

Vysoká škola strojní a textilní v Liberci

Fakulta textilní

Alkalická hydrolýza modifikovaných polyesterů

Kandidátská disertační práce

Vědní obor: 23 - 09 - 09

Školitel: Doc. Ing. Jiří Militký, CSc.

Aspirant: Ing. LE THI KIM XUYEN

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



Liberec, listopad 1992

VYSOKÁ ŠKOLA STROJNÍ A TEXTILNÍ
Univerzitní knihovna
Voroněžská 1329, Liberec 1
PSČ 461 17

116 s., 23 JAN

V272T

Obsah

	Strana
1. Úvod	5
Část I. Přehled o současném stavu problematiky	7
2. Způsoby povrchové modifikace PES vláken	9
2.1 Povrchová destrukce pomocí plazmy	9
2.2 Oxidační destrukce	10
2.3 Hydrolytická destrukce	10
3. Struktura vláken	12
3.1 Molekulární struktura	13
3.2 Nadmolekulární struktura	16
3.2.1 Vliv komonomeru na stav krystalické fáze	18
3.2.2 Vliv komonomeru na stav amorfni fáze	19
4. Mechanismus alkalické hydrolýzy PES vláken	21
4.1 Chemismus alkalické destrukce polymeru	21
4.2 Difúzní procesy při alkalické hydrolýze polyesteru	23
4.3 Vliv sulfoskupiny na hydrolýzu polyesteru	27
4.4 Vliv tzv. "rozvolňování struktury" A-PES na rychlost hydrolýzy	29
5. Barvitelnost A-PES vláken	30
5.1 Barvení disperzními barvivy	31
5.2 Barvení kationtovými barvivy	32
6. Mechanické vlastnosti vláken	33
7. Organoleptické vlastnosti tkanin	36
7.1 Subjektivní hodnocení omaku	36
7.2 Objektivní hodnocení omaku	37
7.2.1 Objektivní hodnocení omaku pomocí KES-systému	37
7.2.2 Objektivní hodnocení omaku pomocí standardních přístrojů	44
Část II. Cíl disertace	47
Část III. Zvolené metody zpracování	47
8. Experimentální část	48
8.1 Použitý materiál	48
8.1.1 Praní materiálu před alkalickou hydrolýzou	50
8.1.2 Alkalická hydrolýza	50
8.1.3 Praní po alkalické hydrolýze	51
8.1.4 Stanovení úbytku hmotnosti vzorků PES textilií po alkalické hydrolýze	51
8.2 Strukturní charakteristika vláken	54

8.2.1	Měření kritického rozpouštěcího času (KRČ)	54
8.2.2	Rastrovací elektroskopické snímky povrchu vláken	56
8.3	Měření mechanických vlastností PES tkanin	61
8.4	Sorpční vlastnosti PES tkanin	63
8.4.1	Barvitelnost alkalicky hydrolyzovaných PES textilií	63
8.4.2	Hydrofilnost alkalicky zpracovaného PES materiálu	66
8.4.2.1	Zjišťování obsahu vlhkosti v PES textilním materiálu	67
8.4.2.2	Kapkový test	67
8.5	Měření organoleptických vlastností tkanin	68
8.5.1	Subjektivní hodnocení omaku	68
8.5.2.1	Měření omaku pomocí KES-systému	69
8.5.2.2	Měření omaku pomocí standardních přístrojů	72
9.	Matematické metody zpracování výsledků	74
9.1	Kinetika alkalicky hydrolyzovaného procesu PES materiálu	74
9.1.1	Teplotní závislost kinetiky alkalického zpracování modifikované PES textilie	80
9.1.2	Závislost kinetiky alkalického odbourání modifikované PES textilie na koncentraci NaOH	81
9.2	Ztráta pevnosti tkanin	85
9.3	Výpočet hodnoty omaku tkanin	90
9.3.1	Zpracování hodnot subjektivního hodnocení omaku	90
9.3.2	Zpracování hodnot objektivního hodnocení omaku, měřených na standardních přístrojích	91
9.3.3	Zpracování hodnot naměřených na KES-systému	93
9.3.3.1	Výpočet hodnoty základního vjemu omaku (HV)	93
9.3.3.2	Výpočet celkové hodnoty omaku (THV)	95
Část IV. Výsledky disertace s uvedením nových poznatků		96
10.	Diskuse	96
10.1	Úbytek hmotnosti PES textilií	97
10.2	Povrchová změna vláken	102
10.3	Struktura vláken	104
10.4	Pevnost a tažnost PES tkanin	105
10.5	Sorpční vlastnosti PES textilií	109
10.6	Organoleptické vlastnosti textilie	110
11.	Závěr	112
	Literatura	114
	Příloha	

1. ÚVOD

Polyesterová vlákna (PES) byla vyvinuta ve 40. letech našeho století a jsou dnes pro své téměř univerzální vlastnosti i vzhledem k zvládnuté technologii nejdůležitějším druhem syntetických vláken. Podle existujících prognóz se má v roce 2000 polovina světové produkce chemických vláken vyrábět jako různé typy vláken polyesterových. Jejich výroba trvale stoupá také v ČR [1,2].

Z typických vlastností polyesterových vláken je možno uvést jednoduchou údržbu z nich vyrobených textilií, velkou pevnost za sucha i za mokra, odolnost v oděru, stálost vůči chemickým vlivům (s výjimkou prostředků způsobujících hydrolyzu) a konečně charakteristický omak [1,3,4].

Ovšem pro svůj hydrofobní charakter a tuhost má polyester také řadu nedostatků při zpracování a použití. Proto se z velké části používají modifikovaná polyesterová vlákna, která mají oproti klasickým polyesterovým vláknům lepší zpracovatelské a užité vlastnosti.

V současné době je patentově chráněna celá řada postupů výroby modifikovaných PES vláken. Jde zejména o přípravu vláken se sníženým sklonem ke žmolkování, zlepšenou barvitelností a upravenou sráživostí (od vysoce sráživých přes nesráživá až k samovolně roztažným). Využívá se i modifikací snižujících hořlavost, tvorbu statického náboje, špinivost atd...

Přes řadu způsobů modifikace neexistuje žádný ideální, který by eliminoval všechny negativní a přitom zachoval všechny pozitivní vlastnosti vláken. Vyskytuje se mnoho různých modifikací vhodných jen pro určitý účel použití.

V poslední době se začala používat pro povrchovou modifikaci polyesterových materiálů oxidační a hydrolytická destrukce. Cílem je získání výrobků s lepšími užitnými vlastnostmi. V praxi je nejpoužívanější řízená povrchová alkalická hydrolyza pomocí různě koncentrovaného hydroxidu sodného. Při této tzv. kaustifikaci se polyesterové vlákno částečně hydrolyzuje, přičemž ubývá na hmotnosti, získává splývavost, lepší estetický vzhled, příjemný omak a z hle-

diska organoleptického nabývá podobnost s přírodním hedvábím [2,3,5-32].

Při alkalické degradaci polyesterové textilie je důležité znát její chemismus a kinetické zákonitosti. To umožňuje vést procesy destrukce tak, aby se struktura podpovrchových vrstev vláken narušila co nejméně.

Samozřejmě, že v závislosti na použitém technologickém postupu dochází také ke změnám tvaru povrchu vlákna a v důsledku toho i ke změnám fyzikálně-mechanických resp. sorpčních vlastností.

Tato práce vznikla jako další příspěvek ke studiu alkalické hydrolýzy polyesterových vláken a tkanin. Je zaměřena na sledování vlivu alkalické hydrolýzy na vybrané mechanické, sorpční a organoleptické vlastnosti kopolyesterových vláken a tkanin.

Tkaniny byly vyrobeny v poloprovozním měřítku v UZCHV Česká Třebová. Tam byla provedena měření základních vlastností vláken i tkanin. Řada dílčích poznatků alkalicky zpracovaných PES tkanin byla již k dispozici [14,37,51], a proto cílem této práce bylo provést ucelenou studii k danému tématu. Měření kritického rozpouštěcího času a barvitelnosti alkalicky zpracovaných tkanin bylo provedeno v rámci diplomové práce, zadané na VŠST Liberec [37]. Měření omaku na KES-systému bylo provedeno v rámci spolupráce s Výzkumným ústavem textilním (FIFT) Chemnitz - SRN. Ostatní experimenty byly provedeny na katedře chemie a zušlechťování a katedře textilních materiálů VŠST Liberec.

PŘEHLED O SOUČASNÉM STAVU PROBLEMATIKY

Alkalická úprava textilie s obsahem polyesteru se prováděla již v 50. letech. Hned po zavedení průmyslové výroby polyesterových vláken byla tato technologie poprvé uvedena firmou ICI patentem v roce 1950. Alkalické zpracování bylo aplikované pro tkaninu vyrobenou z hladkého hedvábí PES za účelem zlepšení omaku. V letech 1952 až 1961 bylo uvedeno 6 patentů, které v průmyslu využívaly do různého stupně odbourané polyesterové vlákno [5].

V 60. letech byla věnována pozornost procesu "kalandrování - tepelná fixace - alkalická hydrolýza" za účelem snížit tuhost, usnadnit údržbu, zlepšit splývavost a měkkost tkanin. Tyto rysy jsou dostatečně popisovány patentem firmy DU-PONT. Byla dodržena nízká ztráta hmotnosti, pohybující se v rozmezí $2 \div 5\%$ [15].

Další podstatné rozšíření v oblasti alkalického zpracování tvarovaných polyesterových svrchních tkanin bylo uvedeno na konci roku 1977 a na začátku 1978. Přehled o postupech odbourání PES vlákna patentovaných v 70. letech je uveden v práci [5]. Zprávy o estetických vlastnostech PES tkanin podobných přírodnímu hedvábí vyrobených v Japonsku oznamovaly, že tyto komerční tkaniny byly alkalicky zpracovány s $10 \div 20\%$ nebo dokonce až 30% ztrátou hmotnosti [10]. V posledních deseti letech se alkalická úprava s úbytkem hmotnosti PES textilií stala častým zájmem mnoha autorů ve světě [5÷23, 29÷32]. Uváděli také praktické uplatnění alkalického odbourání PES textilie na běžném zušlechťovacím zařízení a speciální kontinuální linky pro tuto technologii pod názvem DEBACA fy Sperotto Rimar Itálie nebo systém FLASHTEX fy Maschinenfabrik Woller [12]. Při diskontinuálních postupech se využívá hašple, džigr, proudový nebo jiný typ vysokoteplotního barvicího aparátu. K tomu musí být připočten ještě s mikrovlnami pracující APOLLOTEX fy Ichikin Japonsko. Při polokontinuálních postu-

pech se využívá normální barvicí postup Pad-Roll [5,7,12].

Úbytek hmotnosti alkalicky zpracovaného PES materiálu je na předním místě pozornosti většiny publikovaných prací. Někteří autoři uvádějí, že úbytek hmotnosti je lineární funkcí času [11,15,16,19,21], jiní uvádějí závislost exponenciální [7,9]. Uvádí se také vliv úbytku hmotnosti vláken na vlastnosti alkalicky zpracovaných PES textilií [11,20,29,30].

Zatímco v oblasti klasických polyesterových vláken existuje celá řada dílčích poznatků, je málo prací, týkajících se alkalické hydrolýzy modifikovaných PES vláken.

2. ZPŮSOBY POVRCHOVÉ MODIFIKACE PES VLÁKEN

Pod pojmem modifikace se chápá taková záměrná změna složení nebo struktury, která vede ke zlepšení některých vlastností vláken. Z obecného hlediska je vhodné dělit modifikace podle toho, v jakém stadiu zpracování se provádějí, na:

- I. modifikace v průběhu přípravy polymerů
- II. modifikace při přípravě vláken
- III. modifikace při použití vláken

V tomto dělení jsou obsaženy všechny druhy záměrných změn vlastností PES vláken od kopolymerace (chemická modifikace) přes různé fyzikální modifikace až k roubování.

Řízená povrchová destrukce se řadí do III. skupiny. Účelem řízené povrchové destrukce PES vláken je narušení jejich kompaktního povrchu a částečná hydrofilizace.

2.1 Povrchová destrukce pomocí plazmy

Povrchové destrukce PES vláken a jejich částečné hydrofilizace lze dosáhnout působením tzv. studené plazmy ve vzdušném prostředí. PES a další částečně krystalitické polymery byly vystaveny elektrickým výbojům plazmy různých plynů za účelem uvolnění nadmolekulárních struktur. Vlivem plazmového UV-záření vznikají radikály na PES převážně v amorfních oblastech. Vznik strukturních nehomogenit v polymeru závisí silně na selektivitě leptání plazmou, přičemž slabě vázané polymerní oblasti (amorfní zóny) se odbourávají přednostně, tvoří se hloubkový efekt (do cca 10 μm hloubky na vrstvách blízkých povrchu PES vlákna).

Zdokonalení hloubkového efektu závisí na parametrech plazmy, zvláště na dávce energie (tlak a spotřebovaný výkon) a na druhu leptacího plynu [52,53].

Modifikace zahrnující podstatné změny povrchových molekul, vznik radikálů a podle podmínek zabudování cizích molekul se specifickými vlastnostmi, spočívá v roubované

polymeraci monomerů. Tím rozumíme vznik postranních řetězců na povrchu nebo objemu základního polymeru a kovalentních vazeb těchto postranních řetězců na základní polymer. Iniciace tohoto předstupně probíhá v předloženém případě pokračujícím působením plazmy. Požaduje-li se hydrofilní chování povrchu, pak je zvláště vhodná kyselina akrylová [52].

2.2 Oxidační destrukce

Oxidační destrukce povrchu polyesteru se jako metoda modifikace také široce používá. Pro dosažení oxidační destrukce povrchu se na polymerní materiály působí ozónem, ozářením částicemi s vysokou energií za přítomnosti kyslíku, elektrickým výbojem, plamenem. Tvoří se polární funkční skupiny (karboxylové, hydroxylové), způsobující změnu vlastností povrchu polymeru [9].

2.3 Hydrolytická destrukce

Hydrolytické destrukci se podrobují takové polymery, které mají heterogenitu v hlavním nebo bočním řetězci.

Jako každý složitý ester, polyethyltereftalát nemůže být odolný vůči alkalické hydrolýze, ale jeho odolnost se ukázala být značně vysokou oproti očekávání. To se vysvětluje velkou kompaktností struktury PES vláken nejen v krystalických, ale i v amorfních oblastech. Proto odolnost polyesterového vlákna v alkalických lázních je plně dostačující pro vydržení podmínek mercerace i barvení kypovými barvivy. Na druhé straně polyesterové materiály nelze vystavovat vysrážení pod tlakem za přítomnosti alkálií, protože v takových podmínkách se vlákno rozpadá.

Působení roztoků alkálií s výjimkou amoniaku a jeho derivátů se odlišuje tím, že k degradaci vlákna dochází postupně od jeho povrchu (topochemical degradation), zatímco

voda, kyseliny a amoniak degraduje vlákno v celém objemu (permeable degradation) [8,30]. To se vysvětluje tím, že hydroxid sodný a také aromatické aminy tvoří ve vodných roztocích poměrně objemné hydráty, které nemohou pronikat do vláken, a proto dochází k hydrolyze postupně po vrstvách. Hydráty tvořené amoniakem a alifatickými aminy nejsou tak veliké, takže snadno difundují do vláken. Protože nejdříve hydrolyzují nejméně uspořádané amorfni oblasti, dochází ke křehnutí vláken a k výraznému poklesu pevnosti [2].

Při působení vodných roztoků amoniaku úbytek hmotnosti polyesterového vlákna nelze pozorovat, ale jeho pevnost zcela zmizí. Po 10ti hodinách zpracování PES vlákna v roztoku 1%-ního amoniaku při teplotě 100°C ztratí vlákno polovinu původní pevnosti. Roztoky 25%-ního hydroxidu amonného rychle hydrolyzují a rozpouštějí polyesterové vlákno při teplotním rozsahu 70÷90°C [8].

Existují také postupy povrchové hydrolyzy PES vláken s jinými alkáliemi, které jsou uvedeny v pracích [8,25].

Hydroxid draselný má podobné účinky jako hydroxid sodný, ale rychlost hydrolyzy PES vlákna je v případě KOH menší.

Podle Petuchova [8] křemičitan sodný $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ má analogický mechanismus působení jako hydroxid sodný, ale projevuje se slaběji. Lázeň s 20%-ní koncentrací bude mít na vlákno podobný účinek jako lázeň NaOH o koncentraci 6x menší. Je-li tkanina zpracovávána 8 hodin v chladném 10%-ním roztoku křemičitanu sodného (tj. při předběžném zpracování před vyvářkou za účelem odstranit silné zašpinění na polyesterové tkanině), její vlastnosti se téměř nezmění.

Horké roztoky sirníku sodného (Na_2S) se běžně používají při barvení směsové tkaniny PES/ba sirnými barvivy, které působí na polyesterové vlákno stejně jako hydroxid sodný při odpovídajícím množství iontů sodíku v lázni.

V provozních podmínkách se provádí zpracování lněných tkanin v horkém roztoku hydroxidu vápenatého $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Takového postupu nelze použít pro materiály ze směsi PES/ln, protože působení roztoku 0,08%-ního hydroxidu vápenatého při teplotě 100°C je 12÷13 krát silnější, než působení roztoku hydroxidu sodného o stejné koncentraci.

Je také patentován postup povrchové hydrolýzy PES vláken působením málo těkavých kyselin (např. kyseliny sírové, fosforečné, resp. chloristé) [2,26] při teplotách 80+200°C a dobách působení od 0,1 do 30 minut. Podobně jako u hydrolýzy alkáliemi dosahuje se vyššího měrného povrchu a jeho částečná hydrofilizace. To se projeví ve snížení špinivosti a zlepšení sorpčních schopností vláken.

V této práci bude věnována pozornost pouze povrchové destrukci hydroxidem sodným, která je v praxi nejvíce používána.

3. STRUKTURA VLÁKEN

Vzhledem k tomu, že vlastnosti vláken jsou závislé na jejich struktuře a ta se v průběhu dalšího zpracování mění, je třeba se alespoň ve stručnosti o základních aspektech zmínit.

Při popisu struktury polymerů [2] se obvykle uvažují dvě hierarchické úrovně. Jsou to:

- molekulární struktura (molekulární řetězce a jejich stavba)
- nadmolekulární struktura (krystalické a amorfní oblasti)

Obě tyto úrovně závisí na chemickém složení polymerů. U chemicky modifikovaných PES vláken tvoří modifikační komponenta maximálně 10 až 15 mol. %. Je tedy patrné, že velkou roli budou hrát vlastnosti polyethyltereftalátových řetězců. Proto je výhodné porovnávat změny způsobené modifikací vzhledem k nemodifikovaným vláknům.

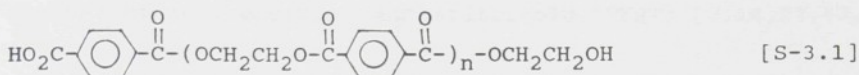
Při sledování strukturních změn modifikovaných vláken je nutné brát v úvahu důvody jejich vzniku. Modifikační komponenty ovlivňují strukturu dvojím způsobem:

- přímo (vlivem chemicky odlišné struktury)
- nepřímo (ovlivněním tokových vlastností polymeru, stupně degradace, rychlosti krystalizace atp.)

3.1 Molekulární struktura

Nemodifikovaná PES vlákna se připravují z kyseliny tereftalátové (resp. dimethyltereftalátu) a ethylenglykolu. V první fázi se připraví bis(hydroxyethyl)tereftalát, který zahříváním ve vakuu při 250 až 260°C tvoří trans-reesterifikační reakcí polyethylentereftalát.

Výslednou makromolekulu PES lze schematizovat



Řetězce polyethylentereftalátu jsou lineární s pravidelně se střídajícími částmi kyseliny tereftalátové a ethylenglykolu. Jedna z nejcennějších vlastností PES vláken, pevnost, je dána tuhostí benzenových jader, která jsou zapojena v řetězci v poloze 1,4 a s rovinou esterových vazeb svírají úhel 12°. Jednotlivá benzenová jádra v sousedních řetězcích jsou uspořádána komplanárně, čímž je umožněn vznik disperzních van der Waalsových sil [2,55].

Pootáčením řetězce kolem vazby $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ vznikají dva konformery. Energeticky výhodnější je planární trans-konformace, která představuje nejdelší elementární jednotku (1,072 nm). V tomto uspořádání se také plně uplatňují disperzní síly. Trans-konformace se vyskytuje jak v krystalické, tak i amorfní oblasti.

Zkrácená prostorová gauche-konformace se vyskytuje jen v amorfních oblastech.

Celková velikost sekundárních sil jednotky PES je 1,37 kJ.mol⁻¹. Z toho připadá na disperzní síly indukované benzenovým jádrem 1,02 kJ.mol⁻¹. Pevnost PES vláken je tedy dána především tuhostí benzenových jader. Vlivem chemické modifikace dochází vždy k narušení symetrie řetězců a často i komplanarity.

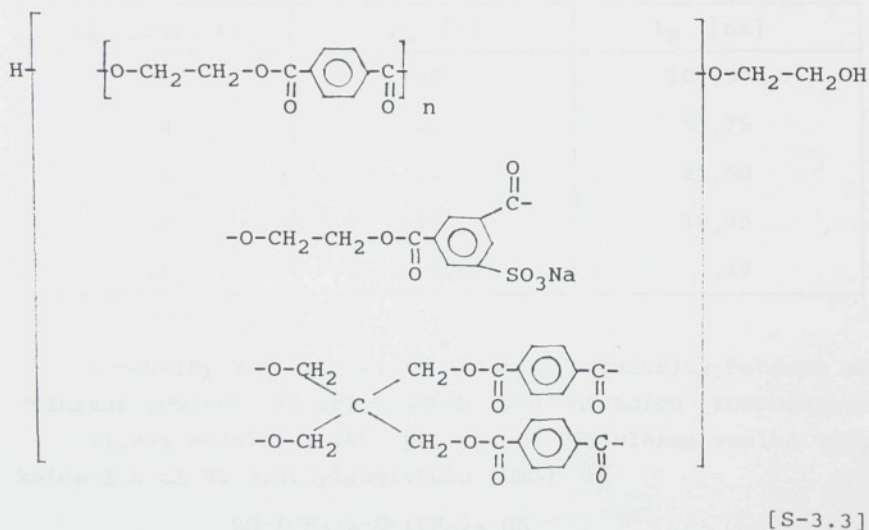
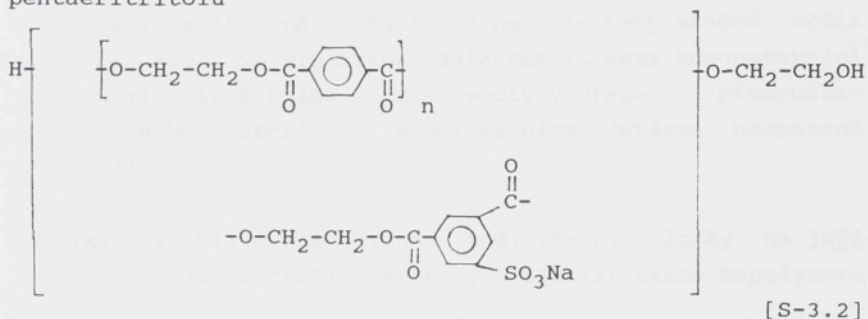
Nejjednodušší je "nežádaná" modifikace diethylenglykolem, která způsobuje pouze zvýšení délky a pohyblivosti alifatických úseků řetězců polymeru.

Při přípravě chemicky modifikovaných vláken se část

kyseliny tereftalátové nahrazuje jinou částí dikarboxylové kyseliny, nebo část ethylenglykolu jiným diolem resp. vícesytným alkoholem při přípravě rozvětvených kopolymerů.

Tesil 32 je aniontově modifikovaný polyester (A-PES). Výroba vlákn je založena na chemické modifikaci polyethyltereftalátu kopolyesterifikací se dvěma modifikačními komponentami: v reakční směsi se nahradí část kyseliny tereftalátové ekvivalentním množstvím kyseliny 5-sulfoizoftalové (KSI) ve formě sodné soli a také část ethylenglykolu ekvivalentním množstvím pentaeritritolu (PERT) [2,14,27,43, 44].

Výslednou makromolekulu lze schematizovat [S32] pro kopolyester se solí kyseliny 5-sulfoizoftalové a [S33] pro kopolyester se směsí soli kyseliny 5-sulfoizoftalové a pentaeritritolu



Sodná sůl kyseliny 5-sulfoizoftalové a pentaeritritol narušují sférické uspořádání. Pentaeritritol způsobuje také rozvětvení řetězců. Objemná polární sulfoskupina zřejmě zvyšuje tuhost polymerních řetězců. O tom svědčí např. veliký vzrůst viskozity taveniny kopolymeru, způsobený již malým přidavkem tohoto komonomeru [2].

Působení modifikační složky záleží do značné míry na tom, v jakých vzdálenostech se jednotlivé komonomerní jednotky vyskytují. Pokud se uvažuje statistický charakter rozmístění skupin komonomeru, platí, že průměrný počet jednotek ethylenglykoltereftalátu n_E , které leží mezi dvěma jednotkami komonomeru, je dán vztahem

$$n_E = 100/m_K \quad [3.1]$$

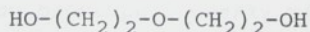
kde m_K je molární procento komonomeru. Jednotka ethylenglykoltereftalátu má délku 1,075 nm. Je tedy snadné určit nejen n_E , ale také průměrnou vzdálenost l_p mezi komonomerními jednotkami (viz tabulka 3.1). Výpočty vycházejí z předpokladu ideálního uspořádání kopolymerních řetězců neomezené délky [2].

Tabulka 3.1 Vliv koncentrace modifikační složky na její vzdálenosti v řetězcích statistického kopolymeru

m_K [mol. %]	n_E [-]	l_p [nm]
1	100	107,50
2	50	53,75
5	20	21,50
10	10	10,75
15	6,67	7,17

Z tabulky 3.1 plyne, že narušení regularity řetězců se významně projeví až při vyšších koncentracích komonomeru.

Vlivem bočních reakcí při výrobě PES vláken vzniká vždy kolem 1,5 až 3% diethylenglykolu (DEG)



Množství DEG se projeví ve zvýšené míře při výrobě kopolymeru se sodnou solí kyseliny 5-sulfoizoftalové.

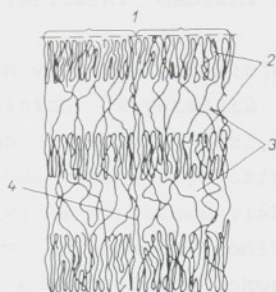
Nežádoucí DEG se zabudovává do řetězců, kde působí jako modifikační komponenta statistického charakteru. V důsledku alifatické ohebné struktury a etherické vazby obsažené v DEG se poměrně výrazně zvyšuje pohyblivost polymerních řetězců. Vzhledem k přítomnosti etherické vazby také způsobuje DEG zvýšení citlivosti k fotodegradaci a termooxidační degradaci.

V reálných vláknech se budou pochopitelně vyskytovat i úseky s vyšší resp. nižší "lokální" koncentrací komonomeru. Nadto mají řetězce polymerů konečnou délku, takže je zřejmé, že některé řetězce nebudou vůbec obsahovat modifikační komponentu. Přesto je z tab. 3.1 možné určit kvalitativní závěry o vlivu koncentrace komonomerů na regularity řetězců [54].

3.2 Nadmolekulární struktura

Složitost struktury polymerů a dosavadní nemožnost jejího přímého poznání vedla k tvorbě mnoha strukturálních modelů, které vyjadřovaly zjednodušené představy o uspořádání makromolekul ve větších stavebních jednotkách a sloužily jako pomůcka ke studiu vztahů mezi nadmolekulární strukturou polymeru a jeho vlastnostmi. Hlavními metodami pro studium struktury vláken jsou měření hustoty, dvojlomu, širokoúhlá a malouhlová rtg. difrakce, IR spektroskopie, nukleární magnetická rezonance, termická analýza, rychlost zvuku, rozptyl světla aj. Stručný přehled o vývoji představ o struktuře vláken je možno najít např. v práci [2,55].

Nejpoužívanější je třífázový model, který navrhl Prevorsek pro popis struktury semikrystalických vláken [2, 33,55]. Za rozhodující pro mechanické a sorpční vlastnosti pokládá mezifibrilární amorfni fázi, kterou považuje vedle krystalické a amorfni intrafibrilární za zvláštní fázi. Amorfni mezifibrilární oblast tvoří podle jeho představ matici, kterou prostupují svazky mikrofibril (viz obr.3.1).



