

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

VLIV KOPOLYMERU KYSELINY AKRYLOVÉ NA KVALITU
A VLASTNOSTI DISPERZNÍHO BARVIVA

Kandidátská disertační práce

Vědní obor: 39-13-9

Aspirant: Ing. Jindra Tauchmanová

Školitel: Doc. Ing. Jaroslav Odvárka, CSc.

Liberec, duben 1987

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

Pracovníkům VÚSPL Pardubice bych chtěla poděkovat za
poskytnutí polymerních materiálů.

Zároveň bych chtěla poděkovat pracovníkům VÚOS Pardubi-
ce, VCHZ Pardubice a Spolku pro chemickou a hutní výrobu Ústí
nad Labem za cenné praktické zkušenosti z oblasti výroby dis-
perzních barviv a poskytnutí materiálů pro moji práci.

Pracovníkům VŠCHT v Pardubicích a národního podniku Tex-
tilana Liberec děkuji za ochotu, s níž mi umožnili provedení
některých doplňujících zkoušek.

V neposlední řadě děkuji i pracovníkům Universitét Halle
Bereich Textilchemie za poskytnutí informací o jejich práci
na obdobné tematice.

Vedení fakulty a pracovníkům katedry děkuji za vytvoře-
ní podmínek pro tuto práci.

Obsah

str.

Část I.	<u>Přehled o současném stavu problematiky,</u> <u>kteřá je předmětem disertace</u>	1
1	Úvod	1
2	Podmínky barvení, které mohou významně působit na kvalitu disperze barviva	2
2.1	Modelová představa o barvení	3
2.2	Technologické faktory negativně působící na sta- bilitu disperze	4
3	Využívání polymerních látek pro stabilizaci dis- perzí	6
3.1	Teorie působení polymeru v disperzních systémech	8
3.1.1	Sterická stabilizace	8
3.1.2	Stabilizace "vyčerpáním"	16
3.2	Charakteristika polymerních látek používaných jako stabilizátory disperzí	19
3.3	Adsorpce polymeru	21
3.3.1	Metody používané pro sledování adsorbované vrstvy polymeru	21
3.3.2	Vliv proměnných systému na stav adsorbované vrstvy	22
3.4	Využití polymerů pro stabilizaci disperzních barviv	24
4	Podíl pigmentu barviva na stabilitě disperze	27
4.1	Vliv chemické konstituce pigmentu	28
4.2	Fyzikální forma pigmentů	30
4.2.1	Vliv mechanického namáhání při mletí na stabilitu	30
4.2.2	Souvislost mezi jemností, rozpustností a stabilitou disperze	31
4.2.3	Vliv krystalické modifikace na stabilitu disperze barviva	32
Část II.	Cíl disertace	33
Část III.	Zvolené metody zpracování	35
5	Experimentální část	37

	str.
5.1 Použité materiály	37
5.1.1 Použité barvivo	37
5.1.2 Použitý textilní substrát	38
5.1.3 Použité polymerní dispergátory	38
5.2 Úprava barviv mokrým mletím	39
5.2.1 Použité laboratorní zařízení	39
5.2.2 Příprava směsi pro mletí	40
5.2.3 Podmínky mletí	41
5.2.4 Zpracování disperze po mletí	42
5.2.5 Stanovení koncentrace pigmentu ve finalizovaném barvivu	42
5.3 Sledování koloristických vlastností připravených disperzí	42
5.3.1 Izotermní kinetické studie barvení	43
5.3.2 Praní po barvení	43
5.3.3 Stanovení množství barviva ve vlákne	44
5.4 Hodnocení jemnosti disperzí	44
5.4.1 Posouzení jemnosti a stability disperzí kapkovým testem	50
5.4.2 Měření na diskové centrifuze	50
5.4.3 Elektronová mikroskopie	57
5.5 Stanovení rozpustnosti finalizovaného barviva	57
5.6 Stanovení difúzního chování metodou BASF testu	59
5.7 Hodnocení stálosti vybarvení podle příslušných ČSN	59
5.8 Stanovení změny barevného odstínu	59
6 Vyhodnocení experimentálních výsledků	61
6.1 Vyhodnocení izotermní kinetiky barvení	61
6.1.1 Popis algoritmu úlohy	62
6.1.2 Parametry a veličiny použité ke kvantitativnímu hodnocení barvicího procesu	72
6.2 Využití kinetické rovnice pro stanovení vlivu koncentrace dispergátoru na barvicí proces	83
6.3 Využití vypočtených sorpčních a kinetických parametrů pro stanovení vlivu polymerního dispergátoru na koloristické chování upraveného barviva	83
6.3.1 Stanovení vlivu koncentrace dispergátoru v sušině	

	str.
barviva a vlivu koncentrace kyseliny akrylové v kopolymeru	90
6.3.2 Stanovení vlivu typu esteru v kopolymeru a formy použitého dispergátoru	90
Část IV. <u>Výsledky disertace s uvedením nových poznatků</u>	98
7 Výsledky laboratorního hodnocení	98
7.1 Účinnost polymerního dispergátoru při přípravě jemné disperze barviva mokrým mletím	98
7.2 Vliv polymerního dispergátoru na kinetiku barvení upraveného disperzního barviva a jeho sorpční chování	99
7.2.1 Vliv koncentrace dispergátoru v sušině barviva	99
7.2.2 Vliv poměru hydrofobní a hydrofilní části disper- gátoru na průběh barvení	101
7.3 Vliv teploty na průběh barvení	105
7.4 Srovnání vlastností barviv upravených polymer- ními dispergátory s klasickým barvivem	105
7.4.1 Jemnost a stabilita disperze	107
7.4.2 Hodnocení stupně vytažení a kinetiky barvení	109
7.4.3 Rozpusťnost barviva v lázni	111
7.4.4 Ostatní porovnávané vlastnosti	112
8 Diskuse	113
9 Závěr	117
Literatura	119

Přehled použitých symbolů a zkratek

- $a, b, \Delta a, \Delta b$ - barevné souřadnice, resp. jejich odchylka, v CIE systému
 A, B - označení polymerů
 $BA, BA+10KA, BA+30KA$ - butylester kys. akrylové, resp. kopolymery butylesteru obsahující 10, resp. 30% kys. akrylové
 c_1, c_2 - koncentrace volného polymeru vyvolávající flokulaci, resp. stabilizaci, disperzního systému
 c_D - koncentrace pigmentu v disperzi
 c_{DB} - koncentrace dispergátoru v sušině barviva
 c_P - koncentrace polymeru
 c_V - koncentrace pigmentu ve vlákne
 c_t - průměrná koncentrace barviva ve vlákne v čase t / $mg \cdot g^{-1}$ /
 $c/t=120/$ - koncentrace barviva ve vlákne v čase $t=120$ minut / $mg \cdot g^{-1}$ /
 $\bar{c}/0-120/$ - střední hodnota koncentrace barviva ve vlákne v časovém intervalu 0-120 minut / $mg \cdot g^{-1}$ /
 c_∞ - průměrná koncentrace barviva ve vlákne v rovnováze / $mg \cdot g^{-1}$ /
 ΔC - odchylka chromatičnosti /míry nasycení/
 d - vzdálenost od levé destičky při přiblížení dvou paralelních povrchů
 δ - tloušťka adsorbované vrstvy; v kap. 3.1.2 vzdálenost roviny od povrchu částice
 D - difúzní koeficient
 $EA, EA+10KA, EA+30KA$ - ethylester kys. akrylové, resp. kopolymery ethylesteru obsahující 10, resp. 30% kys. akrylové
 ε - adsorpční energie povrchu; v kapitolách 5.2.5 a 5.3.3 speciální lineární absorpční koeficient
 ΔE - celková barevná odchylka
 $E_p/t=60/, E_p/t=120/$ - vytažení barviva z lázně v 60, resp. 120 min /%/
 ΔG_E - změna volné energie způsobená stlačením makromolekulárního řetězce
 ΔG_M - změna volné energie při pronikání dvou řetězců
 $\Delta G_{M/inter.}$ - změna volné energie při skládání jednoho řetězce, tzv. self-interpenetration
 ΔG_{VR} - změna volné energie způsobená stlačením adsorbované vrstvy
 Γ - hmotnost stabilizátoru adsorbovaná na jednotku povrchu
 ΔH - změna entalpie; v kap. 5.8 odchylka barevného tónu
 χ - interakční parametr; v tab. 19-26 průměr abs. hodnot relativních chyb /%/
 K - rychlostní konstanta / min^{-1} /

- K_{kor} - korigovaná rychlostní konstanta $/\text{min}^{-1}/$
 K_{ω} - kinetický parametr, převrácená hodnota t_{ω} $/\text{min}^{-1}/$
 KA - kyselina akrylová
 ΔL - odchylka jasu
 $L /t=120/$ - plocha pod izotermní vytahovací křivkou od 0-120 min.
 m - navážka vzorku pro extrakci $/g/$
 m_A - modul absorbance
 M, M_A, M_B - molekulová hmotnost polymeru, resp. polymerů A a B
 n - počet řetězců polymeru B na řetězci polymeru A; v kap. 6
konstanta modifikující časové měřítko
 N - označení kopolymeru ve formě emulze, nezneutralizovaného
/obsahuje kyselinu akrylovou/
 p - podíl polymerních segmentů těsně přilehlých k povrchu částice
 ΔS - změna entropie
 ρ_d, ρ'_d - distribuční funkce segmentů dvou řetězců
 $\sigma /120/$ - celková míra rychlosti barvení, poměr střední hodnoty
koncentrace barviva ve vláknech v intervalu 0-120
min a koncentrace barviva ve vláknech v čase 120 min
 $/\text{mg.g}^{-1}/$
 t - doba barvení $/\text{min}/$
 $t_{1/2}$ - poločas barvení $/\text{min}/$
 t_r - relaxační čas $/\text{min}/$
 t_{ω} - čas, kterému na vytahovací křivce odpovídá koncentrace bar-
viva $\bar{c}/0-120/$ $/\text{min}/$
 T - teplota $/K/$
 T_c - teplota barvení $/^{\circ}\text{C}/$
 T_D - teplota difúze $/K/$
 T_g - teplota zesklňování
 v - objem měřeného vzorku $/\text{ml}/$
 v_t - okamžitá rychlost barvení v čase t $/\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}/$
 $v /t_{1/2}/$ - okamžitá rychlost v poločase barvení $/\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}/$
 $v /t_r/$ - okamžitá rychlost barvení v relaxačním čase $/\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}/$
 $\bar{v} /0-t_{\omega}/$ - průměrná rychlost barvení v intervalu 0- t_{ω}
 V - objem měřeného vzorku po zředění $/\text{ml}/$
 V_1 - objem molekul rozpouštědla
 V_S - objem segmentů makromolekul
 W - průměr koule představující molekulu modelového disperzního
systému
 X, Y, Z - trichromatické složky
 Z - označení zneutralizovaného kopolymeru /obsahuje sodnou sůl $KA/$

Část I Přehled o současném stavu problematiky,
 která je předmětem disertace

1 Ú v o d

Světový trend šetření energiemi všeho druhu zasáhl všech-
na průmyslová odvětví, textilní průmysl nevyjímaje. Ve svých
důsledcích je spojen s nutností zhodnotit všechny stávající
výrobní postupy a technologie z hlediska hospodárného využí-
tí surovin a energie s ohledem na životní prostředí.

To platí v nezmenšené míře i o barvení polyesterových
vláken, která jsou dnes pro své téměř universální vlastnosti
nejdůležitějším typem syntetických vláken. Podle existujících
pregnóz bude v roce 2000 představovat výroba PES vláken asi
polevinu z celkové výroby syntetických vláken /1,2/.

Přes veškeré pokusy umožnit barvení PES vláken při tep-
lotách do 100°C, ať již modifikací vlákna /3,4/, přenašeči
/5/, předúpravou rozpouštědly /6,7/, zůstává těžší barvení
polyesteru stále ve vysokotlakovém způsobu barvení za použi-
tí disperzních barviv /2/.

Vzhledem k vysoké energetické náročnosti tohoto proce-
su zůstává otázka jeho racionalizace stále aktuální. Součas-
né vývojové trendy zkracování barvicího cyklu zvyšováním tep-
loty barvení, rychlosti ohřevu a chlazení barvicího média,
zkracováním poměru lázně a zintenzivňováním výměny lázně /8,
9/ sebou přinášejí zvýšené nároky na kvalitu disperzního
barviva /10/.

Jak už název napovídá, je toto barvivo v barvicí lázni
přítomno ve formě disperze. Stav hydrofobního barviva ve vod-
ném barvicím médiu je z hlediska termodynamiky nestabilní.
Je-li disperze během barvení značně tepelně i mechanicky na-
máhána snaží se přejít do energeticky výhodnějšího stavu,
což se zpravidla projeví navenek jejím zhrubnutím, které mů-
že mít nepříznivý vliv na kvalitu vzniklého vybarvení.

Otázka přípravy kvalitní disperze barviva je velmi složi-
tá. Nejde totiž jen o to nalézt vhodné dispergátory stabili-

zující disperzní barvivo ve vodné lázni. Zároveň je třeba, aby tyto látky zajistily dostatečné ochranné působení při mletí disperzního barviva, aby nepůsobily nepříznivě na kinetiku barvení, aby nesnižovaly výtěžnost barviva, případně aby neovlivňovaly odstín, egalitu vybarvení nebo nezhoršovaly omak zboží.

Požadavků kladených na dispergátory je celá řada a často zlepšení jednoho parametru znamená výrazné zhoršení z hlediska ostatních hodnotících kritérií. Proto vzniká problém nalézt jakési kompromisní řešení, které by vyhovělo všem požadavkům alespoň uspokojivou měrou. Otázka hledání nových, účinnějších dispergátorů zůstává proto v popředí zájmu výrobců barviv na celém světě.

V rámci své disertační práce jsem se zabývala možností využití derivátů kyseliny akrylové jako dispergátorů pro disperzní barviva určená pro barvení polyesteru vysokoteplotním způsobem.

Využití ve vodě rozpustných polymerů pro stabilizaci disperzních systémů má dlouhou historii /18/. V souvislosti se syntetickými produkty se nabízí lákavá možnost přizpůsobení konstituce těchto látek přímo potřebám stabilizovaného systému. Tyto látky jsou navíc zpravidla účinné již při relativně nízkých koncentracích, což by bylo zajímavé nejen z hlediska ekonomického, ale i ekologického. V případě nalezení vhodných kombinací barvivo-polymer, by se nabízela i možnost náhrady některých dovážených produktů.

2 Podmínky barvení, které mohou působit významně na kvalitu disperze barviva

Barvicí proces je komplikovaným fyzikálně chemickým dějem, kde současně spolupůsobí a vzájemně se ovlivňuje celá řada faktorů:

- barvený substrát-vláknno/druh, forma, vlastnosti, popř. vlastnosti dalších látek obsažených ve vláknu nebo na jeho povrchu, např. přirozené doprovodné látky, aviváže a pod./
- použité barvivo/fyzikálně chemické vlastnosti barviva, popř.

látek v barvivu obsažených/

-druh a funkce barvicího zařízení

-aplikační technologie/teplota, tlak, pH lázně, doba barvení/

-vlastnosti a účinky dalších látek obsažených v barvicí lázni

-vlastnosti použitého barvicího média/zpravidla vody/

2.1 Modelová představa o barvení

Pro popis barvení disperzními barvivy je dnes běžně používán tzv. dvoustupňový model /12/. Prvním stupněm je myšleno rozpouštění disperze barviva na monomolekulární, popř. mírně asociovanou, formu, ať již v roztoku nebo v páře. Druhý stupeň představuje sorpce tohoto monomolekulárního barviva na substrát a jeho difúze do substrátu. Někteří autoři uvádějí existenci přechodové hraniční vrstvy mezi lázní a barveným substrátem /13, 14/.

Podle nárůstu teploty dělí Schreiner /15/ barvicí proces na tři oblasti: A, B, C.

Dolní hranici oblasti A tvoří teplota rozpouštění barviva v lázni a horní teplota počátku difúze do polyesterového materiálu. Substrát je v této teplotní oblasti chladný a jeho přístupnost pro barvivo je téměř nulová. Rozpuštěné molekuly barviva v lázni mají jen krátkou dobu trvání, částečně se usazují na energeticky výhodnějších pozicích na částicích barviva, částečně jsou zachycené povrchem vlákna /primární adsorpce/. Vedle energeticky náročné primární adsorpce dochází stále silněji k energeticky výhodnější sekundární adsorpci, která představuje vytváření vícevrstevných asociátů na povrchu barveného vlákna. V oblasti A dochází jen k povrchovému barvení, které lze snadno stáhnout chladným DMF.

Teplotní rozsah B začíná od počátku difúze barviva do polyesteru T_D . S touto teplotou naroste volný objem substrátu a tedy i objem aktivních mikrokavern, schopných transportovat barvivo z vnějších asociátů dovnitř vlákna. Charakteristické pro tuto oblast je, že kinetika sorpce je limitována rychlostí rozpadu povrchových asociátů. V tomto teplotním rozsahu působí v malém množství pomocné prostředky afinní

k barvivu a kombinace barviv. Jak široký je rozsah B závisí na schopnosti barviva vytvářet stabilní povrchové asociáty, na přísunu monomolekulárního barviva, poměru lázně a přítomnosti pomocných látek.

Teplotní rozsah C odpovídá barvení kontrolovanému difúzí. Časový průběh barvení je ovlivňován dynamikou přemísťování aktivních mikroprostorů transportujících barviva. Charakteristické pro rozsah C je, že pomocné přípravky afinní k vláknu a k barvivu nemají vliv na urychlení barvicího procesu, pokud nemají přenašečový účinek. Barvivo je absorbováno nebo desorbováno polyesterem rychlostí, která je úměrná difúznímu koeficientu. Při jaké teplotě k tomu přechodu dojde určují podmínky barvení. Obecně platí, že k difúzi dochází tím rychleji, čím je menší tendence barviva tvořit povrchové asociáty, čím menší je nabídka barviva a čím větší je objem lázně při této nabídce.

2.2 Technologické faktory negativně působící na stabilitu disperze

Při barvení PES disperzními barvivami HT způsobem dnes největší technologická rizika přináší hrubnutí disperze během barvení. Tento problém je velmi složitý, neboť zhrubnutí disperze může mít celou řadu příčin.

Vysoká teplota dodává částicím velkou kinetickou energii, která může nakonec překonat odpudivé síly mezi částicemi barviva. Vlivem této energie spojené s velkými stříhovými silami vyvolanými cirkulací lázně a jejím protlačováním úzkými průchody v barveném zboží, může dojít i k desorpci ochranného obalu částice barviva, popř. k jeho proniknutí jinou částicí barviva, a tudíž ke ztrátě stability disperze. Dodání velkého množství energie může mít v krajním případě za následek i změnu krystalické modifikace barviva / viz. kap. 4.3.2/.

Kromě uvedených fyzikálních vlivů působí na hrubnutí disperze i vlivy chemické, resp. fyzikálně chemické. Zde bychom mohli uvést zejména nedostatečné působení dispergátorů, které

může mít v praxi celou řadu příčin.

Především lze uvést nedostatečné dávkování dispergátoru, které se může projevit zejména při barvení na světlé a střední odstíny bez dalšího přídavku dispergátoru do lázně.

Při vysoké teplotě a intenzivním pohybu lázně se zhorší adsorpční schopnost dispergátoru na barvivo a v důsledcích toho se adsorpční ochranná vrstva koloidu ztenčí /16/.

Další příčinou rozpadu disperze může být i náhlé snížení koncentrace dispergátoru během barvení. Tato situace může nastat z více příčin. Například v případě, kdy je barvena směs polyesterových vláken s celulóзовými, může dojít k silné adsorpci dispergátoru na celulóзовé vlákno. Podobně se mohou v lázni vyskytovat i různé příměsi olejové povahy, které mohou být dispergátorem emulgovány, a tím odčerpávají značnou část dispergátoru potřebného ke stabilizaci disperze barviva. Takto mohou působit různé aviváže, lubrikace a pod. /17-19/.

Navíc při odstraňování různých nečistot z hydrofobních vláken se často používají při praní neionogenní tenzidy, které jsou vlákny silně absorbovány. S vláknem se tyto látky ve větší či menší míře dostávají do barvicí lázně, kde v důsledku zahřátí nad bod zákalu může dojít k jejich přeměně na nerozpustné polyglykoletery. K dispergaci těchto zplodin se opět odčerpává část dispergátoru.

Pro zabránění vzniku neegalitů při barvení se užívá různých TPP. Při použití TPP afinních k barvivu je problém jejich dávkování.

Protože asociační konstanta barviva se stoupající teplotou klesá, musí se měnit i koncentrace TPP. Protože během barvení nelze koncentraci TPP měnit, je třeba nalézt nějaký kompromis, při němž povrchová asociace barviva v kritickém úseku barvení /t.j. při ohřevu od 100-130°C/ je ve výhodném poměru k snížení rovnovážné sorpce při teplotě barvení.

Zda je výhodnější působení TPP hydrotropní nebo solubilizační musí rozhodnout praxe. Hydrotropní látky vykazují během nebezpečné zóny při koncentracích obvyklých v praxi někdy jen nepatrný efekt, nezhoršují však stabilitu disperze.

U solubilizačních prostředků je někdy pozorován sklon ke zvyšování flokulace, který anuluje egalizační efekt. Zvláště riskantní jsou nízko oxylované alkylfenoly nebo oxylované alkylaminy /20/.

3 Využívání polymerních látek pro stabilizaci disperzí

Obecně lze říci, že zpracování problematiky stability disperzí vychází z dvojího pohledu. Hovoříme o tzv. kinetické stabilitě neboli o kineticky stabilizovaných disperzích /KSD/ a o termodynamické stabilitě neboli o termodynamicky stabilizovaných disperzích /TSD/.

V případě kinetické stabilizace se jedná o vzájemné působení částic na velké vzdálenosti ve srovnání s rozměry molekul. Nestabilita systému je způsobena pohybem a vzájemnými srážkami částic, které díky své velké kinetické energii mohou za určitých podmínek překonat odpudivé energetické bariery. Stabilitu KSD řeší DLVO teorie, která umožňuje vypočítat pro určité modelové případy energii vzájemného působení částic, odpovídající potenciálovému maximu a druhotnému potenciálovému minimu na křivkách závislosti energie vzájemného působení částic na jejich vzájemné vzdálenosti. Tato teorie se obvykle využívá pro zjišťování stálosti lyofobních disperzních systémů, která se převážně z kinetického hlediska určuje z poměru výšky potenciálového maxima a energie tepelného pohybu.

Při termodynamické stabilizaci nás zajímá působení částic na malé vzdálenosti /řádově molekulární/ odpovídající poloze primárního potenciálového minima v případě, kdy je potenciálová bariera překonána nebo kdy chybí, určuje se stabilita disperzního systému z hlediska termodynamického. Termodynamicky stabilní systémy nemají tendenci k samovolnému zmenšování povrchu. Jejich napětí je buď záporné nebo malé kladné. Pokud v nich dojde za určitých podmínek ke koagulaci, je tento děj většinou vratný a dají se tedy změnou podmínek, které koagulaci způsobily, opět redispergovat.

Dlouho se předpokládalo, že pouze určité typy koloidních

systémů mohou být termodynamicky stabilní. Je známo, že lyofilní systémy vykazují termodynamickou stabilitu v širokém rozsahu koncentrací, zatímco tzv. lyofobní koloidy jsou považovány za termodynamicky nestabilní a jejich stabilita, pokud byla pozorována byla přičítána působení energetických nebo entropických bariér podle DLVO teorie.

Z tohoto hlediska se pouze na základě složení a povahy disperzní fáze rozlišují termodynamicky a kineticky stabilní disperze. Nyní je známo, že oba typy disperzí mají společné rysy. V obou systémech lze stabilizace dosáhnout za určitých podmínek adsorpcí pomocné látky, která může zvýšit energetickou bariéru nebo snížit mezípvrchové napětí.

Využívání přírodních polymerů pro stabilizaci disperzních systémů sahá hluboko do historie lidstva /11/.

Technologický význam použití syntetických polymerů na řízení stability nebo agregačního chování koloidních disperzí neustále roste. Zároveň je doprovázen i prohlubováním znalostí o úloze přírodních makromolekul v biologických systémech. Hlubší poznání mechanismů těchto dějů však přinesly teprve v posledních 30 letech experimenty s modelovými systémy, které můžeme rozdělit do tří skupin /21/:

1/Do první skupiny patří studie, kde polymer je přidáván, aby stabilizoval disperzi, která je sama o sobě nestabilní. Zpravidla se jedná o nevodné systémy, kde elektrostatická stabilizace je nepatrná, pokud existuje.

2/Druhá skupina sleduje disperze, které jsou na počátku stabilní vlivem elektrostatické stabilizace. Zpravidla to jsou vodné systémy. Polymery zajišťují další ochranný systém nebo spolu s elektrolyty působí flokulaci. Experimenty spadající do této skupiny lze dále dělit na: systémy používající

a/neutrální polymery

b/polyelektrolyty opačně nabitě než stabilizovaná částice

c/polyelektrolyty nabitě souhlasně jako stabilizovaná částice

d/amfoterní polyelektrolyty

3/Do třetí skupiny počítáme všechny, vodné i nevodné, systémy, které jsou od počátku vytvářeny se sterickou bariérou a je-

jichž agregace je vyvolána změnou rozpustnosti sterické bariery nebo desorpcí ochranné vrstvy.

3.1 Teorie působení polymeru v disperzních systémech

Přesto, že existovaly již dříve studie sledující vliv polymeru na stabilitu disperze /22/, převažovala představa, že pro stabilizaci disperzních systémů je rozhodující elektrostatická stabilizace a že ochranná vrstva může mít účinek až tehdy, je-li její tloušťka srovnatelná s velikostí stabilizované částice.

Teprve van der Waarden /23/ jako první skutečně prokázal, že elektrostatická stabilizace není nezbytná, a to už v případě relativně tenké ochranné vrstvy. Ukázalo se, že význam van der Waalsových sil pro nestabilitu disperze byl přeceňován.

Ochranné působení adsorbované vrstvičky polymeru je nyní obecně označováno jako sterická stabilizace na rozdíl od elektrostatické stabilizace, která je výslednicí působení elektrické dvojvrstvy kolem částice. Základem sterického působení je zabránit přiblížení se jader částic na vzdálenost, kde by mohly vlastní van der Waalsovy síly způsobit jejich agregaci. V praxi oba typy stabilizace mohou působit společně, zvláště ve vodných systémech. /24/

Jsou však známy i stabilizační účinky polymerů zcela rozpustných v disperzním médiu, kdy nelze předpokládat žádnou afinitu k povrchu částice. Tyto jevy svědčí o tom, že existuje i jiný mechanismus stabilizačního působení polymeru v disperzních systémech než je vytváření ochranné vrstvy kolem částic. Hovoří se o tzv. stabilizaci "vyčerpáním".

3.1.1 Sterická stabilizace

Pod pojmem sterická stabilizace je myšleno /25/ působení bariery adsorbované makromolekulární látky proti vzájemnému spojování disperzních částic bez působení elektrostatických sil.

Sterická stabilizace je s úspěchem využívána hlavně v

nevodných systémech, kde elektrostatická stabilizace je málo účinná, avšak lze ji s úspěchem využít i v médiích o velké iontové síle. Je překvapivé, vzhledem k tomu, že sterická stabilizace je poměrně málo citlivá na přítomnost elektrolytů, že je důležitá i v biologických systémech /mléko, krev atd./ Stále nabývá na významu stabilizace neionogenních makromolekul.

Sterická stabilizace má tři přednosti:

- je možné připustit vyšší koncentraci elektrolytů
- elektroviskozitní účinek působený nábojem na částicích může být snížen přidávkou elektrolytu, aniž by došlo ke koagulaci
- lze připravit stabilní disperzi o daleko vyšší koncentraci tuhé fáze.

Na rozdíl od elektrostaticky stabilizovaných systémů, jsou stericky stabilizované systémy silně závislé na změně teploty. To svědčí o tom, že se jedná o termodynamicky řízený způsob stabilizace./26,27/

Podle toho, jak teplota působí na disperze můžeme je dělit na entropické, entalpické a kombinované. Ottewill/28/ poukazuje na to, že entropický typ je zpravidla běžný v nevodných systémech, zatímco ve vodném prostředí je pravděpodobnější typ entalpický. Není to však pravidlem.

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

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{II.1}$$

kde ΔG je změna volné energie, ΔH je změna entalpie, ΔS je změna entropie a T teplota. Při přechodu ze stabilní do nestabilní oblasti se mění znaménko ΔG z kladného na záporné. Znaménko entropie se mění podle toho, zda je flokulace způsobena ohříváním nebo chlazením. Možné kombinace znamének ΔS a ΔH jsou uvedeny v tabulce II.1

V prvním případě jsou ΔH i ΔS kladné, $\Delta H > T \Delta S$. Entalpický člen působí proti flokulaci a entropický jí napomáhá. Protože podíl entalpie na volné energii je rozhodující, mluvíme o tzv. entalpickém typu stabilizace. Avšak dominantnost entalpického členu lze zvrátit zvyšováním teploty, kdy

entropický člen nabývá převahy a disperze může koagulovat při zahřívání.

Tabulka II.1: Možné typy sterické stabilizace z hlediska působení teploty na chování disperze

	ΔH	ΔS	$ \Delta H / T \Delta S $	ΔG	Typ stabilizace	Flokulace nastává
1	+	+	>1	+	entalpická	při ohřevu
2	-	-	<1	+	entropická	při chlazení
3	+	-	$><1$	+	kombinovaná	neflokuluje

Opačný případ nastává, jestliže oba členy jsou záporné. V tomto případě entropický člen působí proti flokulaci, zatímco entalpický jí napomáhá. Protože v tomto případě má rozhodující podíl na změně volné energie entropický člen mluvíme o entropické stabilizaci. Tento typ stabilizace je charakteristický tím, že flokulace nastává při chlazení.

Třetím typem stabilizace je typ kombinovaný, kdy jak entalpický tak entropický člen působí proti flokulaci a není tedy principiálně možné u tohoto typu změnou teploty dosáhnout flokulace. Prakticky může k flokulaci dojít při přechodu entalpické stabilizace na entropickou.

Napper /29/ uvádí příklady disperzí stabilizovaných různými polymery a jejich klasifikaci podle výše uvedeného způsobu. Ukazuje, že oba typy se mohou vyskytovat jak ve vodném, tak v nevodném prostředí. Bylo zjištěno, že některé látky, např. PEO může za určitých podmínek fungovat jako entalpický stabilizátor ve vodě /30/ a v etanolu za jiných podmínek jako stabilizátor entropický /31/. Podobně i polyisobutylem v isopentanu je entropický a v n-pentanu /32/ entalpický stabilizátor. Je pozoruhodné, že nepatrná změna v disperzním systému má vliv na typ stabilizace.

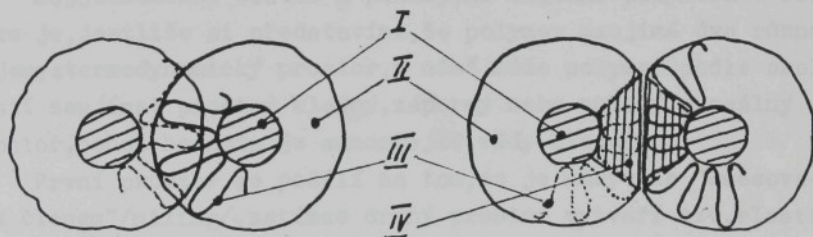
I když sterická stabilizace je v praxi využívána již velmi dlouho, její teorie není ještě natolik propracována, jako je tomu u elektrostatické stabilizace. Existuje celá řada teorií, které se vyvíjejí víceméně paralelně. Modelové před-

stavy lze rozdělit na dvě skupiny:

Modely rovnovážné adsorpce, které lze charakterizovat tak, že velikost odpudivé energie je určována z velikosti práce potřebné na desorpci molekul stabilizující látky při srážce dvou částic /34,35/. Platnost tohoto modelu je omezena na slabě ulpívající látky /např. neionogenní PAL/, nelze je tedy všeobecně použít pro polymerní látky.

Modely konstantní adsorpce - konstantní adsorpce znamená, že podíl segmentů polymeru skutečně adsorbovaných na povrchu částice zůstává konstantní. Části vyčnívající do objemu disperzního média se mohou přemisťovat při přímém kontaktu částic. Hlavním problémem této teorie je rozhodnout za jakých podmínek a jak se tyto segmenty přemisťují. Mohou být rozlišeny dva hraniční případy, které jsou schematicky znázorněny na obr. II.1.

Obr. II.1 Schematické znázornění dvou mezních případů chování sterických bariér při přibližování stabilizovaných částic: a/ vzájemné pronikání bez stlačení; b/ stlačení sterických bariér /I - stabilizovaná částice, II - sterická bariéra, III - řetězec stabilizující látky, IV - interakční zóna/



Případ A představuje proniknutí dvou ochranných vrstev bez stlačení. Případ B představuje stlačení adsorbovaných vrstev bez proniknutí. V praxi zpravidla nastává smíšený případ, který se více či méně přibližuje k jednomu z mezních případů. Jestliže adsorbovaná vrstva je tvořena rovnoměrně s relativně vysokou hustotou segmentů s přítomností nízkomolekulárních nebo rozvětvených řetězců polymeru, bude se situace

blížit případu B.U vysokomolekulárních materiálů s nízkou hustotou segmentů v periferních oblastech adsorbované vrstvy, s nízkým stupněm zakrytí povrchu částice může nastat situace blízká se případu A.Důležitým faktorem je zde také čas, doba, po kterou jsou částice v kontaktu.Intuitivně můžeme odhadnout, že případ A je stav s nižší úrovní volné energie.

Pro případ A odpudivá energie byla určena z rozdílu volné energie směsování ΔG_M polymerních segmentů a rozpouštědla v čochkovitém průniku obou adsorbovaných vrstev před a po proniknutí.

V případě B molekuly polymeru v interakční oblasti ztrácejí stlačením konfigurační entropii, neboť zaujmou méně pravděpodobnou polohu.To je podstatou podílu tzv."omezení objemu" na sterické interakci /36/.

V reálném případě, kdy dochází k stlačení i proniknutí adsorpčních vrstev celková sterická interakce je dána součtem směsovacího členu ΔG_M /36,37/ a stlačení objemu ΔG_{VR} /37,38/. Avšak pro výpočet obou podílů sterické interakce je užívána celá řada různých modelů.Stále chybí jednotný model, který by dostatečně uspokojivě řešil oba členy.

Nejjednodušší cestou k pochopení chování polymeru v roz-toku je, jestliže si představíme, že polymer zaujímá dva různé objemy termodynamický prostor, v němž může polymer podle okol-ností zaujímat prostor kladný, záporný nebo nulový, a reálný prostor, jehož hodnota je samozřejmě vždy kladná.

První prostor se podílí na tom, co je nazýváno "směsova-cím členem"/mixing/, zatímco druhý prostor vytváří tzv.elasti-cký podíl.Celková volná energie se určí jednoduše součtem obou složek/51/.

Oblast vzájemného pronikání

V této oblasti předpokládáme, že makromolekuly stabi-lizačního prostředku mají dost času vzájemně prostupovat při vzájemném přibližování dvou jader částic.Jak se částice při-blíží dochází k vytlačení molekul rozpouštědla z interpe-netračního objemu. S tím je spojena určitá volná energie.

Zda v této oblasti existuje nějaká významná elastická složka, zůstává otevřenou otázkou. Nepochybně po nějakém čase řetězců polymeru relaxují do určitého uspořádání odlišného od stavu před vzájemným proniknutím. V souvislosti s tím, lze předpokládat, že existuje i určitý podíl elastické energie. Avšak skutečný objemový podíl prostoru vyplněného interpenetrujícími segmenty polymerních molekul je v průměru docela malý /obvykle $\leq 0,1$ / a v periferních oblastech je ještě menší. Z tohoto důvodu se zdá málo pravděpodobné, že by se elastická energie nějakým významným způsobem podílela na stabilizaci/28/.

Problém vzájemného pronikání makromolekulárních polymerů v roztoku řešili Flory a Krigbaum /41/ za použití Floryho-Hugginsovy teorie pro polymerní roztoky. Tato teorie předpokládá, že funkce rozdělení hustoty segmentů řetězců je stejná před i po interpenetraci.

Podle této teorie volnou energii vzájemného pronikání dvou řetězců při přiblížení z nekonečné vzdálenosti na vzdálenost d můžeme vyjádřit:

$$\Delta G = 2kT \left(\frac{V_s^2}{V_1} \right) (0,5 - \chi) \int \rho_d \rho'_d dV \quad \text{II.2}$$

V_s - objem segmentů, V_1 - objem molekul rozpouštědla, χ - interakční parametr, ρ_d , resp. ρ'_d - distribuční funkce rozdělení segmentů dvou řetězců.

Interakce nastává ve vnitřním objemu vzájemného pronikání. Smitham a kol. řešili uvedenou rovnici analyticky pro dvě ploché paralelní vzájemně se přibližující destičky/42/.

Oblast vzájemného pronikání a stlačování

Jestliže se částice přibližují dále na vzdálenost menší než je délka řetězců stabilizující látky, dostávají se do oblasti, kde vedle vzájemného pronikání řetězců může docházet i k jejich stlačování. Vzájemné pronikání řetězců vyvolává opět změnu volné energie popsanou již dříve. Stlačování řetězců upevněných k povrchu částice neproniknutelnou protilehlou částicí vyvolává následující dva účinky. Zaprvé dochází k tzv. "sebepronikání"/self-interpenetration/ stlačovaných řetězců uvnitř jednoho řetězce, které vyvolává odpovídající

změnu volné energie ΔG_M inter /, obdobně jako při vzájemném pronikání dvou řetězců ΔG_M /. Druhý účinek je dán konformačním stlačováním řetězců. Jím vyvolaná změna volné energie ΔG_E tvoří tzv. elastický člen. Celková změna volné energie ΔG se rozpadá na tři složky:

$$\Delta G = \Delta G_M + \Delta G_M \text{ inter} + \Delta G_E \quad \text{II.3}$$

Význam elastického členu pro sterickou stabilizaci jako první zdůraznil Jäckel /44/. Podíl elastického členu na energii při přiblížení částic prudce stoupá a teprve při těsném přiblížení bude nezanedbatelným /45/.

Z toho vyplývají tři důležité závěry:

Za prvé odpudivé působení elastického členu hraje důležitou roli pouze při velmi těsném přiblížení. Z toho důvodu většina stericky stabilizovaných disperzí nevykazuje primární minimum, tak důležité pro pochopení elektrostaticky stabilizovaných disperzí. Stericky stabilizované soustavy v disperzním médiu, které je dobrým rozpouštědlem mohou být termodynamicky stabilní.

Za druhé hlavní pro určování počáteční nestability je směšovací člen. Toto tvrzení podporují i dosavadní experimentální výsledky.

Za třetí počáteční nestability v oblasti blízké kritickému flokulačnímu bodu nastávají v minimu potenciální energie, které odpovídá sekundárnímu minimu při elektrostatické stabilizaci.

Další teorie sterické stabilizace

Kromě uvedené teorie existují ještě další, více či méně odlišné přístupy k teoretickému objasnění sterické stabilizace.

Jako první se pokoušel vypočítat energii sterické bariery Mackor. Vycházel ze ztráty konformační entropie tuhé tyčinky volně spojené s plochou destičkou, při přibližování druhé s první deskou rovnoběžné desky. Změna volné energie byla vypočtena přímo z poklesu entropie, předpokládá, že entalpický člen je zanedbatelný.

Bagchi a Vold /38/ rozšířili Mackorovu představu pro kulové částice. Nedostatkem této teorie bylo zanedbání vlivu rozpouštědla. Rovněž stabilizující látka je syntetická makromolekula, která je vysoce flexibilní.

Clayfield a Lumb /46-47/ se vyhnuli tomuto nedostatku tím, že simulovali flexibilitu makromolekulárního řetězce metodou Monte Carlo. Vyšli z představy kubické mřížky a účinek vytlačeného objemu modelovali tak, že libovolná pozice mřížky nemohla být obsazena více než jedním segmentem. Opět však není postihnout vliv rozpouštědla.

Důležitost molekul disperzního média ve sterické stabilizaci postihuje Fischerova rozpouštědlová teorie /48/. Vychází z předpokladu, že v interakční zóně budou mít molekuly rozpouštědla jiný chemický potenciál než ve volném objemu. Jestliže je tento chemický potenciál menší než v objemu, molekuly rozpouštědla pronikají do interakční zóny a odtlačují částice od sebe. Podle této teorie lze vysvětlit počáteční flokulaci v oblasti kolem kritického flokulačního bodu. Není však vysvětlitelná působení stabilizační v tavenině polymeru.

