

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tekstiili- ja vaateustekniikan koulutusohjelma
Tekstiili- ja vaateustekniikka
Niina Kaainen

Opinnäytetyö

Värjäyslienteen uusiokäyttö värjätessä puuvillasekoitetta reaktioväreillä

Työn ohjaaja koulutuspäällikkö, diplomi-insinööri Jukka Nurmiaho
Työn tilaaja Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial de Terrassa
(INTEXTER), valvojana professori Josep Valdeperas Morell
Tampere 1/2009

Tekijä	Niina Kaainen
Työn nimi	Värjäyslienten uusiokäyttö värjätessä puuvillasekoitetta reaktiiväreillä
Sivumäärä	76
Työn valmistumis- kuukausi ja -vuosi	Tammikuu 2009
Työn ohjaaja	Jukka Nurmiaho
Työn tilaaja	Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial de Terrassa (INTEXTER), valvojana professori Josep Valdeperas Morell

TIIVISTELMÄ

Tässä työssä selvitettiin värjäyslienten uusiokäyttömahdollisuutta värjätessä puuvillasekoitetta reaktiiväreillä. Opinnäytetyön ensimmäisessä osassa tutkittiin värjäysliemen kinetiikkaa sinisellä Procion Navy H-EXL -värillä ja toisessa osassa suoritettiin värjäysliemille uusiokäyttökokeita. Käytettävä kangas oli puuvillasekoitetta, jonka sidoksena oli toimikas. Kangas sisälsi puuvillan lisäksi elastaania.

Opinnäytetyöhön liittyvät tutkimukset suoritettiin Espanjassa, Katalonian teknillisen yliopiston (UPC) omistaman tekstiilien tutkimuslaitoksen INTEXTERin kemianlaboratoriossa.

Työ on alun perin kirjoitettu espanjaksi. Alkuperäinen raportti, ”Reutilización de baños de tinte de algodón con colorantes reactivos” kuului tutkimussarjaan, jonka tavoitteena oli tutkia värjäyslienten uusiokäyttöä puuvillaa värjätessä. Vuonna 2007 Juan Carlos Guerra ja Nelly Tamayo suorittivat työn käyttäen punaista väriainetta. Lopputulosten vertailun helpottamiseksi sekä espanjankielinen raporttini että opinnäytetyöni seuraavat likimain samaa kaavaa kuin vuonna 2007 tehty työ. Tulevaisuudessa tutkimussarjasta toteutetaan myös keltaisen värin osio.

Värjäysliemen uusiokäyttö oli tutkituilla reaktiiväreillä urauurtavaa. Tutkimuksesta teki merkittävän se, että värjäyslienten uusiokäyttö olisi erittäin hyödyllistä muun muassa ympäristön suojelun sekä yleisten säästöjen kannalta. Uusiokäytössä säästyy vettä ja kemikaaleja. Erityisesti suolan määrän väheneminen on tärkeää sillä suola aiheuttaa vesitöihin päästessään vaaroja.

Tutkimuksen lopputulokset olivat erittäin varteenotettavia. Värjäyksen kinetiikkaa tutkittaessa lopputulokset olivat kinetiikan teorian mukaisia. Uusiokäyttöosion perusteella tutkitulla väriaineella kyseisissä tutkimusolosuhteissa voitaisiin lientä käyttää hyvinkin kymmenen kertaa. Liemessä ollut hydrolysoitunut väri ei mainittavasti vaikuttanut värjäystulokseen ja sen määrä pysyi lähes vakiona kaikissa uusiokäytöissä.

Liitteiden suuren määrän takia on ne sidottu erilliseksi kirjaksi.

Writer	Niina Kaakinen
Thesis	Dye-bath reuse in cotton blend dyeing with reactive dyes
Pages	76
Month and Year of Completion	January 2009
Thesis Supervisor	Jukka Nurmiäho
Co-operating Company	Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial de Terrassa (INTEXTER), valvojana professori Josep Valldeperas Morell

ABSTRACT

This report will discuss the possibilities of reusing dye-baths in cotton mixture dyeing with reactive dyes. In the first section, dyeing kinetics were inspected with a blue dye named Procion Navy H-EXL and in the second section experiments were carried out on the reuse of the dye-bath. The fabric dyed was made of cotton and elastane fiber.

The experiments related to the thesis were carried out in the chemistry laboratory of INTEXTER (an institute of textile research and industrial cooperation) which is part of the Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) in Spain.

The original report in Spanish "Reutilización de baños de tintura de algodón con colorantes reactivos" forms a part of a three-part study the target of which is to examine the possibility to reuse dye-baths when dyeing cotton. In 2007, Juan Carlos Guerra and Nelly Tamayo carried out the same study using red color. To facilitate a comparison of the results, this thesis and the report in Spanish follow nearly the same structure as the study of 2007. In the future, a study with yellow color will also be carried out.

Researching the dye-bath reuse with reactive dyes is pioneering because few earlier studies exist. Researching is important as the dye-bath reuse would be very useful for instance for environmental protection and different kinds of savings. In dye-bath reuse, it is possible to make reductions in the amount of water and chemicals used. The depletion of the amount of sodium chloride needed is especially important because the salt causes hazards when it enters bodies of water.

The final results are very favorable. The results of the dyeing kinetics were in accordance with the theory of the kinetics. Furthermore, it was found that dye-baths with one color could be easily reused ten times. The hydrolyzed color did not appreciably affect the results of coloring and the amount of the hydrolyzed color remained stable throughout the reuses.

Keywords dyeing, cotton, reactive dyes, reuse, hydrodynamics

Sisällysluettelo

1 Johdanto	7
2 Kinetiikan peruskäsite	8
2.1 Värjäystapahtuma.....	8
2.2 Kineettinen analyysi.....	10
2.3 Matemaattinen analyysi	11
2.3.1 Diffuusio	11
2.3.2 Matemaattiset kaavat.....	12
2.3.3 Matemaattinen samankaltaisuus.....	15
2.4 Aktivoitumisenergia.....	16
3 Värjäyslienten uusiokäyttö.....	18
3.1 Prosessi (Agudelo 2004, 42, 43).....	19
3.2 Uusiokäyttökokeita	20
4 Kokeissa käytetyt materiaalit.....	21
4.1 Kangas.....	21
Kuvio 3: Näytepidike	22
4.2 Väri.....	23
4.3 Laitteet	23
5 Värjäyksen kinetiikka	24
5.1 Kalibrointikuvaaja.....	24
5.2 Värjäys	26
5.3 Kankaiden jälkipesu.....	30
6 Värjäyslienten uusiokäyttö.....	30
6.1 Liemen rekonstruktio	32
6.2 Uusiokäytön analysointi.....	32
6.2.1 Liemianalyysi.....	32
6.2.3 Kangasnäytteiden värin mittaus	34
6.2.4 Värin pesunkesto.....	34
7 Testaustulokset.....	36
7.1 Värjäyksen kinetiikka	36
7.1.1 Värisaanto	43
7.1.2 Lineaarinen regressio, kineettiset mallit	44

7.1.3 Ei-lineaarinen regressio, kineettiset mallit.....	48
7.1.4 Ei-lineaarinen regressio, matemaattiset mallit.....	52
7.1.5 Kineettisten mallien analogia matemaattisten kanssa.....	56
7.1.6 Lopputulosten tulkinta.....	56
7.2 Värjäyslienteen uusiokäyttö.....	58
7.2.2 Kangasnäytteiden värin mittaus.....	63
7.2.3 Värin pesunkesto.....	66
7.2.4 Suolamäärä liemessä.....	70
7.2.5 Lopputulosten tulkinta.....	70
8 Päätelmät.....	73
Lähteet.....	75

Erityissanasto

Diffuusio	Hajaantuminen, leviäminen. Ilmiö, jossa molekyylit pyrkivät siirtymään pienimmän väkevyyden suuntaan. Värin siirtyminen kuidun pinnasta kuituun sisään.
Liemisuhde	Väriliemen massa jaettuna kuidun massalla. Esimerkiksi liemisuhde 1:10 tarkoittaa, että 1g tekstiilimateriaalia värjätään 10 ml:lla lientä.
Tasapainotila	Värjäysliemi on tasapainotilassaan, kun liemessä ja kuidussa olevien värimäärien keskinäiset suhteet eivät enää muutu tai kun kuitu ei enää absorboi lisää väriä.
Päällemeno	Värin absorptio kuituun. Tässä vaiheessa väri ei ole vielä kiinnittynyt.
Väliaikainen liemi	Värjäysprosessin aikana ei saavuteta termodynaamista tasapainotilaa.
Värisaanto	Kiinnittyvän värin määrä. Ilmaistaan usein prosentteina liemessä alussa olleesta värimäärästä.
Äärellinen liemi	Liemisuhdet välillä 1:1 - 1:100. Värin absorptio kuituun aikaansaa havaittavan pienenemisen liemen värin väkevyydessä.
Ääretön liemi	Liemisuhdet suuremmat kuin 1:500, normaalisti 1:1000. Värin absorptio kuituun, tasapainotilaan asti, ei saa aikaan lähes lainkaan värimäärän muutosta liemessä.

1 Johdanto

Vaikka tekokuidut ovat viimevuosina kasvattaneet markkinaosuuttaan valtavasti, on puuvilla edelleen tärkeä tekstiiliraaka-aine. Puuvilla on tekstiiliraaka-aineena perinteikäs ja se on luonnonkuitu. Puuvillan etuna tekokuituihin verrattuna voidaan pitää muun muassa sen maatumiskykyä, edullisuutta ja värjäytyvyyttä.

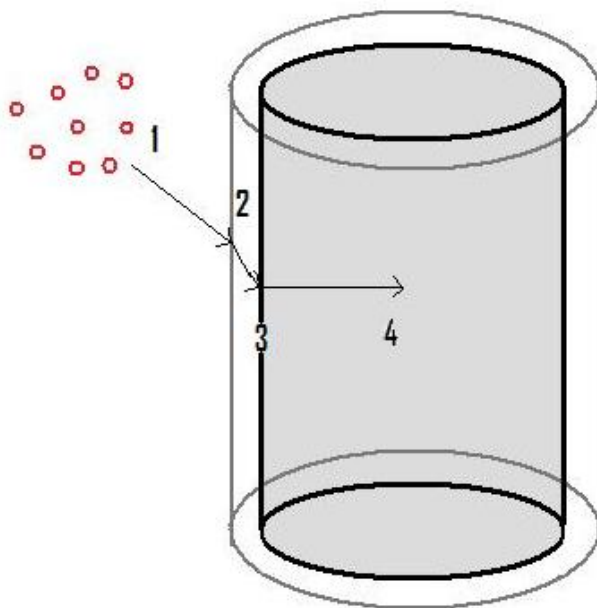
Puuvillatekstiilien tuotanto on ympäristöä rasittavaa. Puuvillan ympäristöhaitat alkavat jo puuvillan viljelystä ja käsittelystä sekä tekstiilien valmistamisesta. Yksi paljon ympäristöä kuormittavista vaiheista on puuvillan värjäys, jossa kulutetaan erityisen paljon vettä ja energiaa.

Tässä työssä selvitetäänkin värjäyslienten uusiokäyttömahdollisuutta värjättäessä puuvillaa reaktioväreillä, jotka ovat yksi tärkeimmistä puuvillan värjäyksessä käytetyistä väriryhmistä. Työn ensimmäisessä osassa tutkitaan värjäysliemen kinetiikkaa ja toinen osa on varattu uusiokäytölle.

2 Kinetiikan peruskäsite

2.1 Värjäystapahtuma

Artikkelissaan Lis, Valldeperas, Carrillo, Nogués ja Navarro (2005, 46, 47) esittävät, että väriaineen siirtyminen värjäysliemestä kuituun voidaan kaikissa kolmessa mahdollisessa liemityypissä (äärellinen (finito), ääretön (infinito) ja lyhytaikainen (transitorio)) jakaa eri lähteiden mukaan kolmeen tai neljään eri vaiheeseen. Heidän mukaansa neljään vaiheeseen jaettu prosessi on kuvattuna kuvioon 1 sekä selitettynä kuvion jälkeen.



Kuvio 1: Periaatekuva värin siirtymisestä kuituun neljässä vaiheessa

1. Alussa väriaine on liuenneena väriliemessä, jolloin kuidun ja liemen väkevyysero on suurin (Forss 2000, 113). Värihiukkanen kulkeutuu liemessään virtausten mukana alueelle, joka on erittäin lähellä kuidun pintaa. Kun liemi pääsee tälle alueelle, sen virtausnopeus muuttuu. Tätä aluetta nimitetään hydrodynaamiseksi rajakerrokseksi. Kerroksen paksuus riippuu nesteen virtausnopeudesta.
2. Värihiukkanen diffusoituu hydrodynaamisen rajakerroksen läpi imeytyäkseen kuituun. Hydrodynaamisen rajakerroksen sisällä liemen väkevyys ei ole sama kuin liemen keskellä tai kuidun pinnalla. Tämä alue, jolla väkevyys on muuttu-

nut, on nimeltään diffuusiokerros. Diffuusiokerroksessa kuidulla on kyky vastustaa väriaineen absorptiota sekä myös desorptiota.

3. Värihiukkanen, joka on onnistunut lävistämään hydrodynaamisen rajakerroksen sekä diffuusiokerroksen, absorboituu nopeasti kuidun pinnalle.
4. Värihiukkanen diffusoituu kuidun pinnalta kuidun sisään.

Värjäystapahtumaan vaikuttavat liemisuhde, liemen pH, liemen lämpötila ja liemen virtaukset. Värimolekyylin liikkeisiin liemessä vaikuttaa sen koko, värin substantiivisuus eli sen ominaisuus hakeutua värjäysliemestä kuituun sekä värin affiniteetti, eli väriaineen ja kuidun välinen vetovoima. (Lis, Valldeperas, Carrillo & Navarro 2006, 52-53, Forss 2000, 113)

Apuaineilla on myös suuri vaikutus värjäystapahtuman kulkuun. Reaktioväreillä värjätessä elektrolyytin eli suolan tarkoituksena on vaikuttaa värin sähkövarauksiin niin, että koko värjäyksen päällemenovaiheen ajan siirtyy väriä kuituun. Jotta kuituun diffusoitunut väriaine reagoisi kuidun kanssa, on värjäysliemessä oltava kiinnitysaineita. Selluloosakuituja värjätessä kiinnitysaineena toimii emäs. (Forss 2000, 113 - 114)

Värjäyksessä tapahtuu aina diffuusiota myös kuidun sisältä liuokseen, mikä kuitenkin on tapahtumana paljon hitaampi kuin diffuusio liemestä kuituun. Näin ollen diffuusiolla kuidun sisältä on vain pieni vaikutus koko värjäystapahtuman kannalta, varsinkin jos värjäysliemessä on virtauksia. Absorptiovaihe kuidun pintaan tapahtuu huomattavasti nopeammin kuin värin diffuusio kuidun sisään. Diffuusionopeus vaikuttaakin siis suuresti värjäyksen nopeuteen. (Cegarra, Puente & Valldeperas 1981, 74)

Värjätessä selluloosakuituja reaktioväreillä kaikki väri ei reagoi kuidun kanssa, vaan osa menee hukkaan, koska värin reaktiivisilla ryhmillä on taipumus reagoida selluloosan hydroksyyliyhymien ohella myös veden hydroksyyliyhymien kanssa. Värjäyksen lopussa väriä esiintyy siis kahdessa eri muodossa, sekä kiinnittyneenä kuituun että hydrolysoituneena irtovärinä. (Forss 2000, 59)

2.2 Kineettinen analyysi

Lis (2001, 50 - 51) esittää tohtorinväitöskirjassaan värjäyksen nopeuden olevan suoraa verrannollinen värjäämättömän kuidun määrään. Hänen mukaansa värjäystä on alettu mallintaa kineettisten kokeellisten yhtälöiden avulla, jotta edellä mainittu suhde saataisiin vakiinnutettua. Seuraavassa on lueteltu yleisimmät värjäyksen kinetiikkaa kuvaavat kokeelliset yhtälöt (1 - 4), järjestettynä siihen muotoon, että niistä voidaan suoraa laskea suhde C_t / C_∞ . Tämän suhteen avulla on mahdollista ennustaa värjäystapahtuman kulkua määrittämällä eri vakioiden arvot ja värjäysprosessiin liittyvät kineettiset parametrit tietyissä, määritellyissä olosuhteissa. (Lis ym. 2006, 54).

Värimäärä kuidussa tietyllä ajanhetkellä C_t per värimäärä kuidussa värjäyksen tasapainotilassa C_∞ on **Cegarran ja Puenten** mukaan äärettömille liemille (Lis 2001, 52)

$$\frac{C_t}{C_\infty} = [1 - \exp(-kt)]^{1/2} \quad (1)$$

jossa k on nopeusvakio ja t on aika.

Sama suhde **Cegarran, Puenten ja Valldeperasin** mukaan on (Lis 2001, 52)

$$\frac{C_t}{C_\infty} = [1 - \exp(-kt)^a]^{1/2} \quad (2)$$

jossa k on nopeusvakio, t on aika ja a on värin päällemenoon liittyvä kokeellinen vakio.

Cegarran, Puenten ja Valldeperasin yhtälön erona tekijöiden Cegarra - Puente yhtälöön on se, että yhtälössä on vakion a johdosta huomioituna myös värin päällemeno. (Lis 2001, 52)

Urbanikin mukaan edellä mainittu suhde on (Lis 2001, 119)

$$\frac{C_t}{C_\infty} = [1 - \exp(-kt)^a]^b \quad (3)$$

jossa k on nopeusvakio, t on aika ja a sekä b ovat kokeellisia vakioita.

Chrastilin mukaan sama suhde on (Lis 2001, 55)

$$\frac{c_t}{c_\infty} = [1 - \exp(-kt)]^n \quad (4)$$

jossa k on nopeusvakio, t on aika ja n on diffuusiota vastustava vakio. Vakion n arvot ovat välillä 0 ja 1. Mitä lähempänä arvoa 1 ollaan, sitä vähemmän väriaineen diffuusiota vastustaa värjättävä materiaali. (Lis ym. 2006, 54)

2.3 Matemaattinen analyysi

2.3.1 Diffuusio

Värjäystapahtuman alkumetreillä värihiukkaset eivät ole jakautuneet väriliemeen tasaisesti. Lähellä kuidun pintaa värin väkevyys on suurempi kuin värjäysliemen keskiosassa. Väkevyysero saa aikaan väriaineen diffuusion suuremman väkevyyden alueelta sinne, missä väkevyys on pienempi. Tätä diffuusion suuntaa kuvaa myös myöhemmin esitettävässä kaavassa 5 oleva miinusmerkki. (Lis 2001, 60, Rouette 2005, 42)

Tätä tapahtumaa voidaan kuvata **Fickin I diffuusiolaille**, jonka mukaan väriaineen diffuusionopeus ds/dt pinta-alan A läpi missä tahansa kuidun pisteessä on (Lis 2001, 60)

$$\frac{ds}{dt} = -DA \frac{dc}{dx} \quad (5)$$

jossa D (m^2/s) on diffuusiokerroin, A on pinta-ala, dc on väkevyysero ja dx on lävis-tettävän pinnan paksuus. Termiä dc/dx nimitetään tässä värin konsentraatiogradientiksi (väriaineen massa tilavuusyksikköä kohden).