Obr. 3.1 Prevorsekuv model struktury semikrystalických vláken

- 1 - mikrofibrily
- 2 - krystalicity
- 3 - amorfni intrafibrilární fáze
- 4 - amorfni mezifibrilární fáze

V tomto modelu se polyesterové vlákno skládá z mikrofibril obsahujících střídavě amorfni a krystalické oblasti, které jsou vzájemně propojeny amorfni mezifibrilární fází tvořenou převážně vaznými molekulami. Tloušťka mikrofibrily je u PES vláken kolem 10 nm a jejich délka (ačkoliv není přesně určitelná) je srovnatelná s délkou makromolekulárních řetězců. Dlouhá perioda, tj. vzdálenost mezi středy dvou sousedních krystalitů, je u polyethylentereftalátu kolem 15 nm.

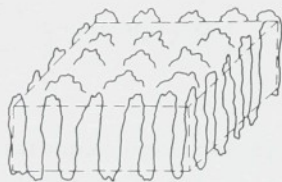
Na základě celé řady speciálních měření bylo určeno, že rozdíl mezi hustotou amorfni a krystalické fáze v mikrofibrilách je kolem 10%. To svědčí o značné uspořádanosti amorfni intrafibrilárních oblastí skládajících se převážně z vazných řetězců, které spojují sousední krystalicity. V malé míře jsou v těchto oblastech smyčky a volné konce řetězců [2]. Jednotlivé mikrofibrily se skládají do svazků - fibril, které jsou vzájemně propojeny mezifibrilárními vaznými řetězci. Vlivem nedokonalosti uspořádání fibrilárních svazků

se ve struktuře vyskytují i mezifibrilární amorfni oblasti. Objemový zlomek mezifibrilární amorfni fáze vychází kolem $10 \div 20\%$ [54].

I když v reálných vláknech existuje spojitě spektrum uspořádání od ideálních krystalitů přes defektivní parakrystality až po amorfni fázi, umožňuje model kvantifikaci strukturních měření a je užitečnou pomůckou pro objasnění různých vlivů na strukturu vláken. Každá fáze je charakterizována svým objemovým podílem a orientačním faktorem. Přítomnost komonomerních skupin ovlivňuje jak stav, tak i objemový podíl obou fází.

3.2.1 Vliv komonomeru na stav krystalické fáze

Řetězce polymerů jsou v krystalické fázi obvykle uspořádány ve formě skladů (viz obr. 3.2). Přítomnost komonomeru ovlivňuje jak rychlost krystalizace, tak i velikost, tvar a pravidelnost krystalických struktur. Komonomer se buď do krystalitů zabudovává (tvoří směsné krystaly) nebo se vyskytuje v amorfni fázi.



Obr. 3.2 Skládání polymerních řetězců
v krystalických oblastech

Vlivem přítomnosti komonomerních jednotek se většinou teplota maximální rychlosti krystalizace snižuje a klesá rychlost krystalizace. Závislost teploty tzv. studené krystalizace T_C na obsahu různých komonomerů je uvedena v literatuře [2]. Bylo také zjištěno, že u kopolyesterů se sodnou solí kyseliny 5-sulfoizoftalové roste T_C přímo úměrně jejímu obsahu (čím je T_C vyšší, tím hůře daný systém krystalizuje).

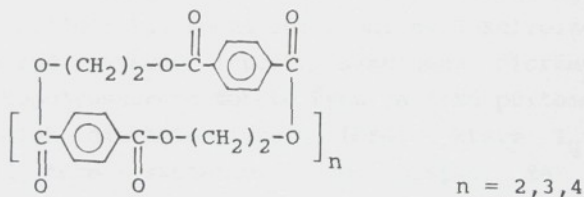
Rovnovážný stupeň krystalinity je ovlivněn komonomery v daleko nižší míře.

Na základě rentgenografického sledování vlivu komonomerů na změny krystalické fáze bylo určeno, že se do krystalitů nezabudovává sodná sůl kyseliny 5-sulfoizoftalové vzhledem k objemné polární sulfoskupině [2].

3.2.2 Vliv komonomeru na stav amorfní fáze

V amorfních oblastech se vždy vyskytují jednotky komonomerů. Je tedy zřejmé, že budou ovlivňovat stav amorfní fáze.

V amorfních oblastech vlákna se vyskytují také cyklické oligomery



Nejvíce je zastoupen cyklický trimer ($n = 2$). V průměru obsahuje vlákno od 1,4 do 3,8 % oligomerů. Každou chemickou modifikací se obsah oligomerů zvyšuje. Je zajímavé, že i ve vláknech modifikovaných sodnou solí kyseliny 5-sulfoizoftalové převažuje cyklický trimer. Oligomerů, které obsahují sulfoskupinu, je velmi málo. Na rozdíl od čistých PES vláken se zde vyskytují i lineární oligomery s koncovými karboxylovými skupinami [2].

Fáze amorfní je charakterizována zejména svou pohyblivostí, na které závisí celá řada vlastností polymerů od viskoelastických až k sorpčním [2,38,54]. Nepřímé informace o pohyblivosti řetězců v amorfních oblastech se získávají z hodnot teploty zesklenní T_g . Předpokládá se, že poměrně vysoká hodnota T_g u PES vláken (70°C) je způsobena malou pohyblivostí rigidních p-fenolových skupin. Platí, že čím je T_g nižší, tím je nižší i energetická bariéra, bránící pohyblivosti segmentů amorfní fáze. Pokles T_g je nejvíce ovlivněn:

- poklesem celkové energie intermolekulárních sil mezi řetězcí polymeru (tato energie je úměrná hustotě kohezní energie - CED)
- růstem flexibility (ohebnosti) polymerních řetězců (flexibilita je téměř nezávislá na CED)
- růstem symetrie polymerních řetězců

Většina modifikačních složek působí jako neregularity (snižují CED) a zároveň zavádí do řetězců flexibilní skupiny - tedy zvyšují flexibilitu polymerních řetězců. Výrazné zvýšení ohebnosti řetězců způsobuje etherická vazba $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$. Na druhé straně přítomnost objemných postranních skupin pohyblivost řetězců silně omezuje. Ještě výrazněji působí polární postranní skupiny.

Jak bylo uváděno v literatuře [2], většina modifikačních složek snižuje T_g . Sodná sůl kyseliny 5-sulfoizoftalové však T_g mírně zvyšuje (oproti samotnému čistému PES). V reálných kopolyesterech tohoto typu je také přítomen větší počet jednotek diethylenglykolu (DEG), které T_g výrazně snižují. Z této skutečnosti je zřejmé, že objemná asymetrická polární sulfoskupina silně zvyšuje tuhost polymerních řetězců. Navíc dochází k rozvolnění struktury amorfních oblastí zabráněním tvorby sekundárních vazeb mezi řetězcí. To se nemusí na T_g výrazněji projevit.

4. MECHANISMUS ALKALICKÉ HYDROLÝZY PES VLÁKNA

Jako každý složitý ester není polyethyltereftalát odolný vůči alkalické hydrolýze.

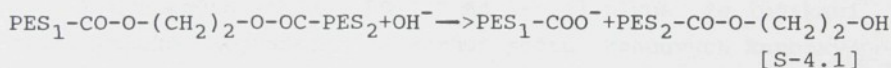
Vlivem hydrolytického procesu se snižuje délka polymerních řetězců. Existuje celé spektrum dějů, vedoucích k hydrolytické degradaci. Jedním extrémem je statistické praskání řetězců a druhým depolymerace.

4.1 Chemismus alkalické destrukce polymeru

V polyesterových vláknech jsou k hydrolýze poměrně náchylné esterové vazby, a to zejména v alkalickém prostředí. Polyester je citlivý na alkalickou hydrolýzu, tj. když hydroxylový anion (OH^-) působí na elektrofilní atom uhlíku v esterové skupině, dochází ke štěpení polymerního řetězce [20]. Reakce PES s alkalickým roztokem se nazývá zmýdelnění (saponifikace) polyesteru. Jde o nevratnou reakci.

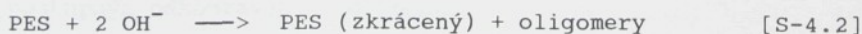
Při hydrolýze se může makromolekulární řetězec štěpit dvěma způsoby [5,15,22].

V prvním případě reaguje hydroxylový anion s řetězcem polymeru za vzniku karboxylového anionu a hydroxylové koncové skupiny na opačných koncích zkrácených řetězců.



kde PES_1 a PES_2 jsou zkrácené polymerní řetězce .

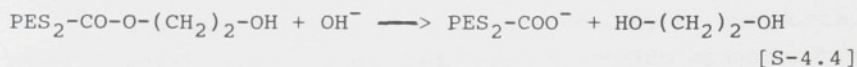
Druhý typ se vyznačuje současným působením dvou hydroxylových iontů v rozdílných místech polymerního řetězce. V tomto případě se z řetězce uvolňuje nízkomolekulární segment. Proces je spojený s úbytkem hmotnosti:



Další reakce nízkomolekulárního štěpení probíhá ve vodní lázni a nezpůsobuje ztrátu hmotnosti polyesteru, ale podílí se na snižování koncentrace hydroxidu sodného v lázni. Obě reakce probíhají na fázovém rozhraní mezi roztokem hydroxidu sodného a polyesterovým materiálem. Po rozštěpení řetězce jedním z uvedených způsobů další reakce pokračují postupným odštěpováním za vzniku koncového tereftalátového dianionu:



nebo ethylenglykolu:



Rozhodujícím faktorem hydrolytického procesu je tedy hydroxylový iont (OH^-). Datye a Palan [20] na základě sledování ztráty hmotnosti PES materiálů spolupůsobením sodných solí v roztoku NaOH konstatovali, že sodný kationt (Na^+) se projevuje jako normální iont a nemá žádnou úlohu ani při alkalickém působení na čistý PES, ani na aniontově modifikovaný polyesterový materiál (A-PES). Podle nich snížením koncentrace OH^- (snížením koncentrace hydroxidu sodného v alkalické lázni, snížením pH lázně nebo přidávkem Na^+) se snižuje rychlost hydrolýzy.

Z uvedených schémat [S-4.1 až S-4.4] plyne, že indikací hydrolytické degradace je vzrůst počtu koncových karboxylových a hydroxylových skupin na polyesterovém vláknu. Latta [23] zahrnul tyto výsledky do následujících závěrů: Čím je vyšší koncentrace hydroxidu sodného, tím pravděpodobnější je "bimolekulové" působení hydroxylových skupin. Reakce na koncové tereftalátové skupině je rychlejší, než reakce na hydroxyethylové koncové skupině (viz tab. 4.1). Po štěpení makromolekulárního řetězce pokračuje jeho další štěpení postupným odbouráváním od konce.

Tabulka 4.1 - Obsah karboxylových a hydroxylových skupin odbouraného polyesteru

NaOH [%]	čas [min]	úbytek hmotnosti [%]	mmol COOH.kg ⁻¹	celkový obsah koncových skupin	poměr OH/COOH
1	30	1,78	15,6	310	20
2	30	3,61	19,4	180	9
5	2	1,78	17,8	210	12
12	1	2,62	22,7	250	11

Z tabulky 4.1 plyne, že i při stejném úbytku hmotnosti, čím je vyšší koncentrace použitého hydroxidu sodného, tím vyšší je obsah koncových karboxylových skupin. V důsledku toho se poměr OH/COOH snižuje.

4.2 Difúzní procesy při alkalické hydrolýze polyesteru

Destrukce polymerních vláken v agresivním kapalném prostředí probíhá ve třech následných fázích [2,9]:

- adsorpce agresivní látky na povrch vláken,
- difúze agresivní látky do podpovrchových vrstev,
- chemická reakce s nejméně stabilními skupinami polymeru a desorpce produktů z povrchu polymerního vlákna.

První dvě fáze odpovídají sorpci libovolných nízkomolekulárních sloučenin. Jejich kinetika se vyjadřuje např. pomocí difúzních modelů. Třetí fáze má charakter statistického praskání řetězců.

Zaikov [9] navrhl model, podle kterého lze zjistit koncentraci NaOH během procesu rozkladu chemicky nestabilních vazeb v obecném případě:

$$\frac{\partial C_{\text{NaOH}}}{\partial t} = D_{\text{NaOH}} \cdot \frac{\partial^2 C_{\text{NaOH}}}{\partial x^2} \cdot C_{\text{NaOH}} - k \cdot (C_p^0 - C_p) \cdot C_K \cdot C_{\text{NaOH}} \quad [4.1]$$

kde D_{NaOH}	je difúzní koeficient NaOH
C_p^0	počáteční koncentrace chemicky nestabilních vazeb v polymeru
C_p	koncentrace porušených vazeb v polymeru
C_K	koncentrace katalyzátoru v polymeru
C_{NaOH}	koncentrace NaOH v polymeru

Nás zajímá případ, kdy rychlost difúze agresivního prostředí do polymeru je značně menší než rychlost chemické reakce mezi agresivním prostředím s chemicky nestabilními vazbami polymeru - tj. proces destrukce probíhá v některé tenké reakční podpovrchové vrstvě. Při provedení destrukce v podpovrchové difúzně-kinetické oblasti je třeba brát v úvahu, že polymerní molekuly mají ve svých podpovrchových vrstvách zpravidla strukturu, která se liší od struktury vnitřních oblastí polymeru (jde o molekulární hmotnosti, stupeň krystalizace, orientaci, atd...).

V obecném případě v mikroobjemech polymeru s různými strukturami blízko chemicky nestabilních vazeb může být různá koncentrace komponentů agresivního prostředí (C_K , C_{NaOH}). To vede k různým rychlostem destrukce. Všechny funkční skupiny v polymeru jsou obecně rozděleny na "dostupné" a "nedostupné". Přitom stupeň dostupnosti pro různé komponenty prostředí není jednoznačný [9].

Celá řada autorů [2,3,15,16,18,20,21,29,30] se shoduje, že reakce mezi roztokem NaOH a polyesterem se uskutečňuje jen na povrchu vlákna a nedotkne se "jádra" polyesterového vlákna.

Podle Mc. Intyre [16] je hydroxid sodný tak vysoce ionizovaný, že nepolární PES nepodporuje jeho difúzi dovnitř polymerní fáze. V literatuře [2,30] je ještě podrobněji vysvětleno, že hydroxid sodný a také aromatické aminy tvoří ve vodných roztocích poměrně objemné hydráty, které nemohou pronikat do vláken, a proto dochází k hydrolýze postupně po vrstvách polyesterových vláken.

Jak již bylo uvedeno, výsledky zkoumání struktury vláken moderními fyzikálně-chemickými metodami napovídají, že nejvýstižněji charakterizuje složitou vláknennou strukturu trojfázový model. Sorpční vlastnosti jsou závislé na podílu

a charakteru přechodové a amorfni fáze. Obecně se předpokládá, že sorpční schopnost je úměrná pohyblivosti segmentů makromolekulárních řetězců v nekrytalických oblastech vlákn. Souvislost se změnami v nekrytalických oblastech vlákn je charakterizována tzv. volným objemem. K náhlému zvýšení rychlosti růstu volného objemu dochází po překročení teploty zeskelnění T_g [55].

Průběh sorpce je dále závislý na velikosti energetických bariér, které musí molekula překonat, a aktivační energie difúze je zde úměrná velikosti této energetické bariéry [54,55].

Aktivační energie se dá zjistit podle závislosti rychlosti procesu na teplotě z rovnice Arrheniova typu, kterou se zabývali autoři v pracích [5,9,20]. Významné je sledování hodnot aktivační energie pod T_g a nad T_g , které uskutečnili Datye a kol. [20] (viz tab. 4.2).

Tabulka 4.2 - Aktivační energie alkalické hydrolýzy polyesterových materiálů

Materiál	E [kJ.mol ⁻¹]	
	pod T_g	nad T_g
PES	41,1981	75,9066
CDP	48,2738	85,4525
EDP	44,7150	91,1466
průměr	44,7150	84,2803

Pozn.: CDP je aniontově modifikovaný polyester (barvitelný kationtovými barvivy)

EDP je modifikovaný polyester (lépe barvitelný disperzními barvivy)

Hodnoty aktivační energie nad T_g uváděné v tabulce [4.2] jsou souhlasné s hodnotami uvedenými v pracích [5,9].

Je známo, že aktivační energie difúzního procesu do polyesteru [20,45] je v rozmezí $140 \div 170$ [kJ.mol⁻¹]. Proto

z uvedených aktivačních energií alkalického procesu lze předpokládat, že při alkalické hydrolýze se neprojevuje vliv difúze do hmoty vlákna, který by řídil rychlost hydrolýzy při teplotě nad bodem skelného přechodu T_g polyesteru. To je základní rozdíl ve srovnání s barvicím procesem, kde difúzní děje probíhají do nitra vláken.

Při alkalické hydrolýze polyesteru je mírou procesu úbytek hmotnosti W_t [%].

Pro výpočet úbytku hmotnosti W_t [%] byla navržena řada empirických modelů. Např. Latta [23] uváděl následující vztah:

$$W_t [\%] = 100 [\exp(-0,0018 C_0 (1 + C_0)) - 1] \quad [4.2]$$

kde C_0 je koncentrace hydroxidu sodného v mol/l
 t čas v minutách

Tento model platí podle literatury [23] pro polyesterové hedvábí s jemností 1,7 dtex a při teplotě alkalického zpracování 100°C. Obecnější model pro výpočet úbytku hmotnosti délkové textilie byl navržen Petuchovem [8].

$$W_t [\%] = \frac{W_1 \cdot t \cdot (0,018 \cdot \text{Tex})^{1/2}}{1,082^{100-T}} \quad [4.3]$$

kde W_1 je úbytek hmotnosti délkové textilie s jemností 0,22 tex, alkalicky zpracované za 1 hodinu, při teplotě 100°C a při vybrané koncentraci NaOH. Tuto hodnotu W_1 můžeme číst z grafu $W_t - C_{\text{NaOH}}$ uvedeného v literatuře [23] při zvolené C_{NaOH}

Tex jemnost nitě (mtex)
 T teplota lázně [°C]

Rovnice [4.3] umožňuje zjistit úbytek hmotnosti délkové textilie libovolné jemnosti podle termodynamických parametrů a času zpracování. Z předběžných experimentů se však ukázalo, že tento model nevyhovuje praktickým hodnotám hmotnostní ztráty přízí vypáraných z tkanin modifikovaných polyesterů.

Pro výpočet m_t odvodili Zaikov a kol. [9] následující model:

$$m_t = m_0 \left(1 - \frac{2k'_{ef}}{r_0 \rho} \cdot t \right) \quad [4.4]$$

kde ρ je hustota vlákna

r_0 poloměr výchozího PES vlákna

m_0 hmotnost výchozího PES vlákna

$k'_{ef} = k_{ef} \cdot C^{\circ}_p$

C°_p počáteční koncentrace esterových vazeb
v polymeru

K_{ef} je efektivní konstanta, kterou podle Rudankové a kol. [25] lze zjistit spektrofotometrickým měřením množství tereftalátu sodného, vytvořeného v roztoku alkálie po procesu odbourání PES materiálu. Spektrofotometrické měření koncentrace tereftalátu sodného bylo provedeno při $\lambda = 240$ nm (vlnová délka pro maximální absorpci solí kyseliny tereftalátové). Pak lze k_{ef} vyjádřit ve tvaru:

$$k_{ef} = \frac{dD_{240}}{dt} \cdot \frac{V}{\epsilon_{240} \cdot b} \quad [4.5]$$

kde V je objem roztoku NaOH po zpracování s polyesterem
 b tloušťka kyvety

D_{240} a ϵ_{240} optická hustota a molární extinkční koeficient
solí kyseliny tereftalátové

Z rovnice 4.5 je k_{ef} přesně zjistitelná v případě důkladného a přesného shromáždění vytvořeného tereftalátu sodného v roztoku.

4.3 Vliv sulfoskupiny na hydrolýzu polyesteru

Je známo, že polyethyltereftalátová vlákna (PES) a polyesterová vlákna aniontově modifikovaná pro barvení kationtovým barvivem (A-PES), která mají sulfoskupinu v řetězci kopolymeru, vykazují odlišnou stabilitu v hydro-

lytických podmínkách. Přitom množství komonomerační složky v A-PES je pouze kolem $2 \div 3$ mol.%. Důvody menší stability kopolymerů nejsou ještě dostatečně jasné. Dosud je jen velmi málo publikované literatury, týkající se hydrolytické degradace A-PES. Publikované práce se více opírají o kvalitativní [20, 33], než o kvantitativní [27] stránku věci.

Katalytickým vlivem polární anionové skupiny $-\text{SO}_3^-$ kopolyesteru v alkalickém prostředí se zabývali Datye a kol. [20]. Tito autoři prováděli alkalické odbourání PES a A-PES v roztoku $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ různých poměrů a zjistili, že přítomnost uhličitanu sodného v roztoku NaOH nepodporuje proces hydrolyzy normálního PES, ale zvyšuje rychlost hydrolyzy v případě A-PES.

To lze vysvětlit tím, že rozpouštění hydrolyzovaného produktu (hydrolyzovaných polymerních segmentů) v roztoku Na_2CO_3 je podporováno přítomností sulfoskupiny v kopolymeru. Sulfoskupina s karboxylovou skupinou (vytvořenou praskáním esterové vazby během alkalického procesu) může vést segment polymerního řetězce do alkalického roztoku a tím usnadňuje hydrolytický proces. Bylo také zjištěno, že sám Na_2CO_3 patrně nehydrolyzuje ani PES, ani A-PES bez přítomnosti NaOH v roztoku. Povrch A-PES vlákna je také výrazně hydrofilnější než u normálního PES. To umožní snadnější přístup anionů k atomu uhlíku v karboxylových skupinách přítomných na povrchu vlákna.

Podobného názoru byli také Teli a Purkayastha [33], kteří vysvětlili, že celkově vysoká ztráta hmotnosti ve velmi krátkém rozmezí je způsobena vyšší citlivostí A-PES k účinku alkálie, protože A-PES obsahuje mnoho $-\text{SO}_3\text{Na}$ skupin připojených na izoftalovou kyselinu v kopolymerním řetězci. Reaktivita PES ve smyslu alkalické hydrolyzy je také zvýšena v důsledku zvýšeného induktivního efektu sulfoskupiny.

Kinetikou hydrolyzy modelových látek polyethylentereftalátu a polyethylensulfoizoftalátu v alkalickém prostředí se zabýval Grobe a kol. [27]. Tito autoři zjistili, že aktivační parametry difúze jsou pro oba estery téměř stejné. Nenalezli katalický vliv skupiny $-\text{SO}_3\text{H}$ ani $-\text{COOH}$ a konstatovali, že se sulfoskupina nezúčastňuje v reakci zmydelnění.

hydrolýzy

Z výše uvedeného přehledu literatury lze předpokládat, že sulfoskupiny přítomné v A-PES nemají katalické působení na destrukci vláken během alkalické hydrolýzy.

Za účelem vysvětlit snadnost hydrolytické degradace kopolymerních vláken Grobe a kol. [27] předpokládali, že nepravidelnost jemné struktury usnadňuje difúzi působících iontů do podpovrchových vrstev polymerního vlákna a zlepšuje přístupnost esterové vazby na povrchu vlákna k alkálii. Rozdíl v rychlosti hydrolýzy PES vláken a kopolymeru obsahujícího sodnou sůl kyseliny 5-sulfoizoftalové je podle nich způsoben pouze "rozvolněním struktury" kopolymeru.

Rozvolňování struktury nejen usnadňuje difúzní proces v podpovrchových vrstvách polymerního vlákna, ale je také příčinou vyššího uvolňování oligomerů, které lze považovat za další příspěvek k rychlejší ztrátě hmotnosti A-PES během alkalického odbourání - zejména při zvýšených teplotách.

Jak bylo výše uvedeno, vlivem objemné polární sulfo-skupiny se zúčastňuje komonomerní složka pouze v amorfni fázi. Přítomností objemné sulfoskupiny se rozvolňuje struktura amorfních oblastí, která převyšuje zvýšenou tuhost řetězců. Také v méně uspořádaných oblastech vlákna se vyskytují cyklické oligomery. Každou chemickou modifikací se obsah oligomerů zvyšuje. Proto "rozvolňování struktury" amorfních oblastí i zároveň větší množství oligomerů v nich obsažených současně usnadňují migraci většího množství oligomerů zevnitř vlákna k jeho povrchu a oligomery se uvolňují do alkalického roztoku. To vše přispívá ke ztrátě hmotnosti A-PES vláken.

Část oligomerů obsažených v A-PES jsou také trimery obsahující sulfoskupinu. Rychlejší ztráta hmotnosti A-PES se ještě dá vysvětlit podle autorů v literatuře [20] tím, že molární hmotnost sodné soli kyseliny 5-sulfoizoftalové v A-PES je vyšší než kyseliny tereftalové (cca 50%), ztráta bude tedy vyšší než u normálního PES vlákna.

5. BARVITELNOST A-PES VLÁKEN

Řetězce polyethyltereftalátu jsou téměř neutrální. Vlivem vedlejších reakcí hydrolýzy a termické degradace při polykondenzaci a zvlákňování obsahují komerční PES vlákna 0,025 až 0,060 mol.kg⁻¹ koncových -COOH skupin [45].

Vlivem nízké acidity těchto skupin a kompaktnosti struktury se však vlákna nebarví kationtovými barvivy. Vlákna barvitelná těmito barvivy lze získat nejvhodněji s komonomerem obsahujícím sulfoskupinu. Modifikací s takovým komonomerem lze získat další vlastnosti vláken:

- sulfoskupina silně zvyšuje viskozitu taveniny, což zlepšuje průběh zvlákňování a dlužení, a nadto umožňuje výrobu vláken se sníženým sklonem ke žmolkování,

- kromě barvitelnosti kationtovými barvivy selepší i barvitelnost disperzními barvivy vlivem "rozvolňování struktury" objemovou skupinou -SO₃Na,

- přítomnost sulfoskupiny snižuje hořlavost vláken,

- vlivem bočních reakcí vzniká vždy větší množství diethylen glykolu, který zhoršuje vlastnosti vláken,

- vlákna mají sníženou chemickou odolnost zvláště za vyšších teplot v alkalickém prostředí.

Těmto vlastnostem kopolymeru A-PES musíme přizpůsobit podmínky při technologickém procesu barvení a zušlechťování.

Zatímco působení aniontů při alkalické hydrolýze PES a kopolyesterů pravděpodobně nezahrnuje žádný difúzní proces dovnitř polymerní fáze, barvicí proces je řízen difúzním dějem a barvivo difunduje dovnitř polymerní fáze během barvicího procesu. Teorie difúze barviv do PES vláken je podrobně studována např. v literatuře [2,45]. Nejvýznamnější pro A-PES je barvení disperzními a kationtovými barvivy.

5.1 Barvení disperzními barvivy

Normální PES vlákna jsou vzhledem ke své kompaktní struktuře, v níž se nevyskytují často skupiny fungující jako receptory barviv, barvitelná pouze disperzními barvivy. Pro láznové barvení za atmosférického tlaku je třeba použít přenašeče. Vysokotlaké barvení (při teplotách kolem 130°C) je zase energeticky náročné. Barvitelnost PES vláken je především závislá na pohyblivosti řetězců v amorfní fázi a na stavu krystalické fáze.

Modifikace se sodnou solí kyseliny 5-sulfoizoftalové uvolňuje amorfní strukturu vláken, která přímo souvisí s rychlostí difúze barviv, elektrolytů i jiných penetrantů do vlákna, což se projevuje např. zvýšením barvitelnosti modifikovaného kopolyesteru vůči nemodifikovanému.

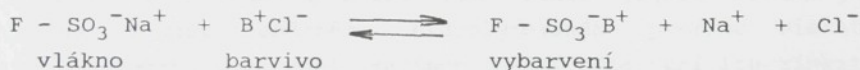
Základní nevýhodou A-PES vláken je jejich zvýšená náchylnost k hydrolytickým degradacím, např. v horkých barvicích lázních. K postupnému hydrolytickému odbourávání řetězců dochází již i za podmínek běžného barvení. Rychlost hydrolýzy se obecně zvyšuje se stoupající teplotou a s klesajícím pH. Hydrolytickou degradaci vlákna při barvení lze značně potlačit přísadou neutrálních elektrolytů k lázním, např. Na_2SO_4 v dávce $3 \div 10 \text{ g.l}^{-1}$ [2,45]. Konkrétní technologické postupy pro barvení A-PES vláken disperzními barvivy se principiálně neliší od barvení nemodifikovaných typů polyesterových vláken. Do barvicí lázně se navíc přidává neutrální elektrolyt. Teploty při tlakovém barvení, resp. termosolaci, se snižují o $10 \div 15^\circ\text{C}$ [2].

