

Vysoká škola strojní a textilní v Liberci
nositelka Řádu práce
Fakulta textilní
Katedra chemie a zušlechťování

HODNOCENÍ BARVITELNOSTI
TVAROVANÝCH POLYESTEROVÝCH VLÁKEN

Kandidátská disertační práce

Vědní obor: 39-13-9

Aspirant: Ing.Hana Schejbalová

Školitel: Doc.Ing.Jaroslav Odvárka, CSc.

Liberec, září 1983

Na tomto místě bych chtěla poděkovat svému školiči
Doc. Ing. Jaroslavu Odvárkovi, CSc. za odborné a metodické vedení.

Pracovníkům podnikového výzkumu a oddělení výroby tvaro-
vaného PESH v n.p. Chemlon Humenné děkuji za to, že mi umožni-
li seznámit se s technologií SIDT, a za pomoc při řešení diplo-
mových prací.

Zároveň děkuji pracovníkům výpočetního střediska VÚZ ve
Dvoře Králové za spolupráci při matematickém zpracování
výsledků.

Vedení katedry a svým spolupracovníkům děkuji za vytvo-
ření podmínek pro tuto práci.

Část I.	<u>Přehled o současném stavu problematiky,</u>	
	<u>která je předmětem disertace</u>	6
1	Úvod	6
2	Struktura polyesterových vláken	8
2.1	Molekulární struktura	8
2.2	Nadmolekulární struktura	9
2.3	Krystalinita a orientace polyesterových vláken	11
3	Charakteristika jednotlivých stupňů výroby tvaro- vaného vlákna s ohledem na změny v nadmolekulární strukturu	14
3.1	Zvláknění	14
3.2	Dloužení	15
3.3	Tvarování	16
4	Barvitelnost polyesterových vláken	24
4.1	Mechanismus barvení polyesterových vláken	24
4.2	Vztah mezi strukturou PES vlákna a sorpčními vlastnostmi	28
Část II.	<u>Cíl disertace</u>	33
Část III.	<u>Zvolené metody zpracování</u>	34
5	Experimentální část	34
5.1	Použitý materiál	34
5.1.1	Zpracování materiálu před barvením	34
5.2	Použitá barviva	35
5.3	Izotermní barvení bez přenašeče	35
5.3.1	Praní po barvení	35
5.4	Analytická část	36
5.5	Izotermní barvení vybraných materiálů z jedné lázně	39
5.6	Izotermní barvení s přenašečem	42
5.7	Neizotermní kinetická studie	43
5.8	Strukturní charakteristika vláken	44

	str.
6 Vyhodnocení experimentálních výsledků	46
6.1 Seznam použitých symbolů	46
6.2 Vyhodnocení izotermní kinetiky barvení	47
6.2.1 Parametry a veličiny použité ke kvantitativnímu hodnocení barvicího procesu	55
6.2.2 Metoda statistických momentů	59
6.2.3 Teplotní závislost kinetiky barvení	69
6.3 Přenašečová studie	70
6.4 Vyhodnocení neizotermní kinetiky barvení	75
Část IV. <u>Výsledky disertace s uvedením nových poznatků</u>	81
7 Diskuse	81
7.1 Výsledky laboratorního hodnocení	88
8 Závěr	98
Literatura	100
Příloha	

1 Ú v o d

Polyesterová vlákna jsou dnes pro své téměř univerzální vlastnosti nejdůležitějším typem syntetických vláken. Podle existujících prognóz bude v roce 2000 představovat výroba PES vláken asi polovinu z celkové výroby syntetických vláken.

Široké použití umožňují i časté modifikace, buď chemické nebo fyzikální, kterými je možné přizpůsobit vlákna požadavkům na konečný textilní výrobek.

Vedle řady cenných vlastností, které přinesla syntetická vlákna, postrádaly textilní výrobky z nich vyrobené některé typicky textilní vlastnosti, jako je objemnost, měkký omak, nasávkavost a tepelná izolace. Ukázalo se, že podstatného zlepšení těchto vlastností lze dosáhnout změnou geometrie vlákna. Tak vznikl nový obor přípravy syntetických vláken - tvarování.

Rychlý rozvoj výroby tvarovaných vláken v celém světě je dán zejména velkým národohospodářským významem jejích praktického využití, které představuje značné zvýšení jakosti výrobků. Z celkové spotřeby PES vláken představuje tvarované hedvábí cca 80 % (1).

Největšími producenty tvarovaného PESu v ČSSR jsou n.p. Slovenský hodváb Senica, n.p. Chemlon Humenné a k.p. Silon Planá nad Lužnicí.

Tvarování se zde provádí vesměs na principu nepravého zákrutu, a to na strojích čs. výroby (řada TK - k.p. Elitex) a na strojích zahraničních (řada FK - Barmag NSR a další) (2).

Jako ve všech výrobních technologiích i v oblasti výroby tvarovaných vláken dochází k intenzifikaci a racionalizaci výrobního postupu, který spočívá ve zvýšení produkčních rychlostí a sdružování jednotlivých stupňů výroby.

Moderní technologie simultánního dloužení - tvarování (SIDT) byla v ČSSR zavedena v n.p. SH Senica a n.p. Chemlon Humenné koncem roku 1977.

Samozřejmě, že v závislosti na použitém technologickém postupu dochází ke změnám v nadmolekulární struktuře vlákna a v důsledku toho i ke změnám fyzikálně-mechanických a sorpčních

vlastností.

Tato práce vznikla ve spolupráci s Výzkumným ústavem pleťářským v Brně a je zaměřena na porovnání barvitelnosti PES tvarovaného hedvábí vyráběného konvenčním a simultánním způsobem. Řada dílčích poznatků o jakosti simultánně tvarovaného PESh byla již k dispozici (3, 4), a proto cílem této práce bylo provést ucelenou studii k danému tématu.

2 S t r u k t u r a p o l y e s t e r o v ý c h v l á k e n

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

Podle toho, co považujeme za základní strukturní jednotku polymerního systému, mluvíme o struktuře (5):

- submolekulární (uspořádání atomů v molekulách)
- molekulární (stavba molekulárního řetězce a jeho uspořádání v jednotlivých fázích polymeru)
- nadmolekulární (krystalické a amorfní útvary)
- makrostruktuře (porozita, tvar příčného řezu, apod.)

Strukturu polymerů obvykle definujeme na dvou úrovních -
- struktura molekulární a nadmolekulární.

2.1 M o l e k u l á r n í s t r u k t u r a

Elementární strukturní jednotku řetězce klasického polyesterového vlákna tvoří zbytky kyseliny tereftalové a ethylen-glykolu. Jedna z nejcennějších vlastností PES vláken, pevnost, je dána tuhostí benzenových jader, která jsou zapojena v řetězci v poloze 1,4 a s rovinou esterových vazeb svírají úhel 120° (6). Jednotlivá benzenová jádra v sousedních řetězcích jsou uspořádána komplanárně, čímž jsou vytvořeny podmínky pro uplatnění disperzních (van der Waalsových) sil, které předurčují krystalizační schopnost polymerů.

Krystalické uspořádání polymerů má ve srovnání s nízkomolekulárními látkami své zvláštnosti, které vyplývají ze základních pravidel stereochemie (konformace). U polyesteru rozlišujeme dva konformery, které vznikají pootáčením řetězce kolem vazby $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Energeticky výhodnější je planární trans-konformace, která představuje nejdelší elementární jednotku (1,072 nm). V tomto uspořádání se také plně uplatňují disperzní síly. Trans-konformace se vyskytuje jak v krystalické, tak i amorfní oblasti. Přítomnost zkrácené gauche-konformace byla prokázána jen v amorfních oblastech.

2.2 Nadmolekulární struktura

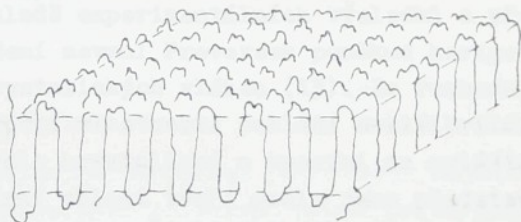
Složitost struktury polymerů a dosavadní nemožnost jejího přímého poznání vedla k tvorbě mnoha strukturálních modelů, které vyjadřovaly zjednodušené představy o uspořádání makromolekul ve větších stavebních jednotkách a sloužily jako pomůcka ke studiu vztahů mezi nadmolekulární strukturou polymeru a jeho vlastnostmi. Historický vývoj představ o struktuře vláken je možno najít např. v práci (7).

Se zaváděním a zdokonalováním moderních metod pro studium struktury vláken se měnily i představy o nadmolekulární struktuře. Hlavními metodami pro studium struktury vláken jsou měření hustoty, dvojzlomu, širokoúhlá a malouhlová rtg. difrakce, IR spektroskopie, nukleární magnetická resonance, termická analýza, rychlost zvuku, rozptyl světla aj. (8).

Pod vlivem nových poznatků byla původní micelární teorie nahrazena teorií třásnitých micel, modelem skládaných řetězců až po modely fibrilární.

Koncept skládaných řetězců nejpodrobněji propracoval Peterlin (9). Za základní nadmolekulární stavební jednotky považuje tzv. lamely, které jsou tvořeny skládanými řetězci.

Řetězce jsou orientovány kolmo k povrchu lamely, přičemž některé ustupují a vystupují do sousedních lamel (spojovací, resp. vazebné řetězce) (obr.2.1).



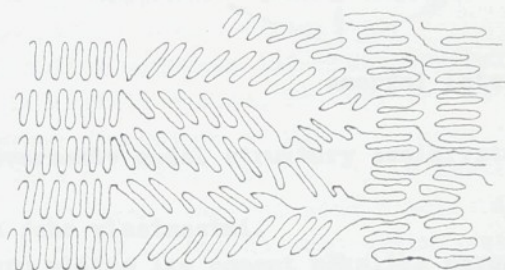
Obr.2.1 Regulární skládání řetězců v lamele

V podmínkách krystalizace se lamely sdružují do shluků (10). Mezilamelární oblasti jsou tvořeny konci řetězců, smyčkami a intralamelárními vaznými molekulami.

Deformací lamelárního systému se lamely přeměňují na fibrily. Mikrofibrily se v současné době považují za základní struk-

turní jednotku všech semikrystalických vláken. Jejich tloušťka u PES vláken je cca 10 nm a předpokládaná délka je srovnatelná s délkou makromolekulárních řetězců (11). Mikrofibrily jsou tvořeny periodicky se opakujícími bloky krystalitů a amorfními oblastmi. Jednotlivé fibrily tvoří svazky, které jsou navzájem spojeny vazebnými řetězci. Inter- a intrafibrilární vazebné řetězce a jejich volné konce tvoří amorfní oblast.

Peterlinova představa přeměny lamelární struktury na fibrilární je na obr.2.2 .



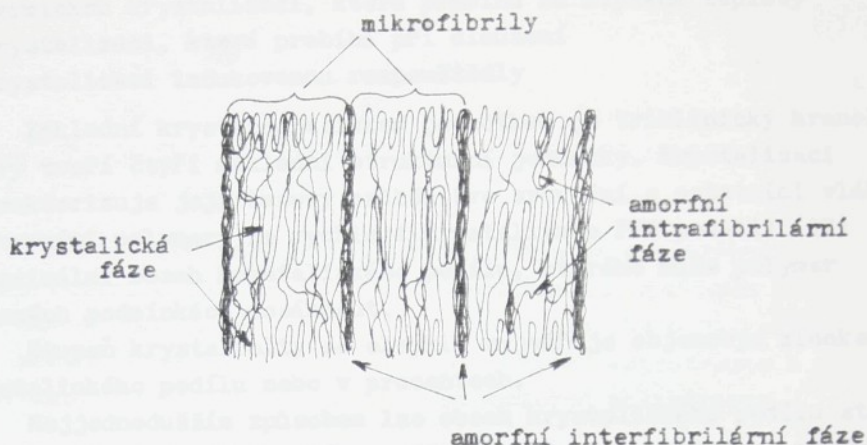
Obr.2.2 Model přeměny lamelární struktury na fibrilární

Tato vlákenná struktura vzniká při dloužení. Další deformací dochází k smykovému posunu mikro fibril a interfibrilární řetězce se napřimují a napínají. Podle Peterlina je nositelem pevnosti a prvkem určujícím modul elasticity fibrila a napřímené intrafibrilární vazebné řetězce (12).

Na základě experimentálních výsledků a představ o mechanismu dloužení navrhl Prevorsek poněkud korigovaný model struktury semikrystalických vláken (13). Za rozhodující pro mechanické a sorpční vlastnosti pokládá mezifibrilární fázi, kterou považuje vedle krystalické a amorfní za zvláštní fázi. Amorfní mezifibrilární oblast tvoří podle jeho představ matici, kterou prostupují svazky fibril (obr.2.3).

Představa o třífázovém modelu byla podpořena i výsledky dalších autorů (14, 15). Třetí fáze se nazývá přechodná (mesomorfni, parakrystalická).

I když žádný z dosud vytvořených strukturálních modelů patrně nevystihuje přesně skutečnou strukturu vlákna, jsou tyto modely velmi dobrou pomůckou pro interpretaci výsledků nejrozličnějších měření, pro pochopení změn ve struktuře vlákna v jednotlivých stupních jejich výroby a při hledání vztahů mezi struktu-



Obr.2.3 Prevorsekuv model struktury semikrystalických vláken

rou vlákna a jeho vlastnostmi.

Strukturu vlákna lze popsat několika parametry, které charakterizují stupeň uspořádání, velikost a stupeň lokalizace strukturních jednotek, stupeň orientace, intermolekulární prostory aj.

K dostatečnému popisu struktury semikrystalických vláken stačí znát:

- stupeň krystalinity (popř. velikost a objem krystalitů)
- orientaci krystalické a amorfni fáze, popř. objemový zlomek přechodné fáze

2.3 Krystalinita a orientace polyesterových vláken

Krystalizační schopnost patří mezi nejdůležitější vlastnosti vláknotvorných polymerů, neboť právě poměr mezi krystalickou a amorfni fází determinuje fyzikálně-mechanické a sorpční vlastnosti vlákna. Z polymerů amorfniích nelze vlákna s požadovanými užitnými vlastnostmi připravit.

U polyethylentereftalátu je v důsledku symetrického tvaru molekuly a relativní tuhosti makromolekulárního řetězce krystalizační schopnost velmi dobrá.

Krystalizace PES probíhá samovolně od okamžiku, kdy molekuly získají dostatečnou pohyblivost. Podle toho, čím je krystalizační proces vyvolán, rozeznáváme (16):

- termickou krystalizaci, která probíhá za zvýšené teploty
- krystalizaci, které probíhá při dloužení
- krystalizaci indukovanou rozpouštědly

Základní krystalografickou jednotkou je triklinický hranol, který tvoří čtyři základní strukturní jednotky. Krystalizaci charakterizuje její časový průběh (ve srovnání s ostatními vláknotvornými polymery je rychlost krystalizace PES pomalá) (17) a maximální obsah krystalického podílu, kterého může polymer v daných podmínkách dosáhnout.

Stupeň krystalinity se obvykle vyjadřuje objemovým zlomkem krystalického podílu nebo v procentech.

Nejjednodušším způsobem lze obsah krystalického podílu stanovit změřením hustoty vlákna. Při výpočtu se vychází ze zjednodušené představy dvoufázové struktury vláken složené z ideální krystalické fáze o molárním objemu V_c (o hustotě $\rho_c = M/V_c$) a ideální neorientované amorfí fáze o molárním objemu V_a (o hustotě $\rho_a = M/V_a$). Pro hustotu semikrystalického vlákna pak platí vztah

$$\rho = \frac{M}{X \cdot V_c + (1-X) \cdot V_a} = \frac{\rho_a \cdot \rho_c}{X \cdot \rho_a + (1-X) \cdot \rho_c} \quad 2.1$$

ze kterého lze snadno vyčíslit objemový zlomek krystalické fáze X

$$X = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad 2.2$$

$$(\rho_a = 1,335 \text{ g.cm}^{-3}, \rho_c = 1,455 \text{ g.cm}^{-3})$$

Takto zjištěné hodnoty nelze považovat za exaktní, neboť bylo dokázáno, že hustota krystalického ani amorfího podílu není konstantní, ale mění se v závislosti na stupni orientace a teplotě zpracování (18). V praxi se však této metody pro její jednoduchost běžně používá.

Vlastnosti a mechanické chování vláken významně ovlivňuje orientace systému, tj. uspořádání makromolekul i vyšších stavebních jednotek vzhledem k ose vlákna. K částečné orientaci dochází již při zvláknování, ale zejména při dloužení vlákna.

Stupeň orientace se nejčastěji vyjadřuje orientačním fak-

torem krystalické, resp. amorfni fáze (10)

$$f = \frac{3 \overline{\cos^2 \theta} - 1}{2} \quad 2.3$$

kde θ je úhel, který svírá osa makromolekulárního řetězce s osou vlákna

Měření stupně orientace je založeno na anizotropii lineárních řetězců, tj. na rozdílných vlastnostech měřených podél a napříč molekuly. Nejobvyklejší metodou pro stanovení orientace je měření dvojlomu, kde se využívá optické anizotropie a měření rychlosti zvuku, kde se využívá mechanické anizotropie.

3 Charakteristika jednotlivých stupňů výroby tvarovaného vlákna s ohledem na změny v nadmolekulární struktuře

Výrobu tvarovaného syntetického vlákna můžeme rozdělit do tří základních stupňů, a to zvláknování, dloužení a tvarování. Velkým nedostatkem klasického způsobu výroby je diskontinualita celého technologického procesu. Překážkou pro úplnou kontinuálizaci výroby tvarovaného vlákna jsou zejména různé produkční rychlosti v jednotlivých stupních a v důsledku toho problematická návaznost v odtahových rychlostech. Úspěšně byla vyřešena kombinace dvou operací, a to kontinuální zvláknování - dloužení a dloužení - tvarování.

Agregace dloužení - tvarování se provádí v podstatě dvěma způsoby:

- a) sekvenční postup - dloužení a tvarování probíhá ve dvou následných zónách
- b) simultánní postup - dloužení a tvarování probíhá současně v jedné zóně a vlákno se kontinuálně ustaluje (SIDT)

3.1 Zvláknování

Zvláknování je nerovnovážný kinetický proces, který zahrnuje několik souběžně probíhajících a na sobě závislých procesů jako např. hydrodynamický tok, přenos tepla a hmoty, fázové a strukturní přeměny aj.

Rychle ochlazený polymer je v metastabilním stavu a jeho struktura se mění jak samovolně ("stárnutí"), tak v průběhu dalších zpracovatelských operací (dloužení, tvarování, fixace, barvení). Obecně se uznává, že počáteční krok, tj. přeměna taveniny v tuhé vlákno, je kritický a vytvořená struktura může limitovat vlastnosti, které mohou být dosaženy následnými operacemi (19).

Při zvláknování PES dochází poměrně rychle k ochlazení vláken pod teplotu, při které již krystalizace neprobíhá (cca 80°C), takže nedloužené vlákno je prakticky amorfní (6).

Převažujícím typem deformace v průběhu zvláknování je prodlužování ve směru osy vlákna, jehož důsledkem je částečná orientace systému (toková a deformační orientace).

Struktura nedlouženého amorfního vlákna není tudíž homogenní, ale obsahuje oblasti, kde převládá paralelní uspořádání a makromolekuly tvoří nepravidelné sklady a klasické amorfní oblasti, kde je uspořádání řetězců nahodilé.

Stupeň orientace je úměrný zejména rychlosti zvláknování. Průměrná orientace rychlostně zvlákněných vláken ($2500-4000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$) je ve srovnání s nedlouženými vlákny, připravenými konvenčním způsobem ($1000-1500 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$) o řád vyšší. Pro rychlozvlákněná vlákna se užívá označení POY (partially oriented yarn). Částečná orientace, resp. předdloužení vlákna se významně projevuje v jeho vlastnostech a možnostech dalšího zpracování (20).

Ve srovnání s klasicky zvlákněným materiálem mají POY vlákna

- zvýšenou odolnost proti stárnutí; zpracovatelnost nedlouženého vlákna se výrazně zhoršuje již po 1-2 týdnech, POY vlákna mohou být dloužena a tvarována při stejných podmínkách i po několika měsících
- zvýšenou tepelnou stabilitu; ve styku s ohřívacím tělesem se netaví, čímž se značně sníží přetrhovost (21, 22)
- vyšší rovnoměrnost vlákna po délce; ta je dána tím, že odpadá dloužení jako samostatný proces
- vyšší sráživost

Vlákno získané při zvláknovacích rychlostech do $3500 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ má převládající nekystalickou strukturu, která se podílí na průměrné orientaci až 90 % (23). Při vyšších rychlostech se již tvoří vlákna semikystalická (24). Např. při rychlosti zvláknování $7000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ dosahuje obsah krystalického podílu až 40 % (25).

3.2 D l o u ž e n í

Dloužením dochází vlivem velkých axiálních deformací k nevratným změnám struktury a tím ke vzniku vysoce orientovaných vláken. Model přeměny lamelární struktury na fibrilární v průběhu dloužení je uveden v kap.2.2 .

Dloužicí poměr se volí v závislosti na rychlosti zvláknování, na které je, jak již bylo uvedeno, závislý stupeň předorientace. Dloužicí poměr u konvenčně zvlákněných vláken se blíží hodnotě 1 : 3,5, POY vlákna se dodlužují při simultánním dloužení - tvarování v poměru 1 : 1,5 až 1,8 .

Při dloužení dochází nejen k vysoké orientaci systému, ale také ke krystalizaci. S ohledem na nízkou krystalizační rychlost se dloužení PES vláken provádí vesměs za tepla.

Rozhodujícími faktory jsou teplota a napětí v deformační zóně (26, 27).

Příliš velké snižování potřebného dodloužení zvyšováním zvlákňovací rychlosti vede k takovému zvýšení obsahu krystalického podílu, že tvarovatelnost se výrazně zhoršuje. Z tohoto pohledu se jeví jako optimální zvlákňovací rychlost $3600 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ (28).

3.3 T v a r o v á n í

Při tvarování se využívá termoplasticity vláken a k žádoucí deformaci dochází současným tepelným a mechanickým namáháním a následnou stabilizací (fixací) dosaženého stavu.

Nejjednodušším vysvětlením mechanismu fixace je přeměna metastabilní struktury, která vede k rovnovážnému stavu s nižším energetickým minimem (29). Tato přeměna je podmíněna překonáním určitých energetických bariér, to znamená, že je závislá na dodání energie z vnějška.

Z hlediska fixačního účinku jsou pro fixaci semikrystalických vláken důležité tyto faktory:

- fixační medium
- fixační teplota
- doba působení tepla
- napětí a možnost smrštění vláken

Ke změnám struktury dochází v souvislosti s uvolněním mezimolekulárních sil. Teplota, při které v důsledku uvolnění mezimolekulárních sil dochází k prudkým změnám některých vlastností, se nazývá teplota zeskelnění T_g . Při dosažení T_g se v řetězci polyethylentereftalátu výrazně zrychlí rotace ethylenových segmentů okolo vazby C-C. Teplota zeskelnění je někdy definována jako teplota, nad kterou dochází k náhlému vzrůstu volných objemů, čímž jsou vytvořeny podmínky pro uvolnění pohyblivosti řetězců (30).

U semikrystalických polymerů se někdy hovoří o 1. a 2. stupni skelného přechodu. U PES je jako 2. stupeň skelného přechodu udávána teplota cca 130°C , při které se zrychluje rotace objemných aromatických složek (31). Při dalším zvýšení teploty již

dochází k parciálnímu tání v krystalických oblastech. Volnost pohybu nejen malých částí, ale celých segmentů řetězců nastává při teplotách nad 150°C (32).

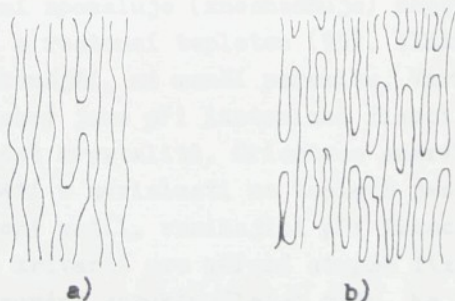
Zahřátím materiálu dojde v důsledku větší pohyblivosti řetězců k uvolnění vnitřního pnutí a, pokud to podmínky dovolí, k rychlému smrštění spojenému desorientací v amorfních oblastech. Po ochlazení je přeměněná struktura novými mezimolekulárními vazbami stabilizována. Toto ustálení je jen přechodné, proběhlé změny jsou vratné. Trvalá stabilizace je vždy spojena s táním malých krystalitů a rekrytalizací.

Při žádné fixaci neproběhne úplná krystalizace, proto lze daný stav měnit následnými tepelnými procesy prakticky od výrobce vlákna až po konfekcionování. Distribuční křivka se posouvá směrem k větším a dokonalejším krystalům se stále větší tepelnou stabilitou. Měřítkem energie potřebné ke změně struktury je tzv. efektivní teplota, která je zároveň mírou stability fixace. Tato teplota není totožná s technologickou teplotou. Pro ilustraci, efektivní teploty 170°C je dosaženo např. při fixaci tvarování nepravým zákrutem (0,2 s, 195°C), při horkovzdušné fixaci (20 s, 160°C), při VT barvení (90 min, 130°C) (33).

Účinek fixace je stabilní, pokud efektivní teplota následného tepelného zpracování není vyšší než efektivní teplota fixace. Přitom je třeba si uvědomit, že v přítomnosti vody, popř. jiných konformačních činidel se body tání výrazně snižují (29).

Mechanismus změn krystalické fáze při fixaci ukazuje obr.3.1.

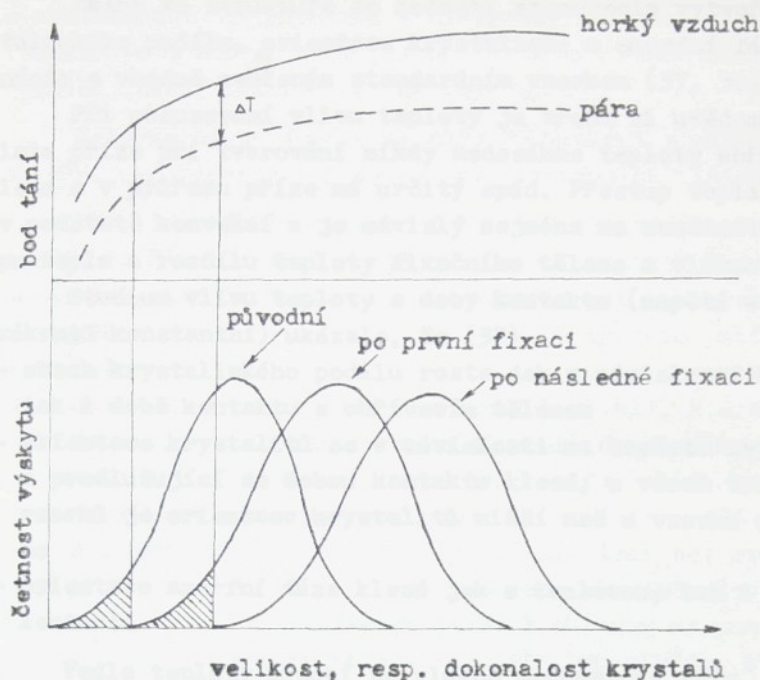
Rekrytalizace může být vysvětlena skládáním řetězců uvolněných parciálním táním. Tuto představu ilustruje obr.3.2 (34).



Obr.3.2 Model dlouženého semikrystalického vlákna

a) nefixovaného

b) fixovaného



Obr.3.1 Mechanismus změn krystalické fáze při fixaci

Na tomto modelu vidíme, že v důsledku fixace

- vzrůstá uspořádanost krystalitů
- skládáním řetězců se zvyšuje porozita vlákn (vliv na difúzi barviva)
- klesá počet vazných molekul (snížení pevnosti)

Počet skládaných řetězců roste se zvyšující se teplotou. Proces skládání zpomaluje (znesnadňuje) napětí při fixaci, tento vliv klesá s rostoucí teplotou (35). Vlákn fixované za napětí je kompaktnější, má menší porozitu. Vzrůst krystalického podílu je obdobný jako při izotonické fixaci, předpětí má však vliv na velikost krystalitů. Orientace amorfni fáze klesá při fixaci za napětí v závislosti na teplotě jen nepatrně (36).

Krystalický podíl, vznikající při fixaci, je jedním z nejdůležitějších kritérií pro měření stupně fixace.

Při posuzování strukturálních změn, ke kterým dochází při tvarování, je třeba komplexně zvážit vliv jednotlivých faktorů, které se na změnách podílejí. Je to zejména teplota ohřívacího tělesa, doba kontaktu, napětí a intenzita zakroucení.

Změny ve struktuře se hodnotí stanovením vytvořeného krystalického podílu, orientace krystalické a amorfni fáze a porovnáním s vhodně zvoleným standardním vzorkem (37, 38).

Při posuzování vlivu teploty je třeba si uvědomit, že teplota příze při tvarování nikdy nedosáhne teploty ohřívacího tělesa a v průřezu příze má určitý spád. Přestup tepla probíhá v podstatě konvekcí a je závislý zejména na součiniteli přestupu tepla a rozdílu teploty fixačního tělesa a vlákna (39).

Studium vlivu teploty a doby kontaktu (napětí a hustota zákrutů konstantní) ukázalo, že (37)

- obsah krystalického podílu roste jak v závislosti na teplotě, tak i době kontaktu s ohřívacím tělesem
- orientace krystalitů se v závislosti na teplotě zvyšuje, ale s prodlužující se dobou kontaktu klesá; u všech tvarovaných vzorků je orientace krystalitů nižší než u vzorku srovnávacího
- orientace amorfni fáze klesá jak s teplotou, tak i s dobou kontaktu

Vedle teploty působí na vlákno mechanické síly. Jsou to jednak síly vnější (napětí, torzní síly) a vedle toho síly vnitřní, které vznikají v důsledku toho, že doba, po kterou je vlákno současně tepelně a mechanicky namáháno, je příliš krátká na to, aby systém dosáhl rovnováhy (< 1 s). Pro uvolnění vnitřního pnutí je nutné následné tepelné zpracování.

Mechanické namáhání ovlivňuje samozřejmě i krystalizační proces, ale zejména orientaci systému. Při vysoké teplotě se současně uplatňuje orientační vliv napětí a desorientační vliv torzních sil.

Jak již bylo uvedeno, spojení procesu dloužení - tvarování je možné provést buď sekvenčním nebo simultánním způsobem.

U sekvenčního postupu jde v podstatě o následné spojení dvou samostatných procesů. Dloužící pole je předřazeno tvarovacímu poli, a to tak, že odváděcí ústrojí dloužícího pole je současně přiváděcím ústrojím pro tvarovací pole. Z tohoto důvodu je rychlost dloužení ve srovnání s konvenčním způsobem nižší. Vlastnosti tvarovaného materiálu by měly být prakticky stejné jako u materiálu tvarovaného konvenční technologií.

Případné rozdíly mohou být způsobeny

- dloužením při nižších rychlostech

- skutečností, že dloužení a tvarování následuje těsně za sebou, zatím co u konvenčního postupu může být mezi těmito procesy delší časový interval (i několik týdnů)

Zejména druhý faktor se může promítnout v nižším stupni vnitřní uspořádanosti u sekvenčně tvarovaných vláken (40).

Při simultánním způsobu dochází k dloužení a tvarování současně. Při vysoké teplotě je vlákno intenzivně namáháno jak podélnými, tak příčnými silami. V porovnání s konvenční, resp. sekvenční technologií se u simultánního způsobu používá vyššího počtu zákrutů (cca o 10-20 %) a tah v niti pro zajištění potřebného dodloužení je přibližně dvojnásobný (41). V důsledku současného působení napětí a kroutících sil dochází k výraznější deformaci příčného řezu vláken (banánovitý, obdélníkový, resp. trojúhelníkový), což se projevuje nepatrně drsnějším omakem.

Při simultánním procesu probíhá dloužení bez potřeby dalších přídavných zařízení, jako dloužící element slouží současně ohřívací ústrojí v tvarovacím poli. S ohledem na poměrně vysokou teplotu ohřívacího tělesa (pro PES 180-215°C), která je nezbytná pro fixaci zkadeření a příliš vysoká z hlediska dloužení, je pro simultánní postup vhodné pouze předorientované (rychlozvlákněné) hedvábí, které má vyšší tepelnou stabilitu. Při použití nedlouženého vlákna dojde příliš rychle k ohřevu na teplotu, při které dochází k parciálnímu tání a rekrytalizaci, slepování elementárních vláken a pevnost v tahu se v důsledku rychlé krystalizace sníží natolik, že tvarování již není možné (40).

Pro sekvenční postup toto omezení neplatí, lze zpracovávat jak nedloužený, tak i rychlozvlákněný materiál.

Nesporné ekonomické výhody těchto agregovaných postupů byly příčinou jejich rychlého praktického využití. V této souvislosti byla publikována řada studií, zaměřených na vyšetření vlivu některých faktorů na vlastnosti tvarovaného vlákna za účelem optimalizace technologických podmínek (40, 42-45).

Bylo zjištěno, že výrazný vliv na strukturu a následně na vlastnosti simultánně tvarovaného vlákna má zejména teplota a dloužící poměr. Zvýšení těchto parametrů vede k vzrůstu krystalického podílu a vnitřní orientace, zvýšení rychlosti zpracování (doba zahřívání) a hustoty zákrutů má trend opačný. Tyto výsledky v podstatě potvrzují předpoklady a skutečnost, že jejich aplikace není jednoduchá, je způsobena

- protichůdným působením jednotlivých faktorů a faktem, že závislosti nejsou v některých případech jednoznačné
- při sledování vlivu vybraného faktoru byly všechny další udržovány na konstantní hodnotě, takže v praktických podmínkách v důsledku komplexního působení všech proměnných může být celkový efekt jiný

Vzhledem k tomu, že vláknářský průmysl produkuje vedle simultánně tvarovaného PES také hedvábí tvarované klasickou technologií, zabývala se řada autorů porovnáním zpracovatelských vlastností (3, 4, 21, 46, 47).

Simultánně tvarované vlákno má ve srovnání s konvenčně tvarovaným

- mírně změněné mechanické vlastnosti (nižší pevnost, vyšší roztahnost)
- stejnoměrnější efekt zkadeření
- nižší sklon ke smyčkovitosti
- rovnoměrnější a zejména vyšší vybarvitelnost
- vyšší sráživost

Pro některé druhy výrobků je vysoká roztahnost a obtížně kontrolovatelná sráživost nežádoucí. Proto se provádí dodatečná stabilizace (bistabilizace) tvarovaného hedvábí. V praxi se používají dva způsoby

- diskontinuální, tvarované hedvábí se fixuje za určitého předpětí parou v autoklávu
- kontinuální, tvarovací stroj je vybavený druhou fixační zónou, do které materiál přichází s určitým předstihem

Srážení (smrštění, kontrakce) je vnějším projevem relaxačního procesu, při kterém se uvolňuje vnitřní prnutí systému vzniklé tepelně-deformačním namáháním.

Pro každou soustavu, tedy i pro textilní materiál, existuje rovnovážný stav, ve kterém je celková energie systému minimální (29). Aby byl splněn jeden ze základních požadavků kladených na textilní výrobek, tj. požadavek rozměrové a tvarové stálosti, je nutné v průběhu zpracování vytvořit podmínky pro dosažení rovnovážné nebo alespoň přibližně rovnovážné konformace molekul.

