

Tenzidy

Špína a její odstraňování
z textilií

Terminologie

Tenzid (surfaktant) – org. látka, schopná hromadit se již při nízké koncentraci na fázovém rozhraní a tím snižuje mezifázovou energii soustavy

Povrchově aktivní látka – látka, která snižuje povrchové napětí na fázových rozhraních

Detergent – směs tenzidů a dalších látek, který má detergenční schopnosti

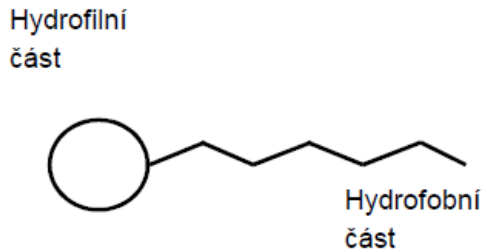
Detergence – schopnost převádět nečistotu z pevného povrchu do objemové fáze roztoku

Saponát/Syndet – detergent s obsahem syntetického tenzidu

Saponiny – glykosidické tenzidy v rostlinách

Micely - shluky molekul tenzidů

Struktura tenzidů



Obr. 1 Struktura molekuly tenzidu

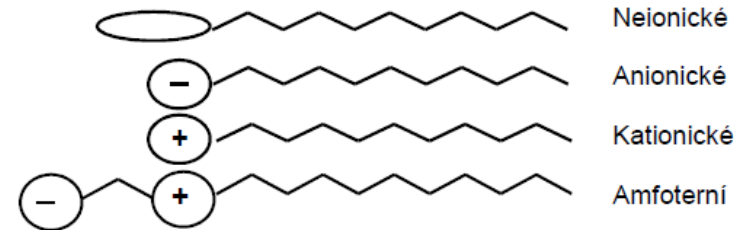
- Amfifilní struktura
- Hydrofilní část – většinou polární
- Hydrofobní část – většinou uhlíkový řetězec (C12 – C18)
- Ve vodě – hydrofil část je přitahována a odpuzována od nepolárních ščinidel (špína)

Rozdělení tenzidů

- dle typu hydrofilní části
 - Dle schopnosti disociovat ionty
- dle typu hydrofobní části
 - CH řetězce a jejich kyslíkaté, fluorované, siloxované deriváty
- Podle aplikace
- Podle HLB – hydrofilně lipofilní rovnováha
- Biologické rozložitelnosti

Rozdělení tenzidů podle hydrofilní části

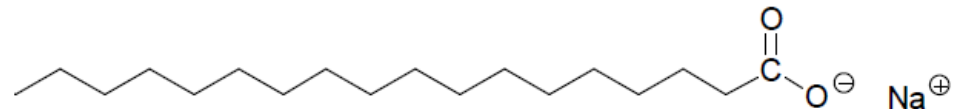
- Ionické/Ionogenní
 - Anionické/anionaktivní
 - Kationické/kationaktivní
 - Amfoterní/amfolytické
 - Schopné ve vodě disociovat – ionty jsou nositeli povrchové aktivity
- Neionické/Neionogenní
 - Oxyethylenáty ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$) – někdy nesprávně označované jako etoxyláty ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$)
 - Polyhydroxysloučeniny
 - Nemají náboj – ve vodném prostředí nedisociují



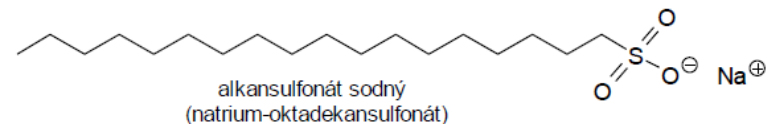
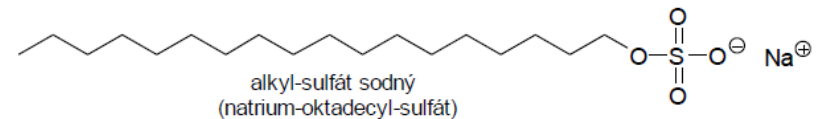
Obr. 2 Dělení tenzidů podle jejich hydrofilní části

ANIONICKÉ TENSIDY

- Anionaktivní tensidy se disociují ve vodě na povrchově aktivní anion (-) a nereaktivní kationt –
- Nejrozšířenější, nejúčinnější
- Nejvyšší aktivita v mírně alkalickém prostředí
- V kyselém nestálé
- Přírodní - mýdlo – sodná/draselná sůl VMK (C_{12}^- C_{18})



- Syntetické – alkylsulfáty ($R-O-SO_3^-Na^+$),
alkansulfonáty ($R-SO_3^-Na^+$),



- **Alkylsulfáty = alkylsírany**
 $\text{ROSO}_3\text{-M}^+$
- Vysoká povrchová ak v kyselém prostředí
- SO_3 skupina na konci řetězce – snadná hydrolýza
- + dobrá rozpustnost a povrchová ak, cena
- Výhradně jako prací prostředky, nejlépe v oblasti pH 8-10
- V neutrální jako změkčovadla
- Lauryl sulfát sodný LAS – $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$
- **Soli karboxylových kyselin = mýdla RCOO-M^+**
- Z NMK o délce 8-20 C
- Delší řetězec – omezená rozp
- + snadná bio odbouratelnost, nízká toxicita
- - nestálost v tvrdé vodě, nefunkčnost v kyselém pros
- Výroba alkalickou hydrolýzou tuků za tepla v přítomnosti hydroxidů – zmýdelnění = saponifikace
- Z pryskyřičných kyselin kalafuny a talového oleje – pryskyřičná mýdla
- Dobré emulgační a dispergační schopnosti

**ANIONAKTIVNÍ
TENSIDY**

Sůl mastných kyselin
 $R-CH_2-COO^-$

Parafinsulfonan
 $R-CH_2-CH_2-SO_3^-$

Alkylsulfát
 $R-CH_2-O-SO_3^-$

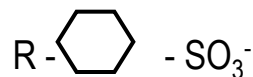
Alfa-olefin sulfonan
 $R-CH-CH_3$
|
 SO_3^-

Alkylpolyglykoletersulfát
 $R-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_n-$

Dialkylsulfojantaran
 $R-OOC-CH-SO_3^-$
|
 CH_2

Alkylfosfát
 $R-CH_2-O-P-O^-$
|
O
|
O

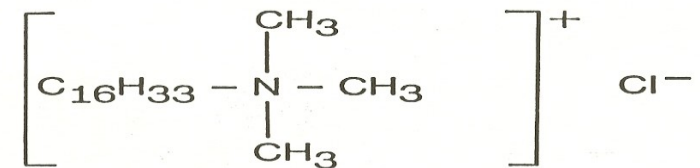
Alkylbenzen sulfonan



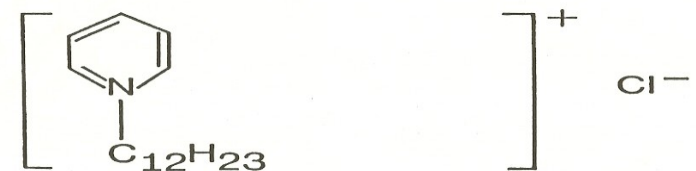
KATIONICKÉ TENSIDY

- 1 a víc fčních skupiny
- Ve vodě disociují na + povrchově aktivní organické ionty – silně adsorbovány na většinu pevných povrchů (většinou -)
- Narušují metabolismus mikroorganismů – zánik
- Germicidní, antistatický a změkčovací účinek
- Horší bio rozložitelnost a cena

- Kvarterní amoniové soli (invertní mýdla)
- Některé jako antiseptika
 - Ajatin = benzyldodecyldimethylamonium bromid
 - Septonex = trimethyl[1-(ethoxy-karbonyl)pentadecyl]amoniumbromid)

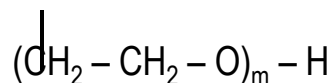
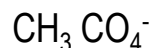
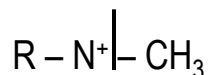
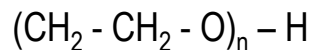


Cetyltrimethylammoniumchlorid



Dodecylpyridiniumchlorid

KOKOSPENTAETOXYMETYL AMONIUM METHOSULFÁT



$$n + m = 5$$

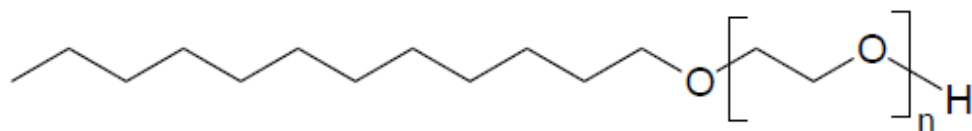
- Čistící schopnost
- Antistatikum
- Změkčovaadlo
- Mísitelnost s anionaktivními tensidy

Použití :

