POLYSACHARIDY

Polysacharidy jsou látky složené z mnoha monosacharidových jednotek navzájem spojených glykosidickými vazbami. Hydrolýzou se tyto vazby štěpí za vzniku oligosacharidů a monosacharidů. Z polysacharidů odvozených od D-glukózy jsou důležité škrob a celulóza. Navzájem se liší polohou glykosidické vazby. U škrobu jsou jednotlivé monomery spojeny 1,4- α -glykosidickou vazbou, zatímco u celulózy jsou monomery spojeny vazbou 1,4- β glykosidickou. [3], [15]

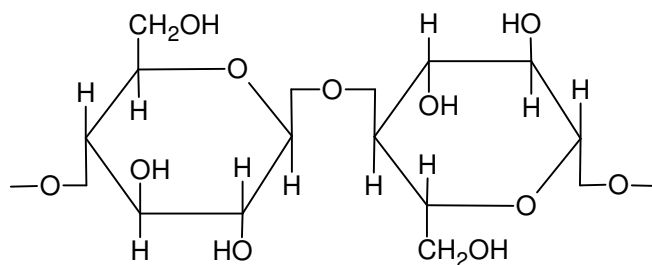


Obr. č. 1 - Schéma struktury škrobu i s 1,4- α -glykosidickou vazbou.

2.1.1. Celulóza

Celulóza je nejrozšířenější organickou látkou na zemi. Její sumární vzorec je $(C_6H_{10}O_5)_n$ a elementární složení je 44,44% uhlíku, 6,17% vodíku a 49,39% kyslíku.

Jak již bylo uvedeno celulóza je lineární polysacharid, jehož monomerní jednotky jsou spojeny 1,4- β glykosidickou vazbou (tato vazba je znázorněna v následujícím obrázku). Molekula celulózy je tvořena 1400 až 10000 glukózovými jednotkami. [1], [2], [15]



Obr. č. 2 - Schéma struktury celulózy.

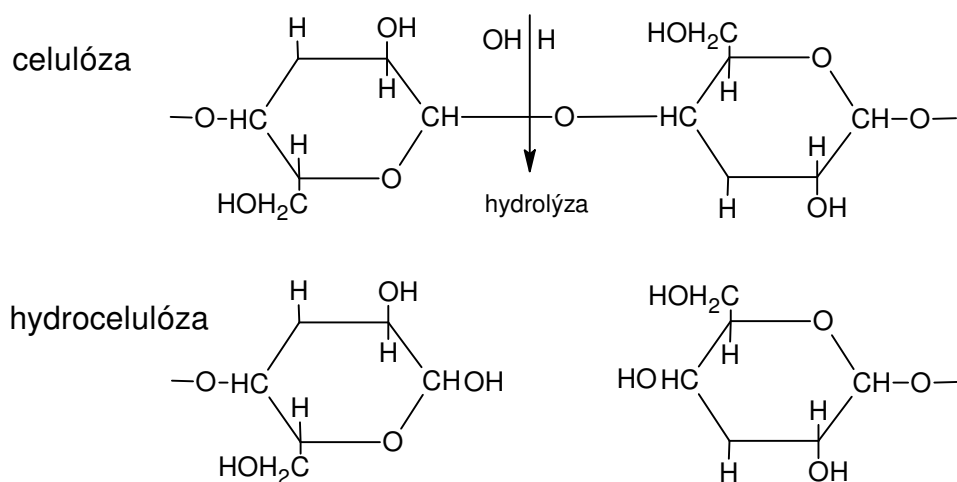
Celulóza vytváří shluky makromolekul, navzájem vázány vodíkovými můstky, které se tvoří nejen mezi makromolekulami celulózy, ale také uvnitř makromolekul. [1]

Vliv slunečního záření

Celulóza podléhá degradaci vlivem delšího působení slunečního záření. Tato degradace (fotodegradace) se projevuje žloutnutím celulózy a snížením mechanických vlastností. Vzniká fotocelulóza, což je směs různě degradované celulózy s obsahem oxycelulózy redukujícího typu. [1]

Vliv kyselin

Působením kyselin a zvláště za horka se makromolekulární řetězce celulózy rozpadají. Tento děj se nazývá hydrolýza celulózy a vzniká tak hydrocelulózu. Při vzniku hydrocelulózy se snižuje průměrný polymerační stupeň celulózy a klesá její pevnost.



Obr. č. 3 - Schéma hydrolyzy celulózy.

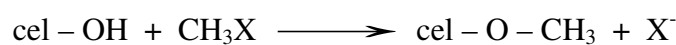
Při hydrolyze se štěpí glykosidické vazby a vznikají aldehydicke skupiny COH. Tím stoupá redukční schopnost, což se může nepříznivě projevit například redukcí barviv a tím jinou afinitou barviva. [1]

Vliv oxidačních činidel

Vlivem oxidačních činidel vzniká oxycelulóza. Reakcím vzniku oxycelulózy a jejím vlastnostem je věnována samostatná kapitola 2.1.3.

2.1.2. Methylcelulóza

Methylcelulóza patří vedle ethylcelulózy a hydroxypropylmethylcelulózy mezi tři nejběžnější a komerčně nejdůležitější ethery celulózy. Methylcelulóza se připravuje reakcí methylhalogenidu (CH_3X) s alkalicelulózou. [4]



Obr. č. 4 - Schéma rovnice přípravy methylcelulózy.

První reakce je vznik alkaliceululózy působením hydroxidu sodného (NaOH) na celulózu. Druhá reakce je vznik methylcelulózy působením methylhalogenidu na alkaliceululózu. [4]

Methylcelulóza byla poprvé připravena v roce 1905. Při přípravě se tehdy místo methylhalogenidu použil dimethylsulfát. Současné výzkumy směřují k výrobě methylcelulózy o co možná nejvyšší čistotě při použití vodných roztoků solí anorganických zásad a polykarboxylových kyselin. Také je možné použít sulfid sodný pro výrobu methylcelulózy o vysoké čistotě. [4]

Methylcelulóza je nelineární polymer. Zahříváním methylcelulózy rozpuštěné ve vodných roztocích se tvoří gel. Struktura takto vzniklého gelu se skládá z krystalické sítě trimethylglukopyranózových jednotek. Většina aplikací methylcelulózy je založena právě na její schopnosti tvořit gel. Ostatní aplikace závisí na schopnosti zahustit vodné roztoky. Methylcelulóza je používána například pro farmaceutické účely, nebo jako protipožární ochrana. [4]

Methylcelulóza je díky svému neionickému charakteru odolná vůči elektrolytům o středních koncentracích jako NaCl, Na₂CO₃, Na₃PO₄, nebo Na₂SO₄. [4]

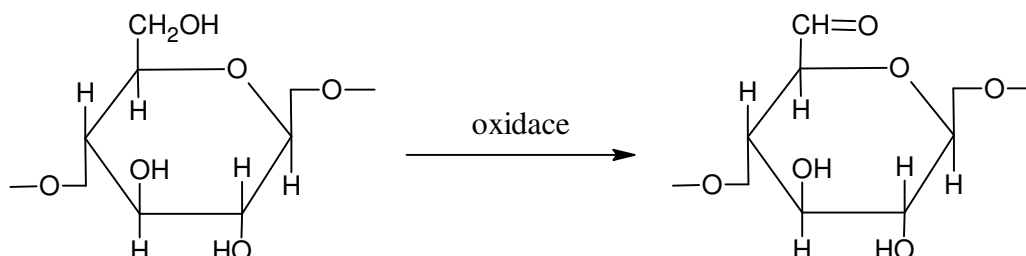
2.1.3. Oxycelulóza

Jak již bylo napsáno dříve, oxycelulóza vzniká působením oxidačních činidel na celulózu. Monomer celulózy obsahuje jednu primární a dvě sekundární hydroxylové skupiny OH, přičemž primární skupina CH₂OH je reaktivnější. Nejdříve se tedy oxidují primární hydroxylové skupiny a se stoupající oxidační mohutností se oxidují i méně reaktivní sekundární skupiny. Téměř každé oxidační činidlo, které celulózu oxiduje, má své specifické zvláštnosti. Oxiduje jen některé skupiny do určitého stupně, oxidace probíhá různě v různých hodnotách pH i kinetika oxidace je různá. Při oxidaci celulózy se zkracují celulózové řetězce a tím se snižuje pevnost celulózy. [1], [2]

Rozeznáváme dva typy oxycelulózy – kyselý a redukující.

Redukující typ oxycelulózy

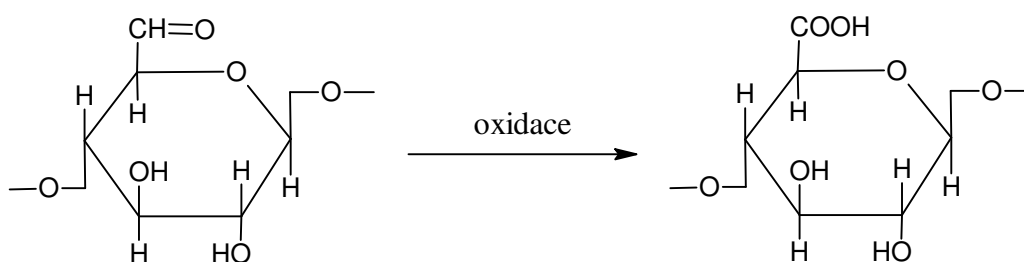
Oxidace celulózy v kyselém a neutrálním prostředí vede převážně ke vzniku oxycelulózy redukujícího typu. [2]



Obr. č. 5 - Rovnice oxidace celulózy (přesněji oxidace hydroxylové skupiny na šestém uhlíku za vzniku aldehydické skupiny) vedoucí ke vzniku oxycelulózy redukujícího typu.

Kyselý typ oxycelulózy

Tento typ obsahuje karboxylové skupiny $-\text{COOH}$. Vzniká převážně při oxidaci v alkalickém prostředí, kde vznikají oxidací aldehydických skupin skupiny karboxylové (vznik aldehydické skupiny je znázorněn na předešlém obrázku). Tato reakce je znázorněna na následujícím obrázku. [2]



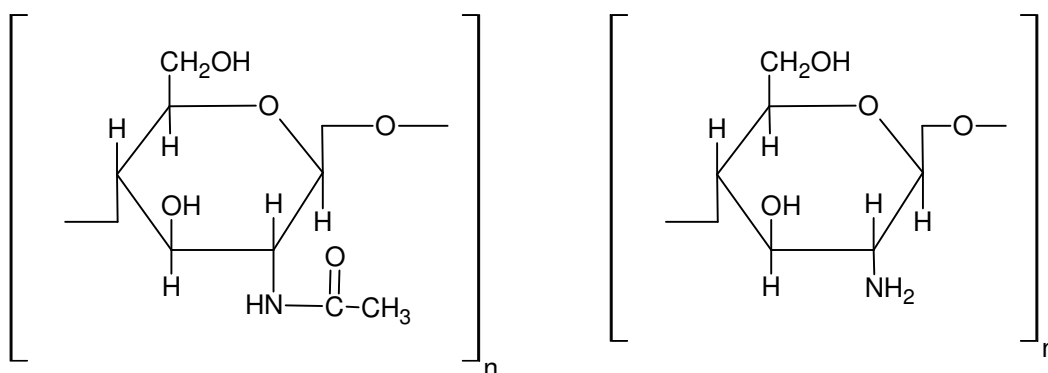
Obr. č. 6 - Rovnice oxidace celulózy vedoucí ke vzniku oxycelulózy kyselého typu.

Se zvětšujícím se počtem karboxylových skupin v celulóze všeobecně roste její afinita ke kationtovým barvivům a zároveň se snižuje afinita k aniontovým (substantivním) barvivům. [1]

Nejběžnější identifikace oxycelulózy je barvením Methylenovou modří (kationtové barvivo), kdy se nepoškozená celulóza téměř nebarví, zatímco oxycelulóza se barví sytě modře. [1]

2.1.4. Chitosan

Chitosan je deacetylovaná forma chitinu, což je lineární přírodní polysacharid, který se svou strukturou podobá struktuře celulózy. Chitin se získává ze skořápek mořských korýšů, nebo z mycelia plísně *Aspergillus Niger*. Chemický vzorec chitinu je 2-acetoamido-2-deoxy- β -D-glukopyranóza, zatímco chemický vzorec chitosanu je 2-amino-2-deoxy- β -D-glukopyranóza. Rozdíl je na uhlíku číslo dva, kde je namísto hydroxylové skupiny u celulózy acetylaminoskupina u chitinu a aminoskupina u chitosanu (jak je znázorněno na následujícím obrázku).



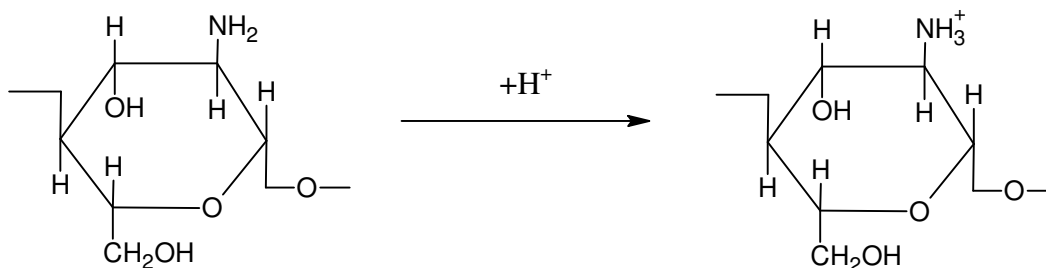
Obr. č. 7 - Chitin

Obr. č. 8 - Chitosan

Chitosan se připravuje deacetylací (zmýdelněním) ve 40%-ním hydroxidu sodném (NaOH) při teplotě 120°C po dobu 1-3 hodin. K hodnocení stupně přeměny chitinu v chitosan se používá tzv. stupeň deacetylace (DDA - degree of deacetylation), což je podíl acetylované a deacetylované formy chitosanu. Za chitosan se považuje materiál deacetylovaný alespoň na 65%. [16], [17]

Chitosan má šroubovicovou strukturu. Jeho důležitou vlastností je, že podporuje růst rostlinných, živočišných i lidských buněk. Podporuje tvorbu nových tkání a urychluje hojení ran. Jelikož má ve své struktuře aminoskupina, brání růstu bakterií (např. *Escheria Coli*, *Fusarium* a *Helmithosporium*). K těmto účinkům postačuje koncentrace chitosanu již kolem 0,025%. [17]

Chitosan (stejně jako chitin) je nerozpustný ve vodě i v běžných rozpouštědlech. Na rozdíl od chitinu se chitosan rozpouští při pH pod 5,5 v roztocích organických kyselin (např. 1% kyselina octová). Z takto rozpuštěného chitosanu se stává kladně nabitá látka, chovající se jako slabá kyselina. Po neutralizaci dochází ke zpětnému vysrážení chitosanu. [17], [18]



Obr. č. 9 - Rovnice vzniku nabitého chitosanu.

Chitosan je možné roubovat na povrch vhodně upraveného polyesterového vlákna. [17]

Chitosan (stejně tak i chitin) je biologicky obnovitelný přírodní polymer. Je biodegradovatelný, biokomponentní, netoxický a biofunkční. Chitosan nachází své použití především v lékařství jako materiál pro vstřebatelné chirurgické nitě a nebo jako kationtový flokulační prostředek pro čištění odpadních vod. Také je vhodný pro snížení úrovně cholesterolu v krvi. [17]

2.2. SÍŤOVÁNÍ POLYSACHARIDŮ

Síťování polysacharidů, zejména nativních celulóзовých a regenerovaných vláken omezuje bobtnání, snižuje rozpustnost a fixuje vzájemnou polohu makromolekul. Typickou operací založenou na principu síťování polysacharidů je nesráživá, nemačková a nežehlivá úprava (NNNÚ), patřící do finálních úprav textilií. Tato úprava se aplikuje na textilní materiál za účelem zlepšení spotřebitelských vlastností a zabezpečením snadnější údržby textilií. [5]

Podle dosažených vlastností a podle reakčních mechanismů síťování polysacharidů se síťovací prostředky dělí na samosíťující a reaktanty. Samosíťující

prostředky v nízkomolekulárním stavu difundují do mezivláknových prostorů polysacharidů a po kondenzaci (kdy reagují sami mezi sebou a nikoliv s polysacharidy) vytvářejí trojrozměrné polykondenzáty. Vazba s řetězci polysacharidů vzniká jen sporadicky. Naproti tomu reaktanty jsou většinou bifunkční produkty, které také v nízkomolekulárním stavu difundují do mezivláknových prostorů polysacharidů. Na rozdíl od samosíťujících prostředků reagují především s hydroxylovými skupinami polysacharidů a tím dochází k síťování. [5]

Vedle zlepšení již zmíněných spotřebitelských vlastností a snadnější údržbě se síťováním polysacharidů snižuje tažnost a ohebnost vlákna, tudíž se stane křehčím a dochází ke ztrátám pevnosti vlákna. Z tohoto důvodu se do technologie síťování zavádí aditiva (většinou na bázi polyethylenové nebo polyakrylátové disperze), která minimalizují pokles těchto vlastností. Dalším významem aditiv je snížení koncentrace použitého síťovacího prostředku. [5]

Nejúčinnější způsob síťování polysacharidů je tzv. formalizace, kdy pomocí formaldehydu vzniká methylenový můstek. Aplikace formaldehydu je v současnosti stále častěji konfrontována s ekologickými a zdravotními aspekty. Formaldehyd patří mezi silně dráždivé látky a způsobuje ireversibilní změny bílkovin. Nejvyšší přípustná koncentrace je $0,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ vzduchu a letální dávka per os je 15 až 20 g 40%-ního roztoku. V poslední době byl zařazen do skupiny sloučenin s mutagenními a karcinogenními účinky. Výhrady ekologů jsou tedy zřejmé, nicméně i přes snahu výzkumných pracovišť se dosud nepodařilo nalézt prostředek, který by při reakci neemitoval formaldehyd do životního prostředí a zároveň vykazoval stejně výborné výsledky jako prostředky na bázi N-hydroxymethyl sloučenin (emitují formaldehyd). V současnosti je tedy spíše snaha maximálně omezovat prostředky na bázi N-hydroxymethyl sloučenin v oblastech, kde nejsou vysoké požadavky na dosahované efekty. [5], [8]

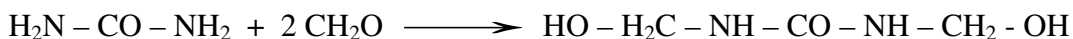
2.2.1. Samosíťující prostředky

Samosíťující prostředky, dříve dominantní v NNNÚ technologii, ztratily v posledních letech své postavení. Nevýhodou a hlavní příčinou omezování jejich aplikace jsou vysoké emise volného formaldehydu a také skutečnost, že stálosti jimi

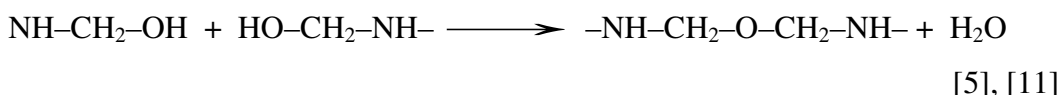
dosažených úprav jsou jen průměrné. Výhodou je vysoká pružnost a bezkonkurenční okamžité zotavení upravených textilií. [5]

N-hydroxymethylmočoviny

Příprava močovinoformaldehydových předkondenzátů je jednoduchá a je založena na reakci 1 až 2 molů formaldehydu s 1 molem močoviny v slabě alkalickém prostředí. Při reakci 1 molu formaldehydu s 1 molem močoviny vzniká monomethylolmočovina, zatímco při reakci 2 molů formaldehydu s 1 molem močoviny vzniká **dimethylolmočovina** (dále jen **DMU**) podle rovnice:



V neutrálním a slabě kyselém prostředí se tvoří především etherové můstky:



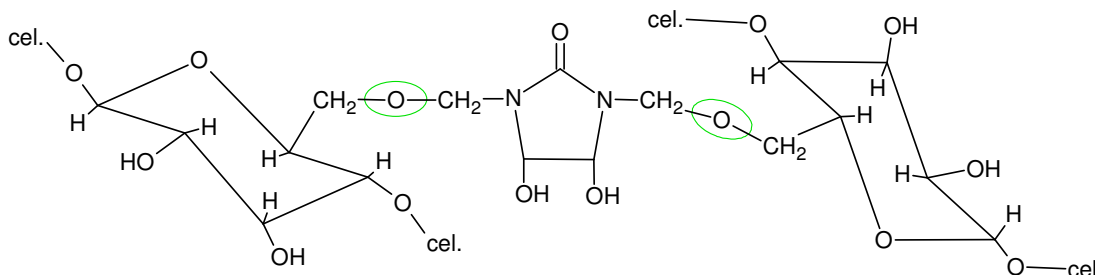
Kyselá katalýza a vysoká teplota podporuje tvorbu methylenových můstků. Při kondenzaci poté dochází k síťování za vzniku trojrozměrného polymeru.

