

Vysoká škola strojní a textilní v Liberci
nositelka Řádu práce

Doc. Ing. Jaroslav ODVÁRKA, CSc.

KOLORISTICKÉ PARAMETRY DISPERZNÍCH BARVIV
PŘI BARVENÍ POLYESTERU

Doktorská disertační práce

Vědní obor : 23-08-9

Textilní technika

Liberec 1988

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



3146088256

OBSAH

	str.
1 ÚVOD	6
2 PŘEHLED O SOUČASNÉM STAVU PROBLEMATIKY	7
2.1 Úvod	7
2.2 Teoretický model barvení polyesterových vláken	7
2.3 Rozpustnost disperzních barviv	9
2.3.1 Vliv parametru rozpustnosti na barvení polyesteru disperzními barviv	12
2.3.2 Velikost částic a rozpustnost disperzních barviv	14
2.4 Solubilizační působení tenzidů a jiných solubilizantů	19
2.4.1 Dispergátory	21
2.4.2 Ligninsulfonany a jejich redukční působení	22
2.4.3 Neionogenní dispergátory	24
2.5 Stabilita disperzí disperzních barviv	25
2.5.1 Teoretické aspekty stabilizace disperzí disperzních barviv	27
2.5.2 Experimentální metody stanovení stability disperzí disperzních barviv	31
2.5.3 Využití polymerních látek pro stabilizaci disperzí	33
2.6 Předúprava polyesterových vláken plastifikačními látkami	36
3 CÍL DISERTACE	38
4 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ	40
4.1 Použitá barviva, dispergátory, chemikálie, textilie a laboratorní zařízení	40
4.1.1 Použitá barviva, dispergátory, chemikálie a textilie	40
4.1.2 Použitá zařízení	44

4.2	Hodnocení disperzních barviv frakční tlakovou filtrací	44
4.2.1	Princip použité metody	44
4.2.2	Aparatura pro frakční tlakovou filtrací za podmínek vysokotepelného barvení polyesteru	47
4.2.3	Příklad experimentálního provedení frakční tlakové filtrace	50
4.2.4	Základní typy filtračních křivek	52
4.2.5	Hodnocení stability disperzí disperzních barviv frakční filtrací	54
4.2.6	Metodika vyhodnocení stability disperze z filtračních křivek	56
4.2.7	Vliv rychlosti ohřevu barvicí lázně na stabilitu disperzních barviv	61
4.2.8	Hydrodynamické namáhání a stabilita disperze disperzních barviv	62
4.2.9	Stanovení rozpustnosti disperzních barviv frakční tlakovou filtrací	67
4.2.10	Solubilizační působení dispergátorů na různé krystalické modifikace pigmentů disperzních barviv	70
4.2.11	Solubilizační působení močoviny	71
4.3	Vliv kinetiky rozpouštění disperzního barviva na kinetiku barvení polyesterových vláken	74
4.3.1	Experimentální část	76
4.3.2	Výsledky a diskuse kinetické studie	76
4.4	Možnosti výpočtu některých koloristických parametrů disperzních barviv	87
4.4.1	Rozbor problému	87
4.4.2	Vliv poměru dispergátorů na kinetiku barvení, kinetiku rozpouštění, solubilizaci, difúzi a barevnou diferenci Ostacetové oranže E-R při barvení polyesteru	92

	str.
4.4.3 Kinetika rozpouštění	104
4.4.4 Kinetika barvení polyesterových vláken	106
4.4.5 Barevná diference	107
4.4.6 Závislost difúze Ostacetové žlutě E-L5R a Ostacetové oranže E-R na poměru použitých dispergátorů	109
4.5 Finalizace disperzních barviv deriváty kyseliny akrylové	120
4.5.1 Experimentální část	121
4.5.2 Výsledky a diskuse	124
4.6 Degradace disperzních barviv ligninsulfonany při různém pH	130
4.6.1 Experimentální část	130
4.6.2 Výsledky a diskuse	135
4.7 Zjišťování velikostí částic disperzních barviv při vysokých teplotách	137
4.7.1 Schéma a funkce zařízení	139
4.7.2 Výsledky a diskuse	143
4.8 Barvitelnost polyesterových vláken disperzními barvivy po jejich předúpravě některými organickými látkami	146
4.8.1 Diskuse výsledků	147
5 VÝSLEDKY DISERTACE S UVEDENÍM NOVÝCH POZNATKŮ PRO PRAXI A ROZVOJ VĚDY	155
6 LITERATURA	162

1 ÚVOD

Předložená disertace vznikla na základě úzké spolupráce autora s Výzkumným ústavem organických syntéz v Pardubicích - Rybitví a cechem výroby disperzních barviv v n.p. Synthesia Semtín. Od r. 1984 byla navázána též spolupráce s cechem výroby disperzních barviv ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu v Ústí nad Labem.

Práce na výzkumném úkolu "Nová disperzní barviva" začala v r. 1971. Pracoviště disertanta, Vysoká škola strojní a textilní v Liberci, katedra chemie a zušlechťování, převzalo dílčí část základního výzkumného úkolu. Hlavní náplní této části prací bylo hodnocení těch fyzikálně-chemických vlastností disperzních barviv, které mají významný vliv na jejich koloristické parametry.

Spolupráce s vrcholným výzkumným pracovištěm a současně s výrobcí barviv umožnila operativně získávat vzorky různě finálně upravených disperzních barviv. Z tohoto hlediska byla práce dobře zajištěna a dostalo se jí i potřebné oponentury, protože výzkumné zprávy byly každoročně oponovány.

Z hlediska aplikace disperzních barviv na polyesterová vlákna byla pro autora užitečná též spolupráce s odborníky n.p. Textilana v Liberci.

Podstatná část výsledků byla publikována v zahraničí (kap. 5).

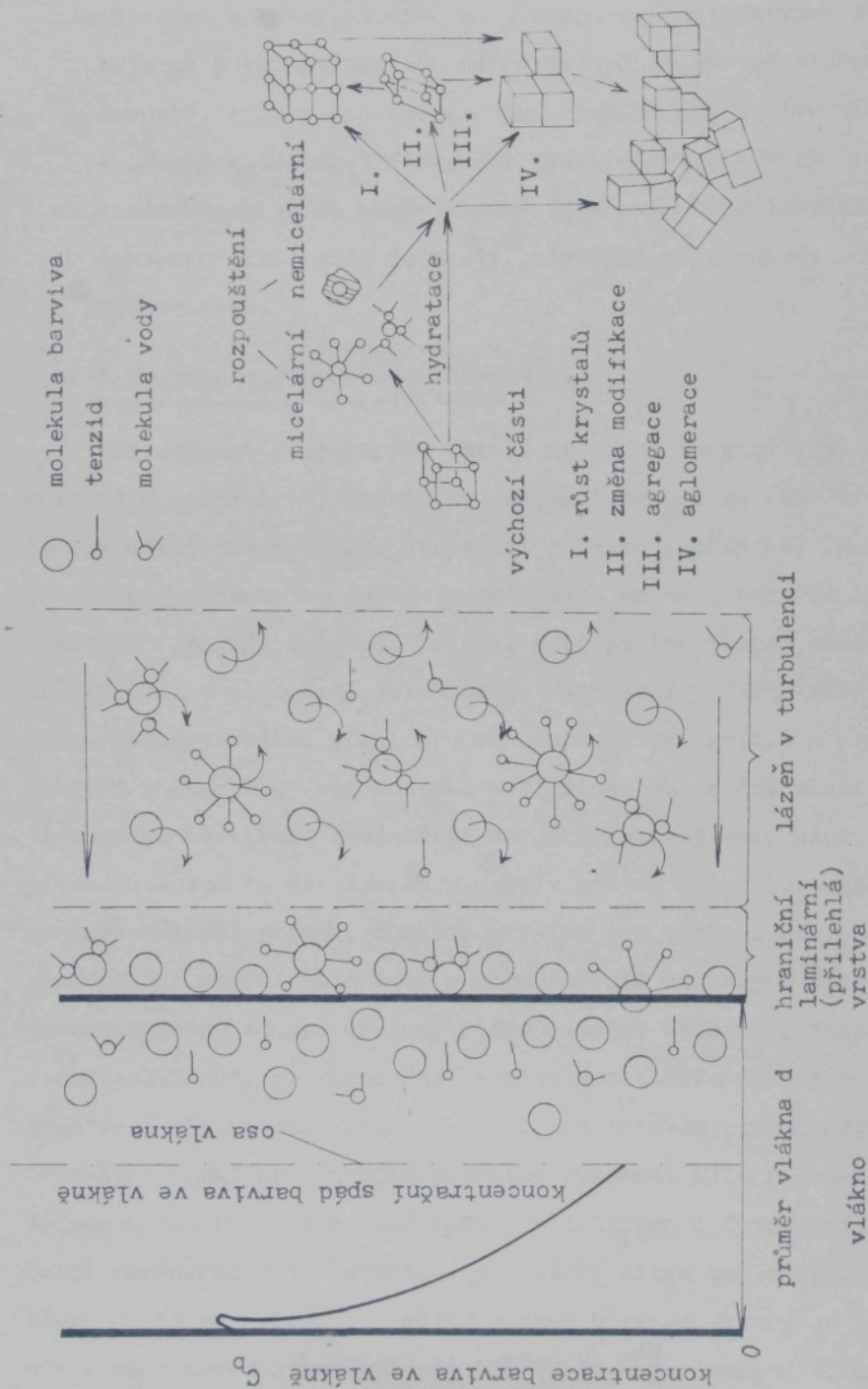
2.1 Úvod

Podle publikovaných prognóz /1,2/ bude v roce 2000 představovat výroba polyesterových vláken asi polovinu z celkové výroby syntetických vláken. Převažující třídou barviv, kterými se polyesterová vlákna barví, jsou barviva disperzní. Při vysokotepelem barvení (VT) polyesterových vláken a jejich směsí se široce uplatňují textilní pomocné přípravky. Jsou to především VT-carriery, tedy produkty s přenašečovými účinky a dále egalizační prostředky s výrazným egalizačním, solubilizačním a retardačním účinkem /3,4/. Snaha o zrychlení barvicích postupů vyústila v rychlobarvicí metody /5,6/, při kterých je aplikace uvedených TPP ještě významnější a náročnější. Je samozřejmé, že výsledky těchto technologií jsou závislé nejen na použitých barvivech a TPP, ale také na kvalitě a výkonu strojních zařízení /7,8/. Přes mnohé snahy umožnit barvení PES vláken při teplotách do 100°C, ať již modifikací vlákna /9,10/, přenašeči /11,12/, předúpravou rozpouštědly /13,14/, zůstává těžiště barvení polyesterových vláken do značné míry ve vysokotepelem způsobu při použití disperzních barviv.

2.2 Teoretický model barvení polyesterových vláken

Pro barvení PES vláken disperzními barvivy byla vypracována teorie /15-20/. Na obr.2.1 je uvedeno modelové znázornění rozhodujících dějů při barvení syntetického vlákna disperzními barvivy za reálných podmínek. Jsou to:

- a) rozpouštění a přerozpouštění barviva;
- b) difúze rozpouštěného barviva lázní k povrchu vlákna. Ta má významný vliv na rychlost barvení a je podporována turbu-



Obr.2.1 Schematické znázornění teoretického modelu barvení syntetických vláken disperzní barvivy

lencí lázně;

- c) adsorpce molekul barviva na povrchu vlákna. Barvivo se sorbuje na povrchu vlákna a odtud difunduje hmotou vlákna dovnitř. Přitom dochází (zřejmě na hraniční vrstvě vlákno - lázeň) k částečné destrukci micel a hydratačních obalů;
- d) difúze barviva do hmoty vlákna. Jak bylo experimentálně dokázáno /21/, může do hmoty polyesteru difundovat rovněž dispergátor.

2.3 Rozpuštěnost disperzních barviv

Rozpuštěnost disperzních barviv ve vodné barvicí lázni je důležitým parametrem, kterým se zabývá řada autorů /22-26/. Za rozpuštěné se považuje disperzní barvivo v případě, že je v roztoku přítomno ve formě jednotlivých molekul nebo jejich asociátů /27,28/. Existují metody, kterými lze stupeň asociace do jisté míry posoudit. Tyto metody vycházejí z faktu /22/, že Lambert-Beerův zákon platí pro monochromatické světlo a pro ideální monomolekulární roztok. Mění-li se absorpční vlastnosti roztoku barviva v závislosti na jeho koncentraci, např. při přechodu asociátu na asociát s menším počtem molekul, popř. na monomolekulární roztok, dochází při tom i k měřitelnému posunu absorpčního maxima. Lze tedy pouhým ředěním získaných filtrátů posoudit změny tohoto maxima, a tím i změnu asociace. Možno ovšem namítnout, že rovnováha asociát - monomolekulární roztok se může i při značném zředění ustálit v takovém stavu, kdy ještě nebylo dosaženo monomolekulárního roztoku. Dále je známo, že posun absorpčního maxima může být způsoben i fototropií /29/. Další nevýhodou této metodiky je poměrně nízká teplota, při které je možno měření provádět. Roztok barviva, který se získá některou z metod stanovení při 130°C, je nutno ochladit, což

vede k vypadnutí tuhé fáze, a další zřetřování problém neřeší.

Jinou možností, jak posoudit rozpuštěné barvivo, jsou metody turbidimetrické /30/ a nefelometrické /31/. Žádná z uvedených metod však neumožňuje jednoznačné rozlišení mezi asociátem a monomolekulárním roztokem barviva.

Dobřím důkazem toho, že byla rozpustnost správně stanovena /32/, je přímková závislost, jež vznikne vynesemím logaritmu rozpustnosti barviva proti reciproké hodnotě absolutní teploty, při které byla rozpustnost stanovena /33/. Obvykle stačí stanovit rozpustnost při dvou nebo třech teplotách (např. 60, 100, 110 °C) a rozpustnost při jiné teplotě je možno v určitém intervalu odečíst mimo meze experimentálního stanovení.

Za této situace se odborníci nejčastěji spokojují srovnáváním výsledků stanovení rozpustnosti disperzních barviv různými metodami /25/ za srovnatelných podmínek.

Pro stanovení rozpustnosti disperzních barviv při podmínkách VT barvení, tj. při teplotě okolo 130°C a tlaku 0,27 MPa, se nejčastěji používá metoda filtrační /27,34,35/ a metoda polymerních cel /25,88/. Filtrační metoda vyžaduje speciální tlakovou aparaturu a výsledky jsou závislé na volbě filtrační přepážky. Srovnatelných výsledků se dosahuje zejména při použití papírových filtrů. Použije-li se jako filtru napěchovaných vláken /36/, jsou výsledky závislé na homogenitě filtračního substrátu, která je závislá na stupni napěchování vláknenné substance do filtrační cely. Tato operace není v laboratorních podmínkách dobře zvládnutelná, a proto se nedosahuje reprodukovatelných výsledků /37/. Z těchto důvodů používá většina světových pracovišť výhradně papírové filtry.

Metoda polymerní cely je založena na difúzi barviva vhodnou polymerní fólií, která je nejčastěji polyesterová nebo poly-

ethylenová. Disperzní barvivo, které prodifunduje za definovaných podmínek touto fólií, se považuje za rozpuštěné. Polymerní cela je sáček svařený z polymerní fólie o obsahu asi 10 ml. Zpravidla se postupuje tak, že polymerní cela se naplní roztokem, v němž má být rozpustnost stanovena, a umístí se do tlakové patry, kde je lázeň s barvivem.

Barvivo prodifundované do cely se po rozpuštění kvantitativně stanoví. Doba nutná k ustálení rovnováhy při izotermním barvení polymerní cely závisí na ploše stěn cely, tloušťce a typu fólie a difúzním koeficientu barviva při dané teplotě. Při použití polyesterové fólie tloušťky 14 μm se rovnováha ustaví při 130°C zpravidla do 6 hodin.

Autor disertace modifikoval metodu polymerních cel tak /38/, že ve speciální aparatuře byla polymerní fólie utěsněna šroubením, a tím se oddělil difúzní a látkový prostor. Difúzní prostor je upraven tak, že je z něj možno odebírat vzorky (po ochlazení na 95°C) i během experimentu. To umožnilo např. zjistit, že v některých případech difunduje polymerní fólií dispergátor (Kortamol SS) před barvivem.

Ze srovnání výsledků stanovení rozpustnosti disperzních barviv metodou tlakové filtrace a metodou polymerních cel /25/ vyplývá dobrá shoda dosažených výsledků. Zřejmá výhoda při použití polymerní cely je materiálová příbuznost "filtrační přepážky" s textilním vláknem.

Je pravděpodobné, že barvivo, které projde polyesterovou fólií, bude též s přibližně stejnou intenzitou difundovat do polyesterového vlákna, i když z hlediska nadmolekulární struktury to nejsou polymery jednoduše srovnatelné.

Nevýhodou metody polymerních cel je poměrně dlouhá doba ustavení rovnováhy (6 hodin), kde se již při teplotě 130°C

projevují degradační děje, zvláště v přítomnosti dispergátorů, které mohou disperzní barvivo redukovat (ligninsulfonany).

Další omezení metody polymerních cel představuje nemožnost zjištění kinetiky rozpouštění disperzního barviva, kdy se zjišťuje rozpustnost v krátkých časech (1 - 15 min).

Nevýhodou tlakové filtrace při stanovení rozpustnosti je závislost získaných výsledků na kvalitě filtrační přepážky. Tato nevýhoda byla experimentálními zkušenostmi eliminována nato-lik, že v současné době jsou známy typy filtrů, které poskytují srovnatelné a reprodukovatelné výsledky.

Jistým přínosem ke zlepšení výsledků zjišťování rozpustnosti filtrací je návrh autora disertace /35/ na frakční jímání filtrátu. Touto metodou bylo dokázáno, že pro určité typy finálně upravených disperzních barviv nelze ke stanovení rozpustnosti filtrační metodu použít. Podrobnosti jsou rozebrány v kap. 4.2 této práce.

2.3.1 Vliv parametru rozpustnosti na barvení polyesteru disperzními barvivy

Originální koncepce parametru rozpustnosti /39/ řeší vzájemnou mísitelnost, resp. snášenlivost dvou nebo více kapalin ve vztahu k polymernímu substrátu. Šířeji je tato koncepce aplikována na soustavu polyester - disperzní barvivo. Vychází se zde ze známé skutečnosti, že látky blízké polaritě jsou navzájem rozpustné. Aplikuje-li se toto pravidlo do úrovně mezimolekulárních sil, které přitahují molekuly dvou různých látek s předpokladem, že tyto síly jsou stejné nebo blízké, pak obě substance budou snadno mísitelné. Intermolekulární energii, která drží molekuly substance pohromadě, nazývá autor /39/ hustotou kohezí energie CED. CED je definována jako energie (ΔE),

potřebná k úplnému oddělení molekul jednoho molu substance, dělená objemem molu této substance (V_m), což vyjadřuje vztah

$$CED = \frac{\Delta E}{V_m} \quad (2-1)$$

Tato energie může být stanovena z tepla (ΔH_v) odpařované kapaliny a je obvykle uváděna pro teplotu 25°C.

Samotný parametr rozpustnosti je označován symbolem δ a definován jako druhá odmocnina hustoty kohezní energie, tj.

$$\delta = (CED)^{1/2} \text{ /kJ.m}^{-3} \text{ /} \quad (2-2)$$

Tato jednotka byla nazvána "hildebrand".

Parametr rozpustnosti byl aplikován též na soustavu disperzní barvivo - polyester, přičemž nebylo dosaženo u reálných disperzních barviv příliš povzbudivých výsledků. U reálných disperzních barviv se obtížně stanovují body varu a jiné potřebné parametry. Při využití parametru rozpustnosti se dále předpokládá, v protikladu s realitou, že polyesterové vlákno je zcela amorfní. Po shrnutí všech výsledků s využitím tohoto parametru lze soudit, že i částečné výsledky jsou pro orientační výběr vhodných disperzních barviv užitečné. Obecné pravidlo, které možno považovat za ověřené v praxi, lze vyjádřit konstatováním: Sloučeniny a substráty, jejichž parametry rozpustnosti se neliší více než o dva hildebrandy, jsou kompatibilní. Aby byla kompatibilita optimální, měly by být polární a nepolární síly podobné.

Poměrně úspěšně bylo využito parametru rozpustnosti při výběru barviv pro barvení polyesteru z organických rozpouštědel /40,41/ a na systém PES vlákno - přenašeč - disperzní barvivo. Uplatnil se též při syntéze nových disperzních barviv /42/.

2.3.2 Velikost částic a rozpustnost disperzních barviv

Jak již bylo uvedeno, předpokládá se v teoretickém modelu barvení (obr.2.1), že se adsorpce na povrchu vlákna a následně difúze do vlákna zúčastňuje disperzní barvivo v rozpuštěné formě. Rozpustnost může být definována jako schopnost dvou nebo více substancí tvořit spontánně bez chemické reakce homogenní molekulární roztok /43/.

Vlastní barvicí proces začíná tedy rozpouštěním barviva. Kolem krystalu se nejprve vytvoří velmi tenká vrstva nasyceného roztoku a z této vrstvy je barvivo transportováno barvicí lázní k vláknu. Rychlost této difúze závisí na viskozitě lázně, teplotě a nuceném pohybu lázně a substrátu /44/. Rozpuštěné molekuly barviva v lázni existují v dynamické rovnováze a jejich existence je časově omezena. Zčásti se znovu začleňují na energeticky výhodnějších pozicích na částicích barviva a zčásti dochází k jejich primární adsorpci na povrchu vlákna. Vedle energeticky náročné primární adsorpce, kdy se molekuly barviva váží adsorpčními silami na povrchu vlákna, probíhá dále i energeticky výhodnější sekundární vícevrstvá adsorpce barviva na povrchu vlákna. Toto povrchově adsorbované barvivo lze stáhnout za chladu, např. dimethylformamidem, aniž by se podstatněji extrahovalo barvivo již fixované na vlákně.

Primární velikost částic disperzního barviva se pohybuje v mezích 0,01 - 3,0 μm . Tyto částice mají vysokou povrchovou energii a snahu spontánně přecházet na částice větší s nižší energií /45,46/. K tomu dochází přerozpouštěním, rekrystalizací, agregací a aglomerací /47-50/.

Zvláštní pozornost zasluhuje otázka přerozpouštění disperzních barviv, neboť je to jeden z dějů, kdy se zvyšuje nežádoucí polydisperzita soustavy. K přerozpouštění částic dis-

perzních barviv dochází proto, že malé částice jsou rozpustnější než velké. Roztok, který je pro malé částice právě nasycen, je pro velké částice již roztokem přesyceným, a proto dochází k růstu částic velkých a k zmenšování částic malých /51/. V této souvislosti je uváděna známá skutečnost, že se zmenšováním velikosti částic prudce vzrůstá jejich povrch, což je jeden z důvodů vyšší rozpustnosti a zejména kinetiky rozpouštění /52/.

Větší rozpustnost malých částic je dána jejich větší tenzí par a nižším bodem tání. Tenze par částic disperzního barviva je také tím menší, čím více se jejich povrch blíží tvaru koule.

Vztah tenze par malých krystalů (částic) k tenzi par nekonečně rozprostřené mezifázové plochy je dán Gibbs-Thomsonovou rovnicí

$$\ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2\sigma V}{RT r}, \quad (2-3)$$

kde P_r je tenze par kulového krystalu o poloměru r ;

P_∞ tenze par, která odpovídá nekonečně rozprostřenému povrchu téže látky ;

σ specifická volná povrchová energie krystal/pára ;

V molární objem krystalu .

Na základě Gibbs-Thomsonova vztahu odvodil Freundlich rovnici, která koreluje velikost částic a rozpustnost,

$$\ln \frac{c_{r1}}{c_{r2}} = \frac{2M\sigma}{RT\rho} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) = \frac{2V\sigma}{RT} \frac{(r_2 - r_1)}{r_1 r_2}, \quad (2-4)$$

kde c_{r1} a c_{r2} je rozpustnost částic o poloměru r_1 a r_2 ;

σ specifická volná energie rozhraní
krystal - roztok ;

M molekulová hmotnost krystalické substance ;

ρ měrná hmotnost krystalu ;

V molární objem krystalické substance .

Platnost uvedeného vztahu je však omezena celou řadou předpokladů, které lze u reálného disperzního barviva jen těžko splnit (částice nejsou kulovité, měrná hmotnost krystalu a amorfni částice je rozdílná, energie rozhraní závisí na velikosti částic).

Z publikovaných závislostí mezi specifickým povrchem kulových částic (=povrch/objem) a jejich průměrem vyplývá, že zejména pod průměrem 1 μm se začíná specifický povrch velmi rychle zvětšovat. Jestliže to platí pro částice kulovitého tvaru, pak tím spíše to platí pro reálné částice disperzních barviv, kde existuje mnoho trhlin a povrchových nerovností, které se vytvořily dlouhým mletím.

Z těchto úvah dále vyplývá /54/, že velikost částic disperzního barviva se během barvení (rozpouštění) stále mění tak, že malé částice mizí a velké přibývají. Distribuce větších částic znamená nižší rozpustnost. Je tedy zřejmé, že rozpustnost disperzních barviv je časově závislá a časem klesá. Na primární velikosti částic závisí také doba ustavení rovnováhy mezi tuhou fází a roztokem při stanovení rozpustnosti. Většina autorů získala srovnatelné výsledky hodnot rozpustnosti disperzních barviv při 130°C u filtračních metod asi po 1 hodině a při použití metody polymerních cel za 4-6 hodin /25/.

Další významné faktory, které ovlivňují rozpustnost disperzních barviv, jsou:

- rekrytalizace čili Ostwaldovo zrání ;
- změna rozpustnosti vyplývající ze změny krystalové modifikace ;
- aktivace částic mechanickým namáháním během mletí ;
- solubilizační účinky dispergátorů a tenzidů .

Jak již bylo uvedeno, dochází v důsledku přerostnutí k zvětšování velkých krystalů na úkor malých. Tento děj je nejčastěji označován jako Ostwaldovo zrání /55-59/. Hnací silou Ostwaldova zrání je rozdíl v rozpustnosti disperzních částic v polydisperzním systému. Růst velkých částic na úkor malých a zvětšování polydisperzity systému se označuje jako stárnutí disperze. Kinetika tohoto stárnutí může být velmi rozdílná /60/ a u disperzních barviv, kde je převod rozpustného barviva z malé částice na velkou zprostředkován difúzí, probíhá zrání poměrně rychle. Tato rychlost je závislá také na tom, do jaké míry jsou zachovány původní struktury a plochy krystalové mřížky.

Dojde-li, např. mletím při finalizaci disperzních barviv, k narušení původních krystalických struktur, pak je růst krystalů pomalejší, což je pro průběh barvicího děje výhodné. Musíme brát v úvahu, že při barvení se difúzí do vlákna neustále koncentrace barviva v lázni snižuje, a tím dochází k absolutnímu úbytku částic barviva.

Z toho, co bylo dosud uvedeno, vyplývá, že z hlediska velikosti částic by bylo ideální takové disperzní barvivo, které by se blížilo monodisperznímu systému. To je však při praktických podmínkách finalizace disperzních barviv nesplnitelné.

Podstatný je i vliv krystalické modifikace disperzního barviva na jeho rozpustnost a stabilitu disperze. U některých barviv bylo zjištěno až pět různých krystalických modifikací /61,62/.

U barviv, která jeví sklon k polymorfii, se barvivo již při syntéze vylučuje jako směs různých krystalických modifikací. Vhodnou volbou reakčních podmínek lze často krystalickou modifikaci záměrně ovlivňovat. Krystalické modifikace jsou v podstatě fyzikální izomery, které mají odlišné fyzikální vlastnosti

v pevném stavu, kdy tyto vlastnosti závisejí na orientaci molekul v krystalové mřížce. Takovou vlastností, která je závislá na krystalické modifikaci, je i rozpustnost disperzních barviv. Experimentální důkaz je např. v práci /62/ a rovněž v kap.4.2.10 této disertace. Výsledný vjem vybarvení polyesteru disperzními barvivy různých krystalických modifikací není rozdílný, protože barviva přecházejí z krystalické mřížky nejprve do roztoku a z něj se přes adsorpční vrstvu váží na substrát. To lze považovat také za jeden z důkazů platnosti teorie barvení syntetických vláken disperzními barvivy tak, jak je uveden v úvodu této kapitoly.

Různé modifikace disperzních barviv mají odlišnou rozpustnost i kinetiku rozpouštění a ovlivňují sorpční rychlost i saturační hodnotu barviva v substrátu.

Za podmínek VT barvení polyesteru mohou metastabilní modifikace rekrystalizovat, většinou v hrubé krystaly stabilnější modifikace, a ty pak nafiltrují na barvený materiál a způsobí tzv. bodovitou neegálnost. Tento typ neegality, je zejména při barvení plošných textilií v nábalu těžko odstranitelný a vede ke značným ekonomickým ztrátám. Dosud se nepodařilo zvládnout technologii barvení polyesteru disperzními barvivy tak, aby nahodile k těmto jevům nedocházelo.

V těch případech, kdy nelze metastabilní modifikaci dostatečně stabilizovat vhodnými dispergátory, je nutno ji již při syntéze převést na modifikaci stabilní. To je jeden z důležitých parametrů kvality disperzních barviv.

Vysoká čistota barviva je většinou nežádoucí, protože soustava je náchylná k rekrystalizaci. Jak bylo zjištěno podrobnými chromatografickými experimenty /63,64/, jsou disperzní barviva stejné konstituce, a tedy vedená v Colour Indexu pod stej-

ným číslem, výrazně neidentická co do chemického složení i krystalické modifikace, kterou autoři zjišťovali rentgenografickými snímky. Zřejmě také proto není náhrada shodných značek od různých výrobců jednoduše možná a u praktických koloristů to vede k jisté opatrnosti až konzervatismu při navrhovaných změnách.

Bylo zjištěno /65,66/; že disperzní barviva v kombinacích se synergicky ovlivňují a kinetika barvení je vyšší než za srovnatelných podmínek provedených pouze jedním barvivem. Výběr optimálních kombinací umožnil výrazné zkrácení barvicích časů a zavedení technologií rychlobarvení (RD-rapid dyeing). Přirozeně, že u těchto směsí dochází též ke změně parametrů rozpouštění.

Všeobecně je minimální pozornost věnována zjišťování kinetiky rozpouštění disperzních barviv při teplotě 130°C. Přitom je zřejmé, že kinetika rozpouštění barviva při jeho současné difúzi do vlákna je jedním z důležitých parametrů barvicího děje. V této oblasti přineslo naše pracoviště původní experimentální práce /67/, které jsou podrobně uvedeny v kap.4.3 a 4.4.3 této disertace.

2.4 Solubilizační působení tenzidů a jiných solubilizantů

Jak již bylo uvedeno, je rozpustnost disperzních barviv ve vodné barvicí lázni při dané teplotě především závislá na jejich chemickém složení, velikosti a tvaru částic a krystalické modifikaci. Při studiu rozpustnosti této třídy disperzních barviv je účelné rozlišovat primární rozpustnost základního pigmentu a rozpustnost finalizovaného barviva /68-72/.

Všeobecně je rozpustnost pigmentů disperzních barviv ve vodě malá a pohybuje se v mezích od 2 do 200 mg.l⁻¹ při 130°C. K jejímu podstatnému zvýšení dochází přidavkem některých povr-

chově aktivních látek a jiných sloučenin (močovina). Toto zvýšení rozpustnosti (zrozpustňování) nazýváme solubilizací. U micelárních tenzidů se výraznější solubilizační působení projevuje nad kritickou micelární koncentrací tenzidu. Solubilizace se projevuje difúzí rozpuštěných molekul pigmentu barviva z objemové fáze do tenzidových micel. Za bodem nasycení micel se solubilizace nezvyšuje a tvoří se suspenze.

Solubilizační vlastnosti tenzidů lze charakterizovat tzv. hodnotou HLB /73/ ("Hydrophylic-Lypophylic Balance"), která charakterizuje hydrofilně-hydrofobní rovnováhu molekuly tenzidu. Hodnota HLB je závislá na chemické konstituci tenzidu a lze ji vypočítat např. podle vztahu

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{M_h}{M} \right), \quad (2-5)$$

kde M je relativní molekulová hmotnost tenzidu ;

M_h relativní molekulová hmotnost hydrofilního podílu .

Jako solubilizátory disperzních barviv působí nejintenzivněji tenzidy s hodnotou HLB v mezích od 14 do 18. U neionogenních tenzidů typu alkylnpolyglykoletherů a alkylnfenolpolyglykoletherů lze poměr hydrofobní a hydrofilní části měnit v širokých mezích a získat tak produkty s optimálním solubilizačním a egalizačním účinkem pro daný typ disperzního barviva /74-76/.

Kromě micelárního mechanismu rozpouštění disperzních barviv je známo též zvyšování rozpustnosti těchto pigmentů tzv. hydrotropním mechanismem /71,74/. Pojmu hydrotropie se používá k označení vzrůstu rozpustnosti omezeně rozpustných pigmentů v přítomnosti "hydrotropních" aditivů. Pro disperzní barviva jsou takovými aditivami močovina a její deriváty (methyl- a dimethylmočovina), dále ethylenglykol a jiné.

2.4.1 Dispergátory

Významný vliv na solubilizaci a stabilitu disperzních barviv mají dispergátory, kterých disperzní barviva obsahují 30 - 60 % /77/. Dispergátory mají základní význam při finalizaci pigmentů disperzních barviv mletím /78/. Hrubé částice barviva se mletím převádějí na částice o velikosti 0,5 - 3 μm . Při této úpravě vniká dispergátor do submikronových trhlinek částic barviva, napomáhá jejich rozpadu na menší částčky, na které se dále povrchově adsorbuje a zabraňuje jejich aglomeraci. Mlecí děj se dispergátory optimalizuje také proto, že jimi lze nastavit potřebnou viskozitu mleté substance.

Účinek dispergátorů možno shrnout do tří dějů:

- smáčení pigmentu kapalinou ;
- rozrušování shluků na primární částice ;
- stabilizace disperze .

Při smáčení se pevná fáze přivádí do kontaktu s kapalinou a nahrazuje se rozhraní pevná látka - vzduch rozhraním pevná látka - kapalina.

V literatuře /79,80/ se uvádějí dva typy smáčecích pochodů (adhézní a ponorné).

Smáčení je silně podporováno povrchovou aktivitou použitých dispergátorů.

Mezi nejstarší typy dispergátorů, dodnes používané ve velkém množství, patří kondenzační produkty kyseliny naftalensulfonové, které se označují jako tamolové typy /81/. Kondenzace se řídí tak, že výsledné oligomerní kondenzáty obsahují od dvou do deseti naftalenových jednotek. Jejich stabilizační účinek závisí na stupni kondenzace a zejména na podílu nízkomolekulárních frakcí /82/. V oblasti barvení disperzními barvivy se tyto látky ve velké míře používají k udržení a stabilizování disperze

barvicí lázně při VT barvení polyesteru, nejčastěji v koncentraci 2 g.l^{-1} . Někteří autoři však dokazují /83/, že tato koncentrace je pro stabilizaci nedostatečná. Vzhledem k tomu, že tyto látky jsou v odpadních vodách biologicky těžko odbouratelné, bylo by žádoucí kriticky přehodnotit jejich skutečnou účinnost.

Druhou početnou skupinou dispergátorů jsou kondenzační produkty hydroxyaromátů s formaldehydem. Tyto produkty vznikají alkalickou kondenzací aromatických sloučenin obsahujících OH-skupiny (fenoly, kresoly, naftoly) s formaldehydem. Dispergátory tohoto typu mají nízkou asociační a krystalizační schopnost a vykazují hydrotropní vlastnosti také k disperzním barvivům. Výhodné je, že tyto produkty jsou světlé barvy, nešpiní vlákno a neredukují disperzní barviva azového typu /84/.

2.4.2 Ligninsulfonany a jejich redukční působení

Další významnou skupinou dispergátorů jsou ligninsulfonany. Získávají se při výrobě buničiny a v závislosti na výchozích produktech rozeznáváme dva typy ligninsulfonů /85/:

- ligninsulfonany získané zpracováním dřeva sulfitovým výluhem ;
- ligninsulfonany z alkalických ligninů při sulfátovém vaření .

Ligninsulfonany používané pro finalizaci disperzních barviv jsou sterické koloidy s molekulovou hmotností 2000-1000000 a stupněm sulfonace 0,3 - 1 SO_3 -skupina na jednu jednotku fenylpropanu. Různé typy dispergátorů se získávají z ligninsulfonů oxidací, hydrolytickým štěpením, alkylací apod.

Tyto produkty vykazují při finalizaci disperzních barviv a barvení

- silný dispergační účinek během mletí ;

- vysokou stabilitu disperze barviva v barvicí lázni i při teplotách kolem 130°C ;
- optimální rozpustnost a termostabilitu .

Jak již bylo uvedeno, lze různými postupy a technologiemi připravit ligninsulfonany takových vlastností, aby se dosáhlo optimální stability a koloristických parametrů disperzních barviv /86/.

Další velkou předností ligninsulfonanů je jejich relativně snadná biologická odbouratelnost v odpadních vodách. Závažnou nevýhodou ligninsulfonanů je jejich škodlivý vliv na disperzní barviva azového typu, kdy, zejména při nesprávném nastavení pH lázně, dochází k jejich redukci během barvení při 130°C /87/. Další nevýhodou některých typů ligninsulfonanů je špinění vláken při barvení, což má vliv na změnu odstínu výsledného vybarvení.

Hlavní příčinou redukčního potenciálu ligninsulfonanů v barvicí lázni jsou snadno oxidovatelné funkční skupiny, např. katechiny jsou převáděny na chinony. Nejcitlivější k redukci jsou disperzní azobarviva obsahující nitroskupinu, což je v souladu i s našimi výsledky (kap.4.6).

Kromě ligninsulfonanů může být ovšem destrukce disperzního barviva způsobena hydrolýzou esterové skupiny, vznikem cysteinu z vlny při barvení směsi PES/vlna a přítomností oxycelulózy redukujícího typu při barvení směsi PES/ba.

Významný katalytický vliv na redukci disperzních azobarviv ligninsulfonany byl prokázán např. u iontů Fe^{2+} , Fe^{3+} a Cu^{2+} . Tyto kovy se vyskytují ve stopových množstvích v každém disperzním barvivu. Jejich odstranění komplexony /87/ vedlo ke snížení redukce barviva a zároveň byl zjištěn částečný vliv kyslíku v barvicí lázni.

Nestálé barvicí podmínky daly podnět k sérii prací, při kterých se k finalizovanému barvivu přidávají mírné oxidanty, které snižují redukční působení ligninů. Nejlépe se osvědčil přídavek dusitanu sodného (NaNO_2), který v závislosti na pH působí buď jako redukovadlo (v alkalickém prostředí) nebo oxidačně (v kyselém prostředí). Optimální pH barvicí lázně při použití dusitanu je 5-5,5 a je nutné tuto hodnotu udržet během celého barvicího cyklu. Přítomnost NaNO_2 působí rovnoměrně a nezávisle na obsahu volného kyslíku v barvicí lázni a v určitých mezích eliminuje i vliv Fe^{2+} a Fe^{3+} . Téměř ve všech případech přísada 1-2 % NaNO_2 z celkové hmoty ligninsulfonanu působila dostatečně na udržení původního odstínu azového disperzního barviva.

Velmi důležité je udržet pH barvicí lázně na hodnotě 5-5,5, neboť citelná odstínová změna nastává již při změně pH na hodnotu $\text{pH} = 6$.

2.4.3 Neionogenní dispergátory

Stabilizační účinek neionogenních dispergátorů spočívá především ve vytváření sterických zábran. Při aplikaci disperzních barviv působí nejen jako dispergátory, ale současně jako egalizátory a solubilizátory /88,89/. Jak již bylo uvedeno, lze u těchto látek měnit poměrem hydrofobní a hydrofilní části molekuly jejich účinnost jako dispergátorů a solubilizantů.

Rozpustnost těchto produktů ve vodě je zprostředkována tvorbou vodíkových můstků (hydratací) na volných elektronových párech etherických kyslíků. Na jeden kyslík se tímto mechanismem hydratuje 20-30 molekul vody, a tím se neionogenní tenzid rozpouští.

Tento proces hydratace je exotermní a přívodem tepla (zahřátím barvicí lázně) se podle Le Chatelierova principu vyvolá

proces opačný, tj. dehydratace. Tím dojde ke snížení rozpustnosti tenzidu, a ten se vyloučí jako samostatná fáze. Původně čirý roztok se zakalí, a teplota, při které tento jev nastává, se označuje jako teplota nebo bod zákalu /89,75,90/.

U neionogenních tenzidů typu alkylfenolpolyglykoether a v přítomnosti vhodně upraveného disperzního barviva C.I.Disperse Red 60 byl v závislosti na jeho koncentraci ($1-2 \text{ g.l}^{-1}$) pozorován bod zákalu při teplotě $78-84^\circ\text{C}$. V bodě zákalu se nepříznivě mění některé vlastnosti soustavy, jako je stabilita disperze, rozpustnost barviva a egalizační parametry.

2.5 Stabilita disperzí disperzních barviv

Na stabilitu disperzí jsou kladeny při vysokoteplotním způsobu barvení značné požadavky. Na dostatečné stabilitě disperze při teplotách barvicí lázně kolem 130°C jsou závislé tak důležité výsledné parametry, jako je egalita vybarvení a stálosti.

Při vysoké teplotě mají částice barviva velkou kinetickou energii, která může překonat odpudivé síly mezi částicemi barviva. Tento děj je dále podporován velkými střihovými silami, které vznikají značným hydrodynamickým namáháním barvicí lázně, zejména při jejím protlačování barveným substrátem /91/.

Působení těchto sil na ochranné obaly částic barviva může vést k jejich porušení, popř. je do těchto obalů vtlačena jiná částice, což v souhrnu vede k degradaci. To je jeden z hlavních dějů, které mají za následek ztrátu stability disperze.

Z koloidně chemického hlediska představují disperze termodynamicky nestabilní soustavu, neboť polydisperzní částice disperzního barviva mají snahu přecházet v částice větší, a to rekrytalizací, aglomerací a agregací.

Při barvení polyesteru v reálných podmínkách obsahuje barvicí lázeň řadu přísad, které nejsou bez vlivu na stabilitu disperze. Kromě disperzního barviva, které může být v několika krystalických modifikacích, jsou to dispergátory, kyseliny, soli $/(NH_4)_2SO_4/$, odpěňovače, oligomery z vlákna, zbytky preparací, degradovaná textilní vlákna apod. /92-95/.

Další příčinou rozpadu disperze může být i snížení koncentrace dispergátorů během barvení /96/. Tato situace může nastat např. v případě, kdy je barvena směs polyesterových vláken s celulóзовými a dispergátor je přednostně sorbován na celulóзовé vlákno.

Pro zvýšení egalizačních parametrů se do lázně přidávají egalizační TPP na bázi neionogenních tenzidů. Rovněž tyto látky vedou při dávkování v nesprávné koncentraci ke zhoršení stability disperze /97/. K silnému narušení disperze dochází kation-aktivními tenzidy.

V poslední době vystupují do popředí odborného zájmu vlivy smykových sil (napětí), které vznikají při vysokých rychlostech proudění lázně /98,99/ a vedou k aglomeraci disperze. Nejvyšší rychlost proudění lázně lze předpokládat ve vzdálenějších dráhách od povrchu substrátu. Při přiblížení proudu disperze k povrchu vlákna dochází v laminární vrstvě k jeho brzdění a smykové síly jsou zde největší. Proto dochází ke koagulaci disperzních barviv především v blízkosti povrchu textilie, resp. vlákna.

Změny smykové síly byly podrobně studovány v návinnu na křížových cívkách a bylo zjištěno, že celkový transport lázně a stupeň koagulace barviva je závislý na:

- průtoku lázně (litry lázně na kilogram materiálu za čas);
- rychlosti ohřevu ;
- koncentraci barviva (poměr lázně a sytost vybarvení) ;

- hustotě a geometrii návinu ;
- propustnosti návinu .

2.5.1 Teoretické aspekty stabilizace disperzí disperzních barviv

Disperze disperzních barviv řadíme mezi heterogenní koloidní soustavy, neboť vlastní částice disperzních barviv jsou tuhé a tvoří fázové rozhraní mezi vodným prostředím. Tyto soustavy jsou termodynamicky nerovnovážné a agregátně nestálé /100/. Mechanismus koagulace pak představuje cestu ke stabilnějšímu stavu.

Nestálost těchto disperzí se projevuje zvětšováním hrubších částic na úkor malých, které se dále zmenšují nebo ze soustavy mizí. Koagulace primárních částic disperzních barviv vede k jejich agregaci a aglomeraci /92/. Tento děj je naznačen na obr. 2.1 v kap.2.2 .

Agregátní stálost disperzí disperzních barviv závisí na složení disperzního prostředí a jeho fyzikálně chemickém stavu (teplota, pH, hydrodynamické namáhání) a také na přítomnosti elektrolytů.

Podle toho, jaký vliv má přídavek elektrolytů na stabilitu této koloidní soustavy, rozlišujeme dva typy disperzí:

- lyofobní - u kterých se přídavkem elektrolytu koagulace prudce zrychlí a dosahuje limitní hodnoty, která charakterizuje tzv. rychlou koagulaci ;
- lyofilní - které koagulují jen při velké koncentraci dodávaného elektrolytu .

