

Špína a její odstraňování z textilií

Špína

Špína = souhrnný název pro všechny nežádoucí látky na textilním materiálu. Obvykle má komplexní složení (složitá směs organických a anorganických látek).

Původ:

výměšky uživatele (pot, krev, aj.)
okolní prostředí

Zloženie mastných výlučkov ľudskej pokožky [2]

Látka	Obsah (%)
Voľné mastné kyseliny	22 až 27
Vosky a estery sterolu	20 až 22
Triglyceridy	25 až 35
Diglyceridy	6 až 10
Skvalen	10 až 15
Sterol	2 až 5
Parafín	0,5 až 1,5

Špína

Konzistence:

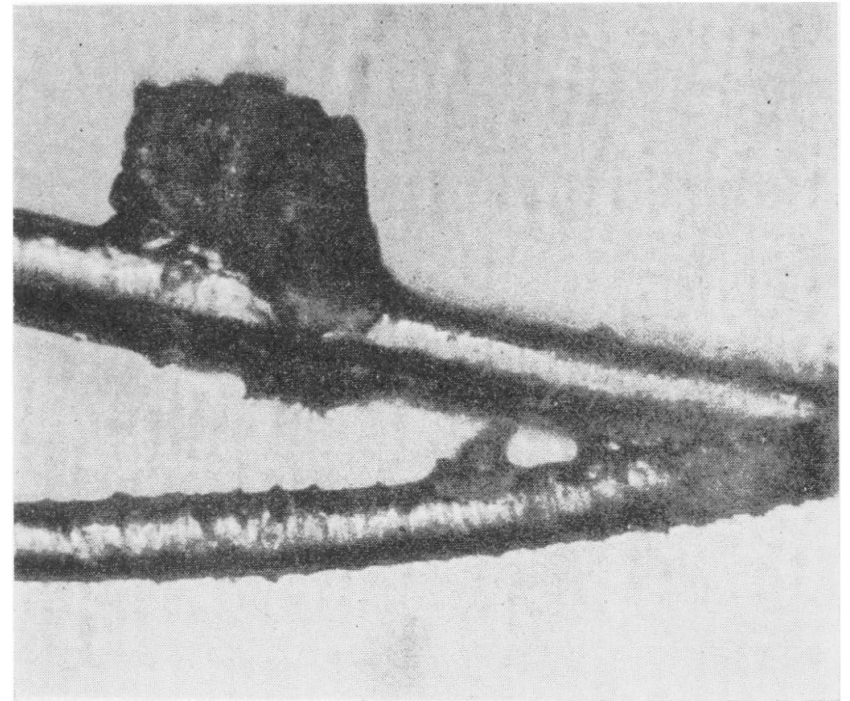
tuhá (saze, hlína)
kapalná
plastická (viskoelastická)

Mastná špína

Pevné částice

Rostlinná barviva (např. skvrny po ovoci)

Látky rozpustné ve vodě



Nečistota na povrchu textilního vlákna
(zvětšení 200x).

Mechanismus špinění

Přenos špíny:

mechanicky (ruce, boty, ...)

vzduchem: elektrostatické síly, gravitace, Brownův pohyb

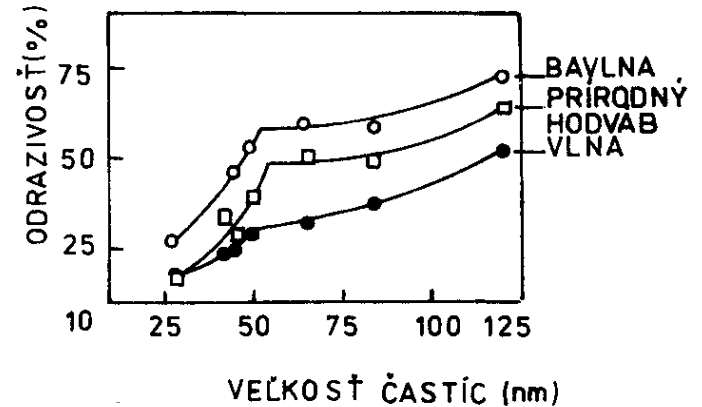
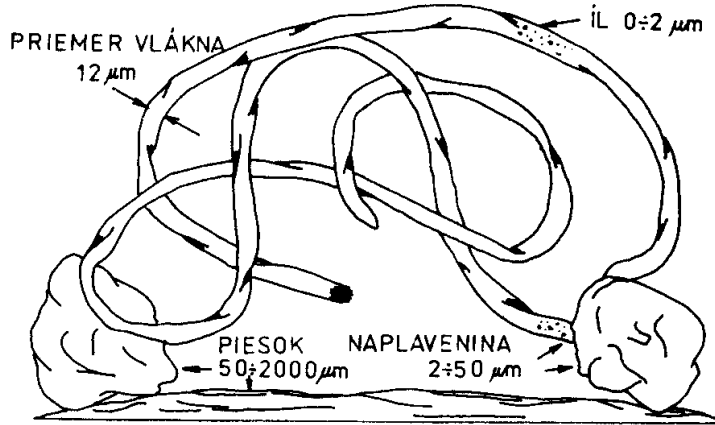
vodou: filtrace, odpaření vody (bláto, barviva, mastnota, redepozice při praní))