- Čistící prostředky, tekuté prací prostředky, vlasová kosmetika, tex.pomocný přípravek

NEIONICKÉ TENSIDY

- Ve vodě nedisociují - neobsahují náboj
- Rozpustnost zajištěna fční skupinou s vysokou afinitou k vodě
- Oxyethylenáty mastných alkoholů – špatně označováno jako ethylenoxid!!
- Estery nebo ethery PEG, vyšší alkoholy, saponiny



ether polyethylenglykolu

- Polyhydroxysloučeniny – alkylpolyglykosidy
- Na bázi obnovitelných zdrojů

VÝVOJ PRVNÍCH TYPŮ TENZIDŮ

<u>TENZID</u>	<u>ROK ZAHÁJENÍ VÝROBY</u>
Mýdlo	Starý Egypt
Sulfatované rostl.oleje	1830
Primární alkylsulfáty	1928
Sulfáty mastných alkoholů	1928
Sulfatované monoglyceridy	1929
Alkylpolyglykol etersulfáty	1929
Deriváty mastných kyselin	1930
Etoxylované mastné alkoholy	1933
Sulfojantarany	1933
Olefinsulfonany	1934
Alkylbenzensulfonan sodný	1934
Sec. Alkylsulfáty	1933-1940
Cukroestery	1955
Chelatační tensidy	1975
Sulfatované metylestery M.K.	2006

Fyzikálně – chemické vlastnosti tenzidů

TVORBA SUPRAMOLEKULÁRNÍCH AGREGÁTŮ

Micely = solubilizace

Kapalné krystaly

Mikroemulzní formace

Emulsní kapénky

ADSORPCE NA FÁZOVÝCH ROZHRAŇÍCH

Plyn – kapalina

Plyn – tuhá látka

Kapalina – kapalina

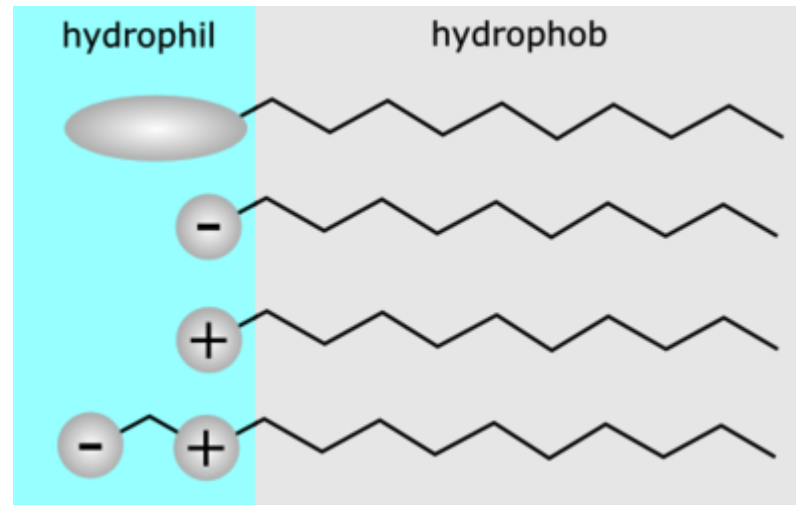
Tuhá látka – kapalina

SNÍŽENÍ POVRCHOVÉHO A MEZIPOVRCHOVÉHO NAPĚTÍ

= snížení kontaktních úhlů smáčení

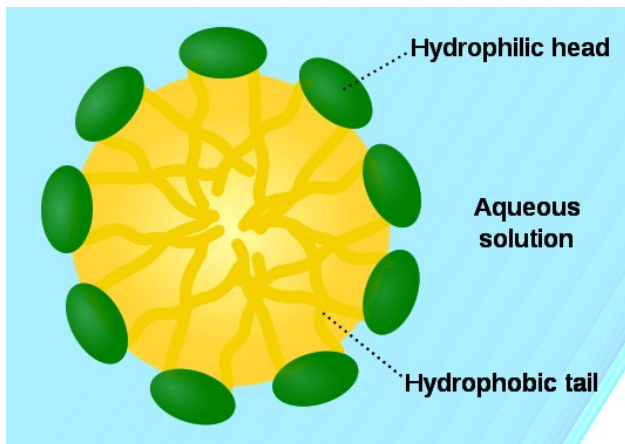
Princip tenzidů

- Polárně-nepolární charakter
 - Obsahuje objemnou nepolární (hydrofobní) část a značně polární (hydrofilní) část
 - Na fázovém rozhraní se nepolární část molekuly tenzidu nasměřuje do nepolární fáze (špína), polární část pak do polární fáze (voda)



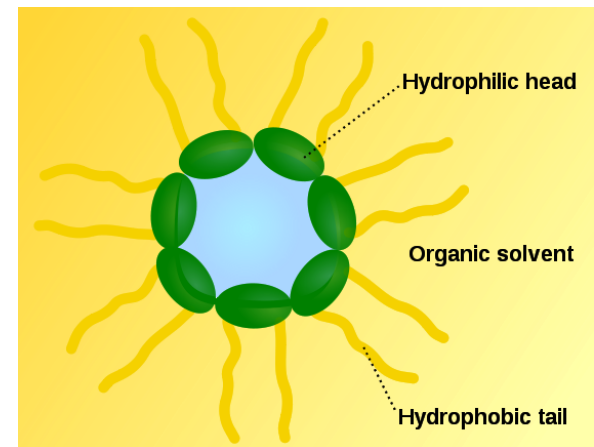
Micely

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.



Micela

Inverzní micela



Vznik micel

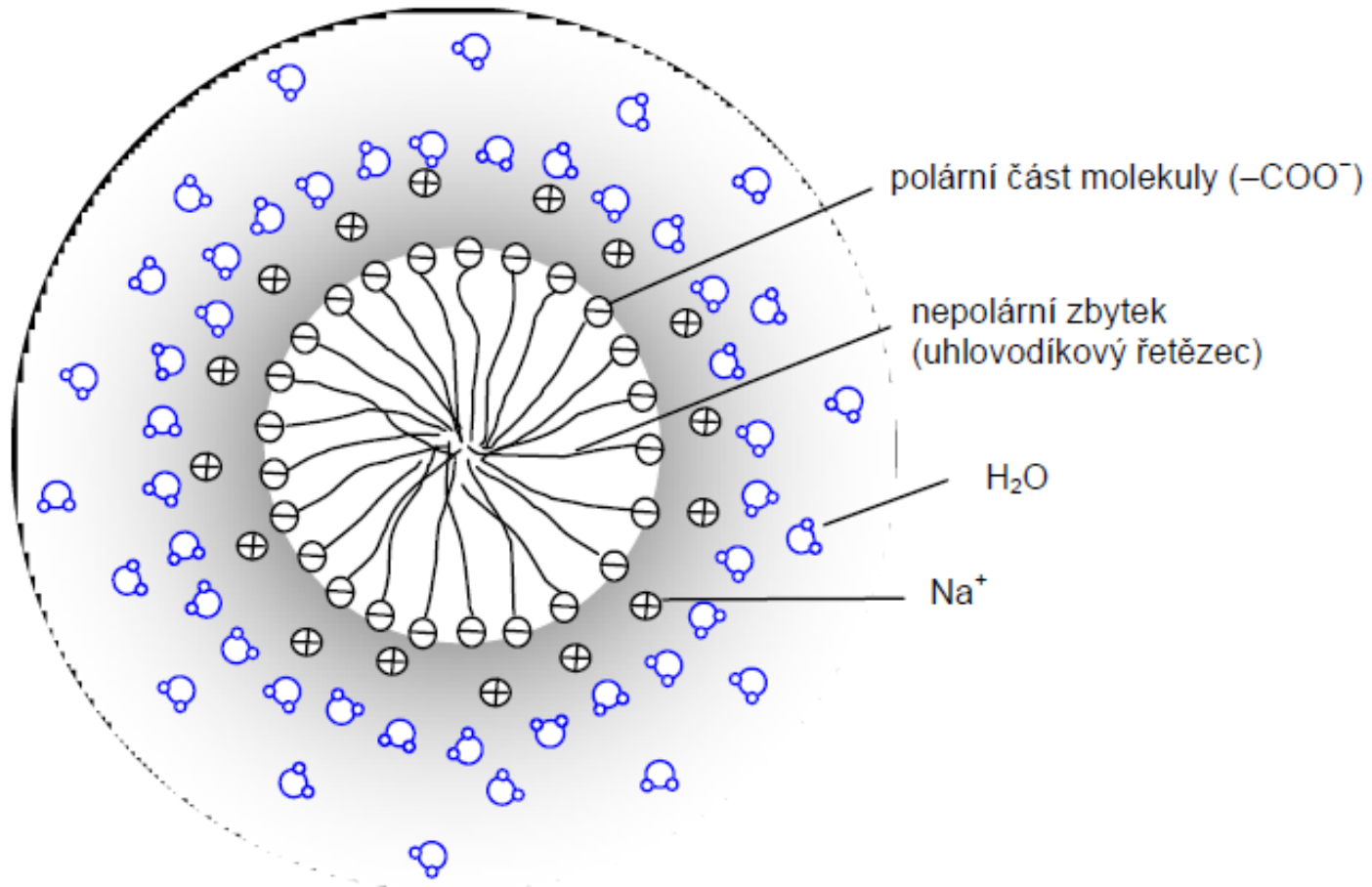
- Při nízké koncentraci – tenzid jen na rozhraní = monomolekulární vrstva orientovaných částic po celém povrchu fáze
- Vysoká koncentrace tenzidu – nasycení fázového rozhraní, zvýšení koncentrace volných molekul tenzidu uvnitř fáze
- Micely vznikají pouze když:
 - Teplota systému je vyšší než *kritická micelární teplota*, tzv. Krafftova teplota
 - Překročení „*kritické micelární koncentrace*“ – molekuly tenzidu se shlukují do kulovitých agregátů koloidních rozměrů, tzv. micel
 - Polární část molekuly tenzidu orientována do polární fáze, nepolární část molekul směřuje dovnitř micel