Při stabilizaci disperze disperzního barviva v lázni dochází k povrchové adsorpci dispergátoru na částice barviva. Protože pro finalizaci disperzních barviv se používá především anion-aktivních dispergátorů, nabíjí se částice záporným nábojem.

Tento náboj se vyjadřuje jako tzv. elektrokinetický zeta-potenciál. Čím vyšší je hodnota tohoto zeta-potenciálu, tím je vzájemná elektrická odpudivost shodně nabitých částic větší, a tím větší je i jejich stabilita. Jak bude uvedeno dále, platí toto obecné pravidlo podle teorie DLVO jen v určitých mezích. Disperze většiny komerčních barviv mají při teplotě 20°C a pH = 5,5 zeta-potenciál -30 až -80 mV.

Tento potenciál je výrazně závislý na ionogenitě použitého dispergátoru a zejména na přítomnosti látek opačné ionogenity, jakými jsou např. ionty Na⁺ a K⁺, které se do soustavy dostávají s běžnými elektrolyty. Tak např. síran sodný se často užívá při finalizaci disperzních barviv při nastavování síly barviva k typu /101/.

Vazba dispergátorů částicemi barviva musí být dostatečně pevná, aby zajišťovala stabilitu disperze během celého barvicího cyklu při teplotách kolem 130°C a značném hydrodynamickém namáhání.

Vazba dispergátoru na částice barviva se uskutečňuje ne příliš velkými adsorpčními silami, které se pohybují v mezích 2-4 kJ.mol⁻¹ sorbovaného dispergátoru. Experimentální důkazy energií těchto vazeb jsou při vysokých teplotách značně komplikované /80/.

Obecně možno uvést, že zpracování problematiky stability disperzí vychází z dvojího pohledu /102/. Jde o tzv. kinetickou stabilitu disperzí (KSD), kdy se studuje vzájemné působení částic na větší vzdálenosti ve srovnání s velikostí molekul. Nestabilita systému (koagulace) je způsobena pohybem a vzájemnými srážkami částic, které díky své velké kinetické energii mohou za určitých podmínek překonat odpudivé energetické bariéry záporných nábojů.

Stabilitu KSD řeší DLVO teorie, která umožňuje vypočítat pro určité modelové případy energii vzájemného působení částic. Tato DLVO teorie se obvykle používá pro zjišťování stálostí lyofobních disperzních systémů.

DLVO teorie rozebírá otázky koagulace disperzí ze dvou hledisek. Jako tzv. neutralizační koagulaci, při níž dochází ke ztrátě stability v důsledku vybití náboje stabilizovaných částic a zmenšení jejich potenciálu φ_0 , který je způsoben adsorpcí iontů (příp. polyionických látek) na nejbližším mezifázi. Tento typ koagulace se projevuje u disperzí s málo nabitými částicemi a podle vztahů DLVO je možno vypočítat hodnotu φ_0 , při které mizí energetická bariéra a nastává spontánní koagulace.

Druhou možností, jež uvádí DLVO teorie, je koncentrační koagulace, při níž není ztráta stability spojená s poklesem potenciálu φ_0 , nýbrž je vyvolána stlačením a narušením difúzní dvojvrstvy. Koncentrační koagulace obvykle probíhá u disperzí se silně nabitými částicemi. Jedinou příčinou koagulace soustavy je v tomto případě, podle teorie DLVO, čistě elektrostatický efekt stlačení elektrické dvojvrstvy.

V limitním případě si může povrchový potenciál φ_0 zachovávat při koagulaci poměrně velké hodnoty. Přitom zaniká souvislost mezi zeta-potenciálem ζ , který může při zvyšování koncentrace elektrolytu, příp. polyionických látek, značně klesat, a potenciálem φ_0 . Tím mizí také spojitost mezi stabilitou soustavy a potenciály φ_0 a ζ .

Z toho je zřejmé, proč nemůže být ve všech případech ζ potenciál kritériem stability disperze. Z teorie vyplývá, že při neomezeném růstu potenciálu φ_0 obou povrchů uvažovaných částic neroste jejich vzájemná odpudivá síla neomezeně, nýbrž směřuje k určité konečné hodnotě. Tento závěr, ne zcela logický

a pochopitelný, se vysvětluje tím, že s růstem potenciálu φ_0 se zvětšuje nejen vzájemná odpudivost částic, ale i přitahování protiiontů k povrchu částice. Proto končí další růst napětí elektrického pole vnější sféry částice a ustavuje se na konečné limitní hodnotě. Koagulační práh není tedy závislý jen na potenciálu φ_0 a ζ , ale i na permitivitě soustavy ϵ , teplotě T a nábojovém čísle protiiontu z , což je dáno vztahem

$$\gamma = C \frac{4\pi\epsilon(kT)^5}{A^2 e^6 z^6} \quad , \quad (2-6)$$

kde γ je koagulační práh ;

C konstanta závislá na asymetrii elektrolytu, tj. na poměru počtu nábojů kationtů a aniontů ;

e elementární náboj ;

A konstanta přitažlivosti ;

k Boltzmannova konstanta .

Při termodynamické stabilizaci (TSD) nás zajímá působení částic na malé vzdálenosti (řádově molekulární). Termodynamicky stabilní systémy nemají tendenci k samovolnému zmenšování povrchu a tepelný pohyb molekul okolí spíše disperzi stabilizuje. Pokud v nich dojde za určitých podmínek ke koagulaci, je tento děj většinou reverzibilní a dají se změnou podmínek opět redispergovat. Dlouho se předpokládalo, že pouze určité typy koloidních systémů mohou být termodynamicky stabilní.

Lyofilní systémy vykazují termodynamickou stabilitu v širokém rozsahu koncentrací, zatímco tzv. lyofobní disperze jsou považovány za termodynamicky nestabilní.

Uvedené poznatky teorie DLVO, zejména o vztahu potenciálů φ_0 a ζ ke stabilizaci částic disperze, jsou textilními chemiky přijímány jen okrajově a jejich aplikace na reálné soustavy

není příliš akceptována.

2.5.2 Experimentální metody stanovení stability disperzí disperzních barviv

Kapkový test

Pro hodnocení jemnosti disperze se především při mletí disperzních barviv používá tzv. kapkový test /96,103/. Podstata této zkoušky spočívá v tom, že se disperze barviva určitou dobu povaří a kapka disperze se vnese na filtrační papír a pozoruje se charakter vzniklé skvrny. Velké, málo dispergované částice, se zpravidla lokalizují blízko středu nakápnuté skvrny. Lokalizace částic barviva je podporována elektrostatickým nábojem na vláknách filtračního papíru. Tato kvalitativní metoda je v praxi hodně používaná pro jednoduchost a experimentální nenáročnost. Přijatelné výsledky dává jen tehdy, jestliže se testy dělají za srovnatelných podmínek (koncentrace disperze, podmínky zpracování, kvalita filtračního papíru).

Lepší výsledky lze dosáhnout s použitím chromatografického papíru tak, že se disperze nechá vsakovat několika vrstvami /103/. Disperze s menšími částicemi procházejí do druhé a dalších vrstev, a to umožňuje poněkud exaktnější vyhodnocení stability.

Metoda zjišťování difference v tlacích

Při průchodu barvicí lázně textilním substrátem dochází ke změnám polydisperzity disperzních barviv, které souhrnně označujeme jako Ostwaldovo zrání (kap.2.3.2). Důsledkem těchto negativních změn je zvětšování odporu barvicí lázně při jejím čerpání do substrátu /104-107/. Difference v tlacích barvicí lázně před vstupem a po výstupu ze substrátu je veličinou, kterou se nepřímou charakterizuje stabilita disperze (viz též kap.4.2.6).

Frakční tlaková filtrace

Tuto metodu navrhl autor disertace v r. 1972 /32,108,109/ a podrobně je popsána v kap.4.2 .

Barvicí testy

Toto hodnocení se maximálně přibližuje provozním podmínkám. Sleduje se koncentrace barviva v lázni v průběhu vyhřívací periody. V případě flokulace disperzního barviva dochází k jeho nafiltrování na barvený substrát (křížem soukané cívky) a v lázni se zaznamená pokles jeho koncentrace. Stabilita disperze se vyjadřuje jako vztah mezi množstvím barviva nafiltrovaném na substrátu a teplotou ohřevu, přičemž se současně sleduje průtok lázně substrátem.

Přímé sledování změn velikosti částic při vysoké teplotě (130°C) je další metoda, která umožňuje posoudit chování disperze (podrobnosti jsou v kap.4.7 této disertace).

Ostatní metody disperzoidní analýzy

Kromě uvedených metod jsou ojediněle pro hodnocení změny velikosti částic disperzních barviv používány i další metody disperzoidní analýzy /110-112/, jako např.

- mikroskopie,
- ultrafiltrace,
- sedimentace,
- centrifugování,
- rozptyl světla (nefelometrie),
- difuzometrie,
- konduktometrie (Coulter Counter) .

Pokud nejsou tyto metody aplikovány v podmínkách blízkých barvení (130°C , přítomnost polyesteru) polyesteru v praxi, je jejich použitelnost omezená.

2.5.3 Využití polymerních látek pro stabilizaci disperzí

Pracoviště disertanta se začalo jako jedno z prvních zabývat využitím polymerních dispergátorů na bázi kyseliny polyakrylové /113/ pro finální úpravu disperzních barviv. Podrobně je tato problematika uvedena v kap.4.5 .

Stabilizační účinky polymerních látek se vysvětlují jako sterická stabilizace /102/ na rozdíl od elektrostatické stabilizace, která je výsledkem působení elektrické dvojvrstvy kolem částic. Podstatou sterické stabilizace částic barviva je polymerní plášť, který brání přiblížení vlastních částic na takovou vzdálenost, kdy převládnou přitažlivé síly částic a dojde k agregaci /114/. Ve vodných systémech mohou oba typy působit společně.

Další typ stabilizace je tzv. stabilizace "vyčerpáním", která byla popsána u polymerů dobře rozpustných v disperzním médiu. Takovými polymery (polyelektrolyty) jsou i deriváty kyseliny polyakrylové, neutralizované louhem sodným. Stabilita je v tomto případě zajišťována volným polymerem v disperzním médiu, který nemá afinitu k povrchu stabilizované částice, takže nedochází k vytvoření adsorpční ochranné vrstvy. Bylo dokázáno, že průměrná koncentrace stabilizujícího polymeru je v okolí částic menší než v ostatním objemu soustavy.

Podle působení teploty můžeme sterickou stabilizaci dělit na entropickou, enthalpickou a kombinovanou /102/.

Teplotní závislost Gibbsovy volné energie pro blízké kulové částice je dána vztahem

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S , \quad (2-7)$$

kde ΔG je změna volné energie ,

ΔH změna enthalpie ,

ΔS změna entropie ,

T teplota .

Možné kombinace změn uvedených veličin ΔH , ΔS a jejich vztah k flokulaci disperze je v tab.2.1 .

Tabulka 2.1 Typy sterické stabilizace z hlediska působení teploty na chování disperze

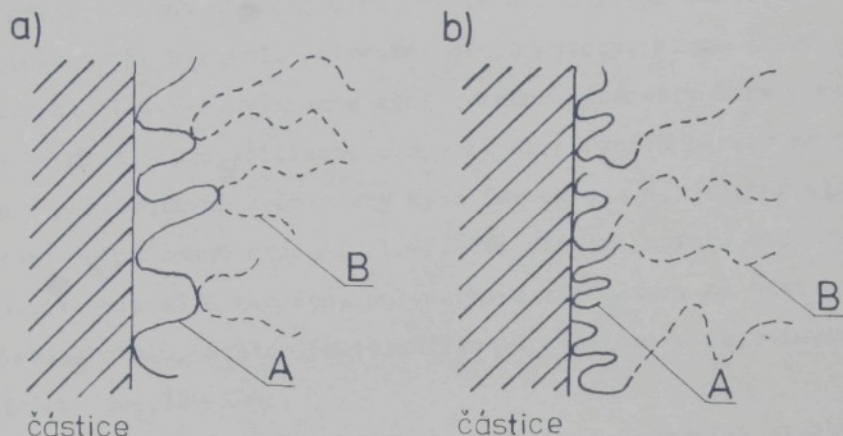
ΔH	ΔS	$ \Delta H/T \Delta S $	ΔG	Typ stabilizace	Flokulace nastává
+	+	> 1	+	enthalpická	při ohřevu
-	-	< 1	+	entropická	při ochlazení
+	-	$> < 1$	+	kombinovaná	neflokuluje

Oba typy stabilizace polymerními látkami se mohou vyskytovat jak ve vodném, tak v nevodném prostředí /115/.

Jako stabilizátory disperzí jsou využívány polymery různých typů. Obecně se uvádí /116/, že nejúčinnější jsou kopolymery blokové nebo roubované. Schéma jejich sterické stabilizace je na obr.2.2 .

Polymer A bývá zpravidla nerozpustný v disperzním médiu a má silnou afinitu k povrchu částice. Pevnost adsorpční vazby sterického stabilizátoru k povrchu částice se zvyšuje, jestliže se do polymeru zabudují nabitě skupiny opačného znaménka, než má stabilizovaná částice.

Polymer B je nejčastěji rozpustný v disperzním médiu a nemá zpravidla žádnou afinitu k povrchu stabilizované částice. Polymery B vytvářejí vlastní sterickou bariéru a polymery A je upevňují k povrchu částice. Obecně platí, že polymer silně afinní ke stabilizované částici tvoří silně ulpělou, ale plo-



Obr.2.2 Schematické znázornění působení sterického stabilizátoru: a) roubovaného

b) blokového kopolymeru

A - vazná složka stabilizátoru afinní k částici

B - vlastní stabilizační složka

chou vrstvu, zatímco polymer s nižší afinitou tvoří silnou (objemnou), ale slabě ulpělou ochrannou vrstvu /117/.

Poměr obou částí stabilizátoru z hlediska optimálního stabilizujícího účinku je možno vybírat /118/ podle poměru mezi molekulovou hmotností polymeru A (M_A) a polymeru B (M_B)

$$M_B : M_A = n M_B \quad (2-8)$$

Faktor n představuje počet řetězců připevněných na hlavním řetězci polymeru A a jeho hodnota se uvádí řádově 10^4 - 10^5 , zatímco M_B je asi 10^3 - 10^4 .

Pevné spojení stabilizátoru se stabilizovanou částicí je předpokladem dobré stabilizace.

Spojení kovalentní vazbou mezi stabilizátorem a stabilizovanou částicí je nazýváno superstabilizací.

Při využití polymerů pro stabilizaci disperzních barviv se sleduje vlastní dispergování částic a zajištění částic proti agregaci při barvení. Polymerní dispergátory, kromě vlivu na kvalitu disperze, významně mění ostatní parametry barvicího děje. Z hlediska stabilizace disperzí disperzních barviv se jeví jako perspektivní kopolymery kyseliny akrylové, jejichž vlastnosti se podrobně studují /119/. Pro finální úpravu disperzních barviv byly dále zkoušeny polymerní dispergátory na bázi polyvinylalkoholu, acetondibutylsulfonové kyseliny a polyvinylpyrolidinu /109,120-124/.

Při sledování stabilizačního účinku polymerních elektrolytů bylo prokázáno synergické působení, které nastává v kombinaci s anionaktivními typy dispergátorů /125/.

Pro hodnocení vlivu konstituce pigmentu disperzního barviva na jeho dispergovatelnost se používá řada metod - měření imerzního tepla, povrchové polarizace nebo zeta-potenciálu /126/.

Akryláty byly navrženy pro mnoho různých technických aplikací /127-129/, a to jako adheziva do nátěrových hmot, šlichtovací přípravky, prostředky pro tužicí a nešpinivou úpravu textilií, záhustky pro textilní tisk apod. Zevrubná počítačová i klasická patentová rešerše však potvrdila, že pro finalizaci disperzních barviv nebyly speciální typy akrylátů dosud použity, a toto řešení bude možné patentově chránit /130/.

2.6 Předúprava polyesterových vláken plastifikačními látkami

Cílem těchto prací je předúprava polyesterového vlákna před barvením do té míry, aby bylo barvitelné za varu /131,132/.

Ke zlepšení difúze barviva do vlákna /133/ se využívá možností, které jsou uvedeny dále.

Výběr vhodného disperzního barviva vychází z velikosti je-

ho molekuly a její konfigurace. Z tohoto hlediska se disperzní barviva dělí na nízkoenergetická a vysokoenergetická /134-136/ podle celkové energie, která je nutná pro fixaci barviva na polyester. Vysokoenergetická disperzní barviva mají velkou molekulu, hůře difundují, špatně egalizují a mají vyšší stálosti v sublimaci. Nízkoenergetická disperzní barviva mají malou molekulu, při difúzi do substrátu jsou mobilnější, dobře egalizují a mají menší stálosti v sublimaci.

Jako konformační látky pro polyesterové vlákno jsou používány přenašeče /39/, které zvětšují vakanční prostory vlákna a mají též solubilizační účinek na barviva /137,138/. Chemická energie přenašeče nahrazuje část tepelné energie potřebné k barvení. Dalšími konformačními činidly, které vykazují interakci s polyesterovým vláknem, jsou dioxan, aceton, trichlorethylen, perchlorethylen (PCE) a další /139,140/. Zvýšení barvitelnosti polyesteru po zpracování v organických rozpouštědlech je závislé m.j. na zbytcích rozpouštědla zadržených uvnitř substrátu /144,142/. Jiní autoři však tento vliv popírají /143,144/. V práci autorů /145/ je zjišťováno rozložení rozpouštědla (perchlorethylenu) v jednotlivých částech substrátu po odstředění a sušení při běžné teplotě. V polyesterovém vlákně bylo za těchto podmínek vázáno 3,9 % perchlorethylenu.

Perchlorethylen má negativní účinek na zdraví pracovníků, kteří s ním pracují /146/. V používaném perchlorethyleny se může odštěpovat kyselina chlorovodíková.

Kromě předúpravy polyesterových vláken v perchlorethyleny bylo též zkoušeno přidávat toto rozpouštědlo do barvicí lázně /147/ a zjištěno, že saturace disperzního barviva se zvýší až o 50 %.

Problematika, řešená v disertaci, navazuje na vývoj a aplikaci nových československých disperzních barviv. Je zaměřena především na ta disperzní barviva, která jsou určena k barvení polyesterových vláken.

V r.1971, kdy jsem byl pověřen prací na tomto úkolu, byly obecné cíle jasné. Najít takové metody hodnocení disperzních barviv, které by zaručovaly, že se spotřebiteli předá disperzní barvivo dobře egalizující, s vysokou stabilitou disperze, vyhovujícími stálostmi a s vysokým stupněm vyčerpání barviva z lázně.

Většina odborných prací na toto téma měla a dosud často má závažný nedostatek v tom, že se experimenty neprovádějí za podmínek VT barvení polyesteru, tj. při 130°C a tlaku 0,27 MPa. Dodržet tyto podmínky při všech experimentech bylo jedním z cílů práce, které jsou uvedeny dále.

- Navrhnout metodiku zjišťování rozpustnosti pigmentů i finálně upravených disperzních barviv.
- Studovat solubilizační účinnost tenzidů a dispergátorů na pigmenty disperzních barviv.
- Experimentálně hodnotit stabilitu disperzí finalizovaných disperzních barviv včetně vlivu hydrodynamického namáhání a rychlosti ohřevu. Navrhnout vhodné experimentální zařízení včetně vyhodnocovacích metod a zobecnění zjištěných závislostí.
- Navrhnout zařízení pro zjišťování velikosti částic disperzního barviva v reálné barvicí lázni. Zjistit distribuci velikosti částic v závislosti na složení lázně a časově-teplotním režimu ohřevu a chlazení.

- Experimentálně zjistit vztahy mezi kinetikou rozpouštění disperzních barviv a kinetikou barvení polyesterových vláken. Pro zjišťování kinetiky rozpouštění barviva při 130°C navrhnout vhodné zařízení.
- Na základě několika primárních experimentů vypočítat závislost změn kinetiky barvení, solubilizace, kinetiky rozpouštění, odstínové změny a parametrů difúze disperzního barviva na poměru použitých dispergátorů. S využitím úplných ternárních diagramů programově řídit obsah dispergátorů ve finalizovaném produktu tak, aby se dosáhlo optimálních, předem určených parametrů.
- Zjistit změny v barvitelnosti polyesterových vláken různými typy disperzních barviv po předúpravě vlákna některými organickými látkami.
- Experimentálně stanovit a objektivně vyhodnotit odstínové změny při degradaci disperzních barviv ligninsulfonany.
- Navrhnout nový způsob finalizace disperzních barviv polymerními dispergátory.

4 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

4.1 Použitá barviva, dispergátory, chemikálie, textilie a laboratorní zařízení

4.1.1 Použitá barviva, dispergátory, chemikálie a textilie

V této práci byla použita disperzní barviva československé výroby ve dvou formách. Obchodní typy, které se připravují vzájemným mletím pigmentu (vlastní barevná substance) a jednoho až tří dispergátorů a příp. dalších přísad. Tato forma se používá v praxi nejčastěji a v disertaci je pro ni použito obchodního názvu (např. Ostacetová brilantní červeně E-LB, Ostacetová modř E-LR apod.), příp. ještě obecného mezinárodního označení podle Colour Indexu (Ostacetová brilantní červeně S-B = C.I. Disperse Red 121).

Dále je v práci použito čistých provozních pigmentů (bez dispergátorů a přísad). Pro ně je používán obchodní název s označením - pigment (např. Ostacetová brilantní červeně S-B - pigment nebo pigment pro Ostacetovou brilantní červeně S-B).

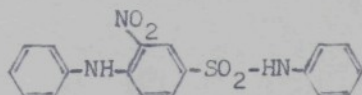
Tyto pigmenty byly použity bez dalšího přečišťování po vysušení do konstantní hmotnosti při 105°C. Ve speciálních případech, které jsou uvedeny dále, bylo použito přečištěných pigmentů zpravidla vícenásobnou krystalizací, u kterých byl stanoven typ krystalické modifikace a příp. též distribuční křivka velikosti částic. Jako srovnávací vzorky byla použita v menší míře zahraniční disperzní barviva Foron (Sandoz) a Resolin (Bayer).

Použití obchodních disperzních barviv a technicky čistých pigmentů vychází z požadavku, aby získané výsledky co nejvíce korelovaly s podmínkami praktické aplikace disperzních barviv.

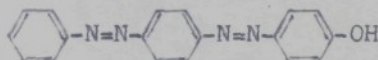
Je známo, že přečištěná barviva mají zcela jiné (zpravidla horší) koloristické vlastnosti než barviva provozní čistoty.

Detailní složení použitých barviv je výrobním tajemstvím, a proto je na přání výrobců v disertaci neuvádím. Tak je to také obvyklé v jiných publikacích z tohoto oboru.

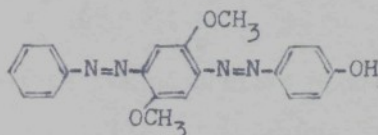
Ostacetová žluť SE-LG (C.I.Disperse Yellow 42)



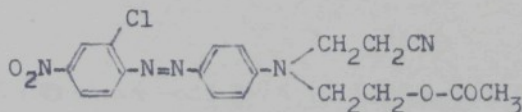
Ostacetová žluť E-L5R (C.I.Disperse Yellow 23)



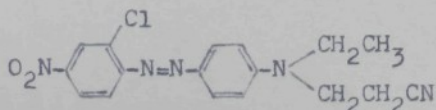
Ostacetová oranž E-R (C.I.Disperse Orange 21)



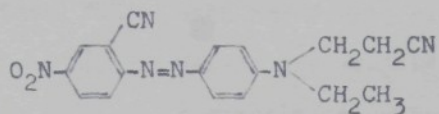
Ostacetový šarlat S-L2G (C.I.Disperse Red 54)



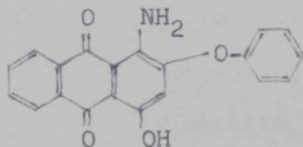
Ostacetový šarlat E-G (C.I.Disperse Red 50)



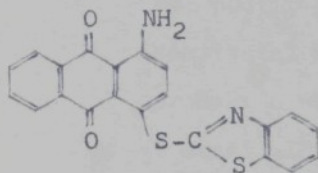
Ostacetový rubín SE-LB (C.I.Disperse Red 73)



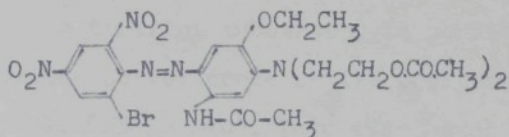
Ostacetová brilantní červeně E-LB (C.I.Disperse Red 60)



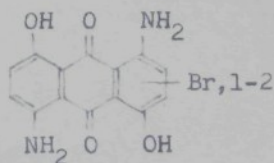
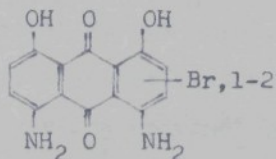
Ostacetová brilantní červeně S-B (C.I.Disperse Red 121)



Ostacetová námořnická modř S-G (C.I.Disperse Blue 79)



Ostacetová modř E-LG (C.I.Disperse Blue 81)



Ostacetová modř E-LR (C.I.Disperse Blue 56)

Použité dispergátory

- Kortamol NNO - směs sodné soli dinaftylmethandisulfokyseliny a malého množství síranu sodného a vápenatých solí.
V experimentech byl aplikován ve formě prášku
(sušina 93 %, účinné látky min. 83 %, pH 3%ního roztoku = 7,8, obsah vápníku max. 0,05 %).
- Kortamol SS - vodný roztok kondenzátu kresolu a 2-naftol-6-sulfokyseliny s formaldehydem. Obsah sušiny 33-36 %, viskozita 33%ního roztoku 0,1-0,3 Pa.s .
- Ligrafo ASK - dispergátor na bázi ligninsulfonanu, u něhož byla provedena částečná hydrolytická degradace.
Byl použit jako práškový produkt po vysušení do konstantní hmotnosti při 105°C a jako kapalný produkt o obsahu sušiny 49 %.
V menší míře byl též použit ligninsulfonan provenience USA pod označením Reax 85 A .

Použité chemikálie a textilie

Jako textilní substrát byla použita doprovodná tkanina z klasické polyesterové stříže (polyethylentereftalát - Tesil 12) podle ČSN 80 0108. Tato tkanina je určena ke zkoušení stálobarevnosti textilií a je normovaně předupravená a bělená.

Chemikálie z n.p. Lachema Brno:

síran amonný kryst. p.a.

hydrogenfosforečnan sodný kryst.

kyselina mravenčí 98 % p.a.

kyselina salicylová sublimovaná

kyselina benzoová čistá

kyselina citronová monohydrát, čistá

kyselina boritá čistá

tetraboritan sodný p.a.

Spolek pro chemickou a hutní výrobu:

perchlorethylen, technicky čistý

4.1.2 Použitá zařízení

Scourtester FE-09/B (výrobce: TKI Budapest, MLR). Aparát byl použit pro barvení za tlaku při teplotě 130°C.

Specord UV VIS (výrobce: VEB Carl Zeiss Jena, NDR). Spektrální fotometr pro zjišťování absorpčního maxima roztoků barviv ve viditelné oblasti spektra.

Spektrofotometr VSU 2 (výrobce: VEB Carl Zeiss Jena, NDR). Spektrální fotometr použit pro měření absorbance barviva v roztoku.

Datacolor 3890, Hewlett Packard 85 B (Datacolor, Zürich, Švýcarsko). Ve spojení s počítačem použit pro měření remise a výpočet barevných diferencí.

Počítač EC 1033 (výrobce SSSR, rok výroby 1979). Pro rozsáhlejší výpočty zejména ternárních diagramů.

Počítač FMD 85-2 (výrobce Tesla, n.p.). Pro operativní výpočty.

Digitální pH-metr OP-206 (Radelkis, MLR).

Thermostat U 10 a U 15 (výrobce: VEB MLW Leipzig, NDR).

Šedá stupnice podle ČSN 80 0305.

Dále bylo použito původních zařízení, která byla pro řešení jednotlivých experimentálních úkolů navržena autorem disertace a jsou popsána ve zvláštních kapitolách.

4.2 Hodnocení disperzních barviv frakční tlakovou filtrací

4.2.1 Princip použité metody

Základní experimentální metodou použitou v této práci je metoda frakční tlakové filtrace, kterou navrhl autor disertace v r.1971. Podstatou navržené metody je tlaková filtrace barviva

přes filtry definovaných vlastností a jímání filtrátu po malých 5-10ti gramových frakcích, ve kterých se spektrofotometricky stanoví koncentrace prošlého barviva. Metoda je univerzálně použitelná pro různá sledování v oblasti disperzních soustav. V této práci je použita pro hodnocení některých vztahů ve vodné barvicí lázni pro soustavu disperzní barvivo - polyesterové vlákno při maximální teplotě 130°C a tlaku 0,27 MPa.

Základním grafickým znázorněním filtračního děje je filtrační křivka (obr.4.1), ve které je vynesena závislost mezi koncentrací barviva v jednotlivých frakcích C_r /mg.l⁻¹/ a celkovou hmotností filtrátu M /g/. Frakční filtrace za definovaných podmínek umožňuje rozlišit na filtračních křivkách (obr.4.4) děje, které by se jinak při odebrání většího vzorku (smíšením frakcí) vůbec neprojevíly.

Průběh frakční filtrace disperzního barviva po definované době namáhání v lázni při 130°C, a tedy i průběh filtrační křivky, je funkcí několika proměnných a může být definován vztahem

$$R_f = \frac{200 (1 - \varepsilon)^2 L}{d_e^2 \varepsilon^3 \psi^2} , \quad (4-1)$$

kde R_f je celkový odpor filtrace ;

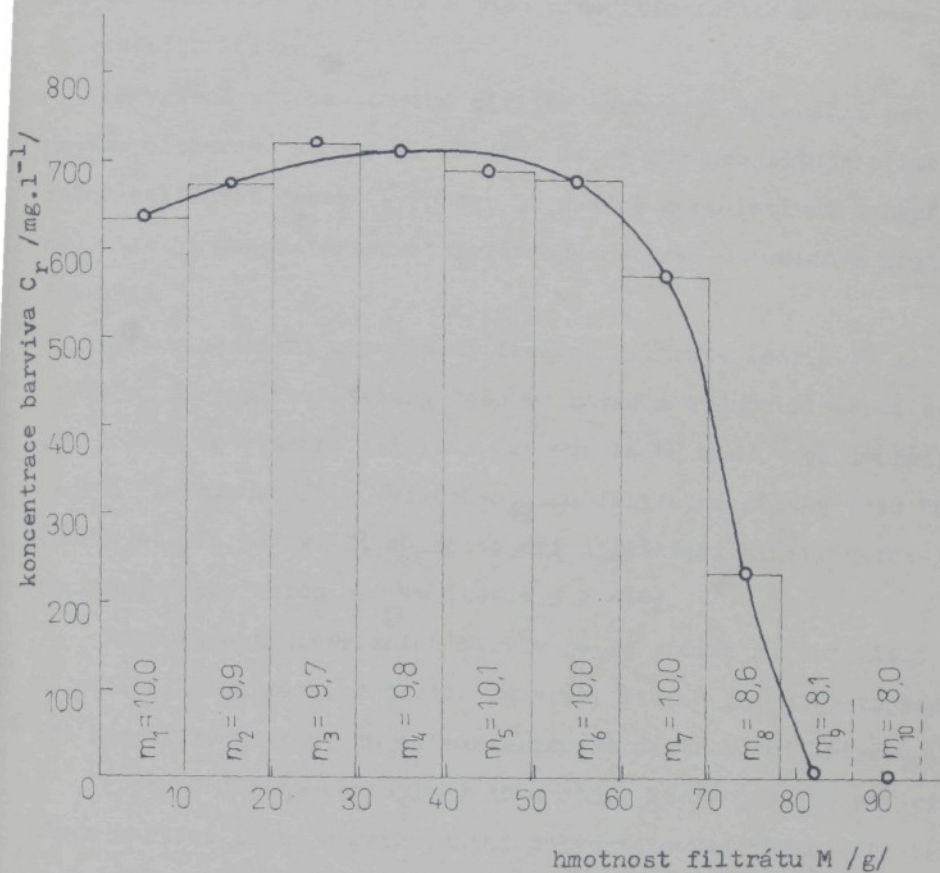
ε porozita filtračního koláče ;

L tloušťka filtračního koláče ;

d_e ekvivalentní průměr filtrovaných částic (průměr koule, jejíž objem se rovná objemu částice) ;

ψ tvarový faktor částic .

Stupeň, charakter a kinetika agregace barviva, změna ekvivalentního průměru částic, tvarového faktoru a možnost přechodu na gelovitou formu mají rozhodující vliv na tvorbu filtračního



Obr.4.1 Grafické znázornění filtrační křivky pro Ostacetovou brilantní červeně S-B, doba zpracování 60 minut, teplota 130°C

C_r - průměrná koncentrace barviva ve frakci $[\text{mg.l}^{-1}]$

$m_1 - m_{10}$ - hmotnosti jednotlivých frakcí $[\text{g}]$

koláče specifické porozity a jsou určujícím faktorem průběhu filtračních křivek.

Navržená metoda poměrně citlivě zachycuje agregační nerovnováhu disperzní soustavy. Přesto, že se zde nezjišťuje přímo změna velikosti částic (výpočet je značně spekulativní a nepřesný), lze jí charakterizovat referenčně stupeň Ostwaldova zrání /55-59/.

Experimentální uspořádání frakční filtrace (obr.4.2) zajišťuje, že papírové filtry jsou ve styku s vodnou disperzí celou dobu před vlastní filtrací (zpravidla 60 min), což umožňuje jejich "zaformování" a výsledkem jsou filtrační křivky typu "R" (obr.4.4). To je zvláště důležité při zjišťování kinetiky rozpouštění disperzních barviv (kap.4.3 a 4.4).

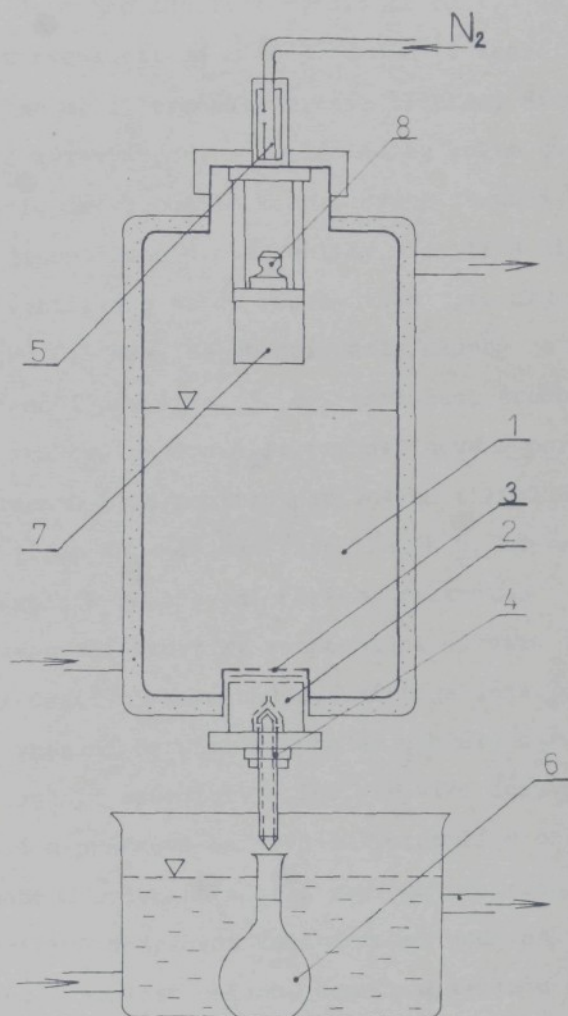
Rozpustnost disperzních barviv je do určité míry závislá na velikosti primárních částic barviva, kterou je nutno zejména při kinetických studiích charakterizovat distribuční křivkou.

Popsaný děj je analogický tomu ději, který probíhá při průchodu barvicí lázně napěchovanými polyesterovými vlákny při barvení na tlakových barvicích aparátech typu Vlněna YU, Henriksen, Scholl apod.

4.2.2 Aparatura pro frakční tlakovou filtraci za podmínek vysokotepelného barvení polyesteru

Současné provedení (1987) aparatury pro frakční tlakovou filtraci je výsledkem aplikace zkušeností získaných za několik let experimentální práce na těchto zařízeních /35,108/. K dobré reprodukovatelnosti výsledků nejpodstatněji přispěla kvalitní konstrukce a výroba filtrační hlavy.

Základem přístroje (obr.4.2) je tlaková vyhřívaná nádoba 1 zhotovená z nerez oceli 17345 (AKV EXTRA) konstruovaná pro



Obr.4.2 Aparatura pro frakční tlakovou filtraci

1 - tlaková vyhřívaná nádoba, 2 - filtrační hlava,
 3 - filtrační přepážka, 4 - ventil pro vypouštění
 filtrátu, 5 - ventil pro vhánění dusíku pod tlakem,
 6 - odměrné baňky pro jímání filtrátu, 7 - dóza pro
 mžikové vnesení barviva, 8 - víko dózy s kónickou
 dosedací plochou

maximální teplotu 150°C a tlak $1,5\text{ MPa}$. Disperzi barviva v tlakové nádobě je možno zahřívát rychlostí od $1,5$ do $12,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a ochlazovat rychlostí od 2 do $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Teplota média v tlakové nádobě se měří termoelektrickým článkem. Míchání obsahu je zajištěno kývavým pohybem celé nádoby kolem svislé osy. Tímto uspořádáním se vyloučilo komplikované těsnění hřídele míchadla. Nádoba je opatřena dvěma ventily. Ventil 4 slouží k odběru filtrátu a ventilem 5 se do nádoby vhání pro zrychlení filtrace dusík o tlaku $0,5\text{ MPa}$. Ve spodní části nádoby je filtrační hlava 2 s filtrační přepážkou 3, ve které jsou šroubením hlavy dotaženy tři kruhové papírové filtry definované porozity. Pro většinu experimentů bylo použito papírových filtrů Filtrak 390. Filtrát je jímán do sady odměrných baněk 6, které jsou chlazeny, aby nedocházelo k odpařování horkého filtrátu.

Pro stanovení kinetiky rozpouštění barviva (kap.4.3 a 4.4) se do horní části tlakové nádoby umísťuje dóza 7, která slouží pro rychlé vnesení barviva do předem vyhřátého rozpouštěcího média. Vykloněním aparatury o 180° se víko dózy 8 vlastní hmotností uvolní a práškové barvivo se rozptýlí v obsahu nádoby.

Pro dobrou srovnatelnost a reprodukovatelnost výsledků je nutné úzkostlivě dodržovat konstantnost podmínek experimentu (tlak dusíku, rychlost ohřevu, konečnou teplotu a dobu zpracování disperze, aktivní plochu filtrů, kvalitu filtrů, chlazení filtrátu atd.). Vzhledem k tomu, že v některých případech probíhá filtrace prvních frakcí značnou rychlostí, musí být zajištěn odtok filtrátu za filtrační přepážkou tak, aby celková rychlost filtrace byla určována pouze okamžitým stavem filtrační přepážky (filtry a filtrační koláč). Při zjišťování stability disperzí je další nutnou podmínkou zvolit násadní koncentraci barviva tak, aby se tvořil filtrační koláč.

V r. 1987 byl v prototypu navržen nový typ aparatury pro hodnocení disperzních barviv (obr.4.3). Nové zařízení umožňuje filtraci disperze barviva do teploty 140°C za definovaných podmínek tak, že filtrát je jímán pod tlakem, který je větší než rovnovážná tenze par vody při 140°C . Tím se omezí odpařování filtrátu. Baňky pro jímání filtrátu jsou umístěny v tlakové nádobě 6 na otočném karuselu 2.

Pro zajištění nepřetržité a nepřerušované tvorby filtračního koláče je odběr frakcí možný bez přerušování filtračního děje.

4.2.3 Příklad experimentálního provedení frakční tlakové filtrace

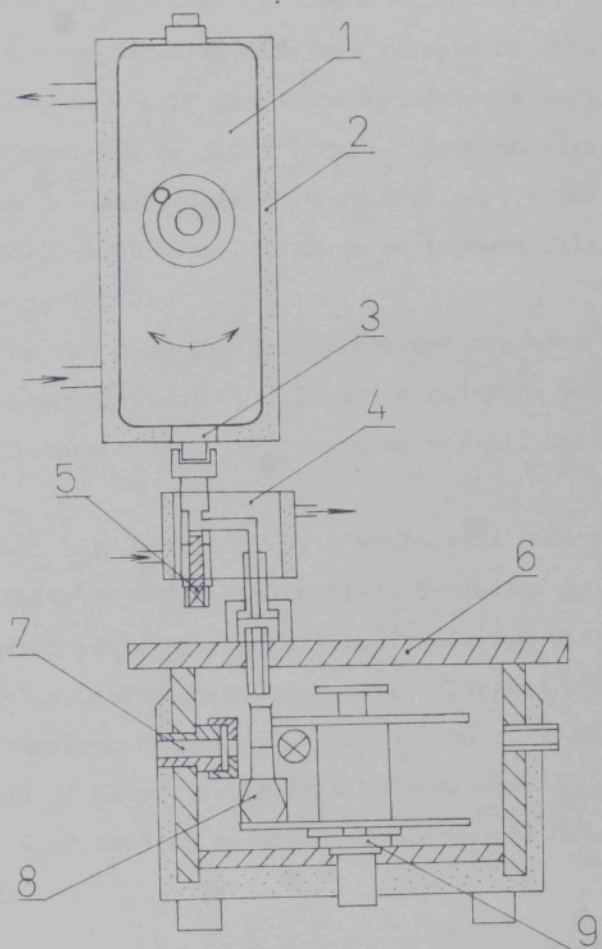
Abychom při zjišťování stability disperze zahrnuli i vliv oligomerů a preparací, které při VT barvení přecházejí do barvicí lázně, použili jsme polyesterového výluhu. Ten byl získán zpracováním polyesterové tkaniny ve "slepé" barvicí lázni, která obsahuje všechny složky kromě barviva.

Do aparatury pro frakční tlakovou filtraci byla vnesena lázeň o složení:

Ostacetová brilantní červeň S-B

(C.I.Disperse Red 121)	0,75 g.l ⁻¹ ,
Kortamol NNO	1,0 g.l ⁻¹ ,
síran amonný	2,0 g.l ⁻¹ ,
kyselina mravenčí 80%ní	0,1 g.l ⁻¹ ,
polyesterový výluh	do 200 ml .

Obsah nádoby byl pak vyhřát rychlostí $2,5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ na teplotu 130°C a při této teplotě byla disperze zpracována ještě 60 minut. Následovala frakční filtrace, při které bylo získáno deset frakcí (hmotnost jedné frakce asi 10 g). V těchto frak-



Obr.4.3 Aparatura pro frakční tlakovou filtraci disperzních barviv s jímáním filtrátu pod tlakem

- 1 - tlaková nádoba pro zpracování disperze barviva,
- 2 - vyhřívací médium, 3 - filtrační hlava, 4 - komora
- přepouštěcího kanálu, 5 - rychlouzavírací ventil,
- 6 - tlaková nádoba pro jímání filtrátu pod tlakem,
- 7 - průzor pro optickou kontrolu plnění baněk,
- 8 - bančky pro jímání filtrátu, 9 - otočný zásobník
- baněk

cích byla spektrofotometricky stanovena koncentrace barviva a průběh filtrace byl vyjádřen filtrační křivkou (obr.4.1), přičemž se koncentrace barviva ve frakci vynesla na střed hmotnosti frakce. Ve frakcích 9 a 10 je nulová koncentrace barviva.

V těchto frakcích se již filtrace vlastního barviva zastavila a jímá se jen voda vzniklá kondenzací páry odpařené na filtrační přepážce, neboť během filtrace se teplota filtrovaného média udržuje na 130°C.

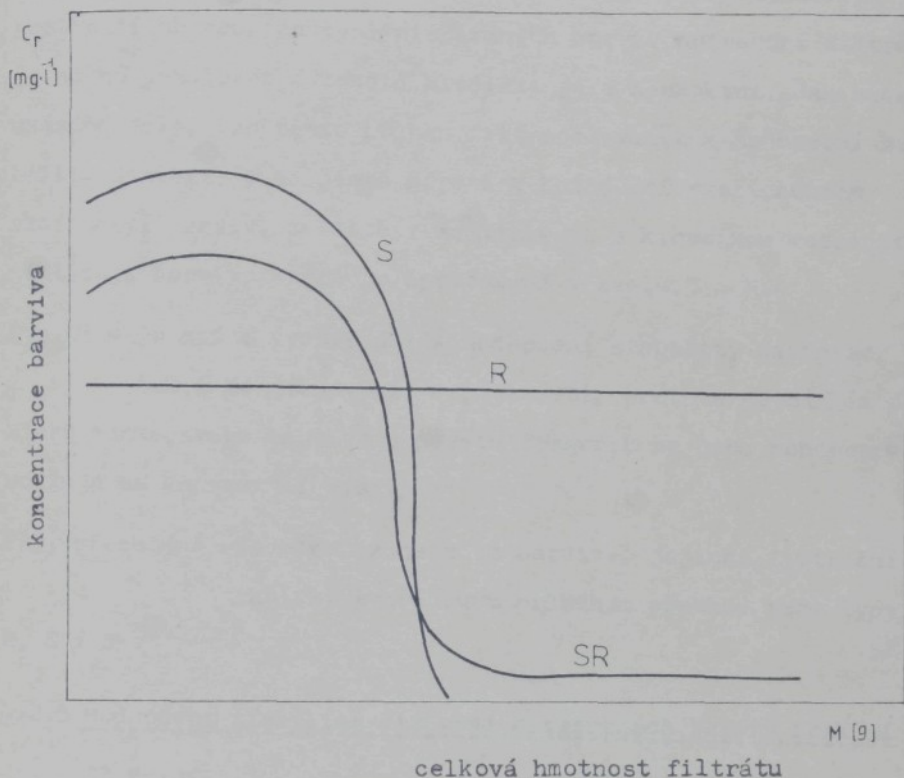
Přetlak dusíku nad hladinou filtrované disperze (0,5 MPa) zajišťuje konstantní podmínky filtrace a zamezuje intenzivnímu odpařování filtrované lázně při otevření ventilu filtrační hlavy.