Vzniklá pryskyřice je v mezifibrilárních prostorech vláken vázána převážně vodíkovými vazbami a jen v malé míře kovalentními vazbami s OH skupinami polysacharidů. Také hydrolýzou uvolněný formaldehyd může reagovat s polysacharidy za vzniku methylenového můstku. [5], [11]

2.2.2. Reaktanty na bázi N-hydroxymethylsloučenin

Reaktanty tvoří v současnosti nejvýznamnější skupinu síťovacích prostředků na trhu. Přednostně reagují s OH skupinami polysacharidů, na rozdíl od samosíťujících prostředků. Na dusíku nemají volný vodíkový atom pro další reakce, které by vedly k tvorbě nerozpustné trojrozměrné pryskyřice. Z toho důvodu fungují jako bifunkční činidla na bázi cyklických, či lineárních N-hydroxymethylsloučenin. Také jsou oproti samosíťujícím prostředkům stabilnější v aplikační lázni. [5], [11]

reaktivitu vůči nukleofilní OH skupinám polysacharidů (celulózy). Z tohoto důvodu jsou při síťování polysacharidů DMDHEU nutné drastičtější podmínky kondenzace (vyšší teplota). Kondenzace za sucha probíhá při teplotě nad 150°C po dobu 1 minuty. [5], [11]



Obr. č. 12 – Schéma síťování celulózy Depremolem G. Zeleně jsou označeny etherové vazby, kterými je Depremol G vázán s molekulami celulózy. [12]

Dosažené efekty na textilním materiálu jsou vcelku podobné jako u DMEU, ale na rozdíl od tohoto přípravku DMDHEU téměř neovlivňuje stálost textilního materiálu na světle, úpravy vykazují vysokou odolnost vůči chloru a typický zápach je nepatrný, tudíž není nutné následné praní. [5], [11]

Efekty dosažené DMDHEU na textiliích vykazují nízkou emisi formaldehydu. Přesto se však nedá DMDHEU zařadit do skupiny přípravků s velmi nízkou emisí formaldehydu a v budoucnosti tento fakt bude stále více limitovat jeho aplikace. [5]

Bezformaldehydové reaktanty

Tyto reaktanty sice nevykazují žádnou emisi škodlivého formaldehydu, ale jejich velkou nevýhodou je, že stabilita vůči hydrolyze ve srovnání s DMDHEU je nižší, tudíž je lze aplikovat pouze při kondenzaci za sucha. Také je nižší reaktivita s celulórou (polysacharidy) a tudíž jsou zapotřebí drastičtější podmínky kondenzace (vyšší teplota a delší čas kondenzace). Díky nižší reaktivitě je také nutné zvýšit koncentrace reaktantu i katalyzátorů, což se zřetelně projeví na nákladech výroby.

Nicméně vzhledem k novým zdravotním předpisům se úpravy těmito přípravky stále více prosazují, a to hlavně v oblasti spodního a ložního prádla,

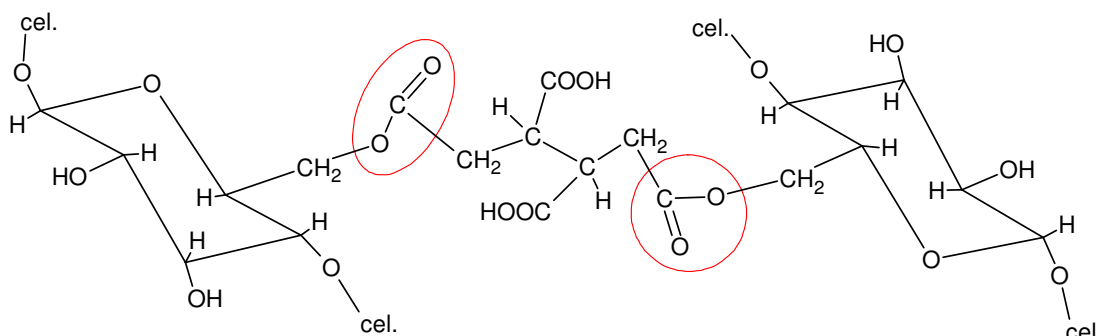
košilovin, kojeneckého a dětského ošacení, kde je povolena nulová emise formaldehydu. [5]

V poslední době se jeví nadějně výzkum v oblasti bezformaldehydových reaktantů na bázi polykarboxylových kyselin. Hlavními zástupci jsou **kyselina butantetrakarboxylová** (dále jen **BTCA**), **kyselina maleinová** a **kyselina citrónová** (dále jen **CA**). [5]

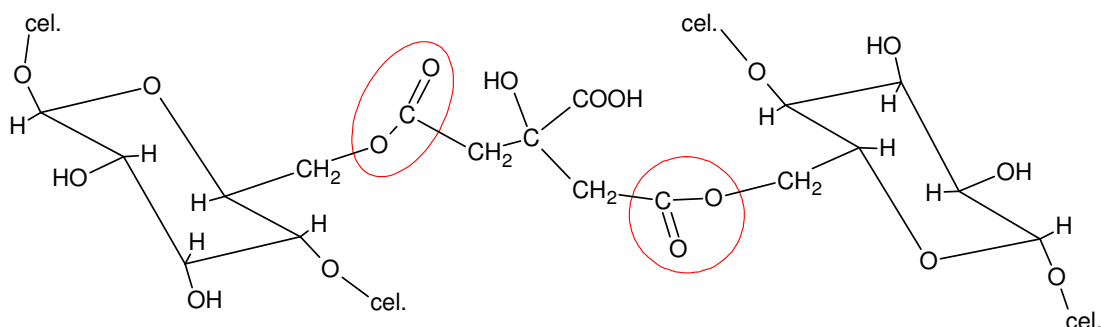
Tyto prostředky provazují celulózové monomery prostřednictvím esterifikace.



Obr. č. 13 - Schéma vzniku esterových vazeb. [12]



Obr. č. 14 - Schéma zesíťování celulózy (polysacharidů) prostřednictvím BTCA. Esterové vazby jsou vyznačeny červeně. [12]



Obr. č. 15 - Schéma zesíťování celulózy (polysacharidů) prostřednictvím CA. Esterové vazby jsou vyznačeny červeně. [12]

2.2.3. Katalyzátory pro reakce síťování polysacharidů

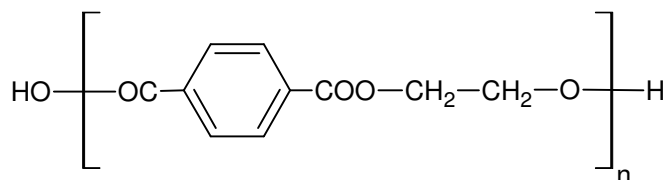
Jelikož jsou reakce síťování rovnovážné a probíhají pomalu, je nutné je urychlit katalyzátory. Nutnost použití katalyzátorů je především u přípravků, které jsou málo reaktivní. V převážné většině se používají kyselé katalyzátory. [11]

Katalyzátory lze rozdělit do čtyř skupin:

- Kyseliny (HCl, Cl₃CCOOH)
- Amonné soli silných kyselin
- Kovové soli silných kyselin (MgCl₂, Zn(NO₃)₂, ZnCl₂)
- Synergické směsné katalyzátory

2.3. POLYESTER

Polyestery jsou syntetická vlákna, jejichž charakteristickým znakem je přítomnost esterových vazeb. Jsou to nejpoužívanější syntetická vlákna pro textilní účely. [17]



Obr. č. 16 - Chemický vzorec klasického polyesteru (z polyethylentereftalátu).

V roce 1941 byl připraven první vláknotvorný polyethylentereftalát (PET) firmou Calico Printers Association. V 50. letech začala firma Silon Planá nad Lužnicí s výrobou polyesteru v tehdejší Československu. Od roku 1958 je vyráběna modifikace polyesteru Dacron 64 při které se užívá sodné soli kyseliny 5-sulfoisofthalové. [10]

2.3.1. Výroba a struktura vlákna

Polyesterová vlákna se vyrábějí polykondenzací dikarboxylových kyselin s dioly. K výrobě klasických nemodifikovaných polyesterových vláken se používá kyselina tereftalová a ethylenglykol, za vzniku polyethylentereftalátu (dále jen PET).

V současnosti jsou trendy nahrazovat kyselinu tereftalovou jinou dikarboxylovou kyselinou a ethylenglykol butylenglykolem. Takto vzniklá vlákna našla své uplatnění v kobercářství a při výrobě plastů (PES folie). [10]

V méně uspořádaných místech vláken polyesteru se mohou vyskytovat cyklické oligomery. Rozpustnost oligomerů ve vodě je nízká. Přítomnost oligomerů ve vláknech může být například příčinou potíží při barvení polyesteru. Každou chemickou modifikací se obsah oligomerů ve vláknech zvyšuje. [10], [19]

Jednotlivé řetězce polyesteru jsou navzájem propojené fyzikálními vazbami a tvoří oblasti s trojrozměrným uspořádáním (krystalické), oblasti s horším uspořádáním (parakrystalické) a oblasti neuspořádané (amorfní). Polyesterové vlákna mají vysokou krystalinitu.

2.3.2. Vlastnosti polyesteru

Polyester patří mezi značně odolná vlákna. Vykazuje výbornou odolnost proti povětrnostním vlivům, plísním, houbám, či hmyzu. Při extrémních podmínkách podléhá různým druhům degradací – hydrolýza, termooxidační destrukce, fotodegradace.

K významným vlastnostem polyesteru patří jeho nemačkovost, pružnost, tvarová stabilita a vysoká trvanlivost.

Teplota tání polyesteru (PET) je v intervalu 250-260°C. Teplota zeskenění je 70°C. Tato teplota udává pohyblivost amorfní oblasti. U polyesteru (PET) je způsobena malou pohyblivostí p-fenolenových skupin. [10]

Vliv kyselin

Polyester je velmi dobře odolný vůči zředěným anorganickým i organickým kyselinám, s výjimkou koncentrované kyseliny sírové a kyseliny dusičné, které

rozrušují vlákno již při nízkých teplotách a při vysokých teplotách vlákno rozpouštějí. [10]

Vliv alkálií

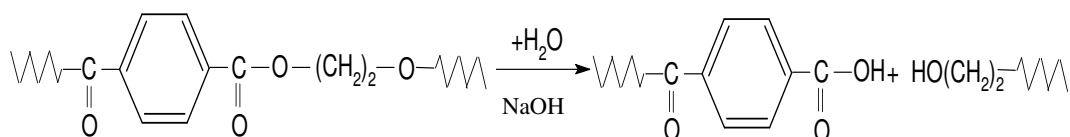
Polyester je relativně citlivý vůči alkáliím. Polyester poškozují za varu i zředěné roztoky hydroxidu sodného a uhličitanu sodného. Alkálie se na polyester aplikují zejména při jeho modifikacích, což se projevuje úbytkem hmotnosti vlákna. [20]

Více o vlivu alkálií na polyester pojednává následující samostatná kapitola 2.3.3. Alkalická hydrolýza.

2.3.3. Alkalická hydrolýza

Alkalická hydrolýza je řízená destrukce povrchu polyesterového vlákna, kdy se naruší kompaktní povrchová struktura a zvýší měrný povrch vlákna. Při procesu se destrukují esterové vazby polyethyltereftalátu a vznikají karboxylové a hydroxylové skupiny. Tím se povrch výrazně hydrofilizuje, což se projeví zlepšením sorpčních vlastností vlákna, splývavosti a omaku. Při alkalické hydrolýze je důležité, aby se povrchová struktura narušila co nejméně. V praxi se používá alkalická hydrolýza pomocí hydroxidu sodného (NaOH) při teplotách okolo 95°C.

Hydroxid sodný tvoří ve vodných roztocích poměrně objemné hydráty, které nemohou pronikat do vlákna a tudíž dochází k hydrolýze postupně po vrstvách. Při této postupné hydrolýze je měřítkem degradace vlákna úbytek jeho hmotnosti. [10]



Obr. č. 17 - Schéma rovnice alkalické hydrolýzy.

2.4. PŘÍMÁ BARVIVA

Přímá barviva, někdy také nazývána substantivní barviva, jsou dobře rozpustné soli barevných sulfokyselin. Jsou vhodná pro barvení celulóзовých vláken, ale také vláken polyamidových a proteinových. Pro strukturu je typická dlouhá lineární molekula, která obsahuje kromě sulfoskupin (zajišťují rozpustnost barviva v lázni) i $-NH_2$, $-OH$ a další polární skupiny. Tyto skupiny zprostředkovávají s $-OH$ skupinami celulózy (respektive polyamidu a vlny) vazbu vodíkovými můstky.

Přímá barviva jsou jednoduše aplikovatelná a poměrně levná barviva. V technologii aplikace je jedinou základní přísadou neutrální elektrolyt síran sodný (Na_2SO_4), případně chlorid sodný ($NaCl$) v dávkách $5-15 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Další, ne však zásadní, přísadou může být soda (Na_2CO_3). Barvení probíhá 30-60 minut v lázni při teplotě blízké varu. Velké molekuly přímých barviv a poměrně složitá absorpční spektra ale vedou k nepříliš čistým odstínům.

Mokrě stálosti přímých barviv jsou nízké, tudíž po vybarvení často následuje ustalování v lázni s kationaktivním ustalovacím prostředkem. Tento prostředek tvoří s barvivem uvnitř vláken téměř nerozpustný iontový komplex při minimální změně odstínu. Proces ustálení se provádí v lázni o teplotě $30-40^\circ\text{C}$ po dobu 15-20 minut. Odolnost vybarvení po této úpravě při opakovaném praní je malá a tudíž nevyhovující pro náročnější účely.

Stálost přímých barviv na světle také vykazují nízké hodnoty (kolem 4-5), což vedlo k vývoji přímých barviv se zvýšenou stálostí na světle. Tato podskupina přímých barviv vykazuje stálost na světle kolem hodnoty 6 a je velice rozšířená. [7]

2.5. REAKTIVNÍ BARVIVA

Signifikantní vlastností reaktivních barviv je jejich způsob vázání se na textilní materiál. Chemicky reagují s textilním vláknem za vzniku velmi pevné kovalentní vazby. Barvivo reaguje s $-OH$, respektive s $-ONa$ skupinami celulóзовých vláken, nebo s $-NH_2$ a $-SH$ skupinami vlny, či s $-NH_2$ skupinami polyamidů. Vzhledem k chemické povaze vazby vykazují reaktivní barviva vysokou odolnost vůči působení vodných lázní i za extrémních podmínek. Reálně lze

dosáhnout stálостního stupně 4-5 při praní za teploty 95°C. Stálost na světle nabývá naopak průměrných hodnot, protože molekula barviva podléhá fotolýze. Vzhledem k relativně jednoduché aplikaci a přijatelné ceně jsou reaktivní barviva velice rozšířenou a používanou skupinou barviv. [6], [7]

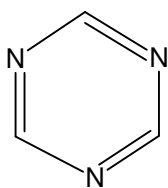
Chemická struktura

Svojí anionickou strukturou jsou reaktivní barviva podobná kyselým a jednodušším typům přímých barviv. Kromě chromoforů a sulfoskupin obsahují reaktivní barviva na rozdíl od jiných tříd barviv reaktivní atomy, nebo skupiny. Nejčastěji je reaktivním atomem velice reaktivní chlor, méně často fluor. Nejčastější reaktivní skupinou je skupina vinylová. Z chemického hlediska jsou reaktivní barviva v převážné většině azobarvivy, výjimečně jsou na bázi antrachinonu.

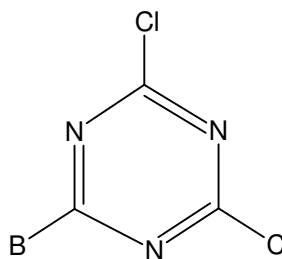
Reakční principy

Nejčastěji se u barvení reaktivními barvivy uplatňuje princip nukleofilní substituce a princip nukleofilní adice.

Nejběžnější reaktivní systémy řídicí se nukleofilní substitucí jsou založeny na heterocyklech, zejména 1,3,5-triazinu.



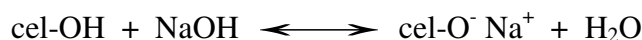
Obr. č. 18 - 1,3,5-triazin



Obr. č. 19 - 2,6-dichlor-1,3,5-triazin

Jeden, nebo dva uhlíky triazinu jsou nositeli atomu chloru, případně fluoru. Pod označením –B je ve vzorci schematizován zbytek molekuly barviva se sulfoskupinami a chromoforem. Atomy dusíku v cyklu triazinu polarizují vazby C-N, přičemž vzniká parciální kladný náboj na atomu uhlíku, který nese „reaktivní“ chlorový, respektive fluorový atom. V tomto místě, kde je nízká hustota elektronů,

vstupuje prostřednictvím elektronového páru ionizovaná celulóza (nukleofilní činidlo). Ionizovaná celulóza vzniká v alkalickém prostředí podle reakce:

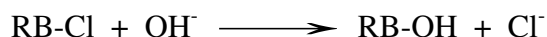


Disociovaný aniont natrium-celulózy je mnohem silnějším nukleofilním činidlem než celulóza ve formě cel-OH, a tudíž se ke zvýšení kinetiky barvení reaktivními barvivy využívá alkalizace lázně. Ze vzniklého reakčního komplexu se odštěpuje atom chloru (Cl^-), respektive fluoru (F^-). Toto odštěpení je nevratné.

Další skupinou reaktivních barviv jsou barviva vinylsulfonová. Nejčastěji se u těchto barviv vytváří ze sulfátoethylsulfonové skupiny vlivem alkalizace nenasycená reaktivní vinylová skupina, která okamžitě reaguje s $-\text{OH}$ skupinami celulózy, nebo s $-\text{NH}_2$ skupinami proteinových, či polyamidových vláken. U vlny tedy stačí neutrální, nebo slabě alkalické prostředí. Tento reakční mechanismus je označován jako nukleofilní adice (dnes spíše název eliminačně-adiční mechanismus specificky bazicky katalyzovaný).

Hydrolytická reakce

Nežádoucí doprovodnou reakcí vedle samotného barvení je hydrolyza barviva. Lázeň, která je alkalická, obsahuje značné množství iontů OH^- , které jsou přibližně stejně silnými nukleofily jako ionizovaná forma celulózy cel- O^- . Barvivo tedy reaguje nejen s textilním vláknem, ale také s ionty OH^- za vzniku „nereaktivní“ formy barviva:



Takto vzniklé hydrolyzované barvivo se poté chová jako přímé barvivo, ovšem s mnohem menší substantivitou. I přes nižší substantivitu je však nutné po barvení hydrolyzované barvivo seprat z vlákna, jinak jsou ohroženy stálostní hodnoty. Závěrečné vypírání se provádí v opakujících se lázních při co nejvyšších teplotách a při intenzivním proudění lázně. [6]

Hydrolyzu reaktivního barviva nelze zcela potlačit, ale do jisté míry jí lze potlačit co nejvyšší primární substantivní sorpcí na vlákno a co nejmenším poměrem

barvicí lázně. K tomu aby byla primární substantivní sorpce co nejvyšší, jelikož substantivita reaktivních barviv je malá, je nutné přidávat do lázně vysoké dávky neutrálních elektrolytů jako například NaCl, či Na₂SO₄, a to v dávkách až 100 g·l⁻¹.

Barvení ve slabě kyselém prostředí

Toto barvení je typické pro barvení vlny reaktivními barvivy. Vzhledem k nebezpečí poškození vlny v alkalickém prostředí se volí pro barvení vlny takové reaktivní systémy, které jsou schopny tvořit kovalentní vazby v mírně alkalickém, neutrálním a slabě kyselém prostředí.