**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.

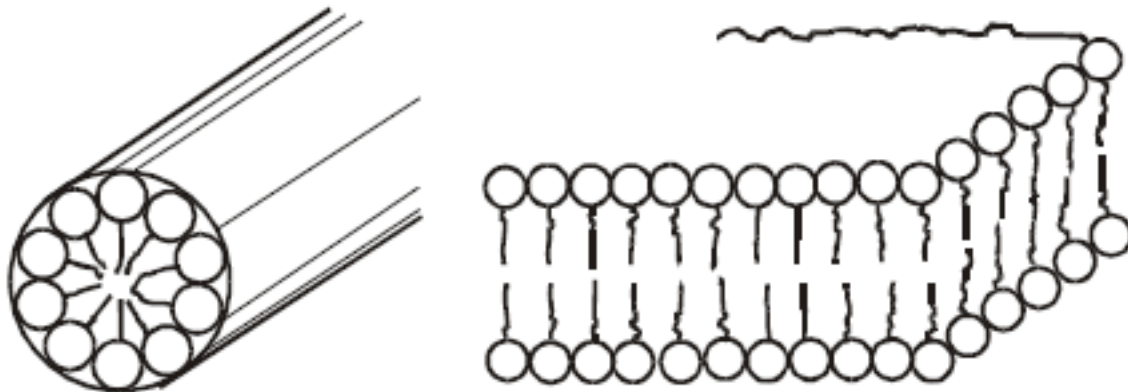
Postupná orientace molekul tensidů do micel



Tvorba laminárních a cylindrických micel

Laminární – nepolární uhlovodíkové řetězce k sobě, polární konce od sebe směrem do solvatující polární fáze – dvojvrstva

Cylindrické



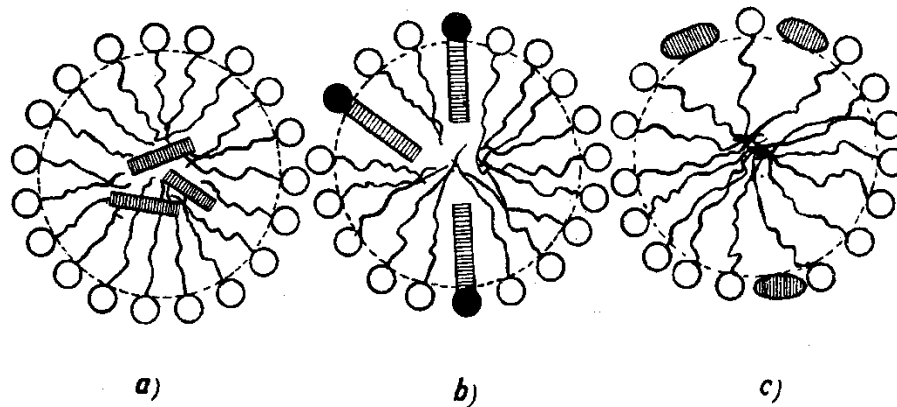
Princip odstranění nečistot

- Převedení nečistoty (nepolární, hydrofobní fáze) do vodného roztoku prací lázně (polární, hydrofilní fáze)
- Tenzid se nepolárním koncem naváže na nečistotu, polárním koncem se naváže na molekuly H₂O
- Částice nečistot jsou obklopeny molekulami tenzidu a tím i rozptýleny v roztoku
- Následně jsou nečistoty odplaveny

SOLUBILIZACE

- Zabudování dispregované nepolární fáze v micle (nečistoty) – princip čistících prostředků

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 vynechány

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.

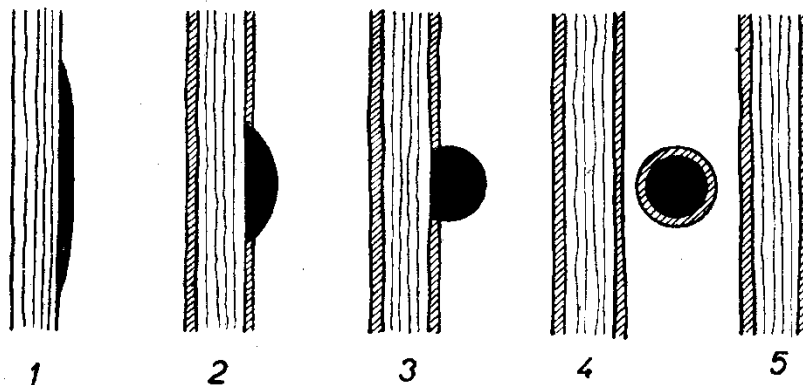
Solubilizace a prací účinky

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.

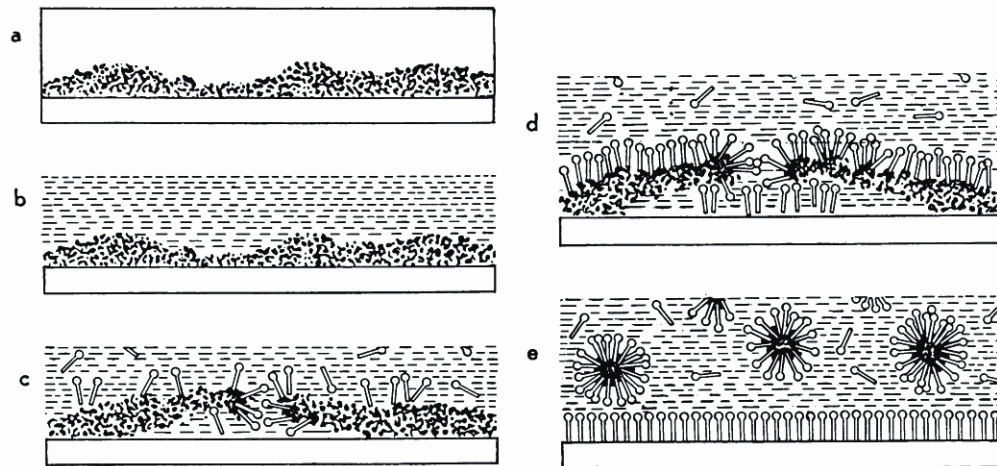
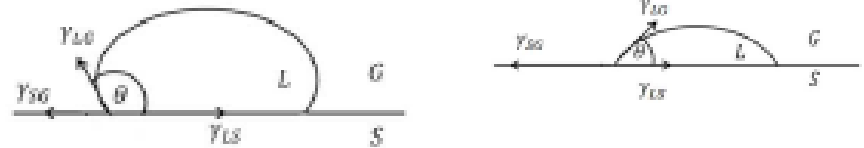


FIG. 2 Removal of dirt from a fabric by a washing liquid. After de Jong [4]. (a) Dirt on a substrate; (b) dirt on a substrate in a watery liquid without a surface-active agent; (c) the adding of a surface-active agent to the watery liquid. The surface-active agent is symbolized by —o in which the dash 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.