Jos ajatellaan, että kuitu on jatkuvan sylinterin muotoinen ja että värjäysliemen konsentraatio pienenee ajan kuluessa, ollaan lähempänä todellista värjäystapahtumaa. Näin ollen edellä mainittu Fickin I laki ei päde. Nyt konsentraatiogradientti ei värjäyksen aikana ole vakio. Ajan kuluessa kuidussa oleva värimäärä kasvaa samalla kun konsentraatiogradientti piene-

nee. On siis käytettävä **Fickin II lakia**, joka kuvaa diffuusion aiheuttamaa konsentraation muutosta ajan kuluessa $\partial C/\partial t$ (Lis 2001, 61-62)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6)$$

jossa D on diffuusiokerroin ja x on paikka, pituus (m)

Diffuusiokertoimen suuruus perustuu käytettävään väriin. Diffuusio kuidun pinnalta kuidun sisään tapahtuu nopeammin suuren diffuusiokertoimen omaavilla väreillä, ja hitaammin väreillä, joilla diffuusiokerroin on pieni. Väriin lisäksi diffuusioon vaikuttavat diffunoituvan aineen molekylaarinen koko, kuitumateriaali, kuidun amorfisten osien huokosten koko, kuidun kiteisten osien rakenne sekä sähköiset hylkimisvoimat. Vaikutusta on myös värihiukkasten järjestäytymisellä toisiinsa nähden sekä kuidun turpoamisella. Esimerkiksi jos värihiukkaset ovat ryhmittyneenä lähelle toisiaan, diffuusio vähenee. (Cegarra ym. 1989, 74, Lis ym. 2006, 53, Rouette 2005, 42)

2.3.2 Matemaattiset kaavat

Koska Fickin II laille ei ole ratkaisua sitä integroitaessa matemaattisesti, ovat eräät henkilöt laatineet matemaattisia approksimaatioita kuvatakseen värin sorptiota kuituun ajan funktiona. Nämä kaavat ovat kuitenkin melko monimutkaisia. Jotta kaavojen ratkaiseminen olisi helpompaa, on termejä ryhmitelty niin, että ne voitaisiin ratkaista erilaisten lineaarisia regressioita ratkaisevien tietokoneohjelmien avulla. (Lis ym. 2005, 48, Lis ym. 2006, 54)

Crank oli ensimmäisiä niistä henkilöistä, jotka yrittivät löytää approksimaatiota kuvaamaan väriaineen sorptiota kuituun ajan funktiona. Crankin esittämää approksimaatiota (kaava 7) pidetään värjäystapahtuman mallintamisen peruskaavana, jota eri henkilöt ovat jälkikäteen muunnelleet. Crankin mukaan voidaan C_t/C_∞ , kuituun ajassa t diffunoitunut värimäärä per kuituun diffunoitunut värimäärä (kun värjäys on tasapainotilassaan) laskea seuraavalla tavalla (Lis ym. 2005, 48, 50, Lis 2001, 207)

$$\frac{C_t}{C_\infty} = \frac{1 + \alpha}{1 + \frac{\alpha}{4}} \left\{ 1 - \exp \left[4 \left(1 + \frac{\alpha}{4} \right)^2 \frac{Dt}{r^2 \alpha^2} \right] \operatorname{erfc} \left[2 \left(1 + \frac{\alpha}{4} \right) \frac{1}{\alpha} \left(\frac{Dt}{r^2} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (7)$$

jossa α on tasapainotilassa olevan liemen värisaannon aste. $\alpha = \frac{1-E}{E}$, jossa E on värisaanto. D on diffuusiokerroin, t on aika, r on sylinterin säde ja erfc on virheen komplementtifunktio.

Kaava voidaan kirjoittaa muotoon (Lis 2001, 207)

$$\frac{c_t}{c_\infty} = \frac{1+\alpha}{1+\frac{\alpha}{4}} [1 - \exp(4x^2)\text{erfc}\{2x\}] \quad (8)$$

jossa

$$x = \left(\frac{1}{\alpha} + 0,25\right) \left(\frac{Dt}{r^2}\right)^{1/2} \quad (9)$$

Lisin tohtorinväitöskirjassa (2001, 208) esitetään kaavan 8 termien ryhmittely niin, että determinantiksi saadaan α . Lopullinen esitystapa on siten

$$\frac{c_t}{c_\infty} = A [1 - \exp(Bdx)\text{erfc}(Cd^{1/2}x^{1/2})] \quad (10)$$

jossa

$$A = \frac{1+\alpha}{1+\frac{\alpha}{4}} \quad B = 4 \left(\frac{1}{\alpha} + 0,25\right)^2 \quad D = 2 \left(\frac{1}{\alpha} + 0,25\right) \quad d = \left(\frac{D}{r^2}\right)$$

Kokeellisten tulosten avulla voidaan laskea arvot A , B , D ja d . Tämän jälkeen kaavasta 10 jää ainoastaan ratkaisematta funktio $x = \left(\frac{1}{\alpha} + 0,25\right) \left(\frac{Dt}{r^2}\right)^{1/2}$. Lineaarisen regression avulla voidaan arvioida d :n arvot, minkä jälkeen saadaan ratkaistua kaava 10. (Lis 2001, 208)

Kuituun ajassa t diffunoitunut värimäärä per kuituun diffunoitunut värimäärä värjäyksen tasapainotilassa C_t/C_∞ voidaan **Kilbyn** mukaan ratkaista (Lis 2001, 220)

$$\frac{c_t}{c_\infty} = \frac{4(1+\alpha)}{\left(1+\frac{\alpha}{4}\right)\pi^{1/2}} \left(\frac{1}{\alpha} + 0,25\right) \left(\frac{D}{r^2}\right)^{1/2} t^{1/2} \quad (11)$$

jossa α on tasapainotilassa olevan liemen värisaannon aste, D on diffuusiokerroin, r on sylinterin säde ja t on aika.

Ryhmiteltäessä kaavan 11 termejä ottaen mukaan kokeellisista arvoista riippuvat parametrit, saadaan Lis (2001, 220)

$$\frac{c_t}{c_\infty} = A \left(\frac{D}{r^2}\right)^2 t^{1/2} \quad (12)$$

jossa

$$A = \frac{4(1+\alpha)}{\left(1+\frac{\alpha}{4}\right)\pi^{1/2}} \left(\frac{1}{\alpha} + 0,25\right) \quad (13)$$

Kaavasta 13 ratkaistaan ensin alfa ($\alpha = \frac{1-E}{E}$), jonka jälkeen voidaan laskea arvo A ja lopulta arvot D/r^2 . Kilbyn esittämä yhtälö on käyttökelpoinen ainoastaan lyhimille väriliemen imeytysajoille (Lis 2001, 226).

Rais-Militkyn approksimaatio on muunneltu Crankin kaavasta. Diffusoituvan aineen kokonaismäärä ajan t jälkeen per vastaava kokonaismäärä värjäyksen ollessa tasapainotilassa M_t/M_∞ lasketaan (Lis 2001, 227)

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{1+\alpha}{1,571\left(1+\frac{\alpha}{4}\right)} \left\{ 1 - \exp \left[-3,545 \left(\frac{1}{\alpha} + 0,25\right) \left(\frac{D}{r^2}\right)^{1/2} \right] \right\} \quad (14)$$

jossa α on tasapainotilassa olevan liemen värisaannon aste, D on diffuusiokerroin ja r on sylinterin säde. Kaavasta saadaan (Lis (2001, 228))

$$\frac{c_t}{c_\infty} = A \{ 1 - \exp[-B(d)t^{1/2}] \} \quad (15)$$

jossa

$$A = \frac{1+\alpha}{1,571\left(1+\frac{\alpha}{4}\right)} \quad B = 3,545 \left(\frac{1}{\alpha} + 0,25\right) \quad d = \left(\frac{D}{r^2}\right)^{1/2}$$

Ensin lasketaan α , minkä jälkeen voidaan saatujen arvojen perusteella laskea A ja B . Termi d saadaan ratkaistua lineaarisen regression avulla käyttäen apuna kokeellisia tuloksia C_t/C_∞ ja t . (Lis (2001, 228))

2.3.3 Matemaattinen samankaltaisuus

Kuten aiemmissa kappaleissa on käynyt ilmi, sekä matemaattisten että kineettisten kaavojen avulla voidaan ilmaista värjäykseen liittyvää suhdetta C_t/C_∞ ajan t suhteen joko funktiona $k(T)$, t tai $D/r^2(T)$, t . Kineettiselle kaavalle 4 (Chrastil) saadaan siis myös laskettua matemaattisille kaavoille määritetty suhde D/r^2 seuraavien ohjeiden perusteella. Kaava 4 voidaan kirjoittaa (lyhyille ajoille) muotoon (Lis 2001,53, 55, Lis ym. 2006, 55)

$$\frac{C_t}{C_\infty} = [(-kt)]^n \quad (16)$$

jossa k on nopeusvakio (l g/min) $k' = kA_0$, jossa A_0 on absorbentin pitoisuus (g/l), t on aika ja n on diffuusiota vastustava vakio.

Crankin mukaan (Lis 2001, 53, 55)

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 2 \left[\frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{r^2}\right)^{1/2} \right] \quad (17)$$

jossa D on diffuusiokerroin, ja r on sylinterin säde.

Kaavasta saadaan (Lis 2001, 55)

$$D = \frac{\pi r^2}{16t} \left(\frac{C_t}{C_\infty}\right)^2 \quad (18)$$

jossa C_t on kuituun ajassa t diffunoitunut värimäärä ja C_∞ on diffunoitunut värimäärä kun värjäys on tasapainotilassaan.

Yhdistäen edelliset kaavat saadaan hetkellä $t = 0$ (Lis 2001, 55)

$$D = \frac{\pi r^2 (kt)^{2n}}{16} \quad (19)$$

josta saadaan diffuusiokerroimen suhde sylinterin säteen neliöön (Lis 2001, 53, 55)

$$\frac{D}{r^2} = \frac{\pi (kt)^{2n}}{16} \quad (20)$$

2.4 Aktivoitumisenergia

Syy diffuusiokerrointen kasvuun lämpötilan noustessa on väriaineen kineettisen energian kasvu. Kun kineettinen energia on suurella tasolla, värihiukkanen liikkuu liemessään nopeammin ja siirtyy helpommin kuidun sisään. Aktivoitumisenergialla tarkoitetaan sitä pienintä mahdollista energiamäärää, jonka värimolekyylit tarvitsevat noustakseen alemmilla energiatasoilta ylemmille ja edetäkseen kuidun sisällä paikasta toiseen. (Cegarra ym. 1981, 111)

Diffuusiokerroimen riippuvuus lämpötilasta voidaan ilmaista Arrheniuksen yhtälön avulla (Cegarra ym. 1981, 111)

$$D = D_0 e^{-E/RT} \quad (21)$$

jossa D on diffuusiokerroin missä tahansa lämpötilassa T , D_0 on absoluuttinen diffuusiokerroin, E on aktivoitumisenergia (J/mol) ja R on kaasuvakio.

Ottamalla kaavasta 21 logaritmi saadaan (Cegarra ym. (1981, 111))

$$\ln D = \ln D_0 - E/RT \quad (22)$$

Kokeisiin perustuvaa aktivoitumisenergiaa voidaan pitää hyväksyttävänä vain kun diffuusiokertoimet ovat riippumattomat kuidun sisässä olevasta värimäärästä. (Cegarra ym. 1981, 111)

3 Värjäyslienten uusiokäyttö

Tekstiilien märkäprosesseissa kuluu runsaasti vettä ja energiaa. Näistä prosesseista vapautuu paljon orgaanisia ja mikro-orgaanista kemikaaleja, mikä aiheuttaa vesien vakavaa saastumista, jos jätevesiä ei käsitellä kunnolla. Lisäksi energian, veden, väriaineiden sekä värjäyksessä käytettävien apukemikaalien kasvava hinta sekä tiukentuneet ympäristövaatimukset vaativat toimia, jotta värjäysprosessit saataisiin entistä taloudellisemmiksi ja ympäristöystävällisemmiksi. Perinteisessä värjäysprosessissa on huomattu ainoastaan väriaineen ja mahdollisesti muutaman muun kemikaalin, prosessista riippuen, tulevan käytetyksi kokonaan. Näistä syistä johtuen on värjäysliemiä alettu uusiokäyttää. (Dyes & Pigments, A B2B Marketplace, Chakraborty & Sharma 2001, 43)

Värjäyslienten uusiokäytöllä tarkoitetaan sellaisen liemen, jolla on jo värjätty tekstiilimateriaaleja, analysointia, rekonstruktiota ja uutta käyttöä. Vaikka värjäysliemen uusiokäyttöä ei voida aina suorittaa, on niissä prosesseissa, joissa uusiokäyttö on mahdollista, saatu aikaan ympäristöhaittojen vähenemistä ja rahallisia säästöjä. Riippuen käytetystä värjäyskoneesta, käytetystä tekstiilimateriaalista ja värjättävästä sävyvalikoimasta, voidaan yrityksissä uusiokäytön avulla säästää värjäyskoneen kohden vuodessa 21 000 Yhdysvaltain dollaria kun uusiokäyttöä on harjoitettu muutaman vuoden ajan. Jos uusiokäyttöprosessi toteutetaan huolellisesti ja kontrolloiden, on lientä mahdollista käyttää jopa yli 15 kertaa. Uusiokäyttökertojen keskiarvo on noin 5 - 25 kertaa. (EPA Office of Compliance Sector Notebook Project: Profile of the Textile Industry 1997, 82 - 83)

1970-luvulla värjäyslienten uusiokäytön mahdollisuudesta alettiin tekstiilivärjäämöissä olla kiinnostuneita erityisesti suurentuneiden energiakustannusten takia. Ne muodostivatkin erittäin suuren osan värjäystuotannon kokonaiskustannuksista (Agudelo, Lis, Valdeperas & Navarro 2004, 42). Luonnollisesti uusiokäyttökonsepti on ajan saatossa kehittynyt, joten nykyisin on jo olemassa erityisiä automaattisia värjäyslaitteistoja, jotka mahdollistavat kaitevan uusiokäytön.

Värjäyslientä uudelleen käytettäessä saadut säästöt ovat siis säästöjä energian- ja vedenkulutuksessa sekä erilaisten kemikaalien kulutuksessa. Lisäksi vesistöjen saastuminen vähe-

nee, koska erityisesti jäteveden BOD- ja COD- arvot (biologinen ja kemiallinen hapen kulutus) laskevat. (Agudelo ym. 2004, 42)

Erittäin tärkeää värjäyslienten uusiokäyttö on paikoissa, joissa ei ole riittävästi tilaa rakentaa värjäämöille omia jätevedenpuhdistuslaitoksia sekä joissa veden hinta on erittäin korkea tai vedestä on pulaa. (Agudelo ym. 2004, 42)

3.1 Prosessi (Agudelo 2004, 42, 43)

Agudelon ym. (2004, 42) mukaan värjäyslienten uusiokäyttö voidaan suorittaa kahdella eritavalla: varastoimalla tai vaiheittain.

Riippumatta siitä, kummalla tavalla uusiokäyttö suoritetaan, liittyy prosessiin aina käytetyn väriliemen analysointi sekä rekonstruktio uutta värjäystä varten. Liemen analysointiin kuuluu muun muassa liemessä olevan väri- sekä suolamäärän mittaus. Rekonstruktiovaiheessa liemeen lisätään vettä, väriä ja apuaineita.

Rekonstruktiossa mitataan tarkkaan liemen tilavuus ja lisätään puuttuva määrä vettä.

Useimmiten apuaineista ei tarvitse tietää muuta kuin se, paljonko niitä lisätään. Tämä määrä voidaan laskea myös puuttuvan vesimäärän avulla, mutta apuaineiden määrää ei yleensä ole tarpeen määrittää tarkemmin. Rekonstruktiovaiheessa liemeen lisätään myös puuttuva osa väriainetta.

Kun liemen uusiokäyttö suoritetaan varastoimalla, liittyy prosessiin kolme eri vaihetta: käytetyn liemen varastointi (erillisessä tankissa tai vaihtoehtoisesti itse värjäyskoneessa), liemen analysointi sekä rekonstruktio ja uusiokäyttö uudessa värjäyksessä.

Toinen mahdollinen uusiokäyttötapa, vaiheittain tapahtuva prosessi, on sovelias ainoastaan reaktiiväreille. Vaiheittain lientä uusiokäytettäessä suoritetaan värjäys kahdessa eri liemessä. Ensimmäisessä liemessä väri sekä absorboituu että diffundoituu kuituun. Toisessa liemessä väri kiinnitetään kuidun sisään. Ensimmäinen liemi varastoidaan, sille suoritetaan liemianalyysit ja rekonstruktio sekä lopulta uusi liemi käytetään uudelleen. Toinen liemi jätetään käyttämättä ja johdetaan jäteveden puhdistukseen.

3.2 Uusiokäyttökokeita

Ensimmäistä kertaa värjäyslientä uusiokäytettiin vuonna 1978 amerikkalaisessa sukkatuotteita valmistavassa Adam-Millis Corporationissa. Yhtiössä värjättiin nylon-sukkia (nylon 66) dispersioväreillä päällemenovärjäyksenä. Kutakin lientä uusiokäytettiin 14 - 17 kertaa ja kokeissa saadut lopputulokset olivat hyviä. Lopullista, rahallista säästöä perinteiseen värjäykseen verrattuna saatiin uusiokäyttöjen ansiosta noin 2 Yhdysvaltain dollaria (nyt 1,56 euroa) värjättyä 0,91 kg:aa (2 paunaa, lb) tekstiilimateriaalia kohden. Koko uusiokäyttöprojektissa saatiin prosessin energiankulutus vähennettyä 75 % verrattuna perinteiseen värjäykseen. Myöhemmin 95 % yhtiön pyörivällä rummulla varustetuista värjäyskoneissa oli käytössä jatkuvaa liemen uusiokäyttöä varten. (In-plant Demonstration of Dyebath Reuse Applied to Hosiery Dyeing 1978, ix, 2 - 3, 91, Cook 1983, 144, 147)

Vuonna 1979 yhtiössä Evans & Black (E & B) Carpets alettiin harjoittaa värjäyslienten uusiokäyttöä värjättäessä polyesteri-mattoja dispersioväreillä jumbohaspelissa (n. 816 - 907 kg). Jokaista lientä käytettiin kolme tai neljä kertaa sen mukaan, millaista värisävyä haluttiin. Aluksi yhtiön polyesterin värjäyksestä 25 % värjättiin lientä uusiokäyttäen. Myöhemmin määrä nousi 45 %:iin. Tällöin uusiokäytöllä saavutettu rahallinen säästö vuotta kohden oli 115 000 Yhdysvaltain dollaria (89 803 €). (Cook 1983, 147)

4 Kokeissa käytetyt materiaalit

4.1 Kangas

Työssä käytetty kangas oli gabardiinia, joka on koostumukseltaan 96,9 % puuvillaa ja 3,1 % elastaania. Loimen lankanumero oli $23,00 \pm 0,01$ tex ja kuteen $52,0 \pm 0,1$ tex. Lankatiheydet olivat seuraavanlaiset: Loimi 67 lankaa/cm ja kude 62 lankaa/cm. Neliöpaino oli 296 g/m^2 . Kankaan sidoksena oli toimikas 3/1 +1. Kuviossa 2 on kuva värjäystä kankaasta.



Kuvio 2: Värjätty kangasnäyte

Kaikki käytetyt kangasnäytteet leikattiin siten, että niiden massa oli 10 grammaa tutkittaessa värjäyksen kinetiikkaa ja 5 grammaa värjäysliemen uusiokäyttöä tutkittaessa. Värjäyksiä varten kankaat asetettiin aina spiraalinmuotoiseen pidikkeeseen (kuvio 3) ennen niiden asettamista värjäysliemeen.



Kuvio 3: Näytepidike

Esipesu

Koska käytettävät kankaat eivät ennen värjäysten aloittamista olleet riittävän puhtaita, ne esipestiin suuressa, Linitest-laitteeseen asetettavassa värjäysrummussa. Ensimmäisessä pesussa pestiin likimäärin 500 grammaa kangasta, jolloin käytettävä liuotinmäärä oli 4 litraa. Liuottimena käytettiin tetrakloorietyleeniä. Pesulämpötila oli 30 °C ja aika 30 minuuttia. Pesun jälkeen kankaat ripustettiin huuhtelematta kuivumaan paikkaan, joka oli hyvin ilmastoitua.

Pesun jälkeen todettiin, ettei pesutulos ollut tyydyttävä ainakaan värjäysliemen uusiokäyttöä varten, koska värjäysten jälkeen kangasnäytteiden väri tulisi mitata ja silloin likaiset kohdat kankaassa saattaisivat väärentää lopputulosta. Siispä pesu suoritettiin uudelleen kankaille, joita värjättäisiin liemen uusiokäytössä. Pesu suoritettiin myös tällä kertaa Linitest-laitteen värjäysrummussa. Pestyjen kangasnäytteiden massa oli likimäärin 130 g ja liemi seuraavanlainen:

- | | |
|---|-------|
| - Sandopan DTC
(pinta-aktiivinen aine) | 3 g/l |
| - Natriumkarbonaatti | 5 g/l |
| - Vesi | 2 l |

Pesulämpötila oli 98 °C ja -aika 60 minuuttia. Pesun jälkeen kankaat huuhdottiin hyvin ja ripustettiin kuivumaan.

4.2 Väri

Molemmissa eri kokeissa sekä värjäyksen kinetiikassa että väriliemen uusiokäytössä käytetty väriaine oli yksi väritrikromiasta. Väriaine oli DyStarin valmistama sininen **Procion Navy H-EXL**, joka oli tyypiltään bis-monoklooritriatsiini.