Rovnovážný stav můžeme popsat na základě makroskopické nebo statistické termodynamiky.

Makroskopická termodynamika charakterizuje rovnovážný stav

extenzivními parametry - vnitřní energií U , objemem V a počtem molů přítomných složek n .

Jednoznačnou stavovou funkcí je entropie S , která je definována pro vratný děj vztahem

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad 3.1$$

Změna entropie při přechodu soustavy z počátečního do konečného stavu nezávisí na cestě, proto tato veličina představuje úplný diferenciál stavových proměnných.

Vztah mezi uvedenými stavovými funkcemi lze vyjádřit výrazem

$$dU = T dS - p dV \quad 3.2$$

O tom, jak se fyzikálně chemické soustavy pohybují do rovnováhy, rozhodují dva faktory. Jedním je snaha po dosažení minima vnitřní energie a druhým snaha po dosažení maxima entropie.

Pro maximum entropie (za rovnováhy v izolované soustavě) platí

$$dS = 0 \quad d^2S < 0 \quad /q = 0/ \quad 3.3$$

Vzhledem k tomu, že obvykle pracujeme v izotermních podmínkách za konstantního tlaku, je výhodné definovat další stavovou veličinu - Gibbsovu energii (dříve volnou enthalpii) G , pro kterou platí

$$G = U + pV - TS \quad 3.4$$

Samovolnost děje se projevuje klesáním G až do rovnováhy, kdy je minimální, tj.

$$dG = 0 \quad d^2G > 0 \quad /T = \text{konst.}, p = \text{konst.}/ \quad 3.5$$

Statistická termodynamika považuje daný makrostav za souhrn velkého počtu různých mikrostavů a vyjadřuje termodynamické vlastnosti látek pomocí struktury a pohyblivosti molekul. Termodynamická pravděpodobnost soustavy je definována jako počet mikrostavů odpovídajících danému makrostavu soustavy.

Entropii je pak možné považovat za součet složek patřících různým formám pohybu částic (posuvný a rotační pohyb molekul, rotace atomových skupin, kmitání jader, pohyb elektronů)

$$S = S_p + S_r + S_{vr} + S_v + S_e$$

3.6

Z toho plyne, že entropie roste při všech procesech způsobných samovolným pohybem částic, při kterých se snižuje celková uspořádanost systému (např. ustalování).

Naopak při zvýšení uspořádanosti (např. zvláknování, dloužení) entropie klesá (17).

Proces ustalování je třeba vést zejména s ohledem na velikost zbytkového srážení a požadované mechanické vlastnosti vlákna. Kinetika strukturálních změn při ustalování je závislá na molekulové hmotnosti polymeru, struktuře vlákna a vnějších podmínkách, tj. zejména teplotě, napětí, prostředí (48).

4 Barvitelnost polyesterových vláken

Barvitelnost vlákna je jedním ze základních kritérií určujícím jeho praktické použití. Barvicí soustava je velmi složitý systém, ve kterém probíhá současně řada dílčích procesů. Průběh barvení i jeho konečný výpad závisí jak na podmínkách, za kterých je proces veden, tak na vlastnostech materiálu.

Nejdůležitějšími faktory při barvení PES disperzními barvivy jsou:

- stabilita disperze (velikost částic, krystalická modifikace, rozpustnost)
- vliv použitých textilních prostředků
- přestup barviva z lázně na vlákno
- morfologie vlákna (jeho prehistorie a změny během barvení)
- difúze barviva do vlákna

Pro optimalizaci barvicího procesu je takovýto komplexní pohled nezbytný.

4.1 Mechanismus barvení PES vláken disperzními barvivy

Fyzikálně-chemický přístup k popisu barvicího procesu se stal nezbytný zejména v souvislosti s rozšířením chemických a syntetických vláken. Od té doby, kdy byly publikovány první teoretické práce (49, 50), byla vytvořena celá řada teorií.

Vývoj představ o mechanismu barvení PES disperzními barvivy lze najít např. (51, 52, 53).

I když rozpustnost disperzních barviv je velmi malá, obecně se předpokládá, že k difúzi barviva dochází z monomolekulárního roztoku. Z tohoto pohledu můžeme barvicí proces charakterizovat jako sled těchto dílčích dějů (54):

- rozpouštění pevných částic barviva ve vodě
- asociace molekul barviva v roztoku s molekulami nebo micelami dispergátoru
- difúze asociátů stacionární vrstvou kapaliny k povrchu vlákna
- rozpad asociátů v stacionární vrstvě
- adsorpce molekul barviva na povrchu vlákna
- difúze molekul barviva do vlákna

Počáteční adsorpce (vzhledem k vysoké afinitě disperzních

barviv k PES substrátu) i rychlosti ostatních transportních jevů jsou relativně vysoké. Nejpomalejším, a tím rychlost celého procesu určujícím krokem, je difúze do vlákna. Proto se pro popis sorpčního chování vláken velmi často používá rychlostních parametrů difúze.

Nejstarší teorie předpokládala, že mechanismus barvení spočívá v rozpouštění jemně dispergovaných částíček barviva v PES substrátu. Barvicí proces byl posuzován z hlediska rozdělení barviva mezi lázeň a substrát při konstantní teplotě. Bylo zjištěno, že rovnovážná koncentrace barviva ve vláknech je úměrná zbytkové koncentraci barviva v lázni. Poměr těchto rovnovážných koncentrací (Nernstův rozdělovací koeficient K) byl uznán za míru afinity barviva k substrátu a jako takový určujícím faktorem pro průběh barvení. Ze závislosti K vs T (Arrheniova rovnice) bylo počítáno teplo barvení (vesměs $\Delta H < 0$).

S ohledem na exotermní průběh reakce se s rostoucí teplotou posouvá rovnováha ve prospěch lázně. Praktické výsledky tomu zdánlivě odporují, v praxi se však do rovnováhy nebarví.

Ani první kinetické studie nepřinesly nový pohled na skutečný mechanismus barvení. Zdálo se, že PES substrát se chová jako inertní rozpouštědlo, ve kterém se rozpouští částice barviva a kinetika difúze je popsitelná Fickovými zákony.

Základ moderní teorie položili Milicevic a McGregor. Ve svých pracech (55, 56) teoreticky zpracovali vliv všech faktorů, vyskytujících se v barvicí lázni a aplikací zákonů klasické termodynamiky kvalitativně spojili výsledky rovnovážných i kinetických studií. Z tohoto rozboru již bylo možné vyvodit řadu závěrů pro praxi.

Významné odchylky v chování reálných soustav oproti zjednodušeným představám bylo možné vysvětlit až za předpokladu, že vlákno se nechová jako inertní substrát, ale že má určitou morfologickou strukturu, která se mění jak během výroby vlákna, tak i při vlastním barvení. Právě skutečnost, že rychlost určujícím krokem je difúze do vlákna (resp. rychlost vnitřní migrace), ukazuje, že výrazná závislost rychlosti barvení na teplotě musí být přičítána změnám v nadmolekulární struktuře, probíhajícím v důsledku působení tepelné (popř. chemické) energie.

Při popisu difúze do semikrystalických vláken je třeba vzít v úvahu, že v soustavě probíhají současně čtyři procesy, a to vstřebávání, vnitřní adsorpce, parciální tání a rekrystalizace a

difúze (57).

Pro popis difúze do polymerního substrátu byla vytvořena řada modelů, které můžeme rozdělit do dvou základních skupin (58):

- a) modely difúze v pórech
- b) volnoobjemové modely

Modely ad a) jsou použitelné pro soustavy, ve kterých polymer dostatečně botná. Vlákno je uvažováno jako pevná matrice, ve které existuje spleť vzájemně propojených kanálků. Póry zaplňuje barvicí lázeň, takže k difúzi dochází v kapalně fázi. Rychlost je ovlivněna zejména křivolakostí kanálků (59). Mechanismus difúze v mikropórech vlákna se předpokládá při barvení PES vláken pod jejich teplotou zesklenní a v soustavách, kde dostatečně botnají (60). Vliv zpracovatelských operací na celkovou porozitu PES vlákna byl sledován v práci (61, 62).

Jak již bylo uvedeno, výsledky zkoumání struktury vláken moderními fyzikálně-chemickými metodami napovídají, že nejvýstižněji charakterizuje složitou vláknennou strukturu trojfázový model. Sorpční vlastnosti jsou závislé na podílu a charakteru přechodné a amorfni fáze. Obecně se předpokládá, že sorpční schopnost je úměrná pohyblivosti segmentů makromolekulárních řetězců v nekrytalických oblastech vlákna (63). V souvislosti se změnami v nekrytalických oblastech vlákna se mění i pohyblivost řetězců a tím i přístupnost vlákna charakterizovaná tzv. volným objemem. K náhlému zvýšení rychlosti růstu volného objemu dochází po překročení teploty zesklenní T_g (64).

Průběh sorpce je dále závislý na velikosti energetických bariér, které musí molekula překonat.

Teoretické aspekty vlivu struktury vlákna na barvitelnost jsou uvedeny např. v práci (59). Pravděpodobnost difúze ϕ je zde definována s ohledem na oba výše uvedené faktory vztahem

$$\phi = \phi_0 \exp \frac{-\Delta G_D}{RT} \exp \frac{-\Delta G_H}{RT} \quad 4.1$$

kde ϕ_0 je konstanta

ΔG_D , ΔG_H změna volné energie spojená s uvolněním barviva z adsorpčních sil, resp. změna volné energie spojená s vytvořením volného objemu

Volný objem V_f při dané teplotě je definován vztahem

$$V_f = V_g + \alpha_e (T - T_g)$$

4.2

kde V_g je volný objem při teplotě zeskelnění T_g
 α_e expanzní koeficient

Pro popis difúze do syntetických vláken vyhovují volnoobjemové modely lépe. Difúze podle těchto teorií probíhá v lokálních volných objemech (tzv. díry), kam se molekuly barviva přemísťují sérií skoků z místa, kde jsou dočasně adsorbovány. K přeskočení molekuly barviva z jedné díry do druhé může dojít jen v případě, že (52)

- molekula barviva má dostatečnou energii k desorpci a dalšímu přemístění
- polymerní segmenty mají dostatečnou energii k vytvoření volného objemu potřebné velikosti
- oba tyto jevy nastanou současně

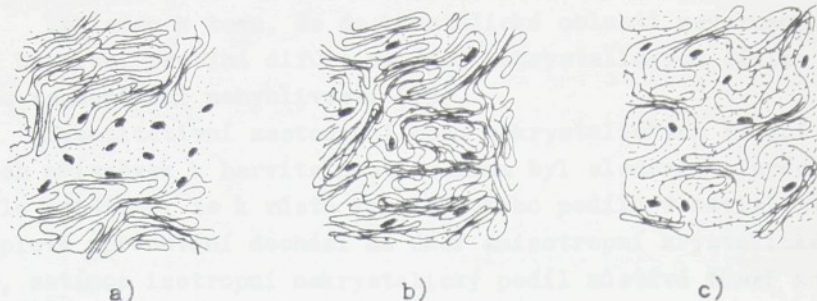
Výsledky experimentálních prací ukazují, že při barvení syntetických vláken se uplatňují oba mechanismy současně. Spojením modelu difúze v pórech a volnoobjemového byl vytvořen zobecněný difúzní model (65), ve kterém je difúzní koeficient vyjádřen jako funkce afinity barviva, botnění vlákna, teploty zeskelnění a změně enthalpie při tvorbě volných objemů. V logaritmickém tvaru může být tato funkce vyjádřena vztahem

$$\ln D = \ln \frac{\Phi_0 \delta^2}{6} + \ln \frac{\theta}{\tau} - \ln K - \frac{\Delta M_H}{RT} - \frac{AB}{B + (T - T_g)} \quad 4.3$$

kde $\frac{\Phi_0 \delta^2}{6} = D_0$ je předexponenciální faktor v Arrheniově vztahu

θ/τ objemový zlomek nabotnalé amorfní fáze,
 resp. křivolakost pórů
 K rozdělovací koeficient

Modelové představy o difúzi jsou uvedeny na obr.4.1 .



Obr.4.1 Modely difúze do PES vlákna

- a) model difúze v pórech
- b) volnoobjemový model
- c) zobecněný model

4.2 V z t a h m e z í s t r u k t u r o u P E S v l á k n a a s o r p č n í m í v l a s t n o s t m í

V předchozích kapitolách byly naznačeny současné představy o struktuře PES vlákna a charakterizovány nejvýznamnější strukturální změny, ke kterým dochází během výroby. Tyto změny se promítají do řady vlastností fyzikálně-mechanických a zejména sorpčních. Z praktického hlediska jde o změny v barvitelnosti, které se mohou negativně projevit u finálního výrobku. To je také důvodem, proč zejména v posledním desetiletí je věnována taková pozornost vyšetření vztahu mezi nadmolekulární strukturou vláken a barvitelností.

Sorpční schopnost je podmíněna přístupností vlákna při interakci s vybraným činidlem. V závislosti na povaze činidla a době působení může v soustavě docházet k adsorpci, difúzi, bobtnání, popř. v extrémním případě až k rozpuštění vlákna. Tyto procesy lze velmi dobře kvantitativně hodnotit a je na nich založena řada testovacích metod (66-69).

Vztah mezi strukturou a sorpčními vlastnostmi semikrystalických polymerů lze nejlépe objasnit na základě představy klasického trojfázového modelu (70). Nekrystalický podíl vlákenného materiálu se dělí na dvě části lišící se stupněm orientace a označují se jako anizotropní a izotropní nekrytalická frakce. Anizotropní frakci tvoří nekrytalický podíl v blízkosti povrchu krystalitů, které ovlivňují hustotu, orientaci a také pohyblí-

vost řetězců v této oblasti (71, 72).

Vzhledem k tomu, že do krystalické oblasti nevstupuje žádné barvivo, probíhá difúze ve dvou nekystalických fázích s různou segmentální pohyblivostí (73).

Kvantitativní zastoupení obou nekystalických frakcí a jejich příspěvek k barvitelnosti vlákna byl sledován v práci (74). Bylo zjištěno, že k růstu krystalického podílu v závislosti na teplotě zpracování dochází na úkor anizotropní krystalické frakce, zatímco izotropní nekystalický podíl zůstává téměř konstantní. Výsledky barvicích experimentů ukázaly, že sorpční schopnost je dána rozdílným zastoupením anizotropní nekystalické frakce. Hypotéza, že ke zvýšení sorpční schopnosti dochází v důsledku tvorby volných objemů při krystalizaci anizotropního podílu, byla potvrzena např. v práci (75, 76).

Vliv předchozího termomechanického zpracování na barvitelnost byl předmětem mnoha studií. K tomu, aby bylo možné produkovat materiál z hlediska jemné struktury co nejjednodušší, je třeba vyšetřit vliv řady faktorů, které mohou strukturální změny vyvolat.

Jako první sledoval vliv teploty fixace na rychlost barvení PES vláken disperzními barvivy Marwin (77). Zjistil, že závislost rychlosti barvení na teplotě fixace prochází minimem v oblasti teplot 150-190°C. Podobný průběh byl zjištěn pro další kinetické parametry i rovnovážné sorpční hodnoty (78). Při porovnávání sorpčních vlastností materiálu fixovaného při různých teplotách suchým teplem a parou bylo zjištěno, že průběh je analogický, došlo pouze k posunu minima (79, 80).

Při objasňování těchto skutečností je užitečné si rozdělit teplotní rozsah na dvě oblasti (81). V oblasti nižších fixačních teplot dochází především k rekrystalizaci, obsah krystalického podílu roste, ale krystaly jsou malé a brání v pohyblivosti segmentů makromolekulárních řetězců v amorfní fázi, která je jimi jakoby zesítněna (82). V oblasti vyšších teplot (nad 200°C) dochází především k parciálnímu tání a růstu krystalů. Při posuzování struktury vlákna není směrodatný jen podíl krystalické fáze, ale také její stav. Velký počet malých krystalů ovlivňuje amorfní fázi, co se týče pohyblivosti segmentů a křivolakosti kanálků účinněji, než malý počet velkých krystalitů (83). Rovněž celkový objem amorfní fáze není kritériem, na základě kterého bychom mohli vysvětlit vliv fixace na sorpční vlastnosti.

Směrodatnější je velikost amorfního podílu vztažená na jeden krystal (63, 84) a zejména jeho orientace.

Vliv napětí na strukturální změny při fixaci byl diskutován v kap.3.3 . Obecně vlákna fixovaná pod napětím přijímají v důsledku vyšší orientace nekystalického podílu méně barviva, než vlákna fixovaná ve volném stavu (33). Značná pozornost byla věnována také vlivu napětí při barvení (79, 85). Při barvení je vliv napětí opačný. Zvýšená barvitelnost byla vysvětlena jako důsledek snížení faktoru křivolakosti a změn v distribuci velikosti pórů (popř. vznik trhlin) (44).

Fixace je jedním z nejdůležitějších procesů při zpracování syntetických vláken. Správně vedená fixace zajišťuje nejen tvarovou a rozměrovou stálost výrobků, ale také jednotnější (i když nižší) vybarvitelnost (85, 86). Základními parametry, které je třeba vždy sledovat, jsou teplota, doba a napětí (18).

Tytéž faktory se uplatňují při tvarování, i když zde proti orientačnímu vlivu napětí působí současně desorientační vliv torzních sil. Při hodnocení barvitelnosti v závislosti na technologických podmínkách tvarování byly zjištěny obdobné závislosti jako u hladkého PES hedvábí (38, 84, 87, 88). Minimum na křivce teplotní závislosti je posunuto k vyšším hodnotám (teplota fixačního tělesa není totožná s teplotou příze). U simultánního procesu jsou změny ve struktuře závislé na vlastnostech použitého materiálu. Rychlostně zvlákněná POY vlákna jsou méně citlivá na výkyvy teploty v první fixační zóně. S rostoucím poměrem dloužení příjem barviva nepatrně klesá. Barvitelnost simultánně tvarovaných vláken rovněž klesá se zvyšující se teplotou tvarování, ale i příze tvarované při nejvyšší sledované teplotě (235°C) jsou barvitelnější než konvenčně tvarované (40, 42, 44).

Struktura semikrystalických vláken není závislá jen na předchozím zpracování, ale mění se také v průběhu barvicího procesu (74). Bylo dokázáno, že tyto změny nejsou vyvolány jen tepelným namáháním, ale jsou závislé také na typu použitého barviva (75, 89-92), i když tento vliv je až druhořadý.

Přehled o současných představách vlivu morfologie syntetických vláken na barvitelnost byl publikován v (93).

Pokus o nový pohled na barvicí soustavu s ohledem na potlačení pruhovitosti způsobené nerovnoměrností struktury vlákna přinesla práce (94). Změny ve struktuře vlákna jsou dány celko-

vou energií (tepelnou, mechanickou, chemickou), která působila na vlákno během výroby a zpracování. Má-li probíhat dobře barvení, je třeba působit na vlákno větší energií, než která již byla do něj "vložená" v předcházejících zpracovatelských operacích. Značná pozornost byla věnována v této práci vlivu různých zdrojů chemické energie (přenašeče, egalizační prostředky, urychlovače barvení). Účinnost těchto prostředků je posuzována podle "tepelných energetických ekvivalentů".

Se zřetelem na intenzifikaci barvicího procesu bylo žádoucí objasnit mechanismus působení přenašečů. Původní představy vycházely pouze z botnacího účinku, ale současné teorie ukazují na plastifikační mechanismus (95-97). Teorie botnání a plastifikace byla porovnána v práci (98-100). Vliv přenašeče byl hodnocen na základě snížení teploty skelného přechodu (T_g) a parametru rozpustnosti (δ), který je mírou hustoty soudržných sil mezi molekulami. Účinkem přenašečů se mírně zvyšuje krystalinita vláken (101); celková orientace se výrazně snižuje (92).

Vzhledem k tomu, že podle "volnoobjemového" modelu je difúze determinována hodnotou T_g , resp. přechodovou teplotou barvení T_d (102,103), lze účinek přenašeče považovat za ekvivalentní určitému zvýšení teploty barvení (104). Podobný účinek má přídavek vody při barvení PES z rozpouštědel (105).

V souvislosti s vyšetřením možností náhrady tepelné energie energií chemickou byla provedena řada studií zaměřených na předúpravu PES vláken rozpouštědly (106-108), resp. jejich kombinací s přenašeči (109-111). Strukturální změny indukované rozpouštědly jsou závislé jak na typu rozpouštědla, tak na teplotě předúpravy. Předpokládá se, že při interakci s rozpouštědlem dojde k vysokému stupni nabotnění a následné krystalizaci za vzniku velkých pravidelných krystalů, které jsou schopny nabotnatou strukturu stabilizovat i po odstranění rozpouštědla. Tím se vytvoří značný volný objem, který se projeví zvýšením segmentální pohyblivosti. Při zpracování v rozpouštědlech dochází zároveň k extrakci oligomerů a tím ke změnám v porositě vlákna. Tyto výsledky podporují opodstatněnost zobecněného modelu sorpce, který spojuje volnoobjemový mechanismus difúze s mechanismem difúze v pórech (65).

Rozvolněná struktura je při barvení stabilní, barvitelnost se zvýší několikanásobně. Dosažené vybarvení je egálnější a rovnoměrněji rozdíly ve vytahovacích rychlostech barviv o různé difuzivité

jsou potlačeny. Mechanické vlastnosti nejsou předúpravou podstatně ovlivněny.

Zvládnutí těchto postupů v provozních podmínkách by mělo značný ekonomický přínos a také ekologický aspekt není zanedbatelný.

- Konkrétní úkoly byly stanoveny tyto:
- 1) Posoudit barvitelnost jednotlivých materiálů za různých podmínek.
 - 2) Provést laboratorní kinetické studie barvení vybraných materiálů v jedné lázni.
 - 3) Vyšetřit vliv přeměny při izotermním barvení.
 - 4) Porovnat barvitelnost jednotlivých materiálů za různých podmínek.
 - 5) Na základě výsledků systematické studie separace pro barvení barvitelnosti nejvíce vhodných materiálů experimentálně v laboratorních podmínkách, které by mohly být použity pro barvení materiálů nejvíce vhodných materiálů a jejich barvitelnost, ale i v průběhu celého barvení procesu.

Z předchozích kapitol vyplývá, že barvitelnost klasických PES vláken je závislá na technologických podmínkách jejich výroby. Jak ukazuje přehled dosavadních poznatků, s rozšířením technologie SIDT byla věnována porovnávání vlastností simultánně tvarovaných a konvenčně tvarovaných vláken značná pozornost. Přes určité množství dílčích informací nebyla k dispozici ucelená studie hodnotící barvitelnost SIDT vláken čsl. výroby.

Proto cílem této disertace bylo porovnání barvitelnosti tvarovaných PES vláken vyráběných klasickým a simultánním způsobem v n.p. Slovenský hodváb (Senica) a n.p. Chemlon (Humenné).

Konkrétní úkoly byly stanoveny takto:

- 1) Posoudit barvitelnost jednotlivých materiálů za izotermních podmínek.
- 2) Provést izotermní kinetickou studii barvení vybraných materiálů v jedné lázni.
- 3) Vyšetřit vliv přenašeče při izotermním barvení.
- 4) Porovnat barvitelnost jednotlivých materiálů za neizotermních podmínek.
- 5) Na základě výsledků systematické studie doporučit pro kontrolu barvitelnosti nejv. hodnější experimentální provedení a nabídnout hodnotící kritéria, která by umožňovala posoudit barvitelnost nejen z hlediska konečného výpadu vybarvení, ale i z průběhu celého barvicího procesu.

Část III Zvolené metody zpracování

Representativní vzorky tvarovaného PESh jsem od výrobců získala prostřednictvím Výzkumného ústavu pletářského v Brně. Úvodní izotermní kinetickou studií bylo hodnoceno šest vzorků, pro další experimenty jsem z daného souboru vybrala dva simultánně tvarované materiály, lišící se způsobem stabilizace, a ty byly porovnány se standardním vzorkem.

5 Experimentální část

5.1 Použitý materiál

- PES 1 Slotera 167 dtex / 36 f x 1 NR, PESh simultánně tvarované na stroji FK-6 (SH Senica)
- PES 2 Slotera 167 dtex / 36 f x 1 NR, PESh tvarované konvenčním způsobem, stabilizované parou (10 min, 134°C) (SH Senica)
- PES 3 Slotera 167 dtex / 36 f x 1 NR, PESh simultánně tvarované na stroji FK-4, stabilizované parou (SH Senica)
- PES 4 Slotera 167 dtex / 36 f x 1, PESh tvarované konvenčním způsobem, nestabilizované (SH Senica)
- PES 5 Slotera 167 dtex / 36 f x 1 NR, PESh simultánně tvarované na stroji FK-6 (SH Senica)
- PES 6 Violon 167 dtex / 36 f x 1 NR, PESh simultánně tvarované na stroji FK-6 (Chemlon Humenné)

5.1.1 Zpracování materiálu před barvením

Materiál jsem barvila ve formě přádek. Před barvením byly všechny vzorky předeprány v lázni o složení:

2 g.l⁻¹ Syntapon CP

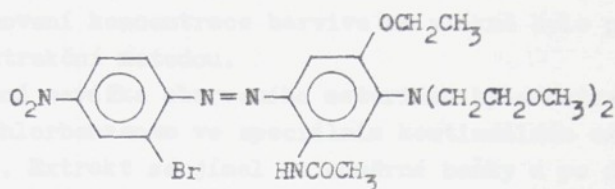
0,5 g.l⁻¹ fosforečnan sodný kryst.

poměr lázně 1 : 40, doba praní 30 min, teplota 60°C

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

5.2 Použité barvivo

Pro zvýraznění rozdílů v barvitelnosti byl pro všechny barvicí pokusy použit obchodní typ disperzního barviva s nízkou schopností k vyrovnání afinitních nerovnoměrností vlákna, a to Ostacetová námořnická modř SG (CI Disperse Blue 79)



5.3 Izotermní barvení bez přenašeče

Pro izotermní kinetické studie jsem zvolila teploty 90, 110, 120 a 130°C. Ve všech případech bylo použito barvicí lázně o složení:

1 %	barviva (z hmot. mat.)
1 g.l ⁻¹	Kortamol NNO
2 g.l ⁻¹	síran amonný
0,1 ml.l ⁻¹	kys. mravenčí (pH 5-5,5)
poměr lázně 1 : 40	

Barvilo se na ptronovém laboratorním barvicím aparátě Koltest (Chirana Brno). Pro zajištění izotermních podmínek byl materiál vkládán do předeřáté barvicí lázně (60°C), která byla ihned přemístěna do barvicího aparátu, ve kterém bylo vyhřívací médium vytemperováno na teplotu barvení. Doby barvení jsem zvolila tak, aby bylo možné spolehlivě sestavit kinetickou vytahovací křivku (5, 15, 30, 45, 60 a 90 min). Ukončení barvicího procesu v daném čase bylo zajištěno ponořením patrony do tekoucí studené vody.

5.3.1 Praní po barvení

Obarvený materiál byl podroben emulgačnímu praní v lázni o složení :

1 g.l ⁻¹	Slovapon N
0,5 g.l ⁻¹	soda kalc.

poměr lázně 1 : 40, doba praní 20 min, teplota 70°C

Vypraný materiál byl opláchnut a sušen při normální teplotě.

5.4 Analytická část

Stanovení koncentrace barviva ve vlákne bylo provedeno přímou extrakční metodou.

Přesná navážka obarveného materiálu byla extrahována horkým monochlorbenzenem ve speciálním kontinuálním extrakčním přístroji. Extrakt se jímá do odměrné baňky a po doplnění čistým rozpouštědlem byl kolorimetricky proměřen na spektrofotometru SPECORD UV-VIS (Carl Zeiss Jena) proti extraktu ze slepého vzorku.

Koncentrace barviva ve vlákne byla vypočtena na základě zjištěné kalibrační přímky dle vztahu (135)

$$C_t = \frac{m_A}{\varepsilon} \cdot \frac{V}{n} \quad 5.1$$

kde C_t je koncentrace barviva ve vlákne /mg.g⁻¹/ v čase t
 m_A modul absorbance
 ε speciální lineární absorpční koeficient (směrnice kalibrační přímky)
 V objem extraktu /ml/
 n navážka obarveného materiálu /g/

Experimentálně zjištěné hodnoty koncentrace barviva ve vlákne (viz tab.5.1 - 5.6) představují průměrné hodnoty ze tří stanovení. Pokud měly jednotlivé koncentrace C_t větší rozptyl, bylo barvení reprodukováno. Tuto zásadu jsem dodržela i u všech ostatních experimentů.

Experimentálně zjištěné průměrné hodnoty koncentrace barviva ve vlákne C_t /mg.g⁻¹/ jsou uvedeny v tab.5.1 - 5.6 .

Tab.5.1 Materiál Slotera 167 dtex, sim.tv. na FK-6 (PES 1)

Doba barvení [min]	Teplota [°C]			
	90	110	120	130
5	0,470	2,804	7,237	7,888
15	0,687	4,488	8,063	8,821
30	0,911	5,778	8,177	9,031
45	1,052	6,788	8,484	9,050
60	1,129	7,096	8,582	9,222
90	1,248	7,629	8,807	9,312

Tab.5.2 Materiál Slotera 167 dtex, standard (PES 2)

Doba barvení [min]	Teplota [°C]			
	90	110	120	130
5	0,150	1,514	4,937	7,237
15	0,246	2,889	6,788	8,274
30	0,369	3,871	7,923	8,919
45	0,468	4,488	8,414	8,976
60	0,518	5,161	8,527	9,003
90	0,598	5,947	8,667	9,018

Tab.5.3 Materiál Slotera 167 dtex, sim.tv. na FK-4, stabilizovaná (PES 3)

Doba barvení [min]	Teplota [°C]			
	90	110	120	130
15	0,265	2,245	6,174	7,938
30	0,370	3,207	7,457	8,371
60	0,521	4,550	8,532	8,868
90	0,600	5,132	8,660	8,949

Tab.5.4 Materiál Slotera 167 dtex, konvenč.tv., nestabilizovaný (PES 4)

Doba barvení [min]	Teplota [°C]			
	90	110	120	130
5	0,192	1,924	4,811	6,896
15	0,218	3,849	7,056	8,018
30	0,337	4,811	8,179	8,660
45	0,446	5,549	8,403	8,820
60	0,475	5,934	8,724	9,077
90	0,674	6,671	8,916	9,141

Tab.5.5 Materiál Slotera 167 dtex, sim.tv. na FK-6, nestabilizovaná (PES 5)

Doba barvení [min]	Teplota [°C]			
	90	110	120	130
15	0,273	3,688	7,778	8,900
30	0,321	5,052	8,740	9,334
60	0,481	6,094	8,900	9,462
90	0,635	6,816	9,061	9,542

Tab.5.6 Materiál Violen 167 dtex, sim.tv. na FK-6 (PES 6)

Doba barvení [min]	Teplota [°C]			
	90	110	120	130
5	0,337	2,229	5,757	8,468
15	0,513	3,865	7,858	8,740
30	0,635	5,420	8,339	8,900
45	0,786	6,334	8,500	9,109
60	0,818	6,895	8,580	9,141
90	1,010	7,056	8,628	9,269

5.5 Izotermní barvení vybraných materiálů z jedné lázně

Jak již bylo uvedeno, další studie se prováděly na třech vybraných materiálech, a to PES 1, PES 2 a PES 3. Z literárních pramenů (33) vyplývá, že rozdíly v barvitelnosti vyniknou zejména při barvení materiálu ve společné lázni. Simultánně tvarovaný kontinuálně stabilizovaný materiál PES 1 byl proto barven v kombinaci se standardním vzorkem PES 2, resp. diskontinuálně stabilizovaným simultánně tvarovaným vzorkem PES 3.

Teploty barvení jsem zvolila 110, 120 a 130°C, ostatní podmínky (složení barvicí lázně, poměr lázně, zpracování materiálu před a po barvení) byly stejné jako ad 5.1.1 - 5.4.

Experimentálně zjištěné hodnoty C_t jsou uvedeny v tab.5.7 a 5.8.

Tab.5.7 Materiál PES 1 v kombinaci s materiálem PES 2

Doba barvení [min]	Teplota [°C]					
	110		120		130	
	PES 1	PES 2	PES 1	PES 2	PES 1	PES 2
15	3,528	1,924	7,005	3,977	9,173	5,934
30	5,414	3,143	9,093	5,914	9,285	7,056
45	6,402	3,849	9,125	6,402	9,295	7,585
60	6,864	4,170	9,152	6,543	9,317	7,698
90	7,120	4,426	9,320	6,825	9,462	7,938

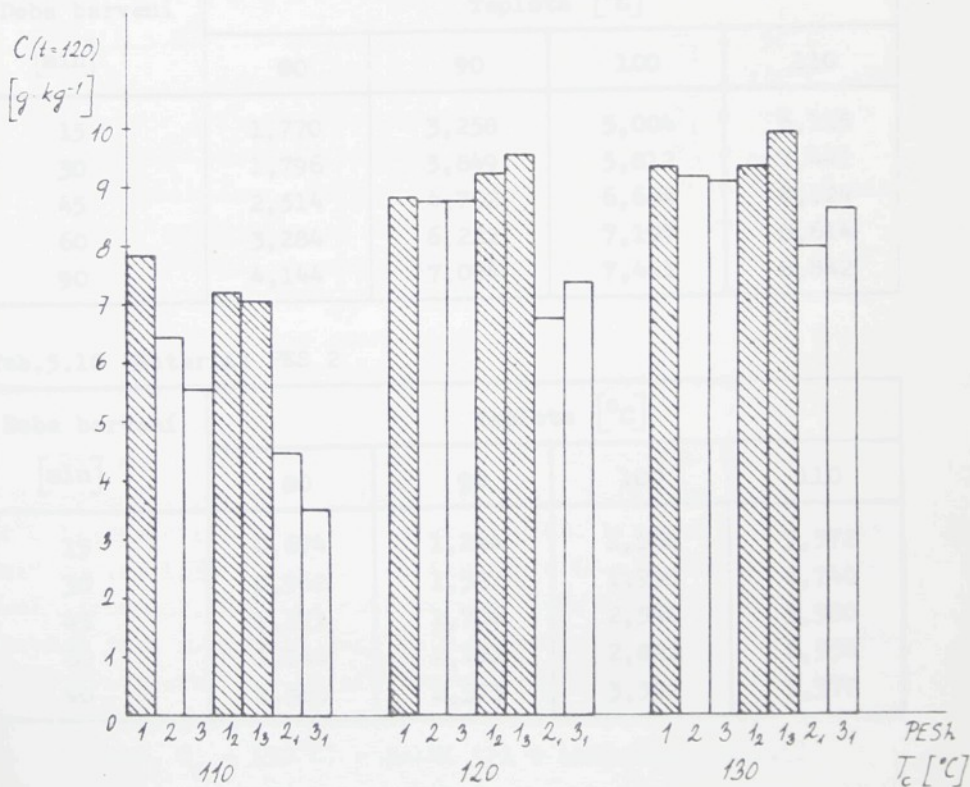
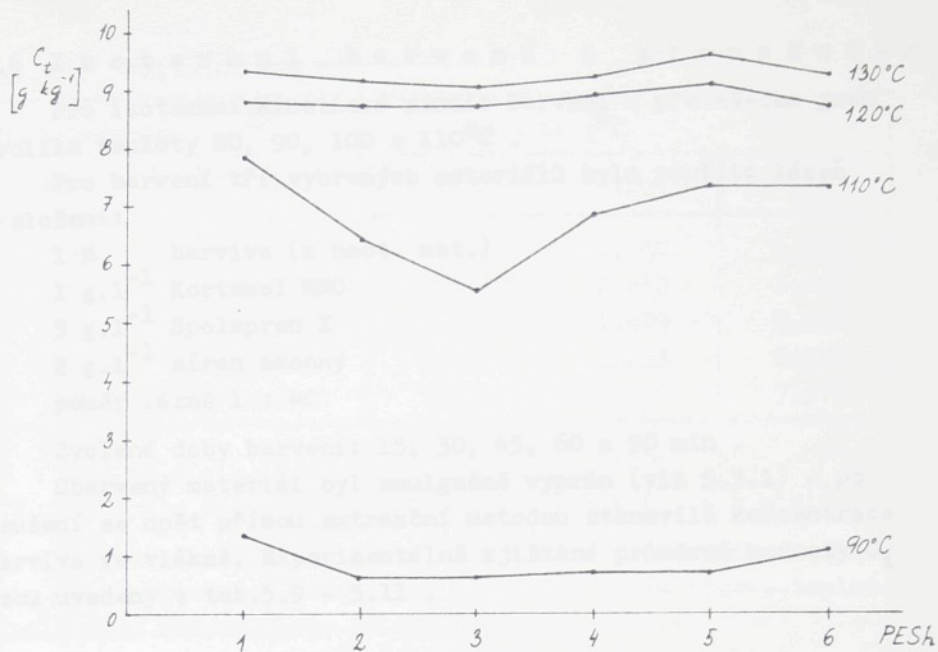
Tab.5.8 Materiál PES 1 v kombinaci s materiálem PES 3

Doba barvení [min]	Teplota [°C]					
	110		120		130	
	PES 1	PES 3	PES 1	PES 3	PES 1	PES 3
15	2,861	1,386	8,579	5,212	9,646	6,447
30	4,490	2,335	9,317	6,014	9,718	7,618
45	5,244	2,835	9,478	6,399	9,790	7,938
60	5,889	3,348	9,542	6,752	9,942	8,323
90	6,671	3,397	9,542	7,120	9,971	8,547

Hodnoty některých vypočtených parametrů a odvozených kriterií jsou pro jednotlivé materiály znázorněny graficky. Pro ilustraci rozdílů v hodnotách vybraných parametrů při barvení materiálů PES 1, PES 2 a PES 3 samostatně a společně v jedné lázni jsem použila sloupcový diagram. Doprovodný materiál je označen indexem (pro materiál PES 1 barvený samostatně a v kombinaci pro lepší orientaci zvýrazněno šrafováním). Vypočtené hodnoty $C(t=120)$ ukazuje obr.5.1 .

