

Seznam publikací

1949

- Studie o vztahu konstituce a barvifských vlastností některých substantivních barviv azových; Rozpravy České akademie věd umění, č.26, roč. LIX /1949/ (s V.Křepelkou)
- Substantivita barviv a theorie vybarvování buničninových vláken; Textilní obzor, roč. 47 /1949/, str.286

1950

- Studie o Amidonaftolové červeni G; Textilní obzor, roč. 48 /1950/, str.19
- K otázce použití kuchyňské soli místo Glauberovy soli do barvifských lázní; Textil. obzor roč. 48 /1950/, str.168
- Některé výpočty v mísírně barviv; Textil. obzor roč. 48 /1950/, str. 197
- Studie o Oranži GG; Chemický obzor roč.25 /1950/, str.97
- Vliv pH na vybarvování Eriochromovou černí T; Chemický obzor roč. 25 /1950/, str.136 (s Olgou Kryštofovou)
- Étude sur la relation entre la constitution et les propriétés tinctoriales de certains colorants azoiques substantifs; Collection roč. 1950, sv.XV, č.7, str.412 (s V.Křepelkou)
- 22 referátů o nových patentech z barvířství; Chemie roč. VI /1950/, str.19, 39, 59, 77, 96, 154, 196

1951

- 10. Mědnaté komplexy některých substantivních barviv azových; Rozpravy II. tř. České akademie č.3, roč.LXI /1951/, (s V.Křepelkou)

- Rozbor některých dodatečných působení na vybarvení substantivními barvivy na bavlně; Textilní průmysl roč. 1, str.366 /1951/, (s P.Alexandrem)
- Příručka pro cvičení v technologii barvářského průmyslu; Stát. nakladatelství učebnic v Praze, 1951, stran 241
- Kapitola Barvářství a chemická technologie textilního průmyslu v Encyklopedické chemické technologii, směr organický; SPICH Praha 1951, stran 32
- 10 referátů o nových patentech z barvářství; Chemie roč. VII /1951/, str. 78, 98

1952

Barviva typu anilínové černě; Chemie VIII /1952/, str.30, 46 (s J.Štambergem)

Úvod do textilní chemie; Stát. pedagogické nakladatelství v Praze, 1952, stran 270

Barvářství a průmysl vláknin se zřetelem k požární bezpečnosti; Pojistný obzor roč. VI /1952/, str. 74, 104, 115

1953

Základy chemické technologie textilního průmyslu; Stát. pedagogické nakl. Praha 1953, 156 stran (s V.Křepelkou, Felixem)

Vybarvování zeleného lněného přástu současně s jeho chemickým zušlechťením; Informativní přehled Výzkumného ústavu lýkových cen v Šumperku, roč. 1953, čís.12, str.1 (se Zdeňkem Jínkem)

1954

Aplikace sirných barviv na silon; Textil IX /1954/, str.48
(Zbyněk Bezouška);

Částečné znydělňování acetatových vláken hydroxydax vépe-
m; Chem. průmysl roč. IV/49 /1954/, str. 49 (s Janem Maxou).

1955

Příspěvek k problému použití umělohedvébných kordů do pneu-
tik; Gumárny I. máje, nár. podnik, Fúchov, září 1955 (Závěrečná
zpráva výzkumného úkolu, oponentura dne 1.6.1956);

1957

Chemie pro I. ročník VŠS v Láberci, SNTL Praha 1957, 295 str.

Barvime textilie v domácnosti, 80 str.; SNTL Praha 1957;

Hesla z oboru Organické barviva a meziprodukty pro Malý
chemický naučný slovník, pro SNTL Praha, listopad 1957;

Slovníček obchodních názvů barviv, pro přílohu Chemického
kalendáře na rok 1958 - 1963 a Chemické ročenky na rok 1964
další; SNTL Praha (s M. Kačousem).

1958

Člen autorského kolektivu knihy J.Břízová, B. Krchová: Naše
mácnost; Práce, Praha 1958.

1959

Texty hesel pro Technický naučný slovník z oboru Organická
viva a meziprodukty v rozsahu cca 4 500 řádků /198 hesel a 105
slozů/, pro SNTL Praha v únoru 1959 (lektoroval akademik Ettel);

Texty hesel do Příručního slovníku naučného z oboru textilní
chemie a chem. technologie textilního průmyslu, pro hlavní redakci
v Praze při ČSAV, květen 1959;

Příspěvek k teorii barvení disperzními barvivy; I. ročník
v Liberci, SNTL Praha 1959;

1960

Praktický a teoretický přínos londýnského kongresu Mezi-
rodní federace asociací textilních chemiků a koloristů /IFATCC/
o novodobou koloristiku a textilní chemii; Techn. informační
průmysl ČSVTS sekce pro průmysl textilní a kožedělný, č.2 /1960/
str. 3 - 30; č.3 /1960/, str.30 - 47;

Revize světla barevných textilních materiálů a použití
Ulfrichova fotometru s Ulbrichtovou koulí; Textil XV, 267 /1960/
s M.Jágrovou);

1961

Anomálie při použití některých aromatických kyselin jako
přenašečů; Textil XVI, 63 /1961/ (s M.Jágrovou);

Vliv kyseliny benzoové jako přenašeče při vybarvování poly-
esterových vláken některými disperzními barvivy do rovnováhy;
Textil XVI, 109 /1961/, (s M.Jágrovou);

Influence de l'acide benzoïque comme véhicule dans la
teinture des fibres de polyester avec quelques colorants di-
persés; Teintex 26 /1961/, 795 (s M.Jágrovou);

1962

Anomálie při použití některých aromatických a mastně-aromatických kyselin jako přenašečů; Sborník vědeckých prací Vysoké školy strojní a textilní v Liberci III, str. 213, Státní pedagogické nakladatelství Praha 1962 (s M.Jágrovou).

Vybarvování polyesterových vláken některými dispersními barvivy do rovnováhy v přítomnosti kyseliny benzoové; Sborník vědeckých prací Vysoké školy strojní a textilní v Liberci III, str. 223, Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1962 (s M.Jágrovou).

Das Färben von PES-Fasern mittels binärer Mischungen von azoionogener Farbstoffe im Gleichgewicht; Sborník IV. Mezinárodního koloristického kongresu, Budapest 1962, str.68 (s M.Jágrovou).

Stanovení dispersních barviv anthrachinonového typu na vlně; Textil XVII /1962/, 462 (s J.Odvárkou a J.Kryštůfkem).

Chemie pro šestisemestrový kurs textilní technologie při VŠST v Liberci; MSP Praha 1962, 294 stran (s J.Kryštůfkem a J.Odvárkou).

1963

Chemie pro šestisemestrový kurs textilní technologie pro pracovníky lnářského průmyslu; Centrolen Trutnov 1963, 311 stran (s J.Kryštůfkem a J.Odvárkou).

Chemie v základním studiu na VŠST v Liberci; SNTL Praha 1963/, 225 stran (s M.Jágrovou).

1964

Kontinuellles Färben von Textilmaterialien nach der Koazervationsmethode (sborník V. Mezinárodního koloristického kongresu v Karl-Marx-Stadtu 1964) (s J.Kratochvílem, J.Kohoutem a J.Odvárkou).

1965

Početní vyhodnocení extrakce barviva z vlákna; Textil XX
65/, 237.

Saturační hodnoty Deorlinových barviv. K-faktory; Textil XX
65/, 362.

Snižování koncentrace organických kyselin v barvicích lázních
ich odpařováním; Sborník vědeckých prací VŠST Liberec 1965,
.55 (s J.Kryštůfkem).

Koacervace v systému Alfonal K - chlorid sodný - voda;
rník vědeckých prací VŠST Liberec 1965, str.71 (s J.Odvěrkou).

Použití trojúhelníku barev; Textil XX /1965/, 474; XXI /1966/,
str.35

1966

Über die Verbindung von Kinetik und Gleichgewicht beim
besystem PES/Faser /Dispersionsfarbstoff; Referatensammlung, VI.
ernationaler Koloristenkongress Lodž 1966.

O egalizačních vlastnostech Remalanových stálých barviv;
til XXI /1966/, 364.

Ergebnisse der Integration isothermer Diffusions- und
initätsgleichungen; Deutsche Textiltechnik 16 /1966/, 721-726.

Některé nové poznatky z kinetiky barvení; Čs. kolorista
/1966/, str. 5.

Standardní změna entropie barvení a její grafické určení;
rník vědeckých prací VŠST v Liberci /1966/, str.121.

VI. Mezinárodní koloristický kongres; Chem. průmysl
 . 17/42 /1967/, str. 32.

Analyse der graphischen Darstellungen für den Chemikalien-
 lard beim kontinuierlichen Pad-Steam-Färbeverfahren; Deutsche
 tiltechnik 17 /1967/, 449-452.

Základy chemické technologie textilní; VŠST Liberec 1967,
 5 stran (s J.Kryštofem).

Knižní publikace, skripta a učební texty

Příručka pro cvičení v technologii barvářského průmyslu;
St. nakladatelství učebnic v Praze, 1951, stran 241

Kapitola Barvářství a chemická technologie textilního
průmyslu v Encyklopedické chemické technologii, směr organický;
ICH Praha 1951, stran 32

Úvod do textilní chemie; Stát. pedagogické nakladatelství
Praze, 1952, stran 270

Základy Chemické technologie textilního průmyslu; Stát.
pedagogické nakl. Praha 1953, 158 stran (s V.Křepelkou a V.Felixem)

Chemie pro I. ročník VŠS v Liberci, SNTL Praha 1957, 295 stran

Bervíme textilie v domácnosti, 80 stran; SNTL Praha 1957

Hesla z oboru Organická berviva a meziprodukty pro Malý
technický naučný slovník, pro SNTL Praha, listopad 1957

Slovníček obchodních názvů berviv, pro přílohu Chemického
lendaře na rok 1958 -- 1963 a Chemické ročenky na rok 1964
další; SNTL Praha (s M.Kalousem)

Člen autorského kolektivu knihy J.Břízová, B.Krchová: Naše
domácnost; Práce, Praha 1958

Texty hesel pro Technický naučný slovník z oboru Organická
berviva a meziprodukty v rozsahu cca 4 500 řádků /198 hesel a 105
kázů/, pro SNTL Praha v únoru 1959

Texty hesel do Příručního slovníku naučného z oboru textilní
chemie a chem. technologie textilního průmyslu, pro hlavní redakci
N při ČSAV, květen 1959

Chemie pro šestisemestrový kurs textilní technologie při
ST v Liberci; 294 stran, MSP Praha 1962 (spolúautoři J.Kryšáček
J.Čadík)

emie pro šestisemestrový kurs pro pracovníky lnářského
řemyslu; 311 stran, Centrolen Trutnov 1963 (spolusautoři:
Kryštůfek, a J.Odvárka)

emie v základním suřiu na VŠST v Liberci; 225 stran, SNTL
Praha 1963 (s M.Jágrovou)

klady chemické technologie textilní; 206 stran, VŠST Liberec
1967 (s J.Kryštůfkem)

kladní barvířské výpočty; SNTL Praha 1968 (tč. v tisku)

emie pro nechemické vysoké školy technické (celostátní
řebnice); SNTL Praha 1968 (tč. v tisku) (vedoucí autorského
olektivu)

O p o n e n t s k é p o s u d k y

výzkumného úkolu Syncolor (Barvení syntetických vláken a jejich směsí s ohledem na současný vývoj a jejich použití v čs. textilním průmyslu); pro Výzkumný ústav zušlechťovací, Dvůr Králové n/L., prosinec 1958

státního výzkumného úkolu Chemická vlákna 1960 (Bělení, barvení úprava chem. vláken a jejich směsí); pro VÚZ Dvůr Králové n/L., prosinec 1960

borového úkolu Nové úpravy; pro Výzkumný ústav vlnařský, Brno, květen 1961

státního výzkumného úkolu Chemická vlákna 1961 (Bělení, barvení úprava Chemických vláken a jejich směsí); pro VÚZ Dvůr Králové n/L., prosinec 1961

ověřené zprávy stát. výzk. úkolu Chemická vlákna 1958-1960 (pro VÚV Brno), listopad 1961

ověřené zprávy stát. výzk. úkolu Chemická vlákna 1961 (pro VÚV Brno, leden 1962)

ověřené zprávy stát. výzk. úkolu Chemická vlákna 1962 (pro VÚZ Dvůr Králové n/L., leden 1963)

to pro VÚV Brno, leden 1963

andidátské disertační práce s. Františka Ševčíka, promováného chemika z VÚP Brno (Struktura, termofixace a degradace polyamidových vláken typu 6); říjen 1963

studijní zprávy o aerosolovém barvení disperzními barvivy (pro VÚZ Dvůr Králové n/L., prosinec 1963)

ověřené zprávy státního výzkumného úkolu Chemická vlákna 1963 (pro VÚZ Dvůr Král. n.L.; leden 1964)

ověřené zprávy "Zpracování polyesterových vláken ve vlnařském

lčí zprávy fakultního úkolu č. 45 VŠCHT Pardubice: Studie
bstantivity a rychlosti difuze barviv I; 11.11.1964

ponentské posudky státního výzkumného úkolu Aerosolové barvení
rok 1964, dílčího úkolu D-4-11-6-2 (Výzkum vlastností,
pracování a použití PES vláken) a dílčích úkolů D-5-11-5-2 a 4
výzkum vlastností, struktury, zpracování a použití POP vláken)
pro VÚZ Dvůr Králové n.L., leden 1965)

porového výzkumného úkolu Typizace vlnařských výrobků, dílčího
ukolu Technologie barvení viskozové stříže (pro Ekonomicko-
organizační ústav vlnařského průmyslu, Brno; 29.8.1965)

ndidátské disertační práce M. Horálka: Chemické zušlechťování
skozových vláken glyoxalem a chromitým komplexem kyseliny
searové; 14.9.1965 (dškanát TF VŠST Liberec čj. TF - 731/65
15.5.1965)

ponentské posudky státního výzkumného úkolu Aerosolové barvení,
lčího úkolu D-4-11-6-2 (Výzkum vlastností, zpracování a použití
ES vláken) a dílčích úkolů D-5-11-5-2 a 4 (Výzkum vlastností,
struktury, zpracování a použití PP vláken) za rok 1965; pro VÚZ
vůr Králové nad Labem, leden 1966

ýzkumné zprávy Remiání povrchy 1966; pro Výzkumný ústav organických
ntéz, Pardubice-Rybitví; 14.12.1966

ýzkumné zprávy Zvýšení životnosti masky M; pro Výzkumný ústav
rganických syntéz, Pardubice-Rybitví; 14.12.1966

ávěrečné zprávy výzkumného úkolu Polypropylen K-5; pro Výzkumný
stav zušlechťovací, Dvůr Králové n.L., 19.12.1966

ávěrečné zprávy výzkumného úkolu Polyester 1966; pro Výzkumný
stav zušlechťovací, Dvůr Králové n.L.; 20.12.1966

lčí zprávy výzkumného úkolu Aerosolové barvení za r.1966; pro
ýzkumný ústav zušlechťovací, Dvůr Králové n.L.; 20.12.1966

adidátské disertační práce Ing. Miloslava Horálka: "Zušlechťo-
ní tkanin z viskozové stříže glyoxalem a chromitým komplexem
seliny stearové", 29.9.1967 (přípis děkana čj. TF 1011/67
17. července 1967)

skumné zprávy Remisení povrchy 1967; pro VÚOS Pardubice-Rybitví;
12.1967

skumné zprávy úkolu Aerosolové barvení za r.1967; pro VÚZ
Dvůr Král. n.L.; 3.1.1968

adijní zprávy Využití aerosolů pro jiné účely než barvení;
VÚZ Dvůr Králové n.L.; 16.1.1968

liné posudky větrného rozsahu

příčinách požáru v np. Nopaka, závod Ol v Nové Pace;
pro Ministerstvo národní bezpečnosti, září 1950

textilně-chemické zkušebně Centrotexu; 27.8.1951

anilinových barvivech v ampulích; pro Krajské velitelství
národní bezpečnosti Praha, srpen 1951

národním podniku Sponit, závodu Ol Chřibská; pro Krajský
bor národní bezpečnosti Liberec, 14.1.1952

vybarveních klotů zahraniční provenience; pro Centrotex,
Praha, duben 1952

presidentských standartách; pro kancelář prezidenta republiky,
1.4. a 17.11.1952

potíží při použití průmyslové vaty; pro Hlavní správu
veřejné bezpečnosti Praha, listopad 1952

chemickém zuslechtování zeleného lněného přástu se zřetelem
možnosti současného vybarvování; pro Výzkumný ústav lýkových
látek, Šumperk, 22.12.1952

poškození srstěného šišáku; pro Centrotex Praha, prosinec 1952

příčinách znehodnocení vlněné vývozní látky v barevně; pro
Hlavní správu veřejné bezpečnosti Praha, prosinec 1952

stálостech vybarvení na gobelinových přízích; pro družstvo
Prácheň, Praha, únor 1953

oužití Duha-barviv na silon; pro družstvo Druchema, Praha 1954

lepšovací návrhu na zkoušení propustnosti tkanin; pro Kovostav,
Ústí n/Orl., únor 1955

příčinách poškození potištěné bavlněné tkaniny v nár.podniku
a, závod Praha-Holešovice; pro Ministerstvo vnitra, březen 1955

příčinách vzniku závad při vybarvování vlněných a polovlněných
nin v nár.podniku Vlnola, Ústí n/L.; pro Ministerstvo vnitra,
zen 1955

ortamolu NNO; pro Výzkumný ústav vlnářský, Brno, květen 1956

závadách při tisku a úpravě šátek z přírodního hedvábí; pro
Zstvo Výtvar, Praha; srpen 1957

udek o příčinách poškození košiloviny Nora, určené k exportu;
státní arbitráž; březen-duben 1959

hemickém čištění oděvů na stroji belgické firmy Marneffe
ávodě O2 ve Stráži n/N. Prádelen a čistíren města Liberce;
zen 1961 (s J.Kryštofem)

borné korektury, lektorské posudky a recenze

borné korektura překladu knihy N.I.Amiantova: Chemie a
technologie meziproduktů a barviv, Průmysl. vyd. Praha 1952

borné korektura knihy Ing.Miloše Zahradníka: Základy
organické technologie pro obor polotovarů a barviv, SNTL
Praha 1953

borné korektura překladu brožury O.A.Reutov: Organická
chemie, SNTL Praha 1953

borné korektura knihy Ing.J.Janay: Přehled výrob orga-
nických sloučenin, SNTL Praha 1953

borný posudek knihy O.Wyšínský: Zkušebnictví v textilním
průmyslu (Práce, Praha 1952), pro MČK, leden 1954

lektorský posudek a odborná korektura učebnice pro III. ročník
SCH V.Körbler: Technologie organického průmyslu - Barvivo-
vé meziprodukty a barviva, SNTL Praha 1954

lektorský posudek knihy A.Šitek: Barvení syntetických
vláken, pro SNTL Praha, září 1956

lektorský posudek VI. kapitoly Strojné-technické příručky
(Barvení, Různé technické látky); pro SNTL Praha, leden 1957
(prof.Ing.B. Odstrčil)

lektorský posudek osnovy a rukopisu Ing.R.Farský: Čištění
vln na textilních a ošetřování oděvů, kožšin a koberců,
pro SNTL Praha, únor a prosinec 1957

lektorský posudek a odborná korektura práce K.Schuetzsek:
Barvení vlnnatých sloučenin jodu a celulosy; pro časopis
Textil, březen 1957

latorský posudek osnovy knihy Ing.Z.K.Jelínek: Úvod do
historické fyzikální chemie, pro SNTL Praha, říjen 1957

latorský posudek rukopisu V.Felix: Chemická technologie
textilní, kniha VI Barvení vlny a směsového materiálu,
SNTL Praha, leden 1958

odborná korektura překlada knihy I.M.Kogan: Chimie krási-
telů, pro SNTL Praha, únor - září 1959

latorský posudek osnovy knihy Ing.Rudolfa Maraše: Textilní
mikroskopie, pro SNTL Praha, listopad 1959

latorský posudek osnovy a odborná korektura rukopisu knihy
V.S.Kohout: Určování textilních barviv, pro SNTL Praha,
únor 1959, únor 1960

revize knihy N.P.Lastovskij, Ju.I.Vainštejn: Techničeskij
slovar v proizvodstvě promyšlených produktov i krasitelů,
vyd.; Technické kniha v zahraničí I, 42 (1960)

revize práce Sírnatá barviva I. Konstituce světlostálé sírnaté
barviva; pro Collection, březen 1961

revize práce Zjišťování konstituce kypových barviv typu
pyranineanthrachinonů; pro Collection, duben 1961

revize práce Imidazolová barviva VIII. Kondensace dichlor-
pyridin-1,4,5,8-tetrakarbonových kyselin s o-fenylendiami-
nami; pro Collection, srpen 1961

latorský posudek osnovy učebnice Doc.Dr.Hladíka: Teorie
barvení; pro SNTL z pověření MŠK, únor 1962

odborná korektura a latorský posudek skript Ing.Jana
Hladíka: Technologie zpracování plastických hmot; pro
Výzkumný ústav materiálu a tváření VÚST Liberec, březen 1962

torický posudek osnovy vysokoškolské učebnice Doc.Dr Hla-
a: Nauka o textilních surovinách; pro SNTL Praha, 2.11.1962

torický posudek osnovy knihy J.Arient: Praktický přehled
oby dehtových barviv; pro SNTL Praha, 9.11.1962

enze knihy Fisk P.M.: Advanced Paint Chemistry - 1961
Mill; pro SNTL Praha, leden 1963

torický posudek osnovy učebnice Marková: Textilní chemie;
SNTL Praha, srpen 1963

udek osnovy knihy Šrámek a kolektiv: Papírové chromato-
fie syntetických barviv, vláknin a pomocných prostředků
žívaných v textilním průmyslu; pro SNTL Praha, 28.11.1964

torický posudek rukopisu vysokoškolské učebnice Hladík:
klady teorie barvení; pro SNTL Praha, leden 1965

udek osnovy knihy Základy chemie zušlechťování celulozových
eridió; pro SNTL Praha, 17.3.1965

torický posudek knihy W.Felbera a H.E.Rölliga: Laborkunde,
I a II; pro chem. redakci SNTL Praha, 3.11.1966

torický posudek a odborná korektura rukopisu učebního textu
rystůfek: Návodý pro cvičení z chemické technologie textilní;
VŠST Liberec, 10.4.1967

torický posudek rukopisu článku Ing.Ledislava Krčmý: Perma-
tní nebořlavé hydrofobní a fungicidní úprava celulozových
nin s prodyšným charakterem; pro sborník Věda a výzkum
textilním průmyslu, 18.12.1967

enze knihy Walter Bernard: Appretur der Textilien; pro
lakci Chem. průmyslu, 5.1.1968

Patenty

- 402 Způsob vybarvování plněsyntetických, zvláště polyamido-
vých vláken naftoly AS-řady (s Ing.M.Haasem); 25.11.1952
- 710 Způsob vybarvování plněsyntetických, zvláště polyamido-
vých vláken vyveláním azobarviv nenaftolového typu; 31.1.53
- 931 Způsob barvení nerozeného lnu a jiných línkových vláken
vypládaných za mokra (s Ing.F.Jarolínkem a Ing.Z.
Jínkem); 15.7.1953
- 359 Aplikace oxidačních barviv na plněsyntetická, zvláště
polyamidová vlákna; 20.2.1961

Zlepšovací návrhy

na použití odpadních fenolů Stalinových závodů k přípravě pigmentů z 27.7.1950

na použití surového toluidinu Stalinových závodů v nezměněném k přípravě oxidačních pigmentů a kyselých azobarviv z 27.7.1950

i odpadních fenolů Stalinových závodů k přípravě barviv onového typu z 12.2.1953

nace pohonných pásů, zhotovených z textilních přediv (M. Schätzem) z 21.3.1953; přijato MLP 29.12.1953

vání polyamidických vláken některými sirnými a kypovými bez kypování; MLP 7.7.1953

impregnace textilního zboží na podkladě hlinitých mydel (1954 Druchema)

diethylesteru kyseliny tereftalové a salicylanu fenylnatého (s M. Jégrovou, promovanou chemičkou), listopad 1927

přenašečů tuzemského původu (deník ZN Sdružení vlny č. 151.59;);
9

přířady aromatických sulfokyselin nebo jejich solí při polyamidových rayonů kyselými barvivy (22.3.1960)

nace materiálového složení osnovních nití (spolu s J. Kryš-Z. Novotným); 13.11.1965

Zprávy ze zahraničních cest

tický a teoretický přínos londýnského kongresu Mezinárodní
race / asociací textilních chemiků a koloristů (IFATCO) pro
lobou koloristiku a textilní chemii; pro MŠK 1959

né zhodnocení zájezdu do Francie (pro MŠK 1961)

vní zpráva ze IV. Mezinárodního koloristického kongresu,
ého v Budapešti ve dnech 24. - 29. září 1962; pro ČSVTS

vní zpráva z V. Mezinárodního koloristického kongresu
l-Marx-Stadtu /NDR/ 21. - 30. září 1964

a o pobytu v NDR ve dnech 21. - 24. dubna 1966 (účast na
tém zasedání TU Dresden); pro MŠK, červen 1966

á zpráva z VI. Mezinárodního koloristického kongresu
i (PLR) 1966; pro MŠK, 7.11.1966

Přednášky v zahraničí

Frankfurt n.M.-Höchst: Příčiny barevnosti (pro účastníky mezinárodního barvířského kursu, pořádaného fou. Farbwerke Höchst)

Paříž: Příspěvek k teorii barvení dispersními barvivy. Anomalie při použití některých aromatických a mastnéaromatických kyselin jako přenašečů. Rovnovážné barvení polyesterových vláken některými dispersními barvivy v přítomnosti kyseliny benzoové (předneseno na konferenci o barvení umělých vláken, pořádané Společností francouzských textilních chemiků)

Budapešť: Das Färben von PE-Fasern mittels binärer Mischungen nichtionogener Farbstoffe im Gleichgewicht; na IV. Mezinárodním koloristickém kongresu.

Drážďany: Die Ergebnisse der Integration der Diffusions- und isothermischen Affinitätsgleichungen; na vědeckém zasedání Institutu für Textilchemie, TU Dresden

Lodž: Über die Verbindung von Kinetik und Gleichgewicht beim Färbesystem PES-Faser/Dispersionsfarbstoff; na VI. Mezinárodním koloristickém kongresu.

Varna: Analyse der graphischen Arbeitstabellen für den Chemikalienfoulard beim kontinuierlichen Pad-Steam-Färbeverfahren; Národní vědecko-technická textilní konference.

Tafel 13. Terasile
flüssig (Ciba)

Konzentration in %	Farbstoff	Echtheiten									
		Licht		Schweiß		Wasser					
		X	PAS	VIF	A	PAS	VIF	A	PAS	A	
2	Terasilgelb GWL über	5	3	4	4	3	4	5	5	5	×
2	Terasilbrilliantgelb 3 GL	5	4	5	5	5	5	5	4	4	—
2	Terasilorange 3 RL	4	4	3	5	5	5	5	5	4	—
2	Terasilbrilliantrosa 2 GL	4	4	4	5	5	5	5	4	4	—
2	Terasilbraun 3 R	3	2—3	4	5	2	4	5	5	5	—
2	Terasilbrilliantviolett 4 RL	3—4	5	5	5	5	5	5	4	5	—
2	Terasilviolett 5 R	3	2—3	4	5	1—2	4	5	3	5	×
2	Terasilblau GF	4	3	4	5	4	4	5	4	5	—
2	Terasildunkelblau RB	4	3	4—5	5	3	4	5	3	5	—
2	Terasilschwarz B	5	5	5	4	4	4	4	4	4	—

Tafel 14. Fantagen-Farbstoffe (Wolfen)

Konzentration in %	Farbstoff	Echtheiten													Streichkeits- ausgleich
		Licht		Wasch 40 °C		Schweiß		Wasser 16 h				Reib	Heißluft- fixierung 30 s bei 190 °C		
		X	PAS	VIF	A	PAS	VIF	A	PAS	VIF	A	Bw	PAS	A	
0,5	Fantangelb G	5	4	5	5	2	4	5	3	4	5	5	2—3	4	—
2,0	Fantangelb	5	2	4	5	1	3	3	1	3	5	5	1	4	×
0,5	Fantagenrot GG	4	4	5	4	2	4	5	2—3	4	5	5	4	3	×
2,0	Fantagenrot GG	5	3	4	5	1	2	5	1	2	5	4	1—2	4	×
0,5	Fantagenblau BN	4	4	5	4	2	4	4	2	4	5	5	2	2	×
2,0	Fantagenblau	5	3	4	4	1	2—3	4	1	3	4	5	1	3	×
0,5	Fantagenbraun STG	3—4	5	5	5	4	4	5	4	4	5	5	4	2	×
2,0	Fantagenbraun	4	4	5	5	1	4	5	1	4	5	5	1	2	×

DTA 3441 (wird fortgesetzt)

Analyse der graphischen Darstellungen für den Chemikalienfoulard beim kontinuierlichen Pad-Steam-Färbeverfahren

JIRI RAIS, Technische Hochschule für Maschinenbau und Textilwesen, Liberec (CSSR)

Das Pad-Steam-Verfahren wurde von Chemikern der Firma Du Pont entwickelt. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht darauf, daß der auf das Baumwollgewebe aufgeklotzte Küpenfarbstoff in einer sehr kurzen Zeit (in weniger als 1 min) reduziert und fixiert wird [1]. Es sind folgende Operationen notwendig:

1. Die Pigmentierung wird bei einer Temperatur von etwa 40 °C auf einem Zwei-Walzen-Foulard mit feindispersiertem Küpenfarbstoff durchgeführt. Der Abquetscheffekt des Foulards ist für jedes Gewebe und jede Farbnuance getrennt zu bestimmen.
2. Zwischentrocknung auf der Hotflue (ist bei hellen Nuancen nicht unbedingt notwendig).
3. Eventuell Abkühlung des Gewebes.
4. Imprägnieren mit blinder Küpe auf dem Chemikalienfoulard. Die Zusammensetzung der blinden Küpe hängt von der Farbstoffmenge, die vom Gewebe zurückgehalten wird (d.h. von der Tiefe der Ausfärbung), ab. Die Zusammensetzung wird aus Tabellen oder deren graphischen Darstellungen, welche experimentell aufgestellt wurden, errechnet. Die Temperatur der blinden Küpe beträgt 20 °C. Sie enthält Hydrosulfit, Natronlauge, Kochsalz (zur Herabsetzung der Farbstoffblutung) und eventuell auch Glukose (verhindert ein Überreduzieren des Farbstoffes).

Die eigentliche Reduktion und gleichzeitige Fixierung des Farbstoffes in der Faser soll erst durch das Dämpfen erfolgen, nicht während dieser Imprägnierung.

5. Das Dämpfen im Dämpfer unter leichtem Überdruck bei vollkommenem Ausschluß eines Luftzutrittes durch den gesättigten Dampf. Die Temperatur beträgt 101 bis 105 °C, die Dämpfdauer 15–40 s, je nach Farbstoffart und Farbtiefe. Der Luftgang zwischen Chemikalienfoulard und Dämpfer muß möglichst kurz sein, damit keine Zersetzung des Hydrosulfits durch den Luftsauerstoff eintritt.

6. Eine Luftpassage, die in einigen Fällen weggelassen, in anderen Fällen aber wieder verlängert wird, um die Oxydation im Bad zu verhindern.

7. Oxydieren, Seifen und Waschen in Breitwaschmaschinen. In der ersten Wanne wird mit fließendem kaltem Wasser gespült, um den größten Teil der Natronlauge zu entfernen. In der zweiten Wanne wird mit H₂O₂ (oder Dichromat) in HCOOH bei einer Temperatur von etwa 50 °C oxydiert. Dieses zweite Bad muß regelmäßig analysiert und durch passende Zusätze aufgefrischt werden. In den weiteren Bädern wird die Ware gewaschen, geseift und nochmals mit Wasser gewaschen.

8. Trocknen des Gewebes.

Die Zusammensetzung der Reduktionslösung (der blinden Küpe) in der Mulde des Chemikalienfoulards (Ope-

Verhältnisse gelten natürlich nur für Ciba- und m-Farbstoffe. Auf Bild 3 sind die Mengen der (in ml NaOH 36 °Be in 1 l) und Hydrosulfit (in g l) teilt, welche bei einem Abquetschgrad $S = 100\%$ zu verschiedenen Konzentrationen der Solanthrenstoffe (Néopoudre) auf der Faser von Myard [3] hlen werden.

= 50 g kg wird

b. 37 g l = 2,2125 g mol l;

60,3 ml l 36 °Be = 0,6009 g mol l verwendet.

2,828 entspricht am besten der Formel (34), nach r das Natriumsalz der Leukoverbindung und die säure im gleichen Verhältnis entstehen.

en wir an, daß der aufgeklotzte Farbstoff Indan- ist, dann kommen auf 1 Mol Farbstoff 1,880 g mol k_b und 5,317 g mol NaOH.

ereits erwähnt, wird im Chemikalienfoulard auch dz (oder Glaubersalz) zur Herabsetzung der Kü- bstoffblutung in die blinde Küpe zugesetzt. Die ntration der NaCl (oder Glaubersalzes kalz.) in g l ür die einzelnen k_b von der gestrichelten Gerade d 1a abgelesen. Die Gerade gilt für die Abquetsch- 50 ··· 140 % und weist folgende Gleichung auf:

= 0,373 k_b + 9,240 in g l (36)

olare Konzentration von NaCl (Molekulargewicht wird durch die Beziehung

$\zeta_{mNaCl} = 6,386 \cdot 10^{-3} k_b + 1,581 \cdot 10^{-1}$ in g mol l (37)

n.

wir voraus, daß diese Gleichungen für einen hchnittlichen Abquetschgrad $S = 0,5$ (60 + 140) % gelten und da die Blutung durch die Anwesen- in NaOH in der blinden Küpe verursacht wird, die Leukoverbindung zu deren Natriumsalz um- ann sollte die molare Konzentration des NaCl in bestimmten Verhältnis zur molaren Konzentra- r NaOH, wie sie durch die Formel (23) gegeben en.

immt für $S = 100$ folgende Form an:

$\zeta_{mNa} = 1,067 \cdot 10^{-2} k_b + 0,25971$ (38)

erhältnis von NaCl : NaOH, welches durch den ten der Gleichungen (37) und (38) gegeben ist, t Werte in den Grenzen von 0,609 (für $k_b = 0$) 98 (für $k_b \rightarrow \infty$), im Durchschnitt 0,604.

gibt natürlich auch die Gleichung für die molare tration von NaOH (23), multipliziert mit dem 0,604, eine Gleichung für die molare Konzentra- s NaCl:

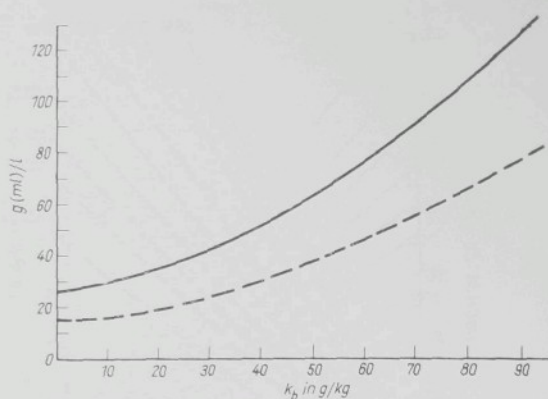
$\zeta_{mNaCl} = (6,445 \cdot 10^{-1} k_b + 15,686) S^{-1}$ in g mol l (39)

= 100 gleicht sie annähernd der Formel (37) (siehe setzung).

ziehung (39) wird zurückgeführt auf die Kon- on in g l:

$\zeta_{NaCl} = (37,671 k_b + 916,847) S^{-1}$ in g l (40)

= 100 ist diese fast mit der Formel (36) identisch. mel (40) stellt die Beziehung für die Errechnung nzentration von NaCl (oder Na_2SO_4) in der blin- pe dar, welche in bestimmtem Verhältnis zur i Konzentration der NaOH steht. Da die Konzen- von NaOH in einem praktisch konstanten Ver- zur Konzentration des $Na_2S_2O_4$ (wie bereits er-



3 ——— ml NaOH 36 °Be - - - - g l $Na_2S_2O_4$

wähnt wurde) steht, besteht zwischen der auf diese Weise errechneten Konzentration des NaCl und sämtlichen im Bad vorhandenen Natriumionen ein feststehendes Verhältnis.

Beispiel: Errechnet wird die Konzentration des Kochsalzes in der Wanne des Chemikalienfoulards, die zum Vermindern der Blutung des Farbstoffes notwendig ist, für $k_b = 20, 70$ und 120 g kg und $S = 60, 100$ und 140% , und zwar aus den Formeln (36) und (40).

Tafel 1

	k_b in g kg		
	20	70	120
Formel (36)			
$S = 60, 100$ und 140%	16,70	35,35	54,00
Formel (40)			
$S = 60$	27,84	59,23	90,62
$S = 100$	16,70	35,54	54,37
$S = 140$	11,93	25,38	38,84

Es ist notwendig hinzuzufügen, daß die Errechnung der Konzentration von NaCl nicht bei allen Abquetschgraden und Farbstoffkonzentrationen auf der Faser zu realen Ergebnissen führt, falls wir uns bemühen, unter Zuhilfenahme von NaCl die gesamte Konzentration der Natriumkationen im Bad auf einen bestimmten konstanten Wert zu ergänzen.

Literatur

- [1] Mert, O.: Die Entwicklung der neuzeitlichen Technologie der Gewebeaufärbung. Textil 10 (1956) S. 339.
- [2] Graphische Arbeitstabellen für Ciba- und Cibanon-Farbstoffe, Ciba AG, Basel.
- [3] Myard, G.: Neuere Fortschritte in der Anwendung der Küpenfarbstoffe in der Färberei. CFMC Paris.
- [4] Votoček, E., Heyrovsky, J.: Anorganische Chemie — Prag (1940). S. 310.
- [5] Kogan, J. M.: Farbstoffchemie — Prag (1960). S. 565.

DTA 3106

Berichtigung

In dem Beitrag „75 Jahre Gröbzigter Feinbohrungen“, Heft 6 S. 384, muß es am Beginn des dritten Absatzes von unten richtig heißen: „1945 legten die Gröbzigter Düsenfachwerker mit der neuen Eigentumsstruktur ihres Betriebes den Grundstein für dessen friedliche Entwicklung“. Die Bilder 5 und 6 müssen um 180° gedreht werden. Verfasser des Artikels ist Herr Werner Vinz, Halle.

STANDARDNÍ ZMĚNA ENTROPIE A JEJÍ GRAFICKÉ URČENÍ

JIRÍ RAIS

Autor osvětlil význam veličiny „standardní změna entropie barvení“. Ukázal, proč k vybarvování dochází, ačkoli jde o jev spojený se vzrůstem uspořádanosti soustavy, a pokusil se o vysvětlení zdánlivého rozporu mezi pravděpodobnostmi stavu barviva v obou fázích. Entropii barvení určuje graficky ze závislosti standardní afinity na teplotě (u neiontových barviv závislosti rozdělovacího koeficientu na teplotě). Výpočet standardní změny entropie barvení je předveden na pěti příkladech.

Стандартное изменение энтропии в процессе крашения текстильных волокон

Автор объясняет значение понятия «стандартное изменение энтропии» процесса крашения. Далее показывает, почему окраска, т. е. процесс, связанный с ростом степени упорядочения системы, осуществляется и сделал попытку объяснить кажущееся противоречие между вероятностями состояния красителя в обоих фазах. Энтропию крашения можно определить графически из зависимости стандартной афинной от температуры (в случае неионных красителей — из зависимости раздельного коэффициента от температуры). Вычисление стандартного изменения энтропии крашения указывается в пяти примерах.

The standard change of the entropy of dyeing of textile fibres

The author explained the importance of the term „standard change of the entropy“. He explains why the dyeing takes place, although a higher rate of arrangement of the system must be obtained. An apparent contradiction is discussed which appears in connection with the probabilities of the dye state in both dyeing phases. The author determines the entropy of dyeing graphically from the standard affinity dependance upon the temperature (as for non-ionic dyes, the dependance of the distribution coefficient on the temperature.)

The calculation of the standard change of entropy of dyeing of textile fibres is shown in five examples.

Standardänderung der Entropie beim Färben von Textilfasern

Der Verfasser erklärte die Bedeutung des Begriffes „Standardänderung der Entropie“. Er zeigte, warum die Ausfärbung eintritt, obwohl es sich um eine Erhöhung der Stufe der Systemanordnung handelt, und versuchte den scheinbaren Widerspruch zu erklären, der im Zusammenhang mit den Wahrscheinlichkeiten der Zustände des Farbstoffes in beiden Phasen erscheint. Die Entropie des Färbens bestimmt er graphisch aus den Abhängigkeitslinien der Standardaffinität von der Temperatur (bei nichtionischen Farbstoffen handelt es sich um die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Temperatur). Die Berechnung der Standardänderung der Entropie beim Färben wird auf fünf Beispielen gezeigt.

Úvod

lynamických veličin, kterou můžeme použít k popisu barvení entropie ΔS^0 nebo krátce jen *entropie barvení*. Její výře věnované teorii, resp. fyzikální chemii barvení charaký a celý výzkum označován dosud za elementární [1, 2]. ia to, že další studie by mohly přinést důležité závěry pro axi [1, 3].

entropie barvení, tj. změny entropie při převodu 1 molu barviva z vodného roztoku koncentrace 1 mol l⁻¹ do vlákna s touž koncentrací v efektivním objemu [2], byla dosud získávána z experimentálních dat jen počtne. Autor poukázal na možnost grafického určení a pokusil se o výklad uvažované veličiny tak, aby byl odstraněn rozpor vyplývající z domyšlení současných názorů.

Teoretická část a diskuse

Standardní změna entropie (izotermního) barvení souvisí se standardní afinitou $\Delta\mu^0$, vybarvovacím teplem ΔH^0 a absolutní teplotou T vztahem

$$\Delta\mu^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (1)$$

z čehož

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta\mu^0}{T} \quad (2)$$

O změně entropie barvení platí obecně, že

a) není nulová, b) je záporná.

Skutečnost ad a) svědčí o tom, že barvení je buď

aa) izotermní děj *vratný*, probíhající v energeticky *neizolovaném* systému, nebo ab) děj *nevratný*, *adiabatický*. V tomto případě by ovšem musela entropie vzrůstat, což je v rozporu s bodem b).

Možno říci, že celá klasická barvířská termodynamika je založena na předpokladu, že barvení je reverzibilní děj. U některých technologických (koloristických) tříd barviv a některých typů vláken lze reverzibilitu experimentálně prokázat. V jiných případech je však reverzibilita sporná, i když třeba jen proto, že ustavení rovnováhy probíhá velmi pomalu a nebylo proto dokázáno. V případě reaktivních barviv, vázajících se s vláknem prokazatelně kovalentní vazbou, jde samozřejmě o děj *nevratný*. V této práci uvažujeme „reverzibilní soustavu“ barvivo — materiál v podmínkách, umožňujících dalekosáhlou výměnu energie s okolím; pak dochází ke změně entropie [11].

Skutečnost ad b) svědčí o tom, že barvením došlo k *poklesu entropie*, která závisí jen na stavu soustavy, lhostejno jak ho bylo dosaženo. U vratných izotermních dějů je změna entropie rovna *tepelnému efektu* Q , dělenému absolutní teplotou [2, 11]:

$$\Delta S^0 = \frac{Q}{T} \quad (2a)$$

Z porovnání s rov. (2) plyne

$$Q = \Delta H^0 - \Delta \mu^0 \quad (2b)$$

Pro barvicí proces je charakteristické, že

$$\Delta H^0 < 0 \text{ (viz dále),} \quad (2c)$$

$$|\Delta H^0| > |\Delta \mu^0|, \quad (2d)$$

tedy

$$Q < 0 \quad (2e)$$

a

$$\Delta S^0 < 0. \quad (2f)$$

Pro vysvětlení vychází teoretická barvířská literatura [1, 2, 3] z toho, že barvivo v roztoku (lázni) a ve vláknech je v zásadě rozdílné situace. Částičky barviva (ať již molekuly nebo ionty) v roztoku jsou hydratovány a ve velmi rozmanitém ustavičném tepelném pohybu včetně rotace ve všech směrech. Tento neuspořádaný stav je statisticky vysoce pravděpodobný. Částička barviva ve vláknech je nehydratovaná a „připoutána“ k aktivním skupinám vlákna, často dokonce orientována paralelně ve směru lineární makromolekuly, takže má značně omezenou možnost pohybu (jen *kmitá kolem určité rovnovážné polohy*). Tento uspořádaný stav má menší statistickou pravděpodobnost a jeho entropie je nízká.

Změna entropie barvení je měřítkem tohoto stupně uspořádanosti barviva ve vláknech ve srovnání s „volností“ v roztoku, je odrazem rozdílu v možnostech pohybu částičky v obou fázích; říkáme, že je *mírou stupně orientace systému barvivo — vlákno*. Čím je změna entropie (v absolutní hodnotě) větší, tím „bezpochybověji“ je barvivo na vláknech uloženo.

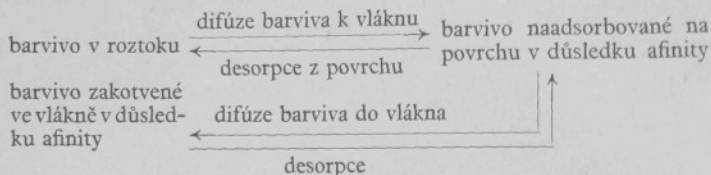
Vybarvování je tedy dějem, doprovázeným *vzrůstem uspořádanosti soustavy* a z tohoto Boltzmannova hlediska [4, 5, 6, 11] se jedná o dějem, při němž jako by docházelo k přechodu ze stavu statisticky pravděpodobnějšího do stavu méně pravděpodobného. V souvislosti s tím by byla oprávněná otázka, proč k němu vůbec dochází. Rozpor je však pouze zdánlivý.

Standardní změna entropie barvení je *rovnovážnou veličinou*. Pro vysvětlení hnací síly „barvicí reakce“ nesmíme však vycházet, resp. srovnávat navzájem rovnovážný stav barviva v roztoku na straně jedné a na vláknech na straně druhé, nýbrž nerovnovážnost systému „roztok barviva + neobarvené vlákno“ a rovnovážnost soustavy „barvivo ve vláknech + vyčerpaná lázeň“.

Pravděpodobnost výchozího stavu barviva v roztoku je vysoká jen do té doby, dokud do lázně nevneseme textilní materiál. Potom je tento *makroskopický systém v nerovnovážném stavu* a jeho pravděpodobnost ani jeho entropie nebudou mít (v dané soustavě) největší možné hodnoty. A nejpravděpodobnější chování takového systému je to, že po uplynutí určitého času přejde do nejpravděpodobnějšího stavu, jehož entropie je maximální. Tento přechod se uskutečňuje

tak, že systém prochází postupně řadou více a více pravděpodobných stavů, dokud nedosáhne úplné rovnováhy; při tom entropie soustavy postupně roste a dosáhne maximální hodnoty v nejpravděpodobnějším rovnovážném stavu [8].

Při barvení textilních materiálů jde o tyto známé děje a stavy:



Kromě toho může ovšem naadsorbované barvivo difundovat po povrchu vlákna a vytvářet na něm agregáty, které do vlákna difundují obtížně nebo vůbec ne [12].

Barvení se tedy uskutečňuje v důsledku afinity barviva k vláknu; je exotermním dějem (viz rov. 2c) v neizolované soustavě, která tím, že ztrácí teplo do okolí, pomáhá realizovat přechod barviva na vlákno, jehož výsledkem je pohybově chudší a tedy energeticky výhodný stav (výše uvedený neuspořádaný stav je energeticky nevýhodný, protože příliš bohatý) [7].

Je možno předpokládat, že při adiabatickém barvení by $\Delta S \geq 0$; vzhledem k tomu, že barvivo se musí v jiném prostředí uspořádat v souhlase se silami, které na ně působí, je stav barviva ve vlákne při nejmenším stejně pravděpodobný jako ve vodě. Není-li soustava izolovaná, může se měnit „sama sebou“ i při menší pravděpodobnosti konečného stavu [4, 6], natož při pravděpodobnosti stejné nebo větší.

Výpočet standardní změny entropie barvení

Příklad 1 (na základě experimentálních výsledků Birda a spoluautorů [3]). Standardní afinity disperzního barviva *p*-nitro-*o*-anizidin → N-di-(β -hydroxyethyl)anilin k acetátovému hedvábí při teplotách

jsou	43	60	80	90	[°C]
$-\Delta\mu^\circ$	6350	6160	5870	5760	[cal.mol ⁻¹]
$-\frac{\Delta\mu^\circ}{T}$	20,095	18,498	16,629	15,868	
dif.	1,597	1,869	0,761		
$\frac{10^3}{T}$	3,164	3,003	2,833	2,755	
dif.	0,161	0,170	0,078		
podíl dif. = = $-\Delta H^\circ$	9 919	10 994	9 756		

Průměrná hodnota
 ΔS°

Příklad 2 (z exafinita Chrysofena)
97,5 °C ...

Teplo barvení

načež dosadím

$\Delta H^\circ = -15,5$

$\Delta S_{60}^\circ = -32,8$

Gravitační

Vyneseme

(s větší nebo menší

jejíž směrnice je

Afinita z rovnice

Z porovnání s

což je úsek, kterým
staví dva barviva
entropie, a naopak

U neintegrovaného
koeficientu

měrná hodnota $\Delta H^0 = -10\,223 \text{ cal. mol}^{-1}$. Dosazením do (2)

$$\begin{matrix} -12,2 & -12,2 & -12,3 & -12,3 & [\text{cal. deg.}^{-1} \\ & & & & \text{mol}^{-1}] \end{matrix}$$

klad 2 (z experimentálních dat Willise a spolupracovníků [10]). Standardní data Chrysofeninu G k celofánu z lázně obsahující $1,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaCl}$ je při teplotě $5^\circ\text{C} \dots -3\,410 \text{ cal. mol}^{-1}$ a při teplotě $60^\circ\text{C} \dots -4\,640 \text{ cal. mol}^{-1}$.

Teplota barvení vypočteme ze vzorce

$$\Delta H^0 = \frac{T_2 \Delta \mu_1^0 - T_1 \Delta \mu_2^0}{T_2 - T_1} \quad (2g)$$

ačť dosadíme do rov. (2).

$$H^0 = -15\,551 \text{ cal. mol}^{-1}$$

$$S_{60}^0 = -32,8; \Delta S_{97,5}^0 = -32,8 \text{ (srovn. s příkl. 3).}$$

Grafické určení standardní změny entropie barvení

Vyneseme-li u nějaké barvicí soustavy hodnoty $\frac{\Delta \mu^0}{T}$ proti $\frac{1}{T}$, získáme s větší nebo menší přesností přímku (viz obr. 1)

$$\frac{\Delta \mu^0}{T} = \frac{M}{T} + N, \quad (3)$$

jejíž směrnice je

$$M = \Delta H^0. \quad (4)$$

Afinita z rovnice (3) se rovná

$$-\Delta \mu^0 = -M - N \cdot T. \quad (5)$$

Z porovnání s rovnicí (1) plyne, že

$$-\Delta S^0 = N, \quad (6)$$

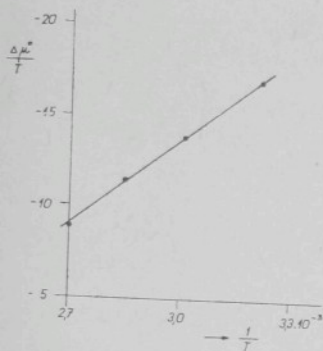
což je úsek, který vytíná uvažovaná přímka na ose pořadnic. Je možno si představit dva barvicí procesy o téže vybarvovacím teple, ale zcela různé změně entropie, a naopak.

U neintových barviv existuje lineární závislost mezi logaritmem rozdělovacího koeficientu a reciprokou hodnotou absolutní teploty (viz obr. 2)

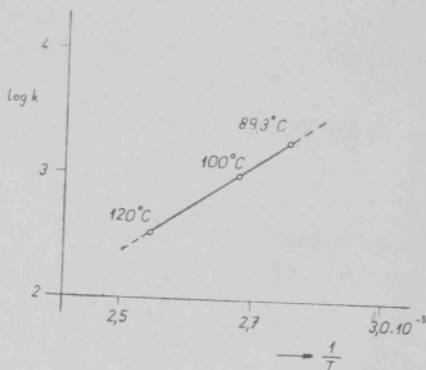
$$\log k = \frac{m}{T} + n. \quad (7)$$

Standardní afinitu těchto barviv počítáme ze známého vztahu

$$-\Delta\mu^0 = 2,302 RT \log k \quad [\text{cal. mol}^{-1}]. \quad (8)$$



Obr. 1. Vliv teploty na afinitu Chrysofeninu G k celofánu (podle Willise a spoluautorů [10])



Obr. 2. Závislost rozdělovacího koeficientu na teplotě u disperzního barviva Duranol Red 2B (1-amino-4-hydroxy-antrachinon) na terylenu (podle Schullera a Remingtona [9], resp. Birda [3])

Dosazení za $\log k$ z rov. (7) vede k rovnici

$$-\Delta\mu^0 = 2,302 R (m + nT). \quad (9)$$

Z porovnání rovnic (5) a (9) plyne, že

$$-M = -\Delta H^0 = 2,302 Rm, \quad (10)$$

$$-N = \Delta S^0 = 2,302 Rn. \quad (11)$$

U neiontových barviv můžeme tedy entropii barvení počítat z úseku n přímky (7) v souřadnicích $(\log k; \frac{1}{T})$.

Dosazením (8) do (2) dostaneme

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 + 2,302 RT \log k}{T} \quad (12)$$

Příklad 3 (na základě práce Willisovy a spolupracovníků [10]). Přímka na obr. 1

$$\frac{\Delta\mu^0}{T} = -\frac{15080}{T} + 31,476. \quad (3a)$$

Z rov. (4)

z rov. (6)

(vysoká absolutní hodnota afinity Chrysofeninu G na celofán)

Příklad 4 (z výsledků Schullera a Remingtona [9]). Přímka na obr. 2 má koeficient

Příklad 5 (z pokusných dat pro barviva Duranol Red 2B a Duranol Red 2E) ... 1570.

Nejprve vypočteme

načež dosadíme do (1)

$$\Delta S_{120}^0 = -25,8; \Delta S_{89,3}^0 = -25,8$$

Srovnávat vzájemně afinity barviv ovšem podobně jako afinitu barviv charakterizovaného týmž barvivem k různým koloristickým třídám na terylenu obdobného typu.

Je-li např. změna afinity barviv na hedvábi, jsme oprávněni předpokládat, že v dané pozici. Vickersův test umožňuje uskutečnit více způsobů uložení barviv na terylen, orientace barviva na něm může být různá.

Z příkladů 1 a 5 plyne, že afinita vlákně jsou menší než afinita k tátu. Možná, že je to důsledkem toho, že oproti PES a v souhlase s tím, že na acetylcelulóze.

Z rov. (4)

$$\Delta H^0 = -15080 \text{ cal mol}^{-1},$$

z rov. (6)

$$\Delta S^0 = -31,476 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

(vysoká absolutní hodnota standardní změny entropie svědčí o velké orientaci Chrysofeninu G na celofánu).

Příklad 4 (z výsledků Schulerových a Remingtonových [9], resp. Birdových [3]). Přímka na obr. 2 má konstanty $m = 3451,2$; $n = -6,282$.

$$\Delta H^0 = -15\,790 \text{ cal mol}^{-1},$$

$$\Delta S^0 = -28,7 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Příklad 5 (z pokusných dat Birdových [3]). Rozdělovací koeficient disperzního barviva Duranol Red 2B mezi PES vlákno a vodu při 120 °C je 320, při 89,3 °C 1570.

Nejprve vypočteme teplo barvení z rovnice

$$\Delta H^0 = \frac{2,302 R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2}{k_1}, \quad (2h)$$

načež dosadíme do (12):

$$\Delta H^0 = -14\,668$$

$$\Delta S_{120}^0 = -25,8; \Delta S_{89,3}^0 = -25,8 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (srovn. s příkl. 4)}.$$

Závěr

Srovnávat vzájemně takto vypočtené změny entropie barvení můžeme ovšem podobně jako afinity jen v případech stejného mechanismu barvení, charakterizovaného týž standardním stavem. Jde tedy buď o dvě barviva stejné koloristické třídy na téže substrátě nebo o totéž barvivo na dvou vlákních obdobného typu.

Je-li např. změna entropie u jednoho barviva na vlně větší než na přírodním hedvábí, jsme oprávněni se domnívat, že barvivo je s to na ni zaujmout „orientovanější pozici“. Vickerstaff [1] uvádí, že v tomto případě se vazba na vlnu může uskutečnit více způsoby než na hedvábí, máje zřejmě na mysli, že když je více způsobů uložení barviva na vlákno, je větší pravděpodobnost vyššího stupně orientace barviva na něm (a v něm).

Z příkladů 1 a 5 plyne, že „pohybové možnosti“ neiontového barviva v PES vlákně jsou menší než (ovšem jiného disperzního barviva) v sekundárním acetátu. Možná, že je to důsledek relativně menší hydrofóbnosti tohoto substrátu oproti PES a v soulase s obecně nižšími „mokrými“ stálостmi disperzních barviv na acetylcelulóze.

LITERATURA

- [1] VICKERSTAFF, T.: Fizičeskaja chimija krašenija. Moskva 1956.
- [2] BĚLENKIJ, L. J.: Těorija krašenija i opyt jejo praktičeskovo primeněnija. Moskva 19
- [3] BIRD, C. L. = „Journ. Soc. D. Col.“ **71**, 1955: 609.
- [4] BIRD, C. L. — MANCHESTER, F. — HARRISOVÁ, P. = „Disc. Far. Soc.“ **16**, 1954:
- [5] BRDIČKA, R.: Základy fyzikální chemie. Praha 1952.
- [6] BRDIČKA, R. — KALOUSEK, M. — SCHÜTZ, A.: Úvod do fyzikální chemie. Pr
- [7] KIREJEV, V. A.: Fyzikální chemie. Praha 1954.
- [8] NACHTIKAL, F.: Technická fyzika. Praha 1937.
- [9] LEVIČ, V. G.: Úvod do statistické fysiky. Praha 1954.
- [10] SCHULER, M. J. — REMINGTON, W. R. = „Disc. Far. Soc.“ **16**, 1954: 201.
- [11] WILLIS, H. F. — WARWICKER, J. O. — STANDING, H. A. — URQUHART, A.
- [12] = „Trans. Far. Soc.“ **41**, 1954: 506.
- [13] KARAPETJANC, M. CH.: Chemická termodynamika. NČSAV Praha, 1953.
- [14] HLADÍK, V.: Teorie barvení. SNTL Praha (v tisku).

československý kolorista

SDRUŽENÍ PRO ODBYT
DEHTOVÝCH BARVIV
PRAHA

duben 1966

Některé nové poznatky z kinetiky barvení

Vyhodnocení izotermy sorpce-čas provádíme tak, že na experimentální data aplikujeme některou vhodnou rovnici. Těchto rovnic byla odvozena a navržena celá řada. Některé z nich jsou však tak složité, že namáhavost výpočtu neodpovídá dosaženému lepšímu souhlasu s výsledky pokusů. Proto se v praxi uchylujeme k rovnicím sice méně přesným, ale jednoduchým. Jde o vztahy empirické, příp. polo-teoretické.

Jednou z nejpoužívanějších rovnic izotermní vybarvovací křivky je hyperbolická funkce

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

nalezená Vickerstaffem. Význam symbolů:

t	doba barvení	[min]
A	koncentrace barviva ve vlákne po době barvení t	např. [mg . g ⁻¹]
A _∞	rovnovážná koncentrace barviva ve vlákne	[mg . g ⁻¹]
K	rychlostní konstanta	[g . mg ⁻¹ . min ⁻¹]

Barvicí proces se řídí rovnicí (1) v případě, že dostaneme lineární závislost při vynesení převrácené hodnoty koncentrace proti převrácené hodnotě doby barvení. Úsek na ose pořadnic (koncentrací) je roven převrácené hodnotě rovnovážné koncentrace, což je tzv. sorpční kapacita vlákna.

Udává váhu vlákna, které přijme za daných podmínek barvení jednotkové množství barviva v rovnovážném stavu. V případě, že A_∞ představuje hodnotu nasycení vlákna barvivem, tj. maximální rovnovážnou koncentraci neboli saturační hodnotu, jde o tzv. vaznou mohutnost vlákna. Vzájemně srovnatelné jsou molární vazné mohutnosti vlákna, odvozované z molárních saturačních hodnot. Čím je sorpční kapacita číselně menší, tím větší je barvitelnost vlákna v rovnováze.

Směrnice uvažované přímky je rovna reciproké hodnotě součinu rychlostní konstanty a čtverce rovnovážné koncentrace. Z uvedeného plyne, že rychlostní konstanta se také rovná poměru čtverce úseku a směrnice přímky. Poměr směrnice a úseku udává pak poločas barvení, tj. dobu, při níž natáhla polovina barviva fixovaného na vlákne v rovnováze.

Charakteristické pro Vickerstaffovu hyperbolickou aproximaci je, že součin rovnovážné koncentrace, rychlostní konstanty a poločasu barvení je konstantní, a to roven jedné; dvěma uvažovanými veličinami je třetí určena.

Rovnice (1) má tu výhodu, že vedle grafického řešení umožňuje přesné početní řešení. Ze dvou experimentálních dat můžeme vypočítat rovnovážnou koncentraci, kterou v některých případech zjišťujeme jen velmi obtížně, a rychlostní konstantu. Jsou-li A_1 a A_2 koncentrace barviva ve vlákne, kterých bylo dosaženo izotermním barvením v časech t_1 a t_2 , vypočteme rovnovážnou koncentraci podle rovnice

$$A_{\infty} = \frac{A_1 A_2 (\alpha - 1)}{\alpha A_2 - A_1} \quad (2)$$

kde

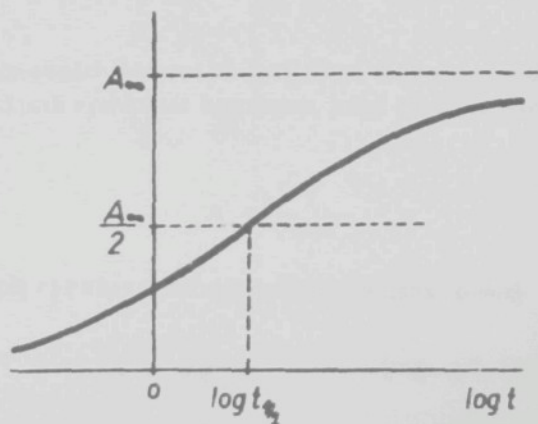
$$\alpha = \frac{t_1}{t_2} \quad (3)$$

Po výpočtu rovnovážné koncentrace dosadíme do rovnice

$$K = \frac{A}{t A_{\infty} (A_{\infty} - A)} \quad (4)$$

čímž vypočteme rychlostní konstantu.

Poločas barvení a rovnovážnou koncentraci barviva ve vlákne můžeme přibližně určit graficky. Vyneseme-li koncentraci barviva ve vlákne A proti příslušnému $\log t$, získáme esovitou křivku (obr. 1), jejíž inflexní bod má souřadnice $\log t_{1/2}$; $A_{t_{1/2}} = 0,5 A_{\infty}$.



obr. 1.

Rychlost barvení je dána rovnicí

$$A' = \frac{K A_{\infty}^2}{(1 + t K A_{\infty})^2} \quad [\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (5)$$

S dobou barvení klesá od hodnoty

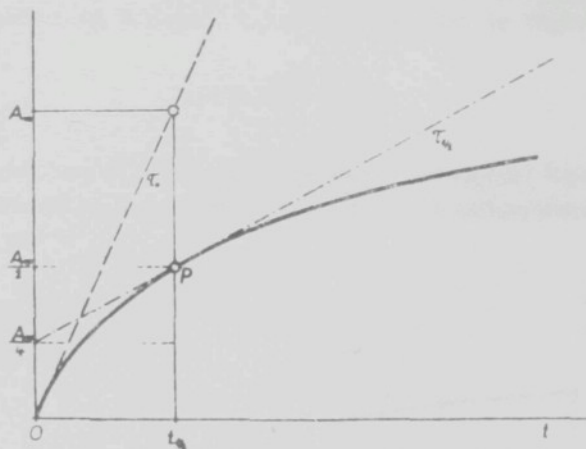
$$A_0' = KA_{\infty}^2 \quad [\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (6)$$

v počátku přes hodnotu

$$A'_{t/2} = 0,25 KA_{\infty}^2 \quad [\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (7)$$

v poločase barvení k nule (pro $t \rightarrow \infty$).

Tečna v poločase barvení k izotermní vybarvovací křivce vytíná na ose pořadnic úsek, který je roven jedné čtvrtině rovnovážné koncentrace barviva ve vlákne; toho je možno graficky využít k jejímu zjištění, známe-li poločas (obr. 2).



obr. 2.

Při velmi dlouhých dobách barvení již nezáleží na velikosti rovnovážné koncentrace, nýbrž jen na hodnotě rychlostní konstanty, ježto rychlost barvení klesá při nich podle vztahu

$$A' = \frac{1}{t^2 K} \quad (8)$$

Změna (okamžitá) rychlosti barvení s časem je dána rovnicí

$$A'' = - \frac{2K^2 A_{\infty}^3}{(1 + tKA_{\infty})^3} \quad [\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-2}] \quad (9)$$

Úbytek rychlosti je největší v počátku

$$A_0'' = - 2K^2 A_{\infty}^3 \quad (10)$$

zatím co v poločase klesá rychlost barvení s časem již 8 × pomaleji

$$A'_{t/2} = - 0,25 K^2 A_{\infty}^3 \quad (11)$$

a v rovnováze je změna okamžité rychlosti barvení samozřejmě nulová.

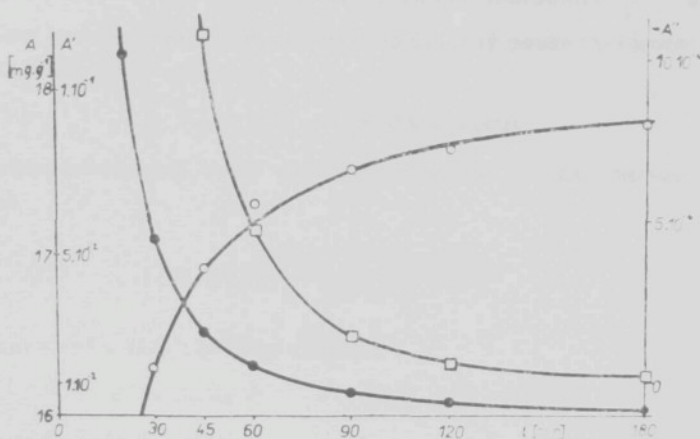
Při velmi dlouhých dobách již opět nezávisí změna rychlosti barvení (okamžité zpomalení) na rovnovážné koncentraci, nýbrž jen na velikosti rychlostní konstanty:

$$A'' = - \frac{2}{t^3 K} \quad (12)$$

Na obr. 3 je znázorněna izotermní vybarvovací křivka barvení polyesterového úpletu disperzní modří při 130 °C a závislost rychlosti barvení a její změny na čase. Jinou rovnicí, používanou k popisu izotermny sorpce-čas, je exponenciální funkce

$$A = A_{\infty} (1 - e^{-kt}) \quad (13)$$

kde e je základ přirozených logaritmů a k je opět rychlostní konstanta; má tu výhodu, že je nezávislá na jednotkách, v nichž je udána koncentrace. Její rozměr je čas^{-1} , konkrétně min^{-1} .



obr. 3.

Barvení „se řídí“ funkcí (13) tehdy, jestliže $\log (A_{\infty} - A)$ je lineárně závislý na době barvení t :

$$\log (A_{\infty} - A) = \bar{k} t + q \quad (14)$$

$$q = \log A_{\infty} \quad (15)$$

$$\bar{k} = -k \log e = -0,4343 k \quad (16)$$

Výpočet rychlostní konstanty a rovnovážné koncentrace barviva ve vlákne ze dvou experimentálních bodů je možný jen přibližně. Jestliže totiž řešíme případ, kdy známe dvě koncentrace barviva ve vlákne A_1 a A_2 , odpovídající dobám barvení t_1 a t_2 ,

dospíváme posléze k nekonečné řadě. Vezmeme-li v úvahu jen první 3 členy rovnice, vychází nám pro výpočet rychlostní konstanty vztah

$$k = \frac{2(\beta t_2 - t_1)}{\beta t_2^2 - t_1^2} \quad (17)$$

kde

$$\beta = \frac{A_1}{A_2} \quad (18)$$

Rovnovážnou koncentraci potom získáme dosazením do rovnice

$$A_\infty = \frac{Ae^{kt}}{e^{kt} - 1} \quad (19)$$

Vyneseme-li sorpci A proti příslušnému $\log t$, získáme opět esovitou křivku, podobnou té, která je uvedena na obr. 1. Její inflexní bod však nemá souřadnice poločasu barvení. Souřadnice poločasu barvení jsou

$$\frac{\ln 2}{k} ; 0,5 A_\infty, \text{ zatím co uvažovaný inflexní bod má souřadnice } \frac{1}{k} ; 0,63212 A_\infty.$$

Poločas barvení je u uvažované funkce nepřímo úměrný pouze rychlostní konstantě takže součin těchto dvou veličin je

$$k \cdot t_{1/2} = \ln 2 = 0,69314 = \text{konst.} \quad (20)$$

Ze dvou experimentálních bodů můžeme přibližně poločas barvení vypočítat podle rovnice

$$t_{1/2} = \frac{0,34657 (\beta t_2^2 - t_1^2)}{\beta t_2 - t_1} \quad (21)$$

Rychlost barvení v čase t je dána vztahem

$$A' = A_\infty k e^{-kt} \quad [\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (22)$$

V počátku je tedy opět konečná

$$A_0' = A_\infty k \quad (23)$$

v poločase barvení klesne na polovinu okamžité rychlosti barvení v počátku:

$$A'_{t_{1/2}} = 0,5 A_\infty k \quad (24)$$

Tečna k uvažované izotermní vybarvovací křivce vytíná na ose pořadnic (koncentrací) úsek

$$y_0 = A - A_\infty k e^{-kt} \quad [\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (25)$$

ktež u tečny v poločase barvení nabývá hodnoty $0,15343 A_\infty$.

Také této skutečnosti lze graficky využít k různým konstrukcím jak je znázorněno na obr. 4.

Pro úplnost je třeba uvést, že rychlost barvení v inflexním bodě křivky $A \log t$ je

$$A_t' = 0,36788 k A_\infty \quad (26)$$

tedy menší než v poločase. V souhlase s tím vytíná tečna v tomto bodě na ose koncentrací větší úsek než v poločase:

$$y_0 = 0,26424 A_{\infty} \quad (27)$$

Změna rychlosti barvení s časem je dána vztahem

$$A'' = -A_{\infty} k^2 e^{-kt} \quad [\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-2}] \quad (28)$$

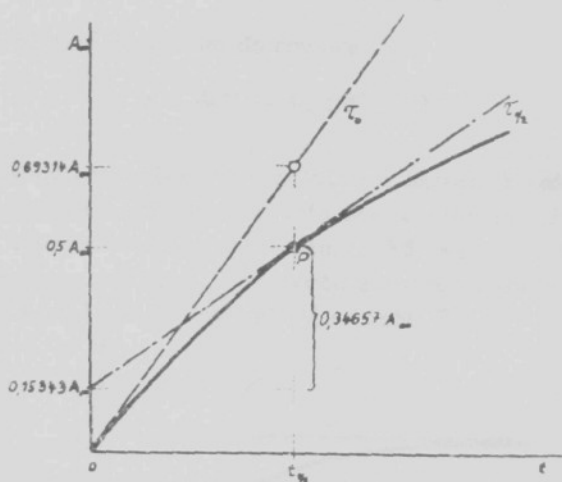
Největší okamžitý úbytek rychlosti barvení je na počátku

$$A_0'' = -A_{\infty} k^2 \quad (29)$$

zatím co v poločase je u této funkce zase poloviční

$$A_{t''_{1/2}} = -0,5 A_{\infty} k^2 \quad (30)$$

Rychlost barvení je tedy opět největší v počátku, ale s časem v tomto bodě nejvíce klesá. Nulová změna rychlosti je samozřejmě opět v rovnováze (pro $t \rightarrow \infty$).



obr. 4.

Aplikace rovnice (13) selhává tehdy, je-li začátek barvení charakterizován silnou adsorpcí barviva na vlákno resp. na jeho povrchy. Pro takovéto případy odvodil Jelínek rovnici

$$A = A_{\infty} (1 - e^{-kt}) + a e^{-kt} \quad (31)$$

kde a je koncentrace barviva adsorbovaného v čase $t = 0$.

Tato funkce v mnoha případech velmi dobře vystihuje skutečný průběh barvení i jeho extrémní stavy:

nedochází-li vůbec k adsorpci, pak $a = 0$ a rovnice (31) přechází ve vztah (13), tj. probíhá jen absorpce barviva;

nemůže-li dojít k absorpci, pak $k = 0$ a $A = a$, tj. na začátku barvení se adsorbují určité množství barviva, které se v dalším průběhu nemění. Funkce je graficky znázorněna na obr. 5.

Rektifikaci křivky docílíme vynesemím $\log (A_\infty - A)$ proti času t :

$$\log (A_\infty - A) = \bar{k}t + q \quad (32)$$

Směrnice má též význam jako v rovnici (16), úsek

$$q = \log (A_\infty - a) \quad (33)$$

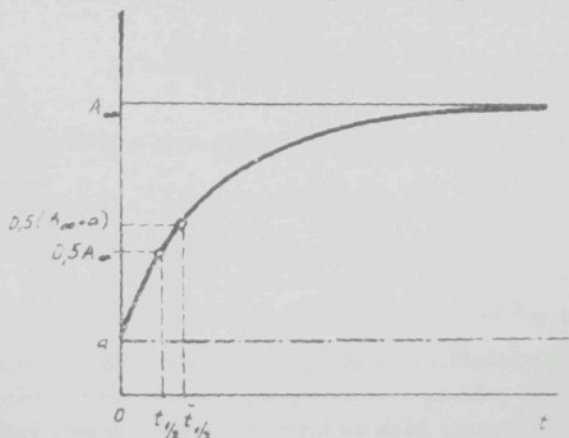
Důležité je, že rychlostní konstantu můžeme vypočítat i bez znalosti adsorpce barviva z rovnovážné koncentrace a dvou koncentrací pro dva různé časy:

$$k = \frac{2,302}{t_2 - t_1} \log \frac{A_\infty - A_1}{A_\infty - A_2} \quad (34)$$

Veličinu a pak vypočteme dosazením do rovnice

$$a = Ae^{kt} - A_\infty (e^{kt} - 1) \quad (35)$$

U funkce (31) musíme rozeznávat mezi poločasem barvení a poločasem absorpce. Poločas barvení byl již definován. Poločas absorpce je doba, za níž vlákno absorbuje polovinu barviva, absorbovaného v rovnováze, tj. $0,5 (A_\infty - a)$. Má-li poločas barvení na křivce souřadnice $t_{1/2}; 0,5 A_\infty$, má poločas absorpce souřadnice $\bar{t}_{1/2}; 0,5 (A_\infty + a)$. $t_{1/2}$ je pochopitelně vždy menší než $\bar{t}_{1/2}$ (viz obr. 5).



obr. 5.

Poločas absorpce se počítá podobně jako poločas barvení u funkce (13) z rovnice

$$\bar{t}_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,69314}{k} \quad (36)$$

Poločas absorpce můžeme přibližně odečíst z grafu, vyneseme-li opět A proti $\log t$. Inflexní bod získané esovitě křivky má souřadnice $\log t_{1/2}$; $0,5 (A_{\infty} + a)$. Výhodné je, že k tomuto určení $t_{1/2}$ nepotřebujeme znát ani adsorpci ani rovnovážnou koncentraci.

Bod poločasu barvení není v inflexním bodě. Známe-li A_{∞} , můžeme ovšem z uvažovaného grafu odečíst i logaritmus poločasu barvení. Pro jeho výpočet platí

$$t_{1/2} = \frac{2,302}{k} \log \frac{2 (A_{\infty} - a)}{A_{\infty}} \quad (37)$$

$$t_{1/2} = \frac{t [\log 2 (A_{\infty} - a) - \log A_{\infty}]}{\log (A_{\infty} - a) - \log (A_{\infty} - A)} \quad (38)$$

Obecný vzorec pro (okamžitou) rychlost barvení v čase t je

$$A' = (A_{\infty} - a)k e^{-kt} \quad (39)$$

Tečna k uvažované izotermní vybarvovací křivce vytíná na ose pořadnic obecně úsek

$$y_0 = A + kte^{-kt} (a - A_{\infty}) \quad (40)$$

Počátek má u uvažované funkce souřadnice 0, a, takže rychlost barvení v něm je konečná, rovna

$$A' = (A_{\infty} - a)k \quad (41)$$

Rychlost barvení v poločase barvení je dána rovnicí (24), je tedy nezávislá na adsorpci. Tečna v poločase barvení vytíná na ose pořadnic úsek

$$y_0 = 0,5 A_{\infty} \left[1 + \ln \frac{A_{\infty}}{2(A_{\infty} - a)} \right] \quad (42)$$

Rychlost barvení v poločase absorpce je proti rychlosti barvení v počátku poloviční:

$$A_{t_{1/2}}' = 0,5 k (A_{\infty} - a) \quad (43)$$

Tečna v poločase absorpce vytíná na ose pořadnic úsek

$$y_0 = 0,5 [A_{\infty} (1 - \ln 2) + a (1 + \ln 2)] = 0,15343 A_{\infty} + 0,84657 a \quad (44)$$

Pro Saturnovou modř LBRR, kterou Jelínek barvil v cirkulačním dyeometru suchou vyvařenou bavlněnou přízí při 60 °C, ilustruje tyto poměry obr. 6.

Závislost okamžité změny rychlosti barvení na době barvení je dána vztahem

$$A'' = (a - A_{\infty}) k^2 e^{-kt} \quad (45)$$

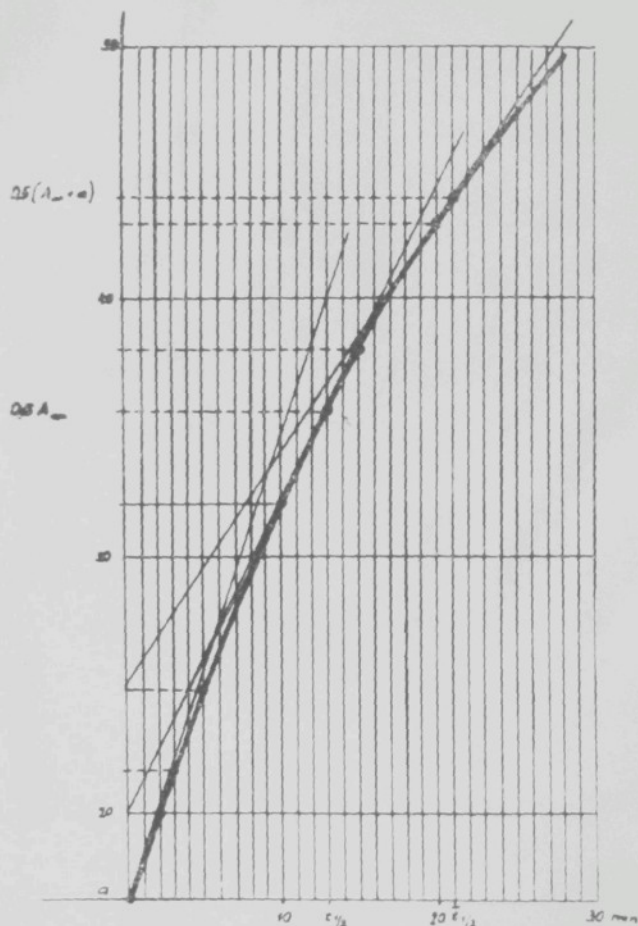
Největší okamžitý úbytek rychlosti barvení je opět v počátku barvení

$$A_0'' = (a - A_{\infty}) k^2 \quad (46)$$

v poločase barvení je dán rovnicí (30), v poločase absorpce je okamžitý pokles rychlosti barvení polovina poklesu v počátku:

$$A''_{t/2} = 0,5 (a - A_{\infty}) k^2 \quad (47)$$

Jelínek na základě své funkce (31) navrhl nový způsob hodnocení přímých barviv; zjistil totiž, že (vypočtená) rychlostní konstanta k je zhruba úměrná migraci barviva na nezabarvený materiál. Žádná jiná dříve uvedená rovnice pro popis vybarvovací



obr. 6.

izotermu neumožňuje hodnocení vybarvovacích vlastností (přímých) barviv pokud jde o počáteční fázi barvení, což má velký význam při kontinuálním barvení. T. Vickerstaff na IV. Mezinárodním koloristickém kongrese v Budapešti v r. 1962 Jelínkovu rovnici hodnotil jako závažný přínos ke kinetice barvení.

Literatura

Brdička R. Základy fyzikální chemie; Přírodověd. vyd. Praha 1952

Vickerstaff T. Fizičeskaja chimija krašenija, Moskva 1956

Jelínek Z. K. Koloristický a úpravářský oběžník VÚOS Pardubice-Rybitví, roč. 1957, str. 39, 60, 77, 107; roč. 1958, str. 68.

Hladík V. Čs. kolorista č. 3—4, str. 5, SODB Praha 1963

Jelínek Z. K. Textil XVIII (1963), 220

ist. Der Greiferschützen sollte nur den Schußeintrag selbst vornehmen, wobei die Schußfadenabzugsgeschwindigkeit nicht höher als die Schützengeschwindigkeit sein sollte [12], und der Schußfaden durch gesonderte Mittel zu schneiden ist. Im Interesse eines geringen Aufwandes sollte die Schußfadenzuführung beidseitig und ohne Abmeßvorrichtungen erfolgen.

Weiterhin ist es notwendig, unter Vermeidung zusätzlicher Schützenführungselemente mit dem vorhandenen Schützenantrieb zu arbeiten. Daraus folgt, daß der Greiferschützen nicht wesentlich von den Abmessungen und der Masse des Spulenschützen abweichen kann und dadurch auch einen hölzernen Grundkörper erhält. Die Schußfadenüberwachung ist zweckmäßig im Bereich der Schußfadenzuführung außerhalb des Webzuges vorzusehen.

Grundsätzlich liegt der Gedanke nahe, das Greiferschützen-Prinzip sofort für mehrfarbigen Schußeintrag ausulegen. Dadurch sind jedoch zusätzliche konstruktive Maßnahmen auch an der Grundmaschine notwendig, die den Aufwand für die Anschaffung und Unterhaltung der Maschine vergrößern. Für die Baumwollweberei dürfte nach wie vor eine besonders einfache Spezialmaschine die besten ökonomischen Ergebnisse liefern [4] [10].

3. Leiste

Abgesehen davon, daß geschlossene Leisten einen großen apparativen Aufwand bedingen, sollte im vorliegenden Fall eine offene Leiste gefordert werden. Die Befestigung der Leiste kann durch Dreherfäden erfolgen. Die überstehende Franse sollte möglichst kurz sein.

Ähnartige Leisten entstehen in steigendem Umfang an mehrbahnigen Weben auf Spulenschützen-Webautomaten und bei neuen Webtechnologien. Entgegen den bekannten Vorurteilen setzt sich immer mehr die Erkenntnis durch, daß im allgemeinen nur die Forderung nach ausreichender Festigkeit für die Veredlung genügt ist [4] [10].

Lärmbekämpfung

Während den Übergang vom Spulen- zum Greiferschützen bieten sich infolge Wegfall des Spulenwechsels Möglichkeiten zur Lärmbekämpfung. Der wesentlichste Unterschied entsteht beim Abschlag und Einlauf des Schützen. Dieser Lärm läßt sich durch hochgelegte Prellrollen dicht unterhalb der Schützenkastenboden sowie durch Kapselung der Schützenkasten vermindern. Außerdem ist es günstig, wenn die Schlagstöcke mittels einer geradegeführten, und weiche Pickerwerkzeuge eingesetzt werden.

