



Interakce infračerveného laserového záření s textilií

Disertační práce

Studijní program: P3106 – Textilní inženýrství
Studijní obor: 3106V008 – Textilní technika
Autor práce: **Ing. Marie Kašparová**
Vedoucí práce: prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Textile Engineering ■

The Interaction of Infrared Laser Beam with Textile

Dissertation

Study programme: P3106 – Textile Engineering

Study branch: 3106V008 – Textile technics

Author: **Ing. Marie Kašparová**

Supervisor: prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.



Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou disertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Disertační práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé disertační práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému školiteli prof. Ing. Jakubu Wienerovi, Ph.D. za jeho cenné rady a návrhy k práci. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Janě Grabmüllerové za pořízení snímků pomocí skenovací elektronové mikroskopie a přípravu vzorků pro analýzu diferenční skenovací kalorimetrií. Ing. Janě Müllerové Ph.D. za analýzu vzorků pomocí infračervené spektroskopie.

Zároveň chci poděkovat své rodině za možnost studovat, velkou trpělivost a podporu při studiu.

Anotace

Disertační práce je zaměřena na ozařování bavlněné tkaniny s použitím pulzního CO₂ laseru, který emituje laserový svazek v infračervené oblasti s vlnovou délkou 10,6 μm. Ozařování jednotlivých vzorků bylo prováděno celoplošně a jednostranně. V práci byl sledován vliv ozáření různou plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření na neobarvenou a kypovými barvivy obarvenou bavlněnou tkaninu. Tepelný účinek infračerveného laserového záření na bavlněnou tkaninu lze zároveň chápat jako její poškození, které je samozřejmě nežádoucí a je třeba zachovat vlastnosti textilie. Z tohoto důvodu bylo třeba sledovat změny mechanických, strukturních, ale i termických a chemických vlastností bavlněné tkaniny po ozáření. Změna odstínu obarvené bavlněné tkaniny po ozáření pulzním infračerveným laserovým zářením byla zkoumána objektivně spektrofotometricky, ale také po následném praní jednotlivých vzorků.

Byl nalezen model pro „odbarvování“ obarvené bavlněné tkaniny vlivem ozáření různou plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření, který vychází z Kubelka-Munkovy funkce. Také byl navržen jednoduchý model pro závislost K/S hodnot neobarvené bavlněné tkaniny na různé plošné hustotě energie infračerveného laserového záření.

Klíčová slova: CO₂ laser, odbarvování, bavlna, kypová barviva, indigo

Anotation

The topic of this thesis is the irradiation of cotton fabric with using of pulsed infrared laser beam of CO₂ laser device. The wavelength of laser beam is 10,6 μm. Samples were irradiated by infrared laser beam from the one side and area-wide. There has been observed the influence of the irradiation of areal density infrared laser beam on non-dyed and dyed cotton fabric. The dyeing of cotton fabric was used three different vat dyes. Heat effects of infrared laser beam on dyed cotton fabric is presented as the damage of cotton fabric. These thermal effects are not desirable and it is necessary to maintain the properties of the fabric. There were observed changes of mechanical and structural properties of cotton fabric after irradiation by pulsed infrared laser beam. There was also requirements to analysed changes of thermal and chemical properties of cotton fabric. After irradiation of infrared laser beam, the color shade of dyed cotton fabric was measured objectively by spectrophotometric method. Then samples were washed to analysed changes of color shade after washing tests.

The model of decolorization of dyed cotton fabric after irradiation by pulsed infrared laser beam was found influenced by various areal density energy of pulsed infrared laser beam based on Kubelka-Munk function. Also there were suggested the model for the dependence of K/S values of non-dyed cotton fabric on various areal density energy of pulsed infrared laser beam.

Key words: CO₂ laser, decolorization, cotton, vat dyes, indigo

Obsah

Úvod	11
Teoretická část	13
1. Laser.....	13
1.1 Princip laseru	14
1.2 Dělení laserů	16
1.3 Plynové lasery.....	17
1.3.1 Molekulární lasery	18
1.4 Přehled ostatních druhů laserů.....	21
1.5 Vlastnosti a charakteristika záření	23
1.5.1 Charakteristika záření.....	23
1.5.2 Charakteristika laserového záření	24
2. Interakce laserového záření s materiálem	24
2.1 Interakce laserového záření s homogenním materiálem	25
2.1.1 Leptání povrchu vláken pomocí UV laserů	25
2.1.2 Čištění povrchu textilií laserem	31
2.2 Vlastnosti vláknitvorných polymerů a možnosti jejich degradace	34
2.2.1 Depolymerace	34
2.2.2 Statistické praskání řetězců	35
2.2.3 Tepelná degradace - pyrolýza	35
2.3 Polymery a jejich infračervené spektrum.....	39
2.4 Interakce laserového záření s vláknennou soustavou	41
2.4.1 Barevnost textilie a její měření	42
2.4.2 Barevné systémy a barevná odchylna	44
2.4.3 Chemické složení bavlny.....	46
2.4.4 Tepelná odolnost bavlny.....	47
2.4.5 Vliv chemických činidel na bavlnu.....	48
2.5 Působení laserového záření na bavlnu obsahující barviva	49
2.6 Kypová barviva.....	53
2.6.1 Teorie barvení kypovými barvivy	54
2.6.2 Způsoby kypování.....	55
2.6.3 Způsoby barvení.....	57
2.6.4 Praní po barvení, oxidace	58
2.6.5 Mydlení a závěrečné praní.....	58
2.6.6 Barvení syntetickým indigem	59
Cíl práce.....	60
Experimentální část	61
3. Laserové zařízení Marcatex 150 Flexi.....	61
3.1 Popis laserového zařízení	61
3.2 Přehled nastavitelných parametrů při ozařování vzorku laserovým svazkem	62
3.3 Příklad výpočtu energie pulzu	63
3.4 Nastavení laserového zařízení použité pro ozařování jednotlivých vzorků	64
4. Použitý materiál.....	64
4.1 Materiál použitý pro barvení kypovými barvivy a indigem.....	64
5. Barviva a jejich aplikace	65
5.1 Kypová barviva.....	65

5.2 C.I. 73000 (Indigo)	67
6. Metody analýzy vzorků bavlny	67
6.1 Měření teploty rubové strany vzorku	67
6.2 Mechanické vlastnosti	68
6.2.1 Mechanické vlastnosti neobarvených vzorků bavlny	68
6.2.2 Mechanické vlastnosti obarvených vzorků bavlny	68
6.3 Strukturní vlastnosti	68
6.3.1 Rastrovací elektronová mikroskopie	68
6.3.2 Řezy tkanin	68
6.4 Termické vlastnosti	69
6.4.1 Diferenční skenovací kalorimetrie	69
6.4.2 Diferenční termická analýza	69
6.5 Chemické vlastnosti	70
6.5.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	70
6.5.2 Infračervená spektroskopie	70
6.5.3 Měďné číslo	70
6.6 Barevné vlastnosti	70
6.6.1 Měření barevnosti	70
6.6.2 Změny barevnosti bavlněné textilie vlivem praní	70
7. Přehled dosažených výsledků a diskuze	71
7.1 Teplota rubové strany vzorku	71
7.2 Mechanické vlastnosti	72
7.2.1 Změny mechanických vlastností neobarvených vzorků bavlněné tkaniny ..	72
7.2.2 Změny mechanických vlastností vzorků bavlněné tkaniny pro slepý pokus a vzorky obarvené kypovým barvivem	74
7.3 Strukturní změny	79
7.3.1 Analýza neobarvené i kypovým barvivem obarvené bavlněné textilie pomocí rastrovací elektronové mikroskopie	79
7.3.2 Řezy tkanin	81
7.4 Termické změny	82
7.4.1 Výsledky Diferenční skenovací kalorimetrie	82
7.4.2 Výsledky Diferenční termické analýzy	86
7.5 Chemické změny	86
7.5.1 Výsledky Rentgenové fotoelektronové mikroskopie	86
7.5.2 Výsledky Infračervené spektroskopie pro neobarvený, slepý pokus a obarvený vzorek bavlněné tkaniny	87
7.5.3 Výsledky měďného čísla neobarvené bavlněné tkaniny po ozáření	90
7.6 Barevné vlastnosti	90
7.6.1 Analýza změn barevnosti bavlněné textilie po ozáření infračerveným laserovým zářením	90
7.6.2 Změny barevnosti bavlněné textilie vlivem praní	96
7.6.3 Barevné změny – C. I. 73000 (Indigo)	101
Zhodnocení výsledků a nových poznatků	102

Seznam zkratek a symbolů

obr.	Obrázek
cca	přibližně
tab.	tabulka
UV záření	ultrafialové záření
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
DTA	Diferenční termická analýza
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie
LOI [%]	limitní kyslíkové číslo
PE	polyetylen
PET	polyetylentereftalát
PVA	polyvinylalkohol
IR	infračervené záření
DMF	dimetylformamid
CIE	Mezinárodní kolorimetrická organizace
CIE XYZ	barevný prostor CIE XYZ
CIE L*a*b*	barevný prostor CIE L*a*b*
CTH:YAG	yttrium-aluminium-granát dopovaný chromem, thuliem a holmiem
Nd:YAG	krystal yttrium-aluminium-granátu dopovaný neodymem
Nd:YLF	lithium-yttrium-fluorid dopovaný neodymem
Ho:YAG	yttrium-aluminium-granát dopovaný holmiem
Tm:YAG	yttrium-aluminium-granát dopovaný thuliem
Yb:YAG	yttrium-aluminium-granát dopovaný ytterbiem
CO laser	laser s oxidem uhelnatým
CO ₂ laser	laser s oxidem uhličitým
DPI	počet bodů na jednotku anglického palce (1" = 2.54 cm)
C.I.	color indexové číslo barviva
DC [%]	pracovní cyklus
μm	mikrometr
λ [nm]	vlnová délka
c [km.s ⁻¹]	rychlost světla (300 000 km.s ⁻¹)
f [Hz]	frekvence
E [J]	energie záření
E _f [J]	energie fotonu
E _p [J]	energie pulzu
E [J.cm ⁻²]	plošná hustota energie laserového svazku
P [W]	výkon laseru
D [W.cm ⁻²]	výkonová hustota laserového svazku
T [μs]	doba působení laserového pulzu
h [J.s]	Planckova konstanta (6,626.10 ⁻³⁴ J.s)
TPP	textilní pomocný přípravek
CO	oxid uhelnatý
CO ₂	oxid uhličitý
GaAs	arsenid gallitý
ZnSe	selenid zinku
GaN	nitrid gallitý
InGaN	nitrid indito-gallitý
InGaAlP	fosfid indito-gallito-hlinitý
GaInAlP	fosfid gallito-indito-hlinitý
GaAlAs	arsenid hlinito-gallitý
InGaAsP	fosfid-arsenid gallitý

t [s]	celková doba působení laserového svazku
S [m ²]	ozářovaná plocha
eV	elektronvolt
apod.	a podobně
aj.	a jiné
ρ [kg.m ⁻³]	hustota
Q [W]	tepelný tok
A [%]	absorbance
T [%]	transmitance
I_0 [W.m ⁻²]	intenzita dopadajícího záření
I [W.m ⁻²]	intenzita prošlého záření
α [g.l ⁻¹ .cm ⁻¹]	absorpční koeficient materiálu
c [g.l ⁻¹]	koncentrace
l [m]	tloušťka prostředí
Φ_{th} [J.cm ⁻²]	prahová hustota laserového svazku pro leptání povrchu vlákna
d [m]	hloubka kráteru
Λ [μm]	šířka připravené nanostruktury
n' [-]	efektivní index lomu
φ [°]	úhel dopadu použitého laserového svazku
P_k [-]	experimentálně dosažitelný počet pulzů, kdy se vlákno rozpadne na eliptické segmenty
<D> [nm]	průměrná vzdálenost příčného vrásnění
K_1 [-]	konstanta, týkající se hustoty energie laserového svazku
K_2 [-]	konstanta, popisující morfologické změny
tzn.	to znamená, že
K [-]	absorpční koeficient
S [-]	rozptylový koeficient
R [-]	remisní stupeň
L*	jasová složka
+a*	vzorek je červený
-a*	vzorek je zelený
+b*	vzorek je žlutý
-b*	vzorek je modrý
T_M [°C]	teplota tání
T_R [°C]	teplota rozkladu
—OH	hydroxylová skupina
—CO	ketonická skupiny
—COOH	karboxylová skupina
—CHO	aldehydická skupina
NaOH	hydroxid sodný
Na ₂ S ₂ O ₄	dithioničitan sodný
H ₂ O ₂	peroxid vodíku

Úvod

Pracovní kalhoty barvené indigem (denim neboli džínovina) byly nejprve určeny dělníkům a horníkům. Denimová tkanina je keprové vazby, nejčastěji z barvených osnovních přízí a bílého útku. Osnova je obarvena indigem.

Popularita džínového oblečení, přijatelnější vzhled opotřebených džín a dokonce i vyzorovaná tendence uživatelů si k džínám po dlouhém nošení vytvořit citový vztah, vedla k vývoji technologií nechat „zestárnout“ džíny v procesu výroby nebo je nějakým jiným způsobem odlišit. Mezi použitelné technologie patří např. potiskování, vyšívání nebo vytvoření „sepraného“ vzhledu tkaniny.

Nižší stálost indiga v otěru umožňuje jeho odstranění různými způsoby, a barevnost osnovních přízí tedy může klesat během finálních zušlechťovacích procesů a praní. Populární technikou je třepení určitých oblastí tkaniny pro vytvoření vzoru buď broušením nebo právě stone washed technologií, kdy se vytváří „sepraný“ vzhled výrobku.

Tato běžná technologie má však z ekologického hlediska určité nevýhody jako je spotřeba velkého množství vody, navíc znečištěné použitými chemikáliemi. Proto jsou kladeny požadavky na získání textilie podobného vzhledu s lepší kvalitou a za mnohem výhodnějších výrobních podmínek. Technologií stone washed se nedosáhne jen opraného, ale také „onošeného“ vzhledu – oděr probíhá po celé ploše textilie a ne jen na místech odíraných při nošení.

Alternativní možnost vzorování tedy spočívá ve využití laserového záření. K tomuto účelu jsou využívány CO₂ laserové zdroje, kterými je možno vytvářet na textiliích i nejjemnější velmi jemné ornamenty či obrázky. K hlavním výhodám tohoto postupu patří jednak vysoká rychlost produkce, přesnost a zároveň flexibilita celého procesu.

Další výhodou je i fakt, že se jedná o bezkontaktní „suchou“ metodu, a zpracovávaný materiál tedy nepřichází do styku s laserovým zdrojem. Laserové zdroje jsou uchycené do plotrů nebo do systému s rozmítací hlavou. V případě laserových plotrů se laser pohybuje přímo nad materiálem, na který je vzor přenášen dle zadané předlohy. Zatímco při vzorování laserem s rozmítací hlavou se samotný laser nepohybuje, zde k přenášení vzoru na materiál slouží nastavitelná optika.

Ze širokého uplatnění aplikace infračerveného laserového záření CO₂ laserů např. řezání textilie v oddělovacím procesu nebo spojování textilií, bylo třeba vybrat zaměření práce.

Cílem práce je sledovat lokální odbarvování bavlněné textilie vlivem ozáření infračerveným zářením pomocí CO₂ laseru. Dílčími úkoly je posoudit a predikovat citlivost bavlněné textilie obarvené kypovým barvivem na účinky infračerveného

laserového záření. Dalším úkolem je nalézt model pro „odbarvování“ obarvené bavlněné textilie účinkem infračerveného laserového záření. Interakci infračervený laserový paprsek-vlákno lze charakterizovat jako míru poškození bavlněných vláken tepelným účinkem infračerveného laserového záření a je možné ji sledovat například stanovením mechanických vlastností a změnou struktury povrchu vláken. S ohledem na možné termické poškození textilie je třeba dávkovat energii laseru velmi přesně, aby se předešlo ztrátě vlastností textilie. Vlivem ozařování textilních materiálů laserovým zářením lze modifikovat jejich povrch, což vede ke změně nejen fyzikálních, ale také chemických vlastností.

Teoretická část

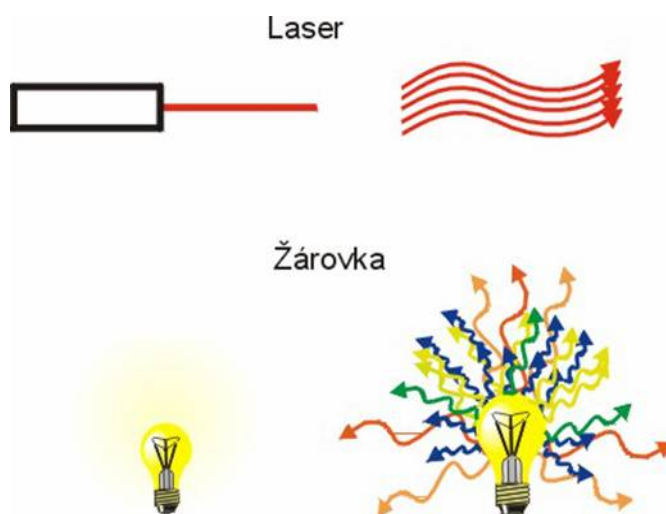
1. Laser

Laser je označení pro optický zesilovač generující elektromagnetické záření pomocí procesu stimulované emise fotonů, což umožňuje jeho široké využití. Slovo laser je odvozeno z anglického názvu Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Vlastnosti tohoto elektromagnetického záření vychází ze zákonů kvantové fyziky a termodynamiky. Generované laserové záření vyniká svými vlastnostmi, jako je:

- *monochromaticnost*
- *koherence*
- *nízká divergence laserového svazku*
- *vysokou hustotou přenášeného výkonu*

Monochromaticnost znamená, že všechny fotony mají stejnou vlnovou délku a frekvenci. Je-li záření koherentní, znamená to, že vlny emitované z různých míst mají pevný fázový vztah, jak časový tak i prostorový. Záření se nešíří v prostoru všemi směry ale v úzkém svazku. Tyto vlastnosti neposkytuje žádný jiný zdroj světla. Žárovka je příkladem běžného zdroje elektromagnetického záření (obr. 1) emitující neuspořádané široké spektrum záření různých vlnových délek od ultrafialového záření až po infračervené. Lidské oko vnímá její záření jako žlutobílé světlo. [1, 2, 3].

Laserový svazek lze snadno ovládat, měnit jeho směr a modulovat ho. Pomocí optiky lze laserový svazek fokusovat na malé plochy o průměru 10 až 100 μm . Vlnová délka laserového záření dle typu laseru může sahát od gama záření, přes rentgenové, ultrafialové a viditelné až po mikrovlnné záření. [1, 4].



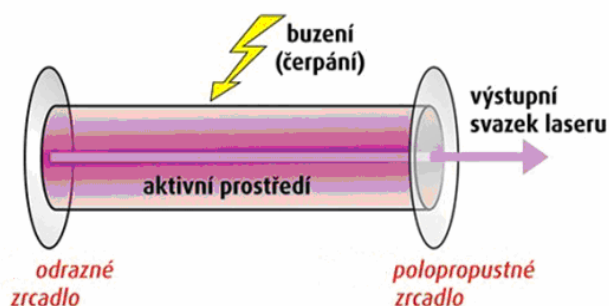
Obr. 1 Srovnání žárovky a laseru [5]

K realizaci samotného laserového zařízení došlo v roce 1960, kdy Theodore H. Maiman zkounstrooval první laser, který vydával červené světlo o vlnové délce 694,3 nm – rubínový laser [3].

1.1 Princip laseru

Základními stavebními prvky laseru jsou aktivní prostředí, optický rezonátor a zdroj energie. Aktivní prostředí tvoří samostatné atomy, ionty či molekuly nebo periodicky uspořádané skupiny atomů nebo náhodně uspořádané skupiny atomů či molekul. Aktivní prostředí má tvar dlouhého válce, aby se zajistila směrovost laserového záření, a je umístěno uvnitř optického rezonátoru. Aktivní prostředí je systém kvantových soustav schopných pod vlivem přívodu excitační energie přejít do excitovaného stavu a setrvat v něm dostatečně dlouhou dobu.

Laserový optický rezonátor (obr. 2) je dutina obklopená odrazovými zrcadly zajišťující zpětnou vazbu mezi zářením a aktivním prostředím. V případě laserové diody je možné použít systém jen s jedním zrcadlem, protože zde slouží rozhraní aktivního prostředí se vzduchem. Tvary zrcadel jsou většinou rovinné, ale mohou být i zakřivené, například konvexní nebo konkávní. Obvykle se jako nepropustná zrcadla pro odpovídající vlnovou délku laserového záření používají dielektrická zrcadla nebo kvalitně leštěný kov (zlato). Druhé zrcadlo je polopropustné a umožňuje průchod laserového záření ven z rezonátoru. Zdroj energie tzv. buzení zajišťuje dostatek částic na vyšší energetické hladině v kvantovém systému. [2, 6].



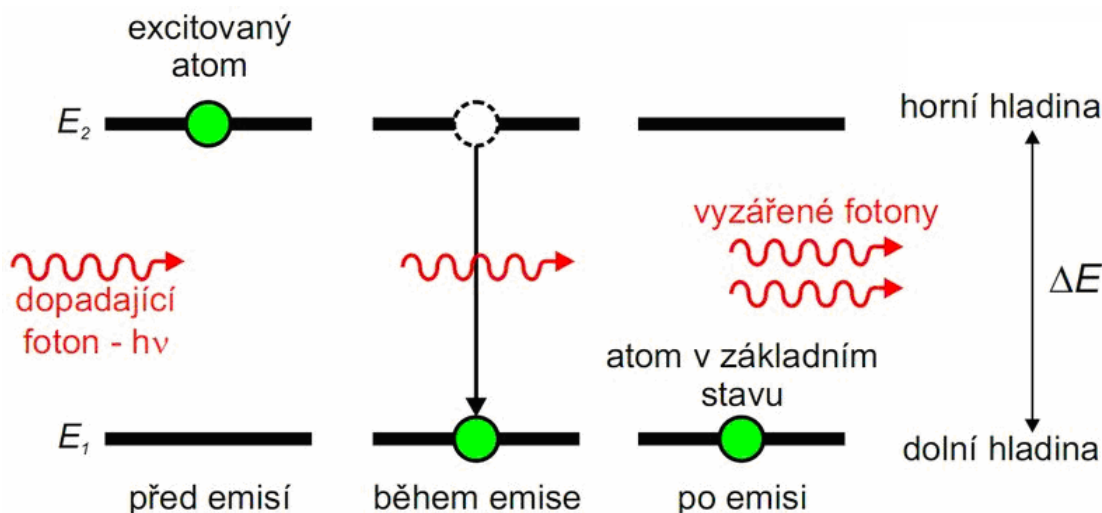
Obr. 2 Schéma optického rezonátoru [7]

Princip laseru spočívá ve stimulované emisi (obr. 3), která nastane interakcí excitovaného kvantového systému (atomu, iontu nebo molekuly dle typu laseru) s elektromagnetickým zářením – fotonem. Jedná se v podstatě o lavinový efekt, kdy foton dopadající na excitovaný kvantový systém způsobí přechod kvantového

systému z horní energetické hladiny na dolní energetickou hladinu a přitom dojde k emisi dalšího fotonu. Frekvence fotonu f [Hz] odpovídá energetickému rozdílu $E_2 - E_1$ [J] mezi excitovaným a níže položeným stavem kvantového systému. Energii emitovaného fotonu lze vyjádřit následujícím vztahem

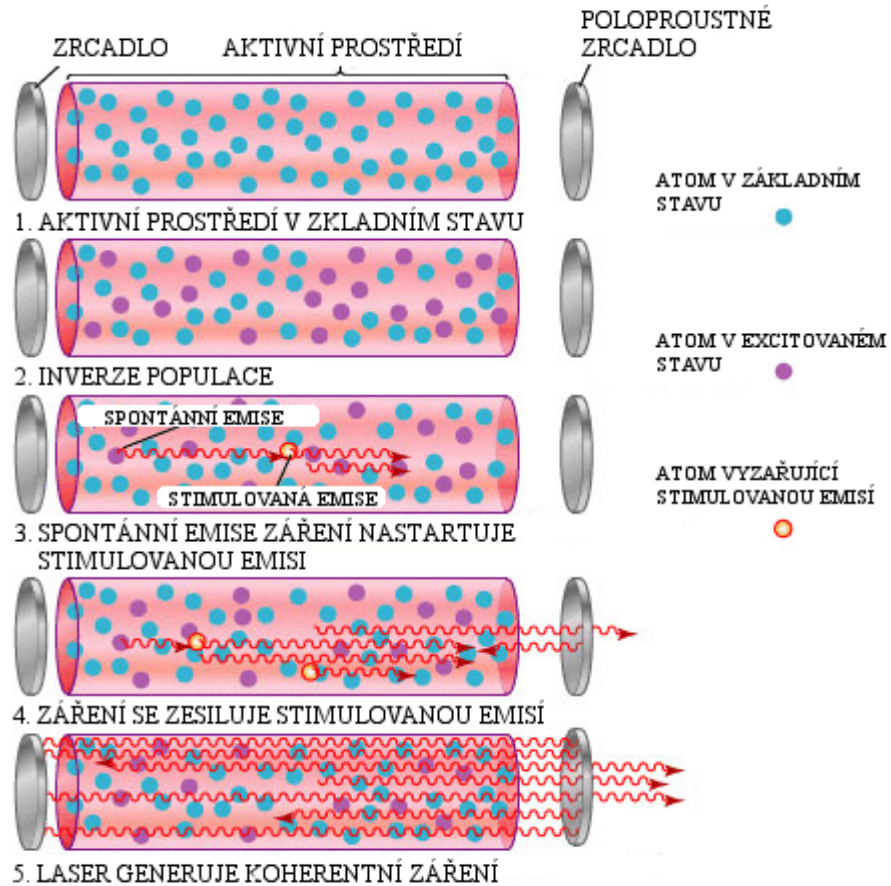
$$h \cdot f = E_2 - E_1 \quad (1)$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s) [1, 2, 8].



Obr. 3 Schéma stimulované emise: vlevo – atom v excitovaném stavu a dopadající foton; uprostřed – přechod atomu do základního stavu a emise fotonu; vpravo – atom v základním stavu a dva uvolněné fotony stejné vlnové délky, polarizace a směru [9]

Obecně lze princip laseru popsat následovně. Zdroj budící energie zajišťuje, aby se v aktivním prostředí nacházelo dostatečné množství kvantových systémů v excitovaném stavu. Přejde-li některý kvantový systém aktivního prostředí spontánní emisí na nižší energetickou hladinu, bude uvolněné kvantum energie stimulovat i další kvantové systémy k přechodu na nižší energetickou hladinu a emisi fotonů. Část fotonů se může kvantovým systémem opět absorbovat. Jak fotony putují rezonátorem od jednoho zrcadla k druhému jejich počet rapidně narůstá a dochází k lavinovitému efektu a uvolnění energie v podobě proudu fotonů. Pokud bude v aktivním prostředí více kvantových systémů v excitovaném stavu, pak se bude optické záření zesilovat řetězovou reakcí. Tento stav nazýváme inverzní populace hladin. Stimulovaná emise (obr. 4) bude převažovat nad spontánní emisí a generované záření bude koherentní a monochromatické, neboť vlastnosti stimulujícího fotonu jsou totožné s vlastnostmi emitovaného fotonu (frekvence, polarizace a směr šíření) [2, 8].



Obr. 4 Generování laserového svazku [9]

1.2 Dělení laserů

Lasery lze rozdělit podle různých hledisek např. podle:

- aktivního prostředí
- vlnových délek laserového záření
- typu kvantových přechodů
- typu buzení
- časového provozu režimu laseru

Podle typu aktivního prostředí lze lasery rozdělit na:

- pevnolátkové
- kapalinové
- plynové
- polovodičové
- plazmatické

Podle vysílajících vlnových délek laserového záření lze dělit na:

- infračervené
- v oblasti viditelného pásma
- ultrafialové
- rentgenové

Podle typu kvantových přechodů lze lasery dělit na:

- molekulární (rotační, rotačně-vibrační, vibrační)
- elektronové
- jaderné

Podle časového režimu generace laserového svazku lze lasery dělit na:

- kontinuální
- pulzní

Podle doby trvání (nepřesně délky) generovaného impulsu lze lasery dělit na - lasery:

- s dlouhými pulzy
- s krátkými pulzy
- s velmi krátkými pulzy

Dle typu buzení mohou být lasery buzené:

- opticky
- elektrickým výbojem
- elektronovým svazkem
- tepelnými změnami
- chemicky
- rekombinací [6]

1.3 Plynové lasery

Aktivní prostředí plynových laserů tvoří plyny. Mezi energetickými hladinami některé ze složek plynu, tj. atomů (atomární lasery), iontů (iontové lasery) nebo molekul (molekulární lasery) dochází k inverzi populace hladin. Plynové lasery pracují v kontinuálním nebo pulzním režimu.

Plyny jsou obecně homogennější, a proto bývá při průchodu aktivním prostředím optický svazek méně deformován. Rozbíhavost výstupního svazku je malá. Plynové

lasery mají vysokou stabilitu frekvence vystupujícího záření, díky zpravidla mnohem menší šířce spektrálních čar [6].

Plynové lasery je možné budít různě: elektrickým výbojem, chemickou reakcí, fotodisociací, expanzí plynu (tab. 1). Optické buzení je využíváno pouze zřídka. Plynové lasery mohou být zdrojem infračerveného i ultrafialového záření [6].

Tab. 1 Typy plynových laserů [6]

Typ	Aktivní prostředí	Vlnová délka	Buzení	Použití
atomární	páry mědi	510,6 nm, 578,2 nm	elektrický výboj	dermatologie, fotografie
	helium-neonový	1,15 μm 0,633 μm 3,39 μm	elektrický výboj	spektroskopie, holografie, snímání čárových kódů, optická měření
	jodový	1,35 μm	fotodisociační	vědecké účely
iontový	argonový	457,9 nm 465,7 nm 472,7 nm 488,0 nm 496,5 nm 514,5 nm	elektrický výboj	operace sítnice, litografie, pumpování laserů
	helium – kadmiový	533,7 nm 537,8 nm 441,6 nm	elektrický výboj	osvitové jednotky, tiskárny, vědecké účely
molekulární elektronový přechod	vodíkový	116 nm	elektrický výboj	vědecké účely
	dusíkový	337,1 nm	elektrický výboj	pumpování kapalinových laserů, vědecký výzkum
excimerový svazek	fluoroargonový	193 nm	elektrický výboj	vědecké účely
	fluorokryptonový	249 nm	elektrický výboj	pro vědecké účely, světelná představení
	chloroxenonový	308 nm	elektrický výboj	vědecké účely
vibrační přechod	fluorovodíkový	2,7- 2,9 mm	chemické	laserové zbraně
	CO ₂	10,6 μm (9,4 μm)	elektrický výboj, radio-frekvenčně	řezání, svařování, chirurgie
	CO	2,6 -4 mm, 4,8 -8,3 mm	elektrický výboj	řezání, svařování, chirurgie, spektroskopie

1.3.1 Molekulární lasery

Molekulární lasery využívají jako aktivní prostředí molekuly, které mají ve srovnání s atomy a ionty poměrně složitá spektra energetických hladin. Každé molekulární (elektronické) hladině přísluší jistá konfigurace elektronů. Tyto hladiny se dále štěpí na vibrační podhladiny, tj. hladiny energie příslušející různému stupni excitace

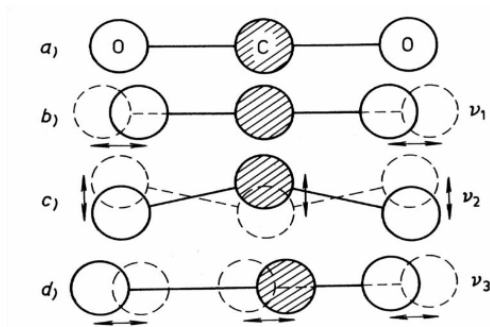
vibračního pohybu atomů tvořících molekulu. Každá vibrační podhladina se skládá z rotačních podhladin, odrážejících míru excitace rotačního pohybu molekuly jako celku.

V molekulách je možné vytvářet inverzi populace hladin mezi energetickými hladinami různého typu. Inverze mezi dvěma elektronickými stavy umožňuje generovat ultrafialové nebo viditelné záření. Příkladem laserů tohoto typu jsou vodíkový laser, dusíkový laser a excimerové lasery. Inverze mezi vibračně-rotačními hladinami vede ke generaci infračerveného záření (CO₂ laser, CO laser) [6].

CO₂ lasery

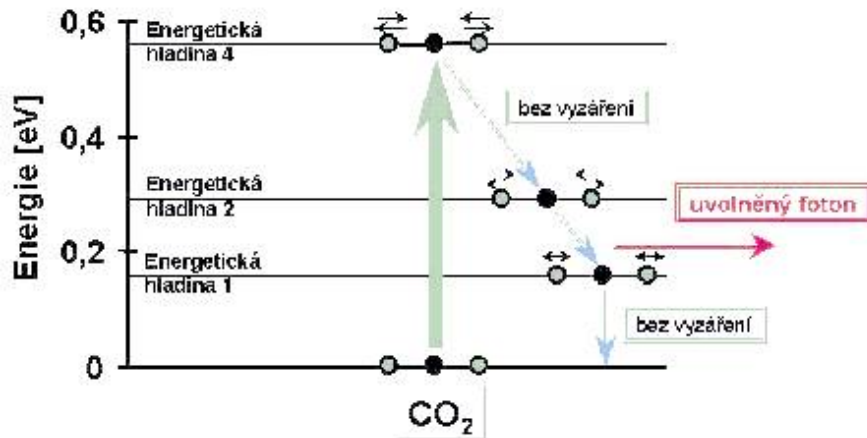
Aktivními molekulami jsou molekuly oxidu uhličitého. Ke stimulované emisi dochází při kvantových přechodech mezi různými vibračně-rotačními podhladinami základního energetického stavu molekuly.

Kmitavý (vibrační) pohyb atomů v molekule může být rozložen do tří nezávislých módů (obr. 5). Symetrický mód s vlastní frekvencí $f_1 = 4,16 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ představuje symetrické kmity atomů kyslíku podél molekuly. Ohybový mód, $f_2 = 2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, představuje vibrace ve směru kolmém k ose molekuly. Lze ho rozložit do dvou nezávislých pohybů ve směrech kolmých k ose molekuly (je dvojnásobně generovaný). Asymetrický mód, $f_3 = 7,04 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, je spojen s asymetrickým pohybem atomů podél osy molekuly [6].



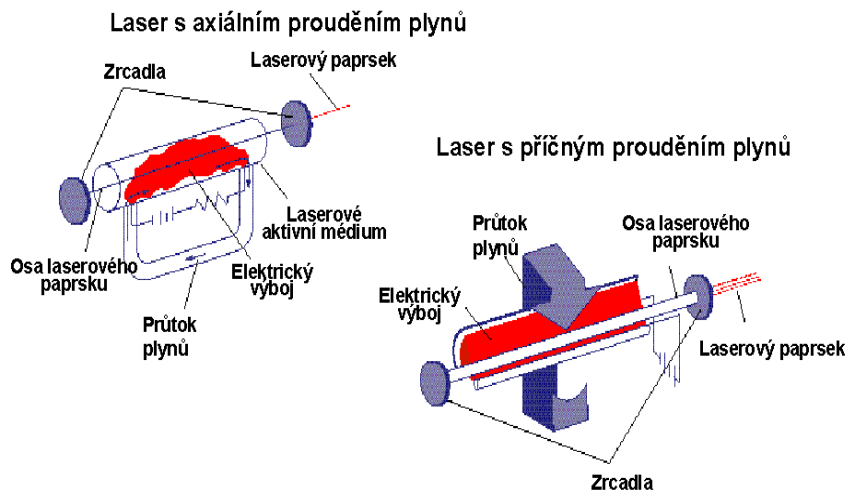
Obr. 5 Molekula CO₂ a její kmitavé mody: a) molekula, b) symetrický vibrační mód, c) ohybový mód, d) asymetrický mód [6]

Molekula oxidu uhličitého musí projít třemi energetickými hladinami, aby se dostala na hladinu 4 tj. hladinu excitovaného stavu, ze které je možné uvolněním energie na hladinu 1 vygenerovat foton (obr. 6) [6].



Obr. 6 Uvolnění fotonu excitované molekuly samotného CO₂ [10]

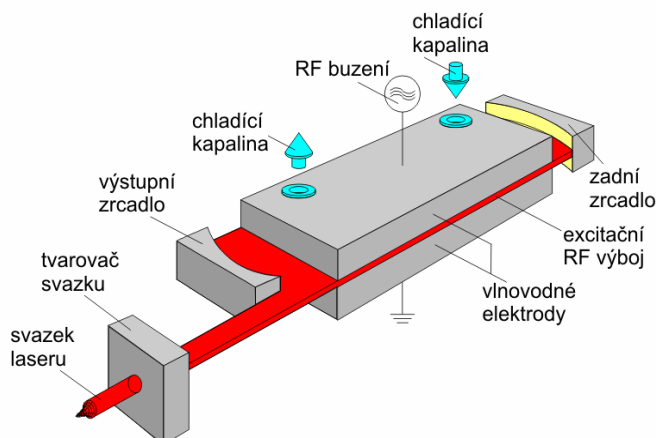
Nejčastěji se uplatňuje buzení elektrickým výbojem ve zředěném plynu, příčné buzení elektrickým výbojem za vysokých tlaků (obr. 7), buzení elektronovým svazkem, chemickou reakcí či expanzí horkého plynu [6].



Obr. 7 Schéma uspořádání CO₂ laseru s axiálním a příčným prouděním plynů [11]

Z hlediska uzavřenosti rezonátoru se dělí na lasery s hermeticky uzavřeným rezonátorem a na tzv. průtočné lasery. Plyn rezonátorem neustále proudí, což je potřebné pro lasery s vysokým výkonem přibližně 10 kW.

Do výkonů 5kW jsou nejčastěji používány difúzně chlazené a radio-frekvenčně buzené CO₂ lasery. Buzení se provádí radio-frekvenčním vlněním, které probíhá mezi dvěma elektrodami, které současně zajišťují díky svojí velké ploše difúzní chlazení aktivního plynu v rezonátoru (obr. 8). Lasery vynikají vysokou spolehlivostí, dlouhou životností a nízkými provozními náklady [12].



Obr. 8 Schéma uspořádání CO₂ laseru s buzením pomocí radio-frekvenčního buzení [12]

Běžně používaná silikátová zrcadla nejsou transparentní pro vlnovou délku 10,6 μm , a proto se nepoužívají v CO₂ laserech. Je nutné použít materiály propouštějící infračervené záření jako je selenid zinku (ZnSe), arsenid galia (GaAs). Masivní kovová zrcadla jsou široce používána, protože většina kovů je silně reflexní na 10,6 μm a zároveň jsou kovy dobré tepelné vodiče pro odstranění jakékoliv vzniklého přebytečného tepla [13].

Vlnová délka 10,6 μm laserového svazku CO₂ laseru je vhodná pro práci s materiály jako je papír, guma, dřevo, plasty, textil, keramika a sklo. Jejich výhodou je v nižších provozních nákladech a pořizovací ceně. Tyto lasery mají poměrně vysokou účinnost (10 %) a jsou široce využívány [14].

Excimerové lasery

Aktivní prostředí je tvořeno směsí halogenidů a vzácných plynů – např. Krypton-Fluor, Argon-Fluor. Tzv. excimer je speciální molekula, ve které je jedna z jejích složek v excitovaném stavu a druhá ve stavu základním. Tato molekula nevznikne, jsou-li oba atomy (molekuly) v základním stavu. Buzení je nejčastěji prováděno elektrickým výbojem. Rozmezí záření tohoto typu laserů se nachází v ultrafialové oblasti, a to od 157 nm do 351 nm. Nejčastěji se používají v mikroelektronice či medicíně, kde je zapotřebí vlnová délka v ultrafialové oblasti a vysoké energie laserových pulzů [6].

1.4 Přehled ostatních druhů laserů

Pevnolátkové lasery

Aktivním prostředím pevnolátkového laseru je dielektrikum – pevná opticky propustná látka – matrice. U pevnolátkových iontových laserů je matrice základním materiálem,

který určuje většinu fyzikálních a chemických vlastností daného krystalu. Materiál pro matici musí být chemicky stabilní a mechanicky pevný, tepelně odolný. Dalším požadavkem je průzračnost matrice pro budící i generované záření, musí být opticky homogenní a musí být technologické možné ji uměle vyrábět. Materiály pro výrobu matrice mohou být např. krystaly, skla nebo keramika. Pevnolátkové lasery mohou pracovat v různých režimech. Optické buzení je zajištěno nejčastěji výbojkami nebo laserovými diodami. Vlnové délky těchto laserů jsou v oblasti od viditelného záření až po infračervené záření (tab. 2). Nejznámějším představitelem je červeně zářící rubínový laser, jehož aktivním prostředím je safír dotovaný chromem – rubín. Výhodou pro jejich používání jsou malé nároky na údržbu nebo provozní podmínky.

Tab. 2 Typy pevnolátkových laserů [6]

Aktivní prostředí	Vlnová délka	Buzení	Použití
Rubínový laser	694,3 nm	výbojka	holografie, odstraňování tetování
Nd:YAG	1,064 μm, (1,32 μm)	laserová dioda	litografie, chirurgie, hlubotiskové formy, vrtání, sváření
Tm:YAG	2,0 μm	laserová dioda	laserové radary
Yb:YAG	1,03 μm	laserová dioda	obrábění materiálů
Nd:YLF	1,047 a 1,053 μm	laserová dioda	medicína, průmyslové aplikace
Ho:YAG	2,1 μm	laserová dioda	odstranění tkání, ledvin, zubní lékařství
Titanem dopovaný safír	650-1100 nm	laserová dioda	spektroskopie

Polovodičové lasery

Tyto lasery jsou dnes nejpoužívanějšími typy laserů. Často se pro ně používá označení laserová dioda, aktivním prostředím je laserová dioda buzená elektricky. Od ostatních typů laseru se liší tím, že nepracují s diskretním přechodem elektronů mezi diskretními hladinami. Zde se přechody uskutečňují přechodem elektronů mezi vodivostním a valenčním pásem polovodiče. Mají malé rozměry, z čehož vyplývá větší divergence laserového svazku. Typy polovodičových laserů jsou uvedeny v tabulce 3.

Tab. 3 Typy polovodičových laserů [8]

Aktivní prostředí	Vlnová délka	Buzení	Použití
InGaN	400 nm	elektrický proud	telekomunikace, holografie, kopírky, laserové tiskárny, světlo 780 nm pro CD systémy, záznam DVD světlem kolem 400 nm
GaN	405 nm		
GaInAlP	630 – 685 nm		
AlGaInP	650 nm		
GaAlAs	670- 830 nm		
GaAs	650 nm, 840 nm		
InGaAsP	1400 nm		

Kapalinové lasery

Aktivním prostředím kapalinových laserů jsou roztoky organických molekul barviv. Speciální kapaliny jsou zpravidla roztoky metalo-organických sloučenin, např. vodné roztoky solí s aktivními ionty (Gd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} nebo Ho^{3+}). Ionty organických barviv jsou rozpuštěny v různých kapalných rozpouštědlech, jako je voda, etylalkohol, methylalkohol, toluen, benzen, aceton, cyklohexanon nebo glycerin.

Organická barviva jsou komplexy organických sloučenin mající široká absorpční pásma ve viditelné a blízké ultrafialové oblasti spektra (tab. 4). Chemická struktura organických barviv je charakterizována kombinací několika benzenových, pyridinových, azinových, pyrolových a dalších chemických organických jader. Vlnovou délku emitovanou těmito lasery lze spojitě přeladovat uvnitř hranic daných šířkou luminiscenční čáry. Velkou nevýhodou těchto laserů je jejich toxicita.

Tab. 4 Typy kapalinových laserů [6]

Aktivní prostředí	Vlnová délka	Buzení	Použití
Stilben	390-435 nm	výbojka	vědecké účely, spektroskopie, odstranění mateřských znamének, separace izotopů
Kumarin 102	460-515 nm		
Rhodamin 6G	570-640nm		

1.5 Vlastnosti a charakteristika záření

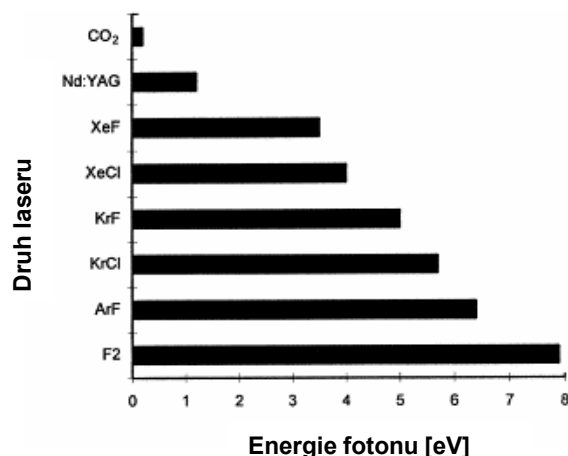
1.5.1 Charakteristika záření

Záření obecně lze kvantifikovat dle Planckovy rovnice, vlnovou délkou λ [nm], c rychlostí světla ($300\,000\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$), frekvencí f [Hz], Planckovou konstantou h [J.s] nebo energií fotonu E_f [J].

$$E_f = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2)$$

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (3)$$

Energie fotonu je přímo závislá na frekvenci a nepřímo závislá na vlnové délce [15]. Energie fotonů lze vyjádřit nejen jako vlnové délky, ale také v elektronvoltech [$eV=1,6 \cdot 10^{-19}$ J]. Na obr. 9 je vidět, že fotony infračerveného laserového záření CO_2 laseru jsou energeticky nejchudší v porovnání s fotony UV záření excimerového laseru (např. fluoroargonového).



Obr. 9 Energie fotonů různých druhů laserů [14]

1.5.2 Charakteristika laserového záření

Výkon laseru P [W] laseru udává množství vyzářené energie za čas t [s]. Výkonová hustota laserového paprsku D [W.m⁻²] je výkon P [W] vztahený na jednotku plochy S [m²] paprsku. Pracuje-li laser v kontinuálním režimu, postačí pouze výkonová hustota laserového paprsku k jednoznačnému popisu energetické expozice povrchu.

Při výpočtu plošné hustoty laserového paprsku pulzního laseru E [J.m⁻²] lze vycházet z množství vyzářené energie pulzu E [J] působící na jednotku plochy paprsku S [m²]. Lasery pracující s pravidelně se opakujícími pulzy lze charakterizovat pulzní frekvencí paprsku f , tedy počtem kmitů za sekundu vyjádřenou v hertzech [Hz]. Jeden laserový pulz T představuje dobu „rozsvícení“ tedy dobu trvání laserového záření a udává se například v mikrosekundách [μs]. Za těchto podmínek lze výkonovou hustotu laserového paprsku spočítat jako energii všech jednotlivých pulzů exponujících jednotku plochy za dobu ozařování.

2. Interakce laserového záření s materiálem

Interakce laserového záření s materiálem závisí na jeho optických, geometrických, chemických a termických vlastnostech. Z optických vlastností vlákna má velký význam zejména absorpce a index lomu vlákna ovlivňující množství absorbované energie laserového paprsku a rozptyl laserového paprsku strukturou materiálu. Geometrické vlastnosti vlákna ovlivňující množství absorbované energie laserového paprsku jsou průměr vlákna a členitosti povrchu vlákna. Z chemických vlastností má vliv chemické složení a také obsah vody. Termické vlastnosti vlákna jsou například měrná tepelná kapacita, teplota rozkladu, teplota tání a teplota vzplanutí.

2.1 Interakce laserového záření s homogenním materiálem

Soustředěním energie laserového svazku v místě dopadu na materiál lze za krátký čas dosáhnout vysoké dávky energie, např. krátkým pulzem, a také vysoké teploty v povrchu materiálu, čehož jinými metodami nelze dosáhnout. Při velmi rychlém procesu ohřevu se dosahuje extrémně vysokých teplot v materiálu, protože se zahřívající povrch nedokáže ještě dostatečně rychle ochladit sáláním či vedením tepla. Takto je možné modifikovat povrchu materiálu pomocí laserového záření.

