

Technická univerzita v Liberci
Fakulta textilní

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2008

Tomáš Sacher

Technická univerzita v Liberci

Fakulta textilní

Chemická technologie textilní

Katedra textilní chemie

**Vliv doby a teploty termosolace na barevný odstín polyesterových vláken
rozdílných jemností**

**Influence time and temperature of thermosolation on color shade polyester fibres
different fineness**

Tomáš Sacher

Vedoucí práce: Doc. Ing. Jaroslav Odvárka, DrSc.

Konzultant: Doc. Ing. Jakub Wiener, PhD.

Počet stran textu: 105

Počet obrázků: 37

Počet tabulek: 13

Počet grafů: 20

Počet příloh: 17

Prohlášení

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

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

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

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce.

Datum: 2. 1. 2008

Podpis: Tomáš Sacher

Poděkování

Touto cestou bych chtěl poděkovat panu Doc.Ing. J. Wienerovi, Ph.D. za odbornou pomoc, konzultace a cenné rady, vedoucímu diplomové práce panu Doc.Ing. J. Odvárkovi, DrSc. za odborné vedení při vypracování diplomové práce. Dále děkuji Prof.Ing. J. Kryštůfkovi, CSc. za podnětné připomínky a konzultace.

Poděkování patří také firmě Alligard, spol. s r. o., Libavské Údolí, za podporu ve studiu.

Anotace

Cílem této diplomové práce je experimentálně dokázat či vyvrátit, jak značný vliv má doba a teplota termosolace na celkový barevný odstín polyesterové textilie rozdílných jemností.

V oblasti viditelného spektra byla změřena reflektance pomocí systému Datacolor a na jejím základě bylo provedeno relativní porovnání, jak značný vliv mají tyto veličiny na intenzitu výsledného barevného odstínu.

S tímto záměrem je spojena velká řada teoretických, ale především experimentálních znalostí a aktivit, které jsou popsány a řešeny v jednotlivých kapitolách této práce.

Annotation

The aim of this diploma work is to prove or disprove how considerable influence has time and temperature of thermosolation on the total colour shade of polyester fabric different fineness.

In the range of visible spektrum, there were reflektance measured via Datacolor System and, on the base of these, there was a relative comparison made, how big influence have these factors on the intensity of consequent colour shade.

With this aim, a lot af theoretical and, above all, experimental knowledge and activities are connected, which are described and solved in particular chapters of this work.

Obsah

1 Úvod	11
2 Teoretická část.....	12
2.1 Polyesterová vlákna.....	12
2.1.1 Objevení a vývoj polyesterových vláken.....	12
2.1.2 Struktura polyesterových vláken	12
2.1.2.1 Molekulární struktura	13
2.1.2.2 Nadmolekulární struktura	13
2.1.3 Chemické složení.....	15
2.1.4 Výroba polyesteru.....	15
2.1.5 Vlastnosti polyesterových vláken	17
2.1.5.1 Mechanické vlastnosti	18
2.1.5.2 Termické a termomechanické vlastnosti	18
2.1.5.3 Elektrické vlastnosti	18
2.1.5.4 Chemická odolnost	18
2.1.5.5 Koloristické vlastnosti	19
2.1.6 Měření hodnoty DSC	19
2.1.7 Modifikovaná polyesterová vlákna.....	20
2.2 Teorie barvení polyesterových vláken	21
2.2.1 Koloristické třídy barviv	21
2.2.2 Vliv struktury vláken na jejich barvitelnost.....	22
2.2.2.1 Oligomery při barvení polyesteru	22
2.2.2.2 Barvení polyesteru disperzními barvivy z alkalického prostředí . . .	23
2.2.3 Předúprava polyesterových vláken před barvením	23
2.2.4 Barvení polyesteru disperzními barvivy	25
2.2.4.1 V uvolnění struktury vláken	26
2.2.4.2 Ve zvýšení kinetické energie molekul barviva	26
2.2.4.3 Ve výběru vhodných barviv	26
2.2.5 Mechanismus barvení disperzními barvivy	27

2.2.5.1	Rozpouštění penetrantů ve hmotě vlákna	28
2.2.5.2	Difúze ve vícefázovém systému	28
2.2.5.3	Difúze v pórech	28
2.2.5.4	Volnoobjemová teorie difúze	29
2.2.5.5	Teorie absolutních reakčních rychlostí	29
2.2.5.6	Teorie korelace entropií	30
2.2.6	Aktivační energie	30
2.2.7	Adsorpce barviva na vlákno	31
2.2.8	Difúze disperzních barviv	33
2.2.9	Kinetika barvení disperzními barvivy	35
2.2.10	Urychlovače barvení	38
2.2.11	Rovnováha barvení u PES vláken	39
2.2.12	Afinita barviva k vláknu dle Vickerstaffa	41
2.2.13	Termosolační způsob barvení	42
2.2.13.1	Klocování	42
2.2.13.2	Zasušení	44
2.2.13.3	Termosolace	44
2.2.13.4	Redukční douprava	46
2.2.13.5	Sušení (finální úprava)	46
2.2.13.6	Sol-gel- xerogel proces	46
2.2.14	Složení klocovacích lázní pro termosolové barvení	47
2.2.14.1	Antimigrační prostředky	47
2.2.14.2	Dispergační prostředky	47
2.2.15	Vliv jemnosti vláken na rychlost barvení	48
2.3	Disperzní barviva	49
2.3.1	Barevnost organických látek	49
2.3.2	Struktura a rozdělení disperzních barviv	49
2.3.2.1	Azobarviva	50
2.3.2.2	Antrachinová barviva	50

2.3.2.3	Difenylaminová barviva (nitrobarviva)	51
2.3.3	Velikost částic a rozpustnost disperzních barviv	51
2.3.4	Stabilita disperzí	52
2.3.5	Teorie DLVO	53
2.3.6	Obchodní názvy disperzních barviv	54
2.3.7	Migrace disperzních barviv	55
2.4	Hodnocení barevnosti.....	56
2.4.1	Subjektivní hodnocení barevnosti	56
2.4.2	Objektivní hodnocení barevnosti	56
2.4.3	Základní principy kolorimetrie	57
2.4.4	Měření remise	58
2.4.5	Stanovení koncentrace barviva na vlákne	59
2.4.5.1	Nepřímá metoda	59
2.4.5.2	Přímá metoda	59
2.4.6	Zákon Lambert-Beerův	59
2.4.7	Vztah mezi remisí obarvené textilie a koncentrací barviva na vlákne	61
3	Experimentální část.....	63
3.1	Formulace experimentu	63
3.2	Charakteristika použitého materiálu	63
3.3	Použitá disperzní barviva	64
3.4	Použité chemikálie a TPP	66
3.5	Pracovní postup	67
3.5.1	Příprava barvicí lázně pro polyester standardní jemnosti	67
3.5.2	Příprava barvicí lázně pro mikrovlákno.....	68
3.5.3	Klocování vzorků na fuláru	69
3.5.4	Sušení a termosolace vzorků.....	70
3.5.5	Alkalicko-redukční úprava	71

3.6	Druhotná difúze barviva do vlákna	72
4	Analytická část.....	73
4.1	Měření absorbancí a výpočet procenta fixace barviva na vlákně.....	73
4.2	Měření hodnot remise a výpočet K/S hodnot.....	75
4.3	Měření hodnoty DSC.....	76
5	Výsledky a diskuse.....	77
5.1	Hodnoty absorbancí a vypočtená procenta fixace barviva na vlákně.....	77
5.2	Výsledné křivky DSC	83
5.3	Vypočtené K/S hodnoty.....	87
5.4	Zpracování naměřených a vypočítaných hodnot.....	90
6	Závěr.....	100
7	Seznam použité literatury.....	103
8	Seznam příloh	105

1

Úvod

Barvení textilií je proces, ve kterém se snažíme dosáhnout požadovaného odstínu, sytosti a určitých stálostí vybarvení. Probíhá obvykle v heterogenní soustavě dvou fází, kde textilní substrát tvoří fázi pevnou a fázi kapalnou tvoří barvicí lázeň.

Barvení textilií a samotná barva textilie má také svoji ekonomickou stránku. Je často považována za jedno z hlavních kritérií při samotném prodeji. Zvyšuje estetickou stránku polotovaru, výrobku a tím i vlastní prodejnost zákazníkovi za „zajímavější“ cenu. Při barvení textilií se často setkáváme s několika způsoby barvení.

Záměrem této diplomové práce je seznámit s nejběžnějším kontinuálním způsobem barvení (termosolem) polyethylentereftalátových vláken. Termosolový způsob barvení je základem všech kontinuálních metod barvení. Při barvení termosolovým způsobem proniká disperzní barvivo působením suchého tepla do termoplastického polyethylentereftalátového vlákna. Tento způsob barvení je při větších barevných metrážích také nejlacinější.

Současně je snahou této práce potvrdit či vyvrátit, jak značný vliv má teplota a doba termosolace na intenzitu výsledného barevného odstínu polyethylentereftalátových vláken rozdílných jemností při tomto způsobu barvení.

Porovnání bylo provedeno na standardním polyesteru (běžné jemnosti) a na polyesterovém mikrovlákně.

Ze získaných vybarvení byly objektivní metodou měření barevnosti změřeny remisní hodnoty na systému Datacolor. Tyto remisní hodnoty daly základ pro výpočet K/S hodnot, které byly použity pro výsledné relativní porovnání získaných odstínů.

Převažující třídou barviv, kterými se polyesterová vlákna barví, jsou barviva disperzní. Při této „rychlobarvicí“ metodě se široce uplatňují disperzní barviva podskupiny S, které se vyznačují výbornou stálostí v sublimaci a také různé textilní pomocné přípravky (TPP). Jsou to především inhibitory migrace (zahušťovadla) a produkty s výbornými dispergačními a smáčecími účinky. Je samozřejmé, že výsledky této technologie jsou závislé nejen na použitých barvivech a TPP, ale také na kvalitě a výkonu strojního zařízení.

2

Teoretická část

2.1 Polyesterová vlákna

2.1.1 Objevení a vývoj polyesterových vláken

První synteticky připravenou látkou, která byla v podstatě polyesterem, získali v r. 1833 Gay-Lussac a Pelouze zahříváním kyseliny mléčné [1]. V tomto století bylo připraveno mnoho dalších polyesterů a pochází odsud také první studie o polyesterifikaci.

Již v roce 1928 zahájil Carothers pokusy s přípravou různých vysokomolekulárních látek vznikajících polykondenzací [2]. Carothers jako první vyslovil dvě důležité podmínky vláknovitosti. Polymer musí být lineární s určitou minimální molekulovou hmotností a musí mít určitý stupeň krystalinity [4].

První vláknovitý polyethylentereftalát [PET] byl připraven v roce 1941 ve vývojové laboratoři firmy Calico Printers Association v Accringtonu [3]. Protože firma Calico neprojevila o tento polymer zájem, byl patent zapsán pod jmény J. R. Whinfield a J. T. Dickson, který byl jeho asistentem [5].

Podle tohoto patentu byla již v roce 1944 realizována výroba vlákna Terylen v laboratorním měřítku firmou ICI [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Průmyslová výroba PET vláken byla podle výrobní licence ICI zahájena nejdříve v Americe v roce 1953 Dacron firmy E. I. Du Pont. V Evropě se začala PET vlákna vyrábět až v roce 1955 Terylen firmy ICI.

2.1.2 Struktura polyesterových vláken

Znalosti struktury vláken jsou velmi důležité. Umožňují předvídat nejen vlastnosti polymerů, ale také jejich záměrné modifikace vyvolané změnami struktury. Ve srovnání s nízkomolekulárními látkami je struktura polymerů značně komplikovanější. I v nejjednodušším případě obsahují polymery řetězce stejného chemického složení, avšak různé délky a různých konformací. Nadto se jednotlivé řetězce mohou vzájemně více či méně seskupovat, takže vytvářejí oblasti s trojrozměrným uspořádáním krystalické, celé spektrum hůře uspořádaných oblastí parakrystalické a oblasti zcela

neuspořádané amorfni. Tyto oblasti mohou mít ještě různou orientaci vzhledem k ose vlákna [5].

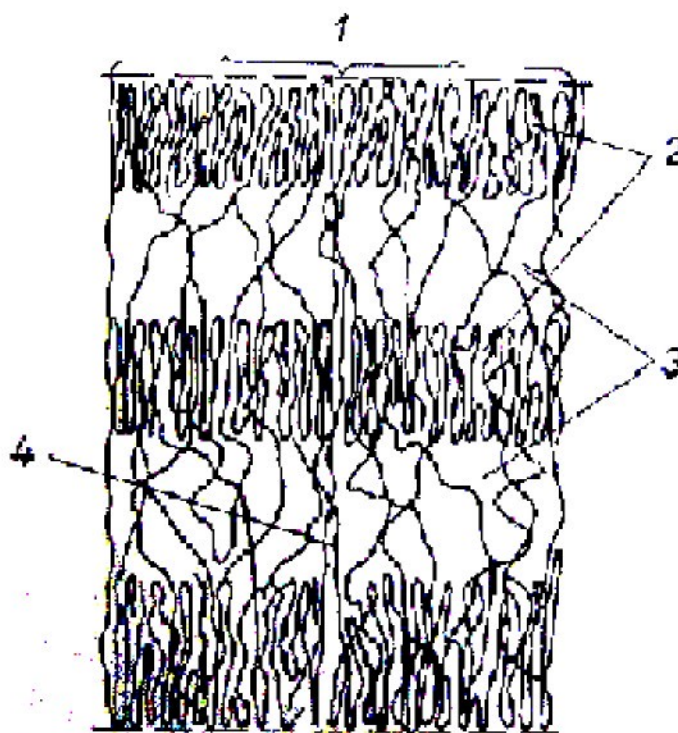
Při popisu struktury polymerů se obvykle uvažují pouze dvě hierarchické úrovně.

2.1.2.1 Molekulární struktura

Řetězce polyethyltereftalátu jsou lineární s pravidelně se střídajícími částmi kyseliny tereftalové a ethylenglykolu. Jednotlivá benzenová jádra v sousedních řetězcích jsou uspořádána téměř komplanárně, což umožňuje vznik disperzních van der Waalových sil. Celková velikost sekundárních sil jednotky PET je $1,37 \text{ kJmol}^{-1}$. Z toho připadá na disperzní síly indukované benzenovým jádrem $1,02 \text{ kJmol}^{-1}$. Pevnost PET vláken je tedy dána především tuhostí benzenových jader, sekundární van der Waalovy síly klesají s šestou mocninou vzdálenosti, která svírají s rovinou esterových vazeb úhel pouze 12° [5].

2.1.2.2 Nadmolekulární struktura

Základní jednotkou struktury všech semikrystalických vláken jsou mikrofibrily. Jejich tloušťka se u PET vláken pohybuje kolem 10 nm a jejich délka je srovnatelná s délkou makromolekulárních řetězců kolem 1 μm . Mikrofibrily jsou tedy tenké dlouhé útvary, které mají v příčném řezu tvar elipsy nebo rovnoběžníku. Samotné fibrily se skládají z periodicky se opakujících úseků amorfních a krystalických. Délka sousedního krystalického a amorfního úseku se u všech semikrystalických vláken pohybuje kolem 15 nm.



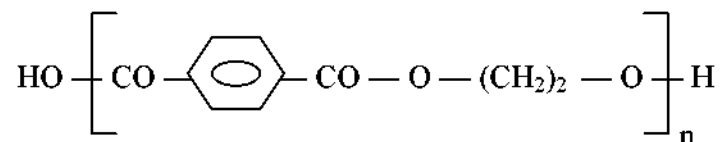
Obr. 2.1 Prevorsekův model struktury semikrystalických vláken 1 – mikrofibrily, 2 – krystality, 3 – amorfni intrafibrilární fáze, 4 – amorfni mezifibrilární fáze [5]

Hosemann a Loboda-Čačkovič předpokládají, že krystalické oblasti se skládají z tzv. mikroparakrystalitů uspořádaných sériově a propojených vaznými molekulami [6]. Na základě řady speciálních experimentů bylo zjištěno, že rozdíl hustot mezi krystality a amorfními oblastmi v mikrofibrile je max. 10 %. Tato skutečnost svědčí o značné uspořádanosti amorfních intrafibrilárních oblastí skládajících se převážně z vazných molekul, které spojují sousední krystality.

Jednotlivé mikrofibrily se skládají do svazků – fibril, které jsou vzájemně propojeny mezifibrilárními vaznými řetězci [5]. Vlivem nedokonalosti uspořádání fibrilárních svazků se ve struktuře vyskytují i mezifibrilární amorfni oblasti. Skládají se z vazných řetězců, smyček, volných konců a případně i zapletenin řetězců, které jsou výsledkem plastických deformací při dloužení, které významně ovlivňují sorpční a mechanické vlastnosti PET vláken.

2.1.3 Chemické složení

Klasické typy polyesterového vlákna se připravují z kyseliny tereftalové, resp. dimethyltereftalátu (DMT) a ethylenglykolu. Jeho základní strukturní jednotka vypadá takto



Obr. 2.2 Základní strukturní jednotka polyethyltereftalátu

2.1.4 Výroba polyesteru

Nejzákladnější podmínkou pro vznik lineárního polyesteru je, že každá použitá výchozí složka (monomer) musí mít dvě skupiny schopné reakce, ze kterých při reakci vzniká esterová skupina. Tyto látky, které mají dvě skupiny schopné reakce, nazýváme bifunkční. Reakcí bifunkčních sloučenin vznikají makromolekuly, které mají lineární tvar [8]. Příkladem bifunkční kyseliny je dikarbónová kyselina, kyselina tereftalová.

Příkladem bifunkční látky se dvěma hydroxylovými skupinami je ethylenglykol.

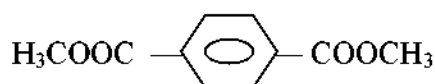
Výrobu polyesterových vláken můžeme rozdělit na tři hlavní etapy

- výroba surovin,
- výroba výchozího vláknotvorného polymeru,
- výroba vlákna.

Výchozí vláknotvorný polymer, polyethyltereftalát, je polyesterem kyseliny tereftalové (1,4-benzendikarbónové), která se ve většině technologických postupech používá ve formě jejího dimethylesteru, dimethyltereftalátu [1]. Převážná část dimethyltereftalátu se vyrábí z p-xylénu, pro který je výchozím surovinovým zdrojem ropa.

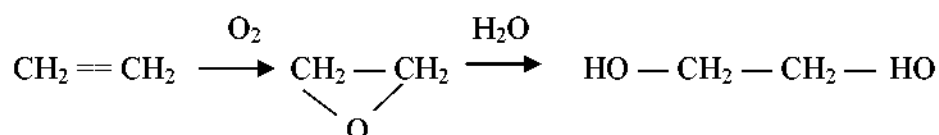


Obr. 2.3 Kyselina tereftalová



Obr. 2.4 Dimethyltereftalát

Ethylenglykol se vyrábí z ethylenu, který se získává při zpracování ropy. U nejnovějšího postupu se ethylen oxiduje na ethylenoxid, který se hydratuje na ethylenglykol (obr. 2.5).



Obr. 2.5 Postup výroby ethylenglykolu

Technologická výroba polyesteru využívá dnes dvojího způsobu:

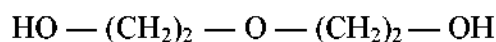
- přímá esterifikace kyseliny tereftalové a ethylenglykolu (vysoká čistota – 99,95 %),
- předesterifikace dimethyltereftalátu.

Vlastní polykondenzace probíhá ve vakuu, aby se dosáhlo dostatečně vysokého polymerizačního stupně. Teplota polykondenzace musí být vyšší než je bod tání, tj. 256 °C a na druhé straně než je teplota, při které nastává termická destrukce, tj. 290 °C. Udrží se proto v rozmezí 260 až 280 °C.

Vyrobený polymer se vytlačí z polykondenzačního zařízení ve formě pásu, přičemž se chladí vodou, potom se pás polymeru řeže na drobná zrna. Tato operace se nazývá granulace. Po granulaci nastává sušení granulátu.

Novější technologií se polymer vyrábí kontinuálně. Vyrobený polymer je možné přitom přímo zvlákňovat, nebo vyrábět z něj granule.

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

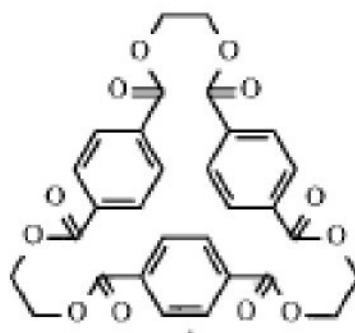


Obr. 2.6 Diethylenglykol (DEG)

DEG se zabudovává do řetězců jako statistický kopolymer. Vzhledem k přítomnosti etherické vazby způsobuje DEG zvýšení citlivosti k fotodegradaci a termooxidační degradaci [5].

V méně uspořádaných oblastech vlákna se vyskytují také cyklické oligomery. Nejvíce je zastoupen cyklický trimetr (bílé krystalky, bod tání 14 -16 °C). V průměru obsahuje vlákno od 1,4 do 3,8 % oligomerů. Tento stav je rovnovážný, což znamená, že

po odstranění přítomných oligomerů (např. extrakcí v organickém rozpouštědle) vzniknou při zahřátí na dostatečně vysokou teplotu oligomery nové.



Obr. 2.7 Cyklický trimer [7]

Samotná výroba vlákna probíhá při zvlákňování, kdy se polymer roztaví a tavenina se protlačuje přes jemné otvory zvlákňovací hubice, přičemž se vznikající vlákno odtahuje.

Zvlákňuje se z taveniny (M_w : 20 000 – 30 000), rychlost zvlákňování 400 – 1500 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Vlákno je po samotném zvlákňování předorientované (smrštivé) a prakticky amorfní.

Proto obvykle dlužení následuje bezprostředně po zvlákňování. Principem je podélná deformace tahem o 20-2000 % původní délky. Při dlužení probíhá krystalizace a orientace. Výsledkem je fibrilární struktura, čímž dochází ke zvýšení pevnosti.

Fixace (temperace) probíhá v poslední fázi výroby vlákna, teplota 130 – 180 $^{\circ}\text{C}$. Dochází zde k ustálení rozměrů vláken, stabilizaci struktury a relaxaci napětí ve vlákne.

2.1.5 Vlastnosti polyesterových vláken

Samotné vlastnosti vlákna jsou převážně určeny jejich chemickou strukturou, i když některé základní vlastnosti je možno ve značné míře měnit fyzikálními podmínkami při zvlákňování, dlužení a fixaci.

Chemická struktura má vliv na významné základní vlastnosti, jako jsou pevnost, bod měknutí, modul pružnosti, elasticita a barvitelnost. Vlastnosti můžeme rozdělit do několika následujících skupin.

2.1.5.1 Mechanické vlastnosti

- Pevnost: $3,8 - 7,2 \text{ cNdtex}^{-1}$,
- tažnost : $50 - 70 \%$,
- pevnost mokrá ze suché: 100% ,
- tažnost mokrá: $19 - 23 \%$,
- elastické zotavení $85 - 90 \%$,
- modul pružnosti: 1300 cNtex^{-1} ,
- měrná hmotnost: $1360 - 1380 \text{ kgm}^{-3}$,
- průměrný polymerační stupeň $100 - 150$,
- elastické zotavení: $85 - 90 \%$.

2.1.5.2 Termické a termomechanické vlastnosti

- Teplota zesklňování $[T_g]$ $77 - 80 ^\circ\text{C}$,
- teplota měknutí $230 ^\circ\text{C}$,
- teplota tání $256 ^\circ\text{C}$,
- LOI (Limited oxygen index) $20,6 \%$,
- tepelná vodivost $0,218 \text{ Js}^{-1}\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$,
- tepelná kapacita $1130 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$,
- $120 - 130 ^\circ\text{C}$ pevnost beze změny,
- $180 ^\circ\text{C}$ pevnost klesá na 50% za několik dní,
- navlhavost $0,4 \%$.

2.1.5.3 Elektrické vlastnosti

- Nízký koeficient tření, ($T = 0,174$),
- dobrý elektrický izolant,
- silně náchylný k tvorbě elektrostatického náboje.

2.1.5.4 Chemická odolnost

- Dobrá odolnost proti zředěným kyselinám,
- pouze koncentrovaná kyselina sírová a dusičná způsobují již při normálních teplotách rozrušení,
- uspokojivá odolnost ve studených alkáliích,

- teplé alkalické roztoky způsobují pozvolnou hydrolýzu,
- rozpustnost v nitrobenzenu (za tepla), fenolech, dimethylformamidu [DMF].

2.1.5.5 Koloristické vlastnosti

Z koloristického hlediska se polyesterová vlákna vyznačují poměrně obtížnou barvitelností. Příčina obtížné barvitelnosti spočívá v jejich chemickém složení a struktuře. Polyesterová vlákna jsou výrazně hydrofobní, tj. nemožnost vázání vody specifickými vazbami a nesmáčení povrchu vláken, voda se u svazků těchto vláken šíří kapilárními silami. Nemají žádné chemické skupiny, které by byly schopné vázat molekuly barviva jako je tomu např. u vláken celulóзовých či proteinových. Makromolekula polyesteru sice obsahuje dvě koncové skupiny a to hydroxylovou a karboxylovou, přesto vlákno nepřijímá kationty ani anionty, nýbrž pouze aminy a fenoly. Z toho plyne neafinita polyesteru k iontovým barvivům. Současně řetězec polyesteru obsahuje esterové skupiny $-CO-OCH_2$ u nichž lze předpokládat trvalý dipólový moment. Oba kyslíky, karboxylový i esterový, jsou však elektronegativnější než karbonylový a methylenový uhlík, se kterými jsou spojeny chemickou vazbou. Tím nevzniká žádný náboj vlákna. Kompaktní struktura vlákna značně snižuje difúzi barviv do nitra vlákna řádově asi 500 – 700 krát než je tomu u jiných vláken. Vlákno totiž při prodloužení ztrácí amorfni podíl na úkor krystalického podílu, který není schopen narozdíl od amorfniho podílu přijímat barvivo. Difúze tak probíhá velmi pomalu.

Běžné postupy barvení, které se používají při barvení přírodních vláken, není možné použít, a proto se musely vypracovat speciální způsoby barvení. Nejvhodnější koloristickou skupinou pro barvení polyesterových vláken jsou barviva disperzní. Více k problematice barvení v kap. 2.2.

2.1.6 Měření hodnoty DSC

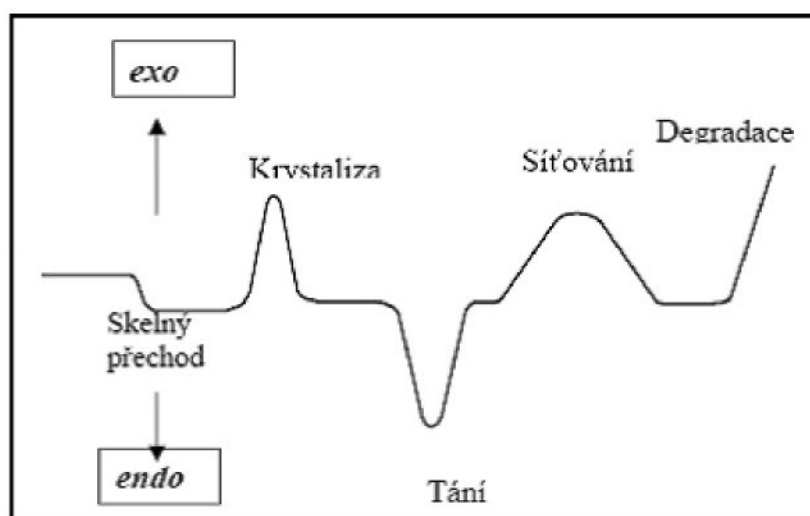
Diferenční scanovací kalorimetrie (DSC) je kalorimetrickou metodou při níž se sledují teplotní efekty zkoumaného vzorku spojené s jeho fyzikálními nebo chemickými změnami při jeho plynulém, lineárním ohřevu nebo ochlazení.

Při této metodě se vzorek podrobuje lineárnímu ohřevu a rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu, se plynule měří. Jinými slovy řečeno, teplota vzorku je udržována izotermní se vzorkem srovnávacím dodáváním tepla do vzorku srovnávacího. Toto množství, potřebné k udržení izotermních

podmínek, je zapisováno v závislosti na čase nebo teplotě. Měří se elektrický příkon potřebný k udržení izotermních podmínek. Použití malých vzorků (miligramová množství), umístěných na kovových foliích, snižuje tepelný spád na minimum. Malá tepelná kapacita celého systému dovoluje použít velké rychlosti ohřevu desítky $Kmin^{-1}$ a zajišťuje velkou rozlišovací schopnost. Množství uvolněného tepla je tedy úměrné množství elektrické energie spotřebované na zahřátí vzorku (standardu).

Tepelné zabarvení sledované změny, probíhající při určité teplotě, se určuje ze statických podmínek.

Grafický záznam závislosti rozdílu teplot obou vzorků na lineárně rostoucí nebo klesající teplotě systému vykazuje pak ostrá snížení nebo zvýšení sledovaných teplotních rozdílů podle toho, zda se při probíhající přeměně teplo spotřebovává nebo uvolňuje [22].



Obr. 2.8 Typický průběh DSC křivky [22]

2.1.7 Modifikovaná polyesterová vlákna

Vedle klasického polyesterového vlákna se vyrábí řada polyesterů se změněnými technologickými i užitnými vlastnostmi. Úpravy klasického polyesteru s použitím jiné složky do 15 % nazýváme modifikací, s vyšším podílem jiné složky kopolymerací.

Modifikovaná polyesterová vlákna omezují nežádoucí vlastnosti, zlepšují pozitivní či docilují speciální efekty. Hlavní způsoby modifikace jsou [5]

- chemická modifikace,
- fyzikální modifikace.

Mezi nejběžnější chemické modifikační komponenty patří

- kyselina izoftalová, (rozmezí koncentrace modifikační složky 8 – 12 %),
- kyselina 5-sulfoizoftalová, (rozmezí koncentrace modifikační složky 1 – 2 %),
- polyethylenglykol (PEG), (rozmezí koncentrace modifikační složky 4 – 6 %),
- kyselina adipová, (rozmezí koncentrace modifikační složky 9 – 15 %).

Mezi nejběžnější fyzikální modifikace patří

- změna relativní molekulové hmotnosti,
- úprava podmínek dloužení a fixace
- tvarování,
- změna průřezu,
- krystalizace,
- řízená povrchová destrukce.

Mezi dosažené efekty modifikací patří např.

- snížení sklonu ke žmolkování,
- srážlivost vláken pro přípravu měkkých objemných vlákenných útvarů,
- zlepšení barvitelnosti disperzními barvivy,
- barvitelnost iontovými barvivy,
- zlepšení antistatických vlastností,
- snížení hořlavosti,
- snížení špinivosti.

2.2 Teorie barvení polyesterových vláken

2.2.1 Koloristické třídy barviv

Pro barvení polyesterových vláken jsou použitelné různé třídy barviv [10]

- barviva disperzní, (všeobecně použitelná v nejširším rozsahu),
- barviva disperzní diazotační, (ekonomicky výhodná pro tmavá vybarvení, zejména na volném materiálu),
- barviva kypová, (vybrané značky ve vhodné jemné disperzní formě, zejména pro termosolový postup barvení),
- barviva indigosolová, (vhodná jen pro barvení velmi světlých odstínů),
- barviva pigmentová, (pro speciální účely, výrobky vykazují stálостní nedostatky v otěru a chemických rozpouštědlech),

- barviva kationtová, (pro barvení aniontově modifikovaného polyesterového vlákna).

Nejuniverzálnější a také nejrozšířenější skupinou pro barvení polyesterového vlákna jsou barviva disperzní.

2.2.2 Vliv struktury vláken na jejich barvitelnost

Průběh barvení a kvalita vybarvení není závislá jen na barvivu a jeho technologické aplikaci, ale i na substrátu – textilním vláknu. Barvitelnost může být měněna jednak chemicky a jednak fyzikálně. Zásah do chemické struktury vyvolá i změny ve fyzikálních vlastnostech vlákna.

Barvitelnost ovlivňuje také vysoká kompaktnost vlákna. Příliš pravidelné uspořádání makromolekulárních řetězců umožňuje vznik vysoce krystalického vlákna. V něm je mezimolekulárních sil využito k vytvoření pravidelné krystalické mřížky, do jejíž prostor barvicí lázeň nepronikne, nebo jen velmi obtížně.

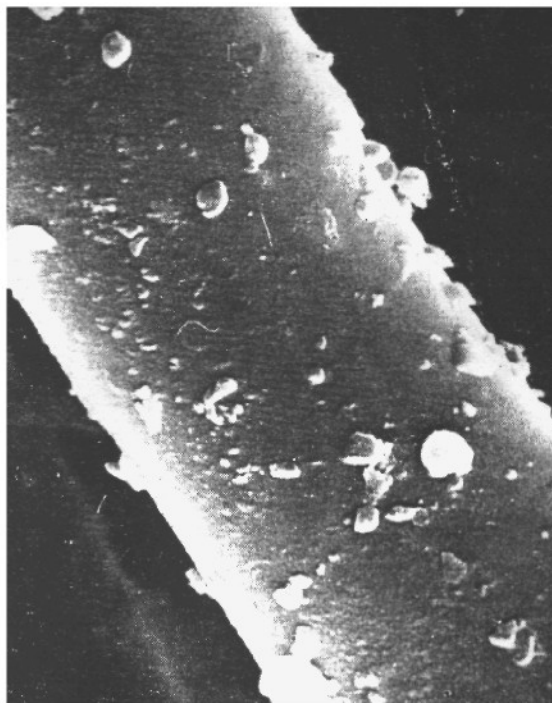
Jakmile jsou na lineárním řetězci objemnější substituenty nebo substituenty, které svým silovým polem tuto vysokou pravidelnost ruší, stává se vlákno snáze barvitelným. Např. modifikace polyesterových vláken náhradou určité části kyseliny tereftalové kyselinou izoftalovou nebo dokonce 5-sulfoizoftalovou.

