

Státní výzkumný ústav textilní
Liberec

Ing. Jiří K r y š t ů f e k

BARVENÍ ANIONTOVĚ MODIFIKOVANÝCH POLYESTEROVÝCH VLÁKEN

Kandidátská disertační práce
(Soubor publikovaných prací)

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



3146088252

Vědní obor: 23-09-09
textilní technika

Liberec, prosinec 1989

O B S A H

	str.	
Úvodní slovo	3	
Podrobné citace přiložených prací	5	
Přílohy: publikované práce - příspěvky I až XIV (u každého předchází komentář)		průběžně nečíslováno

Ú V O D N Í S L O V O

Většina předložených publikovaných prací se zabývá teoreticky dosud neřešenými problémy barvení vývojové varianty sráživého typu modifikované polyesterové stříže tuzemské výroby (Tesil S). Obsah modifikační komponenty (sodné soli kyseliny 5-sulfoizoftalové) otevíral cestu k uplatnění kationtových barviv, od nichž se očekávalo především dosažení vyšších stálostí vybarvení aj. Na druhé straně se vnesením další modifikační složky poněkud omezila sráživost.

Zadavatel výzkumného úkolu (ÚZCHV, Česká Třebová) přitom požadoval podrobné ověření možností aplikace za takových teplot, době barvení a za případných optimálních přísadků vybraných přenašečů, kdy se ještě podstatně nesníží srážecí schopnost vláken. Toto zadání bylo diktováno situací ve strojně-technologickém vybavení rozhodujících výrobních kapacit přícházejících v úvahu pro průmyslovou aplikaci stříže Tesil S. Byla zde k dispozici technika pro barvení volného materiálu nebo česanců, zatímco zajištění jinak operativnějšího "barvení v přízi" nebylo v rozhodujících objemech výroby v dohledné době dosažitelné. Pro úplné objasnění perspektivní provozuschopnosti vytyčeného výzkumného záměru je třeba ještě uvést, že již před tím se za zhruba obdobných podmínek provozně zpracovávalo sráživé PES-vláknem Velana S. Barvilo se barvivy disperzními, empiricky se došlo k barvení za značně snížených teplot. Nízké vytažení barviv na vlákno bylo tolerováno vzhledem k tomu, že šlo pouze o světlé odstíny. Výsledné požadované kolorování zobjekmované příze se docilovalo přiměřeně sytějším obarvením nesráživé komponenty (většinou stříž Tesil 31), se kterou se sráživá komponenta směsovala. Zobjekmování se docilovalo pařením příze.

Nebylo možno přehlédnout teoretickou zajímavost a původnost barvení sráživého aniontově modifikovaného PES vlákna při aspoň částečném splnění tak vážné limitující podmínky jako je podstatnější nenarušení jeho sráživosti. Vedle řešení praktických koloristických otázek (jen okrajově jsou zmíněny

v příspěvcích I až III) jsem se zaměřil na teoretické zpracování této oblasti barvířství. Postupným zobecňováním a teoretickým rozpracováním získaného experimentálního základu vznikla řada prací zveřejněná na různých koloristických konferencích, kongresech ij.

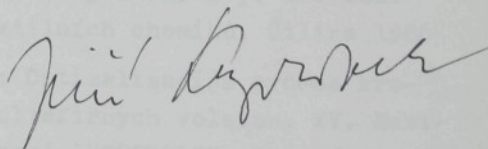
V této souvislosti prosím o omluvení některých nedůsledností v terminologii a odlišném označování fyzikálních veličin. Bylo to způsobeno mj. větším časovým odstupem některých prací.

Předložené práce se dotkly jistě četných teoretických otázek, z nichž zdaleka ne všechny mohly být řešeny. Přesto se domnívám, že dosažené výsledky představují aspoň základní teoretické zmapování netradiční oblasti barvířství polyestrových vláken v oblasti skelného přechodu. Konkrétnější komentáře jsou u jednotlivých příspěvků.

Některé experimentální přístupy při řešení výše uvedené problematiky navazovaly na problematiku popsanou v příspěvcích XI a XII. Zde jde o otázky tzv. praktických-nerovnovážných saturačních hodnot, na které se naráželo při běžném barvení aniontově modifikovaných PES vláken (konkrétně: Tesilu 31) kationtovými barvivy. Podobně jako výše uvedené barvení sráživého PES vlákna byla i tato problematika předtím teoreticky téměř nezpracovaná. Domnívám se, že v obou oblastech lze některé poznatky a formulované vztahy považovat za prioritní.

Pouze jako doplněk dokládající obecnější aplikace některých zkušeností a výsledků získaných v předcházejících příspěvcích dokumentují nakonec zcela stručně dvě monografie (přísp. XIII a XIV), na nichž jsem se autorsky podílel.

Za četné podněty k teoretickým interpretacím, za vyhotovování programů i zajišťování výpočtů jsem zavázán p. Doc. Ing. Jiřímu Militkému, CSc. Za jeho podnětnou spolupráci mu na tomto místě děkuji. Vzájemnou myšlenkovou účast na společných publikacích odhadujeme zhruba stejným dílem.



Podrobné citace prací obsažených v kandidátské práci
(chronologickému pořadí je nadřazeno logické a didaktické
uspořádání)

- I. Kryštůfek, J.: Barvení sráživých aniontových PES-vláken kationtovými barvivy při zachování jejich srážecí schopnosti. SVÚT - Zajímavosti ze zahr. tisku v oboru text. - příloha, 1979/1, s.173-200
- II. Kryštůfek, J.: Teoretické aspekty barvení sráživých PES-vláken kationtovými barvivy při zachování jejich srážecích schopností. SVÚT - Zajímavosti ze zahr. tisku v oboru text. - příloha, 1984/4, s.55-148
- III. Kryštůfek, J.: Das Färben von anionisch modifizierten Polyester-Schrumpffasern bei niedrigen Temperaturen. Formeln-Faserstoffe-Fertigware 1/89, s.9
- IV. Kryštůfek, J., Militký, J.: On practical evaluation of dyeing transition temperature. 12. Kongres IFATCC Světové asociace textilních chemiků a koloristů, Budapest 1981
- V. Militký, J., Kryštůfek, J.: Kinetika krašení anionno modifikovaných poliefirných vláken při nízkých teplotách. XII. Mezinárodní kongres soc. zemí INTERKOLOR, Toruň - Polsko, 1981
- VI. Kryštůfek, J., Militký, J.: O přechodové teplotě barvení syntetických vláken. Textil 37, s.55 (1982)
- VII. Militký, J., Kryštůfek, J.: Aktivační parametry sorpc kationtových barviv na aniontově modifikované vlákno. Symposium FIBRICHEM, Bratislava 1983
- VIII. Militký, J., Kryštůfek, J.: Příspěvek ke kinetice barvení A-PES vláken kationtovými barvivy. 16. Mezinárodní konference textilních chemiků, Žilina 1986
- IX. Militký, J., Kryštůfek, J.: Optimalisacijska procesa krašení usadočných A-poliefirných vláken. XV. Mezinárodní kongres soc. zemí INTERKOLOR, Bucuresti, 1987

- X. Kryštůfek, J.: Přenašeče - staronová problematika v barvířství polyesterových vláken. Textil 37, s.175 (1982)
- XI. Kryštůfek, J., Milítký, J.: Souvislost tzv. praktických saturačních hodnot s kinetikou barvicího procesu při barvení Tesilu 3l. 10. Celostátní koloristická konference, Pardubice 1974
- XII. Kryštůfek, J., Milítký, J.: Relationship between the Practical Saturation Value and Dyeing Kinetics of Basic-dyeable Poly ethylene terephthalate Fibres. J. Soc. Dyers Col. 96, 117 (1980)
- XIII. Kryštůfek, J., Milítký, J.: Barvení akrylových vláken a směsí. SNTL, Praha 1986
- XIV. Milítký, J., Vaníček, J., Kryštůfek, J., Hartych, V.: Modifikovaná polyesterová vlákna. SNTL, Praha 1986

Barvení sráživých aniontových PES-vláken kationtovými
barvivu při zachování jejich srážecí schopnosti
(„Zajímavosti“ SVÚT, 1971/1, s.173)

Publikace přináší první - možno říci ještě hrubé - zmapování hlavních teoretických, technologických i laboratorně-experimentálních problémů barvení sráživých PES-vláken při zachování jejich srážecích schopností.

Jsou uvedeny průběhy sorpce standardního barviva Methylenblue BP na Tesil S při různých teplotách. Bylo zjištěno, že v teplotní oblasti 30 - 50°C se sorpce barviva realizuje převážně adsorpcí v počáteční fázi barvení. Byl učiněn pokus tuto „okamžitou adsorpci“ posoudit přímým experimentálním měřením. Výsledky přibližně souhlasí s teoretickou sorpcí A v čase $t \rightarrow 0$ vypočtenou z experimentálních bodů pomocí Jelínkovy kinetické rovnice zahrnující počáteční adsorpci:

$$C_t = C_{\infty} [1 - \exp(-Kt)] + A \exp(-Kt)$$

Vzhledem k nemožnosti přímého mikroskopického pozorování byla hloubka proniku barviva do podpovrchových vrstev posouzena na základě zjednodušujících předpokladů:

- stejnoměrného rozmístění vazných skupin (sorpčních bodů) po celé hmotě vlákna
- docilování maximálního vysycení v dostupné - probarvené vrstvě.

Z obsahu síry 0,293% a z obsahu karboxylových skupin 80,200 mval.kg⁻¹ (zde byla předpokládána jejich účast na sorpci) lze pak zjistit hloubku proniku h [mm] podle vztahu:

$$\frac{h}{h_p} = \frac{2 S_{\max}}{S_p}$$

kde $S_{\max}$ je teoretická (rovnovážná) saturační hodnota, S_p je saturační hodnota dosažená za praktických - krátkodobých podmínek a h je poloměr vlákna [mm].

Bylo učiněno srovnání s velikostí molekuly respektive iontu použitého barviva, která činí: 1,6 x 0,83 x 0,35 nm. Pouze za nejméně intenzifikovaných podmínek (tj. bez přenašeče a za 40°C) se přibližně shoduje tloušťka vrstvy obarvené při po-

I

částeční adsorpci ($h=2,16$ nm) s délkou barevného iontu. Zejména za přítomnosti přenašeče je nutno předpokládat i v čase $t \rightarrow 0$ rychlou penetraci výrazněji pod povrch vlákna.

V příspěvku I jsou krátce zmíněny i technologické problémy a zjištěný výběr vhodných barviv.

Ing. Jirí Kryštofek, Státní výzkumný ústav textilní Liberec

BARVENÍ SRÁŽIVÝCH ANIONTOVÝCH PES-VLÁKEN KATIONTOVÝMI

BARVIVY PŘI ZACHOVÁNÍ JEJICH SRÁŽECÍ SCHOPNOSTI

1. Úvod

Modifikace polyesterových sráživ pro získávání přízí vysoké sráživého - objemovatelého typu vychází z celospolečen - ského požadavku na uplatnění domácích syntetických vláken i do oblastí, které byly z kvalitativních důvodů vyřazeny převážně dováženým vláknům vlněným.

Vývoj v oblasti syntetických vláken a sebou nezbytně nese požadavky i na zvládnutí nových problémů v textilně-aplikač - ní oblasti. Nepriznivou okolností ve strojně-technologickém vybarvení našich podniků je nedostatečná kapacita pro barvení přízí. Proto vznikl požadavek barvit vysoce sráživá vlákna ještě ve stadiu volného materiálu nebo česenců - tedy před zobjemováním. Z toho plyne nezbytnost uchování srážecí schopnosti v uspokojivé míře v průběhu barvení, což lze za - jistit jediné odpovídajícím snížením teploty barvení. Empi - rické zkušenosti s tímto postupem byly v posledních letech získány při barvení disperzními barviv. Podstatné snížení teploty umožňuje ovšem dosažení pouze světých vybarvení, která však pro podstatnou část módních požadavků nestačují.

Nově vyvíjené modifikace vysoce sráživých PES-vláken obsa - huji jako jednu z hlavních modifikačních složek sodnou sůl

	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	173
--	---	-----

kyseliny 5-sulfoizoftalové, což otvírá možnost jejich barvení kationtovými barvivy /1/. Kationtová barviva umožňují docílit vybarvení o vyšších stálostech v potu, v praní, v chemickém čištění, v sublimaci (při žehlení) aj. Laboratorní průzkum tohoto koloristického systému s cílem uchovat srážecí schopnost vlákna během barvení byl v poslední době předmětem vedlejšího úkolu (pro KP Chemopetrol) v oddělení zúšlechťování SVÚT v Liberci. Ze základní limitující podmínky vyplynula zcela neortodoxní koloristická problematika - barvení za značné snížených teplot, které patrněji nepřevyšují bod skelného přechodu polymeru. Vytažení barviva z lázně na vlákno zde probíhá převážně formou rychlé povrchové adsorpce. Důležitou roli vykazuje použití přenašečů. Hlubší probavení a tím plnohodnotné vybarvení se získá po dodatečném tepelném zpracování při objemování příze. Článek informuje o některých obecnějších zajímavějších přístupech k řešení, získaných výsledcích a teoretických aspektech.

2. Experimentální část

Textilní materiál: kopolyesterová stříž Tesil S obsahující mimo jiné modifikační komponenty 1,75 % sodné soli kyseliny 5-sulfoizoftalové,

jemnost: 3,36 dtex, délka stříhu 112,25 mm
 zastování: 0,4 % TiO₂
 obsah diethylenglykolu: 1,99 %
 LVČ: 0,564
 bod tání: 229,9 °C
 pevnost: 3,49 p/dtex
 tažnost: 29,2 %
 obsah S: 0,293 %
 obsah COOH: 8,02.10⁻⁵ *mol*

Z chemického složení a podmínek zvláknování plyne srážecí schopnost Tesilu S ve vroucí vodě - viz tab.1 (vlastnosti vlákna zjištěny výzkumným odborem výrobního podniku SILON v Plané/laž.). V tabulce 1 je zároveň uvedeno ovlivnění srážecí schopnosti barvením.

	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	174
--	---	-----

	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	175
--	---	-----

Vidíme, že barvením při 50 °C bez přenašeče je srážecí schopnost ovlivněna minimálně (zhruba o 2 %). Změna nastává již po nejkratší době - doba zpracování je bez vlivu. Vliv přenašeče (používán je tuzemský Spolepren X na bázi: naftalen - difenyl - xylen) na nežádoucí vysrážení při barvení v lázni o teplotě 50 °C je výrazněji patrný až od koncentrace 0,5 g.l⁻¹ (tj. 3,5 % z hmotnosti vlákniny) výše.

Při 60 °C dochází k poklesu srážecí schopnosti na 15-17 %. Prodlužování doby barvení za přítomnosti přenašeče zde vede k patrnému snížení srážecí schopnosti - zřejmě v důsledku hlubšího proniknutí přenašeče do nitra vlákniny.

Při 65 °C je ztráta srážecí schopnosti závažná (zbývá kolem 12 %), takže pro většímu účelů již tato teplota barvení nemůže přijít v úvahu. Stupňování dávky přenašeče přitom nepůsobí natolik negativně jako prodlužování doby zpracování v přenašeči (pokles na 9,2 %).

Z těchto výsledků vyplývají požadavky na obarvení stříže Tesil S při 50 nanejvýš 60 °C. Podrobný průzkum byl proveden pomocí standardního barviva Methylenblue BP (col. Index Basic Blue 9/52015 - kvalita "Standard Soc.Dyers & Colourists; 96,68ml).

Před barvením byla stříž Tesil S 3krát předepřána 3krát opakovaným zpracováním 20 minut při 45 °C v lázni 1:50 o složení:

$$\frac{1 \text{ g.l}^{-1} \text{ Slovepon N (neionogenní prací přípravek)}}{3 \text{ g.l}^{-1} \text{ NaCl}}$$

Tabulka 1 Srážecí schopnost stříže Tesilu S po barvení za různých podmínek (lázeň 1 : 70), přenašeč = Spolepren X (na bázi naftalen - difenyl - xylen)

teplota [°C]	doba [min]	přenašeč	srážecí schopnost za varu [%]
nebarvené vlákno			
50	15	bez	24,63
	50	bez	22,55
	15	0,1 g/l	22,71
	50	0,1 g/l	22,14
	30	0,5 g/l	22,13
	30	1,0 g/l	20,39
60	30	1,0 g/l	19,93
	30	2,0 g/l	19,13
	20	bez	17,25
	20	0,5 g/l	16,66
65	60	0,5 g/l	15,04
	20	1,0 g/l	16,35
	60	1,0 g/l	13,90
	20	bez	13,43
65	20	0,3 g/l	12,86
	20	1,0 g/l	11,70
	60	1,0 g/l	9,20

Následovalo proplachování vodou 40 °C teplotu až do vymizení pěnění.

Obsah preparace (neionogenní) v pův.vzorku		0,28 %
Obsah preparace po 1. praní		0,05 %
Obsah preparace po 3. praní		0,02 %

(Poznámka: bylo ověřeno, že barvicí chování takto vypraného materiálu se neliší od materiálu extrahovaného petroléterem.)

Podrobná pozornost byla věnována různým způsobům proplachování materiálu po barvení a to jak z technologického hlediska, tak i z hlediska reprodukovatelnosti pokusů a diferenciace vázaného barviva podle pevnosti vazby s vláknem. Následující kinetická studie zahrnuje výsledky dosažené s tzv. oplachem A (trojnásobné opláchnutí ve vodě 30 °C teplé po dobu 10 s s mesiodíámmutím po každém opláchnutí). U dále následujícího sledování počáteční adsorpce byl paralelně realizován i tzv. oplach B (tj. navíc trojnásobné propláchnutí ve směsi voda - etanol 2 : 1 o teplotě 20 °C) - s přihlédnutím k práci Jina a Catese o reprodukovatelném odstranění povrchové adsorbované přenašečové vrstvy /2/.

Z praktického hlediska bylo ověřeno, že stálost v otěru u vybarvení v tomto stádiu dosahuje nejvyššího stupně nezávisle na způsobu propláchnutí (jde o velmi světlá vybarvení). Přesto je třeba v praxi věnovat stržení přebytečného labilně vázaného barviva popř. i přenašeče péči, aby se předcházelo možnému zanášení mykacích povlaků.

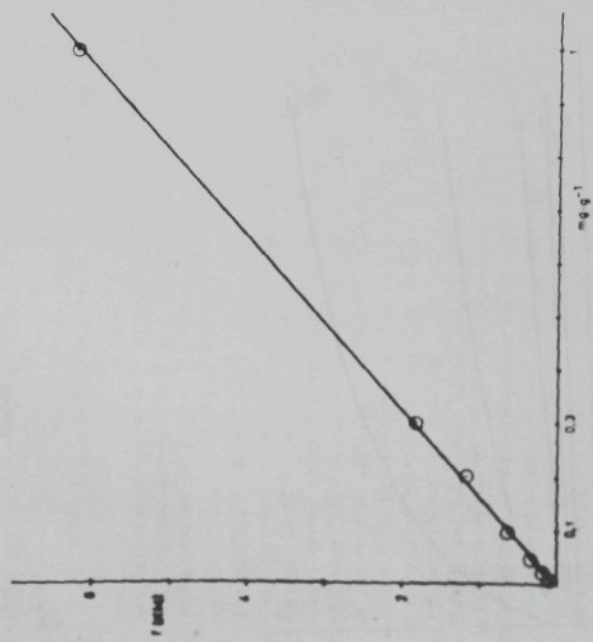
Barveno bylo na přístroji Pretema - Multicolor s nucenou cirkulací lázně materiálem při poměru lázně 1 : 70. Základní příděly do lázně:

0,3 g.l ⁻¹	ky.s.octové 100%ní
1,0 g.l ⁻¹	bezdodého octanu sodného
x 0,1 g.l ⁻¹	Spolapřenu X

Po vytemperování lázně s materiálem na sledovanou teplotu se přidá emulze přenašeče a po 5 min. roztok barviva. Po sledovaném čase se lázeň odpustí a materiál se definovaně opláchně.

Zjišťování koncentrace barviva na vlákně se ukázalo být samo o sobě složitým problémem, vzhledem k neobvykle nízkým koncentracím barviva na vlákně, popř. v lázni. Extrakční i rozpouštěcí metody poskytovaly z tohoto důvodu nespokojivou přesnost, fotolorimetrie zbylých lázní byla použitelná jen u pokusů bez přenašeče. Osvědčilo se určování re-flektance vybarvení (přístroj Elrepho RFA2 za použití úko-zonálních filtrů) a výpočet z Kubelka-Munkovy rovnice na základě kalibračních vybarvení (viz obr.1). Stejnomeně pro barvení u všech srovnávaných vzorků bylo zajištěno dodatečným jednohodinovým zpracováním při 115 °C ve slepé lázni za přídavku 1 g.l⁻¹ přenašeče. Veškeré barvivo zůstává za těchto podmínek vázáno na substrát.

Obr.1



Průměrná hodnota Kubelky - Munkovy funkce v závislosti na koncentraci barviva Methylen Blue BP na Tesilu S

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec		180
---	--	-----

3. Výsledky a jejich diskuze

3.1 Kinetika barvení

Na obr.2 až 5 je zachyceno izotermní vytahování barviva Methylenblue BP na Tesil S za teplot 30 až 80 °C (popř. 40 až 70 °C) odstupňovaných po deseti stupních při dosaci přenašeče 0, 0,3, 1 a 3 g.l⁻¹.

Přehledně zde uvedeme výtah "klíčových" výsledků (po oplachu A):

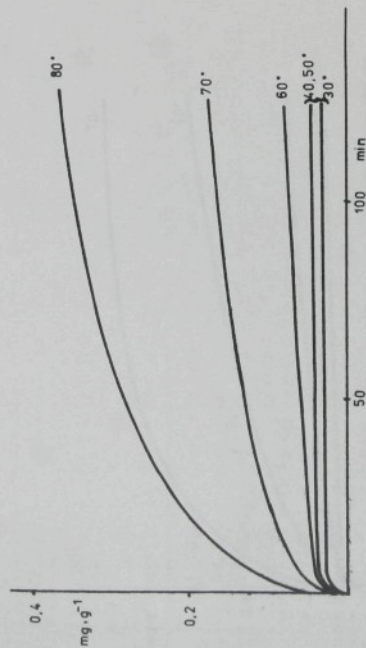
teplota t °C	dosace přenašeče g.l ⁻¹	s o r p c e po 4 min.	s o r p c e [mg/g] po 60 min.
40	0	0,02861	0,03804
	0,3	0,06365	0,1076
	1,0	0,0910	0,1360
	3,0	0,1196	0,1778
60	0	0,04878	0,07633
	0,3	0,1290	0,2366
	1,0	0,2160	0,4198
	3,0	0,3044	0,5023

Můžeme konstatovat:

- při 30 až 50 °C se sorpce barviva převážně realizuje adsorpcí v první velmi krátké fázi barvení,
- od 60 °C (za přísady přenašeče při nižších teplotách) se výrazněji uplatňuje difúzní vyčerpávání barviva z lázně,

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec		181
---	--	-----

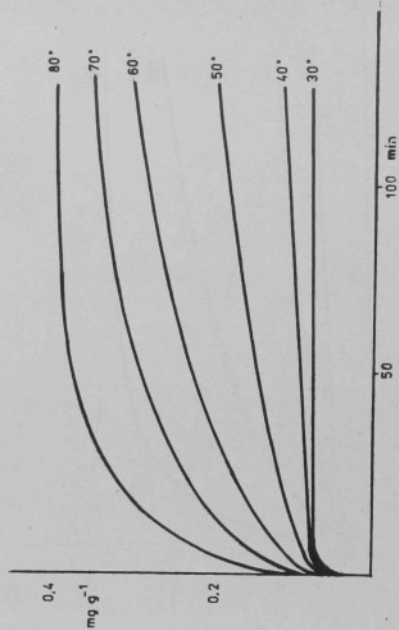
Obr. 2



Průběh izotermní sorpce Methylene Blue BP na Tesis S
při různých teplotách bez přeměšče

	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	182
--	---	-----

Obr. 3



Průběh izotermní sorpce Methylene Blue BP na Tesis S
při různých teplotách za přítomnosti 0,3 g.l⁻¹ Spole-
premu X

	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	183
--	---	-----

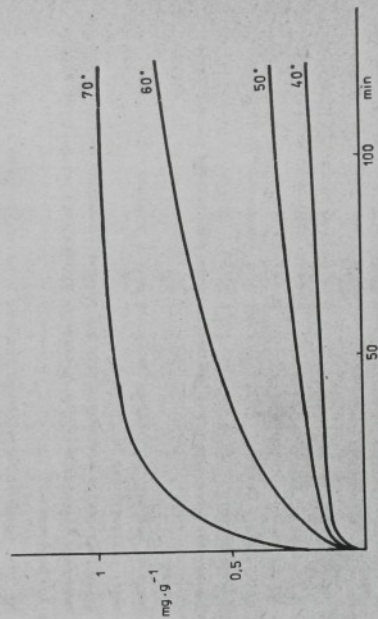
DT: 677.027.4:677.494.674

Barvení PES vláken

Barvení PES vláken

677.027.4:677.494.674

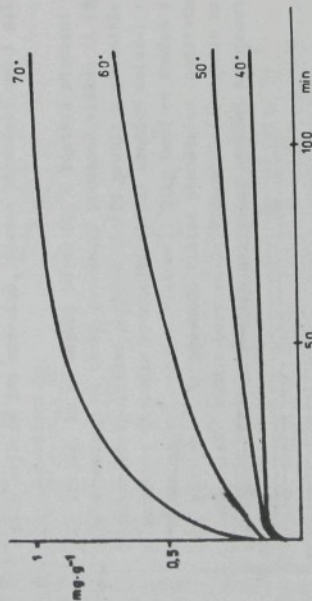
Obr.5



Průběh izotermní sorpce Methylene Blue BP na Tesil S
při různých teplotách za přítomnosti $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Spole-
pneu X

	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	185
--	---	-----

Obr.4



Průběh izotermní sorpce Methylene Blue BP na Tesil S
při různých teplotách za přítomnosti $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Spole-
pneu X

	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	184
--	---	-----

Přímé sledování hloubky proniku barviva (a tím méně přenašeče) není možné pro příliš světlé vybarvení a celkové negativní hloubku proniku. Pro teoretické posouzení stupně proniku barviva do povrchových vrstev jsme vyšli ze vzorce (za předpokladu kruhového průřezu vlákna a $h \ll r$):

$$\frac{G}{G_p} = \frac{r}{2h} \tag{1}$$

- kde
- r ... poloměr vlákna /mm/,
 - h ... hloubka probarvení od povrchu vlákna /mm/,
 - G ... celková hmotnost jednotkového úseku vlákna,
 - G_p ... hmotnost probarveného prstence jednotkového úseku vlákna.

Za předpokladu:

- omezeného počtu sorpčních bodů (vaných míst) v celé hmotě vlákna stejnoměrně rozložených a dosažitelných pro barvivo (zanedbání neprobarvitelnosti krystalického podílu),
- docílení maximálního vysycení sorpčních bodů v dostupné - probarvené vrstvě,

lze považovat hmotnosti G a G_p za úměrné maximálnímu sorpčním barviva (stejným hodnotám):

$$\begin{aligned} G &= \text{konst. } S_{\text{max}} & (2) \\ G_p &= \text{konst. } S_p & (3) \end{aligned}$$

kde

- S_{max} ... teoretická (rovnovážná) saturační hodnota /mg.g⁻¹/,
- S_p ... saturační hodnota dosažená za podmínek odpovídajících probarvení povrchového prstence /mg.g⁻¹/.

- se zvyšováním teploty se zvyšuje počáteční i finální sorpce,

- vycházíme-li z krajního prakticky použitelného případu (60 °C, 60 min., přísada 1 g.l⁻¹ Spolepremu X), pak získáváme na vlákně cca 0,04 % standardního barviva Methylenblue BP. Tomu odpovídá 0,1 až 0,15% vybarvení kationtových barviv běžné obchodní síly,

- k zvýšení dosažitelné sytosti odtímů podstatně přispívá přísada přenašeče k lázni. Dosaže 0,3 g.l⁻¹ Spolepremu X umožňuje zvýšit sytost zhruba na trojnásobek proti barvení bez přenašeče (při 30 až 60 minutovém barvení, lázeň 1:70). Zvyšování koncentrace přenašeče se sytost dále zvyšuje jen pozvolně, dosaže přenašeče nad 1 g.l⁻¹ je neefektivní.

Je zřejmé, že za teplot 50 až 60 °C zůstává působení přenašeče omezeno na tenké povrchové prstenec vlákna (i když je nutno předpokládat poněkud hlubší pronik u přenašeče než u barviva v důsledku rychlejší difuze menších molekul a jiného charakteru vazby s vláknem). Díky tomu se značné snížení bodu skelného přechodu vlákna přenašečem (podstatně pro urychlení difuze barviva do vlákna /2-6/) nemůže nepřítvlné projevit v patrnějším ovlivnění srážecí schopnosti vlákna.

Spojování vztahů (1), (2), (3) dospíváme k výrazu

$$\frac{F}{h} = \frac{2 S_{\max}}{S_p} \quad (4)$$

Z analytický sjištěného obsahu síry 0,293 X vyplývá $7/1$, že na sledovaný vzorek Tesilu S se přes sulfoakupiny máše teoretický váset 91,360 sval.kg⁻¹ kationtového barvína.

V neutrálním a slabě kyselém prostředí se na vashé barvína podílejí i karboxylové skupiny $8/1$, jejichž ekvivalent, který byl analytický stanoven $7/1$, je 80,20 sval.kg⁻¹.

Pro Methylanoblue EP (v jakosti "standard S.D.C." 96,6Kni, molekul.hmotnost 319,848) s toho vyplývá teoretická saturáční hodnota Tesilu S:

$$S_{\max} = \frac{91,38}{1000} \cdot 319,848 \cdot \frac{100}{96,8} = 30,194 \text{ mg.g}^{-1}$$

při sorpci přes SO_3^-

$$S_{\max} = \frac{91,38 + 80,20}{1000} \cdot 319,848 \cdot \frac{100}{96,8} = 56,693 \text{ mg.g}^{-1}$$

při sorpci přes SO_3^- a COO^-

V tabulce 2 je vyjádřen poměr r:h i absolutní velikost promíku h (poloměr vláknina je na předpokladu kruhového průřezu rovem $9,07 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$) pro teoretický případ obsaditá počáteční adsorpce A v čase $t = 0$.

Hodnota A byla vypočtená na základě podložením experimentálních dat tzv. Jelínkovou kinetickou rovnicí:

$$C_t = C_{\infty} \left[1 - \exp(-K.t) \right] + A \exp(-K.t) \quad (5)$$

Tabulka 2 Vypočtená hloubka proníku h a poměr $r : h$ při počáteční adsorpci (určené z Jelínkovy kinetické rovnice) za některých typických podmínek, oplach A, předpoklad vysycení SO_3^- i COO^- skupin

konzentrace přenašeče	teplota $t^{\circ}\text{C}$	počáteční adsorpce mg.g^{-1}	$r : h$	$h \text{ nm}$
bez	40	0,027	4 199,5	2,16
	50	0,033	3 435,9	2,64
	70	0,032	3 543,3	2,56
0,3 g/l	40	0,056	2 024,8	4,48
	50	0,084	1 349,8	6,72
	70	0,14	809,9	11,20
1,0 g/l	40	0,095	1 193,5	7,60
	50	0,106	1 069,7	8,48
	70	0,240	472,4	19,2
3,0 g/l	40	0,11	1 030,8	8,80
	50	0,192	590,6	15,35
	70	0,278	407,9	22,2

DT: 677.027.4:677.494.674

Barvení PES vláken

DT: 677.027.4:677.494.674

Barvení PES vláken

kde

C_t ... koncentrace barviva na vlákně v čase t ,
 C_∞ ... koncentrace barviva na vlákně v rovnovážném stavu (předpokládalo se 100% vytlačení v rovnovážném stavu),
 K ... rychlostní konstanta $\left[\text{min}^{-1}\right]$.

Teoreticky odvozená hloubka proniku (založená na předpokladu ekvivalence mezi všemi vaznými skupinami a adsorbovanými ionty barviva) se pohybuje v rozmezí od 2 do 20 nanometrů (tab.2).

Molekula barviva Methyleneblue BP vykazuje rozměry /9/:

$$1,6 \times 0,83 \times 0,35 \text{ nm}$$

Z velikostního srovnání tedy vyplývá, že pouze při adsorpci za nejméně intenzivních podmínek (bez přenašeče, nejnižší zkoumané teploty) odpovídá adsorbované množství přibližné počtu aniontových vazných bodů, které se nalézají v povrchovém prstenici o tloušťce odpovídající délce barevného iontu (tj. 1,6 nm: iontové vazné síly však působí jen na vzdálenost 0,1 až 0,2 nm). Není pravděpodobné, že by šlo o multimolekulární povrchové na-adsorbované vrstvy barevných iontů tak jako by to bylo možné, např. u molekul barviv disperzních (ostatně při intenzivním oplachu B zaměřeném právě na odstranění povrchového labilně vázaného barviva se získávají jen nepodstatně nižší hodnoty sorpce).

I když podstata adsorptivního mezifázi by vyžadovala zhusťšení podrobnějšího rozboru, je zřejmé, že už i při zmíněných "minimálních" podmínkách dochází k určitému proniku do podpovrchových vrstev. Přitom je zejména okamžitý charakter této sorpce za podmínek, kdy kinetika procesu je dalekosáhle potlačena, přestože

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec

190

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec

191

Textil

Textil

4. Experimentální posouzení okamžité adsorpce

Vzhledem k tomu, že se za nižších teplot projevila jako rozhodující činitel počáteční adsorpce, podrobili jsme tuto oblast podrobnějšímu experimentálnímu průzkumu. Reali- zovali jsme sorpční pokusy v časech 30, 60, 120, 240 s. Po- užito bylo kvadrového barvicího přístroje Ahba s košíčko- vými nosiči, který umožňuje přesně zajistit krátké barvicí časy. Ostatní podmínky byly stejné jako u předchozí kine- tické série (reprodukovatelnost lze považovat za uspokoji- vou - viz tab. 3 a 4).

Touto sérií se experimentálně prokazuje:

- sorpce "bez přenašeče" při 30 °C má okamžitý charakter. Při oplachu B však lze i v tomto případě zaznamenat ná- znak časové závislosti sorpce, což svědčí o určitém (i když nepatrném) uplatnění difuze do podpovrchových vrstev i za těchto podmínek. Při 50 °C je tento trend výraznější;
- u pokusů s přenašečem je časová závislost bezespor- ná. Zhruba 2/3 pozorované sorpce se realizují do 30 s, dal- ší příjem je "difúzní" (do 240 s), výraznější časová závislost se vyskytuje po oplachu B;
- počáteční sorpce roste s teplotou (což je typické pro chemisorpci).

Z praktického hlediska vzniká pak přirozené otázky, zda rozhodující uplatnění rychlé počáteční sorpce na výstavbě odstínu při barvení v oblasti 50 až 60 °C nebude mít za následek hrubé neegálnosti. K těm by skutečně došlo při

Tabulka 3 Sorpce Methylen Blue BP na Tesil S v sekundo- vých časech bez přenašeče při teplotě 30 a 50 °C (po oplachu A a B)

teplota [°C]	dobu barvení [s]	s o r p c e oplach A oplach B
30	30	0,03000 0,01381
	60	0,02701 0,01406
	120	0,02518 0,01637
	240	0,03129 0,01945
z kinetické série		0,03117 0,01510
50	30	0,03864 0,01942
	60	0,03953 0,02510
	120	0,03655 0,02240
	240	0,04291 0,02731
z kinetické série		0,03756 0,02483

DT:

677.027.4:677.494.674

Barvení PES vláken

DT:

677.027.4:677.494.674

Barvení PES vláken

Tabulka 4 Sorpce Methylen Blue BP na Tesil S v sekundových časech z lázně 1:70 obsahující 0,3 g/l Spolapremu X při 30 °C a 50 °C

teplota °C	dobu barvení s	sorpce oplach A	oplach B
30	30	0,03406	0,01875
	60	0,03451	0,02070
	120	0,04390	0,02544
	240	0,05063	0,03180
z kinetické série		4 min.	0,06037
50	30	0,06648	0,04549
	60	0,07040	0,05271
	120	0,08540	0,06620
	240	0,09917	0,08758
z kinetické série		4 min.	0,09032
			0,07589

použití omezeného množství barviva - např. veškeré barvivo by se mohlo natáhnout na první vrstvy materiálu, s kterými by lázeň přišla do styku. Tomu však lze čelit jednoduchým opatřeními, které je možno připustit právě jen u těchto světlých vybarvení - jde o použití účelného nadbytku barviva v lázni. Záměrně přepočítáme praktickou saturaci lázně tu /12, 13/, takže i na konci barvení je/vytažení lázně nižší (kolem 40 až 60 %; to v této oblasti sytosti odstínů nepředstavuje závažnou ani technologickou ani ekonomickou. Výsledkem tohoto opatření je to, že i např. opožděné smočení místa v bloku materiálu přicházejí do kontaktu s lázní o jen nepodstatně nižší koncentraci než měla lázeň původní.

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec

194

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec

195

Tabulka 4

Tabulka 4

DT:

677.027.4:677.494.674

Barvení PES vláken

DT:

677.027.4:677.494.674

Barvení PES vláken

Stálosti a výběr barviv pro praktické barvení

Odstín a stálosti vybarvení je třeba hodnotit až po objemování, které se provozně provádí peřením při 115 °C 10 až 15 min. Laboratorně se dosahuje ekvivalentních výsledků 30tíminutovým zpracováním ve vroucí vodě nebo při 105 °C 20 min. v lázni:

0,5 ml.l⁻¹ Kys.octové led.

3,0 g.l⁻¹ NaCl (pro omezení hydrolytického poškození vlákn)

Během objemování proběhne dostatečná difúze barviva z povrchových vrstev hlouběji do nitra vlákna, což se odrazí podstatným zlepšením stálosti a prohloubením odstínu. Stálosti mokré a v sublimaci se po objemování blíží nejvyšší hodnotě (jde o velmi světlá vybarvení), naproti tomu kritická je stálost na světle - přestože i zde dochází objemováním ke zlepšení o půl až jeden stupeň. Na základě širokého průzkumu uvádíme výběr použitelných barviv v tab.5, u nichž se dosahuje stálosti na světle minimálně 4. Zároveň je uvedeno % následní sytosti, které zajišťuje dostatečné překročení praktické saturace barviva potřebné z hlediska egálnosti (při barvení s přísadou 1 g.l⁻¹ Spoleprenu X).

V tabulce můžeme zároveň sledovat, že negativní ovlivnění stálosti na světle přenašečem je prakticky zanedbatelné.

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec

196

Textil

Tabulka 5 Stálosti na světle u vybrané palety barviv kationtových obarvených na Tesilu S při 50 °C/20 min. po láznovém objemování při 105 °C/20 min.

Vybarvení	Stálost na světle přísada Spoleprenu X	
	bez	0,3 g/l 1 g/l
0,1 % Astrazongelb 7 GLL	4-5	4
0,1 % Astrazongelb 8 GL	4-5	4
0,1 % Astrazongelb GRL	4-5	5
0,1 % Astrazongoldgelb GL	5-6	5
0,1 % Basacrylgelb 7 GL konz.	4-5	4
0,1 % Basacrylgelb X-4GL konz.	4-5	4
0,1 % Basacrylgelb 5RL konz.	5-6	5
0,15% Maxilongelb 3 GL	4	4
0,1 % Maxilongelb 2RL	5-6	5-6
0,1 % Sandocrylbrillant gelb B-60L konz. 200 %	4-5	4
0,1 % Crypurgelb 50 GL	4-5	4
0,1 % Kationnyj želtýj 4Z	4-5	4
0,1 % Crypuroorange GL	5-6	5
		4-5

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec

197

Textil

Vybarvení	Stálost na světle příseďa Spolapremu X		
	bez	0,3 g/l	1 g/l
0,1 % Basacrylrot GL konz.	5-6	5	5
0,1 % Mexilonrot BL	4-5	4	4
0,1 % Kationnyj Kraenyj 2S	5	4-5	4-5
0,15 % Astrazonblau 5RL	5	4-5	4-5
0,1 % Astrazonblau FRR	5	4-5	4-5
0,2 % Astrazonblau FGOL	5	5	5
0,15 % Astrazonblau NEL	4-5	4-5	4-5
0,2 % Astrazonblau 7GL	4-5	4-5	4-5
0,1 % Astrazonblau BG	4-5	4-5	4-5
0,1 % Basacrylblau GGL konz.	5	5	5
0,1 % Basacrylblau X-3GL Konz.	5	5	5
0,15 % Mexilonblau R-BL	5	5	4-5
0,15 % Mexilonblau GRL	4-5	4-5	4-5
0,15 % Mexilonblau GL	5	5	5
0,15 % Mexilonblau 3 GL	4-5	4-5	4-5

Vybarvení	Stálost na světle příseďa Spolapremu X		
	bez	0,3 g/l	1 g/l
0,15 % Sandoacrylblau B-RLE	5	4-5	4-5
0,1 % Sandoacrylblau B-3G	4-5	4-5	4-5
0,1 % Crypurblau 2RL	3-4	3-4	3-4
0,15 % Crypurblau GL	4-5	4-5	4-5
0,1 % Kationnyj einij 2K	4-5	4-5	4-5
0,15 % Kationnyj einij Z	4-5	4-5	4-5
0,1 % Mexilonbrillant grün 3G	4	3-4	3-4

Literatura

- /1/ Přihláška PV - 42 04 - 77
- /2/ Jin, C.R., Gateg, D.M.: Amer.Dyest.Rep. 53, s.64 (1964)
- /3/ Asquith, R.S. a spol.: J.Soc.Yers Col. 24, s.49 (1978)
Text.Res.J. 47, s.446 (1977)
- /4/ Flath, H.J. a spol.: Textiltechnik 28, s.103 (1978)
- /5/ Peters, R.H., Ingamelle, W.:
J.Soc.Dyers Col. 82, s.397 (1973)
- /6/ Ingamelle, W., Narasimham, K.V.:
J.Soc.Dyers Col. 23, s.306 (1977)
- /7/ Sdělení výzkumného odboru n.p.Silon, Plzeň n.Lužnicí
- /8/ Rosebach, V., Müller, H., Nissen. D.:
Textilveredlung, 2, s.339 (1974)
- /9/ Müller, H.: Zur Färbung anionisch modif. PAD-Fasern mit
kationischen Farbstoffe, Techn.Universität
Aachen 1975
- /10/ Galafassi, P. a spol.: Textilveredlung 12, s.250 (1977)
- /11/ Valk, O. a spol.: Melliand Textilber. 22, s.330 (1978)
- /12/ Kryštůfek, J., Suchardová, J., Voborník, V.:
Přednáška na 9. Mezinárodním kolorist.
kongresu "Intercolor", Bukurešť 1973
- /13/ Kryštůfek, J.: Čel.kolorista 1973/16, s.37
- /14/ Kryštůfek, J., Militký, J.: Sdělení v J.Soc.Dyers Col. -
- v tisku

	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	200
--	---	-----

Teoretické aspekty barvení sráživých PES vláken kationtovými barvivy při zachování jejich srážecích schopností
(Zajímavosti SVÚT 1984/4, s.55)

Jde o nejobsáhlejší sdělení o řešené problematice (93 stran; 96 liter. odkazů).

Střížové PES-vláknو bylo barveno vybraným barvivem Basacrylrot GL (Col.Index, Basic Red 29), které se na základě praktických koloristických metod pro uvažovaný nízkoteplotný způsob osvědčilo a poskytuje i vysokou stálost vybarvení na světlo.

Stručný přehled hlavních poznatků:

Průběh sorpce při 50°C byl sledován až do extrémní doby 312 hodin, aniž se dosáhlo rovnovážného stavu. Tento široký časový interval je matematicky podchycen Cegarra - Puentovou kinetickou rovnicí modifikovanou na počáteční adsorpci. Pro praxi nejvýznamnější časový interval sorpce (0 - 36 min.) lze matematicky interpretovat jednoduchým vztahem $C_e \sim t^{\frac{1}{2}}$.

Bylo prokázáno zpomalení sorpce barviva objemováním vlákna, což lze uvést do souvislosti s prokázaným zvýšením krystalického podílu vlákna vlivem objemování ve vroucí vodě.

Bylo zjištěno, že od určité - poměrně nízké - koncentrace barviva v lázni probíhá sorpce konstantní rychlostí (kap.4.2). Tato prahová koncentrace se zvyšuje se zvyšující se koncentrací přenašeče v lázni, např. z 14,3 mg.l⁻¹ (dávka přenašeče 0,3 g.l⁻¹) na 43 mg.l⁻¹ (1 g.l⁻¹).

Byl učiněn pokus experimentální sorpční data (získaná při různých koncentracích) interpretovat formou sorpčních izoterm tzv. nerovnovážného typu (kap.4.3). Dosáhlo se dobré shody experimentálních bodů s Langmuirovou rovnicí při respektování pozorovaného úplného vyčerpání lázně v nízkých koncentracích předřazením adsorpčního členu a .

Ze sorpčních časových závislostí při různých teplotách (kap.4.4) byly určeny přechodové teploty barvení T_d objektivní výpočetní metodou - pro různé podmínky z posouzení zbylé

srážecí schopnosti po barvení vyplývá, že přechodová teplota smrštění T_g je nižší než T_d , z čehož objektivně vyplývá omezená možnost řešení vytyčeného technologického záměru.

V kap. 4.7 je popsáno sledování sorpce přenašeče (a to časové průběhy) při různých teplotách i rozdělovací izotermie při 50°C (nerovnovážné: pouze při 60 min.) jednotlivých přenašečových komponent.

Posouzeny byly další intenzifikační přísady (4.8), při čemž jsem přihlédl k Rebenfeldově řadě organických rozpouštědel uspořádaných podle zvyšující se plastifikační účinnosti vůči PES-vláknům. Předpoklad o přibližné korelaci této vlastnosti s intenzifikováním sorpce barviva se v hrubých rysech potvrdil pozorovaným nejvýraznějším ovlivněním sorpce barviva přísadkou 1,1,2,2-tetrachlorethanu zemulgovaného do lázně (hypotetická teplota tzv. nulové sráživosti $T_0 = -134^{\circ}\text{C}$), následuje chlorbenzen ($T_0 = -33^{\circ}\text{C}$) a trichlorethylen ($T_0 = -18^{\circ}\text{C}$).

Ing. Jirí Kryštofek, Státní výzkumný ústav textilní
Liberec

TEORETICKÉ ASPEKTY BARVENÍ SRÁŽLIVÝCH PES VLÁKEN
KATIONTOVÝMI BARVIVY PŘI ZACHOVÁNÍ JEJICH SRÁŽLIVÝCH
SCHOPNOSTÍ

1. ÚVOD

V letech 1977 až 1981 se koloristická laboratoř odd. zkušebnictví SVÚT účastnila průzkumů možností barvení nově vyvíjených modifikovaných vysoce arážíových PES vláken (ve spolupráci s ÚZCHV-Česká Třebová.) Šlo zejména o variantu pracovního označenou jako Tesil S, u které bylo využito jako jedné modifikační složky sodné soli kyseliny 5-sulfoisotolové. To otevřelo možnost uplatnění kationtových barviv; o některých poznatcích bylo referováno v tomto časopise v č.1/1979, s.173/1/. Zveřejnění dalších výsledků, jejich obecnějších interpretací a souvislostí, které se postupně podařilo formulovat, je cílem právě tohoto příspěvku.

Náš průzkum vycházel především ze základní omezující okolnosti dané souborou tuzemskou textilně aplikační základnou, tj. z nedostatečné kapacity pro barvení přízí. Tím vyvstává požadavek barvit vysoce arážívá PES vlákna ještě ve stadiu volného materiálu nebo česanců - tedy před zobjemováním. Z toho plyne nezbytnost uchování arážíací schopnosti během barvení, což lze uspokojivě zajistit jedině odpovídajícím snížením teploty barvení. Dosehuje se sice nižších aytostí vybarvení, avšak vzhledem ke sprášení nebo sesákání s "normálně" barvenou přízí

2. OBECNÁ ČÁST

2.1 Podatata a vlastnosti aniontové modifikovaného PPS vlákná sráživého typu

Sladovaná výroková varianta polyesterového atřizového vlákná sráživého typu je založena na chemické modifikaci polytereftalátu kopolyesterifikaci se dvěma modifikacími komponentami : v reakční směsi se nahradí část kyseliny tereftalové ekvivalentním množstvím kyseliny izoftalové (8 mol % z celk.) a kyseliny 5-sulfoizoftalové ve formě sodné soli (1,5 mol % z celk.).

Kyselina izoftalová napomáhá dosažení požadované užité vlastnosti tím, že při kopolyesterifikaci v důsledku zaujímání své nejvhodnější konformace obývá rostoucí řetězec polymeru. Při dloužení se pak makromolekula kopolyesteru napřimuje, avšak za cenu vytváření energeticky náročnějších izomerních struktur. To se po vystavení vlákná vyšším teplotám projeví zvýšenou smrštitostí. Kopolyesterifikaci se souděsně změní krystalizační schopnost, což dále usnadňuje vysrážení vlákná a zvěštuje smršťovací síly /2,3/. Na principu adifikace kyselinou izoftalovou je založena řada tuzečských sráživých vláken typu Velana - kombinováním obsahu modifikčních složky, molekulové hmotnosti a podmíněk při dloužení lze měnit v širokém rozsahu smršťovitost a její vyvolání teplotními sj. podmínkami.

Druhá modifikční komponenta tj. sodná sůl kyseliny 5-sulfoizoftalové doplňuje modifikační efekt kyseliny izoftalové ve směru dosažení smršťovitosti vláken při teplotách pod 100°C a navíc vnesením sulfo skupiny poskytuje vláknou obrátitelnost kationtovými berivry.

neadráživého typu tento způsob pro většinu přízí módních oděvních dostatečně. Provozní empirické zkušenosti s tímto postupem již existují v oblasti barviv disperzních (u vlákná Velana S).

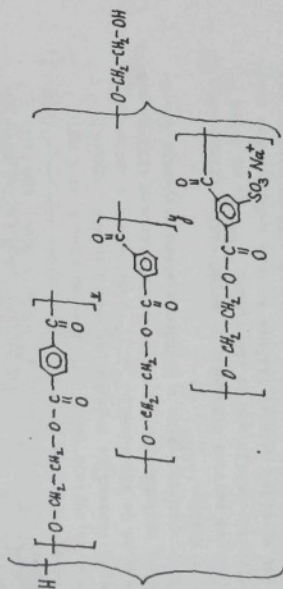
Cílem našeho průzkumu bylo nalezení základních zákonitostí pro aplikaci kationtových barviv při tomto extrémně nízkoteplotním způsobu barvení aniontové modifikovaných sráživých PPS vláken. Vytváření barviva z lázně na vlákně zde probíhá převážně formou rychlé povrchové adsorpce. Důležitou roli vykazují účelně vybrané a aplikované adsorpce. Hluboké probarvení, a tím i plnohodnotné vybarvení, se získá po dodatečném tepelném zpracování při objemování příze.

V této publikaci se zaměřujeme na obecné a teoreticky podstatné - v řadě přípádů dosud nepopsané - výsledky a vztahy, které byly pořízeny a dobře definovatelným a přitom prakticky významným červeným barvivem Basic Red 29 (seznačen dle Colour Indexu). Zde je účelně připomenout, že aplikace nešířší výběr kationtových barviv (výběr uveden v cit./1/) ukazuje na obecnou platnost zjištěných zákonitostí - tedy bez ohledu na strukturu barviva a jeho čistotu.

Z důvodu podrobného obecného "zmapování" dosud zcela nedostatečně popsaného barvicího systému (zejména za tak neortodoxně nízkých teplot) byly podmínky experimentů v některých případech značně vzdáleny praktickým provozním možnostem. Zejména jde o extrémně dlouhé doby barvení. Pro čtenáře-technologa je třeba v tomto ohledu podotknout, že užitečnost těchto studií spočívá v poznání "kam systém směřuje" - jaký je jeho rovnovážný stav ap. Aplikovatelnost na nejrůznější konkrétní případy je na příslušných místech naznačena.

Rozvolnění krystalické struktury a zvýšení pohyblivosti řetězců v nekystalických oblastech modifikačními komponentami způsobuje snazší vybarvitelnost i disperzními barvivy.

Výslednou makromolekulu lze schematizovat :



Vzhledem k tomu, že při reesterifikaci a polykondenzaci probíhá řetné vedlejší reakce /3,4 a.j./, vykazují reálné makromolekuly složitější strukturu, obsahují navíc další skupiny - z nejdůležitějších zejména -COOH (v našem případě $8,02 \cdot 10^{-5}$ mol.kg⁻¹), vznikající v důsledku hydrolytického, termického a termooxidativního rozkladu jak při po-

lykondenzaci, tak i při zvláknování z taveniny.

Vlivem bodných reakcí při polykondenzaci vzniká s ethylenglykolu v PES vláknech diethylenglykol (DEG) v množství až do 5 % z hmotnosti vlákna /2/. Z části je DEG vázán v řetězcích, kde působí jako modifikační komponenta, která v důsledku alifatické ohebné struktury zvyšuje pohyblivost řetězců. Bylo popsáno tomu odpovídající snížení pevnosti, bodu tání i teploty rekrystalizace a vzrůst rychlosti barvení se zvyšováním obsahu DEG /5/. U studovaného vlákna dosahuje obsah DEG hodnoty 1,97 %.

Méně kompaktní nadmolekulární struktura a poněkud nižší průměrný polymerační stupeň u aniontově modifikovaných polyglykoltereftalátů se projevuje v nižším bodu tání (nemodifikovaný Tesil : 250 - 252°C, Tesil S : 229,1°C) a ve větší náchylnosti k chemickému poškození. K postupnému hydrolytickému odbourávání řetězce dochází již i za podmínek běžného barvení. Rychlost hydrolyzy se obecně zvyšuje se stoupající teplotou a s klesajícím pH. Hydrolytickou degradací vlákna při barvení lze značně potlačit přísadou neutrálních elektrolytů k lázním, např. Na_2SO_4 v dávce 3 - 10 g.l⁻¹ /6,7/.

2.2 Barvení aniontově modifikovaných PES vláken kationtovými barvivy.

Barvení aniontově modifikovaných PES vláken (dále A-PES vlákna) přišlo v úvahy v době, kdy již bylo možno využít teoretických a praktických poznatků z barvení aniontově modifikovaných polyakrylonitrilových vláken (v dalším textu půjde o tuto nejdůležitější podskupinu PAN-vláken. Kvůli stručnosti již nebude druh modifikace uveden). Tato vlákna vytvářejí s kationtovými barvivy obdobný systém. Proto

zůstaly výrobové práce většinou omezeny na aplikace kolo-
ristickou oblast, zatímco teoretických prací je publikováno
málo 8-11/.

Bervířtvi A-PES vláken nepřinášelo totiž vážnější
praktické problémy. Zejména zde nebylo tak naléhavé třeba
speciálními metodami zajišťovat dosahování stejnoměrného
výpadu - egálnosti vybarvení, tak jak se to stalo nezbyt-
ným u vláken polyakrylonitrilových. Teoretické příčiny ko-
loristicky výhodnějšího chování A-PES vláken jsou tyto :

- zatímco rychlost vytahování kationtového barviva na PAN
vlákno se zvyšuje velmi prudce s teplotou - aktivací
energie barvení je nejvyšší ze všech známých systémů
(údaje až do 435 kJ.mol.⁻¹ /18/, nepřesahuje aktivací
energie kationtových barviv na A-PES vláknech (117 kJ.mol.⁻¹)
hodnoty vyskytující se u běžného systému disperzní barvi-
vo/PES vlákno /17/
- kationtová barviva difundují do A-PES vláken třikrát až
čtyřikrát pomaleji než do PAN vláken /16/. To na druhé
straně vyvolává nutnost láznové barvení A-PES vláken vhod-
ně intenzifikovat - používá se jednak zvýšení teploty bar-
vení na 110-120°C, jednak přísadku přenosčů /6,9,10/,
případně i kombinace těchto principů.

Je třeba počítat i s nevyhovujícími vlastnostmi kation-
tových barviv na A-PES vláknech :

- stálostí vybarvení na světle jsou obvykle o 1 - 2 stupně
nižší než na PAN vláknech /9,10,11 a j./, přestože exis-
tovaly pokusy zlepšit tuto vlastnost pomocí stabiliza-
torů /4,15/.