Lambert-Beerův zákon se běžně využívá v analytické chemii a dalších postupech zaměřených na popis sorpčních procesů. V případě interakce laserového záření s hmotou můžeme tento zákon použít i k predikci absorbované energie v jednotlivých částech ozařované hmoty. Přičemž můžeme vycházet z předpokladu, že veškeré absorbované záření se přemění v teplo v místě své absorpce. Absorpci laserového záření lze popsat Lambert-Beerovým zákonem:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \alpha \cdot l \cdot c \quad (4)$$

kde A je absorpance [-], T je transmitance [-], I [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$] je intenzita záření po průchodu prostředím o tloušťce l [cm], I_0 [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$] je intenzita dopadajícího záření, α [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] je absorpční koeficient a c je koncentrace [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$].

Množství absorbovaného laserového záření hmotou ovlivňuje absorpční koeficient a vlnová délka laserového záření. Při vysokém absorpčním koeficientu se energie laseru aplikovaná na materiál soustřeďuje pouze v jeho povrchu a záření tedy proniká do menší hloubky materiálu. Ohřeje se malé množství materiálu a část materiálu se vlivem vysokých teplot vypařuje.

2.1.1 Leptání povrchu vláken pomocí UV laserů

Pro modifikaci povrchu vláken lze využít různé techniky, například UV záření [16, 17], plazmatický výboj [18, 19] nebo laserový svazek [20, 21, 22, 23, 24]. Pro leptání povrchu vláken se nejčastěji využívají UV lasery (excimerové lasery). Bylo prokázáno, že ozáření vláken UV zářením lze vytvořit krátery bez známek tepelného poškození. Původní úvahy spočívaly pouze v čistě fotochemickém působení na materiál. Časem byly nalezeny poznatky svědčící o působení vysokých teplot, a proto se začaly zkoumat také možné fototermální [25] a fotomechanické [26] modely. Princip využití laserového svazku spočívá ve vytvoření vysoce energeticky nabitých částic například radikálů, iontů nebo molekul v excitovaných stavech nezbytných

pro modifikaci povrchu materiálu, který bývá nereaktivní. K odstranění částic z povrchu vláken dochází interakcí laserového svazku s povrchem vlákna, kdy dochází k nevratným změnám v ozářeném povrchu materiálu za vzniku kráteru. Kráter se prohlubuje s rostoucí energetickou hustotou laserového svazku, ale skutečný vypařený objem roste pomaleji. Tavenina se vrší na okraji a vnitřek kráteru zůstává poměrně hladký i jeho okolí poměrně čisté. Ozářením materiálu může dojít například i k trhání jeho povrchu [27].

Leptání vláken pomocí laserového záření lze provádět ve vakuu nebo v nereaktivní atmosféře. Proces leptání povrchu vlákna nastává až při překročení prahové hustoty laserového svazku pro leptání Φ_{th} [J.cm⁻²]. Při nižší hustotě laserového svazku než Φ_{th} dochází k odstranění jednotlivých atomů či molekul. Při hustotě laserového svazku vyšší než Φ_{th} může hmota odlétat ve formě malých částic nebo kapek. Rychlost leptání povrchu se nejčastěji měří hloubkou kráteru d [μm] připadající na jeden laserový pulz [28, 29].

Pro odhad prahové hustoty laserového svazku pro leptání povrchu vláken se často používá se jednoduchý model. Nechť x [μm] je vzdálenost měřená od povrchu dovnitř hmoty. V případě homogenního a neměnného absorpčního koeficientu materiálu α [cm⁻¹] se hustota laserového záření uvnitř materiálu zmenšuje exponenciálně jako

$$\Theta(x) = \Theta(0) \cdot \exp(-\alpha \cdot x) \quad (5)$$

Za předpokladu, že bude odstraněn všechn materiál $x < d$ zářením o hustotě $\Theta(x) > \theta_{th}$ odhad pro hloubku kráteru je následující

$$d = \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{\Theta}{\Theta_{th}}\right) \quad (6)$$

Tento model však nezahrnuje vliv doby trvání laserového pulzu na práh leptání. Ukázalo se, že při ozařování s vyšším počtem laserových pulzů dochází ke zvýšení absorpčního koeficientu díky tvorbě nových absorpčních center. Což umožňuje provést leptání i u původně transparentních materiálů. [30].

Perioda tvorby koherentní struktury závisí na parametrech laserového svazku, jako je vlnová délka použitého laserového svazku a úhel dopadu laserového svazku na materiál. A dále na fyzikálních vlastnostech materiálu. Vlastností materiálu ovlivňující interakci laserového svazku s materiálem jsou: tepelná vodivost, absorpční koeficient pro vybranou vlnovou délku laserového svazku nebo krystalinita [31, 32, 33]. Nejznámější koherentní strukturou je tzv. příčné vrásnění, které vzniká interferencí

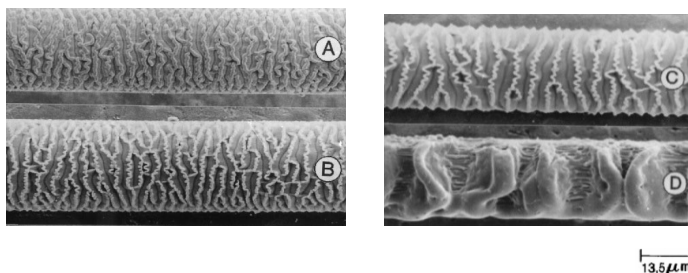
dopadajícího laserového světla a světla rozptýleného v povrchu materiálu. Zřetelné příčné vrásnění se však tvoří pouze v úzkém rozmezí hustoty výkonu laserového svazku, zejména pod prahovou hodnotou hustoty výkonu pro leptání a při malém počtu laserových pulzů [34, 35]. Tvorba této struktury souvisí s možností polarizace laserového svazku [30, 36]. Pro periodu připravené struktury lze použít následující vztah

$$\Lambda = \frac{\lambda}{n' - \sin\varphi} \quad (7)$$

kde Λ [μm] reprezentuje šířku připravených nanostruktur, λ [nm] představuje vlnovou délku použitého laserového svazku, n' [-] je efektivní index lomu použitého polymerního materiálu a φ [°] je úhel dopadu použitého laserového svazku [36]. Na povrchu materiálu ozařovaného laserovým svazkem se vytváří periodické struktury. Dle literatury [37] se předpokládá, že interference dopadajícího svazku a svazku rozptýlených vln hraje zásadní roli při tvorbě periodických struktur v ozařovaném povrchu materiálu.

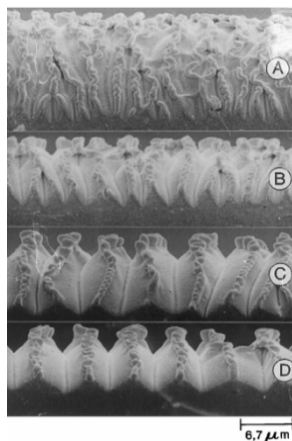
Pomocí UV laserů lze modifikovat povrch syntetických vláken, jako jsou polyamidy [23], polyester [27, 38, 39, 40] nebo aramidy [38, 39]. Pomocí excimerových laserů generujících nanosekundové vysoce energetické pulzy lze odstranit elektrony z atomových jader. To je příčinou praskání vazeb v polymerních řetězcích a odleptávání malých částecek z povrchu polymeru. Původně hladký povrch těchto vláken se působením laserových pulzů UV záření mění na pravidelné příčné vrásnění kolmé k ose vlákna.

Na obr. 10 je snímek polyetylentereftalátu ozářeného UV laserovým svazkem s různými vlnovými délkami laseru (157 nm, 193 nm, 248 nm a 308 nm). Laserové záření vlnové délky ≤ 248 nm (obr. 11A-C) způsobuje roztavení polyetylentereftalátu pouze v povrchové vrstvě okolo 0,1 μm a výsledkem je jemně strukturovaný povrch polymeru. Průměrná vzdálenost takto získaných vlnek příčného vrásnění je mezi 2 až 4 μm (248 nm pro polyetylentereftalát). Hlubokou penetrací UV laserového záření s vlnovou délkou 308 nm (obr. 11D) vznikají natavené oblasti polymeru v místě ozáření laserem a dochází až k destrukci vlákna. Ozářením dochází k ovlivnění adhezivních, smáčecích a optických vlastností vlákna [38, 39].



Obr. 10 Vliv vlnové délky na strukturu povrchu polyetylentereftalátu. Ozáření: 2 Hz, 20 pulsů, $150 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, (A) 157 nm, (B) 193 nm, (C) 248 nm, (D) 308 nm [38]

Ozáření působením jednoho až tří laserových pulzů se tvoří poněkud nepravidelná jemná struktura. Příčné vrásnění kolmé k ose vlákna (obr. 11) dominuje povrchu polymeru ozářenému počtem od 50 až do 200 pulzů. Vlivem dalšího ozařování dochází k rozpadu vlákna na eliptické segmenty, což znemožňuje jeho další pozorování. S rostoucím počtem pulzů dochází k vytvoření hrubší struktury povrchu polymeru a malá zvrásnění vytvořená počátečními pulzy postupně splývají a stávají se výraznějšími [38].



Obr. 11 Polyesterové vlákno ozářené rostoucím počtem pulzů, ozáření: 248 nm, 2 Hz, 150 mJ^2 , (A) 2, (B) 5, (C) 10, (D) 50 [38]

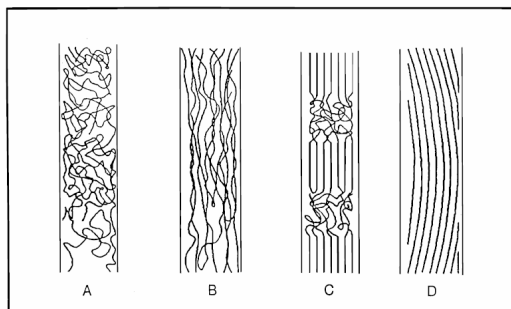
Průměrná vzdálenost „příčného vrásnění“ $\langle D \rangle$ [μm] je závislá na počtu pulzů N_P [-] aplikovaných na materiál dle následujícího vztahu:

$$\langle D \rangle = K_1 \cdot \log N_P + K_2 \quad 1 \leq P \leq P_K \quad (8)$$

K_1 a K_2 jsou za daných podmínek konstanty. K_1 je závislá na hustotě energie laserového svazku, ale citlivá na absorpční koeficient a specifické vlastnosti vlákna jako je krystalinita, vnitřní pnutí ve vláknech a dlouhíci poměr. K_2 popisuje morfologické rozměry vzniklé brzy po zásahu laserem [41]. P_K je experimentálně dosažitelný počet pulzů laserového svazku dokud nedojde k rozpadu vlákna na eliptické segmenty. Díky tomuto modelu je možné volit parametry laserového svazku v souladu s požadavky na strukturu povrchu konkrétního vlákenného materiálu.

Termoplasticitá

Zkoumané polymery mají odlišnou vnitřní strukturu schematicky zobrazenou na obr. 12. Povrch vlákna lze strukturovat nezávisle na jeho vnitřní morfologii. Dokonce i materiály, které jsou za běžných podmínek netavitelné, mohou být strukturovány ozářením laserovým svazkem. V těchto případech je nutné předpokládat, že vlivem vysoké energie laseru při pulzu v nanosekundách nedochází k termodynamickému rovnovážnému tavení, často doprovázenému destrukcí, ale kineticky řízenému krátkodobému tavení, nebo alespoň termoplastické smrštění [38].

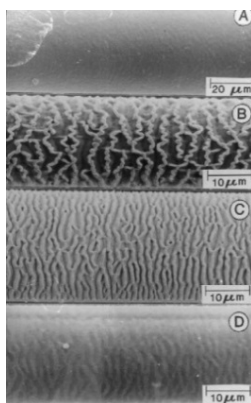


Obr. 12 Schematické uspořádání polymerních řetězců syntetických vláken (A) neuspořádané, amorfní polymerní řetězce, (B) uspořádané, amorfní polymerní řetězce, (C) uspořádané, částečně krystalické polymerní řetězce, (D) uspořádané, vysoce krystalické polymerní řetězce [42]

Morfologie vlákna

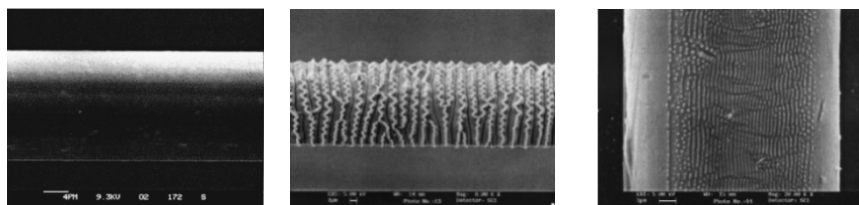
Na obr. 12 je schematicky znázorněno uspořádání polymerních řetězců různých typů vláken s odlišným uspořádáním krystalických nebo téměř amorfních oblastí. V částečně krystalických polymerech jako je polyetyltereftalát nebo polyamid 6.6 střídají neuspořádané a uspořádané oblasti s charakteristickými rozměry okolo 3-50 μm [43]. Některé polymery postrádají krystality i v elastickém stavu (obr. 12B). Vlákná s vysokou krystalinitou jsou tvořena polymerními řetězci s omezenou pohyblivostí polymerních segmentů vlivem přítomných benzenových jader nebo působením zvýšeného počtu vodíkových můstků mezi řetězci, mající za následek tuhé "tyčinkovité" polymerní řetězce. Typickým příkladem je para-aramid (Kevlar) [42].

Na snímku z elektronové mikroskopie (obr. 13) je vidět, že všechna vlákna vlivem laserového záření strukturojí svůj povrch, kromě nedlouženého (neorientovaného) polyetyltereftalátu. Strukturování povrchu působením laserového záření tedy není ovlivněno krystalinitou polymeru [44]. Dokonce lze strukturovat i para-aramidy jako je Kevlar (obr. 13D).



Obr. 13 Snímek elektronové mikroskopie vláken ozářených laserem (248 nm, 10 laserových pulzů) s různým vnitřním uspořádáním: (A) amorfní PET, 90 mJ.cm^{-2} ; (B) částečně krystalický PETP, 90 mJ.cm^{-2} ; (C) orientovaný, nekystalický PEI, 90 mJ.cm^{-2} ; (D) vysoce krystalický p-aramid, 330 mJ.cm^{-2} ,² [38]

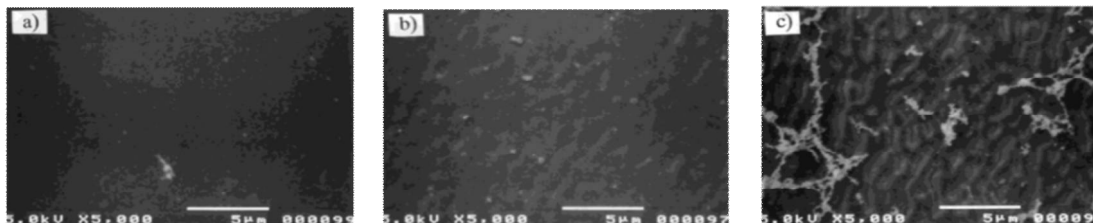
Příčné vrásnění, o rozměru několika mikrometrů, se vytvořilo i v povrchu polyamidového vlákna ozářeného excimerovým UV laserem s vlnovou délkou 193 nm. Z výsledků chemické analýzy lze usuzovat, že v místech ozáření laserovým svazkem dochází k přerušení dlouhých řetězců makromolekul polyamidu a tím k nárůstu počtu koncových aminoskupin, což způsobuje změny při barvení kyselými a disperzními barvivy. Vlivem ozáření došlo k vyšší počáteční rychlosti barvení u kyselého barviva v porovnání s polyamidem vystaveným účinku plazmatu. Ozářením laserem bylo dosaženo zvýšení vytažení disperzního barviva na polyamid o 7,4% [23]. Studium vlivu laserového záření pulzního UV excimerového laseru na vlastnosti polyesteru (obr. 14) se zabývali četní autoři [45, 46]. Bylo zjištěno, že na rozdíl od smáčivosti a prodyšnosti, jenž byly ovlivněny pozitivně, hmotnost a průměr vlákna, pevnost v tahu, oděr přize a ohyb byly ovlivněny negativně. Nebylo zjištěno ovlivnění objemových vlastností polymeru ozářením laseru vlivem hloubky jeho penetrace. Nicméně, užité a komfortní vlastnosti ozářeného polyesteru by mohly být velmi ovlivněny laserovým zářením vlivem modifikace povrchu polymeru.



Obr. 14 Struktura povrchu polyesterového vlákna a) neupraveného, b) upraveného vysokou intenzitou laseru (5 pulzů při 100 mJ.cm^{-2}), c) upraveného nízkou intenzitou (2000 pulzů při 6 mJ.cm^{-2}) [45]

Modifikací fólie vyrobené z polyethyltereftalátu ozářené laserem s vlnovou délkou 248 nm v prostředí argonu se zabývá další studie [46]. Došlo k fotochemickému rozkladu fólie a byla provedena analýza úlomků fólie. Přibližně při hustotě energie

laserového paprsku, $30 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, se projeví také tepelné účinky laserového záření. Pomocí snímků z elektronové mikroskopie (obr. 15) byly odhaleny malé vlnky v povrchu ozářené polyetylentereftalátové fólie a fragmenty polymeru ulpívajícího na ozářeném povrchu.



Obr. 15 Snímek z elektronové mikroskopie PET fólie ozářené různou intenzitou KrF laseru, a) $10 \text{ mJ}^2 \times 5$ pulzů, b) $30 \text{ mJ}^2 \times 5$ pulzů, c) $50 \text{ mJ}^2 \times 5$ pulzů [46]

Polymery s nízkým absorpčním koeficientem pro UV záření lze modifikovat jen vakuovým UV laserem s vlnovou délkou 157 nm nebo při použití absorbujícího dopantu jako je difenyltriazin nebo benzofenon [35, 41, 47].

S použitím vakuového UV laseru lze získat podobnou strukturu jako je u dlouženého polyetyleny, polyakrylonitrilu a acetátu celulózy [48]. Pro polymethylmetakrylát se používá dopant difenyltriazin. Podobnou strukturu povrchu získanou ozářením PETP UV laserem s vlnovou délkou 308 nm lze získat také impregnací polypropylenových vláken a tkanin dopantem benzofenonem.

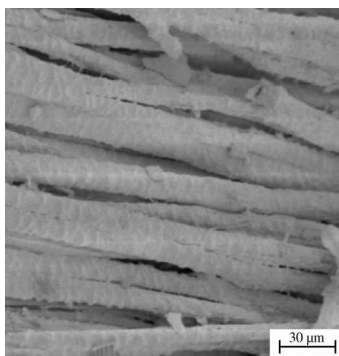
Byla zkoumána možnost dosažení vícebarevného vzoru pomocí UV laseru (KrF) na polyvinylalkoholu v přítomnosti CPV²⁺ (bezbarvý bipyridiliumový akceptor – dikationt cyano-fenyl-viologenu) [49]. Barva původního průhledného CPV/PVA se změnila na červenou a zelenou vlivem fotochemické reakce vyvolané laserovým zářením. Viologeny jsou kvartérní soli 4,4'-bipyridinu. Jsou to elektrochromní látky, které přechází z bezbarvého diaktiontu přes elektronovou redukci do formy brilantního kationtového radikálu. V závislosti na charakteru a délce alkylační komponenty se výrazně mění výsledná barva kationtového radikálu vzniklého redukcí [49, 50].

Zmíněny by měly být i nekoherentní struktury vznikající ozářením laserovým svazkem. Tyto struktury vykazují závislosti periody na jiných experimentálních parametrech, jako jsou doba působení laserového pulzu nebo vnitřním napětí uvnitř materiálu [51].

2.1.2 Čištění povrchu textilií laserem

Možností čistit textilie, nalezené při archeologických vykopávkách, laserem se zabývali četní autoři [52, 53, 54, 55]. Byl zkoumán vliv ozářením excimerovým laserem (248 nm) na vlněná, hedvábná, lněná a bavlněná vlákna. Kromě možnosti čištění se zabývali i možnostmi identifikace těchto vláken. Původní i ozářené vzorky byly analyzovány

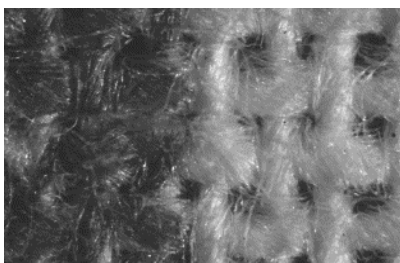
pomocí SEM s cílem odstranit tužidla a vnější vrstvy silným odleptáním povrchu bez ovlivnění původní textilie. K získání alespoň částečného čistícího účinku pomocí laseru je třeba při nízké hustotě energie laserového svazku ($40, 80 \text{ mJ.cm}^{-2}$) použít vyššího počtu laserových pulzů. Při překročení prahové hustoty laserového svazku pro leptání se projevují změny morfologie vláken vlivem ozáření laserem způsobené tepelnými účinky. Pro odstranění nežádoucích vrstev z povrchu materiálu postačí vysoká hustota energie 1000 mJ.cm^{-2} s nízkým počtem laserových pulzů. K morfologickým změnám dochází u živočišných vláken (vlna, hedvábí) vlivem ozáření vysokou hustotou energie okolo 160 mJ.cm^{-2} (obr. 16). Tyto změny se přisuzují tepelnému účinku záření na materiál a při určitém počtu laserových pulzů se tvoří příčné vrásnění. Takto lze rozlišit živočišná a rostlinná vlákna. Povrch rostlinných vláken (len a bavlna) lze čistit vysokou hustotou energie laseru bez jejich poškození.



Obr. 16 „Uměle zestárlý“ vzorek hedvábí: příčné vrásnění vytvořené ozářením 1000 mJ.cm^{-2} a 3 pulzy [53]

Nd:YAG laser (1064 nm) lze použít k odstranění prachu a značek tužkou z hedvábného damašku a sametu [56]. Z vlněné tkaniny byl odstraněn prach a plíseň laserem s vlnovou délkou 532 nm . Analýza SEM neprokázala žádné poškození vláken. Bylo provedeno srovnání běžné techniky čištění, jako je „mokrý čištění“ a čištění pomocí organických rozpouštědel, bavlněné tkaniny s plátňovou vazbou a bavlněného sametu s použitím laseru. Bavlněná tkanina byla „uměle“ zašpiněna standardní „špínou“ (skládající se z uhlíku a olivového oleje). Pro „mokrý čištění“ byl zvolen roztok anionického prostředku, neionického prostředku, antiredepozičního prostředku. Další způsob spočíval v použití organického rozpouštědla - denaturovaného ethanolu nebo benzínu. Lze konstatovat, že čištění laserem je mnohem efektivnější než „mokrý čištění“. Vlnová délka 532 nm Nd:YAG (hustota energie $1,1 \text{ J.cm}^{-2}$) laseru čistí povrch bavlněné textilie bez poškození vláken za současně lehkého odbarvení bavlněných vláken. Vlnová délka 1064 nm (hustota energie $1,1 \text{ J.cm}^{-2}$) mnohem více odbarvuje čištěný povrch textilie při stále efektivním způsobu čištění povrchu textilie (obr. 17). Toto odbarvení

může být způsobené buď sežehnutím vláken v povrchu způsobené vedením tepla ohřátých částic špíny, nebo zbytky částíček špíny, případně mohlo dojít ke změně odstínu vzorku působením olejové složky zahřáté při ozařování laserovým svazkem. Z dřívějších studií je patrné, že tento jev není způsobený přímou expozicí čištěných vláken díky laserovému záření. Ačkoliv jsou textilie z velké části často znečištěny právě uhlíkem, nepředstavuje testovaná zkušební textilie reprezentativní vzorek špíny přítomný na historických textiliích. Použití laseru s vlnovou délkou 266 nm (hustota energie $0,1 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) je méně efektivní, neboť došlo k poškození vláken, ačkoliv se neprokázalo odbarvení povrchu bavlny. Nebyl prokázán vliv vazby textilie na poškození vláken následkem ozáření textilie laserem. Ve skutečnosti zašpinění není jednotné a jakákoliv změna odstínu barvy bude patrně mnohem méně závažná, než bylo dosaženo provedenými experimenty. Možnost změny odstínu má však sloužit k nutnosti otestovat vzorek před úpravou laserem [54].



Obr. 17 Plocha bavlněné textilie (přibližně $4,5 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$). Levá strana: uměle zašpiněná, pravá strana: čištěno laserem [54]

Další studie [57, 58, 59, 60, 61] se zabývají změnou odstínu vlivem laserového záření Nd:YAG (vlnová délka 532 nm) na bavlněnou textilií plátnové vazby. Odstranění nečistot pomocí laserového svazku způsobuje odstranění malých částíček (méně než $1 \text{ }\mu\text{m}$) z povrchu materiálu pomocí pulzního režimu (délka pulzu v ns nebo ps) laserového paprsku. Absorpce laserového svazku neprůsvitným materiálem vyvolává nárůst teploty materiálu i nečistot. Bylo prokázáno „žloutnutí“ textilie vlivem ozáření i při nízké hustotě výkonu laserového záření. Barevnost byla vyjádřena pomocí barevného prostoru CIE $L^*a^*b^*$, kde souřadnice L^* znázorňuje jas a dvě chromatické souřadnice a^* (zelená-červená) a b^* (modrá-žlutá). Hodnotu L^* lze prezentovat jako míru „bělení“ při ozáření laserovým svazkem, zatímco a^* a b^* (nebo jejich varianty Δa^* a Δb^* se vztahem k čistému vzorku) lze interpretovat jako míru barevné změny. Nejdůležitější parametr je Δb^* , protože obecně bylo pozorováno na různých materiálech „žloutnutí“ následkem čištění laserem. Dle očekávání nedošlo prakticky k ovlivnění hodnoty jasu bavlněných vzorků vystavených laserovému svazku, maximální odchylka ΔL^* je okolo 3%. Naopak hodnota složky b^* byla ovlivněna laserovým zářením a roste se stoupající hustotou výkonu laserového svazku [62, 63].

2.2 Vlastnosti vláknitvorných polymerů a možnosti jejich degradace

Nutnými požadavky na polymery pro výrobu vláken jsou dostatečně vysoký a rovnoměrný průměrný polymerační stupeň. Nízký PPS způsobuje zhoršení zpracovatelských vlastností vláken. Při vysokém PPS dochází ke zhoršení zvláknitelnosti. Je nutný lineární tvar makromolekuly bez objemných bočních řetězců umožňující „rovnoběžné“ uspořádání makromolekulárních segmentů. Pro vznik vláknenné struktury nebo alespoň částečnou krystalizaci je třeba prostorově pravidelná struktura. Dalším předpokladem je dostatečná tuhost řetězce umožňující vznik krystalů se skládanými řetězci. Aby bylo možné připravit vlákno zvlákněním, je třeba schopnosti tavení nebo rozpouštění polymeru. Nezbytný předpokladem nejsou pravidelně se opakující polární skupiny v řetězcích umožňující vznik silných meziřetězcových vazeb, protože nejpevnější vlákna z polyetylénu využívají vznik slabých van der Waalsových sil [64].

Základním útvarem stabilizovaného vlákna je vřetenovitý útvar o délce $l = 1 \mu\text{m}$, tloušťce $d = 10 \text{ nm}$, nazývaný mikrofibrila. Ta se skládá z pravidelně se střídajících krystalických oblastí K a amorfních oblastí A. Délka amorfní oblasti $1 - 6 \text{ nm}$. Uspořádání je zde vysoké, rozdíl hustot mezi K a A je 10%. Vyšší útvar je fibrila tvořená paralelními svazky mikrofibril spojených vaznými řetězci. Fibrilární struktura odpovídá vláknenné struktuře u většiny klasických vláken. V případě působení tlaku nebo tahového mechanického namáhání je již tavenina nebo roztok vlivem silového pole orientována. Ve velmi zředěném míchaném roztoku vzniká struktura typu „ražničí“, kdy na centrální části tvořené lamelami napřímených řetězců jsou bočně umístěny lamely se skládanými řetězci. Z koncentrovaných roztoků vznikají fibrily s napjatými řetězci. Polymery s tuhými řetězci se uspořádávají již v tavenině nebo roztoku. Vzniká 1D nebo 2D uspořádání tyčinkovitých makromolekul. Ve vlákně jsou pak oblasti s napjatými řetězci [64].

Degradací vláken rozumíme reakce, které způsobují snížení polymeračního stupně. S tím je spojena i ztráta mechanických vlastností. Faktory způsobující degradaci vláken polymeru jsou např. teplota, světelné záření, kyslík, chemické látky, biologičtí činitelé nebo mechanické namáhání. Tyto faktory mohou působit samostatně, ale často působí v kombinaci podle daných podmínek. [65].

2.2.1 Depolymerace

Depolymerace je degradace začínající na konci polymerního řetězce, kdy se odštěpuje jedna monomerní jednotka po druhé. Řetězová depolymerace

je radikálový proces. Reakce probíhá ve stádiích iniciace, depropagace, končení a přenos řetězce. Depolymeraci ovlivňují zejména dva faktory, reaktivita vznikajícího radikálu a schopnost reaktivních vodíkových atomů k přenosu řetězce. Depolymerací vzniká velké množství monomeru a molekulová hmotnost se pomalu snižuje [63].

2.2.2 Statistické praskání řetězců

Je proces degradace polymeru, kdy se náhodně rozštěpí libovolná vazba řetězce. Je tedy mnohem nebezpečnější než depolymerace a může se vyskytovat u všech druhů polymerů. Při jednom štěpení vzniknou z jedné makromolekuly dvě molekuly s podstatně nižší molekulovou hmotností. Touto degradací molekulová hmotnost polymeru prudce klesá bez toho, že by vznikal v pozorovatelném množství monomer. Lze ji vyvolat různými způsoby, např. termicky, mechanicky, ultrazvukem nebo působením chemikálií (kyslík, kyseliny, zásady) [65, 66].

Fotochemické změny v polymeru probíhají, pokud je absorbované záření v určitých vlnových délkách. Například karbonylová skupina absorbuje záření o vlnové délce 187 nm a v rozmezí 280 – 320 nm. Vazba C=C absorbuje záření o vlnové délce 195 nm a v rozmezí 230 a 250 nm. UV záření svou energií převyšuje většinu vazebných energií atomových seskupení, která se vyskytují v hlavním řetězci přírodních i syntetických polymerů. Absorbuje-li vlákno záření o vlnové délce 300 nm, tedy o energii přibližně $377 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, tato energie zcela postačí k přetržení vazby C-C, jejíž vazebná energie činí $335 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Takto získaná energie nemusí být spotřebována na přetržení kovalentní vazby, ale může uvolněna ve formě fluorescenčního záření, popřípadě i jako teplo [15].

2.2.3 Tepelná degradace - pyrolýza

Rozklad polymeru vlivem vysokých teplot způsobuje termická degradace. Tepelný rozklad polymerů nastává při teplotách řádu nad $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Mění se struktura polymeru, protože dochází k destrukci chemických vazeb v hlavním i bočním řetězci makromolekuly a destrukci vazeb ve funkčních skupinách. Průběh termické degradace ovlivňuje struktura polymeru (např. tepelná stálost vazeb), teplota rozkladných reakcí nad $100 \text{ }^\circ\text{C}$, čistota polymeru a druh atmosféry.

Může docházet k náhodnému štěpení řetězců, které je výsledkem homolytického štěpení vazeb v řetězci polymeru. Vzniká směs produktů o různém složení a různé velikosti relativní molekulové hmotnosti. Při těchto reakcích se uplatňují intra a inter-molekulární radikálové přenosové reakce. Polymer se štěpí na nízkomolekulární

produkty.

Nevzniká-li termickou degradací monomer, probíhá zuhelnatění vzorku (např. celulóza) a vznikají nízkomolekulární sloučeniny, jako je kyselina octová, mravenčí, aceton, metan, etylén, CO₂ a H₂ a přitom nedochází ke zkracování řetězce makromolekuly. Destruktivní reakce polymeru je doprovázena změnou barvy, dochází k zežloutnutí polymeru. Mechanismus vzniku a složení nízkomolekulárních produktů závisí na chemické struktuře polymeru a atmosféře, ve které rozklad polymeru probíhá (dusík, kyslík, oxid uhličitý) [67, 68].

Hoření vláken

Hořlavý materiál, dostatečná tepelná energie a zároveň dostatek kyslíku jsou nutné podmínky pro to, aby materiál hořel. Při ohřevu vláken v přítomnosti kyslíku dochází k absorpci tepla a ztrátě vlhkosti vláken. Zároveň se uvolňují hořlavé plyny vlivem pyrolýzy vláken, které vlivem reakce se vzdušným kyslíkem vzplanou. Z nich se dále vyvíjí teplo hořením, které ještě dále zvyšuje vývin hořlavých plynů. Hoří tedy pouze hořlavé zplodiny pyrolýzy [68]

Hoření lze charakterizovat jako termooxidaci, při které se polymer rozkládá na těkavé produkty CO, CO₂, kyselina octová. Hořlavost vláken závisí na jejich chemické struktuře a fyzikálních činitelích (spalné teplo, tepelná vodivost polymeru). Vysokou hořlavost mají vlákna s větším obsahem vodíkových atomů (PE, celulóza). Hořlavost vláken se snižuje s přítomností nehořlavých prvků (chlór, fluór, dusík, fosfor, křemík) či s přítomností aromatických jader. Odolnost k hoření stoupá s rostoucím molárním poměrem uhlíku ke kyslíku.

Orientační kritérium pro posouzení hořlavosti vláken je limitní kyslíkové číslo (LOI). Toto číslo určuje limitní koncentraci kyslíku ve směsi s dusíkem, při které ještě materiál hoří a platí zde tento vztah:

$$LOI = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} * 100[\text{objemová}\%] \quad (9)$$

kde V je objemový průtok daného plynu. Z uvedeného vyplývá, že s rostoucí hodnotou limitního kyslíkového čísla klesá hořlavost vláken. Nehořlavá vlákna mají LOI=26 a vyšší [68].

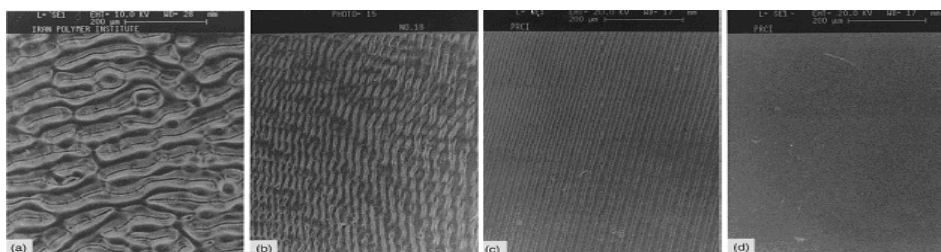
Tab. 5 Hodnoty LOI pro různá vlákna [68]

Klasifikace	vlákno	LOI [%]	T_m resp. T_K
nehořlavá	sklo	nehoří	800
tepelně odolná	nomex	30	400
	novoloid (Kynol)	30 – 40	350
	teflon (PTFE)	95	327
	uhlíková vlákna	> 60	–
	polybenzimidazol	41	450
	polyfenylénsulfid	34	285
odolná vůči hoření	modakrylová	27–31	160–190
	nehořlavý PES	28–32	259
	kevlar	28	480
	PVC (Vynilon)	35 – 37	210
	vlna	24 – 26	–
hořlavá	bavlna	17 – 19	–
	PP	19 – 20	164 – 170
	nylon	20 – 22	256
	polyester	20 – 22	258
	akrylová vlákna	20	rozklad
	viskóza	17 – 19	–

Termické a jiné změny v polymerech vlivem infračerveného laseru

Analýza infračerveného spektra polyethylenové fólie po záření pulzním CO₂ laserem vlnové délky 10,6 μm prokázala zvýšený počet polárních funkčních skupin (hydroxylových a peroxidových). Dále se zvýšila snášivost vzorku po ozáření dvěma infračervenými laserovými pulzy [31].

Ozářením polyethylenové fólie pulzním infračerveným laserem s různou vlnovou délkou dochází ke změně morfologie [32]. Natavením povrchu fólie vznikne zvlněná struktura na obr. 18a. Struktura podobná plástvi je vidět na obr. 20b. Vzor podobný mřížce je vidět na obr. 18c.



Obr. 18 SEM snímky PET fólie vystavené laserům o různé vlnové délce: a) 9,25 μm (1081 cm^{-1}), b) 9,58 μm (1043 cm^{-1}), c) 10,28 μm (971 cm^{-1}), d) neupravená fólie [32]

Ozářením fólie laserem se zvyšuje podíl amorfních oblastí, dochází k rozkladu esterových vazeb, což se projevuje poklesem absorpce v infračerveném spektru. Je ovlivněna smáčivost, neboť se zvyšujícím se počtem laserových pulzů se snižuje velikost kontaktního úhlu. Tato změna je přisuzována tvorbě oxidovaných skupin jako jsou peroxidy vodíku, hydroxylové a karbonylové skupiny vzniklé interakcí peroxy radikálů na povrchu fólie způsobující stoupající povrchové napětí PET fólie [32].

Zatímco neupravené polyamidové vlákno 6.6 má hladký povrch, polyamidové vlákno ozářené infračerveným CO₂ laserem má „zdrsněný“ povrch způsobený tepelným účinkem laserového záření. Analýza pomocí diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) neprokázala výrazné změny krystalinity polyamidových vláken při úpravě CO₂ laserem. Vhodnou volbou experimentálních podmínek při úpravě CO₂ laserem lze získat výsledky srovnatelné s těmi při použití UV laseru [69].

Studie [70] se soustřeďuje na otázkou zvýšení barvitelnosti polyamidových a polyesterových tkanin po ozáření pulzním CO₂ laserem. Domněnka, že růst drsnosti povrchu polyamidových (Tab. 7) a polyesterových (Tab. 8) vláken vlivem ozáření laserem povede ke zvýšené sorpci reaktivních, kyselých a disperzních barviv, se neprokázala. Za těchto experimentálních podmínek proniklo laserové záření pouze do povrchové vrstvy, a tedy odstínový rozdíl je patrný pouze z ozářené strany vzorku.

Tab. 6 Experimentální podmínky při ozařování polyamidové a polyesterové tkaniny [70]

Test #	Pracovní cyklus [%]	Frekvence [Hz]	Rychlost značení [bits.ms ⁻¹]
3	10	30	50




Tab. 7 Experimentální podmínky barvení [70]

Vlákno	Reaktivní barvivo		Kyselé barvivo		Disperzní barvivo	
	Koncentrace [% z h.m.]	Teplota [°C]	Koncentrace [% z h.m.]	Teplota [°C]	Koncentrace [% z h.m.]	Teplota [°C]
Polyamid	2	60	2	90	2	130
Polyester	2	60	2	90	2	130

Tab. 8 Výsledky obarveného polyamidu při ozařování laserem test 3 [70]

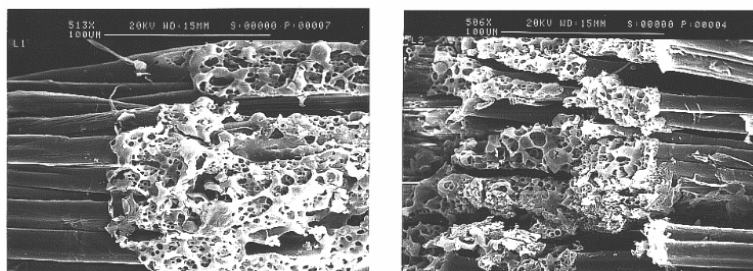
Test #	Reaktivní barvivo	Kyselé barvivo	Disperzní barvivo
3			

Tab. 9 Výsledky obarveného polyesteru při ozařování laserem test 3 [70]

Test #	Reaktivní barvivo	Kyselé barvivo	Disperzní barvivo
3			

Ozářením polyamidové textilie působením CO₂ laseru se zvýšila její barvitelnost. Snížením sorpce jódu polyamidovou textilií byl prokázán pokles krystalinity. Ozářením polyamidové textilie nízkou intenzitou laserového paprsku (60 - 80 W.cm⁻²) se zvýšil počet peptidových vazeb, což je vhodné pro barvení a také nedošlo k výraznému snížení pevnosti [71].

Srovnáním účinku laserového záření, elektronového svazku a tepelného zdroje na lněnou textilií se zabývá [72]. Pro ozáření textilie byl použitý CO₂ laser s výkonem v rozmezí 7,8 až 14 W. SEM analýza prokázala bobtnání a „explozi“ a „houbovitou“ strukturu (obr. 19).



Obr. 19 SEM snímky lněné textilie po ozáření laserem - vlevo: velmi jemná nebělená textilie keprové vazby světle hnědé barvy (180 g.m⁻²), vpravo: nebělená lněná textilie hnědé barvy (32 g.m⁻²) [72]

Změny ve spektru v rozmezí od 1620 do 1640 cm⁻¹ se přisuzují karbonylovým skupinám. Překvapivě však absorbance ozářeným lněným vzorkům klesá i v případě bělených vzorků. Nicméně SEM analýza potvrdila hypotézu dehydratace, došlo k uvolnění plynných produktů jako je vodní pára a/nebo oxid uhličitý. V důsledku toho jsou tmavé odstíny získané ozářením laserem připisovány tvorbě dehtu v povrchu než konjugovaným karbonylovým chromoforům [72].

2.3 Polymery a jejich infračervené spektrum

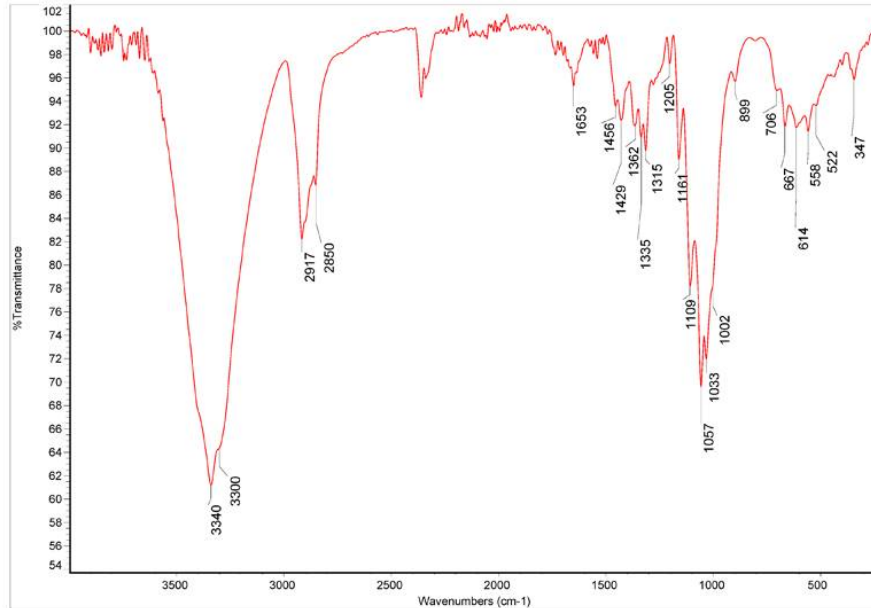
Absorpcí záření dochází ke zvýšení vibračních a rotačních stavů molekuly. K vyvolání absorpce stačí záření s nízkou energií a většími vlnovými délkami než má záření viditelné, tj. záření infračervené. Vyhodnocením infračerveného spektra lze zjistit přítomnost jednotlivých funkčních skupin v molekule či provést identifikaci

polymeru.

Infračervená spektroskopie je analytická metoda zabývající se měřením a vyhodnocováním absorpčních spekter molekul, které absorbují záření o vlnových délkách 800 nm – 100 μm , tj. o vlnočtu 12000 - 10 cm^{-1} . Celá oblast bývá rozdělena na blízkou (800 – 2500 nm, tj. 12000 - 4000 cm^{-1}), střední (2,5 – 50 μm , tj. 4000 - 200 cm^{-1}) a vzdálenou infračervenou oblast (50 – 100 μm , tj. 200 - 10 cm^{-1}), přičemž nejpoužívanější je střední oblast. Změnu rotačních stavů molekul vyvolává záření vzdálené infračervené oblasti. Působením záření střední a blízké infračervené oblasti dochází k vibračně-rotačním přechodům, kdy se mění vibrační i rotační stav molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu (vektor, jehož velikost závisí na distribuci kladných a záporných nábojů v molekule) molekuly. Tyto vibrace se označují jako aktivní v infračerveném spektru. Nedochozí-li ke změně dipólového momentu, pak molekula neabsorbuje infračervené záření (např. u homonukleárních biatomických molekul O_2 , N_2 , Cl_2 , které nemají dipólový moment a ani se v důsledku symetrie molekuly při vibraci nemění). Při symetrické vibraci dochází k současnému prodlužování obou vazeb v opačném směru, takže výsledný dipólový moment je opět nulový. V absorpčním infračerveném spektru je tedy symetrická vibrace neaktivní. Při antisymetrické vibraci se současně jedna vazba zkracuje a druhá prodlužuje, takže dipólové momenty vazeb se již nekompenzují, ale sčítají. Antisymetrická vibrace je tedy v infračerveném spektru aktivní, protože během vibrace dochází ke změně celkového dipólového momentu. Tři hlavní charakteristiky pro interpretaci infračervených spekter jsou: poloha a tvar absorpčních pásů, počet pásů a jejich intenzita.

Infračervené spektrum je analytickým výstupem a zobrazuje závislost energie, většinou vyjádřenou v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorbance (A), na vlnové délce dopadajícího záření. Transmitance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus $1/T$. Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnočty, který je definován jako reciproká hodnota vlnové délky a uvedená závislost energie na vlnočtu bude funkcí lineární [73].

Bavlna patří mezi celulósová vlákna přírodního původu a její infračervené spektrum je na obr. 20. Na vodorovné ose je vlnočty ν [cm^{-1}] a na svislé ose je transmitance T [%].

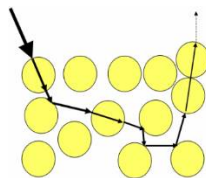


Obr. 20 Infračervené spektrum bavlny [74]

2.4 Interakce laserového záření s vláknennou soustavou

Pokud dochází k průniku laserového záření jen do hmoty materiálu menší, než je průměr vlákna, chovají se v hlavních aspektech vláknenné soustavy jako homogenní materiál. Interakci laserového záření s vláknennou soustavou lze potom popsat Lambert-Beerovým zákonem, kdy je všechno laserové záření pohlceno vláknennou soustavou. Laserové záření tedy proniká do hloubky desítek až stovek mikrometrů, vlivem vysokého absorpčního koeficientu pro danou vlnovou délku laserového záření.

Složitější případ nastává u materiálu, který laserové záření neabsorbuje, ale naopak rozptyluje. Zde je absorpční koeficient nízký. Toky světla vláknennou soustavou lze popsat pomocí Kubelka-Munkova vztahu, kdy laserové záření proniká pouze několika vrstvami vláken.

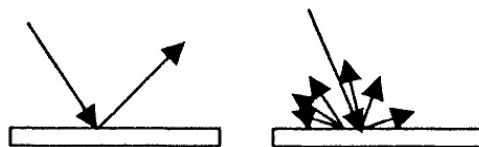


Obr. 21 Průchod laserového paprsku vláknennou strukturou [75]

Optické metody jsou důležité i pro hodnocení struktury vláken. Vláknem vykazuje, podobně, jako všechny další látky index lomu. Jeho hodnota je však závislá na směru. Index lomu je závislý na hustotě vlákna, Platí Gladstonův a Daleův zákon, že

$$\frac{(n-1)}{\rho} = \text{konstanta} \quad (10)$$

Světlo se odráží od povrchu zrcadlově nebo difúzně. Čím je povrch hrubší, tím více světla se odráží difúzně (obr. 22). Difúzní odraz také zesvětluje a snižuje lesk [68].