Pokud se sleduje vztah mezi teplotou skelného přechodu a sorpčními vlastnostmi vláken, je třeba měřit T_g ve vodě nebo ve vodných roztocích organických látek, tj. za podmínek, kdy skutečně probíhá barvení. Zdá se, že teprve hodnota T_g měřená ve vodě souvisí bezprostředně s barvitelností kopolyesteru. Zajímavý je také výrazný pokles T_g ve vodě při modifikaci sodnou solí kyseliny 5-sulfoizoftalové [2]. Proto se zřejmě u modifikace tímto komonomerem dosahuje zlepšené barvitelnosti nejen kationtovými, ale i disperzními barvivy.

5.2 Barvení kationtovými barvivy

Barvení aniontově modifikovaných PES vláken (A-PES) přišlo v úvahu v době, kdy již bylo možno využít teoretických a praktických poznatků z barvířství aniontově modifikovaných polyakrylonitrilových vláken (PAN vlákna). Tato vlákna vytvářejí s kationtovými barvivy obdobný systém. Přehledné sledování různých parametrů kinetiky barvicího procesu (saturační hodnoty S_p , kombinační číslo K , difúzní koeficienty atd...) lze najít např. v literatuře [2,45].

Přítomnost sulfoskupiny v A-PES vláknech umožňuje jejich barvení kationtovými barvivy. Při barvení dochází k difúzi kationtových barviv do vlákna a k jejich imobilizaci na přípustných sulfoskupinách. Vlastní imobilizace probíhá iontově výměnným mechanismem, což je možno schematicky znázornit rovnicí:



Platí, že součet koncentrace kationtů barviva a sodíku ve vlákně je roven koncentraci sulfoskupin. Pro barvivo je však přístupná pouze ta část sulfoskupin, která je v málo orientovaných oblastech amorfní fáze.

Barvířství A-PES vláken nepřináší vážnější praktické problémy. Zejména zde není tak naléhavě potřeba speciálními metodami zajišťovat dosahování stejnoměrného výpadu - egálnosti vybarvení, tak jak je to nezbytné u vláken polyakrylonitrilových. Teoretické příčiny koloristicky výhodnějšího chování A-PES vláken jsou tyto [45]:

- zatímco rychlost vytahování kationtového barviva na PAN vlákno se zvyšuje velmi prudce s teplotou - aktivační energie barvení je nejvyšší ze všech známých systémů (údaje až do 435 kJ.mol^{-1}), nepřesahuje aktivační energie kationtových barviv na A-PES vláknech (117 kJ.mol^{-1}) hodnoty vyskytující se u běžného systému disperzní barvivo/PES vlákno,

- kationtová barviva difundují do A-PES vláken třikrát až čtyřikrát pomaleji než do PAN vláken. To na druhé straně

vyvolává nutnost láznové barvení A-PES vláken vhodně intenzifikovat - používá se jednak zvýšení teploty barvení na $110 \div 120^{\circ}\text{C}$, jednak přídavku přenašečů, případně i kombinace těchto principů.

Na rozdíl od disperzních barviv vytahují se kationtová barviva na A-PES vlákna téměř úplně až do oblasti blížíící se saturaci, tj. obsazují všechny volné přístupné sulfoskupiny a případně i karboxylové skupiny. Experimentálními metodami bylo však zjištěno, že pouze 85% barviva se váže iontové výměnným mechanismem na sulfoskupinách [2].

Při kvantitativních analytických zkouškách se využívá schopnost aniontových karboxylových skupin, vzniklých na povrchu účinkem hydrolyzy, vázat kationtové barvivo.

Olson a kol. [18] předpokládali, že tyto funkční skupiny mohou způsobit jev negativní sorpce kationtového barviva. Podle těchto autorů lze očekávat na povrchu alkalicky hydrolyzovaných PES vláken komplexy z koncových karboxylových skupin s barvivem. Podle jejich názoru je možné ze nestejneměrného hydrolyzovaného povrchu získat nestejneměrné vybarvení, zatímco egální vybarvení lze získat ze stejnoměrného modifikovaného povrchu A-PES vlákna. Světlejší nebo tmavší vybarvení může značit nižší nebo vyšší množství karboxylových skupin vytvořených na povrchu vlákna.

Dave a kol. [19] uvedli, že natahování kationtového barviva je stoupající do stupně ztráty hmotnosti kolem 5%, pak se snižuje s další ztrátou hmotnosti.

Mezi gravimetrickým stanovením stupně alkalické hydrolyzy polyesteru a koncentrací karboxylových skupin na polyesterovém materiálu se nedá očekávat přímá závislost. Na druhé straně metoda vybarvení kationtovými barvivy umožňuje v praxi jednoduše identifikovat alkalicky zpracovaný polyester.

6. MECHANICKÉ VLASTNOSTI VLÁKEN

Mechanické vlastnosti obecně vyjadřují odezvu vláken na vnější síly a deformace. Patří mezi základní charakteris-

tiky, které rozhodují o vhodnosti vláken pro textilní aplikace. Ovlivňují jak průběh textilního zpracování, tak i značnou část užitných vlastností textilních výrobků. Přehledná studie o mechanických vlastnostech vláken je uvedena např. v práci [2]. V této kapitole je uveden jen stručný přehled, omezující se na pevnost a tažnost vláken.

Pevnost vláken je velmi komplexní parametr. S růstem uspořádání skladů řetězců v krystalitech se pevnost snižuje. Závisí také na distribuci relativních molekulových hmotností a na orientaci molekulárních řetězců. S růstem orientačního faktoru se amorfnní fáze u PES vláken, temperovaných resp. fixovaných bez napětí, zvyšuje. U všech kopolyesterů připravených za stejných podmínek se vždy pevnost při růstu obsahu modifikační komponenty snižuje. Souvisí to pravděpodobně s heterogenitami v řetězcích polymerů, které nedovolí využít všech typů sekundárních vazeb.

Tažnost vláken je přímo úměrná regularitě skladů řetězců v krystalitech. U PES vláken klesá s růstem průměrné orientace vyjádřené dvojlomem. U modifikace se sodnou solí kyseliny 5-sulfoizoftalové také klesá. Tento jev patrně souvisí s "křehnutím" vláken, které je způsobeno tímto komonomerem [2].

Hydrolytická degradace polyesterových řetězců samozřejmě ovlivňuje ztrátu pevnosti vláken, což je považováno za nejdůležitější negativní jev této metody povrchové modifikace.

Pevností alkalicky zpracovaných PES materiálů se zabývalo několik prací [5,7,9,11,15,19].

Dave a kol. [19] na základě experimentálních výsledků zjistili, že závislost pevnostní ztráty P [%] na úbytku hmotnosti textilie W [%] je lineární, přičemž pevnostní ztráta se projeví mnohem rychleji než hmotnostní.

Houser [21] však uvedl, že by měla být tato závislost vyjádřena exponenciální funkcí. Jiné průběhy, např. závislost P [%] - t [min] a P [%] - C_{NaOH} [g.l⁻¹], jsou uvedeny v práci [7] jako konvexní exponenciální funkce.

Názory a výsledky těchto prací nejsou vždy shodné, ale všechny práce se shodují v tom, že pevnost vláken resp. textilie po hydrolytické degradaci velmi závisí na stupni

alkalického zpracování. Čím jsou drastičtější podmínky (t , T , C_{NaOH}), tím větší budou ztráty pevnosti PES materiálu.

Hlavní příčinou úbytku pevnosti textilie je zmenšení průměru vláken, které se dá představit jako "rovnoměrné odlupování" jejich vnějších vrstev [7,11,19,20,29]. Proto výhodnější pro hodnocení vlivu povrchové modifikace na pevnost PES vláken by bylo uvádět tzv. relativní pevnost. Datye a Palan [20] sledovali vliv alkalické hydrolýzy na relativní pevnost PES hedvábí a tvrdili, že se hedvábí sice ztenčuje, ale zachovává tvar příčného řezu. Zmenšení průměru vlákna neovlivňuje relativní pevnost, která zůstává přibližně konstantní ve srovnání s relativní pevností výchozího PES vlákna. V jiných pracích [5,9,11,19] byly však uvedeny jiné závěry. Mitta a Bhatt [11] upozornili, že patrný pokles relativní pevnosti se projeví při vyšším stupni úbytku hmotnosti (nad 7%). To se vysvětluje tím, že při nízkém stupni hydrolýzy se uplatňují hlavně chemické změny, vedoucí k novým reaktivním skupinám. "Odloupávání" polyesteru je rovnoměrné. Při vyšším stupni hydrolýzy mají vlákna nepravidelný povrch s trhlinami a dírkami. Také průřez je silně nepravidelný, snižuje se i pevnost [5,11].

V souvislosti s tím, že hydrolytická destrukce probíhá v podpovrchových vrstvách PES vláken se napětí při přetrhu vlákna σ (pevnost vztažená na jednotku plochy příčného průřezu vlákna) podle Zaikova a kol. [9] změní. V tomto případě už neplatí obvyklý vztah:

$$\sigma = P / \pi \bar{r}^2 \quad [6.1]$$

kde P je pevnost v přetrhu PES vláken

$\bar{r}$ průměrný průměr alkalicky zpracovaného PES vlákna

Tito autoři odvodili ve své práci [9] závislost pevnosti na čase a termodynamických parametrech alkalického prostředí.

Z docílených výsledků je zřejmé, že zmenšením průměru alkalicky zpracovaných vláken se získávají jemnější a splývavější tkaniny, ale zároveň ztrácejí pevnost.

Hledání kompromisu mezi zlepšenými užitnými vlastnostmi a poklesem pevnosti alkalicky zpracované textilie je právě důležité pro tuto technologii.

7. ORGANOLEPTICKÉ VLASTNOSTI TKANIN

Základní charakteristiky oděvních textilií měřené v laboratořích, jako jsou pevnost, mačkovost, sráživost atd., jsou spotřebitelem oceňovány až v průběhu jejich užívání. Prvotní hodnocení provádí uživatel na základě svých hmatových pocitů, resp. pocitů, vyvolaných stykem textilie s pokožkou.

Pro vyjádření souboru organoleptických charakteristik, které ovlivňují tyto pocity, se zavedl pojem "omak".

I když je poměrně obtížné přesně definovat tento pojem, vychází se z představy, že jde o psychofyzikální veličinu (vjem) stimulovanou mechanickými, povrchovými a tepelnými vlastnostmi textilií.

Tradičně se omak stanovuje subjektivně. Problémem je to, že takto určená hodnota souvisí se zkušenostmi a kvalitou senzorických orgánů hodnotitele.

Proto již byla publikována řada prací o vyjádření omaku pomocí mechanicko-fyzikálních vlastností textilií [50,56÷59] resp. hledání vztahů mezi mechanicko-fyzikálními vlastnostmi textilií a jejich subjektivním omakem.

7.1 Subjektivní hodnocení omaku

Při podrobnějším zkoumání průběhu subjektivního hodnocení omaku experty se ukázalo, že se odděleně hodnotí tzv. primární složky omaku související s účelem použití dané textilie (v našem případě jde o košiloviny). Mezi primární složky patří tuhost textilie, hladkost, objemnost atd. Experti nezávisle na sobě klasifikovali nejdříve primární složky omaku a pak teprve sestavili výsledný verdikt omaku THV (Total Hand Value).

7.2 Objektivní hodnocení omaku

Východiskem pro objektivní hodnocení omaku je zde soubor vlastností textilií charakterizovaný jednotlivými senzorickými centry.

Při vývoji postupů pro objektivní hodnocení omaku se používá řada metod a způsobů vyhodnocení. Podle použitých měřicích přístrojů a metod lze jednotlivé postupy zařadit do tří skupin:

a) Speciální přístroje, kde je výsledkem testu přímo omak. Principem je obvykle protahování textilie tryskou definovaných rozměrů a vyhodnocení závislosti "síla - posunutí", přehled literatury je v [49].

b) Sada speciálních přístrojů pro měření vlastností souvisejících s omakem. Příkladem je Kawabatův systém KES [59] složený ze čtyř přístrojů pro měření ohybových, tahových, tlakových, smykových a povrchových charakteristik textilií při speciálních deformačních podmínkách. Výsledkem je celkem 16 mechanických charakteristik souvisejících s omakem.

c) Standardní přístroje pro hodnocení vlastností souvisejících s omakem textilií - vybrána plošná měrná hmotnost, tloušťka, ohybová tuhost, úhel zotavení (vyjadřuje mačkovost) a zatížení potřebné k deformaci textilie (ve směru diagonály na systém osnova - útek) o předepsaný stupeň.

Všechny tyto metody jsou definovány v amerických normách ASTM [50].

V této práci byly zvoleny metody ad b) a ad c) pro objektivní hodnocení omaku alkalicky hydrolyzovaných PES textilií.

7.2.1 Objektivní hodnocení omaku pomocí KES systému

Na základě výsledků skupiny vedené Kawabatou [59] bylo vybráno pro objektivní hodnocení omaku celkem 16 mechanických a fyzikálních charakteristik, které úzce souvisí

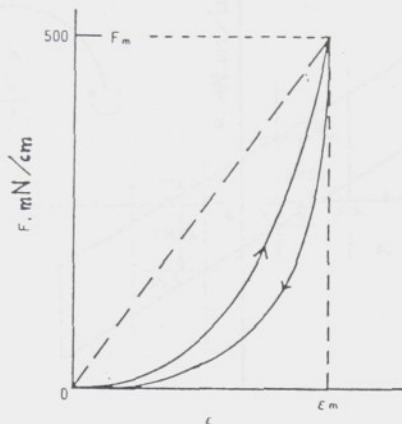
s omakem textilií.

Jsou to:

- 1) Skupina charakteristik tahových
 - LT - linearita [-]
 - WT - deformační energie [mN.cm/cm^2]
 - RT - pružnost [%]
- 2) Skupina charakteristik ohybových
 - B - tuhost [$\text{mN.cm}^2/\text{cm}$]
 - 2HB - hystereze [mN.cm/cm]
- 3) Skupina charakteristik tlakových
 - LC - linearita [-]
 - WC - energie [mN.cm/cm^2]
 - RC - objemová pružnost [%]
- 4) Skupina charakteristik smykových
 - G - smyková tuhost [mN/cm.stupeň]
 - 2HG - hystereze při 0,5 stupních smykového úhlu [mN/cm]
 - 2HG5 - hystereze při 5 stupních smykového úhlu [mN/cm]
- 5) Skupina charakteristik povrchových
 - MIU - koeficient tření [-]
 - MMU - průměrná odchylka MIU [-]
 - SMD - geometrická drsnost [μm]
- 6) Skupina charakteristik objemových
 - W - plošná hmotnost [mg/cm^2]
 - T - tloušťka [mm]

Definice jednotlivých charakteristik jsou uvedené níže.

7.2.1.1 Tahové charakteristiky



Obr. 7.1 Definice tahových charakteristik

Platí, že

$$LT = WT/WOT \quad [-]$$

$$WT = \int_{\phi}^{\epsilon_m} F \, d\epsilon \quad [mN \cdot cm/cm^2]$$

$$RT = (WT' / WT) \cdot 100 \quad [\%]$$

kde $WOT = F_m \epsilon_m / 2$ (plocha trojúhelníku $O\epsilon_m F_m$ na obr. 7.1

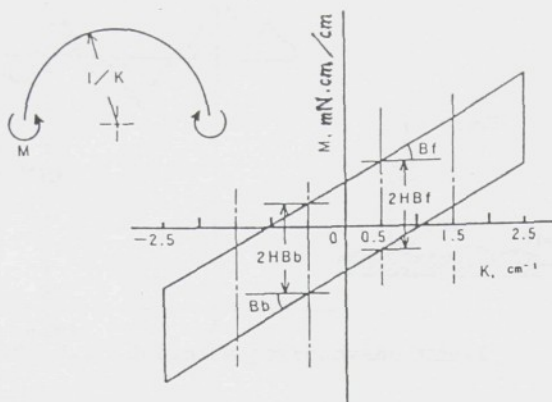
F je tahová síla na jednotku šířky $[mN/cm]$

ϵ deformace v tahu $[-]$

F_m a ϵ_m maximální hodnota síly a deformace

F' tahová síla při odlehčování $[mN/cm]$

7.2.1.2 Ohybové charakteristiky



Obr. 7.2 Definice ohybových charakteristik

Charakteristické hodnoty:

B - ohybová tuhost na jednotku délky

2HB - moment hysterese na jednotku délky

B je sklon M-K křivky a určuje se:

mezi $K = 0,5$ a $1,5$ pro B_f (lícni strana textilie)

mezi $K = -0,5$ a $-1,5$ pro B_b (rubní strana textilie)

7.2.1.3 Povrchové charakteristiky

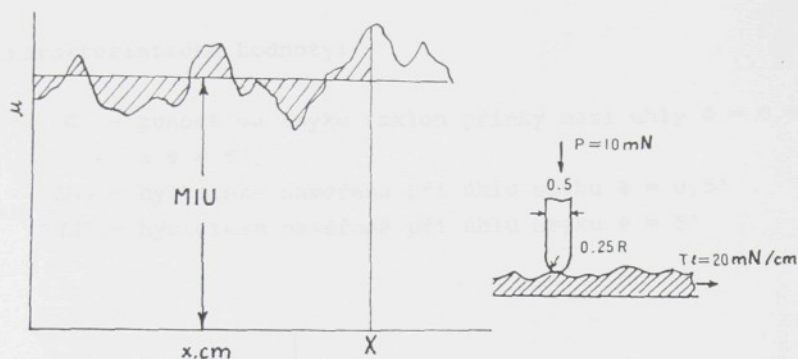
Tření:

MIU - průměrná hodnota koeficientu tření

MMD - průměrná odchylka koeficientu tření

$$MIU = \frac{1}{X} \int_{\phi}^X \mu \, dx$$

$$MMD = \frac{1}{X} \int_{\phi}^X |\mu - \bar{\mu}| \, dx$$



Obr. 7.3 Definice povrchového tření

kde μ je koeficient tření

x posun kontaktoru na povrch zkušební vzorku

X zvoleno 2 cm pro toto standardní měření

$\bar{\mu}$ průměrná hodnota μ

p přitlak

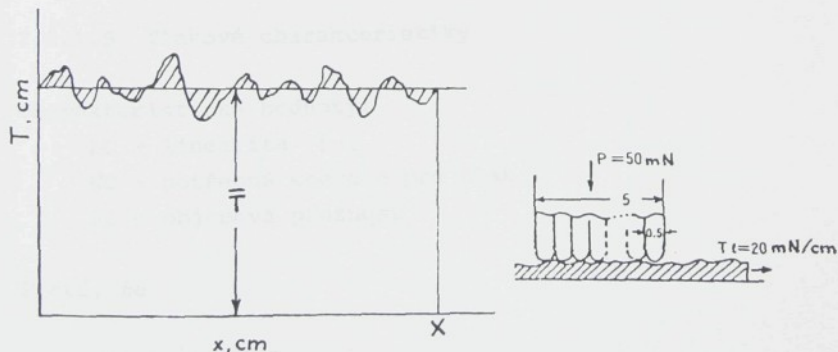
Drsnost:

SMD - průměrná odchylka povrchové drsnosti

$$SMD = \frac{1}{X} \int_0^X |T - \bar{T}| dx$$

kde T je tloušťka vzorku v místě x ; je měřena kontaktořem

$\bar{T}$ průměrná hodnota T



Obr. 7.4 Definice povrchové drsnosti

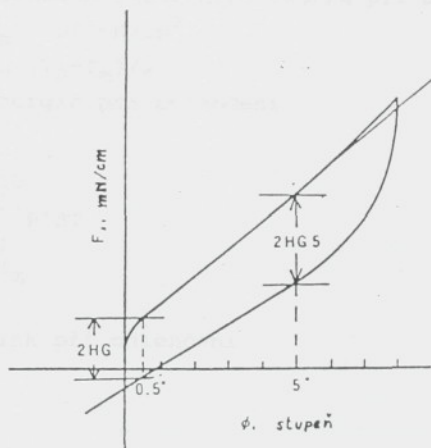
7.2.1.4 Smykové charakteristiky

Charakteristické hodnoty:

G - tuhost ve smyku (sklon přímky mezi úhly $\Phi = 0,5^\circ$ a $\Phi = 5^\circ$)

$2HG$ - hystereze naměřená při úhlu smyku $\Phi = 0,5^\circ$

$2HG5$ - hystereze naměřená při úhlu smyku $\Phi = 5^\circ$



Obr. 7.5 Definice smykových charakteristik

7.2.1.5 Tlakové charakteristiky

Charakteristické hodnoty:

LC - linearita $[-]$

WC - potřebná energie pro tlak

RC - objemová pružnost

Platí, že

$$LC = WC/WOC$$

$$WC = \int_{T_m}^{T_0} P \, dT$$

$$RC = WC' / WC$$

kde T je tloušťka zkušební vzorku

T_0 tloušťka zkušební vzorku při max. tlaku

$$P_0 = 0,5 \text{ mN/cm}^2$$

T_m tloušťka zkušební vzorku při max. tlaku

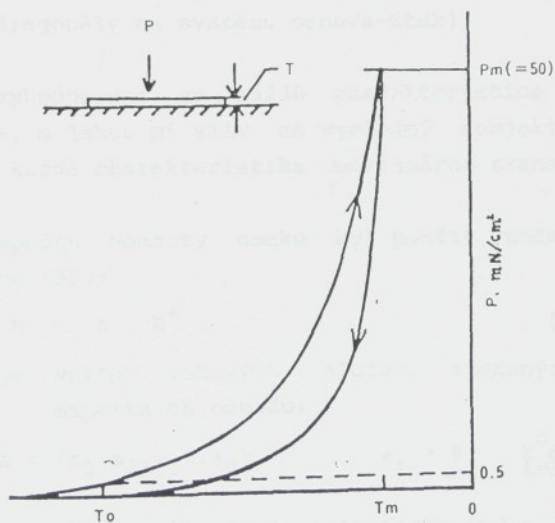
$$P_m = 50 \text{ mN/cm}^2$$

$$WOC = P_m (T_0 - T_m) / 2$$

WC' energie při odlehčení

$$WC' = \int_{T_m}^{T_0} P' \, dT$$

kde P' je tlak při odlehčení



Obr. 7.6 Definice tlakových charakteristik

7.2.1.6 Tloušťka a hmotnost

Charakteristické hodnoty:

T - tloušťka při tlaku $0,5 \text{ mN/cm}^2$ [mm]

W - hmotnost na jednotku plochy [mg/cm^2]

7.2.2 Objektivní hodnocení omaku pomocí standardních

přístrojů

Tento systém používá pro objektivní hodnocení omaku charakteristik určených pomocí standardních normovaných měřicích metod.

Jsou to:

W - plošná měrná hmotnost [mg/cm^2]

T - tloušťka [mm]

f_r - ohybová tuhost [mN.mm]

W_r - úhel zotavení [rad]

f_e - zatížení potřebné k deformaci textilie (ve směru diagonály na systému osnova-útek)

Při vyhodnocení se každé charakteristice přiřazuje určitá váha, s jakou má vliv na výsledný subjektivní omak. Zároveň je každá charakteristika nelineárně transformována.

Při výpočtu hodnoty omaku byl použit model uvedený v literatuře [50]:

$$H = A \cdot R^* \quad [7.1]$$

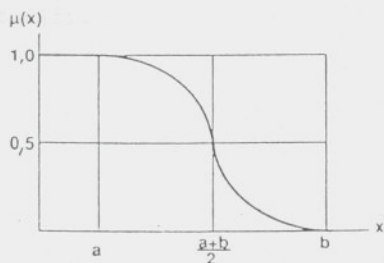
kde A je vektor váhových složek, získaných metodou expertních odhadů:

$$A = (a_1, a_2, \dots, a_n) \quad a_i \geq 0, \quad \sum_{i=1}^n a_i = 1$$

R^* je vektor nelineárně transformovaných naměřených hodnot. Pro nelineární transformaci byly na základě měření velkého počtu vzorků nalezeny speciální transformační

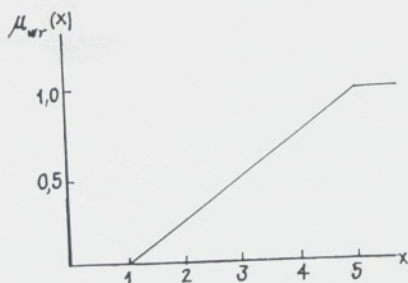
rovnice (funkce příslušnosti $\mu[x]$). Pro plošnou měrnou hmotnost, tloušťku, ohybovou tuhost a zatížení byla použita klesající část Cauchyho frekvenční funkce, která má obecný tvar (obr. 7.7), a funkce $\mu[x]$ je vyjádřena:

$$\mu[x] = \begin{cases} 1 & 0 \leq x \leq a \\ 0,5 - 0,5 \sin \frac{\pi}{b-a} \left(x - \frac{a+b}{2} \right) & a < x < b \\ 0 & b \leq x \end{cases}$$



Obr. 7.7 - Polovina Cauchyho frekvenční funkce

Pro úhel zotavení byla zvolena přímková závislost, popis funkce $\mu_{wr}(x)$ je ilustrován na obrázku 7.8.



Obr. 7.8 Funkce $\mu_{wr}(x)$ - úhel zotavení

Transformační vektor R^* je vyjádřen:

$$R^* = \begin{bmatrix} \mu_w(x) \\ \mu_t(x) \\ \mu_{fr}(x) \\ \mu_{wr}(x) \\ \mu_{fe}(x) \end{bmatrix}$$

Následně se vypočte hodnota H z intervalu $< 0,1 >$, která vyjadřuje kvalitu omaku.

Čím vyšší je hodnota H , tím je omak příslušné textilie hodnocen jako kvalitnější.

Č Á S T I I

CÍL DISERTACE

Jak plyne z předchozích kapitol, existuje o alkalickém odbourání A-PES materiálu pouze omezené množství informací. Přes určité množství dílčích informací nebyla k dispozici ucelená studie o chování kopolyesterů s obsahem KSI při alkalickém odbourání. Chybí metodika pro jednotné hodnocení kvality textilií po alkalické úpravě.

S ohledem na uvedené skutečnosti byly cíle disertace specifikovány takto:

1. Provést izotermní kinetickou studii alkalického odbourání A-PES tkanin a stanovit vhodný model pro izotermní křivky.
2. Hodnotit chování A-PES textilií při působení teploty, koncentrace NaOH a času alkalického odbourání.
3. Provést studii o povrchové a strukturní změně A-PES vláken po alkalickém zpracování.
4. Hodnotit vlivy alkalického odbourání na typické vlastnosti zpracovaných textilií.

Č Á S T I I I

ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

Část experimentů byla provedena v laboratořích VŠST Liberec a měření omaku ve Výzkumném ústavu textilním (FIFT) Chemnitz - SRN. Většinou bylo použito standardních nebo normalizovaných postupů. Vzhledem k logické návaznosti jsou u každé experimentální metody bezprostředně uvedeny postupy získávání výsledků.

8. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

8.1 Použitý materiál

Pro laboratorní zkoušky byly použity tři druhy PES tkaniny vyrobené z Tesilu 32. Vlastnosti vlákna jsou uvedeny v tabulce 8.1 [14].

Tabulka 8.1 - Vlastnosti vláken Tesilu 32

Vlastnosti vlákna	Tkanina I 1% KSI	Tkanina II 2% KSI	Tkanina III 2% KSI+ +PERT
Jemnost vláken [tex]	0,209	0,201	0,201
Průměrná pevnost [N]	0,087	0,075	0,056
Prům.rel.pevnost [N/tex]	0,416	0,373	0,267
Průměrná tažnost [%]	35,5	36,2	24,9
Odolnost v ohybu [počet kyvů]	2298	1209	637
Počet obl. na 25 mm [-]	13,5	12,1	13,6
Stupeň zkadeření [%]	17,0	19,0	19,0
Stálost zkadeření [%]	84,0	74,0	74,0
Zbytkové zkadeření [%]	14,0	14,0	14,0
Prům. délka stříhu [mm]	36,0	36,5	36,0
Obsah nedl. vláken [%]	0,008	0,021	0
Smrštění ve vodě 100 °C [%]	1,3	0,1	0,8
Smrštění na vzduchu 160 °C [%]	4,6	1,5	2,1
Trc [°C]	126,0	138,3	132,0

Fyzikálně-mechanické parametry tkanin I, II, III jsou uvedeny v tabulce 8.2 [14].