olejem nebo tukem

Znečištění bude tím intenzivnější, čím větší je afinita nečistoty k vláknu

Vazba špíny na materiál

Závisí zejména na velikosti částic: čím jsou částice menší, tím hlouběji vnikají do struktury materiálu a jsou k němu silněji poutány.



Veľkosť častíc kremičitých typov nečistôt v porovnaní s vláknom bavlny Vplyv veľkosti častíc sadzí na odrazivosť materiálu [5]

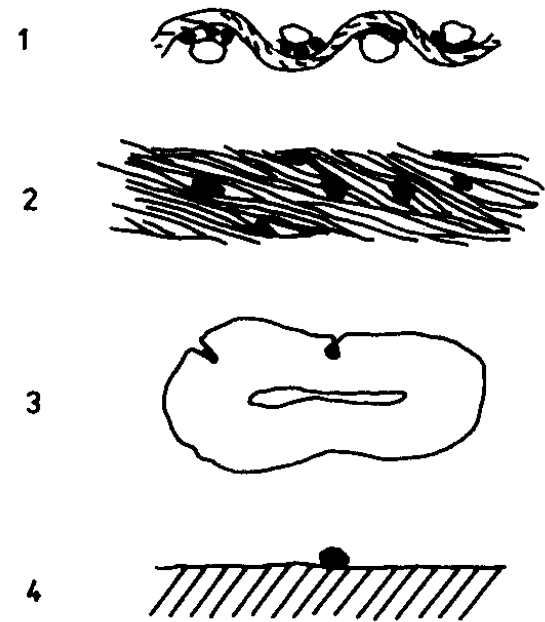
Písek (2000 – 50 um): lze odstranit mechanicky (vyklepáním, kartáčováním) i praním. Bahno (50 – 2 um) a jíl (2 – 0,02 um) se odstraňují velmi těžko. Částice pod 0,1 um nelze běžným praním odstranit.

Vazba špíny na textilii

Částičky špíny se na materiál nevážou souvisle, ale pouze v určitých bodech a zónách. Velikost styčné plochy závisí na geometrii povrchu částic špíny i substrátu a na jejich plastických a elastických vlastnostech.

Špína může být v materiálu uložena na různých úrovních jeho struktury:

1. Mezi strukturními jednotkami tkaniny
2. Mezi jednotlivými vlákny příze
3. V trhlinách a nerovnostech povrchu vláken.
4. Na volném povrchu vláken.



Možnosti uloženia čiastočiek špíny v textile

Vazba špíny na textilii

Špína se na materiál váže mechanickými, van der Waalsovými, elektrostatickými a chemickými silami. Mechanické síly se uplatňují zejména při vázání rozměrově větších částíček špíny na vyšších strukturách tkaniny. Mechanicky vázaná špína se odstraňuje snadno. Chemicky vázanou špínu nelze odstranit praním ani chemickým čištěním. Špína se váže především van der Waalsovými silami.