Speciálně pro barvení vlny byla vyvinuta reaktivní barviva zejména na bázi α -bromakrylamidu, která mohou reagovat jak nukleofilní substitucí, tak i nukleofilní adicí na dvojnou vazbu.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

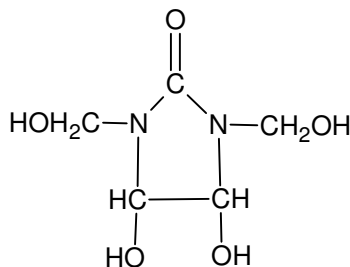
3.1. POUŽITÝ MATERIÁL A PŘÍSTROJE

3.1.1. Textilní materiál

- Polyester - doprovodná tkanina z polyesterového hedvábí pro zkoušení stálobarevností textilií dle ČSN 80 01 08
- výrobce Perla Ústí nad Orlicí, dodavatel Vlnatex spol. s r. o., Ivančice
- Oxycelulóza - název výrobku OKCEL H-L, mletá - vlhčená etanolem
- výrobce Aliachem a.s., Pardubice - Semtín
- Methylcelulóza - název výrobku Walocel MT 400 PFV
- výrobce Radka spol. s r. o., Pardubice
- Chitosan low-viscous - 2-amino-2-deoxy-1,4-β-D-glukopyranóza
- výrobce Fluka Chemie GmbH, Buchs, Švýcarsko

3.1.2. Chemikálie

- Hydroxid sodný - NaOH
- Síran sodný - Na₂SO₄
- Depremol G - dimethyloldihydroxyethylenmočovina (DMDHEU)
- reaktivní pryskyřice na bázi polyfunkční monomerní heterocyklické N-methylolové sloučeniny



- Aperton R - Na[BF₄], tetrafluorboritan sodný

- směsný kyselý katalyzátor urychlující reakci Depremolu G s celulózou

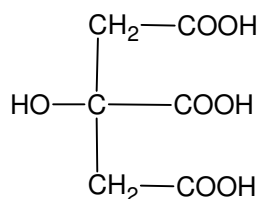
- je odolný vůči tvrdé vodě

Chlorid hořečnatý - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- směsný kyselý katalyzátor urychlující reakci Depremolu G s celulózou

Kyselina octová - CH_3COOH

Kyselina citrónová - CA



Dihydrogenfosforečnan sodný - NaH_2PO_4

Duopon 40 - vodný roztok anionických tenzidů s přidavkem netoxických nehalogenovaných organických rozpouštědel

- víceúčelový smáčecí, čistící, detašovací, odmašťovací a prací prostředek

Dichroman draselný - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

- leptá sliznice, nebezpečný pro oči, silně karcinogenní, smrtelná dávka per os je cca 2 g pro dospělého člověka [8]

DMF - N,N - dimethylformamid - $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$

- intoxikace může mít za následek poškození centrálního nervového systému, jater a ledvin, při častější práci s DMF se vyskytují bolesti hlavy, zažívací potíže a nechutenství, při rozkladu se uvolňují nebezpečné dýmy [8]

Isopropanol - propan-2-ol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$

- vysoce hořlavý, dráždí oči, vdechování par může způsobit ospalost a závratě

Merse RTD - etoxylovaný alkylfenol, čirý

- kationický prostředek (s kvarterním dusíkem), urychluje alkalickou hydrolýzu

- výrobce firma Sybron / Tanatex, Nizozemí

DS - 14

- dispergační a regulační činidlo s obsahem anionické složky

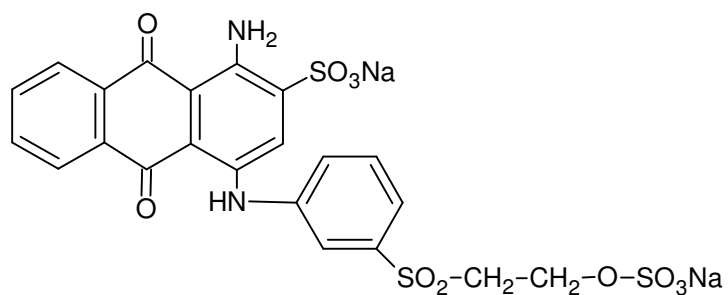
- výrobek není klasifikován jako nebezpečná látka

- výrobce Bayer Tanatex

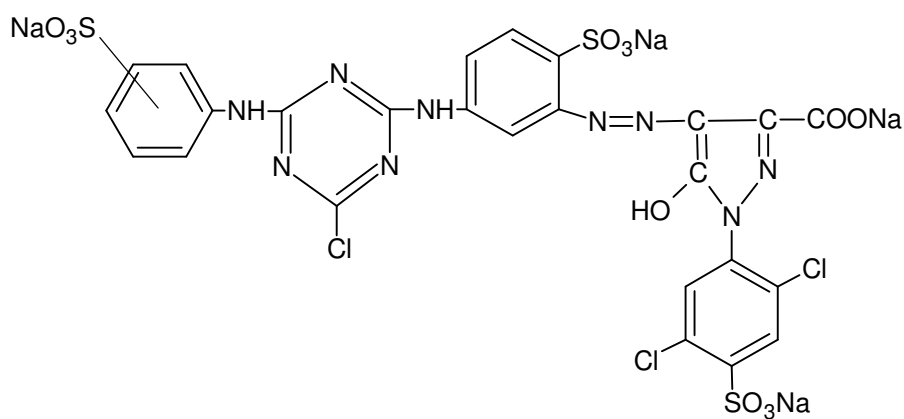
Přípravky Merse RTD a DS-14 byly zapůjčeny firmou Inotex spol. s r. o.

3.1.3. Barviva

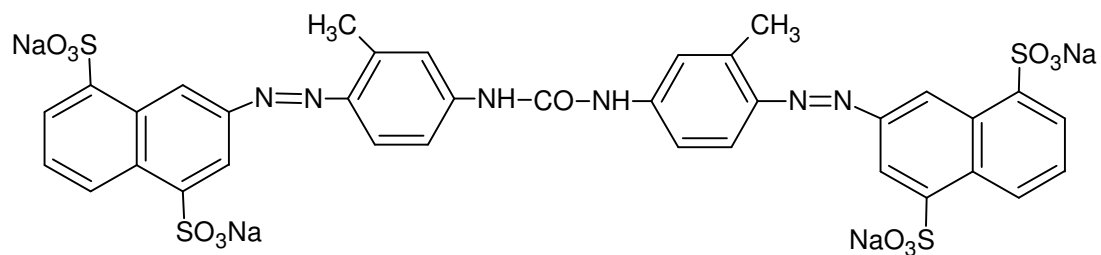
Ostazinová modř V-R



Ostazinová žlut' H5G



Saturnová žlut' L4G



3.1.4. Přístroje

Laboratorní váhy, laboratorní sklo, laboratorní fulár, laboratorní vaříč, elektromagnetické míchadlo, horkovzdušná sušárna, žehlička, mikropipeta F100, snímací kamera Baster A 113 C, Speciální tažné zařízení Microcon.

3.2. PŘEDÚPRAVA VZORKŮ

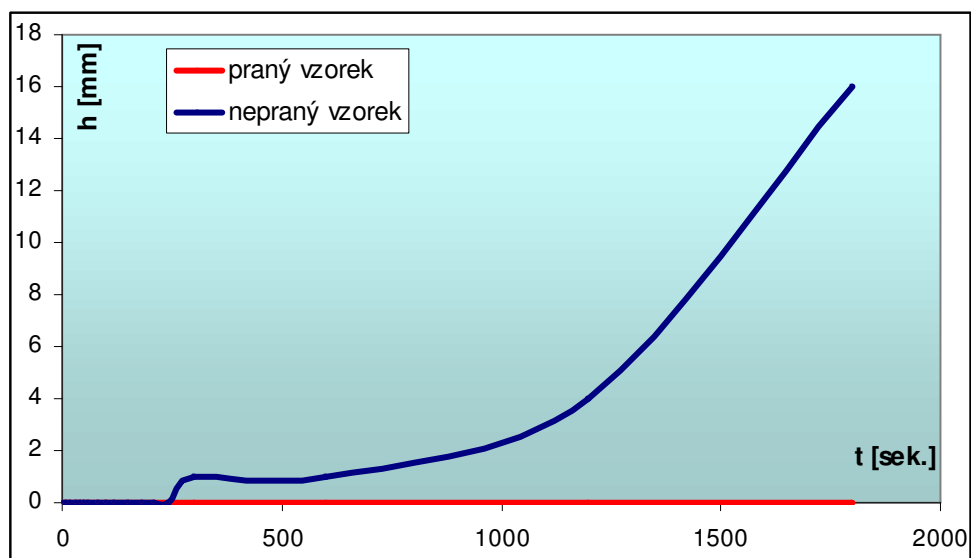
3.2.1. Praní vzorků

Účelem této předúpravy bylo odstranit na polyesterovém vláknu (respektive folii) veškeré nečistoty jako například zbylé šlichty a aprety, či jiné úpravnické prostředky použité při dřívějším zpracování textilie. Tyto nečistoty mohou být jak polárního, tak i nepolárního charakteru.

K odstranění nečistot polárního charakteru bylo použito praní ve vodní lázni s poměrem 1:100 (100 ml lázně na 1 gram praného materiálu). Lázeň obsahovala prací tenzid Duopon 40 v koncentraci $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Praní trvalo 10 minut při teplotě lázně 40°C . Poté se vzorky proplachovaly pod tekoucí studenou vodou. Následovaly tři cykly oplachů v lázni s destilovanou vodou o teplotě 40°C a poměrem lázně 1:100. Každý z cyklů trval 5 minut. [9]

Vlastnosti takto předupravené textilie respektive folie se výrazně změnily. Pro vyhodnocení této předúpravy bylo provedeno měření sací výšky upravených materiálů (pouze polyesterové textilie). Testovací kapalinou byl roztok dichromanu draselného ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) o koncentraci $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Materiál byl před zkouškou sací výšky vyžehlen při době působení 10 vteřin při nastavení žehličky na stupeň 1 (pro syntetický materiál). Délka trvání zkoušky byla 30 minut. Výsledná savost vypraného materiálu se výrazně snížila – po 30 minutách byl vypraný materiál stále silně hydrofobní. Grafické srovnání výsledků zkoušky je v následujícím grafu, kde na ose y je výška do které vystoupal roztok dichromanu draselného na textilií v závislosti na čase, který je vynesena na ose x.

Graf č. 1 – srovnání kinetiky vztlínání praného a nepraného polyesteru.



3.2.2. Alkalická hydrolýza polyesteru

Alkalická hydrolýza se aplikovala na vzorky polyesterové textilie.

Materiál se zpracovával po dobu 15 minut při teplotě 98°C v lázni s poměrem 1:20 (20 ml lázně na 1 g materiálu). Lázeň obsahovala 20 g·l⁻¹ hydroxidu sodného (NaOH), 4 g·l⁻¹ Merse RTD a 1 g·l⁻¹ DS-14. Následkem alkalické hydrolýzy je úbytek hmotnosti polyesterového materiálu. Při zmíněných podmínkách byl úbytek hmotnosti vzorků kolem 2%

3.2.3. Předúprava skla

Připravil se roztok isopropylalkoholu s destilovanou vodou v poměru 1:1. Podložní sklíčka se ponořila do roztoku a po vyndání se suchou a neprášivou textilií osušila.

3.3.PŘÍPRAVA ROZTOKŮ

3.3.1. Příprava roztoků polysacharidů

Příprava roztoků polysacharidů byla pro všechny aplikace téměř stejná. U jednotlivých aplikací se vždy vytvořila koncentrační řada roztoků polysacharidů. U methylcelulózy a oxycelulózy byla maximální koncentrace polysacharidů v roztocích $20 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, pouze u roztoků s chitosanem byla maximální koncentrace $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Nad tuto koncentraci se již chitosan v roztocích nerozpouštěl.

Roztoky se připravovaly tak, že se nejdříve rozpustil příslušný polysacharid (podle kapitol 3.3.1.1 Methylcelulóza, 3.3.1.2 Oxycelulóza a 3.3.1.3 Chitosan) a poté se přidaly síťovací prostředky podle kapitoly 3.3.3.

Další odlišností byl způsob přípravy roztoků u aplikací na textilní materiál oproti roztokům u aplikací na sklo a folie. U aplikací na textilie se roztoky připravovaly rozpouštěním polysacharidů v destilované vodě.

U aplikací na skla a folie se polysacharidy rozpouštěly v roztoku isopropylalkoholu a destilované vody v poměru 1:9 (1 ml isopropylalkoholu s 9 ml destilované vody). Tato odlišnost přípravy roztoků měla za účel zvýšit viskozitu a snížit povrchové napětí nanášeného roztoku a tím zlepšit smáčivost skla a folie, na kterých tento roztok vytvářel konstantní film.

3.3.1.1.Methylcelulóza

Roztok se připravil rozpuštěním methylcelulózy v destilované vodě. Základní roztok, ze kterého se poté postupným ředěním vytvořila koncentrační řada, obsahoval $20 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ methylcelulózy. Tato koncentrace po nanesení na textilií odpovídala koncentraci 16 mg methylcelulózy na 1 g textilního materiálu při definovaném odmačku 80%.

Za stálého míchání se roztok postupně zahříval až k teplotě blízké varu. Po 30 minutách byla methylcelulóza zcela rozpuštěna.

Viskozita roztoku se po těchto 30 minutách výrazně zvýšila, což bylo signálem úplného rozpuštění methylcelulózy v roztoku. Roztok se poté nechal několik minut vychladnou na teplotu kolem 20°C.

3.3.1.2.Oxycelulóza

Připravil se roztok rozpuštěním hydroxidu sodného (NaOH) v destilované vodě. Rozpouštění probíhalo za stálého míchání, aby se pecičky nepřichytily na dno kádinky. Roztok bylo nutné chladit, jelikož reakce rozpouštění hydroxidu sodného je exotermická a hrozí nadměrné přehřátí celé soustavy. Vše probíhalo v digestoři z důvodu vývinu par rozpuštěného hydroxidu sodného, které jsou zdraví škodlivé. Výsledná koncentrace hydroxidu sodného v roztoku byla 10 g·l⁻¹.

Do roztoku se následně přidala oxycelulóza v práškové formě. Nejkoncentrovanější roztok, ze kterého se poté postupným ředěním vytvořila koncentrační řada, obsahoval 20 g·l⁻¹ oxycelulózy, což po nanesení na textilií odpovídalo koncentraci 16 mg oxycelulózy na 1 g textilního materiálu při definovaném odmačku 80%.

Po pěti minutách stálého míchání se oxycelulóza zcela rozpustila a barva výsledného roztoku se výrazně změnila. Původně bezbarvý roztok se zbarvil světle žlutě.

Toto žluté zbarvení roztoku je důkazem přítomnosti oxycelulózy (mimo oxycelulózy se může jednat i o hydrocelulózu, která se také zbarvuje žlutě v 1% roztoku hydroxidu sodného). [14]

3.3.1.3.Chitosan

Připravil se roztok o koncentraci 10 g·l⁻¹ kyseliny octové (CH₃COOH). Do roztoku se následně přidalo takové množství chitosanu, aby výsledná koncentrace v roztoku byla 10 g·l⁻¹, což po nanesení na textilií odpovídá koncentraci 12 mg chitosanu na 1 g textilního materiálu při definovaném odmačku 80%.

Pomocí elektromagnetického míchadla se chitosan v roztoku po 30 minutách rozpustil. Postupným ředěním se následně vytvořila koncentrační řada.

Poté se do roztoku přidaly síťovací prostředky podle kapitoly 3.3.3.

3.3.2. Příprava roztoku se síťovacím prostředkem kyselinou citrónovou

Do již připravených roztoků polysacharidů (podle kapitol 3.3.1.1 Methylcelulóza, 3.3.1.2 Oxycelulóza a 3.3.1.3 Chitosan) se přidal síťovací prostředek kyselina citrónová (podle návodu v literatuře) v koncentraci závislé na koncentraci síťovaného polysacharidu. [13]

Pro základní roztoky ($20 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ polysacharidu) byla koncentrace kyseliny citrónové $70 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (gramy na litr lázně) a katalyzátor dihydrogenfosforečnan sodný (NaH_2PO_4) v koncentraci $4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Reakční podmínky kondenzace při síťování polysacharidů kyselinou citrónovou byly 2 minuty při 180°C . [13]

Tato metoda byla použita na methylcelulózy, oxycelulózy i chitosanu při aplikaci na polyesterový textilní materiál i na podložní sklíčko. Výsledky však byly velmi neuspokojivé. Docházelo k výrazné barvené změně polysacharidových vrstev, kdy vrstvy získávaly žlutohnědé zbarvení.

Z tohoto důvodu se od síťování polysacharidů kyselinou citrónovou v dalších experimentech upustilo a dále se používal výhradně Depremol G jako síťovací prostředek.

3.3.3. Příprava roztoku se síťovacím prostředkem Depremolem G

Byly zvoleny dva postupy síťování Depremolem G. U prvního postupu se do roztoků s rozpuštěnými polysacharidy přidávalo vždy konstantní množství Depremolu G bez ohledu na koncentraci polysacharidů v roztoku. Tento postup byl

zvolen na základě doporučeného aplikačního postupu pro Depremol G podle informačního listu. [13], [21]

Na základě závěrečného testování nanesených vrstev podle kapitol 3.5.2, 3.5.3 a 3.5.3 se ukázalo že přílišné množství Depremolu G má vliv na vlastnosti nanesených filmů. Z tohoto důvodu byl navržen druhý postup síťování Depremolem G, který se snaží minimalizovat vliv Depremolu G na nanesené filmy. U takto navrženého postupu byly síťovací prostředky do roztoku přidávány v závislosti na koncentraci polysacharidů v roztoku.

Postup 1 – dávkování konstantního množství Depremolu G

Do již připravených roztoků polysacharidů (podle kapitol 3.3.1.1 Methylcelulóza, 3.3.1.2 Oxycelulóza a 3.3.1.3 Chitosan) se přidal Depremol G vždy v koncentraci $100 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (gramy na litr roztoku) a katalyzátory Apreton R - $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a chlorid hořečnatý ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - $15 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Přesné množství síťovacích prostředků v jednotlivých roztocích koncentrační řady je uveden v tabulce č. 2 (oddíl 4. Výsledky a diskuse).

Postup 2 – dávkování Depremolu G v závislosti na koncentraci polysacharidů

Dávkování síťovacího prostředku Depremol G a katalyzátorů bylo závislé na koncentraci rozpuštěných polysacharidů v připravených roztocích. K 1 g polysacharidu se přidalo 0,2 g Depremolu G, 0,004 g Apretonu R a 0,03 g chloridu hořečnatého ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Do roztoku, obsahujícího nejvyšší koncentraci příslušného polysacharidu (připraveného podle kapitol 3.3.1.1 Methylcelulóza, 3.3.1.2 Oxycelulóza a 3.3.1.3 Chitosan) se přidalo odpovídající množství depremol G a katalyzátorů.

V tabulce č. 1 jsou popsány koncentrace všech složek v základních roztocích. Tyto roztoky byly následně ředěny a vznikla tak koncentrační řada. Přehled množství síťovacích prostředků v jednotlivých roztocích z koncentrační řady je uveden v tabulce č. 4 (oddíl 4. Výsledky a diskuse).

Tabulka č. 1 - dávkování všech složek základních roztoků jednotlivých polysacharidů.

Methylcelulóza	koncentrace polysacharidu v roztoku [g·l ⁻¹]	20
	koncentrace Depremolu G v roztoku [g·l ⁻¹]	4
	koncentrace Apretonu R v roztoku [g·l ⁻¹]	0,08
	koncentrace chloridu hořečnatého v roztoku [g·l ⁻¹]	0,6
Oxycelulóza	koncentrace polysacharidu v roztoku [g·l ⁻¹]	20
	koncentrace Depremolu G v roztoku [g·l ⁻¹]	4
	koncentrace Apretonu R v roztoku [g·l ⁻¹]	0,08
	koncentrace chloridu hořečnatého v roztoku [g·l ⁻¹]	0,6
Chitosan	koncentrace polysacharidu v roztoku [g·l ⁻¹]	10
	koncentrace Depremolu G v roztoku [g·l ⁻¹]	2
	koncentrace Apretonu R v roztoku [g·l ⁻¹]	0,04
	koncentrace chloridu hořečnatého v roztoku [g·l ⁻¹]	0,3

3.4.NÁNOS POLYSACHARIDOVÝCH VRSTEV

3.4.1. Nános na polyesterovou textílii

Aplikace filmů na polyesterovou textílii se prováděly vždy na vzorcích předupravených podle kapitoly 3.2.1.

Roztoky polysacharidů se síťovacími prostředky připravené podle kapitol 3.3.1. a 3.3.3. se nanášely klocovacím způsobem při výsledném stupni odmačky 80% (hmotnost naklocované textílie se zvýšila nánosem polysacharidových vrstev o 80%). Pro dodržení přesné hodnoty stupně odmačky se použil laboratorní fulár. Zvláštní pozornost se věnovala čistotě fuláru během nanášení, aby se maximálně eliminovaly nepřesnosti v koncentracích nánosů. Vrstvy se nanášely postupně od nejméně koncentrovaných roztoků až k nejvíce koncentrovaným.