Tabulka 8.2 - Fyzikálně-mechanické parametry tkanin

Parametry		Tkanina I 1% KSI	Tkanina II 2% KSI	Tkanina III 2% KSI+ +PERT
Dostava na 10 cm	o	288	289	288
	ú	240	248	231
Pevnost [N]	o	589,6	451,2	392,0
	ú	501,6	412,6	362,0
Tažnost [%]	o	26,0	22,1	19,0
	ú	36,9	36,6	32,6
Úhel zotavení za sucha	o	123,0	123,4	117,8
	[stupeň] ú	118,0	131,2	121,8
Úhel zotavení za mokra	o	126,8	116,6	113,0
	[stupeň] ú	126,2	114,8	114,8
Žmolkování/rozvláknění Atlas		4/4	4/4	5/4
Sráživost při 60°C [%]	o	-1,3	-1,4	-1,7
	ú	-0,4	-0,2	-0,7
Plošná hmotnost [g/m ²]		120,9	114,6	117,8
Šíře [cm]		90,0	90,0	90,0
Tloušťka (VŠST) [mm]		0,28	0,28	0,29

8.1.1 Praní materiálu před alkalickou hydrolýzou

Před alkalickou hydrolýzou byly všechny tkaniny předeprány v lázni o složení:

2 g.l⁻¹ Syntapon L

0,5 g.l⁻¹ Na₂CO₃

poměr lázně 1:30, doba praní 30 min., teplota 60°C

Vypraný materiál byl oplachován vlažnou vodou až do neutrální reakce oplachové lázně a usušen při normální teplotě.

8.1.2 Alkalická hydrolýza

Podmínky alkalické hydrolýzy byly zvolené na základě publikovaných údajů. Vzhledem k tomu, že modifikovaná PES vlákna jsou citlivá k hydrolýze, byly zvoleny méně drastické podmínky (nižší teplota, čas a koncentrace NaOH), než je udávané pro klasický PES.

Pro izotermní kinetické studie byly zvoleny teploty 50, 60, 70, 80 a 90°C.

Pro sledování vlivu koncentrace NaOH na úbytek hmotnosti PES textilie byly zvoleny koncentrace 10, 15, 20 a 25 g.l⁻¹.

Režné vzorky přesně navážené na analytických vahách byly zpracovány při určené teplotě v lázni obsahující výše zvolenou počáteční koncentraci NaOH. Alkalická hydrolýza se uskutečnila na patronovém laboratorním barvicím aparátě SCOUROTESTER (Maďarsko). Pro zajištění izotermních podmínek byl materiál vkládán do předehřáté alkalické lázně (60°C), která byla ihned přemístěna do barvicího aparátu, ve kterém bylo vyhřívací médium (voda) vytemperováno na teploty zpracování. Doby alkalické hydrolýzy byly vybrány tak, aby byly patrné výrazné úbytky hmotnosti pro sestrojení kinetické křivky (15, 30, 60, 90 a 120 min.).

8.1.3 Praní po alkalické hydrolýze

Po alkalické hydrolýze následovalo praní v lázni o složení:

2 g.l⁻¹ Syntapon L

destilovaná voda, poměr 1:40

Teplota praní byla 70 ÷ 75°C. Doba praní 15 min. Po prvním praní následovalo druhé praní v destilované vodě (teplota 70 ÷ 75°C), doba 15 min.

Další praní bylo ve studené vodě a neutralizace v roztoku 1% CH₃COOH po dobu 10 minut. Nakonec byly vzorky textilie oplachovány ve studené vodě, až zmizely stopy kyseliny v práci lázni, a volně usušeny.

Po usušení byl stanoven hmotnostní úbytek.

8.1.4 Stanovení úbytku hmotnosti vzorků PES textilií po alkalické hydrolýze

Stanovení úbytku hmotnosti textilních vzorků po alkalickém zpracování bylo provedeno gravimetrickou metodou a vypočteno podle následujícího vzorce:

$$W [\%] = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100 \quad [8.1]$$

kde W je úbytek hmotnosti textilie po alkalickém zpracování

m_0 hmotnost výchozí textilie

m hmotnost textilie po alkalickém zpracování

Experimentálně zjištěné hodnoty úbytku hmotnosti (viz tabulka 8.3 ÷ 8.8) představují průměrné hodnoty ze tří stanovení. Pokud měly jednotlivé úbytky hmotnosti poněkud větší rozptyl, byla alkalická hydrolýza reprodukována.

Experimentálně zjištěné průměrné hodnoty úbytku hmotnosti textilií $W_t [\%]$ v závislosti na čase při koncentraci NaOH 15 g.l⁻¹ jsou uvedeny v tab. 8.3 ÷ 8.5.

Tabulka 8.3 - Hmotnostní úbytky [%] tkaniny I
v závislosti na teplotě a době zpracování

Teplota [°C]	Čas [min]				
	15	30	60	90	120
50	0,20	0,50	0,90	1,26	1,51
60	0,28	0,60	1,23	1,70	2,10
70	0,44	0,85	1,81	2,49	3,50
80	0,61	1,38	2,77	3,66	4,50
90	1,09	2,10	4,20	6,50	8,38

Tabulka 8.4 - Hmotnostní úbytky [%] tkaniny II
v závislosti na teplotě a době zpracování

Teplota [°C]	Čas [min]				
	15	30	60	90	120
50	0,35	0,80	1,63	2,11	2,64
60	0,50	1,23	2,19	2,96	3,85
70	0,95	2,10	4,28	5,87	6,86
80	1,50	2,89	6,22	8,50	11,20
90	2,53	5,38	9,69	14,20	18,46

Tabulka 8.5 - Hmotnostní úbytky [%] tkaniny III
v závislosti na teplotě a době zpracování

Teplota [°C]	Čas [min]				
	15	30	60	90	120
50	0,34	0,70	1,35	2,09	2,86
60	0,47	0,96	2,09	2,80	3,47
70	0,77	1,60	3,42	4,80	5,60
80	1,30	2,43	5,21	7,56	10,09
90	2,20	3,93	8,41	12,05	17,00

Tabulka 8.6 - Hmotnostní úbytky [%] tkaniny I v závislosti na koncentraci NaOH a době zpracování

C_{NaOH} [g.l ⁻¹]	Čas [min]				
	15	30	60	90	120
10	0,51	1,19	2,10	3,16	4,09
15	1,09	2,10	4,20	6,50	8,38
20	1,49	2,97	5,86	8,66	11,36
25	1,66	3,22	6,36	9,39	12,30

Tabulka 8.7 - Hmotnostní úbytky [%] tkaniny II v závislosti na koncentraci NaOH a době zpracování

C_{NaOH} [g.l ⁻¹]	Čas [min]				
	15	30	60	90	120
10	1,39	2,76	5,42	8,07	10,62
15	2,53	5,38	9,69	14,20	18,46
20	3,18	6,27	12,13	17,65	22,80
25	3,35	6,67	13,09	18,68	24,09

Tabulka 8.8 - Hmotnostní úbytky [%] tkaniny III v závislosti na koncentraci NaOH a době zpracování

C_{NaOH} [g.l ⁻¹]	Čas [min]				
	15	30	60	90	120
10	1,13	2,25	4,32	6,56	8,63
15	2,20	3,93	8,41	12,05	16,50
20	2,70	5,34	10,47	15,20	19,66
25	2,91	5,81	11,04	16,15	21,00

Experimentálně zjištěné průměrné hodnoty úbytku hmotnosti textilií v závislosti na koncentraci NaOH, při teplotě $T = 90^{\circ}\text{C}$, jsou uvedeny v tabulce 8.6 ÷ 8.8.

8.2 Strukturní charakteristika vláken

Jak bylo uvedeno v části II, typické charakteristiky alkalicky zpracovaných PES vláken jsou změna vnitřní morfologie a povrchová změna. Tyto charakteristiky, nejtypičtější pro alkalicky hydrolyzovaná PES vlákna, byly hodnoceny pomocí kritického rozpouštěcího času.

8.2.1 Měření kritického rozpouštěcího času (KRČ)

Změna vnitřní morfologie PES vlákna se projevuje např. změnou stupně krystalinity a orientace polyesteru. Pro stanovení stupně krystalinity polyesterů se používá celá řada metod od klasické rentgenové difrakce [35,36] přes infračervenou spektroskopii a termické metody [27] až k nejjednodušším metodám vycházejícím z nepřímých měření vnitřní viskozity a molekulové hmotnosti [38].

Většina těchto měřicích metod je časově i přístrojově náročná. Metoda rentgenové difrakce pro měření stupně krystalinity, aplikovaná v literatuře [16,18,35], je dokonale propracována pro klasická PES vlákna. V případě kopolymerů je však lze aplikovat pouze v omezeném měřítku, neboť nejsou známy charakteristické konstanty potřebné k výpočtu apod. [2].

Existuje poměrová metoda hodnocení morfologických změn pomocí změn relativní pevnosti, kde se předpokládá, že relativní pevnost se zachovává při zmenšeném průměru alkalicky hydrolyzovaných vláken [19,21,30]. Tato metoda je méně přesná, protože PES vlákna během alkalického zpracování zmenšují svůj průměr a zároveň vznikají trhlinky a díry na povrchu vlákna [viz článek 8.2.2], které ovlivňují hodnotu relativní pevnosti.

Metoda KRČ je velmi jednoduchá a citlivá pro hodnocení změny v morfologii polymerního vlákna. Je založena na sledování času potřebného k úplnému rozpuštění polyesterového vlákna, tzv. měření kritického rozpouštěcího času. KRČ je závislý na obsahu krystalitů ve vlákně a orientaci všech fází.

Kritický rozpouštěcí čas polyesterových vláken je ovlivněn tím, že působením rozpouštědla na polymer dochází nejprve k jeho botnání a teprve v další fázi k rozpouštění. Převedení semikrystalického polymeru do "roztoku" vyžaduje rozrušení krystalické mřížky, kde se výrazně uplatňují kohezni síly. Rychlost rozpouštění je závislá na rychlosti difúze rozpouštědla do polymeru a na teplotě.

V práci [39] jsou uvedeny rovněž nejvhodnější podmínky pro stanovení KRČ polyesterových vláken. Při použití fenolu ve směsi s chlorbenzenem resp. tetrachlorethanem se doba potřebná k rozpuštění vlákna výrazně prodlužuje. Pro hodnocení souboru vzorků tepelně zpracovaných v širším rozmezí teplot se ukázalo jako nejvhodnější použití čistého fenolu při 60°C. Bylo zjištěno, že metoda KRČ je velmi citlivá na rozdíly v nadmolekulární struktuře vlákna.

Pro měření KRČ v rámci diplomové práce [37] byl použit skleněný odměrný válec o objemu 100 ml, naplněný rozpouštědlem a umístěný ve vodné lázni. Lázeň byla termostaticky kontrolovaná. Na polyethylenovou zátku se skleněným háčkem byla zavěšená nit o délce 50 mm. Nit byla zatížena skleněným závažím o hmotnosti 1 g. Čas byl měřený stopkami od ponoření vzorku do okamžiku, kdy závaží spadlo na dno odměrného válce.

Měření kritického rozpouštěcího času bylo provedeno 10 krát pro každý materiál a pro každou dobu alkalického zpracování (při koncentraci NaOH 15 g.l⁻¹ a teplotě 90°C).

Průměrné naměřené hodnoty KRČ jsou uvedeny v tab. 8.9.

Tabulka 8.9 - Kritický rozpouštěcí čas

Čas alkalic. zpracování [min]	Tkanina I		Tkanina II		Tkanina III	
	W_t [%]	KRČ [s]	W_t [%]	KRČ [s]	W_t [%]	KRČ [s]
0	-	27,60	-	11,00	-	12,60
30	2,09	20,20	5,24	11,60	4,06	18,30
60	4,23	12,40	9,69	10,80	8,40	15,90
90	6,50	16,30	14,57	10,11	12,15	14,60
120	8,65	13,50	18,68	11,00	17,60	9,10

8.2.2 Rastrovací elektroskopické snímky povrchu vláken

Pro pozorování povrchu vláken slouží řada metod, většina z nich je založena na optických principech [35,36]. Nejdůležitější metody jsou metoda pozorování repliky povrchů vláken transmisí elektronovou mikroskopií (TEM) a metoda přímého pozorování povrchů vláken rastrovací elektronovou mikroskopií (REM).

Metoda pozorování repliky (TEM) vede vlivem strhávání vlákna z matrice k řadě defektů a deformací. Repliky jsou mnohdy zatíženy množstvím tzv. artefaktů (vad zanesených preparační technikou), které zkreslují přesnou interpretaci snímku.

Současné poznatky v oblasti elektronového zobrazování objektů, jakož i řada neodstranitelných artefaktů, jež s sebou přináší složitá preparační technika TEM, vedly k vývoji rastrovací (řádkovací) elektronové mikroskopie [35]. Ta získává fyzikální obrazy vytvořené sekundárními elektrony z vláknenných útvarů, jež byly záměrně exponovány mechanicky nebo v definovaném chemickém či fyzikálním prostředí.

Popis metody REM je uveden v literatuře [35,47].

Pro sledování povrchové změny PES vlákna po alkalické hydrolýze byl preparát opatřen tenkou stejnoměrnou

vrstvičkou zlata do tloušťky $30 \div 250$ nm. Pozlacení bylo uskutečněno v naprašovací zařízení SCD 030 firmy Balzers Union. Tloušťka naprášené vrstvy byla řízena časem odprašování katody při tlaku 5 Pa a proudu 60 mA.

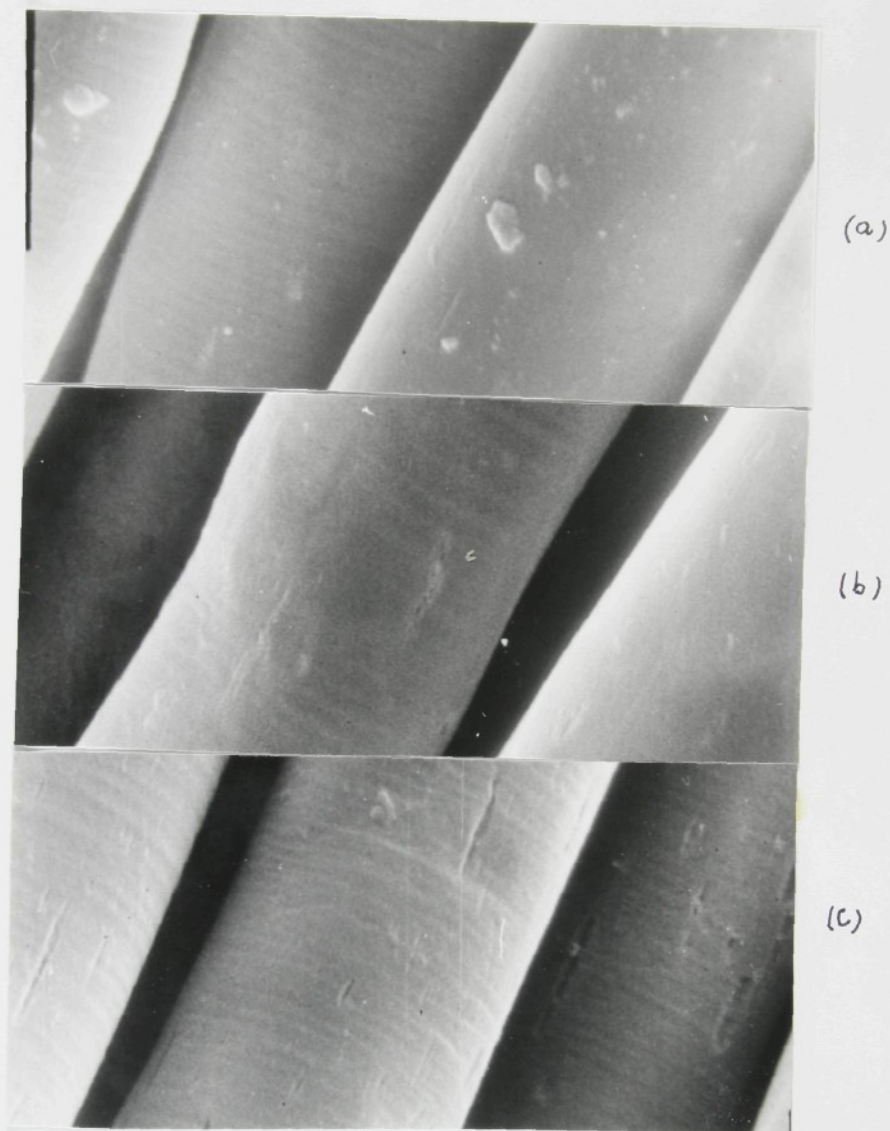
Z fyzikálních podmínek práce REM vyplývá nutnost odčerpat tubusový systém na určitý stupeň vakua, u REM Tesla BS 300 byl $7 \cdot 10^{-2}$ Pa. Jako optimální při zkoumání povrchu vláknenných útvarů bylo zjištěno zvětšení 5000 x.

Pro sledování povrchové změny alkalicky hydrolyzovaných PES vláken byly záměrně připraveny textilní vzorky v různých stupních alkalického odbourání, uvedených v tabulce 8.10.

Tabulka 8.10 - Stupně alkalického odbourání PES vláken pro sledování povrchové změny

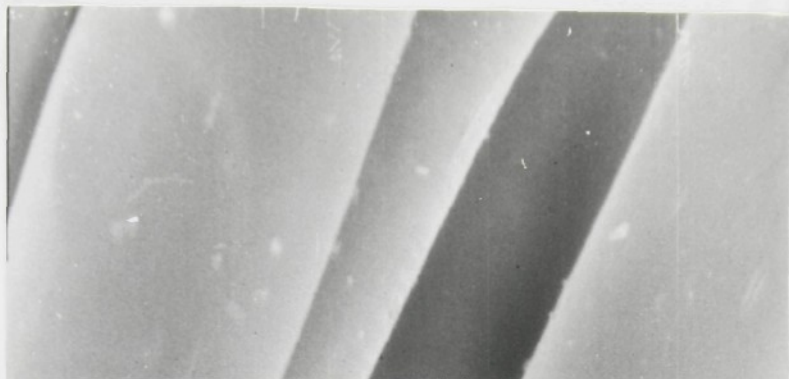
Označení	C_{NaOH} [g.l ⁻¹]	T [°C]	t [min]	Úbytek hmotnosti [%]		
				Tkanina I	Tkanina II	Tkanina III
a(režný)	-	-	-	-	-	-
b	10	80	30	0,53	1,20	1,10
c	15	90	60	4,20	9,69	8,41

Zhotovené snímky jsou uvedeny v obr. 8.1 ÷ 8.3.

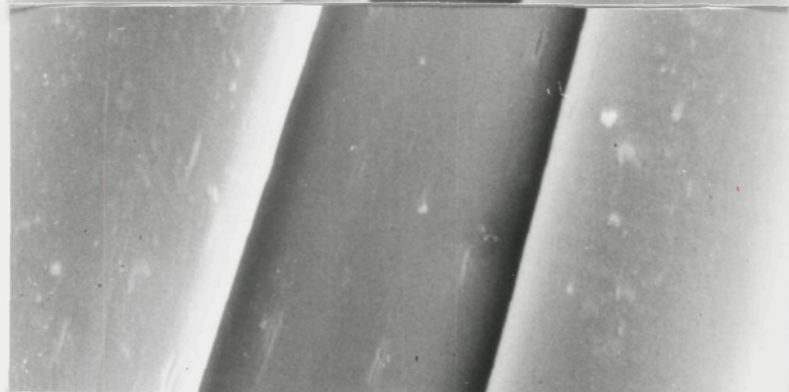


Obr. 8.1 Povrchová změna PES vláken tkaniny I
(zvětšení 5000x)

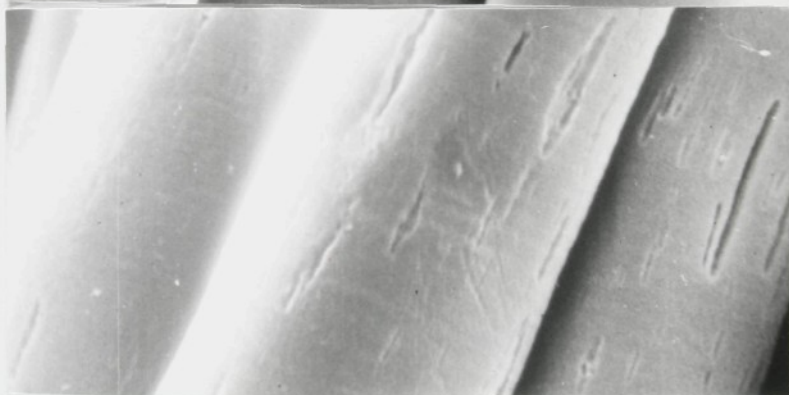
- (a) rezný materiál
- (b) materiál alkalicky hydrolyzovaný podle stupně (b)
- (c) materiál alkalicky hydrolyzovaný podle stupně (c)



(a)



(b)



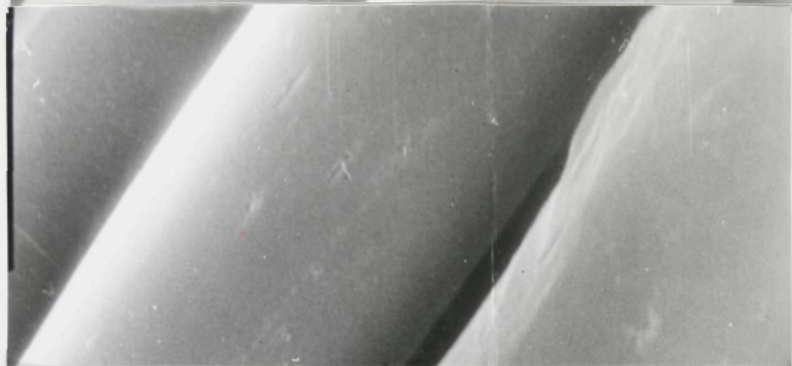
(c)

Obr. 8.2 Povrchová změna PES vláken tkaniny II
(zvětšení 5000x)

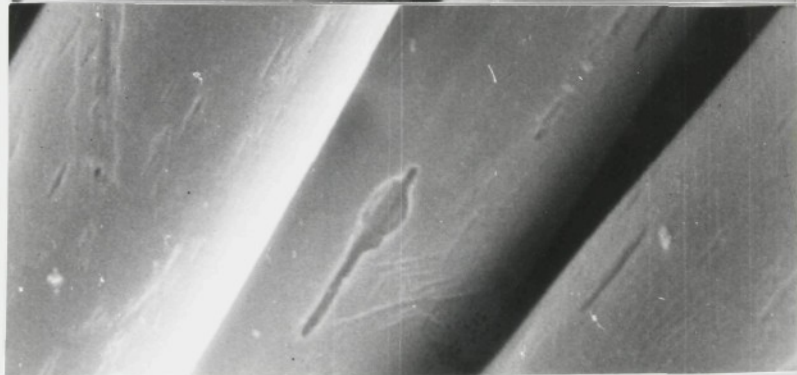
- (a) rezný materiál
- (b) materiál alkalicky hydrolyzovaný podle stupně (b)
- (c) materiál alkalicky hydrolyzovaný podle stupně (c)



(a)



(b)



(c)

Obr. 8.3 Povrchová změna PES vláken tkaniny III
(zvětšení 5000x)

- (a) rezný materiál
- (b) materiál alkalicky hydrolyzovaný podle stupně (b)
- (c) materiál alkalicky hydrolyzovaný podle stupně (c)

8.3 Měření mechanických vlastností PES tkanin

Měření pevnosti - tažnosti PES tkanin bylo provedeno podle ČSN 80 0812 na trhačce TIRATEST 2150 fy HECKERT SRN, jehož přímé spojení s výpočetní technikou umožnilo získávat výsledky včetně statistického zpracování. Měření bylo realizováno pouze na vybraných vzorcích alkalicky zpracovaných 30' v lázni NaOH, což přibližně odpovídá praktickým provozním podmínkám.

Průměrné naměřené hodnoty spolu s 95%ními intervaly spolehlivosti (ve směru osnovy) jsou uvedeny v tabulkách 8.11 ÷ 8.16.

Tabulka 8.11 - Pevnost [N] tkaniny I

Teplota [°C] alkalického zpracování	Koncentrace NaOH [g.l ⁻¹]				
	-	10	15	20	25
-	591,64 ± 14,69	-	-	-	-
60		581,33 ± 16,50	570,00 ± 15,19	560,00 ± 16,09	547,66 ± 10,65
70		573,33 ± 13,11	562,33 ± 12,35	551,66 ± 22,64	536,66 ± 11,93
80		556,66 ± 23,02	546,22 ± 21,24	537,00 ± 2,64	521,00 ± 8,54
90		538,91 ± 24,78	527,05 ± 14,81	491,00 ± 16,97	481,00 ± 10,84

Tabulka 8.12 - Pevnost [N] tkaniny II

Teplota [°C] alkalického zpracování	Koncentrace NaOH [g.l ⁻¹]				
	-	10	15	20	25
-	436,68 ± 8,43	-	-	-	-
60		430,66 ± 13,05	425,66 ± 7,02	420,33 ± 11,70	393,33 ± 12,24
70		412,00 ± 12,19	395,75 ± 15,26	390,66 ± 10,01	385,00 ± 20,88
80		398,86 ± 13,22	370,58 ± 15,22	350,66 ± 11,72	332,00 ± 7,77
90		381,65 ± 11,43	334,50 ± 24,15	327,50 ± 10,61	297,66 ± 11,50

Tabulka 8.13 - Pevnost [N] tkaniny III

Teplota [°C] alkalického zpracování	Koncentrace NaOH [g.l ⁻¹]				
	-	10	15	20	25
-	359,16 ± 18,17	-	-	-	-
60		356,00 ± 14,73	350,00 ± 9,34	345,00 ± 8,57	332,66 ± 10,26
70		357,00 ± 4,71	348,00 ± 5,65	323,00 ± 10,24	322,50 ± 8,34
80		347,50 ± 10,40	341,00 ± 11,60	314,00 ± 2,82	294,33 ± 11,07
90		323,00 ± 18,19	305,20 ± 18,02	287,00 ± 0,71	262,33 ± 17,95

Tabulka 8.14 - Tažnost [%] tkaniny I

Teplota [°C] alkalického zpracování	Koncentrace NaOH [g.l ⁻¹]				
	-	10	15	20	25
-	28,50 ± 0,59	-	-	-	-
60		25,59 ± 0,59	27,55 ± 0,78	26,14 ± 0,99	25,09 ± 0,73
70		25,81 ± 0,51	26,43 ± 0,90	25,61 ± 0,63	25,52 ± 0,25
80		28,91 ± 1,30	28,36 ± 0,55	26,02 ± 0,16	25,49 ± 0,52
90		29,00 ± 0,86	28,75 ± 0,94	26,29 ± 0,39	24,11 ± 0,22

Tabulka 8.15 - Tažnost [%] tkaniny II

Teplota [°C] alkalického zpracování	Koncentrace NaOH [g.l ⁻¹]				
	-	10	15	20	25
-	22,52 ± 0,35	-	-	-	-
60		22,83 ± 0,79	24,04 ± 0,34	22,69 ± 0,47	21,95 ± 1,30
70		23,77 ± 0,23	22,56 ± 0,73	22,77 ± 0,25	22,16 ± 1,03
80		27,15 ± 0,62	26,47 ± 0,60	21,85 ± 0,53	21,56 ± 0,01
90		30,15 ± 0,57	28,57 ± 0,55	23,08 ± 0,68	21,77 ± 0,75

Tabulka 8.16 - Tažnost [%] tkaniny III

Teplota [°C] alkalického zpracování	Koncentrace NaOH [g.l ⁻¹]				
	-	10	15	20	25
-	28,49 ± 0,35	-	-	-	-
60		23,26 ± 0,26	24,29 ± 0,82	23,22 ± 1,44	24,35 ± 0,32
70		24,71 ± 0,41	24,50 ± 0,22	23,56 ± 0,38	24,06 ± 0,58
80		23,48 ± 0,71	23,13 ± 0,74	23,56 ± 0,11	22,36 ± 1,46
90		23,93 ± 0,55	22,34 ± 0,74	23,59 ± 0,26	21,58 ± 1,37

8.4 Sorpční vlastnosti PES tkanin

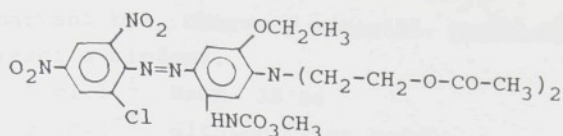
Pro sledování sorpčních vlastností alkalicky hydrolyzovaných PES textilií byly provedeny barvicí testy a měření hydrofilních vlastností.

8.4.1 Barvitelnost alkalicky hydrolyzovaných PES textilií

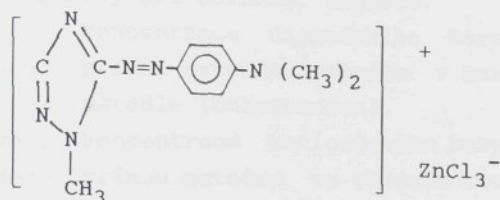
Barvení PES textilií bylo provedeno v rámci diplomové práce [37]. Byly použity PES vzorky alkalicky hydrolyzované v roztoku 15 g.l⁻¹ NaOH a při teplotě 90°C za různého časového režimu [tab. 8.18 ÷ 8.20].