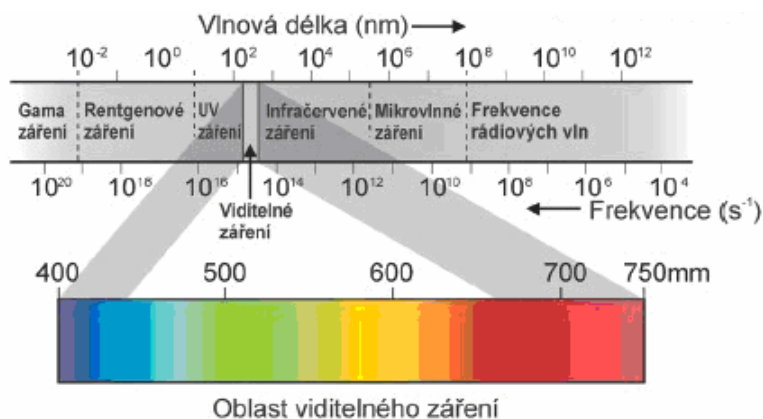


Obr. 22 Zrcadlový a difúzní odraz [68]

Vlákna komplikovaného tvaru, dutá a o větší jemnosti se tedy budou jevit světlejší (bělejší) a matnější. Pro zvýšení vnitřního rozptýlení světla ve vláknech se používá kysličník titaničitý TiO_2 který má vysoký index lomu (matování) [67].

2.4.1 Barevnost textilie a její měření

Světlo je elektromagnetické záření. Je charakterizováno frekvencí f , udávající počet vln nebo-li kmitů za sekundu [Hz] a vlnovou délkou λ [nm] (obr. 23). Druhy elektromagnetického záření jsou např. rádiové vlny, mikrovlnné záření, infračervené, UV záření nebo rentgenové záření. Tyto druhy záření jsou pro lidský zrak neviditelné.



Obr. 23 Spektrum elektromagnetického záření [76]

Viditelná spektrální oblast je v rozsahu vlnových délek 400 - 760 nm. Světlo v této spektrální oblasti způsobuje v lidském oku barevný vjem. Světlo vnímáme jako bílé, pokud je intenzita světla v tomto intervalu vlnových délek přibližně stejná. Dojde-li k selektivní absorpci paprsků viditelného světla, v oku se zbylé záření skládá ve vjem

tzv. doplňkových (komplementárních barev – tab. 10). Tato selektivní absorpce nastává například při průchodu roztokem barviva nebo v textilií [77].

Tab. 10 Vztah mezi absorbovanou spektrální barvou a pozorovanou (komplementární) barvou [78]

Absorbované záření		doplňková barva – pozorovaná (komplementární)		
vlnová délka [nm]	spektrální barva - doplňková			
400–435	fialová	žlutozelená		
435–480	modrá	žlutá		
480–490	zelenomodrá	oranžová		
490–500	modrozelená	červená		
500–560	zelená	purpurová		
560–580	žlutozelená	fialová		
580–595	žlutá	modrá		
595–650	oranžová	zelenomodrá		
650–670	červená	modrozelená		
730–780	purpurová	zelená		

Spektra ve viditelné oblasti mohou být buď spektra absorpční nebo remisní. Absorpční spektra jsou typická pro roztoky barviv, ať už vodné roztoky nebo v různých rozpouštědlech. Absorpční spektra představují absorbance pro příslušné vlnové délky v měrné kyvetě standardní délky.

Měření remisních spekter je složitější. Důležitá je geometrie měření. Geometrie označovaná jako $d/10$ nejlépe napodobuje vnímání světla lidským okem. Znamená, že vzorek je osvětlen difúzním (rovnoměrně rozptýleným) světlem a pod úhlem 10° je snímáno odražené světlo. Dostatečný krok diskrétního měření je obvykle 10 nm a remisní spektra tedy nemusejí být spojitá.

Základním vztahem pro fyzikální popis remise světla z textilie je Kubelka-Munkova závislost

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2 \times R} \quad (11)$$

K [-] absorpční koeficient

S [-] rozptylový koeficient

R [-] remisní stupeň, naměřená hodnota na spektrofotometru

Absorpční koeficient K je dán „barevností“ – spektrálními charakteristikami barviva, které však mohou být ovlivněny vazbou s vláknem [79, 80].

Rozptylový koeficient S zahrnuje geometrické a fyzikální vlastnosti substrátu: index lomu světla na rozhraní polymer – vzduch (resp. polymer – částice matovacího aditiva), jemnost a probarvení vláken, tvar průřezu a hladkost jejich povrchu, obsah matovacího prostředku, ale i velikost a geometrie barevných částic [79, 80].

Tento vztah má výhodu v tom, že k němu existuje inverzní funkce, lze tedy jednoduše z hodnot K/S vypočítat zpětně hodnotu R . Z uvedeného plyne, že tam kde je u absorpčního spektra minimum je u K/S křivky maximum a naopak. Další důležitou vlastností hodnoty K/S je lineární závislost s koncentrací vybarvení. Lineární závislost však platí v úzké škále koncentrací a ne v celé koncentrační řadě. Nelinearita koncentrační závislosti s hodnotou K/S je také nejvýraznější při vlnových délkách největší absorbance světelného záření.

Další důležitou vlastností Kubelka-Munkovy funkce je přibližná platnost aditivity pro více barviv. Výše uvedená jednoduchost je však doprovázena i řadou nedostatků jako je není rozlišena geometrie měření, předpokládá se izotropní rozptyl světelného záření v optické vrstvě [79, 80].

2.4.2 Barevné systémy a barevná odchylka

Systém CIE XYZ

Pro kvantifikování vnímání barev byla navržena řada barevných systémů. Je zde snaha o definici vnímané barvy na základě spektrálních charakteristik. Barevný vjem pro určitou vlnovou délku světelného záření závisí na energii dopadajícího záření, a na tzv. trichromatických členitelích pro červenou, zelenou a modrou oblast v lidském oku (x_λ , y_λ , z_λ) a remisí R_λ . Na základě aditivního součtu jednotlivých spektrálních složek byl navržen barevný systém CIE XYZ. Jeho transformační rovnice jsou dány vztahy

$$X = \sum_{\lambda=400}^{7000} E_\lambda \cdot R_\lambda \cdot x_\lambda \quad Y = \sum_{\lambda=400}^{700} E_\lambda \cdot R_\lambda \cdot y_\lambda \quad Z = \sum_{\lambda=400}^{700} E_\lambda \cdot R_\lambda \cdot z_\lambda \quad (12)$$

Kde E_λ je energie světelného záření, která je udávána tabelárně pro příslušné vlnové délky spektra λ a řadu světelných zdrojů jako D64 (denní světlo), A (světlo žárovky) apod. Trichromatické členitelé jsou uváděna pro tzv. normálního pozorovatele pro příslušné světelné zdroje. Remisní hodnoty světelného záření jsou označeny R_λ .

Tento systém CIE XYZ má pro koloristické a kolorimetrické účely základní nedostatek. Stejně velké barevné rozdíly mezi barvami, vyjádřené jako geometrické vzdálenosti

v různých částech prostoru, nejsou lidským okem vnímány jako stejně velké barevné odchylky. Proto je zde snaha o transformování do tzv. systému rovnoměrných barevných odchylek. Z nichž nejpoužívanější je CIE L*a*b* [80].

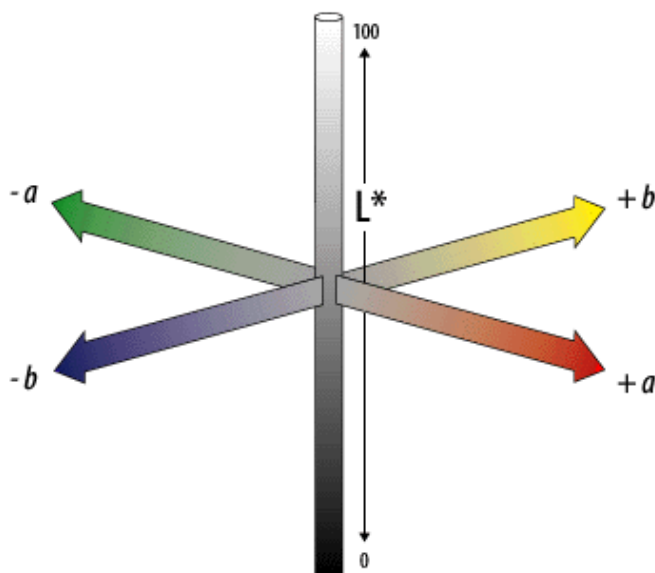
Systém CIE L*a*b*

V systému CIE L*a*b* se sledují hodnoty L* tedy jasová složka (obr. 24). Červeno-zelená složka je souřadnice a* a žluto-modrá složka je souřadnice b*. Jednotlivé složky lze vypočítat dle následujících rovnic [77, 80, 81]:

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - 16 \quad (13)$$

$$a^* = 500 \left(\left(\frac{X}{X_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} \right) \quad (14)$$

$$b^* = 200 \left(\left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_0} \right)^{1/3} \right) \quad (15)$$



Obr. 24 Barevný prostor CIE L*a*b* [81]

V textilních aplikacích má význam srovnání získaného vybarvení s předlohou. Základem je zjištění souřadnic pro předlohu a vzorek. Zjišťuje se vzdálenost obrazu předlohy a vzorku v barveném prostoru CIE L*a*b*. Tento rozdíl se označuje jako barevná odchylka ΔE . Ta se srovnává s rozpoznávací schopností oka, popřípadě

s odchylkou dohodnutou s odběratelem. Vizuálně shodný vzorek s předlohou je akceptován, pokud je vzdálenost vzorku od předlohy menší než rozpoznávací schopnost oka. V opačném případě vzorek není akceptován.

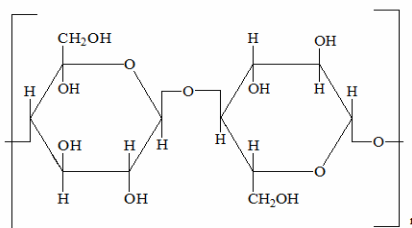
$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2} \quad (16)$$

kde 1 označuje vzorek a 2 označuje předlohu [77, 80, 81].

2.4.3 Chemické složení bavlny

Bavlna patří mezi přírodní vlákna rostlinného původu. Skládá se z celulózy (88–96 %), bílkovin (1,1–1,9 %), pektinů (0,9–1,2 %), vosků (0,3–1 %), popeloviny (1–1,8 %) a ostatní (vitamíny, pigmenty 0,9 %).

Základní stavební jednotkou celulózy je β -glukopyranóza spojená do polymeru 1,4-glykosidickými vazbami (obr. 25). Navázáním několika tisíc základních jednotek vzniká makromolekula celulózy.



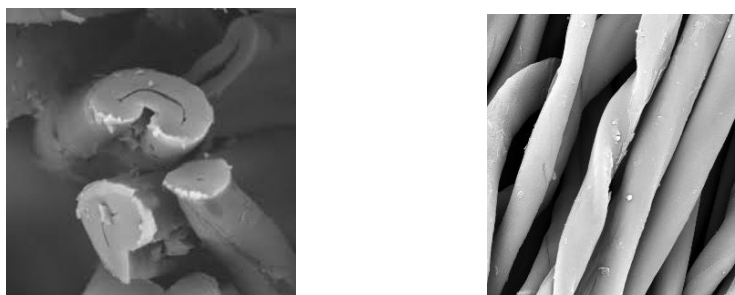
Obr. 25 Základní strukturní jednotka celulózy [68]

Každá β -glukopyranózová jednotka obsahuje tři hydroxylové skupiny ($-\text{OH}$). Primární hydroxylová skupina je umístěna na uhlíku C_6 a sekundární hydroxylové skupiny jsou na uhlících C_2 a C_3 . Tyto $-\text{OH}$ skupiny významně ovlivňují fyzikální, chemické a fyzikálně-chemické vlastnosti. Mezi těmito skupinami vznikají vazby vodíkových můstků, jednak jako intramolekulární vazby (mezi $-\text{OH}$ skupinami jedné makromolekuly) a jednak intermolekulární mezi $-\text{OH}$ skupinami více makromolekul). Intramolekulární vodíkové můstky způsobují tuhost makromolekul a intermolekulární jsou příčinou nerozpustnosti celulózy ve vodě a běžných rozpouštědlech.

Makromolekuly na sebe vzájemně energeticky působí vlivem vazeb vodíkových můstků. Velmi pevná vazba dvou molekul vzniká, jestliže obě molekuly mají rovné řetězce, paralelně umístěné vedle sebe a na všech místech, kde je to stéricky možné vzniknou vodíkové můstky. Takto paralelně uspořádané makromolekuly umožňují vznik krystalických útvarů. Náhodně uspořádané molekuly celulózy se mohou vodíkovými

můstky vázat jen ojediněle a vzhledem k volné otáčivosti některých vazeb jsou různě zprohýbány a vytváří amorfní oblasti vláken. Předpokládá se, že jedna makromolekula celulózy zasahuje do několika krystalických i amorfních oblastí vlákna. Volné hydroxylové skupiny v amorfních oblastech vlákna mají schopnost poutat molekuly vody. Tato schopnost je však omezena, nedochází k rozpouštění celulózy, ale pouze k jejímu bobtnání. V řetězcích celulózy se mohou nacházet nepravidelnosti např. otevření řetězce, pětičlenný kruh nebo polyglukoronová kyselina.

Zralá bavlněná vlákna mají tvar zkroucené stužky a jejich průřez je ledvinkovitého tvaru (obr. 28). Bavlněné vlákno se skládá z několika vrstev. Povrch vlákna tvoří kutikula obsahující vosky, pektiny a proteiny. Primární stěna je tvořena fibrilárními svazky a její tloušťka je 0,1 μm . Sekundární stěnu tvoří 95 % vlákna. Skládá se z první vrstvy o tloušťce 0,1 μm se spirálami ze svazků fibril. Druhá vrstva obsahuje fibrilární mezivrstvy o tloušťce 0,2 μm a dosahuje tloušťky 4 μm . Třetí vrstva má tloušťku 0,1 μm a ohraničuje lumen [68, 82].



Obr. 26 Příčný a podélný pohled na bavlněné vlákno [83]

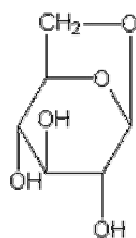
2.4.4 Tepelná odolnost bavlny

Obecně teplo způsobuje dehydrataci a rozklad celulózy. Tyto reakce ovlivňuje přítomnost dalších složek v bavlně, ale i teplota a rychlost ohřevu. K dehydratačním reakcím dochází v přítomnosti kyselých katalyzátorů, zatímco depolymerační reakce probíhají v přítomnosti alkalických katalyzátorů. Ohřevem při nižších teplotách dochází k dehydrataci [84].

Při teplotě 120 $^{\circ}\text{C}$ se začíná rozkládat. Pyrocelulóza se tvoří při 150 $^{\circ}\text{C}$. Při teplotě 240 $^{\circ}\text{C}$ vznikají plynné zplodiny za současného uhelnatění. Působením teploty nad 110 $^{\circ}\text{C}$ nastává u bavlny rychlý úbytek pevnosti a tažnosti, zároveň dochází ke snížení polymeračního stupně. Nižší teploty, kolem 60 $^{\circ}\text{C}$ i při dlouhodobém působení nezpůsobují patrné změny ani v barevném odstínu. Hořením bavlny dochází ke dvěma druhům současně probíhajících reakcí:

reakce primární zahrnuje tepelnou degradaci celulózy – probíhá hydrolytické štěpení a rozklad, reakce sekundární probíhají hlavně v prostředí vzdušného kyslíku

z hořlavých produktů vytvořených pyrolýzou. Jsou to reakce silně exotermické [15]. V prvním stadiu primární reakce při mírné tepelné pyrolýze mezi prvními zplodinami byly vázány uhlíkaté zbytky obsahující radikály vinylu, metyl a etylu. Tepelnou degradací bavlny vzniká jako meziproduct levoglukosan (obr. 27). Snížením hořlavosti bavlněné textilie se dosahuje např. pomocí fosforečných solí. Bylo zjištěno, že při tepelném rozkladu nehořlavě upravených tkanin vzniká mnohem menší procento dehtu než u tkanin neupravených. Další rozdíly při tepelné degradaci neupravených a upravených tkanin se projevily ve složení plynné fáze. Úpravy zpomalující nebo zamezující žhnutí tkaniny, vykazovaly rozdílný poměr oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého. Již při 550 °C pouhé 1% účinného prostředku zpomalujícího žhnutí snižuje množství uvolněného oxidu uhličitého. Nenastává tedy dokonalé spalování a uvolňuje se podstatně větší množství oxidu uhelnatého [15, 84].



Obr. 27 Levoglukosan [15]

I. způsob: Degradace levoglukosanu v nepřítomnosti prostředku zpomalujícího hoření:

- malý podíl zuhelnatělých látek, velký podíl dehtu a těkavých hořlavin – způsobují hoření

II. způsob: Degradace levoglukosanu v přítomnosti prostředku zpomalujícího hoření:

- velký podíl zuhelnatělých látek, malý podíl dehtu a těkavých hořlavin – nedochází k hoření, jen k žhnutí

Teplo uvolněné při nedokonalém spalování uhlíku na oxidu uhelnatý nestačí pravděpodobně k udržení žhnutí [15].

2.4.5 Vliv chemických činidel na bavlnu

Celulózová vlákna jsou snadno poškozována přímým působením kyselin nebo jejich některých solí hydrolyticky odštěpujících kyselinu, dále oxidačními prostředky, vroucími roztoky alkálií a do určité míry též redukčními prostředky. Působením všech zmíněných činitelů nastává degradace celulózy, která je charakterizována zkracováním dlouhých řetězců makromolekul.

Působením kyselin se zvyšuje redukční schopnost celulózy, a tím poškození vláken. Na narušených místech řetězce se tvoří aldehydicke skupiny. Tento druh celulózy

se nazývá hydrocelulózou. K hydrolytickému štěpení dochází působením minerálních kyselin (např. při kyselení po alkalickém zpracování). Při hydrolytickém štěpení se přerušují 1,4-glykosidické vazby mezi glukózovými jednotkami. Dojde ke snížení polymeračního stupně a tím i pevnosti. Při uvolnění uhlíku C_1 glykosidické vazby se na něm vytvoří aldehydická skupina $—CHO$ s redukčními účinky. Redukční schopnosti těchto aldehydických skupin se využívá např. pro stanovení mědného čísla. Je to veličina prokazující redukční schopnost vlákna a tedy přítomnost aldehydických skupin. Číslo mědi udává množství mědi v gramech, které se vyredukuje 100 gramy absolutně vysušeného zkoušeného materiálu. Čistá celulóza má číslo mědi 0,2 až 0,3, zatímco silně poškozená celulóza může mít až 10.

Rychlost hydrolyzy závisí na teplotě, koncentraci kyseliny a struktuře celulózového vlákna. Hydrolyza probíhá nejnaději v amorfních oblastech vlákna.

Zpočátku i při poškození vláken působením oxidačních prostředků vznikají na koncích řetězců celulózy aldehydické skupiny. Ty však po určité době, v závislosti na podmínkách, podléhají další oxidaci a mění se na skupiny karboxylové. Tento druh celulózy se nazývá oxixelulózou. Poškozením oxidačními prostředky dochází také k přerušení řetězce v poloze 1 a 4. Aldehydická skupina na C_1 se převede na skupinu karboxylovou rychlostí závislou na koncentraci, času, teplotě a pH. Tato karboxylová skupina nemá redukční účinky. Je prokazatelná tím, že vytváří iontové vazby s bazickými barvivy, např. methylenovou modří. Delším působením oxidačních činidel dochází k oxidaci i méně reaktivních sekundárních alkoholických skupin na uhlících C_2 a C_3 . Při těchto reakcích vznikají ketonické skupiny $—CO—$ a následně se štěpí i glukopyranózový cyklus. Takto vzniká oxixelulóza. Rozlišují se dva typy oxixelulózy: kyselý a redukující.

Kyselý typ oxixelulózy obsahuje převážně karboxylové skupiny $—COOH$. Vzniká při oxidaci v alkalickém prostředí (např. při špatném vyprání alkálie po alkalickém zpracování, když zboží přichází do styku se vzdušným kyslíkem). Redukující typ oxixelulózy vzniká v kyselém prostředí a obsahuje hlavně aldehydické skupiny $—CHO$. Další oxidací tyto skupiny přechází na karboxylové $—COOH$. V praxi se většinou oba typy celulózy vyskytují vedle sebe [68, 85].

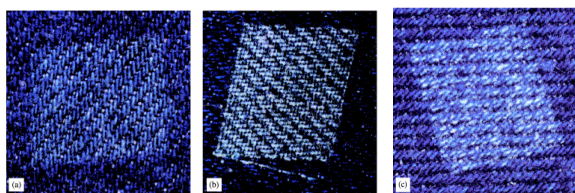
2.5 Působení laserového záření na bavlnu obsahující barviva

Čím větší je reflexe povrchu vláken vůči záření, tím je nižší i zahřátí materiálu. O tom, že odrazivost IR paprsků je závislá na vybarvení textilií, přináší důkaz tab. 11.

Tab. 11 Barviva odrážejí monochromatické infračervené paprsky o vlnové délce 1000 nm [56]

Substantivní barviva	70-80%
Kypová barviva	30-50%

Výhody využití laserového záření při tvorbě “vzoru” jsou např. méně znečištěné prostředí, snížené množství chemických prostředků a vody. Celý postup tvorby “vzoru” je velice flexibilní a je spojen s vysokou reprodukovatelností návrhů. Laserové návrhářství poskytuje projektování vzorů s požadovanými rozměry a intenzitou [63,86]. Interakce infračerveného laserového paprsku s polymerem vykazuje tepelný účinek, jehož výsledkem je stejnoměrné vyblednutí textu či obrázku. Vhodnou volbou parametrů laserového paprsku lze dosáhnout různého stupně odbarvení s nízkým poškozením nebo bez poškození tkaniny [86]. V posledních pěti až deseti lze nalézt i studie zabývající se odbarvováním denimu s hledáním vhodné volby vlnové délky laserového záření [86,87], ale i aplikací vlnové délky 10,6 μm (CO_2 laser) [89,90,91]. Odbarvováním denimu pomocí dvou typů pulzních laserů s vlnovou délkou 1064 nm, 532 nm (Nd:YAG laser – ittrium-aluminium s neodymem) a 10.6 μm (CO_2 laser) se zabývá literatura [86]. Nejsilnější interakce denimu s laserovým paprskem nastává v případě CO_2 laseru, avšak laserovým ozáření bylo ovlivněna struktura denimu. Výhodnější se tedy jeví Nd:YAG s vlnovou délkou 532 nm (obr. 28). Pro nastavení laserového paprsku je nejdůležitějším parametrem jeho hustota energie laserového paprsku. Odbarvenou plochu denimu se stejným stupněm remise je možné získat vhodnou volbou různého nastavení intenzity a hustoty energie laserového paprsku.

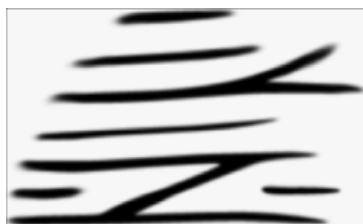


Obr. 28 Snímky denimu ozářeného různými lasery: (a) CO_2 laser, $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$, (b) Nd:YAG laser, $\lambda = 532 \text{ nm}$ a (c) Nd:YAG, $\lambda = 1064 \text{ nm}$ [86]

Další studie se zabývá se porovnáním různých druhů pulzních laserů při odbarvování denimu, Nd:YAG laseru (1064 nm, 532 nm), CTH:YAG laseru (2.09 μm) a pulzního CO_2 laseru (10.6 μm) [87]. Experimenty prokázaly, že odbarvování denimu pomocí laserového záření vykazuje podobné a v některých případech dokonce lepší výsledky než běžné technologie. Upravený vzorek denimové textilie neztrácí svou kvalitu, i když se prokázal nepatrný rozdíl v barevném odstínu odbarveného denimu. Jen CO_2 laser představuje dobrou

alternativu pro odbarvování denimové textilie, neboť u ostatních laserových zařízení jsou přehnané investiční náklady, dodávka energie a údržba. CO₂ laser má vysokou účinnost, levnější systémy chlazení a tím menší spotřebu vody.

V literatuře [88] jsou porovnávány výhody pigmentového tisku a vzoru vytvořeného pomocí CO₂ laseru. Pigmentový tisk je jedna z nejpoužívanějších metod tisku aplikovaných na textilie, a zahrnuje 45 % tiskařského obchodu posledních 10 - 15 let. Vedle mnoha výhod je jeden z hlavních problémů při pigmentovém tisku nižší stálost v otěru. Pigmentový tisk byl proveden ručně s plochým sítem. Navržené vzorky byly srovnávány v rámci kvality výrobku, reprodukovatelnosti a doby produkce (obr. 29). Doba celkové produkce byla stanovena s použitím stopek pro každý krok výroby. Bylo zjištěno, že vzorování laserem je 13,24× rychlejší než pigmentový tisk, pokud jde o celkovou dobu aplikace vzoru na denimovou tkaninu. Obě metody při společném srovnání nevykazovali rozdílné hodnoty pevnosti v tahu upravené textilie. Převod vzoru do počítače skenováním a jeho příprava v počítačovém programu laseru trvá velmi krátkou dobu. Pigmentový tisk vyžaduje pořízení nástrojů jako je síto a stěrka, a je tedy nutný delší čas v porovnání s laserovým tiskem. Vzorky navržené laserem mají lepší suché a mokré stálosti v otěru v porovnání se vzorky z pigmentového tisku. Jednou z výhod laserového návrhu je jeho dobrá reprodukovatelnost. Při pigmentovém tisku se prodlužuje doba tisku a klesá reprodukovatelnost vlivem obtíží, jako jsou příprava pasty, pohyb stěrky, ucpání síta. Mimoto vzorování laserem nevyžaduje žádné další kroky jako je sušení a fixace, které zvyšují dobu provedení i cenu výrobku. Výsledky z této práce ukazují, že návrhářství založené na laseru představuje vážného konkurenta běžným technologiím [88].



Obr. 29 Návrh použitý pro obě metody [88]

Změny mechanických vlastností odbarveného denimu vlivem pulzního CO₂ laseru se zabývá studie [89, 90]. Byl zkoumán účinek CO₂ laserového paprsku na vlastnosti denimových tkanin, jako je pevnost v tahu, odolnost proti přetrhu, odolnost v otěru. Faktem zůstává, že jakýkoliv pokles pevnosti v tahu textilie je způsoben poškozením struktury tkaniny. Bylo prokázáno, že při jakémkoliv šířce pulzu poklesla pevnost v tahu textilie, a nejvýraznější pokles nastal při šířce pulzu 350 μs. Ve směru osnovy byl pokles pevnosti vyšší než ve směru útku. Účinkem

laserového záření došlo také k poklesu tažnosti. Odolnost v otěru klesla o 24,6 % při délce pulzu 100 μ s. Odolnost v otěru klesá se zvyšující se šířkou pulzu. Nejvhodnější doba trvání laserového pulzu je v rozmezí 100 - 150 μ s bez efektu žloutnutí odbarvené oblasti vzorku. Slabší efekt odbarvení vykazují hodnoty šířky pulzu nad stanovené rozmezí a dochází ke žloutnutí vláken vlivem jejich degradace. Ozářená textilie získala světlejší odstín (zvýšená hodnota L^*) a zeleno-žlutý vzhled (snížení a^* a zvýšení b^*) vyjádřením barevnosti v hodnotách CIE $L^*a^*b^*$.

Analýza SEM odhalila změny morfologie povrchu bavlny vlivem ozáření CO_2 laseru [91,92]. Na povrchu ozářených vláken byly pozorovány póry, trhliny a jejich množství bylo ovlivněno nastavením různých parametrů laserového paprsku. Působením infračerveného laserového paprsku se mění struktura povrchu bavlny, což má za následek úbytek hmotnosti a mírné snížení pevnosti. V porovnání s neupraveným vzorkem bylo zjištěno zežloutnutí ozářeného vzorku, ale vizuálně nebyla barevná změna patrná. Také došlo ke zhoršení úhlu zotavení. Výsledky prokazují, že laserová úprava poskytuje textilií plnější omak, ale ozáření tkaniny laserem snížilo hladkost povrchu. Nebyla prokázána změna barevnosti vzorků po ozáření, pouze došlo k jejich mírnému odbarvení. Výsledky stálosti v praní se u vzorků ozářených laserem příliš neliší. Nedošlo ani ke zhoršení ani ke zlepšení stálosti v praní. Nicméně se zvýšeným probarvením tkaniny došlo ke zhoršení stálosti v praní po ozáření laserem. Došlo ke snížení stálosti v otěru u vzorků ozářených laserem.

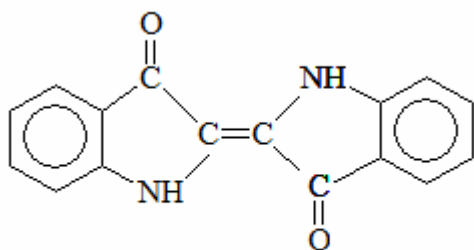
Byl zkoumán účinek laserového záření CO_2 laseru na dva typy denimové bavlněné tkaniny [93]. Jedna tkanina byla vyrobena tkaním z klasicky vyrobených přízí pomocí prstencového předení. Druhá tkaním s nižším počtem zákrutů příze jednou ve směru osnovy a po druhé ve směru útku, pro vzájemné srovnání. Tkaniny byly následně obarveny indigem a po té ozářeny CO_2 laserem při různém nastavení laserového paprsku. Většího odbarvení textilie je dosaženo vyšší hustotou energie laserového paprsku. Je nezbytné sledovat poškození materiálu, protože k němu může snadno dojít při vysoké hustotě energie laserového paprsku. S použitím textilie s nižším počtem zákrutů příze pro odbarvování pomocí laseru bylo dosaženo lepších výsledků než u tkaniny s běžnou prstencovou přízí. Nebyl prokázán vliv metody předení příze na zajištění rozměrové stability při simulovaném domácím praní po ozáření textilie laserem. Porovnáním běžné metody tzv. stone washed a ozáření laserem bylo zjištěno, že je možno vytvořit stejný vzor pomocí laserového záření za 3 minuty při pokojové teplotě. Zatímco metoda stone washed trvá přibližně 45 minut při 55 °C a ještě je velká spotřeba vody pro následné oplachování textilie [93].

2.6 Kypová barviva

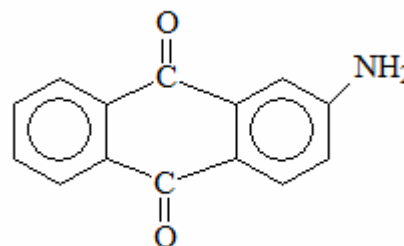
Kypová barviva jsou technologicky důležitá skupina barviv pro celulósová vlákna. Tato barviva jsou charakterizována vysokými stálostmi za mokra i vysokou stálostí na světle, dobrou kombinovatelností a možností volby různých postupů barvení. Jejich obchodní označení na tuzemském trhu je Ostanthrenová a dodávají se ve formě:

- těst
- kapalné
- prášků
 - prášky obyčejné
 - prášky jemné
 - mikroprášky

Kypová barviva lze odvozovat např. od indiga (obr. 30) nebo od β -aminoantrachinonu (obr. 31):



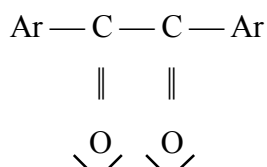
Obr. 30 Indigo [77]



Obr. 31 β -aminoantrachinon [77]

Z uvedených vzorců vidíme, že každé kypové barvivo bude vždy obsahovat alespoň dvě ketoskupiny = C = O.

Proto všechny vzorce kypových barviv (obr. 32) můžeme v nejobecnějším pojetí vyjádřit schématicky:



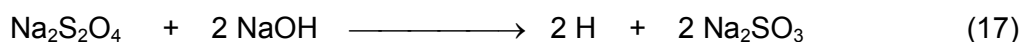
Obr. 32 Obecný vzorec kypového barviva [77]

2.6.1 Teorie barvení kypovými barvivy

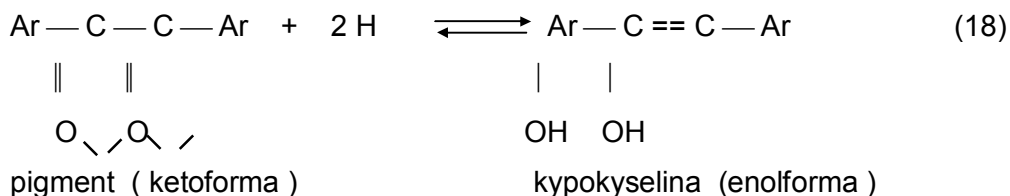
Celý proces kypového barvení lze rozdělit do čtyř stádií:

- kypování
- vlastní vybarvení
- oxidace
- závěrečné zpracování

Kypová barviva jsou ve vodě nerozpustná. Pro barvení se musí převést tzv. kypováním na vodorozpustnou, k celulóзовým vláknům afinní formu, tzv. leukosloučeninu kypového barviva. Kypování je tedy rozpouštění kypového barviva. Provádí se pomocí hydroxidu sodného (NaOH) a dithioničitanu sodného (Na₂S₂O₄). Při kypování probíhá tedy alkalická redukce barviva, díky hydroxidu sodnému a dithioničitanu sodnému. Vodík potřebný k redukci se získá reakcí:

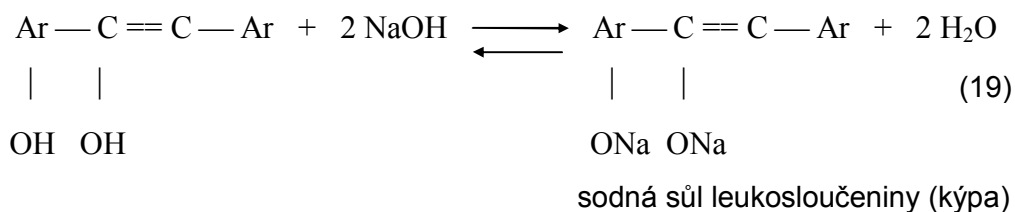


Působí-li tento vodík na původní kypové barvivo, dochází k jeho redukci podle rovnice (schéma je zjednodušeno, u reálných barviv nejsou ketoskupiny vedle sebe):

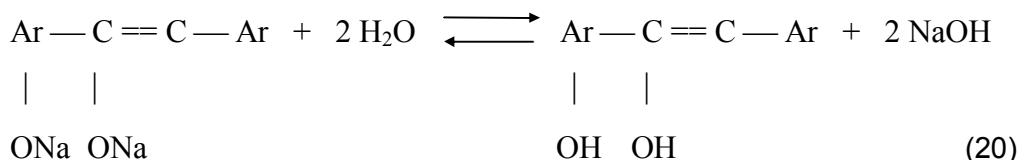


Pigment barviva se mění na tzv. kypokyselinu. Tato forma barviva je ve vodě nerozpustná resp. nepatrně rozpustná, ale vlivem změny uspořádání konjugovaného systému dvojných vazeb, má oproti pigmentu jinou barvu.

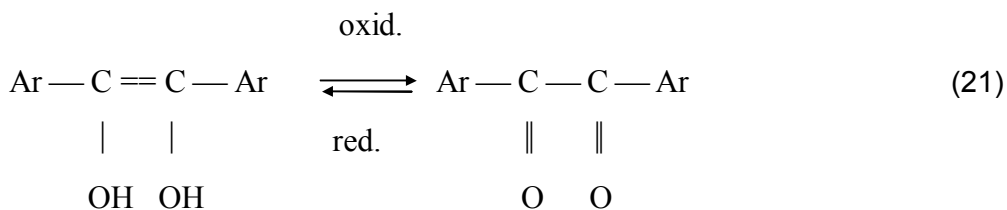
V další fázi kypování alkálie reaguje s kypokyselinou a neutralizuje ji na sodnou sůl podle reakce:



Neutralizací vzniká z nerozpustné kypokyseliny ve vodě rozpustná leukosloučenina kypového barviva, která má opět většinou jinou barvu ve srovnání s kypokyselinou i pigmentem. Pokud barvíme formou leukosloučeniny, vyskytuje se po celou dobu barvení barvivo v lázni v této formě (vlivem ionizace ve vodném prostředí má záporný náboj). Protože leukosloučenina má specifickou barvu, nevidíme při barvení konečný odstín. Po skončeném barvení, při vypírání zbytků barvicí lázně dochází ke zpětným reakcím, tzn. že se nejdříve leukosloučenina prací vodou hydrolyzuje na kypokyselinu:



a kyslíkem pohlceným ve vodě (příp. s přidavkem peroxidu vodíku - H₂O₂) se kypokyselina oxiduje zpět na původní pigment.



Vazba kypového barviva s vláknem je mechanického charakteru, neboť pigment vytvořený ve vlákně nemá příbuznost k vodě, a tedy snahu desorbovat z vlákna. Molekuly barviva jsou navíc agregovány do mnohonásobně větších útvarů, které nemohou ani z prostorových důvodů zpětně difundovat z pórů vlákna.

2.6.2 Způsoby kypování

Kypová barviva je možné rozpouštět - kypovat dvojím způsobem podle toho, jak snadno jsou redukovatelná. Proto rozeznáváme kypování :

- v matečné kypě - pro barviva hůře redukovatelná;
- v barvicí lázni - pro barviva snadno redukovatelná.

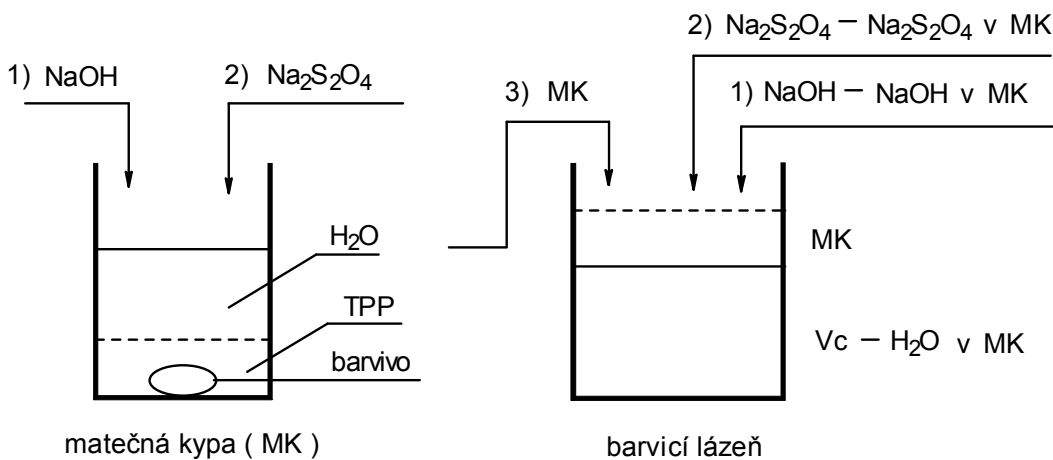
Některá barviva se tedy rozpouštějí pouze v matečné (koncentrované) kypě, mnohá je možno kypovat jak v matečné kypě tak i přímo v barvicí lázni. Kypování se neprovádí u všech barviv za stejných podmínek, mění se teplota i množství hydroxidu sodného a dithioničitanu sodného. Rozdílné podmínky kypování jsou způsobeny rozdílným chemickým složením jednotlivých značek kypových barviv, tj. jejich různou citlivostí vůči alkalické redukci.

▪ **Kypování v matečné kypě, příprava matečné kypy**

Barvivo se nejprve natěsní anionickým nebo neionickým smáčecím přípravkem a zředí se asi 60°C teplou vodou. Jemné prášky a prášky submikron se pouze vsypou do vody 40°C teplé a dobře promíchají. Do takto připravené suspenze barviva se přidá potřebné množství hydroxidu sodného 32,5 %ního (38 °Bé) a poté se pomalu za stálého míchání přidá vsypáváním dithioničitan sodný. Zkypování proběhne během 10 - 15 minut, u prášku „submikron“ za 5 minut. Teplotu kypování i potřebná množství chemikálií lze nalézt ve vzorkovnici u dané značky barviva v předpise pro přípravu matečné kypy.

▪ **Příprava barvicí lázně z matečné kypy**

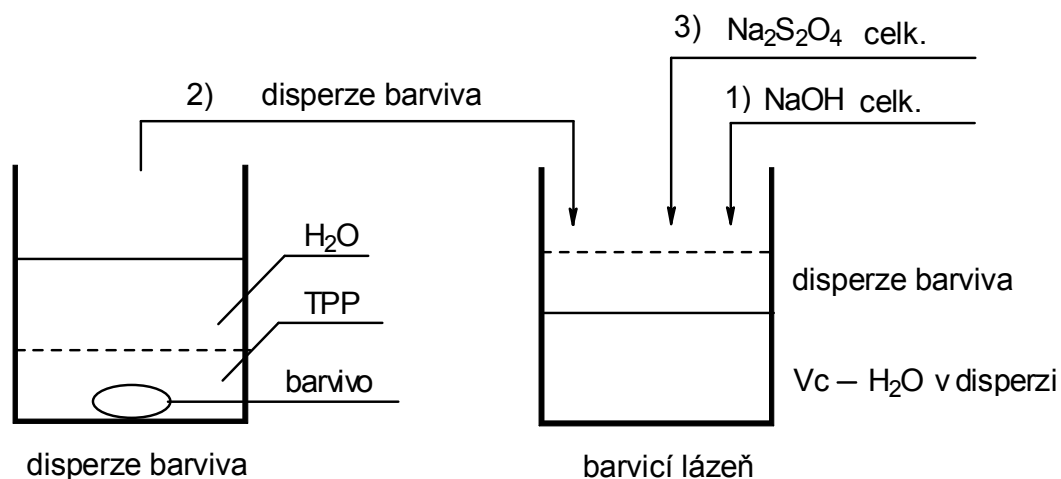
Dobře zkypované barvivo se přidá do barvicí lázně, která obsahuje zbytek vody do celkového objemu lázně, hydroxid sodný a dithioničitan sodný, jejichž množství odpovídá rozdílu celkových množství a množství obsažených v matečné kypě (obr. 33). Dále můžeme přidat egalizační přípravek a elektrolyt. Celková potřebná množství alkálie a redukovadla pro barvení odečteme z tabulek nebo grafů, uvedených na začátku vzorkovnice [77].



Obr. 33 Příprava barvicí lázně z matečné kypy [77]

▪ **Kypování v barvicí lázni**

Barvivo se natěsní a disperguje stejným způsobem jako při přípravě matečné kypy (obr. 34). Disperze se vlije do lázně obsahující celkové množství hydroxidu sodného a zahřáté na teplotu kypování. Dále se za stálého míchání vsype celkové množství dithioničitanu sodného a nechá se 10 - 20 minut kypovat. Po zkypování lze případně přidat egalizační TPP a elektrolyt.



Obr. 34 Příprava celé barvicí lázně [77]

Při kypování, ale také při vlastním barvení, je velmi důležité dodržení předepsaných podmínek. Jejich nedodržení může mít za následek některé nežádoucí jevy jako např. slabé vybarvení, změna odstínu vybarvení, snížení stálosti aj.

2.6.3 Způsoby barvení

Každé kypové barvivo se chová jinak nejen při kypování, ale i samotném procesu barvení podle svého chemického složení. Pro dosažení optimálních výsledků při barvení byla kypová barviva rozdělena podle svých aplikačních vlastností do několika skupin.

Leukosloučeninou kypového barviva se z uvedených důvodů barví vytahovacím způsobem některou ze tří níže uvedených metod, lišících se teplotou, pH barvicí lázně a přísadou elektrolytu. K barvení lze však použít i způsoby klocovací. Nejrozšířenějším postupem kontinuálního barvení je metoda Pad - Steam, případně kontinuální postupy. Proces barvení, tedy adsorpce leukosloučeniny barviva na vlákna je dána mírou agregace barviva v roztoku. Čím více je barvivo agregováno v barvicí lázni, tím je jeho vytahovací schopnost větší. Sodné soli leukosloučenin kypových barviv vykazují vysokou afinitu k celulóзовým vláknům, a proto rychle natahují z vodných roztoků. Nejprve se barvivo uchytlí na povrchu vlákna, dále difunduje dovnitř, kde barvivo vykristalizuje. Schopnost a rychlost difúze barviva do vláken podléhá stupni disperzity barvicích molekul. Indigo se skládá z poměrně menší molekuly barviva, čímž jsou jeho vazebné schopnosti do značné míry determinovány. Stálé uchycení v mikropórech vláken je možné díky schopnosti tvořit větší shluky, jenž nemohou opustit mikropóry vláken a barvivo je trvale uchyceno uvnitř vlákna [77].

Metoda M I

Barviva této skupiny mají vysokou afinitu k textilnímu materiálu, proto se barví bez přísady neutrálního elektrolytu. Vyčerpávají se z lázně rychle a s vysokým výtěžkem. Egalizační schopnost je průměrná. Barviva vyžadují vysokou koncentraci hydroxidu sodného. Teplota barvení je 60°C.

Metoda M II

Tímto způsobem se aplikují barviva se střední afinitou k textilnímu materiálu při střední koncentraci hydroxidu sodného v lázni. Barví se při teplotě 50°C s přísadou soli. Využití barvicí lázně je střední, egalizační schopnost dobrá.

Metoda M III

Tímto postupem se aplikují barviva s nízkou afinitou k textilnímu materiálu při nízké koncentraci hydroxidu sodného v lázni. Barví se při 30°C s přísadou soli, která napomáhá vyčerpání barviva z lázně, které je jinak nízké a pomalé. Egalizační schopnost je většinou dobrá.

2.6.4 Praní po barvení, oxidace

Po odstranění zbytků barvicí lázně praním se leukosloučenina kypového barviva adsorbovaná vláknem opět musí převést oxidací z rozpustné enolformy na původní nerozpustnou ketoformu, tj. na původní nerozpustné kypové barvivo. Oxidace se provádí buď působením oxidačními prostředky, nebo působením vzdušného kyslíku po vyjmutí textilie z barvicí lázně. Často se tyto principy kombinují.

Leukosloučenina některých kypových barviv má nízkou afinitu k celulóзовým vláknům. Při vypírání zbytků barvicí lázně po barvení by mohlo docházet také k sepírání části barviva, což by mohlo způsobit neegalitu vybarvení. Proto se barviva skupiny M III a syté odstíny skupiny M II se nejdříve oxidují a následně perou, kdežto ostatní odstíny skupiny M II a barviva skupiny M I je možné ihned po barvení prát a potom oxidovat. Pro urychlení oxidace vybarvení lze použít různých oxidačních prostředků, ne však obecně pro všechny značky. Proces barvení končí mydlením a závěrečným praním [77].

2.6.5 Mydlení a závěrečné praní

Vybarvení se po oxidaci zpracovává v horké mýdelné lázni pro docílení konečného odstínu vybarvení a zajištění maximálních stálostí vybarvení. Při mydlení dochází ke krystalizaci pigmentu kypového barviva dispergovaného ve vláknech. Částice snadno agregují v krystality, které lépe odolávají chemickým a fyzikálním vlivům.

Dochází ke změně odstínu vybarvení, ke zvýšení stálosti na světle i stálosti za mokra. Současně se strhávají poslední zbytky barviva zachyceného pouze na povrchu vláken. Závěrečným oplachováním se odstraní použitá mydlicí lázeň [77].

2.6.6 Barvení syntetickým indigem

Syntetické indigo má stejnou molekulární strukturu jako přírodní indigo. Syntetické indigo má však mnohem vyšší procento indiga vzhledem k hmotnosti než přírodní forma barviva. Vyrábí z uhelného dehtu nebo ropy, na dnešním trhu převažuje nad přírodním indigem.

Indigo patří do skupiny kypových barviv nerozpustných ve vodě. Postup barvení je obdobný jako při barvení kypovými barvivy tedy: kypování, natažení barviva na vlákno, oxidace a závěrečné zpracování.