Oba dva aspekty entropický i rozpouštědlový spojil ve své práci Meier /49/. Podíl směsování považoval za osmotický účinek a pružný člen odvozoval z omezení objemu. Nedostatkem jeho teorie je fakt, že dovoľoval řetězcům polymeru prostupovat neprostupnou částicí.

Tento nedostatek se snažil odstranit Hesselink a kol. /36/, který uvažoval, že hranice mezi stabilitou a nestabilitou je velmi citlivá na molekulovou hmotnost stabilizující látky. Za příčinu počáteční nestability považovali Meier i Hesselink Londonovy disperzní síly.

Bagchi a Vold /37, 50/ rozšířili tyto představy a vytvořili tzv. "zubový model", který vychází z předpokladu, že když stabilizující řetězec spojený s jednou částicí se dostane do kontaktu s řetězcem spojeným s jinou částicí dojde k jeho stlačení stejně, jako kdyby přišel do kontaktu s neproniknutelným povrchem.

3.1.2 Stabilizace vyčerpáním

Stabilita v tomto případě je zajišťována volným polymerem v disperzním médiu, který nemá žádnou afinitu k povrchu stabilizované částice, takže nemůže dojít k vytvoření adsorpční ochranné vrstvy. Na rozdíl od klasické sterické stabilizace, která je typem termodynamické stability, jedná se v tomto případě o kinetickou stabilitu podobně jako u elektrostatické stabilizace.

Asakura a Oosawa /52/ byli první, kdo pozorovali, že průměrná hustota segmentů v roztoku polymeru v blízkosti jednotlivých povrchů je menší než hustota ve volném objemu roztoku. Toto vyčerpání lze vysvětlit jako výsledek vyloučení z blízkosti povrchu částice těch molekul, které by svým řetězcem zasahovaly do hmoty částice.

Tento typ stabilizace lze modelovat na monodisperzním polymeru, jehož každá molekula je znázorněna koulí o průměru W . Polymer zůstává volný v roztoku. Feigin a Napper /53/ sledovali chování polymeru při přibližování dvou plochých paralelních povrchů.

Předpokládali, že rozdělení hmotových center polymerních molekul délky W v roztoku obsahujícím povrchy je určováno dvěma principy:

1/ Žádné hmotové centrum se nemůže přiblížit k povrchu více než $W/2$.

2/ Hmotová centra jsou rovnoměrně rozložena ve všech prostorech jim přístupných, jak vyžaduje maximalizace jejich konfigurační entropie.

V rovině rovnoběžné s povrchem je hustota segmentů soumou podílů všech molekul s hmotovými centry ve vzdálenosti $W/2$ od povrchu. Předpokládáme pro zjednodušení Gaussovo rozdělení segmentů uvnitř každé polymerní makromolekuly. Jestliže se rovina nachází ve vzdálenosti $\delta \ll W$ je hustota segmentů mezi rovinou a částicí malá, protože existuje jen málo molekul se vzdáleností těžiště menší než δ . I polymerní molekuly, které se podílejí svými segmenty, se podílejí jen okrajovými částmi o malé hustotě segmentů. Jestliže se rovina vzdá-

luje od povrchu, stoupá počet molekul, které se podílejí na hustotě segmentů mezi rovinou a částicí. Hustota segmentů tak vzrůstá až do okamžiku, kdy vzdálenost roviny od částice je $\bar{\sigma} = W$ a hustota segmentů mezi povrchy dosahuje hodnoty stejné jako ve volném objemu.

Na základě této představy můžeme popsat tři okruhy těsného přiblížení dvou paralelních povrchů plochých destiček v roztoku polymeru.

V první oblasti, kdy mezi destičkami je vzdálenost $\bar{\sigma} \geq 2W$, tedy dostatečná k tomu, aby hustota segmentů mezi destičkami dosáhla hodnotu stejnou jako ve volném objemu. Střední část této oblasti $W < d < \bar{\sigma} - W$, kde d je vzdálenost od levé destičky, má stejnou koncentraci jako objem. Jestliže se destičky přibližují v této oblasti, koncentrace u povrchu destiček o nižší hustotě segmentů zůstává stejná a do objemu je odváděn roztok o stejné hustotě segmentů jako ve volném objemu. Tento proces není doprovázen žádnou změnou volné energie.

O druhé oblasti mluvíme při přiblížení destiček na vzdálenost $W \leq \bar{\sigma} < 2W$, zde již není žádná oblast, v níž by mohla segmentální hustota dosáhnout hodnoty stejné jako ve volném objemu. Jestliže se destičky přibližují v této oblasti, klesá maximální segmentální hustota uprostřed destiček monotónně z hodnoty ve volném objemu $\bar{\sigma} = 2W$ do nuly $\bar{\sigma} = W$. Počet řetězců vypuzených v této oblasti z prostoru mezi destičkami při přiblížení o $\Delta\bar{\sigma}$ je v této oblasti konstantní. Výsledkem je, že molekuly polymeru jsou méně rovnoměrně rozděleny, což musí zvýšit volnou energii systému v dobrém rozpouštědle.

V třetí oblasti $\bar{\sigma} < W$ nezůstává mezi destičkami žádný polymer. Jestliže zmenšujeme dále $\bar{\sigma}$, volná energie systému klesá, protože rozpouštědlo, které je vytěsňováno z prostoru mezi destičkami má zápornou volnou energii smíchování /ředění/ s roztokem ve volném objemu.

Kdybychom chtěli znázornit průběh změny potenciální energie způsobené přítomností rozpouštěného polymeru při při-

blízkování dvou plochých destiček, dostali bychom křivku podobnou průběhu potenciální energie při elektrostatické stabilizaci. Ve vzdálenosti $\delta \geq 2W$ nedochází k žádné změně energie při přibližování destiček. V oblasti $W \leq \delta < 2W$ je roztok polymeru vytlačován z prostoru mezi dvěma destičkami proti koncentračnímu spádu. Volná energie narůstá, nastává odpuzování. Ve vzdálenosti $\delta < W$ je vytlačováno čisté rozpouštědlo a volná energie klesá. Ve vzdálenosti $\delta = W$ vzniká maximum volné energie. Jestliže se částice přibližují dále volná energie klesá do záporných hodnot a dosahuje minimální hodnoty blízko $\delta = 0$.

Bylo již dlouho známo, že volný polymer mezi koloidními částicemi může vyvolat jejich flokulaci při velmi těsném přiblížení. Odpuzování však dříve zjištěno nebylo /54/. Fakt, že polymer může vyvolat odpuzování je na první pohled dost neočekávaný.

Při experimentálním sledování tohoto jevu vzniká problém, protože přidání polymeru zpravidla způsobí naadsorbování polymeru určitou měrou na částice, a tím buď disperzi stabilizuje nebo vyvolá flokulaci.

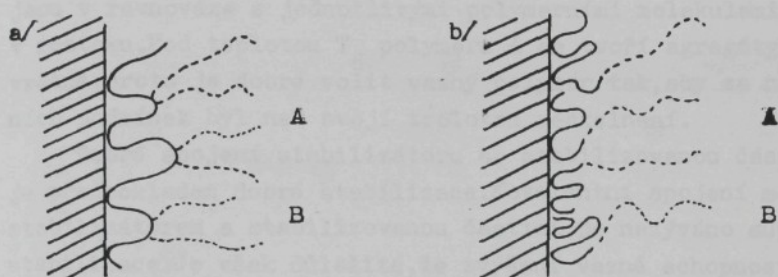
Vincent a kol. /55, 56/ sledovali vliv rozpuštěného polymeru na stabilitu stericky stabilizované disperze. Kvantitativní výpočty ukázaly, že přítomnost sterických bariér nemění způsob chování polymeru v lázni, pokud tento nevyvolává můstkovou koagulaci v důsledku specifických vzájemných působení. Ve skutečnosti přítomnost sterických bariér zaručuje, že velikost van der Waalsových sil je zanedbatelná a že disperzní stav je termodynamicky stabilní. To způsobuje, že vliv přídavku polymeru je zjistitelný.

Vincent experimentálně dokázal, že přídavek polymeru do disperze nemá vliv, pokud nedosáhne určité koncentrace c_1 , kdy nastává flokulace. Při dalším zvyšování koncentrace nastává flokulace až do okamžiku, kdy je dosaženo koncentrace c_2 , která napomáhá stabilizaci disperze.

3.2. Charakteristika polymerních látek používaných jako stabilizátory disperzí

Jako stabilizátory disperzí jsou využívány polymery různých typů. Obecně se uvádí, že neúčinnější jsou kopolymery blokové nebo roubované /58,59 a odkazy tam/, jejichž schema a působení je znázorněno na obr.II.2.

Obr.II.2 Schematické znázornění působení sterického stabilizátoru: a/roubovaného, b/blokového kopolymery
A-vazná složka stabilizátoru/afinní k částici/
B-vlastní stabilizační složka



Polymer A bývá zpravidla nerozpustný v disperzním médiu a má silnou afinitu k povrchu částice. V polymerních systémech může být část A stejného typu jako stabilizovaná částice. Adsorpci na povrch částice lze také zvýšit zabudováním do polymeru nabitě skupiny opačného znaménka než nese stabilizovaná částice. Avšak zavedením polární skupiny do polymeru A vede k potlačení jakékoli elektrostatické stabilizace.

Polymer B bývá zpravidla volen rozpustný v disperzním médiu a zpravidla má jen velmi malou nebo též žádnou afinitu k povrchu stabilizované částice. Pro vodné prostředí to mohou být např. POE, PVA, polyvinylpyrolidon nebo polyakrylová kyselina. Polymery B skupiny vytvářejí vlastní sterickou bariéru a polymery A je upevňují k povrchu částice.

Poměr obou částí stabilizátoru je třeba pečlivě vybírat. Obecně se v literatuře uvádí vztah mezi molekulovou hmotností polymeru A M_A a polymeru B M_B

$$M_B : M_A = nM_B$$

II.4

kde n je počet řetězců polymeru B připevněných na hlavním řetězci polymeru A. M_A se obvykle uvádí řádově $10^4 - 10^5$, zatímco M_B je asi $10^3 - 10^4$. Čím vyšší je adsorpční energie připadající na jeden segment /obvykle je vyšší ve vodném prostředí než v nevodném/, tím menší je potřebná M_A a naopak větší M_B k vytvoření dostatečné sterické bariéry, řádově několik nm až několik desítek nm v závislosti na velikosti a povaze stabilizovaných částic. /60/

Tyto kopolymery s emfipatickou strukturou jsou při teplotě nad T_g schopny vytvářet útvary podobné micelám, které jsou v rovnováze s jednotlivými polymerními molekulami v roztoku. Pod teplotou T_g polymeru A se tvoří agregáty nevratné, proto je dobré volit vazný polymer tak, aby za normálních podmínek byl nad svojí teplotou zesklennění.

Dobré spojení stabilizátoru se stabilizovanou částicí je předpokladem dobré stabilizace. Kovalentní spojení mezi stabilizátorem a stabilizovanou částicí je nazýváno superstabilizace. Je však důležité, že zvýšení vazné schopnosti polymeru začleněním iontových nebo polárních skupin do řetězce polymeru A, může ovlivnit kritickou micelární koncentraci roubovaného kopolymery v objemu roztoku. To může opět změnit rozdělení stabilizátoru mezi micely a povrch stabilizované částice.

Obecné pravidlo o blokové struktuře polymeru však neznamená, že by za určitých okolností nemohly být využívány ke stabilizaci statistické kopolymery nebo dokonce homopolymery /59,61,62/. Statistické kopolymery při vhodné konfiguraci na povrchu částice mohou působit obdobně jako blokové či roubované kopolymery. Stejně tak u homopolymeru rozhoduje jeho uspořádání na povrchu částice, zda bude mít stabilizační účinek.

Obecně platí, že polymer silně afinní k stabilizované částici tvoří silně ulpělou plochou vrstvu, zatímco polymer s nižší afinitou tvoří silnou leč slabě ulpělou ochrannou vrstvu. V praxi zpravidla hledáme kompromis mezi těmito krajními polohami.

3.3 Adsorpce polymeru

Přesto, že většina autorů se shoduje v názoru, že klíčovou otázkou pro pochopení funkce polymeru jako stabilizátoru, resp. flokulantu, je porozumění adsorpci polymeru, nepodařilo se dosud vytvořit uspokojivý model kinetiky adsorpce polymeru.

Příčinou těchto těžkostí je do značné míry experimentální nepřístupnost této problematiky

3.3.1 Metody používané pro sledování adsorbované vrstvy polymeru

Existuje celá řada technik používaných pro zjišťování stavu makromolekul v adsorpční vrstvě /63,64/.

Běžně jsou zjišťovány adsorpční izotermy polymeru, ačkoli čas potřebný pro dosažení rovnováhy může být značný. Pouze málo autorů se zabývá kinetickými studiemi. Dostupná bývají zpravidla pouze data týkající se rovnovážné části izotermy, zatímco pro porovnání s teorií by byly rozhodující údaje o stoupající části izotermy. Hlavním problémem je zde měření obsahu polymeru v lázni. Na základě samotné adsorpční izotermy nelze činit závěry o stavu adsorbované vrstvy. Za tím účelem je třeba doplnit měření tloušťky této vrstvy.

Toto měření bývá zpravidla prováděno hydrodynamicky, t.j. stanovuje se vzdálenost stříhové roviny od povrchu. Tato vzdálenost však bývá zpravidla menší než tloušťka vrstvy. Proto jsou využívána měření viskozimetrická /65/ s použitím pokryté kapiláry nebo pokrytých částic, ultracentrifugace, elektroforeza a měření rozptylu světla.

Za zvláště účinnou je v poslední době považována elipsometrie, neboť nepůsobí rušivě na systém a jedno měření lze využít pro stanovení tloušťky vrstvy a hustoty segmentů.

V současné době se zdá nejperspektivnější metoda přímého měření sil mezi makroskopickými tělesy /66/.

Experimentální stanovení podílu segmentů bezprostředně naadsorbovaných na povrch částic umožňuje infračervená absorpční spektroskopie, kde u adsorbovaného polymeru dochází k posunům charakteristických frekvenčních pásů molekul v roz-

toku. Tato technika je však málo citlivá ve vodném prostředí a uplatňuje se zejména v nevodném prostředí. Pro vodné systémy se používá např. Ramanova spektroskopie nebo ^1H nebo ^{13}C NMR spektroskopie.

Informace o energetických poměrech adsorpčního procesu můžeme získat pomocí mikrokalorimetrie.

3.3.2 Vliv proměnných systému na stav adsorbované vrstvy

Vznikla celá řada teorií, jejichž snahou je nalézt vztah mezi vybranými parametry jako jsou hmotnost stabilizátoru adsorbovaná na jednotku plochy Γ , podíl polymerních segmentů adsorbovaných přímo na povrch částice /v poloze trains/ p , tloušťka adsorbované vrstvy δ , a jednotlivými proměnnými systému, jako jsou koncentrace polymeru c_p , molekulová hmotnost polymeru M , struktura polymeru, adsorbent, rozpustnost polymeru v disperzním médiu, teplota a čas. Situace je navíc komplikovaná tím, že jednotlivé proměnné nejsou na sobě zcela nezávislé.

Vliv koncentrace polymeru Většina teorií vychází z ostrého nárůstu hodnoty Γ při nízkém stupni pokrytí povrchu částice polymerem. Tento nárůst se zmírňuje se stoupající hodnotou pokrytí, ale nemusí dosáhnout mezní hodnoty. Existuje názor, že se stoupající koncentrací polymeru klesá podíl molekul v poloze trains a stoupá tloušťka adsorpční vrstvy. /67/ Na základě uvedených faktů lze usuzovat, že rychlost adsorpce polymeru na povrch roste s rostoucí koncentrací polymeru a molekuly nemají dostatek času k zaujetí rovnovážné polohy. Hodnota p je pak podstatně nižší než předpokládá teorie.

Vliv molekulové hmotnosti Pro nízké hodnoty pokrytí povrchu částice stabilizující látkou se obecně uvádí, že Γ stoupá se stoupající molekulovou hmotností polymeru M . Tato závislost je méně výrazná v dobrém rozpouštědle /68, 69/.

Některé teorie naopak dokazovaly, že Γ klesá se vzrůstající M , jestliže blízko povrchu dochází k silnému skládání řetězců. Rovněž se objevuje tvrzení, že se stoupající molekulovou hmotností může klesat hodnota p , zatímco v jiných pra-

cích se setkáváme s názorem, že p je na molekulové hmotnosti nezávislé /70/.

Perkel a Ullman /71/ uvádějí následující vztah mezi molekulovou hmotností a hodnotou Γ

$$\Gamma = k \cdot M^a \quad \text{II.5}$$

kde k a a jsou konstanty.

Silberberg /72/ zjistil, že a klesá s klesající hodnotou M . V literatuře se objevují i záporné hodnoty a /73/. Γ obvykle dosahuje mezní hodnoty při velmi vysoké hodnotě M . Skutečný vliv molekulové hmotnosti polymeru se zdá závislý na rozpustnosti polymeru v disperzním médiu. V dobrém rozpouštědle je vliv molekulové hmotnosti méně výrazný.

Vliv struktury polymeru Bylo zjištěno, že jak hodnota Γ /74/, tak p /70, 69/ by měly teoreticky vzrůstat se vzrůstající ohebností makromolekul, a tudíž by mělo docházet k poklesu σ . Zde však pravděpodobně působí ještě řada dalších proměnných, které jen těžko lze zahrnout do teoretických úvah. Je třeba počítat s rozvětvením řetězce, takticitou, u kopolymerů s délkou monomerních jednotek atd.. Byla provedena řada prací /75, 76, 77/ hledajících souvislost mezi strukturními parametry a hodnotou p . Ve sledovaném rozsahu koncentrací, molekulových hmotností a kopolymeračních poměrů nebyla stanovena žádná prokazatelná závislost parametru p .

Adsorbent Zde je třeba brát v úvahu změnu adsorpční energie povrchu ϵ , t.j. změnu interakční energie mezi povrchem částice, molekulami rozpouštědla a polymerem. Dalo by se předpokládat, že Γ bude vzrůstat se vzrůstající hodnotou ϵ . Avšak v některých pracích bylo ukázáno, že vzrůst hodnoty ϵ sice napomáhá ploššímu uspořádání na povrchu částice, ale Γ může dobře procházet maximem i při klesající hodnotě ϵ /68/.

Vliv rozpustnosti polymeru v disperzním médiu Se vzrůstající rozpustností polymeru v médiu klesají jak hodnota Γ , tak σ , zatímco p vzrůstá /72/. Vliv rozpustnosti může být potlačen, jestliže polymer obsahuje skupiny schopné interakce s povrchem částice /71, 78/.

Vliv teploty Vzhledem k tomu, že teplotní koeficient adsorpce

může být kladný i záporný, závisí výsledný účinek na tom, jak se mění ostatní výše uvedené proměnné v závislosti na teplotě.

Vliv času Je známo, že adsorpce může trvat řádově hodiny nebo i dny, než je dosaženo rovnováhy. Na druhé straně existují i práce, které dokazují, že adsorpce může proběhnout řádově v minutách. Zároveň bylo ukázáno, že i po dosažení rovnovážné hodnoty Γ , se dále mění tloušťka adsorpční vrstvy /79/.

3.4 Využití polymerů pro stabilizaci disperzních barviv

Rozlišujeme dvojí působení polymerních látek v disperzi: a/při dispergování částic v médiu/obvykle s působením střižového napětí/

b/zajištění částic proti agregaci /bez působení střihu/

Dobry dispergátor silně adsorbuje na povrch částice a pokrývá celý její povrch, čímž maximálně snižuje mezipovrchovou energii mezi tuhou a kapalnou fází.

Obvykle platí, že účinnější jsou produkty s vyšší molekulovou hmotností, zvláště při zajišťování částic proti agregaci. Naproti tomu produkty s nižší molekulovou hmotností jsou účinnější při přípravě disperze, protože mohou lépe proniknout do všech pórů mezi částicemi v agregátu /57/.

Dispergátory vedle svého vlivu na disperze barviva ovlivňují mechanismus celého barvicího procesu. I když jejich působení v barvicí lázni není ještě zdaleka objasněno, můžeme předpokládat, že mají vliv na všechny reakce probíhající v barvicí lázni.

Z hlediska stabilizace disperzních systémů se jeví jako velmi perspektivní nízko zesíťované kopolymery akrylové kyseliny. Problematikou výroby a vlastností těchto látek se zabývali Děmišev a kol./80, 81/.

Běžně se používá stabilizátorů na bázi kyseliny methakrylové ke stabilizaci pigmentů v nátěrových hmotách. Howard a kol. sledovali vytváření komplexní rovnováhy polymer-stabilizátor-rozpouštědlo a účinky dalších látek na tuto rovnováhu/82/.

Fowkes a kol./83/ hledali obecnou závislost mezi stabili-

tou, strukturou stabilizátoru, rozpouštědla a pigmentu. Zjistili, že obecným rysem určujícím adsorpci polymeru je interakce na principu kyseliny a zásady. Dále zjistili, že pro nasycení povrchu pigmentů postačovala nízká koncentrace polymeru, při čemž stabilizátory s vyšší molekulovou hmotností měly lepší účinnost.

Wolf a kol. /84/ sledovali vliv přídavku ve vodě rozpustného polymeru během mletí a rozpouštění disperzního barviva na stabilitu vzniklé disperze. Při mletí dosáhli nejlepšího stabilizačního účinku s esterem kyseliny fosforečné a polyvinylalkoholu a kyselinou polyakrylovou. První z obou stabilizoval nejlépe všechna zkoušená azobarviva. U kyseliny polyakrylové došlo k prudkému zhoršení stabilizačního účinku při zvětšení substituentu v molekule barviva. Přídavkem anionaktivního dispergátoru byl dále zlepšen stabilizační účinek u slabě disociovatelných polymerů, kde byl pozorován dokonce jistý synergický účinek. Zlepšení dispergovatelnosti pigmentu bylo dosaženo přídavkem určitého množství polymeru přímo při kopulaci barviva.

Také nízkomolekulární polyvinylpyrolidon a jeho směsové polymerizáty a vinylestery mohou být použity jako stabilizátory /85/. Při sledování jejich vlivu na stabilizaci azobarviv bylo zjištěno, že stabilizační účinek je více než polymeračním stupněm a molekulovou hmotností polymeru ovlivněn chemickou konstitucí barviva. Špatná dispergovatelnost barviv s vyšším stupněm etoxylace se částečně zlepšila přídavkem anionaktivního dispergátoru. /114/

Podobné výsledky byly dosaženy i při sledování dispergační a stabilizační účinnosti částečně acetylovaného polyvinylalkoholu /36, 37, 88/. Zde však interakce s anionaktivními tenzidy byla slabší.

Wolf /88/ sledoval dispergační účinnost ve vodě rozpustných polymerů na bázi kondenzačních produktů acetondibutylsulfonové kyseliny, dimetylacetonu s formaldehydem, směsí sodné soli kyseliny vinylsulfonové s akrylamidem a polyvinylalkoholu. Sledoval závislost na koncentraci látky a výsledky

srovnával s dosud běžně používanými anionaktivními dispergátory. Podařilo se mu připravit širokou škálu disperzí různé kvality. Při použití anionaktivních tenzidů jako dispergátorů je velmi významná závislost jejich koncentrace a dispergační účinnosti. U polymerních dispergátorů žádná podobná závislost potvrzena nebyla. Koncentraci polymeru je třeba volit nad hranicí flokulačního působení.

V práci /89/ byly sledovány povrchově aktivní vlastnosti difilních makromolekul slabě kyselých a slabě zásaditých polyelektrolytů. Bylo zjištěno, že vytváření adsorpční vrstvy je ovlivňováno více, než difúzí makromolekulárních klubek na fázové rozhraní, diferenciací rozdílných polárních segmentů v adsorpční vrstvě. Zvětšení difilnosti lze dosáhnout prodloužením radikálu esteru nebo zvětšením podílu esteru.

V práci /90/ bylo použito kopolymeru ethylakrylátu ke stabilizaci disperze antrachinonového barviva. Bylo zjištěno, že v kombinaci s anionaktivními dispergátory mlecí účinnost tohoto produktu byla dobrá. Samotný polymer vytvořil hrubší disperzi, která však zůstala za podmínek VT barvení téměř nezměněna a vytažení barviva bylo srovnatelné s klasickou úpravou.

Při použití kopolymeru methylakrylátu s ethylakrylátem /91/ při mletí a stabilizaci antrachinonového barviva stejné konstituce jako v případě /90/, bylo dosaženo obdobných výsledků. V kombinaci s klasickými dispergátory bylo dosaženo dobré mlecí účinnosti, ale byla poněkud snížena koncentrace barviva ve vláknech.

V práci /92/ byly sledovány stabilizační účinky částečně zmydelněného ethylesteru kyseliny polysakrylové. Byl sledován vliv molekulové hmotnosti, stupně zmydelnění a koncentrace použité látky. Výsledky ukázaly, že esterové skupiny jsou důležité pro adsorpci. Karboxylová skupina naopak zvyšuje rozpustnost ve vodě. Nebyla zjištěna žádná výrazná závislost na koncentraci použité látky a na molekulové hmotnosti. Tyto dvě veličiny spolu úzce souvisejí. Molekulová hmotnost by neměla být nižší než 2 100. Nejlepších výsledků bylo dosaženo

s produkty o molekulové hmotnosti 3 900 - 5 300.

Při sledování stabilizačního účinku polymerních elektrolýtů se dostalo do popředí zájmu synergické působení, které nastává v některých případech při kombinaci těchto látek s anionaktivními látkami používanými rovněž jako dispergátory. První práce na toto téma provedl Saito/93-95/. Bylo zjištěno vytváření komplexů polyelektrolytického charakteru, které zvyšují rozpustnost jinak těžko rozpustných látek/96/. Chování těchto komplexů je možné sledovat pomocí elektroforetických měření /97/. Přidáváním tenzidu k polymernímu elektrolytu stoupá viskozita až do nasycení řetězců tenzidem, potom se řetězce sbalí do klubíček, stoupne iontová síla a viskozita poklesne /98/.

Wolf a kol./99/ sledovali vzájemné působení mezi ve vodě rozpustnými polymery a technickou směsí anionaktivních, neionogenních a kationaktivních tenzidů. Výsledky potvrdily představu, že k vazbě mezi polymerem a tenzidem dochází působením hydrofobních sil. Proto adsorpce tenzidu stoupá se stoupající hydrofobností polymeru. K žádné výstavbě komplexů nedocházelo s látkou typu Protektol W, která je charakterizována statistickým rozdělením sulfoskupin. K nejsilnější vazbě dochází u anionaktivních látek, u neionogenních síla vazby roste s počtem etoxylových jednotek /94, 97/. Vzájemné působení mezi polymery a kationaktivními tenzidy je málo pravděpodobné /100/.

Bylo zjištěno, že vliv teploty na vytváření vnitřních struktur je významný pouze při teplotách kolem běžné pokojové teploty, kdy s teplotou roste přijímání tenzidu a klesá viskozita. Při vyšších teplotách je povrchové napětí téměř konstantní /81/.

4 Podíl pigmentu barviva na stabilitě disperze

Název disperzní barviva, který se poprvé objevil v roce 1953 na návrh Whittakera /101/, vystihuje základní rys, t. j., že se jedná o barviva vesměs velmi málo rozpustná ve vodní lázni, která jsou aplikována ve formě velmi jemné disperze.

Tento fakt způsobuje, že koloristické vlastnosti disperzních barviv jsou určovány více než u jiných tříd barviv vedle chemické konstituce barviva i jeho fyzikální formou. Vedle požadavku vysoké afinity k barveným vláknům přistupuje požadavek zajištění dostatečné stability disperze barviva ve vodní lázni. Protože existuje názor, že k barvení dochází přes monomolekulární roztok barviva v lázni, objevuje se i požadavek zajištění dostatečné rozpustnosti barviva v lázni, aby barvení probíhalo rychle v dostatečné kvalitě.

V podstatě jde o hledání jakéhosi kompromisu, protože je známo, že barvivo velmi rozpustné je málo afinní k vláknu, barvivo silně afinní špatně egalizuje. Aby bylo barvivo rozpustné je třeba, aby bylo co nejjemnější. Jemné barvivo má však horší stabilitu disperze atd.

4.1. Vliv chemické konstituce pigmentu

I když jsou známa disperzní barviva nejrozličnějšího chemického složení, většina v praxi běžně užívaných typů patří do skupiny antrachinonových a azových sloučenin.

Disperzní barviva jsou neionogenní. Zavedení solubilizační skupiny do molekuly barviva prakticky ruší jejich afinitu k hydrofobním vláknům. Také barviva, která obsahují více hydrofilních skupin mají vesměs horší migrační schopnosti a pomaleji natahují na vlákno. /102/

Převážná část silových účinků mezi barvivem a vláknem je v případě barvení polyesteru disperzními barvivy připisována disperzním silám, působícím především k aromatickému jádru tereftalové kyseliny /103/. Z hlediska polarizovatelnosti poskytují velmi výhodné poměry planární aromatické molekuly. Zavedení bočních substituentů snižuje schopnost molekuly barviva přiblížit se k substrátu. Tento vztah byl experimentálně ověřen měřením difuzního koeficientu D homologické řady sloučenin. V případě sloučenin obsahujících OH-skupiny byl však difuzní koeficient změřen menší, než by odpovídalo velikosti molekuly. Tento jev byl vysvětlen možností tvorby vodíkových můstků, které by mohly brzdit difúzi /104/.

Přes veškeré korelace zjištěné mezi strukturou barviva a jeho afinitou k vláknu, není možné udělat obecné závěry. Nejjednodušeji řečeno, je vhodné aby rovnováha hydrofobní a hydrofilní částí molekuly vyhovovala obdobným vlastnostem vlákna.

Řada prací, která se touto problematikou zabývala, se snažila využít teorie tzv. parametru rozpustnosti, který je definován jako druhá odmocnina z hustoty kohezní energie/energie potřebné k oddělení jednotlivých molekul sloučeniny/, pro určení afinity barviva k PES vláknu. Bylo zjištěno, že mnoho disperzních barviv má parametry rozpustnosti podobné polyesteru /104, 105/, ale nebyla potvrzena žádná korelace těchto parametrů s vytažením barviva na vlákno. Příčinou tohoto nedostatku může být obtížnost stanovení parametru rozpustnosti pro disperzní barviva a platnost těchto hodnot při teplotě 25°C. O teplotní závislosti těchto hodnot nad 100°C není zatím mnoho známo /106/.

Pro hodnocení vlivu konstituce pigmentu na dispergovatelnost se používá celá řada metod, např. měření imerzního tepla /109/, hydrofilnosti/poměru mezi adsorpčním povrchem vodní páry a dusíku/ /107, 110/, povrchové polarizace /108/ nebo dzeta potenciálu /111/.

Bylo zjištěno, že dispergovatelnost pigmentů je lepší při vyšší hodnotě polárnosti povrchu /112/. Wolf a kol. sledovali z tohoto hlediska pigmenty azových barviv, které byly vesměs málo hydrofilní, a podobnou závislost nepotvrdili /88/.

Při sledování jednotlivých substituentů na polaritu povrchu a dispergovatelnost bylo zjištěno, že mezi jednotlivými substituenty v různých polohách dochází k různému způsobu vzájemného ovlivňování, takže nelze činit obecné závěry /99/.

U azových barviv byla zjištěna poměrně vysoká hodnota povrchové polárnosti, přesto však byla barviva schopna adsorbovat vodu až po adsorpci TPP /113/.

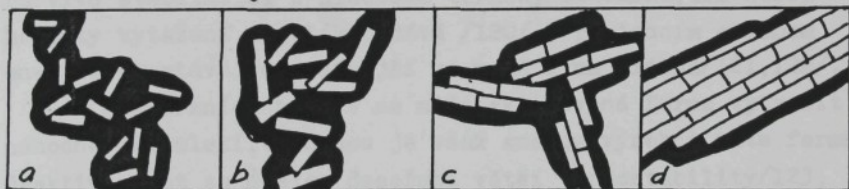
U řady barviv s různým stupněm etoxylace n bylo zjištěno, že nejhorší dispergovatelnost měla barviva s $n=5$, při $n=1$ naopak bylo dosaženo dobrých výsledků /114/.

4.2 Fyzikální forma pigmentů

Při výrobě disperzních barviv se nejprve formují mikrokryсталické částice s rozměry hodně pod μm , které však velmi rychle aglomerují na hrubé sekundární částice $/10-100\mu\text{m}/$. V této formě se oddělují od matečného louhu ve formě pasty, která obsahuje 50-90% vody. V pigmentu zadržovaná voda nám dává přibližnou míru specifické energie povrchu disperzního barviva. Tendence ke snížení povrchové energie vede po čase k morfologickým změnám. Základní etapy tohoto procesu jsou schematicky znázorněny na obr. II.3.

Obr. II.3 Morfologické změny disperzního barviva:

a/koagulát/částice spojené strukturovanými můstky vody/ b/aglomerát/částice se dotýkají rohy, popř. hranami/ c/agregát/částice se stýkají celými plochami/ d/krystal



4.2.1 Vliv mechanického namáhání při mletí na stabilitu

Kvalitativní přeměnu zesyntetizovaného pigmentu na jemnou disperzi schopnou aplikace můžeme provést:

-rozpuštěním barviva v dobrém rozpouštědle a smísením tohoto roztoku s vodným roztokem PAL,

-mletím za mokra s dispergátory

-tzv. kyselým těstěním"-barvivo rozpuštěné v koncentrované H_2SO_4 se nalije do vody.

V praxi je běžný zejména druhý způsob.

Bylo zjištěno $/115, 116/$, že při mikronizaci velikost povrchu částic prochází minimem, ale obsah energie se blíží limitní hodnotě. Při mletí dochází k drastickým změnám krystalické mřížky/posun, natažení vazeb/, které může ale nemusí vést ke změně krystalické modifikace, popř. až k přeměně na látku amorfni $/117/$.

Je také známo, že existuje určitá mezní hodnota zmenšování rozměrů částic, tzv. mezní velikost zrna /118/. Dosažení této hodnoty je nazýváno mlecí rovnováhou, kdy:

1/Látka se dostane do stavu, že částičky podléhají pouze plastické deformaci.

2/Působící síla není dost veliká k dalšímu rozlomení částic.

3/Zlomky částic tvoří okamžitě aglomeráty.

Vznik dislokací během mletí způsobuje od určité velikosti částic nárůst celkové energie materiálu větší, než odpovídá zvětšení povrchové energie způsobené nárůstem měrného povrchu látky. Tato vlastnost je označována jako aktivace mletím. Aktivovaná látka se od ideálního krystalu liší vyšším obsahem entalpie /115/, chemickým potenciálem na povrchu krystalu, resp. zvýšenou reaktivitou /119/. V praxi to znamená, že čím je barvivo stabilnější z hlediska termodynamického, tím nižší hodnoty vytažení na vlákno dává /120/. S rostoucím obsahem energie se stává rozpustnější ve vodě i na vlákne /121, 122/.

U disperzních barviv se může aktivovaná forma vytvořit náhodně při mletí, většinou je však snahou výrobců tuto formu deaktivizovat za účelem dosažení větší termostability /123, 124/. Úprava barviva vhodným mletím nebyla dosud dostatečně prostudována a doceněna.

4.2.2 Souvislost mezi jemností, rozpustností a stabilitou disperze

Vycházíme-li z modelové představy je nutné, aby barvivo mělo při aplikační teplotě určitou rozpustnost v barvicí lázni. Rozpustnost, ve smyslu termodynamickém, je definována jako stav rovnováhy mezi tuhou fází čisté látky a směsí tuhé látky s kapalinou v roztoku. Avšak v jemně disperzním systému lze mluvit o fázi pouze v případě, že je průměr částice alespoň dvakrát větší než tloušťka povrchové vrstvy. Reálné spektrum zrnitosti běžných disperzních barviv se nachází mezi 0,1-2 μm . Tím se dostává pojem fáze do malých rozměrů, což sebou přináší problémy. Pojem rozpustnosti, jak byl definován výše, se stává iluzivním, protože koloidní roztok je nestabilní systém,

jehož distribuční rozdělení velikostí částic se mění a mění se tedy i rozpustnost./126/I když za určitých experimentálních podmínek se může zdát, že bylo dosaženo rovnováhy, zpravidla probíhá změna velikosti částic tak rychle, že není prakticky možné stanovit rozpustnost při daném rozdělení částic. Proto je přesnější mluvit o rozpouštěcích vlastnostech/127/, které lze stanovit tzv. rozpouštěcí titrací.

Chování malých částic při rozpouštění je ovlivněno:

- závislostí rozpustnosti na průměru částice
- rekrytalizací a Ostwaldovým zráním
- změnou rozpustnosti podmíněnou změnou krystalické modifikace
- aktivací částic mechanickým poškozením během mletí.

Čím je látka méně rozpustná, tím více se projevuje rozdíl mezi makroskopickou a koloidní rozpustností.

4.2.3 Vliv krystalické modifikace na stabilitu disperze barviva

Jako první zdůraznil rozdílné chování různých modifikací jednoho disperzního barviva Biederman /120/.

Různé fyzikální modifikace se vzájemně liší svými fyzikálními vlastnostmi podle obsahu volné entalpie. Pro náš případ je rozhodující tenze par, která působí na jejich rozpustnost ve vodě i ve vlákne, a tudíž i na stabilitu jejich disperze.

Stabilita enantiotropních modifikací závisí do značné míry na velikosti částic, avšak tato závislost není dobře definována. V mnoha případech velké krystaly metastabilní modifikace jsou podstatně méně stabilní než malé /131/, avšak v jiném případě to může být naopak.

Při barvení se dává zpravidla přednost přechodu na termicky stabilnější modifikaci, který se dá většinou uskutečnit zahřátím barviva /129, 128/. Při tom se také zpravidla dosáhne vyrovnání některých poruch krystalové mřížky a změn polydisperzity pigmentu Ostwaldovým zráním /130/.

Z počtu patentových publikací je produkce tzv. stabilních modifikací velmi rozšířená, i když se zdá, že vliv modifikace v porovnání s účinkem koloidně chemických vlastností daných disperzí úpravou a mletím je nepodstatný.

Jak vyplývá z faktů uvedených v předchozí kapitole problém zajištění vyhovující kvality disperzního barviva je komplexní.

Přestože problematikou dispergátorů se zabývá celá řada prací, stále chybí dostatek komplexních studií této problematiky. Příčinou těchto těžkostí je do značné míry experimentální nepřístupnost. Dosud nebyly vyvinuty metody, které by umožnily exaktní sledování dějů na povrchu částic a zároveň byly dostatečně šetrné, aby samotné měření neovlivňovalo průběh měřených pochodů.

Nejčastějším nedostatkem je oddělování pohledu fyzikálně chemického na problém stability disperze a pohledu technologického z hlediska chování barviva při podmínkách barvení za přítomnosti PES materiálu. Praxe již mnohokrát potvrdila, že nelze dost dobře posuzovat kvalitu disperzního barviva bez přítomnosti PES materiálu.

Cílem mé disertace bylo zhodnotit možnosti využití polymerního dispergátoru na bázi kyseliny akrylové z hlediska jeho působení při přípravě disperze barviva pro HT barvení polyesterových materiálů a z hlediska jeho vlivu na barvířské vlastnosti připraveného barviva.

Konkrétní úkoly byly stanoveny takto:

- 1/ Provést studii vlivu poměru hydrofobní a hydrofilní komponenty dispergátoru na jeho účinnost při přípravě jemné disperze barviva mletím.
- 2/ Na základě izotermních kinetických studií barvení polyesterového materiálu posoudit vliv
 - a/ koncentrace polymerního dispergátoru
 - b/ poměru hydrofobní a hydrofilní složky dispergátoru na kinetiku barvení finalizovaným barvivem.
- 3/ Ověřit možnosti snížení teploty barvení při použití barviva upraveného polymerním dispergátorem.
- 4/ Provést srovnání barviva upraveného polymerním a dosud běžně užívaným, tzv. klasickým, dispergátorem z hlediska
 - a/ jemnosti a polydisperzity připravené disperze

- b/ kinetiky barvení a využití barviva z lázně
 - c/ vlivu použitého dispergátoru na rozpustnost barviva v lázni
 - d/ vlivu použitého dispergátoru na difúzní chování připraveného barviva
 - e/ vlivu použitého dispergátoru na stálosti vybarvení
 - f/ vlivu použitého dispergátoru na barevný odstín
- 5/ Na základě provedených studií posoudit možnosti využití derivátů kyseliny polyakrylové jako dispergátorů pro disperzní barvivo pro barvení PES materiálů HT způsobem.