Uspokojivé vyvětlení tohoto prakticky závažného cho-
vání nebylo dosud podáno. V oblasti PAN vláken Zollinger/20/
překotně starší názory Wegmanna/21/ a Bitzera s Brielmair-
em /22/ a snaží se dokládat, že stálost na světle se

obecně zvyšuje se vzrůstající lokalizací kladného náboje
na centrálním uhlíku barevného kationtu. Z tohoto hledís-
ka se rovněž přisuzuje význam právě i vzeběnému protiontu
vlákna : pouze při vazbě přes -SO⁻ nebo -OSO⁻ se dosáhne
vysoké stálosti na světle, nikoliv prostřednictvím -COO⁻.
Avšak ani v oblasti běžných akrylových vláken nenslezneme
markantní potvrzení této hypotézy - např. marně hledáme
patrnější snížení světlostlosti kationtových barviv ober-
vených na vlákne Svartell a jeho mnohých licenčních odo-
bách, přestože obsahují modifikační komponenty pouze a kar-
boxylovými skupinami.

- u syntetických vybarvení se neradí na nižší dosažitelnou
koncentraci barviva na A-PES vlákních (9, 11, 12), které
lze dosáhnout v reálných časech.

Nejde o nedostatečný počet vazných bodů ve vlákne, nýbrž
o nemožnost dosáhnout úplnějšího vyvycení vlákna v reál-
ných časech z kinetických důvodů. V této souvislosti byly
výtýčeny pro běžnou koloristiku potřebné pojmy tzv. efek-
tivní resp. praktické - zdánlivé saturací hodnoty S_z,
které jsou na rozdíl od právě rovnovážné saturací hodnoty
zvláštním případem kinetického kritéria (9-14)

- nedosahuje se takové brillance odstínů jako se stejnými
barvivy na vláknech akrylových

Z těchto omezuujících kritérií vyplývá nezbytnost výbě-
ru vhodných kationtových barviv pro A-PES vlákna, přičemž
paleta vyhovujících barviv je poměrně úzká. Naproti tomu
výhodnou vlastností kationtových barviv na A-PES vláknech
jsou vysoké stálosti ve vodě, v prání, v potu a vyšší odol-
nost vůči sublimaci než lze dosáhnout se snáze aplikovatel-
nými barvivy disperzními. Příčinou je pevnější charakter
vazby.

2.2.1 Vazné síly mezi barvivy a vlákny

V akrylových vláknech mají pro vazbu kationtových
barviv záseadní význam sulfonové, sulfátové a karboxylové
skupiny, jejichž hlavními zdrojem je kopolymerní akrylo-

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	50	Textil
Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	60	Textil

nitridu s vhodnými monomery /18 aj.-/ vedle toho vznikají sulfonové a sulfátové skupiny rozkladem katalyzátorů radi-
kálové polymery.

Lze považovat za prokázané, že vazba kationtového ber-
viva se realizuje iontovou výměnou barevného kationtu ze
vodíkový nebo sodíkový protiont kyselá vazné skupiny/23 - 36/,
což bylo Rosenbehem a spol./17/ prokázáno i u A-PES vlákna,
do kterého se sulfoakupina vnáší prostřednictvím modifikač-
ní komponenty, tj. sodné soli kyseliny 5-sulfoizofthalové.

Vedle převažující heteropolární vazby byla naznačena
možnost doplňujícího upletnění neiontových interakcí /21,28,
32,37,38/.

Rovnovážný vztah ustavující se při iontové výměně lze
formulovat :



kde : $\text{X}^+ \dots$ kyselá skupina vlákna,
 $\text{Y}^+ \dots$ H^+ nebo Na^+ ,
 $\text{B}^+ \dots$ barevný kationt.

Pro rovnovážnou konstantu K_0 z toho plyne :

$$K_0 = \frac{q_+ \cdot H_+}{H_0 \cdot q_+} \quad (2)$$

kde q_+ , H_+ ... koncentrace beruvia a vodíkového iontu ve vlákne,
 q_+ , H_+ ... koncentrace beruvia a vodíkového iontu v lázni.

Pro celkovou koncentraci kyselych skupin S pak plyne :

$$S = q_+ + H_+ \quad (3)$$

z čehož po dosazení za H_+ do rovnice (2) a vztahení H_+
do nové konstanty K (vzhledem k reálnému předpokladu, že
se koncentrace vodíkových iontů v lázni během barvení
nemění) :

$$\frac{q_+}{S - q_+} = K_0 \frac{q_+}{H_+} = K q_+ \quad (4)$$

Po úpravě se získá rovnice odpovídající Langmuirově ad-
sorpci izotermě :

$$q_+ = \frac{K \cdot q_+ \cdot S}{1 + K \cdot q_+} \quad (5)$$

Experimentálně získané hodnoty rovnovážné sorpce u
řady autorů odpovídají (s různou mírou přesností) tomuto
vztahu /17,24,25,28,31,35,38,39/

Glenz a Beckmannem/23,24,25/ a Harwood a spol./35/
navíc upozornili na malý podíl beruvia, který se adsorbuje
na PAM vlákno i nad teoretickou saturační hodnotu (nazna-
čují i další autoři/40 a další/ a vysvětlení spatřovali
ve vazbě rozpouštěcím mechanismem podle Nernstova rozdělo-
vacího zákona :

$$\frac{q_+}{C_+} = \text{konst.} = K_{\text{exp}} \quad (6)$$

čemuž odpovídala možnost interpretace experimentálně nale-
zené závislosti jako souřtu Langmuirovy a Nernstovy izo-
termy. Balmforth pokládá toto pojetí za nedostatečně pod-
ložené/29/.

V souladu s iontovým mechanismem vazby se sorpce ka-
tiontového beruvia poněkud potlačuje vlivem elektrolýty a
vodíkových iontů v lázni. Přitom je vřetel rovnovážné sorp-
ce se zvyšující se pH výraznější u PAM-glékan obshujících
pouze slabě kyselá vazné skupiny -COOH/25/. Vcelku jsou in-
formace o významu karboxylových skupin pro vazbu kyselá ne-
jednoznačné/40/. Rosenbaum upozornil/29/, že mírným pokle-
sem rovnovážné sorpce se projevuje potlačení disociace vli-
vem zvyšující se koncentrace vodíkových iontů i u sulfo-
skupin.

U A-PES vlákna Rosenbach a spol./17/ dokazují, že při
pH 1,8 se kvantitativně vysycují (při 100°C) jen sulfoaku-
piny - u Dacronu T64c je saturační hodnota 88 mval.kg⁻¹,

zatiímko při pH 4,5 navíc i karboxylové skupiny - celkem pak 109 mval.kg⁻¹. Přístupnost aniontů skupin se zvyšuje s teplotou v rozmezí 80 - 100 °C přibližně lineárně (při 80 °C S-hodnota pouze 50 mval.kg⁻¹). Vyšycování karboxylových skupin Roesebach konstatoval u A-PES vláken až nad 90 °C, takže teprve nad touto teplotou se objevuje rozdíl u saturčních hodnot v závislosti na pH.

Z teplotní závislosti rovnovážných konstant bylo stanoveno i standardní teplo barvení které u Dacronu T64c činí při pH 1,8 -38,8 kJ.mol⁻¹, při pH 4,5 -61,3 kJ.mol⁻¹.

2.2.2 Kinetika barvicího procesu

Mezi povrchem vláken a vodnou lázní se okamžitě ustavuje elektrický potenciál, který lze měřit jako elektrokinetický (tzv. zeta) potenciál. U PAN vláken byly nalezeny hodnoty zeta-potenciálu kolem -50 mV/24,33/.

Barvené kationty se okamžitě adsorbují na povrch vlákně v množství odpovídajícím vykompenzování negativního zeta-potenciálu vlákně. Difúzi barvených kationtů do podpovrchových vrstev se negativní potenciál na povrchu vlákně znova částečně obnovuje, což vede k další postupné plynulé adsorpci barvených kationtů až do ustavení rovnovážného stavu/24,25/33/.

Carbonell v této souvislosti upozorňuje, že difúzní děj navazuje na adsorpci natolik bezprostředně, že izolované experimentální sledování samostatné adsorpcí barviva není realizovatelné/33/.

Zvláštností systému kationtové barvivo/polyakrylonitrilové vlákno je nasycení povrchu vlákně již při relativně nízké koncentraci barviva v lázni : Mayer a spol./41/ uvádějí 0,03 g.l⁻¹, u barviva Sandoxyl je absolutní rychlost

vytřehování na vlákno uváděna jako konstantní od koncentrace barviva v lázni 0,2 % z hmotnosti vlákně/42,43/.

Čtědpokládá se, že vztah mezi konc. barviva v povrchu vlákně C₀ a koncentrací lázně C_L se řídí dle Langmuirovy izothermy (5)/31,41/, takže :

$$C_0 = \frac{K \cdot C_L \cdot S}{1 + K \cdot C_L} \quad (7)$$

Je-li C_L ≫ 1, ze jednotku v rov. (7) zanedbat, takže

$$C_0 \longrightarrow S \quad (8)$$

S využitím známého Crankova řešení Fickova druhého zákona pro případ difúze do nekonečného válce/39,44/ formuloval Rosenbaum pro vytřehování kationtového barviva na PAN vlákno vztah/27,28,31,45,46/, formálně obdobný kinetické rovnici Pattersona a Sheldona /39,47/ :

$$C_0 = 2 F S \left(\frac{D_0 \cdot t}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

kde

- S saturční konc. barviva ve vlákně,
- D₀ tzv. zdánlivý difúzní koeficient,
- C₀ koncentrace barviva ve vlákně,
- F velikost povrchu připadajícího na jednotkov. objem vlákně.

Podle Rosenbauma/27,28,31,45/ je D₀ v širokém rozsahu nezávislé na koncentraci barviva, čemuž však odporují údaje jiných autorů/32,35,48/. Rozdílné závěry se přičítají rozdílným zjednodušujícím předpokladům/33/.

Goodwin a Rosenbaum/46/ prokázali, že D₀ výrazně klesá se vzrůstajícím stupněm dloužení vlákně směrem dolů, upozornili také, že vztah (9) neprochází počátkem.

Lineární vztah mezi C₀ a t konstatují i další autoři/35,41, 158/, experimentální body však jsou popisovány tímto vztahem s dostatečnou spolehlivostí jen v 1.fázích barvení.

Carbonell upozorňuje, že jen výjimečně se setkává u PAN-vláknů s křivkami průřezu, se obdobně jako v případě syntetické vlákna (s křivkami průřezu, se obdobně jako v případě syntetické vlákna) pomocí křivky rychlosti rovnice. Pro odstavci kationtové barvivo/PAN vlákno se osvědčila rovnice autorů Cegerry a Puente/33,50/:

$$\zeta_t = \zeta_\infty [1 - \exp(-k_3 t)]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

kde ζ_t , ζ_∞ jsou sorpční hodnoty v čase t a v rovnovážném stavu.

2.2.3 Teplotní závislost rychlosti barvení

Pro vyjadřování teplotní závislosti rychlosti barvení se běžně používá Arrheniova vztahu /34,40,51/:

$$r_t = r_\infty \exp\left(-\frac{E_{akt}}{RT}\right) \quad (11)$$

kde r_t rychlost barvení (při teplotě T) vyjádřená rychlostní konstantou nebo difúzním koeficientem E_{akt} ... značí volné energie, v tomto případě jde o tzv. E_{akt} ... aktivní energii, r_∞ ... konstanta.

Aktivační energie zjištěná dle tohoto vztahu jsou převážně u kationtových barviv na PAN vláknech nejvyšší ze všech barvivých systémů - jsou udávány v rozmezí 226 - 435 kJ.mol⁻¹ /33,34,40,49,51,52/. U A-PES vlákna Drelon 64 činí E_{akt} 117,2 kJ.mol⁻¹ /3/.

Význam těchto hodnot je nutno považovat za relativní a srovnatelný pouze v rámci použité metody a způsobu interpretace experimentálních dat. Nepp. Cegerry a spol./40/ nalézá shodu teplotní závislosti rychlosti konstanty z rovnice/10/ s Arrheniovy vztahem /11/, pouze pod teplotou T probíhá tato závislost méně strmě než nad T . Naproti tomu dle Rosensuma se soustava Kat.barv./PAN arheniovoou zákonitosti neliší - závislost $\log D$ proti T není lineární, aktivní energie s teplotou klesá, při T_g nabývá extrémních hodnot.

Rozpory nalezene Rosenbaumem jej přivedly k úspěšné aplikaci modelu difúze tzv. volnými objemy (Free-Volume-Model) používaného ve fyzice polymerů /27,53/.

Na rozdíl od starší představy o difúzi barviv v pórech vlákna, která vyhovuje u vláken nativních (aktivním činidlem je částice barviva), je podle "volnobobjemového" modelu podstatou difúzního toku vibrační pohyb makromolekulárních úsečů - segmentů, ke kterému dochází při teplotách vyšších než je bod skelného přechodu T_g daného polymeru /54,38/.

Podle "volnobobjemové" teorie má difúze barviv syntetickými vlákny stejnou podstatu jako viskoelastické vlastnosti polymerů. Částice barviva se může pohybovat do nitra vlákna pouze tehdy, když se při kmitech segmentů sousedících polymerů řetězů počíná vytvářet prostory (volné objemy) právně dostatečně velké, aby osáhly částice barviva a protáhly segmenty podstatně většího segmentu polymeru u PAN vlákna za teploty 20-30°C nad T_g je polymeru a je tak další než většina molekul barviv /55/.

Základním vztahem mezi objemovou frakcí volných objemů, hustotou, viskoelastickými vlastnostmi a teplotou je empirická rovnice Williamsa, Landella a Ferryho (WLF-rovnice) platí při teplotách nad T_g /55/. Pro nás je významná aplikace WLF-rovnice na difúzi v amorfním polymeru /56/:

$$\ln \frac{D_T}{D_{T_g}} = \ln \frac{\eta_{T_g}}{\eta_T} = \frac{A(T - T_g)}{B + (T - T_g)} \quad (12)$$

kde

D difúzní koeficienty při teplotě T a teplotě skelného přechodu T_g (popř. i jiné referenční teplotě nad T_g), η hodnoty jakéhokoli viskoelastického vlastnosti (závislé na pohyblivosti segmentů) při teplotách T a T_g , A, B konstanty.

Přestože WLF-rovnice předpokládá amorfní polymer, byla prokázána její uplatnitelnost i u běžného PAN vlákna /57/. Obdobně nalezl Ball korelace mezi teplotní závislostí dyna-

mického zřetězení modulu a difúzními koeficienty kyselých bariér v nylonu /58/ a další autoři u systému disperzní barvy /PES vlákna/57/.

Interpretace těchto vzťahů je ovlivňována tím, že hodnoty T_g se dosti mění podle způsobu stanovení /60,61/. Navíc jsou ve vodném prostředí T_g podstatně sniženy, a to zvláště výrazně za přítomnosti látek s botanickými účinky. Také větší množství barvy vázaného ve vlákne snižuje T_g - příčina zřejmě spočívá v omezení mezi makromolekulami /54/.

Jako rovnocennou metodu navrhl Rosenbaum odečítání T_g ze závislosti difúzního koeficientu barvy na teplotě /27,55/. Řada autorů se přidružuje tohoto principu, někdy se takto zjištěná T_g označuje jako "přechodová teplota barvení" (dyeing transition temp. - T_d), protože se T_d v podstatě nevyvíjí z rozptylu hodnot T_g zjištěných různými metodami /61/.

Plati vyvážuje rozdíly mezi T_g a T_d nesouměřitelnými experimentálními podmínkami - např. u dilatometrického zjišťování charakterizuje T_d deformovatelnost po délce vlákna, zatímco T_d zachycuje segmentovou pohyblivost v radiální směru /54/. Z výsledků Gulrajany a Saxena /65/ vyplývá T_d o 20 až 30° C vyšší než je T_g určená ze sráživosti vlákna ve vodě.

V některých případech jsou změny barvicích vlastností citlivějším kritériem než hustota nebo dvojlom vlákna /64/.

Ingenalls a spol. /57,59/ v řadě prací ukázali, že hodnoty T_d lze používat jako referenční teploty namísto T_g v modifikované WLF-rovnici (12).

Walters a Buchanan /61/ upozorňují na souhlas T_g -barvy a T_g -dynam. v oblasti T_g kolem 100 °C, zatímco u T_g -dynam. kolem 0 °C je T_g -barv. až o 50 °C vyšší. Je třeba brát

v úvahu, že bariéry určené T_g se mění podle struktury použitého barvy a podmínek barvení /60,61,65/.

Aequith a spol. vyhodnocují z dynamometrického chování akrylových vláken dvě přechodové teploty. Pro barvení považují za směřovací tu vyšší (u acrilanu 84 °C), zatímco nižší teplotu (56 °C) chápou jako odpovídající definici T_g v termodynamickém smyslu.

V této souvislosti je třeba počítat s tím, že segmentová pohyblivost řetězců může představovat sice hlavní, ale nikoliv jedinou příčinu difúze, určitá difúze může probíhat i pod T_g /32,48/. Podle hypotézy uvedených Ratee a Breuerem /66/ může difúze barvy po teplotu T_g probíhat podle klasického modelu pórní (pod T_g je polymer ve stavu, se kterým je slučitelná představa malého počtu párů a trhlín ve vlákne).

2.2.4 Účinek přenašečů

Přesobnost přenašečů, tj. substituovaných i ne substituovaných aromatických sloučenin, jejichž molekula je menší než molekula barvy, je podle posledních prací spatřována v plastifikacním účinku na vlákna /54,57,59,62-68/. Bylo experimentálně prokázáno snížení T_g popřípadě T_d vlivem přenašečů (bifenylo-, o-fenylfenolu), přičemž vliv na plastifikaci se zdá záviset na chemických rozdílech mezi přenašeči /63,68/. Byla verifikována platnost WLF-rovnice (12) prokázáním přímé závislosti mezi logaritmem difúzního koeficientu D a $(T-T_g)$ za zjednodušujícího, ale reálného předpokladu, že změna D je se změnou T_g zanedbatelná /57/.

Přenašečovou účinnost lze z tohoto hlediska chápat jako vytváření "přídavných" volných objemů v polymeru vlivem rozpouštění. Snižování T_g vlivem přenašeče lze z hlediska změny

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	68
---	----

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	69
---	----

difuzního koeficientu považovat za ekvivalentní určitému zvýšení teploty barvení/51/.

Ingamella upozorňuje/57/, že jednotlivé aktivní složky přenašečových směsí neposkytují takový efekt jako jejich kombinace, což naznačuje složitější poměry než je výše citovaná ekvivalence přenašečů nezávisle na jejich struktuře.

Mechanismus sorpce přenašečů na PES vlákno se předpokládá obdobný jako u disperzních barviv/70,71/- tj. vzájemné nasycování volných energií molekul přenašeče a polymeru/72 a3./-. Difúze přenašečů do vláken je podstatně rychlejší než u barviv v důsledku jejich menších molekul/71,73/ a v případě barviv kationtových i v důsledku jiného - energeticky méně náročného (neiontového) - charakteru vazby než vytvářejí tato barviva.

Konkrétní dílčí účinky přenašečů lze podle dnešního stavu poznání přehledně charakterizovat takto :

- přenašeče velmi podstatně ovlivňují kinetiku barvení - difúzní koeficienty barviv v PES vlákne se zvyšují o dva řády/78/, ovlivnění je výraznější u sytějších vybarvení/77/, neproti tomu jsou rovnovážné sorpce a saturační hodnoty vláken přenašečů ovlivněny nepodstatně - v některých případech dokonce negativně (záleží na konkrétních vztazích, mezi strukturami použitého přenašeče, barviva a vlákna)/76,79/.
- účinnost přenašečů se značně mění u jednotlivých barviv podle jejich struktury,
- přenašeče jsou podstatně rozpustnější v PES vlákne než ve vodné barvici lázni. Rozdílovací koeficient přenašeče v soustavě PES/H₂O se pohybuje u nejméně rozpustných přenašečů v rozmezí 50 až 600, v praxi je však poněkud snižován vlivem

emulgátoru/71,72,77,79/.

- přenašeče velmi dobře rozpouštějí disperzní barviva, takže rozhodující část disperzního barviva přechází do mikrokapének emulgovaného přenašeče.

Není však pravděpodobné, že rozpustnost barviva v přenašeči je součástí přenašečové účinnosti. Právě u systémů kationtová barviva na aniontové modifikovaných PES vláknech urychlují přenašeče rovněž podstatně difúzi, přestože rozpustnost barviv v přenašečích je řádově nižší než v případě barviv disperzních.

Účinek přenašečů v závislosti na jejich koncentraci v lázni prochází maximem/75,76/, které se považuje za odpovídající saturační hodnotě přenašeče ve vlákne za daných podmínek. Zvyšování dávky přenašeče nad tuto mez se nutně projevuje jeho hromaděním v lázni, čímž se postupně i více zadržuje barvivo v lázni, aniž se prohlubuje odtín vybarvení. U bifenylo, o-fenylfenoilu, metylsalicylátu, metylnaftalenu, o-dichlorbenzenu se tyto hodnoty pohybují v rozmezí 63-90 mg.g⁻¹ a jen nepodstatně se mění s teplotou v oblasti 85 - 97 °C/77,80,81/.

Účinkem přenašečů se mírně zvyšuje krystalinita vlákna/74,76/, orientace krystalického podílu se však silně snižuje.

Přibližnou souvislost mezi nábojnáním vlákna a zrychlením difúze barviv se nepodařilo prokázat/72,68/. Vybarvení PES vlákna je v přímé souvislosti s koncentrací přenašeče absorbovaného vlákna/77/, je však u jednotlivých přenašečů rozdílné.

O uplatnění přenašečové aktivních substancí v praxi rozhoduje i řada doplňujících kritérií (nízká toxicita, minimální ovlivnění stálosti vybarvení na světle,

snadná a stabilní emulgovatelnost aj.), které jsou podrobně diskutovány jinde /69,82/.

3. Experimentální část

3.1 Textilní materiál : kopolyesterová stráž Tezil S obsahující 8 mol.% kyseliny izoftalové a 1,5 mol.% sodné soli kys. sulfoizoftalové; matování 0,4 % TiO₂; dlouhíci poměr 1:4,4; teplota dloužení 74 °C, po dloužení nefixováno - jen sušeno do 50 °C.

Limítní viskozitní číslo : 0,564, bod tání : 229,9 °C.
Teplota skelného přechodu T_g metodou DTA : 67 ± 0,5 °C.
Jemnost jmenovitá 3,6 dtex $\frac{g}{9000m}$ zjištěná 3,45 dtex.

Délka stříhu : 112,25 mm
Pevnost : 0,12 N·tex⁻¹
Tažnost : 23,0 %

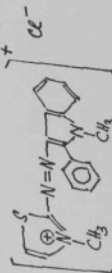
Obsah diethylenglykolu : (plynovou chromatografií po hydrazinolyze/78/) : 1,99 %

Obsah síry (adaptovanou metodou podle Schönigera/78/ spalováním v kyselinu a alkalimetrickou titrací) : 0,293 %

Obsah COOH (po rozpuštění v benzylalkoholu titracně/78/ : 8,02·10⁻⁵ val.kg⁻¹

Povrchové oligomery (spektrofotometrií při 242 nm po extrakci metanolem za horka 1 hod.) : 0,034 %

3.2 Kationtové barvivo : Bassacrylrot GL (C.I.-Basic Red 29),
výr.f.s BASF) o struktuře :



V předchozí práci bylo toto barvivo určeno jako nejstálější kationtová červen na A-PES vláknech na světle/11,12/. Toto barvivo je zároveň značně odolné při prodloužených koloristických pokusech.

Použití bylo koncentrované překrytalizované barvivo. Síla barviva, spektrofotometricky stanovená proti běžnému obchodnímu vzorku kvality, tzv. "konz.", je 65,24 : 100. Obsah kovů/79/ : 0,004 % Zn; 0,013 % Ca; 0,007 % Fe.

Poznámka : základní výsledky byly reprodukovány i s barvivem běžné obchodní kvality - závěry byly až na nepatrné odchylky shodné.

3.3 Přenesení : na základě širokého koloristického průzkumu se za nízkých teplot barvení jeví efektivní tuzemská přenesáčová směs známá pod obchodním názvem Spolapren X (výř. Spolchemie n.p.)/69/. V této práci bylo použito komponent (naftalen, bifenvyl, xylol) chemicky čistých (u klíčových pokusů však bylo ověřeno, že výsledky pokusů s běžným Spolaprenem X neprojevují odchylky překračující přesnost stanovení obsahu barviva na vlákne).

Jako extrémně účinné intenzifikující přísada byl dále ověřen 1,1,2,2-tetrachlorethan v kvalitě "p.a."

3.4 Úspodřádání : 4g Tezilu S byly barveny v 240 ml lázně v přístroji barvicím přístroji Multikolor - Přetema. Po pěti minutách temperování materiálu v lázni o pH 4,85 (kyselina octová - octan sodný) se barvení zahažovalo přidáním roztoku barviva. Materiál byl před barvení vyprán při 40 °C v lázni neionogenního esponátu - původní obsah přeprave 0,28 % se tak snížil na 0,02 % petroléterového extraktu.

Po barvení následovalo 5x opakované opláchnutí vodou 30 °C teplou a povrchové a labilně adsorbované podíly barviva se pak strhly 3x opakovaným opláchnutím (po 10 s) ve vodě-etanolu 1:1 při 20 °C na základě přihlédnutí ke zkušenostem Jina a Catese^{/77/} o odstraňování povrchové neadsorbovaných podílů barviv.

3.5 Stanovení barviva na vlákne : Rozpouštěcí i extrakční metody nevedly vzhledem k převážně nízkým koncentracím barviva k uspokojivě přesným výsledkům, fotokolorimetrie zbylých lázní byla použitelná jen u pokusů bez přenašeče. Osvědčilo se určování reflektance vybarvení - po dodatečném jednohodinovém zpracování vzorku při 115 °C za přítavku 0,3 g.l⁻¹ přenašeče a 5 g.l⁻¹ NaCl. Tím se dosáhne prakticky ideální probarvení u všech vzorků, takže se eliminuje reflektometrická chyba způsobená různým probarvením (množství barviva, které přitom přechází do lázně je spektrofotometricky nezjistitelné). Odděleně byla realizována škála srovnávacích - kalibračních experimentů, na jejichž základě byla nalezena závislost mezi reflektancí (resp. funkcí Kubelka-Munka) a průměrnou koncentrací barviva na vlákne - viz obr. 1.

4. Výsledky a jejich interpretace

4.1 Izotermv sorpce - šsa při 50 °C

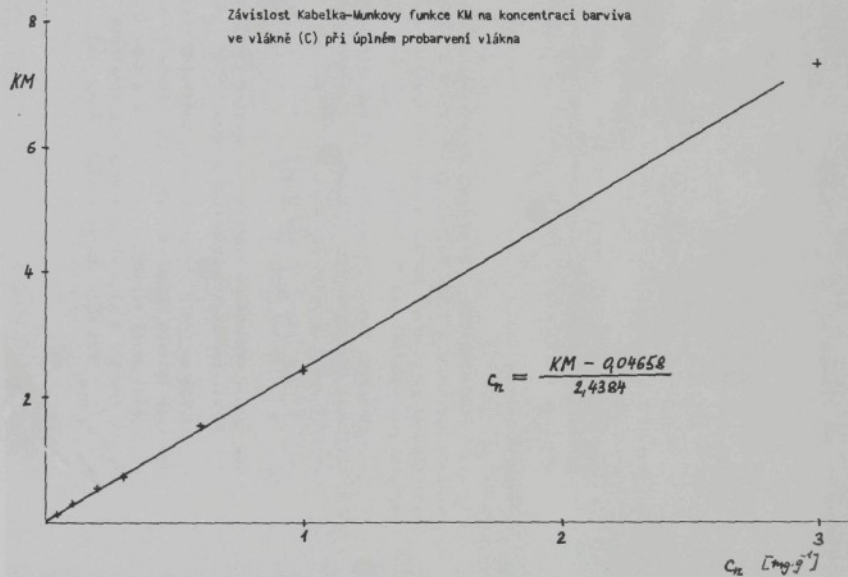
Z širokého koloristického ověřování vyplynuly jako provozně přijatelné (z hlediska zbytkové sráživosti) teploty v rozmezí 45 - 60 °C. Pro vědecky zaměřené experimenty byla tedy zvolena teplota 50 °C. Pracovalo se s vysokou násadní sytostí vybarvení - tj. 5 % z hmotnosti vlákna,

	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	74
--	---	----

11-10-1984

Obr. 1

Závislost Kabelka-Munkovy funkce KM na koncentraci barviva
ve vlákne (C) při úplném probarvení vlákna



Tabulka I

čímž se přibližujeme barvení z tzv. nekonečné lázně (ani v krajním případě nepoklesla koncentrace lázně pod 1,6 % původní hodnoty).

Další srovnávání lázně nebylo účelné : nardstaly problémy s segregací barviva, zhoršovala se reprodukce vateknoet aj.

Pro úpinost byly realizovány značné dlouhodobé pokusy (až 312 hod.) s cílem získat představu o rovnovážném stavu, kterého se však nepodařilo dosáhnout.

Výsledky uvedené v tab. I jsou graficky interpretovány na obr.2.

Z výsledků jednoznačně vyplývá výrazný intenzifikační efekt přenašeče Spolapren X : při dávce 1 g.l⁻¹ (t.j. 6 % z hmotnosti vlákna) se dosahuje sorpcí zhruba 10x vyšších než za srovnatelných podmínek bez přenašeče.

Sledovaný široký časový interval lze matematicky definovat Cegarra-Puentovou kinetickou rovnicí (10) modifikovanou na počáteční adsorpci /80/ :

$$Q_t^2 = Q_\infty^2 + (A^2 - Q_\infty^2) \exp \left[-\frac{2K_f}{C_0} (t - t^*) \right] \quad (13),$$

kde Q_∞ ... rovnovážná koncentrace barviva ve vlákne, K_f ... rychlostní konstanta sorpce

Vyšlo se zde z předpokladu, že počáteční "rychlá" adsorpce (kterou nelze experimentálně stanovit) ovlivní zejména první experimentální bod při 4 min. Proto se pro čas $t = 4$ min. zavedla modelová konstanta $A = C_4$ min. (kde A je charakteristika adsorpce).

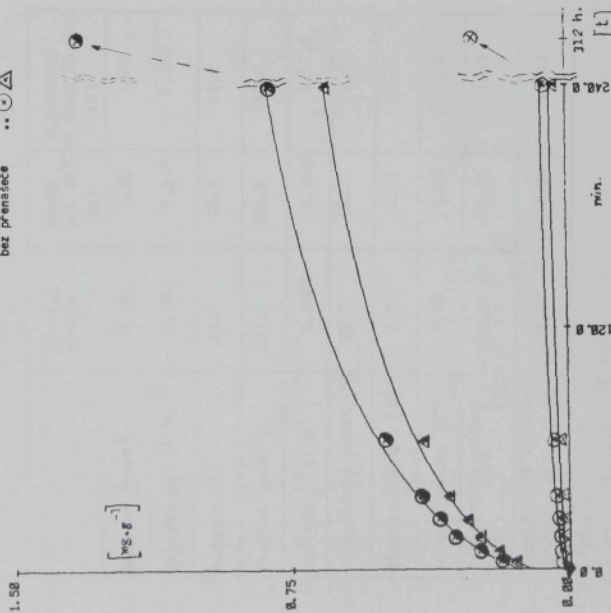
Průběh sorpce Basacrylrot GL při 50°C, 5 % barviva z hmotnosti vlákna jednak bez přenašeče, jednak s 1 g.l⁻¹ Spolaprenu X na Tesil S - a) neobjemovaný

b) předem objemovaný ve vroucí vodě

[min, h]	sorpce [mg.g ⁻¹]			
	bez přenašeče		s přenašečem	
	a)	b)	a)	b)
2 min	0,01592	0,01162	0,1548	0,1233
4 min	0,02248	0,01323	0,1892	0,1508
9 min	0,02522	0,01672	0,2495	0,1973
16 min	0,02931	0,01896	0,3122	0,2527
25 min	0,03382	0,02003	0,3630	0,2832
36 min	0,03885	0,02402	0,4039	0,3361
64 min	0,04581	0,02578	0,5032	0,3965
240 min	0,06734	0,04426	0,8120	0,6963
72 h	0,1145	-	1,2054	-
172 h	0,1498	-	1,2931	-
312 h	0,2546	-	1,3220	-
K_f [mg.g ⁻¹ .min ⁻¹]	20,25.10	5,63.10 ⁻⁶	2,29.10 ⁻³	1,47.10 ⁻³
A [mg.g ⁻¹]	0,0204	0,0137	0,1927	0,1521
C_0 -vyp. [mg.g ⁻¹]	0,0730	0,0584	0,9673	0,7906

Průběh sorpce Basacrylrol GL při 50 °C v rozmězi 4 - 240 min. včetně uvedení sorpce po 312 h, Barveno z lázně 5 % barviva z hmotnosti vláknina Tesil S

- neobjemovaný .. ○ ● ▲
- objemovaný ve vroucí vodě .. ● ▲
- přísada do barvicí lázně 1 g.l⁻¹ Snopapren X .. ● ▲
- bez příměsí .. ○ ● ▲



Pro odhad modelových parametrů C_0 , A , K_s se použilo nelineární regrese s kritériem minima součtu čtverců odchylek $\sum \epsilon_i^2$. Výpočty byly provedeny na kalkulátoru HP 9825. Parametry rovnice (13) jsou uvedeny v tabulce I a modelové křivky jsou využity v obr. 2.

Pro přesji nejvýznamnější časový interval sorpce (0 až 36 min.) je výhodné matematicky podložitelný jednoduchým vztahem $C_t \sim \sqrt{t}$ - tzv. odmocninovým zákonem (odpovídá i rovnici (9)) - grafické znázornění viz na obr. 3 a 4 v další kapitole 4.2.

4.1.1 Vliv vyřazením pozměněné struktury

Během barvení a zejména v jeho prvních fázích probíhá postupné srážení vláknina. Pozměněná struktura může mít za následek i změnou barvitelnosti. Proto se paralelně sleduje sorpce barviva u materiálu předem objemovaného (vyřazeného) zpracováním 15 min. ve vroucí lázni obsahující 5 g.l⁻¹ NaCl označ "b". Získané odchylky ve fyzikálních a chemických vlastnostech viz tab. II.

Změnu průběhu sorpce barviva vlivem předchozího objemování můžeme názorně sledovat v obr. 2. Zpomalení sorpce lze uvést do souvislosti se zvýšením krystalického podílu vláknina vlivem objemování. Během relaxace došlo k termodynamicky účelnějšímu uspořádání řetězců/54/. Typické je i snížení stupně orientace.

I u zobíremovaných varianty Tesilu S se projevuje obdobná odchylka (zpomalení) od odmocninového zákona jako u vláknina neobjemovaného, takže příčinu těchto odchylek nelze spatřovat v pozměňování struktury materiálu jeho srážením během barvení.

Tabulka II

Změna fyzikálních a chemických vlastností Tasilu S
objemováním ve vroucí lázni

jevnost [drex]	převodní vzorok	převý při 45°C (a)	objemovány se varu 10 min. (b)
jevnost [drex]	3,45	3,37	4,05
rel.pevnost [N.tax ⁻¹]	0,320	0,318	0,268
tažnost [%]	23,0	22,4	51,4
dvojloz [n.10 ³]	187,5	191,2	157,6
hustota [g.cm ⁻³]	1,3663	1,3633	1,3737
krytalický podíl [%]	25,0	26,0	34,6
diethylenglykol [%]	1,99	2,11	2,14
-COOH [val.kg.10 ⁻⁵]	7,52	7,56	7,66
smrštění ve vroucí vodě [%]	23,52	23,34	1,88
smrštění ve vzduchu 175°C [%]	34,29	32,59	11,33

	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	80
--	---	----

	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	81
--	---	----

4.2 Vliv koncentrace barviva na rychlost barvení

Průběh sorce barviva při 50 °C za různých následních koncentrací barviva při barvení s 0,3 a 1 g.l⁻¹ přenašeče je zachycen v tab.III a IV a na obr.3 a 4. Jde o časovou oblast 4 až 36 min., kdy závislost sorce C_t na čase t se výrazně řídí podle tzv. odmocninového zákona, tj. :

$$C_t = K_p \sqrt{t} \quad (14)$$

Při snaze kvantitativně vyjádřit rychlost barvení bylo zveřejněno určení zdánlivého difúzního koeficientu D_a ze směrnice výše uvedené závislosti např. dle vztahu (9) aj. Tento přístup však vychází z postulátu difúze z plně saturovaného povrchu, což v našem případě není uspokojivě splněno (asturace se může měnit s teplotou i s dávkou přenašeče a její exaktní určení je problematické). Proto byly rychlosti barvení charakterizovány směrnici K₁ z rovnice (14), kterým lze přiřadit význam rychlostních konstant/477-
jaco uvedeny v tabulkách III a IV.

Z výaleků je zřejmé, že od určité poměrně velmi nízké koncentrace barviva v lázni probíhá sorce konstantní rychlostí. To velmi názorně vyplývá i ze závislosti rychlostních konstant K₁ na sytosti vybarvení (obr.5).

Konstantní rychlosti barvení se při zvyšování koncentrace barviva v lázni dosáhne v oblasti 0,1 a 0,3 kg/ho vybarvení (při dávce přenašeče 0,3 a 1 g.l⁻¹). To odpovídá počáteční koncentraci barviva v lázni 14,3 - 42,9 mg.l⁻¹.

Tabulka III

Průběh sorpce Basacrylot GL na Tesil S při 50°C za různých násadních koncentrací - sytosti vybarvení (% z hmotnosti vlákna) za přísady 0,3 g.l⁻¹ Spolaprenu X v lázni (odpovídá obr.3)

t [min]	Koncentrace ve vlákně C _t [mg.g ⁻¹] při sytosti vybarvení :						
	5 %	0,3 %	0,1 %	0,06 %	0,03 %	0,01 %	0,003 %
4	0,1452	0,1443	0,1382	0,1302	0,1137	0,08023	0,02732
9	0,1679	0,1655	0,1604	0,1512	0,1310	0,08920	0,03
16	0,1880	0,1887	0,1837	0,1702	0,1448	0,0953	(0,03)
25	0,2157	0,2070	0,1972	0,1864	0,1583	0,1	-
36	0,2302	0,2193	0,2159	0,2083	0,1802	0,1	(0,03)
Kinetické zpracování (odmocnin. zákon)							
K ₁ .10 ³	21,78	19,15	19,22	19,44	16,03	5,03	0,54
A ₀ [mg.g ⁻¹]	0,1023	0,1084	0,1022	0,0927	0,08146	0,7281	0,02732
korel. koef.	0,9968	0,9995	0,9958	0,9990	0,9961	0,9500	0,683
vytažení lázně [%] v 36 min.	0,46	7,31	21,59	34,72	60,07	100 %	100 %

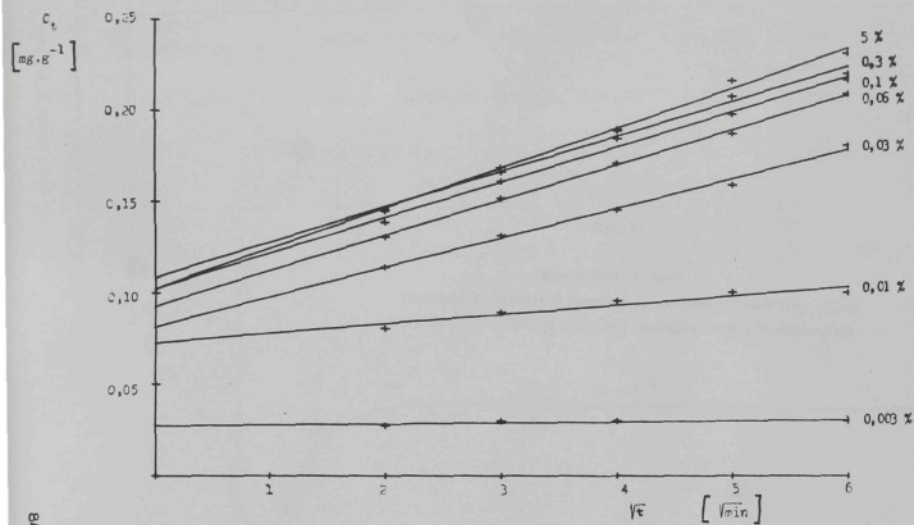
Tabulka IV

Průběh sorpce Basacrylot GL na Tesil S při 50°C za různých násadních koncentrací - sytosti vybarvení (% z hmotnosti vlákna) za přísady 1 g.l⁻¹ Spolaprenu X v lázni (odpovídá obr.4.)

t [min]	Koncentrace na vlákně C _t [mg.g ⁻¹] při sytosti vybarvení :						
	5 %	1 %	0,3 %	0,1 %	0,06 %	0,03 %	0,01 %
4	0,1892	0,1875	0,1842	0,1723	0,1514	0,1210	0,0922
9	0,2495	0,2462	0,2410	0,2196	0,1953	0,1562	0,1
16	0,3122	0,3112	0,3021	0,2674	0,2331	0,1859	(0,1)
25	0,3630	0,3572	0,3526	0,3266	0,2689	0,2148	(0,1)
36	0,4039	0,4048	0,3962	0,3632	0,3084	0,2398	(0,1)
Kinetické zpracování (odmocnin. zákon)							
K ₁ .10 ³	54,23	54,56	53,56	48,88	38,76	29,62	1,95
A ₀ [mg.g ⁻¹]	0,08640	0,08314	0,08098	0,0743	0,07638	0,06505	-
korel. koef.	0,9966	0,9974	0,9980	0,9981	0,9994	0,9981	-
vytažení lázně [%] v 36 min.	0,81	4,05	13,21	36,32	51,40	79,93	100 %

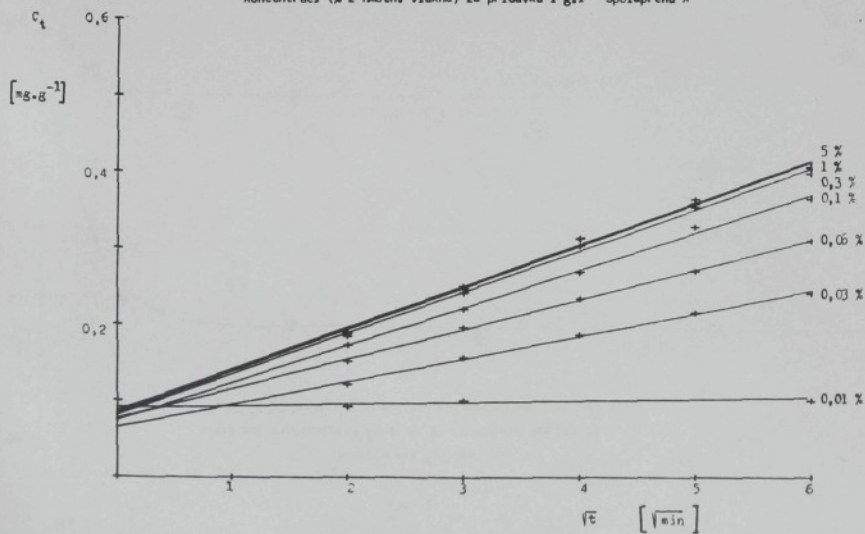
Obr. 3

Průběh sorpce Basacrylrot GL na Tesil S při 50 °C za různých násadních koncentrací (%) z hmotn. vlákna) za přídatku 0,3 g.l⁻¹ Spolaprenu X

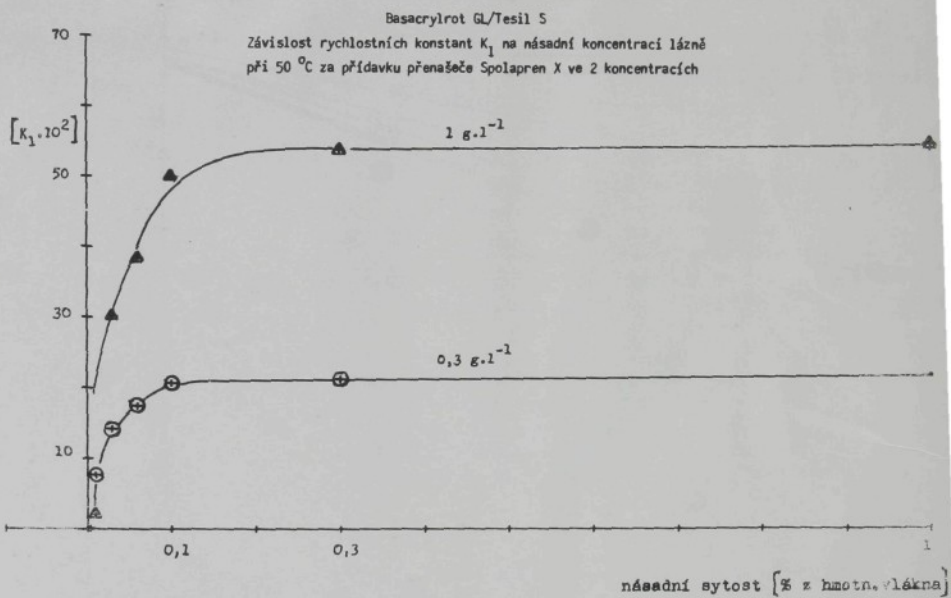


Obr. 4

Průběh sorpce Basacrylrot GL na Tesil S při 50 °C za různých násadních koncentrací (%) z hmotn. vlákna) za přídatku 1 g.l⁻¹ Spolaprenu X



Obr. 5



Jde o zajímavou shodu s údaji Mayera a spol.^{/41/}, kteří našli u PAN vláken konstantní rychlost barvení nad 30 mg.l^{-1} kationtových barviv v lázni (i když v jejich případě jde o barvení za varu).

Při barvení bez přenašeče se posunuje uvedená koncentrační hranice o řád níže. Vzhledem k extrémně nízkým koncentracím zde byly určovány pouze sorpce v 9. min. barvení (viz násl. kap.).

V souladu s názory Rosenbauma^{/27,28,31/} a Mayera^{/41/} lze předpokládat, že konstantní rychlosti barvení se dosáhne při dokončení saturace povrchových vazných bodů za daných podmínek (teplota, dávka přenašeče). Jde o sulfoskupiny; teoreticky možná účast $-\text{COOH}$ nebyla v našem případě experimentálně potvrzena srovnáním se sorpčními vlastnostmi v silně kyselém prostředí, kdy je disociace $-\text{COOH}$ skupin potlačena^{/17/}.

Modelově se předpokládá, že z povrchové vrstvy nadsorbovaného barviva probíhá difúze do nitra vlákna. Zůstává však otevřenou otázkou, jak se postulovaná "povrchová vrstva saturovaných vazných bodů" reálně modifikuje přidávkou přenašeče, kdy se v závislosti na jeho koncentraci pozoruje výrazně zvýšená rychlost sorpce.

Při doložení experimentálních bodů závislosti (14) byly zároveň určeny úseky na svislé ose, kterým lze přiřadit význam hypotetických počátečních adsorpcí A_0 (v tabulkách III a IV). Zásadním poznatkem je skutečnost, že tyto hodnoty A_0 jsou jen nepodstatně závislé na koncentraci barviva v lázni i na dávce přenašeče na rozdíl od rychlostních konstant.

	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	87
--	---	----

DeuŠBa

4.3 Nerovnovážné sorpční izotermy v počáteční oblasti barvení

Byl učiněn pokus využít experimentálních sorpčních dat získaných při 50 °C pro interpretaci formou sorpčních izoterm tzv. nerovnovážného typu.

Za námi sledovaných podmínek je počáteční adsorpce s postupující dobou barvení neodělitelně překrývána difúzí. Jde o situaci značně vzdálenou od rovnovážného stavu, zatímco sorpční izotermy vycházejí právě jenom z něj. Aplikace "čistého" fyzikálně chemického zákona na naše nerovnovážné podmínky má být tedy pouze formální. Účel tkví v kvantitativním postihnutí vztahu mezi koncentrací barviva v lázni a na vlákne z prakticky významných podmínek.

Rozdělování barviva při 50 °C mezi vlákno a lázeň při různých výchozích koncentracích je pro časy 9 a 36 min uvedeno v tabulkách V a VI. Zechytili jsme čtyři nejpřítěžnější oblasti - totiž dosace přenesáče 0,3, 1 a 3 g.l⁻¹ a persalelně "bez" přenesáče.

U sledované soustavy kationtové barv./A-PESv je typické, že za přísady přenesáče se do určité koncentrace dosahuje hnedotěho vztážením barviva z lázně na vlákno. Například v 9. minutě jde zhruba o 1/10 koncentrace, při které se dosahuje konstantní rychlosti barvení (viz předch.ksp.). V oblasti kde se začíná projevovat zadržování barviva v lázni bylo účelné, pro upřesnění průběhu závislosti, pořídit hustší sít experimentálních bodů.

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	88
---	----

Thomáš

Při pokusech o matematické doložení experimentálních bodů Langmuirovou rovnici se přišlo na to, že nejlepší shody se dosáhne při respektování pozorovaného úplného vytěření lázně v nízkých koncentracích. Obvyklému Langmuirovu vztahu (5) mezi koncentrací barviva na vlákne Q a v lázni Q_0 byl předcezen adsorpční člen a :

$$Q = a + \frac{K S Q_0}{1 + K Q_0} \quad (15)$$

Průběh Langmuirovy závislosti se tak posunuje nad určitou základní (nevratnou) adsorpci a , která s dobou barvení jen nevýrazně roste (viz. tab. V a VI.) Hodnoty adsorpčních členů zhruba odpovídají hypotetickým počátečním adsorpčním A_0 , které byly vypočteny z odmocňovacího zákona pro $t = 0$, (v tab. III a IV v předch.kapit.).

Výpočet modifikovaných Langmuirových izoterm byl prováděn nelineární regreseí na kalkulátoru HP 9825A s kritériem minimalizace součtu procentuálních chyb na druhou /82/. Grafické doložení experimentálních bodů vypočtenými závislostmi je zachyceno na obr. 6, 7, 8).

U série "bez přenesáče" se v experimentálně postižitelných mezích zanedbatelně úplně vytěžení z lázně v nejnižších koncentracích neprojevovalo. K matematickému doložení zde vyhovuje běžný Langmuirův vztah.

V obr. 9 jsou srovnatelné zachyceny nerovnovážné sorpční izoterm y 9. min barvení při různých dávkách přenesáče. Ze srovnání vyplývá význačný vliv přenesáče na zvýšení sorpce; dosace vyšší než 1 g.l⁻¹ je však již neefektivní (při daném poměru lázně 1:70).

Pro praktické účely z této studie dále vyplývá, že

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	89
---	----

Thomáš

Tabulka V

Nerovnovážné sorpční izotermy v 9. a 36. min. barvení při 50°C
za přísady 0,3 g.l⁻¹ přenašeče

Série	Sytost [% z hmotn. vlákn.]	Vytažení barviva [%]	Barvivo na vlákne [mg.g ⁻¹]	Barvivo v lázni [mg.l ⁻¹]	Konstanty modif. Langmuir. rovnice			
					adsorpční posun a [mg.g ⁻¹]	satur. hodnota S [mg.g ⁻¹]	S celk. [mg.g ⁻¹]	K
9 min	0,0075	100	0,075	0				
	0,01	92,3	0,0923	0,109				
	0,015	77,3	0,1160	0,486				
	0,020	61,6	0,1232	1,097				
	0,0225	55,9	0,1258	1,417				
	0,0250	50,9	0,1273	1,753				
	0,0275	46,6	0,1281	2,100				
	0,030	43,7	0,1310	2,414				
	0,050	25,2	0,1512	6,411				
	0,1	16,0	0,1602	12,00				
	0,3	5,5	0,1655	40,50				
	5,0	0,3	0,1679	711,9	0,0827	0,0840	0,1667	0,7354
36 min	0,01	100	0,1	0				
	0,015	91,5	0,1372	0,183				
	0,020	82,6	0,1651	0,496				
	0,030	60,1	0,1802	1,710				
	0,040	48,4	0,1935	2,950				
	0,060	34,7	0,2083	5,600				
	0,1	21,6	0,2159	11,20				
	0,3	7,3	0,2193	39,72				
	5,0	0,5	0,2302	711,0	0,1051	0,1161	0,2212	1,6121

Tabulka VI

Nerovnovážné sorpční izotermy v 9. a 36. min. barvení při 50°C
za přísady 1 g.l⁻¹ přenašeče

Série	Sytost [% z hmotn. vl.]	Vytažení barviva [%]	Barvivo na vlákne barviva [mg.g ⁻¹]	Barvivo v lázni barviva [mg.l ⁻¹]	Konstanty modif. Langmuir. rovnice			
					adsorpční posun a [mg.g ⁻¹]	satur. hodnota S [mg.g ⁻¹]	S celk. [mg.g ⁻¹]	K
9 min	0,01	100	0,1	0				
	0,015	80,2	0,1203	0,424				
	0,020	68,3	0,1365	0,907				
	0,025	57,7	0,1443	1,510				
	0,030	52,1	0,1562	2,054				
	0,040	45,5	0,1822	3,111				
	0,060	32,6	0,1953	5,781				
	0,10	22,0	0,2196	11,15				
	0,30	8,0	0,2410	39,41				
	1,0	2,5	0,2462	139,3				
	5,0	0,5	0,2495	710,7	0,1005	0,1502	0,2507	0,3195
36 min	0,01	100	0,1	0				
	0,02	97,3	0,1945	0,0786				
	0,03	79,9	0,2358	0,8600				
	0,04	65,1	0,2653	1,924				
	0,06	51,4	0,3084	4,237				
	0,1	36,1	0,3632	9,026				
	0,3	13,2	0,3962	17,20				
	1,0	4,4	0,4039	137,1				
	5,0	0,8	0,4048	708,5	0,1422	0,2630	0,4053	0,5269

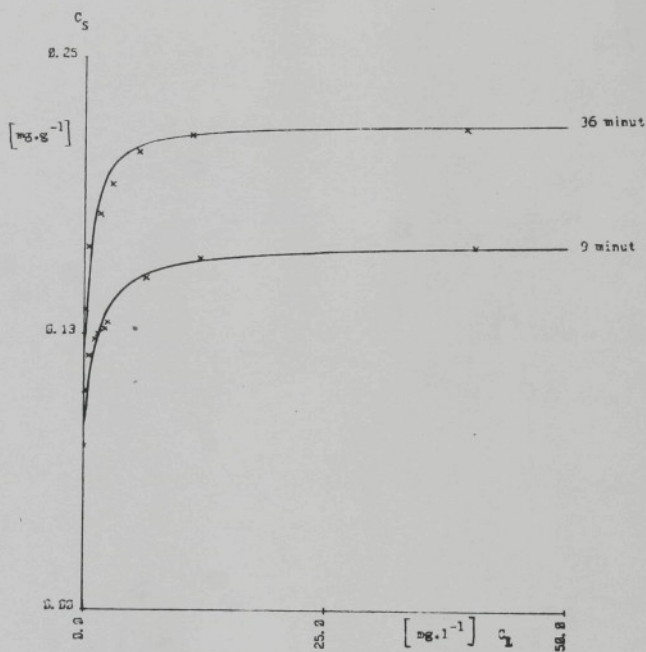
Tabulka VII

Merovnovážné sorpční izotermy v 9. min. barvení při 50°C
při barvení bez přenašeče a s 3 g.l⁻¹ Spolaprenu X

Série	Sytost [% z hmotn. vlák.]	Vytažení barviva [%]	Barvivo na vlákne [mg.g ⁻¹]	Barvivo v lázni [mg.l ⁻¹]	Konstanty modif. Langmuir. rovnice			
					adsorpční posun a [mg.g ⁻¹]	satur. hodnota S [mg.g ⁻¹]	S _{celk.} [mg.g ⁻¹]	K
bez přenašeče	0,003	19,5	0,00586	0,345	-	-	0,0268	0,8191
	0,01	14,5	0,01452	1,221				
	0,02	8,5	0,01697	2,615				
	0,03	7,2	0,02150	3,979				
	0,06	3,7	0,02206	8,256				
	0,1	2,5	0,02469	13,933				
	1,0	0,3	0,02493	142,50				
	5,0	0,05	0,02522	713,93				
3 g .l ⁻¹ Spolapren X	0,01	100	0,100	0	0,1220	0,1786	0,3006	0,4064
	0,015	97,3	0,1462	0,0543				
	0,02	81,2	0,1625	0,536				
	0,03	61,8	0,1853	1,639				
	0,06	39,5	0,2372	5,183				
	0,1	27,5	0,2749	10,389				
	0,2	14,4	0,2872	24,469				
	0,3	9,7	0,2706	38,706				
	5,0	0,6	0,2553	710,07				

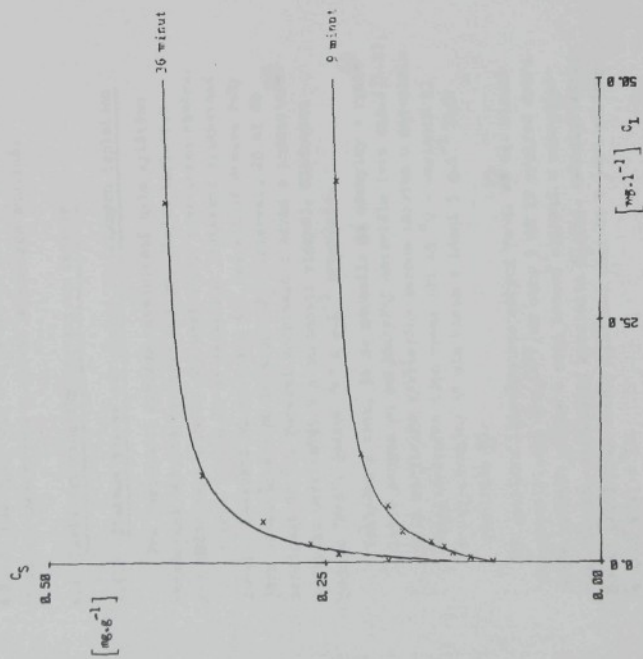
Obr. 6

Nerovnovážné sorpční izotermy v 9. a 36. minutě při 50 °C za
přísady 0,3 g.l⁻¹ přenašeče



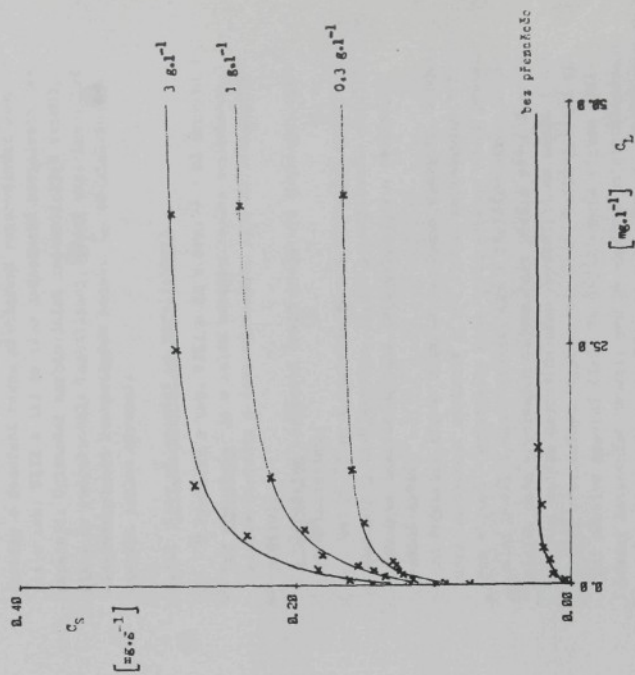
Obr. 7

Nerovnovážné sorpční izotermy v 3. a 36. minutě při 50 °C za
přítasdy 1 g.l⁻¹ přeměšče



Obr. 8

Nerovnovážné sorpční izotermy při 50 °C v 9. minutě při
různých dosacích přeměšče



zvýšováním koncentrace sledovaného kationtového barviva v lázni nad 0,1 - 0,3 % z hmotnosti vlákně nelze zvýšit rychlost vybarvování a sytost dosažených odstínů.