4.3 Laitteet

Kokeissa käytetyt laitteet olivat seuraavat:

- Linitest Original Hanau, jossa on 12 ruostumattomasta teräksestä valmistettua tölkkiä.
- Spektrofotometri Shimadzu UV-240
- Kolorimetri Macbeth Color-eye
- Elektroninen pH mittari Crison

5 Värjäyksen kinetiikka

5.1 Kalibrointikuvaaja

Jotta myöhemmässä vaiheessa värjäysliemen värimäärä olisi ollut mahdollista määrittää, tehtiin kalibrointikuvaaja mittaamalla tunnettujen liuosten värimäärä spektrofotometrillä. Aluksi valmistettiin värikatalogin ohjeiden mukaan liuos, joka sisälsi 2 g/l väriainetta.

Alkuperäinen liuos sitä kalibrointikuvaajaa varten, joka tehtiin mittaamaan liemen värimäärää värin imeytymisen jälkeen:

- Natriumkloridi	70 g/l
- Sandopan DTC (pinta-aktiivinen aine)	1 g/l
- Väri	2 g/l

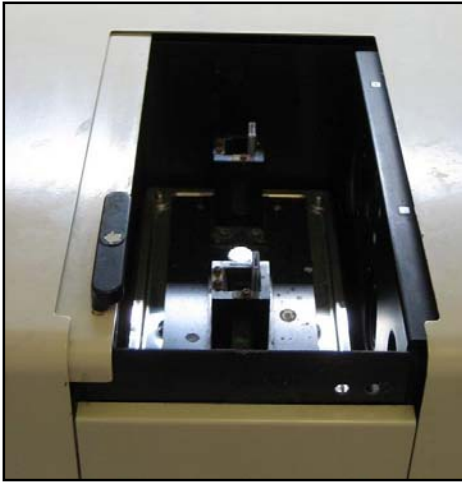
Valmistettiin liuokset, joiden värimäärät olivat seuraavat: 0,125; 0,25; 0,5 ja 1 g/l. Lienten pH säädettiin tasolle $7 \pm 0,2$.

Alkuperäinen liuos sitä kalibrointisuoraa varten, jota käytettiin värin kiinnittymisen (koko värjäyksen) jälkeen mittaamaan liemen värimäärät:

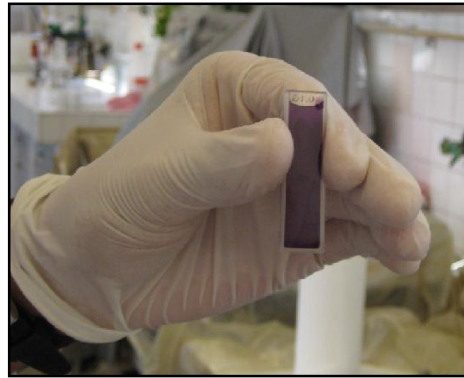
- Natriumkloridi	70 g/l
- Sandopan DTC (pinta-aktiivinen aine)	1 g/l
- Natriumkarbonaatti	20 g/l
- Väri	2 g/l

Jotta väriaine saatiin hydrolysoitumaan, seos kuumennettiin kiehumispisteeseen asti ja sen annettiin kiehua 30 minuuttia. Tämän jälkeen valmistettiin liuokset, joiden väripitoisuudet olivat seuraavat: 0,125; 0,25; 0,5 ja 1 g/l. Lienten pH säädettiin tasolle $7 \pm 0,2$.

Jokaisen liuoksen absorbanssi mitattiin spektrofotometrillä Shimadzu UV-240 (kuvio 4). Tässä kokeessa spektrofotometrissä käytettävät näyteastiat (kuvio 5) olivat tilavuudeltaan 0,1 ml.



Kuvio 4: Spektrofotometrin näytepitimet



Kuvio 5: Spektrofotometriin asetettava näyteastia

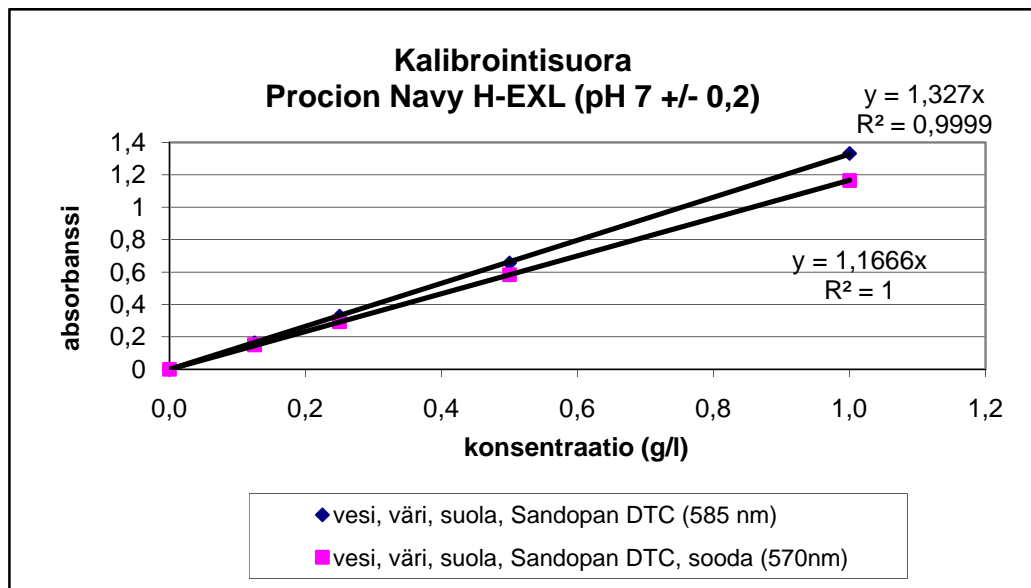
Absorbanssimittausten tulokset ovat taulukoissa 1 ja 2 sekä liitteissä 1 ja 2. Mittaustulosten avulla laadittiin myös kalibroitikuvaaja (kuvio 6). Myöhemmin värilienten väripitoisuus voitiin määrittää käyttämällä apuna näiden kuvaajien suorien yhtälöitä.

Taulukko 1: Värimäärä, pH, valon aallonpituus ja värin absorbanssi imeytymisen jälkeen

Värimäärä (g/l)	pH	Säädetty pH	Aallon pituus	Absorbanssi
1	6,94	-----	585	1,332
0,5	6,50	7,01	585	0,656
0,25	7,06	-----	585	0,328
0,125	7,17	-----	585	0,163

Taulukko 2: Värimäärä, pH, valon aallonpituus ja värin absorbanssi kiinnittymisen jälkeen

Värimäärä (g/l)	pH	Säädetty pH	Aallon pituus	Absorbanssi
1	8,91	7,15	570	1,165
0,5	7,56	7,05	570	0,584
0,25	7,43	7,16	570	0,294
0,125	7,76	7,14	570	0,151



Kuvio 6: Kalibrintisuorat sekä värin imeytymisen että kiinnittymisen jälkeen

5.2 Värjäys

Värjäyksen kinetiikkaa tutkittiin isotermisten värjäysten avulla. Kuten taulukossa 3 nähdään, värjäyksiä suoritettiin yhteensä neljässä eri lämpötilassa käyttäen erimittaisia värin imeytymis- sekä kiinnittymisaikoja. Tavoitteena oli selvittää kuidussa oleva värimäärä tietyn ajan kuluttua (C_t) sekä kuidussa oleva värimäärä, kun värjäys on tasapainotilassaan (C_∞).

Taulukko 3: Lämpötilat ja ajat sekä imeytymiselle että kiinnittymiselle

Lämpötila (°C)	Imeytyminen (min)										Kiinnitys (min)
	1	5	10	20	30	60	90	120	240	360	
60	1	5	10	20	30	60	90	120	240	360	120
70	1	2,5	5	10	20	30	60	90	120	240	90
80	1	2	3	5	10	15	20	30	60	120	60
90	1	2,5	5	10	20	30	60	90	120	240	60
Näytteen numero	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	

Värjäysliemet valmistettiin värikatalogin sekä seuraavien ehtojen mukaan:

- Liemisuuhde 1:20
- Kangasnäytteiden massa 10 g
- Liemen tilavuus 200 ml
- Värimäärä 4 %

- Natriumkloridi 70 g/l
- Sandopan DTC
(pinta-aktiivinen aine) 1 g/l
- Väri 2 g/l

Lopuksi liemen pH säädettiin arvoon $7 \pm 0,2$.

Esimerkki väriliemen laskelmista (Valdeperas Morell & Sánchez Martín (2005, 27-28)):
Käytettävä liemisuuhde 1:20 tarkoittaa, että 1 g tekstiilimateriaalia värjätään 20 ml:lla lientä. Koska tässä värjättävän materiaalin massa on 10 g, saadaan tarvittavan liemen määräksi:

$$10 \text{ g kangas} \cdot ,20 \text{ ml lientä}^{-1} \text{ g kangasta} = 200 \text{ ml lientä}$$

Värimäärä 4 % tarkoittaa, että tarvitaan 4 g väriainetta jokaista 100 g kangasta kohden. Siis tässä tapauksessa tarvittavan väriaineen massa on seuraava:

10 g kangas · ,4 g väriainetta-100 g kangasta.=0,4 g väriä

Koska 200 ml:aan lientä käytetään 0,4 g väriä, on värin määrä 1000 ml kohden täten 2 g. Värin vahvuus on siis 2 g/l.

Värjäys suoritettiin Linitest Original Hanau -laitteessa. Värjäys suoritettiin erillään lyhyille ajoille viiteen minuuttiin asti:

- Valmiiksi kuumennetut, värjäysliemen sisältämät tölkit poistettiin laitteesta ja lisättiin kangasnäytteet.
- Käynnistettiin kello ja mitattiin tietty, ennalta määritelty värin imeytymisaika (1 - 5 min).
- Tölkkiä liikuteltiin manuaalisesti.
- Imeytymisajan kuluttua kangasnäyte poistettiin ja ripustettiin kuivumaan pesemättä sitä.
- Liemestä otettiin näyte (noin 5 ml) myöhempiä analyysiä varten.

Yli 10 minuuttia pitkille ajoille:

- Poistettiin Linitestistä kuumennetut liemellä täytetyt tölkit ja lisättiin kangasnäytteet.
- Asetettiin tölkit takaisin laitteeseen ja käynnistettiin laite. Mitattiin määrätty imeytymisaika (10 - 360 min).
- Imeytymisajan kuluttua jatkettiin samalla tapaa kuin lyhyitten aikojenkin kanssa, eli poistaen näytteet ja ottaen lieminäyte.

Aina kun imeytymisaika oli päättynyt ja kangasnäyte poistettu, lisättiin liemeen etukäteen punnittu määrä emästä (natriumkarbonaatti 20 g/l), sekoitettiin ja lisättiin uusi, puhdas kangasnäyte. Kangasnäyte lisättiin tölkiinsään takaisin laitteeseen kiinnitysajaksi. Värin kiinnitysajan päätyttyä, siis värjäyksen lopussa, otettiin talteen kangas- ja lieminäytteet. Myöhemmin värjätyt kankaat pestiin.

Liemianalyysi

- Talteen otettujen lieminäytteiden pH säädettiin tasolle $7 \pm 0,2$ (HCl 35 %).
Kuva pH:n määrittämisen järjestelyistä on kuviossa 7.



Kuvio 7: pH:n mittaus elektronisella pH -mittarilla. Keittolasi on asetettu sekoittajan päälle

- Mitattiin lieminäytteiden absorbanssi spektrofotometrillä. Liemet oli laimennettava suhteessa 1:1, koska lienten väripitoisuus sellaisenaan oli liian korkea mitattavaksi spektrofotometrillä. Imeytymislieminäytteet sisälsivät siis 2 ml itse lientä ja 2 ml liuotinta (vesi, natriumkloridi ja pinta-aktiivinen aine samassa suhteessa kuin värjäyksissäkin). Värin kiinnittymisen jälkeen otetut lieminäytteet sisälsivät puolestaan 25 ml lientä ja 25 ml liuotinta (vesi, suola, pinta-aktiivinen aine ja natriumkarbonaatti).
- Liemissä jäljellä oleva värimäärä laskettiin kalibroitikuvaajien avulla.
- Laskettiin jokaiselle imeytymisajalle C_t , joka on kuidussa oleva värimäärä. C_t annetaan grammoina väriä kangaskiloa kohden (g/kg).
- Laskettiin suhde C_t/C_∞ ja käytettiin tulosta erilaisten empiiristen, ei-lineaaristen kineettisten kaavojen laskemisessa. Kaavojen tuloksena saatiin kineettiset vakiot ja värin diffuusiokertoimet eri lämpötiloissa.
- Sovellettiin värjäyksen semiempiirisiä kineettisiä kaavoja 1 - 4. Näiden kaavojen avulla voitiin vahvistaa ja nähdä ennalta systeemin kehittyminen

tietyssä ajassa ja vallitsevassa lämpötilassa laskemalla reaktionopeusvakio k .

- Matemaattiseen analyysiin käytettiin tietokoneohjelmaa Data Fit, jolla voidaan laskea ei-lineaarisia regressioita. Laskettiin D/r^2 , käyttäen matemaattisten mallien likiarvoja, kaavat 7 - 15.

5.3 Kankaiden jälkipesu

Kankaiden jälkipesu suoritettiin kaikille samassa lämpötilassa värjätyille näytteille yhtä aikaa Linitest -laitteen värjäysrummussa. Ensin suoritettiin huuhtelu pelkällä vedellä (2 litraa) 10 minuutin ajan, lämpötilassa 70 °C. Sen jälkeen suoritettiin 20 minuuttia kestävä pesu lämpötilassa 100 °C. Pesuaineena käytettiin Sandopan DTC:tä annoksena 1 g/l vesimäärän ollessa 2 litraa. Lopuksi kankaat vielä huuhdeltiin lämpimällä hanavedellä 2 minuutin ajan ja kylmällä vedellä kunnes näytteistä ei enää lähtenyt väriä.

6 Värjäyslienten uusiokäyttö

Tässä kokeessa käytettiin alusta loppuun yhtä lientä, jota käsiteltiin aina saman kaavan mukaan. Käytettiin samoja, Cook:in uusiokäyttökokeissa tutuksi tulleita etappeja. Nämä etapit ovat:

- Varastointi
- Analyysit
- Rrekonstruktio
- Uusiokäyttö

Varastoinnissa käytettiin samaa ruostumattomasta teräksestä valmistettua Linitest -laitteen tölkkiä kuin värjäyksessäkin. Jokaisen uusiokäytön jälkeen oli tarkkailtava liemen tilavuutta; erot tilavuudessa johtuivat liemen haihtumisesta ja siitä, paljonko kangas imi lientä itseensä.

Liemi ensimmäistä värjäystä, alkuperäis- tai standardivärjäystä, varten valmistettiin kuten aiemmatkin liemet, paitsi liemisuhde, kankaiden massa, sekä liemen tilavuus olivat tässä vaiheessa aiempiin värjäyksiin verrattuna erilaiset:

- Liemisuhde	1:10
- Kangasnäytteiden massa	5 g
- Liemen tilavuus	50 ml
- Värimäärä	2 %
- Natriumkloridi	70 g/l
- Sandopan DTC (pinta-aktiivinen aine)	1 g/l
- Väri	2 g/l

Lopuksi liemen pH säädettiin arvoon $7\pm 0,2$.

Värjäyksessä käytettiin laitetta Linitest Original Hanau. Värjäyslientä uusiokäytettäessä värjäysprosessi oli samanlainen kuin ensimmäisessä värjäyksessä. Siis tasalämpöinen prosessi, joka suoritettiin lämpötilassa 80 °C. Ensin imeytettiin väriä kuituun 30 minuutin ajan ja lisättiin emästä (natriumkarbonaatti 20 g/l). Sitten annettiin värin kiinnittyä 60 minuutin ajan. Ennen ja jälkeen natriumkarbonaatin lisäystä mitattiin liemen pH -arvo.

Jokaisen värjäyksen jälkeen poistettiin liemestä kangasnäyte, jotka pestiin ohjeiden mukaan. Värjäysliemi jätettiin tölkkiinsä ja annettiin sen jäähtyä. Myöhemmin tölkki laitettiin säilytykseen teollisuusjääkaappiin.

Jälkipesut suoritettiin kuten aiemminkin, mutta tällä kertaa kangasnäytteet pestiin yksitellen Linitest -tölkeissä (200 ml vettä). Ensin kankaita huuhdottiin 10 minuutin ajan lämpötilassa 70 °C ja sen jälkeen suoritettiin 20 minuuttia kestävä pesu lämpötilassa 100 °C käyttäen pesuaineena Sandozina NIA:ta annoksena 1 g/l. Lopuksi kankaat vielä huuhdottiin ensin lämpimässä ja sitten kylmässä hanavedessä kunnes näytteistä ei irronnut väriä.

Tässä tutkimuksessa samaa värjäyslientä käytettiin kymmenen kertaa. Lukumäärä on sama kuin Guerran ja Tamayon (2007) työssä. Heidän mukaansa kymmenen kertaa on tarpeeksi, jotta nähtäisiin miten väri käyttäytyy sitä uusiokäytettäessä. Lisäksi havaittaisiin mistä uusiokäytöstä alkaen prosessin eri muuttujat, kuten pH, lisätyn suolan määrä ja väriero originaaliin tasoittuvat ja pysyvät vakiona.

6.1 Liemen rekonstruktio

Jokaisen värjäyksen jälkeen mitattiin liemen alkuperäinen pH -arvo ja neutraloitiin liemi käyttämällä väkevää vetykloridihappoa (35 %). pH -mittauksiin käytettiin kalibroitua digitaalista pH -mittaria. Mitattiin tarkkaan se määrä vetykloridia, joka tarvittiin laskemaan liemen pH arvoon $7 \pm 0,2$; joka on vaadittava arvo reaktioväreillä värjäykseen. Kun lisätyn vetykloridin määrä tunnettiin, oli mahdollista myöhemmin laskea liemeen lisättävän suolan määrä.

Rekonstruktiossa lisättiin liemeen veteen liuotettuna tarvittava suolamäärä ja se määrä pinta-aktiivista ainetta, joka tarvittiin kokonaistilavuudesta 50 ml puuttuvaan liemimäärään. Lisättävään veteen liuotettiin myös koko määrä väriainetta (väri 2 %) Procion Navy H-EXL. Ennen värjäyksen suorittamista mitattiin uudelleen liemen pH. Jos oli tarpeellista, säädettiin pH arvoon $7 \pm 0,2$.

6.2 Uusiokäytön analysointi

Lienten uusiokäytön analyysit jaettiin kolmeen osaan:

- Lieminäytteiden analysointi jokaisen värjäyksen jälkeen.
- Kangasnäytteiden värin mittaus.
- Värin pesunkesto.

6.2.1 Liemianalyysi

Neutraloinnissa käytetyn vetykloridin väkevyys oli 35 % ja tiheys $1,19 \text{ g/cm}^3$.

Stoikiometrisen reaktion, jossa yksi mooli HCl:a kehittää yhden moolin NaCl:a, sekä moolimassojen avulla ($M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g/mol}$, $M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g/mol}$) voitiin laskea HCl:n mää-

rä yksikössä g/l. Seuraavassa esitetään laskelman eteneminen. Laskelmissa V on tilavuus, ρ on tiheys, ja M on moolimassa.