Hodnoty všech vypočtených parametrů jsou pro jednotlivé soustavy tabelovány v příloze.





Obr.5.1 Porovnání barvitelnosti podle $C(t=120)$

5.6 Izotermní barvení s přenašečem

Pro izotermní kinetické studie barvení s přenašečem jsem zvolila teploty 80, 90, 100 a 110°C.

Pro barvení tří vybraných materiálů byla použita lázeň o složení:

1 % barviva (z hmot. mat.)

1 g.l⁻¹ Kortamol NNO

3 g.l⁻¹ Spolapren X

2 g.l⁻¹ síran amonný

poměr lázně 1 : 40

Zvolené doby barvení: 15, 30, 45, 60 a 90 min.

Obarvený materiál byl emulgačně vyprán (viz 5.3.1) a po usušení se opět přímou extrakční metodou stanovila koncentrace barviva ve vlákne. Experimentálně zjištěné průměrné hodnoty C_t jsou uvedeny v tab.5.9 - 5.11.

Tab.5.9 Materiál PES 1

Doba barvení [min]	Teplota [°C]			
	80	90	100	110
15	1,770	3,258	5,004	6,115
30	1,796	3,849	5,812	7,441
45	2,514	4,702	6,684	8,224
60	3,284	6,222	7,197	8,614
90	4,144	7,094	7,441	8,842

Tab.5.10 Materiál PES 2

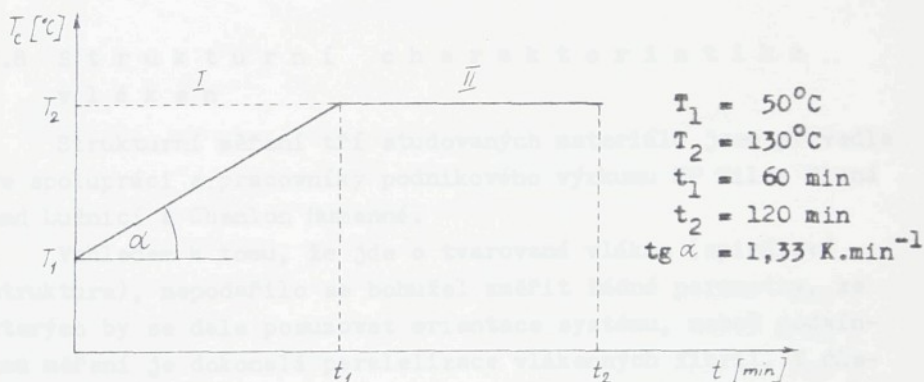
Doba barvení [min]	Teplota [°C]			
	80	90	100	110
15	0,674	1,244	1,568	3,572
30	0,962	1,527	1,998	4,740
45	1,171	1,706	2,540	5,580
60	1,244	2,181	2,822	6,554
90	1,363	2,373	3,592	7,377

Tab.5.11 Materiál PES 3

Doba barvení [min]	Teplota [°C]			
	80	90	100	110
15	0,577	1,198	1,988	4,170
30	0,712	1,552	2,245	5,483
45	0,821	1,860	2,476	5,914
60	1,064	2,245	3,233	6,736
90	1,216	2,572	3,727	7,570

5.7 Neizotermní kinetická studie

Studované materiály se barvily v lázni o stejném složení jako při izotermních podmínkách (viz 5.3) podle časově-teplotního režimu znázorněného na obr. 5.2 .



Obr.5.2 Časově-teplotní režim neizotermního barvení

Barvení bylo realizováno na barvicím aparátu Koltest. V neizotermní oblasti stoupala teplota z počáteční hodnoty 50°C lineárně s časem na konečnou teplotu barvení 130°C (rychlost ohřevu $1,33 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). Od času $t_1 = 60 \text{ min}$ probíhalo barvení izotermně. Celková doba barvení byla 120 min. Kinetiku barvení jsem sledovala tak, že v neizotermní oblasti byly odebrány dva vzorky (ve 30.min barvení, $T_c = 90^{\circ}\text{C}$ a ve 45.min, $T_c = 110^{\circ}\text{C}$), jeden v okamžiku dosažení konečné teploty barvení ($t = 60 \text{ min}$, $T_c = 130^{\circ}\text{C}$) a další tři v izotermní oblasti

($t = 80, 100, 120$ min). Další zpracování obarveného materiálu bylo stejné jako při izotermním barvení.

Experimentálně zjištěné průměrné hodnoty koncentrace barviva ve vláknech jsou uvedeny v tab.5.12 .

Tab.5.12 Experimentální výsledky neizotermního barvení

Doba barvení [min]	Teplota [°C]	Materiál		
		PES 1	PES 2	PES 3
30	90	0,273	0,176	0,246
45	110	2,093	1,138	1,204
60	130	8,012	7,248	7,454
80	130	9,166	8,763	8,852
100	130	9,237	9,053	9,109
120	130	9,375	9,173	9,237

5.8 Strukturní charakteristika vláken

Strukturní měření tří studovaných materiálů jsem provedla ve spolupráci s pracovníky podnikového výzkumu KP Silon Planá nad Lužnicí a Chemlon Humenné.

Vzhledem k tomu, že jde o tvarovaná vlákna (spirálová struktura), nepodařilo se bohužel změřit žádné parametry, ze kterých by se dala posuzovat orientace systému, neboť podmínkou měření je dokonalá paralelizace vláknenných fibril. V důsledku současného mechanického a termického namáhání při tvarování se nepodařilo změřit ani efektivní teplotu fixace (112).

Hustota vláken ρ se měřila flotačně na gradientové hustotní koloně ve směsi chloroformu a toluenu. Objemový zlomek krystalické fáze X byl vypočten podle vztahu 2.2 .

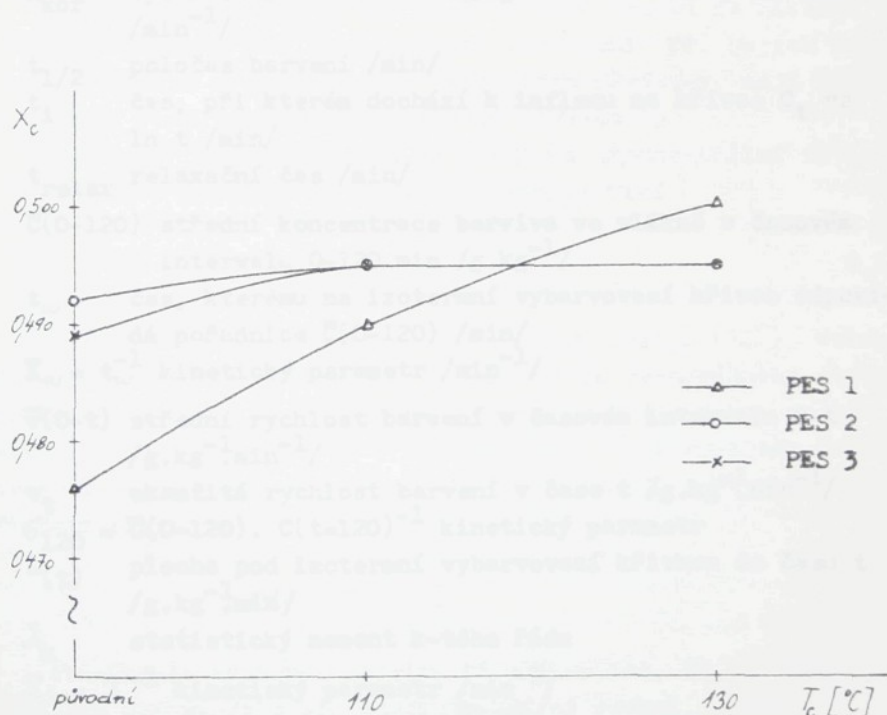
Dále byla změřena relativní viskozita η_{rel} a z ní odvozené limitní viskozitní číslo (směs fenol - tetrachlorethan). Z hodnot LVČ jsem vypočetla podle Mark-Houwinkovy rovnice s použitím konstant uvedených v práci (113) číselný průměr molekulové hmotnosti $\bar{M}_n$. Naměřené a vypočtené hodnoty uvádí tab.5.13 .

Tab.5.13 Výsledky strukturních měření

Materiál	η_{rel}	LVČ [cm ³ .g ⁻¹]	$\bar{M}_n$ [g.N.mol ⁻¹]	ρ [kg.m ⁻³]	χ
PES 1	1,863	73,0	16 866,0	1,38955	0,476
PES 2	1,850	72,0	16 551,6	1,39143	0,492
PES 3	1,847	71,8	16 488,6	1,39111	0,489

Pro posouzení citlivosti materiálu k hydrotermickému namáhání během barvení jsem jednotlivé vzorky zpracovala ve "slepé" barvicí lázni (60 min; 110,130°C).

Stabilitu struktury jsem posuzovala podle změn v obsahu krystalického podílu. Výsledky ilustruje obr.5.3 .



Obr.5.3 Obsah krystalického podílu ve vlákne po 60 min namáhání ve slepé lázni

6 Vyhodnocení experimentálních výsledků

6.1 Seznam použitých symbolů

C_t	průměrná koncentrace barviva ve vláknech v čase t /g.kg ⁻¹ /
C_∞	dtto v rovnováze
$C_{rt} = C_t \cdot C_\infty^{-1}$	průměrná relativní koncentrace
t	dobu barvení /min/
T_c	teplota barvení /°C/
T	absolutní teplota /K/
K	rychlostní konstanta v kinetické rovnici vytahovacího způsobu barvení /min ⁻ⁿ resp. min ⁻¹ /
n	konstanta, exponent času "delay in time"
K_{kor}	rychlostní konstanta korigovaná na "delay in time" /min ⁻¹ /
$t_{1/2}$	poločas barvení /min/
t_i	čas, při kterém dochází k inflexu na křivce C_t vs $\ln t$ /min/
t_{relax}	relaxační čas /min/
$\bar{C}(0-120)$	střední koncentrace barviva ve vláknech v časovém intervalu 0-120 min /g.kg ⁻¹ /
t_w	čas, kterému na izotermní vybarvovací křivce odpovídá pořadnice $\bar{C}(0-120)$ /min/
$K_w = t_w^{-1}$	kinetický parametr /min ⁻¹ /
$\bar{v}(0-t)$	střední rychlost barvení v časovém intervalu 0-t /g.kg ⁻¹ .min ⁻¹ /
v_t	okamžitá rychlost barvení v čase t /g.kg ⁻¹ .min ⁻¹ /
$\sigma_{120} = \bar{C}(0-120) \cdot C(t=120)^{-1}$	kinetický parametr
$L(t)$	plocha pod izotermní vybarvovací křivkou do času t /g.kg ⁻¹ .min/
λ_k	statistický moment k-tého řádu
$K_\lambda = \lambda^{-1}$	kinetický parametr /min ⁻¹ /
D	difúzní koeficient /cm ² .s ⁻¹ /
E	aktivační energie /kJ.mol ⁻¹ /
K_{kor}^0, K_λ^0	předexponenciální faktor
Z	citlivost soustavy k přídatku přenašeče
C_p	koncentrace přenašeče /g.dm ⁻³ /
η	rychlost ohřevu /K.min ⁻¹ /

E_p využití barviva v rovnováze /%/
 $E_p(t=120)$ využití barviva po 120 min barvení /%/
 λ průměrná relativní chyba /%/
 max./ λ / max.absolutní hodnota relativní chyby /%/

6.2 V y h o d n o c e n í i z o t e r m n í k i n e t i k y b a r v e n í

Pro popis kinetiky izotermního vytahovacího způsobu barvení se používá řada modelových vztahů, které můžeme rozdělit do dvou skupin.

Do první skupiny řadíme modely, které vycházejí z představy, že řídicím dějem je difúze barviva do vlákna a základem jejich odvození jsou Fickovy zákony (136-138).

Modely druhé skupiny popisují barvicí proces na základě formální kinetiky tzv. rychlostními rovnicemi. Při jejich odvození se vychází z jednoduchých modelových představ, mají semi-empirický, resp. empirický charakter (139-141).

Jedním z takových vztahů je klasická exponenciální závislost množství barviva ve vláknech na době barvení

$$C_t = C_\infty (1 - e^{-Kt}) \quad 6.1$$

K jeho odvození dospějeme jednoduchou úvahou (122). Neuvažuje-li se barvivo, které při barvení až do rovnovážného stavu zůstane v roztoku, je pro vybarvení vlákna k dispozici na začátku C_∞ barviva, které je v barvicí lázni. V libovolném čase t (kromě $t=0$) je koncentrace barviva v roztoku C'_t a na vláknech C_t , při čemž platí, že

$$C_\infty = C_t + C'_t \quad 6.2$$

Probíhá-li adsorpce barviva na vlákno tak, že barvivo z roztoku ubývá, jako při monomolekulární reakci, platí

$$-\frac{dC'_t}{dt} = K C'_t \quad 6.3$$

Integrací v daných mezích a po dosazení do 6.2 dostaneme

vztah 6.1 .

Z rozboru kinetických křivek získaných při izotermním barvení PES obchodními disperzními barvivy bylo zjištěno, že i když rovnice 6.1 popisuje kinetiku barvení s přijatelnou přesností, poskytuje soustavně kladné odchylky, které jsou výrazné zejména v počátečních stádiích barvení.

Ve snaze popsat kinetiku procesu ve všech stádiích co nejpresněji, navrhli autoři Hirasawa a Matsumura (114) používat modifikovanou rov.6.1 (tzv. H&M rovnice), kterou lze psát ve tvaru

$$C_t = C_{\infty} (1 - e^{-Kt^n}) \quad 6.4$$

Pro porovnání vypočtených parametrů a odvozených kritérií bylo žádoucí použít pro vyhodnocování všech barvicích experimentů jednu kinetickou rovnici. S ohledem na velmi rozdílný charakter získaných kinetických křivek bylo nutné zvolit rovnici dostatečně "statisticky robustní", která by ve všech případech interpretovala experimentálně zjištěná data s dostatečnou přesností. Na základě literárních poznatků i zkušeností na našem pracovišti se jako nejvhodnější ukázala být pro svoji dostatečnou flexibilitu právě rov.6.5 (115-118).

Výpočty byly provedeny ve výpočetním středisku Výzkumného ústavu zušlechťovacího ve Dvoře Králové n.L. pomocí programovatelného počítače HP 9825. Pro výpočet konstant rovnice 6.4 (K , C_{∞} , n) byl použit derivační program, který je založen na vyjádření kritériální podmínky nejmenších čtverců odchylek.

Pro posouzení přesnosti interpretace experimentálních dat byl zvolen nejmenší průměr absolutních hodnot relativních chyb. Jak je vidět z obr. 6.1-6.6 (experimentální body jsou označeny křížky), popisovala rovnice 6.4 kinetiku barvení velmi přesně, průměrná chyba u většiny soustav byla pod 3 %.

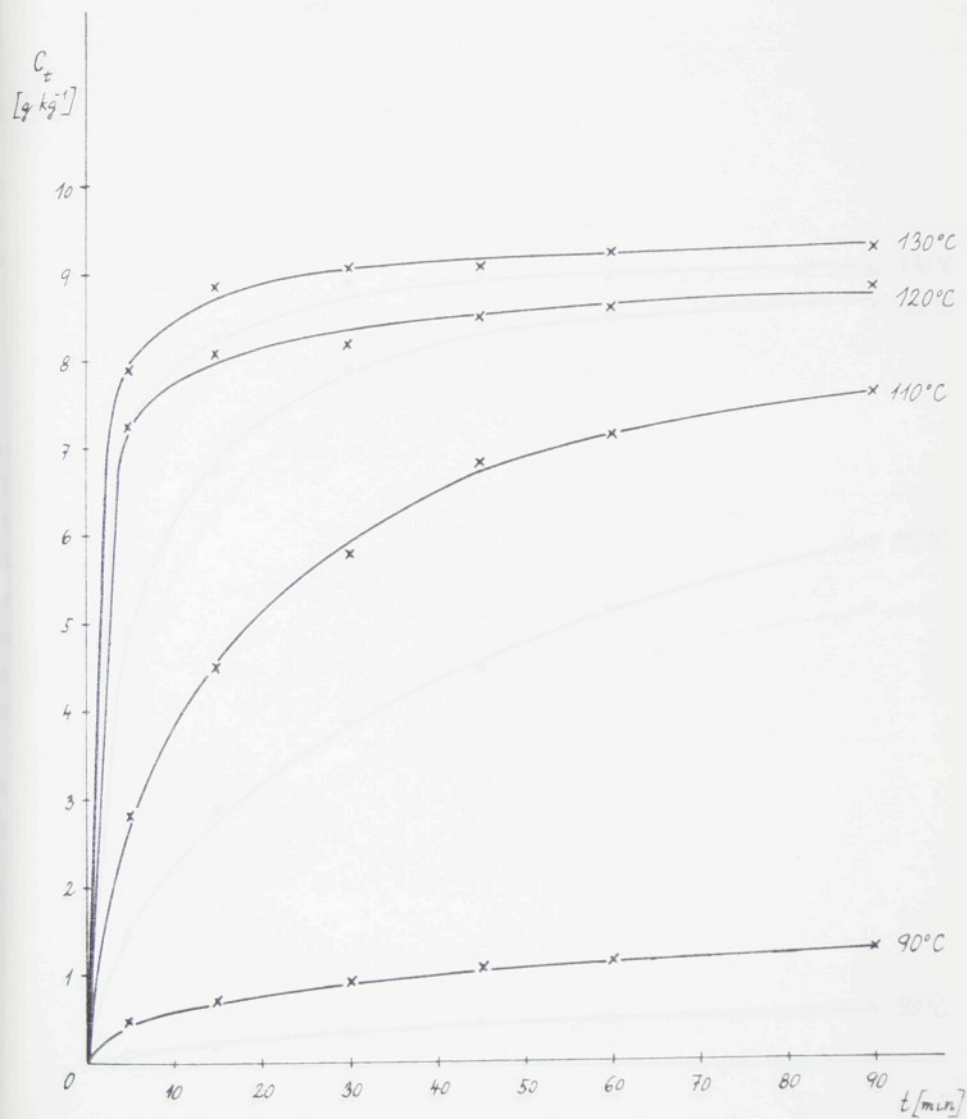
Jestliže známe hodnotu C_{∞} (buď zjištěnou experimentálně nebo výpočtem (135)), můžeme provést linearizaci rov.6.4

$$\ln [-\ln (1-C_{rt})] = \alpha \ln t + q \quad 6.5$$

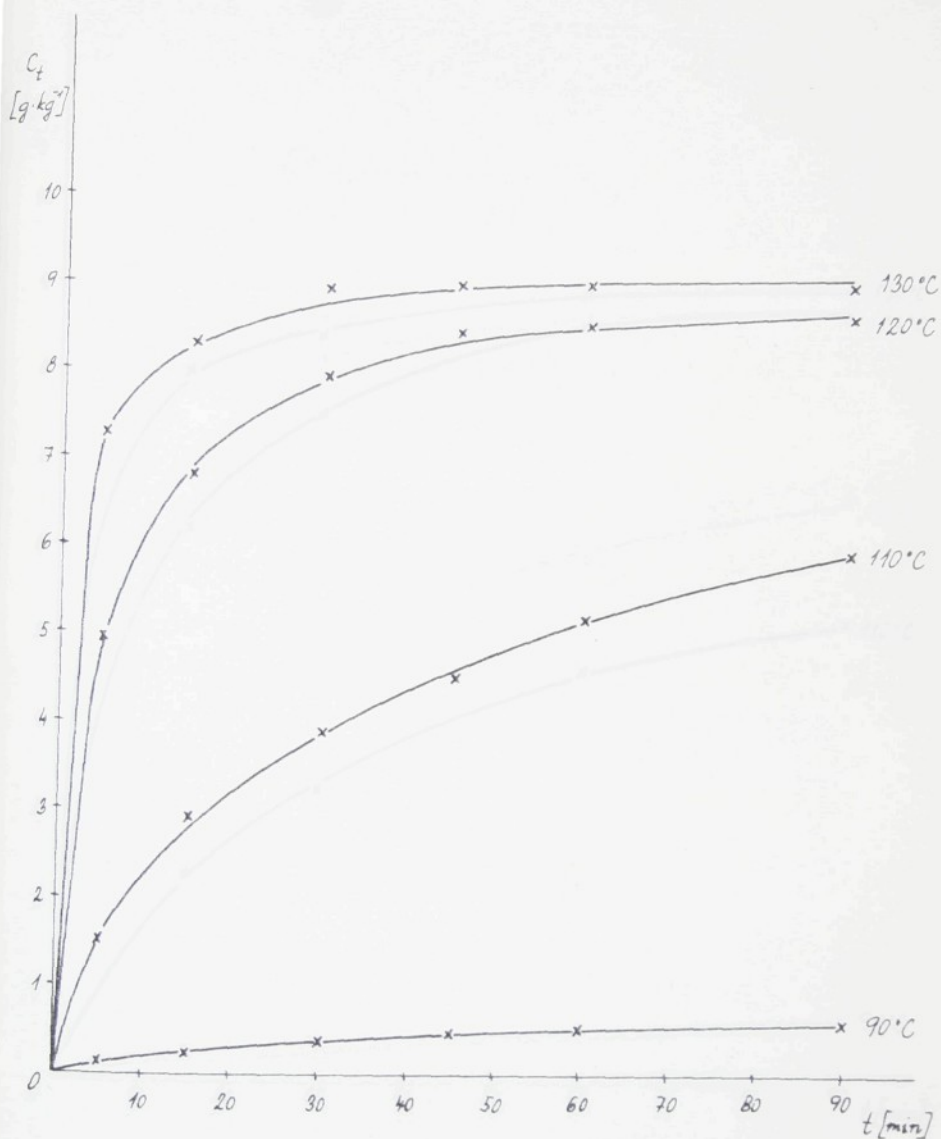
kde α představuje konstantu n

q je rovno $\ln K$

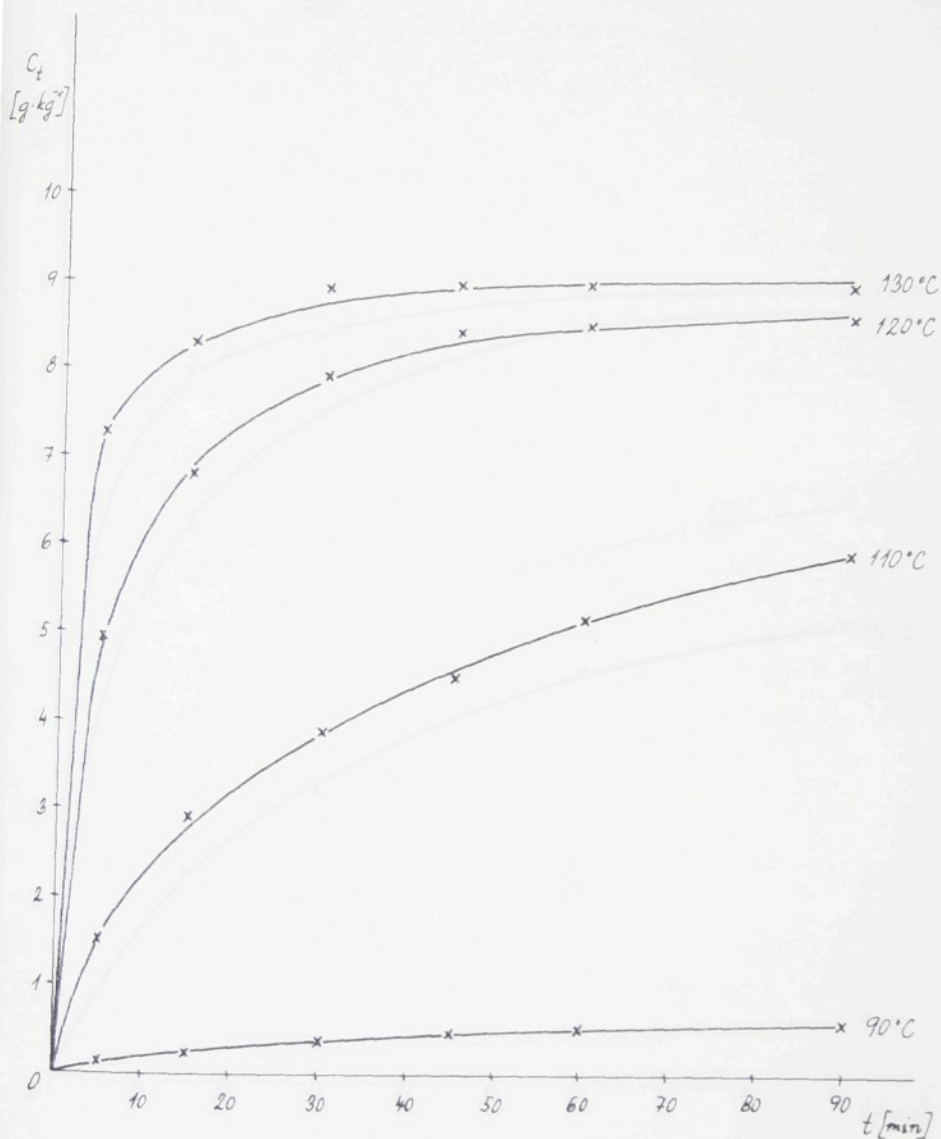
a řešit ji bez programovatelného počítače, i když dvojí loga-



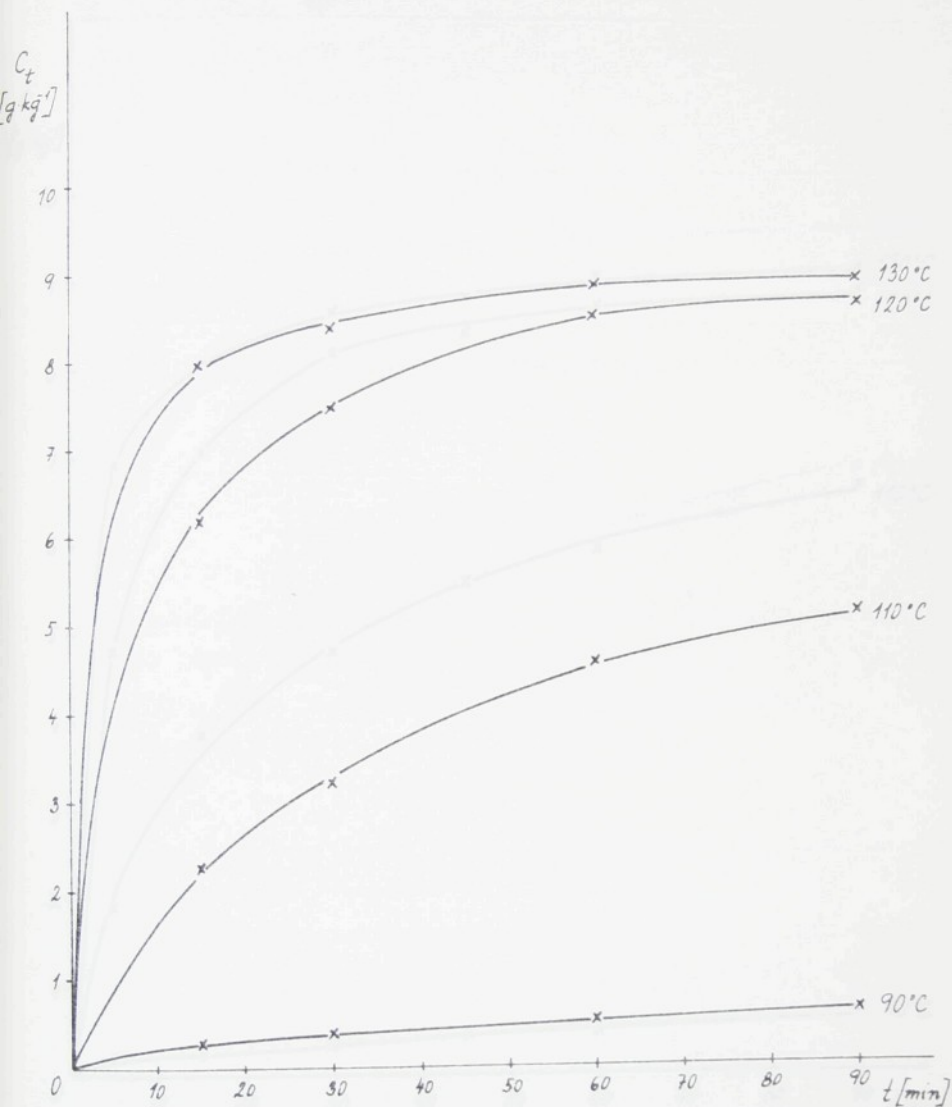
Obr.6.1 Izotermní vybarvovací křivky materiálu PES 1
(Slotera 167 dtex, sim. tv. FK-6)



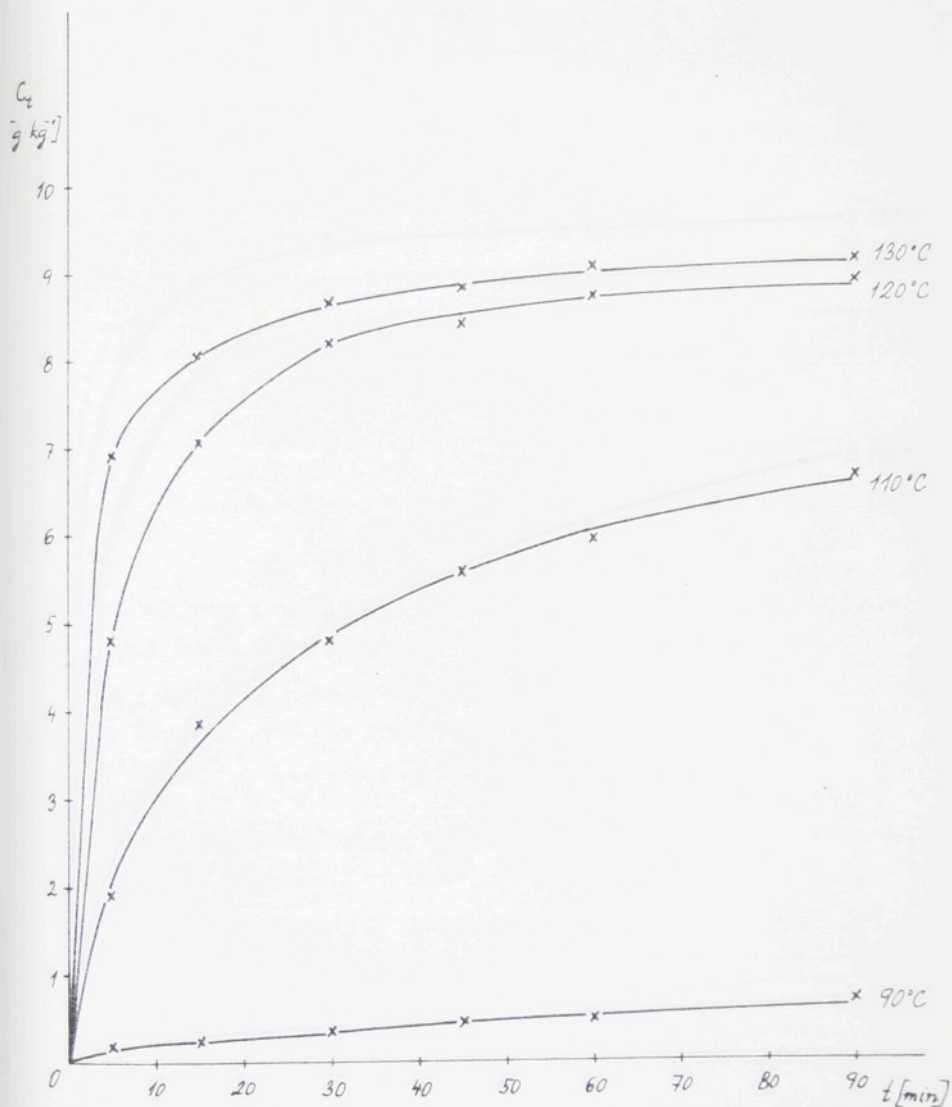
Obr.6.2 Izotermní vybarvovací křivky materiálu PES 2
(Slotera 167 dtex, standardní vzorek)