4.4 Závislost kinetiky barvení na teplotě

4.4.1 Získané časové závislosti při různých teplotách

Pro posílení širších souvislostí bylo zjištěno natatování barviva na Tesil S i při jiných teplotách než přicházejí v úvahu při uvažovaném praktickém záměru.

V tab. VIII a IX je zachyceno izotermní vytahování barviva Basicryl GL na Tesil S - jednotlivé časové řady jsou odstupňovány po 10 stupních v intervalu 20 až 80 popřípadě 90 °C. Barvení probíhalo z lázni o podstatném nadbytku barviva (5 % z hmotnosti vlákně). Sledováno jednak "bez", jednak "s" 1 g.l⁻¹ ptenáše.

Vzhledem k tomu, že se narazilo na odchylky v rychlosti sorpcí pro zobojemování materiálu (viz kap.4.1.2), byly paralelně zjišťovány sorpcí barviva u materiálu neobjemovaného (jen prané při 45 °C - varianta a) a objemovaného 15 min varem v lázni 5 g.l⁻¹ NaCl (varianta b).

Z grafické interpretace sorpcí ve 4. až 64. minutě formou závislosti $Q = f(T)$ na obr. 9 až 12 vyplývá dobrá shoda průběhu sorpcí v této časové oblasti s odmočninovým zákonem. Rychlostní konstanty K_1 (tj. směrnice závislosti (14)) byly určeny lineární regrese a jsou uvedeny v tab. VIII a IX.

Sorpcí dosažené za extrémně dlouhých dob barvení (pokusy o dosažení resp. přiblížení rovnovážnému stavu - viz v tab. VIII a IX) do této jednoduché závislosti nepatří. Uplatnění náročných matematických vzťahů, které by respektovaly imobilisaci, brání experimentální nedostatečnost rovnovážných hodnot C_0 za sledovaných nízkých teplot barvení.

4.4.2 Vliv objemování na barvitost

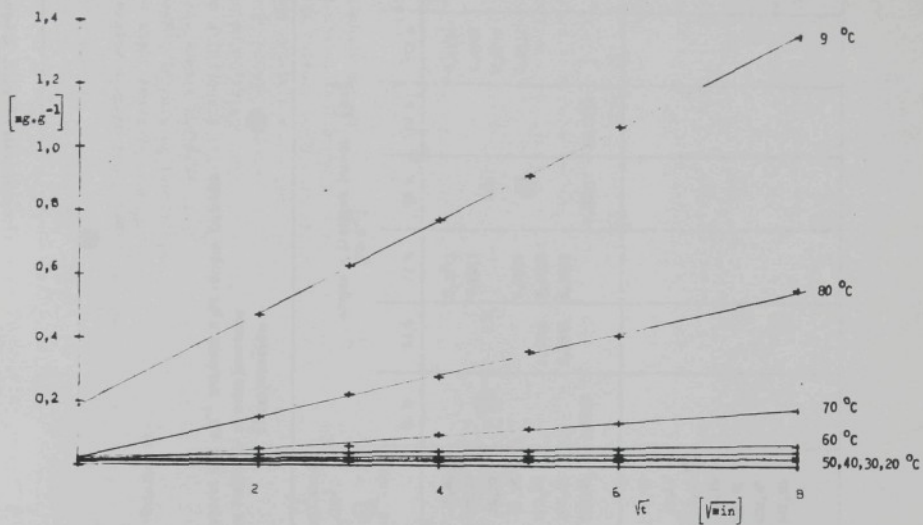
Z výsledků v tab. VII a IX a obr. 9 - 12 vyplývá: - bez ptenáše je v celém rozsahu teplot zvýhodněna sorpcí varianta a (nezobjemované, 26 % krystalického podílu),

- a ptenášem se tento trend projevuje pouze při nízkých teplotách.

Nad 50 °C se s teplotou sorpcí výrazněji zrychluje u varianty b (zobjemovaná, 34,6 % krystalického podílu). Přechodová teplota barvení (viz 4.5.5) je u varianty b výrazně nižší.

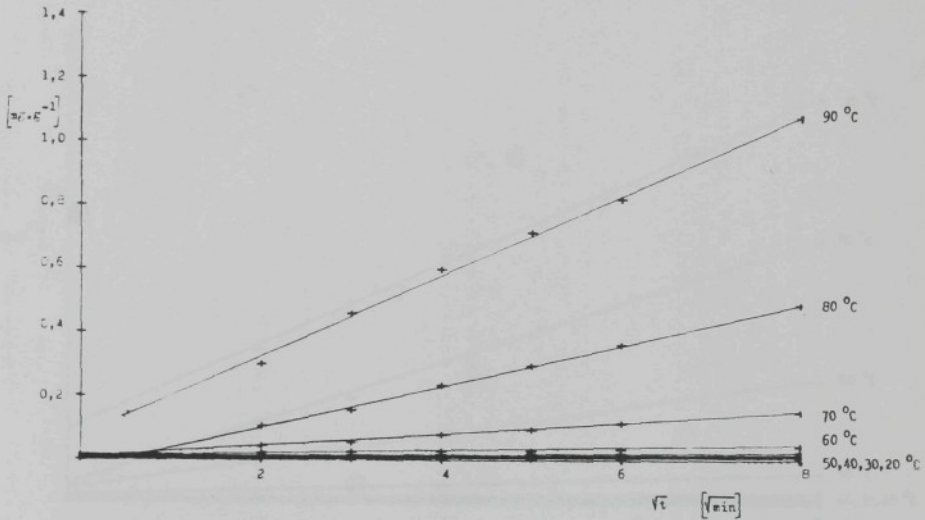
Podstatou těchto rozdílů je zřejmě vhodnější strukturní ovládnutí varianty b pro difúzi mechanismem volných objemů - krystalicity sice tvoří poněkud větší procentuální podíl z hmoty vlákně, ale v důsledku rekystalizačních změn vyvolaných objemováním přešlo původně velké množství malých nepravidelných krystalitů na menší počet velkých pravidelných krystalitů, které tolik nebrání difúzi barviva smorfini fázi. Na druhé straně vlivem uvolňování latentních napětí, což je vlastní podstata srážení a objemování vlákně, se mohou vyrovnat různé nepravidelnosti a defekty v povrchu vlákně, což snižuje možnosti pro difúzi mechanismem pórů.

Průběh noryce Besscrylot GL - bez přenašeče - při různých teplotách
 Test 3 - var. a (neobtěžovaný)



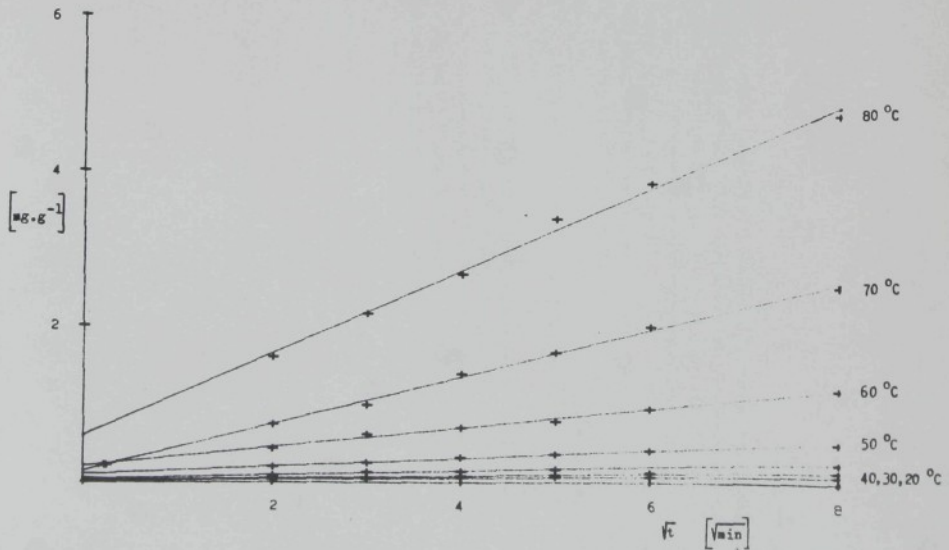
Obr. 10

Průběh sorpce Basacrylot GL - bez přenašeče - při různých teplotách
 Tesil S - var. b (objemový)

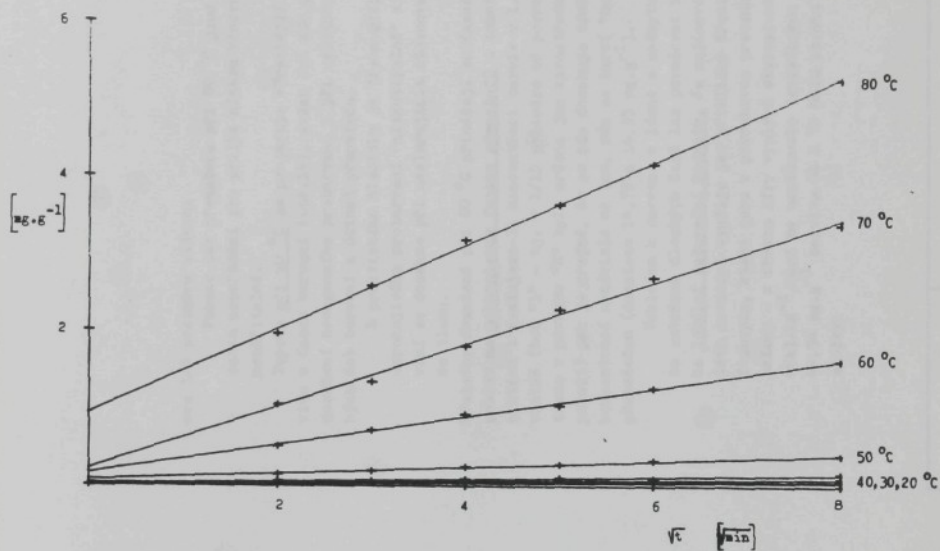


Obr. 11

Průběh sorpce Basacrylot GL za přítomnosti 1g.l^{-1} Spolaprenu X při různých teplotách
 Tesil S - var. a (neobjemový)



Průběh sorpcce Bassacrylrot GL za přísavku 1g.l^{-1} Spelaprenu X při různých teplotách
 Tesil S - ver. b (objemový)



4.4.3 Sledování hloubky proniku barviva do vlákna

Postup probarvování vlákna byl kvantitativně posouzen pomocí profilových koncentračních křivek pořízených mikrofotometrem OL-Opton řízeným kalkulátorem Wang 720 C (stanovení provedeno na Katedře chemické technologie vláknitých materiálů VŠCHT v Pardubicích /83/). Uspokojivé zachytilné výsledky poskytl sledování pouze za dlouhodobých (teoreticky zaměřených) podmínek a při teplotě vyšší než 80 °C - výsledky jsou zachyceny graficky na obr. 13 a 14. Běžné krátkodobé pokusy jsou za sledovaných teplot touto metodou nepostihitelné. Barvení probíhalo z lázně 5 % barviva z hmotnosti vlákna - tedy za podmínek trvalého nadbytku.

Při 80 °C se distribuce barviva v jednotlivých vrstvách průřezu vlákna po 28 hodinách téměř neliší od stavu dosaženého po 96 hodinách (průměrné koncentrace ve vlákne zjištěné "makroskopickou" analytickou metodou popsanou v kap. 3.5 přitom činí: 6,57 až 7,50 mg.g⁻¹). Je zřejmé, že difuze barviva do hlubších vrstev vlákna je při této teplotě i za přidavku přenašeče natolik zpomalena, že dosažený stav představuje pseudorovnováhu. Sorpce barviva je přitom z 85 % stále soustředěna v povrchovém pláští o tloušťce

cca 1/4 poloměru vlákna.

Fokusy bez přenašeče při 80 °C jsou i při dlouhodobém uspořádání pro příliš nízkou koncentraci barviva neměřitelné.

Teprve při 90 °C se projevuje výraznější penetrace barviva s časem barvení (obr.14), avšak ani zde není v dohledu dosažení homogenního probarvení i při uplatnění krajně dlouhých dob barvení a účinků přenašeče.

Z praktického hlediska je třeba připomenout, že uspokojivého probarvení "nízkotepeelné" získaných vybarvení se dosáhne při následujícím objemování pařením za tlaku.

Výsledky dosažené při 90 °C přináší současně i důležitý pohled na mechanismus funkce přenašečů u tohoto barvicího systému: zvažujeme-li koncentraci barviv v l.podpovrchové vrstvě (bod "1" - tj. v 1/15 poloměru od povrchu; koncentrace v povrchu "R" byla určena jen zprostředkovaně extrapolací) pak je zřejmé, že se zde dosahuje téměř dhodných koncentrací nezávisle na tom, zda se barví "bez" nebo "s" přenašečem (dosaženo 14,73 a 14,95 mg.g⁻¹).

Vzhledem k barvení z lázně o nadbytku barviva a za extrémně dlouhých časů lze považovat tyto hodnoty za lokální saturační hodnoty. Je zajímavé, že se při této saturaci vyvíjí jen přibližně třetiny všech sulfox skupin, které jsou v povrchovém prstenci vlákna obsaženy - z obsahu síry vyplývá ekvivalent 91,380 mval.kg⁻¹, což by umožňovalo teoretickou sorpci 44,94 mg.g⁻¹ barviva GL o 75 %ním obsahu barvivové složky.

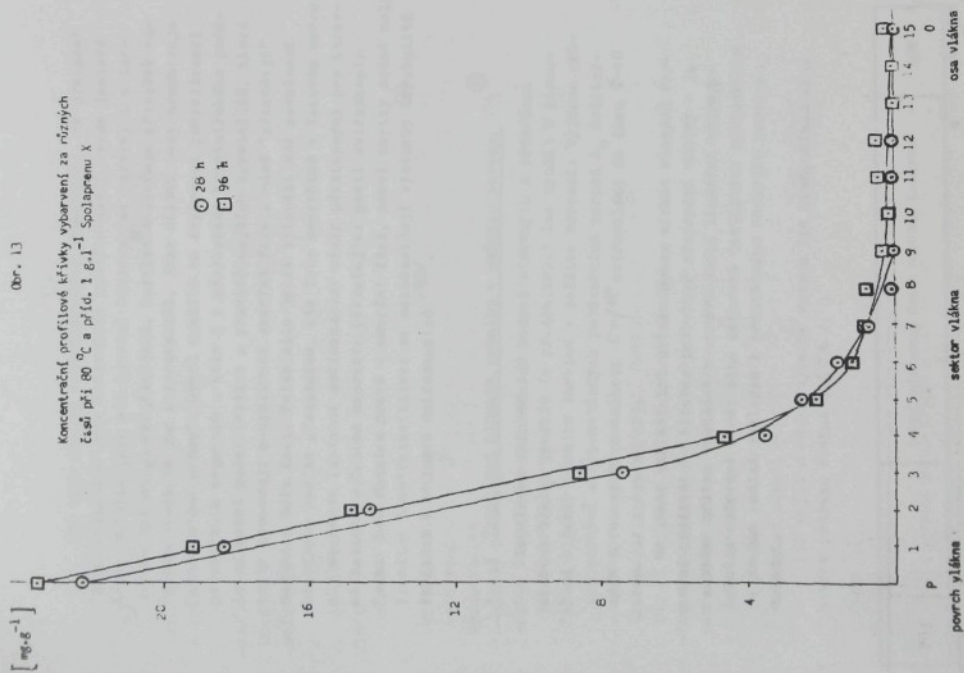
	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	104	Textil
--	---	-----	--------

	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	105	Textil
--	---	-----	--------

Obr. 13

Koncentrační profilové křivky vybarvení za různých
časů při 80 °C a půd. 1 g.l⁻¹ Spolaprenu X

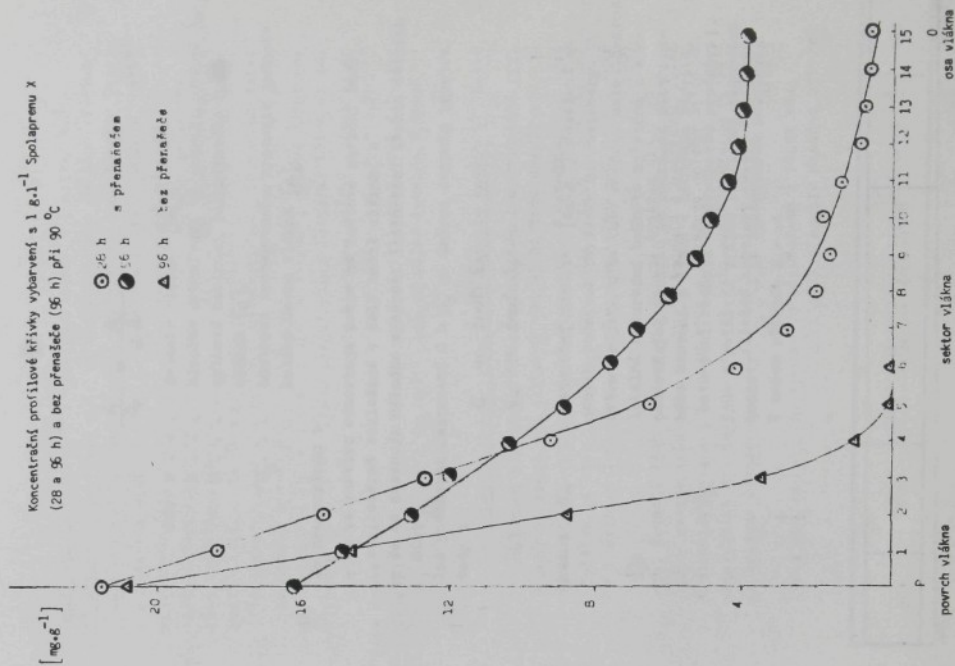
○ 26 h
□ 96 h



Obr. 14

Koncentrační profilové křivky vybarvení s 1 g.l⁻¹ Spolaprenu X
(28 a 96 h) a bez přenašeče (96 h) při 90 °C

○ 28 h
● 96 h
▲ bez přenašeče



Lze tedy mít za experimentálně prokázané, že přenašeč "nezpřístupňuje" pro kationtové barvivo další vazné iontové body. Obdobně jako při barvení disperzními barvivy i u iontového systému $H_2A-PES/Katant.$ barvivo ovlivňuje přenašeč saturaci hodnotu jen nepodstatně, jeho účinek tedy nezahrnuje "rozšiřování dráhy", nýbrž spočívá ve zvyšování pohyblivosti polymerních segmentů a dále i v přeskupení krystalického podílu na menší počet větších a pravidelnějších krystalitů, které tolik neomezují pohyblivost amorfni fáze a méně "překážejí" difúzi v této fázi. Nelze sice úplně vyloučit ani posměnění amorfniho podílu přenašečem, ale toto neprobíhá v takovém směru, aby se četné latentní sulfoskupiny staly přístupnými pro barevné kationty. Přitom naprosto převažující podíl sulfoskupin "musí" být obsažen právě v amorfni fázi, neboť zbytky sodné soli kyseliny 5-sulfoizoftalové se nezdádnější výstavby krystalitů vzhledem k objemné sulfoskupině /83/.

4.4.4 Vypočtená hloubka proniku v počátku barvení

Lokálních saturačních hodnot získaných z proměření koncentračních profilů (v předch.kap.) lze využít k posouzení hloubky proniku barviva v počátku barvení. Vyjdeme přitom zároveň z hypotetických počátečních sorpcí A_0 určitelných z časových závislostí $C = f/\sqrt{t}$ extrapolací do času $t=0$ (kap.4.4 obr.9 až 12).

Na tomto základě byl učiněn pokus získat alespoň formální představu o hloubce povrchové adsorpční vrstvy - je nezbytné přitom vycházet z oprávněnosti lineární extrapolace do nulového času; plná saturace dostupných sulfoskupin je přitom reálná vzhledem k podstatnému nadbytku barviva v lázni.

Lze vyjít z následujícího vztahu (za předpokladu kruhového průřezu vlákna a $k \ll n$):

$$\frac{G_p}{G_p} = \frac{n}{2k} \quad (16)$$

kde $r \dots$ poloměr vlákna [nm],
 $h \dots$ hloubka probarvení od povrchu vlákna [nm],
 $G \dots$ celková hmotnost jednotkového úseku vlákna [g],
 $G_p \dots$ hmotnost probarveného prstence jednotkového úseku vlákna [g].

Za předpokladu:

- že se barvivo adsorbuje pouze na iontové sorpční body stejnoměrně rozložené v celé hmotě vlákna, a
- že se dosahuje úplného vyycení (saturace) těchto vazných míst

lze považovat hmotnosti G a G_p za úměrné sorpcím barviva, tedy:

$$G = k_{sat} \cdot S_0 \quad G_p = k_{sat} \cdot S_p \quad (17)$$

kde: $S_0 \dots$ saturační hodnota [$mg \cdot g^{-1}$] dosažená za daných podmínek barvením do rovnováhy. V našem případě může tuto hodnotu substituovat lokální saturační hodnota zjištěná z koncentračních profilů za podmínek dlouhodobého barvení z lázně o nadbytku barviva, $S_p \dots$ saturační hodnota v povrchovém prstenci (jde o zvláštní případ praktické saturační hodnoty /11-14/) za sledovaných podmínek. V našem případě $S_p \rightarrow A_0$.

Spojením vztahů (16) a (17) dospíváme k výrazu :

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{2S_0}{A_0} \quad (18)$$

Jako S_0 využijeme lokální saturační hodnotu určenou pro povrch vlákniny z koncentračních profilů při 80 °C - tj. 21,0 mg.g⁻¹. Od srovnatelného kinetického pokusu (80 °C l.g.l⁻¹ přenášče, neobtěžovaný materiál) vychází $A_0 = 0,62 \text{ mg.g}^{-1}$. Poloměr vlákniny čílní $r = 8,9704 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$.

Ze vztahu (18) vychází hloubka proniku $h = 129 \text{ nm}$.

Molekula kationtového barviva vykazuje rozměry /64/ :

$$1,6 \times 0,8 \times 0,3 \text{ nm}$$

a iontové vazné síly působí na vzdálenost 0,1 - 0,2 nm.

Pokud tedy jsou výše uvedené předpoklady reálné, muselo by v počátku barvení dojít k nadsorbování kationtů na sulfoakupit v povrchovém prátenci vlákniny, který je o dva řády "tlustší" než délka barevného kationtu. Dosavadní experimentální podklady nemožňují exaktní posouzení (otázkou zůstává zejména opodstatněnost extrapolace z odmocninového zákona na časy blízké se nule).

4.4.5 Určení přechodové teploty barvení

Z teplotní závislosti koncentrace barviva ve vlákně lze vyjádřit přechodovou teplotu barvení T_d .

Jde o důležitou charakteristiku systému polymer-barvivo. Je to teplota, při níž dochází k náhlému vzrůstu rychlosti sorpce. Teplota T_d je zhruba úměrná T_g polymeru ve vodě, ale v důsledku tvrsu i velikosti molekul barviva a typu interakce barvivo - vlákno nej-

sou T_d a T_g (ve vodě) shodné. Flath/54/ upozorňuje, že veličina T_g převážně charakterizuje pohyblivost segmentů polymeru v axiálním směru, zatímco T_d v radiálním směru. Další rozdíl spočívá v tom, že při difúzi postupuje barvivo od povrchu vláken do nitra, zatímco mechanická deformace probíháji současně v celém objemu materiálu/32/.

Určení zlomu (odpovídajícího T_d) u závislosti sorpce - teplota lze provést různými grafickými způsoby/18,57,63,65/. V našem případě jsme uplatnili objektivní výpočetní metodu/80/ na základě vztahu, ježichž období použili Chao, Cucullo a kol /85/, pro určení T_g z dilatačních experimentů :

$$C_t = C'_t + k_1 (T - T_d) \quad \text{--- pro } T \leq T_d$$

$$C_t = C'_t + k_2 (T - T_d) \quad \text{--- pro } T > T_d \quad (19)$$

kde k_1, k_2 jsou směrnice aproximujících přímk a C'_t je hodnota sorpce při hledané teplotě T_d .

Fyzikálně zdůvodnitelnější by ovšem bylo používání rovnovážných sorpčních hodnot C_∞ , neboť sorpce C_t získané v určitých "praktických" časech barvení jsou ovlivněny jak rovnováhou, tak i kinetikou barvení/80/. Rovnovážné hodnoty však nejsou společlivě dostupné (ostatně i jiní autoři pracují se sorpcemi v reálných - minutových časech).

Hodnoty T_d byly z teplotních závislostí sorpce určeny touto aproximační metodou (nelineární regresí s kritériem minima součtu čtverců) pro všechny experimentálně sledované časy barvení a jsou uvedeny v tab. X. Příklad grafického záznamu proložená aproximujících přímk experimentálními body je uveden na obr. 15.

Tabulka X

[96]

Přechodové teploty barvení T_d určené aproximací přímkami dle Chao a spol. ze sorpčních hodnot v různých časech barvení a graficky z rychlostních konstant. Tesíl S nezobjeovaný (a) a předem zobjeovaný (b).

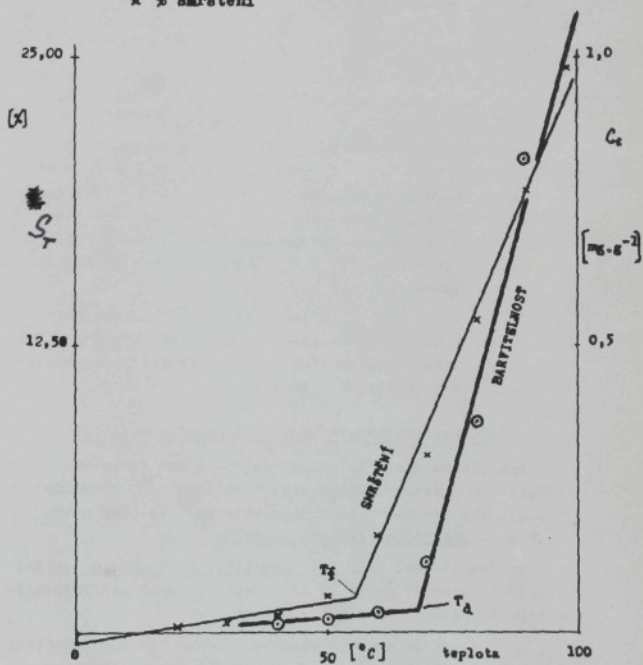
Podmínky		T_d [°C] pro časy [min]						T_d [°C] z rychlost- ních konstant
		4	9	16	25	36	64	
bez přen.	a) (nezobj.)	76,7	75,7	68,7	68,2	68,3	68,2	68,5
	b) (zobj.)	76,1	68,5	68,2	68,1	67,8	67,7	67,5
s lg.l-l přen.	a) (nezobj.)	56,1	55,5	48,8	56,7	56,5	56,1	57,0
	b) (zobj.)	54,8	48,8	48,7	50,64	48,8	49,0	52,0

Obr. 15

Teplotní závislost barvitelnosti a smrštění vlákna s doložením
aproximujícími přímkami a odečtením přechodových teplot - Tesil 5

○ sorpce Bassacrylot GL, pH 5, 36 min.

x % smrštění



Z výsledků je zřejmé kolísání hodnot T_D u krátkých bervicích česů, "ustálení" se dosahuje u česů 25 min. a delších.

Je zajímavé, že hodnoty T_D při postupu bez přena-
šeče jsou prakticky shodné s hodnotou T_g vlákna na
vzduchu - tj. $67,5 \pm 0,5$ °C (metodou DMA/86/. Jde o
náhodnou shodu. Neprůběh s toho však vyplývá, že T_D se
pohybuje o 10 - 15 °C nad teplotou T_g vlákna ve vodě,
jak upozorňují i Oulrajani a Saxena 5/65,80/ (experi-
mentálně nebylo možno stanovení T_g vlákna ve vodném
prostředí v tuzemsku zajistit, obecně však se rozdílů
mezi T_g za sucha a T_g ve vodě u PES vláken přisuzuje
převážně hodnota 10 - 15 °C).

Pro srovnání byly T_D určeny obdobně též z teplotní
závislosti rychlostních konstant K_1 konstanty uvedeny v tab.
VIII a IX). Dobrá shoda s výsledky vypočtenými pro jednotli-
vé sorpční časy je zřejmá z tab. X.

4.4.6 Srovnání přechodové teploty barvení a smrštní

Byl učiněn pokus interpretovat teplotní závislost
srážecí schopnosti vláken - tzv. % smrštní/78/ formálně
obdobně jako sorpční nebo z nich odvozené veličiny - vý-
sledkem je přechodová teplota smrštní.

Pro tento účel byly při jednotlivých teplotách určeny
hodnoty % smrštní β (po 10 minutovém působení vody při sluš-
né teplotě) - tedy "přímým" způsobem.

Jinak se obvykle stanovuje pouze procento smrštní
vláken za varu β - jde vlastně o projev zbytkové
srážecí síly - lze z něj pouze "nepřímě" usuzovat na

smrštní problémé v předchozích operacích srovnáva-
ním s % smrštní předem nespracovaného vzorku β
(viz násl.kap. 4.5).

Ukázalo se, že editivita těchto hodnot ve

smyslu vztahu :

$$\beta_0 = \beta_T + \beta$$

není uspokojivá.

Jde o tento soubor hodnot (u nepředupřave-
ného materiálu) :

°C	β_T [%]
20	0,35
30	0,50
40	0,82
50	1,66
60	4,26
70	7,77
80	13,67
90	19,30

Na obr. 15 je vynesena závislost procenta smrštní
na teplotě graficky současně s průběhem barvitelnosti
($t = 36$ min. bez přenašeče). Metodou aproximujících
přímek byla určena přechodová teplota smrštní 55,6 °C,
tedy výrazně nižší než $T_D = 68,3$ °C pro srovnatelnou
bervici soustavu. Z toho plynou názorně omezené možnosti
řešení sledovaného technologického záměru.

Poznámka : s přenašečem je závislost smrštní
vlákna na teplotě komplikovanější - smrštní se vý-
razně snižuje nejen s teplotou, ale i s dobou zapra-
vání a s dávkou přenašeče.

		doba barvení [min]				
Teplota přenaš. [°C]	přenaš. [g.l ⁻¹]	9'	16'	25'	36'	100'
		24,63				
45	bez	23,42	-	-	-	23,38
	0,3	23,24	22,93	22,63	22,47	21,62
	1,0	22,91	22,05	21,32	20,68	18,85
50	bez	22,54	-	-	-	22,56
	0,3	22,04	21,35	20,73	20,40	19,42
	1,0	21,24	20,56	19,47	18,43	16,28
55	bez	21,22	-	-	-	21,08
	0,3	20,97	20,26	19,67	19,12	17,73
	1,0	20,33	19,45	18,25	17,39	15,16
60	bez	17,46	-	-	-	17,21
	0,3	17,31	17,09	16,43	15,94	14,38
	1,0	16,89	16,22	15,37	14,64	13,37
65	bez	13,53	-	-	-	13,42
	0,3	-	-	12,52	-	-
	1,0	-	-	11,60	10,53	7,80

	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	117
--	---	-----

Theridika

4.5 Vliv podmínek barvení na srážecí schopnost vlákna

Při praktickém využití kvantitativních zákonitostí formulovaných v předcházejících kapitolách se narazí jako na limitující faktor na zhoršení sráživosti vláken v důsledku kombinovaného vlivu teploty, přenašed a barvení.

Pro základní zmapování těchto tří vlivů byly provedeny série experimentů, jejichž výsledky jsou uvedeny v tab. XI. Vycházelo se z teplotních rovin 50 - 55 - 60 °C, což podbuhčuje provozně nejvýznamnější oblast. Teplota 65 °C představuje už natolik drastický vliv, že její využití již nemůže běžně přicházet v úvahu.

Lze konstatovat, že :

- bez přenašed se ustaví vysrážený stav vlákna v nejkratší době - první reprodukovatelně měřitelné hodnoty (po dosažení teplotního vytemperování) poskytnou již ustálený stav, další změna s dobou zpracování v lázni je nepodstatná,

- za přítomnosti přenašed se ztráta sráživosti progresivně zvyšuje, a to současně dvěma vlivy :

- a) se zvyšováním koncentrace přenašed,
- b) s postupujícím časem expozice - jak difundující přenašed zasahuje a rozvolňuje postupně stále další oblasti vnitřku vláken.

Na základě těchto výsledků lze snadno určit takové podmínky barvení, při nichž se potřebná zbytková sráživost vlákna udrží na potřebné výši. Objektivně lze pak určit nejužitečnější variantu pro dosažení určitého odstínu pomocí počítadla - jak je naznačeno v další kapitole.

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	116
---	-----

Theridika

4.6 Optimalizační studie

Pro případ studového barvení Bascrylrot GL byla sledována možnost určení optimálního režimu barvení pomocí počítače. Vydáme z těchto veličin a omezujících podmínek :

- C, s - požadované vybarvení o síle $C [g \cdot g^{-1}]$ realizujeme prostřednictvím následní sytosti $g [g \cdot z \cdot hmotn.vlák.]$, T - teplota se může pohybovat v rozmezí 20 až 60 °C,
- t - barvicí čas se může pohybovat v rozmezí 16 - 90 min. (hodnota 16 min. zvolena jako technologicky minimální teplota potřebná pro stejnoměrné probarvení bloku materiálu),
- vzhledem k nízké teplotě barvení neuvažujeme jinak obvyklé pozvolné zvyšování teploty. I provozně lze počítat s izotermním postupem, případné odchylky nebudou veliké,
- d - dávka přenašeče Spolapren X : 0 až 1 $g \cdot l^{-1}$ při poměru lázně 1:70, který je v rámci této studie uvažován jako konst.,
- S - sráživost vlákna po barvení S nesmí poklesnout pod hodnotu 6 min.

Praktické technologické požadavky barevný mohou být různé. Různým upřesňováním jednotlivých kritérií docházíme k těmto typickým alternativám :

- A/ Postup při určené teplotě a době (jde o zachování standardní technologie - jako běžného případu se přidržme 55 °C a 60 min)

vypočítá se : $d, s,$

- B/ Postup při určené teplotě vypočítá se : $d, t, s,$

- C/ T i t volné - sytost se řídí pouze dávkou přenašeče. Jde o optimalizačně zajímavý případ, kdy řešení může být při různých teplotách s vypočteným d i t . Zvláštním případem je :

- D/ - jako C, avšak upřesňuje se požadavek co nejníže dávky přenašeče d případně barvení bez přenašeče (z toho vyplývá použití nejvyšší přípustné T - tedy 60 °C),
- E/ požadavkem je co nejmenší ztráta sráživosti - tedy jde o vyhledání nejšetrnějšího postupu s ohledem na základní cílovou vlastnost materiálu. Ostatní kritéria volná (ve výše uved. mezích),

vypočítá se : $d, T, t, s,$

Zpracování této problematiky bude předmětem zvláštního sdělení.

4.7 Sorpce přenašeče

4.7.1 Úvod

V souvislosti s natahováním kationtových barviv na aniontové modifikované PES vlákna vyvstává důležitá otázka, jak rychle a do jaké míry se za jednotlivých "nízkých" barvicích teplot na vlákno váže přenašeč, který - jak dokázáno v předchozích kapitolách - má rozhodující význam pro dosažení výraznějšího obarvení za sledovaných "teplotně neobyčejně skromných" podmínek.

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	118
---	-----

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	119
---	-----

Pro hlubší pohled na účinky hlavních komponent provozně osvědčeného směrného přenašeče (obchodní název Spolapren X, výr. Spolchemie, Ústí n.lab.) bylo sledováno paralelně i chování jednotlivých složek.

4.7.2 Experimentální část

Sorpce přenašečů byla sledována za stejného uspořádání jako u pokusů barvicích - viz. kap. 3.4. Po uplynutí sledované doby byl vzorek opláchnut vodou 30 °C teplotou 5x a návazně směsí etanol-voda 1:1 20 °C teplotou 3x (vše pouze po 10 s) s cílem zajistit odstranění povrchových vrstev přenašeče - s přihlédnutím ke zkušenostem Jina a Catese ^{77/}.

Ke stanovení přenašečů na PES vláknech jsou popsány metody gravimetrické ^{8/}, 67, 77, 80, 87-89/ i extrakční ^{75, 76, 90/}, ve VUTZ bylo vypracováno stanovení pomocí plynové chromatografie ^{90/}. Přidrželi jsme se gravimetrického zjišťování. Slabina této metody - tj. znečištění vlivem stoupaající navlhavosti při zvyšujícím se obsahu přenašeče ^{88/} se za námi sledovaných podmínek a dávek přenašeče může projevit jen v nepodstatné míře. Postup : opláchnuté a odžámnuté vzorky se suší do konstantní hmotnosti při 20 °C/65% rel. vlhkosti. Následuje tepelný šok v laboratorní sušárně (100 s při 200 °C), při kterém dojde k prakticky úplnému vytěkní adsorbovaných přenašečových substancí z vlákna. Vzorky se potom smočí cca 15 min. ve vlažné vodě, oddámkou a suší opět do konstantní hmotnosti za stejných podmínek jako před termošokem (ověřili jsme, že smocení a došahování konstantní hmotnosti "ze stejného směru" jako u původních vzorků vede k přesnějším výsledkům zřejmě v důsledku potlačení hysterézní odchylky při sušení).

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	120
---	-----

Textilní

Z hmotnostní difference se po odečtení korekce na slepý pokus ($1,657 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) vypočte procentuální obsah přenašeče ve vzorku. Všechny pokusy byly provedeny minimálně duplicitně.

Příprava přenašečových soustav : vycházelo se z běžného složení Spolaprenu X (z důvodu ochrany podnikových zájmů neuvádíme podrobně) eliminačním způsobem, při čemž xylem bylo nezbytně jako pomocné rozpouštědlo použito ve všech případech. Pro srovnání je paralelně sledováno i chování "kompletního" Spolaprenu X. Dosaže srovnávaných komponent byly uplatňeny hmotnostně, pro sledovaný účel se nejvíce ekvivalenční srovnávání účelné.

4.7.3 Výsledky a jejich diskuse

V tabulce XII sledujeme kinetiku sorpce Spolaprenu X na Tesil S při různých teplotách a při dosaci $2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ (tj. 14 % z hmotn. vlákna při použité dělce lázně 1:70). Lze konstatovat : - v teplotním intervalu 20 - 60 °C roste s teplotou výrazně absolutní hodnota sorpce přenašeče. Relativní rychlost sorpce se s teplotou podstatněji nemění, - nad 60 °C probíhá sorpce natolik rychle, že převažující část adsorbovaného přenašeče je vázána na vlákno již v 1. sledovaném bodě (10 min.). Je zde patrně rychlé přibližování saturační hodnotě (odhad : kolem $65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), které se však v ideální podobě za 1 hodinu barvení ještě nedosáhne, - při nižších teplotách probíhá přibližování rovnovážnému stavu značně pomaleji. Je zde zároveň náznak, že saturační hodnoty přenašeče se značně snižují s klesající teplotou v oblasti pod 60 °C.

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	121
---	-----

Textilní

Průběhy sorpce Spolaprenu X na Tesil S při různých teplotách z lázně 1:70 o konc. 2g.l⁻¹

T _{plot} [°C]	sorpce [mg.g ⁻¹] v čase [min]					
	4'	10'	20'	30'	45'	60'
20	-	2,13	2,57	2,68	3,06	3,20
30	-	3,23	4,81	5,44	6,64	6,80
40	-	6,59	9,70	11,59	12,82	13,63
50	10,318	14,44	17,54	20,95	23,42	26,72
60	-	28,39	35,79	42,783	49,176	52,80
70	-	46,52	49,82	52,634	55,69	57,05
80	-	54,40	55,82	56,87	58,13	58,65
90	-	59,15	60,12	60,78	61,52	62,64

Pro oblast praktického "nízkoteplotného" barvení je důležité, aby se co největší podíl přenašeče vloženého do lázně co nejrychleji, i když naprosto egálně, absorboval do vlákna a tak pozitivně "co nejdivně" ovlivnil sorpci barviva. Ze zjištěných hodnot plyne, že i při použití nadbytku přenašeče (14 % z hmotn. vlákna) se na vlákno v rozhodující době (uvazována situace po 20 - 30 min. procesu) váže zhruba jen :

při 20 °C	... 0,2 % přenašeče (z hmotn. vlákna)
30 °C	... 0,5 % "
40 °C	... 1,0 % "
50 °C	... 2,0 % "
60 °C	... 4,0 % "

Z těchto výsledků je i zřejmé, že zvyšování teploty kromě "přímého" urychlení difúze barviva je účinné také tím, že vede k rychlejší a vyšší sorpci přenašeče, který pak druhotně urychluje difúzi barviva.

Rozdělování jednotlivých přenašečových komponent mezi vlákno a vodnou lázeň při 50 °C a době 60 min. můžeme sledovat v tab. XIII.

Vzhledem k tomu, že se pohybujeme v oblasti koncentrací o několik řádů vyšších než jsou rozpustnosti přenašečů ve vodné fázi, nelze pracovat s rozdělovacím koeficientem v pravém smyslu. Pro názornost je proto v tabulce uvedeno "procento vytážení" přenašeče na vlákno způsobem obvyklým v barvívství. Graficky (viz. obr.16) jsou dosažené hodnoty přehledně interpretovány způsobem běžným u adsorpčních izoterm, i když zde koncentrace v kapaliné fázi C_1 zahrnuje souhrnně jak předsíťovou suspenzi, tak i nepatrný podíl skutečně rozpustné složky.

Tabulka XIII

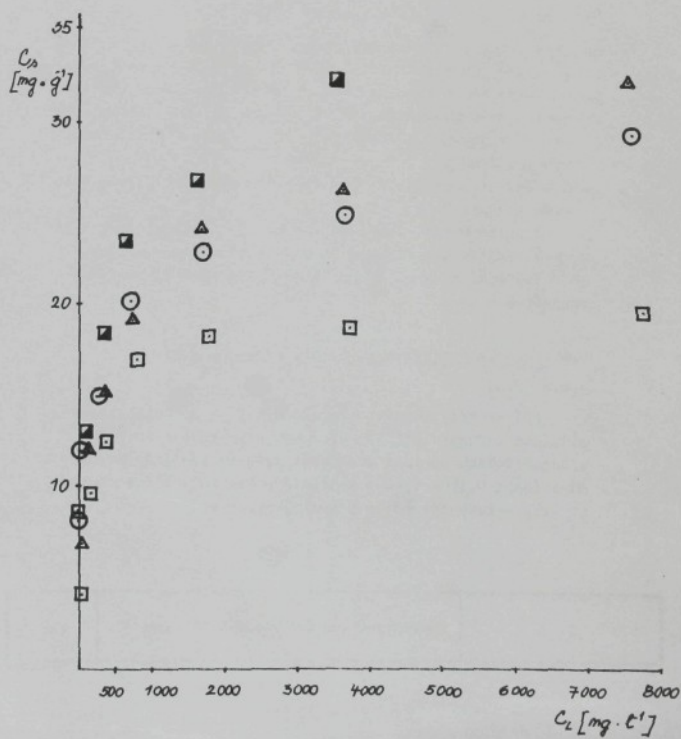
Redukování Spolaprenu X a jeho složek mezi lázněmi (C_L) a Tesil S (C_S) při 50 °C 60 minut, 1:70

Počet ní konc. lázně [$g \cdot l^{-1}$]	DIFENYL/xylem			NAPTALEN/xylem			XYLEN			SPOLAPREN X		
	C_S [$mg \cdot g^{-1}$]	C_L [$mg \cdot g^{-1}$]	Vytažení na vlákno [%]	C_S	C_L	%	C_S	C_L	%	C_S	C_L	%
0,15	8,01	35,57	76,3	7,09	48,71	67,5	6,01	64,14	57,2	8,32	11,14	79,2
0,3	12,06	127,714	57,4	12,10	127,14	57,6	9,78	160,29	46,6	13,83	102,42	65,9
0,5	15,44	379,4	36,8	15,23	362,42	36,3	12,39	423,00	29,5	18,26	339,14	43,5
1,0	20,02	714,01	28,6	19,66	719,14	28,1	16,94	758,00	24,2	23,41	665,57	33,4
2,0	22,79	1674,43	16,3	23,06	1670,57	16,5	18,11	1741,29	12,9	26,72	1618,29	19,1
4,0	24,94	3642,71	8,9	26,89	3615,85	9,6	18,68	3733,14	6,7	32,29	3538,71	11,5
8,0	29,26	7582,00	5,2	32,39	7537,28	5,8	19,56	7720,57	3,5	nezj.	-	-

Obr. 16

Vztah mezi koncentrací přenašečových komponent v lázni C_L
a na vlákneš C_S při 50 °C/1h a poměru lázně 1:70.

- bifenyl
- △ naftalen
- xylén
- Spolepren X



Z výsledků je zřejmé, že :

- bifenyl i naftalen se absorbují podobně.

Poněkud vyšší dosažené sorpční hodnoty naftalenu za vysokých dosací do lázně je nutno brát s rezervou, neboť se zde již máže výraznější projevat nepřesnost použité gravimetrické metody, diskutovaná v experimentální části (ostatně tato oblast je pro sledované průtokové použití již nereálná) ;

- xylem, přestože jeho hlavním účelem ve směsném přenašeči je pouze převedení naftalenu a bifenylu do kapalně fáze, vykazuje sám rovněž podstatnou sorpci na vlákno (ovlivnění barvicích vlastností viz kap. 4.8). Při nižších dosacích se sorpce přibližuje úrovni dosažené s ostatními komponentami ;

- u směsi se dosahuje mírně zvýšené sorpce než u jednotlivých složek.

Z průběhů závislosti je zřejmé, že docílení sorpcí na vlákno vyšších než $20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ se za sledovaných podmínek $50^\circ \text{C}/60 \text{ min.}$ dosáhne jen za cenu nadměrného nahromadění přenašeče v lázni.

4.8 Posouzení dalších intenzifikačních přísad

4.8.1 Úvod

Při použití běžných přenašečů lze za nízkotepelných podmínek barvení (při 50°C , v krajním případě 60°C) v běžných dobách barvení dosáhnout srovnatelných výsledků odpovídajících $0,15 - 0,20$ % kationtových barviv běžné obchodní síly - tedy jde pouze o světla vybarvení.

Při průzkumu dalších možností intenzifikace barvení Tesilu S za těchto teplot (s cílem uchovat srážlivost vlákna) bylo přihlídnuto k výsledkům Rebenfelda a spol. o účinku organických rozpouštědel na mechanické vlastnosti PES vláken /91-99/. Tito autoři posuzují plastifikační účinnost rozpouštědla vůči PESv podle průběhu teplotní závislosti vysrážení vlákna při speciálním dynamickém uspořádání experimentu. Extrapolací určují tzv. teplotu nulové srážlivosti (T_0 - viz tabulku XIV), která přibližně odpovídá teplotě skelného přechodu T_g u sledovaného systému. Jako doplňující fyzikálně chemické kritérium uplatnili tzv. parametr rozpuštěnosti δ' běžný v průmyslu laků apod. /89 aj./. Upozornili, že k největší interakci dochází, když se δ' rozpouštědla blíží parametru PESv, tj. $\delta' = 10,7$.

Rozeznávají se dva typy účinku rozpouštědel : rozpouštědla s $\delta' = 11,5 - 13$ interagují s alifaticko-esterovou částí řetězce (jde o látky silně polární, schopné vytvářet vodíkové můstky, jako např. dimethylformamid nebo dimethylsulfoxid), zatímco rozpouštědla s $\delta' 9 - 10$ (slabě polární, jako např. dioxan a tetra-chlorethan) vytvářejí interakce převážně s aromatickou částí řetězce.

Vyšli jsme z teoretických poznatků o účincích přenašečů (viz kap. 2.2.4) a vytvořili předpoklad, že intenzifikace difúze barviva při nejmenším do svrchních sektorů vlákna bude tím mohutnější, čím je snížení teploty T_0 a tedy přiblížení i T_g určitým rozpouštědlem výraznější.

Z provozních a ekonomických důvodů zůstává aplikace Rebenfeldových výsledků na náš systém omezena pouze na vodní emulze uvažovaných rozpouštědel.

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	126
---	-----

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	127
---	-----

Tabulka XIV

Orientační hodnoty teplot skelného přechodu PESw v různých rozpouštědlech vyjádřené hodnotou tzv. teploty nulové srážlivosti T_0 a parametry rozpustnosti σ použitých rozpouštědel /91/

rozpouštědlo	T_0 [°C]	σ [$\text{J}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{cm}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{g}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{mol}^{-\frac{1}{2}}$]
suché vlákno na vzduchu	83	-
butylalkohol	30	11,30
perchloretylen	20	9,36
toluen	20	8,81
propionitril	-3	10,50
acetonitril	-8	11,75
dimethylsulfid	-15	12,93
trichlorethylen	-18	9,28
<i>p</i> -butyrolakton	-23	12,78
chlorbenzen	-33	9,57
benzaldehyd	-37	10,40
morpholin	-54	10,52
nitromethan	-57	12,30
dimethylacetamid	-57	10,80
nitrobenzen	-61	10,62
dioxan	-63	9,74
pyridin	-67	10,61
dimethylformamid	-72	12,14
methylenbromid	-91	10,70
1,1,2 - trichloethan	-92	10,18
1,1,2,2 - tetrachlorethan	-134	9,85
chloroform	-143	9,56

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	128
---	-----

Tabulka XIV

U látek rozpustných ve vodě (o σ vyšším než při-
blíže 11) je výše uvedený efekt nepřímivě ovlivněn nedos-
tatečně vysokým rozdělovacím koeficientem mezi vlákno a
vodné prostředí. Byly získány jen nevýrazné koloristické
efekty např. s dimethylformamidem, a to i při ovlivnění
již zcela neekonomických koncentrací nad 20 g.l⁻¹.
Přitom nelze reálně počítat s barvením nebo předúpravou
na tzv. starých lázních vzhledem k tomu, že technologicky
by bylo prakticky nezvládnutelné přesné doplňování kon-
centrací rozpouštědla a barviv.

4.8.2 Výsledky koloristického průzkumu

Nejtypičtější výsledky z širokého koloristického průz-
kumu uvádí tab. XV. Jde o sorpce dvou disperzních barviv a
námi sledovaného kationtového barviva /59/ dosažené po 20 ml-
nutovém barvení při 50 °C. Vidíme, že nejvýraznější intenzifikaci
barvení poskytli 1,1,2,2 - tetrachlorethan, který se nalézá
ke konci Rebenfeldovy řady rozpouštědel seřazených podle stou-
pajícího ovlivnění vlákna (hypotetická teplota nulové srážli-
vosti T_0 činí -134 °C). V koncentrovaném stavu je sym.-tetra-
chlorethan známým rozpouštědlem vlákna.

Značný intenzifikační účinek vykazuje chlorbenzen ($T_0 = -33$ °C)
a dále v pořadí je trichlorethylen ($T_0 = -18$ °C) - potvrdila
se tedy reálnost pracovní hypotézy alespoň v hrubých rysech.

Je zajímavé, že chlorbenzen je značně účinnější
než o-dichlorbenzen, ačkoli při barvení nemodifikovaného
Teslu 12 je tomu naopak (pro srovnání viz tab.XVI - po-
kusy s Tesilem 12 při 98 °C).

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	129
---	-----

Tabulka XIV

Vliv typických organických rozpouštědel emulgovaných v dávce 1 g.l⁻¹ do barvicí lázně na sorpci disperzních barviv dosaženou na Testu 12 za 30 min. při 98 °C (začátek barvení při 70 °C, lázeň 1:70, následní sytost 4 % z hmotn. vláknů)

Intenzifikační přísada 1 g.l ⁻¹	Konzentrace vázaného barviva ve vlákně [mg.g ⁻¹]		
	Ostacettová modr E-LG (Disp.Blue 81)	Ostacettový šarlach S-L2G (Disp.Red 54)	Ostacettová bril.červeně E-LB (Disp.Red 60)
- bez -	9,85	4,50	2,32
jen emulgátory	9,16	4,22	2,12
benzen	11,02	8,32	3,95
toluen	12,38	12,15	7,83
o-xylen	16,09	22,00	10,23
m-xylen	16,10	24,39	11,06
p-xylen	12,86	14,82	9,87
chlorbenzen	16,83	18,78	10,57
trichlorethylen	10,12	8,35	4,72
Spolapren X	18,32	25,73	12,14
perchloretylen	9,58	6,77	3,52
o-dichlorbenzen	18,83	28,52	14,52

Vliv typických organických rozpouštědel a Spolaprenu X emulgovaných v dávce 4 g.l⁻¹ do barvicí lázně na sorpci disperzních a kationtového barviva dosaženou na Testu S za 20 min. při 50 °C

Intenzifikační přísada 4 g.l ⁻¹	Konzentrace vázaného barviva ve vlákně [mg.g ⁻¹]		
	Ostacet. šarlach S-L2G (Disp.Red 54)	Ostacet. modr E-LG (Disp.Blue 81)	Basacrylrot GL konz. (Baš. red 29)
- bez -	0,69	1,25	0,108 (0,047)
sym. tetrachlorethan	12,91	-	3,18 (1,68)
trichlorethylen	9,29	9,29	1,02 (0,564)
o-xylen	2,97	3,85	0,292 (0,212)
m-xylen	3,25	3,92	0,313 (0,205)
p-xylen	2,85	3,57	0,272 (0,192)
chlorbenzen	7,65	9,43	1,70 (0,899)
Spolapren X	4,97	4,85	0,484 (0,268)
o-dichlorbenzen	5,35	7,35	0,425 -
perchloretylen	1,89	1,70	- -

(v závorce je uvedena zdánlivá nižší sytost před zobojemováním)

	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	130
--	---	-----

	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	131
--	---	-----

Srovnání s vybranými neúčinnějšími rozpouštědly - přenesení vyznává pro všechny isomery xylenu i pro jejich obchodní směs s bifenylem a naftalénem (Spolepren X) dosti nepřiznivě u Tesilu S při 50 °C. Naopak při 98 °C na Tesilu 12 je zejména o- a m-xylen velmi účinný a srovnatelný s účinkem chlorbenzenu.