Kypování, tj. převedení ve vodě nerozpustitelného kypového barviva alkalickou redukcí na vodorozpustnou sodnou sůl – leukosloučeninu. Při kypování vzniká za přidání louhu sodného a hydrosulfitu sodná sůl leukosloučenina kypového barviva. Má odlišnou barvu než původní barvivo, mění se v bezbarvou až slabě nažloutlou sloučeninu. Kýpa by měla mít žluto-zelenou barvu. Při kypování je také velice důležité kontrolovat alkalitu lázně. Literatury nejsou jednotné v doporučení zásaditosti prostředí kýpy. Uvádí se, že rozmezí pH by mělo být mezi 9 až 11. Nedodržením podmínek pro správné zkypování má za následek slabé a tedy neegální vybarvení. Vyjmutí textilie z barvicí lázně lze pozorovat změnu barvy ze žlutozelené na indigo modrou oxidací barviva na vzduchu.

Indigo lze zkypovat rozmanitými redukčními činidly. V minulosti se používala např. moč, potaš, zinkový kovový prach aj. Barvení bylo velice zdoluhavé, fermentace (kvašení) probíhala několik dnů až měsíců. V dnešní době je snaha barvicí proces co nejvíce urychlit, nejvíce se využívá hydrosulfit a louh.

Předpis pro přípravu matečné kypy podle Šmeleva [94] je následující - 1,3 g indiga, 1,7 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ a asi 2 g hydroxidu sodného na 1 litr lázně. Nejvyšší koncentrace se udává 2 g práškového indiga na 1 litr barvicí lázně. Další receptura IG Farbenindustrie pracuje s poměrem indigo: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 1:1, a to při použití 4 kg indiga, 40 l vody, 8 l NaOH a 4 kg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Kypování i barvení probíhá v obou případech při teplotě 50 - 60 °C, kypování trvá 10-20 minut a barvení asi 1 hodinu, indigo se kypuje v matečné kypě [94].

Cíl práce

V textilním průmyslu je nejběžnější a zároveň nejvíce se rozvíjející oblastí odbarvování textilií působením infračerveného laseru. Tato technologie byla vyvinuta a zavedena na základě empirického pozorování a metod „pokus-omyl“.

Cílem práce je prokázat souvislost plošné hustoty energie infračerveného laserového záření s barvenou změnou zkoumaného vzorku, rozebrání procesů při stimulaci vzorku infračerveným laserovým zářením. Dále je třeba popsat probíhající děje a také kvantifikovat míru poškození vzorku ozářeného infračerveným laserovým zářením na základě změny jeho mechanických nebo strukturních vlastností.

Experimentální část

3. Laserové zařízení Marcatex 150 Flexi

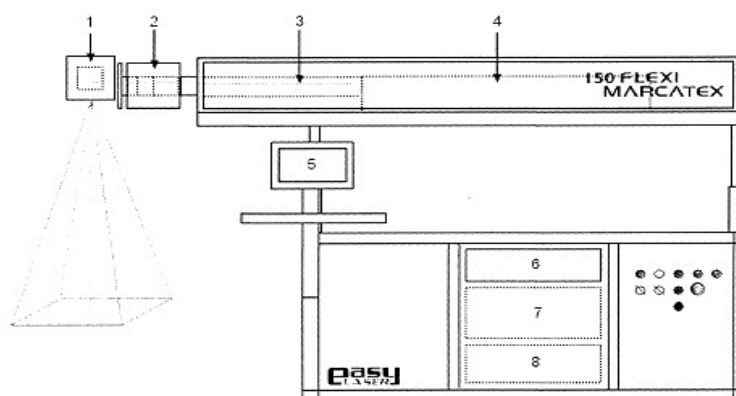
3.1 Popis laserového zařízení

Experimenty byly prováděny na laserovém zařízení Marcatex 150 Flexi (Španělsko, obr. 35). Je to pulzní CO₂ laser emitující laserový paprsek v infračervené oblasti o vlnové délce 10,6 μm .



Obr. 35 Laserové zařízení Marcatex 150 Flexi

Schématicky lze použité laserové zařízení znázornit takto (obr. 36): laserový optický rezonátor (4) generuje laserové záření. Pro získání laserového paprsku s optimálními parametry z hlediska optiky je součástí laserového zařízení optická elektronika (3). Všechny optické prvky laserového zařízení jsou umístěné uvnitř optické skříně (2). Značící hlava (1) moduluje laserový paprsek, aby bylo dosaženo otisku obrazu pomocí připraveného návrhu. Celkovou kontrolu značení provádí počítačová jednotka (5), která je vybavena monitorem, klávesnicí a myší, spolu s centrálním modulem počítačového systému (6). Ve střední části skříně ovládání je zdroj difúzního chlazení (7), zdroj radiofrekvenčního napětí (8) [95].



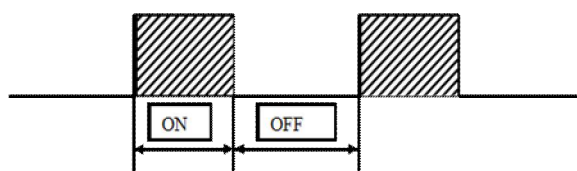
Obr. 36 Schématické znázornění infračerveného pulzního CO₂ laseru Marcatex 150 Flexi [95]
Zaostřovací čočka je prvkem, který určuje pracovní pole stroje. Je možné ji snadno

vyměnit za jinou, protože není uchycena napevno. Standardní čočka v zařízení Marcatex 150 Flexi umožňuje značení úseku 80 x 80 cm. Ohnisková vzdálenost je 1000 mm a průměr svazku paprsků je 0,8 mm [95].

3.2 Přehled nastavitelných parametrů při ozařování vzorku laserovým svazkem

Průměrný výkon	100 W
Pracovní cyklus	30-50 %
Doba trvání laserového pulzu	30-800 μs
Průměr svazku	0,8 mm

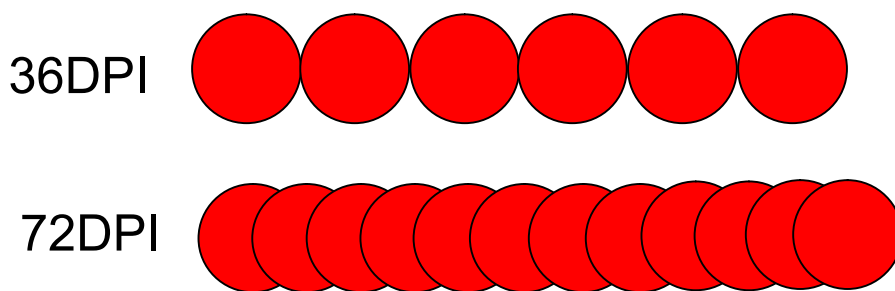
Nastavitelné parametry laserového paprsku jsou: pracovní cyklus [%], frekvence [Hz] nebo doba trvání laserového pulzu [μs]. Zařízení Marcatex 150 Flexi pracuje v pulzním režimu. Pracovní cyklus (obr. 37) představuje výkon laseru v procentech a je dán poměrem zapnutí (doby trvání pulzu) a vypnutí laseru. Jeho maximální hodnota je 50 %. Úpravou tohoto parametru se mění hodnota vypnutí laseru, což znamená, že povrch materiálu bude ozáření nižší hustotou výkonu laserového svazku. Doba působení laserového svazku v jednom bodě představuje jeden laserový pulz v mikrosekundách.



Obr. 37 Pracovní cyklus

Rozlišení, nebo-li jednotka DPI (obr. 38), je zkratkou anglického Dot Per Inch, což znamená počet bodů na jednotku anglického palce (1"= 2,54 cm). Protože se jedná o rozlišení obrazu, jde o rozlišení v ploše, a tedy dvourozměrnou veličinu. První hodnota určuje hustotu bodů v řádku a druhá hustotu bodů ve sloupci. Čím vyšší bude hodnota DPI, tím více bodů připadne na čtvereční palec a tím více se budou navzájem překrývat.

$$\text{Počet obrazových bodů} = \text{rozlišení [DPI]} / (2,54 / \text{délka [cm]})$$



Obr. 38 Příklad rozmištění obrazových bodů pro rozlišení 36 a 72 DPI

3.3 Příklad výpočtu energie pulzu

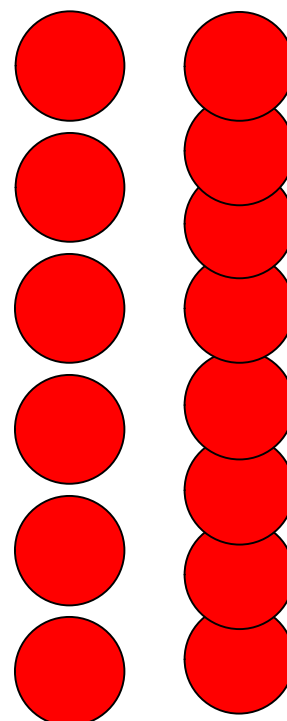
Výpočet energie jednoho laserového pulzu lze uvést na následujícím příkladu. Je-li doba trvání jednoho laserového pulzu 100 μs , frekvence $f = 5 \text{ kHz}$, pracovní cyklus DC je 50%, potom je výkon laserového svazku $P = 100 \text{ W}$. Pro energii laserového pulzu platí, že $E_p = P/f = 100/5000 = 0,02 \text{ J}$. V 1 sekundě je tedy 5000 pulzů, potom lze násobit $5000 \cdot 100 \cdot 10^{-6} = 0,5$ pulzu. Pro energii jednoho laserového pulzu vyjde $0,5 \cdot 0,02 = 0,01 \text{ J}$.

Hustota energie infračerveného laserového záření dopadajícího kolmo na jednotku plochy [$\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$] bude dále označována jako **plošná hustota energie**.

Tab. 12 Příklad hustoty energie laserového záření vztážené na jednotku plochy („plošná hustota energie“) při různém rozlišení

Doba trvání laserového pulzu [μs]	Energie na jeden obrazový bod [J]	Hustota energie na jednotku plochy při DPI 30x30 [$\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$]	Hustota energie na jednotku plochy při DPI 40x40 [$\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$]
100	0,01	1,40	2,48
200	0,02	2,79	4,96
300	0,03	4,19	7,44
400	0,04	5,58	9,92
500	0,05	6,98	12,40
600	0,06	8,37	14,88
700	0,07	9,77	17,36
800	0,08	11,16	19,84

30DPI 40DPI



3.4 Nastavení laserového zařízení použité pro ozařování jednotlivých vzorků

Pro ozařování všech vzorků bylo použito stejné nastavení laserového zařízení (tab. 13). Vzorky byly ozařovány celoplošně a jednostranně.

Tab. 13 Hustota energie infračerveného záření na jednotku plochy použitá pro ozařování

Doba trvání laserového pulzu [μs]	Energie na jeden obrazový bod [J]	Plošná hustota energie při DPI 36x36 [J.cm ⁻²]
50	0,005	0,99
100	0,01	1,99
150	0,015	2,98
200	0,02	3,98
250	0,025	4,97
300	0,03	5,97
350	0,035	6,96

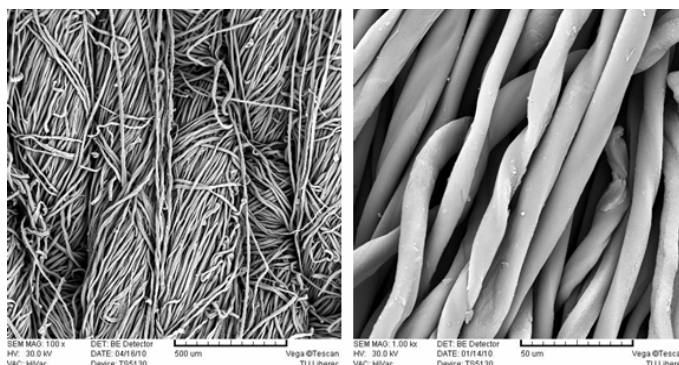
4. Použitý materiál

4.1 Materiál použitý pro barvení kypovými barvivy a indigem

Materiál: bělená bavlněná tkanina s keprovou vazbou (tab. 14, obr. 39). Stanovení plošné hmotnosti bylo provedeno v souladu s normou EN ISO 3801. Stanovení tloušťky textilie bylo provedeno v souladu s normou EN ISO 5084.

Tab. 14 Parametry bavlněné tkaniny použité pro ozařování infračerveným laserem

Tloušťka [mm]	0,58
Plošná hmotnost [g.m ⁻²]	260
Vazba	keprová
Jemnost osnovy [tex]	36,4
Jemnost útku [tex]	52,8
Dostava osnovy [nití.1 cm ⁻¹]	31
Dostava útku [nití.1 cm ⁻¹]	14
Setkání osnovy [%]	6
Setkání útku [%]	7
Stupeň setkání osnovy [%]	5,66
Stupeň setkání útku [%]	6,54
Zaplnění [%]	28,62



Obr. 39 SEM snímky neozářené bavlněné tkaniny

5. Barviva a jejich aplikace

5.1 Kypová barviva

C.I. Vat Green 1

C. I. Vat Yellow 2

C. I. Vat Red 13

Vzorce použitých kypových barviv jsou uvedeny v Příloze 1. Výrobce kypových barviv: Synthesia, a.s. (C. I. Vat Green 1: A 6764 200 %, C. I. Vat Yellow 2: A 6146 100 %, C. I. Vat Red 13: E 5505 100 %)

Použitá zařízení:

Rotační barvicí zařízení Ahiba Nuance Eco (Datacolor)

Sušárna Chirana HS 62A

Použité chemikálie:

Dithioničitan sodný ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) – bílá pevná látka s pronikavým zápachem (PENTA, Česká Republika)

Hydroxid sodný (NaOH) – bílá, neprůhledná, křehká látka, která snadno přijímá hygroskopickou vlhkost (Lach:Ner, Česká Republika)

Peroxid vodíku 30 % (H_2O_2) – čirá, bezbarvá kapalina (Lach:Ner, Česká Republika)

Syntapon ABA – směs alkylbenzenanu sodného a alkylsulfátu sodného, hnědá, středně viskózní kapalina, anioaktivní charakter (Enaspol, a.s., Česká Republika)

Barvicí postup:

Dávkování barviva: 0,5; 1; 1,5 a 3 %

Složení barvicí lázně: tab. 15

Poměr lázně 1:50

Hmotnost vzorků bavlny: 5 g

Rychlost ohřevu: 3 °.min⁻¹

Teplota barvení: 80 °C

Doba barvení: 60 minut

Tab. 15 Složení barvicí lázně

% vybarvení	Celkový obsah chemikálií	
	NaOH [ml.l ⁻¹]	Na ₂ S ₂ O ₄ [g.l ⁻¹]
0,5	1,95	0,35
1	2,0	0,38
1,5	2,2	0,4
3	2,5	0,45

Slepý pokus:

Dávkování barviva: 0 %

Složení barvicí lázně: 2,2 ml.l⁻¹ hydroxidu sodného (NaOH)

0,4 g.l⁻¹ dithioničitanu sodného (Na₂S₂O₄)

Poměr lázně 1:50

Hmotnost vzorků bavlny: 5 g

Rychlost ohřevu: 3 °.min⁻¹

Teplota barvení: 80 °C

Doba barvení: 60 minut

Zpracování vzorků po barvení:

Oplach: 2 minuty teplou a studenou vodou

Oxidace: 3 ml.l⁻¹ H₂O₂

Poměr lázně: 1:50

Teplota: 30 °C

Doba: 20 minut

Oplach: 2 minuty teplou a studenou vodou

Mydlení: 2 g.l⁻¹ Syntapon ABA

Poměr lázně: 1:50

Teplota mydlení: za varu

Oplach: 2 minuty teplou a studenou vodou

Sušení: 100°C

5.2 C.I. 73000 (Indigo)

Matečná kýpa:

Dávkování barviva: 2 g C.I. 73000

2 ml hydroxidu sodného 38%

1,25 g dithioničitanu sodného

500 ml vody

Úprava pH: kyselinou octovou

Barvicí postup:

viz. Kap. 5.1

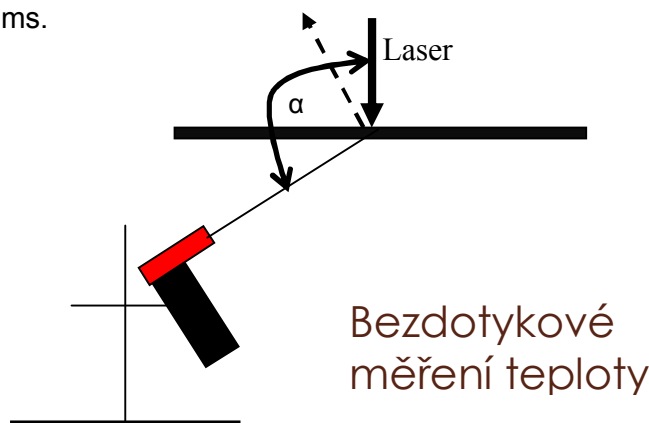
6. Metody analýzy vzorků bavlny

Prezentovaná data jsou průměrné hodnoty získané ze 2 reprodukováných experimentů, pokud není uvedeno jinak.

6.1 Měření teploty rubové strany vzorku

Bezkontaktní digitální infračervený teploměr GIM 3590 (Greisinger electronic GmbH, Německo) byl napojen na počítač a po dobu ozařování infračerveným pulzním laserovým svazkem snímal teplotu rubové strany bavlněných vzorků. Byl umístěn pod desku pracovního stolu a nastaven pro snímání plochy ozařovaného vzorku pod úhlem cca 140° (obr. 40). Velikost ozařované plochy byla 4,5 cm x 4,5 cm.

Zaznamenaná data byla ukládána do datového souboru. Ze získaných dat byly vypracovány grafy zaznamenávající průběh teploty v závislosti na čase. Byla měřena teplota rubové strany neobarveného bavlněného vzorku textilie při ozařování infračerveným pulzním laserovým svazkem pomocí bezkontaktního teploměru v intervalu 20 ms.



Obr. 40 Měření teploty rubové strany vzorku při ozařování infračerveným laserovým svazkem

6.2 Mechanické vlastnosti

6.2.1 Mechanické vlastnosti neobarvených vzorků bavlny

Měření pevnosti a tažnosti neobarvené bavlněné tkaniny bylo provedeno na přístroji TiraTest 2300 dle normy ISO 13934-1. Testovány byly neobarvené vzorky bavlněné tkaniny ve směru osnovy i útku. Před vlastním měřením byly vzorky klimatizovány po dobu 24 hodin.

Upínací délka vzorků: 200 mm

Velikost vzorků: 50 x 300 mm

Rychlost posuvu: 50 mm.min⁻¹

6.2.2 Mechanické vlastnosti obarvených vzorků bavlny

Měření pevnosti a tažnosti bavlněné tkaniny bylo provedeno na přístroji Labortech 2010. Testovány byly osnovní a útkové příze vypárané z obarvených vzorků bavlněné tkaniny z důvodu omezené velikost barvených vzorků. Od každého vzorku bylo testováno 10 přízí. Před vlastním měřením byly vzorky klimatizovány po dobu 24 hodin.

Upínací délka přízí: 50 mm

Rychlost posuvu: 100 mm.min⁻¹

Předpětí: 0,03 N

6.3 Strukturní vlastnosti

6.3.1 Rastrovací elektronová mikroskopie

Pro analýzu pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) byl použit rastrovací mikroskop (Vega Tescan TS 5130, Brno, Česká Republika). Před snímáním byly vzorky naprášeny vodivou vrstvou kovu (zlata) pomocí zařízení Proben SCD 030 (Balzers Union Ltd., Lichtenštejnsko) po dobu 120 s.

6.3.2 Řezy tkanin

Nejprve byl vzorek zalit do vosku. Následně byl řezaný vzorek upevněn do zařízení Leica RM 2265, jednotlivé řezy byly umístěny na podložní sklíčko. Řezy tkanin byly provedeny pomocí ocelových nožů. Snímky řezů byly pořízeny pomocí mikroskopu s kamerou Nikon Progres CT3 a zpracování snímků bylo provedeno pomocí obrazové analýzy Nis Elements na Katedře textilních technologií.

6.4 Termické vlastnosti

6.4.1 Diferenční skenovací kalorimetrie

Pro analýzu byl použitý diferenční skenovací kalorimetr Pyris 6 DSC (Perkin-Elmer) chlazený dusíkem. Pro analýzu byl použit neobarvený bavlněný materiál, jednotlivá kypová barviva (C. I. Vat Green 1, C. I. Vat Yellow 2 a C. I. Vat Red 13) i vzorek obarvený kypovým barvivem a indigem (C. I. 73000) v násadní sytosti 3 %. Experiment byl proveden jednou pro každý vzorek.

Program pro analýzu – pomalý ohřev:

Začátek měření: po dobu 1 minuty teplota 25°C

Ohřev: z teploty 25°C na 450°C, rychlost ohřevu 15°C.min⁻¹

Ochlazování: z teploty 450°C na 25°C, rychlost chlazení 15°C.min⁻¹

Doba experimentu: 60 minut

Program pro analýzu – rychlý ohřev:

Začátek měření: po dobu 1 minuty teplota 25°C

Ohřev: z teploty 25°C na 450°C, rychlost ohřevu 50°C.min⁻¹

Ochlazování: z teploty 450°C na 25°C, rychlost chlazení 50°C.min⁻¹

Doba experimentu: 20 minut

6.4.2 Diferenční termická analýza

Hmotnost vzorku: 21 mg

Rychlost ohřevu: 25 °C.min⁻¹

Maximální teplota: 1200 °C

Pracovní plyn: vzduch

Analýza Diferenční termickou analýzou byla provedena na sestavě termoanalytický přístroj Setaram Setsys Evolution a hmotnostní spektrometr (Pfeiffer Vacuum OmnistarTM) s následnou detekcí plynů. V tomto případě byl zaznamenáván průběh uvolňování vody a oxidu uhličitého z neozářené bavlněné tkaniny během termické analýzy. Přístroj Setsys Evolution je simultánní termoanalyzátor a umožňuje provést současně diferenční termickou analýzu a termogravimetrickou analýzu z jedné navážky vzorku.

6.5 Chemické vlastnosti

6.5.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Měření bylo provedeno na přístroji ESCA PROBE P (Omicron Nanotechnology Ltd) v ultra vysokém vakuu (za tlaků řádu 10^{-10} mbar). Analyzovaná plocha měla průměr cca 1 mm. Informace jsou získávány z povrchové vrstvy o tloušťce cca 5 - 10 nm. Na ose X je uvedena vazebná energie v elektronvoltech. Na ose Y je vynesena měřená intenzita v jednotkách cps, které udávají počet pulzů odpovídající počtu detekovaných elektronů za jednu sekundu.

6.5.2 Infračervená spektroskopie

Na přístroji Nicolet iZ10 (ThermoFisher Scientific) byla provedena analýza pomocí infračervené spektroskopie. Měření bylo prováděno metodou zeslabené totální reflexe s jednodrazovým krystalem ze ZnSe.

6.5.3 Měďné číslo

Kvantitativní stanovení hydrocelulózy stanovením čísla mědi. Metoda spočívá ve zpracování vzorku přesně stanovené velikosti ve Fehlingově činidle. Číslo mědi udává množství mědi v gramech, které se vyredukuje 100 gramy absolutně vysušeného zkoušeného materiálu.

6.6 Barevné vlastnosti

6.6.1 Měření barevnosti

Barevnost vzorků bavlny ozářených infračerveným pulzním laserovým svazkem a neozářených vzorků bavlněné tkaniny byla měřena na spektrofotometru SF600 (Datacolor) v rozmezí 400 až 700 nm. Zdrojem světla je pulzní xenonová výbojka. Geometrie měření byla $d/8^\circ$. Získána byla remisní data, ze kterých byla pomocí Kubelka-Munkovy funkce vypočítána K/S data.

6.6.2 Změny barevnosti bavlněné textilie vlivem praní

Neobarvená i obarvená bavlněná tkanina po ozáření infračerveným pulzním laserovým svazkem byla podrobena praní. Měření na zařízení Datacolor byly získány hodnoty CIE L^* a b^* pro neobarvenou bavlněnou tkaninu po ozáření laserem a také pro bavlněnou tkaninu obarvenou kypovým barvivem.

Použitá zařízení:

Rotační barvicí zařízení Ahiba Nuance Eco (Datacolor)

Složení prací lázně:

Prací prášek: 4 g.l⁻¹

Poměr lázně: 1:50

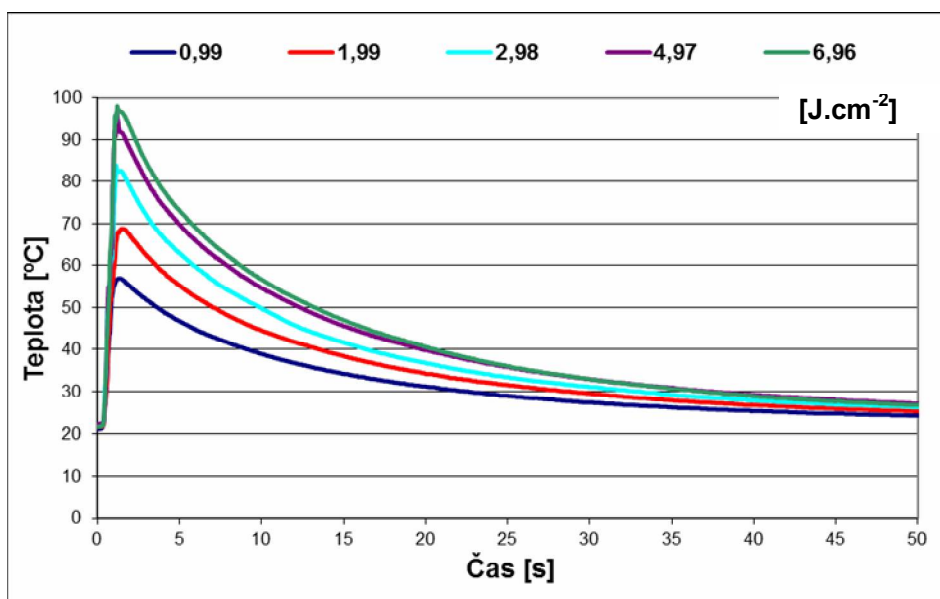
Teplota prací lázně: 40 °

Doba praní: 30 minut

7. Přehled dosažených výsledků a diskuze

7.1 Teplota rubové strany vzorku

Se zvyšující se plošnou hustotou energie laserového záření se zvyšuje i teplota na rubní straně bavlněného vzorku během ozařování infračerveným pulzním laserovým svazkem (obr. 41). Při plošné hustotě energie 0,99 J.cm⁻² byla nejvyšší teplota 56,3 °C. Při nejvyšší použité plošné hustotě energie 6,96 J.cm⁻² bylo dosaženo teploty na rubní straně vzorku 97,7 °C. Při plošné hustotě energie laserového záření 2,98 J.cm⁻² bylo dosaženo teploty 82,5 °C na rubní straně bavlněného vzorku.



Obr. 41 Závislost teploty rubové strany neobarvených bavlněných vzorků na čase při jejich ozařování infračerveným pulzním laserovým svazkem pro různé plošné hustoty energie laserového záření

7.2 Mechanické vlastnosti

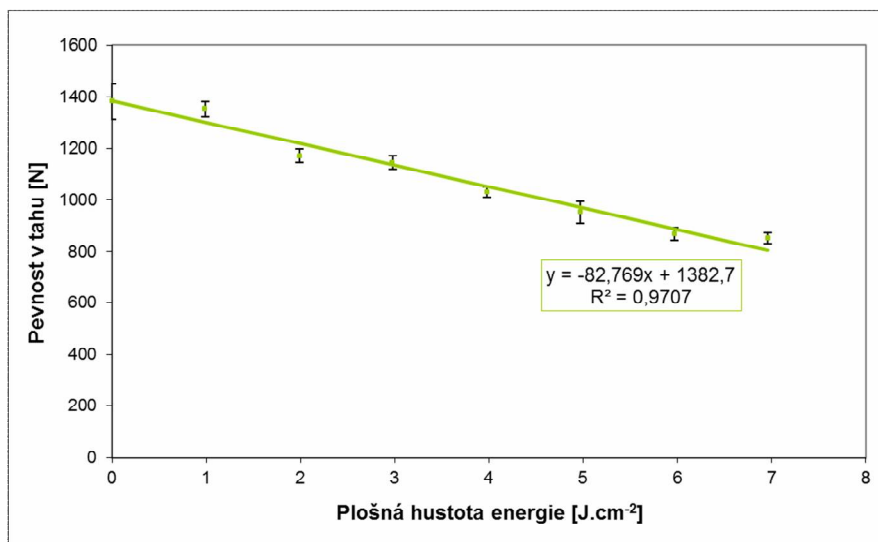
7.2.1 Změny mechanických vlastností neobarvených vzorků bavlněné tkaniny

Se zvyšující se plošnou hustotou energie infračerveného pulzního laserového svazku na neobarvenou bavlněnou tkaninu dochází k její většímu poškození, což se projevuje vyšší ztrátou pevnosti bavlněné tkaniny jak ve směru osnovy (obr. 42) i ve směru útku (obr. 43).

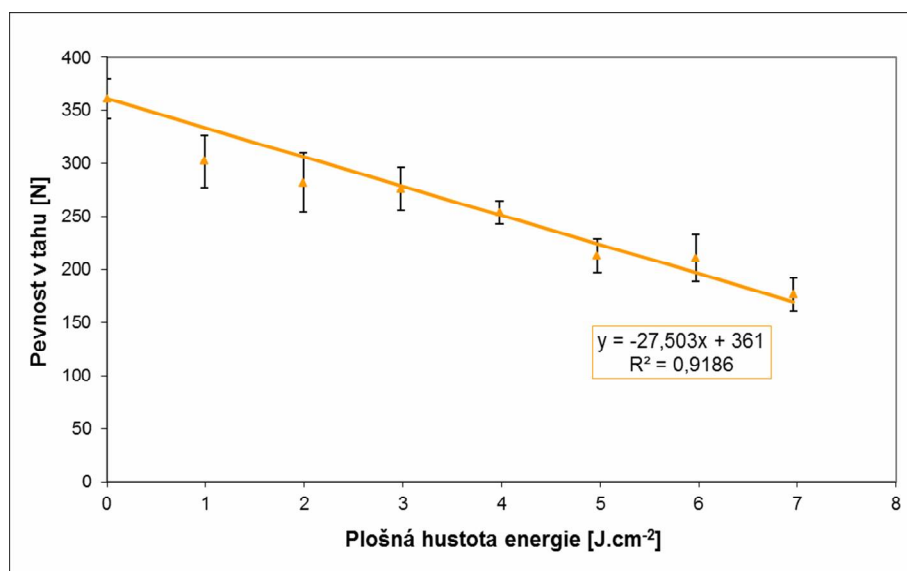
Vlivem ozáření s plošnou hustotou energie 5,97 a 6,96 J.cm⁻² infračerveného laserového záření klesla pevnost ve směru osnovy na neobarvené bavlněné tkanině o téměř 40 %. Ozářením s plošnou hustotou energie 0,99 J.cm⁻² infračerveného pulzního laserového svazku poklesla pevnost neobarvené bavlněné textilie ve směru osnovy jen o 2,2 %. Při plošné hustotě infračerveného pulzního laserového svazku 1,99 a 2,98 J.cm⁻² klesla pevnost tkaniny ve směru osnovy o 15,4 a 17,4 %. O zhruba 25 % klesla pevnost ve směru osnovy neobarvené bavlněné tkaniny vlivem ozáření s plošnou hustotou energie 3,98 J.cm⁻². O přibližně 30 % klesla pevnost ve směru osnovy neobarvené bavlněné tkaniny ozářením s plošnou hustotou energie 4,97 J.cm⁻². Aproximací naměřených dat lze analyzovat, že při plošné hustotě energie infračerveného pulzního laserového svazku 16,7 J.cm⁻² je pevnost v tahu pro neobarvenou bavlněnou tkaninu ve směru osnovy nulová (obr. 42).

Pevnost neobarvené bavlněné tkaniny ve směru útku klesla o 52 % vlivem ozáření infračerveným pulzním laserovým svazkem s plošnou hustotou energie 6,96 J.cm⁻², zatímco při ozáření s plošnou hustotou energie 0,99 J.cm⁻² klesla pevnost o 16,3 %. Ozářením s plošnou hustotou energie 1,99 a 2,98 J.cm⁻² infračerveného pulzního laserového svazku klesla pevnost bavlněné tkaniny ve směru útku o 21,8 a 23,5 %. O přibližně 30 % klesla pevnost ve směru útku při ozáření plošnou hustotou energie 3,98 J.cm⁻². O více než 40 % klesla pevnost ve směru neobarvené bavlněné tkaniny při ozáření plošnou hustotou energie 4,97 a 5,97 J.cm⁻².

Z výsledků vyplývá, že nulová aproximovaná pevnost v tahu pro neobarvenou bavlněnou tkaninu ve směru útku je při plošné hustotě energie infračerveného pulzního laserového svazku 13,1 J.cm² (obr. 43).



Obr. 42 Závislost pevnosti v tahu s 95 % intervalem spolehlivosti neobarvené bavlněné tkaniny ve směru osnovy na plošné hustotě energie infračerveného pulzního laserového svazku

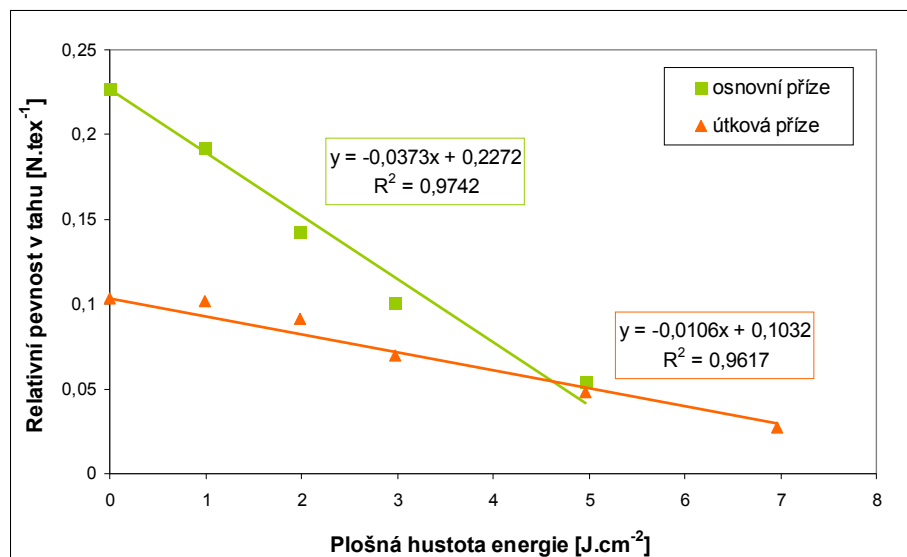


Obr. 43 Závislost pevnosti v tahu s 95 % intervalem spolehlivosti neobarvené bavlněné tkaniny ve směru útku na plošné hustotě energie infračerveného pulzního laserového svazku

Pro testování mechanických vlastností byly dále použity příze vypárané z neobarvené bavlněné textilie po ozáření různou plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření z důvodu omezené velikosti obarvených vzorků pro možnost jejich vzájemného porovnání. Na obr. 44 je zobrazena závislost relativní pevnosti příze ve směru osnovy a útku na plošné hustotě energie infračerveného laserového záření. Pokles relativní pevnosti v tahu neobarvené bavlněné příze vypárané z osnovy při ozáření plošnou hustotou infračerveného laserového záření 6,96 J.cm⁻² již nebylo možné změřit. Ozářením plošnou hustotou energie laserového záření 4,97 J.cm⁻² klesla pevnost neobarvené bavlněné příze vypárané z osnovy o 76 %. Pevnost

neobarvené osnovní bavlněné příže klesla o 15,2 % vlivem plošné hustoty energie $0,99 \text{ J.cm}^{-2}$ infračerveného laserového záření. O 37 % klesla pevnost osnovní bavlněné příže ozářené plošnou hustotou energie $1,99 \text{ J.cm}^{-2}$.

Při plošné hustotě energie laserového záření $6,1 \text{ J.cm}^{-2}$ pro neobarvenou bavlněnou příži vypáranou z osnovy dochází k poklesu relativní pevnosti na nulovou hodnotu.



Obr. 44 Závislost relativní pevnosti v tahu neobarvené bavlněné příže vypárané z osnovy a útku na plošné hustotě energie laserového záření

Relativní pevnost v tahu neobarvené útkové bavlněné příže ozářením plošnou hustotou energie $6,96 \text{ J.cm}^{-2}$ infračerveného laserového záření klesla o přibližně 74 % v porovnání s neozářeným vzorkem. Relativní pevnost v tahu neobarvené bavlněné příže vypárané z útku klesla o 32,4 a 53,5 % při plošné hustotě energie 2,98 a $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$. Zatímco při ozařování s plošnou hustotou energie $1,99 \text{ J.cm}^{-2}$ útkové bavlněné tkaniny klesla relativní pevnost jen o 11 %. Pevnost útkové příže bavlněné tkaniny klesla vlivem ozářením s plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření o 1,4 % v porovnání s neozářeným vzorkem.

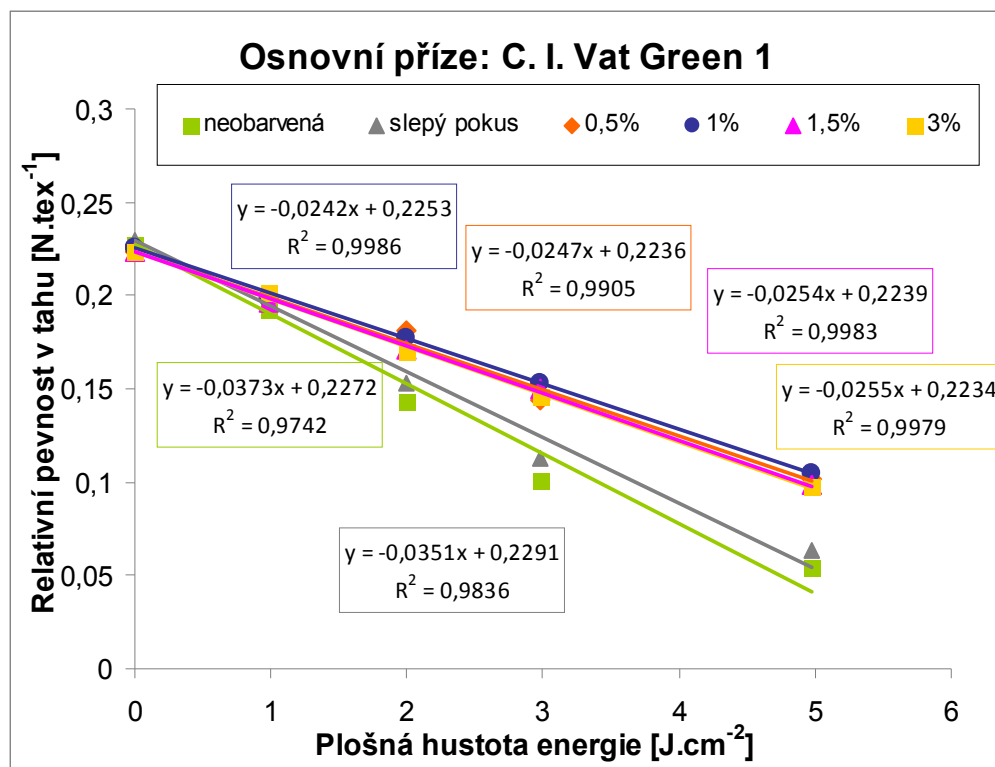
Nulová relativní pevnost v tahu pro neobarvenou bavlněnou příži ve směru útku je při plošné hustotě energie laserového záření $9,7 \text{ J.cm}^{-2}$.

7.2.2 Změny mechanických vlastností vzorků bavlněné tkaniny pro slepý pokus a vzorky obarvené kypovým barvivem

Pokles relativní pevnosti v tahu bavlněné příže je demonstrován na vzorcích pro slepý pokus a obarvených kypovými barvivy, C. I. Vat Green 1, C. I. Vat Yellow 2 a C. I. Vat Red 13. Osnovní příže byly testovány na vzorcích bavlněné tkaniny obarvené barvivy

C. I. Vat Green 1 a C. I. Vat Yellow 2. Útková příze byla testována na barvivu C. I. Vat Red 13.

Relativní pevnost v tahu osnovní příze pro slepý pokus klesla při plošné hustotě energie laserového záření $0,99 \text{ J.cm}^{-2}$ o přibližně 13 % (obr. 45). Ozářením plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření $2,98 \text{ J.cm}^{-2}$ a $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$ klesla relativní pevnost osnovní příze pro slepý pokus o přibližně 51 % a 72,5 % v porovnání s neozářeným vzorkem pro slepý pokus.

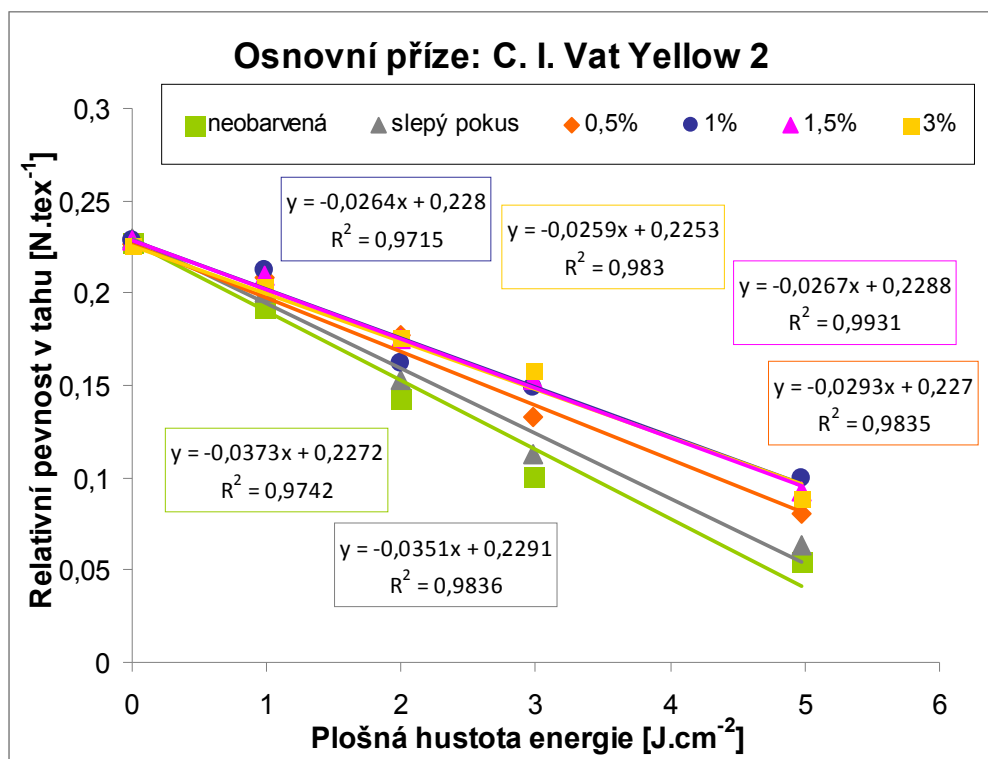


Obr. 45 Závislost relativní pevnosti osnovní příze (neobarvené, slepého pokusu - lázeň bez barviva, vybarvení C. I. Vat Green 1) na plošné hustotě energie infračerveného laserového záření

Ozářením infračerveným laserovým zářením s plošnou hustotou energie laserového záření $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$ klesla relativní pevnost osnovní příze o 54,5 % pro C. I. Vat Green 1 (obr. 45) a 64,8 % pro C. I. Vat Yellow 2 (obr. 46) pro 0,5 % vybarvení. Ozáření s plošnou hustotou energie laserového záření $0,99 \text{ J.cm}^{-2}$ klesla relativní pevnost obarvené osnovní příze o přibližně 11 % pro 0,5 % vybarvení pro C. I. Vat Green 1 a o přibližně 8,5 % pro 0,5 % vybarvení C.I. Vat Yellow 2. Pokles relativní pevnosti osnovní příze ozáření s plošnou hustotou energie laserového záření $0,99 \text{ J.cm}^{-2}$ je kolem 12 % pro vybarvení 1 a 1,5 % C. I. Vat Green 1. Pro 3 % vybarvení C. I. Vat Green klesla pevnost o přibližně 10 % při ozáření s plošnou hustotou energie $0,99 \text{ J.cm}^{-2}$.

Relativní pevnost osnovní bavlněné příze klesla vlivem ozáření s plošnou hustotou

energie laserového záření $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$ o více než 50 % pro všechna vybarvení C. I. Vat Green 1. O přibližně 30 % klesla relativní pevnost osnovní bavlněné příze pro všechna vybarvení C. I. Vat Green 1 při ozáření s plošnou hustotou energie $2,98 \text{ J.cm}^{-2}$.



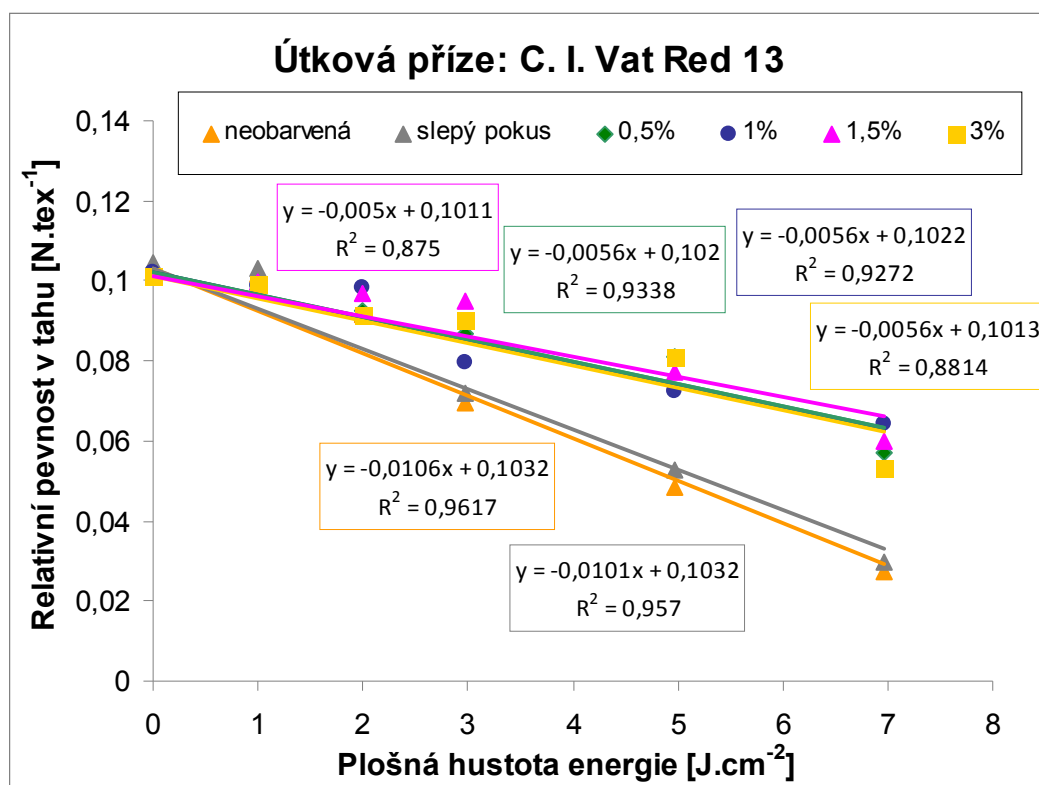
Obr. 46 Závislost relativní pevnosti bavlněné osnovní příze (neobarvené, slepého pokusu - lázeň bez barviva, vybarvení C. I. Vat Yellow2) na plošné hustotě energie infračerveného laserového záření

Relativní pevnost osnovní bavlněné příze ozářením s plošnou hustotou energie laserového záření $0,99 \text{ J.cm}^{-2}$ klesla o přibližně 8 % pro 0,5 a 1 % vybarvení C. I. Vat Yellow 2. O přibližně 20 % klesla relativní pevnost pro všechna vybarvení C. I. Vat Yellow ozářením s plošnou hustotou energie $1,99 \text{ J.cm}^{-2}$. Pro 1, 1,5 a 3 % vybarvení C. I. Vat Yellow 2 klesla relativní pevnost bavlněné osnovní příze ozářením s plošnou hustotou energie o přibližně 30 %. O více než 50 % klesla relativní pevnost u všech vybarvení C. I. Vat Yellow 2 při ozáření s plošnou hustotou energie $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$ (obr. 46).