TYPICKÉ VLASTNOSTI

SMÁČIVOST

- Dokonalé pokrytí povrchu tělesa kapalinou.
Dravesův test



EMULGAČNÍ SCHOPNOST

- Nerozpustná kapalná fáze se rozptyluje ve druhé (vnější) fázi nebo v disperzním prostředí, přidáním tenzidu do směsi O-V a protřepáním vzniká stabilní emulze

SUSPENDACE

- Rozptylování tuhých částic do kapaliny

PEPTIDACE

- Doflokulace – dispergace aglomerovaných tuhých částí nebo gelovitých látek. Kritický elektrokinetický potenciál určuje přechod mezi aglomerovaným a dispergovaným systémem

CYTOTOXICKÝ ÚČINEK

- Některé tenzidy narušují buněčné membrány

ANTIREDEPOZICE

- Schopnost zabráňovat zpětnému usazování (resorbci) špíny na pevný povrch z roztoku

Antiredepozici zajišťují zejména

OCHRANNÉ KOLOIDY

- vysokomolekulární látky, které vytvářejí na povrchu hydrofobních částic adsorbční vrstvu zabraňující aglomeraci

PĚNIVOST

- snížením povrchového napětí na fázovém rozhraní kapalina – vzduch, klesnou energetické nároky na zvětšení povrchu a molekuly tensidu mohou vytvořit pružný film ze dvou orientovaných adsorbčních vrstev.

DETERGENCE

- schopnost odstraňování nečistoty z nasákavých, nenasákavých povrchů

ÚSPĚŠNOST DETERGENCE ZAJIŠŤUJE :

- Smáčivost
- Společné působení mechanických i elektrických sil
- Emulgační a solubilizační schopnost
- Suspendace pigmentových nečistot
- Částečné odstraňování nečistot do pěny
- Antiredepozice špíny

NÁROKY NA DOSAŽENÍ KVALITNÍCH VÝROBKŮ VYVOLÁVAJÍ POTŘEBU OPTIMÁLNÍCH TENSIDŮ Z HLEDISKA

Užité vlastnosti

HLB

Hydrofilně-lipofylní rovnováha

- Poměr mezi hydrofilní a lipofilní částí molekuly tensidů

Vliv na živý organismus

RBC

Rychlost hydrolýzy buněčné membrány a hemoglobinu

HLB

HLB	Aplikace
3–6	Emulgace V/O
7–9	Smáčení
8–18	Emulgace O/V
13–15	Detergence
15–18	Solubilizace

PŘÍKLADY HODNOT HLB ČISTÝCH TENSIDŮ

TENSID	HLB
• Kyselina olejová	1
• Lanolinalkohol	1
• Etylenglykoldistearát	1,3
• Acetylmonoglycerid kyseliny stearové	1,5
• Propylenglykolmonostearát	2,9
• Etylenglykolmonostearát	3,4
• Monoglycerid stearové kyseliny	3,8
• Dietylenglykolmonostearát	4,3
• Sorbitanmonostearát	4,5
• Sorbitanmonooleát	4,7
• Monoglycerid kyseliny laurové	5,2
• Oxet.cetylalkohol 2 EO	5,3
• Sorbitanmonopalmitát	6,3
• NN-dimetylstearylamid	6,3
• PEG 400 distearát	7
• Oxyet.lanolinalkohol 5 EO	7,2
• Sojový lecitin	7,7
• Oxet.nonylfenol 4 EO	7,7
• Oxet.laurylalkohol 4 EO	8
	8,6
	9,5

TENSID	HLB
• Oxet.sorbitanmonooleát 5 EO	10,0
• Oxet.nonylfenol 5 EO	10,5
• Oxet.lanolin 20 EO	11,0
• Oxet.monostearát 400 EO	11,4
• Dodecylbenzensulfonan sodný	11,7
• Oxet.stearylalkohol 10 EO	12,3
• Oxet.cetylalkohol 110 EO	12,8
• Oxet.monolaurát 400 EO	13,1
• Oxet.sorbitanmonooleát 4 EO	13,3
• Oxet.nonylfenol 10 EO	13,3
• Oxet.monostearát 600 EO	13,6
• Oxet.laurylalkohol 12 EO	14,5
• Oxet.sorbitanmonooleát 20 EO	14,9
• Monolaurát sacharozy	15,0
• Oxet.lanolinalkohol 16 EO	15,0
• Oxet.olejalkohol 20 EO	15,3
• Sorbitanmonopalmitát 20 EO	15,6
• Oxet.cetylalkohol 20 EO	15,7
• Oxet.laurylalkohol 23 EO	16,9
• Oxet.nonylfenol 30 EO	17,0
• Stearová kyselina monoester oxet. 50 EO	17,9
• Oleát sodný	18,0
• Laurylsulfát	40

HODNOTA HLB PRO EMULGACI O/V

5	SÁDLO	
6	LŮJ, SOJOVÝ OLEJ, KOKOSOVÝ TUK, BAVLNÍKOVÝ OLEJ	
7	METYLFENYL SILIKON, PALMOVÝ OLEJ	
8	CERESINOVÝ VOSK, BOROVIČOVÝ OLEJ, OBILNÝ OLEJ	
9	VČELÍ VOSK, NORKOVÝ OLEJ, DIMETYLSILIKON	
10	MIN.OLEJ PARAFINICKÝ, PARAFINOVÝ VOSK	
11	Hexadecyl	BUTYLSTEARAT, METYLSILIKON, DECYLACETÁT
12	alkohol	ISOPROPYLMYRISTÁT, ISOPROPYLPALMITÁT, MINERÁLNÍ OLEJ
13	Chlorované	AROMATICKÝ BROMBENZEN, CHLORBENZEN, DIISOOKTYLFTALÁT, ETYLANILIN, ETYLBENZOÁT
14	parafíny	ACETOFENON, DIMERZNÍ MASTNÉ Kyseliny, OLEILALK.XYLEN, DODECYLALKOHOL, NONYLFENOL, LAURYLALKOHOL
15		TOLUEN, STEARYLALKOHOL, POLYETYLENOVÝ VOSK,
16	Isostearová kyselina	KARNAUBSKÝ VOSK, CYKLOHEXAN, DECYLALKOHOL CCL4, LANOLIN, LAUROVÁ KYS., RICINOVÁ KYS., CETYLALKOHOL
17	OLEJOVÁ KYSELINA	

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:

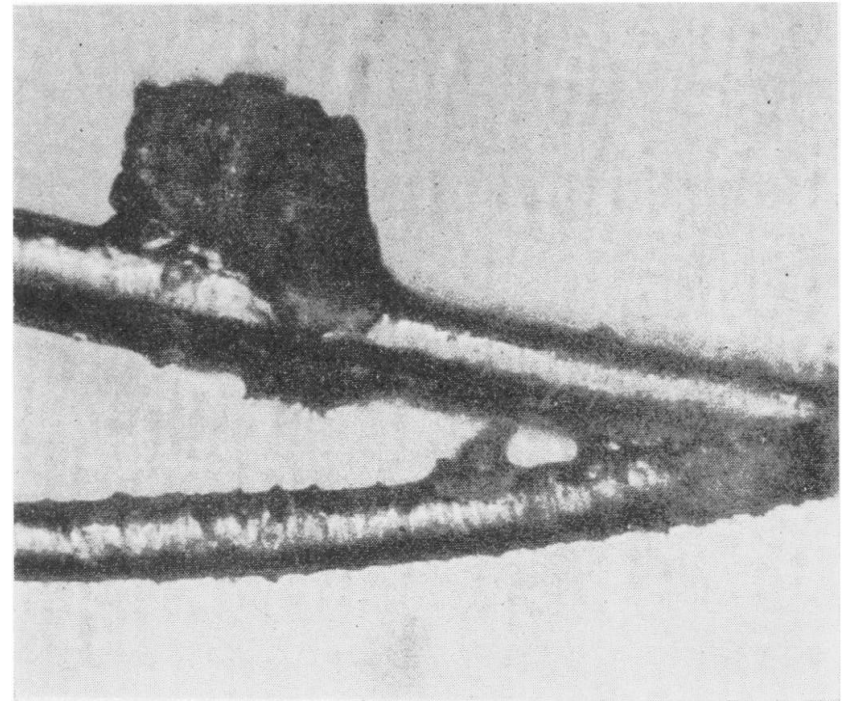
tuhá (saze, hlína)
kapalná
plastická (viskoelastická)