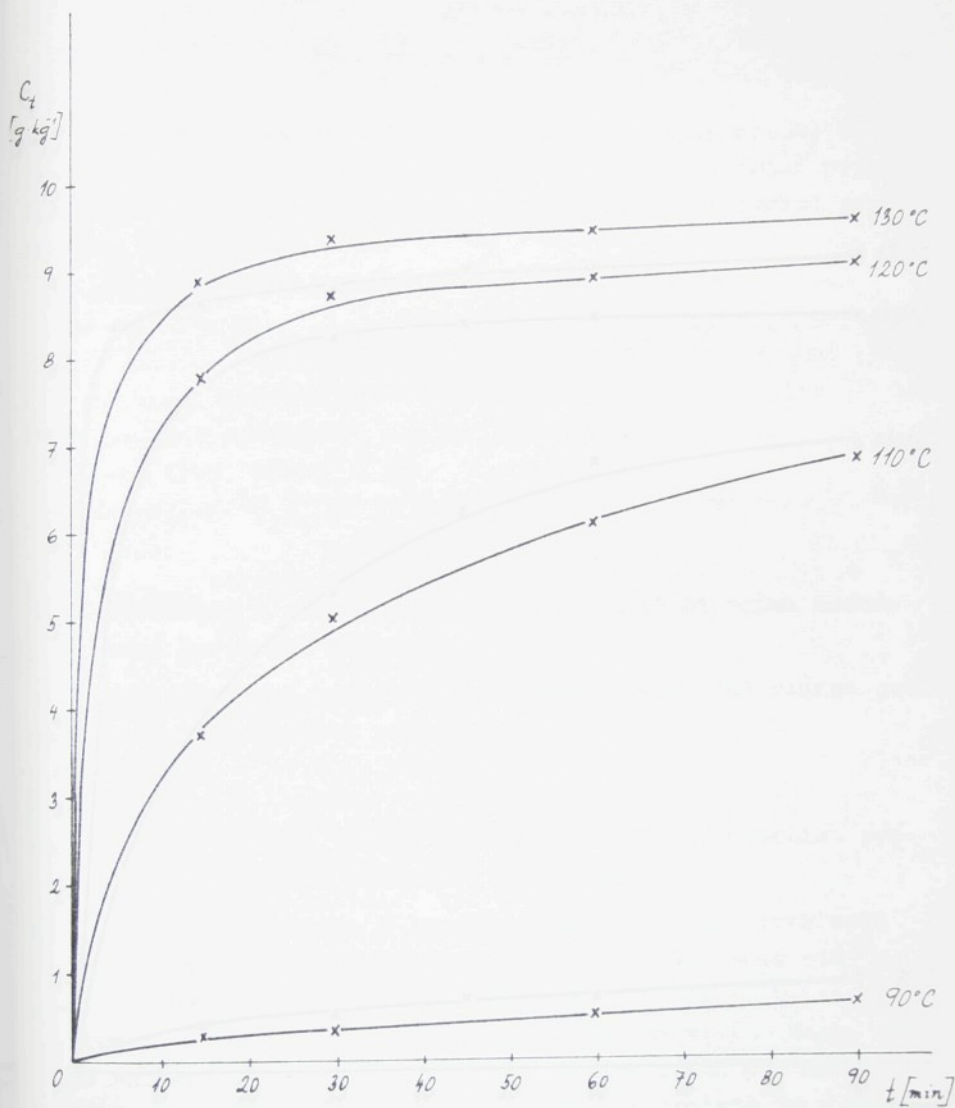
Obr.6.2 Izotermní vybarvovací křivky materiálu PES 2
(Slotera 167 dtex, standardní vzorek)



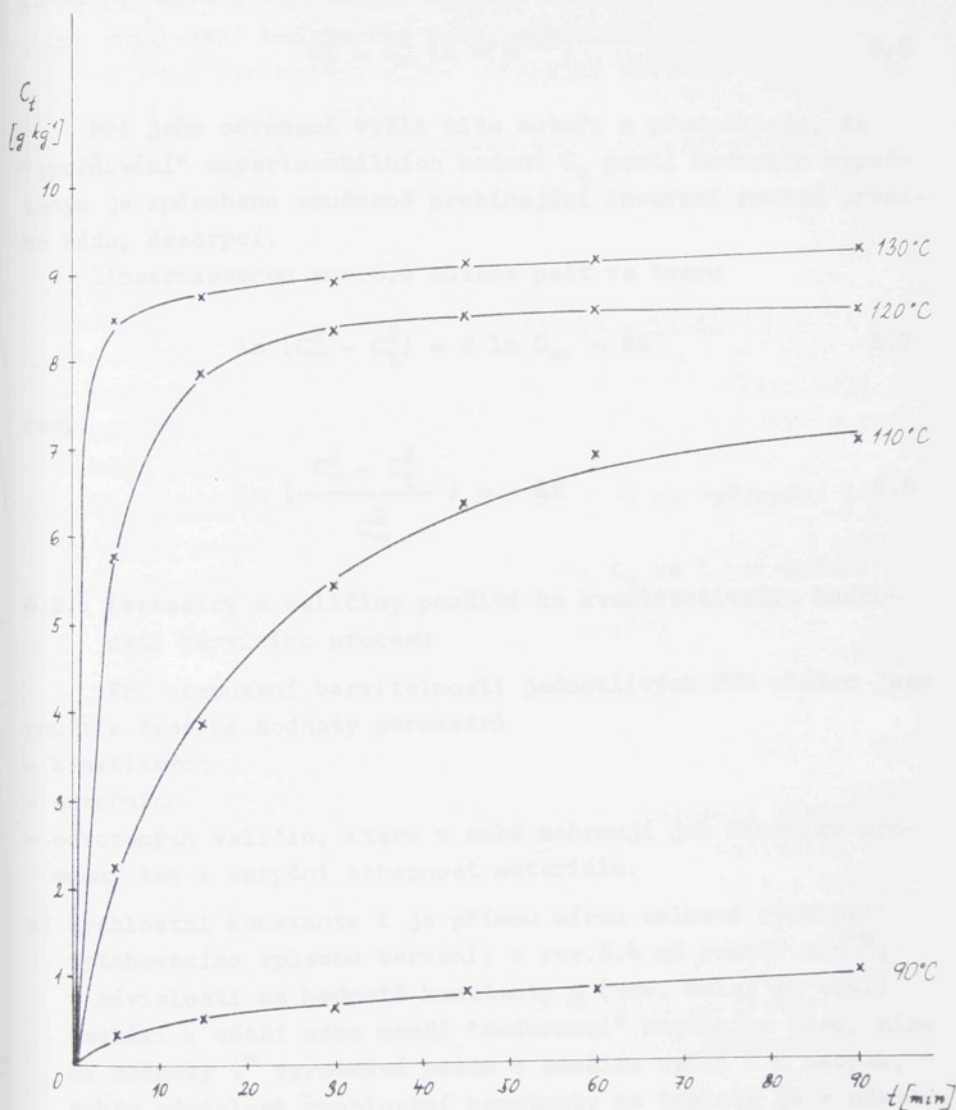
Obr.6.3 Izotermní vybarvovací křivky materiálu PES 3
(Slotera 167 dtex, sim. tv. FK-4, stabilizovaná parou)



Obr.6.4 Izotermní vybarvovací křivky materiálu PES 4
(Slotera 167 dtex, konvenčně tv., nestabilizovaná)



Obr.6.5 Izotermní vybarvovací křivky materiálu PES 5
(Slotera 167 dtex, sim. tv. FK-6)



Obr.6.6 Izotermní vybarvovací křivky materiálu PES 6
(Violen 167 dtex, sim. tv. FK-6)

ritmování je určitou nevýhodou. Z tohoto pohledu je někdy výhodnější použít vztahu, který navrhli autoři Cegarra a Puente (142)

$$C_t^2 = C_\infty^2 (1 - e^{-Kt}) \quad 6.6$$

Při jeho odvození vyšli tito autoři z předpokladu, že "zpoždování" experimentálních hodnot C_t proti hodnotám vypočteným je způsobeno současně probíhající inverzní reakcí prvního řádu, desorpce.

Linearizovanou rov.6.6 můžeme psát ve tvaru

$$\ln (C_\infty^2 - C_t^2) = 2 \ln C_\infty - Kt \quad 6.7$$

resp.

$$\ln \left(\frac{C_\infty^2 - C_t^2}{C_\infty^2} \right) = - Kt \quad 6.8$$

6.2.1 Parametry a veličiny použité ke kvantitativnímu hodnocení barvicího procesu

Pro posouzení barvitelnosti jednotlivých PES vláken jsem použila číselné hodnoty parametrů

- kinetických
- sorpčních
- odvozených veličin, které v sobě zahrnují jak kinetiku procesu, tak i sorpční schopnost materiálu.

- a) Rychlostní konstanta K je přímou mírou celkové rychlosti vytahovacího způsobu barvení; v rov.6.4 má rozměr min^{-n} ; v závislosti na hodnotě konstanty $\underline{n}$ (tzv. delay in time) dochází k větší nebo menší "deformaci" barvicího času, nízké hodnoty t^n vyrovnává potom v součinu vyšší K a naopak, takže závislost rychlostní konstanty na teplotě je v některých sériích nejednoznačná.

Proto byla zavedena korigovaná rychlostní konstanta

$$K_{\text{kor}} = K^{1/n} \quad 6.9$$

která má již rozměr min^{-1} . Její převratná hodnota má fyzikální význam střední doby existence jednotlivé částice bar-

viva, jakožto částice nezávisle pohyblivé (tj. do její imobilizace adsorpcí) (119).

- b) Uzlové časy vytahovacího způsobu barvení jsou nepřímo úměrné rychlostní konstantě, resp. u rov.6.4 její mocnině a jsou proto reciprokou mírou rychlosti barvení. Z kinetické rovnice počítáme (143)

- poločas barvení $t_{1/2}$, kterému odpovídá koncentrace barviva ve vlákne

$$C(t_{1/2}) = 0,5 C_{\infty} \quad 6.10$$

z rov.6.4

$$\ln t_{1/2} = -n^{-1} (0,366513 + \ln K) \quad 6.11$$

Rychlost barvení ale tento parametr necharakterizuje jednoznačně vzhledem k sepjetí s koncentrací barviva v rovnováze (120, 121).

Na základě $t_{1/2}$ nelze rovněž usuzovat na vyčerpání lázně (122).

- t_{relax} , kterému přísluší na křivce C_t vs t pořadnice

$$C(t_{\text{relax}}) = C_{\infty} (1 - e^{-1}) \quad 6.12$$

vypočteme pro rov.6.4 podle vzorce

$$t_{\text{relax}} = K^{-1/n} \quad 6.13$$

- t_1 je uzlový čas, který zjistíme, vyneseme-li závislost C_t vs $\ln t$; získáme křivku přecházející z konvexity v konkávitu, jejíž inflexní bod má souřadnice $[\ln t_1; C(t_1)]$ (135).

U klasické exponenciální funkce (rov.6.1) je $t_{\text{relax}} = t_1 = \lambda$, u rov.6.4 $t_1 = t_{\text{relax}}$. Pro ostatní používané rovnice je charakteristická úplná rozdílnost všech uvažovaných časů (143).

- c) Pro jednotlivé soustavy byly v uzlových časech vytahovacího způsobu barvení vypočteny okamžité rychlosti $v(t_{1/2})$, $v(t_1)$.
- d) Rovnovážná koncentrace C_{∞} (pro $t \rightarrow \infty$) představuje v daném barvicím systému hranici využití barviva, odpovídající maximální sorpční schopnosti materiálu. Vzhledem k tomu, že hodnoty C_{∞} představují konstantu v rov.6.4, ukázalo se výhodnější

použít parametr $C(t=120)$, který je však, jako každá (průměrná) koncentrace, dosažená v reálném čase, ukazatelem nejen sorpčním, ale i kinetickým. Hodnota $C(t=120)$ ukazuje u dobře barvitelných materiálů nejen sorpční schopnost materiálu po 120 min barvení (což je důležité pro praxi), ale i střední rychlost barvení v časovém intervalu 0-120 min (obr.6.7)

$$\bar{v}(0-120) = \frac{C(t=120)}{120} \quad 6.14$$

V literatuře se uvádí, že relativní barvitelnost vlákna nelze vyjádřit jedním parametrem, že všechna odvození vedou ke vztahům, které se rozpadají na dva činitele, afinitní a kinetický (123, 124).

$C(t=120)$ představuje jednu z možností, jak vyjádřit relativní barvitelnost vlákna jedním číselným údajem.

- e) K hodnocení barvicího procesu byly využity i výsledky integrace rov.6.4, tj. pro určitá t ($t_{1/2}$, t_1 , $t=120$) byla vypočtena plocha pod vytahovací křivkou

$$L(t) = \int_0^t C_t dt \quad 6.15$$

Afinitní a kinetické parametry z ní vypočtené jsou vhodné jak pro praktické hodnocení relativní barvitelnosti vláken různé provenience (127), tak i pro hodnocení disperzních barviv s různou finální úpravou na téže PES vlákně (128, 129).

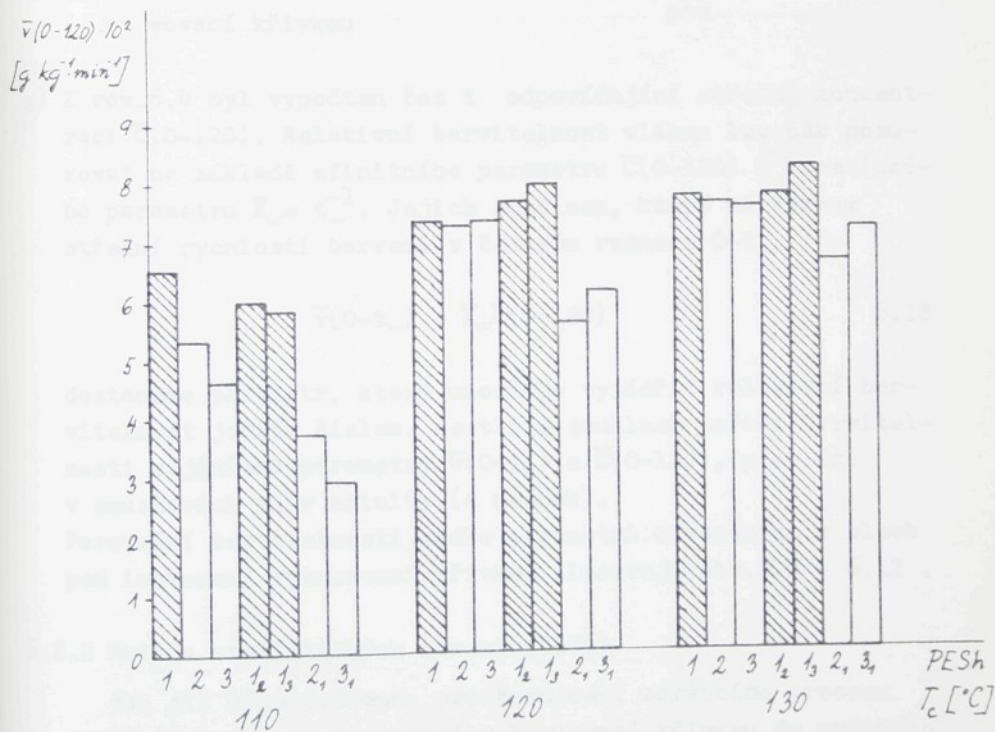
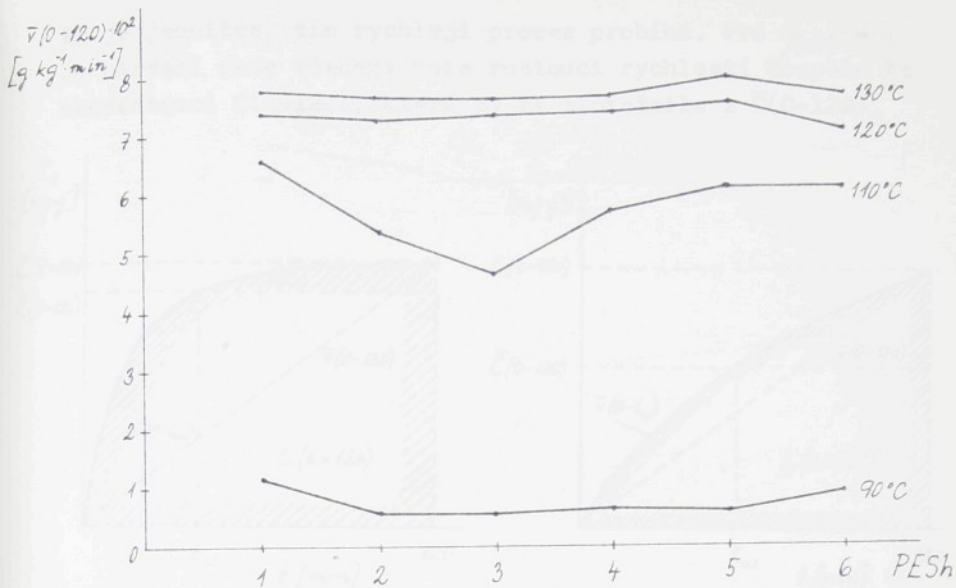
Z velikosti plochy $L(t=120)$ byla vypočtena střední koncentrace barviva, dosažená v časovém rozmezí 0-120 min

$$\bar{C}(0-120) = \frac{L(t=120)}{120} \quad 6.16$$

- f) Poměr střední a okamžité koncentrace pro $t=120$ min ukazuje míru celkové rychlosti barvení. Poměr sorpcí

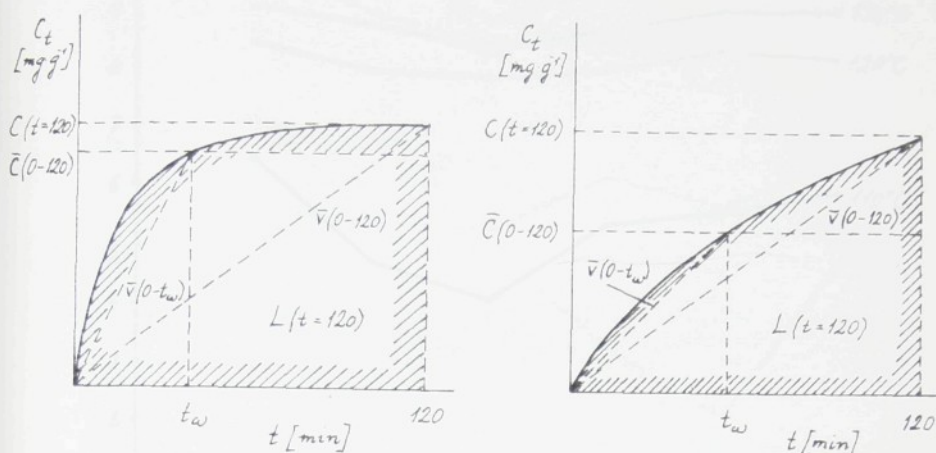
$$\bar{C}_{120} = \bar{C}(0-120) / C(t=120) \quad 6.17$$

závisí na tvaru vytahovacích křivek (viz obr.6.8). Čím bliž-



Obr.6.7 Porovnání barvitelnosti podle $\bar{v}(0-120)$

ší je jedničky, tím rychleji proces probíhá. Pro $\sigma_{120} = 1$ by barvení nade všechny meze rostoucí rychlostí dospělo ke koncentraci $C(t=120)$, která by se ztotožnila s $\bar{C}(0-120)$.



Obr.6.8 Schematické znázornění využití ploch izotermní vybarvovací křivkou

g) Z rov.6.4 byl vypočten čas t odpovídající střední koncentraci $\bar{C}(0-120)$. Relativní barvitelnost vlákna lze pak posuzovat na základě afinitního parametru $\bar{C}(0-120)$ a kinetického parametru $K_\omega = t_\omega^{-1}$. Jejich součinem, který má význam střední rychlosti barvení v časovém rozmezí $0-t_\omega$

$$\bar{v}(0-t_\omega) = K_\omega \bar{C}(0-120) \quad 6.18$$

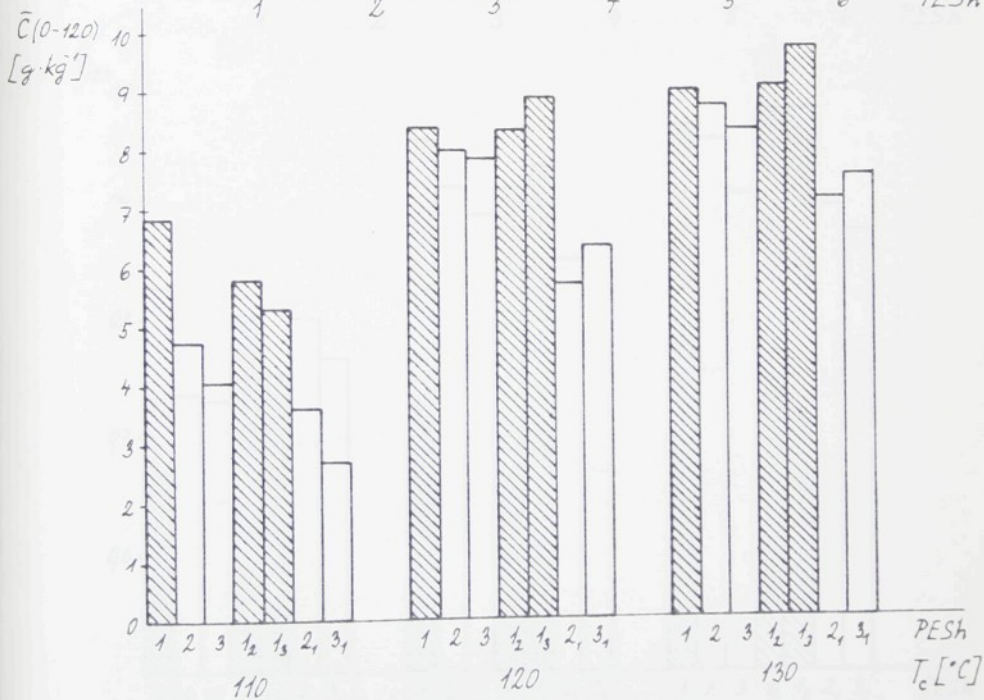
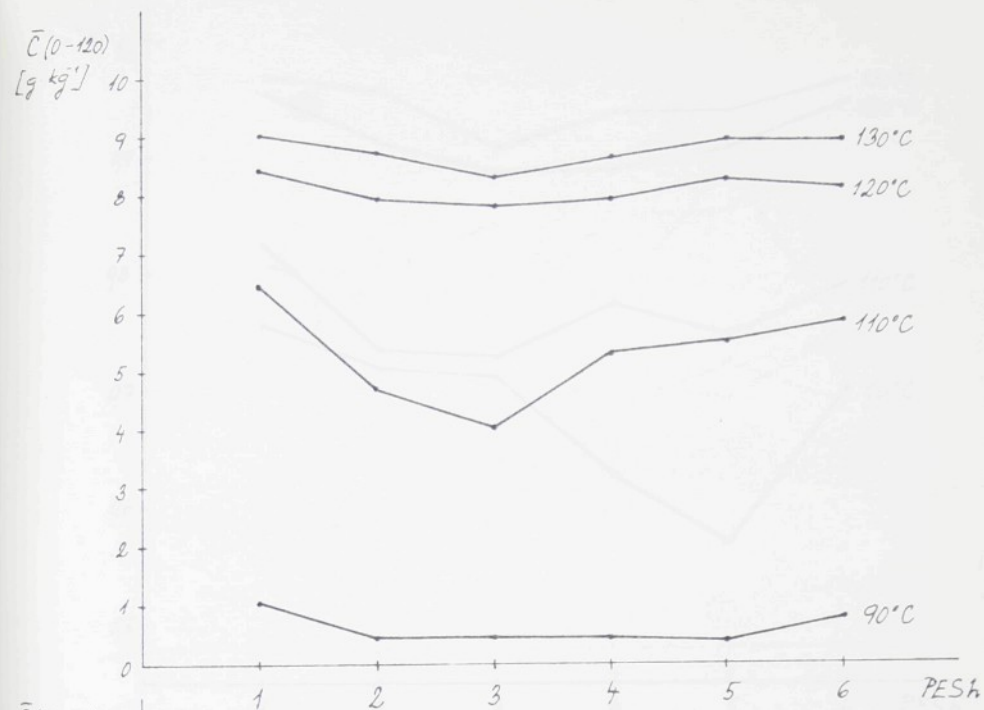
dostaneme parametr, který umožňuje vyjádřit relativní barvitelnost jedním číslem. Jestliže souhlasí pořadí barvitelnosti vyjádřené parametry $\bar{v}(0-t_\omega)$ a $\bar{C}(0-120)$, převládá v soustavách vliv afinity (a naopak).

Porovnání barvitelnosti podle parametrů odvozených z ploch pod izotermní vytahovací křivkou ilustrují obr.6.9 - 6.12 .

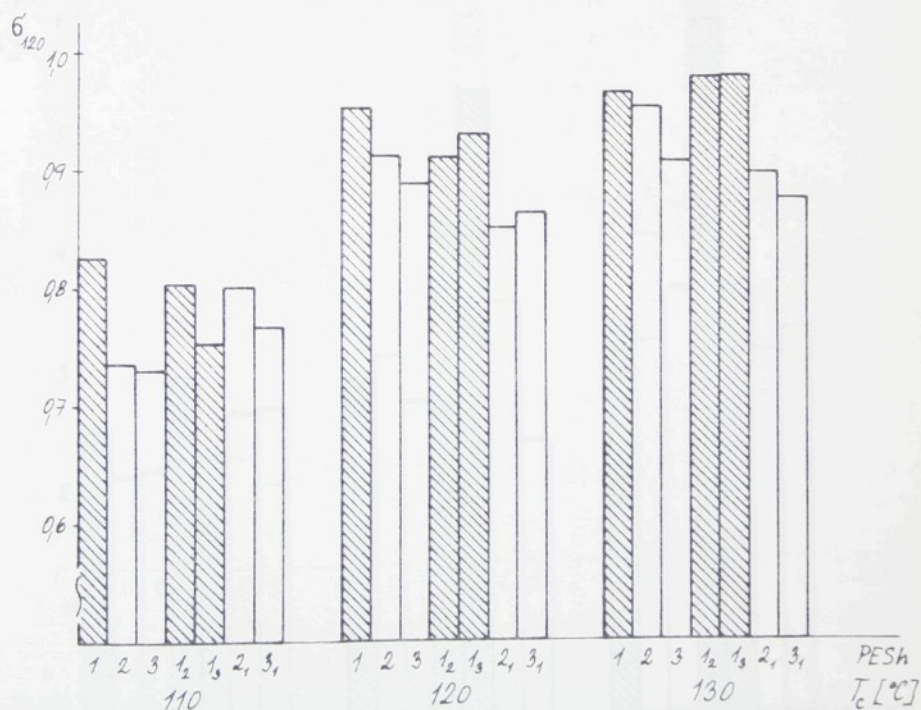
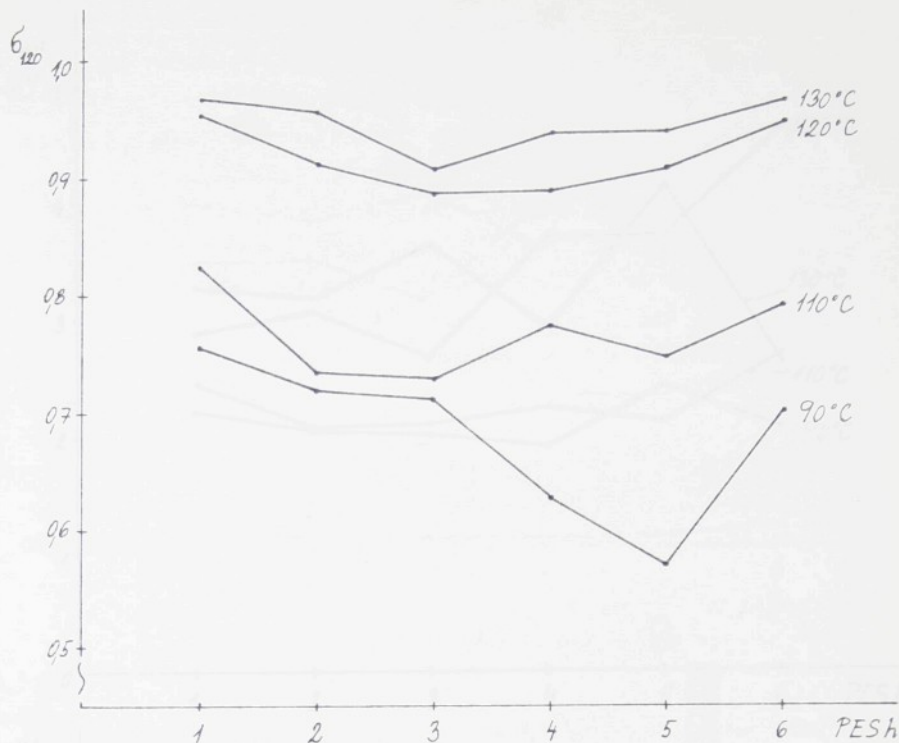
6.2.2 Metoda statistických momentů (125)

Jak již bylo uvedeno, pro hodnocení barvicího procesu se využívá ploch pod izotermní vybarvovací křivkou do určitých uzlových časů (126).

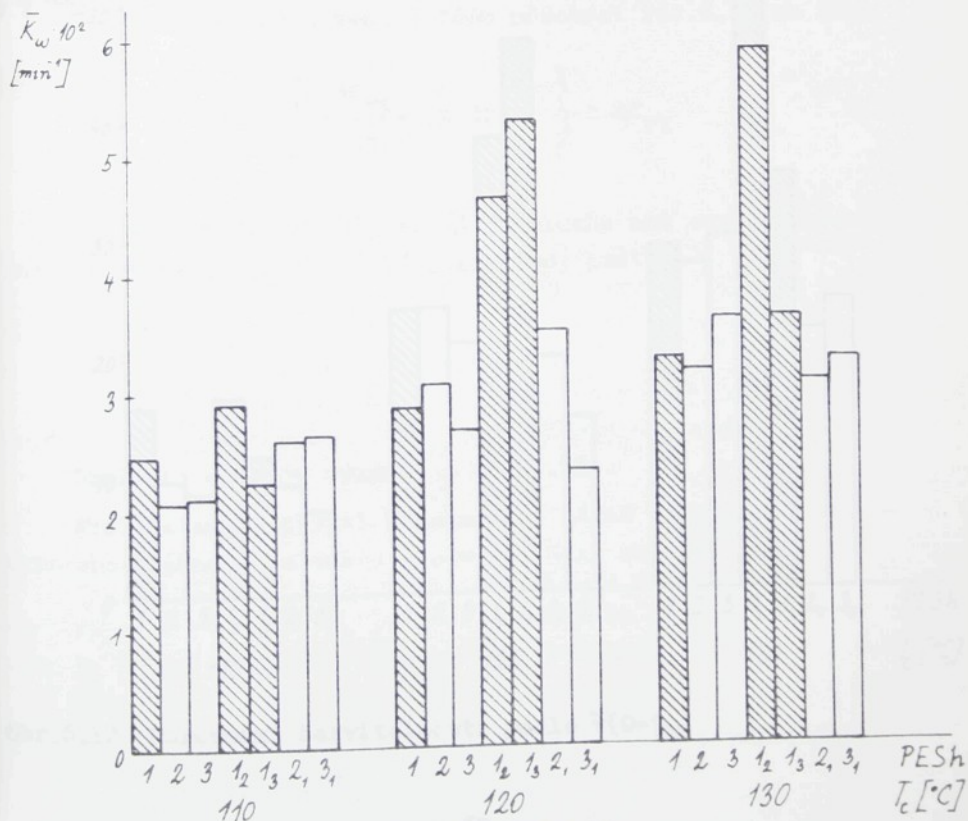
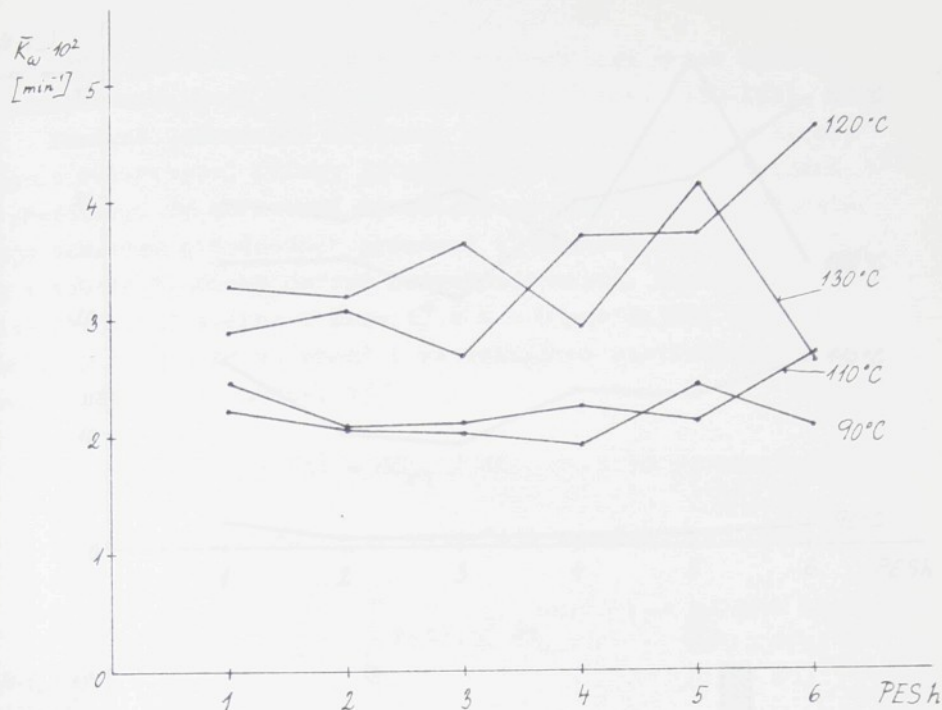
Z plochy nad normovanou izotermní vybarvovací křivkou



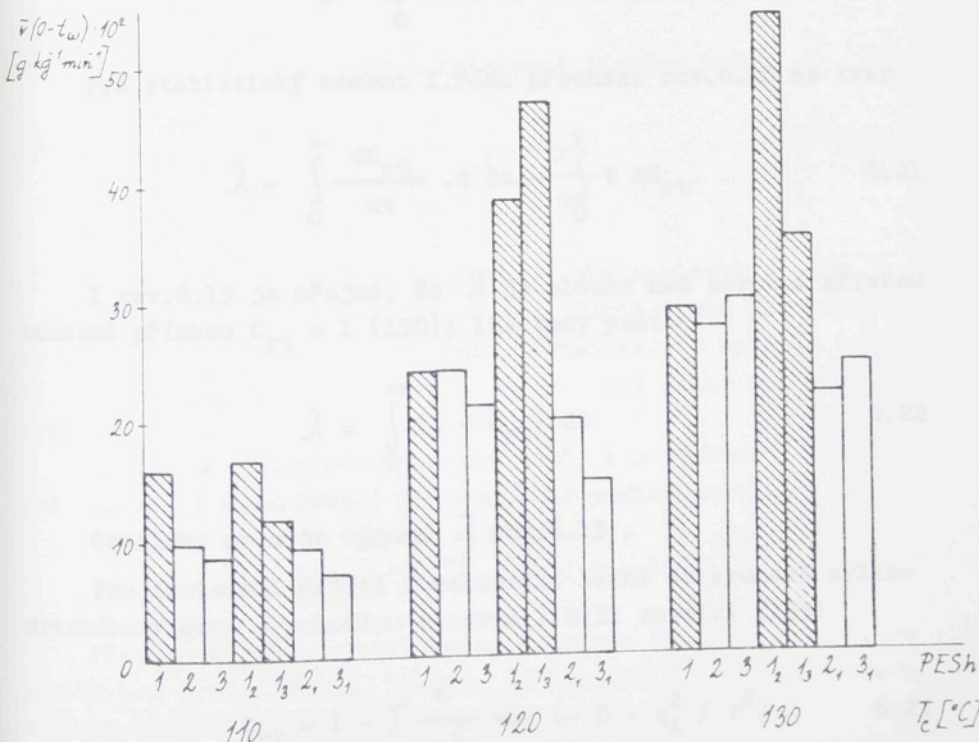
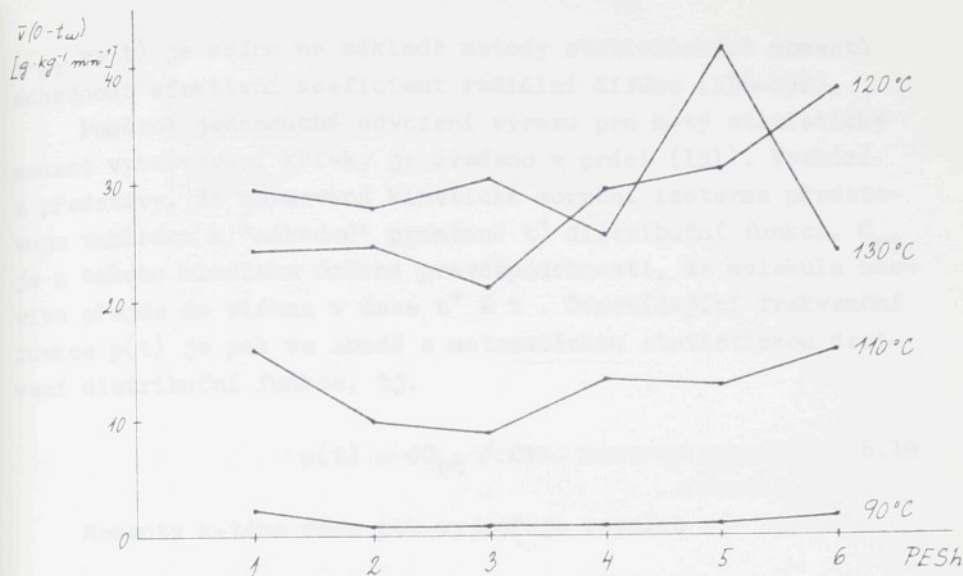
Obr.6.9 Porovnání barvitelnosti podle $\bar{C}(0-120)$



Obr.6.10 Porovnání barvitelnosti podle $\bar{c}_{120}$



Obr.6.11 Porovnání barvitelnosti podle $\bar{K}_w$



Obr.6.12 Porovnání barvitelnosti podle $\bar{v}(0-t_w)$

(C_{rt} vs t) je možno na základě metody statistických momentů odhadnout efektivní koeficient radiální difúze (130-132).