Die genannten Maßnahmen ist zu erwarten, daß die Lärmbewertungszahl im Websaal von N 100 bis 105 auf N 95 sinkt. Berücksichtigt man, daß in diesem Be-

reich eine Senkung des Lärmpegels um die Hälfte der Findungsstärke halbiert, so dürfte merkwürdig sein. In diesem Zusammenhang wird gesagt werden, daß die in der DDI eingeführten Polyäthylen-Picker zwar eine längere Lebensdauer und ein günstiges Herstellungsverfahren besitzen, aber in der Lärmentwicklung ungünstig sind. Es sollte deshalb ernsthaft nach Fertigungsmöglichkeiten für Picker aus Gummi mit Gewebereinlagen gesucht werden, die in der Sowjetunion, VR Polen, den USA und anderen Ländern sehr verbreitet sind.

5. Schlußbemerkungen

Allgemein ist zu schlußfolgern, daß die Umstellung von Spulenschützen-Webautomaten auf ein geeignetes Greiferschützen-Prinzip neben beachtlichen Einsparungen an Arbeitskräften zu einer Senkung der Webkosten führen kann, wenn ein günstiges Verhältnis zwischen Maschinenpreis und Leistung erreicht wird. Dabei rechtfertigen die ökonomischen Ergebnisse nicht nur einen nachträglichen Umbau vorhandener Webautomaten mit Trommelmagazin oder Kastenlader, sondern auch die Neuanschaffung derartiger umgestellter Maschinen.

Der Textilmaschinenbau sollte an der zügigen Durchführung einer entsprechenden Entwicklung interessiert sein.

Literatur

- [1] Perner, H.: Webereimaschinen auf der 4. Internationalen Textilmaschinen-Ausstellung in Hannover. Dt. Textiltechn. 14 (1964) 2, S. 98-100.
- [2] Weigel, K.: Technischer Stand der schützenlosen Webmaschinen auf der 4. Internationalen Textilmaschinen-Ausstellung Hannover 1963. Melland Textilber. 44 (1963) 11, S. 1217-1223.
- [3] Pilisi, J.: Les machines à tisser en 1965 (Die Webmaschinen im Jahre 1965). Ind. Textile 84 (1965) 932, S. 107-115.
- [4] Kirchenberger, H.: Optimale Leistungen in der Weberei - technisch und wirtschaftlich betrachtet. Dt. Textiltechn. 16 (1966) 2, S. 91-97.
- [5] ATME International 1965. Textil-Praxis 21 (1966) 3, S. 220-223.
- [6] Forster, M.: Neuentwicklungen auf dem Gebiete der Automatisierung der Weberei. Dt. Textiltechn. 16 (1966) 4, S. 238-240.
- [7] Eine schützenlose Webmaschine. Melland Textilber. 47 (1966) 4, S. 385-386.
- [8] Bollinger, S.: Webstuhl oder Webmaschine? Melland Textilber. 46 (1965) 2, S. 144-145.
- [9] Schenkel, E.: Eindrücke und Erkenntnisse von einer Studienreise durch USA im Frühjahr 1964 II. Melland Textilber. 46 (1965) 2, S. 113-119.
- [10] Rossmann, R.: Wohin steuert das Schiff? Melland Textilber. 47 (1966) 4, S. 387-388.
- [11] The mill of tomorrow (Der Produktionsbetrieb von morgen). Textile World (1964) 5, S. 48-133. FIFT-Mitteilungen Dokumentation LD-R Nr. 18.
- [12] Mzyk, H.: Vergleichende Betrachtung von Webverfahren ohne Spulenschützen unter besonderer Berücksichtigung des Greiferschützen-Webautomaten, Modell 4405, System Neumann. Dt. Textiltechn. 14 (1964) 3, S. 132-140. DTA 3125

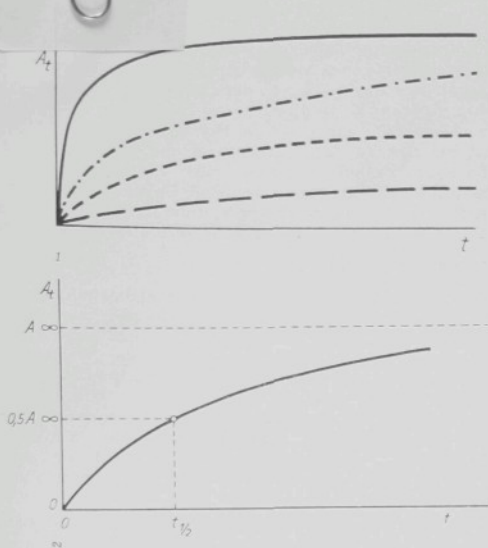
Ergebnisse der Integration isothermer Diffusions- und Affinitätsungleichungen¹⁾

von J. Rais, Technische Hochschule für Maschinenbau und Textilwesen, Liberec (CSSR)

Im Studium der Kinetik des Färbens von Textilmaterialien geht man so vor, daß das Material isotherm unter geeigneten Bedingungen gefärbt wird, wobei zu bestimmten Zeitabständen die Sorption des Farbstoffes durch die Bestimmung der Farbstoffkonzentration in der Faser festgestellt wird. Trägt man die

Farbstoffkonzentration in der Faser gegen die Zeit auf, erhält man die typischen isothermen Auszieh-Kurven (Bild 1). Diese sind je nach System und Bedingungen des Färbens mehr oder minder steil. Für $t \rightarrow \infty$ nähern

¹⁾ Vortrag anlässlich der wissenschaftlichen Tagung des Institutes für Textilchemie der TU Dresden 1966.



sich die Kurven asymptotisch dem Wert (Bild 2), welcher unter den gegebenen Bedingungen die Farbstoffkonzentration in der Faser im Gleichgewichtszustand dargestellt ($A \infty$). Diese Gleichgewichtskonzentration bemühen wir uns durch geeignete Verlängerung der Färbezeit zu bestimmen. Ist dieses nicht oder nur ungenau möglich, wird $A \infty$ errechnet oder graphisch ermittelt.

Bei der Auswertung isothermer Ausfärbungskurven wird untersucht, welche der zahlreichen, bisher entwickelten Gleichungen die experimentellen Daten am besten wiedergibt. Einige von ihnen sind allerdings so kompliziert, daß der Rechenaufwand in keinem Verhältnis zur erzielten Übereinstimmung steht. In der Praxis werden daher etwas weniger genaue, jedoch einfachere Gleichungen angewendet. Es handelt sich dabei um empirische, halbtheoretische und theoretische Gleichungen.

Grundsätzlich lassen sich diese Gleichungen in zwei Gruppen gliedern:

1. Gleichungen, welche die Geschwindigkeitskonstante der Färbung enthalten. Sie beschreiben einen Färbeprozess, der meist unter praxishen Bedingungen durchgeführt wird, und berücksichtigen eine Reihe von Vorgängen, welche hier in Frage kommen, vor allem die Adsorption und Diffusion des Farbstoffes.

2. Gleichungen, die mit dem Diffusionskoeffizienten des Farbstoffes in die Faser operieren und zu seiner Berechnung dienen. Diese beziehen sich wo möglich selektiv auf den langsamsten der gleichzeitig vor sich gehenden Vorgänge, nämlich auf die Diffusion des Farbstoffes in die Faser. Dieser Vorgang ist entscheidend für die Färbegeschwindigkeit. Die Färbung wird in diesem Falle unter Bedingungen durchgeführt, welche die Konstanzhaltung jener Parameter garantieren, die eine unbedingt notwendige Voraussetzung zur korrekten physikalisch-chemischen Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bilden.

Während die Differentiation der erwähnten kinetischen Gleichungen unter [1] beschrieben ist (führen zur Bestimmung der augenblicklichen Färbegeschwindig-

keit und Verzögerung), hat sich bisher noch niemand mit der Integration dieser Isothermen befaßt.

Die Abhängigkeit der Flächengröße ($0; B_1; t_1$) von der Färbezeit wird untersucht (Bild 3)

$$L = \int_0^t A \, dt \quad (1)$$

und besonders der Mittelwert

$$\bar{A} = L \cdot t^{-1} = t^{-1} \int_0^t A \, dt \quad (2)$$

welcher die mittlere Konzentration des Farbstoffes in der Faser zur Zeit t darstellt. Diese Größen werden allgemein und für bestimmte ausgezeichnete Punkte des Färbeprozesses, vor allem aber für die Halbwertszeit der Färbung $t_{1/2}(A_{t_{1/2}})$ verfolgt und mit der augenblicklichen Konzentration des Farbstoffes z. Z. $t(A)$ und zur Halbwertszeit ($A_{t_{1/2}} = 0,5 A \infty$) verglichen. Dieser Mittelwert in der Zeit zwischen t_1 und t_2 wird durch die Gleichung

$$\bar{A} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} A \, dt \quad (3)$$

wiedergegeben, wobei für $t_2 - t_1 = 0$ selbstverständlich $\bar{A} = A$ ist.

Nachstehend die Ergebnisse der Integration der zur ersten Gruppe gehörenden Gleichungen.

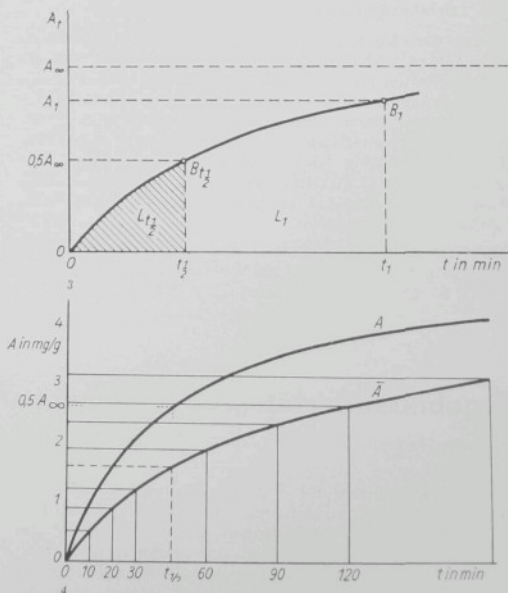
Eine der meistangewandten isothermen Färbegleichungen ist die hyperbolische Funktion

$$K \cdot t = \frac{1}{A \infty - A} \quad (4)$$

gefunden von Vickerstaff [2]. Sie kann auch in folgender Form geschrieben werden:

$$A = \frac{KtA^2 \infty}{KtA \infty + 1} \quad (5)$$

t Färbezeit in min
 A Farbstoffkonzentration in der Faser nach der Färbezeit t in mg/g
 $A \infty$ Gleichgewichtskonzentration (A für $t \rightarrow \infty$) in mg/g
 K Geschwindigkeitskonstante in g/mg · min



Die Färbung verläuft nach der Formel (4), falls beim aufragen der reziproken Konzentration über der reziproken Färbzeit eine Gerade erhalten wird (d. h. beim aufragen von A^{-1} gegen t^{-1}).

Die Halbwertszeit der Färbung ist die Zeit, in der die Hälfte der Gleichgewichtsmenge an Farbstoff auf die Faser aufgezo-gen ist. Sie ergibt sich zu

$$t_{1/2} = \frac{t(A \infty - A)}{A} = \frac{1}{K \cdot A \infty} \quad (6)$$

Die Fläche, die durch die Kurve, die Abszissenachse ist zur Zeit t und die Parallele zur Ordinatenachse t (Bild 2) begrenzt wird, ist durch die Formel (7) gegeben.

$$L_t = t A \infty - K^{-1} \ln(1 + K A \infty t) \quad (7)$$

Die mittlere Farbstoffkonzentration in der Faser zur Zeit t ist gleich

$$A = A \infty - K^{-1} t^{-1} \ln(1 + K A \infty t) \quad (8)$$

Das Verhältnis zwischen der mittleren und augenblicklichen Farbstoffkonzentration in der Faser ergibt sich nach Formel (9):

$$\frac{A}{A \infty} = 1 + s^{-1} - (s + 1) s^2 \ln(1 + s) \quad (9)$$

obei $s = K A \infty t$ ist.

$$\text{Der Mittelwert zur Halbwertszeit ist}$$

$$\bar{A}_{t_{1/2}} = 0,307 A \infty = 0,614 A_{t_{1/2}} \quad (11)$$

Beispiel
Polyesterfasern wurden mit einem Dispersionsfarbstoff außer Farbstoff des Antrachinontyps) in Gegenwart von 5 g/l Benzoesäure als Färbeschleuniger bei 87°C gefärbt. Die isotherme Zeitstudie wurde ausgewertet und festgehalten $A \infty = 5,18 \text{ mg/g}$ und $K = 69 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}$. Mit der Formel (6) wurde $t_{1/2} = 45,22 \text{ min}$ berechnet. Die Ergebnisse der Färbungs- und die Integration der isothermen Ausfärbungskurve sind in der Tafel 1 und Bild 4 zusammengefaßt.

el 1.

A in mg/g	Fläche L in min·mg/g	A in mg/g	A/A	Bemerkungen
1,143 · 10 ⁻²	2,02 · 10 ⁻⁴	2,02 · 10 ⁻³	0,177	
0,112	5,597 · 10 ⁻²	5,597 · 10 ⁻²	0,499	
0,938	5,004	0,500	0,533	
1,588	17,743	0,887	0,556	
2,066	36,203	1,207	0,584	
2,584	71,310	1,585	0,613	
2,590	71,881	1,590	0,614	Angaben für t _{1/2}
2,954	112,981	1,883	0,637	
3,448	209,620	2,329	0,676	
3,762	318,084	2,651	0,705	
4,140	356,312	3,091	0,747	
5,179	9,304 · 10 ¹	5,169	0,998	
5,180	∞	5,180	1,000	

Die andere Gleichung, welche zur Beschreibung der isothermen Färbekurve angewandt wird, ist die Exponentialfunktion [2] [3]

$$A = A \infty (1 - e^{-kt}) \quad (12)$$

ist abgeleitet aus der Kinetik einer monomolekularen Reaktion.

$A \infty$ und k haben die gleiche Bedeutung wie in der Formel (4), e ist die Basis der natürlichen Logarithmen, k ist die Geschwindigkeitskonstante (unabhängig der Einheit, in welcher die Konzentration ange-

führt ist). Der Kehrwert der Geschwindigkeitskonstante hat hier die physikalische Bedeutung der mittleren Lebensdauer der sich frei bewegenden Farbstoffteilchen. Dieser Zeit entspricht die Sorption

$$A_s = 0,63212 A \infty \quad (13)$$

Die Halbwertszeit (die Zeit der Sorption entsprechend 0,5 $A \infty$)

ist gleich

$$t_{1/2} = k^{-1} \cdot \ln 2 = 0,69314 k^{-1} \quad (14)$$

Der Mittelwert der Farbstoffkonzentration auf der Faser ist gleich

$$A = A \infty [1 - k^{-1} t^{-1} (1 - e^{-kt})] = A \infty - A \cdot k^{-1} t^{-1} \quad (15)$$

Das Verhältnis der mittleren zur augenblicklichen Konzentration zur Zeit t ist

$$\frac{\bar{A}}{A} = \frac{1}{1 - e^{-kt}} - \frac{1}{kt} \quad (16)$$

Die mittlere Farbstoffkonzentration in der Faser, in der Zeit k^{-1} ist

$$A_s = 0,36788 A \infty \quad (17)$$

das ist der 0,58198 Teil der tatsächlichen Sorption in der erwähnten Zeit.

Die mittlere Konzentration zur Halbwertszeit

$$\bar{A}_{t_{1/2}} = 0,27864 A \infty = 0,55728 A_{t_{1/2}} \quad (18)$$

ist, bezogen auf die Gleichgewichtskonzentration, kleiner als bei der Formel (11).

2. Beispiel

Beim Färben von Polyamidfasern (Silon) mit Direktrot wurde festgestellt, daß sich die Sorption des Farbstoffes nach der Formel (12) richtet, wobei $A \infty = 5,700 \text{ mg/g}$ und $k = 1,299 \cdot 10^{-2} / \text{min}$ waren. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ aus der Formel (14) ist gleich 53,36 min, die mittlere Lebensdauer $k^{-1} = t_s = 76,98 \text{ min}$. Die Ergebnisse dieser Serie wurden in der Tafel 2 zusammengefaßt.

Tafel 2.

t in min	A in mg/g	L in min·mg/g	A in mg/g	A/A	Bemerkungen
10	6,944 · 10 ⁻¹	3,546	0,354	0,5110	
30	1,840	29,386	0,980	0,5326	
45	2,523	62,274	1,384	0,5486	
33,36	2,850	84,736	1,588	0,5572	
60	3,085	104,474	1,741	0,5643	
76,98	3,603	161,425	2,097	0,5820	Angaben für t _s
90	3,929	210,514	2,339	0,5953	
120	4,501	337,520	2,813	0,6250	
180	5,150	629,545	3,497	0,6790	
180 · 10 ¹	5,700	1,026 · 10 ⁶	5,698	0,9996	
∞	5,700	∞	5,700	1,0000	

Die Formel (12) gilt nicht in allen Fällen, besonders versagt sie dann, wenn zu Beginn der Färbung eine starke Adsorption des Farbstoffes an der Faser bzw. an ihrer Oberfläche eintritt.

Für diesen Fall leitete Jelinek [4] folgende Gleichung ab

$$A = A \infty (1 - e^{-kt}) + a e^{-kt} \quad (19)$$

wobei a die Konzentration des zur Zeit $t=0$ adsorbierten Farbstoffes ist. Kommt es zu keiner augenblicklichen Adsorption, dann geht die Formel (19) in Formel (12) über.

Die Funktion von Jelínek ist im Bild 5 dargestellt. Es muß hier zwischen der Halbwertszeit der Färbung $t_{1/2}$ und der Halbwertszeit der Adsorption $t_{1/2}$ unterschieden werden.

Für die Errechnung der Halbwertszeit der Färbung gilt

$$t_{1/2} = k^{-1} [\ln 2 (A \infty - a) - \ln A \infty] \quad (20)$$

Die Absorptionshalbwertszeit ist die Zeit, in welcher die Faser die Hälfte des im Gleichgewicht adsorbierten Farbstoffes absorbiert, d. h. $0,5 (A \infty - a)$.

Die Halbwertszeit der Adsorption ist immer größer als die Halbwertszeit des Färbens und wird aus der gleichen Formel errechnet wie die Färbehalbwertszeit der Formel (12), d. h. aus Formel (14).

Während der mittleren Lebensdauer der sich frei bewegenden Farbstoffteilchen

$$t_s = k^{-1} \quad (21)$$

erreicht die Konzentration des Farbstoffes in der Faser den Wert [siehe auch Formel (13)]

$$A_{t_s} = A \infty - e^{-1} (A \infty - a) = 0,63212 A \infty + 0,36788 a \quad (22)$$

Die mittlere Farbstoffkonzentration in der Faser zur Zeit t ist durch die Formel (23) gegeben

$$A = A \infty - (A \infty - a) (1 - e^{-kt}) k^{-1} t^{-1} \quad (23)$$

Wird dieser Mittelwert aus der reinen Fläche ermittelt, d. h. also aus der Gesamtfläche reduziert um das Rechteck $a \cdot t$, gelangt man zu folgender Gleichung [siehe auch Formel (15)]

$$\bar{A}_t = (A \infty - a) [1 - (1 - e^{-kt}) k^{-1} t^{-1}] \quad (24)$$

Zur Halbwertszeit der Färbung gilt

$$\bar{A}_{t_{1/2}} = A \infty + \frac{a - 0,5 A \infty}{\ln 2 (A \infty - a) - \ln A \infty} \quad (25)$$

$$\bar{A}_{rt_{1/2}} = A \infty - a + \frac{a - 0,5 A \infty}{\ln 2 (A \infty - a) - \ln A \infty} \quad (26)$$

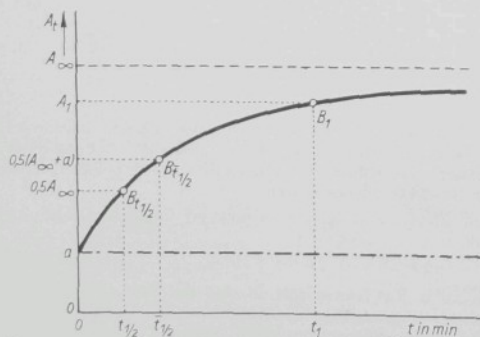
Für die Halbwertszeit der Adsorption ergeben sich folgende Mittelwerte [siehe auch Formel (18)]:

$$\bar{A}_{t_{1/2}} = A \infty - 0,72135 (A \infty - a) = 0,27864 A \infty + 0,72135 a \quad (27)$$

$$\bar{A}_{rt_{1/2}} = 0,27864 (A \infty - a) = 0,55728 A_{rt_{1/2}} \quad (28)$$

Für die mittlere Lebensdauer gilt [siehe auch Formel (22)]:

$$A_{t_s} = a + e^{-1} (A \infty - a) = 0,36788 A \infty + 0,63212 a \quad (29)$$



$$A_{rt_s} = e^{-1} (A \infty - a) = 0,36788 (A \infty - a) \quad (30)$$

[siehe auch Formeln (29) und (17)].

3. Beispiel

Jelínek [4] färbte im Zirkulationsdyeometer Baumwollgarn bei 60 °C u. a. mit einem Direktfarbstoff von guter Lichtechtheit (Saturngelb LFF), indem er mit trockenem, abgekochten Material in das Bad einging. In bestimmten Zeitabständen stellte er durch kolorimetrische Messungen der zirkulierenden Flotte den Prozentsatz des von der Faser adsorbierten Farbstoffes fest.

Es wurde festgestellt, daß die Kinetik dieses Prozesses der Formel (19) entspricht, wobei $a = 21,6 \%$, $k = 1,34 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ und $A \infty = 84,99 \%$ ist.

Aus der Formel (20) wurde weiter die Halbwertszeit der Färbung $t_{1/2} = 2,98 \text{ min}$ errechnet, aus der Formel (14) die Halbwertszeit der Adsorption $\bar{t}_{1/2} = 5,17 \text{ min}$ und aus der Formel (21) $t_s = 7,46 \text{ min}$.

Nach 30 min Färbezeit weist die Farbstoffkonzentration in der Faser einen Wert von $A_{30} = 83,85 \%$ auf. Die Fläche, welche zu dieser Zeit durch die Kurve, die Abzissenachse und die Parallele zur Ordinatenachse in $t = 30 \text{ min}$ begrenzt ist, ist $L_{30} = 2085,132 t \cdot \%$.

Die reine Fläche (nach der Reduktion um die Fläche des Rechtecks $a \cdot t = 648$ reduziert) beträgt $L_{30} = 1437,132 t \cdot \%$. Das bedeutet, die mittlere Konzentration ist

$$A_{30} = 69,504 \% = 0,829 A_{30} \text{ bzw.}$$

$$A_{r30} = 47,906 \% = 0,756 A_{r30} = 0,756 (A_{30} - a)$$

Das Resultat der Integration zur Halbwertszeit ist folgendes:

$$L_{t_{1/2}} = 97,712 t \cdot \%; L_{rt_{1/2}} = L_{t_{1/2}} - a \cdot t_{1/2} = 33,248 t \cdot \%$$

$$\bar{A}_{t_{1/2}} = 31,62 \% = 0,744 A_{t_{1/2}} = 744 \cdot 0,5 A \infty$$

$$\bar{A}_{rt_{1/2}} = 11,16 \% = 0,534 A_{rt_{1/2}} = 0,534 (0,5 A \infty - a)$$

Das Resultat der Integration zur Halbwertszeit der Adsorption ist:

$$L_{\bar{t}_{1/2}} = 202,997 t \cdot \%; L_{rt_{1/2}} = L_{\bar{t}_{1/2}} - a \cdot \bar{t}_{1/2} = 91,367 t \cdot \%$$

$$\bar{A}_{\bar{t}_{1/2}} = 39,264 \% = 0,737 A_{\bar{t}_{1/2}} = 0,737 \cdot 0,5 (A \infty + a)$$

$$A_{rt_{1/2}} = 17,672 \% = 0,5576 A_{rt_{1/2}} = 0,5576 (0,5 (A \infty + a) - a)$$

Das letzte Ergebnis ist vergleichbar mit dem Wert A für $t_{1/2}$ in der Tafel 2.

Das Ergebnis der Integration zur mittleren Lebensdauer der Farbstoffteilchen ist:

$$A_{t_s} = 61,67 \%, \bar{A}_{t_s} = 44,92 \% = 0,728 A_{t_s}, A_{rt_s} = A_{t_s}$$

$$a = 40,07 \%, \bar{A}_{t_s} = 23,32 \% = 0,582 A_{rt_s}$$

Den letzten Wert vergleiche mit $\bar{A}_{t_s}$ für t_s in Tafel 2. Es werden nun die Ergebnisse der Integration der Gleichungen der zweiten Gruppe beschrieben. Es kommt man eine Gerade beim Auftragen von experimentell ermittelten Farbstoffkonzentrationen in der Faser über der Wurzel aus der zugehörigen Färbzeit, so hängt die Diffusion des Farbstoffes in die Faser bzw. die isotherme Sorption von der Zeit nach der Gleichung ab:

$$A = 2 A \infty \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} = 1,128 A \infty \sqrt{Dt}$$

D Diffusionskoeffizient

Die Formel (31) wurde für die Diffusion in eine Folie von einer Seite abgeleitet. Ihre Applikation ist für die Diffusion in die Folie und Faser möglich. Für kurze Färbezeiten, in welchen die Konzentration der Farbflotte annähernd konstant und das Substrat fern der Durchfärbung ist, kann die Tatsache, daß die Faser einen Zylinder darstellt, außer acht gelassen werden.

Die Halbwertszeit des Färbens ist bei dieser Gleichung

t_{1/2} = \frac{\pi}{16 D} = 0,196 \cdot D^{-1} \text{ in min} \tag{32}

Die schon früher definierte Fläche ist durch die Formel (33) gegeben,

L = 0,75225 A \propto D^{1/2} t^{3/2} \text{ in mg} \cdot \text{g} \cdot \text{min} \tag{33}

so daß der Mittelwert der Konzentration des Farbstoffes auf der Faser in der Zeit t gleich

\bar{A} = 0,75225 A \propto D^{1/2} t^{1/2} \tag{34}

ist, und über die ganze Zeit des Färbens zwei Drittel, das sind 66,67 % von der tatsächlichen Farbstoff-Konzentration in der Faser, beträgt.

Die Fläche unter der Kurve ist zur Halbwertszeit des Färbens

L_{t_{1/2}} = 6,525 \cdot 10^{-2} A \propto D^{-1} \tag{35}

so daß der Mittelwert der Farbstoffkonzentration auf der Faser zur Halbwertszeit

\bar{A}_{t_{1/2}} = 0,333 A \propto = 0,667 A_{t_{1/2}} \tag{36}

beträgt.

4. Beispiel

Polyesterfasern wurden mit 3 % gemischtem Dispersionsblau des Antrachinentyps in kochendem Wasserbad ohne Carrier gefärbt. Beim Auftragen von A gegen t^{1/2} entstand eine Gerade, aus welcher errechnet werden konnte: A \propto = 10,53 mg/g; D = 1,290 \cdot 10^{-3} min; t_{1/2} = 151,94 min.

Für t = 30 min ergibt sich beim Einsetzen in die entsprechenden Gleichungen A_{30} = 2,337 mg/g; \bar{A}_{30} = 1,558 mg/g = 0,667 A_{30}.

Die Fläche unter der Kurve zur Zeit t = 30 min, ist gleich \bar{A} \cdot t = A_{30} \cdot 30 = L_{30} = 46,754 min mg/g.

Zur Halbwertszeit des Färbens erhalten wir folgende Werte: A_{t_{1/2}} = 0,5 A \propto = 5,265 mg/g; \bar{A}_{t_{1/2}} = 3,505 mg/g = 0,333 A \propto = 0,666 A_{t_{1/2}}. Die Fläche zur Halbwertszeit ist L_{t_{1/2}} = \bar{A}_{t_{1/2}} \cdot t_{1/2} = 532,620 min mg/g.

Wenn eine Folie (Film) in einer Flotte von konstanter Konzentration gefärbt wird, was experimentell durch die Färbung einer kleinen Menge dieses Materials in einer sehr langen Flotte durchgeführt wird, kann man, falls keine Gerade beim Austragen von A gegen t^{1/2} entsteht, bei der Errechnung des Diffusionskoeffizienten die Mac Bainsche Formel anwenden [5].

Die Halbwertszeit der Diffusion ist bei dieser Formel

t_{1/2} = \frac{4,926 \cdot 10^{-2} b^2}{D} \tag{37}

b Stärke der Folie

Der Mittelwert der Farbstoffkonzentration auf der Faser ist

A = A \propto \left(1 + \frac{1}{t} \left[\frac{8,213 \cdot 10^{-2} b^2}{D} (e^{-9,86960 D t b^2} - 1) + \frac{1,01 \cdot 10^{-3} b^2}{D} (e^{-88,8264 D t b^2} - 1) + \frac{1,3 \cdot 10^{-4} b^2}{D} (e^{-246,74 D t b^2} - 1) \dots \right] \right) \tag{38}

Die Fläche unter der Kurve zur Halbwertszeit ist gleich

L_{t_{1/2}} = A \propto (t_{1/2} - 3,265 \cdot 10^{-2} b^2 \cdot D^{-1}) \tag{39}

so daß die mittlere Farbstoffkonzentration in der Faser zur Halbwertszeit

\bar{A}_{t_{1/2}} = 0,337 A \propto = 0,674 A_{t_{1/2}} \tag{40}

ist, bei der Anwendung von drei Gliedern der in der Formel (38) angeführten konvergenten Reihe.

5. Beispiel

Neale und Stringfellow [6] färbten eine Viskosefolie der Stärke b = 7,7 \cdot 10^{-3} cm mit dem Farbstoff Chlorazol Sky Blue FF und bestimmten die Gleichgewichtskonzentration A \propto = 3,20 g/kg und den Diffusionskoeffizienten D = 7,5 \cdot 10^{-8} cm^2/min.

Die Farbstoffkonzentration in der Faser zur Zeit t = 60 min ist A_{60} = 1,963 g/kg. Der Mittelwert \bar{A}_{60} = 1,331 = 0,676 A_{60}.

L_{60} = 79,86 min \cdot g/kg.

Werden diese Werte in die Formel (37) eingesetzt, errechnet man die Halbwertszeit des Färbens: t_{1/2} = 38,94 min \cdot A_{t_{1/2}} = 0,5 A \propto = 1,60 g/kg. Aus der Formel (40)

A_{t_{1/2}} = 1,079 g/kg = 0,674 A_{t_{1/2}}

L_{t_{1/2}} = 42,015 min \cdot g/kg

Wird das Substrat in Faserform unter gleichen Bedingungen gefärbt, wird der Diffusionskoeffizient aus der Hill'schen Gleichung die Gleichgewichtskonzentration der Diffusion ist dann durch die Beziehung

t_{1/2} = \frac{6,324 \cdot 10^{-2} r^2}{D} \text{ gegeben} \tag{41}

r Halbmesser der Fasern

Der Mittelwert der Farbstoffkonzentration in der Faser, zur Zeit t ist

A = A \propto \left\{ 1 + \left[\frac{1}{t} \frac{0,11962 r^2}{D} (e^{-5,785 D t r^2} - 1) + \frac{4,311 \cdot 10^{-3} r^2}{D} (e^{-30,5 D t r^2} - 1) + \frac{7,162 \cdot 10^{-4} r^2}{D} (e^{-74,9 D t r^2} - 1) + \frac{2,066 \cdot 10^{-4} r^2}{D} (e^{-139 D t r^2} - 1) + \frac{8,006 \cdot 10^{-5} r^2}{D} (e^{-223 D t r^2} - 1) + \dots \right] \right\} \tag{42}

Zur Halbwertszeit der Diffusion ergibt sich

A_{t_{1/2}} = A \propto (1 - 4,133 \cdot 10^{-2} r^2 D^{-1} t_{1/2}^{-1}) = 0,346 A \propto = 0,693 A_{t_{1/2}} \tag{43}

bei der Anwendung von fünf Gliedern der Formel (42).

6. Beispiel

Eine Polyesterfaser mit dem quadratischen Halbmesser r^2 = 1,538 \cdot 10^{-6} cm^2, hat nach 180 min Färbezeit bei einer Temperatur von 91,87 °C in Abwesenheit eines Carriers (4,57 mg/g) gemischtes Dispersionsblau auf-

genommen. Die festgestellte Größe des Diffusionskoeffizienten war $8,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{min}$. Dem entspricht aus der Hill'schen Gleichung die Gleichgewichtskonzentration $A \infty = 7,60 \text{ mg/g}$.

Die mittlere Farbstoffkonzentration in der Faser nach 180 min aus der Formel (42) ist

$$A_{180} = 3,195 \text{ mg/g} = 0,699 A_{180}.$$

Die Halbwertszeit der Diffusion aus der Formel (41)

$$t_{1/2} = 115,8 \text{ min} \quad (A_{1/2} = 0,5 A \infty = 3,80 \text{ mg/g}).$$

Die Fläche unter der Kurve zur Halbwertszeit beträgt

$$L_{1/2} = 304,963 \text{ min mg/g}$$

Die mittlere Farbstoffkonzentration in der Faser zur

$$\text{Halbwertszeit beträgt } \bar{A}_{1/2} = 2,634 \text{ mg/g}.$$

Es ist sehr wahrscheinlich, daß alle drei Diffusionsgleichungen das gleiche Ergebnis für die mittlere Farbstoffkonzentration zur Halbwertszeit ergeben würden,

wenn es möglich wäre, die Summe der unendlichen Reihen in der Mac Bainschen und Hill'schen Formel errechnen zu können.

Die Integration der Färbegleichungen hat nicht nur einen theoretischen Wert im Hinblick auf eine Vertiefung der Kenntnisse über die Auswertung der Färbeprozesse, sondern auch eine praktische Bedeutung. Es hat sich gezeigt, daß die automatischen Zusätze zu den Bädern vorteilhafter wirken, wenn sie in einem bestimmten Verhältnis zur mittleren Farbstoffkonzentration stehen.

Literatur

- [1] Rais, J.: Cs. kolorista (z. Z. im Druck).
- [2] Vickerstaff, T.: The Physical Chemistry of Dyeing, London 1954.
- [3] Bělehrádková, L. J.: Teorija krašenija, Moskau 1958.
- [4] Jelínek, Z. K.: Textil 18 (1963) S. 220.
- [5] Mc Bain: Z. phys. Chem. 68 (1909) S. 471.
- [6] Neale: Stringfellow: Trans. Far. Soc. 29 (1963) S. 1167.
- [7] Hill: Proc. Roy. Soc. 104 B (1928) S. 39.

DTA 3197

Ladungsbildung und Bewegung der Fasern bei elektrostatischer Beflockung

Dr. J. Berschew, Leningrader Kirow-Institut für Textil- und Leichtindustrie

Die elektrostatische Beflockung findet in letzter Zeit eine immer größere Verbreitung bei der Veredlung verschiedener Stoffe und Herstellung eines großen Sortiments solcher Erzeugnisse wie Teppiche, Vorgarn, künstlicher Samt u. a. [1] [2]. Die Technologie der elektrostatischen Beflockung ist begründet durch die Eigenschaften des elektrischen Feldes als einem Raum, der den elektrisch geladenen Körper umgibt und durch die in diesem Raum verteilte Energie auf andere Ladungen zu wirken, die sich in ihrem Bereich befinden.

$$F = qE \quad (1)$$

die Kraft des Feldes auf eine Ladung, die sich im Feld befindet
Ladungsgröße
die Feldstärke

Die Feldstärke ist von der positiven zur negativen Elektrode gerichtet (Bild 1). Deshalb bewegt sich das Flöckchen 1 mit der positiven Ladung wie das im Bild dargestellt ist, in Richtung des Feldes zur negativen Elektrode, und das Flöckchen 2 mit der negativen Ladung gegen die Richtung des Feldes zur positiven Elektrode. Die Bewegungen der geladenen Teilchen erhöhen dabei die Wirkung der Kraftlinien des elektrischen Feldes infolge der Struktur des Feldes.

Praktisch kann das Aufladen der Flöckchen durch zwei Möglichkeiten erfolgen:

Die Faser, die über eine bestimmte Leitfähigkeit verfügt, erhält durch den Kontakt mit der Elektrode eine Ladung. Das Vorzeichen dieser Ladung entspricht der Ladung der Berührungselektrode.

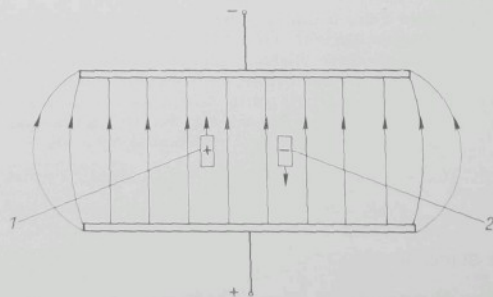
Die Fasern, die an die Stelle treten, wo sich die Ionenladung befindet, werden durch Ionen des Bades geladen und bekommen das Vorzeichen der Ionenladung.

Der Prozeß der Ladungsbildung auf dem Flöckchen im Kontakt mit Elektroden wird typisch an den An-

lagen mit der Beflockung nach dem Prinzip „von oben nach unten“ verwirklicht. Offensichtlich muß man annehmen, daß die maximale Dichte der Ladung, die auf der einzelnen Faser durch den Kontakt mit der Elektrode gebildet wird, gleich der Verteilungsdichte der Ladung auf den Elektroden ist. Und mit der Annahme, daß der Prozeß der Ladungsbildung in diesem Fall von dem Ladungsstrom und der Zeit des Flusses dieses Stromes bestimmt wird, die ihrerseits mit der elektrischen Kapazität einzelner Fasern und dem Widerstand der Faser und des Kontaktes in Beziehung zum Ausdruck für die Ladungsgröße der einzelnen Fasern durch den Kontakt mit der Elektrode:

$$q = \epsilon_0 E \left(\pi d l + \frac{\pi d^2}{2} \right) \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}} \right) \quad (2)$$

- ϵ_0 Influenzkonstante, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$
 R elektrischer Widerstand einzelner Fasern, der von ihrer Größe und elektrischer Leitfähigkeit abhängt
 C Kapazität der einzelnen Fasern, die wie für einen geladenen geraden Kreiszylinder bestimmt wird
 l, d Länge und Durchmesser der Fasern
 t Zeit der Berührung der Faser der Elektrode



1 Wechselwirkung der geladenen Fasern mit dem homogenen Feld

egalizačních vlastnostech Remalanových stálých barviv

Jiří RAIS,

Vysoká škola strojní a textilní, Liberec

ráce je věnována vyhodnocení migračních testů Remalanových barviv na vlně a odzve skrubu migračního testu.

a může sloužit k číselnému vyjádření migrační schopnosti.

Tangenta úhlu φ , sevřeného oběma migračními přímkami, je dána vztahem

$$\operatorname{tg} \varphi = \pm \frac{K_d - K_r}{1 + K_d K_r} \quad (4)$$

Ježto jmenovatel zlomku se příliš neliší od jedničky (viz tab. 1), je

$$\operatorname{tg} \varphi \approx \pm (K_d - K_r) \quad (4a)$$

Předpokládáme nyní, že by oba děje (desorpce i resorpce) probíhaly lineárně v závislosti na čase i pro všechna $t > 90$ min. Pak by se uvažované přímkami protly v bodě o souřadnicích (t_0 ; A_0), při čemž

$$t_0 = \frac{100}{K_r - K_d} \text{ [min]} \quad (5)$$

Od tohoto času výše by došlo k rovnováze, koncentrace barviva v obou materiálech by byla stejná

$$A_s = \frac{100 K_r}{K_r - K_d} [\%] \quad (6)$$

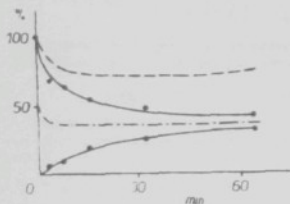
$$\Phi = 0,5(A_d + A_r) = 0,5(K_d + K_r)t + 50 \quad (10)$$

Vzhledem k záporné směrnici (viz rov. (3)) „opouštějí“ pořadnice těchto přímkou okamžitě hodnotu 100, popř. 50 a pro zbytek barviva zůstá-

í barviva mají, jak známo, větší, jina menší schopnost přecházet ze sytější obarvených míst na místa méně obarvená nebo neobarvená. Tato schopnost migrace má vedle počáteční rychlosti vytahování zásadní význam pro dosažení *egalního* vybarvení. Z toho plyne důležitost tzv. migračního testu (1, 2) a jeho vyhodnocování.

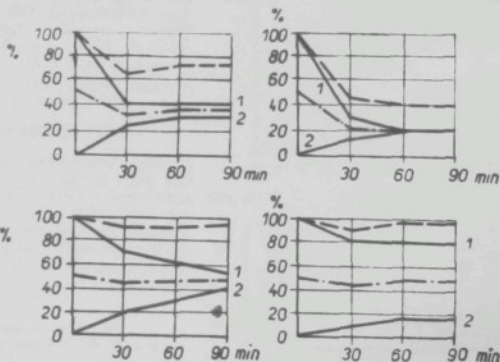
Migrační zkouška spočívá v tom, že se vybarvený vzorek materiálu zpracovává za podmínek barvení ve slepé lázni po dobu až 90 min s bílým neobarveným vzorkem téhož materiálu a postup přecházení barviva se vyjadřuje graficky; získávají se tzv. *egalizační* nebo *migrační křivky* (3). Ty jsou podle povahy soustavy různého typu (4), jak je znázorněno na obr. 1 a schematicky na obr. 2.

U Remalanových stálých barviv, což jsou 1:2 kovokomplexní barviva firmy Fbw Hoechst, NSR (5), se na vlně setkáváme s lineární závislostí stupně desorpce i resorpce barviva na čase; jde tedy u značek



Obr. 1 — Migrační křivky Chlorazol Sky Blue FF na barvě (podle Vickerstafta (4)) spolu s křivkou součtovou a průměrnou

Obr. 2 — Křivky, udávající schopnost migrace u barviv Solophenylgelb 2 RL, Solophenyltürkblau GL, Solophenylrot 6BL a Solophenylrot BL (podle Felize (1)). Jsou zakresleny i křivky součtové a průměrné



Obr. 3 — Migrační schopnost Remalaneciolett ER na vlně při 100 °C (5)

této palety vlastně o migrační přímkami. Je to patrné z obr. 3 jako příkladu.

Rozbor problému

Přímka desorpce

$$A_d = K_d t + 100 [\%] \quad (1)$$

„klesá“ prudčeji, nežli „stoupá“ přímka resorpce

$$A_r = K_r t [\%] \quad (2)$$

tj. rychlostní konstanta desorpce K_d ($\% \cdot \text{min}^{-1}$) je v absolutní hodnotě

$$|K_d| > K_r \quad (3)$$

Výjimkou je barvivo č. 10 (viz tab. 1).

Migrační schopnost barviva je tím horší, čím dále od sebe zůstávají na konci testu ($t = 90$ min) konce přímkou resp. úseček (3). Tato vzdálenost se rovná

$$d_{90} = 100 + 90(K_d - K_r) [\%] \quad (3a)$$

V lázni by zbylo

$$Z_s = 100 - 2A_s = \frac{100(K_d + K_r)}{K_d - K_r} [\%] \quad (7)$$

procent barviva.

Poločas desorpce, tj. doba, za kterou se desorbuje z vlákna polovina barviva, desorbovaného v rovnováze, čili $0,5(100 + A_0)$, by se rovnala poločas resorpce (době odpovídající koncentraci $0,5 A_0$):

$$t_{1/2} = t_{d1/2} = t_{r1/2} = \frac{50}{K_r - K_d} = 0,5 t_0 \text{ [min]} \quad (8)$$

Součet obou přímkou (tzv. *součtová přímkou*) má rovnici

$$\Sigma = A_d + A_r = (K_d - K_r)t + 100 \quad (9)$$

průměr obou přímkou (*průměrná přímkou*) je

vajího v lázni v rovnováze „se k ní nemohou vrátit“.

Zbytek barviva v lázni roste s časem podle rovnice

$$Z_s = 100 - \Sigma = -(K_d + K_r)t [\%] \quad (11)$$

Vztahy (9), (10) a (11) by ovšem platily do $t = t_0$, potom by se veličiny staly konstantními, rovnovážnými: Z_s viz rov. (7).

$$\Sigma_s = \frac{200 K_r}{K_r - K_d} = 2 A_s [\%] \quad (12)$$

$$\Phi_s = \frac{100 K_r}{K_r - K_d} = A_s [\%] \quad (13)$$

Při migračním testu dochází nejprve k seprání barviva z obarveného vzorku, tj. k přechodu urč. množství barviva do lázně. Teprve pak nastává *adsorpce* barviva na přidaný bílý vzorek a konečně *difuze* barviva do neobarveného vlákna. K *resorpce* dochází zkrátka s určitým zpožděním

proti desorpci, což není patrné z grafického záznamu (resorpci zakresluje rovněž od počátku ... $t = 0$) (obr. 3).

Připusíme nyní, že tato opožděná resorpcí probíhá stejnou rychlostí jako desorpcí. Na základě toho lze vypočítat teoretické maximální zpoždění f [min], s nímž „nastoupí“ resorpcí: rovnovážným bodem (t_0 : A_0) vedeme přímkou o směrnici $-K_d$. Získáme tak pro závislost ideálního množství resorbovaného barviva na čase rovnici

$$A_{ri} = K_d(t_0 - t) + A_0 \quad (14)$$

$$A_{ri} = \frac{100(K_d + K_r)}{K_r - K_d} - K_d t \quad (15)$$

Z ní t. j. pro $A_{ri} = 0$ je teoretické maximální zpoždění f :

$$f = t_0 + \frac{A_0}{K_d} \quad (16)$$

$$f = \frac{100(K_d + K_r)}{K_d(K_r - K_d)} \quad (17)$$

Dosažením za t_0 (nebo A_0) z rov. (16) do rov. (14) dostaneme

$$A_{ri} = K_d(f - t) \quad (18)$$

což je rovnice ideální resorpční přímky, vyhovující výše vytýčeným teoretickým předpokladům.

S desorpční přímkou (1) svírá úhel $\varphi_1 > \varphi$, při čemž

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \pm \frac{2K_d}{1 - K_d^2} \quad (19)$$

Vzhledem k tomu, že jmenovatel zlomku se přibližně neliší od jedničky, je

$$\operatorname{tg} \varphi_1 \approx \pm 2K_d \quad (19a)$$

Poločas ideální resorpcí není ovšem totožný s poločasem desorpcí, nýbrž větší:

$$t_{ri/2} = 0,5(t_0 + f) \quad (20)$$

$$t_{ri/2} = \frac{100K_d + 50K_r}{K_d(K_r - K_d)} \quad (21)$$

o rozdíl

$$t_{ri/2} - t_{d/2} = 0,5f \quad (22)$$

Součtová závislost by se ovšem potom ztotožňovala až do času f (Tabulka 1).

s desorpční přímkou (1), zatím co pro $t > f$ by byla konstantní:

$$\Sigma_{ri} = \Sigma_{ri} = 100 + K_d f = 2A_0 \quad (23)$$

[viz rov. (12)].

Pro průměrovou závislost by platilo analogicky:

do $t = f$

$$\Phi_1 = 0,5K_d t + 50 \quad (24)$$

pro $t > f$

$$\Phi_{10} = \Phi_0 = 50 + 0,5K_d f = A_0 \quad (25)$$

[viz rov. (13)].

Zbytek barviva v lázni by rostl do doby $t = f$ podle rovnice

$$Z_1 = -K_d t \quad (26)$$

potom by již vzhledem k téže rychlosti obou uvažovaných probíhajících dějů zůstal konstantní

$$Z_{10} = Z_0 = -K_d f \quad (27)$$

[viz rov. (7)].

V tab. 1 jsou uvedeny hodnoty výše zmíněných veličin (spolu se stupni egalizace podle (5)) pro barviva palety Remalanecht —, vypočtené z migračních přímek jednotlivých značek (5). Na obr. 4 jsou znázorněny tyto teoretické úvahy graficky pro barvivo č. 5 (viz tab. 1), Remalanechtviolet ER. Symetrický průběh samozřejmě vykazují veličiny Σ [rov. (9)] a Z [rov. (11)], Z_1 [rov. (1)] a Z_2 [rov. (26)] a to podle osy $A = 50$, a A_d [rov. (11)] s A_{ri} [rov. (21)] podle osy $A = A_0 = \Phi_{10}$.

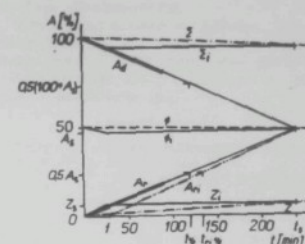
Experimentální část

Pro ověření správnosti úvahy, uvedené mezi rov. (13) a (14), byl proveden migrační test s barvivem č. 5 na bílém australském vlněném česanci. Bylo pracováno na přístroji Praxitest (Original Hanau, systém Ellner, typ HCR) s česancem předbarveným v síle typu se slepou lázní 1:20 o složení

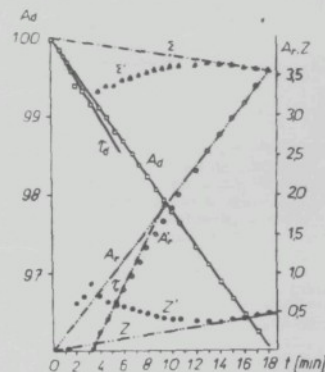
5 % octanu amonného
2 % kys. octové 30 % z v. m.

při teplotě 100 °C. Obarvený materiál byl s bílým homogenně smísen a teprve potom plněn do trubice přístroje. Bodový zapisovač poskytl záznam časového průběhu koncentrace barvi-

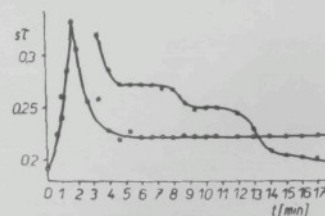
va v lázni. Migrační test je do 18 min celkově graficky vyhodnocen na obr. 5. Na obr. 6 jsou znázorněny okamžité rychlosti desorpcí a resorpcí pro $t = 0$ až 18 min.



Obr. 4 — Migrační schopnost barviva na obr. 3, vyhodnocená podle odečtených rovnic



Obr. 5



Obr. 6

Pof. čís.	Barvivo Remalanecht	Stupeň egalizace (5)	K_d [%·min ⁻¹]	K_r [%·min ⁻¹]	d_{90} [%]	τ	$1 + K_d K_r$	t_0 [min]	A_0 [%]	Z_0 [%]	f [min]	φ_1	$t_{ri/2}$ [min]
1	gelb EG	4	-0,19656	0,17089	69,77	20°49'	0,96641	272,1	46,51	6,98	35,5	22°14'	153,80
2	gelb ERR	4	-0,07689	0,05978	87,70	7°49'	0,99540	731,7	43,74	12,52	162,8	8°48'	447,25
3	orange ER	4-5	-0,06833	0,05133	89,23	6°51'	0,99649	835,7	42,90	14,30	207,9	7°42'	521,80
4	bordo EB	4	-0,12922	0,11200	78,29	13°45'	0,98553	414,6	46,43	7,14	55,2	14°44'	234,90
5	violet ER	4-5	-0,22222	0,19656	62,31	23°39'	0,95632	238,8	46,94	6,12	27,6	25°3'	133,20
6	blau ERR	3	-0,04311	0,03444	93,02	4°26'	0,99852	1289,6	44,41	11,18	259,3	4°56'	774,40
7	grau ER	4	-0,05978	0,03422	91,54	5°23'	0,99796	1063,8	36,40	27,20	454,9	6°50'	759,35
8	braun ERI	4	-0,07689	0,05133	88,46	7°20'	0,99605	770,9	40,03	19,94	259,2	8°48'	519,55
9	braun ERI	4	-0,12311	0,10250	79,69	12°52'	0,98737	443,1	45,45	9,10	74,7	14°8'	258,55
10	braun EGG	4	-0,05556	0,05556	90,00	6°22'	0,99091	900,00	50,00	0	0	6°22'	450,00

Koncentrace barviva v lázni neroste s časem lineárně; průběh je mnohem složitější. Na počátku dochází k prudkému srhnutí barviva z obarveného materiálu, takže Z' strmě stoupá. Maxima $0,86\%$ dosahuje Z' při $t = 3,33$ min. Potom dochází k poklesu, ježto v tomto čase „nastupuje“ resorpce. K té tudíž dochází s určitým *zpožděním*, jak bylo předpokládáno, až při jisté koncentraci barviva v lázni, umožňující určitou minimální adsorpci na bílý materiál.

Okamžitá rychlost desorpce barviva je na počátku testu ($t = 0$) konečná ($0,190\% \cdot \text{min}^{-1}$), odtud prudce stoupá do maxima $0,331\% \cdot \text{min}^{-1}$ při $t = 1,67$ min. Pak následuje takřka symetrický prudký pokles, což je velmi zajímavé, neboť ještě nedochází k resorpci, a od $t = 6$ min

ustálení na hodnotě $K_d = 0,222\% \cdot \text{min}^{-1}$.

Okamžitá rychlost resorpce v okamžiku jejího zahájení při $t = 3,33$ min je největší, rovna $0,320\% \cdot \text{min}^{-1}$. Potom klesá podle složité křivky se 3 protlévami, z nichž třetí „končí“ na hodnotě $K_r = 0,197\% \cdot \text{min}^{-1}$. Závazně je, že v časovém úseku $t = 3,33 - 13,33$ je okamžitá rychlost resorpce stále vyšší než desorpce. Stejně rychlosti dosahují v průsečíku obou křivek, tj. až při $t = 13,33$ min. Teprve od této doby výše „převládá“ opět desorpce. Ve shodě s tím prochází koncentrace barviva v lázni při $t = 13,33$ min minimem $0,36\%$. Od 15 min sleduje pak Z' lineární závislost Z na t .

Skutečný průběh A_d a A_r s časem na počátku migračního testu (viz obr. 6) neodpovídá tedy běžnému grafickému záznamu na obr. 3 resp. 4. Pokles koncentrace barviva v obar-

veném materiálu probíhá do t min pruději (směrnice $r_d < K_d$), avšak prakticky $r_d \approx K_d$, t. j. $t = 4,67$ min vyhovuje rovnosti $r_d = K_d$ pro zpoždění samozřejmě ně liší od A_r . Směrnice $r_r > K_r$, $t = 6$ min sleduje A_r rovnici (2).

Skutečná součtová křivka souměrná se Z , tj. vykazuje maximum při $t = 3,33$, maximum při $t = 13,33$ min. Do $t = 3,33$ se Z liší s průběhem A_d .

LITERATURA

1. Felix V.: Chem. technologie te knihy IV/1; SNTL Praha 1955.
2. Nitsche G.: Chemische Technologie Praxis der Färberei, Band II; VEB V. Technik Berlin 1958.
3. Textilní příručka; SNTL Praha str. 112, 113.
4. Vickerstaff T.: The Physical Chem of Dyeing; Oliver and Boyd, Ltd. Edinburgh 1954.
5. Vzorovnice Remalanecfarbstoffe (Farbwerke Hoechst; Hoe 2451)

331.126:687

Rozbor fluktuace v oděvním národním podniku

Vaclav HŘEBOUT,
ministerstvo spotřebního průmyslu,
Praha

Jedním z činitelů, na nichž je závislý zdárný vývoj národního hospodářství, je stabilizace kádrů. Jde o stabilizaci pracovníků jak ve vedoucích funkcích a vůbec pracovníků řídícího aparátu, tak i o dosažení stabilizace dělníků. Platí to jak pro jednotlivá odvětví, tak i v měřítku výrobních hospodářských jednotek, podniků a závodů. V podnicích spotřebního průmyslu se v tomto směru situace nevývíjí dobře, jak nám na příkladech ukazuje tabulka I.

Tabulka I — Úbytek dělníků (v procentech z celkového počtu)

	1961	1962	1963	1964	1965
Spotřeb. průmysl celkem	23,8	25,6	25,3	27,2	30,5
Oděvní průmysl ČK (1)	19,4	19,9	20,2	23,6	27,3
Průmysl prádla	26,1	30,0	28,4	30,7	33,0
Oděvní prům. Slovensko (2)	27,2	27,0	26,5	27,0	33,0
Konfekte ČSRS (vř. prádla)	22,8	23,8	23,5	25,9	29,2
Největší úbytek	44,3	46,2	40,8	35,2	39,4
	Tatralan	Tatralan	Tatralan	Bavlna	Bavlna
Nejnižší úbytek	13,9	16,7	16,3	18,3	21,4
	Rukavič. závody	Rukavič. závody	Hudeb. nástř.	Hudeb. nástř.	Kara
Pragoděv	18,1	18,3	21,0	23,0	21,9

Pozn.: (1) V r. 1965 včetně průmyslu prádla v českých zemích.

(2) Na Slovensku je průmysl prádla organizačně začleněn k V HJ oděvního průmyslu již od r. 1958.

Rostoucí fluktuace způsobuje, že se neustálé zapracovávají noví lidé nastupující do funkcí v řídícím aparátu a na pracoviště ve výrobním procesu, kteří se musejí seznamovat s novým pracovním prostředím, s novými pracovními podmínkami a především si osvojují profesionální kvalifikaci. Noví pracovníci po určitou dobu nepodávají výkon jako pracovníci působící trvale na svém pracovišti. Mobilita pracovních sil způsobuje podnikům ztrátu výrobních kapacit, snižování produktivity práce, snižování jakosti výrobků, a navíc podniky jsou nuceny znovu a znovu vynakládat finanční a materiální prostředky na výcvik a zapracování nových pracovníků. Vyvrácení počtů zapracování dělníků často opět z různých důvodů odchází z podniku, rozrušují organizaci na pracovišti, na jejich místa přichá-

zejí noví, na jejich odbornou přípravu se opět vynakládají prostředky. Přitom výcvik odborně kvalifikovaného průmyslového dělníka stojí 22 000 Kčs. Fluktuace pracovních sil je tedy drahá a stala se metlou průmyslu, která působí stále tíživěji a značně snižuje celkovou efektivnost našeho národního hospodářství.

Fluktuace ovšem není jev specifický československy, neboť se s ním setkáváme ve všech hospodářsky vyspělých státech a v různých spo-

le. Zaměstnává převážně ženy, přičemž se podíl žen ve výrobních závodů pohybuje od 85 % do 96 %. Vysoký podíl zaměstnaných žen je jak v ptiských, tak i ve venkovských zádech a všechny závody zaměstnávají jak pracovníky z města, tak i do dělníci z okolních městeček a vesí někdy i z míst velmi vzdálených. Ženy z měst, tak i ženy dojíždě z venkova, pracují obvykle společně v dílnách, přičemž obě kategorie rjí v různých směrech odlišné zájmy dané zejména způsobem života v mopracovní době. V dílnách se pcuje střídavě v dopoledních a odjedlních směnách.

Věkové složení výrobních zaměstnanců je příznivé, neboť je relativně rovnoměrné. Ve věku do 30 let pcuje v n. p. Pragoděv 41 % pracovníků, což ovšem při průměrném idlu 90,4 % žen znamená, že asi 36 % zaměstnaných žen je ve věku s nvyšší čistotou specifickou plodností. Tento faktor nelze zanedbat, neb má pro n. p. Pragoděv velký význam. Při dané věkové struktuře pracovníků a při daném podílu zaměstnaných žen musí totiž podnik počítat trvsem mateřským zhruba na dnešní úrovní, která vyvolává značnou fluktuaci jak bude podrobněji uvedeno.

Podniková statistika za poslední 10 let ukazuje, že ročně dochází k phybu asi 1/5 výrobních dělníků, kpteoriticky se za 5 let vymění celosozástenstvo.

V n. p. Pragoděv byl proveden pdrobný rozbor fluktuace za rok 1960 přičemž se pohyb dělníků sledoval podle 22 příčin. Celopodnikově zptené výsledky průzkumu byly sice zjlmave a ukázaly podstatné rysy p příčin fluktuace, bylo však trvspotrobněji analyzovat situaci v mnotivých místně odlišných závedech, neboť se správně předpokládlo, že se skutečnost bude v závedchlišit. Výsledek shrnujeme do tabulky II.

Rozmístění závodů a složení zaměstnanců

Pragoděv je poměrně veliký podnik, člení se na 10 závodů, které jsou rozmístěny jednak v Praze, jednak ve Středočeském a Východočeském kraji, tedy ve venkovských městech,

CSSR

K UND GLEICHGEWICHT BEIM NSFARBSTOFF.

Wie bereits von vielen Wissenschaftlern (1,2,3) festgestellt wurde, erfolgt die Gleichgewichtsverteilung des Dispersionsfarbstoffes zwischen der PES-Faser und dem Wasserbad nach dem Nernstschen Verteilungsgesetz, d.h.: die Faser verhält sich wie ein mit Wasser sich nicht vermischendes Lösungsmittel, welches den Farbstoff aus dem Wasser z. Teil extrahiert. Mit bestimmter Ungenauigkeit können wir sagen, dass sich der Dispersionsfarbstoff in der Faser als eine feste Lösung auflöst, welche mit der wässrigen Molekularlösung des Farbstoffes im Gleichgewicht steht. Es gilt die Gleichung

$$c_v = k \cdot c_r \quad (1)$$

wo c_v die Gleichgewichtsfarbstoffkonzentration in der Faser,
 c_r die Gleichgewichtsfarbstoffkonzentration in der Lösung, und
 k den Nernstschen Verteilungskoeffizienten, die Konstante, welche von der Temperatur abhängig ist, darstellt.

Beispiel 1 (laut Flesnik (7)):

Azetatseide wurde bei einer Temperatur von 80°C mit 4,4'-Diamino-azobenzol in den Gleichgewichtszustand gefärbt.

In der Faser wurde eine Konzentration von 5,3 g/100 festgestellt; die Farbstofflöslichkeit im Bad betrug bei

80°C 200 mg : l⁻¹. Der Verteilungskoeffizient war

$$k_{80} = \frac{53}{0,2} = 265.$$

Der Verteilungskoeffizient ist eine unbekannte Zahl, denn wir setzen voraus, dass 1 ml des Bades ein Gewicht von 1 g aufweist; die Abweichungen bewegen sich in Grenzen der experimentalen Fehler. Durch Darstellung von c_v gegen c erhalten wir eine Gerade, welche den Nullpunkt passiert, die s.g. Nernstsche Isotherme.

Auf Bild 1 sind die Nernstschen Isothermen (für drei Temperaturen) dargestellt, welche von Schuler und Remington (3) beim Färben von PES-Fasern mit 1-Amino-4-Hydroxy-antrachinon in den Gleichgewichtszustand festgestellt wurden.

Bild 1.

Das Verhältnis der Gleichgewichtsfarbstoffkonzentrationen in beiden Phasen ist daher konstant, unabhängig von der gesamten Farbstoffmenge. Aus der kinetischen Ableitung des Verteilungsgesetzes (4) folgt, dass falls die Lösung in der einen Phase gesättigt ist, muss sie gleichzeitig auch in der zweiten Phase gesättigt sein. Die Beziehung (1) gilt daher auch für die gesättigten Lösungen, was z.B. eben beim Färben von PES-Fasern mittels wenig löslicher Dispersionsfarbstoffe wichtig ist.

Der definierte Gleichgewichtszustand gilt natürlich nur für die Fälle, wo der Farbstoff in beiden Phasen in derselben Form vorliegt, in Form einer molekularen Lösung. Falls wir eine höhere "Löslichkeit" des Dispersionsfarbstoffes in der wässrigen Phase feststellen, als der Höhe des Sättigungswertes S_v entspricht, (d.h. der höchsten Gleichgewichtsfarbstoffkonzentration in der Faser, die bei gegebener Temperatur erreichbar ist), dann ist der Farbstoff in der Lösung assoziiert.

Auf der Sorptions-Isotherme ist dies durch Abbruch der Geraden in eine horizontal verlaufende Linie sichtbar,

was als Beweis dient, dass in dem System dasselbe c_v nicht mehr im Gleichgewichtszustand mit einer Farbstoffkonzentration im Bade steht, aber mit verschiedenen Konzentrationen

Auf Bild 2 ist die Sorptions-Isotherme des Dispersionsfarbstoffes auf Azetylcellulose nach Bird und Mitarbeiter (5,6) dargestellt.

Bild 2:

In diesen Fällen liegt der Farbstoff nicht mehr in monomolekularer Form in der Lösung vor, sondern auch in Form von Assoziaten. Die Saturationskonzentration des Farbstoffes in der Faser S_v bleibt jedoch im Gleichgewichtszustand mit der unveränderlichen Konzentration der gesättigten monomolekularen Lösung S_r , neben welcher in der wässrigen Phase noch ein weiterer Anteil des Dispersionsfarbstoffes (in feiner oder kolloiden, in grober Dispersions bis in Suspension) anwesend ist.

Falls wir den Saturationswert S_v und den Verteilungskoeffizient kennen, ist es möglich, die Löslichkeit des Dispersionsfarbstoffes im Wasser bei gegebener Temperatur S_r , welche dem Bruchpunkt der beiden Linien entspricht, durch Einsetzen in die Gleichung

$$S_r = \frac{S_v}{k} \quad (2)$$

errechnen:

Beispiel 2 /nach Bird (2)/

Der Saturationswert des reinen Farbstoffes Duranol Red 2 B (im Grundsatz 1-Amino-4-Hydroxyantrachinon) in Terylen bei 120°C beträgt 47,3 mg : g⁻¹. Der Verteilungskoeffizient dieses Farbstoffes zwischen genannter PES-Faser und Wasser ist bei gegebener Temperatur 320. Die Farbstofflöslichkeit bei 120°C ist dann

$$S_r(120) = \frac{47,3}{320} = 0,148 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}.$$

Und umgekehrt, falls wir in die Gleichung (2) die Farbstofflöslichkeit bei gegebener Temperatur einsetzen, können wir bei Kenntnis des Verteilungskoeffizienten den Sättigungswert, d.h. die Farbstofflöslichkeit in der Faser errechnen.

Beispiel 3 /nach Bird (2)/

Die Löslichkeit des reinen Dispersionsfarbstoffes Duranol Red 2B im Wasser beträgt bei $89,3^\circ\text{C}$ $2 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$. Falls der Verteilungskoeffizient $k_{89,3}$ gleich 1 570 ist, dann beträgt der Sättigungswert $S_v = 1\,570 \cdot 2 \cdot 10^{-2} = 31,4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Temperatureinfluss auf die Löslichkeit der Dispersionsfarbstoffe im Wasser.

Für die Änderung der Löslichkeit der Dispersionsfarbstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur gilt dieselbe Beziehung wie für die Änderung jeder anderen Gleichgewichtskonstante, welche der unter konstantem Volumen verlaufenden chemischen Reaktion entspricht (Reaktions-Isochore), d.h.

$$\frac{d \ln S_r}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (3)$$

ΔH_r bedeutet die bei der Auflösung einer infinitesimal kleinen Menge eines festen Stoffes in der Lösung absorbierte Wärme, wobei gerade diese Menge noch zur Sättigung der Lösung fehlte;

R ist die universale Gas-Konstante.

Im Einklang mit der Gleichung (3) wächst in meisten Fällen die Löslichkeit der Dispersionsfarbstoffe mit der Temperatur exponentialmässig an:

Auf Bild 3 wird der Temperatur-Einfluss auf die Löslichkeit des reinen Farbstoffes Duranol Red 2B (2) dargestellt:

Bild 3.

Aus dem Kurven-Verlauf in Bild 3 folgt, dass wir eine Gerade erzielen, wenn wir den Logarithmus der Farbstofflöslichkeit im Wasser S_r gegenüber dem reziproken Wert der absoluten Temperatur verzeichnen (Bild 4):

Bild 4:

$$\log S_r(T) = \frac{k_r}{T} + \log S_r(\infty) \quad (4)$$

die Richtungswert der Geraden wird durch die Beziehung

$$k_r = - \frac{\Delta H_r}{2,302 R} \quad (5)$$

zum Ausdruck gebracht:

In Bild 4: $k_r = - 4\,029,256$; ΔH_r (aus Gleichung (5)) gleicht $18\,440 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Auflösungswärme hat einen plus-Wert, d.h. die Auflösung der Dispersionsfarbstoffe im Wasser ist ein endothermer Vorgang. Im Einklang mit der Regel von Le Chatelier wird die Farbstofflöslichkeit demnach durch die Temperaturerhöhung unterstützt:

Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Temperatur

Der Verteilungskoeffizient sinkt mit steigender Temperatur; dies wird dadurch verursacht, dass die Löslichkeit des Dispersionsfarbstoffes im Wasser mit der Temperatur "schneller" steigt als sein Sättigungswert. Das Herab-

sinken ist exponential, sodass wir eine Gerade erhalten, wenn wir den Logarithmus des Verteilungskoeffizienten gegenüber dem Kehrwert der absoluten Temperatur verzeichnen.

$$\log k = \frac{m}{T} + n \quad (6)$$

Auf Bild 5 wird die lineare Beziehung zwischen $\log k$ und $1/T$ für den reinen Farbstoff Duranol Red 2 B auf Terylen nach Schuler und Remington (3), resp. Bird (2) dargestellt.

Bild 5:

Aus dem Richtungswert und dem Abschnitt der Geraden in Gleichung (6) können wir

die Standard-Affinität

$$-\Delta\mu^0 = 2,302 R (m + nT) \quad (7)$$

die Ausfärbungswärme

$$-\Delta H^0 = 2,302 Rm \quad (8)$$

die standardisierte Änderung der Ausfärbungs-Entropie

$$-\Delta S^0 = 2,302 Rn \quad (9)$$

errechnen:

Die Gerade auf Bild 5 hat folgende Konstanten:

$m = 3451,163$; $n = -6,282$. Der Verteilungskoeffizient bei 100°C $k_{100} = 926,7$; die Standard-Affinität bei derselben Temperatur $-\Delta\mu^0 = 5\,065 \text{ cal.mol}^{-1}$; $\Delta H^0 = -15\,790 \text{ cal.mol}^{-1}$; $\Delta S^0 = -28,7 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$.

Die Abhängigkeit des Sättigungswertes der Dispersionsfarbstoffe in der PES-Faser von der Temperatur.

Da wie der Verteilungskoeffizient, als auch die Löslichkeit des Dispersionsfarbstoffes im Wasser von

der Temperatur exponential abhängig sind, muss mit Rücksicht auf die Gleichung (2) auch die Farbstofflöslichkeit in der Faser, resp. die Saturationskonzentration von der Temperatur so abhängig sein. Dies ist endlich auch in Uebereinstimmung mit der Gleichung (3), wenn sie auf die Faser als festes Lösungsmittel appliziert wird.

Falls wir den Logarithmus des Saturationswertes des Dispersionsfarbstoffes in der PES-Faser gegenüber dem Kehrwert der absoluten Temperatur verzeichnen, erhalten wir die Gerade

$$\log S_v = \frac{k_v}{T} + \log S_v(\infty) \quad (10)$$

welche für das reine Duranol Red 2B und Terylen auf Bild 6 dargestellt ist und deren Richtungswert

$$k_v = - \frac{\Delta H_v}{2,302 R} \quad (11)$$

Bild 6

ΔH_v ist die Auflösungswärme des Farbstoffes in der Faser (die Veränderung des Wärmegehalts des Systems bei der Anlagerung 1 Mol des Farbstoffes in eine solche Fasermenge, dass eine feste Lösung von einer Konzentration S_v entsteht). In Bild 6: $k_v = -1.004,650$; $\Delta H_v = 4.597 \text{ cal.mol}^{-1}$.

Auch diese Auflösungswärme hat einen Plus-Wert, d.h. Wärme wird bei Auflösung des Dispersionsfarbstoffes in der Faser absorbiert. Deshalb wächst die Saturationskonzentration mit der Temperatur an (siehe weiter).

Vergleichen wir nun die Richtungswerte der Geraden in Bild 4 und 6, sehen wir, dass die Gerade auf Bild 6 viel langsamer "sinkt" als die Gerade auf Bild 4. Das bedeutet, dass die Saturationskonzentration des erwähnten Dispersionsfarbstoffes zwar mit der Temperatur ansteigt, jedoch langsamer als die Löslichkeit im Wasser; im Einklang damit sinkt der Verteilungskoeffizient mit

der Temperatur (die Sorptions-Isothermen "verschieben sich" mit steigender Temperatur "in Richtung zum Wasserbad" siehe Bild 1). Die standard Ausfärbungswärme gleich dem Unterschied zwischen der Auflösungswärme in der Faser und der Auflösungswärme im Wasser:

$$\Delta H^0 = \Delta H_V - \Delta H_R \quad (12)$$

Aus der Gleichung (11) und (5)

$$\Delta H^0 = 2,302 R (k_R - k_V) \quad (13)$$

Im Vergleich mit der Gleichung (8)

$$m = k_V - k_R \quad (14)$$

Die Abweichungen in den Errechnungsergebnissen sind der ungenauen Ablesung der Graphen zuzuschreiben. Da die Auflösungswärme im Wasser immer grösser als in der Faser ist (vergleiche auch die Grössen der Richtungskoeffizienten der Geraden in Gleichung (13)), weist die Ausfärbungswärme einen Minus-Wert auf. Der Ausfärbungsprozess ist ein exothermer Vorgang.

Daraus folgt: Erhöhen wir die Temperatur des Farbebades, das den Gleichgewichtszustand erreichte, aber nicht im Gleichgewicht mit der festen Phase (dem nicht aufgelösten Farbstoff) steht, "kehrt" der Farbstoff von der Faser in das Bad zurück; es entsteht ein neuer Gleichgewichtszustand mit vermindertem Verteilungskoeffizienten. Falls noch der Farbstoff in Suspension zur Verfügung steht, dann steigt die Farbstofflöslichkeit in der Faser und besonders steigt die Konzentration des Bades, sodass "k" auf denselben Wert herabsinkt; die Suspension wird vermindert oder schwindet sogar (siehe weiter). Die Farbstoffausnutzung sinkt in beiden Fällen.

Die Faser als auch das Bad sind also fähig, bei erhöhter Temperatur mehr Farbstoff aufzunehmen, falls derselbe in Form einer Vorrats-Suspension zur Verfügung

steht: Ist dies nicht der Fall, d.h. falls sich mit der gefärbten Faser auch die Lösung im Gleichgewichtszustand befindet, dann bedeutet die Temperaturerhöhung eine Verminderung der Gleichgewichtsfarbstoffkonzentration in der Faser (der Farbtiefe) und umgekehrt, wie es der Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Temperatur entspricht.

II. Die Kinetik.

Die Konzentration des Dispersionsfarbstoffes in der PES-Faser C_{vt} wächst bei der konstanten Temperatur mit der Farbzeit "t" meistens laut der exponentialen Gleichung, welche für die monomolekulare Reaktionen abgeleitet wurde:

$$C_{vt} = C_{v\infty} (1 - e^{-Kt}) \quad (15)$$

C_v ist die Gleichgewichtsfarbstoffkonzentration in der Faser, K ist die Geschwindigkeitskonstante; sie hat den Vorteil, dass sie von den Einheiten, in welchen die Konzentration angegeben wird, unabhängig ist; ihre Dimension ist min^{-1} ;

und weiter, dass diese Konstante annähernd proportional dem Diffusionskoeffizienten für ähnliche Farbstoffe auf demselben Material ist; dies steht im Zusammenhang mit der Beziehung der Gleichung (15) zur Gleichung:

$$\frac{C_{vt}}{C_{v\infty}} = 1 - A \cdot e^{-BK} - C \cdot e^{-FK} - G \cdot e^{-HK} \quad (16)$$

welche für die Diffusion aus einem Bad von konstanter Zusammensetzung (deren Konzentration sich während des Prozesses praktisch nicht ändert) in eine Folie der Dicke b ($K = Dt/b^2$; Mac Bainsche Gleichung) oder eine Faser vom Radius r ($K = Dt/r^2$; Hillsche Gleichung) bei einer konstanten Temperatur ($A, B, C, F \dots$ sind die Zahlen-Konstanten eines bekannten Wertes, D ist der Diffusionskoeffizient)

zient) abgeleitet wurde.

Die Uebereinstimmung damit wurde experimentall bewiesen, dass sich der isotherme Färbeprozess nach der Funktion (15) besondere indenjenigen Fällen richtet, wo C_v die maximale Gleichgewichtsfarbstoffkonzentration in der Faser bei gegebener Temperatur, darstellt, also die Satturionskonzentration S_v :

$$C_{vt} = S_v(1 - e^{-Kt}) \quad (17)$$

Dann ist ein endloses Bad, welches auf Grund der Gegenwart einer Vorratssuspension des Dispersionsfarbstoffes seine Konzentration während des Prozesses nicht ändert, gesichert es wird eine andauernde, konstante, maximale Farbstoffadsorption auf die äusseren und inneren Faseroberflächen bei gegebener Temperatur und daher auch das konstante anfängliche Konzentrationsgradient aus dem Bad in die Faser gewährleistet.

III. Verbindung der Kinetik und des Gleichgewichtszustandes

Aus den Gleichungen (10) und (11) folgt, dass die Satturionskonzentration mit der Temperatur nach folgender Beziehung anwächst:

$$S_v = S_v(\infty) \cdot e^{-\frac{H_v}{RT}} \quad (18)$$

Setzen wir jedoch S_v aus der Gleichung (18) in die Gleichung (17) ein, erhalten wir

$$C_{vt} = S_v(\infty) \cdot e^{-\frac{\Delta H_v}{RT}} (1 - e^{-Kt}) \quad (19)$$

Die Geschwindigkeitskonstante K steigt allerdings auch mit der Temperatur. Wir stellten fest, dass im Temperaturbereich der in der Färberei verwendet wird, dieser Anstieg durch

empirische Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Temperatur erfasst werden kann, welche die Abhängigkeit des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante von dem Kehrwert der absoluten Temperatur (4) zum Ausdruck bringt:

$$\log k = a - \frac{b}{T} \quad (20)$$

$$k = 10 \frac{aT - b}{T} \quad (21)$$

a, b sind numerische Konstanten.

Nach Einsetzen von k aus der Gleichung (21) in die Gleichung (19) erhalten wir dann eine "universale Gleichung" für das Färben von Polyesterfasern (resp. der hydrophoben Fasern) mittels Dispersionsfarbstoffen, die Gleichung durch die die Abhängigkeit der Farbstoffkonzentration in der Faser sowohl von der Dauer der Ausfärbung, als auch von der Temperatur, zum Ausdruck gebracht wird.

$$C_{vt} = S_v(\infty) \cdot e^{-\frac{\Delta H_v}{RT}} \left(1 - e^{-t \cdot 10 \frac{aT-b}{T}}\right) \quad (22)$$

Bei der zahlenmässigen Festlegung der Gleichung (22) wird folgenderweise vorgegangen:

- 1) vorerst errechnen wir das Produkt der ersten zwei Faktoren, welches dem S_v (Gleichung 18) gleichkommt, u.zw. nach der Gleichung

$$\log S_v = \log S_v(\infty) - 0,4343 \frac{\Delta H_v}{RT} \quad (23)$$

- 2) nachher errechnen wir aus der Gleichung (20) die Geschwindigkeitskonstante k (zwecks Feststellung der Werte a und b muss uns das k für zwei verschiedene Temperaturen bekannt sein:
- 3) zum Abschluss legen wir dann den Wert e^{-kt} numerisch fest, bringen denselben in Abzug vom Einsler und multiplizieren dann das Ergebnis mit S_v .

Bedingungen für die Gültigkeit der Gleichung (22) sind:

- 1) dass als Farbmechanismus die Auflösung wäre (erster Teil der Gleichung),
- 2) dass während der gesamten Dauer der izothermischen Färbung die kinetische Gleichung (15), resp. (17) gültig ist,
- 3) dass das entsprechend vorgewaschen Material in ein temperiertes, im Gleichgewichtszustand sich befindendes Bad, welche bis zum Abschluss des Färbeprozesses den Farbstoff im Ueberschuss enthält, (in Form einer feinen Vorrats-Suspension) gebracht wird,
- 4) dass die Farbstoffauflösung in eine gesättigte Lösung während der gesamten Ausfärbungsdauer schneller als die Farbstoffadsorption auf die Faser und die Farbstoffdiffusion in die Faser erfolgt (kann mit Hilfe von Zirkulationsapparaten -Praxitest, Dyeometer-festgestellt werden),
- 5) dass nach erfolgter Ausfärbung das Material einheitlich gewaschen wird, auf die Weise, dass nur der auf der Oberfläche anhaftende Farbstoff entfernt wird.

Analyse der Gleichung (22).

Extreme Zustände:

$$t = 0 \dots\dots C_{vt} = 0$$

$$T = 0 \dots\dots C_{vt} = 0$$

$$t \longrightarrow \infty \dots C_{vt} = S_v \left(e^{-\frac{\Delta H_v}{RT}} \right) = S_v;$$

$$T \longrightarrow \infty \dots C_{vt} = S_v \left(1 - e^{-t \cdot 10^a} \right);$$

$$t \longrightarrow \infty, T \longrightarrow \infty \dots C_{vt} = S_v \left(\infty \right).$$

Halbzeit der Ausfärbung:

$$t_{1/2} = \frac{-0,30103 t}{\log \left(1 - \frac{C_V}{S_V(\infty) \cdot e^{-\frac{\Delta H_V}{RT}}} \right)} \quad (24)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{10 \frac{aT - b}{T}} \quad (25)$$

$$\log t_{1/2} = \frac{b}{T} - a - 0,15918 \quad (26)$$

Beispiel 4:

Errechne man die Konzetratation des 1-Amino-4-Hydroxyantra-chinons im Terylen-Rayon nach 120 Min. Ausfärbung aus der Suspension bei 100°C.

Der Saturationswert des Farbstoffes im Terylen ist bei 120°C 47,3 mg.g⁻¹ (siehe Beispiel 2), bei 89,3°C ... 31,4 mg.g⁻¹ (siehe Beispiel 3):

Durch Einsetzen in die Gleichung

$$\Delta H_V = 2,302 R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} (\log S_V^{(1)} - \log S_V^{(2)}) \quad (32)$$

errechnen wir $\Delta H_V = 3778 \text{ cal.mol}^{-1}$ (die Nichtübereinstimmung mit dem aus Bild 6 erreichten Ergebnis ist der Ungenauigkeit in der Ablesung aus dem Graph zuzuschreiben). Diesen Wert setzen wir in die Gleichung (23) ein, gemeinsam mit S_V für eine der angeführten Temperaturen, wodurch wir $\log S_V^{(\infty)} = 3,77525$; $S_V^{(\infty)} = 5959,6 \text{ mg.g}^{-1}$ erhalten. Und zuletzt setzen wir diese Werte wieder in die Gleichung (23) ein, für

$T = 373,15^{\circ} \text{ K}$ und errechnen S_v für 100° C ; $\log S_v(100) = 1,56229$; $S_v(100) = 36,50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten der isothermischen Ausfärbung bei 90 und 130° C wurden aus der Gleichung (20) die Werte der numerischen Konstanten: $a = -2,077$; $b = 401,0$ errechnet. Durch Wiedereinsetzen in die Gleichung (20)

$$\log x_{100} = -3,15163; \quad x_{100} = 7,053 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

Nun haben wir bereits alle Grössen, die wir für die Gleichung (22) benötigen, aus welcher der erforderliche Wert $C_v(100) = 2,962 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ist (experimentell $3,0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Beispiel 4a.

Welche Farbstoffkonzentration in der Faser kann nach 60 Min. Ausfärbung erwartet werden?

$$C_v(100) = 1,512 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \quad (\text{experiment: } 1,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1})$$

Beispiel 4b.

Welcher ist der Wert C_v nach 120 Min. Ausfärbung bei 120° C ?

$$S_v(120) = 47,298 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \quad (\text{siehe auch Beispiel 2}).$$

$$C_v(120) = 3,839 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \quad (\text{experiment: } 3,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}).$$

Insgesamt stellt der Verlauf von Gleichung (22) für den angeführten Farbstoff auf PES-Fasern ein räumliches Diagramm auf Bild 7a, b, dar.

Bild 7a, b.

Die verzeichneten Kurven stellen die Isothermen, Isotempen (welche die Punkte mit der konstanten Ausfärbungszeit verbinden) und die Isokonzentrationen (Verbindungslinien der gleichen Farbstoffkonzentration in der Faser) dar.

Die Gleichung (22) kann an die remitometrische Bestimmung der Farbstoffkonzentration in der Faser, z.B. mit Hilfe der Kubelka-Munk'schen Funktion, angeschlossen werden, und damit die Bedingungen feststellen, unter welchen die erwünschte Farbtiefe erzielt werden kann. Aus dem objektiv ausgewerteten Farbton auf dem gegebenen Material kann also mit deren Hilfe eine Ausfärbungsrezeptur für das Erreichen dieser Nuance empfohlen werden. Aus einer event. grösseren Anzahl der Lösungen kann dann diejenige, die am wirtschaftlichsten ist, gewählt werden.