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

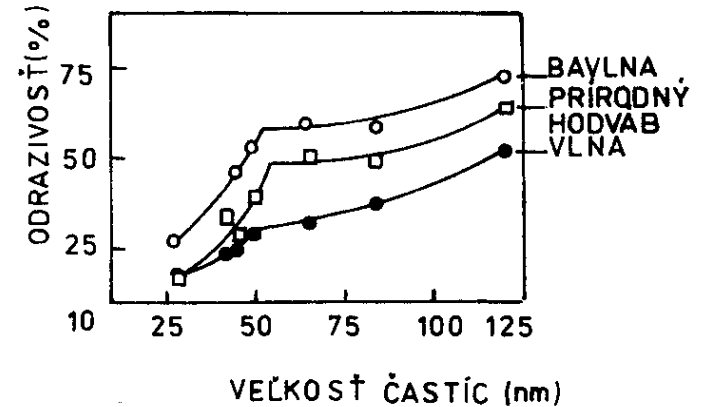
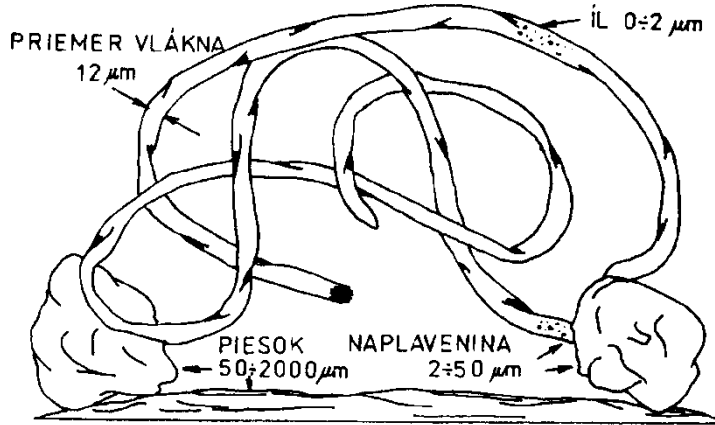
vodou: filtrace, odpaření vody (bláto, barviva, mastnota, redepozice při praní))

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]

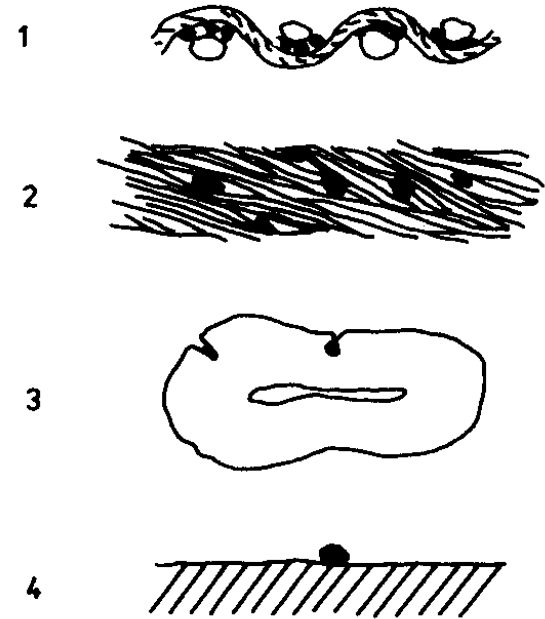
Písek (2000 – 50 μm): lze odstranit mechanicky (vyklepáním, kartáčováním) i praním. Bahno (50 – 2 μm) a jíl (2 – 0,02 μm) se odstraňují velmi těžko. Částice pod 0,1 μm nelze běžným praním odstranit.

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 částecek špíny na vyšších strukturách tkaniny. Snadno se odstraňuje.
- 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

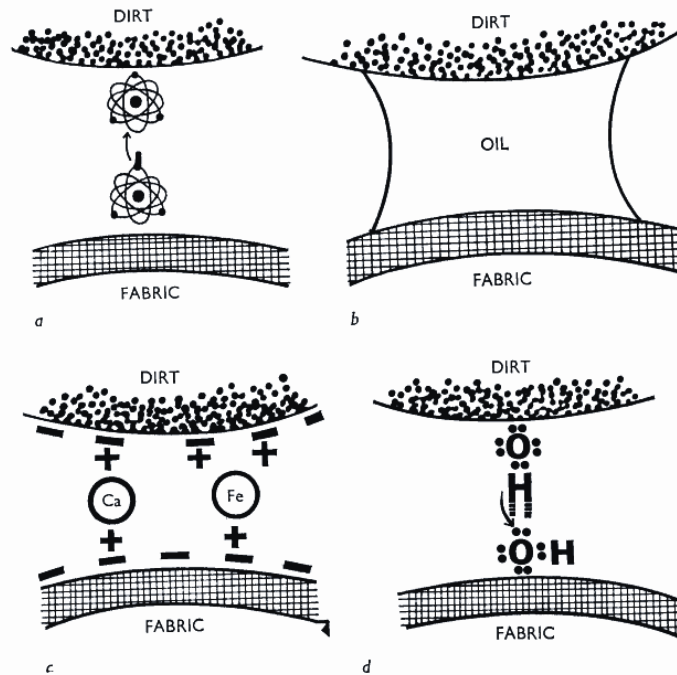


FIG. 1 Various possibilities of dirt adhesion to fabrics. After de Jong [4]. (a) London-van der Waals forces; (b) linkage by an intermediate water-repellent layer; (c) binding of dirt to the fabric by positively charged polyvalent metal ions; (d) binding of the hydroxyl groups of the fabric to a dirt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

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.

Odstranění inkrustací

Textilie se zbavuje inkrustací adicí 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.

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.

Koncentrace tenzidu

Kritická koncentrace = nejefektivnější čištění

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

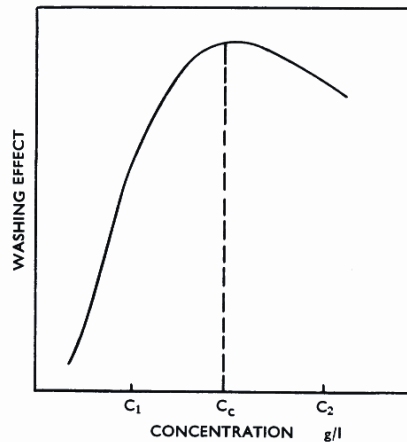


FIG. 3 The influence of the concentration of a washing active substance in the washing liquid on the washing effect. After Stüpel [12]. The 'whiteness' of a fabric is expressed as a diffuse reflectance using blue light and a MgO standard. The washing effect is expressed as the difference in whiteness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

Polyfosfáty

Tvrdość vody = obsah polyvalentních kationtů (Ca, Fe)

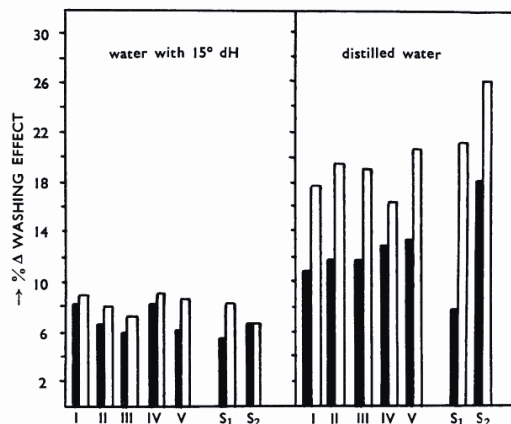


FIG. 6 The cleaning power of various phosphates as compared to that of Marseille soap in hard water and distilled water. The washing effect is measured at a standard soiled test fabric before and after washing. Only the experiments carried out at the same pH are directly comparable (empty columns). After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

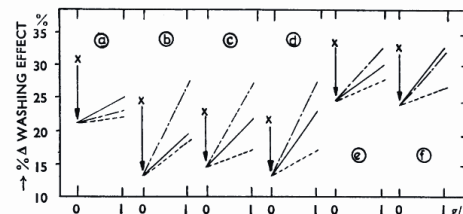


FIG. 5 The increase of washing effect on artificially soiled test-fabrics ('Delfter Schmutzstreifen') cleaned with 1 g/l of various surface-active agents by adding various phosphates. After Schuster [9]. The fabrics have been washed during 15 minutes at 95°C in distilled water (x) and hard water of 10°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