Po nanesení filmů následovalo jejich zasušení v horkovzdušné sušárně při teplotě 60°C. Zasušené filmy se poté zkondenzovaly při teplotě 180°C po dobu 60 vteřin.

Při nanášení podle Postupu 2 (dávkování Depremolu G v závislosti na koncentraci polysacharidů) se na části vzorků aplikovalo závěrečné zpracování

v lázni obsahující destilovanou vodu, s poměrem lázně 1:100 a při teplotě 20°C. Jednotlivé vzorky se za mírné cirkulace zpracovávali po dobu 2 minut. Následně se vzorky nechaly v sušárně usušit při teplotě 60°C.

3.4.2. Nános na sklo

Nanášení polysacharidových vrstev na sklo se provádělo na materiál předupravený podle kapitoly 3.2.3. Nanášeny byly roztoky polysacharidů se síťovacími prostředky (připravené podle kapitol 3.3.1., respektive 3.3.3.). K přípravě roztoků polysacharidů, jak je uvedeno v kapitole 3.3.1., bylo použito namísto destilované vody roztoku obsahujícího isopropylalkoholu s destilovanou vodou v poměru 1:9 (1 ml isopropylalkoholu s 9 ml destilované vody).

K samotnému nanášení polysacharidových vrstev na sklo bylo použito Speciální tažné zařízení Microcon, které zaručovalo rovnoměrné nanesení filmu. Princip nanášení spočíval ve smočení skla (které bylo uchyceno na provázku) v roztocích a následném plynulém vertikálním vytahování skla při konstantní rychlosti 9 mm·min.⁻¹. Konstantní rychlost eliminovala nerovnoměrnost vrstev.

Po nanesení následovala kondenzace nanesených vrstev v sušárně při teplotě 180°C po dobu 60 vteřin.

Obr. č. 20 – Speciální tažné zařízení Microcon, určené pro přípravu anorganických a anorganicko-organických tenkých vrstev, vláken a velmi jemných prášků metodou sol-gel (nanotechnologie).



3.4.3. Nános na polyesterovou fólii

Polyesterové folie byly předupraveny podle kapitoly 3.2.1. Dále se připravily roztoky polysacharidů se síťovacími prostředky (připravené podle kapitol 3.3.1., 3.3.3.). Stejně jako u nanášení vrstev na sklo byl k přípravě roztoků polysacharidů použit namísto destilované vody roztok obsahující isopropylalkohol s destilovanou vodou v poměru 1:9 (1 ml isopropylalkoholu s 9 ml destilované vody).

K nanášení vrstev na folii bylo použito Speciální tažné zařízení Microcon, pomocí kterého byly vrstvy nanášeny rovnoměrně při konstantní rychlosti vytahování $9 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ (stejně jako u nanášení na sklo).

I přes použití roztoku obsahujícího isopropylalkohol s destilovanou vodou v poměru 1:9 při přípravě roztoků polysacharidů nanášené vrstvy na foliích (díky

značné hydrofobitě povrchů folií) nedržely a tudíž se nanášení na polyesterovou folii upustilo.

3.5. TESTOVÁNÍ A IDENTIFIKACE POLYSACHARIDOVÝCH VRSTEV

3.5.1. Barvení

3.5.1.1. Barvení ve hmotě

Barvení ve hmotě se aplikovalo na methylcelulózu. Byly použity dva způsoby - jednofázový a dvoufázový.

U jednofázového způsobu barvení ve hmotě byly přítomny v jedné lázni všechny složky, a to polysacharid, barvivo i síťovací prostředek. Tento způsob se však ukázal jako nevhodný. Přítomnost síťovacího prostředku a barviva v jedné lázni vyvolávala nežádoucí reakci, která se projevovala vysrážením barviva v lázni. Z tohoto důvodu se přešlo k dvoufázovému způsobu, aby se barvivo a síťovací prostředek oddělily do samostatných lázní.

U dvoufázového způsobu barvení ve hmotě byly připraveny dvě lázně. První obsahovala rozpuštěný polysacharid a barvivo. Druhá obsahovala prostředky pro zesíťování polysacharidu.

Nejdříve se rozpustil příslušný polysacharid (stejně jako v kapitolách 3.3.1.1, 3.3.1.2. a 3.3.1.3.) a následně se do roztoku přidalo předem natěštěné barvivo.

Byla aplikována přímá barviva. Konkrétně Saturnová žluť L4G 150% (koncentrace pro 8%-ní vybarvení z hmotnosti polysacharidu).

Druhá lázeň obsahovala síťovací prostředky v koncentracích $100 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (gramy na litr roztoku) Depremolu G, $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ Apretonu R a $15 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ chloridu hořečnatého ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Barvení ve hmotě se aplikovalo na polyesterovou textilii i na sklo. Nejdříve se textilie respektive sklo naklocovaly v první lázni obsahující rozpuštěný polysacharid a barvivo. Poté se nanesená vrstva zasušila v sušárně při 60°C . U textilie byla kvantita nánosu korigována 80%-ním odmačkem. Následovalo

klocování ve druhé lázni obsahující síťovací prostředek a zasušení při 60°C. U textilie opět s 80%-ním odmačkem. Poté byla provedena kondenzace při 180°C po dobu 60 vteřin.

U polyesterové textilii bylo na závěr provedeno vypírání vzorku pod tekoucí studenou a teplou vodou.

3.5.1.2. Aplikace reaktivně barvených polysacharidů

Principem barvení hmoty bylo obarvit rozpuštěný polysacharid reaktivním barvivem (za vzniku pevné kovalentní vazby), následně odstranit zhydrolyzované reaktivní barvivo (které netvoří pevnou kovalentní vazbu s celulózu) a nakonec aplikovat takto obarvený polysacharid ve formě filmu na textilní materiál.

Pro odstranění zhydrolyzovaného reaktivního barviva byla provedena celá řada experimentů s různými organickými i anorganickými rozpouštědly. Mezi zkoušenými chemikáliemi byly pyridin, dimethylformamid, chlorbenzen, chloroform, isopropylalkoholu, butanol a etanol. Nejúčinnější byl dimethylformamid (DMF), který nejlépe rozpouštěl nefixované, zhydrolyzované reaktivní barvivo.

Byly provedeny dva experimenty s methylcelulózu. Methylcelulóza se rozpustila v minimálním množství destilované vody (poměr lázně byl 1:5). Poté se přidalo reaktivní barvivo – 10 g·l⁻¹, respektive 100 g·l⁻¹ reaktivního barviva Ostazinová modř V-R (5%, respektive 50% barviva z hmotnosti methylcelulózy). Dále se přidalo 20 g·l⁻¹ kalcinované sody (Na₂CO₃). Po důkladném promíchání se vzniklá gelovitá hmota promyla v dimethylformamidu (DMF) a nechala v sušárně při 80°C po dobu 15 minut. Celý cyklus promytí a sušení se opakoval celkem sedmkrát.

Takto obarvený polysacharid (methylcelulóza) se poté rozpustil v destilované vodě (podle kapitoly 3.3.1.), do roztoku se přidaly síťovací prostředky (podle kapitoly 3.3.1., Postup 1 - dávkování stejného množství Depremolu G), vzniklý roztok se naněs na polyesterovou textilii (podle kapitoly 3.4.1.) a naněsená vrstva se nechala zakondenzovat při teplotě 180°C po dobu 60 vteřin.

3.5.1.3.Barvení filmů na textiliích

Methylcelulóza, Oxycelulóza

Barvení methylcelulózových i oxycelulózových filmů probíhalo stejným způsobem.

Barvicí lázeň obsahovala 6% reaktivního barviva Ostazinová modř V-R z hmotnosti methylcelulózy, respektive oxycelulózy, 60 g·l⁻¹ síranu sodného (Na₂SO₄), 6 g·l⁻¹ kalcinované sody (Na₂CO₃) a 3,5 ml·l⁻¹ hydroxidu sodného (NaOH 38°Bé). Poměr lázně byl 1:20 a počáteční teplota 20°C. Po 10 minutách se teplota zvýšila na 27°C a takto se materiál barvil 90 minut. Po barvení se materiál proplachoval ve studené a teplé vodě.

Chitosan

Barvení nanesených a zesíťovaných filmů chitosanu na polyesterové textilií (podle kapitoly 3.4.1.) bylo nutné barvit ze slabě kyselého prostředí. Chitosan se v alkalickém prostředí vysráží a tudíž bylo nutné použít reaktivní barviva na vlnu, která se aplikují ze slabě kyselého prostředí.

Barvicí lázeň obsahovala 6% reaktivního barviva Ostazinová žluť H5G z hmotnosti chitosanu a 0,75% Syntegalu V7 konc. Poměr lázně byl 1:20 a pH bylo upraveno na hodnotu 4,5 kyselinou octovou (CH₃COOH). Počáteční teplota lázně 50°C se během 30 minut zvýšila na 80°C a při této teplotě se materiál barvil 30 minut. Za dalších 30 minut se lázeň zahřála k varu a materiál se barvil 30 minut. Poté se lázeň zneutralizovala amoniakem (NH₄OH) a upravila na pH 8,5. Materiál se v chladnoucí lázni zpracovával 20 minut. Nakonec se materiál proplachoval v teplé a studené vodě. Poslední oplachovací lázeň obsahovala 0,5-1 ml 85% kyseliny octové (CH₃COOH).

3.5.2. Stanovení savosti vůči vodě - postup vzlínáním

Savost vzlínáním je schopnost plošné textilie přijímat vodu, která vniká do plošných textilií působením kapilárních sil. Udává se v mm za určitý časový úsek. [22]

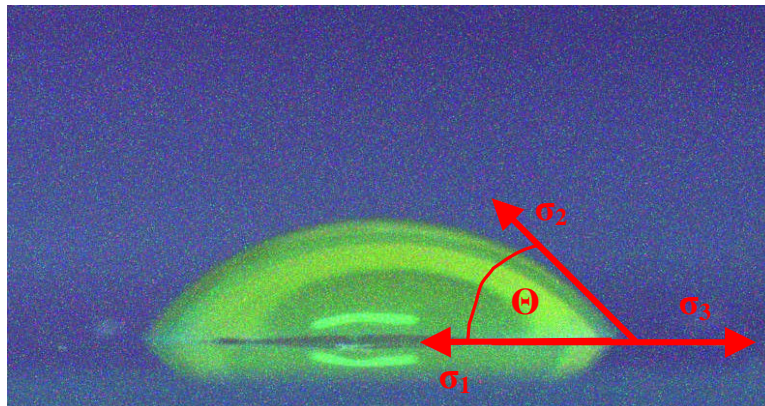
Savost byla měřena na polyesterové textili, která obsahovala nanesené a zakondenzované filmy polysacharidů (podle kapitoly 3.4.1.). Postup stanovení vycházel z modifikované normy ČSN 80 0828. Připravily se vzorky o rozměrech 255 mm x 10 mm. Poté se do odměrného válce nalil roztok dichromanu draselného ($K_2Cr_2O_7$) o koncentraci $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Následně se vzorek (ke kterému bylo připevněno závaží) ponořil do roztoku tak, aby bylo ponořeno 2 - 5 mm. Od okamžiku ponoření se začala měřit výška vzlínání dichromanu draselného na textili v závislosti na čase. Měření bylo ukončeno když klesla rychlost vzlínání pod hodnotu $4 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.5.3. Měření kontaktního úhlu

Této metody bylo použito pro měření hydrofility (smáčení) polysacharidových vrstev, nanesených a zesíťovaných na skle (podle kapitoly 3.4.2.). Smáčení je výsledkem energetických interakcí tří fází v rovnováze, v tomto případě pevné látky (sklo, respektive vrstva polysacharidu), kapaliny (roztok dichromanu draselného) a plynné fáze (okolní vzduch). Kontakt kapaliny s pevnou látkou je možné popsat pomocí smáčecího (kontaktního) úhlu Θ . Mezi kapalinou a pevnou látkou působí napětí σ_1 , mezi kapalinou a vzduchem napětí σ_2 a mezi pevnou a plynnou látkou napětí σ_3 .

$$\sigma_1 - \sigma_3 = \sigma_2 \cdot \cos(\Theta)$$

Obr. č. 21 - Kapka roztoku dichromanu draselného a znázornění proložení přímek při měření smáčecího (kontaktního) úhlu. Snímek byl pořízen pomocí snímací kamery Baster A 113 C.



Měření kontaktního úhlu probíhalo následovně. Pomocí mikropipety F100 se na vrstvu zesíťovaného polysacharidu nanasla kapka roztoku dichromanu draselného o koncentraci 10 g·l⁻¹ (žlutě zbarvený dichroman draselný byl zvolen z důvodu kontrastu, jelikož voda je bezbarvá). Následně se 30 vteřin počkalo (při okamžitém měření by naměřené hodnoty nevykazovaly přílišné difference a metoda by byla zatížena nepřesnostmi). Poté se kapka pomocí snímací kamery Baster A 113 C zaznamenala. V programu LUCIA G (MV-1500 verze 4.61) byly kapkou proloženy dvě přímky (jedna přímka byla rovnoběžná se sklem a druhá byla tečnou obrysu kapky). Program poté vypočítal úhel Θ mezi přímkami.

3.5.4. Měření rezistance

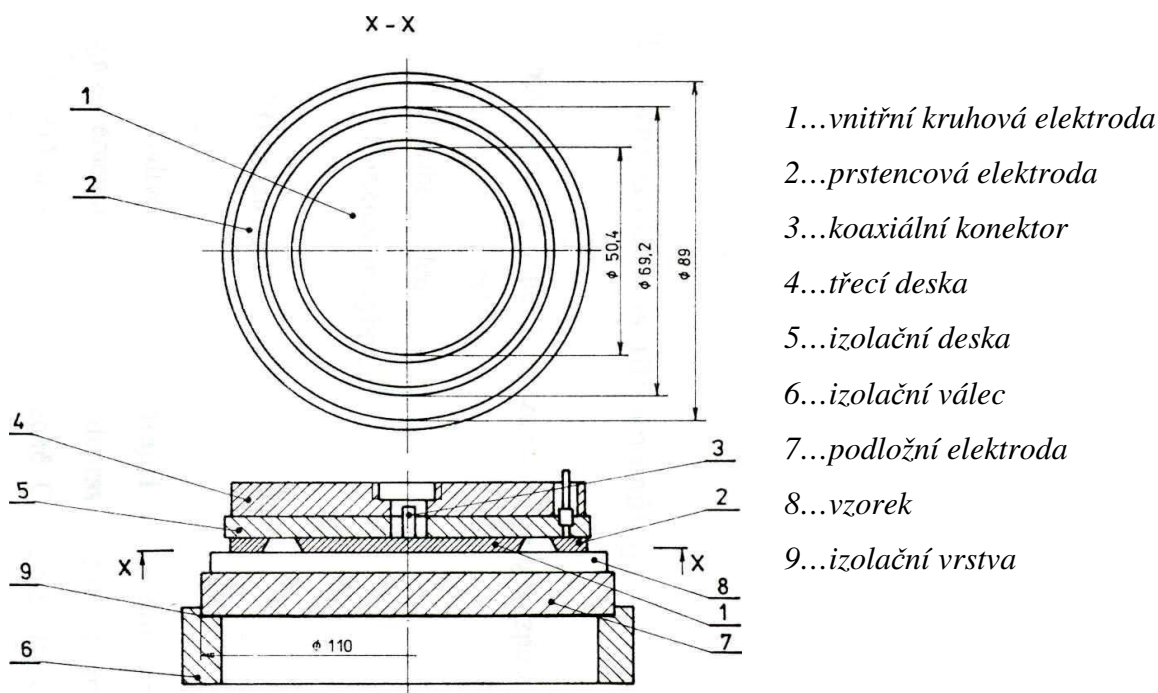
Další metodou sledování hydrofility textilního materiálu je měření jeho elektrického odporu (rezistance). Rezistance je vlastnost hmoty bránit průchodu elektrického proudu. Čím je textilní materiál hydrofilnější, tím menší je jeho rezistance – platí tedy nepřímá úměra. Rezistance je definována z Ohmova zákona:

$$R = \frac{U}{I}$$

Rezistance je značena R a jednotkou je ohm [Ω]. U je elektrické napětí [V] a I je elektrický proud [A].

Rezistance byla měřena podle normy ČSN EN 61340-5 – Měření povrchové rezistance. K měření byl použit přístroj HP 34970A Data Acquisition/Switch Unit a tři kruhové elektrody.

Obr. č. 22 - Tříelektrodový koncentrický systém pro měření povrchové a objemové rezistance plošných textilií



Vzorky byly klimatizovány po dobu 24 hodin před samotným měřením při konstantní a přesně definované vlhkosti a teplotě.

Vzorek se vždy umístil na zkušební podložku, zkoušeným povrchem vždy nahoru. Elektrodotová soustava se poté umístila do středu vzorku (minimálně 10 mm od kraje vzorku). Hodnota rezistance [Ω] se zaznamenala po 15 vteřinách od zapnutí přístroje při napětí 100 V.

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1. Nános na polyesterovou textílii

Vrstvy byly nanášeny na polyesterovou textílii podle kapitoly 3.4.1. K nanášení byly použity roztoky polysacharidů se síťovacími prostředky připravené podle kapitoly 3.3.1, respektive 3.3.3. V kapitole 3.3.3., která se zabývá přípravou roztoků se síťovacím prostředkem Depremolem G, jsou popsány dva postupy jeho dávkování.

V postupu 1 je množství Depremolu G přidávaného do roztoků s polysacharidy vždy stejné. Koncentrace Depremolu G není tedy závislá na měnící se koncentraci polysacharidů v roztocích. Tento postup byl zvolen na základě instrukcí pro použití popsaných v informačním listu dodávaném výrobcem společně s Depremolem G. [21]

V postupu 2 je již přidávané množství Depremolu G do roztoků závislé na koncentraci polysacharidů v roztocích.

Postup 2 byl dále ještě modifikován (postup 3) a vzorky s nanesenými vrstvami podle postupu 2 byly ještě závěrečně zpracovány oplachem v destilované vodě.

Jak již bylo zmíněno v úvodu, účelem nanášení polysacharidových vrstev na polyester bylo zvýšit hydrofilitu této jinak téměř zcela hydrofobní textílie. Hodnotila se tedy změna hydrofility polyesteru s nanesenou polysacharidovou vrstvou. Hydrofilita samotného polyesteru se samozřejmě nezměnila, pouze nanesený polysacharid zvýšil hydrofilitu celé soustavy (polyester a nanesený polysacharid). K hodnocení změny hydrofility na polyesterové textílii se použily dvě metody. První byla stanovení savosti vůči vodě - postup vztlínáním podle kapitoly 3.5.2. Druhou metodou bylo měření rezistance podle kapitoly 3.5.4.

4.1.1. Výsledky Postupu 1 - dávkování konstantního množství Depremolu G

Jak již bylo zmíněno v tomto postupu (postup 1, kapitola 3.3.3.) je množství Depremolu G přidávaného do roztoků s polysacharidy vždy konstantní. Koncentrace Depremolu G není závislá ne mění se koncentraci polysacharidů v roztocích. Jde o postup zvolený přesně podle firemní literatury. [21]

Nutno ovšem podotknout, že tato firemní literatura je zaměřena na finální úpravy textilií, zejména na nesráživou, nemačkovou a nežehlivou úpravu (NNNÚ), jejímž záměrem v žádném případě není zlepšit hydrofilitu textilií. Tato úprava se aplikuje na textilní materiál za účelem zlepšení spotřebitelských vlastností a zabezpečením snadnější údržby textilií. [5]

V tabulce č. 2 je uvedeno přesné dávkování všech složek v roztocích nanášených na polyesterovou textilii. V prvním sloupci jsou vždy uvedeny koncentrace [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$] složek v roztoku ze kterého se vrstvy nanášely a ve druhém sloupci jsou uvedeny koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] jednotlivých složek na textilii po nanesení s definovaným odmačkem (80%) a zakondenzování.

Tabulka č. 2 - dávkování všech složek v roztocích polysacharidů.