Materiál byl barven dvěma druhy barviv: disperzním a kationtovým. Teploty barvení byly zvoleny 80, 100 a 115°C. Doba barvení byla 60 minut ve všech případech.

Z palety disperzních barviv byla pro hodnocení barvitelnosti zvolena Ostacetová námořnická modř S-G (C.I - Disperze B 79) jako barvivo, které zvýrazňuje afinitu resp. změnu barevnosti, způsobenou změnami v nadmolekulární struktuře vlákna:



Pro barvení materiálu kationtovým barvivem bylo zvoleno barvivo: kationnyj krasnyj s.



Barvení při teplotách 80°C a 100°C se provádělo na patronovém laboratorním barvicím zařízení Linitest a při teplotě 115°C v tlakovém barvicím zařízení. Ukončení barvicího procesu v daném čase bylo zajištěno ponořením patrony do tekoucí vody. Složení barvicí lázně je uvedeno v tabulce [8.17].

Tabulka 8.17 - Složení barvicí lázně

Složení barvicí lázně	Disperzní barvivo			Kationové barvivo		
	80°C	100°C	115°C	80°C	100°C	115°C
barvivo (z hmot.mat.) [%]	3	3	3	3	3	3
síran sodný [g.l ⁻¹]	3	3	6	5	5	10
Kortamol NNO [g.l ⁻¹]	1	1	1	1	1	1
síran amonný [g.l ⁻¹]	2	2	2	2	2	2
Spolapren X [g.l ⁻¹]	2	2	-	2	2	-
pH (kys.mravenčí)	5-5,5	5-5,5	5-5,5			
(kys.octová)				4-4,5	4-4,5	4-4,5

Po barvení byl obarvený materiál podroben redukčnímu praní v lázni o složení:

3 ml.l⁻¹ NaOH 38°Bé
 3 g.l⁻¹ dithioničitan sodný
 1 g.l⁻¹ Slovapon N
 poměr lázně 1:40

Doba praní 20 ÷ 30 minut, teplota 75°C. Vypraný materiál byl opláchnutý a sušený při normální teplotě.

Stanovení koncentrace disperzního barviva na vlákne bylo provedeno přímou extrační metodou v horkém nepolárním organickém rozpouštědle (chlorbenzen).

Stanovení koncentrace kationtového barviva na vlákne bylo provedeno přímou metodou ve vařicím roztoku polárního rozpouštědla (dimetylformamid) za přítomnosti ZnCl₂ a koncentrované HCl. Popis extračních postupů a kolorimetrického měření extračních roztoků barviva je uveden v práci [37]. Kolorimetrické měření se provádělo na spektrofotometru SPECORD UV-VIS proti extraktu ze slepého vzorku.

Experimentálně zjištěné průměrné hodnoty koncentrace ve vláknech jsou uvedeny v tabulce 8.18 ÷ 8.20.

Tabulka 8.18 - Výsledky barvicího testu tkaniny I

Čas hydrolýzy [min]	W _t [%]	Koncentrace DB [mg.g ⁻¹]			Koncentrace KB [mg.g ⁻¹]		
		80°C	100°C	115°C	80°C	100°C	115°C
0	-	1,784 ± 0,036	8,559 ± 0,053	15,045 ± 0,305	0,768 ± 0,022	1,068 ± 0,012	4,068 ± 0,004
30	2,09	2,196 ± 0,088	7,552 ± 0,063	14,983 ± 0,258	0,579 ± 0,028	1,008 ± 0,016	5,101 ± 0,093
60	4,23	2,122 ± 0,004	9,871 ± 0,326	14,635 ± 0,398	0,608 ± 0,029	1,001 ± 0,014	5,155 ± 0,014
90	6,50	-	-	16,432 ± 0,033	-	-	5,180 ± 0,021
120	8,65	-	-	16,715 ± 0,019	-	-	5,340 ± 0,031

Tabulka 8.19 - Výsledky barvicího testu tkaniny II

Čas hydrolyzy [min]	W _t [%]	Koncentrace DB [mg.g ⁻¹]			Koncentrace KB [mg.g ⁻¹]		
		80°C	100°C	115°C	80°C	100°C	115°C
0	-	1,172 ±0,011	6,273 ±0,075	15,240 ±0,053	1,903 ±0,303	4,626 ±0,066	15,023 ±0,517
30	5,24	1,055 ±0,027	6,195 ±0,010	16,072 ±0,179	1,716 ±0,142	4,619 ±0,118	16,635 ±0,073
60	9,69	1,094 ±0,020	8,417 ±0,167	16,355 ±0,106	1,600 ±0,091	4,884 ±0,021	17,243 ±0,026
90	14,57	-	-	17,360 ±0,433	-	-	17,516 ±0,426
120	18,68	-	-	18,432 ±0,432	-	-	18,869 ±0,018

Tabulka 8.20 - Výsledky barvicího testu tkaniny III

Čas hydrolyzy [min]	W _t [%]	Koncentrace DB [mg.g ⁻¹]			Koncentrace KB [mg.g ⁻¹]		
		80°C	100°C	115°C	80°C	100°C	115°C
0	-	1,768 ±0,027	15,812 ±0,678	16,991 ±0,259	1,532 ±0,044	10,869 ±0,002	18,302 ±0,002
30	4,06	1,871 ±0,071	15,900 ±0,689	17,330 ±0,399	1,590 ±0,011	10,343 ±0,525	18,861 ±0,026
60	8,40	1,793 ±0,018	16,108 ±0,609	17,670 ±0,830	1,470 ±0,036	9,845 ±0,454	19,085 ±0,055
90	12,15	-	-	20,204 ±0,425	-	-	19,150 ±0,064
120	17,60	-	-	24,303 ±1,094	-	-	20,271 ±0,090

8.4.2 Hydrofilnost alkalicky zpracovaného PES materiálu

Pro sledování změny hydrofility alkalicky zpracovaného PES materiálu byla provedena měření obsahu vlhkosti ve vláknech a měření času rozpíjení (kapkový test).

8.4.2.1 Zjišťování obsahu vlhkosti v PES textilním materiálu

Zjišťování obsahu vlhkosti v PES materiálu bylo provedeno dle ČSN 80 0074. Vzhledem k časové náročnosti tohoto měření byly provedeny zkoušky jen na některých vybraných alkalicky hydrolyzovaných vzorcích s výrazně odlišným stupněm úbytku hmotnosti.

Průměrné naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 8.21.

Tabulka 8.21 - Obsah vlhkosti PES tkanin

Tkanina I		Tkanina II		Tkanina III	
W[%]	φ_{VL} [%]	W[%]	φ_{VL} [%]	W[%]	φ_{VL} [%]
0	0,4161 $\pm$ 0,0075	0	0,5930 $\pm$ 0,0019	0	0,5534 $\pm$ 0,0052
2,77	0,4150 $\pm$ 0,0052	6,22	0,6011 $\pm$ 0,0049	5,21	0,5587 $\pm$ 0,0081
4,23	0,4154 $\pm$ 0,0046	9,69	0,6012 $\pm$ 0,0063	8,41	0,5918 $\pm$ 0,0037

8.4.2.2 Kapkový test

Kapkový test byl použit pro relativní hodnocení smáčivosti PES textílie po alkalickém zpracování. Kapalina byla nakápnuta v množství 0,15 ml mikropipetou. Postup je popsán v literatuře [48].

Vzhledem k tomu, že množství destilované vody (0,15 ml) určené v literatuře [48] pro košiloviny nestačilo k rozpítí kruhu o průměru 5 cm, byly měřeny časy rozpítí kapky jen v kruhu o průměru 2 cm.

Průměrné naměřené výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.22.

Tabulka 8.22 - Výsledky kapkového testu tkanin
(90°C, 15 g.l⁻¹ NaOH)

Čas hydrolyzy [min]	Tkanina I		Tkanina II		Tkanina III	
	W _t [%]	t _R [s]	W _t [%]	t _R [s]	W _t [%]	t _R [s]
-	-	9,3	-	7,2	-	8,3
30	2,10	6,3	5,38	5,4	3,93	5,2
60	4,20	5,7	9,69	4,8	8,41	5,0
90	6,50	5,2	14,20	4,3	12,05	4,8
120	8,38	5,1	18,46	4,6	17,00	4,9

8.5 Měření organoleptických vlastností tkanin

V této práci bylo provedeno hodnocení omaku pouze u vybraných vzorků textilií, které měly přijatelnou pevnost po alkalické hydrolyze a zároveň se mezi sebou výrazně lišily stupněm odbourání (W [%]). Proto byla použita paleta vzorků textilií alkalicky upravených při koncentraci NaOH 20 g.l⁻¹ po dobu 30 minut, v různých teplotních režimech (60°C, 80°C, 90°C).

8.5.1 Subjektivní hodnocení omaku

Pro subjektivní hodnocení bylo použito panelu 35 hodnotitelů, každý provedl na základě subjektivního vjemu přiřazení pořadí (1,2,3,4,5) jednotlivým textiliím (viz tab. 8.23).

Hodnotitelé byli zaměstnanci VŠST a studenti z 5. ročníku textilní fakulty. Studenti byli z různých zemí (Afriky, Asie, ČSFR).

Tabulka 8.23 - Klasifikace THV

THV	Hodnocení
5	výborné
4	velmi dobré
3	průměrné
2	podprůměrné
1	velmi špatné

Výsledky subjektivního hodnocení omaku jsou uvedeny v tab. 8.24.

8.5.2.1 Měření omaku pomocí KES systému

Tato část experimentu byla realizována v rámci spolupráce s Výzkumným ústavem technologie textilu (FIFT) v Chemnitz, SRN.

Vlastní měření pro objektivní hodnocení omaku tkanin bylo provedeno na 4 speciálních měřicích přístrojích KES F1-KES F4 (výrobce Japonsko).

Každé měření probíhalo s takovým standardním zatížením, aby odpovídalo malé deformaci stejné jako je deformace u metody subjektivního hodnocení omaku.

Tabulka 8.24 - Výsledky subjektivního hodnocení omaku

Omak	Tkanina I				Tkanina II				Tkanina III			
	I	I 60 °C	I 80 °C	I 90 °C	II	II 60 °C	II 80 °C	II 90 °C	III	III 60 °C	III 80 °C	III 90 °C
1	4	3	4	3	3	1	3	3	4	1	3	4
2	4	5	4	3	4	3	5	3	5	3	4	3
3	4	3	4	5	1	1	3	3	3	3	5	5
4	4	3	4	5	1	1	3	3	3	3	5	5
5	4	5	4	4	4	4	2	2	1	2	3	5
6	4	5	3	4	1	2	2	3	5	1	2	3
7	3	3	1	4	3	1	2	1	5	2	4	2
8	4	4	5	5	4	4	3	5	3	3	4	3
9	3	3	2	4	4	4	3	5	2	2	3	4
10	3	2	4	5	4	3	2	5	2	4	3	5
11	4	1	2	3	4	4	2	3	5	3	4	3
12	3	2	4	5	3	3	1	4	2	3	3	5
13	2	1	3	4	3	4	2	5	3	2	1	4
14	2	2	3	4	2	3	2	4	2	3	3	4
15	2	4	5	3	2	3	2	4	2	3	4	4
16	3	4	5	5	3	4	2	5	3	3	4	5
17	3	2	4	5	1	3	4	2	2	3	5	4
18	3	5	2	4	3	2	5	4	4	3	2	5
19	3	5	4	2	3	5	2	4	2	4	3	5
20	3	2	4	5	4	3	5	2	5	3	4	2
21	4	5	3	4	4	4	5	5	2	3	3	3
22	5	4	5	5	4	4	5	4	3	3	3	5
23	2	5	3	4	3	2	5	4	4	3	5	2
24	2	4	3	5	2	3	5	4	2	3	5	4
25	3	4	5	4	4	3	4	5	4	3	4	5
26	5	4	5	4	2	3	3	4	4	3	4	5
27	2	4	5	3	4	3	3	5	5	3	4	4
28	2	3	4	5	2	2	3	4	1	3	2	4
29	3	3	4	5	4	3	5	2	2	3	4	5
30	4	4	3	5	3	2	4	5	3	2	2	4
31	2	4	3	5	2	3	2	4	2	4	4	3
32	3	3	4	5	3	5	4	5	3	5	3	4
33	2	3	3	5	4	2	5	4	3	3	5	4
34	4	3	3	2	3	1	5	2	2	4	5	3
35	3	2	3	4	3	4	2	5	2	4	3	3

Průměrné naměřené hodnoty 16 charakteristik jsou uvedeny v tabulce 8.25. Další zpracování bylo provedeno podle Kawabatovy metodiky.

Tabulka 8.25 - Naměřené hodnoty mechanických charakteristik na KES systému

Skupina	J	KJ	I	I 60°C	I 80°C	I 90°C	II	II 60°C	II 80°C	II 90°C	III	III 60°C	III 80°C	III 90°C
TAH	1	LT	0,721	0,665	0,683	0,679	0,717	0,702	0,682	0,565	0,688	0,648	0,668	0,676
	2	log WT	0,855	0,895	0,879	0,895	0,911	0,924	0,918	1,002	0,977	0,933	0,927	0,906
	3	RT	60,786	58,375	60,654	61,790	57,459	59,444	59,464	58,506	59,576	58,691	59,726	60,332
OHYB	4	log B	-1,455	-1,431	-1,481	-1,508	-1,456	-1,443	-1,523	-1,602	-1,432	-1,481	-1,508	-1,658
	5	log 2HB	-1,468	-1,468	-1,508	-1,677	-1,367	-1,409	-1,509	-1,721	-1,309	-1,347	-1,444	-1,619
SMYK	6	log G	-0,147	-0,172	-0,212	-0,287	-0,224	-0,231	-0,267	-0,403	-0,176	-0,161	-0,208	-0,345
	7	log 2HG	0,000	0,186	0,134	-0,108	0,243	0,273	0,183	-0,022	0,319	0,167	0,142	-0,045
	8	log 2HG5	0,359	0,421	0,374	0,217	0,371	0,427	0,371	0,121	0,411	0,407	0,391	0,201
TLHK	9	LC	0,231	0,308	0,242	0,252	0,215	0,245	0,183	0,185	0,254	0,265	0,168	0,256
	10	log WC	-0,971	-0,946	-1,013	-0,887	-0,777	-0,866	-0,832	-0,910	-0,764	-0,772	-0,975	-0,876
	11	RC	53,971	52,578	54,475	51,538	50,685	51,428	50,443	49,387	52,166	49,557	62,924	47,672
POVRCHOVÉ VLASTNOSTI	12	MIU	0,167	0,153	0,145	0,141	0,158	0,154	0,151	0,150	0,162	0,162	0,159	0,155
	13	log MMD	-1,588	-1,567	-1,602	-1,667	-1,577	-1,677	-1,619	-1,721	-1,585	-1,611	-1,585	-1,611
	14	log SMD	0,840	0,817	0,898	0,864	0,890	0,858	0,824	0,826	0,865	0,884	0,880	0,869
	15	log T	-0,556	-0,562	-0,570	-0,588	-0,553	-0,555	-0,563	-0,575	-0,533	-0,533	-0,554	-0,570
	16	log W	1,069	1,058	1,053	1,050	1,043	1,040	1,033	1,013	1,073	1,059	1,048	1,021

8.5.2.2 Měření omaku pomocí standardních přístrojů

Zjištění plošné hmotnosti bylo provedeno podle ASTM D 1777. Měření tloušťky textilie bylo provedeno podle ASTM D 3776. Měření ohybové tuhosti bylo provedeno podle ČSN 80 0858. Měření mačkavosti textilie bylo provedeno podle ČSN 80 0819. Měření pevnosti ve směru diagonály osnova-útek bylo provedeno podle modifikované metody ASTM D 1682.

Průměrné naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 8.26 ÷ 8.28.

Tabulka 8.26 - Hodnoty charakteristik po hodnocení na standardních přístrojích - tkanina I

Charakteristiky	I	I 60 °C	I 80 °C	I 90 °C
Plošná hmotnost [mg/cm ²]	11,930	11,450	11,290	11,000
Tloušťka [mm]	0,272	0,270	0,269	0,258
Ohybová tuhost o	1,412	1,712	1,309	1,117
[mN.mm] ú	1,311	1,419	1,224	1,088
Úhel zotavení [rad] o	2,440	2,464	2,488	2,642
ú	2,367	2,308	2,306	2,736
Pevnost ve směru diagonály [N]	625,66	509,50	490,50	490,66

Tabulka 8.27 - Hodnoty charakteristik po hodnocení na standardních přístrojích - tkanina II

Charakteristiky	II	II 60 °C	II 80 °C	II 90 °C
Plošná hmotnost [mg/cm ²]	11,230	10,970	10,780	10,300
Tloušťka [mm]	0,280	0,278	0,273	0,266
Ohybová tuhost o	1,432	1,415	1,179	1,033
[mN.mm] ú	1,475	1,364	1,239	1,043
Úhel zotavení [rad] o	2,322	2,296	2,579	2,615
ú	2,400	2,458	2,644	2,663
Pevnost ve směru diagonály [N]	503,33	448,50	420,75	348,75

Tabulka 8.28 - Hodnoty charakteristik po hodnocení na standardních přístrojích - tkanina III

Charakteristiky	III	III 60 °C	III 80 °C	III 90 °C
Plošná hmotnost [mg/cm ²]	11,820	11,470	11,170	10,790
Tloušťka [mm]	0,293	0,293	0,279	0,269
Ohybová tuhost o	1,556	1,709	1,503	1,092
[mN.mm] ú	1,613	1,596	1,498	1,311
Úhel zotavení [rad] o	2,500	2,460	2,639	2,510
ú	2,545	2,471	2,535	2,631
Pevnost ve směru diagonály [N]	399,33	380,50	324,33	324,50

Pro popis vybraných experimentálních závislostí byly vytvořeny matematické modely. Metodami nelineární regrese byly nalezeny odpovídající modelové parametry. Pro nelineární regresi byl použit program ADSTAT.

Pro výpočet hodnoty subjektivního hodnocení omaku byl použit výpočetní postup uvedený v práci [49], charakteristiky omaku měřené na standardních přístrojích byly vypočteny s použitím vážených průměrů vhodně nelineárně transformovaných vlastností (viz [50]). Hodnoty omaku z měření na KES systému byly vypočteny s použitím regresních vztahů získaných pomocí stepwise regrese, uvedené v literatuře [51,59].

9.1 Kinetika alkalicky hydrolyzovaného procesu PES materiálu

Při hledání závislosti kinetiky různých dějů na teplotě se běžně vychází z izotermních experimentů realizovaných při různých teplotách. Tento postup umožňuje oddělené sledování časové a teplotní závislosti daného děje.

Difúzní model uvedený v části I umožňuje sice pochopení obecné představy o počátečních stadiích alkalicky hydrolyzovaného procesu, ale pro zpracování primárních dat je prakticky nepoužitelný. V hlavním procesu alkalické hydrolýzy nebyla difúze NaOH rychlostně řídícím dějem, proto pro popis kinetiky izotermního alkalického procesu PES vlákna byly ve většině prací používány tzv. rychlostní rovnice. Při odvození se vychází z jednoduchých modelových představ, mají semi-empirický, resp. empirický charakter [8, 9,25,26,31].

Při alkalické hydrolýze polyesteru je mírou procesu úbytek hmotnosti W_t (%), který je definovaný rovnicí:

$$W_t = (1 - m_t/m_0) = (1 - n_t/n_0) \quad [9.1]$$

kde m_0 (n_0) je hmotnost (počet molů) vzorku před alkalickým odbouráním

m_t (n_t) hmotnost (počet molů) vzorku po čase t alkalického odbourání

při odvození modelu byly použity jisté idealizované předpoklady. Vlákno se uvažuje jako ideálně válcovité nekonečné délky (tedy bez příspěvku jeho konců) s poloměrem r_0 . Tento poloměr se pak změní na r_t po čase alkalického zpracování. Úbytek hmotnosti W_t lze vyjádřit podle vztahu:

$$W_t = 1 - (r_t/r_0)^2 \quad [9.2]$$

Další zajímavá hodnota je změna povrchové plochy S_t , která je definována [41] vztahem:

$$S_t = (1 - A_t/A_0) = (1 - r_t/r_0) \quad [9.3]$$

kde A_0 je povrchová plocha výchozího vlákna

A_t povrchová plocha hydrolyzovaného vlákna po čase t

Z rovnic 9.2 a 9.3 získáme jednoduchý vztah mezi S_t a W_t :

$$S_t = 1 - (1 - W_t)^{1/2} \text{ nebo } W_t = S_t \cdot (S_t - 1) \quad [9.4]$$

Rovnice 9.2 ÷ 9.4 jsou platné pouze za předpokladu, že z vlákna se během času t postupně "odloupnou" vnější vrstvy a hydrolyza se rovnoměrně uskutečňuje na povrchu vlákna. Výsledky [41] však ukázaly, že při krátkých časech se hydrolyza neomezuje pouze na povrch vlákna.

Kallay a kol. [17] navrhovali pro kinetiku hydrolyzy jednoduchou rovnici:

$$\frac{dn_t}{dt} = -k \cdot A_t \cdot C^h \quad [9.5]$$

kde k je rychlostní konstanta

C koncentrace hydroxylových iontů (OH^-)

h reakční řád

V případě, že hydrolyza je závislá pouze na povrchové ploše ($h = 0$), řešením rovnice 9.5 a dosazením do rovnice 9.1 máme jednoduchý model pro závislost úbytku hmotnosti na čase:

$$W_t = k_1 t (1 - k_1 t) \quad [9.6]$$

kde $k_1 = kV_m/r_0$

V_m je molární objem PES vlákna

V rovnici 9.6 je W_t konvexní funkcí času.

Řešení rovnice 9.5 pro případy $h = 1$ a $h = 2$ jsou uvedena v práci [17].

Jednoduchým předpokladem [7,17,27,41] je, že řád reakce hydrolýzy $h = 1$ a rychlost tohoto procesu lze vyjádřit následující rovnicí [41]:

$$\frac{dn_t}{dt} = -k (n_t - n_e) \quad [9.7]$$

kde n_e je rovnovážné množství vlákna (v molech).

Řešením rovnice 9.7 a dosazením výsledku do rovnice 9.1 rezultuje vztah:

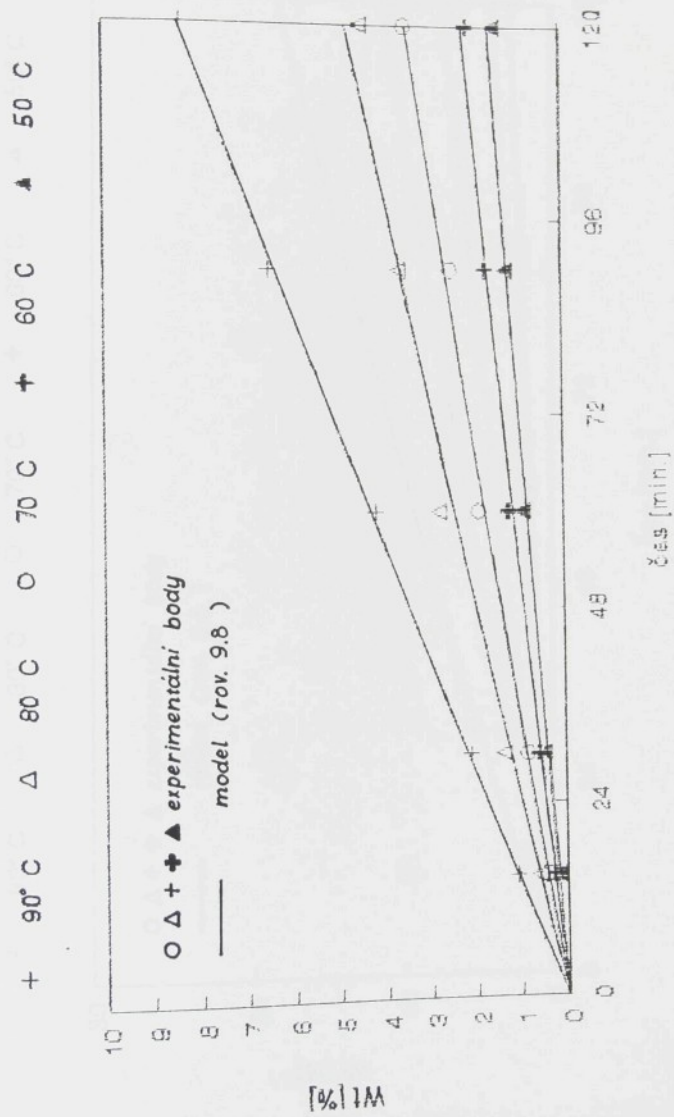
$$W_t = W_e (1 - \exp(-kt)) \quad [9.8]$$

Pro popis závislosti hmotnostního úbytku W_t na čase byly používány lineární modely (viz literatura 15,16,19), model nultého řádu (rovnice 9.6) a jednoduchý exponenciální model (rovnice 9.8, hodnota $W_e = 100$).

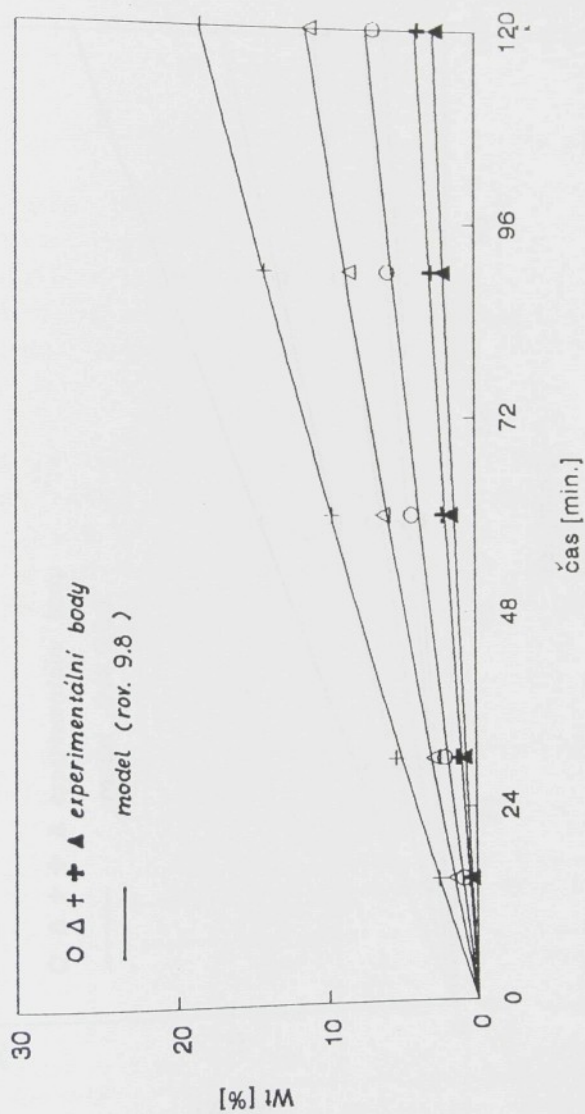
Pro diskriminaci mezi modely byly použity MEP (střední chyba predikce). Bylo ověřeno [41], že pro všechny teploty a textilie vykazuje minimální MEP model definovaný rovnicí 9.8. Hodnoty rychlostní konstanty k a jejich odpovídající standardní odchylky byly vypočteny metodou nelineární regrese pomocí programu ADSTAT. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 9.1. Izotermní křivky jsou ilustrovány na obr. 9.1 ÷ 9.3.