Při vývoji této aparatury byla vyzkoušena řada filtrů, včetně ultrafiltrů SYNPOR (Spolchemie). Neúspěšná byla filtrace přes napěchovaný textilní substrát (polyesterová vložka, bavlna), kdy nebylo možno dosáhnout homogenosti filtrační přepážky a výsledky byly nereprodukovatelné. Nejvíce času si vyžádala konstrukce filtrační hlavy (velikost a hustota otvorů, počet filtrů, výpočet a odzkoušení samotěsnicí plochy při dotažení filtrů šroubením).

4.2.4 Základní typy filtračních křivek

Popsanou metodou byla otestována řada vzorků pigmentů i obchodních typů disperzních barviv různých proveniencí. Zobecnili se tyto výsledky, je možno filtrační profily rozdělit na tyto základní typy (obr.4.4):

Typ R - odpovídá barvivům, jejichž filtrační křivky jsou "rovné", což znamená, že koncentrace barviva je ve všech frakcích (příp. po určitém náběhu, při kterém se stabilizuje filtrační koláč) přibližně konstantní. Rychlost filtrace je u



Obr.4.4 Základní typy filtračních křivek (viz text)

tohoto typu zpravidla vysoká a z filtračního profilu se dá po vyloučení nevhodných frakcí snadno zjistit rozpustnost. Tento typ filtračních křivek poskytují především čisté (krystalické) pigmenty disperzních barviv, které nebyly mlety společně s dispergátory.

Typ S - představují barviva, jejichž filtrační křivky vykazují výrazný pokles v koncentraci barevné substance během filtrace a výsledkem jsou "esovitě" filtrační křivky. Filtrace je ukončena u prakticky bezbarvé frakce a je značně pomalá. U barviv s tímto filtračním profilem nelze filtrací stanovit roz-

pustnost, protože výsledek stanovení je m.j. závislý na množství jímaného filtrátu. Proto všechny dosavadní metody stanovení rozpustnosti obchodních typů disperzních barviv nefrakční filtrací je nutno posuzovat z tohoto hlediska jako neexaktní. Jak bude ukázáno dále, lze tento průběh filtrace využít k hodnocení stability disperze a do jisté míry i k hodnocení egalizačních vlastností barviv, zvláště v souvislosti s kinetikou rozpouštění těchto barviv, která je zpracována v kap.4.3 a 4.4 .

Typ SR - je možno využít jak k hodnocení stability disperze, tak i ke stanovení rozpustnosti, protože po náhlém poklesu koncentrace barviva v prvních frakcích se jeho koncentrace udržuje na konstantní výši.

Typy přechodné - sem zařazujeme ta barviva, jejichž filtrační křivky tvoří svým průběhem přechod mezi typy R, S a SR.

4.2.5 Hodnocení stability disperzí disperzních barviv frakční filtrací

Pod pojmem stabilita disperze rozumíme takové vlastnosti disperzního barviva v barvicí lázni, které zajišťují optimální vybarvení z hlediska egality a výsledných stálostí. Prosté zhrubnutí částic barviva, které nastává agregací, aglomerací, přerозpouštěním a rekrytalizací, je jen jeden ze základních projevů nestability disperze. Jak již bylo uvedeno (kap.2.5), může vést až k nafiltrování zhrublé disperze barviva na barvený materiál (zvláště při barvení polyesterových tkanin v nábalu) a způsobit speciální typ bodovité neegálnosti, kterou je pak nutno (pokud se to vůbec podaří) neúměrným prodloužením doby barvení (tzv. migrační periodou) odstraňovat.

Dalším typem nežádoucí změny disperzního barviva v lázni

je změna konzistence tuhých částic na "gelovitou" formu, která nastává v barvicí lázni vazbou složitých dějů, z nichž jako významný vystupuje kvalita solvatačních obalů mikročástic barviva. Tato "gelovitá" forma má zpravidla zvýšenou adhezivitu k vláknům, hůře migruje, což se projevuje i na zhoršené egalizaci barviva. V důsledku těchto změn, ke kterým přistupuje ještě bobtnání vláken, dochází během barvení ke zvětšování odporu, který kladě blok barvených vláken v napěchovaném stavu procházející lázni. Rovněž tvar disperzních částic může ovlivnit průchod disperze barvenými vlákny. Z tohoto hlediska, pokud posuzujeme částice o stejné hmotnosti, je výhodnější, jestliže se jejich tvar blíží tvaru koule, a méně výhodné jsou tvary jehlicovité, protože pravděpodobnost jejich nafiltrování je větší.

V praktickém VT barvení PES vložky na tlakových aparátech se tedy nestabilita disperze projeví negativně především neegálním vybarvením, zvýšením odporu čerpané barvicí lázně, což si vynucuje bohaté dimenzování pohonu čerpadel, nutnost zařazení intenzivnějšího praní, a i vlivem na zhoršení stálosti, především v otěru.

Navržená metoda hodnocení stability disperzních barviv frakční tlakovou filtrací modeluje popsané děje s tím, že místo textilních vláken je barvicí lázeň vedena na filtrační přepážku definované porozity. Takové děje, jako změna konzistence částic barviva na "gelovitou" formu, koagulace částic a vznik nestrukturních mikročástic, vedou obdobně jako při barvení ke zvýšení odporů na filtrační přepážce, což se projeví na tvaru filtrační křivky, a to pak umožňuje posoudit stabilitu disperze.

Frakční filtrací lze tedy hodnotit stabilitu disperzí disperzních barviv v reálné barvicí lázni, např. u různě finálně upraveného základního pigmentu. Protože průběh filtrační křivky

(filtrační profil) je kromě uvedených faktorů závislý na množství pigmentu, který podstatně ovlivňuje rychlost tvorby filtračního koláče, je dokonalá srovnatelnost výsledků zajištěna jen při přibližně konstantním poměru pigmentu a dispergátorů ve finálním produktu. Při srovnání barviv, kde není tento poměr znám, se volí tzv. horní kritická koncentrace barviva, což je právě taková koncentrace, při jejímž překročení se průběh filtrační křivky nemění. Za těchto podmínek platí pravidlo:

"Čím menší je plocha pod filtrační křivkou, tím menší je stabilita disperze hodnocených vzorků."

Frakční tlaková filtrace je tedy metoda referenční. Kinetiku frakční filtrace lze kromě uvedené metody vyhodnotit též jako:

- a) závislost celkové hmoty filtrátu na době filtrace;
- b) závislost koncentrace barviva v jednotlivých frakcích na době filtrace frakce;
- c) závislost celkové koncentrace barviva ve filtrátu na čase .

4.2.6 Metodika vyhodnocení stability disperze z filtračních křivek

V průběhu hodnocení stability disperzí bylo navrženo několik způsobů vyhodnocování filtračních křivek. Nejlépe se osvědčilo hodnotit odolnost zkoušených barviv proti degradaci disperze pomocí ploch pod filtrační křivkou. Filtrační křivky pro testovaná barviva se vynesou do grafů ve stejném měřítku a planimetrem se odečtou plochy pro jednotlivé vzorky disperzích barviv. Výsledky získané frakční filtrací se srovnávají s těmi, které byly získány jinými metodami na jiných pracovištích, kde se barviva testují např. centrifugací, kapkovými tes-

ty, ale především tzv. egalizačními barvicími testy a metodou měření difference v tlacích, které se nejvíce přibližují praktickým podmínkám VT barvení polyesteru.

Touto metodou bylo např. testováno 12 různě finálně upravených vzorků Ostacetové brilantní červeně S-B. Variabilnost finální úpravy spočívala v tom, že na 1 hmotnostní díl pigmentu byly v určitých poměrech přidány dispergátory a elektrolyt. Umletím jednotlivých směsí bylo získáno 12 obchodních typů disperzních barviv (podrobné složení po dohodě s výrobcem neuvádím).

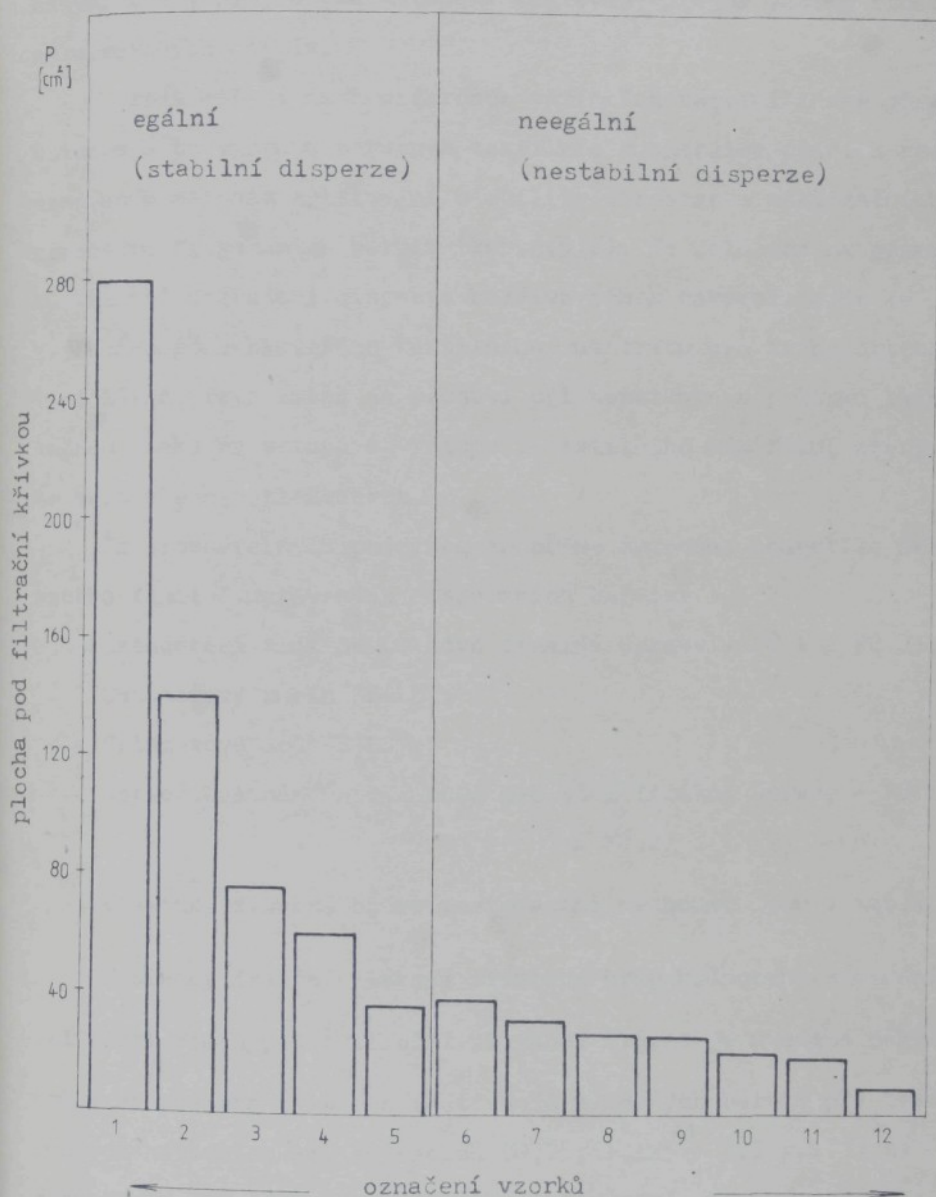
Těchto 12 vzorků bylo za srovnatelných podmínek zpracováno jednu hodinu při teplotě 130°C a pak frakčně filtrováno. Výsledné plochy pod filtračními křivkami jsou na obr.4.5. Výsledky získané frakční filtrací jsou na obr.4.5 srovnány s hodnocením, které provedl výrobce barviv m.j. poloprovozním barvením.

Vzorky 1 - 5 měly podle externích testů dobrou stabilitu disperze, nenafiltovaly při barvení na polyesterovou vložku a byly označeny jako dobře egalizující.

Vzorky 6 - 12 hodnocené za stejných podmínek nevyhověly a byly označeny jako špatně egalizující s podprůměrnou stabilitou disperze.

Ze srovnání obou metodik vyplývá, že při hodnocení frakční filtrací nebyly v souladu s výsledky dosaženými praktickým barvením zařazeny dva vzorky, a to vzorek 5 a 6, které úrovní stability disperze leží na hranici mezi vzorky stabilními a nestabilními.

V jiné studii byly srovnány výsledky hodnocení stability disperze metodou frakční tlakové filtrace s metodou měření difference v tlacích, kterou rozpracovalo SODB v Pardubicích-Rybitví, kde pracují na zařízení Colormat fy Ahiba. Společně provádě-



Obr.4.5 Plochy pod filtračními křivkami pro 12 různě finálně upravených vzorků Ostacetové brilantní červeně S-B

děnými testy byly oběma metodami testovány stejné vzorky finálně upravených barviv.

Metoda měření změn difference v tlacích barvicí lázně před vstupem a po výstupu barveným textilním substrátem patří k renomovaným metodám zjišťování stability disperze a egalizačních parametrů disperzních barviv (kap.2.5.2). Je založena na poznatku, že při degradaci disperze barviva během barvení dojde ke zvýšení odporu barveného textilního substrátu pro transport barvicí lázně. Tato změna se projeví při konstantním průtoku lázně změnou tlaku na vstupu a výstupu z textilního substrátu, který se měří přesným tlakoměrem.

Za srovnatelných podmínek se oběma metodami hodnotilo šest vzorků finálně upravených disperzních barviv:

Ostacetová žluť SE-LG (dvě finální úpravy - FÚ 1 a FÚ 2);

Ostacetový rubín SE-LB ;

Ostacetová modř E-LG ;

Ostacetová námořnická modř S-G (dvě finální úpravy - FÚ 1 a FÚ 2) .

Výsledky získané oběma testovacími metodami jsou v tab.4.1.

Výsledky frakční tlakové filtrace byly hodnoceny srovnáním velikostí ploch pod filtrační křivkou. Plocha je uvedena jako průměrná hodnota zjištěná testováním uvedených barviv při třech různých násadních koncentracích (0,75; 1,125 a 1,5 g.l⁻¹) za srovnatelných podmínek grafického znázornění.

Z výsledků je zřejmá shoda obou metod. Je však nutno akceptovat, že se hodnotí poměrně složitý systém metodami, které jsou obě relativní. Ale žádná metoda, která by tyto složité vazby vztahů stability a destability disperze disperzních barviv v reálných podmínkách barvení hodnotila exaktněji, není

Tabulka 4.1 Hodnocení stability disperze metodou frakční tlakové filtrace a metodou měření difference v tlacích

Č. vz.	Barvivo	Stabilita disperze zjištěná metodou		P /mm ² /
		dif. v tl.	FTF	
6	Ostacet.žluť SE-LG (FÚ 1)	dobrá	dobrá 1	6170
1	Ostacet.nám.modř S-G (FÚ 1)	dobrá	2	5380
3	Ostacet.modř E-LG	dobrá	3	3940
4	Ostacet.rubín SE-LB	dobrá	4	2350
5	Ostacet.žluť SE-LG (FÚ 2)	špatná	↓ 5	925
2	Ostacet.nám.modř S-G (FÚ 2)	špatná	špatná 6	860

FTF = frakční tlakovou filtrací

P = průměrná hodnota plochy pod filtrační křivkou

známa. Zejména pak hodnocení egalizačních parametrů, které by bylo pro praxi velice žádoucí, zůstává dosud na úrovni modelových studií.

Po dlouhých zkušenostech s metodou frakční tlakové filtrace bylo zjištěno, že v určitých případech vyhověly v praxi dobrou stabilitou a egalizačními parametry i vzorky, které se při testování zařadily mezi nevyhovující.

Pokud jde o stabilitu disperze z hlediska změny velikosti částic, mohli jsme barviva paralelně zkoušet na zařízení, které umožňuje tyto změny identifikovat v reálných podmínkách (kap. 4.7).

Od r.1972 byly metodou frakční tlakové filtrace otestovány desítky našich i zahraničních barviv (Foron, Resolin) a bylo zjištěno, že shoda v hodnocení touto metodou a ostatními testy a zejména pak s praktickým barvením je asi 87 %.

Frakční filtrací lze testovat i egalizační parametry disperzních barviv. Metoda je vhodná především k hodnocení toho typu neegalit, které vznikají v důsledku Ostwaldova zrání disperze. Kromě zjišťování egalizační účinnosti různých TPP lze zjišťovat i vliv hydrodynamického namáhání a rychlosti ohřevu barvicí lázně.

Protože výsledná egalita vybarvení polyesterových vláken disperzními barvivy je závislá na mnoha jiných faktorech (nestejný polymerační stupeň, variabilita v počtu koncových skupin, kolísání titru vlákna, nestejný ohřev aj.), je nutné výsledky získané frakční filtrací posuzovat v naznačených vazbách.

4.2.7 Vliv rychlosti ohřevu barvicí lázně na stabilitu disperzních barviv

Frakční filtrace byla aplikována i k posouzení citlivosti disperzních barviv k degradaci disperze vlivem různě rychlého ohřevu. Tyto studie mají význam při klasifikaci disperzních barviv pro moderní rychlobarvicí metody, kdy se používá maximální rychlosti ohřevu až $12\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Pro tyto experimenty byla aparatura pro frakční filtraci (obr.4.2) upravena na rovnoměrný ohřev disperze rychlostmi 0; 3,12; 7,33 a $13,25\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. V dalším uvádím tyto hodnoty zaokrouhleně jako 0; 3; 7 a $13\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Při rychlosti ohřevu, která je označena jako $0^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, byl pro srovnání každý testovaný vzorek barviva zpracován při teplotě 20°C po dobu 60 minut a pak frakčně filtrován.

Na citlivost k rychlosti ohřevu bylo testováno 5 vzorků Ostacetové modře E-LG různě finálně upravených. Variantnost finální úpravy základního pigmentu spočívá v použití různých dispergátorů umletých s pigmentem v různých poměrech. Tyto vzorky byly testovány frakční filtrací tak, že k zahrátí každého vzor-

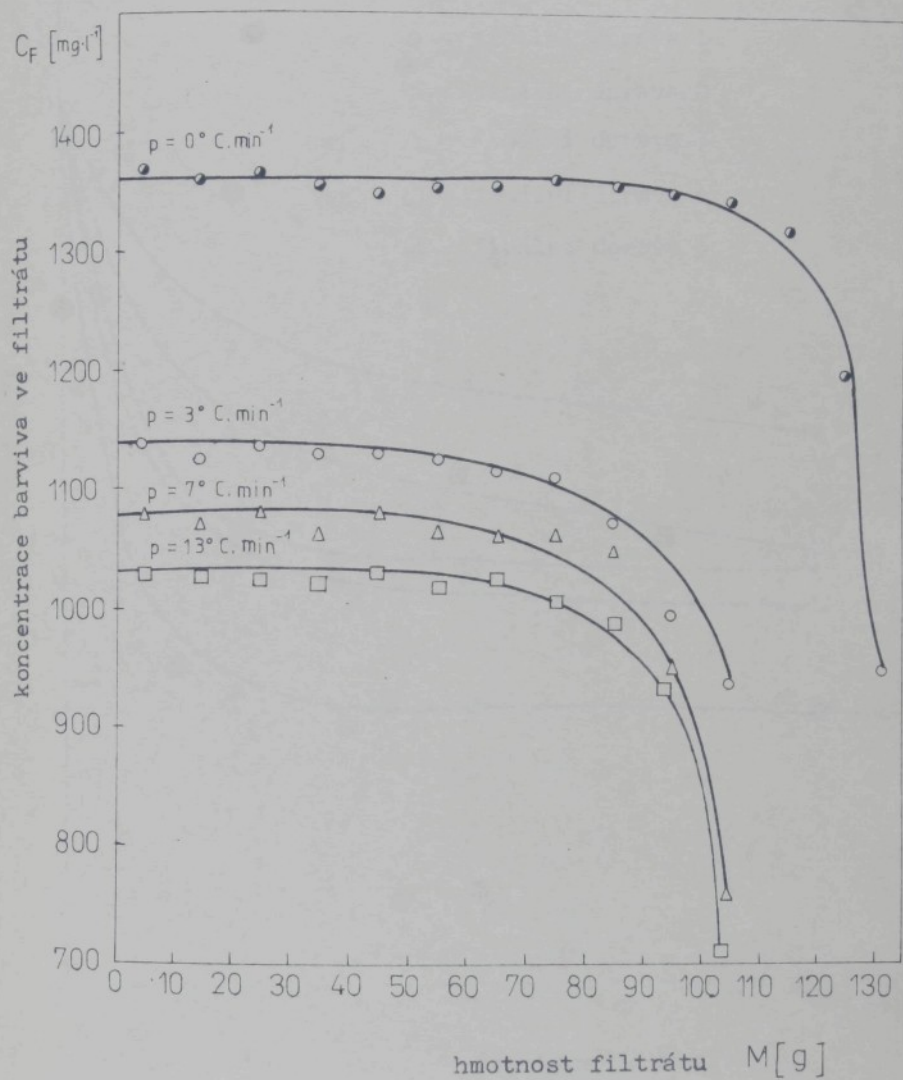
ku na teplotu 130°C bylo použito uvedených rychlostí ohřevu. Násadní koncentrace barviva byla 1500 mg.l^{-1} a dále lázeň obsahovala chemikálie běžné při VT barvení polyesteru (síran amonný 2 g.l^{-1} , dispergátor tamolového typu $1,0 \text{ g.l}^{-1}$, kyselinu mravenčí $1,0 \text{ g.l}^{-1}$). Výsledky frakční filtrace (filtrační křivky) pro jeden vzorek Ostacetové modře E-LG jsou na obr.4.6 . Další zpracování těchto výsledků spočívá ve zjištění ploch pod jednotlivými filtračními křivkami pro danou rychlost ohřevu. Srovnáním těchto ploch pro jednotlivé vzorky pak vyhodnotíme jejich citlivost k degradaci disperze vlivem různé rychlosti ohřevu (obr. 4.7).

Srovnání velikostí ploch pod filtračními křivkami je uvedeno v procentech, přičemž velikost plochy při rychlosti ohřevu $0^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ je rovna 100 %. Z výsledků je zřejmé, že citlivost k degradaci disperze při různých rychlostech ohřevu je nejlepší u finální úpravy 1 a nejhorší u finální úpravy 5 .

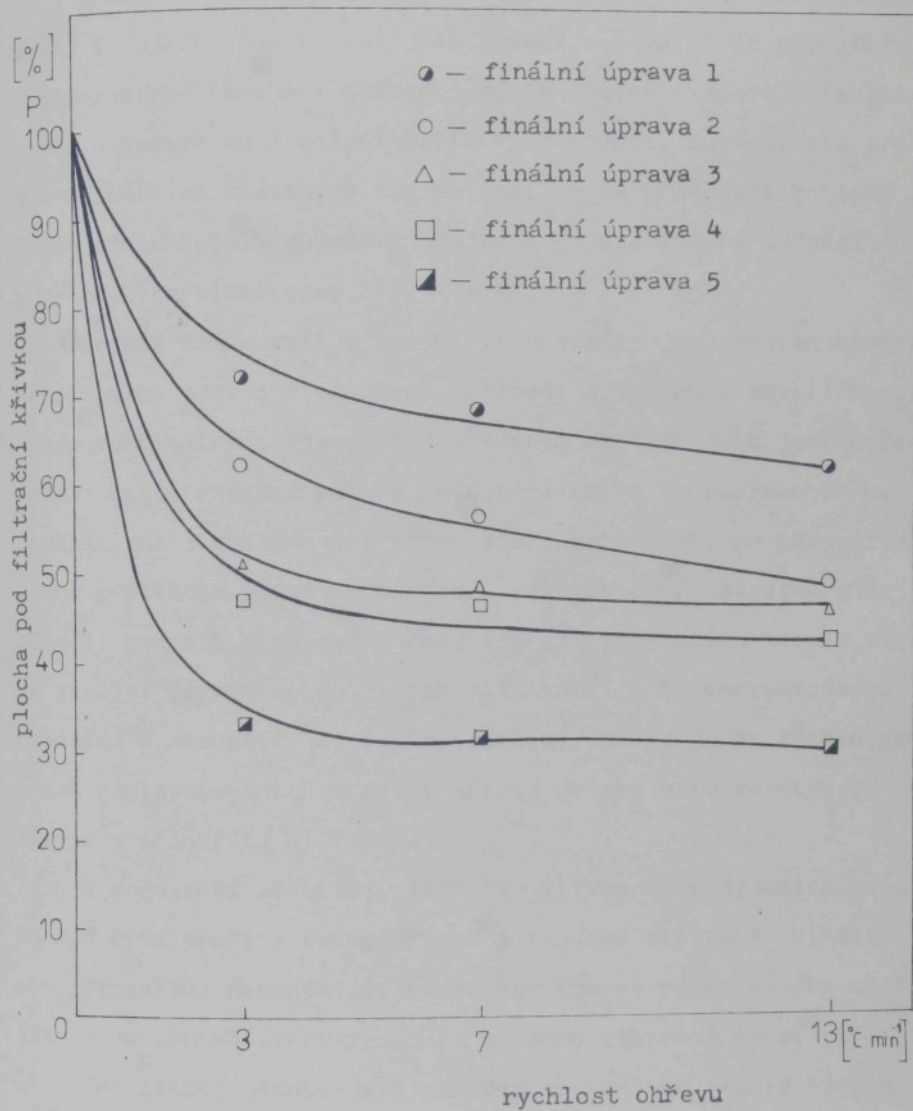
4.2.8 Hydrodynamické namáhání a stabilita disperze disperzních barviv

Na polydisperzitu systému má ve smyslu hrubnutí disperze vliv i hydrodynamické namáhání barvicí lázně. U moderních barvicích zařízení je namáhání disperze značné a vzájemný počet srážek primárních částic roste s intenzitou proudění lázně a vede k jejich spojování, a tedy k hrubnutí disperze. Nepřímo a orientačně můžeme toto namáhání posoudit u hydrodynamických barvicích strojů příkony jejich čerpadel.

Otázky hydrodynamického namáhání nemohou být podle našich zkušeností řešeny izolovaně, ale vždy v souvislosti s vlastnostmi konkrétně finálně upraveného barviva, použitým typem barvicího zařízení a dalšími významnými faktory použité technologie.



Obr.4.6 Filtrační křivky Ostacetové modře E-LG při různých rychlostech ohřevu



Obr.4.7 Změna stability disperze vyjádřená poklesem plochy pod filtračními křivkami pro dané rychlosti ohřevu. Testováno pět vzorků různě finálně upravené Ostacetové modře E-LG

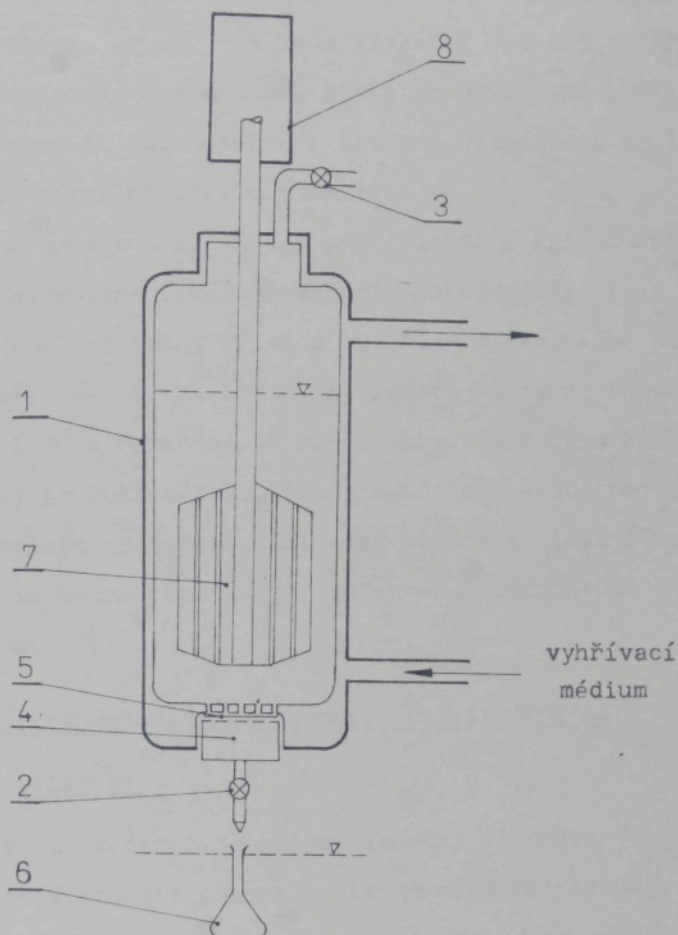
Z tohoto hlediska je pak nutno chápat dále uvedené experimenty i jejich vyhodnocení jako řešení modelové. Je známo, že hydrodynamické namáhání může do určité úrovně disperzi stabilizovat a teprve po dosažení kritických hodnot, kdy energie srážek primárních částic je tak veliká, že se překonají bariéry solvatačních obalů a jejich vzájemné odpuzování, a dochází k rychlé koagulaci (kap.2.5).

Rovněž nutno vzít v úvahu, že výsledky jsou reprodukovatelné pouze na srovnatelném typu zařízení a významně závisí na použitém turbínátoru. Vzhledem k uvedeným skutečnostem jsme nedokázali najít exaktní způsob hodnocení vlivu hydrodynamického namáhání na stabilitu disperze, který by byl obecně převoditelný na praktické podmínky barvení. Dále uvedená metodika může sloužit pouze k otestování řady vzorků disperzních barviv různé finální úpravy co do jejich citlivosti k hydrodynamickému namáhání a naznačit, který typ finální úpravy je za těchto podmínek nejlepší. I tento dílčí přínos je pro výrobce disperzních barviv a koloristu užitečný.

K hodnocení stability disperze vlivem hydrodynamického namáhání bylo použito metody frakční tlakové filtrace. Vlastní hydrodynamické namáhání disperze barviva se provádělo na modifikovaném zařízení pro frakční tlakovou filtraci (obr.4.8).

Do tlakové nádoby je zabudován turbínátor, který se pod hladinou lázně otáčí rychlostí 5000 ot.min^{-1} (štitkový údaj), čímž je disperze intenzívně hydrodynamicky namáhána. Zkoušená barvicí lázeň definovaného složení se zahřívala 60 minut při 130°C a pak při téže teplotě hydrodynamicky namáhala turbínátorem 5, 10 a 15 min. Stupeň degradace disperze se poté zjišťoval standardní frakční filtrací.

Z mnoha barviv, které byly touto metodikou zkoušeny /148/,



Obr.4.8 Zařízení pro hodnocení degradace disperze frakční filtrací po hydrodynamickém namáhání

- 1 - tlaková nádoba objemu 1000 ml, 2 - vypouštěcí ventil filtrátu, 3 - ventil pro napouštění tlakového dusíku, 4 - filtrační hlavice, 5 - ploché papírové filtry, 6 - baňka pro jímání filtrátu, 7 - turbínátor, 8 - elektromotor

uvádím typické výsledky pro dvě barviva různě citlivá k hydrodynamickému namáhání. Na obr.4.9 jsou výsledky pro určitou finální úpravu Ostacetové modře E-LG, která se jeví jako velmi citlivá k hydrodynamickému namáhání, zatímco Ostacetová žluť SE-LG (obr.4.10) má velmi dobrou stabilitu.

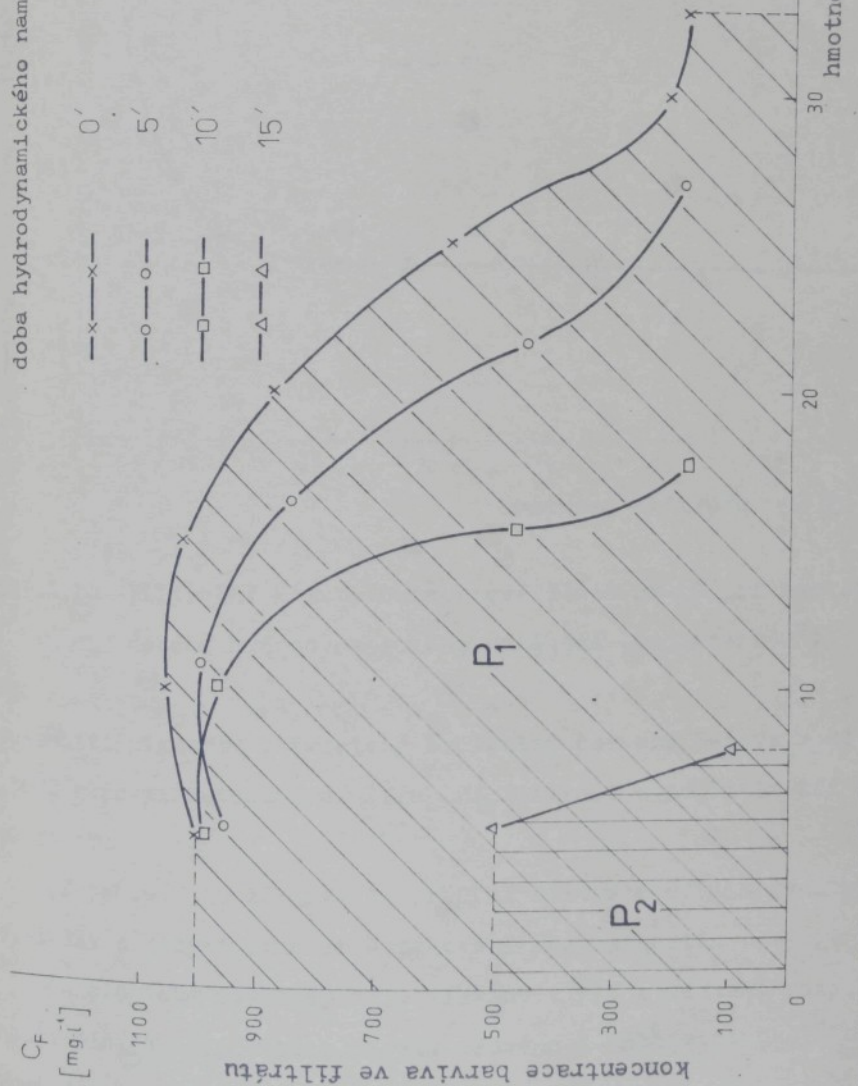
K hodnocení bylo použito ploch pod filtrační křivkou při různých dobách hydrodynamického namáhání. Jako výchozí byla zvolena plocha pod filtrační křivkou bez hydrodynamického namáhání (obr.4.9 plocha P_1). Maximální degradaci disperze odpovídá doba hydrodynamického namáhání 15 minut (obr.4.9 plocha P_2). Filtrační křivky pro Ostacetovou žluť SE-LG (obr.4.10) nevykazují za srovnatelných podmínek měřitelný rozdíl a finální úpravu tohoto barviva možno označit z hlediska hydrodynamické stability za dobrou.

4.2.9 Stanovení rozpustnosti disperzních barviv frakční tlakovou filtrací

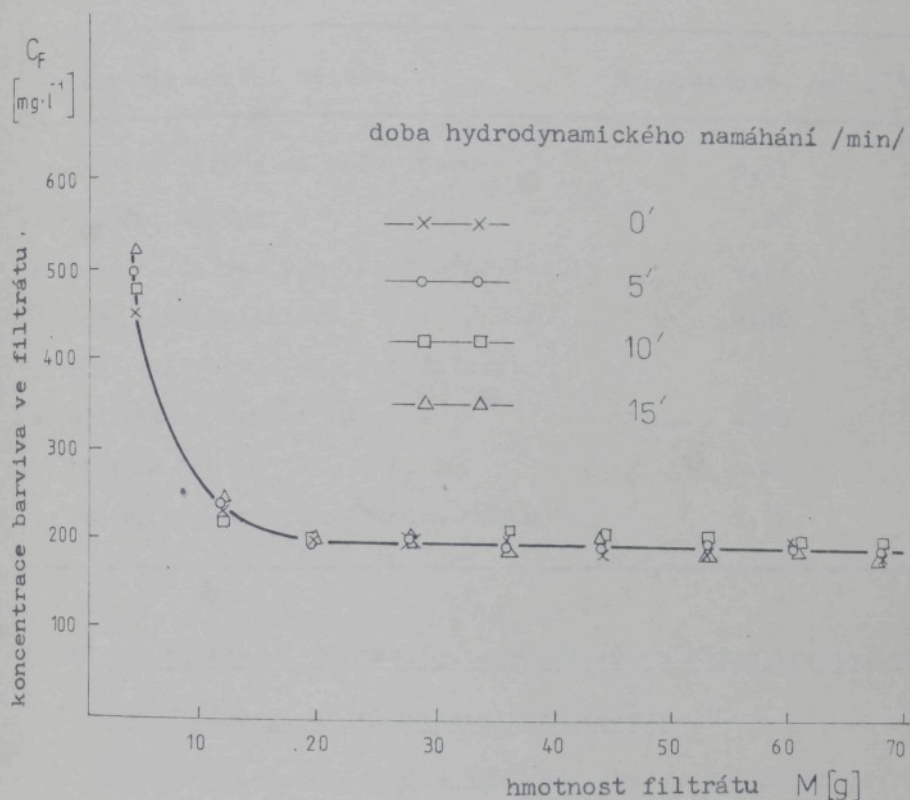
Jak již bylo uvedeno, je metoda frakční filtrace vhodná pro stanovení rozpustnosti pigmentů disperzních barviv při vyšších teplotách a koriguje nedostatky prosté filtrace výběrem reprezentativních hodnot. Při výzkumu čsl. disperzních barviv jsme stanovovali rozpustnost nejčastěji při 130°C. Pouze v případech, kdy barvivo mělo nižší bod tání, stanovovala se rozpustnost 1-2°C pod bodem tání. Hodnoty rozpustnosti, stanovené frakční filtrací při 130°C byly publikovány /35/. V této stati se proto omezím na kritické zhodnocení stanovení rozpustnosti frakční filtrací.

Zásadně musí být vyjasněno, do jaké míry je stanovení rozpustnosti závislé na porozitě použitého filtru. K objasnění tohoto problému jsou v tab.4.2 srovnány výsledky stanovení roz-

doba hydrodynamického namáhání /min/



Obr. 4.9 Filtrační křivky Ostacetové modře E-LG při zvolených dobách hydrodynamického namáhání (teplota 130°C)



Obr.4.10 Filtrační křivky Ostacetové žlutě SE-LG při zvolených dobách hydrodynamického namáhání (teplota 130°)

pustnosti pigmentu Ostacetové brilantní červeně S-B ve vodě při 130°C různými metodami a u frakční filtrace s použitím tří druhů filtrů.

Z tab.4.2 je zřejmé, že frakční filtrace dává srovnatelné výsledky s jinými metodami stanovení rozpustnosti.

Analogické výsledky byly získány i při stanovení rozpustnosti jiných disperzních barviv azového i anthrachinonového typu i jinými autory /25/.

Tabulka 4.2 Rozpustnost pigmentu Ostacetové brilantní červeně S-B v destilované vodě při 130°C stanovená různými metodami

Experimentální metoda	Rozpustnost /mg.l ⁻¹ /
Rovnovážná sorpce do polyesteru	5,41
Perkólační metoda	7,58
Rovnovážná difúze přes polyester.fólii	4,17
Metoda polymerních cel	4,22
Frakční filtrace s různými filtry:	
a) ultrafiltr Synpor 10	4,08
b) Filtrak 390	5,45
c) Schleicher-Schuell - modrá páska	5,21

4.2.10 Solubilizační působení dispergátorů na různé krystalické modifikace pigmentů disperzních barviv

Při projektování disperzního barviva, které obsahuje kromě základního pigmentu ještě 2-3 dispergátory a elektrolyt, je významným faktorem solubilizační účinnost použitých dispergátorů na různé krystalické modifikace základního pigmentu. Změna krystalické modifikace během barvení vede i ke změně rozpustnosti a má vliv na rekrytalizaci, agregaci a aglomeraci pigmentu v podmínkách reálné barvicí lázně.

Solubilizační účinnost systému je závislá bez přídavku dalších tenzidů na aktivní koncentraci dispergátorů, které výrobce užívá pro finální úpravu disperzních barviv, a ta je při láznovém způsobu barvení závislá na:

- poměru pigmentu a dispergátoru v obchodním barvivu;
- zvolené sytosti (procentu) vybarvení;

- použité délce lázně;
- sorpci tenzidů a dispergátorů textilním substrátem .

Solubilizační účinnost směsi dispergátorů (obr.4.11) jsme sledovali na dvou pigmentech Ostacetové brilantní červeně S-B různé krystalické modifikace. Základní poměr dispergátorů a pigmentů je 3 : 2. Abychom vyloučili změny v rozpustnosti vzniklé různým absolutním množstvím pigmentu v solubilizační směsi, je jeho navážka konstantní, a to 300 mg.l^{-1} . Jako dispergátory byly použity tyto produkty:

- Dispergátor 1 - Reax 85 A ,
- Dispergátor 2 - Kortamol SS ,
- Dispergátor 3 - Kortamol NNO .

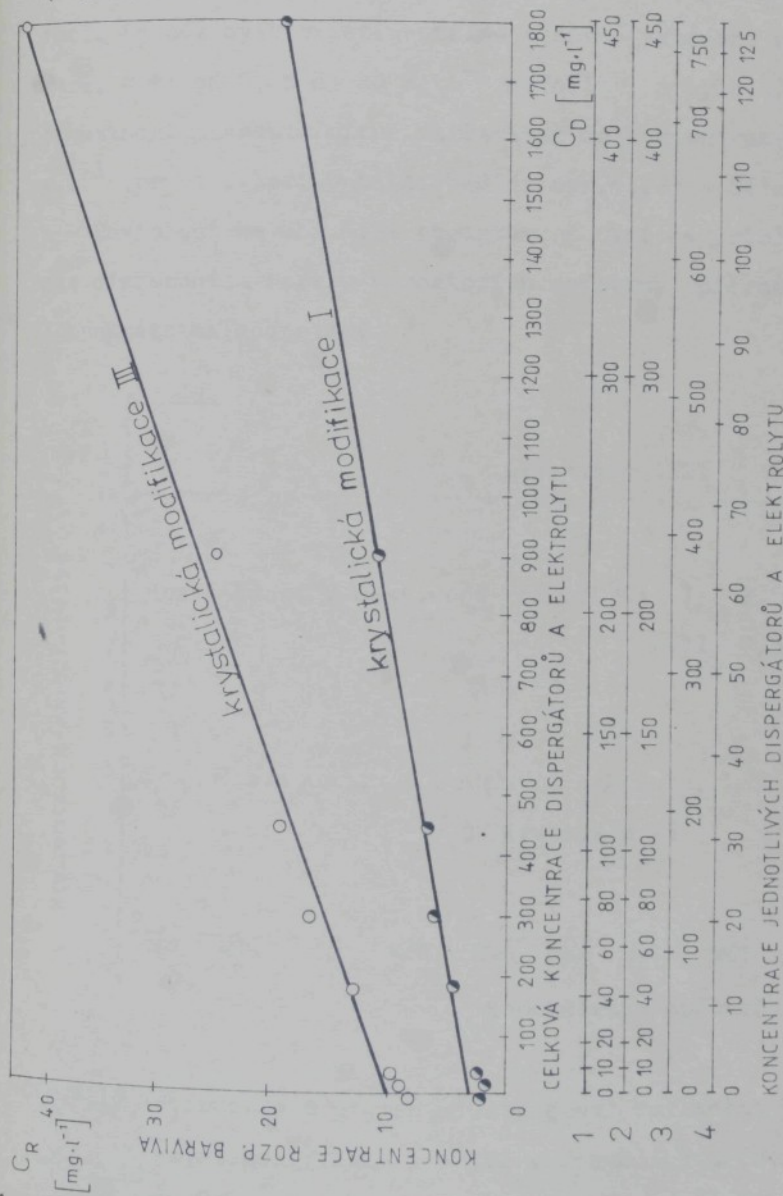
Koncentrace dispergátorů a elektrolytu se měnila v mezích, které jsou patrné z obr.4.11 . Byla použita směs dispergátorů konstantního složení, která obsahovala:

- Dispergátor 1 0,35 hmotn.dílů ,
- Dispergátor 2 0,35 hmotn.dílů ,
- Dispergátor 3 0,60 hmotn.dílů ,
- Na_2SO_4 bezv. 0,10 hmotn.dílů .