Weitere Errechnungen in dem System PES-Faser (Dispersionsfarbstoff).

Die Kinetik der Ausfärbung von PES-Fasern mittels Dispersionsfarbstoffen wird stark dadurch beeinflusst, ob von Anfang an bis zum Ende aus der Suspension oder aus der Lösung gefärbt wird, oder ob das Material in die Suspension gebracht und am Ende aus der verdünnten Lösung herausgehoben wird. Dies ist begreiflich, denn davon ist auch die Adsorption und dadurch auch das Konzentrationsgradient des Farbstoffes in die Faser abhängig.

Die anfängliche Farbstoffkonzentration im Bade (ohne Rücksicht auf deren Form) k_1 wird durch die Beziehungen

$$k_1 = \frac{10 P}{p} = \frac{10^3 n}{v} \quad (\text{g.l}^{-1}) \quad (27)$$

bestimmt, wo P das Ausfärbungsprozent

p das Flottenverhältnis (im Sinne 1:p)

n die Farbstoff-Einwaage in g

v das Bad-Volumen in ml

ist.

Ist k_1 grösser als die Farbstofflöslichkeit im Bade S_r bei der Ausfärbungstemperatur (wir setzen die isotherme Ausfärbung voraus), dann färben wir aus der Suspension.

Ist $k_1 < S_r$, bringen wir das Material in eine verdünnte Farbstofflösung und falls zufälligerweise $k_1 = S_r$, dann beginnen wir die Ausfärbung aus einer gesättigten Lösung. Die Farbstoffkonzentration in der Faser nach Abschluss der Ausfärbung wird durch die Gleichung

$$C_{vt} = p(k_1 - z_1) \quad (\text{mg} : \text{g}^{-1}) \quad (28)$$

gegeben, wo z_1 die endgültige Farbstoffkonzentration im Bade (nach der Zeit t) darstellt, wieder ohne Rücksicht auf deren Formgebung (Suspension, Lösung).

Durch Verbindung mit Gleichung (15) erhalten wir

$$z_1 = k_1 + \frac{C_{v\infty}}{p} (e^{-\alpha t} - 1) \quad (\text{g.l}^{-1}) \quad (29)$$

Ist $S_r < z_1$, dann wurde während der ganzen Zeit aus der Suspension gefärbt; es handelte sich daher um das System "aus Suspension in Suspension";

$S_r = z_1$... das Material wurde in Suspension eingelegt, die Ausfärbung wurde in gesättigter Farbstofflösung beendet; $S_r > z_1$... es handelte sich um das System "Lösung $\longrightarrow$ Lösung", falls $k_1 < S_r$, oder um das System "Suspension $\longrightarrow$ Lösung" falls $k_1 > S_r$.

Im letzten Falle interessiert uns selbstverständlich, wie lange aus der Suspension des Dispersionsfarbstoffes gefärbt wird. Es wird so lange gefärbt, bis $k_1 > S_r$ auf $z_1 = S_r$ herabsinkt. Vorerst bringen wir aus der Gleichung (15) die Ausfärbungszeit zum Ausdruck

$$t = \frac{2,302}{\alpha} \log \frac{C_{v\infty}}{C_{v\infty} - C_{vt}} \quad (\text{Min.}) \quad (30)$$

welche Beziehung wir mit der Gleichung (28) verbinden:

$$t = \frac{2,302}{\alpha} \log \frac{C_{v\infty}}{C_{v\infty} - p(k_1 - S_r)} \quad (\text{Min.}) \quad (31)$$

Beispiel 5:

5 g PES - Rayon wurde 60 Min. bei 100°C im Bade 1:50 mit reinem Farbstoff Cellitoneschtrösa B (anfängliche Konzentration $k_1 = 0,186 \text{ mg.ml}^{-1}$) gefärbt. Ermitteln Sie den Farbstoffzustand im Bade: $S_v(100) = 36,50 \text{ mg. g}^{-1}$; $\delta_{100} = 7,053 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (siehe Beispiel 4). Laut Gleichung (29) ... $z_1 = 0,156 \text{ mg.ml}^{-1}$.

In den Beispielen 2 und 3 werden die Farbstofflöslichkeiten bei zwei Temperaturen, $89,3^{\circ}$ und 120°C , angeführt. Der Richtungskoeffizient auf Bild 4, $k_r = -4029,256$ (siehe vorher angeführtes). Durch Einsetzen in die Gleichung (4) errechnen wir $\log S_r(\infty)$ und endlich die Farbstofflöslichkeit bei 100°C : $4,153 \cdot 10^{-2} \text{ mg.ml}^{-1}$. Da $S_r(100) < z_1$, wurde die ganze Zeit aus der Suspension gefärbt.

Beispiel 5a.

Nach welcher Ausfärbungszeit wurde die Suspension schwinden, sodass die Flotte zu einer gesättigten Lösung wurde?

Wir lösen diese Frage durch Einsetzung in die Gleichung (31) $t = 312,6 \text{ Min.}$

Beispiel 5b.

Wie wären die Verhältnisse bei 60 Min. Ausfärbung aus der Flotte 1:120?

$k_1 = 4,65 \cdot 10^{-2} \text{ mg. ml}^{-1}$ (es wird aus Suspension begonnen)
 $z_1 = 4,045 \cdot 10^{-2} \text{ mg.ml}^{-1}$ (nach 60 Min. liegt der Farbstoff bereits in Form einer nichtgesättigten Lösung vor; aus Suspension wird nur 39,1 Min. gefärbt).

Ist die Gleichgewichtskonzentration in Gleichung (29) die Saturationskonzentration, kann anstatt derselben aus der Gleichung (18)

$$z_1 = k_1 + \frac{S_v(\infty) \cdot e^{-\frac{\Delta H_v}{RT}}}{p} (e^{-\alpha t} - 1) (g.l^{-1}) \quad (32)$$

eingesetzt werden:

Die Geschwindigkeitskonstante kann für die gegebene Temperatur aus der Beziehung (21) errechnet werden und für k_1 können wir aus der Gleichung (27)

$$z_1 = \frac{10 P}{p} + \frac{S_v(\infty) \cdot e^{-\frac{\Delta H_v}{RT}}}{p} (e^{-t \cdot 10^{\frac{aT-b}{T}}} - 1) \quad (33)$$

einsetzen:

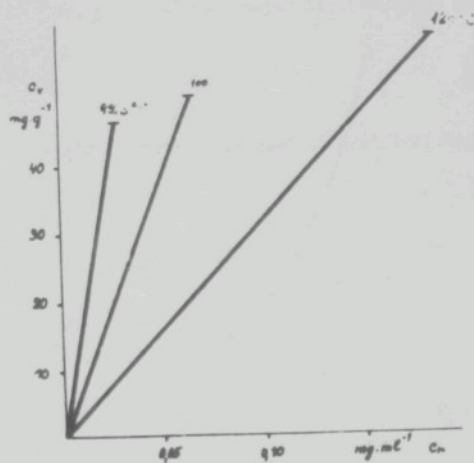
Wir erhalten somit eine weitere "universal geltende Gleichung" für die Errechnung der restlichen Farbstoffkonzentration im Bade bei gegebener Ausfärbungszeit und Temperatur. Diese ermöglicht eine Reihe weiterer Errechnungen (z.B. die Errechnung des optimalen Grades der Farbstoffausnutzung, der Voraussetzungen für die Arbeit auf altem Bade, usw.):

Die Bedingungen für die Gültigkeit der Gleichung (33) sind identisch mit den Gültigkeitsbedingungen der Gleichung (22) (siehe S. 11). Die Bedingung 3/ bedeutet

$$z_1 \geq S_r = S_r(\infty) \cdot e^{-\frac{\Delta H_r}{RT}} \quad (34)$$

Literaturnachweis:

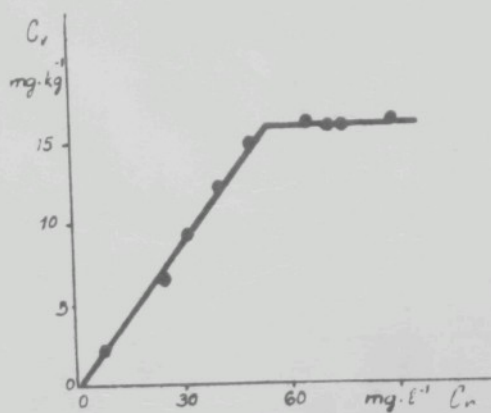
1. Vickerstaff R.: The Physical Chemistry of Dyeing, London 1954.
2. Bird C.L.: J. Soc. Col. 72, (1956), 343.
3. Schuler M.J., Remington W.R.: Dis. Far. Soc. 16 (1954), 201.
4. ~~Br~~dicka R.: Grundlagen der physikalischen Chemie. Naturwissenschaftl. Verlag Praha 1952.
5. Bird C.L., Palette, 1964, No. 15, S.25.
6. Bird C.L., Manchester F., Harris P.: Disc.Far. Soc. 16, (1954), 85.
7. Plesnik S.: Koloristische Methoden und Analyse in der chemischen Technologie der Textilindustrie, SNTL - Verlag, Praha 1961.



Rys. 1

Рис. 1.

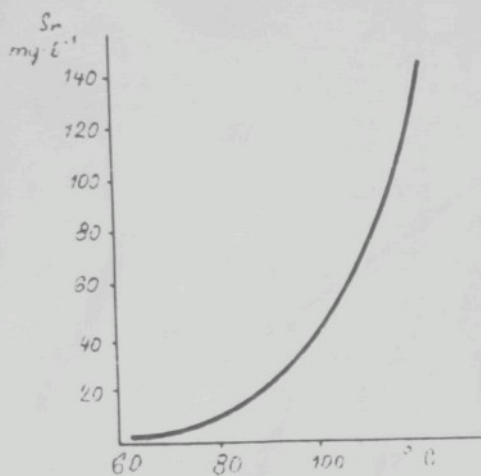
Abb. 1



Rys. 2

Рис. 2

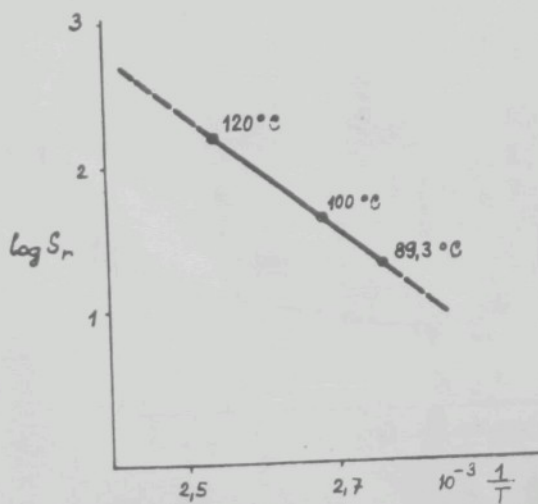
Abb. 2



Rys. 3

Рис. 3

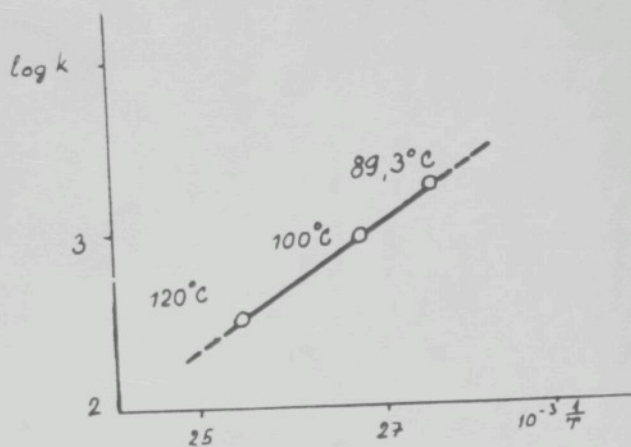
Abb. 3



Rys. 4

Рис. 4

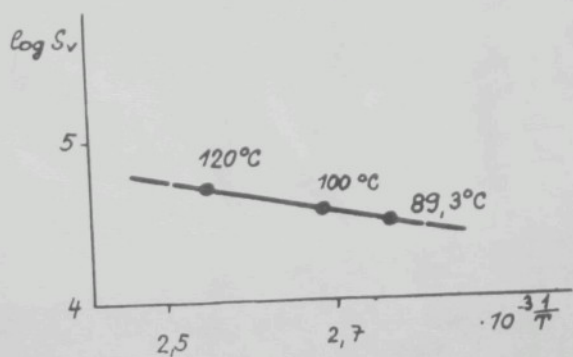
Abb. 4



Rys. 5

Рис. 5

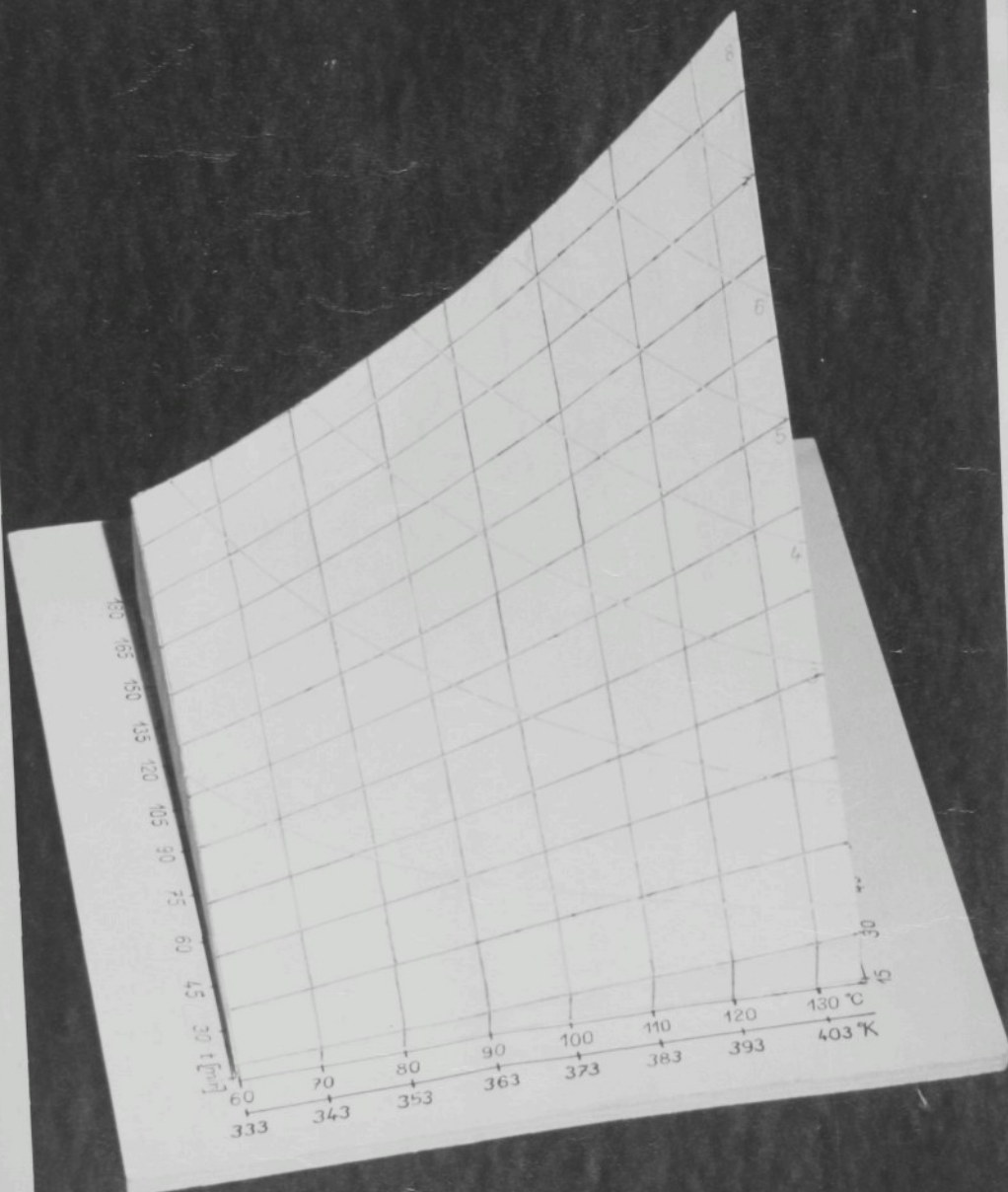
Abb. 5



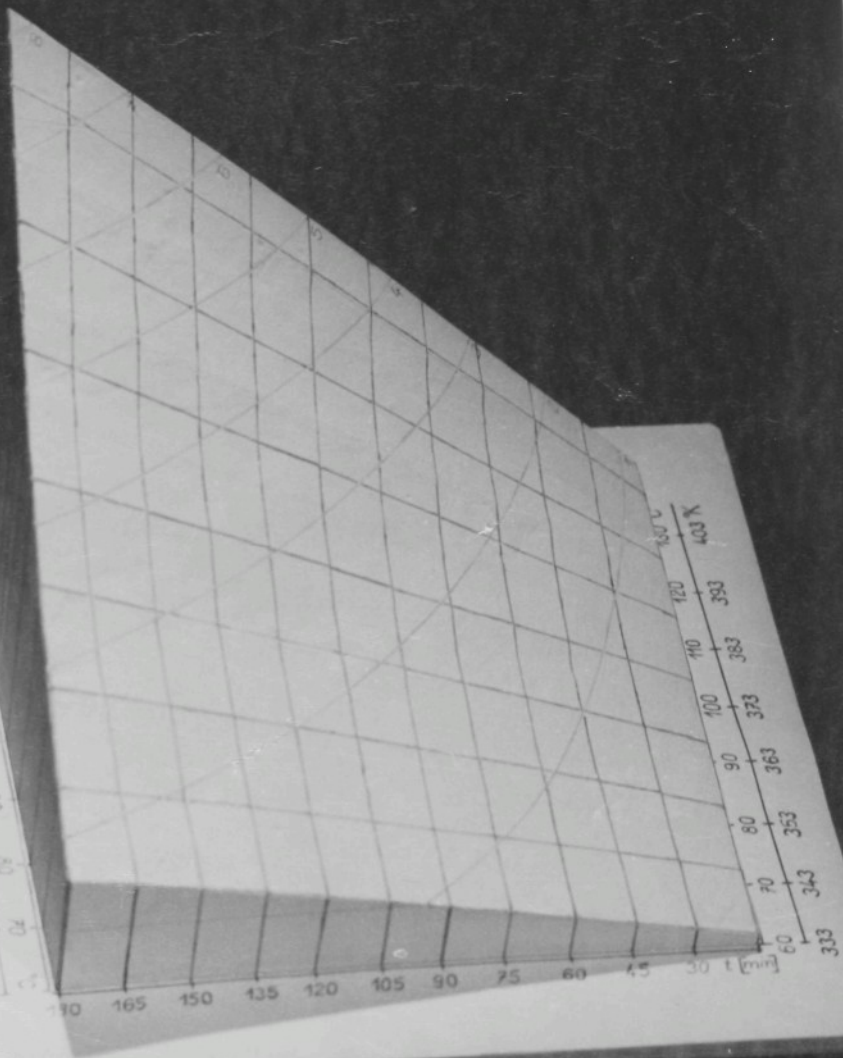
Rys. 6

Рис. 6

Abb. 6



λ 1.0 0.8 0.6 0.4
 ϵ 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
 ϵ 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0



vody bavi
 dla zraos
 rtyé bavin

8
 0000

mo

ofi. U
 omez
 il.

tilni
 né, Z

od
 tuš
 me
 ozře

tiln

ds

no
 i.
 sy

c) Vypracovat paletu všech skupin barviv, které kryjí mrtvou bavlnu a upozornit na barviva, která jsou na-
pravo nevhodná.

d) V barevných dbát na řádnou předúpravu, protože
jen tak může být záවා zmírněna.

1. ČSN 80 0110 — Barvírní vortku a školní metody barvení vlny.
2. Kymr, Pírk, Vašítko: Klasifikace barviv podle svaznosti a do-
vážnosti.
3. Čs. kolorista, č. 2:1984: Lávička „Barvení mrtvé bavlny“.

Použití trojúhelníku barev

677 54

Jiří RAIS,

Vysoká škola strojní a textilní, Liberec

Je známou skutečností, že dvousložkové a trojsložkové kombinace čisté žlutí, čisté modří a čisté červené mají schopnost (tzv. subtraktivním mísením) poskytovat v dané bilanci všechny barvy.

Je-li poměrně snadné připravit realizovatelný odstín smísením dvou vhodných barviv, je získání určitého mož-
ného odstínu z tří komponent již podstatně obtíž-
nější. V praxi, a to zvláště při barvení módních nuancí,
je však barviv často nucen sahát právě ke kombinacím
tří barviv. Jestliže při tom používá stále téžech kom-
ponent, vyplácí se pro určitý druh materiálu sestavit
trojúhelník barviv nazývaný též barevný trojúhelník.

Jednotlivé odstíny jsou v trojúhelníku barviv určeny
třemi čísly (obr.). První číslo značí počet váhových dílů
žlutého barviva, druhé číslo počet dílů červeného bar-
viva a třetí číslo počet dílů modrého barviva ve směsi.
Tato čísla jsou uvedena zpravidla pod každým vzorkem
barevného trojúhelníku a vztahují se vždy na pořadí

žlutá červená modrá

Budeme je dále značit

x y z

Součet $x + y + z$ je roven vždy 10 a odpovídá dílům bar-
viva popř. směsi, představujícím určitou koncentraci
vybarvení v procentech z váhy materiálu.*)

Tři vrcholové vybarvení mají tedy „souřadnice“:

nahore vlevo vpravo

žlutá 10; 0; 0; červená 0; 10; 0; modrá 0; 0; 10.

V jednotlivých řadách postupuje podíl jednoduchých
složek po desetinách koncentrace odpovídající vrcholové
komponenty. Vodorovné řady obsahují odstíny se stej-
nou koncentrací žluté. Šikmé řady vpravo nahoru obsa-
hují též podíl modré a šikmé řady vlevo nahoru též
podíl červené.

Středý stran trojúhelníku mají „souřadnice“:

5; 5; 0; 5; 0; 5; 0; 5; 5;

oranž zeleň violet

střed trojúhelníku 3,3; 3,3; 3,3 představuje šed až hněd
(které při dostatečné hloubce vybarvení přecházejí v černí).

Každý trojúhelník vyčerpává tak, v odstupech po de-
setinách, všechny možnosti dvojnásobných a trojnásob-
ných kombinací při konstantním součtu váhových podílů
barviv.

Podle potřeby je možno sestavit trojúhelník barviv,
který je jemnější dělen. Běžný desetinový obsahuje
66 odstínů. Jednoduchou interpolací poskytuje 165 odstí-
nových možností u dvoukomponentních směsí a 55 mož-
ností u kombinací tří komponent. Celkem má tedy barviv
k dispozici 66 barevných možností přímým použitím zá-
kladních předpisů trojúhelníku a 220 možností po jedno-
duché interpolaci.

Technická cena trojúhelníku barviv je v tom, že for-
muluje v určitém procentu vybarvení prakticky vše-
chny kombinace odstínů, získatelné na určitém mate-
riálu třemi právě používanými barvivy. Odstraňuje

* Barevný trojúhelník jsou vypracovány v rozličných vydá-
nostech, které tvoří určitou řadu sytosti. Firma Sandoz (1) např.
vydala trojúhelník barviv pro kyselá barviva Xylenecht P v těchto
procentech vybarvení:

0,1; 0,3; 0,6 a 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0.

Fa Bayer (2) sestavila mj. barevný trojúhelník na podkladě
supraminové žlutí GW, supraminové červené GW a supraminové
modří FRW v šesti hloubkách vybarvení, a to: 0,1; 0,4; 0,75;
1,5; 2,5 a 3,5 %. Hloubka odstínu každého vzorku trojúhelníku
odpovídá tomuto určitému procentu vybarvení.



zdlouhává pokusná vybarvení v laboratoři. Umožňuje
přímou ve velkém připravit barvicí lázeň a omezuje v po-
voze nuancování na nejnížší možnou míru.

Jestliže jsme a gramy žluté A
b gramy červené B a
c gramy modře C

ve směsi dosáhli na určitým množství textilního ma-
teriálu odstínu x; y; z, pak je pravděpodobné, že blízké
odstínu x; y; z, dosáhneme navážkami

$$a_1 = \frac{ax_1}{x} \text{ g žluté A}$$

$$b_1 = \frac{by_1}{y} \text{ g červené B}$$

$$c_1 = \frac{cz_1}{z} \text{ g modře C.}$$

Jestliže x (nebo y nebo z) = 0, potom se i odpovídající
hodnota x_1 (y_1 , z_1) musí rovnat nule, tj. příslušné barviv
nesmí být zastoupeno (musí jít o dvoukomponentní směs).
Pro x (y , z) = 0 a $10 > x_1$ (y_1 , z_1) > 0 samozřejmě ne-
žitelné.

Směsí a + b + c = m g jsme na G g textilního ma-
teriálu prováděli P % vybarvení, při čemž

$$P = \frac{100 \cdot m}{G} [\%] \quad (3a)$$

Jednotlivé složky se účastní výstavby odstínu tímto
procentem vybarvení z v. m.:

$$P_A = \frac{100 \cdot a}{G} [\%] \text{ žluté atd.} \quad (3b)$$

Směsí $a_1 + b_1 + c_1 = m_1$ g jsme na též množství tex-
tilního materiálu prováděli P_1 % vybarvení. Chceme-li
korigovat odstín x; y; z na odstín x_1 ; y_1 ; z_1 v sytosti P_1 %
použijeme

$$\tilde{a}_1 = \frac{ax_1 m}{xm_1} = a_1 \frac{m}{m_1} \text{ g žluté A atd.} \quad (4)$$

tj.

$$P_A = \frac{100}{G} \tilde{a}_1 = \frac{100 \cdot a_1 m}{G m_1} = \frac{100 \cdot ax_1 m}{G x m_1} [\%] \quad (4a)$$

procent z váhy materiálu.

Zavedeme-li za

$$\frac{m}{m_1} = f \quad (4a.1)$$

(přepočítávací faktor na tutéž sytost vybarvení), potom

$$\tilde{a}_1 = f a_1 \quad (4.1)$$

$$P_A = \frac{100 f_{a_1}}{G} \quad (4a.2)$$

Váha nové směsi barviv bude samozřejmě

$$m_1 = a_1 + b_1 + c_1 = \frac{m}{m_1} (a_1 + b_1 + c_1) = f(a_1 + b_1 + c_1) [g] \quad (5)$$

$$P = fP_1 \quad (5.1)$$

Příklad 1. Na 150 g vlněného předbáleného úpletu bylo provedeno 2% vybarvení směsí tří barviv:

žlutá A Tartraphenin (Sandoz) 2,20 g, tj. 1,47 % z v. m.
červená B Egacidová červená G (SODB Praha) 0,60 g, tj. 0,4 % z v. m.
modř C Alkalická modř (Geigy) 0,20 g, tj. 0,13 % z v. m.
m = 3,00 g, tj. 2,0 % z v. m.

Srovnáním s barevným trojúhelníkem fy Sandoz (1) bylo zjištěno, že byl získán odstín 6; 3; 1. Požaduje se odstín 5; 4; 1 v téže sytosti vybarvení.

Podle rov. 1–3:

$$a_1 = 1,83; \quad b_1 = 0,8 \text{ g}; \quad c_1 = 0,2 \text{ g}; \quad m_1 = 2,83 \text{ g}$$

Nové navážky (z rov. 4, 4a):

žlutá A 1,94 g, tj. 1,29 % z v. m.

červená B 0,85 g, tj. 0,57 % z v. m.

modř C 0,21 g, tj. 0,14 % z v. m.

Nově získaný odstín velmi dobře souhlasil s požadovaným. Obecně platí

$$\frac{x + x + z}{10} = \frac{a + b + c}{m} = 1 \quad (6)$$

Z toho

$$(x + y + z) m = (a + b + c) 10 \quad (7)$$

Pro jednotlivé složky směsi barviv platí

$$\frac{x}{10} = \frac{a}{m} \quad (8)$$

$$\frac{y}{10} = \frac{b}{m} \quad (9)$$

$$\frac{z}{10} = \frac{c}{m} \quad (10)$$

takže určitý počet váhových dílů jedné složky ve známém počtu v. d. směsi se projeví v odstínu číslem

$$x = \frac{10a}{m} \quad (11)$$

$$y = \frac{10b}{m} \quad (12)$$

$$z = \frac{10c}{m} \quad (13)$$

Vidíme tedy, že je-li v m g směsi např. a g žluté, pak nemůžeme touto směsí dosáhnout jiných odstínů než charakterizovaných „počátečním“ číslem x. Jednotlivé směsi se budou od sebe lišit poměrem složek B a C, při čemž

$$m - a = b + c \quad (14)$$

A obráceně: Při téže sytosti vybarvení může být ve dvou směsích barviv *stejná navážka jen jedné složky*, pro ostatní dvě platí (analogicky) rov. (4).

Jiný případ:

Smísíme a g barviva A, b g barviva B a c g barviva C, získáme m g směsi, která poskytuje odstín x; y; z. Kolik g jednotlivých barviv musíme vmíchat do n g téže směsi, abychom odstín opravili na x₁; y₁; z₁? Kolik této nové směsi získáme?

Barviva A musíme přidat

$$\frac{an}{m} \left(\frac{x_1}{x} - 1 \right) [g] \quad (15)$$

barviva B

$$\frac{bn}{m} \left(\frac{y_1}{y} - 1 \right) [g] \quad (16)$$

barviva C

$$\frac{cn}{m} \left(\frac{z_1}{z} - 1 \right) [g] \quad (17)$$

Podmínka: x₁(y₁, z₁) ≥ x (y, z)

Váha nové směsi je

$$n \left(\frac{a_1}{x} + \frac{by_1}{y} + \frac{cz_1}{z} \right) [g] \quad (18)$$

(Dokončení v příštím čísle)

Laminované textilie v oděvní výrobě

Zdeněk ŠRÁMEK,

Výzkumný ústav oděvní, Prostějov

677 865.132 687.7
687.4

Při zpracování laminovaných textilií v oděvní výrobě a určování vhodných modelů a konstrukcí stříhů je nutno vycházet z nových vlastností textilií, souvisejících zejména s pánovým nánosem tak, aby byla zajištěna kvalita výrobků a produktivita výroby. Je to zejména:

- vyšší tuhost,
- menší splyvavost,
- vyšší objemnost — větší tloušťka,
- dobrá pružnost,
- schopnost tepelné izolace,
- přilnavost a špatná klouzavost polyuretanové pěny.

Při konstrukci stříhů je třeba dodržovat tyto zásady:

1. Tuhost a menší splyvavost způsobuje jiné uspořádání záhybů — proti vlněným tkaninám je třeba volit přiměřené objemy s menší volností, jinak oděv působí příliš masivně a rozlehlé.

2. Větší tloušťku materiálu je nutno brát v úvahu zejména v šíři krčního výstihu, hloubky průramku, délky zad k bokům apod. V těchto případech je třeba při konstrukci stříhů stejně jako při konstrukci oděvu počítat s jednou vrstvou vatelínu.

3. Dobrá tepelná izolace v mnoha případech dovoluje vyloučit tepelné vložky,

jako vatelín apod. Vynechávají se proto přídávky v konstrukci, počítané na tepelné izolační vložky, což platí zejména pro přední díly.

4. Všeobecně je nutno počítat v konstrukci se snížením přídávky na švy na minimum. Množství přídávky látky je určováno potřebou vlastního vytváření základních dílů oděvního výrobku.

5. Dosažení potřebných tvarů oděvních výrobků je nutno zajišťovat co nejvíce přímo ve stříhové konstrukci pomocí vhodných zásevků, vypracováním vhodných stříhových obrysů, jakož i navrhováním vhodných modelů oděvních výrobků tak, aby bylo možno ve výrobě co nejvíce vyloučit vřiklo tepelné tvarování.

6. Při konstruování výrobků se počítá se zmenšením obvodu rukávu v poměru k obvodu průramku. Obvod průramku musí být asi o 3,5 cm menší než obvod hotového rukávu. Za účelem zmenšení obvodu rukávu v horní části za současného zachování odpovídajících proporcí šířky rukávu se také u některých modelů navrhuje použití zásevků na koulí rukávu, tvořících prodloužení ramenního švu. Jiným způsobem lze zmenšit horní část obvodu rukávu řešením tezem na rukávu směrem shora došit jako prodloužení ramenního švu.

Při konstrukčním řešení rukávu je

nutno rovněž dodržovat zásadu menší přídávky na švy, při spojování jednotlivých oděvních dílů vzájemně mezi sebou.

Elasticitu laminátu nutí rovněž zmenšení velikosti konstrukčních přídávky ve srovnání s oděvními výrobky, zhotovovanými z tradičních tkanin.

Vytváření zad se zajišťuje použitím zásevků, směřujících od ramenních švů k lopatkám, jakož i minimálním zpracováním laminátu do linie průramků (kolem 10 mm).

Vytváření předních dílů a límce není žádné potíže: je možno též použít děleného stojáčku v límcích.

Pro zajištění dobrých užitných vlastností a technoloie je zpracování je nutno volit vhodné přípravy. Všeobecně lze doporučit následující:

1. Používat podšívky, které mají vysokou klouzavost, podšívka nemá být příliš těžká.

2. S ohledem na dobrou pružnost laminovaných textilií není nutné používat předních dílů žilnek. U dámských oděvů dostatečně kanafas, floridas, popelínová tuženka v šíři podšívky, u pánských výrobků 1krát vlasová vložka, použitím předním dílu. Též je možno použít netkaných vložek vliselné, dobrou vyhovují i arazetky (pojené arachne).

3. Při vypracování kapes, spodní části

Použití trojúhelníku barev

[III] RAIS,
Vysoká škola strojní a textilní, Liberec
(Dokončení z čísla 12/1965)

Aplikace trojúhelníku barev na roztoky barev

Předpokládáme, že jsme připravili tyto 3 roztoky:

1. a g žlutého barviva A do V_a ml.
2. b g červeného barviva B do V_b ml a
3. c g modrého barviva C do V_c ml.

Z prvního roztoku jsme odpipetovali (odměřili) v_1 ml, z druhého v_2 ml a z třetího v_3 ml; tak jsme získali v ml barevného roztoku, který v průhledu nebo při nálevu na filtrační papír nebo použití do barvic lázně poskytl odstín x; y; z; odečteno v určeném trojúhelníku barev).

Ve směsném roztoku objemu

$$v = v_1 + v_2 + v_3 \quad [\text{ml}] \quad (19)$$

bylo rozpuštěno

$$\frac{v_1 a}{V_a} \quad [\text{g}] \quad \text{barviva A} \quad (20)$$

$$\frac{v_2 b}{V_b} \quad [\text{g}] \quad \text{barviva B} \quad (21)$$

$$\frac{v_3 c}{V_c} \quad [\text{g}] \quad \text{barviva C} \quad (22)$$

Koncentrace složky A ve směsném roztoku je

$$\frac{10^3 a v_1}{V_a \cdot v} \quad [\text{g} \cdot \text{l}^{-1}] \quad (23)$$

a analogicky pro další dvě barviva.

Celková váha směsi barev m se rovná součtu zlomků (20), (21) a (22). Koncentrace směsi barev v roztoku je

$$\frac{10^3 m}{v} = \frac{10^3}{v} \left(\frac{v_1 a}{V_a} + \frac{v_2 b}{V_b} + \frac{v_3 c}{V_c} \right) \quad [\text{g} \cdot \text{l}^{-1}] \quad (24)$$

Na G g materiálu provedeme směsí

$$P = \frac{10^3}{G} \left(\frac{v_1 a}{V_a} + \frac{v_2 b}{V_b} + \frac{v_3 c}{V_c} \right) = \frac{10^3 m}{G} \quad [\%] \quad (25)$$

procentní vybarvení. Barvivo A v něm bude zastoupeno

$$P_A = \frac{v_1 a \cdot 10^3}{G V_a} \quad [\%] \quad (25.1)$$

procenty z v. m.

Chceme-li připravit směsný roztok o odstínu $x_1; y_1; z_1$, musí v něm být rozpuštěno

$$\frac{v_1 \cdot a \cdot x_1}{V_a \cdot x} = \frac{v_1 \cdot a}{V_a} \quad [\text{g}] \quad \text{barviva A} \quad (26)$$

Vzhledem k tomu, že koncentrace barviva A v zásobním roztoku je

$$\frac{a \cdot 10^3}{V_a} \quad [\text{g} \cdot \text{l}^{-1}] \quad (27)$$

vneseme požadovaný počet gramů

$$v_1 = \frac{v_1 \cdot x_1}{x} \quad [\text{ml}] \quad (28)$$

mililitry tohoto roztoku.

Objem směsného roztoku bude

$$v = v_1 + v_2 + v_3 = \frac{v_1 \cdot x_1}{x} + \frac{v_2 \cdot y_1}{y} + \frac{v_3 \cdot z_1}{z} \quad [\text{ml}] \quad (29)$$

Koncentrace barviva A v novém směsném roztoku

$$\frac{10^3 v_1 a}{V_a \cdot v} = \frac{10^3 v_1 a x_1}{V_a \cdot x \cdot v} \quad [\text{g} \cdot \text{l}^{-1}] \quad (30)$$

Koncentrace směsi barev v tomto roztoku

$$\frac{10^3}{v} \left(\frac{v_1 \cdot a \cdot x_1}{V_a \cdot x} + \frac{v_2 \cdot b \cdot y_1}{V_b \cdot y} + \frac{v_3 \cdot c \cdot z_1}{V_c \cdot z} \right) =$$

$$= \frac{10^3}{v} \left(\frac{v_1 a}{V_a} + \frac{v_2 b}{V_b} + \frac{v_3 c}{V_c} \right) = \frac{10^3 m}{v} \quad [\text{g} \cdot \text{l}^{-1}]$$

Na G g materiálu provedeme touto novou směsí

$$P_1 = \frac{10^3}{G} \left(\frac{v_1 \cdot a \cdot x_1}{V_a \cdot x} + \frac{v_2 \cdot b \cdot y_1}{V_b \cdot y} + \frac{v_3 \cdot c \cdot z_1}{V_c \cdot z} \right) = \frac{10^3 m_1}{G} \quad [\%]$$

procentní vybarvení.

Častější a důležitější případ je, že chceme dosáhnout odstínu x_1, y_1, z_1 , ale ve stejné síle, jako byl odstín $y; z$. To znamená provést novou směsí totéž pro vybarvení jaké je dáno vztahem (25), čili připravit popř. uvést do roztoku opět m gramů.

Barviva A „budeme v tomto případě potřebovat“

$$\frac{v_1 a m}{V_a \cdot m_1} = \frac{v_1 a x_1 m}{V_a \cdot x \cdot m_1} \quad [\text{g}]$$

což vneseme

$$\frac{v_1 m}{m_1} = \frac{v_1 x_1 m}{x m_1} \quad [\text{ml}]$$

mililitry zásobního roztoku složky A.

Směsný roztok bude mít objem

$$v = \frac{m}{m_1} v = \frac{m}{m_1} \left(\frac{v_1 x_1}{x} + \frac{v_2 y_1}{y} + \frac{v_3 z_1}{z} \right) \quad [\text{ml}]$$

Koncentrace složky A v něm

$$\frac{10^3 a v_1 x_1 m}{V_a \cdot x m_1 v} = \frac{10^3 a v_1 x_1}{V_a \cdot x v} \quad [\text{g} \cdot \text{l}^{-1}]$$

koncentrace směsi barev

$$\frac{10^3 m}{v} = \frac{10^3 m_1}{v} = \frac{10^3 m}{v} \quad [\text{g} \cdot \text{l}^{-1}]$$

V praxi obvykle je $V_a = V_b = V_c = 1000$ ml a $a = b = c$, ježto jde o zásobní roztoky barev téže popř. technologické třídy.

V aplikovaném směsném roztoku objemu v je rozpuštěno

$$v_1 a \cdot 10^{-3} \quad [\text{g}] \quad \text{barviva A}$$

Koncentrace složky A v něm je

$$a \frac{v_1}{v} \quad [\text{g} \cdot \text{l}^{-1}]$$

Váha směsi barev

$$m = a(v_1 + v_2 + v_3) \cdot 10^{-3} = a v \cdot 10^{-3} \quad [\text{g}]$$

Koncentrace směsi v roztoku samozřejmě

$$\frac{10^3 m}{v} = a \quad [\text{g} \cdot \text{l}^{-1}]$$

Na G g materiálu provedeme směsí

$$P = \frac{a \cdot v}{10 G} \quad [\%]$$

procentní vybarvení, v němž bude

$$P_A = \frac{a v_1}{10 G} \quad [\%]$$

procent barviva A z v. m.

V novém směsném roztoku musí být rozpuštěno

$$v_1 a \cdot 10^{-3} = \frac{v_1 a x_1 \cdot 10^{-3}}{x} \quad [\text{g}] \quad \text{barviva A}$$

takže jeho koncentrace v něm bude

$$\frac{v_1 a}{v} = \frac{v_1 a x_1}{x \cdot v} \quad [\text{g} \cdot \text{l}^{-1}]$$

Na G g materiálu provedeme touto novou směsí barviv o váze

$$m_1 = a \cdot \bar{v} \cdot 10^{-3} \text{ [g]} \quad (30b)$$

$$P_1 = \frac{a \cdot \bar{v}}{10 \cdot G} = \frac{a}{10 \cdot G} (\bar{v}_1 + \bar{v}_2 + \bar{v}_3) = \frac{10^3 m_1}{G} [\%] \quad (32a)$$

procentní vybarvení, což pro barvivo A představuje

$$P_{1A} = \frac{a \bar{v}_1}{10 \cdot G} [\%] \quad (25.1b)$$

procent z v. m.

Stejnou hloubku vybarvení, jaká je dána rovnicí (25a), provedeme

$$\frac{v_{1A} \cdot m_1 \cdot 10^{-3}}{x m_1} = \frac{v_{1A} \cdot m_1 \cdot 10^{-3}}{m_1} = \frac{v_{1A} \cdot v \cdot 10^{-3}}{\bar{v}} \text{ [g]} \quad (33a)$$

barviva A; zavedeme-li přepočítávací faktor na totéž procento vybarvení

$$f = \frac{v}{\bar{v}} \quad (33b)$$

potom vztah (33a) přejde ve tvar

$$v_{1A} \cdot f \cdot 10^{-3} \text{ [g]} \quad (33c)$$

Uvedené množství barviva A vnese

$$\frac{v_{1A} \cdot m_1}{m_1} = v_{1A} \cdot \frac{v}{\bar{v}} = f v_{1A} \text{ [ml]} \quad (34a)$$

zásob. roztoku barev. složky A, čímž provedeme

$$P_A = f P_{1A} = \frac{a f \bar{v}_1}{10 \cdot G} [\%] \quad (25.1c)$$

procentní vybarvení.

Směšný roztok bude mít opět objem v, neboť jím (při téže koncentraci zásobních roztoků všech tří barviv) provádíme zase $P = f P_1$ procentní vybarvení. Barvivo A v něm bude mít koncentraci danou vztahem (30a).

Příklad 2. Měli jsme k dispozici zásobní roztoky tří kyselých barviv, žluté, modré a červené v koncentracích 2 g. l⁻¹. Na 200 g bílého vlněného úpletu poskytlo

$$\begin{aligned} & 820 \text{ ml zásob. rozt. žluté} \quad (1,64 \text{ g, tj. } 0,82\% \text{ z v. m.}) \\ & + 1760 \text{ ml zásob. rozt. červené} \quad (3,52 \text{ g, tj. } 1,76\% \text{ z v. m.}) \\ & + 920 \text{ ml zásob. rozt. modré} \quad (1,84 \text{ g, tj. } 0,92\% \text{ z v. m.}) \\ v = 3500 \text{ ml} \quad m = 7,00 \text{ g, tj. } 3,50\% \text{ z v. m.} \end{aligned}$$

odstín 2; 6; 2 (podle barevného trojúhelníku fy Sandoz).

Byl požadován šedý odstín 4; 3; 3 ve stejné síle.

Výpočet: podle rov. (28) ... 1640 ml roztoku žluté
880 ml roztoku červené
1380 ml roztoku modré

$$\bar{v} = 3900 \text{ ml}$$

Přepočítávací faktor na totéž procento vybarvení

$$f_1 = \frac{3500}{3900} = 0,897.$$

Lázní složenou ze 1470 ml zásob. roztoku žluté

790 ml zásob. roztoku červené a

1240 ml zásob. roztoku modré

byl však získán odstín 4,5; 2,5; 3. Byla nutná korekce, jež je zcela analogická původnímu výpočtu.

Z rov. (28):

$$\begin{aligned} & 1307 \text{ ml žluté} \\ & 948 \text{ ml červené} \\ & 1240 \text{ ml modré} \\ & 3495 \text{ ml} \end{aligned}$$

Korekční faktor na hloubku vybarvení $f_2 = 1,00143$.

Lázně

8 1309 ml zásob. rozt. žluté (2,62 g, tj. 1,31% z v. m.)

8 949 ml zásob. rozt. červené (1,90 g, tj. 0,95% z v. m.)

8 1242 ml zásob. rozt. modré (2,48 g, tj. 1,24% z v. m.)

$$3500 \text{ ml} \quad 7,00 \text{ g, tj. } 3,50\% \text{ z v. m.}$$

poskytla pak již požadovaný odstín 4; 3; 3. Výsledek svědčí o tom, že barviva nejsou vyvážena co do své inten-

zity, barvící schopnosti; červené je nejvydatněji kvapuje malá síla modré.

V praxi je souhlas ve všech případech tím, že jsou si oba odstíny blíže. Odchylky proti výpočtu jsou způsobeny tím, že barviva přepočtená vybarvení mají sva různými maximálními křivky, nevyčerpávají se stejně při různých koncentracích z lázně, rozdílné potěmž různou měrou ovlivňují sytost odstínu atd. Jméno patrně z porovnání barevných trojúhelníků vedených sice týmiž barvivy, ale v různé syti. Rovněž tak hraje úlohu povaha a forma substrátu, též poměry nelze samozřejmě beze vší náležitosti.

Neméně odstíny získané na podkladě výpočtu blízké předloham a lze je snadno korigovat čteným p.p.s. up m. Vzorové vedou ke snížení p.p.s. (a tím k úspoře materiálu, energie a času), nebo k němu je podle zkušeností a citu, nýbrž na objektivního hodnotitele. To oceníme zvláště při vání obličejných termálních odstínů, jako je třešňový, dravcový, béžový, khaki apod., kde se do spolehlivější a rychlejší chvilí.

Je třeba dodat, že tím co bylo uvedeno není trojúhelníkový barviv vyčerpáno. Důležité je vzájemného poměru barevných intenzit dvou známých složek, tj. určení středu stran a středu nížku. Dále přichází v úvahu úloha posunutí trojúhelníku proti vzoru v případě odchylek ve vzhledu vybarvených atd. Tyto náměty by však přesáhly rozsah této práce.

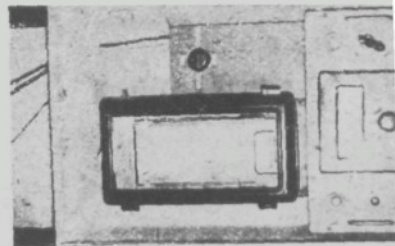
LITERATURA

1. Farbendrucke Xylenecht P-Farbstoffe I, II; Sandoz.
2. Supramingelb GW, rot GW, blau FRW; Bayer, Leverkusen.

Ukázka z připravované knihy Základní barvické údaje vyjde v SNTL v Praze v I. čtvrtletí 1967.

AUTOMATICKÁ REGULACE KONCENTRACE KYSELINY SÍROVÉ U KARBONIZAČNÍ

V n.p. Kárnola byla ve spolupráci s VÚZ ve Dvůrce nad Váží zavedena automatická regulace koncentrace kyseliny sírové. Pro měření koncentrace byl použit vodivostní měřič RPL 1, který pracuje na základě různé vodivosti kyseliny sírové v závislosti na koncentraci roztoku. Elektrody jsou zhotoveny z uhlíků, zabudovaných do izolovaných trubek. Naměřená hodnota je přenesena na automatický měřič, který je spojen s regulátorem kyseliny sírové. V případě, že naměřená koncentrace je nižší než požadovaná, zapne regulátor čerpadlo kyseliny sírové, dosáhne nastavené požadované koncentrace regulátor vypne. Součástí je měřicí přístroj regulátoru instalován zapisovač, který byl původně součástí pH a který kontroluje průběh koncentrace nepřetržitě celého procesu. Regulátor je doplněn časovým výpi na kterém lze nastavit dobu čerpání kyseliny při čerpaní lázně. V případě čerpání kyseliny pomocí časového výpi je automatická regulace vypnuta. Po uplynutí nastavené doby časové relé čerpadlo vypne. Rozsah regulátoru je od 1,5% do 8% kyseliny sírové v 1



Stupnice regulátoru je celková tak, že ukazuje právní hodnoty pro čerstvou lázně a pro starou lázně. Přínosem v podmínkách n. p. Kárnola na jedné karbonizační lince je snížení celkové spotřeby kyseliny sírové o více než 15 200 Kčs mimo značné nevyčíslitelné úspory kvality karbonizované vlny.

Ing. Miroslav Štěp. Kárnola, n. p. Kárnola

SBORNÍK VĚDECKÝCH PRACÍ
VYSOKÉ ŠKOLY STROJNÍ A TEXTILNÍ V LII
(1965)

KOACERVACE V SYSTÉMU ALFONAL K – CHLORID SODNÝ –

JAROSLAV ODVÁRKA A JIŘÍ RAIS

Katedra textilní chemie

V práci je popsána konstrukce ternárního diagramu zředovací metodou, vhodná pro některé koacervátové systémy. Touto metodou byl experimentálně vypracován ternární diagram soustavy Alfonal K (alkylolamin vyšší mastné kyseliny) – chlorid sodný – voda, při 20 °C. Stať je příspěvkem ke koacervátovému barvení textilních materiálů.

КОАЦЕРВАЦИЯ В СИСТЕМЕ АЛФОНАЛ К — ХЛОРИД НАТРИЯ — ВОДА

В работе описывается конструкция тернарной диаграммы методом разведения, удобная для некоторых коацерватовых систем. При помощи этого метода была экспериментально разработана тернарная диаграмма системы Алфонал К (алкилоламин высшей жирной кислоты) — хлорид натрия — вода, при 20° по Цельсию. Эта статья является вкладом для коацерватового крашения текстильных материалов.

COACERVATION IN THE SYSTEM ALFONAL K – SODIUM CHLORIDE – WATER

The treatise describes the construction of the ternary diagram by means of the dilution method, suitable for certain coacervate systems.

In this way, the ternary diagram of the system Alfonal K (alkylamine of a superior aliphatic acid) – sodium chloride – water, at the temperature of 20 °C, was elaborated. The essay in itself is a contribution to the coacervate dyeing of textile materials.

KOAZERVATION IM SYSTEM ALFONAL K – NATRIUMCHLORID – WASSER

In der Arbeit ist die Konstruktion eines ternären Diagramms unter Zuhilfenahme der Verdünnungsmethode beschrieben, welche für einige Koazervatsysteme brauchbar ist. Mit dieser Methode wurde auf experimentellem Wege das ternäre Diagramm eines Systems Alfonal K (Alkylolamin einer höheren Fettsäure) – Natriumchlorid – Wasser bei 20 °C ausgearbeitet. Der Bericht ist ein Beitrag zum Färben von Textilmaterialien nach den Koazervationsmethoden.

Úvod

V posledních letech se začíná používat nového způsobu barvení textilních materiálů, jehož fyzikálně chemickým základem jsou dvoufázové koacervátové systémy.

SBORNÍK VĚDECKÝCH PRACÍ
VYSOKÉ ŠKOLY STROJNÍ A TEXTILNÍ V LIBERĚ
(1965)

SNIŽOVÁNÍ KONCENTRACE ORGANICKÝCH KYSELIN V BARVICÍCH JEJICH ODPAŘOVÁNÍM

JIŘÍ KRYŠTŮFEK A JIŘÍ RAIS

Katedra textilní chemie

V práci jsou sledovány koncentrace kyseliny mravenčí nebo octové v barvicí lázni a v parách z ní za varu vystupujících. Souběžně byly provedeny pokusy v přítomnosti vlněného česance a kyselého barviva v lázni. Bylo zjištěno, že v případě kyseliny mravenčí je ztráta z lázně po hodinovém varu 17,2 %, u kyseliny octové 30,5 %. V přítomnosti vlny se tyto ztráty snižují na 10, resp. 26,7 %. Za studovaných podmínek není zdaleka vysycena vazná kapacita vlny pro kyselinu.

СНИЖЕНИЕ В КРАСИЛЬНЫХ ВАННАХ КОНЦЕНТРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ИХ ОТПАРКОЙ

Исследуется концентрация муравьиной или уксусной кислот в красильной ванне и в паре, поднимающемся во время ее варки. Одновременно проводились опыты с присутствующими в ванне шерстяным прочесом и кислым красителем.

Было установлено, что затраты муравьиной кислоты из ванны после 1 ч. варки составляют 17,2 %, уксусной кислоты 30,5 %.

При наличии шерсти эти затраты снижаются, составляя 10 и 26,7 %. При исследуемых условиях насыщения шерсти кислотой совсем не достигается.

REDUCTION OF THE ORGANIC ACIDS CONCENTRATION IN DYE BATHS BY THEIR EVAPORATION

The treatise deals with the observations of the formic or acetic acids concentration in the dye bath, as well as in the vapours rising out of it in boiling. Parallely to this, experiments in the presence of a woollen fibre tuft and an acid dyestuff in the bath were carried out. It has been found out that in the event of the formic acid the loss in the bath after an hour's boiling amounts to 17,2 %, whereas for the acetic acid the loss is 30,5 %. In the presence of wool these losses are lowered to 10 %, respectively to 26,7 %. Under the studied conditions the binding capacity of wool for the acid is not saturated by far.

SENKUNG DER KONZENTRATION ORGANISCHER SÄUREN IN FÄRBEFLOTTEN DURCH DEREN VERDAMPFUNG

Die Arbeit befaßt sich mit Konzentrationen der Ameisen- oder Essigsäure in der Färbeflotte und in dem während des Siedens heraussteigenden Dämpfe. Zugleich berichtet sie über Versuche, die in Gegenwart eines wollenen Kammzuges und sauren Farbstoffes im Bad durchgeführt wurden.

11
7)
no
7a)
(8)
(9)
y S
(10)
(11)
atu-
pri-
nizit
naci
etry
teor.
kon-
pola-
kon-
nota
opak
k_b
0,17
0,17
0,20
0,18
0,25
0,29
0,11
0,20
0,67
0,20
bareit
s
0,3
0,4
1,2
2,0
1,91
jedem
2,0,
bar-
müle

Saturační hodnoty Deorlinových barviv. K-faktory

Jiří FAIS,

Vysoká škola strojní a textilní, Liberec

Všechna bazická barviva vykazují na polyakrylonitrilových vláknech určitou charakteristickou saturační hodnotu. Ta závisí na druhu materiálu, konstituci barviv a barvicích podmínkách.

Bazická barviva jsou při barvení nejprve adsorbována na povrchu vláken, potom difundují do nitra vláken a jsou tam vázána na kyselé skupiny polyakrylonitrilu (PAN); to se děje tak dlouho, až jsou všechna vazná místa obsazena, tj. až je dosaženo tzv. bodu nasycení neboli saturačního bodu. Malý podíl barviva může však být „rozpuštěn“ ve vláknech navíc, nad saturační bod. Optimálních stálostí se však dosáhne jen v tom případě, je-li vybarvení dosaženo podle množství barviva, vázaného na aktivních skupinách molekul vláken. Překročení bodu nasycení vede k horším stálostem na světle, v otěru a k nižším mokřým stálostem. Pro barvivo-praktika je proto důležité sestavit barvicí předpisy tak, aby dosáhli žádaného odstínu, aniž by překročili saturační bod materiálu. Za tím účelem byly pro Orion 42 určeny tzv. K-faktory Deorlinových barviv.

K-faktor je parametr pro stupeň saturace barviva na daném PAN materiálu. Lze jej odvodit takto:

Nechť čistě (100%) bazické barvivo vykazuje na PAN materiálu saturační hodnotu (saturační koncentraci) $P_{100}^{(max)}$ [% z v.m].

PAN vlákno má pak pro ně sorpční mohutnost (vaznou kapacitu)

$$K = \frac{1}{P_{100}^{(max)}} [\%^{-1}] \quad (1)$$

Čím je sorpční mohutnost číselně menší, tím obecně větší je barvitelnost vlákna, neboť tím menší jeho váhové množství je třeba k sorpci jednotkového množství barviva.

Převratné hodnoty „čistých“ saturačních koncentrací, tj. sorpční kapacity PAN vlákna vůči 100% bazickým barvivům, byly právě nazvány K-faktory; udávající množství vlákna v kg, jež je za určitých podmínek schopno přijmout 10 g čistého barviva. Součin této barvitelnosti vlákna a „čisté“ saturační koncentrace je pak

$$K \cdot P_{100}^{(max)} = 1 \quad (2)$$

Čím větší je hloubka vybarvení, které může být barvivem dosaženo, tím menší je jeho K-faktor.

Obchodní barviva však nejsou 100%, nýbrž b%, přičemž $b < 100$. Saturační hodnota $P_b^{(max)}$, vztažená vůči obchodnímu barvivu, je ovšem potom větší než $P_{100}^{(max)}$:

$$P_b^{(max)} = \frac{100}{b} P_{100}^{(max)} = \frac{100}{bK} [\%] \quad (3)$$

Vazná kapacita PAN vlákna vůči b% obchodnímu barvivu je ovšem pak číselně menší než vůči 100% barvivu:

$$k_b = \frac{1}{P_b^{(max)}} = \frac{b}{100 P_{100}^{(max)}} = \frac{bK}{100} \quad (4)$$

Známe-li tedy saturační koncentraci, vztaženou na obchodní barvivo, a jeho K-faktor, můžeme vypočítat čistotu barviva

$$b = \frac{100}{K \cdot P_b^{(max)}} \quad (5)$$

Násobí-li se K-faktor sytostí vybarvení v procentech použitého obchodního barviva z váhy materiálu P_b , získá se číselná hodnota S

$$S = K \cdot P_b \quad (6)$$

kteřá nesmí pro určitý vláknový materiál překročit jistou maximální hodnotu S_{max} :

$$S_{max} = K \cdot P_b^{(max)} \quad (7)$$

Z dosažení za K z rov. (1) plyne, že S_{max} je rovná poměru obou saturačních koncentrací

$$S_{max} = \frac{P_b^{(max)}}{P_{100}^{(max)}} \quad (7a)$$

Z rovnice (2) a (4) vychází, že

$$S_{max} = \frac{100}{b} \quad (8)$$

Čistotu barviva můžeme tedy počítat i ze vzorce

$$b = \frac{100}{S_{max}} \quad (9)$$

Hodnota S směsí se určí tak, že se sečtou hodnoty S jednotlivých komponent

$$S_{sm} = S_1 + S_2 + S_3 + \dots = \Sigma S \quad (10)$$

Vyjde-li

$$S, S_{sm} > S_{max} \quad (11)$$

je daným barvivem (kombinací barviv) překročen saturační bod dotýčených PAN vláken. Aby se v tomto případě dosáhlo optimálních stálostí, je třeba buď snížit koncentraci barviva (barviv), nebo volit jinou kombinaci barviv s nižšími jednotlivými faktory K.

V tab. I jsou uvedeny K-faktory a ostatní parametry Deorlinových barviv na Orionu 42(1). Vidíme, že Deorlinová barviva jsou průměrně 50%, tzn., že saturační koncentrace, vztažené na čistě barvivo, jsou přibližně poloviční proti $P_b^{(max)}$ a že součin K-faktorů a saturační koncentrace, vztažené na obchodní barvivo, tj. hodnota S_{max} (viz rov. 7) je přibližně rovna 2. A naopak $k_b = 0,5 K$ (tab. I).

Tabulka I

Barvivo Ciba	K-faktor	$P_b^{(max)}$ [%]	S_{max}	b [%]	$P_{100}^{(max)}$	k_b
Deorlinbrillantgelb 5GL	0,34	6	2,04	49,02	2,94	0,17
Deorlingelb 3R	0,34	6	2,04	49,02	2,94	0,17
Deorlinbrillantrot 4G	0,40	5	2,0	50,00	2,50	0,20
Deorlinbrillantrot R	0,36	5,5	1,98	50,50	2,78	0,18
Deorlinbrillantrot 3B	0,50	4	2,0	50,00	2,00	0,25
Deorlinbrillantblau RL	0,44	4,5	1,98	50,50	2,27	0,22
Deorlinblau BR	0,22	9	1,98	50,50	4,54	0,11
Deorlinblau 5G	0,40	5	2,0	50,00	2,50	0,20
Deorlingrün JJO	1,32	1,5	1,98	50,50	0,76	0,67
Deorlindunkelblau R	0,46	5	2,0	50,00	2,50	0,20

Příklad 1: Určete hodnotu S dle uvedené kombinace barviv na Orionu 42

Barvivo ve směsi	P_b [%]	K-faktor	S
Deorlingelb 3R	3,1	0,34	1,05
Deorlinbrillantrot R	1,5	0,36	0,54
Deorlinblau 5G	0,3	0,4	0,12
Deorlinbrillantgelb 5GL	0,6	0,34	0,20
$S_{sm} = \Sigma S = 1,91$			

Sečteme-li hodnoty S, dostaneme číslo 1,91. Vzhledem k tomu, že S_{max} na Orionu 42 nesmí být větší než 2,0, leží v tomto případě celkové množství použitých barviv pod bodem nasycení orlonového vlákna. Směs může být tedy použita bez nebezpečí snížení stálostí.

LITERATURA

1. Chemiefasermappe 4b, PAC 10; Ciba A. G., Basel

45

str. 237

textil

ČASOPIS MINISTERSTVA SPOTŘEBNÍHO PRŮMYSLU
STÁTNÍ NAKLADATELSTVÍ TECHNICKÉ LITERATURY

Obsah čísla 6 — 1965

F. Adámek, inž. A. Hrdlička, J. Handzel: Osvobození otevřelo nové možnosti a výhledy k rozvoji textilního průmyslu	203
J. Mevald: Sociální a mzdové poměry textilního dělnictva před válkou	213
J. Mevald: Zainteresovanost na dodávkách módních svinek	215
Krejčíř a kolektiv: Výsledky sledování povětrnostních vlivů na polypropylenová vlákna na tkaniny z nich a z jejich směsí s jinými vlákny	217
Textilní průmysl USA očima západoněmeckého odborníka	218
Praxe do praxe	219
Milan Finke: Visutá drážka pro dopravu materiálu v bavlnářských přádelnách	220
Řehlidky strojů na jarním veletrhu v Lipsku	222
Návrhy — Zlepšovací návrhy	224
Patentní patenty	226
Nový způsob vyznačování pletafských vazeb	228
J. Bazala: Konstruktivní vztahy základních parametrů rukávové hlavice	230
Z. Klíka: Nový typ pásového řezacího stroje na textil	232
Technologie z textilní technologie	233
J. Kudrna: Kritické připomínky k technickým podmínkám pro teslovou stříž 4 den 444 m/ex) na základě matematickostatistického rozboru	235
Rais: Početní vyhodnocení extrakce barviva vlákna	237
J. Buchar, inž. Radomil Kačerovský: K otázce aplikace diferenční božnavosti celulózy vlákna k zjištění sil vnitřních vazeb	238
Dr. CSc. Jaroslav Hýbl: Optimální rozpis výrobního plánu do kratších období na příkladu textilního průmyslu	240
Technologie z chemické technologie	242
Právní zpravodajství	243
Výsledky vynálezů	244

REDAKČNÍ RADA

František Adámek, dr. Jiří Benda, Ladislav Daniel, Jan Fák, Karel Fremel, Blahoslav Gregor, Jan Höfer, dr. Václav Hoffmann, inž. Alois Hrdlička, Pavel Káňa, inž. Josef Král, inž. Krapka, František Krejčí, Jaroslav Mevald, Alois Polák, Vladimír Steiner, dr. Dušan Straňák, inž. Oldřich Štandera, Vladimír Volejník, Jaroslav Zapadlo.

Redaktor JAN HANDZEL

Možnosti a výhledy k rozvoji průmyslu

Lois HRDLIČKA, Jan HANDZEL

myslu proto nahromadilo řešení obrovského množství problémů, které vyžadovalo vypětí všech sil. K urychlené nápravě škod způsobených válkou, k využití všech stávajících možností bylo nutno mobilizovat k socialistickému soutěžení, k rozvíjení nových forem práce, zlepšovatelství, vynálezce, apod.

Důsledky válečných škod často zatemňovaly a zkreslovaly situaci, veřejnost neměla patřičných představ o možnostech textilního průmyslu a docházelo i k jeho podceňování a různým nepromyšleným zásahům. Výsledky práce za uplynulých dvacet let však ukázaly, že textilní průmysl se dovedl s nespočty problémy vypořádat a že má své zdravé jádro, z něhož je možno vycházet k dalšímu rozvoji.

V souvislosti s dvacátým výročním osvobození je proto na místě rozebrat podrobně vývoj a situaci našeho textilního a oděvního průmyslu. Jsme přesvědčeni, že studie, kterou uveřejňujeme, je užitečným a vhodným přínosem pro všechny pracovníky těchto odvětví, pro vedoucí a výzkumné pracovníky, pro studující všech odborných škol a jiné zájemce.

měly ve výrobě chemických vláken náskok, mnohaletou tradici a rozvinutý průmysl.

Všechny tyto skutečnosti je nutno při hodnocení práce našeho textilního průmyslu mít na zřeteli, protože na jejich pozadí také docela jinak vynikají výsledky naší práce za dvacet let, které jsou pádným argumentem a zadostiučiněním za všechny oběti a úsilí pracovníků. Dokladem toho je úvodem několik podstatných údajů.

1. Textilní průmysl zajistil našim občanům téměř dvakrát tolik textilu na hlavu, než tomu bylo před válkou. Ve spotřebě 13 kg textilu na hlavu jsme v čele nejvyspělejších evropských států, zatímco NSR, Anglie a Francie jsou za námi.

2. Československý textil nezná nezaměstnanost. Stoupající výroba měla trvale zajištěný odbyt. Více než 260 000 pracujících mělo plynulé zaměstnání.

3. Výroba proti r. 1937 stoupla r. 1964 na 209 %.

4. Produktivita práce proti r. 1937 stoupla na 257 %.

5. Průmysl byl částečně automatizován. Bavlnářské automaty stouply proti r. 1948 z 6,6 % na 63 %, vlnářské z 1,5 % na 3,5 %, hedvábnické z 3,1 % na 51 %, lnářské z 1,8 % na 36 %.

6. Textilní průmysl snížil velmi výrazně závislosti na dovozu textilních surovin, hlavně z oblasti dolarové a librové.

7. Došlo k částečné přestavbě průmyslu a jeho koncentraci.

8. Značná část průmyslu byla přemístěna na Slovensko, kde byla vystavena také řada nových moderních závodů. Zatímco r. 1937 byl podíl Slovenska na celostátní výrobě textilu 4,4 %, r. 1964 činil již 17 %. Za-

Osvobození otevřelo nové možnosti a výhledy k rozvoji textilního průmyslu

Inž. František ADÁMEK, inž. Alois HRDLÍČKA, Jan HANDZEL

Letošní dvacáté výročí osvobození naší vlasti, kdy na všech úsecích bilancujeme vykonanou práci, je pro pracující textilního a oděvního průmyslu příležitostí k důkladnému rozboru vzniku, rozvoje a zejména práce těchto odvětví, která byla za dvacet let vykonána. Osvobození se stalo významným mezníkem v rozvoji našeho textilního průmyslu, a to nejen z politického a hospodářského hlediska, ale zejména také proto, že v období před dvaceti lety byly pro tento rozvoj vytvořeny základní předpoklady:

1. Vítězstvím nad fašismem bylo dosaženo osvobození republiky, zlomení moci buržoazie a kapitálu a převzetí hospodářství do rukou pracujících.

2. Po letech zaostávání se našemu textilnímu průmyslu a výzkumu otevřely brány do světa a přístup k světovému technickému rozvoji, kdy teprve, ve zmatku poválečných let jsme mohli začít uvažovat, jak pořádně začít tam, kde jiné země již měly obrovský předstih, zejména pokud jde o nové zdroje surovin a jejich zpracování.

Po válce se pracujícím textilního a oděvního prů-

myslu a oděvním průmysl Československa je významný pojem. Jeho slavná tradice, jejíž prameny sahají téměř až do šeré minulosti naší vlasti, jeho rozsáhlá struktura, dynamičnost vývoje v minulých desetiletích, jakost rozmanitých výrobků, které pronikly na trhy nejvzdálenějších zemí na světě — to všechno ukazuje, že s těmito odvětvími se můžeme řadit mezi nejvyspělejší země na světě. Textilní průmysl každé z těchto zemí má svůj specifický charakter, k němuž se vypracovaly určitými podmínkami — surovinovou základnou, polohou u moře a mezinárodních cest apod. Ve srovnání s těmito zeměmi, např. Anglií, Francií, Itálií, Japonskem aj. náš textilní průmysl měl takových možností málo. Proto také snad nejvýznamnější složkou vývoje naší textilní výroby a průmyslu je lidská práce, důmysl, podnikatelská a snaha o výměnu hodnot obchodem.

Z těchto kořenů se textilní výroba v minulém století rozmáhala k průmyslovým rozměrům a měřítkům, které toto odvětví postavily na úroveň textilní mocnosti. To již však nastávala doba, kdy v laboratorních různých zemí na světě začala vznikat chemická vlákna, jejichž rozvoj byl opět podmíněn surovinovými zdroji, možnostmi velkých investic a využitím mezinárodní obchodní organizace. K tomu síly našich pracujících, ani našich bývalých průmyslníků nestačily. V první republice se např. umělé hedvábí vyrábělo u nás pouze v Lovosicích, a teprve těsně před válkou začala s jeho výrobou firma Bata. To je malý doklad toho, jak jsme v rozvoji těchto základních zdrojů moderní textilní výroby pokulhávali. Druhá světová válka a okupace vývoj textilního průmyslu v moderním měřítku úplně zabzdily. Byli jsme odříznuti od světového vývoje, měli jsme svázané ruce a v důsledcích toho jsme se ocitli tam, kde jiné země

myslu proto nahromadilo řešení obrovského množství problémů, které vyžadovalo vypětí všech sil. K urychlené nápravě škod způsobených válkou, k využití všech stávajících možností bylo nutno mobilizovat k socialistickému soutěžení, k rozvoji nových forem práce, zlepšovatelství, vynálezceznosti apod.

Důsledky válečných škod často zatemňovaly a zkreslovaly situaci, veřejnost neměla patřičných představ o možnostech textilního průmyslu a docházelo i k jeho podceňování a různým nepromyšleným zásahům. Výsledky práce za uplynulých dvacet let však ukázaly, že textilní průmysl se dovedl s nesčetnými problémy vypořádat a že má své zdravé jádro, z něhož je možno vycházet k dalšímu rozvoji.

V souvislosti s dvacátým výročím osvobození je proto na místě rozebrat podrobně vývoj a situaci našeho textilního a oděvního průmyslu. Jsme přesvědčeni, že studie, kterou uweřejňujeme, je užitečným a vhodným přínosem pro všechny pracující těchto odvětví, pro vedoucí a významné pracovníky, pro studující všech odborných škol a jiné zájemce.

měly ve výrobě chemických vláken náskok, mnohaletou tradici a rozvinutý průmysl.

Všechny tyto skutečnosti je nutno při hodnocení práce našeho textilního průmyslu mít na zřeteli, protože na jejich pozadí také docela jinak vynikají výsledky naší práce za dvacet let, které jsou pádným argumentem a zadostiučiněním za všechny oběti a úsilí pracujících. Dokladem toho je úvodem několik podstatných údajů.

1. Textilní průmysl zajistil našim občanům téměř dvakrát tolik textilu na hlavu, než tomu bylo před válkou. Ve spotřebě 13 kg textilu na hlavu jsme v čele nejvyspělejších evropských států, zatímco NSR, Anglie a Francie jsou za námi.

2. Československý textil nezná nezaměstnanost. Stoupající výroba škola trvale zajištěný odbyv. Více než 260 000 pracujících mělo plynulé zaměstnání.

3. Výroba proti r. 1937 stoupla r. 1964 na 209 %.

4. Produktivita práce proti r. 1937 stoupla na 257 %.

5. Průmysl byl částečně automatizován. Bavlňácké automaty stouply proti r. 1948 z 6,6 % na 63 %, vlnářské z 1,5 % na 3,5 %, hedvábnické z 3,1 % na 51 %, lnářské z 1,8 % na 36 %.

6. Textilní průmysl snížil velmi výrazně závislosti na dovozu textilních surovin, hlavně z oblasti dolarové a librové.

7. Došlo k částečné přestavbě průmyslu a jeho koncentraci.

8. Značná část průmyslu byla přemístěna na Slovensko, kde byla vystavena také řada nových moderních závodů. Zatímco r. 1937 byl podíl Slovenska na celostátní výrobě textilu 4,4 %, r. 1964 činil již 17 %. Za-

Tabelka I
Remitometrické hodnocení
pořadí TPP

		σ	Δ	δ
1	Sulfolipol S ex. 80	1,227		
2	Lyogen P	1,250		
3	Tintogil RM 75	1,380		
4	Synferol AH ex.	1,464		
5	Produkt 2234	1,799		
6	Retardon A	1,865		
7	Tinegal BAN	2,049		
8	Chemapon LM	2,205		
9	Egalisiermittel NL	2,317		
10	Dubaryl V	2,615		
11	Syntapon CF pasta	3,680		
12	Bez TPP	4,553		

Tabelka II
Kolorimetrické hodnocení
pořadí TPP

		σ	Δ	δ
1	Sulfolipol S ex. 80	5,8		
2	Lyogen P	9,7		
3	Tintogil RM 75	10,2		
4	Synferol AH ex.	13,0		
5	Produkt 2234	15,6		
6	Chemapon LM	17,2		
7	Dubaryl V	18,2		
8	Retardon A	19,7		
9	Syntapon CF pasta	19,9		
10	Egalisiermittel NL	21,8		
11	Tinegal BAN	26,2		
12	Bez TPP	42,8		

Tabelka III
Vizuální hodnocení
pořadí TPP

		σ	Δ	δ
1	Sulfolipol S ex. 80	4,500		
2	Lyogen P	4,227		
3	Tintogil RM 75	4,227		
4	Synferol AH ex.	3,818		
5	Tinegal BAN	3,638		
6	Chemapon LM	3,545		
7	Retardon A	3,500		
8	Produkt 2234	3,045		
9	Dubaryl V	3,045		
10	Egalisiermittel NL	2,181		
11	Syntapon CF pasta	2,045		
12	Bez TPP	—		

12 Syntapon CF pasta 64,7

Závěr

Z popsáných výsledků je patrné, že použitá metoda hodnocení dává objektivní obraz o účinnosti jednotlivých zkoušených TPP co do jejich schopnosti potlačit nerovnoměrnosti afinity PA materiálů při barvení aniontovými barvivy. I když v pořadí prostředků u různých způsobů vyhodnocení jsou jisté odchylky, je celková tendence poměrně jednotná, neboť při všech třech způsobech hodnocení zaujaly první čtyři místa též produkty a poslední místo barvení bez TPP. Ze srovnání prvních tří tabulek (vyrovňovací schopnost) se čtvrtou (výtěžnost barvy) plyne zajímavý poznatek, že vyrovňovací schopnost nesouvisí s výtěžností barviv v tom smyslu, že ty prostředky, které barvení nejvíce zpomalují a zadržují největší množství barviva v lázni by měly nejvyšší vyrovňovací schopnost a naopak, nýbrž právě

u Sulfolipolu S ex. 80, který se je jako nejúčinnější, pokud jde o vyrovnávací schopnost, se také dosahuje nejvyšší výtěžnosti barviva.

Jako nejúčinnější dva prostředky byly vyhodnoceny ve všech případech Sulfolipol S extra 80 a Lyogen I z nichž první jeví ještě o něco vyšší vyrovnávací účinnost než druhý. Názákladě těchto výsledků bylo provedeno provozy ověření těchto produktů při barvení úpletů z kadeřech polymeru kyselými a pímými barvivy. Zároveň bylo provedeno srovnání s dosud používanými prostředky Retardon A a Slovaton O. Tyto zkouky potvrdily laboratorní výsledky neboť ve všech případech vykazoval vybarvení provedené se Sulfolipolem S extra 80 nejlépejší výsledek. Vybarvení s Lyoginem P byla většinou v druhém místě. Je přirozené, že u rovnoměrnosti materiálů mechanické povahy, tj. různá intenzita zkadeřech opo, nelze tímto způsobem potlačit což však není možné ani při použití disperzních barviv. Zkouškami byl prokázána vhodnost tuzemského produktu Sulfolipol S extra 80 pro potlačení nerovnoměrnosti afinity polymerů při barvení aniontovými barvivy, přičemž jeho účinnost je v nejméně stejné úrovni, jako u spicálních zahraničních prostředků.

LITERATURA

BASIL — závěrečná zpráva VOP
Peters, Turner, JSDC 74, 4, 252 (1958)

STANOVENÍ DISPERZNÍCH BARVIV ANTRACHINONOVÉHO TYPU NA VLNĚ

Inž. Jaroslav ODVÁRKA, Inž. Jiří KRYŠTOFEK, doc. dr. Inž. JIM RAIS,
Vysoká škola strojní a textilní, Katedra textilní chemie, Liberec

677-842-3.1

Otázka stanovení disperzních barviv na vlně se vynořila v souvislosti se snahou kvantitativně sledovat barvení směsí polyester/vlna; při něm, jak známo, disperzní barviva vlnu zabarvují, avšak většinou se stádností tak neuspokojivými, že mluvíme o pouhém zašpinění. Autoři se snaží podrobit toto špinění hlubšímu průzkumu musli především vypracovat analytickou metodu pro stanovení disperzních barviv na vlně. Při vyplnění metody narazili na některé zjevy, jejichž popsání se jeví užitečným pro jejich obecnější platnost.

Špinění vlny disperzními barvivy značně komplikuje barvení směsí polyester/vlna; při barvení na střední a tmavé odstíny je nutné po obarvení polyesteru disperzními barvivy zařadit čištění vlněného podkladu před jeho barvením barvivy na vlnu. V řadě případů nelze ani vůči vlně poměrně drastický postup (redukčními nebo oxydačními) disperzní barvivo z ní odstranit úplně. Při zevrubnějším studiu vlivu barvicích podmínek a konstituce barviva na špinění vlny jsme narazili na nutnost kvantitativně stanovit disperzní barvivo na vlněném materiálu.

Zatímco stanovení disperzních barviv na polyesterových a jiných syntetických předevích je poměrně snadné [1, 2] na vlně se to ukázalo mnohem obtížnější.

Je nutno uvést, že při těchto pokusech jsme barvili v jedné lázni oba materiály odděleně, takže jsme k analýze mohli vzít pouze zašpiněnou vlnu a nemuseli mít na zřeteli PE- podíl.

Všechny další vývoody jsou stavěny na tomto uspořádání pokusů.

Rozbor problému

Pro uvažované stanovení se nám samozřejmě nabízela řada metod, které můžeme v podstatě rozdělit na přímé a nepřímé.

Nepřímé metody, spočívající ve stanovení barviva zbylého po barvení v lázni (kolorimetricky, polarograficky, volumetricky, určováním procente dusíku), vyžadovaly by nepřímé odpařování velkého objemu lázně a pracích vod (popřípadě ve vakuu) a kromě toho pro určení barviva na vlně by bylo nutno stanovit ještě barvivo na polyesteru.

Nepřímé metody jsou kromě toho samozřejmě nepoužitelné, máme-li vyhodnotit disperzním barvivem zašpiněnou vlnu, ke které již nemáme použitou barvicí lázeň. Proto jsme od nich upustili a zaměřili jsme se pouze na metody přímé.

Z přímých metod neuspokojilo jinak

rychlý a jednoduchý remitometrický stanovení koncentrace disperzních barviv ve vlněném materiálu, a to z těchto důvodů:

1. k sestavení kalibrační křivky je nutno stejně přímě stanovit nebo vy počítat (z koncentrace barviva v lázni a na PE) koncentraci disperzních barviv na vlně;

2. výsledky jsou právě u této uvažované kombinace značně ovlivňovány stupněm probarvení vláken, nehledě k tomu, že metoda je nepřesná při stejních odstínech;

3. při použití běžných filtrových remitometrů se dopouštějí chyb při případné i dosti nepřesné změně nance proměřovaného vzorku.

Další přímou metodou je metoda extrakční. Byla zhodnocena celá řada rozpouštědel co do jejich schopnosti stahovat disperzní barviva s vlny: octan etylatný, kresol, aceton, chlorbenzen, pyridin, ledová kyselina octová aj. Vlnu extrahováno za volna, přičemž maximální teplota byla volena tak, aby nedocházelo k rozkladu barviva a k přechodu barevných rozkladných splovin vlny do extraktu. Teplota destrukce barviva i vlny se řídí povahou rozpouštědla.

Možno konstatovat, že některá disperzní barviva nedokázala ani jedno s námi zkoušených rozpouštědel zcela

uspokojivě stáhnout s vlákn, a to ani při mnohonásobné extrakci. Maximálního odbarvení se v těchto případech dosáhne již třetí anebo čtvrtou extrakcí; dalšími extrakcemi se již zbylé podílí disperzního barviva neodstraní. Tato skutečnost svědčí o tom, že určitá část disperzního barviva je vlnou použitá jinak (pevněji) než ostatní vyextrahovatelní podíl. Z těchto pokusů vyplývá, že pro přesné stanovení disperzních barviv na vlně lze extrakční metody odpovědně použít jen v omezeném počtu případů; zbytkové barvivo smí být zadrženo materiálem v množství, které je z hlediska použité kolorimetrické metody zanedbatelné. ■

Pak ovšem s přímých stanovení disperzního barviva na vlně zbývá již jen metoda rozpouštění, tj. rozpouštění obarveného vlákn, a kolorimetrování. V případě vlny je však tento postup předznamenán hned několika problémy.

Vlnu nelze, jak známo, uvést do roztoku bez značného odbourání. Je to vlákn, vysoce polární, které můžeme rozpustit jen hydrolyticky. Při tom polární rozpouštědla, vhodná pro rozpouštění vlny, již nedokážou podstatněji rozpustit neiontové disperzní barvivo a nepatrné rozpustnosti disperzních barviv v těchto rozpouštědlech nelze využít. Pak získáme ovšem jen disperzní barviva, kterou nelze přímo kolorimetrovat, nýbrž z ní je nutno barvivo kvantitativně vyextrahovat. Propracování této extrakce představovalo další problém.

Jako nejvhodnější způsob uvedení vlny do roztoku bylo zjištěno rozpouštění v 5% roztoku NaOH^[3]. Vlna přejde již po několikaminutovém varu v tomto činidlo na nažloutlý roztok, v němž se disperzní barvivo rozpouští na poměrně jemnou disperzi. Tato disperga zřejmě napomáhají ochranné koloidní vlastnosti vlněného hydrolyzáta. Hydrolyzáta vlny totiž probíhá přes stadium polymolekulárních polyptidů, které mají povrchovou aktivitu. Na nešťastí nejsou dispergační vlastnosti tohoto prostředí natolik veliké, aby zajišťovaly dostatečnou stálost a jemnost disperze, jež by šla přímo exaktně kolorimetrovat. Je tudíž nutno disperzní barvivo vyextrahovat vhodným organickým rozpouštědlem.

Vyzkoušeli jsme např.:

chlorbenzen — je těžší než luhová roztok, takže vytváří spodní vrstvu, která se odpouští;

etylacetát — je lehčí než luhová vrstva, takže je nutno jej odhahovat. Částečné zmýdelnění etylacetátu luhem, k němuž za normální teploty dochází, není stanovení na závadu;

aceton — dobře se odděluje od luhové vrstvy, vysluje se-li chloridem sodným až do úplného nasycení.

Při propracování extrakce bylo nutno se vypořádat s problémem pomalého, popřípadě neúplného oddělování obou kapalných vrstev nebo se vznikem neostře rozhraní mezi nimi. Dobrého oddělení obou vrstev lze dosáhnout zvýšením rozdílu specifických vah obou kapalných fází přidáním některých neutrálních, ve vodě rozpustných solí (Na₂SO₄, NaCl). Vy-

solování je nutné provádět až do nasycení a odstředování musí být intenzivní (asi 4000 ot/min). Není-li k dispozici takto výkonná odstředivka, použijeme k vytřepání směsi 30% obj. etylalkoholu a 70% obj. etylacetátu; v tom případě postačí odstředování při nižších otáčkách.^[5]

Vytřepání barviva z luhové vrstvy musí být několikanásobné, do úplného odbarvení luhové vrstvy.