- a) Drobné anorganické částice
- b) Tuk, olej
- c) Inkrustace, vodní kámen
- d) Proteiny, mastné kyseliny, silikáty;
vazba na len a bavlnu

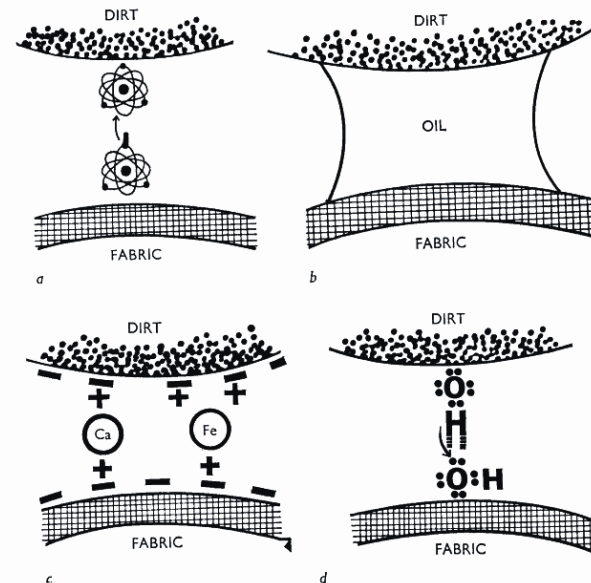


FIG. 1 Various possibilities of dirt adhesion to fabrics. After de Jong [4]. (a) London-van der Waals forces; (b) linkage by an intermediate water-repellent layer; (c) binding of dirt to the fabric by positively charged polyvalent metal ions; (d) binding of the hydroxyl groups of the fabric to a dirt particle by formation of hydrogen bridges.

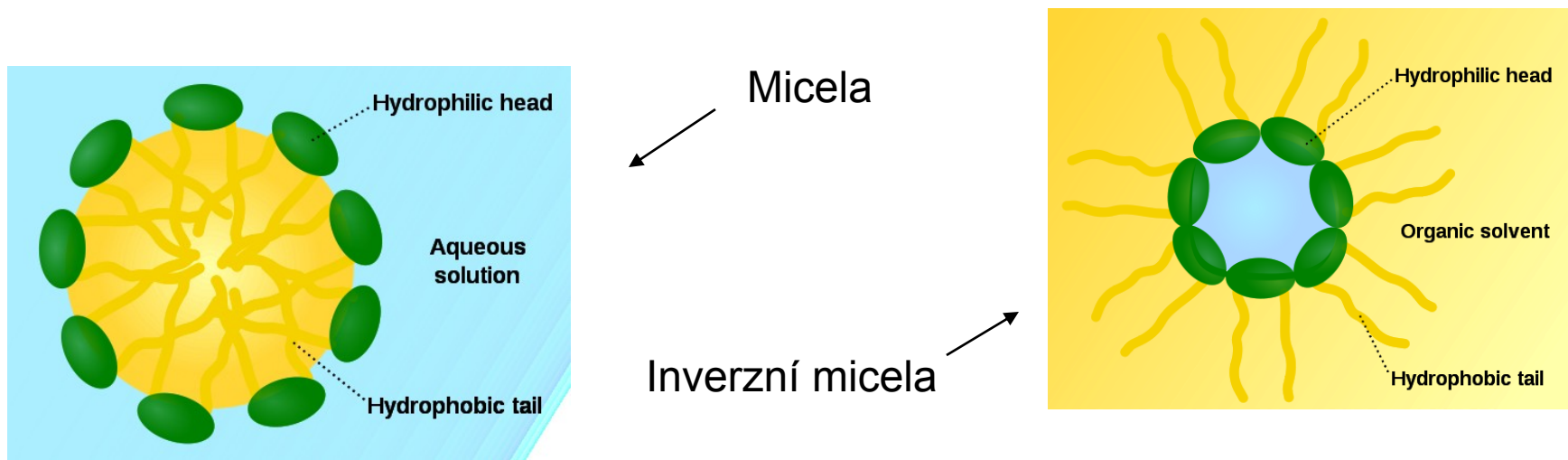
COMPARISON OF CHANGES ON NATURAL FIBER TEXTILES
TREATED BY TWO DIFFERENT CLEANING SYSTEMS

Change or Effect	Drycleaning	Wet Cleaning
1. Dimensional		
Fiber swelling	none	appreciable
Shrinkage	very little	appreciable
Felting	none	critical for wool
Wrinkling	a little	appreciable
2. Dye Loss and Color Changes	most colors and dyes are not affected	many dyes bleed; some change
3. Soil Removal		
a. Greasy	most will dissolve in the cold	may require heat, soaps and alkalies
b. Insoluble Types	requires special additives and agitation	requires soaps, alkalies, heat and agitation
c. Stains	a few special stains respond to soaking in dry solvents plus additives	many stains will respond to water plus additives; each stain requires individual treatment

Micely

Micely jsou shluky molekul tenzidů dispergované v kapalném médiu. Nejčastěji mají micely přibližně kulovitý tvar, ale mohou vytvářet i elipsoidy, válce a dvojvrstvy. Tvar a velikost micely jsou ovlivněny jak geometrií molekuly tenzidu, tak i vlastnostmi roztoku, např. koncentrací tenzidu, teplotou, pH a iontovou silou.