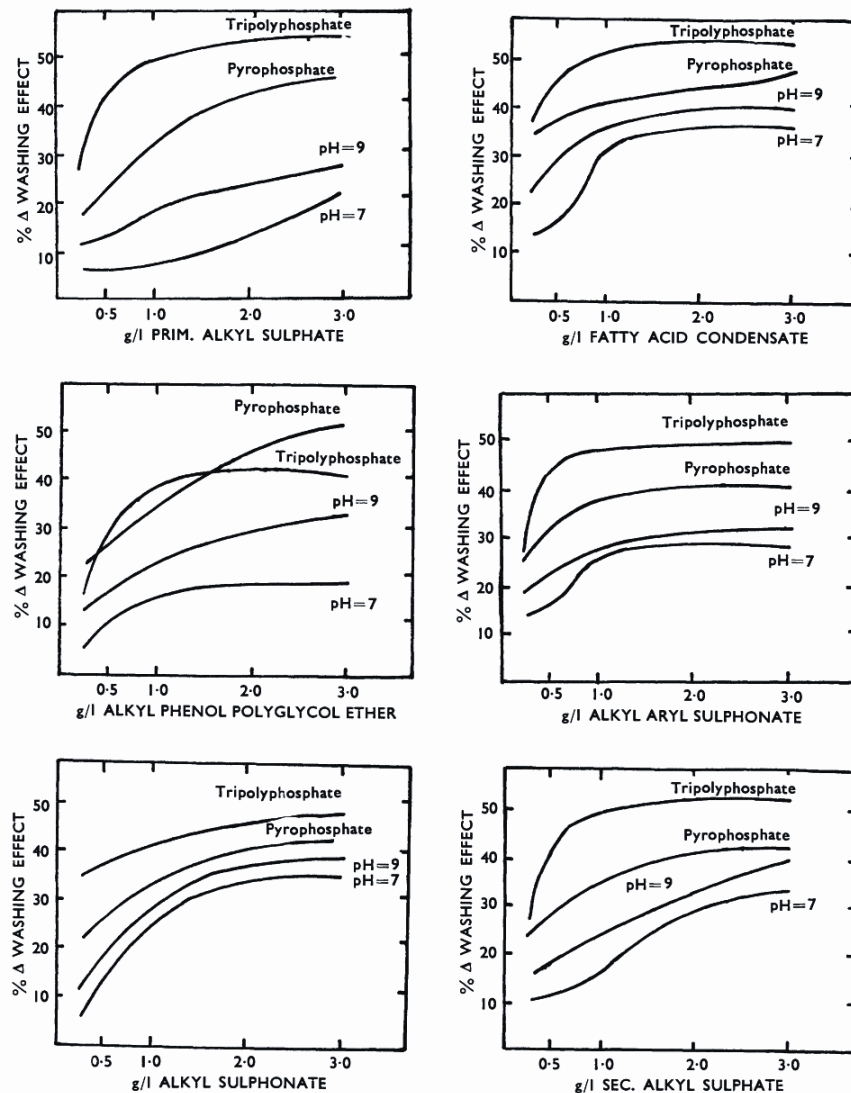


FIG. 7 The influence of tripoly- and pyro-phosphate on the cleaning power of various surface-active agents on artificially soiled woollen test fabrics. The value of pH = 9 has been adjusted by caustic soda and the amount of tripoly- and pyro-phosphate is chosen so that also a pH = 9 has been developed (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.

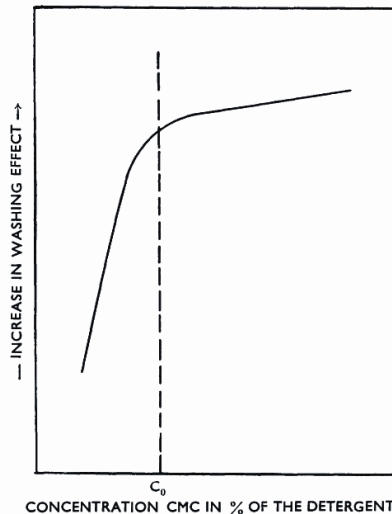


FIG. 8 The influence of carboxymethyl cellulose in the detergent on the washing effect of a surface-active agent. The concentration C_0 is the optimum effective concentration.

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.

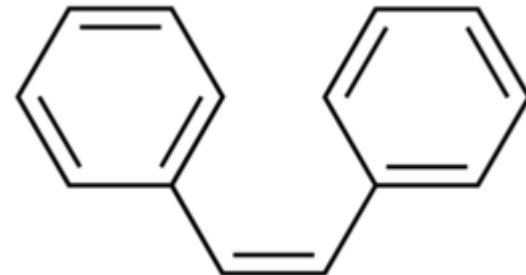
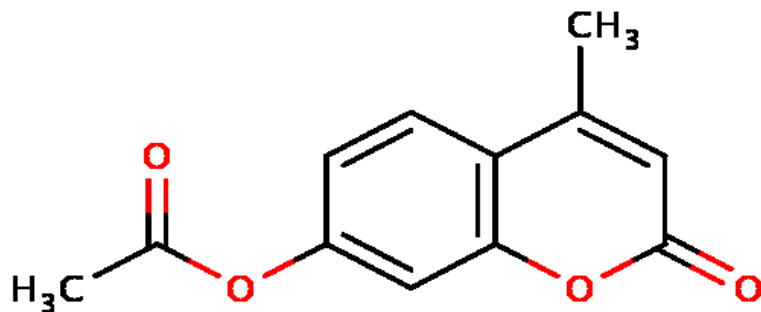
Trichloroethylen.

Tetrachloroethylen.

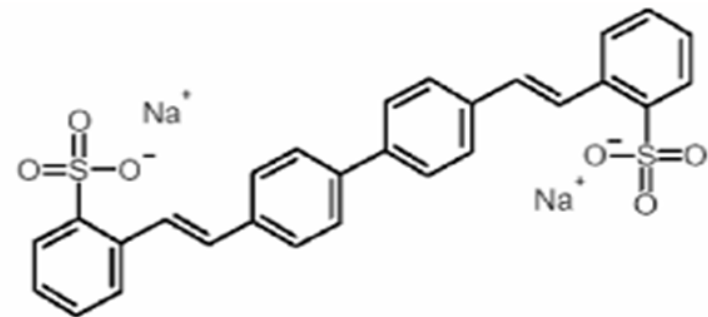
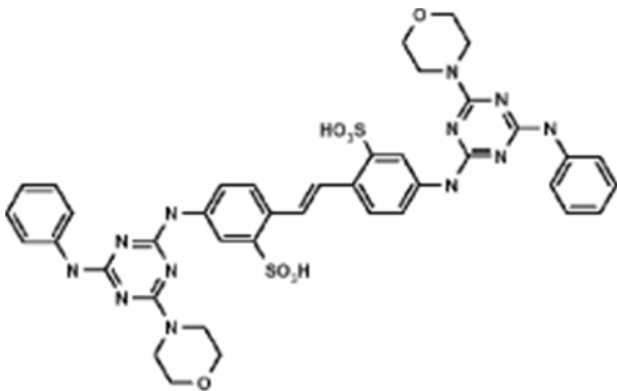
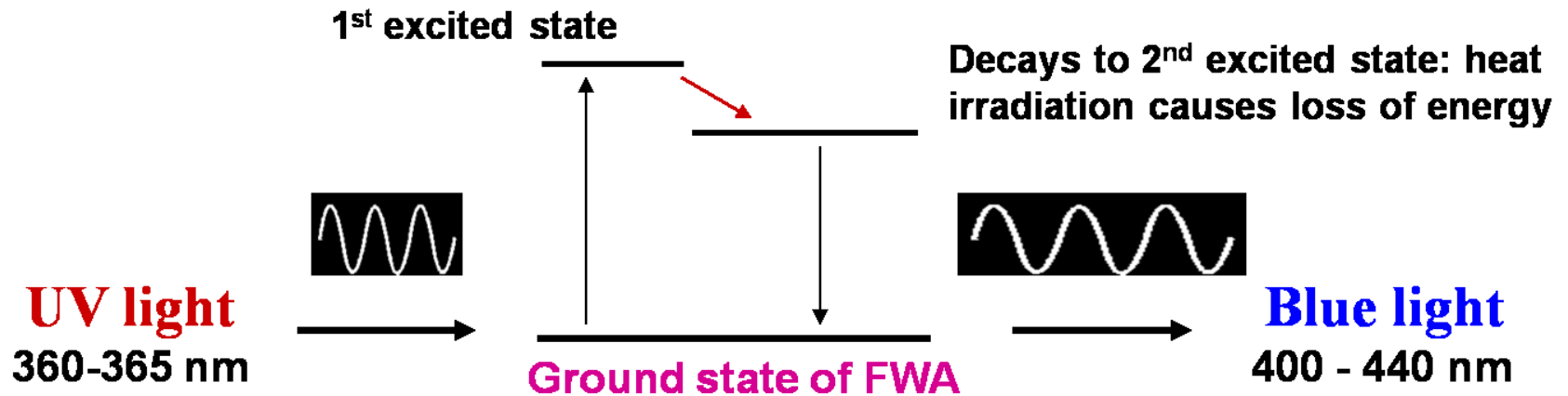
Optické zjasňovací prostředky

OZP (optické zjasňovací prostředky) jsou fluorescentní barviva používaná v textilním průmyslu k optickému bělení nebo zjasnění pastelových odstínů textilního materiálu (celulózových vláken, vlny, přírodního hedvábí, syntetických vláken i pro zjasňování hmoty vyráběných vláken).