Výběr barviv, pro něž je tato metoda vhodná, je omezen tím, že štěpné zplodiny keratinu mají v alkalickém prostředí redukční účinky.^[4] Proto jsou ze stanovení vyloučena disperzní azobarviva, která podléhají při rozpouštění vlny redukčnímu nevratnému rozkladu. Na štěstí lze tato barviva většinou stanovit extrakčně. U barviv antrachinonového typu jsme nepozorovali žádné závady; v každém případě je však nutno se přesvědčit o stálosti každého stanovovaného barviva v používaném prostředí.

Experimentální část

1. Použitý materiál a barviva

Pokusy při vývoji metody byly prováděny na česánci z australské vlny, úplně odmaštěném extrakcí v petroleu. Vzorky tohoto materiálu byly obarveny (zašpiněny) 1,4-diaminoantrachinonem (techn. č.), což je podstata barviva Cellitonechtvioleto RN a Ostacetové violeti RN (Colour Index 61 100). Vlastní barvení (špinění) bylo provedeno 1 hod. za varu v lázni 1:40, která kromě disperzního barviva neobsahovala další přísady. Po barvení bylo standardně propilchováno v teplé a studené vodě. Byla připravena řada vzorků v nejrozličnějších systotech, s nimiž byla provedena kompletní analýza, jak je uvedeno dále.

Vedle 1,4-diaminoantrachinonu bylo s úspěchem ověřeno stanovení těchto barviv:

Duranolred X3B	C. I. 62 015
Cellitonechtrosa B	C. I. 60 710
Duranolbrillantblau BN	C. I. 61 505
Duranol blue G	C. I. 63 305
Cibacetylau 2R	C. I. 61 110
Cellitonechtblau B	C. I. 61 500
Cellitonechtgrün 3B	C. I. 56 080
Ostacetová oranž R	
Ostacetová červená GN	

2. Rozpuštění obarvených (zašpiněných) vzorků vlny v roztoku NaOH

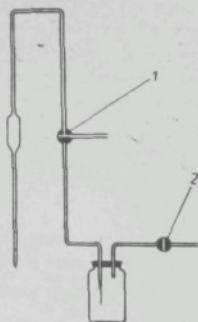
Návazky vzorků volíme podle sytosti vybarvení a konečného objemu spojených barevných extraktů (při kolorimetrii musíme pracovat v přípustné lineární oblasti hodnot extinkce). V našem případě návazky kolicily v rozmezí 0,0300—0,3000 g. K naváženým vzorkům přidáme v běžných zkumavkách 5% NaOH; poměr rozpouštěcí lázně volíme podle návazky v mezích od 1:20—1:100. Potom rozpouštíme 20 min. na vroucí vodní lázni. Po deseti minutách rozpouštění obsah zkumavek promícháme mírným protřepáním. Nevkládáme tyčinku ani nezátkujeme, abychom tyto předměty neměli kvantitativně ovlivňovat.

3. Extrakce barviva etylacetátem (popř. jeho směsí s etylalkoholem) nebo acetonem

K extrakci barviva přistoupíme po

ochlazení a lze ji výhodně provádět v těchto zkumavkách, ve kterých b vzorek rozpouštěn. Budeme-li například barviva jmat do 25 ml o měrné baňky, provedeme extrakci pěkrát, vždy asi s 5 ml čistého ro pouštědla. Do zkumavky s disper barviva v luhovém hydrolyzátu pl dáme tuhý chlorid sodný v takové množství, aby vznikl nasycený rozt. a ještě při všech extrakcích zbývá vrstvička jeho krystalků na dně zkumavky. Pak přidáme 5 ml roztoku tčla, zkumavku zazátkujeme (osvě čily se polyetylenové kónické zátky obsah řádně protřepeme a odstředíme 2 min. při 4500 ot/min. Odstředím dosáhne oddělení obou fází — roztoku barviva, např. v etylacetátu (nahore), a vlněného hydrolyzáta (zbytky barviva (dole). Barevný ro tok odhaháme pipetou a vypustím do odměrné baňky. Tuto extrakci opakujeme ještě čtyřikrát. Bylo pozorováno, že většinou již třetí aneb čtvrtý extrakt je bezbarvý. Barevný roztok v odměrce pak doplníme p sledním extraktem nebo etylacetátem vým vytřepem po značku.

Odhahování etylacetátové vrstvy v žaduje určitou zručnost; je praktič sledovat přibližování pipety k ro hnaní v zrcadle. Pro usnadnění této operace bylo vyvinuto odhahovací zřízení, které pracuje pomocí vod. vývěvy (obr. 1). Práce na něm rychlejší a hygieničtější, takže mů nalézt širší použití při práci s agresivními kapalinami.



Obr. 1 — Odhahovací zařízení: Při používání této odhahovací aparatury postupujeme takto: Zapneme vývěvu a otevřeme kohout 1. Pipetu ponoříme špičkou do nadsové kapaliny. Nadsodní regulujeme trojcestný kohoutem 1. tak, aby zpočátku bylo rychlostí a hloubce v měřicímu pomalější. A 3 mm před rozhraním zavěsíme kohout 2. čímž přerušíme nadsodní. Pod naplnění pipety podstavíme odměrnou baňku a kohoutem 1. utáhneme tak, aby do baňky se pipeta uprázdnila. Pro regulaci nadsodí je do okruhu zapojena kapilára. Kohout 2. zamezuje unikání vody do aparatury p zavěšení vodní vývěvy.

4. Kolorimetrické stanovení
Koncentraci barviva v extraktu d plněném na určitý objem stanovím kolorimetricky. Základní polohy p kolorimetrování nastavujeme na ety acetátový výfřep (viz dále). Důležit je věnovat pozornost přípravě srovnávacího (standardního) roztoku barviva. K eliminaci pokud možno všech

chyb při stanovení se doporučuje do přípravy standardů zahrnout všechny ty operace, kterými prochází vzorek, zejména styk barviva s vroucím roztokem NaOH, v němž byla v průměrně navážce rozpuštěna neobarvená vlna. Dále se snažíme připravit standardy v koncentracích, pokud možno blízkých koncentracím proměřovaných roztoků.

Konkrétně postupujeme při přípravě standardů tak, že do zkumavky předložíme barvivo ve formě zředěného acetonového roztoku přesně známé koncentrace, načež po podpaření acetonu^[7] přidáme ve vhodném množství neobarvenou vlnu a 5% NaOH; abychom zajistili stejné podmínky i co do stavu vlny, použijeme vlny, která byla zpracována ve slepé lázni (tj. bez barviva) za stejných podmínek jako vzorky (v našem případě hodinový var ve vodě). S výše uvedenou směsí (barvivo + vlna + NaOH) provedeme rozpuštění a extrakci s odstředěním a vysolováním tak, jak bylo již popsáno.

Při sériové práci se doporučuje použít si kalibrační křivku (závislost extinkce na koncentraci barviva v roztoku) a zjistit příslušnou lineární oblast, v níž se máme snažit při měření pohybovat. Při ojedinělých stanoveních postačí pracovat s jedním standardem, jehož koncentrace je blízká proměřovaným vzorkům. Případné ředění standardních i proměřovaných roztoků na žádanou koncentraci provádíme výhradně etylacetátovým výtřepem, který byl připraven vytřepáním luhového hydrolyzátu bezbarvé předpracované vlny čistým etylacetátem.

Výpočet koncentrace barviva ve vlněném substrátu provádíme podle vzorce

$$C_{bw} = \frac{E_r \cdot V_r \cdot G_b}{E_v \cdot V_v \cdot n_v} \quad [\text{mg/g}]$$

kde E_r, E_v jsou extinkce proměřovaného roztoku anebo standardu;
 V_r, V_v jsou konečné objemy roztoků v ml, na něž bylo doplňováno;
 n_v navážka obarvené vlny v gramech a
 G_b navážka barviva v mg pro přípravu standardního roztoku o konečném objemu V_v [ml].

Používáme-li jeden standard pro více stanovení, stahujeme s výhodou výraz $G_b/E_v \cdot V_v$ do konstanty f_v , kterou v každém jednotlivém případě násobíme výrazem $E_v \cdot V_v/n_v$. Konstanta f_v je rovna převratné hodnotě směrnice přímky — lineární oblasti kalibrační křivky.

Příklad: 0,05 % vybarvení 1,4-diaminoantrachinonu na vlně, rozpuštěného etylacetátem, dvoučlunkový fotokolorimetr kovodružstvo Hofovice, filtr č. 8.

Navážka vzorku $n_v = 0,3000$ g [rozpuštění v 7 ml NaOH 5%, pětinašobná extrakce vždy asi 5 ml etylacetátu]

$V_v = 25$ ml,
propustnost $T_v = 88,80$ % [odpovídá $E_v = 0,05159$].

Srovnávací roztok 1,4-diaminoantrachinonu:

$G_b = 5,4 \cdot 10^{-2}$ mg.

$V_v = 30$ ml,

$T_v = 88,90$ % [odpovídá $E_v = 0,05110$].

Dosažíme do výše uvedeného vzorce vychází koncentrace uvažovaného barviva na vlně $C_{bw} = 0,151$ mg/g.

Závěr

Byla vypracována metoda pro kvantitativní přímé stanovení disperzních barviv na vlně, jejíž pomocí lze získávat podklady pro ředění nejžr-

nějších problémů v barvení PE/vlna. Principem metody je puštění vlny zalpínátek čistým barvivem v horkém roztoku vytřepání barviva z luhového lyzátu do organického rozpouštědla kolorimetrické proměny.

Metoda předpokládá oddělený vzorek, nelze ji použít k tomu stanovení disperzního barviva vlněného podílu směsí. Ze směsového materiálu lze „leptat“ vlněný podíl barviva NaOH a získat tak po propuštění jistou představu o množství vzorkování, ovšem pro analytické účely nelze tohoto využít, neboť do luhového lyzátu přechází i určitá část barviva polyesteru.

Námí popsanou metodou bychom použili Z. Kvasnička^[1] pro kvantitativní hodnocení Schmidtův pravidel o špinění vlny disperzními barvivy.^[6]

Vypracování uvedených metod nutilo řešení dílčího úseku výzkumného úkolu Chemická je rovněž požadováno metodickým vrhem VÚV Brno, v němž je vybudována hledána cesta ke kvantitativnímu stanovení disperzního barviva vlněné tkaniny.^[7]

LITERATURA

1. Raus J., Jägerová M.: Textil ZVL, 1964, 10, 10.
2. Schuler M. J., Remington W. K.: J. Soc. Tex. Ind., 20, 205 (1964).
3. Raus J.: Ověrba do textilní chemie, VSPN Praha 1962.
4. Felix V.: Chemická technologie, VI, str. 208, SNTL Praha 1966.
5. Kvasnička Z.: Špinění vlny disperzními barvivy při barvení sušího polypropylenu, diplomová práce VÚV Brno, 1962.
6. Schmidt H. U.: Vorbehandlung Farber von synthetischen Fasern, Basel, 1956.
7. Chemická vlnna, závěrečná zpráva Brno, 1961, str. 86.

ZKUŠENOSTI S POUŽITÍM EMULZNÍCH ZÁHUSTEK PRO TEXTILNÍ TISK

Josef BELLA,
Výzkumný ústav zvlášťtvořící, Dvůr Králové nad Labem

(Dokončení z čísla 11)

Prvním způsobem tohoto typu na evropském kontinentě byl tisk kypotol K — Verfahren, vyvinutou firmou BASF. V tomto případě se barvivo a TFP nacházejí ve vnitřní vodní fázi. Předem je nutno uvést, že ne všechny kypové barviva jsou pro tento způsob vhodné. Výrobce doporučuje ze sortimentu západoněmeckých firem BASF, C&S, HOECHST a chinoidní. Indigoidní jsou pro tento barev lze provádět dvěma způsoby:

a) Do emulgátoru Luprintolu K rozemulguje vodní roztok obsahující glycerin, potaš, Kongalit C, močovinu a barvivo.

b) Nejprve se připraví základní emulze záhustky, obsahující Luprintol K, lakový benzín, vodu, glycerin, Kongalit C a močovinu, a do záhustky se pak vemulguje disperze kypového barviva zředěná vodou. Předpisy pro

přípravu tiskacích past oběma způsoby:

a) 50 g Luprintolu K se rozpustí do tepla v 90 g lakového benzínu a do této organické fáze se vemulguje na rychlomíchadě roztok obsahující:

120 g barviva (těst) 50 g glycerin 440 g voda 50 g močovina 80 g Kongalit C 120 g potaš 1000 g

b) základní záhustka:

70 g Luprintolu K se rozpustí za tepla v 120 g lakového benzínu a vemulguje se roztok obsahující následující komponenty 70 g glycerin 70 g močovina 120 g Kongalit C 170 g potaš 120 g Colacral F 1:4 260 g voda 1000 g

Tiskací barva má složení:

700 g základní záhustky, do které se vemulguje 120 g kypového barviva v těstě a 180 g vody 1000 g

Colacral F je stabilizátor tiskacích barev, který výrobce doporučuje dávat za účelem ztlumění barev v fázi 4—5 dnů. Paření tisků se provádí běžným způsobem nasyčením papíru po dobu 5 až 10 min. Dodatečně známým způsobem se provádí rovněž tak, kol K je analogická se způsobem SAVAGRE DUPONT a nespojí název tisku s emulzí typu „voda v oleji“ FRANCELOR. Výsledkem tohoto vlny jsou emulgátory a technologií ká postupy vhodné pro tisk.

Färben von PE-Fasern mittels binärer Mischungen nichtionogener

Farbstoffe in Gleichgewicht

Doz. Ing. Dr. Jiri Rais
und
M. Jágrová

Katheder der textilen Chemie an der Technischen Hochschule für
Textilindustrie in Liberec

/ČSSR/

Viele Anregungen zum Studium der Ausfärbung von PE-Fasern ins Gleichgewicht mittels Dispersionsfarbstoffen geben die den Mechanismus der Sorption nichtionogener Farbstoffe mittels Polyäthylenterephthalat behandelnden Arbeiten von M.J. Schuler und W.R. Remington, welche im Jahre 1959 in der Zeitschrift Disc. of Far.Soc.^{1/} veröffentlicht wurden.

Die gleichwertige Verteilung nichtionogener Farbstoffe in der PE-Faser und dem Wasser wird bei allen Konzentrationen ohne oder in Gegenwart des Carriers /z. B. der Benzoesäure/, insgesamt der Sättigung, durch die Formel

$$K = \frac{c_f}{c_b} \quad /1/$$

gegeben.

/K = Verteilungskoeffizient, c_f = Konzentration des Farbstoffes in der Faser, c_b = Konzentration des Farbstoffes im Wasser./

Mit wachsender Konzentration des Carriers sinkt der Verteilungskoeffizient. Mit Rücksicht darauf, dass die Löslichkeit der Farbstoffe im Bad mit wachsender Konzentration der Benzoesäure steigt, muss der Sättigungswert ein Minimum durchschreiten.

Der mathematischen Auswertung dieser Erscheinungen bei 3 einheitlichen Farbstoffen wurde unsere vorhergehende Arbeit ^{2/} gewidmet.

Die genannten Autoren bestimmen gleichfalls die Isothermen für die Verteilung binärer Mischungen von 3 reinen nichtionogenen Farbstoffen zwischen der PE-Faser und dem Wasser, ohne oder in Gegenwart der Benzoesäure als Carrier.

Weiters gaben die Autoren bekannt, dass für die binäre Mischung zweier vollkommen unähnlicher Farbstoffe als Regel gilt, dass sich dieselben ganz unabhängig voneinander verhalten, während bei der Mischung zweier ähnlicher Farbstoffe eine bestimmte Interferenz festgestellt wurde.

Wir selbst hatten zur Aufgabe, diese Interferenz nachzuweisen und deren Höhe unter verschiedenen Konzentrationsbedingungen zu bestimmen.

Experimentelle Grundlagen: Schuler und Kemington^{1/} führten Ausfärbungsversuche mit PE-Fasern bei einer Temp. von 89,3° C mittels 2 binären Mischungen durch: a/ 1,4-Dihydroxyanthrachinon/I/ /Orange/ + 1-Amino-4-Hydroxyanthrachinon /II/ /Rot/,
b/ N¹, M⁴-Diphenyl-3-Nitrosulphanilamid /III/ /Gelb/+ Farbstoff II.

Die Autoren stellten fest, dass in beiden Fällen auch in einer Mischung die gleichwertige Konzentration der einzelnen Farbstoffe in der Faser eine direkte Proportionalität gegenüber der Konzentration im Wasser aufweist /Bild 1, 2/.

Die Konzentration der Farbstoffe in der Mischung wurde in beiden Phasen, in der Flotte und in der Faser /in diesem Fall nach der Extraktion/ mittels einem Beckman Spektrophotometer - Modell B/ Beckman Instruments Inc./ bestimmt.

Die Absorptionsmaxima der Farbstoffe in der Mischung werden im Gegensatz zu dem Maximum der reinen, alleinstehenden Farbstoffe nicht verändert und werden auch nicht durch die Gegenwart der Benzoesäure beeinflusst.

Verhältnisse beim Ausfärben mittels binärer Mischungen a/
/Farbstoffe ähnlicher Konstitution/.

In Tabelle I werden die gleichwertigen molaren Farbstoffkonzentrationen in der Faser c_f und der Flotte c_b angeführt, welche einesteils ohne Carrier, andernteils in Gegenwart von 2%-iger Benzoesäure /bezogen auf die wässrige Phase/ festgelegt wurden. Es werden nur solche Fälle angeführt, in welchen wenigstens ein Farbstoff gesättigt ist /die Sättigung wird mit einem Sternchen bezeichnet/.

Aus Tabelle I ist ersichtlich, dass bei einer Erhöhung der Konzentration des bereits "gesättigten" Farbstoffes, der zweite Farbstoff die Tendenz zu einer Verminderung der Sättigungskonzentration aufweist. Es handelt sich dann um eine sog. nichtadditive Löslichkeit, welche wir sehr oft bei Farbstoffen ähnlicher Konstitution beobachten. Die in unserer nichtadditiven Mischung a/ sich befindenden Farbstoffe unterscheiden sich nur in der Substitution einer Aminogruppe durch die Hydroxygruppe.

Wir stellten weiters fest, dass zwischen den Farbstoffkonzentrationen der Mischung a/ in beiden Phasen - der Faser und der Flotte - eine Beziehung besteht, welche durch folgende Gleichung dargestellt werden kann:

$$c^I \cdot c^{II} = M / c^I + c^{II} / = N \quad / 1 /$$

$$\text{bzw. } c^I \cdot c^{II} = M / c^I + c^{II} / = N \quad / 1a /$$

In dieser Gleichung bedeuten c^I und c^{II} die molaren Konzentrationen der Farbstoffe I und II - in der Flotte oder in der Faser -, M und N die Konstanten /für jeden Fall eine andere/ und das Sternchen x den gesättigten Zustand. Bild 3 und Bild 4 beweisen die Übereinstimmung dieser

Gleichung mit den experimentellen Werten.

In Bild 3 veranschaulicht die Gerade a_2^{Ix} die in der Gleichung /1/ die für die Mischung a/ dargestellte Beziehung, falls Benzoesäure nicht angewendet und die Faser durch den Farbstoff I gesättigt wird; die Gerade a_2^{Ix} veranschaulicht dieselbe Beziehung bei Verwendung der 2%-iger Benzoesäure.

Analog wird in Bild 4 durch die Gerade a_2^{Ix} das in der Flotte für die Mischung a/ bei Verwendung 2%-iger Benzoesäure herrschende Verhältnis dargestellt. Auch in diesem Fall ist die Flotte durch das Färbemittel, d.h. den Farbstoff I gesättigt worden.

Für beide Abbildungen gilt, dass $c \cdot c$ das Produkt beider Konzentrationen und Σc deren Summe darstellt.

In Tabelle II werden weiters alle aus der Gleichung /1/, bzw. /1a/ errechneten Werte der Konstanten M und N für die Mischung a/ angeführt.

Die verminderte Sättigungskonzentration wird aus der Gleichung /1/ folgenderweise errechnet:

$$c^{Ix} = \frac{Mc^{II} - N}{c^{II} - M} \quad / 2 /$$

Für $c^{II} = 0$ gilt

$$c_o^{Ix} = \frac{N}{M} \quad / 3 /$$

Die Gleichungen /2/ und /3/ gelten gleichfalls für den Farbstoff II in gesättigtem Zustand /Inversien wie bei den Gleichungen /1/ und /1a/.

In Tabelle II werden auch die Sättigungswerte c_o^{Ix} angeführt, welche aus der Gleichung /3/ errechnet und bei der nichtgemischten Ausfärbung festgestellt werden.

Bemerkungen zu Tabelle II:

- 1/ In der Klammer sind die Werte der Konstanten der hyperbolischen Funktionen, bei welchen die experimentellen Punkte auf den beiden Ästen der Kurve /siehe Bild 6/ liegen. In diesen Fällen kann die Gleichung /2/ durch die über die Mitte der Hyperbel verlaufende /Koordinate M;N/ Gerade ersetzt werden. Diese Gerade passiert auch den Punkt, welcher die errechnete Löslichkeit des Farbstoffes I in Abwesenheit des Farbstoffes II /Koordinaten c_o^{Ix} ; 0/ angibt. Die entsprechenden Gleichungen dieser Geraden sind c_o^{Ix} für:

$$a_o^{Ix} : c_b^{II} = - 91,559 c_b^{Ix} + 288,136 \cdot 10^{-5}$$

$$a_2^{Ix} : c_b^{II} = 85,440 c_b^{Ix} - 901,819 \cdot 10^{-5}$$

2./ Die Hyperbel a_0^{IIx} ist im Bereich der experimentellen Punkte durch die Gerade

$$IIx = - 63\,552,226 \cdot 10^{-5} \cdot c_b^I + 8,704 \cdot 10^{-5}$$

ersetzbar.

Der Abschnitt auf der Achse der Koordinaten gibt die errechnete Löslichkeit des Farbstoffes II in Abwesenheit des Farbstoffes I an, welche dem entsprechenden Wert N/M entspricht.

Verhältnisse beim Ausfärben mittels binärer Mischungen b/
/Farbstoffe unterschiedlicher Konstitution/

Die experimentellen Daten, welche in einer erheblich minderen Zahl alle bei der Mischung / vorliegen, sind in Tabelle III eingeführt. Aus der Tabelle folgt, dass der Sättigungswert eines Farbstoffes nur wenig durch die Einführung des zweiten Farbstoffes beeinflusst wird. Es handelt sich in diesem Falle um die sog. additive Löslichkeit, denn auch hier kann die Beziehung zwischen den Konzentrationen beider Farbstoffe in der selben Phase durch eine Gleichung /1/ ausgedrückt werden. Im Bild 3 veranschaulicht die Gerade b_1^{IIx} die bereits erwähnte Beziehung in Koordinaten - Produkt in Abhängigkeit von der Summe der Konzentrationen für die Mischung b/ beim Färben ohne Carrier, wobei die Faser mit Farbstoff II gesättigt wird; die Gerade b_2^{IIx} entspricht derselben Beziehung bei Verwendung der 2 %-igen Benzoesäure.

In Bild 4 wird analog durch die Gerade b_2^{IIx} die durch die Gleichung /1/ für das Verhältnis in der Flotte bei Verwendung von 2 %-iger Benzoesäure /die Flotte wurde mit dem Farbstoff II gesättigt/ gegebene Beziehung dargestellt.

Auch wenn bei der Mischung b/ die Beeinflussung der Löslichkeit eines Farbstoffes durch den anderen gleichfalls durch eine hyperpolische Beziehung wie bei der Mischung a/ ausgedrückt werden kann, ist bei derselben die gegenseitige Farbstoffinterferenz so klein, dass sie auch durch eine lineare Beziehung bewiesen werden kann, welche sogar in einigen Fällen die experimentellen Ergebnisse noch vorteilhafter darstellt:

$$c^{IIx} = P c^{III} + Q \quad /4/$$

$$c^{IIIx} = P c^{II} + Q \quad /4a/$$

In Tabelle IV sind die Werte der Konstanten P und Q angeführt. Im Falle der negativen Werte P sinkt die Sättigungslöslichkeit des Farbstoffes in Gegenwart des zweiten Farbstoffes und umgekehrt.

Ergebnisse und Diskussion.

Die Ergebnisse der Berechnung aller Konzentrationsänderungen des gesättigten Farbstoffes im Vergleich zu den experimentellen Daten werden

zusammenfassend auf Bild 5 und 6 veranschaulicht. Bild 5 illustriert die in der Faser bei Verwendung in beiden Mischungen mit 2 %-iger Benzoesäure sowohl auch ohne Benzoesäure herrschenden Verhältnisse. Es ist ersichtlich, dass für die Mischung a/ die hyperbolische Beziehung vorteilhaft ist, u.zw. wie bei dem gesättigten Farbstoff II/ die oberen Kurvenäste a_{0I}^{II} ; a_{2I}^{II} / als auch bei dem gesättigten Farbstoff I/ die unteren Kurvenäste a_{0I}^I ; a_{2I}^I /. Bei der Mischung b/ kann gleichfalls die Gleichung der Hyperbel angewendet werden, es ist jedoch vorteilhafter, die vorausgesetzte Beziehung durch eine lineare Beziehung darzustellen.

Auf dem Bild sind auch die, die beim Ausfärben mittels eines Farbstoffes /nichtvermischte Ausfärbungsart/ erzielten Werte durch Punkte veranschaulicht. Diese Punkte liegen dann natürlich auf den Achsen und bei dem Farbstoff II beziehen sich dieselben auf beide Mischungen, da dieser Farbstoff einen gemeinsamen Bestandteil derselben darstellt.

Aus Bild ist klar ersichtlich:

- 1/ Der angewendete Carrier vermindert die Aufnahme der Farbstoffe I und II im Gleichgewicht, u.zw. bei beiden Mischungen. Die Parallelität der Hyperbeln und der Geraden bezeugt, dass die Verminderung beiläufig in einem gleichen Verhältnis verläuft;
- 2/ Die Konzentration des Farbstoffes III wird nur unbedeutend durch den Zusatz von Farbstoff II beeinflusst; dies gilt auch für die Anwendung von Benzoesäure;
- 3/ In Gegenwart von Benzoesäure sind die Gleichgewichts-Saturationswerte des Farbstoffes III ausnahmsweise ein wenig erhöht.

Der Beweis der Farbstoffinterferenz bei der Mischung a/ ist der ganze Verlauf des Absinkens des Sättigungswertes, der durch die Gegenwart des zweiten Farbstoffes hervorgerufen wird und der hohe Wert des Absinkens der Sättigung /Tab. II/ im gemeinsamen Sättigungspunkt, im Gegensatz zu dem nichtvermischten Ausfärben.^{4/} Bei der Mischung b/ weisen die den Sättigungsverlauf der Konzentrationen darstellenden Kurven nur eine unbedeutende Abweichung von den beiden Achsen auf; Die Verminderung des Sättigungswertes im gemeinsamen Sättigungspunkt /Tab. IV/ ist gleichfalls unbedeutend und bei dem Farbstoff III negativ, so wie bereits oben angeführt wurde. In diesem Falle kann von einer Interferenz nicht gesprochen werden, eher geht es hier um eine nicht vollkommen reine Additivität. Einer reinen Additivität wurden in Bild 5 die Rechtecke entsprochen; die resultierenden Vierecke /begrenzt durch die Geraden und Achsen/ sind den Rechtecken sehr nahe. Für die Praxis sind die Unterschiede in den Sättigungswerten der Farbstoffe, die bei der Mischung b/ festgestellt werden, von kleiner Bedeutung.

Bild 6 veranschaulicht die in der Flotte herrschenden Verhältnisse, welche viel komplizierter sind. So ist z.B. bei der Ausfärbung der Mischung a/ in Gegenwart von 2 %-iger Benzoesäure die Veränderung der Löslichkeit des einen Farbstoffes, verursacht durch die Gegenwart des zweiten Farbstoffes nur durch die experimentelle Kurve genau darstellbar, denn

bei der Applikation sowohl der hyperbolischen, wie auch der linearen Funktionen wird der gemeinsame Sättigungspunkt nicht in Betracht genommen.

Eine weitere Besonderheit ist, dass in Bild 5 die experimentellen Saturationswerte immer auf nur einem Arm der Hyperbel liegen, dagegen wir bei der Löslichkeit in der Flotte in zwei Fällen a_1x ; a_2x / solche Konzentrationsbereiche erhalten, bei welchen die experimentellen Werte auf den verschiedenen Ästen der errechneten Hyperbel liegen. Hier wurde dann ein Ersatz durch eine Gerade, die unter Bemerkung I/ zu Tab. II angeführt ist, vorgenommen.

Aus Bild 6 ist ersichtlich, dass

- 1/ sich die Löslichkeit aller Farbstoffe bei Gegenwart der Benzoesäure erhöht
- 2/ dass auch in der Flotte ein ersichtlicher Unterschied zwischen den Mischungen a/ und b/ herrscht. Falls eine Mischung von 2 Farbstoffen, die sich ähneln, vorliegt, wird die Löslichkeit des einen Farbstoffes viel mehr durch die Beimischung des zweiten Farbstoffes beeinflusst, als in Farbstoffmischungen, bei welchen sich die einzelnen Farbstoffe in der Konstitution nicht ähneln ; dies ist nicht nur aus der graphischen Darstellung ersichtlich, sondern auch aus den Werten der Saturationsverminderung /Tab. II und IV / +/.
- 3/ in Abwesenheit der Benzoesäure erhöhen beide Farbstoffe in der Mischung b/ ihre gegenseitige Löslichkeit.

Praktische Folgerungen für die Ausfärbung mittels Mischungen von Dispersionsfarbstoffen.

Die Farbstoffinterferenz wurde bei dem Ausfärben im Gleichgewicht geprüft. Wie allgemein bekannt, ist die Geschwindigkeit der Ausfärbung im geplanten System von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängig, deren Mass der Diffusionskoeffizient ist.

Aus einer ganzen Reihe von Arbeiten ^{3/} folgt, dass die Diffusionskoeffizienten der Dispersionsfarbstoffe einestheils sehr niedrig sind, andernteils sich ~~grossen~~ ordnungsgemäss nicht sehr voneinander unterscheiden. überdies werden dieselben verhältnismässig in gleichem Masse durch die Anwesenheit des Carriers beeinflusst.

Die bei der Ausfärbung im Gleichgewicht erzielten Erfahrungen können auch auf die nichtgleichwertige Ausfärbung, welche in der Praxis in Betracht kommt, übertragen werden.

+

Die verminderten Saturationswerte wurden aus experimentellen Daten errechnet;

Nur in den Fällen, wo diese Daten nicht angeführt werden, wurde die Verminderung aus Gleichungen errechnet und die Werte durch die Abkürzung "aus" /vyp/ ergänzt.

Bei der Ausfärbung mittels Dispersionsfarbstoffen kommt es in der Praxis oft vor, dass die vorausgesetzte Tiefe der Nuance nicht erreicht wird, auch wenn die vorgeschriebene Menge und das Farbstoffverhältnis in der Mischung eingehalten wird, wie aus Bild 7 u. 8 ersichtlich ist. Die Faser wird durch den Farbstoff II gesättigt; mit prozentualer Erhöhung der Ausfärbung mittels Farbstoff I steigt der gesamte Prozentsatz der Ausfärbung keinesfalls additiv, u.zw. auf Grund der bewiesenen Interferenz, sondern langsamer, nach einer genau festgelegten Kurve. Dies kommt vor allem bei hochprozentualen Ausfärbungen zur Geltung. Es ist selbst ersichtlich, dass die Farbstoffe in diesem Falle nicht wirtschaftlich ausgenutzt werden; ausserdem wird auch keine bestimmte Farbtiefe und Nuance der Ausfärbung erreicht.

Diese Erscheinung beobachten wir jedoch bei der fast additiven Mischung b/nur sehr selten (Bild 9 und 10/. In diesem Fall, kann man sagen, wächst der gesamte Ausfärbungsprozent proportionell mit dem Prozentsatz des Farbstoffes im ungesättigten Zustand.

Die auf der Koordinaten-Achse bezeichnete Zone stellt den tatsächlich erreichte Ausfärbungsprozent dar. Dieser Prozentsatz kann leicht errechnet werden, falls wir die molare Konzentration des Farbstoffes in der Faser und sein Molekulargewicht kennen.

Kennen wir ausserdem auch die Konzentration des in der Flotte enthaltenen Restgehaltes des Farbstoffes und das Flottenverhältnis, können wir auch den Prozentsatz der Farbstoffausnutzung errechnen.

Literaturnachweis.

1. M.J. Schuler, W.R. Remington, Disc.Far.Soc. 16 /1954/, 201
2. M. Jágrová, J. Rais, Textil XVI /1961/109.
3. O.Glenz, W. Beckmann, W.Wunder, J.Soc.D.Col. 75/1959/, 141.

Bild 1 Gleichwertige Verteilung der Farbstoffe I und II zwischen der Faser und dem Wasser, bei 89,3° C.

- Farbstoff I
 - Farbstoff II
 - Farbstoff I
 - Farbstoff II
- ohne Carrier
- in Gegenwart von 1 % -iger Benzoesäure

Bild 2 Gleichwertige Verteilung der Farbstoffe II und III zwischen der PE-Faser und dem Wasser, bei 89,3° C.

- Farbstoff II
 - Farbstoff III
 - Farbstoff II
 - Farbstoff III
- ohne Carrier
- in Gegenwart von 2 % -iger Benzoesäure

Bild 3 Beispiel einer guten Uebereinstimmung der Gleichung / / mit den experimentellen Werten der in der Faser herrschenden Verhältnisse.

Bild 4 Beispiel einer guten Uebereinstimmung der Gleichung /1/ mit den experimentellen Werten der Flottenverhältnisse.

Bild 5 Graphische Darstellung der Abhängigkeit des Sättigungswertes des Farbstoffes von dem Zusatz des zweiten Farbstoffes.

- Kurve a_0^{Ix} : Änderung des Sättigungswertes des Farbstoffes I durch Zusatz von Farbstoff II /ohne Carrier/
- Kurve a_2^{Ix} : Änderung des Sättigungswertes des Farbstoffes I durch Zusatz von Farbstoff II /2 % Benzoesäure/
- Kurve a_0^{IIx} : Änderung des Sättigungswertes des Farbstoffes II durch Zusatz von Farbstoff I /ohne Carrier/
- Kurve a_2^{IIx} : Änderung des Sättigungswertes des Farbstoffes II durch Zusatz von Farbstoff I / Benzoesäure/
- Kurve a_0^{IIIx} : Änderung des Sättigungswertes des Farbstoffes III durch Zusatz des Farbstoffes II /ohne Carrier/
- Kurve a_2^{IIIx} : Änderung des Sättigungswertes des Farbstoffes III durch Zusatz des Farbstoffes II /2 % Benzoesäure/
- Kurve a_0^{III} : Änderung des Sättigungswertes des Farbstoffes III durch Zusatz von Farbstoff III /ohne Carrier/

Kurve IIx : Änderung des Sättigungswertes des Farbstoffes II durch Zusatz von Farbstoff III / 2 % Benzoesäure/

⊕ Gemeinsamer experimentaler Punkt der Kurve a_0^{Ix} und a^{Ix} /Saturationswerte der Farbstoffe I und II in der Mischung a/ beim Ausfärben ohne Benzoesäure

⊙ Gemeinsamer experimentaler Punkt der Kurve a_2^{Ix} und a^{Ix} /Saturationswerte der Farbstoffe I und II in der Mischung a/ beim Ausfärben mit 2 % Benzoesäure./

● Gemeinsamer experimentaler Punkt der Kurve b_2^{IIx} und b^{IIx} /Saturationswerte der Farbstoffe II und III in der Mischung b/ beim Ausfärben mit 2 % Benzoesäure/.

Bild 6 Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Farbstofflöslichkeit durch Zusatz des zweiten Farbstoffes.

Bezeichnung der Kurven, resp. der Geraden und der gemeinsamen Sättigungspunkte ist dieselbe wie in Bild 5.

Bild 7 Graphische Darstellung der Abhängigkeit des gesamten Ausfärbungsprozentsatzes in der Mischung a/ von der Konzentration des Farbstoffes I in der Faser - beim Ausfärben ohne Carrier.

Bild 8 Graphische Darstellung der Abhängigkeit des gesamten Ausfärbungsprozentsatzes in der Mischung a/ von der Konzentration des Farbstoffes I in der Faser - beim Ausfärben mit 2 % Benzoesäure.

Bild 9 Graphische Darstellung der Abhängigkeit des gesamten Ausfärbungsprozentsatzes der Mischung b/ von der Konzentration des Farbstoffes III in der Faser - bei Ausfärbung ohne Carrier.

Bild 10 Graphische Darstellung der Abhängigkeit des gesamten Ausfärbungsprozentsatzes der Mischung b/ von der Konzentration des Farbstoffes III in der Faser - bei Ausfärbung mit 2 % Benzoesäure.

Tabelle I. Gleichwertige molare Konzentration beim Ausfärben der Mischungen a/ bei einer Temperatur von 69,3° C

	Farbstoff I		Farbstoff II	
	c_f	c_b	c_f	c_b
	10^{-2} mmol/g	10^{-5} mmol/ml	10^{-2} mmol/g	10^{-5} mmol/ml
ohne Carri	2,04	0,541	13,544 x	8,360 x
	9,57	2,581	11,830 x	7,190 x
	10,699 x	3,039 x	10,785 x	6,646 x
	10,824 x	2,956 x	10,242	6,354
	11,948 x	3,622 x	6,730	,804
	12,65 x	3,247 x	5,956	3,470
	12,406 x	3,164 x	2,216	1,045
2% Benzoesäure	5,079	6,286	10,200 x	26,210 x
	6,62	7,619	9,24	25,834 x
	6,11	7,327	,49 x	25,500 x
	7,35	9,784 x	8,402 x	20,901 x
	8,951	10,866 x	7,483	17,850
	8,909 x	10,866 x	5,978	14,42
	,67	11,074 x	5,769	13,962
	9,59 x	10,533 x	2,968	6,646
	9,24 x	10,468 x	2,424	5,769

Tabelle 11: Gleichwertige Ausfärbung der Mischungen a/
Die Werte der Konstanten M und B in der Gleichung 1/
betr. 1/a und and.

	Geätzter Farbstoff	Bezeichnung in Bild 5, resp. 6	M	B	$\frac{B}{M}$	$\frac{B}{M}$	Gesamter Sättigungspunkt	Veränderung der Sättigung	Bemerkung
Faser	ohne Carrier	I a_0	$1,281 \cdot 10^{-1}$	$15,982 \cdot 10^{-3}$	$12,476 \cdot 10^{-2}$	$12,628 \cdot 10^{-2}$	$10,698 \cdot 10^{-2}$	15,78 %	1/
		II a_0	$1,480 \cdot 10^{-1}$	$20,797 \cdot 10^{-3}$	$13,714 \cdot 10^{-2}$	$12,402 \cdot 10^{-2}$	$10,795 \cdot 10^{-2}$	13,04 %	
		I a_2	$9,443 \cdot 10^{-2}$	$8,856 \cdot 10^{-3}$	$9,139 \cdot 10^{-2}$	$10,061 \cdot 10^{-2}$	$7,535 \cdot 10^{-2}$	25,11 %	
	2 % Benzoesäure	II a_2	$12,362 \cdot 10^{-2}$	$13,710 \cdot 10^{-3}$	$11,090 \cdot 10^{-2}$	$9,893 \cdot 10^{-2}$	$8,402 \cdot 10^{-2}$	15,07 %	
Platte	ohne Carrier	I a_0	$3,113 \cdot 10^{-5}$	$9,797 \cdot 10^{-10}$	$3,147 \cdot 10^{-5}$	$3,418 \cdot 10^{-5}$	$3,039 \cdot 10^{-5}$	11,09 %	1/
		II a_0	$17,961 \cdot 10^{-5}$	$159,346 \cdot 10^{-10}$	$8,649 \cdot 10^{-5}$	$8,356 \cdot 10^{-5}$	$6,646 \cdot 10^{-5}$	20,46 %	2/
		I a_2	$10,650 \cdot 10^{-5}$	$122,726 \cdot 10^{-10}$	$10,555 \cdot 10^{-5}$	$11,503 \cdot 10^{-5}$	$9,794 \cdot 10^{-5}$	14,94 %	1/
	2 % Benzoesäure	II a_2				$27,866 \cdot 10^{-5}$	$20,901 \cdot 10^{-5}$	25,00 %	

Die superlinearen Daten gestatten die
Errechnung der Konstanten nicht

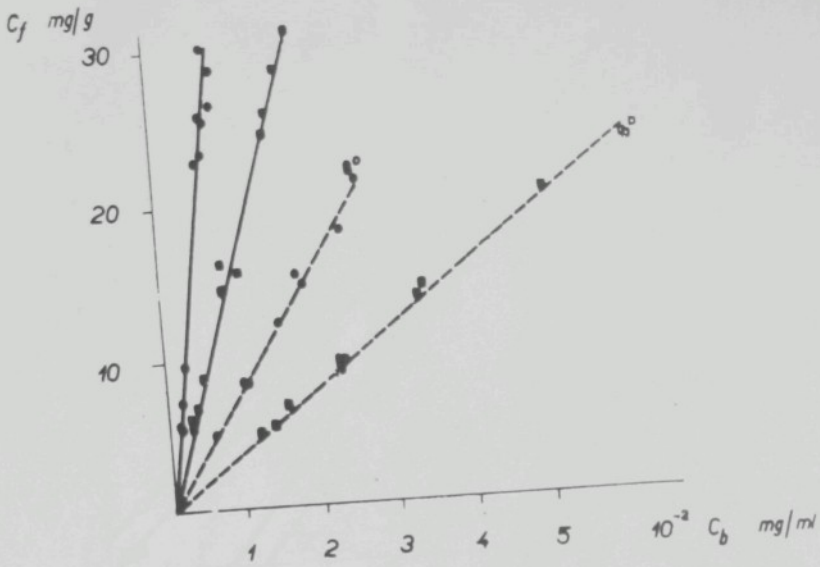
Tabelle III : Gleichwertige molare Konzentration der Farbstoffe bei Ausfärbung der Mischungen b/ bei Temperaturen 99,3° C.

	Farbstoff III		Farbstoff II	
	c_f	c_b	c_b	
	$\cdot 10^{-2}$ mmol/g	$\cdot 10^{-5}$ mmol/ml	$\cdot 10^{-2}$ mmol/g	$\cdot 10^{-5}$ mmol/g
ohne Carrier	8,256 x	7,654 x	11,320	7,901
	4,358	1,949	12,959	8,695
	4,088	1,787	12,911	8,360 x
	1,354	0,596	13,167	,360 x
2% Benzoesäure	8,311 x	9,661 x	9,698	6,921 x
	8,284 x	9,366 x	9,844 x	6,126
	3,790	4,764	9,977 x	,339 x
	3,575	4,412	9,991 x	5,959
	1,354	1,732	10,108	7,297
	1,299	1,700	10,097 x	6,043

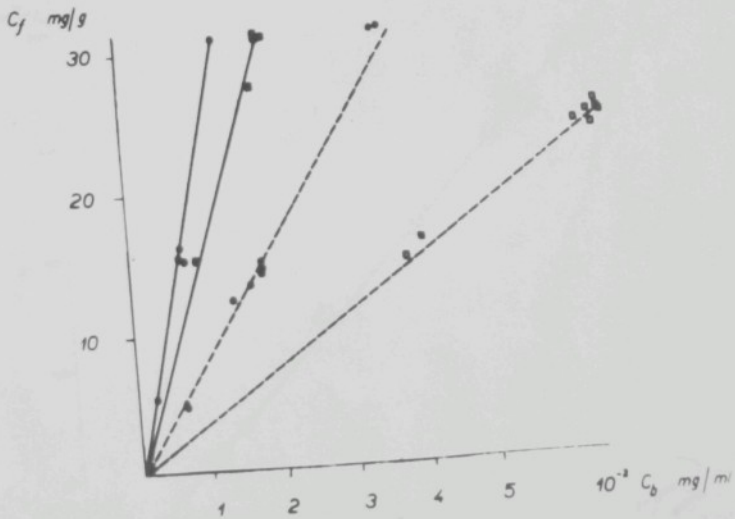
Tabelle IV: Gleichwertige Ausarbeitung der Mischung b/
Die Werte der Konstanten P und Q in der Gleichung /a/
resp. /aa/ und n.

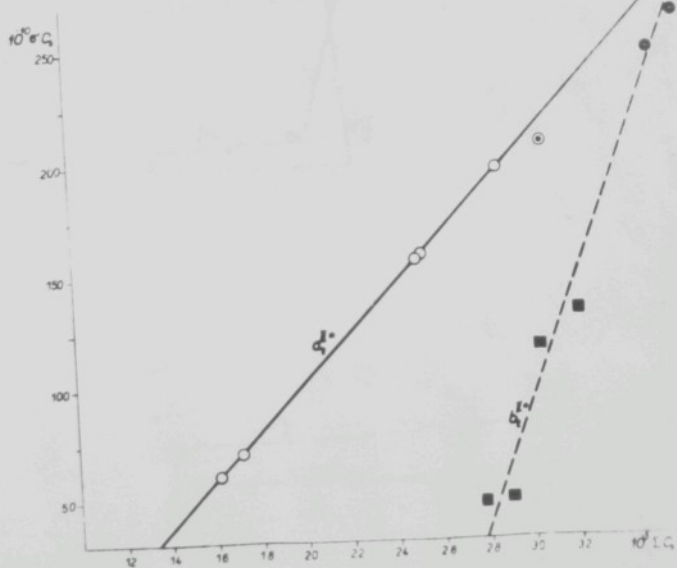
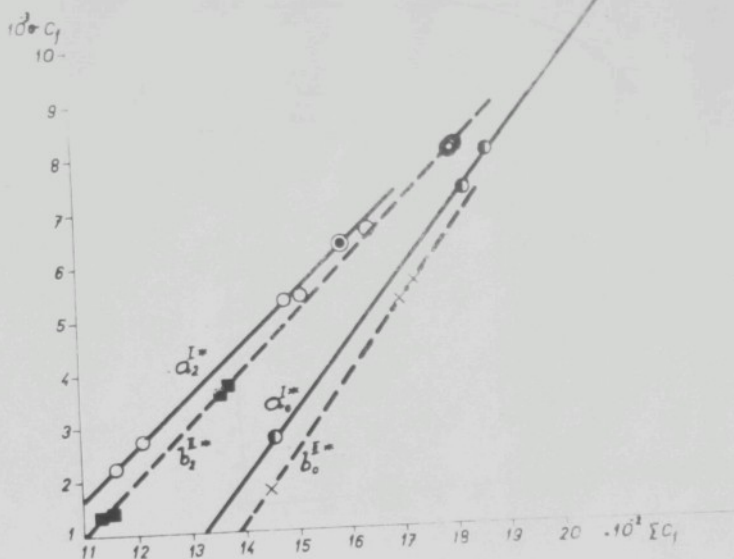
	Gesättigter Feststoff	Bezeichnung der Geraden im Bild Nr. 3 resp. 0	P	Q	α_x	Koordinaten des gemeinsamen Schnittpunktes gerechnet	Koordinaten des gemeinsamen Schnittpunktes gefunden	Verzerrung der Naturton I
Faser	ohne Carrier	II III	$-6,593 \cdot 10^{-2}$ $7,592 \cdot 10^{-3}$	$13,215 \cdot 10^{-2}$ $8,170 \cdot 10^{-2}$	$12,402 \cdot 10^{-2}$ $8,170 \cdot 10^{-2}$	$12,673 \cdot 10^{-2}$ $8,266 \cdot 10^{-2}$	- -	$4,10$ gerechnet - - -
	II	b ₁ IIx b ₂ IIx b ₂ IIx	$-5,079 \cdot 10^{-2}$	$10,146 \cdot 10^{-2}$	$9,093 \cdot 10^{-2}$	$9,728 \cdot 10^{-2}$	$9,761 \cdot 10^{-2}$	$1,36$
	III	b ₂ IIx b ₂ IIx	$9,723 \cdot 10^{-3}$	$8,705 \cdot 10^{-2}$	$8,703 \cdot 10^{-2}$	$8,705 \cdot 10^{-2}$	$8,705 \cdot 10^{-2}$	-1,16
Faser	2% Benzoesäure	III						-5,86 gerechnet -4,41 - -
	II	b ₁ IIx b ₂ IIx b ₂ IIx	$1,321 \cdot 10^{-1}$	$8,781 \cdot 10^{-5}$	$8,356 \cdot 10^{-5}$	$8,786 \cdot 10^{-5}$	-	-
	III	b ₂ IIx b ₂ IIx	$1,747 \cdot 10^{-2}$	$3,516 \cdot 10^{-5}$	$3,516 \cdot 10^{-5}$	$3,671 \cdot 10^{-5}$	-	-
Platte	ohne Carrier	II	$-1,776 \cdot 10^{-2}$	$8,672 \cdot 10^{-4}$	$2,706 \cdot 10^{-4}$	$2,655 \cdot 10^{-4}$	$2,652 \cdot 10^{-4}$	$4,01$
	II	b ₂ IIx b ₂ IIx	$-1,033 \cdot 10^{-2}$	$9,709 \cdot 10^{-5}$	$9,709 \cdot 10^{-5}$	$9,515 \cdot 10^{-5}$	$9,515 \cdot 10^{-5}$	2,80
	2% Benzoesäure	III						

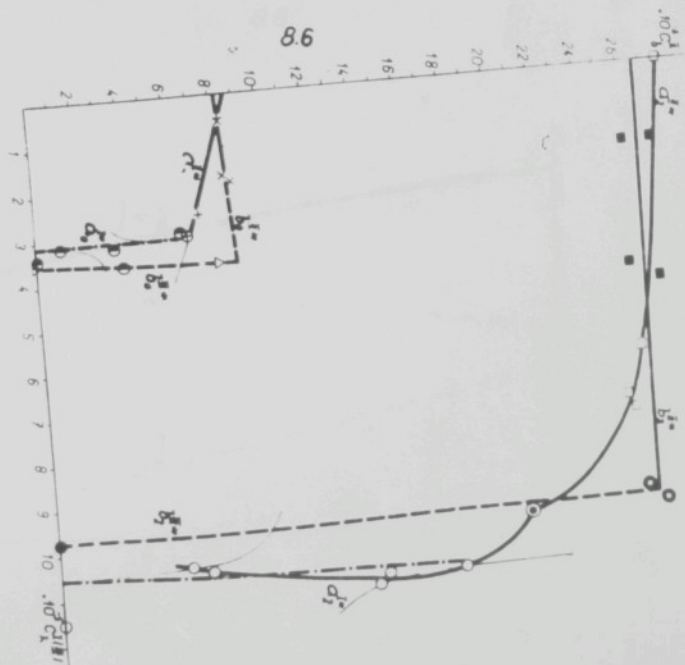
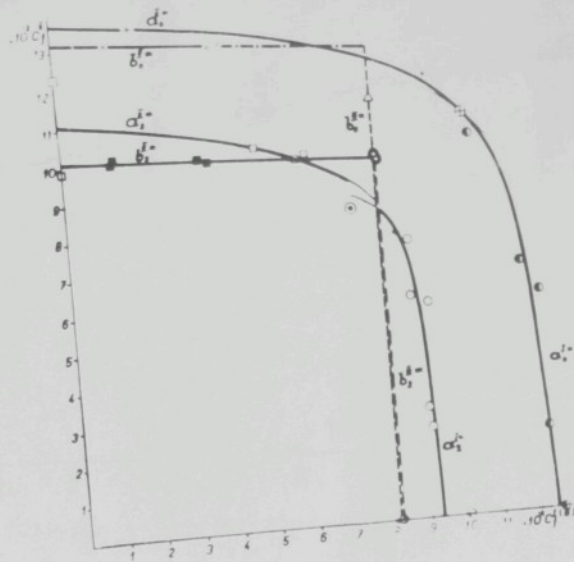
8.1



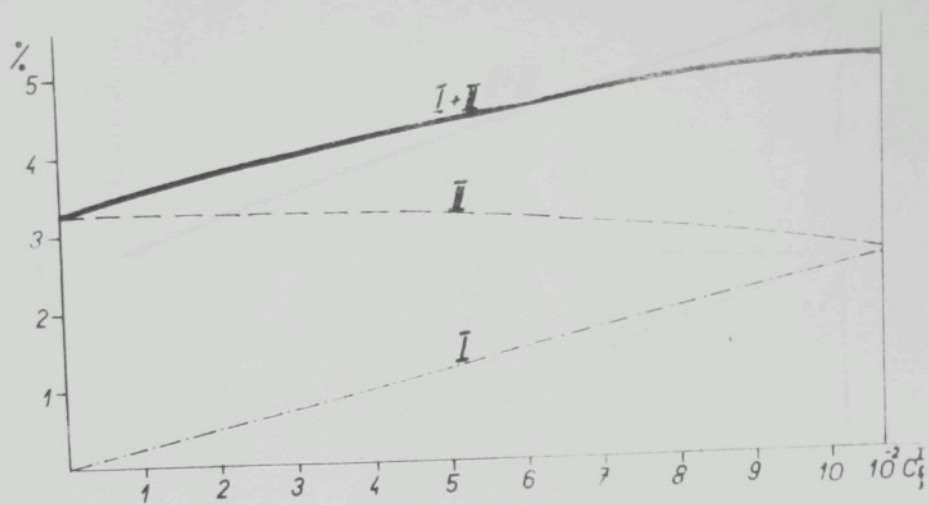
8.2



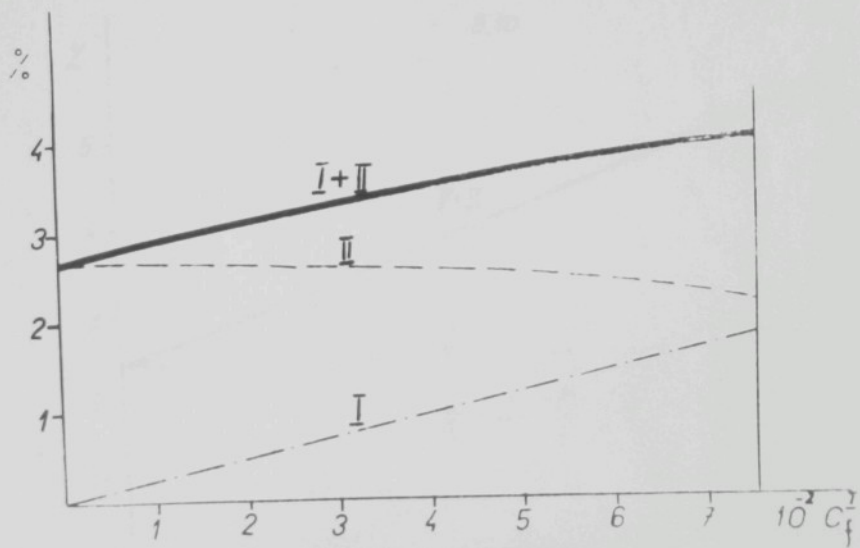




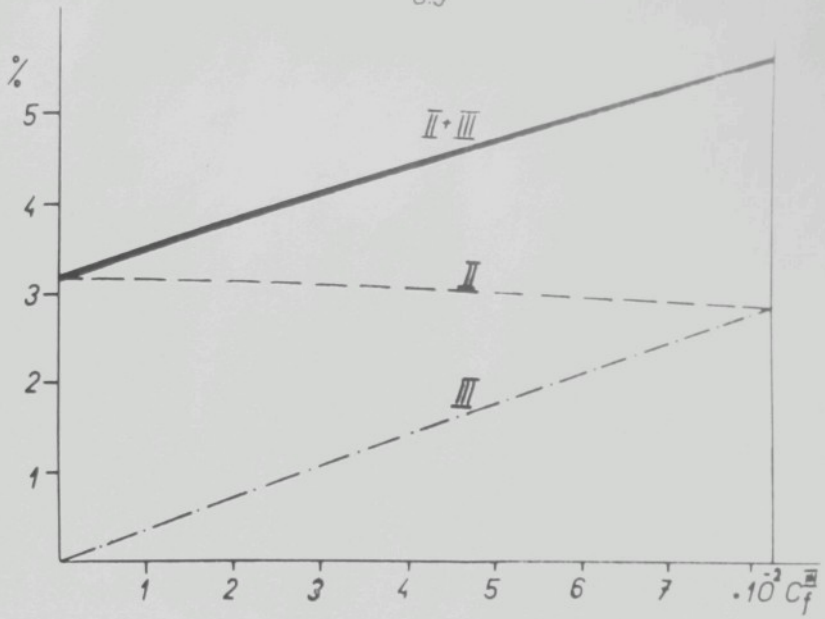
8.7



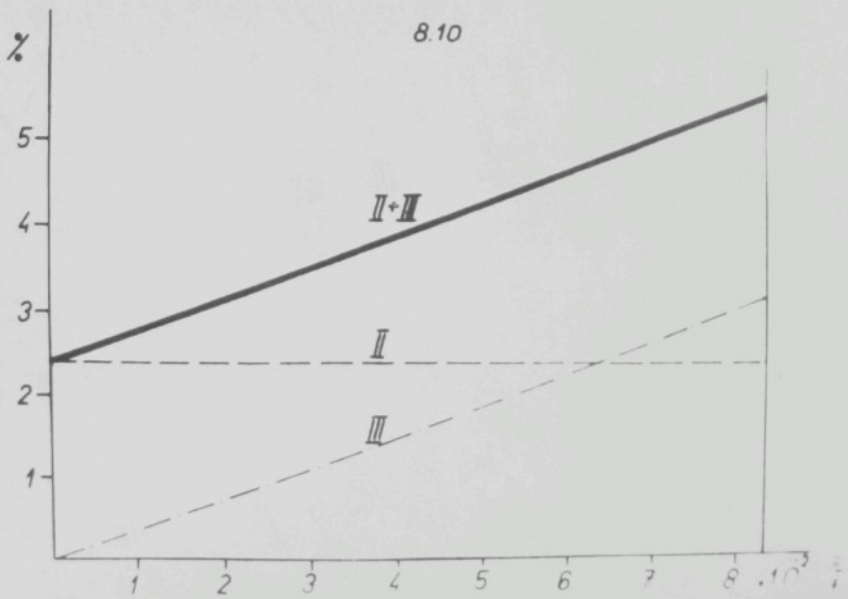
8.8



8.9



8.10



VYSOKÁ ŠKOLA STROJNÍ A TEXTILNÍ V
 ЛИБЕРЕЦКИЙ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЙ И ТЕКСТИЛЬНЫЙ
 THE COLLEGE OF MECHANICAL AND TEXTILE
 IN LIBEREC

VYBARVOVÁNÍ POLYESTEROVÝCH VLÁKEN NĚKTERÝMI DISPERSNÍMI BARVIVY DO ROVNOVÁHY V PŘÍTOMNOSTI KYSELINY BENZOOVÉ

MILENA JÁGROVÁ a JIŘÍ RAIS

Katedra textilní chemie

Autoři rozebírají vliv kyseliny benzoové na rozdělení některých dispersních barviv mezi polyesterové vlákno a vodu při barvení do rovnováhy. Vycházejí při tom z pokusů M. J. Schulera a W. R. Remingtona [1] a snaží se zjištěné závislosti vystihnout matematicky.

Úvod

Ve své předešlé práci [2] jsme upozornili na to, že některé aromatické kyseliny (benzoová, salicylová), používané jako přenašeče při nerovnovážném barvení polyesterových vláken dispersními barvivy, působí zvýšený příjem barviva vláknem pouze ve vyšších koncentracích, použity v nižších koncentracích naopak tento příjem snižují. Z experimentálních výsledků Schulera a Remingtona [1] vyplývá, že tato anomálie se objevuje i při barvení do rovnováhy.

Jmenovaní autoři sledovali rozdělení tří neiontových barviv [1,4-dihydroxyanthrachinonu (I), 1-amino-4-hydroxyanthrachinonu (II) a N^1, N^4 -difenyl-3-nitrosulfamilamidu (III)] mezi vlákno a vodu v přítomnosti různého množství kyseliny benzoové i v její nepřítomnosti. Zjistili, že ve všech případech byla rovnovážná koncentrace barviva ve vláknech přímo úměrná jeho koncentraci ve vodě, že rovnovážné rozdělení neiontových barviv mezi polyesterové vlákno a vodu se ve všech koncentracích včetně saturace řídí rovnicí

$$K = \frac{c_f}{c_b} \quad (1)$$

kde K je rozdělovací koeficient (užívaný v barvířství, nikoliv bezrozměrný), c_f je koncentrace barviva ve vláknech v mg/g a c_b jeho koncentrace ve vodě v mg/ml. Dále autoři zjistili, že rozpustnost barviva ve vláknech i ve vodě se zvyšuje se stoupající teplotou, vzhledem k tomu však, že rozpustnost barviva ve vodě fází roste rychleji, posouvá se isotherma ve prospěch vody. Rovněž se stoupající koncentrací kyseliny benzoové rozdělovací koeficient klesá (obr. 1).

VYSOKÁ ŠKOLA STROJNÍ A TEXTILNÍ V L
 ЛИБЕРЕЦКИЙ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЙ И ТЕКСТИЛЬ
 THE COLLEGE OF MECHANICAL AND TEXTILE E
 IN LIBEREC

ANOMALIE PŘI POUŽITÍ NĚKTERÝCH AROMATICKÝCH A MASTNĚ-AROMATICKÝCH KYSELIN JAKO PŘENAŠEČŮ

JIRÍ RAIS a MILENA JÁGROVÁ
Katedra textilní chemie

Autoři zhodnotili přenašečovou účinnost několika desítek sloučenin. U některých aromatických a mastně-aromatických kyselin při tom objevili jisté nepravidelnosti v závislosti přenašečového efektu na koncentraci přenašeče.

Úvod

Mezi přenašeči, specificky účinnými pomocnými prostředky pro barvení těžce obarvitelných hydrofobních syntetických vláken, které způsobují zvýšený příjem barviva v omezeném čase při teplotách lázně pod 100°C [1], jsou často pro polyesterová vlákna a dispersní barviva v literatuře uváděny a diskutovány kyseliny benzoová (I) [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 atd.] a salicylová (II) [1, 2, 5, 7 aj.]. K nim jsme přiřadili ještě

kyselinu tereftalovou (III),
 kyselinu ftalovou (IV),
 kyselinu *o*-benzoylbenzoovou (V),
 kyselinu *p*-hydroxybenzoovou (VI),
 kyselinu protokatechovou (VII),
 kyselinu gallovou (VIII),
 kyselinu fenoxyoctovou (IX),
 kyselinu *o*-kresoxyoctovou (X),
 kyselinu *p*-kresoxyoctovou (XI) a
 kyselinu asym. *o*-xylenoxyoctovou (XII)

a za účelem jejich porovnání resp. zhodnocení jsme vybarvili polyesterový úplet dispersním barvivem při různých koncentracích uvažovaných sloučenin, jak uvedeno v pokusné části.

Revue Générale des
TEINTEX
Matières Colorantes
du Blanchiment, de la Teinture, de l'Impression et des Apprêts

ABONNEMENTS 12 Numéros : France : 50 N. F. — Étranger : 60 N. F. — Le Numéro : 5 N. F.

Directeur : F. KROLKOWSKI

ADMINISTRATION et RÉDACTION : 60, Rue Richelieu, Paris (2^e)

Rédacteur en chef : C. PRUVOST

Registre du Commerce 74-55 85 530

Téléphone : Ru. 01-55

Chèque Postal 74-1940-05

COMITÉ DE RÉDACTION

MM. Robert BLONDEL, Claude BOIDIN, Eugène BUBBE, Jean CARRIERE, Jacques CORBIERE, Louis DARMAIS, Léon DENIVELLE, René FREYTAG, Paul JOLY, Jean KLING, Eugène LABBE, Fred LIVET, Frédéric MAILLARD, Ernest MEININGER, Jean MEYBECK, Jean-Paul NIEDERHAUSER, Georges OTTER, Maurice VAN OVERBEKE, André PARISOT, Chanoine J. PINTÉ, Georges REY, Marc RINGEISSEN, Georges RIVAT, Maurice ROBINET, Paul ROCHAS, Marcel SAVEREUX, Baudouin STEVERLYNCK, R. THIOLLET, Jean VALLEE, Henri WAHL, Claude ZUBER.

S
O
M
M
A
I
R
E

TEINTURE, IMPRESSION, BLANCHIMENT, APPRÊTS	775
Quelques remarques sur l'utilisation pratique du code de solidités des teintures, par J.-P. NIEDERHAUSER	775
Influence de l'acide benzoïque comme véhiculeur dans la teinture des fibres de polyester avec quelques colorants dispersés, par Jiri RAIS et Milena JAGROVA	795
Examen de quelques points particuliers concernant les machines textiles à marche continue travaillant en phase vapeur, par J. GALLOIS	805
COLORANTS, PRODUITS & PROCÉDÉS NOUVEAUX	825
REVUE DES BREVETS, par J. BRAUN, Ingénieur-Chimiste	829
PRESSE TECHNIQUE MONDIALE	839
REVUE DES REVUES	849
INFORMATIONS	853
PETITES ANNONCES	855

La reproduction, sans indication d'origine ou sans autorisation d'auteurs, traductions et adaptations parus dans « Teintex » est formellement interdite (droits réservés) — Les manuscrits insérés ou non, ne sont pas rendus (sauf convention contraire).

Influence de l'acide benzoïque comme véhiculeur dans la teinture des fibres de polyester avec quelques colorants dispersés

Jiri RAIS et Milena JAGROVA,

Chaire de Chimie Textile

Faculté des Matériaux et de la Technologie Textiles

Ecole Supérieure de Construction Mécanique

et de Technologie Textile à LIBEREC (Tchécoslovaquie)

Résumé

Les résultats expérimentaux obtenus par Messieurs J. SCHULER et W.R. REMINGTON (1) ont été mis à profit pour l'analyse mathématique de l'équilibre tinctorial entre fibres polycesters et colorants dispersés, employés à l'état pur, en présence d'acide benzoïque comme véhiculeur. Il a pu être établi une première équation empirique concernant la diminution du coefficient de partage en fonction de la concentration croissante en acide benzoïque, ainsi que deux autres concernant la solubilité du colorant dans l'eau en fonction de la concentration en acide benzoïque. Il a été possible de déduire de ces relations les concentrations de saturation en colorant dans les fibres à l'état d'équilibre.

Il est proposé une hypothèse pour expliquer le mécanisme de l'action de l'acide benzoïque en cours de teinture.

Il a été enfin établi un maximum et un minimum pour les concentrations saturantes en colorant quand l'acide benzoïque est employé comme accélérateur de teinture à la température de 89,3° C en quantités variables.

Introduction

Dans un travail antérieur (2) nous avons attiré l'attention sur le fait que bien des acides aromatiques utilisés comme véhiculeurs dans la teinture des fibres polycesters avec colorants dispersés, n'augmentent cependant l'absorption par la fibre que s'ils sont employés à des concentrations relativement élevées. A des concentrations plus faibles ils diminuent au contraire l'absorption de ces mêmes colorants. Les études de SCHULER et REMINGTON (1) montrent que la même anomalie est observée à l'état d'équilibre en ce qui concerne la répartition des colorants entre la fibre et l'eau du bain. Cette répartition a été étudiée par les deux auteurs pour trois colorants non-ionogènes en présence de quantités variables d'acide benzoïque ainsi qu'en son absence. Les trois colorants ayant fait l'objet de cet examen sont :

I) 1,4-dioxyanthraquinone.

II) 1-amino-4-oxyanthraquinone.

III) N,N'-diphényl-3-nitrisulfanilamide.

Ils ont pu établir que lorsque l'équilibre est atteint la concentration du colorant dans la fibre est directement proportionnelle à sa concentration dans l'eau. On a en conséquence la relation

$$K = \frac{c_f}{c_b} \quad (I)$$

dans laquelle

K est le coefficient de partage,

c la concentration dans la fibre exprimée en milligrammes de colorant par gramme de fibre,

c_b la concentration du même colorant dans l'eau exprimée en milligrammes de colorant par millilitre d'eau,

cette relation étant valable, à une même température, pour toutes les concentrations possibles, y compris la saturation.

Les deux auteurs précédemment cités ont pu établir, en outre, que la solubilité du colorant augmente avec la température aussi bien dans la fibre que dans l'eau, mais qu'elle augmente plus vite dans l'eau que dans la fibre, ce qui se traduit graphiquement par un déplacement de l'isotherme de solubilité au bénéfice de l'eau. On observe de même une diminution du coefficient de partage quand la concentration du bain en acide benzoïque augmente (fig. 1).

En ce qui concerne les valeurs du coefficient de partage K en fonction de la concentration c du bain en acide benzoïque, consulter le tableau I, colonne 1. Les valeurs de K y sont données pour différentes concentrations en acide benzoïque, à la température de 89,3° C. Nous avons pu établir une relation mathématique entre ces deux grandeurs. Elle est exprimée par l'équation

$$\frac{K_0 - K}{K_0} = \frac{A \cdot c}{1 + B \cdot c} \quad (II)$$

TABLEAU I

Coefficients de partage K entre fibre polyester et eau, des trois colorants dispersés I, II et III, à la température de 89,3° C pour différentes concentrations en acide benzoïque

% en acide benzoïque dissous	Colorant dispersé					
	I		II		III	
	1 mesure	2 calculé	1 mesure	2 calculé	1 mesure	2 calculé
0	3668	3668	1492**	1492	2318	2318
0,5	2790	2778	996	904	1657	1683
1	1592	1577	621	622	1353	1380
1,5	1124	1155	*	638	1196	1047
2	874	873	553	549	831	865
3	533	519	*	215	628	621

* Pas de détermination expérimentale (*).

** Bird (*) indique une valeur de 1576.

TABLEAU II

Valeurs des constantes A et B et de leurs quotients dans l'équation II

Colorant	A	B	$\frac{A}{B}$
I	1,131	0,984	1,149
II	1,218	1,090	1,117
III	0,729	0,565	1,109

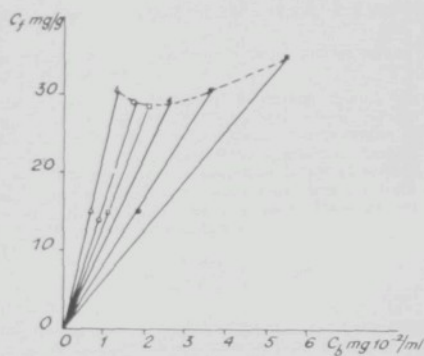


Figure 1

Influence de la concentration en acide benzoïque sur la répartition équilibrée du colorant 3 entre eau et fibre polyester à la température de 89,3° C

- 0 % d'acide benzoïque
- 0,5 % d'acide benzoïque
- △ 1 % d'acide benzoïque
- ▲ 1,5 % d'acide benzoïque
- 2,5 % d'acide benzoïque
- 2,5 % d'acide benzoïque

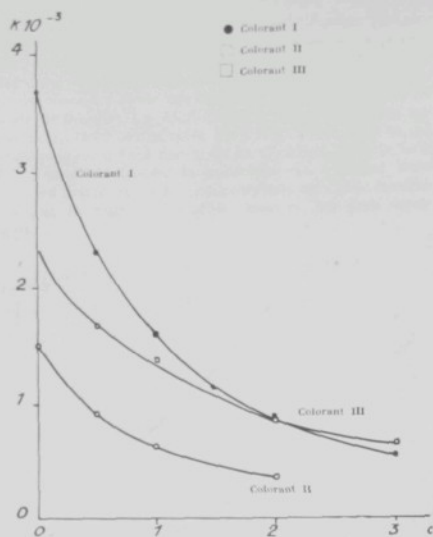


Figure 2

Variation du coefficient de partage K en fonction de la concentration en acide benzoïque à 89,3° C.

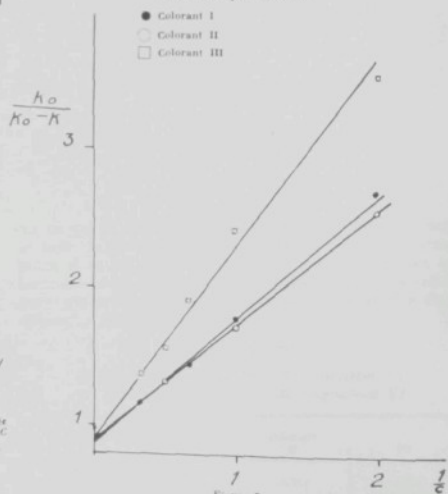


Figure 3

Variation du rapport $\frac{K_a}{K_o - K}$ en fonction de la concentration en acide benzoïque à la température de 89,3° C.

où K_0 = coefficient de partage en l'absence d'acide benzoïque et où A et B sont des constantes. L'inverse de cette relation, soit

$$\frac{K_0}{K_0 - K} = \frac{1}{A \cdot c} + \frac{B}{A} \quad (\text{II a})$$

est représentée graphiquement sur la figure 3.

Nous avons admis en outre, par hypothèse, que le processus entraînant la modification du coefficient de partage en fonction de la concentration en acide benzoïque est de toute façon analogue à l'adsorption selon Langmuir. Qu'il suffise de comparer le membre de droite de l'équation (II a) au membre de droite de l'isotherme d'adsorption de Langmuir (3, 4).

Le quotient $\frac{A}{B}$ qui représente dans l'équation de

l'isotherme d'adsorption, la totalité par unité de surface des emplacements libres susceptibles d'adsorber les particules de colorant, a retenu naturellement notre attention. Nous avons pu établir que ce quotient a sensiblement la même valeur pour chacun des trois colorants examinés. Le tableau II donne les valeurs des constantes A et B ainsi que celles de leurs rapports. Les valeurs de K calculées à partir de l'équation II pour chacun des colorants figurent dans la colonne 2 du tableau I.

Considérons maintenant deux cas particuliers extrêmes correspondant à l'équation II. Si $c = 0$ on a naturellement $K = K_0$. Si c augmente au-delà de toutes

limites, $\frac{K}{K_0}$ est égal en moyenne à $\sim 0,121$, c'est-à-dire à un nombre négatif voisin de zéro, ce qui ne correspond à rien de réel.

Admettons que le coefficient de partage K soit nul quand c est très grand. Voilà qui correspond bien à l'idée d'un coefficient dont la valeur diminue quand la concentration en acide benzoïque augmente, jusqu'à devenir nulle pour une concentration infinie et revient à dire qu'aucun colorant ne passe plus alors sur fibre et qu'il reste en totalité dans le bain. Dans ce cas $A = B$ et l'équation II se réduit à :

$$K_0 - K = K_0 \frac{A \cdot c}{1 + A \cdot c} \quad (\text{III})$$

Cette comparaison avec l'isotherme de Langmuir autorise maintenant une hypothèse pour expliquer la chute de K quand c augmente. Il se produit dans la phase aqueuse une réaction entre l'acide benzoïque et le colorant dont la solubilité se trouve ainsi augmentée (5). Admettons que le nouveau produit ainsi formé ne puisse pénétrer dans la fibre. La diminution de $K_0 - K$ est de cette façon proportionnelle à la quantité d'acide benzoïque retenant le colorant. Avec des quantités croissantes d'acide benzoïque le nombre des particules retenues dans la phase aqueuse s'accroît et le coefficient de partage diminue.

Influence de la concentration en acide benzoïque sur la solubilité du colorant dans l'eau

Comme signalé précédemment la relation linéaire entre c et c_{bs} est encore valable quand les deux phases sont saturées de colorant. Nous nous sommes efforcés d'établir comment ces concentrations saturantes respectivement c_{bs} et c_{sa} varient avec la concentration en acide benzoïque. La relation entre c_{bs} et c est sans aucun doute très compliquée (voir fig. 1 par ex.) et, en conséquence, il faut partir de la situation dans le bain de teinture et établir la solubilité du colorant dans l'eau en fonction de la concentration en acide benzoïque (fig. 4). Nous avons utilisé dans ce but deux équations.

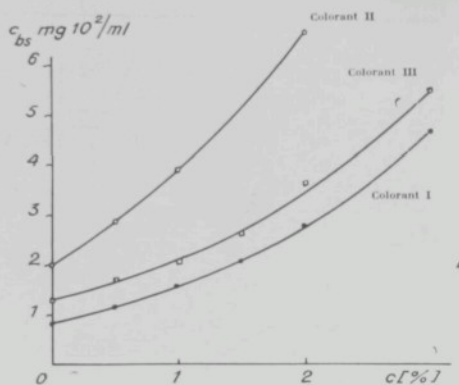


Figure 4
Solubilité des trois colorants dispersés en présence de quantités variables d'acide benzoïque à 89,3° C.

a) La première est l'équation exponentielle (V)

$$c_{bs} = c_{bs}^0 \cdot 10^{\frac{b}{c}} \quad (\text{V})$$

où c_{bs}^0 est la concentration saturante en colorant dans le bain en l'absence d'acide benzoïque et b une constante dont les valeurs moyennes pour chacun des colorants examinés figurent dans le tableau III. La valeur de b est sensiblement la même pour chacun des deux colorants anthraquinoniques.

TABLEAU III
Valeurs de la constante b (équation V)
et des constantes α et β de l'équation VI

Constantes	I	Colorant II	III
b	0,275	0,280	0,222
α	0,749	0,893	0,542
β	0,191	0,157	0,147

TABLEAU IV

Solubilité c_{sa} des colorants en milligrammes par millilitre déterminées expérimentalement et calculées à partir des équations V et VI

c % en acide benzoïque dissous	Colorant								
	I			II			III		
	exp.	V	VI	exp.	V	VI	exp.	V	VI
0	0,00821	0,00821	0,00821	0,01999	0,01999	0,01999	0,01299	0,01299	0,01299
0,5	0,01151	0,01127	0,01157	0,02870	0,02759	0,02879	0,01705	0,01678	0,01679
1	0,01566	0,01546	0,01572	0,03863	0,03808	0,03903	0,02670	0,02668	0,02670
1,5	0,02099	0,02123	0,02098	*	0,05256	0,05148	0,02617	0,02601	0,02604
2	0,02763	0,02733	0,02787	0,06666	0,07255	0,06679	0,03616	0,03619	0,03623
3	0,04647	0,05481	0,05089	*	0,13822	0,11102	0,05480	0,06011	0,05077

*: Pas de déterminations expérimentales (7).

b) Nous avons tenu compte de l'hypothèse déjà émise suivant laquelle l'augmentation de solubilité du colorant est une conséquence de l'interaction survenue en solution entre le colorant et l'acide benzoïque et nous avons admis que cette interaction présentait dans une certaine mesure des analogies avec un phénomène d'adsorption. Nous avons alors utilisé la relation VI analogue à celle du coefficient de partage

$$\frac{c_{\text{sa}} - c_{\text{sa}^0}}{c_{\text{sa}^0}} = \frac{\alpha c}{1 + \beta c} \quad (\text{VI})$$

où α et β sont de nouvelles constantes. La forme inverse de cette équation appliquée aux résultats expérimentaux de Schuler et Remington fait apparaître un processus linéaire. Les valeurs des constantes α et β figurent dans le tableau III. Il est assez surprenant de constater que la constante β est un petit nombre négatif. Si on acceptait pour β une valeur nulle on arriverait entre c_{sa} et c à une relation linéaire mentionnée par VICKERSTAFF (5) (fig. 5) mais qui ne correspond pas à nos résultats expérimentaux (voir fig. 4).

Le tableau IV indique les solubilités des trois colorants examinés dans le bain de teinture pour des concentrations variables en acide benzoïque. Ces solubilités ont été déterminées expérimentalement ou ont été calculées à partir des équations V et VI. Elles sont rassemblées pour comparaison.

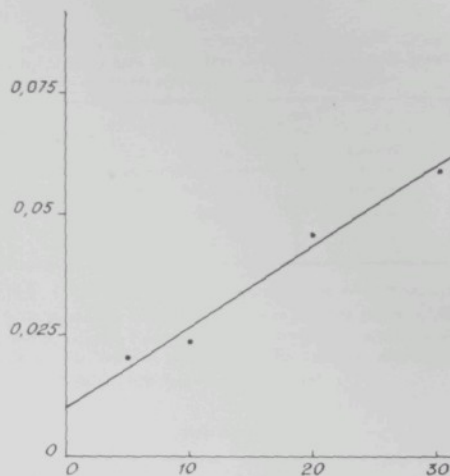


Figure 5

Solubilité selon Vickersstaff (5) de l'Écarlate Solide B à 85° C en fonction de la concentration du bain en acide benzoïque.

TABLEAU V

Quantités de colorants dissoutes dans les fibres polyester à saturation, déterminées expérimentalement et calculées à partir des équations VII et VIII, exprimées en milligrammes par gramme

c % en acide benzoïque dissous	Colorant								
	I			II			III		
	exp.	VII	VIII	exp.	VII	VIII	exp.	VII	VIII
0	30,33339	30,32249	30,32219	29,667	29,82508	29,82508	30,18115	30,11082	30,11082
0,5	26,63331	25,64933	26,37184	26,99997	24,94054	25,94763	28,88466	28,25343	28,25624
1	24,94664	24,38548	24,79219	24,33331	23,79634	24,29086	28,59318	28,22858	27,64933
1,5	23,66664	24,30165	24,22114	*	21,61826	23,54105	28,88466	29,33328	27,77376
2	21,16664	25,49435	24,30827	23,66664	21,32556	23,25115	30,30176	31,30389	28,46242
3	7*,33331	28,44227	26,37280	*	29,75609	27,84687	31,6435	37,57293	31,51380

*: Pas de déterminations expérimentales (7).

Influence de la concentration en acide benzoïque sur la concentration en colorant dans la fibre

Les coefficients de partage et les solubilités du colorant étant connus en fonction de la concentration en acide benzoïque, nous pouvons déduire de l'équation I une nouvelle équation qui donnera les concentrations durantes en colorant en fonction de la concentration en acide benzoïque. Par emploi des équations II et V on arrive à l'équation VII.

$$c_{fs} = K_{fs} \cdot c_{fs}^{\max} \cdot 10^{\frac{m}{n}} \left(1 - \frac{A \cdot c}{1 + B \cdot c} \right) \quad (\text{VII})$$

par emploi des équations II et VI à l'équation VIII

$$c_{fs} = K_{fs} \cdot c_{fs}^{\max} \frac{mc^3 + nc + 1}{pc^2 + qc + 1} \quad (\text{VIII})$$

$$\text{ou } m = (x + 5) (B - A)$$

$$n = x - A + B + 5$$

$$p = B \cdot 5$$

$$q = B + 5$$

Les valeurs obtenues avec ces deux équations figurent dans le tableau V à côté des résultats expérimentaux.

Etant donné que le coefficient de partage diminue quand la concentration en acide benzoïque augmente, ors que la solubilité du colorant augmente pendant le même temps, la valeur saturante du colorant passe par un minimum (voir par ex. fig. 1). Les équations II et VIII rendent bien compte de ce fait. La concentration $c^{\min}$ en acide benzoïque pour laquelle l'adsorption de colorant est minimum peut être calculée à partir des équations dérivées IX et X.

$$c^{\min} = \frac{A - 2B}{2B(B - A)} + \frac{\sqrt{A \cdot B \cdot A [A \cdot B \cdot A + 4B(B - A)]}}{2B(B - A) \cdot B} \quad (\text{IX})$$

$$\text{ou } \rho = 2,30258 \cdot c \cdot t$$

$$c^{\min} = \frac{p - m - \sqrt{(p - m)^2 + (mq - np)(q - n)}}{mq - np} \quad (\text{X})$$

Le tableau VI donne les valeurs de $c^{\min}$ et les valeurs correspondantes de $c_{fs}^{\max}$ (saturation de la fibre) calculées à partir des équations VII, VIII, IX, X ainsi que les valeurs trouvées expérimentalement.

L'acide benzoïque donne à 89,3° C une solution sa-

TABLEAU VI

Concentrations $c^{\min}$ en acide benzoïque exprimées en %, pour lesquelles l'adsorption de colorant par la fibre est minimum et quantités correspondantes de colorants dissoutes à saturation dans la fibre, exprimées en milligrammes par gramme

Colorant	$c^{\min}$			$c_{fs}^{\max}$	$c_{fs}^{\min}$
	exp.	IX	X	exp.	VII
I	1,5	1,17978	1,67359	23,66664	21,32099
II	2,0	1,09967	2,06876	23,66664	23,68469
III	1,0	6,75581	1,14132	28,19118	28,04672

TABLEAU VII

Solubilités maximum à 89,3° C des trois colorants dans les fibres polyester exprimées en grammes et en molécules-grammes par kg de fibre

Colorant	$c_{fs}^{\max}$	
	g/kg	g/mol/kg
I	35,15330	$1,46350 \cdot 10^{-1}$
II	32,37992	$1,31516 \cdot 10^{-1}$
III	41,93538	$1,21641 \cdot 10^{-1}$

turée à 4,23 % (7). A cette concentration correspondent les valeurs de saturation $c_{fs}^{\max}$ qui sont les poids maxima de colorant pouvant être absorbés à cette température. Le tableau VII donne les valeurs moyennes $c_{fs}^{\max}$ déduites des équations (7) et (8).