Rozdílný účinek xylendů při barvení Tesilu S a ne-modifikovaného Tesilu 12 pravděpodobně souvisí s odlišnou polaritou těchto vláken. Lze předpokládat, že Tesil S vykazuje vyšší hodnotu parametru rozpustnosti než nemodifikované PESv o $\delta = 10,7$ vzhledem k obsahu polární modifikační komponenty a tím tedy má méně možnosti pro interakce s málo polárními xyleny. Pro přesnější závěry však chybí kvantitativní podklady o σ_0 a δ' Tesilu S.

4.8.3 Ovlivnění mechanicko-fyzikálních vlastností

Vliv sym.-tetrachlorethanu a trichlorethylenu použitých při nízkoteplotním barvení Tesilu S na základní vlastnosti vlákna jsou zachyceny v tab. XVII a XVIII.

Průměrná relativní pevnost původního vlákna činí 0,0343 N dtex⁻¹, takže pozorujeme poměrně značný úbytek o cca 20 % již za přidávku 1 ml.l⁻¹ tetrachlorethanu. Přísada trichlorethylenu vyvolává obdobný pokles, avšak při zvýšení koncentrace se dále nezhoršuje. Přitom však nedochází k natolik výrazné intenzifikaci barvení.

Pro naše sledování je podstatné, že srážlivost vlákna se trichlorethylenem zhoršuje výrazněji. Specifickým účinkem sym.-tetrachlorethanu je relativně značné snížení pevnosti, ale uchování srážlivosti v únosných mezích.

Vliv emulgovaného sym.-tetrachlorethanu na mechanické vlastnosti Tesilu S při barvení za teploty 47 °C a poměru lázně 1:55

Tabulka XVII

Dávka tetrachlorethanu [ml.l ⁻¹]	2	20	2,61	14,5	21,7	Smrštění ve vroucí vodě [%]
Doba barvení [min]						
Rel. pevnost [N.dtex.10 ⁻²]						
20	2,48	2,32	2,06	20,4	17,3	
60						
10	2,48	2,32	2,06	20,4	17,3	
20	2,48	2,32	2,06	20,4	17,3	
4						
10	2,48	2,32	2,06	20,4	17,3	
20	2,48	2,32	2,06	20,4	17,3	
60						

Tabulka XVIII

Vliv emulgovaného trichlorethylenu a sym.-tetrachlorethanu na mechanické vlastnosti Tesilu S při barvení za teploty 50 °C, 20 min., lázeň 1:70

Přísada rozpouštědla	Rel. pevnost $\left[\frac{\text{ml. l}^{-1}}{\text{N. dtex}^{-1} \cdot 10^{-2}}\right]$	Tažnost [%]	Smrštění ve vroucí vodě [%]
trichlorethylen	3	2,79	27,4
	10	2,67	37,8
sym.-tetra- chlorethan	0,3	3,11	26,6
	1	2,77	15,8
	3	2,11	27,0

4.8.4 Teoretické sledování účinků 1,1,2,2 -tetrachlorethanu

Závislosti sorpcí - čas při různých teplotách (při 50 °C a dvěma koncentracemi barviva) za přídekvu 3 g.l⁻¹ asym.-tetrachlorethanu jsou uvedeny v tabulce XIX. Na obr. 17 je zobrazen vliv koncentrace barviva v lázni na průběh natáho-
vání na vlákno. Při dostatečném nadbytku barviva v lázni se řídí sorpcí v počáteční fázi barvení odmocninovým zákonem (lineární závislost Q_t vs $\sqrt{t}$).

Obr. 18 zachycuje průběh sorpcí od 4 do 36 min. při podstatném nadbytku barviva v lázni za teplot 20 až 80 °C. Směrnice závislosti Q_t vs $\sqrt{t}$ (přířezujeme jim význam rychlostní konstanty K_1) jsou uvedeny rovněž v tab. XIX. Vypočtenému úseku na ose y lze přiřadit význam počáteční adsorpcí. Te se pohybuje v rozmezí 0,6 až 0,7 mg.g⁻¹, teprve od teploty 70 °C se progresivně zvyšuje.

Posouzením lineární regrese vztahu $\ln K_1$ recíproká hodnota absolutní teploty bylo ověřeno, že teplotní závislost rychlostních konstant není arrheniovéká.

Rychlost barvení za přítomnosti asym.-tetrachlorethanu se jen nevýrazně zvyšuje s teplotou - při vzrůstu teploty o 60 °C se zvýší K_1 pouze na zhruba dvojnásobek i To je zásadní rozdíl proti barvení bez přenašeče (K_1 se za obdobných podmínek zvýší 46,6 x) i s 1 g.l⁻¹ Spolepřenu X (67,8 x). Z toho prakticky vyplývá, že sym.-tetrachlorethanem je barvení intenzifikováno nejvýrazněji při nejnižších teplotách : při 20 °C se dosahuje v 9. minutě zhruba 40 x vyššího vybarvení než se 3 g.l⁻¹ Spolepřenu X, při 50 °C již jen 9 x vyššího. I to by byl podstatný přínos,

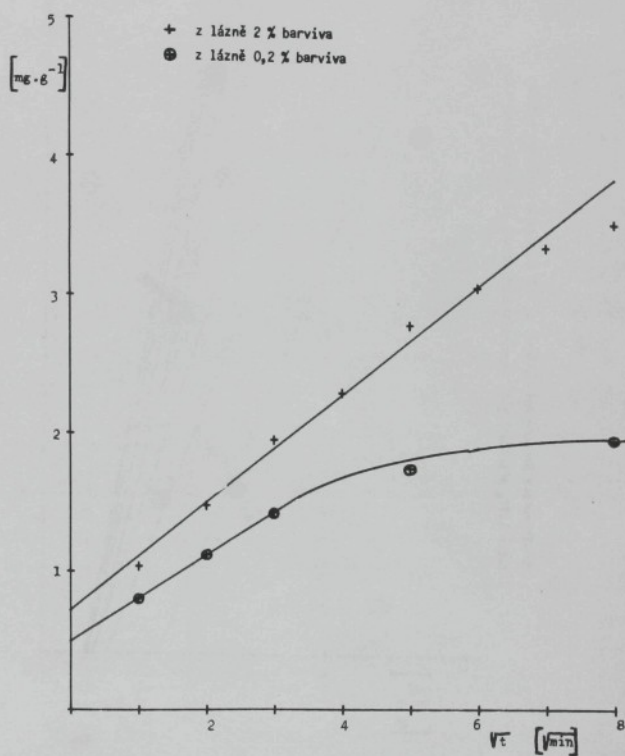
Tabulka XIX

Průběh sorpce Bisacrylot GL na Tesil S za přísady 3 g.l^{-1} sym.-tetrachlorethanu při různých teplotách, 2 % barviva z hmotn. vlákna (při 50°C též 0,2 %)

teplota [$^\circ\text{C}$]	Sorpce [mg.g^{-1}] v čase [min]								rychl. konst. K_1	korel. koef.	súrsorpce v $t=0$ [mg.g^{-1}]
	1'	4'	9'	16'	25'	36'	49'	64'			
20		1,165	1,480	1,863	2,110	2,339			0,2978	0,9950	0,60020
30		1,221	1,622	1,924	2,186	2,513			0,3148	0,9974	0,6340
40		1,307	1,787	2,075	2,478	2,758			0,3593	0,9960	0,6438
50	1,037	1,473	1,945	2,282	2,767	3,035	3,322	3,489	0,3947	0,9963	0,7221
50 (0,2% vyb.)	0,805	1,115	1,420	-	1,735	-	-	1,932	-	-	-
60		1,675	2,283	2,847	3,393	3,698			0,5156	0,9939	0,7168
70		2,144	2,663	3,467	4,012	4,539			0,6139	0,9971	0,9094
80		2,791	3,692	4,402	5,062	5,410			0,6608	0,9888	1,6282

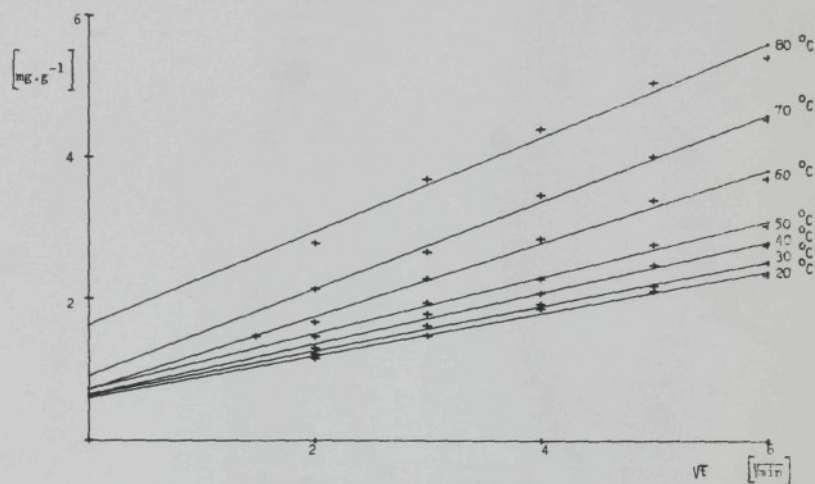
Obr. 17

Průběh vytahování Basacrylrot GL/Tesil 5, 50 °C, lázeň 1 : 70
za přídavku 3 g.l⁻¹ sym.-tetrachlorethanu



Obr. 18

Průběh sorpce Basacrylot GL/Tesil S, 2 % barviva z hmotnosti vlákna,
lázeň 1:70, přísada 3 g.l^{-1} sym.-tetrachloreтанu při různých teplotách



pokud by toho bylo možno využít technologicky.

V souvislosti s údeji Hebenfelda o teplotě nulové sráživosti lze očekávat, že sledovaný teplotní interval $20 - 80^{\circ}\text{C}$ se pohybuje vysoko nad příslušnou přechodovou teplotou barvení T_d . Srovnatelnost s Hebenfeldovými výsledky je sice omezena námi uplatněnou aplikací rozpouštědla ze zředěné vodní emulze, avšak na druhé straně lze mít zato, že na povrchu vlákna se vytváří vysoce koncentrovaná vrstvička rozpouštědla, takže ovlivnění povrchových a podpovrchových vrstev bude podobné jako při vložení do čistého rozpouštědla.

Stupeň probarvení vlákna lze posoudit na základě spektrofotometrického mikrostenovení koncentračních profilových křivek (mikrospektrofotometr Ol - Opton řízený kalkulaátorem Wang 720 C), které bylo provedeno na katedře chemické technologie textilu VŠCHT v Pardubicích /83/.

Z diagramového znázornění na obr. 15 je zřejmé hlubší pod-povrchové probarvení dosažené již 9. minutovým barvením při 50°C a další prohloubení po 49. minutách barvení. Pro úplnost je zachyceno i úplné probarvení dosažené u téhož vzorku dodatečným zpracováním ve slepé lázni při $115^{\circ}\text{C}/1$ hod. za účelem srovnatelného měření barevnosti.

Koncentrační profily vyjádřené v $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ jsou zachyceny v obr. 20. Je zajímavé, že přes relativně velmi vysokou intenzifikaci difúze sym.-tetrachlorethanem se v povrchových vrstvách dosahuje jen polovičního vysycení sulfo skupin než bylo zjištěno u dlouhodobých pokusů za přítomnosti Spolaprenu 4 při 80°C ($21,0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ - viz v kap. 4.4.3). Příčinou může být vliv teploty - v případě sym.-tetrachlorethanu postupováno pouze při 50°C .

	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	139
--	---	-----

Deseda

Koncentrační profily Basacrylot GL/Tesil S za přísady sym.-tetrachlorethanu při 50 °C

$$C_s = 1,95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$$

50 °C/9 min.

Q = 0.82650

$$C_s = 3,32 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$$

50 °C/49 min.

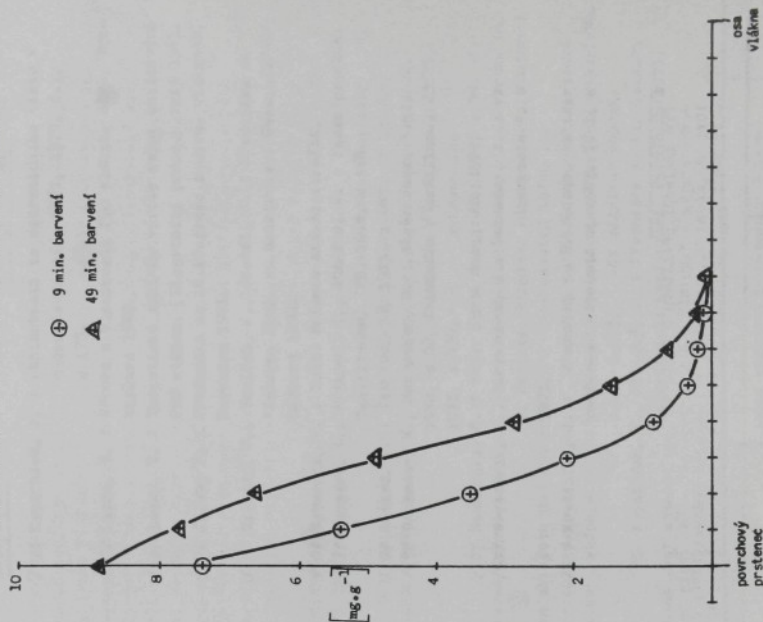
$\eta = 1.17591$

dtto + slepá
lázeň 115 Kč/h

Změna koncentračního profilu Basacrylrot Gl/Tesil S s dobou barvení při 50 °C za přísady 3 g.l⁻¹ sym.-tetrachlorethanu

⊕ 9 min. barvení

A 49 min. barvení



4.8.5 Diskuze výsledků

Značná intenzifikace barvení dosažená při neorthodoxně nízkých teplotách zejména 1,1,2,2-tetrachlorethanem je pozoruhodná jak po teoretické, tak i technické stránce. Rámcově byl potvrzen pracovní předpoklad, že přenašečové vlastnosti organických rozpouštědel vzrůstají úměrně se stupněm ovlivnění mechanicko-fyzikálních vlastností čistým rozpouštědlem vyjádřeným podle Rebenfelda hodnotou tzv. nulové sráživosti. Tento jev se může projevit jen u rozpouštědel nerozpustných nebo nepatrně rozpustných ve vodě tj. tam, kdy při aplikaci "z vodných emulzí" dochází k vysoké adsorpci na vlákno, ke kterému má rozpouštědlo podstatně vyšší afinitu než k vodnému prostředí.

Bohužel praktickému použití 1,1,2,2 - tetrachlorethanu stojí v cestě značná toxicita této látky. Zdravotní rizika podle Merholde^{96/} jsou : akutní ($A/6 = 6$, chronické ($CH/6 = 6$)*). Nadějnější jsou obě další rozpouštědla, se kterými bylo dosaženo rovněž účinné intenzifikace v oblasti nízkých teplot :

chlorbenzen $A = 3$ $CH = 3$,
trichlorethylen $A = 3$ $CH = 2$,

avšak ani zde nelze počítat s použitím v otevřených barvicích aparátech.

Ani další koloristický orientační průzkum prozatím nevedl k rozpouštědlu - přenašeči, které by účinkem podstatněji převyšovalo Spolepren X a neptínášelo s sebou problémy zvýšené toxicity ad.

* Pro základní představu o toxicitě jsou uváděna tzv. zdravotní rizika - "akutní" - A a "chronická" - CH. Svědla je lóti stupnová: 0...neškodný, 10...krajně jedovatý/96/. Celkové toxikologické posouzení ovšem zahrnuje další kritéria.

Literatura

- / 1/ Kryštofek, J. : Zajímavosti ze zahraničního tisku v oboru textilním, SVÚT, 1979, č.1, s.173.
- / 2/ Lacko, V. : Výroba a vlastnosti PES vláken. Alfa, Bratislava 1968.
- / 3/ Lacko, V. : Teoretické základy výroby velmi smrštlivých PES vláken. [Disertační práce.] Svit 1961.
- / 4/ Jacob, F. : Přednáška na 10.kongresu o chem. vláknech, Dornbirn 1971.
- / 5/ Milický, J., Vaníček, J., Dostál, J. : Přednáška na "Intern. Symp. on Macromolek. Chem. IUPAC", Taškent 1978.
- / 6/ Voborník, V. : Text. Science and Res., XIII, s.35.
- / 7/ Burgert, L., Ptáček, J., Růžicka, J. : Faserforsch.u. Textiltech., 29, 1978, s.426.
- / 8/ Renard, P. : Teintex, 36, 1971, s.845.
- / 9/ Beckmann, W., Hammacher, H. : Bayer Fabr. Rev., 22, 1972, s.22, Chemiefas./Textilind., 23/75, 1973, s.436.
- /10/ Hammacher, H. : Bayer Fabr. Rev., 22, 1972, s.28.
- /11/ Kryštofek, J., Suchardová, J., Voborník, V. : Předn. na 9. Mezinár. kongresu "Intercolor", Bukuresti 1973.
- /12/ Kryštofek, J. : Přednáška na 9. celost. koloristické konferenci, Pardubice, 1973, (Čsl. kolorista, č.16, s.37).
- /13/ Kryštofek, J., Milický, J. : Přednáška na 11. Celost. koloristické konferenci, Pardubice 1975.

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	142
---	-----

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	143
---	-----

- /14/ Kryštálek, J., Miličák, J. : J. Soc. Dyers Col., 96, 1980, s.117.
 /15/ Nguyen Thi Ngyan : Diplomová práce, VŠCHT, Pardubice 1973.
 /16/ Siepmann, E. : Melliland Textilb., 49, 1968, s.57.
 /17/ Rossbach, V., Müller, H., Nlessen, D. : Textilveredlung, 9, 1977, s.336, 452.
 /18/ Kryštálek, J. : Textil, 30, 1975, s.443.
 /19/ Maerow, S.B., Kobza, M. : Text. Res. J., 31, 1961, s.697.
 /20/ Zollinger, H. : Amer. Dyest. Rep., 54, 1965, s.634.
 /21/ Wegmann, J. : Melliland Textilber., 39, 1958, s.408.
 /22/ Bitzer, M.D., Brielmeier, H.J. : Melliland Textilber., 41, 1960, s.62.
 /23/ Vogel, T., De Bruyns, J.A.M., Zimmermann, C.L. : Amer. Dyest. Rep., 47, 1958, s.581.
 /24/ Glenz, O., Beckmann, W. : Melliland Textilber., 38, 1957, s.296.
 /25/ Glenz, O. : Melliland Textilber., 38, 1957, s.1152.
 /26/ Beckmann, W. : J. Soc. Dyers Col., 77, 1961, s.616.
 /27/ Rosenbaum, S. : Text. Res. J., 34, 1964, s. 52, 159, 291.
 /28/ Rosenbaum, S. : Text. Res. J., 33, 1963, s.899.
 /29/ Balmforth, D., Bowers, C.A., Quilon, T.H. : J. Soc. Dyers Col., 80, 1964, s.577.
 /30/ Wirtz, A. : Melliland Textilber., 37, 1956, s.83.
 /31/ Rosenbaum, S., Goodwin, F.L. : J. Appl. Polym. Sci., 9, 1965, s.333.
 /32/ Sand, H. : Kolloid Zeitschr. u. Zeitschrift f. Polym., 218, 1967, s.30, 124.
 /33/ Cegarra, J. : J. Soc. Dyers Col., 87, 1971, s.149.

- /34/ Beckmann, W. : Melliland Textilber., 39, 1958, s.1121.
 /35/ Harwood, R.J., McGregor, R., Peters, R.H. : J. Soc. Dyers Col., 88, 1972, s.216, 288.
 /36/ Bonche, M. : Teintex, 33, 1968, s.519.
 /37/ Moryganov, P.V., Melnikov, B.N., Ližikševa, O.B. : Tekhnol. text. prom., 5, 1962, s.22, 114.
 /38/ Feuchtmayer, F., Würz, A. : J. Soc. Dyers Col., 77, 1961, s.626.
 /39/ Vickenstaff, T. : The Phys. Chemistry of Dyeing. Oliver and Boyd, London 1954.
 /40/ Cegarra, J., Puente, P., Valdeperes, J. : Text. Chem. Col., 6, 1974, s.170.
 /41/ Mayer, U., Ender, W., Würz, A. : Melliland Textilber., 47, 1966, s.653, 772.
 /42/ Carbonell, J., Frauenknecht, J. : Textilveredlung, 1, 1966, s.57.
 /43/ Carbonell, J. : Amer. Dyest. Rep., 55, 1966, s.956.
 /44/ Crank, J. : Phil. Mag., 39, 1948, s.362.
 /45/ Rosenbaum, S. : J. App. Polym. Sci., 7, 1963, s.1225.
 /46/ Goodwin, F.L., Rosenbaum, S. : Text. Res. J., 35, 1965, s.439.
 /47/ Patterson, D., Sheldon, R.P. : Trans Farad. Soc., 55, 1959, s.1254.
 /48/ Dimov, K., Chardalov, I. : Textiltechnik, 23, 1973, s.374.
 /49/ Carbonell, J., Haster, R., Merminod, J.P. : Chemiefas., 24, 1974, s.391.
 /50/ Cegarra, J., Puente, P. : Text. Res. J., 37, 1967, s.343.

- /51/ Glenz, O., Beckmann, W., Wunder, W. : J. Soc. Dyers Col., 75, 1959, s.141.
 /52/ Beckmann, W., Glenz, O. : Welland Textilber., 38, 1957, s.783.
 /53/ Rosenbaum, S. : J. Polym. Sci., 3A, 1965, s.1949.
 /54/ Flath, H.J., Moritz, R., Badawieh, J. : Textiltechnik, 28, 1978, s.103.
 /55/ Williams, M.L., Landel, R.F., Ferry, J.D. : J. Amer. Chem. Soc., 77, 1955, s.3701.
 /56/ Fujita, H., Kishimoto, A., Matsumoto, K. : Trans Farad Soc., 56, 1960, s.424.
 /57/ Peters, R.H., Ingamells, W. : J. Soc. Dyers Col., 89, 1973, s.397.
 /58/ Bell, J.P. : J. Appl. Polym. Sci., 12, 1968, s.627.
 /59/ Ingamells, W., Narasimhan, K.V. : J. Appl. Polym. Sci., 20, 1976, s.2271.
 /60/ Dumbirton, J.H., Bella, J.P., Murayama : J. Appl. Polym. Sci., 12, 1968, s.2491.
 /61/ Walters, J.P., Buchanan, D.R. : Text. Res. J., 47, 1977, s.398, 451.
 /62/ Ingamells, W., Narasimhan, K.V. : J. Soc. Dyers Col., 93, 1977, s.306.
 /63/ Ingamells, W., Peters R.H., Thornton, J. : J. Appl. Polym. Sci., 17, 1973, s.3733.
 /64/ Gur-Arieh, Z., Ingamells, W. : J. Soc. Dyers Col., 90, 1974, s.8.
 /65/ Guirajani, M.L., Saxena, R.K. : J. Soc. Dyers Col., 95, 1979, s.330.
 /66/ Rattee, I.D., Breuer, M.M. : The Physical Chemistry of Dye Adsorption. Acad. Press, 1974, London - N.York.

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	146
---	-----

Textilber

- /67/ Ingamells, W., Sherket, H. : J. Soc. Dyers Col., 93, 1977, s.448.
 /68/ Ingamells, W., Yabani, A. : J. Soc. Dyers Col., 93, 1977, s.417.
 /69/ Kryštofek, J. : Textil, 37, 1982, s.175.
 /70/ Piedmont Sect. : Amer. Dyest. Rep., 48, 1959, s.23.
 /71/ Schreiner, G. : Textiltechnik, 24, 1974, s.300, 353.
 /72/ Balmforth, D. a kol. : J. Soc. Dyers Col., 82, 1966, s.405.
 /73/ Weingarten, R. : Text. Praxis, 28, 1973, s.231, 340, 397.
 /74/ Rieker, J., Terlingen, M. : Melland Textilber., 56, 1973, s.556.
 /75/ Rawicz, F.M., Gates, D.M., Rutheford, H.A. : Amer. Dyest. Rep., 50, 1961, s.320.
 /76/ Hornuif, G., Grimm, H. : Faserforsch. u. Textiltech., 15, 1964, s.75.
 /77/ Jin, C.R., Gates, D.M. : Amer. Dyest. Rep., 53, 1964, s.64.
 /78/ Interní analytické a zkušební postupy KP Chemopetrol, Planá n.l. - Silon KP.
 /79/ Die analyzy VÚOS, Pardubice - Rybitví.
 /80/ Kryštofek, J., Miltký, J. : Textil, 37, 1982, s.55.
 /81/ Miltký, J. : Matematické modelování zušlechťovacích procesů. [Skripta VŠCHT.], Pardubice 1978.
 /82/ Miltký, J., Hofmann, M., Čáp, J. : Proc. Conf. COMPSTAT, Leiden 1978.
 /83/ Prikryl, J. : Mikrospektrofotometrie transportních jevů barviv v textilních vláknech.
 [Kandíd. disertace.] Pardubice 1979, VŠCHT.

Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	147
---	-----

Textilber

- /84/ Müller, H. : Zur Färbung anionisch modifizierter Polyamidfasern mit ketonischen Farbstoffen. Aachen 1973.
- /85/ Chao N.P.C., Cucullo, J.A., Gallant, A.R., George, T.W. : Appl. Polym. Symp. No 27, 1975, s.193.
- /86/ Vaníček, J. : Nepublikované výsledky. Planá n.L. - Sílón KP.
- /87/ Rochas, P., Courmont, M. : Chemiefasern, 10, 1960, s.566.
- /88/ Keller, K.H. : Textilveredlung, 13, 1976, s.140.
- /89/ Roberts, G., Solanki, R.K. : J. Soc. Dyers Col., 95, 1979, s.226.
- /90/ Laž, L., Glogas, G., Koudelka, Z. : Chemiefasern, 21, 1971, s.209.
- /91/ Rebenfeld, L. : Lenzinger Berichte, 40, 1976, s.22.
- /92/ Ritznick, A.S., Weigmann, H.D., Rebenfeld, L. : Text. Res. J., 42, 1972, s.720. Text. Res. J., 43, 1973, s.176.
- /93/ Weigmann, H.D., Ribnick, A.S. : Text. Res. J., 44, 1974, s.165.
- /94/ Rebenfeld, L., Makarewicz, P.J., Weigmann, H.D., Wilkes, G.L. : J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem., C15, 1976, s.279.
- /95/ Rebenfeld, L., Matkowská, R.D., Weigmann, H.D. : Přednáška na 18. mezinár. kongresu o chem. vlákních, Dornbirn 1979.
- /96/ Marhold, J. : Přehled průmyslové toxikologie. Praha, SZN 1964.

ZAJÍMAVOSTI ZE ZAHRANIČNÍHO TISKU V OBORU TEXTILNÍM
Pro interní potřebu čs. textilního průmyslu vydává
Státní výzkumný ústav textilní Liberec - útvar OBIS
U Jezu č.2, 460 97 Liberec

Rídí redakční rada:

Ing. Helmut Ježek, Ing. Nina Krouská

Marie Peštová, Alois Polák, Olga Steinerová

Ing. Zoltán Szabo, Svantovít Vošmera

Odpovědný redaktor : Ing. Emanuel Rydlová

Odborná redakce : Ing. Josef Mňule

Vychází čtyřikrát ročně. Vydávání povoleno ev. číslem
ÚVT-74 049 ze dne 13.12.1974. Předplatné Kčs 120,-
stanoveno výměrem SVUT č. 032/83 ze dne 12.7.1983 na
základě výměru ČCU a SČÚ č. 276/131/1977 ze dne
1.3.1975, ČJK 735 z.l.

	Státní výzkumný ústav textilní, Liberec	148
--	---	-----

Das Färben von anionisch modifizierten Polyester-Schrumpf-
fasern bei niedrigen Temperaturen
(Formeln-Faserstoffe-Fertigware 1/89,s.9)

Ve zkrácené podobě jsou zde v němčině zveřejněny zá-
sadní výsledky uvedené v příspěvku I a II.

Das Färben von anionisch modifizierten Polyester-Schrumpfasern bei niedrigen Temperaturen

Dipl.-Ing. Jiří Krýstůfek
Staatliches Textilforschungsinstitut
(SVÚT) Liberec, ČSSR

0. Vorbemerkungen

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit einigen Ergebnissen koloristischer Untersuchungen an einer Entwicklungsvariante von PE-Schrumpfasern tschechoslowakischer Provenienz mit der Arbeitsbezeichnung TESIL S. Diese enthält als koloristisch wirksame Komponente das Natriumsalz der 5-Sulfoisophthalsäure, was den Einsatz kationischer Farbstoffe ermöglicht. Dabei müssen Färbbedingungen angewandt werden, welche die Schrumpffähigkeit der Faser nicht beeinträchtigen. Dies beinhaltet einen Kompromiß, denn die notwendigerweise beträchtlich herabgesetzten Färbetemperaturen ermöglichen auch beim Einsatz von Carriern nur helle Farbtöne. Dennoch ist eine solche Färbung in vielen Fällen ausreichend, da die gefärbten Garne in der Regel mit normal gefärbten Garnen aus nichtschumpfenden Fasern verzwirnt werden. Damit wird der Einsatz des wirtschaftlich vorteilhaften Färbens in der Flocke oder im Kammzug ermöglicht.

1. Eigenschaften der anionisch modifizierten Polyester-Schrumpfaser

Die untersuchte Entwicklungsvariante der PE-Stapelfaser TESIL S basiert auf der chemischen Modifizierung des Polyethylenterephthalates durch zwei Komponenten. Bei der Herstellung des Polymeren wird die Terephthalsäure teilweise durch Isophthalsäure (8 Mol-Prozent) bzw. durch das Natriumsalz der 5-Sulfoisophthalsäure (1,5 Mol-Prozent) ersetzt.

Die Isophthalsäure trägt zu den geforderten Gebrauchseigenschaften dadurch bei, daß sich als Folge der Einstellung ihrer günstigsten Konformation die Polymerkette einbiegt. Bei der Verstreckung wird zwar das Makromolekül des Kopolyesters gerade gestreckt, aber nur um den Preis anspruchsvollerer isomerer Strukturen. Daran folgt bei Einwirkung höherer Temperaturen ein erhöhter Schumpf. Aufgrund der Kokondensation verändert sich gleichzeitig die Kristallisationsfähigkeit, wodurch das Schrumphen der Faser erleichtert und die Schumpfkraft vergrößert werden. (1-5) Die zweite Modifizierungskomponente, das Natriumsalz der 5-Sulfoisophthalsäure, verstärkt den Modifizierungseffekt der Isophthalsäure in dem Sinne, daß der Schumpf schon bei Temperaturen unterhalb 100 °C einsetzt. Zusätzlich verleiht sie der Faser wegen des Einbringens von Sulfogruppen die Affinität zu kationischen Farbstoffen.

Durch die Strukturauflockerung und damit die Erhöhung der Kettenbeweglichkeit in den nichtkristallinen Bereichen wird eine leichtere Anfärbbarkeit mit Dispersionsfarbstoffen erreicht.

Die gelockerte übermolekulare Struktur und der niedrige Polymerisationsgrad bei anionisch modifizierten Polyesterfasern machen sich auch durch einen niedrigeren Schmelzpunkt bemerkbar. Bei unmodifiziertem TESIL beträgt dieser 250 bis 252 °C; bei Fasern vom Typ TESIL S 229,1 °C. Für die Versuche wurde ein Kokondensat mit der Grenzviskositätszahl 0,564 benutzt. Die Temperatur des Glasüberganges T_g bei Anwendung der DTA-Methode betrug $67 \pm 0,5$ °C. Die Faser wurde durch

	Probe unbehandelt	Probe gewaschen bei 45 °C	Probe ge- bäuscht durch Kochen (10 Min.)
tex	0,345	0,387	0,405
Relative Festigkeit	320	318	268
Reißdehnung	23,0	22,4	51,4
Doppelbrechung	187,5	191,2	157,6
Dichte	1,3663	1,3633	1,3737
Kristalliner Anteil	25,0	26,0	34,6
Diethylenglykol	1,97	2,11	2,14
Schrumpf in kochendem Wasser	24,63	23,34	1,88
Schrumpf an der Luft bei 175 °C	34,29	32,59	11,33

Tafel 1 Physikalische und chemische Grundeigenschaften der Polyesterfaser TESIL S

Zugab von 0,4 Prozent TiO_2 matten, das Reckverhältnis betrug 1:4, die Recktemperatur 74 °C. Nach der Reckung wurde nicht fixiert, sondern nur bei 50 °C getrocknet. Der Schwefelgehalt (nach Schöninger) betrug 0,293 Prozent. Weitere Eigenschaften sind in Tafel 1 dargestellt, insbesondere die Veränderungen nach dem Bauschen in kochendem Wasser im Vergleich zum schonenden Waschen bei 45 °C (was dem Ausgangszustand des Materials für die Färbversuche entspricht).

2. Kationische Farbstoffe auf anionisch modifizierten Fasern

Es kann als erwiesen angesehen werden, daß die Bindung kationischer Farbstoffe an anionisch modifizierte PE-Fasern in gleicher Weise wie bei PAN-Fasern erfolgt, das heißt durch Ionenaustausch zwischen Farbstoffkation und Gegenion. Im Falle der anionisch modifizierten PE-Faser (im weiteren als "A-PE" bezeichnet) ist dies das Na^+ -Ion, welches durch die Modifizierungs-komponente in die Faser eingebracht wurde. (6)

Neben der vorwiegend heteropolaren Bindung wurde bei PAN-Fasern die Möglichkeit einer zusätzlichen Wirkung nichtionischer Wechselwirkungen angedeutet. (7–13 u. v.)

Der grundlegende Vorteil, der bei der Färbung von A-PE-Fasern mit kationischen Farbstoffen statt mit Dispersionsfarbstoffen auftritt, liegt in der höheren Festigkeit der Faser-Farbstoff-Bindung und infolgedessen in besseren Naß- und Sublimier-eigenschaften. Dennoch bestehen gewisse Einschränkungen. Wenn auch in der Faser TESIL S (oder auch in den tschechoslowakischen A-PE-Fasern TESIL 31, 32, 33) mehr Sulfogruppen enthalten sind als bei den meisten PAN-Fasern, gibt es Probleme beim Erreichen tiefer Färbtöne. Es gelang bisher nicht, in technologisch vertretbaren Zeiträumen alle Sulfogruppen zu nutzen. Die Farbstoffkationen diffundieren in das Innere der A-PE-Faser langsamer als bei Acrylfasern, und diese Diffusion wird durch steigende Temperatur nicht so stark beschleunigt wie bei Acrylfasern. (6, 14)

Die Aktivierungsenergie der Färbung der

Farbstoff	Colour Index: Basic ...	Lichtechtheit Carriermenge ohne	0,3 g/l	1 g/l
Astrazongelb GL	Yellow 28	5–6	5	5
Basarygelb 5RL	Yellow 25	5	5	5
Maxilongelb 2 RL	Yellow 19	5–6	5–6	5–6
Crypurgelb 5G	Yellow 12	4–5	4	4
Crypuroorange GL	Orange 21	5–6	5	4–5
Basacrylrot GL	Red 29	5–6	5	5
Kationnyl krasnyj 2S	Red 22	5	4–5	4–5
Astrazonblau FGL	Blue 44	5	5	5
Basacrylblau GL	Blue 54	5	5	5
Crypurbau GL	Blue 42	4–5	4–5	4–5
Kationnyl sinyj 2K	—	4–5	4–5	4–5

Tafel 2 Lichtechtheit ausgewählter kationischer Farbstoffe auf der Polyesterfaser TESIL Färbbedingungen: 40 Min. bei 50 °C gefärbt unter Zusatz des Carriers SPOLAPREN X

A-PE-Faser (117 kJ/mol) übersteigt nicht die bei Dispersionsfarbstoffen üblichen Werte, wogegen bei PAN-Fasern Aktivierungsenergien bis zu 435 kJ/mol angegeben werden. (15)

Aus diesem Grunde wurde für die Kaloristuk anionisch modifizierter PE-Fasern der Begriff des scheinbaren Sättigungswertes eingeführt, welcher im Gegensatz zum Sättigungswert im Gleichgewichtszustand, das heißt zum echten Sättigungswert, einen Sonderfall der kinetischen Kriterien darstellt. (16)

Dieses Kriterium begrenzt die Anzahl bei A-PE-Fasern einsetzbar kationischen Farbstoffen beträchtlich. Eine weitere Begrenzung bringt die Lichtechtheit, welche bei anionisch modifizierten PE-Fasern um 1 bis 2 Noten niedriger liegt als bei Acrylfasern (17, 18, 19). Bemühungen, diesen Zustand durch Zusatz verschiedener Stabilisatoren zur Faser Substanz zu verbessern, waren bisher nicht erfolgreich. (20, 21 u. a.)

In Tafel 2 sind geeignete kationische Farbstoffe

stoffe aufgeführt. Bei der Auswahl wurde insbesondere die Lichtechtheit bei hellen Färbtönen berücksichtigt.

Die Versuche wurden auf einer Labor-Färbanlage Multicolor der Firma PRE-TEMA durchgeführt. Als Farbstoff wurde BASACRYLROT GL (CI, Basic Red 29) eingesetzt. Dieser hat sich auf Basis üblicher koloristischer Methoden für die in Betracht gezogene Färbung bei niedriger Temperatur gut bewährt. Außerdem wurden auf A-PE-Fasern gute Lichtechtheiten erreicht, auch bei hellen Nuancen. Eingesetzt wurde konzentrierter (300prozentiger) Farbstoff.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Einfluß der Färbbedingungen auf den Schrumpf

Wird die Färbbedingungen wegen einer möglichen Gefährdung der Schrumpffähigkeit der Faser (toleriert wird eine Reduzierung des Schrumpfes von ursprünglich 24

Temperatur °C	Carrier g/l	Restschumpf nach dem Färben %				
		Färbezeit in Minuten				
		9	16	25	36	100
ungefärbtes Material						
		24,63				
45	ohne	23,42	—	—	—	23,38
	0,3	23,24	22,93	22,63	22,47	21,62
	1,0	22,91	22,05	21,32	20,68	18,85
50	ohne	22,54	—	—	—	22,56
	0,3	22,04	21,35	20,73	20,40	19,42
	1,0	21,24	20,56	19,47	18,43	16,28
55	ohne	21,22	—	—	—	21,08
	0,3	20,97	20,26	19,67	19,12	17,73
	1,0	20,33	19,45	18,25	17,39	15,16
60	ohne	17,46	—	—	—	17,21
	0,3	17,31	17,09	16,43	15,95	14,38
	1,0	16,89	16,22	15,37	14,64	13,37
65	ohne	13,53	—	—	—	13,42
	0,3	—	—	12,52	—	—
	1,0	—	—	11,60	10,53	7,90

Tafel 3 Restschumpf in kochendem Wasser nach dem Färben

bis 25 Prozent auf etwa 18 Prozent) ein-
geengt sind, wurde der Einfluß von Färbe-
temperatur, Carriermenge und Färbezeit
untersucht. Aus Tafel 3 ist zu sehen, daß
bereits eine Färbetemperatur von 65 °C
einen so hohen Schumpf hervorruft, daß
diese nicht angewandt werden kann.

Weiterhin wurde festgestellt, daß bei die-
ser Temperatur ohne Carrierzusatz die Fa-
ser fast augenblicklich ausschumpft. Eine
weitere Veränderung tritt mit zunehmender
Zeit praktisch nicht ein. Bei Einsatz
eines Carriers wird der Verlust der
Schumpffähigkeit noch größer, wobei
zwei Einflüsse wirken, nämlich die Erhö-
hung der Carrier-Konzentration und die
der Färbezeit.

Eine Optimierungsstudie, welche die
zweckmäßigste Variante des Färbens bei

geringstem Schumpf des Fasermaterials er-
möglichst, wird derzeit erarbeitet. (23)

3.2. Vergleich der Übergangstemperatur beim Färben und Schumpfen

Es wurde versucht, die Temperaturab-
hängigkeit des Faserschumpfes ähnlich
zu interpretieren wie bei der Sorption be-
ziehungsweise von ihnen abgeleiteten Grö-
ßen (Bild 4).

Dazu wurden bei verschiedenen Tempera-
turen die Schumpfwerte ϕ_T nach 10minü-
tiger Einwirkung von Wasser entsprechen-
der Temperatur bestimmt.

In Bild 4 ist die Abhängigkeit von ϕ_T von
der Temperatur zusammen mit dem Ver-
lauf der Anfärbbarkeit (ohne Carrier, Sorp-
tion nach 36 Minuten) aufgetragen. Auf-
grund der Beziehungen, welche auch
Chao, Cucullo und Koll (24) benutzten,

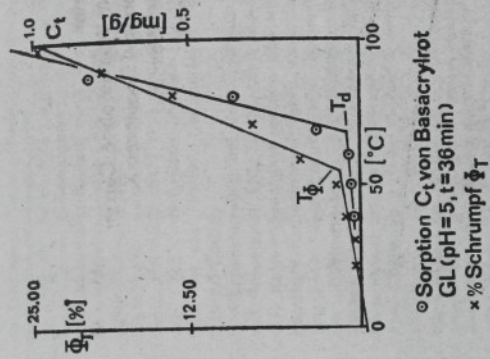


Bild 4 Temperaturabhängigkeit von Anfärbbarkeit
und Faserschumpf bei TESIL S

ionischen roten Farbstoffes auf TESIL S bei
50 °C, wo nur eine geringe Reduzierung
des Faserschumpfes erfolgt, ist in Bild 5
dargestellt. Um auch den Gleichgewichts-
zustand des Systems zu erfassen, wurde
die Färbezeit auf 312 Stunden verlängert,
ohne daß das volle Gleichgewicht erreicht
wurde.

Aus den Ergebnissen folgt, daß eine
Zugabe des Carriers SPOLAPREN X (tsche-
choslowakisches Produkt auf der Basis Xy-
len-Biphenyl-Naphthalen) erforderlich ist,
wobei hier 1 g/l (entspricht 6 Prozent der
Fasermasse) zugesetzt wurden. Erprobt wur-
den auch Carrier anderer Basis, die kein
anderes Ergebnis brachten.

Während des Färbens erfolgt gleichzeitig
das Schumpfen der Faser. Eine ver-
änderte Faserstruktur kann eine ver-
änderte Anfärbbarkeit zur Folge haben.
Färbeversuche mit TESIL S, welches durch
13minütige Behandlung mit Sell Carrier
bei Siedetemperatur voll ausgeschumpft
war, haben eine langsamere Sorption er-
wiesen. Dies kann in Zusammenhang mit
der Zunahme des kristallinen Anteiles in
der Faser während des Bauschvorganges
gebracht werden. Bei der Relaxierung
kommt es zu einer thermodynamisch
günstigen Anordnung der Ketten (26)
und damit auch zu einer Verlängerung
des Diffusionsweges. Daraus folgt, daß
die Sorptionsabhängigkeit bei der „unge-
bäuschten“ Variante durch einen allmäh-
lich steigenden Immobilisierungsmecha-
mus aufgrund der angedeuteten Umgrup-
pierung der Innenstruktur schwer über-
schaubar wird. Mit der mathematischen
Bearbeitung dieses Phänomens befaßten
sich die Arbeiten 23, 25, 27.

3.4. Einfluß der Farbstoffkonzentration auf die Färbegeschwindigkeit

Das Aufziehen des Farbstoffes auf die Fa-
ser kann bis zu einer Zeit von 30 bis 40 Mi-
nuten (in manchen Fällen bis zu 60 Minu-
ten) durch die bekannte Abhängigkeit zwis-
chen der Sorption des Farbstoffes C_T
und der Färbezeit t beschrieben werden:

wurde mit Hilfe der Methode approximati-
ver Geraden die Übergangstemperatur
des Schumpfes bestimmt mit $T \cdot \phi_T =$
55,6 °C, während die Übergangstemperatur
der Färbung (25) höher liegt, nämlich bei
 $T \cdot \phi_T = 68,3$ °C. Daraus resultieren offen-
sichtlich die Kompromißlösungen des be-
schriebenen Vorhabens, wie sie durch tech-
nologische Forderungen gegeben sind.

Bei Einsatz eines Carriers ist die Tem-
peraturabhängigkeit des Faserschumpfes
bedeutend komplizierter; sie ändert sich
sowohl mit der Einwirkungszeit als auch
mit der Konzentration des Carriers.

3.3. Sorptionsisothermen in Abhängigkeit von der Zeit bei 50 °C

Das Aufziehverhalten eines typischen kat-

1.50

② ungebauscht ohne Carrier

△ gebauscht in kochendem Wasser ohne Carrier

③ ungebauscht; Zusatz von 1g/l Spolapren X

△ gebauscht in kochendem Wasser;

Zusatz von 1g/l Spolapren X

 C_t [mg/l]

-0.75

t [min]

1200

2400

312 h

Bild 5 Verlauf der Sorption C_t von Basacrylat GL auf TESIL S (50 °C; 4 bis 240 min. und 312 h; 5 % Farbstoff)

$$C_t = K_1 \sqrt{t} \quad (1)$$

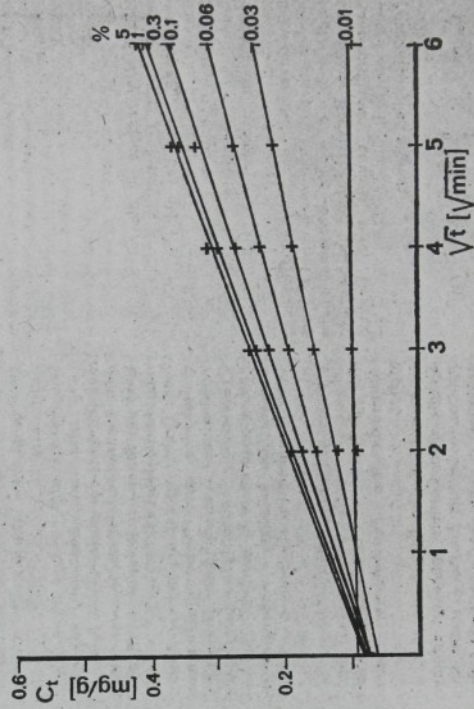
wobei K_1 die Bedeutung einer Geschwindigkeitskonstanten zugeschrieben werden kann. (28) Die mathematische Beschreibung des gesamten Sorptionsverlaufes kann mittels der Cagarrá-Puente-Gleichung erfolgen, in Modifizierung auf

die Anfangssorption (25). In den Bildern 6 und 7 ist gemäß Gleichung (1) die Abhängigkeit der Sorptionsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration des Farbstoffes Basacrylat GL dargestellt. Es ist ersichtlich, daß sich von einer bestimmten Konzentration des Farbstoffes in der Flotte an die Färbegeschwindigkeit fast nicht mehr erhöht. Dies ist aus der Akryl-Faser-Färberei bekannt: Mayer et al. (29) geben die konstante Färbegeschwindigkeit über $C_0 = 30$ mg/l

on (allerdings für das Färben bei Kochtemperatur und ohne Carrier). In unserem Falle läßt sich aus Bild 5 und der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten nach Gleichung (1) feststellen, daß die Sorptionsgeschwindigkeit oberhalb einer Farbstoffkonzentration von 0,2 Prozent konstant bleibt, das heißt ab 33 mg/l unter Zugabe von 1 g/l Carrier, beziehungsweise oberhalb der etwa halben Konzentration bei 0,3 mg/l Carrier.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Rosenbaum (10, 30, 31) und Mayer (19) kann angenommen werden, daß eine konstante Färbegeschwindigkeit unter den gegebenen Bedingungen zum Zeitpunkt der Sättigung der Oberflächenbindungsstelle erreicht wird. In unserem Falle kann es nur um die Sulfogruppen gehen. Eine Beteiligung von COOH-Gruppen

Bild 6 Verlauf der Sorption C_t von Basacrylat OL auf TESIL S in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration bei Zusatz von 1 g/l SPOLAPREN X



3.5. Nichtgleichgewicht-Sorptionsisothermen

Wir haben versucht, die experimentellen Daten in Form eines besonderen Typs von Isothermen zu interpretieren. Es handelt sich um einen Zustand, der weit vom Gleichgewicht entfernt ist, aber wo es

wurde experimentell ausgeschlossen, denn gleiche Sorptionswerte wurden auch in stark saurem Milieu erreicht, wo die Wirkung dieser Gruppen durch die weitgehende Unterdrückung ihrer Dissoziation unmöglich ist (6). Offen bleibt jedoch die Frage, wie sich die postulierte „Oberflächenschicht der gesättigten Bindepunkte“ aufgrund des Einflusses des Carriers real darstellt.

Die Bilder 6 und 7 lassen erkennen, daß der lineare Anstieg der Sorptionsgeraden einen Ordinatenabschnitt liefert, dem die Bedeutung einer augenblicklichen Anfangssorption A_0 zugeschrieben werden kann.

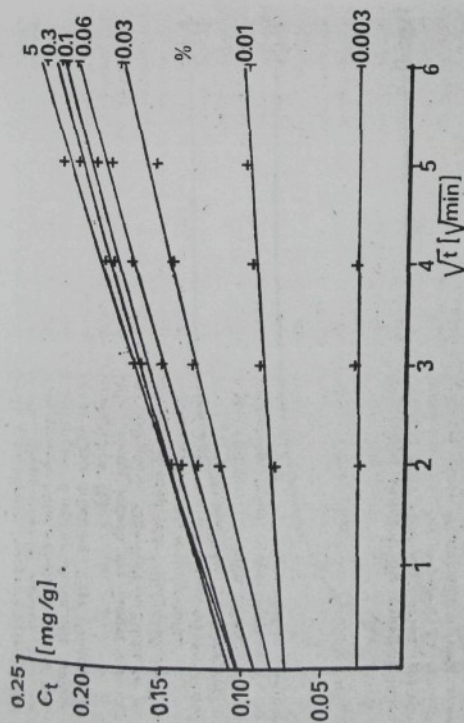


Bild 7 Verlauf der Sorption C_t von Basacylot GL auf TESIL S in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration bei Zusatz von 0,3 g/l SPOLAPREN X (Färbtemperatur 50 °C)

trotzdem interessant ist, die Abhängigkeit zwischen der Farbstoffkonzentration auf der Faser C_s und der aktuellen Konzentration in der Färbeflotte C_t festzuhalten. Der Zustand in der 9. Färbeminute ist in Form der sogenannten Nichtgleichgewicht-Sorptionsisothermen in Bild 9 dargestellt.

Bei dem Versuch, die Langmuir-Gleichung mathematisch zu untermauern, hat sich gezeigt, daß die größte Übereinstimmung bei völliger Baderschöpfung bei niedrigen Konzentrationen erreicht wird. Deshalb wurde die Langmuir-Beziehung durch ein Adsorptionsglied ergänzt:

$$C_t = a + \frac{K \cdot S \cdot C_t}{1 + K \cdot C_t} \quad (2)$$

Die graphische Darstellung der Versuchspunkte aus den errechneten Abhängigkeiten erfolgt in Bild 9. Die Berechnung wurde als nichtlineare Regression des Quadrats der prozentuellen Fehler auf dem Kleinrechner HP 9825A unter Benützung des Kriteriums der Summen-Minimierung durchgeführt (32, 33).

Nach Einführung des angeführten Adsorptionsgliedes verschiebt sich die Langmuir-Abhängigkeit über die (irreversible) Grundadsorption über die (irreversible) Anfangsadsorption A_0 entspricht und welche sich bei kinetischen Abhängigkeiten bemerkbar macht (siehe Bilder 6 und 7).

4. Praktische Erkenntnisse

Für die Praxis des Färbens geht aus den vorhergehenden Feststellungen hervor, daß:

1. beim Färben im Bereich von 50 °C der Einsatz eines Carriers unbedingt erforderlich ist, wobei die Erhöhung seiner Konzentration auf über 1 g/l (das heißt 6 Pro-

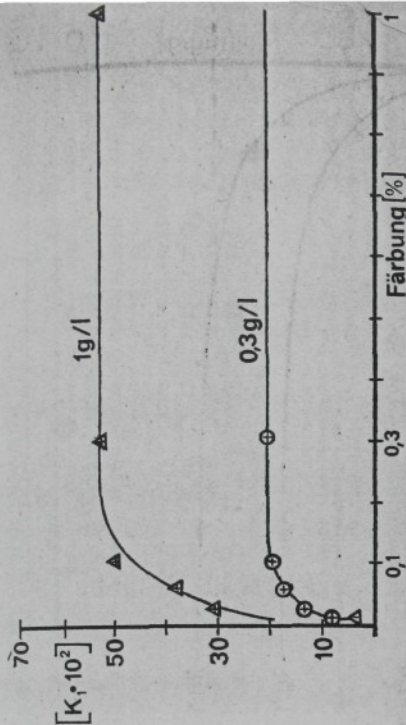


Bild 8 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten K_t beim Färben von TESIL S mit Basacylot GL von der Farbstoffkonzentration in der Färbeflotte unter Verwendung von 0,3 bzw. 1 g/l SPOLAPREN X (Färbtemperatur 50 °C)

zent der Faser) ineffektiv ist, 2. eine Farbstoffkonzentration oberhalb 0,1 bis 0,15 Prozent des verwendeten Testfarbstoffes Basacylot GL (entspricht ungefähr 0,5 Prozent eines Handelsfarbstoffes) nicht zweckmäßig ist,

3. damit gerechnet werden muß, daß bei derartig hellen Färbungen ein wesentlicher Teil des Farbstoffes sehr schnell auf die Faser aufzieht, nämlich schon beim ersten Kontakt der Faser mit der Färbeflotte. Je nach der Gesamtärbeitszeit handelt es sich um 25 bis 40 Prozent der Gesamtmenge des verwertbaren Farbstoffes.

Der gefärbten Uneinheitlichkeit, welche sich bei der begrenzten Farbstoffmenge bemerkbar machen müßte, kann einfach dadurch begegnet werden, daß mit einem zweckmäßigen Überschuß an Farbstoff in der Färbeflotte gearbeitet wird (was bei hellen Färbungen wirtschaftlich vertretbar ist). Somit bleibt auch für den Teil des Materials, der nicht in der Anfangsphase vom Farbstoff er-

reicht wird, eine Badkonzentration, unter der die Anfangsadsorption in praktisch gleichem Umfang verläuft (siehe Bild 7). Das weitere Aufziehen des Farbstoffes aufgrund der Diffusion in die nahe unter der Oberfläche der Faser gelegenen Bereiche verläuft dann so langsam, daß das Färbverfahren insgesamt keine Egalitätsprobleme mit sich bringt. Das Prinzip des Färbens mit einer „Flotte mit Reservestoffkonzentration“ beinhaltet allerdings eine Begrenzung der erreichbaren Nuancen.

Das steht aber keineswegs im Widerspruch zum technologischen Zweck, denn üblicherweise ist der erreichte Farbton immer noch heller als der auf der nicht-schrumpfenden Komponente bei gewirtem Garn. Falls nötig, kann eine geringere Sättigung durch Herabsetzung der Carrier-Menge erreicht werden.