- Prvním, prakticky použitelným, fluorescenčním barvivem s příbuzností k celulózovým vláknům byl: **octan beta-methylumbelliferonu**, pod obchodním názvem Ultralin (Ultrazelle GmbH - který se již nevyrábí, ale je součástí historických předmětů po roce 1937).
- Nejpoužívanější OZP jsou na bázi derivátů stilbenu ($\lambda_{\max} = 295 \text{ nm}$)



Optické zjasňovací prostředky

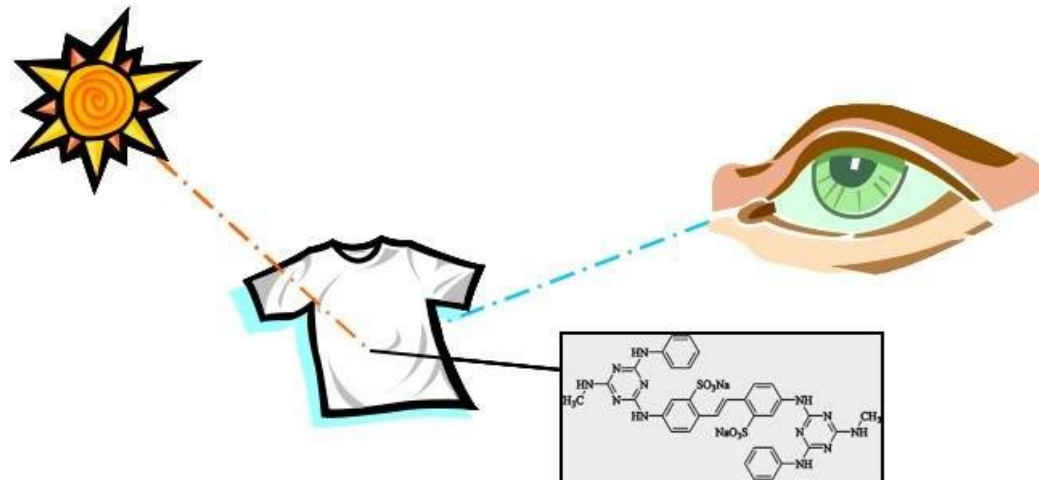


Disodium 4,4'-bis[[4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)amino] stilbene-2,2'-disulphonate (**DAS-1**)

Benzenesulfonic acid, 2,2'-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diyldi-2,1-ethenediyil)bis disodium salt (**Tinopal CBS-X**)

Optické zjasňovací prostředky

- Zjasňování se provádí speciálními fluorescentními barvivy, optickými zjasňovacími prostředky, které absorbují neviditelné ultrafialové záření vlnové délky 300-400 nm a přemění je na viditelné světlo z modré části spektra s vlnovou délkou (nejčastěji) 420-440 nm.
- Přítomnost OZP na předmětu, nedovoluje použít některé průzkumové metody, nebo jejich výsledky zkresluje.



- Stupeň optického zjasnění je závislý na množství vyzářené světelné energie. Se stoupající koncentrací zjasňovacích prostředků až k určité hranici se zvyšuje bělost, po překročení tohoto bodu však nastává zešednutí materiálu.

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).

Obvyklé složení práškových pracích prostředků

Anionaktivní tensidy

3,0 – 15,0 % hm.

- Snižují mezipovrchové napětí mezi roztokem, špínou a textilem
- Adsorbují se na vlákno a desorbují spolu se špínou
 - Napomáhají emulgaci špíny v pracím roztoku

Neionogenní tensidy

0,0 – 8,0 % hm.

- Emulgace, zejména mastné špíny

Mýdlo

3,0 – 6,0 % hm.

- Snižuje pěnovost detergentu

Buildry - komplexotvorné látky

Zeolity, polyfosfáty, NTA, fosfonáty, polykarboxyláty
0,0 – 40,0 % hm.

- Zabraňují usazování minerálních solí na povrchu a ve vláknech (inkrustace)
- Aktivace pracího procesu zesílením elektr. statick. náboje na vláknu
 - Stabilizace pH
- Změkčování vody převodem Mg^{++} a Ca^{++} solí na rozpustné komplexy
 - Dispergují špínu

Alkalické minerální soli

0,0 – 30,0 % hm.

- Zvyšují alkalitu a tím zvyšují prací schopnost
- Zlevňují prací prostředky, vzhledem ke své nízké ceně
- Obtížně se rozpouštějí a vymáchají z prádla a zvyšují alkalickou reakci (pH) máchacích vod i prádla, zvyšují tak dráždivost pokožky
- Při vyšší koncentraci zabraňují rozpustnosti a emulgaci špíny a snižují prací efekt

Optické zjasňovací prostředky

0,1 – 0,5 % hm.

- Optické bělení
- Změna dopadající neviditelné části světelného spektra na bílé světlo odražené od textilu

Perboritan sodný

0,0 – 30,0 % hm.

- Uvolňuje aktivní kyslík pro bělení, dezinfekci a tím i napomáhá samovypírání prádla
- Bez aktivátoru probíhá tento proces při 80 C, hlavně při 90 -100 C

Aktivátor rozkladu perboritanu

1,0 – 6,0 % hm.

- Zajišťuje rozklad perboritanu sodného na aktivní kyslík při teplotách od 30 C,
- zajišťuje intenzivní dezinfekci a bělicí proces
 - TAED - tetraacetylethylendiamin

Karboxymetyl celuloza

0,0 – 2,0 % hm.

- Jako ochranný koloid zabraňuje návratu špíny z roztoku zpět na vypraný textil (antiredepozice)

Síran sodný

5,0 – 40,0 % hm.

- Zabraňuje hoření práškových detergentů při sušení, napomáhá sypkosti produktu
 - Zvyšuje sypnou hmotnost
- Zlevňuje prací prostředky, jakožto levné plnidlo
 - Zvyšuje mineralizaci (inkrustaci) tkanin
 - Při vyšším obsahu snižuje prací schopnost

ENZYMY

0,1 – 2,0 % hm.

PROTEINÁSA – rozkládá bílkoviny na vodorozpustné částice

AMYLÁSA – rozkládá škrob a celulosové deriváty na částice rozpustné ve vodě

LIPÁSA – štěpí tuky na glycerin a mastné kyseliny

CELULÁSA – likviduje odštěpná vlákna z částečně hydrolyzované bavlny a tak obnovuje viditelnost zbarvených vláken

Organické komplexony (NTA, EDTA)

0,5 – 8,0 % hm.

- Maskují barevné ionty těžkých kovů
 - Změkčují vodu

Kopolymery

0,0 – 6,0 % hm.

- Změkčují vodu
- Zabraňují redepozici špíny zpět na vlákno
 - Dispergují špínu
- Zhoršují biologickou odbouratelnost detergentů

Pěny



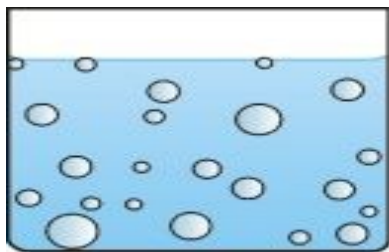
Pěny

Klasifikace pěn

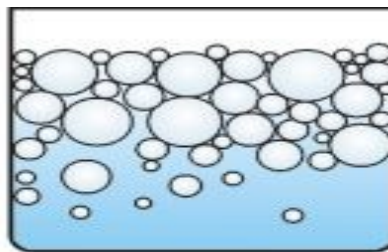
Hlavním hlediskem pro klasifikaci pěn je velikost podílu plynné fáze v systému: **málo koncentrované soustavy** (a), s krátkou dobou životnosti, v nichž jsou bubliny velmi vzdálené (např. sodovka, šampaňské, pivo).

vlhké pěny, v nichž bubliny zachovávají kulovitý tvar (b) a jsou odděleny silnější vrstvou disperzního prostředí. Vlhké pěny ztrácejí vlivem gravitace disperzní prostředí a přecházejí na suché pěny. Při tom se celkový objem pěny mění jen málo.

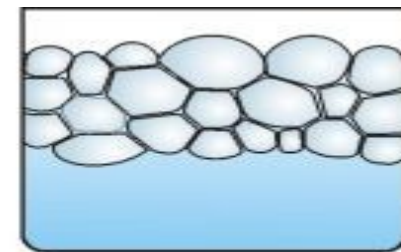
suché pěny, kde plynný podíl zaujímá i více než 90 obj.%. Velký podíl plynné fáze a vzájemné stlačování způsobuje, že bubliny zde nemají kulový tvar, ale tvar mnohostěňů, jejichž stěny jsou tvořeny tenkými filmy disperzního prostředí a tvoří spojitou strukturu (c).