- $HCl \left[\frac{\text{ml}}{\text{l}} \right] = \left(\frac{1000 \text{ ml}}{V_{\text{liemi}}} \right) \cdot V_{HCl} [\text{ml}]$
- $HCl \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] = V_{HCl} \left[\frac{\text{ml}}{\text{l}} \right] \cdot \rho_{HCl} \cdot \tilde{n}_{HCl}$
- $suola \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] = \left(\frac{HCl \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] \cdot \rho_{HCl}}{M(HCl)} \right) \cdot M(NaCl)$
- $suola \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] \text{ kokonaismäärä} = 70 + suola \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right]$
- $suola [\text{g}] \text{ jäännöslielessä} = suola \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] \text{ kokonaismäärä} \cdot \frac{V_{\text{liemi}}}{1000 \text{ ml}}$
- $m_{\text{puuttuva suola}} = m_{\text{suola alussa}} - m_{\text{suola jäännöslielessä}}$

Laskuesimerkki suolamäärän laskemisesta uusiokäytölle 1:

- $HCl \left[\frac{\text{ml}}{\text{l}} \right] = \left(\frac{1000 \text{ ml}}{38 \text{ ml}} \right) \cdot 1,225 \text{ ml}$
 $= 32,24 \frac{\text{ml}}{\text{l}}$
- $HCl \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] = 32,24 \frac{\text{ml}}{\text{l}} \cdot 0,35 \cdot 1,19 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$
 $= 13,43 \frac{\text{g}}{\text{l}}$
- $suola \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] = \left(\frac{13,43 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot 0,35}{36,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \cdot 58,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
 $= 7,53 \frac{\text{g}}{\text{l}}$
- $suola \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] \text{ kokonaismäärä} = (70 + 7,53) \frac{\text{g}}{\text{l}}$
 $= 77,53 \frac{\text{g}}{\text{l}}$
- $suola [\text{g}] \text{ jäännöslielessä} = 77,53 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot \frac{38 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}}$
 $= 2,95 \text{ g}$
- $m_{\text{puuttuva suola}} = (3,5 - 2,95) \frac{\text{g}}{\text{l}}$
 $= 0,55 \text{ g}$

Kun liemen pH oli säädetty, mitattiin liemen absorbanssi spektrofotometrillä. Mittaus suoritettiin laitteella Shimadzu UV-240 käyttäen 0,1 ml:n näytekuutiota. Mittausten jälkeen

voitiin laskea väripitoisuus vertaamalla saatua absorbanssia kalibrointikuvaajaan, jota tehtäessä väri hydrolysoitiin (kuvio 6).

6.2.3 Kangasnäytteiden värin mittaus

Sekä originaalin kangasnäytteen että kymmenessä liemessä värjättyjen näytteiden värin mittaus oli yksi tärkeimmistä koko tutkimuksen osista, koska oli tärkeää tietää aiheuttiko liemen uusiokäyttö näytteissä värimuutoksia.

Värin määrittäminen suoritettiin kolorimetrillä Macbeth Color Eye 7000, ottaen kustakin näytteestä neljä eri mittausta eri kohdista. Tuloksena saatiin näytteiden värin sijoittuminen CIELAB -koordinaatistoon.

Värin mittauksen jälkeen eri näytteistä saatuja tuloksia verrattiin toisiinsa. Etsittiin mahdollista värieroa ensin vertaamalla jokaista värjättyä näytettä originaaliin. Sitten verrattiin jokaista värjättyä näytettä aina järjestyksessä edellisessä liemessä värjättyyn näytteeseen. Tuloksena saatiin väriero DE. Yleisesti voidaan todeta, että väriero DE, joka on alle 1, on vielä hyväksyttävä. Jos väriero on suurempi kuin 1, ei ero ole enää hyväksyttävä.

6.2.4 Värin pesunkesto

Värin pesunkesto tutkittiin ja tulosten avulla verrattiin jokaisessa uusiokäyttöliemessä värjättyä näytettä originaaliin, eli ensimmäisessä liemessä värjättyyn näytteeseen. Arvioitiin sekä värinmuutosta että tahriutumista. Arvioitiin myös sitä miten värinmuutos ja tahriutuminen kehittyvät uusiokäyttöjen edetessä. Näin saatiin selville, vaikuttiko liemessä ollut hydrolysoitunut väri lopulliseen värjäystulokseen.

Jokaiselle kangasnäytteelle tehtiin värin pesunkestotesti seuraavan standardin mukaan: Tekstiilit. Värinkestot. Osa C06: Värien pesunkesto koti- ja pesulapesussa. Metodi C2S:

- Lämpötila 60°C
- Pesuliuoksen määrä 50 ml
- Aika 30 min
- Teräskuulien määrä 25

- pH 10,5 ± 0,1

Käytetty pesuliuos oli seuraavanlainen:

- Testipesuaine ECE 4 g/l
- Natriumperboraatti 1 g/l
- Vesi 1 l
- Natriumkarbonaattia pH:n säätämiseen

Testi suoritettiin laitteen Linitest Original Hanau ruostumattomasta teräksestä valmistetussa 500 millilitran tölkeissä. Käytetty monikuitutestikangas (tyyppi TV) muodostui seuraavista kuiduista: triasetaatti, valkaistu puuvilla, polyamidi, polyesteri, akryyli ja viskoosi.

Väriin pesunkestotestin tulokset arvioitiin seuraavilla tavoilla:

- ISO 105-A02: Tekstiilit. Väriinkestot. Osa A02: Harmaa-asteikko väriinmuutoksen arvostelemiseksi
- ISO 105-A03: Tekstiilit. Väriinkestot. Osa A03: Harmaa-asteikko tahriutumisen arvostelemiseksi

7 Testaustulokset

Tässä kappaleessa esitetään työn tulokset, sekä osiolle värjäyksen kinetiikka että osiolle värjäyslienten uusiokäyttö.

7.1 Värjäyksen kinetiikka

Taulukoissa 4 - 7 nähdään pH, valon aallonpituus ja liemen absorbanssi kussakin värjäyslämpötilassa jokaiselle värin imeytymisajalle. Taulukossa olevat tulokset saatiin suhteessa 1:1 laimennettuja lieminäytteitä käyttäen, joten taulukon absorbanssit on kerrottava kahdella. Taulukoissa esitettyjä tuloksia käytettiin myöhemmin värisaannon sekä erilaisten kinetiisten ja matemaattisten mallien laskemiseen.

Spektrofotometrin absorbanssien kuvaajat ovat liitteissä 1 ja 2.

Taulukoissa 4 - 7 esimerkiksi 61D tarkoittaa, että on kyseessä näyte numero 1 värjäyserästä 60 °C. D-kirjain tarkoittaa liemen olevan laimennettu ja piste D:n jälkeen tarkoittaa, että kyseessä on värin kiinnittymisen jälkeen otettu lieminäyte. Jos pistettä ei ole, on kyse imeytymisliemestä.

Taulukko 4: Värjäyserälle 60 °C tehtyjen absorbanssimittauksen tulokset: liemen pH ennen ja jälkeen pH:n säätämisen sekä se valon aallon pituus, jossa mittaukset suoritettiin

Näyte	Imeytymisaika (min)	pH	Säädetty pH	Valon aallonpi- tuus (nm)	Absorbanssi
61D	1	6,28	7,07	585	1,247
62D	5	2,73	7,06	585	1,031
63D	10	6,62	7,05	585	1,000
64D	20	3,90	7,16	585	0,892
65D	30	4,20	7,14	585	0,818
67D	90	6,32	6,85	585	0,687
68D	120	7,28	7,09	585	0,649
69D	240	4,20	6,96	585	0,511
610D	360	5,35	7,07	585	0,504
Näyte	Kiinnitysaika (min)	pH	Säädetty pH	Valon aallonpi- tuus (nm)	Absorbanssi
61D.	120	9,56	7,08	570	0,371
62D.	120	9,56	7,06	570	0,262
63D.	120	9,58	7,06	570	0,225
64D.	120	9,59	7,00	570	0,200
65D.	120	9,48	7,05	570	0,200
67D.	120	9,57	7,04	570	0,148
68D.	120	9,51	6,82	570	0,142
69D.	120	9,52	7,01	570	0,122
610D.	120	9,60	7,02	570	0,117

Taulukko 5: Värjäyserälle 60 °C tehtyjen absorbanssimittauksen tulokset: liemen pH ennen ja jälkeen pH:n säätämisen sekä se valon aallon pituus, jossa mittaukset suoritettiin

Näyte	Imeytymisaika (min)	pH	Säädetty pH	Valon aallonpi- tuus (nm)	Absorbanssi
71D	1	7,73	7,17	585	1,134
72D	2,5	3,24	7,10	585	1,155
73D	5	6,86	6,86	585	1,091
74D	10	7,11	7,11	585	0,982
75D	20	2,13	6,23	585	0,792
77D	60	4,22	6,87	585	0,703
78D	90	7,22	7,17	585	0,676
79D	120	6,93	6,93	585	0,620
710D	240	5,60	7,10	585	0,549
Näyte	Kiinnitysaika (min)	pH	Säädetty pH	Valon aallonpi- tuus (nm)	Absorbanssi
71D.	90	9,31	7,15	570	0,342
72D.	90	9,31	7,09	570	0,310
73D.	90	9,36	6,99	570	0,285
74D.	90	9,38	7,12	570	0,261
75D.	90	9,45	7,10	570	0,207
77D.	90	9,46	7,14	570	0,172
78D.	90	9,50	7,11	570	0,163
79D.	90	9,50	7,18	570	0,154
710D.	90	9,52	7,19	570	0,149

Taulukko 6: Värjäyserälle 60 °C tehtyjen absorbanssimittauksen tulokset: liemen pH ennen ja jälkeen pH:n säätämisen sekä se valon aallon pituus, jossa mittaukset suoritettiin

Näyte	Imeytymisaika (min)	pH	Säädetty pH	Valon aallon- pituus (nm)	Absorbanssi
81D	1	7,20	7,20	585	1,215
82D	2	7,54	6,91	585	1,126
83D	3	7,43	6,92	585	1,060
84D	5	7,51	7,11	585	1,001
85D	10	7,48	7,08	585	0,838
87D	20	7,79	6,90	585	0,846
88D	30	8,23	7,19	585	0,735
89D	60	7,69	7,01	585	0,675
810D	120	7,79	6,93	585	0,617
Näyte	Kiinnitysaika (min)	pH	Säädetty pH	Valon aallon- pituus (nm)	Absorbanssi
81D.	60	9,30	7,15	570	0,319
82D.	60	9,46	7,13	570	0,255
83D.	60	9,47	7,18	570	0,270
84D.	60	9,49	6,96	570	0,267
85D.	60	9,67	7,18	570	0,224
87D.	60	9,68	7,18	570	0,231
88D.	60	9,67	7,08	570	0,201
89D.	60	9,48	6,95	570	0,193
810D.	60	9,64	7,15	570	0,178

Taulukko 7: Värjäyserälle 60 °C tehtyjen absorbanssimittauksen tulokset: liemen pH ennen ja jälkeen pH:n säätämisen sekä se valon aallon pituus, jossa mittaukset suoritettiin

Näyte	Imeytymisaika (min)	pH	Säädetty pH	Valon aallonpi- tuus (nm)	Absorbanssi
91D	1	4,29	7,08	585	1,076
92D	2,5	7,00	7,00	585	1,032
93D	5	3,50	6,92	585	0,886
94D	10	8,56	7,11	585	0,873
95D	20	8,43	7,16	585	0,762
97D	60	8,18	7,17	585	0,680
98D	90	7,01	7,01	585	0,690
99D	120	4,62	6,95	585	0,679
910D	240	6,28	6,92	585	0,639
Näyte	Kiinnitysaika (min)	pH	Säädetty pH	Valon aallonpi- tuus (nm)	Absorbanssi
91D.	60	9,89	7,12	570	0,255
92D.	60	9,88	6,97	570	0,231
93D.	60	9,92	6,98	570	0,322
94D.	60	9,98	6,86	570	0,213
95D.	60	9,98	6,87	570	0,203
97D.	60	9,99	6,97	570	0,293
98D.	60	9,42	7,19	570	0,259
99D.	60	9,87	7,19	570	0,252
910D.	60	10,0	7,07	570	0,276

Laskettiin sekä imeytymis- että kiinnittymislienten sisältämät värimäärät (g/l). Laskelmissa käytettiin avuksi kalibrointikuvaajien yhtälöitä (kuvio 6).

Värimäärä liemessä g/l, X , laskettiin imeytymislienten tapauksessa

$$Y = 1,327X \quad \rightarrow \quad X = 2Y / 1,327$$

jossa Y on absorbanssi (kerrottuna kahdella, sillä näytteet olivat laimennettuja 1:1)

Värimäärä liemessä g/l, X , kiinnittymislienten tapauksessa

$$Y = 1,666X \quad \rightarrow \quad X = 2Y / 1,666$$

Saadut tulokset ovat taulukossa 8.

Taulukko 8: Imeytymis- ja kiinnittymisliemet: värimäärä g/l

IMEYTYMINEN	60°C	70°C	80°C	90°C
Näyte	Värimäärä g/l			
1	1,88	1,71	1,83	1,62
2	1,55	1,74	1,7	1,55
3	1,51	1,64	1,6	1,33
4	1,34	1,48	1,51	1,32
5	1,23	1,19	1,26	1,15
7	1,04	1,06	1,28	1,02
8	0,98	1,02	1,11	1,02
9	0,77	0,93	1,02	1,02
10	0,76	0,82	0,93	0,96
KIINNITYS	60°C	70°C	80°C	90°C
Näyte	Värimäärä g/l			
1.	0,64	0,59	0,55	0,44
2.	0,45	0,53	0,44	0,4
3.	0,39	0,49	0,46	0,55
4.	0,34	0,45	0,46	0,37
5.	0,34	0,35	0,38	0,35
7.	0,25	0,29	0,4	0,5
8.	0,24	0,28	0,34	0,44
9.	0,21	0,26	0,33	0,43
10.	0,20	0,26	0,31	0,47

Laskettiin kuidussa oleva värimäärä Z (g/kg kuitua). Lopputulokset ovat taulukossa 9.

$$Z = 2/5 * X/5 * 100$$

jossa X on värimäärä liemessä g/l.

Taulukko 9: Imeytymis- ja kiinnittymisliemet: värimäärä kuidussa (g/kg)

IMEYTYMINEN	60°C	70°C	80°C	90°C
Näyte	Värimäärä g/kg kuitua			
1	2,41	5,82	3,38	7,57
2	8,92	5,18	6,06	8,89
3	9,86	7,11	8,05	13,29
4	13,11	10,40	9,83	13,69
5	15,34	16,13	14,74	17,03
7	19,29	18,81	14,50	19,51
8	20,44	19,62	17,84	19,51
9	24,60	21,31	19,65	19,51
10	24,81	24,20	21,40	20,83
KIINNITYS	60°C	70°C	80°C	90°C
Näyte	Värimäärä g/kg kuitua			
1.	27,28	28,27	29,06	31,28
2.	31,32	29,37	31,26	32,08
3.	32,29	30,23	30,74	28,29
4.	33,14	31,05	30,85	32,70
5.	33,14	32,90	32,34	33,04
7.	34,93	34,10	32,08	29,95
8.	35,13	34,41	33,11	31,11
9.	35,82	34,72	33,38	31,36
10.	35,99	34,83	33,90	31,54

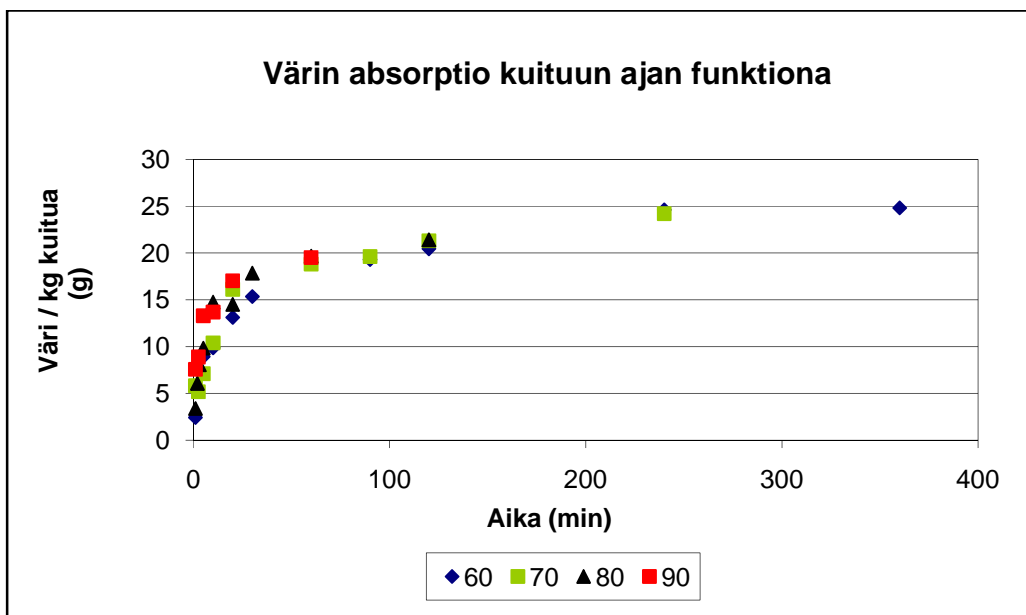
Laskettiin myös kuidussa olevan värin määrä tietynä ajanhetkenä (C_t) per värin määrä kuidussa värjäyksen ollessa tasapainotilassaan (C_∞). Tulokset ovat taulukossa 10.

Taulukko 10: C_t/C_∞ jokaiselle lämpötilalle

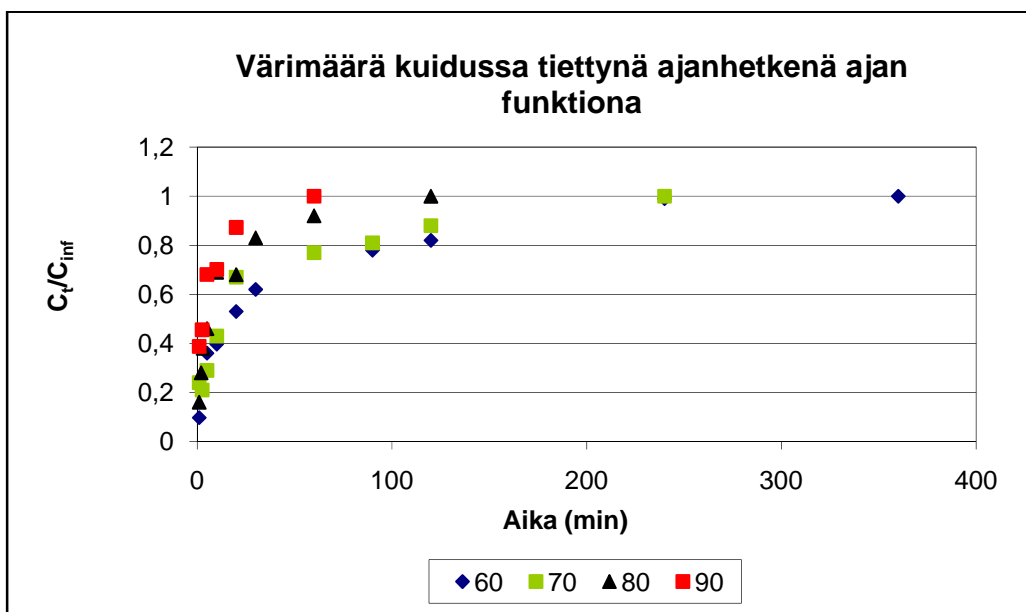
	60°C	70°C	80°C	90°C
Aika (min)	C_t/C_{inf}			
1	0,097	0,240	0,160	0,360
2	-----	-----	0,280	-----
2,5	-----	0,220	-----	0,430
3	-----	-----	0,380	-----
5	0,360	0,300	0,460	0,640
10	0,395	0,440	0,690	0,650
20	0,530	0,680	0,670	0,820
30	0,620	-----	0,830	-----
60	-----	0,790	0,920	0,940
90	0,780	0,830	-----	0,940
120	0,820	0,900	1,000	0,940
240	0,990	1,000	-----	1,000
360	1,000	-----	-----	-----

7.1.1 Värisaanto

Kappaleen ensimmäiset kuviot 8 ja 9 kuvaavat värin päällemenoä. Kuviossa 8 kuvataan värimäärä grammoina yhtä kuitukiloa kohden ajan funktiona, kun taas kuviossa 9 on C_t/C_∞ ajan funktiona. Molemmista kuvioista poistettiin lämpötilan 90 °C viimeiset tulokset, koska sillä hetkellä värjäys oli jo tasapainotilassaan. Mittaustulokset, joita on käytetty seuraavissa kuvioissa, ovat liitteenä 3.