Část III Zvolené metody zpracování

Při hledání vhodné polymerní látky schopné ochranně působit při mletí a zároveň udržet potřebnou jemnost disperze při barvení jsem použila čtyř kopolymerů kyseliny akrylové, lišících se vzájemně poměrem hydrofobní a hydrofilní složky v řetězci polymeru.

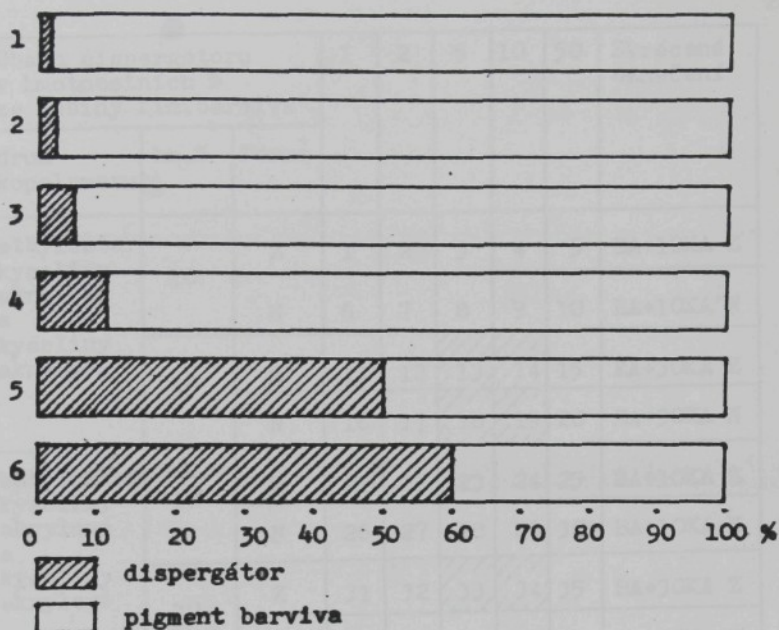
Změnu obsahu hydrofobní složky bylo možno realizovat jednak změnou hmotnostního procenta esteru v kopolymeru /90% nebo 70%/ ,jednak různou délkou bočního esterového řetězce /ethylester nebo butylester/, která zároveň mění sterické poměry při adsorpci na povrch upravovaného pigmentu. Hydrofilní složku dispergátoru představoval obsah kyseliny polyakrylové /10 hmotnostních % nebo 30 hm.%/. Mimo to byl produkt přidáván při mletí jednak ve formě emulze, jednak ve zneutralizované formě, t.j. ve formě vysokomolekulárního roztoku sodné soli kyseliny polyakrylové.

Pigment disperzního barviva byl finalizován laboratorně mokřým mletím se zvoleným množstvím polymerní látky použité jako dispergátor. Protože jsem vycházela z předpokladu, že polymerní látka bude účinná v menším množství než dosud používané dispergátory, byl zvolen poměr pigment:dispergátor v sušině barviva znázorněný na obr.III.1. Srovnávací, tzv. klasický, vzorek, barviva byl připraven laboratorně za stejných podmínek dle receptury vypracované ve VÚOS Pardubice.

Celkem bylo připraveno 40 vzorků, jejichž složení vyplývá z tab.III.1. Vzorky byly označeny čísly 1-40 a pro snazší orientaci bylo zavedeno tzv.zkrácené označení /viz.tab.III.1/. Srovnávací vzorek, dále označovaný též jako klasický, byl označen číslem 41.

Připravené vzorky barviv byly posuzovány z hlediska účinnosti použitého dispergátoru při mletí jednak z hlediska jejich koloristických vlastností.

Pro sledování účinnosti při mletí byly použity jednoduché kapkové testy. Posouzení barvířského chování bylo prováděno na základě kinetických vybarvovacích studií.



Obr. III.1 Znáznornění poměru hmotnostních procent dispergátoru k pigmentu barviva v sušině barviva
 1 - 5 poměry použité pro polymerní dispergátory
 6 poměr použitý u srovnávacího vzorku

Byl posuzován vliv koncentrace dispergátoru v sušině finalizovaného produktu a vliv poměru hydrofobní a hydrofilní složky v molekule dispergátoru na celkové využití barviva z lázně a na kinetické poměry při barvení.

V případě šesti vybraných vzorků /13,14,18,19,33 a 34/, u nichž bylo dosaženo nejlepších výsledků při mletí i při využití barviva z lázně, bylo provedeno srovnání s barvivem upraveným klasickým způsobem, vzorek č.41. Bylo provedeno srovnání jemností uvedených vzorků. Dále byl sledován vliv polymerního dispergátoru na stálostí vybarvení, rozpustnost barviva ve vodní lázni a difúzní chování barviva.

U vzorku 14 bylo ještě provedeno sledování vlivu teploty na koloristické vlastnosti barviva ve srovnání s klasickým barvivem.

Obsah dispergátoru v hmotnostních % ze sušiny fin.barviva			1	2	5	10	50	Zkrácené označení
druh kopolymeru	hm.%	form ⁺						
ethylester kyseliny akrylové a kyseliny akrylové	10	Z	1	2	3	4	5	EA+1OKA Z
		N	6	7	8	9	10	EA+1OKA N
	30	Z	11	12	13	14	15	EA+3OKA Z
		N	16	17	18	19	20	EA+3OKA N
butylester kyseliny akrylové a kyseliny akrylové	10	Z	21	22	23	24	25	BA+1OKA Z
		N	26	27	28	29	30	BA+1OKA N
	30	Z	31	32	33	34	35	BA+3OKA Z
		N	36	37	38	39	40	BA+3OKA N

Tab.III.1 Složení vzorků barviv finalizovaných polymerními dispergátory

* forma: Z-zneutralizovaná /kopolymer byl převeden NaOH na sodnou sůl kyseliny akrylové/

N-nezneutralizovaná /kopolymer byl přidáván ve formě emulze/

vzorky, které byly porovnávány s klasickým barvivem

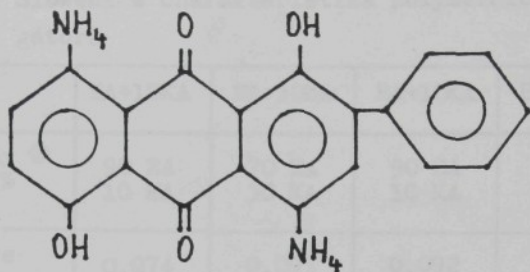
5 Experimentální část

5.1 Použité materiály

5.1.1 Použité barvivo

Pro finalizaci byl zvolen pigment Ostacetové brilantní červeně E-LB op.261 VCHZ Pardubice o sušině 96.15%.Konstitu-ce barevného pigmentu je uvedena na obr.III.2. C.I.Disperse Red 60

Pro naše účely jsme použili provozní pigment bez dispergátorů, který jsme dále nepodrobovali žádnému dalšímu čištění a úpravám.



Obr. III.2 Chemická konstituce pigmentu Ostacetové bril.
červeně E-LB C.I. Disperse Reď 60

5.1.2 Použitý textilní substrát

Barvicí pokusy byly provedeny na standardní polyesterové tkanině dle ČSN 80 01 03 předepsané pro provádění stálostních zkoušek. Dodavatel VÚZ Dvůr Králové.

5.1.3 Použité polymerní dispergátory

Jako dispergátory byly použity kopolymery kyseliny akrylové a jejích esterů, které byly připravené ve VÚSPL Pardubice. Složení a charakteristika těchto látek je uvedené v tabulce III.2.

Kopolymery byly připraveny semikontinuální emulzní polymerací v přítomnosti anionaktivního tenzidu Fanopon EP 110 fy GAF /USA//nonylfenolpolyethylenglykoethersulfát amonný/ v množství 1,1% z hmotnosti monomerů. K iniciaci byl použit peroxedisíran amonný v koncentraci 1% z hmotnosti monomerů.

Teplota polymerace byla 80°C. Polymerace trvala 4 hodiny./132/

Celkový obsah sušiny v polymeru byl 25%.

Velikost částic produktů byla stanovena na laserovém analyzátoru částic Nanosizer N4 fy Coulter Electronic /USA/, pracujícím na principu rozptylu světla a Browneva pohybu.

Polymerní dispergátory byly přidávány do mlecí směsi jednak přímo ve formě emulze jednak ve formě vysokomolekulárního roztoku, který byl připraven neutralizací příslušné emulze za stálého míchání 1N NaOH na pH izoelektrického bodu, zjištěného potenciometrickou titrací příslušného produktu 0,1N NaOH.

Tabulka III.2 Složení a charakteristika polymerních dispergátorů

označení vzorku	EA+1OKA	EA+3OKA	BA+1OKA	BA+3OKA
složení sušiny kopolymeru v % hmotnostních	90 EA 10 KA	70 EA 30 KA	90 BA 10 KA	70 BA 30 KA
průměr částice d / μm /	0,074	0,093	0,092	0,106
pH emulze	1,9	1,9	1,9	1,9
pH po neutralizaci	9,6	8,5	10,7	10,0

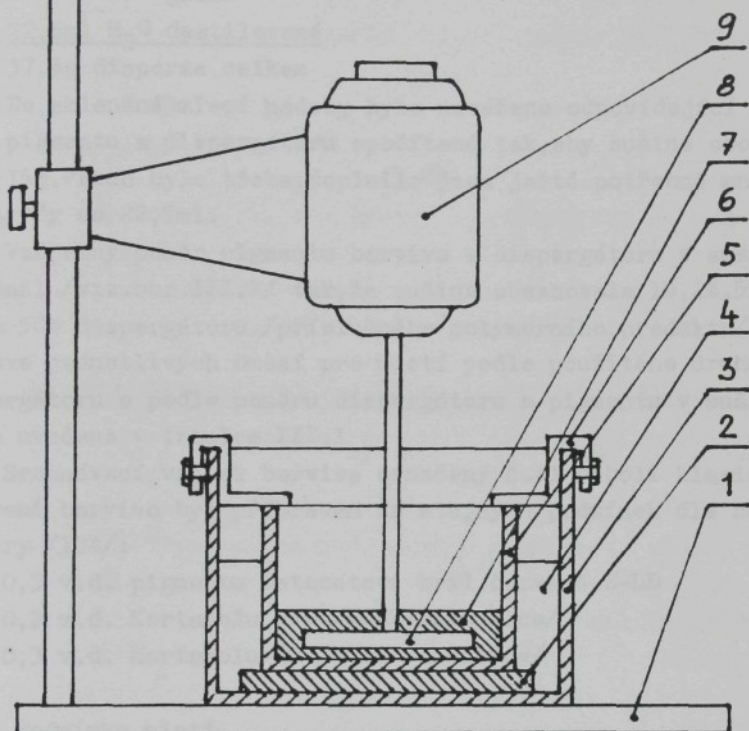
5.2 Úprava barviv mokrým mletím

Pro úpravu vzorků barviv byla zvolena metoda mokrého mletí na laboratorním mlecím zařízení. Tento způsob byl zvolen proto, že se nejvíce přibližuje podmínkám mletí v praxi a oproti jiným způsobům přípravy disperze má tu přednost, že se do připraveného barviva nezavádějí další přídavné látky.

5.2.1 Použité laboratorní zařízení

Mletí pigmentu barviva bylo provedeno na laboratorním mlecím zařízení /viz obr.III.3/ sestávajícím z mlecího kotouče 8 z nerezové oceli o průměru 80mm poháněného elektromotorem 9. Mletá směs byla umístěna ve skleněné nádobě 5. Otáčky elektromotoru byly plynule regulovatelné od 0-2 500 otáček.min⁻¹. Skleněná nádoba byla přichycena příchytkami 6 ke kovovému plášti 3, jímž neustále protékala chladicí voda. Vzniku vibrací mlecí nádoby bránila pružná podložka 2, umístěná na dně nádoby 3.

Jako mlecí tělíška byla použita skleněná balotina
 č.6 /VCHZ Pardubice/.



Obr. III.3 Schéma laboratorního mlecího zařízení pro finalizaci disperzního barviva

- 1 - stojan, 2 - pružná podložka, 3 - nádoba na chladicí vodu, 4 - chladicí voda, 5 - skleněná nádoba, 6 - příchytka, 7 - mletá směs, 8 - mlecí kotouč, 9 - elektromotor

5.2.2 Příprava směsi pro mletí

Laboratorní mlecí zařízení /popsané v kap.5.2.1/ dovolilo připravit asi 40g umleté disperze barviva. Aby byly zajištěny podmínky pro dostatečně intenzivní mletí pigmentu doporučuje se, aby sušina disperze se pohybovala mezi 30-50%/133/. Vycházela jsem proto z následující receptury:

15g sušiny zahrnující v sobě pigment barviva a dispergátor

22,5ml H₂O destilované

37,5g disperze celkem

Do skleněné mlecí nádoby bylo naváženo odpovídající množství pigmentu a dispergátoru spočítané tak, aby sušina obou byla 15g. Pokud bylo třeba, doplnila jsem ještě potřebné množství vody do 22,5ml.

Vzájemný poměr pigmentu barviva a dispergátoru v sušině se měnil /viz.obr.III.1/ tak, že sušina obsahovala 1%, 2%, 5%, 10% a 50% dispergátoru /příslušného polymerního produktu/. Sestava jednotlivých směsí pro mletí podle použitého druhu dispergátoru a podle poměru dispergátoru a pigmentu v sušině je uvedena v tabulce III.1

Srovnávací vzorek barviva označený č.41 neboli klasicky upravené barvivo byl připraven za stejných podmínek dle receptury /134/:

0,3 v.d. pigmentu Ostacetové bril.červeně E-LB

0,3 v.d. Kortamolu NNO /VCHZ Pardubice/

0,3 v.d. Kortamolu SS /VCHZ Pardubice/

5.2.3.Podmínky mletí

Směs, připravená dle kap.5.2.2/, byla vložena do mlecího zařízení tak, aby mlecí kotouč byl co nejblíže dnu nádoby a přitom nedocházelo k drhnutí a váznutí mlecích tělísek u dna.

Nejprve byla směs krátce promíchána při nižších otáčkách /do 100 ot.min⁻¹/, aby došlo ke spojení jednotlivých složek. Pak byla postupně přidávána v několika dávkách mlecí tělíska /96g balotiny č.6/, předem smočená 10 ml dest.H₂O.

Teprve potom byly zvýšeny otáčky kotouče na pracovní hodnotu, která kolísala podle reologických podmínek směsí mezi 1 000 - 2 500 ot.min⁻¹. Od tohoto okamžiku se měřila doba mletí. Regulace otáček byla prováděna ručně podle toho, jak směs houstla nebo pěníla, aby nedocházelo k úletu, resp.přetékání směsi z nádoby.

Průběh mletí byl po 0,5 hodině kontrolován kapkovým tes-

tem. Mletí bylo ukončeno, jestliže zředěná disperze vytvořila na filtračním papíře Filtrak 389 rovnoměrně zbarvenou skvrnu bez výrazně ohrazeného středu. Nejdéle však po šesti hodinách.

5.2.4 Zpracování disperze po mletí

Po skončení mletí byla disperze oddělena od skleněné balotiny za použití olejové vývěvy na Büchnerově nálevce doplněné PE-sítem, jehož jemnost nedovolovala průchod sklených tělísek. Disperze byla promývána destilovanou vodou, přičemž snahou bylo dosáhnout co nejvyšší koncentrace barviva.

5.2.5 Stanovení koncentrace barviva v disperzi finalizovaného barviva

Aby bylo možné použít disperzi pro barvení, bylo nutné stanovit přesně koncentraci barevného pigmentu. Za tímto účelem bylo 0,5 ml disperze rozpuštěno ve 100 ml ethanolu a spektrofotometricky byla stanovena koncentrace pigmentu barviva na přístroji VSU-2 Carl Zeiss Jena.

Koncentrace barevného pigmentu v disperzi byla stanovena na základě předem zjištěné kalibrační přímky dle vztahu II.1 /135/.

$$c_D = \frac{m_A}{\varepsilon} \cdot \frac{V}{v} \quad \text{II.1}$$

c_D -koncentrace pigmentu v disperzi /mg.l⁻¹/, m_A -modul absorbance, ε -speciální lineární absorpční koeficient/směrnice kalibrační přímky/, V -objem měřeného vzorku po zředění/ml/, v -objem měřeného vzorku před zředěním/ml/.

5.3 Sledování koloristických vlastností připravených disperzí

Pro posouzení vlivu polymerního dispergátoru na kinetiku barvení byly provedeny kinetické vybarvovací studie na standardní polyesterové tkanině a srovnány s klasicky upraveným barvivem.

Na základě těchto studií byl sledován vliv poměru

polymerního dispergátoru a pigmentu v sušině finalizovaného barviva, koncentrace kyseliny akrylové, druhu použitého estevu a formy použitého produktu.

U šesti vybraných vzorků, které dosahovaly dobré výsledky při mletí i vysoké vytažení barviva z lázně bylo provedeno srovnání se vzorkem barviva připraveným za použití klasického dispergátoru.

Pro ověření možnosti plastifikačního účinku polymerního dispergátoru byla provedena vybraným vzorkem izotermní barvení při 100 a 110°C a provedeno srovnání s klasickým barvením.

5.3.1 Izotermní kinetické studie barvení

Izotermní kinetické studie barvení byly provedeny při teplotě 130°C a pro jeden zvolený a srovnávací vzorek ještě při 100 a 110°C.

Ve všech případech bylo použito barvicí lázně 1:40 o složení: x ml vodné disperze finalizovaného barviva, tak, aby koncentrace barevného pigmentu byla 250 mg.l⁻¹, což odpovídá 1% z váhy materiálu 2 g.l⁻¹ (NH₄)₂SO₄

pH lázně bylo upraveno 10%ní H COOH na hodnotu 5,3-5,5.

Barvení bylo provedeno na patronovém laboratorním barvicím aparátě Koltest /Chirana Brno/. Materiál předem smočený v destilované vodě byl vložen do patrony s barvicí lázní a ihned přemístěný do barvicího aparátu, kde předem vyhřáté barvicí médium udržovalo konstantní teplotu barvení.

Doba barvení byla volena tak, aby bylo možné spolehlivě sestrojit kinetickou vytahovací křivku, t.j. 5, 10, 15, 20, 30, 45 a 60 minut. Ukončení barvení v daném čase bylo zajištěno ponořením patrony do tekoucí studené vody.

5.3.2 Praní po barvení

Po obarvení byl materiál nejprve vyjmut a vypláchnut ve vlažné vodě při 40°C, až byla voda čirá. Potom byl podroben redukčnímu praní po dobu 20 minut při 70°C v lázni 1:40

obsahující: 3 ml. $1 \cdot 10^{-1}$ NaOH 38°Bé

3 g. $1 \cdot 10^{-1}$ dithioničitánu sodného

1,5 g. $1 \cdot 10^{-1}$ Slovaonu N

Vypraný materiál byl důkladně vymáčan, aby v něm nezůstaly zbytky redukční lázně, odmačknut ve filtračním papíře a sušen při laboratorní teplotě.

5.3.3 Stanovení množství barviva ve vlákne

Stanovení koncentrace barviva ve vlákne bylo provedeno přímou extrakční metodou.

Přesná navážka obarveného materiálu byla extrahována horkým monochlorbenzenem ve speciálním extrakčním přístroji. Extrakt se jímá do odměrné banky a po doplnění čistým rozpouštědlem byl kolorimetricky stanoven obsah barviva na vlákne na spektrofotometru VSU-2 (Carl Zeiss Jena) proti čistému chlorbenzenu.

Koncentrace barviva ve vlákne byla vypočtena na základě předem stanovené kalibrační přímky dle vztahu II.2 /135/.

$$c_V = \frac{m_A}{\varepsilon} \cdot \frac{V}{m} \quad \text{II.2}$$

c_V - koncentrace barviva ve vlákne /mg.g⁻¹/, m_A - modul absorpce, ε - speciální lineární absorpční koeficient, V - objem extraktu po zředění /ml/, m - navážka obarveného materiálu /g/.

Experimentálně zjištěné hodnoty koncentrace barviva ve vlákne /mg.g⁻¹/, uvedené v tab. III.3 - III.10, představují průměrné hodnoty ze tří barvení. Reprodukovatelnost výsledků byla vesměs dobrá.

5.4 Hodnocení jemnosti disperzí

Problematické jemnosti a stability disperzí barviv je věnována velká pozornost a existuje celá řada metod na zjišťování jemnosti disperzních látek /136/. Každá z těchto metod má své přednosti a nedostatky. Obecně však lze říci, že společným nedostatkem všech metod je jejich značná časová a experimentální náročnost a malá korelace mezi hodnocením jemnosti, stability a skutečným chováním disperze při aplikaci na

Experimentálně zjištěné hodnoty koncentrace barviva ve vláknech při izotermním barvení PES tkaniny Ostacetovou bril.červení E-LB upravenou

Tab.III.3 kopolymerem 10% sodné soli kyseliny akrylové a 90% ethylestru kyseliny akrylové /mg/g/

číslo vzorku	1	2	3	4	5
%dispergátoru v sušině barviva	1	2	5	10	50
doba barvení /min/					
5	0,53	1,00	0,81	0,88	0,90
10	1,66	2,47	2,30	2,34	2,01
15	2,63	3,45	3,44	3,82	3,64
20	3,26	4,60	4,37	4,55	4,30
30	3,82	5,40	5,44	6,20	5,43
45	4,46	6,46	6,39	7,36	6,46
60	4,94	7,29	7,24	8,11	6,75

Tab.III.4 kopolymerem 10% kyseliny akrylové a 90% ethylesteru kyseliny akrylové při 130°C /mg/g/

číslo vzorku	6	7	8	9	10
%dispergátoru v sušině barviva	1	2	5	10	50
doba barvení /min/					
5	0,73	1,21	1,04	0,86	0,73
10	1,98	2,24	2,19	1,96	1,66
15	3,00	3,29	3,08	3,00	2,74
20	3,71	3,89	3,63	3,53	3,44
30	4,55	5,74	5,49	4,82	4,79
45	5,94	7,27	7,33	6,71	5,93
60	7,22	8,22	8,13	7,73	6,64

Experimentálně zjištěné hodnoty koncentrace barviva ve vláknech při izotermním barvení PES tkaniny při 130°C Ostacetovou bril.červení E-LB upravenou Tab.III.5 kopolymerem 30% sodné soli kyseliny akrylové a 70% ethylesteru kyseliny akrylové /mg/g/

číslo vzorku	11	12	13	14	15
%dispergátoru v sušině barviva	1	2	5	10	50
doba barvení /min/					
5	1,00	0,86	1,48	1,22	0,64
10	1,86	2,43	3,17	3,74	3,09
15	2,36	3,11	4,10	5,05	4,37
20	3,50	3,73	4,87	6,30	5,46
30	4,89	5,21	6,08	7,28	7,15
45	5,85	6,33	6,84	8,90	8,16
60	6,48	7,07	7,80	9,70	9,01

Tab.III.6 kopolymerem 30% kyseliny akrylové a 70% ethylesteru kyseliny akrylové /mg/g/

číslo vzorku	16	17	18	19	20
%dispergátoru v sušině barviva	1	2	5	10	50
doba barvení /min/					
5	0,78	1,68	0,99	0,97	0,89
10	2,42	2,93	2,92	2,87	-
15	3,52	3,66	3,22	4,23	3,10
20	3,96	4,57	4,06	5,04	4,25
30	5,23	5,81	5,59	6,67	6,12
45	5,97	6,91	6,63	7,44	6,78
60	6,30	7,49	7,48	8,19	6,95

Experimentálně zjištěné hodnoty koncentrace barviva ve vláknech při izotermním barvení PES tkaniny při 130°C Ostacetovou bril.červení E-LB upravenou

Tab.III.7 kopolymerem 10% sodné soli kyseliny akrylové a 90% butylesteru kyseliny akrylové /mg/g/

číslo vzorku	21	22	23	24	25
%dispergátoru v sušině barviva	1	2	5	10	50
doba barvení /min/					
5	0,91	0,94	0,93	0,81	0,55
10	1,70	2,13	2,05	1,79	1,36
15	2,40	2,90	2,74	2,52	2,03
20	3,26	3,83	3,64	3,41	2,70
30	4,05	4,83	4,62	4,47	3,64
45	4,84	6,11	5,73	5,36	4,52
60	5,37	7,06	6,25	6,03	5,83

Tab.III.8 kopolymerem 10% kyseliny akrylové a 90% butylesteru kyseliny akrylové /mg/g/

číslo vzorku	26	27	28	29	30
%dispergátoru v sušině barviva	1	2	5	10	50
doba barvení /min/					
5	1,01	0,97	0,82	0,73	-
10	2,19	1,87	1,53	1,33	-
15	2,85	2,52	2,15	1,87	-
20	3,70	3,44	2,86	2,55	-
30	4,76	4,04	3,24	2,95	-
45	5,64	4,30	3,54	3,25	-
60	6,03	5,25	3,85	3,51	-

Experimentálně zjištěné hodnoty koncentrace barviva ve vláknech při izotermním barvení PES tkaniny při 130°C Ostacetovou bril.červení E-LB upravenou Tab.III.9 kopolymerem 30% sodné soli kyseliny akrylové a 70% butylesteru kyseliny akrylové /mg/g/

číslo vzorku	31	32	33	34	35
%dispergátoru v sušině barviva	1	2	5	10	50
doba barvení /min/					
5	1,34	1,42	1,44	0,81	0,74
10	2,29	2,41	2,63	2,88	2,04
15	3,14	3,35	3,82	4,24	2,78
20	3,85	4,03	4,09	5,06	3,44
30	5,10	5,27	5,66	6,39	4,63
45	6,27	6,44	6,83	7,99	5,68
60	6,60	6,83	7,16	8,99	6,15

Tab.III.10 kopolymerem 30% kyseliny akrylové a 70% butylesteru kyseliny akrylové /mg/g/

číslo vzorku	36	37	38	39	40
%dispergátoru v sušině barviva	1	2	5	10	50
doba barvení /min/					
5	1,39	1,37	1,32	1,33	0,99
10	2,55	2,34	2,21	1,96	1,63
15	3,59	3,38	2,94	2,85	2,54
20	4,61	4,09	3,71	3,41	2,91
30	5,66	5,26	4,48	3,87	3,39
45	6,57	6,14	5,27	4,51	3,75
60	7,21	6,74	5,61	4,88	4,03

Experimentálně zjištěné hodnoty koncentrace barviva ve vláknech při izotermním barvení PES tkaniny Ostacetovou brilantní červení E-LB

Tab.III.11 srovnávacím vzorkem/č.41/ při různé teplotě /mg/g/

teplota barvení /°C/	100	110	130
doba barvení /min/			
5	-	0,72	0,44
10	0,31	1,08	2,98
15	0,32	1,07	3,61
20	0,57	1,48	5,16
30	0,70	1,67	6,75
45	0,92	2,18	7,11
60	1,21	2,19	8,68

Tab.III.12 upravenou kopolymerem 30% sodné soli kys. akrylové a 70% ethylesteru KA při různé teplotě /mg/g/

teplota barvení /°C/	100	110	130
doba barvení /min/			
5	0,22	0,20	viz.tab.III.5
10	0,40	0,48	
15	0,52	0,89	
20	0,62	0,93	
30	0,97	1,42	
45	1,15	2,14	
60	1,25	2,18	

vlákno. Proto těžiště hodnocení disperzních barviv zůstává v koloristických zkouškách, zatímco hodnocení jemnosti a stability disperze má spíše doplňující charakter.

Vzhledem k náročnosti provedených zkoušek byla z hlediska jemnosti hodnocena pouze vybraná barviva, která byla srovnávána s klasickým vzorkem.

5.4.1 Posouzení jemnosti a stability disperze kapkovým testem

Tato metoda patří do velké skupiny metod vzájemně se lišících v detailech provedení, volbě filtračního materiálu a pod., které jsou v praxi hojně rozšířené a oblíbené pro svoji experimentální nenáročnost a relativně dobrou shodu s podstatně náročnějšími metodami.

Ve své práci jsem použila metodu kapkového testu /137/, při níž se lg finalizovaného barviva disperguje ve 100 ml destilované vody 25°C teplé. Z mikropipety se po kapkách odměří 0,5 ml disperze na střed filtračního papíru Filtrak 389. Po vsáknutí a usušení filtru se hodnotí podíl hrubých částic, které se usadily v místě nakápnutí, a jemných, které vzlínaly k okraji filtru, podle pětičlenné stupnice s 0,5 stupňovou odchylkou. Výsledek se porovnává s typem. Stupeň 5 je nejlepší.

Pro zjišťování stability disperze se tato zkouška modifikuje zahříváním disperze 3 minuty za varu. Další postup je stejný.

Výsledky kapkových testů jsou pro vybrané vzorky a srovnávací vzorek uvedeny v tabulce III.13.

5.4.2 Měření na diskové centrifuze

Disperzoidní analýza centrifugační metodou byla provedena ve VÚOS Pardubice na diskové ultracentrifuze JOYCE-LOEBL.

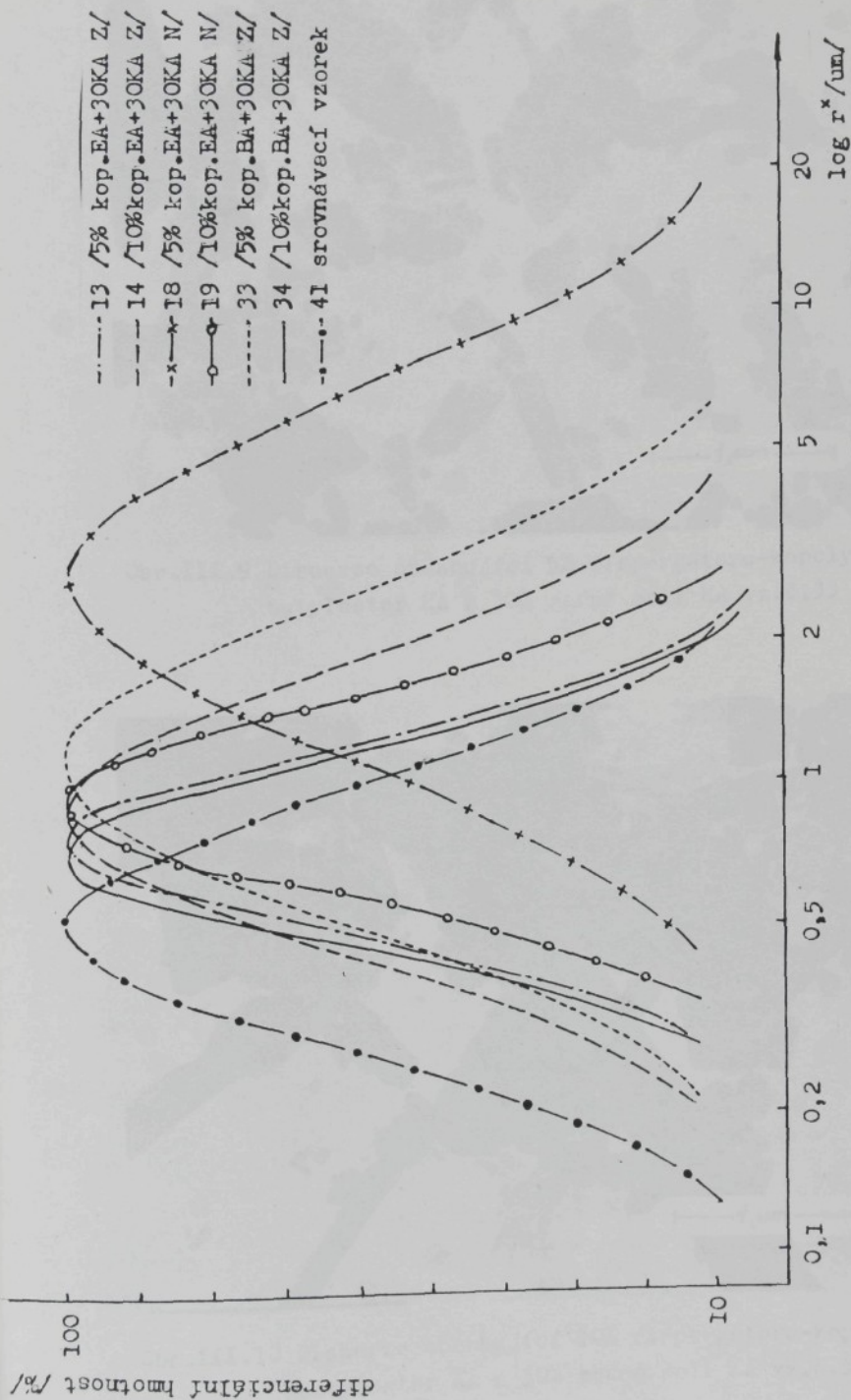
Vzorky obsahující 250 mg.l⁻¹ barevného pigmentu byly 1 hodinu míchány a poté podrobeny 1 minutu ultrazvukové desintegraci na ultrazvukovém desintegrátoru Laborette 19 stupeň A. Analytické koncentrace byly připraveny ředěním vodou 1 000x. Měření byla provedena dvakrát s dobrou reprodukovatelností.

Tab.III.13 Hodnocení jemnosti a stability disperzí kapkovým testem

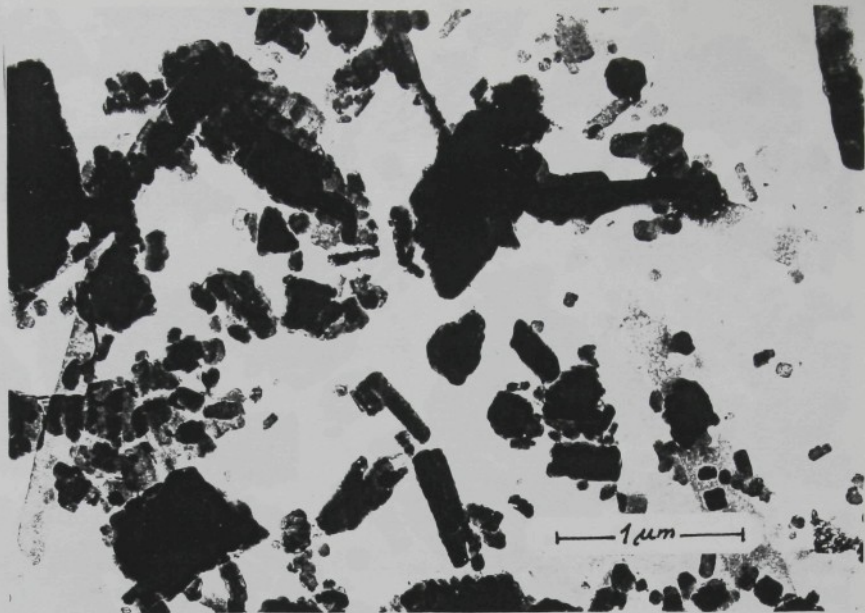
číslo vzorku	Zkrácené označení	Hodnoticí parametr	
		jemnost disperze připravené za laboratorních podmínek	stabilita disperze po 3 min. varu
13	EA+3OKA 5%Z	3,5	4,5 - 5
14	EA+3OKA 10%Z	4,5 - 5	5
18	EA+3OKA 5%N	3,5	4
19	EA+3OKA 10%N	2,5 - 3	4
33	BA+3OKA 5%Z	2	1,5 - 2
34	BA+3OKA 10%Z	3,5	4,5 - 5
41	srovnávací vzorek	4,5 - 5	5

Tab.III.14 Hodnocení jemnosti disperzí na diskové centrifuze

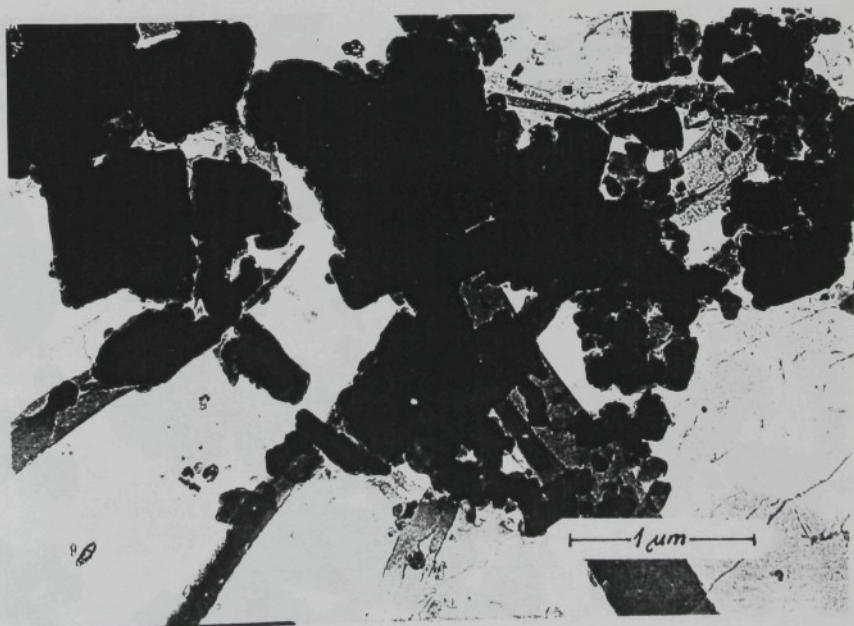
číslo vzorku	Zkrácené označení	Hodnoticí parametr		
		medián / μm /	geom.průměr / μm /	polydisperzita
13	EA+3OKA 5%Z	0,835	0,834	0,231
14	EA+3OKA 10%Z	0,844	0,845	0,308
18	EA+3OKA 5%N	2,76	2,77	0,387
19	EA+3OKA 10%N	1,04	1,03	0,221
33	BA+3OKA 5%Z	1,16	1,16	0,354
34	BA+3OKA 10%Z	0,745	0,746	0,203
41	srovnávací vzorek	0,500	0,501	0,208



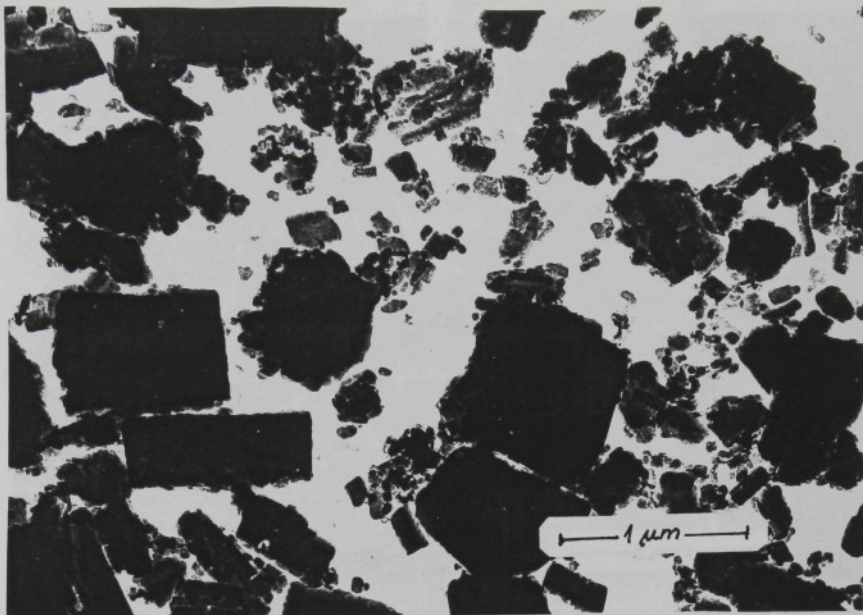
Obr. III.4 Distribuce velikostí částic vybraných vzorků disperzí zjištěná na diskové centrifuge
 r -poloměr koule, která by padala stejnou rychlostí jako částice



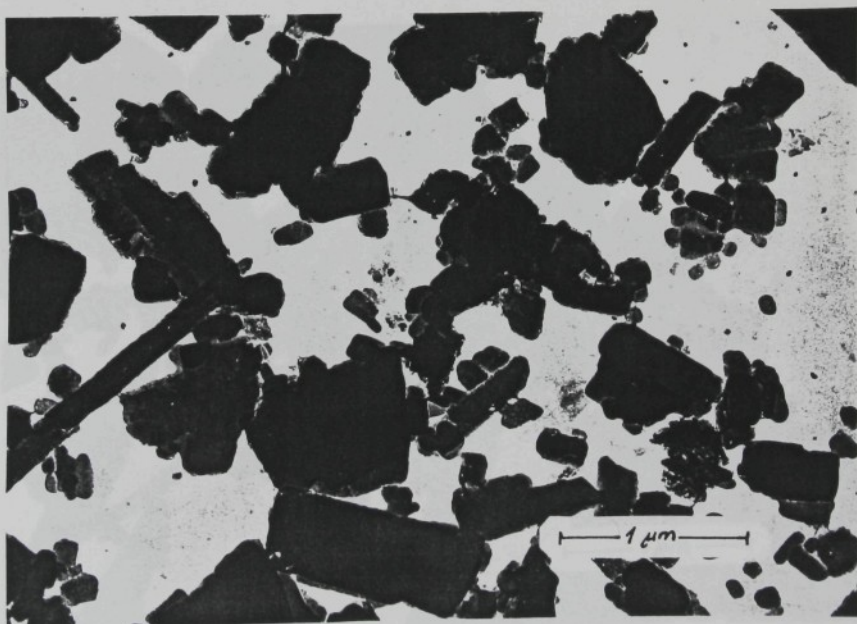
Obr.III.9 Disperze obsahující 5% dispergátoru-kopolymeru
butylester KA a 30% sodné soli KA vz.č.33



Obr.III.10 Disperze obsahující 10% dispergátoru-kopolymeru
butylester KA a 30% sodné soli KA vz.č.34



Obr.III.7 Disperze obsahující 5% dispergátoru-kopolymeru
ethylester KA a 30% KA vz.8.18



Obr.III.8 Disperze obsahující 10% dispergátoru-kopolymeru
ethylester KA a 30% KA vz.8.19



Obr.III.5 Disperze obsahující 5% dispergátoru-kopolymeru ethylester KA a 30% sodné soli KA vz.č.13



Obr.III.6 Disperze obsahující 10% dispergátoru-kopolymeru ethylester KA a 30% sodné soli KA vz.č.14



Obr. III.11 Disperze srovnávacího vzorku vz.č.41

Výsledky měření, zpracované metodou popsanou v literatuře /138/, jsou uvedeny v tabulce III.14 a na obr. III.4.