5. Sorption des Carriers

Die vorliegende Untersuchung des temperaturmäßig recht ungewöhnlichen Färbverfahrens für Polyesterfasern wäre nicht vollständig ohne eine Betrachtung

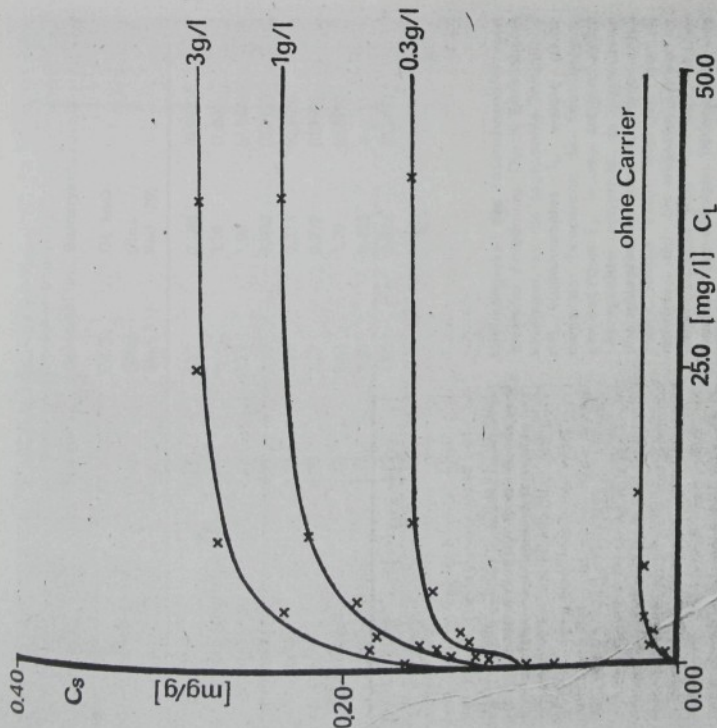


Bild 9 Sorptionsisothermen im Nicht-Gleichgewichtszustand in der 9. Färbeminute bei Anwendung unterschiedlicher Carriermengen (Färbetemperatur von 50 °C)

des wichtigen Faktors "Carrier". Aus der Tafel 10 ist die Kinetik der Sorption von SPOLAPREN X durch TESIL S bei verschiedenen Temperaturen zu ersehen (Konzentration 2 g/l, gravimetrische Bestimmung). Es läßt sich folgendes feststellen:

1. Im Bereich von 20 bis 50 °C steigt mit der

Temperatur der Absolutwert der Sorption des Carriers.

2. Die Sorptionsgeschwindigkeit liegt niedrig; in realen Zeiträumen bleibt sie weit entfernt vom Gleichgewichtszustand. Oberhalb 60 °C verläuft die Sorption so schnell, daß sie überwiegend bereits binnen 10 Minuten erfolgt. Hier geht es offensichtlich um ein schnelles Annehmen an den Sättigungswert (um 65 mg/g).
3. Es gibt Anzeichen dafür, daß unterhalb

Tafel 10 Verlauf der Sorption von SPOLAPREN X durch TESIL S bei verschiedenen Temperaturen (Konzentration 2 g/l, Flottenverhältnis 1:70)

Temperatur °C	Sorption (mg/g) nach Minuten:						
	10	20	30	45	60	180	420
20	2,13	2,57	2,68	3,06	3,20	5,836	7,24
30	3,23	4,81	5,47	6,64	6,80		
40	6,59	9,70	11,59	12,82	13,63		
50	14,47	17,54	20,95	23,42	26,72	31,63	33,50
60	28,39	35,71	42,78	49,17	52,80		
70	46,52	49,82	52,63	55,69	57,05		
80	54,40	55,82	56,87	58,13	58,65		
90	59,15	60,12	60,78	61,52	62,64		

Tafel 11 Verteilung des Carriers SPOLAPREN X zwischen Flotte (C_L) und Faser TESIL S (C_S) (Färbetemperatur 50 °C, Färbzeit 60 Minuten, Flottenverhältnis 1:70)

Ausgangs- konzentration des Carriers in der Flotte	C_S		C_L		Anteil des auf die Faser aufgezogenen Carriers	
g/l	mg/g		mg/g		%	
0,15	8,32		31,14		79,2	
0,30	13,83		102,52		65,0	
0,60	18,26		339,14		43,5	
1,00	23,41		665,57		33,4	
2,00	26,72		1.618,29		19,1	
4,00	32,29		3.538,71		11,5	

lich die Sorption des Farbstoffes zu beeinflussen. Aus den neuesten Erkenntnissen über die Funktion des Carriers geht hervor, daß dieser die Diffusion des Farbstoffes durch direktes Eingreifen in die übermolekulare Struktur beschleunigt, was unter anderem nachgewiesen werden konnte durch die Reduzierung von T_g , gegebenenfalls auch direkt von T_d (Übergangstemperatur des Färbens) (25, 34, 35 u. a.). Konkret wird für das Färben von TESIL S bei 50 °C nur ungefähr $1/5$ des eingesetzten Farbstoffs genutzt. Aus der Tafel 11 läßt sich erkennen, daß sich die Nutzung des Carriers zwar wesentlich verbessert, aber nur um den Preis eines niedrigeren absoluten Sorptionswertes des Carriers und folglich auch des Farbstoffes (siehe Bilder 8 und 9). Als praktische Lösung die-

60 °C die Sättigungswerte des Carriers in der Faser TESIL S mit fallender Temperatur deutlich abnehmen.

Für das Färben der modifizierten Schrupfpolyesterfaser TESIL S bei niedriger Temperatur ist es wichtig, daß ein möglichst großer Anteil des Carriers gleichmäßig und mit optimaler Geschwindigkeit in der ersten Phase des Färbens von der Faser absorbiert wird, um sobald wie mög-

Tafel 11 Verteilung des Carriers SPOLAPREN X zwischen Flotte (C_L) und Faser TESIL S (C_S) (Färbetemperatur 50 °C, Färbzeit 60 Minuten, Flottenverhältnis 1:70)

Ausgangs- konzentration des Carriers in der Flotte	C_S		C_L		Anteil des auf die Faser aufgezogenen Carriers	
g/l	mg/g		mg/g		%	
0,15	8,32		31,14		79,2	
0,30	13,83		102,52		65,0	
0,60	18,26		339,14		43,5	
1,00	23,41		665,57		33,4	
2,00	26,72		1.618,29		19,1	
4,00	32,29		3.538,71		11,5	

Carrier	Konzentration des auf der Faser gebundenen Farbstoffes (mg/g)			
	Ostacet-scharlach S-L2G	Ostacetblau E-LG	Bas. (Disp. Blue 81)	Basacrylot GL konz. (Bas. Red 29)
ohne	0,69	1,25	0,108	(0,047)*
Sym. Tetrachlorethan	12,91	—	3,18	(1,68)
Trichlorethylen	9,29	9,29	1,02	(0,564)
o-Xylen	2,97	3,85	0,292	(0,212)
m-Xylen	3,25	3,92	0,313	(0,205)
p-Xylen	2,85	3,57	0,272	(0,192)
Chlorbenzen	7,65	9,43	1,70	(0,899)
o-Dichlorbenzen	5,35	7,35	0,425	—
SPOLAPREN X	4,97	4,85	0,484	(0,268)

* In Klammern die scheinbar niedrigere Farbliefe vor dem Bauschen

Tafel 12 Einfluß typischer organischer Lösungsmittel im Vergleich zu SPOLAPREN X auf die Sorption von Dispersions- und kationischen Farbstoffen durch TESIL S (Einsatz von 4 g/l bei 50 °C; Behandlung 20 Minuten)

ser gegenläufigen Tendenzen ist der Einsatz von SPOLAPREN X in Mengen von 0,3 bis 1 g/l zu betrachten.

6. Anwendung weiterer intensivierender Stoffe

Nur ganz kurz sollen Ergebnisse der Untersuchung verschiedener Verbindungen angeführt werden, welche als spezifische Carrier bei der hier verfolgten nichtthermischen Färbetechnik auf TE-SIL S-Fasern wirken könnten. Es erschien zweckmäßig, auf die Arbeiten von Rebennfeld et al. (36–40) über die Wirkung von organischen Lösungsmitteln auf die mechanischen Eigenschaften der Polyesterfaser zurückzugreifen. Die genannten Autoren beurteilen die plastifizierende Wirkung des Lösungsmittels gegenüber der Polyesterfaser nach dem Verlauf der Tempera-

ein Lösungsmittel für die Faser). Bei Anwendung dieses Lösungsmittels sinkt zwar die Festigkeit der Faser etwas ab, doch ist die Herabsetzung des Schrumpfmäßigens noch akzeptabel. Dies gilt auch für zwei weitere erfolgreiche Lösungsmittel, und zwar Chlorbenzen ($T_0 = -33^\circ\text{C}$) und Trichlorethylen ($T_0 = -18^\circ\text{C}$).

Die praktische Anwendung ist wegen der Toxizität dieser Stoffe unmöglich, insbesondere bei 1,1,2,2-Tetrachlorethan. Das bestätigt nur, daß die Stoffkombinationen bei allgemein verwendeten Carrierprodukten ein umfangreiches und sich über Jahre hinausziehendes Netz betriebsmäßiger Optimierung durchlaufen mußten.

Literatur

- (1) Pajgirt, O.: Polyesterová vlákna (Polyesterfasern) SNLT, Prag 1973
- (2) Lado, V.: Vyroba a vlastnosti PES-vlákna (Herstellung und Eigenschaften der Polyesterfasern) Alla, Bratislava 1968
- (3) Militský, J.: Vaníček, S.: Krýstůlek, J.; Hartyš, V.: Modifikovaná polyesterová vlákna (Modifizierte Polyesterfasern) SNLT, Prag 1984
- (4) Militský, J.; Vaníček, J.; Dostál, J.: Vortrag anläßlich des „Intern. Sympos. über Macromolekul. Chem. IUPAC Tagchent 1978“
- (5) Rooboad, V.; Müller, H.; Nielsen, D.: Textilveredlung, 9, 1977, S. 336
- (6) Weigmann, J.: Melliland Textilber., 39, 1958, S. 408
- (7) Glens, O.; Beckmann, W.: Melliland Textilber., 38, 1957, S. 206
- (8) Glens, O.; Beckmann, W.: Melliland Textilber., 39, 1958, S. 1132
- (9) Rosenbaum, S.: Text. Res. J., 33, 1963, S. 899
- (10) Sand, H.: Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift f. Polym.
- (11) Moryganov, P. V.; Melnikov, B. N.; Ljoklieva, O. B.: Technol. text. promysl., 5, 1962, S. 114
- (12) Wagner, F.; Würz, A.: J. Soc. Dyers Col., 7, 1961, S. 626
- (13) Slepman, E.: Melliland Textilber., 49, 1968, S. 557
- (14) Krýstůlek, J.: Textil, 30, 1975, S. 443
- (15) Militský, J.; Krýstůlek, J.: J. Soc. Dyers Col., -96, 1980, S. 117
- (16) Beckmann, W.: Hammacher, H.: Boyer Farb. Rev., 22, 1972, S. 2375
- (17) Hammacher, H.: Boyer Farb. Rev., 22, 1972, S. 28
- (18) Krýstůlek, J.; Suchardová, J.; Voborník, V.: Vortrag anläßlich des 9. Internat. Kongresses „Intercolor“ Bukarest 1973

- (20) Jacob, F.: Vortrag anläßlich der 10. Internat. Konferenz „Macromol.“ Prag 1971
- (21) Masrowski, B.; Kobas, M.: Text. Res. Journ., 31, 1961, S. 697
- (22) Jin, C. R.; Cates, D. M.: Amer. Dyestuff Rep., 53, 1964, S. 64
- (23) Militský, J.; Krýstůlek, J.: Mitteilung anläßlich des Kongresses „Intercolor“ Prag 1971
- (24) Chou, N. C.; Cuddeback, T. W.: Appl. Polym. Symp., 27, 1975, S. 193
- (25) Krýstůlek, J.; Militský, J.: Textil, 31, 1982, S. 55
- (26) Flath, H. J.; Moritz, R.; Badawieh, J.: Textiltechnik, 28, 1978, S. 103
- (27) Militský, J.; Krýstůlek, J.: Mitteilung anläßlich des Intern. Kongresses IFATCE Budapest 1981
- (28) Patterson, D.; Sheldon, R. P.: Trans Farad Soc., 55, 1959, S. 1254
- (29) Mayer, U.; Ender, W.; Würz, A.: Melliland Textilber., 47, 1966, S. 653, 772
- (30) Rosenbaum, S.: Text. Res. Journ., 34, 1964, S. 52, 159, 291
- (31) Rosenbaum, S.; Goodwin, F. L.: Journ. Appl. Polym. Soc., 9, 1965, S. 333
- (32) Militský, J.: Matematické modelování zvláště tvrdých procesů (Das mathematische Modellieren der Veredlungsprozesse) Scriptum VSCOT, Pardubice 1978
- (33) Militský, J.; Hoffmann, M.; Čáp, J.: Proc. Conf. COMSTAT, Leiden 1978
- (34) Schreiner, G.: Textiltechnik, 24, 1974, S. 300
- (35) Krýstůlek, J.; Textil, 37, 1982, S. 175
- (36) Rebennfeld, L.: Lenzinger Berichte, 40, 1976, S. 22
- (37) Ribnick, S. A.; Weigmann, H. D.; Rebennfeld, L.: Text. Res. Journ., 42, 1972, S. 720
- (38) Weigmann, H. D.; Ribnick, A. S.: Text. Res. Journ., 44, 1974, S. 165
- (39) Rebennfeld, L.; Matkowski, R. D.; Weigmann, H. D.: Vortrag anläßlich der 18. Internat. Chemiefaserkongress Danubius 1979
- (40) Rebennfeld, L.; Mokarewicz, P. J.; Weigmann, H. D.; Wilkes, G. L.: Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem., C 15, 1976, S. 279

On practical evaluation of dyeing transition temperature
(12. IFATCC Congress; Budapest, 1981)

Je pojednáno o různých metodách zjišťování přechodové teploty barvení T_d s využitím experimentálních podkladů uvedených v předcházejících příspěvcích. Výsledky jsou zahrnuty do souhrnné práce publikované v časopisu Textil (viz. příspěvek č. VI).

Jiří Kryžánek
State Textile Research Institute
Liberec, Czechoslovakia

Jiří Militky
Research Institute for Textile Finishing
Dvůr Králové nad Labem, Czechoslovakia

It is a well-known fact that one of principal characteristics of polymer materials is the glass transition temperature T_g . Getting over this temperature causes marked increase in dyeability (1). According to Ingamells et al. (2) this temperature is referred to as "dyeing transition temperature" T_d .

Dyeing transition temperature T_d can be assessed from isothermal dyeing curves (i.e. from the dependence of mean dye concentration in the fibre C_t on time t) at different temperature levels T in three ways:

- From the dependence of rate constant K (or diffusion coefficient D) on temperature
 - From the dependence of equilibrium dye concentration in the fibre C_∞ on temperature
 - From temperature dependences of dye concentration in the fibre C_t at time t .
- a/ Provided that free volume model of diffusion is valid, there is a possibility to express the dependence of diffusion coefficient D (or rate constant K) on temperature T by the relationship (3)

$$\ln \frac{D(T)}{D_d} = \frac{C_1 (T - T_d)}{C_2 + T - T_d} \quad /1/$$

12-th IFATCC Congress 11.-13. June 1981
Budapest.

where $D(T)$ is the diffusion coefficient at temperature T , D_d is the diffusion coefficient at temperature T_d , C_1 and C_2 are constants dependent upon type of the polymer (for a great deal of amorphous polymers $C_1=17.44$ and $C_2=51.6$). From the dependence of $D(T)$ upon T also T_d may be determined by using Eqn 1. In many cases sorption does not follow free volume theory below T_d . Owing to this dependence $D(T)$ on T may be described by means of Arrhenius equation, viz.

$$D(T) = D_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad /2/$$

where D_0 is a preexponential factor, E is the activation energy of diffusion and R is the gas constant. It has been found that passing over T_d results in a jump of activation energy. This enables to estimate T_d from the dependence of $\ln D$ on $1/T$ (two straight lines with intersection in T_d).

b/ In our work (4) it was reported that the dependence of C_∞ upon temperature is composed of two exponentials having intersection in T_d . In practice, the following approximate relation will suffice

$$C_\infty = \begin{cases} C_\infty^D + k_1(T - T_d) & \text{for } T > T_d \\ C_\infty^D + k_2(T_d - T) & \text{for } T \leq T_d \end{cases} \quad /3/$$

where C_∞^D , k_1 and k_2 are the constants. Thus, from the dependence of C_∞ on temperature the quantity T_d may easily be found.

c/ For finite time t (5) dye concentration in the fibre C_t may be substituted for C_∞ into Eqn 3. In order to compare T_d values determined by means of the above methods anionic modified Poly(ethylene terephthalate) fibres (with isophthalic acid and 5-sulphoisophthalic acid, respectively, as comonomers, overall concentration 9.5 mol %) were dyed with CI Basic Red 29 (5 % o.w.f.). Isothermal dyeing was carried out

in temperature range 20 - 90°C (scaling 10°C) for 4.9, 16.32 and 64 minutes. Concentration of dye in the fibre was assessed from reflectance values by the procedure presented in (4). Modified Cogarra-Puente equation was applied to describe isothermal dyeing curves (modified for initial adsorption - see (4)). Further, rate constant K_g as well as equilibrium concentration Q_∞ for particular temperatures were determined. By using non-linear regression $T_d = 62.4^\circ\text{C}$ was assessed from Eqn 1 (for K_g). Plotting $\ln K_g$ versus $1/T$ results in a curve composed from two linear portions. Their intersection corresponds to $T_d = 63.7^\circ\text{C}$. Dependence of Q_∞ on temperature is described satisfactorily enough in Eqn 3. From Eqn 3 $T_d = 79.7^\circ\text{C}$. Since C_∞ has only been calculated and is subject to extrapolation errors an additional dyeing at all temperatures mentioned was performed. By analogy (with C_∞) for C_{240} $T_d = 67.3^\circ\text{C}$ was determined. Also, for the other dyeing times the dependence from Eqn 3 appeared to be quite satisfactory (T_d calculated was 68°C). It is worth noting that glass transition temperature T_g assessed for this fibre from DSC trace (4) is $67.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

From the above results it follows that it is not necessary, in practice, to determine the whole dyeing curve, dyeing for appropriate time (hours) at each temperature chosen being quite sufficient. Then, for determining T_d simple Eqn 3 may be used.

References

1. Inganellie W., Peters R.H., Thornton S.R.: J. Appl. Polym. Sci. **17**, 3733 (1973).
2. Inganellie W., Narasimhan K.V.: J. Appl. Polym. Sci. **20**, 2271 (1976).
3. Teubaki S., Kitamura K.: J. Chem. Soc. Jpn., No. 11, 2127 (1972).
4. Kryštofek J., Milítký J.: Czech Textile (to appear).
5. Gulrajani M.L., Saxena R.K.: J. Soc. Dyer. Col. **95**, 330 (1979).

Kinetika krašení anionno modifickirovannyh polyefir-
nych volokon pri nizkich tēperaturach
(XII. Interkolor, Toruń 1981)

Popsána je kinetika barvení sráživého aniontově modifikovaného PES vlákna v oblasti pod a nad přechodovou teplotou barvení T_d . Pro popis závislosti pod T_d je použito modelu vycházejícího z teorie absolutních reakčních rychlostí. Nad přechodovou teplotou T_d je použito modelu William-Landella-Ferryho. Výsledky jsou interpretovány s ohledem na předpokládaný mechanismus difuze v těchto oblastech.

Кинетика крашения анионно модифицированных полиэфирных волокон при низких температурах.

Jiffi Milittky, Научно-исследовательский институт для текстильной отделки, Даур Крапове н.э.

Jiffi Krystofek, Государственный научно-исследовательский институт текстильной промышленности, Либерец

За последнее время начинают промышленно применять чехословацкие высокоусадочные полиэфирные волокна. Из технологической точки зрения является интересным найти такие условия, что-бы было возможно прямо красить штапельные волокна / по крайней мере на светлые оттенки / при частичном сохранении их способности к усадке. Это значит красить в области температуры перехода крашения T_d . / Температура перехода крашения - это такая температура при которой начинает повышаться окрашиваемость волокон $1/l$.

В этой работе наблюдается кинетика сорции чехословацких модифицированных полиэфирных волокон при низких температурах и сделан опыт об ее модельную интерпретацию.

Для экспериментов было использованное анионно модифицированное полиэтилентерфталатное волокно тикности 4,4 дтекс / компоненты модификации изотартаровая кислота и натрияевая соль 5-сульфоизотартаровой кислоты / изготовленное в полузаводском масштабе в к.п. СИЛОН.

/Далее используется обозначение А-Полиэфир волокно /.

Для определения усадочности волокон наблюдалось их сокращение после 10-ти минутной обработки в воде при разных температурах. / Удлинение времени обработки не повлияет существенным образом на окончательную усадку /. На кипу приходило к усадке о 24,6 %. Усадка $\sqrt{C_t}$ %/ при остальных температурах приведена в таблице 1.

Далее наблюдалась изотермальная сорбция красителя Basicylrot GL в ванне с существенным избытком красителя / 5% из массы волокна /. Крашение протекало в температурном интервале $T = 30 - 90^\circ\text{C}$ разделено по степеням 10°C . Для каждой температуры были определены концентрации красителя в волокна C_t /мг.г⁻¹/ для времен $t = 4, 9, 16, 25, 36$ и 64 мин. Более подробное описание экспериментов приведено в работе $1/l$.

XII MUK Term

На основании предварительных экспериментов было определено, что для описания изотермических кривых сорции в этой системе краситель - волокно подходит модель Сергити - Пенте / Eick - диффузия с мономолекулярной иммобилизацией / модифицированная для скорой начальной адсорбции $1/l$.

$$C_t^2 = C_\infty^2 + (A^2 - C_\infty^2) \cdot \exp \left[-\frac{2K}{C_\infty^2} \cdot (t - t_A) \right]$$

Здесь C_∞ концентрация красителя в равновесии, K - скоростная константа сорбции, A - концентрация красителя в волокне в времени t_A / для $t_A \rightarrow 0$ есть A начальная адсорбция /. Так-как наблюдалось крашение от 4 мин., было избрано $t_A = 4$ мин. Параметры C_∞ , K , были от отдельных изотермических сорбционных кривых определены вместе с линейной регрессией $1/3$. В таблице 1 эти параметры приведены вместе с средними относительными отклонениями 1% .

Таблица 1: Параметры изотермической сорбции

T °C/	C_∞ /мг.г ⁻¹ /	A /мг.г ⁻¹ /	$K \cdot 10^5$ /г ² .мг ⁻² .мин ⁻¹ /	$D \cdot 10^{15}$ /см ² .мин ⁻¹ /	S /л/	R /л/
30	0,019	0,015	2,610	0,610	-	6,20
40	0,031	0,017	2,026	0,830	-	2,63
50	0,059	0,022	2,559	2,559	1,7	0,99
60	0,095	0,034	3,760	4,315	4,3	2,01
70	0,373	0,050	20,130	82,410	7,8	4,70
80	1,895	0,154	246,900	764,300	13,7	1,92
90	2,360	0,477	1642,100	3703,900	19,3	0,50

При данном интервале времен подходила и кинетическая модель предложенная Rosenbaum $1/5$.

$$C_t = \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot A_W \cdot C_\infty \cdot \sqrt{D \cdot t}$$

где D / см².мин⁻¹/ коэффициент диффузии, A_W / см².г⁻¹ / поверхностьная площадь волокон / для А-полиэфир $A_W = 1435,12$ см².г⁻¹ / и C_∞ / мг.г⁻¹ / концентрация связующих мест / из содержания серы в волокне было определено, что для Basicylrot GL $C_\infty = 44, 942$ мг.г⁻¹.

Коэффициент диффузии определенный из урав. /2/ приведен в таблице 1.

В работе /1/ было доказано, что C_{∞} прямо пропорциональное общему свободному объему V_f . Зависимость C_{∞} vs. T хорошо аппроксимируется двумя прямыми с точкой пересечения в пункте $T_d = 67,3^{\circ}\text{C}$. Аналогично аппроксимовалась зависимость A vs. T /результат $T_d = 76,6^{\circ}\text{C}$ / и зависимость S vs. T /результат $T_d = 67^{\circ}\text{C}$ /.

Для выражения зависимости параметра скоростей / здесь приведены результаты только для D / на температуре T использовалось модели Fyting.

$$D = e \cdot \lambda^2 \cdot \frac{hT}{h} \cdot \exp(\Delta S^{\#}/R) \cdot \exp(-\Delta H^{\#}/RT) \quad /3/$$

Здесь $\Delta H^{\#}$ активационная энтальпия диффузии, $\Delta S^{\#}$ активационная энтропия диффузии, λ - перескоковое расстояние / для А-полиэфир волокна было избрано $\lambda = 1,5 \text{ нм}$ / и R, k, h газовая Boltzman и Planck константы.

При анализе зависимости D vs. T при помощи ур. /3/ было установлено, что эта модель подходит с одними константами для области $T < T_d$ / результат $T_d = 58,6^{\circ}\text{C}$ / и с другими константами для области $T > T_d$. Процессом приведенным в работе /4/ было определено, что в стеклянном состоянии / $T < T_d$ / $\Delta H^{\#} = 59,83 \text{ кДж.мол}^{-1}$. В области $T \geq T_d$ результат $\Delta H^{\#} = 219,39 \text{ кДж.мол}^{-1}$ и $\Delta S^{\#} = 387,57 \text{ Дж.мол}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. В области температур $T > 58,6^{\circ}\text{C}$ для описания зависимости D vs. T подходит на тоже свободноеобъемная теория при которой платит / анакомое $W-L$ - F отношение /14/.

$$\ln(D/T) - \ln(D_{\infty}/T_{\infty}) = \frac{C_1(T - T_d)}{C_2 + T - T_d} \quad /4/$$

где D_{∞} коэффициент диффузии при температуре $T_d = 58,6^{\circ}\text{C}$ и C_1 resp. C_2 константы.

Для наблюданной системы краситель - волокно результат $C_1 = 34,49$, $C_2 = 138,96$ и $\ln(D_{\infty}/T_{\infty}) = -39,06$.

Процессом приведенным в работе /4/ была определена энергия активации

ции вискоэластической релаксации ΔE_f . Результат $\Delta E_f = 227,349 \text{ кДж.мол}^{-1}$.

Из приведенного выше, что над переходной температурой крашения / определенной из кинетических данных / механизм крашения руководит свободноеобъемная теория. Для того активационная энтальпия $\Delta H^{\#}$ приблизительно одинаковая энергии активации вискоэластической релаксации. Слишком высокая величина энтропии активации $\Delta S^{\#}$ свидетельствует о необходимости кооперативного движения большого числа сегментов полимера при создании свободного объема, требовательного для диффузии красителя. Ниже переходной температуры крашения речь идет повидимому о механизме диффузии в микропорах. Об этом свидетельствует низкая температура энтальпии активации $\Delta H^{\#} = 59,83 \text{ кДж.мол}^{-1}$. Для параметров C_{∞} , а resp. S переходовы температуры приближительно о 10°C выше.

Из практической точки зрения является необходимым красить в интервале от 60°C до макс. 80°C , когда хотя начинается частичная усадка, но достигается сумественно более высокой сорбции красителя на волокно / хватающей для светлых оттенков /.

Литература

- /1/ Krystáček J., Milíček J.: Textil / принято к публикации /
- /2/ Milíček J., Krystáček J.: Zborník přednášek z 14-tého Aktivního setkání, Tábor, květen 1981
- /3/ Milíček J.: Modelování a optimalizace zušlechťovacích procesů, skripta pro FHS, VŠCHT, Praha
- /4/ Basmako T.: Makromol. Chem. 180, 2183 /1979/
- /5/ Rosenbaum S., Goodwin P.L.: J. Appl. Polym. Sci., 9, 333 /1965/

O přechodové teplotě barvení syntetických vláken
(Textil 37, 1982, s. 55)

Objasňuje se pojem přechodové teploty barvení T_d a uvádějí způsoby jejího experimentálního zjištění. Na příkladu kationtového barviva na Tesilu S (využito podkladů z příspěvku III) je demonstrováno určení T_d :

a) z rychlostních parametrů sorpce, při čemž bylo využito rychlostních konstant K_s . Při vynesení $\ln K_s$ vs. $1/T$ (jde o Arrheniovu transformaci) vznikne závislost složená ze dvou lineárních úseků. Pokus o aplikaci rovnice Williams-Landel-Ferry ukázal, že tato rovnice vyhovuje pouze pro teploty nad T_d . To svědčí o faktu, že u sledovaného systému jde u teplot pod T_d o difúzi v mikropórech vlákna.

b) z koncentrací barviva na vlákně - bylo prokázáno, že pro vyhodnocení závislosti C_t vs. T postačuje provést aproximaci přímkami (metodou, kterou první použil Chao a kol. - viz. cit. č. 6 v článku), i když fyzikálně adekvátnější je aproximace exponenciální. Výstižnější výsledky poskytuje použití delších časů barvení (minim. 1 h).

0 přechodové teplotě barvení syntetických vláken

Ing. Jiří KRYŠTŮFEK, Státní výzkumný ústav textilní, Liberec,
Ing. Jiří MILITKY, Výzkumný ústav zušlechťovací, Drž Králové n. L.

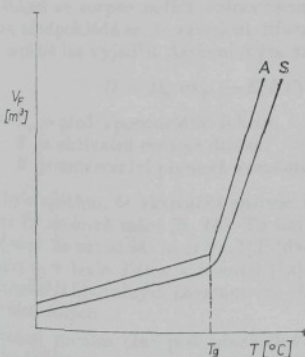
677.027.4:677.494

V práci se objasňuje pojem přechodové teploty barvení a uvádějí způsoby jejího experimentálního zjištění. Jsou stanoveny přechodové teploty barvení aniontové modifikovaného PES vlákna pro vybraná kationtová barviva.

1. Úvod

Většina syntetických vláken patří mezi tzv. semikrystalické polymery. To znamená, že jejich struktura se skládá ze dvou základních fází, krystalické a amorf. Mezi těmito fázemi existuje celé spektrum oblastí s různým stupněm uspořádanosti. Tato nadmolekulární struktura je ještě orientovaná do různého stupně. Výsledné vlákno představuje tedy velmi komplikovaný systém, jehož chování je nadto silně závislé na teplotě.

Vlivem teploty jsou segmenty makromolekul (v amorfních oblastech) neustále rozkmitávány s rostoucí amplitudou, což má za následek tvorbu lokálních volných objemů. U amorfních polymerů bylo experimentálně prokázáno, že do jisté teploty T_g (teplota zesklnění, popř. bod skelného přechodu) roste celkový volný objem V_f velmi pomalu. Po překročení této teploty dochází k náhlému zvýšení rychlosti růstu volného objemu (obr. 1) [1]. Z termodynamického hlediska lze oblast skelného přechodu velmi obtížně sledovat [1]. Má některé projevy shodné s tzv. přechody II. řádu (např. přechod rotačních vibrací na translační), ale jde o nerovnovážný stav [1].



Obr. 1 — Vliv teploty na volný objem u amorfních — A — a semikrystalických — S — polymerů.

Velikost T_g lze stanovit mnoha způsoby [2–6]. Nejznámější jsou dilatometrická měření „rotažnosti“ při různých teplotách nebo viskoelastické experimenty (relaxace napětí, creep, dynamické mechanické namáhání atp.) [4, 6].

Ukázalo se, že velikost T_g se mění podle způsobu jeho stanovení [1]. Kromě chemického složení poly-

meru závisí tato teplota na krystalinitě, orientaci jednotlivých fází a přítomnosti cizích látek (voda, bobtnadla, barviva). I přesto, že nejde o „základní“ parametr charakterizující pouze chemické složení, představuje T_g důležitou veličinu pro popis konkrétního „fyzikálního“ projevu polymeru. Význam teploty zesklnění je také v tom, že určuje oblast, kde dochází ke skokovým změnám mechanických, sorpčních a elektrických vlastností polymerů. Odděluje oblasti skelného a kaučukovitého stavu.

Z obr. 1 je patrné, že pro semikrystalické polymery, tedy i vlákno, dochází při T_g k plynulé změně volného objemu. Je to způsobeno postupným uvolňováním segmentů makromolekul omezených krystalickými oblastmi. Přesná definice T_g je pak obtížnější.

Volné objemy a jejich velikost hrají při difúzi barviv do syntetických vláken velmi důležitou roli. Je zřejmé, že k difúzi může dojít jen tehdy, je-li v okolí molekuly barviva vytvořen volný objem o větší velikosti a má-li současně molekula barviva dostatečnou energii, potřebnou k přemístění do tohoto objemu [7].

Volnoobjemová teorie difúze vyhovuje pro popis závislosti rychlosti sorpce na teplotě v oblasti nad jistou přechodovou teplotou sorpce T_d . Veličina T_d se definuje jako teplota, při níž dochází k náhlému vzrůstu rychlosti sorpce (popř. ke změně mechanismu sorpce). Tato teplota je pochopitelně úměrná T_g polymeru ve vodě, ale vzhledem k velikosti molekul barviva a typu interakce barvivo — vlákno nejsou T_d a T_g (ve vodě) shodné. Flath [8] přičítá rozdíly mezi T_d a T_g nesouměřitelným experimentálním podmínkám. Veličina T_g obvykle charakterizuje pohyblivost segmentů polymeru v axiálním směru, zatím co T_d se týká především pohyblivosti v radiálním směru. Roli hraje i to, že při difúzi postupuje barvivo od povrchu vláken, ale mechanické deformace probíhají okamžitě v celém objemu materiálu [9].

Pod přechodovou teplotou sorpce vyhovuje v mnoha případech představa difúze v mikropórech vlákna [10–12, 7]. Je to dáno skutečností, že růst volných objemů pod přechodovou teplotou je velmi malý a teplota zde ovlivňuje převážně energii (resp. pohyblivost) molekul barviva.

Volnoobjemová teorie difúze bylo použito pro popis kinetiky barvení PAN vláken kationtovými barvivy [13, 14], PES vláken disperzními barvivy [15], PAD vláken kyselými barvivy [3] a pro objasnění účinku urychlovačů barvení (přenašečů a některých dalších organických kapalin [2, 13]). Je tedy zřejmé, že T_d představuje důležitou charakteristiku systému polymer — barvivo. Jak je dokázáno v práci [16], závisí T_d i na typu barviva.

Účelem tohoto příspěvku je ověření různých možností stanovení přechodové teploty barvení T_d .

2. Určení T_d z rychlostních parametrů sorpce

Pokud platí volnoobjemový model difúze, lze závislost difúzního koeficientu na teplotě popsat modifi-

kací rovnice William-Landel-Ferry (W-L-F), kterou navrhl Fujita [17]. Tato závislost má tvar

$$\ln \frac{D_T}{D_{Td}} = \frac{C_1(T - T_d)}{C_2 + T - T_d} \quad (1)$$

kde D_T je difúzní koeficient při teplotě T ,
 D_{Td} je hodnota difúzního koeficientu při teplotě T_d ,

C_1, C_2 jsou konstanty závislé na typu polymeru (např. pro amorfni polymery je z viskoelastických měření určeno, že $C_1 = 17,44$ a $C_2 = 51,6$).

Pokud jsou tedy na základě izotermních sorpčních experimentů stanoveny difúzní koeficienty, lze snadno nejen ověřit platnost rovnice (1), a tím i volnoobjemové teorie difúze, ale také určit T_d . Tuto metodu aplikoval Rosenbaum [14] a po něm mnoho dalších autorů [3, 10].

Místo difúzního koeficientu lze do rovnice (1) dosadit např. rychlostní konstantu nebo libovolný jiný parametr charakterizující rychlost sorpce (např. průměrné rychlosti barvení).

Problém, který zde vzniká, tkví hlavně v tom, že růst volných objemů ovlivňuje nejen rychlost sorpce, ale výrazně také rovnovážnou koncentraci barviva ve vlákne C_∞ . Pokud se difúzní koeficient určuje z analýzy koncentračních profilů, nebude zřejmě tato skutečnost tak významná. Při stanovení integrálních difúzních koeficientů ze sorpčních křivek se však vždy při výpočtech používá rovnovážné koncentrace barviva ve vlákne. To má za následek „zkreslování“ difúzních koeficientů (vlivem různých C_∞), a tím i snížení přesnosti při určování T_d . Jeden příklad toho, jak ovlivňuje fluktuace v rovnovážných koncentracích difúzní koeficient tak, že nelze určit T_d , je uveden v práci [17].

Pokud se sorpce neřídí volnoobjemovou teorií difúze, předpokládá se, že závislost difúzního koeficientu na teplotě lze vyjádřit Arrheniovým vztahem

$$D = D_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad (1a)$$

kde D_0 je předexponenciální faktor,

E je aktivační energie difúze,

R je univerzální plynová konstanta.

Bylo zjištěno, že aktivační energie E se po překročení T_d skokově mění [3, 14]. To umožňuje stanovit T_d např. ze závislosti $\ln D$ vs. $1/T$ (dvě přímky protínající se v bodě T_d) a v rovnici (1a) je opět možno nahradit D libovolným parametrem charakterizujícím rychlost sorpce.

Platnost rovnice (1a) pod přechodovou teplotou T_d může indikovat, že sorpce se řídí mechanismem difúze v mikropórech vlákn. Přesto se tohoto způsobu určení T_d úspěšně používá i tam, kde platí volnoobjemová teorie difúze (tedy bez „fyzikálního“ rozboru problému).

3. Stanovení T_d z rovnovážného parametru sorpce

Tyto způsoby určení přechodové teploty barvení vycházejí z faktu, že rovnovážná koncentrace barviva ve vlákne je přímo úměrná volnému objemu, který se při dané teplotě vytvoří. Jak odvodili Cohen a Thurnbull [18], je pravděpodobnost $P(V^*)$ vzniku volného

objemu většího nebo rovného objemu V^* dána vztahem

$$P(V^*) = \exp(-\gamma \cdot V^*/V_F) \quad (2)$$

kde γ je konstanta úměrnosti ($\gamma \rightarrow 1$),
 V_F je volný objem polymeru při dané teplotě.

Zjednodušené lze předpokládat, že C_∞ bude úměrné té části celkového objemu V_F , jejíž objem je větší než objem molekuly barviva V_m . Na základě rovnice (2) lze pak psát, že

$$C_\infty = u \cdot V_F \cdot \exp(-\gamma V_m/V_F) \quad (3)$$

kde u je konstanta úměrnosti.

Pro závislost volného objemu na teplotě je možno použít nejjednoduššího vztahu (platného pro amorfni polymery) ve tvaru [1].

$$V_F = \alpha_I(T - T_d) + V_{T_d} \quad \text{pro } T \leq T_d$$

$$V_F = \alpha_{II}(T - T_d) + V_{T_d} \quad \text{pro } T > T_d \quad (4)$$

V rovnici (4) jsou α_I, α_{II} konstanty úměrné koeficientům objemové roztažnosti a V_{T_d} je volný objem při teplotě T_d . Rovnice (3) a rovnice (4) definují tedy závislost rovnovážné koncentrace barviva ve vlákne na teplotě.

Při numerických výpočtech se nahrazuje $(\gamma \cdot V_m)$ jedním parametrem. Pak obsahuje model vyjádřený rovnicemi (3) a (4) celkem šest modelových parametrů ($\alpha_I, \alpha_{II}, u, V_{T_d}, T_d, \gamma, V_m$). Je pochopitelné, že při odvození rovnice (3) bylo použito mnoha zjednodušení, a proto tento model neplatí zcela přesně. Ukazuje spíše jen na to, že závislost C_∞ vs. T je exponenciální a v okolí T_d dochází ke změně jejího tvaru.

Jednodušší je aproximativně nahradit exponenciálu v rovnici (3) dvěma přímkami, pro které platí

$$C_\infty = C_\infty^D + k_1(T - T_d) \quad \text{pro } T \leq T_d$$

$$C_\infty = C_\infty^D + k_2(T - T_d) \quad \text{pro } T > T_d \quad (5)$$

kde k_1 a k_2 jsou směrnice aproximujících přímk,

C_∞^D je rovnovážná koncentrace barviva ve vlákne při teplotě T_d .

Analogický aproximativní postup výpočtu navrhl pro určení teploty zesklenní z dilatačních měření Chao a kol. [6]. V případě barvení do rovnováhy lze tedy snadno z rovnice (3) a (4), popř. rovnice (5) nalézt přechodovou teplotu T_d . Obvykle se však barví pouze do reálného času. Pak lze za cenu jistých nepřesností použít C_∞ vypočtené regresně z kinetického modelu barvení (jde vždy o „extrapolovanou“ veličinu, a proto její velikost často náhodně kolísá). Další možností je nahradit C_∞ koncentrací C_t při vhodné zvolené čase t . Protože C_t závisí jak na kinetice, tak i na rovnováze barvení, může dojít ke zkreslení vypočteného T_d . Přesto se tohoto postupu pro jeho jednoduchost často používá [2, 13, 16]. Jako C_t se volí obvykle koncentrace v posledním experimentálním bodě (pro nejdlejší čas t).

Ingamells [13] navrhl jednu empirickou metodu pro stanovení T_d ze závislosti C_t vs. T , kterou lze považovat za jistý speciální případ rovnice (5). Použití koncentrací C_t pro stanovení T_d má výhodu zejména v tom, že při každé teplotě stačí provést pouze jedno vybarvení při zvoleném čase.

K barvení byla použita stříž z aniontově modifikovaného polyethylentereftalátu (modifikační komponenty byly kyselina izoftalová a sodná sůl kyseliny 5-sulfoizoftalové). Celkový obsah modifikačních složek byl 9,75 molárních procent.

Teplota zeskenění vlákna byla stanovena metodou DTA [19]. Vyšlo $T_g = 67,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Je známo, že ve vodném prostředí dochází ke snížení T_g o 10–15 $^\circ\text{C}$ [19] (exaktní stanovení T_g ve vodě nebylo provedeno).

S barvivem Basacrylot G (BASF; C. I. Basic Red 29) o čistotě 75 % se izotermně barvilo na aparátu Pretema-Multicolor s nucenou cirkulací lázně. Barvení probíhalo vždy ze značného nadbytku barviva. Barvení lázeň obsahovala 5 % barviva z hmoty materiálu (pufrováno na pH 5), poměr lázně 1 : 70. Barvení probíhalo izotermně v intervalu 20–90 $^\circ\text{C}$ po 10 $^\circ\text{C}$ do různých časů (4, 9, 16, 24, 32 a 64 min). Po barvení se vlákna opakovaně opláchl studenou vodou. Zbytky barviva úplně na vláknech byly odstraněny trojnásobným opláchnutím (po 10 s) ve směsi etanol–voda 1 : 1 [20]. Koncentrace barviva na vlákne se stanovila z hodnot reflektance naměřených na třílístrovém kolorimetru Elrepho (Optron) při vlnové délce 534 nm. Odděleně byla provedena škála kalibračních experimentů, na jejichž základě byla nalezena závislost mezi reflektancí (resp. funkcí Kubelka – Munk) a průměrnou koncentrací barviva ve vlákne (stanoveno z extraktu spektrofotometricky). Aby se vyloučil vliv hloubky probarvení, byly všechny vzorky před měřením reflektance zpracovány ve slepé lázni 1 h při 115 $^\circ\text{C}$ za přísady 1 g.l⁻¹ Spolaprenu X. Tímto způso-

bem se dosáhlo u všech vzorků rovnoměrného probarvení (množství barviva, které přešlo do lázně bylo spektrofotometricky nezjistitelné). Všechna stanovení, včetně barvení, se dvakrát opakovala a dále se pracovalo s aritmetickým průměrem. Výsledné experimentální body jsou pro teploty 20, 30, 40, 50 a 60 $^\circ\text{C}$ uvedeny na obr. 2 a pro teploty 70, 80 a 90 $^\circ\text{C}$ na obr. 3.

5. Zpracování izotermních sorpčních křivek

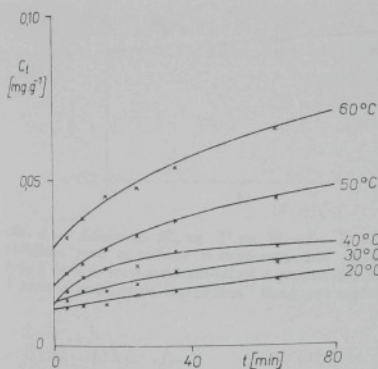
Pro popis izotermních vytahovacích křivek kationtových barviv se již osvědčilo použít Cegarra-Puentovy kinetické rovnice modifikované na počáteční adsorpci [21]. Dále se vyšlo z předpokladu, že počáteční „rychlá“ adsorpce (kterou nelze experimentálně stanovit) ovlivní zejména první experimentální bod při 4 min. Proto se pro čas $t = 4$ min zavedla modelová konstanta $A \approx C_{\min}$ (kde A je charakteristika adsorpce). Výsledný model má tvar

$$C_t^2 = C_\infty^2 + (A^2 - C_\infty^2) \exp \left[-\frac{2K_s}{C_\infty^2} (t - 4) \right] \quad (6)$$

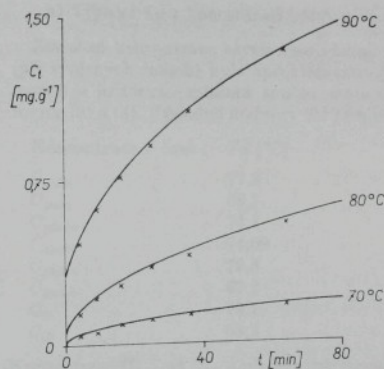
kde C_∞ je rovnovážná koncentrace barviva ve vlákne, K_s je rychlostní konstanta sorpce.

Pro odhad modelových parametrů C_∞ , A , K_s se použilo nelineární regrese s kritériem minima součtu čtverců odchylek [22]. Výpočty byly provedeny na kalkulátoru HP 9825. Parametry rovnice (6) jsou spolu s průměrnou relativní odchylkou D [%] uvedeny v tabulce I a modelové křivky jsou na obr. 2 a obr. 3.

Poznámka: Izotermní sorpční křivky byly rozděleny podle očekávaného T_d . Maximální C_t v obr. 2 je



Obr. 2 — Sorpční izotermní křivky barviva Basacrylot G na aniontově modifikovaném PES vlákne v rozmezí 20 až 60 $^\circ\text{C}$.



Obr. 3 — Sorpční izotermní křivky barviva Basacrylot G na aniontově modifikovaném PES vlákne v rozmezí 70–90 $^\circ\text{C}$.

Tabulka I — Modelové parametry rovnice (8) pro izotermní sorpci barviva Basacrylot GL na aniontově modifikovaném PES vlákne

T [$^\circ\text{C}$]	C_∞ [mg.g ⁻¹]	A [mg.g ⁻¹]	K_s [mg ² .g ⁻¹ .min ⁻¹]	C_{4h} [mg.g ⁻¹]	D [%]
20	0,15	0,012	$2 \cdot 10^{-6}$	0,020	2,34
30	0,035	0,015	$6 \cdot 10^{-6}$	0,025	3,68
40	0,013	0,017	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,030	2,63
50	0,059	0,022	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,044	0,99
60	0,096	0,034	$5 \cdot 10^{-5}$	0,064	2,07
70	0,37	0,050	$2,75 \cdot 10^{-4}$	0,17	4,76
80	2,52	0,16	$2,43 \cdot 10^{-3}$	0,53	1,96
90	2,36	0,48	$1,65 \cdot 10^{-2}$	1,30	0,60

0,1 mg. g⁻¹ a v obr. 3 je 1,5 mg. g⁻¹. Z toho je vidět, že při společném vynesení by sorpční křivky pro nižší teploty prakticky splýnuly.

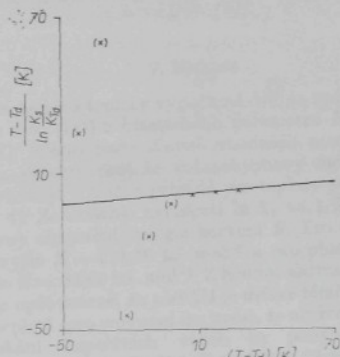
Jak je vidět z tabulky I a obr. 2, 3 vyhovuje navržený model [rovnice (6)] pro popis všech izoterm. Vlivem konečného intervalu měření vyšla modelová C_∞ pro teploty 20 a 90 °C odchýlená od „trendu“ při ostatních teplotách. Projevila se zde také skutečnost, že C_∞ je „extrapolovaná“ hodnota na nekonečný čas. Pro charakterizování rovnováhy barvení byly proto jako vhodnější náhradní kritérium z rovnice (6) stanoveny modelové koncentrace C_{4h} po čtyřhodinovém barvení (viz tab. I).

6. Výpočet přechodové teploty barvení

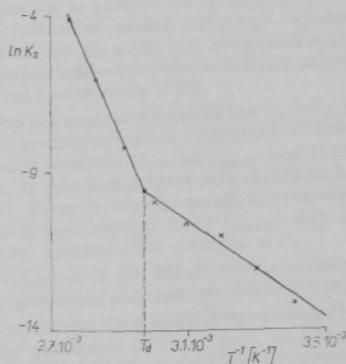
Přechodová teplota barvení T_d byla stanovena z:

Tabulka II — Parametry rovnice (1) pro systém Basacrylrot GL — aniontově modifikované PEŠ vlákno

C_1 [—]	C_2 [—]	K_{Td} [mg ¹ .g ¹ .min ⁻¹]	T_d [°C]
19,25	44,45	1,02.10 ⁻⁶	62,4



Obr. 4 — Závislost K_s vs. T ve W—L—F transformaci (křížkem jsou označeny transformované experimentální body a čára je modelová závislost s parametry z tab. III). V závorce jsou „experimentální“ body pro teploty po T_d .



Obr. 5 — Závislost K_s vs. T v Arrheniově transformaci (křížky označují experimentální body a čára je aproximace dvěma lineárními úseky).

- rychlostního parametru sorpce,
- rovnovážných parametrů (resp. koncentrací ve zvolených časech) při použití rovnic (3) a (4),
- parametrů ad b) při nahrazení exponenciál přímkami [rovnice (5)].

a) Výpočet T_d z rychlostního parametru sorpce

Ze závislosti K_s vs. T byly určeny (nelineární regresi s kritériem minima součtu čtverců) modelové parametry rovnice (1). Výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Adekvátnost modelů byla vyjádřena pomocí indexu korelace R [%]. Vyšlo $R = 99,99$ % což svědčí o tom, že rovnice (1) je z hlediska minima součtu čtverců adekvátní pro popis závislosti K_s vs. T . Protože se však K_s mění v rozmezí čtyř řádů (viz tab. I) nemusí model vzhledem ke zvolenému kritériu regrese vyhovovat v oblasti nízkých teplot (malých K_s) příliš dobře. Z toho důvodu je na obr. 4 vynesena závislost $(T - T_d)/\ln \cdot (K_s/K_{Td})$ vs. $T - T_d$ (kde T_d a K_{Td} jsou z tab. II) spolu s modelovou přímkou [která má podle rovnice (1) směrnici $1/C_1$ a úsek C_2/C_1]. Jak je vidět nepopisuje skutečné rovnice (1) závislost K_s vs. T pro teploty pod T_d a vyhovuje pouze pro teploty nad T_d . To svědčí o faktu, že u sledovaného systému půjde pod T_d o difúzi v mikropórech vlákna.

Při vynesení $\ln K_s$ vs. $1/T$ [transformace podle rovnice (1a)] rezultovala skutečně závislost složená ze dvou lineárních úseků (viz obr. 5). Poloha T_d (v průsečíku obou úseků) byla stanovena nelineární regresi. Vyšlo $T_d = 63,7$ °C. To opět svědčí o faktu, že volnoobjemová teorie difúze neplatí v celém rozmezí sledovaných teplot.

b) Výpočet T_d z koncentrací barviva ve vláknech

Závislost koncentrace barviva ve vláknech na teplotě (při zvolených časech) byla aproximována (nelineární regresi s kritériem minima součtu čtverců) pomocí rovnic (3) a (4). Výsledné hodnoty T_d jsou následující:

Koncentrace v čase	T_d [°C]
C_{4min}	77,8
C_{9min}	68,7
C_{16min}	74,1
C_{25min}	74,09
C_{36min}	79,8
C_{64min}	67,2
C_∞	79,7
C_{4h}	68,2

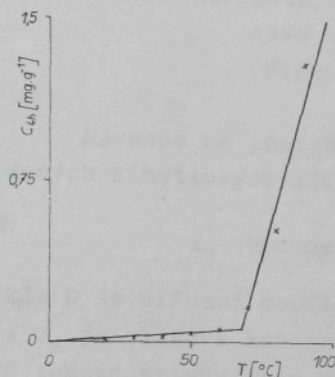
Koncentrace C_{4min} až C_{64min} představují naměřené hodnoty v těchto časech; C_∞ a C_{4h} jsou koncentrace určené z modelu izotermní kinetiky [rov. (6)].

c) Zjednodušený výpočet T_d

Pro stejné koncentrace barviva jako ad b) byly aproximovány závislosti C_1 vs. T dvěma přímkami [rov. (5)]. Nelineární regresi s kritériem minima součtu čtverců byly nalezeny následující teploty T_d :

Koncentrace v čase	T_d [°C]
C_{4min}	76,7
C_{9min}	75,7
C_{16min}	68,7
C_{25min}	68,3
C_{36min}	68,2
C_{64min}	79,7
C_∞	67,3
C_{4h}	

Na obr. 6 je vynesena závislost C_{4h} vs. T spolu s aproximací přímkami [rov. (5)]. Lze snadno zjistit, že aproximace exponenciálními [použitá v odstavci ad b)] se v daném rozmezí neliší příliš od aproximace přímkami.



Obr. 6 — Závislost C_{4h} na teplotě a její aproximace přímkami [rov. (5)].

7. Diskuse

Přechodové teploty vypočtené dvěma způsoby [rov. (1) a rov. (1a)] z kinetického parametru K_s se liší o 1,3 °C. Přesto bude zřejmě vhodnější použít Arrheniova vztahu, protože volnobojemový model difúze nevyhovuje v tomto případě pro teploty pod T_d (viz obr. 4). Ze směrnic závislosti $\ln K_s$ vs. $1/T$ byly stanoveny aktivací energie barvení E . Pro oblast nad T_d vyšlo $E = 211,19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a pro oblast pod T_d vyšlo $E = 63,69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Z hodnot aktivací energií je opět patrné, že pod T_d je difúze téměř nezávislá na teplotě (pro srovnání lze uvést, že aktivací energie praskání disperzních vazeb se pohybuje kolem $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) a bude zřejmě probíhat již v vzniklých mikropórech vlákna (resp. v malém počtu volných objemů).

Daleko větší rozptyl mají hodnoty T_d určené ze závislosti koncentrací ve vybraných časech na teplotě. Především se ukázalo, že aproximace přímkami [rov. (5)] dostatečně přesně nahrazuje exponenciální závislosti [rov. (3) a rov. (4)]. Při použití experimentálně určených koncentrací dochází vlivem náhodných chyb měření k odchylkám v T_d .

Pro obě modelové koncentrace C_∞ i C_{4h} je shoda T_d výše uvedených hodnot v rozmezí 1 °C. Odchytky v T_d vzniklé použitím $C_{4\min}$ až $C_{64\min}$ jsou způsobeny také tím, že tyto koncentrace jsou závislé na kinetice barvení. Proto je vhodné použít koncentrace v co nejdelším čase barvení (tedy $C_{64\min}$), kdy hodnoty T_d veelku souhlasí s T_d určenými z C_{4h} .

Vzhledem k již diskutované nepřesnosti v určení C_∞ není tento parametr příliš vhodný pro odhad T_d .

Srovnáním T_d z kinetického a vhodného rovnovážného parametru (z $C_{64\min}$, popř. C_{4h}) vyjde difference v T_d přibližně 4 °C. To není vzhledem k přesnosti stanovení izotermních sorpčních křivek příliš mnoho (i když v jiných případech by mohly být odchylky i vyšší).

Z praktického hlediska bude zřejmě nejvýhodnější stanovit T_d z experimentálních barvení do dostatečně dlouhého času (lze doporučit nejméně 1 h) při různých teplotách. Pro vyhodnocení závislosti C_i vs. T je pak postačující provést aproximaci přímkami [rov. (5)].

Je zajímavé, že zjištěné T_d souhlasí s hodnotou T_g vlákna na vzduchu. To podporuje domněnku, která byla ověřena již v práci [16], že T_d leží přibližně o 10 až 15 °C nad teplotou zesílnění vlákna ve vodě.