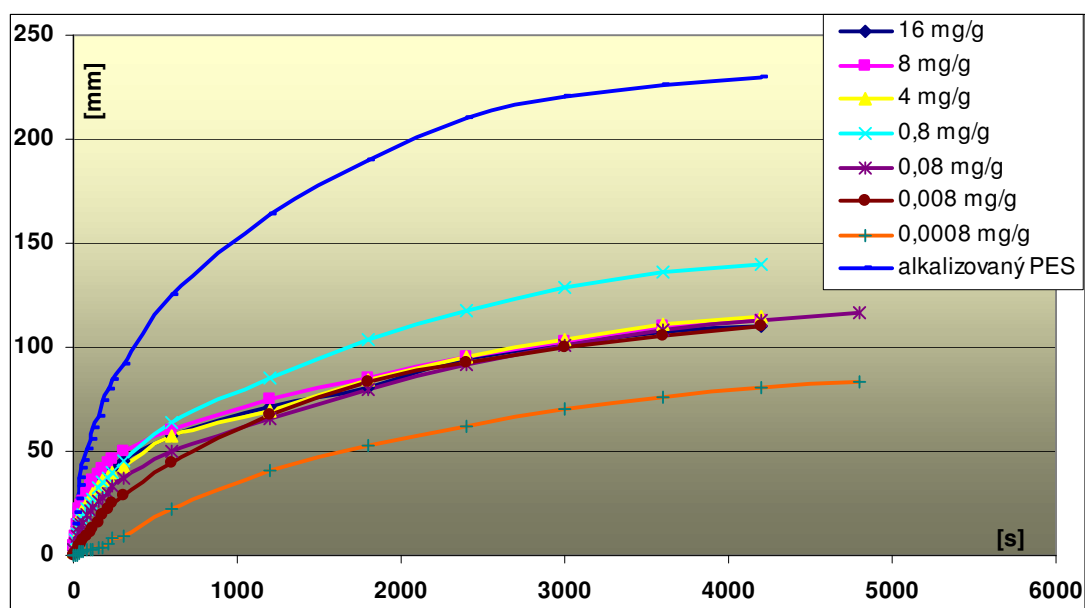
polysacharidy		Depremol G		Apreton R		chlorid hořečnatý	
konc. v roztoku [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	konc. na textilii [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]	konc. v roztoku [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	konc. na textilii [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]	konc. v roztoku [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	konc. na textilii [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]	konc. v roztoku [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	konc. na textilii [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]
20	16	100	80	2	1,6	15	12
10	8	100	80	2	1,6	15	12
5	4	100	80	2	1,6	15	12
1	0,8	100	80	2	1,6	15	12
0,1	0,08	100	80	2	1,6	15	12
0,01	0,008	100	80	2	1,6	15	12
0,001	0,0008	100	80	2	1,6	15	12

Methylcelulóza a oxycelulóza se nanášely v maximální koncentraci $20 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku, respektive $16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ textilie. Chitosan se nanášel v maximální koncentraci $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku, respektive $8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ textilie, a to z důvodu že ve vyšší koncentraci se již chitosan nerozpouštěl.

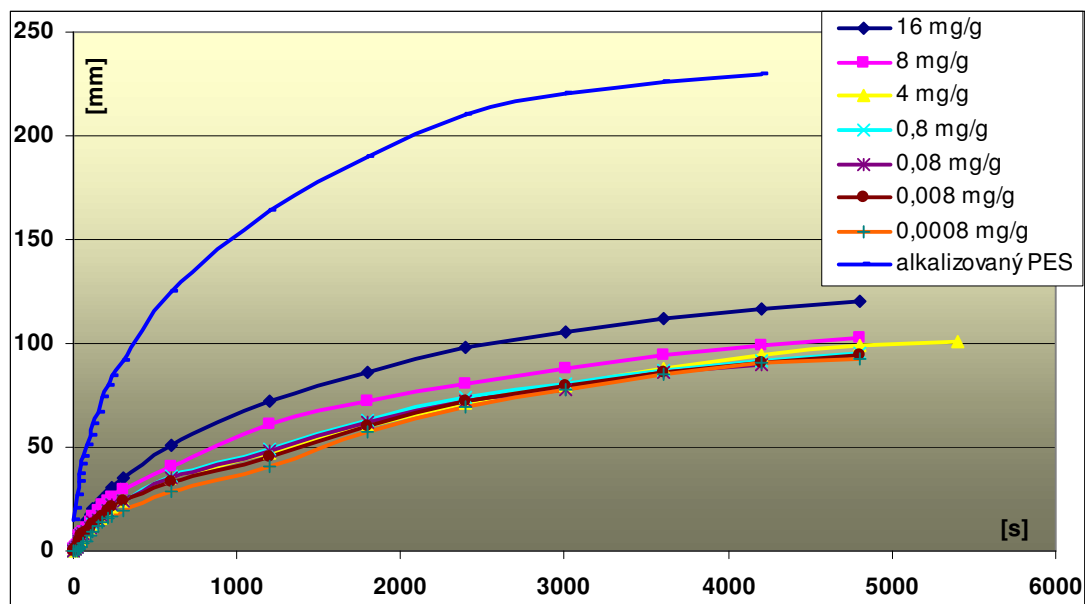
Stanovení savosti vůči vodě – postup vzlínáním

Postup stanovení probíhal podle kapitoly 3.5.2. V následujících třech grafech je zaznamenána kinetika vzlínání dichromanu draselného na polyesteru s nanesenou polysacharidovou vrstvou. Na ose y je uvedena výška v mm, do jaké roztok dichromanu draselného vyvzlínal v určitý časový moment (osa x). V legendách grafů jsou uvedeny koncentrace polysacharidů na textiliích po nanesení.

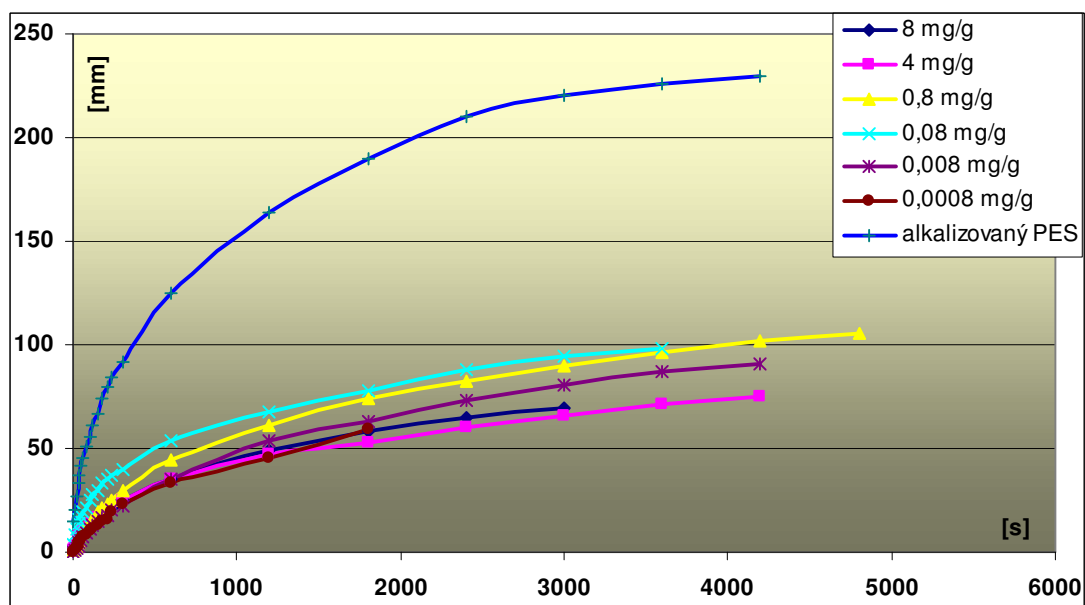
Graf č. 2 - kinetika vzlínání při nánosu vrstev z methylcelulózy.



Graf č. 3 - kinetika vztlínání při nánosu vrstev z oxycelulózy.

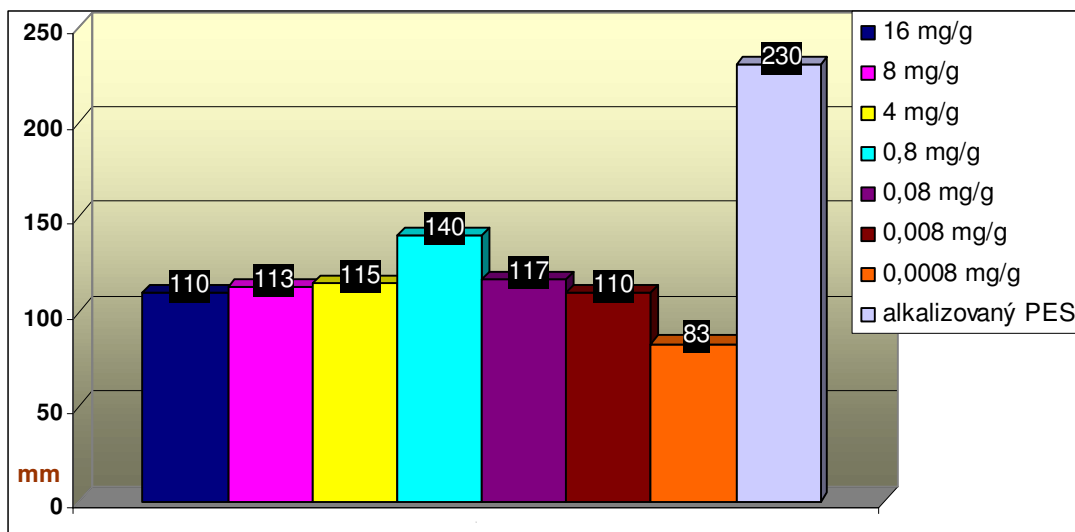


Graf č. 4 - kinetika vztlínání při nánosu vrstev z chitosanu.

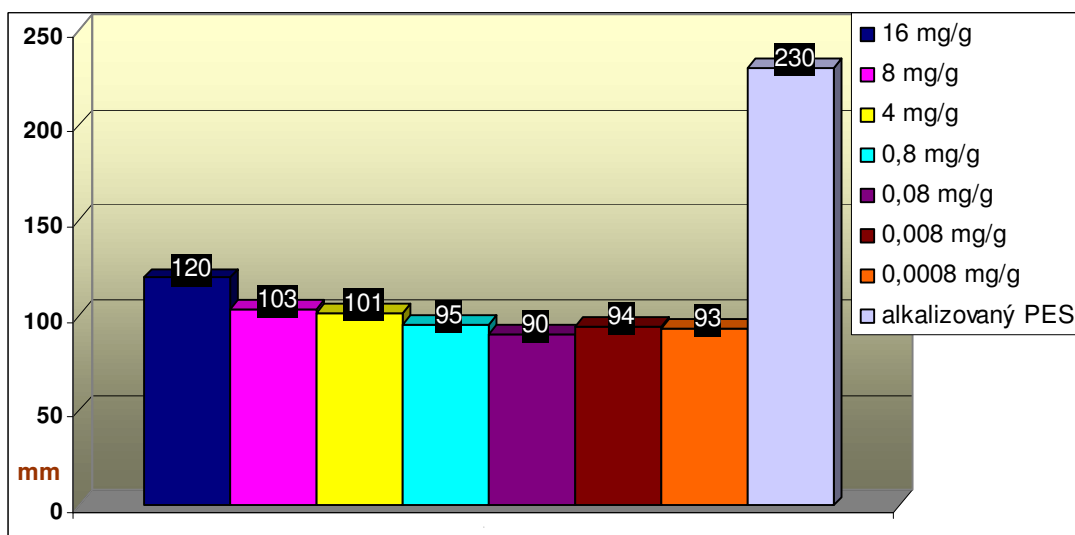


V následujících třech grafech jsou zaznamenány hodnoty vztlínání v rovnovážných stavech (rychlost vztlínání $4 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$), které mají pro porovnávání hydrofility nanosených vrstev větší vypovídací hodnotu.

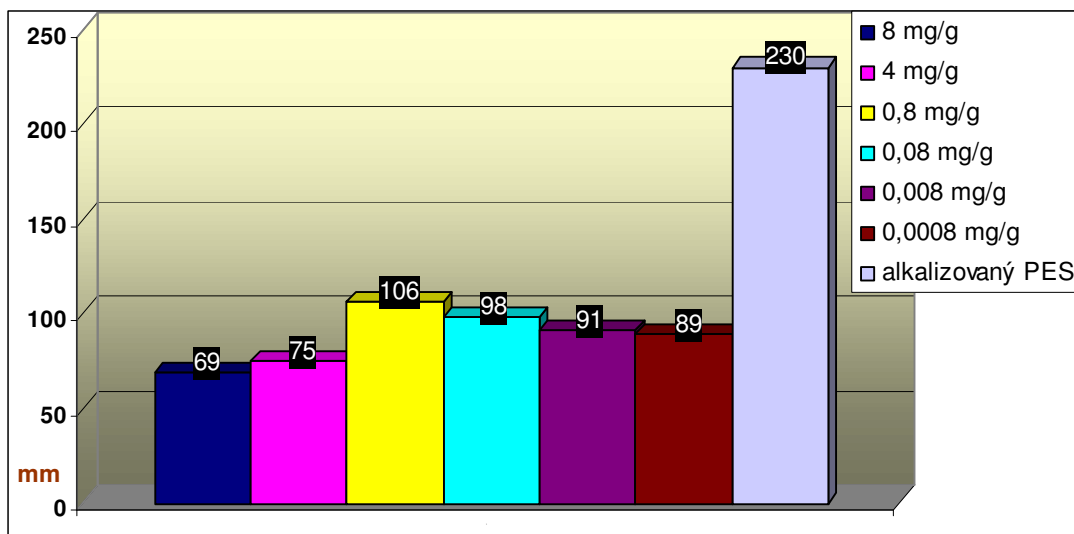
Graf č. 5 - rovnovážné hodnoty vzlínání při nánosu vrstev z methylcelulózy.



Graf č. 6 - rovnovážné hodnoty vzlínání při nánosu vrstev z oxycelulózy.



Graf č. 7 - rovnovážné hodnoty vztlínání při nánosu vrstev z chitosanu.

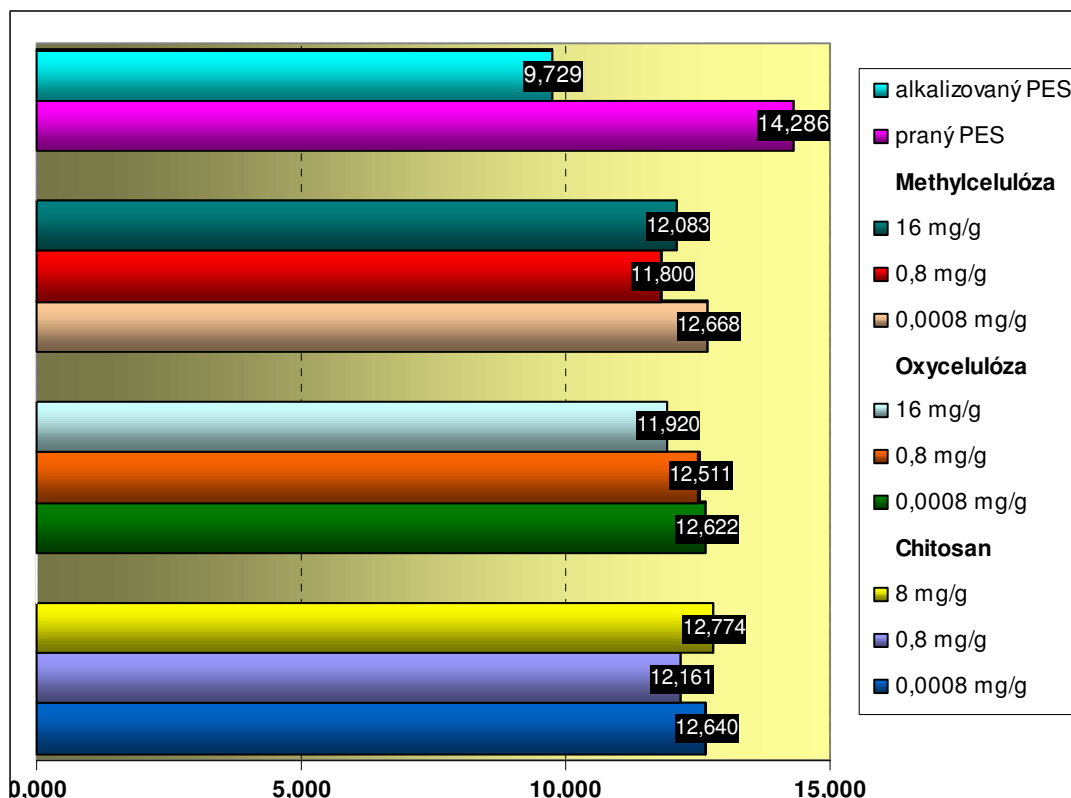


Měření rezistance

Tabulka č. 3 – hodnoty rezistance v ohmech a jejich logaritmické hodnoty.

polysacharid	koncentrace na textilií [mg·g ⁻¹]	rezistance [Ω]	logaritmus
methylcelulóza	16 mg·g ⁻¹	$1,21 \cdot 10^{12}$	12,083
	0,8 mg·g ⁻¹	$6,31 \cdot 10^{11}$	11,800
	0,0008 mg·g ⁻¹	$4,66 \cdot 10^{12}$	12,668
oxycelulóza	16 mg·g ⁻¹	$8,32 \cdot 10^{11}$	11,920
	0,8 mg·g ⁻¹	$3,24 \cdot 10^{12}$	12,511
	0,0008 mg·g ⁻¹	$4,19 \cdot 10^{12}$	12,622
chitosan	8 mg·g ⁻¹	$5,94 \cdot 10^{12}$	12,774
	0,8 mg·g ⁻¹	$1,45 \cdot 10^{12}$	12,161
	0,0008 mg·g ⁻¹	$4,37 \cdot 10^{12}$	12,640
PES bez nánosu		$1,93 \cdot 10^{14}$	14,286
alkalizovaný PES bez nánosu		$5,36 \cdot 10^9$	9,729

Graf č. 8 – logaritmicke hodnoty rezistance polysacharidových vrstev



Podmínky měření - relativní vlhkost: 30%, teplota: 21,8°C.

Naměřené hodnoty ve všech koncentracích se téměř shodují. Také není žádný výrazný rozdíl ve výsledcích mezi jednotlivými polysacharidy.

I výsledné naměřené hodnoty rezistance (tabulka č. 3) a zřetelněji je to vidět při zlogaritmování těchto hodnot (graf č. 8), nevykazují žádné výrazné diference mezi jednotlivými polysacharidy, ani mezi jednotlivými koncentracemi.

4.1.2. Výsledky Postupu 2 - dávkování Depremolu G v závislosti na koncentraci polysacharidů

Na rozdíl od předešlého postupu je v tomto dávkování Depremolu G a katalyzátorů závislé na koncentraci nanášených polysacharidů.

V následující tabulce č. 4 je uvedeno přesné dávkování všech složek v roztocích nanášených na polyesterovou textilií. V prvním sloupci jsou vždy uvedeny koncentrace [g·l⁻¹] složek v roztoku ze kterého se vrstvy nanášely a ve

druhém sloupci jsou uvedeny koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] jednotlivých složek na textilií po nanesení s definovaným odmačkem (80%) a zakondenzování.