Pigment byl v této solubilizační lázni zpracován 1 hodinu při 130°C a pak frakčně filtrován. Výsledek solubilizačního testu je na obr.4.11 .

4.2.11 Solubilizační působení močoviny

Močovina je pro své intenzifikační účinky často používanou látkou při barvení disperzními barvivy /71,74/. Její působení je vícefunkční a není dosud zcela objasněno. Solubilizační účinnost močoviny jsme studovali na pigmentu pro Ostacetovou brilantní červeně S-B dvou krystalických modifikací. Koncentrace pigmentů známé distribuce velikosti částic byla konstantní, a



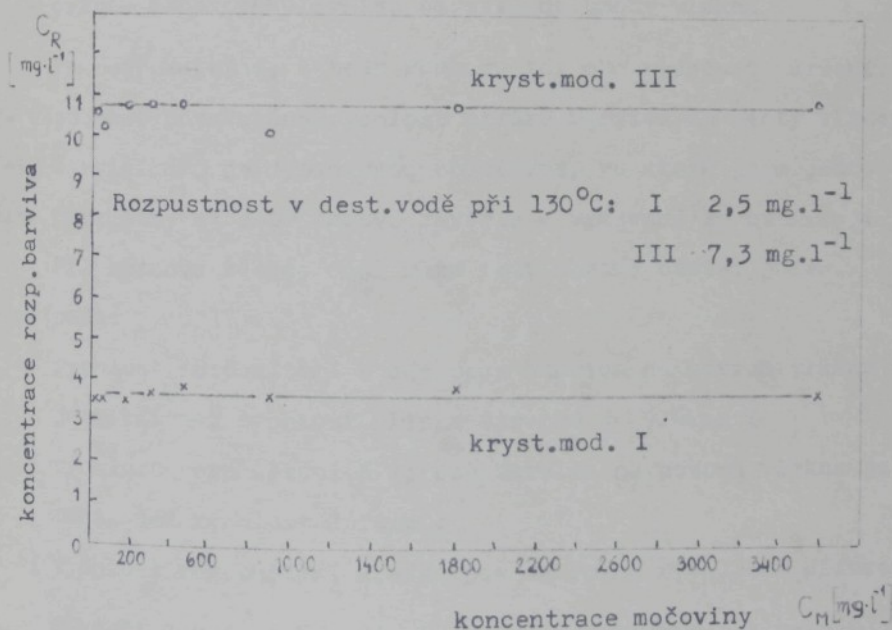
- 1 Dispergátor
- 2 " "
- 3 " "
- 4 Na₂SO₄

Obr.4.11 Solubilizace účinnost směsi dispergátorů a elektrolytu na dvě krystalické modifikace pigmentu Ostacetové brilliantní červeně S-B při 130°C

to 300 mg.l^{-1} . Pigmenty jednotlivých modifikací byly rozpouštěny ve vodných roztocích močoviny 60 minut při 130°C a rozpustnost stanovena frakční filtrací.

Protože se močovina při praktickém zušlechťování používá až do koncentrace 200 g.l^{-1} , byl experimentálně zjištěn vliv močoviny na solubilizaci uvedeného pigmentu i při této koncentraci. Rovněž byly experimentálně ověřeny extrémně nízké koncentrace, a to od $0,25$ do 20 mg.l^{-1} močoviny, a bylo zjištěno, že rozpustnost pigmentu mírně vzrůstá až do koncentrace asi 20 mg.l^{-1} (první experimentální bod na obr.4.12) a dále se nemění.

Závislost na obr.4.12 představuje typický průběh solubilizace disperzních barviv v roztocích močoviny, přirozeně s jinými konkrétními hodnotami.



Obr.4.12 Rozpustnost pigmentu Ostacetové brilantní červeně S-B kryt.modifikace I a III v roztocích močoviny při 130°C

4.3 Vliv kinetiky rozpouštění disperzního barviva

na kinetiku barvení polyesterových vláken

Závislost kinetiky barvení a kinetiky rozpouštění na složení barvicí lázně je rozebrána v kap.4.4 . Cílem této studie je posoudit závislost kinetiky barvení a kinetiky rozpouštění disperzních barviv i za podmínky, že je disperzní barvivo předem zčásti předrozpuštěno.

Obecně platné představy o modelovém barvení syntetických vláken člení celý barvicí děj na čtyři fáze (kap.2.2):

- rozpouštění a přerospouštění barviva;
- transport rozpuštěného barviva lázní k povrchu vlákna;
- adsorpce barviva na povrchu vláken;
- difúze monomolekulárního barviva do hmoty vlákna .

Za nejpomalejší, a tedy rozhodující pro rychlost barvení, je všeobecně považována rychlost difúze barviva do hmoty vláken. Celý barvicí děj je dynamickou soustavou, ve které jsou jednotlivé parametry na sobě časově závislé a vzájemně se ovlivňují.

Při rozboru těchto dějů může tedy obecně nastat jeden z případů:

- a) rychlost rozpouštění a adsorpce barviva na povrch vlákna je větší než rychlost difúze barviva do vlákna ;
- b) rychlost rozpouštění a sorpce barviva na povrch vlákna je menší než rychlost difúze ;
- c) rychlost rozpouštění a adsorpce se rovná rychlosti difúze.

Někteří autoři dokazují, že právě nesynchronnost průběhu adsorpce rozpuštěného barviva na povrch substrátu a jeho difúze dovnitř substrátu během zahřívání může být příčinou vzniku neegalitů při barvení polyesterových vláken. Na základě různé

aktivační energie barvení a rozpouštění byla vytypována tzv. kritická oblast vzniku neegalit při teplotě 95-110°C, kdy nastává případ uvedený ad a) a kdy může docházet k asociaci barviva na povrchu vlákna. Naproti tomu se ukazuje, že při teplotě 130°C, kdy se běžně provádí barvení polyesteru, je schopnost polyesteru přijímat barvivo tak vysoká, že vzhledem k nízké rozpustnosti disperzního barviva by mohl nastat případ ad b). Nedostatečná nabídka rozpuštěného barviva by pak byla nejpomalejším dějem celého barvení a limitovala by jeho rychlost /67/.

Rychlost barvení i rozpouštění byla studována v izotermních podmínkách odpovídajících 3%nímu vybarvení při teplotě 130°C a délce lázně 1:40 s použitím čistých nefinalizovaných pigmentů disperzních barviv v destilované vodě. Pro pokusy byla záměrně použita dvě anthrachinonová barviva, která se od sebe výrazně liší rozpustností (tab.4.3). Velikost výchozích částic použitých pigmentů byla charakterizována distribučními křivkami. Barvení jsme prováděli na polyesterové tkanině (kap.4.1.1).

Tabulka 4.3 Rozpustnost pigmentů použitých pro kinetickou studii

Barvivo	Rozpustnost ve vodě při 130°C v mg.l ⁻¹
Ostacetová brilantní červeně E-LB (C.I.Disperse Red 60)	10,79
Ostacetová modř E-LR (C.I.Disperse Blue 56)	100,24

Stanovení kinetiky rozpouštění jsme provedli na aparatuře popsané dříve (kap.4.2.2, obr.4.2), kterou jsme vybavili uzav-

řenou dózou umístěnou nad hladinou lázně. Po zahřátí lázně na 130°C se nádoba vyklonila o 180° , víko dózy se vlastní vahou uvolnilo a práškové barvivo se rozptýlilo v lázni. Při odebírání vzorků se nerozpuštěné barvivo separovalo na filtrační přepážce tvořené několika papírovými filtry a rozpuštěné barvivo se ve zvolených časech jímalo do odměrných baněk.

Barvení jsme prováděli v tlakových patronách (obr.4.13) upravených tak, aby mohlo být provedeno barvení současně s rozpuštěním (obr.4.14, Experiment 2) nebo s předběžným rozpuštěním barviva po dobu 20 min (obr.4.14, Experiment 4).

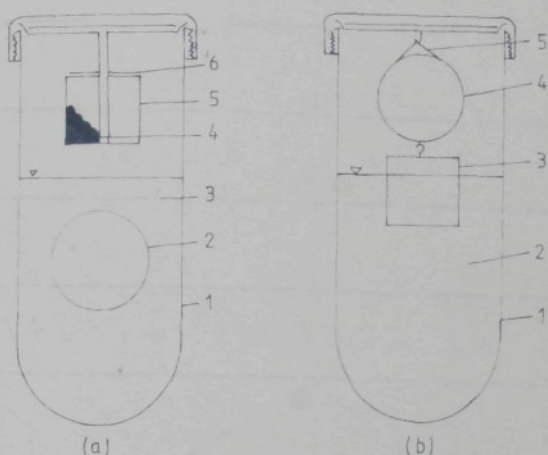
Vzorky byly odebírány v časech 1, 3, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 45, 60 a 90 minut. Obarvené materiály byly po emulgačním praní a sušení extrahovány chlorbenzenem. Koncentrace barviva v lázni $C_{bt} / \text{mg.l}^{-1}$ a na vláknech $C_b / \text{mg.g}^{-1}$ byly stanoveny spektrofotometricky na přístroji Specord UV VIS.

4.3.1 Experimentální část

Pro posouzení, do jaké míry může kinetika rozpouštění disperzního barviva ovlivnit kinetiku barvení polyesterových vláken, byla provedena následující čtyři stanovení (viz experimentální schéma obr.4.14).

4.3.2 Výsledky a diskuse kinetické studie

Experiment 1 dovoluje posoudit kinetiku rozpouštění disperzního barviva, není-li toto současně odebíráno polyesterovým substrátem; abychom vyloučili vliv oligomerů na rozpouštění barviva a mohli lépe srovnat výsledky s experimentem 2, kde se barvivo rozpouštělo a zároveň bylo odebíráno substrátem, prováděli jsme stanovení v polyesterovém výluhu, který byl připraven vždy těsně před pokusem zpracováním polyesterového materiálu v lázni 1:40 při 130°C 60 minut.



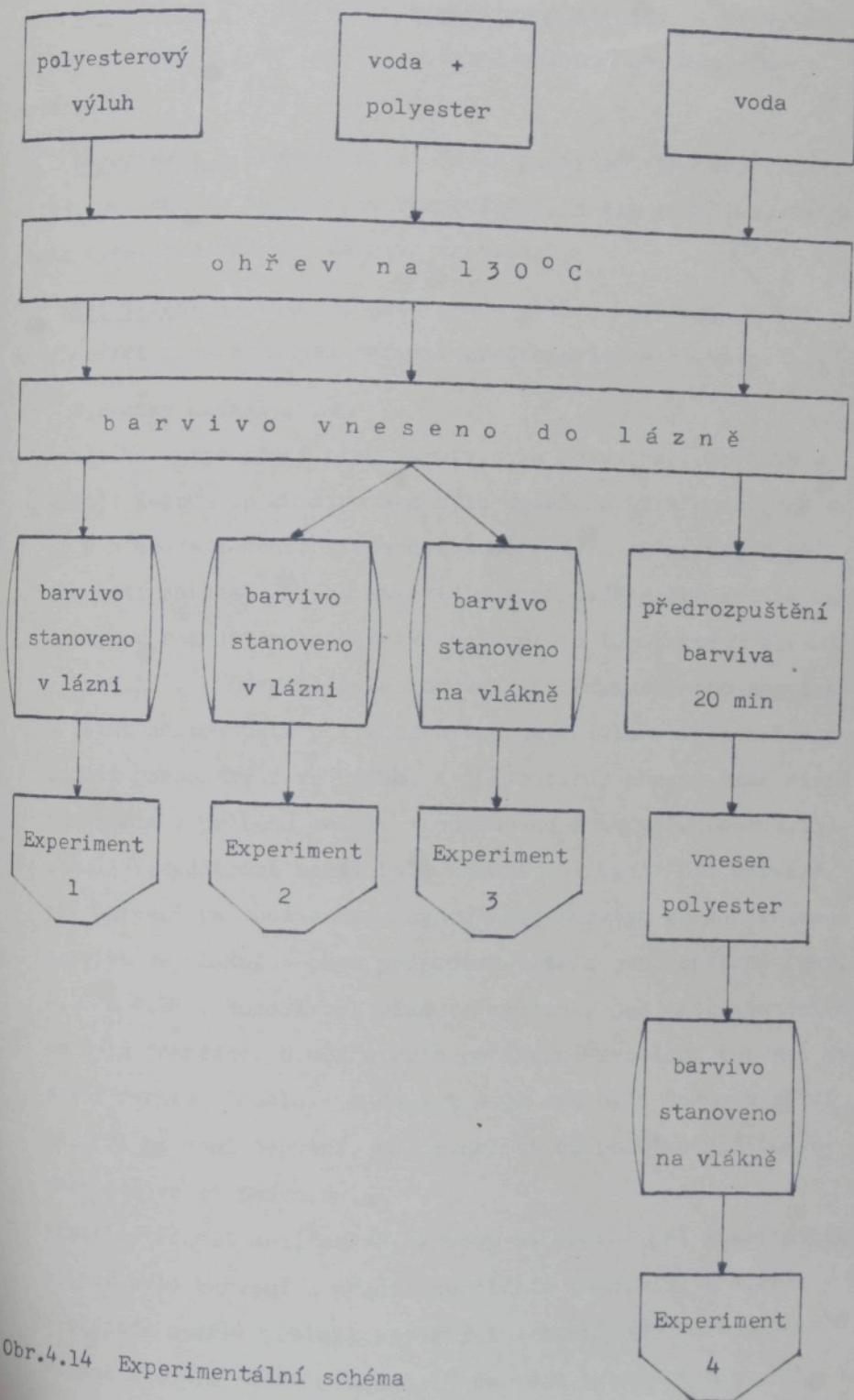
Obr.4.13 Uspořádání barvicích pokusů pro stanovení vztahů mezi kinetikou barvení polyesteru a kinetikou rozpouštění disperzního barviva v lázni za izotermních podmínek při 130°C

a) barvení za současného rozpouštění barviva

1 - tlaková patrona, 2 - polyesterová tkanina,
3 - barvicí lázeň, 4 - barvivo, 5 - dóza na barvivo, 6 - víčko dózy

b) barvení s předchozím rozpouštěním barviva

1 - tlaková patrona, 2 - lázeň s barvivem,
3 - zátěž, 4 - polyesterová tkanina, 5 - závěs



Obr.4.14 Experimentální schéma

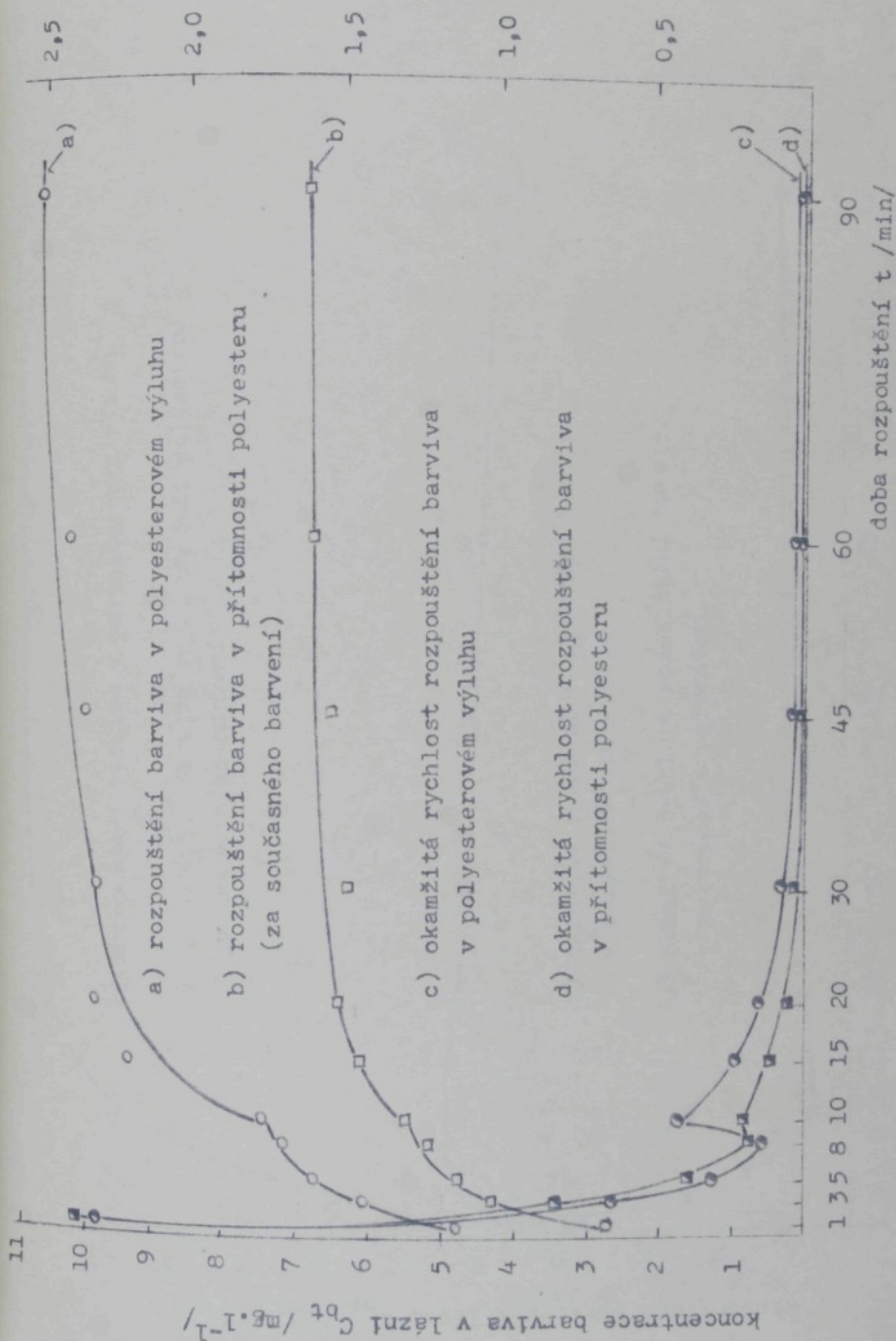
Experiment 2 vyjadřuje množství rozpuštěného barviva, které zbývá v lázni, probíhala-li současně barvení polyesterového materiálu.

Experiment 3 probíhá za stejných podmínek jako experiment 2, tj. barvení za současného rozpouštění, s tím rozdílem, že je stanovována koncentrace barviva na vlákně.

Experiment 4 ukazuje, jak vypadá průběh barvení, je-li k dispozici před začátkem barvení předrozpuštěné barvivo.

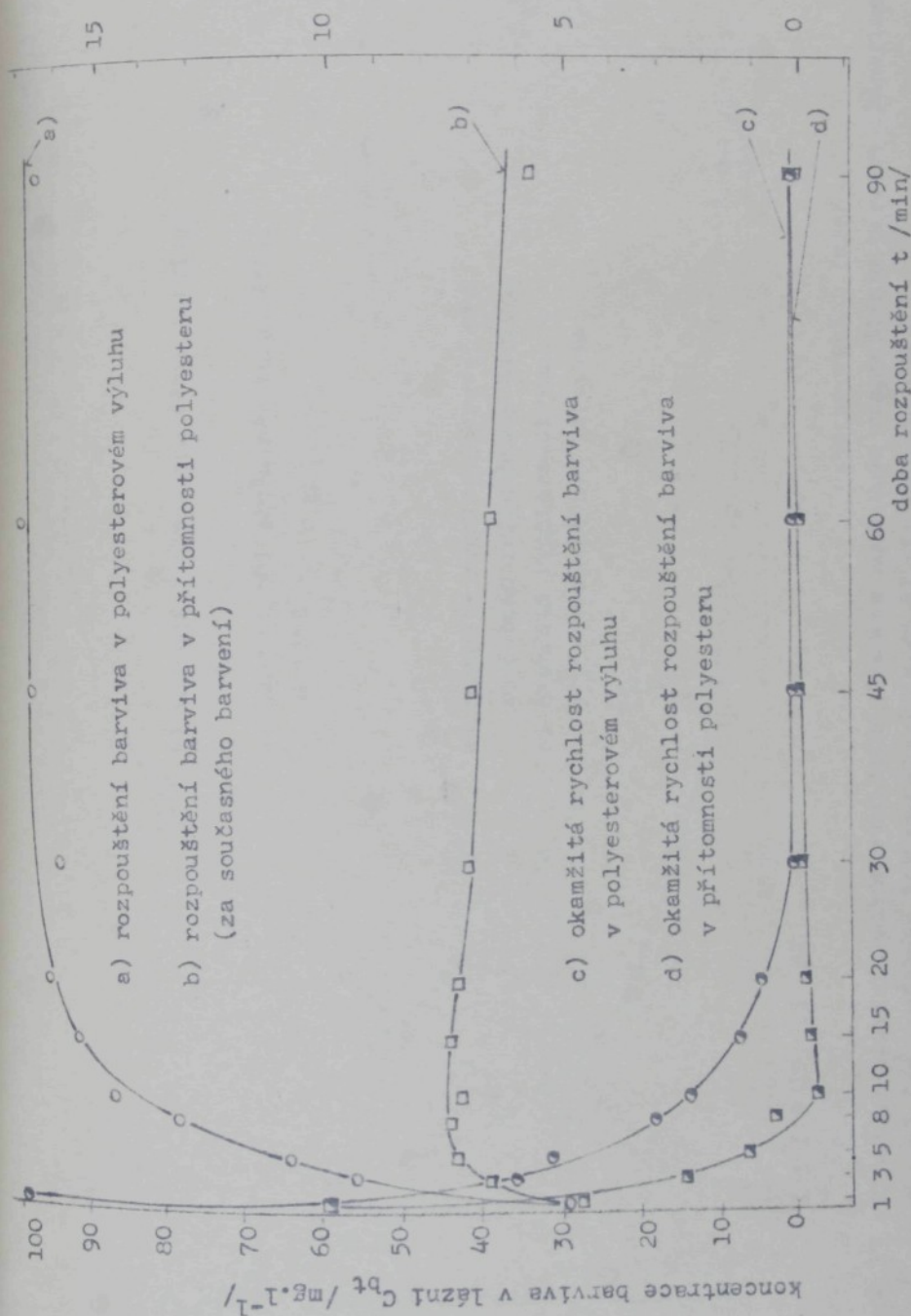
Výsledky ukázaly, že

- a) kinetika rozpouštění obou barviv byla pozvolná (obr.4.15 a 4.16). Teprve po 20 minutách bylo dosaženo 92 % u červeně a 96 % u modře z koncentrace dosažené v čase 90 minut. V přítomnosti polyesterového materiálu v případě modře začala koncentrace rozpuštěného barviva v lázni po 10 minutách klesat (obr.4.16). U červeně byla koncentrace rozpuštěného barviva v lázni přítomností polyesterového materiálu rovněž snížena oproti rozpouštění ve výluhu z polyesteru, přesto však mírně narůstala v průběhu celého sledovaného intervalu (obr.4.15).
- b) ačkoli rozpustnost modře byla zhruba 10x vyšší než červeně, při barvení za současného rozpouštění barviva se koncentrace barviva ve vlákně v obou případech lišila jen nepatrně (obr. 4.17 a 4.18). Rozdíl byl však ve způsobu, jak této koncentrace bylo dosaženo. U modře byla počáteční rychlost barvení vysoká, rychle klesala a v čase $t = 90$ min byla dokonce nižší než při barvení červení, kde rychlost na počátku nižší klesala jen velmi pozvolna.
- c) zřetelný rozdíl mezi oběma barvivy se ukázal při experimentu 4, což bylo barvení s předrozpuštěním (obr.4.17 a 4.18). V případě modře rychlost barvení i koncentrace barviva na vlákně stoupla téměř dvakrát. U červeně rychlost barvení



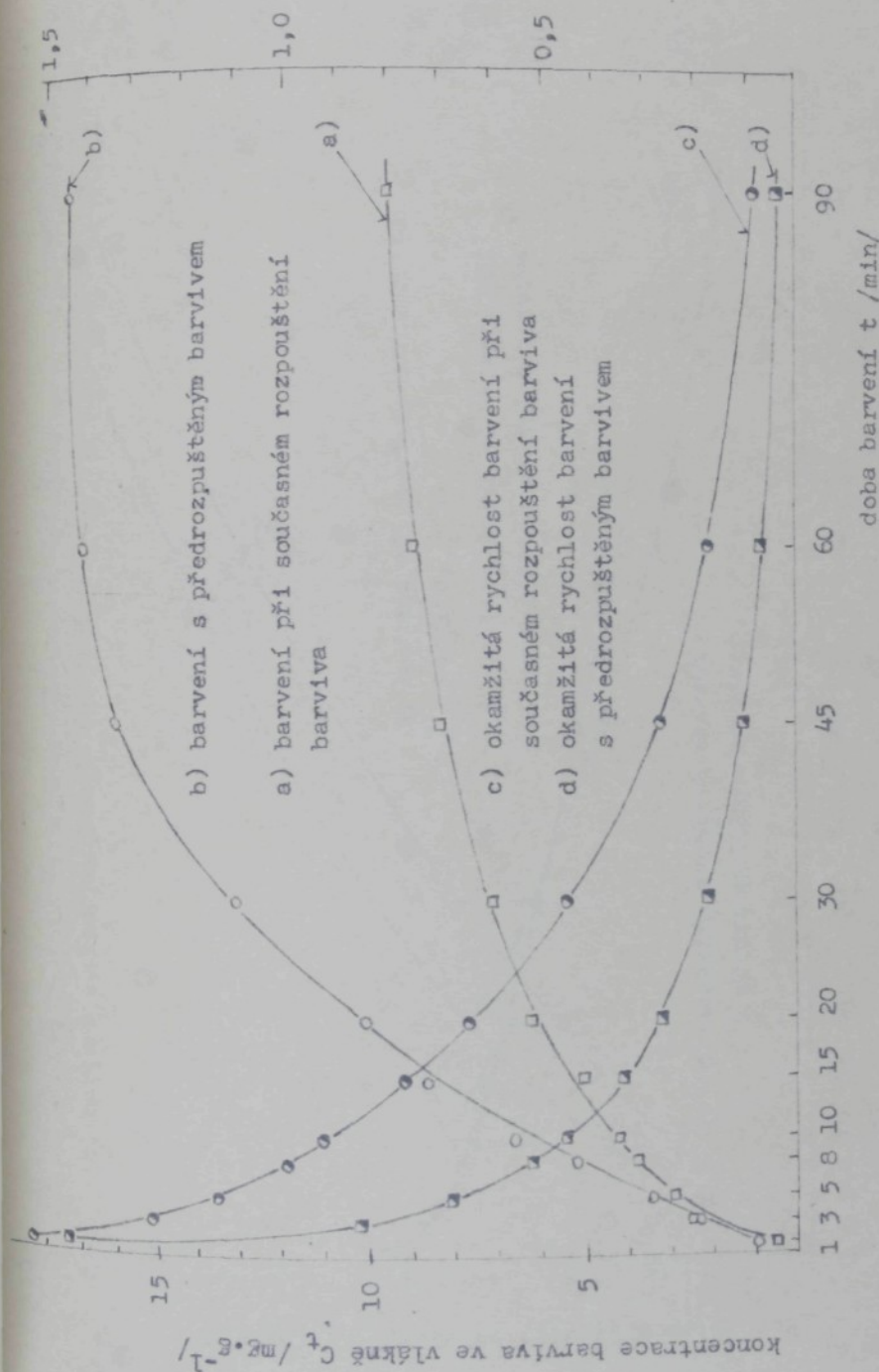
Obr.4.15 Kinetika rozpouštění Ostacetové brilantní červeně E-LB ve výluhu z polyesteru (Experiment 1) a v přítomnosti polyestru (Experiment 2) při teplotě 130°C

okamžitá rychlost rozpouštění v_{bt} / $\text{mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$ /

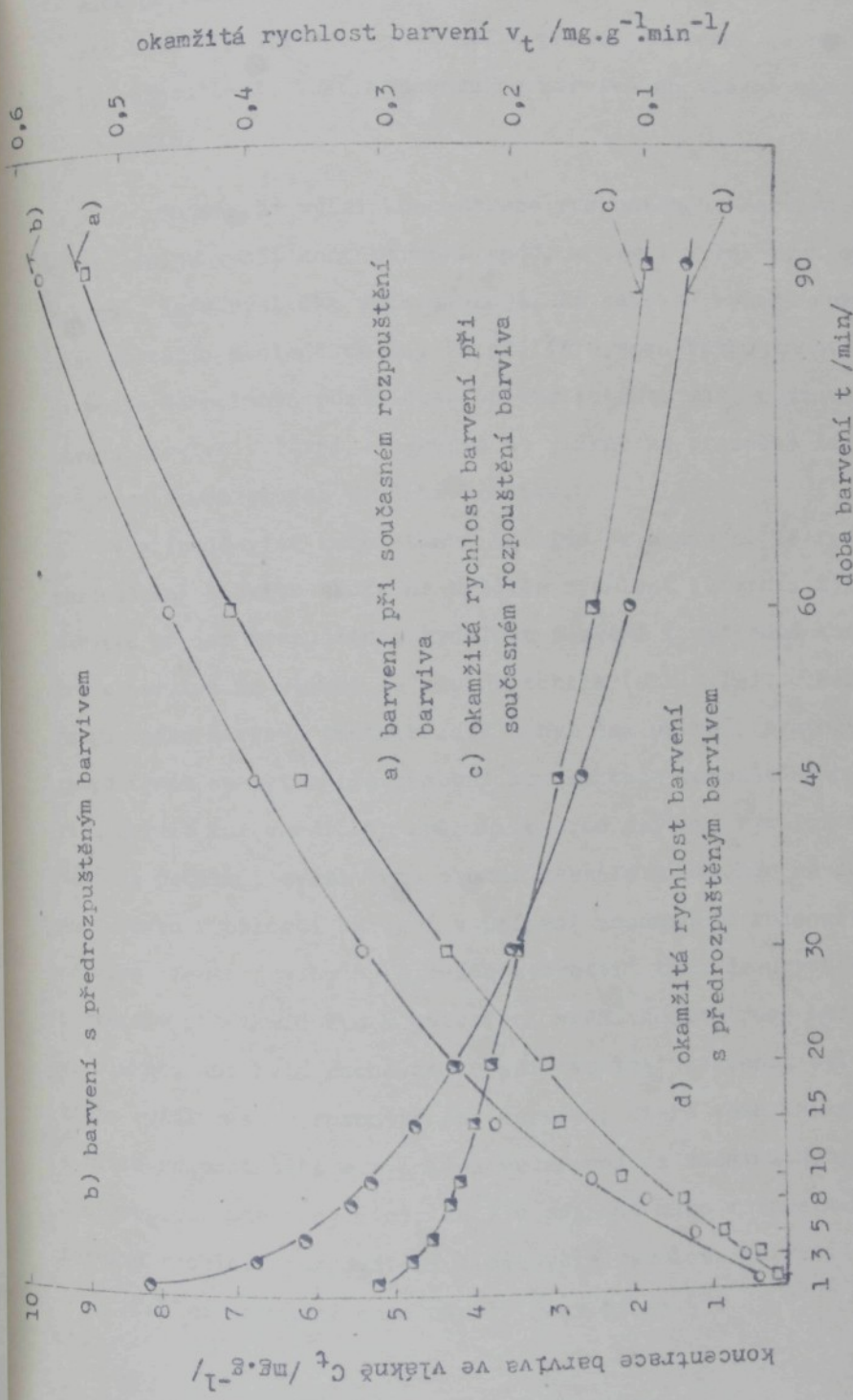


Obr. 4.16 Kinetika rozpouštění Ostacetové modře E-LR ve výluhu z polyesteru (Experiment 1) (Experiment 2) při teplotě 130°C

okamžitá rychlost barvení v_t / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ /



Obr.4.17 Kinetika barvení Ostacetovou modří E-L-R se současným rozpouštěním barviva (Experiment 3) a s předrozpuštěním barviva (Experiment 4) při teplotě 130°C



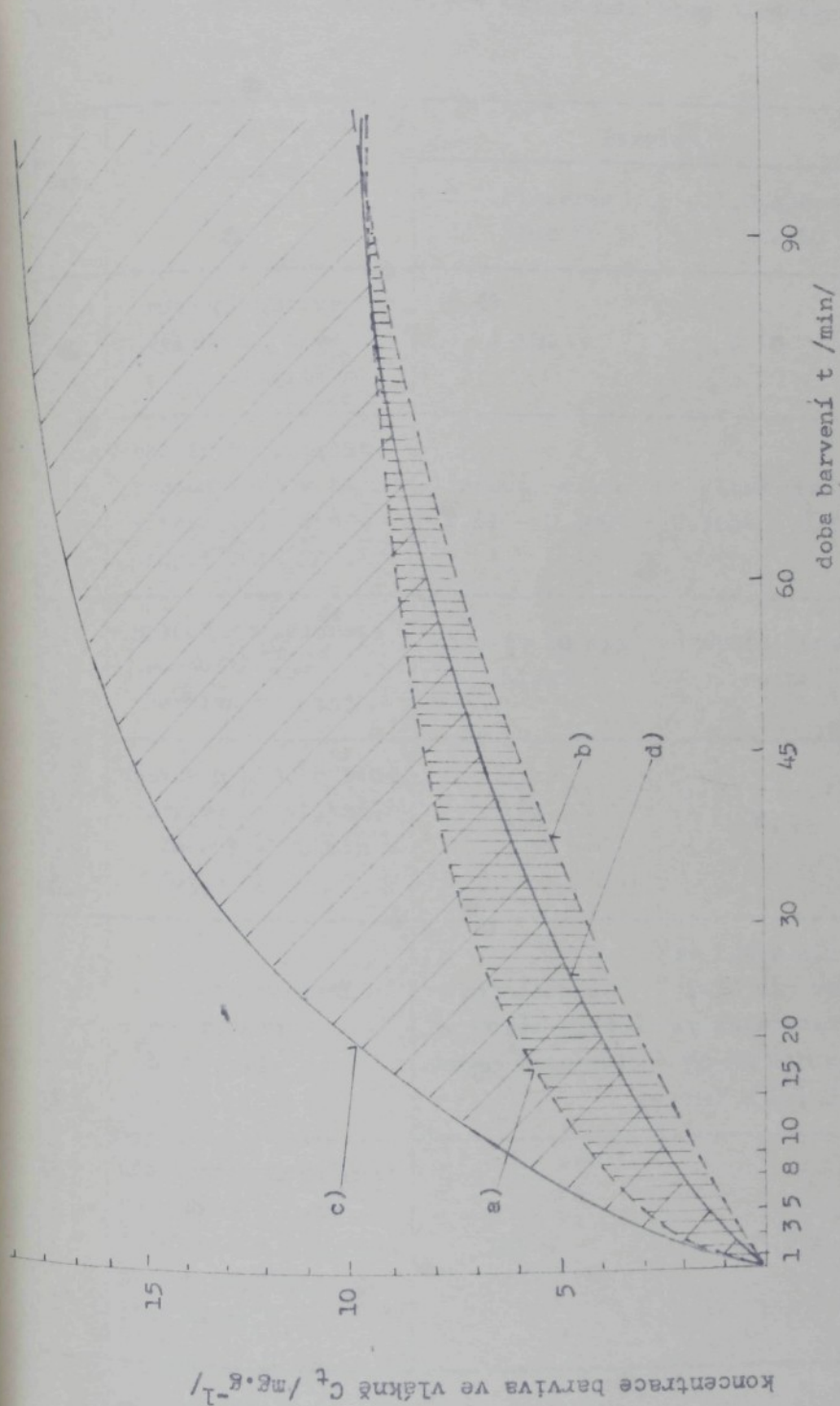
Obr. 4.18 Kinetika barvení Ostacetovou brillantní červení E-LB se současným rozpouštěním barviva (Experiment 3) a s předrozpuštěním barviva (Experiment 4) při teplotě 130 °C

sice na začátku stoupla, ale rychle klesala a v čase $t = 30$ min byla již dokonce menší než v případě barvení za současného rozpouštění. Také koncentrace barviva na vlákně stoupla jen málo.

Je zřejmé, že vyšší koncentrace rozpouštěného barviva v lázni způsobuje vyšší koncentrační spád, a tím i vyšší rychlost barvení. Naše výsledky však ukazují, že samotná vysoká rozpustnost nestačí, nehledě na to, že příliš vysoká rozpustnost v lázni podle Nernstova rozdělovacího koeficientu může posouvat rovnováhu barvivo v lázni - barvivo na vlákně ve prospěch lázně, a tím snižovat stupeň využití barviva.

V případě více rozpustného barviva se ukazuje, že rychlost rozpouštění barviva skutečně brzdila rychlost barvení. Bylo-li barvivo předem rozpouštěno, rychlost barvení i výsledná koncentrace barviva na vlákně se zdvojnásobila (obr.4.19). U málo rozpustného barviva tento rozdíl nebyl tak patrný, protože před rozpouštěním se vytvořila zásobní koncentrace rozpouštěného barviva zhruba 10x menší. To způsobilo sice zvýšení rychlosti barvení na počátku, ovšem tato prudce klesala a nakonec se dostala pod úroveň rychlosti barvení v případě současného rozpouštění barviva. Tento jev by bylo možno vysvětlit tak, že urychlením barvení v počátku došlo k vytvoření vyšší koncentrace barviva ve vlákně. Aby byla zachována vyšší rychlost barvení, bylo by třeba vyšší zásoby rozpouštěného barviva, která však vzhledem k nízké rozpustnosti a rychlému vyčerpání na začátku nebyla k dispozici. Lze tedy říci, že i v případě málo rozpustného barviva rychlost rozpouštění limitovala rychlost barvení.

Přehled srovnání obou barviv je v tab.4.4 .



Obr. 4.19 Srovnání kinetiky barvení bez předrozpouštění a) Ostacetovou modří E-LR
 b) Ostacetovou brilantní červení E-LB
 a kinetiky barvení s předrozpouštěním c) Ostacetovou modří E-LR
 d) Ostacetovou brilantní červení E-LB

Tabulka 4.4 Srovnání kinetických vlastností obou sledovaných barviv

Exp.	Parametr	Barvivo	
		C.I.Disperse Blue 56	C.I.Disperse Red 60
Exp.3 barvení za souč. rozpouštění	rozpuštnost ve výluhu z poly- esteru /mg.l ⁻¹ /	± 100	± 10
	okamžitá rychlost rozpuštění v čas. inter. 1-90 min /mg.l ⁻¹ .min ⁻¹ /	prudce klesá 2,51 - 0,0099	klesá pomalu 0,3654 - 0,1124
	průběh koncentrace rozpuštěného barviva v lázni	pro t > 10 min klesá	stále mírně roste
	dosažená koncentrace barviva na vlákne v čase t = 90 min /mg.g ⁻¹ /	9,5	8,9
Exp.4 barvení s předrozpuštěním	rychlost barvení ve srovnání s Exper.3	dvojnásobná v celém sledo- vaném intervalu	:v intervalu 1-30 min vyšší :v intervalu 30-90 min menší než u Exp.3
	dosažená koncentrace ve vlákne v čase t= 90 min v % hodno- ty bez předrozpuš- tění Exper.3	181 %	107,8 %

4.4 Možnosti výpočtu některých koloristických parametrů

disperzních barviv

4.4.1 Rozbor problému

Optimální průběh barvení polyesteru v závislosti na složení barvicí lázně je možno zjistit empiricky řadou vhodně koncipovaných experimentů. Takový postup je časově náročný a dává představu jen o úzké oblasti, kterou experiment zahrnuje.

V této studii je uvedena metodika výpočtu některých parametrů disperzních barviv, která umožňuje z výsledných ternárních diagramů programový výběr takového složení, při kterém jsou požadované parametry optimální.

Sledovanými parametry jsou solubilizace, kinetika rozpouštění, kinetika barvení, odstínové difference a rychlost difúze Ostacetové oranže E-R stanovené při teplotě 130°C a různých poměrech tří dispergátorů (Kortamol SS, Kortamol NNO a Ligrifo ASK).

Jako základní vyjadřovací systém pro grafické vyjádření vypočítaných parametrů byl použit ternární diagram. Výhodou tohoto diagramu je, že ve zvolených koncentračních mezích zahrnuje všechny možné koncentrační poměry složek (dispergátorů). Je účelné volit koncentrace tak, aby větší část plochy ternárního diagramu zahrnovala kombinace koncentrací, které se používají při praktickém barvení (poměr lázně, sytost vybarvení, poměr pigmentů a dispergátoru). Dále bylo nutné brát v úvahu vazbu výsledků na širší pojaté experimenty v rámci spolupráce s výrobcem barviv a skutečnost, že barvicí pokusy nelze v laboratorních podmínkách realizovat s menším poměrem lázně než 1 : 30-40 při lážňových postupech barvení.

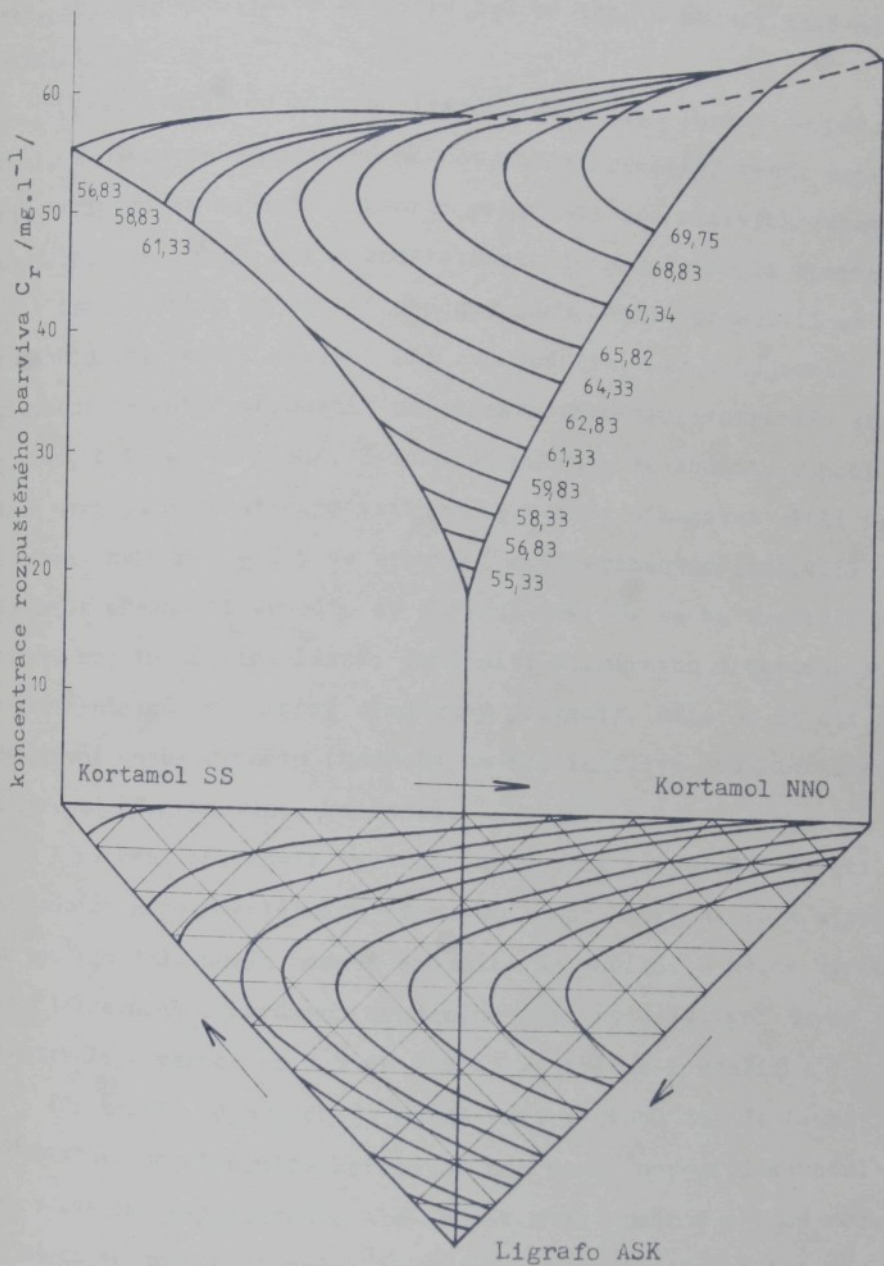
Vrcholy ternárního diagramu představují čisté složky dis-

pergátoru a při postupu směrem k vrcholu se koncentrace dominantní složky zvětšuje a mění se i sledovaný parametr soustavy. To umožňuje zobecnit vliv jednotlivých složek na chování ternárního systému. Analogicky to platí pro strany ternárního diagramu, které představují dvousložkové (binární) směsi.

Výsledky v ternárních diagramech jsou uvedeny jako izoliny sledovaného parametru. Izolinie jsou křivky, které vyznačují takovou koncentrační kombinaci dispergátorů, při které je hodnota sledovaného parametru konstantní. Z konstrukce ternárního diagramu plyne, že hodnoty sledovaného parametru musí být vynášeny "nad povrch" diagramu a tvoří prostorové těleso (obr. 4.20). Obrisy řezů ploch rovnoběžných se základnou ternárního diagramu (s definovaným ekvidistančním krokem), promítnuté kolmo na tuto základnu, jsou izolinie.