5.4.3 Elektronová mikroskopie

Vzorky barviv 13, 14, 18, 19, 33, 34 a 41 byly snímkovány na transmisním elektronovém mikroskopu JEOL 100 B, viz. obr. III.5-III.11, ve VÚOS Pardubice.

Suspenze o koncentraci 250 mg.l^{-1} barevného pigmentu byly naředěny 2x a 1 minutu podrobeny ultrazvukové desintegraci /Laborette 19 stupeň 1/ a nanесeny na mikroskopické sítky opatřené uhlíkovou blanou k volnému odpaření.

Zvětšení negativů je přibližně 10 000x. Na pozitivěch je vyznačena vzdálenost lum. Vzorky jsou vesměs velmi polydisperzní a obsahují nestejný počet jehlicových částic. Z tohoto důvodu nebylo provedeno kvantitativní vyhodnocení.

5.5 Stanovení rozpustnosti finalizovaného barviva

Určování rozpustnosti disperzních barviv při teplotách nad 100°C je spojeno s celou řadou experimentálních problémů /viz. kap. 4.2.2/.

Pro sledování kinetiky rozpouštění pigmentů disperzních barviv je dnes nejčastěji používána metoda tlakové frakční filtrace /139-141/. Pro jemně mletá finalizovaná barviva je tato metoda spojena s problémem výběru vyhovující filtrační přepážky. Z tohoto důvodu jsem volila metodu polymerních cel, která sice neposkytuje informaci o kinetice rozpouštění, ale je vhodná pro stanovení rozpustnosti při teplotě nad 100°C /142/.

Stanovení byla provedena na VŠCHT Pardubice. Byla použita cela z polypropylenové fólie, u níž je doba potřebná na dosažení rovnováhy 20 min. Pro vytvoření potřebné časové rezervy byla cela zpracovávána 60 minut v tlakové patroně při 130°C . Barvicí lázeň obsahovala: 250 mg.l^{-1} barevného pigmentu
 $x \text{ mg.l}^{-1}$ polymerního dispergátoru
 $2 \text{ g.l}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Tab.III.15 Vliv polymerního dispergátoru na hodnoty rozpust-
ností Ostacetové brilantní červeně E-LB

kopolymerní dispergátor	koncentrace dispergátoru ve vzorku barviva/mg/l/	koncentrace dispergátoru v lázni cel- kem /mg/l/	rozpustnost barevného pigmentu /mg/l/
EA+3OKA Z	12,5 ⁺	12,5	9,74
	25 ⁺⁺	25	9,44
	25	50	9,44
	12,5	125	10,18
EA+3OKA N	12,5	12,5	10,03
	25	25	9,74
	25	50	9,88
	12,5	125	12,09
BA+3OKA Z	12,5	12,5	10,32
	25	25	9,88
	25	50	11,80
	12,5	125	16,22
srovnávací vzorek	-	-	12,09

⁺ odpovídá úpravě s 5% dispergátoru v sušině finalizované-
ho barviva

⁺⁺ odpovídá úpravě s 10% dispergátoru v sušině finalizované-
ho barviva

x = 12,5;25;50;125 mg.l⁻¹, pH lázně bylo upraveno 10%ní H COOH
na 5,3-5,5.V polymerní cele byla uzavřena slepá lázeň přísluš-
ného složení bez barevného pigmentu.

Výsledky, uvedené v tab.III.15, naznačují rozdíl mezi pří-
padem, kdy byl dispergátor přidáván k barvivu při mletí, a pří-

davkem dispergátoru přímo do lázně. Aby bylo možno tyto výsledky zobecnit bylo by třeba výsledky reprodukovat a zohlednit různou stabilitu a jemnost disperzí.

5.6 Stanovení difúzního chování metodou BASF testu

Pro posouzení vlivu polymerního dispergátoru na difúzní chování disperzního barviva byl pro jednoduchoost a snadnou dostupnost použit BASF test, který byl opět proveden na šesti vybraných vzorcích obsahujících polymerní dispergátor, 13, 14, 18, 19, 33 a 34, a srovnávacím vzorku.

Vypraná PES fólie byla navinuta na skleněnou tyčinku většího průměru a barvena 120 minut při 130°C v lázni obsahující: 5 g.l⁻¹ barevného pigmentu, příslušné množství polymerního dispergátoru, 2 g.l⁻¹ síranu amonného a několik kapek kyseliny mravenčí, upravující pH lázně na hodnotu cca 5,3.

Ve sledovaném koncentračním rozsahu polymerních dispergátorů 250 - 4000 mg.l⁻¹ i u srovnávacího vzorku došlo ve všech případech k probarvení šesti polí. Nebyl zjištěn rozdíl mezi přidavkem dispergátoru při mletí a přidavkem přímo do barvicí lázně.

5.7 Hodnocení stálostí vybarvení podle příslušných ČSN

Vybarvení vzorky barviva 13, 14, 18, 19, 33 a 34 byly zhodnoceny podle platných ČSN /143 - 149/ z hlediska stálostí vybarvení a porovnány se srovnávacím vzorkem.

Výsledky jednotlivých zkoušek jsou uvedené v tab. III.16 a III.17.

5.8 Stanovení změny barevného odstínu

Stanovení změny barevného odstínu bylo provedeno na remitometru Data Color fy Opton /Rakousko/ spojeném s počítačem HP 85 B za použití programu vypracovaného ve VÚV v Brně.

Zjištěné hodnoty jsou pro vybrané vzorky a srovnávací vzorek uvedené v tab. III.18. Odchyly od srovnávacího vzorku

Tab.III.16 Stálosti vybarvení za použití polymerních disper-
gátorů dle ČSN a srovnání s typem /vzorek č.41/

číslo vzorku	stálosti vybarvení			
	ve vodě ČSN 80 0143	v praní ČSN 80 0146	v potu kysel. ČSN 80 0165	v potu alkal.
13	4-5/4-5/4-5	4-5/ 5 / 5	4-5/4-5/4-5	5 /4-5/4-5
14	4-5/4-5/4-5	5 / 5 / 3	4-5/4-5/4-5	4-5/4-5/4-5
18	4-5/4-5/4-5	3 / 5 / 5	4-5/4-5/4-5	4-5/4-5/4-5
19	4-5/4-5/4-5	5 / 5 / 5	4-5/4-5/4-5	4-5/4-5/4-5
33	4 / 4 / 4	5 / 5 / 5	4-5/4-5/4-5	4-5/4-5/4-5
34	4-5/4-5/4-5	5 / 5 / 5	4 / 4 / 4	5 / 4 / 4
typ 41	4-5/4-5/4-5	4-5/ 5 / 5	5 /4-5/4-5	4-5/4-5/4-5

1.hodnota-změna barevného odstínu dle šedé stupnice

2. -"- -zapuštění na polyesterovou tkaninu

3. -"- -zapuštění na vlněnou tkaninu

Tab.III.17 Stálosti vybarvení za použití polymerních disper-
gátorů dle ČSN a srovnání s typem/vzorek č.41/

číslo vzorku	stálosti vybarvení			
	v chemickém čistění ČSN 80 0166	ve fixaci ČSN 80 0149	v otěru suchém ČSN 80 0139	v otěru mokřem
13	5	4 / 2 ⁺	4-5	4-5
14	5	3-4 / 2	4-5	4-5
18	5	4-5 / 2	3-4	4-5
19	5	3 / 2	3-4	4-5
33	5	3-4 / 2	3-4	4-5
34	5	3-4 / 2	4	4-5
typ 41	4-5	3 / 2	4-5	4-5

+ je hodnocena změna bar.odstínu dle šedé stupnice,
zapuštění na PES

Tab.III.18 Hodnocení barevné odchylky vybarvení provedených
ze použití polymerních dispergátorů od vybarvení
klasicky upraveným barvivem /vzorek 41/

číslo vzorku	13	14	18	19	33	34	typ 41
X	21,93	21,33	19,76	19,36	21,47	20,28	20,30
Y	11,80	11,43	10,72	10,78	11,65	10,98	10,91
Z	8,24	7,83	7,55	7,34	8,56	7,86	7,39
L	40,90	40,30	39,10	38,70	40,66	39,54	39,43
a	61,65	61,42	58,95	58,66	60,53	59,65	60,21
b	13,10	13,50	12,43	12,50	11,61	12,08	13,60
ΔE	2,1	1,5	1,8	2,0	2,4	1,6	-
ΔL	1,5	0,9	-0,3	-0,7	1,2	0,1	1,9
Δa	1,4	1,2	-1,3	-1,5	0,3	-0,6	-
Δb	-0,5	-0,1	-1,2	-1,1	-2,0	-1,5	-
ΔC	1,3	1,2	-1,5	-1,7	-0,1	-0,9	2,8
ΔH	0,8	0,4	0,9	0,7	2,0	1,4	2,1
shoda s typem	+	+	+	+	/	+	-

shoda s typem: + vyhovující; / nevyhovující

byly vesměs v rámci povolených tolerancí, pouze vzorek 33 by
nevyhověl při vizuelním srovnání se zvoleným typem.

6 Vyhodnocení experimentálních výsledků

6.1 Vyhodnocení izotermní kinetiky barvení

Pro popis kinetiky barvení se používá řada modelových
vztahů, které můžeme dělit podle celé řady hledisek, např.
podle toho, zda uvažují nebo neuvažují strukturu vláken, podle
teorie, z níž vycházejí, zda se jedná o modely termodynamické

makroskopické kinetiky či molekulární, nebo podle toho, zda popisují jevy izotermní nebo neizotermní /150, 151/.

V oblasti kinetiky barvicích procesů rozumíme pod pojmem modelování hledání vztahu mezi průměrnou koncentrací barviva na vlákně, resp. v lázni, a časem. Z matematického hlediska jde většinou o monotónně rostoucí funkce, pro jejichž popis je celá řada možností, např. odmocninový zákon/parabolická funkce//152/, různé exponenciální funkce/135, 153-155/, hyperbolické rovnice/12, 156/ a jiné.

Všechny tyto modely se v praxi používají pro hodnocení vlastností barviv, barvířských vlastností vláken, struktury vláken a pro sledování kinetiky barvení. Výběr vhodného modelu pro konkrétní případ je víceméně intuitivní. Nejde o to, zda je ten který model více nebo méně správný, ale zda je pro daný případ vhodný/157/.

6.1.1 Popis algoritmu úlohy

Při matematickém zpracování izotermních vytahovacích křivek jsem využila programu zpracovaného na našem pracovišti pro počítač EC 1033 /158/. Program umožňuje z osmi rovnic /pět hyperbolických a tři exponenciálních/ vybrat tu, která nejlépe popisuje danou barvířskou soustavu, vypočítat parametry uvažované rovnice a uzlové časy barvení / $t_{1/2}$ a t_r /. Pomocí těchto hodnot je pak možné snadno vypočítat další hodnoty charakterizující kinetiku barvicího procesu.

Vhodnost rovnice pro popis dané soustavy experimentálních dat byla hodnocena pomocí minimálního aritmetického průměru absolutních hodnot relativních chyb.

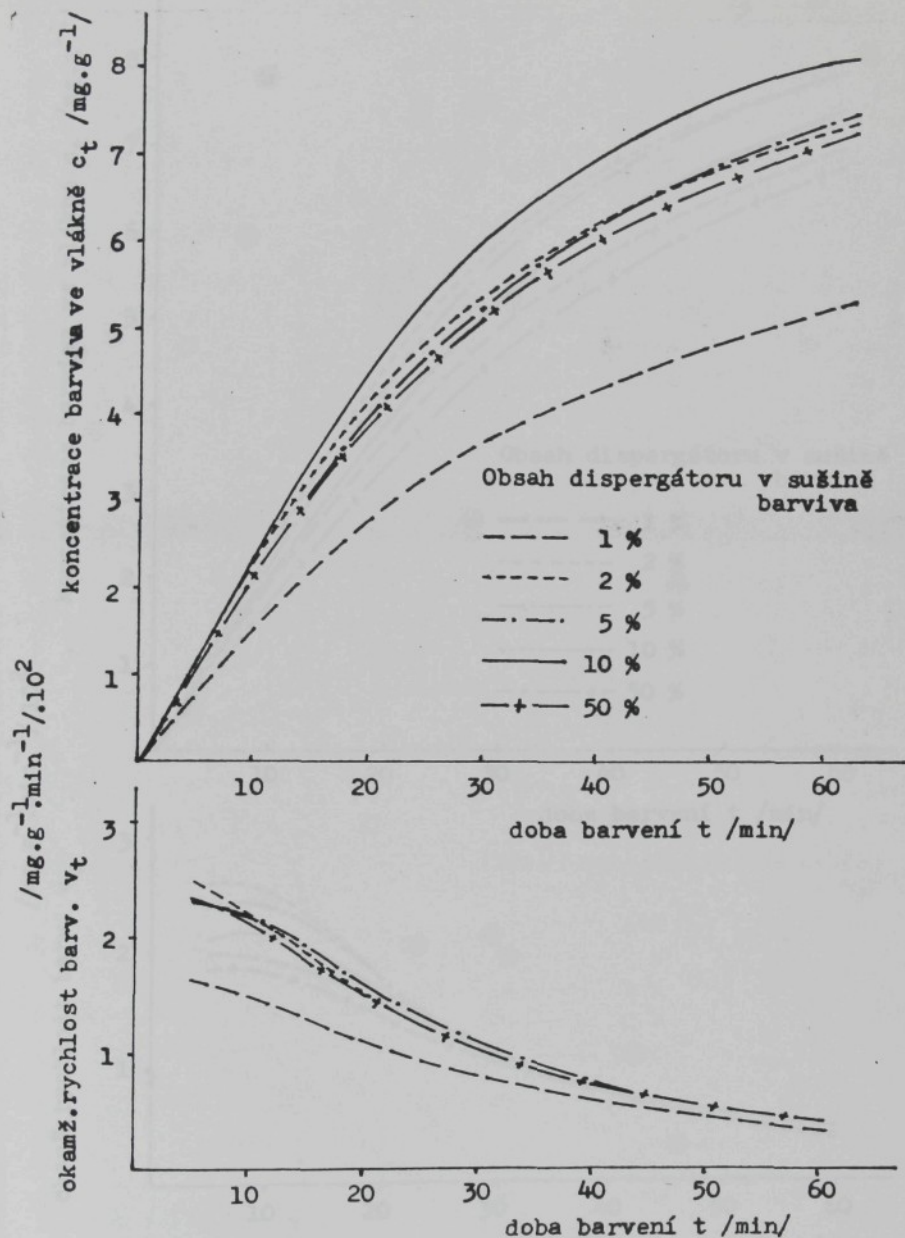
Při zpracování souboru experimentálních dat byla nejprve stanovována rovnovážná koncentrace barviva na vlákně c_∞ . Výpočet této hodnoty umožňuje hyperbolická funkce III.3,

$$c_t = \frac{K \cdot c_\infty \cdot t}{1 + Kt} \quad \text{III.3}$$

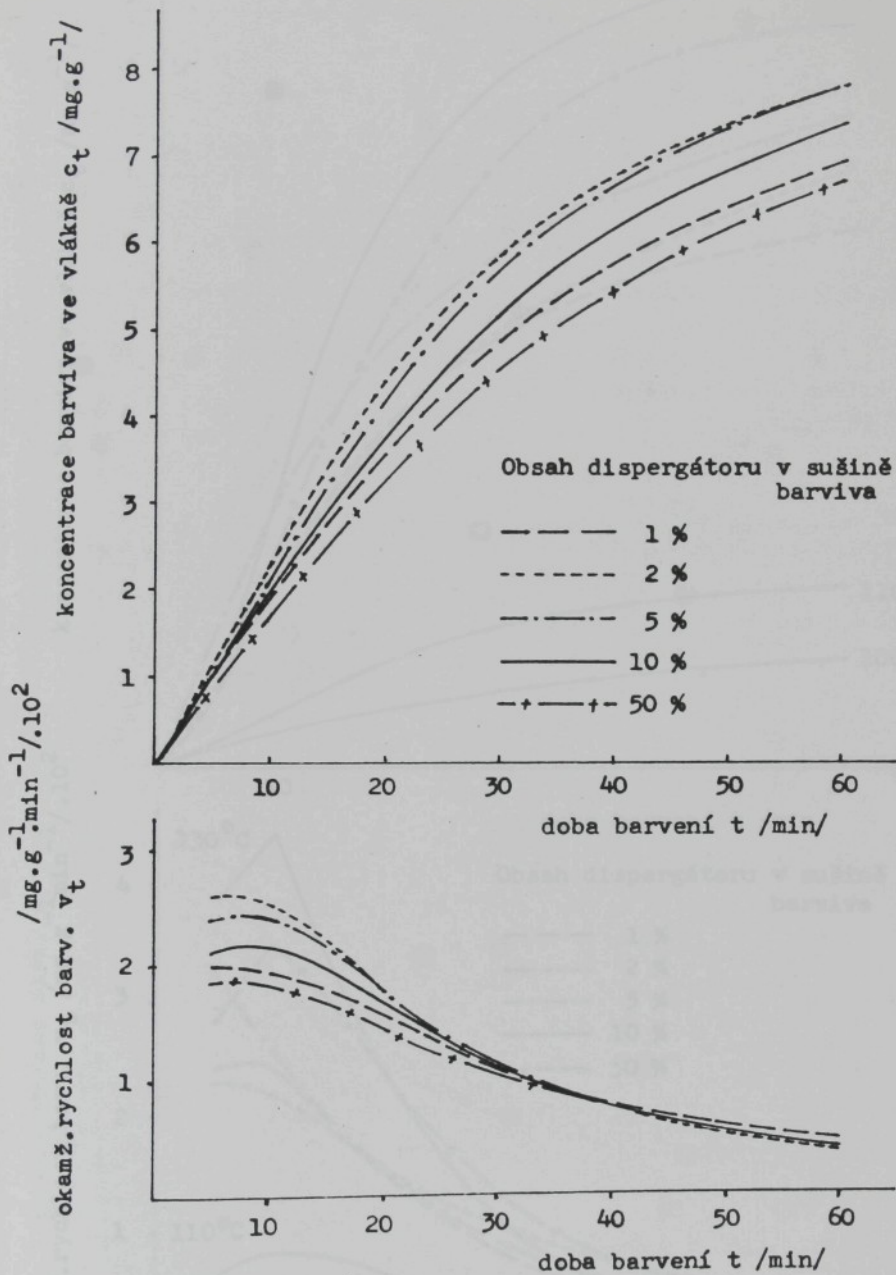
Pro výpočet c_∞ byla tato funkce transformována do tvaru

$$c_t^{-1} = \sqrt{K \cdot c_\infty} t^{-1} + c_\infty \quad \text{III.4}$$

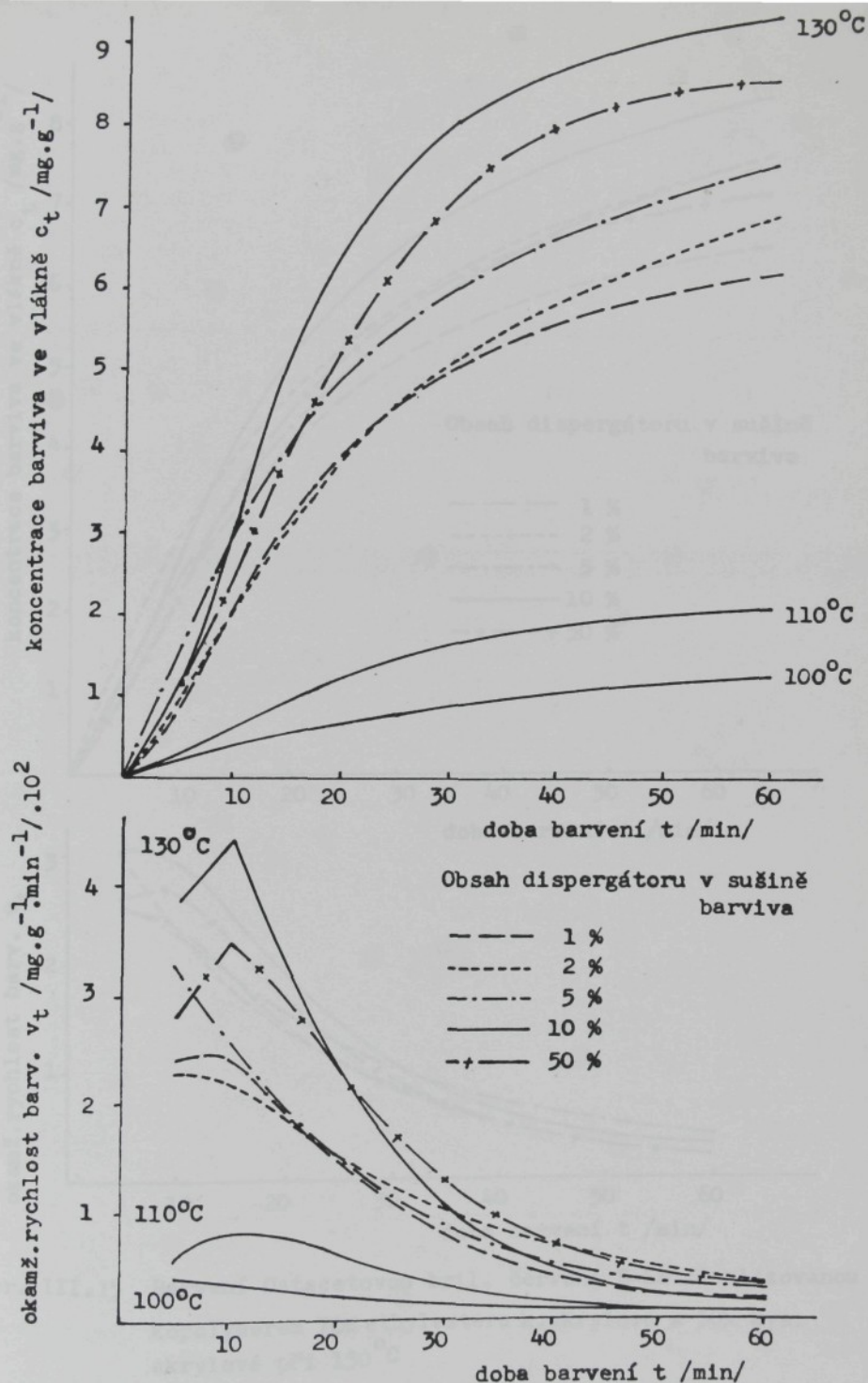
c_t - koncentrace barviva na vlákně v čase t , K - konstanta



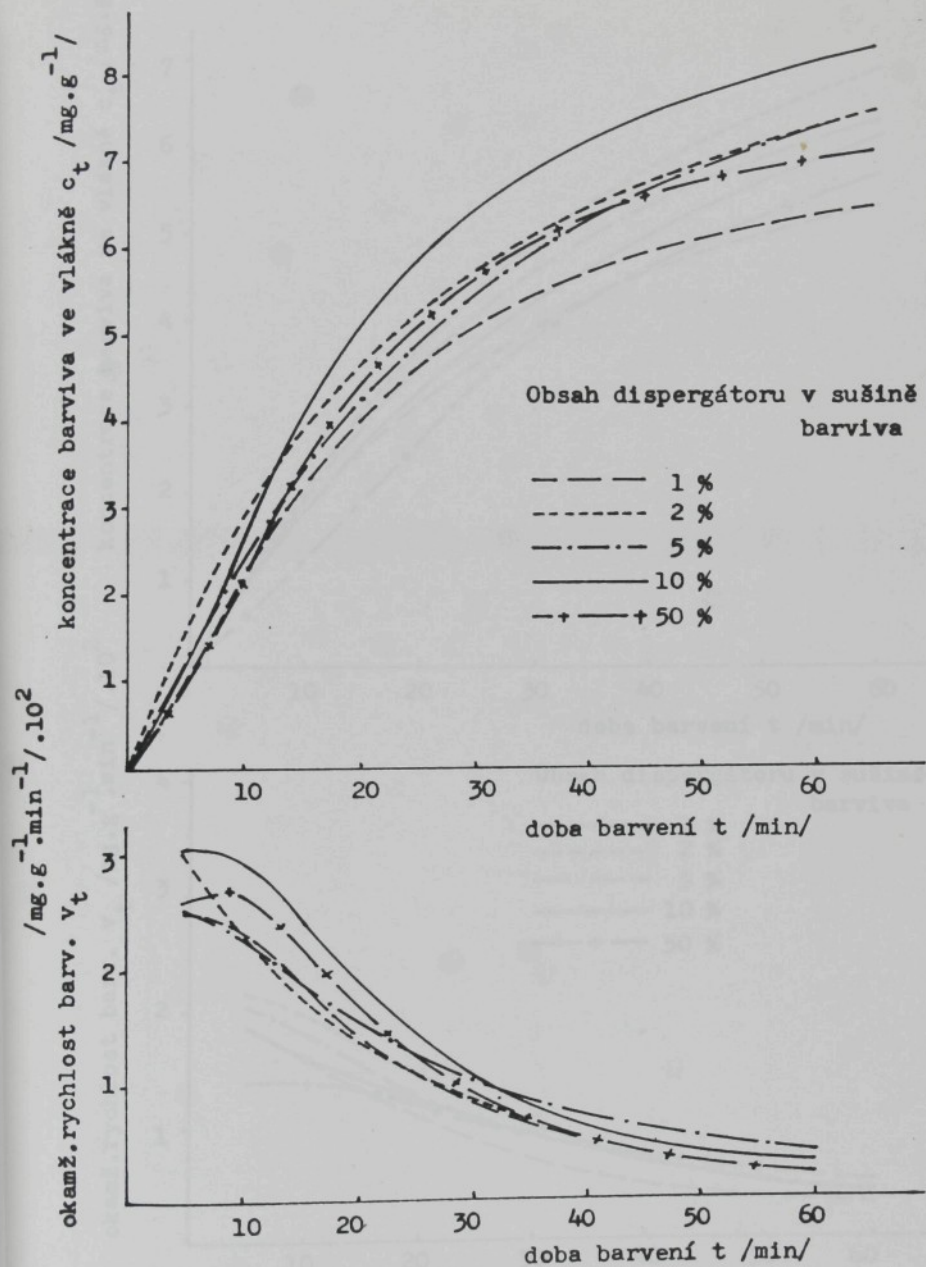
Obr. III. 12 Barvení Ostacetovou bril. červení E-LB finalizovanou kopolymerem 90% ethylesteru k. akrylové a 10% sodné soli k. akrylové při 130°C



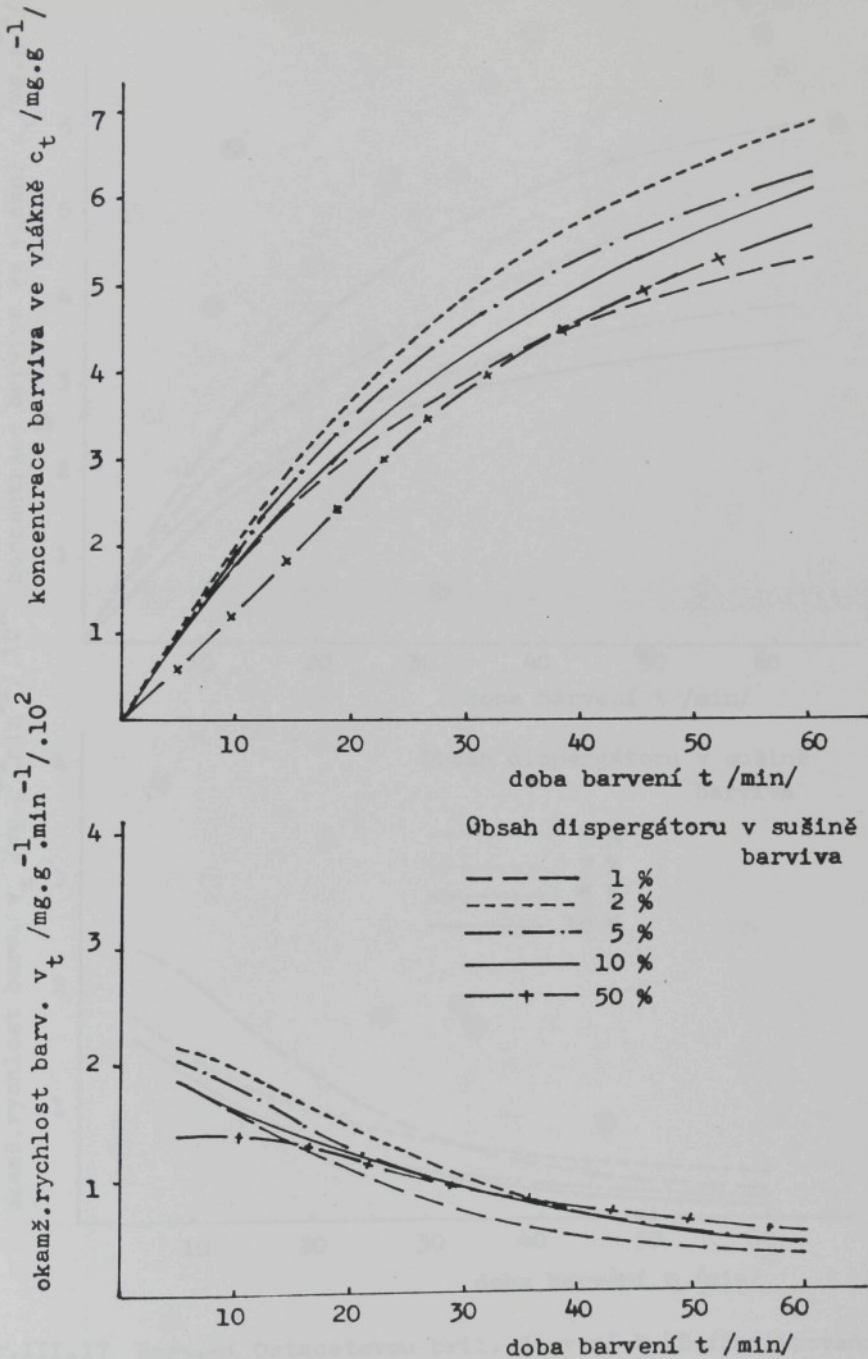
Obr. III.13 Barvení Ostacetovou bril. červení E-LB finalizovanou kopolymerem 90% ethylesteru k. akrylové a 10% kyseliny akrylové při 130°C



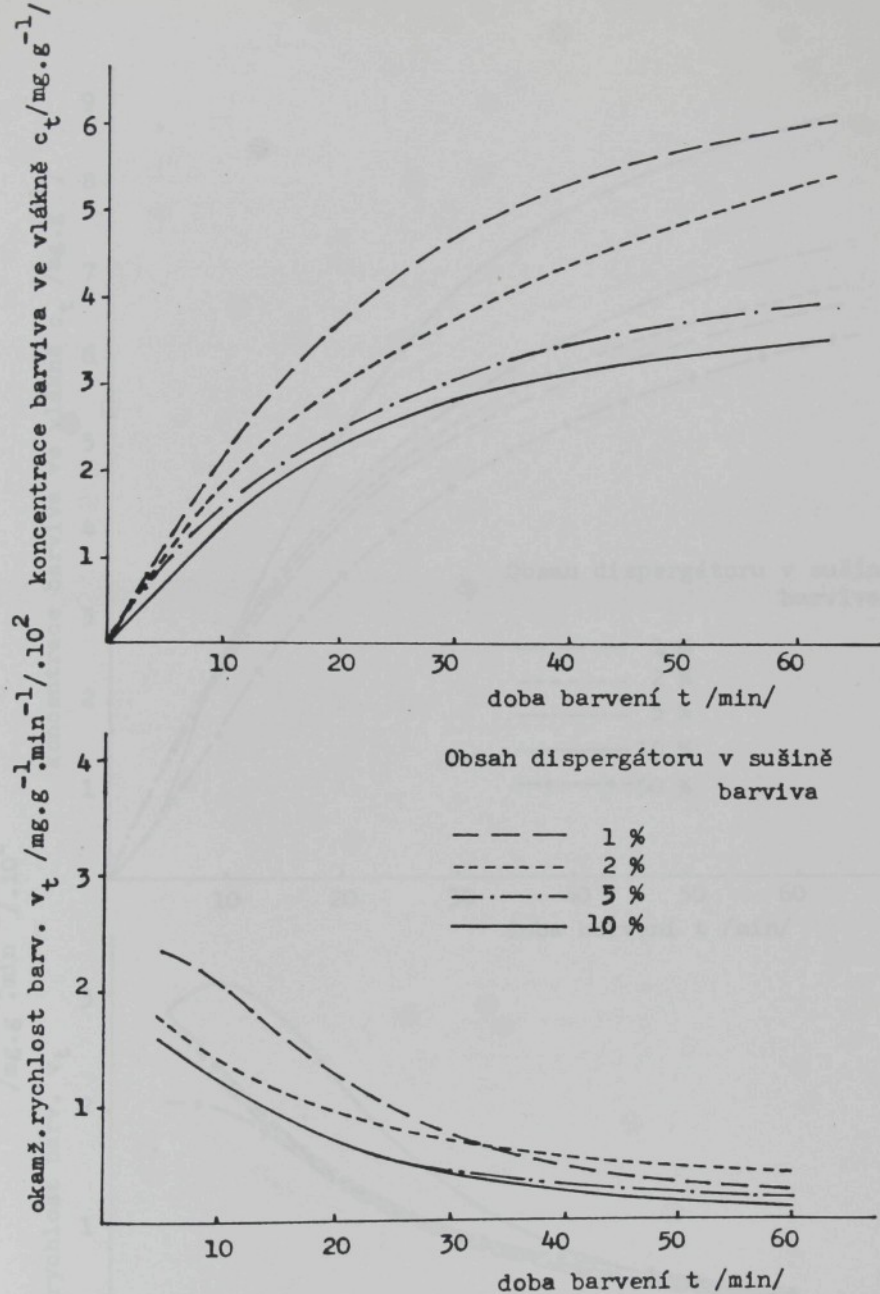
Obr. III.14 Barvení Ostacetovou bril. červení E-LB finalizovanou kopolymerem 70% ethylesteru k. akrylové a 30% sodné soli k. akrylové při 130°C a 100, 110°C u vzorku 10%



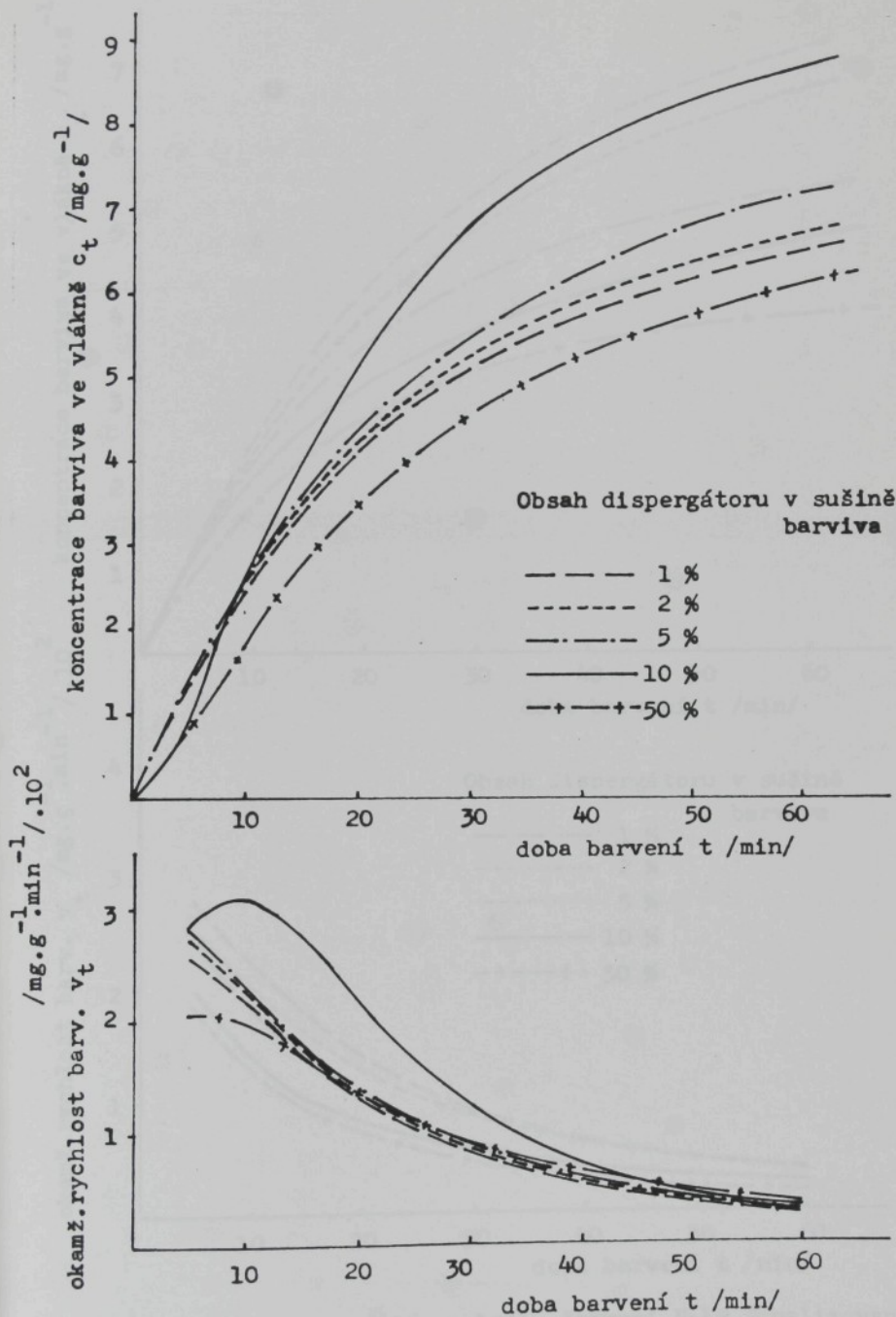
Obr. III.15 Barvení Ostacetovou bril. červení E-LB finalizovanou kopolymerem 70% ethylesteru k. akrylové a 30% kys. akrylové při 130°C