Také geometrické a fyzikální vlastnosti vláken značně ovlivňují jejich schopnost vybarvování.

Značnou úlohu má též smáčivost povrchu vláken, a to hlavně v počátečních stádiích barvení a pak samozřejmě při rychlých kontinuálních procesech [12].

2.2.2.1 Oligomery při barvení polyesteru

Oligomery jsou ve vodě velmi málo rozpustné a tato rozpustnost se prudce zvyšuje s teplotou i s přidavkem přenašeče do lázně. Při vysokoteplotním barvení jsou tedy oligomery postupně extrahovány z polymeru do lázně a při závěrečném ochlazení dojde k jejich vysrážení z lázně. Jemné mikrokrytality oligomerů (jde především o cyklický trimer) se vlivem klesající teploty vysráží na vláknech (způsobují jejich „prášivost“, za vyšších teplot nežádoucí lepkavost) i na stěnách aparátů zejména v místech nejvýrazněji ochlazovaných [15].



Obr. 2.9 Oligomery na povrchu polyesterového vlákna (snímek z elektronového mikroskopu) [15]

2.2.2.2 Barvení polyesteru disperzními barvivy z alkalického prostředí

V 1. polovině 90. let začaly japonské barvírny uvádět převratnou koncepci. Oproti dosud běžnému barvení ze slabě kyselých lázní se barví v lázni alkalizované na pH 9-10, v některých případech až kolem pH 11. Pro tento postup se hodí pouze vybraná disperzní barviva, která jsou za těchto podmínek chemicky stálá. Díky tomuto procesu se obsah úsad povrchových oligomerů při barvení snižuje na minimum [15]. Avšak v praxi se tento postup příliš nerozšířil.

2.2.3 Předúprava polyesterových vláken před barvením

Polyesterové vlákno přichází z předchozích výrobních operací k vlastnímu barvení znečištěno různými preparačními, šlichtovacími, olejovými, grafitovými a dalšími mazacími prostředky, případně mohlo být znečištěno při přepravě, skladování apod.. Je proto třeba před dalším zpracováním, zvláště barvením, zbavit je těchto nečistot a zvýšit savost textilie [11].

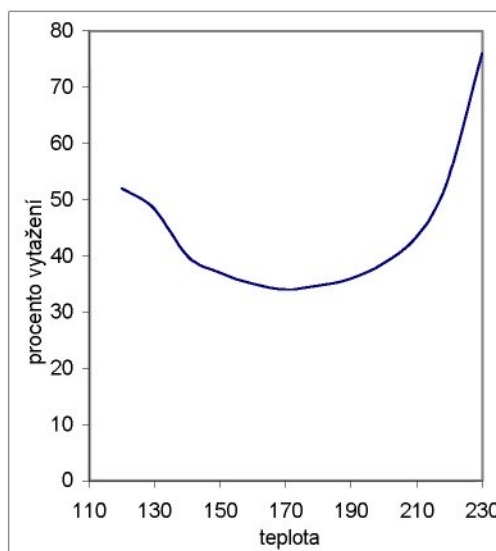
Zpravidla postačí předpírání v barvicích aparátech, při menším znečištění postačí kontinuální praní na široko pracích strojích, v lázni obsahující

1 – 3 gl^{-1} neionogenního nebo anionaktivního pracího přípravku,
0,5 – 1 gl^{-1} uhličitanu sodného,
20 – 30 min při 75 – 80 $^{\circ}\text{C}$.

Takto praný materiál se několikrát opláchne teplou vodou. Poslední oplachovací vodu je třeba slabě okyselit kyselinou octovou, abychom odstranili z vláken poslední zbytky alkálií, které by se mohly nepříznivě projevit při barvení disperzními barvivy, citlivými vůči alkáliím.

Velmi výhodná je následná termofixace, která zajišťuje:

- sníženou mačkavost zboží,
- zvýšení rozměrové a tvarové stability,
- nižší sklon ke šmolkování,
- výrazné ovlivnění koloristických vlastností, praktickým důsledkem je značný pokles procenta vytažení (a také pokles saturačních hodnot) s rostoucí teplotou předfixace. Tato zákonitost se uvádí jako Marvinova křivka.



Obr. 2.10 Marvinova křivka – vliv teploty předfixace polyethyltereftalátových vláken na vytažení barviva C.I. Disperse Red 1 (100 $^{\circ}\text{C}$, 90 minut) [18]

Termofixace se provádí zahřátím dostatečně vysoko nad T_g a následným ochlazením do sklovitého stavu. Vlivem tepelného zpracování dochází ke změnám konformace makromolekulárních řetězců v amorfních oblastech, tvorbě nových sekundárních vazeb a k morfologickým změnám, tj. ke změnám tvaru a rozměru

nadmolekulárních útvarů. To je spojeno u semikrystalických vláken se změnou indexu krystalinity a orientace makromolekulárních řetězců v amorfních oblastech i krystalitů.

Termofixuje se horkým vzduchem zpravidla na fixačních rámech při 200 – 220 °C nebo nasycenou parou při 135 °C.

Při barvení v provazci omezuje tvorbu lomů. Materiály barvené termosolovým postupem se fixují jen výjimečně, a to tam, kde by klocování probíhalo obtížně (nestejněměrná šíře, nestejně napětí nití, barvení tvarovaného polyesteru apod.). Probíhá-li termofixace bez předchozího praní, je nutno si předem ověřit stupeň znečištění, aby se předešlo případnému zafixování preparačních olejů a mechanických nečistot.

2.2.4 Barvení polyesteru disperzními barvivy

Barvení polyesterových vláken disperzními barvivy je velmi složitý proces, jehož účelem je obarvit textilní materiál tak, aby obarvený materiál měl požadovaný odstín, ale i požadované stálosti. Vše stěžuje chemické složení a struktura polyesterového vlákna, která je hydrofobní, kompaktní s vysokým stupněm krystalinity. Vztah mezi přístupností vlákna A vyjádřenou v % a procentuálním zastoupením krystalických oblastí K , lze vyjádřit rovnicí,

$$A = (100 - K) + \alpha K \quad (1)$$

kde α je konstanta související s velikostí krystalického podílu vlákna [11].

Ze všech dosavadních poznatků vyplývá, že barvení obecně zahrnuje 4 stádia, která probíhají v prvních vteřinách postupně, a potom současně:

1. Rozpouštění barviva, tj. přechod barviva z disperzní soustavy na „monomolekulární“ roztok.
2. Difúze částice barviva ve vodné barvicí lázni k povrchu vlákna.
3. Adsorpce barviva na přístupné povrchy vlákna. Pod tímto pojmem si musíme představovat jak vnější (makroskopický) povrch, tak vnitřní povrchy, tj. povrch kanálků ústících do vnějšího povrchu otvory, tzv. póry vlákna.
4. Difúze barviva do vlákna, resp. do jeho barvitelného podílu, jímž je podíl amorfní resp. méně uspořádaný a povrch krystalitů. Toto stádium je spojeno s fixací barviva ve vlákne [16].

Vazba barviva k vláknu, které je „rozpuštěno“ v nepolární makromolekule vlákna, je „fyzikálního“ charakteru. Vyžaduje přítomnost amorfního podílu, ve kterém jsou pomocí mezimolekulárních sil „drženy“ molekuly barviva.

Podstata problémů při barvení polyesterových vláken podle Watersa [9] spočívá v nízké rychlosti difúze barviva do vlákna. Polyester má ve struktuře dost míst, které můžou absorbovat disperzní barviva. Dokazují to dobré saturační hodnoty vybarvení, ale rovnovážný stav se dosahuje velmi pomalu.

Proto byly hledány cesty jak urychlit difúzi barviv do vláken. Úspěšné řešení tohoto problému bylo nalezeno.

2.2.4.1 V uvolnění struktury vláken

K uvolnění struktury vlákna se do barvicí lázně přidávají přenašeče, které se během barvení adsorbují na povrchu vlákna, difundují do jeho vnitřku, kde rozšiřují jeho krystalickou strukturu a tím urychlují upevňování barviva.

2.2.4.2 Ve zvýšení kinetické energie molekul barviva

Kinetická energie molekul barviva je přímo závislá na teplotě, při níž se barviva fixují na vlákna. Barvení za varu je málo účinné, neboť kinetická energie molekul barviva není dostatečně vysoká, aby molekuly barviva mohly prorážet „tvrdým“ povrchem vlákna do jejich vnitřku. Proto se v takových případech musí vlákno „změkčovat“ pomocí přenašečů. Lepších výsledků lze dosáhnout za teplot barvení vyšších než 100 °C. Při těchto teplotách dochází k částečnému uvolnění struktury polyesterového vlákna a současně molekuly barviva získávají značnou kinetickou energii, že se podstatně zvýší jejich rychlost difúze do vlákna. Zásada, že čím vyšší je teplota barvení, tím rychlejší je difúze barviva do vlákna, je omezena hydrolytickou degradací polyesterového vlákna. Teplota barvení proto nemá převýšit 135 °C.

Další možnost fixace barviva při vysokých teplotách představuje metoda termosol (viz. kapitola 2. 2. 13).

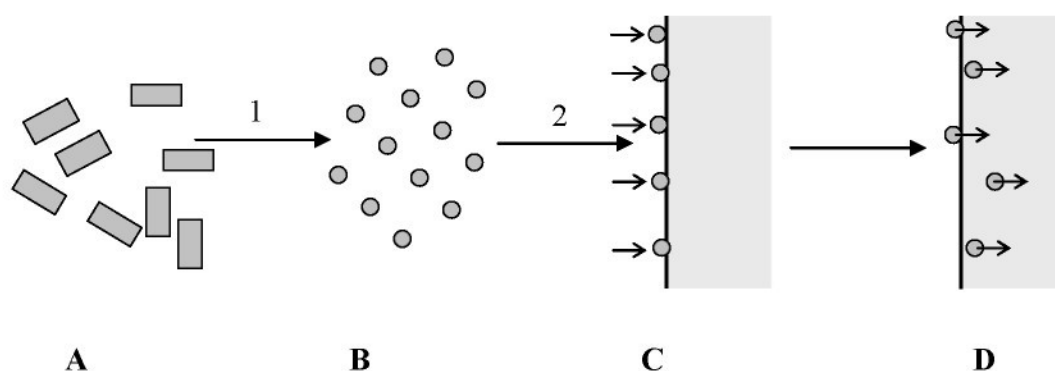
2.2.4.3 Ve výběru vhodných barviv

Na rychlost difúze barviv do polyesterového vlákna má vliv i samotné barvivo. Uplatňuje se vlastní chemické složení barviva, neboť barviva s velkou molekulou a

rozvětvenou strukturou difundují do vlákna obtížně. Vzhledem ke kompaktní uzavřené struktuře budou do jejich vnitřku během fixace pronikat malými mezimicelárními prostory snadněji barviva s malou molekulou. To ale neznamená, že všechna barviva s malou molekulou jsou pro barvení polyesteru vhodná, neboť právě tato barviva vykazují nejnižší termostabilitu a snižují stálostí vybarvení. S rostoucí molekulou barviva se často snižuje možnost vstupu do vlákna, současně se však zlepšují stálostí v sublimaci.

2.2.5 Mechanismus barvení disperzními barvivy

Mechanismus barvení disperzními barvivy by se dal schematizovat



Obr. 2.11 Schéma mechanismu barvení

A – suspenze značně nadmolekulárních částic barviva,

1 – rozpouštění,

B – monomolekulární roztok,

2 – difúze v barvicí lázni,

C – adsorpce molekul barviva na povrch vlákna,

D – difúze molekul barviva do vlákna.

Na rychlosti barvení se nepodílejí uvažovaná čtyři stadia stejnou měrou. Pochodem určujícím převážně rychlost barvení je difúze barviva do vlákna, protože je ze všech tří nejpomalejší.

Existuje celá řada teorií, které popisují způsob, jakým barviva difundují do vlákna. Obvykle jsou tvořeny na základě analogií s difúzí plynu, resp. organických kapalin (označme je souhrnně jako penetranty) do semikrystalických polymerů. Každá

z následujících teorií nejen vysvětluje část pozorovaných jevů při difúzi, ale umožňuje i korelaci s vybranými strukturními parametry [5].

2.2.5.1 Rozpouštění penetrantů ve hmotě vlákna

Patří mezi nejstarší teorie, kterou lze vysvětlit koloristické chování disperzních barviv na PES vláknech. Za předpokladu platnosti této teorie je kinetika difúze popsatelná podle známých Fickových zákonů (kap. 2.2.8). Difúzní koeficient je jako míra rychlosti difúze konstantní a nezávislý na koncentraci barviva ve vlákne.

Mírou interakce barviva a vlákna je v případě platnosti této teorie rozdíl směšovacího tepla ΔH_m [Jmol⁻¹], které lze snadno určit podle vztahu [5],

$$\Delta H_m = V_D (\delta_D - \delta_P)^2 \quad (2)$$

kde V_D je molární objem barviva [cm³mol⁻¹],

δ_D – parametr rozpustnosti barviva [Jcm⁻³]^{-1/2},

δ_P – parametr rozpustnosti vlákna [Jcm⁻³]^{-1/2}.

2.2.5.2 Difúze ve vícefázovém systému

Uplatňuje se při objasnění vlivu struktury vláken na jejich sorpčním chování.

Vychází se z představy, že polymer je tvořen krystalickou a amorní fází. Krystalinity jsou v polymeru neprostupné, a difúze může tedy probíhat pouze v amorních oblastech vlákna. Celkový makroskopický difúzní koeficient D [cm²s⁻¹] souvisí s difúzním koeficientem D_a [cm²s⁻¹] v čistě amorním polymeru vztahem,

$$D = \tau\beta D_a \quad (3)$$

kde τ je faktor křivolakosti difúzní dráhy, který je úměrný objemovému zlomku amorní fáze,

β – faktor imobilizace řetězců, vyjadřující vliv pohyblivosti řetězců v amorních oblastech [5].

2.2.5.3 Difúze v pórech

Zde je vlákno chápáno jako pevná matrice, v níž existuje spleť vzájemně propojených kanálků (pórů). Barvivo difunduje spolu s lázní do pórů a váže se na jejich

stěnách na specifických vazných místech. Jde tedy o difúzi v kanálcích naplněných vodou. Vlivem křivolakosti pórů se difúze zpomaluje. U modifikovaných PES vláken se aplikuje pouze v případech, kdy jsou v nich vytvořeny mikropóry, resp. mikrodutiny. U nemodifikovaných PES vláken se předpokládá, že difúze v mikropórech, resp. mikrotrhlinách probíhá hlavně při teplotě pod T_g [5].

2.2.5.4 Volnoobjemová teorie difúze

Teorie je využívána pro popis teplotní závislosti difúze. Dnes existuje celá řada modifikací volnoobjemových teorií difúze. Blechova teorie vychází z analýzy segmentální pohyblivosti polymerních řetězců. Vlivem teploty jsou segmenty makromolekul neustále rozkmitávány s rostoucí amplitudou, což má za následek tvorbu lokálních volných objemů. Pro polymery kaučukové oblasti je vhodná teorie Di Bendetta a Paula, v níž se energie potřebná ke tvorbě lokálního volného objemu určuje z interakční energie sousedních řetězců. Datyner a Pace počítají energii potřebnou ke vzniku díry na základě modelu polymerních řetězců v amorfni oblasti. Všem těmto teoriím je společné, že uvažují mechanismus difúze v lokálních volných objemech. Výraznější difúze může probíhat až nad jistou přechodovou teplotou, kdy je zajištěn vznik dostatečně velkých volných objemů [5].

2.2.5.5 Teorie absolutních reakčních rychlostí

Tato teorie předpokládá, podobně jako volnoobjemová teorie, že se v polymeru tvoří díry (lokální volné objemy). Difúze se uskutečňuje přeskokem z jedné rovnovážné polohy do druhé. Přitom je nutné překonat jistou potenciální energetickou bariéru (vzdálenost mezi sousedními rovnovážnými polohami je λ [cm]). Aby mohly molekuly barviva difundovat, potřebují tzv. aktivační energii, která převýší energetickou bariéru. Pro závislost difúzního koeficientu D [cm^2s^{-1}] na teplotě platí známý vztah,

$$D = \frac{\lambda^2 kT}{h} \exp(\Delta S^* / R) \exp\left(-\frac{\Delta E^*}{RT}\right) \quad (4)$$

kde h [Js], k [JK^{-1}] a R [$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$] jsou Planckova, Boltzmanova a molární plynová konstanta,

ΔS^* – rozdíl aktivační entropie [JK^{-1}],

ΔE^* – rozdíl aktivační energie difúze [Jmol^{-1}]

T – teplota [K].

Rozdíl aktivační energie ΔE^* závisí zejména na energii potřebné pro vytvoření díry dostatečné velikosti. Rozdíl aktivační entropie ΔS^* je měřítkem stupně rozvolnění struktury vlivem tvorby děr [5].

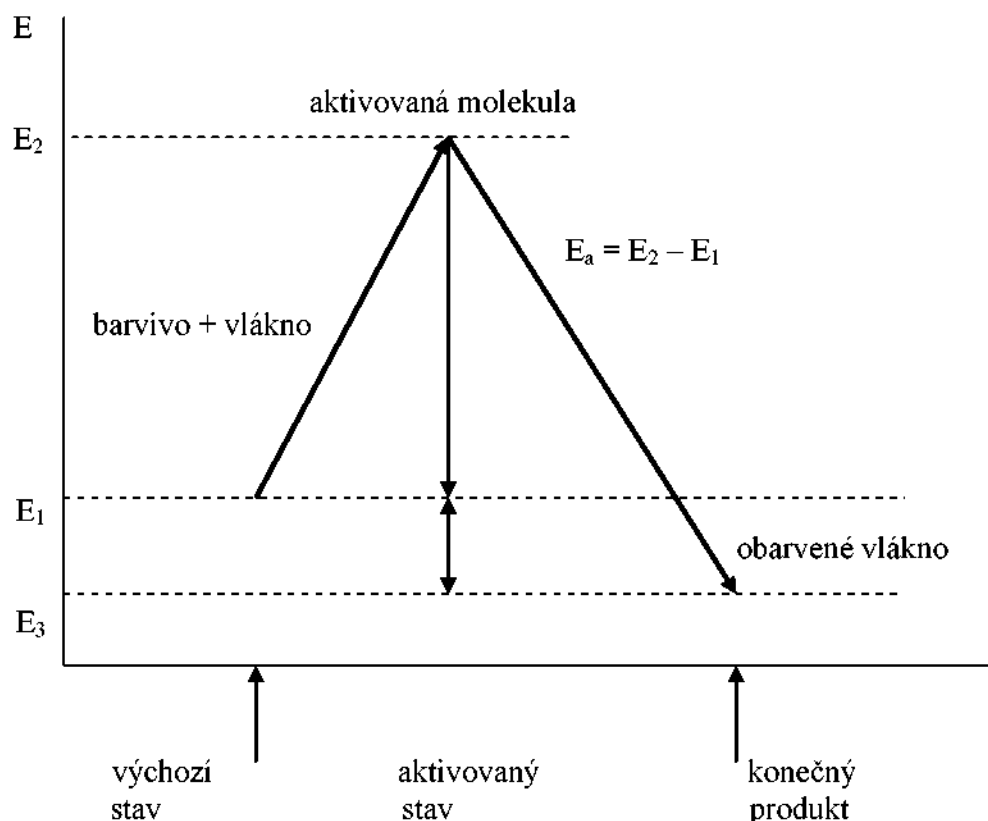
2.2.5.6 Teorie korelace entropií

Slouží k vyjádření závislosti difúzního koeficientu na stupni deformace polymeru. Je odvozena pro amorfní polymery, kde s růstem deformace klesá rychlost difúze.

2.2.6 Aktivační energie

Má-li probíhat reakce, je nutné dodáním energie uvolnit staré vazby v molekule a poté mohou vznikat vazby nové. Dodání energie reagující soustavě označujeme jako aktivaci. Přechodnou strukturu vzniklou spojením reagujících molekul a vyznačující se uvolněnými vazbami, označujeme jako aktivovaný komplex. Má-li dojít k reakci, musí se reagující molekuly dostat do těsného styku ve správném prostorovém seskupení s dostatečnou energií způsobující uvolnění resp. přerušení původních vazeb, což umožňuje vznik aktivovaného komplexu.

Aktivační energie E_a [J] aktivovaného komplexu představuje rozdíl mezi energií rozpadového stádia aktivovaného komplexu a energií výchozích molekul. Na obrázku 2.12 je znázorněna aktivační energie.



Obr.2.12 Grafické znázornění aktivační energie

Aktivační energie barvení je taková energie, která je zapotřebí k tomu, aby se 1 mol barviva dostal do vlákna. U polyesterového vlákna se E_a barvení pohybuje mezi 130-180 kJ.mol⁻¹. Je aktivována teplotou a je ukazatelem strmosti teplotní závislosti rychlosti barvení. Přibližně platí, že čím vyšší je hodnota aktivační energie, tím vyšší teplotu barvení nutno použít pro zajištění dostatečné difúze barviva. Difundovat mohou tedy pouze molekuly „aktivované“, tj. teplotně rozkmitané natolik, že překročí energetickou bariéru, uvolní se do difúzní dráhy a postoupí dál, při čemž musí překonávat prostorové a vazební vlivy polymeru, molekul vody i sousedních molekul barviva.

2.2.7 Adsorpce barviva na vlákno

Pod pojmem adsorpce se nejčastěji rozumí zachycení molekul, resp. jiných částic jedné látky, adsorbátu, na povrchu jiné látky – na adsorbentu. Adsorpce barviva na vlákno je považována za relativně rychlý děj, který není pro kinetiku barvení rozhodující. Vyšší adsorpce však vytváří větší koncentrační spád barviva na vlákně a

tím i urychluje difúzi. Při adsorpci dochází k odstranění solvatačních obalů molekul barviva, zdánlivá velikost molekuly barviva se upravuje do stavu, kdy může dojít k difúzi do nitra substrátu. Rozlišujeme fyzikální tzv. van der Waalsovu adsorpci a chemickou adsorpci, nebo-li chemisorpci.

Nejjednodušší adsorpční izotermu odvodil I. Langmuir, proto je typickou monomolekulární adsorpční izotermou Langmuirova adsorpční izoterma. Jestliže označíme n_a počet adsorbovaných částic za jednotku času, n_d počet desorbovaných částic a σ část obsazeného povrchu, pak můžeme psát,

$$n_a = k_1(1 - \sigma)c \quad (5)$$

$$n_d = k_2\sigma \quad (6)$$

kde c je koncentrace látky v okolním prostředí a k_1, k_2 konstanty.

V rovnováze je adsorpce rovna desorpci, tj.

$$n_a = n_d \quad (7)$$

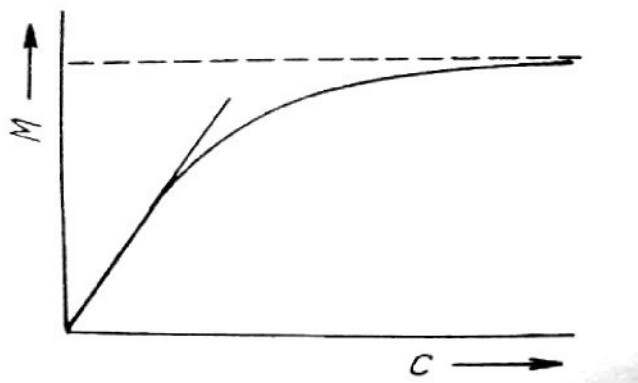
z čehož plyne,

$$\sigma = \frac{k_1c}{k_1c + k_2} \quad (8)$$

Množství adsorbované látky M je podle předpokladů úměrné velikosti obsazeného povrchu σ , z čehož po vydělení konstantou plyne,

$$M = \frac{ac}{bc + 1} \quad (9)$$

kde a, b jsou konstanty získané z konstant k_1 a k_2 .



Obr. 2.13 Průběh Langmuirovy izotermy [12]

2.2.8 Difúze disperzních barviv

Bylo prokázáno, že proces difúze je způsoben Brownovým pohybem molekul. Tento náhodný Brownův pohyb působící vyrovnání koncentrace rozpuštěné látky v celém prostoru, je nazýván difúzí.

Základní dva zákony pro difúzi odvodil Fick na základě analogie s vedením tepla, pro něž byly známy již rovnice Fourierovy.

I. Fickův zákon, který určuje rychlost F přenosu hmoty ve směru x (směr jednorozměrné difúze), je vyjádřen vztahem,

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial t} \quad (10)$$

kde c je koncentrace difundující látky (barviva), a tedy $\frac{\partial c}{\partial t}$ je koncentrační spád, D je difúzní koeficient [cm^2s^{-1}].

Závislost množství difundující látky M jednotkovou plochou za jednotku času t je úměrná koncentračnímu spádu

$$\frac{dM}{dt} = -D * A * \frac{dc}{dx} \quad (11)$$

Rovnice představuje závislost množství difundující látky M , která za jednotku času t prochází difúzní plochou A ve směru difúze x , přičemž hnací silou je koncentrační spád $\frac{dc}{dx}$.

Výpočet změny koncentrace difundující látky v závislosti na čase vede k II. Fickovu zákonu. Zákon řeší difúzi obecně v trojrozměrném prostoru, tedy tak, jak reálně ve hmotě vlákna probíhá.

II. Fickův zákon pro difúzi do třech směrů x, y, z je dán rovnicí,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D * \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (12)$$

kde t [s] je čas a D difúzní koeficient [cm^2s^{-1}].

Tento vztah platí pouze za předpokladu, že difundující prostředí je izotropní a difúzní koeficient D nezávisí na koncentraci. V anizotropním prostředí, jakým jsou i textilní vlákna, má difúzní koeficient v každém směru jinou hodnotu.

Pro zjednodušení bývá difúzní koeficient barviv považován za konstantu, i když tomu tak ve skutečnosti není. Přijatelně konstantní je pouze ve velmi zředěných roztocích neagregujících se barviv. Bylo upozorněno, tento problém rozvedl ve své monografii Vickerstaff [13], že se ve skutečnosti měří jakýsi průměrný difúzní koeficient. Proto se v literatuře často uvádí zdánlivý difúzní koeficient [12].

Pro výpočet zdánlivého difúzního koeficientu D [cm^2s^{-1}] z kinetických rovnic se často využívá tzv. Hillova vztahu,

$$D = \frac{0,06307r^2}{t_{1/2}} \quad (13)$$

kde r [cm] je poloměr barveného vlákna a $t_{1/2}$ [s] poločas barvení.

Použití Hillova vztahu je však omezeno na soustavy, u kterých se během barvení nemění koncentrace barviva v lázni. Tato podmínka je v praxi splněna zcela výjimečně.

Při reálných poměrech barvení, kdy dochází k vyčerpání barviva (E_p) z lázně, lze v mezích $0 \leq E_p \leq 99\%$ použít vztah

$$D = \frac{r^2}{t_{1/2}} \left(1,36 + \frac{264}{100 - E_p} \right)^{-2} \quad (14)$$

Přímou souvislost aktivační energie s teplotou zaznamenává experimentálně zjištěná Arrheniova závislost difúzního koeficientu D [cm^2s^{-1}] na teplotě. Výsledkem je empirická Arrheniova rovnice,

$$D = D_0 \exp(-E_a / RT) \quad (15)$$

kde E_a je aktivační energie difúze [Jmol^{-1}],

R – plynová konstanta [$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$],

T – absolutní teplota [K],

D_0 – difúzní koeficient pro nulovou aktivační energii nebo pro vysoké teploty ($t \rightarrow \infty$).

D_0 [cm^2s^{-1}] je podle teorie reakčních rychlostí definován vztahem,

$$D_0 = K \frac{kT}{h} \exp(\Delta S / R) \quad (16)$$

kde K je konstanta,

k – Boltzmannova konstanta [JK^{-1}],

h – Planckova konstanta [Js],

ΔS – entropie difúze [JK^{-1}].

2.2.9 Kinetika barvení disperzními barvivy

Kinetika barvení je dnes již všeobecně spojována s problémy difúze barviva. Jelikož rychlost barvení určuje právě děj, který je za daných podmínek nejpomalejší a tím je samotná difúze barviva do vlákna. V praxi se vyjadřuje rychlost barvení vytahovacími křivkami. Každý výrobce barviv ve svých vzorkovnicích tyto vytahovací křivky uvádí, a to tak, aby si barviř mohl učinit představu o vlivu teploty, doby i koncentrace přenašeče na průběh barvení u každého jednotlivého barviva.

Výpočet kinetiky všech 4 stádií (kapitola 2.2.4) je nemožný, a to nejen proto, že jde o řadu bočných a následných reakcí, z nichž mnohé jsou vratné, ale také proto, že některé dílčí reakce nelze za dosavadního stavu experimentálních metod určit. Proto se pro stanovení rychlosti vybarvování užívá empirických vztahů, které často dosti dobře vyhovují [15].

Každá kinetická funkce, obecně

$$C_t = f(t) \quad (17)$$

byla odvozena z diferenciální rovnice pro rychlost barvení

$$v = \frac{dC}{dt} = K \cdot f(t) \quad (18)$$

a obsahuje kromě proměnných (koncentrace barviva v materiálu C_t [mgg⁻¹] dosahovaná za dobu t [s] i minimálně dvě konstanty. Rychlostní konstantu K [cm²s⁻¹] a rovnovážnou, tj. konečnou koncentraci barviva v materiálu C_∞ [mgg⁻¹].

Rychlostní konstantu K lze ve srovnatelných případech považovat za míru celkové rychlosti barvení, tedy náhradu difúzního koeficientu D [cm²s⁻¹] [15], [16].

1. Jednou z nejpoužívanějších je hyperbolická Vickerstaffova funkce

$$Kt = \frac{1}{A_\infty - A} - \frac{1}{A_\infty} \quad (19)$$

Vyneseme-li koncentraci barviva ve vlákne proti času, získáme typické izotermní křivky vybarvení. Izotermny sorpce - čas

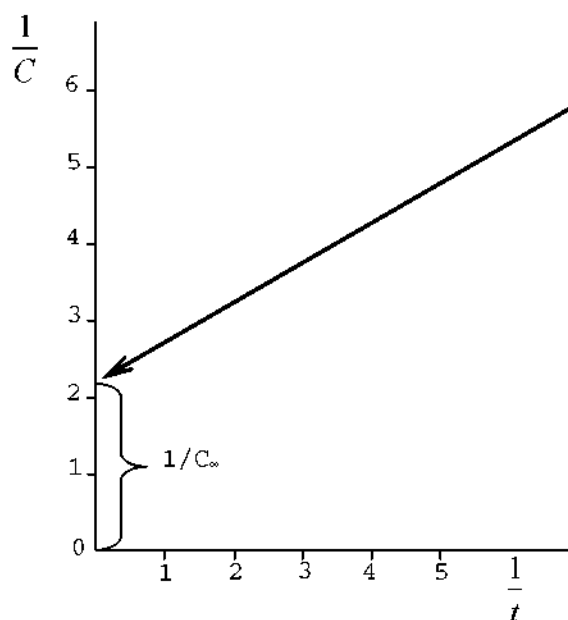
$$\frac{1}{A} = \frac{1}{KA_\infty^2 t} + \frac{1}{A_\infty} \quad (20)$$

t – doba barvení,

A – koncentrace barviva na vlákne po době barvení t [mgg⁻¹],

A_∞ – rovnovážná koncentrace [mgg⁻¹],

K – rychlostní konstanta [gm⁻¹m⁻¹].



Obr. 2.14 Linearizace hyperbolické Vickerstaffovy kinetické rovnice

2. Exponenciální rovnice s počáteční adsorpcí

Tato rovnice předpokládá přímou úměrnost mezi rychlostí barvení a množstvím neobarvených vláken, které je reprezentováno $(C_\infty - C_t)$.

$$\frac{dc}{dt} = K(C_\infty - C_t) \quad (21)$$

Integrováním rovnice získáme vztah

$$C_t = C_\infty \cdot (1 - \exp^{-Kt}) \quad (22)$$

Pokud vyneseme $-\ln(C_\infty - C_t)$ proti času t , získáme lineární závislost. Tato rovnice nevyhovuje ve všech případech, zvláště pokud je počátek barvení charakterizován silnou adsorpcí barviva na vlákno.

Pro tento případ lze exponenciální rovnici modifikovat a získáme tím tzv. rovnici Jelínkovu,

$$C_t = C_\infty \cdot (1 - e^{-Kt}) + A \cdot \exp^{-Kt} \quad (23)$$

kde A je počáteční adsorpce v čase $t = 0$.

Rektifikaci křivky dosáhneme vynesemím $\log (C_t - C_\infty)$ proti času t . Ze směrnice této přímky lze vypočítat rychlostní konstantu.

3. Odmocninový zákon (Patterson-Sheldon)

Je ze všech rovnic nejjednodušší. Získáme redukovanou difúzní rovnici, která vyjadřuje, že adsorbované množství barviva jednotkou hmotnosti vlákna v čase t [s] je přímo úměrné druhé odmocnině času.

$$C_t = K\sqrt{t} \quad (24)$$

Tuto rovnici lze použít pouze pro výpočty v počátku barvení přibližně do poločasu barvení. Poločas barvení představuje dobu potřebnou pro dosažení poloviny rovnovážné koncentrace na vlákne $C_\infty/2$.