Izolinie rovněž vymezují oblasti maximálních a minimálních hodnot sledovaných parametrů tím podrobněji, čím jemněji je zvolen ekvidistanční krok koncentrační změny dispergátorů. Protože tyto krajní hodnoty mají pro koloristické chování disperzních barviv zvláštní význam, je účelné podrobnější zpracování těchto oblastí. Rychlé nalezení maxim extrémních hodnot umožňuje též metoda simplexních trojúhelníků. Kontrola experimentem je v obou případech nutná.

K výpočtům těchto ploch, které ukončují "horní" část prostorového tělesa, bylo použito polynomičtých funkcí a programu na počítač /149/. Výpočet byl naprogramován tak, že součet čtverců odchylek vypočtené plochy od experimentálních hodnot byl minimální. Pro tyto konečné výpočty bylo nutné maximálně eliminovat nahodilé experimentální chyby. Toho se docílilo tím, že základní experimentálně zjištěné hodnoty počítaných parametrů (kinetiky barvení, kinetiky rozpouštění) se proložily



Obr.4.20 Solubilizace Ostacetové oranže E-R ve směsi tří dispergátorů stanovená při teplotě 130°C .
Průmět izolinií hodnot solubilizace na základnu ternárního diagramu

tak, aby součet čtverců odchylek byl od těchto hodnot také minimální.

Zásadní otázkou při použití polynomických funkcí je přesnost, s jakou se vypočítané hodnoty blíží realitě, resp. experimentálnímu stanovení. Rozborem přesnosti jednotlivých experimentálních kroků je možno konstatovat, že nejpřesnější operace je vážení barviva na analytických vahách. Menší přesnosti se dosahuje při ředění barviva (řádově desetiny ml) a nejmenší přesnost je nutno připustit při spektrofotokolorimetrickém stanovení, a to $\pm 3\%$ /150/. Z toho je patrné, že hodnoty vypočítané určitým matematickým vztahem by neměly vykazovat větší relativní chybu než $\pm 3\%$ ve srovnání s experimentem (tab.4.5). Kontrola přesnosti výpočtu se provádí tak, že se na izoliních vybere určité složení lázně, dané sítí ternárního diagramu, a experimentálně se stanoví sledovaný parametr. Dále se zjistí relativní chyba výpočtu (hodnota na izolínii) ve srovnání s experimentálně stanovenou hodnotou.

K ověření přesnosti výpočtu lze využít i výsledků deseti základních experimentálních stanovení např. tak, že se k výpočtu použije vždy devět hodnot a desátá se počítá. U všech výpočtů v ternárních diagramech uvedených dále se relativní chyba pohybovala v mezích od 0,5 do 4,8 %, výjimečně i vyšších.

Při těchto výpočtech je nutné vzít v úvahu to, že žádný matematický model nemůže korigovat nepřesně (nereprodukovatelně) provedené experimenty, ale naopak může poměrně přesně modelovat nejen průběh sledovaného děje, ale i experimentální chyby.

Experimentální stanovení uvedených parametrů disperzních barviv je časově značně náročné. Tak např. při stanovení kinetiky rozpouštění disperzního barviva (kap.4.4.3) je nutné pro

Tabulka 4.5 Koncentrace rozpuštěného barviva Ostacetové oranže E-R v základních bodech ternárního diagramu zjištěná experimentálně, výpočtem polynomickou funkcí a relativní chyba výpočtu

Označení vzorku v ternár- ním diagra- mu (obr.4.21)	Koncentrace rozpuštěného barviva zjiš- těná experi- mentálně (průměr ze 3 stanovení) ' /mg.l ⁻¹ /	Koncentrace rozpuštěného barviva vypočtená /mg.l ⁻¹ /	Relativní chyba výpočtu /%/
1	66,94	66,18	1,15
2	69,75	70,74	1,39
3	53,83	54,71	1,61
4	60,34	61,39	1,71
5	55,55	54,85	1,27
6	64,37	63,81	0,86
7	69,46	67,57	2,80
8	67,21	69,24	2,94
9	67,39	64,50	4,48
10	60,55	62,38	2,93

dobrou reprodukovatelnost experimentů pracovat na jedné aparatuře. Protože u této kinetické studie jsou z koloristického hlediska nejdůležitější první frakce při krátkých časech, je nutné aparaturu před dalším experimentem dokonale vymýt. Toto vymývání je nutné opakovat tak dlouho, až má promývací kapalina (dimethylformamid) nulovou absorbanci, měřenou v absorpčním maximu použitého barviva, při korekci absorbance promývací kapaliny. Za těchto podmínek lze jeden experiment realizovat za dvě pracovní směny, tj. asi za 16 hodin.

Zvolíme-li v ternárním diagramu ekvidistantní krok izolací po 2 hmotn.dílech složky, pak to představuje 653 experimentů, které by si vyžádaly přes tisíc pracovních směn. Z uvedeného je zřejmé, že bez použití počítače je problém neřešitelný a dále, že i základní experimenty mohly být reprodukovány jen jednou.

4.4.2 Vliv poměru dispergátorů na kinetiku barvení, kinetiku rozpouštění, solubilizaci, difúzi a barevnou diferenci Ostacetové oranže E-R při barvení polyesteru

Cílem této studie bylo zjistit vzájemný vztah uvedených parametrů a především jejich vztah ke kinetice barvení /151-153/. Všechny experimenty byly prováděny za srovnatelných podmínek pro několik typů pigmentů disperzních barviv. V této studii jsou uvedeny výsledky pro Ostacetovou oranž E-R.

Podmínky experimentu: konstantní koncentrace pigmentu $0,4 \text{ g.l}^{-1}$, maximální koncentrace dispergátorů $0,6 \text{ g.l}^{-1}$, (délka lázně 1:30, 3%ní vybarvení, poměr pigment : dispergátor 2 : 3), teplota 130°C .

Pro výpočet každého parametru bylo experimentálně stanoveno deset základních hodnot. Experimenty byly jednou reproduko-

vány, takže tyto hodnoty jsou průměrem ze dvou stanovení. Poměr a koncentrace dispergátorů v těchto deseti primárních experimentech je patrný z obr.4.21 a připojené tabulky.

Hodnoty solubilizace se experimentálně stanoví přímo. Okamžitou rychlost barvení a rozpouštění nelze přímo stanovit a počítá se jako první derivace dané funkce ve zvoleném čase

$$v_r = \frac{dC_{br}}{dt} \quad /mg.l^{-1}.min^{-1}/, \quad (4-2)$$

$$v_s = \frac{dC_{bs}}{dt} \quad /mg.g^{-1}.min^{-1}/, \quad (4-3)$$

kde v_r je okamžitá rychlost rozpouštění barviva v čase t ;

v_s okamžitá rychlost barvení v čase t ;

C_{br} koncentrace barviva v roztoku v čase t ;

C_{bs} koncentrace barviva na vlákne v čase t .

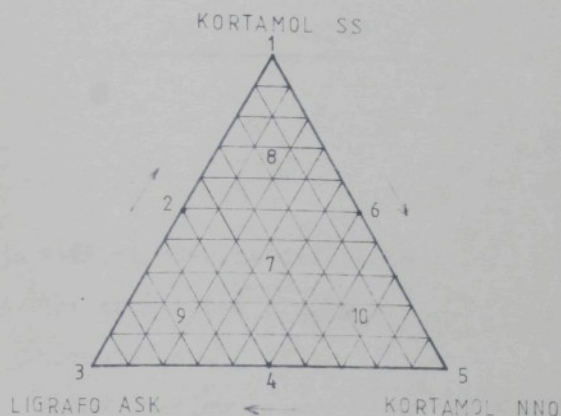
Pro operativní práce jsme tyto hodnoty získávali výpočtem numerickou, příp. grafickou derivací. Ternární diagramy jsou sestaveny na základě výsledků z počítače.

Protože dispergátory používané k finalizaci disperzních barviv jsou barevné, difundují do vlákna spolu s barvivem a mají vliv na výsledný odstín, bylo využito ternárního diagramu též k vyjádření tohoto vlivu.

Pro výpočet totální barevné difference byla použita Hunte-rova formule /154/

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}, \quad (4-4)$$

$$a = \frac{17,5 (1,02 X - Y)}{Y^{1/2}}, \quad (4-5)$$



číslo exp. bodu	koncentrace dispergátorů					
	hmotn.díly			/g.l ⁻¹ /		
	Kortamol SS	Kortamol NNO	Ligrafo ASK	Kortamol SS	Kortamol NNO	Ligrafo ASK
1	1	0	0	0,6	-	-
2	0,5	0	0,5	0,3	-	0,3
3	0	0	1	-	-	0,6
4	0	0,5	0,5	-	0,3	0,3
5	0	1	0	-	0,6	-
6	0,5	0,5	0	0,3	0,3	-
7	0,33	0,33	0,33	0,2	0,2	0,2
8	0,66	0,16	0,16	0,4	0,1	0,1
9	0,16	0,16	0,66	0,1	0,1	0,4
10	0,16	0,66	0,16	0,1	0,4	0,1

Obr.4.21 Poměr a koncentrace dispergátorů v základních bodech ternárního diagramu, ve kterých byly experimentálně stanoveny sledované parametry

$$b = \frac{7,0 (Y - 0,847 Z)}{Y^{1/2}} , \quad (4-6)$$

$$L = 10 Y^{1/2} , \quad (4-7)$$

kde ΔE je totální barevná diference ;

X, Y, Z trichromatické složky ;

L hodnota jasu ;

a, b změna odstínu .

Pro hodnocení odstínových změn na polyesterové textilií je tato metodika zvláště vhodná, neboť kromě totální barevné diference umožňuje vyjádřit pomocí parametru Δa a Δb odstínové změny způsobené různým poměrem dispergátorů v barvicí lázni. Graficky lze tyto změny zaznamenat v Hunterově diagramu (obr. 4.22 a 4.23). Jako základní vybarvení (typ), ke kterému byly počítány barevné diference, bylo zvoleno vybarvení získané v lázni o složení:

Kortamol SS 0,333 hmotn.dílu ,

Kortamol NNO 0,333 hmotn.dílu ,

Ligrafo ASK 0,333 hmotn.dílu .

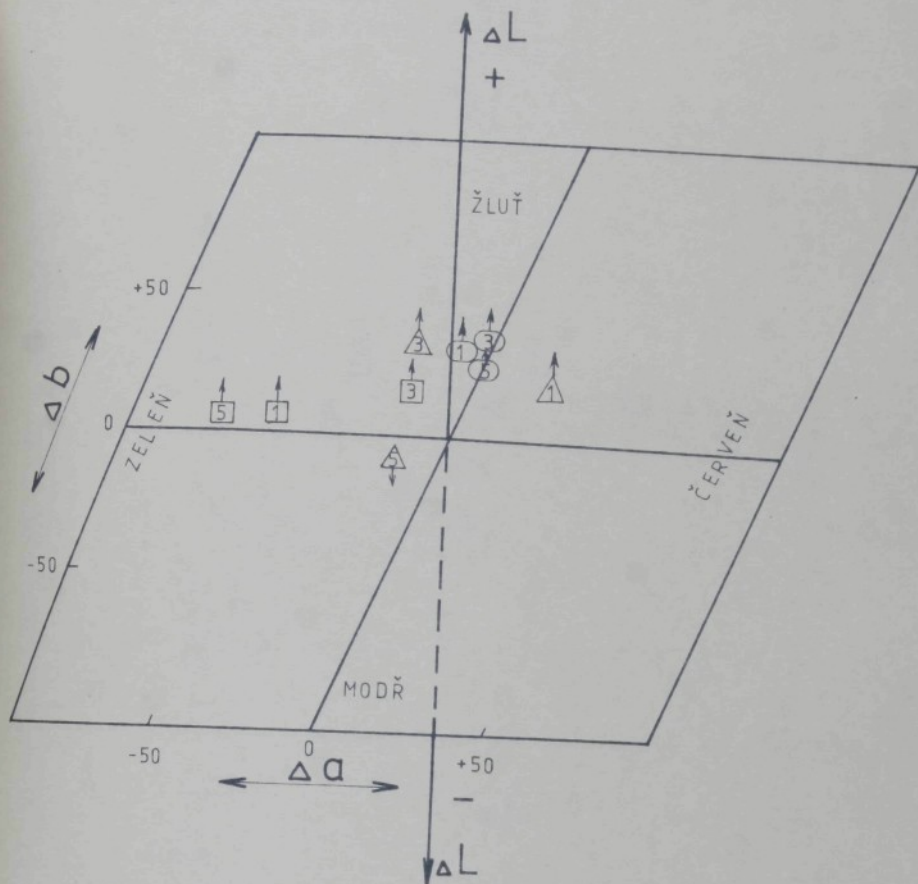
Typ (základní vybarvení) je vždy umístěn ve středu diagramu v průsečíku os ($\Delta L = 0$, $\Delta a = 0$, $\Delta b = 0$). Z polohy diference vzorku od typu je možno pomocí tohoto znázornění určit, zda je vzorek jasnější, kalnější, žlutší, zelenější, modřejší nebo červenější než typ.

Diference v odstínu a jasu se počítají podle vztahů

$$\Delta a = a_{\text{vzorku}} - a_{\text{typu}} , \quad (4-8)$$

$$\Delta b = b_{\text{vzorku}} - b_{\text{typu}} , \quad (4-9)$$

$$\Delta L = L_{\text{vzorku}} - L_{\text{typu}} . \quad (4-10)$$



□ 5 minut

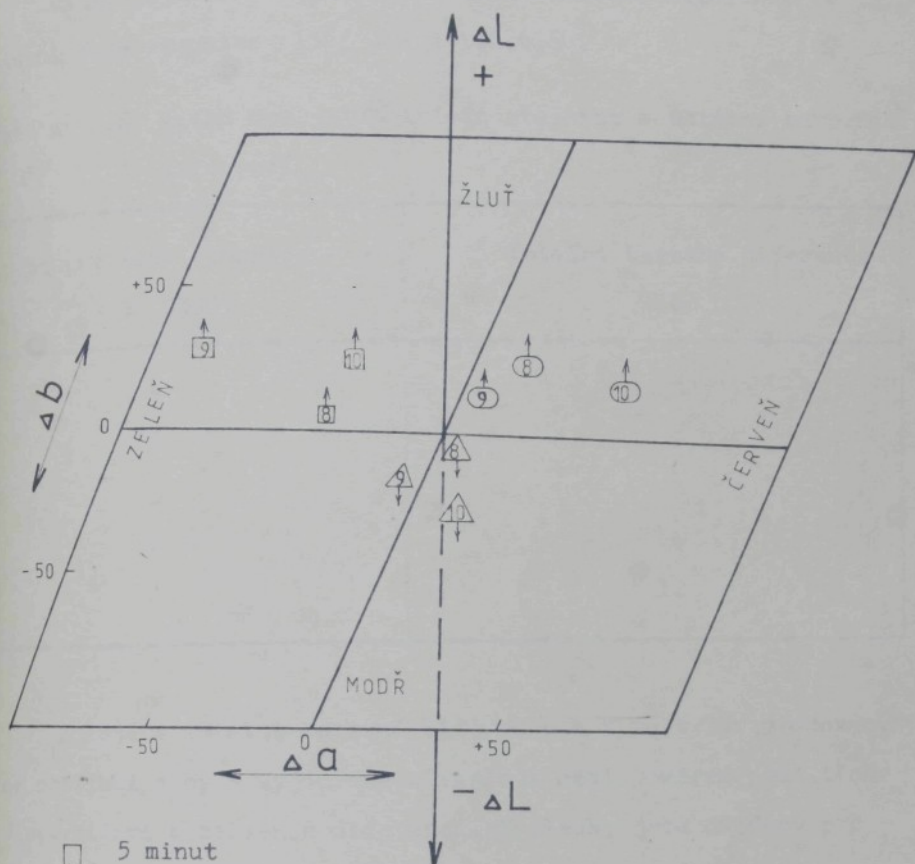
△ 20 minut

○ 60 minut

↑ jasnější

↓ kalnější

Obr.4.22 Vyjádření posunu odstínu Δa , Δb a jasu ΔL v Hunte-
rově diagramu pro polyesterovou tkaninu barvenou
Ostacetovou oranží E-R při 130°C. Posun odstínu je
vyjádřen v závislosti na době barvení (5, 20 a 60
min) při obsahu dispergátorů, jenž odpovídá exper.
bodům 1, 3, 5 (obr.4.21) v základním ternárním
diagramu



□ 5 minut

△ 20 minut

○ 60 minut

↑ jasnější

↓ kalnější

Obr.4.23 Vyjádření posunu odstínu Δa , Δb a jasů ΔL v Hunte-
rově diagramu pro polyesterovou tkaninu barvenou
Ostacetovou oranží E-R při 130°C. Posun odstínu je
vyjádřen v závislosti na době barvení (5, 20 a 60
min) při obsahu dispergátorů, jenž odpovídá exper.
bodům 8, 9, 10 (obr.4.21) v základním ternárním
diagramu

Vztah objektivně zjištěné totální barevné difference se stupni šedé stupnice /154/ udává tab.4.6 .

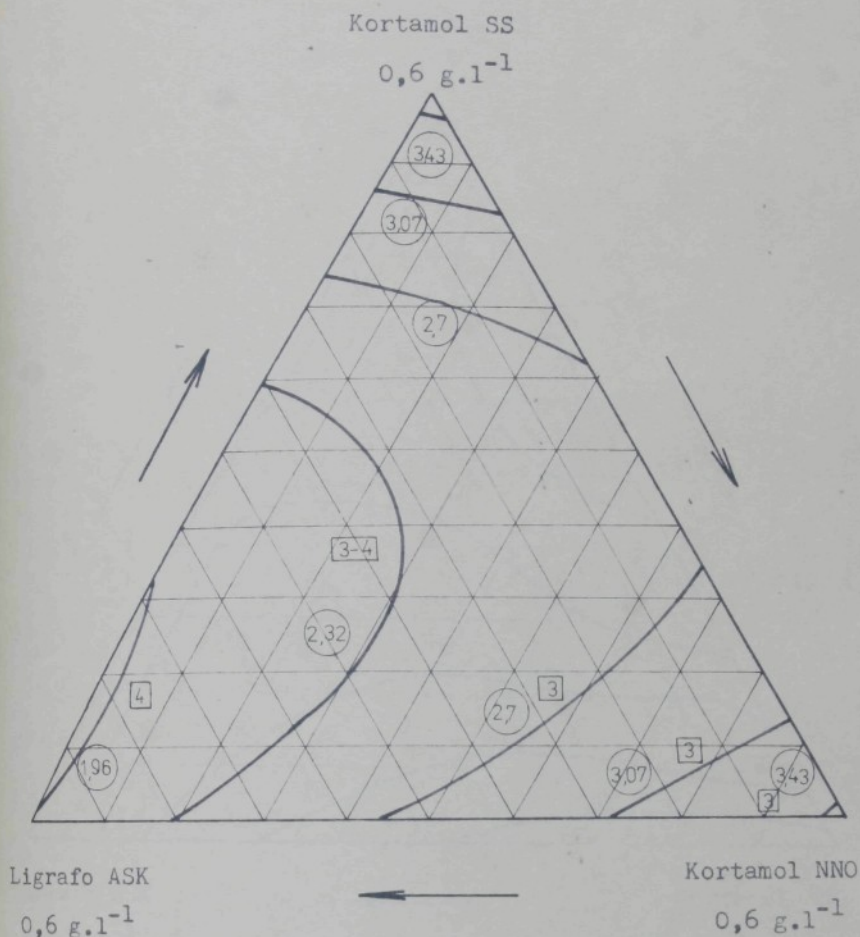
Tabulka 4.6 Vztah mezi stupni šedé stupnice a totální barevnou diferencí

Stupně šedé stupnice (ČSN 80 0305)	Totální barevná difference ΔE
5	0
4	1,5
3	3
2	6
1	12

Zjištěné totální barevné difference k typu byly zpracovány na počítači a byla vyjádřena závislost mezi poměrem použitých dispergátorů a barevnou diferencí. Výsledky jsou uvedeny pro dobu barvení 20 minut v ternárním diagramu na obr.4.24 .

Metodikou uvedenou dříve byly stanoveny a vypočteny hodnoty kinetiky rozpouštění (obr.4.25), kinetiky barvení (obr.4.26) a solubilizace (obr.4.27). Porovnání těchto parametrů umožňuje souhrnný ternární diagram (obr.4.28), kde jsou zapsány uvedené hodnoty pro dané složení barvicí lázně. Protože číselné vyjádření sledovaných parametrů nedává při vzájemném srovnání představu o tom, v které oblasti mezi maximální a minimální hodnotou se daná veličina nachází, bylo použito rozdělení do tří skupin při vyjádření uvedených hodnot v procentech (min.hodnota = 0 %, max.hodnota = 100 %):

0 - 33,33 % oblast nižších hodnot,

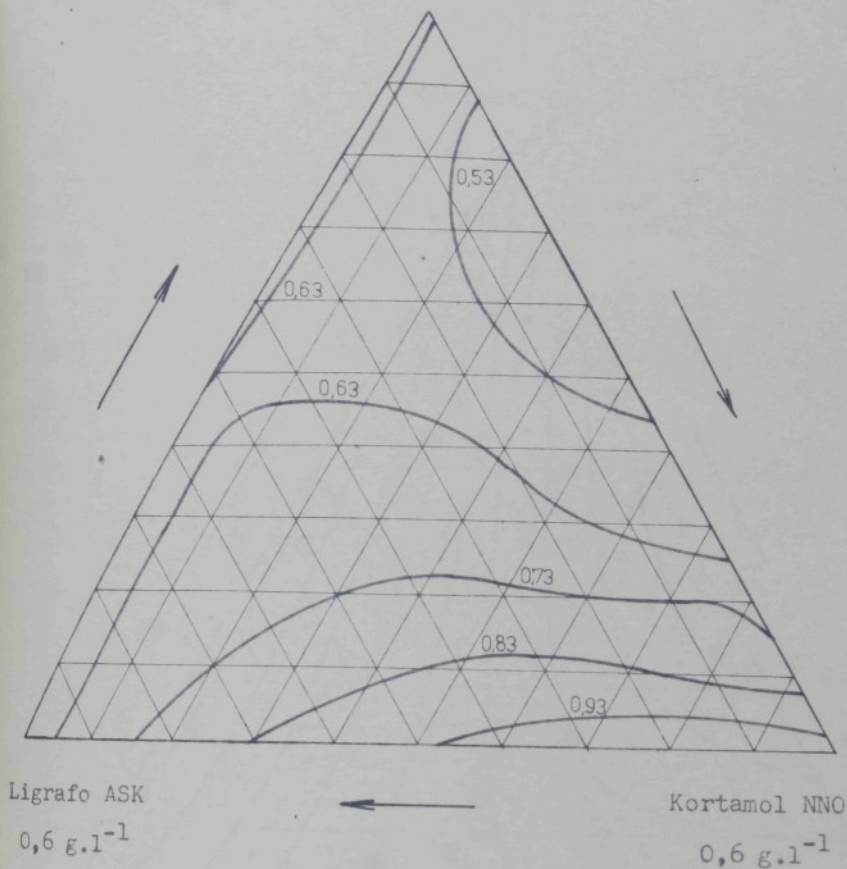


- — barevná diference podle šedé stupnice
○ — totální barevná diference

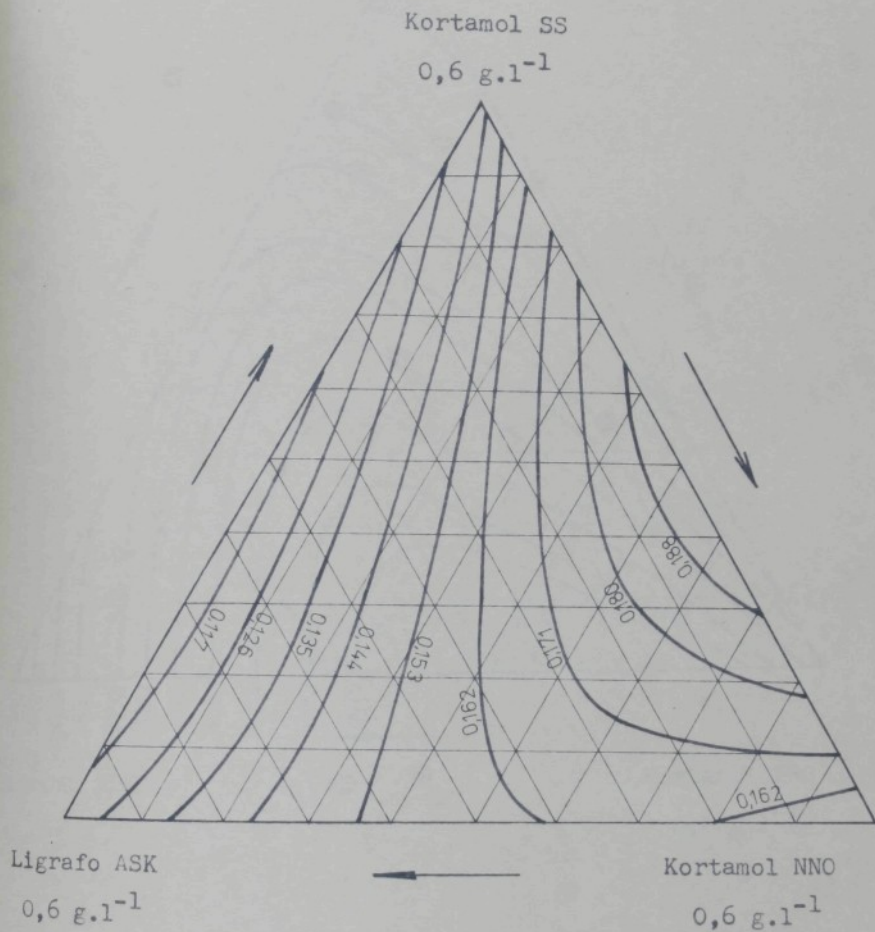
Obr.4.24 Závislost barevné difference na koncentraci jednotlivých dispergátorů při barvení polyesterové tkaniny Ostacetovou oranží E-R při teplotě $T = 130^{\circ}\text{C}$ a době barvení $t = 20 \text{ min}$

Kortamol SS

$0,6 \text{ g.l}^{-1}$



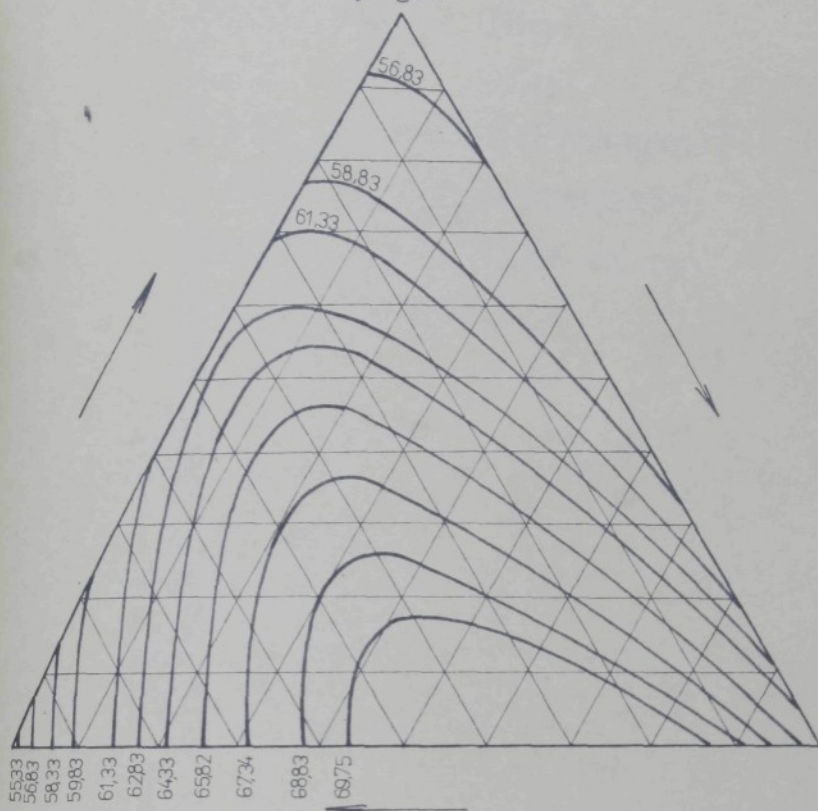
Obr.4.25 Izolinie okamžité rychlosti rozpouštění $[\text{mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}]$
Ostacetové oranže E-R v soustavě tří dispergátorů
při teplotě $T = 130^{\circ}\text{C}$ v čase rozpouštění $t = 20 \text{ min}$



Obr.4.26 Izolinie okamžité rychlosti barvení $/\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}/$
polyesterové textilie Ostacetovou oranží E-R
v soustavě tří dispergátorů při teplotě $T = 130^{\circ}\text{C}$
v čase barvení $t = 20 \text{ min}$

Kortamol SS

$0,6 \text{ g.l}^{-1}$



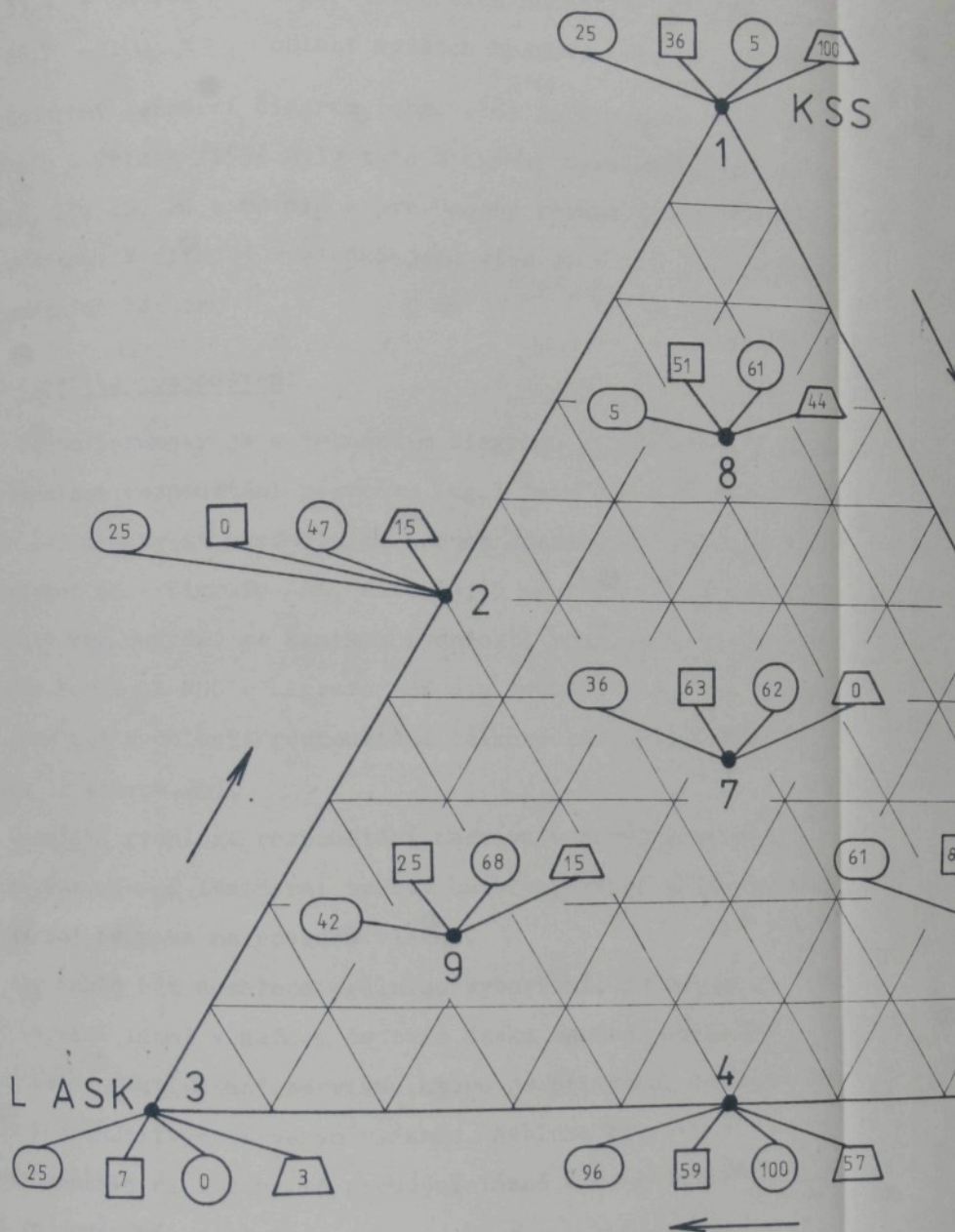
Ligrafo ASK

$0,6 \text{ g.l}^{-1}$

Kortamol NNO

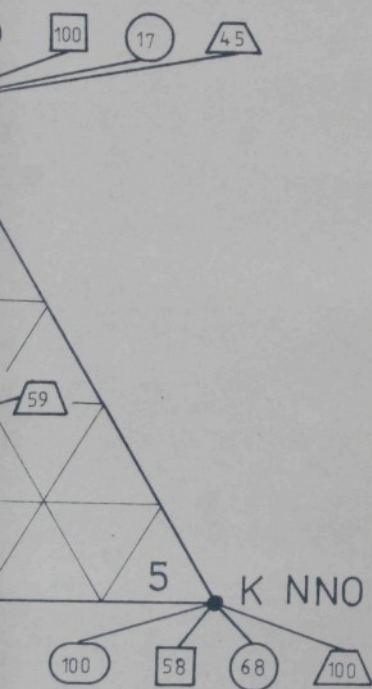
$0,6 \text{ g.l}^{-1}$

Obr.4.27 Solubilizace Ostacetové oranže E-R ve směsi tří dispergátorů při teplotě $T = 130^{\circ}\text{C}$ a době rozpouštění 60 min



Obr.4.28 Závislost sledovaných parametrů Ostacetové oranže E-R na poměru použití

- K SS - KORTAMOL SS $0,6\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
 K NNO - KORTAMOL NNO $0,6\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
 L ASK - LIGRAFO ASK $0,6\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
 ○ - KINETIKA ROZPÓUŠTĚNÍ $/\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}/$
 □ - KINETIKA BARVENÍ $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}/$
 ○ - SOLUBILIZACE V ČASE 60 min
 ▱ - BAREVNÁ DIFERENCE



gátorů při teplotě $T = 130^{\circ}\text{C}$

33,4 - 66,66 % oblast středních hodnot,
66,7 - 100 % oblast vyšších hodnot.

Souhrnný ternární diagram (obr.4.28) je vypracován pro dobu 20 min. Celkem /155/ byly tyto diagramy zpracovány pro doby 2, 4, 6, 10, 15, 20 a 60 min a pro únosný rozsah práce zde nejsou uvedeny. V diskusi výsledků jsou však zahrnuty i zjištění při ostatních časech.

4.4.3 Kinetika rozpouštění

Tento parametr je v ternárním diagramu vyjádřen jako okamžitá rychlost rozpouštění pigmentu $/\text{mg.l}^{-1}\text{min}^{-1}/$. V krátkých časech 2-3 minuty se maximálních hodnot dosahuje v barvicí směsi Kortamol SS - Ligrafo ASK, a to $14,45 \text{ mg.l}^{-1}\text{min}^{-1}$. Ve dvacáté minutě rozpouštění se maximum rychlosti rozpouštění přesouvá k bináru Kortamol NNO - Ligrafo ASK a v souladu s teorií se hodnoty okamžité rychlosti rozpouštění celkově snižují ($0,93 \text{ mg.l}^{-1}\text{min}^{-1}$) (obr.4.25).

Okamžitá rychlost rozpouštění barviva v barvicí lázni má vliv na dosycování laminární vrstvy barviva, která přímo ovlivňuje sorpci barviva na povrchu vlákna.

Aby mohlo být dosaženo egálního vybarvení, je nutné zajistit v barvicí lázni v každém časovém úseku barvení dostatek rozpouštěného "aktivního" barviva, které je přiváděno dostatečně rychle k jednotlivým barveným vláknům. Nabídka barviva vláknu je tedy závislá na intenzitě proudění lázně a na okamžité rychlosti rozpouštění barviva.

Přívod barvicí lázně vláknům závisí na konstrukci barvicího zařízení (dimenzování čerpadel, intenzita pohybu barveného substrátu), a je tedy záležitostí koncepce tohoto zařízení. Z tohoto hlediska, má-li být dosaženo egálního vybarvení, musí

být nabídka "aktivního" barviva vláknu vyšší, než je jeho okamžitá sorpce vláknem. K získání dobré egality vybarvení je rovněž nutná "prostorová" migrace barviva barveným materiálem. I tato migrace vyžaduje m.j., aby barvivo bylo v rozpuštěné formě.

V případě, že část vlákna je lázni saturována nedostatečně, nejsou v této části plně využity maximální kinetické parametry barvení a dochází k nižšímu vytažení barviva, což se v celku projeví jako neegalita vybarvení.

V této souvislosti nutno též brát v úvahu, že podíl nerozpuštěného barviva se významně podílí na celkovém odporu barveného substrátu. Kdyby při malé kinetice rozpouštění stoupl odpor substrátu na hodnotu, která přesahuje maximální projektovaný tlak v čerpadle, průtok lázně substrátem by se zastavil a barvicí proces přerušil. Tento extrémní případ zpravidla nenastává, ale velmi často se v celém barveném objemu polyesterové vložky vyskytují místa, kde je odpor větší než v jiné části, a čerpaná lázeň si najde cestu minimálního odporu a vytvoří v barveném substrátu "kanály", kterými lázeň prochází relativně snadno, a tím dochází k neegálnímu vybarvení. Vliv poměru rozpuštěného a nerozpuštěného disperzního barviva je při těchto dějích evidentní.

Je samozřejmé, že při reálném barvení existuje nekonečně mnoho hodnot tlaků, pod kterými vstupuje zušlechťovací lázeň do hmoty substrátu mezi jednotlivá primární vlákna. Tyto dílčí tlaky vznikají velkým množstvím jednotlivých těžko definovatelných odporů, které klade lázni textilní substrát a které jsou m.j. také ovlivněny okamžitým poměrem rozpuštěného a nerozpuštěného disperzního barviva, což vyjadřují hodnoty těchto parametrů v ternárním diagramu.

Původní tlak, který vyvozují např. čerpadla tlakových bar-

vicích aparátů, popř. proud lázně v trysce u hydrodynamických barvicích zařízení, se diferencuje podle těchto odporů, takže nejpravděpodobnějším výsledkem je škála tlaků mezi maximem před vstupem do textilního substrátu a minimem, které se při vysokých odporech blíží nule.

V extrémních případech, kdy je kinetika rozpouštění malá, dochází i k nafiltrování agregovaného barviva na barvený substrát. Tato závada se nejčastěji vyskytuje při barvení plošných textilií v nábalu a u křížem soukaných cívek.

Výsledky zjištěné kinetiky rozpouštění umožňují exaktněji definovat požadavky konstruktéra a technologa na vlastnosti disperzního barviva. Zvláště také proto, že odpor barveného substrátu způsobený použitým barvivem je experimentálně měřitelný (kap. 2.5.2).

Je přirozené, že poměrně složité děje, jaké probíhají při barvení polyesterových vláken disperzními barvivy, musíme posuzovat komplexně a tato studie je dílčím příspěvkem, který má umožnit exaktnější pohled na celkový zušlechťovací proces z hlediska kinetiky rozpouštění disperzního barviva.

4.4.4 Kinetika barvení polyesterových vláken

Je výrazně závislá na poměru dispergátorů a na době barvení. Pro hodnocenou soustavu se nejvyšší hodnoty pohybují pro první minutu barvení v oblasti maximální koncentrace Kortamolu SS ($0,746 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) a ve dvacáté minutě barvení se maximum nachází v bináru Kortamol SS - Kortamol NNO s hodnotou $0,188 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (obr.4.26). Vztahy mezi kinetikou rozpouštění a kinetikou barvení budou diskutovány na závěr kapitoly s využitím souhrnného diagramu (obr.4.28).

Při rozboru samotné kinetiky barvení je vliv dispergátorů výrazný ještě v čase 20 min, což ukazuje dílčí látková bilance

barvicího děje, která vyplývá z hodnot v ternárním diagramu.

Protože kinetika barvení úzce souvisí s egalizačními vlastnostmi barviva, může být okamžitá rychlost barvení, zejména v krátkých časech, použita jako jedno z kritérií k hodnocení tohoto důležitého parametru. Při finalizaci disperzního barviva lze na základě ternárního diagramu vybrat takové oblasti poměru dispergátorů, aby bylo dosaženo optimální úrovně egalizace. Znovu nutno zdůraznit, že výsledné egalizační parametry barviva závisí na mnoha dalších činitelích (afinita barviva k barvenému substrátu, předúprava materiálu, egalizační TPP, časově-teplotní režim barvení, typ barvicího zařízení) a chování barviva rezultuje jako výsledek vzájemného působení těchto faktorů.

Z těchto hledisek nejlépe vyhovují barviva s nižšími hodnotami kinetiky barvení na začátku barvicího děje, ale s vysokou sorpcí barviva na substrát po skončeném barvení. To znamená, že rozdělení barviva mezi lázeň a vlákno (vyjádřené rozdělovacím koeficientem) je posunuto ve prospěch vlákna.

4.4.5 Barevná diference

Srovnatelné studie, jako jsou uvedeny v ternárním diagramu na obr.4.24 pro barevné diference Ostacetové oranže E-R, byly zjištěny pro další disperzní barviva /155/. Nalezené barevné diference na polyesterové tkanině v závislosti na poměru použitých dispergátorů se pohybují v rozsahu 2 stupňů šedé stupnice /154/. Z praxe je známo, že lidské oko (zacvičeného odborníka) dovede rozlišit již rozdíly v barevné diferenci, které odpovídají polovině stupně šedé stupnice a běžný spotřebitel identifikuje rozdíly asi jednoho stupně této stupnice.

Při komponování módních odstínů se v praxi používají vždy zpravidla 2-3 disperzní barviva současně. Tím se do barvicí lázně dostává kromě 2-3 typů barevných pigmentů řada dispergáto-

ná různých složení a "barevnosti".

Ke změnám výsledného odstínu vybarvení v závislosti na době barvení může docházet známým mechanismem blokování disperzních barviv, ale také, jak jsme nově dokázali, vlivem dispergátorů. Jak vyplývá z Hunterových diagramů na obr.4.22 a 4.23, je výsledný posun odstínu závislý nejen na poměru dispergátorů v barvicí lázni, ale srovnáním těchto diferencí v časové závislosti pro konstantní poměr dispergátorů rezultují rovněž významné barevné difference.

Přitom je nutno respektovat skutečnost, že jako typ bylo zvoleno vybarvení v lázni se stejným hmotnostním poměrem dispergátorů, tedy takové vybarvení, kdy je barevná difference nejmenší. Jestliže se jako typ zvolí vybarvení v lázni, která obsahuje pouze jeden dispergátor (jednu složku), pak jsou výsledné barevné difference ještě výraznější.

Srovnáním hodnot kinetiky rozpouštění, kinetiky barvení, difúze, solubilizace a barevné difference v ternárním diagramu lze posoudit ve vzájemných vazbách sledované parametry. Výsledky zde uvedené jsou pro optimalizaci složení barvicí lázně exaktním vodítkem. Tak v okolí vzorků (obr.4.28) 2, 3, 4, 5, 9 je oblast, kdy kinetika rozpouštění převyšuje kinetiku barvení. Barviva o tomto složení budou poskytovat nejvíce rozpuštěného barviva v daném čase, což umožní optimální dosycování vrstvy barviva adsorbovaného na vlákne. Tento děj je též předpokladem dobré migrace a egalizace. Rovněž se zde dosahuje příznivého poměru mezi barvivem v roztoku a v disperzi, což přispívá ke snadnějšímu průchodu lázně substrátem a snižuje nebezpečí nafiltrování barviva. V okolí vzorku 6 se dosahuje max. kinetiky barvení. Přibližně ve stejné úrovni je kinetika barvení rozpuštěného barviva v okolí vzorku 1.

4.4.6 Závislost difúze Ostacetové žlutě E-L5R a Ostacetové oranže E-R na poměru použitých dispergátorů

K hodnocení difúze barviva v soustavě disperzní barvivo - dispergátory - polyesterové vlákno bylo použito zdánlivého difúzního koeficientu $D / m^2 \cdot s^{-1}$. Výraz "zdánlivý" se používá proto, že při jeho výpočtu se neberou v úvahu všechny proměnné okrajové podmínky, které jsou v reálné barvicí lázni složité a často těžko definovatelné. Exaktní matematický popis je obtížný, ne-li nemožný /133,156,157/.

Přitom význam rychlosti difúze barviva do vlákna je pro praktickou koloristiku zásadní, m.j. proto, že ve většině případů jde o nejpomalejší děj celého barvicího procesu (kap.2). Jeho urychlení (přenašeče, urychlovače barvení, barvení při vysokých teplotách) umožňuje podstatné zvýšení produktivity práce bareven.

Znalost difúzního koeficientu pro určité poměry používaných dispergátorů umožňuje m.j. finalizovat barviva se stejným, resp. přibližně stejným difúzním koeficientem. Stejně difúzní parametry takto finalizovaných barviv zajišťují jejich vzájemnou kombinovatelnost, aniž by docházelo k vzájemnému blokování, což má za následek nižší vytažení blokování barviva z lázně (odpadní vody) a těžko definovatelnou změnu odstínu, závislou na době barvení.