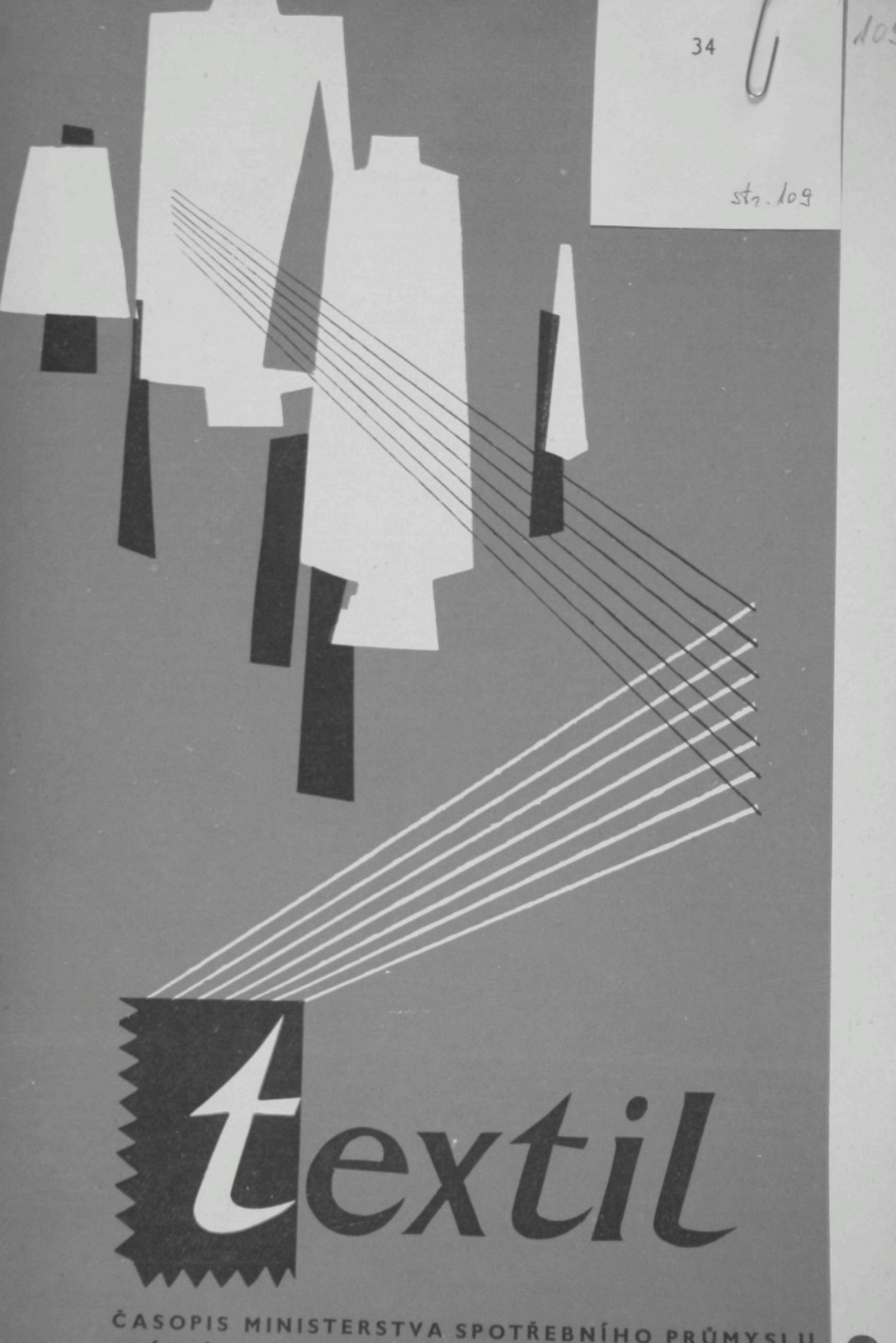
BIBLIOGRAPHIE

- (1) M.J. Schuler, W.R. Remington : Discussions of the Faraday Society 16, 201 (1954).
- (2) J. Rais, M. J. Agrova : Textil XVI, 63 (1961).
- (3) J.M. Hais, K. Maerck et collaborateurs : « Papirova chromatografie », NCSAV Praha 1954.
- (4) T. Vukersstaff, « The Physical Chemistry of Dyeing », 2^e édition, Londres 1954.
- (5) R. Vukersstaff, Melland Textilberichte 35, 765 (1954).
- (6) G.L. Burk, Journal of the Society Dyers and Colourists 72, 343 (1956).
- (7) Fyzikálně-chemické tabulky I, 396, SNTL Praha 1953.



34

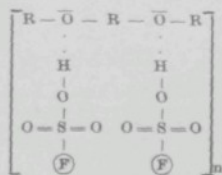
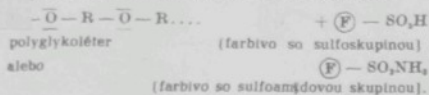
str. 109



*t*extil

ČASOPIS MINISTERSTVA SPOTŘEBNÍHO PRŮMYSLU

farbenie vlákna aj pri klasických farbiacich metódach, i keď pri nanesení farby vo forme vodného roztoku na povrch, zamedzí sa prenikanie farby do vlákna. Vytvorenie zhlukov, pokiaľ farby komplexov je jme z nasledovného schematického znázornenia:



Používanie navrhovaných prostriedkov je výhodné iba z neutrálneho prostredia, nakoľko v kyslom prostredí nastane prednostne väzba vodíkového protonu s kyselinou na éterovom kyslíku, čím toto aktívne miesto prestane pôsobiť na zväčšovanie zhlukov farby a nemá už schopnosť vytvoriť vodíkové mostíky. Najvýhodnejšie pre farebné zafarbenie je preto pH okolo 7,0.

Ako prostriedky, ktoré sa hodia k dosiahnutiu vypratých značkových farieb, uvádzajú sa nasledovné deriváty etylénoxidu:

polyoxyetylenový ester mastnej kyseliny,
polyoxyetylén mastného amidu,
polyoxyetylén mastného aminu,
alkylfenolpolyoxyetyléter.

Taktiež sa hodia prostriedky odvodené od polyvinylidenu, a to buď samotného alebo v kombinácii s inými etylénoxidovými derivátmi. Dôležité je, aby obsahovali čo najväčší počet éterových kyslíkov v molekule, a to minimálne od 10 nahor.

Spôsob vypratého farebného označenia vlákna v každom štádiu spracovania spočíva v tom, že sa dorozopustné azofarby, trifenylmetánové, akrinid, chinolínové, antrachinonové, indigoidné apod., prípadne vodorozopustné farbivá, ktoré majú aktívne vodíky, nasaďú na vlákna vo forme vodných roztokov alebo perzli tak, že sa k vodnej fáze pridáva v neutrálnom stredí dialkyléter, alkyl-aryl-éter mastných alkoholov, mastných amidov, mastných kyselín alebo ich zmesí látky o všeobecnom vzorci (R—O—R). Podmienkou je, aby tieto zlúčeniny obsahovali čo najväčší počet éterových kyslíkov.

Tieto požiadavky najlepšie vyhovuje SLOVAGEN S vyrábaný Chemickým závodom W. Flecka v Novákoch. Na základe prevedených skúšok odporúča sa farbivá kúpeľ tohto zloženia:

0,5 g farbiva (na pr. Egacidová žltá G1)
7 g SLOVAGEN SMK
0,5 g kalc. sody,
1 liter vody,

pH sa kontroluje, aby nekleslo pod pH 8 a upravuje prídavkom sody, teplota kúpeľa nesmie prekročiť 30°C. Značenie je vypratelné v kúpeľi:

1 g mydla alebo Duponu 30,
0,5 g kalc. sody,
1 liter vody.

pri 80°C a dobe 30 minút.

Týmto spôsobom možno signovať farbivami, ktoré dajú po vypraní zanechať na vlákne odteč.

Problém bol riešený v spolupráci medzi Výskumným pracoviskom n. p. Slovna, Žilina (T. Robinson) a Vývojovým pracoviskom n. p. Závody 1. mája v Liptovskom Mikuláši, cestou výmeny skúseností ZP-ČS VTS.

REMISE SVĚTLA BAREVNÝM TEXTILNÍM MATERIÁLEM A POUŽITÍ PULFRICHOVA FOTOMETRU S ULBRICHOVOU KOULÍ

677 : 535.2

MILENA JÁGROVÁ, promovaná chemička, DOC. ING. DR. JIŘÍ RAIS,

Ústav textilní chemie Katedry přídělnictví a zušlechťování VŠS Liberec

Kulový reflektometr (remitometr) Zeiss je přístroj dosti rozšířený v našich laboratořích. Nejčastěji bývá používán k měření bílosti (textilu, papíru, uhlí, práškových hmot apod.), je však možno jej v mnoha případech užít i k hodnocení vybarvení textilních materiálů.⁽¹⁾

Literární referenci jsme zjistili, že odkazů vztahujících se k tomuto oboru je velmi málo. Ze zkušenosti také víme, že Pulfrichova fotometru s Ulbrichtovou koulí se v našich závodech a výzkumných ústavech používá převážně empiricky. Tato práce podává definice základních veličin vyskytujících se při remisi světla, objasňuje některé vztahy mezi nimi a seznamuje s prací s Pulfrichovým fotometrem.

Remise

Předpokládáme, že materiál, jehož remisi měříme, sám nezáří a jeho vrstva je tak silná, že žádné světlo nepropouští. Vylučné rovné zrcadlový lesk a uvažujeme pouze difuzní odraz. Dopadá-li na podložku světlo I_0 a vychází-li z ní remitované světlo I_R , je v podložce absorbováno světlo I_A a

$$I_0 = I_A + I_R \quad (1)$$

Reflexní (remisní) mohutnost (reflexní koeficientem, odrazovou schopností, odrazivostí, albedem⁽²⁾) nebo krátce remisí R pak rozumíme poměr světla remitovaného ke všemu dopadajícímu světlu⁽³⁾

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (2)$$

Absorbuje-li se všechno dopadající světlo, pak $I_R = 0$, $R = 0$ a vzorek je absolutně tmavý (absolutně černý); remituje-li materiál všechno dopadající světlo ($I_R = I_0$, $R = 1$), je vzorek absolutně světlý (absolutně bílý).⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Pro tyto účely není zcela jednotné, budeme v dalším rozpravě remisi poměr světla vyzařujícího ze vzorku k světlu na vzorek dopadajícímu, kdežto reflexi užší pojem než remise, totiž odraz světla od povrchu.

⁽²⁾ Výraz „absolutně bílý“ a „absolutně černý“ obvykle užíváme i pro obyčejné bílé světlo. Protože při měření i odvození ze světla monochromatického světla je lépe užívat výrazu absolutně světlý a absolutně tmavý.

V každém jiném případě je $0 < R < 1$.

Někdy užíváme jiného pojmu než koeficientu remise, tzv. optické hustoty odraženého světla $D^{(1)}$, která je definována jako záporný dekadický logaritmus remise:

$$D = \log \frac{I_0}{I_R} = -\log R \quad (3)$$

tedy

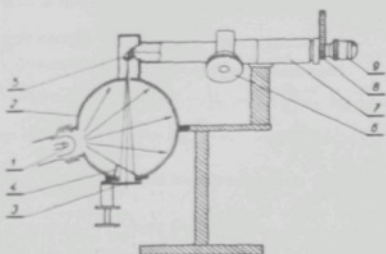
$$R = 10^{-D} \quad (3a)$$

Tyto rovnice připomínají vztahy používané běžně v kolorimetri, transparenční a optické hustotě roztočů. Jak vyplývá z dalšího, jsou vztahy mezi remisí a barevností materiálu složitější než mezi barevností roztočů a transparenční v kolorimetri.

Pulfrichův fotometr s Ulbrichtovou koulí

Tento přístroj, který vyvinul VEB Carl Zeiss, Jena, je v principu vizuální Pulfrichovým fotometrem ve spojení s Ulbrichtovou koulí⁽⁵⁾. Schéma přístroje je na obr. 1.

Světlo dodávané elektrickou žárovkou (6 V, 30 W) vstupuje do Ulbrichtovy koule 2, která je na vnitřní straně potažena vrstvou barytového běloby, zde se mnohonásobně odráží a rozptýlené dopadá na vzorek umístěný ve výřezu koule. Vzorek je osvětlen pouze tímto difuzně rozptýleným světlem, před přímým osvětlením je chráněn clonou 4, světlo remitované vzorkem vstupuje do jednoho z hranolů 5, druhým hranolem prochází světlo



Obr. 1 - Pulfrichův fotometr s Ulbrichtovou koulí.
1 - zdroj světla, 2 - Ulbrichtova koule, 3 - stojek pro vzorek,
4 - clona, 5 - hranol, 6 - měřicí bubínky ovládací clony,
7 - optická část fotometru, 8 - kotouč s vosaženými filtry,
9 - okulár

odražené od určitého místa barytového vnitřního povrchu koule. Oba svazky jsou pak vedeny přes clony spojené s měřicími bubínky 6 do optické soustavy 7, odtud přes barevný filtr do společného okuláru 9, kde opticky hodnotíme jejich intenzity. Pozorované pole okuláru je rozděleno na dvě poloviny, do levé přichází světlo remitované vzorkem, do pravé světlo odražené od koule. Nastavením jedné nebo druhé clony dosáhneme vyrovnání světelné intenzity obou polovin pole a na měřicím bubínku odečteme hodnotu, která udává vztah mezi intenzitou světla remitovaného vzorkem a určitou částí vnitřního povrchu Ulbrichtovy koule.

Protože remise je značně ovlivněna absorpcí světla vzorkem, musí záviset na vlnové délce použitého světla. Abychom se při měření blížíli požadavku monochromatického světla^(*), jsou k přístroji dodávány lehké výměnné různobarevné filtry (série K, L a S), u nichž je známa přesná jejich charakteristika.⁽⁴⁾

Měření na přístroji

Měření remise je v každém případě měřením relativním, tj. srovnáváním remise vzorku s remisí standardu. Neurčujeme tudíž absolutní remisi (poměr intenzity světla na vzorek dopadajícího a intenzity světla jím remitovaného).

Měření je „dvakrát“ relativní: Světlo remitované vzorkem se v přístroji srovnává se světlem odraženým od určitého místa vnitřního povrchu koule; totéž se provádí u standardu a výsledná remise je podílem takto získaných přístrojových hodnot.

Čin-li např. světlo remitované vzorkem B % světla remitovaného vnitřním povrchem koule (odečítá se na stupnici procent, rozsah 100 — 0) a světlo remitované standardní bílou destičkou (barytovou) B' % světla remitovaného tímto místem koule, vyjádříme relativní stupeň remise vzorku

$$R_x = \frac{B}{B'} \cdot 100 \% \quad (4)$$

$$\frac{R_x}{100} = \frac{B}{B'} = R_{rel} \quad (5)$$

je potom relativní remise (koeficient remise). Hodnotám R_x 0 — 100 odpovídají hodnoty R_{rel} 0 — 1. Dvojitý symbol bylo nutno zavést vzhledem k tomu, že stupnice na přístroji je udána v procentech a že i v návodu k použití⁽⁵⁾ je podíl vždy násoben stem (aby udával procenta).

Při měření jsou zásadně možné dva případy.⁽⁶⁾

a) Intenzita světla remitovaného vzorkem je menší než intenzita světla odraženého od povrchu koule. Tento případ je nejčastější, neboť vnitřní povrch Ulbrichtovy koule byl „volen co nejlépejší“. K vyrovnání světelných intenzit pozorovaných v okuláru musíme tudíž zeslabit světlo remitované povrchem koule levým měřicím bubínkem, přičemž pravý je nastaven na hodnotu 100. Provedeme měření pro vzorek i standard a výsledný stupeň remise vypočteme ze vztahu (4).

^{*} Dnes jsou k dispozici monochromatické remitometry, u nichž lze s velkou přesností nastavit vlnovou délku dopadajícího světla. Měření tímto moderními přístroji je nejzajímavější.

b) Remituje-li daný vzorek více světla než povrch koule, je nutno při vyrovnávání intenzit zeslabovat toto světlo; proto použijeme pravého bubínku, levý je konstantně nastaven na hodnotu 100. Procenta intenzity světla remitovaného vzorkem k intenzitě světla odraženého od koule vypočteme z hodnoty A odečtené na pravém bubínku podle vzorce

$$B = \frac{100}{A} \cdot 100 \quad (6)$$

Odráží-li standard více světla než povrch koule, postupuje se podobně a

$$B' = \frac{100}{A'} \cdot 100 \quad (6a)$$

Stupeň remise R_x se počítá vždy podle vztahu (4), ať již je vzorek i standard bělejší než povrch koule, nebo pouze jeden z nich.

Případ, že vzorek remituje více světla než barytový povrch koule, je však velmi řdký a prakticky se s ním můžeme setkat jen při měření bílosti kyslíčkovitě hořelého, který má větší remisi schopnosti než širán barvaný.

U barevných vzorků přichází v úvahu případ a), pracujeme tedy vždy s levým měřicím bubínkem. Při použití sedmi filtrů série K, propouštějících světlo různé vlnové délky, můžeme vypočítat křivku závislosti remise na střední vlnové délce použitého filtru, která je názorným obrazem spektrální remise vzorku.⁽⁷⁾ Při srovnávání sérií vzorků vybarvených stejným barvivem používáme však většinou jednoho filtru, pokud možno doplňkové barvy k vybarvenému odstínu. Je to onen filtr, při jehož použití získáme minimální R_x .

K přístroji je dále dodávána sada L-filtrů pro měření téměř bílých vzorků a tři platínové šedé filtry pro měření remise velmi tmavých vzorků. Při měření velmi světlých vzorků, tj. při měření bez filtrů nebo s filtry L se mezi žárovku a Ulbrichtovu kouli vsunuje ještě mléčné sklo k lepšímu rozptýlení světla. Při měření tmavších vzorků (s K-filtry a platínoými filtry) se toto sklo odstraňuje a zdroj světla se vsunuje dále do vnitřku koule, ovšem jen tak daleko, aby neosvětloval přímo vzorek.

Vztah veličin R a D k přístrojovým hodnotám

Na měřicích bubincích přístroje jsou vyneseny dvě stupnice: první (černá) udává hodnotu úměrnou remisi, druhá (červená) se vztahuje k optické hustotě odraženého světla. Uvedme si nyní souvislost mezi teoretickými pojmy, jak jsme je uvedli na počátku (rovnice (2), (3)) a mezi hodnotami, které získáváme při měření na fotometru.

Absolutní hodnota remise (rovnice (2)) je určena podílem světla remitovaného vzorkem I_x ke světlu na vzorek dopadajícímu I_0 . Stejná absolutní hodnota remise standardu je definována podílem $\frac{I_s}{I_0}$. Relativní hodnota remise vzorku je podílem těchto absolutních remisí

$$R_{rel} = \frac{I_x}{I_0} : \frac{I_s}{I_0} = \frac{I_x}{I_s} \quad (7)$$

Tuto relativní remisi můžeme rovněž vyjádřit pomocí hodnot získaných z měření na přístroji. Jak bylo řečeno, v přístroji srovnáváme intenzitu světla odraženého od vzorku I_x (nebo standardu I_s) s intenzitou světla odraženého od určitého místa povrchu Ulbrichtovy koule I_k . Na stupnici přístroje (rozsah 100 — 0) odečtená hodnota B je vyjádřením vztahu

$$B = \frac{I_x}{I_k} \cdot 100 = 100 R_p \quad (8)$$

Podobně pro standard

$$B' = \frac{I_s}{I_k} \cdot 100 = 100 R_0 \quad (8a)$$

Platí tedy také

$$\frac{B}{B'} = \frac{R_p}{R_0} = R_{rel} \quad (9)$$

Zbývá se ještě zmínit o optické hustotě D. Optická hustota světla odraženého od vzorku D_x je podle vztahu

$$(3) \text{ rovna } D_x = \log \frac{I_0}{I_x} \text{ . Podobně pro standard } D_s = \log \frac{I_0}{I_s} \text{ . Na přístroji nalézáme na stupnici s rozsahem}$$

$\theta = \alpha$ hodnoty, které odpovídají vztahům $D_p = \log \frac{I_k}{I_r}$ (pro vzorek) a $D_p' = \log \frac{I_k}{I_s}$ (pro standard).

Pro relativní optickou hustotu potom platí

$$D_{rel} = I_k - D_s = D_p - D_p' = \log \frac{I_s}{I_r} - \log \frac{I_0}{I_s} = -\log \frac{I_r}{I_s} - \log \frac{I_k}{I_s} = \log \frac{I_s}{I_r} = -\log \frac{R_p}{R_s} = -\log R_{rel} \quad (10)$$

Mezi hodnotami, odečítanými na obou stupnicích, je tudíž vztah

$$D_p = -\log \frac{B}{100} \quad (11)$$

$$D_p' = -\log \frac{B'}{100} \quad (11a)$$

Z hodnot odečtených na „černé“ stupnici vypočteme D_{rel} podle vzorce

$$D_{rel} = -\log \frac{B}{B'} \quad (12)$$

Z hodnot odečtených na „červené“ stupnici vypočteme R_{rel} ze vztahu

$$R_{rel} = 10^{D_p' - D_p} \quad (12a)$$

Vztah mezi obsahem barviva v materiálu a jeho remisí

Bylo již uvedeno, že pojem remise a optická hustota odraženého světla jsou podle své definice podobné transparentnosti a optické hustotě definované v kolorimetrii. Zdálo by se tedy na první pohled, že i vztah mezi těmito pojmy a koncentrací barviva v materiálu bude analogický. Je však nutno si uvědomit, že remise je složitější než transparentnost průhledným prostředím, že totiž absorpce světla, která je určujícím dějem pro transparentnost je pouze jedním z více dějů určujících remisi. Dalšími takovými ději jsou rozptyl, odraz, lom a ohýb světla. Velikost remitovaného světla I_R závisí tedy na počtu absorbujících částic (stejně jako u transparentnosti velikost prošlého světla na tloušťce absorbující vrstvy a na koncentraci absorbujících částic — zákon Lambert-Beerův) a dále na vlastnostech materiálu (např. na jeho indexu lomu). Vztah mezi koncentrací barviva v materiálu a jeho remisí je proto velmi složitý, protože z více dějů, které k remisi přispívají, se některých účastní pouze barvivo, některých pouze vlákniny materiál a některých obojí. Přes to byly učiněny pokusy odvodit jednoduchou rovnici použitelnou pro určování koncentrace barviva v materiálu z jeho remise. Při obou dále uvedených rovnicích se vychází ze zjednodušení, že barvivo se ve vlákně účastní pouze absorpce. Všechny rovnice jsou také odvozeny pouze pro monochromatické světlo.

Až dosud byla jako standard myšlena skleněná destička pokrytá alicem, barvativem, které je jako standard dodávána k přístroji. Protože jde o relativní měření, je v podstatě jedno, jaká látka je zvolena za standard. Pro stanovení vztahu mezi obsahem barviva ve vybarveném textilním materiálu a jeho remisí je nejvhodnější použít jako standardu vzorek téhož textilního materiálu, ovšem nevybarveného. Ve vztahu $R_{rel} = \frac{I_r}{I_s}$ musí totiž v tomto případě I_r záviset na I_0 , na absorpci vybarveného materiálu způsobenou barvivem a na absorpci a dalších vlastnostech samotného materiálu. I_s bude záviset rovněž na I_0 a na absorpci a vlastnostech textilního materiálu. R_{rel} musí být tedy funkcí pouze absorpce způsobené barvivem v materiálu. Podobně bude také na tomto obsahu barviva záviset i D_{rel} , které je rovno rozdílu $D_p - D_p'$, kde D_p je optická hustota světla odraženého od nevybarveného materiálu.

Vztahem mezi obsahem barviva v textilním materiálu a jeho remisí se zabývalo více autorů.⁽¹⁾ Z rovnic jimi navržených jsou nejznámější dvě, které uvádíme v dalším.

Rovnice Kubelky a Munka^(*)

Poměrně prostý tvar má rovnice Kubelky a Munka^(*), kteří ji odvodili pro nátery ve své práci týkající se optiky náterů. Bývá však často používána i pro textilní materiály⁽²⁾.

Autoři^(*) vycházejí z diferenciální vrstvy tloušťky dx uvnitř náteru, která ze všeho procházejícího světla absorbuje a remituje jistý konstantní díl $s \cdot dx + r \cdot dx$ (kde s a r jsou absorpční a remisní koeficienty specifické pro náter). Řešením diferenciálních rovnic docházejí pro nekonečnou tloušťku vrstvy náteru (tj. vrstvy, která již nepropouští žádné světlo) ke tvaru

$$R = 1 + \frac{s}{r} - \sqrt{\frac{s^2}{r^2} + 2 \frac{s}{r}} \quad (13)$$

kteří obvykle bývá uváděn ve formě⁽³⁾

$$\frac{s}{r} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (14)$$

Autoři dále^(*) upozorňují na to, že absorpční koeficient náterové barvy musí růst proporcionálně s přídavkem silné barevného pigmentu, zatím co remisní vlastnosti se nebudou téměř měnit, pokud koncentrace pigmentu nebude tak velká, aby ovlivnila strukturu náteru. Pro malé koncentrace barviva je tedy $\frac{s}{r}$ přímo úměrné koncentraci barviva. Tedy

$$\frac{(1-R)^2}{2R} \sim c \quad (15)$$

kde c je koncentrace barviva v materiálu. Rovnice Kubelky a Munka nemá tedy žádný vztah ke koncentraci barviva v lázni, jak mylně uvádí Kromer^(*).

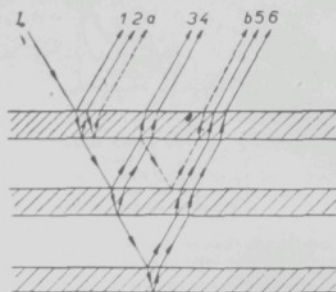
Jisté nedostatky rovnice Kubelky a Munka plynou z rozdílnosti obou uvažovaných materiálů:

1. Vrstva textilního materiálu není homogenní (ani mikroheterogenní jako jsou nátery), ale skládá se z vláken a vzduchových mezer. Není proto možné v ní vymezit vrstvičku diferenciální tloušťky, se kterou musíme počítat, má-li tzv. absorpční koeficient a být přímo úměrný koncentraci barviva. Ve vrstvě tlustší než „nekonečná“ tenké by koeficient musel být závislý na koncentraci barviva exponenciálně^(*) (Lambert-Beerův zákon).

2. Protože vrstva textilního materiálu se skládá z vláken a vzduchových dutin, prochází světlo mnohokrát rozhraním vlákno-vzduch. Při tom bude vždy docházet k odrazu světla. S tím není v rovnici Kubelky a Munka počítáno.

Rovnice Prestona a Tsien^(*)

Preston a Tsien^(*) navrhuji zjednodušený model textilního materiálu a na jeho základě odvozují vztah mezi R a c . Vycházejí z představy vlákna jako svažku válcových tyčí a tuto představu nahrazují soustavou paralelních destiček, v nichž je světlo absorbováno a na nichž je odraženo (obr. 2).



Obr. 2 - Schematické znázornění remise světla textilním materiálem podle Prestona a Tsien^(*)

Ve svém odvození zanedbávají sekundární reflexi (paprsky a a b) jako neopatrně a upozorňují na to, že toto zanedbání není možno učinit pro nebarvené materiály.

Pro další odvození platí tyto symboly:

I_0 intenzita dopadajícího světla
 I_R celková intenzita remitovaného světla

ρ koeficient reflexe (reflektance^(*)), tj. zlomek světla reflektovaného jednotlivým povrchem ze světla na tento povrch dopadajícího
 η extinkční koeficient při absorpci světla barveným materiálem, který je funkcí vlnové délky; užívá se monochromatického světla a vlnovou délkou u absorpčním maximu barviva
 t tloušťka destičky (průměr vlákná)

Z Lambert-Beerova zákona propustnost (transparence) destičkou se rovná $e^{-\eta t}$, což položíme rovno g .

Intenzity složek světla reflektovaného soustavou destiček pak jsou

paprsek 1 = $I_0 \cdot \rho$
 paprsek 2 = $I_0 \cdot \rho \cdot (1 - \rho)^2 \cdot g^2$
 paprsek 3 = $I_0 \cdot \rho \cdot (1 - \rho)^4 \cdot g^4$
 paprsek 4 = $I_0 \cdot \rho \cdot (1 - \rho)^6 \cdot g^6$
 paprsek 5 = $I_0 \cdot \rho \cdot (1 - \rho)^8 \cdot g^8$
 paprsek 6 = $I_0 \cdot \rho \cdot (1 - \rho)^{10} \cdot g^{10}$
 paprsek 7 = $I_0 \cdot \rho \cdot (1 - \rho)^{12} \cdot g^{12}$
 paprsek 8 = $I_0 \cdot \rho \cdot (1 - \rho)^{14} \cdot g^{14}$

atd.

Součet všech složek je roven I_R .

$$I_R = I_0 \cdot \rho \cdot [1 + (1 - \rho)^2 \cdot g^2 + (1 - \rho)^4 \cdot g^4 + (1 - \rho)^6 \cdot g^6 + \dots] \quad (16)$$

Pro nekonečně tlustou vrstvu (viz výše) je součet této geometrické řady

$$I_R = I_0 \cdot \rho \cdot \frac{1 + (1 - \rho)^2 \cdot g^2}{1 - (1 - \rho)^2 \cdot g^2} \quad (17)$$

Hodnota ρ se mění s úhlem dopadu, ale pro malé úhly je přibližně konstantní a může být vyjádřena z indexu lomu vlákná n podle Fresnelova vzorce⁽¹⁸⁾

$$\rho = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2$$

Autofit^(*) udávají průměrný index lomu pro paprsky z regenerovaného celulózy a vlnu 1,535 a tomu odpovídající $\rho = 0,045$. V rovnici (17) tedy zanedbávají g^2 a vyšší mocniny g jako příliš malé a po substituci $g = e^{-\eta t}$

$$R = \frac{I_R}{I_0} = \frac{\rho (e^{\eta t} + 1 - 2\rho)}{e^{\eta t} - 1 + 4\rho} \quad (18)$$

Po dosažení $\log_{10} 0$ za ηt dostáváme konečný výraz

$$2 K \cdot c = \log \frac{\rho (1 - 2\rho) + R(1 - 4\rho)}{R - \rho} \quad (19)$$

kde K je konstanta.

Pokusná část

Ověření výše diskutovaných rovnic bylo provedeno na mnoha sériích vybarvení. Z nich uvádíme výsledky hodnocení sílonových vzorků vybarvených disperzním barvivem Cellitonechtrosa B (IG). Jako materiál byl použit sílonový úplet z jednoduché příze tex 14/30/0,47 lesklé, počet zákrutů 8 140/m; úplet měl formu nekonečné punčochy, na níž byla v pravidelných vzdálenostech kolmo k podélné ose vynechána oka oddělující části o váze přibližně 1 g. Pletenina byla krájena elektrickým aparát, který zabraňoval nepatrným natečením konců utíkaní očí. Uvedeným disperzním barvivem bylo barveno za přísady 2 g/l marseilleského mydla při poměru lázně 1:150. Bylo obarveno 13 vzorků o této procentnosti vybarvení: 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,3; 1,5; 1,7; 2,0; 2,3; 2,5; 2,7. Materiál byl vlněn při teplotě 60 °C, ve 20 minutách bylo vyhřáto k varu a za varu bylo barveno 1–3 hodiny (doba barvení za varu byla volena různě v uvedených mezích, až bylo dosaženo maximálního vyčerpání lázně podle vizuálního hodnocení). Standard byl získán vařením ve slépe lázni 3 hodiny.

Ve vybarvených vzorcích byl stanoven spektrofotometricky obsah barviva; za tím účelem byla jistá navážka materiálu rozpuštěna za studena v čerstvě destilované směsi kresolů b. v. 185–195 °C a vzniklé roztoky

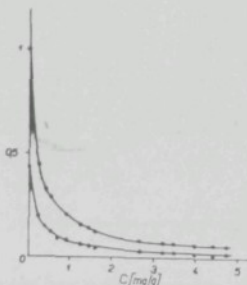
^(*) Výraz uvedený v práci Prestona a Telena^(*) je tvarem odlišný, protože R užitý v jejich práci je definován jako I_0/I_R ; je tedy neoprotě k obvyklému významu R .

byly přirovnány k standardnímu barvenému roztoku, připravenému rozpuštěním 1-amino-4-hydroxyanthrachinonu (barevné podstaty barviva Cellitonechtrosa B⁽¹⁹⁾), v téže rozpustidě za přidavku nebarveného sílonu. Měřeno bylo při $\lambda_{\max} = 530$ mμ spektrofotometrem K 56 (Přesná mechanika, národní podnik). Obsah barviva (viz tabulka 1) byl vypočten v miligramech na gram vzduchoso suchého vzorku.

Tabulka 1 — Remise sílenové pleteniny obarvené barvivem Cellitonechtrosa B.

Oráždění pokusu	Procent- nost vy- barvení	c mg/g	D _p	R _p	R _{rel}
a)	0	0	0,344	0,4529	1
b)	0,1	0,231	0,7	0,19953	0,44056
c)	0,2	0,416	0,84	0,14454	0,31914
d)	0,3	0,532	0,89	0,12882	0,28445
e)	0,5	0,907	1,045	0,09016	0,19907
f)	0,7	1,262	1,16	0,06918	0,15275
g)	1,0	1,4575	1,19	0,06457	0,14257
h)	1,5	1,610	1,25	0,05623	0,12416
i)	1,5	2,075	1,425	0,03758	0,08298
j)	1,7	3,225	1,48	0,03311	0,07311
k)	2,0	3,4875	1,52	0,03020	0,06668
l)	2,3	3,975	1,55	0,02818	0,06222
m)	2,5	4,425	1,565	0,02723	0,06012
n)	2,7	4,7375	1,59	0,02570	0,05674

Vzorky byly proměřovány na Pulfrichově fotometru a Ulbrichtovou kouli (pletenina dvojmo, filtr K₄) a byl vzat průměr ze 4 měření. Závislost R_p a R_{rel} na c je znázorněna na obr. 3.



Obr. 3 — Závislost remise sílenové pleteniny barvené barvivem Cellitonechtrosa B (proměřováno na Pulfrichově fotometru a Ulbrichtovou kouli) na koncentraci tohoto barviva ve vlákně c ... mg 1-amino-4-hydroxyanthrachinonu v g vzduchoso suchého vzorku, ● R_{rel} ▲ R_p

Nejprve jsme ověřovali rovnici Kubelky a Munka, Remisi R , pro kterou je rovnice odvozena, není možno přístrojem stanovit, protože jde o absolutní remisi $\left(\frac{I_r}{I_0} \right)$, zatím co hodnoty získané z přístroje jsou relativní $\left(\frac{I_r}{I_k} \right)$ pro vzorek a $\frac{I_r}{I_k}$ pro standard. Můžeme tedy postupovat dvojím způsobem. Kubelkův a Munkův vztah (15) použijeme i. pro R_{rel} :

$$\frac{(1 - R_{rel})^2}{2 R_{rel}} = k \cdot c \quad (20)$$

kde k je konstanta; tuto rovnici lze také psát ve tvaru

$$\frac{(R_0 - R_p)^2}{2 R_0 R_p} = k \cdot c. \quad (20a)$$

Tento vztah je vyjádřen na obr. 4.

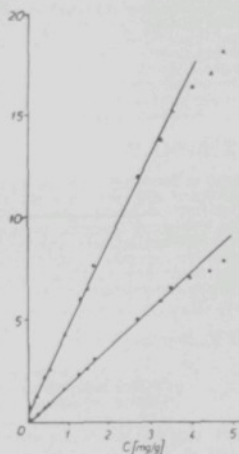
$$\frac{(1 - R_p)^2}{2 R_p} = k' \cdot c + q \quad (21)$$

kde k' a q jsou konstanty. Pro $c = 0$ se $R_p = R_0$.

$$q = \frac{(1 - R_0)^2}{2 R_0} \quad (22)$$

a rovnice (21) nabývá tvaru

$$\frac{(1 - R_p)^2}{2 R_p} - \frac{(1 - R_0)^2}{2 R_0} = k' \cdot c \quad (23)$$



Obr. 4 - Platnost Kubelka-Munkovy rovnice remise pro silonovou platinu barvenou barvivem Cellitonechrosa B c...mg 1-amino-4-hydroxyanthrachinonu v vzduchotechné vzorku.

$$\bullet \frac{(1 - R_{rel})^2}{2 R_{rel}} \\ \blacktriangle \frac{(1 - R_p)^2}{2 R_p} - \frac{(1 - R_0)^2}{2 R_0}$$

Přímka znázorňující tuto rovnici by měla procházet počátkem. Jak je vidět z obr. 4 a z práce W. Bindera⁽¹⁾ tato přímka však počátkem neprochází a konstanta q vypočtená z c a R_p podle rovnice (21) se liší od konstanty vypočtené z R_0 (rovnice (22)).

V tabulce 1 jsou uvedeny naměřené a vypočtené hodnoty.

Průměrná hodnota k (rovnice (20)) je rovna 1,81699, průměrné k' (vypočtené z experimentálních hodnot podle rovnice (21)) je rovno 4,31710, ze stejných hodnot vypočtená konstanta $q = 0,63655$, čemuž by odpovídalo $R_0 = 0,34105$.

Naměřené R_0 (remise standardu) je však rovno 0,4529 (viz tab. 1). Standard se tudíž jeví bledší než odpovídá výpočtu z barevných vzorků. Odchyłka uvažovaných dvou remisí je patrně podmíněna okolností, že již i malý přídavek barviva do vlákna pozměňuje optické vlastnosti vlákna a tím způsobuje absorpci světla relativně větší než odpovídá obsahu barviva.

Ani přímka, znázorňující rovnici (20) neprochází na obr. 3 přesně počátkem. Rozdíl je však nepatrný a je zřejmě způsoben nepřesností při stanovení remise standardu R_0 .

Z obr. 3 je jasné patrné, že Kubelkova a Munkova rovnice nevyhovuje pro vyšší koncentrace barviva, což je v souladu s teorií jejího odvození⁽²⁾ i s výsledky její praktické aplikace⁽³⁾.

Jako druhý jsme ověřovali vztah odvozený Prestonem a Tsiennem⁽⁴⁾. Protože průměrný index lomu silonu se příliš neliší od průměrného indexu lomu uváděného

v práci Prestona a Tsiena pro celulózyový rayon a vlnu, použili jsme pro q rovněž hodnoty 0,045. Do rovnice (19) můžeme opět dosazovat podobně jako do rovnice Kubelky a Munka buď R_{rel} nebo R_p .

$$1. \text{ Po dosazení } R_{rel} \text{ a vynesení } \log \frac{q(1-2e) + R_{rel}(1-4e)}{R_{rel} - e} \quad (24)$$

proti c jsme získali opět přímku (obr. 5). Tato přímka by měla teoreticky vzhledem k odvození⁽⁴⁾ procházet počátkem. Dosadíme-li však $R_{rel} = 1$ pro $c = 0$, získáme pro pravou stranu rovnice (19) hodnotu $\approx 0,045$. Rovnici (19) lze tedy pro výpočet konstanty $2 K$ upravit na

$$2 K \cdot c = w + \log \frac{q(1-2e) + R_{rel}(1-4e)}{R_{rel} - e} \quad (24)$$

kde $w = 0,045$. Průměrná hodnota $2 K$, vypočtená z experimentálních dat podle této rovnice je 0,18955.

$$\text{V mezích } e = 0,01 - 0,1 \text{ se} \\ w \approx e \quad (25)$$

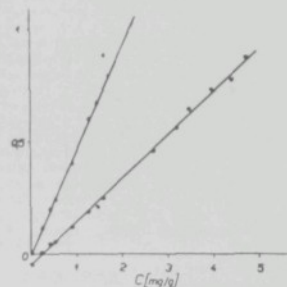
Úsek na ose počadnic obr. 5 nemusíme tudíž počítat a můžeme rovnici (24) používat vzhledem k blízkosti indexu lomu jednotlivých přediv ve tvaru

$$2 K \cdot c = e + \log \frac{q(1-2e) + R_{rel}(1-4e)}{R_{rel} - e} \quad (26)$$

2. V případě dosazení R_p do rovnice (19)

$$2 K' \cdot c = \log \frac{q(1-2e) + R_p(1-4e)}{R_p - e} \quad (27)$$

získáme po vynesení pravé strany proti c opět přímku, která prochází počátkem (obr. 5). K výpočtu však zde můžeme použít pouze 8 experimentálních hodnot z celkových 13. Počinaje pokusem i) je R_p již menší než e , což odporuje teorii a kromě toho brání výpočtu (logaritmus záporného čísla). Již u pokusu h) se vypočtená hodnota logaritmu z důvodů malého rozdílu $R_p - e$ značně odchyluje od přímky proložené prvními 7 body. Průměrná hodnota $2 K'$, vypočtená z těchto bodů je 0,47842.



Obr. 5 - Platnost Preston-Tsienovy rovnice remise pro silonovou platinu barvenou barvivem Cellitonechrosa B c...mg 1-amino-4-hydroxyanthrachinonu v vzduchotechné vzorku

$$\bullet \log \frac{q(1-2e) + R_{rel}(1-4e)}{R_{rel} - e} \\ \blacktriangle \log \frac{q(1-2e) + R_p(1-4e)}{R_p - e}$$

Ukazuje se tedy, že tento způsob výpočtu je nevhodný pro vyšší koncentrace barviva ve vlákne, tj. nižší remise.

Rovnice Kubelky a Munka se zásadně liší od Preston-Tsienovy tím, že vystačí pouze s naměřenými hodnotami remise, zatím co Preston a Tsien zavádějí ještě jednu veličinu, související s indexem lomu vlákna.

Závěr

Kulový reflektometr s Ulbrichtovou koulí značky Zeiss je přístroj vhodný nejen k rychlému stanovení bělosti materiálů, nýbrž i k zjišťování obsahu barviva v textilním materiálu. Toto použití ovšem předpokládá, aby

byly vybarvovány vzorky ze stejného materiálu po stránce chemické i optické (lesk, tít, vazba atd.), a to vždy týžím barvivem (nebo směsí barviv). Aby bylo možno kontrolovat obsah barviva ve vlákně pomocí remise, je nutno pro každý zvláštní případ provést několik vybarvení v okolí používané koncentrace, stanovit obsah barviva v těchto vzorcích a po remitometrickém proměření sestavit kalibrační křivku podle některé z navrhovaných rovnic pro dotyčný případ nejlépe vyhovující. V případě, že je týž materiál soustavně vybarvován týžím barvivem v několika silách, vyplývá se vybarvit si standardní vzorky v širokém rozmezí koncentrací a určit „jednou pro vždy“, v kterých mezích platí lineární závislost mezi funkcí remise a koncentrací barviva v materiálu podle některé rovnice. Obsah barviva v materiálu pak lze poměrně velmi přesně neexperimentálně, tj. výpočtem stanovit z naměřených hodnot remise, což je jistě mnohem pohodlnější a rychlejší než-li pracné přímé stanovování barviva v materiálu.

Popsané použití se neomezuje pouze na barvený textil, nýbrž i na barvené materiály v jiných průmyslových odvětvích, např. plastické hmoty, papír, práškové barvy, nátěrové barvy, kaučuk apod.

LITERATURA

1. T. Vickerstaff, *The physical Chemistry of Dyeing*, ruské vydání, Gilezprom, Moskva 1956
2. Terešer-Kotýška, *Technický slovník gauchy*, díl I. (1927), díl IX. (1933), díl XI. (1935), Borský a Šulc, Praha
3. J. Zvoněček, *Fyzikální přístroje v chemické laboratorii*, Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1955
4. J. Černý, *Laboratorní cvičení z textilií materiálu*, SNTL, Praha 1958
5. Zeiss Pulfrich-Photometer mit Ultravioletlicher Kugel (prospekt)
6. P. Kubelka, F. Munk, *Zeitschrift f. techn. Physik*, 12 (1931), 593
7. W. Binder, *Melland Textilber.* 39 (1958), 187
8. J. Kromer, *Textil XF* (1960), 26
9. J. M. Preston, P. C. Tsien, *J. Soc. Dyers Col.* 62 (1946), 242
10. S. E. Friš, A. V. Timoreva, *Kurs fyziky*, české vydání, díl III, NČS AV, Praha 1954
11. K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, ruské vydání, svazek 2, Goschimizdat, Leningrad 1957

VLÁKNA Z ROUBOVANÝCH POLYMERŮ

677.47

Od vláken z roubovaných polymerů se očekává splnění mnoha požadavků, např. dokonalá obarvitelnost, dostatečná vodivost pro svod statické elektřiny apod. Technika výroby roubovaných polymerů je teprve v počátcích a je třeba ještě intenzivního výzkumu pro zjištění vlivu substrátu a roubov, jakož i vlivu velikosti a rozdělení roubov, na vlastnosti polymerů a vláken. V současné době je k dispozici pět způsobů výroby roubovaných polymerů. Jsou to:

1. Roubování mechanickým způsobem (vhodné zatím jen pro elastomery)
2. Roubování působením di-peroxydů (hlavně účinkem kumul-diperoxydů)
3. Roubování ozonací
4. Roubování předběžným ozářením
5. Roubování současným ozářením

Zdá se, že nejvýhodnější a nejlépe kontrolovatelné jsou roubovací metody pracující s ozářením (např. radioaktivními paprsky). U způsobu 5 se polymer (substrát) zhotoví vhodným monomermem a vystaví se vlivu ionizujícího záření. Množství současně vytvářeného homopolymerátu z monomeru lze udržovat v malé míře. Velkou výhodou ionizačního roubování je skutečnost, že lze pracovat za poměrně nízkých teplot, takže se nezmění tvar vláken, fólie apod. Pro výrobu vláken z roubovaných polymerů přicházejí však v úvahu též způsoby 2 až 4.

Principiálně lze roubování rozdělit na: 1. „ve hmotě“ a 2. roubování povrchové (límž se vytváří jen povrchová vrstva roubovaného polymeru, zatím co vnitřek vlákna je z hlavního substrátu).

Při dosavadním výzkumu se zjišťují pozoruhodné skutečnosti, např. to, že v některých případech činí malé množství roubovaného polymeru mezi sebou nesitelnými

dva polymery, které normálně není možné spojit. Jde např. o polyakrylnitril a polyvinylchlorid. V tomto případě se vlastnosti trojfázového systému polyvinylchlorid-polyakrylnitril-roubovaný polymer příliš neliší od čistého roubovaného polymeru. V jiných případech se roubovaný polymer snáší v roztoku jen s jedním polymerem, nikoliv však s druhým polymerem. Tak je tomu např. u polyizobutylen roubovaného polystyrenem, kdy roubovaný polymer se snáší s polyizobutylenem, nikoliv však s polystyrenem. Ve většině případů je roubovaný polymer ze dvou polymerů nemalých společně rozpustil sice tvárný, ale zcela nerozpustný. Tak je tomu např. u polytetrafluoretylen roubovaného polystyrenem v poměru 1:4, jenž ve vícím toluenu prakticky ani neboudá.

Ve poslední době byla vyvinuta syntetická vlákna, o nichž výrobci tvrdí, že statická elektřina při jejich zpracování vůbec nevadí. Patří k nim např. jeden nový druh amerického akrylového vlákna orlonu a polypropylenové vlákna jednoho výrobce. Ani v jednom z obou případů nebylo sděleno, že jde o roubovaný polymer, u něhož se naroubování vhodného polymeru či monomeru na povrchu vláken vytváří elektrinu vodící vrstva. Je však možné, že tato vlákna jsou již roubovanými polymery, pokud se vodivé vrstvy na povrchu nedosáhlo jiným způsobem (jako např. zmíněným povrchovým filmem u triacetátových vláken). V každém případě se technice výroby roubovaných polymerů, vznikajících hlavně ozařováním technikou, píšejské velké budoucnost, hlavně co se týče zlepšení obarvitelnosti a snadnějšího svodu statické elektřiny u dosavadních vláken (např. polyamidových, polyesterových, polypropylenových aj.), příp. vůbec pro výrobu syntetických vláken „druhé generace“. (Kunststoffe, leden 1960, str. 57).

NOVÝ ZPŮSOB POTISKOVÁNÍ TKANIN, SYSTÉM STAR

867.3

Již před mnoha léty se textilní tiskací zajímali o přenesení barevných fotografií neb olejomalb v originále na textil. Bylo nutno překonat mnohé potíže, než bylo možno uskutečnit myšlenku přesné reprodukce při použití tříbarevné (trichromatické) metody, tj. tří barev základních plus černou. Jedna z potíží byla v tom, že textil je zřídka prostorově stálý při porovnání s papírem nebo plastikem. Jiná potíž je v tom, že při přímém potiskování textilu nemůže být použit tak jemného rytí vzoru jako na papír.

Tzv. Star-metoda, kterou má patentovanou firma Star Stampa Tessuti, Como, Itálie, problém vyřešila. Jde o dvoufázový potiskovací proces, přičemž jsou použity textilní barvy pro tisk na papír při použití normálních tiskacích strojů v první fázi a v druhé fázi jsou desény přeneseny z papíru na textil. Postup je ten, že obraz nebo barevná fotografie se rozkládá fotografickou metodou ve tři základ-

ní barvy plus černou. Tím se dosahuje věrné kopie s porovnáním k originálu. Rozložení barev se ryje do válců nebo na desky pomocí mřížky nebo fototisku, které obsahují asi 150 čárek na 1 palec. Hloubka rytí u této metody je mělčí než u rytí tiskacích válců pro potisk textilu. Přibližně 1/1000 palce při porovnání 3—4/1000 palce při rytí na válce pro textilní tisk. Star-systém používá jako základ papír, který je upraven tak, že je možno z něho přenášet textilní barvy na tkaninu. Tisk je prováděn se čtyřválcovým tiskacím strojem (používaných při tisku na papír) nebo se používají mšedné desky.

V principu možno použít všechny textilní barvy s výjimkou barev, které se vyzývávají na vlákne (naftol apod.). Textilní barvy, které se mají použít pro tento způsob tisku, nutno volit velmi pečlivě tak, aby se dosáhlo správného trichromatického efektu. Odstíny, které dávají nejlepší

efekt, jsou: citrónově žlutá, třešňová a tyrkysová

Podle druhé úvahy je nutno použít barviva koncentrovaná, která neobsahují ani příměsi, ani ředidla. K základním barvám je vždy nutno použít černou barvu.

Přenesení tisku z papíru na tkaninu se provádí průchodem v kalandru. Teplota a tlak tohoto kalandru, se řídí podle typu použitých tkanin. Nejlepší výsledky je možno dosáhnout při přibližném rozpouštěcím bodu pojidla, které se používá při přípravě barvicí lázně. Jakmile látka i papír vyjdou z kalandru, jsou od sebe odděleny. Papír s natisknutým desénem se již dále nedá použít. Látka je pak zpracována podle typu použitých barviv.

S používáním základních barev plus černá možno dosáhnout všechny odstíny spektra. Pro potisk se nejlépe hodí hladká tkanina, je však možno s dobrým výsledkem použít i tkaniny se strukturální vzbou

pokladu nelze ovšem vysvětlit, proč je viskositeta vzorku III při teplotě nad 160 °C vyšší než viskositeta vzorku I. Zdá se tedy, že vliv nečistot nelze považovat za jednoduchý katalytický efekt, resp. že vedle katalytického efektu je zde i efekt jiný.

Protože v síře vzorku III bylo nalezeno asi 0,5 % selenu a asi 1 % arsenu, předpokládali jsme, že jedna z těchto látek způsobuje anomální chování. Důkaz byl proveden měřením viskosity umělých roztoků síry a arsenu, jejichž výsledky jsou reprodukovány v obr. 2; je patrné, že teplotní průběh viskosity selenového roztoku prakticky se jen málo liší od vlastností síry vzorku I. Chování roztoku arsenu je podstatně rozdílné od chování síry vzorku I a spíše se přibližuje svým tepelným průběhem síře vzorku III. Z toho lze usuzovat, že anomální chování způsobuje u tohoto vzorku síry arsen. To je ještě více potvrzeno faktem, že teplotní závislost roztoku směsi arsenu a selenu je identická s roztokem arsenu samého.

Na obr. 3 jsou výsledky měření čistě síry vzorku III (vzorek VII a VIII). Vzorek VII byl získán propíráním síry vzorku III louhem, vzorek VIII propíráním kyselinou sírovou. Přirovnáním s teplot-

ními funkcemi viskosity vzorku I a vzorku III, které byly z obr. 1 překopírovány na obr. 3, lze vidět, že vzorek VII se značně blíží svým chováním síře vzorku I. Chování vzorku VIII je odlišné, z čehož by se mohlo usuzovat, že použitý způsob čištění síry není dostačující. V obr. 3 jsou reprodukovány výsledky pokusů, kterými se sledovalo, zda dlouhodobé temperování síry při teplotě 140 °C by nemělo vliv na viskositní vlastnosti. Při srovnání obr. 1 a 4 vidíme, že síra vzorku I a vzorku II zůstala v podstatě nezměněna. Menší rozdíly jsou u síry vzorku III při teplotách nad 160 °C.

Literatura.

1. Smith, Brownlee: Z. phys. Chem. 61, 200 (1907).
2. Smith, Carson: Z. phys. Chem. 57, 685 (1907).
3. Rottjanc: Z. phys. Chem. 62, 609 (1908).
4. C. Coleridge: Farr. Proc. Roy. Soc. (A) 97, 80 (1920).
5. Mondain-Monval: Compt. Rend. 186, 571 (1928).
6. Abegg: Handbuch der Anorg. Chemie Sv. IV/1, 161 (1927).
7. Melor: Anorganic. and theoretical chemistry, Sv. X, 60 (1947).
8. Fanelli Ind. Eng. Chem. 38, 40 (1946).
9. Journ. Am. Chem. Soc. 70, 1965 (1948).

661.2
546.22

Částečné zmýdelňování acátových vláken hydroxydem vápenatým

Jiří Rais a Jan Maza, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

V nynější době je použití acátového hedvábí podstatně omezeno proto, že jde o surovinu dovozenou. Používá se ho ponejvíce k dosažení různobarevných efektů, kde není zapotřebí zmýdelnění acátových vláken, jež se protáhá proto, aby bylo možno vybarvovat směsové tkaniny, obsahující též acátové hedvábí, na stejný odstín.

V blízké budoucnosti se však počítá s výrobou acátového hedvábí v ČSR, takže pak bude pravděpodobně možno využít tohoto návrhu, který by znamenal zlepšení kvality a dosažení stejnoměrného stupně zmýdelnění použitím vápenaté vody nebo mléka, aniž by bylo třeba dodržovat přesnou koncentraci zmýdelňovacího roztoku. Návrh je důležitý také z hlediska usnadnění kontroly a obsluhy, takže lze snadno dosáhnout dobré jakosti s minimálním množstvím zmetků.

Ministerstvo lehkého průmyslu přijalo tento námět jako perspektivní.

Redakce

I.

Cíle.

Výroba speciálních acátových barviv vyřešila sice problém barvení výrobků, zhotovených z acátového hedvábí samého, avšak nedala odpověď na otázku barvení a potiskování směsové tkaniny [na př. krepy s acátovou osnovou a viskosovým útkem, které nabývaly značné obliby¹⁾, ²⁾]. Jedinou schůdnou cestou v tomto případě zůstává částečné [heterogenní³⁾, ⁴⁾, ⁵⁾] zmýdelňování acátových vláken, které umožňuje použití staré barvicí metody, totiž vybarvování přímými barvivy.

Zmýdelňování acátového hedvábí lze provést mnoha zásaditě reagujícími činidly anorganickými i organickými¹⁾, ²⁾, ¹²⁾ na př. žíravými louhy, mýdlem, di- a trinitriumphosfátem, sodou, čpavkem (a směsí těchto látek), methylinem, propylinem, benzylaminem, enthylenaminem, triethanolaminem, hexahydroanilinem a jeho N-alkylderiváty atd., při čemž ethylenamin (a amoniak pod tlakem) zmýdelňuje difusně [stejněměrně v celém průřezu vlákna⁶⁾, ostatní činidla povrchově¹⁾, ²⁾]. V barvicí a tiskářské praxi se provádí povrchové zmýdelňování, a to vesměs louhem sodným.

Obecně všechny způsoby zmýdelňování, při nichž se používá hydroxydů sodného, vyžadují nezbytně velmi pečlivé kontroly doby působení lázně, zvláště pracují-li se za vyšší teploty, neboť luh působí rychle.⁶⁾

Ještě rychleji zmýdelňuje hydroxyd draselný.⁴⁾ Průzkumem dřívějších empirických pracovních postupů, prováděných bez kontroly, vyšlo najevo, že dosažený stupeň zmýdelňování býval velmi nestejný [u jednotlivých partií kolísal o 10 i více procent¹⁾, ²⁾] a byl většinou daleko vyšší než bylo skutečně zapotřebí. To však je nejen zbytečné, ale i škodlivé pro jakost výrobků. Jak se ukázalo, pro všechny průmyslové účely dostatečně maximálně 10procentní zmýdelnění, podle původního stupně acetylce někdy i značně nižší. Konstantní stupeň zmýdelnění je pak prvním požadavkem plynulého provozu.

^{*)} Velmi mnoho patentů je věnováno různým tlumícím přísadám a tlumivým roztokům zmýdelňovacím. Popsané metody jsou však pro praxi většinou příliš složité a pracují často s nezvyklými a drahými chemikáliemi.¹²⁾

Mechanické vlastnosti acetátového vlákna závisí totiž především na dosaženém stupni zmýdelnění. Se stoupajícím množstvím odštěpené kyseliny octové klesá pevnost vlákna za sucha, ale ještě větší měrou klesá pevnost vlákna za mokra. Až do 40 procentního zmýdelnění se pevnost za sucha valně nemění, pevnost za mokra však klesne asi na polovinu. Vzhledem k tomu, že se stoupajícím zmýdelněním se mechanické vlastnosti materiálu zhoršují, je třeba vyvarovat se zbytečně vysokého stupně zmýdelnění.

Naši snahou bylo nalézt laciné zmýdelňovací činidlo, zhaivené nevýhod, které má luh sodný. Prozkoumali jsme znovu vápno, resp. hydroxyd vápenatý, bez jakýchkoli přísad.** Ukázalo se, že je velmi výhodným činidlem pro částečné zmýdelňování acetátového hedvábí.

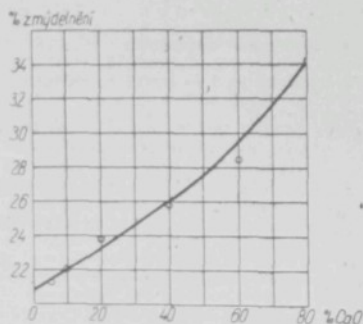
Část všeobecná.

Pracovali jsme s acetátovým hedvábím neznámého původu, Td 108/27/4, (165 Sz/m), o obsahu 57,10 % kyseliny octové (triacetát celulosy obsahuje 62,5 % kyseliny octové), diacetát 48,8 % a monoacetát 29,43 %).

V první serii, k níž jsme zvolili tyto podmínky: délka lázně 1 : 10, teplota 63° a doba zmýdelňování 30 min., jsme zjistili vliv množství CaO (v % váhy materiálu) na stupeň zmýdelnění. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I a znázorněny grafem 1.

Tabulka I.

CaO %	5	10	20	40	60	80
CH ₃ COOH %	43,00	44,80	43,53	42,38	40,90	37,57
procento zmýdelnění	21,2	22,0	23,8	25,8	28,4	34,2



Obr. 1.

** Hydroxyd vápenatý byl již navržen k zmýdelňování acetátových vláken. H. Dreyfus¹⁾ impregnuje předtím hydroxydem vápenatým a okamžitě je podrobí působení vyšší teploty. K zmýdelnění dojde během rychlého sušení. Tento způsob vede k nestejnoměrnému zmýdelňování a k značnému mštinu poškození vláken.

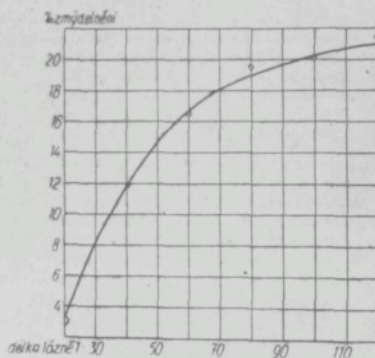
Chceme-li dále chránit zmýdelňování vláken z celulosových esterů v přítomnosti vláken citlivých k alkalii, a to při 40° právě potřebným množstvím hydroxydu alkalických zemin za přísady ekvivalentního množství normální alkalické soli.

Vzhledem k nepatrné rozpustnosti CaO ve vodě (při 20° 1,31 g/l, při 60° 0,88 g/l) pracovali jsme v této serii s vápenným mlékem. Dosažené procento zmýdelnění je však zbytečně vysoké a práce s vápenným mlékem je zvláště při krátké lázni nepřijemná. Jak je však patrné z grafu, je průběh křivky pozvolný, zatím co u louhu sodného je křivka strmá.^{1), 2)}

Z těchto důvodů jsme se rozhodli pracovat dále s nasyceným roztokem Ca (OH)₂ s vápennou vodou. Nejprve jsme sledovali vliv množství použité vápenné vody na stupeň zmýdelnění acetátového hedvábí při 65° po 30 min. Výsledky jsou uvedeny v tab. II a znázorněny grafem 2.

Tabulka II.

délka lázně vápenné vody 1:	20	40	60	80	100	120
odpovídá % CaO na váhu vlákna	2,62	5,24	7,86	10,5	13,1	15,7
CH ₃ COOH %	55,35	50,34	47,68	45,96	45,62	44,82
procento zmýdelnění	3,1	11,8	16,5	19,5	20,1	21,5



Obr. 2.

Vápenná voda byla odměřována za studena. Při zahřátí na zmýdelňovací teplotu vyloučilo se nepatrné množství Ca(OH)₂. Sledina byla tak jemná, že to v další práci nevadilo; ostatně nepatrný zákal během zmýdelňování se postupně strácel v té míře, v jaké se rozpuštěný hydroxyd spotřebovával ke zmýdelnění.

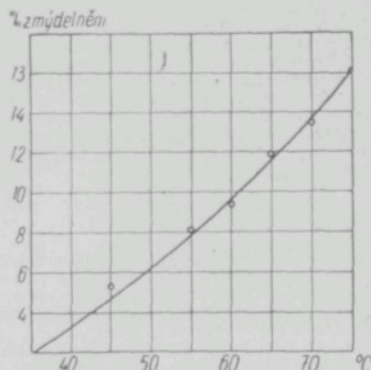
Průběh křivky ve srovnání s NaOH^{1), 2)} není opět strmý; dá se předpokládat, že zmýdelnění by dosáhlo 25 % teprve při použití velmi dlouhé lázně. Pro stupeň zmýdelnění se zdá být nejvhodnější lázeň 1 : 40, což je výhodné i pro pracovní strážce (hašple), i pro zajištění dobré stejnoměrnosti zmýdelnění.¹²⁾

Proto jsme při studiu vlivu teploty na stupeň zmý-

delnění pracovali se stejně dlouhou lázní po dobu 30 min. Výsledky jsou sestaveny v tabulce III a znázorněny grafem 3.

Tabulka III.

t °C	35	45	55	60	65	70	75
CH ₃ COOH %	55,94	54,10	52,48	51,72	50,34	49,40	47,95
procento zmýdelnění	2,0	5,3	8,1	9,4	11,8	13,5	16,0



Obr. 3.

Podle tabulky, grafu a výsledků vybarvovacích a mechanických zkoušek je patrné, že nejvhodnější teplota zmýdelňovací za výše uvedených podmínek je 60°. Pro praxi je však důležité, že dobré vybarvovací schopnosti a vyhovujících mechanických vlastností lze dosáhnout i při teplotě 55° a 65°. V tomto rozmezí může tedy teplota kolísat.

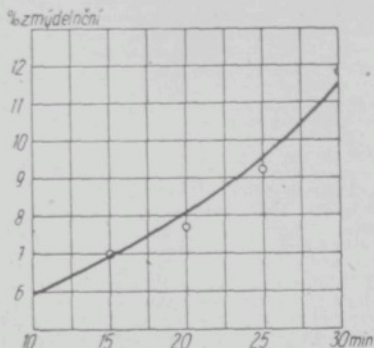
Při studiu vlivu doby zmýdelňování na stupeň zmýdelnění jsme pracovali opět při délce lázně 1 : 40 a teplotě 65°. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. IV (graf č. 4).

Tabulka IV.

čas v min.	10	15	20	25	30
CH ₃ COOH %	53,73	53,11	52,73	51,85	50,34
procento zmýdel.	5,9	7,0	7,7	9,2	11,8

Optimálního zmýdelnění, které dává nepoškozený produkt stejně příbuzný k substantivním barvivům jako viskosové hedvábí, dosáhneme za uvedených podmínek, ať zkrátíme dobu zmýdelňování na 15 min. nebo ji prodloužíme na 30 min.

Povlnost křivek ve všech seriích ukazuje, že je možno provádět částečné zmýdelnění hydroxydem vápenatým za minimální kontroly, neboť materiál se

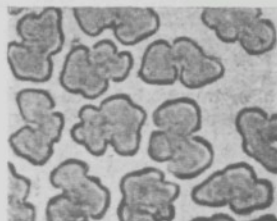


Obr. 4.

nepoškodí ani při poměrně hrubém zanedbání pracovních podmínek. Těto záruky se nemůže dosáhnout při použití NaOH jako zmýdelňovacího činidla.^{1), 2)}

Substantivními barvivy acetaťové hedvábí (nezmýdelněné), jehož jsme použili, vůbec se nevybarvovalo, ba ani se nečpínalo. U zmýdelněných vláken jsme pozorovali vzrůst příbuznosti k substantivním barvivům se stoupajícím stupněm zmýdelnění. Vzorky s 8 až 12procentním zmýdelněním natahovaly přímé barvivo v téže sytosti a odstínu jako viskosové hedvábí (nematované) Td 125/50/2,5. Acetaťové hedvábí s 20procentním zmýdelněním se vybarvuje na sytější odstín.

Protože v žádném případě neklesl u našich pokusů obsah kyseliny octové v acetaťovém hedvábí na 29,43 % [což odpovídá monoacetátu³⁾] a na nižší procento, nemohli jsme potvrdit objev Rossetův a Parisův, že afinita k substantivním barvivům prochází zde maximem^{3), 5), 8)}. Na mikroskopických fezech vybarvených a částečně zmýdelněných vzorků (obr. 5) je však patrna mezivrstva, jejíž odstín je



Obr. 5. Příčný řez acetaťovým hedvábím (zvětšeno 500krát).

sytější než odstín vnější vrstvy, složené z celulosy úplně desacetylované; to potvrzuje, že meziprodukty desacetylace, získané heterogenním zmýdelněním (částečné zmýdelnění acetaťů celulosy) mají větší afinitu k primým barvivům než úplně desacetylovaná celuloza^{3), 5)}.

Barvivy *cellitonového* typu se nezmýdelněné hedvábi nejvíce vybarvuje, avšak materiál zmýdelněný do 3 % má odstín přibližně stejný. Zřetelný rozdíl v sytosti vybarvení je možno u této skupiny barviv pozorovat teprve na vláknech, zmýdelněných nad 12 %, avšak i zde je vybarvení poměrně velmi syté. U acátových vláken není možno dosáhnout snížení přibuznosti k barvivům *cellitonového* typu nehomogenním alkalickým zmýdelněním⁹⁾ do nižších stupňů. Je to v souladu s teorií vybarvování acátového hedvábi: regenerovaná celuloza na povrchu vlákna není s to zabránit tvorbě tuhého roztohu barviva v acetylcelulose, neboť poměrně značné ztžobtná. Na mikroskopických příčných řezech je zřetelné patrné, že střed je obarven *cellitonovým* barvivem i u různě zmýdelněných vzorků stále stejně intenzivně, vybarvení pak k okrajům slabne, až na povrchu je vlákénko nezbarveno. Zesvětlení odstínů u více zmýdelněných acátových vláken je způsobeno zesílením této nezbarvené povrchové části vlákna, jež překrývá intenzivně vybarvený střed bezbarvou, resp. bílou vrstvou, a současně ztenčením zbarvené střední části.

Předběžné pokusy prokázaly, že vybarvování acátových vláken přímým barvivem za *současného* zmýdelnění¹²⁾ vápennou vodou je dobře proveditelné.

Část experimentální.

Acátové hedvábi, které jsme již dříve charakterisovali, upravili jsme pro zkoušky do přádek váhy 2,5 g. Obsah kyseliny octové ve vzorcích jsme vždy stanovili metodou Knoevenagel-Königovou.¹⁰⁾

Zásobní nasycený roztok CaO l. č. v obvyklé vodě jsme uchovávali v zabroušené lékovce. Zmýdelňování jsme prováděli na vodní lázni v Erlenmeyerových baňkách; přádek (suchá, předem nesmočená), jsme vkládali do baňky vždy až při pracovní teplotě. Po skončení zmýdelnění prali jsme vzorky velkým množstvím tekoucí studené obyčejné vody a sušili je vyvěšením na vzduchu.

Zvolili jsme 2procentní vybarvení přímými barvivy [na př. diaminovou čistou modří FF (IG)] při dělce lázně 1 : 40. Barvili jsme za přísady 5 % Glauberovy soli 30 min. při 65°.

U barviv *cellitonového* typu [na př. *Cellitonová* stálá modř FR (IG)] pracovali jsme s týž procentem vybarvení a za stejných podmínek jako u substitutních barviv, avšak bez přísad do barvicí lázně.

Ostatní pokusné podmínky vyplývají z textu všeobecné části.

Závěr.

Stupeň zmýdelnění vodným hydroxydem vápenatým je proti louhu sodnému za stejných podmínek obecně daleko menší, avšak pro barvení acátových vláken přímými barvivy plně dostačující. Hydroxyd vápenatý působí desacetylačně v závislosti na teplotě, době a množství použitém i v rovnání s louhem sodným mírněji, takže lze snadno pracovat tak, aby pevnost vlákna ani za mokra nebyla takřka dotčena.

Málo rozpustnost hydroxydu vápenatého ve vodě umožňuje, že zmýdelňovací činidlo se nemusí vážit a že zmýdelňovací nádobu lze vhodně upravit tak, aby

v lázni byl stále přítomen nerozpuštěný hydroxyd vápenatý, který přechází do roztoku tou měrou, jak se ze svého nasyceného roztoku spotřebovává ke zmýdelnění. Experimentálně jsme dokázali, že tato skutečnost umožňuje pracovat velmi dlouhou dobu na *staré lázni* při konstantní koncentraci.

Při nepřesném dodržení zmýdelňovacího předpisu nemůže zdaleka tak snadno dojít k poškození výrobku, jako tomu bývá u louhu sodného. Vliv teploty a doby zmýdelňování vápennou vodou při dělce lázně 1 : 40 je totiž poměrně malý a při rozumných odchylkách od optimálních podmínek kolísá stupeň zmýdelnění jen o několik málo procent (viz graf č. 3 a 4). Postačí, aby provozu byly udány přibližné pracovní podmínky pro používané zboží, vzhledem ke druhu vlákna, počtu fibril, stupni orientace [menší stupeň zmýdelnění vykazuje více orientované vlákno⁴⁾], poměr u amorfního a krystalického podílu [interkrystalické části vlákna jsou přístupnější zmýdelnění a atakovány dříve než krystalické podíly⁷⁾], počtu zákrutů přize, dostavě a tkaniny a pod. Podmínky se stanoví podle tabulek a grafů, zhotovených v laboratoři jednou provždy.

Zmýdelňování acátových vláken hydroxydem vápenatým je velmi snadnou a vždy reprodukovatelnou operací, při které se nemůže získávat jedinou málo zmýdelněnou a po druhé příliš zmýdelněnou produkt.

Zmýdelnění probíhá, jak prokazují vybarvovací zkoušky a mikroskopické řezy, zcela stejnoměrně. Pro barvení substantivními barvivy dostačuje 7—12procentní zmýdelnění, kterým není afinita k *cellitonovým* barvivům téměř vůbec dotčena. Nenatrné stopy vápníku, dokazatelé jen spektroskopicky, nesníží ani po delší době pevnost vlákna, omak, lesk a pod.; rovněž odstín se u vybarvených vzorků nekali. Chceme-li, můžeme ostatně vápník a vlákna zcela odstranit působením zředěné kyseliny octové.¹⁰⁾

Je možno zmýdelňovat i za použití tvrdé vody. Vzhledem k ceně vápní se zmýdelňovací operace proti louhu značně zlevňuje.

Otázkou, kterou mohou vyřešit jen další, hlavně poloprovodní zkoušky, je, zda se dá zmýdelnění použít také u krepových artiklů. W. Zeiger¹⁵⁾ poznamenává, že při zmýdelňování louhem sodným to není možné, neboť výrobek se značně sráží.

Literatura.

1. V. Felix, Chem. technologie textilní, kniha I, Praha 1952.
2. C. E. Bachelder a J. Amer. Dyest. Rep. 36, P64 (1947).
3. J. Rosset, R. Paris, Compt. rend. 226, 663 (1948).
4. F. Howlett, E. Martin, J. Textile Inst. 38, T 212 (1947).
5. J. Rosset, R. Paris, Bull. soc. chim. France 1950, 334.
6. P. K. Choudhury, S. R. Palit, J. Sci. Ind. Research 10B, 110, (1951).
7. D. Vermaas, P. H. Hermans, J. Polymer Sci. 2, 397 (1947).
8. J. Rosset, R. Paris, Compt. rend. 231, 1486 (1950).
9. T. Araki, S. Tadenuma, J. Soc. Chem. Ind. Japan 45, 147 (1942).
10. E. Knoevenagel, E. König, Z. angew. Chem. 27, 505 (1914).
11. E. Knoevenagel, E. König, Zellulosechemie 3, 119 (1922).
12. L. Diserens, Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe, sv. II., Basilej 1949, str. 291 až 300.
13. U. S. 2,049,431 (4. VIII. 1936).
14. H. Dreyfus, 14. Fr. P. 913,775.
15. W. Zeiger, Textil- und Faserstofftechnik 3 (1953), 518.
16. Fr. P. 590,738 (1924).

677.464.021.9

667.356

Aplikace sirných barviv na sílon

JIRÍ RAIS a ZBYNĚK BEZOUŠKA, Vysoká škola chemická, Praha

607.47-43

Uvod

Sírná barviva se v barvivství polyamidických vláken neuplatňují.¹⁾ Horsfall a Lawrie²⁾ uvádějí, že nejsou substantivní k nylonu. Frühe³⁾ sírná barviva na Perlon L nedoporučuje. Některá z nich jsou silně citlivá k vadám materiálu, způsobeným fyzikálními nerovnoměrnostmi vlákna.⁴⁾ Při popisu vybarvování polyamidických vláken jednotlivými skupinami barviv obvykle autoři o sirných barvivech nepojednávají,⁵⁾ i když se obšírně zabývají kypovými barvivy.

Průzkum vybarvování sílonu sirnými barvivy jsme provedli proto, že uvažovaná barviva jsou levná a že se u nás vyrábějí. Výsledky, kterých jsme dosáhli, nebyly tak negativní, jak uvádí dosavadní literatura.⁶⁾

Část všeobecná

Především nutno zdůraznit, že ve všech případech výšle vybarvení na sílonu čistší než na bavlně, v některých případech dokonce neporovnatelně čistší. Odstín samozřejmě vykazuje proti bavlně jisté, i když ne podstatné skreslení. Ve většině případů pak při použití téže koncentrace barviva výšle vybarvení na sílonovém vlákně slabší. Je to v soulase s tím, že alkalické leucosoloučiny mají malou schopnost difundovat do nylonu.⁷⁾

Za závažný považujeme poznatek, že barvivské vlastnosti sirných barviv při jejich aplikaci na sílonové vlákno úzce souvisí se stupněm jejich krvíivosti do vody. Proto jsme si při pokusech používaná barviva rozdělili (podle jednoduchých zkumavkových zkoušek) na dvě skupiny:

- I. Barviva ve vodě prakticky nerozpustná,
- II. Barviva ve vodě částečně rozpustná.

Do první skupiny patří na příklad Sulfogenová černá T extra, Sulfogenová oranž R, Sulfogenová hněd RS (ChS), Pyrolová černá (L) a jiné.⁸⁾

Druhou skupinu reprezentují Immediální indon IBN konc. (IG), Immediální zelená BB extra (C), Sulfogenová žlutá 5G (By) a j.⁹⁾ Mezi oběma skupinami figuruje na př. Katigenová violet BR (By), která krvíí do horké vody (velejemně rozetřené barvivo krvíí nepatrně i do studené vody) a při aplikaci za vyšší teploty se chová jako barvivo druhé skupiny.

Již normální srovnávací vybarvení podle předpisu k barvení bavlněného materiálu tyto skupiny od sebe ostře odliší. Barviva ve vodě nerozpustná poskytují na sílonovém vlákně neporovnatelně slabší vybarvení než na vlákně bavlněném. Se stoupajícím procentem vybarvení stoupá intenzita odstínu jen velmi zvolna a do jisté mezí. Tak na př. 10% vybarvení Sulfogenovou černou T extra na sílonu nedosahuje ještě intenzity 1% vybarvení týž barvivem na bavlněné přízi. Potměnění v černě nelze vůbec sirnikovým způsobem dosáhnout, což platí i pro Pyrolovou černu. U Sulfogenové hnědi RS a Sulfogenové oranže R je nutno použít téměř desetinásobného množství barviva, aby se dosáhlo stejné síly vybarvení jako na bavlně. U Katigenové violeti stačí však již trojnásobné množství.

Skupina barviv částečně ve vodě rozpustných vybarvuje sílon přibližně stejně silně jako bavlněnou přízi, někdy i silněji, a to zvláště při výšeprocentním vybarvení. Tak na př. 10% Immediálního indonu IBN konc. vychází o málo silněji než na bavlněné přízi.

Ostín vybarvení u skupiny barviv ve vodě částečně rozpustných je na sílonové pleteně mnohem jas-

nější než na bavlněné přízi. Zvláště krásné vychází Sulfogenová žlutá 5G. U barviv první skupiny se odstín vybarvení do takového stupně nečistí.

Vyčerpání lázně je při použití nerozpustných barviv velmi neapatné (je vlastně ztelné jen u nízkoprocentních vybarvení), u druhé skupiny dobrý. O mák vybarvení netrpí. Egalizační schopnost obou skupin na sílonu je velmi dobrá, mnohem lepší než na bavlněném materiálu. Ani při velmi krátké době vybarvovací a při použití velmi krátké lázně není vybarvení neegalní. Mohli jsme však potvrdit poznatek, že některá sírná barviva nemají příslušnou schopnost zakrývat vady a nerovnoměrnosti polyamidických vláken (způsobené kolísáním titru, nestejným stupněm orientace a obsahem monomeru, mechanickými vlivy, na př. poškrábáním povrchu a pod.).

Délka lázně má při vybarvování sílonu sirnými barvivy klasickým způsobem značný vliv na sílu vybarvení, a to zvláště u nerozpustných barviv. Přesto však se u Sulfogenové černé T extra ani při použití krátké lázně (1:15) a velkého množství barviva (35%) nedosáhne potměnění v černě, nýbrž jen v intenzitě šed a lázně se vyčerpá pouze nepatrně.

Intenzitu vybarvení také silně ovlivňuje vybarvovací teplota, a to u barviv obou tříd. Obecně samozřejmě se stoupající teplotou přibývá odstínu na síle. Největšího vybarvení se však nedosáhne za varu, nýbrž při teplotě o něco nižší (teplota vroucí vodní lázně). Za varu se barvivo nepatrně a vlákně svalu. Vyčerpání lázně u rozpustných barviv se stoupající teplotou roste, u nerozpustných není ani při vyšších teplotách téměř ztelné (zvláště při výšeprocentním vybarvení).

Velmi zajímavý je vliv vybarvovací doby na intenzitu vybarvení. U nerozpustných barviv totiž a dobou (do 8–12 hodin) stále síla vybarvení stoupá, a to proti kratším časovým interválům (méně než 60 minut) značně.

Je to důkazem toho, že barevné částice difundují do vlákna pomalu a že většina jich je asociována ve větší celky, které se postupně, jak se z roztoku odčerpávají částice optimální velikosti, rozpadávají. V soulase s tím stoupá s dobou vybarvovací u nerozpustných barviv i vyčerpání lázně, byť jen velmi zvolna.

U částečně rozpustných barviv se naproti tomu dostavuje rovnováha mezi barvivem v lázni a na vlákně rychle; již po 40 minutách vybarvování se dosáhne intenzity, která se prodlužováním vybarvovací doby prakticky nemění. Samozřejmě, že ani vyčerpání lázně prodlužováním vybarvovací doby nad 40 minut již ztelně nestoupá. Závažné je, že již v jedné minutě se při 90–95% dosáhne barvivy druhé skupiny poměrně velmi intenzivního egálního vybarvení. Sílon se totiž v sirnikové (právě tak jako v hydrosulfitové a rongalitové) kypě při obvyklé vybarvovací teplotě okamžitě smáčí a přijímá barvivo velmi rovnoměrně, takže není možno pozorovat žádnou neegalnost, způsobenou rychlým nasáknutím barviva na vlákno. Případná pruhovitost materiálu se při krátkodobém vybarvování neprojevuje o nic více, než při dlouhé vybarvovací době (viz egalizační schopnost).

Vliv přísadky elektrolytu do vybarvovací lázně opět ostře odlišuje obě uvažované skupiny sirných barviv.

U barviv částečně rozpustných roste intenzita vybarvení se stoupajícím přísadkem elektrolytu (až asi do 200% Glauberovy soli), odstín se však postupně kalli (optimum asi při 25%). Kuchyňská sůl v 0,4% srovnání množství má přibližně stejný vliv.

U nerozpustných barviv se přísadkem elektrolytu ztelně nemění jasnost odstínu ani jeho síla. S touto nečitlivostí k soli při vybarvování polyamidových vláken se setkáváme i u rozpustných acetaťových bar-

¹⁾ L. Dickerová uvádí, že v barvivství nylonu jsou sírná barviva méně zajímavá, ježto dávají vybarvení jen nedostatečné.

²⁾ Výsledek je na př. francouzský patent 806.232.4)

viv, u kyselých a přírodních barviv.) U námi uvažovaných barviv je to zvláštní úkaz vzhledem k tomu, co bylo řečeno při studiu vlivu vybarvovací doby. Dá se vysvětlit předpokladem, že polydisperzní systém sítěných barviv první skupiny není (alespoň v dostatečně širokém rozsahu) měnitelný přísádkem elektrolytu.

Přidávek elektrolytu nemá také zmatečný vliv na zgalisaci.

Vliv množství sírnicku, použitého k rozpouštění barviva. U barviv částečně rozpustných nejlépe vyhovuje to množství, které je udáno pro barvení bavlněného materiálu. Při použití jiného množství, ať většího nebo menšího, vychází odstín slabší a kalnější a barvivo hůře zgalisuje.

U barviv nerozpustných se stoupající koncentrací sírnicku intenzita vybarvení poněkud roste. Podstatného zvýšení síly vybarvení není však možno dosáhnout ani značným přebytkem sírnicku. Nutným předpokladem pro úspěšnější aplikaci sírnických barviv první skupiny na sílon je změna kypovačích podmínek, podobná jako tomu je při vybarvování Hydronovou modří G (C)¹² a jak je to také doporučeno již ve zmíněném patentu.¹³

Hydronová modř, jak známo, zaujímá zvláštní postavení mezi sírnickými barvivy; je málo rozpustná v sírnicku sodném, pročesá se aplikuje s hydrosulfitové kyp. Je na přechodu k barvivům kypovým. Ve vodě je Hydronová modř nerozpustná, patří tedy do naší I. skupiny. Barvířsky se však (aplikována normálně, t. j. s hydrosulfitové kyp, jako na bavlněnou přízi) chová úplně jako barvivo II. skupiny a platí o ní totéž, co zde bylo řečeno o barvivěch ve vodě částečně rozpustných.