4. Ceggara – Puentova rovnice

Tato kinetická rovnice vychází z předpokladu, že při barvení probíhá Fickovská difúze do vlákna spojená s částečnou monomolekulární desorpcí. Rovnici můžeme psát ve tvaru

$$C_t = C_\infty \sqrt{1 - \exp(-Kt)} \quad (25)$$

Militký, J. a Rais, J. vypracovali přepočet mezi rychlostní konstantou K této rovnice a difúzním koeficientem D , což otvírá další jednoduchý přístup k poměrně přesnému určování difúzního koeficientu D [cm^2s^{-1}],

$$D = 0,2037.Kr^2 \quad (26)$$

kde r [cm] je poloměr vlákna.

2.2.10 Urychlovače barvení

Mezi urychlovače barvení se v praxi řadí egalizační, či retardační TPP. V přítomnosti přenašečů nejsou většinou zapotřebí. Při vysokoteplotním barvení se však běžně užívají, přičemž přebírají vlastně funkci dispergačních prostředků. Udržují jemné

rozdělení barviva v lázni, podporují migrační schopnost barviv a usnadňují vyegalizování zejména textur. Avšak na samotné zvýšení rychlosti barvení nemají signifikantní vliv.

Používají se buď neionogenní prostředky na bázi oxethylovaných mastných alkoholů nebo alkylfenolů.

2.2.11 Rovnováha barvení u PES vláken

Pro popis sorpčního rozdělování disperzních barviv v různých koncentracích mezi vodnou lázeň a hydrofobní vlákno přibližně vyhovuje zcela jednoduchý tzv. rozdělovací – NERNSTŮV zákon, který byl převzat jako obecná zákonitost při rozdělování látky mezi dvě nemísitelné kapaliny (fáze), ve kterých musí být látka (disperzní barvivo) do určité míry rozpustná. Po ustavení rovnovážného stavu platí, že „poměr koncentrací barviva ve vláknech C_S a v lázni C_L je za dané teploty stálý“ [17]

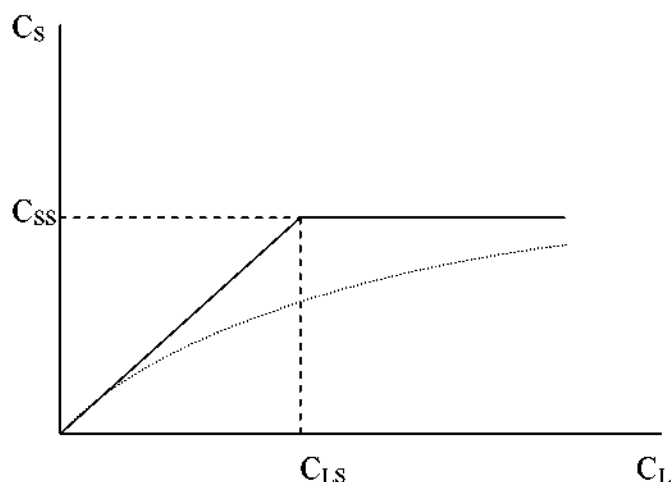
$$K = \frac{C_S}{C_L} \quad (27)$$

Vyjádření rozdělovacího koeficientu K v bezrozměrné podobě vyžaduje, aby obě koncentrace byly uvedeny ve stejných jednotkách. Rozdělovací koeficient je bezprostředním ukazatelem afinity barviva k vláknům a představuje základní vstup pro výpočet termodynamické afinity podle Vickerstaffa, kap. 2.2.12.

Předpokládá-li se konstantní povrchová koncentrace barviva ve vodě při povrchu vlákna (značný přebytek nerozpuštěného barviva neustále udržuje nasycený roztok), pak zůstává rozdělovací koeficient konstantní a závislý pouze na teplotě.

I v saturačním bodě, tj. při nejvyšší rovnovážné koncentraci barviva na vláknech za daných podmínek, zůstává barvivo nadále v rovnováze s nasyceným vodným roztokem barviva.

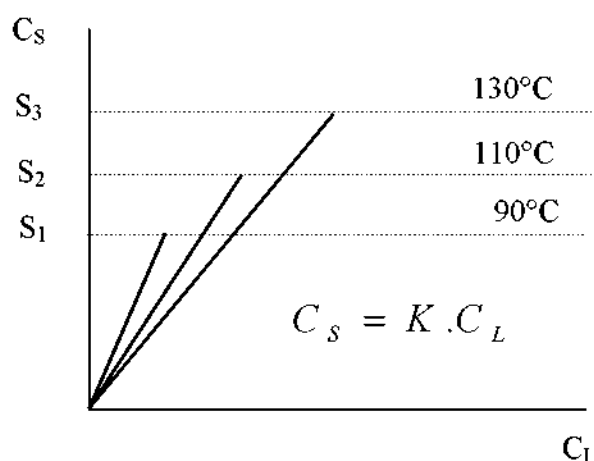
Obchodní formy barviv se ovšem od Nernstova ideálního rozdělení liší. Tyto odchylky ukazují na přítomnost dispergátorů, projevuje se jejich hydrotropní efekt a klesá rozdělovací koeficient.



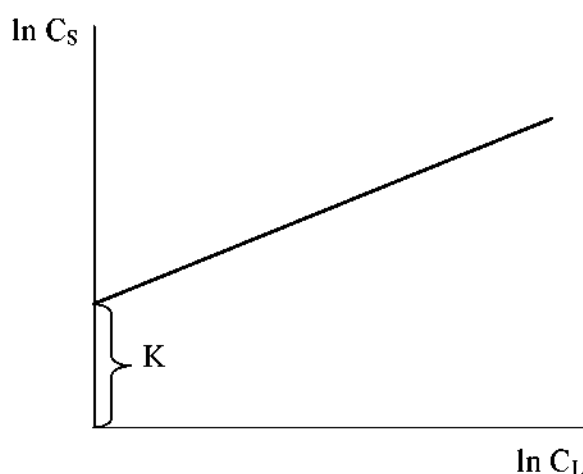
Obr. 2.15 Sorpční izoterma u disperzních barviv

- ideální Nernstovo rozdělení,
- rozdělovací rovnováha u obchodního barviva,
- C_{SS} saturační koncentrace barviva na vlákně,
- C_{SL} saturační koncentrace barviva v roztoku.

Rozpuštnost barviva v lázni výrazně s teplotou roste, tím afinita k vláknu mírně klesá. Neutrální elektrolyty sorpci téměř neovlivňují. Saturační hodnoty (S) jsou při vyšších teplotách mírně vyšší. Jde o vliv intenzivnějšího pohybu segmentu polymerů, zvětšují se volné objemy pro difundující molekuly a odhalují se nové vazebné příležitosti.



Obr. 2.16 Nernstova izoterma při různých teplotách



Obr. 2.17 Ověření vztahu (27) linearizací

2.2.12 Afinita barviva k vláknu dle Vickerstaffa

Thomas Vickerstaff definoval termodynamickou afinitu barviv k vláknům právě jako $-\Delta\mu^\circ$, tj. jako rozdíl standardních chemických potenciálů barviva ve vlákne a v lázni v rovnovážném stavu [19],

$$-(\mu^\circ_s - \mu^\circ_L) = -\Delta\mu^\circ = RT \cdot \ln (C_s/C_L) \quad (28)$$

kde

μ°_s - standardní chemický potenciál barviva ve vlákne [J.mol⁻¹],

μ°_L - standardní chemický potenciál barviva v lázni [J.mol⁻¹],

R - univerzální plynová konstanta [J.mol⁻¹],

T - termodynamická teplota [K],

C_s - koncentrace barviva ve vlákne [mg.g⁻¹],

C_L - koncentrace barviva v roztoku [g.l⁻¹].

Jsou-li koncentrace barviva v obou fázích, tj. v lázni i ve vlákne v rovnováze, jsou si potenciály barviva v obou fázích rovny.

Čím je $-\Delta\mu^\circ$ větší než nula, tím více „samovolněji“, tj. snáze a do vyššího stupně bude vytažení z lázně probíhat. U disperzních barviv představuje poměr C_S/C_L přímo rozdělovací koeficient K v Nernstově vztahu.

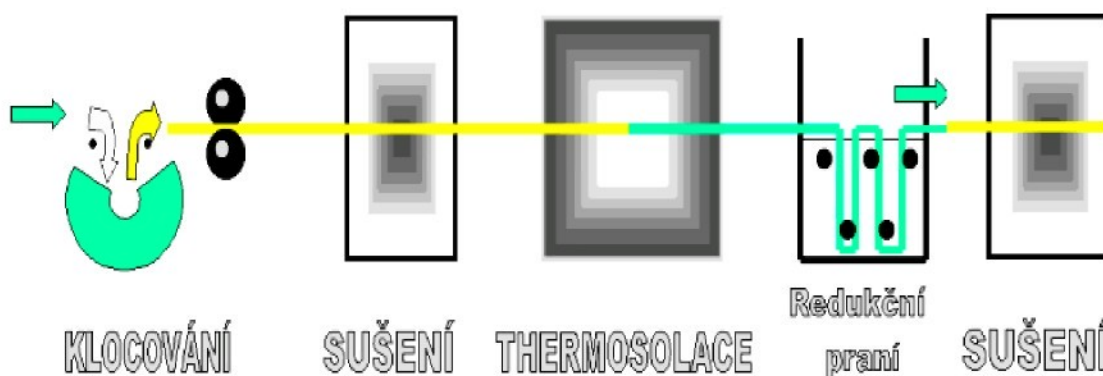
Velikost hodnot $-\Delta\mu^\circ$ nelze srovnávat, mění-li se mechanismus sorpce tedy mezi barvivy vázajícími se s vlákny jednak substantivně, jednak iontově, jednak rozpouštěcím mechanismem (u disperzních barviv).

2.2.13 Termosolační způsob barvení

Disperzní barviva je možno nechat difundovat do vláken i bez použití kapalného barvícího média. Jde v principu o aplikaci z plynné fáze. Může se to dít tzv. postupem termosolovým, kdy barvivo v pevné fázi na vlákne přechází do plynné fáze a v té difunduje do vlákna, nebo se páry barviva adsorbují na vlákno a pak difundují dovnitř (aerosolové barvení).

Probarvení elementárních vláken je většinou dobré – značně lepší než při běžném láznovém barvení i VT-způsobem. Jedná se o jediný široce uplatňovaný kontinuální způsob barvení polyesterových textilií [12], [18].

Sled dílčích operací při termosolovém barvení.



Obr.2.18 Schéma termosolového způsobu barvení [31]

2.2.13.1 Klocování

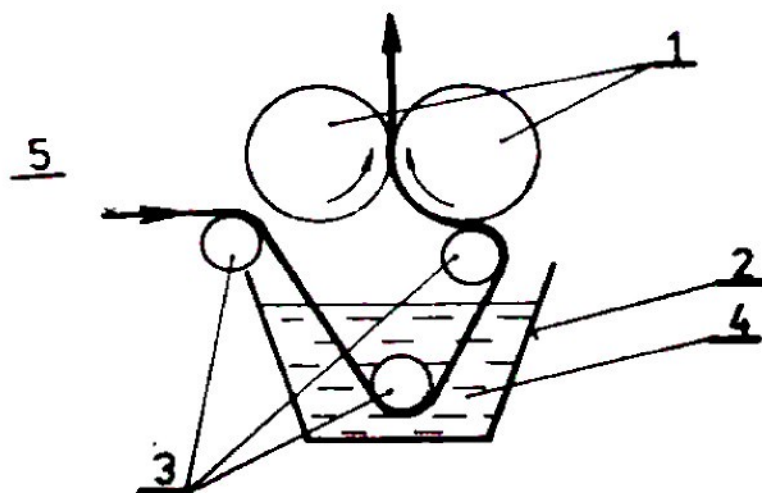
Jedná se o stejnoměrné fulárové nanášení vodného roztoku barviva s přísadami na textilní materiál s následným odmačknutím přebytečného roztoku na konstantní zbytkovou vlhkost, nebo-li mokrý přivažek, který se vypočte podle vztahu,

$$MP\% = \frac{m_o - m_s}{m_s} 10^2 \quad (29)$$

kde m_o je hmotnost textilie po odmačku a m_s je hmotnost suché textilie.

Odmačk hraje významnou roli při tomto způsobu barvení, jelikož nižší mokrý přivažek snižuje nebezpečí migrace.

Množství lázně zadržené textilií po průchodu fulárem závisí na mnoha faktorech jako je viskozita, mezipovrchové napětí, doba styku textilie s lázní, na konstrukci fuláru a také na tvrdosti (většinou gumových povrchů) ždímacích válců udávanou v jednotkách Shore 0 až 100.



Obr. 2.19 Schéma dvouválcového barvicího fuláru [14]

- 1 – ždímací válce,
- 2 – korýtko,
- 3 – vodící válečky,
- 4 – barvicí lázeň,
- 5 – textilie.

Klocovací lázeň obecně obsahuje

- až 50 gl^{-1} disperzních barviv podskupiny S, příp. SE (E jen výjimečně),
- 2 - 40 gl^{-1} antimigračního prostředku,
- 0,5 - 2 gl^{-1} TPP (smáčecí a dispergační účinky),
- pH kolem 6,5 (jako pufr se osvědčuje 1 gl^{-1} NaH_2PO_4 aj.).

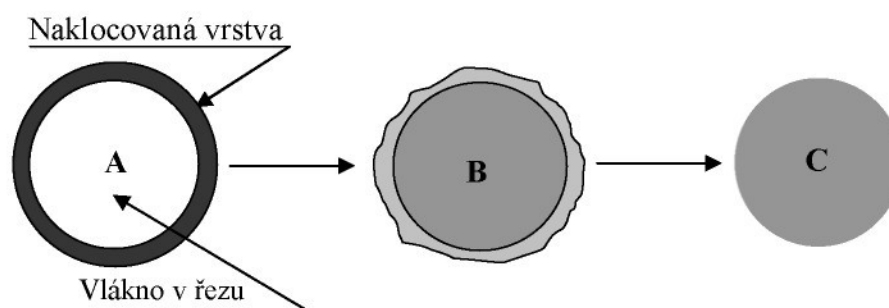
2.2.13.2 Zasušení

Sušení po klocování je další velmi důležitý krok a nelze jej vynechat. Při zavedení mokrého zboží ihned do termosolační zóny by bylo velmi složité zajistit rovnoměrnost a dostatečnou intenzitu termosolačního procesu. Při zvyšování teploty by se nejprve odpařila voda a teprve následně by došlo ke zvýšení teploty zboží na požadovanou teplotu cca. 200°C. Hrozí zde také velké nebezpečí migrace (přítomnost vodného prostředí) a tím vznik neegálního vybarvení. Klocovaný materiál se tedy nejprve suší při teplotě nejvýše 120 °C.

Základním typem běžného zasušovacího zařízení je infra-zóna nebo hotflue.

2.2.13.3 Termosolace

Základní princip samotné termosolace spočívá v tom, že naklocovaná, zasušená tkanina prochází termozónou o teplotě 180-220°C. Úplného probarvení polyesterových vláken je dosaženo za desítky sekund, neboť za těchto teplot je difúze disperzního barviva do vlákna zhruba 1000krát rychlejší než při láznovém barvení kolem 125°C.



Obr. 2.20 Schéma procesu difúze při termosolu

A – Stav po naklocování a zasušení, neobarvené vlákno je pokryto naklocovanou vrstvou obsahující barvivo a další TPP. Vrstva by měla být co nejstejnější.

B – Stav po termosolaci, barvivo proniklo do vlákna a došlo k termickým změnám v naklocované vrstvě.

C – Stav po alkalicko - redukční doúpravě a sušení, kdy zbytky naklocované vrstvy a povrchově ulpělé podíly barviva byly odstraněny.

Transport barviva ze zasušeného nánosu do polyesterových vláken může probíhat několika způsoby

1. Přímým kontaktem vláken s nánosem na svém povrchu

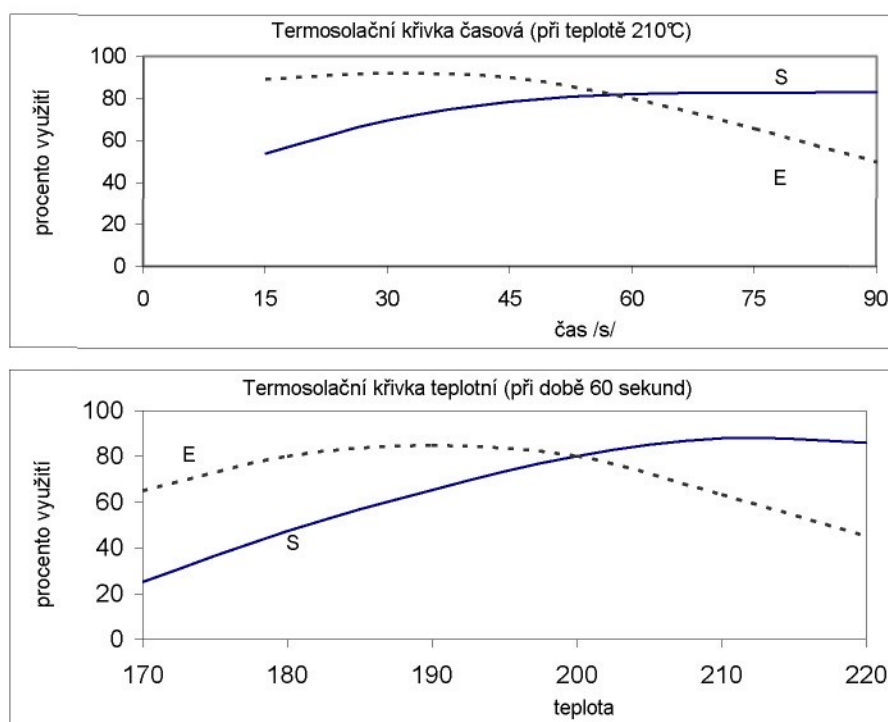
Nános působí jako vysoce koncentrovaná barvicí lázeň v polotuhém stavu poměr „lázně“ se pohybuje značně pod 1: 0,3 a v průběhu termosolace se snižuje

2. Prostřednictvím plynné fáze (sublimační transport)

Molekuly barviva vlivem vysoké teploty sublimují, vzápětí kondenzují na nejbližších a dalších dostupných vláknech.

Sublimační transportní mechanismus je zvláště významný při termosolaci směsí polyesteru s bavlnou případně viskózovou stříží či lnem. Celulózová vlákna zde působí jako „nosič“ podstatné části disperzního barviva, které pak převážně „přes plynnou fázi“ přesublimuje na polyester.

Není však možné úplně zabránit ztrátám. Určitý podíl barviva vysublimuje „do okolí“ mimo tkaninu (špiní stroj a odtahové potrubí). Pro termosolaci se proto nejlépe hodí disperzní barviva s velkými a těžkými molekulami (podskupina S). Sublimují málo, pro sublimační přechod do nejbližších vláken to však stačí, dobu termosolace je třeba poněkud prodloužit a teplotu zvýšit – viz. termosolační křivky (obr. 2.21).



Obr. 2.21 Termsolační křivky disperzního barviva podskupiny S a podskupiny E

Z obrázků je patrná značná ztráta barviva podskupiny E, kde dochází ke značné sublimaci barviva do okolí.

Podmínky sušení a termosolace závisejí na

- použitím strojním zařízením,
- na druhu zboží (plošná hmotnost, s jejím zvyšováním se termosolace prodlužuje),
- na typu barviv,
- na sytosti odstínu (tmavé odstíny vyžadují přibližně o polovinu delší termosolaci).

2.2.13.4 Redukční doúprava

U sytých vybarvení je nezbytné redukční čištění. Při tomto postupu se redukcí zcela odstraní nefixované barvivo, barvivo ulpělé na povrchu. Redukční doúprava má příznivý vliv nejen na stálosti vybarvení. Zejména také v otěru, praní, sublimaci a na světle, ale i na čistotu odstínu. Do redukční lázně se kromě redukovačů dithioničitanu sodného a hydroxidu sodného přidává i tenzid, který celý proces podpoří.

Materiál se zpracovává v prací lázni po dobu 10 - 20 minut, při 70 - 80 °C a nakonec se důkladně pere vodou. Prací lázeň zpravidla obsahuje

- 2 – 5 ml⁻¹ NaOH 32,5%,
- 1 – 4 gl⁻¹ dithioničitan sodný,
- 1 – 2 gl⁻¹ tenzidu.

2.2.13.5 Sušení (finální úprava)

Po redukčním praní je posledním krokem sušení, někdy bývá kombinováno i s finální úpravou (měkkící, antistatická, antimikrobiální atd.) na fixačním rámu.

2.2.13.6 Sol-gel- xerogel proces

Klocovací lázeň složená z barviva, především však z antimigračního prostředku a dalších TPP, je heterogenní disperzní soustava, obsahující částice koloidních rozměrů. Což můžeme obecně nazvat sol.

Po procesu zasušení se na povrchu vlákna vytvoří film, který můžeme nazvat gelem. Vzniká tak systém tvořený trojrozměrnou sítí, vytvářející souvislou strukturu,

která prostupuje celým disperzním prostředím. Spojité je tedy nejen disperzní prostředí, ale i disperzní podíl. Disperzní částice nejsou po spojení do síťovité struktury schopné pohybovat se nezávisle disperzním prostředím [20].

Samotnou termosolací se získá xerogel. Což je systém obsahující pouze zesíťovaný disperzní podíl. Vzniká vysušením gelu, tj. odstraněním disperzního prostředí.

2.2.14 Složení klocovacích lázní pro termosolové barvení

2.2.14.1 Antimigrační prostředky

Při kontinuálním způsobu barvení textilií se klocováním nanese na textilní materiál větší množství vody, která vytváří vhodné prostředí pro migraci barviv při sušení. Hledaly se tedy přípravky, které zabrání migraci barviva během sušení. Uspokojivé vyřešení problému přineslo zvyšování viskozity lázně – jako antimigrační prostředky tedy slouží zahušťovadla. Důležitou doplňující vlastností je jejich snadná vypratelnost.

Podstatou četných obchodních značek jsou deriváty kyseliny polyakrylové. Antimigrační účinek mají i některé tenzidy (alkylarylsulfonáty, oxyethylované mastné kyseliny a alkoholy) [10].

2.2.14.2 Dispergační prostředky

Tyto prostředky mají většinou charakter povrchově aktivních látek, které mají schopnost stabilizovat nerozpustné částčky ve vodě v koloidní formě a zároveň podporují smáčivost.

Jako TPP pro barvení mají dispergátory za úkol udržovat nerozpustné částčky barviv v koloidně disperzní formě, aby nedocházelo k jejich srážení a vypadávání z lázně, které by negativně ovlivnilo rozpouštěcí rovnováhu, důležitou pro příjem barviva vláknem. Dispergátory s charakterem tenzidů mají často vedle dispergačního účinku také smáčecí a egalizační účinky.

Nejrozšířenější jsou neionogenní a anionaktivní dispergátory. Kationaktivní prostředky mají malý význam, protože vlivem negativního náboje vláken dochází k příliš rychlé, a proto nerovnoměrné adsorpci na povrch vláken, nehledě k jejich nesnášenlivosti s dalšími komponentami barvicí lázně.

Již při samotné komerční výrobě DB se do směsi přidává značné množství dispergátoru (30 – 60 %). Dispergátory mají základní význam při finalizaci pigmentů DB mletím. Hrubé částice barviva se mletím převádějí na částice o velikosti 0,01 - 3,0 μm . Při této úpravě vniká dispergátor do submikronových trhlinek částic barviva, napomáhá jejich rozpadu na menší částičky, na které se dále povrchově adsorbuje a zabráňuje jejich aglomeraci.

Mezi nejstarší typy dispergátorů, dodnes používané ve velkém množství, patří kondenzační produkty kyseliny naftalensulfonové, které se označují jako tamolové typy nebo ligninsulfonany [10], [23].

2.2.15 Vliv jemnosti vláken na rychlost barvení

Zjednodušený Fickovský vztah

$$D = \frac{0,00632 \cdot r^2}{t_{1/2}} \quad (30)$$

mezi difúzním koeficientem a poločasem barvení byl použit k důkazu významu měrného povrchu vláken pro rychlost barvení.

Jde o rozsah uplatnění povrchové adsorpce jakožto důležitého „nástupiště“ pro navazující difúzi do vlákna. Difúzní vlastnosti vláken jsou dány polymerem – tedy nezávisí na jemnosti vláken. Ale rychlost barvení je „vnější vlastností“ – a podstatně se mění podle jemnosti vláken, resp. jejich další geometrie, která určuje rozsah kontaktu s barvicí lázní. To vystihuje dále uvedený experiment.

Rychlost sorpce závisí na velikosti měrného povrchu substrátu, který přichází do styku s lázní. Tedy u zidealizovaného systému (srovnávaná vlákna jsou ze zcela totožného polymeru, mají dokonale válcovitý tvar o poloměru r a délce l , proudění lázně je ideální, tzn. přítok k vláknům je intenzivní natolik, že se okamžitě vyrovnávají místní úbytky koncentrace barviv v lázni vlivem adsorpce na povrch vláken) platí,

$$\text{rychlost sorpce} \sim \frac{\text{povrch}}{\text{hmotnost}} = \frac{2\pi r \cdot l}{\pi r^2 \rho \cdot l} = \frac{\text{konst}_1}{r} = \frac{\text{konst}_2}{\sqrt{\text{tex}}} \quad (31)$$

kde ρ je měrná hmotnost.

Zvyšování rychlosti barvení je tedy nepřímo úměrné poloměru vláken r , resp. nepřímo úměrné druhé odmocnině jemnosti [tex]. To se projevuje všeobecně, i když s menšími odchylkami, které plynou z neideálních vlastností reálných systémů. Zvláště výrazně se v praktické koloristice naráží na tuto zákonitost při přechodu k barvení mikrovláken u nichž probíhá barvení velmi rychle – právě v důsledku jejich extrémně rozsáhlého měrného povrchu [28].

2.3 Disperzní barviva

2.3.1 Barevnost organických látek

Syntetická organická barviva jsou převážně deriváty aromatických základních uhlovodíků (benzenu, naftalenu, anthracenu). Barevnost je vyvolávána systémy konjugovaných dvojných vazeb, ve kterých snadno probíhají přesuny elektronů v molekulách. Dopadem fotonu o vhodné energii se elektronové orbitály převedou z energeticky nejnižšího stavu do stavu excitovaného. Excitační energie se vzápětí přemění na teplo a sloučenina se vrátí do základního stavu. Intenzita barvy je dána počtem přechodů, které se v daném čase uskuteční mezi jednotlivými energetickými stavy.

Podle Wittovo teorie barevnosti látek se barvivo skládá z chromoforu a auxochromových skupin. Chromofory jsou látky, u nichž je možná vzájemná interakce skupin s π – elektrony. Substituenty způsobující posun maxima absorpce nebo změny intenzity absorpce bývají často označovány jako bathochromní (posun absorpce k delším vlnovým délkám), hypsochromní (posun absorpce ke kratším vlnovým délkám), hyperchromní (zvyšuje maximum absorpce) a hypochromní (snižuje maximum absorpce) [12].

2.3.2 Struktura a rozdělení disperzních barviv

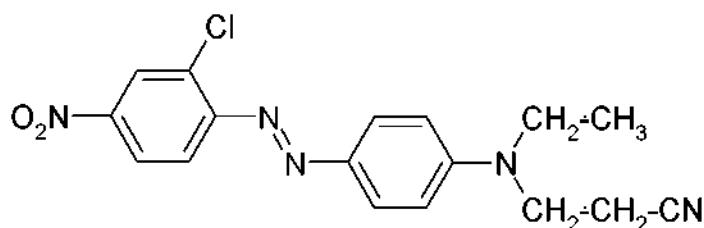
Pro disperzní barviva je charakteristická nepřítomnost hydrofilních, např. iontových skupin v molekule. Proto jsou ve vodě nerozpustná, ale dají se snadno dispergovat. Určitá minimální rozpustnost disperzních barviv ve vodě za vysokých teplot je nutná, neboť adsorpce na povrch vláken probíhá přes vodný roztok barviva byť o velmi nízké koncentraci. Rozpustnost disperzního barviva lze dosáhnout

zavedením polárních skupin do výrazně nepolární molekuly barviva. Dále jsou pro ně charakteristické tendence tvořit krystaly tající při vysokých teplotách a jejich velká rozpustnost ve hmotě vláken za vzniku tuhého roztoku. Při přechodu barviva z barvicí lázně na povrch vláken se uplatňuje jednak adsorpce, vodíkové můstky, dipólové působení a van der Waalsovy síly. Pro vznik dipólového působení mezi barvivem a vláknem je zapotřebí dipólu, tj. molekuly s rozdělenými náboji.

Molekuly disperzního barviva jsou relativně malého rozměru a z chemického hlediska se dělí na několik skupin

2.3.2.1 Azobarviva

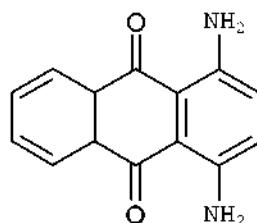
Většinou monoazobarviva, vyjimečně disazobarviva, zahrnují širokou barevnou paletu, nejvíce se používají žluté odstíny. Tato barviva, pokud nejsou vhodně substituována, mají často poměrně malé stálosti v sublimaci.



Obr. 2.22 C.I. Disperse Red 50

2.3.2.2 Antrachinová barviva

Poskytují oranžové, červené, zelenomodré odstíny. Zvláště důležitá jsou barviva modrých a fialových tónů, která mají lepší stálosti než azobarviva. Jejich nevýhodou je, že se nedají leptat.



Obr. 2.23 C.I. Disperse Violet 1

2.3.2.3 Difenylaminová barviva (nitrobarviva)

Difenylaminových a nitrodifenylaminových barviv se používá především pro žluté odstíny. Mají poměrně malou vydatnost, avšak jsou levná a mají velmi dobré stálosti na světle.

Barviva methionová, chinofthalonová, naftochinová a barviva jiných chemických struktur nejsou technicky zajímavá. Řada barviv není jen jediným barvivem, ale směsí barviv.

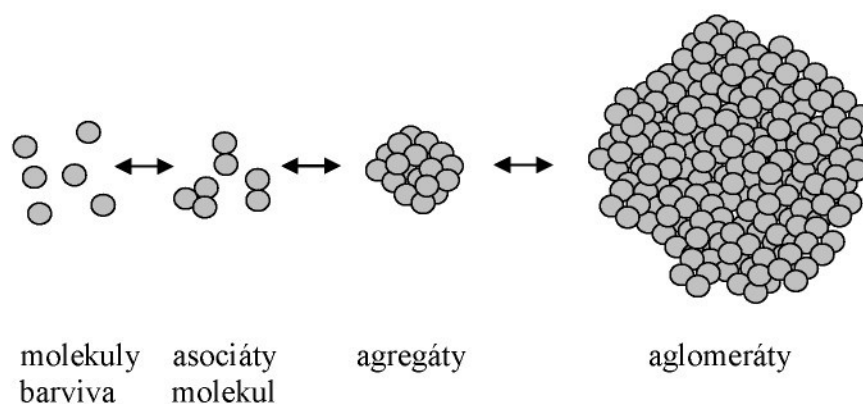
2.3.3 Velikost částic a rozpustnost disperzních barviv

V teoretickém modelu barvení se předpokládá, že se adsorpce na povrchu vlákna a následné difúze do vlákna zúčastňuje disperzní barvivo v rozpuštěné formě. Rozpustnost může být definována jako schopnost dvou nebo více substancí tvořit spontánně bez chemické reakce homogenní molekulární roztok.

Disperzní barviva nemají chemické skupiny s elektrickým nábojem. Přesto mají polární skupiny, jako $-OH$, $-CH_2CHOH$, $-NO_2$ atd. Molekuly jsou malé, a proto jsou ve vodě nepatrně rozpustné. Jejich rozpustnost je velmi pomalá, ale pro barvení důležitá. Rozpustnost DB a zamezení aglomerace roste použitím dispergátoru – jestliže ten dosáhne kritické micelární koncentrace (cmc), je jejich rozpustnost největší.

Vlastní barvicí proces začíná rozpuštěním barviva. Kolem krystalu se nejprve vytvoří velmi tenká vrstva nasyceného roztoku a z této vrstvy je barvivo transportováno barvicí lázní k vláknu. Rychlost této difúze závisí na viskozitě lázně, teplotě a nuceném pohybu lázně a substrátu.

Primární velikost částic disperzního barviva v disperzi se pohybuje v mezích od 0,01 - 3,0 μm . Tyto částice mají vysokou povrchovou energii a snahu samovolně přecházet na částice větší s větší energií. K tomu dochází přerozpouštěním, rekrytalizací, agregací a aglomerací (obrázek 2.24).



Obr. 2.24 Schéma částic barviva v barvicí lázni

Všechny tyto typy částic jsou obsaženy v běžné barvicí lázni disperzního barviva a mají svůj význam pro barvicí proces. Jednotlivé molekuly se snadno sorbují do vlákna, asociáty zvyšují rozpustnost barviva v lázni, agregáty a aglomeráty jsou „zásobárnou“ barviva v barvicí lázni.

Avšak aglomeráty příliš velkých rozměrů jsou však již nežádoucí – částice větší než cca. 3 μm se mohou nafiltrovat na povrch materiálu a nepronikají do hloubky textilních struktur – vznikají neegalita [15], [29].

2.3.4 Stabilita disperzí

Disperze disperzních barviv řadíme mezi heterogenní koloidní soustavy, neboť vlastní částice disperzních barviv jsou tuhé a tvoří fázové rozhraní mezi vodným prostředím. Jsou tedy z koloidně – chemického hlediska termodynamicky nestálé, což vede k hrubnutí disperze (agregaci molekul). K hrubnutí disperzí přispívají i vyloučené vlákně oligomery.

Při vysoké teplotě mají částice barviva velkou kinetickou energii, která může překonat odpudivé síly mezi částicemi barviva. Tento děj je umocňován velkým hydrodynamickým namáháním barvicí lázně, zejména při jejím protlačování barveným substrátem. Což vede především ke koagulaci disperzních barviv v blízkosti substrátu. Působení těchto sil na ochranné obaly částic barviva může vést k jejich porušení, což má za následek ztrátu stability disperze.