Pro stanovení a výpočet zdánlivého difúzního koeficientu v této studii bylo použito těchto metod /133/:

- metoda násobné membrány (BASF - kombitest);
- stanovení z hloubky proniku barviva do modelového vlákna;
- výpočet z kinetických dat barvení polyesterové textilie.

BASF - kombitest se experimentálně provádí tak, že se asi 50 cm polyesterové fólie známé tloušťky, šíře asi 3,5 cm pevně

navine na skleněnou tyčinku průměru 0,5 cm. Konce navinuté fólie se na bocích nábalu pečlivě zataví, aby nemohlo barvivo vniknout do nábalu vzlínáním. Přes volný konec navinuté fólie se přiloží dřevěná tyčinka, která se pevně k návinu přitlačí převázáním. Takto připravený vzorek fólie se barvil v tlakové nádobě při 130°C 60 minut ve směsi dispergátorů (obr.4.21). V místě, kde přiléhá na nábal dřevěná tyčinka, se fólie nebarví a po jejím rozvinutí rozdělí tento neobarvený pruh fólie na několik obarvených čtverců. Podle počtu zabarvených čtverců a tloušťky fólie se určí celková hloubka proniku barviva.

Zdánlivý difúzní koeficient se počítá ze vztahu

$$D = \frac{x^2}{16 t} \quad /m^2 \cdot s^{-1}/, \quad (4-8)$$

kde x je hloubka proniku barviva hmotou polyesteru $/m/$ a
 t doba barvení $/s/$.

Pro stanovení difúzního koeficientu z hloubky proniku barviva do vlákna se barvila za srovnatelných podmínek (obr.4.21) polyesterová žíně (polyethylentereftalát) průměru 0,4 mm. Příčné řezy tohoto modelového vlasce se připravily ručním mikrotomem a na lanametri se změnila hloubka proniku barviva. Zdánlivý difúzní koeficient se vypočte podle vztahu

$$D = \frac{x^2}{2 t}, \quad (4-9)$$

kde x je hloubka proniku barviva do polyesterové žíně $/m/$ a
 t doba barvení potřebná k dosažení hloubky proniku x
 $/s/$.

Pro výpočet difúzního koeficientu z kinetických dat barvení bylo využito vytahovacích křivek (kap.4,4,4) a těchto vztahů

/157/:

$$D = \frac{(0,43 \cdot r \cdot C_{b\infty} / C_{bo})^2}{\mathcal{H} \cdot C_{\infty}} \quad , \quad (4-10)$$

$$\mathcal{H} = \frac{1/C_t}{1/\sqrt{t}} \quad , \quad (4-11)$$

kde C_t je průměrná koncentrace barviva ve vlákne v čase t
/g.kg⁻¹/ ;

t doba barvení /s/ ;

C_{∞} průměrná koncentrace barviva v čase $t \rightarrow \infty$
/g.kg⁻¹/ ;

$C_{b\infty}$ rovnovážná koncentrace barviva v lázni /kg.m⁻³/ ;

C_{bo} počáteční koncentrace barviva v lázni /kg.m⁻³/ .

V další variantě výpočtu bylo použito Hillova vztahu

$$D = \frac{6,21545 \cdot 10^{-2} \cdot r^2}{t_{1/2}} \quad , \quad (4-12)$$

kde $t_{1/2}$ je poločas barvení /s/ ;

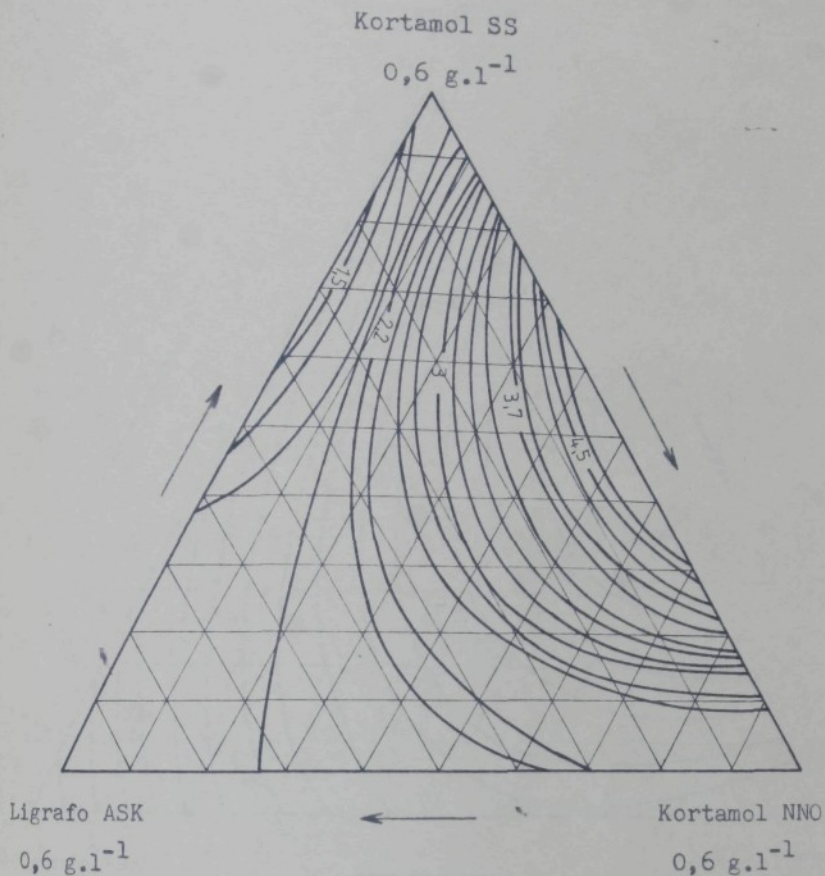
r poloměr barveného vlákna /m/ .

Srovnatelné výsledky poskytuje i výpočet zdánlivého difúzního koeficientu podle vztahu

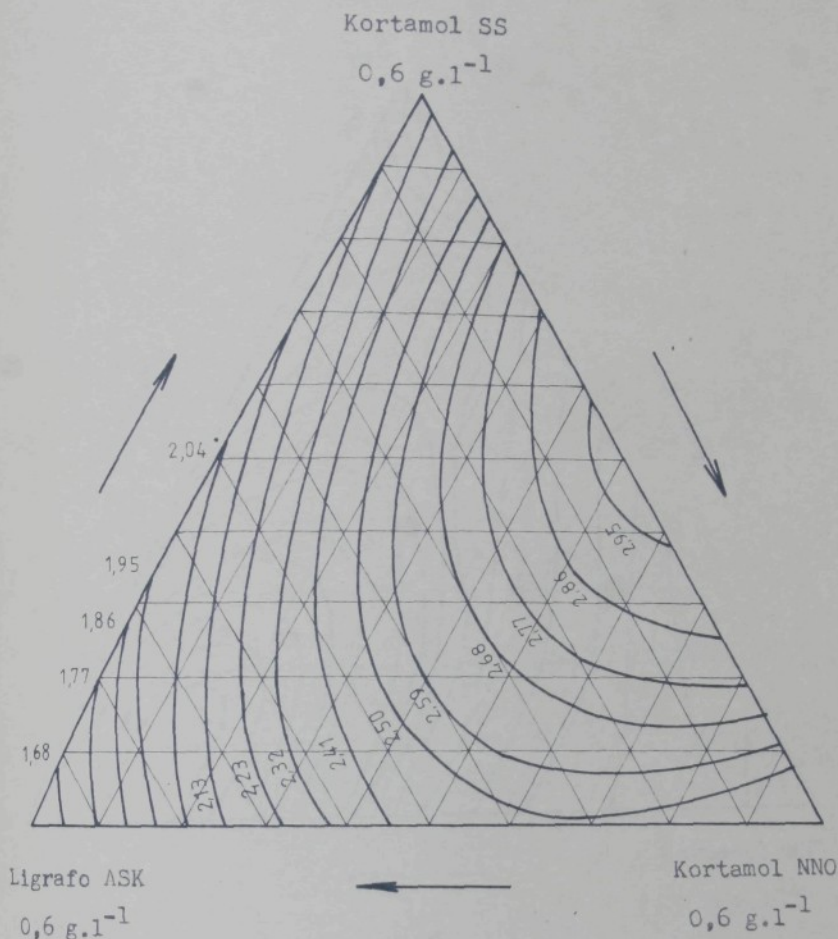
$$D = \frac{r^2}{t_{1/2}} \left(1,36 + \frac{2,64}{1 - E_s} \right)^{-2} \quad , \quad (4-13)$$

kde E_s je stupeň vyčerpání lázně v rovnovážném stavu .

Zjištěné hodnoty difúzních koeficientů pro deset základních směsí dispergátorů (obr.4.21) byly použity k výpočtu izoliní v ternárním diagramu (obr.4.29 - 4.34).



Obr.4.29 Izolinie zdánlivých difúzních koeficientů při difúzi
Ostacetové žlutě E-L5R do polyesterového substrátu
při teplotě 130°C ve směsi tří dispergátorů.
Stanoveno metodou BASF - kombitest.
Hodnoty difúzních koeficientů jsou uvedeny v 10⁻¹³
m².s⁻¹.



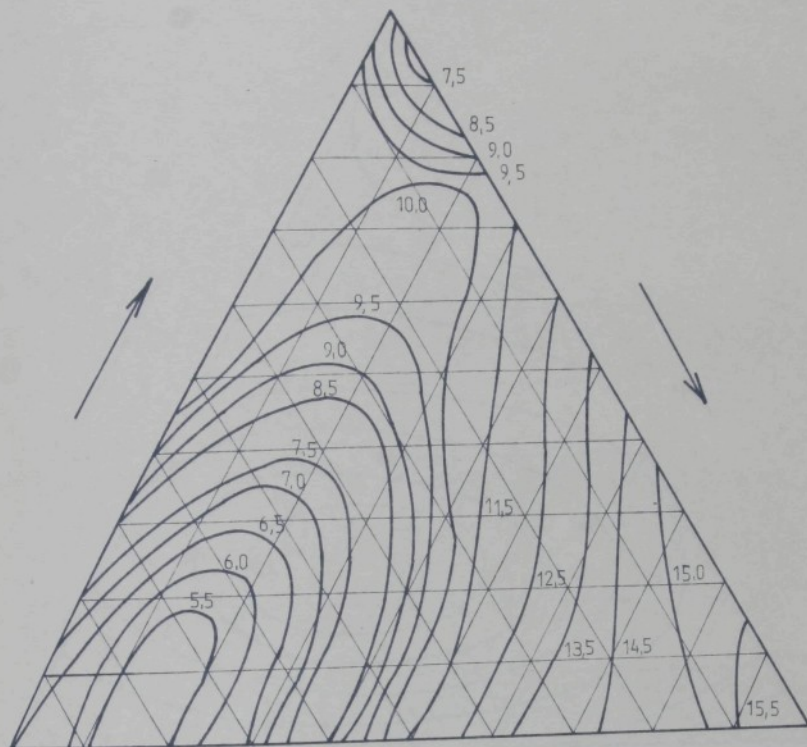
Obr.4.30 Izolinie difúzních koeficientů při difúzi Oranžové E-R do polyesterového substrátu při teplotě 130°C ve směsi tří dispergátorů.

Stanoveno metodou BASF - kombitest.

Hodnoty difúzního koeficientu jsou uvedeny v $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Kortamol SS

$0,6 \text{ g.l}^{-1}$



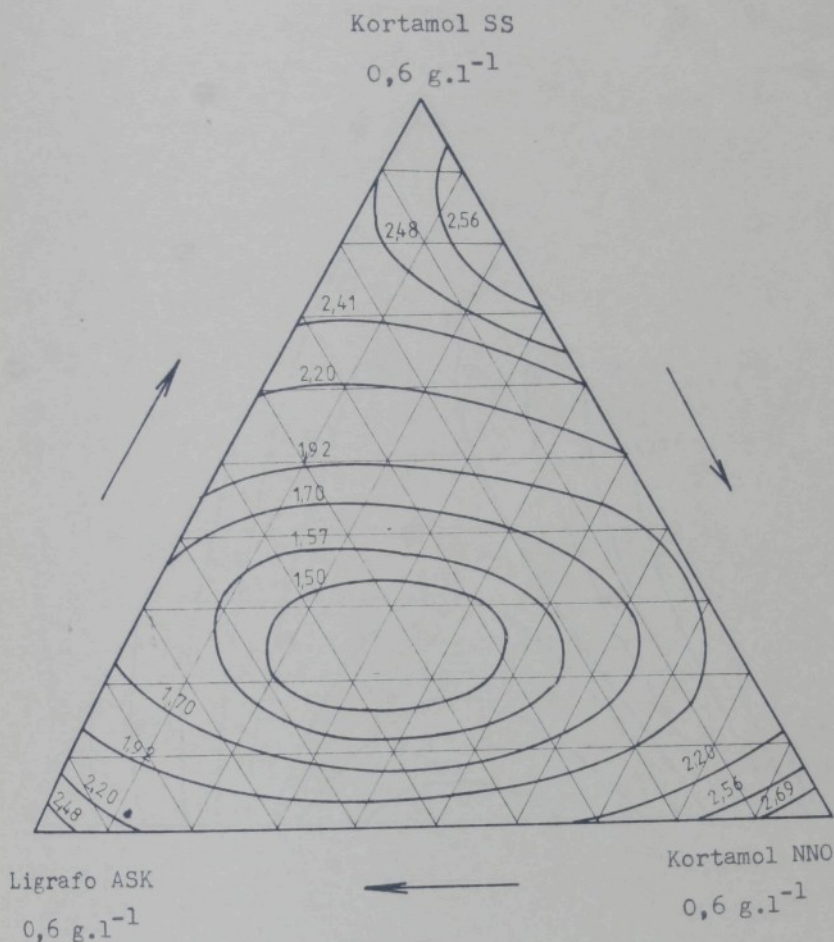
Lagrafo ASK

$0,6 \text{ g.l}^{-1}$

Kortamol NNO

$0,6 \text{ g.l}^{-1}$

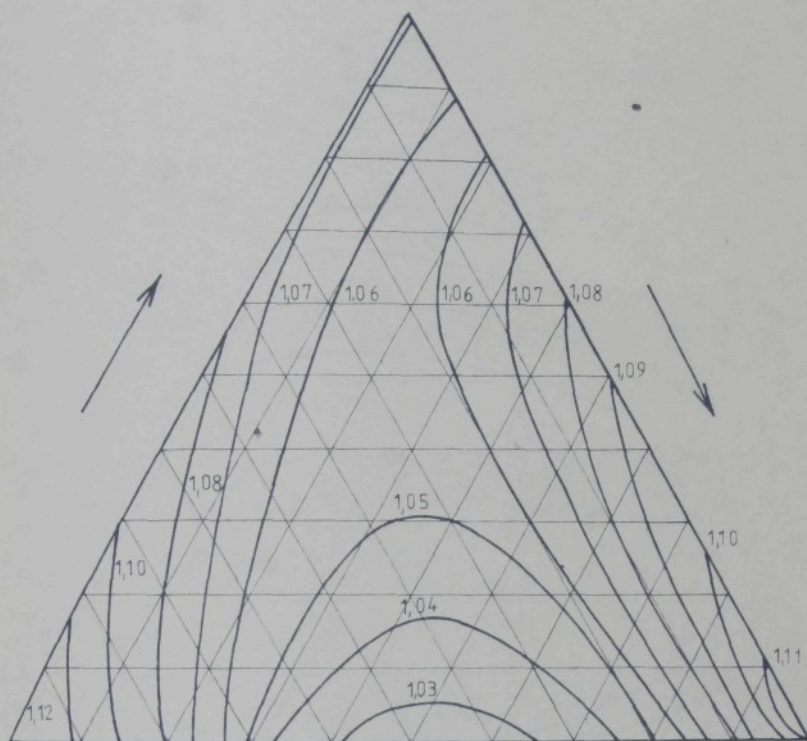
- Obr.4.31 Izolinie difúzních koeficientů při difúzi Ostacetové oranže E-R do polyesterového substrátu při teplotě 130°C ve směsi tří dispergátorů. Stanoveno z hloubky proniku barviva do vlákna. Hodnoty difúzního koeficientu jsou uvedeny v $10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.



Obr.4.32 Izolinie difúzních koeficientů při difúzi Ostacetové oranže E-R do polyesterového substrátu při teplotě 130°C ve směsi tří dispergátorů. Počítáno z kinetických dat barvení podle vztahu (4-10). Hodnoty difúzního koeficientu jsou uvedeny v $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Kortamol SS

$0,6 \text{ g.l}^{-1}$



Ligrafo ASK

$0,6 \text{ g.l}^{-1}$

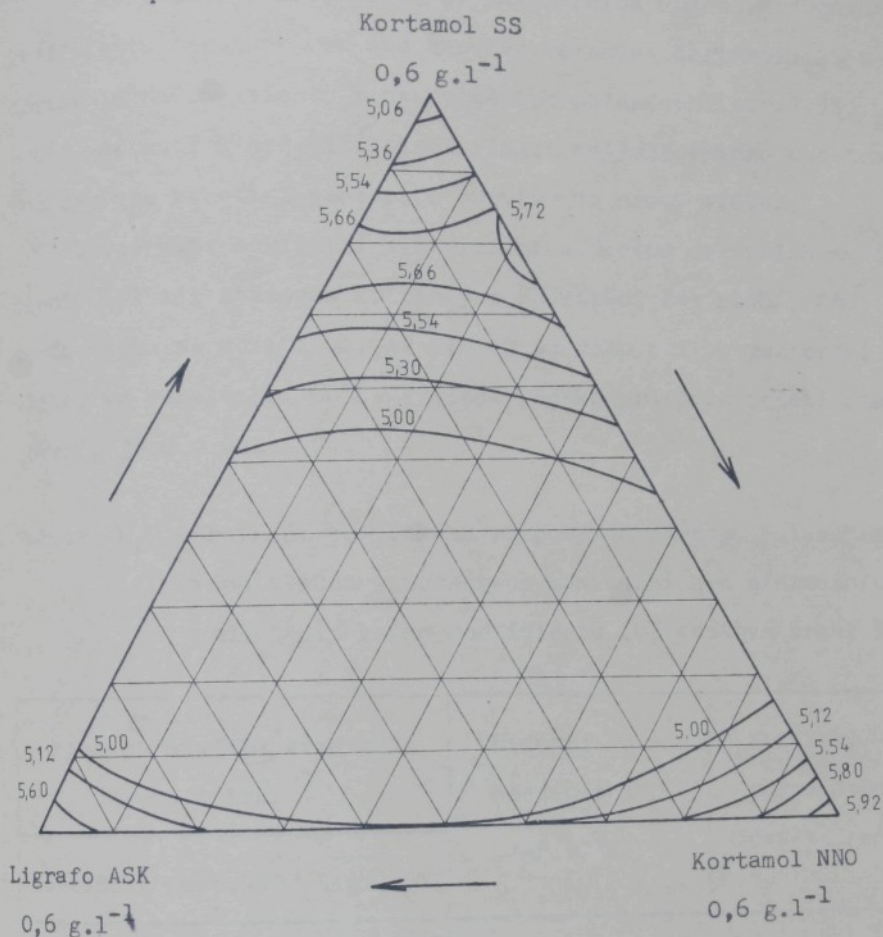
Kortamol NNO

$0,6 \text{ g.l}^{-1}$

Obr.4.33 Izolinie difúzních koeficientů při difúzi Ostacetové oranže E-R do polyesterového substrátu při teplotě 130°C ve směsi tří dispergátorů.

Počítáno z kinetických dat barvení podle vztahu (4-12).

Hodnoty difúzního koeficientu jsou uvedeny v $10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.



Obr.4.34 Izolinie difúzních koeficientů při difúzi Ostacetové oranže E-R do polyesterového substrátu při teplotě 130°C ve směsi tří dispergátorů.
Počítáno z kinetických dat barvení podle vztahu (4-13).
Hodnoty difúzního koeficientu jsou uvedeny v 10⁻¹³ m².s⁻¹.

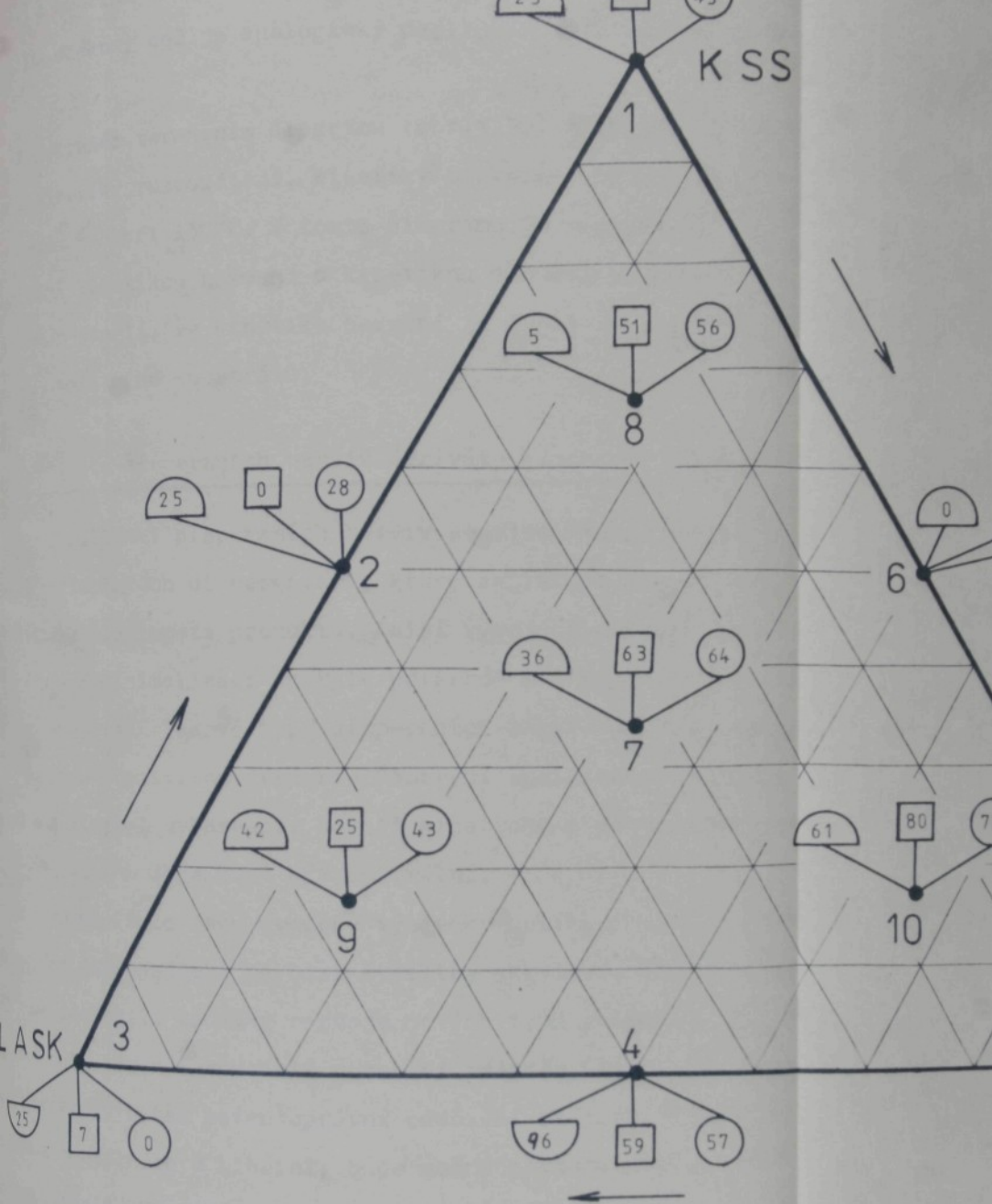
Z výsledků je zřejmé, že se maximálních hodnot difúzního koeficientu dosahuje pro obě barviva ve směsi Kortamolu SS a Kortamolu NNO. V těchto koncentračních oblastech (obr.4.35, bod 6) dochází k největší plastifikaci polyesterového substrátu, což zvyšuje kinetiku penetrace barviva do hmoty vlákna.

U vzorků s maximální a minimální hodnotou difúzních koeficientů byl též stanoven kritický rozpouštěcí čas /158/. Při tomto testu se měří doba, za kterou se rozpustí polyesterové vlákno ve fenolu při 60°C. Výsledky, jako průměr z deseti stanovení, jsou v tab.4.7 .

Tabulka 4.7 Srovnání kritického rozpouštěcího času polyesterového vlákna v oblastech maximálních a minimálních hodnot difúzního koeficientu (Ostacetová oranž E-R)

Koncentrace dispergátorů /hmotn.díly/			Difúzní koeficient D /m ² .s ⁻¹ /	Kritický rozpouštěcí čas t /s/
Kort.SS	Kort.NNO	Ligr.ASK		
0,5	0,5	0	max. 2,95.10 ⁻¹²	92,5
0	0	1	min. 1,68.10 ⁻¹²	80,3
nebarvené vlákno				67,5

Z výsledků v tab.4.7 vyplývá, že při barvení polyesterových vláken ve směsi použitých dispergátorů dochází ke změnám nadmolekulární struktury vlákna, které jsou závislé na poměru použitých dispergátorů v barvicí lázni. Rozdíly v hodnotách kritického rozpouštěcího času ukazují, že plastifikačním účinkem dispergátorů se může měnit původní poměr krystalické (uspo-



Obr. 4.35 Srovnání hodnot kinetiky rozpouštění, kinetiky barvení a difúze Ostacetové

řádané) a amorfní fáze. Při tom dochází k uvolnění latentní nestability vlákna, což je analogický děj, jaký probíhá při fixaci.

V souhrnném ternárním diagramu (obr.4.35) jsou porovnány hodnoty kinetiky rozpouštění, kinetiky barvení a difúze Ostacové oranže E-R při 130°C. V tomto diagramu je nápadná shoda hodnot mezi kinetikou barvení a kinetikou difúze. To dokazuje v souladu s teorií, že kinetika barvení je limitována difúzními parametry barveného substrátu.

4.5 Finalizace disperzních barviv deriváty kyseliny akrylové

Pro finalizaci disperzních barviv se v současné době používá řada klasických dispergátorů, které zajišťují standardní koloristické vlastnosti produktu. Další vývoj disperzních barviv směřuje k minimalizaci energie potřebné k fixaci barviva na textilní substrát. Takové typy disperzních barviv se musí vyznačovat vysokou stabilitou disperze, dobrými egalizačními vlastnostmi a stálostí vybarvení. Rovněž kinetické a rovnovážné parametry barvicího děje musí být optimální.

V této kapitole jsou uvedeny výsledky aplikace nových typů polymerních dispergátorů na bázi kyseliny akrylové. Těmito pracemi jsme zachytili začátky rozvoje nových typů polymerních dispergátorů. Na základě rozsáhlé patentní rešerše (1988), na které spolupracovalo též patentoprávní oddělení Státního výzkumného ústavu textilního v Liberci, bude možné některé postupy patentově chránit (PV 0652-88).

Materiálově je výroba těchto nových typů disperzních barviv zajištěna rozvojem akrylátové chemie v n.p. Chemické závody v Sokolově.

4.5.1 Experimentální část

Pro přípravu vzorků barviv byla zvolena úprava mokrým mletím na laboratorním mlecím zařízení, sestávajícím z mlecí nádoby umístěné v chladicí lázni a nerezového kotouče průměru 70 mm poháněného elektromotorem s plynulou regulací otáček od 0 do 500 ot.min⁻¹. Jako mlecí tělíska byla použita skleněná balotina 2,6 (průměr skleněných kuliček je 0,8 mm). Tento způsob je sice časově náročný, ale byl zvolen záměrně, protože se nejvíce přibližuje podmínkám mletí používaným v praxi, a navíc oproti jiným laboratorně používaným metodám přípravy jemné disperze barviva má tu přednost, že se do připravované disperze nezavádí další přídavné látky (kyseliny, rozpouštědla apod.).

Průběh mletí byl po 0,5 hodině kontrolován kapkovým testem (kap.2.5.2). Mletí bylo ukončeno, jestliže zředěná disperze vybarvila na filtračním papíru Filtrak 389 rovnoměrně zbarvenou vrstvu bez výrazně ohraničeného středu a patrných mikročástic. Minimální doba mletí byla 6 hodin.

Mletá směs byla sestavována tak, aby obsahovala celkové množství sušiny 40 %, tj. pigmentu barviva a dispergátoru. Protože jsme vycházeli z předběžných experimentů, které ukázaly, že polymerní dispergátor bude účinný v menší koncentraci než doposud používané dispergátory, byl zvolen obsah dispergátoru v sušině finalizovaného barviva 1, 2, 5, 10 a 50 % oproti běžně používaným 60 % při použití klasického dispergátoru.

Polymerními dispergátory byly finalizovány tyto pigmenty červených barviv:

Ostacetový šarlat S-L2G ,

Ostacetový šarlat E-G ,

Ostacetová námořnická modř S-G .

4.5.1 Experimentální část

Pro přípravu vzorků barviv byla zvolena úprava mokrým mletím na laboratorním mlecím zařízení, sestávajícím z mlecí nádoby umístěné v chladicí lázni a nerezového kotouče průměru 70 mm poháněného elektromotorem s plynulou regulací otáček od 0 do 2500 ot.min⁻¹. Jako mlecí tělíska byla použita skleněná balotina č.6 (průměr skleněných kuliček je 0,8 mm). Tento způsob je sice časově náročný, ale byl zvolen záměrně, protože se nejvíce přibližuje podmínkám mletí používaným v praxi, a navíc oproti jiným laboratorně používaným metodám přípravy jemné disperze barviva má tu přednost, že se do připravované disperze nezavádí další přídavné látky (kyseliny, rozpouštědla apod.).

Průběh mletí byl po 0,5 hodině kontrolován kapkovým testem (kap.2.5.2). Mletí bylo ukončeno, jestliže zředěná disperze vytvořila na filtračním papíru Filtrak 389 rovnoměrně zbarvenou skvrnu bez výrazně ohraničeného středu a patrných mikročástic. Maximální doba mletí byla 6 hodin.

Mletá směs byla sestavována tak, aby obsahovala celkové množství sušiny 40 %, tj. pigmentu barviva a dispergátoru. Protože jsme vycházeli z předběžných experimentů, které ukázaly, že polymerní dispergátor bude účinný v menší koncentraci než dosud používané dispergátory, byl zvolen obsah dispergátoru v sušině finalizovaného barviva 1, 2, 5, 10 a 50 % oproti běžně používaným 60 % při použití klasického dispergátoru.

Polymerními dispergátory byly finalizovány tyto pigmenty disperzních barviv:

Ostacetový šarlat S-L2G ,

Ostacetový šarlat E-G ,

Ostacetová námořnická modř S-G .

Jako polymerní dispergátory byly použity tyto kopolymery kyseliny akrylové:

- a) ethylester kys.akrylové + kys.akrylová 10 hmotn.% ;
- b) ethylester kys.akrylové + kys.akrylová 30 hmotn.% ;
- c) butylester kys.akrylové + kys.akrylová 10 hmotn.% ;
- d) butylester kys.akrylové + kys.akrylová 30 hmotn.% .

Polymerní dispergátory byly aplikovány ve dvou formách (tab.4.8), a to disperzní a roztokové. Roztoková forma (vysokomolekulární sodná sůl kopolymeru) byla připravena z emulzní formy disperze potenciometrickou neutralizační titrací 1 N hydroxidem sodným do bodu ekvivalence.

Na základě průběhu mletí a barvicích testů bylo vybráno 6 vzorků disperzí s polymerním dispergátorem, které byly dále porovnány se srovnávacím (klasickým) vzorkem barviva. Srovnávací vzorek barviva byl připraven mletím

0,33 hmotn.d. pigmentu disperzního barviva ,

0,33 hmotn.d. Kortamolu SS ,

0,33 hmotn.d. Kortamolu NNO .

Jak vyplývá z tab.4.8, bylo testováno celkem 40 typů disperzních barviv a do konečného výběru postoupily jen vzorky s dobrými vytahovacími parametry, které současně vyhověly požadavkům snadného mletí. Barviřské vlastnosti byly hodnoceny na základě kinetických studií provedených na tlakovém laboratorním patronovém zařízení Scourotester FE. Barvení bylo prováděno při délce lázně 1:40 v lázni obsahující $2 \text{ g.l}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, jejíž pH bylo dále upraveno přidavkem 10%ní HCOOH na hodnotu 5,3-5,5. Koncentrace finalizované disperze barviva byla spočtena pro všechny vzorky tak, aby odpovídala koncentraci 1 % čistého pigmentu barviva z hmoty barveného materiálu, kterým byla polyesterová tkanina (kap.4.1.1).

Tabulka 4.8 Složení vzorků barviv finalizovaných polymerními dispergátory pro pigment Ostacetové brilantní červeně E-LB

Složení kopolymeru	hm.% KA v kop.	Forma +)	Obsah polymer.disper. v hm.% v sušině barviva				
			1	2	5	10	50
ethylester kys.akrylové a kyselina akrylová	10	R	1	2	3	4	5
		E	6	7	8	9	10
	30	R	11	12	13	14	15
		E	16	17	18	19	20
	10	R	21	22	23	24	25
		E	26	27	28	29	30
butylester kys.akrylové a kyselina akrylová	30	R	31	32	33	34	35
		E	36	37	38	39	40

+) E - vodná emulze kopolymeru

R - vysokomolekulární roztok sodné soli kopolymeru

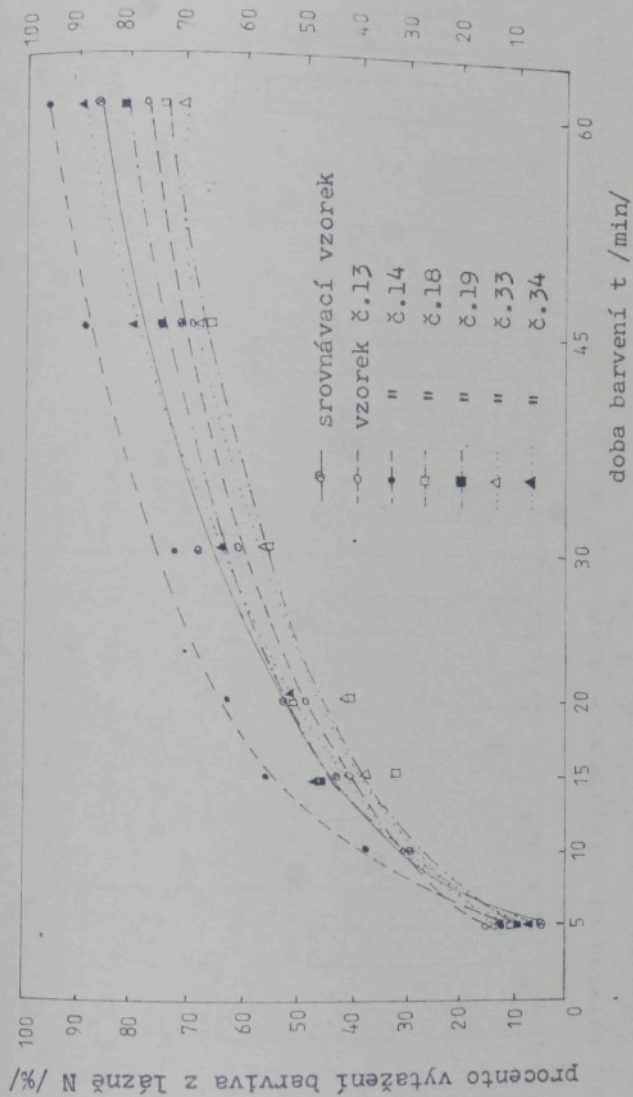
/// - vzorky, které vyhověly z hlediska snadného mletí při vysokém stupni vytažení barviva na vlákno

Barvený materiál smočený v dest. H_2O byl vložen za laboratorních podmínek do barvicí lázně a poté barven v zařízení vyhřátém na $130^{\circ}C$. Barvení bylo přerušováno v časech 5, 10, 15, 20, 30, 45 a 60 minut ponořením patrony do studené tekoucí vody, aby bylo možno vyhodnotit průběh kinetiky barvení. Koncentrace pigmentu na vlákne byla stanovena spektrofotometricky z chlorbenzenového extraktu přesně naváženého vzorku obarveného materiálu. Hodnoty koncentrace barviva na vlákne byly získány jako průměr ze tří barvení. Na obr.4.36 je znázorněn průběh kinetiky barvení těmito vzorky ve srovnání s klasickým barvivem pro Ostacetovou brilantní červen E-LB. Souhrnné výsledky pro všechna zkoušená barviva jsou na obr.4.37 .

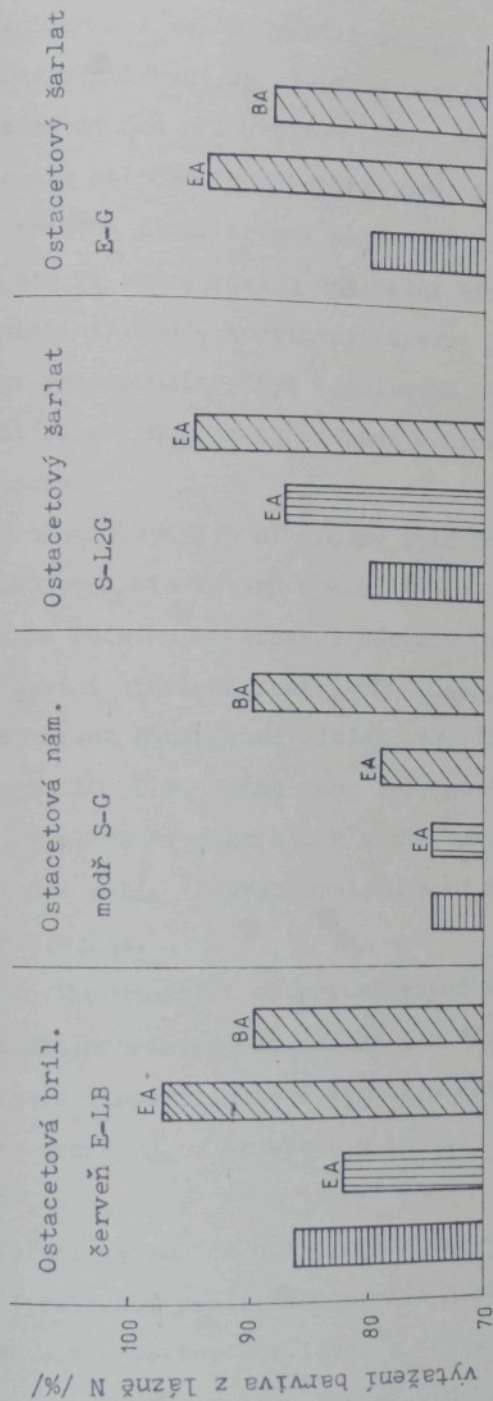
4.5.2 Výsledky a diskuse

Na začátku práce s polymerními dispergátory bylo nutné rozhodnout, jaké typy pro finalizaci disperzních barviv vybrat, abychom dosáhli přijatelnou stabilitu disperze a dobré vytažení barviva na polyester. V prvním přiblížení jsme použili analogie s hodnotou HLB' ("Hydrophylic-Lypophylic Balance"), která se používá k hodnocení hydrofilně-hydrofobních vlastností tenzidů. Předpokládali jsme, že hydrofobní část polymerního dispergátoru se váže k hydrofobní (méně polární) části barviva a hydrofilní část zajišťuje spojení s vodným, tedy polárním prostředím. Orientačně jsme spočítali molekulovou hmotnost hydrofobní a hydrofilní části akrylového kopolymeru a vybrali jsme produkty, u nichž je hydrofobní a hydrofilní podíl přibližně stejný. Tyto produkty nám podle našich představ "na míru" syntetizoval VÚSPL v Pardubicích (Ing.Šňupárek,CSc.).

I když jsme s produkty vybranými touto metodou dosáhli dobrých výsledků, nepovažujeme ji za zcela exaktní, protože je zde řada nejasností, které neumíme přesně vysvětlit (sterické



Obr.4.36 Kinetika barvení polyesteru při 130°C vybranými vzorky rozdílně finalizovaných barviv (Ostacetová brilantní červeně E-LB) polymerními dispergátory ve srovnání s klasickou úpravou (srovnávací vzorek)



Obr. 4.37 Vytažení barviva na polyesterovou tkaninu po 60 min barvení při 130°C s různě finalizovanými disperzními barvivy

Finalizace:

▨ klasický dispergátor

▧ roztok sodné soli kopolymeru

▩ emulzní polymer

EA ethylester - kys. akrylová

BA butylester - kys. akrylová

zabrany, konfigurační bočních řetězců, solvatace) a které čekají na další zpracování ve spolupráci se specialisty jiných oborů.

Z experimentů vyplývá, že dobrou stabilitu finálního barviva lze dosáhnout jen při určitém poměru hydrofobní a hydrofilní části molekuly polymerního dispergátoru. Ten pak vykazuje optimální adsorpci na finalizovaný pigment a současně dobré parametry dispergace ve vodné fázi s optimální afinitou k vláknu.

Při hledání vhodné kombinace barevný pigment - polymerní dispergátor bylo použito čtyř kopolymerů kyseliny akrylové vzájemně se lišících poměrem hydrofobní a hydrofilní složky v řetězci polymeru.

Změna obsahu hydrofobní složky byla dosažena jednak změnou hmotnostního procenta esteru v kopolymeru (70 nebo 90 %), jednak různou délkou bočního esterového řetězce (ethylester, butylester), která mění sterické poměry při adsorpci na povrch pigmentu barviva. Obsah hydrofilní složky, kyseliny akrylové, se měnil v rozmezí 10-30 %. Kromě toho byly poměry při adsorpci ovlivněny i tím, že produkt byl k mleté směsi přidáván jednak ve formě sodné soli, tj. vysokomolekulárního roztoku, jednak ve formě vodné emulze.

Z celkového množství 40 připravených vzorků (tab.4.8) celkem 6 vyhovělo požadavku, že v době 6 hod vytvořily mletím relativně jemnou disperzi, která vyhověla při hodnocení kapkovým testem. Tyto vzorky jsou označeny v tabulce číslly 13, 14, 18, 19, 33 a 34.

Ze složení vybraných dispergátorů se ukázalo, že nejvhodnější pro finalizaci použitého barviva jsou kopolymery obsahující 30 hmotn.% kyseliny akrylové, a to ve formě vysokomolekulárního roztoku její sodné soli (tab.4.8 vzorky 13, 14, 33 a 34). Při porovnání ethyl- a butylesteru se jako vhodnější jevil

ethylester (vzorky 13, 14, 18 a 19, který byl schopen vytvořit jemnou disperzi i ve spojení s kyselinou akrylovou ve formě emulze, popř. s nižší koncentrací kyseliny akrylové (10 %). Nejhorších výsledků bylo dosaženo kombinací butylesteru a 10%ní kyseliny akrylové, kde zvláště při vyšších koncentracích docházelo hned v první fázi mletí k flokulaci směsi a tvořily se kulové útvary o průměru několika mm.

Mletí vybraných směsí probíhalo ustáleně. V počáteční fázi sejevila tendence k pění, ne však větší než u srovnávacího vzorku s klasickými dispergátory. Ke konci mletí směsi houstly a bylo třeba přidat 5-10 ml vody. Ve všech případech bylo mletí s polymerními dispergátory ukončeno do 3 hod v porovnání se 6 hod u srovnávacího vzorku. U směsí obsahujících butylester se po 2 hod mletí objevila tendence opětného hrubnutí.

Při porovnání kinetiky barvení vzorky s polymerními a klasickými dispergátory (srovnávacím vzorkem) nebyl zjištěn žádný výrazný vliv polymerního dispergátoru na kinetiku barvení (viz obr.4.36). Poměrně výrazný je vliv polymerního dispergátoru na procento vytažení barviva z lázně, zejména u vzorků 14 a 34, kde bylo dosaženo vyššího vyčerpání barviva než u srovnávacího vzorku, a to až o 10 %.

Také hodnocení stálosti vybarvení a barevné odchylky dopadlo u všech vzorků příznivě a bylo srovnatelné s klasickou úpravou. Pouze vzorek 33 nevyhověl z hlediska barevné odchylky a jeho stálosti byly poněkud horší.

Nejlepší z hlediska použité koncentrační řady sejevila úprava obsahující v sušině 10 % polymerního dispergátoru, kopolymeru sestávajícího ze 70 % ethylesteru a 30 % kyseliny akrylové ve formě sodné soli.

V jiné studii /159/ bylo za srovnatelných podmínek zjišťo-

váno procento vytažení barviva při koncentraci polymerního dispergátoru 8, 12 a 14 hmotn.% v sušině finálního barviva. V těchto případech bylo vytažení barviva nižší, což ukazuje, že optimální koncentrace polymerního dispergátoru je kolem 10 hmotn.%.

Z ekonomického hlediska bude účelné optimální koncentraci dále upřesňovat, např. po 0,1-0,2 hmotnostních procentech.

K srovnatelným výsledkům kinetiky barvení, jaké byly dosaženy s finalizací Ostacetové brilantní červeně E-LB, se dospělo i při finalizaci dalších pigmentů disperzních barviv.