Micely vznikají pouze tehdy, když je koncentrace tenzidu vyšší než odpovídající *kritická micelární koncentrace* (KMC) a teplota systému je vyšší než *kritická micelární teplota*, tzv. Krafftova teplota.



THE CRITICAL CONCENTRATION OF VARIOUS SURFACE-ACTIVE AGENTS DEPENDENT ON
THEIR CARBON-CHAIN LENGTH

<i>Number of carbon atoms</i>	<i>Soaps</i> RCOONa	<i>Alkyl sulphate</i> RSO ₄ Na	<i>Alkyl sulphonates</i> RSO ₃ Na
C ₁₂	6.0 g/l	2.0 g/l	3.0 g/l
C ₁₄	2.0 g/l	0.6 g/l	0.8 g/l
C ₁₆	0.8 g/l	0.2 g/l	0.4 g/l
C ₁₈	0.5 g/l	0.1 g/l	0.3 g/l
C ₁₈ unsaturated	0.3 g/l	—	—

Generally for most surface-active agents the critical concentration is between 1 and 2 g/l. This concentration is therefore also indicated for washing old textiles.

Inkrustace

- chemicky vázaná špína, důsledek tvrdé vody

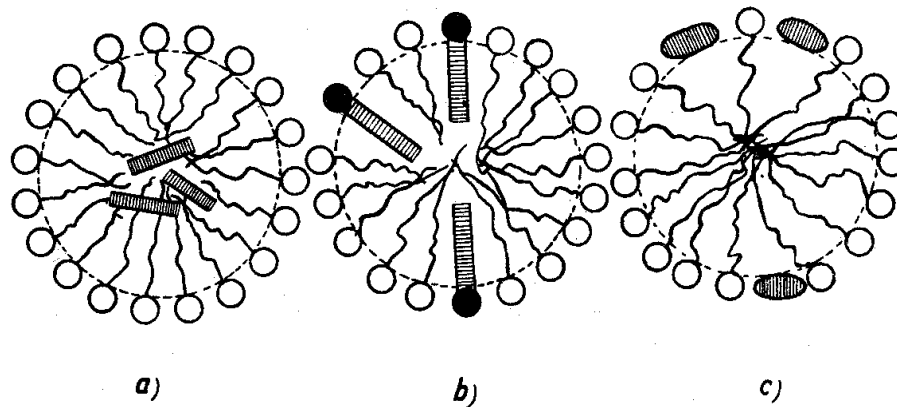
aniontová část: především křemičitany, dále fosforečnany a z malé části uhličitany.

kationtová část: především vápník a hořčík, sodík, stopy polyvalentních kationtů.

V oblastech s měkkou vodou je inkrustace tvořena zejména dehydratovanou kyselinou křemičitou

Křemičitanové precipitáty vynikají adsorbční schopností. Váží se na ně pachy, barviva a jsou vynikajícími nosiči tuků.

Solubilizace a prací účinky



Obr. 17.11. Solubilizace ve zředěných vodných roztocích mýdel

a) solubilizace látky ve vodě nerozpustné (▨), b) látky částečně rozpustné ve vodě i v nepolárních rozpouštědlech (●▨), c) látky ve vodě rozpustné (◐). Na obrázku jsou znázorněny iontové micely podle *Hartleye*; protiionty jsou vynečány

a) Nepochární, ve vodě nerozpustné látky (uhlovodíky, aj.) jsou zcela pohlceny hydrofobním vnitřkem micely.

b) U látek částečně rozpustných ve vodě i organických rozpouštědlech (fenyl, anilin, oktylalkohol, aj.) dochází k orientované adsorpci na povrchu micely (hydrofobní část je zakotvena v micelle, hydrofilní ve vodní fázi).

c) Polární látky rozpustné ve vodě (glycerol, cukry, aj.) jsou v mýdelném roztoku adsorbovány povrchem micely.