(a)



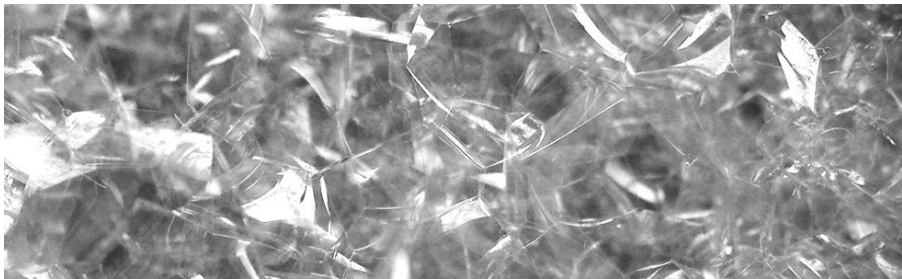
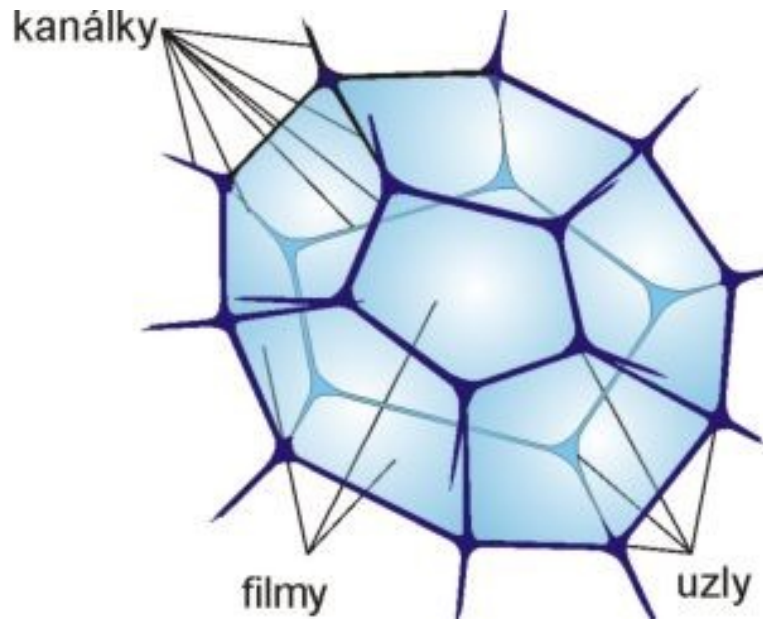
(b)



(c)

(a) Zředěná soustava plyn-kapalina, (b) vlhká pěna, (c) suchá pěna

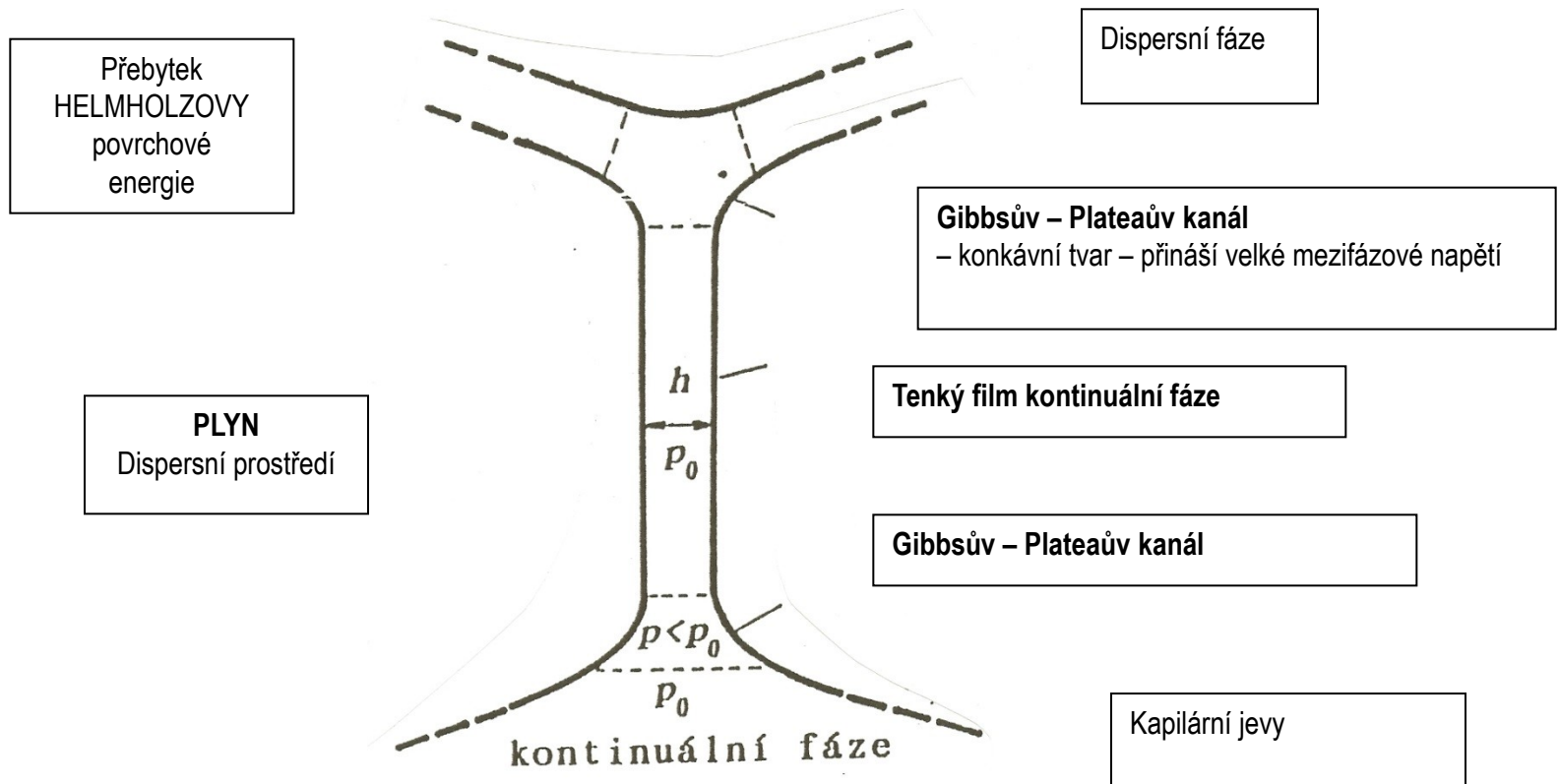
Suchá pěna



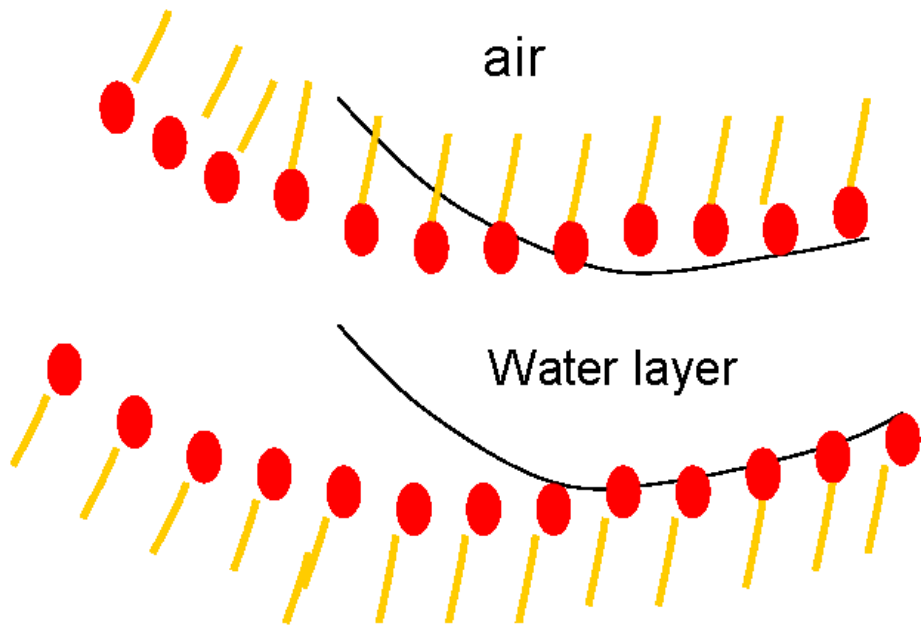
Suchá pěna má strukturu plástve. Skládá se z plynem zaplněných polyedrických buněk oddělených tenkými filmy disperzního prostředí. Idealizovaným tvarem buněk je pětiúhelníkový dvanáctistěn. Tyto útvary však nemohou spojitě vyplnit prostor, a tak v reálné pěně se střední počet filmů, které obklopují buňku, blíží spíše čtrnácti. Tři stěny buněk pěny, které (v ideálním případě) svírají úhel 120° , se stýkají v tzv. Gibbových-Plateauových kanálcích, vyplněných disperzním prostředím. Vrcholy sousedních polyedrů se stýkají v tzv. uzlu, do kterého ústí čtyři kanálky. Kanálky a uzly tvoří jedinou rozvětvenou soustavu, po které se může uskutečňovat přenos disperzního prostředí, zejména jeho stékání působením gravitační síly.

Schématické znázornění fázového rozhraní mezi pěnou a kontinuální kapalnou fází

Lyofobní disperze vzniká přidavkem energie



Pěny



Děkuji za pozornost !!