Finalizací pigmentů disperzních barviv polymerním dispergátorem se dosahuje o 8-10 % většího vyčerpání barviva z lázně při snížení absolutního obsahu polymerního dispergátoru ve výsledném barvivu na 10 % ve srovnání s klasickou úpravou (obsah klas.dispergátorů průměrně 60 %). I když velkoobchodní cena polymerního dispergátoru (cca 12-15 Kčs.kg⁻¹) je větší než u klasického dispergátoru (cca 3-5 Kčs.kg⁻¹), vychází celková bilance materiálových nákladů ve prospěch polymerních dispergátorů, především pro vyšší vytažení barviva (pigmentu) na vlákno.

Nový typ disperzních barviv bude také vhodný pro tiskací pasty, protože ve srovnání s klasickými dispergátory minimálně ovlivňuje reologické vlastnosti past, jejichž konstantnost je během tisku nezbytná, zejména při použití rotační šablony.

Nabízí se i možnost spojit barvení s některými finálními úpravami jako je např. antistatická a nešpinivá úprava, kde se rovněž používá derivátů kyseliny akrylové. Úvodní experimenty s použitím komerčních produktů (Sokrat 2115 a 1025) k finalizaci nevedly však ani k dobré finální úpravě barviva ani k výraznější antistatické, event. nešpinivé úpravě textilního substrátu. Zřejmě také proto, že při láznovém postupu barvení je koncentrace akrylátů v lázni příliš malá. Lepší výsledky je možno

očekávat při aplikaci těchto barviv klocovacími technologiemi (Thermosol, Pad Steam).

Výsledky získané s komerčními produkty potvrzují teoretický předpoklad, že dobrou stabilitu disperze a vytažení barviva na polyester možno dosáhnout jen při určitém poměru hydrofobní a hydrofilní části polymerního dispergátoru. Vhodné polymerní dispergátory pro nový typ disperzních barviv bude nutné syntetizovat "na míru" pro vybrané skupiny pigmentů disperzních barviv.

Ověřujeme též vhodnost těchto bezbarvých polymerních dispergátorů pro dispergaci opticky zjasňujících prostředků.

4.6 Degradace disperzních barviv ligninsulfonany při různém pH

Mnoho typů disperzních barviv může degradovat během barvicího procesu v důsledku hydrolýzy, redukce nebo oxidace. Tyto nežádoucí vedlejší reakce závisí na typu použitých dispergátorů, teplotě, pH a ostatních přísadách v barvicí lázni. Jedním z nejzávažnějších faktorů je nesprávné nastavení hodnoty pH na začátku barvení a udržení této hodnoty v určitých optimálních mezích během celého barvicího cyklu (kap.2.4.2).

V této studii jsou stručnou formou uvedeny výsledky experimentálně zjištěné při studiu redukčního chování ligninsulfonanů na 3 typy azových disperzních barviv při různém pH. Záměrně nebylo ke korekci redox potenciálu ligninsulfonanu použito oxidačních látek.

4.6.1 Experimentální část

V přítomnosti ligninsulfonanu (obsah sušiny 49 %) se barvila polyesterová tkanina při různém pH barvicí lázně v mezích $\text{pH} = 4,8 - 7,6$.

K barvení byly použity tři pigmenty azových disperzních barviv:

Ostacetová žluť E-L5R (teplota barvení 130°C) ,

Ostacetová oranž E-R (teplota barvení 130°C) ,

Ostacetová námořnická modř S-G (teplota barvení 120°C) .

Při barvení Ostacetovou námořnickou modří S-G docházelo při teplotě 130°C v přítomnosti ligninsulfonanu k jejímu tavení, a proto byla zvolena teplota 120°C.

Podmínky barvení:

délka lázně 1 : 40, 3%ní vybarvení, doba barvení 60 minut při uvedené teplotě. Barvilo se na přístroji Scourotester FE.

Hodnoty pH lázně se měřily na digitálním pH-metru OP-206, a to před barvením i po ukončení barvení.

Typová barvicí lázeň obsahovala pigment disperzního barviva, 1,2 g.l⁻¹ ligninsulfonanu a pufrovací látky pro úpravu příslušné hodnoty pH (síran amonný, kyselina mravenčí, kyselina citronová, hydrogenfosforečnan sodný, tetraboritan sodný, kyselina boritá).

Hodnoty pH na začátku barvení jsou uvedeny ve výsledkových tabulkách (tab.4.9 - 4.11). Vzhledem k tomu, že se barvilo v uzavřených tlakových patronách s minimálním parním prostorem a složení lázně se nemohlo podstatně měnit odpařováním těkavých složek, byly rozdíly hodnoty pH zjištěné před a po skončeném barvení zanedbatelné. K menším změnám pH může za těchto podmínek docházet především sorpcí pufrovacích látek do polyesterového vlákna a vytěkáním do parního prostoru tlakové patrony.

U obarvených, vypraných a usušených vzorků polyesterové textilie byly na přístroji Datacolor 3890 změřeny hodnoty trichromatických složek a vypočteny barevné difference. K výpočtům bylo použito vzorců podle Huntera (kap.4.4.2).

Tabulka 4.9 Závislost změny odstínu polyesterové tkaniny barvené Ostacetovou žlutí E-L5R
v přítomnosti ligninsulfonátu při různém pH

Číslo pokusu	pH lázně	ΔL	Δa	Δb	ΔE	Stupně šedé stupnice
1	4,81	-1,7 kalnější	2,5 červenější	0,1 žlutší	3,0	3
2	5,21	3,8 jasnější	-5,5 zelenější	-2,3 modřejší	7,0	1 - 2
3	5,64	2,3 jasnější	-3,7 zelenější	-2,6 modřejší	4,3	2 - 3
4	5,69	0 typ	0 typ	0 typ	0	5
5	6,38	1,3 jasnější	-2,6 zelenější	0,6 žlutší	2,9	2 - 3
6	6,96	1,7 jasnější	-2,4 zelenější	1,0 žlutší	3,1	2 - 3
7	7,46	1,5 jasnější	-3,6 zelenější	-2,2 modřejší	4,5	2 - 3
8	7,62	1,4 jasnější	-3,7 zelenější	-2,4 modřejší	4,7	2 - 3

Tabulka 4.10 Závislost změny odstínu polyesterové tkaniny barvené Ostacetovou oranží E-R
v přítomnosti ligninsulfonátu při různém pH

Číslo pokusu	pH lázně	ΔL	Δa	Δb	ΔE	Stupně šedé stupnice
1	4,86	6,7 jasnější	-5,9 zelenější	-3,4 modřejší	9,6	1 - 2
2	4,91	4,7 jasnější	-3,9 zelenější	-1,9 modřejší	6,4	1 - 2
3	5,13	1,2 jasnější	0,8 červenější	0,4 žlutší	1,5	4
4	5,20	-1,7 kalnější	0,9 červenější	0,5 žlutší	2,0	3 - 4
5	5,61	0 typ	0 typ	0 typ	0	5
6	6,81	5,5 jasnější	-5,2 zelenější	-4,8 modřejší	9,0	1 - 2
7	7,42	0,2 jasnější	0,5 červenější	-0,5 modřejší	0,7	4 - 5
8	7,57	-1,6 kalnější	2,3 červenější	0,9 žlutší	2,9	3 - 4

Tabulka 4.11 Závislost změny odstínu polyesterové tkaniny barvené Ostacetovou námořnickou modří S-G v přítomnosti ligninsulfonaru při různém pH

Číslo pokusu	pH lázně	ΔL	Δa	Δb	ΔE	Stupně šedé stupnice
1	4,85	1,7 jasnější	-0,7 zelenější	-1,1 modřejší	2,2	3 - 4
2	5,17	5,5 jasnější	-0,6 zelenější	1,8 žlutší	5,8	2 - 3
3	5,20	1,7 jasnější	0	0	1,7	3 - 4
4	5,48	0 typ	0 typ	0 typ	0	5
5	5,56	7,8 jasnější	-0,8 zelenější	2,6 žlutší	8,2	1 - 2
6	6,81	13,2 jasnější	-1,3 zelenější	5,1 žlutší	14,3	nevyhovuje +)
7	7,21	8,6 jasnější	0	1,9 žlutší	8,2	1 - 2
8	7,52	8,6 jasnější	-0,7 zelenější	3,5 žlutší	9,7	1 - 2

+) mimo rozsah šedé stupnice

4.6.2 Výsledky a diskuse

Výsledky jsou shrnuty v tab.4.9 - 4.11, kde je vyjádřena jednak totální barevná diference ΔE , která je převedena též na stupně šedé stupnice. Dále jsou vyjádřeny změny v posunu odstínu Δa , Δb a jasu ΔL . Jako typový vzorek vybarvení, ke kterému se diference počítala, bylo použito vybarvení poblíž hodnoty pH lázně 5,5, což je konkrétně uvedeno ve výsledkových tabulkách. Uvedená hodnota pH lázně je doporučována světovými výrobci disperzních barviv jako optimální pro barvení polyesteru.

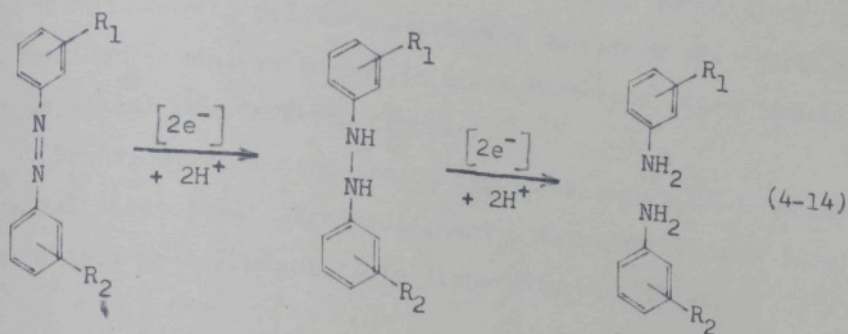
Degradace studovaných barviv působením ligninsulfonanu při různém pH je intenzivní a projevuje se změnou odstínu i totální barevné diference na výsledném vybarvení polyesterové tkaniny. Značný redukční potenciál ligninsulfonanů způsobuje redukci azoskupiny a vzniká řada degradačních produktů, které mění výsledný odstín.

U Ostacetové námořnické modře S-G jsou tyto změny nejvýraznější a totální barevná diference přesahuje dokonce rozsah šedé stupnice. Přičteme-li k těmto vlivům ještě možnosti vzájemného blokování disperzních barviv, je zřejmé, jakým variabilním systémem reálná barvicí lázeň je.

Zjištěné výsledky jsou shodné s pozorováním jiných autorů /87/, kteří sledovali redukční vliv ligninsulfonanů za poněkud jiných podmínek, ale v podstatě se stejnými výsledky. Širší studie ukazuje, že k degradaci jsou citlivá zejména disperzní azobarviva, která obsahují v molekule nitroskupinu a v sousedství azového můstku halogen. Takovou strukturu má Ostacetová námořnická modř S-G (kap.4.1) a u tohoto barviva byl také zjištěn nejvyšší stupeň degradace.

Citlivost molekuly studované modře k degradaci stoupá při konstantní koncentraci ligninsulfonanu se zvyšující se hodnotou

pH (6,8 - 7,5) s maximem při pH = 6,8. Nejpodstatnější změny barvné difference zřejmě nastávají redukcí azové skupiny, kdy vznikají produkty hydrazonového a aminového typu podle vztahu



V reálné barvicí lázni tak vzniká široká škála produktů, které se fixují na vlákno různě pevnými vazbami, zpravidla menšími než má původní barvivo, což kromě nepříznivého ovlivnění odstínu snižuje i stálostí vybarvení.

Produkty degradace zřejmě mění při difúzi do vlákna i původní parametry kombinovatelnosti disperzních barviv, což komplikuje dosažení žádaného odstínu.

Diskutovaná nepříznivá vlastnost ligninsulfonanů však ne-snižuje jejich celkový význam při finalizaci disperzních barviv. Tyto látky jsou výbornými a levnými dispergátory z hojného přírodního zdroje, stabilní a funkční i při vysokých teplotách ($130^{\circ}C$) a snášitelné s většinou barvicích systémů.

Z těchto zjištění vyplývá pro barvení polyesteru disperzními azobarvivy požadavek důsledného dodržování optimální hodnoty pH (5 - 5,5) během celého barvicího cyklu, použitím takového typu netěkavých pufrovacích látek, které mohou tento požadavek zajistit. Při barvení polyesterových materiálů na barvicích aparátech, které jsou jen zčásti zatopené, může těkává složka pufru kromě sorpce do polyesteru vytékat do parního prostoru, což při

teplotě 130°C může např. u kyseliny mravenčí představovat až 10 % původního množství v lázni za předpokladu, že poměr objemu lázně a parního prostoru je 1:1 (130°C ; 0,22 MPa). U plně zatopených barvicích aparátů je možné odpařování těkavé složky puf-rů do vzduchového polštáře uzavřeného expandéru při jejich spon-tánním uvolňování ve vakuových mikroprostorech, které vznikají za lopatkami odstředivých čerpadel.

Pro finalizaci disperzních barviv azového typu je žádoucí minimalizovat obsah ligninsulfonanů u takových struktur barviv, která jsou na degradaci tímto dispergátorem citlivá.

4.7 Zjišťování velikosti částic disperzních barviv

při vysokých teplotách

Nároky na stabilitu disperze barviva jsou u moderních barvicích zařízení značné. Vysoké rychlosti ohřevu lázně dosahují u špičkových aparátů $10 - 12^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ při značném hydrodynamic-kém namáhání disperze. Rovněž zbytky preparací a vyloučené oli-gomery při teplotách kolem 130°C vedou ke změně ionogenity, k hrubnutí disperze, rekrystalizaci, agregaci a aglomeraci barviva (kap.2.5).

Zvlášť kritická je situace na začátku barvicího cyklu, kdy je koncentrace "volného" barviva maximální a sklon k flokulaci největší. Při barvení na tmavé odstíny (černě, námořnické modře) je i po skončeném barvení zbytková koncentrace barviva ještě dostatečně vysoká, což opět vede při ochlazování lázně k floku-laci barviva. Tyto nežádoucí děje zhoršují výslednou egalitu a stálosti vybarvení.

I když se v poslední době věnuje velká pozornost výběru barviv, výpočtům optimálních časově-teplotních režimů barvení

pro dané zařízení a postupy, je chování barviva v lázni z hlediska stability disperzního systému veličinou málo známou. V praxi často dochází k situacím, že i u barviv od renomovaných výrobců dochází k těžko identifikovatelným degradacím disperzního systému. Tyto problémy se řeší často empiricky změnou receptury, přidavkem močoviny, neutrálního elektrolytu a tenzidů, příp. i změnou časově-teplotního režimu barvení.

I když byla a je problematice stability disperzních barviv věnována pozornost, nebyla dosud nalezena univerzální exaktní metoda, která by dovolovala s určitostí posoudit, do jaké míry bude barvivo stabilní za daných podmínek aplikace.

Výsledky filtračních metod a metod založených na měření diference v tlaku barvicí lázně před a po průchodu textilním substrátem (kap.2.5.2), jsou pro řešení problémů stability barviva v lázni nesporně užitečné. Protože jsou to však metody nepřímé, nelze jimi stanovit skutečnou distribuci velikosti částic. Vzhledem k tomu, že tyto metody nejsou stoprocentně spolehlivé, může se stát, že i barviva s dobrými koloristickými vlastnostmi těmito testy neprojdou, a naopak barviva, která se v praxi neosvědčí, jsou testem označena jako dobrá.

Metody přímého zjišťování velikosti částic, např. centrifugační, elektronová a optická mikroskopie, využití Coulter Counteru a další, jsou sice pro hodnocení velikosti částic běžně používány, ale význam výsledků získaných těmito metodami je omezen tím, že je nelze použít pro podmínky reálného barvení polyesterových vláken disperzními barvivami, tj. za teplot kolem 130°C a tomu odpovídajícímu tlaku.

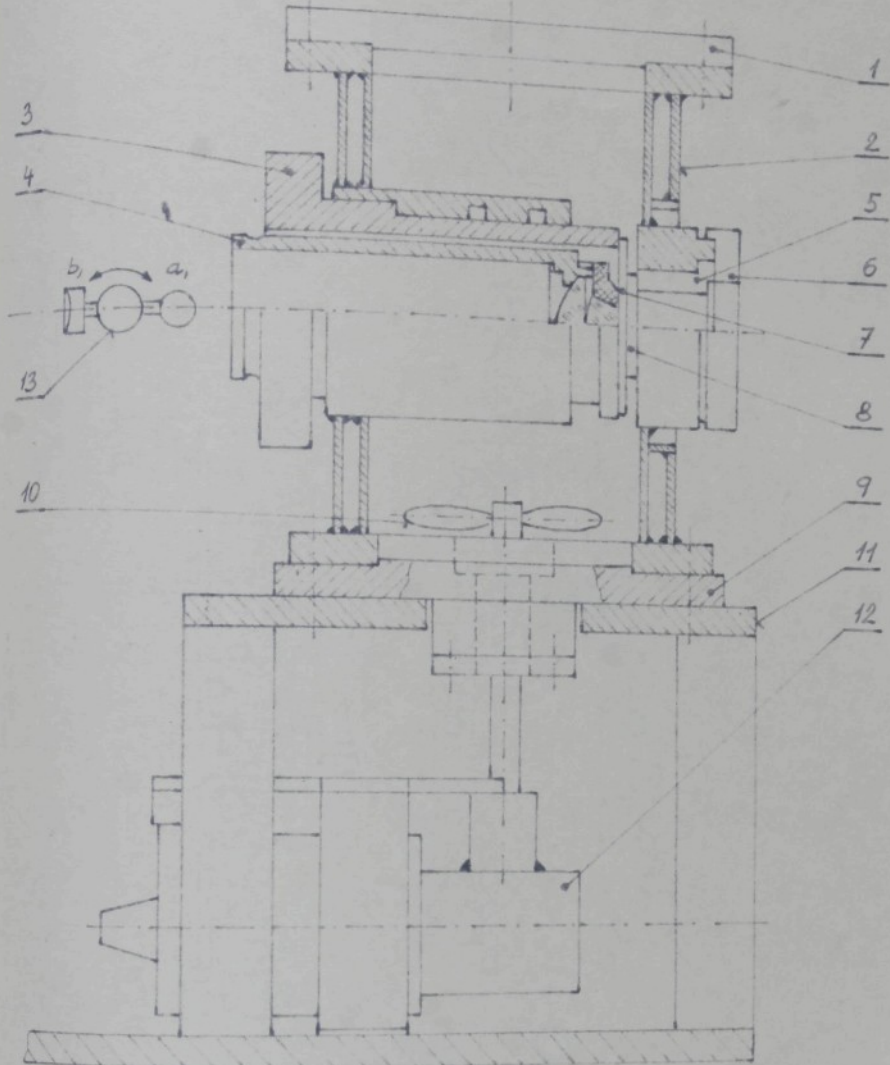
Další krok k řešení naznačených problémů představuje zařízení, které má autor disertace patentováno (Čsl.pat.135668). Splňuje tyto požadavky:

- lze identifikovat částice velikosti 3 μm a větší ;
- sledování lze provádět přímo v barvicí lázni při teplotách 20-140°C a tlaku až 1,2 MPa ;
- soustava je uzavřená, nedochází ke změnám ve složení lázně;
- pozorovaný preparát má průměrné složení a během pozorování nechladne ;
- zařízení pracuje s definovanou rychlostí ohřevu a chlazení;
- v soustavě může být přítomen barvený materiál v poměru obvyklém při reálném barvení. Maximální objem testované lázně je 1,5 litru ;
- zařízení je možné adaptovat na běžná barvicí zařízení .

Ve snaze umožnit "pohled" do barvicí lázně v reálných podmínkách byla již dříve navržnuta podobná zařízení /32/. Jejich podstatou jsou ploché mikroautoklávky zabudované v optickém systému mikroskopu. Nevýhodou těchto zařízení, která jsme odzkoušeli, je skutečnost, že se vzhledem k malým rozměrům pozorovací cely nepodařilo zajistit definovanou teplotu v celém vzorku a na sklech pozorovacího průzoru docházelo k vypadávání krystalů barviva, což znemožňovalo pozorování. V těchto mikrocelách nemohl být též pro jejich nepříznivé rozměry umístěn textilní substrát a použita teplota 130°C a odpovídající tlak.

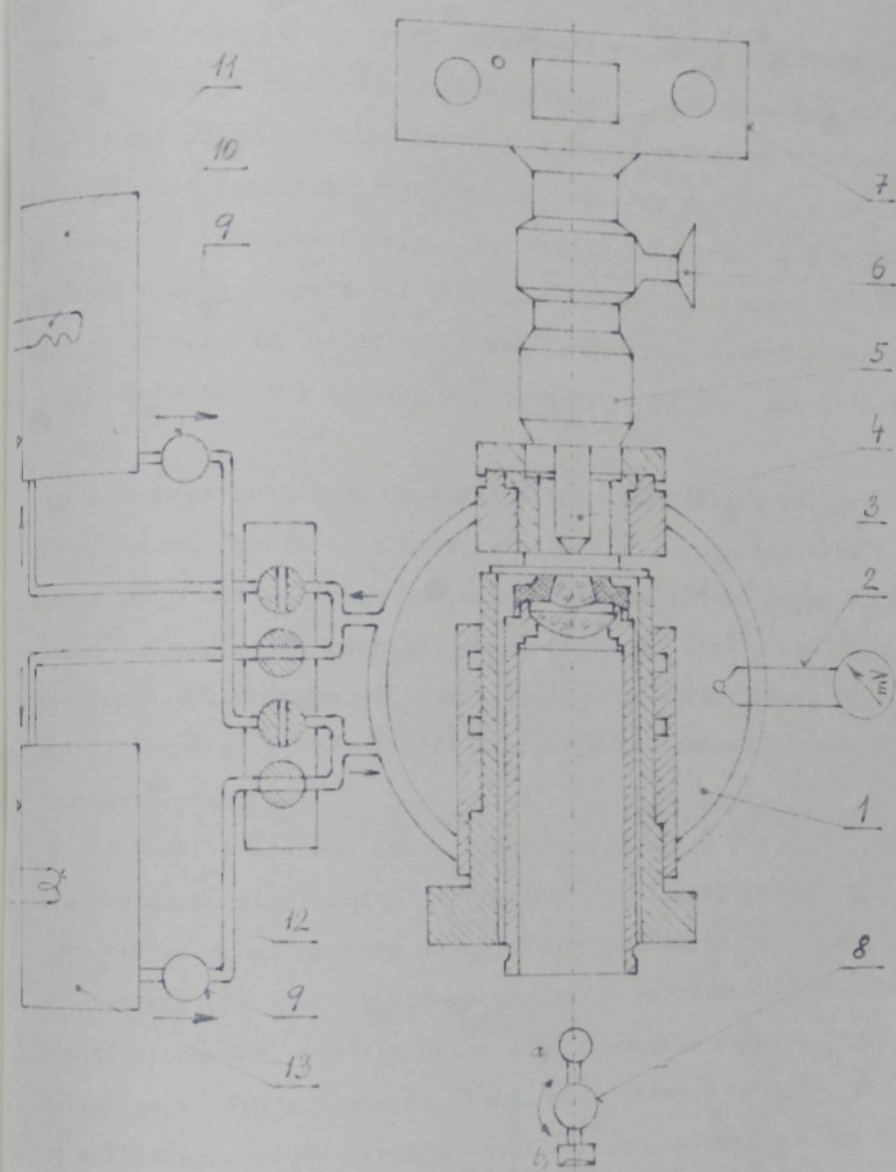
4.7.1 Schéma a funkce zařízení

Navrhované pozorovací zařízení (obr.4.38 a 4.39) je řešeno jako tlaková nádoba z nerez oceli dimenzovaná na maximální tlak 1,2 MPa a maximální teplotu 150°C. Tlaková nádoba je tvořena dvouplášťovým válcem 2 se snímatelným víkem 1, které slouží pro vnášení lázně a textilního substrátu. Nádoba je upevněna na stojanu 11. Celkový objem nádoby je 1,5 litru. Promíchávání testované lázně je zajišťováno míchadlem 10, které je umístěno u dna nádoby 9 a poháněno elektromotorem 12. Do tlakové nádoby



Obr. 4.38 Uspořádání tlakové nádoby pro sledování velikosti částic DB

- 1 - víko, 2 - dvoustěnný válec, 3 - teleskop,
 4 - kondenzor s aperturní clonou, 5 - pevný pozorovací
 průzor, 6 - matice, 7 - sklo osvětlovacího průzoru,
 8 - sklo průzoru pro mikroskop, 9 - dno válce,
 10 - míchadlo, 11 - stojan, 12 - elektromotor,
 13 - osvětlovací zdroj (a- žárovka, b- fotoblesk)



Obr. 4.39 Schéma celkového uspořádání zařízení pro sledování

velikosti částic DB při vysokých teplotách

- 1 - tlaková nádoba, 2 - odporový teploměr,
- 3 - pozorovací cela, 4 - objektiv, 5 - tubus
- 6 - pozorovací okulár, 7 - fotoaparát, 8 - osvětlova-
- cí zdroj (a- žárovka, b- fotoblesk), 9 - čerpadlo,
- 10 - chladicí kapalina, 11 - chladný glykol,
- 12 - topná spirála, 13 - ohřátý glykol

zasahuje z jedné strany pevný pozorovací průzor 2 zajištěný maticí 6, který je ukončen kruhovou skleněnou destičkou 8 o síle 1 mm. V ose pozorovacího průzoru je z druhé strany válcové nádoby instalován teleskop 3, jehož horizontálním pohybem je zajištěno mžikové vydělování preparátu. Uvnitř teleskopu je zabudován kondenzor 4 s aperturní clonou. V ose osvětlovacího teleskopu je instalováno osvětlovací zařízení. Pro seřízení přístroje slouží halogenová žárovka a pro snímky s krátkou expozicí fotoblesk.

Ze schéma celkového uspořádání aparatury (obr.4.39) je zřejmý způsob ohřevu a chlazení. Tepelný příkon zařízení (Ultra-thermostat U 10) umožňuje maximální rychlost ohřevu lázně $4,2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a maximální rychlost chlazení $2,1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, což odpovídá středně výkonným barvicím zařízením pro barvení polyesteru. Teplota lázně se průběžně měří odporovým teploměrem v blízkosti pozorovací cely.

Základní podmínkou dobré funkce zařízení je zastavení pohybu mikročástic disperzního barviva při lokalizaci preparátu, který vzniká promícháváním lázně. Tento požadavek je splněn tehdy, jestliže při všech režimech teplot je zajištěno dokonalé dosednutí ploch skel osvětlovacího a pozorovacího průzoru, mezi kterými se vyděluje preparát. Tento požadavek se nedařilo zajistit ani sebepřesnější výrobou osvětlovacího teleskopu a teprve vložení pružného členu do pouzdra uložení osvětlovacího skla vedlo k cíli.

Při vlastním pozorování se postupuje tak, že se do tlakové nádoby vnese barvicí lázeň a textilní materiál a podle zvoleného časově-teplotního režimu se ohřívá nebo chladí. Při oddáleném skle osvětlovacího průzoru prochází testovaná lázeň takto vzniklou pozorovací celou. Mžikovým přiblížením skla osvětlovacího

průzoru ke sklu pozorovacího průzoru dojde k vydělení a stabilizaci preparátu a v tomto okamžiku se zhotoví mikrosnímek s použitím fotoblesku. Velikost částic disperzního barviva se vyhodnotí z mikrofotografie.

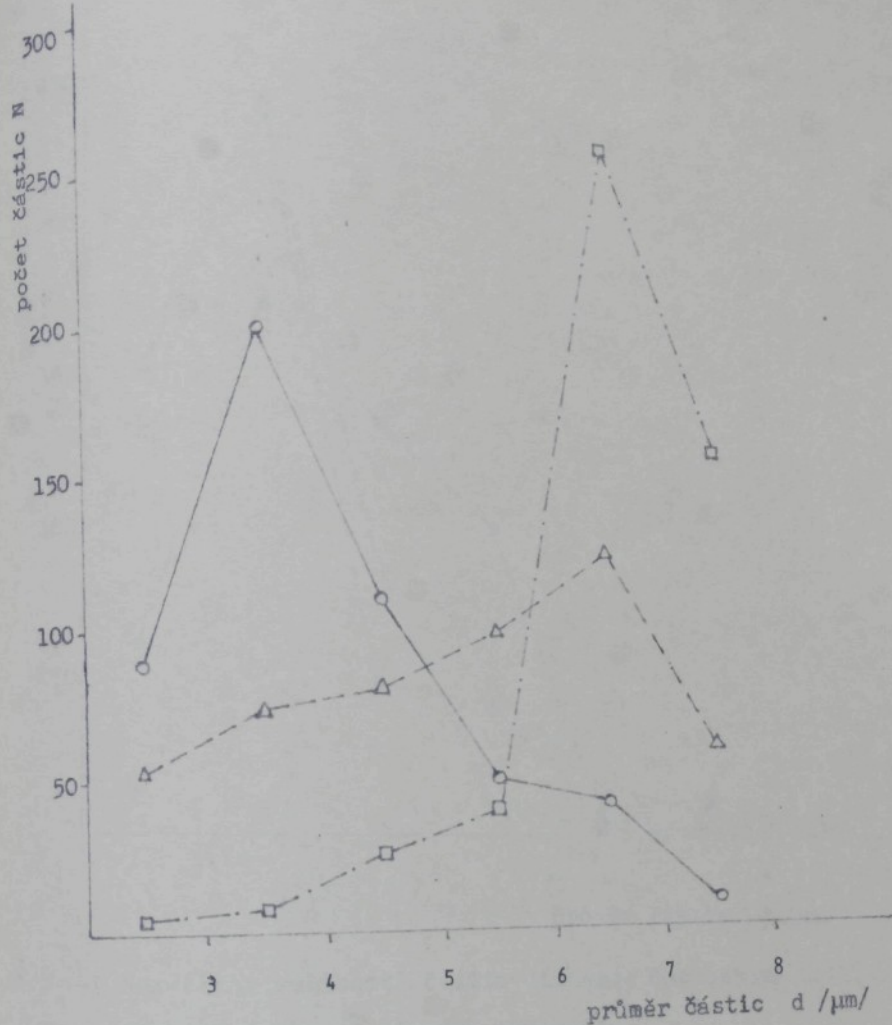
Při disperzoidní analýze je obvyklé s ohledem na rozměrovou variabilitu sledovaných částic uvádět tzv. ekvivalentový průměr, který udává, jaký průměr by měla částice dané hmotnosti přesně kulového tvaru. V našem případě jsme vyhodnocovali největší rozměr částic, a to proto, že v reálné barvicí lázni je tento rozměr rozhodující při možném nafiltrování částic barviva na textilní substrát, což vede k tzv. bodové neegalitě.

4.7.2 Výsledky a diskuse

Navržené zařízení (obr.4.38 a 4.39) splňuje základní podmínky uvedené dříve. Tím, že je možno použít většího objemu testované lázně, byly odstraněny nedostatky mikroautoklávů. Mžikovým oddálením a opětovaným přiblížením teleskopu je zajištěno promíchávání lázně v celém objemu, takže vydělený preparát odpovídá svým složením průměrnému vzorku v daném okamžiku.

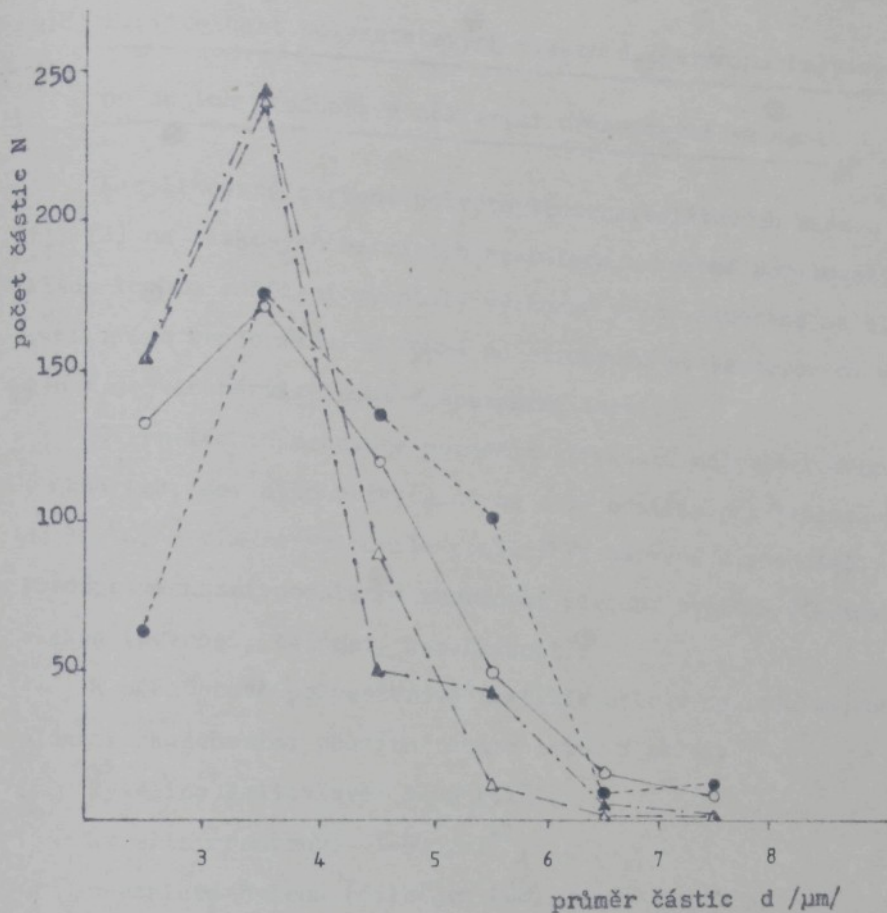
Výsledky stanovení distribuce částic Ostacetové brilantní červeně E-LB při různých režimech ohřevu a chlazení barvicí lázně jsou na obr.4.40 a 4.41. Vyplývá z nich, že největší vliv na degradaci barvicí lázně má její ochlazování v přítomnosti polyesteru. Protože i u tlakových barvicích zařízení (např. Vlněna YU 200), používaných pro barvení polyesteru, dochází v různých částech barveného materiálu k diferencím v teplotách (např. k ochlazování u stěn zařízení), přispívá to, jak ukazují výsledky, k celkové degradaci disperzního systému a ke vzniku počátečních neegalit.

Navrženou metodikou lze tedy testovat citlivost různých soustav disperzní barvivo - vlákno k degradačním změnám disperze.



Obr.4.40 Rozdělení velikosti částic disperze Ostacetové bril. červeně E-LB v přítomnosti polyesteru při různých režimech ohřevu a chlazení

—○—○— při 100°C
 ---△---△--- při 130°C
 -.-□-.-□-.- ochlazení na 80°C



Obr.4.41 Rozdělení velikosti částic disperze Ostacetové bril.
červeně E-LB při různých teplotách

- při 20°C vých.stav
- při 70°C po zchlazení
- △-△- při 130°C
- ▲-▲- při 130°C po 1,5 hod

4.8 Barvitelnost polyesterových vláken disperzními barvivy po jejich předúpravě některými organickými látkami

Komplikované barvení polyethyltereftalátových vláken (Textil 12) na tlakových barvicích aparátech a vysoké pořizovací náklady těchto zařízení vyvolaly výzkumné práce zaměřené na sledování vlivu konformačních činidel na strukturu polyesterových vláken a jejich barvitelnost disperzními barvivy.

Cílem těchto prací je pozměnit strukturu polyesterového vlákna tak, aby bylo barvitelné na syté odstíny při teplotách do 100°C, a tím se vyloučilo použití VT barvení a přenašečů. Předúprava nesmí podstatně zhoršovat původní typické vlastnosti vláken (pevnost, tažnost, nemačkovost).

K předúpravě polyesterové textilie bylo v souladu se zahraničními zkušenostmi použito těchto látek a směsí:

kyseliny salicylové 1-40 g.l⁻¹,

kyseliny benzoové 1-40 g.l⁻¹,

perchlorethylenu (dále jen PCE),

PCE - Spolapren X ,

PCE - kyselina benzoová ,

PCE - kyselina salicylová .

Barvilo se obchodními typy ostacetových barviv a celkem byla barvitelnost polyesteru po předúpravě hodnocena devíti vybarveními různými značkami. Pro úměrný rozsah této práce uvádím pouze výsledky pro Ostacetovou modř E-LR jako představitele "nízkoenergetických" disperzních barviv a Ostacetovou brilantní červen S-B, což je barvivo "vysokoenergetické" (kap.2.6).

Barvení se provádělo za srovnatelných podmínek (2 % barviva z hmoty substrátu, délka lázně 1:30, var) na zařízení Scoutester.

Pro předúpravu polyesterové tkaniny v perchlorethylenu (PCE) se použilo jednoduché aparatury s varnou baňkou a zpětným chladičem.

Při předúpravě čistým perchlorethylenem je množství barviva vytaženého na polyester závislé na zbytcích PCE zadržného textilií po sušení. Množství zadržného PCE je závislé na době sušení, a protože pro jeho přesnější stanovení nebyl k dispozici plynový chromatograf, byla tato závislost zjištěna nepřímo jako vztah mezi dobou sušení a koncentrací barviva na vlákne po předúpravě (obr.4.42).

Vlastní předúprava polyesterové textilie v PCE a směsích se prováděla celkem 10,5 minuty, a z toho za varu při 120°C 5 minut.

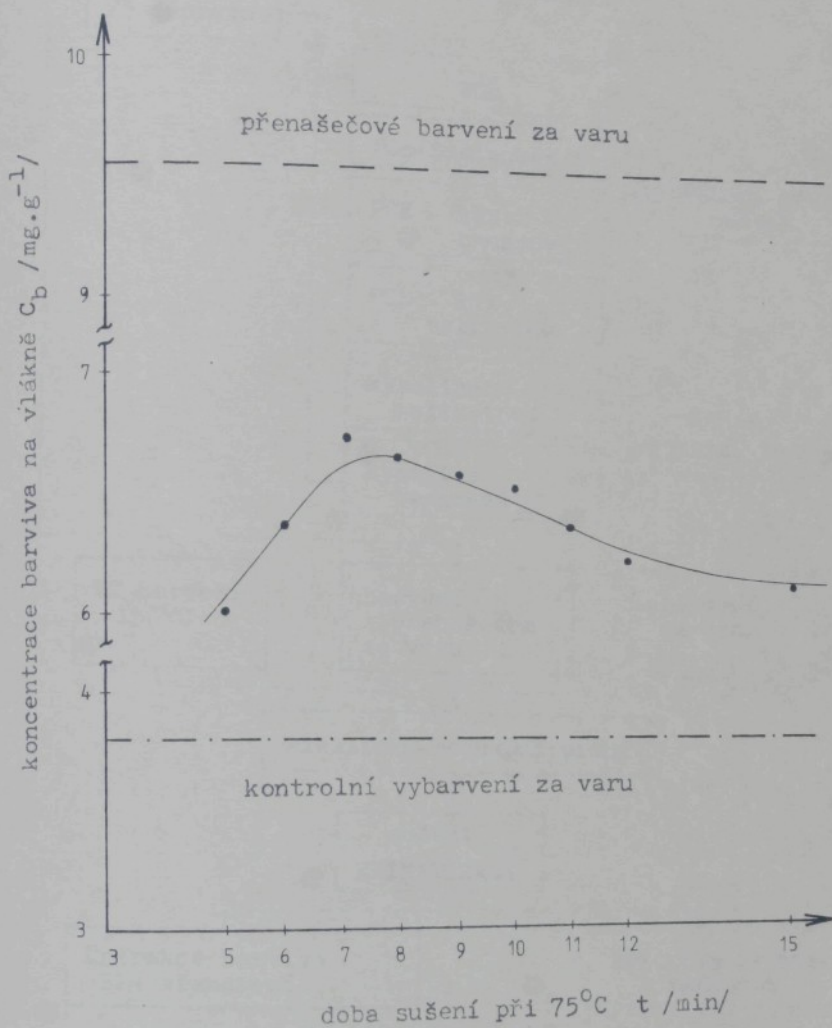
Celková koncepce experimentu je patrná z experimentálního schématu (obr.4.43).

Důležitým momentem realizace celého experimentu byla snaha zjistit pouze vliv předúpravy na barvitelnost polyesteru bez přítomnosti zbytků látek používaných k předúpravě v barvicí lázni. Proto bylo před barvením zařazeno sušení (PCE) a praní, jak je patrné z obr.4.43. Zřejmě také proto jsou naše výsledky méně příznivé než publikují ostatní autoři /139-142/.

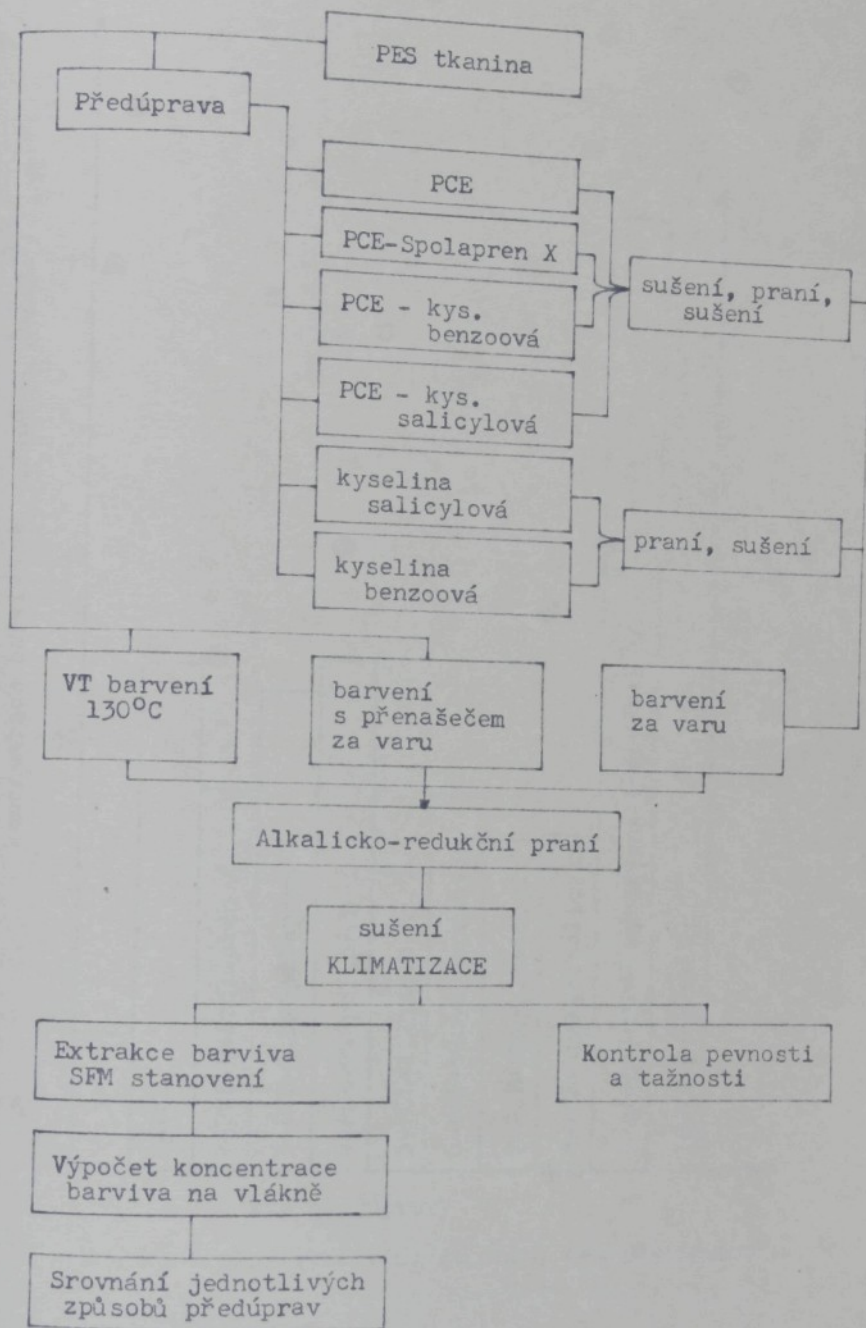
Výsledky barvicích testů na předupravené polyesterové tkanině jsou uvedeny na obr.4.44 - 4,47 .