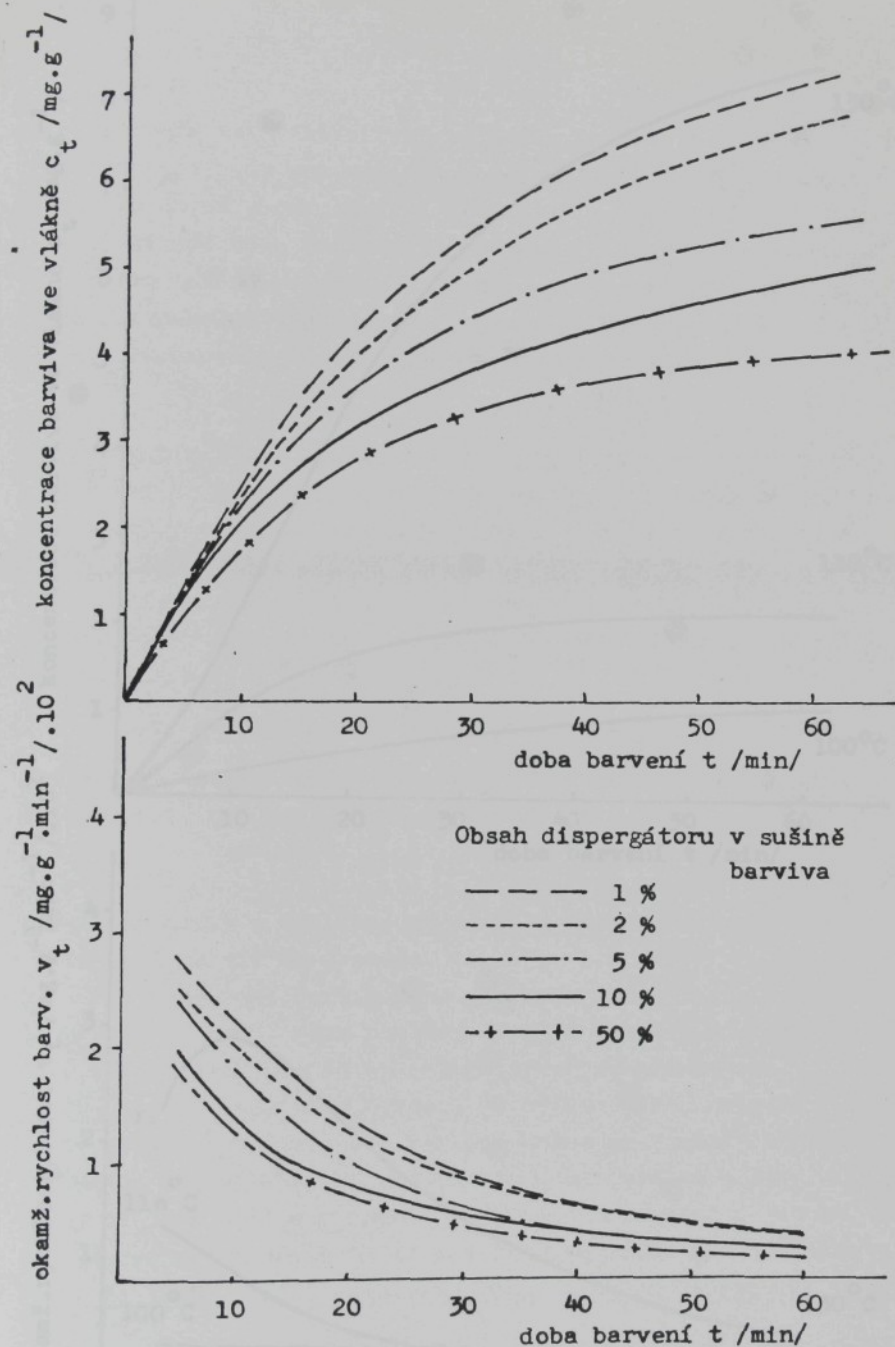
Obr.III. 16 Barvení Ostacetovou bril. červení E-LB finalizovanou kopolymerem 90% butylesteru k.akrylové 10% sodné soli k.akrylové při 130°C



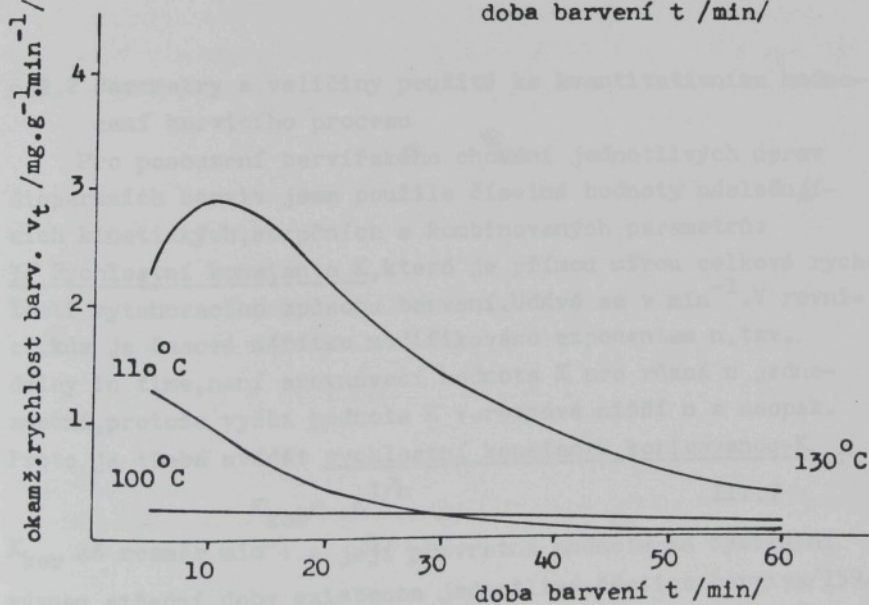
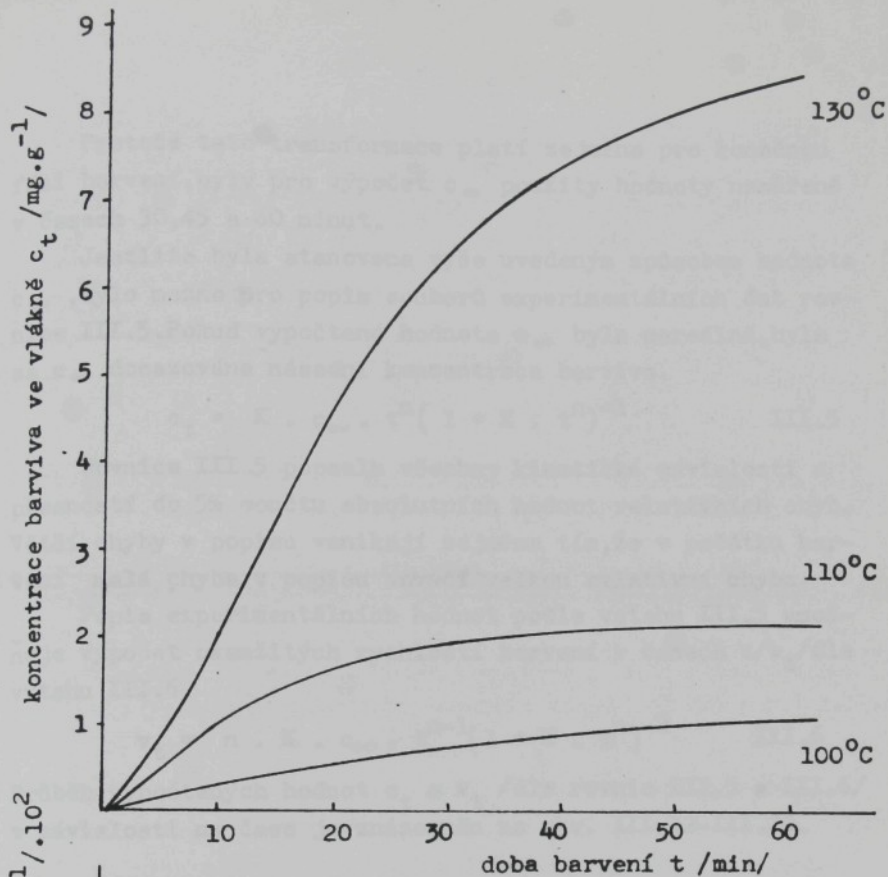
Obr.III.17 Barvení Ostacetovou bril. červení E-LB finalizovanou kopolymerem 90% butylesteru k.akrylové a 10% kys. akrylové při 130°C



Obr.III.18 Barvení Ostacetovou bril. červení E-LB finalizovanou kopolymerem 70% butylesteru k.akrylové a 30% sodné soli k.akrylové při 130°C



Obr.III.19 Barvení Ostacetovou bril. červení E-LB finalizovanou kopolymerem 70% butylesteru k.akrylové a 30% kys. akrylové při 130⁰ C



Obr. III.20 Barvení Ostacetovou bril. červení E-LB srovnávacím vzorkem při $T_c = 100, 110$ a 130°C

Protože tato transformace platí zejména pro konečnou fázi barvení, byly pro výpočet c_{∞} použity hodnoty naměřené v časech 30, 45 a 60 minut.

Jestliže byla stanovena výše uvedeným způsobem hodnota c_{∞} , bylo možno pro popis souborů experimentálních dat rovnice III.5. Pokud vypočtená hodnota c_{∞} byla nereálná, byla za c_{∞} dosazována násadní koncentrace barviva.

$$c_t = K \cdot c_{\infty} \cdot t^n (1 + K \cdot t^n)^{-1} \quad \text{III.5}$$

Rovnice III.5 popsala všechny kinetické závislosti s přesností do 5% součtu absolutních hodnot relativních chyb. Větší chyby v popisu vznikají zejména tím, že v počátku barvení malá chyba v popisu zavádí velkou relativní chybu.

Popis experimentálních hodnot podle vztahu III.5 umožňuje výpočet okamžitých rychlostí barvení v časech t/v_t dle vztahu III.6

$$v_t = n \cdot K \cdot c_{\infty} \cdot t^{n-1} (1 + K \cdot t^n)^{-2} \quad \text{III.6}$$

Průběh vypočtených hodnot c_t a v_t dle rovnic III.5 a III.6/ v závislosti na čase je znázorněn na obr. III.12-III.20.

6.2.2 Parametry a veličiny použité ke kvantitativnímu hodnocení barvicího procesu

Pro posouzení barvířského chování jednotlivých úprav disperzních barviv jsem použila číselné hodnoty následujících kinetických, sorpčních a kombinovaných parametrů:
1/ Rychlostní konstanta K, která je přímou mírou celkové rychlosti vytahovacího způsobu barvení. Udává se v min^{-1} . V rovnici, kde je časové měřítko modifikováno exponentem n , tzv. delay in time, není srovnávací hodnota K pro různá n jednoznačná, protože vyšší hodnota K vyrovnává nižší n a naopak. Proto je třeba uvádět rychlostní konstantu korigovanou- K_{kor} .

$$K_{\text{kor}} = K^{1/n} \quad \text{III.7}$$

K_{kor} má rozměr min^{-1} a její převratná hodnota má fyzikální význam střední doby existence jednotlivé částice barviva/159/.

2/ Uzlové časy vytahovacího způsobu barvení jsou nepřímo úměrné rychlostní konstantě K . Z kinetické rovnice barvení se zpravidla počítá poločas barvení $t_{1/2}$, který představuje dobu, za níž natáhne na vlákno polovina rovnovážné koncentrace c_∞ , astzv. relaxační čas t_r . Dosazením do rovnice III.5 dostaneme

$$t_{1/2} = K^{-1/n} \quad \text{III.8}$$

$$t_r = (1,718282 \cdot K^{-1})^{1/n} \quad \text{III.9}$$

3/ Okamžité rychlosti barvení v uzlových časech $v(t_{1/2})$, $v(t_r)$ dostaneme dosazením vztahů III.8, resp. III.9 do rovnice III.6.

4/ Rovnovážná koncentrace barviva na vlákne c_∞ , která představuje v daném barvicím systému hranici využití barviva. Vzhledem k tomu, že v rovnici III.5 byla hodnota c_∞ zadávána jako konstanta byla pro srovnání použita hodnota koncentrace $c(t=120)$, tedy koncentrace dosažená v reálném čase $t = 120$ min, v němž je rychlost barvení již jen nepatrná.

Další parametry charakterizující průběh kinetiky izotermního barvení dobře použitelné jak pro hodnocení barvitelnosti různých materiálů /160/, tak i pro hodnocení disperzních barviv s různou finální úpravou /161/ lze získat na základě znalosti obsahu plochy pod vytahovací křivkou $L(t)$

$$L(t) = c_t \, dt \quad \text{III.10}$$

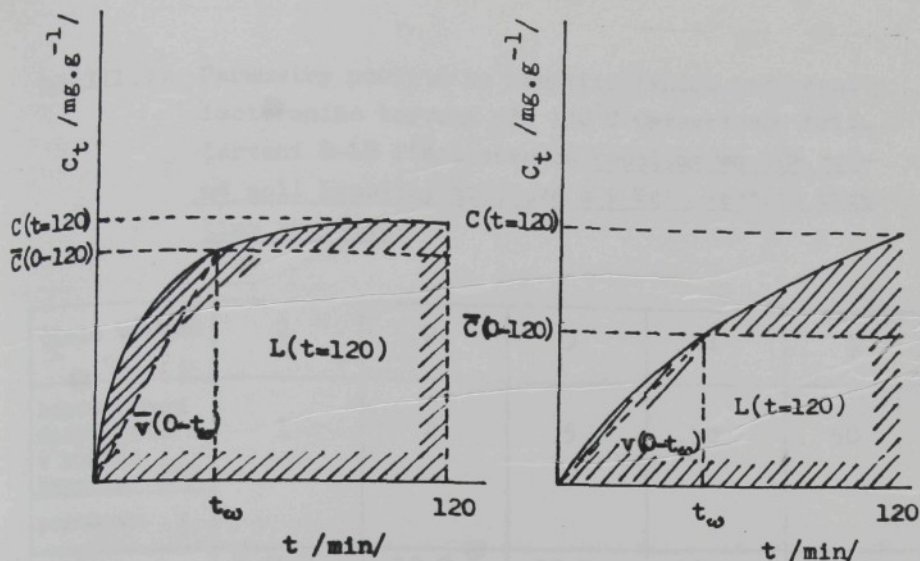
Tyto parametry dobře charakterizují tvar vytahovacích křivek, jak vyplývá z obr. III.21. Z těchto parametrů byla vy počtena:

5/ Střední hodnota koncentrace barviva ve vlákne v časovém intervalu 0 - 120 minut $\bar{c}(0-120)$

$$\bar{c}(0-120) = \frac{L(0-120)}{120} = \frac{\int_0^{120} c(t) \, dt}{120} \quad \text{III.11}$$

6/ Míra celkové rychlosti barvení v časovém intervalu 0 - 120 minut $\sigma(120)$, která je definována jako poměr střední a okamžité koncentrace barviva ve vlákne v čase $t=120$ min.

$$\sigma(120) = \bar{c}(0-120) / c(t=120) \quad \text{III.12}$$



Obr.III.21 Schematické znázornění využití ploch pod izotermní vytahovací křivkou pro hodnocení barvicího procesu

Čím bližší je hodnota $\sigma(120)$ 1, tím rychleji probíhá barvení. Pro $\sigma = 1$ by barvení dospělo k $c(t=120)$, totožné s $\bar{c}(0-120)$, rychlostí rostoucí nade všechny meze.

7/ Kinetický parametr K_ω , který je definován jako převrácená hodnota času t_ω , jemuž na izotermní vybarvovací křivce odpovídá koncentrace $\bar{c}(0-120)$

$$K_\omega = t_\omega^{-1} \quad \text{III.13}$$

8/ Střední rychlost barvení v časovém intervalu $(0-t_\omega)$ $\bar{v}(0-t_\omega)$

$$\bar{v}(0-t_\omega) = \bar{K}_\omega : \bar{c}(0-120) \quad \text{III.14}$$

Hodnoty vypočtených konstant kinetických rovnic a parametrů charakterizujících barvicí proces jsou pro jednotlivé soustavy uvedeny v tab.19-26.

Tab.III.19 Parametry použité ke kvantitativnímu hodnocení izotermního barvení při 130°C Ostacetovou bril. červení E-LB finalizovanou kopolymerem 10% sodné soli kyseliny akrylové a 90%ethylesteru kyseliny akrylové

číslo vzorku	1	2	3	4	5
koncentrace dispergátoru v sušině barviva /%/	1	2	5	10	50
parametr ↓					
c_{∞}	7,46219	10,0	10,0	10,0	10,0
K	0,01415	0,01727	0,01295	0,009254	0,01536
n	1,2542	1,2454	1,3201	1,5096	1,2532
χ	12,57	5,10	7,31	2,81	7,79
K_{KCR}	0,03354	0,03843	0,03715	0,04496	0,03571
$t_{1/2}$	29,81	26,02	26,92	22,24	28,00
t_r	45,90	40,18	40,57	31,84	43,13
$v(t_{1/2})$	0,07848	0,11946	0,12262	0,16968	0,11189
$c(t=120)$	6,3541	8,70294	8,77966	9,27203	8,61009
$E_p(t=120)$	63,54	87,03	87,80	92,72	86,10
$E_p(t=60)$	52,70	73,90	74,23	81,73	72,21
L (t=120)	555,956	780,849	779,909	850,935	762,122
$\bar{c}(0 - 120)$	4,63297	6,50708	6,49924	7,09113	6,35102
$\tau(120)$	0,72913	0,74769	0,74026	0,76479	0,73768
K_w	0,02263	0,02332	0,02325	0,02492	0,02295
$v(t_r)$	0,04742	0,07208	0,07567	0,11027	0,06755
$\bar{v}(0 - t_w)$	0,10487	0,15172	0,15112	0,17669	0,14575

Tab.III. 20 Parametry použité ke kvantitativnímu hodnocení izotermního barvení při 130°C Ostacetovou bril. červení E-LB finalizovanou kopolymerem 10% kyseliny akrylové a 90% ethylesteru kyseliny akrylové

číslo vzorku	6	7	8	9	10
koncentrace dispergátoru v sušině barviva /%/	1	2	5	10	50
parametr					
c_{∞}	10,0	9,9010	10,0	10,0	10,0
K	0,01051	0,01123	0,00929	0,00914	0,01006
n	1,3256	1,4349	1,4639	1,4102	1,3097
χ	6,39	7,14	7,43	4,69	3,10
K_{kor}	0,03218	0,04378	0,04093	0,03582	0,02985
$t_{1/2}$	31,07	22,84	24,43	27,92	33,51
t_R	46,74	33,30	35,36	40,98	50,66
$v(t_{1/2})$	0,10663	0,15550	0,14980	0,12628	0,09773
$v(t_R)$	0,06597	0,09921	0,09627	0,08003	0,06012
$c(t=120)$	8,57034	9,06259	9,11333	8,86586	8,41708
$E_p(t=120)$	85,70	90,63	91,13	88,66	84,17
$E_p(t=60)$	70,53	79,20	78,84	74,63	68,20
L (t=120)	740,011	827,914	821,222	778,678	716,738
$\bar{c}$ (0-120)	6,16675	6,89928	6,84352	6,48898	5,97323
$\sigma(120)$	0,71955	0,76129	0,75093	0,73191	0,70966
K_w	0,02248	0,02451	0,02413	0,02317	0,02208
$\bar{v}$ (0- t_w)	0,13862	0,16912	0,16511	0,15036	0,13194

Tab.III. 21 Parametry použité ke kvantitativnímu hodnocení izotermního barvení při 130°C Octacetovou bril. červení E-LB finalizovanou kopolymerem 30% sodné soli kyseliny akrylové a 70% ethylesteru kyseliny akrylové

číslo vzorku	11	12	13	14	15
koncentrace dispergátoru v sušině barviva /%/	1	2	5	10	50
parametr ↓					
c_{∞}	7,05758	9,09090	9,17431	10,0	10,0
K	0,00908	0,01287	0,02422	0,00483	0,00457
n	1,6627	1,3655	1,2983	2,0063	1,8541
χ	8,30	4,37	2,42	6,96	8,58
K_{kor}	0,05915	0,04127	0,05694	0,07008	0,05467
$t_{1/2}$	16,91	24,23	17,56	14,27	18,29
t_r	23,41	36,01	26,65	18,69	24,49
$v(t_{1/2})$	0,17353	0,12806	0,16956	0,35148	0,25343
$v(t_r)$	0,11655	0,08016	0,10395	0,24963	0,17604
c (t=120)	6,79631	8,17132	8,47516	9,86239	9,70339
E_p (t=120)	67,96	81,71	84,75	98,62	97,03
E_p (t=60)	62,92	70,47	76,27	94,69	90,05
L (t=120)	658,114	739,157	810,820	993,102	930,247
$\bar{c}$ (0-120)	5,48428	6,15964	6,75684	8,27585	7,75206
σ (120)	0,80695	0,75381	0,79725	0,83913	0,79890
K_w	0,02791	0,02396	0,02580	0,03206	0,02804
$\bar{v}$ (0- t_w)	0,15308	0,14756	0,17432	0,26536	0,21739

Tab.III.22 Parametry použité ke kvantitativnímu hodnocení izotermního barvení při 130°C Ostacetovou bril. červení E-LB finalizovanou kopolymerem 30% kyseliny akrylové a 70% ethylesteru kyseliny akrylové

číslo vzorku	16	17	18	19	20
koncentrace dispergátoru v sušině barviva /%/ parametr ↓	1	2	5	10	50
c_{∞}	7,46269	10,8	10,0	9,52381	7,93651
K	0,01251	0,03237	0,01663	0,01065	0,00756
n	1,517	1,101	1,265	1,559	1,712
χ	6,43	2,34	6,53	4,62	5,51
K_{kor}	0,05568	0,04434	0,03923	0,05428	0,05765
$t_{1/2}$	17,96	22,55	25,48	18,43	17,34
t_R	25,66	36,87	39,09	26,08	23,79
$v(t_{1/2})$	0,15760	0,12205	0,12406	0,20150	0,19584
$v(t_R)$	0,10258	0,06944	0,07526	0,13240	0,13280
c (t=120)	7,06656	8,63008	8,76493	9,03714	7,65725
E_p (t=120)	70,67	86,30	87,65	90,37	76,57
E_p (t=60)	64,31	74,60	74,71	82,19	70,90
L (t=120)	674,984	798,588	788,497	859,862	738,949
$\bar{c}$ (0-120)	5,62487	6,65490	6,57081	7,16552	6,15791
σ (120)	0,79598	0,77113	0,74967	0,79290	0,80419
K_w	0,02664	0,02374	0,02346	0,02667	0,02791
$\bar{v}$ (0- t_w)	0,14983	0,15799	0,15415	0,19110	0,17187

Tab.III.23 Parametry použité ke kvantitativnímu hodnocení izotermního barvení při 130°C Ostacetovou bril. červení E-LB finalizovanou kopolymerem 10% sodné soli kyseliny akrylové a 90% butylesteru kyseliny akrylové

číslo vzorku	21	22	23	24	25
koncentrace dispergátoru v sušině barviva /%/	1	2	5	10	50
parametr ↓					
c_{∞}	7,54717	10,0	9,4339	9,52381	10,0
K	0,02025	0,01476	0,01776	0,01488	0,00870
n	1,1796	1,235	1,1679	1,180	1,2307
χ	2,51	2,44	2,95	3,32	4,47
K_{kor}	0,03667	0,03292	0,03170	0,02827	0,02117
$t_{1/2}$	27,27	30,38	31,54	35,37	47,24
t_r	43,15	47,10	50,13	55,95	73,34
$v(t_{1/2})$	0,08161	0,10164	0,08733	0,07943	0,06512
$v(t_r)$	0,04798	0,06098	0,05111	0,04771	0,03902
c (t=120)	6,42767	8,45106	7,79642	7,70178	7,58997
$E_p(t=120)$	64,28	84,51	77,96	77,02	75,90
$E_p(t=60)$	54,12	69,85	64,10	62,01	57,30
L (t=120)	574,461	738,021	680,462	657,938	609,359
$\bar{c}$ (0 - 120)	4,78719	6,15018	5,67051	5,48282	5,07799
$\sigma(120)$	0,74478	0,72774	0,72732	0,71189	0,66904
K_w	0,02445	0,02253	0,02232	0,02183	0,02064
$\bar{v}$ (0 - t_w)	0,11703	0,13856	0,12656	0,11969	0,14461

Teb.III.24 Parametry použité ke kvantitativnímu hodnocení izotermního barvení při 130°C Ostacetovou bril. červení E-LB finalizovanou kopolymerem 10% kyseliny akrylové a 90% butylesteru kyseliny akrylové

číslo vzorku	26	27	28	29	30
koncentrace dispergátoru v sušině barviva /%/	1	2	5	10	50
parametr ↓					
c_{∞}	7,35292	10,0	5,26316	4,16667	-
K	0,01723	0,02805	0,03517	0,02489	-
n	1,3691	0,9091	1,0924	1,3209	-
χ	2,26	6,27	5,09	3,75	-
K_{kor}	0,05150	0,01962	0,04668	0,06105	-
$t_{1/2}$	19,42	50,95	21,42	16,38	-
t_r	28,84	92,42	35,16	24,67	-
$v(t_{1/2})$	0,1296	0,04460	0,06710	0,08400	-
$v(t_r)$	0,08116	0,02288	0,03802	0,05187	-
$c(t=120)$	6,79177	6,85376	4,56776	3,88667	-
$E_p(t=120)$	67,92	68,54	45,68	38,87	-
$E_p(t=60)$	60,59	53,71	39,73	35,31	-
$L(t=120)$	639,254	582,34	426,014	375,897	-
$\bar{c}(0-120)$	5,32711	4,85283	3,55011	3,13248	-
$\sigma(120)$	0,78435	0,70805	0,77721	0,80595	-
K_w	0,02281	0,02093	0,02396	0,02638	-
$\bar{v}(0-t_w)$	0,12168	0,10160	0,08506	0,08265	-

Tab.III.25 Parametry použité ke kvantitativnímu hodnocení izotermního barvení při 130°C Ostacetovou bril. červení E-LB finalizovanou kopolymerem 30% sodné soli kyseliny akrylové a 70% butylesteru kyseliny akrylové

číslo vzorku	31	32	33	34	35
koncentrace dispergátoru v sušině barviva /%/ parametr ↓	1	2	5	10	50
c_{∞}	8,06452	8,40336	9,80392	10,0	7,8125
K	0,02072	0,02286	0,02706	0,00598	0,01169
n	1,3076	1,2727	1,1406	1,7378	1,4185
χ	5,10	4,44	3,15	6,57	3,55
K_{kor}	0,05158	0,05137	0,04223	0,05260	0,04344
$t_{1/2}$	19,39	19,47	23,69	19,01	23,02
t_r	29,33	29,79	38,07	25,96	33,72
$v(t_{1/2})$	0,13597	0,13734	0,11804	0,22851	0,12034
$v(t_r)$	0,08361	0,08349	0,06829	0,15567	0,07643
$c(t=120)$	7,38354	7,64777	8,47289	9,60898	7,12734
$E_p(t=120)$	73,83	76,48	84,73	96,09	71,27
$E_p(t=60)$	65,66	67,84	72,81	88,05	62,15
L(t=120)	695,303	719,94	776,588	911,80	650,29
$\bar{\epsilon}(0-120)$	5,79419	5,99947	6,47157	7,59836	5,41908
$\epsilon(120)$	0,78474	0,78447	0,76380	0,79076	0,76032
K_w	0,02519	0,02504	0,02359	0,02709	0,02442
$\bar{v}(0 - t_w)$	0,14597	0,15021	0,15271	0,20588	0,13231

Tab.III.26 Parametry použité ke kvantitativnímu hodnocení izotermního barvení při 130°C Ostacetovou bríl. červení E-LB finalizovanou kopolymerem 30% kyseliny akrylové a 70% butylesteru kyseliny akrylové

číslo vzorku	36	37	38	39	40
koncentrace dispergátoru v sušině barviva /%/ parametr ↓	1	2	5	10	50
c_{∞}	10,0	9,70874	6,99301	7,29927	5,26316
K	0,02637	0,02847	0,03214	0,05144	0,04294
n	1,132	1,078	1,183	0,908	1,081
χ	2,03	1,81	2,50	3,19	4,71
K_{kor}	0,04029	0,03683	0,05469	0,03814	0,05439
$t_{1/2}$	24,82	27,15	18,29	26,22	18,38
t_r	40,04	44,86	28,90	47,59	30,33
$v(t_{1/2})$	0,11403	0,09637	0,11309	0,06321	0,07738
$v(t_r)$	0,06573	0,05426	0,06657	0,03240	0,04364
$c(t=120)$	8,56179	8,08058	6,31129	5,83395	4,6512
$E_p(t=120)$	85,62	80,81	63,11	58,34	46,51
$E_p(t=60)$	73,09	68,11	52,01	49,61	41,17
L (t=120)	779,473	728,699	600,532	538,140	443,222
$\bar{c}(0 - 120)$	6,49561	6,07249	5,00443	4,4845	3,6936
$\sigma(120)$	0,75367	0,75149	0,79293	0,76369	0,79411
K_w	0,02336	0,02289	0,02506	0,03219	0,02465
$\bar{v}(0 - t_w)$	0,15174	0,13102	0,12543	0,14435	0,09104

6.2 Využití kinetické rovnice pro stanovení vlivu koncentrace polymerního dispergátoru na barvicí proces

Ze závislostí hodnot c_t , resp. v_t na čase /obr. III.12-20/ je vidět, že různá koncentrace polymerního dispergátoru ovlivňuje kinetické i sorpční poměry barvicího procesu. Pro zvýraznění tohoto vlivu byly pro jednotlivé časy barvení vyneseny hodnoty c_t , resp. v_t , v závislosti na koncentraci polymerního dispergátoru v sušině barviva c_{DB} . Na obr. III. 22-25 jsou uvedeny závislosti c_t versus c_{DB} .

Vzájemným porovnáním závislostí c_t versus c_{DB} pro různé dispergátory je dobře vidět rozdíl v působení jednotlivých dispergátorů v závislosti na jejich koncentraci v sušině barviva.

Předností tohoto znázornění je, že z podobnosti, resp. odlišnosti průběhu uvedených závislostí v různých časech barvení je dobře vidět rozdílné působení dispergátorů na kinetiku barvicího procesu, zda došlo k ovlivnění barvicího procesu v celém sledovaném časovém intervalu nebo jen v jeho některé části. /Z tohoto důvodu není nutné uvádět závislosti v_t versus c_{DB} ./

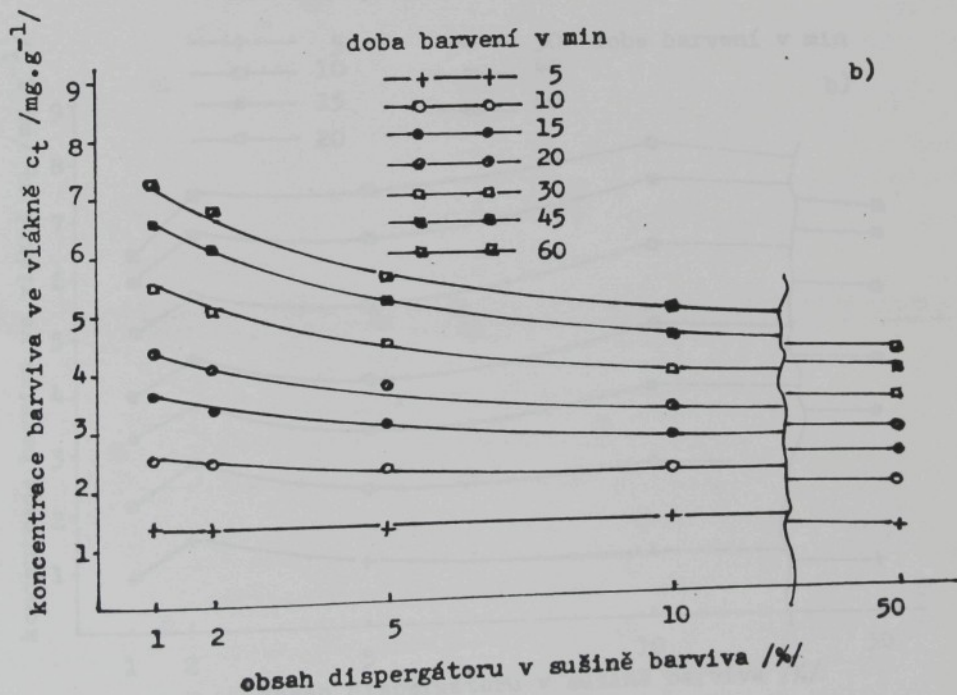
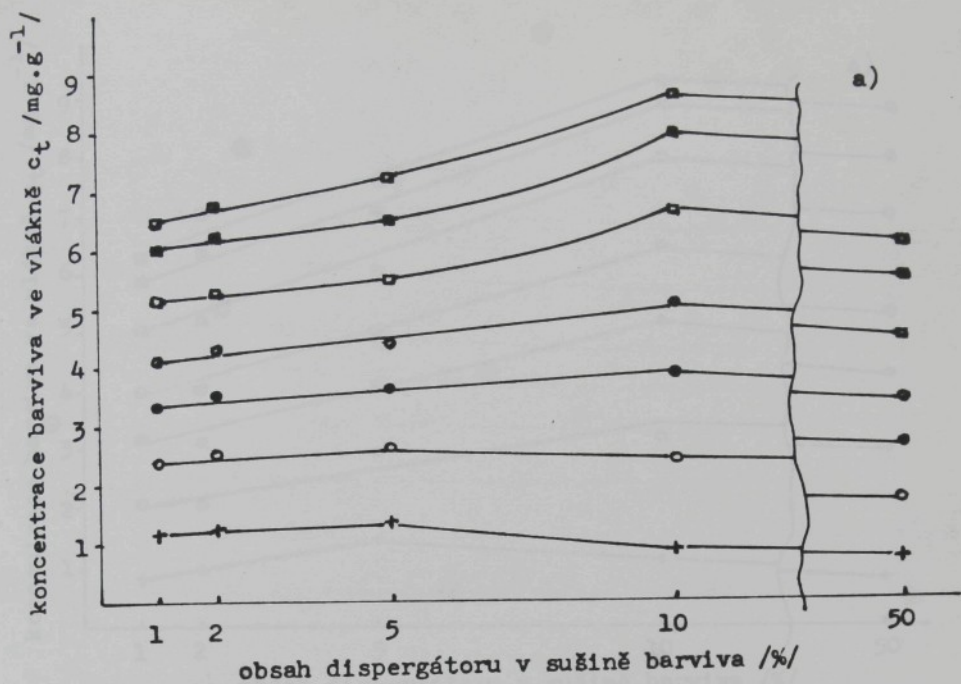
6.3 Využití vypočtených sorpčních a kinetických parametrů pro stanovení vlivu polymerního dispergátoru na koloristické vlastnosti barviva

Vedle kinetických studií byly pro hodnocení vlivu polymerního dispergátoru na barvicí proces použity vypočtené parametry /viz. kap. 6.2.1/, které můžeme rozdělit na :

- parametry vypočtené přímo z kinetické rovnice
 - parametry vypočtené z plochy pod vytahovací křivkou.
- Obě tyto skupiny zahrnují parametry sorpční i kinetické.