Další příčinou rozpadu disperze může být i snížení koncentrace dispergátorů během barvení. K silnému narušení disperzí také dochází při použití kationických tenzidů.

Agregátní stálost disperzí DB závisí na složení disperzního prostředí a jeho fyzikálně chemickém stavu (teplota, pH, hydrodynamické namáhání) a také na typu dispergátoru. Při stabilizaci disperze DB v lázni dochází k povrchové adsorpci dispergátoru na částice barviva. Protože pro finalizaci disperzních barviv se používá především anionaktivních dispergátorů, nabíjí se částice záporným nábojem. Tento náboj se vyjadřuje jako tzv. elektrokinetický zeta-potenciál. Čím vyšší je hodnota tohoto zeta-potenciálu, tím je vzájemná elektrická odpudivost shodně nabitých částic větší, a tím větší je i jejich stabilita.

Vazba dispergátoru na částice barviva musí být dostatečně pevná, aby zajišťovala stabilitu disperze během celého procesu barvení. Uskutečňuje se nepřilíš velkými adsorpčními silami, které se pohybují v mezích $2\text{--}4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sorbovaného dispergátoru [12], [23].

2.3.5 Teorie DLVO

Teorie DLVO stability heterogenních koloidně disperzních soustav s vodným disperzním prostředím, vypracovaná autory Děrjaginem a Landauem, a nezávisle na nich holandskými koloidními chemiky Verweym a Overbeekem. Vychází z výpočtu závislosti energie vzájemného působení dvou elektricky nabitých částic na vzdálenosti jejich povrchů. O tom, zda jsou částice chráněny před koagulací, rozhoduje „soutěž“ odpudivých elektrostatických sil s přitažlivými silami van der Waalsovými. Výsledná interakční energie u je pak dána součtem,

$$u = u_{el} + u_{vdW} \quad (32)$$

kde u_{el} je příspěvek odpudivých elektrostatických sil a u_{vdW} je příspěvek přitažlivých sil.

Teoretické výpočty byly provedeny pro interakce mezi dvěma paralelními deskami (důležité např. pro posouzení stability tenkých mýdlových filmů; závěry byly s jistým úspěchem potvrzeny i experimentálními studiemi) a pro interakce mezi kulovitými částicemi (souvisejí se stabilitou disperzí), můžeme tedy psát,

$$u = \underbrace{2 \frac{\varepsilon V_s^2}{\ell} \cdot \exp\left(-\frac{h}{\ell}\right)}_{u_{el}} - \underbrace{\frac{A \cdot R}{12 \pi h}}_{u_{vdW}} \quad (33)$$

kde h je vzdálenost povrchů přibližujících se částic,

R - jejich poloměr,

A - složená Hamakerova konstanta, jejíž hodnota je dána chemickou povahou disperzního prostředí a disperzních částic,

ϵ - permitivita prostředí,

V_S - potenciál Sternovy vrstvy a

ℓ je efektivní tloušťka elektrické dvojvrstvy.

Vztahy plynoucí z této teorie umožňují sledovat vliv různých parametrů (vlastností elektrické dvojvrstvy, disperzního prostředí i částic disperzního podílu) na agregátní stabilitu systému [30].

2.3.6 Obchodní názvy disperzních barviv

Názvy DB jsou složeny ze tří částí. První část charakterizuje třídu barviva i jejich výrobce např. Foron (Clariant). Za tímto názvem následuje vlastní označení barviva, např. žlutá, modrá atd. Třetí část tvoří písmena vyjadřující odstín barviva, technicky potřebné údaje (rozpustnost, stálost v sublimaci, koncentraci apod.). Označení odstínu bývá i odstupňováno, např. červen B znamená červen s nádechem do modra apod. Podobně G odstín do žluta, R do červena atd.

DB barviva jsou rozdělena do tří základních typů

1. barviva typu E

Vyznačují se vynikající egalizační a migrační schopností. Do polyesterového vlákna difundují snadno a rychle a při barvení vyrovnávají velmi dobře afinitní nerovnoměrnosti materiálu. Jsou zvláště vhodná pro vytahovací postupy, pro barvení texturovaného polyesteru, pruhujícího polyesterového hedvábí, pro barvení směsi polyester/vlna a textilní tisk s následnou fixací tlakovým pařením.

2. barviva typu S

Jsou charakterizovaná výbornou stálostí v sublimaci a plisování suchým teplem. Ve srovnání s barvivy E-typu difundují do vlákna obtížněji. Aplikují se VT postupem nebo termosolovým postupem při 210-225 °C. Barvení s přenašečem neposkytuje dostatečnou výtěžnost. S-barviva se používají zejména pro barvení polyesterového

podílu ve směsi polyester/celulóza. Pro barvení polyesterového hedvábí na cívkách a pro tisk polyesteru s následnou fixací tlakovým pařením i způsobem termofix.

3. barviva typu SE

Slučují v průměru přednosti obou předchozích skupin. Mají velmi dobrou egalizační a migrační schopnost, velmi dobrou stálost v sublimaci a jsou s určitým omezením vhodná pro všechny aplikace [24].

2.3.7 Migrace disperzních barviv

Migrace DB je důležitý proces ovlivňující kvalitu vybarvení. Obecně lze usuzovat, že migrace bude tím obtížnější, čím bude barvivo více vázáno na substrát, tj. vlákno. Barviva, která mají nízké sorpční (popř. desorpční) energie, budou zřejmě snáze migrovat.

V praxi se za migraci považují jevy spojené s přemísťováním barviva na vlákne. Migraci barviva je možno rozdělit na

1. Termomigraci

Termomigrace je způsobena rozdílem teplot vybarvovaného nebo vybarveného materiálu. Barvivo z míst vyšší teploty přechází do míst teploty nižší.

2. Koncentrační migraci

Koncentrační migrace je vyvolána lokálními rozdíly v koncentraci barviva. Difúzí přechází barvivo z míst o vyšší koncentraci na místa o nižší koncentraci.

3. Tokovou migraci

Toková migrace je dána transportem barviva určitým proudícím médiem, např. zbytky barvicí lázně v materiálu nebo v prací lázni atd..

Za migraci v užším smyslu je třeba považovat pohyb chemikálie, barviva nebo pigmentu mezi vlákny uvnitř substrátu nebo v mikroprostorech mezi substráty vlivem kapilárních sil. Obecně lze říci, že migrace je také pohyb barviva po povrchu vlákna vlivem difúze, která je v různých směrech povrchu různá. [12], [15].

2.4 Hodnocení barevnosti

Barva předmětů, které nás obklopují, je podmíněna jak jejich chemickou strukturou, tak i vlastnostmi na ně dopadajících světelných paprsků. Rozdílné odstíny barviv jsou důsledkem interakce barviv se zářením, kdy dochází k pohlcení části záření (proudu fotonů) o určité vlnové délce. Lidské oko je schopné vnímat záření o vlnové délce 400 až 780 nm. Záření o vlnové délce pod 400 nm je ultrafialové záření, záření nad 780 nm je záření infračervené. Barevný vjem vyvolává záření o vlnové délce v určitém intervalu. Příčinou zbarvení předmětu je selektivní absorpce záření o daných vlnových délkách, kdy předmět odráží barvu spektrální a pohlcuje barvu doplňkovou.

2.4.1 Subjektivní hodnocení barevnosti

Při nedostupnosti techniky se odstíny posuzovaly zcela subjektivní metodou, zrakem koloristy. Dlouhodobým praktickým cvikem citlivé oko hodnotí odstín vybarvení proti předepsanému odstínu, např. jako vybarvení s odstínem „prakticky stejné“ nebo „nepatrně, o málo, o něco, značně a neporovnatelně“ odchýleným od srovnávacího vzorku. Tato posuzovací stupnice má vzhledem ke svému čistě subjektivnímu charakteru mnoho nevýhod. Již samo slovní označení je dosti široké a nepřesné, neboť nevyjadřuje žádnou určitou, např. číselnou hodnotu.

Barevná odchylka musí být obvykle ještě dále specifikována, což se vyjadřuje rovněž slovně, jako např. jasnější, kalnější, červenější, modřejší, mluví se o prázdném a plném vybarvení apod..

Z koloristické praxe je známo, že nelze počítat s absolutní přesností posudků. I když posuzujeme vybarvení na denním světle ze severní strany, mění se složení světla podle denní doby a podle počasí. Vzhledem k tomuto faktu jsou v praxi využívány speciální zářivky imitující denní světlo [25], [26].

2.4.2 Objektivní hodnocení barevnosti

Vzhledem k nepřesnostem subjektivního měření byla hledána jiná objektivnější a rychlejší měřicí metoda, která by dovolovala přesné, spolehlivé hodnocení kvality vybarvení, zbavené všech subjektivních vlivů, a pojmy, které by bylo možno na základě

sdělení potřebných parametrů přesně reprodukovat. Princip takové objektivní metody spočívá ve fotometrickém či spektrofotometrickém měření barevného substrátu.

Spektrofotometry jsou značně přesnější než fotometry. Spektrofotometrem se měří stupeň remise osvětleného vzorku v celém rozsahu spektra. Mezi základní prvky spektrofotometru patří zdroj světla, monochromátor, detektor záření, zesilovač a výstup naměřených hodnot. Poněvadž remise je funkcí vlnové délky, je nutno rozkládat bílé světlo na jeho složky pomocí monochromátoru. Podle použitého principu rozkladu světla se spektrofotometry dělí na hranolové, mřížkové a filtrové.

Velmi důležité je uspořádání osvětlení měřeného vzorku. Osvětlení můžeme mít monochromatické nebo polychromatické. Monochromatické osvětlení umožňuje měření za definovaných podmínek a vylučuje vliv fluorescence. Kdežto polychromatické osvětlení odpovídá více podmínkám normální koloristické praxe a umožňuje měření fluorescenčních vzorků.

Geometrie osvětlení nebo-li směr dopadajícího záření je také velmi důležitý. Volba geometrie závisí nejen na charakteru vzorku, ale také na mechanickém uspořádání celého spektrofotometru. Textilní materiály se měří převážně pomocí fotometrické koule. Při měření lesklých, rovných ploch je vhodné používat uspořádání $45^0/0^0$, které umožňuje eliminovat vliv lesku. V textilním průmyslu se převážně uplatnilo uspořádání geometrie d/8. Podle optické dráhy paprsků se rozlišují spektrofotometry na jednopaprskové a dvoupaprskové. Jednopaprskové přístroje jsou konstrukčně jednodušší a jsou ovládány ručně. Měří se při zvolené vlnové délce a vzorek bývá osvětlen monochromatickým světlem. U dvoupaprskových přístrojů se pracuje v celé oblasti viditelného spektra a měří se absorpce, propustnost či remise na principu optické kompenzace. Tyto přístroje pracují automaticky [25], [26].

2.4.3 Základní principy kolorimetrie

Nejjednodušší a nejpraktičtější specifikace barvy je dána barevnými standardy. Za řadu standardů je možno považovat koncentrační sled vybarvení typového barviva při stanovení odstínu při výstupní kontrole v textilním průmyslu. Jinými typickými standardními řadami, kterých se v koloristické praxi používá, jsou modré a šedé stupnice pro posuzování odstínových odchylek. Má-li být pro jakoukoliv náhodnou barvu nalezena dostatečně blízká barva z řady standardů, je třeba vytvořit systematický soubor – atlas barev. Nejjednodušším způsobem uspořádání barev do souboru je vyjít

z omezeného počtu barev a vytvořit systém založený na míchání základních barev v systematicky proměnných poměrech. Reprezentantem takového jednoduchého systému je trojúhelník vzniklý kombinací tří základních barev v určitých poměrech.

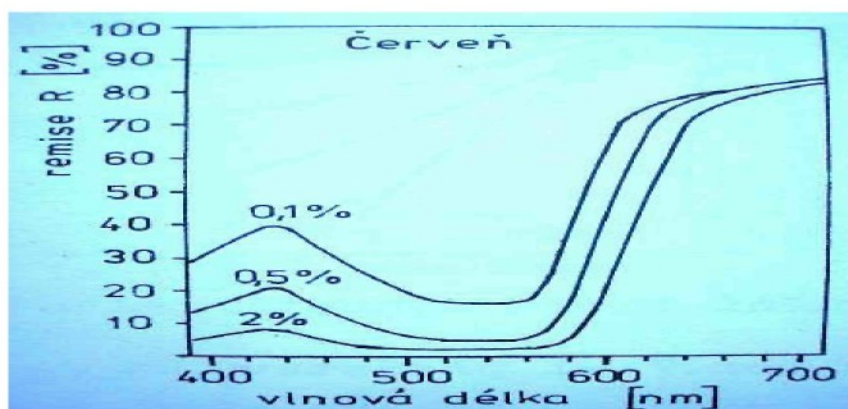
V takovém systému není však zachována konstantnost barevné odchylky mezi jednotlivými vzorky ve všech oblastech. Významnější jsou proto systémy založené na konstantní vnímatelné barevné odchylce mezi jednotlivými barvami systému. Je to např. systém Munsellův, Ostwaldův, a CIE.

V současné době je nejlepším uspořádáním barev systém Munsellův, neboť v Ostwaldově kruhu se podařilo částečně vyjádřit jen odstín a sytost barvy, ale nepřihlíží se k jas. Podle Munsellova systému je každá barva identifikována třemi symboly, z nichž první označuje odstín, druhý vyjadřuje jas a třetí definuje sytost. Přednostmi systému CIE je, že tvoří doposud jediný základ fyzikálního a matematického vyjádření barvy. Jeho hlavní nevýhoda ale spočívá v nerovnoměrném odstupňování [25], [26].

2.4.4 Měření remise

Spektrálním záznamem, který charakterizuje určitou barvu, může být v případě sledování odrazu záření remisní křivka. Remisní křivka ukazuje závislost množství odraženého světla na vlnové délce. Jedná se o relativní vyjádření vzhledem k celkovému množství dopadajícího světla ve viditelné oblasti.

Remise je schopnost materiálu odrážet světlo. Remitované světlo je lidským okem vnímáno jako barva látky. Remise je tedy v podstatě opak absorpce. Měří se u látek, které nejsou transparentní. U obarvených textilií se na remisi podílí podstatnou měrou barvivo upevněné na vlákne a jen nepatrnou měrou vlákno samotné [14].



Obr. 2.25 Remisní křivky různých koncentračních řad červeně [14]

2.4.5 Stanovení koncentrace barviva na vlákne

Pro stanovení koncentrace barviva se v praxi nejčastěji používá metoda kolorimetrická, tj. měření barevnosti barevných roztoků s cílem kvantitativního stanovení barevné složky (barviva).

Roztok barviva vhodný pro kolorimetrování můžeme získat dvojím způsobem.

2.4.5.1 Nepřímá metoda

Kvantitativně jímáme barvivo zbylé v barvicí lázni po barvení. Tato metoda je vhodná pro méně přesné stanovení koncentrace barviva při některých laboratorních pokusech. Zejména je obtížné jímat značná kvanta pracích vod s minimálním obsahem barviva a rovněž adsorpce barviva na stěnách barvicí nádoby může vést k chybnému stanovení. Nepřímá metoda je obecně nevhodná k určení koncentrace barviva v provozních podmínkách.

2.4.5.2 Přímá metoda

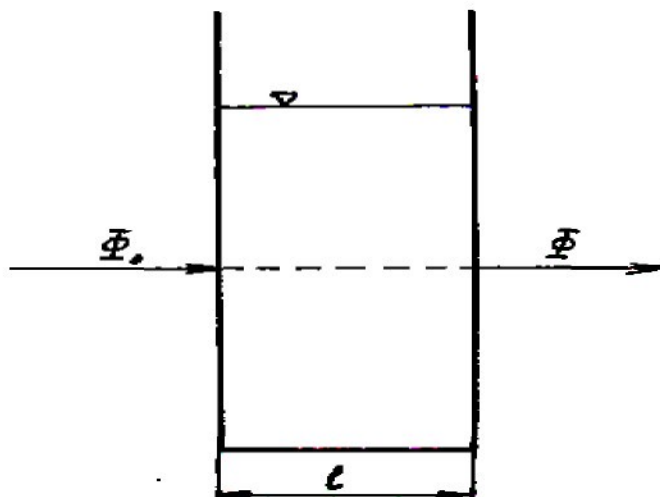
Je založena na převedení barviva fixovaného na vlákne do roztoku. Je možný dvojí postup.

1. Obarvené vlákno se rozpustí ve vhodném rozpouštědle a ze vzniklého, zpravidla zakaleného roztoku (nevhodného ke kolorimetrování), se barvivo vytřepe do vhodného rozpouštědla.
2. Barvivo se z vlákna extrahuje vhodným rozpouštědlem, aniž by se vlákno podstatněji narušilo. Vzniklý extrakt barviva se přímo kolorimetruje.

Při použití kolorimetrie platí obecně zásada, že lze kolorimetrovat jen barevné roztoky nezakalené, nefluoreskující, tj. takové, kdy při průchodu světla roztokem platí Lambert-Beerův zákon [14].

2.4.6 Zákon Lambert-Beerův

Prochází-li monochromatické světlo intenzity Φ_0 vrstvou barevného roztoku o síle l , pak část světla se absorbuje a další část intenzity Φ ($\Phi < \Phi_0$) z roztoku vychází.



Obr. 2.26 Schéma Lambert-Beerova zákona

Kromě toho se část světla odráží na skleněných stěnách kyvety. Velikost absorpce závisí především na síle (tloušťce) absorbující vrstvy a na koncentraci barevné složky c . Zákon Lambert-Beerův vyjadřuje vzájemné vztahy mezi tloušťkou vrstvy, koncentrací absorbující složky a velikostí absorpce nejčastěji vyjadřované pomocí absorbance A ,

$$A = \varepsilon cl \quad (34)$$

kde c je koncentrace barviva [mg l^{-1}],

l - tloušťka barevné vrstvy je dána vnitřní tloušťkou použité kyvety [cm],

ε – molární dekadický absorpční koeficient je v rozsahu platnosti zákona konstantou.

Vztah platí za předpokladu konstantní teploty, konstantního složení a konstantní vlnové délky světelného toku.

Absorbance se dá také vypočítat podle následujícího vztahu,

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} \quad (35)$$

kde Φ_0 je počáteční intenzita monochromatického světla a Φ je prošlá intenzita monochromatického světla [14].

2.4.7 Vztah mezi remisí obarvené textilie a koncentrací barviva na vlákně

Remisní křivka je specifickou fyzikální veličinou barvené textilie a je možno ji využít k výpočtu koncentrace barviva na vlákně. Při výpočtu koncentrace barviva na vlákně z remisní křivky jde v podstatě o nalezení vztahu mezi remisí barvené textilie R a koncentrací barviva na vlákně c_v , tedy [27]

$$c_v = f(R) \quad (36)$$

V kolorimetrické oblasti řeší uvedenou závislost vztah Kubelky a Munka,

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (37)$$

kde v rovnici znamenají R remisní hodnoty pro příslušnou vlnovou délku spektra a tzv. nekonečnou vrstvu měřeného substrátu, K a S jsou absorpční a rozptylové koeficienty.

Obecně platí, čím vyšší koncentrace barviva na vlákně, tím je stupeň remise nižší. Můžeme tedy psát

$$\frac{(1-R)^2}{2R} = A * C_v \quad (38)$$

A je konstanta závislá na použitém barvivu, materiálu a podmínkách barvení. Konstanta A se zjistí experimentálně měřením remise obarvené textilie při známé koncentraci barviva na vlákně, která se stanoví vhodnou analytickou metodou. Prosté grafické vyjádření závislosti koncentrace barviva na vlákně a tomu odpovídající remise dává hyperbolický průběh této závislosti, který neumožňuje zejména v okrajových částech této křivky přesnější odpočet koncentrace barviva při známé remisí. Vynesením KUBELKA-MUNKOVI funkce se závislost remise a koncentrace barviva linearizuje, což umožňuje poměrně přesné odečítání koncentrace barviva při známé remisí.

Konstanta A je vlastně směrnici přímky linearizované KUBELKA-MUNKOVY funkce. Z následujícího vztahu můžeme vypočítat koncentraci barviva na vlákně

$$C_v = \frac{(1-R)^2}{2RA} \quad (39)$$

Podle rovnice KUBELKA-MUNK se velmi často znázorňují remisní spektra a získávají se tzv. K/S křivky. Jsou reciproční k vlastním remisním spektrům, tzn. tam kde je u absorpčního spektra minimum je u K/S křivky maximum a naopak. Důležitou vlastností hodnoty K/S je lineární závislost s koncentrací vybarvení. Tato lineární závislost však platí často pouze v úzké škále koncentrací a ne v celé koncentrační řadě, které se používají pro výpočty receptur, což je jeden z nedostatků jednoduché aproximace řešení K-M funkce,

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} = \frac{K_s}{S_s} + \frac{K_{b1}}{S_s} c_{b1} = A_s + B_b c_b \quad (40)$$

kde B_b je konstanta barviva, c_b je koncentrace vybarvení barviva a konstanta A_s odpovídá hodnotě K_s/S_s neobarveného substrátu pro určitou vlnovou délku.

Nelinearita koncentrační závislosti s hodnotou K/S je také nejvýraznější při vlnových délkách největší absorbance světelného záření. V ostatních oblastech již není tak výrazná.

3 Experimentální část

3.1 Formulace experimentu

Cílem experimentální části této diplomové práce bylo sledovat změnu intenzity odstínu u tří vybraných disperzních barviv při termosolovém způsobu barvení, které bylo prováděno při několika různých teplotách a časech.

Dalším cílem šlo o prokázání rozdílnosti intenzity vybarvení při stejných teplotách a časech na polyesteru standardní jemnosti a mikrovláknem.

Posledním sledovaným parametrem byla druhotná difúze disperzního barviva do vlákna po sekundární tepelné expozici.

3.2 Charakteristika použitého materiálu

Vzorování bylo prováděno na 100 %ní polyesterové tkanině, plátňové vazby, standardní jemnosti o plošné hmotnosti 170 gm^{-2} poskytnutého firmou Alligard, spol. s r.o., Libavské Údolí. A na 100 %ní polyesterové tkanině, plátňové vazby, z mikrovláknem o plošné hmotnosti 70 gm^{-2} poskytnuté firmou Hedva a. s., Moravská Třebová.

Obě tkaniny byly již v závodě předupraveny podle předpisu

1. Standardní polyester (normální jemnosti)

3 gl^{-1} Kieralonu JET-B konz.,

1 gl^{-1} uhličitanu sodného,

při teplotě 40°C po dobu cca. 2 minut na širokopracím stroji značky Fleissner.

Sušení při teplotě 130°C .

2. Mikrovláknem

2 gl^{-1} anionaktivního tenzidu alkylnpolyglykoléterového typu,

při teplotě 50°C po dobu 1 minuty na širokopracím stroji. Sušení při teplotě

100°C .

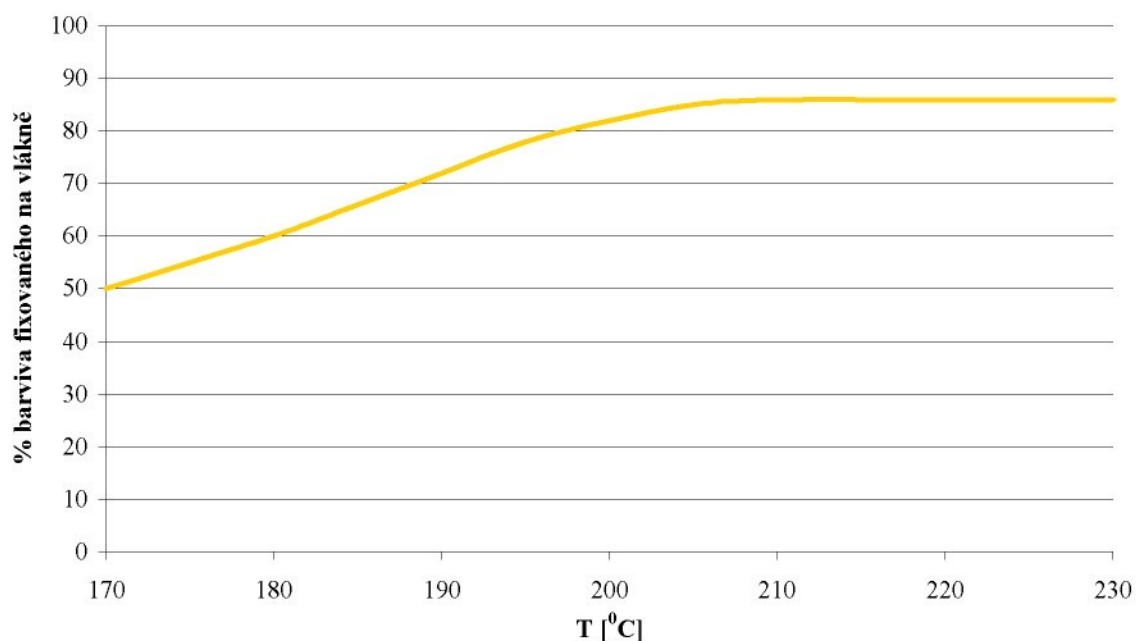
3.3 Použitá disperzní barviva

V této práci byla použita disperzní barviva švýcarského výrobce firmy CLARIANT AG, obchodního názvu FORON a podskupiny S, které se vyznačují

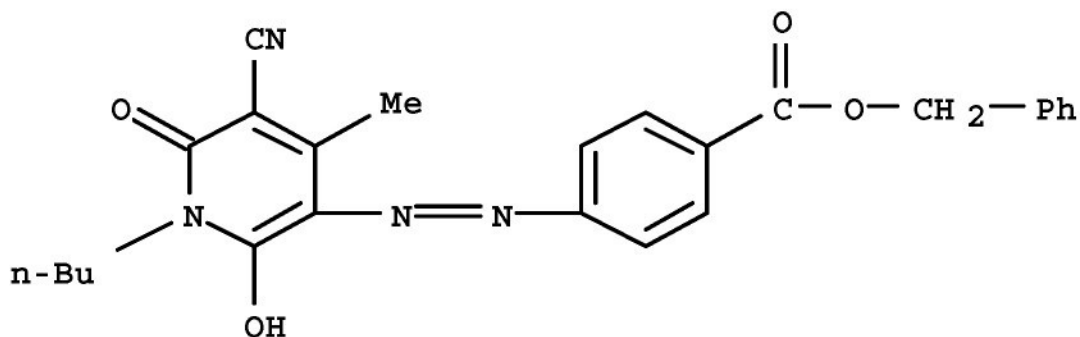
- velmi dobrými stálostmi v sublimaci,
- ve vodě nepatrně rozpustná – disperze s vhodným dispergátorem,
- vytvoření tzv. tuhého roztoku na vlákne,
- neomezenou kombinací barviv.

Použita byla tyto následující barviva

1. *Foron brilantní žlut' S – 6GL*

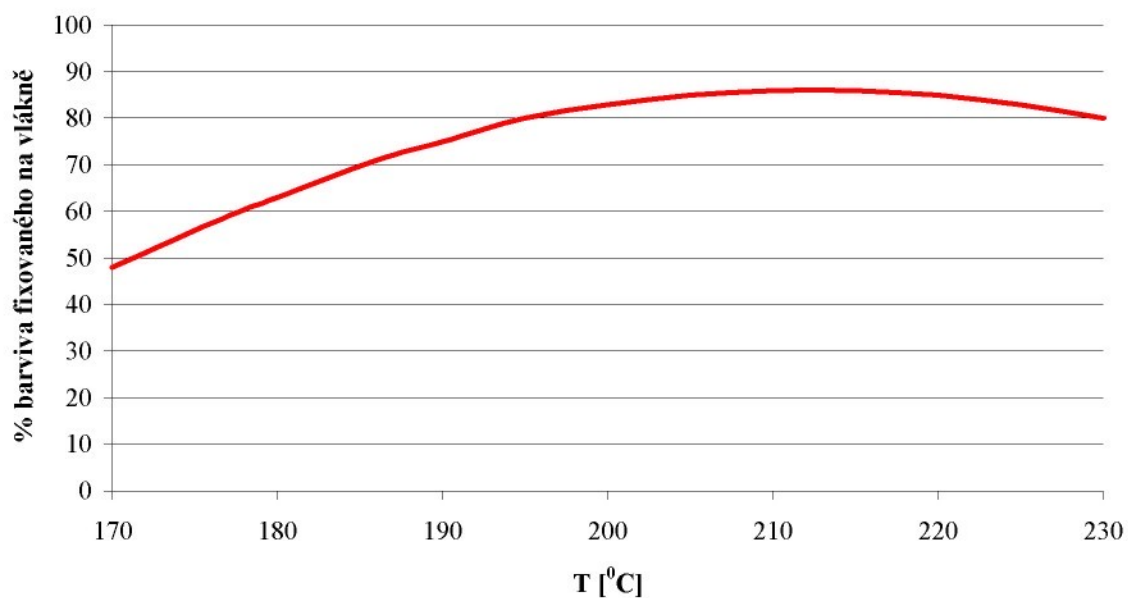


Obr. 3.1 Termosolační křivka poskytnutá výrobcem pro Foron brilantní žlut' S - 6GL na PES vlákne při koncentraci 6,8 gl⁻¹ DB, fixační doba 60 s

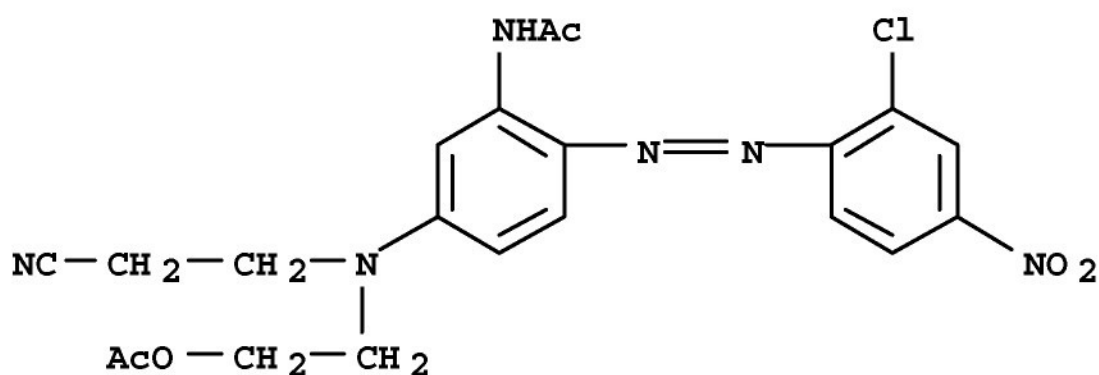


Obr. 3.2 Strukturní vzorec DB Foron brilantní žlut' S-6GL [42]

2. Foron brilantní červeň S – RGL

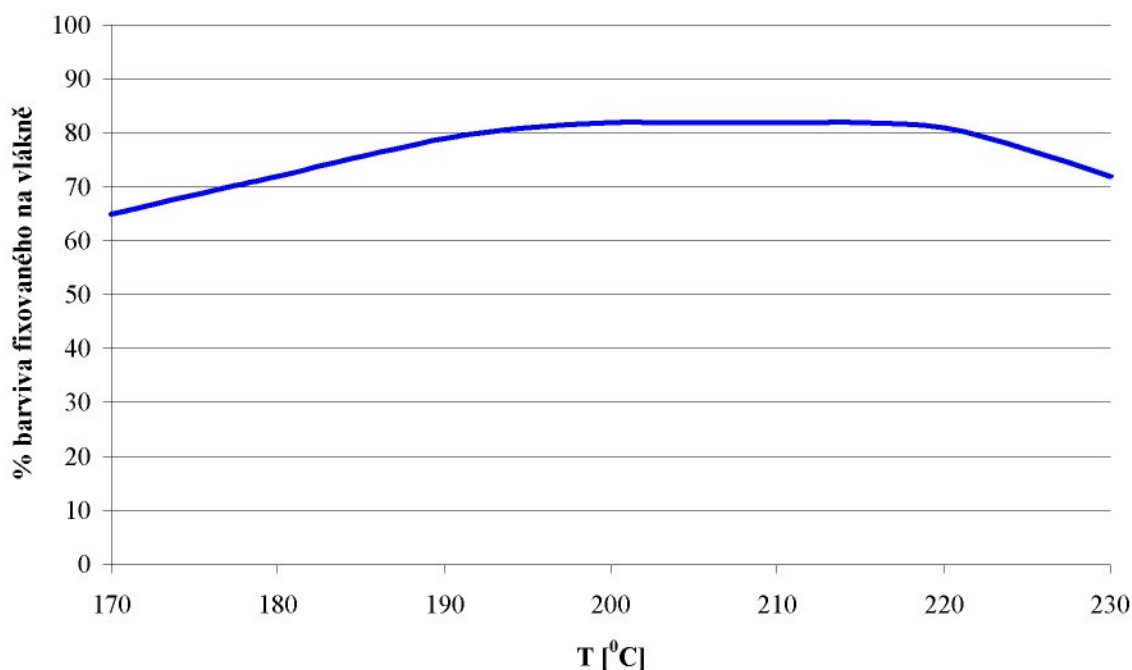


Obr. 3.3 Termosolační křivka poskytnutá výrobcem pro Foron brilantní červeň S – RGL na PES vlákne při koncentraci $26,9 \text{ gl}^{-1}$ DB, fixační doba 60 s

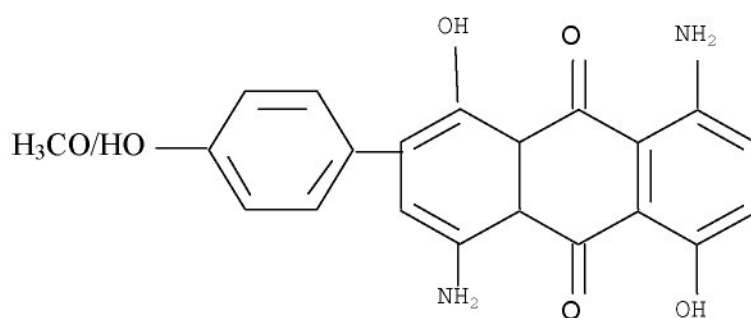


Obr. 3.4 Strukturní vzorec DB Foron brilantní červeň S-RGL [42]

3. Foron modř S – BGL



Obr. 3.5 Termosolační křivka poskytnutá výrobcem pro Foron modř S - BGL na PES vlákne při koncentraci $43,5 \text{ gl}^{-1}$ DB, fixační doba 60 s



Obr. 3.6 Strukturní vzorec DB Foron modř S-BGL [42]

3.4 Použité chemikálie a TPP

Kieralon JET-B konz. – neionogenní prací a smáčecí TPP, směs mastného etoxylovaného alkoholu, výrobce BTC GmbH

Uhličitan sodný 35 %ní – alkálie, která se používá při praní pro zmýdelnění tuků, olejů

Solidokoll N – neionogenní antimigrační TPP pro klocovací postupy, polymerizační produkt na bázi kyseliny akrylové, výrobce CLARIANT AG

Setavin DA – dispergační, egalizační TPP, inhibitor proti koagulaci při barvení, neionogenní mastný etoxylovaný alkohol, výrobce Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG

Dithioničitán sodný – silné redukční činidlo

Hydroxid sodný 36⁰Bé - silná alkálie, která napomáhá ke stržení barviva z povrchu vláken při alkalicko-redukčním praní

Technický líh – byl použit jako extrakční činidlo

3.5 Pracovní postup

3.5.1 Příprava barvicí lázně pro polyester standardní jemnosti

Receptura pro Foron žlut' S-6GL

8 g^l⁻¹ Foron žlut' S-6GL,

40 g^l⁻¹ Solidokoll N,

1,5 g^l⁻¹ Setavin DA.