Poměrně jednoduché odvození výrazu pro k -tý statistický moment vybarvovací křivky je uvedeno v práci (131). Vychází z představy, že normovaná kinetická sorpční izoterma představuje vzhledem k "náhodné" proměnné t^+ distribuční funkci. C_{rt} je z tohoto hlediska úměrné pravděpodobnosti, že molekula barviva přejde do vlákna v čase $t^+ \leq t$. Odpovídající frekvenční funkce $p(t)$ je pak ve shodě s matematickou statistickou derivací distribuční funkce, tj.

$$p(t) = dC_{rt} / dt \quad 6.19$$

Momenty k -tého řádu pak vyjadřuje rovnice

$$\lambda_k = \int_0^{\infty} p(t) \cdot t^k dt \quad 6.20$$

Pro statistický moment I.řádu přechází rov.6.20 na tvar

$$\lambda = \int_0^{\infty} \frac{dC_{rt}}{dt} \cdot t dt = \int_0^1 t dC_{rt} \quad 6.21$$

Z rov.6.15 je zřejmé, že λ je plocha nad sorpční křivkou omezená přímkou $C_{rt} = 1$ (130); lze tedy psát

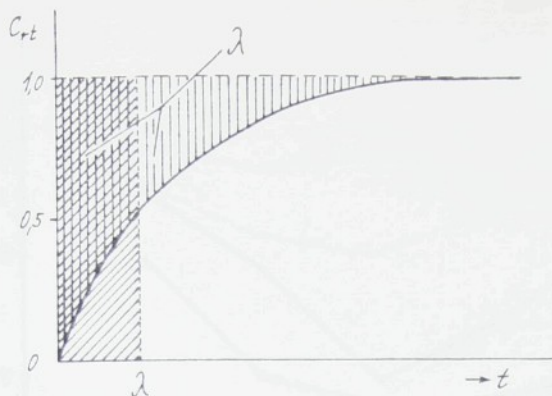
$$\lambda = \int_0^{\infty} (1 - C_{rt}) dt \quad 6.22$$

Graficky ukazuje význam λ obr.6.13 .

Pro izotermní difúzi z nekonečné lázně do kruhově cylindrického vlákna o poloměru r odvodil Hill rovnici (133)

$$C_{rt} = 1 - \sum \frac{4}{q_i^2} \exp(-D + q_i^2 / r^2) \quad 6.23$$

kde q_i je i -tý kladný kořen Besselovy funkce prvního druhu a n - tého řádu



Obr.6.13 Význam prvního statistického momentu vybarvovací křivky

- plocha nad křivkou C_{rt} vs t pro $t \rightarrow \infty$ omezená přímkou $C_{rt} = 1$
- jeden z uzlových časů vytahovacího způsobu barvení (plocha nad křivkou se rovná ploše obdélníka)

Dosazením do rov.6.22 a integrací získáme vztah

$$\lambda = \frac{4r^2}{D} \sum_{i=1}^{\infty} q_i^{-4} = \frac{r^2}{8D} \quad 6.24$$

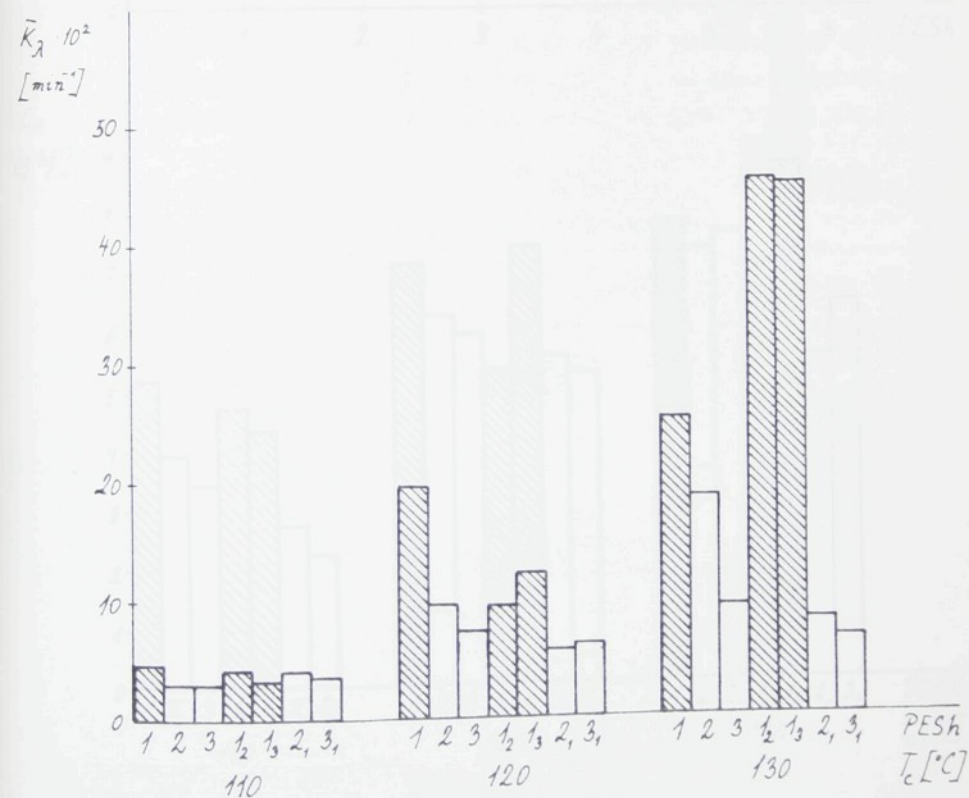
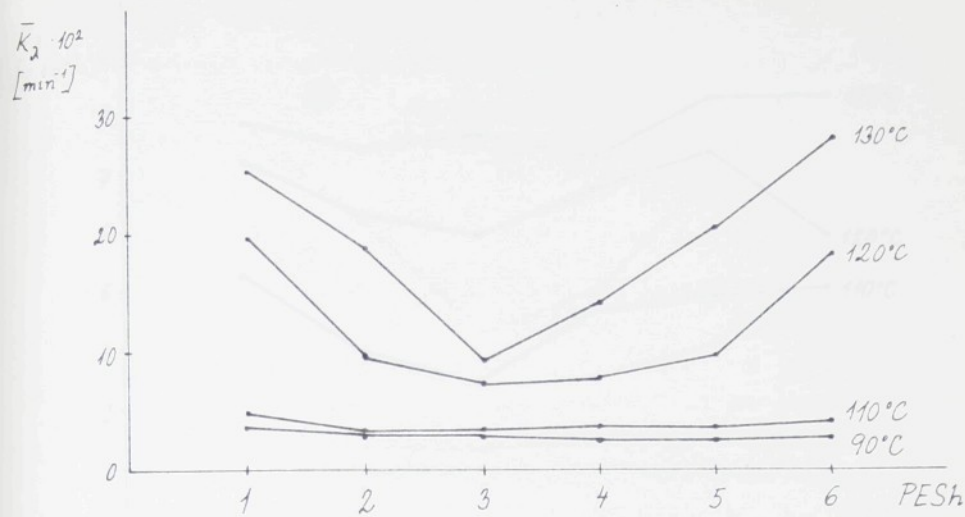
Výpočet difúzního koeficientu je při znalosti plochy λ a poloměru vlákna r velmi jednoduchý. Statistické momenty lze využít při charakterizaci kinetiky vytahovacího způsobu barvení vláken s nepravidelným průřezem, u nichž nelze poloměr r výtýčit (125).

Moment λ je možné vypočítat např. i z velikosti plochy pod izotermní vybarvovací křivkou $L(t)$ podle vzorce

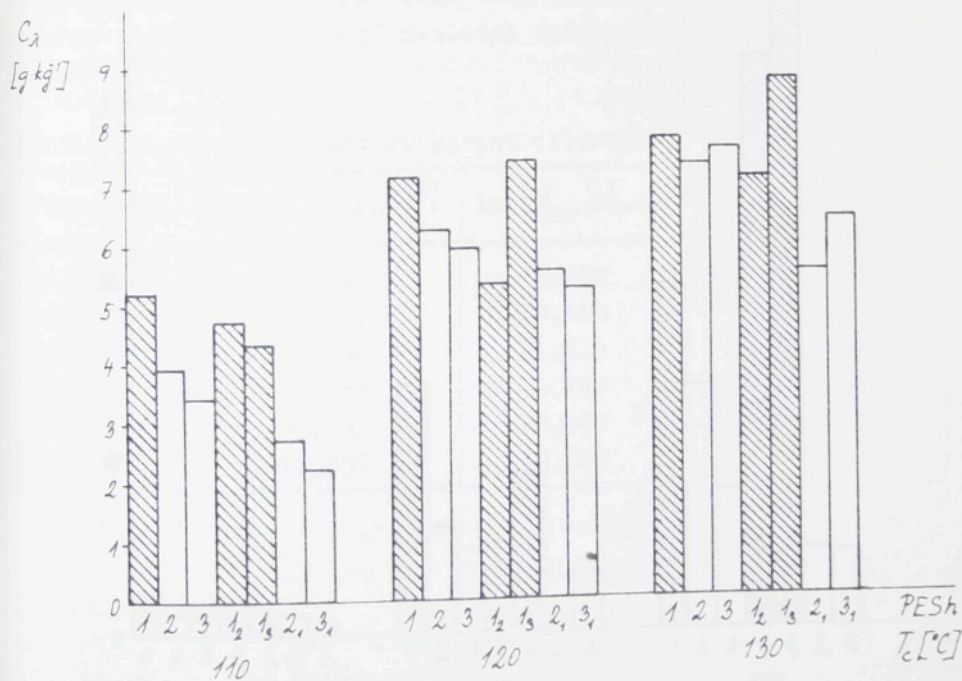
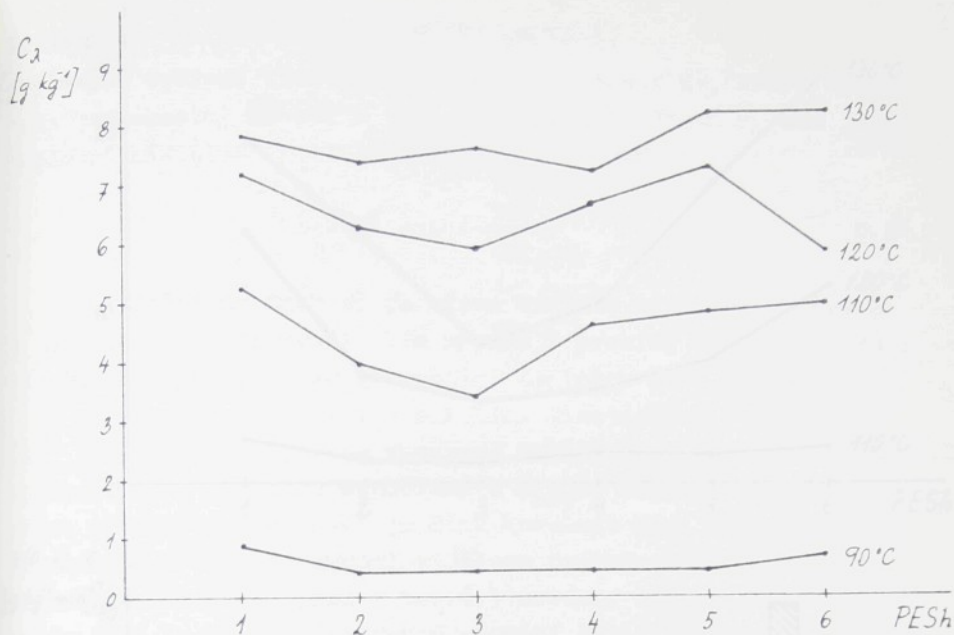
$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} [C(t)]^{-1} \cdot [C(t) \cdot t - L(t)] \quad 6.25$$

Při praktických výpočtech se většinou používá místo $t \rightarrow \infty$ limity pro $t \rightarrow t_k$, kde t_k je čas, od kterého již koncentrace barviva ve vlákně prakticky neroste (konečný čas barvení).

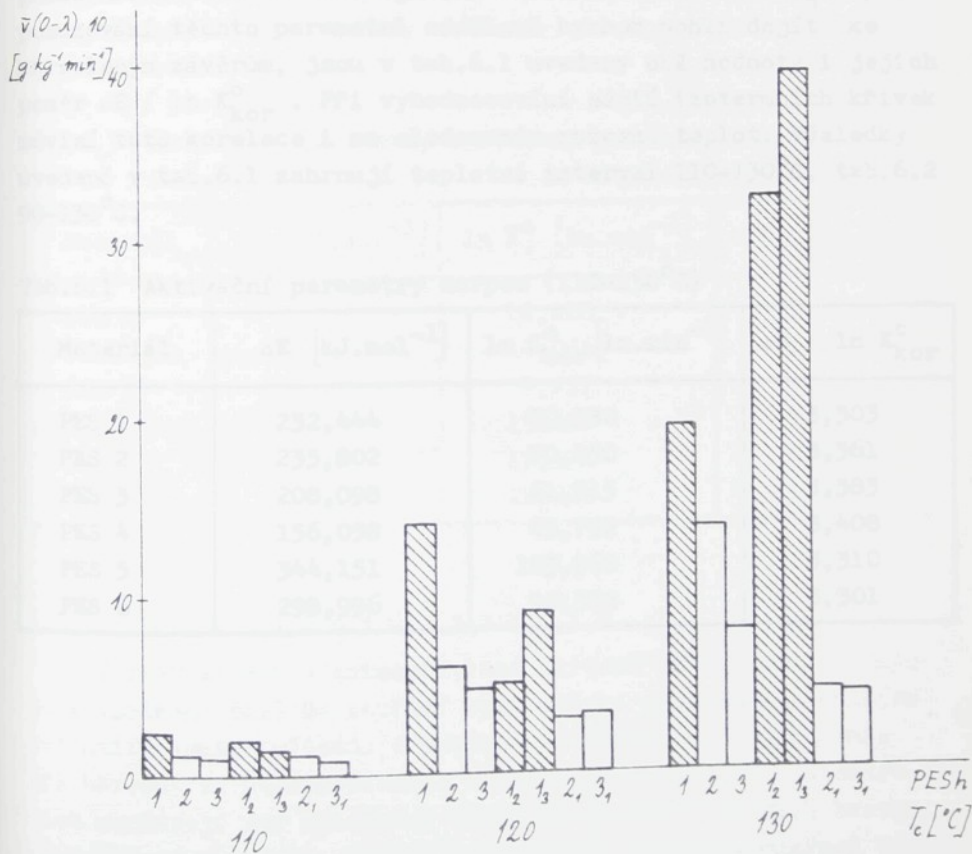
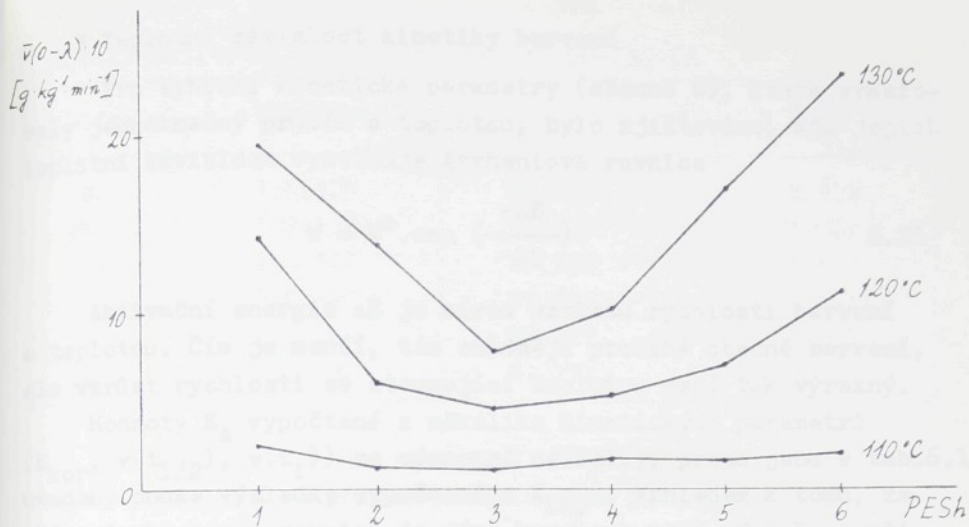
Porovnání barvitelnosti na základě parametrů vypočtených metodou statistických momentů ukazují obr.6.14 - 6.16 .



Obr.6.14 Porovnání barvitelnosti podle $\bar{K}_p$



Obr.6.15 Porovnání barvitelnosti podle C_d



Obr.6.16 Porovnání barvitelnosti podle $\bar{v}(0-\lambda)$

6.2.3 Teplotní závislost kinetiky barvení

Pro vybrané kinetické parametry (obecně W), které vykazovaly jednoznačný průběh s teplotou, bylo zjišťováno, zda jejich teplotní závislost vystihuje Arrheniova rovnice

$$W = W^0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad 6.26$$

Aktivační energie ΔE je mírou vzrůstu rychlosti barvení s teplotou. Čím je menší, tím snadněji probíhá obecně barvení, ale vzrůst rychlosti se stoupající teplotou není tak výrazný.

Hodnoty E_A vypočtené z několika kinetických parametrů (K_{kor} , $v(t_{1/2})$, $v(t_1)$) se významně nelišily, proto jsou v tab.6.1 uvedeny pouze výsledky vypočtené z K_{kor} . Vzhledem k tomu, že přímo Arrheniovou rovnicí je dána korelace mezi ΔE a K_0 a při posuzování těchto parametrů odděleně bychom mohli dojít ke zkresleným závěrům, jsou v tab.6.1 uvedeny obě hodnoty i jejich poměr $\Delta E / \ln K_{kor}^0$. Při vyhodnocování sérií izotermních křivek závisí tato korelace i na sledovaném rozmezí teplot. Výsledky uvedené v tab.6.1 zahrnují teplotní interval 110–130°C, tab.6.2 90–130°C.

Tab.6.1 Aktivační parametry sorpce (110–130°C)

Materiál	ΔE [kJ.mol ⁻¹]	$\ln K_{kor}^0$ [ln.min ⁻¹]	$\Delta E / \ln K_{kor}^0$
PES 1	232,444	70,380	3,303
PES 2	235,802	70,150	3,361
PES 3	208,098	61,515	3,383
PES 4	156,058	45,792	3,408
PES 5	344,151	103,968	3,310
PES 6	298,996	90,578	3,301

Tab.6.2 Aktivační parametry sorpce (90–130°C)

Materiál	ΔE [kJ.mol ⁻¹]	$\ln K_{kor}^0$ [ln.min ⁻¹]	$\Delta E / \ln K_{kor}^0$
PES 1	133,329	40,139	3,322
PES 2	109,180	31,495	3,467
PES 3	103,500	29,531	3,505
PES 4	129,488	37,592	3,445
PES 5	188,988	56,627	3,337
PES 6	203,030	61,271	3,314

Vzhledem k tomu, že studovaná vlákna mají v důsledku tvarování nepravidelný průřez, použila jsem pro výpočet aktivační energie také statistický moment λ , který je u vláken s kruhovým průřezem nepřímo úměrný difúznímu koeficientu (rov.6.24). Výsledky uvádí tab.6.3 .

Tab.6.3 Aktivační parametry vypočtené ze statistických momentů

Materiál	ΔE [kJ.mol ⁻¹]	$\ln K_{\lambda}^0$ [ln.min ⁻¹]	$\Delta E / \ln K_{\lambda}^0$
PES 1	59,385	16,220	3,661
PES 2	53,937	14,095	3,827
PES 3	33,066	7,257	4,556
PES 4	53,677	13,868	3,870
PES 5	71,496	19,571	3,653
PES 6	71,053	19,766	3,595

6.3 Přenašečová studie

V souvislosti s intenzifikací barvení PES vláken vystupuje v současné době do popředí opět otázka přenašečů a dalších intenzifikačních přísad. Přenašeče se nepoužívají již pouze při barvení za atmosférického tlaku, ale v nižších koncentracích nacházejí své uplatnění i při barvení v tlakových barvicích aparátech, jako přísady podporující difúzi a migraci barviva.

Předpokládaný mechanismus působení přenašeče je uveden

v kap.4.2 . Difúze přenašečů do vlákna je ve srovnání s disperzními barvivy mnohem rychlejší a z tohoto důvodu se pro přenašečovou aktivitu považuje za rozhodující snadnost vytěsňování primárně sorbovaného přenašeče následně difundujícím barvivem (134).

Izotermní vytahovací křivky pro barvení s přenašečem jsou na obr.6.17 - 6.19 . Vzhledem k tomu, že průběh sorpčních izotermem zejména u simultánně tvarovaných materiálů byl poněkud anomální (na křivce se objevuje prodleva), nebyla u přenašečové studie vyhodnocována kinetika barvení, ale na základě porovnání s izotermním barvením bez přenašeče byla vypočtena citlivost dané kinetické soustavy k přidavku přenašeče podle vztahu (115)

$$Z = 100 \left[1 - \frac{C_t \cdot C_p}{C_t (C_p - 1) + C_{tp}} \right] \quad 6.27$$

kde Z je citlivost soustavy k přidavku přenašeče

C_p koncentrace přenašeče /g.dm⁻³/

C_t koncentrace barviva ve vlákně dosažená bez přenašeče při t=90 min

C_{tp} koncentrace barviva ve vlákně dosažená s přidavkem přenašeče při t=90 min

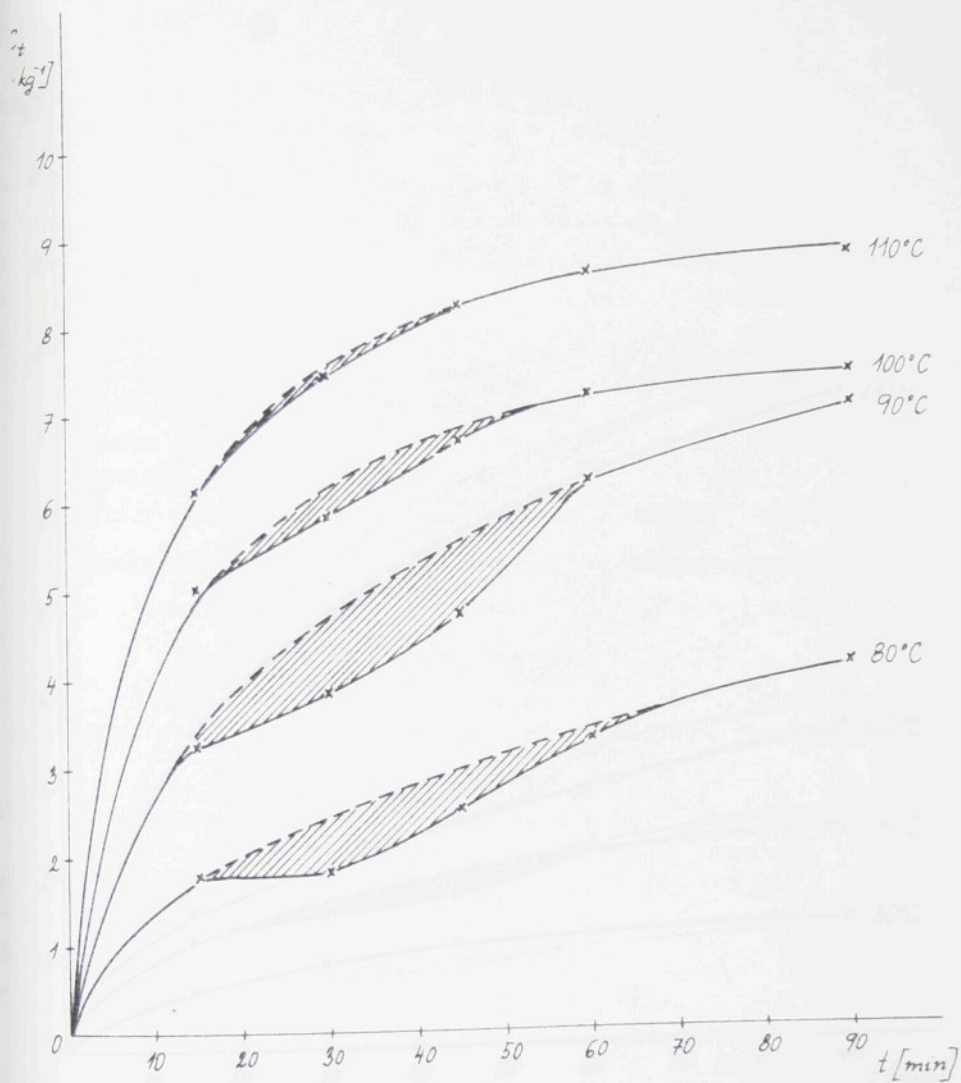
Výsledky jsou uvedeny v tab.6.4 .

Tab.6.4 Účinnost Spolaprenu X v konc. 3 g.dm⁻³

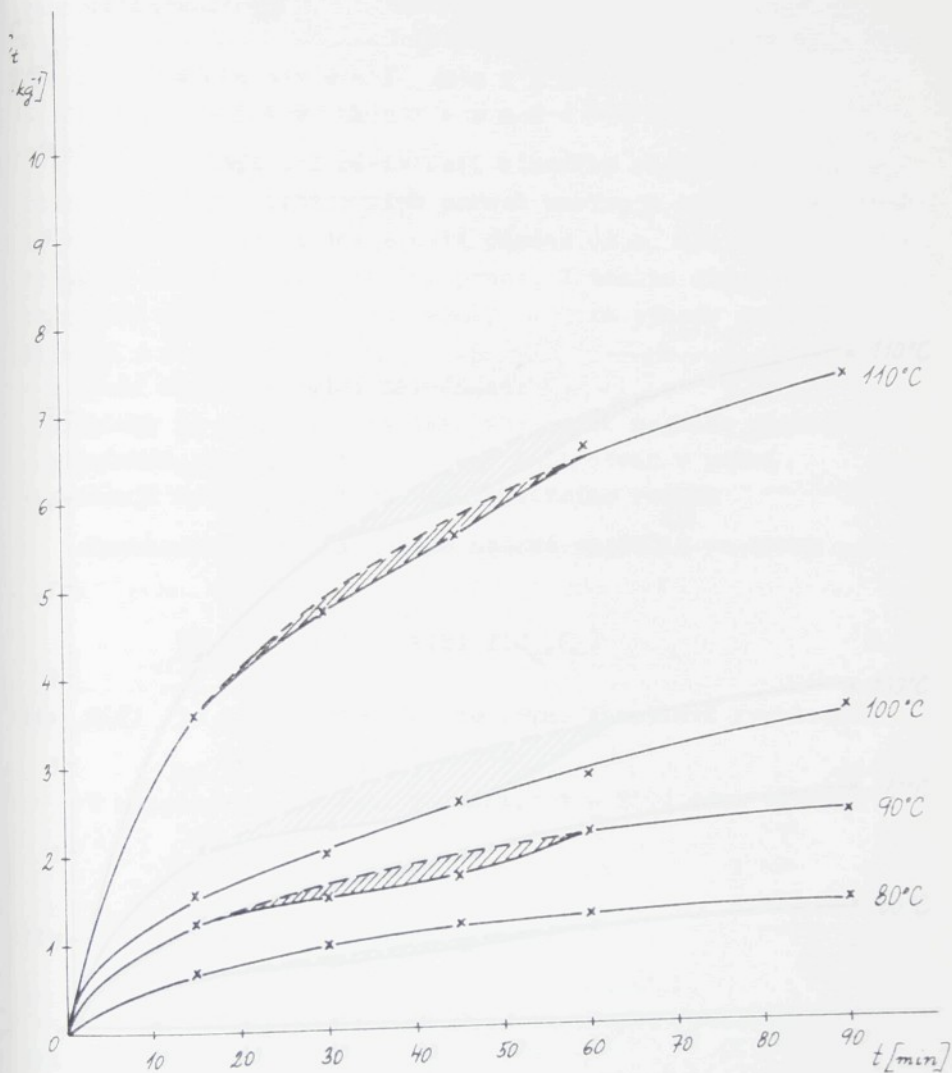
Materiál	Z_1 (90°C)	Z_2 (110°C)	Z_1 / Z_2
PES 1	60,96	5,03	12,12
PES 2	49,73	7,42	6,70
PES 3	52,28	13,67	3,82

Z velikosti plochy vymezené experimentálně získanou a "ideální" sorpční křivkou, vypočtenou podle rov.6.6, je možné hodnotit plastifikační účinek rychleji difundujícího přenašeče na vlákno. V důsledku plastifikace dochází ke snížení T_g a následně k vzrůstu rychlosti difúze.

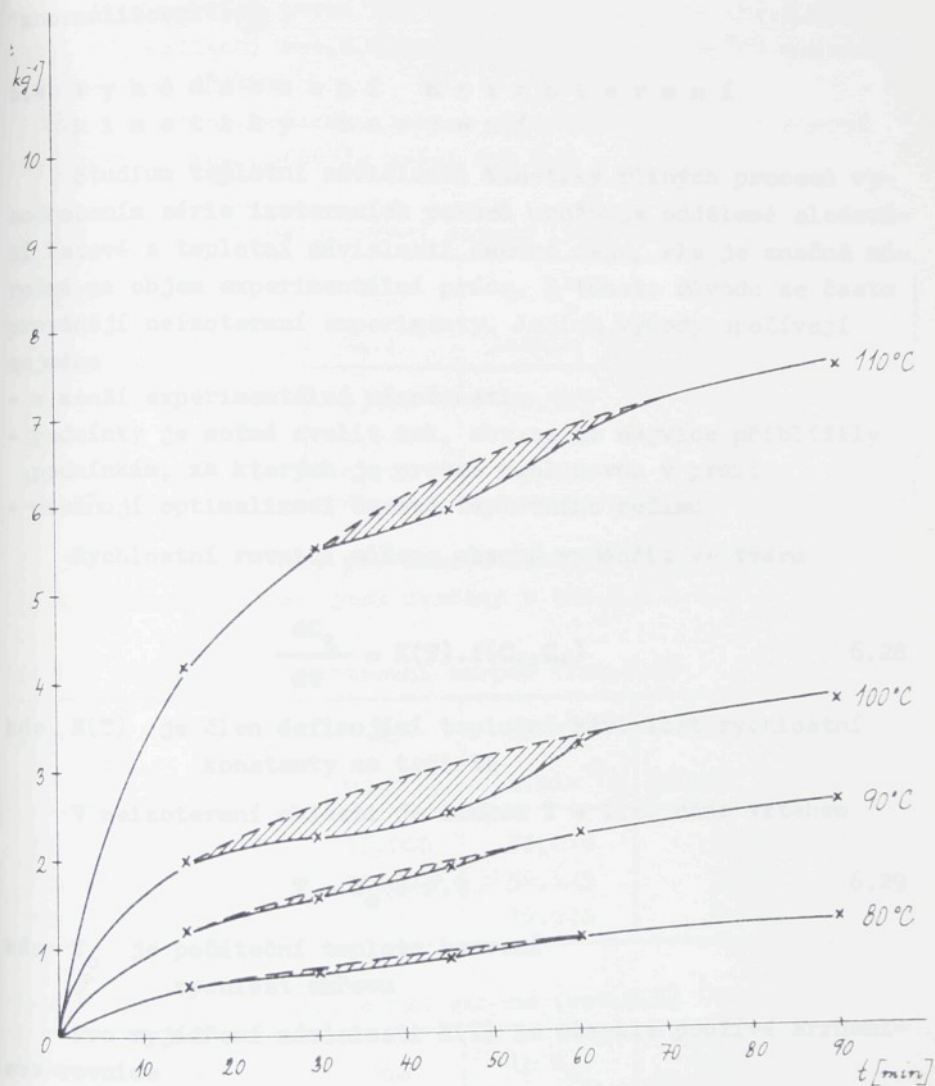
Podobný anomální průběh byl pozorován při barvení PES



Obr.6.17 Izotermní vybarvovací křivky materiálu PES 1
(barvení s přenašečem)



Obr.6.18 Izotermní vybarvovací křivky materiálu PES 2
(barvení s přenašečem)



Obr.6.19 Izotermní vybarvovací křivky materiálu PES 3
(barvení s přenašečem)

fólie s přenašečem v práci (144). Pokud byla k barvení použita fólie přenašečem předupravená, průběh sorpčních křivek se "znormalizoval".