Vliv polymerního dispergátoru lze sledovat ze čtyř hledisek:

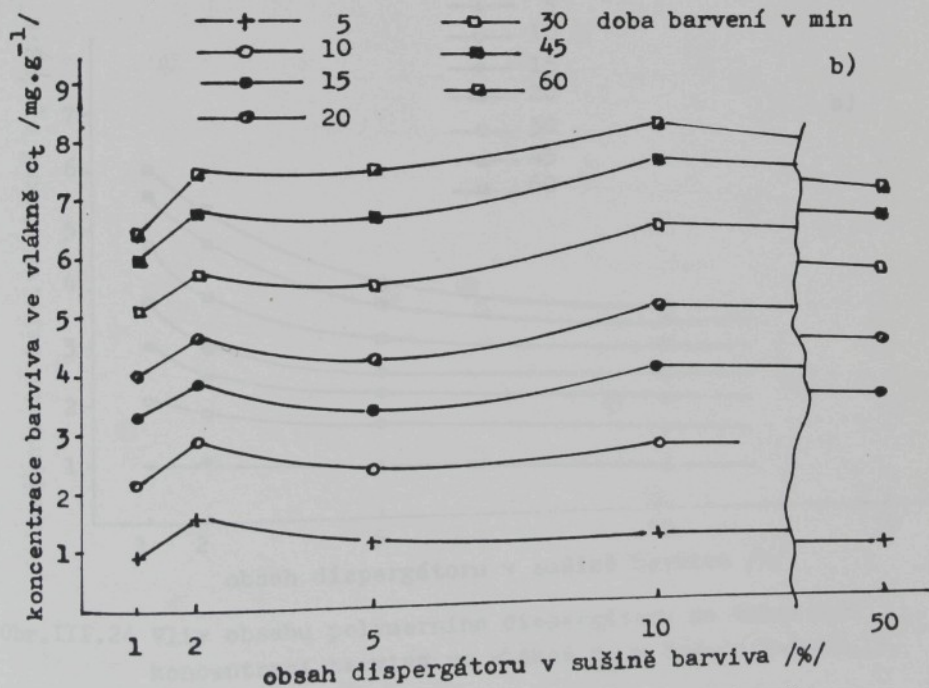
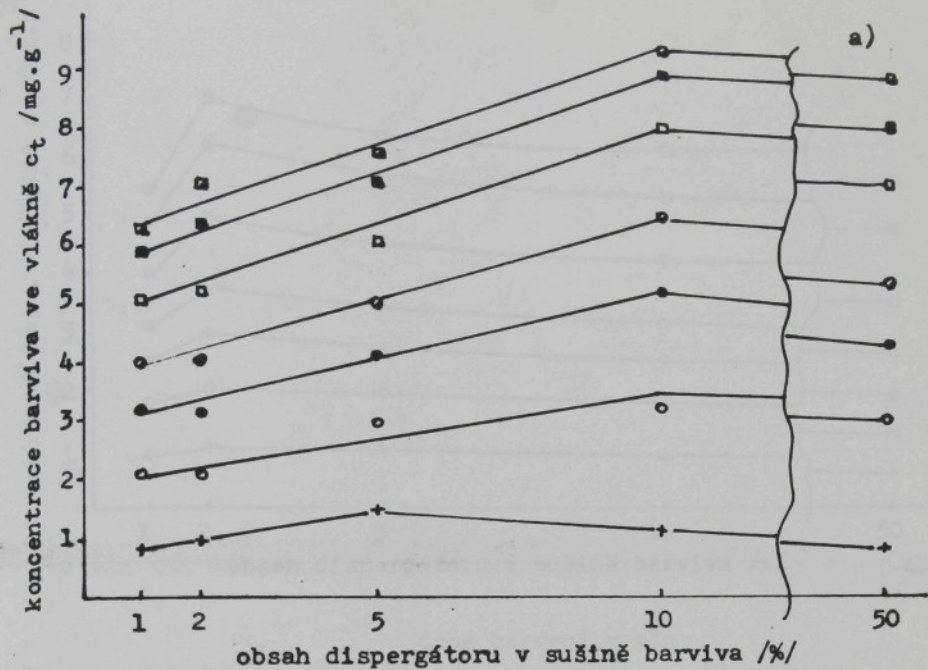
- vliv koncentrace polymerního dispergátoru v sušině barviva
- vliv poměru hydrofobní a hydrofilní složky polymeru, který je určován:
 - typem použitého esteru



Obr.III. 22 Vliv obsahu polymerního dispergátoru na dosaženou koncentraci barviva ve vlákně C_t v časech $t=5, 10, 15, 20, 30, 45, 60$ minut při 130°C

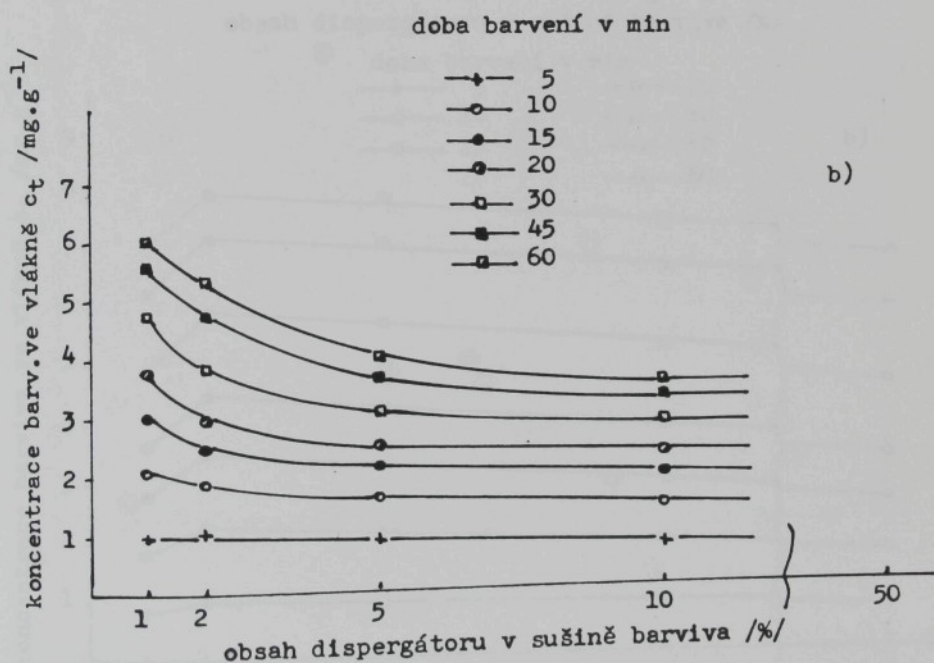
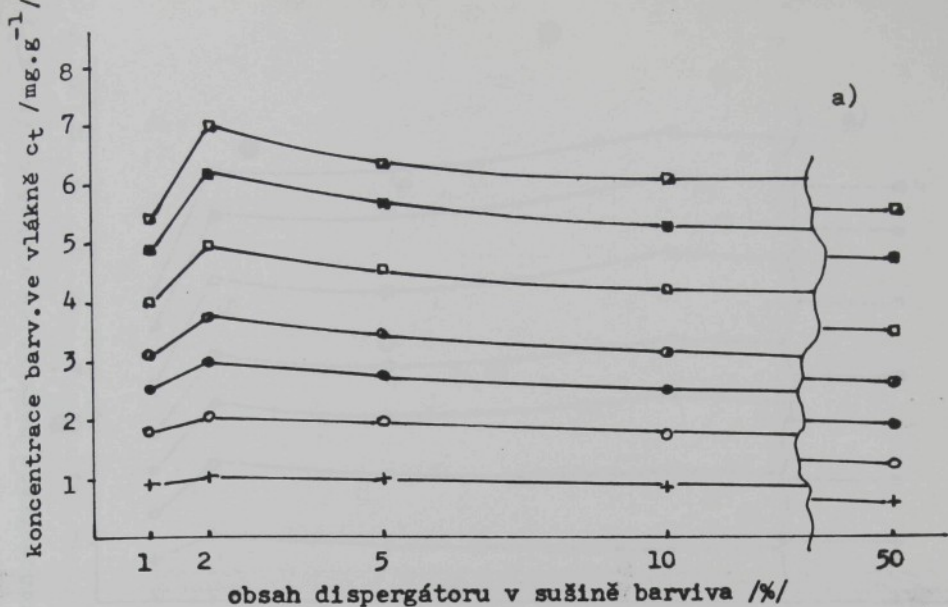
a) 70% butylesteru k.akrylové a 30% sodné soli k.akryl.

b) 70% butylesteru k.akrylové a 30% k.akrylové



Obr. III.23 Vliv obsahu polymerního dispergátoru na dosaženou koncentraci barviva ve vlákně c_t v časech $t=5, 10, 15, 20, 30, 45, 60$ minut

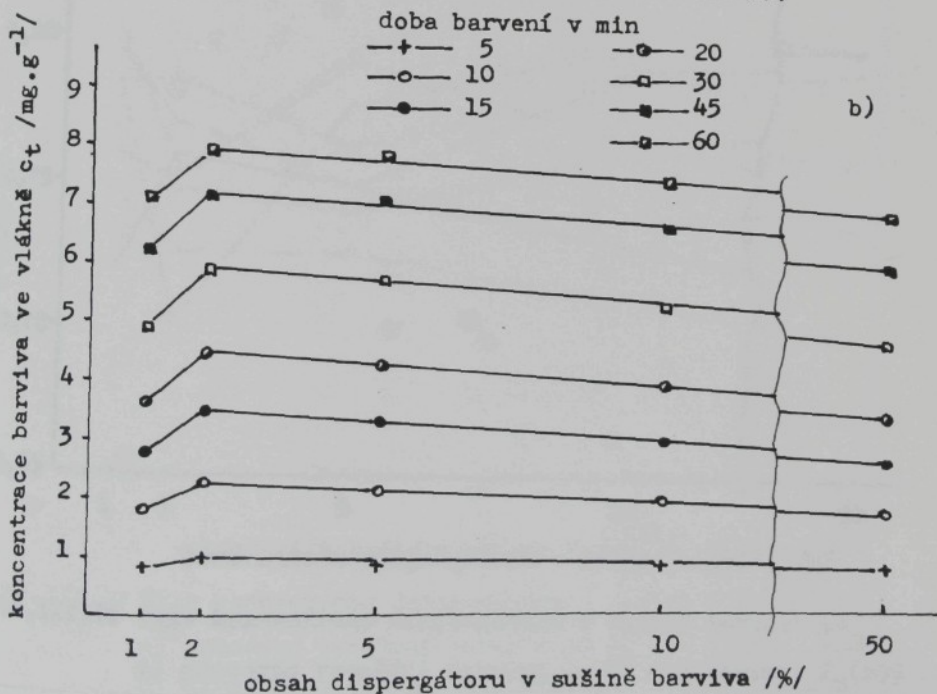
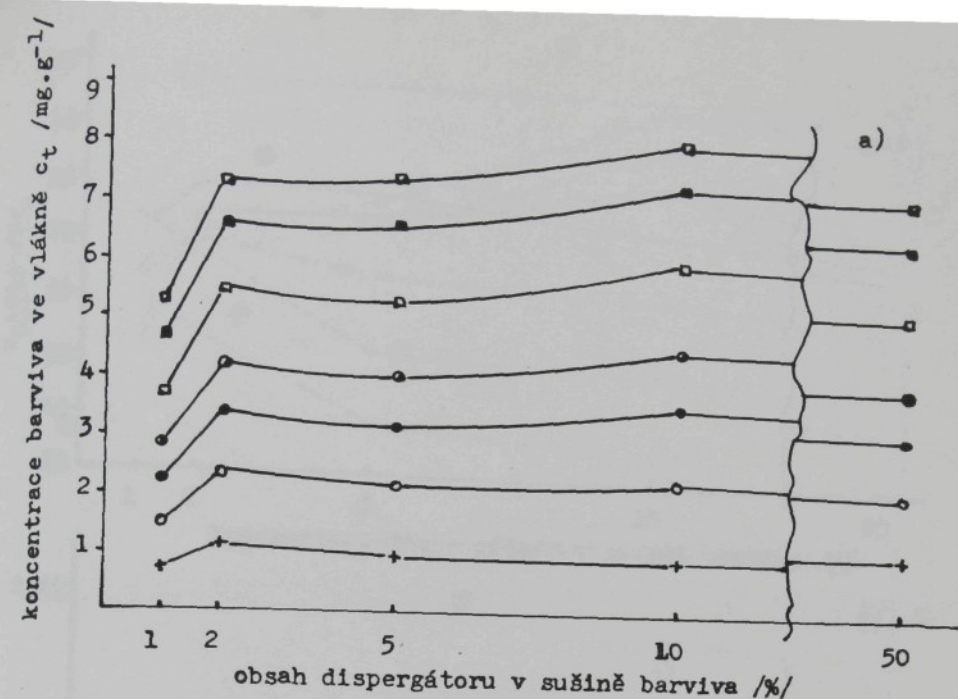
a) 70% etylesteru k.akrylové a 30% sodné soli k.akryl.
 b) 70% etylesteru k.akrylové a 30% k.akrylové



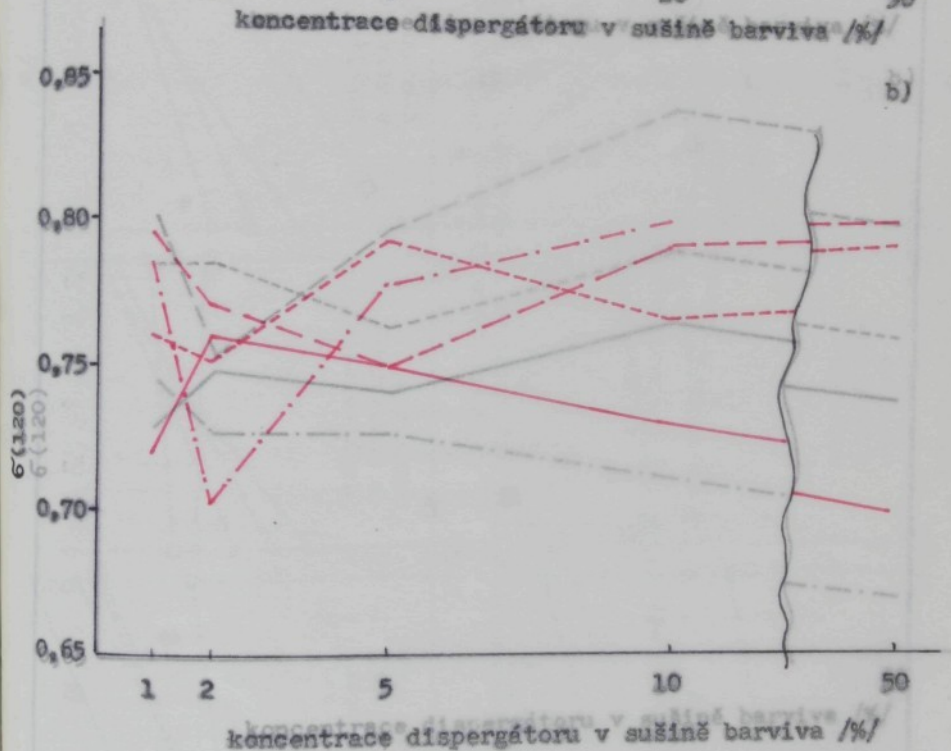
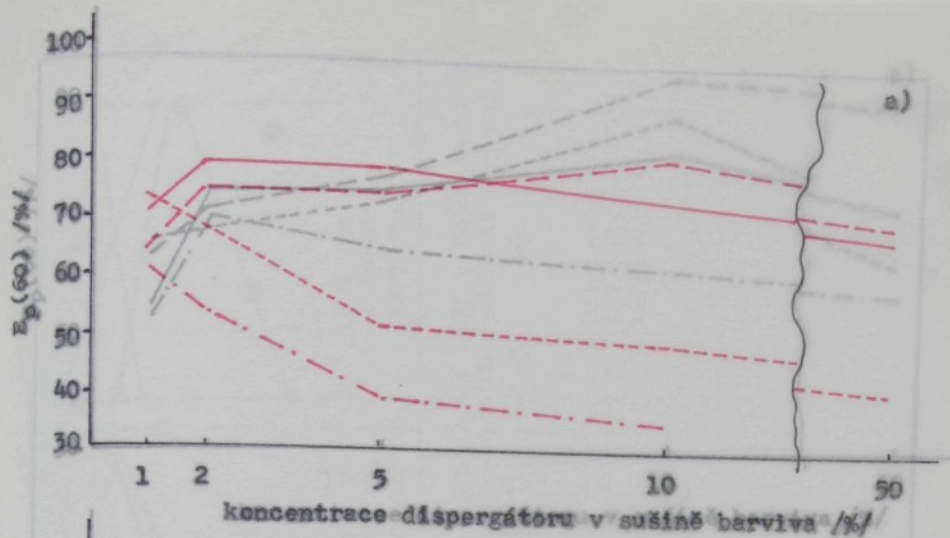
Obr. III.24 Vliv obsahu polymerního dispergátoru na dosaženou koncentraci barviva ve vlákně c_t v časech $t=5, 10, 15, 20, 30, 45, 60$ minut

a) 90% butylesteru k. akrylové a 10% sodné soli k. akryl.

b) 90% butylesteru k. akrylové a 10% k. akrylové



Obr. III.25 Vliv obsahu polymerního dispergátoru na dosaženou koncentraci barviva ve vláknech v časech $t=5, 10, 15, 20, 30, 45, 60$ minut
 a) 90% etylesteru k. akrylové a 10% sodné soli k. akryl.
 b) 90% etylesteru k. akrylové a 10% k. akrylové



Obr. III.26 Vliv koncentrace dispergátoru v sušině barviva na

a) procento vytažení barviva po 60 min barvení $E_p(60)$

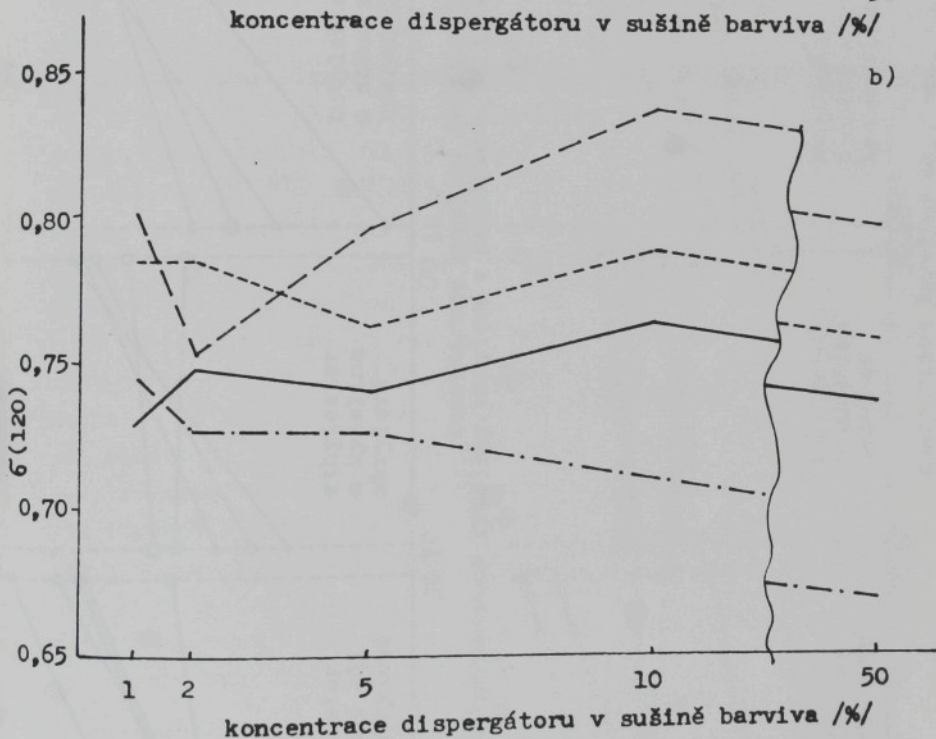
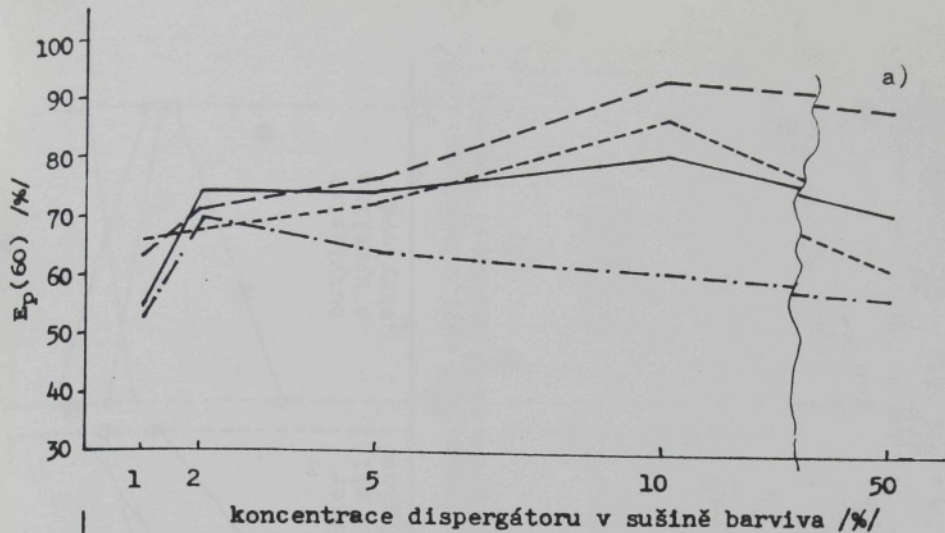
b) míru celkové rychlosti barvení v int. 0-120 min $G(120)$

— stylester k. akrylové + 10% kyseliny akrylové

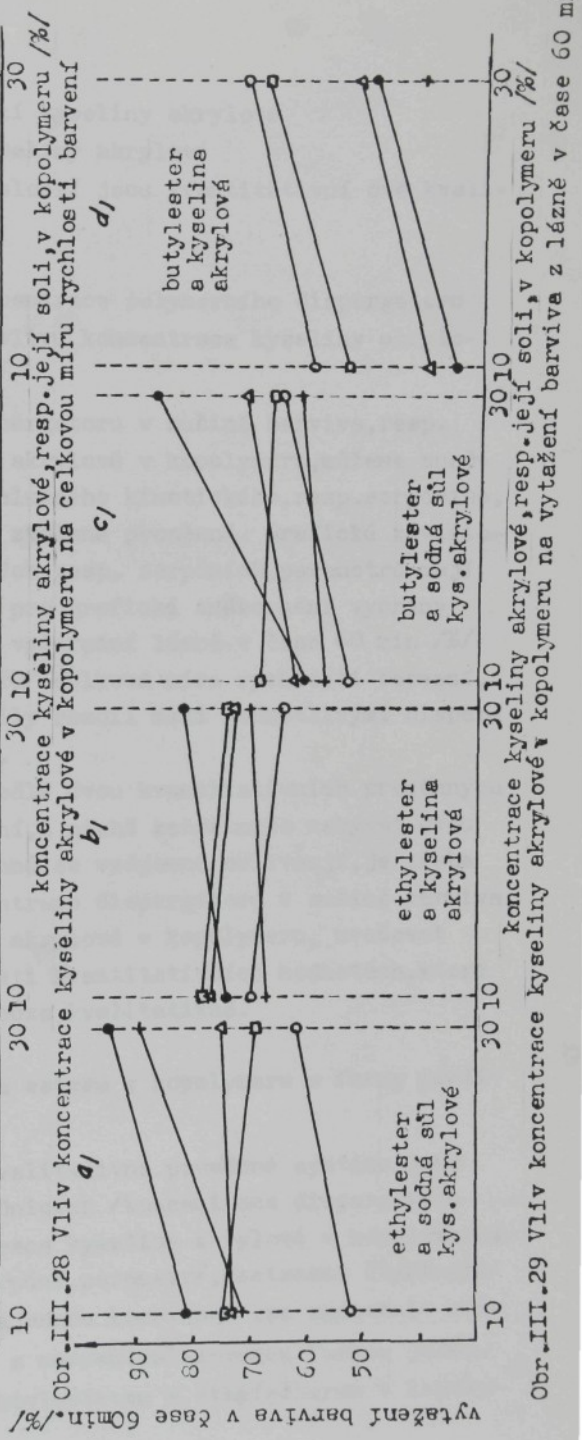
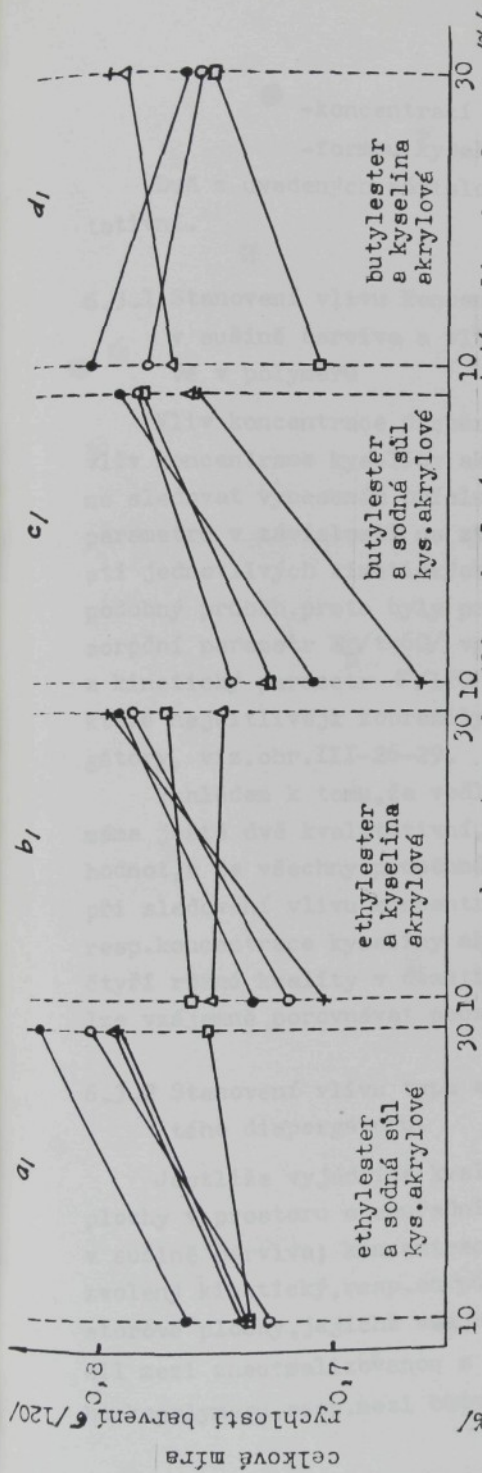
— stylester k. akrylové + 30% kyseliny akrylové

— butylester k. akrylové + 10% kyseliny akrylové

— butylester k. akrylové + 30% kyseliny akrylové



Obr. III.27 Vliv koncentrace dispergátoru v sušíně barviva na
 a) procento vytažení barviva po 60 min barvení $E_p(60)$
 b) míru celkové rychlosti barvení v int.0-120 min $G(120)$
 — etylester k.akrylové + 10% sodné soli k.akrylové
 --- etylester k.akrylové + 30% sodné soli k.akrylové
 -.-.- butylester k.akrylové + 10% sodné soli k.akrylové
 butylester k.akrylové + 30% sodné soli k.akrylové



-koncentrací kyseliny akrylové

-formou kyseliny akrylové

Dvě z uvedených závislostí jsou kvantitativní dvě kvalitativní.

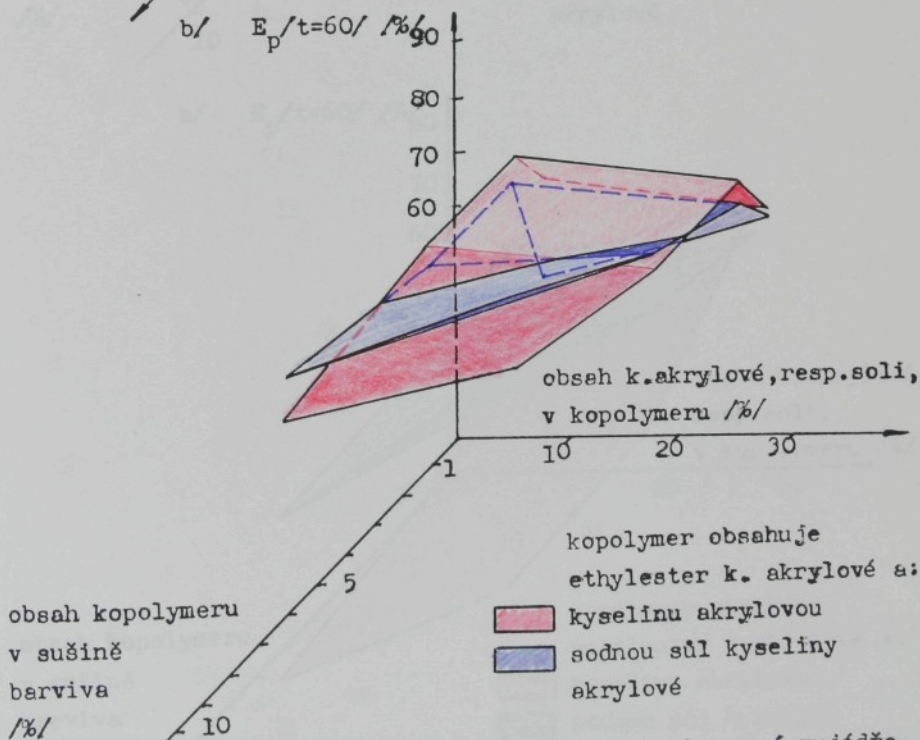
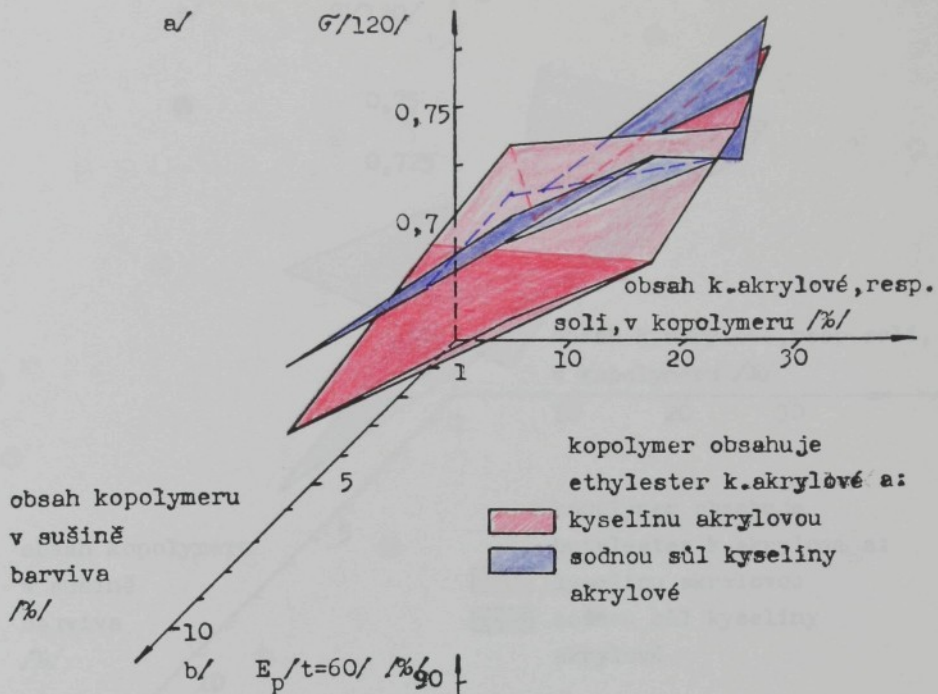
6.3.1 Stanovení vlivu koncentrace polymerního dispergátoru v sušině barviva a vlivu koncentrace kyseliny akrylové v polymeru

Vliv koncentrace dispergátoru v sušině barviva, resp. vliv koncentrace kyseliny akrylové v kopolymeru, můžeme snadno sledovat vynesemím příslušného kinetického, resp. sorpčního, parametru v závislosti na zvolené proměnné. Grafické závislosti jednotlivých kinetických, resp. sorpčních, parametrů mají podobný průběh, proto byly pro grafické znázornění vybrány sorpční parametr $E_p/t=60/$ vyčerpání lázně v čase 60 min /%/ a kinetický parametr $G/120/$ celková míra rychlosti barvení, které nejcitlivěji zobrazily rozdíl mezi jednotlivými dispergátory, viz. obr. III-26-29.

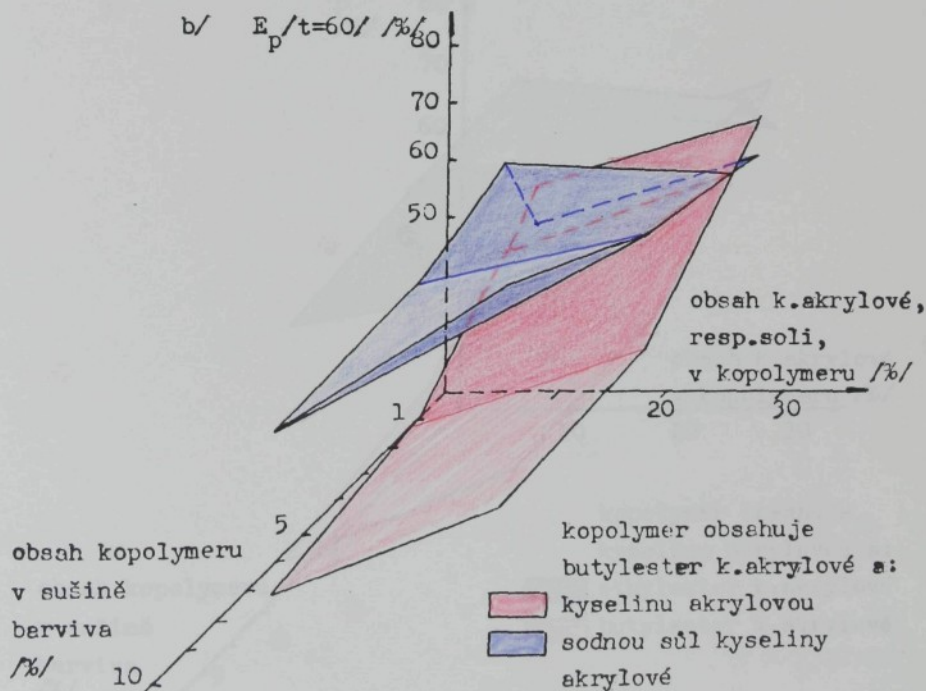
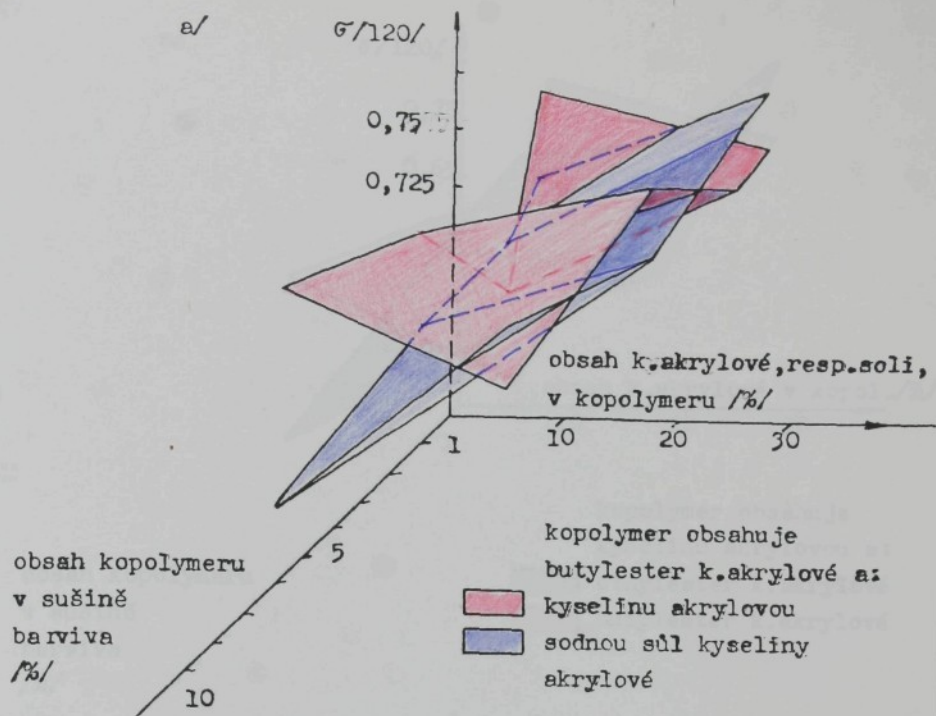
Vzhledem k tomu, že vedle dvou kvantitativních proměnných máme ještě dvě kvalitativní, z nichž každá může nabývat dvou hodnot, a že všechny proměnné se vzájemně ovlivňují, je třeba při sledování vlivu koncentrace dispergátoru v sušině barviva, resp. koncentrace kyseliny akrylové v kopolymeru, uvažovat čtyři různé kvality v deseti kvantitativních hodnotách, které lze vzájemně porovnávat pouze kvalitativně.

6.3.2 Stanovení vlivu typu esteru v kopolymeru a formy použitého dispergátoru.

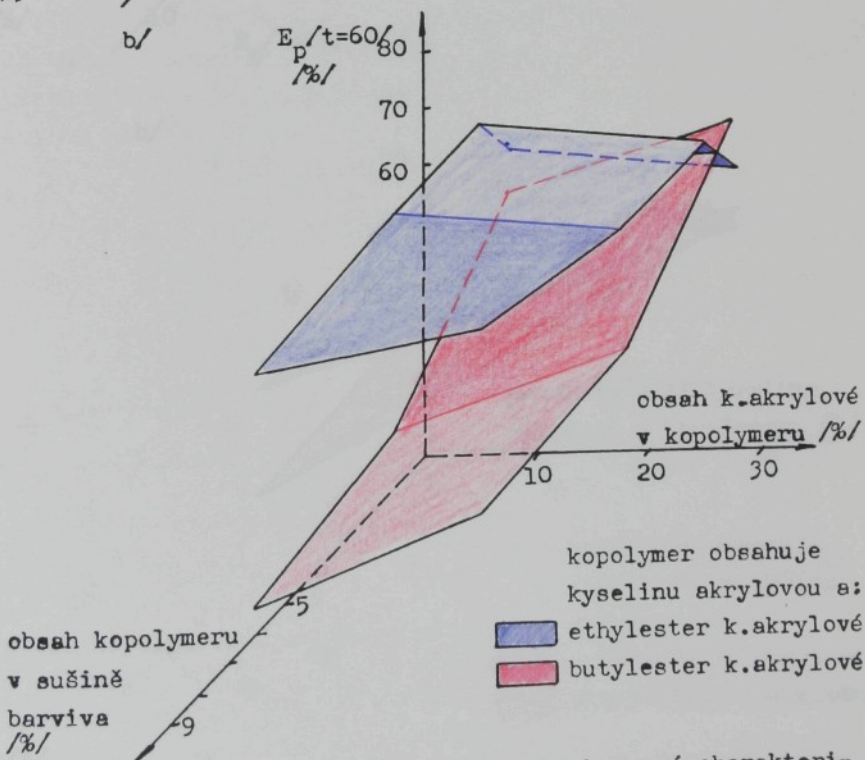
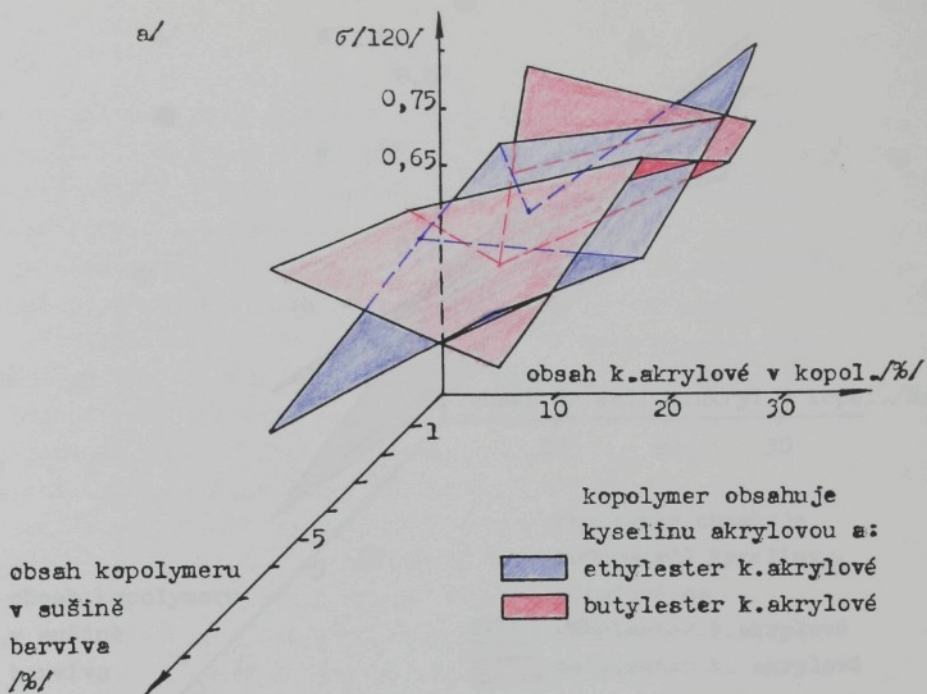
Jestliže vyjádříme kvalitativní proměnné systému jako plochy v prostoru o souřadnicích /koncentrace dispergátoru v sušině barviva; koncentrace kyseliny akrylové v kopolymeru; zvolený kinetický, resp. sorpční, parametr/, dostaneme čtyři prostorové plochy, jejichž vzájemnou kombinací lze znázornit rozdíl mezi zneutralizovanou a nezneutralizovanou formou jednoho kopolymeru, resp. mezi butylesterem a ethylesterem v kopoly-



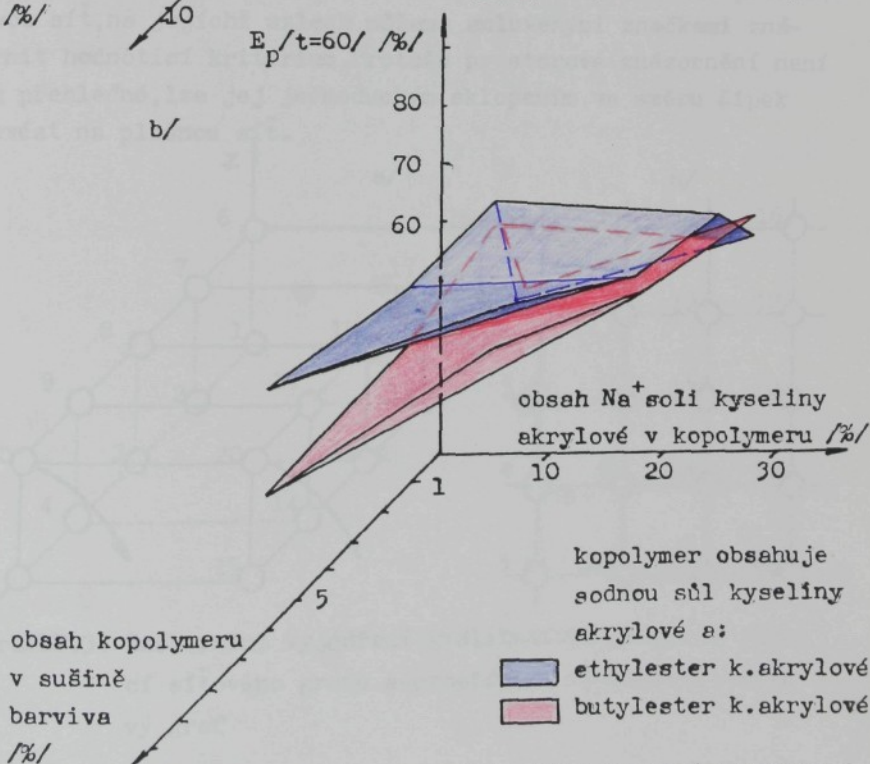
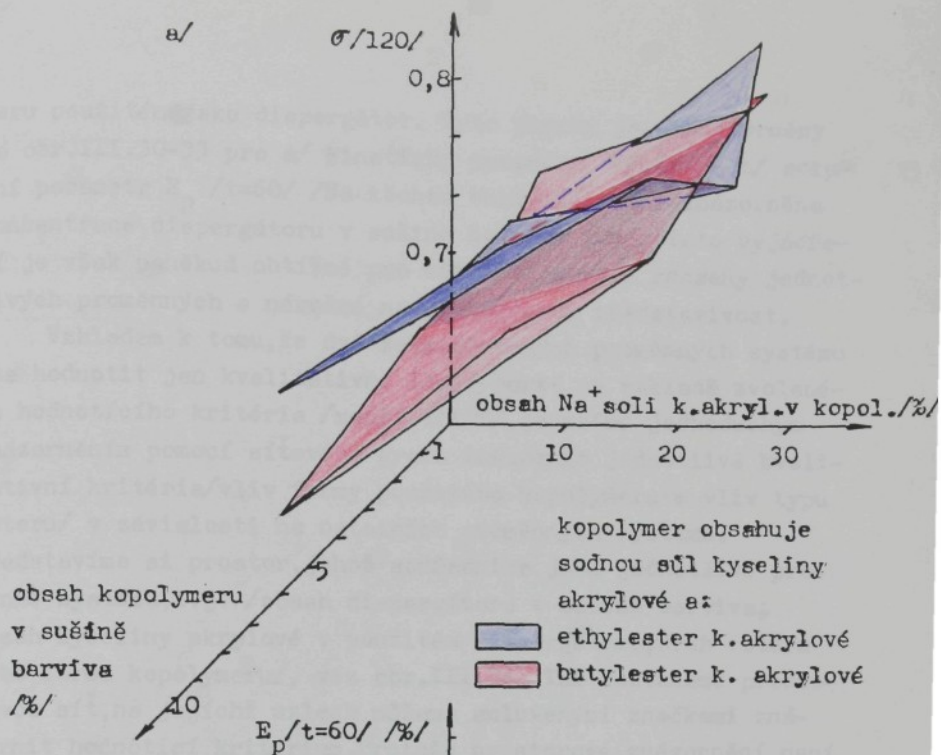
Obr.III.30 Vliv formy kopolymeru na a/kinetiku barvení, vyjádřenou mírou celkové rychl.barvení $\sigma/120/$; b/sorpční chování, dané vytažením barviva při $t=60\text{min}$ $E_p/t=60/$



Obr.III.31 Vliv formy kopolymeru na a/kinetiku barvení, vyjádřenou mírou celkové rychlosti barvení $\sigma/120/$; b/sorpční chování, dané vytažením barviva při $t=60\text{min}$ $E_p/t=60/$



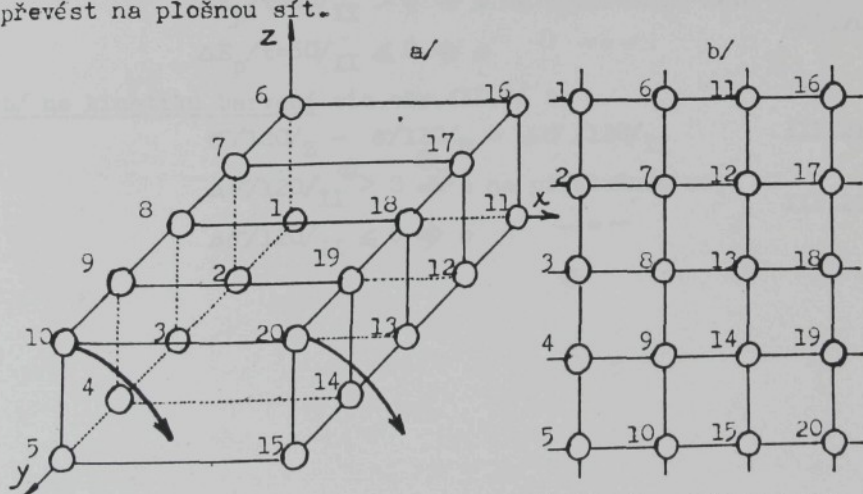
Obr.III.32 Vliv typu esteru na a/ kinetiku barvení charakteri-
zovanou mírou celkové rychl.barvení $\sigma/120/$; b/ sorp-
ční chování dané vytažením barviva při $t=60\text{min}$ $E_p/t=60/$



Obr. III.33 Vliv typu esteru na a/kinetiku barvení, charakteri-
zovanou mírou celkové rychlosti barvení $\sigma/120/$; b/sorp-
ční chování dané vytažením barviva při $t=60\text{min}$ $E_p/t=60$

meru použitým jako dispergátor. Tyto plochy jsou znázorněny na obr.III.30-33 pro a/ kinetický parametr $\bar{t}/120/$ a b/ sorpční parametr $E_p/t=60/$ /Na těchto obrázcích není znázorněna koncentrace dispergátoru v sušině barviva 50%/. Toto vyjádření je však poněkud obtížné pro větší sledované rozsahy jednotlivých proměnných a náročné na prostorovou představivost.