Relativní pevnost v tahu útkové příze pro slepý pokus ozářením plošnou hustotou energie $0,99 \text{ J.cm}^{-2}$ a $1,99 \text{ J.cm}^{-2}$ klesla o 1,4 % a 12 %. Ozářením plošnou hustotou energie $2,98 \text{ J.cm}^{-2}$ a $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$ klesla relativní pevnost útkové příze pro slepý pokus o přibližně 31,3 % a 49,4 % (obr. 47). Při ozáření s plošnou hustotou energie $5,96 \text{ J.cm}^{-2}$ klesla relativní pevnost útkové příze u slepého pokusu o 71,4 %.

Nejmenší pokles relativní pevnosti bavlněné útkové příze se projevuje u 1,5 a 3 % vybarvení pro C. I. Vat Red 13, kdy je pokles přibližně 1,5 % při ozáření s plošnou

hustotou energie $0,99 \text{ J.cm}^{-2}$. Relativní pevnost útkové přize vlivem ozáření s plošnou hustotou energie $0,99 \text{ J.cm}^{-2}$ klesla o 4 a 3 % pro 0,5 a 1 % vybarvení pro C. I. Vat Red 13 (obr. 47). Při ozáření s plošnou hustotou energie $6,96 \text{ J.cm}^{-2}$ klesla pevnost útkové přize o přibližně 40 % pro všechna vybarvení C. I. Vat Red 13.



Obr. 47 Závislost relativní pevnosti útkové přize (neobarvené, slepého pokusu - lázeň bez barviva a vybarvení C. I. Vat Red 13) na plošné hustotě energie infračerveného laserového záření

Ve všech případech vykazuje relativní pevnost neobarveného vzorku nižší hodnoty než relativní pevnost obarveného vzorku. Z toho lze usuzovat na ochranu přize obarvením při následném ozařování textilie.

Směrnice relativních pevností v tahu bavlněné přize pro jednotlivá vybarvení kypových barviv jsou shrnuty v tab. 16. Směrnice slepého pokusu pro osnovu se zvýšila o přibližně 5,9 % v porovnání se směrnicí pro neobarvený vzorek osnovy. Zatímco pro jednotlivá vybarvení (0,5; 1; 1,5 a 3 %) barviva C. I. Vat Green se zvýšila směrnice přibližně o 33 % v porovnání se vzorkem neobarvené bavlněné osnovy. Směrnice pro jednotlivá vybarvení C. I. Vat Green 1 se zvýšila přibližně o 29 % ve srovnání se slepým pokusem pro osnovu. Pro 1 % vybarvení C. I. Vat Yellow 2 vzrostla hodnota směrnice přibližně o 29 % v porovnání s neobarvenou bavlněnou osnovou. Pro vybarvení 0,5; 1,5 a 3 % vzrostla hodnota směrnice o 29 %. Při porovnání 1 % vybarvení C. I. Vat Yellow 2 se vzorkem pro slepý pokus osnovy vzrostla hodnota směrnice o 17 %. Pro ostatní vybarvení C. I. Vat Yellow 2 vzrostla hodnota směrnice

o přibližně 24 % při srovnání se slepým pokusem pro osnovu. Z uvedeného plyne, že nárůst hodnoty směrnice pro osnovu pro obě kypová barviva, C. I. Vat Green 1 a C. I. Vat Yellow 2, je velmi podobný.

Tab. 16 Směrnice pro změny pevnosti jednotlivých bavlněných vzorků neobarvených a obarvených jednotlivými kypovými barvivy

Kypové barvivo	Procento vybarvení [%]	Směrnice	Aproximací plošná hustota energie [J.cm ⁻²] při 0 relativní pevnosti
C. I. Vat Green 1	neobarvená osnovu	-0,0373	6,1
	slepý pokus	-0,0351	6,5
	0,5	-0,0242	9,1
	1	-0,0247	9,3
	1,5	-0,0254	8,8
	3	-0,0255	8,8
C. I. Vat Yellow 2	neobarvená osnovu	-0,0373	6,1
	slepý pokus	-0,0351	6,5
	0,5	-0,0264	8,6
	1	-0,0293	8,7
	1,5	-0,0267	8,6
	3	-0,0259	7,7
C. I. Vat Red 13	neobarvený útek	-0,0106	9,7
	slepý pokus	-0,0101	10,2
	0,5	-0,0056	18,2
	1	-0,0056	18,3
	1,5	-0,005	20,2
	3	-0,0056	18,9

Hodnota směrnice relativní pevnosti v tahu pro slepý pokus útkové bavlněné příze se zvýšila o 4,7 % v porovnání s neobarveným útkem. O přibližně 46 % se zvýšila hodnota směrnice pro jednotlivá vybarvení (0,5; 1; 1,5 a 3 %) C. I. Vat Red 13 ve srovnání s neobarveným útkem. Nárůst směrnice pro jednotlivá vybarvení C. I. Vat Red 13 je o přibližně 45 % v porovnání se slepým pokusem útkové příze.

Vzrůst hodnoty směrnice slepého pokusu a neobarvené bavlněné příze pro osnovu a také útek je přibližně stejný. Ze srovnání jednotlivých barviv vyplývá, že barvivo C. I. Vat Red 13 je méně citlivé na infračervené laserové záření, protože směrnice pro jednotlivé sytosti vybarvení zvýšila přibližně 1,5krát v porovnání s barvivem C. I. Vat Green 1 a C. I. Vat Yellow 2.

Z výsledků plošné hustoty energie laserového záření při nulové relativní pevnosti vyplývá, že se její hodnota zvýší o přibližně 5 % pro osnovu i útek při použití slepé lázně (tedy přidávkem hydroxidu sodného a dithioničitanu sodného) při srovnání s neobarveným vzorkem bavlny. Vlivem obarvení se plošná hustota energie

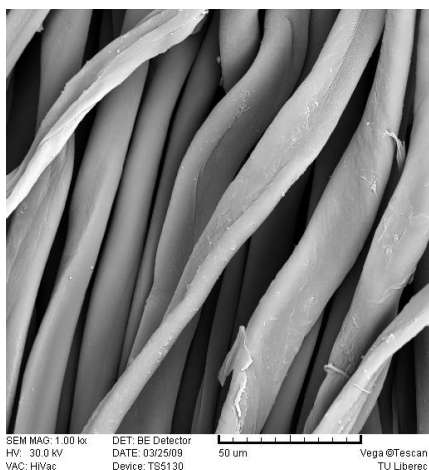
laserového záření při nulové relativní pevnosti v porovnání s neobarveným vzorkem pro osnovu zvýšila o 33 % pro vybarvení C. I. Vat Green 1 a 25 % pro vybarvení C. I. Vat Yellow 2. Pro vybarvení C. I. Vat Red 13 se zvýšila plošná hustota energie laserového záření při nulové relativní pevnosti o 50 % ve srovnání s neobarveným vzorkem bavlněné tkaniny.

7.3 Strukturní změny

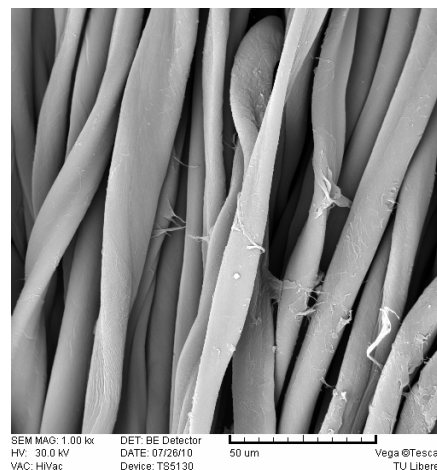
7.3.1 Analýza neobarvené i kypovým barvivem obarvené bavlněné textilie pomocí rastrovací elektronové mikroskopie

Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie byly získány snímky neobarvené bavlněné textilie před a po ozáření různou plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření. Dále byly získány snímky obarvených vzorků bavlněné tkaniny kypovým barvivem C. I. Vat Green 1 (0,5 % vybarvení) před a po ozáření infračerveným laserovým zářením.

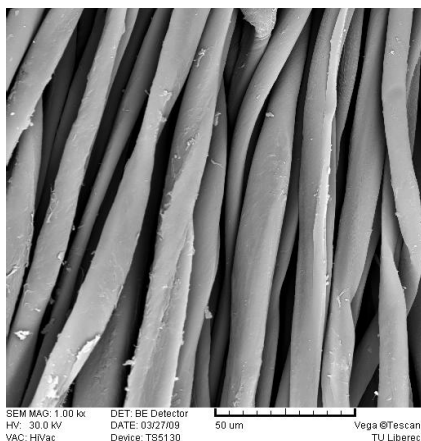
Původní, neobarvené, vlákno bavlny je hladké (obr. 48). Vlivem ozáření infračerveným laserovým zářením vznikají v povrchu vlákna póry a praskliny, které se vyskytují u obarvených i neobarvených bavlněných vláken. Se zvyšující se plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření dochází k vyššímu poškození bavlněných vláken (obr. 54) a tím narůstá i množství porů (obr. 55, 57).



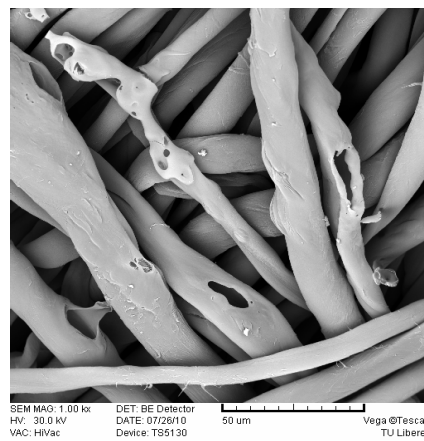
Obr. 48 Neozářená neobarvená bavlněná vlákna



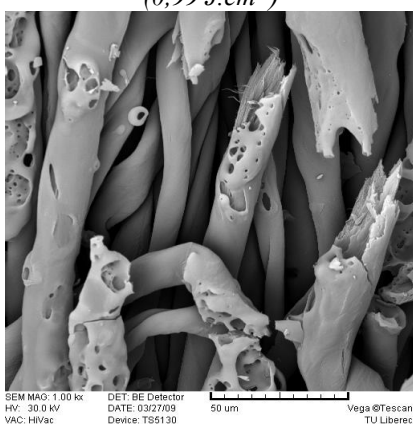
Obr. 49 Neozářená obarvená bavlněná vlákna



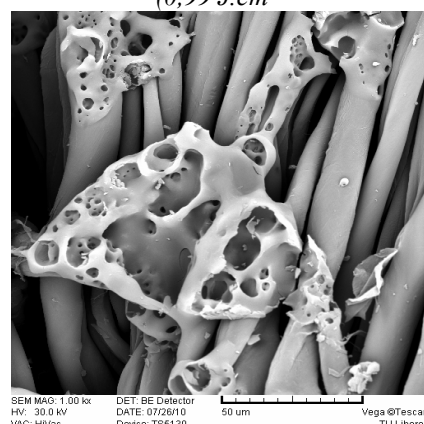
Obr. 50 Ozářená neobarvená bavlněná vlákna ($0,99 \text{ J.cm}^{-2}$)



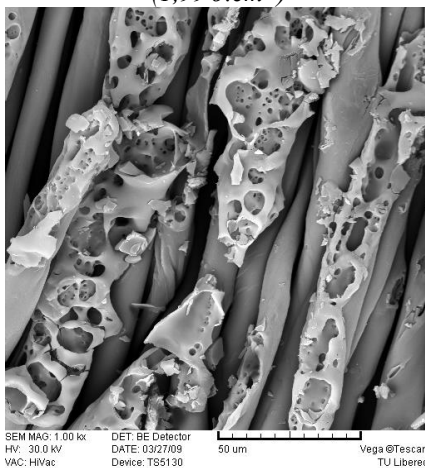
Obr. 51 Ozářená obarvená bavlněná vlákna ($0,99 \text{ J.cm}^{-2}$)



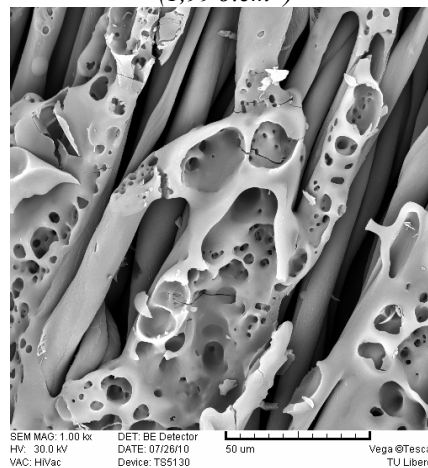
Obr. 52 Ozářená neobarvená bavlněná vlákna ($1,99 \text{ J.cm}^{-2}$)



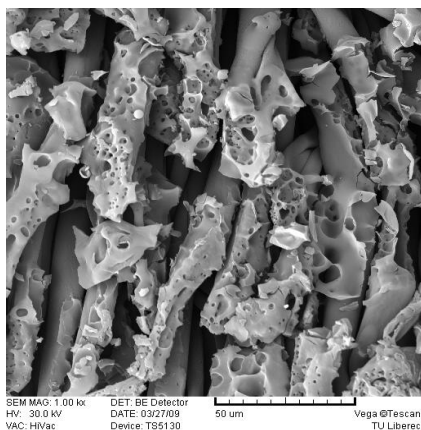
Obr. 53 Ozářená obarvená bavlněná vlákna ($1,99 \text{ J.cm}^{-2}$)



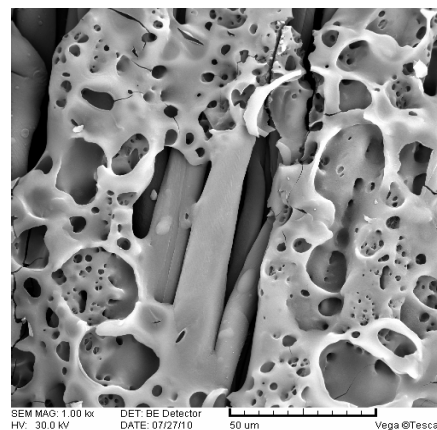
Obr. 54 Ozářená neobarvená bavlněná vlákna ($2,98 \text{ J.cm}^{-2}$)



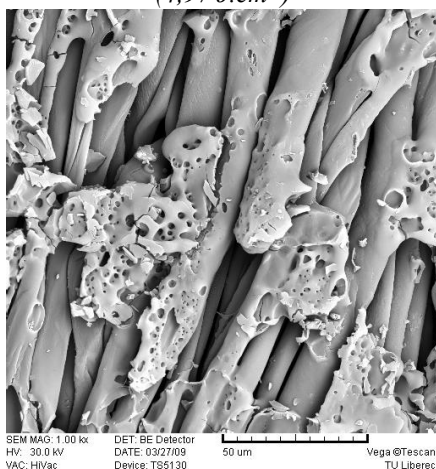
Obr. 55 Ozářená obarvená bavlněná vlákna ($2,98 \text{ J.cm}^{-2}$)



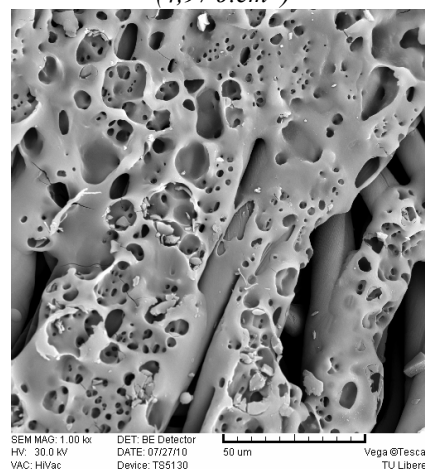
Obr. 56 Ozářená neobarvená bavlněná vlákna ($4,97 \text{ J.cm}^{-2}$)



Obr. 57 Ozářená obarvená bavlněná vlákna ($4,97 \text{ J.cm}^{-2}$)



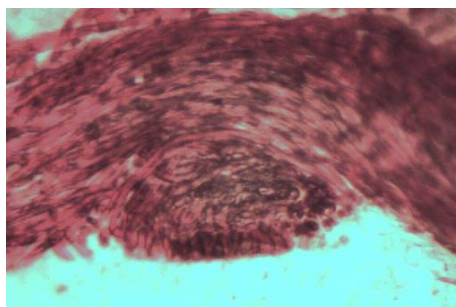
Obr. 58 Ozářená neobarvená bavlněná vlákna ($6,96 \text{ J.cm}^{-2}$)



Obr. 59 Ozářená obarvená bavlněná vlákna ($6,96 \text{ J.cm}^{-2}$)

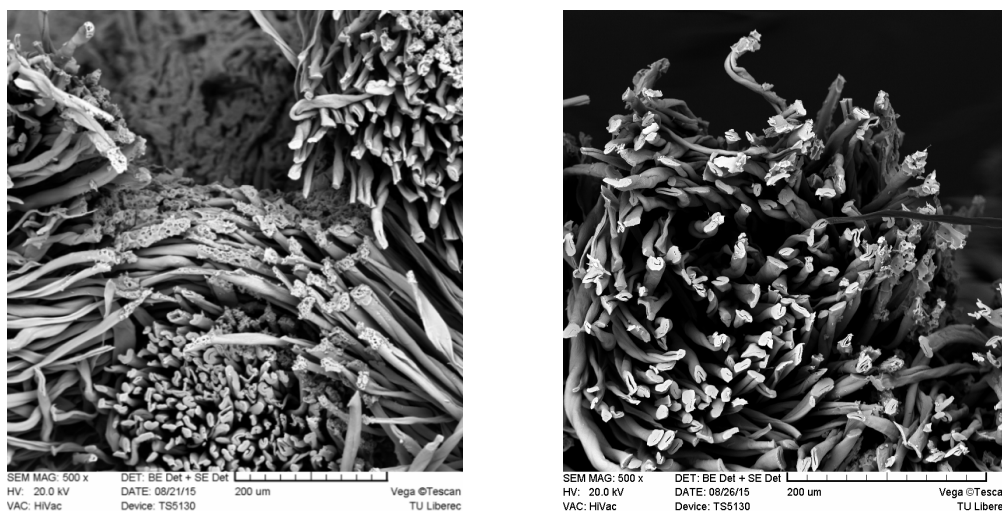
7.3.2 Řezy tkanin

Byly provedeny řezy obarvenou bavlněnou tkaninou kypovým barvivem C.I. Vat Red 13 (3%) a ozářenou infračerveným laserovým svazkem s hustotou energie $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$. Cílem bylo zjištění hloubky průniku infračerveného laserového záření. Z provedených řezů nebylo možné určit hloubku průniku laserového záření do materiálu (obr. 60).



Obr. 60 Snímek řezu obarvené bavlněné tkaniny barvivem C. I. Vat Red 13, 3% a ozářený ($4,97 \text{ J.cm}^{-2}$)

Proto byly vzorky podrobněji zkoumány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Bylo zjištěno, že hloubka průniku odpovídá maximálně dvěma průměrům bavlněného vlákna (obr. 61). Princip působení infračerveného laserového záření CO₂ laseru na bavlněnou tkaninu spočívá v tom, že se na teplotu rozkladu zahřeje vlákno v povrchu tkaniny vlákno, dochází ke karbonizaci tohoto vlákna. Zatímco další vlákna se prohřívají nepatrně a následně se rozkládají další vrstvy vláken, ale maximálně jedna až dvě vrstvy vláken.



Obr. 61 Řezy obarvenou bavlněnou tkaninou, C. I. Vat Red 13, 3%, po expozici infračervenému pulznímu laserovému záření ($4,97\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$)

7.4 Termické změny

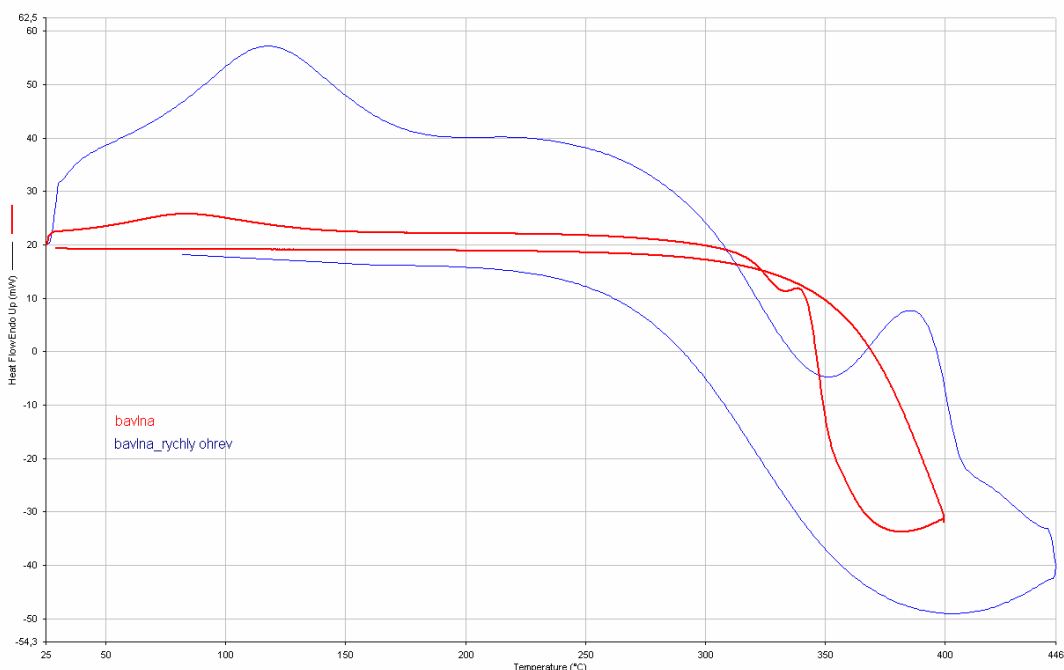
7.4.1 Výsledky Diferenční skenovací kalorimetrie

Rozdíl teplot, v měřeném vzorku, je zaznamenán jako tepelný tok od vzorku nebo do vzorku, díky probíhajícím endotermním nebo exotermním dějům. U této metody je možné využít vysokou rychlost ohřevu, a proto byla v této práci využita. Vyšší rychlost zvyšuje citlivost, ale opět snižuje možnost rozlišení dějů. Ze zjištěných křivek lze hodnotit, zda je o exotermní nebo endotermní děj, tvar píku nebo zda je děj doprovázen změnou hmotnosti.

Pomocí diferenční skenovací kalorimetrie byla zjištěna křivka závislosti tepelného toku na teplotě pro neobarvený vzorek bavlněné tkaniny. Z křivky získané pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (obr. 62 - červená) plyne, že nejdříve nastává odpaření vody obsažené ve vláknech. Vlivem dalšího zahřívání dochází ke strukturálním změnám, které se projevují píky přibližně při teplotách 142 a 311 °C. Z uvedeného vyplývá, že k rozkladu bavlněného vlákna dochází přibližně kolem 330°C. Tato metoda neumožňuje přesné určení, o jaké změny strukturálních změn ve vláknech se jedná. Proto

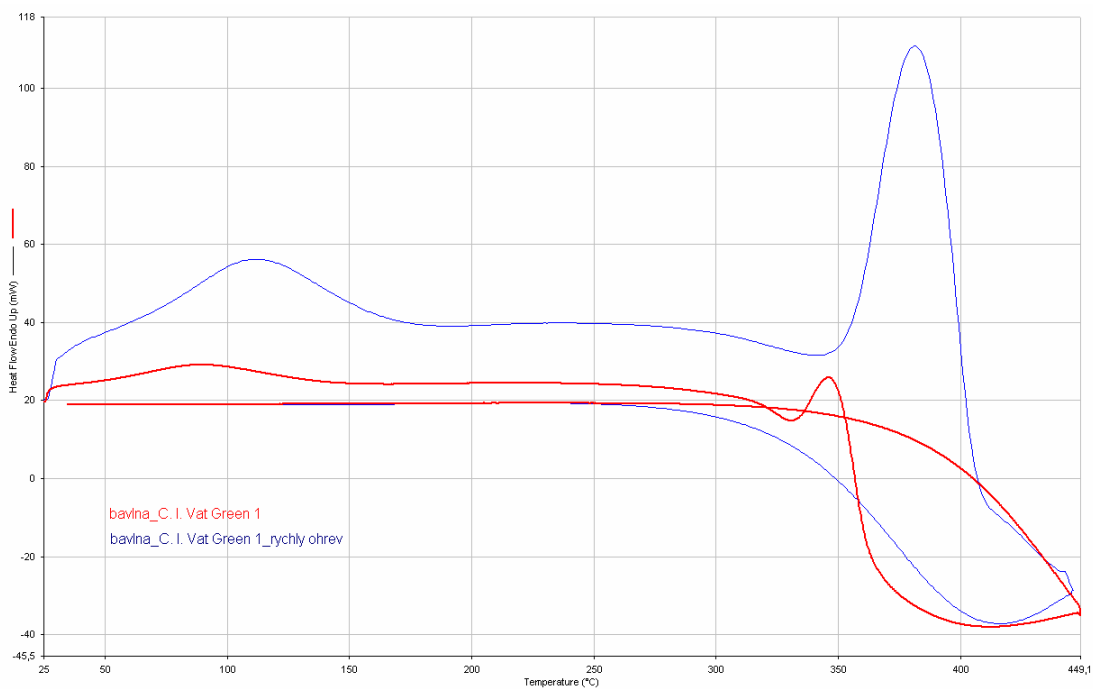
byla bavlněná textilie podrobena analýze pomocí rentgenové fotoelektronové mikroskopie a infračervené spektroskopie.

Vliv tepelného toku na teplotě pro obarvené vzorky bavlněné tkaniny vybranými typy kypových barviv je zobrazen na obr. 63 – 66. Z DSC křivek je patrné, že u obarvené bavlněné tkaniny barvivo ovlivňuje chování bavlny, pík se posouvá směrem k vyšším teplotám, a tím chrání materiál před ozařováním pulzním infračerveným laserovým zářením.

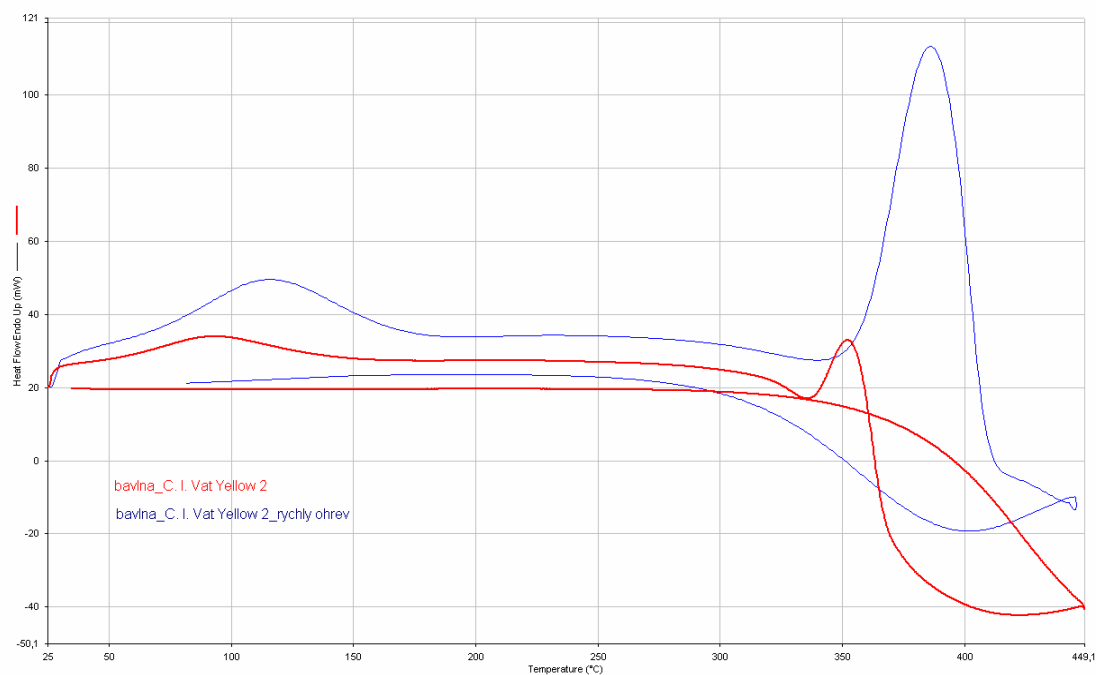


Obr. 62 Křivka závislosti tepelného toku na teplotě pro neobarvené vzorek bavlněné tkaniny

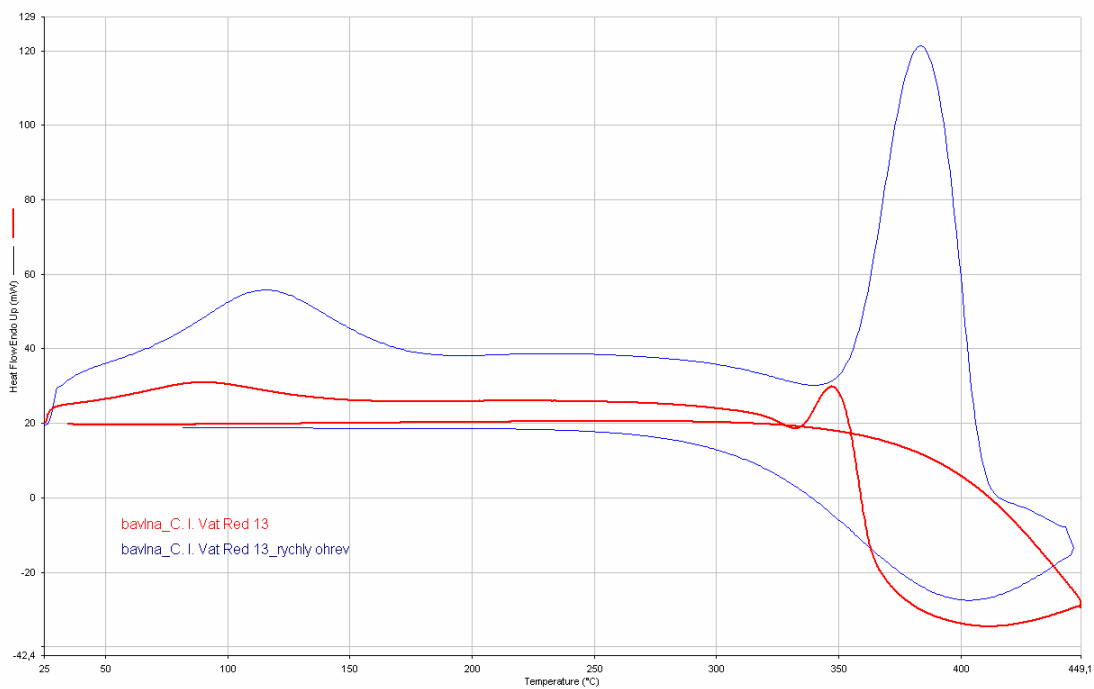
Křivky závislosti tepelného toku na teplotě pro jednotlivá kypová barviva jsou v Příloze 3. Z křivky pro kypové barvivo C. I. Vat Green 1 je patrné, že se toto barvivo rozkládá přibližně při 390 °C. Zatímco kypové barvivo C. I. Vat Yellow 2 se rozkládá při 435 °C. Kypové barvivo C. I. Vat Red 13 se rozkládá při 420 °C. Nejstabilnější se tedy jeví kypové barvivo C. I. Vat Yellow 2.



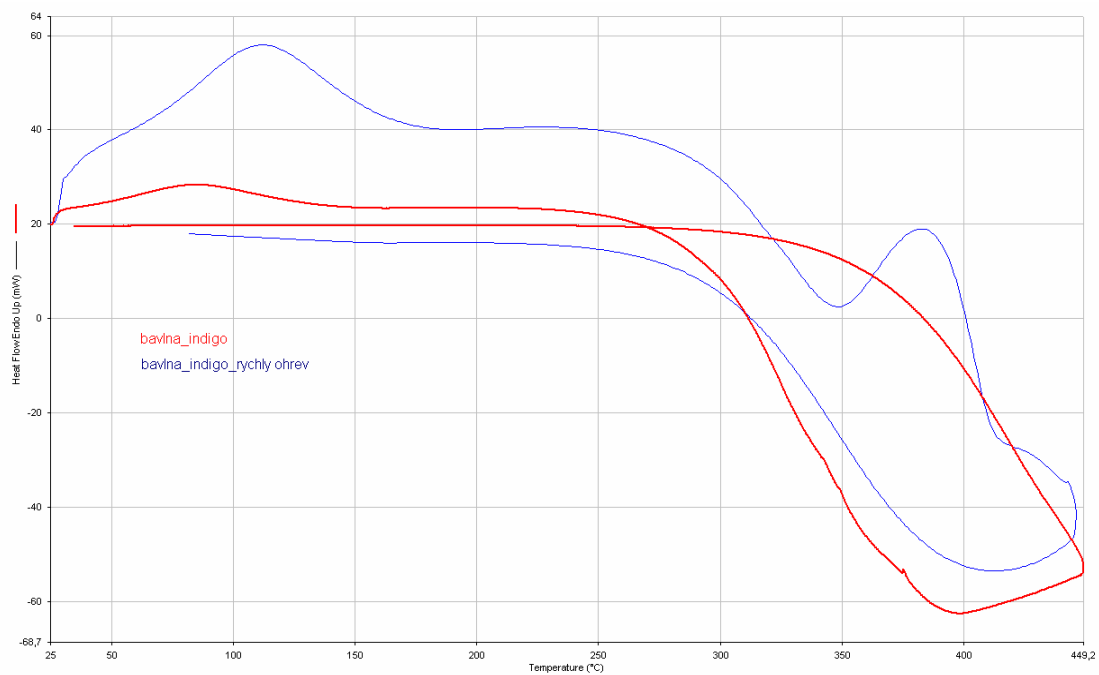
Obr. 63 Křivka závislosti tepelného toku na teplotě pro barvivo C. I. Vat Green 1 na bavlněné tkanině



Obr. 64 Křivka závislosti tepelného toku na teplotě pro barvivo C. I. Vat Yellow 2 na bavlněné tkanině



Obr. 65 Křivka závislosti tepelného toku na teplotě pro barvivo C. I. Vat Red 13 na bavlněné tkanině



Obr. 66 Křivka závislosti tepelného toku na teplotě pro barvivo C. I. 73000 (indigo) na bavlněné tkanině

7.4.2 Výsledky Diferenční termické analýzy

Výstupem měření pomocí Diferenční termické analýzy je graf znázorňující průběh termoanalytické křivky v Příloze 4. Na obrázku je znázornění průběh uvolňování vody (přerušovaná čára) a oxidu uhličitého (tečkovaná čára) z neobarvené a neozářené bavlněné tkaniny. Z grafu je patrné, že do teploty 120 °C je bavlněná textilie bez jakéhokoli poškození. V rozmezí teplot od 120 °C do 360 °C dochází ke spotřebování tepla, dehydrogenaci a dekarboxylaci bavlněné tkaniny. Nad teplotou 350 °C nastává destrukce bavlněné textilie.

7.5 Chemické změny

7.5.1 Výsledky Rentgenové fotoelektronové mikroskopie

Pomocí rentgenové fotoelektronové mikroskopie lze sledovat kvalitativní složení jednotlivých prvků v povrchu vzorku. Proto byla naměřena přehledová a detailní spektra (Příloha 5) a jejich vyhodnocení bylo provedeno pomocí programu CasaXPS. Výskyt jednotlivých prvků byl zjištěn pomocí databáze a knihovny prvků. Výsledky kvantitativní analýzy jsou uvedeny v atomových procentech. Pro uhlík a kyslík byla naměřena detailní spektra. Tato spektra slouží pro chemickou analýzu, kde se určují vazby uhlíku na základě nafitovaných spekter.

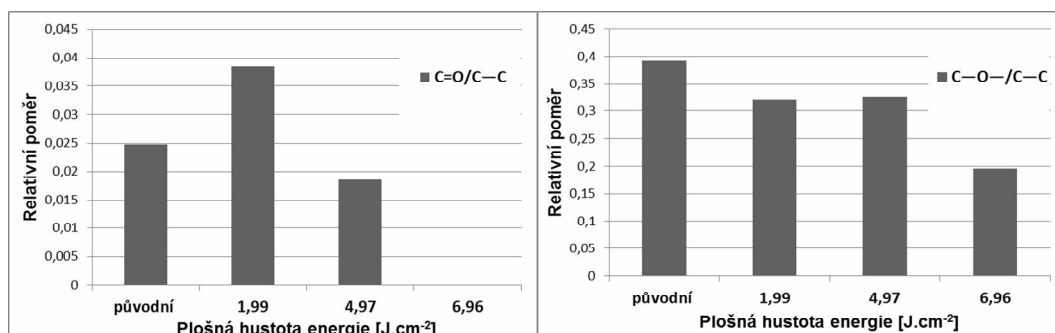
Poměr kyslík/uhlík v povrchu (tab. 17) jednotlivých vzorků byl počítán z údajů získaných ze získaných přehledových spekter pro jednotlivé analyzované vzorky. Poměr atomů kyslík/uhlík je vyšší než původní (neozářený vzorek bavlny) při 1,99 J.cm⁻² a 4,97 J.cm⁻² plošné hustotě energie laserového paprsku, protože textilie je při ozařování oxidována vzdušným kyslíkem. Bylo zaznamenáno, že vlivem ozáření bavlněné textilie vysokou plošnou hustotou energie laserového svazku došlo k nárůstu obsahu uhlíku v povrchu. A dochází tedy ke karbonizaci textilie v povrchu v řádu milisekund během krátké doby působení laserového svazku.

Tabulka 17. Poměr složení atomů kyslík/uhlík pro neozářený a ozářené vzorky bavlněné tkaniny získaný analýzou přehledového spektra uhlíku

O/C	Vzorek bavlněné tkaniny			
	Původní (neozářený)	1,99 J.cm ⁻²	4,97 J.cm ⁻²	6,96 J.cm ⁻²
	0,33	0,46	0,38	0,34

Relativní poměry funkčních skupin při různé hustotě energie laserového paprsku jsou shrnuty na obr. 68. Při plošné hustotě energie laserového paprsku 1,99 J.cm⁻² se zvýšil relativní poměr C=O/C—C v porovnání s původním (neozářeným) vzorkem bavlny (obr. 67 vlevo). Při plošné hustotě energie laserového paprsku

4,97 J.cm⁻² došlo ke snížení relativního poměru C=O/C—C. Žádné keto-skupiny nebyly zaznamenány při plošné hustotě energie laserového paprsku 6,96 J.cm⁻². Snížil se poměr C—O—/C—C skupin se zvyšující se plošnou hustotou energie laserového paprsku v porovnání s původním neozářeným vzorkem bavlny (obr. 67 vpravo).



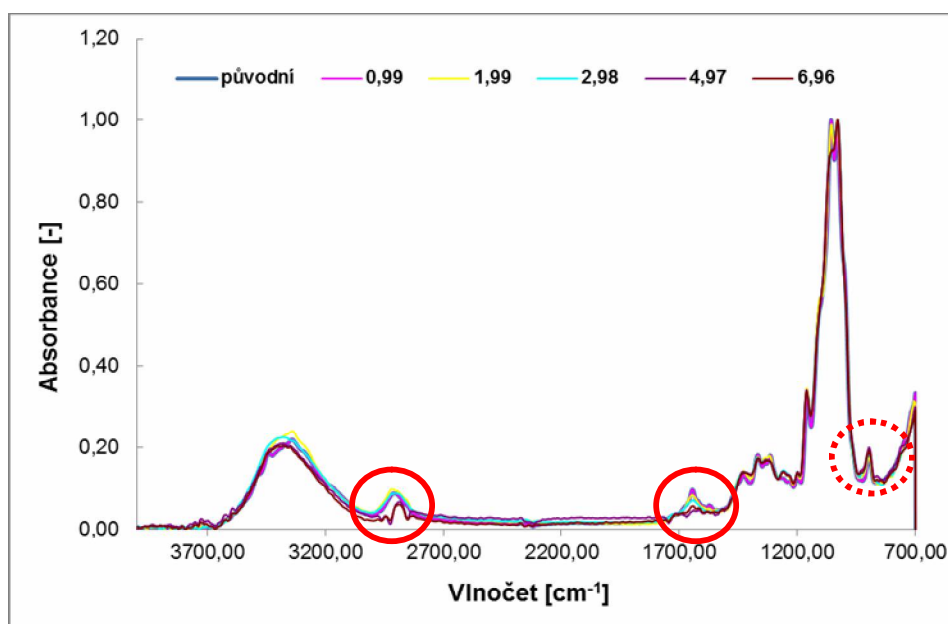
Obr. 67 Relativní poměr funkčních skupin při různé plošné hustotě energie infračerveného laserového záření

7.5.2 Výsledky Infračervené spektroskopie pro neobarvený, slepý pokus a obarvený vzorek bavlněné tkaniny

Bavlněný vzorek neobarvené bavlněné tkaniny po ozáření různou plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření byl analyzován pomocí infračervené spektroskopie. Závislost absorbance na vlnočtu pro různé hodnoty plošné hustoty energie infračerveného laserového záření je na obr. 68. Červeně jsou zvýrazněny vlnočty, při kterých dochází ke změně chemických skupin. Pro srovnání byl analyzován i bavlněný vzorek slepý pokus (bez barviva) a vzorek obarvený kypovým barvivem C. I. Vat Red 13 v sytosti 3 %. Pro analýzu pomocí Infračervené spektroskopie je v tab. 18 uveden přehled skupin absorbujících infračervené záření v závislosti na vlnočtu.

Tab. 18 Přehled skupin absorbujících infračervené záření v závislosti na vlnočtu při analýze infračervenou spektroskopií

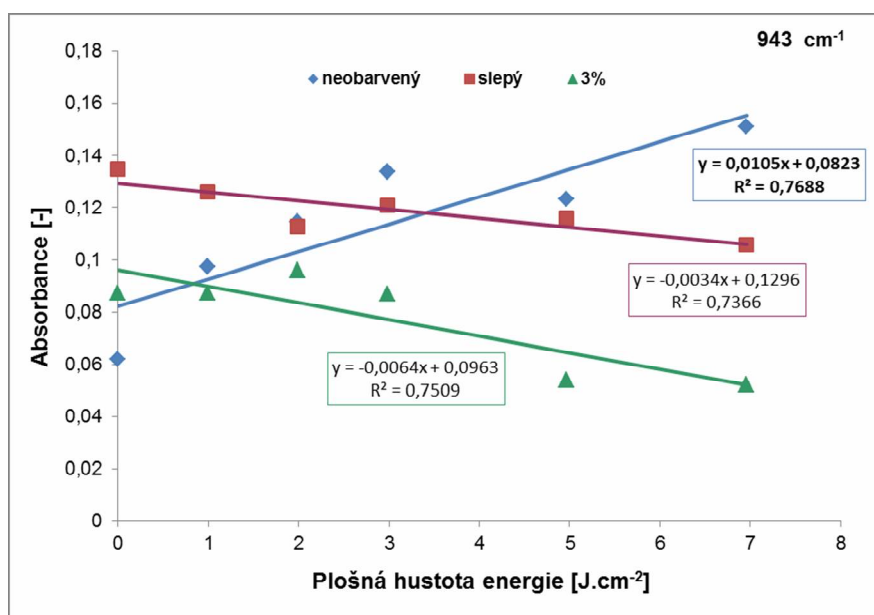
v [cm ⁻¹]	Absorbující skupina
3400-3200	Alkoholová, O-H
3500-3300	Amino, N-H
3350-3260	Alkiny, ≡C-H
3080-3020	Alkeny, =C-H
3400-2400	Karboxylová skupina, -OH
2820-2800 a 2720-2700	H-C v H-C=O
2250-2100	Alkiny, -C=C
2260-2200	Nitrilová, -C≡N
1750-1730	Esterová, C=O
1730-1720	Aldehydická, C=O
1720-1680	Karboxylová, C=O
1715-1700	Ketonová, C=O
1670-1645	Alkeny, C=C
1250-1050	Etherová, C-O-C
1300-1050	Esterová, C-O-C



Obr. 68 Závislost absorpce neobarveného vzorku bavlněné tkaniny na vlnočtu pro různou plošnou hustotou energie laserového záření

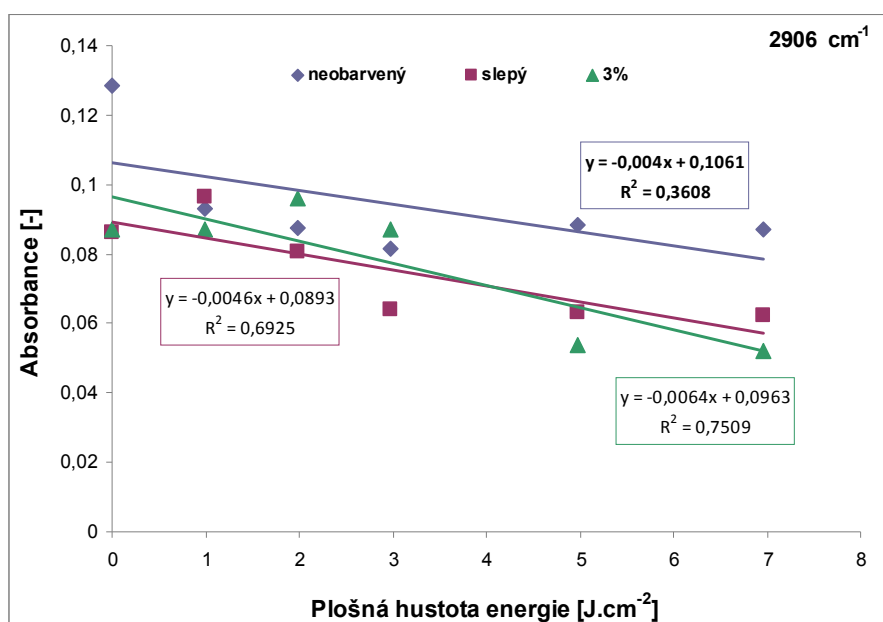
Z obr. 69 vyplývá, že s rostoucí plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření dopadajícího na neobarvenou bavlněnou tkaninu se zvyšuje absorpce záření při vlnočtu 943 cm^{-1} , což odpovídá vlnové délce použitého infračerveného laserového záření ($10,6\text{ }\mu\text{m}$). Zatímco vlivem obarvení kypovým barvivem na nejsytější odstín (3 % vybarvení) se snižuje absorpce s rostoucí plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření. Ochrana textilie je dána přítomností barviva v bavlněné textilií (obr. 69), což se projevuje klesající přímkou pro obarvený vzorek, zatímco v případě neobarveného vzorku je přímka stoupající. Změna v absorpčním spektru byla analyzována i pro vlnočty 2906 cm^{-1} (obr. 70) a 1684 cm^{-1} (obr. 71).

Z obr. 70 vyplývá, že s rostoucí plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření dopadajícího na neobarvenou bavlněnou tkaninu se snižuje absorpce záření při vlnočtu 2906 cm^{-1} . Absorpce záření se snižuje i v případě obarveného vzorku v porovnání s neobarveným vzorkem bavlněné tkaniny při vlnočtu 2906 cm^{-1} . Vlivem ozáření vznikly v materiálu jiné chemické skupiny, které jsou stabilní vůči infračervenému laserovému záření. Při vlnočtu 2906 cm^{-1} se jedná o —OH v karboxylových skupinách.