Kuvio 8: Väriin absorptio kuituun ajan funktiona jokaisessa tutkitussa lämpötilassa

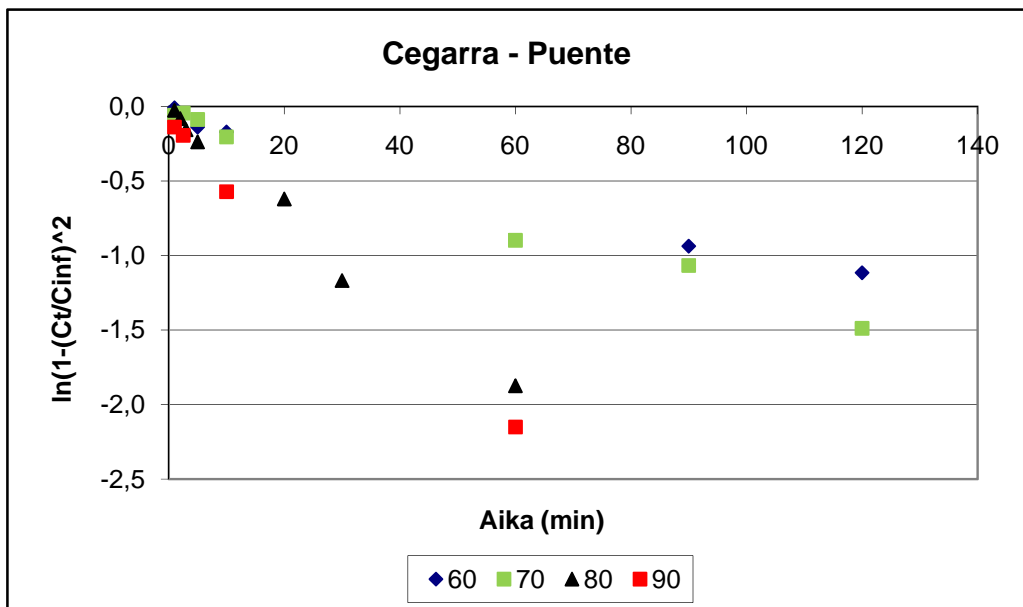


Kuvio 9: C_t/C_{inf} ajan funktiona jokaiselle tutkitulle lämpötilalle

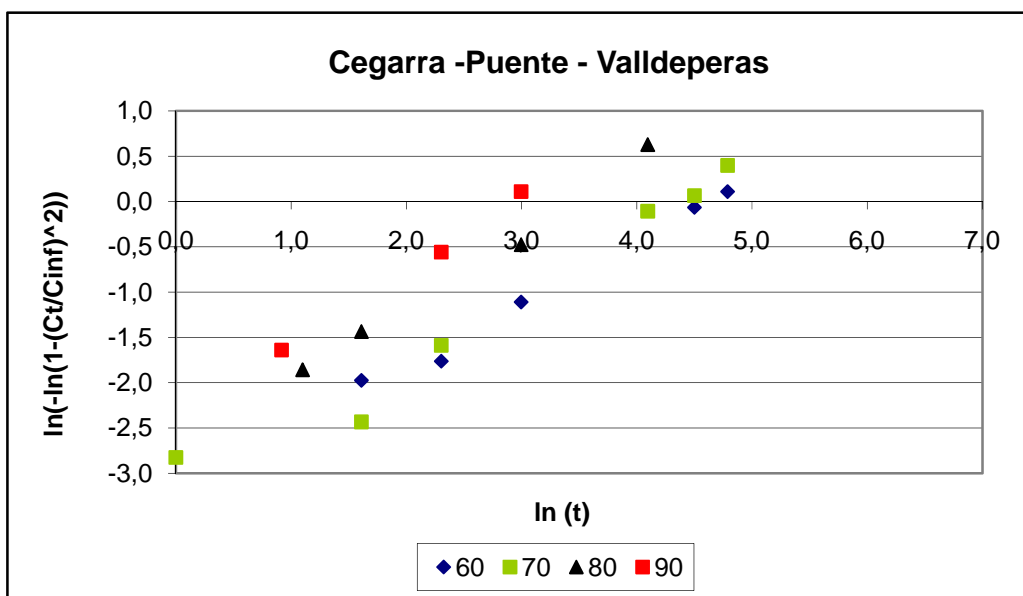
7.1.2 Lineaarinen regressio, kineettiset mallit

Ensiksi kineettisiä malleja havainnollistettiin lineaarisen regression avulla. Yhtälöiden Cegarra-Puente ja Cegarra-Puente-Valldeperas (kaavat 1 ja 2) kuvaajat ovat kuvioissa 10 ja 11. Kuvaajista oli poistettava joitakin arvoja, jotta olisi saatu aikaisiksi parempi korrelaatio

kokeellisten arvojen sekä käytettyjen yhtälöiden välille. Poistetut arvot olivat sellaisia, joiden mittaamisessa oli tapahtunut epätarkkuutta. Kuvioissa käytetyt arvot ovat liitteessä 3.



Kuvio 10: Lineaarinen regressio: Cegarra-Puente. Kuvaajassa ovat mukana kaikki lämpötilat 60°C, 70°C, 80°C ja 90°C



Kuvio 11: Lineaarinen regressio: Cegarra-Puente-Valldeperas. Kuvaajassa ovat kaikki eri lämpötilat

Jokaiselle eri lämpötilalle lineaarisen regression (kuviot 10 ja 11) avulla määritetyt vakiot ovat taulukoissa 11 ja 12. Mallissa Cegarra-Puente K on kullekin lämpötilalle erikseen sovitettuna lineaarisen suoran kulmakerroin ja R^2 korrelaatiokerroin. Tapauksessa Cegarra-Puente-Valdeperas, $K = e^{B/a}$, jossa B on suoran yhtälöstä vakiotermin ja a on kulmakerroin.

Taulukko 11: Kineettiset vakiot jokaisessa lämpötilassa: Cegarra-Puente

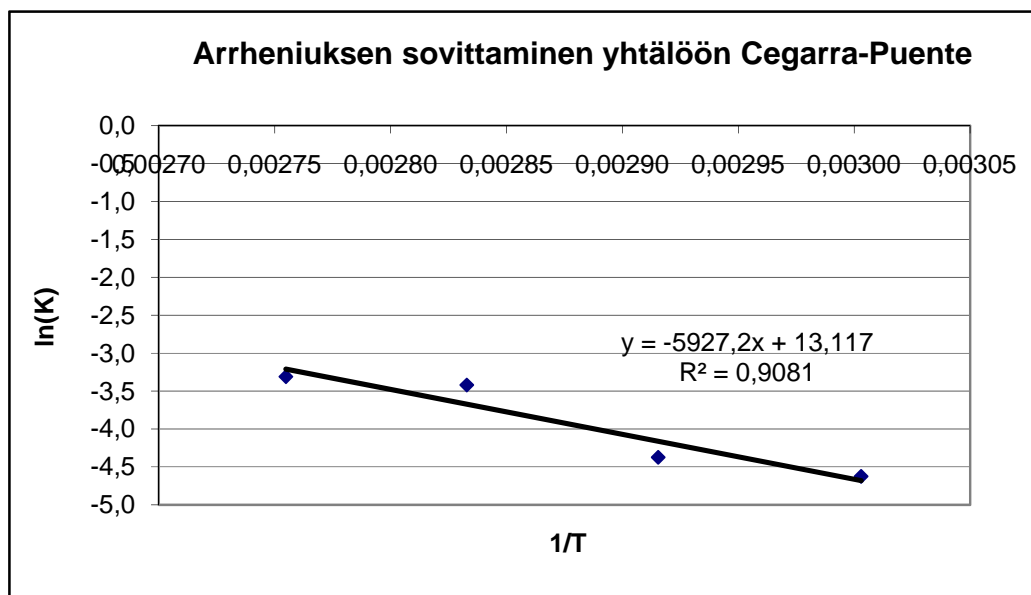
Lämpötila (°C)	K	R ²
60	-0,0098	0,981
70	-0,0126	0,984
80	-0,0327	0,982
90	-0,0365	0,976

Taulukko 12: Kineettiset vakiot jokaisessa lämpötilassa: Cegarra-Puente-Valdeperas

Lämpötila (°C)	a	K	R ²
60	0,6897	0,0097	0,990
70	0,7171	0,0124	0,966
80	0,8111	0,8111	0,993
90	0,8324	0,8324	0,932

Aktivoitumisenergia

Arrheniuksen sovittaminen yhtälöihin Cegarra-Puente ja Cegarra-Puente-Valdeperas on kuvattuna graafisesti kuvioihin 12 ja 13. Arrheniuksen yhtälön sovittamiseen käytetyt arvot ovat liitteenä 3.



Kuvio 12: Arrhenius yhtälölle Cegarra-Puente

Aktivoitumisenergia E laskettiin kaavan 22 avulla, jossa termi E/R vastaa kuviossa 12 olevan suoran kulmakerrointa. Kulmakerroin määritettiin lineaarisen regression avulla.

$$K = E/R \quad \rightarrow \quad E = KR$$

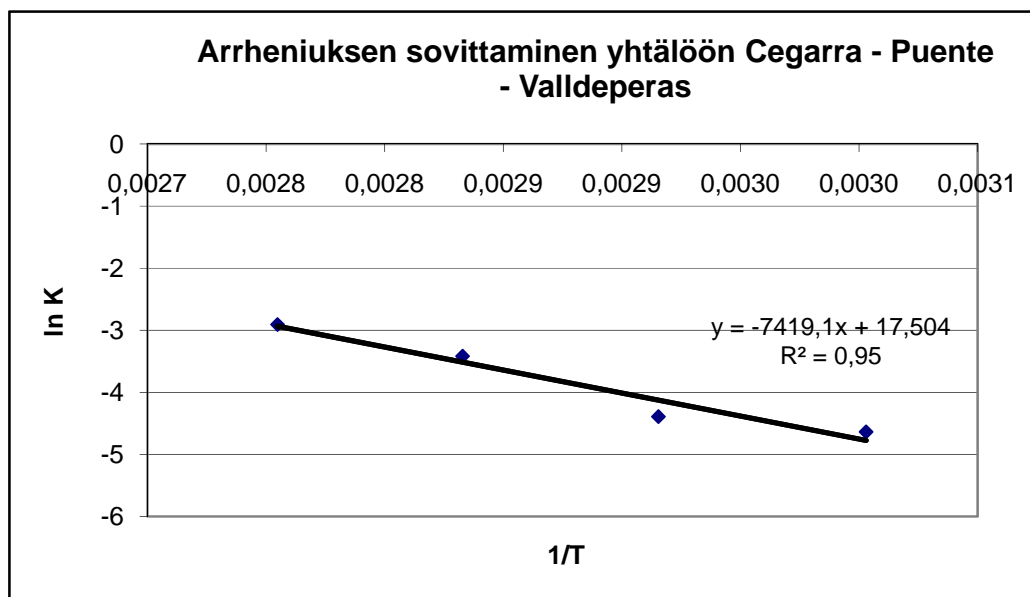
jossa K on kulmakerroin ja R on kaasuvakio

Aktivoitumisenergia yksikössä J/mol:

$$5927,2 * 8,31434 = 49280,756 \text{ J/mol} \quad \rightarrow \quad 49,3 \text{ kJ/mol}$$

Yksikössä cal/mol:

$$5927,2 * 1,98717 = 11778,35 \text{ cal/mol} \quad \rightarrow \quad 11,8 \text{ kcal/mol}$$



Kuvio 13: Arrhenius yhtälölle Cegarra-Puente-Valldeperas

Taulukossa 13 esitetään aktivoitumisenergiat yhtälön Cegarra-Puente-Valldeperas mukaan.

Taulukko 13: Aktivoitumisenergia (Cegarra-Puente-Valldeperas)

Aktivoitumisenergia	
61,7	kJ/mol
14,7	kcal/mol

7.1.3 Ei-lineaarinen regressio, kineettiset mallit

Jotta kokeelliset arvot olisivat noudattaneet paremmin edellisessä kappaleessa käsiteltyjä kineettisiä malleja, ja jotta kineettisten vakioiden arvot olisi saatu tarkemmiksi, otettiin käyttöön ei-lineaarinen regressio. Käytetty tietokoneohjelma oli Data Fit 8.1 (Oakdale Engineering), joka käyttää ei-lineaaristen regressioiden ratkaisemiseen Levenberg-Marquardt algoritmia.

Data Fit -ohjelman avulla tehtiin edellä käsiteltyjen yhtälöiden lisäksi myös kokeellisten arvojen sijoittaminen erääseen kolmanteen kineettiseen malliin, Chrastilin yhtälöön (kaava 4). Kineettiset vakiot (K , a , n , R^2) näille kolmelle eri yhtälölle ovat seuraavissa taulukossa

14 - 16. Liitteenä 5 on kaikkien Data Fit -ohjelmalla ratkaistujen regressioiden tarkemmat tiedot.

Taulukko 14: Kineettiset vakiot yhtälölle Cegarra-Puente

Lämpötila (°C)	K	R ²
60	0,0134	0,971
70	0,0148	0,990
80	0,0414	0,991
90	0,0597	0,989

Taulukko 15: Kineettiset vakiot yhtälölle Cegarra-Puente-Valldeperas

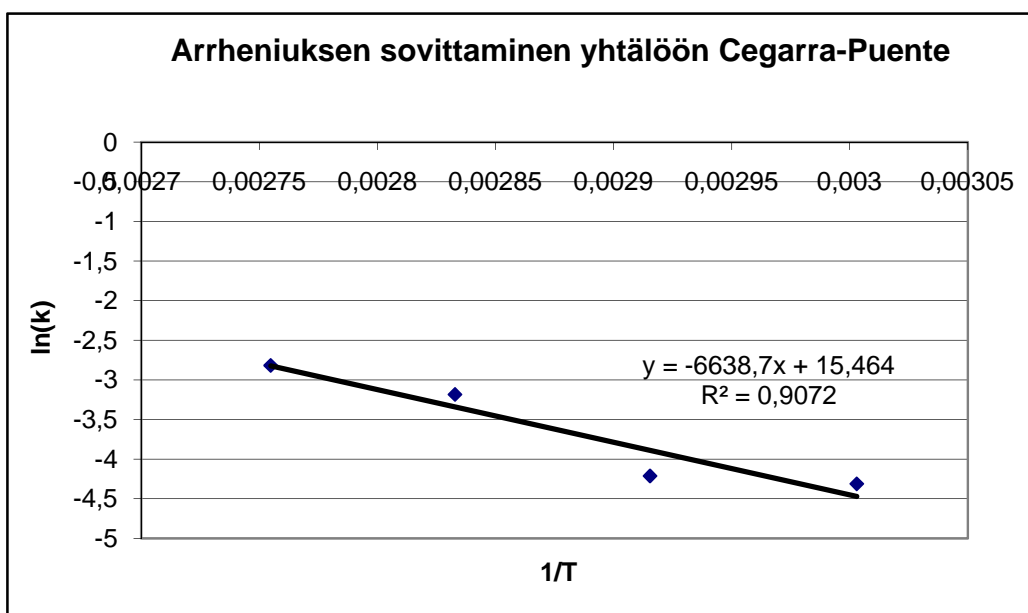
Lämpötila (°C)	a	K	R ²
60	0,8660	0,0155	0,971
70	0,9005	0,0165	0,987
80	0,9210	0,0450	0,990
90	0,9770	0,0611	0,989

Taulukko 16: Kineettiset vakiot yhtälölle Chrastil

Lämpötila (°C)	n	K	R ²
60	0,3915	0,0093	0,983
70	0,4128	0,0114	0,996
80	0,4733	0,0377	0,991
90	0,3632	0,0392	0,998

Aktivoitumisenergia

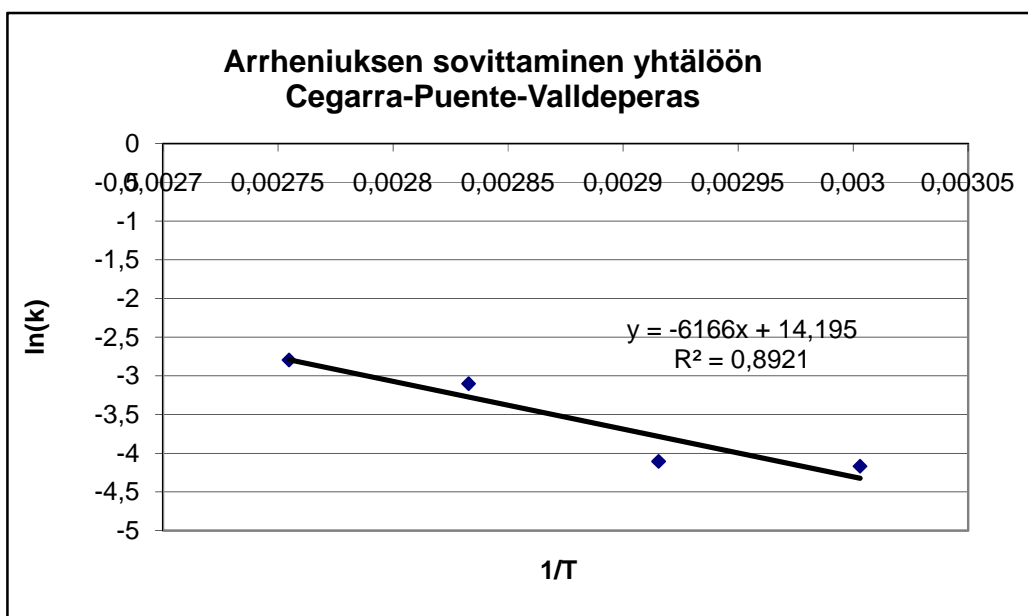
Arrheniuksen sovittaminen kineettisiin ei-lineaarisiin malleihin on kuvioissa 14 - 19 ja taulukoissa 17 - 19. Liitteessä 4 ovat arvot Arrheniuksen laskemista varten.



Kuvio 14: Arrhenius yhtälölle Cegarra-Puente

Taulukko 17: Aktivoitumisenergia (Cegarra-Puente)

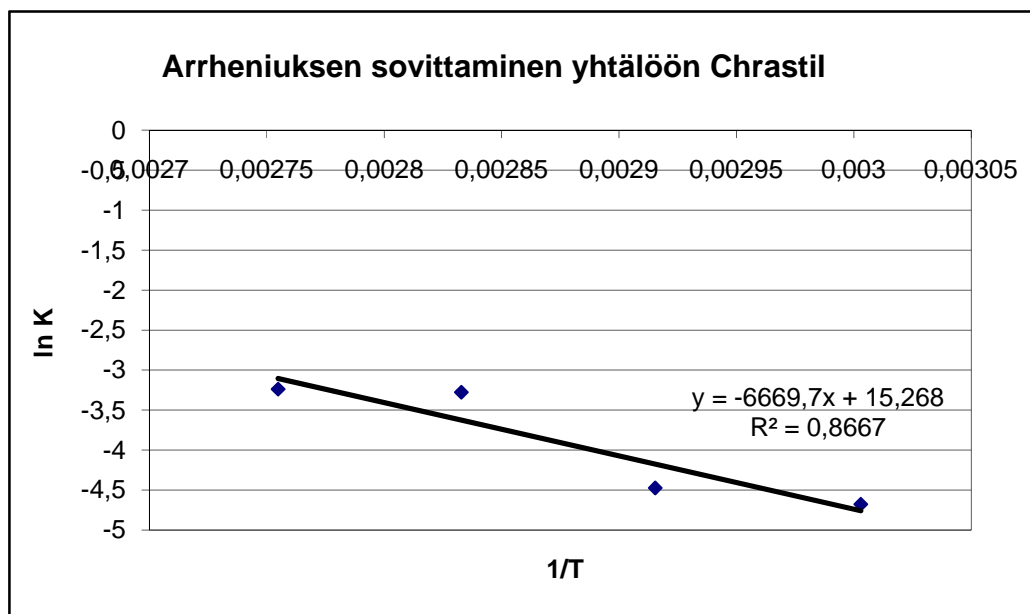
Aktivoitumisenergia	
55,2	kJ/Kmol
13,2	kcal/mol



Kuvio 15: Arrhenius yhtälölle Cegarra-Puente-Valdeperas

Taulukko 18: Aktivoitumisenergia (Cegarra-Puente-Valdeperas)

Aktivoitumisenergia	
51,3	kJ/Kmol
12,3	kcal/mol



Kuvio 16: Arrhenius yhtälölle Chrastil

Taulukko 19: Aktivoitumisenergia (Chrastil)

Aktivoitumisenergia	
55,4	kJ/mol
13,3	kcal/mol

Seuraavassa taulukossa 20 esitetään yhteenveto kineettisen mallien, ei-lineaisten regressioiden aktivoitumisenergioille:

Taulukko 20: Aktivoitumisenergiat kineettisille malleille

	Cegarra-Puente	Cegarra-Puente-Valdeperas	Chrastil
kJ/mol	55,2	51,3	55,4
cal/mol	13,2	12,3	13,3

7.1.4 Ei-lineaarinen regressio, matemaattiset mallit

Ohjelman Data Fit avulla sovittiin kokeelliset arvot matemaattisiin malleihin Crank ja Rais-Militky yrittäen löytää yhtälöille sellaiset vakiot, jotka selittävät ainesiertokertointa D/r^2 . Ennen kuin oli mahdollista laskea D/r^2 , oli määritettävä laskemisen avuksi eräitä muuttujia, jotka ovat taulukoissa 21 ja 23. D/r^2 lopputulokset ovat taulukoissa 22 ja 24.