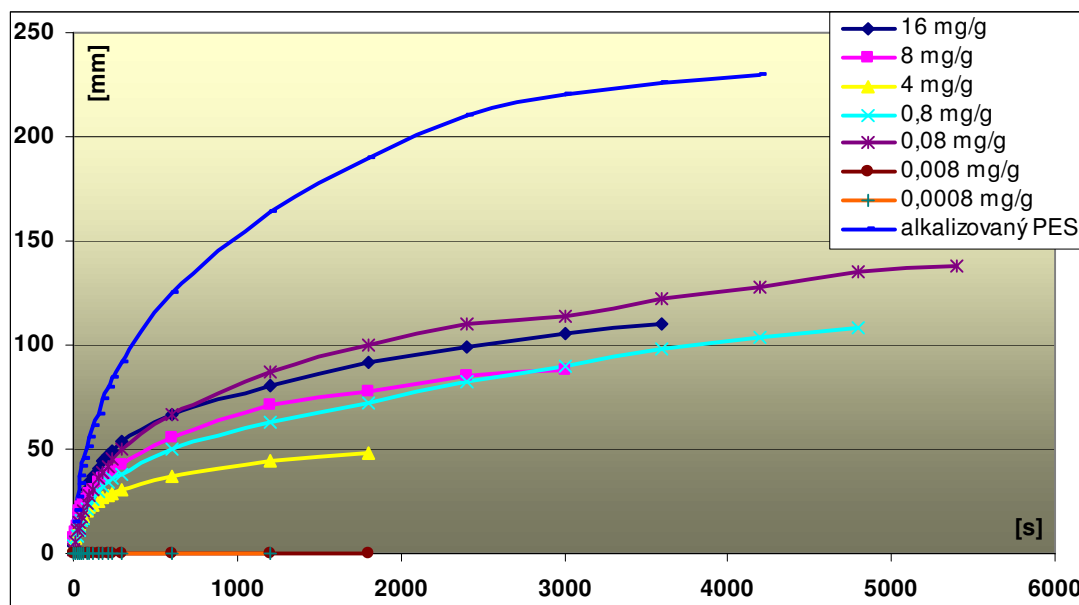
Tabulka č. 4 - dávkování všech složek v roztocích polysacharidů.

polysacharidy		Depremol G		Apreton R		chlorid hořečnatý	
konc. v roztoku [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	konc. na textilií [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]	konc. v roztoku [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	konc. na textilií [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]	konc. v roztoku [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	konc. na textilií [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]	konc. v roztoku [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	konc. na textilií [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]
20	16	4	3,2	0,08	0,064	0,6	0,48
10	8	2	1,6	0,04	0,032	0,3	0,24
5	4	1	0,8	0,02	0,016	0,15	0,12
1	0,8	0,2	0,16	0,004	0,0032	0,03	0,024
0,1	0,08	0,02	0,016	0,0004	0,00032	0,003	0,0024
0,01	0,008	0,002	0,0016	0,00004	0,000032	0,0003	0,00024
0,001	0,0008	0,0002	0,00016	0,000004	0,0000032	0,00003	0,000024

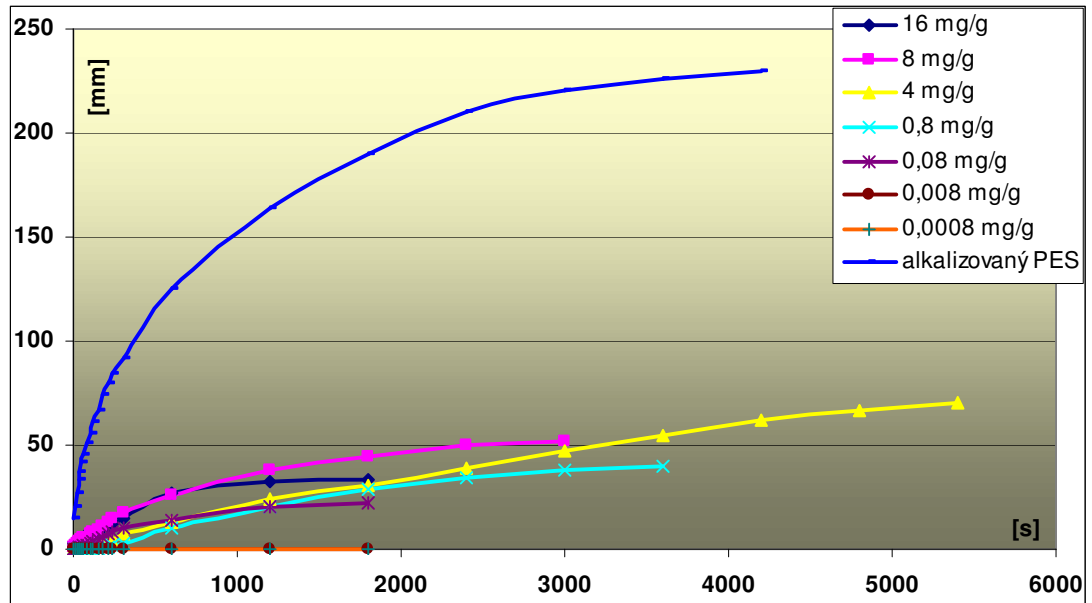
Stejně jako u předešlého postupu se methylcelulóza a oxycelulóza nanášely v maximální koncentraci $20 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku, respektive $16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ textilie a chitosan se nanášel v maximální koncentraci $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku, respektive $8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ textilie.

Stanovení savosti vůči vodě – postup vzlínáním

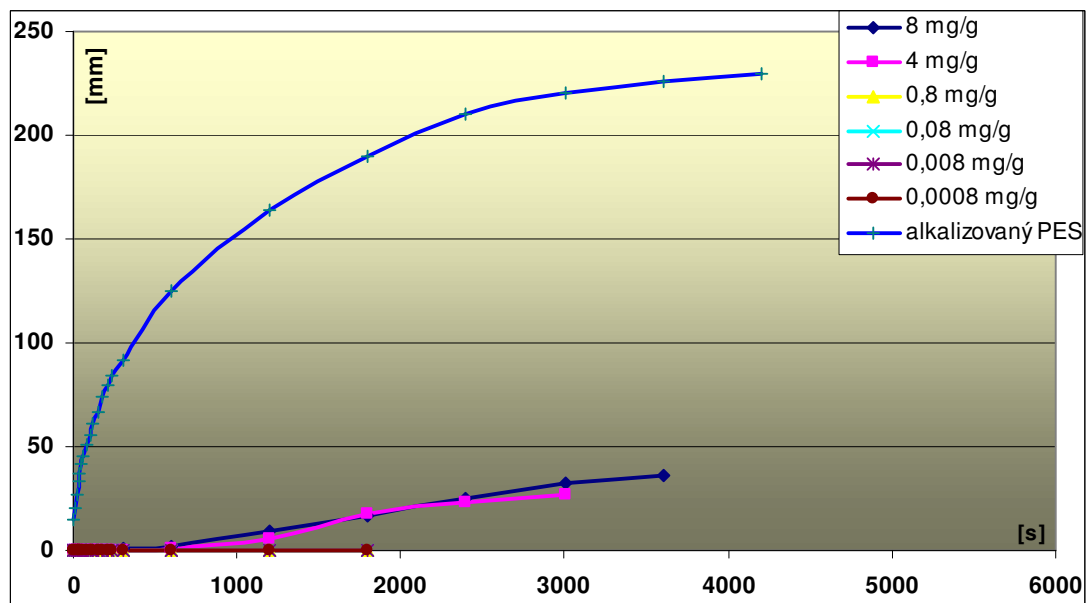
Graf č. 9 - kinetika vzlínání při nánosu vrstev z methylcelulózy.



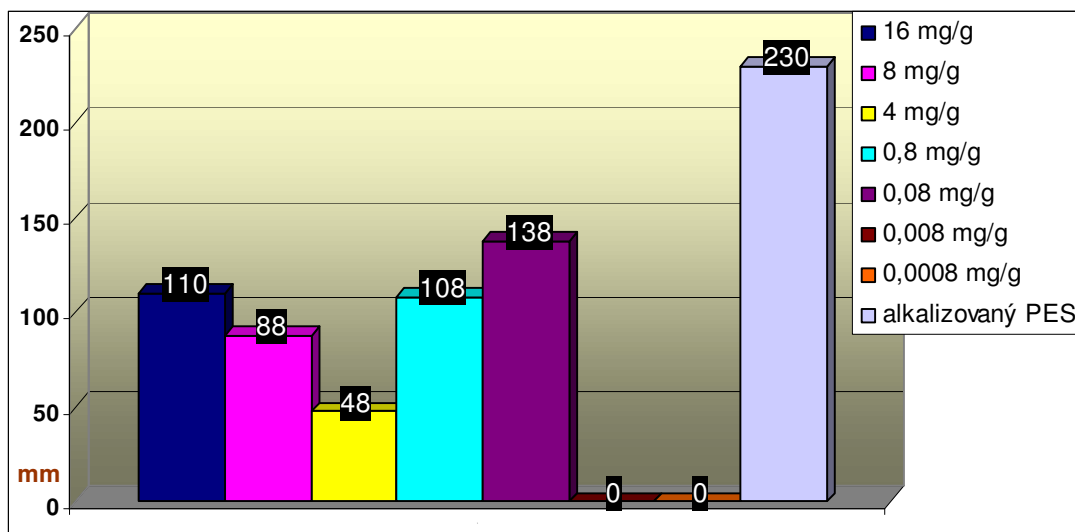
Graf č. 10 - kinetika vztlínání při nánosu vrstev z oxycelulózy.



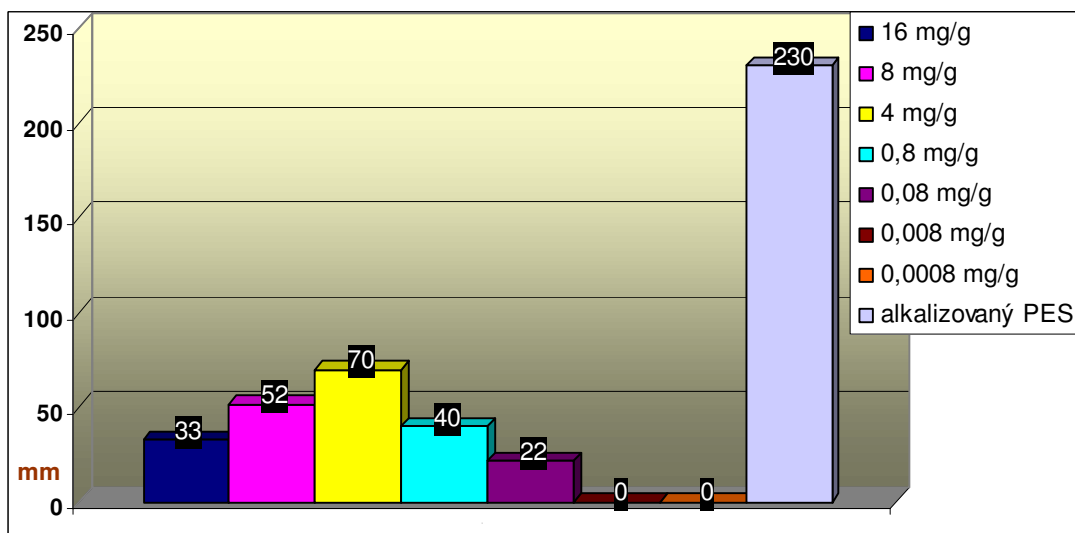
Graf č. 11 - kinetika vztlínání při nánosu vrstev z chitosanu.



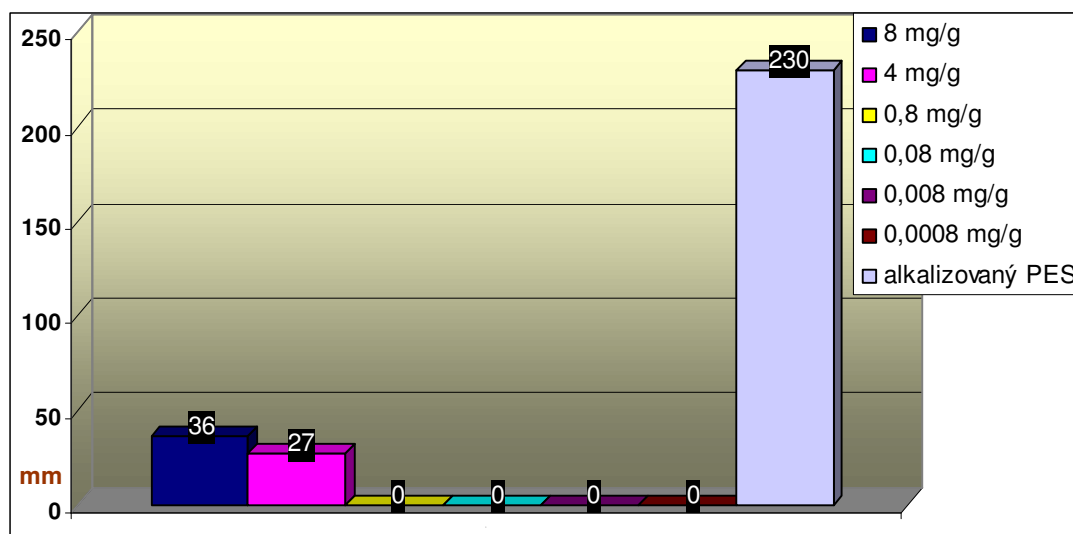
Graf č. 12 - rovnovážné hodnoty vztlínání při nánosu vrstev z methylcelulózy.



Graf č. 13 - rovnovážné hodnoty vztlínání při nánosu vrstev z oxycelulózy.



Graf č. 14 - rovnovážné hodnoty vzlínání při nánosu vrstev z chitosanu.

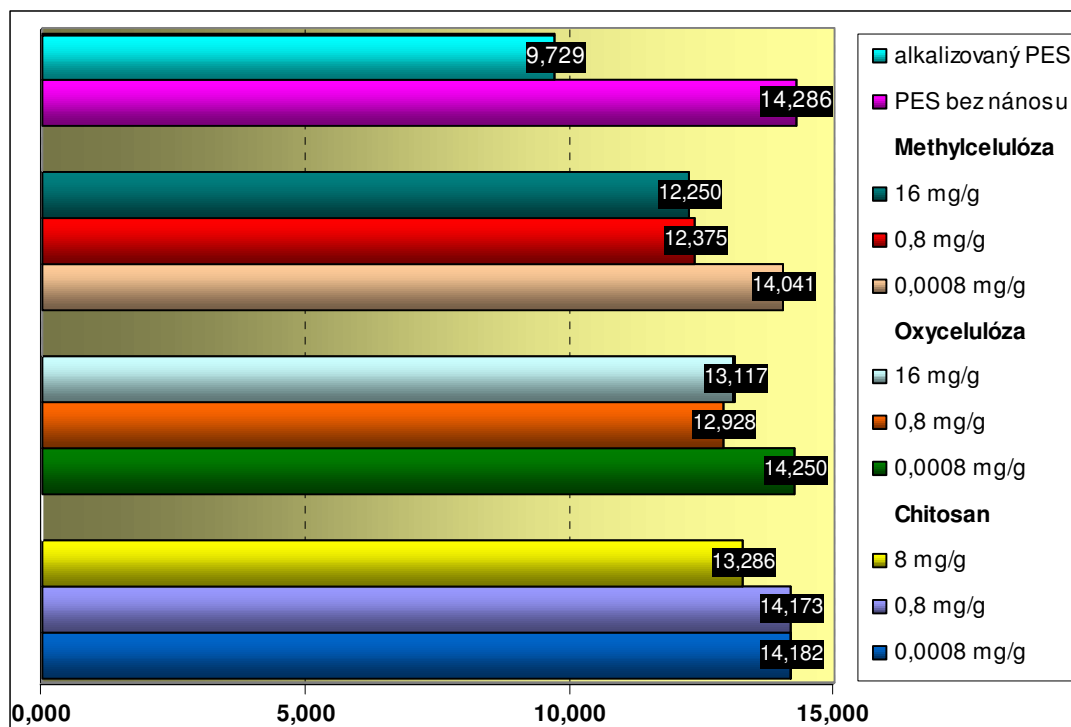


Měření rezistance

Tabulka č. 5

polysacharid	koncentrace na textilií [mg·g ⁻¹]	rezistance [Ω]	logaritmus
methylcelulóza	16 mg·g ⁻¹	$1,78 \cdot 10^{12}$	12,250
	0,8 mg·g ⁻¹	$2,37 \cdot 10^{12}$	12,375
	0,0008 mg·g ⁻¹	$1,10 \cdot 10^{14}$	14,041
oxycelulóza	16 mg·g ⁻¹	$1,31 \cdot 10^{13}$	13,117
	0,8 mg·g ⁻¹	$8,47 \cdot 10^{12}$	12,928
	0,0008 mg·g ⁻¹	$1,78 \cdot 10^{14}$	14,250
chitosan	8 mg·g ⁻¹	$1,93 \cdot 10^{13}$	13,286
	0,8 mg·g ⁻¹	$1,49 \cdot 10^{14}$	14,173
	0,0008 mg·g ⁻¹	$1,52 \cdot 10^{14}$	14,182
PES bez nánosu		$1,93 \cdot 10^{14}$	14,286
alkalizovaný PES bez nánosu		$5,36 \cdot 10^9$	9,729

Graf č. 15 – logaritmické hodnoty rezistance polysacharidových vrstev.



Podmínky měření - relativní vlhkost: 30%, teplota: 22,0°C.

Jak je patrné z grafů, nejlepší (nejvyšší hodnoty) výsledky vykazují vrstvy z methylcelulózy.

U methylcelulózy vykazuje nejvyšší hodnotu (138) koncentrace methylcelulózy 0,08 mg·g⁻¹ textilie, následují vrstvy s koncentracemi 16 mg·g⁻¹ a 0,8 mg·g⁻¹. Vrstvy s koncentracemi 0,008 mg·g⁻¹ a 0,0008 mg·g⁻¹ již nevykazují žádné zlepšení hydrofility.

U oxycelulózy vykazuje nejvyšší hodnotu (70) koncentrace oxycelulózy 4 mg·g⁻¹ textilie. Tato koncentrace je bezesporu nejideálnější z hlediska zvýšení hydrofility textilie, jelikož hodnoty na obě strany (jak k menším koncentracím, tak k větším) mají snižující se tendenci. Vrstvy s koncentracemi 0,008 mg·g⁻¹ a 0,0008 mg·g⁻¹ již nevykazují žádné zlepšení hydrofility.

U chitosanu vykazuje nejvyšší hodnotu (36) koncentrace chitosanu 8 mg·g⁻¹ textilie, tedy nejvyšší možná koncentrace. Závislost hodnot vzlínání na koncentracích chitosanu je přímo úměrná – čím vyšší koncentrace chitosanu, tím vyšší hodnoty vzlínání. Schopnost hydrofilizovat povrch polyesteru vykazují pouze vrstvy dvou nejvyšších koncentrací.

Podle naměřených hodnot rezistance (tabulka č. 5) a zřetelněji je to vidět při zlogaritmování těchto hodnot (graf č. 15) jsou výsledky srovnatelné s výsledky měření savosti vůči vodě, postup vzlínáním.

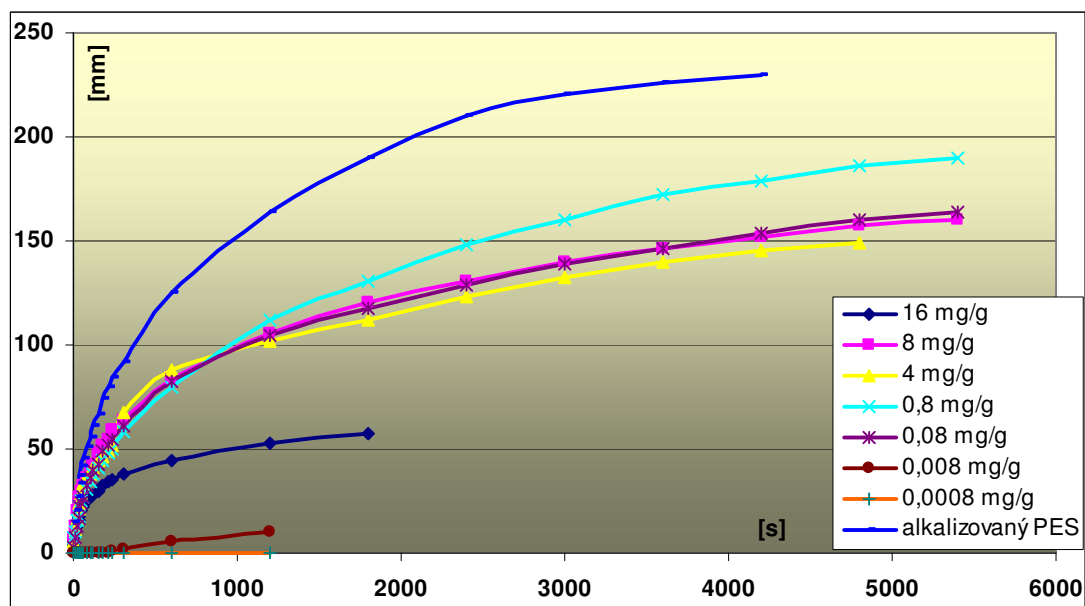
I zde vykazují nejlepší hodnoty methylocelulózy, následované vrstvami z oxycelulózy a chitosanu. Nejnižší koncentrace polysacharidů nevykazují žádné, nebo jen nepatrné zlepšení hydrofilnosti povrchu polyesteru.