Závěr

V příspěvku byly rozebrány možnosti stanovení přechodové teploty barvení aniontově modifikovaných PES vláken. Na základě výsledků získaných různými metodami byl navržen jednoduchý postup stanovení T_d ze série vybarvení při různých teplotách (při každé teplotě postačuje barvit pouze do jednoho zvoleného času).

Veličina T_d může sloužit jako jednoduché kritérium pro hodnocení barvifických vlastností modifikovaných i nemodifikovaných syntetických vláken. Má význam také při vývoji nových technologií barvení sráživých PES vláken za podmínek, kdy nedojde k jejich smrštění v barvicí lázni [23].

LITERATURA

- [1] HAWARD, R. N. Ed.: The Physic of Glassy Polymers, Applied Science Publ., London 1973, kap. 1.
- [2] INGAMIELLS, W., NARASIMHAN K. V.: J. Appl. Polym. Sci. 20, 2271 (1976).
- [3] BELL J. P.: J. Appl. Polym. Sci. 12, 627 (1968).
- [4] DUMBLETON J. H., BELL J. P., MURAYAMA T.: J. Appl. Polym. Sci. 12, 2491 (1968).
- [5] ASQUITH R. S., BLAIR H. S., SPENCE N.: J. Soc. Dyers Col. 94, 49 (1978).
- [6] CHAO N. P. C., CUCULO J. A., GALLANT A. R., GEORGE T. W.: Appl. Polym. Symp. No. 27, 193 (1975).
- [7] RATTEE I. D., BRENER H. H.: The Physical Chemistry of Dye Adsorption, Academic Press, London 1974.
- [8] FLATH J. H., MORITZ R., BODAWIEK J.: Textiltechnik 28, 103 (1978).
- [9] MILITKY J., DOSTÁL J., BUREŠOVÁ H.: Sborník přednášek z 13. Aktivitu vláknářů, Dům techniky ČSVTS České Budějovice, květen 1978.
- [10] DIMOV K., CHARDALOV I.: Textiltechnik 23, 374 (1973).
- [11] SCHREINER G.: Textiltechnik 24, 300, 353 (1974).
- [12] Piedmont Section: Amer. Dyestuff. Rep. 48, 23 (1959).
- [13] INGAMIELLS W., PETERS H. R., THORNTON J.: J. Appl. Polym. Sci. 17, 3733 (1973).
- [14] ROSENBAUM S.: Text. Res. J. 34, 52, 159, 291 (1963).
- [15] BALMFORTH D. a kol.: J. Soc. Dyers Col. 82, 405 (1966).
- [16] GULRAJANI M. L., SAXENA R. K.: J. Soc. Dyers Col. 95, 336 (1979).
- [17] MILITKY J., VŠIANSKÝ J., SLÁDEČEK A.: Chemická vlákna (v tisku).
- [18] COHEN M. H., THURNBULL P.: J. Chem. Phys. 31, 1164 (1959).
- [19] VÁNÍČEK J.: Nepublikované výsledky.
- [20] JIN C. R., CATES D. M.: Amer. Dyestuff. Rep. 53, 64 (1964).
- [21] MILITKY J., KRYŠTŮFEK J.: Dosud nepublikovaná práce.
- [22] MILITKY J.: Matematické modelování zušlechťovacích procesů, skript pro PGS, VŠCHT, Pardubice, duben 1978.
- [23] KRYŠTŮFEK J.: Zajímavosti SVÚT, No. 5, 187 (1979).

Aktivační parametry sorpce kationtových barviv na anion-
tově modifikované PES-vlákno
(Fibrichem, Bratislava 1983)

Návazně na předchozí příspěvky byl pro popis zde uve-
dených kinetických křivek použit model Rosenbauma:

$$C_t = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot A_w \cdot C_s \cdot \sqrt{D \cdot t}$$

kde D je difuzní koeficient, A_w je povrchová plocha vlákna
a C_s je celková koncentrace vazných míst ve vlákně.

Z tohoto vztahu byly vypočteny difuzní koeficienty pro te-
ploty 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90°C.

Analýzou závislosti $\ln D$ vs. $1/T$ byla určena přechodová teplo-
ta barvení $T_d = 58,3^\circ\text{C}$.

Pod touto přechodovou teplotou barvení byla závislost
 $\ln D$ vs. $1/T$ přibližně lineární, nad ní konkávní, což je ob-
dobné jako u PAN-vláken.

Z arrheniovské závislosti byla pro interval teplot
do $T_d = 58,3^\circ\text{C}$ určena aktivační energie difuze

$$\Delta E^* = 59,88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{a} \quad D_0 = 1,893 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}.$$

Pro oblast nad T_d se vyšlo z W-L-F rovnice a obecné termo-
dynamické definice aktivační energie, z nichž bylo zjištěno,
že ΔE^* je v oblasti nad T_d klesající funkcí teploty :
při T_d je rovna $292,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, při 90°C $151,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

AKTIVAČNÍ PARAMETRY SORPCE KATIONTOVÝCH BARVIV NA ANIONTOVĚ MODIFIKOVANÉ PES-VLÁKNO

Ing. JIMÍ MILITKÝ CSc., VÚZ Dvůr Králové n. L. ČSSR

Ing. JIMÍ KRÝSTŮFEK, SVÚT Liberec ČSSR

Praktickou výhodou aniontové modifikovaných polyesterových (A-PES) vláken je jejich barvitelnost kationtovými barviv. Pokud se při modifikaci použije kromě komonomeru nesoucího kyselé skupiny také komonomer rozvolňující strukturu vláken, je možno docílit středních i sytých odstínů již při teplotách barvení do 100°C.

Bylo prokázáno, že mechanismus barvení A-PES-vláken je stejný jako u vláken polyakrylonitrilových /1/. Omezené informace však existují o difuzním chování A-PES-vláken. V této práci je sledován vliv teploty na rychlost difuze kationtového barviva do A-PES-vláken a jsou stanoveny aktivací parametry tohoto procesu. Při určení modelu difuze i modelu teplotní závislosti difuzního koeficientu bylo použito nelineární regrese /2/. Tím je zabráněno známým chybám v odhadech parametrů zprůměrovaných linearizací /2/.

K experimentům bylo použito aniontově modifikované polyetylen-tereftalátové vlákno (modifikační komponenty: kyselina izoftalová a sodná sůl kyseliny 5-sulfoizoftalové; celkový obsah 9,75 mol-%) vyrobené poloprovozně v k.p. Silon. Byla sledována kinetika izotermní sorpce barviva Essacrylrot GL v prakticky nekonečné lázni při pH 5 (následná koncentrace 5% z hm. materiálu zajišťovala, že v celém procesu sorpce je v systému přebytek barviva). Barvení probíhalo v rozmezí teplot 30-90°C odstupňované po 10°C. Při každé teplotě byly stanoveny koncentrace barviva v lázni $C_1/\text{mg.g}^{-1}$ v časech $t = 4, 9, 16, 25, 36$ a 64 min. Podrobnější detaily o provedení experimentů jsou uvedeny v /3/.

Pro popis získaných kinetických křivek v daném časovém intervalu vypočetl model Rosenbauma /4/

$$C_t = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot A_w \cdot C_s \cdot \sqrt{D \cdot t} \quad (1)$$

kde $D/\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ je difuzní koeficient, $A_w/\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ je povrchová plocha vlákna (pro sledované vlákno byla vypočtena

$A_w = 1455,12 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) a $C_s/\text{mg.g}^{-1}$ je celková koncentrace vazných míst (z obsahu síry ve vlákne bylo určeno, že pro Essacrylrot GL je $C_s = 44,942 \text{ mg.g}^{-1}$).

Difuzní koeficient D byl určen z rov. (1) nelineární regresi (průměrná relativní odchylka modelové závislosti od experimentálních bodů nepřekročila 5%). Výsledky jsou uvedeny v tab. I.

Tab. I Kinetické parametry izotermní sorpce.

teplota $T/^\circ\text{C}$	30	40	50	60	70	80	90
$D \cdot 10^{15}$ $/\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$	0,609	0,837	2,56	4,92	82,4	784,13	3763,9

Analýzou závislosti $\ln D$ vs. $1/T$ bylo zjištěno, že při teplotě $T_D = 58,3^\circ\text{C}$ dochází k náhlému zlomu, který lze interpretovat jako přechodovou teplotu barvení T_D (odpovídající difuzní koeficient vyšel $D_D = 4,898 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$). Tato přechodová teplota barvení je cca o 10°C nižší než teplota zesklenní vlákna na vzduchu $T_g = 67,5^\circ\text{C}$. (Je zajímavé, že i T_g ve vodě se pohybuje o $10-15^\circ\text{C}$ pod T_g na vzduchu.)

Pod přechodovou teplotou barvení byla závislost $\ln D$ vs. $1/T$ příbližně lineární a nad touto teplotou konkávní (analogický průběh byl nalezen i u PAN-vláken /4/). To indikuje, že pod T_g jde o srhňiovskou závislost typu

$$D = D_0 \cdot \exp(-\Delta E^\ddagger/RT) \quad (2)$$

kde D_0 je frekvenční faktor, $\Delta E^\ddagger$ aktivční energie difuze a R univerzální plynová konstanta. Nelineární regresi byla rov. (2) (pro interval teplot do $T_D = 58,3^\circ\text{C}$) určena aktivací energie difuze $\Delta E^\ddagger = 59,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a $D_0 = 1,893 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$. Konkávní závislost $\ln D$ na $1/T$ indikuje, že difuze se řídí volnobojovým mechanismem a platí pro ni známá W-L-F rovnice /4/

$$\ln(D/T) - \ln(D_0/T_0) = \frac{C_1(T-T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (3)$$

kde C_1/K^{-1} a C_2/K jsou konstanty.

Nelineární regresí bylo z rov. (3) (Pro interval nad T_D) stanoveno $C_1 = 19,44 \text{ K}^{-1}$ a $C_2 = 60,57 \text{ K}$.

Pro určení aktivční energie sorpce se vyšlo z obecné termodynamické definice aktivční energie, která vede po dosazení do rov. (3) ke vztahu

$$\Delta E^{\#} = R \cdot C_1 \cdot T^2 [C_2 - T + T_D]^{-2} \quad (4)$$

Z rov. (4) je patrné, že aktivční energie sorpce je v oblasti nad T_D klesající funkcí teploty (viz tab. II). Při T_D je $\Delta E^{\#} = 292,857 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tab. II Závislost aktivční energie barvení A-PES-vláken barvivem Besecrylrot GL na teplotě.

teplota /°C/	60	70	80	90	100	110
$\Delta E^{\#}$ /kJ.mol ⁻¹ /	280,2	220,7	180,38	151,64	130,32	114,01

Porovnáním tab. II s aktivčními energiemi barvení PAN-vláken kationtovými barvivy (viz./4/) lze zjistit, že citlivost rychlosti sorpce na teplotu je pro A-PES-vláknata výrazně nižší.

Uvedené výsledky kvalitativně koreluují s hypotézou, že pod T_D probíhá difuze převážně v mikroporech, která je tepelně málo aktivovaná. Nad T_D probíhá difuze volnými objemy vzniklými kooperativními pohyby segmentů polymeru. Při teplotách dostatečně nad T_D již budou zřejmě lokální volné objemy vznikat tak často, že aktivční energie difuze bude nízká (a málo teplotně citlivá).

- /1/ Kryštofek J., Militký J.: J.Soc Dyer. Col. 96, 117 (1980)
- /2/ Militký J.: Regresní postupy pro počítání řady HP, skriptas DT Ostrava, březen 1982
- /3/ Kryštofek J., Militký J.: Textil 37, 55 (1982)
- /4/ Rosenbaum S.: J.Polym.Sci. A3, 1949 (1965)

Příspěvek ke kinetice barvení A-PES vláken kationto-
vými barvivami
(Mezinárodní konference textilních chemiků, Žilina 1986)

V práci se sleduje vliv počáteční koncentrace barviva C_L na rychlostní parametr sorpce. Zdánlivé difuzní koeficienty $\bar{D}_A$ byly pro různá C_L a různé koncentrace přenašeče C_P určeny z modifikovaného Sandova modelu

$$C_t = 2 A_w \cdot S \cdot \sqrt{\bar{D}_A \cdot t / \pi} + C_0 \quad ,$$

kde parametr C_0 charakterizuje rychlou počáteční adsorpci na povrch vláken.

Závislost $\bar{D}_A$ na C_L (při konst. C_P) lze popsat jednoduchým hyperbolickým modelem typu:

$$\bar{D}_A = \bar{D}_\infty \cdot C_L / (C_L + K \cdot \bar{D}_\infty) \quad ,$$

kde $\bar{D}_\infty$ je max. rychlost difuze (při obsazení všech vazných skupin na povrchu vlákna) a K^{-1} je míra citlivosti rychlosti barvení na koncentraci barviva v lázni.

Je zřejmé, že zvyšování koncentrace přenašeče způsobuje výrazný vzrůst K^{-1} .

PŘÍSPĚVEK KE KINETICE BARVENÍ A-PES VLÁKEN KATIONTOVÝMI BARVIVY

1. Úvod

Základní výhodou aniontově modifikovaných (A-PES) vláken je jejich barvitelnost kationtovými barvivy. Pokud se kromě komonomeru obsahujícího aniontovou skupinu (obvykle SO_3Na) použijí komonomery rozvolňující také strukturu, je možné docílit středních vybarvení i při teplotách pod 100°C .

To umožňuje přípravu vysoce srážlivých vláken, které lze barvit ve vložce při částečném zachování srážecích schopností. Komplexně je o vlastnostech a použití této skupiny vláken pojednáno v práci /1/. V práci /2/ bylo pro popis kinetiky barvení vysoce srážlivých A-PES vláken použito modifikovaného Cegarra-Puentova modelu. Bylo ověřeno, že pod přechodovou teplotou barvení $T_d \approx 59^\circ\text{C}$ probíhá difuze převážně v mikropórech (aktivační energie barvení je nízká a prakticky nezávislá na teplotě). V oblastech nad T_d se mechanismus barvení řídí volnobojenovou teorií. Vysoká hodnota aktivační entropie svědčí o nutnosti kooperativního pohybu více polymerních segmentů pro tvorbu volného objemu dostatečné velikosti. Aktivační energie barvení je v této oblasti (v souladu s W-L-F teorií) klesající funkcí teploty /3/.

Účelem této práce je sledovat vliv počáteční koncentrace barviva C_L [mg.g^{-1}] na rychlostní parametr sorpce v izotermních podmínkách v přítomnosti přenašeče.

2. Experimentální část

Pro experimenty bylo použito A-PES vlákno jemnosti 4,4 dtex (modifikační komponenty kyselina izoftalová a sodná sůl kyseliny 5-sulfizoftalové, celkový obsah 9,75 mol %). Povrchová plocha (za předpokladu kruhového průřezu) tohoto vlákna je $A_w = 1485,12 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Charakteristiky vláken jsou uvedeny v /1/. Pro barvení bylo použito barvivo Basa-

crýl Rot GL (C.I. Basic Red 29). Z obsahu síry ve vlákne bylo pro toto barvivo určena maximální koncentrace vazných míst $S = 44,94 \text{ mg.g}^{-1} / 3/$.

Barvení bylo realizováno při pH 4,85 a teplotě 50°C v časech $t = 2, 4, 9, 16, 25$ a 36 minut pro následní koncentrace $C_L = 0,003; 0,01; 0,03; 0,06; 0,1; 0,3$ a 5 % z hmotnosti materiálu. Byly voleny přídatky $C_P = 0,3 \text{ g.l}^{-1}$ a $C_P = 1 \text{ g.l}^{-1}$ přenašeče Spolepen X. Průměrná koncentrace barviva ve vlákne v časech t_1 (pro jednotlivé kombinace C_L a C_P) byly určeny reinitometricky (detaily viz /1/).

3. Výsledky a diskuse

Z jednotlivých kinetických křivek (pro dané C_L a C_P) byly na základě modifikovaného Sandova modelu (viz /4/)

$$C_L = \alpha \cdot A_w \cdot S \sqrt{\frac{t}{\pi}} + C_0 \quad (1)$$

určeny zdánlivé difuzní koeficienty $\bar{D}_A$ (diskuse k jejich interpretaci je uvedena v práci /4/). Parametr C_0 zde charakterizuje rychlou počáteční adsorpci barviva na povrch vláken. Hodnota tohoto parametru se (až na $C_L = 0,003$) měnila s následní sytostí $C_0 \approx 0,09 \text{ mg.g}^{-1}$. Hodnoty zdánlivých difuzních koeficientů $\bar{D}_A$ jsou uvedeny v tab. I.

Tabulka I. : Zdánlivé difuzní koeficienty $\bar{D}_A \cdot 10^{15} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ pro různé následní koncentrace C_L a přídatky přenašeče C_P

$C_L \backslash C_P$	0,003	0,01	0,03	0,06	0,1	0,3	5
0,3	0,164	14,02	142,3	209,34	204,62	203,14	262,76
1	2,106	485,98	832,18	1323,5	1589,4	1649,3	1629

Podobně jako u barvení akrylových vláken kationtovými barvivy, lze i v tomto případě závislost $\bar{D}_A$ na C_L (při konst. C_P) popsat jednoduchým hyperbolickým modelem typu (viz /4/)

$$\bar{D}_A = \bar{D}_\infty \cdot C_L / (C_L + K \cdot \bar{D}_\infty) \quad (2)$$

Zde $\bar{D}_\infty$ [$\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$] je maximální rychlost difuze (při obsazení všech vazných skupin na povrchu vlákna) a K^{-1}

$l_{cm^2 \cdot min^{-1}}$ je míra citlivosti rychlosti barvení na koncentraci barviva v lázni (K je reciproká hodnota derivace $d\bar{D}_A/dC_L$ pro $C_L \rightarrow 0$).

v tabulce II jsou pro data z tab. I uvedeny hodnoty parametrů $\bar{D}_0$ a K určené nelineární regresi z rov. (2).

Tabulka II. Parametry rov. (2) pro různé přídatky přenašeče C_p

$C_p \cdot 10^{-1} l$	0,3	1
$\bar{D}_0 \cdot 10^{15} [cm^2 \cdot min^{-1}]$	259,2	1773
$K' \cdot 10^{11} [cm^2 \cdot min^{-1}]$	0,836	6,84

Z tab. II. je patrné, že růst koncentrace přenašeče silně zvyšuje maximální rychlost difuze $\bar{D}_0$.

Přibližně konstantní rychlosti barvení se dosahuje

při $C_L = 0,1 \%$ z hm. materiálu (pro $C_p = 0,3 g \cdot l^{-1}$) resp. při $C_L = 0,3$ z hm. materiálu (pro $C_p = 1 g \cdot l^{-1}$). To ukazuje na zvýšení počtu přístupných vazných míst na povrchu vláken způsobených růstem koncentrace přenašeče zvýšené rozvolnění struktury).

Hodnota K^{-1} přímo ukazuje na rychlost změny $\bar{D}_A$ pro $C_L \rightarrow 0$. Je zřejmé, že růst koncentrace přenašeče způsobuje výrazný vzrůst K^{-1} . Také zde zřejmě hraje základní roli rozvolnění struktury spojené se zvýšením barvitelnosti, které umožňuje bezprostřednější využití koncentračního gradientu jako složky řídicího mechanismu difuze.

Získané výsledky kvalitativně souhlasí s poznatky o kinetice barvení akrylových vláken kationtovými barvivy /5/. Detailní zhodnocení zjištěných závěrů pro barvení při zachování srážecích schopností je uvedeno v práci /1/.

4. Závěr

Byla sledována závislost rychlosti barvení vysocetrá živých A-PES vláken na následní koncentraci barviva v lázni C_L a přídatku přenašeče C_p při teplotě $50^\circ C$. Bylo zjištěno, že závislost zdánlivého difuzního koeficientu $\bar{D}_A$ na C_L je hyperbolického typu. Jak maximální difuzní koeficient $\bar{D}_0$, tak i koeficient citlivosti K^{-1} rostou s růstem přídatku přenašeče.

Literatura:

- /1/ Kryštofek J.: Zajímavosti SVÚT, č. 4,55 (1984)
- /2/ Militký J.: Kryštofek J.: Sborník přednášek z XII. Mezinárodního koloristického kongresu, Toruň, září 1981
- /3/ Militký J.: Kryštofek J.: Sborník přednášek z mezinárodní konference FIBRICHEM' 83, Bratislava, červen 1983
- /4/ Kryštofek J., Militký J.: Barvení akrylových vláken a směsí, SNTL, Praha 1987 (v tisku)
- /5/ Meyer V. a kol.: Mølland Textilber. 47, 653, 772 (1966)

Optimalisacija procesa krašenija usadočnych A-poliefir-
nych volokon

(XV. Interkolor, Bucuresti 1987)

Návazně na předchozí příspěvky bylo ověřeno podložení
teplotní závislosti parametrů (P) k a C_0 pomocí arrheniov-
ské závislosti

$$P = P_{\infty} \exp\left[-\frac{E_p}{R(T + 273,15)}\right]$$

kde E_p je parametr související s aktivační energií barvení.

Byl nalezen poměrně přesný model typu $C_t = f(T)$ který
je blíže popsán v článku.

Pro popsání kinetiky ztrát srážecích schopností vláken
 $S = f(t, T)$ bylo použito metody vycházející z principů
analýzy rozptylu. Bylo zjištěno, že platí aditivita efektů
a jednotlivé efekty jsou jednoduchými funkcemi času a teplo-
ty. Výsledný model má tvar

$$S = 44,125 - 0,373 T - 1,885 \ln(T)$$

a popisuje experimentální data s průměrnou relativní chybou
kolem 2 %.

Sráživost nesmí během barvení poklesnout pod určité
 $S_{\min}$. (obyčejně 17 - 19 %). Vzhledem k tomu, že jsou známy
analytické modely $C_t = f(t, T)$ a $S = f(t, T)$, je možno for-
málně řešit technologické úkoly jako: při definované teplotě
 T nalézt nejkratší dobu barvení t ; nalézt teplotu T a co nej-
kratší dobu barvení t , která zajistí požadovanou hodnotu C_t ;
nalézt teplotu T a dobu t , při které bude zajištěno docílení
koncentrace C_t a co nejvyšší S (tj. nejšetrnější způsob bar-
vení).

текает диффузия главным образом в микроотрешках, микропорах и в малом числе локальных, свободных объемов (энергия активации никак и практически не зависит от температуры). В области выше T_d механизмам крашения управляет сегментальной подвижностью полимерных цепей (свободнообъемная теория диффузии). В соответствии с $M-L-F$ теорией есть в этой области энергия активации понижающаяся функцией температуры.

Для практической цели является подходящей для описания кинетики крашения А-полиэфирных волокон модифицированная модель Sand (закон о извлечении корня/начальной адсорбцией) $/4/$. В работе $/5/$ наблюдалось влияние первоначальной концентрации C_0 из массы материала в интервале 0,003 - 5% из массы материала на величину коэффициента диффузии в двух уровнях концентрации переносчика C_p в ванне. Вышло, что эту зависимость можно высказать простой гиперболической моделью (смотри $/4/$). На основе более подробного анализа было установлено, что с первоначальной концентрацией $C_0 \approx 0,3\%$ из массы материала остает скорость крашения уже практически константная (не зависит от C_0). То же насыщение окончательной окраски уже в этой области не отвисит от $C_0 /1/$. Анализом кинетических кривых в случае разных партий переносчика Spolegreen X (смесь нафталин, дифенил, ксилен) была определена как действительная партия $C_0 = 1 \cdot 10^{-1}$.

В этой работе идут модели, которые высказывают зависимость концентрации красителя в волокне $C = f(t, T)$ от температуры и времени, resp. зависимости остаточной усадки после крашения $s = f(t, T)$ от температуры и времени. Показано, как использовать этих моделей для искания оптимальных условий крашения ($C_p \approx 0,3$ и $C_p = 1$).

2. Экспериментальная часть

Для экспериментов мы использовали отечественное высокоусадочное А-полиэфирное волокно Testil S содержащее 8% моль изотетраовой кислоты и 1,5 моль % натриевой соли килограмм 5-сульфоизотетраовой. Тонкость волокна 3,6 дтекс и поверхностная площадь $A_w = 1485,12 \text{ cm}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Подробности о состоянии волокон приведены в работе $/1/$.

Крашение мы делали с катионным красителем Basicylrot 6L (C.I. Basic Red 29). Из содержания серы в волокне была для этого

Оптимизация процесса крашения
усадочных А-полиэфирных волокон

Дипл. инж. Йиржи Милитки, Кч.Н.

НИИТО, Даур Кредове н.Л.

Йиржи Крашугек, Дипл. инж.

ГННТ, Либерец, ЧССР

1. Введение

Одной из основных выгод анионно модифицированных полиэфирных (А-полиэфир) волокон является их окрашиваемость катионными красителями. Пока, за исключением комомера содержащего анионную группу (обыкновенно - SO_3Na) используются тоже неионные комомеры, которые расширяют структуру волокон, возможно достичь светлых и средние насыщенных окрасок и у температур ниже $70^\circ C$.

Кроме того еще возможно приготовить высокоусадочные волокна, которые можно красить в массе (перед повышением объемности) притом не приходится к потере их способности повышения объемности. Окончательная окраска является хотя копейной, но у следующего термического повышения объемности (после крашения с волокнами безусадочными) приходит к дальнейшему, глубочайшему прокрашиванию, в которого потом достаточные стойкости. Для повышения окрашиваемости возможно тоже использовать удобно избранные переносчики. Этот интересней по технологии способ крашения требует селекции таких условий, которые приводят к максимальной окраске у соблюдения усадочных способностей. Потому мы сделали обширное изучение намеренное на одной стороне на колористическое поведение, и на другой стороне на поведение высокоусадочных А-полиэфирных волокон $/1/$. В работе $/2/$ было для описания кинетики крашения этих волокон (с 20 до $90^\circ C$) применено модифицированной модели Sedagha-Ruente. Было установлено, что ниже переходной температуры крашения $T_d \approx 60^\circ C$ про-

красителя определена максимальная концентрация связывающих мест $S_m = 44,94 \text{ мг.г}^{-1}/3/$. Мы реализовали серию изотермических крашений при pH 4,85; придания переносчика $Srolargen$ $\times C_p = 1 \text{ г.г}^{-1}$; начальной концентрации C_0 5% из массы материала и при модуле ванны 1:70 (результаты отличаются только незначительно при использовании $C_0 \sim 0,3\%$). Был избран интервал температур с 40°C до 70°C по 10°C . У каждой температуры мы определили концентрацию красителя в волокне в временах 4,9, 16, 25, 36 и 64 мин. при помощи специальной реимето-метрической техники (смотри /1/).

Для оценки усодочности волокон после крашения мы наблюдали их усадку S %/к после 10-ти минутного кипения в воде. Была определена величина S для волокон окрашенных изотермически в интервале температур с 45°C до 60°C (по 5°C) до времен 9, 16, 25, 36 и 100 мин.

Подробности о реализации экспериментов можно найти в работе /1/ включая исходные табулярные данные.

3. Моделирование кинетики крашения

Для высказывания кинетики изотермического крашения мы использовали простую модифицированную модель 2^{nd} в форме

$$C_t = K \cdot \sqrt{t} + C_0 \quad (1)$$

где C_0 - начальная адсорбция и K скоростная константа находящаяся в связи с интегральным коэффициентом диффузии D_A простым отношением

$$D_A = \left(\frac{K}{2A_w S_w} \right)^2 \cdot t \quad (2)$$

При помощи модели (1) были описаны все изотермические кривые с ошибкой меньшей чем 5%.

Константы K и C_0 нарастают выражательно с температурой. Для высказывания этой зависимости была избрана простая модель типа Arrhenius

$$P = P_0 \cdot \exp \left[- \frac{E_p}{R(T + 273,15)} \right] \quad (3)$$

где P , E_p параметры, R универсальная газовая константа и T температура $^\circ\text{C}/$. (Символ P обозначает или K или C_0). При помощи модели (3) были с относительно небольшой ошибкой описаны зависимости K и C_0 от температуры T .

У окончательной кинетической модели типа $C_t = f(t, T)$ конечная форма

$$C_t = 457 \cdot 10^3 \exp \left[- \frac{8687,8}{T + 273,15} \right] \sqrt{t} + 4,4 \cdot 10^9 \exp \left[- \frac{84465}{T + 273,15} \right] \quad (4)$$

Эта модель предсказывает слишком точно концентрации красителя в волокне C_t у избранного времени t /мин/ и температуре T $^\circ\text{C}$, именно в вышних временах (практически интересных). Это видно и таб. 1

Таблица 1: Сравнение экспериментальных C_t и $\hat{C}_t$ из ур. (4)

T $^\circ\text{C}/$	40			50			60			70
t /мин/	36	64	36	64	36	64	36	64	36	64
C_t эксп.	0,22	0,24	0,4	0,5	0,94	1,19	1,98	2,1	1,98	2,1
$\hat{C}_t$ ур. (4) /мг.г $^{-1}$ /	0,18	0,23	0,42	0,52	0,93	1,18	1,97	2,1	1,97	2,1

Для предсказания в интервале $t \in [4, 64 (100) \text{ мин}]$ и $T \in [40 - 70^\circ\text{C}]$ $\hat{C}_t$ $\approx C_t$.

4. Моделирование кинетики потерь усодочных способностей волокон

На основе анализа усодочности волокон после крашения S %/к в зависимости от времени и температуры было определено, что пока в системе не находится переносчик, устанавливается в очень коротких временах равновесная усадка в красильной ванне, так что величина S является практически константной, пока в системе находится переносчик, потом потеря усодочности после крашения повышается с временем крашения (S - это падающая функция времени крашения)

- с нарастанием температуры крашения приходит к повышению потери усадки окрашенного материала (S - это падающая функция температуры крашения T).

У температур выше 65°C уже величина S понижается и в случае отсутствия переносчика ниже 13%, что уже технологически непосильно. Для моделирования зависимости $S = f_1(t, T)$ мы использовали простую технику, которая исходит из принципов анализа рассеяния, который состоит из этих фаз /6/:

- определения строчных α_i и столбцовых β_j эффектов и общего среднего $\bar{\alpha}$, как это обскоеено у анализа рассеяния,
- идентификации аддитивными респ. потребностями введения взаимодействий из графика остатка против $K_i/\beta_j/\alpha_i$,
- проведения случайной степенной трансформации данных с целью упростить аддитивности (параметр трансформаций определен как 1 - константа).

факт зависимости $\sigma_{\text{ср}}(t, T)$ на $\sigma_{\text{ср}}(t, T)$ и T в уравнении $\sigma_{\text{ср}}(t, T) = \sigma_{\text{ср}}(t, T) + \sigma_{\text{ср}}(t, T)$ для переменных x_1 и x_2 .

Приведенный процесс является очень простым и позволяет в всех случаях графическое измерение качества используемых аппроксимаций респ. моделей.

Для случая зависимости $S = f_1(t, T)$ вышло, что платит односторонность эффектов и отдельные эффекты являются простыми функциями времени респ. температуры. Форма результирующей модели потом

$$S = 41,225 - 0,343 \cdot T - 1,885 \cdot \ln(t) \quad (5)$$

Эта модель описывает экспериментальные данные с средней относительной ошибкой 2%. Она подходит хорошо для предсказания усадки окрашенного волокна в зависимости от температуры крашения $T \in (45-60^\circ\text{C})$ и времени крашения $t \in (9-100 \text{ мин})$.

5. Определение оптимальных условий крашения

Вообще концентрация красителя в волокне C_t является функцией t, T, C_0, C_r усложненность окрашенного материала является функцией t, T, C_r . Здесь, на основе предварительного анализа, мы выбрали $C_0 = 0,3\%$ из массы материала и $C_r = 1 \text{ г.л}^{-1}$ так, чтобы они были константными. У окрашивания оптимальных условий всегда выходящих из ограничений, что не возможно, чтобы усадка понизилась ниже величин $S_{\text{мин}}$ (обыкновенно 17 - 18%). По возможности технологии по-прежнему можно определить эти задания:

- у определенной температуры T найти самое короткое время крашения t_c , которое обеспечит требуемую концентрацию красителя в волокне C_t (интенсивность окраски),
- найти температуру T и время крашения t_c (самое низкое), которые обеспечат требуемую величину C_t ,
- найти температуру T и время крашения t , у которых будет обеспечено достижение величины C_t и притом будет S самое высокое (самый бережный способ крашения).

В виду того, что аналогичные модели $C_t = f(t, T)$ и $S = f(t, T)$ возможно эти задания формально решить с использованием техники мультипликаторов Lagrange. В виду сепарабельности обеих моделей для переменных t и T возможно легко использовать прямо обобщенную модель

$$C_t = f[t, f(t, S, \epsilon)] \quad (6)$$

где $T = f_1(S, t)$, можно легко определить из ур. (5). Потом можно для заданных S и C_t определить оптимальное время крашения при помощи методов поиска корня нелинейного уравнения. Нужно привести что при решении заданий A, B может неудачный выбор S мин. воспрепятствовать открытию решения (з.в. в никаком времени не вошедший достигнуть интенсивности окраски C_t). Потому является более выгодно использовать ур. (6), где после открытия оптимального t из ур. (5) определяется отвечающее $T = f_1(S, t)$. Подробности о равных способах поиска оптимальных условий и для переменных первоначальных концентраций C_0 и концентрации переносчика C_r приведены в работе (3).

6. Заключение

Мы нашли несложные модели для описания кинетики крашения усадочных А-полиэфирных волокон и кинетики потери их усадочных способностей. Мы показали и как пользоваться этими моделями при поиске оптимальных условий крашения этих волокон при соблюдении требуемого уровня их усадки у следующего повышения объемности. В отличие от классических методов, которые исходят из техники планирования экспериментов, в случае конструкции моделей использовано простых физических понятий. У отношений, которые возникли потом хорошие предсказательские свойства частично и мимо объема экспериментов.

Список литературы:

- 1/ Крыштůfek J.: Závěry z výzkumu, č. 4, 55 /1984/
- 2/ Militký J., Kryštůfek J.: Sborník přednášek z XII. mezinárodního koloristického kongresu INTERKOLOR '81, Toruň, září 1981
- 3/ Militký J., Kryštůfek J.: Sborník přednášek z mezinárodní konference FIBRICHEM '83, Bratislava, červen 1983
- 4/ Kryštůfek J., Militký J.: Barvení akrylových vláken a směsí, SNTL Praha 1986
- 5/ Militký J., Kryštůfek J.: Sborník přednášek z mezinárodní konference textilních chemiků, Žilina, červen 1988
- 6/ Militký J.: Tvorba matematických modelů IV., skripta pro kurz DT Ostrava 1987
- 7/ Militký J., Kryštůfek J.: работа подготовлена к опубликованию

Přenašeče - staronová problematika v bar-
vířství polyesterových vláken
Textil 37, 175 (1982)

Jde o přehledný článek určený pro nejširší koloristic-
kou veřejnost. Vychází z široce založené kriticky pojaté
literární rešerše a z vlastních experimentálních poznatků.
Zahrnuje i řadu výsledků obsažených v předchozích příspěv-
cích.

Tabulka VII — Skací stroj SAD Jantra — vliv změny otáček a odtahové rychlosti na rozptýl napívací síly Fs

Otáčky vřeten. min ⁻¹	Odtahová rychlost [m. min ⁻¹]	Rozptýl napívací síly [cN]	Rozdíl [cN]
—8100	21	144—166	22
—9750	26	160—230	70

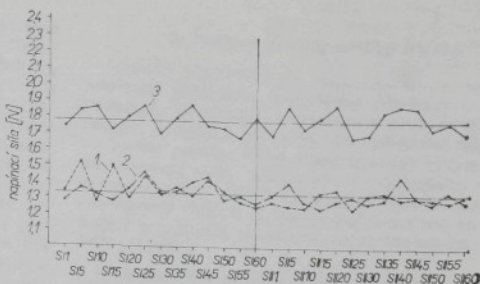
Tabulka VIII — Skací stroj VTS — 07 Elitex — vliv změny otáček a odtahové rychlosti na rozptýl napívací síly

Otáčky vřeten. min ⁻¹	Odtahová rychlost [m. min ⁻¹]	Rozptýl napívací síly [cN]	Rozdíl [cN]
—8000	21	124—152	28
—9500	25	168—188	20

3. Závěr

Předložená studie zahrnuje dříve získané poznatky z ověřování dvouzákutových skacích strojů ve VÜB a novější poznatky získané v provozech n. p. Benar a n. p., Velveta, které se týkají:

- Ověření zákrutových řad přízí BD a prstencových v materiálech bavlna AI mykaná, MII česaná, 100% VSS, 100% PESS, směsi PESS/ba, PESS/VSS; na základě komplexních laboratorních zkoušek ve VÜB mohly být stanoveny např. závislosti pevnosti skaných přízí na zjištěných zákrutech, dosažené relativní zpevnění přízí skaním ve vztahu k jednoduchým přízím, určení jejich optimálních zákrutů, posouzení nestejnomyšlnosti v zákrutu z hlediska součinitele zákrutu α_m , zjištění procenta seskání přízí, jakostní zařazení podle norem atd.
- Použitých otáček vřeten na strojích SAD Jantra s ohledem na dobrou zpracovatelnost přízí a posouzení úrovně dosahovaných otáček s otáčkami uvedenými v prospektu výrobce. Přínosem pro naše podniky jsou zjištěné optimální otáčky vřeten a možné využití odtahových rychlostí přízí.



Obr. 8 — Vliv změny otáček vřeten na napívací sílu stroje VTS-07 Elitex (příze 25 tex X2 AI mykaná BD) při nastavené střední tvrdosti vlnutí. S — vřeten, 1 — levá strana stroje, 11 — pravá strana stroje, 1 — otáčky 8100 . min⁻¹, tvrdost vlnutí 15 %, 2 — 8000 . min⁻¹, tvrdost vlnutí 32 %, 3 — 9500 . min⁻¹, tvrdost vlnutí 32 %.

- Zkoušek měkkých návinů cívek a ověření možných tvrdostí vlnutí na stroji SAD pro barvení na tlakových aparátech.
- Testování kvality vybarvení, jímž se zjistilo, že pletářské vzorky jsou podle vybarvení egální (použita barviva přímá a kypová), bez jakýchkoliv neprobarvených míst. Z toho plyne, že nastavené tvrdosti vlnutí přízí vyhovovaly technologickému požadavku pro barvení křížových cívek.
- Tenzimetrových měření dynamického napětí přízí na stroji SAD Jantra a VTS-07 Elitex, která ukázala na skutečné velikosti napívacích sil v závislosti na použitých otáčkách vřeten, druhích přízí, nastavené regulaci napívací síly a tvrdostech vlnutí výsledného formátu cívek.

Společenská efektivnost tohoto úkolu je patrná z toho, že dvouzákutové skací stroje SAD Jantra z BLR byly, počínaje rokem 1980, uvedeny do provozu již ve čtyřech závodech VJH Bavlňánského průmyslu a v roce 1982 se počítá s dalšími.

Přenašeče — staronová problematika v barvířství polyesterových vláken

Ing. Jiří KRYŠTOFEK,
Státní výzkumný ústav textilní, Liberec

677.047.41:677.494.674

Článek přehledně kriticky shrnuje nejnovější literární poznatky o přenašečích, podstatě jejich účinku a doplňujících intenzifikačních látek při barvení PES vláken, hodnotí základní typy a informuje o posledním vývoji. Na základě experimentů je diskutován další vývoj.

1. Úvod

V posledním období se celosvětově zvyšuje zájem o intenzifikaci barvení polyesterových vláken a v té souvislosti vystupuje do popředí znovu otázka pře-

našečů a dalších intenzifikačních přísad. Na rozdíl od situace před dvaceti a více léty nejde pouze o zajištění barvitelnosti za atmosférického tlaku v „otevřených“ barvicích zařízeních, kde je přenašeč zcela nezbytný, ale i u tlakových barvicích strojů si přenašeče postupně našly své místo jako přísady podporující difúzi a migraci. Uvádí se, že dochází k podstatnému potlačení afinitních rozdílů mezi jednotlivými vlákny (pruhovitost) jako důsledku výrazného rozrušování orientace amorfního podílu vláken přenašečovou substancí, i když právě v tomto kritériu se setkáváme v praxi

i s opačnými názory. V souvislosti s nedostatkem energie a růstem jejich cen se objevuje při tlakovém barvení výrazněji než dříve snaha po účelném snižování barvicích teplot a zkracování barvicích cyklů, aniž přitom utrpí úroveň egalnosti vybarvení a probarvenosti vláken. Přenašeče zde představují účinnou rezervu, neboť jde již o mnohonásobně ověřenou formu **nahrazování energie tepelné energií chemickou**.*) V poslední době význam vlastních — původních přenašečů u VT barvení poněkud zatlačují speciální novodobé egalizační přípravky — tzv. urychlovače. Od přenašečů se liší tím, že působí především solubilizačně — zvyšují koncentraci rozpustěné formy barviva; snižují poněkud rychlost vytahování barviva v prvních fázích barvení (retardační efekt), a omezují tak rozsah počátečních neegalností, což je slabinou přenašečů [1, 2, 3]. To umožňuje podstatně **zrychlit** chřív barvicího systému na nejvyšší teplotu. Ve srovnání s běžnými egalizačními a retardačními přípravky však urychlovače i mírně zvyšují difúzní koeficient barviva při teplotách nad 100 °C, čímž podporují probarvování a migraci do určité míry obdobně jako „klasické přenašeče“. Tím se zkracuje doba barvení při nejvyšší použité teplotě, popřípadě lze tuto teplotu snížit o 5 °C, výjimečně až o 10 °C. Uvolňování oligomerů z vláken je přitom údajně nižší než při přidavku přenašečů — vlákno nenabobtnává, jak to můžeme pozorovat u přenašečů.

Určitým nebezpečím při předávkování přípravků (u některých barviv i při běžných dávkách urychlovače) je nadměrné zadržení barviva v lázni i na konci barvení. Ekonomické přínosy, plynoucí ze zkrácení procesu na úkor nedostatečného vytáhnutí barviv z lázně, jsou v takových případech problematické.

Schönpflug [1], jako příklad egalizačního přípravku nového typu, uvádí neionogenní alifatickou sloučeninu ve směsi s anionaktivním a neionogenním emulgátorem (obchodní název Palegal SF, firma BASF). Zdá se však, že jako urychlovače se v praxi někdy označují i směsi egalizačních přípravků (popřípadě i dispergátů) s mírněji působícími přenašeči, které rozvíjejí přenašečovou účinnost nad 100 °C. Sám Schönpflug dochází k hypotéze, že Palegal SF účinkuje zčásti i uvnitř vlákna, a podporuje tak migraci na úrovni, již se dosahuje přenašeči. [Jako symptom přenašečového efektu nutno uvažovat přechodné snížení teploty skelného přechodu vlákna v důsledku plastifikačního efektu sloučeniny absorbované z lázně.] Další vývoj jistě přinese více poznatků a podrobnější diferenciaci.

Přenašeče zůstávají i nadále důležitou skupinou TPP pro VT barvení PES vláken, a proto bude účelné v následujících kapitolách utřídit dosti nepřehledné teoretické i praktické poznatky a upozornit na nové souvislosti.

*) Přidávání organických sloučenin do barvicích lázní však nemusí být nejvhodnější varianta z celospolečenského hlediska. Souhrnné posouzení by muselo vycházet i z energetické a ekologické náročnosti při výrobě těchto látek, zahrnout ekologickou problematiku při aplikaci atd. I přes dílčí účinnost přenašečů a dalších intenzifikačních látek je nutno na jejich použití pohlížet stále jako na nepřijatelný kompromis a hledat cesty pro zásadně energeticky úspornější uspořádání procesů. Polyestrová vlákna barvitelná za varu bez přenašeče a rychleji difundující disperzní barviva (např. paleta barviv Foron DR — Rapid dyeing) naznačují slibnou perspektivu.

2. Projevy přenašečového účinku

Pojmem přenašeče (z angl. carrier — název je poplatný původním nepřesným představám o mechanismu působení) se označují aromatické sloučeniny, k jejichž přidávku do vodné barvicí lázně ve formě emulze nebo suspenze, výjimečně roztoku, se empiricky přistupuje v případech, kdy je nutno **urychlit** difúzi disperzních barviv do polyesterových vláken. U barviv kationtových se uplatňuje i v případě aniontově modifikovaných PES a PAN vláken.

Přenašečovou aktivitu vykazuje značné množství nesubstituovaných a substituovaných aromatických sloučenin, jejichž molekula je menší než molekula disperzních barviv: homology benzenu, naftalen, difenyl a jejich hydroxy, alkyly, halogen-, alkoxy-, hydroxylalkylderiváty, od nich odvozené karboonové kyseliny, estery těchto kyselin, étery atd. Patentová literatura obsahuje velmi pestrý souhrn přenašečově aktivních sloučenin. Pro běžný provoz jsou však pro řadu z nich stanoveny doplňující požadavky, jak bude ukázáno dále, takže se počet osvědčených a dnes běžně používaných přenašečových substancí zúžil na malý počet základních typů.

Účinky přenašečů na soustavu PESv—disperzní barvivo—voda lze podle dnešního stavu poznání přehledně charakterizovat takto:

- přenašeče velmi výrazně ovlivňují kinetiku barvení — difúzní koeficienty barviv ve vláknech se vlivem přenašečů zvyšují až o dva řády [4], ovlivnění je výraznější u sytějších vybarvení [5]. Naproti tomu rovnovážné sorpce (saturační hodnoty) ovlivňují přenašeče nepodstatně a v některých případech dokonce negativně (záleží na konkrétních vztazích mezi strukturami použitého přenašeče, barviva a vlákna [4, 6]);
- účinnost přenašečů se značně mění u jednotlivých barviv v závislosti na jejich struktuře;
- přenašeče jsou podstatně rozpustnější v PES vláknech než ve vodné barvicí lázni. Rozdělovací koeficient barviva v soustavě PES/H₂O se pohybuje u nejučinějších přenašečů v rozmezí 50 až 600 [5, 7, 8 ad.]. V praxi však rozdělovací koeficienty poněkud snižuje použitý emulgátor — v závislosti na typu a množství [9];
- přenašeče dobře rozpouštějí disperzní barviva, mnohonásobně lépe než voda, takže určitá část barviva přechází do mikrokapelek emulgovaného přenašeče.

Existují však pochybnosti o tom, zda rozpustnost barviva v přenašeči je nezbytnou podmínkou pro přenašečový efekt. U kationtových barviv na aniontově modifikovaných PES vláknech*) přenašeče také např. podstatně urychlují difúzi, přestože rozpustnost barviv v přenašeči je podstatně menší než v případě barviv disperzních.

I nepatrný podíl přenašeče, který je ve vodě rozpustěn na pravý roztok, vykazuje poměrně výrazné (nepřiznivé) účinky: zvyšuje rozpustnost barviva ve vodné fázi, ovlivňuje agregaci, rekrystalizaci barviv apod.

Přenašeč zřejmě značně komplikuje jak vlastní disperzní soustavu (uvažme navíc i přítomnost emulgátoru a popřípadě pomocného rozpouštědla), tak i průběh dílčích sorpčních pochodů, které dosud nejsou experimentálně podrobněji prozkoumány.

*) Pro barvení aniontově modifikovaných PES vláken kationtovými barvivy se nehodí fenolické přenašeče — sráží se s barvivem.

- Účinek přenašečů v závislosti na jejich koncentraci v lázni prochází maximem [6, 10 ad.], které se považuje za odpovídající dosažení saturační hodnoty přenašeče za daných podmínek ve vlákne. Další zvyšování dávky přenašeče se nutně projeví jeho hromaděním v lázni, čímž se postupně i více zadržuje barvivo v lázni, aniž se prohlubuje odstín vybarvení. U difenyly, o-fenylfenolu a metylsalicylátu se tyto saturační hodnoty pohybují v rozmezí 70–90 mg · g⁻¹ [11, 12]. Roberts a Solanski [13] uvádějí tyto saturační hodnoty při 97 °C (jen nepatrně se mění s teplotou v oblasti 85–97 °C) takto:

	mol · g ⁻¹	mg · g ⁻¹
o-dichlorbenzen	0,43	63,2
1,2,4-trichlorbenzen	0,49	88,9
l-metylnaftalen	0,43	61,1
n-butylbenzoát	0,19	33,8

- Odstranění přenašeče z vláken, např. extrakcí po předúpravě v lázni přenašeče, ovlivňuje jen nepodstatně [6, 13, 14] nebo vůbec ne [15] difúzi barviv.
- Účinkem přenašečů se **mírně zvyšuje krystalinita** vlákn [6, 10, 16], **orientace zejména u nekrystalického podílu se silně snižuje**.
- Přičinnou souvislost mezi bobtnáním vlákna, které ale probíhá u každého přenašeče jinak, a zvýšením rychlosti difúze barviv se nepodařilo prokázat [8, 17]. **Vysázení PES vlákna přímo souvisí s koncentrací přenašeče** absorbovaného vláknem [12], i když jsou zde značné rozdíly mezi jednotlivými typy přenašečů. Přenašečům způsobujícím nadměrnou srážlivost je třeba se vyhýbat při barvení textilií z tvarovaných přízí, při barvení v nábalu, křížem soukaných cívek apod.
- Mechanismus sorpce přenašečů na vlákno se předpokládá obdobný jako u disperzních barviv [18, 19], tj. dochází k vzájemnému vysycování volných energií molekul přenašeče a makromolekul polymeru [8]. Při interakcích PESv—přenašeč hraje zřejmě důležitou roli nepolární síly [17, 20]. Difúze přenašečů do vlákna je ve srovnání s disperzními barvivy podstatně rychlejší v důsledku jejich menších molekul [7, 19].

3. Teoretická podstata účinku

Zkoumání účinku přenašečů vedlo k řadě teoretických představ, z nichž byla většina vyvrácena a některé upřesněny. Podle posledních prací jde zřejmě především o plastifikační účinek na vlákna [19, 21–28], i když nejsou dosud zcela vyloučeny ani jiné mechanismy.*) Prokázalo se, že přenašeče snižují bod skelného přechodu T_g , popřípadě přechodové teploty barvení T_d [27].

Teoretické práce o přenašečích dnes vycházejí z tzv. modelu difúze volnými objemy, používaného ve fyzice polymerů. Na rozdíl od starších představ o difúzi barviv v pórech vlákna, která dobře vyhovuje u vláken nativních (aktivním činitelem je

částice barviva), je podle „volnoobjemového“ modelu podstatou difúzního toku vibrační pohyb makromolekulárních úseků — segmentů —, ke kterému dochází při teplotách vyšší než T_g daného polymeru.

Podle volnoobjemové teorie má difúze barviv syntetickými vlákny stejnou podstatu jako viskoelastické vlastnosti polymerů. Částice barviva se může pohybovat do nitra vlákna pouze tehdy, jestliže se při kmitech segmentů sousedících polymerních řetězců počnou vytvářet prostory (volné objemy) právě takové velikosti, aby obsáhly částice barviva i protější segment současně. Teplota, při níž se toho dosáhne, se nazývá **přechodová teplota barvení** T_d , která zhruba odpovídá teplotě skelného přechodu T_g , ale není tak exaktní hodnotou jako T_g , určená z teplotní závislosti viskoelastických vlastností; zde záleží na velikosti molekuly barviva a poněkud i na podměnkách barvení. Od teploty T_d se rychlost difúze barviva do vlákna s teplotou exponenciálně zvyšuje [27].

Účinek přenašeče lze z toho hlediska chápat jako vytváření „přidavných“ volných objemů v polymeru vlivem rozpouštědla. Snižování T_g , popř. T_d vlivem přenašeče lze z hlediska změny difúzního koeficientu barviva, považovat za **ekvivalentní určitému zvýšení teploty barvení** [22].

Schuler experimentálně prokázal, že samotná voda významně doplňuje plastifikační účinek přenašečů [28], což odpovídá známé skutečnosti, že T_g vlákna ve vodě je obvykle o 10–20 °C nižší než T_g zasucha.

Řada autorů se přidrží původního názoru Schulerova [28], že ekvivalentní koncentrace různých přenašečů absorbovaných ve vlákne urychlují barvení a snižují do stejné míry T_g nezávisle na druhu molekuly [8, 13, 30, 31]. Schreiner [9] však podrobně dokládá rozhodující vliv struktury přenašeče i při stejném obsahu ve vlákne. Účinnost přenašeče se může podstatně snížit nadměrnou afinitou k polymeru a určitým prostorovým uspořádáním.

Konkrétně lze konstatovat, že přítomnost -OH skupiny na aromatickém jádře vede ke zhoršení přenašečové účinnosti; výjimkou jsou molekuly, ve kterých se mohou vytvářet intramolekulární vodíkové můstky a nebo, kde je tvorba H-můstků s vláknem prostorově omezena apod. (např. o-chlorofenol; dále o-fenylfenol je výraznějším přenašečem než m- nebo p-izomer). Kyselina p-hydroxybenzoová je dokonce „negativním“ přenašečem, tj. retarduje barvivo, na rozdíl od přenašečové aktivního orto-izomeru, tj. kyseliny salicylové [29]. Negativními přenašeči je i řada hydroxy- a dihydroxyderivátů naftalenu aj.).

Senner a spol. [13, 15 ad.] pokládají pro přenašečovou aktivitu v této souvislosti za rozhodující **snadnost vytěsňování primárně absorbovaného přenašeče následně difundujícím barvivem**. Nelze opomenout ani možný vliv příslušné silné interakce mezi barvivem a přenašečem, ad již ve vlákne, nebo v lázni, popř. v obou těchto fázích současně.

K názornému posouzení těchto zákonitostí je účelné přiblížit k výsledkům Schreinerova a jeho vlastní velmi přehledné grafické interpretace ve schématech na obr. 1 a 2 [9, 32]. U naftalénové řady (obr. 1) Schreiner prokázal, že všechny sledované sloučeniny jsou za daných podmínek absorbovány do přibližně stejného stupně (ekvivalentně), a přesto je přenašečová účinnost α -naftolu výrazně nižší než u metoxy- nebo etoxyderivátu nebo i původního naftalenu. Teprve s prodlužováním alifatického řetězce se přenašečová účinnost postupně snižuje.

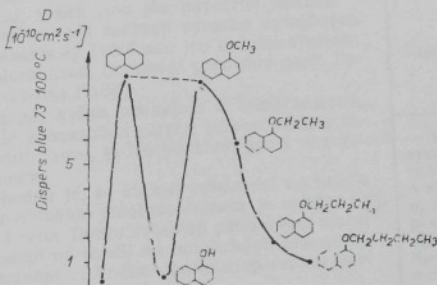
Prozatím chybí dostatek podkladů pro jednoznačné vysvětlení „brzdícího“ vlivu delších alkylů v molekulách přenašečů; lze jen předpokládat, že s narůstáním roz-

*) Z toho plyne, že účinná je jediné složka přenašeče absorbovaná na vlákno. Zbytek zůstávající na konci barvení v lázni (za praktických podmínek 30–50 % i více z celkového množství) je tedy nevýhnutelný balast, který komplikuje ekologickou situaci i koloidní poměry v lázni. To jenom podtrhuje potřebnost účinnějšího řešení.

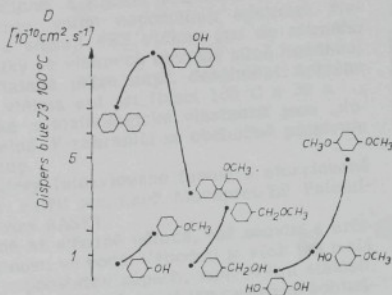
měrnosti molekul se omezuje plastifikační efekt, nebo se větší molekuly projevují jako prostorové překážky pro difúzi barviv, popřípadě se oba tyto efekty doplňují.

V případě *o*-fenylfenolu se přítomnou -OH skupinou přenašečová účinnost dokonce poněkud zvyšuje ve srovnání s difenylem (obr. 2), metylace -OH skupiny se již projevuje negativně.

Hydroxylové a zejména karboxylové skupiny mohou způsobovat i nadměrnou rozpustnost přenašečů v lázni. Jen malého podílu přenašeče se pak využije k žádanému účinku ve vlákni; tzv. „ve vodě rozpustné“ přenašeče, jako např. kyselina salicylová nebo benzoová, se proto přestaly v praxi už před delší dobou používat.



Obr. 1 — Vliv druhu a velikosti substituentu v molekule naitalenu na přenašečový účinek, vyjadřovaný diferénciálním koeficientem barviva Disperse Blue 73 při 100 °C, Schreiner [32].