Podobně i ostatní nerozpustná sírnická barviva, vybarvovaná hydrosulfitovým postupem, poskytla mnohem lepší výsledky než při práci se sírnickovou kypou. Dalšího zlepšení jsme dosáhli použitím rongalit-hydrosulfitové a rongalitové kypy. Pracovali jsme podle předpisů pro kypová barviva¹⁴, ¹⁵, ¹⁶. Odstíny značně potměněly a vyčerpání lázně se zlepšilo. U Sulfogenové černé T extra lze tímto způsobem dosáhnout černé, a to asi trojnásobným množstvím barviva, nutným pro bavlněnou přízi.

Jště lepších výsledků se dosáhne snížením pH kypy přidáváním kyseliny mravenčí až na hodnotu 5 [podle ¹⁷].

Rongalitem, právě tak jako hydrosulfitem, dochází k hlubší redukci sírnického barviva, o čemž svědčí rozdíl ve zbarvení kyp rongalitových a hydrosulfitových na jedné a sírnickových na druhé straně. *Žlutá zmléná Sulfogenová čerň* má sírnickovou kypu černozelenou, zatím co rongalitová nebo hydrosulfitová je žlutá až žlutohnědá. Můžeme předpokládat, že tyto kypy jsou jemnější disperzi, což vede k snadnějšímu proniku do vláken.

Při práci s hydrosulfitovou kypou nad 70° trpí omak sílonu a snadno vznikají otisky. Rongalitem¹⁸ má tu výhodu, že je možno s ním pracovat i při teplotě 90–95°, při níž se dosáhne o málo sytějšího vybarvení než hydrosulfitem při 70°, aniž trpí omak pleteniny. Uvedený nedostatek hydrosulfitu se neprojevuje, nahradil-li se určitá jeho část rongalitem.

V další práci jsme se zabývali myšlenkou rozšíření palety sírnických barviv na sílon tím, že jsme se snažili z rozpustnosti čtenější nerozpustná barviva, převést je do skupiny druhé, barviv částečně rozpustných, které, jak vyplývá z předchozího, dávají dobré výsledky normálním vybarvovacím postupem. Důvodem krvácivosti nebo částečné až úplné rozpustnosti sírnických barviv (při čemž nebereme samozřejmě v úvahu lyosulfonová, imedialleuko- a podobná barviva, ani kypocely sírnických barviv) jsou povaha výchozího produktu a podmínky přípravy.¹⁹

Setkáme se na př. s těmito typy:

a) barvivo bylo připraveno ze sloučeniny, obsahující více než jeden hydrofilní pomocný řetězec (případ Sulfogenové žluté DG);

b) barvivo bylo připraveno z meziproduktu, obsahujícího sulfoskupinu (případ Immedialní zelené BH extra);

c) leukoderm barviva, získaná při přípravě byla na svých některých aminoskupinách a sulhydrilových

skupinách karboxymethylována, neboť typicky byla oxydována a izolována barviva (případ Immedialního indenu IBN kone).

Zjistili jsme, že na tento třetí typ lze převést většinu nerozpustných sírnických barviv a to povalením jejich leukosločeniny s kyselinou chlorovodovou. Produkti nechtějí nutno po této operaci oxydovat a takto modifikovaná sírnická barviva lze izolovat; je možno vybarvovat přímo reakční směsí a oxydaci dosáhnout proběhnutím na vlákně. Tímto způsobem se dosáhne u barviva I. skupiny téhož efektu na sílonu jako barvivem II. skupiny.

Jestliže sírnické barvivo obsahuje více aminoskupin, pak není nutno podobit karboxymethylaci jeho leukosločeninu, nýbrž přímo barvivo. Produkti se rovněž nemusí izolovat; kypování je možno provést přímo s reakční směsí a ihned vybarvovat. Tímto způsobem se dosáhne na př. 12 % Sulfogenové černé T extra (konstituci, odvoďující snadnost karboxymethylace, uvádí H. Hiyama)²⁰ sírnickovým způsobem černě na sílonu.

S analogickým případem modifikace sírnických barviv se setkáváme v patentní literatuře.²¹ Přesvědčili jsme se na sírnická barviva komplexem $AlCl_3 \cdot 3H_2O$, změnil se tak, že je lze aplikovat na nylon obvyčejným způsobem.

Mokrě stálostí sírnických barviv na sílonu jsou celkem shodné se stálostí na bavlněné přízi. Opakovaným praním rovněž zvolna „zacházejí“, avšak v tom smyslu, že zvlášť, nekali se, nýbrž naopak se jasní. Z příslušného šlého materiálu neupíná bavlnu (nebo jen výtlaček), na vlnu však sotva smetnou až málo kvácejí. Ustálování dvojnásobkem a modrou skalici mokré stálosti nespěšuje.

Stálostí na světlo jsou jen střední hodnoty, což se vysvětluje (u kypových barviv) tím, že ve vlákně nejsou, tak jako je tomu u celulosového materiálu, v krystalickém stavu.²² Stálost na světlo může být zvýšena srovnáním polyamidu parou, vybarvení se tím však zhorší stálost v otevři. Krystalický podíl pigmentových částeček se totiž bohatněm zvyšuje. Velké částice jsou odolnější vůči světlu, avšak ne proti mechanickému působení.²³

Pevnost sílonu se vybarvením sírnickými barvivy nemiňuje o nic více, než při vybarvování příjmími, kyselinými a acetatovými barvivy.

Část experimentální

Průzkum aplikace sírnických barviv na sílon jsme prováděli vybarvováním sílonové pleteniny, vyrobené z příze o T_d 45/10/4,5; 660 g/m. Pletenina měla tvar nekonečné punčochy, na níž byly v pravidelných vzdálenostech kolmo k podélné ose vynesčena oka, oddávající části o váze přibližně 1 g. Pletenina byla slabounce nažloutlá; tento nádech se dal snadno odstranit mydlením (5 g jádřového mýdla v litru) za varu. K vybarvování byl však úmyslně používán vzorek původní, nemýdlený a nesmočený.

Pracovali jsme běžnou laboratorní barvířskou technikou, t. j. systémem zásobních roztoků, za použití změkčené vody, ve vysokých skleněných kádinkách na glycerinové lázni. Poměr lázně jsme dodržovali 1:50 (samostatně a vylímkou těch seril, kde se zjišťoval jeho vliv na vybarvení). Jinak jsme přesně dodržovali předpisy uvedené ve vzorníku pro to které barvivo. Po vybarvení jsme vzorky důkladně prali studenou vodou. Polovinu vzorků jsme potom podobili oxydaci H_2O_2 , ustálení octanem sodným, působení $K_2Cr_2O_7$ a $CaSO_4$ avšak nebohod, bylo-li to předepsáno; vzhled a stálost vybarvených vláken těmito dodatečnými působeními nebyly ověřovány.

Jednotlivé studie, které jsme provedli, jsou patrné z textu všeobecné části.

Notice

Na sílon je možno s úspěchem aplikovat sírnická barviva a to zvláště ta, která částečně kvácejí do vody. Barviva ve vodě nerozpustná pronikají do sílonové vlákně velmi pomalu a při použití obvyklých vybarvovacích postupů v praxi dávají velmi slabá vybarvení i jimi je však možno dosáhnout značných vy-

alefdu, apšikujeme-li je z hydrosulfidové a zvlášte z ronalitové kypy pri teplotách 90–95° za prípadného znížení pH lazné,¹⁴⁾ nebo modifikujeme-li je karboxymethylací.

Nutno připomenout, že mimo toho lze polyamidová vlákna vybarvit sřnnými barvami při teplotách nad 100 °C z roztoků nebo disperzí ve výševroucích organických rozpouštělech.¹⁵⁾

O dttin sřnných barviv vychází na sílonu daleko jasněji než na bavlněné přízi. Mokré stálosti jsou výborné až velmi dobré, stálosti na světlo střední. Egalizační mohutnost sřnných barviv na sílonu je velmi dobrá, některá z nich však jsou citlivá k nerovnoměrnostem sílonového vlákna.

K evnost sílonu vybarvením sřnnými barvami ne-trpí.

Literatura: ¹⁾ A. Serebrjakov, V. Berežina, *Tekstil. Promysl.* 10, 31 (1950). ²⁾ R. B. Horsfall, L. G. Lawrie, *The Dyeing of Textile Fibres*, Londn 1946. ³⁾ G. Fröh, *Tekstil. Praxis* 4, 463 (1949). ⁴⁾ G. T. Douglas, *JSDC* 61, 133 (1951); *Amer. Dyest. Rep.* 40, P 122 (1951); *Text. Ind.* 114, 143, 181, 182 (1950). ⁵⁾ Schults-Lehmann, *Farbstofftabellen*, Lipsko 1931, 6, 1077, 1083, 1113, 1100, 1117. ⁶⁾ J. Rais, T. O. 48, 168 (1950). ⁷⁾ Vzorňky: *Katigenfarben auf Baumwollstoff (By): Schwefelfarbstoffe auf Baumwollgarn (IG 191/C): Sulfogenarbstoffe (CHS): Immediální barviva (IG).* ⁸⁾ BP 534085. ⁹⁾ E. Köster, *Textil-Praxis* 4, 290 (1949). ¹⁰⁾ O. Lange, *Die Schwefelfarbstoffe*, Lipsko 1912. ¹¹⁾ H. Miyama, *J. Chem. Soc. Japan* 51, 97 (1948). ¹²⁾ U. S. 2 369 666 z 20. 11. 1945. ¹³⁾ A. K. Saville, *Am. Dyest. Rep.* 33, 51 28 (1946). ¹⁴⁾ L. Dierens, *Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe*, díl I, sv. 2, Basilej 1946. ¹⁵⁾ P. P. 806 222 (IG) z 2. VIII. 1944. ¹⁶⁾ DRP 738.763, Schw. P. 230.892 (Rhodacetat).

Koloristické vlastnosti metalizovaných farbív (chromolánové farbívá)

T. ROBINSON, Výskumné laboratórium pri n. p. SLOVENA, Žilina.

667.245.6

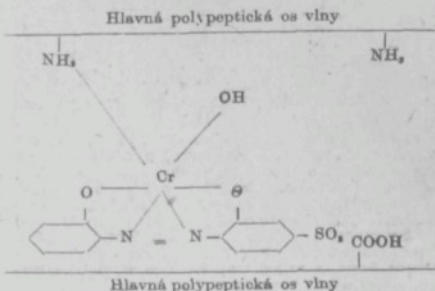
Metalizované farbívá prichádzajú do obehu pod rôznymi označeniami, ako: Neolanové, Palatinecht, Chromacyl, Carbolan, Calcofast, Vitrolan, Tetroxan a pod. Niekoľko rokov sú vyrábané už aj u nás, a to pod označením Chromolánové farbívá.

Väčšina týchto farbív sú chemicky chromové komplexy azových farbív, kde jedna molekula chrómu sa viaže s 1 molekulou farbiva. Hovoríme o t. zv. „1:1 komplexoch“ proti t. zv. 1:2 komplexom, kde 1 molekula chrómu reaguje s 2 molekulami farbiva. Tento zjav nastáva pri farbení a moridlovými farbivami pri chromovaní. Metalizované farbívá sa používajú s úspechom ku farbeniu vlny, hlavne v kusoch kde sa využíva ich veľmi dobrých stálosti, ktoré sú spojené s výbornou egalizáciou. Ďalej ku farbeniu koží, menej k farbeniu hodvábu a polyamidov.

Základný rozdiel medzi používaním metalizovaných a kyslých farbív spočíva vo zvýšenom množstve kyseliny, ktorú sa potrebuje pri farbení metalizovaných farbív. Pri farbení bielej vlny spolu so vzorkom vyfarbeným predtým metalizovaným farbivom sa pozoruje, že za varu prechádza z vyfarbeného vzoru na biely vzor o to viac farbiva, čím sa použije väčšej prísady kyseliny. Znamená to, že zvýšením prísady kyseliny sa zlepšuje egalizácia metalizovaného farbiva. Azofarbivo, z ktorého bolo príslušné metalizované farbivo odvodené sa chová bez chromového komplexu ako normálne kyslé farbivo. Migrácia tohto farbiva pred metalizovaním sa nezvyšuje prísadami väčších množstiev kyseliny sirovej.

Zavedenie chromového komplexu do molekuly farbiva mení teda podstatne farbiace vlastnosti slúčeniny. Pretože sa ale nemenia len koloristické vlastnosti, ale zvyšujú sa aj podstatne dosiahnuté stálosti, musí sa predpokladať, že chrom v komplexe hrá dôležitú úlohu aj pri fixácii farbiva na vlnu.

S teóriou farbenia vlny metalizovanými farbivami sa zaoberali hlavne Speakman, Ender, Müller, Valkó, Chvala a iní. Vychádzalo sa z predpokladu, že pri farbení s kyslými egalizačnými farbivami sa aktivujú za prítomnosti kyseliny aminové skupiny soľných väzieb vlny. Tieto aminové skupiny tvoria s farbivou kyselinou heteropolárne, soľné slúčeniny, teda vlastné vyfarbenie. Ender a Müller dokázali, že tieto reakcie prebiehajú aj medzi sulfo-skupinami metalizovaných farbív a medzi keratínom vlny. V tomto prípade prispúja ale aj ďalšia dôležitá reakcia, pri ktorej vstupujú niektoré bazické skupiny keratínu do 1:1 komplexu chrómu a farbiva. Valkó predpokladá, že chromový atóm v komplexe má schopnosť tvoriť koordináciu väzbu s určitými skupinami molekuly keratínu. Eisler predpokladá, že sa tu jedná o ťažko aktivovateľné, cyklicky viazané amino-skupiny histidínu a tryptofanu v keratíne. Sovetská odborná literatúra ilustruje tieto väzby nasledovne:



Stúpajúce množstvo kyseliny zvyšuje ionizáciu aminoskupiny a snižuje ionizáciu karboxylovej skupiny keratínu.

Vychádzajúc z tejto teórie nezávisia afinita metalizovaných farbív len na elektrostatickej väzbe medzi aminovou skupinou keratínu a sulfo-skupinou farbiva, ale závisia tiež na silách ktoré pôsobia medzi vlneným vláknom a chromovým komplexom. Zatiaľ čo pri obyčajných kyslých farbivách se stupňuje tvorenie soli prísadami kyselín, u metalizovaných farbív sa kyselinami zoslabujú koordinácie väzby. Tieto koordinácie väzby chromového komplexu majú väčší vliv na afinitu farbiva ku vláknu ako soľné väzby, pretože afinita a prísadami väčšieho množstva kyselín klesá. Celkovo bolo potvrdené že vlna tvorí s metalizovanými farbivami dve rôzne väzby:

1. Soľná väzba medzi voľnou kyselinou farbiva a vlnou.

2. Koordináciu (kovaľentnú) väzbu medzi komplexom farbiva a zásaditými skupinami vlny.

Tvorenie komplexu farbivo-vlna je možné len s nedisociovanými skupinami vlny. Preto práve zvýšené prísady kyseliny pri farbení brzdia vytahovanie farbiva, čím pôsobí egalizačne. Táto väzba, pokiaľ jej tvorenie sa znižuje so stúpajúcou koncentráciou vodíkových iónov, pretože sa súčasne zvyšuje ionizácia bazických skupín vlny.

Tieto dve reakcie prebiehajú teda v opačnom smere. Najdôležitejšie je zadržovanie tvorenia komplexov, pretože konečný stupeň afinity metalizovaného farbiva sa snižuje prísadami väčšieho množstva kyselín. Toto je dôvod preto vyššie prísady kyselín snižujú vytahováciu rýchlostí metalizovaných farbív.

Snižíť vytahováciu rýchlosť a tým súčasne zlepšovať egalizáciu metalizovaných farbív sa môže dosiahnuť aj používaním pomocných prostriedkov vybudovaných na základe etylenoxydových kondenzátov. Z našich výrobkov sa tu jedná o ERYGAL 0, ERYFOR 0. Zo zahra-

Výzkumný ústav
lýkových vláken
v Šumperku

I N F O R M A T I V N Í P Ř E H L E D

Čís. 12 1953

Šumperk, 30.12.1953

Vydává studijní a dokumentační oddělení Výzkumného ústavu lýkových vláken v Šumperku pro interní potřebu MLP a průmyslu lýkových vláken.

677.11.05134 : 667.2

Ing. Zdeněk Jínek, Dr. Ing. Jiří Rais:

VYBARVOVÁNÍ ZELENÉHO LNĚNÉHO PŘÁSTU SOUČASNĚ S JEHO CHEMICKÝM
ZUŠLECHTĚNÍM.

Jak známo, přást ze zeleného vlákna se nedá dopřádat bez předchozího chemického zušlechtění. Nenastává totiž žádný průtah, který je podmíněn rychlým a dobrým nabobtnáním pektinu a tím i uvolněním jemnějších vláken ze silných svazků (1/).

Chemickou úpravu zeleného lněného přástu řešil ve VÚLV Ing. F. Jarolímeček, a to s použitím alkalické vyvářky (1/, 2/). Chemické rozvláknění se dá spojit s barvením přástu. Ing. Jarolímeček uvádí ve svém závěrečném protokole (2/), že alkalická vyvářecí lázeň a přítomný redukční prostředek umožňuje použití kypových barviv a připomíná, že jsou použitelná také sirná barviva, případně i jiná.

Naším úkolem bylo propracovat tuto základní myšlenku, tj. vybarvit zelený lněný přást a současně ho chemicky rozvolnit. Pro zvládnutí tohoto úkolu byla dohodnuta velmi úzká spolupráce mezi Ústavem barvářství na Vysoké škole chemické v Praze a VÚLV

V Šumperku, který prováděl vlastní přípravu přástu na cívky a vyhodnocování "barevných vyvářek" po stránce vyřadatelnosti.

Je pochopitelné, že především bylo nutno thema poněkud zúžit.

Provedla to Hlavní správa průmyslu lýkových vláken MLP v Praze určením odstínů a skupin barviv, o které má naše výroba největší zájem dnes i pokud jde o výhled do budoucnosti. Jsou to tyto skupiny barviv a odstíny:

- 1/ kypová barviva: především modř (odstín RSN), dále zeleň, šed a žlut;
- 2/ sirná barviva: odstín khaki;
- 3/ naftoly AS- řady: červen. U vybarvení se požaduje stálost v otěru 4, v chloru 5. Příze, která je určena jako efektní do bílého zboží, nesmí samozřejmě krváčet.

Jako výchozí materiál nám byly s. Ing. Pachovským vybrány pro pokusy 2 partie nerošeného vlákna (tj. oddřevněný želený len nevochlovaný) vyrobené pokusně ve VÚLV v Šumperku (viz tab. 1). Podstatný rozdíl v materiálu spočíval především v délce vláken a jejich pevnosti, jinak byly u zpracovávaného vlákna jen menší difference v přirozeném zbarvení a lesku. Oba druhy byly v předpřádelně připraveny na přást pro číslo metrické 18.

Nejprve jsme serií předběžných zkoušek zjistili, jak se chovají barviva uvedených tří skupin přicházejících v úvahu za podmínek vyvářky (2/), které jsme museli samozřejmě přesně dodržet. Tyto zkoušky, prováděné na materiálu ve tvaru přástu bez cívky, v porcelánových barvířských pohárech v glycerinové lázni potvrdily, že současně s vyvářkou lze dosáhnout kvalitních vybarvení, že běžný přídavek elektrolytu nemá vliv na jeho jakost a že (u sirných barviv) rovněž dodatečné zpracování vybarvení roztokem octanu sodného

je bez znatelného vlivu.

Na základě těchto předběžných barevných vyvážek jsme také pro každou žádanou skupinu barviv vypracovali již přesný předpis pro práci s přástem, navinutým na nerezové civce.

Zelený materiál, upravený způsobem Ing. Pachovského jsme paralelně napředli předpřídacím strojem na speciální perforované nerezové cívky s čely, které jsou stejného tvaru jako normální dřevěné cívky, takže čela cívek zabraňují sesunutí materiálu. Barevné vyvážky tohoto zeleného materiálu jsme prováděli v laboratorním vyvážecím aparátu, do něhož se cívka pevně zasadí. Tento přístroj se skládá z vlastního vyvážecího prostoru a z čerpadla s měnitelným směrem cirkulující lázně, a je vytápěn nepřímo parou; zhotoven je z nerezového materiálu.

Na cívku bylo napředeno průměrně 350 g materiálu. Vyvážecí roztok obsahuje (2/) : 10 % NaOH na váhu materiálu, tj. 35 g;
1,5 % rongaluťi C (nebo jiného redukčního prostředku, např. hydrosulfitu), tj. 5,25 g;
ve vyvážecím aparátu se pracuje při poměru lázně 1: 9, tj. objemu 3 l 50 ml.

Je pochopitelné, že toto složení lázně (až na málo se měnící množství redukčního prostředku) jsme při barevných vyvážkách přesně dodržovali, právě tak, jako následující postup (2), 3)) .

Po rozpuštění a promíchání se lázeň zahřeje k bodu varu a napustí se do vyvážecího aparátu. Na to se ihned zapne cirkulační čerpadlo, přičemž se lázeň udržuje pomocí nepřímého zahřívání na teplotě 90 °. Vyváří se 90 min., směr sirkulace lázně se mění po 30 minutách.

Po skončené vyvážce je nutno materiál dobře proprat. Provádí se to tak, že se nejprve připouští horká voda, a to v takovém množství, kolik se odpadové odpouští. Během připouštění prací

vody i odpouštění je cirkulace lázně zapnuta, takže tlak na vinutí cívek nepřipustí uvolnění materiálu od horního čela cívky; tím je zabráněno obnažení otvorů perforace cívky, lázeň je tedy stále nucena procházet vinutím a nepodchází.

Teplotu prací vody postupně snižujeme, až dosáhneme normální teploty. Doba praní se ^ophybuje od 45 do 60 min. Dokonalost vyprání se kontroluje jednak reakcí prací vody, jednak reakcí samotného prástu na fenolftalein. V případě, že prást zadržuje malé množství alkalie, je nutno v praní pokračovat.

Po skončení vyvářky a vypírání se cívka vyjme z vyvářecího aparátu a materiál je po okapání (tedy bez odstřeďování nebo sušení) ihned schopen dopřádání na normálních dopřádacích strojích (2), (3), (4)).

Barevné vyvářky.

1) Aplikace indanthrenových barviv,

a) modř.

Lázeň pro barevnou vyvářku obsahovala:

10 % NaOH 35 g;

1,5 % hydrosiřičitanu sodného 5,25 g;

1,7 % Ostanové modře RSN (výrobek Spolku pro chemickou a hutní výrobu, np. Ústí nad Labem 5,95 g (5));

1 g Nekalu BX prášk. na litr 3,15 g.

Pracovní postup: Barvivo, rozmísené na kaši s Nekalem BX, bylo přidáno do 1 litru roztoku, obsahujícího veškeré množství hydro-sulfitu a louhu, teplého 50 °. Po dokonalém zkypování bylo zředěno na objem 3150 ml horkou vodou a zahřáto na 98°. Takto připravená lázeň byla vlita do vyvářecího přístroje a provedena normální vyvářka.

Pak následovalo praní 1/2 hod., mydlení 3,5 litry roztoku,

obsahujícího 1 g Na_2CO_3 a 2 g mýdla v litru, při teplotě blízké bodu varu po dobu 1/2 hod. a opět praní 1/2 hod.

Příze, vypředaná z takto zušlechtněného přástu, je egálně vybarvena (a dokonale probarvena) na tmavou, čistou modř.

b) zeleň, šed a žlut.

Těchto odstínů bylo dosaženo stejným pracovním postupem za použití příslušných indanthrenových barviv; tak např. velmi brilantního a sytého zeleného vybarvení bylo dosaženo pomocí 3 % Indanthrenové brilantní zeleně 4G v prášku (výrobce: IG). Tmavá šed byla získána za použití Indanthrenové šedi M v prášku (IG), a to již 0,5 % ním vybarvením. Indanthrenové žlutě nejsou s to zakrýt vlastní žlutavý odstín přástu. Tento způsob barvení je tedy možno použít jen pro střední a tmavé odstíny. Pro světlé by bylo nutno přást po vyvářce bělit a pak teprve b^ravit, což ovšem nepřináší žádné zvláštní výhody. Rovněž vypřádací schopnost přástu by mohla být zhoršena.

2) Aplikace sírných barviv (odstínu khaki).

Lázeň pro barevnou vyvářku obsahovala:

10 % NaOH 35 g;
7,5 % hydrosiřičitanu sodného .. 26,25 g;
10 % sírného barviva (6)) ... 35 g směsi, složené z 8,75 g
Immediální brilantní zeleně
B extra a 26,25 g sírné hnědi G
(vhodná směs byla určena pokusně);
1 g Nekalu BX prášk. na litr ... 3,15 g.

Pracovní postup byl stejný, jako u indanthérenových barviv. Sírník, jak patrně, byl ve vyvářecí a barvicí lázni nahrazen hydrosulfitem, soda ani Glauberova sůl nebyly přidány (6)).

Po normálně provedené vyvářce bylo barvení (podle směrnice

HSPLV) ustáleno takto: Po 30 min. praní byl při teplotě 70 - 80° přástem v aparátu protlačován roztok složení

1,5 % dvojchromanu draselného na váhu materiálu	5,25 g;
1 % síranu měďnatého	3,5 g;
3 % kyseliny octové 30 %ní	10,5 g;
0,6 % kyseliny mravenčí 85 %ní	2,1 g

(vše v objemu 3150 ml).

Po ustálení bylo důkladně 1/2 hod. vypráno studenou vodou.

Příze, vypředena z tohoto přástu, byla vybarvena na silný khaki odstín. Vybarvení vyhovuje požadavkům Hlavní správy průmyslu látkových vláken MLP v Praze.

3) Aplikace naftolů AS-řady (červená kombinace).

Vyvářecí lázeň obsahovala:

10 % NaOH	35 g;
1,5 % hydrosulfitu prášk.	5,25 g;
1,8 g naftolu AS-SW na liter ..	5,67 g;
3 g Nekalu BX prášk. na liter ..	9,45 g;

Pracovní postup: Naftol byl rozmísen na kaši s Nekalem (a vodou) a rozpuštěn v 250 ml vařící vody, obsahující část NaOH, potřebného na vyvářku, a to 5,8 g. Roztok vlit do vody, obsahující zbytek NaOH a doplněn na objem 3150 ml.

Vyvářeno bylo 90 min. při teplotě 98°. Směr cirkulace lázně byl měněn po 15 min.

Po vyvářce následovalo 5-timinutové praní studenou vodou, přičemž samozřejmě nesměla klesnout hladina v přístroji po čelo cívky.

Po ochlazení lázně na teplotu 10° byla přilévána za současného odpouštění prací vody takto připravná vyvíječící lázeň (roztok diaza) v objemu 6 litrů, až do úplné výměny prací vody vyvíječící lázní:

12 g Zásady pro stálou červen KB bylo rozmícháno do 400 ml ledové vody, okyseleno 13,2 ml HCl a za rychlého mechanického míchání bylo diazotováno 5,24 g dusitanu sodného, rozpuštěného v 10 ml ledové vody. Diazotace byla skončena za 30 min. Kyselost roztoku diaza byla potom otupena 10,08 g octanu sodného, rozpuštěného v 20 ml vody, a za účelem stabilisace byl přidán roztok 10,08 g síranu hlinitého v 50 ml vody, okyselený 10,08 g kyseliny octové 50 %ní. Po promíchání bylo přidáno 50 g NaCl na litr, tj. 300 g a doplněno na objem 6000 ml.

Kopulace na vlákne v aparátu byla prováděna 30 min, přičemž teplota nepřestoupila 12°.

Potom následovalo praní studenou vodou 30 min., mydlení 45° teplým roztokem, obsahujícím 1 g sody a 3 g mýdla v litru, opět 30 min a konečně závěrečné praní studenou vodou 30 min.

Příze, vypředená z takto zušlechtěného přástu, byla egálně vybarvena na sytou červen, kterou však poněkud prosvítá vlastní žlutavé zbarvení přástu. V porovnání ke vzorníku (7)) je odstín kalnější, což ovšem podmiňuje povaha materiálu, a slabší a nevyhovuje požadavkům HSPLV. V každém případě je však cenné dokonalé probarvení příze.

V dalších pokusech jsme se tudíž snažili docílit silnějšího vybarvení a zbavit odstín vlivu přirozeného zbarvení přástu.

Podařilo se nám to:

- a) zvýšením koncentrace obou komponent,
- b) zkrácením praní po alkalické vyvářce tak, aby naftol byl co nejméně seprávan,
- c) volbou jiné červené kombinace, s odstínem do modra, např.

Naftol AS-BO a Zásada pro stálou červen KB.

Závěr

Výsledky vypřadatelnosti zeleného lněného přástu, chemicky rozvolněného za současného vybarvení, jsou uvedeny v tabulce č. 1. Pokud lze z malého počtu pokusů (18) soudit, jsou přadičky, tj. co do počtu přetrhů na 10.000 m, nejméně výhodné naftoly AS řady. Je to pochopitelné, neboť na vlákne je prováděna ještě kopulace mimo impregnace.

Rozdíly v odětínech vybarvení, uvedené v poznámce (tab. č. 1), jsou způsobeny - což nutno zdůraznit - růzností procenta vybarvení a variací přísad k vyvářecí lázni, nikoli vadou vybarvovacího postupu nebo jeho nereprodukovatelností.

Souhrnné zhodnocení výsledků barevných vyvářek provedl VÚLV v Šumperku. V posudku (3) se praví, že pokusné serie barevných vyvářek lze považovat po stránce přádelnické za zcela uspokojivé, a to jak ve srovnání s údaji, které byly podchyceny při pokusech v r. 1952 (nebarevné vyvářky), tak i ve srovnání s průměrnými hodnotami normálního technologického postupu, tj. výroby příze z roseného či máčeného lnu. Kombinace vyvářky a vybarvení vlákna nemá nepříznivý vliv na postup spřádání. Příze z obou výchozích materiálů vykazují uspokojivé hodnoty co do pevnosti a tažnosti. Zjištěné nižší hodnoty u některých pokusných serií, pokud jde o pevnost a tažnost, odpovídají druhu materiálu a přádným podmínkám. S ohledem na laboratorní charakter chemického zušlechťení suroviny před spřádáním nutno připustit značné kolísání nestejnoměrnosti přízí u jednotlivých serií. Příze vykazují v porovnání s požadavky na přízi z normální výroby vysokou pevnost a je možno je označit jako osnovní, případně zvláštní. Vyhodnocení přízí podle vnějších vad těchto ^{malých} partií bylo by obtížné, přesto však bylo konstatováno, že příze s hlediska dalšího využití představují

naprosto hodnotný výrobek.

Z pokusů vyplývá, že vybarvování lněného přástu za podmínek
vyvážky je realizovatelné. Tímto novým pracovním postupem je možno
dosáhnout velmi dobrého a stálého probarvení příze, neboť je zde
výhodně barveno lněné vlákno v přástu; materiál v tomto stavu je
urovnaný a přes určitý zákrut, udržující přást v soudržnosti, se
chová jako by byl ve volném stavu (4), což dává záruku dobrého a
egálního probarvení, které při svém dosud používaném způsobu vybar-
vování již hotové příze působí potíže.

Vzhledem k laboratornímu rozsahu provedených zkoušek nelze
zatím stanovit další výhody, které vyplynou z tohoto postupu
barvení. Je možno předpokládat úsporu celého dosud používaného
barvicího procesu, úsporu chemikálií (v případě zpracování zele-
ného vlákna, vyžadujícího chemické zušlechťení, jsou náklady na
barvení rovny pouze ceně přidávaného barviva (4)), strojního
zařízení a pracovních sil. Tento barvicí postup je také možno
aplikovat na všechna vlákna, která se mokře dopřádají. Je zřejmé,
že tímto způsobem se dá docílit vybarvení příze jen na střední
a tmavé odstíny, neboť k vybarvování na světlé odstíny je nutno,
aby příze (nebo přást) byla vybělena.

K vybarvování, jak jsme ukázali, jsou zvláště vhodná barviva
sírná a kypová. Příze vybarvené těmito barvivy uvažovaným způsobem
by byly zvláště vhodné pro výrobu tkanin na pracovní pláště a
obleky ("modráky") a pro jiné hrubší druhy tkanin.

Nutným předpokladem pro zavedení vybarvování tímto způsobem
je především poloprvzní ověření postupu.

Literatura

- 1) F. Jarolínek, Inf. přehled VÚLV v Šumperku č. 4/53, str. 9
- 2) Závěrečný protokol výzkumného problému Zelen: Přímé zpracování zeleného stonku na vlákno (chem. část), VÚLV Šumperk 1952
- 3) Ing. Z. Jínek, Praktická část závěrečné státní zkoušky, Vysoká škola chemická, Praha 1953
- 4) Přihláška vynálezu č. 586 MLP z 6.VII.1953
- 5) Vzorník IG 714/C, Indanthrenová barviva na viskosovém hedvábí, vzorek čís. 53, tmavší vybarvení, vybarvovací předpis IN.
- 6) Ratgeber IG für das Färben von Baumwolle und anderen pflanzlichen Fasern, Frankfurt a. M. 1953
- 7) Vzorník IG 1870, Naftol AS na bavlněné přízi, vybarvení č. 113 (tmavý odstín) na str. 37.

Vzorok č.	Surovina	Při vyvíře aplikované barvě	Úm	Počet přetrhů na 10 km	Průměrná pevnost příze v g	Tržná délka v km	Tažnost v %	Nestojne- měnost v %	Odstín vybarvení	Poznámka
1	25b	indanthren	17,15	Ø	1509	22,88	2,57	15,87	modř	tmavší než č.
2	25b	indanthren	17,5	Ø	1514	26,5	2,76	13,00	modř	
3	25b	indanthren	17,5	Ø	1450	25,38	2,4	13,14	modř	
4	25b	indanthren	18	5,3	1433	25,79	2,33	10,52	modř	
5	Z 3/2a	indanthren	17	8,23	1214	20,8	2,34	19,54	modř	tmavší než 1 -
6	Z 3/2a	indanthren	17,25	8,23	1203	20,9	2,28	20,7	modř	
7	Z 3/2a	indanthren	18,28	14,28	1233	22,5	2,18	18,65	modř	tmavší a čistší než 1 - 7
8	Z 3/2a	indanthren	18,67	3,57	1230	23,0	2,27	18,6	zeleň	světlá, jasná
9	Z 3/2a	indanthren	18,6	7,14	1216	22,8	2,22	25,04	zeleň	světlá, jasná
10	Z 3/2a	indanthren	18,1	3,57	1314	24,2	2,29	20,8	šed	tmavá
11	25b	siřné	18,6	3,7	1238	23,03	2,33	16,70	hněd	
12	25b	siřné	17,4	Ø	1438	25,02	2,4	17,13	hněd	
13	Z 3/2a	siřné	17,5	10,6	1255	21,96	1,95	13,65	khaki	
14	25b	naftel AS	18,05	12,05	1344	24,26	2,45	15,79	červen	
15	25b	naftel AS	17,4	16,3	1449	23,21	2,52	18,56	červen	
16	Z 3/2a	naftel AS	17,55	14,1	1203	21,11	2,08	14,35	červen	slabší než 14 a
17	Z 3/2a	naftel AS	18	8,23	1155	22,6	2,08	20,75	červen	silnější než 16
18	Z 3/2a	naftel AS	17,35	8,23	1163	20,3	2,15	19,15	červen	silnější než 17

souvislosti a vlastností charakterizovanou jako „mazadla“.

N. bych shrnul, že z množství moderních jich přísad mají nejpodstatnější význam antioxydanti, které by měly být multi-
lní, aby postihly při mazání i okolnosti souvise-
líváním úsad a korozi.

Um ovšem jenom suše posoudit problematiku
lých přísad, aniž jsem uvážil poměry
nské, charakterizované zvýšeným úsilím o do-
nismu. I když je pravda, že „nejlepší není
pro nás stále dobré“ (neznamená to snad (a neopravují
tím žádné tajemství), že ne dnešní mazadla jsou špatná.
Opak je pravda, jak jsem dokázal již dříve 1., a naše ma-
zadla nejsou pod světovým jakostním průměrem. Od-
povídá to také názoru některých našich mazacích tech-

niků, kteří dosud nepozorují imperativní nutnost anti-
oxydačních přísad. Sdílim též názor, který bych do-
plnil tím, že naši první zkušební zatím musí být co nej-
dříve dokončeni školení širokých kadrů spotřebi-
telů (kteří se dnes rekrutují z jiných tříd nežli dříve —
na př. STS) o odborném mazání a vůbec hospoda-
ření s dnešními velmi jakostními mazadly.
Současně mže být vyřešen problém zúšlechťujících
přísad k pohotové realitaci, která by se uskutečnila po-
stupně pokud to bude zapotřebí.

Tím jsme v souhrnu stručně vysvětlili účel používání
multifunkčních, antioxydačních zúšlechťujících pří-
sad do mazacích olejů.

Písemnictví.

¹⁾ Chem. Obzor, roč. 25, č. 10. — ²⁾ Chemie, roč. V, č. 4—5. —
³⁾ Chemie, roč. VI, č. 3. — ⁴⁾ Chemie, roč. VI, č. 5.

BARVIVA TYPU ANILINOVÉ ČERNÉ

Jiří Rais a Jiří Štamberg

*Před tím, jak jsme byli postaveni před úkol zjistit, zda je
techn. směs aromatických aminů, získávaných vedle jiných
organických bází extrakcí kamenouhelného dehtu, vhodná
k přípravě oxydačních barviv. Naši první samostatnou po-
viností bylo zasládnout z dosažitelných pramenů literární
a teoretický vý, co bylo v tomto oboru vykonáno; to je
předmětem tohoto sdělení.*

Historický úvod (1, 2)

Barviva typu anilinové černé patří mezi nejstarší
anilínová, dehtová barviva. Anilínovou čern objevil
já roku 1834 RUNGE (3) a jeho objev potvrdil r. 1840
FRITSCH (4). Vznik černých, ve vodě nerozpustných
sraženin se jeví pro anilín tak charakteristickým, že
BEISENHIRTZ (5) navrhl tuto reakci pro kvalitativní
dluček anilinu. V roce 1862 navrhl CRACE, CALVERT
a CLIFT (6) použití anilinové černé k barvení vyvolá-
váním na vláknech a brzy se objevilo další použití, totiž
k tisku na tkaniny (7) za využití černé, odpadající při
výrobě šerkinova mauveinu. Praktické využití barviv
typu anilinové černi daleko předstihlo teoretickou práci
k poznání chemismu oxydace a konstituce vzniklých
produktů, takže podmínky vedoucí k přípravě nezele-
nající černi patřily k důležitým výrobním tajem-
stvím. První teoretické práce provedl NIETZKI (8),
KAYSER (9) a GOPPELSROEDER (10) v letech 1876—
78, avšak bez valného úspěchu (2). Teprve CARO (11),
WOHL a BAMBERGER (12) (1894—96) provedli po-
stupnou oxydaci anilinu za mírných podmínek a isolovali
řadu předběžných oxydačních stupňů, vedoucích k bar-
vívu v kyselině prostředí zelenému až žalutitě mod-
rému, nazvanému emeraldin (13). Nejdůležitější theo-
retické práce, vedoucí k odhalení konstituce nezele-
nající anilinové černi i všech předběžných stupňů, provedli
počátkem 20. století WILLSTÄTTER a GREEN se
svými spolupracovníky. (13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21,
22). Jejich vývoody počnes platia správnost struktur jimi
navržených je znovu potvrzována v poslední době.

Vlastnosti a použití (1, 28).

Organické pigmenty typu anilinové černé, nazývané
též oxydační černé, oxydační barviva, jsou barviva ve
vodě nerozpustná, vznikající oxydací aromatických
aminů v kyselině prostředí; jsou to černé nebo hnědé,
ale též temné modré, zelené a violeté, s odstínem závi-
slejícím na druhu suroviny a podmínkách přípravy. Anilín
a o-toluidin dávají obecně černé, p-toluidin, xylydin
a vůbec na jádře substituované aromatické monoaminy,
dále p-fenylendiamin a j. dávají hnědá barviva (23). Od-
stín, na němž je černé vybudováno, se mění, jak již bylo
řekáno, podle podmínek oxydace. Tak konečným produk-
tem působení příměšeného množství NaClO_2 na anilín je
hluboká čern s slabým odstínem do modré, v případě

použití bichromátu jako oxydovačla vzniká čern s fialo-
vým odstínem.

Se vzrůstajícím množstvím oxydovačla se mění chem.
složení produktu a tím samozřejmě i jeho barva a jiné
vlastnosti. Při použití nedostatečného množství oxydo-
vačla vzniká t. zv. zelenající anilinová čern (18),
tmavý zelenomodrý produkt, směs sloučenin indamino-
vé struktury o osmi jádrech, s různým počtem chinoid-
ních vazeb, samovolně na vzduchu (účinkem kyseliny
siřičité) přecházející v nižší oxydační stupně zelené barvy.
Při použití optimálního množství oxydovačla vznikne
temná nezele-
nající čern azinové struktury o jedenácti
jádrech, nepřecházející samovolně v nižší oxydační
stupně (22, 24, 25, 26). Konečně použitím přebytkového
oxydovačla vzniká hnědá, stále světlejší odstín přeoxydo-
váním azinové struktury, záněna $=\text{NH}$ za $=\text{O}$ a ko-
nečně destrukce v chinon. Odstín oxydačních černí
závisí dále na množství kyseliny, jež zároveň ovlivňuje
disperzitu vzniklých produktů (mimo jiných faktorů)
a rychlost oxydace.

Oxydační černé se buď vyvolávají na vlákne, nebo se
vyrábějí ve formě prášku nebo pasty. (1, 27).

Černá vybarvení textilního materiálu, provedená tímto
způsobem, se vyznačují nepřekonatelnou hloubkou od-
stínu a výtečnou stálostí na světle a v prání. Působením
kyselých redukcíjích látek (na př. H_2SO_4) nebo také
potem se mění krásný modravý odstín černé v zelenavý
(viz dříve), zvláště byla-li oxydace provedena nedoko-
nale.¹⁾

Při oxydaci anilinu v anilinovou čern vzniká totiž jako
meziprodukt emeraldin, o němž bude dále hovořeno
poдробněji. Jeho přítomnosti, resp. zpětné tvorbě z vy-
šších oxydačních stupňů se připisuje zelenání anilinové
černé na textilu. Vhodnou oxydaci může být samo-
zřejmě emeraldin převezen v nezele-
nající olej, obsahující toluidin a xylydin, dávající při tomto po-
užití nezele-
nající čern, která má však odstín do hněda.

Vyvolání anilinové černé je spojeno s nebezpečím
oslabení vlákna. Čern je totiž schopna vázat méně kysle-
liny než původní amin. Pracuje se tedy někdy za přítom-
nosti organických kyselin. Velmi zde ovšem záleží na pečli-
vosti barvíře, s jakou dodržuje osvědčený pracovní před-
pis.

A ještě jednu výhodu má vyvolání anilinové černé
na vlákne: materiál přibude asi 10% na váze a je mu uva-
žovanou barvířskou operací propůjčen zvláštní plný
omak, který možno u textilu, obarveného na černu jiným
způsobem, dosáhnout jen zvláštním dodatečným půso-
bením nebo apreturou.²⁾

¹⁾ Zkouška vybarvení anilínové černi na zelenání se děje ja-
kostí s mírně konc. roztokem natriumbisulfátu.

²⁾ Přeoxydovaní, bronzující čern může být zlepšena působením
kyselých redukcíjích látek.

³⁾ Množství anilinové černi ve vlákne se zjišťuje stanovením
dušiku. Anilínová čern obsahuje 15,5 % N.

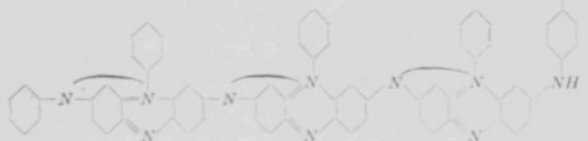
Podle způsobu vyvolání rozeznáváme anilínovou čern

1. jednoláznovou,
2. oxidační a
3. parní.

Podrobnosti by přesáhly rámec tohoto článku. Nutno jen dodat, že absolutně nezelenající čern se získává oxidační *p*-aminodifenylnaminu (difenylová čern) (28).

Oxidační čern, vyráběná v prášku nebo v pastě se používá v tisku na tkaniny a hlavně jako pigmenty při výrobě lakových barev (29, 30). U těch se žádá nejen samozřejmě nerozpustnost ve vodě, ale i v benzenu a v jiných kapalinách. Jestliže pak pigment krvácí do některého organického rozpustidla, musí být roztok čirý.

Zmínku zasluhuje, že barviva typu anilínové černě nacházejí ještě jedno použití, které snad není podstatně důležitosti, ale jistě je theoreticky zajímavé. Basický charakter těchto barviv totiž dal podnět k jejich upotřebení jako měničů aniontů a v USA se skutečně stále v menší míře anexy tohoto druhu vyrábějí. Nemají však všechny předpoklady k úspěšné soutěži s produkty jiného druhu. Permutoidní charakter anilínové černi nám také dává vysvětlení, proč existují dva vzorce pro chlorátovou čern: první ve formě soli jak bude dále rozvedeno odpovídá černi takové, jaká se získá po přípravě v kyselém prostředí, a druhý ve formě base



představuje čern takovou, jak se dostane po alkalickém zpracování (event. anex typu anilínové černě po regeneraci).

Připrava

Oxidační čern se připravuje ve vodním prostředí většinou bez mechanického míchání (reakční směs bývá homogenní) a bez zahřívání (reakce je exothermní).

Reakční směs se skládá z těchto složek:

1. Aromatický amin (23).
2. Oxidovaadlo.
3. Kyselina.
4. Přenašeč kyslíku (31).

ad 1.

Aromatický amin se s výhodou používá ve formě hydrochloridu (který se rozpouští ve vodě) nebo se před přidáním ostatních složek rozpustí v kyselině.

ad 2.

V praxi se nejčastěji používá chloračnanu nebo dvojchromanu alkalického, ačkoli theoreticky je možno použít i jiných oxidovaadel (persulfátu, manganistanu alkalického, peroxydu vodíku nebo anodické oxidace).

ad 3.

K vytvoření kyselého prostředí se používá obvykle kyseliny solné (zvláště při chloračtové oxidační) nebo v kombinaci s kyselinou sirovou (při bichromátové oxidační).

ad 4.

Katalytický účinek přenašečů kyslíku se vysvětluje tím, že kovové soli nebo organické báse, užívané jako katalysátory, se oxidovaadlem nejprve převádějí do své výšemocné formy (nejsoi-li již v této formě přiváděny do reakce), ty pak reagují s aromatickým aminem a po redukcí se přítomným oxidovaadlem znovu převádějí ve výšemocnou formu. (32).

Jsou dvojho druhu:

1. anorganické,
2. organické.

Z anorganických jsou nejznámější:

Cu — soli (na př. CuSO_4) (7, 32). Jeden gramatom Cu (jedna grammolekula skalice modré) přenáší půl grammatomu kyslíku přechodem $\text{CuI} \rightarrow \text{CuII}$.

Fe — soli (na př. FeSO_4). Jedna grammolekula skalice zelené přenáší půl grammatomu kyslíku přechodem $\text{FeII} \rightarrow \text{FeIII}$.

Možná skalice účinkuje obecně mírněji než zelená. Vyznačuje také vyšší kyselostí.

V — soli a vanadičnany (na př. NH_4VO_3) (32). Jedna grammolekula vanadičnanu amonného přenáší jednu grammolekulu kyslíku přechodem $\text{VIII} \rightarrow \text{V}$.

Žlutá krevní sůl — jednou grammolekulou přenáší půl grammatomu kyslíku přechodem $\text{Fe(CN)}_6^{4-} \rightarrow \text{Fe(CN)}_6^{3-}$ (34). Katalytický účinek ferrokyanidu železnatého je možno kombinovat s přítomností soli železité s tvorbou berlinské modři, ič způsobuje vznik žádaného modrého odstínu.

Výše zmíněné katalysátory urychlovaly oxidační anilinu přenašením kyslíku. Oxidace anilinu je dále katalyzována kyselinou křavičovou, její působení je vysvětlováno v případě bichromátové oxidace různými autory různě. Působí prostě katalyticky, tvorbou komplexů s trojmocným chromem nebo podporuje tvorbu CrO_3 , Cr_2O_7 , což se okamžitě rozpadá na 2 Cr_2O_3 a nascentní O . (35, 36, 37.)

Z organických katalysátorů se používá nejrozšířenějších aromatických báse: *p*-fenylenediaminu, *p*-aminofenolu, hydrazobenzenu, azoxybenzen, benzinu, anisidinu a j, které působí tím, že podléhají snáze oxidaci za vzniku sloučenin indaminové struktury (barviva typu anilínové černi), čímž indukují vlastní tvorbu barviva. (36, 38.)

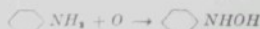
Některé patentní spis doporučuje pro vytvoření nezelenající anilínové černi přidávek chinolinu. (39.)

Odstín barviva je velmi podstatně, mimo již zmíněných okolností, ovlivňován *pH* při izolaci. Tak na př. alkal. prostředí vede obecně k temným modřím až violetním, kyselou k zelením.

Chemismus a konstituce (23, 29, 30).

Tvorba anilínové černi je spojná s průběhem řady reakcí vzájemně podmíněných. Účinkem oxidovaadla se nejprve převádí přenašeč kyslíku na formu o vyšším mocenství, která pak vstupuje do reakce s anilindihydrochloridem. Tato domněnka byla poprvé vyslovena LIGHTFOOTEM a GUYARDEM v r. 1876 (32) a později znovu potvrzována, na př. NEKRASOVEM a SO-TOVEM v r. 1939. (40.)

V první fázi oxidace se z anilinu pravděpodobně tvoří fenyhydroxylamin.



který kondensuje s další molekulou anilinu na *p*-amino-difenylnamin:



Podmínky zde nejsou příznivé tvorbě oxidačních stupňů anilinu, nitrobenzenu a nitrobenzenu a jejich kondenzacími zplodinami, azoxybenzenem, azobenzenem a hydrazobenzenem. Pravděpodobný je však částečný přesmyk fenyhydroxylaminu kyselinou prostředím v *p*-aminofenol a jeho další oxidace a kondensace. (Pokračováno)

Aktivní uhlí z černého uhlí

Výrobní způsob Gesellschaft für Kohlenteknik spočívá v tom, že se jemně rozemleté uhlí oxiduje několik hodin při 230° C a spolu se smolou se briketuje. K odstranění bituminózních látek z tohoto oxyuhli se pak brikety škevíjí a švekoks se při 900° částečně zplyní parou. Adsorbční mohutnost takto získaného akt. uhlí je závislá na všech těchto operacích.

J. Č.

Anorg. Chemie 63 1951.

BARVIVA TYPU ANILINOVÉ ČERNĚ

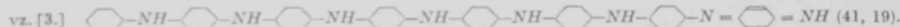
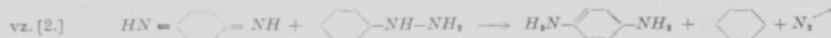
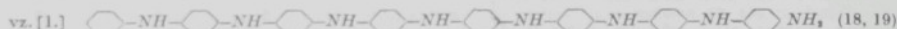
Dr. J. Rais a J. Štamberk

(Dokončení)

Nakondensováním dalších jader na fenylhydroxylamin vznikne řetězec o osmi jádrech, který již dále nekondenzuje, nazvaný leukemeraldin: vz. [1.]

Je to hnědavý, bělošedý prach, o b. t. vyšším než 350° C, téměř nerozpustný ve všech rozpustidlech. Che-

černomodrý prach, rozpustný toliko v pyridinu, 80% kyselině octové nebo 60% kyselině mravenčí. Oxydaci kyselinou chromovou v prostředí kyseliny octové nebo mravenčí přechází v pernigranilin. Přípravuje se hlavně oxydaci emeraldinu v amoniakálním prostředí. (18.)



micky je na vzduchu stálý za sucha, za vlhka modrá, ježto se oxyduje protoemeraldin. Chloridem titanitým se nedá dále redukovat. Přípravuje se redukcí emeraldinu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, fenylhydrazinem nebo chloridem titanitým. (18.)

Při další oxydaci se odoxydovávají postupně další vodíkové atomy a vznikají sloučeniny indaminové struktury se stoupajícím počtem chinoidních vazeb. Množství chinoidních vazeb je možno analyticky zjišťovat na př. fenylhydrazinovou metodou (měří se objem uvolněného N_2) (16, 17) vz. [2.]

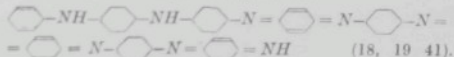
Sloučenina s jedním chinoidním jádrem se nazývá protoemeraldin vz. [3.]

Je to fialový prach, nerozpustný ve vodě, rozpustný v 80% kyselině octové a tvořící zelenožluté soli. Připravuje se oxydaci leukemeraldinu nebo redukcí emeraldinu.

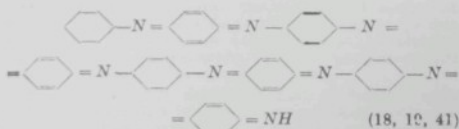
Sloučenina s dvěma chinoidními vazbami je emeraldin vz. [4.]

Je to indigově modrý prach, nerozpustný ve vodě a většině organických rozpouštědel, rozpustný v 80% kyselině octové a 60% kyselině mravenčí. Oxydaci přechází na vyšší stupně: za vlhka na vzduchu nebo přebytkem peroxidem vodíku v amoniakálním prostředí v nigranilin, přebytkem chromanem v prostředí kyseliny octové nebo mravenčí v pernigranilin. Přípravuje se oxydaci anilinu chlorečnanem alkalickým za přítomnosti chloridu vanaditého v prostředí HCl nebo peroxidem vodíku za přítomnosti skalice zelené takéž v prostředí kyseliny solné.

Tři chinoidní vazby má nigranilin



Posledním oxydačním stupněm indaminového typu je sloučenina se čtyřmi chinoidními vazbami pernigranilin



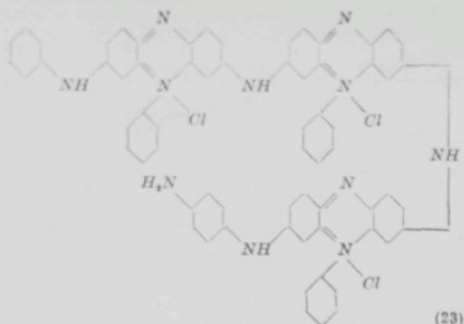
Je to purpurově hnědý prach, rozpustný v 80% kys. octové a koncentrované kyselině sírové, velice nestálý, přecházející, zvláště v neutrálním nebo alkalickém prostředí v nižší oxydační stupně. Přípravuje se podobně jako nigranilin. (18.)

Nigranilin a pernigranilin mají velkou oxydační mohutnost, téměř jako PbO_2 . Oxydují na př. tetramethyldiamitotrifenylnethan v Malachitovou zeleň. (21.)

Dalším působením oxydovadla probíhá reakce zcela jiným směrem. Původní indaminová struktura o 8 jádrech přechází ve sloučeniny azinové struktury, nakondensováním dalších tří molekul anilinu. Působením redukčních činidel není možno převést tyto sloučeniny ve sloučeniny indaminového typu, v čemž právě spočívá stálost těchto černí. Redukcí cinem v prostředí kyseliny solné nebo jodovodíkem a fosforem nastává redukční štěpení a konečnými produkty jsou *p*-fenyléndiamin a *p*, *p'*-diaminodifenylamin. — Známe dva typy těchto nezelenajících černí:

1. Chlorátová černá.

Tato černá je konečným produktem oxydace anilinu chlorečnanem alkalickým za optimálních podmínek pro vznik černého barviva.



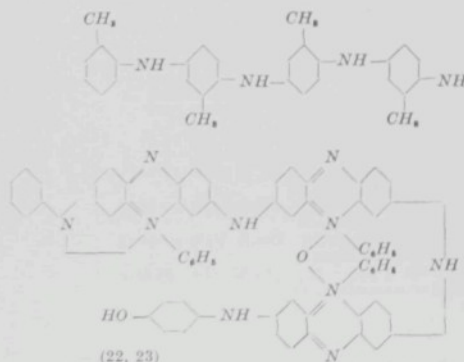
(23)

Někdy se též uvádí vzorec, odpovídající volné basi (v dehydratované formě) (viz str. 5) (21).

Je to černý prach, obsahující i pro vysušení jednu molekulu vody, rozpustný v 80% kyselině octové na modrozelené černý produkt, tvořící soli stále jen za přebytku HCl . Je možno jej připravit působením anilin-hydrochloridu na nigranilin za současně oxydace kyselinou chromovou v prostředí kyseliny octové (21, 22). Oxydaci kyslíčkem olovičtým za přítomnosti zředěné kyseliny sírové dává chinon. (21.)

2. Bichromátová černá.

Je posledním stupněm oxydace anilinu dvojjachmanem alkalickým v prostředí kyseliny sírové a solné při tvorbě anilínové černi.



(22, 23)

Je to fialově černá sraženina obsahující i po vysušení při 140° C ještě jednu molekulu vody, méně rozpustná v kyselině octové než chlorátová černá. Oxydaci kyslíčkem olovičtým v prostředí kyseliny sírové přechází v chinon a připravuje se oxydaci anilinu dvojjachmanem v kyselině nebo neutrálním roztoku. (22.)

Přebytečným bichromátem přecházejí všechny přechodné oxydační stupně anilinu v chinon. (22, 41).

Jednotlivé oxydační stupně vyžadují tohoto množství oxydanta:

1. p-Aminodifenylamin vzniká podle schématu:
2 anilin — p-aminodifenylamin + 2H;
na jednu molekulu base je tedy třeba 2 : 2 = 1 oxydační jednice.
2. Leukemeraldin vzniká podle schématu:
8 anilin = leukemeraldin + 14 H;
na jednu molekulu base je tedy třeba 14 : 8 = 1,75 oxydačních jednic.

3. Protoemeraldin vzniká podle schématu:

8 anilin = protoemeraldin + 16 H;
na jednu molekulu base je tedy třeba 16 : 8 = 2 oxydačních jednic.

4. Emeraldin vzniká podle schématu:

8 anilin = emeraldin + 18 H;
na jednu molekulu base je tedy třeba 18 : 8 = 2,25 oxydačních jednic.

5. Nigranilin vzniká podle schématu:

8 anilin = nigranilin + 20 H;
na jednu molekulu base je tedy třeba 20 : 8 = 2,5 oxydačních jednic.

6. Pernigranilin vzniká dle schématu: 11 anilin = pernigranilin + 22 H

7. Chlorátová černá vzniká podle schématu:

11 anilin = chlorátová černá + 32 H na jednu molekulu base je třeba 32 : 11 = 2,91 oxydačních jednic. bichromátová černá + 35 H;
na jednu molekulu base je třeba 35 : 11 = 3,18 oxydačních jednic.

8. Bichromátová černá vzniká podle 11 anilin = schématu

9. Benzoquinon vzniká podle schématu: anilin = benzoquinon + 7 H (+N);
na jednu molekulu base je tedy třeba 7 oxydačních jednic.

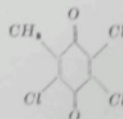
Reakce vedoucí k tvorbě anilínové černi blíží se svým fyzikálně-chemickým charakterem reakcím bimolekulárním. (36.) Reakční rychlost se silně zvyšuje se zvyšováním koncentrace kyseliny solné (bez vlivu na oxydační stupeň). Oxydaci anilinu rovněž urychlují ultrafialové paprsky (42).

V analogickém případě oxydace toluidinu na „toluidinovou černá“ není k dispozici tolik theoretických prací jako je tomu u anilínové černi. Uvádí se většinou že pochody jsou obdobné. (8, 43). Reakce je prudší a za přebytku chlorečnanu je dokonce explosivní. (42, 44.) Z přechodných oxydačních stupňů byl izolován

především tolupprotoemeraldin o struktuře analogické protoemeraldinu. (18, 44)

Je to fialově modrý prach, rozpustný v 80% kyselině octové a 60% kyselině mravenčí na zelenožluté roztoky, jež se přidavkem kyseliny chromové barví modře až fialově. Při titraci chloridem titanitým spotřebuje dva ekvivalenty a připraví se oxydaci roztoku o-toluidin-hydrochloridu chlorečnanem sodným za přítomnosti chloridu vanaditého za normální teploty.

A. Guyard (33) dostal oxydaci o-toluidinu směsí toluemeraldinu a toluidinové bronzi. Konečným produktem působení dvojjachmanu sodného na přítomnost kyseliny solné na o-toluidin je 3, 5, 6-trichlor-toluchinon. (45.)



Tvoří žluté listky, nerozpustné ve vodě a tékající s vodní parou.

Z prací A. G. Greena a A. E. Woodheada (18, 19, 20) vyplývá v celku, že o-toluidin dává podobné oxydační stupně jako anilin, ty však mají poněkud jiné vlastnosti, primární oxydační stupně jsou méně stálé než u anilínové řady, vyšší chinonidní produkty se tvoří snadno a snadněji se redukuje; nevznikají produkty s azinovou strukturou, nýbrž produkty analogické protoemeraldinu a emeraldinu, t. j. toluidinová černá není v tomto smyslu

u jedové sorpce popsaným způsobem není jinou porpěl, ale spíše empirickou metodou. menší množství jedového roztoku o vyšší i jsme dosáhli takových experimentálních které jsou snadno proveditelné a u nichž s menším množstvím jodu. Množství jodu, lá vlákny, odpovídají roztokům jodu s vyšší i a dosáhli bychom jich při skutečné rovnováze pouze zdoluhavým způsobem.

Poněvadž jde o empirickou metodu, nemůžeme přikročit přímo k výpočtu krystalického podílu. K tomuto účelu jsou nutné další experimentální podklady, které — jakmile budou stanoveny — umožní nám jednoduché přepočítávání. Tímto zjišťováním se budu zabývat v některé z dalších prací.

Autor článku děkuje za spolupráci s. O. Knotkové a s. J. Sodomkovi.

ROZBOR NĚKTERÝCH DODATEČNÝCH PŮSOBENÍ NA VYBARVENÍ SUBSTANTIVNÍMI BARVIVY NA BAVLNĚ

Kvantitativní hodnocení dodatečného ustalování substantivních barviv na bavlnu

I. Úvod

Tato práce podává kvantitativní zhodnocení některých dodatečných působení (ustalování) na vybarvení bavlněné tkaniny přímými barvivy benzidinového typu, prováděných podle existujících barvířských předpisů, které jsou výslednicí mnohaleté empirické praxe. Zároveň se snaží přehodnotit tyto předpisy se stanoviska barvářského, t. j. s ohledem na skutečné množství barviva nataženého na vlákno a na jeho strukturu.

Benzidinová barviva nevynikají ani příliš živými odstíny, ani vysokými stálostmi. Používá se jich pro jejich vysokou substantivitu a levnost (1, 2). Dodatečná zpracování vybarvení jimi provedená jsou

jejich směsí, formaldehydem, kopulací s diazotovaným p-nitranilinem a diazotací, resp. tetrazotací*) barviva na vlákne a kopulací s nějakou vhodnou pasivní komponentou — vývojkou — jako m-fenylendiaminem nebo m-tolylendiaminem, fenolem, β -naftolem a pod.

Kromě toho byly mnohými patenty a publikacemi navrženy nejrůznější jiné kovové soli a činidla a jejich kombinace. Jako příklady uvádíme jen dodatečné působení siranem hlinitým a octanem vápenatým (8, 9), amoniakálním roztokem kyslíčnicku měďnatého (10), formalinem a modrou skalicí, octanem olovnatým, hořečnatými a hlinitými solemi (11).

Tabulka I

Barvivo	Schultz-Lehmann Farbstofftab. č.	Hodnota na mol	Výčerpání lázně při 3 % _w -ním vybarvení	1 g mol barviva by byla fixována v q bavlněné tkaniny	Dodatečné působení
Přímá hněd V [Chs]	381	40,33% _w (575)	55,45 % _w	0,858	diazo-p-nitranilinem tetrazotace a kopulace s MTD
Čeří na polovinu BB [C]	671	36,90% _w (781)	33,40 % _w	2,120	diazo-p-nitranilinem
Oxydiaminová violet 3F [C]	397	23,30% _w (728)	59,60 % _w	1,750	tetrazotace a kopulace s MTD
Modř Eholi RR [Mühlheim]	465	50,26% _w (960)	40,00 % _w	1,572	$K_2Cr_2O_7$
Naftazurin BB [Oe]	468	21,48% _w (740)	45,50 % _w	2,525	ditto
Modř Chicago 6B [A]	510	29,58% _w (922)	47,65 % _w	2,350	$CuSO_4$
Benzocyanin B [By]	470	29,05% _w (858)	37,25 % _w	2,635	ditto

tedy velmi důležitým způsobem zvýšení stálosti a často i zlepšení odstínu, jak ostatně dokazuje četná literatura o tomto tématu (3, 4, 5, 6, 7 atd.).

Vybarvení přímými barvivy na celulosových vláknech se v praxi dodatečně zpracovávají převážně jen modrou skalicí, dvojchromanem draselným (nebo

Především jsme vybrali barviva benzidinového typu vhodná — podle základní literatury (12, 13, 14, 15) — pro jednotlivé způsoby dodatečného ustalování, a st

*) Barvivo vhodné ke zpracování kyseloum dusitým na vlákne a ke kopulaci má v molekule obvykle 2 aminoskupiny.

novili jejich hodnotu titanometrickou potenciometrickou titrací. Potom jsme provedli normální 3%ní vybarvení každým vybraným barvivem na bavlněnou tkaninu, při čemž jsme určili kolorimetricky množství barviva (v gramech a v m. lécích), které se fixovalo ve vlákně, a vypočetli jsme váhu tkaniny, kterou by byla fixována 1 g mol barviva (tab. I). Proti stárnutí barevných roztoků, a tedy proti změně odstínu, způsobené agregací a hydratací, jsme se pojistili tím, že jsme barvivo kolorimetřovali v 20%ním (obj.) roztoku pyridinu; rovněž lázeň po vybarvování, resp. její podíl, jsme doplňovali takovým množstvím pyridinu, aby vznikl 20%ní roztok.

Poměrně malou substantivitu použitých barviv vysvětlujeme jednoprocenní přísadou sody do barvicí lázně. Soda, která se nepotřebuje k změkčení vody, snižuje, jak známo, bez výjimky substantivitu přímých barviv (16, 17, 18). Materiál se však lépe smáčí a zlepšuje se egalísace.

Podle nejpoužívanějších předpisů (12, 13, 14) jsme vybarňovali barviva na vlákně vhodně dodatečně ustálili, při čemž jsme stanovili množství ustalovacích činidel zbylých v lázni. Ze zjištěných dat bylo vypočteno, s kolika g mol činidla reaguje 1 g mol ve vlákně uloženého barviva. Podle získaných výsledků a s ohledem na strukturu barviva byl předpis dodatečného ustalování upraven tak, aby se ušetřilo na chemikáliích. Podle tohoto předpisu pak bylo ustálení opakováno za stejné analytické kontroly jako u původního předpisu.

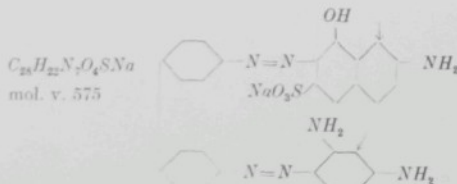
Staré a upravené předpisy jsme hodnotili porovnááním sly a odstínů, dosažených dodatečným ustálením, a určením stálosti v prání za varu. Tuto velmi náročnou stálost jsme volili pro všechna prováděná vybarvení přes to, že u některých barviv (12) jsou udány jiné druhy stálosti, které se určitě dodatečným zpracováním zvyšují. Je samozřejmé, že pro konečné zhodnocení by bylo nutno provést všechny zkoušky stálosti.

Každé dodatečné ustalování bylo hodnoceno na dvou různých barvivech.

II. Část všeobecná

a) Zpracování barviva na vlákně diazotovaným p-nitranilinem

Pro zhodnocení tohoto dodatečného ustálení jsme nejprve použili Přímé hnědi V (Schultz Tab. 381). Toto barvivo se připravuje alkalickou kopulací tetrazotovaného benzidinu s 1 mol γ -kyseliny (2.8.6-amino-naftolsulfokyseliny) a kyselou kopulací vzniklého mezibarviva s 1 molem m-fenylendiaminu (v dalším MPI).



Pro svou práci jsme použili výrobku Špolku pro chemickou a hutní výrobu, který je, jak jsme určili již zmíněnou titrací, 40,33%ní (mol. v. 575).

Na 5 g bavlněné tkaniny bylo pro 3%ní vybarvení použito 0,15 g barviva 40,33%ního (575), t. j. 0,0004 g 100%ního (575). Dubosgovým srovnávacím kolorimetrem bylo ve 20%ním (obj.) roztoku pyridinu stanoveno množství barviva zbylého v lázni. Prostým odečtením bylo zjištěno, že na 5 g tkaniny se vázalo 0,0335 g diazobarviva 100%ního (575), t. j. $5,83 \cdot 10^{-3}$ g mol. Lázeň tedy byla vyčerpána z 55,45%.

Pro dodatečné ustálení bylo podle předpisu (13) na $5,83 \cdot 10^{-3}$ g mol barviva použito $1,965 \cdot 10^{-4}$ g mol diazotovaného p-nitranilinu; to odpovídá 3,37 g mol na 1 g mol barviva.

Analyticky bylo zjištěno, že se vázalo $1,625 \cdot 10^{-4}$ g mol diazo-p-nitranilinu na $5,83 \cdot 10^{-3}$ g mol barviva na vlákně, t. j. 2,8 g mol na 1 g mol barviva.

Vidíme, že počet molů činidla vázaného na barvivo ve vlákně odpovídá velmi přibližně množství, které může barvivo vzhledem ke své konstituci theoreticky přijmout.

Šipkami ve vzorci barviva na str. 367 je znázorněno, kam je barvivo schopno kopulovat, kam se pravděpodobně váže zbytek

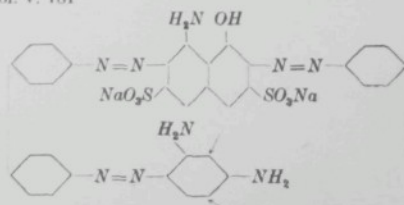
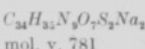


Proti teorii se bere asi 11%ní přebytek p-nitranilinu.

Kopulací s diazo-p-nitranilinem červenavá hněd Přímé hnědi V potěmní a současně značně zvýší stálost v prání (za varu). Je to pochopitelné, předpokládáme-li, že se molekulová váha barviva ve vlákně 1,78 násobně zvýší a dále proto, že do molekuly vstoupí nitroskupiny.

Z uvedeného vyplývá, že dosud prováděné zpracování 3%ního vybarvení Přímou hnědí V diazo-p-nitranilinem je velmi hospodárné.

Druhým barvivem, na němž jsme studovali působení diazotovaným p-nitranilinem, byla Čerá na polovinu BB (Schultz Tab. 671), výrobek fy Cassella. Barvivo se vyrábí kyselou kopulací 1 molu tetrazotovaného benzidinu s H -kyselinou následnou alkalickou kopulací vzniklého produktu s diazotovaným anilinem a konečnou kyselou až neutrální kopulací tohoto mezibarviva s m-fenylendiaminem.



Barvivo je 36,9%ní (mol. v. 781), což znamená, že na 3%ní vybarvení 5 g materiálu se vezme 0,0554 g 100%ního barviva (781), t. j. $7,08 \cdot 10^{-3}$ g mol. Lázeň se v tomto případě vyčerpá jen z 33,4%, což je tím

překvapivěji, že jde o trisazobarvivo. Fixuje se totiž jen $2,36 \cdot 10^{-3}$ g/mol (1 g/mol barviva na 2,12 g materiálu).

Diazotovaného p-nitranilinu jsme použili stejné množství jako pro Přímoú hněd V: v tomto případě to však znamená nadbytek 8,3 g/mol diazo-p-nitranilinu na 1 g/mol barviva. Theoreticky může 1 molekula barviva přijmout dvě molekuly diaza (viz šipky ve vzorci nahore) nebo nejvýše tři molekuly, předpokládáme-li ještě také, což je málo pravděpodobné, že energičtější kopulující aktivní komponenta vytlačí benzenazobýtek v o-poloze k hydroxyskupině.

Analyticky se však ukázalo, že se spotřebovalo 4,25 g/mol diazo-p-nitranilinu na 1 g/mol barviva ve vlákne, a to přes to, že jsme pečlivě dbali toho, aby po dobu zpracování nedošlo k rozkladu diaza. Vysvětlení možno snad nalézt v tom, že Čerň na polovinu BB není zdaleka chemickým individuem, nýbrž že obsahuje z výroby barevné doprovodné látky, většinou disazobarviva, které spolu s převládajícím trisazobarvivem utvářejí sílu a odstín barviva (modrou šed (viz dále), snadno potměňující v čerň) a jsou schopny vícenásobné kopulace. Ostatně i vlákno samo je jistě schopno absorpce uvažovaného činidla.

Když jsme předpis upravili tak, že jsme na 1 g/mol barviva použili 4,5 g/mol diaza, spotřebovalo se proti původním 51,2% celých 75,6%. Vázalo se totiž 3,4 g/mol diazo-p-nitranilinu na 1 g/mol barviva. Z toho je vidět, že množství vázaného, nebo lépe spotřebovaného diaza zde neklesá rovnoměrně s jeho zmenšováním se množstvím, bráným do práce. Je to obvyklý zjev u dodatečných ustalování i jinými činidly, jak poznamé dále.

Třípocentní vybarvení Černé na polovinu BB se jeví na bavlně jako modrá šed.

Kopulací s diazo-p-nitranilinem na vlákně přejde vybarvení z neutrální šed. Odstín vybarvení podle upraveného předpisu je velmi blízký odstínu získanému původním předpisem, avšak stálost v praní za varu je o něco menší.

Celkem možno říci o zpracování vybarvení diazotovaným p-nitranilinem, že předpisy v podstatě operují s rozumnými množstvím, která jsou odvoditelná theoreticky. Při ustalování se diazo téměř úplně spotřebovává. Jeho nadbytky jsou způsobeny také tím, že molekulové váhy barviv se různí (v rozmezí přibližně 500–1000); také jejich hodnoty jsou značně rozdílné. Mimo to jsou tyto nadbytky v praxi oprávněny pro předpokládaný rozklad části diaza při barvicím předpisu.

b) Diazotace barviva na vlákně a kopulace s vývojkou

Jako vývojky jsme používali m-toluylendiaminu (dále krátce MTD), a to proto, že je neenergičtější kopulující pasivní komponentou vůbec a že má proti jiným vývojkám výhodu — značnou rozpustnost (15).

Prvním barvivem, na němž bylo provedeno zhodnocení, byla již zmíněná Příma hněd V, pro niž literatura (12) doporučuje několik způsobů dodatečného zpracování.

Na $5,83 \cdot 10^{-3}$ g/mol barviva se podle předpisu (12, 13, 14) používá $3,16 \cdot 10^{-4}$ g/mol MTD; to je 5,42 g/mol

MTD na 1 g/mol barviva. Zjistili jsme, že se váže $1,86 \cdot 10^{-4}$ g/mol MTD na barvivo v 5 g bavlněné tkaniny, což odpovídá 3,2 g/mol MTD na 1 g/mol barviva. Z použitého MTD se tedy váže 59%.

Barvivo, jak je patrné ze vzorce, má tři aminoskupiny, které jsou schopny diazotace a kopulace s pasivní komponentou. MTD je schopen kopulovat za určitých podmínek i dvakrát. Ve velkém zředění, při němž se zde pracuje, je dvojnásobná kopulace málo pravděpodobná. Ostatně se podle MTD je patrné, že kopuloval jednou, že tedy 1 g/mol barviva vázala podle teorie 3 g/mol MTD. Rovněž nepravděpodobná v tomto případě je samovolná kopulace (19).

Proč zde spotřeba MTD přesáhla spotřebu theoretickou? Vždyť by vzhledem k tomu, co bylo řečeno o kopulačních schopnostech MTD, byla spíše očekávána daleko menší spotřeba. Vysvětlujeme to tím, že po diazotaci ve vlákně obsažená kyselina dusitá zregovala s MTD za tvorby Bismarekovy hnědi R a že vlákno samo absorbovalo tento diamín, který je schopen poskytnout voličky k tvorbě voličkových mostů na kyslíkové můstky celulosy (16, 17, 18).

V další naší práci jsme upravili uvedený předpis v tom smyslu, že jsme použili pouze 3,5 g/mol MTD na 1 g/mol barviva ve vlákně. V tomto případě se z použitého množství MTD využije 78,4%, ježto se váže 2,74 g/mol MTD na 1 g/mol barviva ($1,6 \cdot 10^{-4}$ g/mol MTD na $5,83 \cdot 10^{-3}$ g/mol barviva na vlákně).

Diazotací na vlákně a kopulací (vyvoláním) s MTD vybarvení Přímoú hnědi V značně potmění a odstín přejde z červenavé hnědi je slaboune zelenavou. Předpokládáme zde 1,7násobné zvýšení molekulové váhy.

Odstín vybarvení získaný podle upraveného předpisu je jen velmi nepatrně světlejší než odstín získaný podle původního předpisu, pracujícího s 80%ním nadbytkem MTD proti teorii. Stálost v praní za varu je prakticky stejná, až nepatrně horší.

K další práci na diazotaci vybarvení na vlákně a vyvolání s MTD jsme použili disazobarviva Oxydiami-nové violeti 3F (Schultz Tab. 397). Připravuje se kopulací 1 mol tetrazotovaného benzinidinu se 2 mol. 1-kyseliny (2.5.7-aminonafthosulfokyseliny).

Pracovali jsme s výrobkem fy Cassella, který je, jak jsme zjistili, pouze 23,3%ní (mol 728). Na 3%ní vybarvení se vezme do práce 0,035 g barviva 100%ního (728), t. j. $4,8 \cdot 10^{-3}$ g/mol. Na vlákně se váže $2,86 \cdot 10^{-3}$ g/mol barviva, t. j. 59,6%. Vysoké vyčerpání lázne proti jiným barvivům jde zde na vrub 1-kyseliny jako pasivní komponenty (1, 2, 17, 18).

Použijeme-li stejného množství MTD jako v případě Příme hnědi V ($3,16 \cdot 10^{-4}$ g/mol), znamená to, že bere 11 g/mol MTD na 1 g/mol barviva na vlákně. Z tak velkého přebytku se váže 2,58 g/mol MTD, t. j. 23,45%. Theoreticky může molekula barviva kopulovat (po tetrazotaci) s dvěma molekulami MTD. Důvody, proč spotřeba přesáhla theoretický předpoklad, jsou tytož jako důvody již uvedené.

Snižím množství použitého množství MTD poklesne poněkud množství vázané base; je tedy závislé na koncentraci, ale nikoli v tom poměru, který odpovídá snížení náklady. Tak na př. při použití 3 g/mol MTD na 1 g/mol barviva se váže 1,97 g/mol MTD, t. j. 65,7%.

při použití 2,2 g/mol MTD se váže 1,85 g/mol, t. j. 84,2%.

Kopulací s MTD přechází odstín Oxydiaminové violeti 3F do modra a značně potmění (theoreticky se molekula zvětší 1,37×). Odstín vybarvení připraveného s uvedenými zmenšenými množstvími MTD je téměř shodný s odstínem získaným podle původního předpisu, jen poněkud světlejší; rozdíl je však takřka neznamatelný. Stálosti vybarvení v prání za varu jsou prakticky stejné až nepatrně horší.

Z uvedeného vyplývá, že užívání přebytky MTD nejsou příliš značné. Vázané barvivo reaguje přibližně v theoretickém poměru. Násadu MTD by snad bylo možno snížit asi o 25% při zachování kvality vybarvení.

Jsem si vědomi, že při tomto zpracování se k diazotaci barviva na vlákno používá nadbytek dusitanu sodného. Vliv zmenšení jeho množství jsme nestudovali, protože nadbytek zde má svůj zvláštní význam. Vždyť současně s diazotací zde musíme počítat s rozkladem kyseliny dusité teplotou, nitrosací barviva na vlákno a snad i jeho nitrací a oxidací.

c) Dodatečné působení dvojchromanem draselným

K průzkumu dodatečného působení dvojchromanem draselným nám sloužila především Modř Eboli RR, výrobek fy Mühlheim. Přípravuje se alkalickou kopulací 1 mol tetrazotovaného o-tolidinu se 2 molekulami 1.8.3.5-aminonaftoldisulfo kyseliny (Schultz Tab. 465).

Produkt je 50,26%ní (mol 960); to znamená, že k 3%ního vybarvení se ho na 5 g bavlněného materiálu bere 0,0754 g 100%ního (960), t. j. $7,87 \cdot 10^{-2}$ g/mol. Na vlákno se fixovalo 0,030 g 100%ního barviva, t. j. $3,18 \cdot 10^{-3}$ g/mol. Lázeň tedy byla vyčerpána pouze ze 40% (viz tab. 1).

Původní předpis (12, 13) používá na $3,18 \cdot 10^{-3}$ g/mol barviva $4,25 \cdot 10^{-4}$ g/mol $K_2Cr_2O_7$, t. j. 13,4 g/mol na 1 g/mol barviva. Jodimetricky byl zjištěn obsah Cr^{VI} , zbylého v lázni, a vypočteno tak množství spotřebovaného Cr^{VI} ; $2,1 \cdot 10^{-4}$ g/mol $K_2Cr_2O_7$, t. j. 6,6 g/mol na jednu g/mol barviva. Tvoří to 49,3%.

Přechromování v neutrální lázni je příliš složitá operace, než aby se daly tvořit nějaké stechiometrické závěry. Jsme si vědomi toho, že jsme zjistili pouze úbytek Cr^{VI} a že k přesnějšímu obrazu by bylo nutno zjistit v lázni též obsah Cr^{III} . Komplexotvornost Modř Eboli RR je poměrně malá, jak ostatně vyplývá z nepatrné změny odstínu po dodatečném působení.

Předpokládáme z konstituce, že maximálně (komplexně i soliturně) by bylo barvivo schopno (při nejenergičtější chromaci) vázat 2 g/mol Cr . Spotřeba však činila 13,2 g/mol Cr na 1 molekulu barviva.

Je jisté, že kov po redukci $Cr^{VI} \rightarrow Cr^{III}$ na účt barviva a vlákna je přijímán samým vláknem (možná i že je ve své trojmocné formě přítomen po dodatečném ustálení v lázni).

Množství spotřebovaného šestimocného chromu závisí, jak jsme zjistili, na jeho koncentraci v lázni (viz graf č. 1).

Dodatečnou chromací červenavě modrý odstín Modř Eboli RR poněkud zesvětlí a ztratí na červené nuanci. Čím méně chromu se použije, tím je tato změna samozřejmě menší. Stálosti vybarvení, zpracovaného podle původního předpisu a podle upravených předpisů, jsou v praxi za varu prakticky stejné.

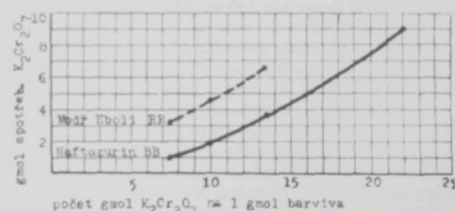
Druhým barvivem, na němž jsme studovali dodatečné zpracování vybarvení dvojchromanem, byl Naftazurin BB (Schultz Tab. 468), výrobek fy Oehler.

Přípravuje se kopulací tetrazotovaného o-tolidinu s H-kyselinou v alkalickém prostředí a kopulací takto vzniklého mezibarviva v kyselém prostředí s N-naftylaminem.

Barvivo je pouze 21,48%ní (mol 740), takže k 3% vybarvení na 5 g materiálu se ho bere 0,0322 g 100% (740), t. j. $4,35 \cdot 10^{-3}$ g/mol. Na vlákno natáhne $1,98 \cdot 10^{-3}$ g/mol barviva, t. j. pouze 45,5% náklady.

Z dosud uvedených hodnot je již patrné, jak málo se vyčerpávají lázně při přetřísleném vybarvování přímými barvivy, jak je toto hospodářsky nevýhodnou operací a jak velký význam zde má každá úprava, vedoucí k úspore (kratší lázně v aparátech, tisk, kontinuální vybarvování a pod.).