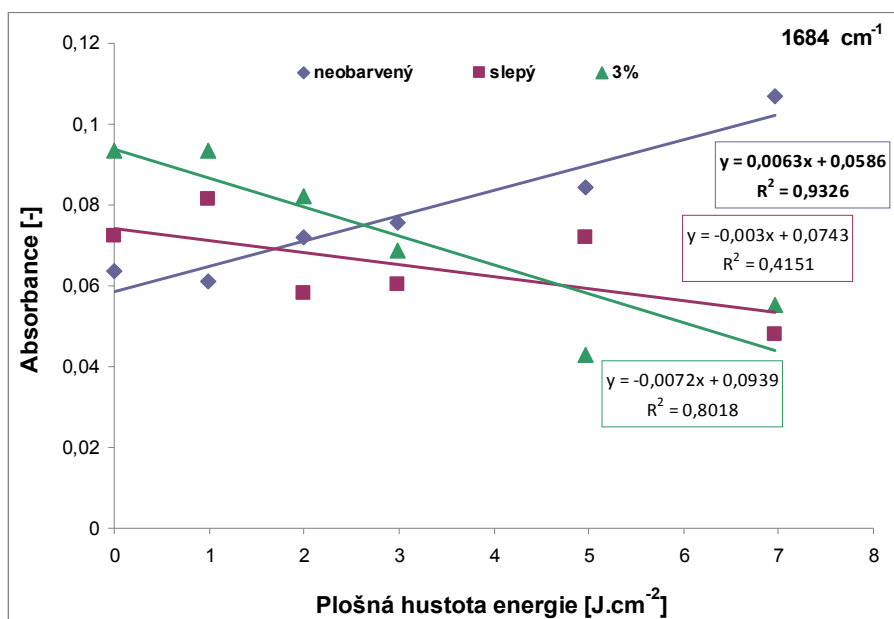


Obr. 69 Závislost absorpce bavlněného vzorku (neobarvený, slepý pokus a 3% vybarvení C. I. Vat Red 13) na různé plošné hustotě energie při vlnočtu 943 cm⁻¹

Při vlnočtu 1684 cm⁻¹ u neobarveného vzorku bavlněné tkaniny dochází se zvýšenou plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření ke zvýšení absorpce (obr. 71). Zatímco v případě obarveného vzorku dochází ke snížení absorpce se zvýšenou plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření. Redukcí celulózy vlivem ozáření infračerveným laserovým zářením dochází k odlišnému chování tkaniny při dané vlnové délce. Vlnočtet 1684 cm⁻¹ odpovídá C=O vazbu v karboxylových skupinách.



Obr. 70 Závislost absorpce bavlněného vzorku (neobarvený, slepý pokus a 3% vybarvení C. I. Vat Red 13) na různé plošné hustotě energie při vlnočtu 2906 cm⁻¹



Obr. 71 Závislost absorbance bavlněného vzorku (neobarvený, slepý pokus a 3% vybarvení C. I. Vat Red 13) na různé plošné hustotě energie při vlnočtu 1684 cm⁻¹

7.5.3 Výsledky měřného čísla neobarvené bavlněné tkaniny po ozáření

Bylo stanoveno měřné číslo, neobarvené bavlněné tkaniny po ozáření různou plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření, standardní metodou. Z výsledků je možné konstatovat, že se zvyšující se plošnou hustotou energie aplikovaného infračerveného laserového záření měřné číslo lineárně roste. V případě nepoškozené (neobarvené a neozařené) bavlněné tkaniny je měřné číslo 0,068. Měřné číslo bavlněné tkaniny ozáření nejvyšší plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření je 0,494.

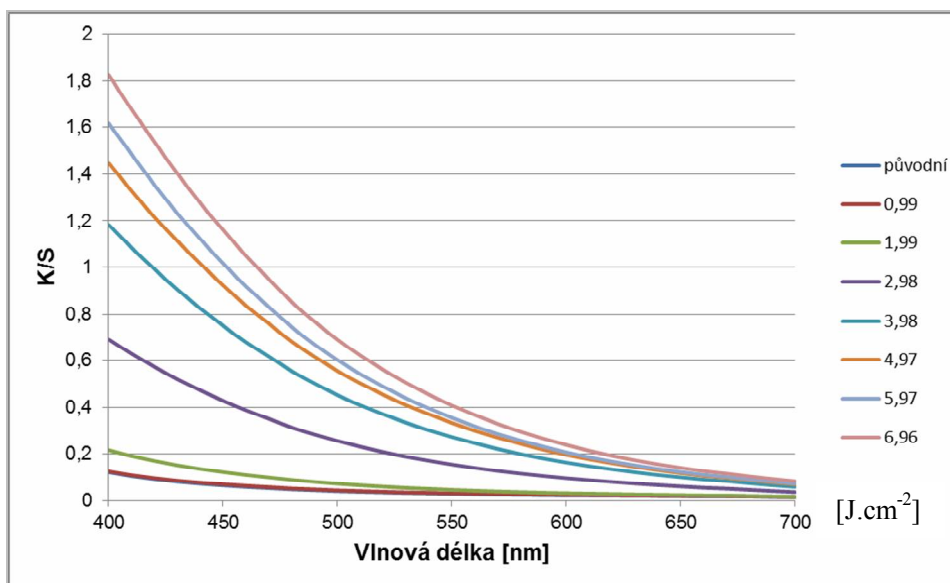
7.6 Barevné vlastnosti

7.6.1 Analýza změn barevnosti bavlněné textilie po ozáření infračerveným laserovým zářením

Cílem bylo analyzovat barevné změny v bavlněné tkanině způsobené působením různé hustoty energie laserového svazku. Subjektivním pozorováním bylo zjištěno, že zvyšující se hustota energie laserového svazku způsobuje poškození ozářené bavlněné tkaniny projevující se žloutnutím až mírným hnědnutím (Příloha 6).

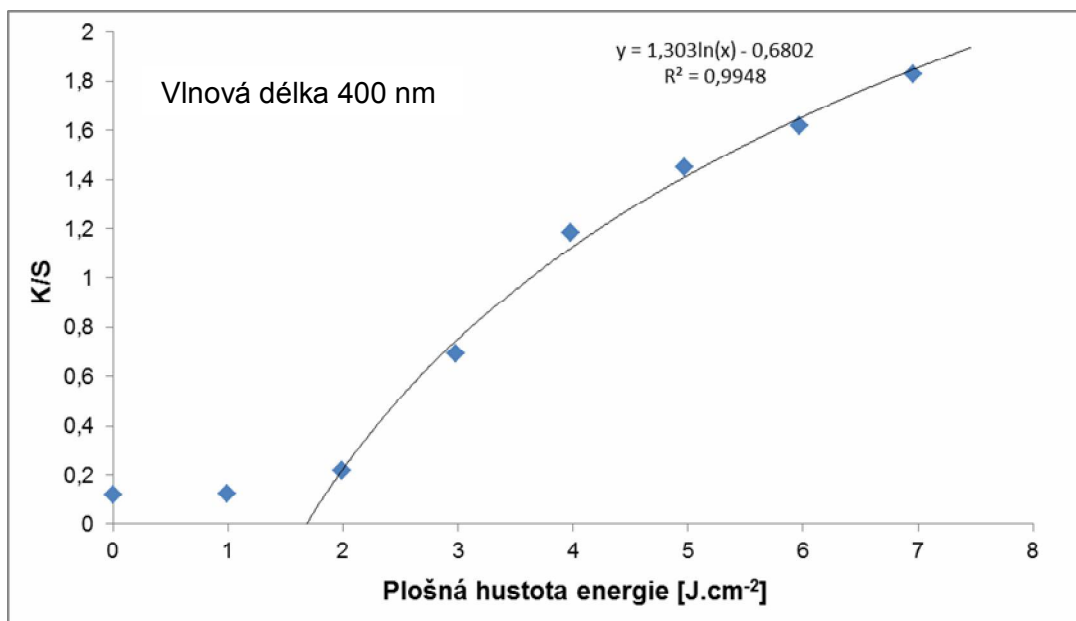
K objektivnímu měření barevnosti byla na Datalcoloru měřena remisní spektra v rozmezí 400 až 700 nm neobarvených vzorků bavlněné tkaniny bez a po ozáření laserem. Pro výpočet K/S hodnot byla použita Kubelka-Munkova rovnice (viz. Kap. 2.4.1 Barevnost textilie a její měření).

Ozářením neobarvené bavlněné textilie zvyšující se plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření dochází ke změně odstínu textilie, jejímu mírnému až výraznému žloutnutí, což se projevuje zvýšením hodnot K/S (obr. 72).



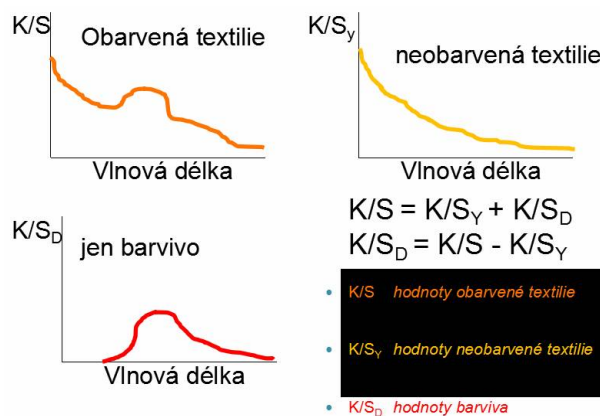
Obr. 72 Závislost K/S hodnot na vlnové délce pro neobarvenou bavlněnou tkaninu ozářenou různou plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření

Byl navržen jednoduchý logaritmický model pro nalezení závislosti K/S hodnot neobarvené bavlněné tkaniny na plošné hustotě energie infračerveného laserového záření (obr. 73). Ozářením neobarveného bavlněného vzorku textilie do plošné hustoty energie 1,7 J.cm⁻² nebyla zaznamenána změna hodnot K/S z toho lze usuzovat, že do této hodnoty nedochází k výrazným barevným změnám v neobarvené bavlněné textilií.



Obr. 73 Model závislosti K/S hodnot neobarvené bavlněné tkaniny na různé plošné hustotě energie infračerveného laserového záření při vlnové délce 400 nm

Lze použít obecně platnou aditivitu K/S hodnot při analýze laserem ozářené bavlněné textilie? Předpokladem je, že celková barevná změna (K/S) způsobená ozářením obarvené bavlněné textilie laserem může být stanovena jako suma změny odstínu způsobené K/S_Y hodnotou neobarvené textilie a K/S_D hodnotou barviva. Toto dává možnost separovat K/S_D hodnoty barviva tím, že od K/S hodnot obarvené textilie odečteme K/S_Y hodnoty neobarvené textilie (obr. 74).

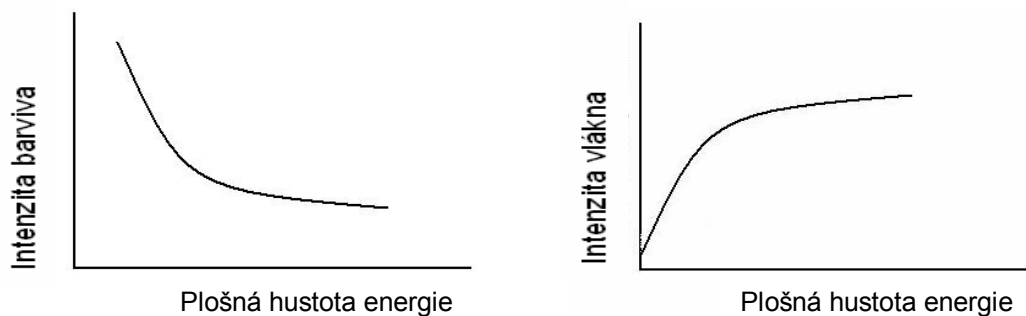


Obr. 74 K/S hodnoty v závislosti na vlnové délce

Se vzrůstající plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření se liší vlnová délka s maximální absorpcí světla v případě kypového barviva C. I. Vat Green 1 v rozmezí vlnových délek od 630 do 650 nm, v případě C. I. Vat Red 13 v rozmezí vlnových délek od 470 do 490 nm (Příloha 7). Toto je důvodem proč barevná změna vzorku po ozáření laserem nemůže být stanovena v místě maximální absorpce světla kypového barviva. Barevnou změnu ozářeného vzorku bavlny lze stanovit jako intenzitou a lze ji vypočítat podle následujícího vzorce:

$$I = \sum_{\lambda=400\text{nm}}^{700\text{nm}} \frac{K}{S}(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad \Delta\lambda = 10$$

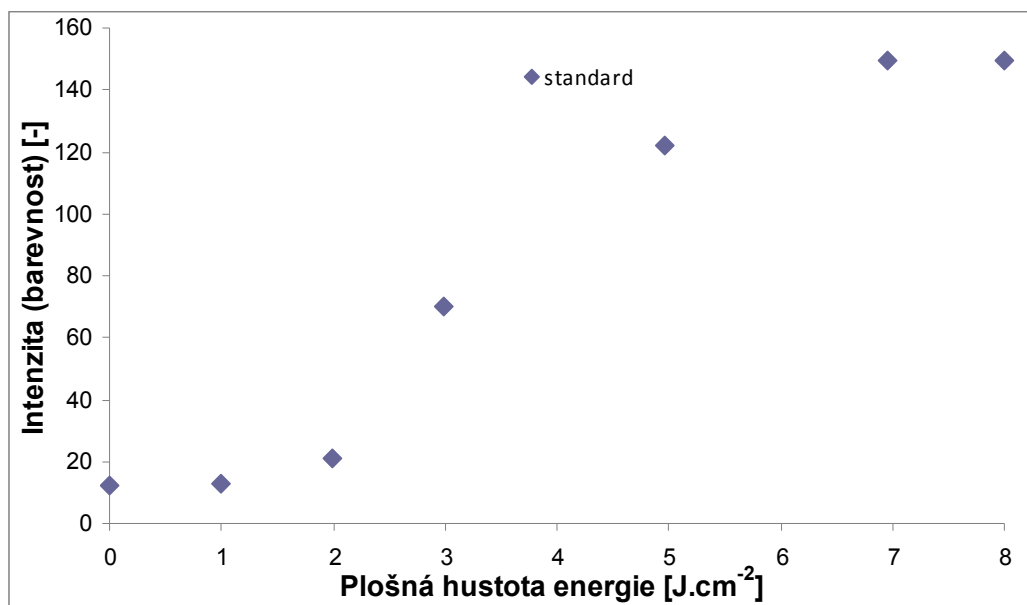
Základní myšlenka spočívá v tom, že celková intenzita (nebo také barevnost) obarvené bavlněné textilie může být stanovena jako suma barevné intenzity barviva I_D (obr. 75 vlevo) a barevné intenzity vlákna I_F (obr. 75 vpravo).



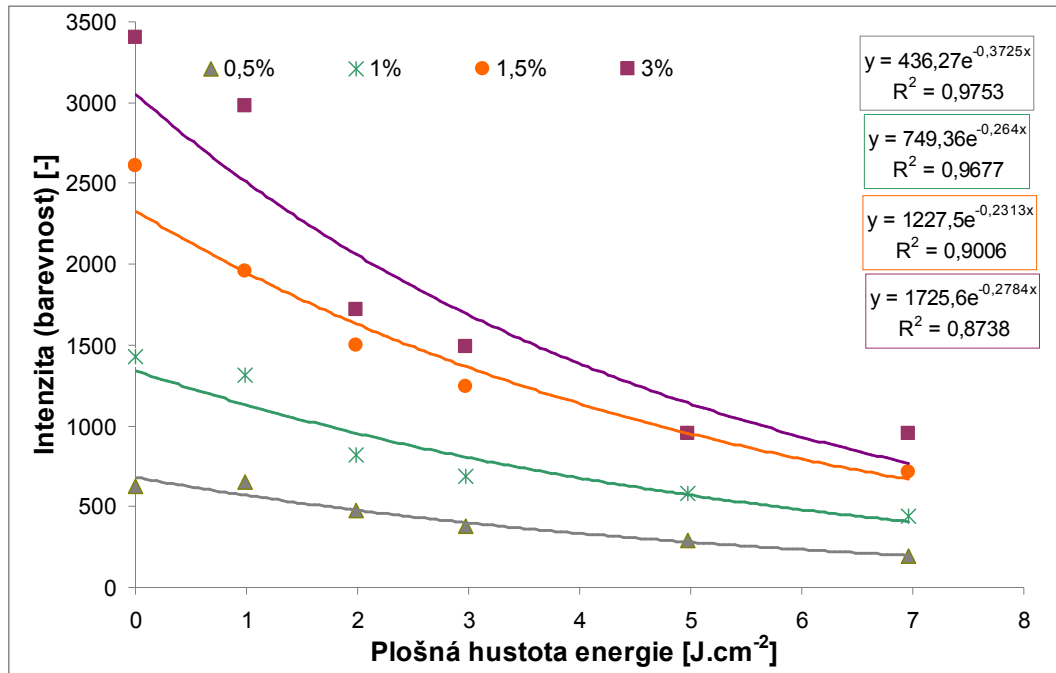
Obr. 75 vlevo – závislost barevné intenzity barviva na hustotě energie laserového paprsku; vpravo – závislost barevné intenzity vlákna na hustotě energie laserového paprsku

Na obr. 76 je zobrazena intenzita (barevnost) standardního (neobarveného) vzorku bavlny reprezentujícího barevnou intenzitu vlákna I_F po ozáření infračerveným laserovým zářením. Jestliže se standardní (neobarvený) vzorek bavlny ozařuje zvyšující se plošnou hustotou energie laserového záření, pak se zvyšuje také barevná intenzita vlákna I_F , protože se mění barevný odstín textilie vlivem degradace bavlněné textilie způsobené ozářením laserem. Intenzita (barevnost) obarvené bavlněné tkaniny se snižuje s rostoucí plošnou hustotou energie laserového záření a má exponenciální průběh, jak vyplývá z obr. 77 až 80. Je to důkaz, že dochází k odbarvování textilie při jejím ozařování infračerveným laserem. Výsledný odstín textilie se vlivem ozáření infračerveným laserovým zářením mění na žlutý až žluto-bílý. Dochází jednak k degradaci barviva i textilního materiálu.

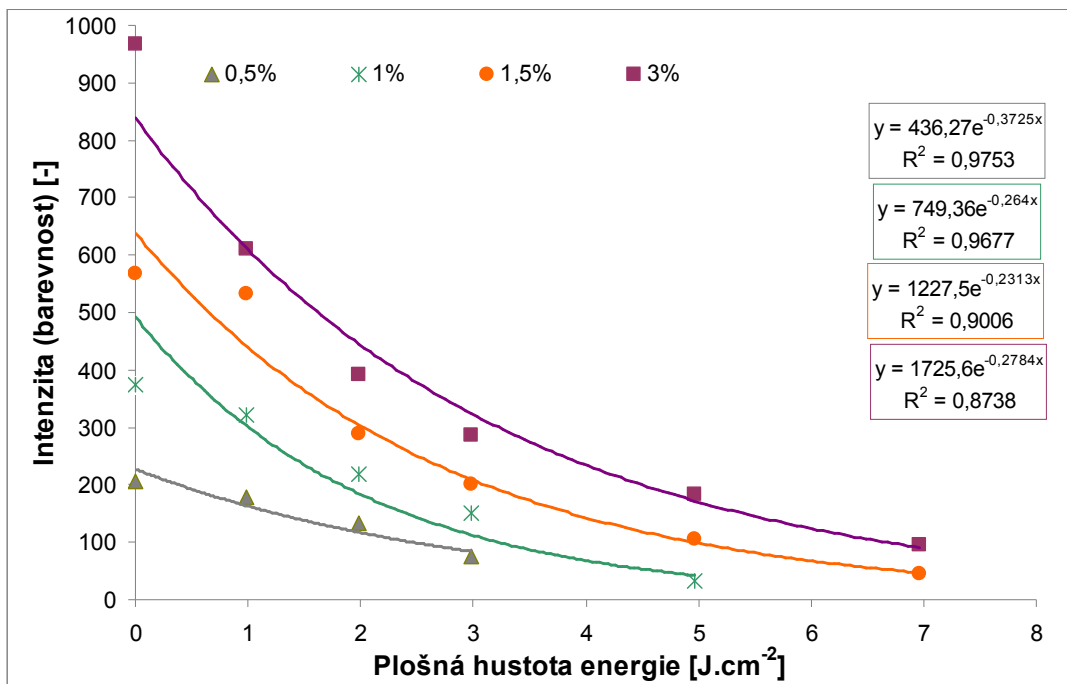
Pokud ozáříme textilií vysokou plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření, pak v některých případech je barevná intenzita obarvené textilie nižší než barevná intenzita neobarvené textilie. Příkladem může být bavlněná textilie obarvená 0,5 a 1 % vybarvení C. I. Vat Yellow 2.



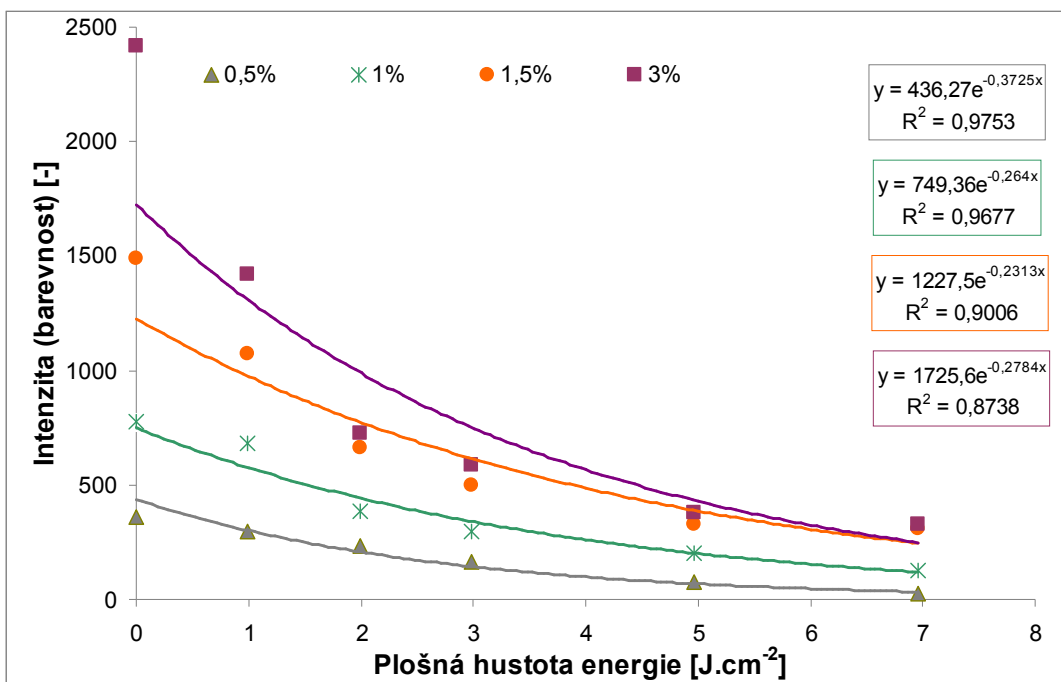
Obr. 76 Závislost intenzity neobarvené bavlněné textilie na různé plošné hustotě energie infračerveného laserového záření



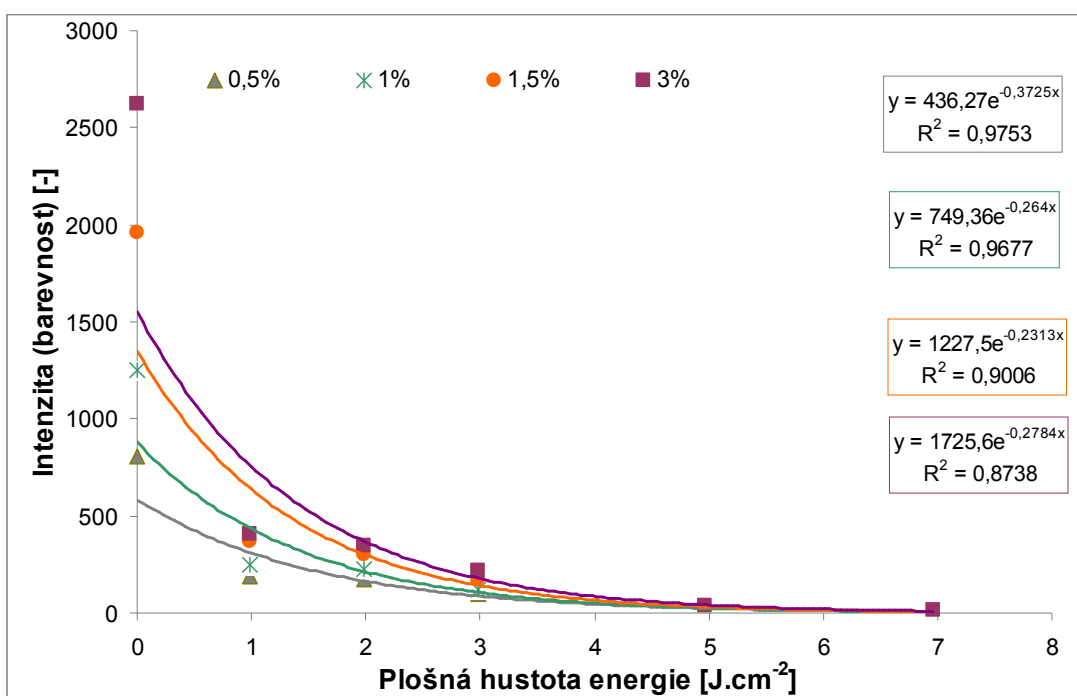
Obr. 77 Závislost intenzity bavlněné tkaniny obarvené kypovým barvivem C. I. Vat Green 1 na plošné hustotě energie infračerveného laserového záření pro různé sytosti vybarvení



Obr. 78 Závislost intenzity bavlněné tkaniny obarvené kypovým barvivem C. I. Vat Yellow 2 na plošné hustotě energie infračerveného laserového záření pro různé sytosti vybarvení



Obr. 79 Závislost intenzity ozáření bavlněné tkaniny obarvené kypovým barvivem C. I. Vat Red 13 na plošné hustotě energie infračerveného laserového záření pro různé sytosti vybarvení



Obr. 80 Závislost intenzity ozáření bavlněné tkaniny obarvené kypovým barvivem C. I. 73000 (indigo) na plošné hustotě energie infračerveného laserového záření pro různé sytosti vybarvení

7.6.2 Změny barevnosti bavlněné textilie vlivem praní

Změny odstínu neobarvené i obarvené bavlněné textilie po ozáření infračerveným laserovým zářením byly následně podrobeny praní. Dále byly vzorky bavlny měřeny na spektrofotometru pro získání hodnot CIE $L^*a^*b^*$. V Příloze 7 jsou zobrazeny změny jasové složky L^* (0: černá; 100: bílá), červeno-zelené složky a^* ($+a^*$: červená; $-a^*$: zelená), žluto-modré složky b^* ($+b^*$: žlutá; $-b^*$: modrá) v závislosti na ozáření různou plošnou hustotou energie laserového záření.

Původní bavlněná textilie před ozářením má bílý odstín. Vlivem ozáření neobarvené bavlněné tkaniny zvyšující se plošnou hustotou energie laserového záření dochází k poškození materiálu, což se projevuje jako jeho žloutnutí až hnědnutí. V prostoru CIE $L^*a^*b^*$ je možné toto pozorovat jako snížení hodnoty jasu L^* . V ozářeném povrchu bavlny vzniká tenká „zkarbonizovaná“ vrstva, která je následným praním odstraněna, hodnota jasové složky L^* se opět zvyšuje. U slepého vzorku bavlněné tkaniny ozářené plošnou hustotou energie $0,99 \text{ J.cm}^{-2}$ je hodnota jasové složky L^* srovnatelná s hodnotou jasové složky L^* neobarveného vzorku bavlněné tkaniny. Ozářením laserovým svazkem s plošnou hustotou energie $1,99 \text{ J.cm}^{-2}$ a více dochází u slepého pokusu bavlněného k světlejšímu zhnědnutí tkaniny, což se projevuje vyšší hodnotou složky jasu L^* v porovnání s neobarveným vzorkem. Při plošné hustotě energie $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$ je jasová složka L^* pro neobarvenou bavlněnou tkaninu 60, zatímco pro slepý pokus je jasová složka L^* 82. Následné praní vzorku po jeho ozáření zvyšuje hodnotu jasové složky L^* u neobarveného i slepého vzorku při plošné hustotě energie $1,99$; $2,98$ a $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$, a je zajímavé, že u slepého pokusu je po praní hodnota jasové složky L^* již po prvním praní srovnatelná s neozářeným slepým vzorkem. Vlivem ozáření plošnou hustotou energie $1,99$; $2,98$ a $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$ se hodnota $+a^*$ neobarvené bavlněné tkaniny zvyšuje, a textilie získává červený odstín, který je však opět vlivem praní eliminován. Slepý pokus vykazuje výrazně nižší hodnotu $+a^*$ v porovnání s neobarveným vzorkem bavlny, a tedy výrazně nižší zbarvení do červena. Vlivem praní se stává červený odstín ještě méně výrazný, a proto hodnota $+a^*$ slepého pokusu se snižuje. Vlivem ozáření neobarvené bavlněné tkaniny dochází k jejímu výraznému žloutnutí při plošné hustotě energie $1,99$; $2,98$ a $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$, což se projevuje zvýšením hodnoty $+b^*$. Následným praním se žloutnutí slepého pokusu snižuje, což se projevuje snížením hodnoty $+b^*$.

Vlivem ozáření textilie, obarvené kypovým barvivem C. I. Vat Green 1 pro vybarvení 0,5 a 1 %, infračerveným laserovým zářením dochází k jejímu blednutí v porovnání s neozářeným vzorkem. Proto dochází ke zvýšení jasové složky L^* po ozáření pro všechny plošné hustoty energie laserového záření, což je ještě umocněno

následným praním obarvené textilie. Pro všechny plošné hustoty energie infračerveného laserového záření se snižuje hodnota $-a^*$, což znamená menší množství zelené barvy pro 0,5 a 1% vybarvení kypovým barvivem C. I. Vat Green 1. Snižování hodnoty $-a^*$ po ozáření bavlněné tkaniny obarvené kypovým barvivem C. I. Vat Green 1 pro 0,5 a 1% vybarvení značí, že se snižuje intenzita zeleného odstínu se zvyšující se plošnou hustotou energie laserového záření. Praním se však hodnota složky $-a^*$ zvyšuje a dochází k přiblížení k původnímu odstínu před ozáření vzorku. Vlivem ozáření nízkou plošnou hustotou energie ($0,99 \text{ J.cm}^{-2}$) laserového záření kypovým barvivem obarvené bavlněné tkaniny nedochází u 0,5 a 1% vybarvení k výrazné změně odstínu v porovnání s neozářeným obarveným vzorkem, odstín tkaniny je modrý i po praní. Avšak při plošné hustotě energie 1,99; 2,98 a $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$ dochází k posunu odstínu složky z $+b^*$ na $-b^*$, modrý odstín tkaniny přechází v mírně žlutý pro vybarvení 0,5 a 1% C. I. Vat Green 1. Následným praním pak textilie „obnovuje“ své původní modré zbarvení.

Pro všechny plošné hustoty energie se zvyšuje hodnota jasové složky L^* vlivem ozáření při porovnání s neozářenou obarvenou textilií pro 1,5 a 3% vybarvení C. I. Vat Green 1. Nicméně následným praním ozářených vzorků se hodnota jasové složky L^* snižuje, a obarvená textilie se „vrací“ na svou původní hodnotu jasové složky před ozáření. Ozáření bavlněné tkaniny, obarvené 1,5 a 3% vybarvením C. I. Vat Green 1, zvyšující se plošnou hustotou energie laserového záření dochází k snížení hodnoty $-a^*$, a podíl zelené složky v odstínu textilie se snižuje. Vlivem praní však dochází k jeho obnovení, což se projevuje zvýšením složky $-a^*$ pro 1,5 a 3% vybarvení C. I. Vat Green 1. Při plošných hustotách energie 1,99; 2,98 a $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$ získává ozářená bavlněná tkanina nažloutlý odstín, který představuje složka $+b^*$. Vlivem praní se však textilie mění svůj odstín na původní modrý před ozáření při 1,5 a 3% vybarvení C. I. Vat Green 1, což se projevuje zvýšením složky $-b^*$.

Ozáření plošnou hustotou energie 1,99; 2,98 a $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$ dochází u 0,5 a 1% vybarvení kypovým barvivem C. I. Vat Yellow 2 ke snížení složky jasu L^* , textilie se jeví tmavší. Zatím co vlivem praní se hodnota složky jasu L^* opět „obnovuje“ a její hodnota se přibližuje hodnotě původní obarvené tkaniny před ozáření. Vlivem ozáření různou plošnou hustotou energie laserového záření ztrácí bavlněná textilie obarvená 0,5 a 1% vybarvením C. I. Vat Yellow 2 svůj nazelenalý odstín a klesá hodnota složky $-a^*$, ale praním se její odstín opět „vrací“ k původnímu odstínu před ozáření. Vlivem ozáření s plošnou hustotou energie 2,98 a $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$ pro vybarvení 1% C. I. Vat Yellow 2 je hodnota složka a^* kladná, a odstín tkaniny se mění v načervenalý. Následným praním je hodnota složky a^* opět záporná, a odstín tkaniny je opět více

zelený. Vlivem ozáření bavlněného vzorku, obarveného 0,5 a 1% vybarvením C. I. Vat Yellow 2, zvyšující se plošnou hustotou energie dochází ke snížení složky $+b^*$, která představuje žlutý odstín. Vlivem praní získává textilie „zpátky“ svůj žlutý odstín a podíl složky b^* se zvyšuje pro vybarvení 0,5 a 1% C. I. Vat Yellow 2. Vlivem ozáření bavlněné tkaniny, 1,5 a 3 % vybarvením C. I. Vat Yellow 2, se snižuje jasová složka L^* , proto se textilie jeví tmavší v porovnání s původním neozářeným vzorkem. Vlivem praní se však hodnota jasové složky L^* přibližuje hodnotě původního vzorku před ozářením. Složka a^* je záporná pro původní (neozářený vzorek) 1,5 % vybarvení C. I. Vat Yellow 2, ozářený nízkou plošnou hustotou energie $0,99 \text{ J.cm}^{-2}$ laserového záření. Vlivem ozáření vyšší plošnou hustotou energie laserového záření $1,99$; $2,98$ a $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$ se mění odstín textilie na červený, zvyšuje se tedy hodnota složka $+a^*$. Vlivem praní však textilie opět mění odstín, protože se mění hodnota a^* na zápornou a odstín je tedy více zelený. U 3 % vybarvení C. I. Vat Yellow 2 původního (neozářeného vzorku) a ozářeného $0,99 \text{ J.cm}^{-2}$ plošnou hustotou energie laserového záření je hodnota $+a^*$, vzorek je tedy zbarvený do červena. Vlivem praní se však při plošné hustotě energie $1,99$; $2,98$ a $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$ hodnota a^* stává zápornou, a vzorek se jeví zelený. Podíl složky $+b^*$ se zvyšující se plošnou hustotou energie laserového záření se u 1,5 a 3 % vybarvení C. I. Vat Yellow 2 snižuje, textilie se tedy je mírně žlutější. Zatím co praním se obnovuje „původní“ žlutý odstín textilie před jejím ozářením.

Se zvyšující se plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření dochází k „blednutí“ bavlněného vzorku, proto se zvyšuje hodnota jasové složky L^* u 0,5; 1; 1,5 a 3 % C. I. Vat Red 13. Vlivem praní se však hodnota jasové složky L^* opět snižuje, hodnota jasové složky L^* se přibližuje hodnotě před ozářením vzorku pro 1; 1,5 a 3 % vybarvení C. I. Vat Red 13. Se zvyšující se plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření dochází ke snížení složky $+a^*$, textilie je tedy méně červená, ale vlivem praní se její hodnota opět zvyšuje. Nepraná a nízkou plošnou hustotou energie ($0,99 \text{ J.cm}^{-2}$) ozářená bavlněná tkanina, obarvená C. I. Vat Red 13 pro 0,5 a 1%, má zápornou složku b^* , její odstín je do modra. Vlivem vysoké hustoty plošné energie laserového záření dochází ke změně složky b^* a její hodnota je záporná, což svědčí o žlutém odstínu. Praním textilie se mění žlutý odstín zpět na modrý, kdy se „odkryvá“ původní odstín textile před ozářením. Vlivem ozáření laserem se zvyšující se plošnou hustotou energie nedochází k výraznému posunu složky $+b^*$, odstín textilie je tedy žlutý pro 1,5 a 3 % vybarvení C. I. Vat Red 13. Teprve praním se při plošné hustotě energie $2,98$ a $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$ mění odstín textilie na modrý, a stoupá hodnota složky $-b^*$ pro 1,5 % vybarvení C. I. Vat Red 13. Praním se snižuje hodnota $+b^*$ složky

pro 3 % vybarvení C. I. Vat Red, textilie má tedy méně žlutý odstín. Při nejvyšší plošné hustotě energie $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$ je vlivem druhého a třetího praní odstín spíše do modra, což se projevuje změnou složky b^* z kladných do záporných hodnot.

Po ozáření bavlněné textilie plošnou hustotou energie $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$ je tkanina o přibližně 33 % tmavší ve srovnání s neozářenou bavlněnou tkaninou, což se projevilo snížením jasové složky L^* . Zatímco u slepého pokusu je tkanina tmavší pouze o 6 % ve srovnání s neozářeným vzorkem. Po třetím pracím cyklu ozářeného neobarveného vzorku ($4,97 \text{ J.cm}^{-2}$) je tkanina tmavší o 12 % pro neobarvenou a 0 % pro slepý pokus ve srovnání s původní neobarvenou bavlněnou tkaninou.

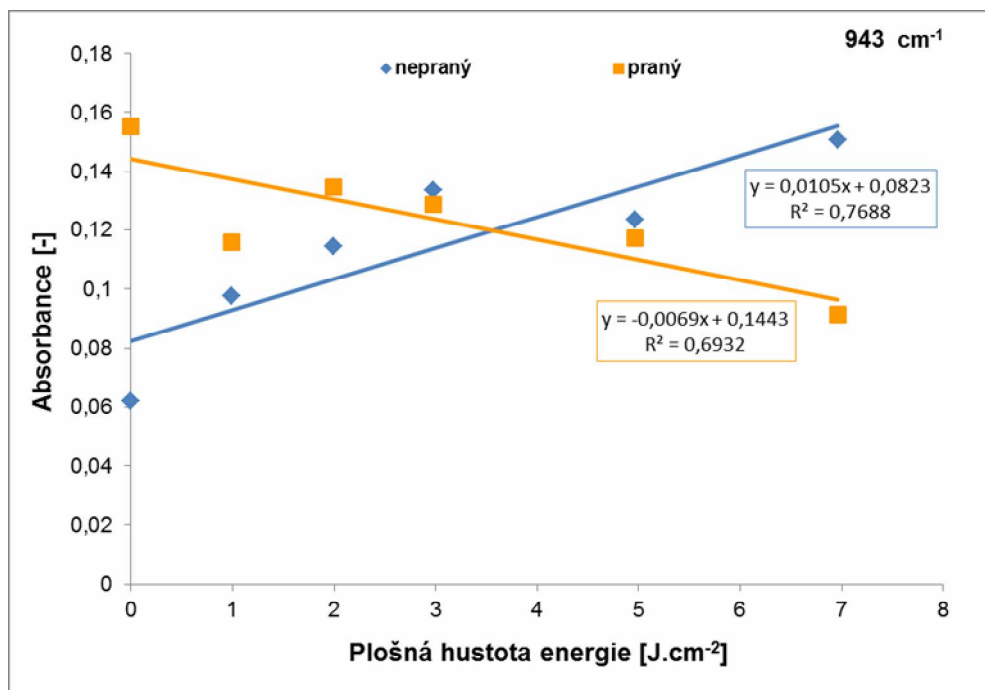
K výraznějšímu zčervenání ozářeného vzorku bavlněné tkaniny došlo vlivem ozáření s plošnou hustotou energie $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$, zatímco u slepého pokusu došlo pouze k mírnému zčervenání vzorku ve srovnání s původní neobarvenou a neozářenou bavlněnou tkaninou, což se projevilo zvýšením složky $+a^*$. Vlivem praní se po třetím pracím cyklu hodnota složky $+a^*$ snížila přibližně 3x u ozářeného ($4,97 \text{ J.cm}^{-2}$) vzorku bavlněné tkaniny ve srovnání s původním neozářeným vzorkem. Zatímco u slepého pokusu neobarvené bavlněné tkaniny nevykazuje složka $+a^*$ žádné změny ve srovnání s původním neozářeným a neobarveným vzorkem bavlny.

Bylo prokázáno, že se zvyšující se hodnotou plošné hustoty energie laserového záření se u ozářených obarvených bavlněných vzorků zvyšuje hodnota jasové složky L^* a textilie je tedy světlejší. Následným praním ozářených vzorků se hodnota jasové složky L^* mírně snižuje, textilie v povrchu textilie se objevují neozářená vlákna s „původním“ odstínem textilie.

7.6.2.1 Analýza praných vzorků pomocí infračervené spektroskopie

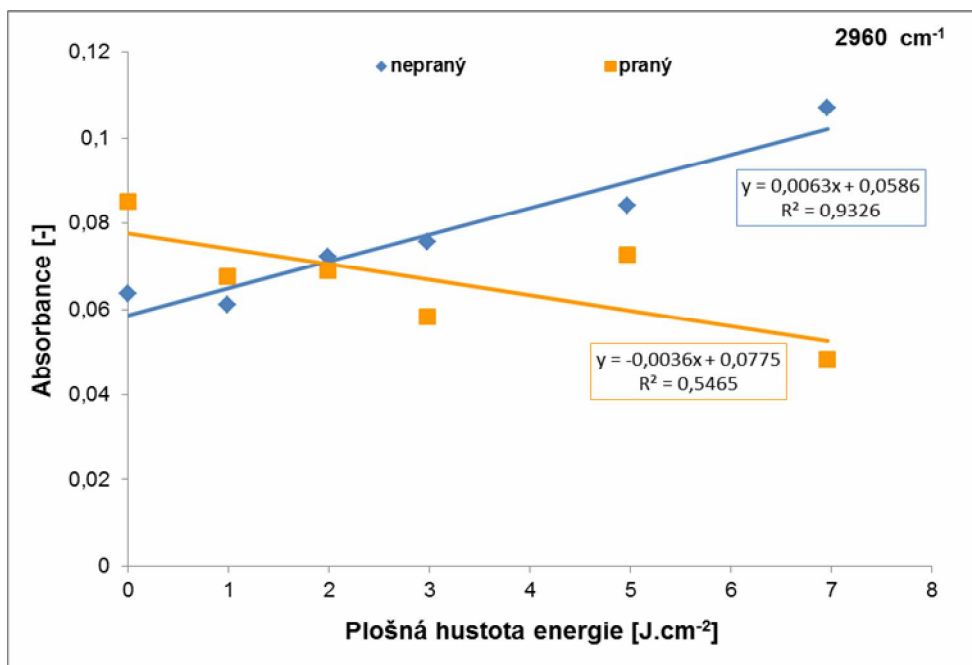
Absorbance nepraného vzorku pro infračervené záření se zvyšuje se zvyšující se plošnou hustotou energie laserového záření při vlnočtu 943 cm^{-1} , což odpovídá vlnové délce infračerveného laserového záření (obr. 81). Zatímco při stejném vlnočtu (943 cm^{-1}) u praného vzorku bavlněné textilie se absorbance snižuje.

Na obr. 82 se zvyšuje absorbance neobarveného vzorku bavlny s rostoucí plošnou hustotou energie laserového záření, zatímco pro praný vzorek se absorbance snižuje při vlnočtu 2960 cm^{-1} .

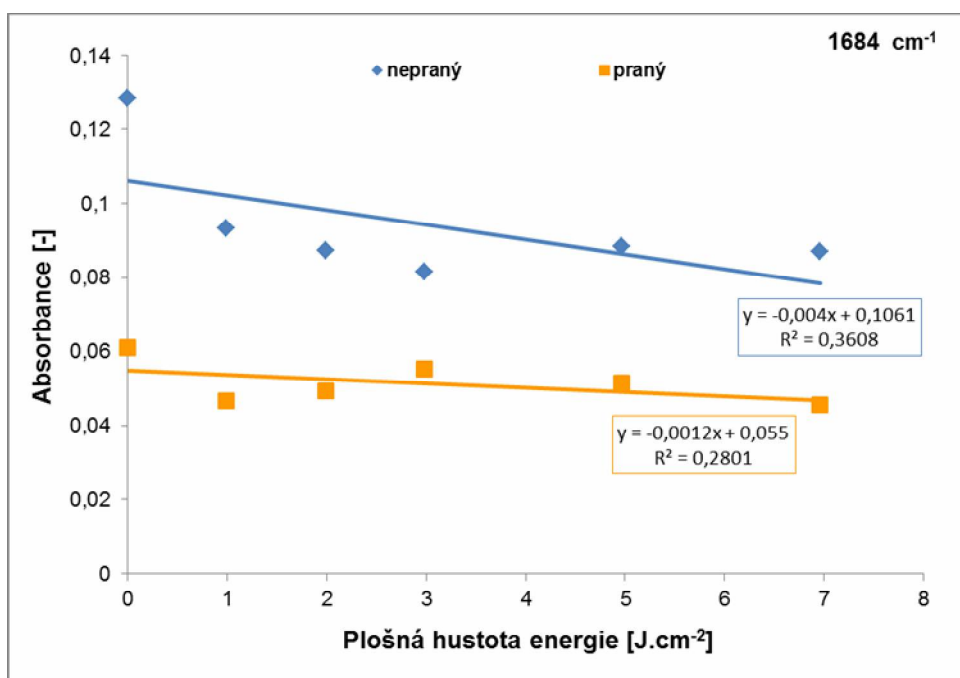


Obr. 81 Závislost absorbance neobarveného bavlněného vzorku (nepraného a praného) na různé plošné hustotě energie při vlnočtu 943 cm⁻¹

S rostoucí plošnou hustotou energie infračerveného laserového záření se absorbance snižuje v případě nepraného i praného vzorku při vlnočtu 1684 cm⁻¹, jak vyplývá z obr. 83.



Obr. 82 Závislost absorbance neobarveného bavlněného vzorku (nepraného a praného) na různé plošné hustotě energie při vlnočtu 2960 cm⁻¹



Obr. 83 Závislost absorbance neobarveného bavlněného vzorku (nepraného a praného) na různé plošné hustotě energie při vlnočtu 1684 cm⁻¹

7.6.3 Barevné změny – C. I. 73000 (Indigo)

Je vidět v Příloze 9, jak při kontaktu bavlněné tkaniny obarvené barvivem C. I. 73000 (indigem) s infračerveným laserovým paprskem dochází k výrazným změnám barevnosti. Je vidět, že při použití plošné hustoty energie infračerveného laserového záření 0,99; 1,98 a 2,98 J.cm⁻² dochází k odbarvení bavlněné tkaniny, zatímco při plošné hustotě energie 4,97 a 6,96 J.cm⁻² dochází také k mírnému zažloutnutí materiálu. Na omak má ozářená tkanina drsnější povrch, což je pravděpodobně způsobeno prudkým vysušením vlákna při ozáření laserovým paprskem.

V Příloze 10 jsou zobrazeny grafy pro závislost hodnoty K/S bavlněné tkaniny obarvené indigem pro různé sytosti vybarvení (0,5; 1; 1,5 a 3 % vybarvení). Barevné změny ozářených bavlněných vzorků obarvených indigem jsou vyjádřeny hodnotami K/S v závislosti na plošné hustotě energie infračerveného pulzního laserového záření CO₂ laseru. Nejvýraznější změna barevnosti byla pozorována při nejvyšší plošné hustotě energie laserového záření, tedy 6,96 J.cm⁻². Zatímco nejnižší změna barevnosti byla pozorována při nejnižší plošné hustotě energie laserového záření 0,99 J.cm⁻². Objektivním hodnocením barevnosti bylo zjištěno, že při plošné hustotě energie 1,99 J.cm⁻² dochází k poklesu K/S hodnot o přibližně 84,5 % v porovnání s neozářeným vzorkem. Při plošné hustotě energie 4,97 J.cm⁻² a 6,96 J.cm⁻² dochází k poklesu K/S hodnot o 89 % a 95,3 % v porovnání s neozářením vzorkem obarveným indigem.