Obr. 2 — Vliv substituentů v molekulách difenylu, fenolů a benzylalkoholu na přenašečový účinek, vyjadřovaný diferénciálním koeficientem barviva Disperse Blue 73 při 100 stupních Celsia, Schreiner [32].

Souvislosti mezi přenašečovým efektem a strukturou přenašeče jsou komplikované. Vyčerpávající objasnění by vyžadovalo přihlídnout i k dalším interakcím, které hrají roli: k rozpustnosti barviva ve všech zúčastněných fázích, ke kvantitativně určeným vazebním možnostem, prostorovým předpokladům aj. Obdobně by také bylo možno podložit pozorované kolísání přenašečového efektu u jednotlivých barviv.

Řada autorů upozorňuje, že jednotlivé aktivní přenašečové složky neposkytují takový efekt jako jejich směs.

4. Technologická hlediska

Při uplatnění přenašečů v technologické praxi se vedle vlastní přenašečové aktivity okamžitě objeví celá řada dalších nezbytných kritérií: co nejnižší

toxická a těkavost, „přijatelny“ zápach, snadná emulgovatelnost, co nejnižší sklon k těkání s vodní párou, co největší odstranitelnost po barvení pomocí praní, sušení nebo v krajním případě při termofixaci. Odstranitelnost souvisí s nezbytným požadavkem na nízké ovlivnění stálosti vybarvení i světle, neboť většina přenašečových substancí popř. přísad, po dlouhodobém osvětlování ve vláknech více či méně hnědne. V neposlední řadě rozhoduje i surovinová a cenová dostupnost. Na různých místech se uvádí, že by např. bylo možno vyrobit přenašeče prostě páchnoucích přísad avšak jejich cena by byla několikanásobná.

Touto mnohotvárnou a již letitou „živelnou optimalizací“ provozního barvířství prošel úspěšně jen nevelký počet přenašečů aktivních substancí. Objevují se pod četnými obchodními názvy v různých kombinacích s doplňujícími komponentami. Převážná část současně vyráběných přenašečů se dodává jako tzv. samoemulgující produkty, tj. jde většinou o pastovitou nebo kapalnou směs s 10 až 20 % emulgátorů. Obvykle je nutno ještě zajistit, aby se hlavní přenašečové substance daly rozpustit prostřednictvím pomocných rozpouštědel; většinou jde o aromatické nebo hydroaromatické uhlovodíky, které činí až 60 % z hmotnosti obchodního produktu [33].

Emulgátory posměňují rozdělovací koeficient přenašeče ve prospěch lázně, a tím snižují výsledný efekt. Na druhé straně by nedostatečně jemná a stabilní emulze měla katastrofální následky pro egalnost vybarvení. Vlastně dokonalou emulgační schopnost musí vykazovat emulgační soustava u přenašečů pro barvení v otevřených zařízeních, kde je třeba zajistit pokud možno okamžitě a úplné zemulgování kapek přenašeče vzniklých kondenzací podílu vytěkavějšího z vodní párou.

Sklon k těkání s vodní párou se projevuje obecně tím výrazněji, čím je sloučenina méně rozpustná ve vodě. K podrobnější diferenciaci moderních přenašečových substancí nejsou k dispozici údaje o rozpustnosti ve vodě — jde o látky s velmi nízkou rozpustností, pro niž chybí kvantitativní údaj.

Závažná je i otázka působení přenašeče a doprovodných komponent na extrakci oligomerů z vlákna. S tím souvisí obávané opětné usazování — redepozice — oligomerů na povrchu vlákna, které zhoršuje spřadatelnost, i postupně narůstající usazeniny v zúžených a z vnějšku ochlazovaných místech barvicího zařízení. Uvádějí se např. případy téměř úplného „ucpání“ potrubí nábalových VT aparátů nánosy oligomerů asi po půlročním provozu. Nakolik tuto závalu ovlivňuje konkrétní přenašeč a další přísady, nelze prozatím považovat za dostatečně definované, takže ani není možné poskytnout bližší údaje.

Pro konkrétnější posouzení vytěkávání přenašečů z vláken lze přihlídnout k údajům Kellera [33] o třech typických přenašečových substancích (tabulka I).

Nevelký počet přenašečově aktivních substancí, které se dnes objevují v nejružnějších kombinacích s emulgátory a pomocnými rozpouštědly — solventy — pod četnými obchodními názvy, uvádíme v několika základních skupinách se stručnou charakteristikou, popř. dalšími údaji, pokud se daly zjistit:

* K emulgaci pomocí „cizího“ emulgátoru se v tuzemských barevných průstupuvalo v případě metylsalicylátu a do nedávné doby v případě *o*-dichlorbenzenu.

1. **Orto- a výjimečně i para-fenylfenol** (např. Carrolid firmy Tanatex, Remol TRF firmy Hoechst, Palanilcarrier PE firmy BASF, Levegal OPS firmy Bayer).

Velmi málo těkají s vodní parou. Po barvení je nutno je odstranit, jinak je ohrožena stálost na světle (nutné sušení nejméně při 140 °C), emulgace je nesnadná. Vysokou účinnost provází i silný bobtnací efekt, což ohrožuje elasticitu a objemnost výrobků z objemovaných přízí apod.

2. **Estery karbonových kyselin** [metylsalicylát apod., obchodní produkt např. Palanilcarrier B firmy BASF; Levegal B, PT firmy Bayer].

Velmi účinné již při 80 °C, dají se snadno odstranit [většinou stačí vyplachování horkou vodou a sušení kolem 80 °C]. Značně těkají s vodní parou, silně páchnou, avšak jsou jen nepatrně toxické.

Celosvětově se opět začínají výrazně uplatňovat.

3. **Halogenbenzeny** [většinou jen o-dichlorbenzen a 1,2,4-trichlorbenzen, obchodní produkty např. Palanilcarrier B firmy BASF].

Velmi účinné, avšak vzhledem k silné toxicitě, která je dále zdůrazněna nižším bodem varu a těkáním s vodní parou, je lze používat jen v uzavřených zařízeních.

Jelich výhodou je, že stálost vybarvení na světle zůstává neovlivněna, emulgovatelnost je snadná,*] příznivá je i cena. Dobře vyhovují při barvení směsí PES/vlna, neboť na rozdíl od fenolických přenašečů nezvyšují špinění vlněného podílu disperzními barvivy.

4. **Aromatické vícejaderné uhlovodíky** (naftalen, α - a β -metylnaftalen, difenyl; např. tuzemský Spolapren X, Dilatin EN firmy Sandoz, Levegal D firmy Bayer aj.).

Značně účinné, s nízkou toxicitou, málo těkají s vodní parou, velmi napomáhají egalizaci. Nabobtnávají a srážejí PES vlákna jen do mírného stupně. Zbytky ve vláknech obvykle silně hnědnou; u metylnaftalenů nelze např. dosáhnout úplného vytěkání z vlákna ani při fixaci 180 °C a 30 s.

Ekologické a toxikologické vlastnosti jsou „do-sud“ přijatelné. V zahraničí se obchodně projevuje mírný vzestup.

5. **Fenolétery** (etoxylované fenoly a etoxylované chlorfenoly. Patřil sem např. Slovapren EP, Palanilcarrier A firmy BASF).

Jsou méně až středně účinné, což souvisí s určitou rozpustností ve vodě. Výhodou je však jen malá toxicita a nepodstatný zápach; neovlivňují stálost, snadno se emulgují, způsobují jen nepatrně bobtnání a srážení PES vlákna. Okolnost, že účinnost fenoléterů se začíná projevovat až při teplotách nad 90 °C je vhodná z hlediska egalizace, protože nedochází k počátečnímu rychlému neegálnímu vytěžení barviva.

Tabulka I — Vytěkávání tří typických přenašečových substancí z PES vlákna za různých časových a teplotních podmínek sušení v laboratorních poměrech (podle [33])

Z původně obsaženého množství přenašeče ve vlákně [%] po zpracování:									
teplota [°C] čas [s]	120				160			180	
	30	60	150	300	30	60	120	30	60
trichlorbenzen	98	98	80	60	35	15	4	10	2
o-fenylfenol	98	98	95	93	68	45	20	30	10
estery karbonových kyselin	98	98	85	85	75	60	40	45	25

*) V některých našich provezech však byly zaznamenány případy rozrušování emulzí během barvení (při aplikaci „cizím“ emulgátorem těsně před barvířskou aplikací), což bylo jednou z příčin pro ústup od o-dichlorbenzenu.

Vidíme, že lze sice přizpůsobit výběr přenašeče pro určitý provozní případ, ale vždy je třeba počítat s určitým kompromisem.

V následující experimentální části upozorníme na několik nových poznatků, které se projevily při naší práci.

5. Experimentální část

V tabulce II a III lze posoudit přenašečovou aktivitu vybraných organických rozpouštědel při bar-

Tabulka II — Vliv organických rozpouštědel a Spolaprenu X, emulgovaných v dávce 4 g.l⁻¹ do barvířské lázně, na koncentraci disperzního a kationtového barviva dosaženou na Tesilu S za 20 min při 50 °C

Intenzifikační přísada	Vázáno barviva ve vlákně [mg.g ⁻¹]		
	Ostacet, šarlach S-L2G (Disp. Red 54)	Ostacet, modř E-LG (Disp. Blue 81)	Basa-crylrot GL konz. (Bas. red 29)
— bez —	0,69	1,25	0,108
sym. tetrachlormetan	12,91	—	3,18
trichloretylen	9,29	9,29	1,02
o-xylen	2,97	3,85	0,292
m-xylen	3,25	3,92	0,313
p-xylen	2,85	3,57	0,272
chlorbenzen	7,65	9,43	1,70
Spolapren X	4,97	4,85	0,484
o-dichlorbenzen	5,35	7,35	0,425
perchloretylen	1,89	1,70	—

Tabulka III — Vliv organických rozpouštědel a Spolaprenu X, emulgovaných v dávce 1 g.l⁻¹ do barvířské lázně, na sorpci disperzních barviv na Tesilu 12 za 30 min při 98 °C (začátek barvení při 70 °C)

Intenzifikační přísada	Barviva ve vlákně [mg.g ⁻¹]		
	Ostaceto-vá modř E-LG (Disp. Blue 81)	Ostaceto-vý šarlach S-L2G (Disp. Red 54)	Ostaceto-vá bril. červen (Disp. Red 60)
— bez —	9,65	4,50	2,32
jen emulgátory	9,16	4,22	2,12
benzen	11,02	8,32	3,95
toluen	12,38	12,15	7,83
o-xylen	16,09	22,00	10,23
m-xylen	16,10	24,39	11,06
p-xylen	12,86	14,82	9,87
chlorbenzen	16,83	18,78	10,57
trichlorbenzen	10,12	8,35	4,72
Spolapren X	18,32	25,73	12,14
perchloretylen	9,58	6,77	3,52
o-dichlorbenzen	18,83	28,52	14,52

vení dvou typů PES stříží. Jde jednak o aniontové modifikovaný vysoce sráživý vývojový typ Tesil S (barvení při 50 °C) a běžný nemodifikovaný Tesil 12 (barvení při 98 °C). Sledujeme jednak některé

solventy přenašečových substancí (homology benzenu), jednak jsme ověřili rozpouštědla, u kterých Rebenfeld, Ribnick, Weigmann ad. [34–38] prokázali mimořádný plastifikační účinek na PES vlákno (pracovali se 100% látkami, zatímco my jsme použili zředěných vodných emulzí). Důvodem bylo hledání vysoce intenzifikující substance, vzhledem k tomu, že běžné přenašeče neposkytovaly dostatečný efekt pro barvení sráživého aniontově modifikovaného PES vlákna při neortodoxně snížených teplotách — jde o barvení ve stadiu stříže nebo česání s cílem uchovat srážecí schopnost pro pozdější objemování v přízi [39] (srovnatelné barvení nemodifikovaného PESv za těchto podmínek nepřineslo výsledky pro příliš kompaktní strukturu vlákna).

Rebenfeld a spol. [35, 37] posuzovali plastifikační účinnost rozpouštědla vůči PESv podle průběhu teplotní závislosti vysrážení vlákna, při speciálním dynamickém uspořádání experimentu. Extrapolací určují tzv. teplotu nulové sráživosti (T_0 — viz tabulku IV), která přibližně odpovídá teplotě skelného přechodu T_g u sledovaného systému. Jako doplňující fyzikálněchemické kritérium uplatnili parametr rozpustnosti δ běžný v průmyslu laků apod.*) Upozornili, že k nejvyšší interakci dochází, když se δ rozpouštědla blíží parametru PESv, tj. $\delta = 10,7$.

Rozeznávají se dva typy účinku rozpouštědel: rozpouštědla s $\delta = 11,5$ –13 interagují s alifaticko-esterovou částí

Tabulka IV — Orientační hodnoty teplot skelného přechodu PESv v různých rozpouštědlech vyjádřené hodnotou tzv. teploty nulové sráživosti T_0 a parametry rozpustnosti δ použitých rozpouštědel [35, 37]

Rozpouštědlo	Teplotní nulová sráživost T_0 [°C]	Parametr rozpustnosti δ [$\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$]
suché vlákno (na vzduchu)	83	
butylalkohol	30	11,30
perchloroetylen	20	9,36
toluen	20	8,91
propionitril	— 3	10,50
acetonitril	— 8	11,75
dimethylsulfoxid	— 15	12,93
trichloretylen	— 18	9,28
γ -butyrolacton	— 23	12,78
chlorbenzen	— 33	9,57
benzaldehyd	— 37	10,40
morpholin	— 54	10,52
nitrometan	— 54	12,30
dimethylacetamid	— 57	10,80
nitrobenzen	— 61	10,62
dioxan	— 63	9,74
pyridin	— 67	10,61
dimethylformamid	— 72	12,14
metylenbromid	— 81	10,70
1,1,2-trichlorethan	— 92	10,18
1,1,2,2-tetrachlorethan	— 134	9,85
chloroform	— 143	9,56

*) Parametr rozpustnosti δ je definován jako druhá odmocnina z hustoty kohezí energie, popřípadě z molární energie vypařování vztažené na objemovou jednotku. Jde o kvantitativní vyjádření soudržných mezimolekulárních sil, které musí být překonány, aby v polymeru došlo k bobtnání — vytvoření gelu — rozpouštění. Význam parametru rozpustnosti pro posuzování interakcí PESv—rozpouštědla je však omezen tím, že nebere ohled na kvalitativní stránku kohezí sil. Dokonalý souhlas přichází v úvahu jen u kombinací nepolárních látek. Přesné korelace by vyžadovaly přihlídnout k uplatnění jednotlivých vazebných sil, zejména polárních a navíc je u vláken komplikujícím faktorem jejich semikrystalinita.

řetězce [jde o silněji polární látky schopné vytvářet H-můstky, jako např. dimetylformamid nebo dimethylsuloxid], rozpouštědla s $\delta = 9$ –10 (slabě polární, jako např. dioxan a tetrachlorethan) vytvářejí interakce převážně s aromatickou částí řetězce.

Z našich koloristických pokusů lze konstatovat

— Při barvení Tesilu S při 50 °C vykazuje mimořádně výrazný přenašečový efekt sym-tetrachlorethan, který stojí na předposledním místě Rebenfeldovy řady podle T_0 . V případě disperzních barviv se mu svými účinky přibližuje chlorbenzen a trichloretylen, jejichž směs má mírný synergický efekt. Mimořádný intenzifikační účinek sym-tetrachlorethanu souvisí zřejmě i s tím, že jde o známé účinné rozpouštědlo PES vlákna. Ve vodných emulzích s nízkou koncentrací je za sledovaných nízkých teplot a krátkých časů pozmenění fyzikálních vlastností vlákna sice patrné, ale z hlediska parametrů objemové příze ještě přijatelné. Pro vysokou toxicitu je praktická aplikace nemožná. Možnost praktického uplatnění chlorbenzenu a trichlorbenzenu za teplot 40–50 °C se z toxikologického aj. hlediska ověřuje [39].

— Pro barvení Tesilu S při 50 °C je nápadná nízká účinnost všech izomerů xylenu. Spolapren X (naftalen/difenyl/xylen) převyšuje jen nepodstatně účinnost samotných xylenu. Je zřejmé, že na tomto vlákně se jinak široce osvědčené dvoujaderné přenašečové substance (naftalen a difenyl) na intenzifikačním účinku podléhají nevýrazně.

— U barvení Tesilu 12 při 98 °C lze sledovat vzrůst přenašečové aktivity v řadě benzen-toluen-xylen, přičemž zejména o- a m-xylen je velmi účinný a zcela srovnatelný s účinkem chlorbenzenu. Obchodní přenašečová směs xylen/naftalen/difenyl (Spolapren X) se zde projevuje podle očekávání jako ještě účinnější než průměr xylenu.

Rozdílný účinek xylenu při barvení srovnávaných vláken zřejmě souvisí s jejich odlišnou polaritou. Lze očekávat, že Tesil S má vyšší parametr rozpustnosti než nemodifikované PESv o $\delta = 10,7$ v důsledku polární modifikační komponenty. To může být příčinou selhávání xylenu s relativně nízkým δ na Tesilu S. Složitější souvislosti však naznačují pokusy s trichloretylenem — jejich trend je opačný než u xylenu.

— Orto-dichlorbenzen intenzifikuje barvení Tesilu S méně než monochlorbenzen, a to i po přepočtení na molární výchozí koncentraci; zvláště u kationtového barviva je účinek chlorbenzenu ve srovnání s dichlorbenzenem nečekaně vysoký. U nemodifikovaného PESv je naproti tomu výrazně účinnější o-dichlorbenzen.

6. Diskuse výsledků

Bylo prokázáno, že přenašečový efekt jednotlivých přenašečově aktivních sloučenin se mění podle chemické struktury polymeru, zejména vlivem polárnosti, popř. iontových skupin vnesených do polymeru modifikačními složkami (vysvětlení bylo naznačeno pomocí parametru rozpustnosti δ).

Dále je zřejmé, že neexistuje žádná zásadní dělící čára mezi účinkem vodných emulzí sledovaných rozpouštědel (u nichž bylo v jiných pracích prokázáno výrazné snižování T_g vlákna) a „vlastními“ přenašeči. Je zajímavé, že tak stěžejní otázce, jakou je optimální velikost a tvar molekuly přenašeče, nenačlehneme kromě cenné práce Schreinerova [9, 32] žádnou publikovanou práci přes mimořádnou pozor-

nost, kterou problematika přenašečového barvení vzbuzovala v 50. a 60. letech. Zůstalo zřejmě při empirickém „přirozeném výběru“ a nízkomolekulárním sloučeninám pochopitelně stála v cestě nepříznivě vysoká těkavost, která byla rozhodující zejména při tehdy nejběžnějších „otevřených“ zařízeních (viz též [39, 40]).

U vodných roztoků rozpouštědel rozpustných ve vodě ($\phi > \text{než přibl. } 11$) výsledky efekt nepříznivě ovlivňuje rozdělovací koeficient mezi vodné prostředí a vlákno. Byly získány jen nevýrazné efekty s dimetylfornamidem i při ověřování již ekonomicky zcela nevhodné koncentrace 20 g.l⁻¹. Nelze totiž počítat s barvením nebo předúpravou na tzv. „starých lázních“ vzhledem k tomu, že není možno zajistit přesné doplňování koncentrace rozpouštědla a barviv.

V této souvislosti je třeba připomenout průkopnickou práci Blinova, Basovy ad. [41], kteří již v r. 1962 doložili výrazně zvýšenou barvitelnost PES vlákna po pětiminutové předúpravě ve vodné emulzi trichloretylenu o koncentraci 20 g.l⁻¹. Dostačovalo barvení 40 min při 70–75 °C! Dále uvádějí i mimořádný vzestup barvitelnosti po zpracování PESv v bezvodém toluenu a benzylalkoholu — méně výrazný efekt se projevil u trichloretylenu.

Z praktického hlediska je třeba počítat s tím, že např. při použití organických rozpouštědel, jako solventů krystalických přenašečů, dochází k doplňujícímu, někdy i vítanému synergickému efektu. Kolísání jednotlivých izomerů, například v technické xylénu, může však mít za následek rozdílnou přenašečovou účinnost výsledných směsí, přestože celkový obsah xylénu ve směsi je konstantní.

V této souvislosti je důležité upozornit, že Rebenfeld a spol. [42] v poslední době využili rychlé penetrace některých nízkomolekulárních rozpouštědel do PES vlákna k neortodoxnímu způsobu vpravování přenašečové substance do vlákna před následujícím barvením. Popsali krátkou předúpravu PES vláken 5 % roztokem difenylu v dichlorometanu při 21 °C a velmi krátké době 45 s [42, 43]. V posledních sděleních z téže autorské oblasti se však upozorňuje, že uvedený způsobem je přenašeč transportován jen do nehluboké — podpovrchové — oblasti vlákna [44].

U vlákna s obsahem 1,5 % difenylu vpraveného do vlákna předem se uvádí zvýšení barvitelnosti jako při dávce difenylu do barvicí lázně ve výši 5 % z hmotnosti materiálu. I když nelze bezvýhradně přijmout autorem uváděné zkrácení následující doby barvení při 98 °C na pouhých 20 min (nepostačovalo by zřejmě pro vyrovnání počátečních negálností), ekologický dosah je nesporný. Při obvyklé lážňové aplikaci zůstává až 70 % přenašečové substance nevyužito v lázni — znevýhodněné jsou zejména „dlouhé“ lázně, což je právě případ často se vyskytujícího uplatnění přenašečů při barvení na hašplí. Škoda, že praktické uplatnění těchto poznatků je doposud v dnešním textilním barvířství neřeálné a ekonomicky problematické (ztráty rozpouštědla aj.) i při zahrnutí nejmodernějších strojních a technologických možností.

LITERATURA

- SCHÖNPFUG, E.: *Mell. Textilber* **60**, 244 (1979).
- RŮŽICKÁ, J.: PŘIKRYL, J., BURGET, L., KREJČÍ, F.: Přednáška na konferenci textilních chemiků, Povážská Bystrica 1980.
- PRCHAL, V.: Přednáška na konferenci textilních chemiků, Povážská Bystrica 1980.
- GLENZ, O., BECKMANN, H., WUNDER, W.: *J. Soc. Dyers Col.* **75**, 141 (1959).
- JIN, C. R., CATEX, D. M.: *Amer. Dyest. Rep.* **53**, 64 (1964).
- RAWICZ, F. M., CATES, D. M., RUTHERFORD, H. A.: *Amer. Dyest. Rep.* **50**, 320 (1961).
- WEINGARTEN, R.: *Textil Praxis* **28**, 231, 340, 397 (1973).
- BALMFORTH, D., BOWERS, C. A., BURLINGTON, J. W., GUION, T. H., ROBERTS, T. S.: *J. Soc. Dyers Col.* **81**, 405 (1966).
- SCHREINER, G.: *Textiltechnik* **24**, 300, 353 (1974).
- HORNUFF, G., GRIMM, H.: *Faserforsch. u. Textiltechnik* **15**, 75 (1964).
- ROCHAS, P., COURMONT, M.: *Chemiefasern* **10**, 666 (1960).
- JIN, C. R., CATES, D. M.: *Amer. Dyest. Rep.* **53**, 64 (1964).
- ROBERTS, G., SOLANKI, R. K.: *J. S. D. C.* **95**, 226 (1979).
- INGAMELLS, W., NARASIMHAN, K. V.: *J. Appl. Polym. Sci.* **20**, 2271 (1976).
- SENNER, P., SCHWAIER, K., MORGENSTERN, W., SANDNER, B.: *Melliand Textilber*, **48**, 690 (1967).
- RIEKER, J., TERLINDEN, M.: *Melliand Textilber*, **56**, 566 (1975).
- INGAMELLS, W., YABANI, A.: *J. Soc. Dyers. Col.* **93**, 417 (1977).
- Piedmont Sect.: *Amer. Dyest. Rep.* **48**, 23 (1959).
- SCHREINER, G.: *Textiltechnik* **24**, 300, 353 (1974).
- PETERS, R. H., DERBYSHIRE, J.: *J. Soc. Dyers. Col.* **71**, 530 (1955).
- FLATH, H. J., MORITZ, B., BADAWIEH, J.: *Textiltechnik* **28**, 103 (1978).
- PETERS, R. H., INGAMELLS, W.: *J. Soc. Dyers. Col.* **89**, 397 (1973).
- INGAMELLS, W., NARASIMHAN, K. V.: *J. Soc. Dyers. Col.* **93**, 306 (1977).
- INGAMELLS, W., PETERS, R. H., THORNTON, J.: *J. Appl. Polymer Sci.* **17**, 3733 (1973).
- GUR-ARIEH, Z., INGAMELLS, W.: *J. Soc. Dyers. Col.* **90**, 8 (1974).
- INGAMELLS, W., SHERKAT, H.: *J. Soc. Dyers. Col.* **93**, 448 (1977).
- KRYŠTOFEK, J., MILITKY, J.: Přechodová teplota barvení, *Textil* **37**, 1982, č. 2, str. 55.
- SCHULER, M. J.: *Text. Res. J.* **27**, 352 (1957).
- RAIS, J.: *Textil* **16**, 63, 109 (1961).
- Teintex **26**, 795 (1961).
- GLENZ, O.: *Melliand Textilber*, **40**, 413 (1959).
- GLENZ, O., BECKMANN, H., WUNDER, W.: *J. Soc. Dyers. Col.* **75**, 141 (1959).
- SCHREINER, G.: Přednáška na 8. mezinárodním kolor. kongresu ve Varně, 1971.
- KELLER, K. H.: *Textilveredlung* **13**, 140 (1978).
- RIBNICK, A. S., WEIGMANN, H. D.: *Text. Res. J.* **43**, 316 (1973).
- REBENFELD, L.: *Lenziger Ber.* **40**, 22 (Mai 1976).
- WEIGMANN, H. D., SCOTT, M. G., RIBNICK, A. S., REBENFELD, L.: *Text. Res. J.* **46**, 574 (1976).
- RIBNICK, A. S., WEIGMANN, H. D., REBENFELD, R.: *Text. Res. J.* **42**, 720 (1972).
- KNOX, B. H., WEIGMANN, H. D., SCOTT, M. G.: *Text. Res. J.* **45**, 203 (1975).
- KRYŠTOFEK, J.: Přednáška na 16. celostátní koloristické konferenci, Pardubice, březen 1981.
- PELIKÁN, jun., PELIKÁN, sen.: Přednáška na 15. celostátní kolor. konf., Pardubice, 1980.
- BLINOV, V. A., BASOVA, L. V., ANISCUK, E. N., KJAGININA, I. P., RUMJANCEVA, L. P.: *Text. prom.*, No 10, 57 (1962).
- REBENFELD, L., MATKOWSKI, R. D., WEIGMANN, H. D.: Přednáška na 18. mezinárodním kongresu o chemických vláknech, Dornbirn 1979.
- MATKOWSKI, R. D., WEIGMANN, H. D., SCOTT, M. C.: *Text. Chem. and Color*, **12**, No 3, 55 (1980).
- MOORE, A. F.: Přednáška na Celoamerické koloristické konferenci, Boston 1980.
- MARHOLD, J.: Přehled průmyslové toxikologie, SZN, Praha 1964.

Souvislost tzv. praktických saturačních hodnot s kinetikou barvicího procesu při barvení Tesilu 31
(10. Celostátní koloristická konference v Pardubicích, 1974)

Tato problematika souvisí s otázkami řešenými v předchozích příspěvcích.

Práce navazuje na prakticko-koloristická sdělení zveřejněná autorem na Koloristických kongresech a je zaměřena na možnosti matematického popsatí kinetiky barvení aniontově modifikovaných PES vláken kationtovými barvivu a to se zvláštěm zřetelem ke způsobu určování tzv. praktických (tj. nerovnovážných - zdánlivých) saturačních hodnot. V práci byla objasněna podstata praktické saturační hodnoty S_{px} jako zvláštního kinetického kriteriia.

Zásadní význam má pro určování S_{px} vztah mezi procentem vytažení $\%V$ v určitém čase barvení t a sytostí s . V případě, že se vyčerpávání barviva z lázně na vlákno řídí odmocninovým zákonem, platí jednoduchý vztah mezi poločasem barvení $t_{1/2}$ a časem t_v nutným pro dosažení určitého procenta vytažení V :

$$\frac{t_v}{t_{1/2}} = 4 \cdot 10^{-4} \cdot V$$

Na tomto vztahu je založen nejjednodušší výpočet S_{px} .

Dále jsou řešeny i složitější případy, kdy odmocninový zákon neplatí (což je reálné právě u vysokých V). Byl odvozen postup výpočtu S_{px} ze znalosti rychlostních konstant i z modelu závislosti tzv. souhrnné rychlostní konstanty na sytosti. V této souvislosti byly odvozeny dva modely barvení a to jednak na základě formální kinetiky, jednak na základě diferenciální rovnice difuze ve spojení s chemickou reakcí.

Souvislost tzv. praktických saturačních hodnot s kinetikou barvicího procesu při barvení Tesilu 31

Ing. Jiří Kryštofek, Ing. Jiří Militký
Státní výzkumný ústav textilní v Liberci

1. Úvod

Barvení akrylových vláken a aniontově-modifikovaných PES-vláken kationtovými (bázickými) barvivy spočívá v podstatě ve vytvoření iontového produktu barvivových kationtů s aniontovými skupinami vláken. U PAN-vláken jde o skupiny $-SO_3H$ a $-OSO_3H$ (případně jejich sodné soli), které vznikají při polymeraci z redox-katalyzátorů $/1,2,3,4/$. U nejrozšířenější skupiny akrylových vláken - tzv. aniontových PAN-vláken se navíc vpravují tyto a další skupiny (např. $-COOH$) do vlákna vhodnou kopolymerací, např. s kyselinou akrylovou, styrensulfonovou, alylsulfátem aj. $/4,5,6/$.

U A-PES vláken, konkrétně u čs. vláken Tesil 31, 32 a 33 jde o $-SO_3Na$ skupinu vpravenou do makromolekuly vlákna při polykondenzaci prostřednictvím modifikační složky, tj. sodné soli kyseliny 5-sulfoizoftalové $/7/$ v množství okolo 2 mol. %.

U PAN- vláken bylo prokázáno, že při vazbě barviva s vláknem má iontová vazba rozhodující roli; uplatnění ne-iontových interakcí má pouze podružný - doplňující vliv $/4,8,9/$. Průběh rovnovážné sorpce lze proto dostatečně, až na malé odchylky, popsat Langmuirovou izotermou $/4,10/$. Obdobně i barvení A-PES vláken probíhá iontově-výměnným mechanismem.

Praktickým důsledkem omezeného počtu vazných míst ve vlákne je obtížné a v některých případech přímo nemožné dosahování nejsytějších odstínů. Barvivským ekvivalentem vazných skupin ve vlákne je tzv. saturační hodnota, zvaná též saturační koncentrace, bod nasycení a j. - zkráceně S.

V této práci jsme se zaměřili na podrobnější zkoumání a možnosti matematického popisu kinetiky barvení A-PES vlákn, a to právě se zvláštním zřetelem ke způsobu určování praktických saturačních hodnot.

2. Experimentální část

2.1 ~~Textilní materiál~~ : aniontové modifikované polyesterové vlákno Tesil 31 jemnost 4,4 dtex (4,0 den) - stříž (délka stápu 65 mm), polomatovaný.

Vzhledem k tomu, že u A-PES vláken může během barvení docházet k degradativním pochodům, byly stanoveny vybrané mechanické, fyzikální a chemické charakteristiky (viz tab.1) u vodního materiálu, po barvení 1 hod při 115°C a po barvení 22 hod při 115°C (stav v blízkosti rovnováhy). Z chemických zkoušek, které byly provedeny v n.p. Silon, Planá n. Lužnicí, jde o :

Limitní viskozitní číslo, zkráceně LVC : stanoveno zřetelovým způsobem v rozpouštědle fenol-tetrachlorethan 1:3 /21,22/. Podle vztahu uvedeného pro Tesil 31 Filipů a Heranem byla z LVC vypočtena průměrná molekulová hmotnost $\bar{M}_n$:

$$LVC = 9,05 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_n^{0,66}$$

Obsah karboxylových skupin : po rozpouštění vzorku v nitrobenzenu (za vyloučení přítomnosti i stop vlhkosti) titrací methoxidem sodným /21,23/.

Obsah sulfoskupin : prostřednictvím stanovení síry přibližně podle Schönigera /23/ - tj. spalováním v kyslíku a alkalimetrickou titrací.

Obsah diethylenglykolu : po zoxidování kys. jodistou a dále dvojjodochromanem draselným se titruje přebytek dvojjodochromanu thio-síranem sodným /23/.

Obecná definice saturační hodnoty je zřejmá: jde o maximální koncentraci daného barviva, dosažitelnou ve vlákně za dané teploty a za dalších daných podmínek barvení.

Lusí se rozlišovat tzv. rovnovážná ("pravá") saturační hodnota (u PANv se docíluje rovnováhy v barvicí soustavě po 8 - 18 hodinách /1,14/, u A-PES po 25 i více hodinách /15/ od technologicky používané "praktické", resp. zdánlivé saturační hodnoty (vztahuje se k době barvení, která předstává mezi běžné technologie - jde o 2 nebo 4 hod. barvení za varu /16,17/).

Zatímco v teoretických pracích se S-hodnota vyjadřuje maximální koncentrací chemicky čistého barviva vázaného v rovnovážném stavu na vlákno, vychází se v běžné koloristice z běžné obchodní kvality barviv a saturace se vyjadřuje procentem vybarvení, při kterém se na konci běžného barvení docílí 95 %-ního /16,17/ nebo 90 %-ního /20/ vytežení barviva z lázně; využívá se tedy toho, že zadržování barviva v lázni je příznakem blízkosti se saturací. Do jaké míry se tyto praktické S-hodnoty přibližují pravým saturačním hodnotám je závislé na kinetice barvicího děje - tedy v podstatě na rychlosti, s jakou je dosahováno v jednotlivých případech úplného probarvení vlákna. Vliv kinetických činitelů na praktické saturační hodnoty je právě zvláště výrazný u A-PES vláken, do kterých difunduje kationtové barvivo podstatně pomaleji než do PANv /12,13,19/.

Relativní difúzní koeficienty nalezené za srovnatelných podmínek Siepmannem /18/ byly 3 až 4x nižší u A-PES vláken Dacron 64 než u PAN vláken Dralon. Z toho prakticky plyne, že např. u 2-3 %ního vybarvení kationtovým barvivem je u PANv za 1 hod. barvení při 98° lázeň zcela vytáhena, zatímco u A-PES vláken se i po 2 hodinách při 98° dosáhne pouze 70-80 % vytážení (při barvení bez přenašeče).

Obsah oligomerů : extrakce 30 hodin horkým diioxanem. Extrakt se po vyešení váží /23/.

Mechanické vlastnosti byly určeny vždy z 50 měření podle odporu vídajících ČSN.

Tab. I. Změny chemických a mechanicko-fyzikálních parametrů stráže Tesil 31 vlivem barvení za různých podmínek

	P o d m í n k y		Původní materiál
	115° 1 hod.	115° 22 hod.	
LVČ	0,480	0,416	0,490
Meikul.hmotnost	13,420	10,804	13,846
S %	0,310	0,320	0,314
COOH ekv./g 10 ⁻⁵	8,13	13,52	6,60
Oligomery %	2,37	2,11	2,29
DEG %	1,95	1,92	1,89
Pevnost p	10,41	9,34	11,61
Ťažnost %	44,36	33,72	52,82

Z výsledků tab. I. vyplývá, že při barvení v běžných technologických mezích se změní chemické i fyzikálně-mechanické vlastnosti Tesilu 31 vcelku nepodstatně a z praktického hlediska zcela únosně.

U dlouhodobých-rovnovážných-pokusů jsou změny výrazné: značně se snižuje LVČ a molekulová hmotnost, v souvislosti s destrukcí makromolekuly se projevuje přibližně dvojnásobně vyšší obsah -COOH. Dochází k podstatnému poklesu pevnosti a také ťažnosti.

Obsah oligomerů neprojevuje výraznější změny. Lze pouze usuzovat na mírnou extrakci oligomerů při barvení, takže se pak získají poněkud nižší hodnoty (hlubší poznatky by přineslo chromatografické určení extraktů, což se však již vymykalo z rámce této práce).

Obsah diethylen glykolu se prakticky při různých podmínkách nemění.

Pro studium barvicích saturačních vlastností Tesilu 31 je velmi podstatné, že zjištěné rozdíly v obsahu síry (a tudíž i sulfoskupin) nepřesahují 3,5 %. S ohledem na přesnost metody Λ_1/S lze považovat obsah $-SO_3Na$ v Tesilu 31 při barvení i za extrémních podmínek za konstantní.

Z obsahu síry (vzáledem k reálnému předpokladu, že stoprocentně odpovídá obsahu sulfoskupin) vyplývá teoretický kyselý ekvivalent (pouze $-SO_3Na$) zkoumané stráže Tesil 31. Uvažujeme-li obsah 0,314 % S jako průměrný, pak :

ve 100 g Tesilu 31 je obsaženo $\frac{0,314}{32,066}$ molů sulfoskupin, takže :

kyselý ekvivalent Tesilu 31 činí 97,92 mgkv/kg⁻¹.

Tomuto ekvivalentu odpovídá možnost maximálně vázat (iontově, přes sulfoskupiny) :

3,92 % (z váhy mat.) ideálního jednosytného kationt. barviva

o M = 400 nebo

3,57 % (z váhy mat.) malachitové zeleni 100 %-ní, M = 364,9.

Pro teoretickou maximální vaznou schopnost vláknů SVL z toho vyplývá (předpokládáme-li barvení do rovnováhy s 5 %-ní zbytek barviva při totálním obsazení všech sulfoskupin a zanedbáváme-li přitom vazbu jinými způsoby) :

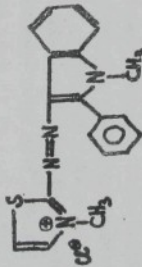
SVL = 4,08 %

Pro srovnání s pro PANV Dralon se běžně udává $SVL = 2,1$ (při dvouhodinovém barvení)

Vedle kyselého ekvivalentu způsobeného $-SO_3Na$ skupinami vykazuje Tesil 31 řádově stejný kyselý ekvivalent tvořený $-COOH$ skupinami ($60 - 130 \text{ mekv. kg}^{-1}$ podle podmínek barvení). V souvislosti s názorem Jacoba /25/ lze předpokládat, že $-COOH$ jsou málo významné pro vazbu kationtových barviv a není vyloučeno, že podíl barviva vázaný přes $-COOH$ skupin způsobuje nižší stálosti na světle než u vybarvení PAN.

2.2 Použití barvivo.

Technicky čisté (obsah barvivové substance 75 %) kationtové barvivo Bazacrylrot GL (fa BASF) o struktuře



Jde o barvivo osvědčené při barvení Tesilu 31 jak z hlediska barvicích vlastností, tak i pro uspokojivou stálost na světle i ve světých odstínech /12/.

Sledované sytosti výbarvení: 0,3 0,6 0,9 1,2 1,5 procent barviva z váhy materiálu (tedy obsat sytostí ležící zhruba 3x pod teoretickou - rovnovážnou saturační hodnotou).

2.3 Způsob barvení

Pro zajištění konstantního pH během všech pokusů bylo

použito acátátového pufru:

27,22 g.l⁻¹ $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ (cca 0,2 M)
11,50 g.l⁻¹ CH_3COOH (cca 0,2 M)

Barvicí lázně byly připraveny zředěním tohoto roztoku 1:1 za současného přidání roztoku barviva (barvivo rozpuštěno za přidavku stejného množství kys.octové 100 %ní), pH barvicích lázní 4,6 při 20°.

Použitá solnost lázně přibližně odpovídá obvyklému přidavku elektrolytu - většinou Na_2SO_4 , který je nutný pro omezení hydrolytického poškození A-PES vlákna.

Barveno bylo v rotačním patronovém aparátě "Linitest", poměr lázně 1:100, teplota 115°. Barvení bylo ukončováno prudkým ochlazením po 9, 16, 25, 36, 49, 64, 81, 100, příp. i 121, 144, 196 a 225 min. barvení. Po vhodném zředění aliquotu zbylé lázně bylo fotokolorimetricky stanoveno procento vytažení lázně. (Byla provedena tři nezávislá stanovení vytažení lázně a dále se uvažuje jejich průměr.)

3. Výsledky a jejich diskuse

Výsledky jsou zpracovány graficky na:

- obr. 1... závislost: procento vytažení lázně ~ čas (relativní rychlost barvení)
obr. 2... závislost: koncentrace barviva na vlákně ~ druhá odmocnina z času barvení (absolutní rychlost barvení)

Z těchto závislostí intuitivně vyplývá:

- 1) V počátečních fázích natabování barviva na vlákno (v 9. až 36. min. - viz obr. 2) je absolutní rychlost barvení značně nezávislá na koncentraci barviva v lázni (procentu vybarvení).

V průběhu křivek lze pozorovat postupné (od nejslabších vybarvení k silnějším) zpomalování natabování a odklony od "obalové" křivky, která tedy charakterizuje natabování za podmínek, kdy je v lázni stálý dostatečný nadbytek bar-

viva.

Výfinkou je nejslabší sledované vybarvení, t.j. 0,3 kní. Jeho průběh vyjádřený křivkou sorpce-čas nesleduje ani v počátečních oblastech obalovou křivku (viz též obr.3). Ze zřejmé již od počátku barvení nedostahuje koncentrace lázně (0,03 g.l⁻¹) k tomu, aby se obsadil veškerý adsorpce schopný povrch vlákna barevnými kationty.

V této souvislosti lze sledovat, že u sytějších vybarvení začíná odklon od obalové křivky, když koncentrace lázně klesne na cca 0,03 - 0,05 g.l⁻¹.

2) Natabování na vlákno při nadbytku barviva v lázni probíhá podle odmočninového zákona: obalová křivka projevuje při vynesení sorpce $\sim \sqrt{t}$ lineární průběh.

Oba pozorované jevy ad 1) a 2) se projevují u Tesilu 31 principiálně obdobně jako jsou popsány u vláken akrylových. Oproti průběhu křivek uváděných Mayerem a spol./16/ pro vybarvování PAN-vlákna Dralon (fa Bayer) sledují však nalezenné křivky obalovou křivku pouze v počátečních stadiích - přibližně do poločasu barvení ("odklon" začíná dříve).

3.1 Modelování izotermních vybarvovacích křivek

Při zpracování izotermních kinetických dat se v zásadě postupuje dvěma způsoby /26/. První vychází z aplikace fenomenologické kinetiky /27/ na barvici soustavu jako celek. Při tvorbě modelu se nejprve sestavuje tzv. rychlostní rovnice /28/

$$\frac{dC_t}{dt} = F(K, t, C)$$

kde C_t průměrná koncentrace barviva ve vlákne v čase t
 $F(K, t, C)$ modelová funkce
 K rychlostní konstanta

Barvící proces je tedy co do rychlosti charakterizován souhrnnou rychlostní konstantou, aniž je blíže fyzikálně specifikována její význam.

Druhý způsob již využívá k popisu sorpčních dějů diferenciální rovnici difuze (II.Fickův zákon), kterou lze pro vlácnové vlákno o poloměru R vyjádřit vztahem /34/

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] \quad /2/$$

kde D ... difuzní koeficient

Řešením rovnice /2/ za vhodných okrajových a počátečních podmínek lze získat tzv. difuzní rovnice /29, 30/. Iy pak popisují kinetiku barvení. V praktických úlohách je často nutno rov. /2/ modifikovat pro difuzi spojenou s nelineární adsorpcí nebo chemickou reakcí /31, 32/, příp. ji používat jen jako jednu ze soustav rovnic popisujících sledovaný systém /33/.

Oba způsoby mají své výhody a nevýhody. První je jednodušší a výsledné modelové závislosti jsou obvykle lineárnizovatelné (t.j. převoditelné vhodnými transformacemi na lineární závislost), což usnadňuje numerické zpracování. Na druhé straně však se na jeho základě obtížněji zobecňuje a nelze z něj separovat vlivy jednotlivých procesů probíhajících při barvení.

Druhý postup je rigoróznější, umožňuje zobecnění a rozklad výsledných efektů na dílčí části, ale vychází ve formě obtížně matematicky zpracovatelné.

Dále bude použito obou způsobů pro odvození vhodných modelů kinetiky barvení A-PES vláken kationtovými barvivy.

I. Model fenomenologické (makroskopické) kinetiky

Z rozboru kinetických křivek (obr. 1 a 2) je zřejmé, že v počátečních fázích se sorpce řídí odmočninovým zákonem (t.j. C_t je úměrné $\sqrt{t}$). Tomu odpovídá rychlostní rovnice

$$v_s = - \frac{K_0}{C_t}$$

kde v_s je rychlost sorpce

Vzhledem k tomu, že se barvivo immobilizuje (iontové výměnným mechanismem) na specifických vazných místech ve vlákně (sulfo skupiny modifikační komponenty) probíhají v systému i (sulfo skupiny modifikační složky) rozdělených rovnoměrně po příčném řezu. Tyto skupiny zachovávají svoji polohu ve všech časech.

$$N_B = K_B \cdot C_t \quad /4/$$

Celková rychlost barvení $\frac{dC_t}{dt}$ je součtem rychlostí dílčích (aproximativní předpoklad) a tedy

$$\frac{dC_t}{dt} = -\frac{K_S}{C_t} + K_B \cdot C_t \quad /5/$$

Protože v rovnováze je $\frac{dC_t}{dt} = 0$ musí platit, že

$$K_B = \frac{K_S}{C_\infty^2} \quad /6/$$

kde C_∞ ... průměrná koncentrace barviva ve vlákně v rovnováze

Dosažením rov. /6/ do rov. /5/ dostáváme

$$\frac{dC_t}{dt} = -K_S \cdot \frac{C_\infty^2 - C_t^2}{C_t \cdot C_\infty^2} \quad /7/$$

Řešením rov. /7/ v mezích $0-t$ a $0-C_t$ dospíváme k výslednému modelovému vztahu:

$$C_t^2 = C_\infty^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{2K_S}{C_\infty^2} \cdot t\right) \right] \quad /8/$$

Rov. /8/ je v literatuře známa jako Cegarra-Puentova závislost /35/ a byla původně odvozena pro barvení PESv disperzími barviv (uvážovala se sorpce s částečnou desorpací prvního řádu).

II. Model používající diferenciální rovnici difuze

Model je založen na těchto předpokladech:

- 1) Ve vlákně (uvážujeme jej jako válec o poloměru R) existuje celkem Z_0 přístupných immobilizačních center (sulfo skupin modifikační složky) rozdělených rovnoměrně po příčném řezu. Tyto skupiny zachovávají svoji polohu ve všech časech.
- 2) Každá sulfo skupina může vázat jen jednu molekulu barviva, a to nevratně (vlivem "iontových" vazeb).
- 3) Difuze barviva k jednotlivým centrům se uvažuje jako čisté Fickovské s konstantním difusním koeficientem z lázně o objemu V obsahující konečné množství barviva (na počátku je koncentrace lázně C_0).
- 4) Difuze probíhá s hraniční podmínkou třetího druhu, tj. rychlost, s jakou barvivo ubývá z roztoku, je přímo úměrná rychlosti, s jakou barvivo difunduje přes povrch vlákně (zachování hmoty).
- 5) Vzhledem k použitým systům vybarvení (pod S_d) je rovnovážný stupeň vyčerpání lázně $E_p \rightarrow 1$ tj. parametr $\alpha \rightarrow 0$.
- 6) Rychlost obsazování sulfo skupin vlivem nevratné immobilizace barviva je v daném čase úměrná průměrnému množství barviva ve vlákně M_t . To je předpoklad, který se používá např. při popisu sorpce plynů na specifická místa v polymerech /36/.

Nechť je v čase t přítomno Z volných "vazných míst". V souladu s předpokladem ad 6) a ad 2) je možno rychlost obsazování vazných míst vyjádřit vztahem

$$\frac{dZ}{dt} = -Z \cdot Z \cdot M_t$$

/9/

a po integraci

$$\ln \frac{z}{z_0} = -k_1 \int_0^t M_t \cdot dt \quad /10/$$

Veličina M_t se určí řešením rovnice /2/ s podmínkami ad 3), ad 4) a ad 5). Operativní řešení tohoto problému /34/ vede na výraz :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{1+\alpha}{1+\alpha/4} \left[1 - \exp(4x^2) \operatorname{erfc}(2x) \right] \quad /11/$$

kde

$$x = (1/\alpha + 0,25)(Dt/R^2)^{1/2}$$

$$M_\infty = VC_0/(1+\alpha)$$

V ... objem lázně

Vztah /11/ lze velmi přesně aproximovat jednodušší závislostí /37/

$$M_t = K_0 \left[K_1 \cdot t^{-1/2} + K_2 \right]^{-1} \quad /12/$$

kde

$$K_0 = M_\infty; \quad K_1 = 0,4255 \gamma_\infty \cdot \frac{R}{D};$$

$$K_2 = 0,8451 - 0,5606 \gamma_\infty$$

$$\gamma_\infty = 1 - (\alpha + 1)^{-1} = 1 - E_p$$

Dosazením rovnice /12/ do rovnice /10/, integrací a určením počáteční podmínky

$$\left(\text{pro } t=0 \text{ je } z=z_0 \Rightarrow \ln \frac{z}{z_0} = 0 \right)$$

dostáváme výraz

$$\frac{z}{z_0} = \exp \left\{ -k_1 \frac{2K_0}{K_2} \left[\frac{t}{z^2} - \frac{K_1}{K_2} \sqrt{t} + \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^2 \ln(K_1 + K_2 \sqrt{t}) - \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^2 \ln K_1 \right] \right\} \quad /13/$$

Pro průměrnou koncentraci barviva ve vlákně (uvažujeme jen barvivo vázané na sulfoskupinách PES-A) platí

$$C_z = z - z_0 \quad /14/$$

a v rovnováze platí

$$C_\infty = z_\infty - z_0 \quad /15/$$

kde z_∞ je počet přístupných sulfoskupin polymeru, které zůstaly v rovnováze neobsazený. Z rovnice /13/ a /14/ plyne, že

$$\frac{z}{z_0} = \frac{z_\infty - C_t}{z_\infty + C_0} \quad /16/$$

a za předpokladu, že v rovnováze došlo k obsazení všech imobilizačních center ($z_\infty = 0$)

$$\frac{z}{z_0} = 1 - \frac{C_t}{C_0} \quad /16a/$$

Dosazením /16a/ do /13/ resultuje výsledný výraz

$$C_z = C_\infty \left\{ 1 - \exp \left\{ -k_1 \frac{2K_0}{K_2} \left[\frac{t}{z^2} - \frac{K_1}{K_2} \sqrt{t} + \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^2 \right] \right\} \cdot \ln(K_1 + K_2 \sqrt{t}) - \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^2 \ln K_1 \right\} \right\} \quad /17/$$

Pro praxi se často pro malé hodnoty x aproximuje velmi hrubě :

$$\exp(-x) = 1 - x$$

Užitím této aproximace v rov./17/ dostáváme

$$\frac{C_c}{C_\infty} = k_1 \cdot \frac{2k_0}{k_2} \left[\frac{t}{2} - \frac{k_1}{k_2} \sqrt{t} + \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^2 \right] \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - \frac{C_c}{C_\infty}} \right) \quad /18/$$

Rovnice /18/ bude ovšem vyhovovat jen pro první stadia barvení.

Porovnáme-li oba výsledné modelové vztahy (rov. /8/ a /17/) vidíme, že model odvozený z difusních představ v sobě zahrnuje všechny parametry charakterizující barvicí proces ($D, \epsilon_1, \epsilon_p, C_0, V, \text{teploty}$ i $\bar{C}_0$). Při jeho použití je nezbytné použít metod nelineární regrese. Naproti tomu lze vztah /8/ linearizovat transformací $\ln(C_\infty - C_c) = Y$ a při aplikaci stačí použít jen linearizované (resp. quasi-lineární) regrese.

Proto v dalším používáme pro sledování vztahu mezi výčerpáním lázně a sytostí rov. /8/. Použití rov. /17/ spolu s obsáhlejší diskusí kinetických aspektů barvení PES-A kationtovými barvivy je uvedeno v /33/

3.2 Aplikace pro objasnění podstaty zdanlivě-praktické saturační hodnoty

- 3.2.1 Analyzujeme nejprve zidealizovaný případ, kdy barvení:
 - a) se řídí odmočinovým zákonem,
 - b) rychlost barvení je nezávislá na použité sytosti.

K názornému posouzení vytahování barviva ne vídkno při různých systotech λ poslouží schematizované výsledky teoreticky ideálního pokusu v tab. II.

Je zřejmé, že za vše uvedených předpokladů se čas t_V potřebný pro dosažení určitého procenta vytáčení % V zvyšuje s druhou odmocninou použité sytosti λ , tedy obecně:

$$t_V = \text{konst} \cdot \lambda^2 \quad /19/$$

Tab. II.

Ideální barvicí systém : rychlost barvení nezávisí na sytosti a řídí se odmočinovým zákonem až do vysokého vytáčení lázně

/min./	/mg. g ⁻¹ /	Procento vytáčení při sytosti			
		0,5%	0,8%	1,0%	2,0%
1	1	20	12,5	10	5
4	2	40	25	20	10
9	3	60	37,5	30	15
16	4	80	50	40	20
25	5	100	62,5	50	25
36	6		75	60	30
49	7		87,5	70	35
64	8		100	80	40
81	9			90	45
100	10			100	50
.	.			.	.
.	.			.	.
400	20				100

což platí i pro poločas barvení za předpokladu, že rovnovážná hodnota (průběh barvení se v této oblasti již ovšem vymyká z platnosti odmočinového zákona) je nezávislá na použité sytosti. U našich reálných systémů $C_0 \rightarrow 100\%$ - v oblasti použitých sytostí.

Pro určování S_{px} má zvláštní význam vztah mezi % V v určitém čase barvení t a sytostí λ . V uvažovaném ideálním

případě jde o jednoduchou nepřímou závislost :

$$V = konst \cdot A^{-1} \quad /20/$$

Z odmočinového zákona také vyplývá vztah mezi poločasem barvení $t_{1/2}$ a časem t_v nutným pro dosažení určitého procenta vtažení

$$\frac{t_v}{t_{1/2}} = 4 \cdot 10^{-4} V^2 \quad /21/$$

Pro 100 % vtažení činí tento poměr 4

Pro 90 % vtažení činí tento poměr 3,24

Pro 95 % vtažení činí tento poměr 3,61

Jak zřejmo, pro případ praktické saturační hodnoty S_{px} vyplývá, že vlastně dalším kritériem, resp. vyjádřením této S_{px} je dosažení poločasu barvení:

$$t_{1/2} = \frac{60}{3,61} = 16,62 \text{ min (pro kritérium } S_{px} \dots 1 \text{ hod/95\% vtaž.)}$$

nebo

$$t_{1/2} = \frac{60}{3,24} = 18,52 \text{ min (pro kritérium } S_{px} \dots 1 \text{ hod/90\% vtaž.)}$$

za předpokladu, že celý průběh natahování křivky se odmočinovým zákonem. Toto zjištění lze považovat za přímý důkaz, že zdánlivě-praktické saturační hodnota S_{px} je kinetickým kritériem, které je v jednoduchém vztahu k poločasu barvení.

Prostřednictvím poločasu barvení je dále zřejmá souvislost s difúzním koeficientem ve smyslu rov. /40/

$$D = \frac{R^2}{t_{1/2}} \cdot f(E_p) \quad /22/$$

V rámci této právě popsané idealizované barvicí soustavy je určování praktické saturační hodnoty velmi snadné vzhledem k tomu, že závislost procenta vtažení na reciproké hodnotě syntetiz. vybarvení následní koncentrace barviva v lázni je lineární (viz rov. /20/).

3.2.2 Vyhodnocování experimentálních závislostí a praktický postup určení S_{px}

Pro nalezení konstant rov. /8/ bylo použito nelineární regrese a kritériem minima kvadrátů relativních odchylek /41/. Výpočty byly provedeny na HP 9810 kalkulátoru.