Množství $K_2Cr_2O_7$, používané podle původního předpisu ($4,25 \cdot 10^{-4}$ g/mol), znamená zde nadbytek 22 g/mol na 1 g/mol barviva. Cr^{VI} se spotřebuje 18 g/mol na 1 g/mol barviva, t. j. necelých 41%. Výsledky při použití menšího množství chromu jsou patrné z grafu č. 1. Hodnoty jsou v soulase se zmenšenou možností Naftazurinu vázat chrom; vzhledem k jeho konstituci je jeho schopnost proti Modř Eboli RR poloviční (viz polohu křivek v grafu č. 1).



Graf č. 1.

Dodatečnou chromací vybarvení Naftazurinem BB zesvětlí bez podstatné změny odstínu. Síly pokusů, u nichž bylo použito menšího množství chromu, než kolik odpovídá původnímu předpisu, leží mezi silou nechromovaného vybarvení a silou vybarvení upraveného chromací podle původního předpisu; to je obvyklý výsledek všech analogických vybarvovacích serií, u nichž postupně ubíráme činidla k dodatečnému působení. Stálosti všech vybarvení v praxi za varu se od sebe liší tak nepatrně, že musí být ohodnoceny stejným číslem i když jich samozřejmě s ubývajícím množstvím chromu ubývá.

Celkem možno o dodatečném působení dvojchromanem draselným říci, že množství spotřebovaného chromu závisí na jeho koncentraci v lázni a že mírné snížení jeho množství nezpůsobí markantní změnu odstínu a nezmění podstatně stálost.

d) *Dodatečné ustalování siranem mědnatým*

Pro studium dodatečného ustalování siranem mědnatým nám posloužila známá Modř Chicago 6B (Schultz Tab. 510). Toto disazobarvivo se připravuje alkalickou kopulací 1 mol tetrazotovaného o-dianisidinu se 2 mol. Chicago-kyseliny neboli SS-kyseliny (1.8.2.4-aminonaftholdisulfokyselina). Pro svou práci jsme použili výrobku fy Akt. Ges. f. Anilinfabrikation, Berlín, který je 29,58% (mol 992).

K 3% vybarvení na 5 g materiálu bylo užito 0,0444 g barviva 100 % (992), t. j. $4,475 \cdot 10^{-4}$ g mol. Na vlákno se fixuje 2,13 · 10⁻³ g mol barviva, t. j. 47,65% použitého množství. To znamená, že za uvažovaných podmínek by se 1 g mol barviva vázalo na 2,35 q materiálu.

Podle předpisu (12, 13) se používá 4 · 10⁻⁴ g mol modré skalice na 2,13 · 10⁻³ g mol barviva, t. j. 18,5 g mol na 1 g mol. barviva na vlákno. Překvapující je to, že se z tohoto množství váže plných 17,8 g mol modré skalice, což je 96,25 % použitého množství.

Komplexotvornost Modře Chicago 6 B je velmi dobrá; všeobecně se u barviv tohoto typu předpokládá, že mědním dojde k výměně methoxyskupiny za hydroxyskupinu.

V tomto případě však není možno odvodit žádné stechiometrické závislosti mezi strukturálním vzorcem a množstvím vázané mědi. Ta se zde váže přímo na celulosové vlákno a možno říci, že v širokém rozmezí koncentrací mědi se absorbuje téměř úplně. Použije-li se na př. jen 1,5 g mol modré skalice na 1 g mol barviva, váže se 1,35 g mol, t. j. 90%. Tomu odpovídá i odstín zpracovávaného vybarvení, který přejde do zelená a je tím zelenější, čím více mědi se použije: zelené zbarvení se připisuje nějaké zásadité soli mědnaté ve vlákne fixované, nejspíše uhličitanu.

O stálostech v práni za varu platí totéž, co bylo řečeno ad c). Nesmíme ovšem zapomínat, že v případě Modře Chicago 6 B je ceněn právě onen modrozelený odstín a že mědním se zvyšuje především stálost na světle, kterou jsme pro nedostatek času u pokusů s menším množstvím mědi nemohli zhodnotit. Je zajímavé, že odstín vzorku s nejmenším námi použitým množstvím mědi (1,5 g mol) je blíže k odstínu vzorku, zpracovaného 18,5 g mol mědi, než k vybarvení neměďovanému, původnímu. Vyplyvá z toho velký vliv i malého množství Cu na odstín vybarvení.

Druhým barvivem pro dodatečné ustalování siranem mědnatým byl Benzocyanin B (Schultz Tab. 470) fy Bayer. Toto disazobarvivo vzniká kopulací 1 mol tetrazotovaného o-tolidinu s 1 molem H-kyseliny a 1 molem S-kyseliny (1.8.4-aminonaftholdisulfokyseliny). (Obě kopulace se provádějí samozřejmě v alkalickém prostředí.)

Protože je toto barvivo pouze 29,05% (mol 858), použije se ho k 3% vybarvení na 5 g bavlněné tkaniny 5,1 · 10⁻³ g mol. Na vlákno se váže 1,9 · 10⁻³ g mol barviva, t. j. pouze 37,25%.

Použití stejného množství modré skalice jako u Modře Chicago 6B znamená u tohoto barviva nadbytek 21 g mol na 1 g mol barviva. A podobně jako v předšlém případě se z tohoto velkého množství váže plných 19,7 g mol modré skalice, t. j. 93,8%. Přitom možnost vázat měď je u Benzocyaninu B nesporně nižší než u Modře Chicago 6B.

Množství mědi přijaté vybarvenou tkaninou zde však jinak závisí na její koncentraci v lázni. Tak na

př. při použití 1,47 g mol modré skalice na 1 g mol barviva se váže jen 0,7 g mol, t. j. 47,6%. Dodatečným ustalováním siranem mědnatým přejde čistě modrý odstín Benzocyaninu B v červenavou modř.

S ubývajícím množstvím použité mědi ubývá ve vybarvení červenavého odstínu a klesá stálost v práni za varu. Tento pokles je však tak nepatrný, že všechny stálosti vzorků mědi ustálených mohou být označeny stejným číslem.

e) *Dodatečné ustalování formaldehydem (20, 21, 22)*

Toto ustalování hodláme zhodnotit kvantitativně v některé z našich příštích prací. Prozatím můžeme uvést, že předpisy pracují se značnými přebytky formaldehydu. Tak na př. při zpracování 3% vybarvení Oxydiaminovou violetí 3F se pracuje s 68 g mol formaldehydu na 1 g mol barviva, u Černi na polovinu BB dokonce s 85 g mol. V obou případech se odstín vybarvení téměř nezmění. Jsme si ovšem vědomi eventuálního významu nadbytku vzhledem k možným reakcím formaldehydu s barvivem i s vláknem (hydroxymethylace, methylace, spojování molekul methylenovým můstkem, redukční působení).

III. Část pokusná

Redakce se omlouvá, že pro nedostatek místa nemůže tuto část uveřejnit. Je však zájmemu kdykoli k dispozici u prvého z autorů na Vysoké škole chemicko-technologického inženýrství v Praze XIX, Technická 5.

VI. Souhrn

Jedním ze způsobů komplexního šetření podle metody Lydie Korabelnikové, aplikovaného v oboru textilního zušlechťování, je změna receptů. Především je tedy třeba „zkontrolovat dosud používané receptury“ (25), neboť chceme-li někde ušetřit, musíme vědět, kde pracujeme neehospodárně. Proto musíme vniknout do předpisů provedením jejich přesných rozborů, určením nadbytků, s nimiž se pracuje, a skutečného využití použitých činidel, stanovením poměrů při snižování množství a pod. Vždy předpisy „zděděné po kapitalistech byly často sestavovány s ohledem na obchodní vztahy mezi majitelem podniku a dodavatelem surovin nebo na otázky cenové“ (25).

Klíčem k úspoře při dodatečném ustalování vybarvení přímými barvivy je skutečnost, že ve vybarvovací řadi jsou odstíny a síly rovnoměrně rozloženy mezi neustálený vzorek a vzorek ustálený podle původního předpisu, často neehospodárného. Stálostí však neubývá rovnoměrně s použitým činidlem, nýbrž pomaleji. Ukazuje se, že malé množství činidla, použitého k dodatečnému ustálení, způsobí nejčastěji značný vzrůst stálosti. Velmi často je i meziodstín získaný menším množstvím činidla žádanější.

Přáli bychom si, aby smysl naší práce byl správně chápán. Nechceme, aby nabádala k „šetření“ za každou cenu, na újmou kvality. Jsme si vědomi, že tento náš návrh vyžaduje především dokonalé spolupráce techniků s mistry a dělníky a kontakt se spotřebitelem. Textilním chemikům jsme pak chtěli ukázat, že prověřování nyníšních provozních předpisů (26) a jejich vědecké zdůvodňování zůstává nadále naším závažným úkolem (25).

Přehled literatury je z techn. důvodu na str. 380.

Literatura k článku na str. 366—370

1. H. E. Fierz-David, *Künstliche organische Farbstoffe*, Berlin 1926
2. V. Křepelka, *Technologie textilních vláken*, Praha 1949
3. *Textile Mfr.* 62, 153 (1936)
4. *Brit. pat.* 495 015 (1938)
5. S. Chludov, *Chlopčatobumažnaja promyšlenost* 8, 45 (1938)
6. J. Wakelin, *Textile Colorist* 63, 254, 271
7. *Fr. pat.* 836 681 (1939)
8. *US pat.* 2 090 396 (1937)
9. *Fr. pat.* 825 398 (1938)
10. A. F. Lomanovič, *Legkaja promyšlenost* 16, 157 (1937)
11. E. S. Jampolskaja, *Chlopčatobumažnaja promyšlenost* 10, 61 (1940)
12. Schultz-Lehmann, *Farbstofftabellen*, Lipsko 1931, II. sv. 1932
13. Ratgeber der IG für das Färben von Baumwolle, IGF 1933
14. Paul Ruggli, *Praktikum der Färberei*, Mnichov 1925
15. H. E. Fierz-David, *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, IV. vyd., Vídeň 1938
16. E. Valkó, *Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung*, Berlin 1937
17. V. Křepelka, *J. Rais*, Coll. XV, 412
18. J. Rais, *Textilní obzor* 47, 286 (1949)
19. J. S. Turski, *Mell. Textilber.* 19, 85
20. *US pat.* 2 370 500 (1945)
21. R. K. Fourness, *J. Soc. Dyers Colourists* 63, 178 (1947)
22. C. M. Whittaker, *J. Soc. Dyers Colourists* 63, 179 (1947)
23. O. Tomíček, *Kvantitativní analýza*, Praha 1947
24. Hae, Čita, Kámen, *Příručka pro cvičení v odměrné analýze*, Praha 1939
25. J. Kubr, *Chem. průmysl* I, 33 (1951)
26. R. Roup, *Textilní obzor* 47, 238 (1949)

Z Ústavu barvářství*) a chemické technologie textilního průmyslu v Praze.

*) Barvářství — výroba barviv.

Poznámka k článku „MK — Pleteme a stávkujeme“ z č. 9

K velké rodině „pletařů“ se nyní počítají i pletaři na prýmkavských háčkovacích strojích (galonech) a pletaři na strojích pletenových (propletacích). Výrobky obou druhů „pletařů“ jsou naprosto odlišné od typických pletenin, ale je nutno pro zajímavost, hlavně však proto, že vytvářejí podstatnou část jmenovitých úkolů naší pletitelky, se zmínit o jejich existenci.

Nejmenší pletací stroje s jazyčkovými jehlami (dvoj-jehelní, šestijehelní a osmijehelní) vyrábějí polotovary (dvoj-jehelní řetěz, úzké dutinky lici nebo rubové, prázdné nebo s výplní) pro další zpracování na prýmkavských háčkovacích strojích, pro výrobu rukodilnou, v poslední době i k zhotovování šňůr, používaných při výrobě nábytku. Jsou to stroje příliš jednoduché, možno říci pomocné (používá se u nich cívek kotoučových), s rychlostí 300—1 200 řádků/min.

Háčkovací stroje (galony) pocházejí z doby okolo r. 1868 z Francie, jsou příbuzné rašlům, jsou však užší i menší. Výrobně si mnoho nezažadí s pestrostí rašlů. Poněvadž však se vzorky vytvářejí útkovými kladeními, která jsou vázána jednoduchým řetězkem, ztrácejí charakter pleteniny. Rub pleteniny je lícem vzorku. Útková kladení jsou pod jehlami i nad nimi. Je to umožněno jednoduchými, ale důmyslnými pomocnými zařízeními a zvláštními jehlami.

Na háčkovacích strojích (galonech) je možno vyrábět skoro neomezené množství různých výrobků: nákolikové síťoviny (záclony, sítky na kola, na vlasy, na nákupní tašky a pod.), módní a šatové či prádlové prýmký, různé druhy třásní (záclonové, koberecové, dekorční a pod.).

Propletací či pletenové stroje jsou vlastně paličkovací stroje a vznikly na podkladě ručního paličkování. S pletacími stroji, jejichž základní vazbou jsou očka, nemají nejmenší příbuznost. Jejich výrobky připomínají spíše tkaninu. Níť jsou totiž provázovány podobně jako osnova a útek. Útek je však nahrazen osnovou, t. zn. jednotlivé níť se váží navzájem; očka se však nevytvářejí. Propletání nítí se děje paličkami, jež běhají v dráze podle vzorku, který se má vytvořit. Tím způsobem je možno vytvořit téměř neomezené množství různých vzorů plochých, dutých, plných, plastických, úzkých, širokých, krajkových a pod.

Na rozdíl od typických pletenin nejsou ani galonové, ani pletenové prýmký pružné. Jako materiál přichází v úvahu téměř vše, čeho textil používá, t. j. bavlna, vlna, směs, přírodní a umělé hedvábí, lín, papír, leonské (kovové) níť, drát, vig-nika, gumov. níť, gumové, ocelové a jiné dutinky a výplně ve všech možných slátech.

Tato malá zmínka o neznámých druzích pletatů je pouhou informací. Podrobnější pojednání v české řeči dosud nemáme. Zdr. Nálepa

Redakce Textilního průmyslu se loučí se čtenáři

Tímto číslem končí letošní ročník odborného měsíčníku Textilní průmysl a pravděpodobně i vydávání tohoto časopisu, jehož část tematiky přezve nové časopis, který bude věnován celému lehkému průmyslu.

Redakce děkuje při této příležitosti čtenářům za zájem a všem spolupracovníkům, kteří svými příspěvky a náměty pomohli zdolávat obtíže, s nimiž se nový list setkával (reorganisace, redakce nebyl předán žádný písemný materiál z Textilního obzoru, atd.). Pro tyto těžkosti nebylo možno splnit všechny úkoly postavené před náš časopis. Naproti tomu se dosáhlo pravidelnosti ve vydávání jednotlivých čísel a jejich zlevnění.

TEXTILNÍ PRŮMYSL, ročník 1 (49), číslo 12, 21. XII. 1951, vydává Průmyslové vydavatelství v Praze při Československých textilních závodech, řídí redakční rada, vedoucí redakce Alois Polák. Redakce: Spálená 51, Praha II, návštěvy Na příkopě č. 3 (IV. patro) Praha I, tel. 230 51-54, linka 07. Administrace: Spálená 51, Praha II, tel. 344-41 a 344-42. Vychází 12x ročně, cena sešitu Kčs 22,—, cena ročníku Kčs 240,—. Tiskne „Práce“, tiskárnské závody n. p., závod 01, Václavské nám. 15, Praha II. Do sazby 26. XI. 1951 do tisku 21. XII. 1951. 3500 výtisků, papír: text 222-70 g - 61 x 86 cm, obálka 223-100 g - 63 x 95 cm. Novinové vyplatné povoleno okrskovým poštovním úřadem Praha 022, č. j. 309-175, Re-S1. Dohledací poštovní úřad Praha 022.

10

II

ROZPRÁVY II. TRÍDY ČESKÉ AKADEMIE.
ROČNÍK LXI. ČÍSLO 3.Měďnaté komplexy některých substantivních
barviv azových.

V. KREPELKA a J. RAIS.

Předloženo 12. ledna 1951.

I. ČÁST VŠEOBECNÁ.

V naší předešlé publikaci (1) jsme se pokusili objasnit usymetrických disazobarviv vliv aktivní komponenty na substantivitu. Některá z tam uvedených barviv jsou následkem své konstituce schopna tvořit komplexní sloučeniny mědi. Bylo proto zajímavé sledovat vliv metalisace jednak na odstín vybarvení, jednak na substantivitu a pokusit se odvodit z dosažených výsledků pravidla o vztahu vlastností nemetalisovaného barviva a jeho příslušného měďnatého komplexu.

Příprava měďnatých komplexů kyselých barviv na vlnu (t. zv. Lana-soľová barviva) nebyla korunována stejným úspěchem jako příprava komplexů chromu a to hlavně pro tupé a nehezke odstíny produktů mědění. Pro celulosová vlákna se naopak ukázala disazobarviva s vyslovenou komplexotvorností velmi vhodnými (2), neboť odstín metalisací tolik netrpí a může úspěšně konkurovat odstínu nemetalisovaných barviv benzidinových při vysoké stálosti na světle. Při tom odpadá jakékoli dodatečné ustalování a s tím spojený odhad konečného odstínu.

Pro stručnost jsme převzali číslování barviv z předešlé publikace (1).

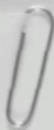
Mědění azobarviv prošlo různými pracovními technikami. Původně se provádělo jen roztíráním barviva se solemi mědi, příp. za přítomnosti kyseliny vázajících prostředků ($MgCO_3$, Na-acetát), nebo dokonce roztíráním s jemnou kovovou mědí (3). Později se při mědění používalo organických látek, které mají schopnost udržovat Cu^{2+} v alkalickém prostředí v roztoku (glycerin, kyselina vinná, pyridin) (4, 5). Konečně bylo také navrženo

Vliv p_H na vybarvování Eriochromovou černí T.

JIRÍ RAIS a OLGA KRYŠTOFOVÁ

663.243-666.811.3:341.132.3

ochromová černí T.



8

centraci H^+
s sebou tím,
bylo. Před-
nou a diso-

no

rcích viny
uji-li zby-
ůstá mno-
ny je po-

OOH (a)
jační kon-
e myslilo,
kyseliny,
ontu pro
ana kar-
atem!).
ch získá-
en je vy-
ko proti-
ry anion-
sorpee*).
aniontů
ny, ježto
a tudíž
tomuto
fedi:

(b)

barviva
dochází
tmnou
disocia-
ná opět

(c);

ana:

(d).

ování
formě
a ky-

énka
kon-
tinu.
pře-
. Je
b)
n é-
ální

lection XV., No 7, 1950

Chemical | des travaux chimiques de
ins | TchécoslovaquieRELATION ENTRE LA CONSTITUTION
TINCTORIALES DE CERTAINS COLORANTS
AZOÏQUES SUBSTANTIFS

par V. KŘEPELKA et J. RAIS.

I. Introduction.

Dans la littérature technique ont été publiés des travaux essayant d'expliquer du point de vue physico-chimique l'intéressant phénomène de certains colorants disazoïques et polyazoïques tirent sans mordantage préalable sur le coton. La plupart des auteurs s'occupaient principalement du processus seul de la teinture et peu de travaux étaient consacrés au problème des relations entre la substantivité et la constitution, resp. à l'influence de la constitution sur l'état des solutions rendant possible l'adsorption par la fibre de cellulose. C'est ainsi que J. Biltz étudia la pression osmotique des électrolytes colloïdaux^{1,2}) et introduisit la dialyse des matières colorantes. R. Haller étudia la fibre de coton sous le rapport histologique³) et détermina la grandeur optimale des particules pour la pénétration dans la membrane de cellulose, par quoi il fonda la théorie micellaire⁴). Comme moyens auxiliaires pour l'explication des processus tinctoriaux⁵) il employait le microscope et l'ultramicroscope⁶).

T. H. Morton a fourni l'explication des processus tinctoriaux par rapport au caractère colloïdal de la solution colorée et de la structure de la fibre⁷) en se servant des méthodes physiques les plus modernes (ultrafiltration, prises roentgéniques, etc.).

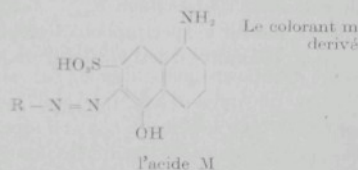
P. Ruggli et ses collaborateurs ont travaillé dans les deux sens cités ci-dessus haut. Il expliqua la teinture en colorants substantifs⁸) et déterminait la grandeur des particules par une méthode nouvelle ayant rapport à la vitesse de diffusion⁹). Il définit la substantivité¹⁰) et exécuta une série d'études relatives à sa relation à la constitution des colorants^{11,12,13,14,15}). Des travaux analogues sont ceux de N. N. Vorocheff et de V. P. Bibicheff¹⁶).

Nous avons entrepris de trouver des relations nouvelles entre la con-

stitution du colorant et la substantivité. Nous avons préparé une série de disazocolorants synthétiques, dont l'acide comme constituant passif, c. à d. comme l'acide 2.5.7-aminonaphtolsulfonique, dont la constitution éminente sur la substantivité est générale. Nous avons constaté que les composés tetrázotables, soit ceux qui ne contiennent pas de n'avoir introduit dans notre système, ont permis de comparer l'influence de leur constitution sur les colorants qui se ressemblaient.

En comparant l'influence de l'acide 2.5.7-aminonaphtol-mono- et divers acides naphtol-mono et disulfoniques, nous avons constaté que

1. les colorants dérivés des acides aminonaphtolsulfoniques, en général, plus substantifs que ceux des acides monosulfoniques, et cela dans le rapport environnemental à la présence de l'auxochrome;
2. les colorants dérivés des acides bisulfoniques, plus substantifs que ceux des acides monosulfoniques (influence de l'élévation de la solubilité);
3. l'acide I donne les colorants les plus substantifs, immédiatement l'acide 1.5.7-aminonaphtol-sulfonique. Une explication satisfaisante se laisse donner par la constitution. Chez l'acide M la chaîne reliant le groupe azo avec l'auxochrome est plus courte (groupe NH_2), est plus courte que celle de l'acide I. C'est pour cette raison que l'acide M donne des colorants moins substantifs que l'acide I dans sa faculté de satisfaire sa sub-



Quant à la dépendance de la substantivité sur la constitution du colorant nous avons essayé dans le présent travail de l'expliquer. Dans la définition de la substantivité nous nous sommes basés à la vue de Scheel et Pomeranz¹⁸).

Vliv p_H na vybarvování Eriochromovou černí T.

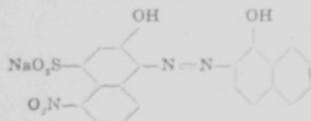
JIRÍ RAIS a OLGA KRYŠTOFVÁ.

697 243 096 831 1 341 322 2

Eriochromová černí T náleží mezi ona barvěra svého času úplně zrevolučionovala barvitost vlny⁽¹⁾; do dnešní doby je zcela nepostradatelná pro barvení jako snad nejdůležitější chromové barvivo. Proto byla již vyráběna všemi světovými barvířskými firmami (20 synonym⁽²⁾). Ačkoliv je v obchodě nejčastější chromovou černí, co do stálosti ji sotva které barvivo překonává⁽³⁾:

světlo, vaha, amoniak, soda, žehnutí, karbo-	
nivace, voda, potting, pod. síření	3;
přebarvení	4-5;
otěr	4.

Eriochromová černí T je monoazobarvivo, které se vyrábí kopulací 5.1.2.4-nitrodiazonaftolsulfokyseliny s α -naftolem v silné alkalické roztoku při 25⁽⁴⁾. Již ze vzorce je patrná její vysoká komplexotvornost:



Barvivo je totiž čistým α , α' -dioxyazobarvivem⁽⁵⁾, neboť zmíněná kopulace probíhá jednotně do α -polohy k OH-skupině α -naftolu. [Na rozdíl od Eriochromové modré černí B (1.2.4-diazonaftolsulfokyselina - α -naftol), která obsahuje též p -oxyazo-barvivo, čímž je poněkud snížena její komplexotvornost.⁽⁶⁾]

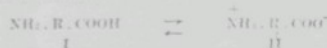
V substantii tvoří Eriochromová černí T hnědavě černý, slabě kovově lesklý prášek, ve vodě za horka rozpustný červenohnědou barvou. Můžeme říci, že barvivo je indikátorové povahy; v kyselém prostředí je fialově červené, v alkalickém tmavě modré. V přebytku kyseliny solné tvoří fialově hnědou sádku, přebytkem NaOH vzniká červenavý roztok. Účinkem H_2SO_4 kone. se tvoří černavě modrý roztok. Z koncentrovanějšího vodného roztoku vypadne stárnutím hnědá sraženina.⁽⁷⁾

Vybarvuje vlnu z kyselých lázní červenavě černě (resp. tmavě červenofialově), pochromováním se získá modravá černí nahofe uvedených skvělých stálosti; k vyvolání tohoto odstínu je potřeba menší množství chromačního činidla, než u jiných chromových černí, což šetří vlnu⁽⁸⁾.

Naším úkolem bylo určit vliv p_H na kyselý vybarvení i chromaci tohoto barviva, abychom získali určitý obraz o existujícím barvířském předpisu.⁽⁹⁾ Za tím účelem jsme provedli 3% vybarvení a pochromování 2% $K_2Cr_2O_7$ při devíti různých p_H (alkalické prostředí jsme volili úmyslně, abychom měli spojitost s neutrální oblastí) a porovnali jsme s vybarvením, provedeným podle normálního barvířského předpisu pro chromové černě na vlnu pochromováním způsobem (v dalším nazýváme krátce -typ. i.).

Demiváme se, že dříve než začneme hodnotit výsledky těchto pokusů, je nutno pohovořit v základních rysech o elektrické teorii vybarvování vlny.

Vlna má amfoterní povahu; snižuje koncentraci H^+ resp. OH^- vodných kyselin a zásad. Je to způsobeno tím, že obsahuje jak amino-, tak karboxy-skupiny⁽¹⁰⁾. Předpokládáme v ní rovnováhu mezi nedisociovanou a disociovanou formou:



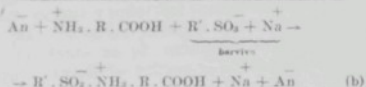
V nepatrném množství je v některých vzorcích vlny přítomna i forma $NH_2 \cdot R \cdot COOH$ (III), obsahující-li zbytky kyseliny z čistícího procesu⁽¹¹⁾.

Stoupá-li koncentrace vodíkových iontů, vzrůstá množství formy III, ježto disociace karboxyskupiny je potlačena:

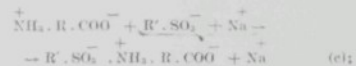


Přijím H^+ poskytuje zde měřítko pro disociaci konstantu karboxyskupiny a neděje se, jak se dříve myslelo, addicí na nedisociované basiské skupiny. Anion kyseliny, použité k okyselení, An^- , přejímá roli protiontu pro amino-skupinu. (Dříve byla protiontem disociovaná karboxyskupina téže látky; látka je obojakým iontem⁽¹²⁾).

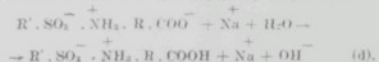
Výsledkem reakce a je, že v kyselých roztocích získává keratinová molekula pozitivní náboj; ten je xy-rovnáván barevným aniontem, který se váže jako protion na amoniakovou skupinu, vytlačuje bezbarvý anion kyseliny z role protiontu (t. zv. výměnná adsorpce⁽¹³⁾). Může se tak stát proto, že afinita barevných aniontů k vláknu je větší, než bezbarvého aniontu kyseliny, ježto (dále uvedenou reakcí b) vzniká méně rozpustná a tudíž méně disociovaná sloučenina. Dospíváme tedy k tomuto schématu vybarvování vlny v kyselém prostředí:



Je však dokázáno, že vlna přijímá kyselá barviva i při neutrální reakci. Jen částečně při tom dochází k vazbě barviva na formu III, ve vlně někdy přítomnou (viz nahofe). Z největší části se pojí barvivo na disociovanou formu II podle rovnice c ; reakce je možná opět proto, že ji vzniká málo disociovaná sloučenina:



rovná sůl slabě organické kyseliny je hydrolysována:



Toto uvolňování ekvivalentu NaOH při vybarvování je následek toho, že barvivo bereme do práce ve formě sodné soli, že však je přijímáno vlnou jako volná kyselina⁽¹⁴⁾.

Při prvním pohledu na kyselé vybarvení přádénka je patrné, že se vzrůstajícím p_H (t. j. s klesající koncentrací vodíkových iontů) přibývá modrého odstínu, až ten počínaje pokusem č. 7 (p_H 6,69) zcela převládá. (Odstín pokusů č. 7, 8 a 9 je modrošedý). Je to způsobeno tím, že kyselý vybarvení (rovnice b) vede u Eriochromové černí T k černavě červenému odstínu (pokusy č. 1 až 5), zatím co neutrální (rovnice c , d) k modrému.

Tabulka č. 1.
3% ní vybarvení Eriochromovou černí T (Geigy).

Číslo pokusu	pH	$\log \epsilon$	ϵ	vyčerpání lázně v %	Poznámky
1	1,038	0,025	1,041	99,56	Fotokolorimetricko za použití zeleného filtru.*)
2	2,274	0,03	1,072	99,563	
3	3,529	0,053	1,13	99,54	
4	4,447	0,233	1,71	99,31	
5	5,02	0,839	6,963	97,29	Poslední 3 lázně bylo nutno dvakrát zředit pro přílišnou barvnost.
6	5,855	1,25	17,78	92,79	
7	6,69	1,48	30,19	87,75	
8	7,168	1,57	37,15	84,93	
9	7,731	1,59	38,91	84,22	

Dominává se, že toto modré zbarvení je shodné s oním, které barvivo vykazuje, jak je zmíněno na začátku ve výřtu vlastnosti Eriochromové černí T, v alkalickém prostředí, tedy jako dinatriová sůl. (Předpokládáme, že je substituován vodík hydroxyskupiny α -naftolu, pasivní komponenty našeho monoazobarviva).

Podle rovnice b a c je však barvivo poutáno k vlákně přes sulfoskupinu (to ovšem neznámá, že nedochází k vazbě barviva k vlákne také přes disociovanou hydroxyskupinu $R'' \cdot O \cdot NH \cdot R \cdot COOH$ nebo vodíkovým mostem $R'' \cdot O - H \dots OC - NH$) a k tvorbě

R

rozděné soli je potom volná je hydroxyskupina. Myslíme, že podle rovnice d uvolněný NaOH ji substituje, což se projeví modrým odstínem. Došlo prostě k vytvoření soli na α b o u kyselých, ionisovatelných skupinách (SOH, OH). Počinaje pokusem č. 7 nestačí kyselost lázně neutralizovat všechny uvolněný NaOH, proto modrý odstín převládá.

Nejvyššího vytažení lázně (tabulka č. 1, graf č. 1) bylo dosaženo při nejnižším pH , u pokusu č. 1. Vybarvení je nejčervenější a ze všech pokusů barvených v kyselém prostředí, nejvíce b a b a b. Ukazuje se, že procento vyčerpání lázně není měřítkem pro sílu, jakou se barvivo na vlákne projeví. Při vysokém procentu vytažení nemusí být síla vybarvení velká. Záleží na složení vlákna, povaze barviva, pH vybarvování, teplotě, přísadách neutrálních soli, atd.*)

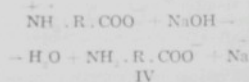
Červený odstín pokusu č. 1 je způsoben tím, že k vybarvení došlo výhradně jen „kyselým“ způsobem (rovnice b). Menší síla je následek toho, že modrý odstín „neutrálního“ vybarvení (rovnice c, d), který způsobuje zesílení červené vlně, se nemohl uplatnit.

Příjem kyselého barviva s výnou stoupá s rostoucí koncentrací kyselých iontů až do jisté meze (přibližně mezi $pH = 7 - 2$), potom zase klesá. Elrod a Bohme⁽¹⁾ ukázali, že u Sulforhodaminu B se tak děje pod $pH = 1,12$. Anion nadbytečné kyseliny ztlumuje barevný anion, vybarviva nad ním v soutěži o místo ve vlákne. Kyselina působí pak vlastně jako neutrální sůl, snižuje membránový potenciál^(2), 1).

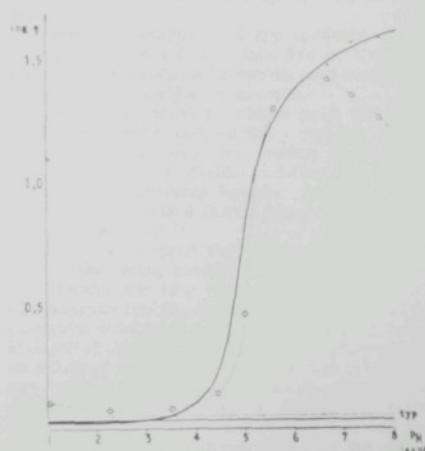
U Eriochromové černí T leží tato hodnota pod $pH = 1,038$, je to u pokusu č. 1 je nejvyšší procento vyčerpání lázně (graf č. 1, tab. č. 1).

Jinou skutečností na první pohled patrnou je, že modré pokusy, t. j. ty, u nichž převládá „neutrální“

ní vazba barviva na vlákno, jsou obecně slabší, než ony „červené“, kyselé. Ukazuje se, že modrý odstín přispívá k síle vybarvení tam, kde současně probíhá v plné míře „kyselý“ typ vybarvení, sám však se projeví jen malou silou. Je to způsobeno tím, že s přibývajícím množstvím OH^- iontů dochází u vlny k potlačení disociace aminoskupiny (nikoli k převodu $COOH$ v solitvornou formu¹⁾).



Je to barevným agens je anion, dochází k jeho vzájemnému odpuzování s formou IV; tím se schopnost vlny vázat barvivo (v neutrálním a alkalickém prostředí) snižuje a vybarvení nemůže dosáhnout stejné síly jako v kyselém prostředí (pokles 2) vytažení, tab. č. 1). Proto na př. nešťastnější a zároveň nejmodřejší z „kyselých“ pokusů je pokus č. 5 (odstín:



Graf. č. 1. Eriochromová černí T (Geigy). Závislost stupně vytažení lázně na jejím pH. — 3% ní vybarvení ... plně čára, přechromování 2% $K_2Cr_2O_7$... tečkovaná.

tmavá (violet). Oba druhy vazby barviva na vlákno jsou zde uplatněny v rozsáhlém měřítku.

Zajímavé je postavení pokusu č. 6 ($p_H = 5,855$); co do síly patří do serie „neutrálních“ pokusů (č. 7–9), ale odstínem (violet) je ještě přiřazen k pokusům č. 1 až 5. Vysvětlení musíme hledat v tom, že k vybarvení sice dojde „neutrálním“ způsobem, že však množství uvolněného NaOH je při uvedeném p_H tak nepatrné, že nestačí vytvořit sůl na celé jedné polovině hydroxyskupin barviva, fixovaného na vlákne, a tím přesmyknout jeho odstín v modrý.

Se vzrůstajícím p_H procento vytážených klesá. Nápadně prudký pokles nastal při $p_H = 4,5$ až do 7 (graf č. 1). Je to oblast, v níž není vlina schopna přijmout ani H^+ ani OH^- , nemá vlastního elektrického náboje. Počet ionizovaných NH_2 a $COOH$ skupin je stejný. Podle Speakmana a Stotta²⁾ je však příjem H^+ resp. OH^- vlnou mezi $p_H = 4-8$ také ještě velmi nepatrný, takže vybarvení v této oblasti nastává díky *disociovanosti* vlny a *specifickým afinitivním silám* mezi barvivem a keratinovou molekulou, jejichž existence musí být přijata i elektrickou teorií vybarvování.³⁾ Ve shodě s tím nastal zřetelný pokles % vytážení (tab. č. 1) počínaje pokusem č. 5.

Zjistili jsme, že lázeň typu má na počátku vybarvování $p_H = 2,9$ až 3. Není regulována, proč dojde již za nízké teploty ke snížení kyselosti, což se projevilo na př. reakci na kongopapírek: zřetelná se změnila na slaboukou. Je to způsobeno tím, že vodíkové ionty se spotřebují jednak na tvorbu amoniové skupiny ve vlně (rovnice a), jednak k neutralizaci hydrolysovaných alkalických reakce (rovnice d). Po skončení vybarvování vykazuje lázeň typu $p_H = 4,7$ až 4,8.

Piná přímka v grafu č. 1, rovnoběžná s osou úseček, určuje stupeň vytážení lázně typu. Vlastní křivku pokusu protíná v bodě, kterému odpovídá $p_H = 2,85$. Je zajímavé, že je to velmi přibližně hodnota, jakou vykazuje lázeň typu na počátku vybarvování.

V naší serii leží typ odstínové, silou i procentem vytážení (tab. č. 1, graf č. 1) mezi pokusy č. 2 a 3 ($p_H = 2,274$ a $3,529$).

Provedme nyní srovnání obsahu kyseliny v lázni typu a na př. u pokusu č. 1.

Lázeň typu obsahuje 0,1 g H_2SO_4 95,6%ní, t. j. 0,00195 gkv H_2SO_4 . Znamená to, že s ní pracujeme v počáteční koncentraci asi 0,008 n (méně, než udává Valbala⁴⁾). Lázeň pokusu č. 1 obsahuje 65 cc 0,1 n HCl, t. j. 0,0065 gkv., tedy 3,335krát více, než lázeň typu.

K použití 65 cc 0,1 n HCl jsme dospěli touto úvahou: Technická molekula vlny jako base je 1200 g.⁵⁾ Na 2,5 g se váže tudíž 0,002085 gkv kyseliny. Barvivo se vytáhne (viz dále) asi 0,0001 g/mol, takže celkem je a priori spotřebováno 0,002185 gkv kyseliny. Aby bylo zaručeno po celou dobu práce $p_H = 1,04$, bylo nutno použít, jak bylo experimentálně zjištěno, trojnásobného množství kyseliny, t. j. 65 cc 0,1 n HCl.

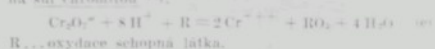
Je zajímavé, že normální barvířský předpis používá k okyselení lázně 93,5% toho množství kyseliny, které odpovídá volným aminoskupinám vlny. Vzhledem k tomu, že barvivo je používáno ve formě sodné soli (a že ještě takto jakožto kyselé barvivo ředeno so-

dou), musí theoreticky probídnout vybarvení asi z 11% neutrálním způsobem; tím je zaručena síla vybarvení a žádaná kombinace modrého odstínu s červeným.

Obsahem kyseliny se nejvíce liší typ lázně lázeň pokusu č. 4 (0,0015 gkv).

Pochromování je neobyčejně složitým procesem.⁶⁾

Jisté je, že dochází nejprve k redukci dvojhodnotného na sůl chromitou¹²⁾:



V našem případě se redukuje děje na účel oxidace barviva a vlněného vlákna (toboto v nepatrné míře, pokusem 9). Redukce probíhá dokonale jen v přítomnosti přebytku kyseliny. Při použití menšího množství kyseliny vznikají basické soli chromité. Ty jsou schopny tvořit vnitřní komplexy, význačné současnou přítomností hlavní a vedlejší valence Cr^{3+} a změnami barvivem komplexotvorné struktury, a oxidačním produktem barviva i s vláknem, což vše je příčinou barevné změny a zlepšení fixace nerozpustného barevného komplexu na vlákne, která se projevují zvýšením stálosti. Bilkovitné barvivo, jejichž NH_2 , OH a $COOH$ skupiny mohou vstupovat do Cr komplexů, jsou spojeny Cr-misky¹³⁾. Vazba hlavní valence se při tom děje na $COOH$ skupiny (tímto, soli tvořící, vedlejší (koordinátní) na NH_2 skupiny). Rovněž barvivo a keratinová molekula jsou spojeny pevnými můstky Cr-atomů.

Při hodnocení pochromování možno říci obecně, že se příliš neovlivní síla; ty pokusy, které vyšly v „kyselé“ serii slabě, rostávají slabými, a silně zůstávají silnými. Při nižším p_H je odstín zelenavě černý (pokusy č. 1, 2, 3) a přibývá mu postupně modrého odstínu (č. 4, 5). Při vyšším p_H je odstín šedomodrý, kalný, slabý (pokusy č. 7, 8 a 9). Největší zvrat v síle je opět mezi pokusy č. 5 a 6. Postavení pokusu č. 6 je obdobné jako v kyselé serii. Je světle šedozelený.

V serii pochromování lázeň typu odstínové a silou mezi pokusy č. 4 a 5, t. j. tam, kde p_H lázně bylo regulováno udržováno na hodnotách, mezi které kleslo p_H lázně typu kyselým vybarvením.

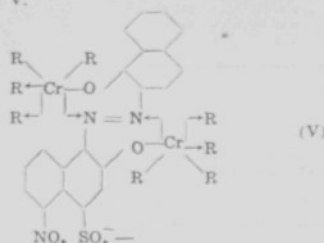
Zelený odstín pokusů při nízkém p_H je vysvětlitelný tím, že redukce podle rovnice e probíhá úplněji, takže fixované barvivo přes vysokou komplexotvornost nestačilo vázat všechnu vzniklou basickou sůl chromitou v modrozelený komplex. Její přebytek se po hydrolyse ve vlákne fixoval jako zelený amorfni hydroxyd chromitý.¹²⁾

Pokus č. 2 je oproti čistě černozelenému pokusu č. 1 zřetelně slabší, kalnější a žlutší. Domníváme se, že podmínky zde byly příznivé tvorbě hnědého chromdioxydu hrubého složení (CrO_2), který vzniká působením redukčních zplodin chromanu (t. j. basických soli chromitých, vzniklých redukcí při nedostateku kyseliny) na nezredukovaný chroman a oxidáčním vodu z takto vzniklého basického chromanu chromitého.¹⁴⁾ Tento produkt je fixován ve vlákne spolu s nadbytkem $CrO_2 \cdot nH_2O$. Zmenšení síly vybarvení je způsobeno snížením barevnosti žlutým odstínem.

I typ má modrozelený nádech. Je to následkem toho, že jsme 3% ní vybarvení (za účelem pohodlnějšího stanovování Cr v lázni po chromaci) pochromovali 2% K_2CrO_4 ; v praxi se bere vždy jen polovina

množství (vzhledem k % kyselého vybarvení), čímž se právě vzhled z červenavé violeti žádoucí černomodří bez nebezpečí zeleného odstínu, poškození vlákna a pod.

Předpokládáme, že Eriochromová černí T, s níž provádíme 3% vybarvení, je 60% ni (mol 461). Jestliže byla lázeň u pokusu č. 1 vyčerpána z 99,57%, znamená to, že na 2,5 gramové vlněné přádénko vyžádala přibližně 0,0001 g mol barviva. Domníváme se, že 1 mol barviva může maximálně vázat 2 gat Cr podle vzorce V.



R...vlákno, druhá molekula barviva, H_2O , SO_4 , OH .

Na fixované barvivo se podle toho může vázat nejvýš 0,0002 gat Cr. Dvochromaný bylo však použito 0,05 g čili 0,00017 g mol, t. j. 1,7krát více. Ježto lázeň byla vyčerpána z 97% (tab. č. 2), vázalo se více než 38% použitého chromu jinak, než odpovídá vzorci V, a to (bez prostřednictví barviva) přímo na vlákno. To se musilo projevit zeleným odstínem (viz nahore).

U typu jsou poměry poněkud jiné. Chromační lázeň se vyčerpá* jen z 54,7% (graf č. 2) a ještě, jak bylo analyticky zjištěno, zbývá v lázni typu po chromaci 6,25% soli chromitých; chromu se tedy fixuje** jen 0,000165 gat, t. j. 48,45% použitého množství, resp. jen 82,5% chromu, odpovídajícího vzorci V.

Ježto v praxi, jak již bylo zmíněno, se používá vždy jen polovičního množství chromu než barviva, bere se ho jen 1,275krát více, než vyžaduje vzorec V. Za předpokladu stejných poměrů jako u typu se tedy potom váže jen 61,9% chromu, odpovídajícího vzorci V. Ježto typ sám, jak již bylo uvedeno výše, má modrozelený nádech, kdežto přechromování 1,5% $K_2Cr_2O_7$ nikoli, můžeme oprávněně tvrdit, že modrý odstín komplexu je podmíněn poměrem 2 mol barviva: 3 gat Cr, a nesmí být menší. Znamená to, že se také automaticky šetří vlna.

Chromaci se nezměnilo p_H regulovaných lázní, ježto regulátorů bylo přidáno dostatečné množství (viz experimentální část). Zvýšilo se však p_H lázně typu, a to na 6,2. Je to následek přítomnosti a fotolýzy substance Cr_2O_3 .

V tabulce č. 2, v níž je vyčísleno přechromování, nalezneme nejvyšší stupeň vytažení u pokusu č. 2 (p_H 2,274). Při nižším p_H , jak ukazuje tečková křivka v grafu č. 1, dojde k poklesu stupně vytažení. Tak se to ovšem jeví jen při optickém, fotokolori-

metrickém stanovení vyčerpání lázni. Stanovíme-li Cr ve vyčerpaných lázních titračně (jodimetry), vidíme, že nejvyššího vyčerpání chromační lázně dosáhneme při nejnižším p_H (graf č. 2, tab. č. 2). Zvýšení barevnosti lázně u pokusu č. 1 po chromaci nutno tedy snad přičíst nepatrnému krvácení barviva s vlákna.

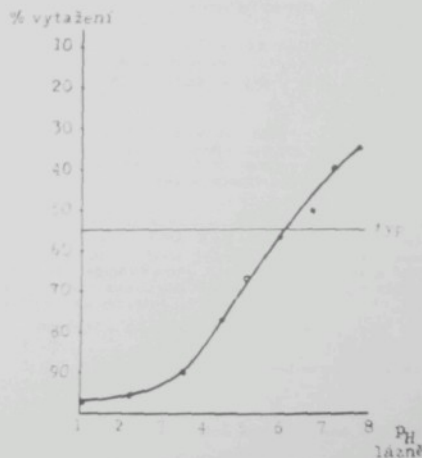
Při p_H větším než 2,274 klesá stupeň vytažení chromační lázně, ať jej stanovujeme fotokolorimetricky nebo titračně. Počínaje pokusem č. 8 (p_H = 7,17) vyčerpání lázni podle kolorimetrického stanovení opět stoupá (graf č. 1), titračně stanoveno však dále klesá (graf č. 2). Zajímavé je, že s prvním úkazem souhlasí větší síla zbarvení přechromovaných přádek č. 8 a 9 oproti č. 6 a 7. Menší množství chromu bylo v alkalickém prostředí schopno vyvolat vyšší barevnost.

Přímka, rovnoběžná s osou úseček v grafu č. 2, udává vyčerpání lázně typu. Křivku regulovaných lázní protíná v bodě, kterému odpovídá p_H 6,1. Toto číslo velmi přesně souhlasí s konečnou hodnotou, na níž klesne koncentrace vodíkových iontů lázně při vybarvování podle normálního barvířského předpisu (viz dříve).

V grafu č. 1 je vidět, že tečková přímka typu, rovnoběžná s osou úseček, vůbec neprotíná tečkovou křivku pokusů, ježto stupeň vytažení lázně typu je vyšší, než všech ostatních pokusů!

S pochromovanými vzorky byla provedena stálost v prani při 100°, aby bylo určeno, jak pevně bylo barvivo chromem t. j. vlákne fixováno při různém p_H . Výsledky jsou shrnuty v tab. č. 3.

Zabarvila se jen vlna, zatím co bavlna zůstala nezbarvena. «Kyselé» pokusy (č. 1 až 4) jsou daleko stálejší, než «neutrální» a «alkalické» (č. 5–9). Krvácení žlutavé, zatím co tyto modravé. Zvrat je mezi



Graf č. 2. Přechromování 3%ního vybarvení Eriochromovou černí T (Geigy) 2% $K_2Cr_2O_7$. — Závěslost procenta vytažení chromační lázně na jejím p_H (stanoveno jodimetry).

* Vyčerpání se vztahuje na Cr^{VI} .

** Fixace se vztahuje na Cr^{III} .

Tabulka č. 2.

Pochromování 3% ního vybarvení Eriochromovou černí T (Geigy) 2% $KCrO_4$.

Číslo pokusu	$\log \epsilon_{\lambda}$	stupeň vytažení	procento vytažení	použitý filtr*	Poznámka
typ	0,025	1	54,7	modrý	Procento vytažení chromační lázně stanoveno jodimetry; stupeň vytažení (stanoven foto-kolorimetry) lázně typu položen = 1.
1	0,108	0,879	97	modrý	
2	0,075	0,55	95,42	modrý	
3	0,082	0,93	99	modrý	
4	0,115	0,81	77,5	modrý	
5	0,467	0,38	67	modrý	Poslední dvě lázně bylo nutno dvakrát zředit, aby šly foto-kolorimetřovat.
6	1,5	0,056	37,5	modrozelený	
7	1,42	0,043	50,0	zelený	
8	1,36	0,019	40,0	zelený	
9	1,296	0,06	35,0	zelený	

* Filtry doplňkové barvy byly měněny tak dlouho, až odečet $\log \epsilon$ byl největší.

Tabulka č. 3.

Stálost 3% ního vybarvení Eriochromovou černí T, pochromovaného 2% $KCrO_4$, v prání při 107,5°**)

Číslo pokusu	Krvavost na přidanou vlnu	Zbarvení přidané vlny
typ	silná	žedomodré
1	neuplná	žlutavé
2	malá	žlutavé šedé
3	střední	spínavé žluté
4	středně silná	sedlážité
5	silná (o něco slabší než u typu)	žedomodré
6	střední	žedomodrozelené
7	střední	světlé šedé
8	silná (o něco slabší než u typu*)	žedomodré (slabší než u typu*)
9	silná (o něco slabší než u typu*)	žedomodré (slabší než u typu*)

*) Slabší krvavost než u typu je způsobena jen tím, že zabarvení přádelky je slabší než zabarvení typu.

**) Stálost typu i všech pokusů v ořžení je tak velká, že obvyklá zkouška neprokázala nejmenší rozdíl.

pokusy č. 4 a 5. Alkalická prací lázeň způsobila zřetelný posun odstínu do modra u pokusů č. 5—9 a typu. Je tedy chromitý lak, vzniklý v kyselém prostředí z červené formy, velmi stálý; možná, že je též chráněn částicemi amorfního hydroxydu chromitého. A naopak z chromitého laku, vytvořeného na vlákně v neutrálním a alkalickém prostředí z modré formy, je vytěšňován chrom a barvivo převáděno v modrou formu, která krvácí na přidanou vlnu.

Krvavosti patří typ mezi „alkalické“ pokusy a stojí nejlépe pokusu č. 5.

Část experimentální.

Zasobní roztoky.

1. Roztok barviva: 3 g Eriochromové černí T (Geigy) ve 2 litrech. Pipetováno 50 cc, t. j. 0,075 g barviva ... 3% ního vybarvení na 25 gramové vlněné přádelce.
2. Roztok Glauberovy soli: 25 g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ v litru. Pipetováno 50 cc, t. j. 0,25 g ... 10%.
3. Roztok kyseliny citrónové: 1 g H_2SO_4 , 60° B $^{\circ}$ ve 100 cc. Pipetováno 10 cc, t. j. 0,1 g ... 4%.
4. Roztok dvojchromanu draselného: 1 g $K_2Cr_2O_7$, 200 cc. Pipetováno 25 cc, t. j. 0,05 g ... 2%.

Zasobní roztoky pro regulatory.

1. Roztok citrónové sodní soli: 21,008 g kyseliny citrónové byla rozpouštěna ve 200 cc $NaOH$ a doplněna na litr.

2. 0,1 molarní roztok primár. fosforečnanu draselného: 9,078 g primárního fosforečnanu draselného rozpouštěno do litru.

3. 0,1 molarní roztok sekundár. fosforečnanu sodného (podle *Sarrazen*): 11,876 g $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ do litru.

4. 0,1 n roztok HCl .

5. 0,1 n roztok $NaOH$.

25 gramová vlněná přádelka byla smočena v 2% ního roztoku Nekalu BX. Přádelka, vyždímána od nadbytečného roztoku smačedla, byla vnesena při 60° do lázně. Stojení lázni i typu a jednotlivých pokusů udává tabulka č. 4.

Objem lázni byl doplněn na 250 cc, takže bylo vybarvováno při poměru 1:100. Před vnesením přádelky bylo zkontrolováno pH lázni jodimetry (y *Lautenschlager* za použití chinhydrónové elektrody jako měřící a kalomelové jako srovnávací. Kyselost prvních čtyř pokusů a typu byla zkontrolována též na kongopapírek:

typ: zřetelná kongoreakce,

1: silná,

2: slabá (slabší než u typu; org. kyselina v regulátoru),

3: mírná,

4: kongoneutralní,

Kaputim na filtrační papír nebyl zjištěn v lázních žádný visální rozdíl.

Po vnesení přádelky byla opět provedena kontrola pH provedl se již zmíněný okružný pokles koncentrace vodíkových iontů u typu. V regulovaných lázních pokusů nezpůsobila amfoterní vlna žádnou změnu pH , což svědčí

a tím, že regulátory by se použilo dostatečného množství, tj. ka se to hlavně pokusů č. 1.

Vybarvování lázní s přídělníky bylo potom v pol. hod. provedeno do varu a ten udržován 5 hod. pomocí glycerinové lázně*. Po skončení vybarvování bylo prádno vyloženo na porcelánový talíř, ponecháno ochladit a vyždímáno zpět do lázně. Ty byly po ochlazení doplněny na 250 cc, provedena kontrola p_H a roztoky proměněny na fotokolorimetru fy Hilger, typ Spekker za použití 1 cm květ a filtru doplňkové barvy (tabulka č. 1, graf č. 1). Aby bylo možno vyjádřit vyčerpání v procentech, bylo kutno proměřit lázeň před vybarvováním. Za tím účelem bylo 50 cc zásobního roztoku barvy zředěno na 250 cc, žmol bylo docíleno tehot zředění jako v lázni. Z tohoto roztoku odpipetováno 20 cc, které byly zředěny na 200 cc. Barva lázeň byla tedy celkem zředěna 12krát. Na Hilgerově Spekkeru za použití 1 cm květ a modrozeleného filtru naměřen log $e = 0,255$. Pro původní lázeň vychází tudíž $e = 2,965$. Nutno zdůraznit, že jsme si byli vědomi toho, že zde předpokládáme, že se přivádění do lázně vůbec nezmění barevnost. Opravoval nás k tomu stejný vzhled lázni při různých p_H .

Přechromování bylo provedeno tak, že prádénka byla vyložena z lázně, tyto ochlazený na 50° a přidáno k nim 25 cc zásobního roztoku $K_2Cr_2O_7$ (= 2%). Po vnesení prádének byla lázeň ve 1/2 hod. vyhřata k varu a ten udržován 1/2 hod.

Po skončení chromace bylo ochlazené lázně doplněny na 250 cc, opět změřeno p_H a fotokolorimetrováno (tab. č. 2, graf č. 1). Potom byl jodimetry stanoven Cr (graf č. 2, tab. č. 2).

Stanovení stálosti pochromovaných vybarvených v prání při 100°:

2 g vybarveného vzorku (0,5 g) byly splétny s 1 d vlny a 1 d bavlny. Pletence byly vařeny 1/2 hod. v lázni, obsahující 10 g Synthopalu B a 0,5 g levadlé sody v 1 litru destilované vody. Poměr lázně byl 1:50. Její $p_H = 7,2 - 7,5$. Lázeň ponechána 1/2 hod. chlazenout na 40° a při této teplotě udržována 1/2 hod. Pletence byly několikrát vyžaty z lázně a důkladně promuty, nakonec vyždímány, vyprány a sušeny.

Příklad stanovení Cr^{VI} v lázních pochromací jodimetry¹⁰⁾:

2 g čistého KJ byly rozpuštěny v několika kapkách vody v zahrazené erlenmeyer, oksydováno 5 cc HCl (1:1) a napipetováno 50 cc lázně pokusů č. 4, doplněné po chromaci na 250 cc. Důkladně protřepáno ponecháno 5 min. stát. Potom odklikáním ratky a stén zředěno na objem 300 cc, přidáno 5 cc roztoku škrobového mazu a filtrováno roztokem cca 0,20 Na₂S₂O₄ z mikrolatky; spotřeba: 0,9 cc.

Na 25 cc zásobního roztoku $K_2Cr_2O_7$ bylo spotřebováno 20 cc cca 0,20 Na₂S₂O₄. Lázeň tedy byla vyčerpána z

$$100 - \frac{0,9 \cdot 5 \cdot 100}{20} = 77,5\%$$

Lázně pokusů č. 6 a 9 byly nutno po velkou barevnost před pipetováním odbarvovat karborafinem.

Stanovení obsahu soli chromitých v lázni typu pochromaci:

50 cc lázně bylo nejprve oksydováno 3 kapkami H_2O_2 konic. Jeho přebytek byl zrušen hodnotným varem, při čemž byla nahrazena odhady voda. Po ochlazení bylo spláchnuto do zahrazené erlenmeyer s oksydením KJ, přídělníka a postupováno dále tak, jako při stanovení Cr^{VI} .

Spotřeba: 2,06 cc cca 0,20 Na₂S₂O₄.

Bez oxydace bylo spotřebováno na 50 cc lázně 1,85 cc. Lázeň typu obsahuje tedy (2,06 - 1,85) : 25 = 0,25% soli chromitých.

*) A. probahe vybarvování (i podle chromace) byla po kontrolování také pomocí Metekových univerzálních indikátorových papírků.

Tabulka č. 4.

Složení lázní.

Všechny lázně obsahovaly mimo složek, v tabulce uvedených, 10 cc roztoku Glauberovy soli a 50 cc roztoku barvy. Na chromaci bylo přidáno 25 cc roztoku dvojchromanu draselného.

Číslo pokusů	p_H	H_2SO_4	citron. solný	0,1 n HCl	0,1 n $NaOH$	přímaz. fosfat	sekund. fosfat
typ	10						
1	1,038			65			
2	2,274		16,65	33,35			
3	3,529		23,75	26,25			
4	4,447		35	15			
5	5,02		47,5		2,5		
6	5,855		31,5		18,5		
7	6,69		26,25		23,75		
8	7,168					15	35
9	7,731					5	45

Literatura — Reference:

- 1) H. E. Fierz-David: *Kunstliche organische Farbstoffe*, Berlin 1925.
- 2) Schultz-Lehmann: *Farbstofftabellen*, Lipsko 1931, č. 231.
- 3) H. E. Fierz-David, L. Blangery: *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, Vídeň 1938.
- 4) D. P. 169 683; *Frdl.* VIII, 673.
- 5) C. Brenner, *Helv.* J. 98 (1920).
- 6) H. E. Fierz, H. Brütch, *Helv.* 4, 380 (1921).
- 7) R. Roup, *Textil. обзор* 47, 238 (1949).
- 8) W. Pauli, E. Valko: *Kolloidchemie der Eiweisskörper*, Draždany a Lipsko 1933.
- 9) E. Valko: *Kolloidchemische Grundlagen der Textilfärbung*, Berlin 1937.
- 10) A. Porai-Koschitz, *J. prakt. Chem.* 137, 197 (1933); *J. Soc. Dyers Colourists* 52, 19 (1936).
- 11) E. Elöd, F. Rohme, *Mel. Textilb.* 14, 365 (1932).
- 12) E. Elöd, *Kolloidchem. Beih.* 19, 298 (1924).
- 13) L. Pelet-Jolivet, H. Siegrist, *Kolloid Z.* 5, 235 (1909).
- 14) V. Kábelka: *Soli chromu v koželství*, 3. vyd., Brno 1949.
- 15) A. Werner, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 11, 1062 (1908).
- 16) K. H. Meyer, *Biochem. Z.* 58, 1 (1929).
- 17) Votoček, Heyrovský: *Chemie anorganická*, IV. vyd., Praha 1945.
- 18) F. Čáta, K. Kámen: *Příručka pro cvičení ve fyzikálních a speciálních methodách analytických*, Praha 1947.
- 19) R. Hae, F. Čáta, K. Kámen: *Příručka pro cvičení v analytické analyt.*, Praha 1939.

Souhrn.

Za účelem získání určitého obrazu o normálním barvickém předpisu byl provedeno s Kreschomocový čírní T firmy Geigy 250 vybarvení a pochromování 2% $K_2Cr_2O_7$ při devíti různých p_H . Tyto pokusy byly porovnány s typem, tj. s vybarvením, provedením podle užívané barvnického předpisu pro chromaci černé na vlnu pochromováním způsobem.

Procedu vyřazení lázně klesá se houpáním při jak u kyselého vybarvení, tak u chromace. Rozdíl v odstínu přibývá podle barvy, což jsme se pokusili odvodit. Lázeň typu vykazují na základě $p_H = 10 - 3$ po skončení kyselého vybarvení 43-48 odstínů, s tím i procentem vyřazení. Je-li typ v kyselé serii menší pokusy č. 1 a 3 (tab. č. 1) K oksydení lázeň typu se používá o něco menší kyseliny, než odpovídá vlnitý antioxydovaný vlny.

Pochromování se při níže uvedených síla kyseliny vybarvení. Množství oxyd je podmíněno použitím určitého množství chromu při určité kyselosti, a vyzje tam, kde množství vy-

zaného Cr(III) odpovídá poměru 3 gat Cr : 2 mol barviva, anebo je menší. Vyčerpanost chromačních lázní byla určována jodimetry a fotokolorimetricky.

V řadě pochromování leží typ odstínové a silou mezi pokusy č. 4 a 5. Jeho lázeň po pochromování je opticky řidší než kterežkoliv z pokusů. pH lázně typu stoupne pochromováním na 6,2.

S pochromovanými přáděny byla provedena stálost v prání při 100°. Dále byly vyzkoušeny vlastnosti Eriochromové černí T, pojednáno o kyselém barvení vlny s hlediska elektrické teorie a o chemismu pochromování.

[Z Ústavu barvářství a chemické technologie textilního průmyslu v Praze, přednásta prof. Dr. F. Křeplka.]

Выводы.

Георгий Райс и Ольга Крыштофова.

Влияние pH на крашение при помощи эриохромовой черни Т.

С целью познать определенное представление о нормальном способе крашения было произведено при помощи эриохромовой черной Т (фирма Geigy) 3%-ное крашение и хромирование 2%-ным раствором $K_2Cr_2O_7$ при девяти различных величинах pH. Эти опыты сравнивались с типом, т. е. крашением шерсти, произведенным по обыкновенному способу для хромовых черных с последующим хромированием.

% объединения бани красителя понижается с возрастающим pH, как при кислотном крашении, так и при хромировании. Одновременно усиливается синий оттенок в краске, явление, причины которого авторы старались выяснить. Величина pH красильной бани типа в начале процесса равна 2,9—3; после крашения она достигает 4,7—4,8. Если рассматривать тип с точки зрения его оттенка, интенсивности и %-ного извлечения бани, то он находится в кислой серии между опытами № 2 и № 3 (таб. I). Для подкисления бани типа применяют несколько меньшее количество кислоты, чем отвечающее свободным аминокислотам шерсти.

Хромирование не оказывает большого влияния на интенсивность кислотного крашения. Синевато-черный оттенок обуславливается применением известного количества хрома при определенной кислотности и появляется в тех случаях, когда количество связанного хрома (Cr III) отвечает отношению 3 граммола Cr : 2 молекулы красителя, или является меньшим. Объединение хромирующей бани было определено йодометрическим и фотоколориметрическим способами.

В серии хромирования тип (с точки зрения его оттенка и интенсивности) лежит между опытами № 4 и № 5. После хромирования его баня является оптически более светлой, чем в любом другом опыте. pH бани типа повышается после хромирования, достигая величины 6,2.

Хромирующая шерсть испытывалась на постоянство при стирке при температуре 100°. В работе описаны далее свойства эриохромовой черной Т, способ кислотного краше-

ния шерсти с точки зрения электрической теории и произведен химическим хромированием.

Институт красильной промышленности и химической технологии текстильной промышленности
Пражского УТХ 52.

директор Проф. Др. В. Кржепелка

1-го

Summary.

J. Raš and O. Kryštofová:

The Effect of pH on the Dyeing by Eriochrome Black T.

To get a picture of a normal dyeing prescription, a 3% colouring and chromium-covering with a 2% $K_2Cr_2O_7$ has been worked out with the Eriochrome Black T of the firm Geigy under 9 different pH. These experiments were compared with a type, it is with a colouring, made after a dyeing prescription, used for chromium blacks on wool in the chromium-covering way.

The exhausting percentage of the bath decreases with increasing pH not only by the acid dyeing but also in the chromium-covering process. In the same time, the blue colour in the shade is increased which we tried to prove. The bath of the type has at the beginning a pH of 2.9—3, and after the accomplishment of the acid dyeing 4.7—4.8. From the point of view of the shade, the strength and the percentage of the exhausting the type lies in the acid series between the experiments No. 2 and 3 (see table I). To the acidification of the bath of the type, slight by less acid is used then corresponds to the free amino-groups of the wool.

By the chromium-covering the strength of the acid colouring is not much influenced. The blue-black shade is conditioned by a certain quantity of chromium under a certain acidity, and is formed where the quantity of the bound Cr(III) corresponds to the ratio 3 gat Cr : 2 mol of the dye, or is smaller. The exhaustion of the chromium baths has been determined iodimetrically and photocolorimetrically.

In the series of the chromium-covering the type lies by the shade and the strength between the experiments No. 4 and 5. Its bath is after the chromium-covering optically weaker than in any of the other experiments. The pH of the bath of the type increases to 6.2.

With the chromium-covered hanks the stability in washing has been tried at 100°. Further the properties of the Eriochrome black T have been mentioned, the acid dyeing of wool has been discussed from the point of view of the electrical theory together with the chemistry of the chromium-covering.

(From the Department of Dyes and Textile Chemistry, Technical University Prague, Director Prof. Dr. V. Křeplka.)

1°

DODANO REDAKCI 14. VII. 1968.

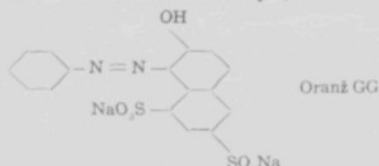
Studie o Oranži GG.

JIRÍ RAIS.

668.611.1

Oranž GG¹⁾ je monoazobarvivo, vybarvující vlnu a hedvábní z kyselé lázně oranžové žlutě. Jejím úkolem původně bylo nahradit v barvinné a tiskárně oranžové přirozené barvivo Orlean²⁾). Byla již vyráběna všemi světovými barvářskými továrnami (asi 30 synonym), ježto se používala též k výrobě lakafských pigmentů ve formě Ba, Al a Ca-laků, k barvení acetátového hedvábní, k přibarvování potravin, na př. nápojů, v mikroskopii, při přípravě léčiv³⁾ a pod. Je též komponentou důležitého barviva na ušech, Igenalové hnědi PGG⁴⁾.

Oranž GG vzniká kopulací diazotovaného anilinu s G-solí (2,6,8-naftoldisulfonem sodným).

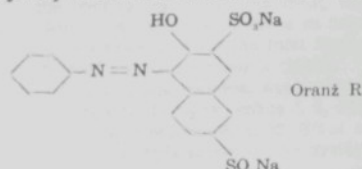


Podle DP 3 229⁵⁾ provádí se kopulace v amoniakálním prostředí. V sodové alkalické prostředí probíhá však kopulace ve stejném výtěžku, odstínu a síle a práce se sodou je pohodlnější⁶⁾.

Skopulování diazotovaní anilín s G-solí kvantitativně je obtížné. Předně anilín není energickou aktivní komponentou a pak G-sól sama nevyniká nížadnou obzvláštní kopulační schopností. Bylo dokonce navrženo⁷⁾ čistiti G-sól od R-solí (2,3,6-naftoldisulfonem sodným) a také od Schifferovy kyseliny (2,6-naftol-sulfokyseliny), vznikající současně s ní při sulfonaci β-naftolu, na základě jejich rozdílné kopulační možnosti: zředěný alkalický roztok sodných solí se nechá kopulovat s diazo-xylydinem nebo s diazo-*n*-naftylaminem. Příměsí dávají okamžitě azobarvivo, které se po příp. vysolení odfiltruje; filtrát obsahuje čistou dinatriovou sůl G-kyseliny.

Z uvedeného důvodu je nutno při přípravách Oranže GG pracovat pokud možno koncentrovaně a s nadbytkem G-solí (2–5%). Připravíme-li však Oranž GG ze zcela čisté G-solí, pak získáme barvivo, jež při normálním vybarvení na vlně nesoúhlasí odstínově s typem, za nějž jsem používal Oranž GG firmy Cassella. Vybarvení je nutno ohodnotiti jako „o málo žlutší, jasnější, 55–60:100“.

Je to způsobeno tím, že v době, kdy byl typ Oranž GG jakožto nového člena palety kyselých barviv na vlnu vystavěn, nebyla G-sól dělena v provozu od R-solí tak ostře a obsahovala určité procento R-solí. Barvivo je tedy vlastně směsí dvou oranžů: GG a R⁸⁾.



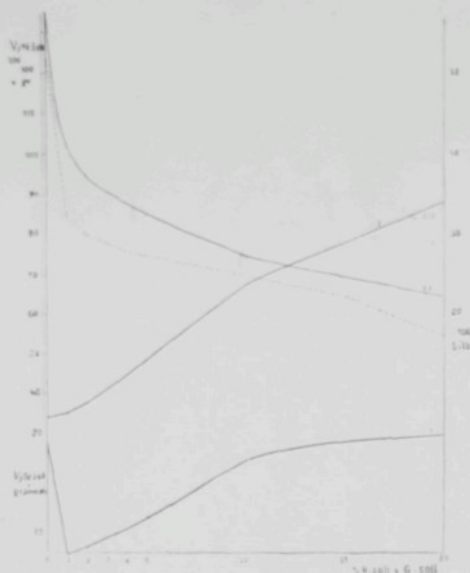
Posléze jmenovaná oranž nevyniká tak dobrou rozpustností jako GG-isomér; vzhledem k nepatrným množstvím, s jakými operujeme, nedejme však ke škodlivému ovlivnění.

Oranž R je červenou oranží a tudíž, podle známého optického zjevu, zvyšuje, do jistého stupně přidávána, sílu žlutě. Proto v pozdější době, kdy dělení G-solí od R-solí bylo propracováno a prováděno velmi ostře, barvíři⁹⁾ do pasivní komponenty asi 2,7% R-solí přidávají, aby, využívající nahoře uvedeného optického klamu, si zvýšili výtěžek 100:100 proti starým zavedeným typům Oranže GG.

Daným úkolem bylo zjistiti, do jaké míry je možno zvyšovat obsah R-solí v pasivní komponentě. Za tím účelem byla přidávána do roztoku čisté G-solí čistá R-sól v množstvích 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 a 20%; tyto

Tabulka č. 1.
Oranž GG v násadě 0,05 g/mol.

Číslo pokusu	% R-solí v % G-solí	Výtěžek v gramech	Síla kolorim.	Síla barvířsky	Výtěžek 100:100	Odstín	Vyčerpání lázni	Poznámka
1	0	19,55	52,5	55–60	34,00	o málo žlutší, jasnější	6,85	Vyčerpání
2	1	13,95	32,5	40	34,90	nepatrně žlutší, čistší	4,815	lázně
3	2	14,18	30	35–40	37,80	prakticky stejný, čistší	3,025	typu 10
4	3	14,79	29	35	42,25	prakticky stejný, čistší	2,71	
5	4	15,12	28	35	43,25	prakticky stejný, čistší	2,60	
6	5	15,82	27,5	30–35	48,75	nepatrně růžovější, čistší	2,73	
7	10	18,70	25	27,5	68,00	o málo růžovější, čistší	2,58	
8	15	19,65	22,5	25	78,60	o něco růžovější, čistší	2,51	
9	20	19,96	17,5	22,5	88,70	značně růžovější, kalnější	2,285	



Graf č. 1. Oranž GG v násadě 0,05 g/mol. Závislost výtěžku (křivka I), síly (II) a výtěžku 100:100 v gramech (III) na obsahu R-soli v G-soli. Typ: Orange GG fy Cassella. (Síla, zjištěna kolorimetricky, je zaznamenána čárkováně.)

směsi byly kopulovány s diazotovaným anilinem. Vzniklé barvivo bylo vždy stejným způsobem izolováno a vybarveno. Výsledky těchto pokusů jsou uvedeny v tabulce č. 1 a v grafu č. 1.

Ukazuje se, že 1% R-soli způsobí prudký pokles výtěžku v g. Nejde o nějakou experimentální chybu, o čemž svědčí hladký průběh křivky síly (II) a hlavně křivky výtěžku 100:100, která je závislá na průběhu křivek I a II.

Pokles je vysvětlitelný tím, že někdy cizorodé látky v nepatrném množství přítomné způsobí vyloučení v jiné krystalické formě, která strhuje méně matečného louhu a tím soli. Vzhled barevného koláče pokusu č. 1 se liší strukturně od barevných koláčů všech ostatních pokusů.

Od 1% R-soli v G-soli výše výtěžek v g rovnoměrně stoupá, ale příliš nepřesáhne výtěžek pokusu č. 1. Výtěžek barviva 100:100 neustále prudce stoupá, ježto i síly barviva stále, nejprve prudce, potom zvolna, přibývá. Barvivo s 1% R-soli je nutno ohodnotit ještě jako „nepatrně žlutší, čistší“. Obsah R-soli je v něm příliš nepatrný, než aby se projevil zčervenáním odstínu. Projeví se však velkým vzrůstem síly (57,5–40). Barviva se 2, 3 a 4% jsou typkonformní co do odstínu a rozpustnosti a liší se jen silou. Barvivo s 5% R-soli v pasivní komponentě je již „nepatrně růžovější, čistší, 30–35:100“. Ježto jde o žlutou oranž, je posledním vhodným barvivem, které může mírně snadno korigovat. Od 10% R-soli nahoru jde již odstín zřetelně do červená a za účelem ko-

rekce odstínu by bylo nutno vmístit takové množství žlutě, že by se to nemohlo příznivě projevit na brilanci vybarvení.

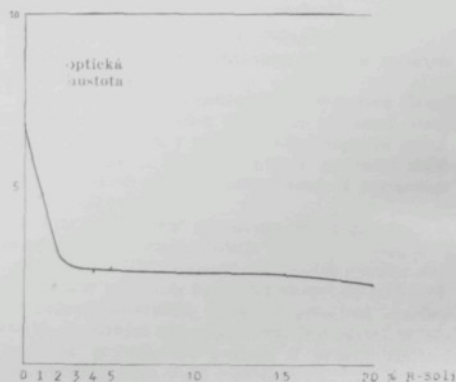
Z polohy křivek síly (graf č. 1), určené kolorimetricky (čárkováno) a barvířsky (křivka č. II) vyplývá, že přidavek R-soli zvyšuje průměrně 1,23krát více optickou hustotu barviva než barvířskou vydatnost; zvýšení optické hustoty se ve stejném poměru neprojevuje zvýšením síly barviva na vlákne.

Zajímavý výsledek dalo kolorimetrické vyšetření lázni po vybarvování. Stoupajícím obsahem R-soli roste i vyčerpání lázni (tab. 1). Graf č. 2 ukazuje závislost vyčerpání lázni při vybarvení ve stejné síle na procentu R-soli v G-soli. Optická hustota lázně po vybarvení 4% typu je položena 10. V lázni po vybarvení převládá se vzrůstajícím množstvím R-soli růžová barva, nikoliv žlutá. Vypadá to, jako by Oranž GG úplněji natahovala na vlákno než na Oranž R. Literatura⁽¹⁾ uvádí, že barviva z rozpustnějších sulfokyselin vytahují pomaleji na vlnu. Ježto G-sůl je rozpustnější než R-sůl, měla by barviva z ní natahovat pomaleji. Vytahovací rychlost není zde však faktorem, na němž by tolik záleželo, neboť bylo vybarvováno dostatečně dlouho, aby obě barviva měla čas natáhnout; dále bylo vybarvováno v tak nízkém procentu a za takových podmínek, že ustavená rovnováha mezi lázni a vláknem je vysloveně posunuta směrem k vláknu.

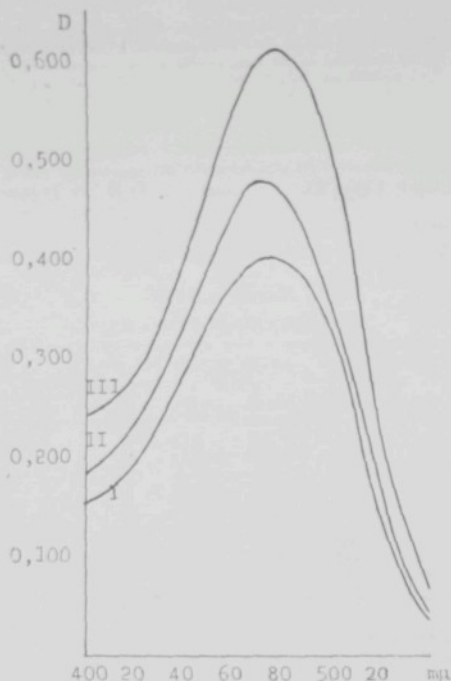
Co se týká obsahu čistého barviva, bylo zjištěno titanometrickou titrací⁽²⁾, že na př. pokus č. 8, tedy s 15% R-soli v pasivní komponentě, je 83,08% ni na mol 452. Znamená to, že bylo pracováno ve výtěžku 69,3% th.

Přidavek 5% R-soli zvýší tedy výtěžek 100:100 asi o 30%. Ježto G-sůl ChS Ry obsahuje (průměr z 10 operací) 3,2% R-soli, bylo by možno přidávat při přípravě Oranže GG necelá dvě procenta R-soli do pasivní komponenty, aby se dosáhlo vyššího efektu 100:100. Ustavení se děje Glauberovou soli⁽³⁾.

Extinkční křivky, zjištěné Beckmanovým spektrofotometrem (model DU), vykazují zřetelný posun ab-



Graf č. 2. Oranž GG. Závislost vyčerpání lázni na obsahu R-soli v pasivní komponentě. Optická hustota lázně po vybarvení 4% typu je rovna deseti.



Graf č. 3. Extinkční křivky Oranže GG: 0,02 g/l. Typ (křivka I), pokus č. 1 (II), pokus č. 8 (III).

sorpčního maxima ke kratším vlnovým délkám u pokusu č. 1 a k delším vlnovým délkám u pokusu č. 8 proti typu (graf č. 3). Bylo pracováno s roztoky 0,02 g barviva v litru. Pro pokus č. 8 to znamená $3,675 \cdot 10^{-4}$ molární roztok, ježto, jak je nahoře uvedeno, je 83,08% n. Vychází tudíž pro něj molekulární extinkční koeficient v absorpčním maximu $e_{\text{max}} = 16\,500$ (optická hustota $D_{\text{max}} = 0,605$). Je to velmi nízká hodnota, svědčící o malé barevnosti. G-sůl dává nejméně barevná monoazobarviva ve srovnání s ostatními naftolmono- a disulfokyselinami i aminonaftolmono- a disulfokyselinami, což způsobuje hypochromní postavení sulfokupin v molekule⁽¹⁷⁾. Tak na př. monoazobarvivo anilin – I-kyselina, které je také oranž, má $e_{\text{max}} = 38\,275^{(14)}$. Přítom nelze tuto nevýdatnost zcela připisovati žlutému odstínu, který G-sůl všeobecně podmiňuje. Vždyť mnohé žluté, na př. pyrazolonové, mají e_{max} až 70 000.

Sily, zjištěné spektrofotometricky (poměrem jednotlivých e_{max}) nesouhlasí ani s údaji určenými barvířsky, ani s kolorimetrickým stanovením. Posun extinkční křivky typu (I) směrem dolů oproti křivce pokusu č. 1 jde na vrub ředění, posun extinkční křivky pokusu č. 8 (III) vzhůru je způsoben jen obsahem R-soli v pasivní komponentě.

Přidávání určitých nuancovacích solí do meziproduktů při přípravě barviv se v poslední době značně rozšířilo. Zdá se, že pomalu přechází úloha zajišťování

výtěžku barviva v obchodním slova smyslu z misír barviv na vlastní výrobu. Tak na př. I. G. přidává la⁽¹⁸⁾ asi 2,5% o-toluidin-sulfonové kyseliny sulfanilové kyseliny při výrobě Oranže II. Připravovala tedy vlastně její směs s Oranží RO. Jen tím způsobem mohla pracovat ve výtěžku 99% theori U Oranže GG je však přidávání R-soli o to zajímavější, že tato je přímo nečistotou v G-soli.

Část meziproduktová.

Čistá G-sůl byla připravována po prostudování přesné literatury^{(19) (21) (22)} trojnásobným překrystalkováním práškovitého produktu ChS Ry ze 17 obj.% nio roztoku KCl. Při první krystalizaci bylo neutralisováno sodou na lakmus neutrální reakci. Promýváním bylo 10% ním KCl. Takto získaný produkt

1. fluoreskuje v silně zředěném alkalickém roztoku velmi intenzivně čistě modře (nikoli modrozeleně, jak uvádí literatura)⁽¹⁶⁾;

2. ve slabě alkalickém, zředěném roztoku s diazoanilinem okamžitě nekopuluje; rovněž s diazotovaným p-aminoacetanilidem kopuluje jen velmi pomalu žlutě;

3. ztrácí extrakci dvacetinásobným množstvím 92%ního alkoholu⁽¹⁹⁾ jen stopy, odpovídající monosulfokyselinám;

4. jodimetrická titrace⁽²⁰⁾ prokazuje přítomnost jen stop R-soli; bromopotenciometrická titrace⁽²¹⁾ se neukázala být spolehlivou metodou.

Hodnota přecházející G-soli byla určována titrací energicky kopulujícím n/10-diazo-p-nitranilinem v sodové alkalickém prostředí^{(20) (22)}.

Připrava čistého roztoku G soli: 155 g G-soli 100% nio (mol 304) = 196,3 g produktu 79%ního (304) jsem rozmíchal do 1 litru horké vody a na kopulaci jsem přidal, přesvědčiv se, že reakce roztoku je (následkem hydrolysy) slabě lakmus alkalická, 600 cc 2,5n sody. Po ochlazení jsem roztok doplnil na 4000 cc. Čerání bylo vzhledem k čistotě produktu zbytečné.

Připrava čisté R-soli: 500 g práškovité R-soli ChS Ry jsem rozmíchal do 2 l vroucí vody, sodou jsem upravil reakci na slabě lakmus alkalickou a roztok jsem doplnil na 2500 cc. Po přidání 250 g NaCl jsem za horka vyčerl a R-sůl ponechal ochlazením vykristalovat z filtrátu. Její koláč na nuči jsem promyl 3×200 cc 15% nio NaCl a vysušil při 100°. Toto překrystalkování jsem ještě za stejných poměrů dvakrát opakoval.

Získaná čistá R-sůl se vyznačuje tím, že

1. v silně zředěném alkalickém roztoku zelenavě modře fluoreskuje;

2. s diazotovaným p-aminoacetanilidem dává červené monoazobarvivo, lehce vysolitelné ve formě bron-zové se lesknoucí, v průhledu silně modravě červených krystalků⁽¹⁶⁾. Filtrát po nich je jen velmi slabě modravě růžově zbarven, nefluoreskuje a nekopuluje s diazo-p-nitranilinem;

3. dvacetinásobným množstvím 92%ního alkoholu se prakticky nic nevyextrahuje^{(19) (21) (22)};

4. jodace v bikarbonátové alkalickém roztoku souhlasí s níže uvedenou kopulační titrací na 0,25%⁽²³⁾. Bromopotenciometrická titrace v prostředí kyseliny sírové, využívající zjevu, že 2-naftolsulfokyseliny, neobsahující sulfokupinu v poloze 8, se kvantitativně monobromují, dává vyšší výsledky⁽²¹⁾.

Hodnota této R-soli byla určována titrací n/10-diazoanilinem v sodovém roztoku při konečné bikarbonátové alkalitě ($p_{\text{H}} = 8$)⁽²¹⁾.

Summary.

Jiří Rais:

A Study of Orange GG.

In producing Orange GG (aniline $\rightarrow$ G-salt), it is possible to increase the yield 100:100 to about 30% by a very small addition of R-salt into the passive component (with G-salt ChSRy about 2%, total 5%). We make here full use of the optical phenomenon that the red orange, which is Orange R (aniline $\rightarrow$ R-salt), increases the strength of the yellow colour or of the yellow orange, if added to a certain degree. By a greater addition, the shade is shifted so much into red that it

is impossible, in spite of the great strength of the to correct the shade without the loss on brilliancy addition of a Yellow colour).

The exhaustion of the baths after the dyeing extinction curves in connection with the content R-salt are further discussed, and properties of the G- and R-salt described.

[From The Department of Dyes and Textile Ind
Technical University Prague. Director prof. P
Dr Vladimír Křepelka.]