Tabulka 9.1 - Výsledky kinetické analýzy pro modifikované PES tkaniny

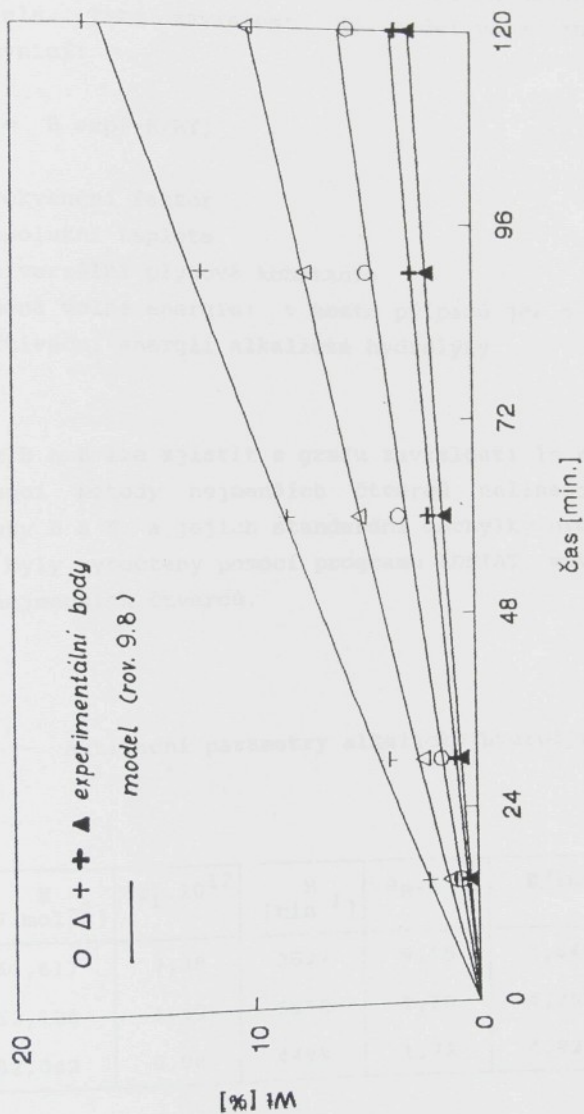
T [°C]	Tkanina I		Tkanina II		Tkanina III	
	$k \cdot 10^4$ [min ⁻¹]	$s_K \cdot 10^6$	$k \cdot 10^4$ [min ⁻¹]	$s_K \cdot 10^6$	$k \cdot 10^4$ [min ⁻¹]	$s_K \cdot 10^6$
50	1,358	6,500	2,358	10,400	2,367	3,118
60	1,862	6,140	3,384	11,400	3,107	11,340
70	2,939	6,930	6,364	30,500	5,156	22,630
80	4,094	17,630	10,148	27,400	8,776	8,130
90	7,326	6,650	17,102	16,700	14,858	27,850



Obr. 9.1 Izotermní křivky alkalického odbourání -
tkanina I



Obr. 9.2 Izotermní křivky alkalického odbourání -
tkanina II



obr. 9.3 Izotermní křivky alkalického odbourání -
tkanina III

9.1.1 Teplotní závislost kinetiky alkalického zpracování modifikované PES textilie

V modelech 9.5, 9.7 a 9.8 je rychlostní konstanta k teplotně závislá. Tato závislost je modelována známou Arrheniovou rovnicí:

$$k = B \exp(-E/RT) \quad [9.9]$$

kde B je frekvenční faktor
 T absolutní teplota
 R univerzální plynová konstanta
 E změna volné energie; v tomto případě jde o tzv. aktivační energii alkalické hydrolýzy

Parametry B a E lze zjistit z grafu závislosti $\ln k$ na $1/T$ nebo pomocí metody nejmenších čtverců nelineárních regresí. Hodnoty B a E a jejich standardní odchylky uvedené v tabulce 9.2 byly vypočteny pomocí programu ADSTAT metodou nelineárních nejmenších čtverců.

Tabulka 9.2 - Aktivační parametry alkalické hydrolýzy

Tkanina	E [kJ.mol ⁻¹]	$s_E \cdot 10^{12}$	B [min ⁻¹]	$s_B \cdot 10^{12}$	$E/\ln B$
I	46,617	3,38	3627	9,15	5,6481
II	52,120	1,49	5378	1,20	4,7694
III	52,042	0,08	4499	1,72	4,8360

9.1.2 Závislost kinetiky alkalického odbourání modifikované PES textilie na koncentraci NaOH

Průběh ztráty hmotnosti PES textilií při 90°C za různých počátečních koncentrací NaOH je zachycen v tabulkách 8.4 ÷ 8.6 a ilustrován na obr. 9.4 ÷ 9.6. Jde o časovou oblast 15 až 120 minut.

Z obrázků 9.4 ÷ 9.6 je patrné, že rychlost hydrolytického procesu (charakterizovaná směrnici křivek) stoupá se vzrůstající koncentrací NaOH.

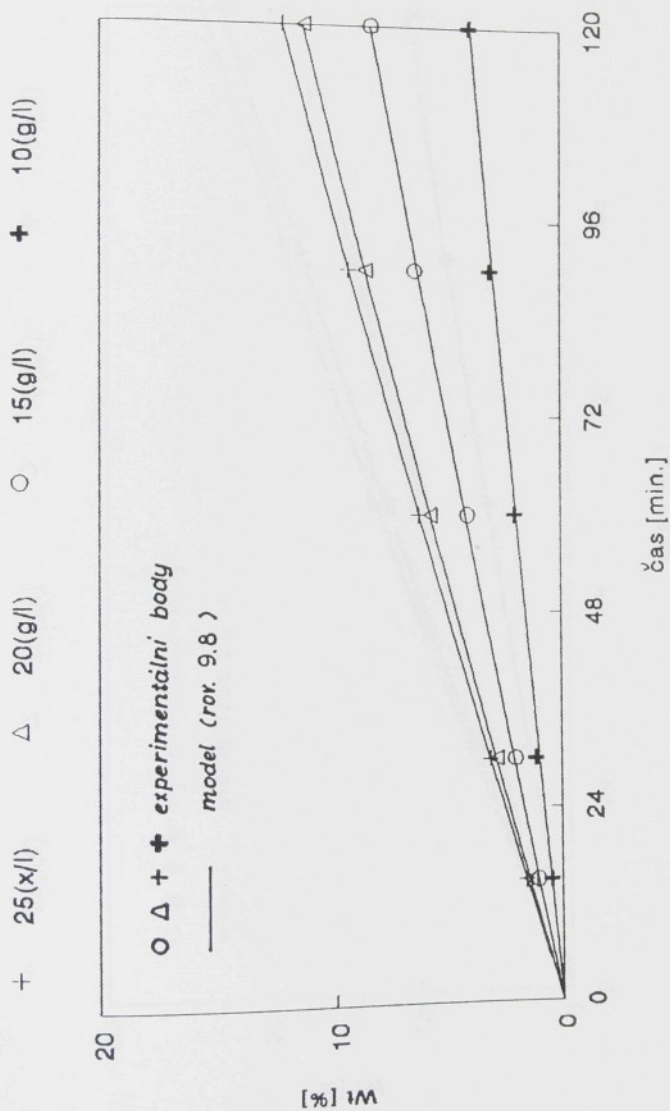
Rychlost alkalického odbourání PES textilií ale klesá s časem, což můžeme vysvětlit zmenšením plochy reakčního povrchu vláken a zároveň snížením koncentrace OH⁻ iontů během alkalického procesu.

Často je směrnícím rychlostních křivek přiřazen význam rychlostních konstant [17,45]. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 9.3.

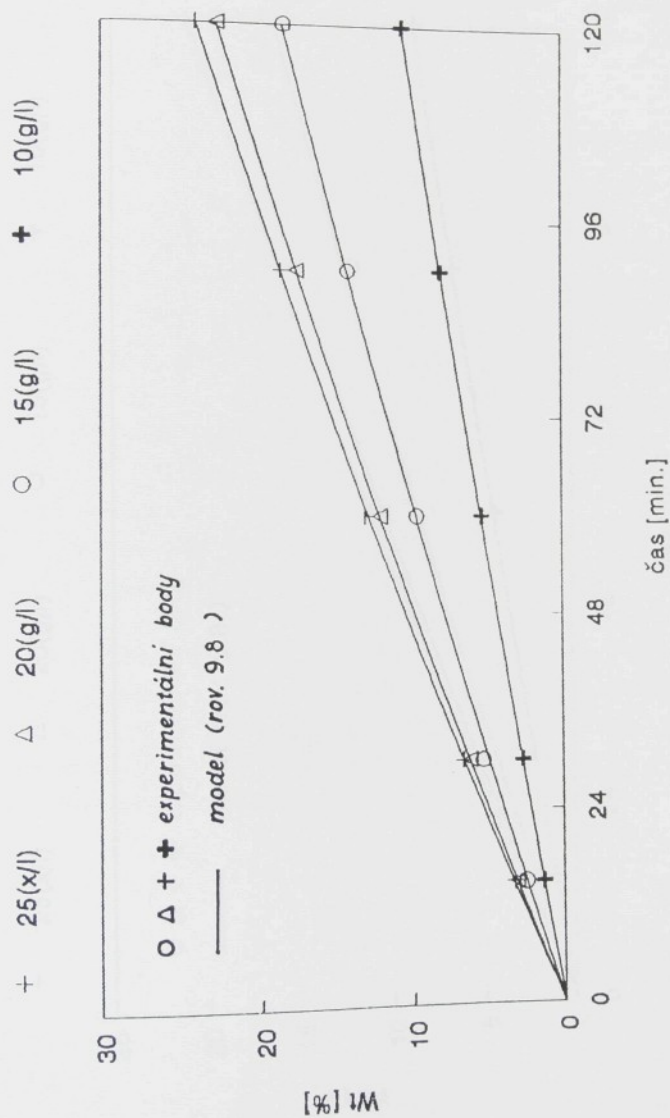
Tabulka 9.3 - Rychlostní konstanty (k_{90}) při různých koncentracích NaOH

C_{NaOH} [g.l ⁻¹]	Tkanina I		Tkanina II		Tkanina III	
	$k \cdot 10^4$ [min ⁻¹]	$s_K \cdot 10^6$	$k \cdot 10^4$ [min ⁻¹]	$s_K \cdot 10^6$	$k \cdot 10^4$ [min ⁻¹]	$s_K \cdot 10^6$
10	3,432	0,932	9,357	4,271	7,526	1,352
15	7,321	6,651	17,102	16,700	14,858	3,785
20	10,072	12,790	21,571	13,960	18,327	9,673
25	10,941	15,640	22,982	10,210	19,662	10,321

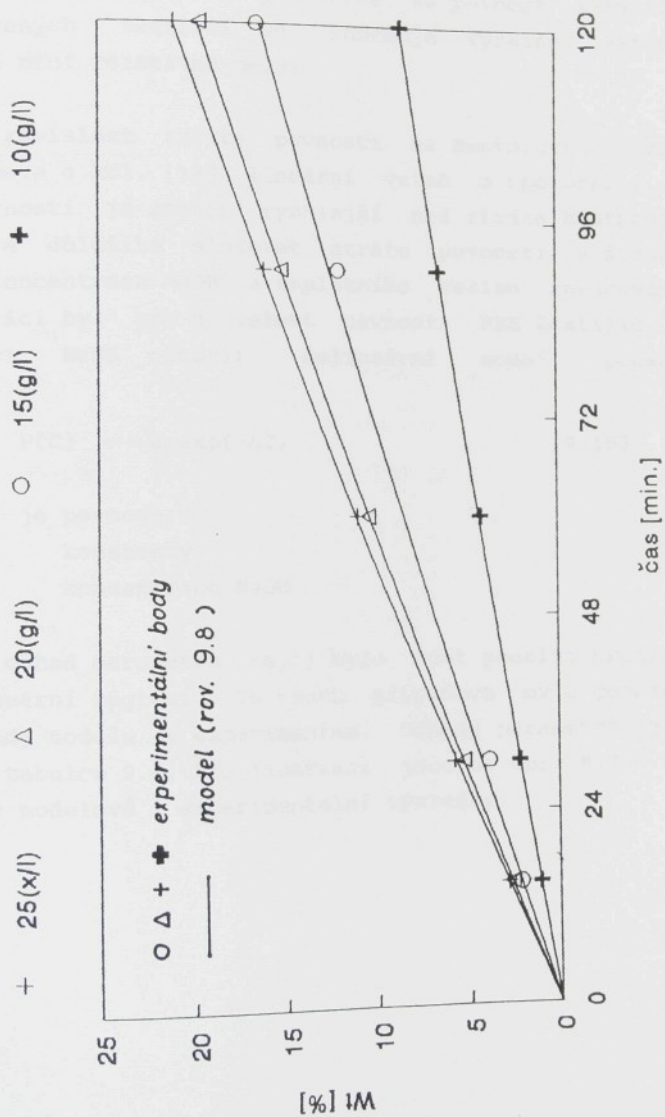
Výsledky uvedené v tabulce 9.3 byly vypočteny podle modelu definovaného rovnicí 9.8. Výpočty byly provedeny pomocí programu ADSTAT metodou nelineárních nejmenších čtverců.



Obr. 9.4 - Kinetika alkalického odbourání PES tkaniny I při 90°C



Obr. 9.5 - Kinetika alkalického odbourání PES tkaniny II při 90°C



Obr. 9.6 - Kinetika alkalického odbourání PES tkaniny III při 90°C

9.2 Ztráta pevnosti tkanin

Úbytek hmotnosti PES textilie po alkalickém odbourání vyvolává pokles pevnosti. Vliv koncentrace NaOH na mechanické vlastnosti PES textilií je zachycen v tabulkách 8.13 ÷ 8.15 v kapitole 8.3. Je podstatné, že pevnost alkalicky hydrolyzovaných textilií se zhoršuje výrazně, zatímco tažnost se mění relativně málo.

Pro závislost ztráty pevnosti na hmotnostní ztrátě navrhli Dave a kol. [19] lineární vztah a upozornili, že pokles pevnosti je mnohem rychlejší než ztráta hmotnosti. V praxi je důležité sledovat ztrátu pevnosti v širokém rozsahu koncentrace NaOH a teplotního režimu zpracování. V této práci byl pro závislost pevnosti PES textilie na koncentraci NaOH použit nelineární model, popsany vztahem:

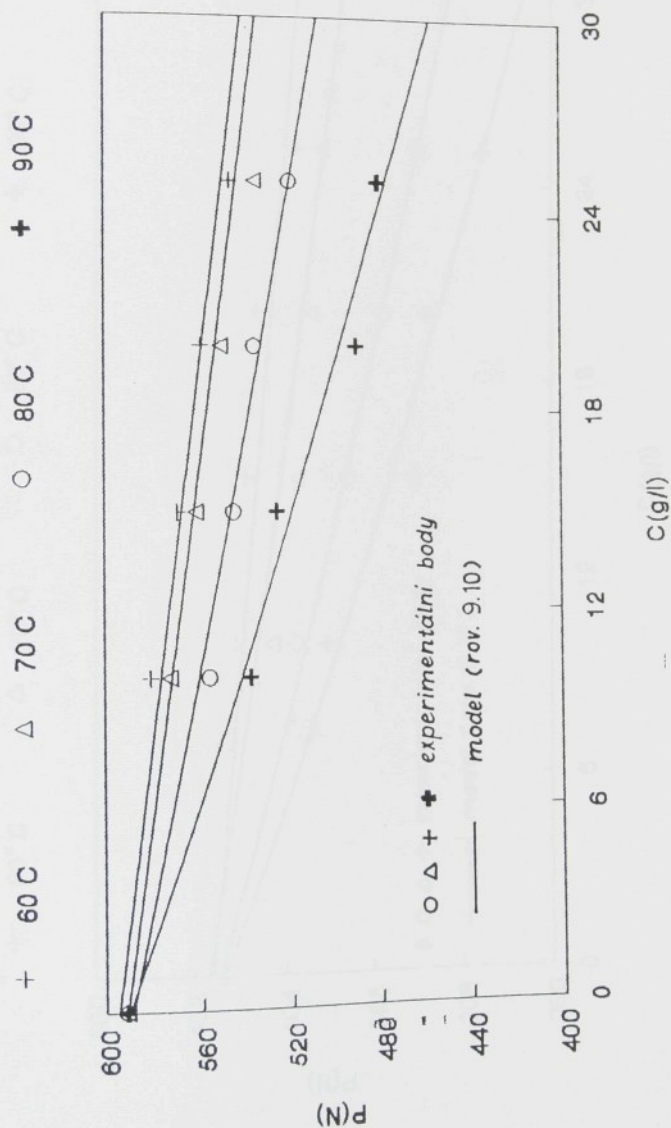
$$P(C) = a \exp(-bC) \quad [9.10]$$

kde P je pevnost
 a, b konstanty
 C koncentrace NaOH

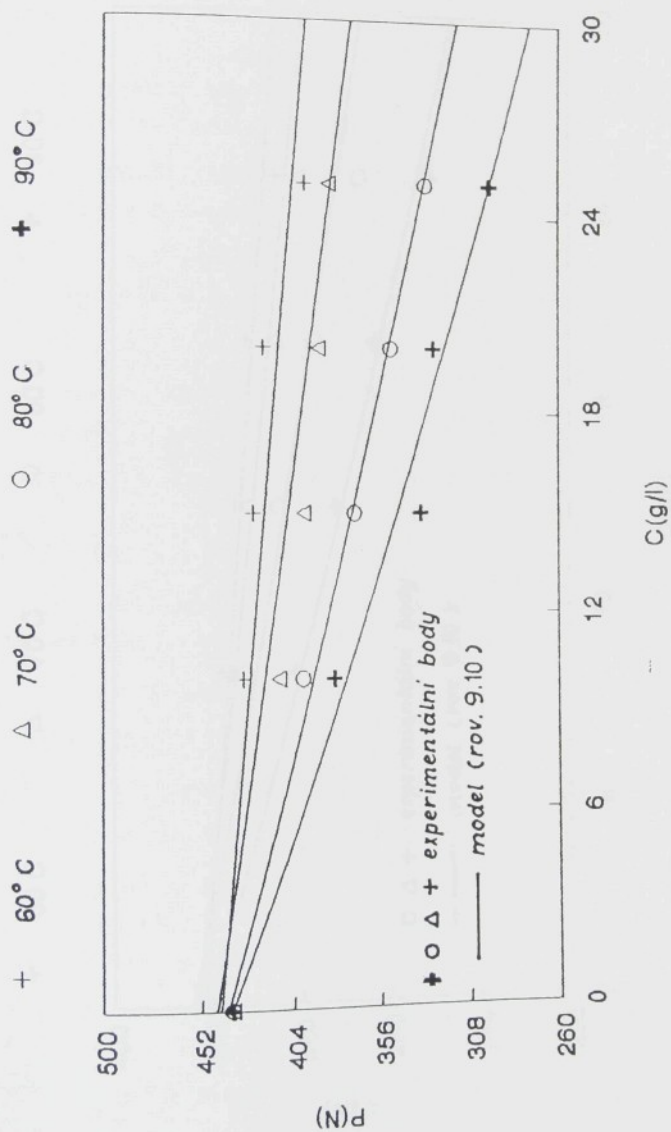
Pro odhad parametrů (a, b) bylo opět použito programu pro nelineární regresi. Ve všech případech bylo dosaženo dobré shody modelu s experimentem. Odhady parametrů jsou uvedeny v tabulce 9.4. Pro ilustraci jsou na obr. 9.7 ÷ 9.9 znázorněny modelové i experimentální výsledky.

Tabulka 9.4 - Modelové parametry PES tkanin pro závislost
pevnost - koncentrace NaOH při různých
teplotách

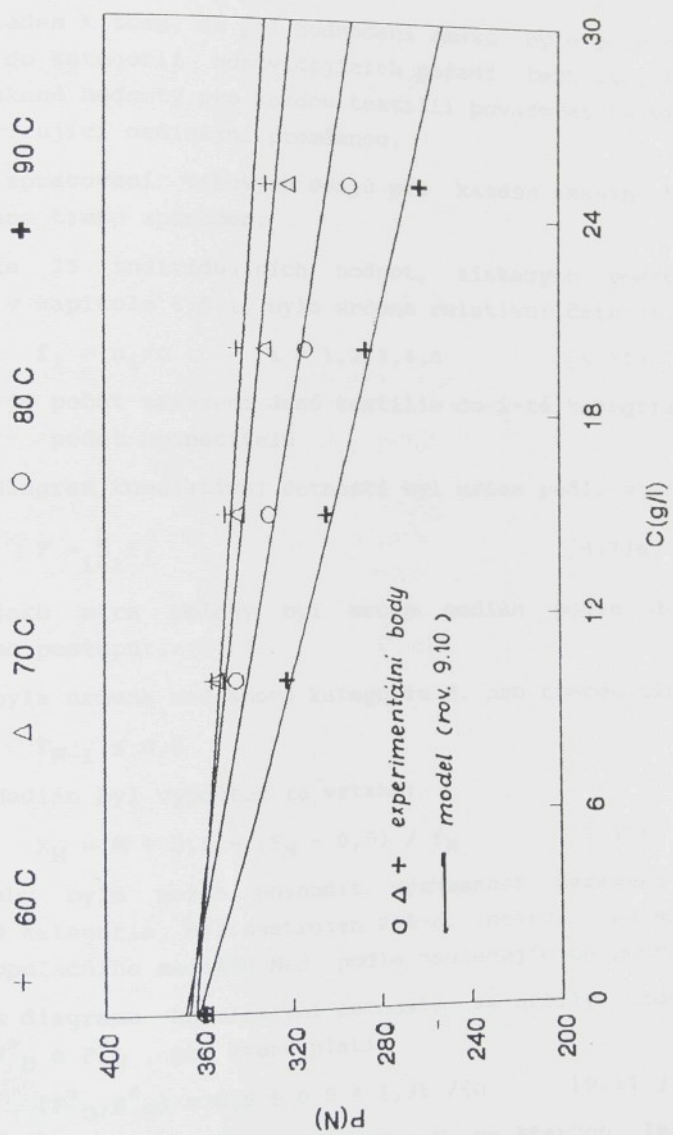
Tkanina	Parametry	Teplota [°C]			
		60	70	80	90
I	$a \cdot 10^{-2}$	5,9496	5,9151	5,8932	5,9081
	s_a	3,3363	1,5493	2,9387	5,7803
	$b \cdot 10^3$	-3,0706	-3,2878	-4,9324	-8,5013
	$s_b \cdot 10^4$	3,3858	1,6307	3,1413	6,3293
II	$a \cdot 10^{-2}$	4,4249	4,4458	4,3915	4,3711
	s_a	8,4348	13,6381	3,3751	8,0772
	$b \cdot 10^3$	-3,5337	-5,8715	-11,0849	-15,3770
	$s_b \cdot 10^4$	1,1888	1,9457	5,0726	12,6302
III	$a \cdot 10^{-2}$	3,6279	3,6553	3,6729	3,6181
	s_a	4,1542	6,5437	9,9139	3,9296
	$b \cdot 10^3$	-2,9082	-4,3921	-7,5361	-12,0408
	$s_b \cdot 10^4$	0,7097	1,1233	1,7341	7,2232



Obr. 9.7 - Závislost pevnosti na koncentraci NaOH tkanina I



Obr. 9.8 - Závislost pevnosti na koncentraci NaOH
tkanina II



Obr. 9.9 - Závislost pevnosti na koncentraci NaOH
tkanina III

9.3.1 Zpracování hodnot subjektivního hodnocení omaku

Vzhledem k tomu, že při hodnocení omaku bylo provedeno třídění do kategorií odpovídajících pořadí textilie, bylo možno získané hodnoty pro každou textilií považovat za výběr charakterizující ordinální proměnnou.

Při zpracování takových údajů pro každou tkaninu bylo postupováno tímto způsobem:

a) ze 35 individuálních hodnot, získaných postupem popsáným v kapitole 8.5.1, byla určena relativní četnost:

$$f_i = n_i/n \quad i = 1, 2, 3, 4, 5 \quad [9.11]$$

kde n_i je počet zařazení dané textilie do i -té kategorie
 n počet hodnotitelů

b) diagram kumulativní četnosti byl určen podle vztahu:

$$F = \sum_{i=1}^n f_i \quad [9.11a]$$

c) jako míra polohy byl určen medián podle dvou-
 stupňového postupu:

- byla určena mediánová kategorie M , pro kterou platí:

$$F_{M-1} \leq 0,5$$

- Medián byl vypočten ze vztahu:

$$X_M = M + 0,5 - (F_M - 0,5) / f_M \quad [9.11b]$$

d) aby bylo možno posoudit významnost zařazení do mediánové kategorie, byl sestaven 95%-ní interval spolehlivosti populačního mediánu Med podle následujících postupů:

- z diagramu kumulativní četnosti se určily hodnoty F_D^* a F_H^* , pro které platí:

$$(F_D^*, F_H^*) = 0,5 \pm 0,5 * 1,96 / \sqrt{n} \quad [9.11c]$$

- byly stanoveny kategorie D a H , ve kterých ležely F_D^* a F_H^*

- opravné koeficienty byly určeny podle vztahů:

$$d = (F_D^* - F_{D-1}) / f_D \quad [9.11d]$$

$$h = (F_H^* - F_{H-1}) / f_H \quad [9.11e]$$

- interval spolehlivosti Mediánu byl určen dle vztahu:

$$D - 0,5 + d \leq \text{Med} \leq H - 0,5 + h \quad [9.11f]$$

Zpracované výsledky subjektivního hodnocení omaku jsou uvedeny v tabulce 9.6.

V případě, že se u některých textilií intervaly spolehlivosti překrývají, nelze je považovat co do úrovně omaku za rozdílné.

9.3.2 Zpracování hodnot objektivního hodnocení omaku, měřených na standardních přístrojích

Jak bylo uvedeno v kapitole 8.5.2.2, princip tohoto hodnocení spočívá v tom, že každé charakteristice je přiřazena určitá váha, s jakou má vliv na výsledný subjektivní omak a zároveň je nelineárně transformována.

V práci [50] byly přiřazeny těmto charakteristikám váhy pro košiloviny:

a_1 :	plošná měrná hmotnost	w	- 0,21
a_2 :	ohybová tuhost	f_r	- 0,26
a_3 :	tloušťka	t	- 0,26
a_4 :	úhel zotavení	w_r	- 0,14
a_5 :	zatížení k deformaci textilie ve směru diagonály na systém osnova - útek	f_e	- 0,13

Výpočet funkce příslušnosti $\mu(x)$ byl proveden podle článku 7.2.2.

speciálně pro jednotlivé vlastnosti platí:

- plošná měrná hmotnost:

$$\begin{aligned}\mu_w(x) &= 1 && \text{pro } 0 \leq x \leq 5 \\ \mu_w(x) &= 0,5 - 0,5 \sin(\pi/15 * (x - 12,5)) && \text{pro } 5 < x < 20 \\ \mu_w(x) &= 0 && \text{pro } x \geq 20\end{aligned}$$

- tloušťka:

$$\begin{aligned}\mu_t(x) &= 1 && \text{pro } 0 \leq x \leq 0,12 \\ \mu_t(x) &= 0,5 - 0,5 \sin(\pi/0,38 * (x - 0,31)) && \text{pro } 0,12 < x < 0,5 \\ \mu_t(x) &= 0 && \text{pro } x \geq 0,5\end{aligned}$$

- ohybová tuhost:

$$\begin{aligned}\mu_{fr}(x) &= 1 && \text{pro } 0 \leq x \leq 0,30 \\ \mu_{fr}(x) &= 0,5 - 0,5 \sin(\pi/2,20 * (x - 1,40)) && \text{pro } 0,30 < x < 2,50 \\ \mu_{fr}(x) &= 0 && \text{pro } x \geq 2,50\end{aligned}$$

- zatížení:

$$\begin{aligned}\mu_{fe}(x) &= 1 && \text{pro } 0 \leq x \leq 50 \\ \mu_{fe}(x) &= 0,5 - 0,5 \sin(\pi/550 * (x - 325)) && \text{pro } 50 < x < 600 \\ \mu_{fe}(x) &= 0 && \text{pro } x \geq 600\end{aligned}$$

- pro úhel zotavení byla naměřena přímková závislost ve tvaru:

$$\begin{aligned}\mu_{wr}(x) &= 1 && \text{pro } x \geq 5 \\ \mu_{wr}(x) &= \frac{x - 1}{4} && \text{pro } 1 < x < 5 \\ \mu_{wr}(x) &= 0 && \text{pro } 0 \leq x \leq 1\end{aligned}$$

Výsledky výpočtu $\mu(x)$ jsou uvedeny v tabulce 9.5 a hodnoty omaku $H = A \cdot R^*$ jsou uvedeny v tabulce 9.6.

9.3.3 Zpracování hodnot naměřených na KES - systému

9.3.3.1 Výpočet hodnoty základního vjemu omaku (HV)

Z hodnot (16 charakteristik) naměřených na KES-systému byly predikovány čtyři základní vjemy (HV), které mají vliv na celkový omak košilovin. Jsou to [51]:

KOSHI - tuhost
NUMERI - hladkost
FUKURA - plnost
HARI - antislývavost

Pro posouzení velikosti každého základního vjemu omaku byla navržena regresní rovnice:

$$Y_i = C_{i0} + \sum_{j=1}^{16} C_{ij} X_j \quad [9.12]$$

kde Y_i je hodnota i -tého základního vjemu omaku, hodnocená expertním způsobem, $i = 1, 2, 3, 4$

C_{i0}, C_{ij} regresní koeficienty
 X_j naměřená hodnota j -té charakteristiky

Pro zjednodušení se hodnoty X_j převádějí na bezrozměrnou veličinu, takže rovnice [9.12] přecházejí na tvar:

$$Y_i = C_{i0} + \sum_{j=1}^{16} C_{ij} D_j \quad [9.13]$$

kde $D_j = (X_j - \bar{X}_j) / \sigma_j$

Velikosti průměrů $\bar{X}_j$ a směrodatných odchylek σ_j byly vypočteny na základě velkého počtu měření, vždy pro každou třídu tkanin. Pro košiloviny byly použity hodnoty uvedené v literatuře [59] a v tabulce 1 - přílohy.