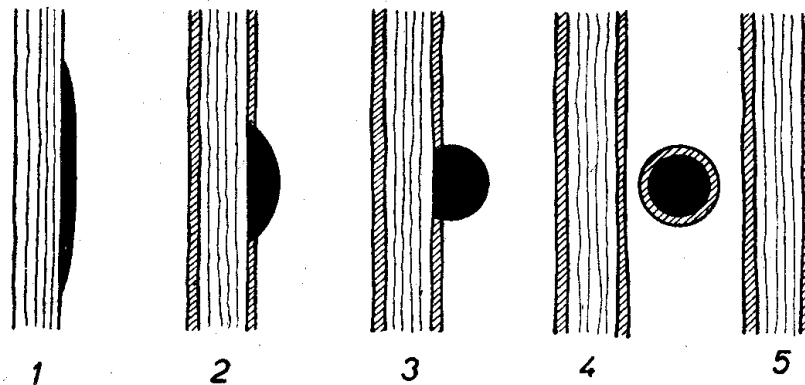
Solubilizace a prací účinky

Nečistota není k substrátu poutaná přímo, je od něj oddělena tenkou vrstvou často složité směsi nepolárního charakteru („mastnoty“, „oleje“). V této vrstvě jsou zakotveny jednotlivé částice látky znečišťující uvažovaný materiál.

Detergence – 2 fáze:

1. uvolnění nečistoty
2. stabilizace nečistoty v prací lázni

substrát-nečistota + detergent \longrightarrow substrát-detergent + nečistota-detergent



Obr. 17.12. Průběh praní znečištěného vlákna vodným roztokem pracího přípravku

Nečistota je naznačena černě, detergent čárkovaně. 1 - původní stav, 2 a 3 - nečistota se sbaluje, 4 - nečistota se odpoutala od povrchu vlákna a byla v roztoku stabilisována, 5 - čistý povrch s vrstvou poměrně silně adsorbovaného detergentu.

1. Zředěný roztok detergentu uvolňuje adheující olejovitou vrstvu spolu s částicemi nečistoty. V důsledku hydrofobního charakteru vytváří mastnota s nečistotou při uvolňování ze substrátu útvary s minimálním povrchem, poutané k substrátu jen slabě a které lze ze substrátu snadno uvolnit. Pokud je nečistota vázaná k substrátu přímo, detergenty ji z povrchu substituují (mají k substrátu větší afinitu než nečistota).
2. Částice uvolněné nečistoty jsou v prací lázni micelami stabilizovány a tím je zabráněno jejich zpětnému připoutání k povrchu substrátu a lze ji odplavit.

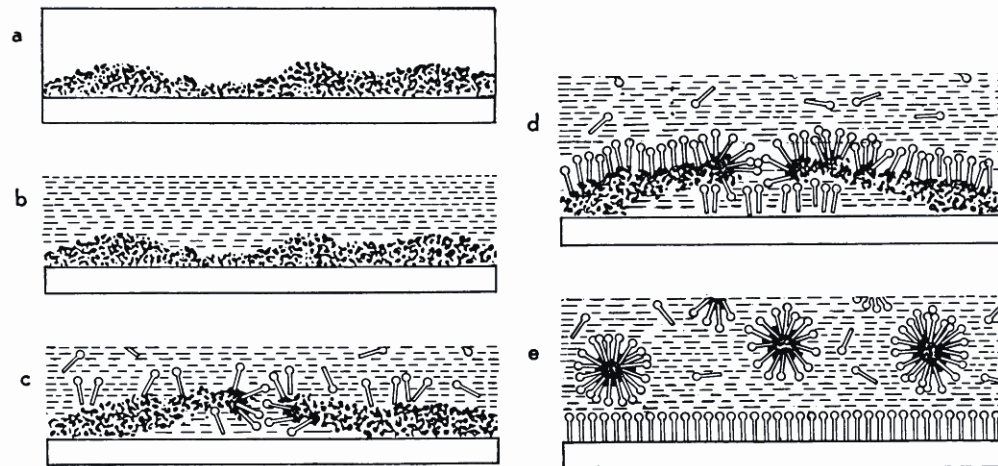


FIG. 2 Removal of dirt from a fabric by a washing liquid. After de Jong [4]. (a) Dirt on a substrate; (b) dirt on a substrate in a watery liquid without a surface-active agent; (c) the adding of a surface-active agent to the watery liquid. The surface-active agent is symbolized by —o in which the dash is the hydrophobic part and the dot is the hydrophilic part of the compound; (d) the hydrophobic part of the surface-active agent is oriented to the dirt particles; (e) the molecules of the surface-active agent enclose the dirt particle, disperse these in the washing liquid and remove the dirt from the fabric in this way.