Pro získání 2000 ml barvicí lázně bylo na analytických vahách naváženo 16 g barviva, které bylo nejprve v 10ti násobném množství destilované vody o teplotě cca. 30 °C dispergováno. Následně byly dosovány 3 g dispergátoru a 80 g antimigračního prostředku. Nakonec přidáním 1741 ml destilované vody byla lázeň zředěna na výchozí koncentraci.

Receptura pro Foron červen' S-RGL

30 g^l⁻¹ Foron červen' S-RGL,

40 g^l⁻¹ Solidokoll N,

1,5 g^l⁻¹ Setavin DA.

Pro získání 2000 ml barvicí lázně bylo na analytických vahách naváženo 60 g barviva, které bylo nejprve v 10ti násobném množství vody o teplotě cca. 30 °C dispergováno. Následně byly dosovány 3 g dispergátoru a 80 g antimigračního prostředku. Nakonec přidáním 1257 ml destilované vody byla lázeň zředěna na výchozí koncentraci.

Receptura pro Foron modř S-BGL

30 g^l⁻¹ Foron modř S-BGL,

40 g^l⁻¹ Solidokoll N,

1,5 g^l⁻¹ Setavin DA.

Pro získání 2000 ml barvicí lázně bylo na analytických vahách naváženo 60 g barviva, které bylo nejprve v 10ti násobném množství vody o teplotě cca. 30 °C dispergováno. Následně byly dosovány 3 g dispergátoru a 80 g antimigračního prostředku. Nakonec přidáním 1257 ml destilované vody byla lázeň zředěna na výchozí koncentraci.

3.5.2 Příprava barvicí lázně pro mikrovlákn*Receptura pro Foron žlut S-6GL*

12,44 g^l⁻¹ Foron žlut S-6GL,

40 g^l⁻¹ Solidokoll N,

1,5 g^l⁻¹ Setavin DA.

Pro získání 2000 ml barvicí lázně bylo na analytických vahách naváženo 24,88 g barviva, které bylo nejprve v 10ti násobném množství destilované vody o teplotě cca. 30 °C dispergováno. Následně byly dosovány 3 g dispergátoru a 80 g antimigračního prostředku. Nakonec přidáním 1643 ml destilované vody byla lázeň zředěna na výchozí koncentraci.

Receptura pro Foron červen S-RGL

46,67 g^l⁻¹ Foron červen S-RGL,

40 g^l⁻¹ Solidokoll N,

1,5 g^l⁻¹ Setavin DA.

Pro získání 2000 ml barvicí lázně bylo na analytických vahách naváženo 93,34 g barviva, které bylo nejprve v 10ti násobném množství vody o teplotě cca. 30 °C dispergováno. Následně byly dosovány 3 g dispergátoru a 80 g antimigračního prostředku. Nakonec přidáním 890 ml destilované vody byla lázeň zředěna na výchozí koncentraci.

Receptura pro Foron modř S-BGL

46,67 gl^{-1} Foron modř S-BGL,

40 gl^{-1} Solikokoll N,

1,5 gl^{-1} Setavin DA.

Pro získání 2000 ml barvicí lázně bylo na analytických vahách naváženo 93,34 g barviva, které bylo nejprve v 10ti násobném množství vody o teplotě cca. 30 °C dispergováno. Následně byly dosovány 3 g dispergátoru a 80 g antimigračního prostředku. Nakonec přidáním 890 ml destilované vody byla lázeň zředěna na výchozí koncentraci.

3.5.3 Klocování vzorků na fuláru

Klocování polyesterové tkaniny bylo prováděno na laboratorním fuláru značky MATHIS, Typ-Nr. HVF 69805.



Obr. 3.7 Laboratorní fulár Mathis HVF 69805

Před samotným klocováním bylo nejprve provedeno zjištění mokrého přivažku při různých tlacích. Pro standardní polyester byl zvolen mokrý přivažek 70 %. U mikrovlákn nastavením fuláru nešlo docílit tak „vysokého“ a konstantního mokrého

přivažku, proto byla přepočtena koncentrace barviva na mokrý přivažek 45 %. Aby po odmačknutí přebytkové barvicí lázně z tkaniny zůstalo na tkanině stejné množství barviva jako u polyesteru standardní jemnosti.

Použité nastavení fuláru pro standardní polyester

Tlak válců 0,6 MPa

Mokrý přivažek 70 %

Rychlost válců 2 min^{-1}

Použité nastavení fuláru pro mikrovlnákno

Tlak válců 0,3 MPa

Mokrý přivažek 45 %

Rychlost válců 2 min^{-1}

Polyesterová tkanina byla smočena v barvicí lázni po dobu 60 s, následně odmačknuta a zasušena na sušicím zařízení.

3.5.4 Sušení a termosolace vzorků

Pro zasušení a následnou termosolaci (fixaci barviva na vlákno) byl použit laboratorní fixační rám značky MATHIS, Typ-Nr. LIE 2992.



Obr. 3.8 Laboratorní fixační rám Mathis LIE 2992

Vzorky byly nejprve zasušeny a následně termosolovány podle předpisů

Použité nastavení přístroje pro zasušení

Teplota sušení	85 °C
Kontaktní doba	5 minut
Otáčky ventilátoru	1100 ot.min ⁻¹
Předpětí vzorků	1 kp = 9,80665 N

Použité nastavení přístroje pro fixaci PES standardní jemnosti

Teplota fixace	130, 150, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230 °C
Kontaktní doba	0, 10, 30, 60, 90, 120, 240 s
Otáčky ventilátoru	1100 ot.min ⁻¹
Předpětí vzorků	1 kp = 9,80665 N

Použité nastavení přístroje pro fixaci mikrovlákn

Teplota fixace	150, 190, 210, 230 °C
Kontaktní doba	0, 10, 30, 60, 120 s
Otáčky ventilátoru	1100 ot.min ⁻¹
Předpětí vzorků	1 kp = 9,80665 N

3.5.5 Alkalicko-redukční úprava

Po termosolaci následovalo alkalicko-redukční praní. Touto operací bylo odstraněno nefixované barvivo na vlákne, tím také dosaženo lepších stálostí a umožněno objektivní kolorimetrické měření, aniž by došlo k ovlivnění naměřených remisních hodnot nefixovaným barvivem na vlákne.

Receptura pro alkalicko-redukční praní

2 gl⁻¹ dithioničitanu sodného,
2 gl⁻¹ hydroxidu sodného 36° Bé,
1,5 gl⁻¹ Kieralonu JET B konz..

Praní proběhlo při teplotě 70 – 80 °C, po dobu 20 minut. Následoval oplach ve studené vodě a sušení vzorků při pokojové teplotě.

Velkou roli hrál při alkalicko-redukčním praní dithioničitan sodný, jelikož je velmi nestabilní. Při reakci s vodou, alkálií, za zvýšené teploty a za přístupu vzduchu se rozkládá a ztrácí svou redukční schopnost.

Bezvodné dithioničitany ($S_2O_4^{2-}$) jsou poměrně stálé, v přítomnosti vody však dochází k jejich disproportionaci (při níž konečné produkty jsou elementární síra a kyselina sírová, která při $pH < 7$ probíhá pomalu, ale výrazně se urychlí v kyselých roztocích).

3.6 Druhotná difúze barviva do vlákna

U vzorků termosolovaných za nižších teplot a při relativně krátkých časech se předpokládalo prstencové vybarvení. Jelikož molekuly barviva vlivem nízké teploty a krátkého času nedosáhly dostatečně vysoké kinetické energie k úplné difúzi do vlákna. Polyesterové vlákno za nižších teplot také nedosahovalo termoplastického stavu, což znesnadňovalo difúzi disperzního barviva do nitra vlákna.

Po prvním objektivním měření na Datacoloru, byly barevné vzorky (polyester standardní jemnosti i polyesterové mikrovlákno) rozpůleny a druhá polovina vzorku sekundárně termosolována na fixačním rámu. Následně opět podrobena objektivnímu měření na Datacoloru.

Sekundární termosolaci se očekávala lepší radiální distribuce disperzního barviva ve vláknech a tím i změna (navýšení) K/S hodnot.

Použité nastavení fixačního rámu při sekundární termosolaci

Teplota fixace	200 °C
Kontaktní doba	60 s
Otáčky ventilátoru	1100 ot.min ⁻¹
Předpětí vzorků	1 kp = 9,80665 N

4

Analytická část

4.1 Měření absorbancí a výpočet procenta fixace barviva na vlákne

Absorbance byla měřena na fotometru SPEKOL 11, CARL ZEISS. Monochromatické záření vycházející z výstupní štěrbiny monochromátoru nebo propuštěné barevným filtrem prochází kyvetou se stanovovaným roztokem. Použitá tloušťka kyvety s měřeným roztokem byla 0,999 cm a tloušťka kyvety se slepým vzorkem (čistý lih) byla 1 cm. Přístroj se zkalibroval na nulovou hodnotu absorbance při průchodu světla dané vlnové délky se vztažnou kapalinou.

Ze všech vzorků obarvených termosolovým způsobem, při různých teplotách a časech se před alkalicko-redukční úpravou vyrazily raznicí o průměru 8 mm vzorky o přesné hmotnosti 9,4 mg u polyesterové tkaniny standardního typu. A u tkaniny z mikrovlákn byla vyraženy, stejnou raznicí, vzorky o hmotnosti 4 mg. Tyto vzorky konstantní hmotnosti byly extrahovány za studena při teplotě cca. 20 °C technickým lihem o objemu 10 ml. Extrahováno bylo v reakční zkumavce s občasným protřepáním po dobu 24 h. Tímto procesem bylo z vlákna strženo veškeré nefixované barvivo.

Po 24 hodinách byla na fotometru změřena absorbance barevného extraktu. Absorbance vyextrahovaných vzorků byla měřena proti čistému technickému lihu.

Maximální přesnosti při kolorimetrování dosáhneme při takové vlnové délce světla, kdy je jeho absorbance barevným roztokem maximální. Kolorimetrické měření tedy provádíme v absorpčním maximu.

Pro Foron brilantní žlut S – 6GL bylo naměřeno absorpční maximum 430 nm, pro Foron brilantní červen S – RGL bylo absorpční maximum 500 nm a pro Foron modř S – BGL bylo absorpční maximum 625 nm.

Na základě naměřených hodnot bylo vypočítáno procento fixace barviva na vlákne [% F] podle vztahu,

$$F = \frac{A_0 - A}{A_0} * 10^2 \quad (1)$$

kde A_0 je absorbance roztoku pouze zasušeného vzorku (maximální extrakt barviva) a A je absorbance roztoku vzorku fixovaného při určité teplotě a době.

Koncentrace barviva na vlákne $[\text{mgg}^{-1}]$ při 100 %ním využití disperzního barviva (sublimace disperzního barviva byla zanedbána) je uvedena v tabulce č. 4.1.

Vzorový výpočet 100 %ního využití barviva pro Foron brilantní žlut' S-6GL (polyester standardní jemnosti).

Pro standardní polyester byla navážka barviva 8gl^{-1} , mokrý přivažek 70 % a plošná hmotnost textilie 170gm^{-2} .

Výpočet lázně na m^2 textilie

$$x = 170 \cdot 70 / 100 = \mathbf{119 \text{ gm}^{-2}}$$

Výpočet barviva na m^2 textilie

$$x = 119 \cdot 8 / 1000 = \mathbf{0,952 \text{ gm}^{-2}}$$

Výpočet barviva na 1 g textilie

$$x = 0,952 \cdot 1 / 170 = \mathbf{5,6 \text{ mgg}^{-1}}$$

Analogie výpočtů i u ostatních použitých disperzních barviv a také u polyesterového mikrovlákn pro 100 %ní využití barviva.

Tabulka 4.1 Koncentrace barviva na vlákne při 100 %ním využití DB

Disperzní barvivo	μ -vlákno [mgg^{-1}]	standard [mgg^{-1}]
Foron brilantní žlut' S-6GL	5,6	5,6
Foron brilantní červeň S-RGL	21	21
Foron modř S-BGL	21	21

Koncentraci barviva na vlákne c_s [mgg^{-1}] pro určitou teplotu a dobu termosolace lze vypočítat podle vztahu,

$$c_s = \frac{\%F}{100} * c_{s\text{max}} \quad (2)$$

kde c_{smax} je hodnota uvedená v tabulce 4.1 pro příslušné disperzní barvivo a hodnoty procent fixací jsou uvedeny v tabulkách 5.1a, 5.1b, 5.2a, 5.2b, 5.3a a 5.3b.

4.2 Měření hodnot remise a výpočet K/S hodnot

Měření remise bylo prováděno na přístroji DATACOLOR SF 300, jež je výrobkem firmy DATACOLOR AG a slouží k objektivnímu měření barevnosti. Měření je prováděno kolmo ke vzorku přes clonu „ultra small“ při vlnové délce 400 – 700 nm. Délka jednoho měřicího kroku je 10 nm. Přístroj je osazen xenonovou lampou (typ osvětlení D65/10). Výsledky měření byly zpracovány softwarem DCI Match.

Před vlastním měřením byla provedena kalibrace přístroje. Ta spočívá v proměření bílého a černého standardu se známými remisními hodnotami.

Měření jednotlivých vzorků probíhalo celkem 3krát. Materiál byl navrstven tak, aby se zabránilo průniku světla. Jelikož světlo, které při měření projde materiálem až na podložku se zkušebním vzorkem způsobuje chybné výsledky. Ze tří naměřených remisních hodnot byl softwarem udělán průměr, který byl použit k výpočtům K/S hodnot podle známého vzorce,

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (3)$$

kde R je naměřená hodnota remise.

Pro výpočet K/S hodnot z remisí při jednotlivých vlnových délkách viditelného světla se bere hodnota, kdy remise barevné textilie je nejnižší. Výpočet K/S hodnot se tedy provádí z remisního minima.

Experimentálně bylo zjištěno, že u červeného a modrého vybarvení se vypočtené K/S hodnoty z remisního minima odchyľují od linearitu a platnosti Kubelka-Munkovi závislosti, které bylo zapříčiněno relativně středně sytými až sytými vybarveními. Proto bylo v této diplomové práci použito jiných vlnových délek pro výpočet K/S hodnot, kde je linearita podle zmíněné Kubelka-Munkovi funkce ještě zajištěna.

Pro červen bylo remisní minimum naměřené systémem Datacolor 510 nm, avšak počítáno bylo s remisními hodnotami vlnové délky 440 nm.

Pro modř bylo remisní minimum naměřené systémem Datacolor 630 nm, avšak počítáno bylo s remisními hodnotami vlnové délky 550 nm.

Při těchto posunutých vlnových délkách je zajištěna lineární oblast výsledků, které dostatečně interpretují problematiku v této diplomové práci.

4.3 Měření hodnoty DSC

Diferenční scanovací kalorimetrie (DSC) je kalorimetrickou metodou při níž se sledují teplotní efekty zkoumaného vzorku spojené s jeho fyzikálními nebo chemickými změnami při jeho plynulém, lineárním ohřevu nebo ochlazování.

Měření hodnot DSC probíhalo na přístroji DSC 6 firmy PERKIN ELMER.

Z textilie standardního typu byla nastříhána vlákna o hmotnosti 9,5 mg. Z mikrovláknů vzorek o hmotnosti 10,4 mg. Tyto vlákna byla každá samostatně vložena do zinkového plíšku, který byl stlačením hermeticky uzavřen. Tento vzorek s vlákněným materiálem byl následně vložen do inertního prostředí kde probíhalo samotné měření hodnot DSC. Měřením byl získán teplotní interval bodu tání a rekrytalizace použitého materiálu v této diplomové práci. Také tím bylo prokázáno, že se jedná o polyesterové vlákno.

Nastavené parametry přístroje a průběh měření

Počáteční zahřátí na 30 °C a setrvání po dobu 1 minuty při této teplotě.

Zahřívání od teploty 30 °C do 280 °C, krokově po 15 °C za 1 minutu.

Chlazení z teploty 280 °C na 50 °C, krokově po 15 °C za 1 minutu.

Naměřená data byla zaznamenávána softwarem (PE Pyris Series – DSC 6) nainstalovaným na připojeném počítači, z nichž byly křivky DSC zakresleny obr. 5.1, 5.2. Na obrázku 5.3 jsou zakresleny obě křivky pro standardní polyester a mikrovlákně současně.

5 Výsledky a diskuse

5.1 Hodnoty absorbancí a vypočtená procenta fixace barviva na vlákně

Hodnoty absorbancí a hodnoty procenta fixace barviva byly naměřeny a vypočteny způsobem popsaným v kapitole 4.1.

Hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 5.1a, 5.1b, 5.2a, 5.2b, 5.3a, 5.3b.

Tabulka 5.1a Hodnoty absorbancí a procent fixace jednotlivých vzorků pro DB
Foron brilantní žlut' S-6GL (standard)

Teplota termosolace [$^{\circ}\text{C}$]	130	130	130	130	130	130	150	150	150	150
Doba termosolace [s]	10	30	60	90	120	240	10	30	60	90
Absorbance	0,358	0,355	0,342	0,335	0,329	0,303	0,358	0,267	0,240	0,200
Procento fixace [%F]	0,83	1,66	5,26	7,20	8,86	16,07	0,83	26,04	33,52	44,60
Teplota termosolace [$^{\circ}\text{C}$]	150	150	170	170	170	170	170	170	180	180
Doba termosolace [s]	120	240	10	30	60	90	120	240	10	30
Absorbance	0,173	0,130	0,274	0,167	0,112	0,092	0,088	0,062	0,216	0,115
Procento fixace [%F]	52,08	63,99	24,10	53,74	68,98	74,52	75,62	82,83	40,17	68,14
Teplota termosolace [$^{\circ}\text{C}$]	180	180	180	180	190	190	190	190	190	190
Doba termosolace [s]	60	90	120	240	10	30	60	90	120	240
Absorbance	0,089	0,071	0,065	0,043	0,166	0,084	0,057	0,047	0,040	0,028
Procento fixace [%F]	75,35	80,33	81,99	88,09	54,02	76,73	84,21	86,98	88,92	92,24
Teplota termosolace [$^{\circ}\text{C}$]	200	200	200	200	200	200	210	210	210	210
Doba termosolace [s]	10	30	60	90	120	240	10	30	60	90
Absorbance	0,132	0,068	0,043	0,033	0,026	0,021	0,101	0,052	0,030	0,018
Procento fixace [%F]	63,43	81,16	88,09	90,86	92,80	94,18	72,02	85,60	91,69	95,01

Teplota termosolace [$^{\circ}\text{C}$]	210	210	220	220	220	220	220	220	230	230
Doba termosolace [s]	120	240	10	30	60	90	120	240	10	30
Absorbance	0,017	0,013	0,090	0,033	0,015	0,013	0,012	0,013	0,093	0,025
Procento fixace [%F]	95,29	96,40	75,07	90,86	95,84	96,40	96,68	96,40	74,24	93,07
Teplota termosolace [$^{\circ}\text{C}$]	230	230	230	230						
Doba termosolace [s]	60	90	120	240	0					
Absorbance	0,015	0,012	0,010	0,007	0,361					
Procento fixace [%F]	95,84	96,68	97,23	98,06	0,00					

Tabulka 5.1b Hodnoty absorbancí a procent fixace jednotlivých vzorků pro DB
Foron brilantní žlut' S-6GL (mikrovlákno)

Teplota termosolace [$^{\circ}\text{C}$]	150	150	150	150	190	190	190	190	210	210
Doba termosolace [s]	10	30	60	120	10	30	60	120	10	30
Absorbance	0,099	0,078	0,062	0,054	0,037	0,028	0,016	0,016	0,012	0,010
Procento fixace [%F]	22,05	38,58	51,18	57,48	70,87	77,95	87,40	87,40	90,55	92,13
Teplota termosolace [$^{\circ}\text{C}$]	210	210	230	230	230	230				
Doba termosolace [s]	60	120	10	30	60	120	0			
Absorbance	0,010	0,007	0,007	0,006	0,006	0,006	0,127			
Procento fixace [%F]	92,13	94,49	94,49	95,28	95,28	95,28	0,00			

Tabulka 5.2a Hodnoty absorbancí a procent fixace jednotlivých vzorků pro DB
Foron brilantní červeň S-RGL (standard)

Teplota termosolace [°C]	130	130	130	130	130	130	150	150	150	150
Doba termosolace [s]	10	30	60	90	120	240	10	30	60	90
Absorbance	1,029	0,971	0,959	0,936	0,928	0,918	0,990	0,971	0,934	0,921
Procento fixace [%F]	3,83	9,25	10,37	12,52	13,27	14,21	7,48	9,25	12,71	13,93
Teplota termosolace [°C]	150	150	170	170	170	170	170	170	180	180
Doba termosolace [s]	120	240	10	30	60	90	120	240	10	30
Absorbance	0,845	0,832	0,995	0,913	0,502	0,428	0,405	0,393	1,012	0,777
Procento fixace [%F]	21,03	22,24	7,01	14,67	53,08	60,00	62,15	63,27	5,42	27,38
Teplota termosolace [°C]	180	180	180	180	190	190	190	190	190	190
Doba termosolace [s]	60	90	120	240	10	30	60	90	120	240
Absorbance	0,468	0,373	0,328	0,229	0,868	0,425	0,300	0,214	0,165	0,133
Procento fixace [%F]	56,26	65,14	69,35	78,60	18,88	60,28	71,96	80,00	84,58	87,57
Teplota termosolace [°C]	200	200	200	200	200	200	210	210	210	210
Doba termosolace [s]	10	30	60	90	120	240	10	30	60	90
Absorbance	0,593	0,247	0,189	0,117	0,090	0,083	0,383	0,216	0,121	0,085
Procento fixace [%F]	44,58	76,92	82,34	89,07	91,59	92,24	64,21	79,81	88,69	92,06
Teplota termosolace [°C]	210	210	220	220	220	220	220	220	230	230
Doba termosolace [s]	120	240	10	30	60	90	120	240	10	30
Absorbance	0,071	0,048	0,446	0,083	0,061	0,052	0,035	0,030	0,232	0,080
Procento fixace [%F]	93,36	95,51	58,31	92,24	94,30	95,14	96,73	97,20	78,32	92,52
Teplota termosolace [°C]	230	230	230	230						
Doba termosolace [s]	60	90	120	240	0					
Absorbance	0,044	0,036	0,026	0,027	1,070					
Procento fixace [%F]	95,89	96,64	97,57	97,48	0,00					

Tabulka 5.2b Hodnoty absorbancí a procent fixace jednotlivých vzorků pro DB
Foron brilantní červen S-RGL (mikrovlákno)

Teplota termosolace [°C]	150	150	150	150	190	190	190	190	210	210
Doba termosolace [s]	10	30	60	120	10	30	60	120	10	30
Absorbance	0,274	0,254	0,230	0,230	0,080	0,035	0,030	0,024	0,023	0,020
Procento fixace [%F]	10,75	17,26	25,08	25,08	73,94	88,60	90,23	92,18	92,51	93,49
Teplota termosolace [°C]	210	210	230	230	230	230				
Doba termosolace [s]	60	120	10	30	60	120	0			
Absorbance	0,016	0,016	0,013	0,012	0,011	0,010	0,307			
Procento fixace [%F]	94,79	94,79	95,77	96,09	96,42	96,74	0,00			

Tabulka 5.3a Hodnoty absorbancí a procent fixace jednotlivých vzorků pro DB
Foron modř S-BGL (standard)

Teplota termosolace [°C]	130	130	130	130	130	130	150	150	150	150
Doba termosolace [s]	10	30	60	90	120	240	10	30	60	90
Absorbance	0,670	0,657	0,655	0,651	0,647	0,630	0,685	0,613	0,603	0,559
Procento fixace [%F]	3,32	5,19	5,48	6,06	6,64	9,09	1,15	11,54	12,99	19,34
Teplota termosolace [°C]	150	150	170	170	170	170	170	170	180	180
Doba termosolace [s]	120	240	10	30	60	90	120	240	10	30
Absorbance	0,551	0,448	0,574	0,512	0,504	0,459	0,423	0,351	0,621	0,438
Procento fixace [%F]	20,49	35,35	17,17	26,12	27,27	33,77	38,96	49,35	10,39	36,80
Teplota termosolace [°C]	180	180	180	180	190	190	190	190	190	190
Doba termosolace [s]	60	90	120	240	10	30	60	90	120	240
Absorbance	0,383	0,381	0,310	0,268	0,569	0,374	0,348	0,249	0,213	0,136
Procento fixace [%F]	44,73	45,02	55,27	61,33	17,89	46,03	49,78	64,07	69,26	80,38
Teplota termosolace [°C]	200	200	200	200	200	200	210	210	210	210
Doba termosolace [s]	10	30	60	90	120	240	10	30	60	90
Absorbance	0,493	0,269	0,182	0,125	0,120	0,100	0,433	0,236	0,140	0,094
Procento fixace [%F]	28,86	61,18	73,74	81,96	82,68	85,57	37,52	65,95	79,80	86,44
Teplota termosolace [°C]	210	210	220	220	220	220	220	220	230	230
Doba termosolace [s]	120	240	10	30	60	90	120	240	10	30
Absorbance	0,088	0,051	0,213	0,083	0,080	0,071	0,062	0,049	0,189	0,104
Procento fixace [%F]	87,30	92,64	69,26	88,02	88,46	89,75	91,05	92,93	72,73	84,99
Teplota termosolace [°C]	230	230	230	230						
Doba termosolace [s]	60	90	120	240	0					
Absorbance	0,100	0,094	0,060	0,058	0,693					
Procento fixace [%F]	85,57	86,44	91,34	91,63	0,00					

Tabulka 5.3b Hodnoty absorbancí a procent fixace jednotlivých vzorků pro DB
Foron modř S-BGL (mikrovlákno)

Teplota termosolace [$^{\circ}\text{C}$]	150	150	150	150	190	190	190	190	210	210
Doba termosolace [s]	10	30	60	120	10	30	60	120	10	30
Absorbance	0,213	0,211	0,202	0,168	0,066	0,051	0,050	0,040	0,046	0,044
Procento fixace [%F]	10,50	11,34	15,13	29,41	72,27	78,57	78,99	83,19	80,67	81,51
Teplota termosolace [$^{\circ}\text{C}$]	210	210	230	230	230	230				
Doba termosolace [s]	60	120	10	30	60	120	0			
Absorbance	0,038	0,038	0,041	0,038	0,034	0,030	0,238			
Procento fixace [%F]	84,03	84,03	82,77	84,03	85,71	87,39	0,00			

5.2 Výsledné křivky DSC

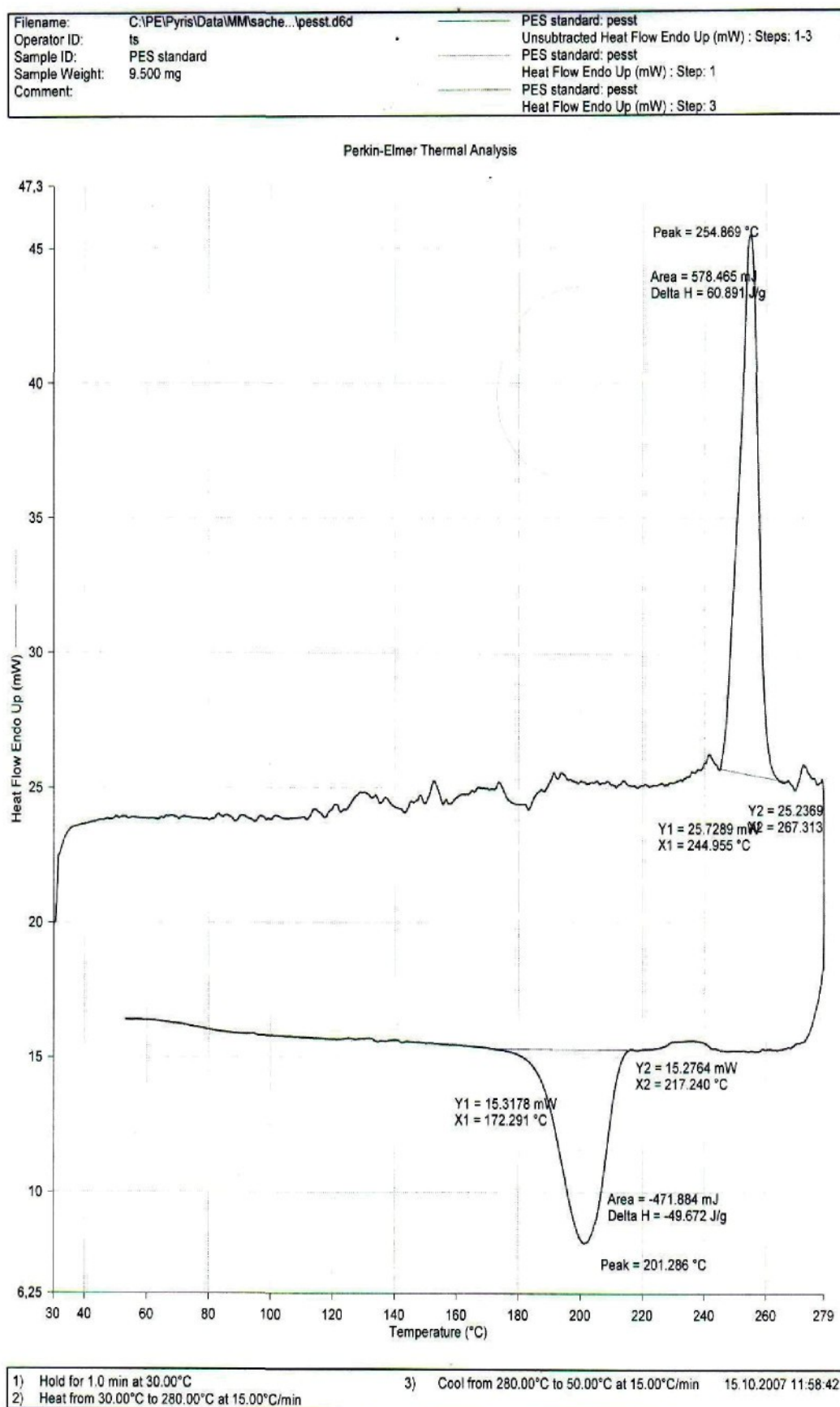
Křivky DSC byly získány postupem popsaným v kapitole 4.3. Ukazují nám průběh přijatého, vydaného tepla a teplotní intervaly bodu tání a rekrystalizace.

Obrázek 5.1 ukazuje průběh křivky DSC pro v této práci použitý polyester standardního typu. Teplota tání se zde pohybuje v intervalu 245 – 267 °C, hodnota „peaku“ je cca. 255 °C. Teplo přijaté vzorkem 60,891 Jg⁻¹. Naopak teplota rekrystalizace leží v intervalu 217 – 172 °C, hodnota „peaku“ je cca. 201 °C. A teplo vydané vzorkem -49,672 Jg⁻¹.