Taulukko 21: Lasketut muuttujat yhtälölle Crank

Lämpötila (°C)	α	A	B	C
60	0,612903	1,398601	14,16136	3,763158
70	0,652893	1,420959	12,69704	3,563291
80	0,869159	1,535509	7,846023	2,801075
90	0,923077	1,5625	7,111111	2,666667

Taulukko 22: D/r^2 :n määrittäminen yhtälölle Crank

Lämpötila (°C)	D/r^2	R^2
60	7,670E-04	0,990
70	9,130E-04	0,996
80	6,037E-04	0,962
90	4,284E-03	0,980

Taulukossa 22, D/r^2 lämpötilalle 80 °C saatu arvo ei ole oikein, koska se on pienempi kuin 70 °C:een arvo. 80 °C:een arvo tulee olla likimäärin $1 \cdot 10^{-3}$ tai $2 \cdot 10^{-3}$. On siis tapahtunut esimerkiksi laskuvirhe, jota ei kuitenkaan pystytty todentamaan.

Taulukko 23: Lasketut muuttujat yhtälölle Rais-Militky

Lämpötila (°C)	α	A	B
60	0,612903	0,890262	6,670197
70	0,652893	0,904493	6,315934
80	0,869159	0,977408	4,964906
90	0,923077	0,994589	4,726667

Taulukko 24: D/r^2 :n määrittäminen yhtälölle Rais-Militky

Lämpötila (°C)	D/r^2	R^2
60	9,272E-04	0,987
70	1,474E-03	0,980
80	3,313E-03	0,975
90	5,780E-03	0,998

Kolmas matemaattinen malli on Kilby. Sitä ratkaistaessa huomioitiin vain ne ajat, jotka olivat alle 10 minuuttia. Kilbyn malli ratkaistiin Excelin avulla, jotta kaava olisi helpompi ratkaista. Laadittiin kuvaaja C_t/C_∞ ajan neliöjuuri (Liite 6), mistä määritettiin kunkin suoran kulmakerroin lineaarisen regression avulla. Ratkaistiin α ja A (taulukko 25). Lopulta saatiin ratkaistua D/r^2 , jonka arvot kullekin lämpötilalle ovat taulukossa 26.

Taulukko 25: Laskettujen muuttujien arvot yhtälölle Kilby

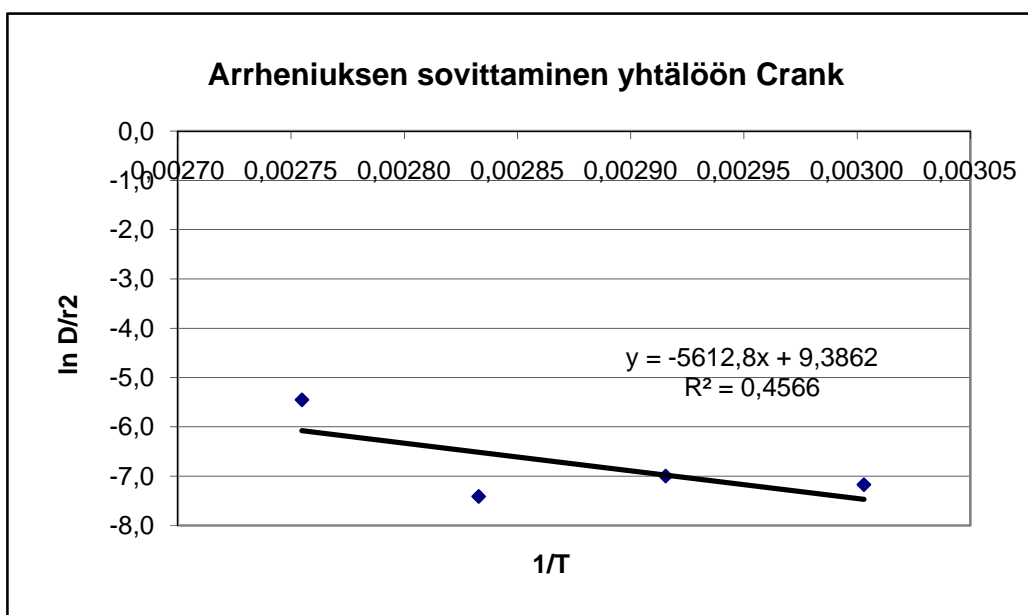
Lämpötila (°C)	α	A	Suoran kulmakerroin
60	0,612903	5,938831	0,1348
70	0,652893	5,713306	0,1404
80	0,869159	4,853238	0,2107
90	0,923077	4,701574	0,2626

Taulukko 26: D/r^2 ja R^2 yhtälölle Kilby

Lämpötila (°C)	D/r^2	R^2
60	5,152E-04	0,950
70	6,039E-04	0,987
80	1,885E-03	0,939
90	3,120E-03	0,950

Aktivoitumisenergia

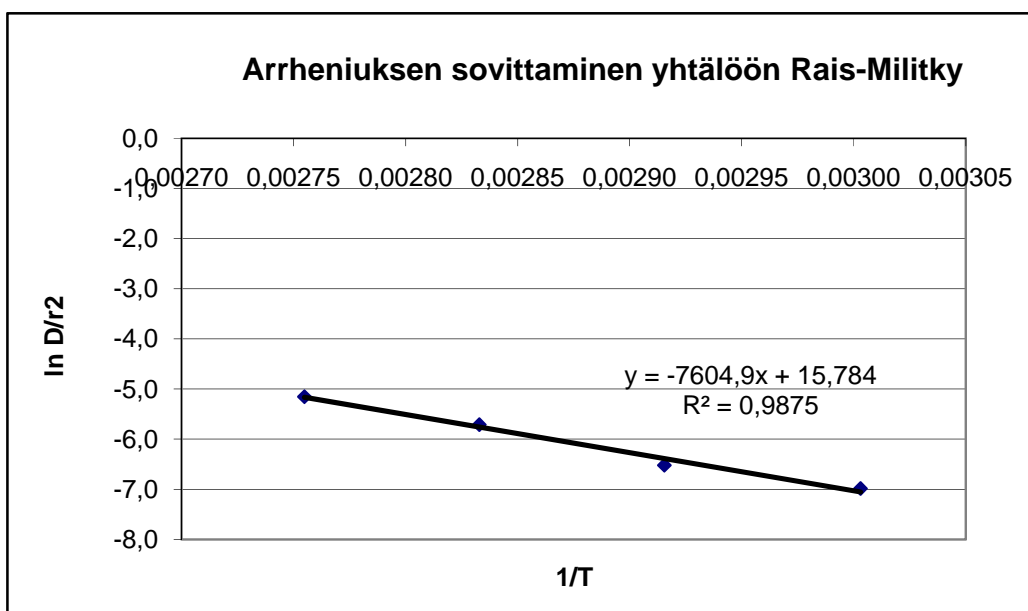
Arrheniuksen sovittaminen matemaattisiin malleihin esitetään kuvioissa 17 - 19 ja taulukoissa 27 - 29. Liitteessä 4 ovat arvot Arrheniuksen laskemista varten.



Kuvio 17: Arrhenius yhtälölle Crank

Taulukko 27: Aktivoitumisenergia (Crank)

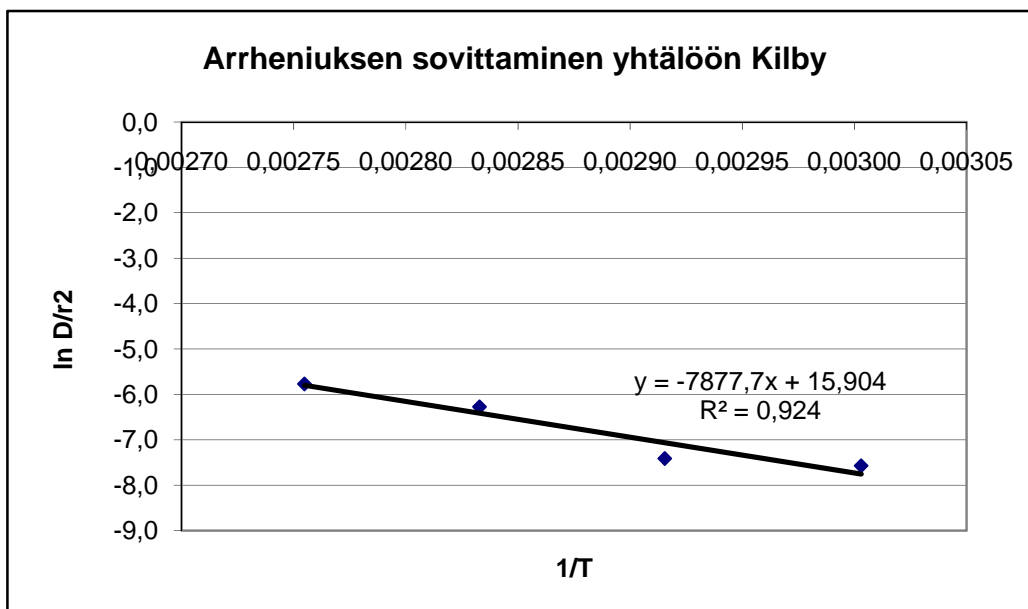
Aktivoitumisenergia	
46,7	kJ/mol
11,1	kcal/mol



Kuvio 18: Arrhenius yhtälölle Rais Militky

Taulukko 28: Aktivoitumisenergia (Rais Militky)

Aktivoitumisenergia	
32,8	kJ/mol
7,8	kcal/mol



Kuvio 19: Arrhenius yhtälölle Kilby

Taulukko 29: Aktivoitumisenergia (Kilby)

Aktivoitumisenergia	
65,5	kJ/mol
15,7	kcal/mol

Taulukossa 30 esitetään yhteenveto matemaattisten mallien aktivoitumisenergioille.

Taulukko 30: Aktivoitumisenergiat, matemaattiset mallit

	Crank	Rais-Militky	Kilby
kJ/mol	46,7	32,8	65,5
cal/mol	11,1	7,8	15,7

7.1.5 Kineettisten mallien analogia matemaattisten kanssa

Lopuksi tutkittiin kineettisten ja matemaattisten mallien yhtäläisyyttä. Laskettiin aiemmin saatujen vakioiden n ja K avulla termi D/r^2 yhtälölle Chrastil. Lopputulokset ovat seuraavassa taulukossa 31

Taulukko 31: n , K ja D/r^2 yhtälölle Chrastil

Lämpötila (°C)	n	K	D/r^2
60	0,392	0,009	5,039E-03
70	0,413	0,011	4,884E-03
80	0,473	0,038	8,818E-03
90	0,363	0,039	1,867E-02

Taulukossa 32 esitetään yhteenveto sekä Chrastilin yhtälön että matemaattisten mallien avulla saaduista aineensiirtokerroimista.

Taulukko 32: Aineensiirtokerrointen vertailu

Lämpötila(°C)	Chrastil D/r^2	Rais Militky D/r^2	Kilby D/r^2	Crank D/r^2
60	5,039E-03	9,272E-04	5,152E-04	7,670E-04
70	4,884E-03	1,474E-03	6,039E-04	9,130E-04
80	8,818E-03	3,313E-03	1,885E-03	6,037E-04
90	1,867E-02	5,780E-03	3,120E-03	4,284E-03

7.1.6 Lopputulosten tulkinta

Kuviot 8 (Arvio värin imeytymisestä kuituun) ja 9 (Arvio värimäärästä kuidussa tietynä ajanhetkenä ajan funktiona) kuvaavat värin päällemonon nopeutta. Kuvioiden 8 ja 9 perusteella voidaan värisaannon todeta riippuvan selkeästi muiden muuttujien ohella myös käytetystä värjäyslämpötilasta. Molemmista kuvioista nähdään värin absorboituvan kuituun sitä nopeammin, mitä korkeammassa lämpötilassa värjäys suoritetaan. Molemmissa kuvioissa värin absorptio kuituun onkin hitainta 60 °C:ssa ja nopeinta 90 °C:ssa.

Myös kuvaajien 9 ja 10 sekä taulukoiden 11 ja 12 perustella voidaan todeta värin diffuusio- nopeuden kasvavan lämpötilan noustessa. Sekä Cegarra-Puente (taulukko 11) että Cegarra-Punte-Valldeperaksen tapauksissa $k:n$, eli nopeusvakion arvo kasvaa lämpötilan kasvaessa. Taulukosta 12 nähdään myös yhtälössä Cegarra-Puente-Valldeperaks $a:n$ kasvavan lämpötilaa nostettaessa. a on värin päällelmenoa kuvaava kokeellinen vakio.

Aktivoitumisenergia, eli energia, jonka värimolekyylit tarvitsee siirtyäkseen kuidun sisään, oli molemmille kineettisille malleille INTEXTER:in laboratoriotyöntekijöiden mukaan suhteellisen korkea. Kuitenkaan kirjallisia tietoja eri värien aktivoitumisenergioille ei löytynyt. Mallille Cegarra-Puente aktivoitumisenergia (49,3 kJ/mol, 11,8 kcal/mol) on pienempi kuin mallille Cegarra-Punte-Valldeperaks (61,7 kJ/mol, 14,7 kcal/mol). Teoriassa näiden kahden aktivoitumisenergian pitäisi olla lähellä toisiaan.

Kuten taulukoista 13 ja 14 nähdään, ei-lineaarisen regression tapauksessa kineettisille malleille Cegarra-Puente ja Cegarra-Punte-Valldeperaks saadaan hyvin samankaltaiset tulokset kuin lineaarisessa regressiossa: Vakiot k ja a kasvavat lämpötilan noustessa, eli diffuusio nopeutuu lämpötilan kasvaessa. Taulukosta 16 havaitaan diffuusiota vastustavan vakion n mallille Chrastil olevan lähes yhtä suuri jokaisessa lämpötilassa. Ero suurimman ja pienimmän $n:n$ arvon välillä on ainoastaan 0,1 yksikköä. Koska kaikissa lämpötiloissa vakion n arvo on lähempänä nollaa kuin yhtä (noin 0,4) on liiemellä siis kyky vastustaa diffuusiota. Myös Chrastilin mallilla nopeusvakion k arvojen perusteella väriaine kulkeutuu nopeammin liemestä kuituun lämpötilan noustessa.

Taulukossa 20 on vertailtu ei-lineaarille kineettisille malleille (C-P, C-P-V ja CH) lasketuja aktivoitumisenergioita, joiden huomataan eri mallien välillä olevan hyvinkin lähellä toisiaan. Kun verrataan Cegarra-Puente ja Cegarra-Punte-Valldeperaksen aktivoitumisenergioita samojen mallien, mutta lineaarisen regression avulla laskettuihin aktivoitumisenergioihin, huomataan tulosten eroavan selkeästi toisistaan. Kuitenkin ei-lineaarisen regression avulla lasketut arvot ovat lähempänä todellisia arvoja, sillä tässä tapauksessa arvojen ja niihin sovitettujen suorien välillä on parempi korrelaatio.

Kaikille matemaattisille malleille, Crank, Rais-Militky ja Kilby (taulukot 22, 24 ja 26), aineensiirtokertoimet D/r^2 ovat sitä suuremmat, mitä suurempi on värjäyksen lämpötila. Tämän perusteella voidaan todeta värin diffunoiuvan kuituun nopeammin suuremmissa lämpötiloissa. Mallilla Rais-Militky on suurimmat aineensiirtokertoimet D/r^2 ja Kilbyllä pienimmät. Mallin Crank 80 °C:een D/r^2 :n arvo ei ole oikein, sillä se on 70 °C:een arvoa pienempi. 80 °C:een arvon tulisi teoreettisesti olla likimäärin $1 \cdot 10^{-3}$ tai $2 \cdot 10^{-3}$.

Kun vertaillaan kineettisten ja matemaattisten mallien aktivoitumisenergioita, (taulukot 20 ja 30), havaitaan energioiden olevan suurimmat mallille Killby (65,5 kJ/mol) ja pienimmät mallille Rais-Militky (32,8 kJ/mol). Killbyn aktivoitumisenergiat ovat suurimmat, koska Killbyn malli on soveltuvainen vain värjäyksen alkuhetkille. Jos huomioidaan vain kaikille ajoille soveltuvat mallit, malli Chrastil (55,4 kJ/mol) on se, jolla on suurimmat aktivoitumisenergiat. Chrastilin malli tarvitsee eniten energiaa jotta väri siirtyisi liemestä kuituun.

Kun vertaillaan Chrastilin aineensiirtokerrointen arvoja matemaattisten mallien aineensiirtokertoimiin (taulukko 32), Chrastil antaa suurimmat D/r^2 :n arvot kaikissa lämpötiloissa. 70 °C:een D/r^2 :n arvo mallille Chrastil ei vaikuta oikealta, sillä se 60 °C:een arvoa pienempi. Teoriassa näiden arvojen pitäisi nousta lämpötila noustessa.

7.2 Värjäyslienten uusiokäyttö

Tässä kappaleessa esitetään värjäysliemen uusiokäyttökokeelle saatuja lopputuloksia erilaisten taulukoiden avulla ja graafisesti.

Taulukoissa 33 ja 34 esitetään kaikki sekä uusiokäyttövaiheessa että rekonstruktiossa saadut tulokset. Taulukoissa 0 tarkoittaa alkuperäistä värjäystä ja 1, 2, 3... tarkoittavat uusiokäytetyn liemen järjestysnumeroa.

Taulukossa 34 ”pH ennen Na_2CO_3 -lisäystä” on liemen pH -arvo värjäystapahtuman alkuhetkillä. Seuraava pH -arvo mitattiin heti natriumkarbonaatin lisäyksen jälkeen. ”Liemen pH alussa” tarkoittaa jäähtyneen liemen pH:ta siinä vaiheessa, kun liemen rekonstruktiota aloitettiin. Sen jälkeen pH pyrittiin säätämään likimäärin arvoon 7 suolahapon avulla. HCl (ml) on siis neutralisointiin tarvittu suolahapon määrä.

Taulukko 33: pH:n määrittäminen ja rekonstruktiossa lisätyn HCl:n määrä

	pH ennen Na₂CO₃ - lisäystä	pH Na₂CO₃:n jälkeen	liemen pH alussa	säädetty pH	HCl (ml)
0	7,85	9,80	10,46	7,06	1,200
1	7,89	9,82	10,35	6,98	1,225
2	8,11	9,86	10,48	7,08	1,250
3	8,20	9,85	10,32	7,14	1,225
4	8,22	9,82	10,25	7,01	1,190
5	8,05	9,99	10,38	6,97	1,250
6	8,15	10,14	10,55	7,10	1,350
7	8,18	10,15	10,72	6,94	1,200
8	8,16	10,16	10,73	7,05	1,300
9	8,20	10,23	10,57	6,90	1,300
10	8,30	10,14	10,57	7,07	1,300

Taulukossa 34 ”Valon aallon pituus” on se aallon pituus, missä kaikkien näytteiden absorptiossa mitattiin. Näin saatiin selville uusiokäytön jäljiltä liemessä oleva hydrolysoitunut värimäärä. ”Suolan määrä” on se määrä suolaa, joka liemeen lisättiin, jotta kokonaissuolamäärä olisi jälleen ollut 70 g/l. ”Liemen tilavuuden” avulla voitiin laskea paljonko liemeen oli lisättävä vettä. ”Lopullinen pH” on liemen pH kun rekonstruktio oli suoritettu loppuun ja liemellä voitiin jälleen värjätä. Spektrometrimittauksista saadut grafiikat ovat liitteessä 7.