Složení detergentu

Historické a recentní textilie

- (a) Povrchově aktivní složka.
- (b) Polyfosfát (resp. EDTA).
- (c) Karboxymethyl celulóza.
- (d) Enzymy (v některých případech).

Pouze recentní textilie

- (e) Alkalické soli (adjustace pH)
- (f) Bělidla
- (g) Zjasňovače

Povrchově aktivní látky

- (a) Anion-aktivní látky (s negativním nábojem): polární skupinou je anion; např.: alkyl sulfáty.
- (b) Kation-aktivní látky (s pozitivním nábojem): polární skupinou je kation; např.: kvartérní amoniové sloučeniny.
- (c) Amfoterní sloučeniny: molekuly obsahují pozitivně i negativně nabitě skupiny.
- (d) Neionogenní sloučeniny: polární skupina je tvořena polyglykolovým řetězcem, které nenesou ionty.

Čištění historických textilií

Anion-aktivní tenzidy

- (a) Sulfonované oleje a tuky.
- (b) Kondenzační produkty mastných kyselin.
- (c) Sulfáty alkoholů s dlouhým lineárním řetězcem.
- (d) Alkyl aryl sulfonáty.
- (e) Alkyl sulfonáty.
- (f) Sekundární alkyl sulfáty.

Neionogenní tenzidy


- (a) Kondenzáty ethylenoxidu.
- (b) Polyglykoethery.

Kation-aktivní tenzidy

pouze jako dezinfekční činidla

Čištění historických textilií

Vzrůst účinnosti čištění (vlna)

- 
1. Primární alkylsulfát (n-alkohol sulfát RSO_4Na).
 2. Alkyl polyglykol ether (non-ionic $\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$).
 3. Alkyl aryl sulfonát (dodecylbenzen sulfonát $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$).
 4. Sekundární alkylsulfát (tridecylsulfát $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{SO}_4\text{Na}$).
 5. Kondenzační produkty mastných kyselin (oleyl methyltaurin $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$).
 6. Alkyl sulfonát (RSO_3Na).

Koncentrace tenzidu

Kritická koncentrace = nejefektivnější čištění

1. Účinnost praní
2. Povrchové napětí
3. Osmotický tlak

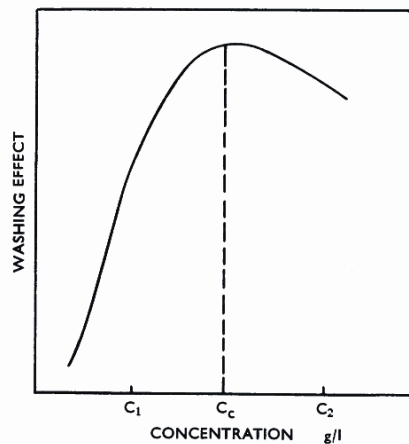


FIG. 3 The influence of the concentration of a washing active substance in the washing liquid on the washing effect. After Stüpel [12]. The 'whiteness' of a fabric is expressed as a diffuse reflectance using blue light and a MgO standard. The washing effect is expressed as the difference in whiteness before and after washing of a test fabric.

$$\% WE = \% WR_a - \% WR_b.$$

WE = washing effect.

WR_b = whiteness of a standard artificially soiled test fabric.

WR_a = whiteness after washing of the text fabric.

C₁ = concentration below optimum washing effect.

C_c = critical or maximum effective concentration.

C₂ = concentration above optimum washing effect.



1

2

3

Odstranění inkrustací

Textilie se zbavuje inkrustací v adici protonu ke struktuře inkrustátu, důležitým faktorem je hodnota pH.



Jde o reakce v heterogenní fázi, rychlost určujícím krokem je difuze jednotlivých složek mezifázovými rozhraními.

Textilie a inkrustace představují pevnou fázi do níž musí prostoupit deinkrustační činidlo. Následkem adice protonu dojde k transformaci nerozpustné formy inkrustace na rozpustnou.