Také regresní konstanty C_{i0} a C_{ij} , které byly vypočteny pomocí metody nejmenších čtverců a stepwise regrese, jsou uvedeny v práci [59] a v tabulce 2 - přílohy.

Z tabulky 2 - přílohy plyne, že korelační koeficienty mezi experimentálními a výpočtovými hodnotami regresní rovnice 8.16 jsou ovlivněny pouze prvními 8 charakteristikami. Další zbývající charakteristiky již neovlivňují zvýšení hodnoty korelačního koeficientu. Proto výpočet každého základního vjemu omaku v této práci byl proveden s prvními osmi charakteristikami.

Výsledky základních vjemů omaku (HV) jsou uvedeny v tabulce 9.5.

Tabulka 9.5 - Vypočtené hodnoty funkce $\mu(x)$
a hodnoty základního vjemu omaku (HV)

Tkanina	$\mu(x)$					HV			
	$\mu_W(x)$	$\mu_{fr}(x)$	$\mu_t(x)$	$\mu_{Wr}(x)$	$\mu_{fe}(x)$	Tuhost	Antispl.	Plnost	Hladkost
I	0,5010	0,4999	0,5027	0,3418	0,0000	5,9421	7,5421	3,4338	3,4392
I 60°C	0,5019	0,4961	0,5029	0,3270	0,4908	5,9146	7,3811	3,8732	3,5092
I 80°C	0,5022	0,5011	0,5027	0,3265	0,4918	5,6248	7,1097	3,7595	3,5727
I 90°C	0,5027	0,5035	0,5038	0,4105	0,4917	5,9906	6,9426	3,9034	4,1098
II	0,5023	0,4990	0,5022	0,3305	0,4911	5,6786	7,1761	4,2795	3,3920
II 60°C	0,5027	0,4998	0,5023	0,3240	0,4938	5,6883	7,2295	4,3801	3,5260
II 80°C	0,5031	0,5020	0,5026	0,3948	0,4952	5,6204	6,7492	4,2928	3,9377
II 90°C	0,5040	0,5044	0,5032	0,4038	0,4988	5,5139	6,0212	4,0550	4,7778
III	0,5012	0,4973	0,5000	0,3750	0,4962	5,6547	7,2442	4,5645	3,2706
III 60°C	0,5028	0,4961	0,5000	0,3650	0,4972	5,6012	7,0335	4,4309	3,6459
III 80°C	0,5024	0,4987	0,5022	0,3838	0,5000	5,6425	6,9164	3,9461	3,6911
III 90°C	0,5031	0,5011	0,5027	0,3775	0,5000	5,3754	6,0995	4,0823	4,5894

9.3.3.2 Výpočet celkové hodnoty omaku (THV)

Pro čtyři základní vjemy jsou takto určeny složky čtyřrozměrného vektoru Y :

$$Y = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ Y_4 \end{bmatrix}$$

Každý základní vjem přispívá do celkového vjemu určitou základní mírou, která se určuje podle vztahu:

$$Z_i = K_{1i}(Y_i - M_{1i})/s_{1i} + K_{2i}(Y_i^2 - M_{2i})/s_{2i} \quad [9.14]$$

Parametry K_i , M_i , s_i jsou uvedeny v literatuře [51] a v tabulce 3 přílohy.

Celková hodnota vjemu, která určuje míru kvality omaku, se vypočítá z rovnice:

$$THV = k_0 + \sum_{i=1}^4 Z_i \quad [9.15]$$

Výsledky THV jsou uvedeny v tabulce 9.6.

Tabulka 9.6 - Výsledky subjektivního a objektivního hodnocení omaku

Tkaniny	W [%]	P [N]	Subjektivní	Standard (H)	KES (THV)
I	-	591,64	2,799 ÷ 3,619	0,4095	3,2540
I _{60°C}	0,70	560,00	3,499 ÷ 3,931	0,4762	3,3655
I _{80°C}	2,05	537,00	3,199 ÷ 4,139	0,4776	3,4528
I _{90°C}	2,97	491,00	4,438 ÷ 4,796	0,4896	3,3892
II	-	436,68	2,782 ÷ 3,601	0,4776	3,3338
II _{60°C}	0,91	420,33	2,615 ÷ 3,431	0,4772	3,2681
II _{80°C}	3,50	350,66	2,991 ÷ 4,077	0,4875	3,4002
II _{90°C}	6,27	327,50	3,448 ÷ 4,442	0,4895	3,4125
III	-	349,16	2,434 ÷ 3,840	0,4828	3,3277
III _{60°C}	0,82	345,00	2,434 ÷ 3,240	0,4816	3,2750
III _{80°C}	3,00	341,00	3,173 ÷ 4,312	0,4846	3,3746
III _{90°C}	5,34	287,00	3,586 ÷ 4,526	0,4856	3,3906

VÝSLEDKY DISERTACE S UVEDENÍM NOVÝCH POZNATKŮ

10. DISKUSE

Alkalické odbourání polyesteru je rozsáhlá problematika. Vzhledem k zaměření této práce budou diskutovány pouze:

- úbytek hmotnosti PES textilie
- změna struktury vláken
- vliv na pevnost tkanin
- vliv na sorpční vlastnosti tkanin
- vliv na organoleptické vlastnosti tkanin

Při navrhování modelu kinetiky alkalického odbourání PES textilie a hledání korelace mezi úbytkem hmotnosti a vlastnotmi PES tkanin se mohou projevit tyto hlavní zdroje chyb:

- chyby způsobené experimentálními nepřesnostmi při přípravě k hydrolýze
- chyby měření charakteristik (ty jsou částečně eliminovány opakováním experimentů)
- chyby způsobené kolísáním struktury tkanin (ty jsou také průměrovány při opakování experimentů se vzorky odebranými z různých míst na tkanině)

Pro eliminování chyb způsobených experimentálními nepřesnostmi byly vzorky připraveny ze stejné tkaniny, předeprané stejným způsobem (viz kapitola 8.1.1). Homogenní distribuce alkálie na povrchu vláken a transport hydrolyzovaného produktu z povrchu vláken byly zajištěny konstantním mícháním roztoku pomocí motoru umístěného v přístroji. Při experimentální práci se ukázalo, že reprodukovatelnost při hydrolýze je lepší s použitím větších vzorků textilie.

Protože většina charakteristik byla sledována pouze v některých výrazných stupních úbytku hmotnosti PES tkanin, nebylo možno výsledky zpracovat statisticky pro nalezení

regresního modelu. K objasnění významnosti jednotlivých faktorů, resp. interakci faktorů pro danou vlastnost byla použita metoda analýzy rozptylu uvedená v literatuře [62].

10.1 Úbytek hmotnosti PES textilií

Rozdíly v průběhu izotermních kinetických křivek alkalického odbourání tří hodnocených materiálů při stejných podmínkách alkalického zpracování ($T = 90^\circ\text{C}$, $C_{\text{NaOH}} = 15\text{g.l}^{-1}$) jsou ilustrovány na obr. 10.1.

Největší rychlost úbytku hmotnosti vykazuje tkanina PES-II (2% mol. modifikace KSI), menší tkanina PES-III (2% mol. modifikace KSI a PERT) a nejmenší rychlost úbytku hmotnosti vykazuje tkanina PES-I (1% mol. modifikace KSI).

Existuje celá řada modelů, navržených pro závislost hmotnostní ztráty polyesteru na čase alkalického zpracování [7,9,16÷19]. Většinou vychází, že $W_t[\%]$ se mění lineárně s časem.

V některých pracích [7,9,17] však byla nalezena exponenciální závislost mezi úbytkem hmotnosti $W_t[\%]$ a časem t .

Pomocí programu pro nelineární regresi ADSTAT bylo určeno, že pro všechny teploty a typy sledovaných kopolymerů nejlépe vyhovovala jednoduchá exponenciální závislost $W_t[\%]$ na t (model z rovnice 9.8). Tento model byl založen na základě představy povrchového odbourání polyesterového vlákna v alkalickém roztoku. Reakce mezi polyesterem a roztokem NaOH byla reprezentována schématy [S-4.2] a [S-4.4]. Pro výpočet kinetického modelu hydrolytického procesu byly použity pseudo-reakční řády (0,1) a bylo určeno, že pro všechny typy kopolyesteru PES-I, PES-II, PES-III nejlépe vyhovoval první řád reakce. To souhlasí také s předpoklady uvedenými v pracích [9,17,27].

Z rovnice 9.8 plyne, že rychlost alkalického odbourání (jejíž mírou je $W_t[\%]$) je konvexní funkcí času. Směrnice (jejíž mírou je $W_t[\%]$) je strmější, než při delších časech zpracování. Tento pokles je důsledkem zmenšení plochy reakčního povrchu vlákna a zároveň ubývání koncentrace NaOH

v roztoku během hydrolytického procesu (rovnice 8.11).

Obr. 9.4 ÷ 9.6 reprezentují experimenty, uskutečněné s různými koncentracemi NaOH. U každé textilie platí stejně, že rychlost odbourání stoupá se vzrůstem koncentrace NaOH. Zdá se, že čím je vyšší koncentrace hydroxidu sodného, tím je větší frekvence působení hydroxylových iontů v různých místech na řetězci polymeru. Následkem toho jsou vytvořeny relativně kratší segmenty řetězce, které snadněji opouštějí povrch polymeru do roztoku [19].

Vyšší rychlosti alkalického odbourání s vyššími koncentracemi NaOH jsou charakterizovány směrnici křivek (obr. 9.4 ÷ 9.6), kterým lze přiřadit význam rychlostních konstant. Hodnoty rychlostních konstant při různých koncentracích NaOH jsou uvedeny v tabulce 9.3. Z výsledků je zřejmé, že od určité poměrně nízké koncentrace NaOH (15 g.l^{-1}) v lázni probíhá alkalické odbourání s nepřilíši odlišnou konstantou rychlosti.

Vliv teploty na úbytek hmotnosti je charakterizován aktivační energií. Z teplotní závislosti rychlostní konstanty (viz tab. 9.1) byly vypočteny aktivační parametry, podle kterých posuzujeme energetickou náročnost procesu a které jsou mírou růstu rychlosti alkalického odbourání s teplotou.

Aktivační energie E (z Arrheniovy rovnice 9.9) je mírou růstu rychlosti s teplotou. Čím je menší, tím snadněji probíhá obecně alkalické odbourání. Je patrné, že se změnami E dochází i ke změnám frekvenčního faktoru B . Důvodem je, že přímo Arrheniovou rovnicí je dána velmi silná korelace mezi E a B (korelační koeficient vychází vyšší než 0,99, což je možno matematicky poměrně snadno dokázat z linearizovaného tvaru rovnice 9.9 [54]).

Důsledkem korelace mezi E a B je i konstantnost poměru $E/\ln B$, ta zde ale nijak nesouvisí s tzv. izokinetickou závislostí [54].

Z těchto faktů přímo vyplývá, že při posuzování aktivačních parametrů odděleně bychom mohli dojít ke zkresleným závěrům. Proto jsou v tabulce 9.2 uvedeny obě hodnoty i jejich poměr $E/\ln B$. Při vyhodnocování sérií izotermních křivek experimentů závisí tato korelace i na sledovaném rozmezí teplot a je zřejmě hlavní příčinou toho, že mají

odhady E uváděné v literatuře tak rozdílné hodnoty. Také význam těchto hodnot je nutno považovat za relativní a srovnatelný pouze v rámci použité metodiky a způsobu interpretace experimentálních dat.

Rudaková a kol. [25] uvádějí pro klasický PES hodnotu aktivační energie kolem $75,24 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Vypočtené hodnoty E v tabulce 9.2 nejsou vysoké a přibližně souhlasí s hodnotami Datyeho a Palana [20] (pro PES uvádějí $E = 41,1902 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a pro A-PES $E = 48,264 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Tyto nízké hodnoty E podporují hypotézu, že při alkalické hydrolyze polyesteru není řídicím dějem difúzní proces hydroxylových iontů dovnitř polymerního vlákna [20]. Tento problém bude také diskutován z výsledků měření KRČ.

S použitím vypočtených hodnot E v tabulce 9.2 je možno vypočítat přibližně shodné hodnoty konstantní rychlosti podle vzorce uvedeného v literatuře [5] v teplotním rozmezí $60 \div 110^\circ\text{C}$.

$$k_{T1} = k_{T2} \exp \left(- \left(\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right) \right) \quad [10.1]$$

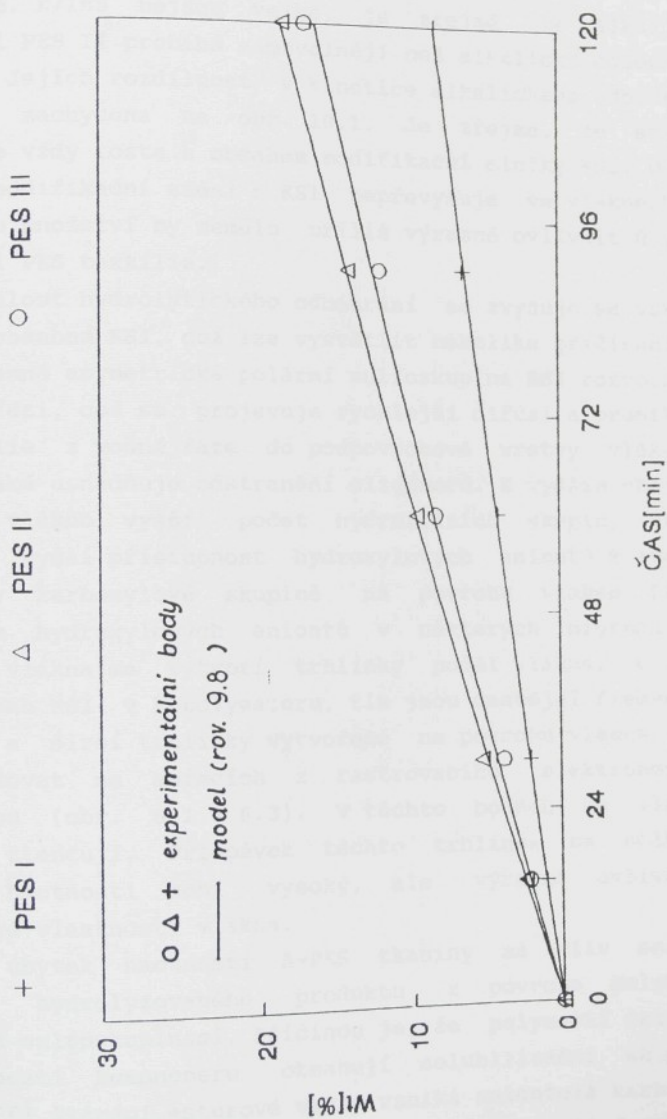
Pro porovnání jsou v tabulce 10.1 uvedeny hodnoty rychlostní konstanty, vypočtené z navrženého modelu rovnice 9.8 a z rovnice 10.1.

Tabulka 10.1 - Porovnání vypočtených hodnot rychlostních konstant

T [°C]	PES I		PES II		PES III	
	$k \cdot 10^4$ [min ⁻¹] (*)	$k \cdot 10^4$ [min ⁻¹] (**)	$k \cdot 10^4$ [min ⁻¹] (*)	$k \cdot 10^4$ [min ⁻¹] (**)	$k \cdot 10^4$ [min ⁻¹] (*)	$k \cdot 10^4$ [min ⁻¹] (**)
60	1,862	1,831	3,384	3,599	3,107	3,065
70	2,939	2,995	6,364	6,237	5,156	5,307
80	4,094	4,726	10,148	10,476	8,776	8,941
90	7,326	7,326	17,102	17,102	14,585	14,858

*) vypočtené hodnoty podle rovnice 9.8

***) vypočtené hodnoty podle rovnice 10.1



Obr. 10.1 - Porovnání rychlosti alkalického odbourání materiálu při teplotě 90°C a koncentraci NaOH 15 g/l

Z tabulky 10.1 plyne, že hodnoty rychlostní konstanty vypočtené z navrženého modelu rovnice 9.8 a rovnice 10.1 jsou relativně shodné.

Z porovnání vypočtených hodnot aktivačních parametrů (tabulka 9.2) vyplývá, že alkalické odbourání PES II a PES III probíhá výrazně rychleji než PES I. I když rozdíly v E resp. $E/\ln B$ nejsou velké, je zřejmé, že alkalické odbourání PES II probíhá samovolněji než alkalické odbourání PES III. Jejich rozdílnost v kinetice alkalického odbourání je také zachycena na obr. 10.1. Je zřejmé, že stupeň degradace vždy roste s obsahem modifikační složky KSI. Obsah PERT v modifikační směsi s KSI nepřevyšuje ve vláknech 1% [2]. Toto množství by nemělo příliš výrazně ovlivnit úbytek hmotnosti PES textilie.

Rychlost hydrolytického odbourání se zvyšuje se vzrůstajícím obsahem KSI, což lze vysvětlit několika příčinami.

Objemná asymetrická polární sulfoskupina KSI rozvolňuje amorfni fázi, což se projevuje rychlejší difúzí a proniknutím alkálie z vodné fáze do podpovrchové vrstvy vlákenné fáze a také usnadňuje odstranění oligomerů. S vyšším obsahem KSI má vlákno vyšší počet hydrofilních skupin, které dovolují vyšší přístupnost hydroxylových aniontů k atomům uhlíku v karbonylové skupině na povrchu vláken [22]. Působením hydroxylových aniontů v některých místech na povrchu vlákna se vytvoří trhlinky podél vlákna. Čím je větší obsah KSI v kopolyesteru, tím jsou častější frekvence a hlubší a širší trhlinky vytvořené na povrchu vlákna. To lze sledovat na snímcích z rastrovacího elektronového mikroskopu (obr. 8.1 ÷ 8.3). V těchto bodech se vlákna lokálně ztenčují. Příspěvek těchto trhlinek na celkový úbytek hmotnosti není vysoký, ale výrazně ovlivňuje mechanické vlastnosti vlákna.

Na úbytek hmotnosti A-PES tkaniny má vliv snadná desorpce hydrolyzovaného produktu z povrchu polymeru způsobená sulfoskupinami. Příčinou je, že polymerní řetězce s přítomností komonomeru obsahují solubilizační skupinu $-SO_3Na$. Při štěpení esterové vazby vzniká aniontová karboxylová skupina. Tyto dvě aniontové skupiny podporují desorpci odbouraného segmentu polymerního řetězce z povrchu vlákna do

alkalického roztoku. Tím je usnadněn proces odbourání [20].

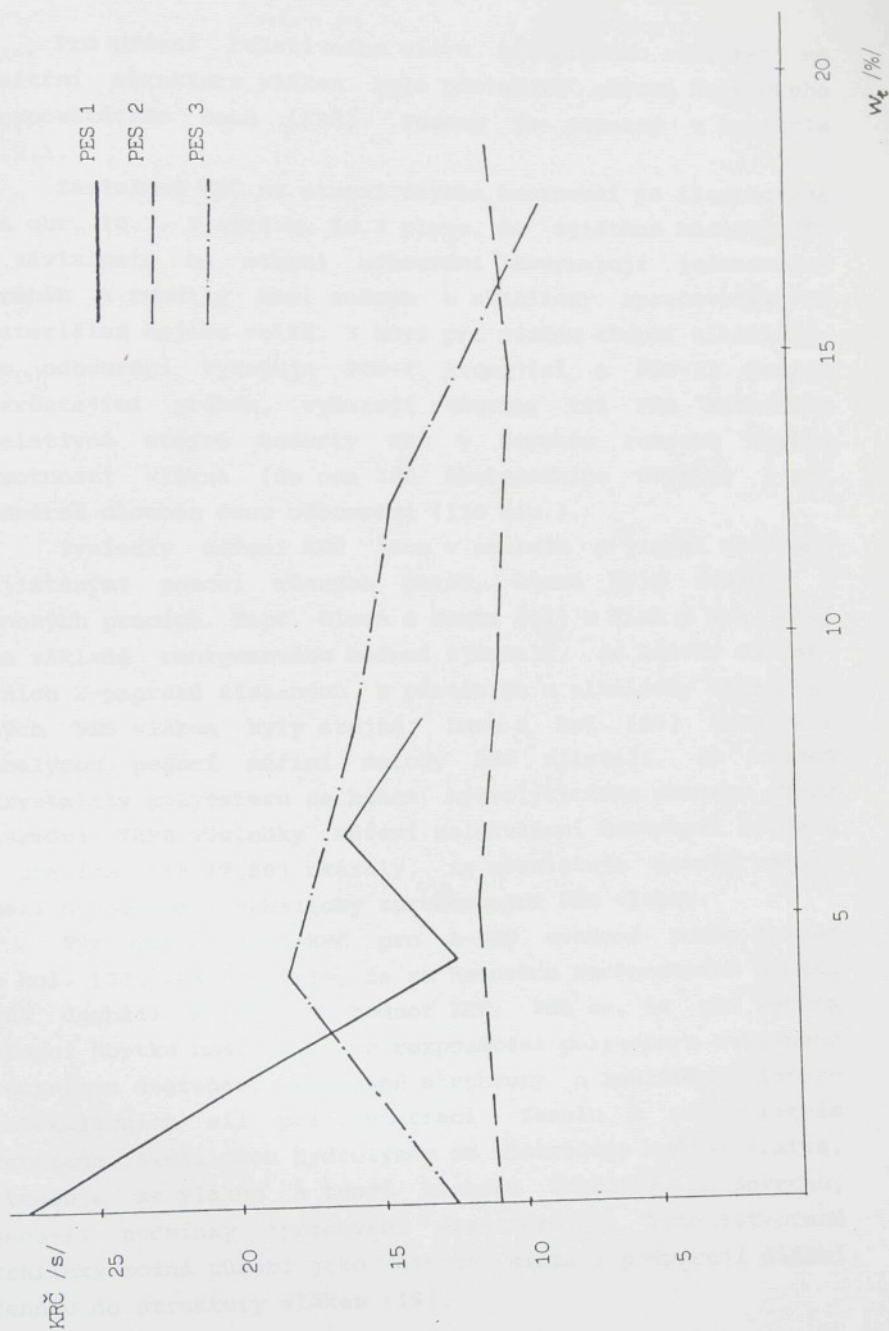
10.2 Povrchová změna vláken

Povrchová změna vláken po alkalickém odbourání je zachycena na obr. 8.1 ÷ 8.3. U všech tří kopolyesterových textilií vykazuje stejný trend: rezná PES vlákna mají hladký povrch s oligomery (a), při malé ztrátě hmotnosti na povrchu vznikají úzké trhlinky, které jsou orientovány rovnoběžně s osou vlákna (b). Množství a rozměr těchto trhlinek stoupá se vzrůstající ztrátou hmotnosti (c).

Gorrafa [15] na základě fotografického zkoumání povrchu alkalicky zpracovaných PES vláken objevil, že hydrolyza zpočátku probíhá na celém povrchu vlákna a pak při vyšším stupni úbytku hmotnosti pokračuje ve zvětšených trhlinkách. Avšak uvedené obrázky (b) u všech tří materiálů PES-I, PES-II i PES-III ukazují, že trhlinky jsou vytvořené na povrchu vláken i při malém stupni ztráty hmotnosti PES textilie. Tvorbu trhlinek lze vysvětlit lokálním uvolněním struktury podpovrchových vrstev [20].

Z výsledků REM studie je zřejmé, že množství a velikost vytvořených trhlinek na povrchu vláken koreluje s obsahem KSI v polymeru a odpovídá rychlosti úbytku hmotnosti každého druhu materiálu. Při stejných podmínkách alkalického zpracování vykazala vlákna z tkaniny PES-II největší povrchovou změnu, menší změna byla u vláken tkaniny PES-III a nejmenší změna byla u vláken tkaniny PES-I. Z toho plyne, že na úbytku hmotnosti PES vláken se podílí také vytvoření trhlinek na jejich povrchu.

Narušení kompaktního povrchu PES vláken ovlivňuje vlastnosti, které jsou diskutovány dále.



Obr. 10.2 - Závislost $KR\check{C}$ na úbytku hmotnosti

10.3 Struktura vláken

Pro určení relativního vlivu alkalického odbourání na vnitřní strukturu vláken bylo provedeno měření kritického rozpouštěcího času (KRČ). Postup je popsán v kapitole 8.2.1.

Závislost KRČ na stupni úbytku hmotnosti je ilustrována na obr. 10.2. Z obrázku 10.2 plyne, že zjištěné hodnoty KRČ v závislosti na stupni odbourání nevykazují jednoznačný průběh a rozdíly mezi rezným a alkalicky zpracovaným PES materiálem nejsou velké. I když při nízkém stupni alkalického odbourání vykazuje PES-I klesající a PES-II naopak vzrůstající průběh, vykazují všechny tři PES materiály relativně stejné hodnoty KRČ v širokém rozsahu úbytku hmotnosti vlákna (do cca 20% hmotnostního úbytku) i při poměrně dlouhém času odbourání (120 min.).

Výsledky měření KRČ jsou v souladu s jinými výsledky zjištěnými pomocí různých metod, které byly uváděny v mnohých pracích. Např. Olson a Wentz [18] a Kish a kol. [16] na základě rentgenového měření zjistili, že křivky difrakčních X-paprsků získaných z původních a alkalicky zpracovaných PES vláken byly stejné, Dave a kol. [19] termickou analýzou pomocí měřicí metody DSC zjistili, že stupeň krystality polyesteru se během hydrolytického procesu skoro nezmění. Také výsledky měření molekulární hmotnosti uvedené v pracích [16,19,20] ukázaly, že neexistuje patrný rozdíl mezi původními a alkalicky zpracovanými PES vlákny.

Výsledky měření KRČ pro A-PES uvedené podle Teliho a kol. [33] však ukázaly, že za hodnotou hmotnostního úbytku 30% dochází k poklesu hodnot KRČ. Zdá se, že při větším stupni úbytku hmotnosti je rozpouštění polyesteru ovlivněno postupnou degradací vláknenné struktury a zeslabením intermolekulárních sil při penetraci fenolu k molekulárním řetězcům. Alkalickou hydrolýzou se odstraňuje vnější vrstva, ztenčuje se vlákno a tvoří hluboké trhlinky na povrchu, jsou-li podmínky zpracování drastičtější. Tyto vytvořené trhlinky možná působí jako aktivní místa a podporují difúzi fenolu do struktury vláken [19].

Z toho plyne, že metoda KRČ je sice velmi citlivá pro zjištění strukturální změny PES vláken [39], ale v případě vysokého stupně úbytku hmotnosti je nutné provést ověření pomocí jiné metody.

Z výše uvedené skutečnosti vyplývá, že hydrolýza probíhá jen na povrchu vláken a nezpůsobuje změny v nadmolekulární struktuře. To podporuje hypotézu, že při alkalickém odbourání nedifundují hydroxylové ionty hluboko do polymerní fáze a alkálie nenapadá "selektivně" přístupnější oblasti, jako jsou amorfni a mezifibrilární.

10.4 Pevnost a tažnost PES tkanin

Úbytek pevnosti alkalicky zpracované PES textilie je nedůležitějším negativním faktorem, ovlivňujícím kvalitu této úpravy. Jak uvedli Dave a kol. [19], závislost úbytku pevnosti na úbytku hmotnosti je lineární s vysokým korelačním koeficientem ($r = 0,989$), ale experimentální výsledky a také výsledky uváděné v jiných pracích [7,22] ukazují, že při stejném stupni úbytku hmotnosti mohou existovat různé velikosti úbytku pevnosti. Velmi záleží na podmínkách zpracování pro získání stupně úbytku hmotnosti (T, t, C_{NaOH}). Z hlediska přibližných podmínek provozní praxe zde bude diskutována závislost úbytku pevnosti na koncentraci hydroxidu sodného při různých teplotách zpracování.

V práci [7] byl navržen model mocninného typu, který byl také experimentálně ověřen.

Pomocí programu ADSTAT bylo určeno, že pro všechny teploty a typy sledovaných kopolyesterů nejlépe vyhovuje exponenciální závislost $P[N]-C[g/l]$ z rovnice 9.10.

Z obrázků 9.7 ÷ 9.9 plyne, že všechny tři textilie vykazují stejný trend úbytku pevnosti. Čím jsou drastičtější podmínky zpracování (T, C_{NaOH}), tím je větší pokles pevnosti.

Významnost koncentrace NaOH, teploty zpracování resp. jejich interakce na pokles pevnosti tkanin byla testována pomocí dvoustupňové analýzy rozptylu naměřených hodnot. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 10.2.