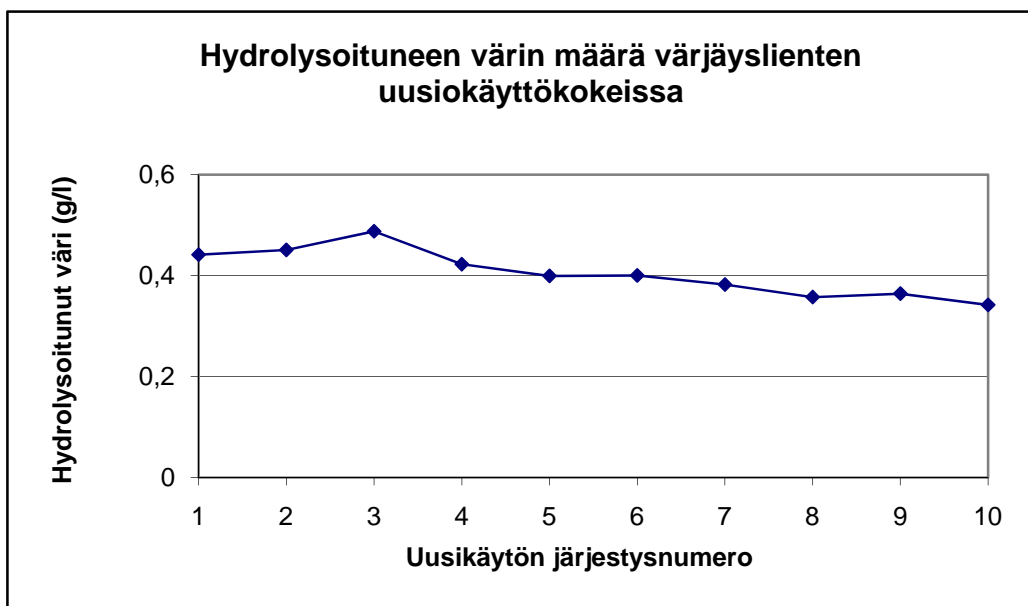
Taulukko 34: Absorbanssimittausten tulokset, lisätty suolamäärä, liemen tilavuus ja liemen lopullinen pH

	Valon aallon pituus (nm)	Absorbanssi	Suola (g)	Liemen tilavuus (ml)	pH
0	570	0,243	0,56	38,0	7,04
1	570	0,515	0,55	38,0	7,15
2	570	0,526	0,41	40,0	7,13
3	570	0,569	0,62	37,0	7,16
4	570	0,493	0,49	39,0	7,01
5	570	0,466	0,46	39,0	6,98
6	570	0,467	0,34	40,0	7,15
7	570	0,446	0,59	37,5	7,12
8	570	0,417	0,47	38,5	7,07
9	570	0,425	0,44	39,0	7,05
10	570	0,399	0,44	39,0	7,10

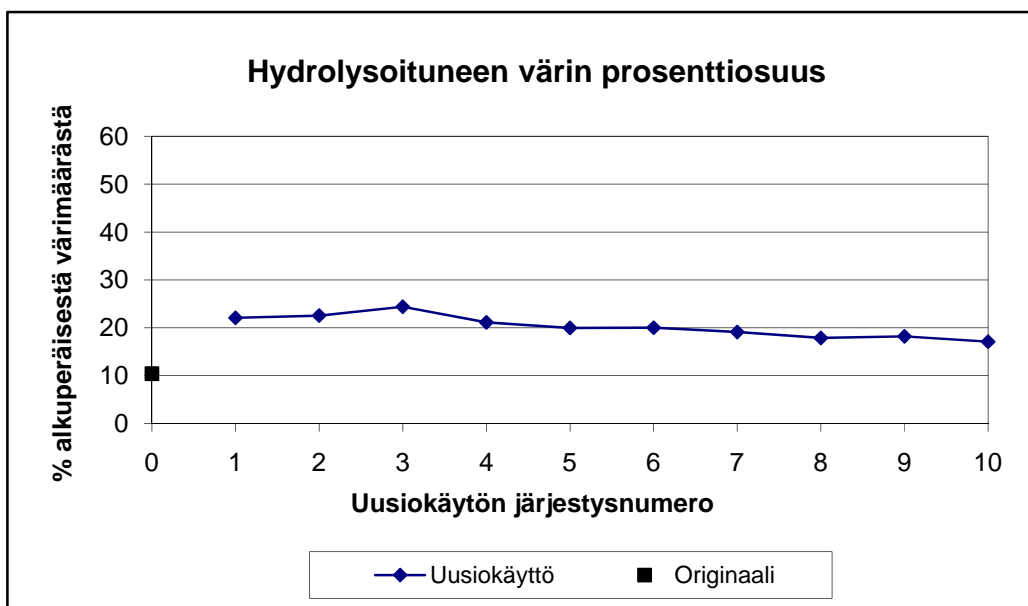
7.2.1 Hydrolysoitunut värimäärä

Seuraavissa kuvioissa 20 ja 21 esitetään jokaiselle uusiokäyttöliemelle tehtyjen kokeiden tulokset; hydrolysoituneen värin määrä sekä hydrolysoituneen värin prosentuaalinen osuus liemessä alussa olleesta väriainemäärästä. Hydrolysoituneen värin määrä (g/l) laskettiin kalibrointikuvaajan (kuvio 6) suoran yhtälön $y = 1,666x$ avulla.

Saadut lopputulokset hydrolysoituneelle värille eivät ole suoraa vertailukelpoiset niiden tulosten kanssa, mitkä Guerra ja Tamayo (2007, 59) työssään esittivät. Tulee ottaa huomioon se, että heidän tekemissään uusiokäyttökokeissa värin määrä liemessä alussa oli 4 g/l, kun tässä työssä värimäärä oli 2 g/l.

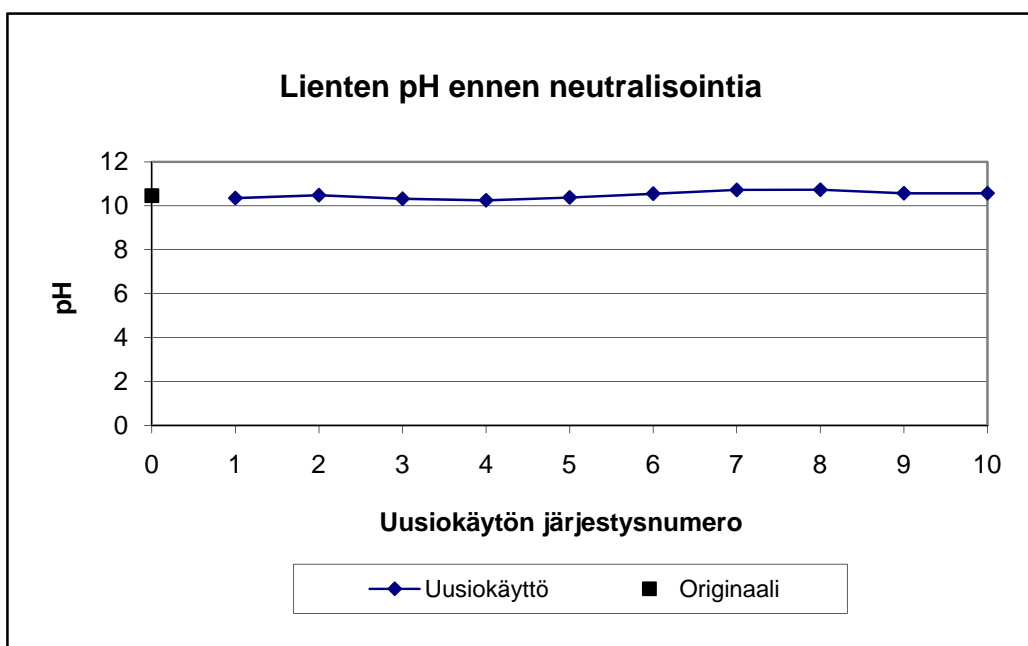


Kuvio 20: Hydrolysoituneen värin määrä jokaisessa värjäysliemen uusiokäyttökokeessa

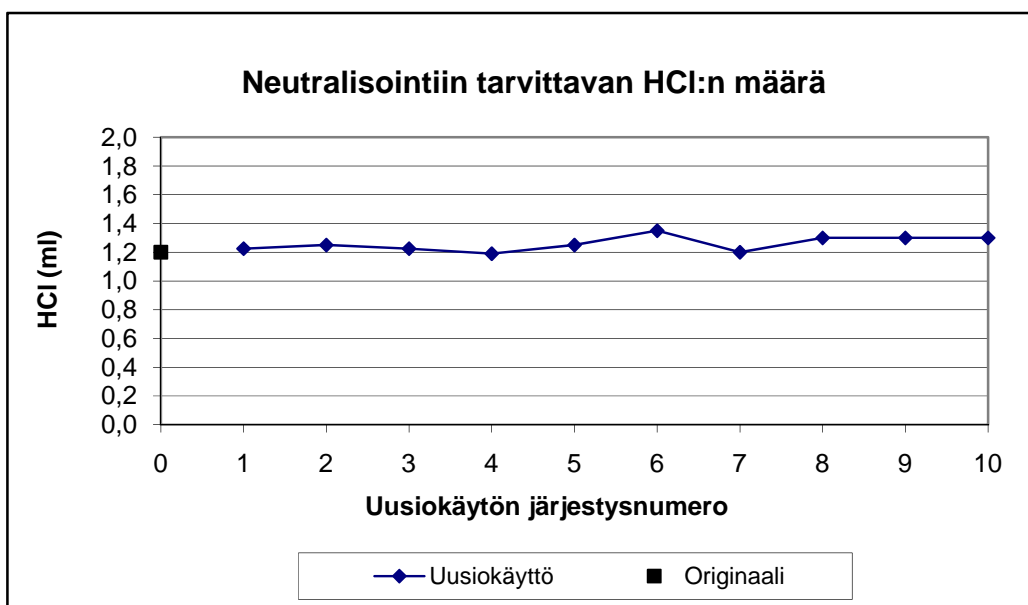


Kuvio 21: Hydrolysoituneen värin prosentuaalinen osuus alkuperäisestä värimäärästä

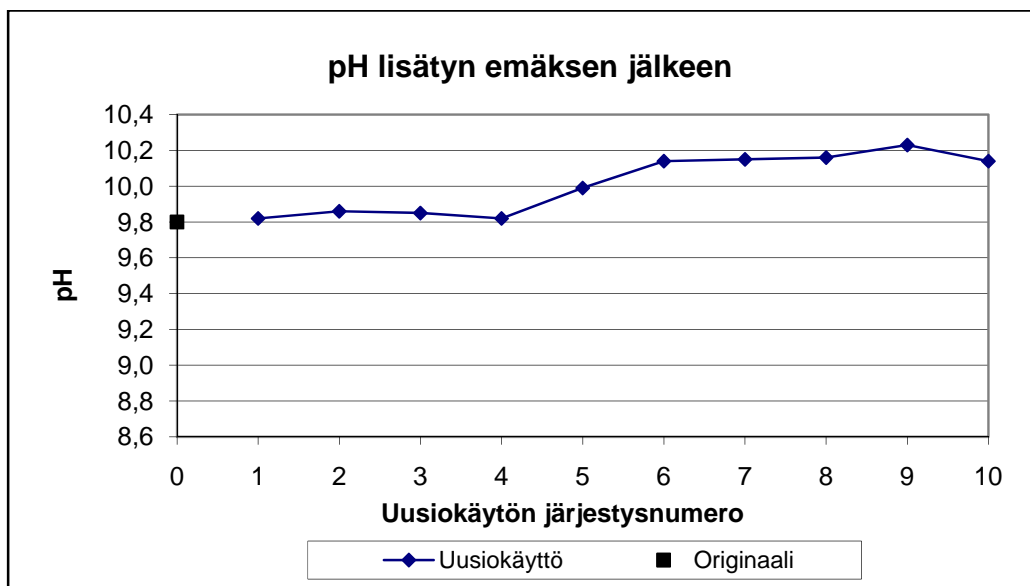
Kuvioissa 22 - 24 esitetään jokaisen liemen pH rekonstruktiota aloitettaessa, liemen neutralisointiin tarvittava suolahapon määrä sekä pH värjäyksen aikana natriumkarbonaatin lisäyksen jälkeen.



Kuvio 22: Uusiokäyttölienten pH aloitettaessa rekonstruktioita



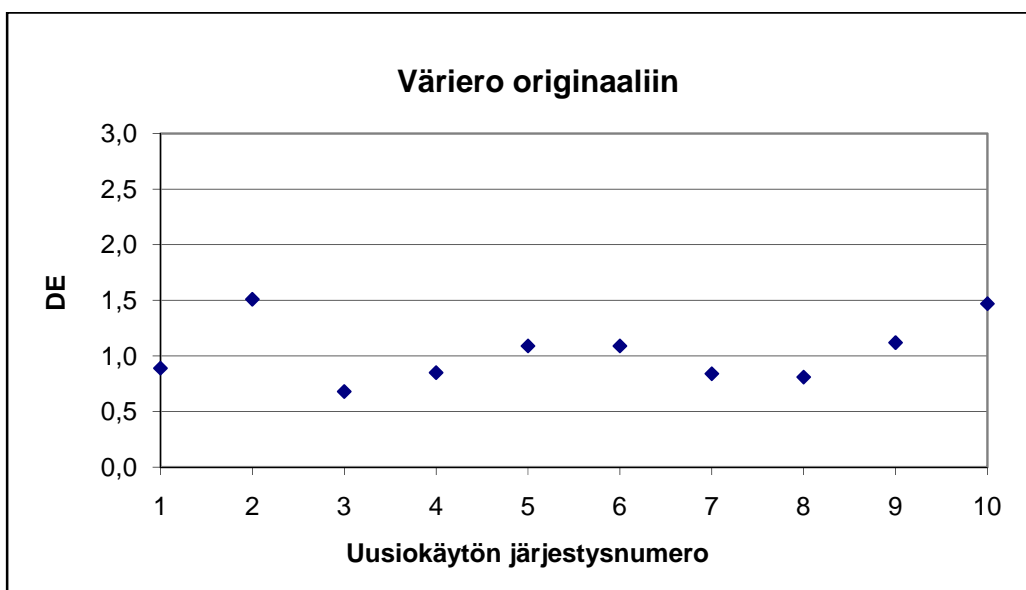
Kuvio 23: Lienten neutralisointiin tarvittavan suolahapon määrä aloitettaessa rekonstruktioita



Kuvio 24: pH natriumkarbonaatin lisäyksen jälkeen originaalivärjäyksessä sekä kussakin uusiokäytössä

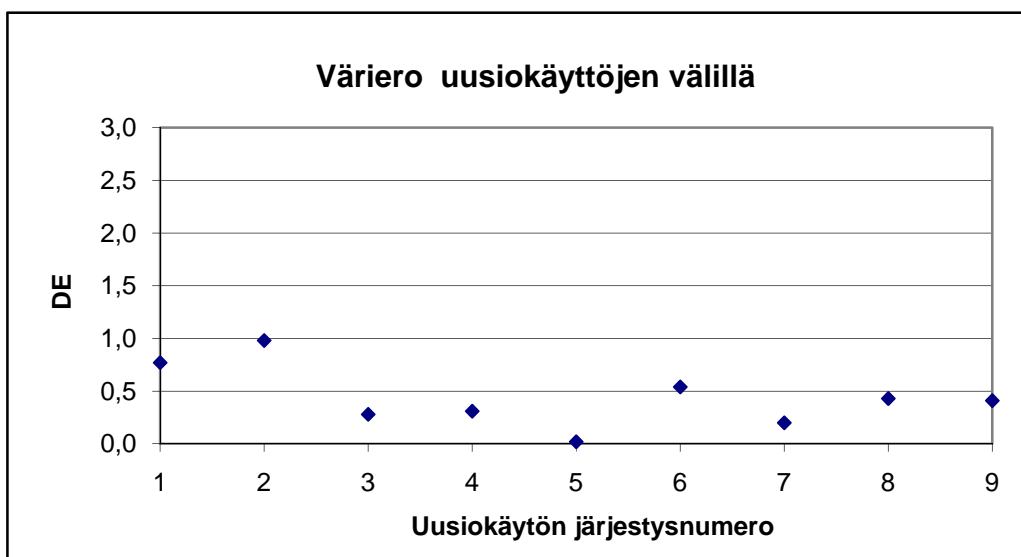
7.2.2 Kangasnäytteiden värin mittaus

Kangasnäytteiden väriä mitattiin kolorimetrillä Macbeth Color-Eye 7000. Värimittauksen tuloksen ilmaistiin värierona DE. Verrattiin jokaisessa uusiokäytössä värjättyä kangasta originaaliin näytteeseen, eli standardiin, sekä verrattiin uusiokäytöissä värjättyjä kangasnäytteitä toisiinsa. Taulukossa 24 ja liitteessä 8 esitetään uusiokäytetyissä liemissä värjättyjen näytteiden väriero originaaliin.



Kuvio 25: Jokaisessa uusiokäyttöliemessä värjätyn näytteen väriero verrattuna originaaliin näytteeseen. Hyväksyttävä väriero DE on alle 1,0.

Kuviossa 26 kuvataan kussakin uusiokäyttöliemessä värjätyn näytteen väriero DE verrattuna järjestyksessä edellisessä liemessä värjättyyn näytteeseen. Liitteessä 9 on tarkemmat tiedot kunkin näyteparin värierosta. Kuviossa 26 esimerkiksi merkintä "1" tarkoittaa värieroa näytteiden 1 ja 2 välillä ja "2" tarkoittaa värieroa näytteiden 2 ja 3 välillä.



Kuvio 26: Väriero eri uusiokäyttöliemissä värjättyjen kangasnäytteiden välillä. Hyväksyttävä väriero DE on alle 1,0.

Kuvioissa 27 - 29 on valokuvat eri uusiokäytöissä värjätyistä kankaista. On kuitenkin otettava huomioon, ettei esimerkiksi kuvioiden 27 ja 28 näytteiden sävyä voi täysin verrata toisiinsa, sillä kankaiden väri ei välttämättä valokuvissa toistu oikein.



Kuvio 27: Ylhäällä vasemmalla on originaali näyte ja oikealla uusiokäytön 1 näyte. Alhaalla vasemmalla on uusiokäytön 2 näyte ja oikealla uusiokäytön 3 näyte.



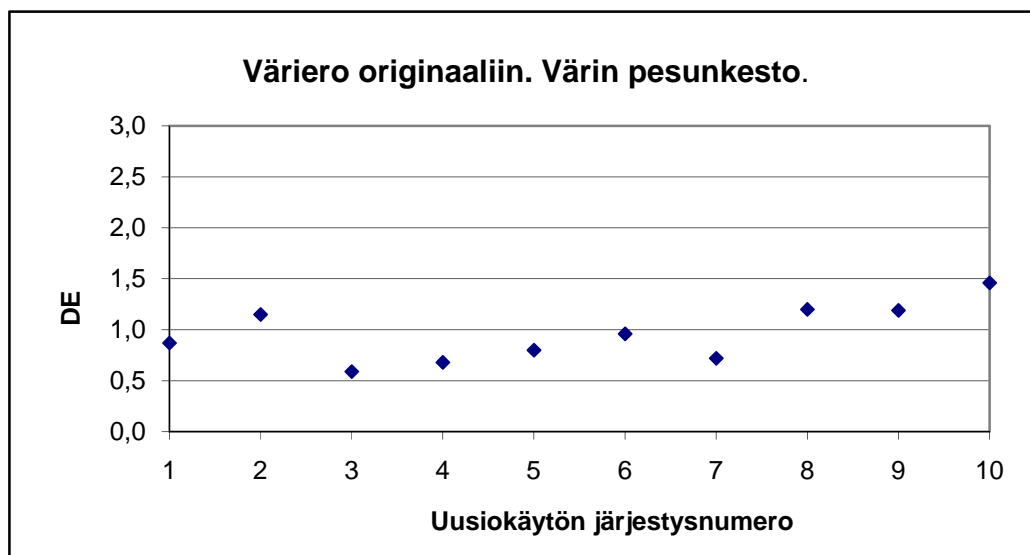
Kuvio 28: Ylhäällä vasemmalla on uusiokäytön 4 näyte ja oikealla uusiokäytön 5 näyte. Alhaalla vasemmalla on uusiokäytön 6 näyte ja oikealla uusiokäytön 7 näyte.



Kuvio 29: Ylhäällä vasemmalla on uusiokäytön 8 näyte ja oikealla uusiokäytön 9 näyte. Alhaalla on uusiokäytön 10 näyte.

7.2.3 Väriin pesunkesto

Seuraavassa kuviossa 30 esitetään värjättyjen kangasnäytteiden värierot sen jälkeen, kun näytteet oli pesty testin ”Värien pesunkesto koti- ja pesulapesussa” mukaan. Kuviossa verrataan kutakin uusiokäyttövärjättyä kangasnäytettä standardinäytteeseen.



Kuvio 30: Väriero DE originaaliin ”Värien pesunkesto koti- ja pesulapesussa” suorittamisen jälkeen. Hyväksyttävä väriero DE on alle 1,0.

Värien pesunkesto -testin visuaalisen arvioinnin tulokset ovat taulukoissa 35 ja 36. Kuviossa 31 on valokuva joistakin värien pesunkeston näytteistä. Näytteiden valokuvaaminen tarkemmin ei ollut tärkeää, sillä näytteet eivät paljoa tahriutuneet testissä.