Polyfosfáty

Tvrdość vody = obsah polyvalentních kationtů (Ca, Fe)

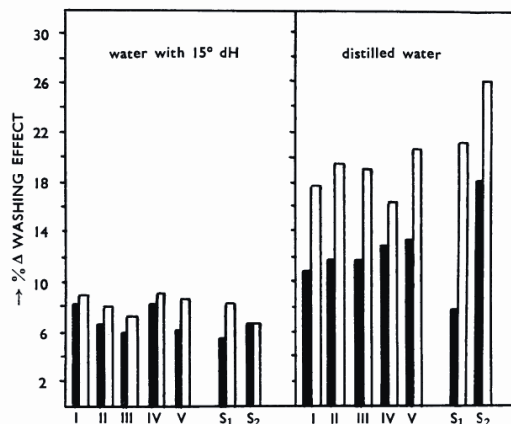


FIG. 6 The cleaning power of various phosphates as compared to that of Marseille soap in hard water and distilled water. The washing effect is measured at a standard soiled test fabric before and after washing. Only the experiments carried out at the same pH are directly comparable (empty columns). After Schuster [9].

- I = diphosphate
- II = triphosphate
- III = Graham salt
- IV = Calgon B
- V = Calgon T
- S₁ = 1 g/l Marseille soap
- S₂ = 2 g/l Marseille soap
- = in its own pH
- = at pH 10

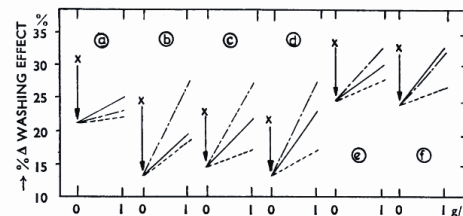


FIG. 5 The increase of washing effect on artificially soiled test-fabrics ('Delfter Schmutzstreifen') cleaned with 1 g/l of various surface-active agents by adding various phosphates. After Schuster [9]. The fabrics have been washed during 15 minutes at 95°C in distilled water (x) and hard water of 10° dH (↓). The washing effect is expressed as the difference in whiteness.

- a = fatty alcohol sulphate
- b = alkyl sulphonate
- c = secondary alkyl sulphate
- d = alkyl aryl sulphonate
- e = alkyl polyglycoether
- f = alkyl aryl polyglycoether

— Diphosphate; - - - Triphosphate; - · - · - Calgon

Tripolyfosfát sodný

+

EDTA, nitrilotrioctová kyselina

- (a) Vazání Ca
- (b) Vázání kovů.
- (c) Dispergace a peptizace.
- (d) Aktivace povrchově aktivního činidla.
- (e) Zvyšuje účinnost čištění.
- (f) Snižuje bod zákalu.
- (g) Vznik emulzí a jejich stabilizace.
- (h) Stabilizace pH.
- (i) Substituce adsorbovaných částic.