Zhodnocení výsledků a nových poznatků

Experimentální část je zaměřena na chování bavlněné tkaniny před a po ozáření infračerveným pulzním laserovým zářením. Vlnová délka infračerveného laserového paprsku je 10,6 μm . Byl zkoumán vliv plošné hustoty energie infračerveného laserového záření na změny mechanických, chemických, termických vlastností způsobených ozářeními bavlněné textilie. Tyto změny byly zkoumány na neobarveném vzorku bavlněné tkaniny a na vzorcích obarvených kypovými barvivy v různých sytostech vybarvení. Subjektivně je možné pozorovat při ozařování neobarveného vzorku bavlněné textilie jeho žloutnutí až hnědnutí se zvyšující se hodnotou plošné hustoty energie infračerveného laserového záření. Toto pozorování bylo následně ověřeno objektivním spektrofotometrickým měřením K/S hodnot neobarvené bavlněné tkaniny po ozáření.

Se zvyšující se plošnou hustotou energie infračerveného pulzního laserového záření dochází k výraznému poklesu intenzity (barevnosti) obarveného vzorku bavlněné textilie. Dochází k „odbarvení“ tkaniny vlivem ozáření laserovým paprskem, odstín bavlněné textilie se mění vlivem tepelného účinku na žlutý až bílo-žlutý. Tento proces může být způsoben například degradací barviva působením infračerveného laserového záření, kdy se může část barviva odpařit i nepřímým poškozením reaktivních zplodin uvolňujících se z poškozené ozařované textilie. Protože ozáření textilie infračerveným pulzním laserovým zářením způsobuje pokles pevnosti v tahu, je třeba dbát na vhodné nastavení parametrů laserového paprsku. Změny v povrchu ozářené textilie byly sledovány elektronovou mikroskopií. Je vidět, že vlivem tepelného účinku se vytvářejí v místě ozáření na vlákně póry a prasklinky. Jejich počet se zvyšuje s rostoucí hustotou energie laserového záření.

Nízká plošná hustota energie laserového paprsku je schopna odbarvit textilií, za těchto podmínek jsou vlákna poškozena teplem pouze mírně, a také dochází pouze k mírnému snížení mechanických vlastností. Z analýzy mechanických vlastností vyplývá, že kypovým barvivem obarvená bavlněná textilie je více chráněna před účinky pulzního infračerveného laserového záření v porovnání s neobarvenou bavlněnou tkaninou. Dále je zřejmé, že bavlněný vzorek ze slepé lázně, následně ozáření pulzním infračerveným laserovým zářením, vede k mírnému zlepšení mechanických vlastností v porovnání s neobarvenou bavlněnou tkaninou. Což může být způsobeno tím, že redukční zbytky na celulóze zabrání jejímu žloutnutí při následném ozařování laserovým zářením.

Pro „odbarvování“ obarvené bavlněné tkaniny vlivem ozáření různou plošnou hustotou energie infračerveného pulzního laserového záření byl nalezen model vycházející

z Kubelka-Munkovy funkce. Pro závislost K/S hodnot, pro neobarvenou bavlněnou tkaninu, na různé plošné hustotě energie laserového záření byl navržen jednoduchý model.

Bylo prokázáno měřeními odstínu tkaniny pomocí složek L^* , a^* a b^* , že u slepého pokusu na bavlněné tkanině po ozáření se neprojevuje výrazné žloutnutí (tedy degradace) v porovnání s neobarveným vzorkem bavlněné tkaniny.

K „odbarvení“ bavlněné tkaniny vlivem pulzního infračerveného laserového záření dochází se zvyšující se plošnou hustotou energie laserového záření, a zvyšuje se tedy hodnota jasové složky L^* . Vlivem praní se jednotlivé složky mění jen velmi málo, nedochází vlivem praní k výrazné změně odstínu bavlněné tkaniny získaného po ozáření infračerveným laserovým svazkem.

Seznam použité literatury

- [1] Pátek K.: *Lasery, kvantové generátory světla*, 1. vyd. Praha, SNTL, 1964. 171 s.
- [2] Sochor V.: *Lasery a koherentní svazky*, 1. vyd. Praha, Academia, 1960. 196 s.
- [3] Strumban E. J., Štoll I.: *Laser a optoelektronika*, 1. vyd. Praha, Panorama, 1989. 248 s.
- [4] Vrbová M. a kol.: *Lasery a moderní optika - Oborová encyklopedie*, 1. vyd. Praha, Prometheus, 1994. 474 s.
- [5] Navrátil L., P. Kuna a kol.: *Klinická radiobiologie*, 1. vyd. Praha, Manus, 2005. 222 s.
- [6] Vrbová M., Jelínková H., Gavrillov P.: *Úvod do laserové techniky*, 1. vyd. Praha, Vydavatelství ČVUT, 1994. 233 s.
- [7] Dušek J.: Megazín 2012/3, rady, teorie - Co byste rádi věděli o průmyslových laserech, [Cit. 16. prosince 2015].
<http://www.mega-blog.cz/lasery/co-byste-radi-vedeli-o-prumyslovych-laserech/>
- [8] Engst P., Horák M.: *Aplikace laserů*, 1. vyd. Praha, SNTL, 1989. 204 s.
- [9] Kořán P.: *Seriál na téma lasery - základní princip laseru a jejich dělení*, [Cit. 14. dubna 2015].
<http://www.lao.cz/lao-info-49/serial-na-tema-lasery---zakladni-princip-laseru-a-jejich-deleni-127>
- [10] Lao: CO₂ lasery, [Cit. 10. června 2010].
http://www.lao.cz/systemy/co2_laser.php
- [11] Linde Gas: CO₂ lasery, [Cit. 12. června 2012].
http://www.linde-gas.cz/international/web/lg/cz/like35lgcz.nsf/docbyalias/ind_mv_laserco2
- [12] Lao, Kořán P.: *Seriál na téma lasery - Hlavní typy laserů používaných v průmyslu*, [Cit. 15. června 2015].
<http://www.lao.cz/lao-info-49/serial-na-tema-lasery---hlavni-typy-laseru-pouzivanych-v-prumyslu-128>
- [13] Weber M. J.: *Handbook of Laser Wavelengths*, Boca Ranton: CRC Press LLC, 1999. 784 s.
- [14] Ozdemir M., Sadikoglu H.: A new and emerging technology: Laser induced surface modifications of polymers, *Trends in Food Science and Technology*, vol. 9, 1998, p. 159-167.
- [15] Krčma L.: *Degradace textilních vláken a ochrana proti ní*, 1. vyd. Praha, SNTL, 1976. 173 s.
- [16] Li M., Wu Z., Tang H., Yang J.: Selective adsorption of protein on micropatterned flexible poly(ethylene terephthalate) surfaces modified by vacuum ultraviolet lithography, *Applied Surface Science*, vol. 258, 2012, no. 10, p. 4222-4227.
- [17] Sato S., Ono M., Yamauchi J., Kanehashi S., Ito H., Matsumoto S., Iwai Y., Matsumoto H., Nagai K.: Effects of irradiation with vacuum ultraviolet xenon excimer lamp at 172 nm on water vapor transport through poly(lactic acid) membranes, *Desalination*, vol. 287, 2012, p. 290-300.
- [18] Perni S., Kong M. G., Prokopovich P.: Cold atmospheric pressure gas plasma enhances the wear performance of ultra-high molecular weight polyethylene, *Acta Biomaterialia*, vol. 8, 2012, no. 3, s. 1357-1365.
- [19] Pandiyaraj K. N., Selvarajan V., Deshmukh R. R., Boushima M.: The effect of glow discharge

- plasma on the surface properties of Poly (ethylene terephthalate)(PET) film, *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, 2008, no. 17, p. 4218-4226.
- [20] Zheng H. Y., Tan T. T., Zhou W.: Studies of KrF laser-induced long periodic structures on polyimide, *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 47, 2009, no. 1, p. 180-185.
- [21] Jaleh B., Parvin P., Sheikh N., Zamanipour Z., Sajad B.: Hydrophilicity and morphological investigation of polycarbonate irradiated by ArF excimer laser, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B*, vol. 265, 2007, no. 1, p. 330-333.
- [22] Shin D. S., Jae H. L., Jeong S., To H. K.: Determination of the debris produced from poly(ethylene terephthalate) during KrF excimer laser ablation, *Applied Surface Science*, vol. 252, 2006, no. 6, p. 2319-2327.
- [23] Yip J., Chan K., Sin K. M., Lau, K. S.: Formation of periodic structures by surface treatments of polyamide fiber: Part I. UV excimer laser irradiation, *Applied Surface Science*, vol. 253, 2006, no. 5, p. 2637-2643.
- [24] Scherthner M., Reisinger B., Wolinski H. et al.: Nanopatterned polymer substrates promote endothelial proliferation by initiation of β -catenin transcriptional signaling, *Acta Biomaterialia*, vol. 8, 2012, no. 8, p. 2953–2962.
- [25] Bityurin N., Luk'yanchuk B.S., Hong M.H., Chong T.C.: Models for Laser Ablation of Polymers, *Chemical Review*, vol. 103, 2003, p. 519-552.
- [26] Paltauf, G., Dyer, P. E.: Photomechanical Processes and Effects in Ablation, *Chemical Review*, vol. 103, 2003, p. 487-518.
- [27] Yoo J. H., Jeong S. H., Greif R., Russo R. E.: Explosive change in crater properties during high power nanosecond laser ablation of silicon, *Journal of Applied Physics*, vol. 88, 2000, p. 442-443.
- [28] Srinivasan R.: Controlled degradation and ablation of polymer surfaces by ultraviolet laser radiation, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 17, 1987, no. 3, p. 193-203.
- [29] Brannon J. H., Lankard J. R. Baise A. I., Burns F., Kaufman J.: Excimer laser etching of polyimide, *Journal of Applied Physics*, vol. 58, 1985, no. 5, p. 2036-2043.
- [30] Bäuerle D.: *Chemical Processing with Lasers*, Springer Series in Materials Science, 1st ed., Berlin, Springer-Verlag, 1986. 245 p.
- [31] Dabdin S.: CO₂ laser modification of synthetic fibers: effect on dyeing properties, *European Polymer Journal*, vol. 38, 2002, no. 2, p. 2489-2495.
- [32] Dadsetan M., Mirzadeth H., Sharifi N.: Effect of CO₂ laser radiation on the surface properties of polyethylene terephthalate, *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 56, 1999, no. 5-6, p. 597-604.
- [33] Csete M., Eberle R., Pietralla M., Marti O.: Attenuated total reflection measurements on poly-carbonate surfaces structured by laser illumination, *Applied Surface Science*, vol. 208/209, 2003, p. 474-480.
- [34] Dyer P. E., Farley R.: Periodic surface structure in the excimer laser ablative etching of polymers, *Applied Physics Letters*, vol. 57, 1990, no. 8, p. 765-767.
- [35] Bolle M., Lazare S.: Characterization of submicrometer periodic structures produced on polymer surfaces with low-fluence ultraviolet laser radiation, *Journal of Applied Physics*, vol.

- 73, 1993, p. 3516-3524.
- [36] Bäuerle D.: *Laser Processing and Chemistry*, 3rd ed., Berlin, Springer-Verlag, 2000. 851 p.
- [37] Csete M., Bor Zs.: Laser-induced periodic surface structure formation on polyethylene-terephthalate, *Applied Surface Science*, vol. 133, 1998, no. 1-2, p. 5-16.
- [38] Knittel D., Kesting W., Schollmeyer E.: Surface Structuring of Synthetic Fibres by UV Laser Irradiation, Part I: Phenomenological Report, *Polymer International*, vol. 43, 1997, no. 3, p. 231-239.
- [39] Knittel D., Kesting W., Schollmeyer E.: Surface Structuring of Synthetic Fibres by UV Laser Irradiation, Part II: Mechanism and Models, *Polymer International*, vol. 43, 1997, no. 3, p. 240-250.
- [40] Srinivasan R., Lazare R.: Modification of polymer surfaces by far-ultraviolet radiation of low and high (laser) intensities, *Polymer*, vol. 26, 1985, no. 9, p. 1297-1300.
- [41] Kesting W., Schollmeyer E.: Oberflächenstrukturierung polymerer Fasern durch UV-laserbestrahlung. 11. Oberflächenstrukturierung von polypropylen-folien und -geweben, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 191, 1991, 1, s. 145-161.
- [42] Rossbach V., Leumer G.: Qualitative Faseranalyse: Identifizierung von technischen Spezialfasern, *Melliand Textilberichte* 69, 1988, s. 351-360.
- [43] Falkai B.: *Synthesefasern*, Weinheim, Verlag Chemie, 1981. 483 s.
- [44] Novis Y., Pireaux J. J., Brezini A., Petit E., Caudano R., Lutgen P., Feyder G., Lazare S.: Structural origin of surface morphological modifications developed on poly(ethylene terephthalate) by excimer laser photoablation, *Journal of Applied Physics*, vol. 64, 1988, p. 365-370.
- [45] Kan C. W.: Impact on textile properties of polyester with laser, *Optics & Laser Technology*, vol. 40, 2008, no. 1, p. 113-119.
- [46] Watanabe H., Yamamoto M.: Chemical structure change of a KRF-laser irradiated PET fiber surface, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, 1999, p. 2027-2031.
- [47] Srinivasan R., Braren B.: Ultraviolet laser ablation and etching of polymethyl methacrylate sensitized with an organic dopant, *Applied Physics A*, vol. 45, 1988, p. 289-292.
- [48] Kesting W., Bahners T., Schollmeyer E.: The effect of vacuum-ultraviolet laser wavelengths on the surface treatment of polyolefinic polymers, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 31, 1993, no. 7, p. 887-890.
- [49] Zheng H. Y., Rosseinsky D., Lim G. C.: Laser-evoked Coloration in Polymers, *Applied Surface Science*, vol. 245, 2005, p. 191-195.
- [50] Monk P. M. S.: *The Viologens: Synthesis, Physicochemical Properties and Applications of Salts of 4,4'-Bipyridine*, 1st ed. Chichester, 1998, Wiley. 311 p.
- [51] Gorodetsky G., Kanicky J., Kazyaka T., Meicher R. L.: Far UV pulsed laser melting of silicon, *Applied Physics Letters*, vol. 46, 1985, p. 547-549.
- [52] Belli R., Miotello A., Mosaner P., Toniutti L.: Preliminary Laser Cleaning Studies of a Consolidated Prehistoric Basketry Coming from the Pile Building of Fivè-Carera in the North-East of Italy, *Applied Surface Science*, vol. 247, 2005, no1-4, p. 369-372.

- [53] R. Belli et al.: Laser cleaning of ancient textiles, *Applied Physics A*, vol. 83, 2006, no. 4, p. 651-655.
- [54] Sutcliffe H., Cooper M., Farnsworth J.: An initial investigation into the cleaning of new and naturally aged cotton textiles using laser radiation, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 1, 2000, p. 241-246.
- [55] Lee M. J., Yu J. E., Koh Y. S.: Experimental study on the effect of wavelength in the laser cleaning of silver threads, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, 2003, p. 157-161.
- [56] Reichert U.: Zeitschrift für Kunsttechniken, Restaurierung und Museumsfragen, *Restauro*, vol. 104, 1998, no. 6, p. 416-420.
- [57] Bloisi F., Vicari L., Barone A. C. Martuscelli E., Gentile G., Polcaro C.: Effects of Nd:YAG (532 nm) laser radiation on 'clean' cotton, *Applied Physics A*, vol. 79, 2004, no. 4, p. 331-333.
- [58] Zapka W., Ziemlich W.: Efficient pulsed laser removal of 0.2 mm sized particles from a solid surface, *Applied Physics Letters*, vol. 58, 1991, p. 2217.
- [59] Arnold N.: Dry Laser Cleaning of Particles by Nanosecond Pulses: Theory, In World Scientific (ed.): *Laser Cleaning*, Singapore, 2002, p. 51-96.
- [60] Watkins K.G., Curran, C., Lee, J. M.: Two new mechanisms for laser cleaning using Nd: YAG sources, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, 2003, no. 1, p. 59-64.
- [61] Barone A.C., Bloisi F., Vicari L.: "Verso" laser cleaning of mechanically thin films, *Applied Surface Science*, vol. 208-209, 2003, p. 468-473.
- [62] Vergés-Belmin V., Dignard, C.: Laser yellowing: myth or reality?, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, 2003, no. 1, p. 238-244.
- [63] Strlič M., Kolar J., Šelih V., Marinček M.: Surface modification during Nd:YAG (1064 nm) pulsed laser cleaning of organic fibrous materials, *Applied Surface Science*, vol. 207, 2003, p. 236-245.
- [64] Militký J.: *Technické textilie - vybrané kapitoly*, 2. vyd. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2008. 238 s.
- [65] Mikulášová D.: *Makromolekulová chémia*, 2. vyd. Bratislava, Ediční stredisko Slovenské vysoké školy technologické, 1967. 205 s.
- [66] Klikorka J., Holeček J.: *Obecná a anorganická chemie: určeno pro posluchače Vysoké školy chemicko-technologické v Pardubicích*, 1. vyd. Praha, SNTL, 1971, 384 s.
- [67] Kučerová I.: *Mechanismy koroze polymerů*, [Cit. 13.11.2014]
http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/3_1.pdf
- [68] Militký J.: *Textilní vlákna: klasická a speciální*, Liberec, Fakulta textilní, 2002. 238 s.
- [69] Esteves F., Alonso H.: Effect of CO₂ laser radiation on surface properties of polyamide fibres, *World Textile Conference Autex*, 2006, Raleigh
- [70] Esteves F., Alonso H.: CO₂ Laser modification of synthetic fibres: effect on dyeing properties, *Research Journal of Textile and Apparel*, vol. 11, 2007, no. 3, p. 42-57.
- [71] Bahtiyari M.I.: Laser modification of polyamide fabrics, *Optics & Laser Technology*, vol. 43, 2011, p. 114-118.

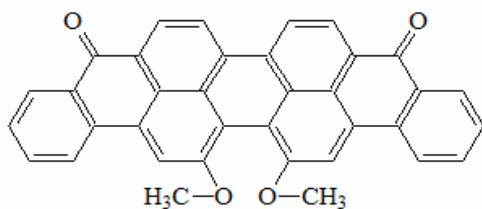
- [72] Ferrero F., Testore F.: Surface degradation of linen textiles induced by laser treatment: comparison with electron beam and heat source, *Autex Research Journal*, vol. 2, 2002, no. 3, p. 109-114.
- [73] Němcová I., Čermáková L., Rychlovský P.: *Spektrofotometrické analytické metody*, 2. vyd. Praha, Karolinum, 2004. 166 s.
- [74] Database of ATR-FT-IR Spectra of various materials :*ATR-FT-IR Spectrum of cotton (4000 – 225) cm⁻¹*, [Cit. 12. listopadu 2014]
http://tera.chem.ut.ee/IR_spectra/images/stories/cotton.png
- [75] Wiener J.: *Textilní chemie* (přednášky)
- [76] *Obrázek elektromagnetického spektra*, [Cit. 8. srpna 2015]
<http://energetika.tzb-info.cz/docu/clanky/0058/005802o10.jpg>
- [77] Kryštůfek J., Wiener J.: *Barvení textilií I.*, Liberec, Technická univerzita v Liberci, 2008. 212 s.
- [78] *Barevnost látek*, [Cit. 10. září 2015]
http://www.wikiskripta.eu/index.php/Barevnost_%C3%A1tek
- [79] Loyalka S. K., Riggs C. A.: Inverse Problem in diffuse reflectance spectroscopy: Accuracy of the Kubelka-Munk equations, *Applied Spectroscopy*, vol. 49, 1995, no. 8, p. 1107-1110.
- [80] Turek K.: *Spektrální kolorimetrie barevnosti a její aplikace v koloristické praxi barviv a pigmentů*, [Cit. 14. července 2015]
<http://www.muweb.cz/ondula2/HTMPVG/>
- [81] Technical Guides: *Color models, CIE L*a*b**, [Cit. 5. 10. 2015]
http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe_tg/models/cielab.html
- [82] loelovich M., Leykin A.: Accessibility and supermolecular structure of cellulose, *Celulose Chemical Technology*, vol. 43, 2009, p. 379-385.
- [83] Technická univerzita v Liberci, Výzkumné centrum Textil, Sekce B – Textilní materiály a konstrukce textilních výrobků: *Systém projektování textilních struktur Část 1 „vlákno – příze“*, Výzkumná zpráva. 2004. 85 s., [Cit. 12. 11. 2014]
http://centrum.tul.cz/centrum/centrum/1Projektovani/1.1_zaverecne_zpravy/%5B1.1.03%5D.pdf
- [84] Shafihazed F.: Thermal Degradation of Cellulose, In Nevel T. P. (ed.): *Cellulose Chemistry and Its Applications*, Ellis Horwood, 1985, p. 266-289.
- [85] Wiener J., Průšová M., Kryštůfek J.: *Chemicko-textilní rozbor*, Liberec, Technická univerzita v Liberci, 2008. 121 s.
- [86] Dascalu T., Acosta-Ortiz, Se., Ortiz-Morates, M., Compean, I. Removal of the indigo color by laser beam-denim interaction., *Optics & Laser Technology*, vol. 34, pp. 179-189, 2000.
- [87] Ortiz-Morales M., Poterasu M., Acosta-Ortiz SE., Compean I., Hernandex-Alvarado M. R.: A comparison between characteristics of various laser-based denim fadign processes, *Optics & Laser Technology*, vol. 39, 2003, p. 15-24.
- [88] Özgüney A. T.: The comparison of laser surface designing and pigment printing methods for the product quality, *Optics & Laser Technology*, vol. 39, 2007, p. 1054-1058.

- [89] Özgüney A.T, Özcelik G, Özkaya K.: A study on specifying the effect of laser fading process on the colour and mechanical properties of the denim fabrics, *Tekstil ve konfeksiyon*, vol. 2, 2009, p. 133-138.
- [90] Kan C.W., Yuen C.W.M., Cheng. C.W.: Technical study of the effect of CO₂ laser surface engraving on the colour properties of denim fabric, *Coloration Technology*, vol. 126, 2010, p. 365-374.
- [91] Chow Y.L., Chan C.K., Kan C.W.: Effect of CO₂ laser treatment on cotton surface, *Cellulose*, vol. 18, 2011, p. 1635-1641.
- [92] Chow Y.L.F., Chan A., Kan Ch.: Effect of CO₂ laser irradiation on the properties of cotton fabric, *Textil Research Journal*, vol. 82, 2012, p. 1220-1234.
- [93] Kan Ch.: CO₂ laser treatment as a clean process for treating denim fabric, *Journal of Cleaner Production*, vol. 66, 2014, p. 624-631.
- [94] Felix V.: *Chemická technologie textilní*, 1. vyd. SNTL, Praha 1956. 256 s.
- [95] Easy Laser, S. L.: *GFK, EasyMark 2007*, EL Rev 2.0, 2006.

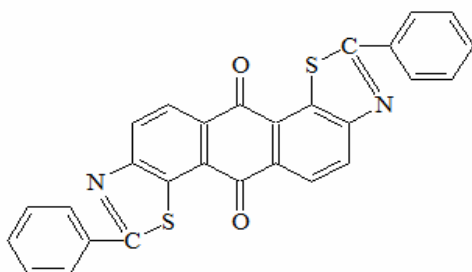
Příloha 1

Strukturní vzorce použitých kypových barviv

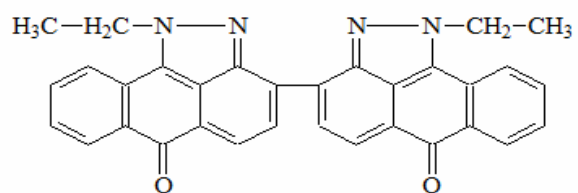
C.I. Vat Green 1



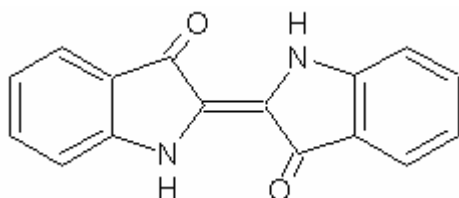
C. I. Vat Yellow 2



C. I. Vat Red 13

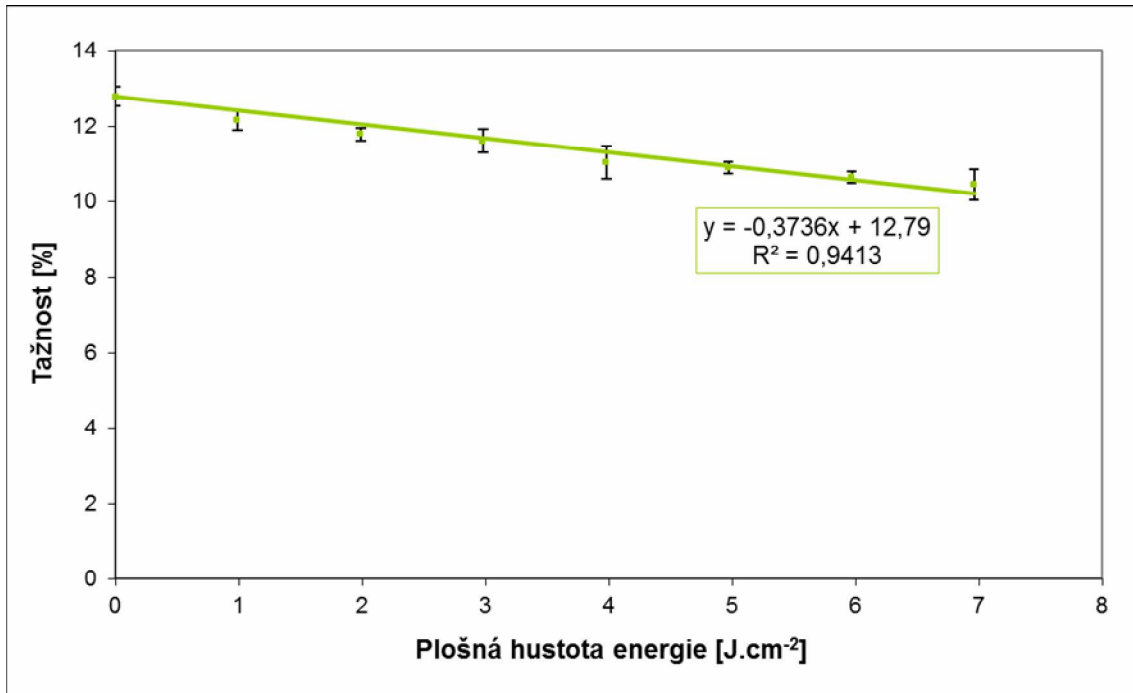


C. I. 73000

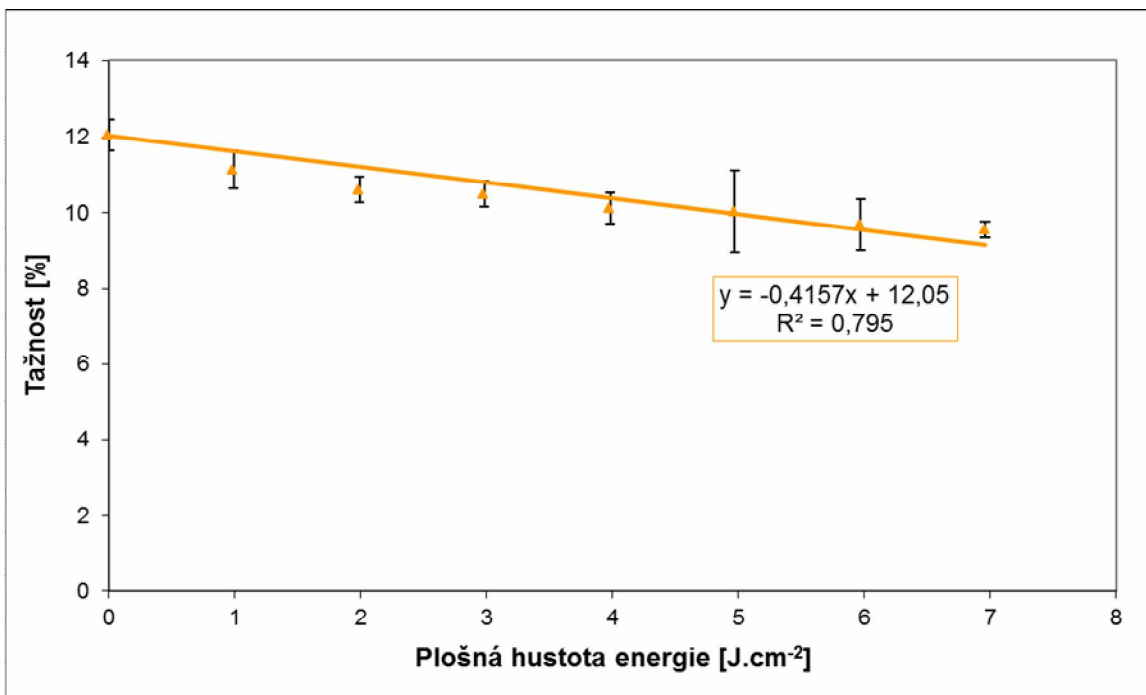


Příloha 2

Mechanické vlastnosti



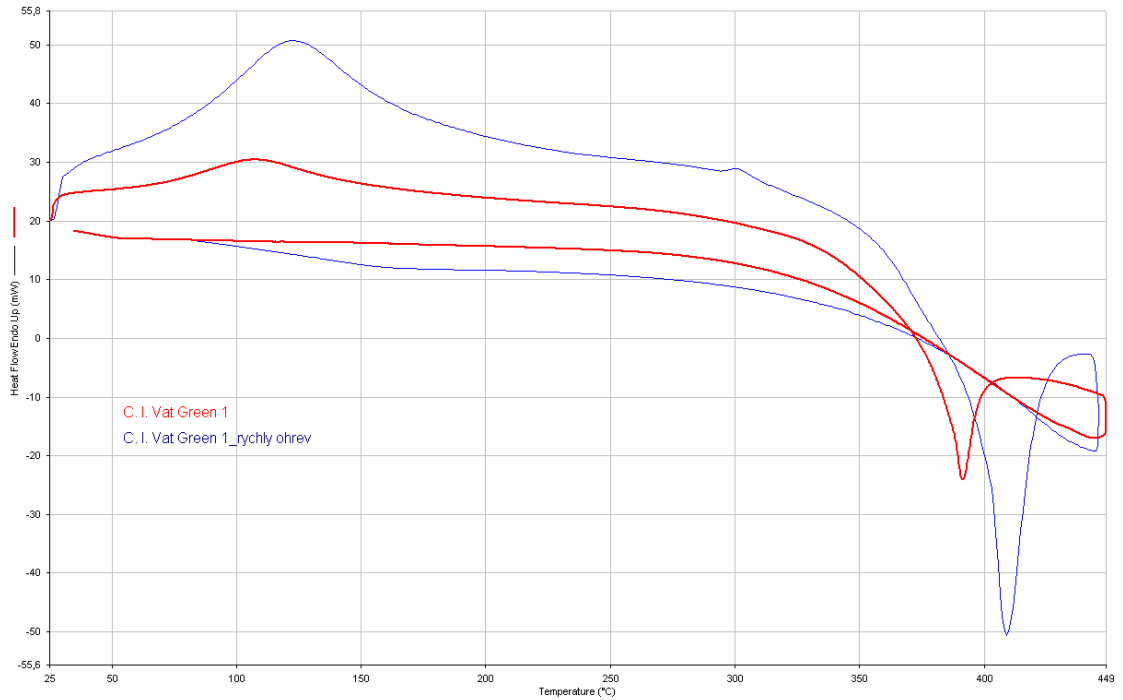
Závislost tažnosti neobarvené bavlněné tkaniny ve směru osnovy na plošné hustotě energie infračerveného laserového záření



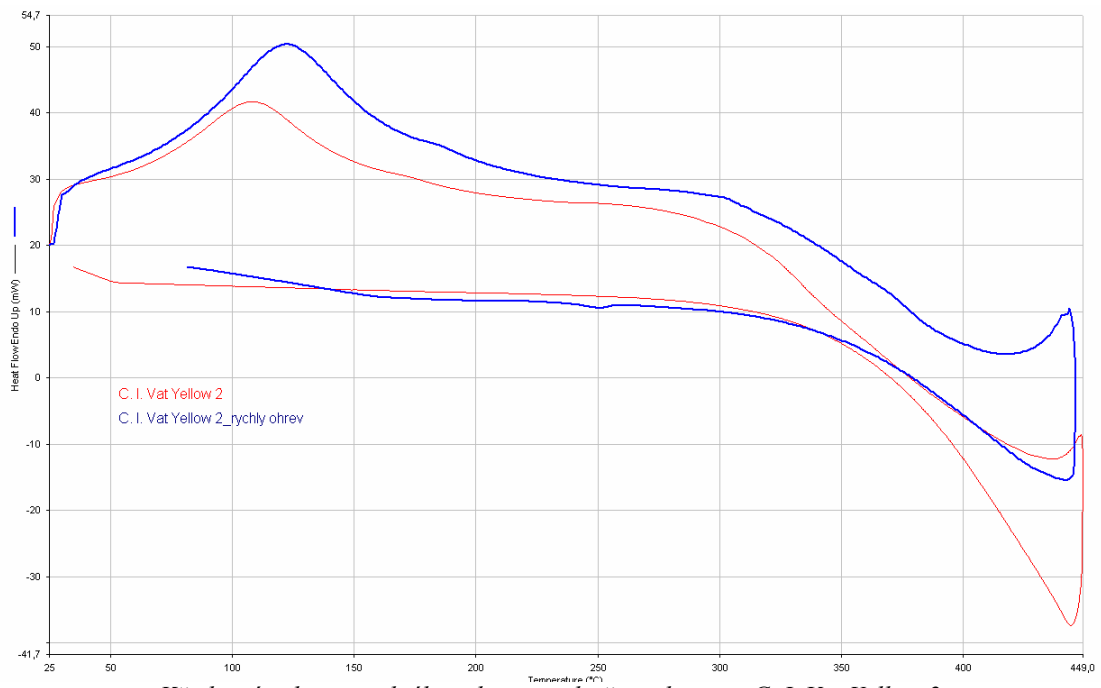
Závislost tažnosti neobarvené bavlněné tkaniny ve směru útku na plošné hustotě energie infračerveného laserového záření

Příloha 3

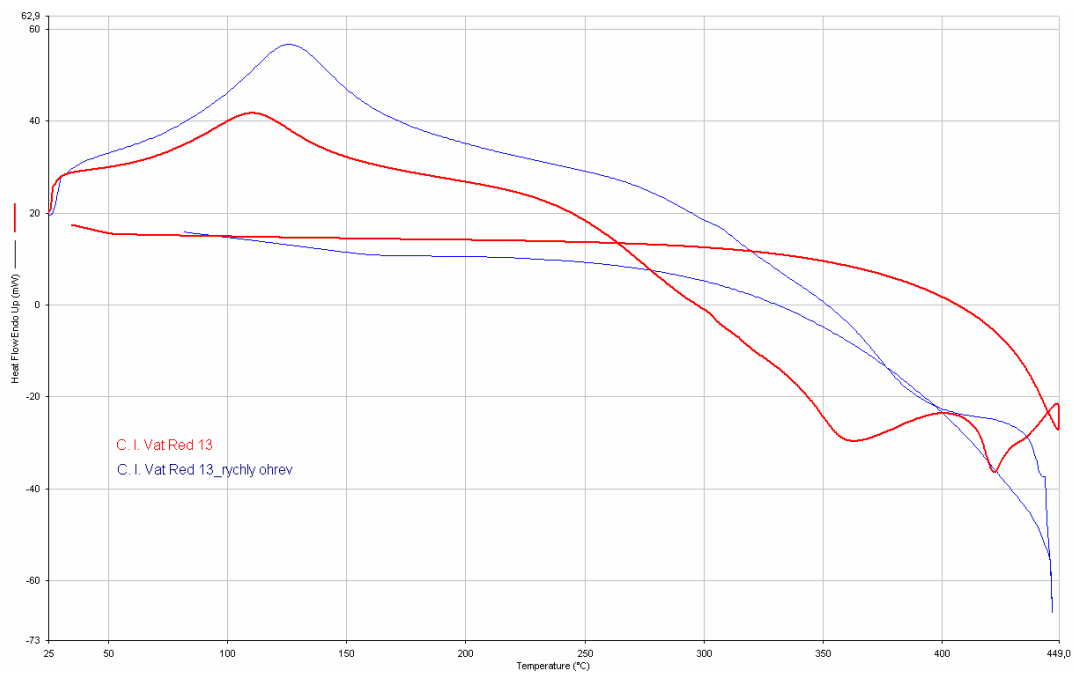
Analyza Diferenční skenovací kalorimetrií



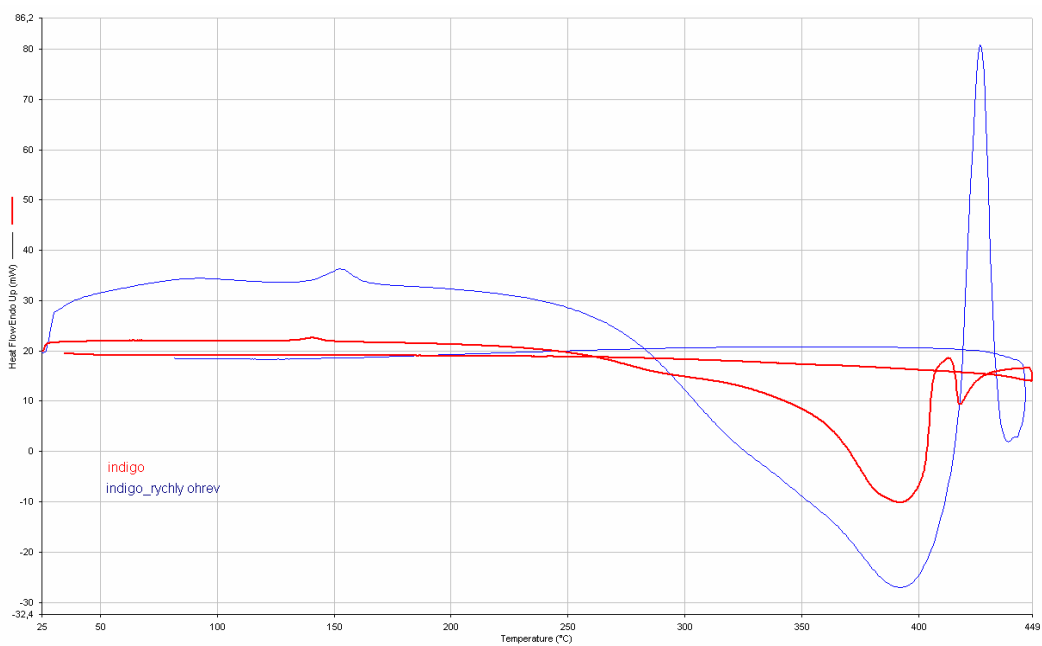
Křivka závislosti tepelného toku na teplotě pro barvivo C. I. Vat Green 1



Křivka závislosti tepelného toku na teplotě pro barvivo C. I. Vat Yellow 2

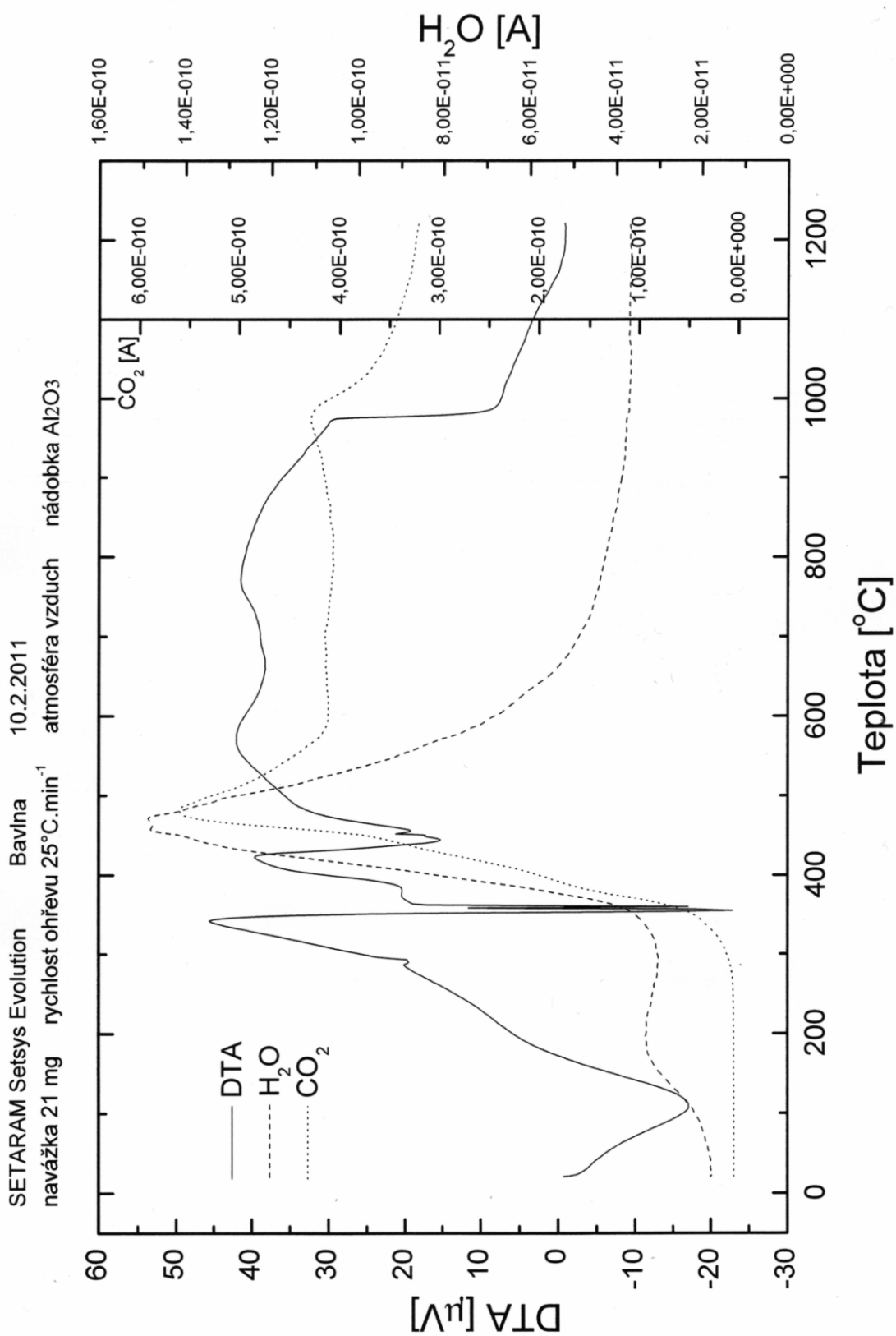


Křivka závislosti tepelného toku na teplotě pro barvivo C. I. Vat Red 13



Křivka závislosti tepelného toku na teplotě pro barvivo C. I. 73000 (indigo),

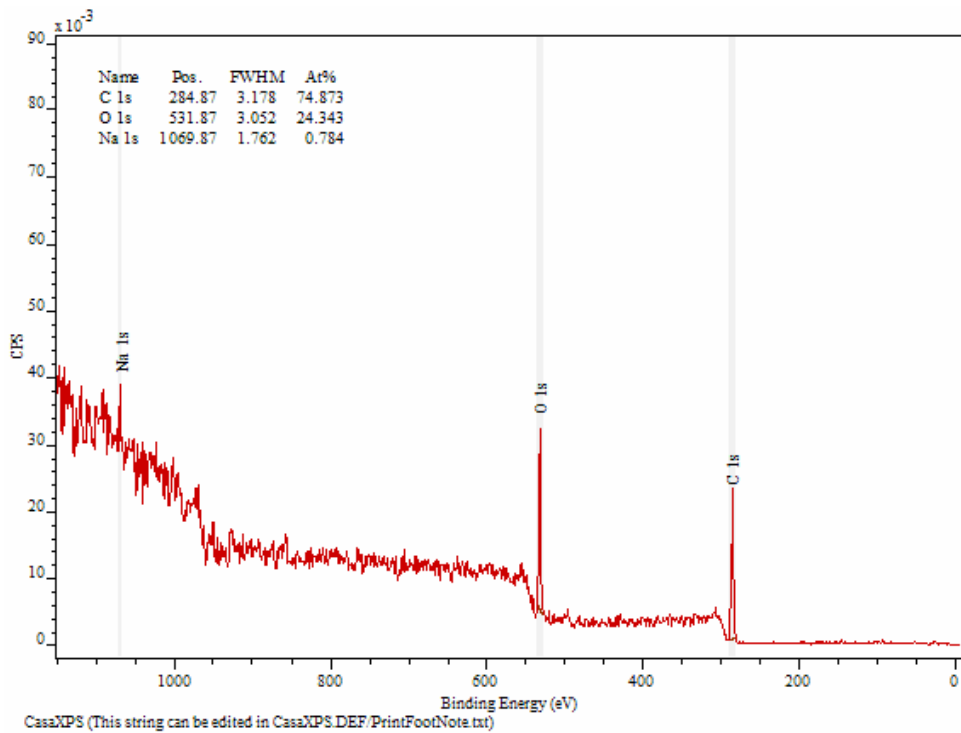
Příloha 4
Diferenční termická analýza



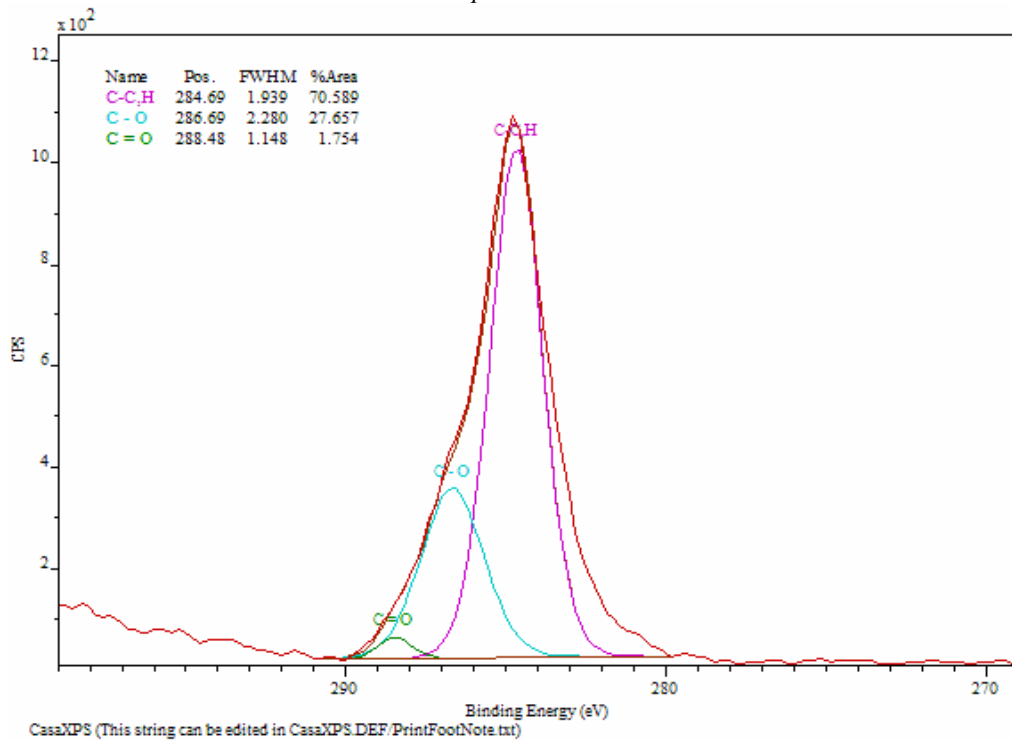
Průběh termoanalytické křivky neobarvené bavlněné textilie