4.1.3. Výsledky Postupu 3 - dávkování Depremolu G v závislosti na koncentraci polysacharidů se závěrečným oplachem vzorků

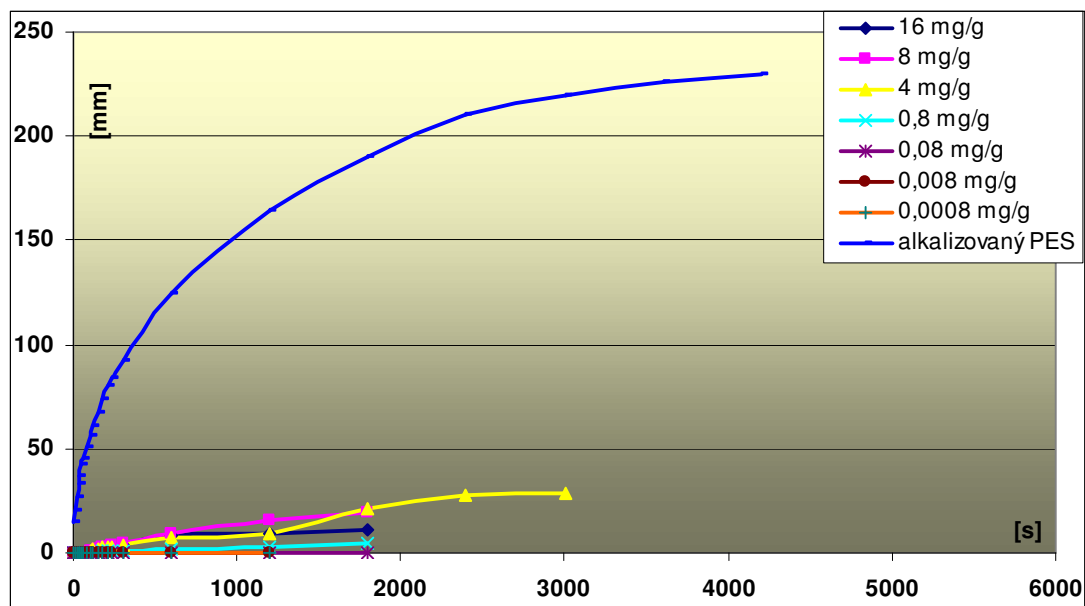
Při postupu 3 se vzorky připravené podle předcházejícího postupu 2 po nanesení a zakondenzování vypíraly v lázni s destilovanou vodou, s poměrem lázně 1:100, po dobu 2 minut. Po usušení v sušárně při 60°C byly vzorky připraveny k testování (testování vzlínání, měření rezistance).

Stanovení savosti vůči vodě – postup vzlínáním

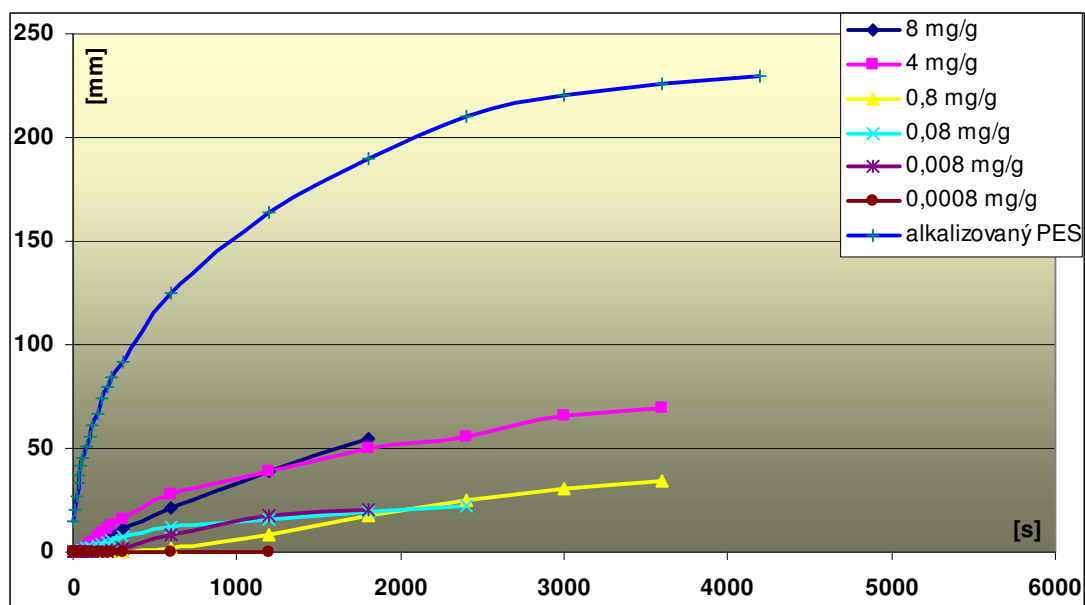
Graf č. 16 - kinetika vzlínání při nánosu vrstev z methylocelulózy.



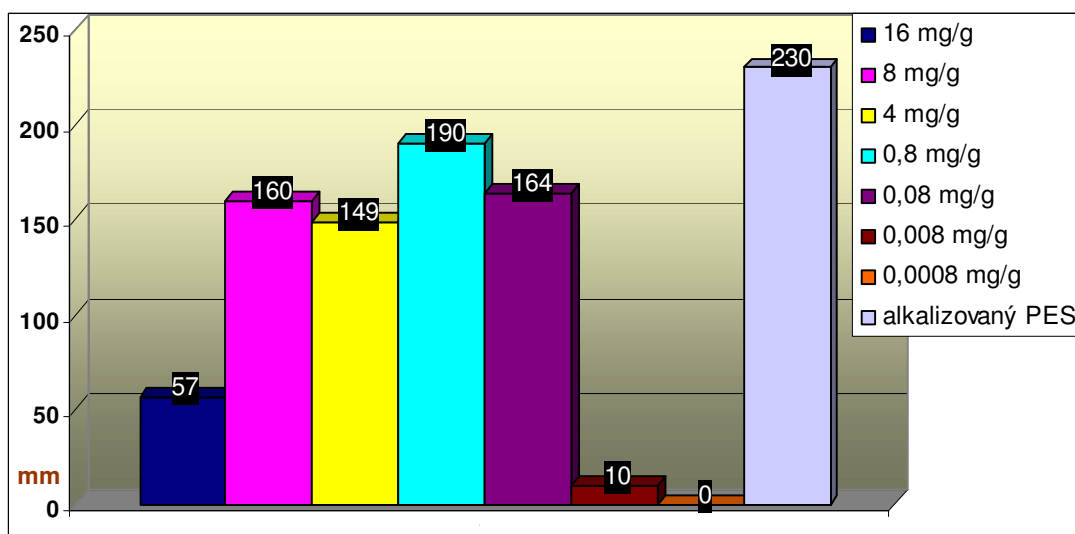
Graf č. 17 - kinetika vztlínání při nánosu vrstev z oxycelulózy.



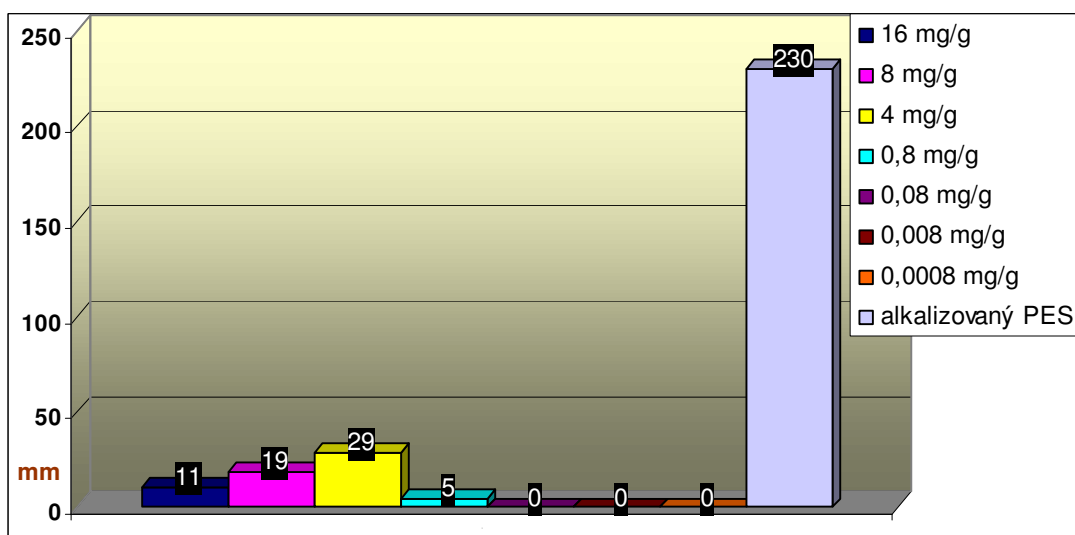
Graf č. 18 - kinetika vztlínání při nánosu vrstev z chitosanu.



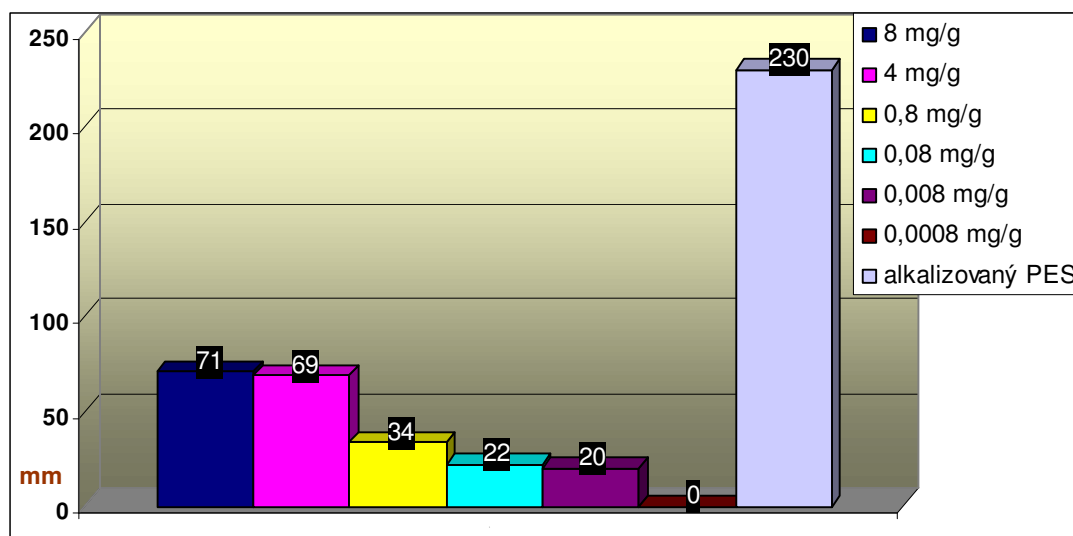
Graf č. 19 - rovnovážné hodnoty vztlínání při nánosu vrstev z methylcelulózy.



Graf č. 20 - rovnovážné hodnoty vztlínání při nánosu vrstev z oxycelulózy.



Graf č. 21 - rovnovážné hodnoty vzlínání při nánosu vrstev z chitosanu.

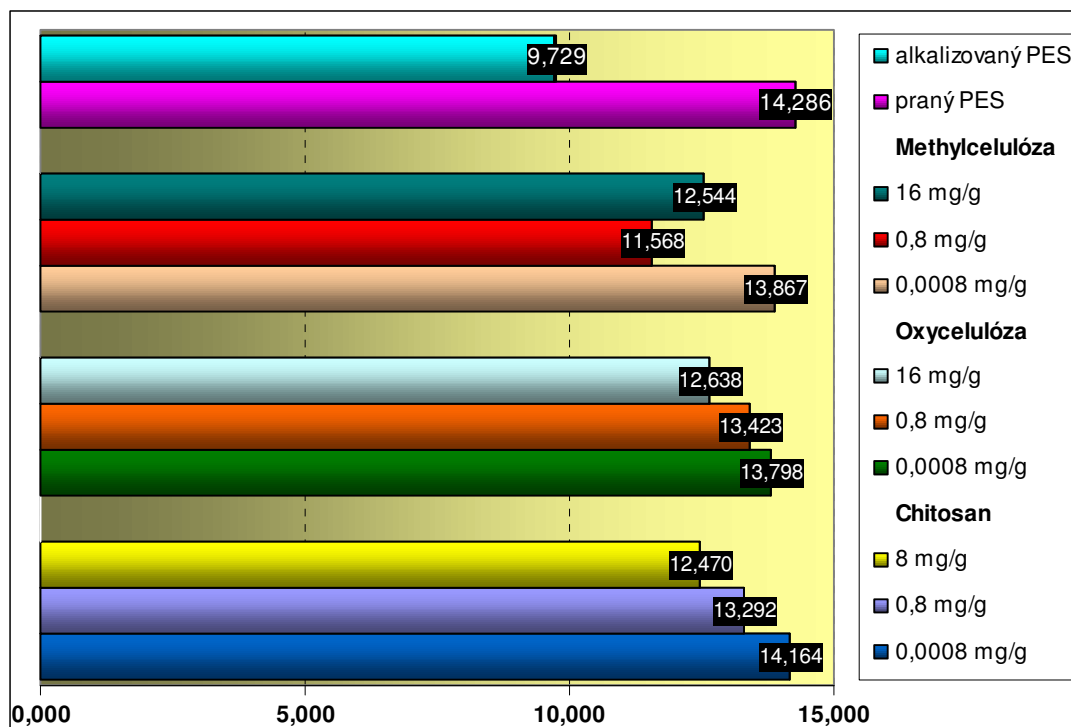


Měření rezistance

Tabulka č. 6

polysacharid	koncentrace na textilií [mg·g ⁻¹]	rezistance [Ω]	logaritmus
methylcelulóza	16 mg·g ⁻¹	$3,50 \cdot 10^{12}$	12,544
	0,8 mg·g ⁻¹	$3,70 \cdot 10^{11}$	11,568
	0,0008 mg·g ⁻¹	$7,37 \cdot 10^{13}$	13,867
oxycelulóza	16 mg·g ⁻¹	$4,35 \cdot 10^{12}$	12,638
	0,8 mg·g ⁻¹	$2,65 \cdot 10^{13}$	13,423
	0,0008 mg·g ⁻¹	$6,28 \cdot 10^{13}$	13,798
chitosan	8 mg·g ⁻¹	$2,95 \cdot 10^{12}$	12,470
	0,8 mg·g ⁻¹	$1,96 \cdot 10^{13}$	13,292
	0,0008 mg·g ⁻¹	$1,46 \cdot 10^{14}$	14,164
PES bez nánosu		$1,93 \cdot 10^{14}$	14,286
alkalizovaný PES bez nánosu		$5,36 \cdot 10^9$	9,729

Graf č. 22 – logaritmické hodnoty rezistance polysacharidových vrstev.



Podmínky měření - relativní vlhkost: 30%, teplota: 22,1°C.

Nejlepších výsledků dosahují vrstvy z methylcelulózy a zejména střední koncentrace $8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $0,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $0,08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Chitosanové vrstvy vykazují přímou úměru mezi koncentrací naneseného chitosanu a dosahovaným hydrofilním efektem. Nejhorších výsledků dosahují oxycelulózové vrstvy, které jen nepatrně zvyšují hydrofilitu.

4.2. Nános na sklo

Nanášení polysacharidových vrstev probíhalo podle kapitoly 3.4.2. Stejně jako u nanášení na polyesterovou textilií, tak i u nanášení na sklo byly zvoleny dva postupy dávkování síťovacího prostředku Depremolu G a katalyzátorů.

V postupu 1 je množství Depremolu G přidávaného do roztoků s polysacharidy vždy stejné. Koncentrace Depremolu G není tedy závislá na měnící se koncentraci polysacharidů v roztocích. V postupu 2 je již přidávané množství Depremolu G do roztoků závislé na koncentraci polysacharidů v roztocích.

K vyhodnocení hydrofility nanesených vrstev polysacharidů byla zvolena metoda měření kontaktního úhlu (podle kapitoly 3.5.3.)

Postup 1 – dávkování stejného množství Depremolu G

polysacharid	koncentrace na textilií [mg·g ⁻¹]	úhel
methylcelulóza	16 mg·g ⁻¹	16
	8 mg·g ⁻¹	13
	4 mg·g ⁻¹	13
	0,8 mg·g ⁻¹	5
	0,08 mg·g ⁻¹	5
oxycelulóza	16 mg·g ⁻¹	6
	8 mg·g ⁻¹	5
	4 mg·g ⁻¹	5
	0,8 mg·g ⁻¹	5
	0,08 mg·g ⁻¹	5
chitosan	8 mg·g ⁻¹	17
	4 mg·g ⁻¹	9
	0,8 mg·g ⁻¹	8
	0,08 mg·g ⁻¹	8
Sklo bez nanesené polysacharidové vrstvy		62

Postup 2 – dávkování Depremolu G v závislosti na koncentraci polysacharidů

polysacharid	koncentrace na textilií [mg·g ⁻¹]	úhel
methylcelulóza	16 mg·g ⁻¹	45
	8 mg·g ⁻¹	45
	4 mg·g ⁻¹	38
	0,8 mg·g ⁻¹	32
	0,08 mg·g ⁻¹	-
oxycelulóza	16 mg·g ⁻¹	11
	8 mg·g ⁻¹	7
	4 mg·g ⁻¹	7
	0,8 mg·g ⁻¹	8
	0,08 mg·g ⁻¹	48
chitosan	8 mg·g ⁻¹	60
	4 mg·g ⁻¹	60
	0,8 mg·g ⁻¹	61
	0,08 mg·g ⁻¹	61
Sklo bez nanesené polysacharidové vrstvy		62

Jak je patrné z naměřených hodnot, tak nejlepších výsledků (nejmenší kontaktní úhel) dosahují nanesené polysacharidové vrstvy podle postupu 1 – tedy podle postupu, kde je dávkováno mnohem více Depremolu G než v postupu 2. Je zde tedy zřetelný vliv Depremolu G. U postupu 2, kde se dávkoval Depremol G v závislosti na koncentraci polysacharidu, již jsou výsledky horší a nanesené vrstvy jen nepatrně ovlivnily hydrofilitu, respektive hydrofobitu skla. Za povšimnutí stojí výsledky oxycelulózy, která vykazuje výborné výsledky i u postupu 2, až tedy na nejnižší nanášenou koncentraci ($0,08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), kde byl již film nekompaktní a značně hydrofobní.

5. ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo zlepšit hydrofilní schopnosti polyesteru, který je značně hydrofobní. Dosud nejpoužívanější metodou zvýšení hydrofility polyesteru je jeho alkalická hydrolýza. Tato modifikace je však spojena se značným úbytkem hmotnosti vlákna a také s použitím hydroxidu sodného, který není z ekologického hlediska příliš vhodný. Alternativou k alkalické hydrolýze je, jak dokumentuje tato práce, nanášení hydrofilních polysacharidových vrstev na hydrofobní polyesterový materiál. Nedochozí tedy k chemickým změnám polyesteru a jeho hydrofobita (resp. hydrofilita) se nemění. Kapalina se však nedostává do kontaktu s polyesterem, ale s hydrofilní polysacharidovou vrstvou na jeho povrchu.

Byly použity tři polysacharidy: methylcelulóza, oxycelulóza a chitosan. Tyto polysacharidy byly nanášeny klocovacím způsobem v podobě roztoků a následně byly pomocí síťovacích prostředků zesíťeny při kondenzaci. Ze síťovacích prostředků byly použity kyselina citrónová a dimethyloldihydroxyethylenmočovina (obchodní název Depremol G). Výsledky síťování kyselinou citrónovou byly neuspokojivé. Především takto síťované vrstvy polysacharidů značně měnily po zakondenzování barvený odstín (žloutnutí). Z toho důvodu se v celé práci používá pouze Depremol G jako standardní síťovací prostředek.

Vrstvy polysacharidů se nanášely na polyesterovou textilií, polyesterovou folii a sklo. Vrstvy se nanášely třemi různými postupy. Postup 1 byl podle informačních listů Depremolu G. V tomto postupu bylo dávkováno konstantní množství Depremolu G. Tento postup byl modifikován v postup 2, ve kterém se dávkoval Depremol G v závislosti na koncentraci polysacharidů. Z postupu 2 následně vycházel postup 3, který byl totožný - pouze se na závěr vzorky opláchly v destilované vodě.

Takto nanesené vrstvy polysacharidů byly identifikovány pomocí barvicích testů. Byly použity dva typy barviv – přímá a reaktivní barviva. Nejdříve se vrstvy barvily přímými barvivy. Přímá barviva jsou typicky substantivním systémem, který netvoří s barveným materiálem chemickou vazbu. Nelze tedy přesně definovat zda při opakovaném vypírání obarveného materiálu je příčinou zeslabování vybarvení

sepírání nanesené polysacharidové vrstvy, nebo zda dochází pouze k sepírání přímého barviva. Z toho důvodu byla zvolena identifikace vrstev reaktivními barvivy. Podstatou barvení těmito barvivy je vznik pevné, kovalentní vazby mezi barvivem a substrátem.