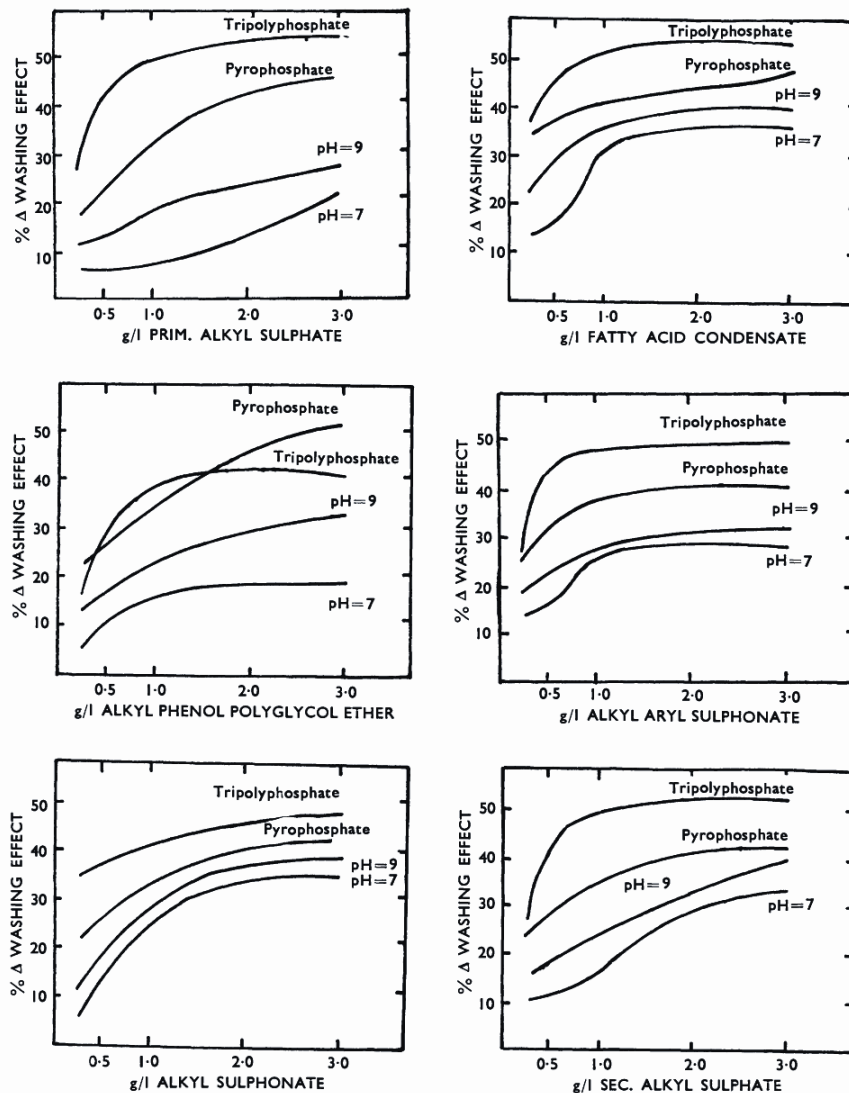


FIG. 7 The influence of tripoly- and pyro-phosphate on the cleaning power of various surface-active agents on artificially soiled woollen test fabrics. The value of pH = 9 has been adjusted by caustic soda and the amount of tripoly- and pyro-phosphate is chosen so that also a pH = 9 has been developed (respectively 4.68 g/l and 2 g/l). The washing is carried out in water of 12° dH at 40°C. The washing effect is expressed as the difference in whiteness before and after washing of the test fabric. The surface-active agents are chosen out of the five main groups of washing active substances. After Stüpel [12].

Karboxymethylcelulóza

- (a) Zvyšuje účinnost čištění.
- (b) Potlačuje vliv nadměrného pění.
- (c) Zvyšuje se účinnost vzniku suspenzí a emulzí.

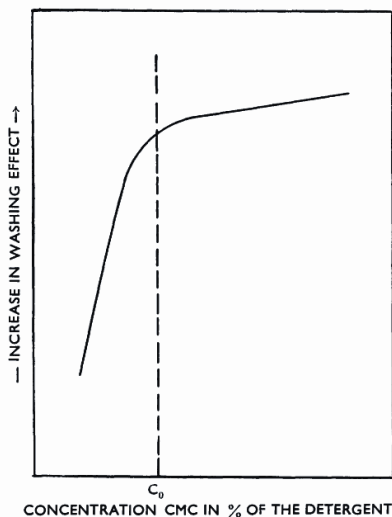


FIG. 8 The influence of carboxymethyl cellulose in the detergent on the washing effect of a surface-active agent. The concentration C_0 is the optimum effective concentration.

THE INCREASE IN CLEANING POWER OF ANY SURFACE-ACTIVE AGENT BY RAISING THE PERCENTAGE OF CARBOXY METHYL CELLULOSE IN THE DETERGENT. CLEANING POWER ON VARIOUS KINDS OF SOILING IS GIVEN AS THE DIFFUSE REFLECTANCE. AFTER STÜPEL [12].

Addition of carboxymethyl cellulose in %	Cleaning power in % diffuse reflectance		
	Ink	Street-refuse	Ink, grease, mineral oil
1 g/l surface- active agent			
+	%	%	%
0.00 CMC	80.1	43.9	32.2
0.50 CMC	84.0	45.9	32.8
0.75 CMC	84.5	46.8	33.2
1.00 CMC	84.7	47.2	33.1

Enzymy

Amylázy (škrob)

Proteinázy (krev, mléko) – nevhodné pro poškozenou vlnu

Lipázy (tuky)

Organická rozpouštědla

Stoddardovo rozpouštědlo (petrolejová frakce s b. v. nad 38 C).

Tetrachlormethan.

Trichloroethylen.

Tetrachloroethylen.