Taulukko 35: Värien pesunkesto, värien muutos

Uusiokäytön järjestysnumero	VÄRIN MUUTOS
	Valo D65
	ISO105:A02
Standardinäyte	5
1	4-5
2	4-5
3	4-5
4	5
5	5
6	5
7	4-5
8	4-5
9	4-5
10	5

Selkeyden vuoksi taulukossa 36 ei ole tahriutumisen testituloksia monikuitukankaan kuituille polyesteri ja polyakryyli, koska näiden kuitujen arvosanat olivat 5 kaikille näytteille. Näytteet eivät olleet siis lainkaan tahriintuneet.

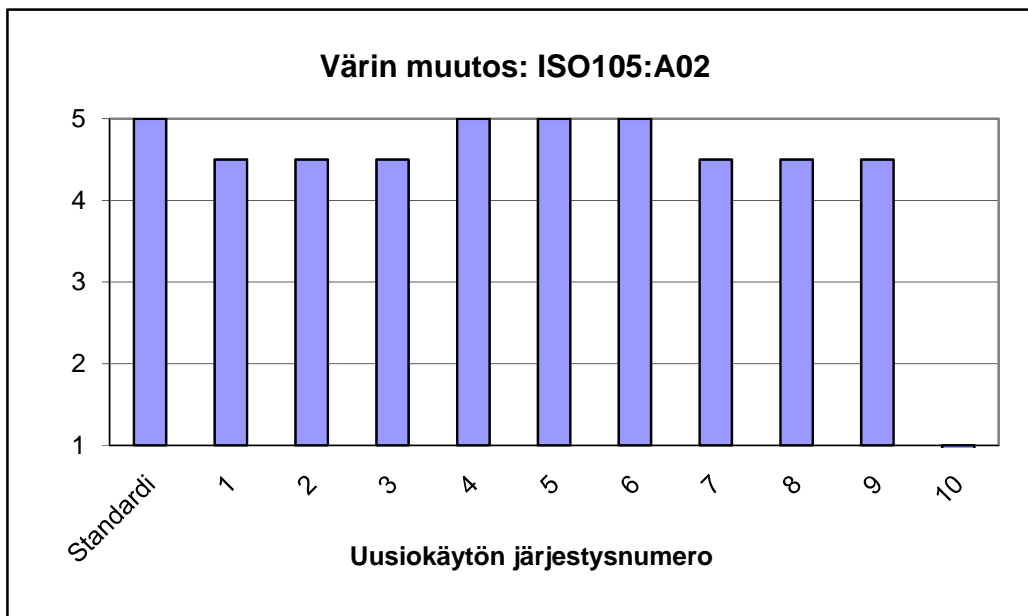
Taulukko 36: Värien pesunkesto, tahriutuminen

Uusiokäytön järjestysnumero	TAHRIUTUMINEN			
	Valo D65			
	Triasetaatti	Puuvilla	Polyamidi	Viskoosi
	ISO105:A03	ISO105:A03	ISO105:A03	ISO105:A03
Standardinäyte	5	4-5	5	4-5
1	4-5	4-5	4-5	4-5
2	4-5	4-5	4-5	4-5
3	5	4-5	4-5	4-5
4	4-5	4-5	4-5	4-5
5	4-5	4-5	5	4-5
6	4-5	4-5	5	4-5
7	5	4-5	5	4-5
8	4-5	4	5	5
9	5	4	5	4-5
10	4	4-5	5	4-5

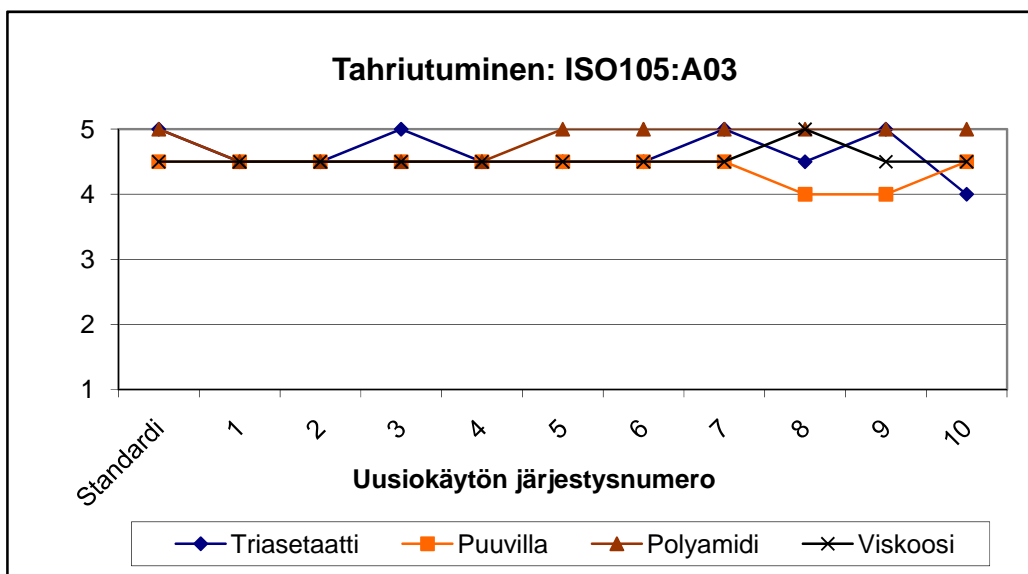


Kuvio 31: Värien pesunkesto, tahriutuminen

Kuviossa 32 esitetään värin muutoksen arvosanat. Kuviossa 33 kuvataan tahriutumisen arvosanat kuiduille triasetaatti, puuvilla, polyamidi ja viskoosi.



Kuvio 32: Värin muutos arvosanoin 1 - 5.



Kuvio 33: Tahriutuminen arvosanoin 1 - 5.

7.2.4 Suolamäärä liemessä

Kussakin uusiokäyttöliemessä värjäyksen sekä neutraloinnin jälkeen olevat suolamäärät, ovat taulukossa 37. Esimerkiksi ensimmäisessä uusiokäyttöliemessä oli värjäyksen jälkeen suolaa 7,53 g. Tähän lisättiin alussa, ennen ensimmäisen värjäyksen aloittamista ollut suolamäärä 70 g/l.

Taulukko 37: Suolamäärän kehittyminen uusiokäyttöjen kuluessa

Uusiokäytön järjestysnumero	Suola (g/l)
0	77,37
1	77,53
2	77,30
3	77,74
4	77,14
5	77,87
6	78,94
7	77,54
8	78,62
9	78,51
10	78,51

7.2.5 Lopputulosten tulkinta

Kuvioissa 20 ja 21 nähdään hydrolysoituneen väripitoisuuden uusiokäyttöliemissä kasvavan kolmen ensimmäisen uusiokäytön aikana. Kolmannessa uusiokäyttöliemessä hydrolysoituneen värin pitoisuus oli kaikkein suurin, 0,49 g/l. Kolmannen uusiokäytön jälkeen hydrolysoituneen värin määrä alkoi laskea. Käyrä pysyi laskussa kaikkien uusiokäyttöjen ajan. Ensimmäisessä uusiokäytössä hydrolysoituneen värin pitoisuus oli 0,44 g/l ja viimeisessä 0,34 g/l. Ensimmäisessä uusiokäytössä hydrolysoituneen värin määrä nousi 10 % verrattuna ensimmäiseen värjäykseen. Kolmannessa uusiokäytössä samainen ero oli noin 14 %. Kolmannen uusiokäytön jälkeen hydrolysoituneen värin määrä pysyttelee likimain lukemassa 19 ± 2 %:ssa liemessä alussa olleesta määrästä väriainetta.

Kuvaajassa ”Lienten pH ennen neutralisointia” (kuvio 22) nähdään pH -arvon pysyneen likimain vakiona viidenteen uusiokäyttöön asti, minkä jälkeen pH -arvo alkoi hitaasti nous-

ta. Joka tapauksessa pH -arvo pysytteli melko stabiilina uusiokäyttöjen kuluessa (10,25 – 10,73). Grafiikassa ”pH lisätyn emäksen jälkeen” (kuvio 24) nähdään pH:n pysyneen vakiona neljänteen uusiokäyttöön asti, minkä jälkeen pH -arvo nousi. Uusiokäytöissä 6 - 10 pH pysytteli likimäärin arvossa 10,2. Alin pH -arvo, 9,80; saavutettiin originaalissa värjäyksessä ja ylin, 10,23; yhdeksännessä uusiokäytössä.

Kuten kuviossa 23 nähdään, lisätyn suolahapon määrä pysyi uusiokäyttöjen kuluessa lähes muuttumattomana. Aluksi HCl:n määrä oli vakio, mutta nousi neljännen uusiokäytön jälkeen. Lisätyn suolahapon määrä pysytteli koko uusiokäyttöprosessin ajan välillä 1,190 – 1,30 ml.

Tehtyjen kokeiden mukaan lienten pH ja hydrolysoituneen värin määrä eivät osoita värjäyksen olevan tarkasti tasapainotilassaan. Kuitenkin lienten pH ennen neutralointia, kuten myös lisätyn HCl:n määrä ovat lähes muuttumattomia uusiokäyttöjen kuluessa. Vaikka hydrolysoituneen värin määrä ei ole vakio kymmenen uusiokäyttökerran jälkeen, alkaa värin määrä kuitenkin huomattavasti tasoittua neljännen uusiokäytön jälkeen. Lisäksi liemen pH -arvo emäksen lisäyksen jälkeen on hyvin tasapainossa kuudennen uusiokäytön jälkeen.

Analysoitaessa värieroa uusiokäyttökokeissa värjättyjen kangasnäytteiden, sekä standardinäytteiden välillä, havaitaan kuviossa 30 maksimivärieron standardiin olevan uusiokäytöllä 2. Havaitaan värieron DE CMC (2:1) vaihtelevan uusiokäyttöjen välillä, mutta pysyvän koko ajan hyväksyttävän rajan molemmin puolin, eli lähellä värieroa DE 1. Kuten kuvioista 31 huomataan, on väriero DE aina pienempi kuin 1, eli hyväksyttävä kun verrataan eri uusiokäyttönäytteitä toisiinsa. Saman kuvion mukaan ensimmäisessä ja toisessa uusiokäytössä värierot ovat suurimmat. Toisesta uusiokäytöstä alkaen DE alkaa pienentyä. Tästä voidaan päätellä, ettei hydrolysoitunut väriaine vaikuta huomattavasti näytteiden väriin toisen uusiokäytön jälkeen.

Kuvioiden 25 ja 30 samankaltaisuus ilmaisee uusiokäyttöliemissä värjättyjen näytteiden ja originaalien näytteiden välisten värierojen pysyvän samankaltaisina myös pesujen jälkeen. Ainoastaan värin pesunkesto -testin suorittamisen jälkeen värierot ovat pienemmät (lukuun

ottamatta näytettä 9). Voidaan siis todeta ettei kankaiden jälkipesussa voida täysin poistaa hydrolysoitunutta väriä tai että kuituun kiinnittynyt väri haalistuu.

Monikuitukankaan tahriutumista ja värjättyjen näytteiden värin muutosta värin pesunkesto - testin jälkeen arvioitaessa ovat saadut tulokset hyvin kelvollisia. Kaikki tahriutumista kuvaavat arvosanat, taulukko 36 ja kuvio 33, ovat parempia kuin 4 - 5. Myös taulukon 35 ja kuvion 32 mukaan voidaan havaita arvosanojen kaikille eri kuiduille olevan parempia kuin 4 kaikille uusiokäyttöille. Arvosanat tahriutumisessa ja värin muutoksessa eivät huonone sitä mukaa kun uusiokäyttöjen lukumäärä kasvaa. Ainoa seikka, joka kuvioissa herättää huomiota on se, että tahriutumisessa uusiokäytöissä 8 ja 9 puuvillainen näytekangas saa huonoimmat arvosanansa. Tämä voi johtua mistä tahansa, ja olla myös sattumaa. Puuvillan arvosanat kaikille muille uusiokäyttöille ovat 4 - 5.

Suolanmäärä jokaisessa uusiokäyttöliemessä pH:n säätämisen jälkeen pysyttelee likimain vakiona, 78 g/l, kuten taulukossa 37 nähdään. Uusiokäytössä 4 suolanmäärä on minimi (77,14 g/l) ja uusiokäytössä 6 maksimi (78,94 g/l). Kokonaissuolamäärä uusiokäyttöjen kuluessa ei kasva, kuten tapahtui Guerran ja Tamayon työssä (2007,68) Tämä johtuu siitä, että tämänhetkisessä työssä uusiokäytöt suoritettiin säätämällä lienten suolamäärää, laskien suolan määrä neutralointiin lisätyn HCl:n määrän avulla ottaen huomioon se suola, joka muodostuu neutraloinnissa.

8 Päätelmät

Värjäyksen kinetiikkaa tutkittaessa saadut kokeelliset tulokset ovat erittäin realistisia jos niitä verrataan aiheesta olevaan teoriatietoon. Sekä kineettisten että matemaattisten mallien ratkaisusta saatujen tulosten perustella värin diffuusionopus kuituun kasvaa lämpötilan kasvaessa. Lisäksi kaikki tutkitut vakiot, k , a ja D/r^2 kasvavat lämpötilan noustessa. Tulosten pohjalta huomataan ainesiertokertoimen Chrastilin kineettiselle approksimaatiolle olevan suurempi kuin matemaattisille malleille. Voidaan myös vahvistaa aktivoitumisenergioiden olevan suuremmat kineettisille kaavoille kuin matemaattisille malleille. Ainoa poikkeus edellä mainittuun on Kilbyn approksimaatio, joka ilmentää ainoastaan värjäyksen ensimmäisiä ajanhetkiä (ajat alle 10 min.).

Värjäyslienten uusiokäyttöä tutkittaessa havaittiin värjäysolosuhteiden pysyvän likimain samoina koko uusiokäyttösarjan ajan. pH ennen lienten neutralointia, lisätyn suolahapon määrä ja lienten suolan määrä pysyttelevät lähes vakioina. Hydrolysoituneen värin väkkyvyys liemessä näyttää tasoittuvan neljännen uusiokäytön jälkeen ja pH -arvo emäksen lisäyksen jälkeen on lähes muuttumaton kuudennen uusiokäytön jälkeen.

Liemen hydrolysoituneella värillä ei ole huomattavaa vaikutusta värjäyksessä saavutettavaan värisävyyteen toisen uusiokäytön jälkeen. Jos vaikutusta olisi, pienenesi se kuitenkin uusiokäyttöjen saatossa, koska itse hydrolysoituneen värin määrä vähenee uusiokäyttöprosessin edetessä. Suoritettujen kokeiden perusteella voidaan vahvistaa, ettei uusiokäyttöjen lukumäärä vaikuta myöskään värin kiinnittymiseen ja sitä kautta värin pesunkeston.

Värjäyslienten uusiokäyttö värjättäessä puuvillasekoitetta reaktioväreillä vaikuttaa varteenotettavalta vaihtoehdolta. Kun alkuperäistä värjäyslientä käytetään kokonaisuudessaan uusiksi, saadaan vähennettyä värjäyksen ja erityisesti siinä käytetyn suolan aiheuttamia haittoja ympäristölle. Lienten uusiokäyttö olisi erittäin käyttökelpoista varsinkin värjättäessä eri tummuusasteita. Uusiokäyttökokeissa havaittiin näet, ettei eri värjäyserien tuottama värisävy ollut vakio eikä saatu väri aina ollut hyväksyttävissä rajoissa verrattaessa näytettä originaaliin.

Uusiokäytössä saatiin normaaliin värjäykseen verrattuna selvästi säästöjä veden, energian sekä värjäyksen apuaineiden kulutuksessa. Esimerkiksi sekä vettä että suolaa säästyi 77 %. Jos originaalin värjäyksen ja kymmenen uusiokäytön sijaan olisi tehty yksitoista normaalia värjäystä, olisi värjäysliemiin tarvittu vettä yhteensä 550 ml (jokainen värjäys 50 ml). Nyt tarvittavan veden määrä oli ainoastaan 125 ml (alun 50 ml + uusiokäyttöihin lisätty vesi, joka yhteensä on 75 ml, ks. taulukko 34). Vastaavasti normaaleissa värjäyksissä suolaa olisi tarvittu 38,5 g, kun uusiokäytöissä sama määrä oli yhteensä 8,87 g (taulukko 34).

On tärkeää suorittaa kolmas samaan tutkimussarjaan kuuluva uusiokäyttö H-EXL -sarjan keltaisella värillä. Lisäksi on tärkeää tutkia liemen uusiokäytön mahdollisuutta myös sellaisilla värjäysliemillä, joissa värinä on usean eri värin sekoitus.

Lähteet

- Agudelo, C.A.; Lis, M.J.; Valldeperas, J. & Navarro, J.A. 2004 (166). *Cineticas de tintura en baños de reutilizacion directa: Microfibras de poliéster con colorantes dispersos*. *Revista de quimica textil*, 42 - 48.
- Cegarra, J.; Puente, P. & Valldeperas J. 1981. *Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materiales textiles*. *Universitat politècnica de Catalunya*.
- Chakraborty, M & Sharma, D.K. 2001 (10). *Conservation of Chemicals, Water, and Energy Through Dyebath Reuse in Polyester Fiber Dyeing*. *AATCC Review*, 43 - 45. *American Association of Textile Chemists and Colorists*
- Cook, Fred, L. 1983 (9). *Direct dyebath reuse: The future is now!* *Textile World* 133, 144, 147.
- Dyes & Pigments, A B2B Marketplace* [www-sivu] [viitattu 18.12.2008]
<http://www.dyespigments.com/colour-index.html>
- EPA Office of Compliance Sector Notebook Project: Profile of the Textile Industry 1997*. *Office of Compliance, Office of Enforcement and Compliance Assurance, U.S. Environmental Protection Agency*. [online] [viitattu 18.12.2008]
<http://www.scribd.com/doc/1834005/Environmental-Protection-Agency-textilsn>
- Forss, Maija 2000. *Värimenetelmät*. *Taideteollisen korkeakoulun julkaisu B 60*. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy.
- Guerra, Juan, Carlos & Tamayo, Nelly 2007. *Reutilización de baños de tintura dealgodón con colorantes reactivos*. *Universitat politècnica de Catalunya: Institut de investigació texti y cooperació industrial (Intexter)*
- In-plant Demonstration of Dyebath Reuse Applied to Hosiery Dyeing, Final report 1978*. *The Georgia Tech Research Institute, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia*. [pdf-tiedosto] [viitattu 18.12.2008]
<http://www.p2pays.org/ref%5C03/02439.pdf>
- Lis, M.J. 2001. *Comportamiento cinético de fibras Tencel con colorants directos*. *Tohtorin väitöskirja*. *Universitat politècnica de Catalunya*. Terrassa, Espanja. [online] [viitattu 29.10.2008]
<http://www.tesisenxarxa.net/TDX-0727104-132357/index.html>
- Lis, M.J.; Valldeperas, J.; Carrillo, F; & Navarro, J.A. 2006 (130). *Cinética de la tintura de tencel con colorantes directos*. *Boletín Intexter* 51 - 56. *Universitat politècnica de Catalunya*. [pdf-tiedosto] [viitattu 10.12.2008]
<https://upcommons.upc.edu/revistes/bitstream/2099/5670/1/6Tencel.pdf>

- Lis, M.J.; Valldeperas, J.; Carrillo, F.; Nogués, F. & Navarro, J.A. 2005 (128). *Difusión tintórea en fibras lyocell. Boletín Intexter 45 - 55. Universitat politécnica de Catalunya.*
- Rouette, Hans-Karl 2001. *Encyclopedia of Textile Finishing. Woodhead Publishing.*
[online] [viitattu 29.11.2008]
http://www.knovel.com/web/portal/basic_search/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1225&_EXT_KNOVEL_DISPLAY_fromSearch=true&_EXT_KNOVEL_DISPLAY_searchType=basic
- SFS-EN ISO 105. *Tekstiilit. Värikestot. Osa C06: Värien pesunkesto koti- ja pesulapesussa 1994. Suomen standardoimisliitto ry.*
[online] [viitattu 10.11.2008]
<http://sales.sfs.fi/servlets/SFSContractServlet?action=enterContract&contractId=10980>
- Valldeperas Morell, Josep & Sánchez Martín, Javier Ramón 2005. *Problemas de tintería. São Paulo: Golden Química do Brasil Ltda.*