6.4 V y h o d n o c e n í n e i z o t e r m n í k i n e t i k y b a r v e n í

Studium teplotní závislosti kinetiky různých procesů vyhodnocením série izotermních pokusů umožňuje oddělené sledování časové a teplotní závislosti daného děje, ale je značně náročné na objem experimentální práce. Z tohoto důvodu se často provádějí neizotermní experimenty. Jejich výhody spočívají zejména

- v menší experimentální náročnosti
- podmínky je možné zvolit tak, aby se co nejvíce přiblížily podmínkám, za kterých je proces realizován v praxi
- umožňují optimalizaci časově-teplotního režimu

Rychlostní rovnici můžeme obecně vyjádřit ve tvaru

$$\frac{dC_t}{dt} = K(T) \cdot f(C_t, C_\infty) \quad 6.28$$

kde $K(T)$ je člen definující teplotní závislost rychlostní konstanty na teplotě

V neizotermní oblasti je funkce $T = T(t)$ dána vztahem

$$T = T_0 + \nu \cdot t \quad 6.29$$

kde T_0 je počáteční teplota barvení
 ν rychlost ohřevu

Pro vyjádření závislosti $K(T)$ se obvykle používá Arrheniova rovnice

$$K(T) = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad 6.30$$

Rov.6.28 lze použít jen v případě, že rovnovážná koncentrace C_∞ je teplotně nezávislá, resp. její závislost potlačena volbou časově-teplotního režimu.

Pro vyjádření modelové funkce $f(C_t, C_\infty)$ jsem použila jak rov.6.4, tak i rov.6.6 .

Přesnost interpretace experimentálních bodů byla při použití obou modelů velmi dobrá, větší relativní chybou byl zatížen při použití rov.6.4 první bod (30 min, 90°C) (viz obr.6.20 - 6.22), při aplikaci rov.6.6 druhý bod (45 min, 110°C) neizotermní vytažovací křivky.

Parametry neizotermní sorpce vypočtené z rov.6.4 pomocí programovatelného počítače uvádí tab.6.5 .

Tab.6.5 Parametry neizotermní sorpce (rov.6.4)

Materiál	ΔE [kJ.mol ⁻¹]	C_{∞} [mg.g ⁻¹]	$\ln K_o^{kor}$ [ln(min ⁻¹)]	$\Delta E / \ln K_o^{kor}$ [kJ.mol ⁻¹ .ln ⁻¹ (min ⁻¹)]
PES 1	127,519	9,466	38,515	3,311
PES 2	151,424	9,234	45,400	3,335
PES 3	151,704	9,270	45,524	3,332

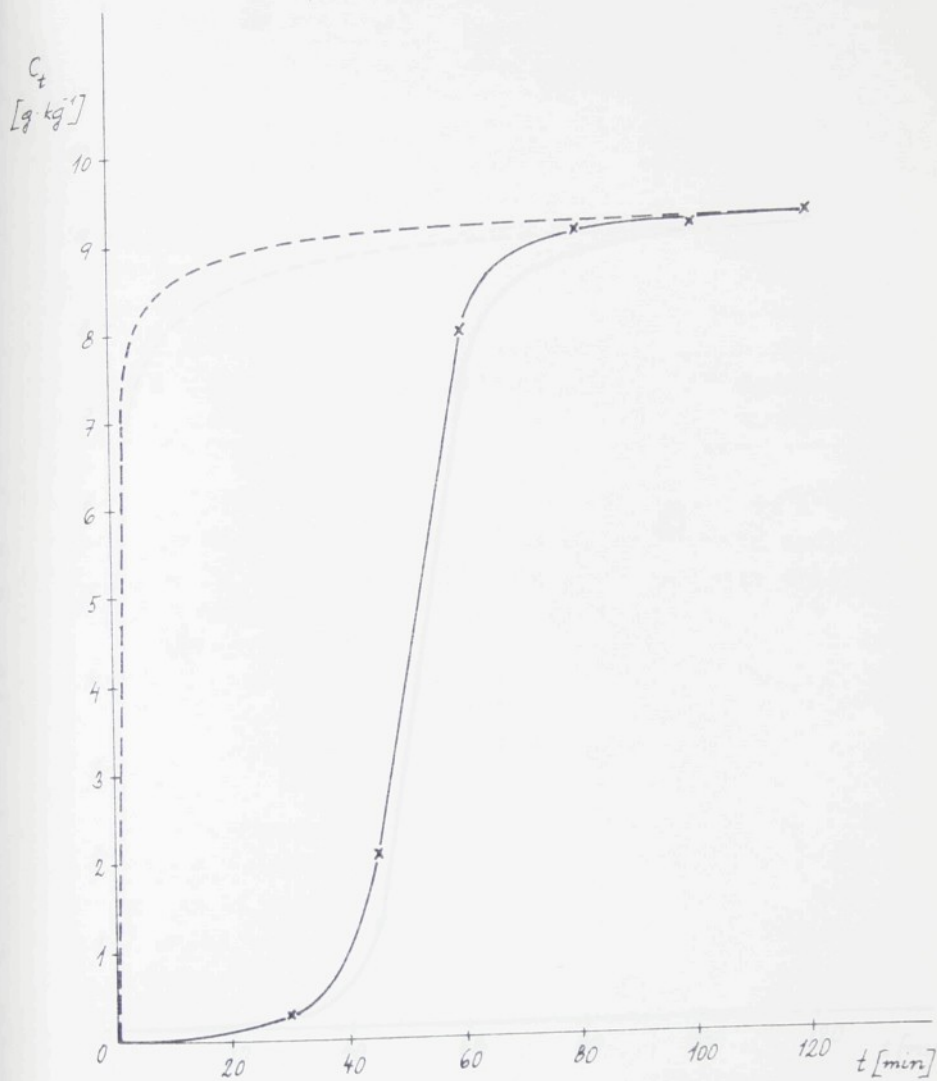
Rov.6.4 a 6.6 byly pro dané soustavy řešeny také klasickým způsobem, výsledky jsou uvedeny v tab.6.6 a 6.7 .

Tab.6.6 Parametry neizotermní sorpce (rov.6.4)

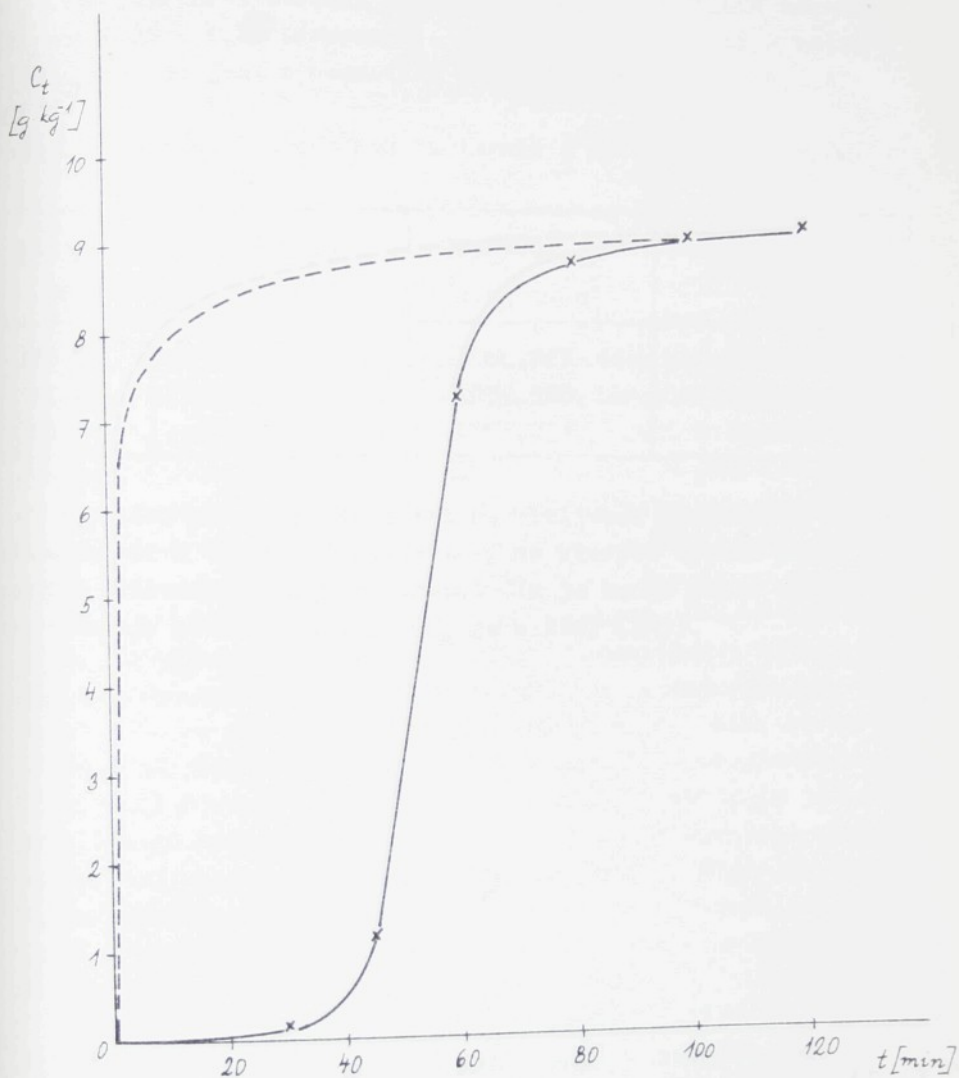
Materiál	ΔE [kJ.mol ⁻¹]	C_{∞} [mg.g ⁻¹]	$\ln K_o^{kor}$ [ln(min ⁻¹)]	$\Delta E / \ln K_o^{kor}$ [kJ.mol ⁻¹ .ln ⁻¹ (min ⁻¹)]
PES 1	113,670	10,000	32,016	3,550
PES 2	125,034	10,000	34,125	3,664
PES 3	120,146	10,000	32,922	3,649

Tab.6.7 Parametry neizotermní sorpce (rov.6.6)

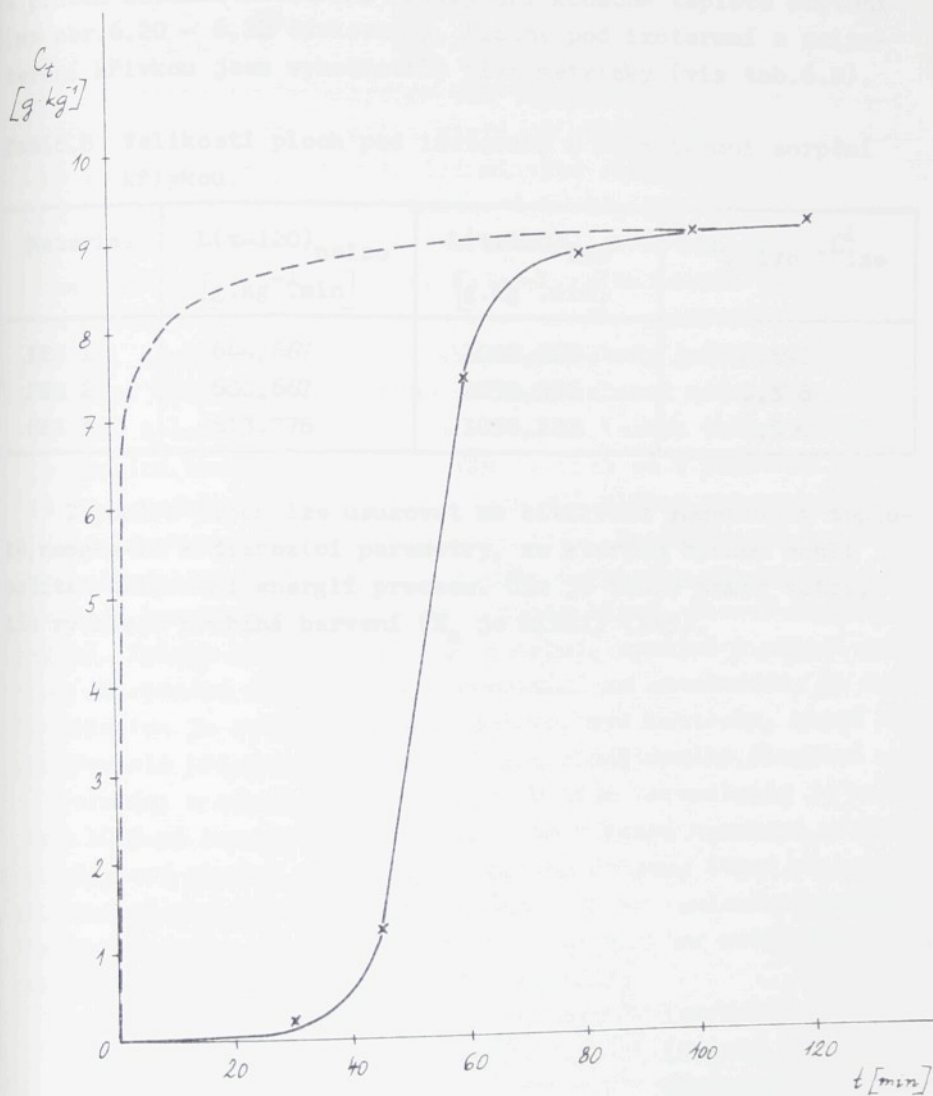
Materiál	ΔE [kJ.mol ⁻¹]	C_{∞} [mg.g ⁻¹]	$\ln K_o$ [ln(min ⁻¹)]	$\Delta E / \ln K_o$ [kJ.mol ⁻¹ .ln ⁻¹ (min ⁻¹)]
PES 1	209,836	10,000	60,040	3,495
PES 2	222,699	10,000	60,152	3,583
PES 3	206,937	10,000	57,530	3,579



Obr.6.20 Neizotermní vytahovací křivka materiálu PES 1



Obr.6.21 Neizotermní vztahovací křivka materiálu PES 2



Obr.6.22 Neizotermní vytahovací křivka materiálu PES 3

Z parametrů neizotermní sorpce jsem vypočetla hodnotu K_{130} a průběh ideální izotermní křivky při konečné teplotě barvení (na obr.6.20 - 6.22 čárkovaně). Plochy pod izotermní a neizotermní křivkou jsem vyhodnotila planimetricky (viz tab.6.8).

Tab.6.8 Velikosti ploch pod izotermní a neizotermní sorpční křivkou

Materiál	$L(t=120)_{\text{neizo}}$ [g.kg ⁻¹ .min]	$L(t=120)_{\text{izo}}$ [g.kg ⁻¹ .min]	$L_{\text{neizo}} \cdot \bar{L}_{\text{izo}}^1$
PES 1	644,667	1088,667	0,592
PES 2	600,667	1039,556	0,578
PES 3	613,778	1058,222	0,580

Z poměru ploch lze usuzovat na citlivost soustavy k teplotě, nemáme-li k dispozici parametry, ze kterých bychom mohli počítat aktivální energii procesu. Čím je tento poměr větší, tím rychleji probíhá barvení (E_a je nižší) (145).

7 Diskuse

Jednou z nejzávažnějších vad tvarovaného PESH, které pro své vlastnosti nachází stále širší uplatnění zejména v pleťářském průmyslu, je pruhovitost finálního plošného výrobku. I když příčinou pruhovitosti nemusí být vždy jen rozdílná sorpční schopnost materiálu, je vypracování jednotné, dostatečně objektivní a reprodukovatelné metody pro hodnocení sorpčních vlastností věnována v současné době značná pozornost. V praxi se např. používají v různých obměnách metody jodové sorpce, z jejichž výsledků se usuzuje na barvitelnost materiálu (146). Vzhledem k tomu, že zejména teplotní závislost sorpce jodu a disperzních barviv nekoreluje (147), dává se v poslední době přednost hodnocení sorpčních vlastností vlákna vybarvením vhodným testovacím barvivem (148 - 151). Doporučované metodiky se poněkud liší provedením vlastního barvicího experimentu (použití barvivo, složení lázně, poměr lázně, časově-teplotní režim). Způsob vyhodnocování je obdobný, spočívá v měření remise obarveného materiálu a v porovnání se standardem. Na tomto principu je založena i tzv. fotovoltová kontrola, která byla převzata při zavedení technologie simultánního dloužení - tvarování v rámci licence (152). U této technologie je zavedena 100%-ní kontrola, to znamená, že z každé vyrobené oávky se připraví vzorky v podobě hadicového úpletu, které se po vybarvení předepsaným způsobem vyhodnocují na remisním fotometru. Podle intenzity vybarvení dojde k automatickému zařídění hodnocených cívek do čtyř fotovoltových tříd:

1. třída	48-52 fotovoltových jednotek	(střední)
2. třída	44-48	- " - (tmavá)
3. třída	52-56	- " - (světlá)
4. třída	<44, >56	- " - (tmavší než 1. tř. a světlejší než 3. tř.)

I. jakostní stupeň je expedován ve třech fotovoltových třídách (označ. 1, 2, 3), které jsou od sebe oddělené, a pro zamezení pruhovitosti finálního výrobku je třeba je zpracovávat samostatně. Cívky zařazené do 4. fotovoltové třídy jsou expedovány po dohodě s odběratelem jako II. jakost (153).

Nová technologie SIDT představuje nejen racionalizaci výrobního procesu sdružením dvou původně samostatných operací, ale zároveň významný kvalitativní skok jak z hlediska rovnoměrnosti vlastností v průběhu návinu, tak i systémem kontroly veškeré produkce tvarovaného hedvábí. Přesto však otázka pružovitosti, způsobená rozdílnými sorpčními vlastnostmi vlákna, není zdaleka vyřešena. O některých příčinách nerovnoměrností sorpčních vlastností materiálu tvarovaného simultánním způsobem jsem se zmínila v kap.4.2 .

V rámci dvou diplomových prací jsem se pokusila vyšetřit vliv některých faktorů na vlastnosti PESH tvarovaného na strojích FK-6 v n.p. Chemlon Humenné, které se zde vyrábí ve třech základních jemnostech:

84 dtex f 24xl NR, 110 dtex f 36xl NR a 167 dtex f 36xl NR.

V práci (154) byly sledovány některé fyzikálně-mechanické vlastnosti (jemnost, relativní pevnost, tažnost) a zejména barvitelnost v průběhu vytvarování jednoho zvlákňovacího návinu (12 kg PESH).

Základní technologické parametry tvarování jsou pro jednotlivé jemnosti uvedeny v tab.7.1 .

Tab.7.1 Základní technologické parametry pro tvarování na strojích FK-6

Parametr	84 f 24xl NR	110 f 36xl NR	167 f 36xl NR
otáčky krut. vřeténka / min	619 000	567 000	541 000
počet NZ / m	3 580	3 348	2 680
teplota I.zóny [°C]	195	190	205
teplota II.zóny [°C]	165	167,5	185
délzící poměr	1 : 1,662	1 : 1,666	1 : 1,756

Tvarování probíhalo na jednom pracovním místě a zkouška trvala podle jemnosti materiálu 18; 14,4, resp. 7,8 pracovních směn. Hadicový úplet byl zhotoven jednak v pořadí, v jakém byly cívky vytvarovány, a jednak tak, aby se vedle sebe dostaly úseky z časového hlediska nejrozdílnější.

Vyhodnocení obarvených úpletů na remisním fotometru ukázalo, že intenzita vybarvení ani fyzikálně-mechanické vlastnosti se v průběhu tvarování 12 kg zvlákňovacího návinu nemění. Po tomto zjištění bylo na jednom zvlákňovacím místě připraveno 72 kg PESH a obdobným způsobem byla hodnocena rovnoměrnost vlastností jednotlivých vytvarovaných návinů. S ohledem na časovou náročnost experimentu (36 dní) a provozní možnosti, byla tato zkouška provedena pouze pro materiál o jemnosti 110 dteř. Ani zde nebyly zjištěny žádné rozdíly v intenzitě vybarvení.

V provozních podmínkách tak bylo dokázáno, že v závislosti na čase se vlastnosti materiálu zvlákňovaného a tvarovaného na stejných místech nemění. Tento poznatek umožňuje podstatně zredukovat počet cívek hodnocených fotovoltovým systémem (v závislosti na hmotnosti cívek vyrobených z jednoho zvlákňovacího návinu). Předpokladem je samozřejmě důsledné dodržování programu pro nakládání vlákna z jednotlivých zvlákňovacích míst na tvarovací stroj a systém značení, který umožní sledování cívek vytvarovaných z jednoho návinu až po expedici.

Skutečnost, že při dodržení technologických podmínek se vlastnosti vlákna tvarovaného na jednom pracovním místě s časem nemění, ukazuje, že pružovitost je způsobena nejednotnými výkyvy technologických parametrů na samostatných tvarovacích místech. Přitom je třeba si uvědomit, že i když se kolísání jednotlivých parametrů pohybuje v povolených tolerancích, může se v důsledku komplexního působení, zejména při současném výskytu mezních odchylek, negativně projevit na vlastnostech materiálu. Nejvýznamnější vliv na vlastnosti tvarovaného vlákna má, jak již bylo uvedeno, teplota.

Vliv teploty I. a II. ohřevné zóny SIDT stroje FK-6 na základní vlastnosti tvarovaného PESH, tj. jemnost, relativní pevnost, tažnost, kontrakce kadeřením a pružovitost, byl vyšetřován v práci (155).

Jednotný předlohový materiál byl tvarován vždy na stejných místech jednoho tvarovacího stroje. Teplota I., resp. II. ohřív-

vacího tělesa se měnila v rozmezí $\pm 15^{\circ}\text{C}$ od doporučené teploty, ostatní parametry byly důsledně udržovány na hodnotách předepsaných pro běžný provoz (viz tab.7.1).

I když byl zvolen poměrně široký teplotní rozsah, výraznější odchylky v jemnosti, relativní pevnosti a tažnosti nebyly zjištěny.

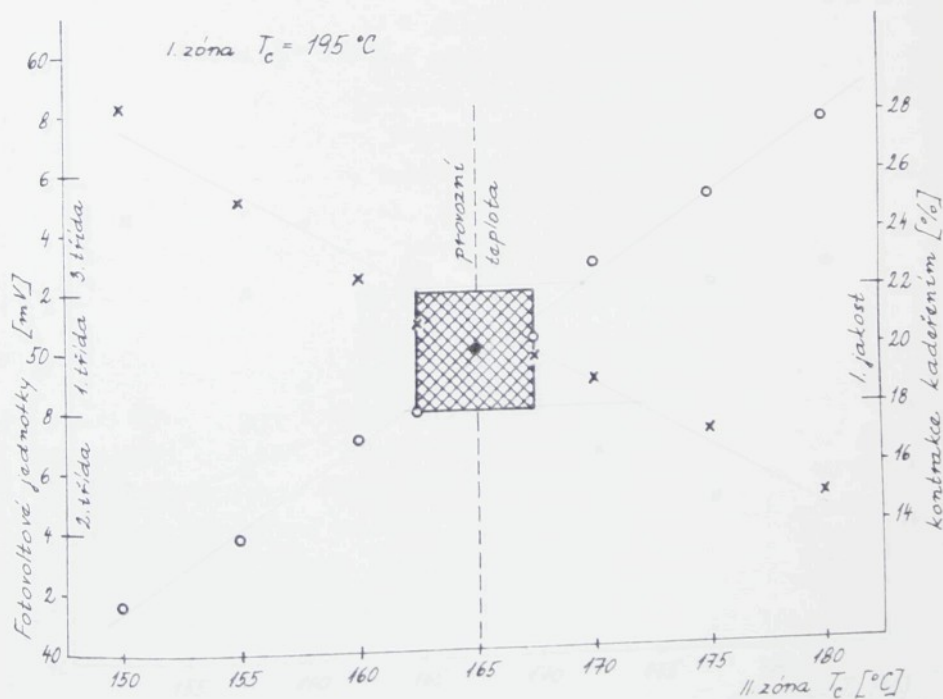
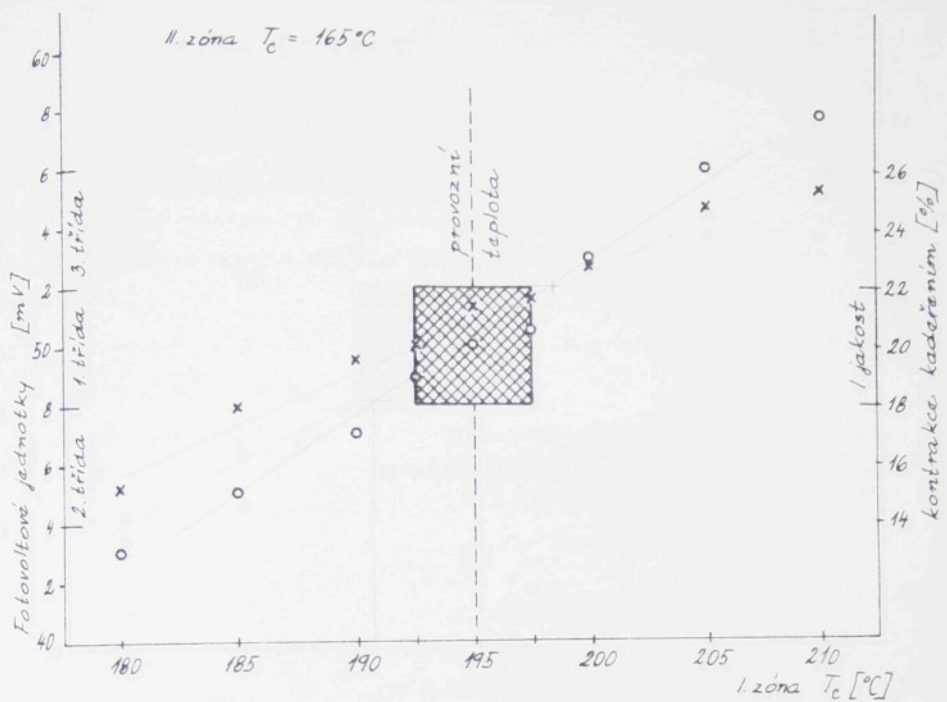
Vliv teploty I. a II. tělesa na intenzitu vybarvení a elasticitu vlákna vyjádřenou KK hodnotou byl značný a ilustrují jej obr. 7.1 - 7.3 .

Z těchto obrázků je patrné, v jakém rozmezí může kolísat teplota I., resp. II. zóny při zachování hodnot sledovaných jakostních parametrů stanovených pro I.kvalitu. Z hlediska pruhoovitosti je nutné, aby se většina materiálu vybarvovala středně intenzivně, tzn. odpovídala 1.fotovoltové třídě. Jak je vidět ze závislosti na obr. 7.1-3, je tato podmínka splněna při výkyvech nepřesahujících $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$ od nastavené provozní teploty. Touto diferencí vymezený teplotní rozsah se může samozřejmě poněkud měnit v důsledku současného kolísání teplot obou těles. V práci (156) bylo např. zjištěno, že teplotní výkyvy menší než $\pm 4^{\circ}\text{C}$ se na barvitelnosti materiálu neprojeví.

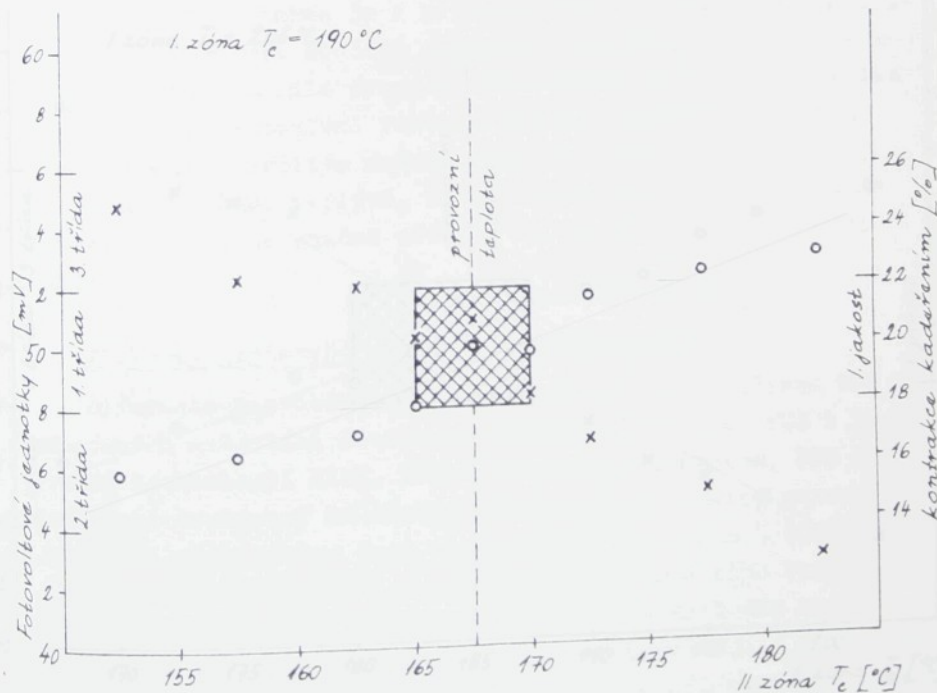
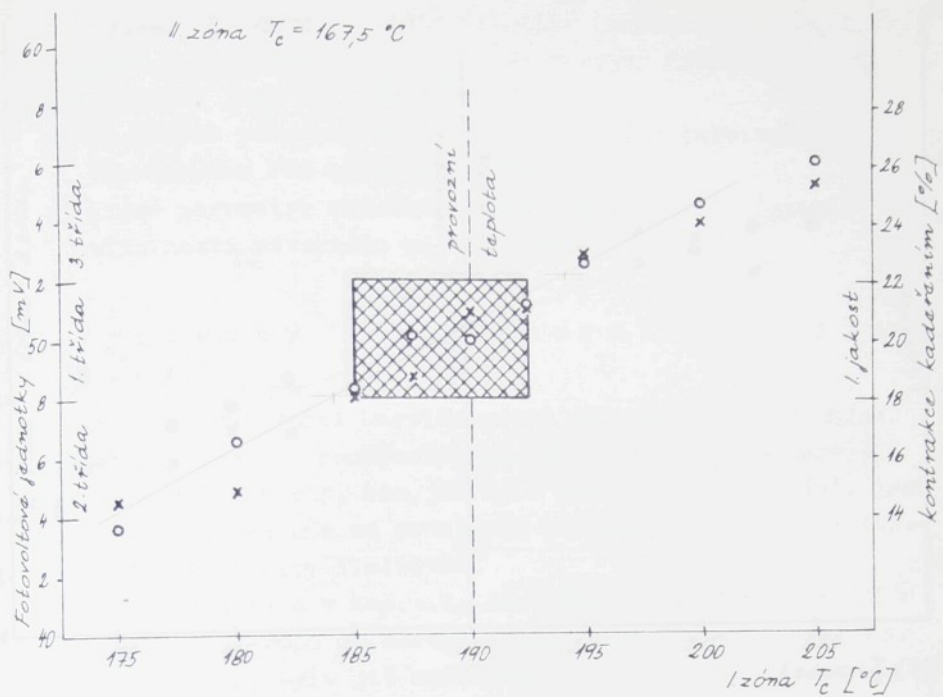
Vzhledem k tomu, že světelné signalizační zařízení zaznamenává výkyvy $\pm 1^{\circ}\text{C}$ od nastavené teploty, dá se předpokládat, že teplota ohřívacích těles se v doporučeném rozmezí pohybuje.

Příčinu pruhoovitosti je proto nutné hledat nejen v kolísání teplot ohřívacích těles, ale zejména v kolísání dalších parametrů, které ovlivňují výstupní teplotu vlákna. Je to např. nerovnoměrnost nánosu preparace, doba a míra kontaktu vlákna s tělesem, napětí vlákna, kolísání podávací rychlosti aj. (157). Pro vyšetření vlivu těchto parametrů lze použít tzv. termodiagnostické metody, při níž je teplota vlákna kontinuálně snímána a zapisována (158).

Správnost a účinnost stávajícího systému fotovoltové kontroly byla prověřena v práci (151) a její význam pro zařídění materiálu u výrobce vlákna je nepopíratelný. Je však třeba si uvědomit, že toto hodnocení je relativní, že jeho výsledek závisí na výběru standardu. Standardní cívka se definovaným postupem vybírá tak, aby vyhovovala střední intenzitě vybarvení vyráběné produkce. Jestliže tato podmínka není splněna, je nutné provést změnu standardu.



Obr. 7.1 Teplotní studie pro jemnost 84 dtex f 24x1 NR
 vliv na a) intenzitu vybarvení —○—
 b) KK hodnotu —x—



Obr. 7.2 Teplotní studie pro jemnost 110 dtex f 36x1 NR
 vliv na a) intenzitu vybarvení —○—
 b) KK hodnotu —x—

Cílem systematické studie kinetiky barvení při různých podmínkách bylo kvantifikovat proces barvení tvarovaných PES vláken. Chtěla jsem zjistit zejména

- a) za jakých podmínek se projeví rozdíly v barvitelnosti tvarovaného PES nejvýrazněji ;
- b) které parametry charakterizují rozdílné koloristické vlastnosti materiálu nejcitlivěji .

7.1 Výsledky laboratorního hodnocení

Aby bylo porovnání barvitelnosti při různých podmínkách co nejobjektivnější, používala jsem pro všechny experimenty materiál z jedné cívky, kde, jak bylo prokázáno (148, 154), jsou vlastnosti v celém návinnu prakticky shodné. Tím byl počet experimentů do jisté míry limitován.

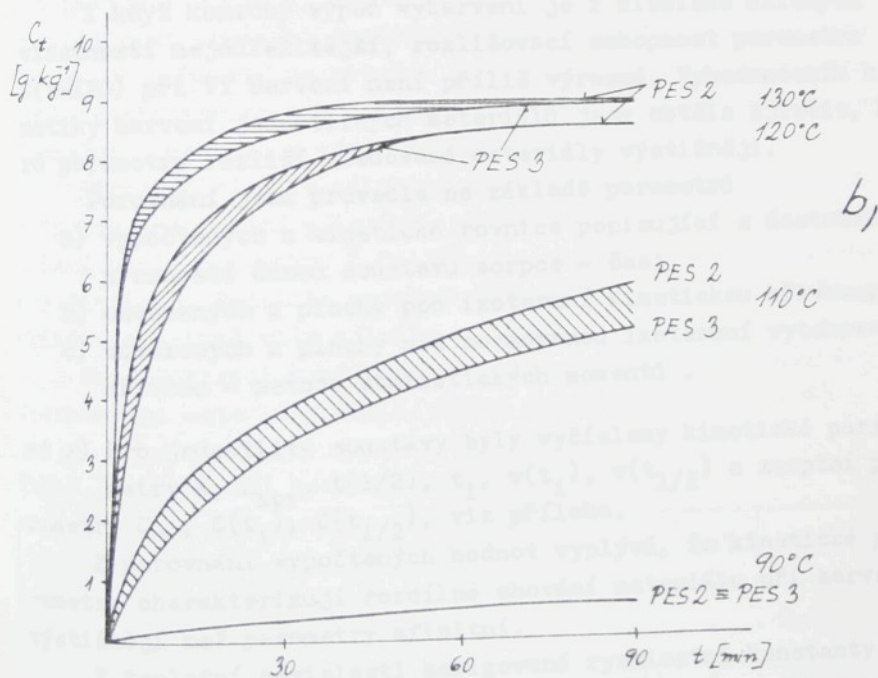
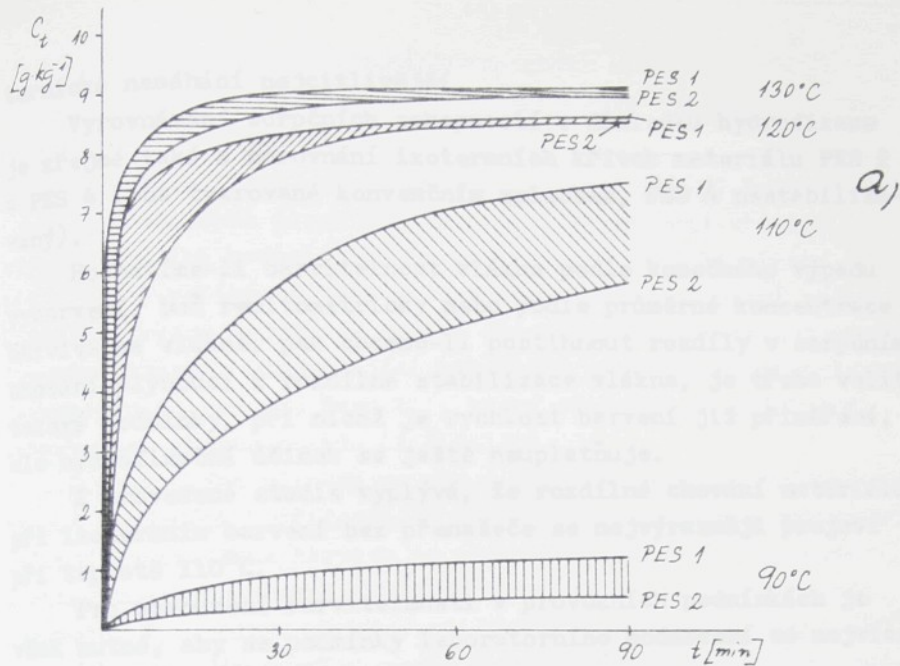
Jak jsem uvedla v kap.4.2, skutečnost, že simultánně dloužené - tvarované PESH je barvitelnější než PESH tvarované konvenčním způsobem, byla již mnohokrát nezávisle na sobě prokázána (40, 42, 44). Známa je i příčina, tj. rozdílná tepelná historie vlákna, která spočívá zejména v nižším stabilizačním účinku při kontinuálním procesu. Víme také, že na vlákno nelze pohlížet jako na pasivní faktor, ale že v průběhu barvicího procesu podléhá určitým změnám (75, 89 - 92).