Vzhledem k tomu, že dvě ze sledovaných proměnných systému lze hodnotit jen kvalitativně lepší-horší na základě zvoleného hodnotícího kritéria /menší-větší/, je možné jednoduchým znázorněním pomocí síťového grafu znázornit jednotlivá kvalitativní kritéria/vliv formy použitého kopolymeru a vliv typu esteru/ v závislosti na ostatních proměnných systému. Představíme si prostor, jehož souřadnice jsou jednotlivé proměnné systému, t.j. /obsah dispergátoru v sušině barviva; obsah kyseliny akrylové v použitém dispergátoru; druh esteru nebo forma kopolymeru/, viz obr.III.34. Tak dostaneme prostorovou síť, na jejíchž uzlech můžeme smluvenými značkami znázornit hodnotící kritérium. Protože prostorové znázornění není tak přehledné, lze jej jednoduchým sklopením ve směru šipek převést na plošnou síť.



Obr.III.34 Znázornění vyjádření kvalitativní proměnné pomocí síťového grafu a-prostorové vyjádření, b-síťový graf

Pro náš případ bylo použito pro vyjádření vlivu kvalitativních proměnných na sorpční chování parametrů $E_p/t=60/$ a na posouzení jejich vlivu na kinetiku barvení bylo použito parametrů $\sigma/120/$, resp. jejich rozdílů.

Pro posouzení vlivu typu použitého esteru v dispergátoru;

a/ na sorpční chování viz. obr. III.35 a

$$E_p/t=60/_{EA} - E_p/t=60/_{BA} = \Delta E_p/t=60/_{I} \quad \text{III.15}$$

$$\Delta E_p/t=60/_{I} > 0 \Rightarrow \bullet \text{ na příslušném uzlu}$$

$$\Delta E_p/t=60/_{I} \leq 0 \Rightarrow \circ \quad \text{---} \quad \text{III.16}$$

b/ na kinetiku barvení viz. obr. III.35 b

$$\sigma/120/_{EA} - \sigma/120/_{BA} = \Delta \sigma/120/_{I} \quad \text{III.17}$$

$$\Delta \sigma/120/_{I} > 0 \Rightarrow \bullet \text{ na příslušném uzlu}$$

$$\Delta \sigma/120/_{I} \leq 0 \Rightarrow \circ \text{ na příslušném uzlu} \quad \text{III.18}$$

Pro posouzení vlivu formy použitého dispergátoru;

a/ na sorpční chování viz. obr. III.36 a

$$E_p/t=60/_{Z} - E_p/t=60/_{N} = \Delta E_p/t=60/_{II} \quad \text{III.19}$$

$$\Delta E_p/t=60/_{II} > 0 \Rightarrow \bullet \text{ na příslušném uzlu} \quad \text{III.20}$$

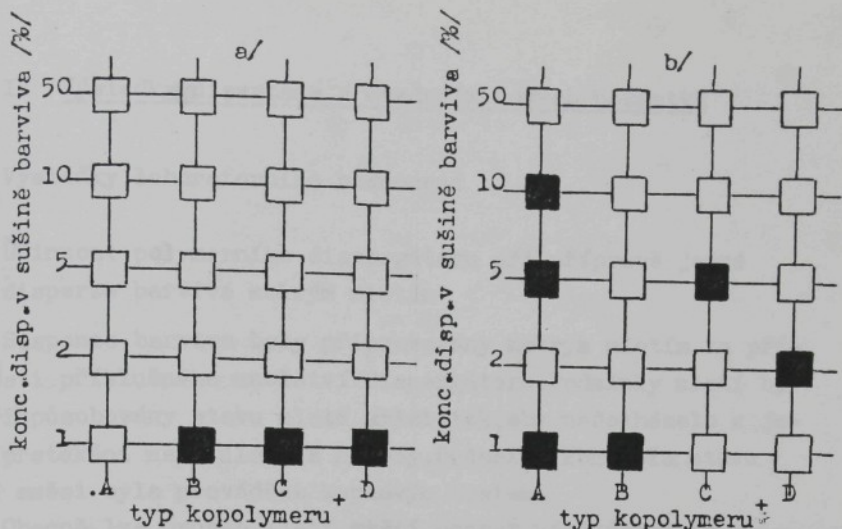
$$\Delta E_p/t=60/_{II} \leq 0 \Rightarrow \circ \quad \text{---}$$

b/ na kinetiku barvení viz. obr. III.36 b

$$\sigma/120/_{Z} - \sigma/120/_{N} = \Delta \sigma/120/_{II} \quad \text{III.21}$$

$$\Delta \sigma/120/_{II} > 0 \Rightarrow \bullet \text{ na příslušném uzlu} \quad \text{III.22}$$

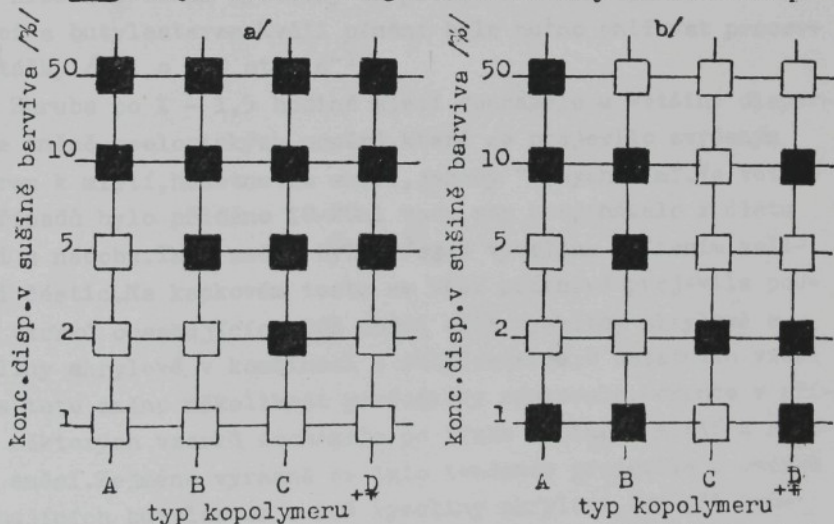
$$\Delta \sigma/120/_{II} \leq 0 \Rightarrow \circ \quad \text{---}$$



Obr. III.35 Znáznornění vlivu typu esteru na a/ vyčerpání barviva z lázně v čase 60 min. $E_p/t=60/120$ /%, b/ celkovou míru rychlosti barvení /120/

++ ethylester, resp. butylester, v kombinaci s A 10% KA, B 10% sodné soli KA, C 30% KA, D 30% sodné soli KA

Black butylester dosahuje vyšší hodnoty sledovaného parametru



Obr. III.36 Znáznornění vlivu formy kopolymeru na a/ vyčerpání barviva z lázně v čase 60 min. $E_p/t=60/120$ /%, b/ celkovou míru rychlosti barvení /120/

++ KA, resp. její sodná sůl, o koncentraci A, C 10%, B, D 30%; v kombinaci s A, B ethylesterem, C, D butylesterem

Black sodná sůl KA dosahuje vyšší sledované hodnoty

Část IV Výsledky disertace s uvedením nových poznatků

7 Výsledky laboratorního hodnocení

7.1 Účinnost polymerního dispergátoru při přípravě jemné disperze barviva mokrým mletím

Suspenze barviva byly připravovány mokrým mletím za přítomností příslušného množství dispergátoru. Podmínky mletí byly přizpůsobovány stavu mleté směsi tak, aby nedocházelo k jejímu přetékání nebo úletu z nádoby. Průběžná kontrola stavu mleté směsi byla prováděna kapkovým testem.

Obecně lze průběh mletí směsí popsat následovně. Po přidání mlecích tělísek a zvýšení otáček na pracovní hodnotu /cca 2000–2500 ot.min⁻¹/ se projevila u směsí tendence k pěnění, a to zejména u srovnávacího vzorku a u vzorků obsahujících 30% sodné soli kyseliny akrylové. Tato tendence slábla u vzorků s nižším obsahem kyseliny akrylové ve formě emulze a v kombinaci s butylesterem. Kvůli pěnění bylo nutno snižovat pracovní otáčky /asi o 500 ot.min⁻¹/.

Zhruba po 1 – 1,5 hodině mletí docházelo u většiny disperzí ke změně reologických poměrů, které se projevilo zvýšeným odporem k mletí, houstnutím směsi, jakoby "vysycháním". Ve většině případů bylo přidáno 10–20 ml vody, aby nedocházelo k úletu směsi z nádoby. Tato změna byla zřejmě vyvolána snížením velikosti částic. Na kapkovém testu se však příznivě projevila pouze u vzorků obsahujících 30% sodné soli kyseliny akrylové a kyseliny akrylové v kombinaci s ethylesterem. U ostatních vzorků se tato změna několikrát periodicky opakovala. Dokonce v případě některých vzorků docházelo po třech hodinách mletí k hrubnutí směsí. Zejména výrazně se tato tendence projevila u vzorků obsahujících butylester s 10% kyseliny akrylové, kde při koncentraci 50% dispergátoru v sušině barviva došlo ke vzniku kulovitých útvarů o průměru několika mm. Tato disperze pak nemohla být dále zpracovávána.

Na základě průběhu mletí a hodnocení kapkovým testem byly vybrány vzorky č. 13, 14, 18, 19, 33 a 34, které pak byly dále

porovnávány s klasicky upraveným vzorkem č.41. Vybrané vzorky obsahují vesměs 5 nebo 10% polymerního dispergátoru o složení 30% sodné soli kyseliny akrylové v kombinaci s ethyl, resp. butylesterem a 30% kyseliny akrylové s ethylesterem. Tyto vzorky měly oproti klasickému vzorku menší tendenci k pění, takže jejich mletí trvalo při cca 1500-2000 ot.min⁻¹ 1,5-3 hodiny. Klasický vzorek byl mlet 5 hodin při 1000-1500 ot.min⁻¹.

Obecně lze říci, že nejlepších výsledků při mletí bylo dosaženo s kopolymery, u nichž lze předpokládat vyšší hydrofilnost, t.j. obsahující ethylester v kombinaci s 30% kyseliny akrylové, resp. její sodné soli. Ze vzorků obsahujících butylester mohly být na základě kapkového testu vybrány pouze vzorky 33 a 34, u nichž vliv hydrofóbního esteru byl částečně vykompenzován sodnou solí kyseliny akrylové.

7.2 Vliv polymerního dispergátoru na kinetiku barvení upraveného disperzního barviva a jeho sorpční chování

Vliv polymerního dispergátoru na průběh barvení se může uplatňovat dvěma způsoby:

- různou koncentrací dispergátoru v sušině barviva
- různým poměrem hydrofilní a hydrofobní části dispergátoru, který může být realizován: různou délkou esterového řetězce
různým obsahem kyseliny akrylové
různou formou kopolymeru/emulze,
vysokomolekulární roztok/

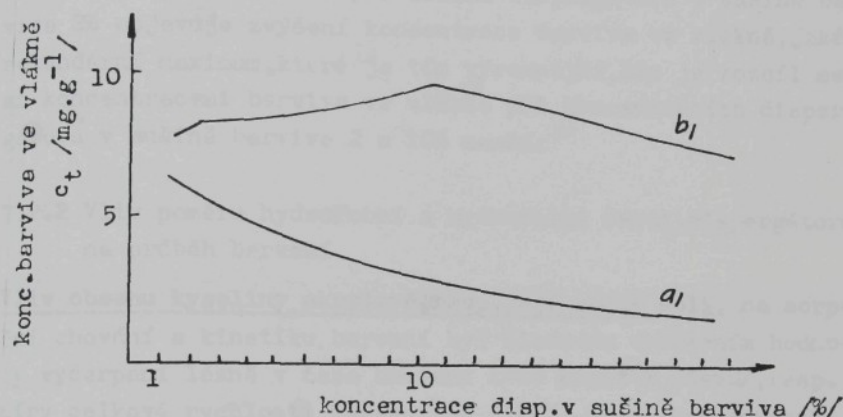
Tyto čtyři proměnné systému mohou ovlivnit jak kinetické tak sorpční chování barviva.

7.2.1 Vliv koncentrace dispergátoru v sušině barviva

Koncentrace barviva ve vláknech c_t pro různé časy barvení vynesené v závislosti na koncentraci dispergátoru v sušině barviva vykazovaly ve sledovaném rozsahu koncentrací dispergátorů dva různé typy chování/obr.IV.1./.

Typ a- v celém sledovaném rozsahu koncentrací dispergátorů v sušině barviva klesá koncentrace barviva ve vláknech pro

jednotlivé časy barvení s rostoucím obsahem dispergátoru v sušíně barviva. Tento typ chování byl zjištěn při použití kopolymerů obsahujících butylester kyseliny akrylové a kyselinu akrylovou ve formě emulze. Hodnoty koncentrace barviva ve vlák-
 -



Obr. IV.1 Znáznornění různých typů závislostí koncentrace barviva ve vláknech c_t versus koncentrace dispergátoru v sušíně barviva. /Popis v textu/

ně byly výrazně nižší než v ostatních případech, které vykazovaly závislost koncentrace barviva ve vláknech na koncentraci dispergátoru typu b.

Typ b se vyznačuje tím, že ve sledovaném rozsahu koncentrace dispergátoru v sušíně barviva bylo nalezeno maximum koncentrace barviva ve vláknech. Poloha tohoto maxima vykazuje vazbu na poměr hydrofobní a hydrofilní složky dispergátoru.

Při použití kopolymerů obsahujících 90% ethylesteru k. akrylové a 10% kyseliny akrylové a 90% butylesteru a 10% sodné soli kyseliny akrylové bylo toto maximum posunuto na dolní okraj sledovaného rozsahu koncentrací dispergátorů /2%/. Hodnoty zjištěné koncentrace barviva ve vláknech byly vyšší než u typu a.

Ve všech ostatních případech, kde bylo použito kopolymerů obsahujících 30% kyseliny akrylové, resp. její sodné soli, a v případě 90% ethylesteru k. akrylové a 10% sodné soli k. akrylové

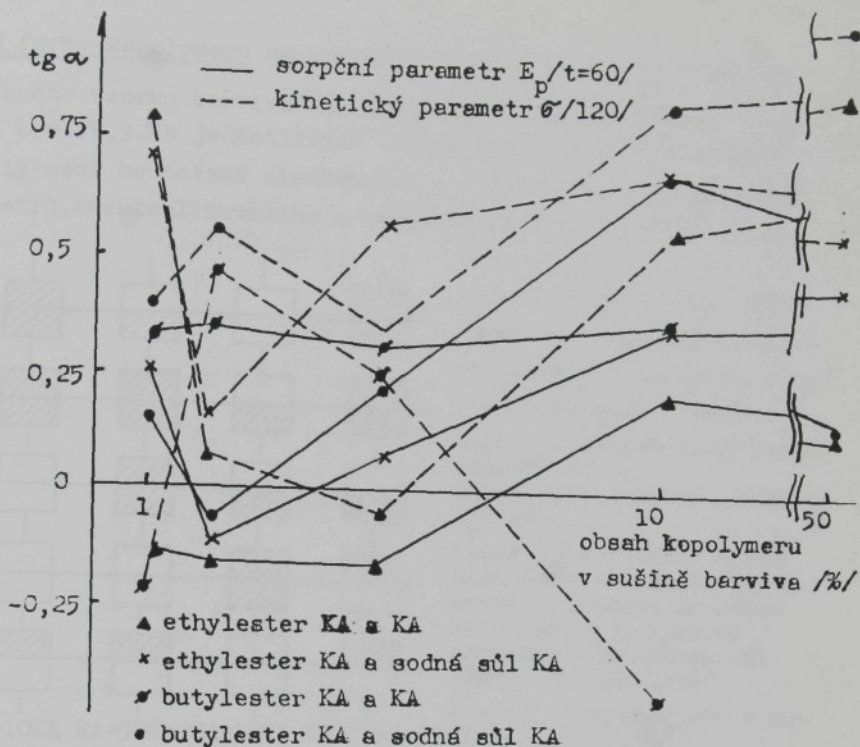
bylo zjištěno maximum koncentrace barviva ve vlákně při 10% dispergátoru v sušině barviva. Hodnoty sorpce zjištěné v těchto maximech jsou vesměs porovnatelné s hodnotou koncentrace barviva ve vlákně dosaženou při použití srovnávacího vzorku. I v těchto případech se při obsahu dispergátoru v sušině barviva 2% objevuje zvýšení koncentrace barviva ve vlákně, jakési sekundární maximum, které je tím výraznější, čím je rozdíl mezi koncentracemi barviva ve vlákně při koncentracích dispergátoru v sušině barviva 2 a 10% menší.

7.2.2 Vliv poměru hydrofobní a hydrofilní části dispergátoru na průběh barvení

Vliv obsahu kyseliny akrylové, resp. její sodné soli, na sorpční chování a kinetiku barvení byl sledován vynesáním hodnoty vyčerpání lázně v čase barvení $t=60$ minut $E_p/t=60$ /, resp. míry celkové rychlosti barvení $G/120$ /, proti koncentraci kyseliny akrylové nebo její soli v sušině použitého dispergátoru. Protože jsou k dispozici pouze dva body této závislosti dostali jsme čtyři soustavy přímek pro různé typy esteru a různou formu kopolymeru podle toho, zda obsahoval k, akrylovou nebo její sodnou sůl./viz. obr. III.28-29/

Sílu vlivu obsahu kyseliny akrylové, resp. její soli, je možné jednoduše charakterizovat směrnici těchto přímek, resp. vynesáním hodnoty $tg \alpha$ proti koncentraci dispergátoru v sušině barviva /Obr. IV.2 /. Je-li $tg \alpha > 0$, pak mezi zvoleným sorpčním, resp. kinetickým parametrem a obsahem kyseliny akrylové nebo její soli v kopolymeru platí přímá úměra, je-li $tg \alpha < 0$, platí úměra nepřímá. Čím je $|tg \alpha|$ větší, tím je závislost parametru na obsahu kyseliny akrylové nebo její soli při dané koncentraci dispergátoru v sušině barviva citlivější.

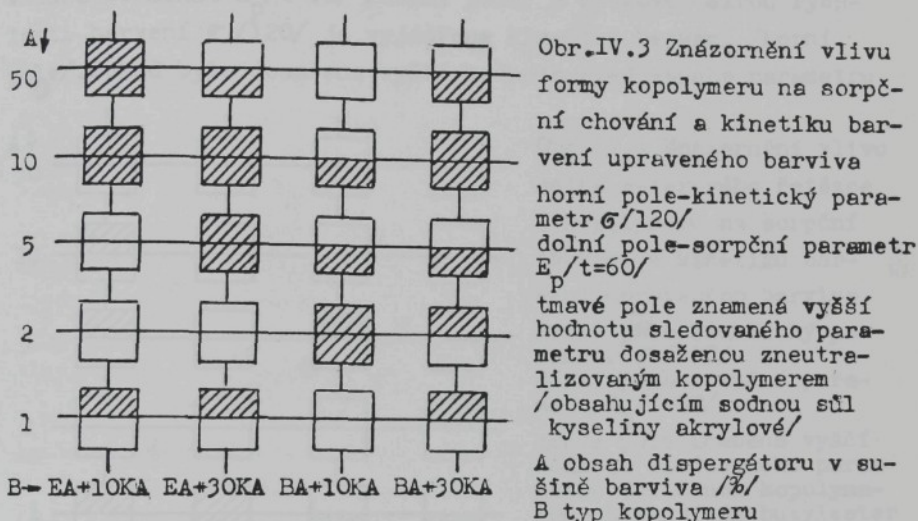
Ze vzniklých závislostí je vidět, že ve většině případů kinetické i sorpční parametry nabývají větších hodnot u dispergátorů obsahujících 30% kyseliny akrylové nebo její soli. U sorpčních parametrů se vliv kyseliny akrylové nebo její soli nejvýrazněji projevil při koncentraci dispergátoru v sušině barviva 10%. Vyjímku tvoří vzorky obsahující sodnou sůl



Obr. IV.2 Znáznornění vlivu koncentrace kyseliny akrylové, resp. její soli, v kopolymeru na sorpční chování a kinetiku barvení upraveného barviva v závislosti na koncentraci kopolymeru v sušině barviva pro různé typy kopolymeru /vysvětlení v textu str. 101/

kyseliny akrylové a ethylester k. akrylové, u nichž roste vliv koncentrace soli kyseliny akrylové v polymeru na sorpční chování v celém sledovaném rozsahu koncentrací dispergátoru v sušině barviva. Průběh závislostí kinetiky barvení na obsahu kyseliny akrylové nebo její soli je velmi různý podle typu kopolymeru a jen těžko lze činit obecné závěry. Ke shodě v průběhu sledovaných kinetických a sorpčních závislostí došlo pouze v rozmezí 5-10% polymerního dispergátoru v sušině barviva u všech typů kopolymerů s výjimkou butylesteru v kombinaci s kyselinou akrylovou.

Vliv formy kopolymeru na sorpční chování a kinetiku barvení upraveného vzorku barviva je zřetelně vidět ze síťového grafu na obr.IV.3. Na jednotlivých uzlech grafu jsou znázorněny rozdíly mezi hodnotami sledovaných sorpčních, resp. kinetických parametrů, zneutralizovaného a nezneutralizovaného kopolymeru.

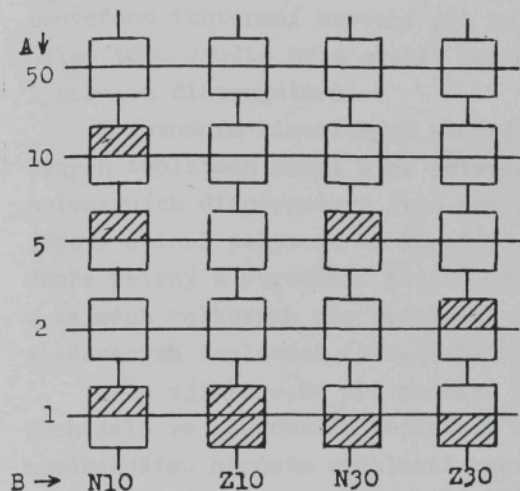


Kinetika barvení je vyjádřena celkovou měrou rychlosti barvení $\sigma/120/$ /na obr.IV.3 horní pole/. Sorpční chování je dané vytažením barviva v čase 60 minut $E_p/t=60/$ /na obr.IV.3 dolní pole/. Zneutralizovaná forma kopolymeru obsahuje sodnou sůl kyseliny akrylové a jde vlastně o vysokomolekulární roztok kopolymeru na rozdíl od nezneutralizované emulzní formy obsahující kyselinu akrylovou. Pokud sledovaný parametr dosáhl vyšší hodnoty při použití zneutralizované formy je příslušné pole na obr.IV.3 vyšrafováno.

Kopolymer ve formě vysokomolekulárního roztoku napomáhal lepšímu využití barviva zvláště při vyšších koncentracích dispergátorů v sušině barviva.

Vliv formy na kinetiku barvení nelze tak jednoznačně charakterizovat. Zneutralizovaná forma má vliv na zvýšení celkové míry rychlosti barvení $\sigma/120/$ zejména u těch kopolymerů, kde je vyšší obsah sodné soli kyseliny akrylové, a u kopolymerů

Vliv délky esterového řetězce v kopolymeru na sorpční chování a kinetiku barvení upraveného vzorku barviva lze, stejně jako při sledování vlivu formy použitého kopolymeru, znázornit dobře pomocí síťového diagramu obr. IV.4. Stejně jako v předchozím případě je sorpční chování vyjádřeno vyčerpáním lázně v čase 60 minut $E_p/t=60/$ /dolní pole/ a celkovou mírou rychlosti barvení $\sigma/120/$ je vyjádřena kinetika barvení /horní pole/. Pokud byla dosažena vyšší hodnota sledovaného parametru



Obr. IV.4 Znázornění vlivu délky esterového řetězce v kopolymeru na sorpční chování a kinetiku barvení upraveného barviva
horní pole-kinetický parametr $\sigma/120/$
dolní pole-sorpční parametr $E_p/t=60/$
tmavé pole znamená vyšší hodnotu sledovaného parametru dosaženou kopolymerem obsahujícím butylester
A obsah dispergátoru v sušině barviva
B typ kopolymeru

za použití kopolymeru obsahujícího butylester je příslušné pole vyšrafováno.

Lze říci, že ve většině případů vyšších sorpčních parametrů bylo dosaženo při použití kopolymeru obsahujícího ethylester. Pouze v případě velmi nízké koncentrace dispergátoru v sušině barviva 1%, byla zjištěna vyšší hodnota využití barviva u vzorků obsahujících kopolymer s butylesterem v kombinaci se sodnou solí kyseliny akrylové nebo 30% kyseliny akrylové.

Pokud jde o vliv typu esteru na kinetiku barvení nelze uvést žádné obecné pravidlo nebo závislost. Ve většině případů bylo dosaženo vyšších hodnot celkové míry rychlosti barvení při použití ethylesteru. Pouze v kombinaci s 10% kyseliny akrylové bylo dosaženo vyšších hodnot celkové míry rychlosti bar-

vení při použití kopolymeru obsahujícího butylester.

7.3 Vliv teploty na průběh barvení

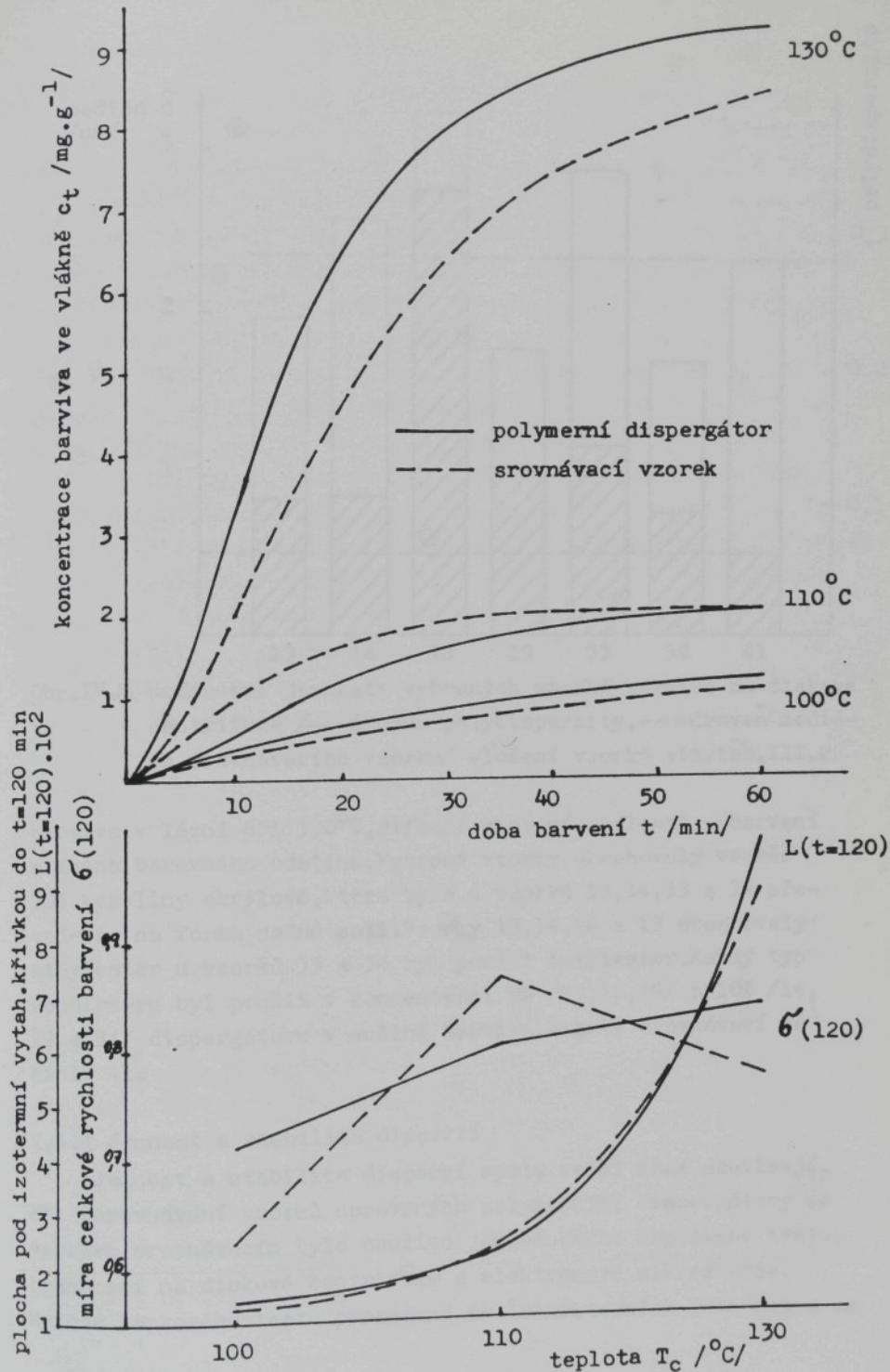
Pro zjišťování vlivu teploty na průběh barvení za použití polymerního dispergátoru byl vybrán vzorek č.14, obsahující kopolymer 70% ethylesteru k. akrylové a 30% sodné soli k. akrylové, protože u něj bylo dosaženo nejvyšší hodnoty využití barviva. S tímto vzorkem a vzorkem č.41, srovnávacím, bylo provedeno izotermní barvení při teplotách 100, 110 a 130°C. Cílem této studie bylo ověřit možné plastifikační účinky polymerních dispergátorů.

Porovnáním kinetických studií obou vzorků barviv při uvedených teplotách nebyl sice potvrzen plastifikační účinek polymerních dispergátorů /viz. obr. IV.5/, ale byl zjištěn zajímavý účinek polymeru na kinetiku barvení. Tento účinek je dobře patrný z porovnání ploch pod vytahovacími křivkami a zejména celkových měr rychlosti barvení obou vzorků při sledovaných teplotách /obr. IV.5 dole/

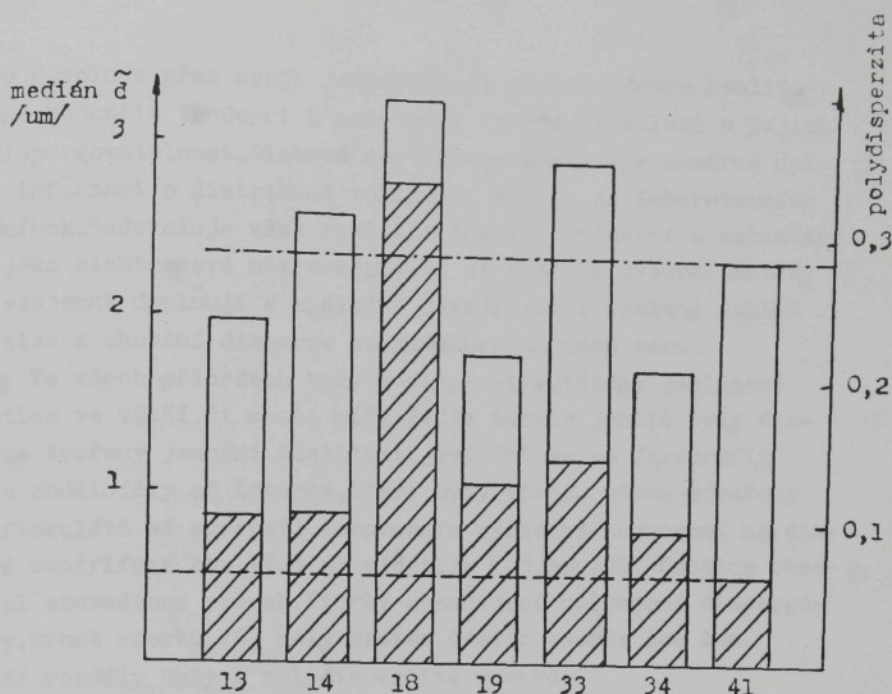
Bylo zjištěno, že při použití polymerního dispergátoru docházelo ve sledovaném teplotním rozsahu k pozvolnějšimu, rovnoměrnějšimu nárůstu rychlosti barvení než u vzorku srovnávacího. To je zajímavé zejména při 110°C, kritické teplotě z hlediska možného vzniku neegalit při barvení, kdy celková míra rychlosti barvení klasickým vzorkem výrazně převýšila hodnotu dosaženou při použití polymerního dispergátoru. Toto chování polymerního dispergátoru by mohlo mít příznivý účinek na egalitu vybarvení.

7.4 Srovnání vlastností barviv upravených polymerními dispergátory s klasickým barvivem

Na základě zjištěných hodnot využití barviva z lázně a provedených kapkových testů bylo vybráno šest vzorků barviv, které se na základě těchto výběrových kritérií jeví jako srovnatelné se vzorkem upraveným klasickými dispergátory. Při srovnávání byla hodnocena: jemnost a stabilita disperzí, kinetika barvení a procento využití barviva, rozpustnost



Obr. IV. 5 Vliv teploty na barvení Ostacetovou brilantní červení E-LB upravenou polymerním a klasickým dispergátorem



Obr. IV.6 Hodnocení jemnosti vybraných vzorků barviva na diskové centrifuze /---úroveň polydisperzity, ---úroveň mediánu srovnávacího vzorku/ složení vzorků viz. tab. III.2

barviva v lázni při 130°C, difúzní chování, stálosti vybarvení a změna barevného odstínu. Vybrané vzorky obsahovaly vešměs 30% kyseliny akrylové, která byla u vzorků 13, 14, 33 a 34 převedena na formu sodné soli. Vzorky 13, 14, 18 a 19 obsahovaly ethylester u vzorků 33 a 34 byl použit butylester. Každý typ kopolymeru byl použit v koncentraci 5% /13, 18, 19/ a 10% /14, 19 a 34/ dispergátoru v sušině barviva. Vzorek srovnávací má číslo 41.

7.4.1 Jemnost a stabilita disperzí

Jemnost a stabilita disperzí spolu velmi úzce souvisejí. Při porovnávání vzorků upravených polymerními dispergátory se vzorkem srovnávacím bylo použito jednoduchého kapkového testu, hodnocení na diskové centrifuze a elektronové mikroskopie. Metoda kapkového testu provedená za laboratorních podmínek a za

varu dovolu je přes svoji jednoduchost poměrně dobře kvalitativně hodnotit tendenci k počáteční tvorbě flokulátů a jejich redispergovatelnost. Disková centrifuga poskytuje poměrně úplnou informaci o distribuci velikostí částic za laboratorních podmínek. Nedovoluje však rozlišit částice primární a sekundární jako elektronová mikroskopie. Dá se říci, že uvedené metody se vzájemně doplňují a společně dávají dosti ucelený pohled na stav a chování disperze za podmínek do bodu varu.

Ve všech případech byly v disperzi zjištěny jehlicové částice ve větší či menší míře. Vedle těchto jehlic byly disperze tvořeny jemnými částicemi jevícími se na fotografii jako obdélníčky až čtverce, které byly různou měrou sdruženy do flokulátů až agregátů. Porovnáním výsledků hodnocení na diskové centrifuze obr. IV.6 je vidět, že nejjemnější částice obsahoval srovnávací vzorek. Vzorky obsahující polymerní dispergátory, kromě vzorku 18, měly medián částic vesměs cca 1 μ m. Větší rozdíly byly v polydisperzitě vzorků.

Na základě hodnocení polydisperzity vzorků, chování disperzí po zahřátí a obrazu disperzí pod elektronovým mikroskopem můžeme porovnávané vzorky rozdělit na čtyři skupiny.

Do první skupiny bychom mohli zařadit vzorky 13, 19 a 34. Jedná se o vzorky tvořené jemnými částicemi s malou polydisperzitou se silnou tendencí k tvorbě druhotných částic, zejména flokulátů, které je však možné redispergovat.

Ve druhé skupině by mohly být zařazeny vzorky 14 a 41, které mají jemné částice, ale větší polydisperzitu. Jejich sklon k tvorbě druhotných částic je menší než u první skupiny. Flokuláty jsou redispergovatelné. Spektrum rozdělení velikostí částic vzorku 14, obsahujícího polymerní dispergátor, je posunuto k hrubším částicím. Tento rozdíl však nebyl rozlišen na základě kapkového testu, který byl kritériem pro ukončení mletí.

Ve třetí a čtvrté skupině by byly vzorky 18 a 33, u nichž se dá říci, že působení polymerního dispergátoru bylo z různých příčin nedostatečné. Vzorek 18 měl nejširší spektrum rozdělení velikostí částic a obsahoval nejhrubší částice, na rozdíl od vzorku 33 vesměs primární, které nejevily velkou snahu shlukovat

se. Za varu disperze hrubla. Tento vzorek mohl být příkladem nedostatečného působení dispergátoru z důvodu nízké koncentrace složky afinní k barvivu. Vzorek 33 měl sice jemnost částic srovnatelnou s ostatními vzorky upravenými polymerními dispergátory. Měl však velmi silnou tendenci k vytváření obtížně redispersgovatelných druhotných částic. Zde byla příčinou nedostatečného působení dispergátoru nízká koncentrace hydrofilní části zajišťující odolnost proti spojování primárních částic.