4.8.1 Diskuse výsledků

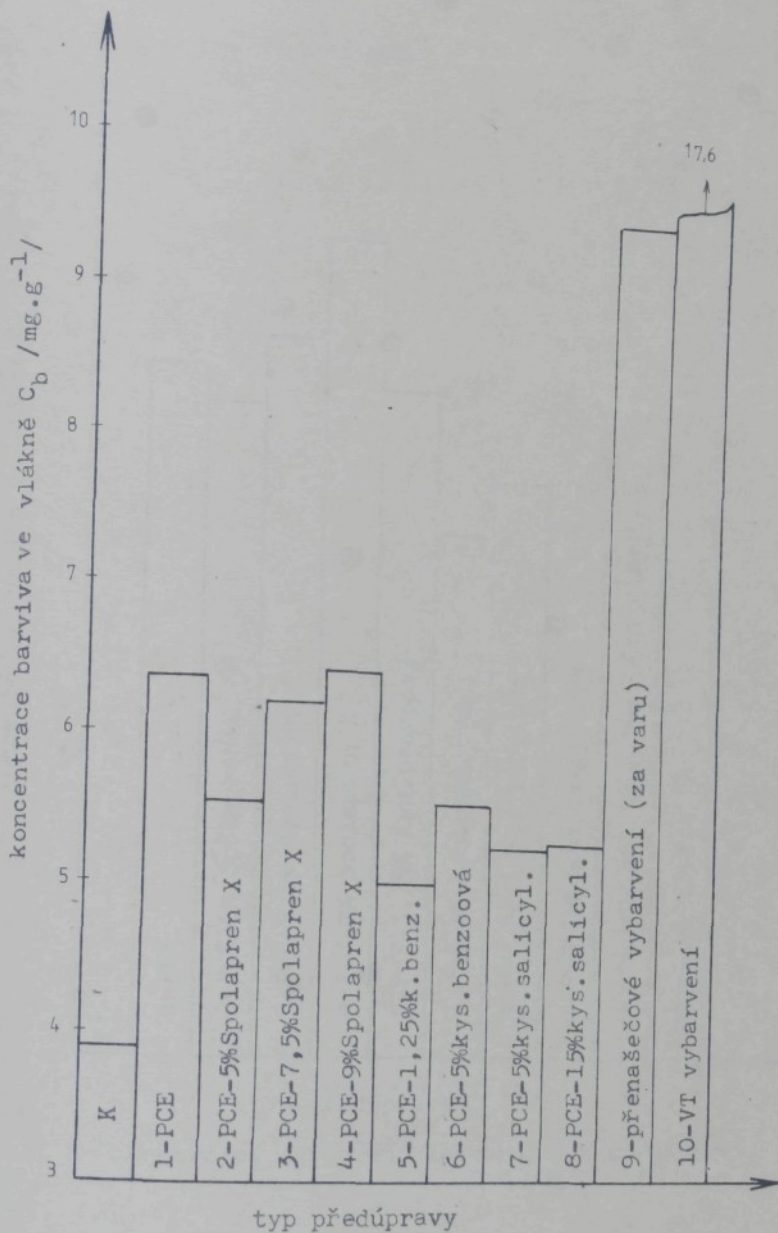
Zhodnocení dosažených výsledků z hlediska ekonomického i ekologického ukazuje, že předúprava polyesteru v uvedených soustavách s cílem docílit jeho lepší barvitelnost je sporná, a naše výsledky nejsou tak optimistické jako u zahraničních autorů.



Obr.4.42 Závislost koncentrace barviva na vlákne na době sušení po její předúpravě v perchlorethylenu (Ostacetová brilantní červen S-B)

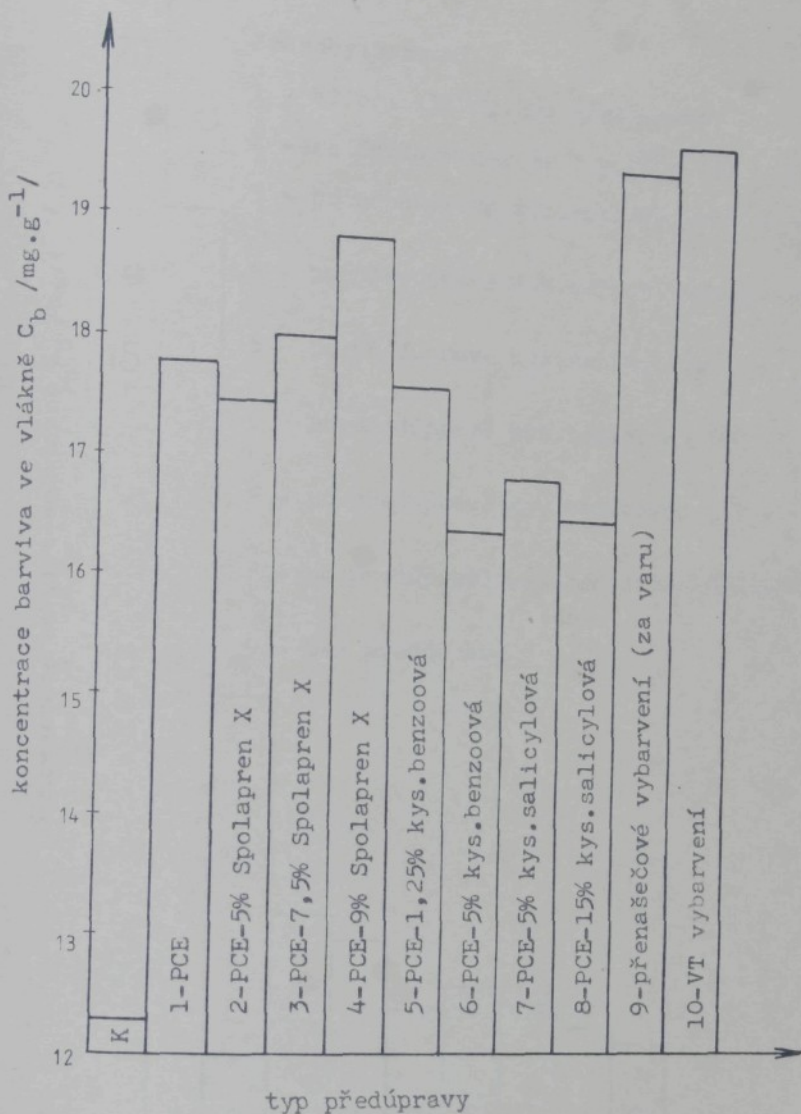


Obr.4.43 Experimentální schéma předúprav a barvení polyesterové textilie v perchlorethylenu (PCE), kyselině benzoové, kyselině salicylové a směsích



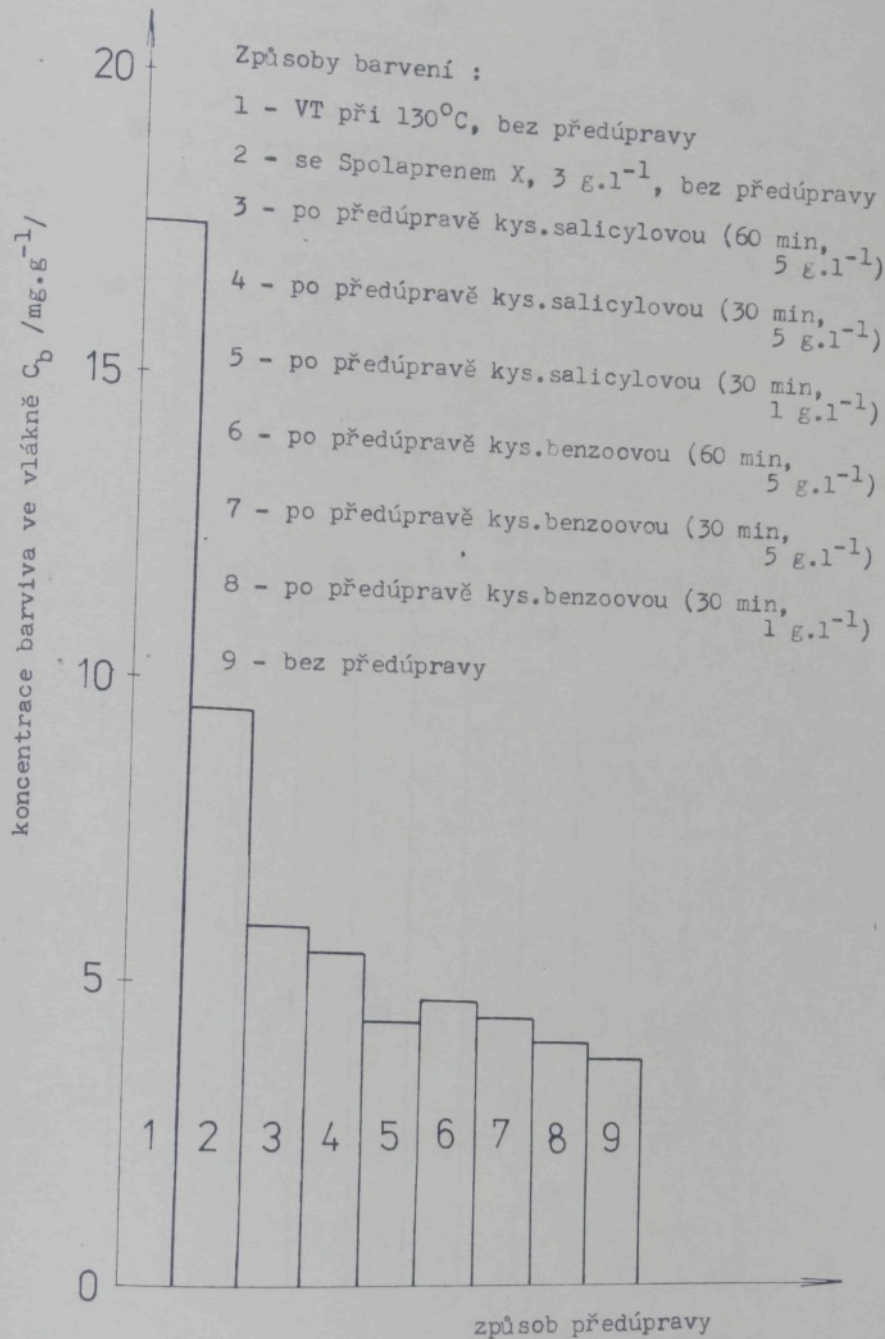
K - kontrolní vybarvení za varu, bez předúpravy

.Obr.4.44 Závislost koncentrace barviva ve vlákne na typu předúpravy polyesterové tkaniny (Ostacetová brilantní červen S-B)

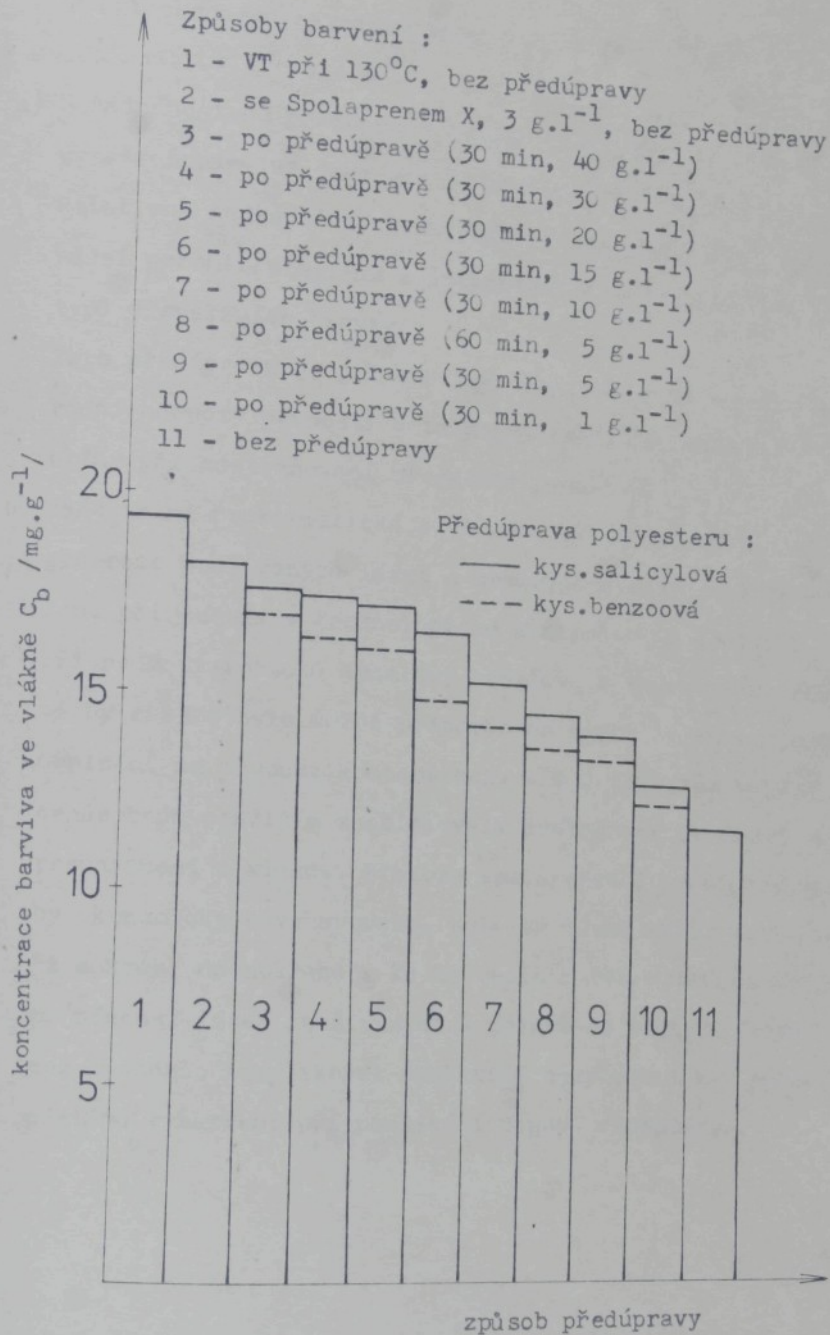


K - kontrolní vybarvení za varu, bez předúpravy

Obr.4.45 Závislost koncentrace barviva ve vlákne na typu předúpravy polyesterové tkaniny (Ostacetová modř E-LR)



Obr.4.46 Barvení polyesterové textilie Ostacetovou brilantní
červení S-B po předúpravě kys.salicylovou a kys.
benzoovou za varu



Obr.4.47 Barvení polyesterové textilie Ostacetovou modří E-LR po předúpravě kys.salicylovou a kys.benzoovou za varu

Proti obecnému zavedení této metody předúpravy polyesteru je možno namítat především:

- a) U žádného typu předúpravy nebylo dosaženo takového stupně vytažení barviva jako při VT postupu (obr.4.44 - 4.47). Relativně nejlepší výsledky byly získány při předúpravě směsí perchlorethylenu a Spolaprenu X u nízkoenergetických typů disperzních barviv.

Tato předúprava je již ale tak drastická, že se snižují původní hodnoty pevnosti a tažnosti textilie, nehledě na problémy při odstraňování přenašeče praním.

- b) Jako velmi problematická a ekonomicky nevýhodná se jeví regenerace používaných lázní a nezbytné ztráty perchlorethylenu při sušení a technologické manipulaci s textilií.
- c) Při použití roztoků kyseliny benzoové a kyseliny salicylové by zřejmě bylo možné pracovat na staré lázni po jejím doplnění na původní koncentraci, ale i tyto lázně by se vícenásobným použitím znečišťovaly uvolněnými oligomery a preparacemi z vláken. Protože mezioperační praní a sušení by ekonomicky nevyhovovalo, byla by nutná tzv. technologie "z mokrého do mokrého". To by vedlo k těžko definovatelnému přenosu látek používaných k úpravě do barvicí lázně, což by mohlo komplikovat opakované dosahování zvoleného odstínu vybarvení při používání typové receptury.

Podstatná část disertace byla publikována v časopise Journal of the Society of Dyers and Colourists. Některé původní výsledky byly šířeji převzaty do světového výběru novinek z oboru v Review of Progress in Coloration a jsou citovány v dalších časopisech s touto odbornou problematikou. Náplň disertace je stručně shrnuta v následujících odstavcích.

(A) Pro testování stability disperzí disperzních barviv byla navržena původní metoda hodnocení frakční tlakovou filtrací včetně experimentálního zařízení. Tato metoda je od roku 1972 používána k hodnocení disperzních barviv vyráběných československými výrobci (Synthesia, Spolchemie). Hodnocení, které se provádí současně s vývojem nových typů a nových finálních úprav, přispělo k výběru značek s optimálními koloristickými parametry. Výhodou použité metody je skutečnost, že se stabilita disperze stanovuje za podmínek reálného barvení polyesteru (130°C ; 0,27 MPa).

Metodou frakční tlakové filtrace lze hodnotit stabilitu disperze i v závislosti na rychlosti ohřevu a po hydrodynamickém namáhání. Pro rozvoj teorie stability disperzí a její experimentální ověřování umožňuje metoda frakční tlakové filtrace hodnotit stupeň Ostwaldova zrání.

(B) Metodou frakční tlakové filtrace byla stanovena rozpustnost pigmentů pro disperzní barviva a zjištěno solubilizační působení dispergátorů, tenzidů a močoviny při teplotě 130°C . Bylo dokázáno, že stanovení rozpustnosti disperzních barviv

filtračními metodami má svá omezení. Podrobně je rozebrán vliv kvality filtru na výsledné hodnoty stanovené rozpustnosti. Modifikací metody polymerních cel bylo nově zjištěno, že dispergátor (Kortamol SS) může difundovat polyesterovým substrátem před barvivem.

(C) Výsledky získané při zjištění vlivu kinetiky rozpouštění disperzních barviv na kinetiku barvení polyesterových vláken přispívají k objasnění teoretických hypotéz o barvení syntetických vláken. Vhodně koncipovanými experimenty a záměrným výběrem disperzních barviv speciálních parametrů bylo dokázáno, že kinetika rozpouštění barviva může ovlivnit kinetiku barvení. Až dosud se předpokládalo, že nejpomalejším dějem barvení je difúze barviva do hmoty vlákenného substrátu. Předkládané výsledky nově dokazují, že existují taková disperzní barviva, u kterých je kinetika difúze do substrátu větší než kinetika rozpouštění. Pro praxi je toto zjištění významné proto, že kinetika rozpouštění barviva má vliv na okamžité množství rozpuštěného barviva, které je pro barvení v lázni k dispozici. Toto "aktivní" rozpuštěné barvivo má vztah k migraci a egalizaci, což jsou z hlediska výsledné kvality vybarvení významné parametry. Obecně lze kinetiku rozpouštění použít jako jedno z hodnotících kritérií migračních vlastností barviv. Kinetikou rozpouštění je dáno i množství barviva, které bude v systému k dispozici pro děj, který předchází difúzi barviva do vlákna, a to je adsorpce na povrchu vlákna. Pokud se při barvení nedosáhne určité minimální kinetiky rozpouštění, která může zajišťit dostatečně saturovanou adsorpci na povrchu vlákna, pak nelze očekávat ani rovnoměrnou difúzi barviva do substrátu, což vyúsťuje v nerovnoměrné barvení substrátu. Další možností, event. zvýšení kine-

tiky rozpouštění vhodným výběrem dispergátorů, jsou zpracovány v ternárních diagramech (ad D).

Kinetika rozpouštění disperzních barviv byla experimentálně zjišťována na zařízení, u kterého bylo vyřešeno mžikové vnášení a rozptýlení barviva do rozpouštěcí lázně při 130°C.

(D) Byl vypracován nový ucelený systém, který umožňuje výpočet některých základních parametrů disperzních barviv v barvicí lázni v závislosti na poměru použitých dispergátorů. Uvedená metodika byla aplikována na výpočty (vše při 130°C a tlaku 0,27 MPa):

- rozpustnosti a solubilizace,
- kinetiky rozpouštění,
- kinetiky barvení,
- difúze,
- barevné difference .

Jako základní systém pro vyjádření hodnocených parametrů byl použit ternární diagram, který zahrnuje ve zvolených mezích všechny možné koncentrační poměry pigmentu a dispergátorů. Při volbě srovnatelných podmínek je pak umožněno porovnání vyjádřených parametrů v souhrnných ternárních diagramech, což objasnilo nové vazby a souvislosti mezi těmito parametry. Jsou to především vztahy mezi kinetikou rozpouštění disperzního barviva a kinetikou barvení polyesteru; dále vztah mezi kinetikou barvení a difúzními parametry; vztah mezi poměrem dispergátorů a změnou barevného odstínu apod.

Zpracované úplné ternární diagramy umožňují vzájemným srovnáním programový výběr takového složení, při kterém jsou požadované koloristické parametry barviva optimální.

Při studiu difúze bylo zjištěno, že při barvení polyesteru ve směsi dispergátorů dochází též k významné změně v nadmoleku-

lární struktury vlákna, která je závislá na poměru použitých dispergátorů v barvicí lázni. Podstatné rozdíly v hodnotách kritického rozpouštěcího času ukazují, že plastifikačním účinkem dispergátorů (při 130°C) se může měnit původní poměr krystalické (uspořádané) a amorfní fáze v polyesterovém vlákne. Při tom dochází k uvolnění latentní nestability vlákna, což je analogický děj, jaký probíhá při fixaci. Tyto dosud málo objasněné vztahy budou dále podrobněji studovány.

Za srovnatelných podmínek bylo pomocí ternárních diagramů provedeno obšírné srovnání difúzních koeficientů vypočtených na základě difúze barviva do polyesterové membrány (BASF - kombi-test), modelového polyesterového vlasce s difúzními koeficienty, které byly vypočteny z kinetických dat barvení polyesterových vláken standardní délkové hmotnosti podle tří různých vztahů. Byla zjištěna dobrá shoda difúzních koeficientů pro dané oblasti ternárního diagramu a podán důkaz o použitelnosti těchto metod pro hodnocení parametrů difúze.

Prakticky jsou výsledky průběžně využívány u výrobců disperzních barviv (Spolchemie), protože umožňují projektovat některé základní koloristické parametry finálního produktu a tak vyhovět požadavkům optimalizace barvení.

Přesto, že je ke konstrukci ternárních diagramů využívána výpočetní technika i značná část kapacity laboratoří, jsou pro velkou pracnost k dispozici pouze pro menší část palety vyráběných disperzních barviv.

(E) Finalizace disperzních barviv deriváty kyseliny polyakrylové vyústila ve formulaci barviva nového typu, kde je využito principu tzv. sterické stabilizace. Pro teorii stabilizace disperzí disperzních barviv je přínosné zjištění vlivu hydrofobně-

-hydrofilní rovnováhy polymerního dispergátoru a jeho působení na úroveň dispergace a stabilizace pigmentů určité chemické struktury. Vhodnou volbou této hydrofobní a hydrofilní části v makromolekule dispergátoru se dosáhlo dobré stability a jemnosti výsledné disperze.

Těmito pracemi se podařilo zachytit začátky rozvoje polymerních dispergátorů. Na základě rozsáhlé patentové rešerše bude možné tyto nové typy disperzních barviv patentově chránit (PV 0652-88), což v konkurenci světových výrobců disperzních barviv možno považovat za dobrý předpoklad event. úspěšného exportu.

Výhody disperzních barviv finalizovaných polymerním dispergátorem ve srovnání s klasickou úpravou:

- snížený obsah dispergátoru ve finálním produktu;
- vysoký stupeň vytažení barviva z lázně na substrát (92-96 %) při zachování standardních stálostí vybarvení;
- dispergátory jsou bezbarvé a nezabarvují (nešpiní) barvený substrát, čímž se zvyšuje jistota v dosažení výsledného odstínu;
- polymerní dispergátory na bázi akrylátů jsou vůči pigmentům disperzních barviv chemicky indiferentní;
- jsou vhodnější pro tiskací pasty, zejména při tisku rotační šablonou, neboť minimálně ovlivňují reologické vlastnosti;
- při barvení fulárovacími technologiemi (Pad-Steam, Pad-Dry) možno využít přítomnosti polymerního dispergátoru současně k částečné finální úpravě (antistatické, nešpinivé, nemačkové) a jako antimigrační záhustku;
- polymerní dispergátory jsou vhodné i pro ta použití, kde se vyžaduje bezbarvost produktu, jako např. při dispergaci

opticky zjasňujících přípravků (OZP) .

Jistou nevýhodou polymerních dispergátorů je, že pro dané skupiny pigmentů musí být syntetizovány "na míru" a nelze ve větší míře využít dosud běžně vyráběné komerční produkty.

Na zavedení těchto polymerních dispergátorů do praxe spolupracujeme se Spolchemií v Ústí nad Labem.

(F) Degradace disperzních barviv ligninsulfonany při různém pH byla experimentálně zjištěna bez korekce redoxpotenciálu oxidačními látkami. K vyjádření odstínové změny bylo použito metody objektivního zjištění barevné diference (Hunterova formule). Tím bylo hodnocení stupně degradace disperzních barviv ligninsulfonany pro potřeby koloristické praxe objektivizováno. Bylo dokázáno významné redukční působení ligninsulfonanu zejména na disperzní barviva azového typu, která obsahují v molekule nitroskupinu a v sousedství azového můstku halogen - to vše v korelaci s hodnotou pH barvicí lázně. Tyto práce jsou příspěvkem pro teorii i praxi barvení polyesteru disperzními barvivy a ukazují na možné příčiny závad a potíží při dosahování určitého odstínu v závislosti na době barvení a změně pH během barvicího cyklu.

(G) Nepřímou metodu hodnocení stability disperze, tj. metodu frakční tlakové filtrace, doplňuje zařízení, kterým je možno sledovat velikost částic disperzního barviva a jeho změny (Ostwaldovo zrání) přímo v barvicí lázni. Toto původní zařízení má autor disertace patentováno (čsl.pat. 1356-68). Splňuje tyto požadavky:

- lze identifikovat částice velikostí v rozmezí 3-4 μm a větší;

- sledování lze provádět přímo v barvicí lázni při teplotách 20-140 °C a tlaku až 1,2 MPa;
- soustava je uzavřená, nedochází ke změnám ve složení lázně;
- pozorovaný preparát má průměrné složení a během pozorování nechladne;
- zařízení pracuje s definovanou rychlostí ohřevu a chlazení;
- v soustavě může být přítomen barvený materiál v poměru obvyklém při reálném barvení. Maximální objem testované lázně je 1,5 litru .

H) Experimentálně byla odzkoušena možnost předúpravy polyesterových vláken (polyethylentereftalát) v perchlorethylenu, kyselině salicylové, kyselině benzoové, Spolaprenu X a směsích. Cílem těchto prací bylo ověřit možnost barvení takto předupravených polyesterových vláken i na syté odstíny za varu. Tím by se vyloučilo VT barvení, složitá technologie a nákladná tlaková zařízení. Byla vyzkoušena disperzní barviva ze skupiny nízkoeenergetických i vysokoenergetických značek. Závěr této studie vyznívá nepříznivě pro aplikaci předúprav polyesteru, a to především pro nízký stupeň vytažení barviva z lázně při barvení za varu a další ekologické a ekonomické nevýhody.

- /1/ KANP, H.H.: Textilveredlung 23, 1988, s.41
- /2/ BENISKA, J., CHRASTOVÁ, V.: Textil a chemia 17, 1987, č.4, s.7
- /3/ NIWA, T., KELLEY, J.: Amer.Dyestuff Rep. 71, 1982, č.5, s.25
- /4/ TURNER, R.: Text.Chem.Col. 15, 1983, s.180
- /5/ ELTZ, H.U.: Amer.Dyestuff Rep. 70, 1981, č.4, s.30
- /6/ ALPERT, V.P.: Amer.Dyestuff Rep. 76, 1987, č.9, s.18
- /7/ RICHTER, P.: Melliand Textilber. 66, 1985, s.212
- /8/ LEUBE, H.: Melliand Textilber. 55, 1974, s.312
- /9/ FILIP, J.: Textil 33, 1978, s.84
- /10/ MILITKÝ, J.: Polyesterová vlákna, SNTL, Praha 1984
- /11/ ROBERTS, G.A.F., SOLANKI, R.K.: J.Soc.D.Col. 25, 1979, s.226
- /12/ THAKORE, A.K., SHAH, C.N., MITTAL, M.R.: Amer.Dyestuff Rep. 76, 1987, č.9, s.58
- /13/ REBENFELD, L.: Nové cesty v barvení polyesteru disperzními barvivy ve vodném prostředí za atmosférického tlaku, Dornbirn 1979, ve VÚZ-VP VTR 1979/51
- /14/ WEIGMAN, H.D., SCOTT, M.G., RIEBNICK, A.S., MATTOWSKI, R.O.: Text.Res.J. 47, 1977, s.745
- /15/ McDOWELL, W., WEINGARTEN, R.: Melliand Textilber. 50, 1969, s.59
- /16/ NAVRÁTIL, J.: Melliand Textilber. 62, 1981, s.333
- /17/ SCHREINER, G.: Textiltechnik 28, 1978, s.371
- /18/ VICKERSTAFF, T.: The Physical Chemistry of Dyeing, Interscience Publishers Inc., New Y. 1950, 1st Ed., s.265
- /19/ PETERS, R.H.: Diffusion in Polymers, Ed.Crank Park, London Academic Press, 1968, s.318
- /20/ MCGREGOR, R., PETERS, R.H.: J.Soc.D.Col. 81, 1965, s.393
- /21/ ODVÁRKA, J., SCHEJBALOVÁ, H., MAŠKA, P.: Textil 33, 1978, s.261

- /22/ McDOWELL, W., WEINGARTEN, R.: J.Soc.D.Col. 85, 1969, s.589
- /23/ LEJEUNE, M.X.: Teintex 40, 1975, s.317
- /24/ WECKLER, G.: Int.Dyer 163, 1980, s.225
- /25/ PŘIKRYL, J., RŮŽIČKA, J., BURGERT, L.: J.Soc.D.Col. 95, 1979, s.349
- /26/ BERGER-SCHUNN, A., KOLLODZEISKI, N., OESCH, P.H., PHILLIPS, D., THOMI, F., UHRIG, H., WAGNER, R.D.: Melliland Textilber. 67, 1986, s.638
- /27/ DATYNER, J.: J.Soc.D.Col. 94, 1978, s.256
- /28/ DATYNER, J.: J.Colloid Interface Sci. 65, 1978, s.527
- /29/ JÁGROVÁ, M.: Collection 37, 1972, s.345
- /30/ LANDSPERSKÝ, M.: Měření povrchu a velikosti částic práškových materiálů, SNTL, Praha 1977
- /31/ Fyzikálně-chemické metody v textilním zkušebnictví, sborník přednášek, Dům techniky ČSVTS, Pardubice 1969
- /32/ BIRD, C.L.: J.Soc.D.Col. 72, 1956, s.343
- /33/ ODVÁRKA, J.: Hodnocení vodných mikrosuspenzí disperzních barviv frakční tlakovou filtrací. /Habilitační práce/. VŠST, Liberec 1974, s.54
- /34/ DATYNER, J.: J.Colloid Interface Sci. 65, 1978, s.527
- /35/ ODVÁRKA, J., SCHEJBALOVÁ, H., GÄRTNER, F.: J.Soc.D.Col. 96, 1980, s.410
- /36/ JABLONSKI, E.: Sborník VIII.Mezinárodního kongresu koloristů, Varna 1971
- /37/ ODVÁRKA, J.: Vliv elektrolytu na stav disperzního barviva v lázni při barvení Tesilu 31. /Výzkumná zpráva/. VŠST, Liberec 1972, s.25
- /38/ ODVÁRKA, J.: Hodnocení rozpustnosti a stability disperzních barviv. /Výzkumná zpráva/. VŠST, Liberec 1976, s.32
- /39/ URBANIK, A.: Text.Chem.Col. 15, 1983, s.36
- /40/ HARRIS, G.: Text.Res.J. 42, 1972, s.626
- /41/ LOVE, R.B.: Rev.Progr.Coloration 6, 1975, s.18

- /42/ SIDDIQUI, A.S.: Amer.Dyestuff Rep. 72, 1983, č.3, s.30
- /43/ VOLUCKIJ, S.S.: Kurs koloidní chemie, SNTL, Praha 1984
- /44/ SCHREINER, G.: Textiltechnik 31, 1981, s.440
- /45/ RICHTER, P.: Chemiefasern 22, 1972, s.296
- /46/ JETTMAR, W.: Chemiefasern 19, 1969, s.923
- /47/ LEUBE, H.: Melliand Textilber. 55, 1974, s.321
- /48/ RICHTER, P.: Textil-Praxis 28, 1973, s.711
- /49/ BAUMGARTE, U.: Textilveredlung 8, 1973, s.572
- /50/ AMELING, B.: Melliand Textilber. 34, 1973, s.403
- /51/ LEUBE, H.: Textil-Praxis 33, 1978, s.733
- /52/ BRAUN, H.: Rev.Progr.Coloration 13, 1983, s.62
- /53/ SKELLY, J.K.: J.Soc.D.Col. 96, 1980, s.618
- /54/ TURKEVICH, G.: J.Am.Chem.Soc. 82, 1960, s.4502
- /55/ LYKLEMA, J., WITT, J.N.: J.Elektroanal.Chem. 65, 1975, s.443
- /56/ LIFSCHITZ, S.: J.Phys.Chem.Solids 19, 1961, s.35
- /57/ WAGNER, D.: Z.Elektrochemie 65, 1961, s.581
- /58/ HORSÁK, I., SKŘIVÁNEK, J.: Berichte der Bunsen-Gesellschaft 79, 1975, s.526
- /59/ HORSÁK, I., VACEK, V., ŽÁČEK, S.: Berichte der Bunsen-Gesellschaft 79, 1975, s.336
- /60/ KAHLWEIT, G.: Z.Physik.Chem. 25, 1960, s.12
- /61/ BIEDERMANN, W.: J.Soc.D.Col. 87, 1971, s.105
- /62/ SHENAI, V.A., PAREKH, R.B.: J.Appl.Polym.Sci. 22, 1978, s.2069
- /63/ LÖWENFELD, R., OPITZ, K.: Melliand Textilber. 61, 1980, s.160
- /64/ LEUBE, H.: Textil-Praxis 33, 1978, s.733
- /65/ RUŽIČKA, J., PŘIKRYL, J.: Československý kolorista 39, 1987, s.5
- /66/ TURNER, R.: Text.Chem.Col. 16, 1984, s.85
- /67/ ODVÁRKA, J., HUŇKOVÁ, J.: J.Soc.D.Col. 99, 1983, s.207

- /68/ ODVÁRKA, J., SCHEJBALOVÁ, H., GÄRTNER, F.: Solubilizace disperzních barviv ve vodném prostředí. In: Sborník věd.prací VŠST v Liberci XII, 1979, s.441
- /69/ NOVOTNÝ, Z., JÁGROVÁ, M., ODVÁRKA, J.: Solubilizace disperzního barviva ve vodných roztocích etylenoxidových aduktů. In: Sborník věd.prací VŠST v Liberci IX, 1970, s.237
- /70/ ODVÁRKA, J., DAVIDOVÁ, Z.: Možnosti výpočtu solubilizace disperzních barviv v ternárním diagramu. In: II.sborník věd.-výzk.prací VŠST-MTI, Liberec, 1982, s.365
- /71/ PETERKA, V.: Chemické listy 64, 1970, s.569
- /72/ KOVTUN, G.L., KORČAGIN, V.M., MURAVĚVA, V.E.: Technol.tekst. promyšl. č.1 (175), 1987, s.73
- /73/ RATH, H.: Lehrbuch der Textilchemie, 3 Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1972
- /74/ HERLINGER, H., FIEBIG, D., WAGNER, R.: Textil-Praxis Int. 41, 1986, s.432
- /75/ FIEBIG, D., HERLINGER, H.: Textil-Praxis Int. 38, 1983, s.785
- /76/ HERLINGER, H., FIEBIG, D., BOHN, M.: Textil-Praxis Int. 39, 1984, s.1282
- /77/ HEIMANN, S.: Rev.Progr.Coloration 11, 1981, s.1
- /78/ BAUMGARTE, U.: Rev.Progr.Coloration 5, 1974, s.12
- /79/ REBINDER, P.A.: Kolloidnyj žurnal 20, 1958, s.493
- /80/ ŠČUKIN, E.D., REBINDER, P.A.: Kolloidnyj žurnal 20, 1958, s.645
- /81/ BLAŽEJ, A.: Tenzidy, Alfa, Bratislava 1977
- /82/ GOLOMB, L.M.: Fyzikálně chemické základy výroby barviv, Moskva 1974, s.46
- /83/ SCHREINER, G.: Textiltechnik 30, 1980, s.192, 257
- /84/ REIMAN, S.: Mellliand Textilber. 53, 1972, s.580
- /85/ TAUCHMANOVÁ, J.: Některé problémy barvení PES disperzními barvivy se zřetelem na stabilitu disperze barviva. /Výzkumná zpráva/. VŠST, Liberec 1985
- /86/ PRAZAK, G.: Amer.Dyestuff Rep. 59, 1970, s.44

- /87/ DILLING, P.: Text.Chem.Col. 18, 1986, č.2, s.17
- /88/ KNOPF, K., SCHOLLMAYER, E.: Melliand Textilber. 67, 1986, s.822
- /89/ HERLINGER, H., FIEBIG, D., BOHN, M.: Melliand Textilber. 68, 1987, s.52
- /90/ HERLINGER, H., FIEBIG, D., BOHN, M.: Textil-Praxis Int. 39, 1984, s.1282
- /91/ DOLMETSCH, H.: Untersuchungen über die Ursachen der Agglomeration von Dispersionsfarbstoffen durch Farbstoffhilfsmittel beim Färben, Institut für Textilchemie, Stuttgart 1976
- /92/ CATLIN, J., PHILLIPS, R.E.: Sborník "AATCC National Chemical Conference", Kalifornie, 1978, s.262
- /93/ BOBETH, W., JAKOBASCH, H.J.: Melliand Textilber. 55, 1974, s.268
- /94/ WURSTER, J.: Melliand Textilber. 57, 1976, s.406
- /95/ LEUBE, H.: Melliand Textilber. 55, 1974, s.887
- /96/ TAUCHMANOVÁ, J.: Vliv kopolymeru kyseliny akrylové na kvalitu a vlastnosti disperzního barviva. /Kandidátská disertační práce/. VŠST, Liberec 1987, s.5
- /97/ SCHREINER, G., KEMTER, W.: Möglichkeiten zur Optimierung des PE-Färbeprozesses durch Hilfsmittel, 11.mezinárodní kongres textilních chemiků a koloristů, Budapešť 1977
- /98/ GERBER, H.: J.Soc.D.Col. 101, 1985, s.126
- /99/ GERBER, H.: Melliand Textilber. 63, 1982, s.732
- /100/ VOLUCKIJ, S.S.: Kurs koloidní chemie, SNTL, Praha 1984, s.205
- /101/ SIMANDL, J.: Finalizace disperzních barviv. /Výzkumná zpráva/. VÚOS, Pardubice-Rybitví 1976, s.23
- /102/ NEPPER, D.: Stabilizacija kolloidnych dispersij polymerami, Mir, Moskva 1986
- /103/ SMITH, E.A.: Pigment and Resin Technology 2, 1980, s.8
- /104/ KRETSCHMER, A.: Textil-Praxis Int. 42, 1987, s.390, 538
- /105/ PÍPAL, J., VOPRŠALOVÁ, J.: Československý kolorista 34, 1985, s.39

- /106/ KRETSCHMER,A.: Textilveredlung 15, 1980, s.50
- /107/ KRETSCHMER,A.: Melliand Textilber. 59, 1978, s.823
- /108/ ODVÁRKA,J.: Československý kolorista 22, 1977, s.5
- /109/ ODVÁRKA,J.: Barviva a TPP, Spolchemie, Ústí n.Labem 1976, s.19
- /110/ JELÍNEK,Z.K.: Úvod do dispersoidní analýzy, Dům techniky ČSVTS, Pardubice 1970
- /111/ LANDSPERSKÝ,H.: Měření povrchu a velikosti částic práškových materiálů, SNTL, Praha 1967
- /112/ ODVÁRKA,J.: Chemické listy 65, 1971, s.300
- /113/ ODVÁRKA,J., TAUCHMANOVÁ,J., ŠNUPÁREK,J.: Finalizace disperzních barviv deriváty kyseliny akrylové. In: Sborník "Barviva a vlákna", Spolchemie, Ústí n.Labem 1986
- /114/ HELLER,W., PUGH,T.L.: J.Chem.Phys. 22, 1954, s.1778
- /115/ NAPPER,D.H.: J.Colloid Interface Sci. 58, 1976, s.390
- /116/ SARKAR,N., TEOT,A.S.: J.Colloid Interface Sci. 43, 1973, s.370
- /117/ SATO,T.: J.Appl.Polym.Sci.15, 1971, s.1053
- /118/ OSMOUD,D.W.J., WALBRIDGE,D.J.: J.Polym.Sci. Part C 30, 1970, s.381
- /119/ DĚMIŠEV,V.N.: Kolloidnyj žurnal 43, 1981, s.148
- /120/ WOLF,F., BAUER,M.: Melliand Textilber. 49, 1968, s.464
- /121/ WOLF,F., KOCH,U., HOFMEISTER,W.: Melliand Textilber. 52, 1971, s.456
- /122/ AJDAROVA,G.B., MUSABEKOV,K.B.: Kolloidnyj žurnal 41, 1979, s.117
- /123/ LAKOTOVÁ,E.: Vliv přídavku polymeru na bázi kyseliny akrylové na stabilitu disperze disperzních barviv. /Diplomová práce/. VŠST, Liberec 1983
- /124/ KOVÁŘOVÁ,V.: Vliv přídavku polymeru na bázi kyseliny akrylové na stabilitu disperze disperzních barviv. /Diplomová práce/. VŠST, Liberec 1982

- /125/ WOLF, F., KOCH, U.: Faserforschung und Textiltechnik 29, 1978, s.402
- /126/ BECK, V., ROHLOFF, E.: Textil-Praxis Int. 39, 1984, s.697
- /127/ Jap.pat.č. 076700
- /128/ Jap.pat.č. 057053
- /129/ BLAŽEJ, A. a kol.: Špeciálne chemické úpravy textilií, Alfa, Bratislava 1986
- /130/ ODVÁRKA, J., TAUCHMANOVÁ, J.: Použití derivátů kyseliny po akrylové k finální úpravě disperzních barviv, PV 0652-88
- /131/ HANNA, H.L.: Amer.Dyestuff Rep. 72, 1983, č.9, s.41
- /132/ RAVICHANDRAN, V., WILDE, M., GADOURY, D.R., LEMLEY, A.T., OBENDORF, S.K.: Text.Chem.Col. 19, 1987, č.11, s.35
- /133/ ODVÁRKA, J.: Teorie zušlechťování /skriptum /, VŠST, Liberec 1984, s.64
- /134/ TURNER, G.R.: Text.Chem.Col. 12, 1980, s.296
- /135/ TURNER, G.R.: Text.Chem.Col. 15, 1983, s.135
- /136/ HLADÍK, V.: Disperzní barviva, SNTL, Praha 1976
- /137/ KULKARNI, M.G., MASHELKAR, R.A.: J.Soc.D.Col. 99, 1983, s.131
- /138/ INGAMILLS, W., YABANI, A.: J.Soc.D.Col. 93, 1977, s.417
- /139/ LOVE, R.B.: Rev.Progr.Coloration 6, 1975, s.18
- /140/ SADAT, M.A., AOGAGI, T.: Amer.Dyestuff Rep. 69, 1980, č.3, s.46
- /141/ SKALSKÁ, D.: Barvení předupravených polyesterových vláken za varu. /Diplomová práce/. VŠST, Liberec 1984
- /142/ VČELIŠ, M.: Barvení polyesteru beztlakovým způsobem. /Diplomová práce/. VŠST, Liberec 1984
- /143/ BHATTACHARJEE, T.K.: Amer.Dyestuff Rep. 66, 1977, č.9, s.68
- /144/ WEIGMANN, H.D.: Text.Res.J. 45, 1975, s.554
- /145/ VYSKOČIL, I., ŠUTÁ, Š., MARKUŠOVSKÁ, E., BLAŽEJ, A.: Textil 29, 1974, s.292, 566

- /146/ Kolektiv autorů: Pokroky vědy a techniky v textilním průmyslu - zušlechťování, SNTL, Praha 1982, s.105
- /147/ SKLIZNĚVA, O.V., MININA, N.I., CHARCHAROV, A.A.: Technol. tkst.promyšl. č.1(157), 1984, s.60
- /148/ ODVÁRKA, J., PRÁŠIL, M., GÄRTNER, F.: Hydrodynamické namáhání disperzních barviv při vysokotepečných způsobech barvení a jeho vliv na stabilitu disperze. In: Sborník věd. prací VŠST v Liberci XIII, 1980, s.395
- /149/ KRACÍK, V., JANEČEK, B.: Urychlení konvergence identifikačního algoritmu. /Výzkumná zpráva/. VŠST-KTK, Liberec 1980
- /150/ MALÁT, M.: Absorpční anorganická fotometrie, Academia, Praha 1973
- /151/ MLEJNKOVÁ, E.: Solubilizace Ostacetové oranže E-R. /Diplová práce/. VŠST, Liberec 1986
- /152/ HOFMAN, J.: Kinetika barvení disperzním barvivem. /Diplová práce/. VŠST, Liberec 1986
- /153/ RYBA, M.: Kinetika rozpouštění Ostacetové oranže E-R. /Diplová práce/. VŠST, Liberec 1986
- /154/ Kolektiv autorů: Měření barevnosti a jeho využití v koloristické praxi, SODB, Praha 1971
- /155/ ODVÁRKA, J. a kol.: Hodnocení TPP a disperzních barviv. /Výzkumná zpráva/. VŠST, Liberec 1987
- /156/ MILITKÝ, J., RAIS, J.: J.Soc.D.Col. 93, 1977, s.346
- /157/ MILITKÝ, J., RAIS, J.: Melliand Textilber. 57, 1976, s.152
- /158/ SCHEJBALOVÁ, H.: Fixace a barvení textilií. /Výzkumná zpráva/. VŠST, Liberec 1985
- /159/ ODVÁRKA, J. a kol.: Fibatex. /Výzkumná zpráva/. VŠST, Liberec 1987