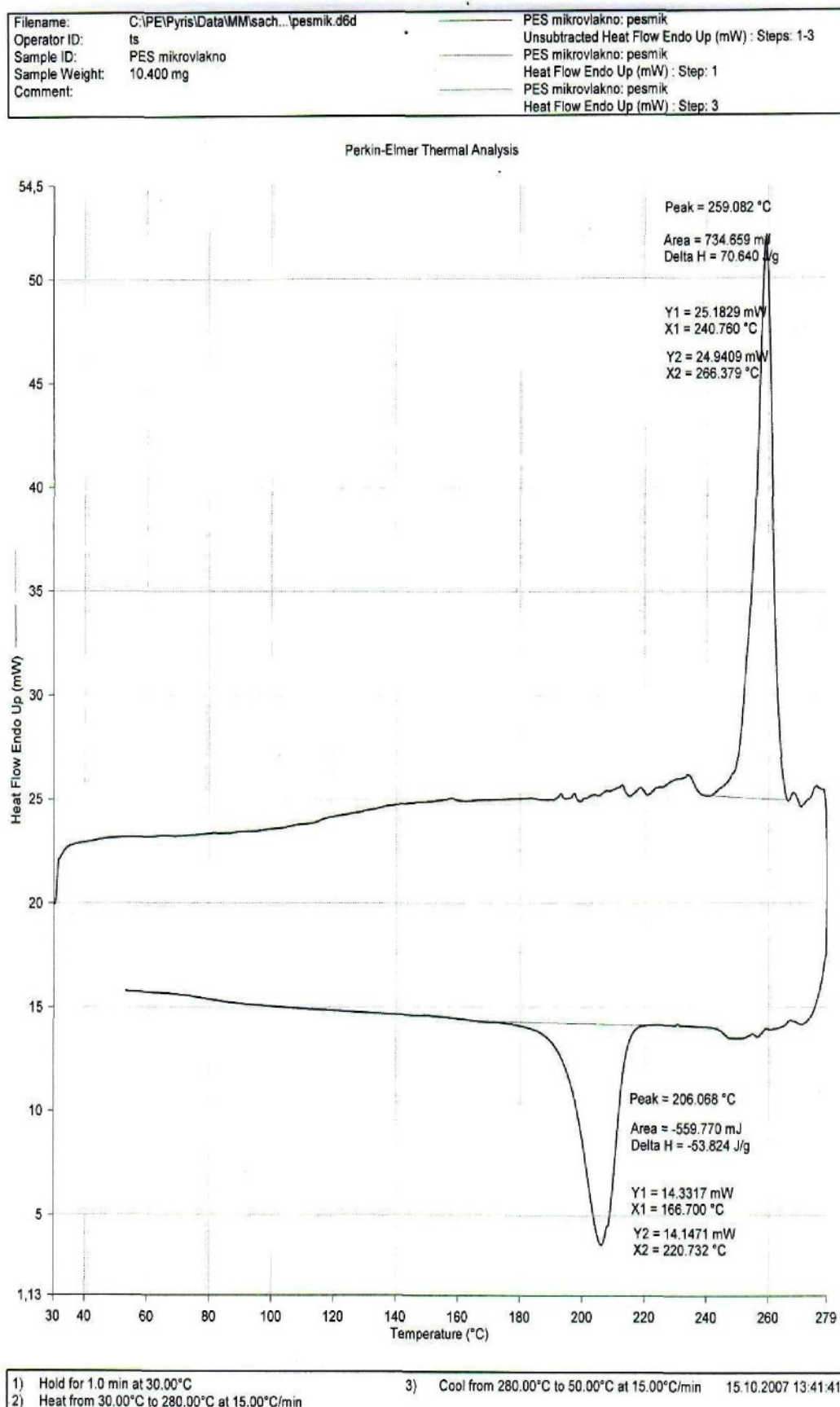
Obrázek 5.2 ukazuje průběh křivky DSC pro v této práci použité polyesterové mikrovlnákno. Teplota tání se zde pohybuje v intervalu 241 – 266 °C, hodnota „peaku“ je cca. 259 °C. Teplo přijaté vzorkem 70,640 Jg⁻¹. Naopak teplota rekrystalizace leží v intervalu 221 – 167 °C, hodnota „peaku“ je cca. 206 °C. A teplo vydané vzorkem -53,824 Jg⁻¹.

Obrázek 5.3 pak ukazuje průběh obou naměřených křivek DSC současně.

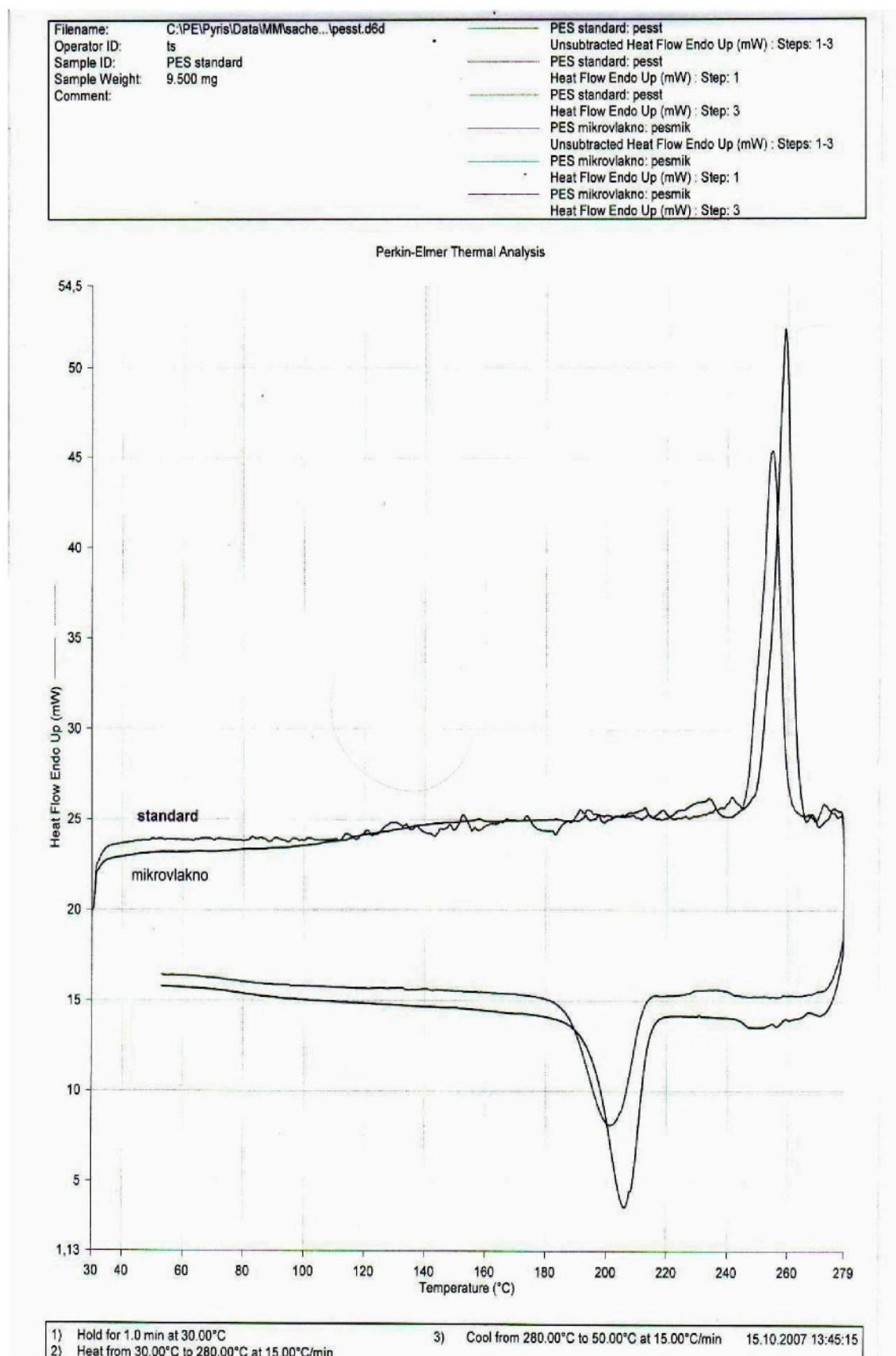
Na ose x je vynesena teplota [°C] a na ose y je vynesen tepelný tok [mW].



Obr. 5.1 Křivka DSC pro polyester standardní jemnosti



Obr. 5.2 Křivka DSC pro polyesterové mikrovlákn



Obr. 5.3 Křivky DSC pro standardní polyester a polyesterové mikrovlákn

5.3 Vypočtené K/S hodnoty

Vypočtené K/S hodnoty z jednotlivých vybarvení, včetně K/S hodnot druhotné difúze a jejich diferencí jsou uvedeny v tabulkách 5.4a, 5.4b, 5.5a, 5.5b, 5.6a, 5.6b.

Kde K/S_0 jsou hodnoty po primární termosolaci a hodnoty K/S_1 jsou po sekundární termosolaci, tedy druhotné difúzi disperzního barviva do vlákna. $\Delta K/S$ je rozdíl K/S hodnot po druhotné a primární termosolaci.

Tabulka č. 5.4a K/S hodnoty pro Foron brilantní žlut S-6GL (standard)

T [°C]	t [s]	K/S ₀	K/S ₁	$\Delta K/S$	T [°C]	t [s]	K/S ₀	K/S ₁	$\Delta K/S$
	0	0,06	0,07	<i>0,01</i>	190	90	11,05	12,95	<i>1,90</i>
130	10	0,11	0,13	<i>0,03</i>	190	120	11,35	13,33	<i>1,99</i>
130	30	0,36	0,38	<i>0,02</i>	190	240	11,65	13,13	<i>1,48</i>
130	60	1,67	1,89	<i>0,23</i>	200	10	7,46	9,23	<i>1,77</i>
130	90	1,39	1,62	<i>0,23</i>	200	30	11,03	13,48	<i>2,45</i>
130	120	1,16	1,37	<i>0,21</i>	200	60	12,19	13,87	<i>1,68</i>
130	240	2,01	2,34	<i>0,33</i>	200	90	12,26	13,60	<i>1,34</i>
150	10	0,74	0,76	<i>0,02</i>	200	120	12,12	13,69	<i>1,57</i>
150	30	2,40	2,92	<i>0,51</i>	200	240	12,08	13,27	<i>1,19</i>
150	60	3,96	5,01	<i>1,06</i>	210	10	8,94	11,51	<i>2,57</i>
150	90	5,20	7,00	<i>1,80</i>	210	30	11,59	13,51	<i>1,92</i>
150	120	5,56	7,21	<i>1,65</i>	210	60	11,70	13,30	<i>1,60</i>
150	240	7,30	9,44	<i>2,15</i>	210	90	11,19	12,67	<i>1,48</i>
170	10	2,38	3,25	<i>0,87</i>	210	120	11,31	12,46	<i>1,15</i>
170	30	6,58	8,63	<i>2,05</i>	210	240	11,47	12,76	<i>1,29</i>
170	60	8,59	10,92	<i>2,33</i>	220	10	8,44	10,74	<i>2,30</i>
170	90	9,15	11,60	<i>2,46</i>	220	30	11,13	12,19	<i>1,06</i>
170	120	9,60	11,69	<i>2,09</i>	220	60	11,39	12,73	<i>1,34</i>
170	240	10,40	13,15	<i>2,76</i>	220	90	11,55	12,84	<i>1,29</i>
180	10	4,22	6,00	<i>1,79</i>	220	120	12,00	12,91	<i>0,91</i>
180	30	8,47	11,03	<i>2,56</i>	220	240	12,85	14,53	<i>1,68</i>
180	60	9,72	12,70	<i>2,98</i>	230	10	10,51	13,28	<i>2,78</i>
180	90	10,53	13,44	<i>2,91</i>	230	30	13,05	14,18	<i>1,13</i>
180	120	11,15	13,61	<i>2,46</i>	230	60	13,63	14,79	<i>1,16</i>
180	240	11,23	13,49	<i>2,26</i>	230	90	13,53	14,79	<i>1,26</i>
190	10	5,52	7,22	<i>1,70</i>	230	120	13,62	14,66	<i>1,04</i>
190	30	9,98	12,40	<i>2,43</i>	230	240	12,38	13,92	<i>1,54</i>
190	60	11,14	12,24	<i>1,10</i>					

Tabulka č. 5.4b K/S hodnoty pro Foron brilantní žlut' S-6GL (mikrovlnákno)

T [°C]	t [s]	K/S ₀	K/S ₁	ΔK/S	T [°C]	t [s]	K/S ₀	K/S ₁	ΔK/S
	0	0,04	0,03	-0,01	210	10	9,41	9,23	-0,19
150	10	1,76	1,33	-0,44	210	30	10,61	9,81	-0,80
150	30	2,86	2,34	-0,52	210	60	9,97	9,40	-0,58
150	60	4,80	3,50	-1,30	210	120	9,16	9,01	-0,15
150	120	5,18	4,19	-0,98	230	10	8,50	7,58	-0,92
190	10	10,40	10,02	-0,38	230	30	9,74	9,13	-0,61
190	30	9,76	9,00	-0,76	230	60	9,04	8,55	-0,48
190	60	10,77	10,09	-0,69	230	120	8,51	8,35	-0,16
190	120	7,57	7,30	-0,28					

Tabulka č. 5.5a K/S hodnoty pro Foron brilantní červen' S-RGL (standard)

T [°C]	t [s]	K/S ₀	K/S ₁	ΔK/S	T [°C]	t [s]	K/S ₀	K/S ₁	ΔK/S
	0	0,14	0,15	0,01	190	90	9,45	11,30	1,85
130	10	0,13	0,16	0,03	190	120	10,25	11,33	1,08
130	30	0,19	0,21	0,03	190	240	11,01	12,90	1,89
130	60	0,34	0,36	0,03	200	10	5,11	5,56	0,45
130	90	0,53	0,57	0,04	200	30	9,60	10,65	1,05
130	120	0,59	0,62	0,03	200	60	9,94	11,61	1,66
130	240	0,70	0,71	0,01	200	90	10,54	11,93	1,39
150	10	0,41	0,34	-0,07	200	120	11,05	12,15	1,10
150	30	1,35	1,41	0,06	200	240	12,68	14,02	1,34
150	60	1,89	1,91	0,02	210	10	6,38	7,48	1,10
150	90	2,56	2,87	0,31	210	30	10,10	11,35	1,25
150	120	2,80	3,05	0,25	210	60	11,00	11,83	0,83
150	240	3,82	4,31	0,48	210	90	12,02	12,70	0,68
170	10	1,06	1,06	0,00	210	120	11,95	13,72	1,78
170	30	3,94	4,18	0,24	210	240	12,01	13,24	1,23
170	60	5,89	6,49	0,60	220	10	7,22	8,91	1,69
170	90	6,50	7,29	0,79	220	30	11,48	12,14	0,66
170	120	7,48	8,42	0,94	220	60	12,08	13,08	0,99
170	240	9,63	11,03	1,40	220	90	12,54	14,03	1,49
180	10	2,82	2,88	0,06	220	120	13,29	13,87	0,58
180	30	5,63	6,30	0,67	220	240	13,47	14,84	1,37
180	60	8,38	9,49	1,11	230	10	9,77	10,51	0,74
180	90	9,21	10,69	1,48	230	30	11,82	12,61	0,79
180	120	10,00	11,09	1,09	230	60	12,28	13,46	1,18
180	240	10,79	12,03	1,24	230	90	13,01	12,68	-0,33
190	10	3,33	4,09	0,76	230	120	14,18	15,08	0,90
190	30	7,56	9,04	1,48	230	240	13,96	14,90	0,95
190	60	9,18	10,47	1,29					

Tabulka č. 5.5b K/S hodnoty pro Foron brilantní červeň S-RGL (mikrovláknó)

T [°C]	t [s]	K/S ₀	K/S ₁	ΔK/S	T [°C]	t [s]	K/S ₀	K/S ₁	ΔK/S
	0	0,05	0,06	0,01	210	10	7,53	7,74	0,21
150	10	0,80	0,87	0,07	210	30	6,88	6,15	-0,74
150	30	1,64	1,67	0,03	210	60	7,69	7,12	-0,57
150	60	2,21	2,26	0,05	210	120	7,41	7,13	-0,28
150	120	2,87	3,37	0,51	230	10	6,43	5,99	-0,44
190	10	5,11	5,54	0,42	230	30	7,54	7,24	-0,30
190	30	6,09	5,89	-0,20	230	60	6,97	6,70	-0,27
190	60	6,74	7,02	0,28	230	120	8,29	7,98	-0,32
190	120	7,69	7,83	0,14					

Tabulka č. 5.6a K/S hodnoty pro Foron modř S-BGL (standard)

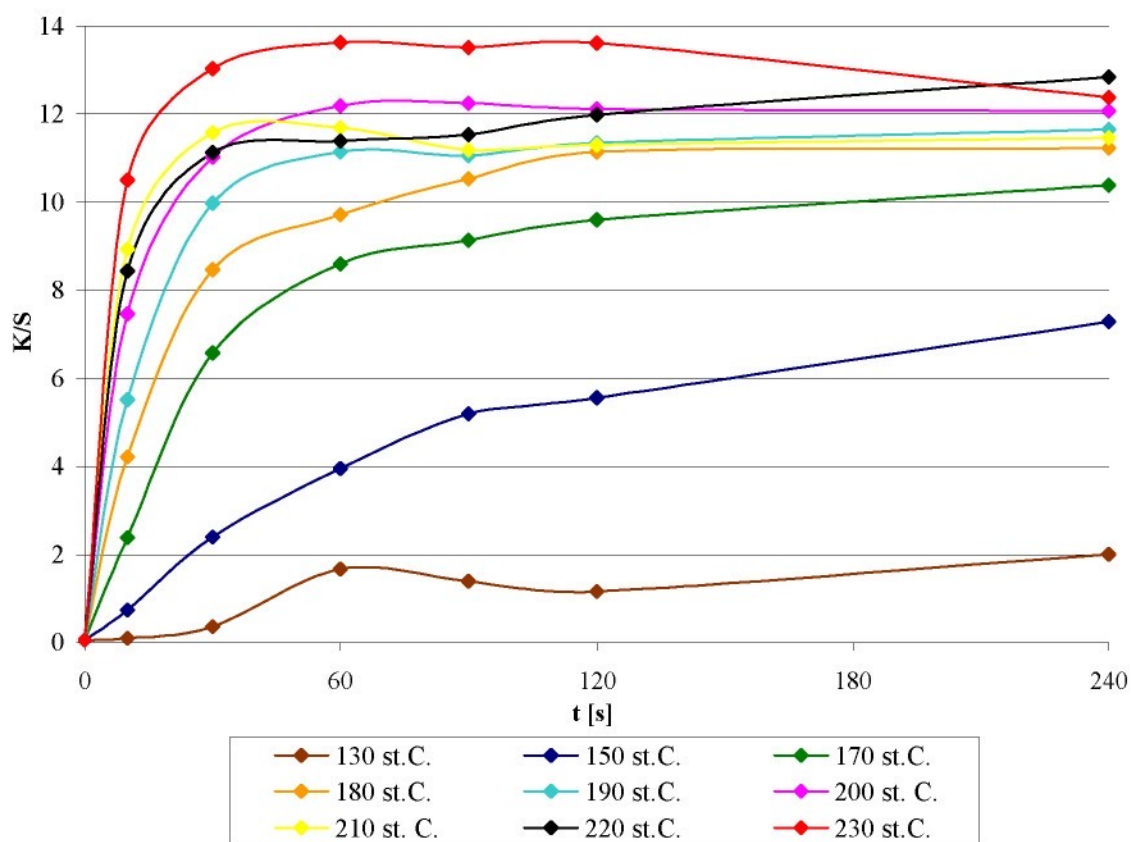
T [°C]	t [s]	K/S ₀	K/S ₁	ΔK/S	T [°C]	t [s]	K/S ₀	K/S ₁	ΔK/S
	0	0,42	0,53	0,11	190	90	8,51	7,73	-0,78
130	10	0,43	0,60	0,17	190	120	8,07	7,28	-0,79
130	30	0,77	0,86	0,08	190	240	8,77	8,02	-0,75
130	60	0,82	1,00	0,18	200	10	3,98	3,95	-0,03
130	90	1,22	1,36	0,14	200	30	7,45	6,64	-0,80
130	120	1,31	1,53	0,23	200	60	8,56	7,71	-0,85
130	240	1,61	1,75	0,14	200	90	8,49	7,82	-0,67
150	10	0,93	1,07	0,15	200	120	9,02	8,31	-0,72
150	30	2,02	2,31	0,29	200	240	10,43	9,54	-0,88
150	60	2,56	2,79	0,23	210	10	4,74	5,04	0,30
150	90	3,02	3,15	0,13	210	30	7,86	7,55	-0,31
150	120	3,13	3,38	0,25	210	60	9,34	8,51	-0,82
150	240	3,75	3,84	0,09	210	90	9,74	9,23	-0,50
170	10	1,97	2,21	0,24	210	120	10,05	8,42	-1,63
170	30	4,04	4,16	0,12	210	240	11,16	9,67	-1,49
170	60	5,03	4,82	-0,21	220	10	6,22	6,21	-0,01
170	90	5,58	5,26	-0,31	220	30	9,55	8,66	-0,89
170	120	6,05	5,54	-0,51	220	60	10,78	8,76	-2,02
170	240	6,96	6,45	-0,51	220	90	11,08	9,51	-1,57
180	10	1,91	2,20	0,30	220	120	11,33	10,36	-0,97
180	30	4,40	4,37	-0,03	220	240	11,81	10,37	-1,43
180	60	5,91	5,74	-0,17	230	10	7,36	6,94	-0,42
180	90	6,31	5,70	-0,61	230	30	9,47	8,99	-0,48
180	120	7,41	6,63	-0,78	230	60	10,87	9,64	-1,23
180	240	8,32	7,33	-0,99	230	90	12,34	9,84	-2,49
190	10	3,30	3,49	0,20	230	120	12,98	9,49	-3,49
190	30	6,65	6,15	-0,50	230	240	12,26	10,23	-2,03
190	60	6,53	5,98	-0,55					

Tabulka č. 5.6b K/S hodnoty pro Foron modř S-BGL (mikrovlákno)

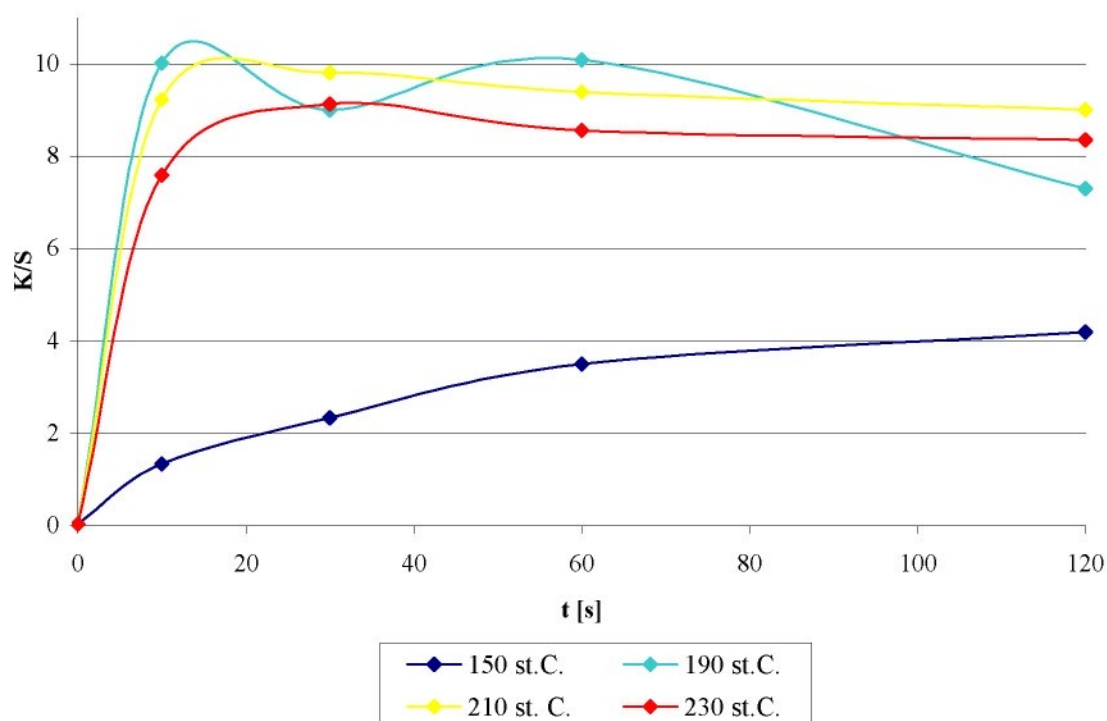
T [°C]	t [s]	K/S ₀	K/S ₁	ΔK/S	T [°C]	t [s]	K/S ₀	K/S ₁	ΔK/S
	0	0,16	0,22	0,06	210	10	6,43	6,29	-0,14
150	10	1,40	1,53	0,13	210	30	6,83	6,18	-0,66
150	30	1,81	2,09	0,28	210	60	6,62	5,99	-0,63
150	60	2,18	2,38	0,20	210	120	6,56	5,96	-0,60
150	120	2,75	2,93	0,17	230	10	6,89	6,37	-0,52
190	10	4,38	4,49	0,11	230	30	6,96	6,07	-0,89
190	30	5,38	5,25	-0,13	230	60	6,11	5,68	-0,43
190	60	4,98	4,74	-0,24	230	120	6,61	6,15	-0,46
190	120	6,75	5,93	-0,82					

5.4 Zpracování naměřených a vypočítaných hodnot

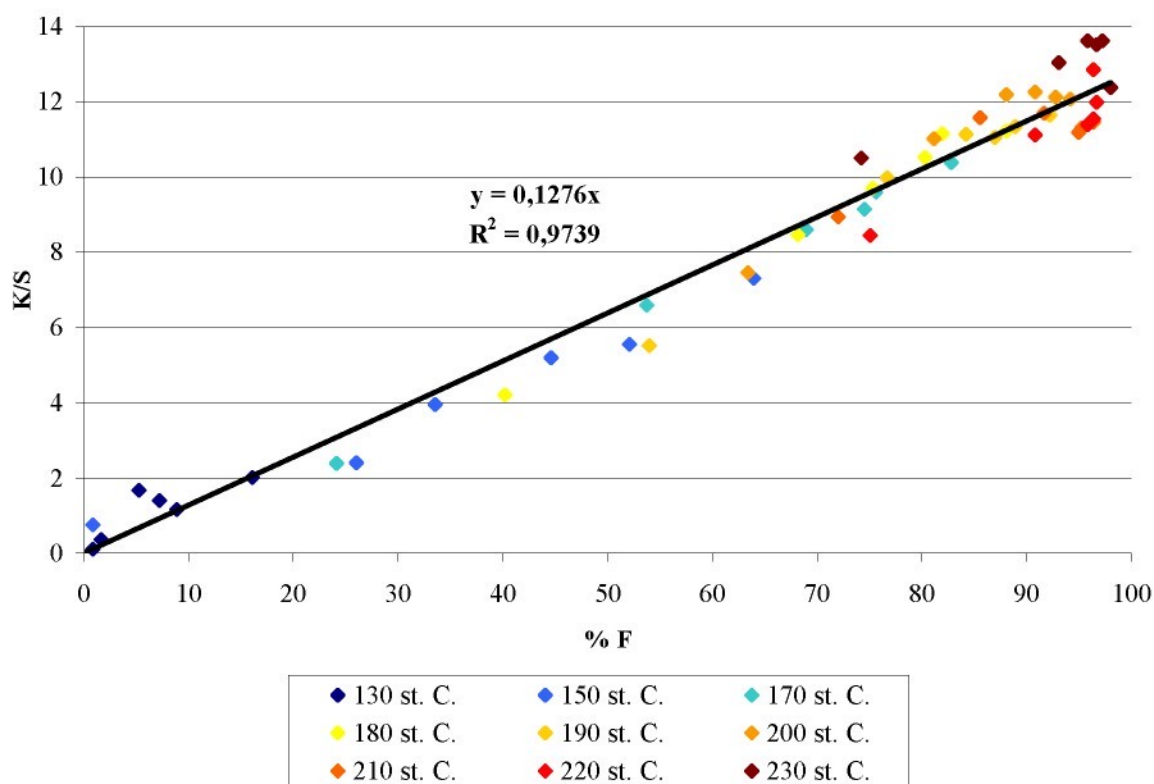
Výsledné hodnoty vypočtených K/S₀ hodnot, K/S₁ hodnot po druhotné difúzi „D“ a hodnoty procenta fixace [%F] byly zpracovány do bodových grafů.



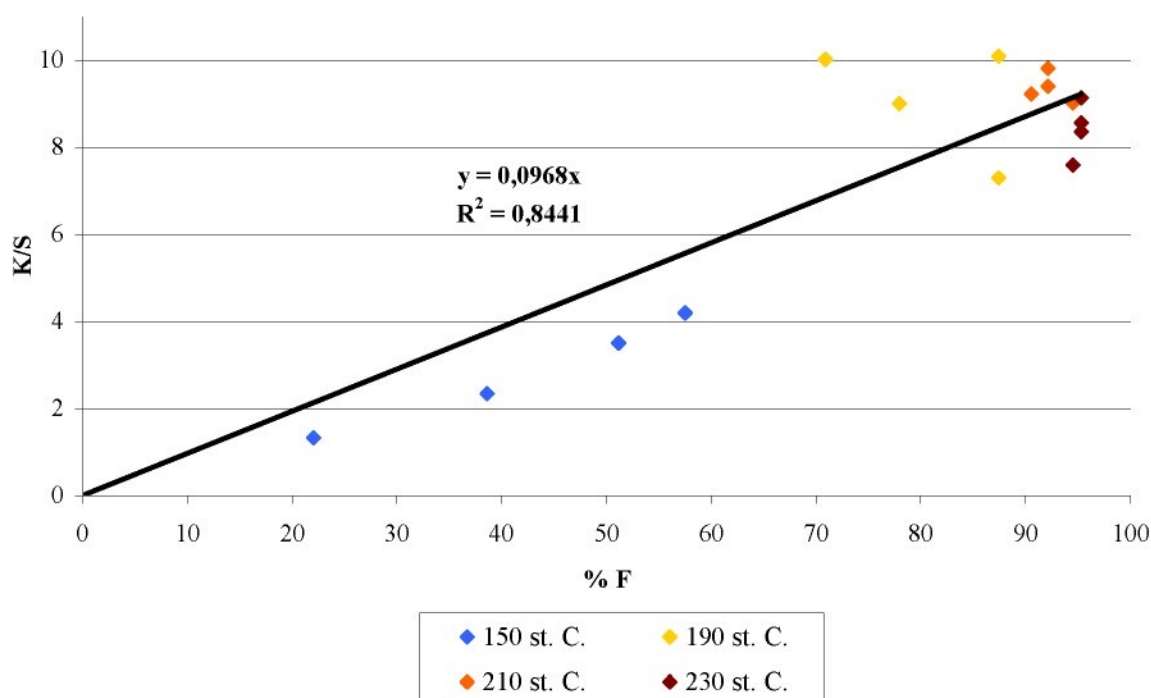
Graf 5.1a Závislost K/S hodnot na čase [t] při různých teplotách termosolace, Foron brilantní žluť S-6GL (standard)



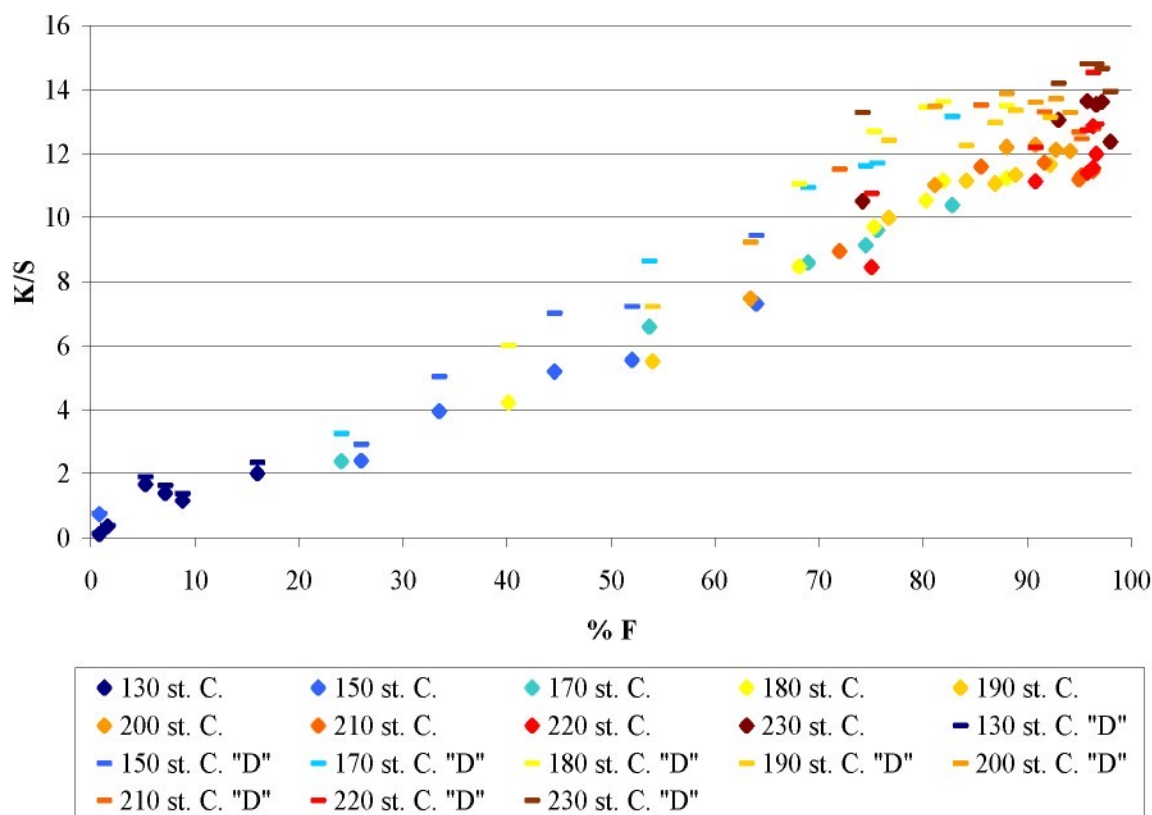
Graf 5.1b Závislost K/S hodnot na čase [t] při různých teplotách termosolace, Foron brilantní žluť S-6GL (mikrovlnákno)