Z těchto úvah vyplývá, že výsledek hodnocení koloristických vlastností je značně závislý na volbě experimentálních podmínek.

A Výsledky izotermní studie kinetiky barvení

Diference v průběhu izotermních kinetických křivek tří hodnocených materiálů ilustruje obr.7.4 . Materiál PES 1 je vyroben technologií SIDT, PES 2 konvenčním způsobem, PES 3 simultánně tvarovaný na stroji FK-4 a stabilizovaný parou. Z hlediska stabilizace jsou materiály PES 2 a PES 3 totožné.

Jak ukazuje obr.7.4, v průběhu vysokotepelného barvení se rozdíly v sorpční schopnosti materiálu v důsledku hydrofilizace značně vyrovnávají. Tuto skutečnost potvrzují i výsledky měření hustoty vláken namáhaných po dobu 60 min ve slepé barvicí lázni. I když rozdíly v obsahu krystalického podílu nejsou velké, je vidět, že simultánně tvarovaný materiál je na hydro-



Obr.7.4 Porovnání izotermních vybarvovacích křivek materiálu
 a) PES 1, PES 2
 b) PES 2, PES 3

termické namáhání nejcitlivější.

Vyrovňávání sorpčních schopností v důsledku hydrofixace je zřejmé také z porovnání izotermních křivek materiálu PES 2 a PES 4 (oba tvarované konvenčním způsobem, PES 4 nestabilizovaný).

Hodnotíme-li barvitelnost vlákna podle konečného výpadu vybarvení, buď remitometricky nebo podle průměrné koncentrace barviva na vlákně, pak chceme-li postihnout rozdíly v sorpčním chování plynoucím z rozdílné stabilizace vlákna, je třeba volit takové podmínky, při nichž je rychlost barvení již přiměřená, ale hydrofixační účinek se ještě neuplatňuje.

Z provedené studie vyplývá, že rozdílné chování materiálů při izotermním barvení bez přenašeče se nejvýrazněji projeví při teplotě 110°C.

Pro posouzení barvitelnosti v provozních podmínkách je však nutné, aby se podmínky laboratorního hodnocení co nejvíce přibližovaly praxi.

I když konečný výpad vybarvení je z hlediska užitných vlastností nejdůležitější, rozlišovací schopnost parametru $C(t=120)$ při VT barvení není příliš výrazná. Vyhodnocením kinetiky barvení jednotlivých materiálů jsem chtěla zjistit, které parametry rozliší sledované materiály výstižněji.

Porovnání jsem provedla na základě parametrů

- a) vypočtených z kinetické rovnice popisující s dostatečnou přesností danou soustavu sorpce - čas;
- b) odvozených z plochy pod izotermní kinetickou křivkou;
- c) odvozených z plochy nad normovanou izotermní vytahovací křivkou - metoda statistických momentů .

ad a) Pro jednotlivé soustavy byly vyčísleny kinetické parametry K , K_{kor} , $t(1/2)$, t_1 , $v(t_1)$, $v(t_{1/2})$ a sorpční parametry C_∞ , $C(t_1)$, $C(t_{1/2})$, viz příloha.

Z porovnání vypočtených hodnot vyplývá, že kinetické parametry charakterizují rozdílné chování materiálu při barvení výstižněji než parametry afinitní.

Z teplotní závislosti korigované rychlostní konstanty byly vypočteny aktivační parametry sorpce, podle kterých posuzujeme energetickou náročnost procesu a které jsou mírou vzrůstu rychlosti barvení s teplotou (tab.6.2).

I když rozdíly v E_A , resp. $E_A / \ln K_{kor}^0$ nejsou velké, je

zřejmé, že barvení simultánně tvarovaných materiálů PES 1, PES 5 a PES 6 probíhá spontánněji než barvení materiálů tvarovaných klasickým způsobem.

ad b) Pro jednotlivé uzlové časy ($t_{1/2}$, t_1 , $t=120$) byly zjištěny velikosti ploch pod izotermní vytahovací křivkou. Pro výpočet dalších hodnotících parametrů jsem použila plochu $L(t=120)$. Z velikosti této plochy jsem určila afinitní parametr $\bar{C}(0-120)$, který vyjadřuje stupeň obarvitelnosti vlákna v daném časovém rozmezí. Odpovídající kinetický parametr K_ω představuje reciprokou hodnotu času t_ω , který odpovídá na příslušné vybarvovací křivce pořadnici $\bar{C}(0-120)$.

Z grafického záznamu na obr.5.1 a 6.9, resp. vypočtených hodnot uvedených v příloze, je vidět, že rozlišovací schopnost střední koncentrace barviva ve vlákne $\bar{C}(0-120)$ je v porovnání s okamžitou koncentrací $C(t=120)$ větší. Citlivost kinetického parametru K_ω vynikne zejména při vyšších teplotách (120 a 130°C).

Jak jsem již uvedla, snahy o vyjádření barvitelnosti jedním parametrem nebyly zatím úspěšné (123, 124). Hodnotíme-li barvitelnost určitého souboru vláken vybraným barvivem nebo naopak jednoho vlákna různými barvivy, pak pořadí vytvořené na základě afinitních a kinetických parametrů není většinou jednoznačné a mění se v závislosti na teplotě.

Převažující vliv afinitní složky nebo kinetiky procesu v daných podmínkách zjistíme, porovnáme-li pořadí barvitelnosti určené podle parametru $\bar{C}(0-120)$, K_ω a $\bar{v}(0-t_\omega)$, který zahrnuje oba činitele. Jestliže koreluje pořadí $\bar{v}(0-t_\omega)$ s $\bar{C}(0-120)$, převládá v soustavě vliv afinity a naopak.

Pro ilustraci uvádím relace mezi hodnocenými simultánně tvarovanými materiály PES 1, PES 5 a PES 6 (tab.7.2 - 4).

Tab.7.2 Hodnocení podle parametru $\bar{C}(0-120)$

Materiál	90°C	Poř.	110°C	Poř.	120°C	Poř.	130°C	Poř.
PES 1	1,047	1	6,486	1	8,405	1	9,020	3
PES 5	0,409	3	5,538	3	8,350	2	9,068	1
PES 6	0,780	2	5,897	2	8,192	3	9,025	2

Tab.7.3 Hodnocení podle $K_w \cdot 10^2$

Materiál	90°C	Poř.	110°C	Poř.	120°C	Poř.	130°C	Poř.
PES 1	2,208	2	2,468	2	2,894	3	3,259	2
PES 5	2,433	1	2,300	3	3,758	2	4,612	1
PES 6	2,177	3	2,704	1	5,577	1	2,672	3

Tab.7.4 Hodnocení podle $\bar{v}(0-t_w)$

Mater.	90°C	Poř.	110°C	Poř.	120°C	Poř.	130°C	Poř.
PES 1	$2,311 \cdot 10^{-2}$	1	0,160	1	0,243	3	0,294	2
PES 5	$9,948 \cdot 10^{-3}$	3	0,127	3	0,314	2	0,418	1
PES 6	$1,651 \cdot 10^{-2}$	2	0,159	2	0,457	1	0,241	3

Je zřejmé, že při teplotách do 110°C převažuje vliv afinity, tzn. že za těchto podmínek je směrodatné rozlišení podle sorpčních parametrů, při teplotách vyšších má převažující vliv kinetika procesu.

Celkovou relativní rychlost barvení udává parametr $\bar{v}$. Pořadí barvitelnosti celého souboru testovaných materiálů podle tohoto parametru je v relaci s pořadím zjištěným metodou statistických momentů I.řádu (viz dále).

Výhoda této metody spočívá zejména v tom, že

- nevyžaduje znalost rovnovážné koncentrace barviva ve vláknech;
- nemusí být spjata s kinetickou rovnicí barvení;
- hodnotící parametry jsou odvozeny z celého průběhu barvení a vedle konečného výpadu vybarvení umožňují kvantitativně porovnat jednotlivé soustavy v rannějších stádiích procesu, kde se rozdílné chování materiálu projevuje nejvýrazněji.

ad c) I když metoda momentů patří mezi nejstarší postupy pro odhad parametrů a je z výpočetního hlediska velmi jednoduchá, byla s nástupem výpočetní techniky zcela vytlačena metodou maximální věrohodnosti.

Z odvození uvedeného v kap.6.2.2 (131) vyplývá, že při použití metody statistických momentů I.řádu stačí stanovit pouze velikost plochy nad normovanou izotermní vytahovací křivkou. To lze provést buď výpočtem (rov.6.22, resp. 6.25) nebo přímo z grafického záznamu (planimetricky, gravimetricky apod.).

Statistický moment λ představuje nejen velikost této plochy, ale zároveň má význam střední doby, za kterou prošly částice barviva přes povrch vlákna, tzn. že vedle $t_{1/2}$, t_1 , t_w je možno jej chápat jako další uzlový čas barvení. Pomocí parametru λ lze také odhadnout rychlostní konstantu v kinetické rovnici vytahovacího způsobu barvení, resp. difúzní koeficient (125).

Z obr.6.14 - 6.16 je vidět, že statistický moment λ a jemu odpovídající parametry C_λ a $\bar{v}(0-\lambda)$ rozlišují jednotlivé materiály nejcitlivěji.

Také hodnocení materiálů podle aktivačních energií vypočtených z teplotní závislosti K_λ je jednoznačné (viz tab.6.3).

Všechny tři metody jsem použila také pro hodnocení barvitelnosti materiálu PES 1 barveného v jedné lázni s doprovodným materiálem PES 2, resp. PES 3.

Tuto kombinaci jsem zvolila úmyslně proto, abych zjistila

- a) co je příčinou zvýraznění rozdílů v konečném výpadu vybarvení;
- b) do jaké míry lze z výsledků barvení jednotlivých materiálů samostatně usuzovat, jak se budou vzájemně ovlivňovat ve společné barvicí lázni (relace mezi hodnotami parametrů charakterizujících chování materiálu barveného samostatně a ve směsi ilustrují sloupkové diagramy na obr.5.1, 6.9 - 6.12, 6.13 - 6.16).

Z rozboru získaných výsledků vyplývá, že při barvení ne-jednotného materiálu v jedné lázni se vzájemné působení projevuje jak v sorpční schopnosti, tak i rychlosti barvení. Diference v konečném výpadu vybarvení $\Delta C(t=120)$ se více než zdvoj-

násobí, a to, což je pro všechny soustavy charakteristické, při nižším celkovém vyčerpání lázně. Rozdíly v hodnotách kinetických parametrů jsou za podmínek, kdy v soustavě převažuje teplotní vliv (120 a 130°C) ještě větší.

Na základě těchto zjištění by se zdálo, že příčinu zvýraznění nejednotnosti materiálu lze jednoduše vysvětlit tím, že spontánněji barvitelný materiál PES 1 se barví na úkor materiálu doprovodného.

Porovnáme-li však relace mezi jednotlivými parametry v závislosti na teplotě, je vidět, že toto vysvětlení potvrzují pouze výsledky barvení při nejvyšší studované teplotě (130°C), avšak zobecnit se nedá. Např. při teplotě 110°C jsou hodnoty $C(t=120)$, resp. $\bar{C}(0-120)$ nižší i pro materiál PES 1. Převládá-li v soustavě vliv kinetiky, lze z výsledků barvení jednotlivých materiálů velmi dobře odhadnout, jak se budou ovlivňovat ve společné lázni.

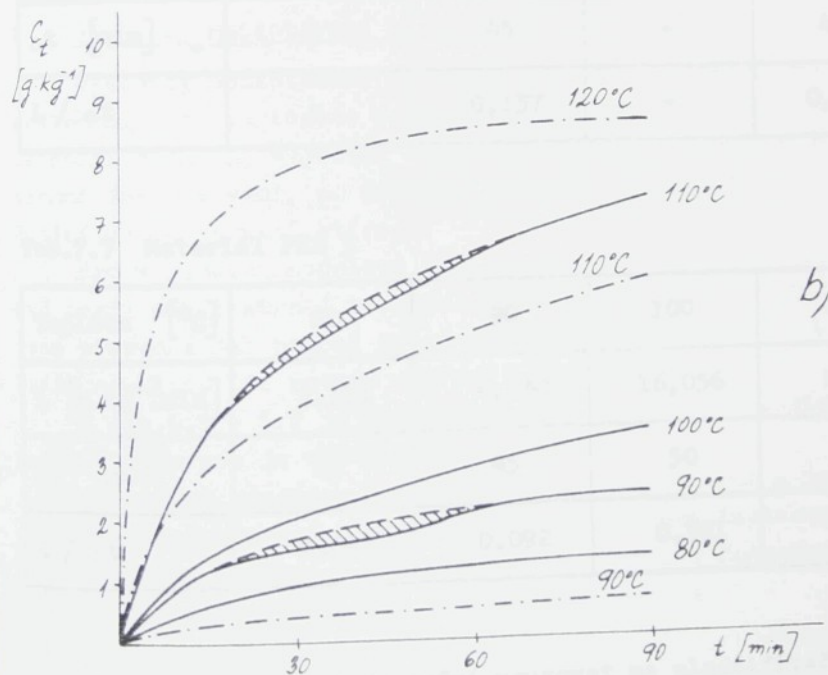
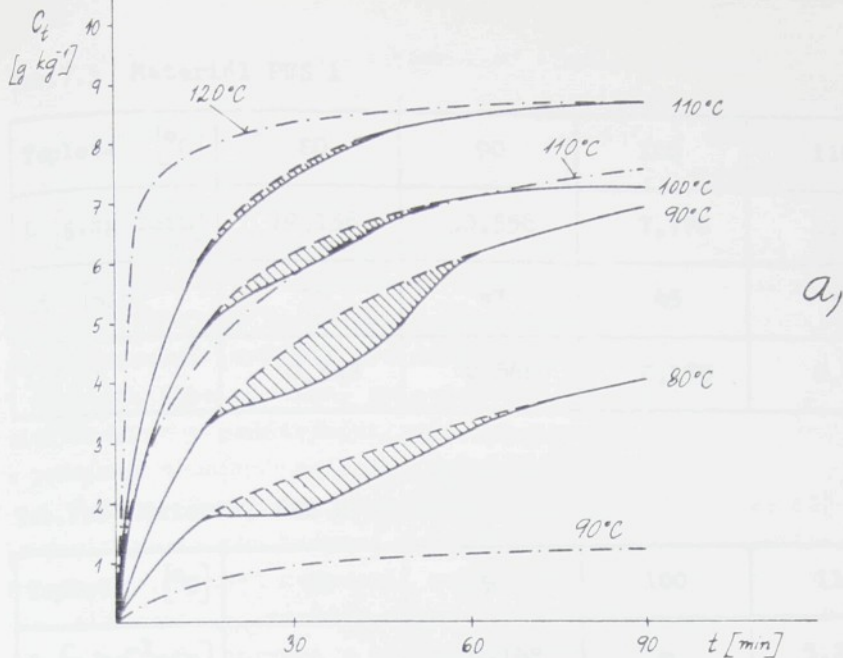
Vliv afinitní složky, který se uplatňuje zejména při nižších teplotách barvení, vyvolává určitý synergický efekt, kterým je možno vysvětlit i vyšší koncentraci barviva v lázni po skončeném barvení.

Barvení materiálu ve společné lázni má své opodstatnění při třídění (např. při fotovoltové kontrole), ale pro hodnocení barvitelnosti, i když ji vztahujeme k vybranému standardu, je z výše uvedených důvodů nelze doporučit.

B Výsledky přenašečové studie

Další série experimentů byla zaměřena na vyšetření vlivu přenašeče. Porovnání izotermních vytahovacích křivek materiálů PES 1 a PES 2 při izotermním barvení s přenašečem a bez přenašeče ilustruje obr.7.5 .

Citlivost dané soustavy k přidávku přenašeče jsem hodnotila zejména podle konečného výpadu vybarvení (výpočet parametru Z z rov.6.27). Pro úplnost jsem kvantitativně vyhodnotila plochy vymezené experimentálně získanou a vypočtenou ("ideální") sorpční křivkou. Jejich velikost je závislá nejen na diferenci mezi oběma křivkami, ale také na tom, v jakém časovém rozmezí se prodleva projevuje. Zjištěné hodnoty jsou uvedeny v tab.7.5 - 7.7 .



Obr.7.5 Porovnání izotermních vytahovacích křivek při barvení
s přenašečem (—) a bez přenašeče (---)
a) materiál PES 1
b) materiál PES 2

Tab.7.5 Materiál PES 1

Teplota [°C]	80	90	100	110
L [g.kg ⁻¹ .min]	19,156	30,356	7,778	2,156
Δt [min]	55	47	45	30
L / Δt	0,348	0,646	0,173	0,072

Tab.7.6 Materiál PES 2

Teplota [°C]	80	90	100	110
L [g.kg ⁻¹ .min]	-	6,148	-	5,250
Δt [min]	-	45	-	47
L / Δt	-	0,137	-	0,112

Tab.7.7 Materiál PES 3

Teplota [°C]	80	90	100	110
L [g.kg ⁻¹ .min]	2,111	4,130	16,056	8,516
Δt [min]	45	45	50	36
L / Δt	0,047	0,092	0,321	0,236

Z velikosti ploch je možné usuzovat na plastifikační účinek přenašeče na vlákno; dobu prodlevy lze považovat za míru snadnosti vytěsňování primárně sorbovaného přenašeče následně difundujícím barvivem (134).

Výsledky obou způsobů hodnocení (podle parametru Z a velikosti ploch) ukazují, že struktura simultánně tvarovaného materiálu je pro přenašeč mnohem přístupnější a dosažená změna jemné struktury je podstatně větší než u materiálu tvarovaného konvenčním způsobem.

Rozdílná citlivost materiálu k přidavku přenašeče je výrazná zejména při teplotách do 100°C . Z charakteru sorpčních křivek je zřejmé, že přídavek přenašeče má své opodstatnění i při VT barvení (zvláště pro simultánně tvarovaný materiál). V důsledku jeho působení se podstatně snižuje rychlost natahování barviva v počátečních stádiích barvení, což je jednou z podmínek dosažení egálního vybarvení.

Funkce přenašeče jako egalizačního prostředku se může projevit pouze při barvení dokonale vytříděného materiálu. Jinak se pruhovitost zvýrazní, neboť jak ukázala provedená studie, difference v konečném výpadu vybarvení jednotlivých materiálů jsou při barvení s přenašečem největší.

C Výsledky neizotermní kinetiky barvení

Výsledky neizotermní kinetiky barvení potvrzují známou skutečnost, že za těchto podmínek se projeví rozdíly v barvitelnosti nejméně. Největší diferenci vykazují křivky v neizotermní fázi barvení, po dosažení konečné teploty se s prodlužující dobou barvení stírají.

Pro vyjádření modelové závislosti $f(C_t, C_{\infty})$ jsem použila dvě rozdílné kinetické rovnice (rov.6.4 a 6.6) a vyhodnocení jsem provedla jak pomocí programovatelného počítače, tak i řešením soustavy tří rovnic a třech neznámých.

Z tab.6.5 - 6.7 je vidět, že mezi hodnotami vypočtených parametrů sorpce je velmi blízká korelace.

Citlivost soustavy k teplotě lze posoudit také z poměru ploch pod neizotermní a odpovídající vypočtenou izotermní křivkou. Výsledky uvedené v tab.6.8 jsou v relaci s hodnotami aktivních energií vypočtenými z kinetické rovnice.

Výsledky předložené práce lze stručně shrnout takto:

- 1) Při izotermním barvení bez přenašeče se rozdílná sorpční schopnost tvarovaných vláken projeví nejvýrazněji při teplotě 110°C; při vyšších teplotách se rozdíly v důsledku hydrofixačního účinku barvicí lázně stírají.
- 2) Vzájemné ovlivňování materiálů při barvení ve směsi se mění v závislosti na teplotě. Z výsledků barvení ve společné lázni se nedá jednoznačně posoudit, jak bude probíhat barvení jednotlivých materiálů samostatně. Barvení v jedné lázni je nezbytné při kontrole jednotnosti materiálu za účelem třídění, ale pro kvantitativní hodnocení barvitelnosti je nelze doporučit.
- 3) Výsledky barvení jednotlivých materiálů s přenašečem ukazují, že za těchto podmínek se projeví rozdíly (ať už sledujeme kinetiku procesu nebo konečný výpad vybarvení) nejvíce. Pro porovnání barvitelnosti určitého souboru vzorků se jeví jako nejvhodnější.
- 4) Při neizotermním barvení bez přenašeče (které je praxi nejbližší) jsou difference v konečném výpadu vybarvení nejmenší. Nejednotnost, způsobená rozdílnou tepelnou historií vlákna, se projeví poněkud výrazněji v průběhu sorpční křivky v neizotermní fázi barvení.
- 5) Výsledky kvantitativního popisu jednotlivých soustav ukazují, že při hodnocení barvitelnosti je, vedle konečného výpadu vybarvení, důležité studovat i kinetiku procesu, neboť právě v hodnotách kinetických parametrů se projeví strukturální rozdíly vláken nejvíce.
- 6) Vyhodnocení kinetiky barvení jsem provedla třemi způsoby:
 - a) na všechny soustavy jsem aplikovala kinetickou rovnici, která popisovala experimentálně zjištěná data s dostatečnou přesností;
 - b) jednotlivé soustavy jsem posuzovala podle parametrů odvozených z plochy pod izotermní vytahovací křivkou;
 - c) použila jsem metodu statistických momentů I. řádu (plocha nad normovanou izotermní křivkou).

I když výsledky všech tří metod byly v relaci, nejvýraz-

nější rozlišení poskytla metoda statistických momentů. Její výhoda spočívá nejen v největší citlivosti, ale zejména v tom, že

- nevyžaduje znalost rovnovážné koncentrace C_{∞}
- nemusí být spjata s kinetickou rovnicí barvení
- i když vychází z celého průběhu barvení, dovoluje kvantitativně hodnotit proces v počátečních fázích, kdy rychlost natahování je největší a kde se sorpční kinetické křivky svým průběhem nejvíce liší (platí i pro metodu ad b)

Zanedbatelné není ani, že při využití ploch pod, resp. nad kinetickou křivkou se při vyhodnocení potlačuje vliv experimentálních chyb (výhoda integrace).

Domnívám se, že tento způsob hodnocení je možno považovat za určitý kompromis mezi přístupem výzkumného pracovníka a barvíře - praktika, je pro svou jednoduchost velmi dobře použitelný pro běžně vybavené laboratoře zpracovatelských závodů.

- 7) V provozních podmínkách byl sledován vliv času a teploty I. a II. ohřevné zóny na vlastnosti tvarovaného hedvábí.

Poznatek, že vlastnosti materiálu, vytvarovaného z jednoho zvláknovacího návinu na jednom pracovním místě, se s časem nemění, umožňuje (po zavedení určitých organizačních opatření) značně zredukovat počet cívek kontrolovaných foto-voltovým systémem.

Výsledky teplotní studie ukazují, že z hlediska zabezpečení provozní jistoty nestačí jen dbát na dodržování teploty I. a II. ohřevné zóny, ale že je nutné vyšetřit souvislosti mezi kolísáním dalších technologických parametrů a výstupní teplotou vlákna, neboť ta je určující.

L i t e r a t u r a

- 1) Kubiś, W.: Technik Włokienniczy, 1976, č.12, 307
- 2) Hes, L., Ursíny, P., Usenko, V.A., Vieth, H.: Stroje a technologie tvarování I, skriptum VŠST, Liberec 1981
- 3) Lebeda, F.: Textil 33 (1978), č.5, 163
- 4) Kratochvílová, M.: Vlnařský informativní přehled 29 (1979), č.1, 41
- 5) Peperelkin, K.E.: Chem. vlákna 23 (1973), 71
- 6) Petuchov, B.V.: Poliefirnyje volokna, Chimija, Moskva 1976
- 7) Hearle, J.W.S., Peters, R.M.: Fibre Structure, Butterworths, Manchester 1963
- 8) Kudrna, M.: Informativní přehled 2/3, 1980, VÚP Brno
- 9) Peterlin, A.: Macromolecular Chemistry 8, Lectures presented at the International Symposium on Macromolecules, Helsinki 1972, Butterworths, London
- 10) Ward, I.M.E.: Structure and Properties of Oriented Polymers, Appl. Sci. Publ., London 1975
- 11) Prevorsek, D.C. a kol.: Text. Res. J. 47 (1977), 107
- 12) Peterlin, A.: Text. Res. J. 42 (1972), 20
- 13) Prevorsek, D.C.: Text. Res. J. 47 (1977), 43
- 14) Bourriot, P., Jacquemart, J., Sotton, M.: Bull. Sci. Inst. Text. France 6 (Jan-Mar 1977), 9
- 15) Deupora, B.L., Sinha, T.B., Varma, D.S.: Text. Res. J. 47 (1977), 267
- 16) Lacko, V.: Výroba a vlastnosti polyesterových vláken, Alfa, Bratislava 1968
- 17) Pikler, A.: Chemické a fyzikálne procesy prípravy syntetických vláken, skriptum SVŠT, Bratislava 1982
- 18) Huisman, R., Heuvel, H.M.: J. Appl. Polym. Sci. 22 (1978), 943
- 19) Lindenmeyer, F.H.: Text. Res. J. 50 (1980), 395
- 20) Shealy, O.L., Kitson, R.E.: Text. Res. J. 45 (1975), 112

- 21) Lünenschloss, J.: Chemiefasern / Textilindustrie 23 (1973), 1067
- 22) Petzold, S., Kulesa, J.: Textiltechnik 32 (1982), 428
- 23) Jambrich, M.: Doktorská disertační práce, SVŠT Bratislava 1976
- 24) Geller, V.E. a kol.: Chim. volokna, 1980, č.3, 10
- 25) Jambrich, M., Diačík, I.: Chem. vlákna 32 (1982), 153
- 26) Griбанov, S.A., Ajzenštejn, E.M.: Chim. volokna, 1981, č.3, 8
- 27) Fusek, K., Hurt, V.: Chem. vlákna 32 (1982), 189
- 28) Lünenschloss, J.: Textiltechnik 32 (1982), 232
- 29) Hearle, J.W.S., Miles, L.W.C.: The Setting of Fibres and Fabrics, Merrow, England, 1971
- 30) Ferry, F.D.: Viscoelastic Properties of Polymers, J. Wiley, New York 1970
- 31) Heidemann, G., Berndt, H.J.: 12.mezinárodní kongres o chemických vláknech, Dornbirn 1973
- 32) Maynard, W.M.: Amer. Dyestuff Rep. 69 (1980), 34
- 33) Valk, G.: 11.mezinárodní kongres o chemických vláknech, Dornbirn 1972
- 34) Dismore, P.F., Statton, W.O.: J. Polymer. Sci., C 13 (1966), 133
- 35) Koenig, J.L., Hannon, M.J.: J. Macromol. Sci., B 1 (1967), 119
- 36) Gupta, V.B., Kumar, M.: J. Polym. Sci. Phys. 17 (1979), 1307
- 37) Gupta, V.B., Kumar, M.: Text. Res. J. 45 (1975), 382
- 38) Gupta, V.B., Amirtharaj, J.: Text. Res. J. 46 (1976), 785
- 39) Lünenschloss, J., Fischer, K.: 17.mezinárodní kongres o chemických vláknech, Dornbirn 1978
- 40) Weinsdoerfer, H., Egbers, G.: Text. Res. J. 45 (1975), 654
- 41) Hladík, V., Jež, J.: Stručný pohled na některé problémy nejrozšířenějších způsobů mechanicky tvarova-

ných chemických hedvábí. In.: Spiškové textilní stroje, Dům techniky ČVTS Ústí n. Labem, Liberec 1977

- 42) Morris, W.J.: 16. mezinárodní kongres o chemických vláknech, Dornbirn 1977
- 43) Cieniewska, M., Ratajska, M.: Przegl. Włok. 33 (1979), 597
- 44) Warwicker, J.O.: 17. mezinárodní kongres o chemických vláknech, Dornbirn 1978
- 45) Ghosh, S., Wolhar, J.: Text. Res. J. 51 (1981), 373
- 46) Tucker, P., Johnson, D., Dobb, M., Sikorski, J.: Text. Res. J. 47 (1977), 29
- 47) Jacquemart, J., Sotton, M., Bouriot, P., Ambroise, G., Guigal, R., Lyonnet, A.: Bull. Sci. Inst. Text. France 4 (1975), 315
- 48) Blažej, A., Šutá, Š.: Vlastností textilních vláken, Alfa, Bratislava 1982
- 49) Vickerstaff, T.: Physical Chemistry of Dyeing, Interscience Publishers, New York 1950
- 50) Bird, C.L., Manchester, F., Harris, P.: Farad Soc. Discussions 16 (1954), 85
- 51) Nunn, D.M., Ed.: The Dyeing of Synthetic-polymer and Acetate Fibres, Bradford, Dyers Company Publications Trust, 1979
- 52) McDowel, W.: Text. Chem. Col. 10 (1978), 131
- 53) Schuller, J.M.: Text. Chem. Col. 14 (1982), 1
- 54) Leube, H.: Textilbetrieb, Bd 100 (1982), 63
- 55) Milicevic, B., McGregor, R.: Helvetica Chimia Acta 49 (1966), 1302
- 56) McGregor, R.: J. Soc. D. Col. 82 (1966), 450
- 57) Schollmeyer, E., Heideman, G., Treptau, G.: Textilveredlung 16 (1981), 147
- 58) Peters, R.H.: Textile Chemistry, Vol. III, Elsevier, Amsterdam 1975
- 59) Peters, R.H., Ingamells, W.: J. Soc. D. Col. 89 (1973), 397

- 60) Weigmann, H.D. a kol.: Text. Res. J. 46 (1976), 574
- 61) Donze, J.J., Viallier, P., Freytag, R.: Bull. Sci. Inst.
Text. France 4 (1975), 129
- 62) Marfells, H., Kassenbeck, P.: Chemiefasern / Textilindustrie
30/82 (1980), 894
- 63) Dumbleton, J.H., Bell, J.P., Murayama, T.: J. Appl. Polym.
Sci. 12 (1968), 2491
- 64) Haward, R.N., Ed.: The Physic of Glassy Polymers, Applied
Science Publ., London 1973
- 65) Hori, T., Sato, Y., Shimizu, T.: J. Soc. D. Col. 97 (1981),
6
- 66) Militký, J., Všíanský, J., Sládeček, A.: Chem. vlákna 29
(1979), 118
- 67) Gacen, J., Maillo, J., Bordas, J.: Bull. Sci. Inst. Text.
France 6 (1977), 155
- 68) Galil, F.: Text. Res. J. 43 (1973), 615
- 69) Gacen, J.: Melliand Textilber. 61 (1980), 187
- 70) Jellinek, G., Ringens, W., Heidemann, G.: Ber. Bunsenges
Physik Chem. 74 (1970), 924
- 71) Valk, G., Jellinek, G., Schröder, U.: Text. Res. J. 50
(1980), 46
- 72) Schröder, U., Valk, G.: Progr. Colloid / Polymer Sci. 66
(1979), 119
- 73) Fuhrmann, J.: Ber. Bunsenges Phys. Chem. 83 (1979), 303
- 74) Valk, G., Bunthoff, K.: Chemiefasern / Textilindustrie
29/81 (1979), 334
- 75) Leube, H.: AATCC Nat. Tech. Conf., 1980, 169
- 76) Prati, G.: Tintoria, 1979, č.4, 102
- 77) Marwin, D.N.: J. Soc. D. Col. 70 (1954), 16
- 78) Porter, J.J., White, M.: Amer. Dyestuff Rep. 63 (1974), 31
- 79) Warwicker, J.O.: J. Soc. D. Col. 88 (1972), 142
- 80) Roth-Walraf, H.A., Valk, G.: Textil Praxis 31 (1976), 905
- 81) Matyi, R.J., Crist, B.: J. Macromol. Sci. Phys., B 16 (1979)

- 82) Bird, C.L., Boston, W.S.: The Theory of Coloration of Textiles, Dyers Comp. Publ. Trust, Bradford 1975
- 83) Statton, W.O.: J. Polym. Sci. Symp., C 32 (1971), 219
- 84) Gupta, V.B., Kumar, M., Gulrajani, M.L.: Text. Res. J. 45 (1975), 463
- 85) Donze, J.J., Bouchet, G., Freytag, R., Chabert, J., Schneider, R., Viallier, P.: J. Soc. D. Col. 91 (1975), 336
- 86) Maynard, W.M.: Amer. Dyestuff Rep. 69 (1980), 34
- 87) Willingham, W.L.: Teinture et Apprets, No 146, (1975), 2
- 88) Goldin, M.: Modern Textiles, (1977), 20
- 89) Lipp-Symonowicz, B.: Melliand Textilber. 60 (1979), 506
- 90) Gulrajani, M.L., Saxena, R.K., Sengupta, A.K.: Text. Res. J. 49 (1979), 474
- 91) Gulrajani, M.L., Saxena, R.K., Sengupta, A.K.: Text. Res. J. 50 (1980), 589
- 92) Snaitmann, D., Fiebig, D., Herlinger, H.: Melliand Textilber. 63 (1982), 40
- 93) Silkstone, K.: Rev. Progress Coloration, Vol. 12 (1982), 23
- 94) Turner, R.: Text. Chem. Col. 12 (1980), 296
- 95) Schreiner, G.: Textiltechnik 24 (1974), 300, 353
- 96) Ingamells, W., Sherkat, H.: J. Soc. D. Col. 93 (1977), 448
- 97) Roberts, G.A.F., Solanki, R.K.: J. Soc. D. Col. 95 (1979), 427
- 98) Ingamells, W., Yabani, A.: J. Soc. D. Col. 93 (1977), 417
- 99) Ingamells, W., Yabani, A.: J. Appl. Polymer. Sci. 22 (1978), 1583
- 100) Ingamells, W.: J. Soc. D. Col. 96 (1980), 446
- 101) Ricker, J., Terlinder, M.: Melliand Textilber. 56 (1975), 566
- 102) Gulrajani, M.L., Saxena, R.K.: J. Soc. D. Col. 95 (1979), 330