Tabulka 10.2 - Výsledky analýzy rozptylu naměřených hodnot pevnosti PES tkanin

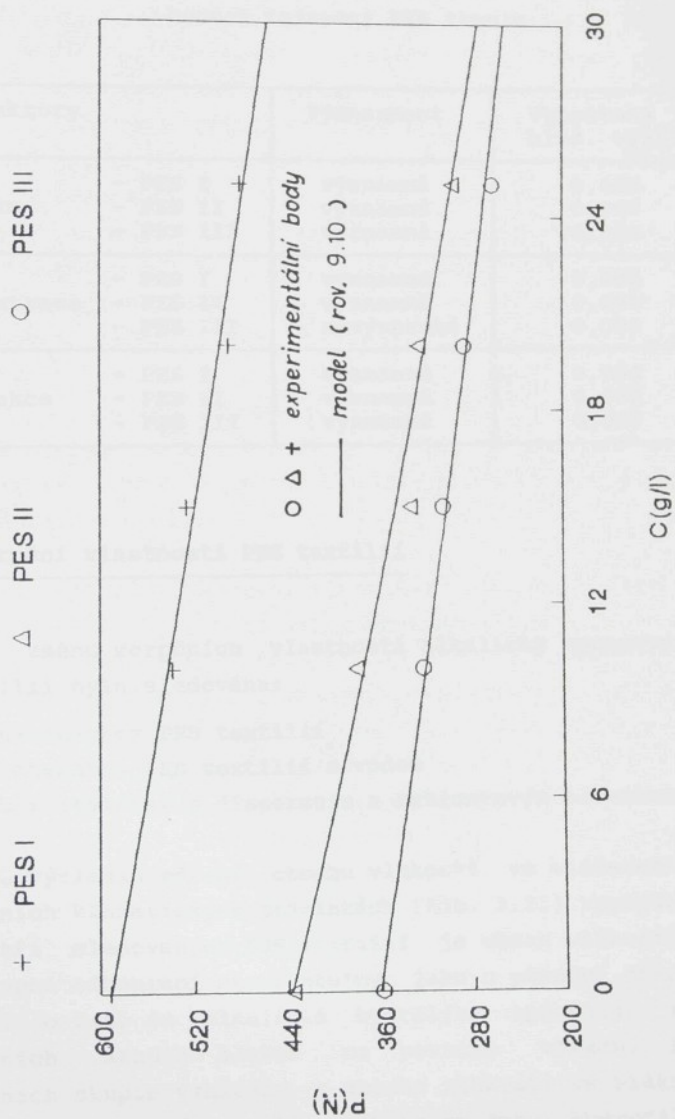
Faktory		Významnost	Vypočtená hlad. význ.
Teplota	- PES I	významná	0,000
	- PES II	významná	0,000
	- PES III	významná	0,000
Koncentrace NaOH	- PES I	významná	0,000
	- PES II	významná	0,000
	- PES III	významná	0,000
Interakce	- PES I	nevýznamná	0,135
	- PES II	významná	0,000
	- PES III	významná	0,000

Rozdíly v průběhu ztráty pevnosti tří hodnocených PES textilií při stejných podmínkách alkalického zpracování jsou ilustrovány na obr. 10.3.

Je patrné, že pevnost PES textilií je především závislá na pevnosti PES vlákna (viz tab. 8.1). U všech kopolyesterů se vždy pevnost při růstu obsahu modifikační komponenty snížila. Souvisí to pravděpodobně s heterogenitou v řetězcích kopolymerů, které nedovolí využít všechny typy sekundárních vazeb [2]. Při stejných podmínkách zpracování vykazuje tkanina PES-II nepatrně rychlejší pokles pevnosti (směrnice křivky je strmější), pomalejší průběh je u tkaniny PES-I a PES-III. Z toho vyplývá, že pokles pevnosti také ovlivňuje obsah KSI v kopolyesteru. Příčinou poklesu pevnosti alkalicky zpracovaných PES textilií je zmenšení průměru vláken a tvorba trhlinek na povrchu vlákna. Trhlinky se projevují jako slabší místa ve struktuře, která velmi podporují porušení textilie.

Tažnost PES textilií je uvedena v tabulkách 8.14 ÷ 8.16. Je zřejmé, že tažnost je nepřímě úměrná obsahu KSI. Tento jev patrně souvisí s "křehnutím" vláken, které je způsobeno tímto komonomerem [2].

Z tabulky 8.14 ÷ 8.16 plyne, že u všech sledovaných PES textilií je jen nepatrný pokles tažnosti v širokém rozmezí teploty a koncentrace NaOH.



Obr. 10.3 - Porovnání pevnosti PES tkanin
($T = 90^{\circ}C$, $t = 30$ min.)

Významnost koncentrace NaOH, teploty zpracování resp. jejich interakce na pokles tažnosti tkanin byla testována pomocí dvoustupňové analýzy rozptylu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 10.3.

Tabulka 10.3 - Výsledky analýzy rozptylu naměřených hodnot tažnosti PES tkanin

Faktory		Významnost	Vypočtená hlad. význ.
Teplota	- PES I	významná	0,000
	- PES II	významná	0,000
	- PES III	významná	0,023
Koncentrace NaOH	- PES I	významná	0,000
	- PES II	významná	0,000
	- PES III	nevýznamná	0,096
Interakce	- PES I	významná	0,000
	- PES II	významná	0,000
	- PES III	významná	0,005

10.5 Sorpční vlastnosti PES textilií

Pro změnu sorpčních vlastností alkalicky zpracovaných PES textilií byla sledována:

- navlhavost PES textilií
- interakce PES textilií s vodou
- barvitelnost s disperzním a kationtovým barvivem

ad a) Z výsledků měření obsahu vlhkosti ve vláknech při standardních klimatických podmínkách (tab. 8.21) vyplývá, že u všech tří sledovaných PES textilií je obsah vlhkosti pro různé stupně odbourání skoro stejný jako u původní tkaniny. To svědčí o tom, že alkalická hydrolýza způsobuje vznik hydrofilních skupin hlavně na povrchu vláken. Efekt hydrofilních skupin vzhledem k obsahu vlhkosti ve vláknech je vysoce "zředěný" přítomností velkého množství hydrofilního podpovrchového polymeru, které se prakticky nezmění po

alkalickém zpracování [19]. Proto tato technika není dostatečně sensitivní a nestačí k odhalení změny hydrofilicity alkalicky odbouraného PES materiálu.

ad b) Výsledky kapkového testu (viz tab. 8.22) ukazují, že nasáklivost vody alkalicky zpracovaných textilií je výrazně lepší než původní tkaniny. Již malá ztráta hmotnosti ($1,09 \div 2,53\%$) vede k výraznému zlepšení, ale větší ztráta hmotnosti (dokonce $16,5 \div 18,46\%$) dále nevykazuje lepší nasáklivost tkaniny. Příčinou takového anomálního chování je uvolnění struktury tkanin a nepatrná změna hydrofilních skupin na povrchu vláken.

Malá eroze na povrchu vláken způsobuje vytvoření nových kapilár, které vedou ke zkrácení času rozpíjení vody. Větší ztráta hmotnosti už nebude vytvářet nové kapiláry, ale bude se zvětšovat prostor mezi vlákny, což vede ke snížení kapilárního vlivu.

Čas rozpíjení vodní kapky u tkaniny PES II, PES III je relativně stejný, u tkaniny I je delší, to odpovídá menší nerovnosti vytvořené na povrchu vlákna PES I, která je dobře viditelná ze snímků REM.

ad c) Pro hodnocení sorpční vlastnosti alkalicky zpracovaných PES textilií byly také uskutečněny barvicí experimenty. Výsledky barvení při teplotách 80°C , 100°C neukazují žádné změny v barvitelnosti mezi režnými textiliemi a textiliemi alkalicky odbouranými (až do cca 5% úbytku hmotnosti). Z důvodu nedostatečných dat běžného barvení (80°C , 100°C) se zde diskutuje pouze vysokotepečné barvení (115°C).

Výsledky barvení kationtovým barvivem ukazují, že při malém stupni úbytku hmotnosti ($5 \div 6\%$) je znatelně větší množství barviva nataženého na vláknech. Další ztráta hmotnosti už prakticky nezmění nebo nepatrně změní množství kationtového barviva nataženého na vláknech. To svědčí o tom, že počet karboxylových skupin vytvořených na povrchu vlákna se zachovává bez ohledu na další ztráty hmotnosti PES textilie. Při barvení alkalicky zpracovaných A-PES textilií dochází k difúzi kationtových barviv do vlákna a k jejich imobilizaci na přípustných sulfoskupinách (která je v málo orientovaných

oblastech amorfni fáze) a také na karboxylových skupinách vytvořených na povrchu vlákna. Z této skutečnosti a výsledků barvení kationtovým barvivem lze říct, že můžeme využívat schopnost vázání kationtového barviva ke karboxylovým skupinám vzniklým na povrchu vláken účinkem hydrolýzy jako kvantitativní zkoušky pro analýzu množství vzniklých -COOH skupin. Z výsledků kationtového barvení je zřejmé, že množství barviva nataženého na vláknech je přímo úměrné obsahu KSI v kopolymeru. Textilie PES I obsahuje pouze 1% koncentraci KSI, ukazuje výrazně menší množství kationtového barviva na vláknech, kdežto tkaniny PES II, PES III ukazují stejné množství kationtového barviva na vláknech.

Výsledky barvení disperzními barvivy ukazují, že množství barviva nataženého na vláknech se zvyšuje se vzrůstající ztrátou hmotnosti PES textilie. Příčinou je povrchová nerovnost vláken, která má za následek zvětšení ploch mezi roztokem barviva a vláknem [10]. Vliv obsahu KSI na barvení disperzním barvivem (z hlediska rozvolňování struktury PES vláken pro snadnou difúzi barviva do vláken) zde neukazuje výrazný rozdíl mezi jednotlivými druhy A-PES textilií.

10.6 Organoleptické vlastnosti textilie

S úbytkem hmotnosti po alkalickém odbourání docílí tkanina větší volnosti ve vazebních bodech. Tkanina je splývavější a měkčí a dovoluje větší propustnost vzduchu, páry, vody. Vytvoření trhlinek a tím nerovnosti na vlákněm povrchu dává zvláštní "nepravidelnou hladkost" podobnou přírodnímu hedvábí. Tyto užité vlastnosti vyhodnocené každé zvlášť v pracích [11 ÷ 15, 20, 21] by mohly být zahrnuty do souboru tzv. organoleptické vlastnosti textilie.

Organoleptické vlastnosti se hodnotí v dnešní době pod známým pojmem "omak". Vzhledem k náročnosti získávání a zpracování experimentálních dat bylo v této práci provedeno měření omaku pouze na textiliích s vybranými stupni alkalického odbourání, v přípustném rozmezí úbytku pevnosti.

Zpracované výsledky subjektivního a objektivního hodnocení popsány postupem v kapitole 8.5 jsou zahrnuty do tabulky 9.6. Je patrné, že poměrně pracný výpočet na základě regresních rovnic vede k celkovému vyjádření omaku (THV) stejně jako použití vybraných standardních testů (HA).

Porovnání těchto údajů s výsledky subjektivního hodnocení vede k těmto závěrům:

- Hodnocení omaku podle jednoduchého postupu založeného na standardně měřených vlastnostech zde nevykazuje dostatečnou rozlišovací schopnost pro odhalení změny omaku u všech sledovaných PES textilií při různých stupních alkalického odbourání. Příčinou je malá změna ve většině uvedených vlastností (tloušťka, plošná hmotnost, pevnost) těchto upravených textilií.

- Časově náročný Kawabatův postup měření a vyhodnocování poměrně dobře koresponduje s výsledky subjektivního hodnocení a vykazuje lepší rozlišovací schopnost při hodnocení omaku alkalicky odbouraných PES textilií. Kawabatův postup je použitelný pro odhalení vlivu zušlechťovací technologie na kvalitu textilie [59,60].

Z uvedených výsledků v tab. 9.6. vyplývá, že ke změnám omaku dochází u A-PES textilie odbourané aspoň nad 2% úbytku hmotnosti. Tkaniny zpracované při teplotě 60°C (úbytek hmotnosti kolem 1%) vykazují horší omak než režný materiál. Důvodem je menší zotavovací schopnost (z výsledků měření úhlu zotavení, tab. 9.5.) u takto zpracovaných PES tkanin.

Při porovnání hodnot v tab. 9.6 s dlouhodobými výsledky uveřejněnými v práci [59] lze konstatovat, že vzorky režné a vzorky zpracované při teplotě 60°C patří mezi podprůměrné. Vzorky zpracované při teplotách 80°C, 90°C s větším úbytkem hmotnosti mezi velmi dobré.

Výsledky předložené práce lze stručně shrnout takto:

1. Kinetiku alkalické hydrolýzy PES textilie lze popisovat jednoduchým exponenciálním modelem. Tento model popisuje adekvátně experimentální závislosti. Model byl navržen za předpokladu reakce 1. řádu týkající se zmýdelnění polyesteru v roztoku NaOH.

Rychlost hydrolýzy se zvyšuje s obsahem KSI. Tento jev lze vysvětlit "rozvolněním struktury" a usnadněním desorpce hydrolyzovaných produktů způsobeným objemnými polárními sulfoskupinami v KSI.

Aktivační energie hydrolýzy u všech sledovaných A-PES materiálů je nízká, řádově v rozmezí $46,617 \div 52,120 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Hodnota aktivační energie se zvyšuje s obsahem KSI v kopolyesteru.

2. Alkalická hydrolýza se uskutečňuje na povrchu PES vláken. Hydroxylové ionty nedifundují hluboko do polymerní fáze, což indukují výsledky měření KRČ. Povrch vlákna je hydrofilnější vlivem karboxylových skupin vytvořených při porušování esterových vazeb (do cca $5 \div 6\%$ úbytku hmotnosti). Množství karboxylových skupin na povrchu vláken se relativně nezmění při dalším zvětšování stupně hmotnostní ztráty. To indukuje barvitelnost PES textilií kationtovým barvivem.

3. Při alkalické hydrolýze se zmenšuje průměr vláken a vytvoří se trhlinky na povrchu vláken. Trhlinky jsou vytvořeny i při malém stupni odbourání (pod 1%). Tuto skutečnost lze sledovat ze snímků rastrovacího elektro-mikroskopického měření (REM). Trhlinky vznikají jako lokální působení hydroxylových aniontů na povrchu vlákna. Při stejných podmínkách alkalické hydrolýzy se četnost a rozměr trhlinek zvyšuje s obsahem KSI v kopolyesteru.

4. Povrchová nerovnost alkalicky odbouraných PES vláken zvětšuje stykovou plochu vláken s barvicím roztokem, tím zvyšuje množství barviva nataženého na vláknech.
5. Nejdůležitějším negativním jevem alkalické hydrolýzy je pokles pevnosti během procesu. Tento pokles je tím větší, čím drastičtější jsou podmínky zpracování. Příčinou poklesu pevnosti textilie je především zmenšení průměru vláken a vytvoření trhlinek na jejich povrchu, kde působí jako defektní místa ve struktuře textilie.
6. Zmenšení průměru vláken během alkalické hydrolýzy a vytvoření nerovnosti na povrchu vláken uvolňuje vazné body tkaniny. Tím se stává tkanina splývavější a smáčivější vlivem nových kapilár. Soubor organoleptických charakteristik lze kvalifikovat subjektivním a objektivním hodnocením omaku. Objektivní hodnocení omaku podle KES systému umožňuje odhalit změnu omaku upravených PES textilií. Omak se zřetelně zlepšuje při stupni odbourání od 2% úbytku hmotnosti A-PES textilií. Tento způsob hodnocení je použitelnou pomůckou při hodnocení omaku textilie zejména s rozvojem nových druhů syntetických vláken, nových technologií a nových textilních výrobků. Omak se tak dostává na přední místo při hodnocení kvality textilií.

Literatura

- [1] Pospíšil, Z. a kol.: Příručka textilního odborníka, SNTL Praha, 1981
- [2] Militký, J. a kol.: Modifikovaná polyesterová vlákna, SNTL Praha, 1984
- [3] Pajgrt, O. a kol.: Polyesterová vlákna, SNTL Praha, 1973
- [4] Hladík, V. a kol.: Textilní vlákna, SNTL Praha, 1970
- [5] Hodul, P. a kol.: Textil 45 (1), 14 (1990)
- [6] Hodul, P. a kol.: Textil 46 (5), (1991)
- [7] Grancarič, A.M.: Tekstil 37 (12), 689 (1988)
- [8] Petuchov, B.V.: Poliefirnyje volokna, Chimia Moskva, 1976
- [9] Zaikov, G.E.: Vysokomol. Soed. 3, 513 (1981)
- [10] Maekawa, S.: J. text. News (5), 87 (1979)
- [11] Mittal, F.M.- Bhatt, V.R.: Amer. Dyestuff Rep. 74 (6), 26 (1985)
- [12] Chemifasern/Textilindustrie 35 (11), 799 (1985)
- [13] Elefante, G. a kol.: Chemifasern/Textilindustrie 36 (11), 892 (1986)
- [14] PES střížová vlákna (3), (1991), úkol č. 550 UZCHV
- [15] Gorrafa, A.M.: Text. Chem. Col. 12 (4), 83/33 (1980)
- [16] Noorpanah, P.- Kish, M.H.: Textile Science 91', Liberec 1991
- [17] Kallay, N. a kol.: Text. Res. J. 60 (11), 663 (1990)
- [18] Olson, L.M.- Wentz, M.: Text. Chem. Col. 16 (2), 48/35 (1984)
- [19] Dave, J. a kol.: J. Appl. Polym. Sci. 33, 445 (1987)
- [20] Datye, K.V.- Palan, H.B.: J. Appl. Polym. Sci. 38, 1447 (1989)
- [21] Houser, D.K.: Text. Chem. Col. 15, (4), 70/37 (1983)
- [22] Ibrahim, N.A.: Amer. Dyestuff Rep. 80 (9), 87 (1990)
- [23] Latta, B.M.: Text. Res. J. 54, 766 (1984)
- [24] Namboori, C.G.G.- Malcolm, S.H.: J. Appl. Polym. Sci. 12, 1999 (1968)
- [25] Rudankova, T.E. a kol.: Vysokomol. Soed. 14, 449 (1972)
- [26] Rudankova, T.E. a kol.: Vysokomol. Soed. 17, 1797 (1975)
- [27] Grobe, H. a kol.: Die Makromolekulare Chemie 76, 2839 (1975)
- [28] Zeronian, H.G. a kol.: Text. Chem. Col. 20 (4), 25 (1988)

- [29] Sanders, E.M.- Zeronian, H.G.: J. Appl. Polym. Sci. 27, 4477 (1982)
- [30] Ellison, S.M. a kol.: J. Appl. Polym. Sci. 27, 247 (1982)
- [31] Denter, U. a kol.: Melliand Textilberichte 68, (11), 848 (1987)
- [32] Gawish, S.M.- Ambroise, G.: Amer. Dyestuff Rep. 73 (2), 30 (1986)
- [33] Teli, M.D.- Purkayastha, A.: Amer. Dyestuff Rep. 81 (8), 78 (1991)
- [34] De Maria, A.: Amer. Dyestuff Rep. 68 (10), 30 (1979)
- [35] Staněk, J. a kol.: Nauka o textilních materiálech I/2, VŠST Liberec, 1986
- [36] Meredith, R.- Hearle, J.W.S.: Physical Methods of investigating Textiles, Textile Books Publishers, Inc., London 1958
- [37] Kuchtová, J.: Diplomová práce, VŠST Liberec, 1992
- [38] Krebsová, M.: Nauka o polymerech, VŠST Liberec, 1976
- [39] Schejbalová, H.: Sborník vědeckých prací, VŠST Liberec, 1988
- [40] Kawabata, S.- Niwa, M.: J. Text. Inst. 80 (1), 19 (1989)
- [41] Militký, J.- Xuyen, L.T.K.: Kinetics of Modified PES Fibres Alkali Hydrolysis, Proceeding of the 21st Textile Research Symposium 7th-19th August, Japan 1992
- [42] Rötgers, A.: Textilveredelung 13 (11), 458 (1978)
- [43] Jambrich, M. a kol.: Fyzika vláken
- [44] Piller, B.- Levinský, O.: Malá encyklopedie textilních materiálů, SNTL Praha, 1978
- [45] Kryštůfek, J.: Zajímavosti SVÚT 4, 55 (1984)
- [46] Raheel, M.- Liu, J.: Text. Research J. 61 (2), 79 (1991)
- [47] Kovačič, V.: REM jako metoda zkoumání některých vlastností vláknenných útvarů, VŠST Liberec, 1987
- [48] Schejbalová, H.: Návod na cvičení teorie zušlechťování, VŠST Liberec, 1990
- [49] Militký, J. a kol.: Hodnocení vybraných vlastností text. vl. tkanin souvisejících s omakem, VŠST Liberec, 1992
- [50] Raheel, M.- Liu, J.: Text. Research J. 61 (1), 31 (1991)
- [51] Kawabata, S.- Niwa, M.: Proceeding of the 21th Textile Resarch Symposium 7th-19th August, Japan 1992
- [52] Friedrich, J.- Gähde, J.: Acta Polymerica 31 (1), 52 (1980)
- [53] Meichsner, J.- Poll, H.U.: Acta Polymerica 32 (4), 203 (1981)
- [54] Militký, J.: Disertační práce, VŠST Liberec, 1982
- [55] Schejbalová, H.: disertační práce, VŠST Liberec, 1983

- [56] Tull,D.L.: Amer. Dyestuff Rep. 73 (6), 19 (1984)
- [57] Li Meie a kol.: Textile Science 91', Liberec 1991
- [58] Militký,J.: Objektivní hodnocení omaku flanelu,
Intercolor Pardubice, 1990
- [59] Kawabata,S.: The Standardization and Analysis of Hand
Evaluation, Japan 1980
- [60] Sabia,A.J.- Pagliughi,A.M.: Text. Chem. Col. 19 (3),
25 (1987)
- [61] Kawabata,S.- Niwa,M.: Recent Progress in the Objective
Measurement of Fabric Hand, Textile Science 91',
Liberec
- [62] Meloun,M.- Militký,J.: Chemometrie - Zpracování experi-
mentálních dat na IBM-PC, SNTL Praha, 1991

parametry pro tvorbu...
 publikován na...
 ...

Tabulka 1 - ...
 ...
 ...

Příloha

Parametry pro translaci hodnot mechanických vlastností
košilovin na hodnoty základního vjemu omaku (HV)

Tabulka 1 - Střední hodnoty a směrodatné odchylky
mechanických charakteristik

Skupina	j	x_j	$\bar{x}_j$	σ_j
	0			
1	1	LT	0,5906	0,0939
	2	log WT	1,0551	0,2728
	3	RT	43,6828	12,0448
2	4	log B	-1,7749	0,3592
	5	log 2HB	-2,0351	0,5126
3	6	log G	-0,3731	0,3044
	7	log 2HG	-0,2733	0,5586
	8	log 2HG5	0,0295	0,4504
4	9	LC	0,4483	0,1109
	10	log WC	-0,9951	0,3174
	11	RC	49,4168	11,6778
5	12	MIU	0,2258	0,0452
	13	log MMD	-1,6832	0,2191
	14	log SMD	0,4892	0,3999
6	15	log T	-0,4253	0,2209
	16	log W	0,9623	0,1768

Tabulka 2 - Koeficienty regresní rovnice
a korelační koeficienty

TUHOST			ANTISPLÝVAVOST			PLNOST			PLNOST		
j	C _j	R	j	C _j	R	j	C _j	R	j	C _j	R
0	5,1991		0	5,0816		0	5,3474		0	4,7891	
4	1,2622	0,794	4	1,8527	0,906	4	-1,6807	0,821	13	-0,6889	0,384
5	-0,3961	0,870	5	0,0462	0,906	5	-0,2870	0,839	12	0,5535	0,516
7	-0,4317	0,906	6	0,2238	0,914	13	-0,3788	0,862	14	-0,1246	0,513
8	0,1781	0,920	7	-0,1366	0,916	14	0,2827	0,869	10	0,4589	0,581
6	-0,0247	0,920	8	0,1281	0,919	12	0,0648	0,869	9	-0,2820	0,603
15	-0,2405	0,933	2	-0,2409	0,931	6	-0,3688	0,895	11	-0,1401	0,601
16	0,0281	0,933	3	0,1212	0,933	7	-0,0826	0,898	16	0,3154	0,616
13	0,1760	0,937	1	0,1272	0,934	8	0,0784	0,896	15	-0,1367	0,629
14	-0,0537	0,940	13	0,0999	0,936	1	-0,1810	0,898	3	0,1264	0,641
12	-0,0596	0,940	14	-0,1379	0,938	3	0,0795	0,899	1	0,0399	0,642
1	0,0003	0,940	12	-0,0119	0,938	2	-0,0263	0,899	2	0,1015	0,644
2	-0,3688	0,936	15	-0,0990	0,938	9	-0,0203	0,898	6	-0,0018	0,644
3	0,0242	0,935	16	0,0332	0,938	10	0,1411	0,898	7	0,0134	0,643
10	0,1096	0,939	9	0,1163	0,938	11	-0,0382	0,897	8	0,0104	0,642
9	0,0561	0,941	11	0,0164	0,938	16	0,1019	0,897	4	0,0474	0,641
11	0,0285	0,941	10	-0,0361	0,938	15	-0,0534	0,898	5	0,0199	0,639

Tabulka 3 - Parametry pro výpočet hodnoty celkového omaku
 $K_0 = 2,8815$

i	Z _i	K _{1i}	K _{2i}	M _{1i}	M _{2i}	S _{1i}	S _{2i}
1	Tuhost	2,2991	-2,3076	5,180	27,20	0,6121	6,430
2	Hladkost	0,2357	0,1283	4,731	23,41	1,0110	9,605
3	Plnost	-0,5134	0,4699	4,668	22,71	0,9586	9,075
4	Antisplývavost	-0,3201	0,4956	4,052	17,56	1,0688	9,188

Tabulka 2 - Koeficienty regresní rovnice
a korelační koeficienty

TUHOST			ANTISPLÝVAVOST			HLADKOST			PLNOST		
j	C _j	R	j	C _j	R	j	C _j	R	j	C _j	R
0	5,1991		0	5,0816		0	5,3474		0	4,7891	
4	1,2622	0,794	4	1,8527	0,906	4	-1,6807	0,821	13	-0,6889	0,384
5	-0,3961	0,870	5	0,0462	0,906	5	-0,2870	0,839	12	0,5535	0,516
7	-0,4317	0,906	6	0,2238	0,914	13	-0,3788	0,862	14	-0,1246	0,513
8	0,1781	0,920	7	-0,1366	0,916	14	0,2827	0,869	10	0,4589	0,581
6	-0,0247	0,920	8	0,1281	0,919	12	0,0648	0,869	9	-0,2820	0,603
15	-0,2405	0,933	2	-0,2409	0,931	6	-0,3688	0,895	11	-0,1401	0,601
16	0,0281	0,933	3	0,1212	0,933	7	-0,0826	0,898	16	0,3154	0,616
13	0,1760	0,937	1	0,1272	0,934	8	0,0784	0,896	15	-0,1367	0,629
14	-0,0537	0,940	13	0,0999	0,936	1	-0,1810	0,898	3	0,1264	0,641
12	-0,0596	0,940	14	-0,1379	0,938	3	0,0795	0,899	1	0,0399	0,642
1	0,0003	0,940	12	-0,0119	0,938	2	-0,0263	0,899	2	0,1015	0,644
2	-0,3688	0,936	15	-0,0990	0,938	9	-0,0203	0,898	6	-0,0018	0,644
3	0,0242	0,935	16	0,0332	0,938	10	0,1411	0,898	7	0,0134	0,643
10	0,1096	0,939	9	0,1163	0,938	11	-0,0382	0,897	8	0,0104	0,642
9	0,0561	0,941	11	0,0164	0,938	16	0,1019	0,897	4	0,0474	0,641
11	0,0285	0,941	10	-0,0361	0,938	15	-0,0534	0,898	5	0,0199	0,639

Tabulka 3 - Parametry pro výpočet hodnoty celkového omaku
 $K_0 = 2,8815$

i	Z _i	K _{1i}	K _{2i}	M _{1i}	M _{2i}	S _{1i}	S _{2i}
1	Tuhost	2,2991	-2,3076	5,180	27,20	0,6121	6,430
2	Hladkost	0,2357	0,1283	4,731	23,41	1,0110	9,605
3	Plnost	-0,5134	0,4699	4,668	22,71	0,9586	9,075
4	Antisplývavost	-0,3201	0,4956	4,052	17,56	1,0688	9,188