Byly navrženy tři postupy barvení polysacharidových vrstev – Barvení ve hmotě, Aplikace reaktivně barvených polysacharidů a Barvení filmů na textiliích.

Barvení ve hmotě spočívalo v přidání přímého (respektive reaktivního barviva) do lázně s rozpuštěným polysacharidem. Následoval nános roztoku klocováním. Dále se naklocovaly síťovací prostředky. Bylo nutné provádět celý proces dvoufázově (dvě samostatné lázně), protože v případě přidání síťovacích prostředků do lázně s barvivem (přímým i reaktivním) docházelo k vysrážení barviva v lázni.

Aplikace reaktivně barvených polysacharidů byla založena na obarvení polysacharidu reaktivním barvivem při minimálním poměru barvicí lázně, následným vysušením a vymýváním v dimethylformamidu (DMF). Účelem vymývání v DMF bylo odstranění zhydrolyzovaného reaktivního barviva. Bylo zvoleno vymývání v DMF, protože DMF nerozpouští polysacharid, jen barvivo.

Třetím postupem bylo barvení filmů na textiliích spočívalo v obarvení nanesených polysacharidových vrstev reaktivním barvivem.

Všemi postupy bylo dosaženo vybarvení spíše světlejších odstínů. Při opakovaném vypírání vzorků docházelo k postupnému zesvětlování vybarvení. To bylo důkazem sepírání nanesené polysacharidové vrstvy. Perspektivně se jeví zejména Aplikace reaktivně barvených polysacharidů. Jde o doposud nepublikovaný technologický postup, který by mohl v budoucnosti najít širší uplatnění, a to jak z technologického, tak i analytického hlediska.

Vlastnosti nanesených vrstev (zejména jejich hydrofilita) byly analyzovány třemi různými metodami – Měření kontaktního úhlu, Měření rezistance a Stanovení savosti vůči vodě-postup vzlínáním.

Metody Měření rezistance a Stanovení savosti vůči vodě-postup vzlínáním vykazovaly stejné výsledné hodnoty.

Při postupu 1, kde se dávkovalo konstantní množství Depremolu G, jsou výsledky hydrofility všech nanesených polysacharidů téměř shodné. Důkazem jsou naměřené hodnoty při měření rezistance a při stanovení savosti vůči vodě-postup

vzlínáním. I při nejmenších koncentracích polysacharidů vykazují vrstvy značnou hydrofilitu. Tento fakt je způsoben nadměrným dávkováním Depremolu G. Tento síťovací prostředek sice patří mezi reaktanty, ale v určité míře se může chovat jako samosíťující prostředek. V postupu 1 tedy vznikaly filmy z Depremolu G, ve kterých byly rozptýleny molekuly polysacharidů. Depremol G však není zdravotně nezávadný, protože emituje formaldehyd. Depremol G má ve své struktuře hydrofilní skupiny a tudíž z něj vytvořené filmy vykazovaly značnou hydrofilitu. Na obrázcích v příloze jsou vidět vrstvy nanesené postupem 1. Nanesené vrstvy jsou kompaktní a mezivláknenné prostory jsou zalepené vrstvou Depremolu G s polysacharidy.

Při postupu 2, kde byl Depremol G dávkován v závislosti na koncentraci polysacharidů, je již výsledná hydrofilita nižší. Z výsledných hodnot měření rezistance a stanovení savosti vůči vodě je vidět, že nejlepší výsledky dosahují vrstvy z methylcelulózy. Naopak vrstvy z chitosanu vykazují jen nepatrné zlepšení hydrofility vůči původnímu polyesteru.

Výsledky hydrofility z postupu 3 jsou lepší než z postupu 2 (mimo oxycelulózových vrstev). Očekávalo se spíše, že se bude vrstva smývat a hydrofilita tudíž snižovat. K určitému smývání vrstvy pravděpodobně dochází, tyto vrstvy se tak stávají poréznějšími a zvětšují tak svůj povrch, což se pozitivně projevuje na výsledných hodnotách hydrofility. Další tezí je, že se na uvolněná místa při kontaktu vrstvy s vodou váží molekuly vody a výsledná hydrofilita se tudíž také zvyšuje. Molekuly vody se váží převážně vodíkovými můstky na vrstvy polysacharidů. Bližší vysvětlení by poskytly snímky z elektronové mikroskopie. Ty ovšem nebyly z časových důvodů k dispozici. Zhoršení výsledků u vrstev z oxycelulózy se dají vysvětlit rozdílnou viskozitou nanášených roztoků polysacharidů. Zatímco methylcelulózové a chitosanové roztoky byly značně viskózní, tak roztok oxycelulózy měl velmi nízkou viskozitu. S tím souvisí distribuce polysacharidů v textilií a pravděpodobně i polymerační stupeň materiálu.

Důležité je vysvětlit jakým způsobem jsou nanesené vrstvy vázány na polyesterový povrch. Bohužel byly k dispozici pouze snímky z elektronové mikroskopie z postupu 1. Na nich je vidět, že nanesené vrstvy tvoří kompaktní film, který je po celém povrchu vláken a to zaručuje přilnavost na vláknech. Nanesené vrstvy jsou vázány s polyesterem pomocí fyzikálních sil – vodíkovými můstky a van

der Waalsovými silami. V minimální míře lze očekávat i vznik pevné kovalentní vazby mezi síťovacími prostředky a málo zastoupenými OH skupinami polyesteru.

Další metodou pro analýzu vlastností vrstev bylo měření kontaktního úhlu. Vrstvy byly nanášeny na sklo podle postupů 1 a 2. U postupu 1, kde je dávkováno konstantní množství Depremolu G, vykazovaly všechny nanášené vrstvy výrazné zlepšení hydrofilicity. Vrstvy připravené podle postupu 2 (dávkování Depremolu G v závislosti na koncentraci polysacharidů) vykazovaly horší výsledky hydrofilicity, až na vrstvy z oxycelulózy.

Takto nanášené vrstvy mohou najít širší uplatnění zejména ve zdravotnictví. Polyester, který je dostatečně pevný, je vhodným obvazovým materiálem. Z důvodu jeho hydrofobity se však nepoužívá. Takto nanášené vrstvy polysacharidů však jeho hydrofobitu značně změní. Zejména chitosan by byl vhodný pro zdravotnické účely.

Tato práce pouze objevuje možný nový směr, kudy by se mohly ubírat nové modifikace polyesteru. Je třeba pokračovat v postupu 2 a zejména v postupu 3, který vykazuje překvapivé a bohužel stále ještě ne dostatečně objasněné výsledné hodnoty. Jde však o velice nadějně vypadající postup. Dále by bylo vhodné nahradit Depremol G jiným síťovacím prostředkem, který by více vyhovoval zdravotním normám. Na druhou stranu koncentrace Depremolu G, která je u postupu 2 je tak nízká, že by až na výjimky bez problémů vyhovovala současným zdravotním normám. Dále nebylo z časových důvodů možné se dále zabývat změnami vlastností vrstev po několikanásobném vyprání. Pro komerční využití je nutné tyto zkoušky podstoupit. Důležité je také zvážit možnost aplikace polysacharidových vrstev na jiná syntetická vlákna. Zejména na zcela hydrofobní polypropylén a polyethylén, u kterých neexistuje přijatelná hydrofilizační modifikace.

6.LITERATURA

- [1] J.Odvárka: Teorie zušlechťování, Skriptum Fakulty textilní, Vysoká škola strojní a textilní v Liberci, 1986
- [2] V.Hladík a kolektiv: Textilní vlákna, SNTL Praha, 1970
- [3] O.Červinka, V.Dědek, M.Ferles: Organická chemie, SNTL Praha, 1969
- [4] T.P.Nevell, S.H.Zeronian: Cellulose Chemistry and its applications, Ellis Horwood, Chichester 1985
- [5] R.Pastrnek, P.Vlach: Finální úpravy textilií, Skriptum Fakulty textilní, TU Liberec, 2002
- [6] J.Kryštůfek, J.Wiener: Reaktivní systémy, reaktivní barviva, Připravované skriptum Fakulty textilní, TU Liberec
- [7] J.Kryštůfek, D.Machaňová, J.Odvárka, M.Prášil, J.Wiener: Zušlechťování textilií, Skriptum Fakulty textilní, TU Liberec, 2002
- [8] J.Paleček, I.Linhart, J.Horák: Toxikologie a bezpečnost práce v chemii, Skriptum Fakulty chemické technologie, VŠCHT Praha, 1999
- [9] K.Moravcová: Enzymatická modifikace povrchu polyesterových vláken, Diplomová práce, TU Liberec, 2004
- [10] J.Militký a kolektiv: Modifikovaná polyesterová vlákna, SNTL Praha, 1984
- [11] J.Růžička, J.Vyprachtický, O.Pajgrt, V.Hác, J.Čáp, P.Janák: Technologie předúprav, finálních a speciálních úprav textilních materiálů, Skriptum, VŠCHT Pardubice, 1985
- [12] J.Odvárka: Finální úpravy textilií, Přednášky, 2004
- [13] J.Odvárka: Finální úpravy textilií, Návody na cvičení, TU Liberec, 2000
- [14] V.Felix: Chemicko-technické textilní rozbory II., Průmyslové vydavatelství Praha, 1951
- [15] B.Škárka, M.Ferenčík: Biochémiá, Vydavateľ'stvo technickém a ekonomickém literatúry Bratislava, 1983
- [16] N.V.Majeti, R.Kumar: Review of chitin and chitosan applications, Reactive and functional polymers, 2000
- [17] J.Militký: Textilní vlákna, Liberec 2002
- [18] O.Krátký: Analytické metody chitosanu pro textilní použití, Diplomová práce, TU Liberec, 2004

-
- [19] H.Rath: Lehrbuch der Textilchemie 3.Aufl., Berlin/Heidelberg, 1972
- [20] J.Kryštůfek, M.Průšová, J.Wiener: Chemicko-textilní rozbory, Skriptum Fakulty textilní, TU Liberec, 2005
- [21] Informační list – Depremol G, Spolek pro chemickou a hutní výrobu, N.P. Ústí nad Labem
- [22] Stanovení savosti vůči vodě - postup vzlínáním, Československá norma ČSN 80 0828, 1992

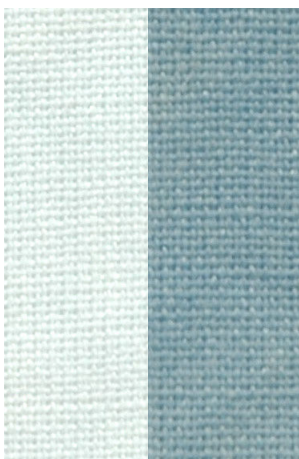
7.PŘÍLOHY

Obrázky vzorků z identifikace polysacharidových vrstev při barvicích testech. Vlevo je vždy neupravený polyesterový vzorek pro porovnávání diferencí se vzorkem barveným (vpravo).

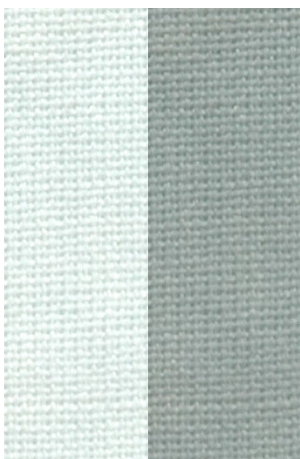


Obr. č. 23 - vzorek připravený podle kapitoly 3.5.1.1. Barvení ve hmotě. Na polyesterovou textilií se nanas nejdrive polysacharid (methylcelulóza) s barvivem (Saturnová žlut' L4G 150%) a poté z druhé lázně (dvoufázový způsob) síťovací prostředek Depremol G. Následovala kondenzace a oplach, jak je uvedeno v kapitole 3.5.1.1.

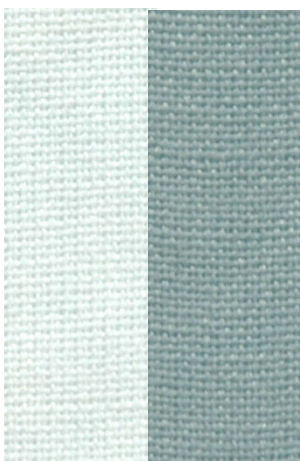
Koncentrace barviva v lázni byla 8% z hmotnosti polysacharidu.



Obr. č. 24 - vzorek připravený podle kapitoly 3.5.1.2. Aplikace reaktivně barvených polysacharidů. Reaktivně obarvená methylcelulóza při koncentraci $100 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ reaktivního barviva Ostazinová modř V-R.



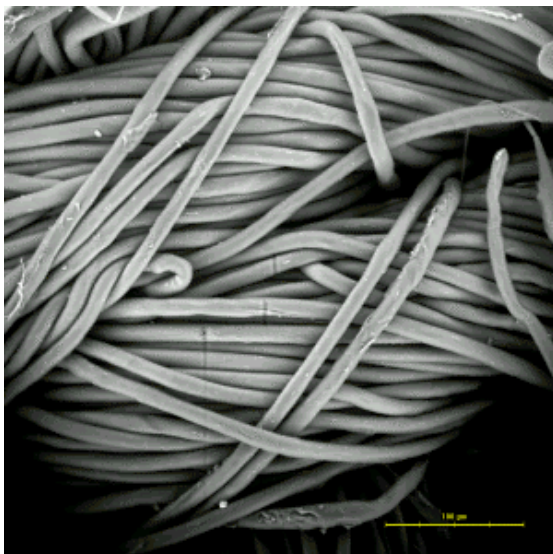
Obr. č. 25 - vzorek připravený podle kapitoly 3.5.1.2. Aplikace reaktivně barvených polysacharidů. Reaktivně obarvená methylcelulóza při koncentraci $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ reaktivního barviva Ostazinová modř V-R.



Obr. č. 26 - Vzorek připravený podle kapitoly 3.5.1.3. Barvení filmů na textiliích. Obarvený film z oxycelulózy reaktivním barvivem Ostazinová modř V-R (6% z hmotnosti polysacharidu).

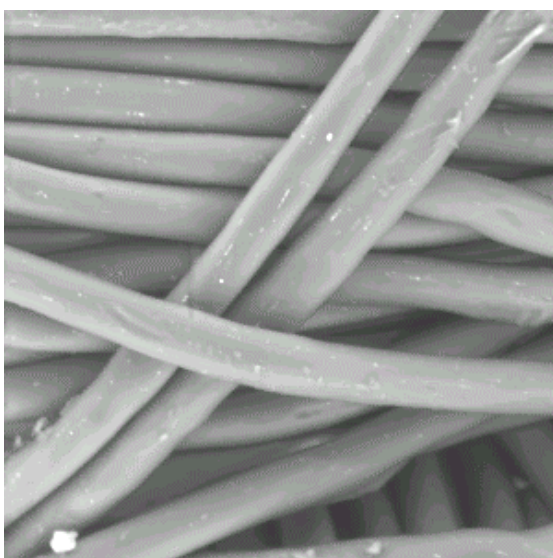


Obr. č. 27 - Vzorek připravený podle kapitoly 3.5.1.3. Barvení filmů na textiliích. Obarvený film z chitosanu reaktivním barvivem Ostazinová žluť H5G (6% z hmotnosti polysacharidu).



Obr. č. 28 - Snímek praného polyesteru
(podle kapitoly 3.2.1.).

Zvětšení: 350x.



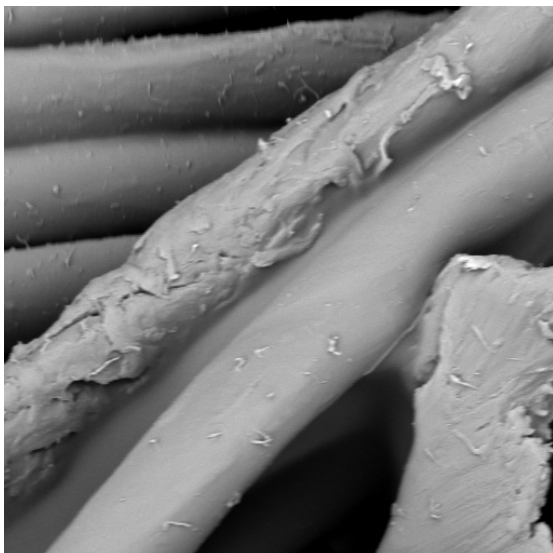
Obr. č. 29 - Snímek praného polyesteru
(podle kapitoly 3.2.1.).

Zvětšení: 1500x.

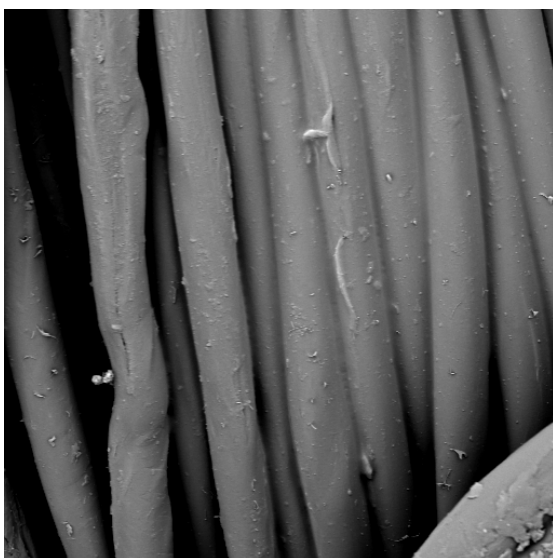


Obr. č. 30 - Snímek polyesteru
s nanesenou vrstvou chitosanu o
koncentraci $8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ podle postupu 1.

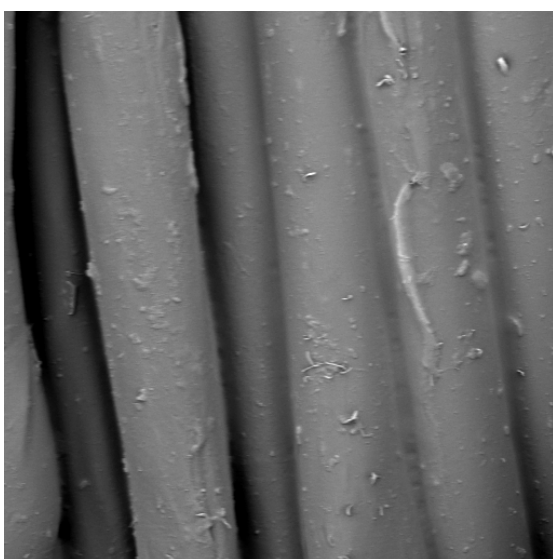
Zvětšení: 450x.



Obr. č. 31 - Snímek polyesteru s nanesenou vrstvou chitosanu o koncentraci $8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ podle postupu 1. Zvětšení: 3000x.



Obr. č. 32 - Snímek polyesteru s nanesenou vrstvou chitosanu o koncentraci $0,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ podle postupu 1. Zvětšení: 1500x.

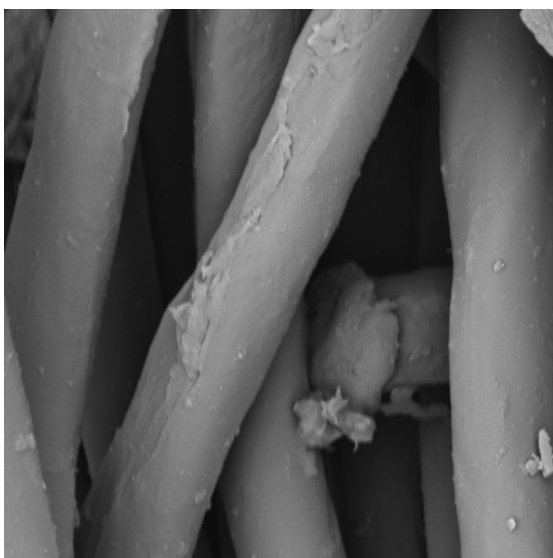


Obr. č. 33 - Snímek polyesteru s nanesenou vrstvou chitosanu o koncentraci $0,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ podle postupu 1. Zvětšení: 3000x.



Obr. č. 34 - Snímek polyesteru s nanesenou vrstvou chitosanu o koncentraci $0,0008 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ podle postupu 1.

Zvětšení: 350x.



Obr. č. 35 - Snímek polyesteru s nanesenou vrstvou chitosanu o koncentraci $0,0008 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ podle postupu 1.

Zvětšení: 3000x.