- 103) Kryštofek, J., Militký, J.: Textil 37 (1982), 55
- 104) Peters, R., Ingamells, W.: J. Soc. D. Col. 89 (1973), 397
- 105) Roberts, G.A.F., Solanki, R.K.: J. Soc. D. Col. 97 (1981), 220
- 106) Knox, B.M., Weigmann, H.D., Scott, M.G.: Text. Res. J. 45 (1975), 203
- 107) Weigmann, H.D. et al.: Text. Res. J. 46 (1976), 574
- 108) Moryganov, A.P., Bliničeva, I.B., Melnikov, B.N.: IVUZ, Chim. i chim. technol. 20 (1977), 575
- 109) Moore, R.A.F., Weigmann, H.D.: AATCC Nat. Tech. Conf., 1980, 185
- 110) Matkovsky, R.D., Weigmann, H.D., Scott, M.G.: Text. Chem. Col. 12 (1980), 55
- 111) Moore, R.A.F., Weigmann, H.D.: Text. Chem. Col. 13 (1981), 70
- 112) Vaníček, J.: soukromé sdělení
- 113) Filipi, P., Heran, J.: Sborník přednášek z XII. Aktivu vláknářů, České Budějovice, 1976
- 114) Hirasawa, Y., Matsumura, S.: Sen-i-Gakkaishi, Vol. 31 (1975), č. 5, T-175, 59
- 115) Rais, J. a kol.: Kinetika barvení vláken, zpráva o řešení DÚ IV-1-2/4-03, VŠST Liberec, 1978
- 116) Schönefeld, H.: Textiltechnik 27 (1977), 106
- 117) Rais, J., Militký, J.: Chem. prům. 27 (1977), 301
- 118) Eppers, J.N., Urbanik, A.: Text. Chem. Col. 7 (1975), č. 9, 44/157
- 119) Rys, P., Zollinger, H.: Leitfaden der Farbstoffchemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1970
- 120) Vickerstaff, T.: The Physical Chemistry of Dyeing, 2-nd Edn., Oliver & Boyd, London-Edinburgh, 1954
- 121) Rais, J.: Chem. prům. 23 (1973), 127
- 122) Hladík, V.: Základy teorie barvení, SNTL - Alfa, Praha - Bratislava, 1968

- 123) Hladík, V.: Wiss. Zeitschr. der TU Dresden 17 (1968),
Heft 5, 10
- 124) McDowell, W., Weingarten, R.: Melliand Textilber. 50 (1969),
59, 814
- 125) Rais, J., Militký, J.: Chem. prům. 32 (1982), 87
- 126) Rais, J.: Deutsche Textiltechnik 16 (1966), 721
- 127) Kol.: Inf. přehled VÚV Brno 20 (1960), č. 12, 15
- 128) Srovnání barvitelnosti různých PES vláken disperzním bar-
vivem, výzkumná zpráva HÚ P-05-121-001-09,
VŠST Liberec, 1972
- 129) Hodnocení disperzních barviv, výzk. zpráva DÚ HÚ P-05-
-121/2-2, VŠST Liberec, 1972
- 130) Zikánová, A., Kočiřík, M., Dubský, J.: Chem. zvesti 29 (3),
(1975), 312
- 131) Zikánová, A., Kočiřík, M.: Coll. Czech. Chem. Commun. 36
(1971), 1225
- 132) Kočiřík, M., Zikánová, A.: Chem. zvesti 29 (3), (1975),
361
- 133) Hill, A.V.: Proc. Roy. Soc., B 104 (1928), 39
- 134) Roberts, G.A.F., Solanki, R.K.: J. Soc. D. Col. 95 (1979),
226
- 135) Rais, J.: Základní barvířské výpočty, SNTL Praha, 1968
- 136) Hill, A.V.: Proc. Roy. Soc., B 104 (1928), 39
- 137) Wilson, A.H.: Phil. Mag. 39 (1948), 48
- 138) Crank, J.: The Mathematics of Diffusion, Oxford Univ.
Press, 1970
- 139) Vickerstaff, T.: The Physical Chemistry of Dyeing, Oliver
and Boyd, London-Edinburg, 1954
- 140) Patterson, D., Sheldon, R.P.: Trans. Far. Soc. 55 (1959),
1254
- 141) Cegarra, J., Puente, P.: Text. Res. J. 36 (1966), 134
- 142) Cegarra, J., Puente, P.: Text. Res. J. 37 (1967), 343
- 143) Rais, J.: Kinetika barvení vláken, zpráva o řešení DÚ IV-
-1-2/4-03, VŠST Liberec, 1980

- 144) McGregor, R., Peters, R.H., Ramachandran, C.R.: J. Soc. D. Col. 84 (1968), 9
- 145) Dewar, M.J.S.: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, ruský překlad, s.360, Izd. Mir, Moskva 1972
- 146) Sládeček, A.: XIII. aktiv vláknářů, České Budějovice, 1978
- 147) Militký, J., Všíanský, J., Sládeček, A.: Chemická vlákna 29 (1979), 118
- 148) Brklová, A., Lebeda, F.: XVI. celostátní koloristická konference, Pardubice, 1981
- 149) Brklová, A.: Textil 37 (1982), 15
- 150) Říhová, R.: XVIII. celostátní koloristická konference, Pardubice, 1983
- 151) Brklová, A., Přikryl, J.: XVIII. celostátní koloristická konference, Pardubice, 1983
- 152) AKZO Engineering by Arnhem: Photovolt measuring, 1976
- 153) Madzin, M.: Organizácia fotovoltovej kontroly v n.p. Chemlon, Humenné, 1979
- 154) Rusínáková, N.: Posouzení výkyvu vlastností polyesterového vlákna tvarovaného v n.p. Chemlon Humenné ličenční technologií, diplomová práce, VŠST Liberec, 1981
- 155) Zákucká, M.: Vliv teploty I. a II. fixační zóny tvarovacího stroje FK-6 na základní vlastnosti tvarovaného PES hedvábí, diplomová práce, VŠST Liberec, 1982
- 156) Laube, K.H.: Interkolor "75", Bratislava, 1975
- 157) Hes, L.: Chem. vlákna 28 (1978), 27
- 158) Hes, L.: Chem. vlákna 29 (1980), 185

PŘÍLOHY

Teplota barvení

T_c	$[^{\circ}\text{C}]$	90	110	120	130
T	$[\text{K}]$	363,15	383,15	393,15	403,15

Chyby interpretace

χ	$[\%]$	2,13	2,01	1,07	0,64
$\max \chi $	$[\%]$	10,50	5,98	1,97	1,33

Kenstanty rovnice

C_{∞} vyp	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}]$	1,565	8,170	9,026	9,418
n		0,5726	0,6689	0,2745	0,2861
K	$[\text{min}^{-n}]$	0,1245	0,1328	1,0123	1,1885

Parametry

K_{kor}	$[\text{min}^{-1}]$	2,6297.10 ⁻²	4,8871.10 ⁻²	1,0455	1,8286
$t_{1/2}$	$[\text{min}]$	20,05	11,83	0,25	0,15
$C(t_{1/2})$	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}]$	0,783	4,085	4,513	4,709
t_1	$[\text{min}]$	38,03	20,46	0,96	0,55
$C(t_1)$	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}]$	0,989	5,164	5,705	5,953
$C(t=120)$	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}]$	1,338	7,858	8,817	9,330
$v(t_{1/2})$	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$	1,549.10 ⁻²	0,160	3,412	6,148
$v(t_1)$	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$	8,67.10 ⁻³	9,824.10 ⁻²	0,953	1,812
$L(t_{1/2})$	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}]$	10,876	31,766	0,942	0,589

$t_{1/2}$	[min]	20,05	11,83	0,25	0,15
$C(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹]	0,783	4,085	4,513	4,709
t_1	[min]	38,03	20,46	0,96	0,55
$C(t_1)$	[g.kg ⁻¹]	0,989	5,164	5,705	5,953
$C(t=120)$	[g.kg ⁻¹]	1,338	7,858	8,817	9,330
$v(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	1,549.10 ⁻²	0,160	3,412	6,148
$v(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	8,67.10 ⁻³	9,824.10 ⁻²	0,953	1,812
$L(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹ .min]	10,876	31,766	0,942	0,589
$L(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min]	26,230	69,955	4,627	2,677
$L(t=120)$	[g.kg ⁻¹ .min]	125,676	778,316	1008,590	1082,420
E_p	[%]	15,65	81,70	90,26	94,18
$E_p(t=120)$	[%]	13,38	78,58	88,17	93,30
$\bar{v}(0-120)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	1,115.10 ⁻²	6,548.10 ⁻²	7,348.10 ⁻²	7,775.10 ⁻²
$\bar{v}(0-120)$	[g.kg ⁻¹]	1,047	6,486	8,405	9,020
t_ω	[min]	45,30	40,52	34,55	30,68
$\bar{v}_{120}$		0,782	0,825	0,953	0,967
$\bar{v}(0-t_\omega)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	2,311.10 ⁻²	0,160	0,243	0,294
λ	[min]	26,07	20,93	5,09	3,98
C_λ	[g.kg ⁻¹]	0,866	5,212	7,170	7,806
$\bar{v}(0-\lambda)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	3,322.10 ⁻²	0,249	1,410	1,959

Teplota barvení

T_c	$[^{\circ}\text{C}]$	90	110	120	130
T	$[\text{K}]$	363,15	383,15	393,15	403,15

Chyby interpretace

χ	$[\%]$	4,41	1,79	0,64	0,81
$\max \chi $	$[\%]$	8,64	5,20	1,69	1,94

Konstanty rovnice

C_{∞} vyp	$[\text{g.kg}^{-1}]$	0,826	7,927	8,804	9,269
n		0,6787	0,6579	0,5656	0,3425
K	$[\text{min}^{-n}]$	$6,0874 \cdot 10^{-2}$	$7,1362 \cdot 10^{-2}$	0,3313	0,8969

Parametry

K_{ker}	$[\text{min}^{-1}]$	$1,6184 \cdot 10^{-2}$	$1,8081 \cdot 10^{-2}$	0,1418	0,7278
$t_{1/2}$	$[\text{min}]$	36,01	31,68	3,69	0,47
$C(t_{1/2})$	$[\text{g.kg}^{-1}]$	0,413	3,964	4,402	4,634
t_1	$[\text{min}]$	61,79	55,31	7,05	1,37
$C(t_1)$	$[\text{g.kg}^{-1}]$	0,522	5,011	5,565	5,859
$C(t=120)$	$[\text{g.kg}^{-1}]$	0,654	6,427	8,743	9,178
$v(t_{1/2})$	$[\text{g.kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$	$5,394 \cdot 10^{-3}$	$5,705 \cdot 10^{-2}$	0,468	2,335
$v(t_1)$	$[\text{g.kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$	$3,337 \cdot 10^{-3}$	$3,469 \cdot 10^{-2}$	0,260	0,850
$L(t_{1/2})$	$[\text{g.kg}^{-1} \cdot \text{min}]$	9,721	83,044	11,300	1,692

K_{ker}	$[\text{min}^{-1}]$	1,6184.10 ⁻²	1,8081.10 ⁻²	0,1418	0,7278
$t_{1/2}$	$[\text{min}]$	36,01	31,68	3,69	0,47
$C(t_{1/2})$	$[\text{g.kg}^{-1}]$	0,413	3,964	4,402	4,634
t_1	$[\text{min}]$	61,79	55,31	7,05	1,37
$C(t_1)$	$[\text{g.kg}^{-1}]$	0,522	5,011	5,565	5,859
$C(t=120)$	$[\text{g.kg}^{-1}]$	0,654	6,427	8,743	9,178
$v(t_{1/2})$	$[\text{g.kg}^{-1}.\text{min}^{-1}]$	5,394.10 ⁻³	5,705.10 ⁻²	0,468	2,335
$v(t_1)$	$[\text{g.kg}^{-1}.\text{min}^{-1}]$	3,337.10 ⁻³	3,469.10 ⁻²	0,260	0,850
$L(t_{1/2})$	$[\text{g.kg}^{-1}.\text{min}]$	9,721	83,044	11,300	1,692
$L(t_1)$	$[\text{g.kg}^{-1}.\text{min}]$	21,883	190,067	28,252	6,561
$L(t=120)$	$[\text{g.kg}^{-1}.\text{min}]$	59,597	567,055	957,908	1052,25
E_p	$[\%]$	8,26	79,27	88,04	92,69
$E_p(t=120)$	$[\%]$	6,54	64,27	87,43	91,78
$\bar{V}(0-120)$	$[\text{g.kg}^{-1}.\text{min}^{-1}]$	5,45.10 ⁻³	5,356.10 ⁻²	7,286.10 ⁻²	7,648.10 ⁻²
$\bar{C}(0-120)$	$[\text{g.kg}^{-1}]$	0,472	4,725	7,983	8,769
t_ω	$[\text{min}]$	48,45	47,63	32,49	31,36
$\bar{V}(0-t_\omega)$	$[\text{g.kg}^{-1}.\text{min}^{-1}]$	0,722	0,735	0,913	0,955
λ	$[\text{min}]$	33,46	31,77	10,44	5,35
C_λ	$[\text{g.kg}^{-1}]$	0,399	3,969	6,277	7,384
$\bar{V}(0-\lambda)$	$[\text{g.kg}^{-1}.\text{min}^{-1}]$	1,192.10 ⁻²	0,125	0,601	1,380

Teplota barvení

T_c	$[^{\circ}\text{C}]$	90	110	120	130
T	$[\text{K}]$	363,15	383,15	393,15	403,15

Chybí interpretace

χ	$[\%]$	1,06	1,35	1,74	0,45
$\max \chi $	$[\%]$	1,65	2,03	2,30	0,72

Konstanty rovnice

C_{∞} vvp	$[\text{g.kg}^{-1}]$	0,888	6,367	8,928	9,447
n		0,6565	0,7584	0,6566	0,2793
K	$[\text{min}^{-n}]$	$5,910 \cdot 10^{-2}$	$5,470 \cdot 10^{-2}$	0,1973	0,8569

Parametry

K_{kor}	$[\text{min}^{-1}]$	$1,340 \cdot 10^{-2}$	$2,170 \cdot 10^{-2}$	$8,440 \cdot 10^{-2}$	0,5752
$t_{1/2}$	$[\text{min}]$	42,59	28,44	6,78	0,47
$C(t_{1/2})$	$[\text{g.kg}^{-1}]$	0,444	3,184	4,464	4,723
t_1	$[\text{min}]$	74,43	46,12	11,84	1,74
$C(t_1)$	$[\text{g.kg}^{-1}]$	0,562	4,025	5,643	5,971
$C(t=120)$	$[\text{g.kg}^{-1}]$	0,662	5,560	8,736	9,085
$v(t_{\infty})$	$[\text{g.kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$	0,005	0,059	0,222	1,954

$t_{1/2}$	[min]	42,59	28,44	6,78	0,47
$C(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹]	0,444	3,184	4,464	4,723
t_1	[min]	74,43	46,12	11,84	1,74
$C(t_1)$	[g.kg ⁻¹]	0,562	4,025	5,643	5,971
$C(t=120)$	[g.kg ⁻¹]	0,662	5,560	8,736	9,085
$v(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,005	0,059	0,222	1,954
$v(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,003	0,039	0,104	0,558
$L(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹ .min]	12,519	54,977	25,264	1,784
$L(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min]	28,684	117,298	76,786	8,778
$L(t=120)$	[g.kg ⁻¹ .min]	56,770	487,077	942,283	1003,067
E_p	[%]	8,88	63,67	89,28	94,47
$E_p(t=120)$	[%]	6,62	55,60	88,36	90,85
$\bar{v}(0-120)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	5,517.10 ⁻³	4,633.10 ⁻²	7,280.10 ⁻²	7,571.10 ⁻²
$\bar{v}(0-120)$	[g.kg ⁻¹]	0,473	4,059	7,852	8,358
t_w	[min]	48,95	47,03	37,10	27,41
σ_{120}		0,714	0,730	0,889	0,910
$\bar{v}(0-t_w)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	9,663.10 ⁻³	8,630.10 ⁻²	0,212	0,305
λ	[min]	34,24	32,40	12,14	9,59
C_λ	[g.kg ⁻¹]	0,401	3,404	5,696	7,561
$\bar{v}(0-\lambda)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	1,171.10 ⁻²	0,105	0,469	0,788

Teplota barvení

T_c	[°C]	90	110	120	130
T	[K]	363,15	383,15	393,15	403,15

Chyby interpretace

χ	[%]	5,73	2,82	0,58	0,44
$\max \chi $	[%]	9,83	6,35	1,48	0,69

Konstanty rovnice

C_∞ vvp	[g.kg ⁻¹]	0,925	7,357	8,944	9,430
n		0,5551	0,6676	0,6264	0,3494
K	[min ⁻ⁿ]	0,054	0,1118	0,2831	0,7468

Parametry

K_{kor}	[min ⁻¹]	5,2051.10 ⁻³	0,0376	0,1333	0,4336
$t_{1/2}$	[min]	48,12	15,37	4,18	0,81
$C(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹]	0,462	3,678	4,472	4,715
t_1	[min]	73,32	26,62	7,50	2,31
$C(t_1)$	[g.kg ⁻¹]	0,585	4,650	5,653	5,961
$C(t=120)$	[g.kg ⁻¹]	0,747	6,878	8,913	9,253
$v(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	5,4.10 ⁻³	0,111	0,465	1,413

$t_{L/2}$	[min]	48,12	15,37	4,18	0,81
$C(t_{L/2})$	[g.kg ⁻¹]	0,462	3,678	4,472	4,715
t_1	[min]	73,32	26,62	7,50	2,31
$C(t_1)$	[g.kg ⁻¹]	0,585	4,650	5,653	5,961
$C(t=120)$	[g.kg ⁻¹]	0,747	6,878	8,913	9,253
$v(t_{L/2})$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	5,4.10 ⁻³	0,111	0,465	1,413
$v(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	3,7.10 ⁻³	0,068	0,275	0,526
$L(t_{L/2})$	[g.kg ⁻¹ .min]	12,055	37,202	12,568	2,938
$L(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min]	29,954	84,480	28,710	11,160
$L(t=120)$	[g.kg ⁻¹ .min]	56,432	642,794	957,164	1044,398
E_p	[%]	9,25	73,57	89,44	94,300
$E_p(t=120)$	[%]	7,47	68,78	89,13	92,53
$\bar{v}(0-120)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	6,225.10 ⁻³	5,732.10 ⁻²	7,428.10 ⁻²	7,711.10 ⁻²
$\bar{v}(0-120)$	[g.kg ⁻¹]	0,470	5,357	7,976	8,703
t_ω	[min]	51,54	39,56	26,86	34,10
$\bar{v}_{120}$		0,630	0,779	0,895	0,940
$\bar{v}(0-t_\omega)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	9,125.10 ⁻³	0,135	0,297	0,255
λ	[min]	44,45	26,54	12,61	7,13
C_λ	[g.kg ⁻¹]	0,434	4,644	6,705	7,291
$\bar{v}(0-\lambda)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	9,763.10 ⁻³	0,175	0,532	1,023

Teplota barvení

T_c	$[^{\circ}\text{C}]$	90	110	120	130
T	$[\text{K}]$	363,15	383,15	393,15	403,15

Chyby interpretace

χ	$[\%]$	6,89	1,75	0,01	0,12
$\max \chi $	$[\%]$	13,28	3,25	0,01	0,23

Kenstanty rovnice

C_{∞} vyp	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}]$	0,988	10,000	9,265	9,888
n		0,5358	0,4942	0,4103	0,2133
K	$[\text{min}^{-n}]$	0,057	0,1251	0,6022	1,2919

Parametry

K_{kor}	$[\text{min}^{-1}]$	4,7643.10 ⁻³	0,0149	0,2905	3,3223
$t_{1/2}$	$[\text{min}]$	48,37	31,94	1,41	0,05
$C(t_{1/2})$	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}]$	0,494	5,000	4,633	4,944
t_1	$[\text{min}]$	93,24	67,06	3,44	0,30
$C(t_1)$	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}]$	0,625	6,321	5,857	6,251
$C(t=120)$	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}]$	0,716	7,364	9,139	9,615
$v(t_{1/2})$	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$	0,005	0,054	0,935	13,538
$v(t_1)$	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$	0,004	0,027	0,406	2,578

$t_{1/2}$	[min]	48,37	31,94	1,41	0,05
$C(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹]	0,494	5,000	4,633	4,944
t_1	[min]	93,24	67,06	3,44	0,30
$C(t_1)$	[g.kg ⁻¹]	0,625	6,321	5,857	6,251
$C(t=120)$	[g.kg ⁻¹]	0,716	7,364	9,139	9,615
$v(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,005	0,054	0,935	13,538
$v(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,004	0,027	0,406	2,578
$L(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹ .min]	12,121	112,602	4,845	0,230
$L(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min]	27,254	317,119	15,405	1,616
$L(t=120)$	[g.kg ⁻¹ .min]	56,506	664,547	1001,976	1088,209
E_p	[%]	9,88	100	92,65	98,88
$E_p(t=120)$	[%]	7,16	73,64	91,39	96,15
$\bar{v}(0-120)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	5,967.10 ⁻³	6,137.10 ⁻²	7,616.10 ⁻²	8,013.10 ⁻²
$\bar{c}(0-120)$	[g.kg ⁻¹]	0,409	5,538	8,350	9,068
t_{ω}	[min]	41,10	43,47	26,61	21,68
$\bar{v}_{120}^{(0-t_{\omega})}$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,571	0,752	0,914	0,943
λ	[min]	9,948.10 ⁻³	0,127	0,314	0,418
c_{λ}	[g.kg ⁻¹]	41,08	29,76	10,36	4,84
$\bar{v}(0-\lambda)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,409	4,878	7,341	8,268
		9,956.10 ⁻³	0,164	0,708	1,706

epleta barvení

T_c	[°C]	90	110	120	130
T	[K]	363,15	383,15	393,15	403,15

Chyby interpretace

λ	[%]	2,63	2,73	0,46	0,39
$\max \lambda $	[%]	3,95	5,99	0,84	0,75

Konstanty rovnice

C_∞ vyp	[g.kg ⁻¹]	1,268	7,572	8,760	10,000
n		0,7117	0,7667	0,7022	0,1570
K	[min ⁻ⁿ]	0,0179	0,0947	0,3604	1,2905

Parametry

K_{kor}	[min ⁻¹]	3,5096.10 ⁻³	0,0462	0,2338	5,07428
$t_{1/2}$	[min]	25,12	13,41	2,54	0,02
$C(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹]	0,634	3,786	4,289	5,000
t_1	[min]	48,25	21,625	4,278	0,20
$C(t_1)$	[g.kg ⁻¹]	0,802	4,787	5,423	6,321
$C(t=120)$	[g.kg ⁻¹]	1,103	7,389	8,759	9,297
	[g.kg ⁻¹]	1,210.10 ⁻²	0,150	0,823	4,83

K_{kor}	$[min^{-1}]$	3,5096.10 ⁻²	0,0402		
$t_{1/2}$	$[min]$	25,12	13,41	2,54	0,02
$C(t_{1/2})$	$[g \cdot kg^{-1}]$	0,634	3,786	4,289	5,000
t_1	$[min]$	48,25	21,625	4,278	0,20
$C(t_1)$	$[g \cdot kg^{-1}]$	0,802	4,787	5,423	6,321
$C(t=120)$	$[g \cdot kg^{-1}]$	1,103	7,389	8,759	9,297
$v(t_{1/2})$	$[g \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}]$	1,210.10 ⁻²	0,150	0,823	4,83
$v(t_1)$	$[g \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}]$	5,040.10 ⁻³	0,099	0,518	1,986
$L(t_{1/2})$	$[g \cdot kg^{-1} \cdot min]$	15,375	31,699	6,814	0,40
$L(t_1)$	$[g \cdot kg^{-1} \cdot min]$	38,127	67,207	15,554	1,23
$L(t=120)$	$[g \cdot kg^{-1} \cdot min]$	93,581	707,657	982,995	1082,992
E_p	$[\%]$	12,68	75,72	87,60	100
$E_p(t=120)$	$[\%]$	11,03	73,89	87,59	92,97
$\bar{v}(0-120)$	$[g \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}]$	9,192.10 ⁻³	6,158.10 ⁻²	7,299.10 ⁻²	7,748.10 ⁻²
$\bar{C}(0-120)$	$[g \cdot kg^{-1}]$	0,780	5,897	8,192	9,025
t_{ω}	$[min]$	47,23	36,98	17,93	37,43
$\bar{v}(0-t_{\omega})$	$[g \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}]$	0,707	0,798	0,935	0,971
λ	$[min]$	1,651.10 ⁻²	0,159	0,457	0,241
C_{λ}	$[g \cdot kg^{-1}]$	35,16	24,23	5,31	3,51
$\bar{v}(0-\lambda)$	$[g \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}]$	0,698	5,028	6,024	8,318
		1,985.10 ⁻²	0,208	1,135	2,368

Teplota barvení

T_c	[°C]	110	120	130
T	[K]	383,15	393,15	403,15

Chyby interpretace

χ	[%]	0,34	0,54	0,47
$\max \chi $	[%]	0,55	1,23	1,10

Kenstanty rovnice

C_∞ vyp	[g.kg ⁻¹]	7,214	9,206	9,360
n		1,0723	1,4037	0,4978
K	[min ⁻ⁿ]	0,0366	0,0320	0,9796

Parametry

k_{kor}	[min ⁻¹]	0,0458	0,0861	0,9595
$t_{1/2}$	[min]	15,52	8,95	0,50
$C(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹]	3,607	4,603	4,680
t_1	[min]	21,85	11,62	1,04
$C(t_1)$	[g.kg ⁻¹]	4,560	5,820	5,916
$C(t=120)$	[g.kg ⁻¹]	7,200	9,206	9,359
$v(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,173	0,500	3,235
$v(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,130	0,409	1,644

$t_{1/2}$	[min]	15,52	8,95	0,50
$C(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹]	3,607	4,603	4,680
t_1	[min]	21,85	11,62	1,04
$C(t_1)$	[g.kg ⁻¹]	4,560	5,820	5,916
$C(t=120)$	[g.kg ⁻¹]	7,200	9,206	9,359
$v(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,173	0,500	3,235
$v(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,130	0,409	1,644
$L(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹ .min]	30,194	18,511	1,690
$L(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min]	56,165	33,298	4,481
$L(t=120)$	[g.kg ⁻¹ .min]	695,245	1007,325	1102,546
E_p	[%]	72,14	92,06	93,60
$E_p(t=120)$	[%]	58,52 ⁺	79,63 ⁺	86,88 ⁺
$\bar{v}(0-120)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	72,00	92,06	93,59
$\bar{c}(0-120)$	[g.kg ⁻¹]	6.10 ⁻²	7,672.10 ⁻²	86,70 ⁺
t_ω	[min]	5,794	8,394	7,799.10 ⁻²
σ_{120}		34,38	21,46	9,188
$\bar{v}(0-t_\omega)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,805	0,912	16,86
λ	[min]	0,168	0,389	0,982
C_λ	[g.kg ⁻¹]	23,44	10,58	0,545
$\bar{v}(0-\lambda)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	4,758	5,378	2,19
		0,203	0,508	7,161
				3,263

Teplota barvení

T_c	[°C]	110	120	130
T	[K]	383,15	393,15	403,15

Chyby interpretace

χ	[%]	1,26	0,05	0,05
$\max \chi $	[%]	2,56	0,13	0,61

Kenstanty rovnice

C_∞ vyp	[g.kg ⁻¹]	7,439	9,553	10,000
n		0,8412	0,6979	0,2244
K	[min ⁻ⁿ]	0,0508	0,3449	1,7749

Parametry

K_{kor}	[min ⁻¹]	0,0289	0,2176	12,8936
$t_{1/2}$	[min]	22,34	2,72	0,02
$C(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹]	3,719	4,776	5,000
t_1	[min]	34,54	4,60	0,08
$C(t_1)$	[g.kg ⁻¹]	4,702	6,039	6,321
$C(t=120)$	[g.kg ⁻¹]	7,008	9,552	9,945
$v(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,097	0,850	51,349
$v(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,067	0,534	10,644

$t_{1/2}$	[min]	22,34	2,72	0,02
$C(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹]	3,719	4,776	5,000
t_1	[min]	34,54	4,60	0,08
$C(t_1)$	[g.kg ⁻¹]	4,702	6,039	6,321
$C(t=120)$	[g.kg ⁻¹]	7,008	9,552	9,945
$v(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,097	0,850	51,349
$v(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,067	0,534	10,644
$L(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹ .min]	49,977	8,145	0,063
$L(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min]	98,491	18,648	0,428
$L(t=120)$	[g.kg ⁻¹ .min]	633,888	1067,515	1171,358
E_p	[%]	74,39	95,53	100,00
$E_p(t=120)$	[%]	54,76 ⁺	90,50 ⁺	93,81 ⁺
$\bar{v}(0-120)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	70,08	95,52	99,45
$\bar{c}(0-120)$	[g.kg ⁻¹]	5,84.10 ⁻²	84,64 ⁺	92,96 ⁺
t_w	[min]	5,282	7,96.10 ⁻²	8,288.10 ⁻²
σ_{120}		44,54	8,896	9,761
$\bar{v}(0-t_w)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,754	18,84	27,54
λ	[min]	0,119	0,931	0,982
C_λ	[g.kg ⁻¹]	29,55	0,472	0,354
$\bar{v}(0-\lambda)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	4,343	8,24	2,22
		0,147	7,428	8,802
			0,901	3,972

P ř í l o h a IX Izotermní studie - materiál PES 2 společně s PES 1

Tepłota barvení

T_c	[°C]	110	120	130
T	[K]	363,15	393,15	403,15

Chyby interpretace

χ	[%]	0,28	1,21	0,36
$\max \chi $	[%]	0,48	1,62	0,70

Konstanty rovnice

C_∞ vyp	[g.kg ⁻¹]	4,497	6,720	8,016
n		1,1230	1,1655	0,6684
K	[min ⁻ⁿ]	0,0266	0,0612	0,2205

Parametry

K_{kor}	[min ⁻¹]	0,0395	0,0612	0,1041
$t_{1/2}$	[min]	18,25	11,94	5,55
$C(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹]	2,249	3,360	4,008
t_1	[min]	25,29	16,35	9,60
$C(t_1)$	[g.kg ⁻¹]	2,843	4,248	5,067
$C(t=120)$	[g.kg ⁻¹]	4,483	6,720	7,980
$v(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,096	0,227	0,335

$t_{L/2}$	[min]	11,94	5,55
$C(t_{L/2})$	[g.kg ⁻¹]	3,360	4,008
t_1	[min]	16,35	9,60
$C(t_1)$	[g.kg ⁻¹]	4,248	5,067
$C(t=120)$	[g.kg ⁻¹]	6,720	7,980
$v(t_{L/2})$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,227	0,335
$v(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,176	0,205
$L(t_{L/2})$	[g.kg ⁻¹ .min]	20,761	14,182
$L(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min]	36,243	33,189
$L(t=120)$	[g.kg ⁻¹ .min]	686,164	861,043
E_p	[%]	67,20	80,16 86,88 ⁺
$E_p(t=120)$	[%]	67,20	79,63 ⁺
$\bar{V}(0-120)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	5,6.10 ⁻²	79,80 86,70 ⁺
$\bar{C}(0-120)$	[g.kg ⁻¹]	3,736.10 ⁻²	6,65.10 ⁻²
t_{ω}	[min]	3,591	7,175
ϕ_{120}		38,44	32,42
$\bar{V}(0-t_{\omega})$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,801	0,899
λ	[min]	9,341.10 ⁻²	0,221
C_{λ}	[g.kg ⁻¹]	23,88	12,10
$\bar{V}(0-\lambda)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	2,737	5,521
		0,115	0,456

Teplota barvení

T_c	$[^{\circ}\text{C}]$	110	120	130
T	$[\text{K}]$	383,15	393,15	403,15

Chyby interpretace

χ	$[\%]$	2,08	0,26	0,56
$\max \chi $	$[\%]$	4,01	0,54	1,17

Konstanty rovnice

C_{∞} vyp	$[\text{g.kg}^{-1}]$	3,514	8,547	8,763
n		1,1671	0,3587	0,5637
K	$[\text{min}^{-n}]$	0,0208	0,3567	0,2906

Parametry

K_{kor}	$[\text{min}^{-1}]$	0,0363	0,0565	0,1116
$t_{1/2}$	$[\text{min}]$	20,13	6,37	4,68
$C(t_{1/2})$	$[\text{g.kg}^{-1}]$	1,757	4,273	4,381
t_1	$[\text{min}]$	27,56	17,70	8,96
$C(t_1)$	$[\text{g.kg}^{-1}]$	2,221	5,403	5,539
$C(t=120)$	$[\text{g.kg}^{-1}]$	3,500	7,375	8,646
$v(t_{1/2})$	$[\text{g.kg}^{-1}.\text{min}^{-1}]$	0,071	0,167	0,366
$v(t_1)$	$[\text{g.kg}^{-1}.\text{min}^{-1}]$	0,055	0,064	0,090

$t_{1/2}$	[min]	20,13	6,37	4,68
$C(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹]	1,757	4,273	4,381
t_1	[min]	27,56	17,70	8,96
$C(t_1)$	[g.kg ⁻¹]	2,221	5,403	5,539
$C(t=120)$	[g.kg ⁻¹]	3,500	7,375	8,646
$v(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,071	0,167	0,366
$v(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,055	0,064	0,209
$L(t_{1/2})$	[g.kg ⁻¹ .min]	17,591	21,424	14,269
$L(t_1)$	[g.kg ⁻¹ .min]	31,922	75,323	35,751
$L(t=120)$	[g.kg ⁻¹ .min]	321,694	765,492	908,543
E_p	[%]	35,14	85,47	87,63
$E_p(t=120)$	[%]	54,76 ⁺	90,50 ⁺	93,81 ⁺
$\bar{V}(0-120)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	35,00	73,75	86,46
$\bar{V}(0-120)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	2,917.10 ⁻²	6,146.10 ⁻²	7,205.10 ⁻²
t_ω	[min]	2,681	6,379	7,571
σ_{120}		37,73	42,75	30,50
$\bar{V}(0-t_\omega)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	0,766	0,865	0,876
λ	[min]	7,104.10 ⁻²	0,149	0,248
C_λ	[g.kg ⁻¹]	28,09	16,04	14,92
$\bar{V}(0-\lambda)$	[g.kg ⁻¹ .min ⁻¹]	2,246	5,292	6,453
		7,996.10 ⁻²	0,330	0,432