Příloha 5

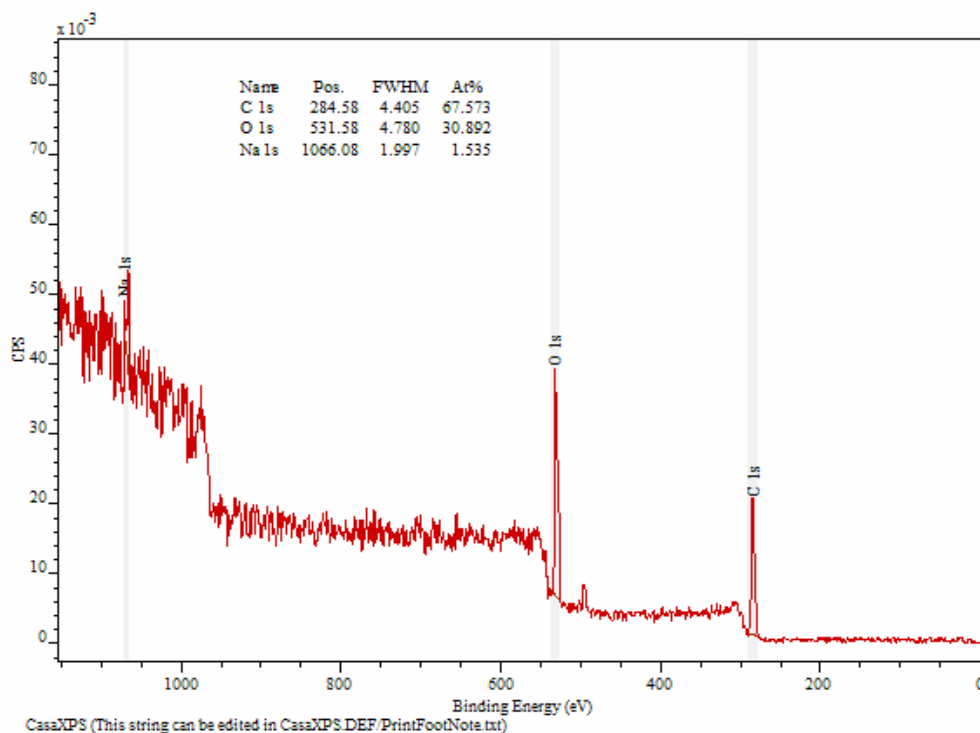
Přehledová a detailní spektra neozářených a ozářených vzorků neobarvené (původní) bavlněné tkaniny



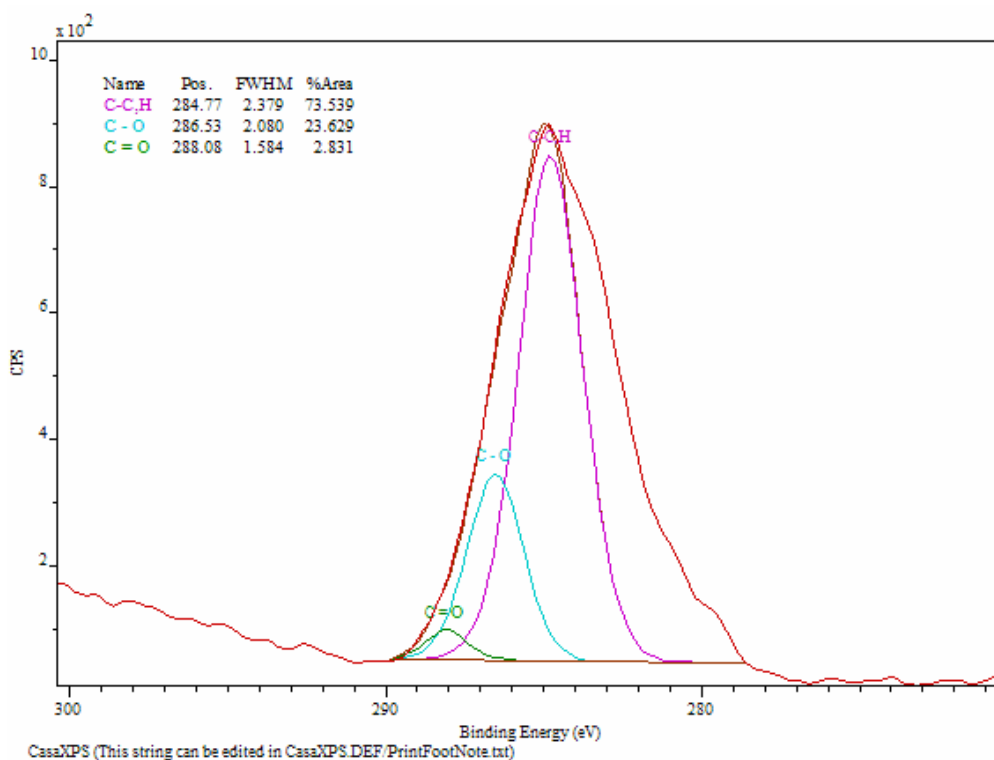
Přehledové spektrum neobarveného neozářeného vzorku bavlněné tkaniny pro C 1s



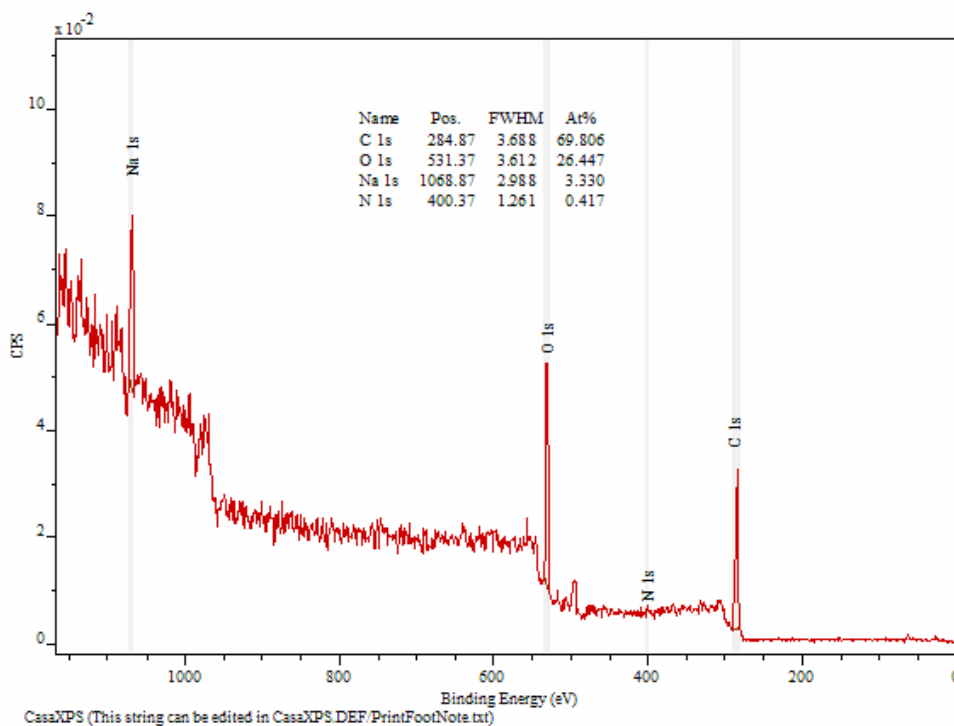
Detailní spektrum neobarveného neozářeného vzorku bavlněné tkaniny



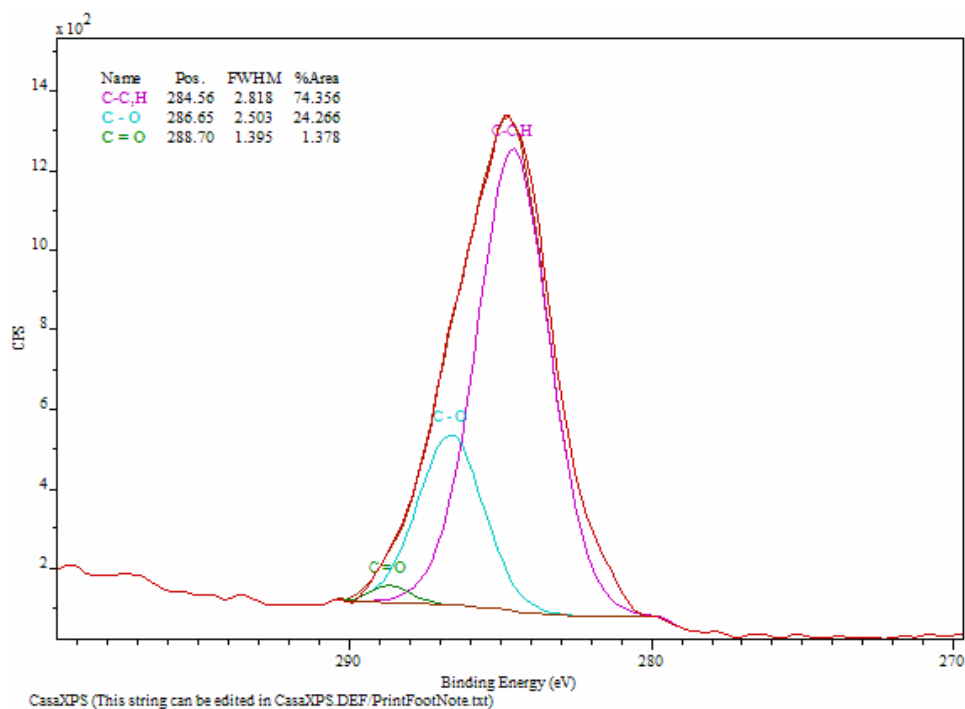
*Přehledové spektrum neobarveného ozářeného vzorku bavlny
(plošná hustota energie $1,99 \text{ J.cm}^{-2}$)*



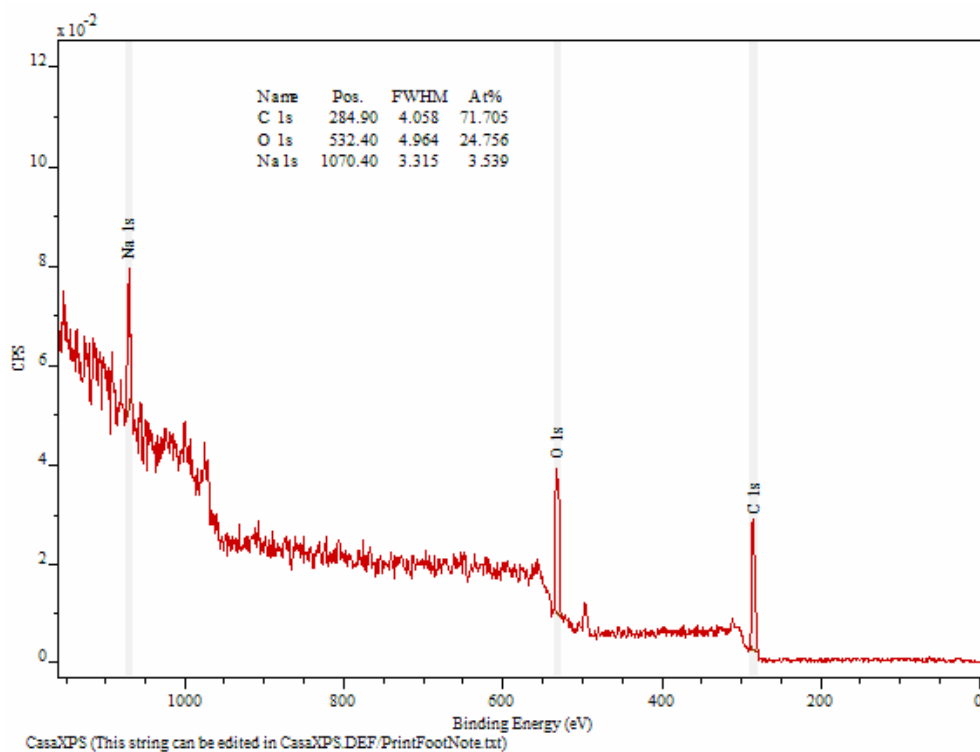
*Detailní spektrum neobarveného ozářeného vzorku bavlněné tkaniny
(plošná hustota energie $1,99 \text{ J.cm}^{-2}$)*



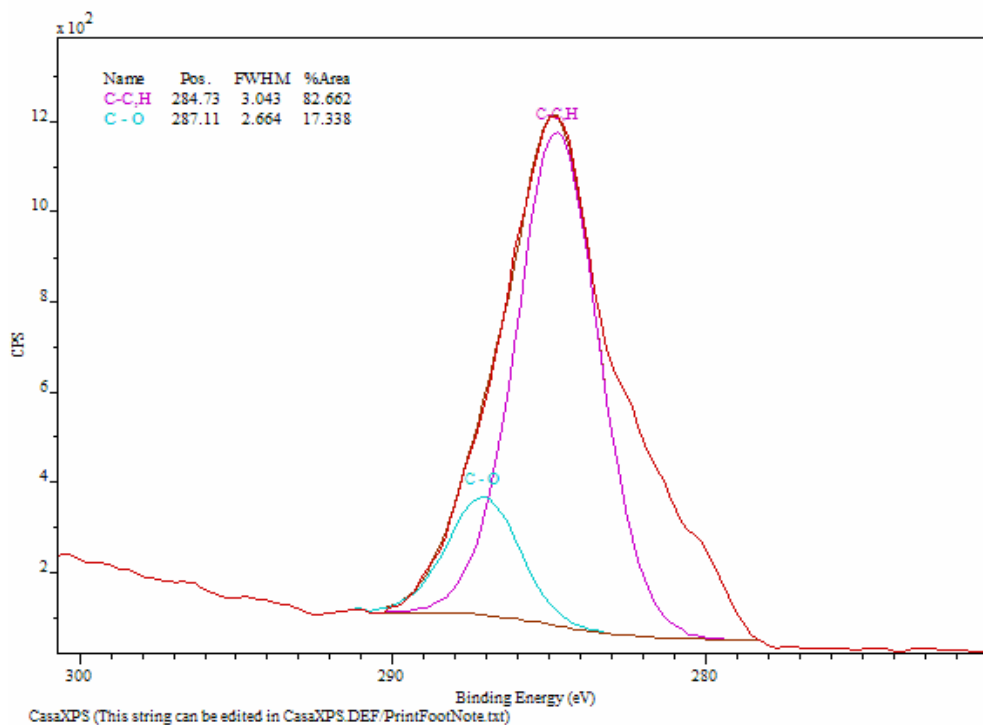
Přehledové spektrum neobarveného ozářeného vzorku bavlněné tkaniny
(plošná hustota energie $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$)



Detailní spektrum neobarveného ozářeného vzorku bavlněné tkaniny
(plošná hustota energie $4,97 \text{ J.cm}^{-2}$)



*Přehledové spektrum neobarveného ozářeného vzorku bavlněné tkaniny
(plošná hustota energie 6,96 J.cm⁻²)*



*Detailní spektrum neobarveného ozářeného vzorku bavlněné tkaniny
(plošná hustota energie 6,96 J.cm⁻²)*

Příloha 6



Neobarvený vzorek bavlněné tkaniny nezářený a ozářený různou plošnou hustotou energie laserového paprsku (0,99; 1,99; 2,98, 4,97 a 6,96 J.cm⁻²)



Bavlněná tkanina obarvená kypovým barvivem C. I. Vat Green 1 (0,5; 1; 1,5 a 3%)



Bavlněná tkanina obarvená kypovým barvivem C. I. Vat Green 1 (1% vybarvení; bez ozáření; po ozáření 2,98 J.cm⁻²)



Bavlněná tkanina obarvená kypovým barvivem C. I. Vat Yellow 2 (0,5; 1; 1,5 a 3%)



Bavlněná tkanina obarvená kypovým barvivem C. I. Vat Yellow 2 (1% vybarvení; bez ozáření; po ozáření 2,98 J.cm⁻²)



Bavlněná tkanina obarvená kypovým barvivem C. I. Vat Red 13 (0,5; 1; 1,5 a 3%)

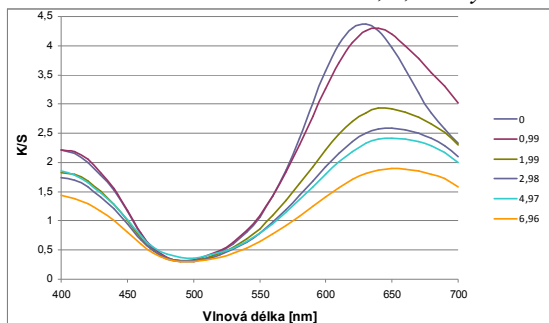


Bavlněná tkanina obarvená kypovým barvivem C. I. Vat Red 13 (1% vybarvení; bez ozáření; po ozáření 2,98 J.cm⁻²)

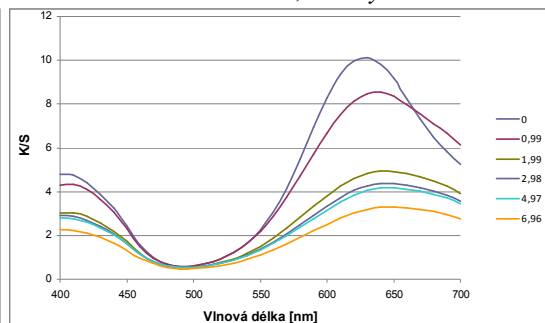
Příloha 7

Barevná změna bavlněné tkaniny vyjádřená jako K/S hodnota pro neozářenou bavlněnou tkaninu obarvenou kypovým barvivem a pro kypovým barvivem obarvenou bavlněnou tkaninu následně ozářenou infračerveným laserovým zářením s různou plošnou hustotou energie ($J \cdot cm^{-2}$)

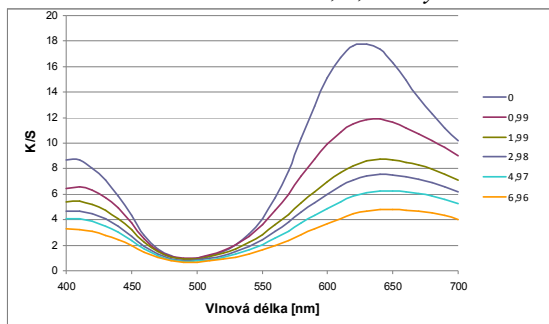
C. I. Vat Green 1, 0,5 % vybarvení



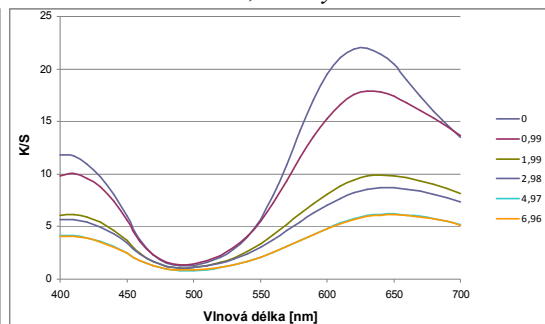
C. I. Vat Green 1, 1 % vybarvení



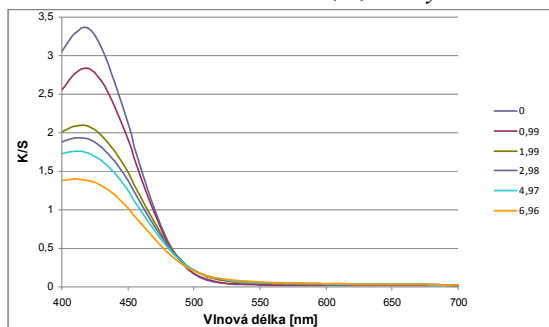
C. I. Vat Green 1, 1,5 % vybarvení



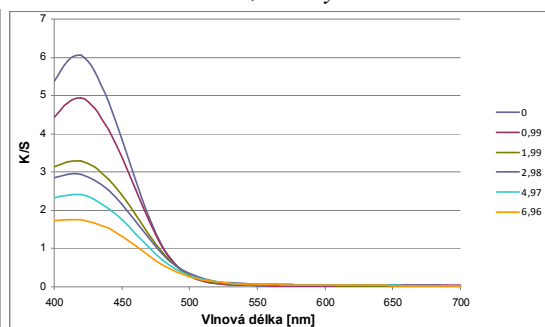
C. I. Vat Green 1, 3 % vybarvení



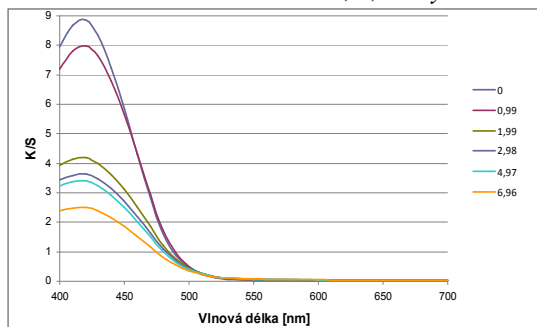
C. I. Vat Yellow 2, 0,5 % vybarvení



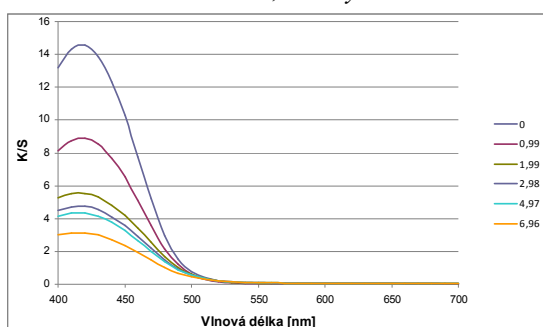
C. I. Vat Yellow 2, 1 % vybarvení

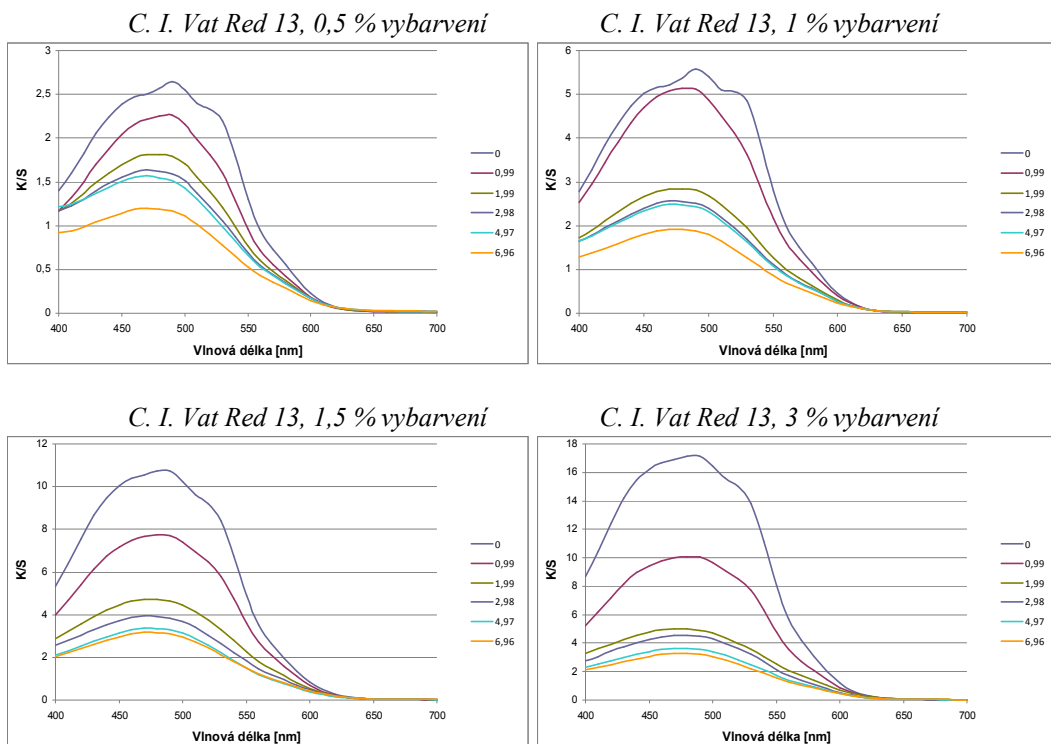


C. I. Vat Yellow 2, 1,5% vybarvení



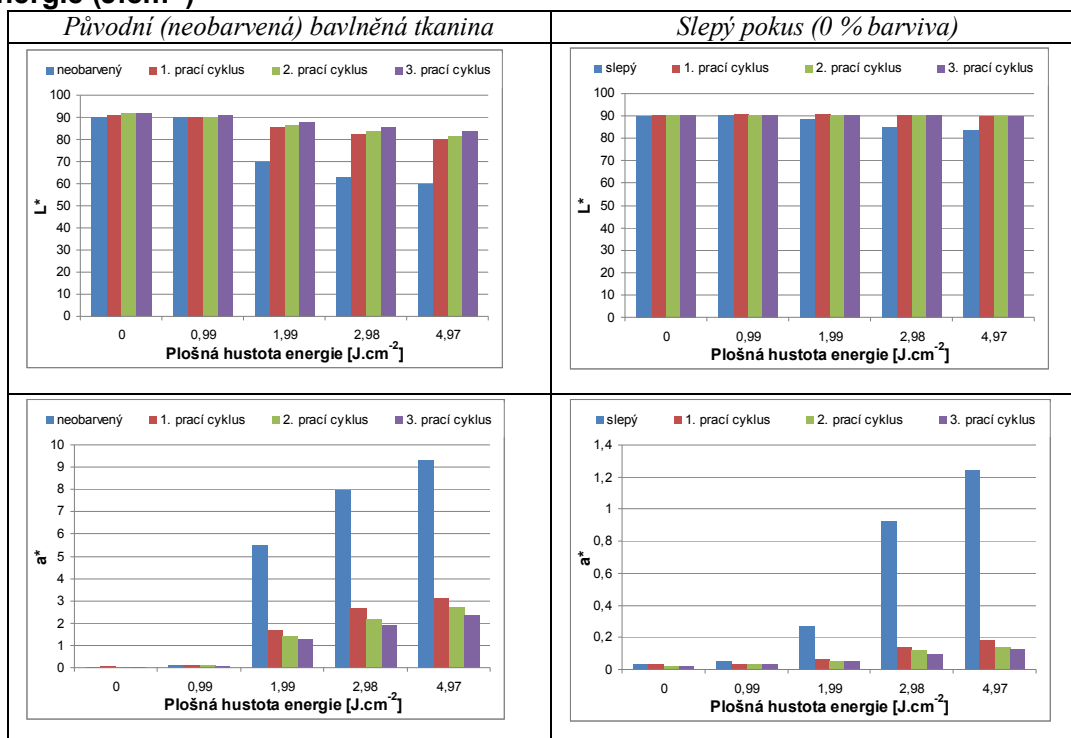
C. I. Vat Yellow 2, 3 % vybarvení

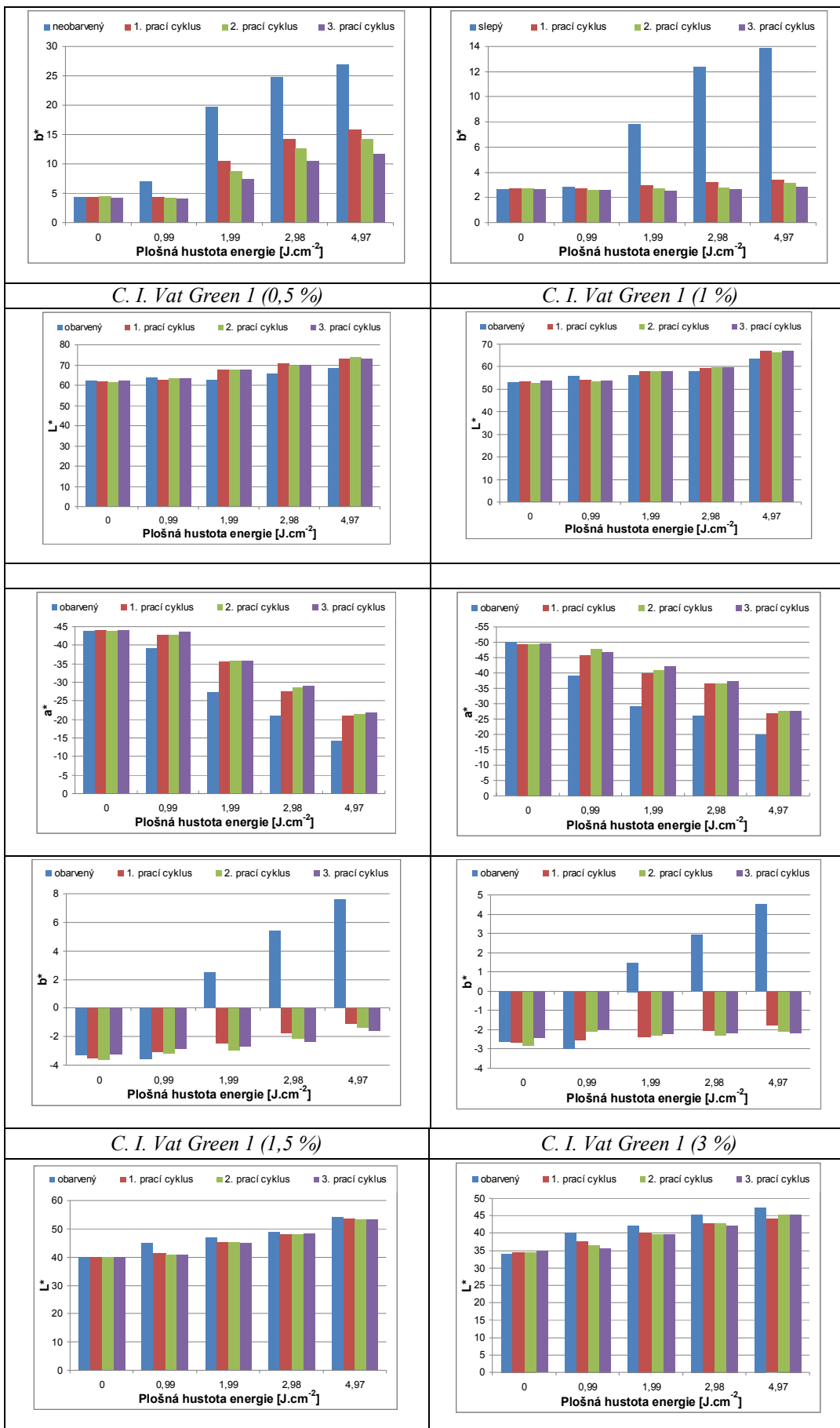


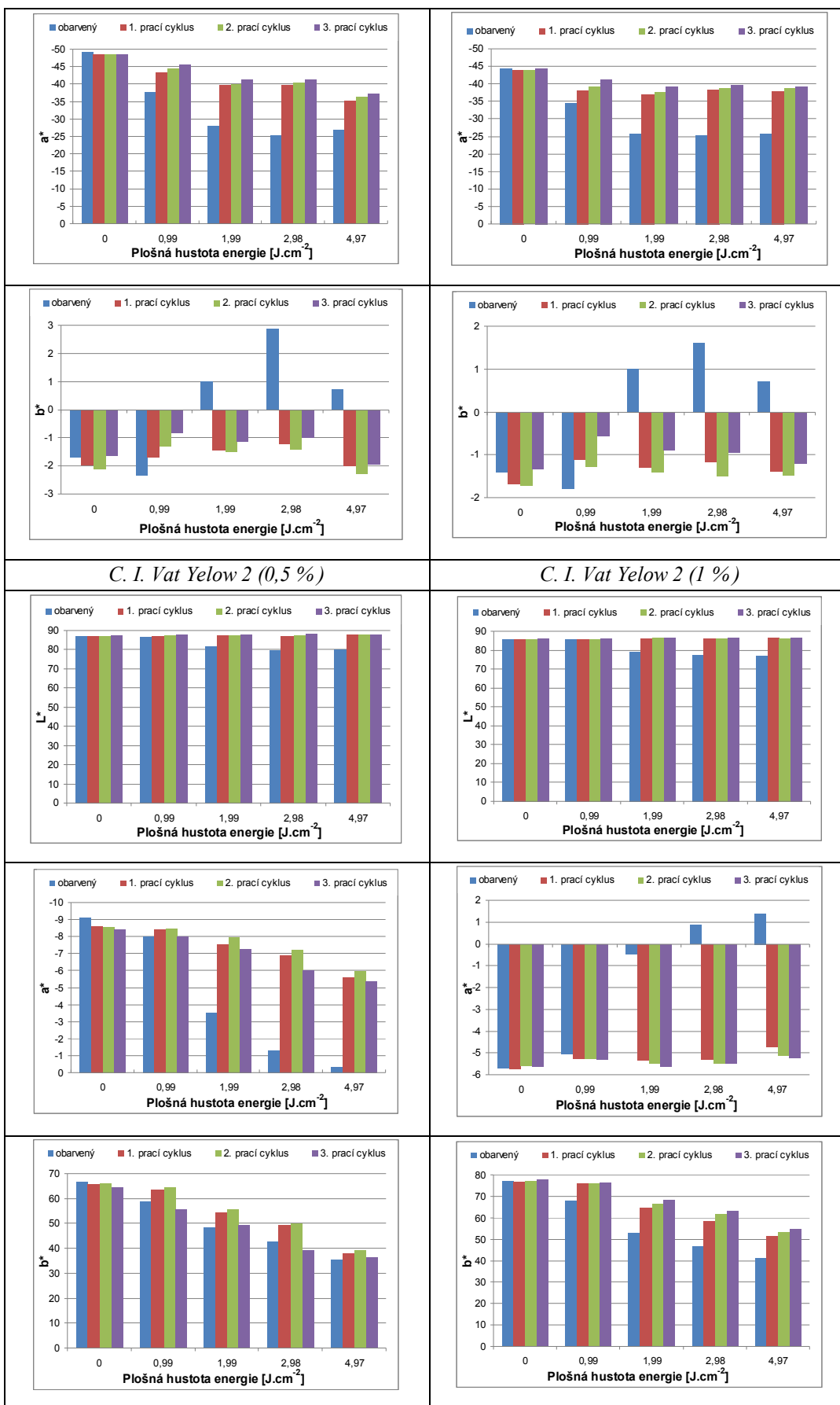


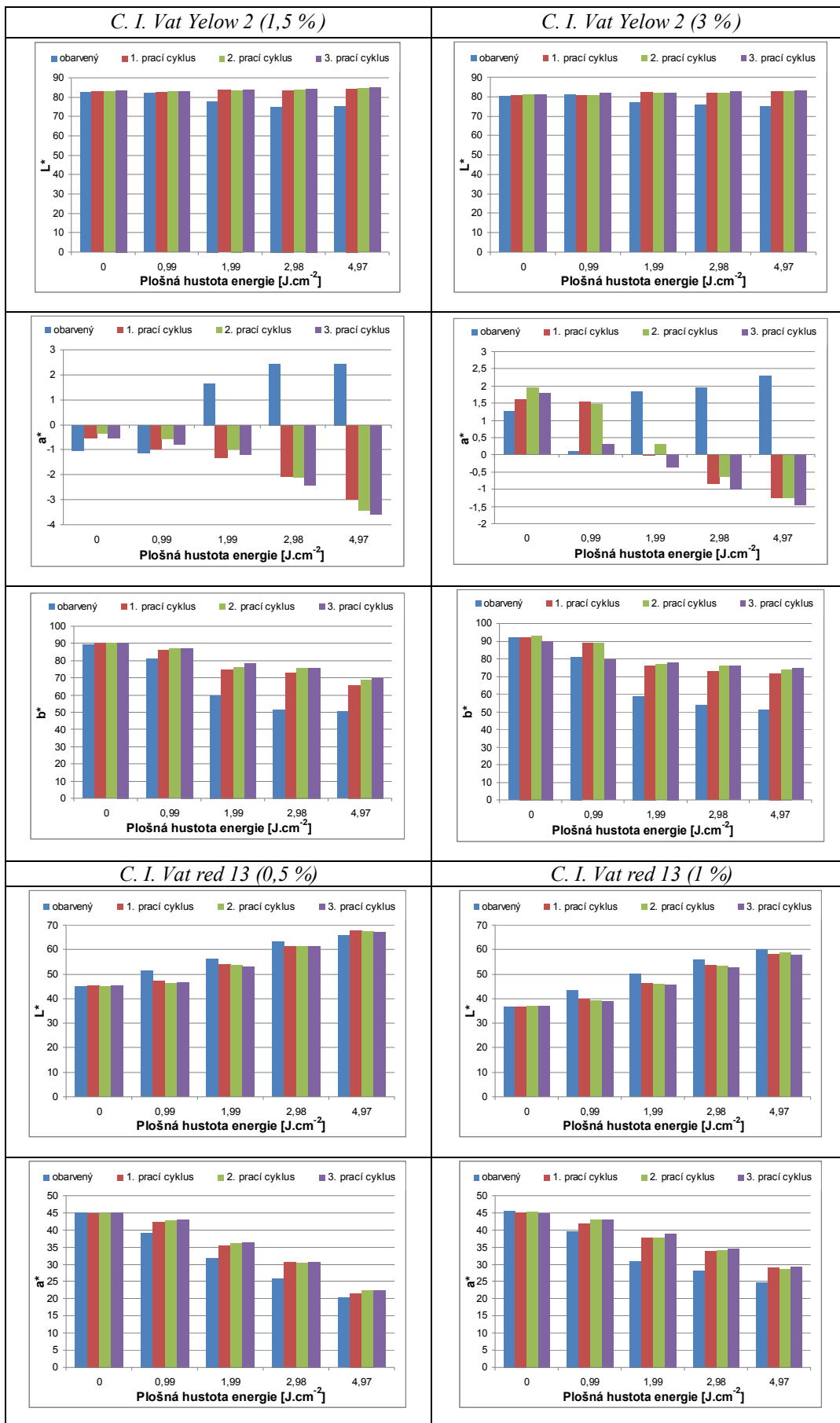
Příloha 8

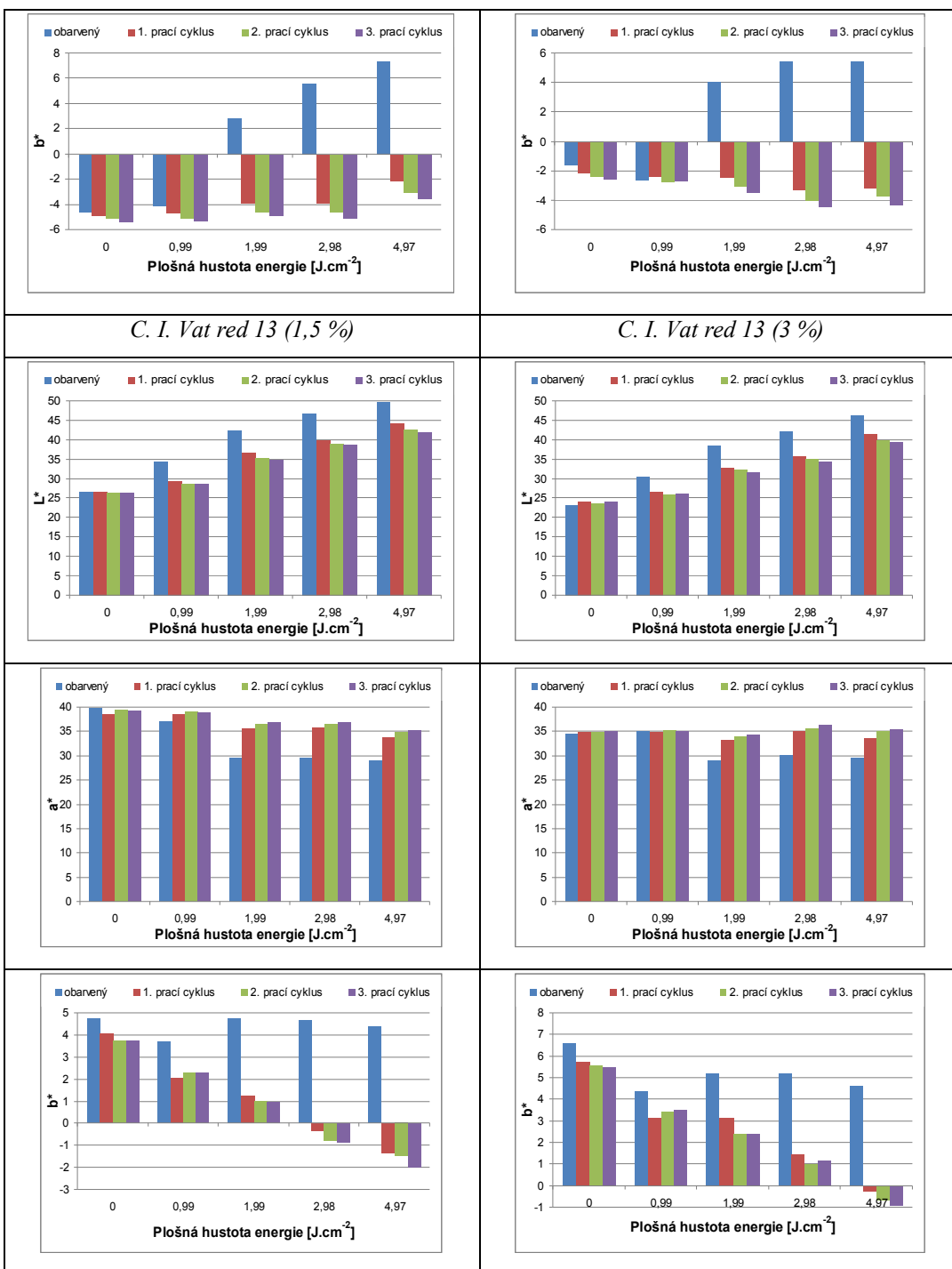
Barevná změna bavlněné tkaniny vyjádřená jako L^* (složka jasu: 0% - černá, 100% - bílá), hodnota a^* ($-a^*$ - zelená, $+a^*$ - červená), hodnota b^* ($-b^*$ - modrá, $+b^*$ - žlutá) pro původní (neobarvenou), slepý pokus (0% barviva) a kypovými barvivy obarvenou bavlněnou tkaninu následně ozářenou různou plošnou hustotou energie ($J \cdot cm^{-2}$)









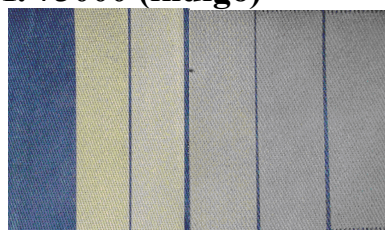


Příloha 9

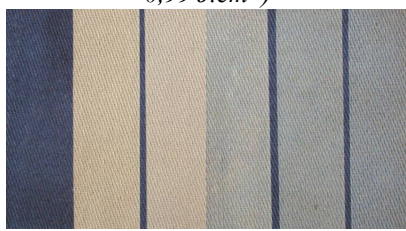
Bavlněná tkanina obarvená barvivem C. I. 73000 (indigo)



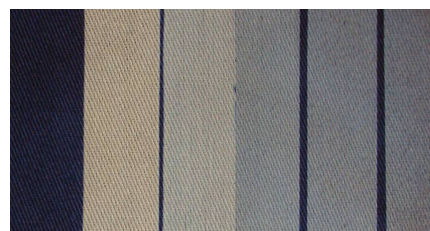
Bavlněná tkanina 0,5 % vybarvení před a po ozáření různou plošnou hustotou energie (obarvený bez ozáření; 6,96; 4,97; 2,97; 1,99 a 0,99 $J.cm^{-2}$)



Bavlněná tkanina 1 % vybarvení před a po ozáření různou plošnou hustotou energie (obarvený bez ozáření; 6,96; 4,97; 2,97; 1,99 a 0,99 $J.cm^{-2}$)



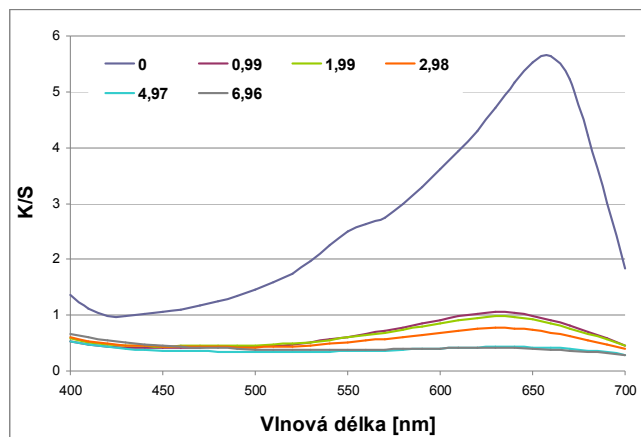
Bavlněná tkanina 1,5 % vybarvení před a po ozáření různou plošnou hustotou energie (obarvený bez ozáření; 6,96; 4,97; 2,97; 1,99 a 0,99 $J.cm^{-2}$)



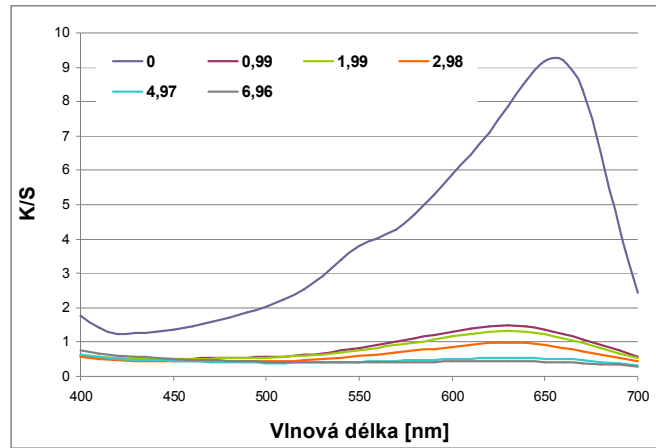
Bavlněná tkanina 3 % vybarvení před a po ozáření různou plošnou hustotou energie (obarvený bez ozáření; 6,96; 4,97; 2,97; 1,99 a 0,99 $J.cm^{-2}$)

Příloha 10

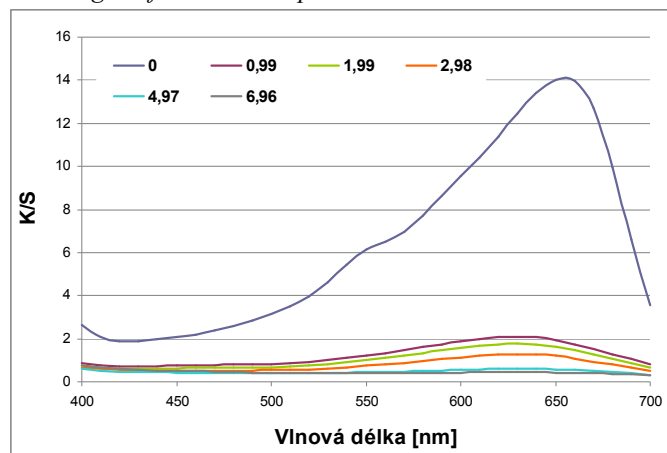
Barevná změna bavlněné tkaniny vyjádřená jako K/S hodnota pro bavlněnou tkaninu, obarvenou barvivem C. I. 73000 (indigo), v závislosti na vlnové délce pro bez ozáření a ozáření infračerveným pulzním laserovým zářením s různou plošnou hustotou energie ($J.cm^{-2}$)



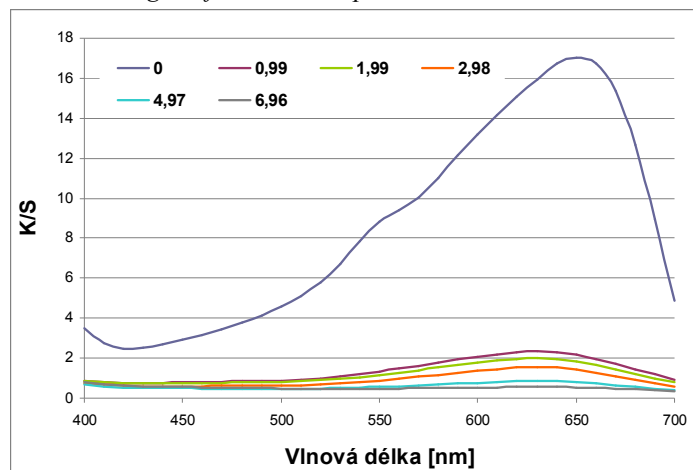
Hodnoty K/S bavlněné tkaniny obarvené C. I. 73000 (indigo – 0,5 % vybarvení) po ozáření různou plošnou hustotou energie infračerveného pulzního laserového záření



Hodnoty K/S bavlněné tkaniny obarvené C. I. 73000 (indigo – 1 % vybarvení) po ozáření různou plošnou hustotou energie infračerveného pulzního laserového záření



Hodnoty K/S bavlněné tkaniny obarvené C. I. 73000 (indigo – 1,5 % vybarvení) po ozáření různou plošnou hustotou energie infračerveného pulzního laserového záření



Hodnoty K/S bavlněné tkaniny obarvené C. I. 73000 (indigo – 3 % vybarvení) po ozáření různou plošnou hustotou energie infračerveného pulzního laserového záření