Protože byla experimentálně měřena závislost procenta vtažení lázně % V na čas t byl vztah /8/ modifikován. Vyšlo se z bilanční závislosti mezi průměrnou koncentrací barviva ve vlákně C_t , V a následní syntetiz. Δ , kterou je možno vyjádřit rovnici

$$C_t = \Delta \cdot \frac{V}{100} \quad /23/$$

V rovnici uvažujeme, že %V ≈ 100 a z toho plyne, že $C_t = \Delta$. Dosazením rovnice /23/ do rovnice /8/ a úpravou vyjde

$$V^2 = (100)^2 \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{\Delta K_9}{\Delta^2} \cdot t \right) \right\} \quad /24/$$

Rovnice /24/ byla použita jako modelový vztah v kritériální optimalizační funkci. Pro praktické výpočty se argument v exponenciále uvažoval jako jedna konstanta $K_9 = 2 K_3 / \Delta^2$.

Výsledky ukazují (tab III.), že ani v jednom případě nepřekročila maximální relativní odchylka hodnotu 5 % (což je běžná chyba spektrofotometru) a průměrná relativní odchylka 3%. Z toho je vidět, že model fenomenologické kinetiky v celém rozsahu experimentálního souboru a modelová rovnice /24/ je pro kvantitativní popis kinetiky barvení postačující.

Tab. III.

Rychlostní konstanty K_g z rovnice /8/ pro různé sytosti β
(násadní koncentrace)

Kriterium	0,3%	0,6%	0,9%	1,2%	1,5%
K_g	0,08143	0,03785	0,01517	0,008478	0,005627
σ' rel. odchylka %	2,014	2,56	1,85	2,12	1,85
max. rel. odchylka %	-4,65	4,97	4,26	4,73	-2,97
K_S	0,003664	0,006831	0,008144	0,006104	0,006330

3.2.2.1 Možnosti určení S_{px}

Z rov. /24/ je možno po úpravách získat vztah

$$\beta = \sqrt{\frac{K_S \cdot t \cdot 2}{-h \cdot [1 - (\frac{V}{100})^2]}} \quad /25/$$

Velikost S_{px} lze pak snadno určit z rov. /25/ dosazením za $t = 60$ a $V = 95$. Hodnota K_S se ovšem musí nahradit aritmetickým průměrem $\bar{K}_S$ všech rychlostních konstant (to lze provést jen v případech, kdy jednotlivá K_S nezávisí na β , což je u sledované soustavy celkem spínáno, vyjma K_S pro $\beta = 0,3\%$ - viz. tab. III.)

Po vyčíslení rezultuje výraz

$$S_{px} = \gamma \cdot 1794 \sqrt{\bar{K}_S} \quad /26/$$

Dosazením za $\bar{K}_S = 0,006352$ vychází pro sledovaný barvící systém $S_{px} = 0,5722 (K_S \text{ je počítáno ze všech rychlostních konstant vyjma } K_S \text{ při } 0,3 \text{ \% sytosti})$.

Obecně však může být K_S silně závislé na β . Pak je výhodnější vyjádřit vhodným modelovým vztahem závislost přímo "nekorigované" konstanty K_g na sytosti vybarvení β .

Pro určení modelového typu závislosti vyjdeme z úvahy, že změny K_g s koncentrací jsou v rozhodující míře ovlivněny difusními pochody. Pak lze předpokládat, že závislost K_g na β bude formálně stejná jako vztah mezi D a koncentrací C .

Jeden dosti obecný vztah pro závislost difusního koeficientu na koncentraci odvodili Mandelkern a Flory /42/ (odvození je provedeno pro roztoky). Výsledný výraz lze po zanedbání vyšších členů Mandelkern Floryho rovnice vyjádřit jako

$$D = D_0 \cdot \frac{1 + 2A_2 \cdot C}{1 + L_2 \cdot C} \quad /27/$$

kde D_0 hodnota difusního koeficientu extrapolovaná na nekonečné zředění

A_2 druhý viriální koeficient

L_2 koeficient koncentrační závislosti translačního frikčního koeficientu

Pro K_g lze pak v souhlasu s výše uvedeným předpokladem přepsat rov. /27/ na tvar

$$K_g = A \left(\frac{1 + B_A}{1 + C_A} \right) \quad /28/$$

kde A, B, C jsou konstanty, které se pro ten který barvící systém určí regrese.

Dosazením rov. /28/ do /24/ a úpravami vyjde

$$\beta = \frac{-b_m [1 - (\frac{V}{V_0})^2] - A \cdot t}{A \cdot t \cdot B + b_m [1 - (\frac{V}{V_0})^2]} \cdot C \quad /29/$$

Z rovnice /29/ dostáváme pro S_{px} výraz

$$S_{px} = \frac{0,038798 - A}{A \cdot B - 0,038798 \cdot C} \quad /30/$$

Konstanty rov. /28/ pro sledovaný barvicí systém (data jsou v tab. III) byly určeny aplikací nelineární regrese s kritériem minima absolutních hodnot absolutních odchylek na HP 9810 kalkulátoru.

Výšlo $A = 28,17724$ $B = -0,47115$ $C = 987,06583$ s průměrnou absolutní odchylkou 0,0017 (tj. průměrná rel. odchylka kolem 10 %).

Dosazením těchto konstant do rov. /30/ dostáváme $S_{px} = 0,5456$, což se liší od S_{px} určeného aproximativně (z předpokladu nezávislosti K_S na β) o 4,6 %. Je jasné, že rov. /30/ poskytuje přesnější odhad S_{px} než rov. /28/. Oba vztahy však jasně ukazují na to, že S_{px} je kinetická veličina

3.2.2.2 Praktická možnost "odhadu" S_{px} z poločasů barvení

První hrubý odhad praktické saturační hodnoty je možno snadno provést z jedné experimentální závislosti mezi K_S a t při vhodném zvoleném β (musí být vyšší než předpokládaná S_{px}). Stačí pouze určit buď graficky nebo početně poločas barvení $t_{1/2}$ a dosadit ho do vztahu

$$S_{px} = 2,723012 \cdot \frac{\beta}{t_{1/2}} \quad /31/$$

Rov. /31/ vychází z předpokladu, že se barvení řídí rov. /8/ a K_S je nezávislé na β .

Pro ilustraci uvádíme výpočet S_{px} podle vztahu /31/

pro systost 1,2 %. Pro poločas barvení rov. /24/ platí

$$t_{1/2} = \frac{0,287682}{2K_S} \cdot \beta^2 \quad /32/$$

Dosazením odpovídající hodnoty K_S (z tab. III) do rov. /32/ dostáváme, že $t_{1/2} = 33,93365$ min a dosazením do rov. /31/ vychází, že $S_{px} = 0,5609$ %.

Porovnáním s hodnotami S_{px} získanými jinými přesnějšími metodami (viz. kap. 2.2.1) je vidět, že i rov. /31/ poskytuje věrohodné počáteční odhady S_{px} . Pro srovnání uvedme také, že běžná subjektivní grafická interpolace experimentálně získaných bodů (pro 64. min.) umožňuje přibližné odečtení S_{px} v rozsahu 0,55 - 0,60 %.

U jiných barvicích systémů by ovšem výsledky výpočtu S_{px} z $t_{1/2}$ mohly být méně přesné.

4. Závěr

Byly odvozeny dva modely barvení A-PES vlákna Tesil 31 kationtovým barvivem, vycházející z fyzikálních představ, a to jak na základě formální kinetiky, tak i na základě diferenciální rovnice difuze ve spojení s chemickou reakcí.

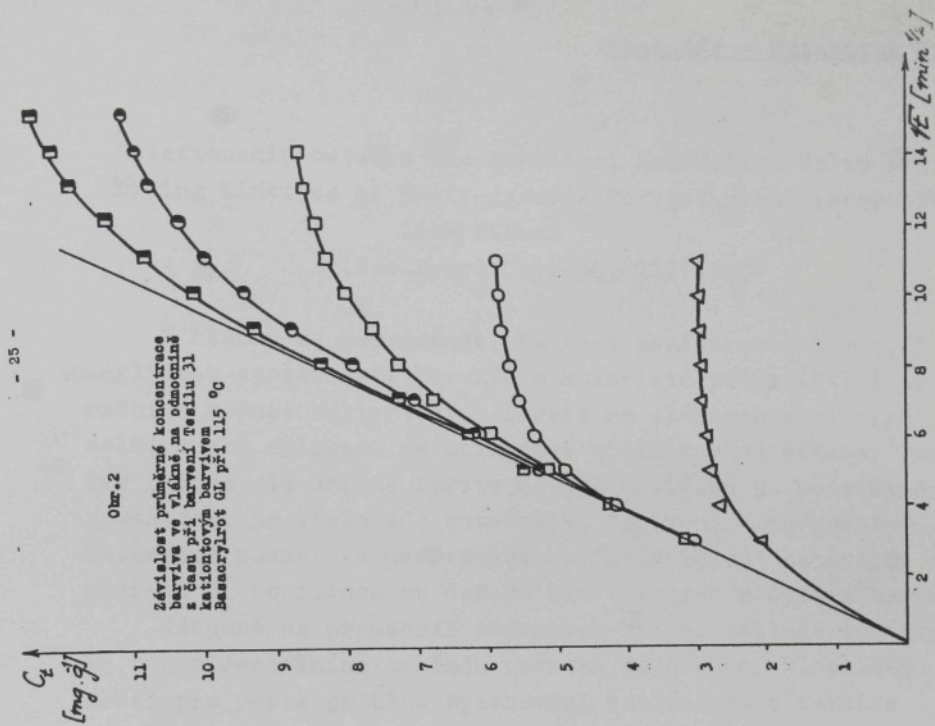
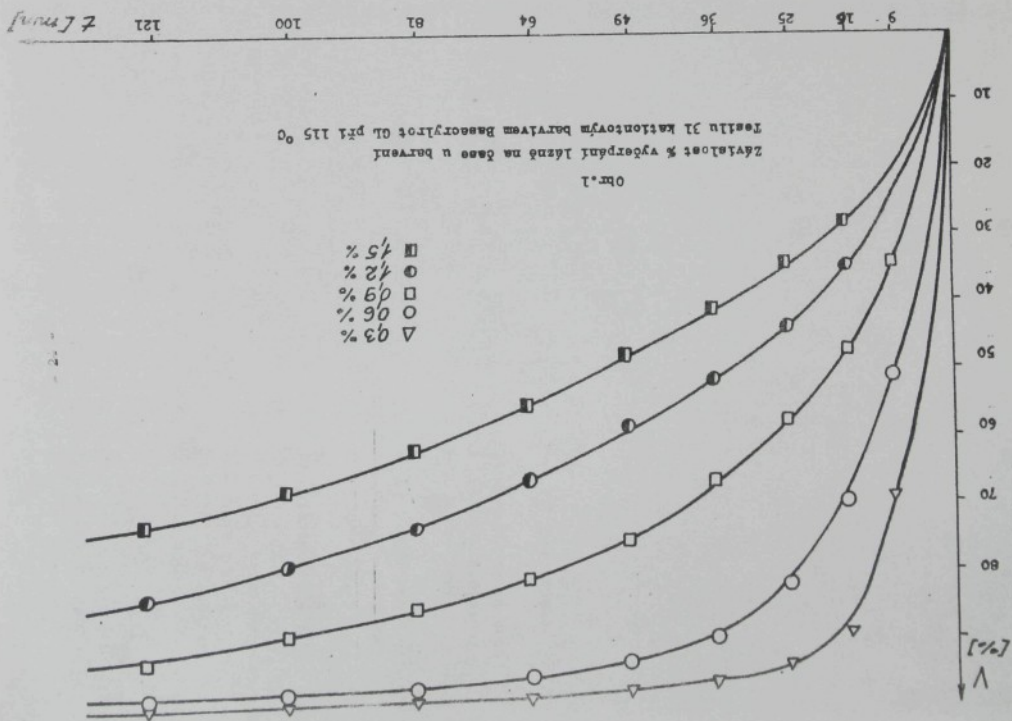
K popisu experimentálně určených závislostí vyderpání lázně na čase pro různé následní sytosti vybarvení postačoval "jednodušší" model (rov. /8/).

Byla objasněna podstata tzv. "praktické" - zdánlivé saturační hodnoty S_{px} jako zvláštního kinetického kritéria. Byly rovněž odvozeny tři postupy výpočtu S_{px} ze znalosti rychlostních konstant K_S , resp. z modelu závislosti souhrnné rychlostní konstanty K_q na sytosti, příp. z poločasů barvení.

Příspěvek ukazuje, jak lze využít modelování kinetických dějů při "inženýrském" přístupu ke konkrétním "praktickým" výpočtům technologicky významných veličin.

Literatura

- 1 Glenz O., Beckmann W.: MT 38, 296 (1957)
- 2 Glenz O.: MT 38, 1152 (1957)
- 3 Beckmann W.: J.S.D.C. 77, 616 (1961)
- 4 Balmforth D. a spol.: J.S.D.C. 80, 577 (1964)
- 5 Flath H.J.: Deutsch. Textiltechn. 21, 230 (1971)
- 6 Dyda J.: Przegl. Włok. 27, 210 (1973)
- 7 Voborník V.: Text.Sci and Res. XIII, s.35
- 8 Melnikov B.N., Moryganov P.V., Ljakiševa-Ivanova: IVUZ-Techm.Text.Prom. 5, 114 (1962)
- 9 Feuchtmayer F., Würz A.: J.S.D.C. 77, 626, (1961)
- 10 Beckmann, Glenz: MT 49, 1436 (1968)
- 11 Rosbach V., Müller H., Nissen O.: Textilveredlung 9, 339 (1974)
- 12 Kryštof J., Suchardová J., Voborník V.: Přednáška na 9.MEX Bucuresti, 1973
- 13 Kryštof J.: Čs.kolorista 1973/13.s.37
- 14 Dimov K., Chardalov I., Dezscheva R.: MT 53, 328 (1972)
- 15 Kryštof J.: připravované sdělení
- 16 Mayer U., Ender W., Würz A.: MT 47, 653, 772 (1966)
- 17 Brožura fy BASF S 397 d/II.70: Färben u.Ausrüsten von PAN-Fasern
- 17 Frey F., Siegrist G.: Textilveredlung 1, 70 (1966)
- 18 Siepmann: MT 49, 577 (1968)
- 19 Beckmann W., Hoffmann F., Otten H.: MT 54, 641 (1973)
- 20 Basic Dye Committee: J.S.D.C. 89, 282, (1973)
- 21 Filipč P., Heran J.: Symposium "Makrotest", Pardubice 1973
- 22 Laško V.: Výroba a vlastnosti PES-vláken; Alfa, Bratislava 1968
- 23 Interní analyt.postupy n.p.Silon
- 24 os. sdělení pracovníků n.p. Silon
- 25 Jacob F.: X.kongres o chemických vláknách, Dornbirn 1971
- 26 Rais J., Milítký J.: Sborník přednášek z konference "Využití matematických metod při řešení technol. úkolů", D.I., Pardubice
- 27 Erdős E.: Vybrané kapitoly z chemické kinetiky, M.M.M., Praha 1976
- 28 Rais J.: Základní barvické výpočty, SNTL Praha, 1969
- 29 Crank J., Park G.S.: Diffusion in polymers, A.P. New York (1968)
- 30 Malkin E.S., Abrasova I.I., Duchin: Kolloidnyj Žurnal No 3, 1960, 1975
- 31 Reese C.R., Eyring H.: Text.Res.J. 20, 743 (1950)
- 32 Katz S.M., Kuba I., Wakelin J.H.: Text.Res.J. 20, 759 (1960)
- 33 Vieth W.R., Siadek K.J.: J.Coll.Sci. 20, 1014, (1965)
- 34 Crank J.: Mathematics of Diffusion, Clarendon Press Oxford 1956
- 35 Cegarra J., Puente P.: Text.Res.J. 37, 343 (1967)
- 36 Ishudy A., Frankenberg G.: J.Polym.Sci Polym.Phys.Ed. 11, 2027 (1973)
- 37 Rais J., Milítký J.: J.S.D.C.: October 344, 1975
- 38 Kryštof J., Milítký J.: práce připravované k publikaci
- 39 Rais J., Jágrová M.: Sborník věd.prací VŠST v Liberci, sv. IX., 227 (1970)
- 40 Milítký J., Rais J.: J.S.D.C. - zasláno k publikaci
- 41 Milítký J.: Nederivační optimalizační programy pro řešení úloh nelineární regrese v "regresním modulu", soubor programů pro HP 9810, SVT Liberec
- 42 Mandelkern L., Flory P.J.: J.Chem.Phys. 19, 984 (1951)



Relationship between the Practical Saturation Value and
Dyeing Kinetics of Basic-dyeable Poly(ethylene terephtha-
late) Fibres

J.Soc.Dyers Col. 96, 117(1980)

V článku se zdůrazňuje, že test mezinárodně zavedený anglickou společností barvířů a koloristů pro zjištění saturačních hodnot kationtových barviv na vláknech akrylových selhává při aplikaci na aniontově modifikovaná vlákna. Vzhledem k tomu, že difuze barviv do A-PES vláken je podstatně pomalejší, je třeba zde rozeznávat "pravou" - rovnovážnou saturační hodnotu a nerovnovážnou "praktickou" saturační hodnotu S_p docílenou za časově limitovaných podmínek barvení.

Návazně na předchozí příspěvek byl na základě výstižného experimentálního základu navržen jednoduchý kinetický model pro popis průběhu vytahování kationtového barviva na aniontově modifikované PES vlákno z lázně. Tento model byl použit pro výpočetní odhad praktické saturační hodnoty.

Relationship between the Practical Saturation Value and Dyeing Kinetics of Basic-dyeable Poly(ethylene terephthalate) Fibres

Jiří Kryštufek and Jiří Militký

The State Textile Research Institute
Liberec
Czechoslovakia

Research Institute for Textile Finishing
Dvůr Králové
Czechoslovakia

To characterize the maximum amount of basic dye bonded to basic-dyeable polyester fibres under practical dyeing conditions, the term 'practical saturation value' has been introduced. The connection between this quantity and the kinetics of dyeing is indicated and methods for calculating it are discussed.

INTRODUCTION

The dyeability of acrylic and anionic-modified polyester fibres with cationic (basic) dyes is based on the presence of specific anionic bonding points in these fibres. In the Czechoslovak basic-dyeable polyester fibres, Tesil 31, Tesil 32 and Tesil 33, $-\text{SO}_3\text{Na}$ groups are built into the fibre macromolecules by means of a modifying component (viz. the sodium salt of 5-sulphoisophthalic acid [1]), to the extent of 2–3 molar per cent. In these fibres, bonds (or loose linkages) of the ionic type play an essential role in the dye–fibre interaction, whereas non-ionic interaction plays only a secondary, complementary role [2].

The dyer's term for the concentration of bonding groups in the fibre is the saturation value or saturation concentration. This saturation value is defined as the maximum concentration of a given dye that can be obtained in the fibre under given dyeing conditions, but always with excess dye in the bath. In theoretical studies, the 'true' saturation value is the maximum concentration of chemically pure dye combined with the fibre at equilibrium. On the other hand, practically orientated studies are concerned with commercial dyes, saturation usually being expressed as the quantity of dye (% o.w.f.) required to give 95% [3,4] or 90% [5] exhaustion under standard conditions of dyeing. The assumption is that dye retention in the bath indicates the approach of saturation. On this basis, it is possible to obtain reliable results from simple experiments carried out with ordinary laboratory equipment.

Unlike experiments carried out to determine the true saturation value, these tests are carried out under conditions resembling those of practical dyeings. In particular, the time of dyeing is chosen to accord with the maximum times of dyeing permissible in practice [3,4]. The 'practical' saturation values determined in this way are of considerable significance. If they are exceeded there are several undesirable consequences, apart from the loss due to an excessive amount of dye being retained in the dyebath. In particular, the dyed material has lower fastness, there are higher demands on final rinsing and waste water contamination is increased.

In the present work, the practical saturation value (S_p) of

basic-dyeable polyester fibres is defined. A simple calculation has been substituted for the graphical method proposed in the S.D.C. test for determining the saturation values of acrylic fibres [5]. It enables S_p values to be obtained with a minimum number of experiments.

In the S.D.C. test for basic dyes on acrylic fibres [5], a 4 h dyeing is carried out under reflux at 100°C (or, at high altitudes, for up to 8 h at or slightly lower temperature). The values thus obtained approach the equilibrium saturation values. The fact that the saturation values assessed in this way are about one-third higher than those found in practical dyeing times (1–2 h at 98°C) is not met for this reason, the assessment of saturation values on acrylic fibres is now carried out with the aid of saturation factors [6].

It has been found that the difference between 'true' and 'practical' saturation values is much greater with basic-dyeable polyester fibres than with acrylic fibres [7,8,9], doubtless because of the slower rate of diffusion of cationic dyes into basic-dyeable polyester fibres [10]. The true saturation values of basic-dyeable polyester fibres (at 115°C) are twice as large as corresponding values for acrylic fibres (at 98°C). In practical dyeings (1–2 h) the converse situation occurs, depending on the temperature and the type of carrier. Even in the most favourable cases, only one-third of the equilibrium amount of dye (e.g. in Tesil 31) may be bonded after dyeing for 1 h.

Accurate determination of true equilibrium values for basic-dyeable polyester fibres is not possible, owing to degradation of the fibre as well as the dye after extremely long times of dyeing (25 h or more [7]). The degradation of Tesil 31 under these extreme conditions is shown in Table 1.

Consequently, it is desirable to define a non-equilibrium saturation value S_p , which is closely connected with practical dyeing conditions. The definition of S_p is simple; it is the initial quantity of dye in the bath (% o.w.f.) which, after dyeing for 1 h under practical conditions, e.g. at 115°C, gives 90% exhaustion. It is evident that S_p is dependent upon the kinetics of the dyeing, which may therefore be used for its determination.

MODEL ISOTHERMAL DYEING CURVES

The treatment of isothermal kinetic data may, in general, proceed in two ways. One method is based on the application of formal macroscopic kinetics to the dyeing system as a entity. Initially, the rate equation is defined [11], viz.

$$\frac{dC_t}{dt} = F(K, T, C) \quad (1)$$

where C_t is the average dye concentration in the fibre at time t , $F(K, t, C)$ is the model function selected either on the basis of the assumed mechanism of the processes involved or empirically as a reaction of the n th order [11], and K is the rate constant. The dyeing process, therefore, is characterized in relation to the rate of dyeing by an overall rate constant, the significance of which is not physically specified in greater detail.

The second method is based on phenomenological kinetics. The sorption processes are described by means of the differential equation of diffusion (Fick's laws) [12]. Here, the diffusion coefficient D forms the characteristic rate constant.

Both approaches have advantages and disadvantages. The first is simpler, and the resultant model relations can usually be linearized, i.e. suitably transformed into linear relations, which makes numerical treatment easier. On the other hand, it is more difficult to generalize the results and separate the effects of individual processes involved in dyeing. The second method is more rigorous, enabling generalization and separation of the total effect into individual parts, but the equation obtained is difficult to treat mathematically. Hereafter we shall indicate how the first approach can be used for deducing a suitable model of the kinetics of dyeing anionic polyester fibres with cationic dyes.

MACROSCOPIC KINETIC MODEL

Analysis of the kinetics illustrated in Figure 1 suggests that, in the initial stages, sorption is governed by the square root law (Fickian diffusion), i.e. $C_t \propto \sqrt{t}$, leading to the rate equation

$$v_s = \frac{K}{C_t} \quad (2)$$

where v_s is the rate of sorption. Since the dye is immobilized (by an ion-exchange mechanism) at specific bonding points in the fibre (the sulpho groups of the modifying component), retarding processes take place in the system. The rate of these processes, v_B , may be expressed for a mono-cationic dye by Eqn 3, which indicates a first-order reaction.

$$v_B = -K_B C_t \quad (3)$$

The overall rate of dyeing is then

$$\frac{dC_t}{dt} = \frac{K}{C_t} - K_B C_t \quad (4)$$

Eqn 4 was also obtained by Cegarra and Puente [13] in deriving a model for the kinetics of dyeing of polyester fibres with disperse dyes (assuming sorption with partial first-order desorption). Further treatment [13] leads to a relation between average dye concentration in the fibre and dyeing time, viz.

$$C_t^2 = C_\infty^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{2K}{C_\infty^2} t\right) \right] \quad (5)$$

where C_∞ is the average dye concentration at equilibrium.

Since the dependence of dyebath exhaustion E (in %) on time t was measured experimentally, it was necessary to modify Eqn 5. We started from the relation between the average dye concentration in the fibre C_t , the dyebath exhaustion E and the quantity of dye originally added to the dyebath, s (% o.w.f.), which may be expressed as

$$C_t = s \frac{E}{100} \quad (6)$$

Since, in the dyeing experiments, the quantity of dye added to the dyebath (s) is considerably less than that required for combination with all the accessible sulpho groups (when determining the practical saturation value S_p), it can be assumed that, for equilibrium, $E_\infty = 100C_\infty/s \approx 100\%$. Consequently, $C_\infty = s$. Substituting Eqn 6 into Eqn 5 and rearranging gives

$$E^2 = (100)^2 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{2K}{s^2} t\right) \right\} \quad (7)$$

Eqn 7 was used as a model relation to describe the dependence of dyebath exhaustion on time and the quantity of dye originally added to the dyebath. For the purpose of practical calculation, the argument in the exponential was assumed to be $K_9 = 2K/s^2$ subscript 9 corresponding to the number of kinetic equations of dyeing employed in the work [11].

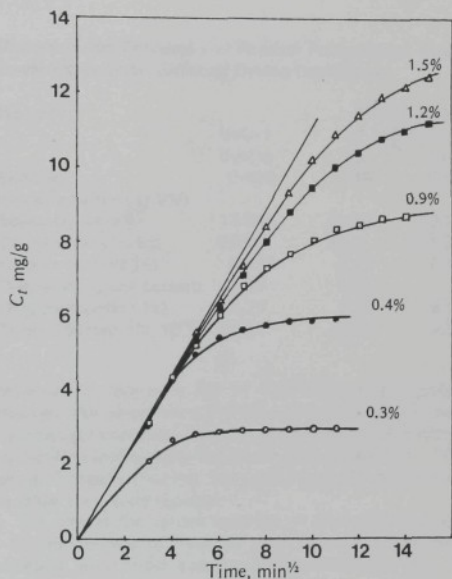


Figure 1 — Dependence of average dye concentration in fibre on $\sqrt{t}$, for Basacryl Red GL (BASF) applied at 115°C

RELATION BETWEEN THE PRACTICAL SATURATION VALUE AND THE KINETIC PARAMETERS OF DYEING

The following assumptions were made:

1. Dyeing takes place in accordance with Eqn 7.
2. The rate constant K does not depend on any given quantity of dye originally added to the dyebath.

From these assumptions it follows that

$$s = \sqrt{-\ln \left[1 - (E/100)^2 \right] \frac{2Kt}{(100)^2}} \quad (8)$$

Since the practical saturation value, S_p , is the quantity of dye originally added to the dyebath that in time $t=60$ min gives a dyebath exhaustion $E=90\%$,

$$S_p = 8.5\sqrt{K} \quad (9)$$

The value of 8.5 was obtained by substituting $t=60$ and $E=90$ into Eqn 8. The other kinetic parameters are always a function of the rate constant K , so it is possible, if these parameters are known, to determine their relationship to S_p .

In many cases the time of half-dyeing, $t_{1/2}$, for a given value of s , can be obtained from the exhaustion curve without the need to calculate K . Thus it is possible from Eqn 7 (substituting for $E = 50$) to express the time of half-dyeing as

$$t_{1/2} = \frac{0.144}{K} s^2 \quad (10)$$

Substituting from Eqn 10 into Eqn 9 gives the relationship between S_p and the time of half-dyeing for a given value of s , viz.

$$S_p = 3.22 \frac{s}{\sqrt{t_{1/2}}} \quad (11)$$

With the aid of Eqn 11, the S_p value can easily be determined for a particular kinetic experiment from the exhaustion curve. To ensure statistical correctness of the estimates of S_p values, it is necessary to carry out several experiments for different quantities of dye initially added to the dyebath and to substitute arithmetic averages of these quantities into Eqn 9 and Eqn 11.

EXPERIMENTAL

TEXTILE FIBRE

Tesil 31, an anionic-modified polyester loose fibre (4.4 dtex, staple length 65 mm, semi-dull) was used. To determine the degree of degradation of the fibre during dyeing, the following physical and chemical properties (see Table 1) were measured after dyeing at 115°C for (a) 1 h and (b) 22 h (near equilibrium state).

Limiting Viscosity Number (LVN)

This was determined by the solvent dilution method in 1:3 phenol/tetrachloroethane [14]. From LVN the molecular weight was determined by means of the Mark–Howink equation [14].

Carboxyl Group Content

This was determined after dissolution of the sample in carefully dried nitrobenzene by titration with sodium methoxide [14].

Sulpho Group Content

The sulphur content of the fibre was determined by a modified Schöniger method, i.e. by burning the sample in oxygen, followed by alkalimetric titration [15].

Diethylene Glycol Content

This was determined by oxidation with per-iodic acid (HIO_4) and subsequently with potassium dichromate, followed by titration of the dichromate excess with sodium thiosulphate [15].

Oligomer Content

This was determined by extraction with hot dioxan for 30 h [15].

Physical Properties

Tensile strength and percentage elongation at break were determined by standard methods, 50 measurements being averaged in each case.

DYE

Basacryl Red GL (BASF) (C.I. Basic Red 29) was used in its technically pure form (75% pure dye). It is a cationic azo dye that, with Tesil 31, shows very good dyeing properties and adequate light fastness, even in pale depths [7].

DYEINGS

Dyeings were carried out with 0.3%, 0.6%, 0.9%, 1.2% and 1.5% dye o.w.f. The maximum depth obtained was approximately one-third that of the equilibrium saturation value. An acetic acid–sodium acetate buffer was used in order to ensure a constant pH value (pH 4.6 at 20°C) in all dyebaths.

The usual addition of electrolyte, generally Na_2SO_4 , was made; this is necessary to minimize hydrolytic degradation of the anionic polyester fibre.

The dyeing experiments were carried out at 115°C in a Linetest, laboratory rotary dyeing machine, the liquor:goods ratio being 100:1. The weight of sample used was 2g. After dyeing for a predetermined time the samples were rinsed. The dyebath exhaustion was determined by means of a spectrophotometer.

RESULTS

EFFECT OF DYEING ON THE PROPERTIES OF THE FIBRES

The data in Table 1 indicate that the changes in the chemical and physical properties of Tesil 31 that occur under practical dyeing conditions are small and would be acceptable in practice.

TABLE 1

Changes in the Chemical and Physical Properties of Tesil 31 Staple Fibres under Different Dyeing Conditions.

Property	Before dyeing	After dyeing at 115°C for	
		1 h	22 h
Limiting viscosity number (LVN)	0.490	0.48	0.416
Molecular weight	13,846	13,42	10,804
COOH (m equiv./kg)	68.0	81.3	135.2
Sulphur content (%)	0.314	0.31	0.320
Diethylene glycol content	1.89	1.95	1.92
Oligomer content (%)	2.29	2.37	2.11
Tensile strength ($\text{N} \cdot 10^{-2}$)	11.61	10.41	9.34

However, in long-term (22 h) equilibrium tests significant changes take place: the LVN value and the molecular weight decrease considerably. Hydrolytic degradation of the macromolecule is indicated by the fact that the content of $-\text{COOH}$ groups is nearly doubled. The tensile strength and elongation at break are greatly reduced.

In view of the limited accuracy of the method used, the $-\text{SO}_3\text{Na}$ content of Tesil 31 may be assumed to remain constant, even under extreme dyeing conditions [16]. The sulphur content corresponds exactly to the sulpho group content and so enables the theoretical acid equivalent ($-\text{SO}_3\text{Na}$ only) of Tesil 31 fibre to be determined. If the average sulphur content is taken to be 0.314%, then the acid equivalent of Tesil 31 is 97.92 mequiv. kg^{-1} . Consequently, it is possible to bond (by ionic interaction via sulpho groups) up to 3.93% o.w.f. of an ideal mono-cationic dye (mol. wt. 400). On this basis, it follows that the theoretical fibre saturation value A (assuming an ideal dyeing up to equilibrium and 90% exhaustion of the original dyebath, other types of interactions being neglected) is

$$A_{\text{theor}} = 4.31\% \text{ o.w.f.}$$

In addition, it is necessary to take into account bonding with $-\text{COOH}$ groups when dyeing in a moderately acidic medium [7]. (The acid equivalent of the $-\text{COOH}$ groups in the fibre is of the same order as that of the SO_3Na groups, viz. 60–130 mequiv. kg^{-1} , depending on the conditions of dyeing) This leads to an increase in the value A_{theor} .

KINETIC BEHAVIOUR

The curves in Figure 1 suggest that:

1. In the initial stages of dye uptake (see Figure 1), the absolute dyeing rate, given by the tangent to the curves C_t versus $\sqrt{t}$, is nearly independent of the dye concentration in the bath. The curves then show gradual deviation from the

straight line which represents dye uptake from a dyebath containing a permanent excess of dye. An exception is seen in the weakest of the dyeings, i.e. the 0.3% dyeing, the course of which deviates throughout from the enveloping rectilinear curve. Here, the dyebath concentration (0.03 g/l) is insufficient from the bath to allow the entire fibre surface to be covered by adsorbed dye cations. Surprisingly in deeper dyeings, deviation from the enveloping curve begins at times when the dyebath concentration has fallen to 0.03–0.05 g/l. 2. Dye uptake from a bath containing excess dye takes place in accordance with the square root law, i.e., when sorption is plotted against $\sqrt{t}$, a straight line is obtained.

The dyeing behaviour described above for Tesil 31 is similar to that reported for acrylic fibres. However, like the curves plotted by Mayer *et al.* [3] for the dyeing of Orlon 42 acrylic fibre (DUP) the curves for Tesil 31 do not follow the enveloping curve, except in initial stages of the dyeing process.

DISCUSSION

TREATMENT OF EXPERIMENTAL RELATIONSHIPS

The relationship between dye exhaustion and time is shown in Eqn 7. To estimate the constants in this equation we used non-linear regression with the least squares criterion of relative deviations [17]. The calculations were made with the aid of a Hewlett–Packard 9810 desk top calculator. The results (Table 2) show that the maximum relative deviation did not exceed 5% and the mean relative deviation did not exceed 3%. Hence, the model of phenomenological kinetics for the entire experimental set and the model Eqn 2 together suffice to describe quantitatively the kinetics of dyeing for Tesil 31 and Basacryl Red GL.

DETERMINATION OF THE PRACTICAL SATURATION VALUE (S_p)

The S_p value is determined from Eqn 9. K being replaced by the arithmetic mean ($\bar{K}$) of all the rate constants. However, this can be done only when the individual K values are independent of s . For the experiments under discussion (Table 2) this condition is satisfied, except for the K value corresponding to $s = 0.3\%$ o.w.f., which has therefore been omitted in calculating K . Substituting $\bar{K} = 0.0064$ into Eqn 9 gives $S_p = 0.68\%$ o.w.f.

For comparison, the S_p value may be determined from the time of half-dyeing. From Table 2 one can easily calculate that, e.g. for $s = 1.2\%$ o.w.f., $t_{1/2} = 33.93$ min. Substituting this value into Eqn 11 gives $S_p = 0.66\%$ o.w.f.

A SIMPLE PROCEDURE FOR DETERMINING OF S_p FROM A MINIMUM NUMBER OF DYEINGS

The foregoing methods for calculating the practical saturation value S_p for different quantities of dye originally added to the dyebath (s) are based on the production of isothermal exhaustion curves, from which the rate constants K are determined. This is a somewhat laborious procedure and is not entirely satisfactory in practice. A simple procedure is to carry out a single dyeing experiment for a given time for each quantity of dye initially added to the dyebath (s). Thereby, for a chosen s_i and t_i in the i th experiment, the corresponding degree of bath exhaustion E_i is obtained.

The average rate constant K in Eqn 7 is expressed by the relationship

$$K = \frac{\sum_{i=1}^n W_i Y_i X_i}{2 \sum_{i=1}^n W_i X_i^2} \quad (12)$$

where n is the total number of experiments and

$$Y_i = -\ln[1 - (\frac{E_i}{100})^2] \quad (12a)$$

$$X_i = t_i/s_i^2 \quad (12b)$$

$$W_i = [\frac{1 - (E_i/100)^2}{2E_i/10^4}]^2 \quad (12c)$$

Eqn 12 is derived by assuming that Eqn 7 is valid and that random deviations of the measurements are Gaussian (weighted least squares method); the weights W_i (Eqn 12c) are chosen so that the effect of transformation E_i to Y_i is largely eliminated (quasilinearized regression) [17].

Provided that all dyeings are carried out for the same time $t_i = t$, it is possible to rearrange Eqn 12 to give an equation of the type

$$K = \frac{\sum_{i=1}^n W_i Y_i Z_i}{2t \sum_{i=1}^n Z_i^2} \quad (13)$$

where

Y_i and W_i are defined by Eqn 12a and 12c, respectively. For Z_i it follows

$$Z_i = \frac{1}{s_i^2} \quad (13a)$$

TABLE 2

Rate Constants (K_g) Calculated from Eqn 2 for Different Quantities of Dye Originally added to the dyebath (s)

s (%)	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5
K_g	0.08143	0.03795	0.01517	0.008478	0.005627
Mean	2.014	2.56	1.85	2.12	1.85
relative deviation (%)					
Maximum	– 4.65	4.97	4.26	4.73	– 2.97
relative deviation (%)					
K	0.003664	0.006831	0.006144	0.006104	0.006330

By substituting into Eqn 9 after calculating K from Eqn 12 to Eqn 13 the corresponding value of S_p is obtained.

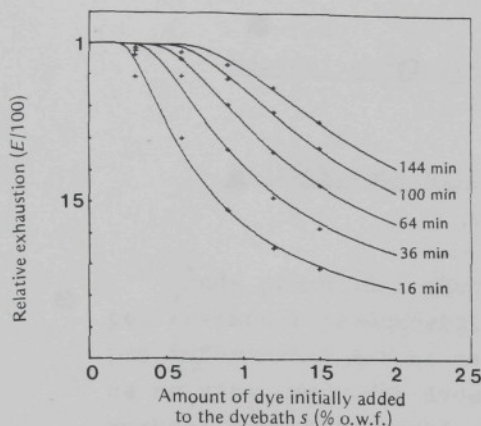


Figure 2 — Relationship between relative exhaustion ($E/100$) and amount of dye initially added to the dyebath

In Figure 2 the relationship between $E/100$ and s is plotted for different times. The + signs correspond to experimental points (the corresponding exhaustion curves are shown in Figure 1), whilst the curves were computed from Eqn 7. The relevant K values, determined by substitution into Eqn 13, are given in Table 3 together with corresponding S_p values. It is seen from Figure 2 that, except for the lowest value of s (0.3% o.w.f.), the experimental points of which are somewhat scattered, the differences between the S_p values are not large.

This is a simple procedure for determining the S_p value. Only a few experiments are required, and there is no need for complicated algorithms to estimate the rate constant K . In fact, the value can be determined from only two dyeings. The method has proved successful in the estimation of S_p for other basic dyes [18]. In some cases, careful choice of the range of the quantities of dye initially added to the dyebath may be desirable when determining S_p values.

By means of Eqn 12 and Eqn 13 it is even possible to determine K (and from K the S_p value) approximately from the data given in the literature and in manufacturers' publications.

TABLE 3

S_p Values derived from Dyeing Experiments after Different Time Intervals

t min	16	36	64	100	144
$K \times 10^2$ (min)	6.455	6.662	6.540	6.732	6.584
S_p (% o.w.f.)	0.68	0.69	0.69	0.70	0.69

VALIDITY OF THE METHODS FOR CALCULATING S_p

All the methods described for calculating S_p are based on the assumption that Eqn 7 is valid and that the rate constant K is independent of the quantity of dye originally added to the dye bath. Our experimental data have shown that Eqn 7, owing to its flexibility, is sufficiently accurate for

took place. This difficulty was overcome by substituting averaged rate constants (K) into Eqn 7.

When Eqn 12 and Eqn 13 are used, the computed values of K are estimates derived from linearized Eqn 7. It follows that they will be somewhat different from those obtained by the non-linear least squares method (where the model function expressing E versus s is directly Eqn 7). To demonstrate the applicability of Eqn 12 and Eqn 13, respectively, the relationship between Y_i and X_i (or Z_i) may be plotted for all experimental points. The resulting relationship should be a straight line passing through the origin. The criterion of linearity may be quantified, e.g. by the correlation coefficient. For more rigorous estimate of K (and consequently S_p) it is better to use the nonlinear least squares method.

As is seen from Figure 1 (and Table 2), with low quantities of dye originally added to the dyebath, larger deviations of the rate constant tend to occur, so these values must be omitted when calculating the average. It is best to use Eqn 12 and Eqn 13, where this effect is least evident.

The computing procedures for S_p proposed in this paper may easily be applied to cases where, in a given system, the kinetics of dyeing can be described with sufficient accuracy by means of another kinetic relationship (e.g. the model of Cockett *et al.* [19]).

CONCLUSIONS

The practical saturation value S_p , based on an analysis of differences between the 'true' saturation values and the maximum amount of dye bonded to basic-dyeable polyester fibre under practical dyeing conditions, has been defined. Its relationship to the kinetics of dyeing has been shown and several methods for calculating it have been proposed.

The procedures for calculation can easily be adapted for an arbitrary practical saturation value. For example, substituting the more 'rigorous' $E = 95\%$ in place of $E = 90\%$ in the definition of S_p given 7.179 in Eqn 9.

It has been shown that the simple kinetic model (Eqn 7) appears to suffice for experimentally determined relations between dye bath exhaustion E and time t for different quantities of dye originally added to the dyebath.

The effect of dyeing conditions on basic-dyeable polyester fibres has been examined.

REFERENCES

- Vobornik, Text. Sci. and Res., **13** (1971) 35.
- Rosbach, Müller and Nissen, Textilveredlung, **9** (1974) 339.
- Mayer, Ender and Würz, Melliand Textilber., **47** (1966) 653, 772.
- Frey and Siegrist, Textilveredlung, **1** (1966) 70.
- S.D.C. Basic Dyes on Acrylic Fibres Committee, J.S.D.C. **89** (1973) 292.
- Beckmann and Glenz, Melliand Textilber., **49** (1968) 1436.
- Kryštůfek, Suchardová and Voborník, Communication presented at Int. Colouristic Congress, Bucuresti (1973).
- Kryštůfek, Textil, **30** (1975) 433.
- Beckmann, Hoffmann and Otten, Melliand Textilber., **54** (1973) 641.
- Siepmann, *ibid.*, **49** (1968) 577.
- Rais and Militký, Proc. Conf. 'Application of Mathematical Method in Solution of Textile Problems' (1978).
- Militký and Kryštůfek, unpublished results.
- Cockett, Rattee and Stevens, J.S.D.C., **85** (1969) 461.

monografie :

Barvení akrylových vláken a směsí

(SNTL, Praha 1986)

Modifikovaná polyesterová vlákna

(SNTL, Praha 1984)

Řada poznatků i obecnějších zkušeností s problematikou popisovanou v předcházejících příspěvcích i.j. byla využita pro informování široké technické veřejnosti formou spolupráce na výše uvedených dvou odborných knihách (druhý titul vychází v současné době v anglickém překladu).

Z důvodu omezeného rozsahu jsou zde dokumentovány jen titulní listy a obsah.

Barvení akrylových vláken a směsí

Ing. JIŘÍ KRYŠTŮFEK, Ing. JIŘÍ MILITKÝ, CSc.

PRAHA 1987

SNTL — Nakladatelství technické literatury

Obsah

1	Úvod	8
2	Druhy akrylových vláken a jejich příprava	10
2.1	Druhy akrylových vláken	12
2.2	Výroba akrylových vláken	17
2.2.1	Zvládnutí způsobem za sucha	22
2.2.2	Zvládnutí způsobem za mokra	23
3	Struktura a vlastnosti akrylových vláken	25
3.1	Molekulární struktura	25
3.2	Nadmolekulární struktura	30
3.3	Vznik mikrostruktur při výrobě vláken	31
3.4	Vlastnosti akrylových vláken	34
3.4.1	Fyzikální vlastnosti	35
3.4.2	Chemické vlastnosti	36
3.4.3	Mechanické vlastnosti	38
4	Předúprava před barvením	39
4.1	Předepnutí materiálu	39
4.2	Bělení	39
4.3	Dodatečné zpracování	40
4.4	Fixace	41
4.5	Sušení	42
5	Barvitelnost akrylových vláken	43
6	Fyzikálně chemické základy barvení akrylových vláken kationtovými barvivy	46
6.1	Kationtová barviva	46
6.2	Mechanismus barvení	49
6.2.1	Adsorpce na povrchu vláken	49
6.2.2	Diffúze barviva do vlákna	51
6.2.3	Interakce barviva s vláknem	64
7	Praktické problémy barvení akrylových vláken kationtovými barvivy	72
7.1	Charakterizace soustavy kationtové barvivo — akrylové vlákno	72
7.1.1	Rovnováža barvení	72
7.1.2	Kinetika barvení	73
7.2	Afinita barviva k vláknům	76
7.3	Saturační hodnoty	78
7.3.1	Stanovení zdanlivé saturační hodnoty podle BASF	78
7.3.2	Stanovení zdanlivé saturační hodnoty podle SDC	79
7.3.3	Stanovení zdanlivé saturační hodnoty z kinetických parametrů barvení	80
7.4	Maximální vazná schopnost vláken, saturační faktory	81
7.5	Rovnoměrnost vybarvení	82
7.6	Kombinovatelnost kationtových barviv	84

7.6.1	Vyjádření kombinovatelnosti podle BASF	86	Barvení kationtovými a disperzními barvivy	134
7.6.2	Vyjádření kombinovatelnosti podle Kollera	86	Barvení trojkomponentních směsí s akrylovými vlákny	135
7.6.3	Vyjádření kombinovatelnosti kombinacími čísly	86		
8	Technologie barvení kationtovými barvivy	89	Barvení kationtově modifikovaných akrylových vláken	136
8.1	Připrava barvicí lázně	89	Barvení disperzními barvivy	136
8.2	Retardační prostředky	90	Barvení 1 : 1 kovokomplexními barvivy	137
8.2.1	Kationaktivní retardacíni prostředky	90	Barvení kationtovými barvivy	137
8.2.2	Anionaktivní retardacíni prostředky	93	Barvení směsí aniontově modifikovaných a kationtově modifikovaných akrylových vláken	137
8.3	Láznové barvení do 100 °C	94	Barvení směsí kationtově modifikovaných akrylových vláken a vlny	138
8.3.1	Barvení s kationaktivními retardacíni prostředky	94	Barvení směsí kationtově modifikovaných akrylových a celulosových vláken	139
8.3.2	Barvení bez retardacíních prostředků	95		
8.4	Láznové barvení vysokoteplotním způsobem	95		
8.4.1	Barvení barvivy se zvýšenou migrací	96	Barvení modakrylových vláken	140
8.5	Dokončovací operace při láznovém barvení	97	Předúprava před barvením	140
8.6	Nuancování, oprava a stahování vybarvení	97	Přehled barvicích vlastností	141
8.6.1	Nuancování	97	Barvení disperzními barvivy	141
8.6.2	Opravy vybarvení	97	Barvení disperzními barvivy	142
8.6.3	Stahování vybarvení	98	Barvení aniontovými barvivy	142
8.7	Mechanické uspořádání láznového barvení	98	Časové teplotní podmínky barvení	143
8.7.1	Barvení na návinovém aparátu	101	Ztráta lesku při barvení	143
8.7.2	Barvení na hašplí a na tryskových barvicích strojích	101	Barvení Darvanu	144
8.8	Technologie kontinuálního a polokontinuálního barvení	102	Literatura	145
8.8.1	Způsob napouštění-paření (Pad-Steam)	102		
8.8.2	Způsob Pad-Roll	103		
8.8.3	Způsob Termosol	104		
9	Optimalizované a rychlobarvicí postupy	105		
9.1	Rychlobarvicí postupy	106		
9.1.1	Způsob Astrazon	107		
9.1.2	Barvení za konstantní teploty	108		
9.1.3	Způsob Defitherm	109		
9.2	Optimální barvicí postupy	111		
10	Barvení akrylových vláken disperzními barvivy	116		
10.1	Teorie barvení disperzními barvivy	116		
10.2	Postup barvení	122		
11	Barvení směsí akrylových vláken s jinými vlákny	123		
11.1	Barvení směsí akrylových a celulosových vláken	124		
11.1.1	Předúprava	124		
11.1.2	Barvení disperzními barvivy	125		
11.1.3	Barvení kationtovými a kypovými barvivy	125		
11.1.4	Barvení kationtovými a přímými barvivy	126		
11.1.5	Barvení indigosolovými barvivy	127		
11.2	Barvení směsí akrylových vláken a vlny	127		
11.2.1	Předúprava	127		
11.2.2	Barvení kationtovými a kyselými nebo kovokomplexními barvivy	128		
11.2.3	Barvení kationtovými a reaktivními barvivy	130		
11.3	Barvení směsí akrylových a polyesterových vláken	130		
11.3.1	Předúprava	130		
11.3.2	Barvení kationtovými a disperzními barvivy	131		
11.3.3	Douprava vybarvení	132		
11.4	Barvení směsí akrylových a polyamidových vláken	133		
11.4.1	Předúprava	133		
11.4.2	Barvení kationtovými a kovokomplexními nebo kyselými barvivy	133		

678

Modifikovaná polyesterová vlákna

Zpracovali:

Ing. Jiří Militký, Csc. (vedoucí autorského kolektivu)

Ing. Jiří Vaníček, CSc.

RNDr. Jiří Kryšůfek

Ing. Václav Hartých

OBSAH

1	Úvod — J. Militký	7
2	Modifikovaná polyesterová vlákna — J. Militký, J. Vaníček	9
2.1	Historický přehled vývoje polyesterových vláken	9
2.2	Způsoby modifikace polyesterových vláken	12
2.2.1	Modifikace v průběhu přípravy polymeru	13
2.2.2	Modifikace v průběhu přípravy vláken	17
2.2.3	Modifikace při použití vláken	25
2.3	Jiné typy vláknovitých polyesterů	28
2.3.1	Vlákna z 1,4-polyoxykloxylenidimethylen-tereftalátu	29
2.3.2	Polyalkylen-tereftalátová vlákna	30
2.3.3	Vlákna obsahující naftalendikarboxylovou kyselinu	33
2.3.4	Polypivalolaktonová vlákna	33
2.3.5	Vlákna z kyseliny polyethylenoxybenzoové	33
2.3.6	Polykarbonátová vlákna	34
2.3.7	Vlákna z polyglykolidů	35
2.3.8	Ostatní polyester	36
2.4	Druhý modifikovaných polyesterových vláken	36
2.4.1	Srdživá vlákna	36
2.4.2	Vlákna se sníženým sklonem ke žmolkování	38
2.4.3	Elastomerní vlákna	41
2.4.4	Vlákna se zlepšenou barvitelností disperzními barvivy	41
2.4.5	Vlákna barvitelná iontovými barvivy	44
2.4.6	Vlákna se zlepšenými užitnými vlastnostmi	45
3	Struktura vláken — J. Militký, J. Vaníček	50
3.1	Chemické složení kopolyesterových vláken	51
3.2	Molekulární struktura	54
3.3	Nadmolekulární struktura	57
3.3.1	Vliv modifikace na stav krystalické fáze	59
3.3.2	Vliv modifikace na stav amorfní fáze	63
4	Vlastnosti vláken — J. Militký, J. Vaníček	66
4.1	Vliv modifikace na vlastnosti vláken	67
4.2	Odolnost vláken vůči degradaci	68
4.3	Termické vlastnosti	72
4.3.1	Skelný přechod	73
4.3.2	Teplota tání	75
4.3.3	Krystalizace vláken	76
4.3.4	Srdživé vlastnosti	77
4.4	Mechanické vlastnosti	79
4.4.1	Reologie vláken	80
4.4.2	Mechanické charakteristiky určené z pracovních křivok	82
4.5	Výbrané užitné vlastnosti	87
5	Zpracovatelnost v textilní výrobě — V. Hartých, J. Vaníček	90
5.1	Výroba přízi	91
5.1.1	Bavlnářský způsob předění	91

PRAHA 1984

SNTL - NAKLADATELSTVÍ TECHNICKÉ LITERATURY

Vlnařský způsob předení	92
Lnařský způsob předení	93
Odlíšnost ve zpracovatelnosti polyesterových vláken	94
Výroba tkanin a pletenin	97
Oblast použití, konstrukce a užité vlastnosti textilií obsahující polyesterová vlákna	99
Oblasti použití, konstrukce a užité vlastnosti textilií obsahující modifikovaná polyesterová vlákna	99
Vlákna se sníženou žmolovitostí	102
Textilie ze srážlivých vláken	104
Bikomponentní polyesterová vlákna	105
Polyesterová vlákna barvitelná za varu bez přenašče	105
Polyesterová vlákna se sníženou hořlavostí	105
Polyesterová vlákna se sníženou kopolyesterů	106
Netkané textilie s obsahem kopolyesterů	106
Barvení modifikovaných polyesterových vláken — J. Kryštofek, J. Mítký	108
J. Mítký	109
Mechanismus difuze barviv do polyesterových vláken	114
Vlákna barvitelná za varu bez přenašče	117
Technologie barvení	118
Rovnoměrnost vybarvení a stálosti	119
Aniontové modifikovaná vlákna	120
Barvení disperzními barvivy	121
Barvení kationtovými barvivy	127
Barvení srážlivých vláken	129
Znaščitování — V. Hartych, J. Kryštofek, J. Mítký	129
Předúprava před barvením	130
Fixace	133
Postřihování a opalování	134
Praní, krabování, lisování, dekatování	135
Doslov — J. Mítký	136
Literatura	145
Příloha	145

Polyesterová vlákna dnes tvoří více než 50 % světové produkce syntetických vláken. Podle prognózy má jejich podíl i nadále stoupat. Objem výroby těchto vláken neustále vzrůstá také v ČSSR. Značná část připadá na modifikovaná polyesterová vlákna, která mají oproti klasickým polyesterovým vláknům z polyethylenetereftalátu lepší zpracovatelské a užité vlastnosti.

Modifikovaná polyesterová vlákna prošla v posledních letech bouřlivým vývojem. Podle statistiky Interchimvolno [2] připadalo v letech 1972 až 1976 na všechny typy modifikovaných vláken, která se uplatnila v průmyslovém měřítku, přibližně 33 % modifikací vláken polyesterových. Dnes již existuje nepřehledné množství patentů chránících fyzikální i chemické postupy přípravy modifikovaných polyesterových vláken. Jde zejména o přípravu vláken se sníženým sklonem ke žmolování, zlepšenou barvitelností a upravou srážlivosti (od vysoce srážlivých přes nesrážlivá až k samovolně roztázným). Uplatňují se i modifikace snižující hořlavost, tvorbu statického náboje a špinivost.

Chemická modifikace (vlákna II. generace) se dnes většinou kombinuje s fyzikální modifikací a připravují se i vlákna „na míru“ pro určitý způsob aplikace (vlákna III. generace). Vznikají tedy neustále nové druhy vláken se zlepšenými zpracovatelskými a uživatelskými vlastnostmi. Výrobky z těchto vláken nebo jejich směsí s ostatními předtvy náležejí uplatnění v mnoha oblastech, kde původně dominovala vlákna přírodní.

Článek řada modifikovaných polyesterových vláken se v ČSSR bud vyrábí, nebo zpracovává. Je tedy potřebné seznámit širší textilní veřejnost s vlastnostmi modifikovaných polyesterových vláken a možnostmi jejich aplikace. Někdy by jistě problém sestavit (s použitím časopisů a zpravodajů vycházejících u nás i ve světě) více či méně úplný encyklopedický přehled o vybraných a vyvíjených vláknech. Podle našeho názoru by však takováto publikace byla poplatná době vydání a nadto značně nepřehledná. Dále by neumožnila zohlednění poznatků o vlivu jednotlivých komponent na technické a užité vlastnosti vláken. Proto jsme se rozhodli koncipovat knihu na základě současných znalostí o struktuře a vlastnostech polyesterových, resp. kopolyesterových vláken. Naši snahou je specifikovat obecné zásady pro jejich výrobu a použití. Tento záměr je však v plné šíři velkou obtížnou splnitelný, neboť většina publikovaných informací o modifikovaných polyesterových vláknech je zaměřena na propagaci nových vlákenářských výrobků. Chybějí zde často i základní údaje o typu modifikace složky a technologii výroby. Pokud jsou tyto údaje uváděny, pak neúplně