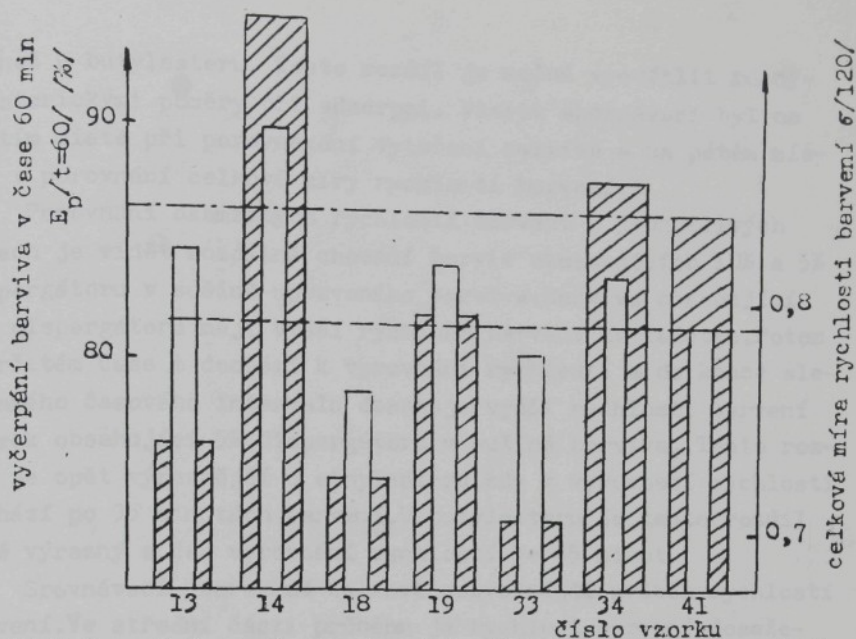
Uvedené výsledky ukazují, že obdobnou kvalitu disperze barviva lze připravit různou kombinací koncentrace dispergátoru v sušině barviva a poměru hydrofilní a hydrofobní složky dispergátoru. Potřebné jemnosti je možné dosáhnout dostatečnou afinitou polymeru k barvivu, čím je afinita k barvivu vyšší. Tím menší může být použitá koncentrace. Pro zajištění stability je však nezbytný odpovídající objem hydrofilní části.

7.4.2 Hodnocení stupně vytažení a kinetiky barvení

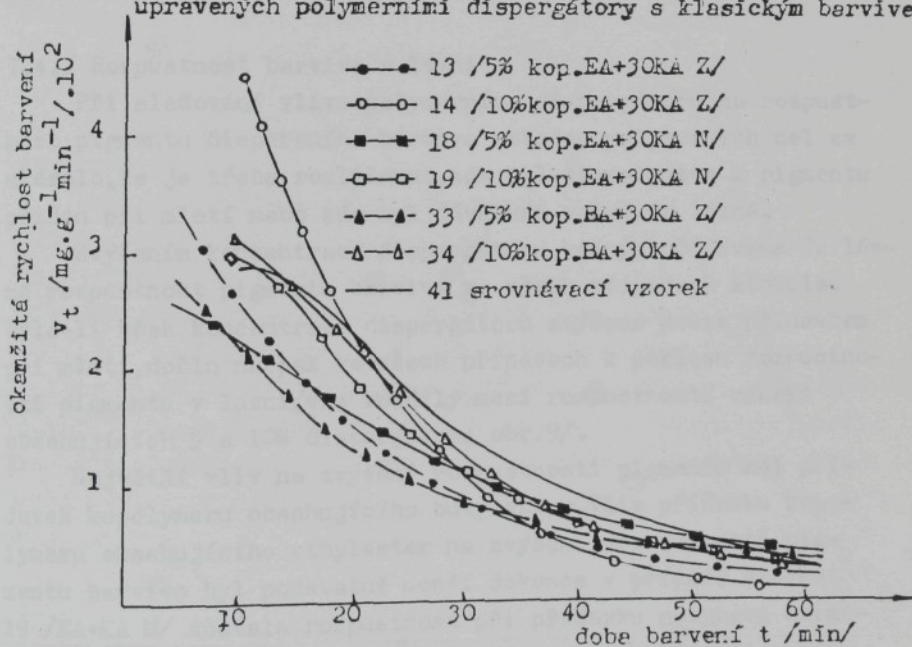
Při porovnávání stupně vytažení barviva sledovaných vzorků klesá stupeň vytažení v pořadí 14 /10% kop. EA+3OKA Z/, 34 /10% kop. BA+3OKA Z/, srovnávací vzorek, 19 /10% kop. EA+3OKA N/, 13 /5% kop. EA+3OKA Z/, 18 /5% kop. EA+3OKA N/ a 33 /5% kop. BA+3OKA Z/. Dalo by se říci, že stupeň vytažení klesá se stoupající hydrofobností použitého kopolymeru. U prvních pěti vzorků v pořadí zřejmě je rozhodující vliv afinity upraveného barviva k polyesteru. U posledních dvou se pravděpodobně zřetelněji uplatňují i další vlivy, především stabilita disperze, jejíž zhoršení u vzorku 33 má pravděpodobně za následek výměnu pořadí dvou posledních vzorků.

Při posuzování kinetiky barvení vybranými vzorky je zajímavá vedle celkové míry rychlosti barvení $\bar{c}/120/$ /obr. IV.7/ i hodnota okamžitých rychlostí barvení v jednotlivých časech /obr. IV.8/.

Celková míra rychlosti barvení vykazuje závislost na koncentraci použitého dispergátoru a druhu použitého esteru. Ve všech případech zaznamenala pokles při nižší koncentraci použitého dispergátoru, který byl výraznější při použití ethyleste-



Obr. IV.7 Srovnání sorpčního chování a kinetiky barvení vzorků upravených polymerními dispergátory s klasickým barvivem



Obr. IV.8 Srovnání okamžitých rychlostí barvení vzorky upravenými polymerními dispergátory a klasickým barvivem

ru než u butylesteru. Tento rozdíl je možné vysvětlit různými sterickými poměry při adsorpci. Vzorek srovnávací byl na třetím místě při porovnávání vytažení barviva a na pátém místě v porovnání celkové míry rychlosti barvení.

Porovnání okamžitých rychlostí barvení v jednotlivých časech je vidět rozdílné chování barviv obsahujících 10% a 5% dispergátoru v sušině upraveného barviva. Barviva obsahující 10% dispergátoru mají vyšší rychlost barvení na začátku. Potom v určitém čase t dochází k vyrovnání rychlostí a do konce sledovaného časového intervalu dosahuje vyšší rychlosti barvení vzorek obsahující 5% dispergátoru v sušině barviva. Tento rozdíl je opět výraznější u ethylesteru, kdy k vyrovnání rychlostí dochází po 35 minutách barvení. U butylesteru je tento rozdíl méně výrazný a čas vyrovnání rychlostí je 45 minut.

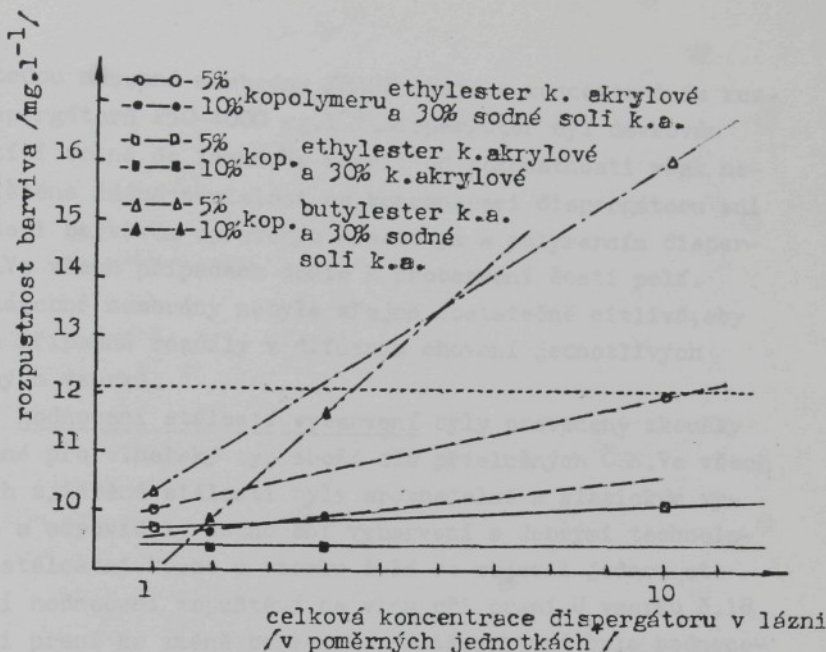
Srovnávací vzorek má celkově pozvolnější průběh rychlostí barvení. Ve střední části průběhu je rychlost barvení dosažená srovnávacím vzorkem nejvyšší.

7.4.3 Rozpustnost barviva v lázni

Při sledování vlivu polymerního dispergátoru na rozpustnost pigmentu disperzního barviva metodou polymerních cel se ukázalo, že je třeba rozlišovat, zda byl dispergátor k pigmentu přidán při mletí nebo zda byl dávkován volně do lázně.

Zvýšením koncentrace dispergátoru volným přídavkem do lázně rozpustnost pigmentu barviva ve všech případech stoupla. Byla-li však koncentrace dispergátoru zvýšena pouze přídavkem při mletí, došlo naopak ve všech případech k poklesu rozpustnosti pigmentu v lázni, viz rozdíly mezi rozpustnostmi vzorků obsahujících 5 a 10% dispergátoru obr. 9/.

Největší vliv na zvýšení rozpustnosti pigmentu měl přídavek kopolymeru obsahujícího butylester. Vliv přídavku kopolymeru obsahujícího ethylester na zvýšení rozpustnosti pigmentu barviva byl podstatně menší dokonce v případě vzorku 19 /EA+KA N/ zůstala rozpustnost při přídavku polymeru nezměněna. Tento fakt souvisí zřejmě s mírou amfipatičnosti makromolekul jednotlivých kopolymerů, která se promítá v jejich



Obr.IV.9 Vliv koncentrace dispergátoru na rozpusťnost disperzního barviva v lázni při 130°C /+1 poměrná jednotka=12,5mg.l⁻¹/----hodnota rozpusťnosti srovnávacího vzorku

povrchové aktivitě.

Při srovnání s klasicky upraveným barvivem je třeba brát v úvahu, že klasický dispergátor má rovněž určité solubilizační účinky/162/ a že koncentrace tohoto dispergátoru v klasicky upraveném barvivu odpovídá poslednímu bodu ve sledované koncentrační řadě /10 poměrných jednotek/. Ze vztahů znázorněných na obr.IV.9 je vidět, že pouze kopolymer obsahující butylester má větší solubilizační účinek než klasický dispergátor. V přítomnosti ethylesteru byla dosažená rozpusťnost vesměs mnohem menší maximálně rovná rozpusťnosti dosažené u srovnávacího vzorku.

7.4.4 Ostatní porovnávané vlastnosti

Další sledovanou vlastností vybraných vzorků barviva bylo difúzní chování. Bylo provedeno stanovení hloubky proniku bar-

viva metodou násobné membrány /BASF test/ v koncentračním rozsahu dispergátorů 250-4000 mg.l⁻¹. Dispergátor byl dávkován při mletí i volně do lázně. Na rozdíl od rozpustnosti však nebyla zjištěna žádná závislost na koncentraci dispergátoru ani rozdíl mezi barvivem upraveným klasickým a polymerním dispergátorem. Ve všech případech došlo k probarvení šesti polí. Metoda násobné membrány nebyla zřejmě dostatečně citlivá, aby postihla případné rozdíly v difúzním chování jednotlivých sledovaných vzorků.

Při hodnocení stálosti vybarvení byly provedeny zkoušky předepsané pro vlnařský typ zboží dle příslušných ČSN. Ve všech případech zjištěné stálosti byly srovnatelné s klasickým vybarvením a odpovídaly hodnocení vybarvení s dobrými technologickými stálostmi. Pouze u vzorku č. 14 se objevil jednou stupeň 3 při hodnocení zapuštění na vlnu při praní. U vzorku č. 18 došlo při praní ke změně barevného odstínu, která byla hodnocena stupněm 3. U vzorků 18, 19 a 33 byla poněkud horší hodnota suchého otěru. Všeobecně nižší stupeň stálosti ve fixaci není u tohoto typu zboží neobvyklý, což je vidět i ve srovnání s klasickým barvivem. Naopak vzorky 13 a 18 vykazaly velmi dobrou odolnost proti změně barevného odstínu při fixaci.

Rovněž barevná odchylka vybarvení provedených za přítomnosti polymerních dispergátorů od srovnávacího vzorku je ve většině případů mimo citlivost lidského vnímání. Klasické dispergátory jsou vesměs zabarveny do žluta až do hněda, což ovlivňuje odstín jimi připravené disperze. Polymerní dispergátory obsahující kyselinu akrylovou jsou vesměs bílé se slabě opalescentním nádechem. Jimi upravené disperze jsou zabarveny slabě do modra, při vyšší koncentraci dispergátoru v sušině barviva si zachovávají i mírně opalescentní nádech. Kopolymery používané ve formě vysokomolekulárního roztoku jsou čiré a disperzi barevně neovlivňují. Přes zjištěné odchylky jednotlivých hodnotících kritérií, viz tab. III. 18, bylo zjištěno, že všechny vzorky kromě vzorku 18 vyhověly a jejich barevná odchylka od srovnávacího vzorku není patrná při vizuálním hodnocení lidským okem.

Na základě výsledků uvedených v kapitole 7, je možné hledat souvislosti mezi vlastnostmi kopolymeru a jeho působením jako dispergátoru ve třech rovinách

- při přípravě jemné suspenze
- v barvicí lázni
- ve vztahu k vláknu

Vliv kopolymeru se uplatňuje prostřednictvím koncentrace dispergátoru v sušině barviva a vzájemného poměru hydrofobní a hydrofilní složky, který je určen obsahem kyseliny akrylové, typem použitého esteru a formou kopolymeru /roztok, emulze/. Působení těchto proměnných se vzájemně doplňuje, takže jejich vhodnou kombinací lze připravit disperze obdobných vlastností.

Pro přípravu jemné suspenze barviva mletím je rozhodující afinita dispergátoru k pigmentu. Se stoupající hydrofobností polymerního řetězce klesala koncentrace dispergátoru potřebná k vytvoření jemné disperze /1-2%/. Hlavní vinylový řetězec i butyl- a ethyl- jako boční substituenty poskytovaly zřejmě výhodné sterické poměry pro adsorpci na povrch barviva. Molekula byla dostatečně flexibilní a dávala předpoklad pro vytvoření vysokého podílu segmentů adsorbovaných na povrch částic /89/. Disperze však byly vesměs málo stabilní. Se stoupající koncentrací polymerů převážně hydrofobní povahy /butylester k. akrylové a 10% kyseliny akrylové/ se objevovala tendence silného flokulačního působení.

Se stoupající hydrofilností polymerů klesá zřejmě podíl kopolymerů těsně přilehlých k povrchu částice. Tím roste potřeba dispergátorů k pokrytí částice, ale zároveň tloušťka ochranné vrstvy, což se příznivě projevilo na stabilitě disperzí /nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití 10% kopolymerů obsahujících 30% kyseliny akrylové, resp její sodné soli/. V našem případě se ukázalo, že obsah 30% kyseliny akrylové, je nezbytný pro vytvoření nezbytné amfipatičnosti makromolekuly. Zneutralizovaná forma, kdy je molekula v rozvinutém tvaru, je zřejmě příznivější z hlediska sterického pro vytváření stabilizační obál-

ky. Tyto výsledky jsou v souladu s pracemi Wolfa a kol./86-88, 92, 114/. Míra povrchové aktivity je rozhodující nejen při vytváření ochranné vrstvy, ale i při solubilizačním působením.

Ukázalo se, že pro solubilizační působení je rozhodující, zda jsou dispergátory přidávány při mletí nebo volně do lázně. V prvním případě jsou spotřebovány především na pokrytí nově vznikajících povrchů a jejich koncentrace v lázni je nízká. Pravděpodobně se může i snižovat, a to až do nasycení povrchů částic, tím by bylo možno vysvětlit zdánlivě paradoxní fakt, že rozpustnost pigmentu i mírně poklesla. Je-li dispergátor přidáván do lázně volně, kdy nevznikají nové povrchy, stoupá koncentrace dispergátoru v lázni a je-li jeho molekula dostatečně amfipatická, může solubilizačně působit na barvivo/162/. V našem případě největší solubilizační účinky byly zjištěny u kopolymerů obsahujících butylester v kombinaci se sodnou solí kyseliny akrylové.

V literatuře se objevily práce zabývající se možností snížení teploty barvení polyesteru za použití sloučenin na bázi kyseliny akrylové /163-165/. V našem případě nebyla možnost barvení při nižší teplotě prokázána, pravděpodobně vysoká molekulová hmotnost použitých kopolymerů jim nedovolovala pronikat do struktury vlákna. Naopak bylo zjištěno, že při teplotě 110°C dochází při použití polymerního dispergátoru oproti klasickému barvivu ke snížení vytažení barviva z lázně, zatímco při 130°C bylo vytažení dosažené vzorkem s polymerním dispergátorem vyšší. Tento efekt by vyžadoval hlubšího pozorování, protože by mohl být významný pro řízení egality. Mechanismus tohoto působení je založen zřejmě na vytváření rovnováhy mezi barvivem a dispergátorem a vláknem.

Vliv dispergátoru na vytažení barviva z lázně je obtížné jednoznačně charakterizovat, protože vedle vlivu afinity přistupuje otázka kvality disperze, rozpustnosti atd. Procento vytažení srovnatelné s klasickým barvivem bylo dosaženo i u některých vzorků, jejichž hodnocení kapkovým testem ukazovalo vyšší podíl hrubých částic. Vzhledem k možnosti nafiltrování takovýchto disperzí na barvený materiál, byly pro srovnávání

s klasickým barvivem vybrány vzorky především na základě kapkového testu. Obecně lze říci, že výběr optimální koncentrace dispergátoru, z hlediska koloristických vlastností připraveného barviva, závisí na poměru hydrofobní a hydrofilní složky dispergátoru. U polymerů s málo amfipatickou, převážně hydrofobní molekulou, bylo zjištěno, že koncentrace barviva ve vlákně klesá s rostoucím obsahem dispergátoru v sušině barviva. To souvisí zřejmě i s klesající kvalitou disperze. Se stoupající hydrofilností, resp. amfipatičností, řetězce polymeru se na závislosti koncentrace barviva ve vlákně versus koncentrace dispergátoru v sušině barviva objevuje maximum, které se posouvá k vyšším hodnotám koncentrace polymeru v barvivo /až 10%/. Vyšších hodnot vytažení bylo dosaženo s kopolymery obsahujícími 30% kyseliny akrylové ve formě její sodné soli a u kopolymerů obsahujících ethylester. Pro sledovaný pigment bylo nalezeno optimální řešení ve sledovaném rozsahu při použití 10% kopolymeru 70% ethylesteru a 30% sodné soli kyseliny akrylové.

Je možno říci, že kvalita vybarvení vybranými vzorky upravenými polymerními dispergátory byla ve všech sledovaných směrech srovnatelná s klasickým barvením.

V rámci řešení úkolů vytyčených v úvodu mé diserteční práce bylo připraveno spektrum různých kvalit disperzních barviv v závislosti na koncentraci použitého polymerního dispergátoru a poměru mezi hydrofobní a hydrofilní částí jeho molekuly.

Byla sledována účinnost dispergátoru při přípravě disperze mokrým mletím a při izotermním barvení polyesteru HT-způsobem. Na základě rovnice popisující kinetiku barvení a řady vypočtených sorpčních a kinetických parametrů byl hodnocen vliv polymerního dispergátoru na vytažení barviva a kinetiku barvení. U vybraných vzorků bylo provedeno srovnání s klasicky upraveným barvivem z hlediska jemnosti disperze a kvality vybarvení/stupně využití barviva, difúzní chování, rozpustnost barviva v lázni, stálosti vybarvení, změna barevného odstínu/.

Výsledky práce je možné shrnout:

- 1/ Se stoupající hydrofobností řetězce kopolymeru klesá koncentrace dispergátoru potřebná k vytvoření jemné suspenze, avšak snižuje se stabilita připraveného systému.
- 2/ Pro zajištění stability systému je nezbytný určitý objem hydrofilní části polymeru, jehož hodnota prochází optimem. Další zvyšování hydrofilnosti za tuto mez vede k zadržování barviva v lázni.
- 3/ Kvalita vybarvení vybranými vzorky barviva byla srovnatelná s kvalitou vybarvení tradičně upraveným barvivem.
- 4/ Bylo dosaženo zvýšení vyčerpání barviva z lázně ve srovnání s barvivem upraveným klasickým dispergátorem, a to v nejlepším případě až o 10%.
- 5/ V oblasti kritické pro vznik neegalitity při teplotě 110°C dochází u vzorků obsahujících polymerní dispergátor ke snížení rychlosti barvení ve srovnání s klasicky upraveným barvivem, což je zajímavé z hlediska egalizačního působení.
- 6/ Optimum účinnosti je při nižších koncentracích polymerního dispergátoru v sušině barviva, oproti používaným typům až o 80% . Byla zkrácena doba mletí.

Při hodnocení přínosu aplikace polymerních dispergátorů při finalizaci disperzních barviv musíme brát v úvahu hledisko ekonomické, ekologické i technologické.

Použití polymerních dispergátorů se jeví z hlediska ekologického výhodné v tom směru, že vlastní dávkování dispergátoru v poměru k pigmentu barviva se snižuje. Rovněž zvýšené vytažení barviva z lázně by vedlo k menšímu zatížení odpadních vod.

Z ekonomického hlediska je zajímavé snížení obsahu dispergátoru, případně zkrácení doby mletí. Je třeba rovněž uvážit zvýšené vytažení barviva z lázně.

Pokud jde o technologickou aplikaci barviva finalizovaného polymerními dispergátory můžeme u nového postupu konstatovat tyto přednosti:

1/Zvýšené vyčerpání barviva z lázně.

2/Polymerní dispergátor ovlivnil průběh barvicího děje příznivě v tom smyslu, že při teplotě 110°C snížil rychlost vytahování barviva, t.j. působil jako klasické egalizační tenzidy. Naopak při 130°C byla rychlost barvení vyšší. Takové působení jedné látky by mohlo vést k značnému zjednodušení složení barvicí lázně pro polyester. V tom směru by barviva upravená polymerními dispergátory plně vyhovovala moderním požadavkům na produkty typu "all in".

Naznačené výsledky práce ovšem vyžadují dalšího rozpracování, zejména z hlediska některých praktických aspektů, např. formy barviva pro transport, stability při skladování, možnost kombinace s klasickými barvivami atd.

Ve srovnání s klasickými dispergátory, jejichž složení je v širokých mezích nedefinované, mají polymerní látky tu přednost, že jejich složení můžeme dost přesně určit a syntetizovat tak, aby po finalizaci vzniklo barvivo optimálních parametrů.

Pokud se výsledky dosažené v práci kladně ověří i na ostatních konstitucích barevných pigmentů pro disperzní barviva, mohly by být základem pro výrobu nového typu disperzních barviv.

L i t e r a t u r a

- 1/ Kubiah, W.: Technik Włokienniczy, 1976, č.12, 307
- 2/ Chemická vlákna a rozvoj textilní technologie zušlechťování Sborník DT ČVTS Pardubice 1973
- 3/ Filip, J.: Textil 33, /1978/, 84-87
- 4/ Militký, J.: Polyesterová vlákna, SNTL Praha, 1984
- 5/ Roberts, G.A.F., Solanki, R.K.: J.S.D.C. 95 /1979/, 226
- 6/ Rebenfeld, L.: Nová cesta v barvení polyesteru disperzními barvivami ve vodném prostředí za atmosferického tlaku, Dornbirn 1979 ve VÜZ-VP VTR 1979/51
- 7/ Weigmann, H.D., Scott, M.G., Riebnick, A.S., Mattowski, R.O.: Text.Res.J. 47 /1977/, 745
- 8/ Eltz, H.U.: Amer. Dyestuff Rep. 70 /1981/, 30
- 9/ Richter, P.: Melliand Textilber. 66 /1985/, 212
- 10/ Krieg, U.: Amer. Dyestuff Rep. 70, /1981/, 17
- 11/ Encyclopaedia Britannica vol.12, p.257, 1968; vol.17, p.38 1968
- 12/ Vickerstaff, T.: The Physical Chemistry of Dyeing, Interscience Publishers Inc. New Y. 1950, 1st. Ed. 265
- 13/ Peters, R.H.: Diffusion in Polymers, Ed. Crank Park, London Academic Press /1968/, 318
- 14/ Mc Gregor, R., Peters, R.H.: J.S.D.C. 81, /1965/, 393
- 15/ Schreiner, G.: Textiltechnik 31 /1981/, 440
- 16/ Dolmetsch, H.: Untersuchungen über die Ursachen der Agglomeration von Dispersionsfarbstoffen durch Farbstoffhilfsmittel beim Färben, Institut für Textilchemie Stuttgart, 1976
- 17/ Bobeth, W., Jakobasch, H.J.: Melliand Textilber. 55 /1974/, 268
- 18/ Wurster, J.: Melliand Textilber. 57 /1976/, 406
- 19/ Leube, H.: Melliand Textilber. 55, /1974/, 887

- 20/ Schreiner, G., Kemter, W.: Möglichkeiten zur Optimierung
des PE-Färbeprozesses durch Hilfsmittel,
11.mezinárodní kongres textilních chemiků a ko-
loristů, Budapešť 1977
- 21/ Vincent, B.: Advances in Colloid. Interface Sci. 4 /1974/,
193
- 22/ Reh binder, P., Lagutkina, L., Wenstrom, E.: Z. Phys.Chem.A, 146
/1930/, 63
- 23/ Waarden van der, M.: J.Colloid Sci. 5 /1950/, 317; 6 /1951/
443
- 24/ Partiff, G.D.: Dispersions of Powders in Liquids, 2nd Edn,
1973
- 25/ Heller, W., Pugh, T.L.: J. Chem.Phys. 22 /1954/, 1778
- 26/ Napper, D.H.: Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Develop. 9 /1970/, 467
- 27/ Evans, R., Davison, J.B., Napper, D.H.: Polym.Lett. 10 /1972/, 449
- 28/ Ottewill, R.H.: Ann.Rep.Prog.Chem. /Chem.Soc.London/ A66,
/1969/, 212
- 29/ Napper, D.H.: J.Colloid Interface Sci. 58 /1976/, 390
- 30/ Napper, D.H.: J.Colloid Interface Sci. 32 /1970/, 106
- 31/ Napper, D.H., Netchey, A.: J. Colloid Interface Sci. 37
/1971/, 532
- 32/ Bueche, F.J.: J. Colloid Interface Sci. 41 /1972/, 374
- 33/ Verwey, F.G.W., Overbeek, J.Th.G.: Theory of the Stability
of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948
- 34/ Ash, S.G., Findenegg, G.H.: Trans.Faraday Soc. 67, /1971/, 2122
- 35/ Ash, S.G., Everett, D.H., Findenegg, G.H.: Trans.Faraday Soc.
66, /1970/, 708
- 36/ Hesselink, F.Th., Vrij, A., Overbeek, J.Th.G.: J.Phys.Chem.
75 /1971/, 2094
- 37/ Bagchi, P.: J.Colloid Interface Sci. 41 /1972/, 380
- 38/ Bagchi, P., Vold, R.D.: J.Colloid Interface Sci. 33 /1970/, 405

- 39/ Hesselink, F.Th.: J. Phys. Chem. 75 /1971/, 65
- 40/ Bagchi, P., Vold, R.D.: J. Colloid Interface Sci. 38, /1972/, 652
- 41/ Flory, P.J., Krigbaum, W.R.: J. Chem. 18 / 1950/, 1086
- 42/ Smitham, J.B., Evans, R., Napper, D.H.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 71 /1975/, 285
- 43/ Evans, R., Smitham, J.B., Napper, D.H.: Kolloid Z. Z. Polymere 251 /1973/, 409
- 44/ Jäckel, K.: Kolloid Z. Z. Polymere 197 /1964/, 143
- 45/ Napper, D.H.: J. Colloid Interface Sci. 58 /1977/, 390
- 46/ Clayfield, E.J., Lumb, E.C.: J. Colloid Interface Sci. 47 /1974/, 6, 16
- 47/ Clayfield, E.J., Lumb, E.C.: J. Colloid Interface Sci. 49 /1974/, 489
- 48/ Fischer, E.W.: Kolloid Z. 160 /1968/, 120
- 49/ Meier, D.J.: J. Phys. Chem. 71 /1967/ 1861
- 50/ Bagchi, P.: Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 9 /1975/, 145
- 51/ Smitham, J.B., Napper, D.H.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 72 /1976/, 2425
- 52/ Asakura, S., Oosawa, F.: J. Polym. Sci. 33 /1958/, 183
- 53/ Feigin, R.I., Napper, D.H.: J. Colloid Interface Sci. 74, /1980/, 567
- 54/ Vrij, A.: Pure Appl. Chem. 48 /1976/, 471
- 55/ Li-in-on, K.K.R., Vincent, B., Waite, F.A.: Colloid Dispersions and Micellar Behaviour, A.C.S. Symp. Ser. 9 /1975/ 165
- 56/ Cowell, C., Li-in-on, R., Vincent, B.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 74 /1978/, 337
- 57/ Gregory, J.: J. Colloid Interface Sci. 42 /1973/, 448
- 58/ Sarkar, N., Teot, A.S.: J. Colloid Interface Sci. 43 /1973/, 370
- 59/ Napper, D.H., Netschey, A.: J. Colloid Interface Sci. 37 /1971/, 528

- 60/ Osmond, D.W.J., Walbridge, D.J.: J. Polym. Sci., Part C 30
/1970/, 381
- 61/ Lankveld, J.M.G., Lyklema, J.: J. Colloid Interface Sci 41
/1972/, 454, 460, 475
- 62/ Sato, T.: J. Appl. Polym. Sci. 15 /1971/, 1053
- 63/ Stromberg, R.R.; v R.L. Patrick /Ed./ Treatise on Adhesion
and Adhesives, Vol. 1, Marcel Dekker, New York,
1967, 69
- 64/ Rosoff, M.: v Carroll, B./Ed./ Physical Methods in Macro-
molecular Chemistry, Vol. 1, Marcel Dekker,
New York, 1969, 1
- 65/ Fleer, G.J., Koopal, L.K., Lyklema, J.: Kolloid Z. Z. Polym. 250
/1972/, 689
- 66/ Roberts, A.D.: J. Colloid Interface Sci. 41 /1972/, 23
- 67/ Hoffman, R.F., Forsman, W.C.: J. Polym. Sci., Part A 2, 8 /1970/,
1847
- 68/ Forsman, W.C., Hughes, R.: J. Chem. Phys. 38 /1963/, 2130
- 69/ Hoeve, C.A.J., Di Marzio, E.A., Peyzer, P.: J. Chem. Phys. 42
/1965/, 2558
- 70/ Silberberg, A.: J. Phys. Chem. 66 /1962/, 1884
- 71/ Perkel, R., Ullmann, R.: J. Polym. Sci. 54 /1968/, 127
- 72/ Silberberg, A.: J. Chem. Phys. 48 /1968/, 2835
- 73/ Hopkins, A., Howard, G.: J. Polym. Sci., Part A 2, 9 /1971/, 841
- 74/ Hoeve, C.A.: J. Polym. Sci. 30 /1970/, 361
- 75/ Herd, J.M., Hopkins, A.J., Howard, C.I.: J. Polym. Sci. 34 /1971/,
211
- 76/ Howard, G.J., Mc Connell, P.: J. Phys. Chem. 71 /1970/, 2981
- 77/ Kapler, R., Nekrasov, L.I.: Žur. Fiz. Chim. 45 /1971/, 750
- 78/ Frisch, H.L., Simha, R.: J. Chem. Phys. 27 /1957/, 702
- 79/ Peterson, C., Kwei T.K.: J. Phys. Chem. 65 /1961/, 1330

- 80/ Děmišev, V.N., Sidorova, L.G., Šiškina, N.V.: Izv. vuzov, Chim. chim.technol. 17 /1974/, 113
- 81/ Děmišev, V.N. a kol.: Kolloid. ž. 43 /1981/, 148
- 82/ Howard, G.J., Choy Chow Ma: J. Coatings Technol. 51 /1979/, 7
- 83/ Marmo, M.J., Mustafa, M.A., Jinnal, H., Fowkes, F.M., Manson, J.A.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 15 /1976/, 206
- 84/ Wolf, F., Bauer, M.: Melliland Textilber. 49 /1968/, 464
- 85/ DAS 1237062 kl8m 12.7. 1962 BASF
- 86/ Sattler, W., Schülert, G.: Diplomarbeit, Universität Halle, 1972
- 87/ Knorr, G.: Dissertation, Universität Halle, 1972
- 88/ Wolf, F., Koch, U., Homeister, W.: Melliland Textilber. 52 /1971/, 456
- 89/ Ajdarova, G.B., Musabekov, K.B.: Kolloid. ž. 41 /1979/, 117
- 90/ Lakotová, E.: Diplomová práce, VŠST Liberec, 1983
- 91/ Kovářová, V.: Diplomová práce, VŠST Liberec, 1982
- 92/ Wolf, F., Koch, U.: Plaste und Kautschuk 23 /1976/, 416
- 93/ Sata, N., Saito, S.: Kolloid. Z. 128 /1952/, 154
- 94/ Saito, S., Kitamura, K.: J. Colloid Interface Sci. 35 /1971/, 346
- 95/ Saito, S., Taniguchi, T.: J. Colloid Interface Sci. 44 /1973/, 1
- 96/ Schwuger, M.J.: Vortragstatung der Deutschen Gessellschaft für Fettwissenschaft, München 1971
- 97/ Breuer, M., Robb, I.D.: Chem. Ind. /1972/, 530
- 98/ Lewis, K.E., Robinson, C.P.: J. Colloid Interface Sci. 32 /1970/, 539
- 99/ Wolf, F., Koch, U.: Faserforschung und Textiltechnik 29 /1978/, 402
- 100/ Popescu, G., Radu, M., Anghel, D.: Chemie, physikalische Chemie und Anwendungstechnik der grenzflächenaktiven Stoffe, Bd. II, München Carl Hanser Verlag, 1973, 12
- 101/ Hladík, V.: Disperzní barviva, SNTL Praha, 1976

- 102/ Rattee, I.D., Breuer, M.M.: The Physical Chemistry of Dye Adsorption, Academic Press London, N.Y., 1974, 230
- 103/ Pajgrt, O., Kalousková, V.: Chemiefasern 19 /1969/, 686
- 104/ Schreiner, G.: Textiltechnik 28 /1978/, 780
- 105/ Ibe, E.C.: J. Appl. Polym. Sci. 14 /1970/, 837
- 106/ Wolf, F.: Ž. prikl. chim. 56 /1983/, 141
- 107/ Hartman, G., Brauer, K.: Ž. prikl. chim. 51 /1978/, 263
- 108/ Wu, S., Brzozowski, K.I.: J. Colloid Interface Sci. 37 /1971/, 686
- 109/ Rabel, W.: Farbe Lack 77 /1971/, 99
- 110/ Qwens, D.T., Wendt, R.C.: J. Appl. Polym. Sci. 31 /1969/, 1741
- 111/ Beck, V., Rohloff, E.: Textil Praxis 39 /1984/, 697
- 112/ Wolf, F.: Math. Naturwiss. 113 /1979/, 18
- 113/ Koch, U., Hartman, G., Wolf, F.: Ž. prikl. chim. 57 /1984/, 2551
- 114/ Koch, U., Wolf, F.: Z. Chem. 14 /1974/, 406
- 115/ Skelly, J.K.: J. S. D. C. 96 /1980/, 618
- 116/ Leube, H., Uhrig, H.: Textilveredlung 9 /1974/, 97
- 117/ Löwenfeld, R., Opitz, K.: Melliand Textilber. 61 /1980/, 160
- 118/ Schoenert, H., Steier, R.F.: Chemie Ing. Techn. 43 /1971/, 773
- 119/ Meyer, K.: Physikalisch-chemische Kristallografie, Leipzig
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,
1977, 144, 146
- 120/ Biedermann, W.: J. S. D. C. 87 /1971/, 105
- 121/ Jones, F.: J. S. D. C. 100 /1984/, 60
- 122/ Flath, H.J.: Grundlagen der Herstellung und Charakterisierung
feindisperser Farbstoffsystemen, Symposium
Chemie 1981, Ústí n/Lab.
- 123/ Schuler, M.J.: Text. Chem. Col. 14 /1982/, 1
- 124/ Giles, Ch, H.: Rev. Prog. Col. 11 /1981/, 24
- 125/ Braun, H.: Rev. Prog. Col. 13 /1983/, 62

- 126/ Sonntag, H.: Lehrbuch der Kolloidwissenschaft, Berlin VEB
Deutscher Verlag DW, 1977, 17
- 127/ Madan, G.L., Khan, A.H.: Text. Res. J. 48 /1978/, 481
- 128/ Biedermann, W.: J.S.D.C. 87 /1971/, 105
- 129/ Patterson, D.: Rev. Prog. Col., /1972/, 39
- 130/ Leube, H.: Text. Praxis Int. 33 /1978/, 823
- 131/ Mc Crone, T.: Polymorfism in Physic and Chemistry of the
Organic Solid State, Vol. II, Ed. Fox Labels
Weissberger, N.Y. London Intersci. Publishers,
1965, 760, 753, 761
- 132/ Šnupárek, J.: Makromol. Chem. 126 /1985/, 129
- 133/ Simandl, J.: osobní sdělení
- 134/ Simandl, J.: osobní sdělení
- 135/ Rais, J.: Základní barvířské výpočty SNTL Praha 1968
- 136/ Jelínek, Z.: Úvod do disperzoidní analýzy, Pardubice
DT ČVTS 1970
- 137/ PND 46-006-78
- 138/ Novák, A.: A New Procedure for the Particle Size Measure-
ment with a Disc Centrifuge, 7th Conference on
Surface and Colloid Chemistry of the Czechoslo-
vak Chemical Society, ČSAV Liblice 1986
- 139/ Mc Dowell, W., Weingarten, R.: J.S.D.C. 85 /1969/, 586
- 140/ Odvárka, J., Schejbalová, H., Gertner, F.: J.S.D.C. 96 /1980/,
410
- 141/ Datyner, A.: J.S.D.C. 94 /1978/, 256
- 142/ Přikryl, J., Růžička, J., Burgert, L.: J.S.D.C. 95 /1979/, 349
- 143/ ČSN 80 0139 Zkoušení stálobarevnosti text. při otěru, 8/ 76
- 144/ ČSN 80 0143 Zkoušení stálosti vybarvení ve vodě, 7/ 84
- 145/ ČSN 80 0146 Zkoušení stálosti vybarvení text. při mech. praní,
7/ 1967
- 146/ ČSN 80 0149 Zkoušení stálosti vybarvení ve fixaci a pliso-
vání suchým teplem 7/1984

- 147/ ČSN 80 0165 Zk.stálosti vyb.text.v potu s použ.histidinu, 7/1967
- 148/ ČSN 80 0166 Zk.stálosti vyb.text,při chem.čistění, 4/1968
- 149/ ČSN 80 0129
- 150/ Militký, J.: Modelování barvicích procesů OBIS, SVÚT Liberec 1978
- 151/ Militký, J., Jansa, J., Hoffmann, M.: Textil 33 /1978/, 17
- 152/ Patterson, D., Sheldon, R.P.: Trans. Far. Soc. 55 /1959/, 1254
- 153/ Hladík, V.: Základy teorie barvení, SNTL Alfa Praha, Bratislava 1968
- 154/ Cockett, K.R.F.: J.S.D.C. 85 /1969/, 461
- 155/ Cegerra, J., Puente, P.: Text. Res. J. 37 /1967/, 343
- 156/ Rais, J.: Chem. prům. 23/48 /1973/, 127
- 157/ Zollinger, H.: Melliand Textilber. 57 /1976/, 489
- 158/ Rais, J.: Kinetika barvení vláken, zpráva o řešení DÚ IV-2-3/2, VŠST Liberec 1981
- 159/ Rys, P., Zollinger, H.: Leitfaden der Farbstoffchemie, Verlag Chemie Weinheim 1970
- 160/ Srovnání barvitelnosti různých PES vláken disperzním barvivem, výzkumná zpráva HÚ P-05-121-001-09, VŠST Liberec, 1972
- 161/ Hodnocení disperzních barviv, výzkumná zpráva DÚ HÚ P-05-121/2-2, VŠST Liberec 1972
- 162/ Odvárka, J. a kol.: Hodnocení rozpustnosti a stability disperzí disperzních barviv, výzkumná zpráva, VŠST Liberec, 1979
- 163/ El Alfy, E., Bayazeed, A., Hebeish, A.: Amer. Dyestuff Rep. 73, /1984/, 24
- 164/ Bayazeed, A., El Alfy, E., Hebeish, A.: Amer. Dyestuff Rep. 74, /1985/, 38
- 165/ Bhattacharyya, A.: Amer. Dyestuff Rep. 75 /1986/, 18