DODANO REDAKCI 5. IV. 1958.

ále dokonalejšími vlastnostmi pletených a logickým důsledkem bude rust pletací na úkor postupně zatlačované tkalcovské

Není snad třeba zdůrazňovat, že další vývoj v pletářství bude pečlivě sledován, stejně jako vše, co souvisí s vývojem pletářství vůbec, a doufáme, že snad brzy budeme moci zveřejnit další zprávy o pokroku v tomto oboru.

ypočty v mísiřně barviv.

Jiří Rais

V posledních patnácti letech je zcela správně veden *barvářský* průmysl tendencí zjednodušit co možná nejvíce práci textilní *barvené*. Svatým právem barvíře jakožto zákazníka je žádat, aby mu bylo dodáváno standardní zboží, o němž by věděl bez kontroly, že mu určitý materiál při použití jistého procenta a při práci podle běžného neměnného pracovního předpisu vybarví v odstínu a síle, které nalezne v paletě (vzorníku). Zajištění tohoto požadavku založilo mezi jiným slávu IG, Ciby a jiných světových barvářských firem, které byly, nebo jsou s to po dostatečném dodávat zboží stále stejné kvality. Nahoře uvedený cíl musí mít před sebou i naše národní podniky, zabývající se výrobou barviv. Není to věc nemožná vzhledem k naší a na př. polské surovinové základně. Kontrola síly barviv může pak v textilní barvené ustupovati s postupující dokonalostí barvářských výrobků.

V mísiřnách barviv je ustálena určitá praxe na korekci síly barviv, o níž neexistuje prakticky žádná literatura, ani patentní. Pracovní postup byl totiž vylučným majetkem jednotlivců, resp. závodů, získaným dlouholetými zkušenostmi.

V další stati uvedu vzorce, které pomohou urychlit výpočty pro úpravu síly barviv. Tyto vzorce, které se mi v koloristické praxi bez výjimky velmi osvědčily, si může každý odvodit jednoduchými úvahami. Týkají se síly, ředění a mísení barviv.

1. Síla barviv.

V laboratorii připravená primární modř byla posouzena jako „nepatrně červenavější, jasnější, 45-50/100 proti obchodnímu zboží (H-typu)“. Přitom víme, že tovární zboží (F-typ) je ředěno na H-typ v poměru 80/100. Práme se, jakou sílu má laboratorní pokus proti F-typu? Příslušné obecné vzorce:

$$s_{F/H} = \frac{s_{F/F} \cdot s_{F/H}}{100} \quad (I)$$

$$s_{F/F} = \frac{s_{F/H} \cdot 100}{s_{F/H}} \quad (II)$$

$$s_{F/H} = \frac{s_{F/F} \cdot 100}{s_{F/F}} \quad (III)$$

příměří $s_{F/H}$... síla pokusu nebo operace proti obchodnímu zboží;

$s_{F/F}$... síla pokusu nebo operace proti továrnímu zboží;

$s_{F/H}$... poměr ředění továrního zboží na obchodní; síla F-typu k H-typu.

V našem případě je $s_{F/H} = 47,5$ a $s_{F/H} = 80$. Potom se podle vzorce II $s_{F/F}$ rovná $\frac{47,50}{80} = 59,4$. Udaný pokus má tedy sílu cca 60/100 proti F-typu. Tento údaj je ovšem nutno vždy označit „zjištěno výpočtem“, neboť *theorie se zde zcela přesně nekryje s praxí a rozhodujícím pro konečné posouzení zůstává vždy vybarvení*. Tato připomínka platí i pro všechny další případy. Jestliže

jsem však vybarvoval ve vypočtené síle proti typu a v silách o 5% větší a o 5% menší, pak se mi ještě nikdy nestalo, aby jeden ze tří vzorků silou nesouhlasil a aby tudíž nešel hned po jedné serii vybarvování posoudit odstín.

Jiný příklad na uvedené vzorce: síla pokusně připravené primární černě (odstín prakticky stejný) je 60/100 proti F-typu. Ten je ředěn na obchodní zboží v poměru 80/100. Jak silný je pokus proti H-zboží? Podle vzorce I $s_{F/H}$

$$\frac{60,80}{100} = 48. \text{ Produkt byl skutečně v poměru cca}$$

50/100 silnější proti obchodnímu zboží, jak bylo zjištěno pokusným vybarvením.

K použití uvedených vzorců I, II a III je ovšem nutno poznamenat, že v poslední době barváři ruší tovární typy a pracují jen s H-typy; zvláště pro plánovanou výrobu se to ukázalo být kalkulačně i jinak výhodnější.

2. Ředění barviv.

Máme a g barviva, které je v poměru $s_1/100$ silnější než typ. Soli kuchyňskou se má barvivo upravit na sílu 100/100. Kolik (x) g soli je nutno přidat do a g barviva?

$$x = \frac{a(100 - s_1)}{s_1} \text{ g} \quad (IV)$$

Celkem se pak samozřejmě získá b g: $b = a + x = \frac{100a}{s_1}$ g barviva o síle 100/100.

Příklad: Kolika (x) g soli je nutno zředit 57 g barviva 35/100, prakticky stejného odstínu, na sílu 100/100?

$$x = \frac{57(100 - 35)}{35} = 106 \text{ g}$$

57 g barviva bylo rozděleno na 2 díly po 28,5 g. Jeden díl byl zředěn 53 g NaCl (t. j. podle výpočtu) a druhý 50 g NaCl. První vzorek byl posouzen jako nepatrně kalnější, 100-105/100, druhý prakticky shodný, 100/100. Z opatrnosti je tedy nutno vždy ředit postupně a začít s menším množstvím soli, než jaké stanovil výpočet. Jestliže však máme v zásobě dostatečné množství silného původního barviva, pak můžeme bez obav přidat vypočítané množství anorganické soli do třetí misky (v laboratorii) nebo do mísičného bubnu a s pokusem (operací) smísit. Vyjde-li síla slabší, máme pohodlnou možnost korekce nereděným barvivem. Příslušný výpočet: a g barviva v síle $s_1/100$ jsme chtěli zředit na sílu 100/100 přidáním x g kuchyňské soli (vzorec IV). Při pokusném vybarvení však bylo zjištěno, že síla vyšla $s_2/100$, přičemž $s_2 > 100$.

Kolik (y) g původního barviva je nutno přidat, aby chyba byla napravena?

$$y = \frac{a(a+x)(s_2-100)}{100x} \quad (V)$$

Vzorec možno ještě více zjednodušit dosazením za x ze vzorce IV, stává se však potom nepřehledným.

Praktický příklad: 28,5 g barviva z předešlého příkladu bylo zředěno 53 g NaCl; síla vyšla (průměr) 102,5/100.

Kolik je nutno přidat původního barviva o síle 35:100, aby bylo dosaženo síly 100:100?

$$y = \frac{28,5 (28,5 + 53) (102,5 - 100)}{5300} = 1,1 \text{ g}$$

Pokusné vybarvení výpočet zcela potvrdilo.

Obecně možno říci, že u substantivních barviv je souhlas praktického vybarvení s výpočtem lepší než u kyselých nebo basických. Je to pochopitelné vzhledem k rozdílnosti funkce elektrolytu při různých způsobech vybarvování (1). Zmíněný souhlas teorie s praxí je tím větší, čím jsou síly ve vzorcích méně rozdílné, resp. čím je množství přidávaných ředidel menší. Je samozřejmé, že velkým přidávkem ředidel trpí jasnost odstínu, ale zase velmi silná barviva, pro něž je takový velký přidávek ředidel vypočítán, obvykle vyvíkají proti typu čistším odstínem (ježto při izolaci nebyly vysoleny nečistoty), který dovoluje lepší ředění.

V ředění barviv platí obecněji, že chceme-li upravit sílu barviva na $s_2:100$, pak musíme do a g barviva o síle

$$s_1:100 \text{ přidat } x = \frac{a(s_2 - s_1)}{s_1} \text{ (VI) g soli a získáme } b =$$

$$= a + x = \frac{a \cdot s_2}{s_1} \text{ g barviva o síle } s_2:100.$$

Příklad: bylo vytěženo 34 g kyselé oranže, jež byla posouzena jako „nepatrně červenější, 60:100“. Kolik soli je nutno přidat, aby barvivo bylo zředěno na sílu 75:100?

$$x = \frac{34 \cdot 15}{60} = 8,5 \text{ g. Množství získaného barviva o síle}$$

$$75:100 \text{ se zdá vypočítat samozřejmě ze součtu: } b = 34 +$$

$$8,5 = 42,5 \text{ g. anebo z poměru obou sil: } b = \frac{34 \cdot 75}{60} =$$

$$= 42,5 \text{ g.}$$

Získaná kyselá oranž byla posouzena jako nepatrně červenější, 75:100.

Souhlas s výpočtem je tím větší, čím je rozdíl $s_2 - s_1$ menší a čím je s_1 větší.

3. Mísění barviv.

Máme a g barviva o síle $s_1:100$ a b g barviva o síle $s_2:100$

(posouzeno vůči témuž typu). Jakou sílu S bude mít barvivo, vzniklé smísením obou?

Barviva získáme $(a + b)$ g a bude mít sílu

$$S = \frac{s_1 \cdot s_2 (a + b)}{a s_2 + b s_1} \text{ (VII).}$$

Příklad: 29 g přímé modře 20:100 se má smísit se 157 g téže modře z jiného pokusu, jejíž síla je 105:100. Jakou sílu můžeme očekávat u směsi?

Barviva získáme 186 g a bude mít pravděpodobně sílu

$$S = \frac{20 \cdot 105 \cdot 186}{29 \cdot 105 + 157 \cdot 20} = 63,2.$$

Barvivo mělo skutečnou sílu 65:100, což je podvůdná shoda, uvážíme-li rozdílnost obou sil i množství.

Kolik (x) g barviva o síle $s_2:100$ je nutno přidat do a g barviva o síle $s_1:100$, aby vzniklo barvivo o síle $S:100$?

$$x = \frac{a s_1 (S - s_1)}{s_1 (s_2 - S)} \text{ (VIII).}$$

Barviva o síle $S:100$ se získá $b = a + x$

$$= \frac{a S (s_2 - s_1)}{s_1 (s_2 - S)} \text{ g (IX).}$$

Příklad: Kolik g prvního barviva z předešlého příkladu (síla 20:100) musíme přidat do 157 g druhého barviva (síla 105:100), abychom získali barvivo o síle 100:100?

$$x = \frac{157 \cdot 20 \cdot (-5)}{105 \cdot (-80)} = 1,87 \text{ g. Barviva se získá } 158,87 \text{ g.}$$

K tomuto číslu je možno dojít buď prostým součtem, nebo dosazením do vzorce IX.

Praxe úplně souhlasila v tomto případě s výpočtem.

Vzorem VIII jest možno nahradit výpočet dle vzorce V.

Literatura.

1. E. Valkó, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung, Berlin 1937, str. 397, 427.

2. Ústavu barvařství b chemické technologie textilního průmyslu (přednostu prof. Dr. Křepelka).

Bělení bavlněného zboží.

Th. Keyzlar

Jedna z nejdůležitějších a nejzodpovědnějších složek zušlechťovacího průmyslu bavlnářského jest bělidlo kusového zboží. Toto tvoří někdy poslední zušlechťování, jednalo se o výrobu zboží bílého, nebo je přípravou k dalšímu zušlechťování barvením anebo tiskem. Obzvláště v druhém případě je odpovědnost bělící velká, neboť při barvení a tisku bílého zboží projeví se všechny, i tak zv. skryté chyby, způsobené nesprávným bílením, které by se ani na vyběleném zboží, jako na konečném výrobku neprojevily.

Bílení bavlněného zboží můžeme rozdělit na dvě hlavní operace:

1. předčistění, které se dělí obvykle a) na odšlichtování a b) na alkalickou vyvárku,
2. bílení, t. j. působení oxidačními aneb redukčními činidly.

Po prohlídce rezného nebo pestrého zboží označujeme konce jednotlivých kusů signovací barvou, nebo lépe výskyje. Jednotlivé kusy sešijeme do délky jedné vyváreční partie. Tuto volíme vždy váhově pokud možno

stejně, abychom jednak využili stávajícího zařízení a pak mohli použít přibližně stejných množství chemikálií. Podotýkáme výslovně, přibližně stejných množství chemikálií, neboť toto závisí také na různých materiálu, síle a vazbě tkaniny, ale to již musí zkušený bělící správně posoudit a ev. změny dávek předem vyčíslit. Po těchto předběžných pracích následuje někdy ožehování a mercerisace. Tu však můžeme provést také po odšlichtování, nebo po vybělení. O merceraci v této souvislosti mluvit nebudu, protože jest to kapitola, která svým významem by si vyžádala důkladného, samostatného pojednání.

Odšlichtování má za účel úplně odstranit veškerou šlichtu z vlákna. Tato operace jest pro stejnoměrné výsledky dalšího zušlechťování velice důležitá a usnadní jak následující vyvárku, tak bílení. U bavlněného zboží je šlichta nejčastěji ze škrobu, z emulgovaných tuků, oleju, vosku, leje a někdy ze syntetických šlicht. Tyto látky se z vlákna odstraňují hlavně proto, aby se učinilo zase plně hydrophilním, což jest podmínkou pro stejnoměrné vybarvení a tisk.

e dosáhlo na stavech s větším počtem listů čistého pu, doporučuje se navěsti obtáčecí niti dříve, než se ou do půlnitinek, do povoluječích listů, umístěných osnovní svůrky. Témito povoluječimi listy udržují lázeň niti 5–8 cm pod úrovní ostatních osnovních Ti těžkém proslupu vyzvedne se přilápný povoluječ

list do takové výše, aby niti v něm navedené byly v téže rovině, v jaké jsou ostatní osnovní niti. Tímto opatřením se obtáčecí nit uvolní. Její uvolnění zmírňuje napětí a třen obtáčecí niti při těžkém proslupu. Při některém druhu zboží stačí k uvolnění perlinkové niti při obtáčení povoluječ tyč i obr. 6, která je též znázorněna na obr. 1 a 2.

K otázce použití kuchyňské soli místo Glauberovy soli do barvířských lázní

Ing. Dr. Jiří Raiz

V květnu t. r. jsem byl vyzván p. Ing. Hejhálkem z ÚVČÚTŽ, abych přispěl k diskusi, která se konala na technice v Brně u příležitosti "Dnu nové techniky" a týkala se nahoře uvedeného otázky. Myslím, že je nutné provést především teoretický rozbor obou složenin a zmovu p' pomenování jejich funkce v barvířských lázních.

Při vybarvování celulosových vláken (1) přídavek soli 1. zmenšuje elektrické napětí mezi vláknem a barvivem, 2. zvyšuje počet optimálně středně velikých částíček substantivního barviva následkem snížení jeho polydisperzity v roztoku.

Byla o tom již na jiném místě podrobně referováno (2).

Při vybarvování živočišných vláken kyselými barvivy má vlákno opačný náboj než barevný anion, ježto se následkem příjmu H^+ nabíjí pozitivně. Takto vzniklý elektrický náboj vlákna je vyrovnáván přijímáním barevných aniontů, jakožto protiontů. Protože přídavek soli obecně elektrické síly potlačuje (1), vede při barvení vlny, resp. živočišného vlákna ke snížení příjmu barviva a k pomalejšímu a tím egálnějšímu natažení.

Rozpustnost obou uvažovaných solí je tak dobrá, že i při použití velmi krátké lázně a velmi vysokého procenta (3) je vždy zaručeno dokonalé rozpustění.

Předpokládejme nyní, že pracujeme s 10 g prádkem a že použijeme do lázně 20% Glauberovy soli. Jsou to 2 g, neboli 0,00621 g $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ (mol 322,23). Uvedené množství odpovídá 8,8182% bezvodého siranu sodného (mol 142,07) na váhu vlákna. Glauberova sůl není ostatně v roztoku nad 32,383% existence schopna, a přesto, že je přítomna voda, mění se při uvedené teplotě v sůl bezvodou, jak je patrné z křivky rozpustnosti (4). Použití 0,00621 g Na_2SO_4 do lázně 1 : 25 znamená, že s ním pracujeme v koncentraci 0,3525%, resp. s cca 0,05 n roztokem.

Otázka nyní je, kolik musíme použít do lázně $NaCl$, aby to odpovídalo 20% Glauberovy soli. Vzítí stejné molární množství (t. j. 0,00621 g $NaCl$) je nesprávné, jak uvidíme z dalšího. (V našem případě by to bylo 0,3635 g $NaCl$, t. j. 3,635%) Rovněž nekorektní je použití prostě stejného počtu ekvivalentů, t. j. 0,00621 $\cdot 2 = 0,01242$ gkv. $NaCl$. (Bylo by to 0,727 g $NaCl$, t. j. 7,27% na váhu vlákna.)

Obě uvažované neutrální anorganické soli jsou totiž, jakožto soli silné zásady a silných kyselin, ve svých zředěných roztocích zcela disociovány: $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$; $Na_2SO_4 \rightarrow 2 Na^+ + SO_4^{2-}$. Vidíme, že Glauberova sůl poskytuje v roztoku o třetině více částic, než kuchyňská sůl. Nahoře uvedená působení neutrálního anorganického elektrolytu při různých způsobech vybarvování jsou tím intenzivnější, čím větší je počet nejmenších částic v roztoku. V závislosti na osmotickém tlaku, podmíněném rovněž počtem nejmenších částic ve daném objemu (4), je i bod varu lázně, který není tak docela bez významu, na př. při kyselém barvení vlny.

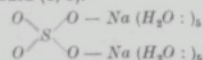
Abyste tudíž bylo dosaženo stejného počtu částic, je nutno kuchyňské soli vzítí přiměřeně více: 0,00621 $\cdot 1,5 =$

$= 0,009315$ g $NaCl$, t. j. 0,544 g $NaCl$ (mol 58,46). Vzhledem k váze barevného vzorku je to tedy 5,44%. Toto množství poskytuje stejný počet částic, jako 20% Glauberovy soli.

Dále je však nutno vzít v úvahu, že váha částic není u obou solí stejná, tudíž že jejich velikost je různá, což má vliv na polydisperzitu barevného roztoku, resp. stupeň asociace, na pohyblivost částic, atd. Jde tu o rozdílnost průměru velikého iontu sulfátového (4, 5)

$$\left[\frac{O}{SO_4} \right]^- \quad [96]$$

a Cl^- [35,5], resp. Na^+ [23]. Tento nepoměr se snažíme vyrovnat tak, že nemůžeme-li zvětšit průměr iontů chloridu sodného, zvětšíme jejich počet v roztoku zvýšením váhového množství kuchyňské soli v poměru $Na_2SO_4 : 1,5 NaCl$, t. j. 142,07 : 87,7. Dostaneme tak číslo 8,8182%, což je nahoře vypočtené procento bezvodého siranu sodného. Tato úvaha by nás tedy vedla k použití stejného váhového procenta $NaCl$ jako Na_2SO_4 . Je však nutné dále vzít v úvahu hydrataci iontů, kterou se jejich velikost (průměr), váha, pohyblivost atd. podstatně mění. Je nesporné, že Glauberova sůl je oblíbenější v barvířské praxi než kuchyňská sůl. Je to způsobeno tím, že se rychleji rozpouští, dává dlouholetý zvykem, atd. Je však nesprávné, jestliže někteří barvíři mluví o nějaké větš hydrofilnosti Na_2SO_4 oproti $NaCl$. Nesmíme se přitom dít mýlit skutečností, že siran sodný krystaluje ve formě svého dekahydrátu (4, 5).



že je znám ještě septahydrát, zatím co $NaCl$ krystaluje bezvodý a dihydrát vzniká pouze za abnormálních podmínek. Nutno brát v úvahu stav obou solí v jejich zředěných roztocích (6).

Podle W. Anderasa (5) je ve zředěném roztoku vázáno v 1 mol $NaCl$ 14 mol H_2O . Schema hydratace kuchyňské soli je



což je její normální iontový stav ve zředěném roztoku. Ježto hydratace iontů je tím větší, čím je iont menší a čím větší nese náboj (6, 7, 8, 9), čím je tedy schopen mocně k sobě poutat opacně nabitý polmolekulový vody, je hydratace ekvivalentu siranu sodného menší asi 1,09krát n chloridu sodného (o něco více než 12 mol H_2O na $1/2 Na_2SO_4$). Ve shodě s tím je pohyblivost iontu $1/2 SO_4^{2-}$ větší oproti pohyblivosti Cl^- v poměru 68 : 65,5 (8) a jeho převodové číslo v Na_2SO_4 vyšší než Cl^- v $NaCl$ [nutno vždy uvádět neboť převodové číslo závisí i na pohyblivosti druhé ionty elektrolytu (9)]. Stoupající koncentraci převodové číslo $1/2 SO_4^{2-}$ v Na_2SO_4 stoupá, kdežto Cl^- v $NaCl$ prakticky nemění. Při naší koncentraci 0,05 n a teplotě 25° je podle práce C. Robinsona a J. L. Moillita (1) převodové číslo prvního iontu 1,024krát větší.

Použijeme-li, jak již bylo vypočteno, 5,44% NaCl, t. j. 1,5 NaCl místo 1 Na₂SO₄, snadno si odvodíme, že toto množství váže hydratační 1,22krát méně vody než síran. Stejně množství vody je poutáno 5,44 : 1,22 = 6,64% NaCl. Toto množství poutá tedy stejný počet molekul hydratační vody, jako 20% Glauberovy soli.

Ze složení hydratační vzniklých částecek vyplývá, že nejsou stejné těžké a tudíž stejné velké. Proto opět zvětšme počet částecek NaCl v hydratačním poměru [Na₂SO₄ + 25,68 H₂O] : [1,5 NaCl + 21 H₂O] 1,22, t. j. 604,6 : 569 a dospějeme tak k číslu 7,05% NaCl, které je jakousi spodní mezí theoretické náhrady 20% Glauberovy soli.

Hydratační totiž nesmíme pojímat jako něco statického. Hydratační skupka iontů se při jejich pohybu a nárazech, ať již vzájemných anebo s (hydratovanými) ionty a molekulami barviva, stále mění, čímž se ovšem mění velikost částecek. Theoreticky by mohl nastat případ, že veškerá NaCl bude zhavena v určitém okamžiku hydratační vody. Vypočtené procento musíme tedy se zřetelem na tento případ zvětšit v poměru Na₂SO₄ : 1,5 NaCl. Docházíme k číslu 10,75% NaCl, které představuje horní mez theoretické náhrady 20% Glauberovy soli.

V praxi se Na₂SO₄ navzájem vždy o něco více, ježto Glauberova sůl na vzduchu větrá (4), stupeň zvětšení se neurčuje a nebere se obyčejně žádná oprava. To by tudíž vyžadovalo použití většího množství NaCl, blíže k horní mezí, nebo i nad ní.

Na druhé straně však jsou známa určitá experimentální data, která nasvědčují tomu, že je nutno vzít procento NaCl blíže ke spodní mezí.

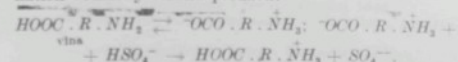
Podle zjištění S. E. Lenhera a J. E. Smithe (10, 11) zvyšuje Na₂SO₄ asociaci barviv méně silně než NaCl. Kolikrát, to závisí na druhu barviva, jeho koncentraci, teplotě roztoku, stáří roztoku a koncentraci elektrolytu. Wm. Harrison (1) našel měřením hraničného potenciálu, že negativní náboj bavlny je solením snižován, a to v této řadě stoupající účinnosti: NaOH, Na₂PO₄, Na₂SO₄, NaCl, MgSO₄, HCl. Vidíme, že námi uvažované soli jsou za sebou, NaCl účinnosti před Na₂SO₄. Pro příznivé ovlivnění příjmu Diaminové modři 2B filtračním papírem platí táž rada.

Obecně možno říci, že NaCl způsobuje vyšší vytazení lázně u benzidinových barviv než Na₂SO₄. Jak ukázali W. Schramek a E. Götte (12) je lázeň při vybarvování bavlny Diaminovou modří R a při použití naší koncentrace 0,05 n 1,115krát méně vytazena za přítomnosti Na₂SO₄ než NaCl. Je pravda, že stoupající koncentraci se působení obou solí sblíží, ale úplně shodné by bylo (podle grafického vyhodnocení) teprve při koncentraci 0,17 n, které není možno použít. (Znamenalo by to použít 68% Glauberovy soli, což by způsobilo úplné vymizení optimálně středně velikých částecek následkem zmenšení polydispersity.)

Theoreticky odvozené mezce můžeme tedy podle toho o něco zmenšit, na př. 1,115krát a dojdeme tak k číslům 6,32 a 9,65%. Musíme si však být stále vědomi, že asociací faktor každého jednotlivého barviva je jiný a jinak závisí na koncentraci toho kterého elektrolytu, a že jeden a týž elektrolyt způsobuje různé vytazení určitého barviva na rozličné (celulosevé) materiály (13) při svých různých koncentracích. Theoreticky korektní by bylo každý případ zvlášť zkoumat; ježto je to prakticky neproveditelné a výsledky by se většinou stejně lišily jen nepatrně, je zcela správné používat 10% NaCl místo 20% Glauberovy soli tak, jak se toho leckde v praxi používá. Jestliže jsem touto prací tuto praxi vlastně po-

tvrdil, nebylo to zbytečné; odvolávám se na článek R. Roupá (14), v němž se dožaduje vědeckého podložení a metodického prošetření existujících barvířských předpisů.

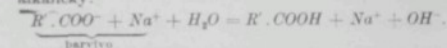
Z nahore uvedených skutečností se namnoze zdá, že NaCl je výhodnějším elektrolytem pro vybarvování celulosových vláken než Na₂SO₄. Pro vybarvování živočišných vláken je tomu spíše opačně. Ion SO₄²⁻ je schopen addovat proton podle rovnice: SO₄²⁻ + H⁺ = HSO₄⁻. Předpokládá se, že při nižších teplotách váže kyselinu, použitou při kyselém vybarvování k okyselení lázně, dříve než je poutána aminoskupinami vlny, a při vyšší teplotě kation vodíkový vláknů předává:



Z uvedeného vyplývá, že síran sodný má velkou egalizační mohutnost; působení kyseliny je zde měkké, pružné právě proto, že proton je zde předáván postupně bisulfátovým iontem. Nemůže dojít při správném pracovním postupu následkem kyselosti k prudkému naskočení barviva a tím k neogallnému vybarvení. Působení kyseliny je prostě mírně přechodným stadiem.

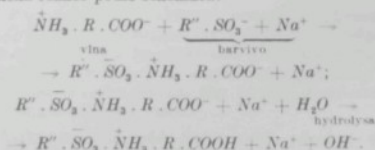
Sulfátový ion je však schopen addovat proton i z nepatrně disociování vody: SO₄²⁻ + H₂O = HSO₄⁻ + OH⁻. Reakce je samozřejmě zvrtná, bisulfátový ion není schopen existence v alkalickém prostředí.

Prímá a kyselá barviva, jakožto sodné soli středně silných a slabých organických kyselin, reagují v roztoku neutrální nebo následkem hydrolysy většinou slabě alkalicky:



Tato alkalická reakce způsobuje, že rovnováha v nahore napsané zvrtné reakci je posunuta doleva. Vidíme tedy, že síran sodný v té nepatrné míře, v jaké díky disociaci vody může vytvořit bisulfátové ionty, působí v lázni jako regulátor. Poutání hydroxylového iontu způsobuje, že kyseliny, použité při kyselém vybarvování vlny se, plně využije k vybarvování, ježto se žádná nepotřebuje k neutralisaci hydrolysovaných vzniklých alkalických reakce. Je tudíž podporováno dokonalé vyčerpání lázně. Ježto substantivita barviv k celulosovým vláknům se alkalickou reakcí snižuje, je síran sodný z tohoto hlediska příznivou přísadou i pro přímé vybarvení.

Protože při kyselém vybarvování vlny se velmi brzy dostaví značný vzrůst pH (1) oproti rovnovážnému stavu v příjmu barviva, děje se vlastně ke konci vybarvování v neutrálním prostředí, při němž se také uvolňuje alkalická reakce podle schématu:



I zde se Na₂SO₄ účastní odčerpání OH⁻.

Při barvení vlny kyselými barvivy v neutrálním prostředí působí přídavek neutrální anorganické soli příznivě na příjem barviva podobně, jako u substantivních barviv na bavlnu; snižuje se odpuzovací síly.

Vidíme tedy, jak na počátku kyselého barvení vlny síran sodný zaručuje egalizaci poutáním protonu a ke konci

naopak zajišťuje dokonale vyčerpání lázně poutáním aniontu hydroxylového. NaCl tímto způsobem působit nemůže.

V praxi se však vytyčené rozdíly mezi Na_2SO_4 a NaCl příliš neprojevují a na našem ústavě jsme dosud nenarazili na obtíž při použití 0,5 a % NaCl při kyselém vybarvení a 0,45 a % Glauberovy soli. Všeobecné zavedení NaCl do barvení by bylo nesporně výhodné. Myslím, že by bylo nejlepší upozornit výrobce barviv, aby počítal s tím, že od určitého data bude v barvivných všeobecně barvivy vybarvováno za přísady určitého procenta NaCl. Výrobce by pak podle toho upravil práci a hlavně kontrolu mísení. Domnívám se, že zvláště tuzemskou výrobu by nebylo nesnadné zcela převést na „basí NaCl “, ačkoliv i zahraničí by se našemu trhu přizpůsobilo. Faktum je, že i za přísady NaCl lze dosáhnout typkonformních vybarvení. Závady, které by se snad u některého barviva a materiálu při použití NaCl do barvivských lázní vyskytly, lze zachytit v kontrolní laboratoři mísení.

Vhodným denaturačním prostředkem pro sůl kuchyňskou, používanou do barvivských lázní, by byl právě bezvodý siran sodný. Nevhodné jsou látky v roztoku

alkalicky reagující (bikarbonát, soda), nerozpustné nebo špatně rozpustné, organické, barevné a pod.

Z Ústavu barvařství a chemické technologie textilního průmyslu v Praze (přednost prof. Dr. V. Křepelka).

Literatura:

- 1) E. Valkó, Kolloidchemische Grundlagen der Textilfärbung, Berlin 1937.
- 2) J. Rais, TO roč. 47, str. 286 (1949).
- 3) H. E. Fierz-David, Künstliche organische Farbstoffe, Berlin 1926.
- 4) Votoček-Heyrovský, Chemie anorganická, Praha 1940.
- 5) W. Anderau, Theoretische Chemie, Basilej 1944.
- 6) S. Glasstone, The Elektrochemistry of Solutions, Lond. 1945.
- 7) W. Nernst, Theoretische Chemie, Stuttgart 1921.
- 8) J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Lips. 1937.
- 9) F. Čižka, Přednášky z fyzikální chemie II, Praha 1947.
- 10) S. E. Lenher, J. E. Smith, J. phys. Chem. 40, 10 (1936).
- 11) S. E. Lenher, J. E. Smith, J. Amer. chem. Soc. 57, 4 (1935).
- 12) W. Schrammek, E. Götte, Kolloidchem. Beih. 34, 218 (1933).
- 13) W. Weltzien, K. Schulze, Kolloid. Z. 62, 46 (1933).
- 14) R. Roup, TO roč. 47, str. 238 (1949).

Farbenie vlny chromovými farbami jednodúpelovým spôsobom. Tibor Robins

(Metomegachromové farbiva firmy Sandoz)

Mo, čo znamenajú vo farbiarňach rastlinných vlákien kypové farby k dosiahnutiu najstálejších vyfarbení, znamenajú farby moridlové pre živočíšne vlákna. Moridlové farby, kombinované s rôznymi kyslíkmi kovov, dávajú veľmi stále farebné laky, ktoré majú na vláknoch veľmi dobré všeobecné stálosti. Sú to soli hliníka, chrómu, meď, železa a cín, ktorých hydroxydy sú vo vode slabšie rozpustné a preto vhodné k používaniu ako moridlá. Najdôležitejšie sú soli chrómu, a to dvochroman sodný a draselný, od ktorých celá skupina moridlových farieb dostala názov farieb chromových. Daly by sa používať aj soli iných kovov, ako som vyššie uviedol, ale zistilo sa, že soli hliníka, ktoré síce dávajú najjasnejšie a najbrilantnejšie odtiene, sú nestále na svetle. Železité a železnaté soli zase vyfarbenia otupujú, ako to mnohí farbiari pracujúci so železitou vodou na vlastnej škodu sami spozorovali. Mednaté soli sú veľmi dobre, na svetle stále. Chromové a železnaté moridlá zase majú najlepšie mokré stálosti. Pre výber vhodného moridla je dôležité, aby moridlo bolo lacné, vlna za varu sa musí egálne, stejnomerne moriť a moridlové farbivo nesmie byť nepríznivo ovplyvnené, čo do odtieňa a stálosti. Kde sa nepoznajú ešte umelé organické farbivá, pracovalo sa tiež s rastlinnými farbivami, ako je alizarin, indigo, hematín a pod. Vedelo sa, že na príklad s alizarinom sa dajú podľa použitého moridla dosiahnuť rôzne odtiene, ako s hliníkom červené, s cínom ružové, so železom fialové, s chrómom hnedé. Farbivá, ktoré majú vlastnosť, že ich odtieň sa môže podľa použitého moridla meniť, nazývajú sa „polygenetické“ a mnohé z dnes používaných moridlových farieb túto vlastnosť majú. Chromové moridlá sa ale používajú predsa, najviac a najvšeobecnejšie, lebo vlastností a stálosti farebných chromových lakov na vláknoch sú najlepšie.

Poznáme v praxi tri hlavné spôsoby používania moridlových farieb na živočíšne vlákna:

1. predchromovanie, t. j. predmorenie vlákien;

2. dochromovanie, keď sa farbivo na normálne alebo kyslo predfarbenom vlákne dodatočne prevedie chromový farebný lak;

3. jednodúpelové farbenie spolu s príslušným moridlom.

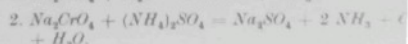
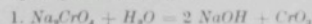
V tomto článku chcem sa hlavne zaoberať s posledným z uvedených spôsobov, a to s farbením moridlových rieb spolu s moridlom v jednom kúpeľi. Tento spôsob, ktorý je už dlho známy ako metachromová metóda, sa dlho nevedel ujať pre rôzne nevýhody, ktoré v ďalšom popíšem a tiež pre nedostatočný výber vhodných farieb. V poslednom čase sa metachromovej metódy a modifikačnej metomegachromovej metódy používa vo zvyšnej miere a hlavne tam, kde je potrebné rýchlo a úspešne pracovať, a to vďaka novým farbivám, ktoré boli v posledných rokoch vynájdené. Či je farbivo vhodné k použitiu na jednej kúpeľi spolu s moridlom, je závislé od tých faktorov:

1. Farbivo musí dobre vyťahovať z floty pri pH 6, t. j. v neutrálnom rozhraní.

2. Farbivo sa nesmie vysrážať z roztoku dvochromanmi, alebo inými prítomnými soľami.

3. Farbivo nesmie redukovať prítomné chromy ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) alebo dvochromany ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) v ktoromkoľvek následku by bolo oxidyvanie a vysrážanie, čo by spôsobilo vytvorenie predčasných farebných lakov na povrchu vlákna, čím by bola nepripravená flota na oteru.

Pri jednodúpelovej metóde farbiaca flota obsahuje moridlo, ktoré sa väčšinou skladá z natriumamatu a siranu amonného. Siran amonný pomáha redukcii kyslíka chromového Cr_2O_3 na kyslík mýť Cr_2O_3 a reaguje ďalej s luhom, ktorý vzniká pri hydrolyze chromanov:



Studie o amidonaftolové červení G.

Jiří Rais

Amidonaftolová červená G (anilin $\rightarrow$ acetyl-*H*-kyselina) je neobyčejně hodnotným monoazobarvivem, které zatláčilo zcela Chromotropy¹⁾,²⁾. Výborně egalizuje a jeho stálostí jsou podivuhodné:

ve vodě 2, v otírání 5, na světle 3–4, v kyselinách 4–5, v louhu 3, v sodě 4–5, v karbonaci 5, v prání 2–3. Jinou důležitou vlastností *Amidonaftolové červené G* je, že vybarvení pochromováním nemění odstín. Barvivo je totiž vysloveně nekomplexotvorné a ke kovům necitlivé. Kromě toho je zmíněná monoazová červená velmi vhodná pro přípravu stálých a živých barevných laků, pigmentů, srážení na anorganických substrátech.³⁾

Rozpustnost barviva je vynikající i za studena.

Při přípravě *Amidonaftolové červené G* nutno překonat tato tři úskali: 1. při acetylaci *H*-kyseliny, která se provádí acetanhydridem, dochází také částečně k acetylaci hydroxyskupiny.⁴⁾,⁵⁾ Tu nutno pečlivě zmýdelnit tak, aby nedošlo k porušení acetylaminoskupiny.

2. Při vysolování barviva z kopulační směsi za účelem izolace nutno postupovat opatrně vzhledem k jeho výtečné rozpustnosti a tím možnosti přesolení.

3. Sušení produktu nutno provádět ve vakuu a jen při 60°. Jinak je zde opět nebezpečí zmýdelnění acetylaminoskupiny zvýšenou teplotou a tím posunu absorpčního maxima barviva v roztoku k delším vlnovým délkám, nehledě k možnosti oxydace a tím ohrožení brilance a rozpustnosti. *Amidonaftolová červená G* je příkladem monoazobarviva, jehož odstín zesvětlil oproti violetu anilin $\rightarrow$ *H*-kyselina ztrátou pozitivního auxochromu (NH_2 -skupiny) acetylací.

Barvivo tvoří červený prášek, rozpustný ve vodě šarlahově, v H_2SO_4 konc. červeně; bylo vyráběno všemi světovými barvářskými firmami, takže má mnoho synonym¹⁾,⁶⁾. Při jeho identifikaci porovnáme absorpční pásy ve vodě (λ_{H_2O} = 540,3; 502,0) a reakce s H_2SO_4 , Na_2CO_3 a $NaOH$ ve zkumavce a na filtračním papíře.

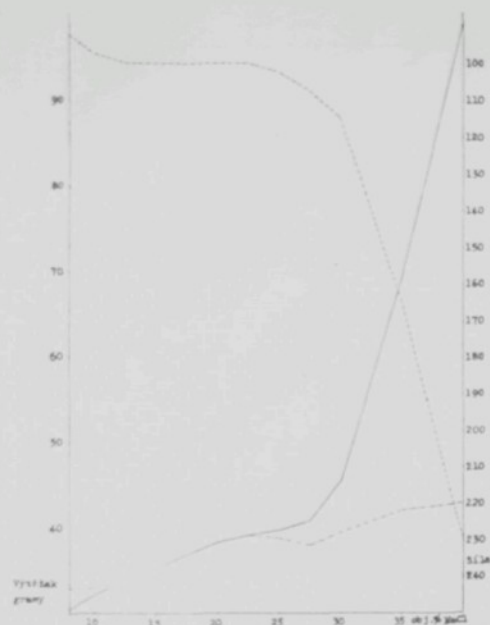
Kromě toho provedeme redukční štěpení zahřátím s kyselinou solnou a chloridem cinatým, vyloučíme elektrolyticky cin po zředění vodou a roztok zahustíme ve vakuu ke krystalisaci 7-amino-*H*-kyseliny. Ta je charakteristická tím, že oxydaci dvojchromanem draselným a kyselinou sírovou dává violet, jež absorbuje při 528 a 491 m μ . Ve filtrátě po 7-amino-*H*-kyselině dokážeme anilin jako acetanilid.

Acetylaci *H*-kyseliny dokážeme tak, že kyselé zmýdelníme acetylaminoskupinu, předestilovanou kyselinu octovou vyextrahujeme etherem a převedeme thionylechloridem v acetylchlorid. Jím zacetylujeme anilin a acetanilid identifikujeme bodem tání.

Při přípravě acetyl-*H*-kyseliny, která se nedá izolovat, nýbrž používá přímo v roztoku po reakci, se přesvědčujeme o postupující acetylaci diazotací vzorku a následnou alkalizací.⁴⁾ Modré zbarvení svědčí o tom, že je ještě přítomno mnoho *H*-kyseliny, jejíž diazo kopuluje samo se sebou. Postupující acetylací jde zbarvení do červená, ježto vzniká monoazobarvivo *H*-kyselina $\rightarrow$ acetyl-*H*-kyselina. Není-li již v roztoku diazotovatelné, volně aminoskupiny, nastává pouze sezloutnutí reakční směsi jako následek nitrosace.

V této práci jsem propracoval bod 2, totiž izolaci barviva

* kopulační směsí solením různým procentem NaCl na objem. Pracováno bylo v násadě 0,05 g/mol podle Fierzova předpisu⁴⁾ s vysokoprocentní H -kyselinou fy Schuchardt a s předestilovaným anilinem. Objem kopulační směsi před solením byl vždy 600 cc.



Graf č. 1. Amidonaftolová červec G v násadě 0,05 g/mol.

Závislost výtěžku v gramech (plná čára), síly (čárkovano) a výtěžku 100:100 v gramech (čerchovaná čára) na procentu vysolení. Typ: Brilantní kyselý ka min GG (C).

Graf č. 1 znázorňuje závislost výtěžku v gramech, síly a výtěžku 100:100 v gramech na procentu vysolení kopulační směsí ve srovnání s Brilantním kyselým karminem GG firmy Cassella jako typem.

Barvivo nevypadne z roztoku, vysolí-li se kopulační směs méně než 8 obj. % NaCl . Solením tímto procentem se získá barvivo o síle 90-95:100. Dalším vysolováním výtěžek v gramech mírně stoupá vylučováním barviva. Od 27,5 resp. 30 obj. % NaCl nastává pak prudké stoupání, jelikož barevná sraženina obsahuje sůl.

Síla barviva se zvyšujícím se procentem solení samozřejmě klesá, od 30 obj. % NaCl prudce. V oblasti solení od 12,5 do 22,5 obj. % NaCl se vylučuje barvivo v síle 100:100, jelikož dochází k vysolení bez značnější absorpce soli barevnou sraženinou.

Podle titanometrické titrace je barvivo, získané vysolením 8 obj. % NaCl , 74,75%-ní na mol 519. Bylo tedy pracováno ve výtěžku 87,6% theorie.

Křivky výtěžku (v gramech) a síly jsou theoreticky k sobě navzájem ve vztahu kolmé afinity podle osy, proložené jejich průsečíkem rovnoběžně s osou x.

Nejvyššího výtěžku 100:100 se dosáhne solením 22,5 obj. %. Stoupající tendence křivky od 27,5 % je vzhledem k obsahu soli bezcenná.

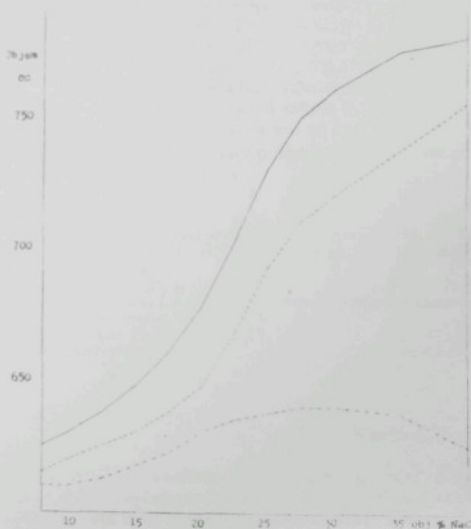
Odstín byl ohodnocen jako prakticky stejný proti ty až do 30 obj. % vysolení. Potom byl již kalnější; sůl soluje pak i nečistoty, resp. zadržuje příliš filtrát. Jestliže bychom pracovali s méně kvalitními mezidukty a nebyli si z jakéhokoli důvodu jisti, že ode bude souhlasit s typem, je nejvýhodnější solit asi obj. %, abychom měli rezervovánu sílu 95:100 p korekci odstínu.

Jednotlivé hodnoty, znázorněné v grafu č. 1, jsou shrnuty v tabulce č. 1.

procento vysolení	síla	výtěžek v gramech	výtěžek 100:100 v gramech
8	90—95:100	30,43	32,90
10	95—100:100	32,15	32,95
12,5	100:100	33,72	33,72
15	100:100	35,28	35,28
17,5	100:100	36,86	36,86
20	100:100	38,29	38,29
22,5	100:100	39,15	39,15
25	100—105:100	39,72	38,75
27,5	105—110:100	40,86	38,00
30	115:100	45,43	39,50
35	165:100	69,43	42,10
40	230:100	99,15	43,10

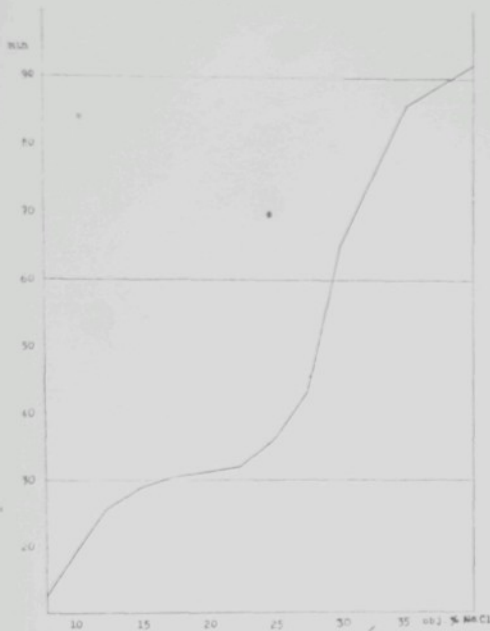
Tabulka č. 1. Amidonaftolová červec G v násadě 0,05 g/mol.

Důležitá pro provozní výrobu je též závislost objemu reakční směsi, filtrátu a barevné sraženiny na procentu vysolení, kterou znázorňuje graf č. 2. Ukazuje se, že zatímco objem reakční směsi s množstvím soli nejprve prudce a pak volněji stoupá, roste objem filtrátu jen od 30 obj. % NaCl , načež klesá. Znamená to, že při stejné odštěpí zadržuje barevný koláč při vyšším procentu vysolení více filtrátu. Je to v soulase s již zmíněnou kálostí odstínu od 30 obj. % NaCl výše.



Graf č. 2. Amidonaftolová červec G v násadě 0,05 g/mol. Závislost objemu reakční směsi (plná čára), filtrátu (čerchovaná čára) a barevné sraženiny (čárkovano; hodnoty nutno zmenšit o 600 cc!) na procentu vysolení.

Střední křivka, již vyznačené hodnoty nutno zmenšit o 600 cc, znázorňuje závislost objemu barevného koláče na procentu vysolení. Od 27,5 obj. % stoupá objem sraženiny již lineárně přibývajícím soli.



Graf č. 3. Amidonaftolová červená G.

Závislost doby filtrace (ná sada 0,95 g/mol; nuč průměru 9 cm; teplota 18°) na procentu vysolení.

Ježto při solení 22,5% obj. je při násadě 0,95 g/mol objem koláče 67,5 cc, bylo by nutno v provozu při násadě 1 kg/mol použití k filtraci kalolisu o 28 rámech velikosti $100 \times 95 \times 5$ cm a získalo by se 783 kg barviva 100:100. V grafu č. 3 je znázorněna závislost doby filtrace na procentu vysolení. Ná sada 0,95 g/mol byla filtrována na nuče průměru 9 cm při 18° C. I zde, což je překvapující, zvláště u přesolených barviv, se s přibývajícím množstvím soli zvyšuje doba, potřebná k odsátí. Jistá prodleva mezi 15 a 22,5% je oblastí, kdy se vysoluje samotné barvivo bez nečistot, proto času, potřebného k odsátí, přibývá rovnoměrně s výtěžkem.

S barvířského hlediska je dále zajímavé, že ostatní synonymní barviva, na př. *Eriofloxin 2G* firmy Geigy, jsou slabší než mnou užívaný typ v poměru 40—45:100. Je samozřejmě, že hodnoty, uvedené v této studii, platí jen pro použité meziprodukty a způsob práce.

Nový způsob matování.

Je známo, že umělá textilní vlákna jsou různě lesklá. Na trhu se vyskytují přize tlumené lesklé, podobné přízím z pravého hedvábí přes všechny stupně až k vysloveně skelné nebo špekově lesklým. Dříve byly tyto velmi lesklé přize oblíbeny, dnes však móda vyžaduje buď hedvábí vysloveně matné nebo velmi podobné v lesku pravému hedvábí.

Část experimentální.

Příprava Amidonaftolové červené G:

55,8 g anilinu se normálně zdiazotuje za přidavku 150 cc HCl kone 240 cc 2,5n natriumnitritu.

Acetylace *H*-kyseliny (= mononatriová sůl 1,8,3,6-aminonaftoldisulfokyseliny):

278 g *H*-kyseliny fy *Schuchardt* odpovídající

196,5 g *H*-kyseliny 100%-ní (mol 319) se rozpustí v 1200 cc vody 50° teplé za přidavku pevné sody na roztok lakmusneutrální. Sody se spotřebuje 36 g. Potom se ve 1/4 hod. za stálého míchání a při teplotě 50° vkape 102 g acetanhydridu. Na 50° se zahřívá tak dlouho, až je acetylace dokonale (reakce na str. 2); pak se ochladí na 20° a opatrně se přidá 150 g kalc. sody. Na to se zahřívá 1 hod. na 90—95° za doplňování odpařené vody vřelou vodou. Ochladí se na 3°, znovu se přezkouší reakce na úplnost acetylace a tenkým proudem se vypustí ledové anilindiaz. Míchá se 12 hod., při čemž po dobu reakce na diazo se drží teplota pod 7° vhašováním ledu.

Reakční roztok byl potom doplněn na 7200 cc a rozdělen na 12 dílů po 600 cc. Jednotlivě podily, odpovídající násadě 0,95 g/mol, byly za studena vysoleny

48 g (= 8%), 60 g (= 10%), 75 g (= 12,5%), 90 g (= 15%), 105 g (= 17,5%), 120 g (= 20%), 135 g (= 22,5%), 150 g (= 25%), 165 g (= 27,5%), 180 g (= 30%), 210 g (= 35%) a 240 g (= 40% obj.) $NaCl$ a po 3 hod. míchání bylo filtrováno.

Sušeno bylo při 50° ve vakuu.

Část barvířská.

Z jednotlivých získaných vzorků různé síly a z typu byly připraveny roztoky o koncentraci 1 g do 1 litru. Tyto roztoky byly porovnány na Dubosquové kolorimetru, čímž byla předběžně určena síla.

Potom byl typ vybarven v 2,5% na 2,5 gramové vlněné přáděno podle běžného předpisu pro dobře egalizující barviva (s 3% H_2SO_4 66° Be za přísady 15% Na_2SO_4 kryst.); současně s ním byl vždy vybarven vzorek barviva ve 3 silách: 1. v síle, odpovídající 2,5%-nímu vybarvení typu podle údaje kolorimetru;

2. v síle o 5% menší než ad 1;

3. v síle o 5% větší než ad 1.

Od každého vzorku byla tedy porovnávána s typem tři vybarvení co do síly a odstínu.

Literatura:

- ¹⁾ Schultz-Lehmann: Farbstofftabellen, Lipsko 1931, č. 40.
- ²⁾ H. E. Fierz-David: Kunstliche organische Farbstoffe, Berlin 1926.
- ³⁾ Fröll VIII, 721 (By).
- ⁴⁾ H. E. Fierz-David, L. Blangoy: Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Vídeň 1938.
- ⁵⁾ BIOS, Final Report 1548, 47.
- ⁶⁾ DRP 180 089 (1904).

Vlastimil Suchý

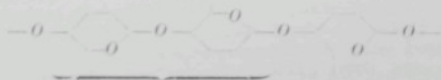
Snahy výrobce umělého hedvábí byly již před časem korunovány úspěchem zavedením výroby t. zv. matového hedvábí nebo matové buničimové vlny. V textilních závozech zúšlechťovacích však přes to bývají často nuceni sami lesklé uměléhedvábne zboží matovati. Toto dodatečné matování lze ku př. velmi snadno provést u pletenin a punčoch, matování tkanin však činí často

Substantivita barviv a theorie vybarvování buničinových vláken.

Jiří Raš

Pojednání o tomto tématu vyžaduje, abychom si shrnuli naše znalosti o buničině.

Buničina, jak známo, je podle chemických a fyzikálních výzkumů obří molekula tvaru dlouhého řetězce glukosidicky spojených kruhových β -glukopyranosových zbytků. Za základní stavební kámen řetězce považujeme cellobiosový zbytek, t. j. dva β -glukopyranosové zbytky, spojené glukosidicky. Schematicky píšeme vzorec buničiny:¹⁾



Buničinová vlákna pak jsou tvořena tyčinkovitými částicemi velikosti koloidně dispersních částic, t. zv. micellami. Bobtnají-li látky s micelární strukturou, vniká voda mezi jednotlivé micely a oddaluje je od sebe.²⁾ To má rozhodný význam pro vybarvování buničinových vláken, jak poznáme v dalším. Roentgenograficky bylo dokázáno, že tyto micely mají krystalickou strukturu a nazýváme je

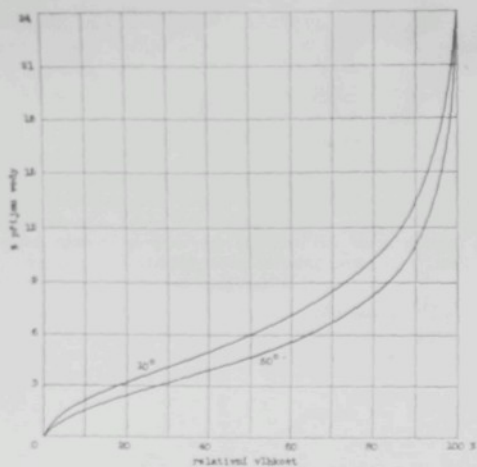
krystality. V krystalitu jsou již zmíněné řetězce glukosidicky spojených glukopyranosových zbytků uspořádány paralelně v hlavní ose vlákna.³⁾

Textilní vlákna obsahují velice malá množství vody, jsou tedy xerogely. Suché vlákno přijímá vlhkost až do ustavení rovnováhy. Pro každé vlákno byly již vypracovány sorpční isothermy, t. j. křivky, vystihující závislost obsahu vody na relativní vzdušné vlhkosti při určité teplotě. Uvádím sorpční isothermu bavlny při 10° a 50° podle *Urquharta a Williamse*.⁴⁾ (Obr. 1.)

Vzduchosuché vlákno zadržuje určité malé množství vody. Tento obsah vlhkosti podmiňuje rozhodujícím způsobem mechanické vlastnosti vlákna, hlavně pevnost a pružnost a u tkanin stálost v otírání.

Sušení a vlhčení vláken je jen částečně reversibilním procesem. Bylo-li vlákno zcela vysušeno, pak přes ovlhčení v tom určitém malém procentu nikdy již nenabude svých původních mechanických vlastností. Mluvíme pak po vysušení vlákna.

Co se týká lesku bavlněných vláken, pak bavlna s nízkým leskem má nejvyšší střední poměr největší a nejmenší



Obr. 1.

menší osy v průřezu 2,95. Bavlna s vysokým leskem má uvedený střední poměr os roven 2,00. Největší lesk má pak mercerovaná bavlna, která má střední poměr os 1,60.²⁾



Obr. 2.

Některými chemickými činidly se, jak známo, buničina modifikuje. Pro textil má význam působení kyselin, kterým vzniká hydrobuničina, a oxidačních prostředků, mající za následek vznik oxybuničiny. V obou případech nastává změnění molekulové váhy, t. j. částečné odbourání řetězové molekuly v kratší útvary.

Při oxydaci vznikají skupiny s redukčními a kyselými vlastnostmi převážně na konci řetězce; ve všech případech nemusí však nastat zmožnění koncových skupin, ježto dojde k modifikaci primárních nebo sekundárních alkoholických skupin uvnitř molekuly.

Při určování čísla methylenové modře využíváme kyselých vlastností koncových karboxyskupin, jež podmiňují afinitu zásaditých barviv. Vzhledem k přítomnosti karboxylů se oxybuničina substantivními barvivy vybírá méně (odpuštění dvou aniontů). I toho se využívá při zkušební vybarvení *primou čistou modří FF*.

Při určování mědného čísla využíváme redukčního působení aldehydických, příp. poloacetalových koncových skupin, vznikajících při rozbití řetězové molekuly na místě glukosidických spojovacích skupin. Počet koncových skupin se pro váhovou jednotku zvětší, ježto na místě již zmíněných glukosidických spojovacích skupin vznikají nové koncové skupiny dvě.

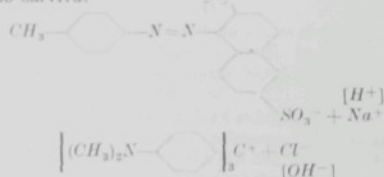
Dále je nutno si uvědomit, že uvedeme-li buničinu, ať již jako takovou, anebo po modifikaci, t. j. ve formě derivátu, do roztoku a vysazíme-li ji z tohoto roztoku, že ji v každém případě odbouráme. Projeví se to na př. na vazkosti

roztoků buničiny. Bělená a chlorovaná bavlna má přibližně dvakrát větší vazkost v roztoku než viskosové hedvábí.⁶⁾

Jiným příkladem je natahovací schopnost substantivních barviv na buničinná vlákna. *Chicago-modř GB* je oxybuničinou natahována méně než bavlnou, mercerovanou bavlnou více. Nejvíce je barvivo přijímáno mědnatým hedvábím.⁷⁾

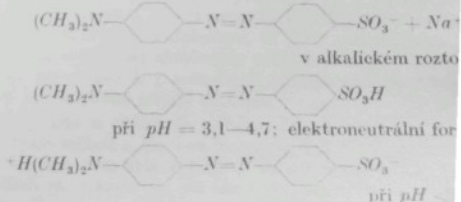
Neale soudí,⁸⁾ že zvýšené přijímání barviva je zde následkem zvýšení přístupné vnitřní plochy v důsledku bobtnání v *NaOH*, rozpouštění v amoniakálním roztoku šlachu mědnatého a následkem vysrážení z roztoku a pod. Pozměnění buničiny působí jen v těch případech negativně na příjem substantivního barviva, v nichž je, jak jsem se již zmínil, spojeno s tvorbou karboxyskupin v molekule buničiny. Disociované kyselé skupiny buničiny podmiňují totiž vytvoření případně zvýšení negativního membranového potenciálu vlákna proti barevnému roztoku, který brání přijetí negativně nabitých iontů barviva. Zvýšení koncentrace soli vede k zmírnění membranového potenciálu.

Zmínil jsem se již o negativně nabitých iontech barviva. V této spojitosti je třeba povědět něco o povaze barviv, rozpouštěných ve vodě. Nebereme-li prozatím v úvahu asociaci a solvataci, jsou barviva v roztoku přítomna jako ionty. Barevná sůl je tvořena barevným aniontem a bezbarvým kationtem, t. zv. protiiontem u barviv kyselých, nebo barevným kationtem a protiiontem anionové povahy u barviv zásaditých. V technických produktech je převážně Na^+ protiiontem barevného aniontu a Cl^- protiiontem barevného kationtu. O barevné kyselině, případně zásadě mluvíme v tom případě, je-li protiiontem H^+ , resp. OH^- , tedy v případě vykyselení kyselého barviva nebo alkalizace roztoku zásaditého barviva:



Jsou-li v molekule barviva disociované skupiny kyselé i zásadité, je barvivo obojakým iontem. Podle počtu a síly rozličných ionisovaných skupin a podle *pH* roztoku jsou tyto obojaké ionty buď kationty při přebytku kladných nábojů, nebo anionty, nebo jsou při stejném počtu pozitivních a negativních nábojů v roztoku v isoelektrickém stavu.

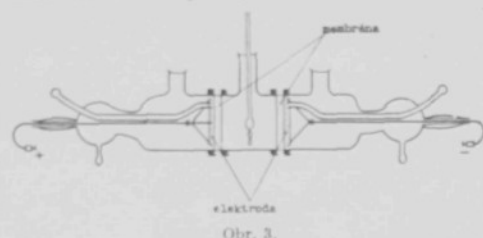
Všechna barviva, která obsahují v molekule aminosulfoskupiny, jsou v dostatečně kyselém roztoku (*pH* = 4 — 1 podle konstituce) přítomna jako obojaké iony. Existenci hranice obojakých iontů odpovídá tomu *sahu pH*, v němž je jak zásaditá, tak také jedna z kyselých skupin přítomna v disociované formě:



Vodivostní studie velmi přesně odlišují uvedené formy, ježto obojaký ion samozřejmě není v elektrickém poli pohyblivý, a proto nepřispívá k vodivosti roztoku.

Zmínil jsem se o určování vodivosti roztoků barviv. Pro měření vodivosti musí být barviva samozřejmě dokonale čistá, zbavena zvláště všech solí. Toto čištění je operací velmi obtížnou, neboť substantivní barviva mají zvláštní přibuznost k neutrálním neústrojným solím; v jejich nepřítomnosti roztoky barviv nevykazují obvyklou vysokou mazkost a, jak o tom budeme mluvit později, vůbec bavlnu některá nevybarvují. Můžeme říci, že přetávají být barvivý v textilním slova smyslu; proto jsou tato substantivní barviva též nazývána solnými.

Metody na čištění barviv známe v podstatě tři. Nejlepšího vyčištění dosáhneme elektrodialýsou, která se vyvinula z nedokonalé dialýsy. Provádí se příp. i za horka v naznačeném přístroji:



Hodí se zvláště pro substantivní benzidinová barviva, jejichž barevný anion neprojde membránou, kterou je kolodium, pergamen nebo celofán. Tak na př. *Kongočervení* se elektrodialýsou odejmou 2 Na, takže ve střední části elektrodialýzátoru se usazuje barvivo jako modrá sraženina. Roztřepáním v destilované vodě se získá koloidní roztok obojakého iontu *Kongočervení*, prakticky neomezeně stálý.⁸⁾

Modrý, azoidní obojaký ion (azeniová forma):



Tento roztok se titruje titanometricky a po přidání vypočteného množství NaOH se provádí vodivostní zkouška.

Druhou metodou čištění barviv je metoda *Robinsona a Milles*,¹⁰⁾ spočívající na opakovaném sražení barviva z vodně-alkoholického roztoku octanem sodným. Je to založeno na skutečnosti, že octan sodný je v alkoholu o mnoho rozpustnější než mnohá barviva, a že v koncentrovaných vodných a vodně-alkoholických roztocích octanu sodného jsou mnohá barviva jen velmi málo rozpustná.

Nejméně užívanou metodou k čištění barviv je metoda *Roseova*.¹¹⁾ Barvivo se srazí jako di-o-tolylguanidinová sůl, která je ve vodě nerozpustná.

Dále je nutno promluvit o způsobech určování množství barviva, přijatého vláknem. V podstatě známe metody přímé a nepřímé. Přímé metody převládaly dříve, dnes dáváme přednost nepřímým.

Přímé se, projedeme-li metodami přímými, zjiště přírůstek na váze vlákna. Samozřejmě, že to bylo z jeho značnými chybami. Dále bylo barvivo titrováno vlákně chloridem titanitým podle *Knechta*, což má také své obtíže v nedokonalém proredukování. To platí o titraci formaldehydsulfoxylátem sodným, jež roztok je mimo to tak nestálý, že mění titul každou hodinu. Výjimečně se určovala barevná hloubka vybarvené vlákna srovnávacím vybarvením.

Nejlepší příinou metodou je extrakce barviva vhodným rozpustilem z vlákna a jeho kolorimetrické stanovení. Tak na př. některá kyselá barviva jsou extrahovatelná z vlny a některá substantivní barviva z buničiny vláken vodným pyridinem.

Nepřímé metody spočívají v tom, že určujeme množství barviva, zbylého po vybarvení v lázni. Můžeme to učinit titanometricky nebo kolorimetricky, příp. fotolorimetricky nebo spektrofotometricky, při čemž musíme ovšem brát v úvahu případný posun absorpčního maxima a pod.

Dále je nutno si uvědomiti, že jestliže některé barvivo z normálních podmínek netáhne na vlákno dostatečně silně, není tím ještě rozhodnuto, zda má k vláknu malou afinitu či zda ustanovení rovnováhy vyžaduje delší doby, než zda vůbec vybarvení není nutno provádět za jiných podmínek.

Sorpční rovnováha mezi vláknem a barvivem je především neobyčejně citlivá ke koncentraci soli. Literatura o závislosti koncentrace soli a natahování přímých barviv buničiny vlákny je překvapivě nepatrná.¹²⁾ Substantivní barviva na bavlnu nejsou nadarmo zvaná solnými barvivy, jak již jsem se zmínil. Tak na př. *Chicago modř 6 B* a *dianilová modř R* v nepřítomnosti soli vůbec na vlákno netáhnou!

Zajímavým úkazem je, že vyšším mocenstvím kationtů roste působení soli. *Wiktore*¹³⁾ uvádí, že sirany tvoří tuto řadu zvyšujícího se příjmu barviva: $NH_4 < Na^+ < K^+ < MG^{++} < Ni^{++} < Zn^{++} < Cd^{++} < Al^{+++}$.

Než přistoupíme k vlastní teorii substantivity a vybarvování buničiny vláken, pokusme se definovati substantivitu. Taková praktická definice zní: Barvivo je substantivní tehdy, jestliže je jeho roztok za obvyklých vybarvovacích podmínek po vybarvování převážně vyčerpán.

Thermodynamická definice říká, že barvivo je substantivní, nastává-li silný úbytek volné energie při převedení barevné molekuly z vnitřka roztoku na hraniční plochu submikroskopického pórovitého systému buničiny nového vlákna.

Barvíři učinili pojem substantivního barviva méně přísný a mluví o něm již v tom případě, je-li lázeň ochuzena o více než 10%.

*Ruggli*¹⁴⁾ napsal rovnici, že

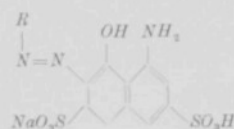
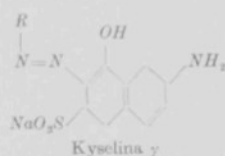
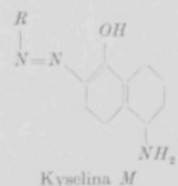
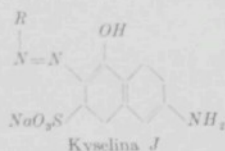
substantivita = vytahovací schopnost barviva — jeho stálost ve vodě za mírných podmínek (t. j. teploty 18° t. zv. desorpce). Mnozí autoři¹⁵⁾ považují však za nej správnější definici *Scheelora*, že totiž substantivita je zvláštní schopnost sloučeniny natahovat ze svého roztoku na vlákno, t. j. roztoku se odnímá více sloučeniny, než je v kapalině přijaté vláknem.

První, kdo si všiml, že substantivní barviva mají obvykle velkou a dlouhou molekulu, byl *K. H. Meyer*.¹⁶⁾ O buničiny vlákně říká: V submikroskopických ká nálech na hraničních plochách buničiny vláken jsou dlouhé, na polovic volné glukosové řetězce, jejichž

hydroxylové skupiny, je-li vlákno nabobtnáno, třetí do vody. Buničinové řetězce a buničinové krystality drží pohromadě vedlejšími valenčními silami hydroxylových skupin a stejné síly jsou rozhodující pro upevnění molekuly barviva.

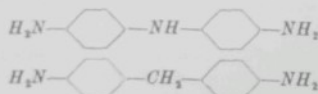
Meyer dokládá některými příklady, že aby barvivo bylo substantivní, musí dojít k rozsáhlému oboustrannému vysycení kohezních sil barviva a buničinové molekuly, a aby k tomu mohlo dojít, musí barvivo mít dlouhou molekulu (na př. byt benzidinovým derivátem) a obsahovat skupiny $-OH$, $-SO_2NH_2$, $-CONH_2$.

Schirm,¹⁷⁾ který zveřejnil svoji teorii v r. 1935, říká v podstatě, že substantivita je podmíněna přítomností mnohočetného systému konjugovaných dvojných vazeb, který spojuje dva pozitivní auxochromy (NH_2 , OH). Na kyselinách *J*, *gamma*, *H* a *M* se ukazuje, že má význam přímou řetězce, překlenujícího vzdálenost oněch nejvzdálenějších auxochromů:

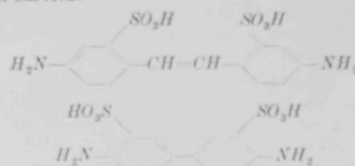


I-kyselina dává barviva nejsubstantivnější, za ní hned následuje *M*-kyselina.

Iminoskupina, vsunutá do řetězce dvojných vazeb, sice snižuje, ale není-li vzhledem ke své koordinační nenasycenosti substantivitu. Stačí však přerušení řetězce methylenovou skupinou a substantivita je ztracena. Proto také barviva odvozená od diaminodifenylmethanu jsou kyselými červeněmi na vlnu. Substantivitu můžeme však i v tomto případě zachránit zavedením pozitivního auxochromu do molekuly aktivní komponenty.



Stilben je ve shodě s touto teorií ještě výhodně meziproduktem než difenyl. Tak na př. diaminostilbendisulfokyselina poskytuje ještě o jednu dvojnou vazbu více než benzidin—3,3'—disulfokyselina a dává substantivnější barviva.



Acylování aminoskupiny u monoazobarviv se jejich substantivitou zvyšuje. Schirm to vysvětluje enolis $R.CO.NH.R \rightleftharpoons R.C(OH)=N.R$.

Rovněž u močovinných derivátů se předpokládá enolizace. Proto substantivita barviv odvozených od diaminodifenylmočoviny je střední hodnoty:



Dalším důležitým znakem molekuly barviva je její molární rotace, která již v sobě zahrnuje schopnost molekuly barviva zaujmout plochou formu. Charakteristickým příkladem jsou isomerní barviva, odvozená od benzidindisulfokyselin (2,2') a (3,3'). První poskytuje s pasivními komponentami naftalenové řady jakostní kyselé červeně na vlnu, jež se vyznačují nepatrnou substantivitou na buničinová vlákna, deriváty benzidinu a 3,3'—disulfokyselin jsou substantivní.

1 barviva z benzidindisulfonu a jeho disulfokyselin nevnikají zvláštní substantivitou přes to, že je zaručená plochá forma molekuly barviva, případně aktivní komponenty. Je to proto, že v podstatě jde o 2,2'—deriváty benzidinu a že je tudíž znemožněna volná otáčivost.

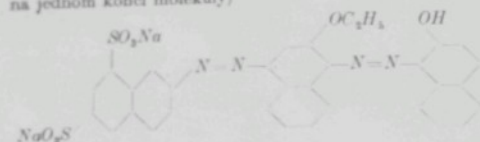
Jiným důležitým pravidlem, vystiženým ve vztahu substantivity a konstituce barviv, je, že zavedením sulfoskupiny se obecně substantivita snižuje. Vysvětlovalo to zvýšením rozpustnosti barviva. Není však lhostejné, na kterých místech sulfoskupina v molekule barviv stojí. Schirm poznal, že sulfoskupina snižuje tehdy substantivitu, stojí-li na uhlíku, který společně s azoskupinou a auxochromy vytváří substantivující systém konjugovaných dvojných vazeb.

Pro substantivitu je dále příznivé rovnoměrné rozdělení dipólového charakteru molekuly barviva po celé délce řetězce a napříč k jeho dlouhé ose. Asymetrie molekul t. j. nahromadění sulfoskupin na jednom konci, není pro substantivitu nutná.

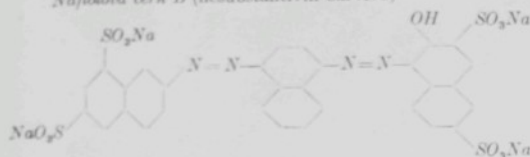
Barviva se totiž, na rozdíl od smáčedel, ukládají paralelně k povrchu vlákna, na buničinovou molekulu. Iontoskupiny barviva snižují substantivitu o to méně, čím větší je možnost, že při uložení na buničinovou molekulu tyto skupiny zůstanou ve vzájemném působení s rozpuštěním i nadále. To je význam bipolární konstituce substantivních barviv. Amino- a hydroskupiny, přes svou hydrofilní povahu, příznivě ovlivňují substantivitu, jež se uvolní větší množství energie při vzájemném působení s buničinovou molekulou než s vodou.

Krásným příkladem vlivu rozložení sulfoskupin v molekule jsou tato tři barviva:

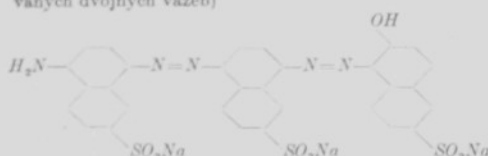
Dianilová modř 6 G (středně substantivní, sulfoskupiny na jednom konci molekuly)



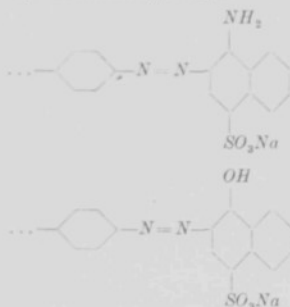
Naftolová čerň B (nesubstantivní barvivo)



Diaminogenová modř GG (substantivní, sulfoskupiny na jedné straně molekuly, napříč dlouhé osy a po celé délce řetězce, a mimo substantivující systém konjugovaných dvojných vazeb)



Jiným pravidlem je, že substantivita se zvyšuje, je-li hydroxyskupina nahrazena aminoskupinou. Tak na př. *Kongočervená* je substantivnější než *přímá viole FRF*:



Substantivita směsného barviva leží skutečně mezi oběma hodnotami.

Konfigurací *cis* a *trans* (na př. u stíbenových barviv) není substantivita téměř ovlivněna.

O vlivu délky molekuly zde již byla řeč. Nesmí se však ona délka přehánět. Tak na př. barvivo

anilin $\rightarrow$ I-kyselina je málo substantivní;

u barviva

anilin $\rightarrow$ I-kyselina $\rightarrow$ I-kyselina substantivita značně stoupá;

anilin $\rightarrow$ I-kyselina $\rightarrow$ I-kyselina $\rightarrow$ I-kyselina substantivita klesá, ježto barvivo se stalo hrubě disperzním.¹⁸⁾

Z uvedeného vcelku vyplývá, že nemůžeme obecně platné pravidlo pro úkaz substantivity. Vždyť ani pro oboustrannou rozpustnost látek nemáme takového pravidla.

Nyní přejdeme ze studia vztahu mezi konstitucí a substantivitou k teorii vybarvování.

Jestliže nemá barvivo vůbec žádnou afinitu k vláknům, dosáhne koncentrace barviva ve vodou vyplněných pórech vlákna nejvýše koncentrace barviva v roztoku, ježto mezi barvivem a vláknem není žádné přitažlivé síly. Takové „vybarvení“ jde ovšem hladce s vlákna seprat.

Ve všech ostatních případech nastává skutečná sorpce, a to v největším počtu případů pozitivní, velmi vzácně pak též negativní, při níž nastává obohacení roztoku barvivem.¹⁹⁾ Na př. bavlna odejme rozpouštědlo roztoku některého kyselého barviva, takže zbude roztok barvivem bohatší.

K bavlně nesubstantivní kyselá barviva jeví proti substantivním barvivům jeden podstatný rozdíl: jsou v roztoku jako ionty, kdežto substantivní barviva vykazují, zvláště v přítomnosti solí, agregaci. Do vodních cest buničiny se však dostanou jen jednotlivé barevné ionty a jejich protiionty a barevné agregáty slouží v roztoku jako zásoba, z níž jsou stále poskytovány jednotlivé barevné ionty po přijetí vláknem při barvicím procesu následkem asociací rovnováhy.

Nejstarší teorie považovala zmíněné barevné agregáty za hlavní účastníky barvicího pochodu. Proti tomu mluví však úvaha, potvrzená experimentálně, že rozvinutí přitažlivých sil mezi barvivem a vláknem je o to účinnější, čím větší je společná dotyková plocha obou. Vzrůstající agregaci ubývá však povrchu barviva.

Předmětem rozsáhlých úvah byl již zmíněný vliv solí při vybarvování substantivními barvivými. Byly vybudovány četné teorie.

Elektrická teorie podtrhovala, že buničinnové vlákno i substantivní barviva jako anionty jsou negativně nabitá a odpuzují se navzájem. Odpuzovací síly jsou v přítomnosti solí odstraněny nebo alespoň zmírněny. Bylo to zjištěno měřením elektrického hraničního potenciálu buničiny.

Jiná teorie tvrdí, že působení přídavku soli spočívá v tom, že následkem zvýšení koncentrace protiiontů (Na^+) je zmenšena práce, která musí být vynaložena, aby byly nahromaděny protiionty, ekvivalentní přijatým barevným iontům, v blízkosti submikroskopických hraničních ploch vlákna.

Shrme-li nejnovější poznatky, dojdeme k tomuto závěru: Je potvrzeno experimentálně, že převážná část substantivních barviv nedává molekulární roztoky, nýbrž je ve vodném prostředí ve stavu polydisperzity. Roztok přímého barviva obsahuje tedy vlastně pět druhů částic: suspensi, velikosti 200 až 300 μ , dále

submikrony, jejichž stupeň disperzity je velmi rozdílný a pohybuje se od 1 do 200 μ ; potom jsou přítomny amikromy, průměru menšího než 1 μ , a konečně ionty.

Během barvicího procesu jsou za určitou dobu optimálně dispersní částice fixovány na vlákne, v celém systému se dostaví rovnováha a vlákno další barvivo nepřijímá. Přidáním elektrolytu se rovnováha roztoku poruší, ioni-

sace je potlačena a částecy se sbíhají v hrubší agregáty; dojde tudíž k zmenšení stupně disperse. Plynulost popsaného procesu je patrná z toho, že přidáním dostatečného množství elektrolytu lze vyloučit barvivo jako suspenzi pigmentu z jeho vodného roztoku.

Při ponoření vlákna do teplého roztoku barviva nastane intermiciální bobtnání buničiny a voda barvici lázně vyplní micelární intersticie, t. j. základní elementy struktury vlákna v histologickém slova smyslu. Současně s vodou tam vniknou optimálně středně velké částecy barviva a jsou tam adsorbovány, a částecy menší.

Hrubší submikrony nemohou do vlákna vniknout a jsou adsorbovány na jeho povrchu. Po jisté době přestane však tato adsorpce na povrchu vlákna²⁰⁾ a tón vybarvení se neprohlubuje, ačkoli je barvici lázeň ještě bohatá na barvivo. Přidávkem elektrolytu dosáhneme přechodu jisté části amikronové fáze do stavu optimální disperse a adsorpce na povrchu vlákna jde dále. Samozřejmě, že současně dochází ke shlukování submikronů nižší disperse ve větší agregáty. Ty se usazují na dně nádoby a jsou pro proces barvení barvivem ztraceny.

Množství přijatého barviva po překročení jisté koncentrace soli v lázni zase klesá. Přidávek soli, který by měl být pro každé nové barvivo podrobně studován, se pohybuje mezi 10 až 25% na váhu tkaniny. Překročení příznivé koncentrace soli je často patrné na zakalení nebo dokonce vločkovatění barevného roztoku.

Vezmeme-li v úvahu již zmíněnou elektrickou teorii, vplynulo nám z přidavku soli dvě protichůdná působení: 1. přidávek soli zmenšuje elektrické napětí mezi vláknem a barvivem; rostoucí koncentrací NaCl se příjem barviva až do určité hodnoty podporuje;

2. přidávkem soli se zmenšuje pro sorpční rovnováhu účinná barevná koncentrace následkem agregace; příjem barviva se rostoucí koncentrací obecně zamezuje následkem hrubodispersy barviva.

Maximální příjem tudíž, je-li odstraněno nebo zmírněno elektrické napětí mezi vláknem a barvivem, nastane v tom případě, jsou-li částecy barviva optimálně středně velké. Optimální velikost částecek je podle Harrisona a Roseho²¹⁾ rovna velikosti pórů buničiny, t. j. 2,5 až 3,4 μ , tedy na počátku submikronové fáze.

Příjem barviva bavlnou při 25° zůstane menší než při 100°, i když se barvici doba prodlouží na 25 dní. Následkem silné agregace při nízké teplotě je koncentrace pro

vybarvovací pochod účinných částecek dostatečně nepatrná, takže nedojde k vybarvení přes mnohonásobnou dobu.

Silná závislost příjmu barviva na teplotě znamená, že tepelné zabarvení (sorpční teplo) při uložení barviva na molekulu buničiny je poměrně velké.

O tom, že vybarvování bavlny je jiné fyzikální povahy než barvení vlny, svědčí také skutečnost, že vlna může přijmout barviva až 30% své vlastní váhy; bavlna maximálně 5% (vztaženo na čisté barvivo).

O málo většího procenta vytlačení se dosáhne vhodnými kovovými komplexy. O tom, právě tak jako o průběžném vybarvování metalisovaných a nemetalisovaných barviv a o vlivech určitých konstitučních změn na substantivitu barviv, pojednává autorova připravovaná společná publikace s p. prof. dr. V. Křepelkou.

Literatura.

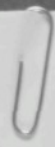
- 1) W. N. Haworth, Ber 65, 43 (1932).
- 2) J. Baborovský, Všeobecné koloidy (1944), str. 90.
- 3) E. Valkó, Kolloidchemische Grundlagen der Textilvorfärbung, Berlin 1937, str. 2.
- 4) A. R. Ureghart, A. M. Williams, J. Textile Inst. 15, 138, 433, 559 (1934); 16, 155 (1925), 17 38 (1926).
- 5) A. Adderley, J. Textile Inst. 15, 195 (1924).
- 6) H. Fikentscher, Cellulosechem. 13, 58, 71 (1932).
- 7) J. Hanson, S. M. Neale, W. A. Stringfellow, Trans. Faraday Soc. 31, 1718 (1935).
- 8) S. M. Neale, Trans. Faraday Soc. 29, 228 (1933).
- 9) C. Bury, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2115 (1935); B. Eistert; Z. angew. Chem. 49, 33 (1936).
- 10) C. Robinson, H. A. T. Mills; Proc. roy. Soc. Lond. A 131, 576, 596 (1931).
- 11) R. E. Rose; Ind. Engng. Chem. 25, 1265 (1933).
- 12) G. v. Georgievics; Mh. Chem. 15, 705 (1894); 16 345 (1895).
- 13) P. P. Wiktorov; Z. angew. Chem. 40, 922 (1927); Kolloid Z. 55, 72 (1931).
- 14) P. Ruggli; Mellands Textilber. 6, 674 (1925); 15, 20 (1934); Kolloid-Z. 65, 129 (1933).
- 15) H. Pomeranz, Mel. Textilber. 15, 361 (1934).
- 16) K. H. Meyer, Mel. Textilber. 9, 572 (1928).
- 17) E. Schirm, J. prakt. Chem. 144., 69 (1935).
- 18) P. Ruggli, O. Leupin; H. Ch. A. 22, 1170.
- 19) A. Lottermoser, A. Csalner; Kolloid-Z. 56, 324 (1931).
- 20) V. Křepelka; Chem. technologie textil. vláken, Praha 194.
- 21) W. Harrison; J. Alexanders Colloid Chemistry, Bd (1932), R. E. Rose; Ind. Engng. Chem. 25, 1165 (1933).

Zprávy z oblastních odborů TÚČ

Krnovský oblastní odbor TÚČ uspořádal 24. VIII. 1949 přednášku Ing. J. Simona o mykacích strojích pro vlnu. Byla to prakticky zaměřená přednáška, již se účastníkům dostalo obsírného poučení o nejdůležitějším pracovním úseku při výrobě mykaných přízí a o strojích, jichž se při mykání používá. Přednášející uvedl také chyby, které se při mykání nejčastěji vyskytují a zmínil se o jejich odstraňování. Mluvil se i o zásadách pro konstrukci nových mykacích strojů a debata po přednášce byla živá. Nejvíce dotazů vyplývalo z přímé praxe posluchačů-dělníků, kteří se vesměs dotazovali na důvody chyb, jež se jim při jejich práci vyskytují a ztěžují jejich úsilí

o vyšší výkon a bezvadné výrobky. Odpovědi přednáščího je jistě uspokojily.

Týž odbor konal další pracovní schůzku 21. září. Přednášel na ní p. K. Bezdička o umělém hedv. Seznámil posluchače s historií umělého hedvábí, nastoupil výroby viskosového hedvábí, zvláště se zn. o činitelích, kteří mají vliv na jakost vyrobeného hedvábí jako jsou na př. jakost buničiny, její rozvláknění, zrání xanthogenátu, jeho specifická váha, odkyselo a praní vláken atd. Mluvil též o výrobě hedvábí přízí a počtu jejich zákrutů, o skani a výrobě efekt



1

u

U 43 T