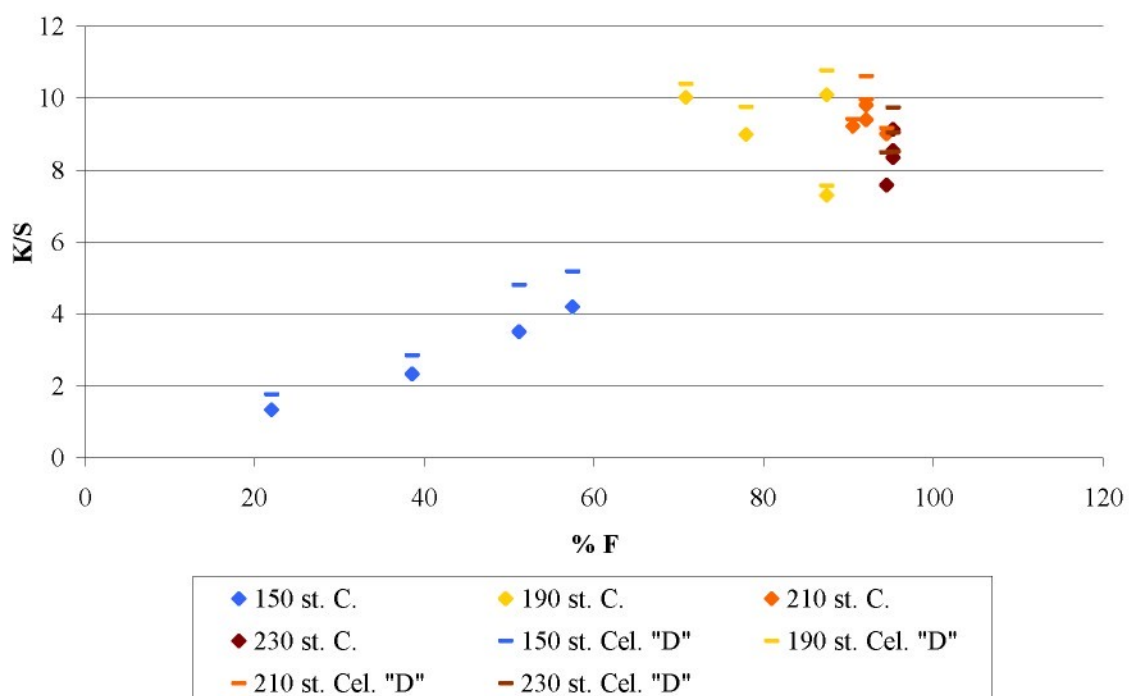
Graf 5.2a Závislost K/S hodnot na procentech fixace [%F] při různých teplotách termosolace, Foron brilantní žluť S-6GL (standard)



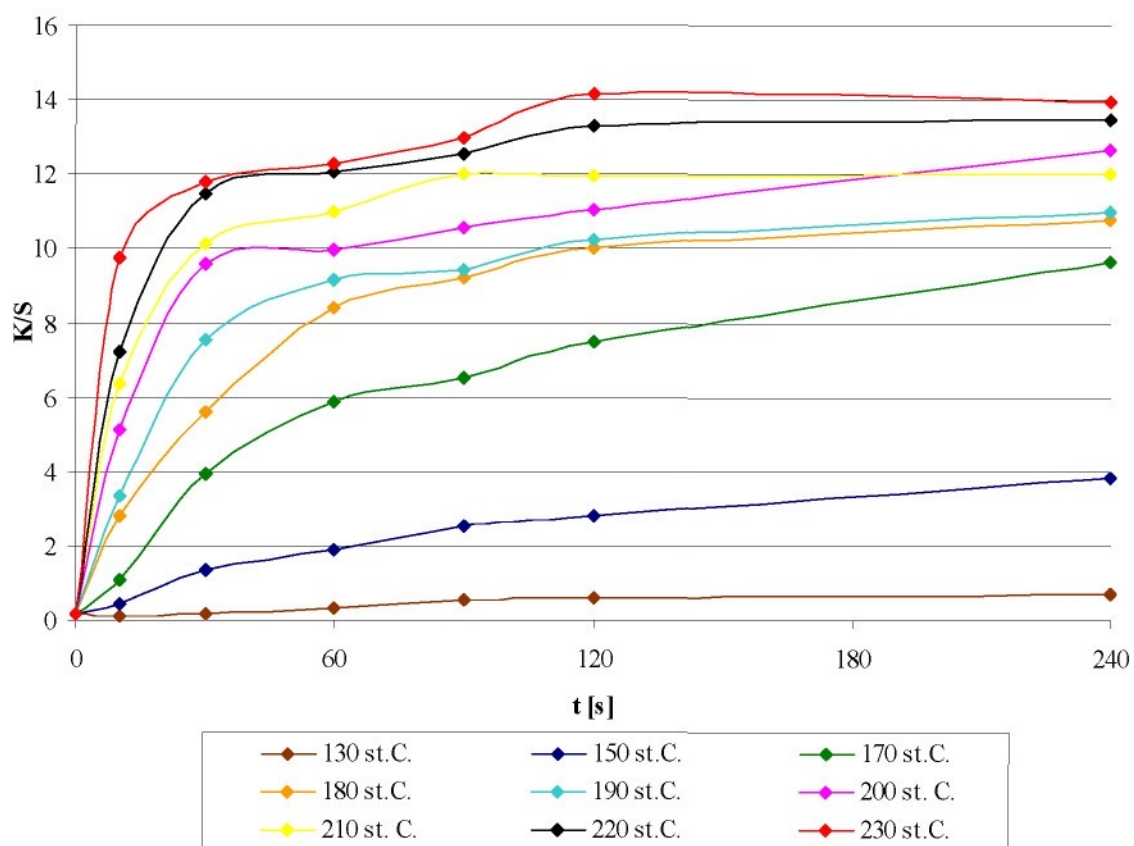
Graf 5.2b Závislost K/S hodnot na procentech fixace [%F] při různých teplotách termosolace, Foron brilantní žluť S-6GL (mikrovláknó)



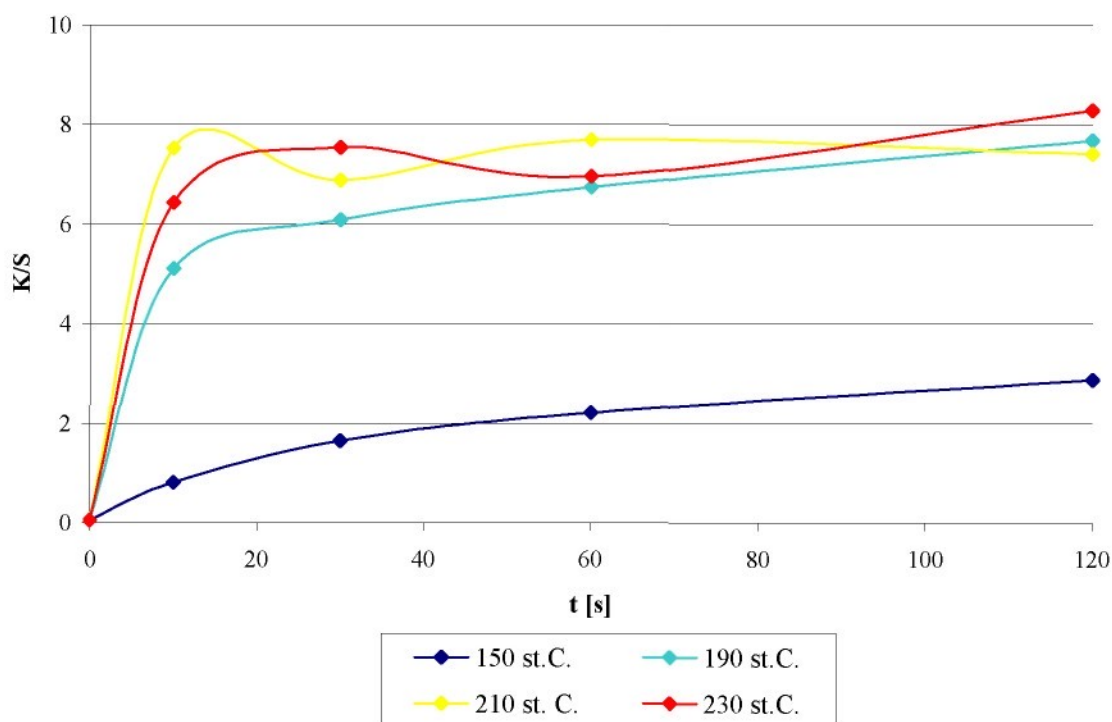
Graf 5.3a Změna K/S hodnot na procentech fixace [%F] při různých teplotách termosolace po druhotné difúzi, Foron brilantní žluť S-6GL (standard)



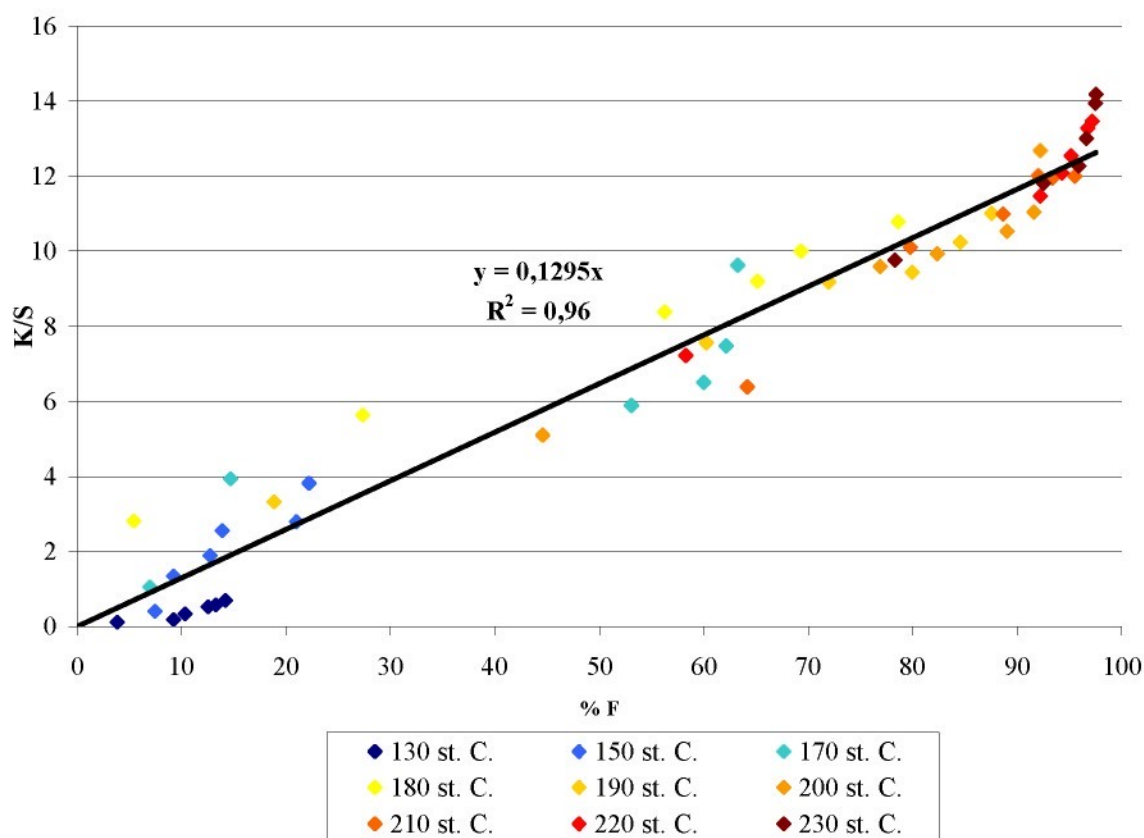
Graf 5.3b Změna K/S hodnot na procentech fixace [%F] při různých teplotách termosolace po druhotné difúzi, Foron brilantní žluť S-6GL (mikrovláknno)



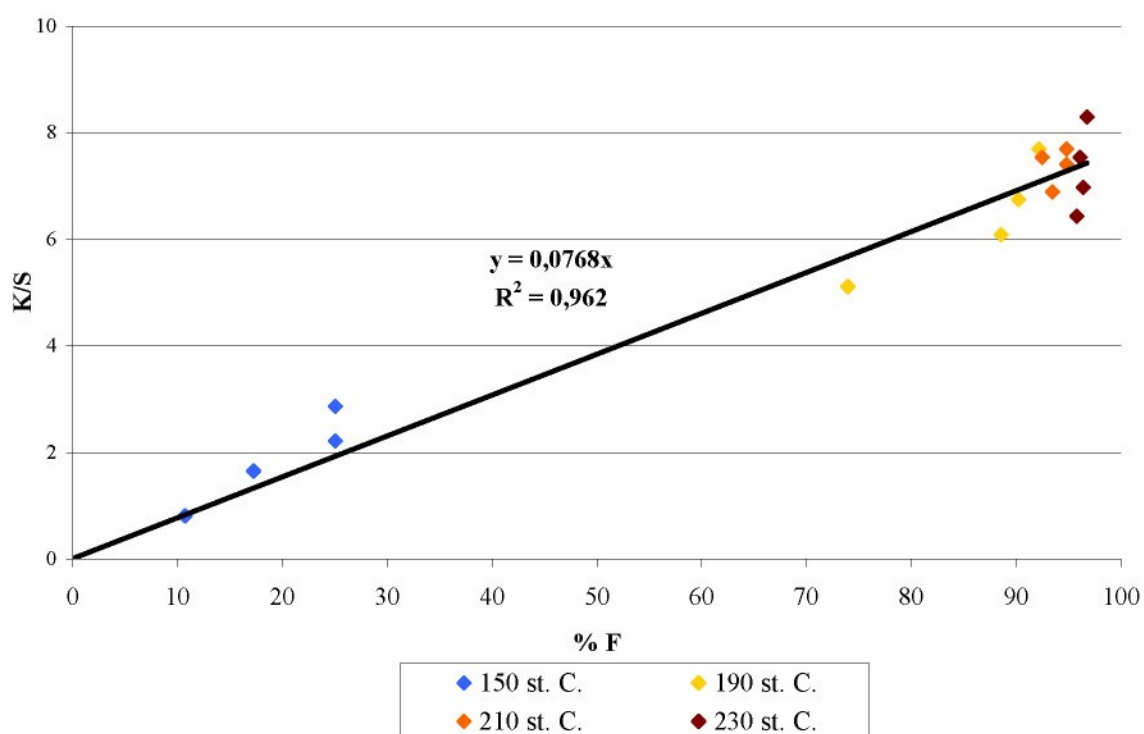
Graf 5.4a Závislost K/S hodnot na čase [t] při různých teplotách termosolace, Foron brilantní červeň S-RGL (standard)



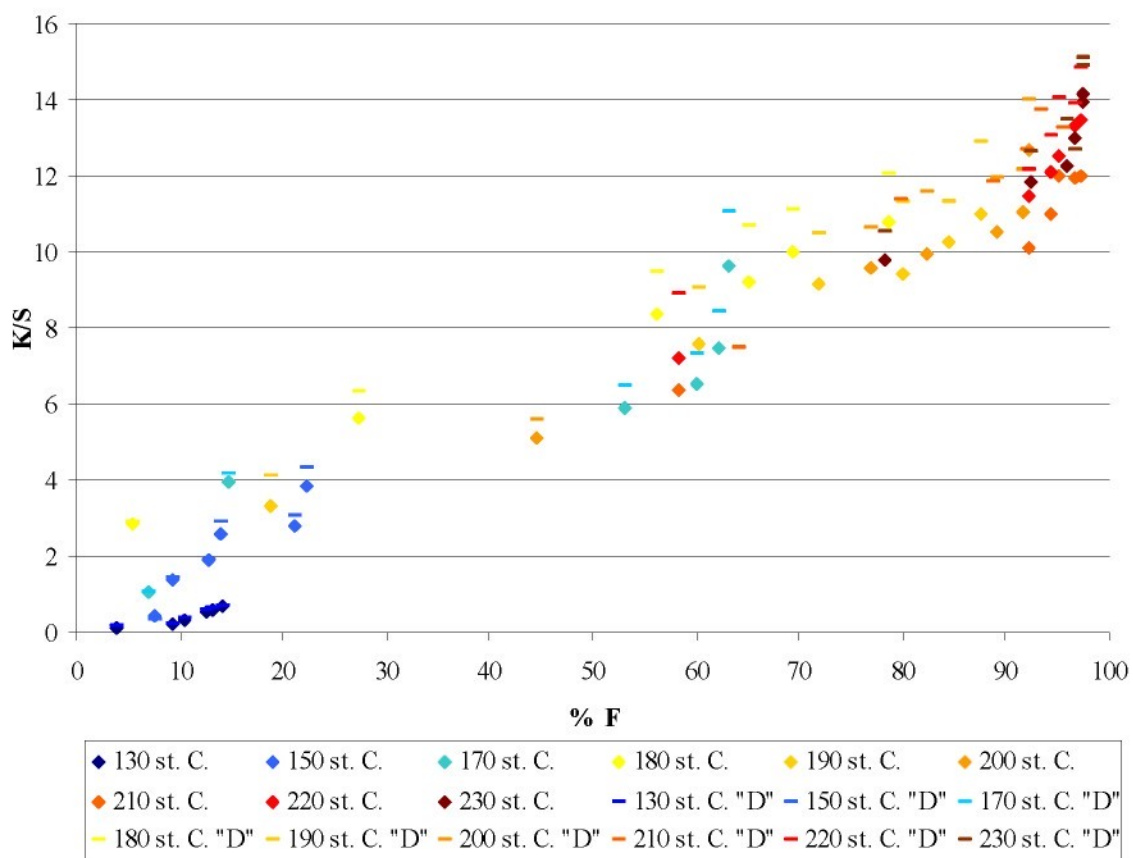
Graf 5.4b Závislost K/S hodnot na čase [t] při různých teplotách termosolace, Foron brilantní červeň S-RGL (mikrovlákno)



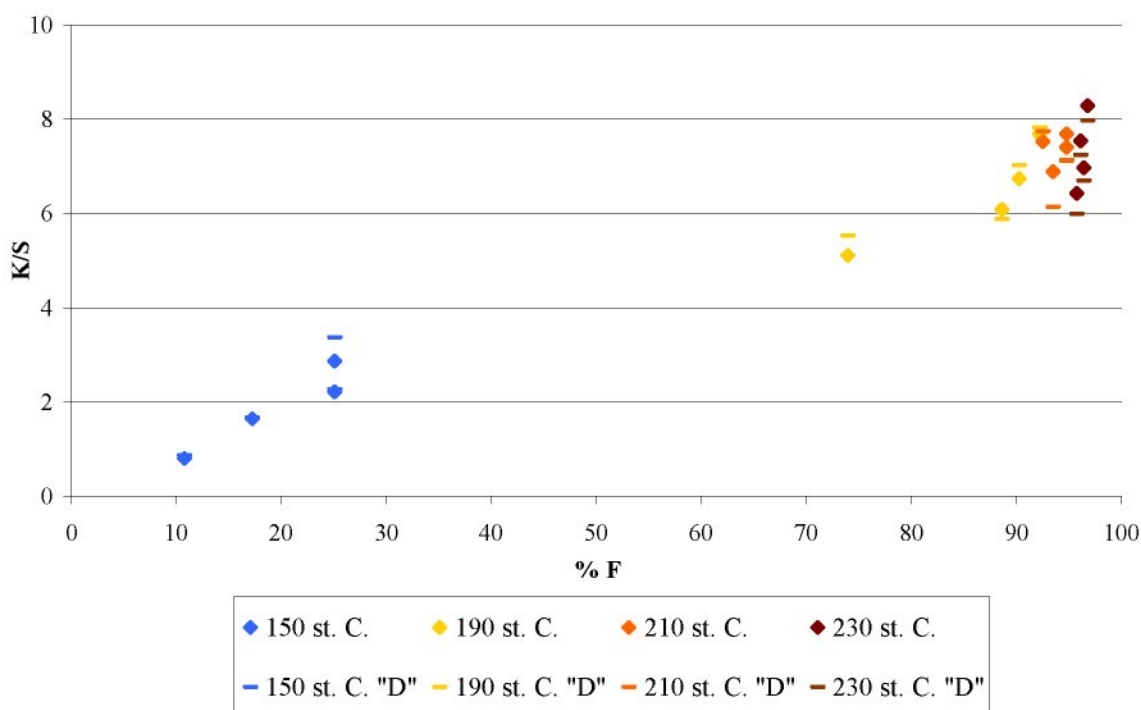
Graf 5.5a Závislost K/S hodnot na procentech fixace [%F] při různých teplotách termosolace, Foron brilantní červeň S-RGL (standard)



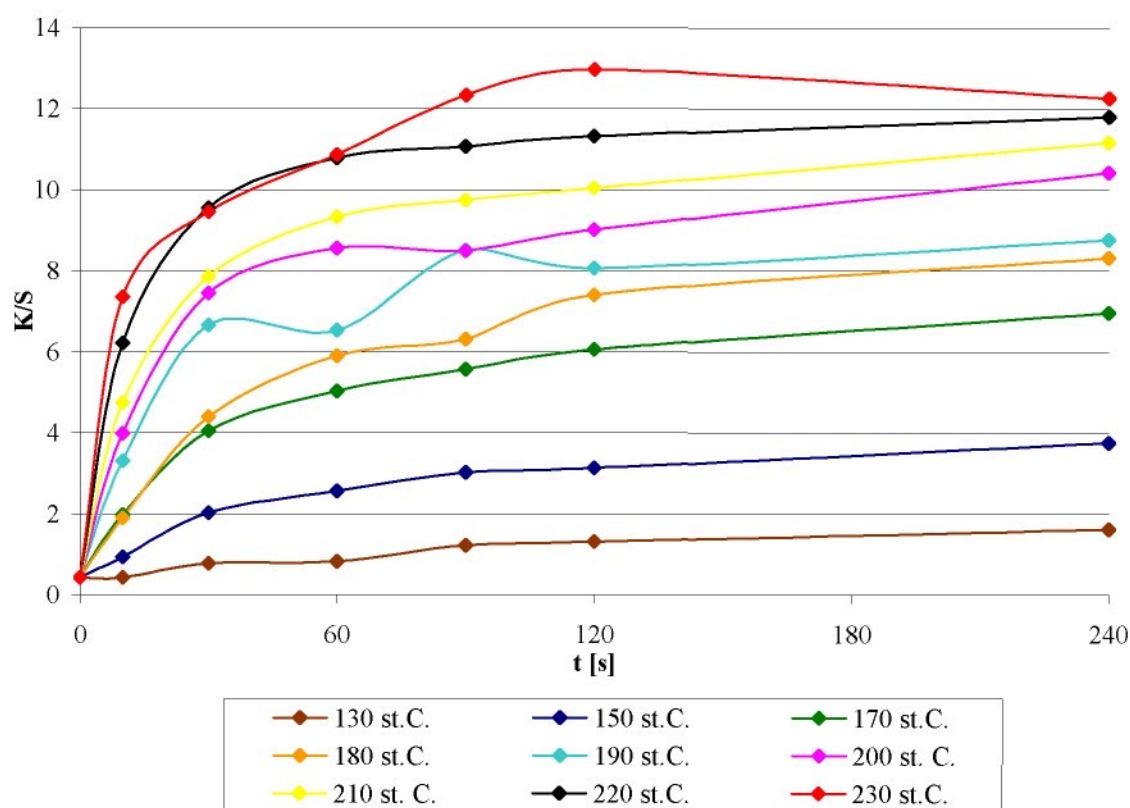
Graf 5.5b Závislost K/S hodnot na procentech fixace [%F] při různých teplotách termosolace, Foron brilantní červeň S-RGL (mikrovlnákno)



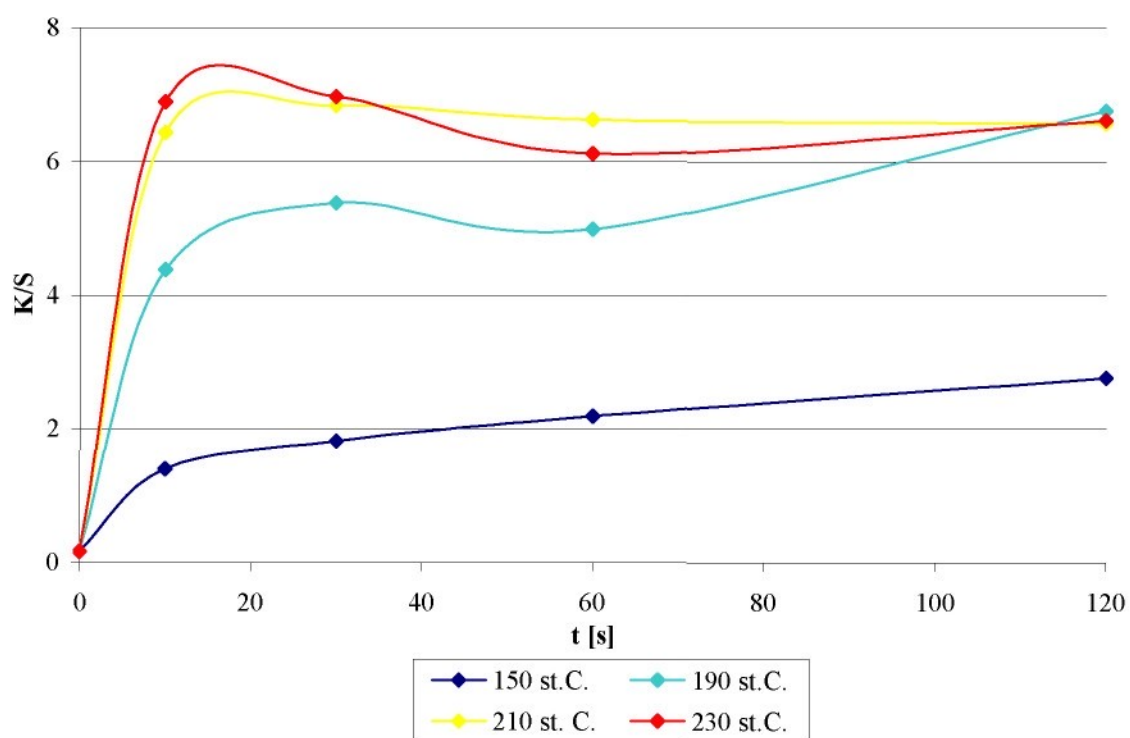
Graf 5.6a Změna K/S hodnot na procentech fixace [%F] při různých teplotách termosolace po druhotné difúzi, Foron brilantní červeň S-RGL (standard)



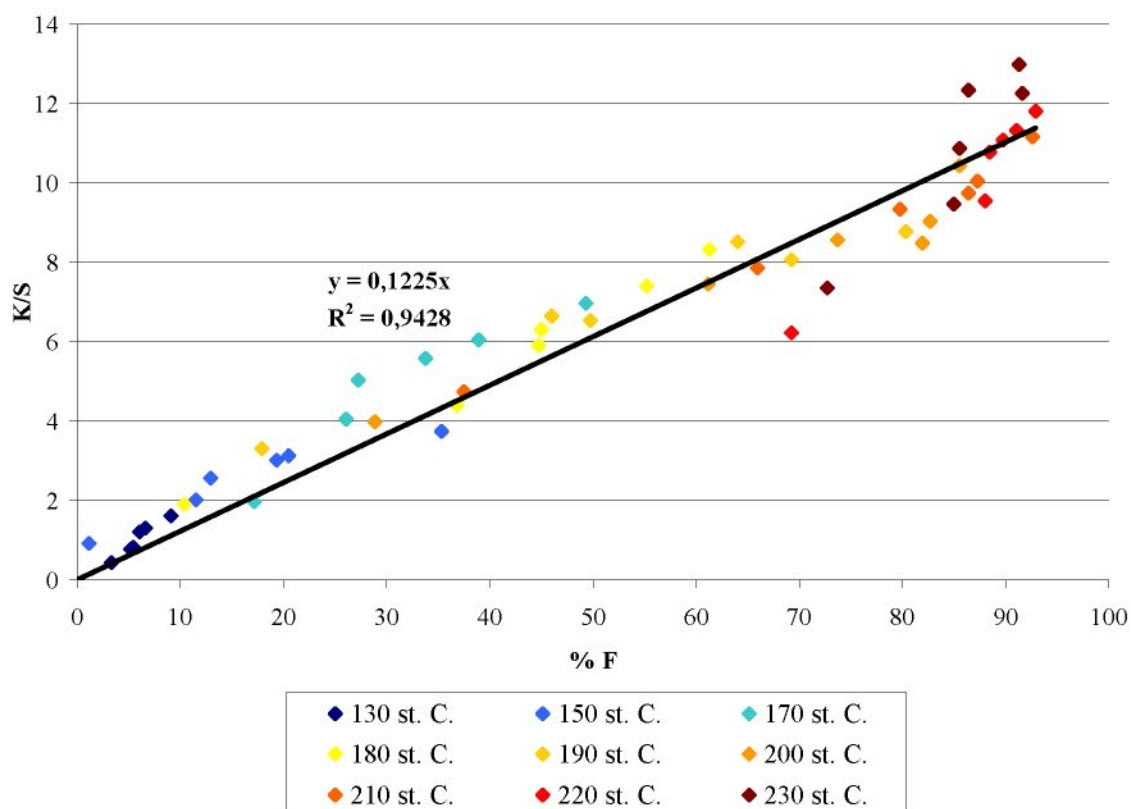
Graf 5.6b Změna K/S hodnot na procentech fixace [%F] při různých teplotách termosolace po druhotné difúzi, Foron brilantní červeň S-RGL (mikrovláknno)



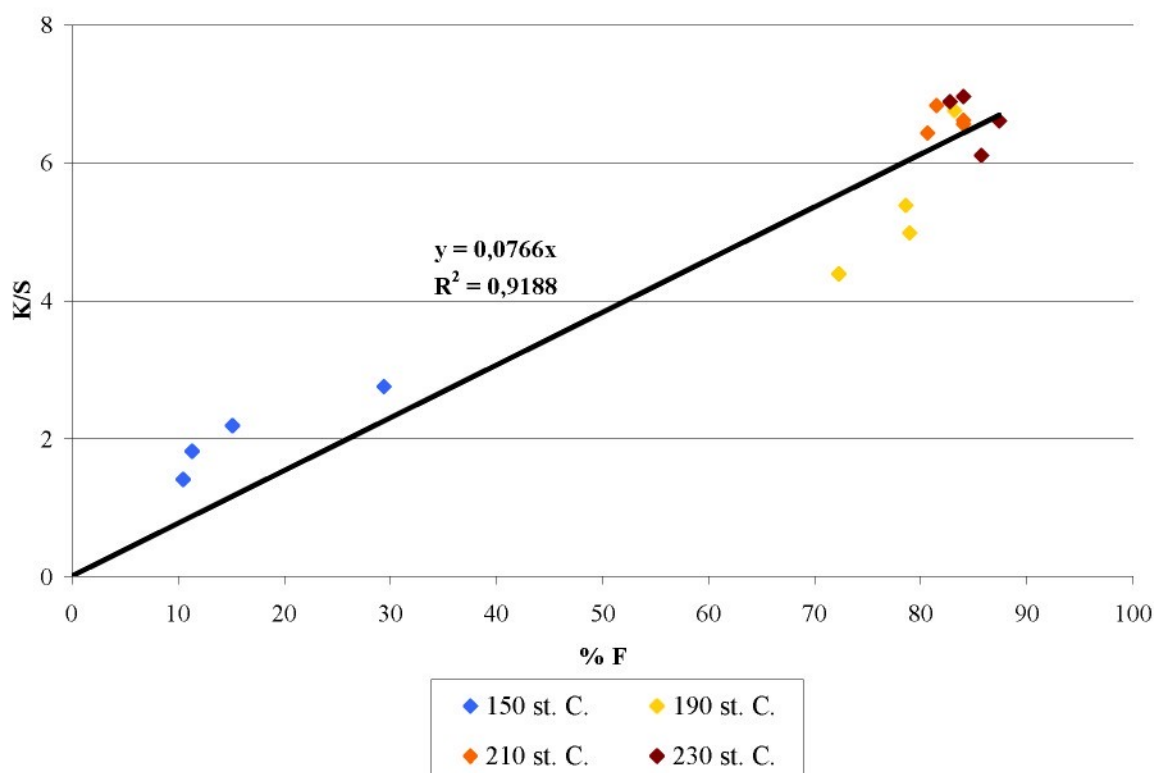
Graf 5.7a Závislost K/S hodnot na čase [t] při různých teplotách termosolace, Foron modř S-BGL (standard)



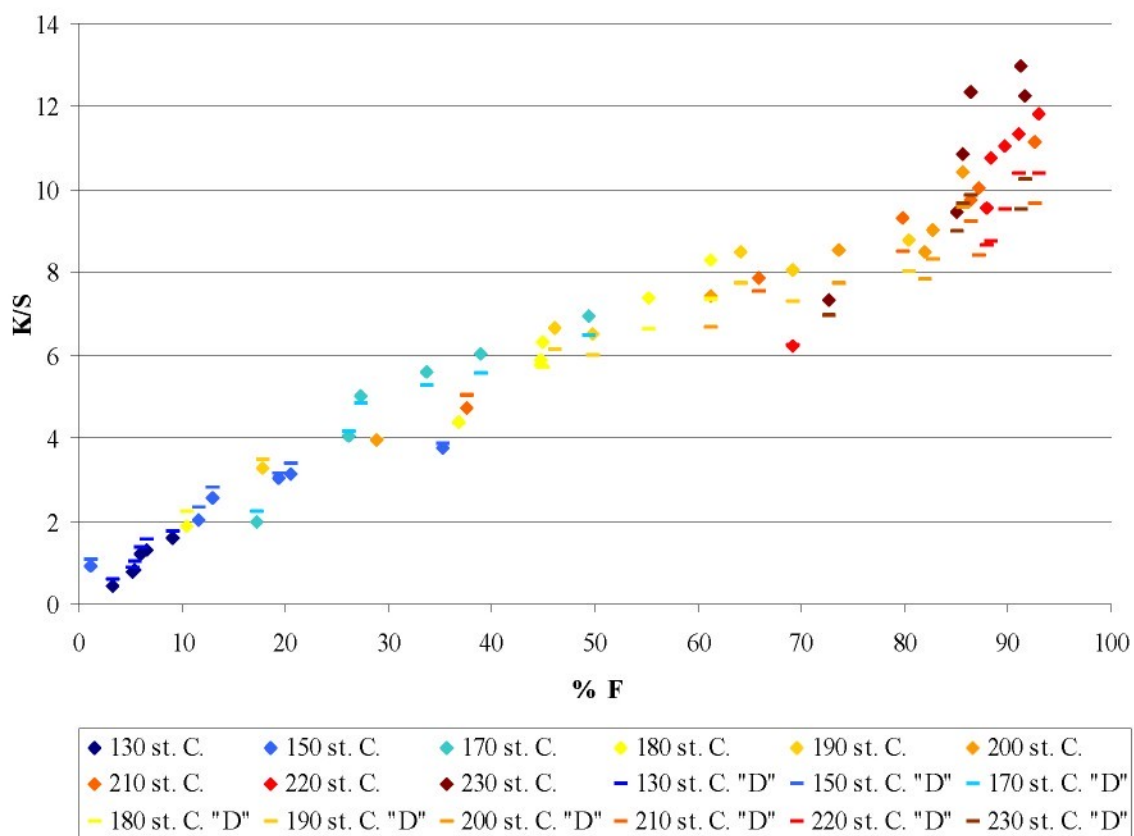
Graf 5.7b Závislost K/S hodnot na čase [t] při různých teplotách termosolace, Foron modř S-BGL (mikrovlnákno)



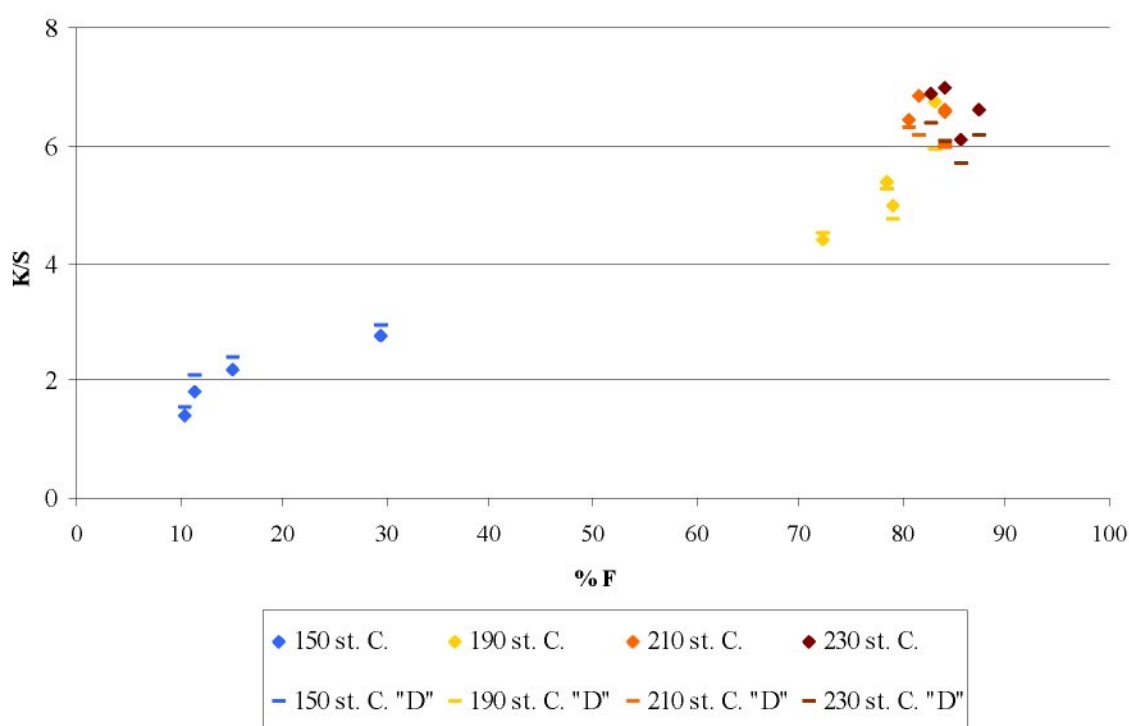
Graf 5.8a Závislost K/S hodnot na procentech fixace [%F] při různých teplotách termosolace, Foron modř S-BGL (standard)



Graf 5.8b Závislost K/S hodnot na procentech fixace [%F] při různých teplotách termosolace, Foron modř S-BGL (mikrovláknno)



Graf 5.9a Změna K/S hodnot na procentech fixace [%F] při různých teplotách termosolace po druhotné difúzi, Foron modř S-BGL (standard)



Graf 5.9b Změna K/S hodnot na procentech fixace [%F] při různých teplotách termosolace po druhotné difúzi, Foron modř S-BGL (mikrovlákno)

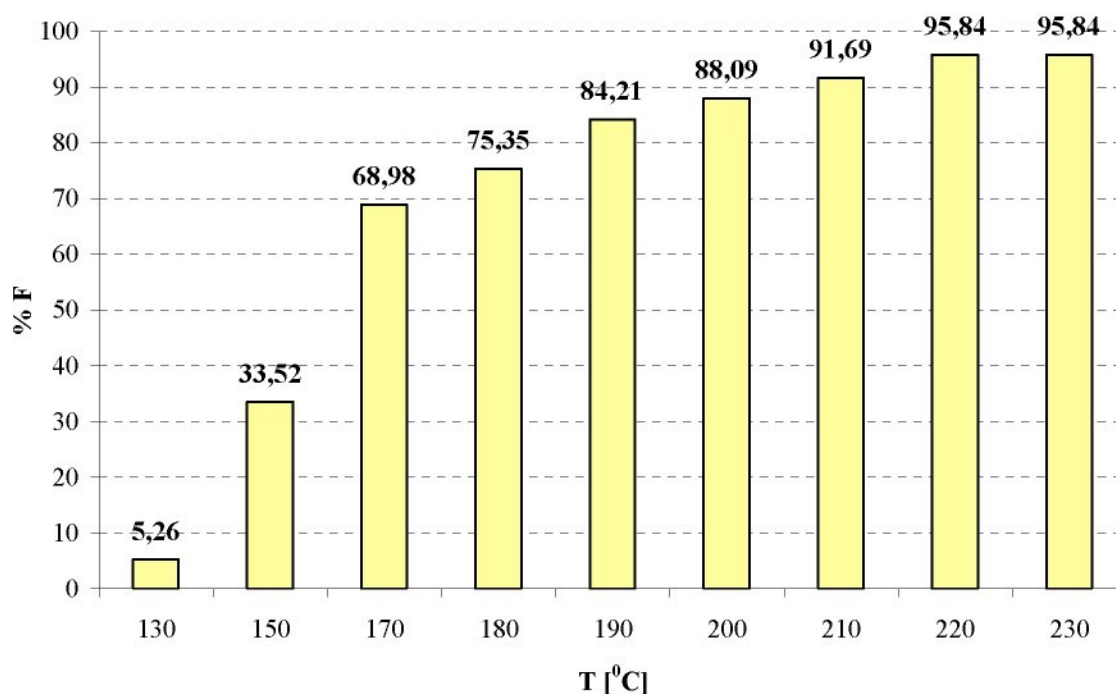
6

Závěr

Pro polyesterové vlákno standardní jemnosti jsem ověřil teplotu termosolace od 130 – 230 °C a pro polyesterové mikrovláknó od 150 – 230 °C po srovnatelnou dobu od 10 – 240 s u standardního polyesteru a od 10 – 120 s u polyesterového mikrovlákná. Ověřil jsem obecně známý princip, že k výrazné difúzi do vláken obou jemností leží optimální teplota v rozmezí 190 – 220 °C. Při vyšších teplotách se již nedosahuje „vyšší“ výtěžnosti barviva na vlákne. Při nižších teplotách než 190 °C je naopak kinetika termosolace nedostatečná a celý proces by tak trval relativně dlouhou dobu.

Dlouhé působení suchého tepla při vyšších teplotách nám také zhoršuje omak barvené textilie, což bylo zjevné při experimentech i bez objektivního měření omaku.

Také byla potvrzena skutečnost, že difúze barviva do vlákna o nižší jemnosti probíhá podstatně snadněji a rychleji, než do vláken vyšších jemností tzn., že u textilií z mikrovláken lze dobu termosolace patřičně snížit.

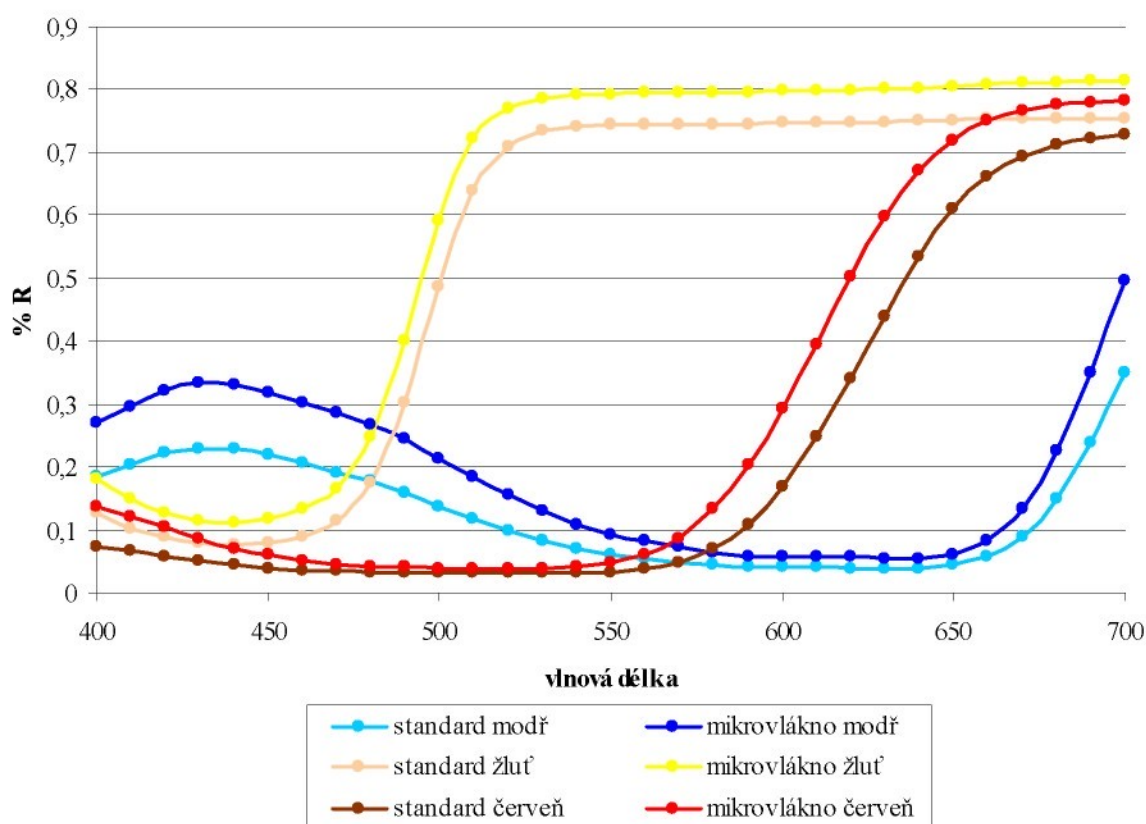


Graf 6.1 Výtěžnost barviva Foron brilantní žlut' S-6GL při různých teplotách, doba termosolace 60 s (standardní polyester)

Základní výsledky mé diplomové práce spatřuji ve srovnání disperzních barviv při termosolaci polyesteru různé jemnosti (standardní a mikrovlákná). Objektivním

remitometrickým měřením na přístroji Datacolor jsem zjistil, že při srovnatelné koncentraci disperzního barviva v polyesterových vláknech vykazují vyšší odrazivost pro světelné paprsky vlákna nižší jemnosti. Z toho plyne, že běžnému spotřebiteli se jemnější vlákna jeví světlejší při srovnatelné koncentraci barviva na vlákně. Pro praktické řízení termosolačních procesů a určování výsledného parametru vybarvení tzn., že kolorista musí vést termosolační proces tak, aby bylo dosaženo stejného odstínu, tj. brát v potaz jemnost materiálu.

Tato skutečnost musí být zohledněna zejména v případech, kdy na vláknech různé jemnosti má být dosaženo stejného výsledného optického vjemu. Řešení této problematiky bude vyžadovat zvláštní vypracování, jelikož v této diplomové práci je tento problém pouze nastíněn. Uvedené skutečnosti jsou ukázány v grafu č. 6.2.



Graf 6.2 Remisní křivky použitých disperzních barviv při stejné koncentraci barviva na vláknech rozdílných jemností

Z teoretického i praktického hlediska má velmi zásadní význam druhotná difúze disperzního barviva z prstencového vybarvení směrem do jádra, tj. ke středu vybarvených vláken. Tyto studie jsem prováděl při 200 °C a 60 s. Po tomto tepelném namáhání obarvených polyesterových vláken byly experimentálně zjištěny posuvy

v remisi po takto realizované druhotné difúzi disperzního barviva. Možno zobecnit, že tato druhotná difúze se více projevuje na výsledné remisi vláken o vyšší jemnosti. Naopak u vláken nižší jemnosti se druhotná difúze, zejména u vzorků primárně termosolovaných za vyšších teplot, projevila částečnou sublimací barviva již původně vázaného na vlákně a výsledkem bylo světlejší vybarvení, tedy vyšší remisní hodnoty. Tyto skutečnosti jsou tabelovány v kapitole 5.3 a znázorněny v grafech 5.3a, 5.3b, 5.6a, 5.6b, 5.9a, 5.9b.

Experimenty uvedené v této diplomové práci potvrdily skutečnost, že nejsnáze odsublímavají v průběhu termosolace disperzní barviva s relativně malou molekulovou hmotností a s relativně malou difúzní polaritou molekuly barviva.

Při experimentech této diplomové práce se tato skutečnost výrazněji projevila u disperzního barviva Foron modř S-BGL jehož molekula je nejmenší z použitých barviv.

V práci je také naznačen možný vliv použité antimigrační záhustky na výsledné parametry termosolačního procesu, zejména adsorpce barviva na povrchu vláken a její následná difúze do hmoty vlákna, která zcela evidentně probíhá v soustavě gel-xerogel a tyto parametry budou tedy závislé na poměru gel-xerogel použité záhustky. Jestliže vzniklý xerogel bude obsahovat méně vody, bude se blížit tuhé sklovité fázi, pak transport disperzního barviva tímto xerogelem k povrchu vlákna bude pomalý a bude ovlivňovat celkovou kinetiku termosolace, tj. fixaci barviva do polyesterového substrátu.

Nerovnoměrnost v poměru gel-xerogel v termosolační vrstvě na povrchu vlákna, bude mít též značný vliv na výslednou egalitu, protože variabilita ve vlastnostech xerogelu povede též k variabilitě sorpce barviva do substrátu. Doporučuji, aby tato problematika byla řešena dalším výzkumem, protože v praxi se s problémem egality setkáváme velmi často.

7

Seznam použité literatury

- [1] LACKO, V.: Výroba a vlastnosti polyesterových vláken, ALFA, Bratislava 1968
- [2] HILL, R.: J. Soc. Dyer. Col., 68, 1952, s. 158
- [3] WHINFIELD, J. R.: Nature, 158, 1946, s. 930
- [4] LACKO, V.: Polyesterová vlákna, SVTL, Bratislava 1959
- [5] MILITKÝ, J., VANÍČEK, J., KRYSTUFEK, J., HARTYCH, V.: Modifikovaná polyesterová vlákna, SNTL, Praha 1984
- [6] HOSEMAN, R.: J. Polym. Sci., C50, 1975, s. 265
- [7] MILITKÝ, J.: Přednášky, textilní vlákna, speciální vlákna, TUL, Liberec 2005
- [8] KREBSOVÁ, M.: Nauka o polymerech, VŠST, Liberec 1979
- [9] WATERS: J. Soc. Dyers Col., 66, 1950, s. 609
- [10] HLADÍK, V. A KOLEKTIV: Textilní barvířství, SNTL, Praha 1982
- [11] PAJGRT, O., REICHSTÄDTER, B. A KOLEKTIV: Polyesterová vlákna, jejich vlastnosti a textilní zpracování, SNTL, Praha 1973
- [12] HLADÍK, V.: Disperzní barviva, SNTL, Praha 1976
- [13] VICKERSTAFF, T.: The physical chemistry of dyeing, Olivek and Boyd Publ., London 1954
- [14] ODVÁRKA, J.: Teorie zušlechťování, VŠST, Liberec 1986
- [15] HLADÍK, V.: Základy teorie barvení, SNTL, Praha 1968
- [16] RAIS, J.: Základní barvířské výpočty, SNTL, Praha 1968
- [17] KRYŠTŮFEK, J.: Sorpční systém, tuhý roztok barviva ve vlákně, Nernstův zákon, [přednáška], TU v Liberci 2007
- [18] KRYŠTŮFEK, J.: Barvení polyesterových vláken disperzními barvivy, [přednáška], TU v Liberci 2007
- [19] KRYŠTŮFEK, J.: Rovnovážný stav a termodynamika barvení, sorpční izotermy, vliv poměru lázně, afinita teplo a entropie barvení, [přednáška], TU v Liberci 2007
- [20] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/gel.html - 22.11.2007
- [21] MÜLLER H.: Melliand Textilberichte 3, 2004, s. 182
- [22] VANÍČEK, J.: Metody termické analýzy, [přednáška 4], TU v Liberci 2007

- [23] ODVÁRKA, J.: Koloristické parametry disperzních barviv při barvení polyesteru [doktorská disertační práce], VŠST, Liberec 1988
- [24] SACHER, T.: Barvení textilií, [semestrální práce], Sokolov 2007
- [25] VIK, M.: Základy měření barevnosti, TU v Liberci
- [26] VIK, M.: Doplnky k předmětu „Měření barevnosti a vzhledu“, TU v Liberci
- [27] SACHER, T.: Kubelka Munk, [semestrální práce], Sokolov 2007
- [28] KRYŠTŮFEK, J.: Kinetika a rychlost barvení, [přednáška], TU v Liberci 2007
- [29] KRYŠTŮFEK, J.: Disperzní barviva, [přednáška], TU v Liberci 2007
- [30] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/teorie_dlvo.html -5.10.2007
- [31] <http://www.synthesia.eu/data/pictures/pab/ostacet04.gif> - 5.10.2007
- [32] KLARE, H., FRITZSCHE, E., GRÖBE, V.: Synthetische Fasern aus Polyamiden, Berlín 1963
- [33] SODOMKA, L.: Polymery, jejich nadstruktury, vlákna a textilie, KOD FT TUL, Liberec listopad 2003/leden 2004
- [34] HLADÍK, V. A KOLEKTIV.: Textilní vlákna, SNTL, Praha 1970
- [35] LUDEWIG, H.: Polyesterfasern, Akademie Verlag, Berlín 1975
- [36] <http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/484667-polyesterova-vlakna> - 25.11.2007
- [37] MIKLAS, Z., VAVAČEK, M.: Polyesterová vlákna, SNTL, Praha 1966
- [38] Vzorkovnice foronových barviv firmy Clariant AG
- [39] KURETI, S.: Synthese und Charakterisierung von oberflächenreichem Aluminiumoxid-Xerogel [Disertation], Universität Karlsruhe, Karlsruhe 2000
<http://digbib.ubka.uni-karlsruhe.de/volltexte/documents/1417> - 17.10.2007
- [40] CEGARA, J., PUENTE, P., VALLDEPERAS, J.: The dyeing of textile materiále, TEXTILIA, BIELLA 1992
- [41] ŠRÁMEK, J.: Chemická technologie zušlechtování III, SNTL, Praha 1974
- [42] WIENER, J.: Elektronická korespondence s podnikem Synthesia, a.s.

8

Seznam příloh

Příloha č. 1: Vybarvené vzorky standardního polyesteru, Foron brilantní žlut' S-6GL

Příloha č. 2: Vybarvené vzorky polyesterového mikrovlákná, Foron brilantní žlut' S-6GL

Příloha č. 3: Vybarvené vzorky standardního polyesteru, Foron brilantní červen' S-RGL

Příloha č. 4: Vybarvené vzorky polyesterového mikrovlákná, Foron brilantní červen' S-RGL

Příloha č. 5: Vybarvené vzorky standardního polyesteru, Foron modř S-BGL

Příloha č. 6: Vybarvené vzorky polyesterového mikrovlákná, Foron modř S-BGL

Příloha č. 7: Zasušené vzorky standardního polyesteru

Příloha č. 8: Zasušené vzorky polyesterového mikrovlákná

Příloha č. 9: Vzorky použitých materiálů

Příloha č. 10: Vzorky standardního polyesteru po druhotné difúzi, Foron brilantní žlut' S-6GL

Příloha č. 11: Vzorky polyesterového mikrovlákná po druhotné difúzi, Foron brilantní žlut' S-6GL

Příloha č. 12: Vzorky standardního polyesteru po druhotné difúzi, Foron brilantní červen' S-RGL

Příloha č. 13: Vzorky polyesterového mikrovlákná po druhotné difúzi, Foron brilantní červen' S-RGL

Příloha č. 14: Vzorky standardního polyesteru po druhotné difúzi, Foron modř S-BGL

Příloha č. 15: Vzorky polyesterového mikrovlákná po druhotné difúzi, Foron modř S-BGL

Příloha č. 16: Zasušené vzorky standardního polyesteru po druhotné difúzi

Příloha č. 17: Zasušené vzorky polyesterového mikrovlákná po druhotné difúzi

Příloha č. 1

Vybarvené vzorky standardního polyesteru, Foron brilantní žlut' S-6GL

130 °C, 10 s	130 °C, 30 s	130 °C, 60 s	130 °C, 90 s	130 °C, 120 s	130 °C, 240 s
150 °C, 10 s	150 °C, 30 s	150 °C, 60 s	150 °C, 90 s	150 °C, 120 s	150 °C, 240 s
170 °C, 10 s	170 °C, 30 s	170 °C, 60 s	170 °C, 90 s	170 °C, 120 s	170 °C, 240 s
180 °C, 10 s	180 °C, 30 s	180 °C, 60 s	180 °C, 90 s	180 °C, 120 s	180 °C, 240 s
190 °C, 10 s	190 °C, 30 s	190 °C, 60 s	190 °C, 90 s	190 °C, 120 s	190 °C, 240 s
200 °C, 10 s	200 °C, 30 s	200 °C, 60 s	200 °C, 90 s	200 °C, 120 s	200 °C, 240 s
210 °C, 10 s	210 °C, 30 s	210 °C, 60 s	210 °C, 90 s	210 °C, 120 s	210 °C, 240 s
220 °C, 10 s	220 °C, 30 s	220 °C, 60 s	220 °C, 90 s	220 °C, 120 s	220 °C, 240 s
230 °C, 10 s	230 °C, 30 s	230 °C, 60 s	230 °C, 90 s	230 °C, 120 s	230 °C, 240 s

Příloha č. 2**Vybarvené vzorky polyesterového mikrovlákná, Foron brilantní žlutý S-6GL**

150 °C, 10 s	150 °C, 30 s	150 °C, 60 s	150 °C, 120 s
190 °C, 10 s	190 °C, 30 s	190 °C, 60 s	190 °C, 120 s
210 °C, 10 s	210 °C, 30 s	210 °C, 60 s	210 °C, 120 s
230 °C, 10 s	230 °C, 30 s	230 °C, 60 s	230 °C, 120 s

Příloha č. 3

Vybarvené vzorky standardního polyesteru, Foron brilantní červen S-RGL

130 °C, 10 s	130 °C, 30 s	130 °C, 60 s	130 °C, 90 s	130 °C, 120 s	130 °C, 240 s
150 °C, 10 s	150 °C, 30 s	150 °C, 60 s	150 °C, 90 s	150 °C, 120 s	150 °C, 240 s
170 °C, 10 s	170 °C, 30 s	170 °C, 60 s	170 °C, 90 s	170 °C, 120 s	170 °C, 240 s
180 °C, 10 s	180 °C, 30 s	180 °C, 60 s	180 °C, 90 s	180 °C, 120 s	180 °C, 240 s
190 °C, 10 s	190 °C, 30 s	190 °C, 60 s	190 °C, 90 s	190 °C, 120 s	190 °C, 240 s
200 °C, 10 s	200 °C, 30 s	200 °C, 60 s	200 °C, 90 s	200 °C, 120 s	200 °C, 240 s
210 °C, 10 s	210 °C, 30 s	210 °C, 60 s	210 °C, 90 s	210 °C, 120 s	210 °C, 240 s
220 °C, 10 s	220 °C, 30 s	220 °C, 60 s	220 °C, 90 s	220 °C, 120 s	220 °C, 240 s
230 °C, 10 s	230 °C, 30 s	230 °C, 60 s	230 °C, 90 s	230 °C, 120 s	230 °C, 240 s

Příloha č. 4**Vybarvené vzorky polyesterového mikrovlákná, Foron brilantní červeň S-RGL**

150 °C, 10 s	150 °C, 30 s	150 °C, 60 s	150 °C, 120 s
190 °C, 10 s	190 °C, 30 s	190 °C, 60 s	190 °C, 120 s
210 °C, 10 s	210 °C, 30 s	210 °C, 60 s	210 °C, 120 s
230 °C, 10 s	230 °C, 30 s	230 °C, 60 s	230 °C, 120 s

Příloha č. 5

Vybarvené vzorky standardního polyesteru, Foron modř S-BGL

130 °C, 10 s	130 °C, 30 s	130 °C, 60 s	130 °C, 90 s	130 °C, 120 s	130 °C, 240 s
150 °C, 10 s	150 °C, 30 s	150 °C, 60 s	150 °C, 90 s	150 °C, 120 s	150 °C, 240 s
170 °C, 10 s	170 °C, 30 s	170 °C, 60 s	170 °C, 90 s	170 °C, 120 s	170 °C, 240 s
180 °C, 10 s	180 °C, 30 s	180 °C, 60 s	180 °C, 90 s	180 °C, 120 s	180 °C, 240 s
190 °C, 10 s	190 °C, 30 s	190 °C, 60 s	190 °C, 90 s	190 °C, 120 s	190 °C, 240 s
200 °C, 10 s	200 °C, 30 s	200 °C, 60 s	200 °C, 90 s	200 °C, 120 s	200 °C, 240 s
210 °C, 10 s	210 °C, 30 s	210 °C, 60 s	210 °C, 90 s	210 °C, 120 s	210 °C, 240 s
220 °C, 10 s	220 °C, 30 s	220 °C, 60 s	220 °C, 90 s	220 °C, 120 s	220 °C, 240 s
230 °C, 10 s	230 °C, 30 s	230 °C, 60 s	230 °C, 90 s	230 °C, 120 s	230 °C, 240 s

Příloha č. 6**Vybarvené vzorky polyesterového mikrovlákná, Foron modř S-BGL**

150 °C, 10 s	150 °C, 30 s	150 °C, 60 s	150 °C, 120 s
190 °C, 10 s	190 °C, 30 s	190 °C, 60 s	190 °C, 120 s
210 °C, 10 s	210 °C, 30 s	210 °C, 60 s	210 °C, 120 s
230 °C, 10 s	230 °C, 30 s	230 °C, 60 s	230 °C, 120 s

Zasušené vzorky standardního polyesteru

Foron brilantní žlut S-6GL
Foron brilantní červen S-RGL
Foron modř S-BGL

Zasušené vzorky polyesterového mikrovlákná

Foron brilantní žlut S-6GL
Foron brilantní červen S-RGL
Foron modř S-BGL

Vzorky použitých materiálů

standardní polyester
polyesterové mikrovlákn

Příloha č. 10

Vzorky standardního polyesteru po druhotné difúzi, Foron brilantní žlut' S-6GL

130 °C, 10 s	130 °C, 30 s	130 °C, 60 s	130 °C, 90 s	130 °C, 120 s	130 °C, 240 s
150 °C, 10 s	150 °C, 30 s	150 °C, 60 s	150 °C, 90 s	150 °C, 120 s	150 °C, 240 s
170 °C, 10 s	170 °C, 30 s	170 °C, 60 s	170 °C, 90 s	170 °C, 120 s	170 °C, 240 s
180 °C, 10 s	180 °C, 30 s	180 °C, 60 s	180 °C, 90 s	180 °C, 120 s	180 °C, 240 s
190 °C, 10 s	190 °C, 30 s	190 °C, 60 s	190 °C, 90 s	190 °C, 120 s	190 °C, 240 s
200 °C, 10 s	200 °C, 30 s	200 °C, 60 s	200 °C, 90 s	200 °C, 120 s	200 °C, 240 s
210 °C, 10 s	210 °C, 30 s	210 °C, 60 s	210 °C, 90 s	210 °C, 120 s	210 °C, 240 s
220 °C, 10 s	220 °C, 30 s	220 °C, 60 s	220 °C, 90 s	220 °C, 120 s	220 °C, 240 s
230 °C, 10 s	230 °C, 30 s	230 °C, 60 s	230 °C, 90 s	230 °C, 120 s	230 °C, 240 s

Vzorky polyesterového mikrovlákná po druhotné difúzi, Foron brilantní žlut' S-6GL

150 °C, 10 s	150 °C, 30 s	150 °C, 60 s	150 °C, 120 s
190 °C, 10 s	190 °C, 30 s	190 °C, 60 s	190 °C, 120 s
210 °C, 10 s	210 °C, 30 s	210 °C, 60 s	210 °C, 120 s
230 °C, 10 s	230 °C, 30 s	230 °C, 60 s	230 °C, 120 s

Příloha č. 12

Vzorky standardního polyesteru po druhotné difúzi, Foron brilantní červen S-RGL

130 °C, 10 s	130 °C, 30 s	130 °C, 60 s	130 °C, 90 s	130 °C, 120 s	130 °C, 240 s
150 °C, 10 s	150 °C, 30 s	150 °C, 60 s	150 °C, 90 s	150 °C, 120 s	150 °C, 240 s
170 °C, 10 s	170 °C, 30 s	170 °C, 60 s	170 °C, 90 s	170 °C, 120 s	170 °C, 240 s
180 °C, 10 s	180 °C, 30 s	180 °C, 60 s	180 °C, 90 s	180 °C, 120 s	180 °C, 240 s
190 °C, 10 s	190 °C, 30 s	190 °C, 60 s	190 °C, 90 s	190 °C, 120 s	190 °C, 240 s
200 °C, 10 s	200 °C, 30 s	200 °C, 60 s	200 °C, 90 s	200 °C, 120 s	200 °C, 240 s
210 °C, 10 s	210 °C, 30 s	210 °C, 60 s	210 °C, 90 s	210 °C, 120 s	210 °C, 240 s
220 °C, 10 s	220 °C, 30 s	220 °C, 60 s	220 °C, 90 s	220 °C, 120 s	220 °C, 240 s
230 °C, 10 s	230 °C, 30 s	230 °C, 60 s	230 °C, 90 s	230 °C, 120 s	230 °C, 240 s

**Vzorky polyesterového mikrovlákná po druhotné difúzi, Foron brilantní červen S-
RGL**

150 °C, 10 s	150 °C, 30 s	150 °C, 60 s	150 °C, 120 s
190 °C, 10 s	190 °C, 30 s	190 °C, 60 s	190 °C, 120 s
210 °C, 10 s	210 °C, 30 s	210 °C, 60 s	210 °C, 120 s
230 °C, 10 s	230 °C, 30 s	230 °C, 60 s	230 °C, 120 s

Příloha č. 14

Vzorky standardního polyesteru po druhotné difúzi, Foron modř S-BGL

130 °C, 10 s	130 °C, 30 s	130 °C, 60 s	130 °C, 90 s	130 °C, 120 s	130 °C, 240 s
150 °C, 10 s	150 °C, 30 s	150 °C, 60 s	150 °C, 90 s	150 °C, 120 s	150 °C, 240 s
170 °C, 10 s	170 °C, 30 s	170 °C, 60 s	170 °C, 90 s	170 °C, 120 s	170 °C, 240 s
180 °C, 10 s	180 °C, 30 s	180 °C, 60 s	180 °C, 90 s	180 °C, 120 s	180 °C, 240 s
190 °C, 10 s	190 °C, 30 s	190 °C, 60 s	190 °C, 90 s	190 °C, 120 s	190 °C, 240 s
200 °C, 10 s	200 °C, 30 s	200 °C, 60 s	200 °C, 90 s	200 °C, 120 s	200 °C, 240 s
210 °C, 10 s	210 °C, 30 s	210 °C, 60 s	210 °C, 90 s	210 °C, 120 s	210 °C, 240 s
220 °C, 10 s	220 °C, 30 s	220 °C, 60 s	220 °C, 90 s	220 °C, 120 s	220 °C, 240 s
230 °C, 10 s	230 °C, 30 s	230 °C, 60 s	230 °C, 90 s	230 °C, 120 s	230 °C, 240 s

Vzorky polyesterového mikrovlnákna po druhotné difúzi, Foron modř S-BGL

150 °C, 10 s	150 °C, 30 s	150 °C, 60 s	150 °C, 120 s
190 °C, 10 s	190 °C, 30 s	190 °C, 60 s	190 °C, 120 s
210 °C, 10 s	210 °C, 30 s	210 °C, 60 s	210 °C, 120 s
230 °C, 10 s	230 °C, 30 s	230 °C, 60 s	230 °C, 120 s

Zasušené vzorky standardního polyesteru po druhotné difúzi

Foron brilantní žlut S-6GL
Foron brilantní červen S-RGL
Foron modř S-BGL

Zasušené vzorky polyesterového mikrovlákná po druhotné difúzi

Foron brilantní žlut S-6GL
Foron brilantní červen S-RGL
Foron modř S-BGL